

文章编号: 1004- 0609(2000)02- 0262- 04

离子吸附型稀土萃取分离新工艺^①

钟盛华

(江西省稀土研究所, 南昌 330013)

摘要: 报道了萃取分离中国南部离子吸附型稀土矿的一种新工艺, 第一步进行 $L_{a}Gd/(Gd)TbDy(HoY)/HoLuY$ 萃取分组, 出口水相 $L_{a}Gd$ 再进行 Nd/Sm 分组; 中间出口的 $(Gd)TbDy(HoY)$ 组份进行 Tb/Dy 分离。在各系列的萃取段前设附加段来提高稀土浓度和回收率。该工艺流程衔接容易, 昂贵的 P507 萃取剂使用量减少, 处理能力增加, 贵重 Tb, Dy 在流程前部富集直收率提高, 制取高纯 Tb, Dy 成本降低。适用于高钷矿经提钷后的低钷混合稀土矿、中钷富钷矿、低钷离子稀土矿的萃取分离。

关键词: 萃取分离; 低钷混合稀土

中图分类号: TF845.03

文献标识码: A

我国南方特有的离子吸附型稀土矿, 按其所采用的分离流程, 习惯上分为低钷、中钷和高钷离子吸附型稀土矿。对于低钷离子吸附型稀土矿和中钷富钷稀土矿, 目前多数企业采用第一步进行 Nd/Sm 分组的工艺流程。中钷富钷稀土矿在 20 世纪 80 年代后期采用 $L_{a}Nd(Sm)/SmTb(Dy)/(Tb)DyLuY$ 分组工艺, 现在仍采用首先用环烷酸进行 $LaY/CeLu$ 分组的工艺^[1,2]。作者在文献[3,4]中报道了用带支体萃取法对富钷中钷矿首先进行 $L_{a}Tb/$ 支体 $Dy/HoLuY$ 萃取分离的工艺流程, 文献[5]报道了对龙南低钷混合稀土进行 $L_{a}Tb/$ 支体 $Dy/HoLuY$ 萃取分离的工艺。本文报道的一种新的工艺流程为第一步进行镱钆分组、中间出 $TbDy$ 富集物的三出口工艺, 也即 $L_{a}Gd/(Gd)TbDy(HoY)/HoLuY$ 萃取分组; 第二步将萃余液 $L_{a}Gd$ 作为原料进行 Nd/Sm 分组。该工艺可采用现有萃取理论进行计算^[6~10], 适用于中钷富钷矿、低钷离子矿和高钷矿提取氧化钷后的低钷混合稀土(即龙南低钷混合稀土)的萃取分离。

1 工艺流程

本文报道的新工艺流程见图 1, 这个工艺流程的主要特征是原料首先进行 $L_{a}Gd/(Gd)TbDy(HoY)/HoLuY$ 三出口萃取分离, 萃余水相 $L_{a}Gd$ 再进行 Nd/Sm 分组, 第三出口的 $TbDy$ 进行 Tb/Dy 分离。

2 原料组成

适用于本工艺流程的原料组成见表 1~ 3。

3 工艺与讨论

3.1 $L_{a}Gd/(Gd)TbDy(HoY)/HoLuY$ 萃取分离

这是整个工艺流程的第一步, 选用 HCl 体系, 萃取剂是 P507。萃余水相为 $L_{a}Gd$ 组份, 反萃液为 $HoLuY$, 中间第三出口是 $TbDy$ 富集物。萃取工艺参数可采用现有三出口萃取理论计算得出。

中钷富钷稀土矿中 $L_{a}Gd$ 含量为 63~ 74%, $TbDy$ 为 3.5~ 5.2%, $HoLuY$ 为 25~ 34%, 工艺级数 $n+m=50\sim 65$ 级。萃取分离后, 萃余水相 $L_{a}Gd$ 组份中 $Tb_4O_7 \leq 0.01\%$, 反萃液 $HoLuY$ 组份中 $Dy_2O_3 \leq 0.3\%$, Y_2O_3 约为 84%。此组份由于不含 La, Gd, Tb 等元素, 钷品位较高, 所以是用环烷酸提取荧光级氧化钷的优良原料。中间第三出口 $TbDy$ 富集物中 Dy_2O_3 品位为 45%~ 50%, Tb_4O_7 品位 9~ 11%, Gd_2O_3 品位为 4~ 6%, HoY 的含量为 28~ 30%。这步分离 Tb 直收率高达 99%, Dy 直收率为 97%。

低钷离子稀土矿中 $L_{a}Gd$ 含量为 77~ 84%, $TbDy$ 含量为 1.5~ 2.3%, $HoLuY$ 为 12~ 21%, 工艺级数 $n+m=60\sim 70$ 级。萃取分离后, 萃余液 $L_{a}Gd$ 组份中 $Tb_4O_7 \leq 0.01\%$, 反萃液 $HoLuY$ 组

① 收稿日期: 1998- 12- 14; 修订日期: 1999- 05- 25

作者简介: 钟盛华(1960-), 男, 工程师

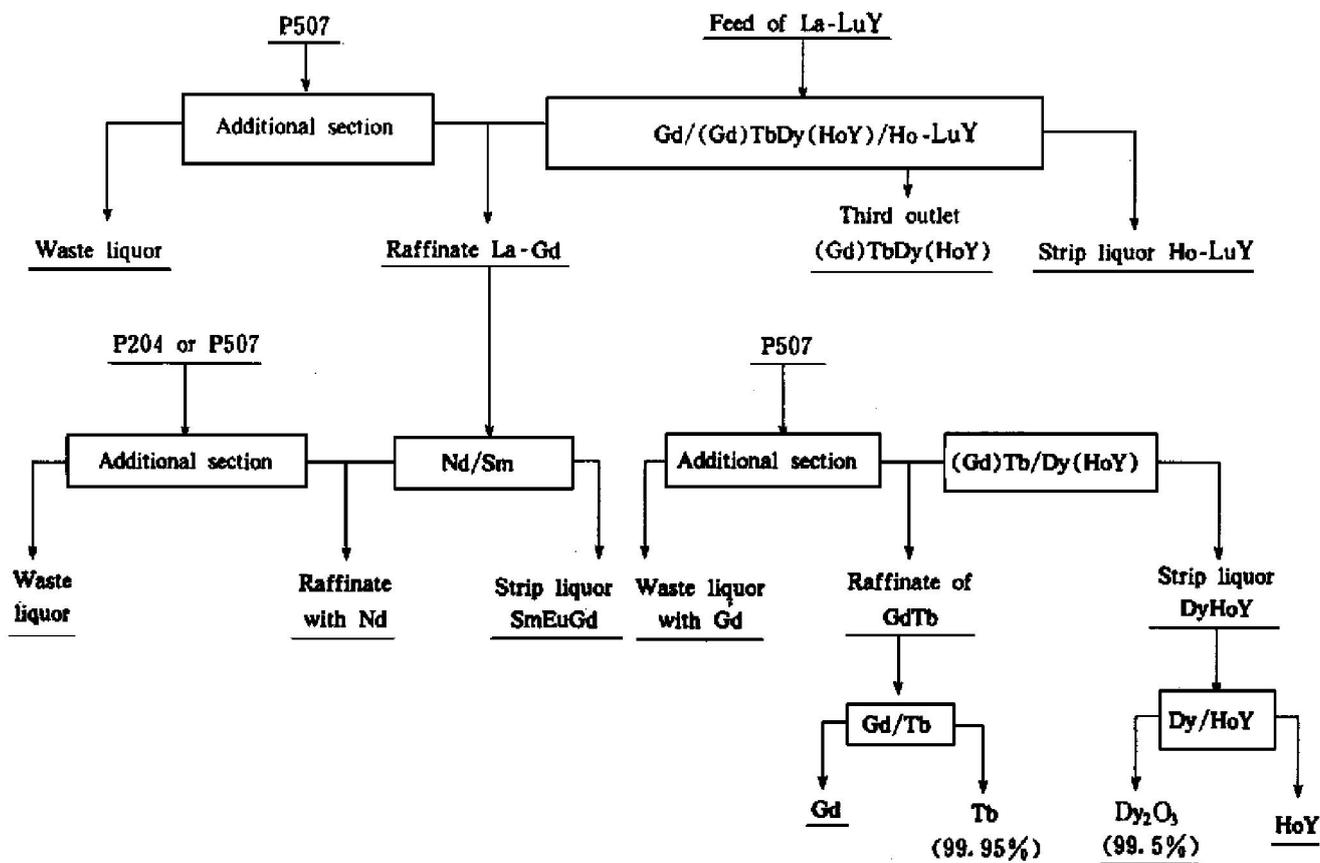


图 1 工艺流程示意图

Fig. 1 Flow sheet of new process

表 1 中钇富铕稀土矿(定南)组成(氧化物计)

Table 1 Composition of midium grade Y and Eu rich RE metal mineral (from Dingnan, Jiangxi)

Component	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
ω / %	28.0	1.6	6.8	23.9	4.8	0.9	4.5	0.6	3.4	0.6	1.7	0.2	1.5	0.2	21.2

Content (mass fraction) of yttrium 20~ 35%; light RE 54~ 62%; middle RE 8~ 12%; heavy RE 6~ 10%

表 2 低钇离子稀土矿(寻乌、平远)组成(氧化物计)

Table 2 Composition of low grade Y-bearing RE metal mineral (from Xunwu, Jiangxi and Pingyuan, Guangdong)

Component	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
ω / %	31.5	3.4	8.7	28.0	5.2	0.6	4.5	0.5	1.2	0.1	0.3	0.1	0.5	< 0.1	15.3

Content (mass fraction) of yttrium 10~ 20%; light RE 68~ 73%; middle RE 8~ 12%; heavy RE 2~ 3%

表 3 高钇稀土矿(龙南)经提取钇后的低钇混合稀土组成(氧化物计)

Table 3 Composition of low grade Y-bearing mischmetal obtained after extracting Y from high grade Y-bearing RE mineral(from Langnan, Jiangxi)

Component	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
ω / %	4.5	0.5	2.3	9.5	7	0.05	14.3	3	21	4.5	12.8	2	11.5	1.5	5.5

Content (mass fraction) of light RE 18~ 34%; middle RE 23~ 30%; heavy RE 42~ 54%; Y₂O₃ 3~ 8%

份中Dy₂O₃ ≤ 0.3%, Y₂O₃为93%左右, 是用环烷酸提取荧光级氧化钇的好原料。中间第三出口为 Tb-Dy 富集物, Dy₂O₃ 品位为 30~ 50%, Tb₄O₇ 为 11~

13%, Gd₂O₃ 为 8~ 9%, HoY 含量为 46~ 49%。这一步分离 Tb 直收率为 98%, Dy 直收率为 96%。

高钇稀土矿提取氧化钇后的低钇混合稀土中

LrGd 含量为 35~40%，TbDy 含量为 24~28%，Ho~LuY 为 35~40%，工艺级数 $n+m$ 约为 50 级。萃余液 LrGd 组份中 $Tb_4O_7 \leq 0.04\%$ ，反萃液 Ho~LuY 中 $Dy_2O_3 \leq 0.5\%$ ， Y_2O_3 约为 15%。中间第三出口 TbDy 富集物中 Dy_2O_3 品位为 70~78%， Tb_4O_7 为 9~11%， Gd_2O_3 为 7~8%，HoY 含量为 10~11%。这步萃取分离 Tb 直收率可达 99.5%，Tb 直收率达到 99%。

由于 LrGd/(Gd)TbDy(HoY)/Ho~LuY 工艺前设有附加段，出口水相 LrGd 组份的稀土浓度可达到 0.9~1.1 mol/L，附加段出来的废水含 NH_4Cl 和少量的廉价 La。

3.2 Nd/Sm 分组

用第一系列萃取分离产出的萃余液 LrGd 为原料进行 Nd/Sm 分组，萃取剂可用 P507 或 P204，用 P204 可节约一次性投资。对原料组成不同，按分离指标的要求，采用北京大学串级萃取理论较容易计算出工艺参数。萃余液为 LrNd 组份，可直接作为 LaNd 合金的原料，也可以按市场需要进一步萃取分离。若要继续分离，在此工艺前加附加段，可使 LrNd 出口水相稀土浓度提高到 0.8~0.9 mol/L，反萃液是 SmEnGd 富集物。

3.3 Tb/Dy 分离

以第一系列萃取分离出的 TbDy 富集物为原料，进行 Tb/Dy 分离，产出富 Tb 富 Dy 产品。若市场高纯 Tb 和/或纯 Dy 畅销，这步分离可以进行得尽量彻底。使出口水相 GdTb 经 Gd/Tb 分离，就得荧光级氧化铽；也可使反萃液 DyHoY 经 Dy/HoY 分离后得纯 Dy_2O_3 (99.5%)。这样比现有的由富 Tb 稀土制取高纯 Tb 的工艺流程短、成本低。Dy 也同样。

3.4 Gd/Tb 分离、Dy/HoY 分离

将 Tb/Dy 分离出的萃余水相 GdTb 溶液进行 Gd/Tb 萃取分离，萃余水相为 Gd，反萃液得荧光级高纯 Tb_4O_7 (99.95%)。将 Tb/Dy 分离的反萃液 Dy-HoY 用碳铵调降酸度后，作为 Dy/HoY 的原料。萃余水相得纯产品 Dy_2O_3 ，品位 99.5%，反萃液为 HoY 组份。

4 结论

1) 本文的工艺流程首先是 LrGd/(Gd)TbDy(HoY)/Ho~LuY 萃取分离，解决了传统工艺中原料首先进行 Nd/Sm 分组存在的易萃组份 Sm-LuY 与

后续工艺的衔接问题。因为传统工艺中首先进行 Nd/Sm 分组，其后续分离以水相进料，反萃液较难处理；以有机进料，稀土浓度太低(只有 0.10 mol/L 左右)，需要的萃取槽体积增大，P507 萃取剂的使用量也大大增加，成本升高。

2) 本工艺与第一步进行 Nd/Sm 分组的传统工艺流程相比，分离富钷中钷矿的处理能力提高 30% 左右，分离低钷稀土矿的处理能力提高约 20%。

3) 本工艺第一系列前设有附加段，LrGd 水相稀土浓度可达 1.1 mol/L，进入下步分离可减少萃取槽体积。Nd/Sm 分组也有附加段，可使 LrNd 溶液稀土浓度提高。这两个萃取分离的附加段废水中只会带出价格低廉的 La，Tb/Dy 分离的附加段废水中带出廉价的 Gd。

4) 本工艺从第一系列就制取出 DyTb 富集物，Tb 直收率 98~99.5%，Dy 直收率 96~99%。由产出的 TbDy 富集物制取高纯荧光级氧化铽、纯氧化镱，与现有工艺相比，流程短、收率高、成本低。

5) 本工艺采用的从三出口萃取分离的萃余水相中进行 Nd/Sm 分组，从 SmEnGd 中带走的 Nd，比首先进行 Nd/Sm 分组的工艺流程从 Sm-LuY 中带走的 Nd 少得多，使 Nd 回收率提高，且工艺便于控制。

6) 本工艺最适合于高钷矿提钷后的低钷混合稀土即龙南低钷混合稀土的分离，其次是中钷富钷矿，再次是低钷离子稀土矿。该工艺流程已应用于我所 280t 富钷中钷稀土矿分离生产线。

致谢：马荣璋所长，林品光总工程师，王鸿英主任等对本工作给予支持和指导，在此表示感谢！

REFERENCES

- [1] YAN Chur-hua, LIAO Chun-sheng, WANG Jiar-fang, et al. The separation processes of main minerals in China [A]. In: XU Guang-xian, XIAO Ji-mei, YU Zong-sen, eds. Proc of 3rd Int Conf on RE Development and Applications [C]. Baotou, Inner Mongolia: Metallurgical Industry Press, 1995, 1: 16~23.
- [2] LI De-qian, WANG Zhong-hai, SONG Wen-zhong, et al. Recommended separation processes for ion-absorbed rare earth minerals [A]. In: The Inst of Mining and Metallurgy, eds. Hydrometallurgy' 94 [C]. London: Chapman and Hall, 1994, 627~634.
- [3] ZHONG Cheng-hua(钟盛华). 带支体萃取法分离富钷中钷矿的研究[A]. Proc of 2nd Chin Conf of Solvent Extraction(第二届全国溶剂萃取会论文集) [C].

- Shanghai: 1991, 84~ 86.
- [4] ZHONG Cheng-hua(钟盛华) and LI Ji(李机). 带支体系工艺萃取法[P]. CN1044409. A, 1990.
- [5] ZHONG Cheng-hua(钟盛华). 龙南低钇混合稀土 La-Tb/支体系 Dy/Ho-Lu 萃取分离的研究[A]. Proc of 2nd Chin Conf of Solvent Extraction(第二届全国溶剂萃取会论文集)[C]. Shanghai: 1991, 81~ 83.
- [6] XU Guang-xian(徐光宪). 串级萃取理论 I, 最优化方程及其应用. 串级萃取理论 II, 纯度对数图解法[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis(北京大学学报, 自然科学版), 1978, (1): 51~ 66, 67~ 75.
- [7] XU Guang-xian(徐光宪), LI Biaoguo(李标国) and NI Yaming(倪亚明). 串级萃取理论 IV, 串级萃取参数的极值公式和工艺设计[J]. Chin J Rare Metals(稀有金属), 1982, 1(1): 10~ 19.
- [8] LI Biaoguo(李标国), YAN Chun-hua(严纯华), QIAO Shu-ping(乔书平), et al. 串级萃取理论 VIII 三组份体系动态过程的研究[J]. J Chin Rare Earth Society(中国稀土学报), 1985, 3(3): 20~ 26.
- [9] LI Biaoguo(李标国), YAN Chun-hua(严纯华), GAO Song(高松), et al. 串级萃取理论的新进展——三出口萃取工艺的优化设计实例[J]. Chin Rare Earths(稀土), 1986, (6): 8~ 14.
- [10] XU Guang-xian(徐光宪). Rare Earth. Part I (稀土, 上册) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 709~ 720.
- [11] ZHONG Cheng-hua(钟盛华). A new liquid-liquid mixer settler extractor [A]. In: Logsdail D H and Slater M J eds. Solvent Extraction in the Process Industries [C]. London and New York: Elsevier Applied Science, 1993: 111~ 118.

A new separation process of rare earths in South China

ZHONG Cheng-hua

Jiangxi Research Institute of Rare Earth, Nanchang 330013, P. R. China

Abstract: A new extractational process which separates the ion-absorptive rare earth minerals in south China was reported. In the process, the first step is the separation of La-Gd and (Gd)TbDy(HoY) and Ho-LuY using HEH(EH)P, which is different from usual Nd/Sm method. Next, the raffinate obtained from the first step containing La-Gd rare earths is used as raw feed of Nd/Sm process with D₂EHPA or HEH(EH)P. The (Gd)TbDy(HoY) concentrate obtained from the first step is directly fed to Tb/Dy process. This process is suitable for low yttrium mischmetal, middle yttrium mineral and low yttrium mineral in South China.

Key words: extractational separation; mischmetal

(编辑 龙怀中)