



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111440945 B

(45) 授权公告日 2021.08.24

(21) 申请号 202010420431.9
 (22) 申请日 2020.05.18
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111440945 A
 (43) 申请公布日 2020.07.24
 (73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所
 地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号
 (72) 发明人 张香平 李福建 董海峰 高红帅
 白银鸽 张锁江
 (74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
 11332
 代理人 巩克栋
 (51) Int. Cl.
 C22B 3/26 (2006.01)
 C22B 59/00 (2006.01)

(56) 对比文件
 CN 105603220 A, 2016.05.25
 CN 103534367 A, 2014.01.22
 EP 0834581 A1, 1998.04.08
 US 3575687 A, 1971.04.20
 CN 104195334 A, 2014.12.10
 Yanliang Wang等. The development of sustainable yttrium separation process from rare earth enrichments using bifunctional ionic liquid.《Separation and Purification Technology》.2016,106-113.
 Mostafa Khodakarami, Lana Alagha. “Separation and recovery of rare earth elements using novel ammonium based task-specific ionic liquids with bidentate and tridentate O-donor functional groups.《Separation and Purification Technology》.2019,1-12.

审查员 章端婷

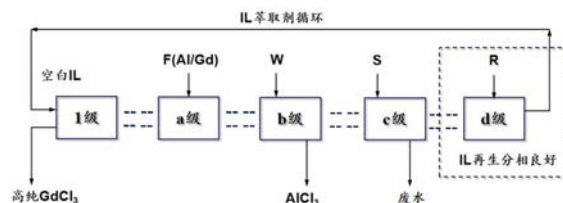
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种离子液体法稀土钆精制除铝的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种离子液体法稀土钆溶液精制除铝制备高纯钆的方法,属于萃取分离领域。其特征在于使用具有特定结构的功能化离子液体为萃取剂,有机溶剂为稀释剂,组成具有选择性萃取铝的有机相,通过串级萃取实现稀土钆溶液高效除铝。除铝后的GdCl₃溶液中杂质铝含量小于10ppm,稀土收率大于99.5%,满足高纯钆(>4N5)的杂质含量要求。本发明与现有稀土溶液除铝方法比较,具有无需皂化、工艺简单、成本低、除铝效率高、稀土损失少的优点。



1. 一种离子液体法稀土钷精制除铝的方法,其特征在于使用功能化离子液体作为萃取剂,有机溶剂为稀释剂,组成具有选择性萃取铝的有机相,通过串级萃取实现稀土钷溶液高效除铝,所述的离子液体具有特定阴阳离子结构,阴离子为羧酸类、脂肪酸类、磷酸酯类化合物提供的阴离子,其中所述羧酸类化合物为环烷酸(NA)、仲辛基苯氧基乙酸(CA12)、仲壬基苯氧基乙酸(CA100),脂肪酸类化合物为油酸(oleate)、亚油酸(linoleate)、亚麻酸(linolenate),磷酸酯类化合物为二-(2-乙基己基)磷酸酯(P204)、2-乙基己基膦酸单-2-乙基己酯(P507);所述阳离子为季铵类、季磷类化合物,季铵类化合物为三辛基甲基氯化铵(N1888C1)、四丁基氯化铵(N4444C1)、四辛基氯化铵(N8888C1)、四庚基氯化铵(N7777C1)、季磷类化合物为三己基十四烷基氯化磷(P666,14C1),离子液体萃取剂不需要经过常规的皂化,直接按照有机相O:稀土溶液F:洗酸W:反萃剂S体积比为10~50:100~500:10~50:10~100L/h;所述方法的稀土钷为含0.1~2.0mol/L的 $GdCl_3$ 溶液,杂质铝含量为10~10000ppm,洗酸为0.1~2.0mol/L的稀盐酸,反萃剂为1.0~5.0mol/L的盐酸,离子液体再生用碱为水和浓液碱或浓氨水按体积比为1~50:50~1000配成的碱溶液;级数按照萃取段(1-a级):洗涤段((a+1)级-b级):反萃段((b+1)级-c级)为10:6:4;萃取剂酸反萃后,用碱再生离子液体,所需级数((c+1)级-d级)为2~6级;混合时间为5~10min,萃取槽的混合室与澄清室体积比为1:3~5,按照上述方法除铝的 $GdCl_3$ 溶液中杂质铝含量小于10ppm,稀土收率大于99.5%。

2. 根据权利要求1所述的一种离子液体法稀土钷精制除铝的方法,其特征在于:所述的萃取剂为离子液体和有机溶剂复配而成,浓度为0.01~1.5mol/L。

3. 根据权利要求1所述的一种离子液体法稀土钷精制除铝的方法,其特征在于:所述的有机溶剂为煤油、辛醇的一种或者混合物。

4. 根据权利要求2所述的一种离子液体法稀土钷精制除铝的方法,其特征在于:优选的,有机相O:稀土溶液F:洗酸W:反萃剂S体积比为10~50:100~500:10~50:10~100L/h。

5. 根据权利要求2所述的一种离子液体法稀土钷精制除铝的方法,其特征在于:所述稀土钷溶液为含0.8~1.8mol/L的 $GdCl_3$ 溶液,杂质铝含量为300~6000ppm,洗酸为0.1~2.0mol/L的稀盐酸,反萃剂为2.0~5.0mol/L的盐酸,离子液体再生用碱为水和浓液碱或浓氨水按体积比为1~20:50~100配成的碱溶液。

6. 根据权利要求2所述的一种离子液体法稀土钷精制除铝的方法,其特征在于:萃取剂酸反萃后,用碱再生离子液体,所需级数((c+1)级-d级)为2~4级。

7. 根据权利要求2所述的一种离子液体法稀土钷精制除铝的方法,其特征在于:混合时间为5~8min,萃取槽的混合室与澄清室体积比为1:3~4。

一种离子液体法稀土钆精制除铝的方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种稀土钆溶液精制除铝制备高纯钆的方法,特别是涉及一种离子液体法稀土钆精制除铝的方法,属于萃取分离领域。

【背景技术】

[0002] 稀土元素钆由于具有多不成对电子结构,可形成强大的磁力矩,在核磁成像造影剂、核反应掩蔽剂、磁存储器、电容器以及磁致冷等领域具有广泛的应用,这些应用由于需要利用钆本征的、内在的电子特性,所以要求钆的纯度越高越好,一般要求纯度大于99.995%。工业上常用溶剂萃取法提取纯化稀土钆,在典型的P507-HCl体系稀土萃取分离流程中,铝离子和钆与萃取剂P507的配位能力相当,导致钆产品中杂质铝常常超标,大大影响了高纯钆的产品性能。

[0003] 目前去除稀土溶液中的杂质铝的主要方法有中和法除铝(稀土,2014,35(5):30-35)、萃取法(CN101979680A)和沉淀法(CN105624440A)。中和法通过提高pH值,优先沉淀水溶液中的铝离子以除去稀土中的杂质铝,工艺简单、成本低,但是由于氢氧化铝和氢氧化稀土沉淀的pH值接近,以及具有两性性质铝离子在水溶液中常形成胶体,导致难过滤、稀土损失大,不适合除铝制备高纯钆。萃取法是利用稀土和铝离子在环烷酸类萃取剂中的萃取顺序和分配系数差异,将铝和稀土分离,具有工艺可连续、稀土收率高、成本较低的特点,但是萃取过程中常用液碱和氨水皂化,用碱皂化后的环烷酸溶于水,导致不分相,而这些皂化剂中常含Fe、Si、Ca、Mg和Hg等杂质,这些新杂质不可避免地导致稀土产品中其他杂质的引入。沉淀法是利用稀土和铝的草酸盐的溶解度差异,将含铝的稀土溶液经“草酸沉淀-氧化焙烧-酸溶解-草酸沉淀-氧化焙烧”工序多步操作,但是其成本很高,稀土的损失率也很高,铝杂质达标困难。

[0004] 离子液体具有难挥发、可设计、宽液程、导电性好、稳定性高等优点,在气体分离、萃取脱硫、锂镁分离等领域获得广泛应用,部分领域已实现工业应用,具有特定官能团的离子液体可选择性地溶解稀土离子或者铝离子,在稀土产品精制除铝领域具有巨大应用潜力。离子液体法稀土钆精制除铝新工艺和环烷酸法除铝工艺相比,不需要皂化,不引入Fe、Si、Ca、Mg和Hg等杂质新杂质,具有工艺流程短、产品杂质含量少的优点。离子液体法稀土钆精制除铝新工艺和草酸多次沉淀法相比,不需要多次沉淀结晶、灼烧再溶解的过程,具有工艺简单、稀土收得率高、除铝效率高、成本低的优点。

【发明内容】

[0005] 针对现有技术存在的不足,本发明旨在提供一种除铝效率高、稀土损失少、综合成本低的离子液体法稀土钆精制除铝技术方案。

[0006] 本发明设计、合成了系列功能化的离子液体,并优选复配为稀土萃铝萃取剂,无需皂化,直接通过串级萃取实现稀土料液中铝的高效分离。本发明确定了串级萃取工艺的萃取级数、萃取剂浓度、萃取量、洗涤量,使稀土钆溶液中的铝离子最大限度地进入到萃取剂

中,实现Al/Gd分离,达到纯化稀土钆的目标。

[0007] 具体地,本发明通过以下技术方案实现:

[0008] 一种离子液体法稀土钆精制除铝的方法,使用具有特定阴阳结构的功能化离子液体为萃取剂,有机溶剂为稀释剂,组成具有选择性萃取铝的有机相,通过串级萃取实现稀土钆溶液高效除铝。

[0009] 其特征在于:离子液体萃取剂不需要经过常规的皂化,直接按照有机相O:稀土溶液F:洗酸W:反萃剂S体积比为10~50:100~500:10~50:10~100L/h;所述方法的稀土钆溶液为含0.1~2.0mol/L的GdCl₃溶液,杂质铝含量为10~10000ppm,洗酸为0.1~2.0mol/L的稀盐酸,反萃剂为1.0~5.0mol/L的盐酸,离子液体再生用碱为水和浓液碱或浓氨水按体积比为1~50:50~1000配成的碱溶液;级数按照萃取段(1-a级):洗涤段((a+1)级-b级):反萃段((b+1)级-c级)为10:6:4;萃取剂酸反萃后,用碱再生离子液体,所需级数((c+1)级-d级)为2~6级;混合时间为5~10min,萃取槽的混合室与澄清室体积比为1:3~5。按照上述方法除铝的GdCl₃溶液中杂质铝含量小于10ppm,稀土收率大于99.5%。

[0010] 所述的离子液体具有特定阴阳离子结构,阴离子为羧酸类、脂肪酸类、磷酸酯类化合物提供的阴离子,其中所述羧酸类化合物为环烷酸(NA)、仲辛基苯氧基乙酸(CA12)、仲壬基苯氧基乙酸(CA100),脂肪酸类化合物为油酸(oleate)、亚油酸(linoleate)、亚麻酸(linolenate),磷酸酯类化合物为二-(2-乙基己基)磷酸酯(P204)、2-乙基己基磷酸单-2-乙基己酯(P507);阳离子为季铵类、季磷类化合物,所述季铵类化合物为三辛基甲基氯化铵(N1888C1)、四丁基氯化铵(N4444C1)、四辛基氯化铵(N8888C1)、四庚基氯化铵(N7777C1)、季磷类化合物为三己基十四烷基氯化磷(P666,14C1)。

[0011] 所述的萃取剂为离子液体和有机溶剂复配而成,浓度为浓度为0.01~1.5mol/L。

[0012] 所述的有机溶剂为煤油、辛醇的一种或者混合物。

[0013] 优选的,有机相O:稀土溶液F:洗酸W:反萃剂S体积比为10~50:100~500:10~50:10~100L/h。

[0014] 优选的,稀土钆溶液为含0.8~1.8mol/L的GdCl₃溶液,杂质铝含量为300~6000ppm,洗酸为0.1~2.0mol/L的稀盐酸,反萃剂为2.0~5.0mol/L的盐酸,离子液体再生用碱为水和浓液碱或浓氨水按体积比为1~20:50~100配成的碱溶液。

[0015] 优选的,萃取剂酸反萃后,用碱再生离子液体,所需级数((c+1)级-d级)为2~4级。

[0016] 优选的,混合时间为5~8min,萃取槽的混合室与澄清室体积比为1:3~4;

[0017] 本发明所述离子液体萃取剂具有Al/Gd分离系数大,分离效率高的特点,最高达到36。

[0018] 本发明与环烷酸除铝工艺相比,不需要经过碱皂化过程,可避免环烷酸除铝过程中,皂化剂带来的Fe、Si、Ca、Mg和Hg等杂质污染稀土产品,同时除铝过程离子液体的强疏水性使有机相不易乳化(如图1所示),具有所获得的钆溶液纯度高、工艺容易控制的特点。

[0019] 本发明所述方法离子液体萃取回收简单,再生过程中,由于离子液体的强疏水性使分相良好,液碱和氨水中的杂质离子继续留在水溶液中以废水形式排除,不会污染稀土钆产品。

[0020] 本发明与草酸沉淀除铝方法比,具有工艺简单、成本低、稀土损失少的优点。

【附图说明】

[0021] 图1为本发明的离子液体法稀土钷精制除铝工艺流程图；

【具体实施方式】

[0022] 实施例1

[0023] 在混合室与澄清室体积比1:3的萃取槽中,设定混合时间5min,原料采用浓度为1.0mol/L的 $GdCl_3$ 溶液,铝含量600ppm,用0.1mol/L的[N1888][CA12]煤油溶液做萃取剂,用1mol/L稀盐酸做洗液,2.0mol/L盐酸做反萃剂,过程流量比控制为O:F:W:S=10:100:10:20,用水:浓氨水体积比5:60的IL再生剂,2级IL再生,连续运行获得 $GdCl_3$ 溶液铝含量10ppm, $GdCl_3$ 收率99.9%。

[0024] 实施例2

[0025] 在混合室与澄清室体积比1:4的萃取槽中,设定混合时间6min,原料采用浓度为1.2mol/L的 $GdCl_3$ 溶液,铝含量1500ppm,用0.2mol/L[N1888][NA]

[0026] 煤油+辛醇溶液做萃取剂,用0.5mol/L稀盐酸做洗液,4.0mol/L盐酸做反萃剂,过程流量比控制为O:F:W:S=20:150:20:40,用水:浓氨水体积比10:60的IL再生剂,2级IL再生,连续运行获得 $GdCl_3$ 溶液铝含量9ppm, $GdCl_3$ 收率99.9%。

[0027] 实施例3

[0028] 在混合室与澄清室体积比1:3的萃取槽中,设定混合时间5min,原料采用浓度为1.5mol/L的 $GdCl_3$ 溶液,铝含量2000ppm,用0.6mol/L[N7777][oleate]和煤油与辛醇的混合溶液做萃取剂,用1.5mol/L稀盐酸做洗液,3.0mol/L盐酸做反萃剂,过程流量比控制为O:F:W:S=30:250:30:60,用水:浓液碱体积比10:80的IL再生剂,3级IL再生,连续运行获得 $GdCl_3$ 溶液铝含量10ppm, $GdCl_3$ 收率99.5%。

[0029] 实施例4

[0030] 在混合室与澄清室体积比1:3的萃取槽中,设定混合时间7min,原料采用浓度为1.3mol/L的 $GdCl_3$ 溶液,铝含量3100ppm,用0.7mol/L[N4444][P204]辛醇溶液做萃取剂,用1.2mol/L稀盐酸做洗液,4.0mol/L盐酸做反萃剂,过程流量比控制为O:F:W:S=40:300:50:80,用水:浓液碱体积比20:100的IL再生剂,4级IL再生,连续运行获得 $GdCl_3$ 溶液铝含量8ppm, $GdCl_3$ 收率99.7%。

[0031] 实施例5

[0032] 在混合室与澄清室体积比1:4的萃取槽中,设定混合时间8min,原料采用浓度为0.8mol/L的 $GdCl_3$ 溶液,铝含量5000ppm,用0.4mol/L[P666,14][P507]煤油+辛醇溶液做萃取剂,用2mol/L稀盐酸做洗液,5.0mol/L盐酸做反萃剂,过程流量比控制为O:F:W:S=50:400:30:100,用水:浓液碱体积比20:60的IL再生剂,3级IL再生,连续运行获得 $GdCl_3$ 溶液铝含量10ppm, $GdCl_3$ 收率99.8%。

[0033] 实施例6

[0034] 在混合室与澄清室体积比1:3的萃取槽中,设定混合时间5min,原料采用浓度为1.0mol/L的 $GdCl_3$ 溶液,铝含量1000ppm,用0.5mol/L[P666,14][linoleate]煤油溶液做萃取剂,用1.5mol/L稀盐酸做洗液,3.0mol/L盐酸做反萃剂,过程流量比控制为O:F:W:S=30:500:40:50,用水:浓液碱体积比20:40的IL再生剂,3级IL再生,连续运行获得 $GdCl_3$ 溶液铝

含量10ppm,GdCl₃收率99.6%。

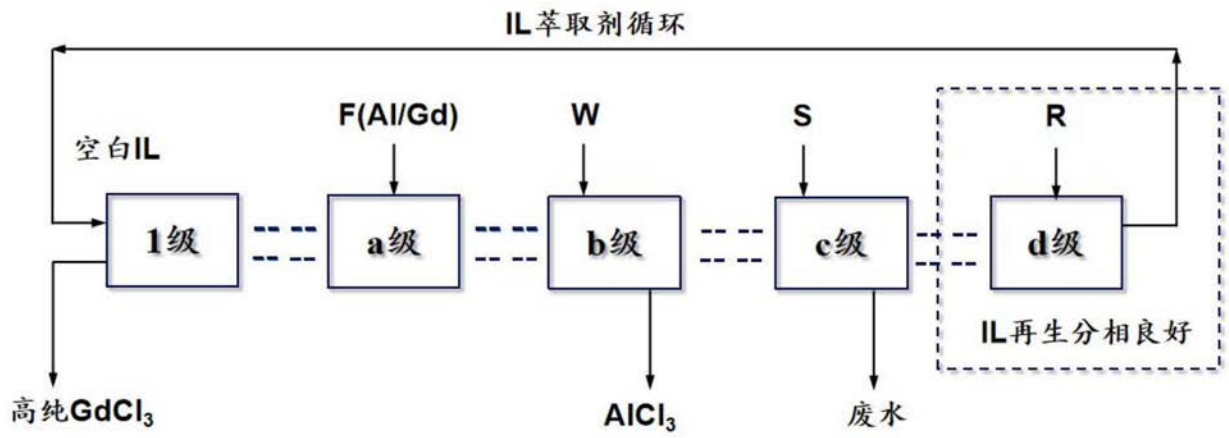


图1