

文章编号:1637-9981(2013)01-0049-05

环烷酸萃取分离氧化钇的技术经济指标评价

韩旗英,杨金华,凌 诚,钟德强,韩新福

广东富远稀土新材料股份有限公司,广东 平远 514600

摘 要:在对环烷酸萃取分离氧化钇传统工艺技术分析的基础上,设计开发了“组合联动”环烷酸萃取分离氧化钇的新工艺技术,实现了用一步工序、一种萃取体系得到激光级纯钇溶液.采用该工艺可大大缩短工艺流程,避免萃取剂的相互污染,还可减小萃取槽的体积,使萃取分离充槽物料更省,生产成本更低,生产废水更少.

关键词:环烷酸;萃取分离;氧化钇;技术经济指标
中图分类号:TF111.3; TF9 文献标识码: A

钇是第一个被发现的稀土元素,在地壳中的丰度较高.以钇为主要成分的矿物有磷钇矿、褐钇铈矿、离子吸附型稀土矿等.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具有积极的意义,本文对环烷酸萃取分离氧化钇的传统工艺与改进的“组合联动萃取分离工艺”进行了技术经济指标的比较.

1 实验部分

1.1 主要原辅材料和设备

1.1.1 主要原料及辅料

(1)钇富集物:实验所用钇富集物为本公司生产的钇富集物的氯化物溶液,料液组分列于表 1.

表 1 重稀土料液组分			
Table 1 The composition of heavy rare earth liquid			
组分	w(RE)/%	x(RE)/%	平均分子量
Dy ₂ O ₃	<0.01	0	
Ho ₂ O ₃	2.42	1.544	
Er ₂ O ₃	5.60	3.517	
Tm ₂ O ₃	0.80	0.498	120
Yb ₂ O ₃	4.75	2.891	
Lu ₂ O ₃	0.66	0.397	
Y ₂ O ₃	85.76	91.155	

收稿日期:2012-11-15
作者简介:韩旗英(1967-),男,广东平远人,高级工程师.

- (2)环烷酸:上海长风化工厂生产,工业级.
- (3)P507:江西奉新化工厂生产,工业级.
- (4)N235:大连油脂化学厂生产,工业级.
- (5)异辛醇:山东齐鲁石化公司生产,工业级.
- (6)煤油:民用磺化,市购.
- (7)盐酸:工业级,市购,使用前需精制.
- (8)液碱:工业级,市购.

1.1.2 主要设备

主要的实验设备有:逆流混合澄清萃取槽(全封闭)、液体稳压箱、转盘加料机、流量测量斗、高低位贮槽等,均为自制.

1.2 分析方法

稀土原料组分及稀土杂质含量的测定均采用 ICP 光谱分析,分析仪器为法国 JY 公司出品的 JY2000 型电感耦合等离子体发射光谱仪;稀土总量用重量法测定;料液的稀土浓度用 EDTA 络合滴定法测定;盐酸与氨水的浓度用酸碱滴定法测定.

1.3 实验方案

将钇富集物料液经萃取分离为激光级氧化钇的氯化稀土料液和含钇量小于 0.5%的重稀土富集物料液,钇的收率大于 99%.对激光级氧化钇料液的质量要求列于表 2.

表 2 激光级氧化钇料液的质量要求

Table 2 The quality requirements of laser grade yttrium oxide feed liquid

非稀土杂质含量/(mg · L ⁻¹)					氧化钇纯度/%	
CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	PbO	Y ₂ O ₃ 含量/TREO	任一稀土杂质含量/TREO
<1	<1	<2	<5	<1	99.999	<0.0001

2 试验结果与讨论

2.1 萃取分离提纯氧化钇技术

由于钇与镧系元素的最外层电子的排列方式相似,因此,它们的许多化学性质很相似,但由于钇的电子组态中不含 *f* 电子,所以钇与镧系元素在结构性质上又有差异,这使得钇在稀土萃取序列中的位置会发生不规则的变化.在正常情况下,按离子半径的大小,钇的分配比在 Ho 与 Er 之间.由于 Y 与 Ho、Er 的分离系数太小(约 1.3),在 P507—盐酸体系中很难分离得到高纯氧化钇.但在某些萃取体系中,钇的分配比可以移向轻稀土或整个稀土序列之外,故有可能采用一步法或两步法提纯氧化钇.在 N263-HNO₃(SCN) 体系中,钇的分配比在 Er 与 Tm 之间,但 SCN 有毒且需两步萃取分离.用环烷酸(HA)萃取分离稀土时,钇的分配比可移至整个稀土序列之外,由此开发出了 HA-ROH-煤油-RECl₃-HCl 体系.目前,该体系已成为萃取分离钇的典型工艺^[1-3],可一步萃取分离提纯氧化钇.该工艺具有萃取剂来源丰富,价格低廉,萃取平衡酸度低,易反萃,生产成本低、工艺简单、产品纯度和收率高等优点,是我国独创的具有国际先进水平的工艺技术,为国内大多数厂家所采用,并已应用于规模化的工业生产线.

2.2 传统的环烷酸(HA)萃取分离和除杂工艺

传统的 HA 萃取分离、除杂工艺如图 1 所示^[4-6].由图 1 可以看出,此萃取分离工艺由 HA 提钇、HA 或 P507 捞钇洗钙、N235 除杂三部分构成.由于环烷酸萃取分离钇后的出口水相——氯化钇溶液中含有从原料和化学试剂带进的大量钙等杂质,必须采用环烷酸(或 P507)捞钇洗钙工艺进行除钙.又由于采用环烷酸进行捞钇洗钙后的反液中含有铁等杂质,还必须对其采用 N235 进行除铁.传统工艺的这三部分是独立运行的,有机相采用按批次间歇式皂化,皂化好的有机相从高位槽流进萃取槽的第 1 级,在萃取段加入料液,在洗涤段加入洗酸,在反

萃段加入反酸和洗水.这种多体系并存的运行模式存在萃取剂相互污染的风险.

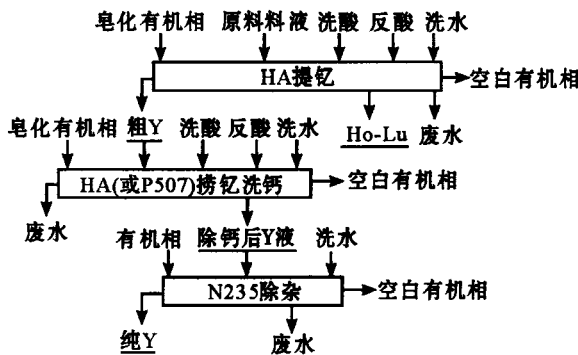


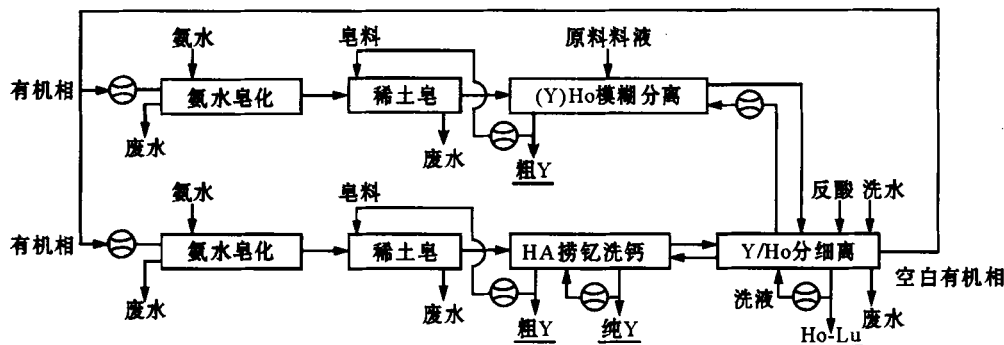
图 1 传统的萃取分离提纯工艺

Fig. 1 The diagram of traditional extraction separation purification process

2.3 改进的环烷酸(HA)萃取分离和除杂工艺

为简化萃取操作及工艺管理控制,减少工序环节,在大量的理论研究和实践的基础上^[7-12],我们设计开发了如图 2 所示的“组合联动萃取分离”新工艺,我们称之为“一步法分离提纯激光级氧化钇工艺”,将多个独立的分离模块通过一定的连接方法巧妙地组合串联在一起,形成联动.

改进的萃取分离工艺是将原料中的 Y 先模糊分离,(Y)Ho 槽的出口水相为钇纯度 99.999% 的氯化钇溶液(粗 Y 溶液),出口有机相为负载少钇稀土的有机相,该有机相以有机进料方式再进行 Y/Ho 细分离.由于在粗钇溶液中含有大量的 Ca²⁺ 等非稀土杂质离子,需经环烷酸捞钇洗钙将 Ca²⁺ 与 Y 分离,得到去除非稀土杂质的氯化钇溶液(纯钇溶液).由于纯 Y 溶液从中间出口引出,Na、Ca 等碱金属和碱土金属元素通过捞钇洗钙槽的出口水相排弃,而 Fe、Pb 等大部分过渡金属元素则通过 Y/Ho 槽的出口有机相排弃,这就使非稀土杂质同时分离排除,实现了采用一步工序、一种萃取体系就得到了激光级氧化钇要求的氯化钇溶液,减少了工序环节,避免了萃取剂相互污染.经过多年的生产运转,证明此工艺是比较理想和先进的.



注:⊙表示定量分流装置,如转盘加料机等

图 2 改进的萃取分离提纯工艺

Fig.2 The diagram of improved extraction separation purification process

从图 2 可以看出,改进的提纯工艺,将(Y)Ho 分离槽、HA 捞钇洗钙槽、Y/Ho 分离槽三个分离的模块通过特定的方式连接,实现了各模块的组合联动,并采用了以下技术手段:(1)模糊分离技术:(Y)Ho 分离按 50%易萃组分进行模糊分离;(2)分离模块组合技术:整个 HA 提钇工艺包含(Y)Ho 分离、HA 捞钇洗钙和 Y/Ho 分离 3 个分离模块;(3)置换萃取技术:HA 捞钇洗钙的负载有机相用 Y/Ho 分离的出口水相纯钇溶液置换萃取,使 HA 捞钇洗钙的萃取量与 Y/Ho 分离段共用;(4)有机进料技术:Y/Ho 分离以负载稀土的有机相为料液;(5)洗反液共进与分流技术:在反萃段将洗涤液与反萃液一起加入,在反萃段出口优先分流一定量的反液作洗涤

液；(6)洗涤量复用技术：将 Y(Ho)分离槽的洗涤液后移至 Y/Ho 分离槽洗涤液进口加入，将与洗涤量等量的萃取量有机相从 Y/Ho 分离槽进料级加入；(7)有机相连续皂化和稀土皂化技术：空白有机相从萃取槽有机相出口或有机相低位接收槽处用转盘加料机定量加入到萃取槽并连续共流 2 级皂化，粗钇料液从萃取槽水相出口或粗钇高位槽处用转盘加料机定量加入到萃取槽并连续共流 3 级稀土皂化。

采用图2所示改进的萃取分离工艺得到的氧化钪料液的质量列于表3.将表3的数据与表2对比可知,采用“组合联动”工艺得到的氧化钪料液的质量完全满足生产激光级氧化钪的要求.

表 3 氧化钇料液质量
Table 3 The feed liquid quality of yttrium oxide

非稀土杂质含量/(mg · L ⁻¹)					氧化钇纯度/%	
CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	PbO	Y ₂ O ₃ 含量/TREO	任一稀土杂质含量/TREO
0.8	0.6	1.2	2.1	0.8	99.999	<0.00005

整个萃取分离工艺的钇收率大于 99.5%,重稀土富集物中氧化钇的含量均小于 0.3%.

3 技术经济指标的计算

应用串级萃取理论,对采用两种萃取分离工艺流程生产激光级氧化钇的工艺参数进行计算. 计算方法和条件为:每年按 300 个工作日计,年处理 1000 t(REO)如表 1 的钇富集物原料. 稀土氯化物溶液浓度 1.2 mol/L; HA 浓度为 0.75 mol/L,皂化

度为 80%，饱和稀土容量为 0.2 mol/L；洗酸、反酸用 3.6 mol/L 交换盐酸或精制盐酸；混合时间 5 min；混合室相比等于流比，澄清室相比为 1.2 : 1，混合室与澄清室边比为 1 : 4 的萃取槽；分离系数 $\beta_{Y/H_2O} = 1.8$, $\beta_{Y/Ca} = 1000$ ；理论级数放大系数为 0.7 ~ 0.9；后续分离段处理量放大 5%；有机相用 8 mol/L 的氢氧化钠皂化，氢氧化钠的消耗量等于有机相皂化与少量中和用碱量之和，液碱按浓度 10 mol/L 计算；酸消耗量等于洗酸与反酸用量之和，盐酸按 9 mol/L 折算；有机相存槽量为萃取槽各级有机相之

和;稀土存槽量为萃取、洗涤段各级两相稀土之和,反萃段稀土量按两相稀土之和的50%计,传统工艺与组合联动工艺各分离段的主要工艺参数列于表4.将表4的数据进行归纳整理,得出两种工艺流程的技术经济指标列于表5.

表 4 传统工艺与组合联动工艺各分离段的工艺参数
Table 4 Parameters of each separation section in traditional and combination linkage process

项目	HA 提钇		HA 捞钇洗钙		传统工艺	组合联动
	传统工艺	组合联动	传统工艺	组合联动	N235 除杂	Y/Ho 细分离
进料量/(mol·min ⁻¹)	19.3	19.3	17.6	9.65	17.6	9.65
进料浓度/(mol·L ⁻¹)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.2(有机进料)
料液组成/%	$x(Y)=0.91$ $x(Ho-Lu)=0.09$	$x(Y)=0.5$ $x(Ho-Lu)=0.5$	$x(Ca)=0$ $x(Y)=1$	$x(Ca)=0$ $x(Y)=1$	$x(Y)=1$ $x(Fe)=0$	$x(Y)=0.82$ $x(Ho-Lu)=0.18$
产品纯度 $w(Y)/\%$	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999
萃取收率 $w(Y)/\%$	99.9	—	99.9	99.9	99.9	99.9
归一化萃取量	2.088	0.55	1.2	1.2	0	1.2
归一化洗涤量	2	0.05	0.2	0.2	0	2.02
有机相流量/(L·min ⁻¹)	201.5	53.1	105.5	57.9	73.4	57.9
料液流量/(L·min ⁻¹)	16.1	16.1	14.67	8.04	14.67	53.1
洗酸(液)流量/(L·min ⁻¹)	32.2	0.8	2.93	1.61	—	16.3
反酸(液)流量/(L·min ⁻¹)	1.42	—	14.67	—	14.67	1.5
混合室体积/L	1250	350	650	350	300	350+700
级数	168	90	40	40	12	60+100
有机相存槽量/m ³	697.5	110	101.9	54.8	6.7	319
稀土存槽量/t	94	14.2	11.9	6.4	0.44	41
交换 HCl 日消耗量/m ³	19.37	—	—	—	—	—
精制 HCl 日消耗量/m ³	—	0.46	10.14	—	—	10.25
氢氧化钠日消耗量/m ³	21.76	5.73	11.39	6.25	—	—

表 5 两种流程技术经济指标比较
Table 5 The technical and economic index comparison of two kinds process

技术经济指标	传统工艺				组合联动			
	HA 提钇	HA 捞钇洗钙	N235 除杂	合计	HA 提钇	HA 捞钇洗钙	Y/Ho 细分离	合计
混合室体积/L×级数	1250×168	650×40	300×12	—	350×90	350×40	350×60+700×100	—
有机相存槽量/m ³	697.5	101.9	6.7	806.1	110	54.8	319	483.8
稀土存槽量/t	94	11.9	0.44	106.3	14.2	6.4	41	61.6
HCl 日消耗量/m ³	19.37	10.14	—	29.51	0.46	—	10.25	10.71
NaOH 日消耗量/m ³	21.76	11.39	—	33.15	5.73	6.25	—	11.98

由表 5 的存槽投资与试剂消耗等技术经济指标数据可以看出,组合联动提纯工艺与传统工艺相比,有机相存槽量减少了 40.1%,稀土存槽量减少了 42.14%,盐酸的日消耗量减少了 63.84%,液碱的日消耗量减少了 63.86%,由此可见,组合联动工艺的技术经济指标优于传统的提纯工艺.

4 结 论

通过特定的工艺连接方式实现萃取提纯分离模块的组合联动,实现了用一步工序、一种萃取体系就得到了激光级氧化钇所要求的氧化钇溶液,大大缩短了工艺流程,减少了工序环节,避免了萃取剂的相

互污染.与传统的萃取分离除杂工艺相比,组合联动工艺的有机相存槽量减少了40.1%,稀土存槽量减少了42.14%,盐酸的日消耗量减少了63.84%,液碱的日消耗量减少了63.86%.萃取槽体积的减小,使萃取分离充槽物料更省,生产成本更低,生产废水更少.

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] 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.
- [3] 谭安福. 环烷酸萃取法生产高纯氧化钇工艺概述[J]. 稀有金属与硬质合金, 1997, 129(2): 48-51.
- [4] 北大化学系无机教研室. 环烷酸-盐酸体系从江西混合稀土萃取高纯氧化钇-萃取串级理论的应用[J]. 稀有金属, 1978, 5: 1-7.
- [5] 北大化学系稀有专业. 环烷酸盐酸体系从龙南混合稀土萃取分离高纯氧化钇[J]. 稀土与铈, 1978, 2: 49-61.
- [6] 李国勋. 环烷酸-盐酸体系从江西混合稀土萃取高纯氧化钇[J]. 稀土与铈, 1980, 3: 1-10.
- [7] 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.
- [8] 韩旗英. 稀土萃取分离技术现状分析[J]. 湖南有色金属, 2010, 26(1): 24-27.
- [9] 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.
- [10] 高新华, 吴文远, 涂赣峰. 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铈中钇矿新工艺[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.

The technical-economical indicators evaluation of the naphthenic acid extraction separation yttrium oxide

HAN Qiying, YANG Jinhua, LING Cheng, ZHONG Deqiang, HAN Xinfu
Guangdong Fuyuan Rare Earth New Material Co., Ltd, Pingyuan 514600, China

Abstract: Based on analysis of the traditional process technology of naphthenic acid extraction separation yttrium oxide, the new “combination linkage” extraction separation yttrium oxide process technology were designed and developed. Making the laser grade pure Y feed liquid by one step process, one kind of extraction system was realized. Using this technology can greatly shorten the technological process, avoid mutual pollution of extraction agents, and decrease the volume of extraction tank, achieving less usage of filling material, lower production cost and less production of waste water.

Key words: naphthenic acid; extraction separation; yttria; technical-economic indicators