



Bergvesenet rapport nr 5708	Intern Journal nr	Internt arkiv nr	Rapport lokalisering	Gradering
Kommer fra arkiv	Ekstern rapport nr Inst. for Atomenergi	Oversendt fra Elkem AS	Fortrolig pga	Fortrolig fra dato:

Tittel

Utvinning av yttriumoksyd fra norske mineralforekomster.
Oversikt over prosessutvikling utført i tiden jan. 1968 - jan. 1969

Forfatter

Dato Ar

Februar 1969

Bedrift (oppdragsgiver og/eller oppdragstaker)

Forskningsgruppe for sjeldne jordarter

Kommune

Fylke

Bergdistrikt

1: 50 000 kartblad

1: 250 000 kartblad

Fagområde

Oppredning

Dokument type

Forekomster (forekomst, gruvefelt, undersøkelsesfelt)

Fensfeltet, Evje, Odegaarden, Glamsland

Råstoffgruppe

Industrimineral

Råstofftype

RE

Sammendrag, innholdsfortegnelse eller innholdsbeskrivelse

Den kjemiske prosessen for utvinning av sjeldne jordarter begynner med oppløsning, oppslutning eller utluting av mineral eller malmkonsentrat for å bringe jordartene i løsnig. Etter denne definisjonen har følgende råstoffer vært omfattet av prosessutviklingen: mineralene gadolinit, exenitt og xenotim med opprinnelse fra Evje, apatitt fra Odegaarden, monazittholdig jernmalm fra Fensfeltet og et tungmineralkonsentrat fra Glamsland inneholdende xenotim og noe monazit.

På grunn av begrensninger i disponibelt utgangsmateriale, som har satt grenser for forsøkenees varighet, har det hittil ikke vært mulig å kombinere den høye produktrenhet med et tilfredstillende ekstraksjonsutbytte. Dette regner man imidlertid med å kunne oppnå med et tilstrekkelig triinntall, og ved å prøve ut prosessen kontinuerlig over lengre tidsrom, slik at man kan oppnå stasjonære forhold i ekstaktorene og optimalisere ekstraksjonsbetingelsene.



Institutt for Atomenergi

Februar 1969

UTVINNING AV YTTRIUMOKSYD
FRA NORSKE
MINERALFOREKOMSTER

Oversikt over prosessutvikling
utført i tiden
januar 1968 - januar 1969

UTVINNING AV YTTRIUMOKSYD FRA NORSKE MINERALFOREKOMSTER

Oversikt over prosessutvikling utført i tiden januar 1968 - januar 1969

for

FORSKNINGSGRUPPE FOR SJELDNE JORDARTER

INSTITUTT FOR ATOMENERGI

Februar 1969

I N N H O L D S F O R T E G N E L S E

1. KONKLUSJONER OG ANBEFALINGER

2. SAMMENFATNING

3. RÅSTOFFER

4. MELLOMPRODUKT

5. HDEHP-EKSTRAKSJON

6. TBP-EKSTRAKSJON

7. ALTERNATIVE PROSESSER

APPENDIX A. ANALYSER OG PROSESSKONTROLL

APPENDIX B. PROSESSGRUNNLAGET FOR ET PILOTANLEGG

REFERANSER

1. KONKLUSJONER OG ANBEFALINGER

Den v s ke-v s ke-ekstraksjonsprosessen for yttriumseparasjon som er blitt utviklet med utgangspunkt i prinsipper patentert av Peppard og Mason (1), anses    være tilstrekkelig lovende, og tilstrekkelig utprøvd, til    anvendes ved fors ksproduksjon av yttriumoksyd i pilotskala (ca. 1 kg/h). Det er demonstrert at yttriumoksyd av tilstrekkelig renhet (> 99,9 %) og med lovende egenskaper for anvendelse i fosforescerende belegg kan fremstilles ved denne prosessen.

På grunn av begrensninger i disponibelt antall ekstraksjonstrinn og i mengden av utgangsmateriale, som har satt grenser for fors kenes varighet, har det hittil ikke vært mulig    kombinere den høye produktrenhet med et tilfredsstillende ekstraksjonsutbytte. Dette regner man imidlertid    kunne oppnå med et tilstrekkelig trinnantall, og ved    prøve ut prosessen kontinuerlig over lengre tidsrom, slik at man kan oppnå stasjonære forhold i ekstraktorene og optimalisere ekstraksjonsbetingelsene.

Det er grunn til    tro at etter utprøvning og optimalisering av prosessen i pilotskala, innføring av nødvendige modifikasjoner og oppskalering til industriell målestokk, vil man ha en konkurransedyktig prosess for fremstilling av > 99,9 % rent yttriumoksyd. Dette forutsetter at det satses tilstrekkelig på den videre utvikling, så den kan foregå effektivt og innenfor et begrenset tidsrom.

Det er også av vesentlig betydning at ikke innsatsen blir ensidig konsentrert om den valgte prosess, men at det parallelt med utpr vningen av denne foretas mer generelle prosessunders kelser. De sjeldne jordarters prosesskjemi er et område i uhyre rask utvikling, og det vil kreve en betydelig innsats    holde seg på høyde med denne utviklingen. Foruten    følge opp litteraturen på området og utviklingen i andre land, bør det

gjøres orienterende undersøkelser av alternative ekstraksjons-systemer og andre separasjonsprosesser, som f.eks. de kromatografiske. Man må ta sikte på til enhver tid å være á jour med de foreliggende muligheter, så man kan opprettholde og eventuelt øke prosessens konkurransedyktighet.

Prosessutviklingen bør også så snart som mulig utvides til å omfatte separasjonsprosesser for andre sjeldne jordarter med lovende anvendelsesmuligheter, som f.eks. samarium og gadolinium. Den fraksjonering som inngår som første trinn i yttriumprosessen vil kunne tilpasses til fremstilling av en "mellomfraksjon", bestående hovedsakelig av Sm og Gd, som så kan separeres ytterligere ved væske-væske-ekstraksjon, eller en kromatografisk prosess.

Den eneste norske råstoffkilde som i nær fremtid vil kunne produsere tilstrekkelig mengder utgangsmateriale for den videre utprøvning av yttriumprosessen i pilotskala, er granittforekomsten i Glamsland. Råstoffet herfra vil foreligge som et tungmineral-konsentrat med lavt yttriuminnhold (ca. 1 %), bundet i mineralet xenotim.

Innledende oppslutningsforsøk har vist at yttriuminnholdet i dette konsentratet kan utvinnes med 80 - 90 % utbytte ved behandling med konsentrert svovelsyre. Prosess- og apparaturutviklingen på dette området er bare såvidt påbegynt, og videreføringen av denne er en presserende oppgave. Forsøkene på å øke yttriumgehalten i råstoffet fra Glamsland ved forskjellige oppredningsmetoder bør også fortsettes, da selv en forholdsvis beskjeden økning av yttriumprosenten vil være til stor fordel for yttriumproduksjonen i pilotskala.

Andre potensielle råstoffkilder bør også bearbeides videre, særlig i betraktning av at bare en begrenset yttriummengde vil kunne produseres i Glamsland, og at råstoffet derfra neppe vil gi grunnlag for økonomisk produksjon av andre sjeldne jordarter.

2. SAMMENFATNING

2.1 Målsetting

Målet for prosessutviklingen er en konkurransedyktig prosess for produksjon av yttriumoksyd. Det er forutsatt at produksjonen skal skje på basis av norske råstoffer. Selv om det primære formål er fremstilling av yttriumoksyd, er prosessutviklingen lagt opp med tanke på eventuell produksjon av andre sjeldne jordarter (og sjeldne metaller for øvrig) fra yttriummineralene eller asessoriske mineraler.

Den primære målsetting for prosessutviklingen i fase II var å etablere prosess teknisk grunnlag for yttriumoksydfremstilling i pilot-skala. Dette skulle gjennomføres ved videreutvikling av det mest lovende av de prosessalterantiver som ble undersøkt i fase I, oppskalering av ekstraksjonsprosessene ved forsøk i halvt teknisk målestokk, oppslutningsforsøk med aktuelle råstoffer, samt videreutvikling av analysemetoder for råstoff-, prosess- og produktanalyser.

2.2 Utgangspunkter

Allerede i fase I av utviklingsprogrammet ble det bestemt å konsentrere innsatsen om en prosess basert på væske-væske-ekstraksjon. Begrunnelsen var at mye tydet på at slike prosesser i nær fremtid vil bli de mest konkurransedyktige for produksjon av både yttriumoksyd og andre sjeldne jordarter.

Dessuten hadde man et visst erfaringsgrunnlag å bygge på, idet Institutt for Atomenergi hadde flere års erfaring med lignende ekstraksjonsprosesser for uranrensing. Det fantes også grunnlagskompetanse på området sjeldne jordarters kjemi ved Avdeling for Kjernekjemi, Oslo Universitet, og generell kompetanse på området væske-væske-ekstraksjon ved Institutt for Kjemiteknikk, N.T.H.. Ved gjennomgang av litteratur og patentlitteratur på et tidlig stadium i fase I, ble oppmerksomheten konsentrert om en metode for yttriumfremstilling patentert av Peppard og Mason (1). Metoden be-

står prinsipielt av to væske-væske-ekstraksjonsprosesser, hvorved det oppnås en suksessiv separasjon av yttrium fra først de "lette", dernest de "tunge" sjeldne jordarter. I henhold til patentet kan separasjonene også utføres i den omvendte rekkefølge. Separasjonen fra lette SJ foretas ved ekstraksjon med et surt organofosforsyrederivat, som f.eks. di(2-etyl-hexyl)fosforsyre (HDEHP). Separasjonen fra tunge SJ oppnås ved ekstraksjon med et nøytralt eller surt organofosforsyrederivat, som f.eks. tri-n-butylfosfat (TBP), fra en vannfase inneholdende et lettløselig tiocyanat.

Dette patentet har vært det viktigste utgangspunkt for prosessutviklingen, som i hovedsaken har vært konsentrert om testing og tilpasning av de patenterte prinsipper til praktiske formål, dvs. en produksjonsprosess på basis av aktuelle råstoffer. Det har allikevel vært foretatt ganske inngående undersøkelser av alternative prosesser (se avsnitt 7), for at ikke utviklingen skulle bli for sterkt bundet til et bestemt patent.

Separasjon av yttrium fra sjeldne jordarter ved ekstraksjon fra tiocyanatløsninger med forskjellige organiske ekstraksjonsmidler, hvoriblant TBP, er for øvrig også dekket av et eldre patent (2) av W. Fischer, pionéren på området SJ-separasjon ved væske-væske-ekstraksjon.

For øvrig har prosessutviklingen i stor utstrekning vært basert på publiserte arbeider over de aktuelle ekstraksjonssystemer. Peppard og medarbeidere har publisert grunnleggende studier både av HDEHP-systemet (3, 4) og av TBP-ekstraksjon (5, 6), mens en rekke publikasjoner av Smutz et al. (7-10) har hovedvekten på prosesstekniske aspekter.

Angående oppslutning av xenotim forelå det en del japanske arbeider (11-13).

For øvrig har prosessutviklingen i fase II for en stor del bygget på resultatene fra fase I (14).

2.3 Resultater

På råstoffsektoren har det vært foretatt utvikling av anriknings- og oppslutningsprosesser for tre potensielle råstoffer: hematitt-karbonatitt fra Fensfeltet, apatitt fra Ødegaarden og xenotim-konsentrat fra Glamsland. Førstnevnte materiale er blitt undersøkt ved NGU og Oppredningslaboratoriet, N.T.H. (15), apatitten ved Oppredningslaboratoriet og Institutt for Uorganisk Kjemi, N.T.H. (16) og xenotim-konsentratet har vært gjenstand for spesielle oppredningstekniske undersøkelser (17) og for oppslutningsforsøk ved IFA (18). Disse forsøkene, som besto i "våttoppslutning" og "tørropps slutning" av xenotim og xenotim-konsentrat med svovelsyre, viste at yttriumutbytter på 80-90 % kan oppnås med begge metoder, både på batch-vis og kontinuerlig basis. For yttriumfattig konsentrat fra Glamsland (≈ 1 % Y) er "tørropps slutning" det eneste økonomiske alternativ. Det må utvikles hensiktsmessig apparatur for denne metoden.

Forsøk på svovelsyrelutning med Fensmalm og slagg etter smelting av slik malm viste et økonomisk uakseptabelt syreforbruk (15). Forsøkene med apatittoppslutning viste at SJ-innholdet kan ekstraheres med godt utbytte med både salpetersyre og svovelsyre, i sistnevnte tilfelle eventuelt i forbindelse med en teknisk prosess for produksjon av fosforsyre (16). Metoder for utvinning av yttrium og SJ fra fosforsyren er foreløpig ikke undersøkt.

Prosessutviklingen ved IFA har, bortsett fra oppslutningsforsøkene, vært konsentrert om væske-væske-ekstraksjonsprosessene for yttriumseparasjon. Fremgangen i arbeidet er rapportert i tre statusrapporter (19-21), dessuten er det gitt særskilte rapporter om arbeidet med HDEHP-ekstraksjon (22) og TBP-ekstraksjon (23).

Undersøkelser av yttriumseparasjon ved ekstraksjonskromatografi (24) og ionebytterkromatografi (25) er også rapportert.

Til støtte for de prosesstekniske undersøkelser av HDEHP-ekstraksjon ble det foretatt en del fordelingsmålinger ved Avdeling for Kjerne-

kjemi, Oslo Universitet (26).

Forsøk med HDEHP-ekstraksjon i en Podbielniak-ekstraktor (sentrifugalekstraktor) ble også utført ved Institutt for Kjemiteknikk, N.T.H. (27).

Likevektsmålingene med HDEHP-systemet viste at ekstraksjonsmekanismen er mer komplisert enn den enkle ionvebyttermekanismen som opprinnelig ble postulert av Peppard et al. (3, 4). Dette har konsekvenser for de praktiske ekstraksjonsprosesser.

Ved ekstraksjonsforsøk i kontinuerlig motstrømsapparat er 80-90 % yttriumekstrakter oppnådd med > 99 % utbytte i 8-trinns ekstraktorer. Yttrium kan tilbakeekstraheres fra organisk fase med 6 N salpetersyre, mens det eneste effektive middel av de som har vært undersøkt for tilbakeekstraksjon av de tyngste SJ, har vist seg å være 20 % flussyre. Både mixer-settlere og pulskolonner viste seg egnet for HDEHP-ekstraksjon, mens Podbielniak-ekstraktoren hadde svært lav effektivitet.

TBP-ekstraksjon for renfremstilling av yttriumoksyd ble prøvet i to forskjellige versjoner: dels ekstraksjon fra tiocyanatløsninger (2), dels ekstraksjon fra nitratløsninger tilsatt en chelatdanner. Likevektsmålinger viste noe bedre separasjonsmuligheter med chelatsystemet, men tiocyanatsystemet viste seg lettere å tilpasse en kontinuerlig, flertrinns ekstraksjonsprosess (23).

Utviklingen har derfor først og fremst vært konsentrert om dette systemet. Det ble gjort ekstraksjonsforsøk både i mixer-settlere og pulskolonner. Forsøkene viste at høy produktrenhet (opptil 99,99 %) kan oppnås selv med ganske få (8) trinn, men utbyttet må da holdes lavt. For å kombinere høy renhet (> 99,9 %) med et ekstraksjonsutbytte > 95 % vil det kreves forholdsvis mange trinn (ca. 60).

Forsøkene med mixer-settlere i halvteknisk målestokk har teknisk sett forløpt tilfredsstillende, men på grunn av den begrensede

mengde disponibelt utgangsmateriale var det vanskelig å etablere optimale betingelser, fordi forsøk av maks. 20 timers varighet kunne gjennomføres. Fortsatte forsøk i samme apparatur bør gjennomføres med større råstoffmengder, for å finne frem til de beste betingelser for høy produktrenhet kombinert med tilfredsstillende utbytte og produksjonshastighet.

Det er demonstrert at tiocyanat kan gjenvinnes fra filtrater etter produktfelling ved TBP-ekstraksjon og tilbakeekstraksjon med ammoniakkløsning.

Forsøkene med ekstraksjonskromatografi ga god separasjon fra tunge SJ, bortsett fra dysprosium, noe som antagelig skyldtes ufullstendig kompleksering av Dy i utgangsløsningen (24). Det anvendte ekstraksjonsmiddel, Aliquat-336, bør utprøves også i en ordinær væske-væske-ekstraksjon.

Ionebytterforsøkene ga til dels negative resultater (25), som indikerte at en enkel ionebytterprosess (HEDTA-eluering) for separasjon av yttrium fra en "tung" fraksjon ikke lar seg realisere. For å øke renheten på sluttproduktet, f.eks. fra 99,9 til 99,99 %, skulle derimot en slik prosess være egnet, uten at dette prosesstrinnet vil føre til vesentlig redusert utbytte.

3. RÅSTOFFER

3.1 Oversikt

Den kjemiske prosess for utvinning av sjeldne jordarter begynner med oppløsning, oppslutning eller utlutning av mineral eller malmkonsentrat for å bringe jordartene i løsning. Etter denne definisjonen har følgende råstoffer vært omfattet av prosessutviklingen: mineralene gadolinitt, euxenitt og xenotim, med opprinnelse i Evje; apatitt fra Ødegaarden; monazittholdig jernmalm fra Fensfeltet; og et tungmineralkonsentrat fra Glamsland inneholdende ca. 3 % xenotim og noe monazit.

Karbonatitt fra Fensfeltet, hvor SJ-innholdet foreligger som mineraler av bastnäsittypen (15) har vært gjenstand for oppredningstekniske, men foreløpig ikke for prosesskjemiske undersøkelser.

Råstoffene har høyst forskjellige mineralogiske og kjemiske egenskaper, som er av utslagsgivende betydning for de anriknings- og oppslutningsmetoder som eventuelt skal benyttes. De rene mineraler fra Evje utgjør konsentrerte SJ-råstoffer, i de øvrige råmaterialer er SJ-innholdet lavt. Gadolinitt er et forholdsvis lettløselig silikat, euxenitt et tungtløselig niobat-tantalat, xenotim og monazit fosfater som løses relativt lett i svovelsyre. Apatitten, hvor jordartene er inkorporert i krystallgitteret, løses lett i salpetersyre, og også ved svovelsyrebehandling kan SJ-innholdet bringes i løsning med 70-85 % utbytte (16). Bastnäsittmineralene er av fluorkarbonattypen og er antagelig nokså vanskelig å oppslutte.

SJ-fordelingen er også variabel, fra overveiende tunge SJ og yttrium i gadolinitt, euxenitt og xenotim, til overveiende lette SJ i monazit og bastnäsitt. For sammenligning er en del analyseverdier for de forskjellige råstoffer gjengitt i tabell 3.1. En grafisk fremstilling av verdiene er gitt i figur 3.1, a og b.

3.2 Forbehandling

Forut for anvendelsen i prosesskjemiske studier har råmaterialene

vært gjenstand for behandling som knusing og maling, eventuelt anrikning.

Renmineralene som er blitt brukt i prosessutviklingen ved IFA (gadolinitt og xenotim), ble knust, malt og avslammet ved Oppredningslaboratoriet, N.T.H..

Tungmineralkonsentrat fra Glamsland ble fremstilt ved forskjellige anrikningsmetoder som er beskrevet i detalj annet steds (17).

Apatittkonsentratet som ble brukt ved oppslutningsforsøkene ved Institutt for Uorganisk Kjemi, N.T.H., ble fremstilt ved flotasjon ved Oppredningslaboratoriet.

En spesiell form for forbehandling var det smelteforsøket med Fensmalm som ble utført ved Fiskaa Verk høsten 1968. Slaggen fra denne smeltingen var gjenstand for analyser og noen enkle utlutningsforsøk ved IFA.

3.3 Oppslutning

3.3.1 Gadolinitt og euxenitt

I fase I av arbeidsprogrammet ble oppslutningsmetoder for gadolinitt og euxenitt utviklet og demonstrert ved IFA og ved Institutt for Uorganisk Kjemi, N.T.H. (14). Prosessutviklingen i fase II ved IFA ble i det alt vesentlige basert på gadolinitt som utgangsmateriale. Ca. 90 kg av dette mineralet er blitt løst i løpet av 1968 (ca. 60 kg ble brukt ved forsøkene i 1967).

Oppslutningsmetoden var den som ble funnet mest hensiktsmessig med den disponible apparatur (14): batchvis oppslutning med konsentrert salpetersyre (21 l syre til 7 kg mineral), fraskilling og vask av uløst materiale ved dekantering, og delvis nøytralisering av de sure oppslutningsløsninger før videre behandling.

Oppslutning av gadolinitt er vist i figur 3.2.

3.3.2 Xenotim og xenotimkonsentrat

Oppslutningsforsøk med xenotim fra Evje og med xenotimholdig konsentrat fra Glamsland ble utført ved IFA høsten 1968 (18). Oppslutningen ble gjort med konsentrert svovelsyre etter to forskjellige metoder: "Våtoppslutning", hvor syremengden er tilstrekkelig til å danne en flytende masse eller slurry, og "tørroppslutning", hvor syreoverskuddet søkes redusert, slik at oppslutningsmassen må behandles som en deig eller en delvis tørr masse. Disse metoder krever vesensforskjellig apparatur.

Alle forsøk var relativt kortvarige og ble utført i liten målestokk (g-kg-mengder). Våtoppslutningen ble prøvet både batchvis og i kontinuerlig apparatur. Parametrene som ble undersøkt, var: a) kornstørrelsen; b) mengdeforholdet mellom syre og xenotim; c) oppslutningstiden; og d) oppslutningstemperaturen.

Meget gode oppslutningsutbytter (ca. 99 %) ble oppnådd med ren xenotim, med flotasjons- og vaskebordskonsentrater fra Glamsland lå utbytterne på 80-90 %. Tørroppslutning ble først undersøkt ved noen enkle forsøk på varmeplate, senere i forskjellig apparatur, som roterende kolbe (simulering av rulleovn), en roterende skiveovn stilt til rådighet av Det Norske Zinkkompani A/S (figur 3.3), og en kombinert elte- og oppslutningsapparat (figur 3.4). De oppnådde utbytter varierte sterkt med metode og betingelser og lå i beste fall på ca. 95 %.

3.3.3 Apatitt

Ved Institutt for Uorganisk Kjemi, N.T.H., er det gjort oppslutningsforsøk med apatitt fra Ødegaarden (16). Det ble dels gjort oppslutning med salpetersyre etterfulgt av SJ-utfelling ved delvis nøytralisasjon med ammoniakk, dels ble oppslutningen utført med svovelsyre ved betingelser lik dem man har ved teknisk produksjon av fosforsyre fra apatitt. Ved de sistnevnte forsøk ble det funnet at yttriuminnholdet i apatitten kan overføres til væskefasen (fosforsyren) med utbytter på 70-85 %.

Ved oppslutning med salpetersyre går yttrium kvantitativt i løsning, men det oppnås bare en beskjeden anrikning ved fellingen med ammoniak (16).

3.3.4 Fensmalm og -slag

Forsøk på svovelsyrelutning av jernmalm (hematitt) fra Fensfeltet er utført ved Oppredningslaboratoriet, N.T.H. (15). Innflytelsen av konsentrasjon og mengde av syre på yttriumutbyttet ble undersøkt. Det ble funnet at 50 % svovelsyre i et mengdeforhold på 500 ml pr. kg malm ga et utbytte på ca. 90 %. Ved disse betingelser gikk også 12 % av jerninnholdet i malmen i løsning.

Syreforbruket kan muligens reduseres, f.eks. ved tilsetning av et oksydasjonsmiddel. Det vil også avhenge av karbonatinnholdet i malmen.

Slaggen etter smelteforsøket med Fensmalm som ble utført ved Fiskaa Verk, ble analysert ved IFA og viste en anrikning av yttrium og SJ med en faktor 4-5. Det ble også gjort forsøk med svovelsyrelutning av slaggen, som var sterkt basisk. Etter oppslemming med 5 % svovelsyre ble det tilsatt kons. H_2SO_4 til pH = 1. Yttriumutbyttet var da ca. 90 %. Nødvendig syreforbruk ble funnet å være 700 ml kons. H_2SO_4 pr. kg slag.

3.4 Konklusjoner

Gadolinit er ubetinget det mest bekvemme utgangsmateriale for yttriumfremstilling som hittil har vært forsøkt. Ren xenotim (eller rike xenotimkonsentrater) lar seg også lett oppslutte i konsentrert svovelsyre med godt utbytte (ca. 99 %). Yttriumfattige xenotimkonsentrater (Glamsland) kan også "våtoppsluttet" med relativt godt utbytte (80-90 %).

Syreforbruket blir imidlertid prohibitivt ved denne metoden. En økonomisk vurdering (18) viser at råstoff med mindre enn 10 % yttriumoksyd er uegnet for behandling etter en vanlig våtveisprosess. Forsøk med "tørroppslutning" (sulfatiserende røsting) indikerer at denne metoden vil gi tilfredsstillende resultater selv ved så lave yttrium-

konsentrasjoner som 1-2 %. Det gjenstår å finne frem til den mest hensiktsmessige apparatur for denne oppslutningsmetoden.

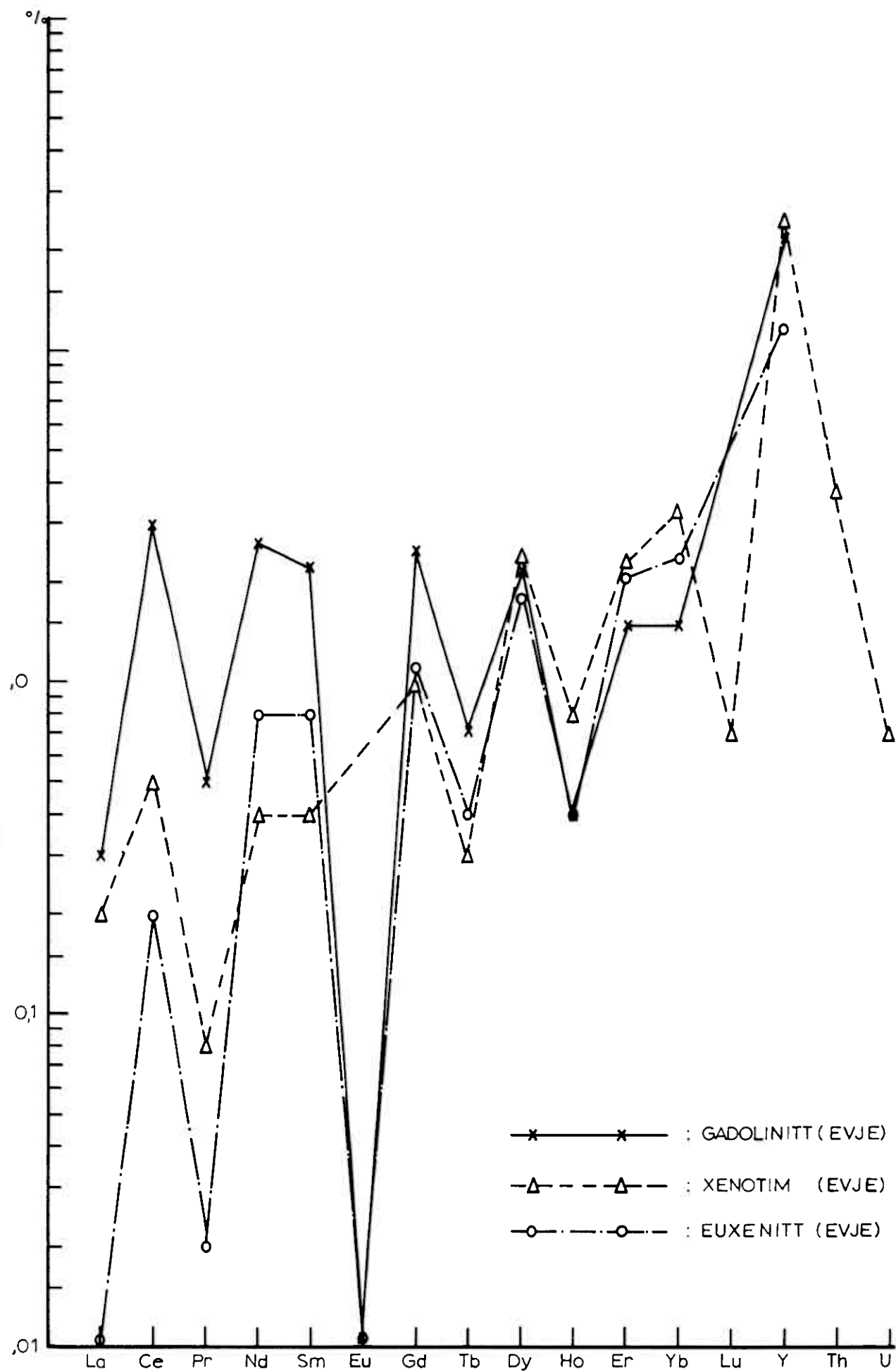
Forsøk med apatittoppslutning (16) indikerte at en industriell prosess for fosforsyrefremstilling av apatitt uten for store modifikasjoner vil kunne gi relativt godt utbytte av yttrium og SJ i fosforsyren (70-85 %). Det gjenstår imidlertid å finne en tilfredsstillende metode for ekstraksjon av Y- og SJ-innholdet fra fosforsyren.

Forsøk med svovelsyrelutning av SJ-innholdet i jernmalm fra Fensfeltet og i slagg etter smelting av slik malm, har indikert syreforbruk på henholdsvis 450 kg H_2SO_4 (kons.) pr. tonn malm og 1250 kg H_2SO_4 (kons.) pr. tonn slagg. Dette er åpenbart helt prohibitive forbruk for yttriumutvinning alene, idet innholdet av yttriumoksyd er ca. 200 g/tonn malm og ca. 1000 g/tonn slagg.

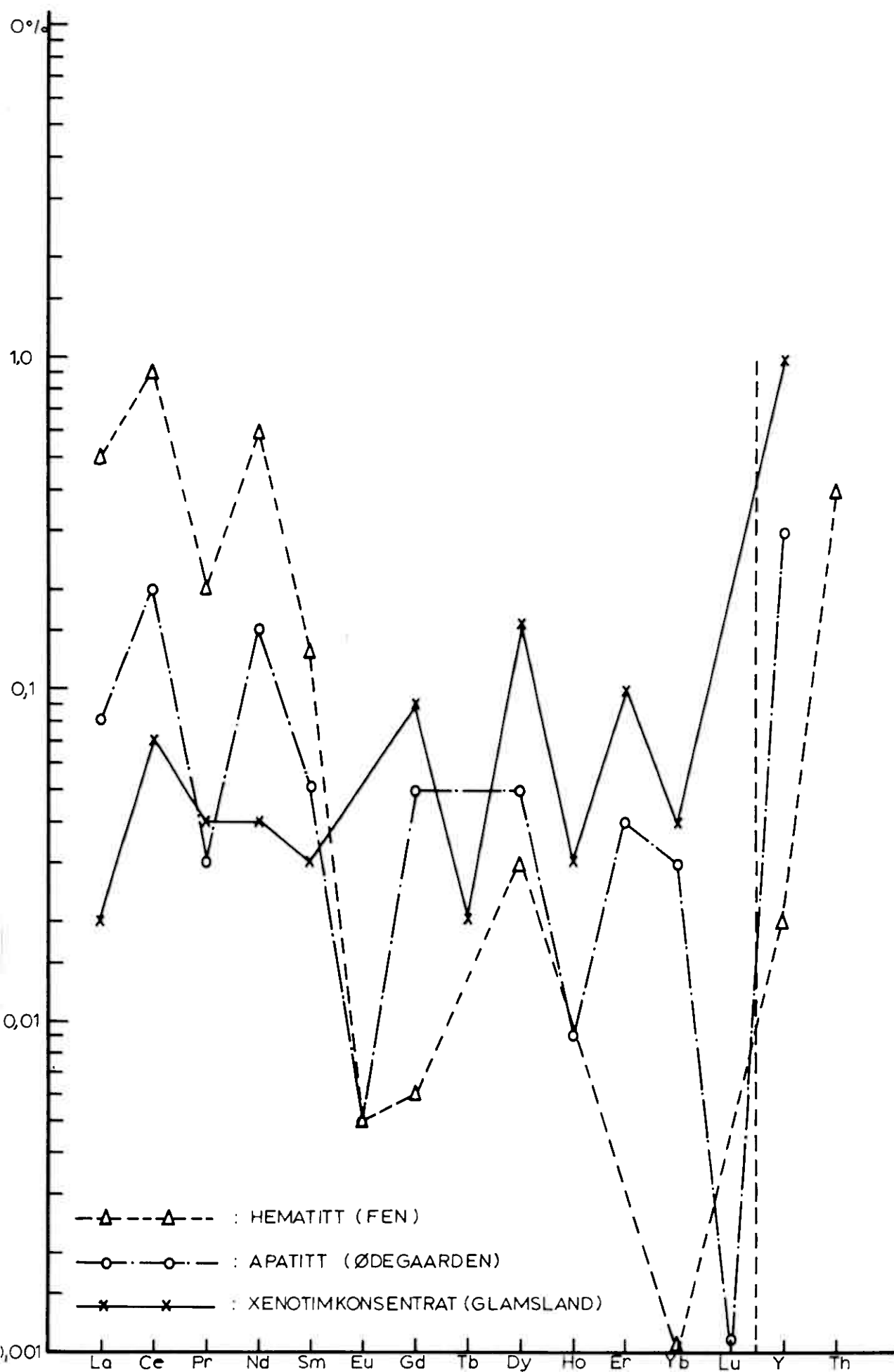
TABELL 3.1 Oversikt over SO-analyser av forskjellige råstoffer

Element % Råstoff	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y	Th	U
GADOLINITT (EVJE)	0,3	3,0	0,5	2,6	2,2	$2,2 \times 10^{-3}$	2,5	0,7	2,2	0,4	1,5	1,5		22		
EUXENITT (EVJE)	0,01	0,2	0,02	0,8	0,8	0,01	1,1	0,4	1,8	0,4	2,1	2,4		12		
XENOTIM (EVJE)	0,2	0,5	0,08	0,4	0,4		1,0	0,3	2,4	0,8	2,3	3,3	0,7	25	3,8	0,7
XENOTIM- KONSENTRAT (GLAMSLAND)	0,02	0,07	0,04	0,04	0,03		0,09	0,02	0,16	0,03	0,1	0,04		1		
APATITT (ØDEGAARDEN)	0,08	0,2	0,03	0,15	0,05	5×10^{-3}	0,05		0,05	9×10^{-3}	0,04	0,03	1×10^{-3}	0,3		
KARBONATITT (FEN)	0,3	0,65	0,08	0,2	0,07				7×10^{-3}			$< 5 \times 10^{-3}$		0,02		
HEMATITT (FEN)	0,5	0,9	0,2	0,6	0,13	5×10^{-3}	6×10^{-3}		0,03			$< 5 \times 10^{-3}$		0,02	0,4	
HEMATITTSLAGG (FEN)		2,5			0,25	0,03	0,04							0,85	2,0	

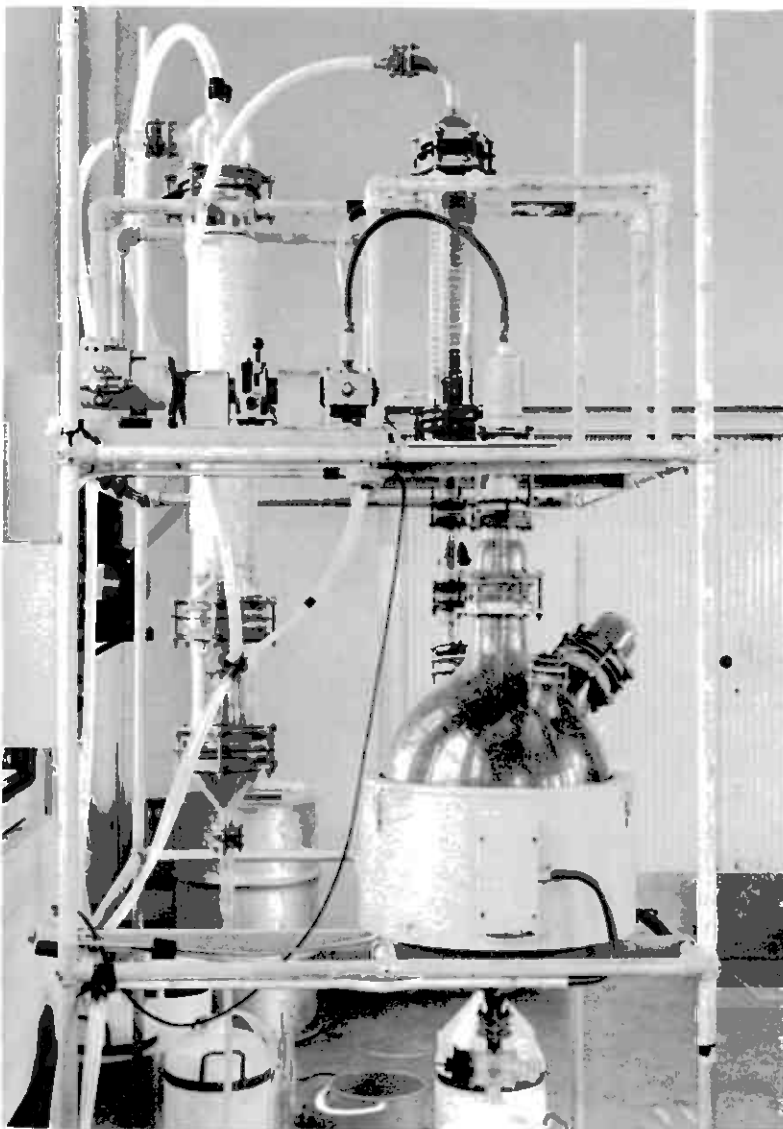
Analysene er hovedsakelig utført ved røntgenfluorescensspektrometri (avrundete verdier).



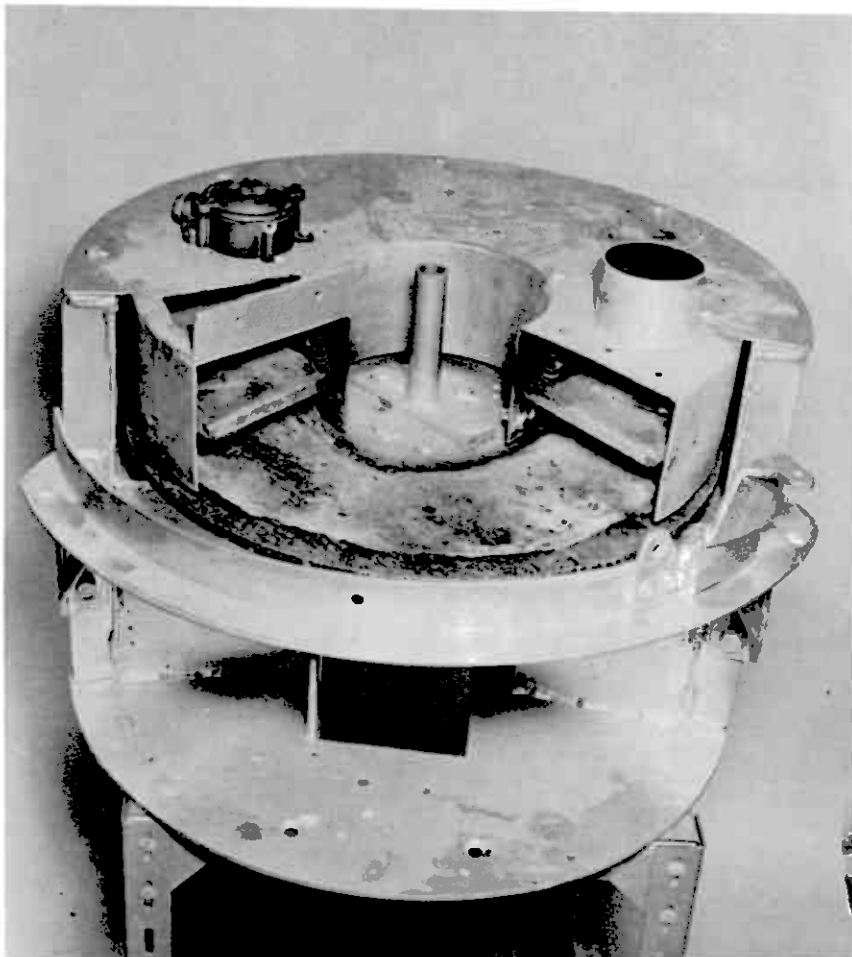
FIGUR 3.1 a Grafisk fremstilling av SJ-innhold i mineralene gadolinit, xenotim og euxenit.



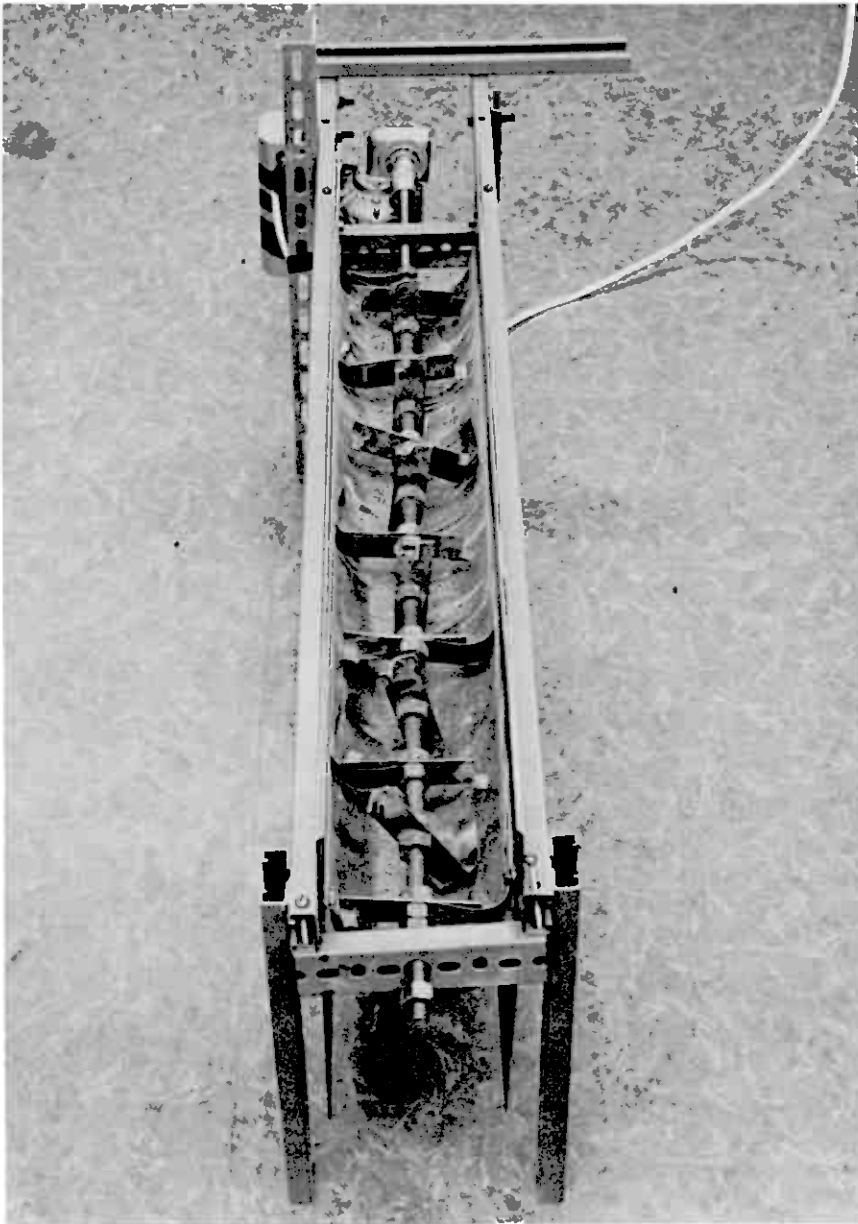
FIGUR 3.1 b Grafisk fremstilling av SJ-innholdet i tre potensielle råstoffer.



FIGUR 3.2 Oppslutning av gadolinit med salpetersyre.



FIGUR 3.3 Roterende skiveovn som har vært brukt ved "tørroppsutning" av xenotimkonsentrat. (Ovnen er stilt til disposisjon av Det Norske Zinkkompani A/S.)



FIGUR 3.4 Apparat for kombinert iblanding av
svovelsyre og oppslutning av xenotim-
konsentrat.

4. MELLOMPRODUKT

Fra begynnelsen av tok prosessutviklingen sikte på at det skulle fremstilles et mellomprodukt på basis av oppslutningsløsninger, før den egentlige fraksjonering og renfremstilling av sjeldne jordarter ble påbegynt. Mellomproduktet skulle etter forutsetningene være et SJ-konsentrat med samme elementfordeling som i råstoffet, men av størst mulig renhet med hensyn på SJ. Man gikk derfor inn for å fremstille mellomproduktet ved oksalatfelling, som er forholdsvis selektiv for SJ, med etterfølgende kalsinering til en oksydblanding.

Denne fremgangsmåten ble også fulgt i stor utstrekning ved fremstilling av feedløsninger for ekstraksjonsforsøk. Da prosedyren er nok så omstendelig og tidkrevende og dessuten lett fører til tap ved fellings- og filtreringsoperasjonene, har man søkt etter muligheter for en mer direkte overgang fra oppslutning - utlutning til fraksjonerings- og separasjonsprosessene.

De alternativer som har vært forsøkt, er:

- a) fremstilling av feedløsning for HDEHP-ekstraksjon ved å ekstrahere SJ-innholdet fra nøytraliserte gadolinittløsninger med 50 % TBP og strippe det ut igjen med vann eller svak syre;
- b) direkte HDEHP-ekstraksjon av nøytraliserte gadolinittløsninger (14);
- c) direkte HDEHP-ekstraksjon av svovelsure oppslutningsløsninger på xenotimbasis, etter tilsats av salpetersyre (22).

4.1 Fremstilling av mellomprodukt ved felling

Oksalatfelling i oppslutningsløsninger på gadolinitt- og euxenitt-basis ble utredet i fase I av arbeidsprogrammet (14). Felling ved pH = 1 og et oksalatsyreoverskudd tilsvarende minst tre ganger støkiometrisk mengde ga tilfredsstillende utbytter (> 95 %).

Nøytralisering før oksalatfelling bør fortrinnsvis gjøres med ammoniakk (fremfor f.eks. NaOH) da medfelt ammoniumoksalat vil spaltes ved den etterfølgende kalsinering. Etter filtrering, vasking og tørking av oksalatene overføres de til oksyder ved kalsinering ved 850 - 900 °C.

4.2 Vaske-vaske-ekstraksjon av oppslutningsløsninger

For mixer-settler-forsøk i halvteknisk målestokk krevdes relativt store mengder feedløsning, som måtte fremstilles på basis av gadolinittekstrakter.

De delvis nøytraliserte gadolinittløsningene inneholdt en jernfelling som var vanskelig å fjerne ved filtrering, dessuten ble det funnet at veien om oksalatfelling-filtrering-kalsinering og oppløsning av oksyder ville kreve for mye tid. Det ble derfor utviklet en raskere metode, som gikk ut på direkte ekstraksjon med 50 % TBP av SJ-innholdet i de jernhydroksydholdige gadolinittløsningene. TBP-fasene ble strippet med vann eller svak syre, og stripløsningen kunne lett justeres til en passende feedløsning for HDEHP-ekstraksjon. Prosessteknisk var metoden meget enkel:

TBP ble pumpet inn i en beholder med gadolinittløsning gjennom en vaskefordeler i bunnen av beholderen, ble samlet opp på toppen og derfra ført til en mixer-settler for stripping. Ved å resirkulere TBP-fasen mellom gadolinitt- og stripløsning en tid, ble SJ-innholdet overført med godt utbytte fra førstnevnte til sistnevnte løsning. Prinsipielt var det altså en differentialekstraksjon som ble foretatt. Prosessen er skjematisk fremstilt i figur 4.1.

Forsøkene med direkte HDEHP-ekstraksjon av gadolinittløsninger i fase I (14) viste at dette var et fullstendig brukbart alternativ, som lot seg gjennomføre både i mixer-settlere og pulskolonner.

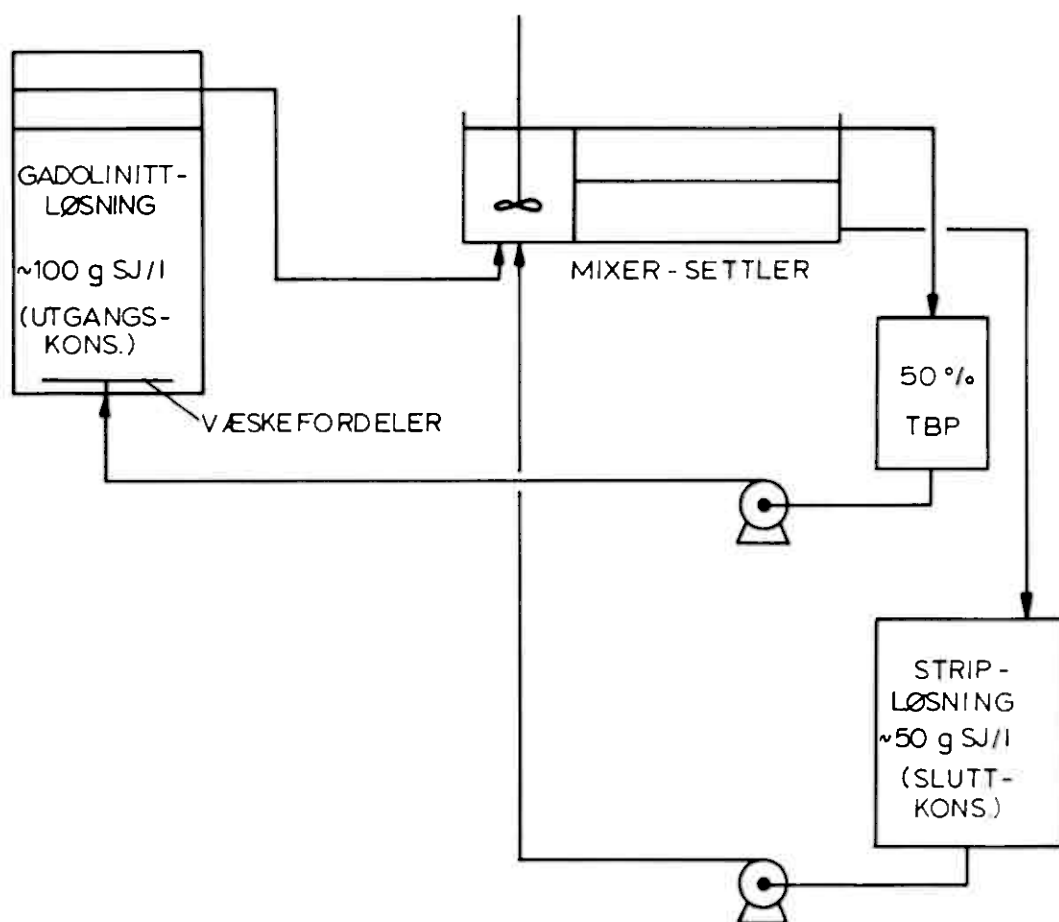
Av større praktisk betydning er vel imidlertid muligheten for direkte HDEHP-ekstraksjon av oppslutningsløsninger på xenotimbasis. Både fordelingsmålinger og et forsøk i laboratorie-mixer-settler (22) indikerer at dette vil la seg gjennomføre, og at hele prosessen for frem-

stilling av mellomprodukt derved kan gjøres overflødig. En del forhold ved den direkte ekstraksjonsprosessen må imidlertid utredes nærmere, blant annet medekstraksjon av elementer som thorium og uran og deres videre skjebne i prosessen.

4.3 Konklusjoner

Den fremstillingen av et mellomprodukt (SJ-konsentrat) som det opprinnelig ble tatt sikte på, kan etter alt å dømme sløyfes ved å la filtrert og justert oppslutningsløsning direkte underkastes HDEHP-ekstraksjon for fraksjonering av SJ-innholdet. Foreløbige forsøk tyder på at dette i alle fall er mulig ved prosesser for fremstilling av yttriumoksyd på basis av råmaterialer som gadolinitt og xenotim.

Fremstillingen av et mellomprodukt via felling og kalsinering byr ikke på problemer i og for seg, men prosessen er tungvint og vil representere en ganske stor andel av de totale prosessomkostninger.



FIGUR 4.1 Skjematisk fremstilling av SJ-ekstraksjon fra ufiltrert gadolinittløsning med 50 % TBP.

5. FRAKSJONERING AV SJELDNE JORDARTER VED HDEHP-EKSTRAKSJON

Di(2-etyl-hexyl) fosforsyre, HDEHP, er et av de mest omtalte ekstraksjonsmidler i forbindelse med prosesser for separasjon av sjeldne jordarter. Det anvendes i industrielle SJ-prosesser bl.a. av Molybdenum Corporation of America (28), Typpi Oy (29) og av gruveselskapene Denison Mines, Stanrock og Rio Algom for ekstraksjon av et yttriumkonsentrat (30).

Separasjon av sjeldne jordarter i en "lett" fraksjon og en "tung" fraksjon, inklusive yttrium, ved HDEHP-ekstraksjon, er en del av Peppards og Masons patenterte prosess for yttriumfremstilling (1). Som nevnt innledningsvis var dette patentet det viktigste utgangspunkt for den prosessutviklingen som har foregått i fase I og II av arbeidsprogrammet med henblikk på utvinning av yttriumoksyd fra norske mineralforekomster.

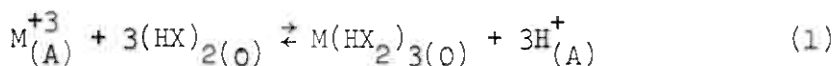
De fleste forsøkene er utført med et ekstraksjonsmiddel bestående av 33 vol % HDEHP i løsningsmidlet Shell-Sol T, en alifatisk petroleumsfraksjon. I fase II har det fortrinnsvis vært benyttet HDEHP levert av Bayer, under betegnelse Di-iso-octylphosphat. Dette produktet ble funnet å være både pris- og kvalitetsmessig overlegent det som ellers fantes på markedet.

Til støtte for prosessutviklingen har det vært foretatt fordelingsmålinger med de aktuelle systemer, for komplettering av de utilstrekkelige data som er tilgjengelige i litteraturen. For øvrig er prosessen forsøkt optimalisert og prøvet ut i forskjellige typer ekstraksjonsapparat, som mixer-settlere, pulskolonner og sentrifugalekstraktor. En samlet beskrivelse av forsøkene med HDEHP-ekstraksjon er gitt i IFA-rapport CH-54 (22).

5.1 Prinsipper og likevektsdata

I et upolart løsningsmiddel, som Shell-Sol T, foreligger HDEHP etter alt å dømme som en dimer. Etter de opprinnelige teorier for mekanismen for HDEHP-ekstraksjon, fremsatt av Peppard et al. (3, 4), skulle

ekstraksjonen kunne uttrykkes ved:



Det foregår etter dette en ioneutveksling mellom vannfasen og den organiske fasen. Ekstraksjonsmidler av denne typen betegnes da også ofte som "flytende ionebyttere".

I henhold til ligning (1) vil fordelingstallene (D_A^O = forholdet mellom metallkonsentrasjonene i organisk og vandig fase ved likevekt) variere med + 3. potens av HDEHP-konsentrasjonen i organisk fase og med ÷ 3. potens av H^+ -konsentrasjonen i vannfasen.

Dette har vist seg å ha begrenset gyldighet. Blant annet har de fordelingsmålingene som er foretatt i fase I og II av prosessutviklingen, vist at fordelingstallene har minima ved bestemte syrestyrker og deretter stiger igjen ved økende syrestyrke (se figur 5.1 og 5.2). Det er dessuten konstatert at ved høye syre- eller saltkonsentrasjoner ekstraheres det også anioner fra vannfasen over i organisk fase. Det kreves altså en mer generell relasjon enn den som er vist i ligning (1), for å gi en tilfredsstillende forklaring på ekstraksjonsforløpet. Owens og Smutz har i en publikasjon høsten 1968 (10) foreslått en slik generell relasjon, som i alle fall gir en kvalitativ forklaring på de observerte forhold.

Likevektsmålinger i forbindelse med prosessutviklingen har vært foretatt dels ved IFA, dels ved Chalmers Tekniska Høgskola i en spesiell apparatur (14), og dels ved Oslo Universitet, Avdeling for Kjernekjemi, i lignende apparatur (26). Likevektsskurver for yttrium, utarbeidet på grunnlag av fordelingsmålinger ved varierende yttrium-konsentrasjoner, er vist i figur 5.3.

5.2 Ekstraksjonsforsøk

Forsøk med kontinuerlig motstrøms ekstraksjon med systemet 33 % HDEHP - Shell-Sol T/SJ-nitratløsninger er blitt utført i 8-trinns

laboratorie-mixer-settler (ca. 0,5 l trinnvolum), 8-trinns mixer-settler i halvteknisk målestokk (ca. 30 l trinnvolum), pulskolonne og Podbielniak-ekstraktor (sentrifugalekstraktor). De sistnevnte forsøk ble utført ved Institutt for Kjemiteknikk, N.T.H., høsten 1968 (27). De omfattet også undersøkelser av 66 % HDEHP som ekstraksjonsmiddel.

Det er også utført et forsøk i laboratorie-mixer-settleren med HDEHP-ekstraksjon fra en sulfatløsning (oppslutningsløsning på xenotimbasis) tilsatt noe HNO_3 (kfr. avsnitt 4.2).

Bortsett fra undersøkelsene i Podbielniak-ekstraktoren og noen innledende forsøk i mixer-settler og pulskolonne, ble alle forsøk foretatt i sammensatteekstraktorer bestående av ekstraksjons- og scrubseksjon. Det ble funnet at ved å regulere forholdet mellom ekstraksjons- og scrubtrinn, og justere syrestyrken i feed- og scrubløsninger på hensiktsmessig måte, kunne man oppnå en gunstig plassering av "partitioning point" ^{x)} kombinert med tilfredsstillende yttriumutbytte.

Flow-sheet for en HDEHP-ekstraksjon i pulskolonner er vist i figur 5.6. Figur 5.7 viser et fotografi av kolonnene. Et trinndiagram for yttrium er gjengitt i figur 5.4 og illustrerer at det oppnås godt yttriumutbytte med 3 ekstraksjonstrinn og 5 scrubtrinn, som ble anvendt i dette forsøket. "Partitioning point" ^{x)} lå her omtrent ved terbioms plass.

Et trinndiagram for et forsøk i Podbielniak-ekstraktoren, gjengitt i figur 5.5, viser at det ble oppnådd mindre enn ett teoretisk trinn i denne ekstraktoren.

5.3 Stripping (tilbakeekstraksjon)

Fordelingsmålingene indikerer at yttrium vil kunne strippest effek-

x) Et punkt i lanthanidrekken angitt ved "atomnummeret" Z_p , som er karakterisert ved at $\geq 50\%$ av lanthanidene med $Z \geq Z_p$ ekstraheres, mens $\geq 50\%$ av lanthanidene med $Z \leq Z_p$ forblir uextrahert, ved en gitt ekstraksjonsprosess.

tivt med 6 N salpetersyre, mens tilfredsstillende stripping av de tyngste SJ ikke vil kunne oppnås med salpetersyre. Dette ble også bekreftet ved stripforsøk i motstrøms ekstraksjonsapparat. En rekke alternative muligheter ble undersøkt, og den eneste virkelig effektive løsning ble funnet å være stripping med 20 % flussyre (22). Effekten beror på kombinasjonen av høy syrestyrke og den lave løselighet av SJ-fluoridene som dannes ved strippingen.

5.4 Konklusjoner

5.4.1 Likevektsdata og prinsipper

De fordelingsmålinger som er utført i forbindelse med forsøksprogrammet, har vist at:

- a) syreavhengigheten av fordelingsstallene bekrefter den opprinnelig postulerte kationebyttermekanisme (3, 4) for HDEHP-ekstraksjonen av sjeldne jordarter, men bare ved lave SJ-konsentrasjoner og lave til moderate syrestyrker;
- b) det opptrer avvik fra denne mekanismen ved høye syrestyrker, høye salt- (anion-) konsentrasjoner og makro-SJ-konsentrasjoner. Avviket er av samme type som de som beskrives i nyere publikasjoner (9, 10) og lar seg forklare kvalitativt ved de generelle ekstraksjonsrelasjoner som er utledet av Owens og Smutz (10);
- c) fordelingsstallenes avhengighet av HDEHP-konsentrasjonen i organisk fase er en annen ved makro-SJ-konsentrasjoner enn den som ble funnet ved tracerkonsentrasjoner (3, 4), noe som også tyder på avvik fra den rene kationebyttermekanisme;
- d) fabrikat og renhet av den anvendte HDEHP er av mindre kritisk betydning enn opprinnelig antatt;
- e) fordelingsstallene er høyere i nitrat- enn i kloridsystemer;
- f) fordelingsstallene i sulfatsystemer øker ved tilsetning av nitrat (HNO_3).

5.4.2 Ekstraksjon

Det ekstraksjonsmidlet som har vært anvendt i et stort flertall av forsøkene, 33 % (1 F) HDEHP i Shell-Sol T, har vist seg å være egnet for fraksjonering av sjeldne jordarter.

Vannfasen kan med fordel være en nitratløsning, men det kan også ekstraheres fra sulfatløsninger, f.eks. direkte på svovelsure opplutningsløsninger. Det vil da være fordelaktig å tilsette nitrat (HNO_3) for å øke fordelingstallene. Ekstraksjon fra kloridløsninger vil muligens gi bedre separasjonsfaktorer, men denne fordel er ikke av vesentlig betydning for fraksjoneringen, og anses ikke å oppveie ulempene ved å arbeide med kloridsystemer (lavere fordelings-tall, større korrosjons- og materialproblemer).

Tilfredsstillende fraksjonering kan oppnås med 3 ekstraksjonstrinn og 5 scrubtrinn, og "partitioning point" kan innstilles ved å regulere syrestyrker i feed- og scrubløsninger. Ved 3 N HNO_3 i scrubseksjonen og ≈ 2 N HNO_3 i ekstraksjonsseksjonen falt "partitioning point" mellom terbium og dysprosium. Ekstraksjonsutbyttet for yttrium var > 99 %.

En forholdsvis alvorlig svakhet ved ekstraksjonsmidlet er at det ikke kan belastes med mer enn $1/6$ mol SJ/l, (teoretisk maksimum). Når det arbeides med feedløsninger på gadolinittbasis, eller av tilsvarende sammensetning, bør SJ-konsentrasjonen ikke overskride ≈ 20 g/l (tilsvarende en yttriumkonsentrasjon på $\approx 0,1$ M).

5.4.3 Stripping

En annen begrensning ved det anvendte ekstraksjonsmiddel er at det er vanskelig å oppnå fullstendig stripping av de tyngste SJ. Disse ekstraheres så effektivt av 1 F HDEHP at tilbakeekstraksjon til en vannfase blir problematisk. Dette er imidlertid påkrevet, da ekstraksjonsmidlet må resirkuleres og en ikke kan tillate at konsentrasjonene av tunge SJ bygger seg opp.

En kombinasjon av høy syrestyrke og lav løselighet av SJ-saltene i vannfasen, slik at de felles ut, har vist seg å være effektiv. Dette kan oppnås ved stripping med flussyre. De utfelte fluorider er vanskelig filtrerbare, men prosessen kan kontrolleres slik at fellingen holder seg i vannfasen, og fullstendig filtrering av stripløsningen vil antagelig ikke være påkrevet. Det anbefales inntil videre å satse på stripping med flussyre. Dersom material- og håndteringsproblemene skulle bli for store, kan alternative metoder utredes nærmere (22).

En effektiv måte å unngå strippingproblemet på ville være å eliminere de tyngste SJ før HDEHP-ekstraksjonen foretas. Dette kan eventuelt oppnås ved først å foreta en TBP/tiocyanat-ekstraksjon, som vil gi en yttriumfraksjon forurensset med lette SJ. Disse kunne så elimineres ved HDEHP-ekstraksjon.

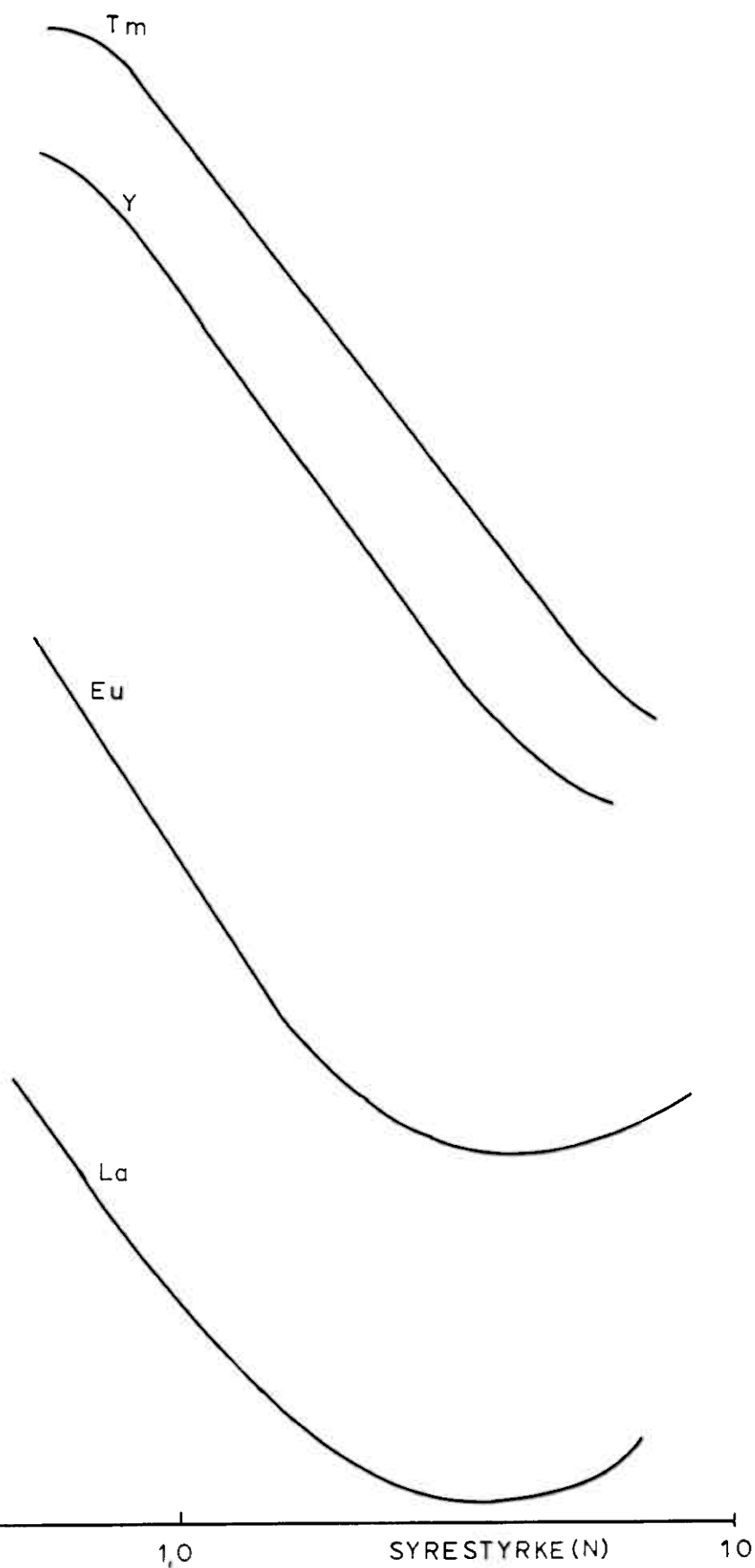
5.4.4 Apparatur

Både mixer-settlere og pulskolonner har vist seg egnet for HDEHP-prosessen. En kvalitativ vurdering viser at en pulskolonne med 15 cm diameter og ca. 6 m høy omtrentlig vil være ekvivalent med et 8-trinns mixer-settler-batteri av den type som ble brukt i forsøksanlegget (ca. 30 l trinnvolum). Nærmere tekniske og økonomiske sammenligninger må gjøres før det kan trekkes noen definitiv konklusjon.

For videre forsøksvirksomhet, inklusive pilotanlegg, anbefales det å bruke mixer-settlere. Disse er lette å prøveta, kan være ute av drift forholdsvis lenge uten at likevektstilstanden forandrer seg, og defekte trinn kan kobles ut relativt enkelt.

Forsøkene i Podbielniak-ekstraktor ga interessante erfaringer, men konklusjonen er at effektiviteten er for lav. Dette skyldes sannsynligvis at den effektive kontakttid i ekstraktoren blir for kort, noe som eventuelt kan bedres ved å gjøre oppholdstiden lengre, kjøre fasene i delvis resirkulasjon e.l. Et ekstraksjonssystem med 66 % HDEHP vil kunne behandles i en sentrifugalekstraktor, men på grunn av vanskelighetene med stripping kan ikke et slikt system anses som et praktisk alternativ.

ORDELINGSTALL

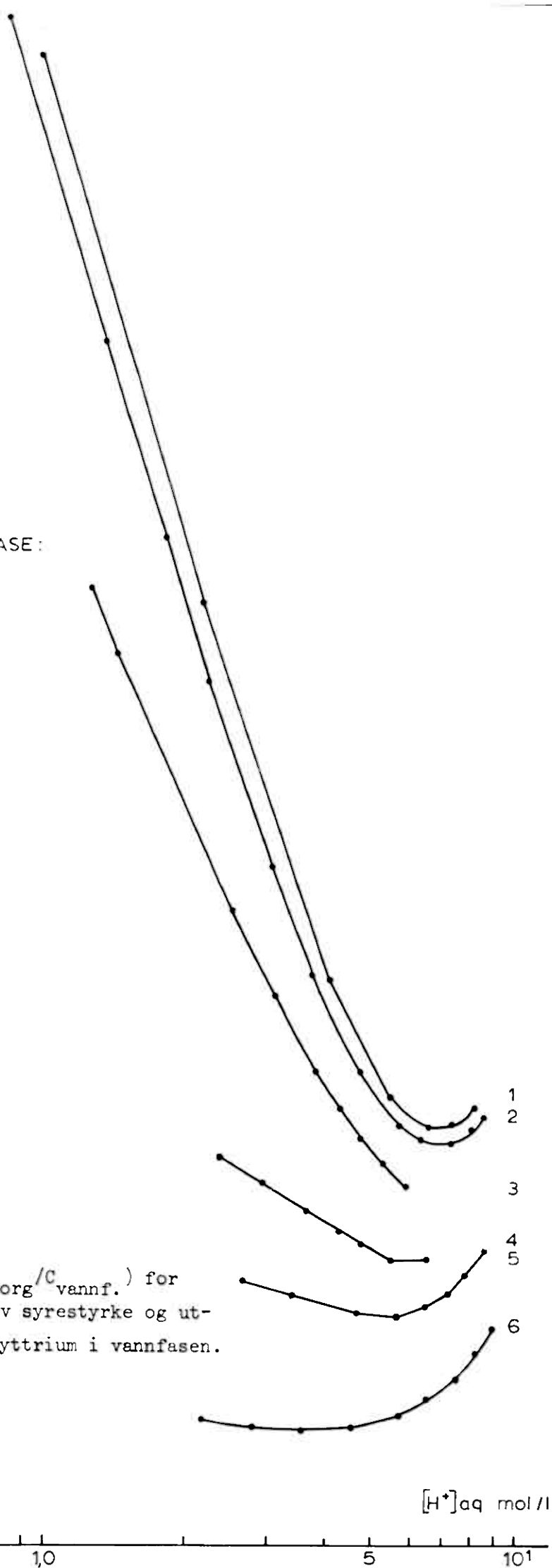


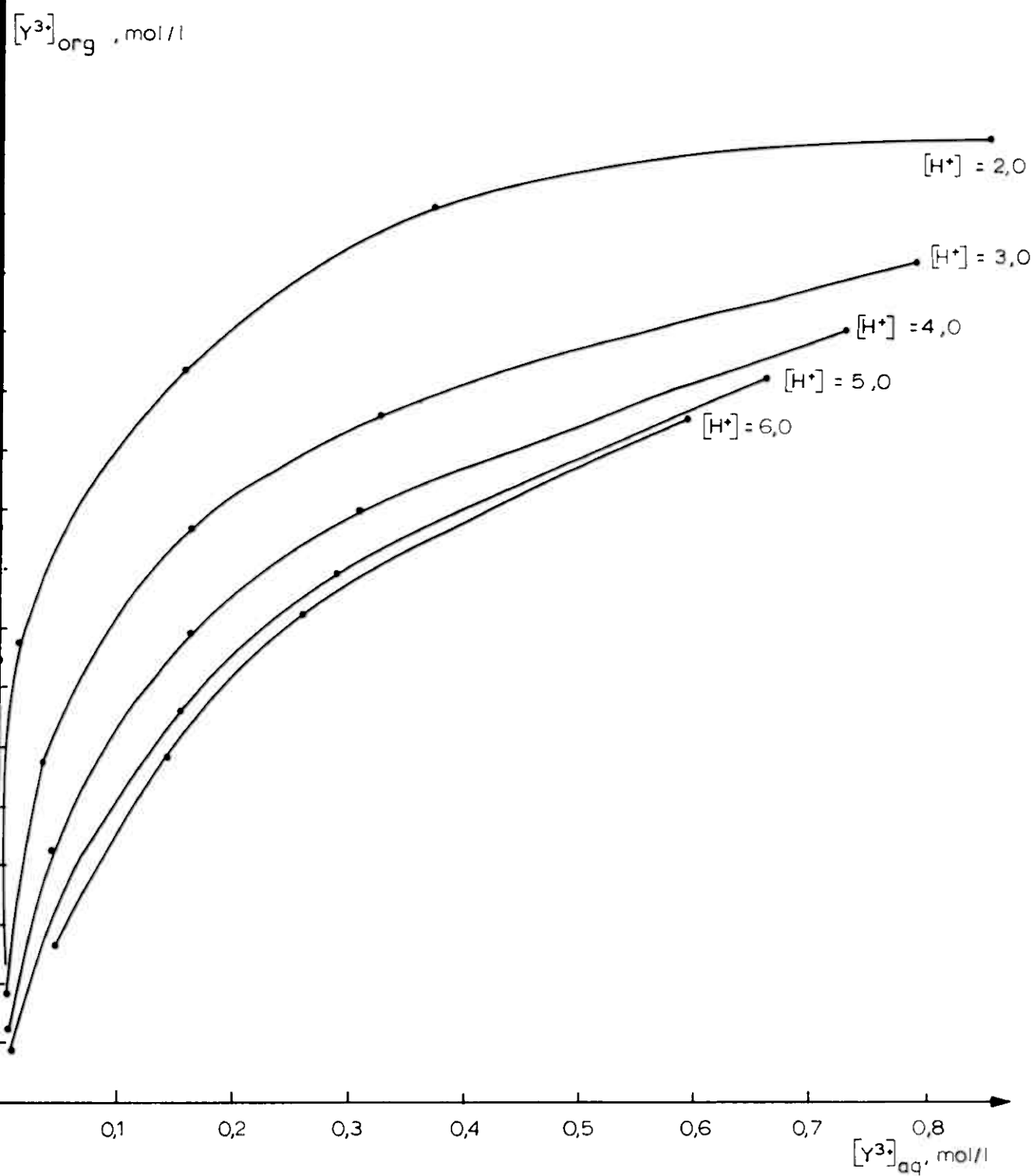
FIGUR 5.1 Fordelingstall (D_A^O = konsentrasjon i organisk fase/konsentrasjon i vannfase ved likevekt) som funksjon av syrestyrken i vannfasen. De rette deler av kurvene har vinkelkoeffisient $\approx \div 3$.

INITIALKONSENTRASJONER VANNFASE:

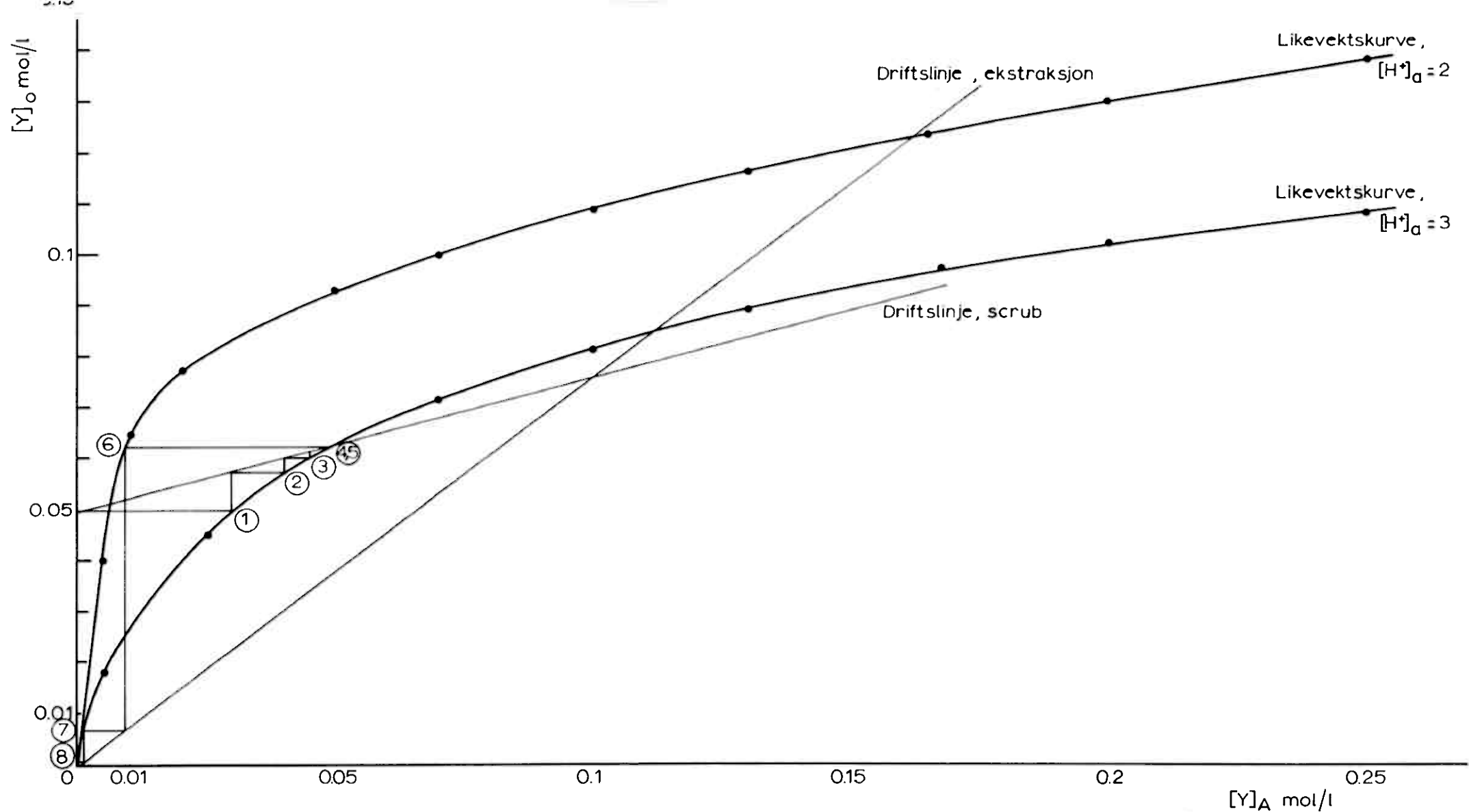
1. ^{90}Y - TRACER, 1 M HNO_3
2. 0,025 M Y^{3+} , 0,5 M HNO_3
3. 0,1 M Y^{3+} , 1 M HNO_3
4. 0,3 M Y^{3+} , 0,2 M HNO_3
5. 0,5 M Y^{3+} , 0,9 M HNO_3
6. 1,0 M Y^{3+} , 1,85 M HNO_3

FIGUR 5.2 Fordelingstall ($D_A^0 = c_{\text{org}}/c_{\text{vannf.}}$) for yttrium som funksjon av syrestyrke og utgangskonsentrasjon av yttrium i vannfasen. (Fra (26).)



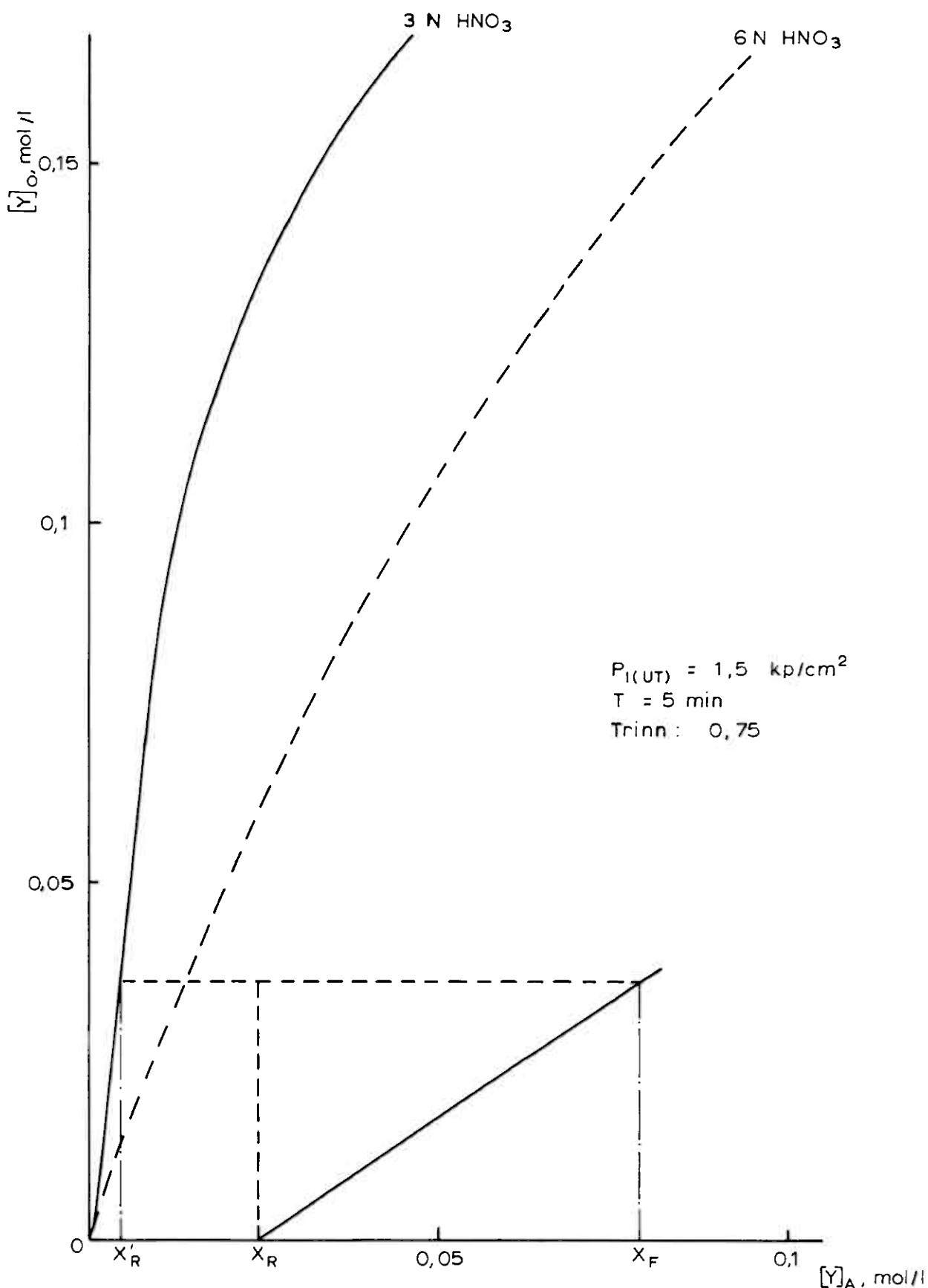


FIGUR 5.3 Likevektskurver for yttrium (sammenhørende likevektsskonsentrasjoner av yttrium i organisk fase og vannfase) ved forskjellige syrestyrker i vannfasen. (Fra (26).)



FIGUR 5.4 Trinndiagram for yttriumekstraksjon med 5 scrubtrinn (1-5) og tre ekstraksjonstrinn (6-8).

Vannfasen i scrubseksjonen $\approx 3 \text{ N HNO}_3$, vannfasen i ekstraksjonsseksjonen $\approx 2 \text{ N HNO}_3$. Yttriumkonsentrasjonen i feedløsningen $= 0,1 \text{ M}$, i ekstraktet $= 0,05 \text{ M}$, i raffinatet $< 10^{-3} \text{ M}$



FIGUR 5.5 Likevektsskurver for yttrium med 66 % HDEHP og 3 N, henholdsvis 6 N HNO_3 i vannfasen. Figuren viser også trinn-
 diagram fra et forsøk i Podbielniak-ekstraktor (27).

$$(n = \frac{X_F - X_R}{X_F - X_R^1} = 0,75).$$

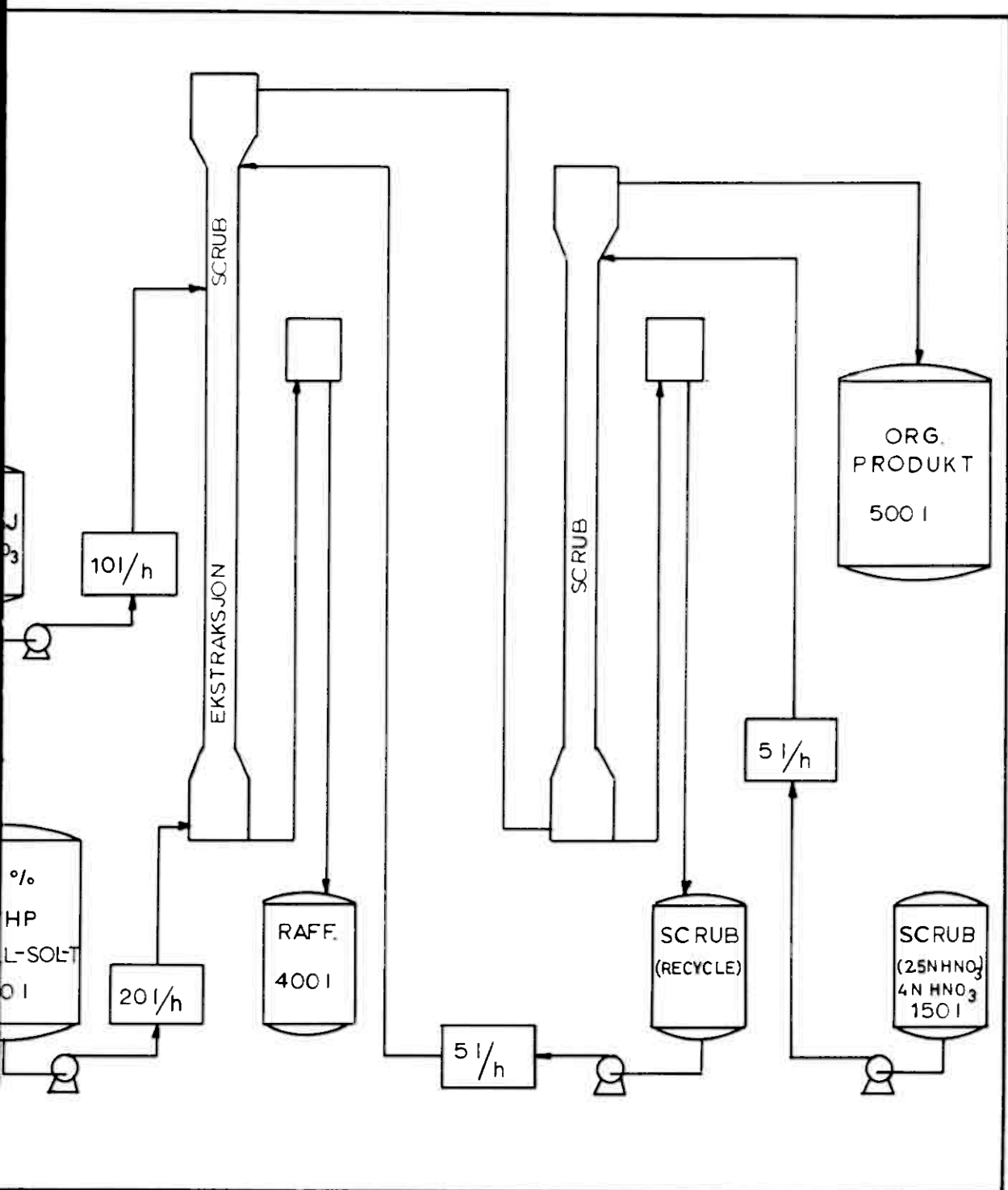
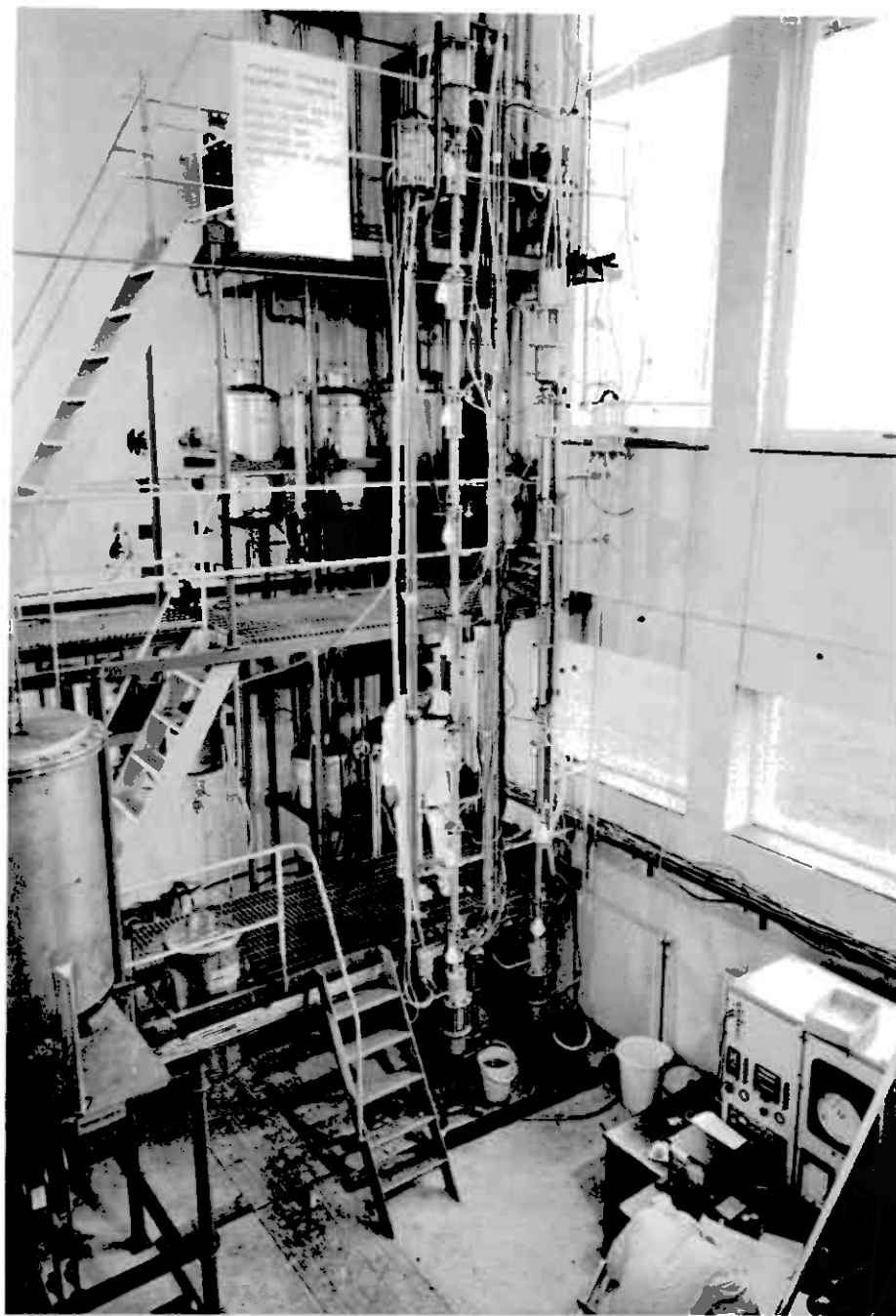


Fig. 5.6 Flow-sheet for HDEHP-extraction in pulscolonner (ca. 4 m ekstraksjonsseksjon og ca. 5,5 m scrubseksjon).



FIGUR 5.7 Pulskolonner med tilleggsutstyr.

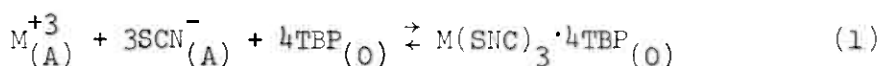
6. RENFREMSTILLING AV YTTRIUMOKSYD VED TBP-EKSTRAKSJON

På grunnlag av Peppards og Masons patent (1) ble det i fase I av arbeidsprogrammet innledet undersøkelser av ekstraksjons-systemet 50 % TBP/SJ-ammoniumtiocyanatløsninger. Undersøkelsene besto i fordelingsmålinger ved de betingelser som var angitt i patentpåstanden. Reproduserbare måleverdier ble ikke oppnådd ved disse betingelser (14), men det ble senere konstatert at tiocyanat-systemet ga tilfredsstillende resultater ved høyere pH-verdier, og utviklingen av dette systemet ble derfor fortsatt. Som et alternativ til TBP/tiocyanatsystemet ble et system med TBP-ekstraksjon fra nitratløsninger tilsatt chelatdannere undersøkt. Disse undersøkelsene ble også videreført i fase II. Ved utprøving av de to systemer i flertrinns kontinuerlige prosesser, viste det seg at separasjonseffekten lettere lot seg utnytte i en flertrinns prosess med tiocyanatsystemet. Hovedvekten ble derfor lagt på utviklingen av dette.

En fullstendig beskrivelse av arbeidet med TBP-systemene er gitt i IFA-rapport CH-55 (23).

6.1 Prinsipper og likevektsdata

I tiocyanatsystemet ekstraheres SJ-elementene med følgende støkiometri (31).



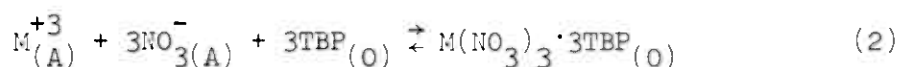
Ved tilstrekkelig konsentrasjon av tiocyanat i vannfasen og innen et begrenset pH-område er fordelingstallene for tunge og middels tunge SJ-elementer (Sm-Yb) en faktor 2 (eller mer) større enn fordelingstallet for yttrium, dvs. separasjonsfaktoren for yttrium fra disse elementer er ca. 2. De muligheter for yttriumseparasjon dette innebærer ble først påpekt av W. Fischer (2, 32), og senere av Peppard og Mason (1).

Fordelingsmålinger ble utført med dette systemet i fase II av

arbeidsprogrammet for å bestemme fordelingsstallenes og separasjonsfaktorenes avhengighet av SJ- og tiocyanatkonsentrasjonene, pH, innhold av andre salter, etc..

Som eksempel på likevektsdata vises i figur 6.1 D/Z-kurver ved to forskjellige tiocyanatkonsentrasjoner.

Ved TBP-ekstraksjon av SJ-nitrater gjelder følgende relasjon:



D/Z-kurvene og derved separasjonsfaktorene, varierer sterkt med systemparametre som syrestyrke, ionestyrke, etc.. Ved høye konsentrasjoner av et uekstraherbart nitrat i vannfasen, f.eks. $NaNO_3$ eller NH_4NO_3 , er fordelingsstallene for all SJ-elementene høye. Det er imidlertid ingen mulighet for yttriumseparasjon, da fordelingsstallene for Y og en rekke tyngre SJ er omtrent like store.

Tilsetter man derimot en chelatdanner, som f.eks. HEDTA (hydrok-syetyl-etylendiamin-trieddiksyre) eller DTPA (dietylen-triamin-pentaeddiksyre) til vannfasen, reduseres ekstraherbarheten for tunge SJ relativt mer enn for yttrium. Dette skyldes at de tunge SJ-elementer danner mer stabile chelater enn yttrium, som derfor blir relativt bedre ekstraherbart. Derved foreligger en mulighet for separasjon.

Forholdene er illustrert i figur 6.2, som viser fordelingsdata ved tilsats av forskjellige mengder HEDTA.

6.2 Ekstraksjonsforsøk

Med TBP/nitrat-chelatdanner-systemet ble det utført ekstraksjonsforsøk i 8-trinns laboratorie-mixer-settler. Det viste seg at den gunstige separasjonseffekten i dette systemet bare ble effektivt utnyttet i et fåtall trinn, fordi masseoverføringen mellom

fasene ble ubetydelig i de fleste trinn. Dette kan igjen forklares av at fordelingstallene for de ukomplekserte SJ har vært svært høye, mens de for den komplekserte del av elementene er svært lave. Systemet kan utvilsomt modifiseres, slik at en mer effektiv flertrinns prosess kan utvikles.

Da TBP/tiocyanatsystemet viste seg lettere å tilpasse, ble det imidlertid først og fremst satset på det. Med dette systemet ble det utført kontinuerlige motstrøms ekstraksjonsforsøk både i laboratorie-mixer-settler, i mixer-settlere i halvteknisk målestokk og i pulskolonner.

Ved de fleste ekstraksjonsforsøkene var utgangsmaterialet en "tung fraksjon" fra en tidligere HDEHP-separasjon, men det ble også gjort endel forsøk med SJ-ekstrakt på gadolinittbasis uten forutgående fraksjonering. Hensikten med dette var å oppnå et konsentrat av yttrium sammen med lette SJ, som så eventuelt kunne fjernes ved en HDEHP-ekstraksjon. Man ville da unngå å få ekstrahert tunge SJ i HDEHP, med de problemer dette medfører for tilbakeekstraksjonen.

Nesten alle ekstraksjonsforsøkene ble utført uten scrubseksjon, med lavt yttriumutbytte for å oppnå høyest mulig produktrenhet, og med fornyet ekstraksjon av stripløsningene for å øke det totale yttriumutbytte. Årsaken til dette var at disponibelt trinnantall var for lavt til å kombinere høy produktrenhet med høyt utbytte. Bare ved et par av mixer-settler-forsøkene i halvteknisk målestokk ble det innført en scrubseksjon for å redusere yttriumtapet.

Flow-sheet for et slikt forsøk, hvor det er brukt tre scrubtrinn, er vist i figur 6.3. Det fremgår at det også er brukt 12 striptrinn og to trinn for vask av raffinatet med Shell-Sol T, det siste for å fjerne TBP fra produktløsningen.

Figur 6.4 viser et fotografi av mixer-settler-apparaturen.

6.3 Stripping, gjenvinning av tiocyanat

Stripping av SJ fra TBP-fasen byr ikke på særlige problemer. Mest effektiv stripping av metallene oppnås med sure løsninger, mens tiocyanat strippest best med nøytrale eller basiske løsninger. Som et kompromiss er en stripløsning med $\text{pH} = 3$ funnet anvendelig. Med 12 striptrinn oppnås da kvantitativ tilbakeekstraksjon av både metaller og tiocyanat.

Det er også gjort forsøk for å komme frem til en metode for gjenvinning av tiocyanat fra strip- og produktløsninger. Dette vil kunne redusere driftsutgiftene betraktelig, ved en industriell prosess. Det er funnet at tiocyanat ekstraheres effektivt fra sure løsninger med blant annet 50 % TBP, hvorfra det kan strippest med nøytrale eller ammoniakkalske løsninger og resirkuleres i prosessen.

6.4 Resultater

Produkter av til dels høy renhet er blitt oppnådd ved TBP/tiocyanatprosessen. Ved forsøk i laboratorie-mixer-settleren ble det produsert opptil 99,5 % rent Y_2O_3 , ved mixer-settler-forsøk i halvteknisk målestokk opptil 99,9 % rent oksyd, mens det ved forsøk i pulskolonner ble oppnådd produkter av nær 99,99 % renhet.

(Renheten refererer til Y_2O_3 relativt til andre SJ og er bestemt ved IFA etter røntgenfluorescensmetoden.)

De reneste produktene fra kolonneforsøkene er blitt testet for anvendelse som fosfor i kvikksølvdamplamper ved General Electric's Hirst Research Center, Wembley, England. Resultatene ble betegnet som oppmuntrende, skjønt egenskaper som "brightness" og "red ratio" ikke var fullt sammenlignbare med det som oppnås med General Electric's "standard phosphors".

Renheter og mengder av en del yttriumprodukter fra forsøkene er gitt i tabellene 6.1 og 6.2 på neste side. Utbyttene var i alle

tilfeller lave (10 - 20 % pr. ekstraksjon), av årsaker som er nevnt ovenfor. Totalutbyttet etter 5 mixer-settler-ekstraksjoner (tabell 6.2) var ca. 50 %.

TABELL 6.1

Y₂O₃-produkter fra ekstraksjon i pulskolonner

(Andre SJ enn de angitte kunne ikke påvises)

Ekstraksjon nr.	Vekt g Y ₂ O ₃	Renhet % Y ₂ O ₃	Dy ppm	Ho ppm	Yb ppm
1	9,64	99,97	30	75	60
2 1. del	41,78	99,99	20	25	70
2 2. del x)	96	99,2	720	3100	650
3	97	99,8	115	315	950
4	58,4	99,2	3500	80	3000

x)

Inneholder også mye Na.

TABELL 6.2

Y₂O₃-produkter fra ekstraksjon i mixer-settlere

(Andre SJ enn de angitte kunne ikke påvises)

	Forsøk 2	Forsøk 3	Forsøk 4	Forsøk 5
Mengde Y i produktløsning, g	440	910	710	570
Ekvivalent mengde Y ₂ O ₃ , g	560	1150	990	720
Tb, % x)	<0,002 xx)	<0,002 xx)	<0,002 xx)	<0,002 xx)
Dy, % x)	0,157	0,089	0,053	0,008
Ho, % x)	0,042	0,028	0,026	0,008
Er, % x)	0,238	0,143	0,085	0,020
Yb, % x)	0,385	0,228	0,117	0,070
Sum tunge SJ, %	0,822	0,488	0,281	0,106
Ekvivalent oksydmengde, %	0,94	0,56	0,32	0,12
Produktrenhet, % Y ₂ O ₃	99,06	99,44	99,68	99,88

x) Analysert ved røntgenfluorescensmetoden.
Angitt som element, i % av oksydproduktet.

xx) Under analysegrensen.

6.5 Konklusjoner

Fordelingsmålinger med ekstraksjonssystemet 50 % TBP/Shell-Sol T-SJ/ammoniumtiocyanatløsninger, utført under de betingelser som er angitt i patentbeskrivelsen til Peppard og Mason (1) ga lite lovende resultater. Det ble funnet at systemet var lite stabilt, og reproducerbare fordelingsdata ble ikke oppnådd. Det ble antatt at dette skyldtes for høy surhetsgrad i vannfasen, derfor ble de videre forsøk foretatt med vannfaser hvor pH var i området 3 - 5. Stabile forhold og reproducerbare måleresultater ble da oppnådd.

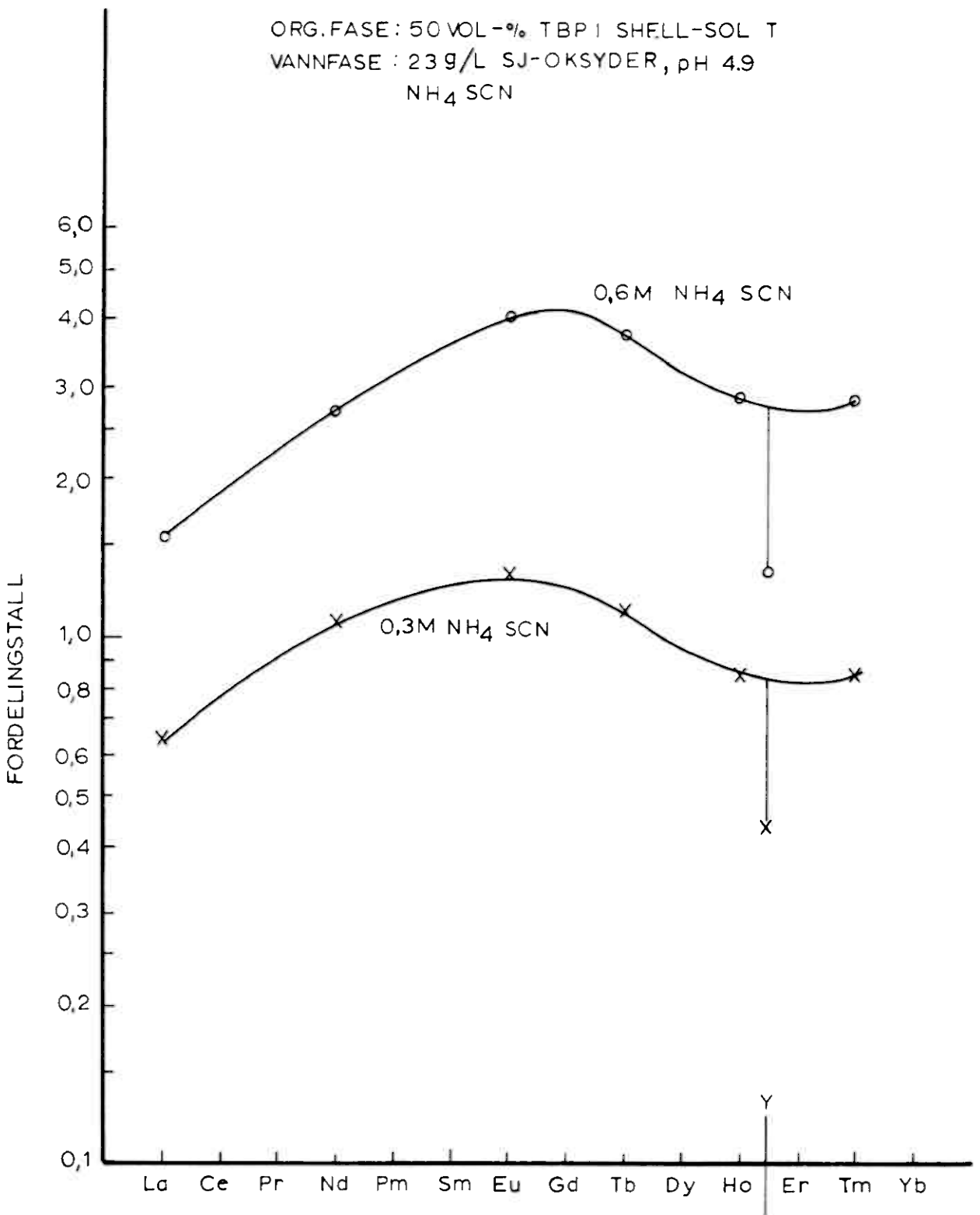
Målingene viste at de kunne oppnås separasjonsfaktorer på omkring 2 mellom yttrium og SJ-elementene Tb, Dy, Ho og Er. For elementene omkring Eu og de tyngste SJ var separasjonen noe bedre, mens den var lavere for de letteste SJ (La - Pr). Separasjonsfaktorene viste seg å være uavhengige av SJ-konsentrasjonene, når bare konsentrasjonsforholdet tiocyanat: SJ var større enn 1.

Kontinuerlig motstrømsekstraksjoner med begrenset trinnantall (8-trinns laboratorie-mixer-settler, pulskolonne med omtrent samme trinnantall) viste at det var mulig å fremstille yttriumoksyd av høy renhet (> 99,9 %) i slik apparatur, men da med lave utbytter. Det totale utbyttet kunne økes ved resirkulasjon av stripløsningene. En slik fremgangsmåte er imidlertid ikke tilfredsstillende i en industriell prosess, som vil kreve et forholdsvis stort antall trinn for å kombinere tilfredsstillende renhet med tilstrekkelig utbytte.

Innledende ekstraksjonsforsøk i 44 mixer-settlere i halvteknisk målestokk (30 ekstraksjonstrinn) har gitt produkter av 99 - 99,9 % renhet, men fremdeles med lavt utbytte. Det har vist seg å ta lang tid å bygge opp stasjonære tilstander i ekstraksjonsbatteriet. Ved kontinuerlige forsøk av lengre varighet enn det hittil har vært mulig å realisere, vil det være lettere å oppnå optimale betingelser.

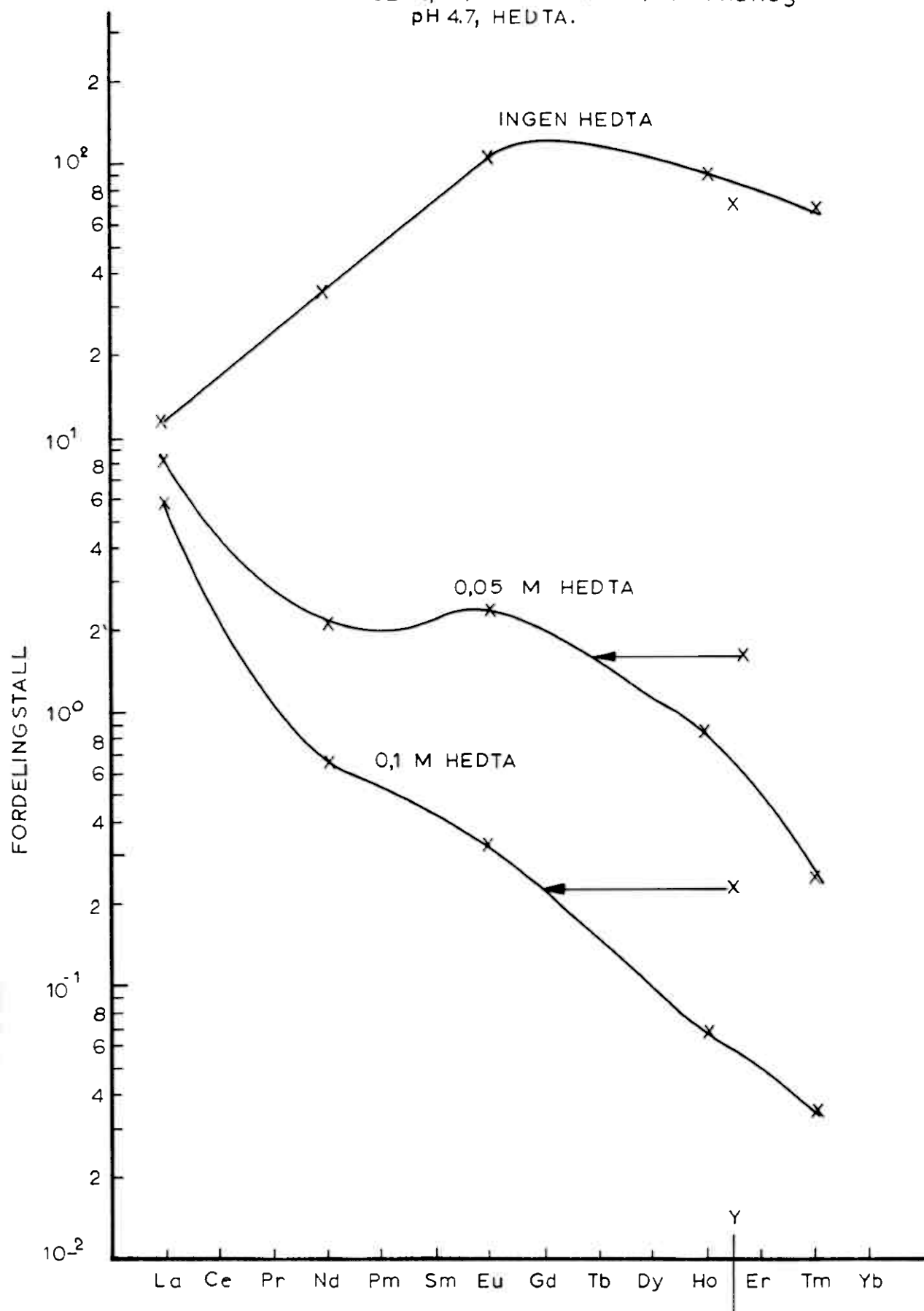
Forsøk på gjenvinning av tiocyanat har vist at 50 % TBP ekstraherer tiocyanat effektivt (som HSCN) fra sure vannløsninger. Stripping med ammoniakkløsning vil gi en ammoniumtiocyanatløsning som kan resirkuleres. Ammoniakkstrippingen fører lett til emulsjonsproblemer, som må løses for å oppnå en tilfredsstillende prosess. TBP-løsninger med relativt høyt tiocyanatinnhold blir fort viskøse, sannsynligvis på grunn av polymerisering av tiocyanat. Det kan også falle ut faste polymerisasjonsprodukter. Det er viktig at tiocyanaten fjernes effektivt fra TBP-fasen før denne resirkuleres.

Som et alternativ til TBP-tiocyanatprosessen for sluttrensing av yttrium er systemet 50 % TBP/Shell-Sol T-SJ/ NaNO_3 -chelatdanner blitt undersøkt. Fordelingsmålinger viste at gode separasjonsfaktorer mellom yttrium og tunge SJ kunne oppnås. Det viste seg imidlertid vanskelig å utnytte separasjonseffekten effektivt i en flertrinns, kontinuerlig ekstraksjonsprosess. Det er sannsynlig at man ved visse modifikasjoner kan komme frem til en brukbar prosess, som eventuelt vil kreve færre trinn enn TBP-tiocyanatprosessen. Selv om hovedvekten er blitt lagt på denne, er også videre undersøkelser av TBP-ekstraksjon fra SJ-løsninger tilsatt chelatdannere å anbefale.

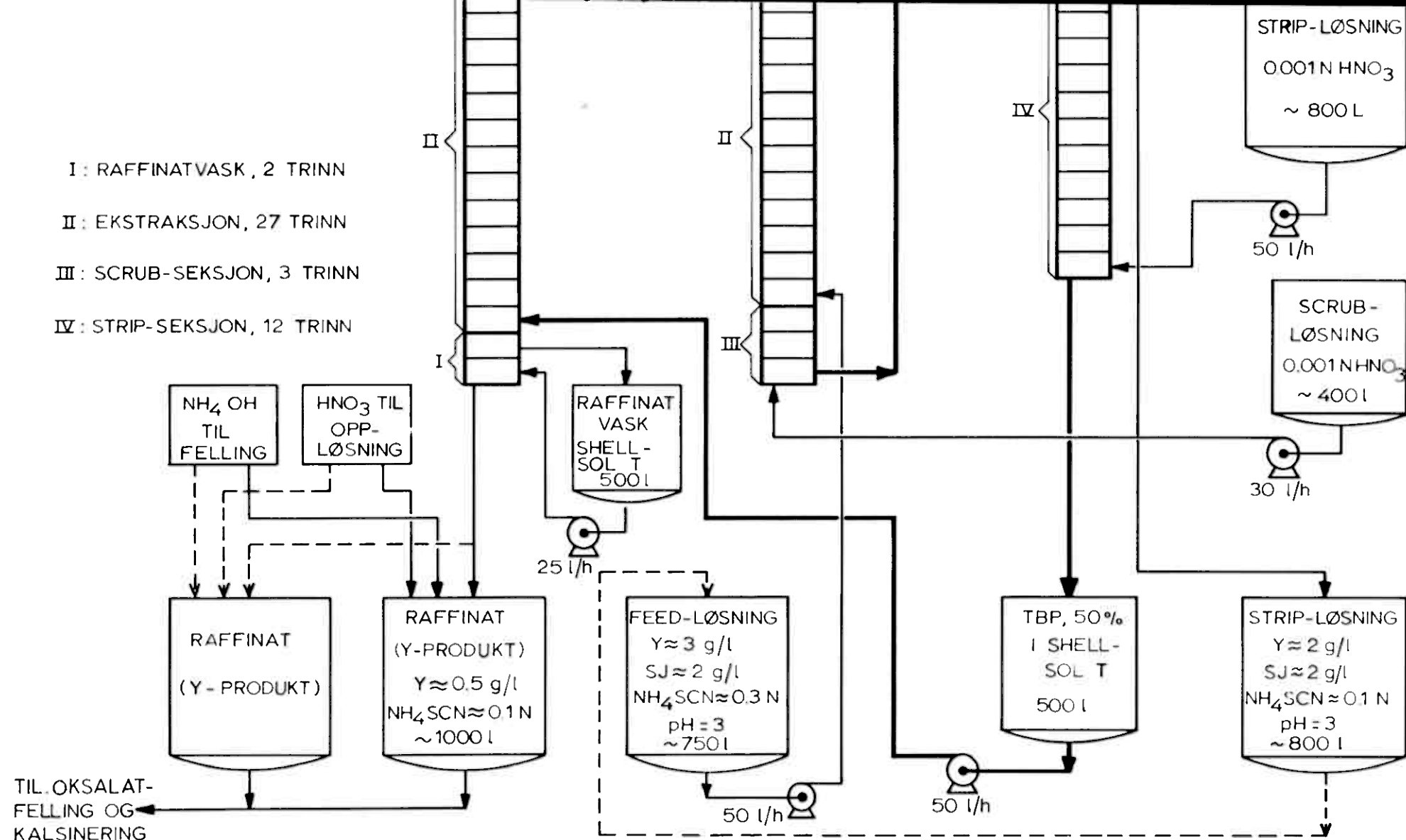


FIGUR 6.1 Fordelingstall ($D_A^0 = C_{\text{org.}}/C_{\text{vannf.}}$) for en del SJ-elementer i systemet 50 % TBP-vandige tiocyanatløsninger. Yttrium er tegnet inn på sin "normale" plass mellom holmium og erbium.

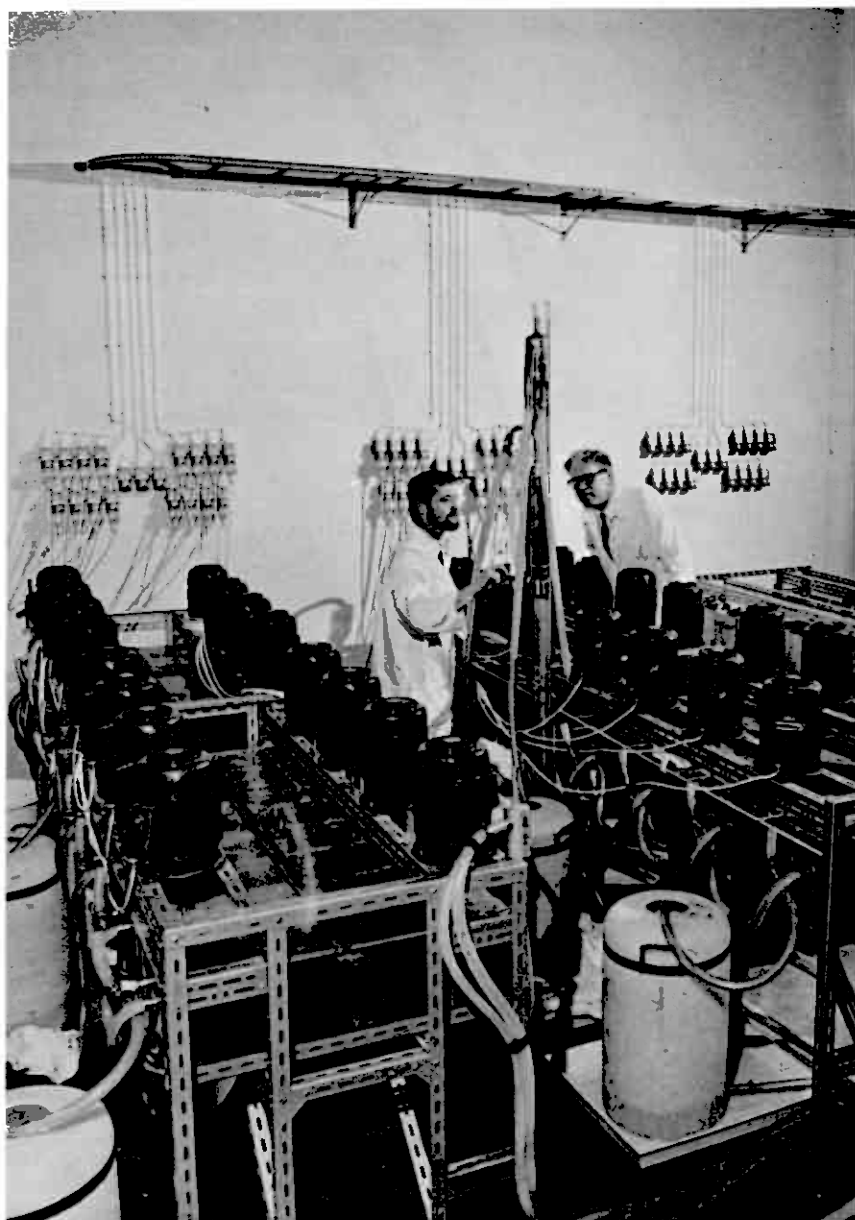
ORG.FASE: 50 VOL-% TBP I SHELL-SOL T
 VANNFASE: 17,3 g/L SJ-OKSYDER, 7,7M NaNO₃
 pH 4,7, HEDTA.



FIGUR 6.2 Fordelingstall ($D_A^0 = C_{\text{org.}} / C_{\text{vannf.}}$) for en del SJ-elementer i systemet 50 % TBP-vandige nitratløsninger tilsett chelatdanner (HEDTA). Yttrium er tegnet inn på sin "normale" plass mellom holmium og erbium.



FIGUR 6.3 Flow-sheet for sluttrensing av yttrium ved TBP-ekstraksjon i mixer-settler, halvt teknisk målestokk.



FIGUR 6.4 Oversiktsbilde av mixer-settlere med
operatører, halvt teknisk målestokk.

7. ALTERNATIVE PROSESSER

Det er foretatt orienterende undersøkelser av et par alternative ekstraksjonsmidler for yttriumseparasjon ved væske-væske-ekstraksjon. Dessuten er det gjort forsøk med to kromatografiske separasjonsprosesser: ekstraksjonskromatografi og ionebytterkromatografi. Hensikten var å skaffe seg praktisk erfaring i SJ-separasjon ved slike metoder og å få et bedre grunnlag for å vurdere hvorvidt disse metodene, enten alene eller i kombinasjon med væske-væske-ekstraksjon, kunne ha tekniske eller økonomiske fordeler fremfor den valgte prosess. Man kunne tenke seg at særlig siste del av denne prosessen (TBP-ekstraksjonen for separasjon av yttrium fra tunge SJ), som krever mange ekstraksjonstrinn, kanskje med fordel kunne erstattes av en kromatografisk prosess.

7.1 Alternative ekstraksjonsmidler

Man finner neppe et ekstraksjonsmiddel med helt ideelle egenskaper for en bestemt anvendelse. De to ekstraksjonsmidlene som anvendes i den prosessen som er utviklet, HDEHP og TBP, har derfor sine begrensninger, selv om de i øyeblikket må anses som de beste av de foreliggende alternativer. Det er imidlertid ikke usannsynlig at det kan finnes ekstraksjonsmidler med bedre egenskaper, f.eks. med hensyn til kapasitet og separasjonseffektivitet. Det har ikke vært anledning til å foreta noen systematisk undersøkelse av de mange muligheter som foreligger. Med utgangspunkt i en del publikasjoner fra U.S. Bureau of Mines (33, 34, 35) ble det gjort noen orienterende forsøk med primære aminer i fase I og i begynnelsen av fase II av arbeidsprogrammet (14, 19). Det var to aminer som markedsføres som ekstraksjonsmidler under betegnelsene "Primene JM-T" og "Primene 81-R" som ble undersøkt. Den sistnevnte ble funnet å gi for lave fordelingstall til å være av praktisk interesse. Primene JM-T ga tilstrekkelig høye fordelingstall (opptil 90) ved ekstraksjon fra sulfatløsninger og ble derfor gjort til gjenstand for videre undersøkelser. Et viktig resultat av disse (19) var imidlertid at den praktiske ek-

straksjonskapasitet var enda lavere med Primene JM-"I" enn med HDEHP. Forsøkene med aminekstraksjon ble derfor innstilt inn-til videre.

Forsøk med ekstraksjonskromatografisk separasjon av yttrium fra tunge SJ med ekstraksjonsmidlet "Aliquat-336", et kvaternært ammoniumsalt, viste gode separasjonsmuligheter (se nedenfor, avsnitt 7.2). Hvis tilsvarende separasjonseffekt kan oppnås i et væske-væske-system og kombineres med tilstrekkelig ekstraksjonskapasitet, har man grunnlag for en effektiv prosess for separasjon av yttrium fra tunge SJ ved væske-væske-ekstraksjon. Denne muligheten er verd en nærmere undersøkelse.

Andre ekstraksjonsmidler som kan vise seg fordelaktige er de relativt billige "naphtenic acid" og "versatic acid". Det førstnevnte har vært undersøkt ved U.S. Bureau of Mines med henblikk på SJ-separasjon (36), men tilsvarende undersøkelser med "versatic" er ikke publisert.

Naphtensyren later til å gi separasjonsfaktorer på ca. 2 mellom yttrium og tunge SJ selv uten kompleksmiddel i vannfasen, og noe bedre separasjon etter tilsats av en chelatdanner som DTPA (36). For å kunne foreta en sammenligning med TBP/tiocyanat-systemet bør det foretas noen praktiske ekstraksjonsforsøk med naphtensyre, eventuelt også med "versatic" for å bringe på det rene om den byr på lignende muligheter.

7.2 Ekstraksjonskromatografi

Ved denne metoden foregår det en masseoverføring mellom en mobil vannfase og en stasjonær organisk fase. Vannfasen ledes gjennom en kromatografisk kolonne hvor den organiske fasen (ekstraksjonsmidlet) er adsorbert på et finkornet bæremateriale.

Sammenlignet med væske-væske-ekstraksjon byr ekstraksjonskromatografi på praktiske fordeler, idet man unngår emulsjonsdannelse og

problemer med fase-separasjon.

Som en alternativ metode for separasjon av yttrium fra tunge sjeldne jordarter er det foretatt undersøkelser av Aliquat-336/vandige ammoniumtiocyanatløsninger i et ekstraksjonskromatografisk system. Plaskon CTFE-2300, polytrifluor-monokloretylen, ble anvendt som matrise for ekstraksjonsmidlet Aliquat-336 (tricaprylmetylammoniumklorid, $(R_3CH_3N)^+.Cl^-$) som funksjonerer som en flytende anionebytter.

Separasjonsfaktorer for yttrium vs. tunge SJ-elementer i Aliquat-336/tiocyanat-systemet er målt for Gd, Dy, Er og Yb ved 1 M NH_4SCN i vannfasen og ble funnet å være henholdsvis 3,5, 7,5, 13 og $>> 13$. Ekstraksjonen av sjeldne jordarter er sterkt avhengig av tiocyanatkonsentrasjon og pH i vannfasen. Fordelingstallene øker med stigende atomnummer og yttrium finnes omtrent ved promethiums plass.

Separasjon av 30 g yttrium fra den tunge fraksjonen etter en HDEHP-fraksjonering ble foretatt på en 1,3 l kolonne. Yttrium ble eluert med 1 kolonnevolum 1 M NH_4SCN , og fullstendig separasjon fra holmium og tyngre sjeldne jordarter ble oppnådd. Av Dy ble 26 % av den påsatte mengde eluert sammen med yttrium. Elueringsprofilen for Dy (figur 7.1) viser et tydelig maksimum ved 1,3 l elueringsvolum. Dette tyder på at det Dy som er eluert, og det ekstraherbare Dy foreligger som forskjellige tiocyanatkomplekser i vannfasen.

De resultater som hittil er oppnådd tilsier at nærmere systematiske undersøkelser bør foretas av faktorer som kan influere tiocyanatkomplekseringen av tunge SJ, som f.eks. pH, konsentrasjonsforhold av SJ og tiocyanat i vannfasen og temperatur.

Sammenlignet med de vanlige anionbytterprosesser for SJ-separasjon er kapasiteten av Aliquat-336/Plaskon-systemet relativt lav. Derimot er elueringsvolumet pr. g yttrium ved den ekstraksjons-

kromatografiske metode ca. 15 ganger mindre, og da eluerings-hastigheten er av samme størrelsesorden kan det konkluderes at adskillig større produksjonshastighet kan oppnås med ekstraksjonskromatografi enn ved de vanlige brukte ionebytterprosesser.

Det utstyret som trengs ved en ekstraksjonskromatografisk prosess er identisk med det som anvendes ved de konvensjonelle ionebytter-anlegg. Disse er meget enkle i sin utførelse og prosessen kan med relativt små investeringer automatiseres fullstendig.

Driftsomkostningene for en ekstraksjonskromatografisk prosess i pilotskala, basert på Aliquat-336/tiocyanat-systemet, vil bli relativt beskjedne (anslagsvis kr. 60-70 pr. kg Y_2O_3 , som er lavere enn tilsvarende omkostninger for en vanlig ionebytterprosess). Dette forutsetter 75 % gjenvinning av tiocyanat.

7.3 Ionebytterkromatografi

Denne metoden har vært anvendt for industriell produksjon av sjeldne jordarter i det siste tiåret.

Sammenlignet med væske-væske-ekstraksjon er ionebytterkromatografi en langsom prosess med høye driftsomkostninger. Den kan imidlertid separere samtlige elementer med høy renhetsgrad. Momenter av stor betydning er hvilke SJ-elementer som skal separeres, og den relative konsentrasjon av de forskjellige elementer.

Det er mulig at en kombinasjon av væske-væske-ekstraksjon og ionebytterkromatografi kan gi lavere produksjonsomkostninger enn noen av metodene hver for seg. Separasjon av yttrium fra et yttrium-konsentrat, hvor den lette SJ-fraksjon er fjernet ved væske-væske-ekstraksjon, kan i prinsippet utføres med en enkel HEDTA-elueringsprosess.

Etter teorien skulle eluering gjennom en halv båndlengde gi fullstendig separasjon, og etter å ha fjernet de tunge SJ fra kolonnen skulle rent yttrium kunne vaskes ut relativt raskt.

For å undersøke dette alternativet, har det ved IFA vært utført et par orienterende ionebytterforsøk.

7.3.1 Prinsipper

Til renfremstilling av SJ-elementer og yttrium i teknisk målestokk er HEDTA (hydroksyetyl-etylen-diamin-trieddiksyre) og EDTA (etylen-diamin-tetraeddiksyre) de to komplekseringsmidler som er best kjent og mest anvendt.

HEDTA gir relativt bedre separasjon av yttrium fra de tyngre SJ-elementene, det har forholdsvis høy løselighet i vann og kan anvendes over et stort pH-område. Det er også enklere å gjenvinne og rense HEDTA enn EDTA.

Powell og Spedding (37) har utledet en beregningsmetode for foretrengningskromatografisk separasjon av en binær SJ-blanding på kationresin. (Metoden benyttes også til beregning av multikomponentsystemer.) Nødvendig elueringslengde beregnes av:

$$v = N_A^0 + \frac{1}{S-1}, \quad (1)$$

hvor: v = antall elueringsbåndbredder som er nødvendig for å oppnå likevektsskonsentrasjoner av komponentene A og B i båndet med adsorberte SJ.

N_A^0 = molfraksjonen av element A (som danner det mest stabile kompleks og elueres først ut av kolonnen) i utgangsblandingen.

S = separasjonsfaktoren, som for separasjon av yttrium fra tunge SJ kan settes = $3,5 (\beta_{Y/Dy}, 25^\circ\text{C})$.

Dette gir $v = N_A^0 + 0,4$, det vil derfor teoretisk være tilstrekkelig å eluere det adsorberte SJ-bånd ca. $\frac{1}{2}$ båndbredde for å oppnå likevektsskonsentrasjoner, ved en anrikning fra ca. 90 % til 99,99 % yttrium.

Ved utledningen av ligning (1) er det antatt at elueringshastigheten er så lav at kinetikk og masseoverføring ikke har innflytelse på separasjonen. For å tilpasse beregningsmetoden til praktiske forhold må man innføre verdien h , høyden av et teoretisk trinn (HETP), som kan utledes av:

$$L = \frac{h}{\log s} \cdot \log \frac{(A/B)_x}{(A/B)_z}, \quad (2)$$

hvor: L = avstanden mellom to punkter x og z i SJ-båndet, $(A/B)_x$ og $(A/B)_z$ er konsentrasjonsforholdene mellom elementene A og B, henholdsvis ved punkt x og ved punkt z (lengre bak i båndet).

En h -verdi på 3,5 cm (ved værelsestemperatur) er oppgitt av Powell og Spedding. For å oppnå en yttriumkonsentrasjon på 99,9 %, må altså bredden på det adsorberte SJ-bånd være minimum:

$$L = \frac{3,5}{\log 3,5} \cdot 6 = 39 \text{ cm.}$$

For 99,99 % renhet blir tilsvarende lengde ca. 51 cm.

For å oppnå praktiske utbytter av rent produkt må båndlengdene økes utover disse minimumsverdier, og utbyttet vil øke med økende båndlengde.

h er ikke en konstant, men avhenger bl.a. av ionebyttermassens egenskaper, temperaturen, og SJ-konsentrasjonene. For h -verdier referert i litteraturen er det ikke angitt i hvilket konsentrasjonsområde de er målt. Verdiene vil dessuten avhenge av de anvendte analysemetoder.

7.3.2 Forsøk

Det er utført 3 forsøk, ett laboratorieforsøk med en båndbredde på ca. 30 cm ($v = 1$), ett forsøk i en større kolonne (19 cm diameter) med en båndbredde på ca. 35 cm ($v = 3$), og ett labora-

torieforsøk med en båndbredde på 60 cm ($v = 1$). Forsøket i den større kolonnen (21) er vist i figur 7.2.

Forsøkene forløp prosessmessig som beskrevet i litteraturen, men det ble ikke oppnådd den forventede renhetsgrad på produktene. Analysene viser typisk S-formede elueringsprofiler med lav h-verdi foran i båndet (under 1 cm) og høy h-verdi (flere cm) lengre bak i båndet. Reduksjon av elueringshastigheten med 90 % ga heller ikke vesentlig bedre h-verdier.

Forsøksbetingelsene avviker fra de som er beskrevet av Powell og Spedding m.h.t. ionebyttermasse (spesielt homogent resin, 40-50 mesh Dowex 50W - x8). Da slik ionebyttermasse ikke kunne skaffes ble forsøkene utført med Dowex 50W - x8 (20 - 50 mesh) og Dowex 50 - x8 (50 - 100 mesh).

Det antas at bedre resultat kan oppnås med et mer homogent resin (30 - 40 mesh eller 40 - 50 mesh), men for å oppnå et praktisk utbytte av rent produkt må båndbredden også økes vesentlig.

Forsøksresultatene indikerer at utbyttet av rent produkt kan økes ved å foreta fraksjonering av båndet under elueringen, dvs. den første delen av båndet som er anriket med tunge SJ tappes ut av bunnen på elueringskolonnen før båndet elueres videre gjennom den neste kolonnen i serien.

For forsøk i teknisk målestokk som er referert i litteraturen er det anvendt båndbredder på 3 - 4 meter for å anrike Y fra 63 % til 98 %, og opptil 12 meter for anrikning fra 97,5 % til 99,9 %.

Litteraturundersøkelsen indikerer at forsøksbetingelsene som er referert av Powell og Spedding ikke er optimale og kontrollmålinger bør foretas før det utføres forsøk i teknisk målestokk.

7.4 Muligheter for separasjon av andre SJ

Det er ikke gjort noe praktisk utviklingsarbeid med tanke på utvinning av andre SJ enn yttrium i fase II, siden det tidlig i denne fasen ble besluttet å stille utviklingen av en europiumprosess i bero.

Forsøkene med HDEHP-ekstraksjon har vist at ytterligere fraksjonering av sjeldne jordarter vil kunne oppnås med denne metoden. Dette beror på at "partitioning point" kan forskyves ved å justere ekstraksjonsbetingelsene, slik at man f.eks. etter en fraksjonering mellom Tb og Dy kan foreta en ny fraksjonering med "partitioning point" ved et lavere atomnummer, som Fm. Man vil derved oppnå en tung fraksjon (Dy - Lu), en mellomfraksjon (Sm - Tb) og en lett fraksjon (La - Nd). I HDEHP-systemet foreligger det også muligheter for ytterligere fraksjonering ved selektiv stripping.

Videre separasjon av de enkelte elementer innen fraksjonene kan også oppnås ved væske-væske-ekstraksjon, kanskje fordelaktigst med andre ekstraksjonsmidler enn HDEHP. Kromatografiske metoder vil også her komme i betraktning, og forhold som produksjonsvolum og renhetskrav til produktet vil være av avgjørende betydning ved vurdering av prosessmuligheter.

7.5 Konklusjoner

Hovedvekten bør fortsatt legges på videre utvikling av den prosess for yttriumseparasjon man er kommet frem til, basert på væske-væske-ekstraksjon med henholdsvis HDEHP og TBP for fraksjonering av SJ og renfremstilling av yttrium. Videreutviklingen må først og fremst bestå i forsøk i pilotskala med kontinuerlig drift over forholdsvis lange perioder.

Det er imidlertid av stor betydning at man fortsatt orienterer seg angående alternative ekstraksjonssystemer, slik at man til enhver tid er på høyde med (eller helst i fronten av) utvikl-

ingen. Man vil derved kunne foreta de nødvendige modifikasjoner av prosessen for å opprettholde og eventuelt øke dens konkurransedyktighet.

Ionebytterforsøkene indikerte at separasjon av > 99,9 % yttriumoksyd fra en "tung" fraksjon med 80-90 % i ikke lot seg gjennomføre så enkelt som det på forhånd var antatt. Det vil kreve forholdsvis lange absorpsjonsbånd og fraksjonert eluering for å få tilfredsstillende utbytter av rent produkt. Det bør også anvendes en mer homogen og finkornet ionebyttermasse enn den som ble brukt i de orienterende forsøk.

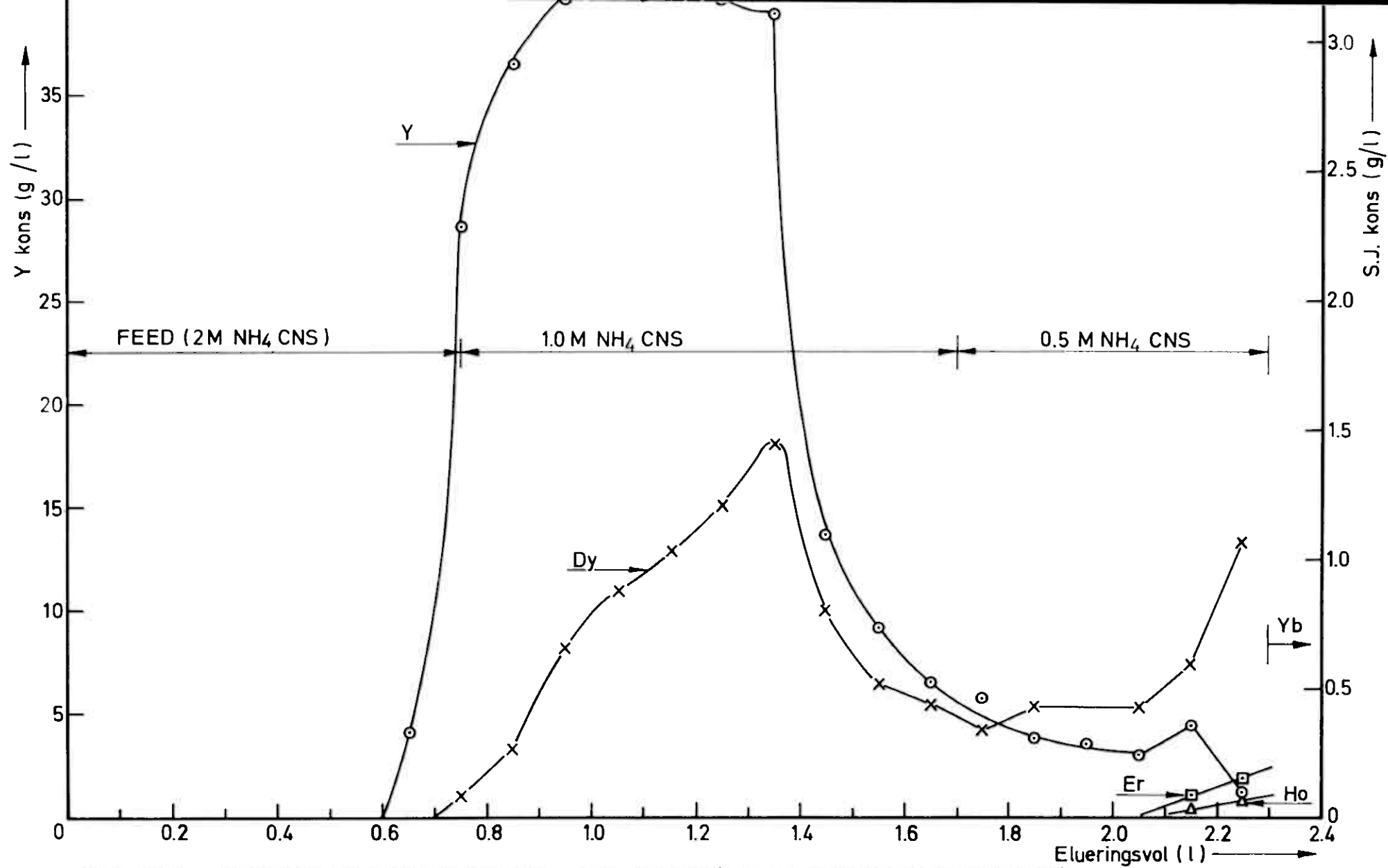
Økning av produktrenheten med "1 nier", f.eks. fra 99,9 til 99,99 %, skulle imidlertid kunne gjennomføres med godt utbytte ved en enkel ionebytterprosess, basert på HEDTA-eluering.

Forsøket på ekstraksjonskromatografisk separasjon ga lovende resultater, men viste nødvendigheten av grundigere studier av tiocyanatkomplekseringen av SJ-elementene.

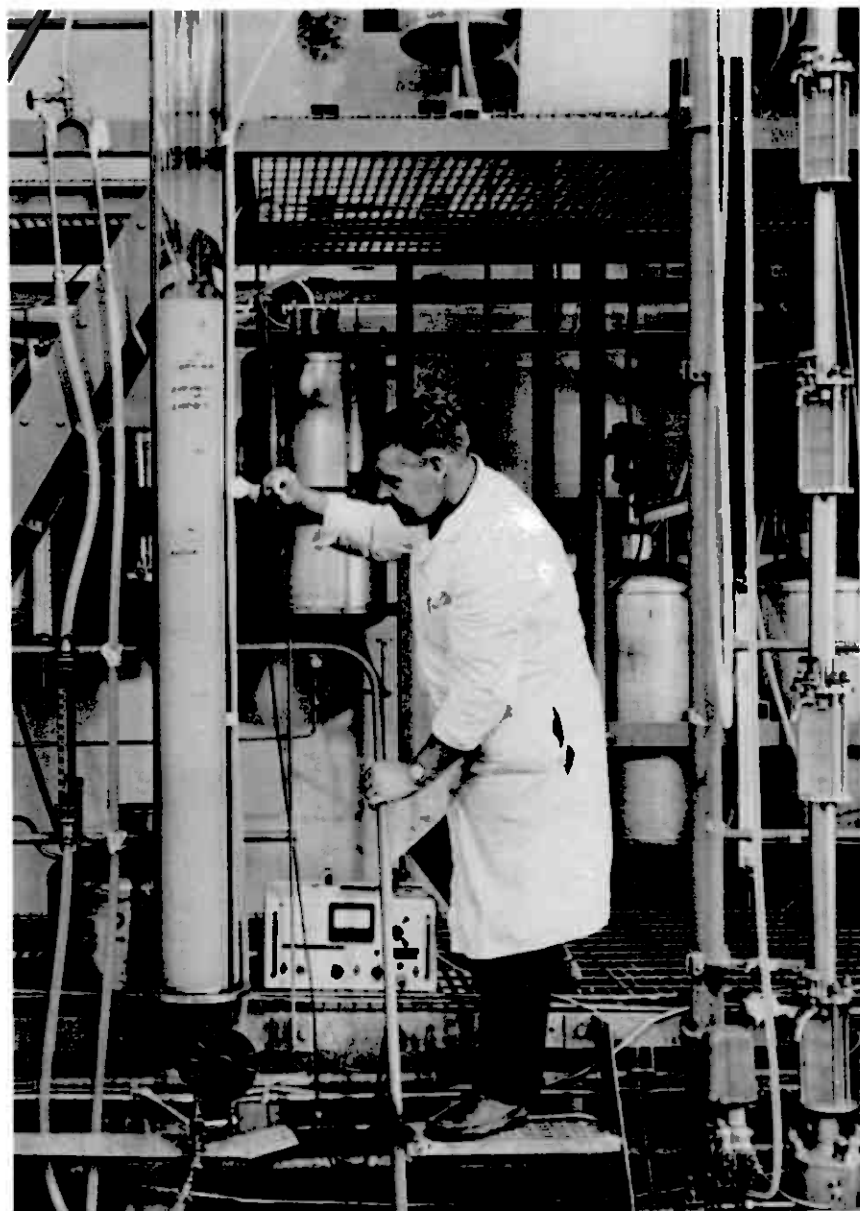
Kromatografiske prosesser kan bli nyttige som supplerende prosess-trinn for å øke produktrenheten, eventuelt for å fremstille alternative SJ-produkter, og bør derfor studeres videre.

Fortsatte studier av alternative prosesser, basert på væske-væske-ekstraksjon, bør foregå parallelt med at den valgte prosess for yttriumoksydfremstilling utprøves i pilotskala.

Et eventuelt pilotanlegg basert på denne prosessen bør utformes så fleksibelt at det også gir muligheter for utprøvning av alternative prosesser.



FIGUR 7.1 Klueringsprofil fra forsøk med yttriumseparasjon ved ekstraksjonskromatografi,



FIGUR 7.2

Eluering av yttrium og sjeldne jordarter fra ionebytterkolonne. Båndet lokaliseres ved hjelp av radioaktive tracere.

APPENDIX A. ANALYSER OG PROSESSKONTROLL

A.1 Anvendte analysemetoder

I forbindelse med prosessutviklingen er det utført et stort antall analyser av råmaterialer, prosessløsninger, mellom- og sluttprodukter. For detaljert beskrivelse og diskusjon av de anvendte metoder henvises til referat fra SJ-analysemøtet på Blindern 27. november 1968 (38).

Det overveiende antall yttrium- og lanthanidbestemmelser er utført ved hjelp av røntgenfluorescensspektrometri (Siemens sekvensrøntgenspektrometer, type SRS 1). Y bestemmes ved $K\alpha_1$ -, lanthanidene ved $L\alpha_1$ -linjene etter subtraksjon av bakgrunnen, som vanligvis måles på begge sider av linjen. Faste stoffer (råmaterialer og oksyder) presses til tabletter og måles mot standarder som ligger nær opp til prøvens sammensetning. For enkeltprøver anvendes en addisjonsmetode, hvor man tilsetter kjente mengder av de enkelte elementer og bestemmer konsentrasjonen i prøven ved ekstrapolasjon. Sluttproduktene analyseres ved "scanning" og sammenligning med nominelt rene oksyder. De påviste forurensninger bestemmes så ved hjelp av addisjonsmetoden. Vandige og organiske prosessløsninger analyseres enten direkte ved måling av 10 ml prøve i He-atmosfære, eller ved hjelp av den meget raske, såkalte papirmetoden, hvor 50 λ prøve inndampes på filtrerpapir (38) og måles i vakuum. Både ved måling i løsning og ved papirmetoden er matriseeffektene (innflytelsen av løsningsmiddel og prøvens øvrige sammensetning) meget små, og kan ofte helt neglisjeres.

Som støttemetode for de røntgenspektrometriske analysene og for bestemmelse av råmaterialenes og oksydenes totalsammensetning anvendes optisk emisjonsspektroskopi. (JACo stigmatisk gitterspektrograf.) Ved SJ-bestemmelsene benyttes grafittelektroder og 10A likestrømsbue, Cu anvendes som intern standard. Det arbeides vanligvis i 2. orden (dispersion 2,5 Å/mm), i bølgelengdeområdet 3400-4600 Å.

Nøytronaktiveringsanalyse er vesentlig anvendt for enkeltanalyser av vanskelige elementer, spesielt Eu. Bestemmelsene har stort sett vært basert på vanlig NaI-gammaspektrometri eller γ - γ -koinsidensmåling (38, 39). I fremtiden kan man regne med mer utstrakt bruk av Ge(Li)-detektor.

Atomabsorpsjon (JACo 82 - 360 atomabsorpsjon/flammefotometer) er anvendt for analyse av prosessløsninger (38). Metoden er meget rask og egner seg særskilt for serieranalyser, f.eks. bestemmelser av Y-profiler, hvor konsentrasjonen av øvrige komponenter ikke varierer for meget.

Tracerteknikk med tilsats av enkelte representative radioaktive SJ og måling av gammaaktivitet er i stor utstrekning benyttet for bestemmelse av fordelingstall og for profilbestemmelser.

Kjemiske separasjoner - vesentlig basert på oksalat-, hydroksyd- og fluoridfellinger (38) er foretatt for å skaffe konsentrat til instrumentanalysene og for bestemmelse av totalkonsentrasjonen av sjeldne jordarter. I prosessløsningene, særlig for feedjusteringer, anvendes også kompleksometrisk titrering (40) for å bestemme SJ-konsentrasjonen. For øvrig er det utført titrimetriske seriebestemmelser av tiocyanat (Volhard), HEDTA (kompleksometrisk), HDEHP, HNO_3 , etc., elektrometriske fluoridanalyser med selektiv fluoridelektrode, fluorimetriske Y-analyser og densitometrisk kontroll av TBP og HDEHP.

A.2 Analyser for prosesskontroll i et eventuelt pilotanlegg

Selv om analysene begrenses til et minimum, vil det for kontroll og styring av prosessen på hvert skift kreves et relativt stort antall bestemmelser av yttrium, lanthanider, tiocyanat- og syrekonsentrasjoner. Dertil kommer en rekke bestemmelser av andre elementer, blant annet U og Th, fullstendige analyser av råmaterialer og produkter, kontroll av ekstraksjonsmiddel, samt en del andre enkeltbestemmelser (i alt anslagsvis 50 - 100 analyser

pr døgn ved normal drift, hvilket vil tilsi en stab på minst 5 analytikere).

Man vil stort sett kunne anvende de samme analysemetoder som for forsøksprogrammet, med røntgenspektrometri som hovedmetode for bestemmelse av Y og lanthanider i råmaterialer og oksyder. For prosessløsningenes vedkommende må fordelingen mellom de to modifikasjoner av røntgenspektrometri (papirmetode og direkte måling i løsning) og atomabsorpsjon vurderes nærmere. Optisk emisjonspektroskopi og aktiveringsanalyser vil bli anvendt som støtte-metoder og for bestemmelse av andre elementer. For kontroll av produktet kan det også være aktuelt å anvende massespektrometriske isotopfortynningsmetoder. En rekke kjemiske metoder, vesentlig titreringer, anvendes for kontroll av prosessløsninger.

For å få utført de analyser som behøves umiddelbart for styring av prosessen kan det bli nødvendig å operere med en-manns skift, hvor en analytiker alternerer mellom titreringer, prøveprepareringer og instrumentbetjening. Erfaringen viser at det er vanskelig å oppnå en rasjonell utnyttelse av arbeidstiden ved et sånt opplegg. Det ville derfor være ønskelig å automatisere alle analyser som behøves for direkte styring av prosessen, særlig for feedjusteringer. Man kunne for eksempel tenke seg å anvende Auto-Analysator eller et lignende automatisk instrument for en kolorimetrisk bestemmelse av SJ-konsentrasjonen, basert på farvereaksjoner med f.eks. arsenazo, xylenol-orange eller alizarin-rødt. Man bør også se på elektrometriske metoder, både for bestemmelse av tiocyanat og for SJ. Det er mulig at man for begge formål kunne anvende selektive membranelektroder. Som alternativ til automatiske analyseinstrumenter bør man også vurdere anvendelsen av sterkt forenklede manuelle analysemetoder, som på få minutter kan utføres av operatørene ved anlegget. Direkte måling med membranelektroder eller visuell kolorimetri kunne antagelig benyttes for dette formålet.

For ekstraksjonsprosessenes vedkommende kunne man tenke seg en

prosessregulering basert på tilsetning av radioaktive tracere. Måleinstrumenter for disse vil da kunne gi indikasjoner på ekstraksjonsutbytte, "partitioning point", etc., og signalene kan gå inn i en reguleringsløkke hvor strømningsforholdene til de forskjellige væskestrømmer i ekstraksjonsprosessen reguleres.

Et pilotanlegg vil gi gode muligheter for utprøving av "in-line" analysemetoder, prosesskontroll og automatisering. Disse muligheter bør utnyttes, med tanke på fremtidig oppskalering av prosessen til industriell målestokk.

Appendix B
Processing for photomicrographs

APPENDIX B. PROSESSGRUNNLAGET FOR ET PILOTANLEGG

Et hovedformål for prosessutviklingen i fase II har vært å etablere prosessgrunnlag for fremstilling av yttriumoksyd i pilotskala. På grunnlag av forsøkene som er beskrevet i de foregående avsnitt er det utarbeidet et flow-sheet for den prosess som tenkes anvendt i et eventuelt pilotanlegg. Dette flow-sheet er vedlagt, og en prosessbeskrivelse er gitt nedenfor.

B.1 Prosessbeskrivelse

For pilotanlegget er det regnet med at råstoffet vil være et granat-xenotim-konsentrat med 1 % utlutbar Y. Da det vil bli tap av yttrium i de etterfølgende operasjoner, må det regnes med å oppslutte ca. 130 kg råstoff for å fremstille 1 kg Y_2O_3 . Råstoffet blandes med svovelsyre i forholdet 1:1 syre til 5 kg råstoff og varmes til $270 - 300^{\circ}C$ inntil mesteparten av syren er dampet av, noe som antas å ta ca. 1 time. Xenotim vil da være løst og dets innhold av SJ overført til sulfater. Som utstyr for oppslutningen er det foreslått å bruke en rulleovn, elektrisk oppvarmet. Den oppsluttede massen kjøles og utlakes med vann og SJ-elementene sammen med thorium og uran i xenotim går i løsning. Dersom råstoffet inneholder andre mineraler som løses i svovelsyre, vil elementene fra disse også finnes i løsningen, f.eks. jern fra svovelkis. De fleste mineralene i råstoffet vil imidlertid forbli upåvirket av denne behandlingen og etter utlakningen skilles de fra løsningen i en sentrifuge, vaskes med vann i samme sentrifuge og tørkes. (Tørking er bare nødvendig dersom granat-innholdet skal utnyttes.) For å holde innholdet av uløste mineraler lavt under utlakingen og samtidig få høy SJ-konsentrasjon i løsningen, er det nødvendig å resirkulere en del av løsningen etter at den er sentrifugert.

Det antas at sentrifugeringen ikke vil være 100 % effektiv, slik at en del fine partikler vil følge med løsningen, som derfor må

filtreres (filter A). Den filtrerte, klare løsningen blir så tilsatt ammoniakk til $\text{pH} = 1$ og oksalsyre for å felle SJ. De utfelte oksalatene filtreres fra (filter B), vaskes og glødes ved 900°C til oksyd. Oksydet løses i salpetersyre, filtreres for å fjerne eventuell uløst rest (filter C), og denne løsningen brukes som feed til HDEHP-ekstraksjon etter at syrestyrken er justert til 1 N HNO_3 og konsentrasjonen av yttrium til $\approx 10\text{ g/l}$.

Ved de betingelsene som nyttes under fellingen er det bare SJ og thorium som felles, slik at når feedløsningen til HDEHP-ekstraksjonen blir fremstilt på denne måten, vil den være av forholdsvis høy renhet.

Det er også mulig å foreta HDEHP-ekstraksjonen direkte fra den klare løsningen fra filteret etter sentrifugen (filter A). Dette vil overflødiggjøre felling av oksalater, filtrering og gløding av disse til oksyd og løsning av oksydet igjen (kfr. avsnitt 4). Det foreligger også en mulighet for at man kan ekstrahere SJ direkte fra løsningene etter sentrifugen, ved valg av hensiktsmessig ekstraksjonsapparat. Disse alternativene bør forsøkes fordi de, om de lar seg gjennomføre, vil føre til betydelig forenkling av prosessen.

I HDEHP-ekstraksjonen justeres konsentrasjonen av SJ og syrestyrken i feed- og scrubløsningene slik at bare yttrium og SJ med atomnummer høyere enn Tb ekstraheres inn i den organiske fasen, 33 % HDEHP i Shell-Sol T. Dette oppnås ved å holde konsentrasjonen av SJ i feedløsningen på ca. 20 g/l og syrekonsentrasjonene i feed- og scrubløsningene på henholdsvis 1 N og 3 N HNO_3 . Den organiske fasen stripes med 6 N HNO_3 , hvorved yttrium og mesteparten av SJ-elementene Dy - Tm vil overføres til vannfasen.

For å gjenvinne syren og å oppkonsentrere yttriuminnholdet i den sure stripløsningen, blir denne inndampet til ca. $1/100$. Etter kondensering og justering av syrestyrken kan syren benyttes som

stripløsning igjen.

De aller tyngste SJ, særlig Yb og Lu er vanskelige å strippe fra HDEHP-fasen (kfr. avsnitt 5.3), men ved å behandle den med flussyre fjernes også disse og HDEHP-fasen kan resirkuleres i prosessen.

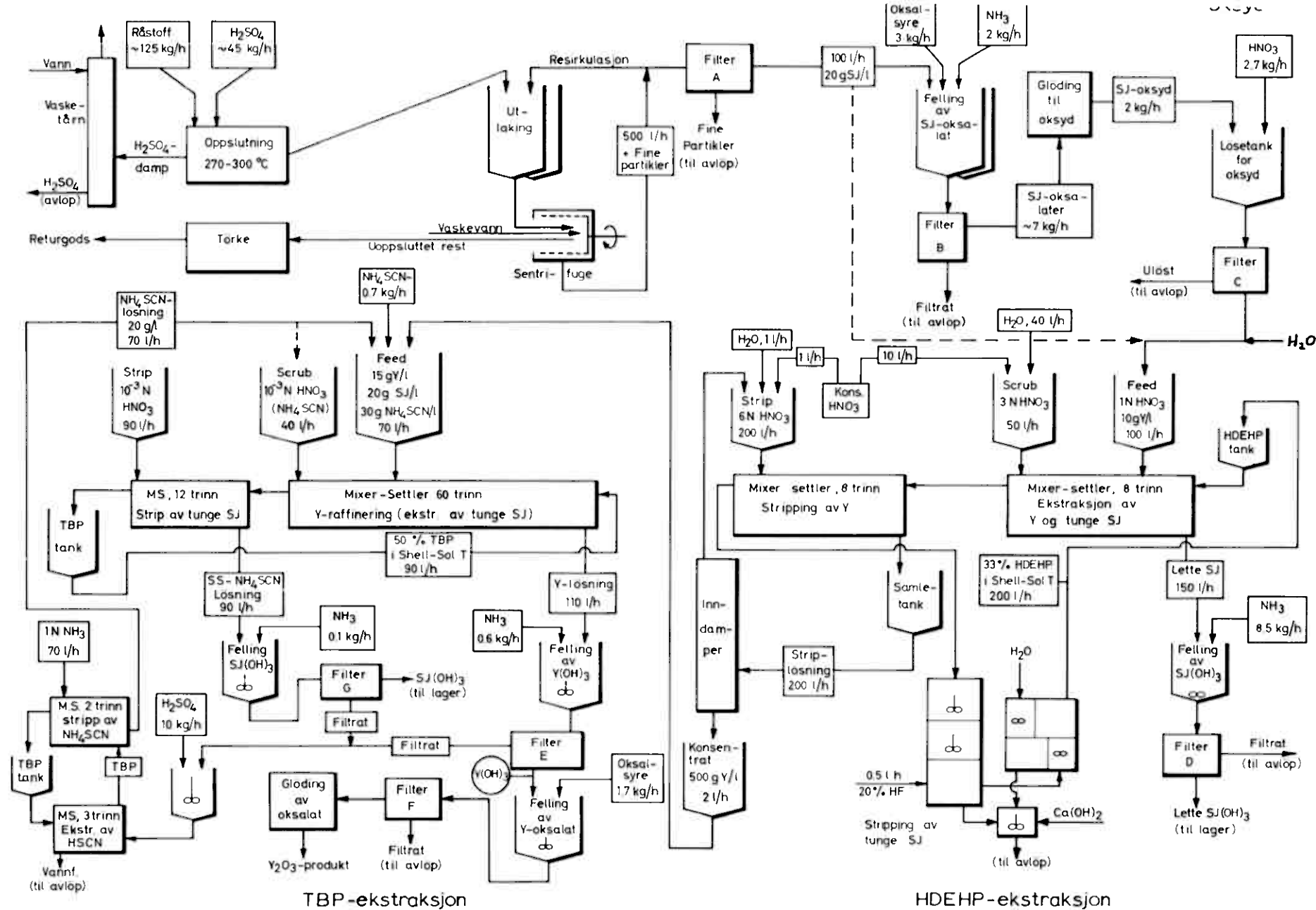
Yttriumkonsentratet etter inndampingen vil bli nøytralisert, fortynnet med vann og nyttet som feed for TBP-ekstraksjonen, hvor yttrium fjernes fra de medfølgende SJ (hovedsakelig Dy, Ho og Er). Dette oppnås ved å tilsette ammoniumtiocyanat, justere pH til omkring 3 og ekstrahere med 50 % TBP i Shell-Sol T (avsnitt 6).

Ved å holde konsentrasjonen av SJ og tiocyanat på henholdsvis ca. 20 g/l og ca. 30 g/l i feedløsningen vil yttrium forbli i vannfasen mens de øvrige SJ vil ekstraheres inn i TBP-fasen. Vannfasen etter ekstraksjonen inneholder også mye tiocyanat som bør gjenvinnes. Yttriuminnholdet blir derfor først felt med ammoniakk som hydroksyd. Dette filtreres fra (filter E), slemmes opp i vann igjen, felles med oksalsyre og glødes ved 900 °C til det ferdige produkt. Filtratet fra ammoniakkefelling tilsettes svovelsyre og kontaktes med 50 % TBP. Derved vil dets innhold av tiocyanat ekstraheres over i TBP-fasen, og ved å strippe denne med vandig ammoniakkløsning gjenvinnes ammoniumtiocyanat som brukes på nytt.

Den organiske fasen fra yttriumrensingen inneholder praktisk talt alle tunge SJ som var i feedløsningen, samt noe tiocyanat. Dette fjernes ved å strippe TBP-fasen med 10^{-3} N HNO_3 , og den organiske fasen resirkuleres. Stripløsningen tilsettes ammoniakk for å felle SJ-hydroksyder som filtreres fra (filter G) og filtratet tilsettes svovelsyre for å gjenvinne tiocyanat på samme måte som beskrevet for filtratet etter yttriumhydroksydfelling.

Den primære oppgaven for pilotanlegget vil være å utvikle en konkurransedyktig prosess for fremstilling av yttriumoksyd. I løpet

av denne utviklingen blir det helt sikkert nødvendig å modifisere den prosessen som er beskrevet ovenfor. Pilotanlegget bør derfor lages tilstrekkelig fleksibelt, slik at modifikasjoner og utprøving av alternative prosesser og prosesskombinasjoner blir mulig.



R.1 REFERANSER

1. D.F. Peppard og G.W. Mason; U.S. Patent 3 110 556 (1963)
2. W. Fischer; B.D. Patenschrift 1 052 968 (1959)
3. D.F. Peppard, G.W. Mason, J.L. Maier og W.J. Driscoll; J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 334 (1957)
4. D.F. Peppard, G.W. Mason, W.J. Driscoll og R.J. Sironen; J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 276 (1958)
5. D.F. Peppard, J.P. Faris, P.R. Gray og G.W. Mason; J. Phys. Chem. 57, 294 (1953)
6. D.F. Peppard, W.J. Driscoll, R.J. Sironen og S. McCarthy; J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 326 (1957)
7. J. Bochinski, M. Smutz og F.H. Spedding; Ind. Eng. Chem. 50, 157 (1958)
8. B.M. Sharp og M. Smutz; Ind. Eng. Chem., Process Design and Development, 4, 49 (1965)
9. T.G. Lenz og M. Smutz; J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 621 (1968)
10. T.C. Owens og M. Smutz; J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1617 (1968)
11. K. Goto, K. Morita og Y. Nakano; Nagoya Kogyo Gijutsu Shekensho Hokoku 13 (10), 379 (1964)
12. G. Adachi, J. Shiokawa og T. Ishino; Kogyo Kagaku Zasshi 66 (12), 1796 (1963)
13. M. Sato; Kogyo Kagaku Zasshi 65, 1499 (1962)
14. "Utvinning og separasjon av sjeldne jordarter fra mineralene gadolinitt og euxenitt." Rapport over fase I av arbeidsprogrammet. Institutt for Atomenergi (1968)
15. "Undersøkelser etter sjeldne jordartselementer i Fensfeltet, Ulefoss, Nome, Telemark, September-desember 1968." NGU-Rapport Nr. 820 B (1969)
16. H. Øye: "Utvinning av fosfor, sjeldne jordarter og vanadium fra Ødegaarden-malm." Institutt for Uorganisk Kjemi, N.T.H. (1969)

17. O. Øyasæter: "Oppredningsforsøk med Glamslands-pegmatitten." N.T.H. (1969)
18. M. Dugan og N. Gjelsvik; IFA-rapport CH-53 (1969)
19. O.B. Michelsen; IFA-rapport CH-32 (1968)
20. IFA-rapport CH-38 (1968)
21. B. Gaudernack; IFA-rapport CH-39 (1968)
22. B. Gaudernack, G. Hannestad og N. Gjelsvik; IFA-rapport CH-54 (1969)
23. B. Gaudernack, G. Hannestad og N. Gjelsvik; IFA-rapport CH-55 (1969)
24. I.A. Hundere; IFA-rapport CH-52 (1969)
25. K.M. Neset; IFA-rapport CH-56 (1969)
26. J. Alstad, L. Hertzzenberg og G. Rynntveit; "Ekstraksjonsdata for La, Tb og Y.", Oslo Universitet (1969)
27. A. Tokerud; "Ekstraksjon av yttrium i en Podbielniak-ekstraktor." Diplomarbeid under ledelse av dosent G. Thorsen, N.T.H., (1968)
28. P.R. Kruesi og N.N. Schiff; 97th AIME Annual Meeting, New York (1968)
29. N. Lounama; personlig meddelelse
30. Industrial Minerals, Nov. 1968, p. 17
31. H. Yoshida; J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1257 (1962)
32. W. Fischer, W. Dietz og D. Jübermann; Naturwissenschaften 25, 348 (1937)
33. A.C. Rice og C.A. Stone; U.S. Bureau of Mines, RI-5923 (1962)
34. D.J. Bauer og A.C. Rice; U.S. Bureau of Mines, RI-6242 (1963)
35. A.C. Rice; U.S. Bureau of Mines, RI-6205 (1963)
36. D.J. Bauer og R.E. Lindstrom; U.S. Bureau of Mines, RI-6396 (1964)

37. J.E. Powell og F.H. Spedding; Chem. Eng. Progr. Symp. Series, 55 (24), 101 (1959)
38. Referat fra diskusjonsmøte om SJ-analyser, Blindern, november 1968 (Under utgivelse)
39. O.B. Michelsen og E. Steinnes; IFA-rapport CH-51 (1969)
40. R. Pribil; Talanta, 14, 619 (1967)

20/2.1969

BGa/aro