

文章编号:1673-9981(2010)02-0137-05

环烷酸分离提纯钇工艺技术优化

韩旗英, 李景芬, 白 炜

(广东富远稀土新材料股份有限公司, 广东 平远 514600)

摘 要:在概述氧化钇分离提纯技术的基础上,对环烷酸分离提纯氧化钇工艺流程从原料处理和萃取分离工艺优化等方面进行了深入探讨,并指出了此工艺存在的问题和今后发展方向。

关键词:氧化钇; 环烷酸; 分离提纯

中图分类号: TF803.23 文献标识码: A

钇是第一个被发现的稀土元素,早在 1794 年芬兰化学家约翰·加多林就从硅铍钇矿中找到了“钇土”,限于当时的科学技术水平,没有能够分离成单独元素^[1]。钇的用途非常广泛,金属钇是镁、铝、钛等有色金属的优良净化剂和改性添加剂,钇镁合金拥有良好的高温机械性能和优异的高温抗氧化性能,可用作航空、航天、家用电器和机器人等方面的结构材料;氧化钇在发光材料、激光材料、高温超导材料和精密陶瓷材料等功能材料领域中都显示出特别优异的性能,常用于稀土彩电荧光粉、三基色灯用荧光粉、等离子显示荧光粉、固体激光晶体、功能陶瓷、精

密结构陶瓷、通讯光纤、光学玻璃、人造宝石等。随着应用领域的日益扩大,研究氧化钇的分离提纯技术和低成本制取氧化钇的生产工艺具有积极的意义。

1 分离提纯技术

60 年代以前多采用离子交换法提纯钇,此法不能连续生产,生产量小,工艺复杂,生产成本高。60 年代出现采用萃取法提纯钇,其主要萃取体系及特点列于表 1。

表 1 主要萃取体系及特点
Table 1 Main extraction system and characteristics

萃取体系	优缺点
N263-HNO ₃ (SCN)	体系较稳定,但需两步分离才能获得纯钇,且必须有盐析剂—硝酸锂(LiNO ₃),另硫酸毒性大。
P507-煤油	体系较稳定,但 Y 的位置在 HoEr 之间,需两步分离, Ho/Y、Er/Y 分离系数小,级数很长,纯度有限,化工试剂消耗大。
HA-ROH-煤油	环烷酸(HA)来源丰富,价格低廉,萃取平衡酸度低,易反萃。但环烷酸稳定性差,水溶性大,易与醇(ROH)类发生酯化反应造成有机相粘度增加、分相慢、流动性变差;半萃取 pH 值较高,易出现乳化现象,对料液质量要求严格;轻稀土分离系数低;ROH 有恶臭,作业环境差。
HA-石油亚砷-煤油 ^[2]	石油亚砷具有协萃作用和优良的表面活性能力,克服了原混合醇作添加剂所带来的分相慢、有机相流动性差、有恶臭味以及与环烷酸发生酯化反应等缺点,但半萃取 pH 值仍较高,体系易乳化,对料液质量要求严格。

收稿日期:2009-12-16
作者简介:韩旗英(1967—),男,广东平远人,工程师,学士。

(续上表)

萃取体系	优缺点
CA-12-煤油	萃取剂成分简单,萃取容量大,萃取酸度适中,稳定性好,分相流动好.但对某些重稀土元素(Er, Tm, Yb, Lu)与 Y 的分离系数小.
HAB 双溶剂 ^[3]	保持了 CA-12 的优势,且重稀土元素与 Y 的分离系数大为提高,简化了除 Ca^{2+} 及其他非稀土杂质工艺,降低了生产成本,提高了产品质量.工艺还未成熟,尚处于试验开发阶段.

采用环烷酸体系只需一步萃取即可获得高纯钇,而传统的萃取法需两步萃取提纯钇.该工艺具有萃取剂来源广泛、生产成本低、工艺简单、产品纯度和收率高、劳动卫生条件好等优点,是我国独创的具有国际先进水平的工艺技术,已成为萃取法提纯钇的典型工艺,并形成了规模化的工业生产线.

2 环烷酸分离提纯钇

2.1 氧化钇生产过程

按 GBT 3503-2006 氧化钇^[4]分类,氧化钇有普通级、陶瓷级、光学级、荧光级和激光级,等级不同其生产过程有所区别.图 1 是激光级氧化钇的传统生产流程.对于陶瓷级氧化钇,可省去捞 Y 洗钙、N235 除 Fe 和活性炭过滤三个工序,其它等级同样也要作适当调整.

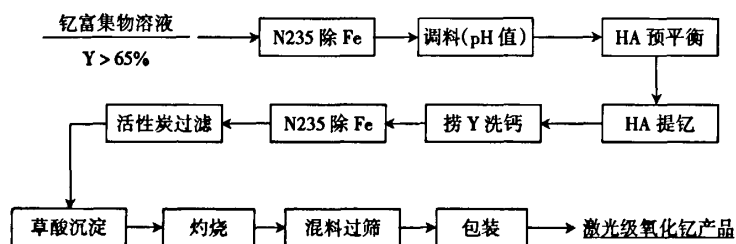


图 1 激光级氧化钇生产流程图

Fig. 1 The flow chart of laser-yttria production

2.2 原料预处理

利用环烷酸分离提纯氧化钇时,矿种不同,其原料的预处理不尽相同.对于中钇富铈矿,一般采用 P507-煤油-盐酸体系萃取分组(Dy/Ho)得到富钇($w(\text{Y}) > 80\%$)氯化物溶液,然后接 HA 提钇工序.对于高钇矿,分离流程一般直接接 HA 提钇工序,或用 Dy/Ho 分组得到富钇氯化物溶液后,再接 HA 提钇工序.对于北方矿,由于钇含量极低,质量分数一般低于 0.3%,必须经过 Nd/Sm 分组得到富钇($w(\text{Y}) > 80\%$)氯化物溶液,然后接 HA 提钇工序.总之,不管用哪一种稀土矿,HA 提钇工艺要求料液中钇含量都必须高于 65%,否则经济性差,工艺控制难度大.

在富钇溶液进入环烷酸分离之前,必须先对其

进行预处理,以除去铁、铝、硅等非稀土杂质离子.因为环烷酸是有机弱酸,在体系平衡酸 $\text{pH} > 4.0$ 时,才具有萃取能力,但此时铁、铝、硅等很多非稀土杂质离子会水解成氢氧化物胶体,从而导致溶液乳化,无法生产.料液除杂净化后须达到表 2 所列的杂质要求.

表 2 料液杂质要求

Table 2 The requirement of impurity materials

杂质质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)				pH
Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	PbO	
<1	<1	<2	<1	约 3.5

目前,国内采用的主要除杂方法^[5-7]有以下四

种。(1)水解法:将重稀土氯化物溶液调至 $\text{pH}=4$, 使 Fe, Si, Al 等非稀土杂质离子水解沉淀, 然后静置、过滤除杂;(2)化学法:先加入丁基磺酸钠, 再加热至沸、沉淀除杂, 可除去大部分 Fe, Si, Al 等杂质;(3)萃取法:将富钇溶液用 N235-混合醇-煤油萃取, 可以除去大部分 Fe, Zn, Pb 等杂质, 萃取有机相用无离子水反萃后可以循环使用;(4)料液预平衡:将富钇溶液用环烷酸有机相(其组成与萃取分离提纯钇体系的有机相相同)单级预平衡一次, 使界面污物留在单级平衡槽中而不引进到萃取槽内, 可以除

去大部分铁和少部分铝。

2.3 萃取分离提纯

传统的萃取分离提纯工艺如图 2 所示。由图 2 可以看出, 该工艺由 HA 提钇、HA 或 P507 捞 Y 洗钙、N235 除杂三部分构成, 各部分独立运行。有机相按批次进行间歇式皂化, 皂化好的有机相从高位槽流入萃取槽第 1 级, 在萃取段、洗涤段、反萃段、洗水段分别加入料液、洗酸、反酸和洗水。

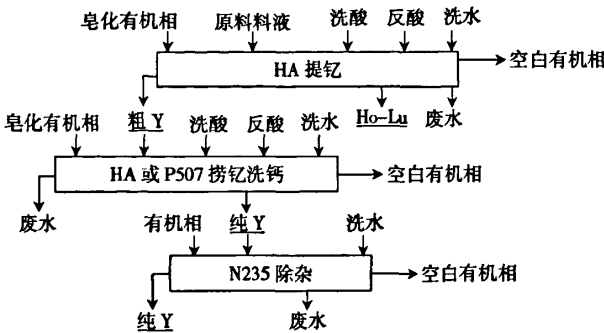


图 2 传统的萃取分离提纯工艺流程

Fig. 2 The chart of traditional purification process

为方便萃取操作及工艺控制, 结合文献^[8-9]的工艺分析和高新华等人^[10]的四组分体系“组合式”萃取分离工艺原理, 经过大量实践, 我们设计开发了图 3 所示的“组合式”萃取分离提纯氧化钇工艺, 我们称之为“一步法分离提纯氧化钇工艺”。该工艺将多个相对独立的分离模块通过一定的方法巧妙地组合串联在一起, 形成联动。由于纯 Y 液采用中间出口,

可使 Ca 和 Fe 同时得到分离, 实现了用一步工序、一种萃取体系就可得到纯 Y 溶液, 减少了工序环节和萃取剂相互污染的可能。该工艺经过多年生产运转, 证明是比较合理和先进的。图 3 中粗 Y 溶液指含有较多非稀土杂质的氯化钇溶液, 去除非稀土杂质的氯化钇溶液称为纯 Y 溶液。

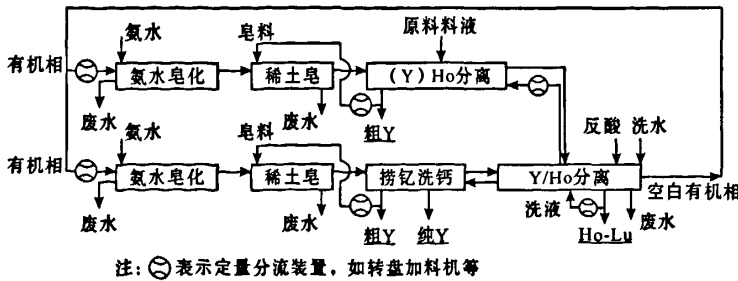


图 3 改进的萃取分离提纯氧化钇的工艺图

Fig. 3 The chart of improved purification process

针对传统萃取分离提纯工艺所存在的问题,采用如下技术进行改进:

(1)分离模块组合技术:整个工艺中只包含(Y)Ho分离槽、捞洗钙槽和Y/Ho分离槽三个分离模块,通过特定的工艺连接方式实现联动。

(2)模糊分离技术^[11]:将原料中的Y组分预先粗分离后,再通过有机进料方式流入Y/Ho进行细分离。根据串级萃取工艺设计理论,虽然采用模糊分离需二步才能达到完全分离,但模糊分离与一步分离相比,某一出口纯化倍数或收率较小,其分离系数增大,归一洗涤量或归一萃取量会小很多,大大缩短了工艺流程,减小了萃取槽体积,降低了充槽一次性投资和化工材料单耗,生产成本会大幅下降。

(3)置换萃取技术:利用捞Y洗钙分离槽的S量(萃取量)代替Y/Ho分离槽的S量,Y/Ho分离槽的W量(洗涤量)代替捞Y洗钙分离槽的W量,实现捞Y洗钙分离槽反萃不用酸和Y/Ho分离槽有机相不用碱皂化,即相当于Y/Ho分离槽酸碱零消耗,可以节省大量的生产成本。但由于需设置置换萃取段,一次性投资(设备和充槽物料)会增加,综合考虑,还是很合算的。

(4)稀土洗涤技术:萃取有机相经盐酸反萃得到的重稀土富集物溶液分流一定量作Y/Ho分离槽的洗涤液,提高了洗涤效果、反萃效果和酸利用率,降低了酸消耗量。

(5)萃取槽连续碱皂化技术:直接从萃取槽空白有机相出口或有机相低位接收槽处用转盘加料机将有机相定量加入到萃取槽并进行连续皂化,既减少了工序,又方便调整工艺参数。

(6)萃取槽连续稀土皂化技术^[12]:将Ho(Y)分离槽和捞洗钙分离槽出口水相(粗Y)的料液作为皂化料,在萃取槽中连续稀土皂化有机相,得到负载有机相。采用该技术可以有效提高出口水相的稀土浓度,减少料液体积,方便后续处理,较好地解决了后续萃取分离时水相衔接和萃取槽体积增大的问题,也为后续工艺除去了大部分 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 等难萃金属杂质,提高了料液质量,减少了 NH_4Cl 结晶盐对槽体的堵塞现象。

(7)洗涤量重复利用技术:将Y(Ho)分离槽的洗涤量后移至Y/Ho分离槽进洗液级加入,等量的萃取量从Y/Ho分离槽进料级加入,这样相当于Y/Ho分离槽的洗涤段中一部分进料量为零,有机相出口分数和水相出口分数也为零,萃取量等于洗涤

量,此时,回萃比和回洗比均为无穷大,即全回流萃取,有效地提高了Y/Ho分离槽的分离效果,并可适当减少Y/Ho分离槽的洗涤量,从而节省了酸碱消耗。

通过上述的优化改进,环烷酸分离提纯钇工艺的充槽一次性投资可减少约15%,酸碱单耗降低约30%。

3 结 语

采用改进后的环烷酸分离提纯氧化钇工艺流程,可以实现一步即可产出合格料液,大大缩短了工艺流程,减小了萃取槽体积,生产成本大幅下降。

有必要开展氧化钇分离提取过程清洁化生产工艺研究,使工艺以较低的生产成本运行,同时回收生产过程中产生的非稀土盐类,提高水的利用率,降低用水量,实现氧化钇产品高纯化、低杂质、低成本、零排放。如稀土皂废水中氯化铵的回收、草酸沉淀母液中盐酸和草酸的回收、草酸沉淀采用逆流洗涤法及废水深度处理回用等。

环烷酸的水溶性好,导致萃取剂流失,使环烷酸浓度下降快,需定期补充环烷酸,以确保萃取槽的稳定运行。故有必要研究开发新型高效萃取剂。目前正在工业化试验的CA-12萃取剂和HAB双溶剂已在某种程率上改善了环烷酸萃取体系的缺点,但还有待进一步完善。

参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土[M]. 第2版. 北京: 科学技术出版社, 1995: 578-593.
- [2] 田君, 赵庆芳, 尹敬群, 等. 用环烷酸石油亚砷从混合氯化稀土溶液中萃取分离钇[J]. 湿法冶金, 2001, 20(1): 37-40.
- [3] 李德谦, 王香兰, 孟淑兰, 等. 溶剂萃取分离高纯氧化钇工艺: 中国, 200410010737. 8[P]. 2004-03-19.
- [4] GB/T 3503-2006 氧化钇[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [5] 马荣骏. 溶剂萃取中的乳化及三相问题[J]. 湖南有色金属, 2002, 22(3): 42-45.
- [6] 杨凤丽, 邓佐国, 徐廷华. 环烷酸萃取钇工艺中存在的问题及优化措施[J]. 湿法冶金, 2005, 24(3): 139-142.
- [7] 杨凤丽, 王朝新, 邓佐国, 等. 高钇碳酸稀土净化除杂研究[J]. 南方冶金学院学报, 2002, 23(2): 15-17.
- [8] 杨启山, 柳召刚. 环烷酸萃取制备高纯 Y_2O_3 工艺的研究

- [J]. 稀土, 2004, 25(3): 35-38.
- [9] 张秀英, 薄其兵. 稀土元素的环烷酸萃取研究进展[J]. 稀土, 1999, 20(5): 49-53.
- [10] 高新华, 吴文远, 涂贻峰. 四组分体系“组合式”萃取分离工艺[J]. 有色矿冶, 2000, 16(2): 21-25.
- [11] 钟盛华, 廖晓宁. 萃取预分离法分离富钨中钇矿新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1476-1481.
- [12] 藏立新, 王琦. 用稀土皂化有机相技术在轻稀土分离工艺中的新应用[J]. 稀土, 1995, 16(3): 28-30.

Technology optimization to separate and purify yttrium with naphthenic acid

HAN Qi-ying, LI Jing-fen, BAI Wei

(Guangdong Fuyuan Rare Earth New Material Co. Ltd., Pingyuan 514600, China)

Abstract: In this paper, on the basis of the overview of yttrium oxide purification technology, the process flow to separate and purify yttrium oxide with naphthenic acid, such as raw material handling and process optimization, was discussed in depth, and the current problems and future development of this process were proposed.

Key words: yttrium oxide; naphthenic acid; purification