

用萃取法生产高纯氧化镝工业试验

符雄

摘要：以离子型稀土矿四分组的TbDy富集物为原料，用萃取法分离提取99.98%的高纯 Dy_2O_3 的工业试验已成功，总回收率达98%。采用本方法提取高纯氧化镝，成本低，回收率高，产品质量稳定，明显优于离子交换法和萃取色层法。产品质量达到国内最好水平。

关键词：氧化镝；萃取；工业试验

中图分类号：TF845；TF804.2 **文献标识码：**B

Industrial-scale test on production of high-purity dysprosium oxide by extraction

FU Xiong

(Rare Earth Metallurgy Research Department under Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The industrial-scale test on production of high-purity dysprosium oxide (99.98%) by extraction has got success, in which the enriched Tb Dy from the four-grouped ion type RE mineral was taken as raw material and the overall recovery reached 98%. This method is characterized by low cost, high recovery, stable quality and is obviously superior to ion-exchange and extraction-chromatography. The product quality has reached the best level in our country.

Key words: dysprosium oxide; extraction; industrial-scale test

高纯 Dy_2O_3 在日本已广泛应用于制造荧光粉、光磁记忆片和稀土电池，欧美国家军工企业也大量用于制造超磁伸缩材料，消费量逐年增加，目前已接近500t/a，价格急剧上升。国内多家稀土分离厂采用传统萃取法生产的 Dy_2O_3 产品纯度一般为99%~99.5%，满足不了高科技产品的需要，只能作为一般钕铁硼磁性材料的原料。若要生产纯度大于99.9%的 Dy_2O_3 ，所遇到的最大问题是回收率低，或采用离子交换法(包括萃取色层法)生产，但其成本高，产量低，且无法连续生产，产品质量也不稳定。作者以 P_{507} 作为萃取剂，用萃取法从离子型稀土矿中提取高纯 Dy_2O_3 ，实现了较大规模的工业化生产，产品质量达到国内最好水平，完全符合日本及欧美用户的要求。

1 离子矿四分组生产流程

本文主要讨论萃取分离高纯 Dy_2O_3 的生产工艺，所以，对分组工艺条件不做详细讨论，只简单介绍一下生产过程。采用广东平远县产的离子矿作原料，其成分见表1。这是比较典型的南方中钇富铈离子矿，目前国内稀土分离厂大多采用此矿种作为原料。分组生产流程如图1所示。

表1 离子矿原料组成/%
Table 1 Composition of the ion type RE mineral

La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
30.77	1.05	6.47	26.54	5.15	0.84	4.14	0.58	2.61	0.54	1.31	0.16	1.13	0.15	18.81

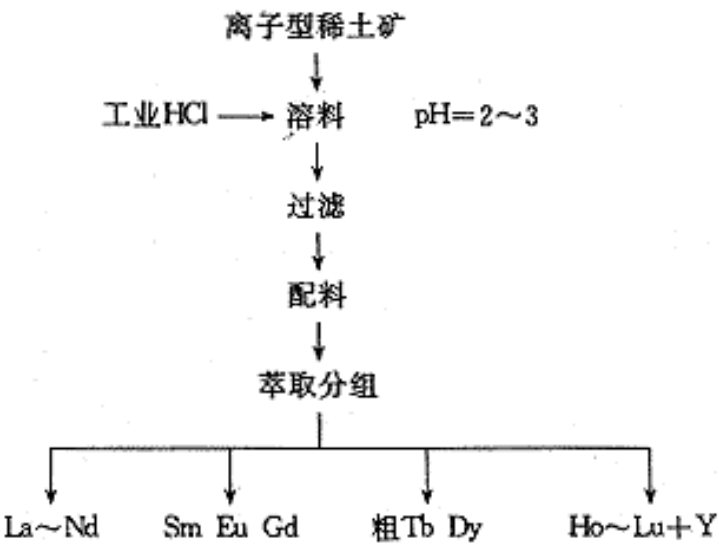


图1 四分组生产流程图

Fig.1 Production flowsheet with four subgroups

2 提取高纯Dy₂O₃工业试验及结果

2.1 单级萃取试验

因为分组所得的TbDy富集物为粗产品，根据原子序数排列，生产高纯Dy₂O₃必须经过除去La~Tb和Ho~Lu+Y两个步骤，亦即Dy/Ho分离和Tb/Dy分离.为了考察Tb，Dy，Ho等相关元素在P₅₀₇-HCl体系中的萃取行为，测定相关元素之间的分离因数，给工业化生产寻找可靠依据，本文选取对工业生产影响较大的料液浓度及有机相皂化度因素进行单级试验.试验条件如下：有机相为P₅₀₇-煤油1.50mol/L；氨水皂化为NH₄⁺0.48mol/L或0.54mol/L；料液浓度为RE³⁺1.03mol/L或1.20mol/L；相比为V_{有机相} V_{料液}=2 1；原料组成为Tb₄O₇19.83%，Dy₂O₃70.16%，Ho₂O₃8.56%.在上述条件下，往60mL分液漏斗中加有机相30mL，料液15mL，在电动振荡器上振荡5min，静置分层，观察分相情况，测定两相稀土浓度及组分，计算相关元素间的分离因数.其结果见表2.

表 2 单级试验结果
Table 2 Single-stage test results

料液浓度*	皂化度*	Tb ^{3+*} _(o)	Dy ^{3+*} _(o)	Ho ^{3+*} _(o)	Tb ^{3+*} _(a)	Dy ^{3+*} _(a)	Ho ^{3+*} _(a)	β _{Tb/Dy}	β _{Dy/Ho}
1.03	0.48	0.0241	0.1420	0.0235	0.162	0.451	0.0398	2.12	1.87
1.20	0.48	0.0243	0.1423	0.0239	0.197	0.5578	0.0516	2.06	1.81
1.03	0.54	0.0234	0.1431	0.0236	0.158	0.450	0.0390	0.15	1.90
1.20	0.54	0.0238	0.1420	0.0240	0.196	0.5553	0.0496	0.11	1.89

*浓度单位为mol·L⁻¹

从表2可以看出，对于P₅₀₇-HCl体系，在我们所选择的范围内，皂化度增加，分离因数稍为增加；料液浓度增加，分离因数下降，但是都没有太明显的变化.料液浓度和有机相皂化度更高或更低的条件没有试验，因为料液浓度和有机相皂化度更高或更低在大规模生产中都没有实际意义.

分离因数 $\beta_{Dy/Ho}$ 和 $\beta_{Tb/Dy}$ 虽然还不足够大，但是从理论上分析， β 值不等于1，便有可能进行萃取分离. 在工业生产中， β 值大于1.5或者小于0.6，便能够实现工业规模生产.

2.2 工业生产试验及结果

根据单级试验结果，以阿尔德斯萃取理论为基础，结合作者的实际经验，拟定了逆流萃取的方法.值得一提的是，阿尔德斯理论指导稀土萃取分离几十年，其权威性不容置疑，几乎所有分离生产线的建设都是以其作为理论依据.但是，为什么众多的生产厂却较难稳定地产出高纯度的Dy₂O₃呢?作者经过分析，认为在不同的体系中，理论与实际生产总有一定程度的偏差，串级萃取理论应用于不同的生产过程，所得到的效果并不是完全一样的，尤其是用不同的萃取剂分离高纯度的产品更是如此.本文讨论的工艺条件主要是以自己的探索为主，用自己所测出的 β 值为依据，凭经验寻找出最优的工艺条件，大胆尝试，不经串级小试，不经中试，直接进入工业化生产试验.条件如下：设计月产量2000kg Dy₂O₃，纯度大于99.95%；Dy/Ho分离段的级数为萃取24级，洗涤26级；Tb/Dy分离段的级数为萃取20级，洗涤26级；原料为前段分组生产所得的TbDy富集物，配份为 Tb₄O₇16.63%，Dy₂O₃79.36%，Ho₂O₃小于3%，其余小于0.3%；料液为RE³⁺1.00mol/L；萃取剂为P₅₀₇1.50mol/L.

连续投料4000kg(以纯REO计)，生产一个半月左右，结果完全达到设计要求，得到纯度为99.98%的 Dy₂O₃2958.5kg.本段直接收率为93.2%，总回收率大于98%.产品质量见表3.

表 3 Dy₂O₃产品质量/%
Table 3 Dy₂O₃ product quality

La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0005
Tb ₄ O ₇	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
<0.004	<0.005	<0.003	<0.001	<0.0005	<0.0003	<0.0005
Si	Al	Ca	Fe	Pb	Zn	
<0.005	<0.005	<0.005	<0.01	<0.002	<0.001	

表3所列的非稀土杂质，是按客户的标准生产，生产过程中使用的化工原料全部是工业级产品，实际上经两段萃取分离，以上非稀土杂质含量都小于0.0005%~0.001%.

2.3 与萃取色层法相比较

在投资均为80万元人民币的条件下，与萃取色层法相比，本法具有明显的经济效益：
(1)萃取法月产量可以达到2000kg高纯Dy₂O₃，而色层法只能达到400kg.
(2)在主要原料盐酸的消耗量方面，萃取法每公斤产品消耗4.2kg盐酸，而色层法要高出1倍以上.
(3)在产品质量方面，萃取法可稳定获得Dy₂O₃含量大于99.95%的高纯产品，而在回收率相同的情况下，色层法以最大处理量生产时，产品纯度在99%~99.9%之间波动.

3 结论

- (1)用萃取法提取高纯Dy₂O₃的方法是可行的，经连续生产证明本文所选的方案和工艺条件是合理的.
- (2)用萃取法提取Dy₂O₃，可连续生产，产品纯度高(达99.98%)、回收率高、质量稳定、成本低，与离子交

换法和色层法相比具有明显的优势.

作者简介：符雄(1955-),男,海南省文昌市人,大学毕业,高级工程师.

作者单位：广州有色金属研究院稀土研究室,广东 广州 510651

收稿日期：1998-07-22