

一项分离重稀土元素的新工艺 ——加压离子交换螯合排代

陈励权

(兰州大学)

由兰州大学原子核研究所、兰州大学现代物理系放射化学教研室完成的重点科研项目《加压离子交换分离重稀土元素的研究》，在教育部的组织下，于1984年3月21日在兰州通过鉴定。鉴定会议认为：加压离子交换分离重稀土元素的研究是离子交换工艺的新发展，对克服常压法的缺点是一个大的突破。在国内处于领先地位，从国外发表的资料调研尚无同类工作用于生产实际。中国有色金属总公司已确定由兰州大学提供技术，在甘肃稀土公司对该新工艺进行生产规模的中间试验。

在元素周期表里，原子序数从57到71的15个元素称为镧系元素，再加上同族的铈和钇统称稀土元素。习惯上将铈到镨加上钇称为钇族，又称重稀土元素。

稀土元素广泛应用在国民经济和国防建设的许多领域，其重要性与日俱增，原子能、电视、广播、强磁性材料、石油、冶金、光学玻璃、陶瓷、农业微肥等方面都有重要用途，其产量增加很快，目前稀土元素世界市场的规模为每年四万吨。我国稀土资源极其丰富。工业储量为世界其他国家的五倍多，主要矿藏集中在内蒙、江西和湖南。其中江西龙南等地的矿属于离子吸附型稀土矿，含有La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y等15种稀土元素，其特点为重稀土含量高、易于开采、有很大的经济价值。但因深加工能力不

足，江西混合稀土多以精矿形式提供国际市场，这样价格就要比单一稀土产品低四到六倍。如将江西龙南矿提取钇后所余的含有大量重稀土的非钇稀土，提供国内深加工工厂进一步分离，制成高档的单一稀土产品销售，必将提高经济效益。

由于稀土元素性质极其相似，在自然界又共生在一起，它们之间的相互分离就成为分离科学的一大难题。而各个单一稀土元素又各有特殊用途，人们又想方设法进行稀土元素的分离工作。最早获得全部单一稀土元素的是离子交换法，该法设备简单、产品纯度高，但其生产周期长、产量低、成本高，不利于大规模工业生产。70年代，一种用极细颗粒的树脂并加以数十公斤压力的高压以维持较高的线性流速的离子交换法问世，它就是加压离子交换色谱法，该法一出现就被用于超铀元素的分离，并取得了成功。鉴于镧、铈系元素性质极其相似，将它用于稀土元素生产是很有前途的。苏联和日本进行了有关的理论研究，但用于生产的尚未见报导。

针对我国重稀土元素生产的实际情况，必须研制一项适应性强、即能针对各种复杂的原料成分，又简便易行的分离工艺流程。因此我们选定了加压离子交换技术来解决这一问题。1981年至1982年完成了实验室规模的研究工作，主要对加压离子交换分离重稀土元素从基础理论到工艺流程进行了系统深

入的研究,完成以下的工作:线性流速、排代剂pH、排代离子浓度对理论塔板高度(HETP)的影响,测定了和排代条件相同时相邻稀土元素对的分离因数;排代离子浓度变化对谱带移速及谱带延伸、阻滞区段的变化,两相邻稀土元素交界面的关系;以及排代离子浓度对两相组成的影响,探讨了排代机理,求得了计算树脂相组成的公式;对照研究了常温常压法和高温高压法在分离相同试样时的差别;从而形成了以加压离子交换技术为核心的分离重稀土元素新工艺。1983年上半年依据实验室规模确定的新工艺流程;进行了扩大实验,并获得了预期的效果。

图1和图2分别为常温常压和高温高压法分离Gd、Tb、Y混合物的排代曲线,两者的线性流速比为1:5,高压法线性流速大于常压

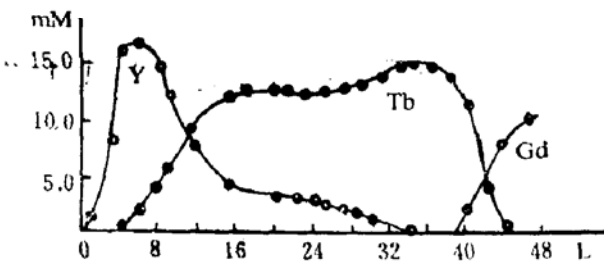


图1 常温常压Tb富集物的排代曲线

原料: Gd_2O_3 3.93%, Tb_4O_7 76.3%, Y_2O_3 19.7%
线性流速: 1厘米/分

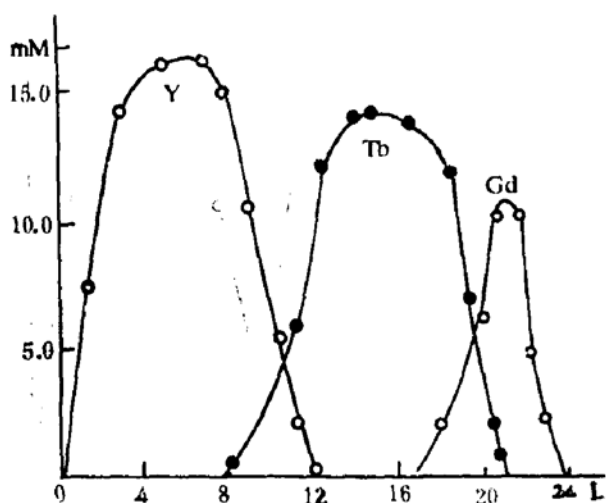


图2 高温高压Tb富集物的排代曲线

原料: Gd_2O_3 15.08%, Tb_4O_7 52.76%, Y_2O_3 32.24%
线性流速: 5厘米/分, 温度70℃

法5倍。常压法得不到Tb、和Y的纯产品,而加压法Tb纯度大于98%占45%, Y纯度大于99%占55%,这就进一步说明了加压离子交换法的优越性。

图3为《加压离子交换分离重稀土元素新工艺》流程装置示意图。

在指定的实验条件下,经一次分离,

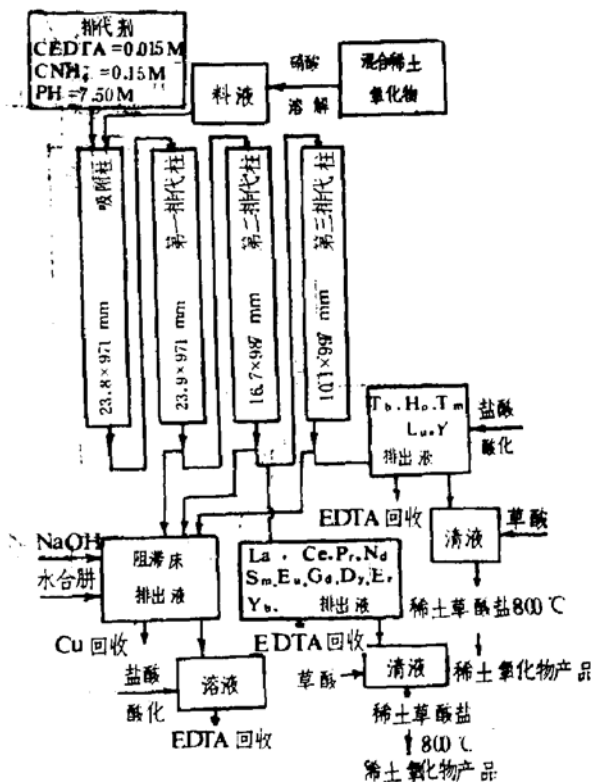


图3 加压离子交换分离重稀土元素工艺流程图

实验条件:

原料: 不经富集分组的低钇稀土矿,其组成百分为:

La_2O_3 3.4; CeO_2 <0.6; Pr_6O_{11} 2.3;
 Nd_2O_3 11; Sm_2O_3 6.8; Eu_2O_3 <0.6;
 Gd_2O_3 14.75; Tb_4O_7 3.8; Dy_2O_3 19.8;
 Ho_2O_3 4.8; Er_2O_3 13; Y <1;
 Tm_2O_3 2.8; Yb_2O_3 12.8; Lu_2O_3 2.2。

树脂粒度: 吸附柱60—70微米

第一、二排代柱 40—60微米

第三排代柱 30—40微米

温度: 70—80℃

排代剂: $C_{EDTA} = 0.015 \sim 0.025M$ $C_{NH_4^+} = 0.10 \sim 0.30M$ pH = 7.50

阻滞离子: $Cu^{++} - H^+$

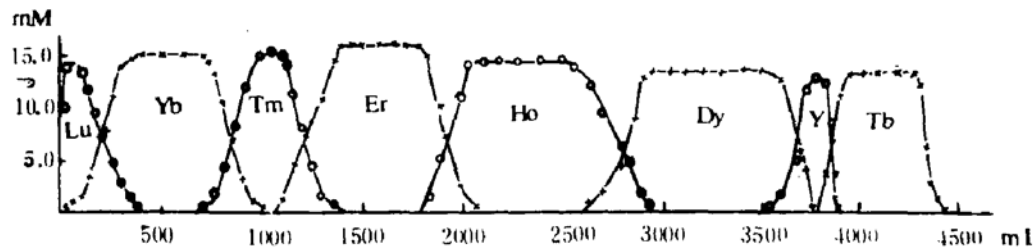


图4 重稀土元素的排出曲线

实验条件:

排代剂: $C_{EDTA} = 0.015$, $C_{NH_4^+} = 0.15M$
 $pH = 7.50$

温度: $70 \pm 5^\circ C$

线性流速: $10cm/分$

原料所含15个稀土元素均能分开, 其中一些重点研究的重稀土元素如铽、镱、铁、铈、钆、铟等的纯度能达到三个9以上。图4给出某次实验的结果。

采用加压离子交换螯合排代法分离重稀

阻滞离子: $Cu^{++} - H^+$

柱比: $1:1.7$

出料柱: 第三排代柱

土元素和常压法相比, 不仅分离效果好, 而且速度快(分离速度提高了20倍), 从而大大缩短了生产周期, 降低了成本, 提高了经济效益, 也为进一步开发我国丰富的稀土资源开辟了一条新的途径。