

(10) 中华人民共和国专利局

[11] 审定号 CN 1004330B



[12] 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 85101652

[51] Int.Cl⁴

B01D 11/04

[44] 审定公告日 1989年5月31日

[22] 申请日 85.4.1

[71] 申请人 罗纳·布朗克化学专业公司

地 址 法国库伯瓦

[72] 发明人 琼·路易萨伯特 阿兰·罗兰特

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 李维英 巫肖南

C22B 59/00 C01F 17/00

说明书页数: 5 附图页数: 1

[54] 发明名称 液-液萃取分离稀土元素的过程

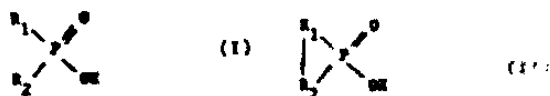
[57] 摘要

本发明是关于在水溶液中稀土元素的溶剂分离法。发明的过程是在含有稀土元素硝酸盐的水相和含有至少一种有机次膦酸萃取剂的有机相之间进行的液-液萃取而实现。

1207

权利要求书

1. 使存在于水溶液中的至少一种稀土元素与存在于该溶液中的至少一种其他稀土元素分离的过程，该过程包括将稀土元素硝酸盐的水溶液用含有至少一种分子式为 (I) 或 (I)' 的有机次磷酸萃取剂的有机相来分离，



式中 R_1 和 R_2 可以是相同的或不相同的，各自为烷基、环烷基、烷氧烷基或烷基环烷基，它们可以带取代基或不带取代基，X 是氢或是阳离子。

2. 按照权利要求 1 的过程，其中分子式 (I) 或 (I)' 的有机次磷酸化合物中， R_1 和 R_2 各自为至少含 6 个碳原子的直链或带支链的烷基或者是至少含 6 个碳原子的环烷基，X 是氢原子。

3. 按照权利要求 1 或 2 的过程，其中有机次磷酸化合物是二正辛基次磷酸、双 (2-乙基己基) 次磷酸、双 (2, 4, 4-三甲基戊基) 次磷酸、2, 4, 4-三甲基戊基环己基次磷酸或二环己基次磷酸。

4. 按照权利要求 1 至 3 中的任意一项的过程，其中的稀土元素硝酸盐的水溶液的浓度用稀土氧化物含量来表示，为 20 克/立升到 500 克/立升。

5. 按照权利要求 4 的过程，其中稀土元素硝酸盐的水溶液的浓度为 0.01N 到 3.0N 之间。

6. 按照权利要求 1 到 5 中的任意一项的过程，其中有机相还含有至少有一种有机稀释剂，它是一种脂肪族碳氢化合物、一种煤油或一种芳烃油溶剂型的石油馏份、一种芳香族碳氢化合物或者一种卤化的碳氢化合物。

7. 按照权利要求 1 到 6 中的任意一项的过程，其中在有机相中有机次磷酸化合物的浓度是有机相体积的 5-100%。

8. 按照权利要求 1 至 7 中的任意一项的过程，其中有机相还含有至少一种具有醇基、磷酸酯、膦氧化物或亚砷基化合物的改进剂。

9. 按照权利要求 8 的过程，其中在有机相中改进剂的浓度是有机相体积的 3-20%。

10. 按照权利要求 1 到 9 中的任意一项的过程，其中在萃取时水相的 H^+ 离子浓度使萃取时的 pH 大于或等于 3。

11. 按照权利要求 10 的过程，其中所提及的浓度由加入碱来调节至大于或等于 3。

12. 按照权利要求 11 的过程，其中所提及的碱是氢氧化钠或氨。

13. 按照权利要求 1 到 12 中的任意一项的过程，其中萃取温度是 10° 到 50°C 。

14. 按照权利要求 1 到 13 中的任意一项的过程，在萃取工序之后，有机相用含有硝酸根阴离子的水溶液来洗涤。

15. 按照权利要求 14 的过程，其中水洗溶液是浓度为 0.1N 至 10N 之间的硝酸水溶液。

16. 按照权利要求 15 的过程，其中硝酸水溶液的浓度在 0.3N 至 5N 之间。

17. 按照权利要求 14 的过程，其中水洗溶液是稀土元素硝酸盐的水溶液，它的浓度用稀土元素氧化物来表示，是 5-500 克/立升。

18. 按照权利要求 17 的过程，其中稀土元素硝酸盐的水溶液浓度为 25 到 300 克/立升。

19. 按照权利要求 1 到 18 中任意一项的过程，其中经过连续萃取和洗涤工序，接着从有机相中分出水相，萃取溶剂用一种酸的水溶液来再生。

20. 按照权利要求 19 的过程，其中酸的水溶液是硝酸、硫酸、盐酸或过氧酸的水溶液。

21. 按照权利要求 20 的过程，其中酸的水溶液是硝酸的水溶液。

22. 按照权利要求 20 或 21 的过程，其中酸的水溶液的浓度是 0.5N 至 10N。

23. 按照权利要求 22 的过程，其中酸的水溶液的浓度是 1 至 5N。

24. 按照权利要求 1 至 23 中任意一项的过程，其中在第一工序中，稀土元素硝酸盐的水溶液与含有稀释剂和有机次磷酸的有机相相接触，一种具有高的分配系数的稀土元素或一小类稀土元素优先地进入有机相，而具有较低的分配系数的一种稀土元素或一小类稀土元素则被富集在水相中，在第二工序中，有机相则选择性地用含硝酸根阴离子的水溶液洗涤以除去被有机相萃取得较少的那种稀土元素或一小类稀土元素，然后有机相与水相分离，在第三工序中用酸性水溶液与有机相相接触以再生萃取

溶剂。

本发明是关于用液-液萃取法分离在水溶液中的稀土元素。

这里使用的“稀土元素”意味着镧系稀土元素，具有包括原子序数从 57 到 71 的元素或者具有原子序数为 39 的钇。在下面描述的“铈族稀土元素”意味着按照原子序数顺序排列的从镧到铈的轻稀土元素，以原子序数顺序排列的从钷开始到镥为止包括钇在内的“钇族稀土元素”为重稀土元素。

众所周知：稀土元素由于它们的性质极相似而难以分离。为了分离这些非常接近的同系元素，液-液萃取过程在稀土元素的分离中变得特别重要。这个过程是基于依靠一种对溶液不相混溶的萃取溶剂对存在于溶液中的一种稀土元素的选择萃取。

一些有机磷酸已被作为萃取溶剂使用于分离稀土元素，就铈族稀土元素和钇族稀土元素来说都具有显著的选择性。例如作为萃取溶剂用得广泛的磷酸双酯，特别是二(2-乙基己基)磷酸或是 HDEHP (见法国专利 FR-A2, 233, 284)。但在钇族稀土元素的分离中，当溶剂再生时，难于反萃取而造成高的试剂费用抵消了它们好的选择性。出于相同的理由，能量的费用也不时地增加了，因为需要浓缩在反萃取中所得的稀释了的溶液。

通过烷基磷酸酯的使用取得进展，特别是 2-乙基己基磷酸单酯或 HEP (EHP) (见法国专利 FR-A-2, 460, 275)。由于一个低的萃取常数形成较易反萃取的优点，将容许得到更经济一点的分离过程。然而，在钇族重稀土元素的分离中，上面提及的缺点，虽然减小了些，但重新碰到了。

减小萃取常数的另一途径是更换稀释剂。用芳香族碳氢化合物如二甲苯或芳烃油溶剂 (Solvesso) 来代替广泛使用的脂肪族碳氢化合物如煤油或十二烷。这些溶液有缺点，因为后者不耐各种化学药剂的分解作用。

现在我们发现的一类新型溶剂，克服了上述的缺点，在形成低萃取常数的同时还保持着能与上面提到的两种萃取剂相似的选择性。

本发明提供了对于存在于水相中并含有至少两种稀土元素的水溶液，用含有这些金属盐的水相和有机相之间的液-液萃取方法来进行分离的过程。

这个过程包括使用至少含有一种分子式为 (I) 或 (I') 的有机次磷酸化合物萃取剂的液体有机物相去接触被分离的稀土元素硝酸盐的水溶液。



这里 R_1 和 R_2 可能是相同的或不相同的。是烷基、环烷基、烷氧基烷基或烷基环烷基。它们可以是带取代基的或不带取代基，X 是氢或是阳离子。基团 R_1 和 R_2 可能带有取代基，例如羟基或卤素原子，特别是氯和氟。X 还可以表示为一个碱金属的阳离子，最好是钠，或者是碱土金属阳离子，或是铵阳离子。

R_1 和 R_2 最好是至少含 6 个碳原子的直链或带支链的烷基或环烷基，X 最好是氢原子。

适合于本发明目的的有机次磷酸的例子是：

二甲基次磷酸
二乙基次磷酸
二-正-丙基次磷酸
二异丙基次磷酸
二-正-丁基次磷酸
二-异丁基次磷酸
二-正-戊基次磷酸
二-正-己基次磷酸
二-正-庚基次磷酸
二-正-辛基次磷酸
双-(2-乙基己基)次磷酸
二-正-壬基次磷酸
二-正-癸基次磷酸
二-正-十二烷基次磷酸
二-正-十四烷基次磷酸
二-正-十六烷基次磷酸
二-正-二十烷基次磷酸
双-(2,4,4-三甲基戊基)次磷酸
(2,4,4-三甲基戊基)环己基次磷酸
(2,4,4-三甲基戊基)辛基次磷酸
二环戊基次磷酸
二环己基次磷酸

二环辛基次磷酸

环己基-正-丁基次磷酸

环戊基-正-十二烷基次磷酸

环己基-正丁基次磷酸

环戊基-正十二烷基次磷酸

环己基乙基次磷酸

1,6-二异丙基-1,3,5-三氧杂磷杂环己烷

环己基-5-氧杂次磷酸

二烯丙基次磷酸

环己基-1-羟基环己基次磷酸

双(2-甲基-1-羟基戊基)次磷酸

环戊基-1-羟基环戊基次磷酸

1-甲基戊基-1-羟基-1-甲基戊基次磷酸

(1-羟基-1-甲基乙基)异丙基次磷酸

各种次磷酸可以单独或者混合使用。

最适合于本发明过程中使用的次磷酸是:

二-正-辛基次磷酸

双(2-乙基己基)次磷酸

双(2,4,4-三甲基戊基)次磷酸

2,4,4-三甲基戊基环己基次磷酸

二环己基次磷酸

分子式为(I)或(I)'的化合物可以用纯化合物或者工业产品,在此情况下可以含有少量杂质,特别是氧化磷。

与萃取剂相接触的水相是由下述水溶液所组成。它是将含有稀土元素的矿石如独居石(monazite),氟碳铈矿(bastnaesite)和磷钍矿(Xenotime)等用碳酸钠处理而得的氢氧化合物溶解于硝酸所得的水溶液。使用任何别的稀土元素盐类的溶液也是可行的,但必须用硝酸根阴离子取代已存在的阴离子。如果需要,在使用前可将溶液浓缩到预定的浓度。

通常,液-液萃取过程用稀土元素氧化物来表示的稀土元素硝酸盐水溶液浓度,从20克/立升到500克/立升,所给的极限范围是无关紧要的。浓度最好是100克/升到500克/升。溶液通常在0.01N到3.0N之间。

除了萃取剂外,用于本发明过程的有机相还可任选含有一种有机稀释剂,它不改变有机次磷酸化合物的络合特性。合适的稀释剂是:它们能正常用于实现液-液萃取操作。这里,可以提出注意的有脂肪族碳氢化合物,如己烷、庚烷、十二烷及煤

油类的石油馏份;芳香族碳氢化合物如苯、甲苯、乙苯、二甲苯及 Solvesso 型馏份(Exxon 公司商标)。还有卤化衍生物如氯仿、四氯化碳。使用这些稀释剂的混合物也是可行的。

当有机相中有机次磷酸的浓度增加时,有机溶液对于稀土元素的萃取能力也增加,但元素之间相互分离的因素并没有随有机次磷酸化合物的浓度变化而有显著改变,所以在新设计的过程中,在有机相中有有机次磷酸化合物的浓度不是一个重要的因素。它可以有很宽的范围。当萃取剂溶解于稀释剂中时,它可以有从有机相体积的5%直到接近100%。萃取剂是纯的或接近于纯的。

使用本发明过程中的有机相可含有各种改进剂。其目的之一是改进体系的流体力学性能,但不改变有机次磷酸化合物的络合特性。在合适的化合物中,特别应提到的是含有醇基的化合物,尤其是高级醇。其中它的碳原子数目从4到15,高级酚和一些其它化合物如某些磷酸酯例如磷酸三丁酯、氯化磷和亚砷。通常基于有机相体积的3到20%之间的比例是很好的。

在萃取条件的选择中水相中氢离子(H^+)的浓度是很重要的。因为它有助于稀土元素进入有机相的萃取。当水相中的 H^+ 离子浓度很低时,稀土元素能更多地分配到有机相中,与此同时当水相中 H^+ 离子浓度高时,稀土元素能更多地分配于水相中。

萃取过程在水相低 H^+ 离子浓度条件下进行当然是被希望的。最合适的萃取pH为大于或等于3。为此目的,水相 H^+ 离子浓度可以加碱来调节。这些碱可以是氢氧化钠或氨水。最好是用稀的或浓的氨水,它的浓度可在一个宽的范围改变,例如1到10N之间,但最好还是用浓氨溶液。加入碱的数量必需取决于企图萃取到有机相中的稀土元素的化学计算量。

在萃取工序中有机相与水相接触时的温度,在任何情况下都不是重要的。通常选择从10℃到50℃,在大多数情况下,从20℃到40℃。

有机相与水相的流量比是与萃取剂的浓度有关。所选定的在水相中被萃取的稀土元素的浓度与使用于本发明过程的设备有关。流量比的大小是由专家们用众所周知的计算方法来决定的。当某些应当留在水相中的稀土元素被少量萃取

到有机相中时,这时需要在萃取工序后引入一个洗涤工序。在这个洗涤工序中,有机相被含有硝酸根阴离子的水洗涤,如硝酸的水溶液或是与被萃取的稀土元素同一类型的稀土元素硝酸盐的水溶液。它可能部份地存在于萃取溶剂。接下来的再生操作所得的水相中。

当洗涤操作用硝酸水溶液进行时,在任何情况下它的浓度是无关紧要的。可以从 0.1N 到 10N,最好是 0.3N 到 5N。当使用稀土元素硝酸盐的水溶液时,它以稀土氧化物表示的浓度可以从 5 到 500 克/立升,最好是 25 到 300 克/立升。

经过萃取和洗涤操作后,接着就要进行水相从有机相的分离和萃取溶剂的再生。

已被萃取进入有机相的稀土元素,使其与酸性水溶液接触来分离。例如硝酸、硫酸、盐酸或过氯酸的水溶液,最好是用硝酸。

酸溶液的浓度是无关紧要的,可在 0.5N 到 10N 之间变化,最好是 1N 到 5N。

被萃取的稀土元素收集在水相中,同时,萃取溶剂可以重新循环到萃取工序中。循环使用不是本质的事,仅仅是从经济角度考虑而已。

下面讨论一个系统,它可以用刚刚阐述过的本发明的过程来分离至少含两个稀土元素直到全部稀土元素的混合物。

当分离两个稀土元素,符号为 RE_1 和 RE_2 。在这些稀土元素之间的分离因素定义为 RE_1 和 RE_2 分配系数间的相互关系。

$$F = \frac{P R E_1}{P R E_2}$$

分配系数等于 RE_1 (或 RE_2) 在有机相中的浓度对 RE_1 (或 RE_2) 在水相中浓度的比值。为了 RE_1 从 RE_2 的分离变为可能, F 必需不是 1。当 RE_1 是具有较高分配系数的稀土元素时,在此情况下, F 大于 1。

按照本发明,至少两个稀土元素 RE_1 和 RE_2 的分离可以用含有这些金属的硝酸盐的水相和含有次磷酸的有机相之间的液-液萃取事实。过程如下:

在第一道工序中,由于 RE_1 经萃取进入有机相 RE_2 主要留在水相中从而使 RE_1 从 RE_2 中分离出来。

在第二道工序中,对含有 RE_1 及少量 RE_2 的有机相进行选择洗涤。采用含有硝酸根离子的水溶液可以从有机相中除去 RE_2 ,使它进入到水相中去。

然后,从水相中分出有机相。

在第三道工序中,用酸的水溶液与有机相接触从而使萃取溶剂再生。

每一道工序的操作条件已经在上面给出了。

按照本发明,数个稀土元素的混合物可被分成两个次组,再将每个次组看作如 RE_1 和 RE_2 一样进行处理。

当数个稀土元素的混合物被分离成单个的稀土元素时,上面阐述的三道工序对于需分离的 n 个稀土元素要重复 $(n-1)$ 次。

本发明可以用前面阐述过的常规的逆流方法进行,也可以用专家们周知的并流(Co-Current)和交叉流(Cross-Current)方法来实现。

接触和洗涤的各种工序具体是可用常规的液-液逆流萃取装置来进行。这些装置通常是组合了几个混合-分离系统的级或者填料和(或)搅拌柱。将它们安置好以进行萃取、选择洗涤和回收水相中的某种稀土元素以及萃取剂再生的操作。

用下面的例子说明本发明,在例中,给出的百分比是重量百分比。

例 1

从含有硝酸铈和硝酸铈的混合物中分离铈的过程:

这个例子是用在图 1 所示的操作方法来实现的。

用于上面谈过的稀土元素分离操作的设备包括:

一有数个混合-分离器型式的级(Stages)的第一液-液萃取组,逆流操作,是由集合了 16 个理论级的萃取部分(a)和集合了 10 个理论级的洗涤部分(a')所组成。

一为了萃取溶剂的再生回收部分(b)是集合了 4 个理论级。

一被分离的稀土元素的起始混合物是一个具有酸度为 0.1N 的稀土元素硝酸盐溶液,表示为稀土元素氧化物的浓度是 38.7 克/立升,分配情况如下:

—氧化铈:87.5%

—氧化铈:12.5%

所用的萃取剂是双(2,4,4-三甲基戊基)次膦

酸。可用工业品,商标为 CYANEX272 并含有 10% 的三(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦。

谈及的萃取剂以 1 摩尔/立升的比例溶于煤油中,所得的混合物被称之为萃取溶剂。

在详细说明各种操作之前,要说明的是:萃取—洗涤和再生—回收单元的人口和出口是按照有机相的流向来选择的。

下面的工序是依次进行的:

—萃取单元(a)的出口处通过管线(1)引入被分离的稀土元素硝酸盐溶液,流量是 45 立升/小时。在萃取单元(a)的人口处,在其一边通过管线(2),萃取溶剂以流量为 50 立升/小时被引入。在另一边通过管线(3),10N 的氨水溶液,流量为 6.25 立升/小时被引入。

—0.45N 的硝酸水溶液经过管线(4)进入洗涤单元(a'),流量为 132 立升/小时。

—通过管线(5),在萃取单元(a)的人口处收集了以稀土元素氧化物表示的浓度为 8 克/立升的稀土元素硝酸盐的水溶液,其组成如下:99.3% 和 Yb_2O_3 和 0.7% 的 Lu_2O_3 。

—从洗涤部分(a')来的有机相仍以相同的 50 立升/小时的流量引入再生回收部分(b)和经过管(b)进入的流量为 3 立升/小时的 1N 硝酸溶液逆流相遇。

—在再生回收部分(b)的人口经过管线(7)收集了以稀土氧化物表示的浓度为 98 克/立升的稀土元素硝酸盐的水溶液,其组成如下:74% 的 Lu_2O_3 和 26% 的 Yb_2O_3 。

—在再生回收部分(b)的出口经过管线(8)回收了纯化的萃取溶剂,它可以相同的流量从(2)重新循环进入萃取单元(a)。在本发明中,重新循环使用不是主要的,仅仅是从经济上来考虑而已。

通过上述过程,能够从稀土混合物中以优异的萃取效率(95%)和高纯度(99.3%)得到铽。

例 2

从含有硝酸铈(Tm),铽(Yb),镱(Lu)和钇(Y)的混合物中分离铈的过程:

这个例子是用在图 2 所示的操作方法来实现的。

用于上面谈过的稀土元素分离操作的设备包括:

—有数个混合—分离器型式的级(Stages)的第

液—液萃取组,逆流操作,并由集合了 19 个理论级的萃取部分(a)和集合了 16 个理论级的洗涤部分(a')所组成。

—为了萃取溶剂的第一再生回收部分(b)是集合了 8 个理论级。

—蒸发器是为浓缩(a)中产生的水溶液。

—第二液—液萃取组是由集合了 8 个理论级的萃取部分(c)和集合了 10 个理论级的洗涤部分(c')所组成。

—为了萃取溶剂的第二再生回收部分(d)是集合了 8 个理论级。

—被分离的稀土元素的起始混合物是一个具有酸度为 1.0N 的稀土硝酸盐溶液,表示为稀土元素氧化物的浓度是 130 克/立升,分配情况如下:

—氯化铈:12%

—氯化铽:77%

—氯化镱:10.9%

—氯化钇:0.1%

所用的萃取剂是双(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸。商品商标为 CYANEX272,含有 10% 的三(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦。

谈及的萃取剂以 1 摩尔/立升的比例溶于煤油中,所得的混合物被称之为萃取溶剂。

在详细说明各种操作之前,要说明的是:萃取—洗涤和再生—回收单元的人口和出口是按照有机相的流向来选择的。

在第一段工序中:

—在萃取单元(a)的出口通过管线(1)引入被分离的稀土元素硝酸盐的溶液,流量是 15 立升/小时;在萃取单元(a)的人口处,在其一边通过管线(2)萃取溶剂以流量 380 立升/小时被引入。在另一边通过管线(3),10N 的氨水溶液,流量为 9.2 立升/小时被引入。

—2N 的硝酸水溶液经过管线(4)进入洗涤单元(a'),流量为 3 立升/小时。

—通过管线(5),在萃取单元(a)入口处收集了以稀土元素氧化物表示的浓度为 8.7 克/立升的稀土元素硝酸盐的水溶液,其组成如下:99% 的 Tm_2O_3 ,1% 的 Y_2O_3 和小于 200ppm 的 $Tb_2O_3+Lu_2O_3$ 。

—从洗涤部分(a')来的有机相仍以相同的 380 立升/小时的流量引入再生回收部分(b)和经过管

线(6)进入的流量为 45 立升/小时的 1N 硝酸溶液逆流相遇。

一在再生回收部分(b)的入口经过管线(7)收集了以稀土氧化物表示的浓度为 38.7 克/立升的稀土元素硝酸盐的水溶液,其组成如下:87.5%的 Yb_2O_3 , 12.5%的 Lu_2O_3 和少于 1000ppm 的 $\text{Tm}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ 。

一在再生回收部分(b)的出口经由管线(8)回收了纯化的萃取溶剂,它可以相同的流量,从(2)重新循环进入萃取单元(a)。

在中间工序中,在萃取单元(a)的入口,经过管线(5)得到了主要含有硝酸铈和铈的稀土元素硝酸盐水溶液。它们被蒸发浓缩到一个用稀土氧化物表示的浓度为 23.7 克/立升的溶液被得到了。

在第二段工序中:

一在萃取单元(c)的出口通过管线(9)引入经过浓缩的硝酸铈和铈的溶液流量是 10 立升/小时;在萃取单元(c)的入口处,在其一边经过管线(10)与前面相同的萃取溶剂以流量 110 立升/小时被引入。在另一边通过管线(11), 10N 氨水溶液,流量为 2.5 立升/小时被引入。

—1.25N 的硝酸水溶液经过管线(12)进入洗涤单元(c'),流量为 10 立升/小时。

一通过管线(13),在萃取单元(c)入口处回收了含有微量硝酸铈和硝酸铈的水溶液。

—从洗涤单元(c')来的有机相仍以相同的流量 110 立升/小时引入再生一回收部分(d),和经过管线(14)进入的流量为 13 立升/小时的 1.25N 硝酸溶液逆流相遇。

一在再生一回收部分(d)的入口经过管线(15)回收了以 Tm_2O_3 表示的浓度为 61.5 克/立升的硝酸铈的水溶液,并含有少于 20ppm 的 Y_2O_3 和少于 200ppm 的 $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Lu}_2\text{O}_3$ 。

一在再生一回收部分(d)的出口经过管线(16)回收了纯化的萃取溶剂,它可以相同的流量从(10)处重新循环进入萃取单元(c)。

按照本发明的过程,能从稀土氧化物的混合物中得到具有 99.9%的萃取效率和 99.9%纯度的铈。

例 3

从含有硝酸铈(Tb),铈(Dy),钐(Sm),铈(Eu)和钆(Gd)的混合物中分离的过程:

这个例子是用在图 3 所示的操作方法来实现的。

用于上面谈过的稀土元素分离操作的设备包括:

—有数个混合—分离器型式的级(Stages)的第一液—液萃取组,逆流操作,并由集合了 10 个理论级的萃取部分(a)和集合了 4 个理论级的洗涤部分(a')所组成。

—为了萃取溶剂的第一再生回收部分(b)是集合了 5 个理论级。

—由集合了 13 个理论级的萃取部分(c)和集合了 5 个理论级的洗涤部分(c')组成了第二液—液萃取组。

—为了萃取溶剂的第二再生回收部分(d)是集合了 4 个理论级。

—被分离的稀土元素的起始混合物是一个具有浓度为 0.01N 的稀土元素硝酸盐溶液,表示为稀土元素氧化物的浓度是 157.3 克/立升。分配情况如下:

- 氧化钐:3%
- 氧化铈:10.5%
- 氧化钐:49%
- 氧化铈:1.5%
- 氧化钐:36%

所用的萃取剂是双(2,4,4—三甲基戊基)次膦酸,商品商标为 CYANEX272,含有 10%的三(2,4,4—三甲基戊基)氧化膦。

谈及的萃取剂以 1 摩尔/立升的比例溶于煤油中,所得的混合物被称之为萃取溶剂。

在第一段工序中:

—在萃取单元(a)的出口通过管线(1)引入被分离的稀土元素硝酸盐的溶液流量是 200 立升/小时,在萃取单元(a)的入口处,在其一边通过管线(2),萃取溶剂以流量 1150 立升/小时被引入。在另一边通过管线(3), 10N 的氨水溶液,流量为 78 立升/小时被引入。

—4N 的硝酸水溶液经过管线(4)进入洗涤单元(a'),流量为 66 立升/小时。

—通过管线(5),在萃取单元(a)的入口收集了以稀土氧化物表示的浓度为 79.1 克/立升的稀土元素硝酸盐的水溶液,其组成如下:56.7% Sm_2O_3 , 41.6%的 Gd_2O_3 , 1.7%的 Eu_2O_3 和少

于 0.2% 的 $Tb_2O_3 + Dy_2O_3$ 以相对以钐、铕、铈氧化物的混合物的重量来表示。

—从洗涤部分(a')来的有机相仍以相同的流量 1150 立升/小时引入再生回收部分(b)和经过管线(6)进入的流量为 20 立升/小时的 4N 硝酸溶液逆流相遇。

—在再生回收部分(b)的入口经过管线(7)收集了以稀土氧化物表示的浓度为 212.3 克/立升的稀土硝酸盐水溶液,其组成如下:22% 的 Tb_2O_3 和 78% 的 Dy_2O_3 。

—在再生回收部分(b)的出口经过管线(8)回收了纯化的萃取溶剂,它可以相同的流量,从(2)处重新循环进入萃取单元(a)。

在第二段工序中:

—在萃取单元(c)的出口通过管线(9)引入在前面工序的再生一回收部分(b)的入口通过管线(7)收集的流量为 20 立升小时的硝酸铕和铈的溶液。在萃取单元(c)的入口处,在其一边经过管线(10)与前面相同的萃取溶剂以流量 655 立升/小时被引入。在另一边通过管线(11),10N 氨水溶液,流量为 16.8 立升/小时被引入。

—4N 的硝酸水溶液经过管线(12)进入洗涤单元(c'),流量为 26.5 立升/小时。

—通过管线(13),在萃取单元(c)的入口处回收了 99.9% 的硝酸水溶液,以 Tb_2O_3 表示的浓度为 14.8 克/立升。

—从洗涤单元(c')来的有机相仍以相同的流量 655 立升/小时引入再生一回收部分(d),和经过管线(14)进入的流量为 15.6 立升/小时的 4N 硝酸溶液逆流相遇。

—在再生一回收部分(d)的入口经过管线(15)回收了以 Dy_2O_3 表示的浓度 212.3 克/立升的硝酸铕水溶液,且含有少于 1% 的 Tb_2O_3 。

—在再生一回收部分(d)的出口经过管线(16)回收了纯化的萃取溶剂,它可以相同的流量从(10)处重新循环进入萃取单元(c)。

按照本发明的过程,能以 95% 的萃取效率和 99.9% 的纯度从稀土混合物中得到铕,以 98% 的萃取效率和 99% 的纯度得到铈。

例 4

从镧系元素和钪的组中分离出至少一种被挑选的元素说明本发明过程的选择性。操作步骤已在例

1 中给出,仍然是在硝酸介质中,使用双(2,4,4—三甲基戊基)次膦酸(CYANEX272)。

以浓度为 100 克稀土氧化物/立升水相的硝酸水溶液与双(2,4,4—三甲基戊基)次膦酸以浓度为 1 摩尔/立升的比例溶于煤油所组成的有机相接触相体积比是一。

萃取是在室温下进行的。

这就能测定在讨论中的一对稀土元素的分离因数,列于下表:

(见文后)

从上面的例子给出的分离因素的数值能计算出按照通常的液—液萃取方法从稀土元素和钪的组中分离两个或更多的元素的操作条件。

RE1	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	
RE2	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb		
$F = \frac{PRE_2}{PRE_1} = 114.9$	281	1-284	78	288	1-68	144	153	279	287	1-47		
以稀土氧化物表示的有机相的浓度 克/立升	8.15	10.8	11.7	15.7								

申请号 85 1 01652
 Int. CL⁴ B01D 11/04
 审定公告日 1989 年 5 月 31 日

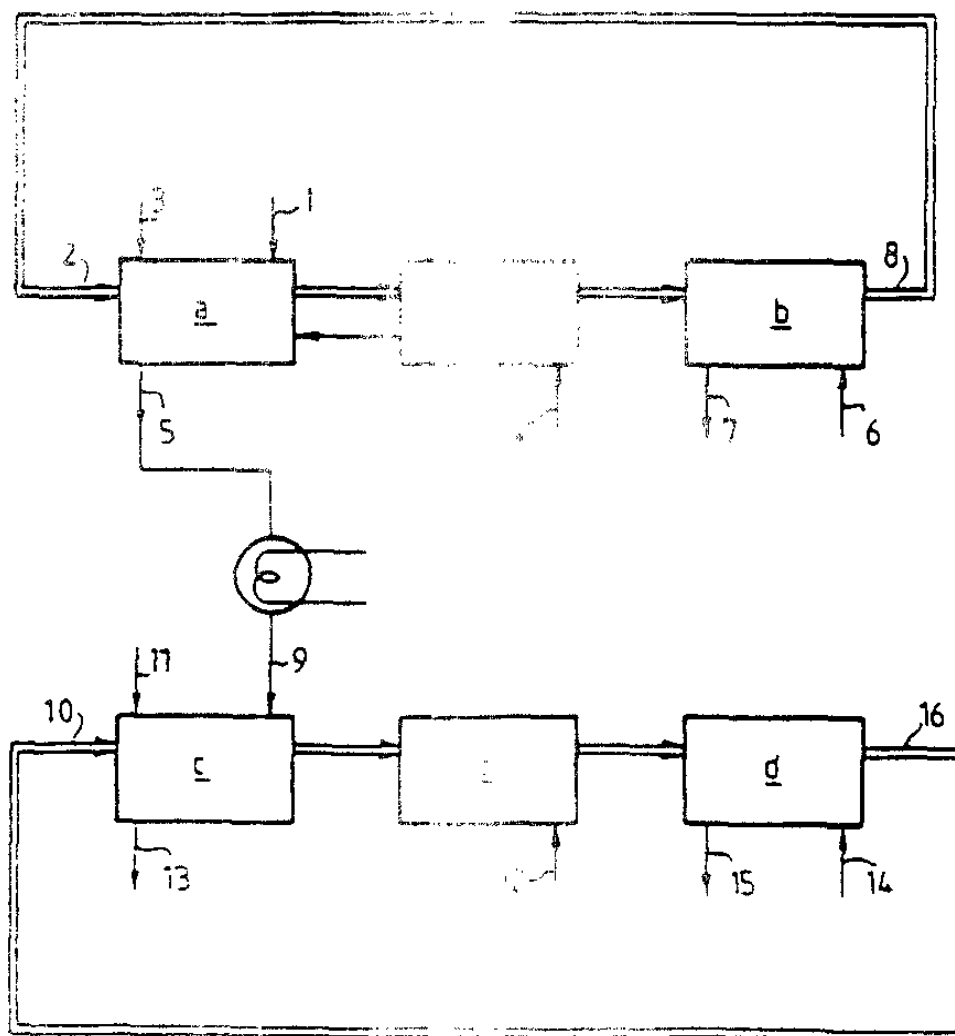
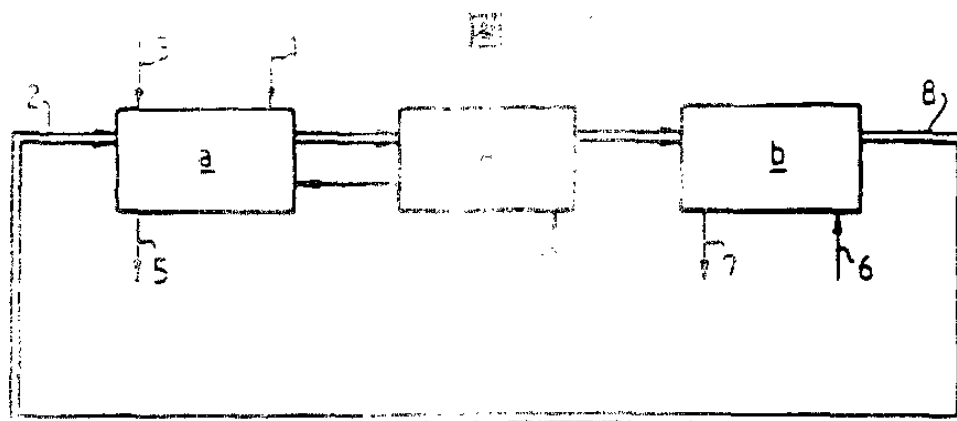


图 3

