

文章编号: 1003-7837(2003)01-0064-04

## 络合交换法萃取分离钇铒的研究

倪海勇<sup>1</sup>, 邓佐国<sup>2</sup>, 江龙中<sup>2</sup>, 林衍洲<sup>1</sup>, 刘志强<sup>1</sup>, 周绍辉<sup>1</sup>

(1. 广州有色金属研究院稀土冶金研究室, 广东 广州 510651;  
2. 南方冶金学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:** 研究了以 P<sub>204</sub> 为萃取剂, 二乙基三胺五乙酸(DTPA) 为水相络合剂, 在络合交换萃取体系中, 料液 pH, DTPA 浓度等因素对分离钇铒的影响。结果表明, 当料液 pH 7~8, DTPA 浓度为 0.5 mol/L, 混合时间为 30 min 时, 钇和铒萃取率分别为 80.42%, 27.62%。DTPA 的回收利用率达 90%。

**关键词:** P<sub>204</sub>; 萃取; 络合法分离; 钇; 铒

**中图分类号:** TF804.2 **文献标识码:** A

萃取钇的传统工艺<sup>[1]</sup>是在 RECl<sub>3</sub>/HCl/HA(环烷酸)-ROH(C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 混合醇)-煤油萃取体系中, 控制适当条件, 分离出高纯氧化钇。此工艺虽然具有原料来源广泛、成本低、分离效果好、产品回收率高、毒性小等优点, 但是稀土元素在环烷酸体系中萃取序列的变化十分复杂, 平衡水相酸度、稀土浓度及组成等均影响元素的萃取顺序, 使萃取分离的工艺条件变得复杂。环烷酸提钇工艺分离级数多, 有许多厂家多达 100 多级, 增加了操作过程的难度, 生产中也易产生乳化。因钇铒离子的化学性质十分相似, 分离较困难, 分离系数  $\beta_{Er/Y}$  仅为 1.43, 很难实现 Ho, Y, Er 的全分离。生产上一般是将 Ho, Y 和 Er 富集物用环烷酸-HCl 体系提钇, 再转入 P<sub>507</sub> 体系进行 Ho, Er 分离, 获得高纯 Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产品<sup>[2,3]</sup>。这样增加了设备、物料存槽量和试剂消耗量, 且工艺流程长, 产品收率低, 成本高。为寻找新的萃取体系, 本文研究了络合交换萃取分离 Y 和 Er 的方法。

### 1 络合交换萃取原理

大部分稀土的萃取过程是络合物的形成过程, 这里所指的络合交换萃取体系是在水相中加入二乙基三胺五乙酸络合剂(DTPA), 它与稀土离子能生成可溶于水但不被萃取的络合物, 稀土萃合物的形成速度  $P^{[4]}$  可表示为:

$$P = K[RE^{3+}][A^-]^3 = K[RE^{3+}][\frac{K_{HA}[HA]_0}{[H^+] \lambda}]^3 \quad (1)$$

收稿日期: 2002-09-27

作者简介: 倪海勇 (1976-), 男, 浙江上虞人, 助理工程师, 硕士。

式中:  $K$  为反应速率常数;  $HA$  为  $P_{204}$  萃取剂;  $K_{11A}$  为萃取剂电离常数;  $A^-$  为(2-乙基己基)磷酸根;  $\lambda$  为萃取剂在有机相和水相中的分配常数. 现以  $P_{204}$ -DTPA 络合交换体系分离  $Y, Er$  为例, 根据  $P_{204}$  对重稀土萃取能力强的特点<sup>[5,6]</sup>, 通过在水相中加入一个“正序”抑萃 DTPA, 形成“推拉”体系. 在这体系中,  $P_{204}$  与  $Y^{3+}, Er^{3+}$  的萃取反应为:



DTPA 与  $Y^{3+}, Er^{3+}$  的络合反应为:



式中  $L$  为 DTPA.

DTPA 与  $Y^{3+}, Er^{3+}$  的稳定常数  $\lg K$  分别为 22.05 和 22.74. 可见 DTPA 与  $Er^{3+}$  的络合能力比  $Y^{3+}$  强, 所以  $Er^{3+}$  首先与 DTPA 发生络合反应, 使水相溶液中的  $[Y^{3+}]/[Er^{3+}]$  增大. 由式(1)可得, 在溶剂性质、温度、酸度、自由萃取剂浓度  $[HA]_0$  等条件确定的情况下, 且  $K$  为定值时,  $P$  与水相稀土金属离子浓度的 3 次方成正比, 通过控制混合反应时间, 使  $Y^{3+}$  萃入有机相,  $Er^{3+}$  留在水相, 实现了  $Y$  与  $Er$  的有效分离.

## 2 试验部分

### 2.1 试剂

$P_{204}$  为化学纯, DTPA 为分析纯,  $Y_2O_3$  纯度  $w(Y_2O_3)$  为 99.5%,  $Er_2O_3$  纯度  $w(Er_2O_3)$  为 99.5%, 其他试剂均为分析纯.

### 2.2 试验方法

在含钇铈的盐酸溶液中加入适量的络合剂 DTPA, 调整料液的 pH, 用  $P_{204}$ +磺化煤油萃取, 在康氏振荡器上进行两相混合, 控制混合时间, 静置分相后, 用电感耦合等离子发射光谱仪测定萃余液中的稀土含量, 用差减法计算有机相中的金属含量, 有机相用盐酸反萃取 3 次, 反萃液混合后用 EDTA 滴定其金属含量.

## 3 结果与讨论

### 3.1 料液 pH 的影响

试验条件:  $REO$  0.5 mol/L, DTPA 0.55 mol/L,  $P_{204}$  1.0 mol/L, 皂化度 30%, 混合时间 30 min, 相比  $R_{01}=3.5$ , 室温. 料液 pH 对  $Er, Y$  萃取分离的影响列于表 1.

由表 1 可得, pH 在 8 以下时, 随着料液 pH 的增加, 铈和钇的萃取率均相应提高, 两者的差值也随之增大; 但当 pH 大于 8, 钇和铈的萃取率相应减小, 两者的差值也逐渐减小. 这是由于 pH 过低, 会抑制  $P_{204}$  的离解, 不利于萃取反应进行; pH 过高, DTPA 络合能力更强, 使稀土完全络合, 大大降低了萃取率.

表 1 料液 pH 对  $Er^{3+}, Y^{3+}$  萃取分离的影响

Table 1 Effect of feed pH on the extraction and separation of  $Er^{3+}$  and  $Y^{3+}$

pH	$q_{Er}/\%$	$q_Y/\%$	$\beta_{Er/Y}$
6	2.11	56.21	4.79
7	23.27	70.7	7.79
8	23.4	70.44	7.83
9	19.21	54.02	3.56

### 3.2 DTPA 浓度的影响

试验条件: REO 0.5 mol/L, pH7~8, P<sub>204</sub> 1.0 mol/L, 皂化度 30%, 混合时间 30 min, 相比 Roi=3.5, 室温.

DTPA 浓度对 P<sub>204</sub> 萃取分离 Er 和 Y 的影响列于表 2. 由表 2 可见, 萃取率  $q_Y$  和分离系数  $\beta_{Y/Er}$  随着 DTPA 浓度增加出现先增加后下降的现象, 当 DTPA 浓度为 0.5 mol/L 时, 萃取率  $q_Y$  和分离系数  $\beta_{Y/Er}$  分别达到最大值 80.42 和 10.77. 这是由于 DTPA 首先与 Er<sup>3+</sup> 络合, 使水相中  $[Y^{3+}]/[Er^{3+}]$  增大, 而 P<sub>204</sub> 与 Y<sup>3+</sup> 的萃取反应速率快, Er<sup>3+</sup> 的萃取率下降得更快, 随着绝大部分 Er<sup>3+</sup> 和 DTPA 络合, Y<sup>3+</sup> 的萃取速率大大加快. 当 DTPA 浓度太高时, Y 和 Er 的大部分离子均被络合在水相, P<sub>204</sub> 对 Y 和 Er 的萃取率都降低, 为保证有较高的分离系数, 选择 DTPA 的浓度为 0.5 mol/L 左右为宜.

表 2 DTPA 浓度对 Er<sup>3+</sup> 和 Y<sup>3+</sup> 萃取分离的影响

Table 2 Effect of DTPA concentration on the extraction and separation of Er<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup>

[DTPA]/(mol · L <sup>-1</sup> )	$q_{Er}/\%$	$q_Y/\%$	$\beta_{Er/Y}$
0.45	30.28	74.44	6.70
0.5	27.62	80.42	10.77
0.55	23.27	70.7	7.94
0.6	20.22	64.58	7.21
0.65	15.62	55.44	6.71

### 3.3 DTPA 的回收

将含有 Er<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 和 DTPA 的萃余水相放入烧杯中, 缓慢滴入 HCl (3.0 mol/L) 溶液, 酸化至 pH 1.0 左右, 陈化 2 天后, DTPA 结晶析出, 过滤后烘干, DTPA 的回收率可达 90%.

## 4 结 论

在含钇铈的氯化稀土溶液中, 加入络合剂 DTPA, 利用 Er<sup>3+</sup> 和 DTPA 的稳定常数比 Y<sup>3+</sup> 大的特点, 在 pH7~8 时, 用 P<sub>204</sub> + 磺化煤油进行萃取, 两相混合 30 min 左右, 钇的萃取率为 80.42%, 铈的萃取率为 27.62%, 其分离系数为 10.77, 呈现出良好的分离效果, 可实现钇铈的有效分离. 同时, DTPA 的回收率达到 90%. 为钇铈的萃取分离开辟了一条新的途径.

### 参考文献:

- [1] 李标国, 袁振东, 黄春辉. 获得高纯氧化钇和氧化镧的方法[P]. 中国专利: CN 89103773X, 1989-06-15.
- [2] Halina Hubicka, Dorota Drobek. Separation of Y(III) complexes with iminodiacetic acid on the anion-exchangers type I and type II [J]. Hydrometallurgy, 1999, (53): 89-100.
- [3] 潘涌铤. 一种新型油溶性络合剂的合成表征及其在液膜法分离铈和钇中的作用[D]. 广州: 华南理工大学博士论文, 1995.
- [4] 徐光宪, 袁承业. 稀土的溶剂萃取[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [5] 张丽萍, 郝先库, 王琦. HDEHP 萃取分离稀土的性能研究[J]. 稀土, 1993, (3): 22-29.

- [6] Yminaga Wa, Kyamaguchi. Relative extraction rate of rare earth ions from weekly acidic solution of binary mixture of rare earth chlorides by Di(2-Ethy-Hexy) phosphoric [J]. Hydrometallurgy, 1990, (24):333-350.

## Study of extraction and separation of erbium and yttrium in complex exchange system

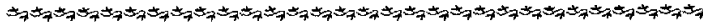
NI Hai-yong<sup>1</sup>, DENG Zuo-guo<sup>2</sup>, JIANG Long-zhong<sup>2</sup>, LIN Yan-zhou<sup>1</sup>,

LIU Zhi-qiang<sup>1</sup>, ZHOU Shao-hui<sup>1</sup>

(1. Research Department of RE Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China; 2. Southern Institute of Metallurgy, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** The effect of feed pH and DTPA concentration on extraction and separation of erbium and yttrium in complex exchange system containing HDEHP as extractant, DTPA as complex agent are investigated. The experimental results show that when the feed pH is 7~8, DTPA concentration is 0.5 mol/L and stir time is 30 min, the extraction rates of erbium and yttrium is 80.42% and 27.62%, respectively, and the recovery of DTPA is up to 90%.

**Key words:** HDEHP; extraction; complexing separation; yttrium; erbium



## 稀土系列氧化物超细粉末

广州有色金属研究院稀土室采用湿法沉淀工艺制备出稀土系列氧化物超细粉末。该粉末纯度99.00%~99.99%，粒度分布窄，粉末晶形单一，分散性好。

稀土氧化物纳米粉末具有小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应，与常规粉末相比，在物理、化学性质上具有优异的特性，已被广泛应用于高科技材料之中。例如：在PLZT, PTC电阻元件中添加Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等纳米粉末；CeO<sub>2</sub>纳米抛光粉；催化剂载体；固体燃料电池；氧传感器；FED, PDP荧光粉(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu)；超导材料；先进结构陶瓷材料等。