



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104388710 B

(45) 授权公告日 2016.01.13

(21) 申请号 201410603627.6

(22) 申请日 2014.11.03

(73) 专利权人 南昌航空大学

地址 330031 江西省南昌市丰和南大道 696  
号

(72) 发明人 钟学明

(74) 专利代理机构 南昌市平凡知识产权代理事  
务所 36122

代理人 欧阳沁

(51) Int. Cl.

C22B 59/00(2006.01)

C22B 3/38(2006.01)

(56) 对比文件

CN 103421965 A, 2013.12.04,

CN 103526055 A, 2014.01.22, 全文.

CN 101012500 A, 2007.08.08, 全文.

CN 102912157 A, 2013.02.06, 全文.

CN 1192478 A, 1998.09.09, 全文.

RU 2441087 C1, 2012.01.27, 全文.

JP 平 2-80530 A, 1990.03.20, 全文.

JP 昭 54-80221 A, 1979.06.26, 全文.

US 3594118 A, 1971.07.20, 全文.

钟学明. 氟碳铈矿稀土萃取分离新流程  
的研究. 《江西科学》. 2002, 第 20 卷 (第 03  
期), 142-145.

审查员 赖国栋

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

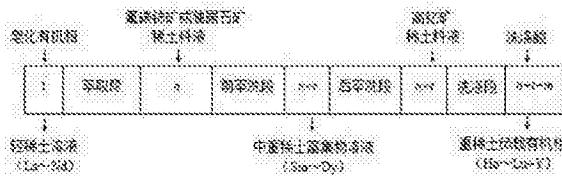
(54) 发明名称

二进三出分馏萃取分组分离轻稀土矿和高钇  
矿的方法

(57) 摘要

本发明公开二进三出分馏萃取分组分离轻稀  
土矿和高钇矿的方法。在 1 个分馏萃取体系中设  
有 2 个稀土料液进料口和 3 个稀土产品溶液出口，  
第三出口设于萃洗段。以 P507 为萃取剂，同时处  
理轻稀土矿（氟碳铈矿或独居石稀土矿）和高钇  
矿 2 种稀土矿的氯化稀土溶液，获取轻稀土元素  
“La ~ Nd”产品、重稀土元素“Ho ~ Lu+Y”产品  
和中重稀土元素“Sm ~ Dy”富集物 3 种产品。与现  
有相应的稀土分馏萃取工艺相比较，二进料口 -  
三出口分馏萃取 ~ Nd/Sm ~ Dy/Ho ~ 分组分离轻  
稀土矿和高钇矿，其皂化碱的消耗量下降 17% ~  
86%、洗涤酸的消耗量下降 20% ~ 89%、萃取槽级数  
下降 41% ~ 49%，稀土分离的成本显著下降，工艺  
的绿色化程度明显提高。

B CN 104388710



1. 二进三出分馏萃取分组分离轻稀土矿和高钇矿的方法,其特征在于:在1个分馏萃取体系中设有2个稀土料液进料口和3个稀土产品溶液出口,第三出口设于萃洗段,用于同时处理中轻稀土矿和高钇矿,获取3种产品;具体工艺方案:

1) 稀土料液

第一种稀土料液为氟碳铈矿或独居石稀土矿的氯化稀土水溶液,第二种稀土料液为高钇稀土矿的氯化稀土水溶液;稀土料液中稀土浓度为0.5 M~1.5 M,pH值为1~5;以稀土离子摩尔比计,高钇稀土矿料液与氟碳铈矿或独居石稀土矿料液的进料量之比为1:1~1:10;

2) 有机相

有机相为P507的煤油或磺化煤油溶液,P507的体积百分比浓度为30%~45%;以稀土皂化有机相形式加入分馏萃取体系,皂化度为30%~40%;

3) 洗涤液

洗涤液为2 M~5 M的盐酸溶液;

4) 分馏萃取体系

二进料口-萃洗段三出口分馏萃取体系由萃取段、前萃洗段、后萃洗段和洗涤段构成;前萃洗段和后萃洗段合称为萃洗段;稀土皂化有机相从第1级进入分馏萃取体系;氟碳铈矿或独居石矿稀土料液从萃取段与前萃洗段的交界处进入分馏萃取体系;高钇矿稀土料液从后萃洗段和洗涤段的交界处进入分馏萃取体系;洗涤液从最后一级进入分馏萃取体系;第1级为稀土产品的第一个出口;最后1级为稀土产品的第二个出口;前萃洗段与后萃洗段交界处萃余水相为稀土产品的第三个出口;

5) 稀土产品

从第1级的萃余水相中获得轻稀土元素La~Nd产品;从前萃洗段与后萃洗段交界处萃余水相中获得中重稀土Sm~Dy富集物产品;从最后1级的负载有机相中获得重稀土元素Ho~Lu及Y产品。

## 二进三出分馏萃取分组分离轻稀土矿和高钇矿的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及二进三出分馏萃取分组分离轻稀土矿和高钇矿的方法,特别是涉及一种在同一分馏萃取体系中设有2个稀土料液进料口和3个稀土产品溶液出口,以2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯(通常简称P507)为萃取剂、以轻稀土矿(氟碳铈矿或独居石稀土矿)氯化稀土溶液为第一种稀土料液、高钇矿(龙南矿)氯化稀土溶液为第二种稀土料液, $\sim \text{Nd}/\text{Sm} \sim \text{Dy}/\text{Ho}$ ~分组分离氯化稀土料液的工艺方法。本发明属于湿法冶金中的萃取分离技术领域。

### 背景技术

[0002] 稀土矿物种类甚多,通常分为轻稀土矿和中重稀土矿。轻稀土矿主要有氟碳铈矿和独居石稀土矿;中重稀土矿主要有高钇稀土矿和中钇富铕稀土矿。氟碳铈矿的轻稀土元素含量约为97%,中重稀土元素含量约为3%;独居石稀土矿的轻稀土元素含量约为92%,中重稀土元素含量约为8%;而高钇稀土矿的轻稀土元素含量约为5%,中重稀土元素含量约占95%。不难看出,轻稀土矿和高钇稀土矿的稀土元素含量差别很大,是采用二进料口分馏萃取进行分离的理想原料对。但是,目前氟碳铈矿、独居石稀土矿以及高钇稀土矿均是建立各自独立的萃取分离生产线进行分离的。一种稀土矿建立一条萃取分离生产线,不可避免地存在固有的一些缺点,譬如分离效率低、化工试剂消耗高、分离成本高等。

[0003] 在稀土矿的全分离工艺流程中,第一次切割对整个工艺流程的酸碱消耗具有决定性影响。氟碳铈矿和独居石稀土矿的第一次切割通常为 $\sim \text{Nd}/\text{Sm} \sim$ 分组分离。由于 $\sim \text{Nd}/\text{Sm} \sim$ 分组分离时,氟碳铈矿和独居石稀土矿的难萃组分和易萃组分的比例不均衡,导致其分离工艺流程的酸碱消耗大。高钇稀土矿的第一次切割通常为环烷酸萃取Y/La~Lu二出口分离,然后进行镧系元素的P507萃取分离。在环烷酸萃取分离时,Y/La的分离系数很小,分离效果不佳;所以,在制备高纯氧化钇时,还须要进行P507萃取La/Y分离。而且,萃取剂环烷酸很容易老化,二三年就需要更新,老化后的环烷酸有机相不易处理,通常废弃在自然界中,污染稀土分离厂的周边环境。总之,现有的高钇稀土矿分离流程存在环烷酸用量大萃取、废弃的环烷酸有机相造成环境污染、酸碱消耗大等缺点。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有轻稀土矿和高钇稀土矿萃取分离生产工艺中存在的缺点,提出一种“二进料口-三出口”分馏萃取同时分离轻稀土矿和高钇稀土矿的 $\sim \text{Nd}/\text{Sm} \sim \text{Dy}/\text{Ho} \sim$ 分组分离新工艺方法,避免重复建设、降低酸碱消耗、减少污染、降低稀土分离的成本。

[0005] 本发明二进三出分馏萃取分组分离轻稀土矿和高钇矿的方法,在1个分馏萃取体系中设有2个稀土料液进料口和3个稀土产品溶液出口,第三出口设于萃洗段,用于同时处理中轻稀土矿和高钇矿,获取3种产品,具体工艺方案如下:

[0006] 1) 稀土料液

[0007] 第一种稀土料液为氟碳铈矿或独居石稀土矿的氯化稀土水溶液,第二种稀土料液为高钇稀土矿的氯化稀土水溶液;稀土料液中稀土浓度为0.5 M~1.5 M,pH值为1~5;以稀土离子摩尔比计,高钇稀土矿料液与氟碳铈矿或独居石稀土矿料液的进料量之比为1:1~1:10。

[0008] 2) 有机相

[0009] 有机相为P507的煤油或磺化煤油溶液,P507的体积百分比浓度为30%~45%;以稀土皂化有机相形式加入分馏萃取体系,皂化度为30%~40%。

[0010] 3) 洗涤液

[0011] 洗涤液为2 M~5 M的盐酸溶液。

[0012] 4) 分馏萃取体系

[0013] 二进料口 - 萃洗段三出口分馏萃取体系由萃取段、前萃洗段、后萃洗段和洗涤段构成。前萃洗段和后萃洗段合称为萃洗段。稀土皂化有机相从第1级进入分馏萃取体系;氟碳铈矿或独居石矿稀土料液从萃取段与前萃洗段的交界处进入分馏萃取体系;高钇矿稀土料液从后萃洗段和洗涤段的交界处进入分馏萃取体系;洗涤液从最后一级进入分馏萃取体系。第1级为稀土产品的第一个出口;最后1级为稀土产品的第二个出口;前萃洗段与后萃洗段交界处萃余水相为稀土产品的第三个出口。

[0014] 5) 稀土产品

[0015] 从第1级的萃余水相中获得轻稀土元素La~Nd产品;从前萃洗段与后萃洗段交界处萃余水相中获得中重稀土Sm~Dy富集物产品;从最后1级的负载有机相中获得重稀土元素Ho~Lu及Y产品。

[0016] 本发明的优点:与分离功能上等价的现有稀土分离工艺方法相比,能大幅度降低稀土分离工艺过程的酸碱消耗,其中皂化碱(比如氢氧化钠、氨水等碱性皂化试剂)的消耗量可下降17%~86%,洗涤酸(比如盐酸等)的消耗量可下降20%~89%;萃取分离工艺过程的废水排放量大幅度减少;萃取分离工艺的总投资下降,萃取槽级数可下降41%~49%;分离成本显著下降。

## 附图说明

[0017] 图1为二进料口 - 萃洗段三出口分馏萃取~Nd/Sm~Dy/Ho~分组分离轻稀土矿和高钇稀土矿的萃取体系结构示意图。二进料口分馏萃取体系由萃取段、前萃洗段、后萃洗段和洗涤段构成。第1级至第n级为萃取段,萃取段的级数为n级;第n+1级至第n+r-1级为前萃洗段,前萃洗段级数为r-1级;第n+r级至第n+t级为后萃洗段,后萃洗段级数为t-r+1级;前萃洗段与后萃洗段合成为萃洗段,级数为t级;第n+t+1级至n+t+m级为洗涤段,洗涤段级数m级。第n级为稀土料液的第一个进料口;第t级为稀土料液的第二个进料口。第1级(萃余水相)为稀土产品的第一个出口;第m级(负载有机相)为稀土产品的第二个出口;第n+r级(萃余水相)为稀土产品的第三个出口。

## 具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施例对本发明所述的二进三出分馏萃取分组分离轻稀土矿和高钇矿的方法作进一步描述。

[0019] 实施例 1 :

[0020] 1) 稀土料液

[0021] 第一种稀土料液为氟碳铈矿的氯化稀土水溶液,其稀土浓度为 1.0 M, pH 值为 3;以稀土元素计,轻稀土元素 La ~ Nd 的摩尔分数为 0.97, Sm ~ Dy 的摩尔分数为 0.01, Ho ~ Lu 及 Y 的摩尔分数为 0.02。

[0022] 第二种稀土料液为高钇稀土矿的氯化稀土水溶液,其稀土浓度为 1.0 M, pH 值为 2;以稀土元素计,轻稀土元素 La ~ Nd 的摩尔分数为 0.05, Sm ~ Dy 的摩尔分数为 0.15, Ho ~ Lu 的摩尔分数为 0.10, Y 的摩尔分数为 0.70。

[0023] 以稀土离子摩尔比计,高钇矿稀土料液与氟碳铈矿稀土料液的进料量之比为 1 : 5。

[0024] 2) 有机相

[0025] 有机相为 P507 的煤油溶液,P507 的体积百分比浓度为 35%;以轻稀土 La ~ Nd 皂化有机相形式加入分馏萃取体系,皂化度为 35%。

[0026] 3) 洗涤液

[0027] 洗涤液为 3 M 的盐酸溶液。

[0028] 4) 分馏萃取体系

[0029] 轻稀土 La ~ Nd 皂化有机相从第 1 级进入分馏萃取体系;氟碳铈矿稀土料液从第 7 级进入分馏萃取体系;高钇矿稀土料液从第 19 级进入分馏萃取体系;洗涤液从第 44 级进入分馏萃取体系。

[0030] 其他萃取工艺参数如下:归一化萃取量  $S=3.53866$ , 归一化洗涤量  $W=2.68358$ 。萃取量:氟碳铈矿稀土料液进料量:高钇矿稀土料液进料量:洗涤量 = 3.53866 : 5 : 1 : 2.68358 (稀土离子摩尔比)。萃取段萃取比为 0.420558, 前萃洗段萃取比为 1.03645, 后萃洗段萃取比为 0.960659, 洗涤段萃取比为 1.31864。

[0031] 5) 稀土产品

[0032] 从第 1 级的萃余水相中获得轻稀土元素 La ~ Nd 产品,该产品的轻稀土相对纯度大于 99.999%,轻稀土元素 La ~ Nd 的收率为 99.5%;从第 12 级的萃余水相中获得中重稀土元素 Sm ~ Dy 富集物产品,该产品的 Sm ~ Dy 相对纯度为 74.20%,稀土元素 Sm ~ Dy 的收率为 99.93%;从第 44 级的负载有机相中获得重稀土元素 Ho ~ Lu 及 Y 产品,该产品的 Ho ~ Lu 及 Y 相对纯度大于 99.99%,稀土元素 Ho ~ Lu 及 Y 的收率为 95.0%。

[0033] 6) 分离效果对比

[0034] 与现有工艺(在分离功能上,本工艺相当于现有工艺中的氟碳铈矿 30 级 ~ Nd/Sm ~ Dy/Ho ~ 分组,高钇稀土矿 16 级 La/Y 分离、33 级 ~ Nd/Sm ~ Dy/Ho ~ 分组)相比较,本发明的有机相皂化用的碱性试剂消耗量下降 74.5%;洗涤剂盐酸消耗量下降 79.4%;萃取槽级数减少 35 级,下降 44.3%。

[0035] 实施例 2 :

[0036] 1) 稀土料液

[0037] 第一种稀土料液为氟碳铈矿的氯化稀土水溶液,其稀土浓度为 0.5 M, pH 值为 5;以稀土元素计,轻稀土元素 La ~ Nd 的摩尔分数为 0.97, Sm ~ Dy 的摩尔分数为 0.01, Ho ~ Lu 及 Y 的摩尔分数为 0.02。

[0038] 第二种稀土料液为高钇稀土矿的氯化稀土水溶液,其稀土浓度为 1.5 M, pH 值为 1;以稀土元素计,轻稀土元素 La ~ Nd 的摩尔分数为 0.05, Sm ~ Dy 的摩尔分数为 0.15, Ho ~ Lu 的摩尔分数为 0.10, Y 的摩尔分数为 0.70。

[0039] 以稀土离子摩尔比计,高钇矿稀土料液与氟碳铈矿稀土料液的进料量之比为 1 : 1。

[0040] 2) 有机相

[0041] 有机相为 P507 的磺化煤油溶液, P507 的体积百分比浓度为 30%;以轻稀土 La ~ Nd 皂化有机相形式加入分馏萃取体系,皂化度为 40%。

[0042] 3) 洗涤液

[0043] 洗涤液为 2 M 的盐酸溶液。

[0044] 4) 分馏萃取体系

[0045] 轻稀土 La ~ Nd 皂化有机相从第 1 级进入分馏萃取体系;氟碳铈矿稀土料液从第 5 级进入分馏萃取体系;高钇矿稀土料液从第 17 级进入分馏萃取体系;洗涤液从第 40 级进入分馏萃取体系。

[0046] 其他萃取工艺参数如下:归一化萃取量  $S=3.4044$ , 归一化洗涤量  $R=2.62533$ 。萃取量:氟碳铈矿稀土料液进料量:高钇矿稀土料液进料量:洗涤量 =3.4044 : 1 : 1 : 2.62533 (稀土离子摩尔比)。萃取段萃取比为 0.771237, 前萃洗段萃取比为 0.997127, 后萃洗段萃取比为 0.939061, 洗涤段萃取比为 1.29675。

[0047] 5) 稀土产品

[0048] 从第 1 级的萃余水相中获得轻稀土元素 La ~ Nd 产品,该产品的轻稀土相对纯度大于 99.999%,轻稀土元素 La ~ Nd 的收率为 99.0%;从第 10 级的萃余水相中获得中重稀土元素 Sm ~ Dy 富集物产品,该产品的 Sm ~ Dy 相对纯度为 75.75%,稀土元素 Sm ~ Dy 的收率为 99.94%;从第 40 级的负载有机相中获得重稀土元素 Ho ~ Lu 及 Y 产品,该产品的 Ho ~ Lu 及 Y 相对纯度大于 99.99%,稀土元素 Ho ~ Lu 及 Y 的收率为 95.0%。

[0049] 6) 分离效果对比

[0050] 与现有工艺(在分离功能上,本工艺相当于现有工艺中的氟碳铈矿 30 级 ~ Nd / Sm ~ Dy / Ho ~ 分组,高钇稀土矿 16 级 La/Y 分离、33 级 ~ Nd / Sm ~ Dy / Ho ~ 分组)相比较,本发明的有机相皂化用的碱性试剂消耗量下降 17.1%;洗涤剂盐酸消耗量下降 20.9%;萃取槽级数减少 39 级,下降 49.4%。

[0051] 实施例 3:

[0052] 1) 稀土料液

[0053] 第一种稀土料液为氟碳铈矿的氯化稀土水溶液,其稀土浓度为 1.5 M, pH 值为 1;以稀土元素计,轻稀土元素 La ~ Nd 的摩尔分数为 0.97, Sm ~ Dy 的摩尔分数为 0.01, Ho ~ Lu 及 Y 的摩尔分数为 0.02。

[0054] 第二种稀土料液为高钇稀土矿的氯化稀土水溶液,其稀土浓度为 0.5 M, pH 值为 5;以稀土元素计,轻稀土元素 La ~ Nd 的摩尔分数为 0.05, Sm ~ Dy 的摩尔分数为 0.15, Ho ~ Lu 的摩尔分数为 0.10, Y 的摩尔分数为 0.70。

[0055] 以稀土离子摩尔比计,高钇矿稀土料液与氟碳铈矿稀土料液的进料量之比为 1 : 10。

[0056] 2) 有机相

[0057] 有机相为 P507 的磺化煤油溶液, P507 的体积百分比浓度为 45%;以轻稀土 La ~ Nd 皂化有机相形式加入分馏萃取体系, 皂化度为 30%。

[0058] 3) 洗涤液

[0059] 洗涤液为 5 M 的盐酸溶液。

[0060] 4) 分馏萃取体系

[0061] 轻稀土 La ~ Nd 皂化有机相从第 1 级进入分馏萃取体系;氟碳铈矿稀土料液从第 10 级进入分馏萃取体系;高钇矿稀土料液从第 22 级进入分馏萃取体系;洗涤液从第 46 级进入分馏萃取体系。

[0062] 其他萃取工艺参数如下:归一化萃取量  $S=3.70312$ , 归一化洗涤量  $R=2.85303$ 。萃取量:氟碳铈矿稀土料液进料量:高钇矿稀土料液进料量:洗涤量 = 3.70312 : 10 : 1 : 2.85303 (稀土离子摩尔比)。萃取段萃取比为 0.276059, 前萃洗段萃取比为 1.08462, 后萃洗段萃取比为 0.961092, 洗涤段萃取比为 1.29796。

[0063] 5) 稀土产品

[0064] 从第 1 级的萃余水相中获得轻稀土元素 La ~ Nd 产品, 该产品的轻稀土相对纯度大于 99.999%, 轻稀土元素 La ~ Nd 的收率为 99.60%;从第 15 级的萃余水相中获得中重稀土元素 Sm ~ Dy 富集物产品, 该产品的 Sm ~ Dy 相对纯度为 56.93%, 稀土元素 Sm ~ Dy 的收率为 99.93%;从第 46 级的负载有机相中获得重稀土元素 Ho ~ Lu 及 Y 产品, 该产品的 Ho ~ Lu 及 Y 相对纯度大于 99.99%, 稀土元素 Ho ~ Lu 及 Y 的收率为 85.0%。

[0065] 6) 分离效果对比

[0066] 与现有工艺(在分离功能上,本工艺相当于现有工艺中的氟碳铈矿 30 级 ~ Nd/Sm ~ Dy/Ho ~ 分组, 高钇稀土矿 16 级 La/Y 分离、33 级 ~ Nd/Sm ~ Dy/Ho ~ 分组)相比较, 本发明的有机相皂化用的碱性试剂消耗量下降 85.8%;洗涤剂盐酸消耗量下降 88.7%;萃取槽级数减少 33 级, 下降 41.8%。

[0067] 实施例 4:

[0068] 1) 稀土料液

[0069] 第一种稀土料液为独居石矿的氯化稀土水溶液, 其稀土浓度为 1.0 M, pH 值为 3; 以稀土元素计, 轻稀土元素 La ~ Nd 的摩尔分数为 0.90, Sm ~ Dy 的摩尔分数为 0.06, Ho ~ Lu 及 Y 的摩尔分数为 0.04。

[0070] 第二种稀土料液为高钇稀土矿的氯化稀土水溶液, 其稀土浓度为 1.0 M, pH 值为 2; 以稀土元素计, 轻稀土元素 La ~ Nd 的摩尔分数为 0.05, Sm ~ Dy 的摩尔分数为 0.15, Ho ~ Lu 的摩尔分数为 0.10, Y 的摩尔分数为 0.70。

[0071] 以稀土离子摩尔比计, 高钇矿稀土料液与独居石矿稀土料液的进料量之比为 1 : 5。

[0072] 2) 有机相

[0073] 有机相为 P507 的煤油溶液, P507 的体积百分比浓度为 35%;以轻稀土 La ~ Nd 皂化有机相形式加入分馏萃取体系, 皂化度为 35%。

[0074] 3) 洗涤液

[0075] 洗涤液为 4 M 的盐酸溶液。

[0076] 4) 分馏萃取体系

[0077] 轻稀土 La ~ Nd 皂化有机相从第 1 级进入分馏萃取体系;独居石矿稀土料液从第 8 级进入分馏萃取体系;高钇矿稀土料液从第 20 级进入分馏萃取体系;洗涤液从第 45 级进入分馏萃取体系。

[0078] 其他萃取工艺参数如下:归一化萃取量  $S=3.87327$ , 归一化洗涤量  $W=2.92317$ 。萃取量:独居石矿稀土料液进料量:高钇矿稀土料液进料量:洗涤量 =3.87327 : 5 : 1 : 2.92317 (稀土离子摩尔比)。萃取段萃取比为 0.460324, 前萃洗段萃取比为 1.13445, 后萃洗段萃取比为 0.987279, 洗涤段萃取比为 1.32502。

[0079] 5) 稀土产品

[0080] 从第 1 级的萃余水相中获得轻稀土元素 La ~ Nd 产品, 该产品的轻稀土相对纯度大于 99.999%, 轻稀土元素 La ~ Nd 的收率为 99.80%;从第 13 级的萃余水相中获得中重稀土元素 Sm ~ Dy 富集物产品, 该产品的 Sm ~ Dy 相对纯度为 88.39%, 稀土元素 Sm ~ Dy 的收率为 99.97%;从第 45 级的负载有机相中获得重稀土元素 Ho ~ Lu 及 Y 产品, 该产品的 Ho ~ Lu 及 Y 相对纯度大于 99.99%, 稀土元素 Ho ~ Lu 及 Y 的收率为 95.0%。

[0081] 6) 分离效果对比

[0082] 与现有工艺(在分离功能上,本工艺相当于现有工艺中的独居石稀土矿 30 级~Nd/Sm ~分组,高钇稀土矿 16 级 La/Y 分离、31 级~Nd/Sm ~ Dy/Ho ~分组)相比较,本发明的有机相皂化用的碱性试剂消耗量下降 75.2%;洗涤剂盐酸消耗量下降 79.8%;萃取槽级数减少 34 级,下降 43.0%。

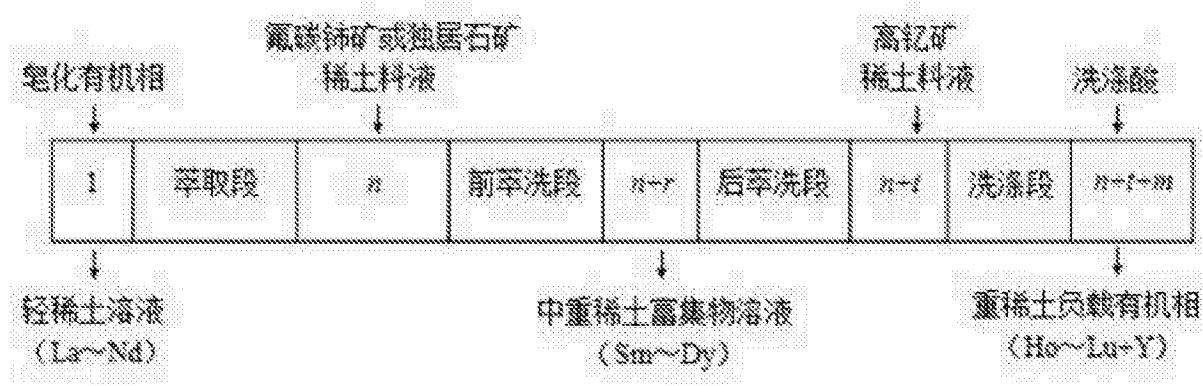


图 1