离子交换法提纯氧化铒的规律研究①

张思进，王志坚，刘荣丽，罗勉，石雪峰，王承远
（湖南稀土金属材料研究院有限责任公司，湖南 长沙 410126）

摘　要：在室温（25 ℃）下，以相对纯度为 99.99%的氧化铒（Er_2O_3）为原料，采用离子交换法进行分离提纯，探究淋洗液酸度和淋洗流速对分离提纯效果的影响。结果表明，氧化铒分离提纯的适宜工艺条件为：将 2 根离子交换柱串联，淋洗剂为盐酸，淋洗液酸度为1.5 mol/L，淋洗流速为 1 号柱 5 L/h、2 号柱 10 L/h，该条件下氧化铒产品中稀土杂质含量低于 1 μg/g，氧化铒相对纯度大于 99.999 9%。本研究为重稀土分离提纯提供了一种能耗低、流程短、成本低的有效工艺。

关键词：重稀土；湿法冶金；稀土；提纯；离子交换法；氧化铒；淋洗
中图分类号：TF845.3　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2025.06.035
文章编号：0253-6099（2025）06-0203-05

Laws for Erbium Oxide Purification by Ion Exchange

ZHANG Sijin, WANG Zhijian, LIU Rongli, LUO Mian, SHI Xuefeng, WANG Chengyuan
(*Hunan Rare Earth Metal Materials Research Institute Co., Ltd., Changsha* 410126, *Hunan*, *China*)

Abstract: Erbium oxide (Er_2O_3) with a relative purity of 99.99% was separated and purified at room temperature (25 ℃) by ion exchange, and effects of acidity and flow rate of eluent on the separation and purification were investigated. Two ion exchange columns were connected in series, and hydrochloric acid with acidity of 1.5 mol/L was taken as the eluent at a flow rate of 5 L/h in column 1 and 10 L/h in column 2. After separation and purification under the above optimal conditions, erbium oxide had a relative purity greater than 99.999 9%, with the total content of rare earth impurities less than 1 μg/g. This study provides an effective process, featuring low energy consumption, short flow and low costs, for separation and purification of heavy rare earths.

Key words: heavy rare earth; hydrometallurgy; rare earths; purification; ion exchange; erbium oxide; elution

稀土是现代工业的“维生素”，在新能源、军工和高端制造等领域发挥着关键作用[1-3]。随着相关应用领域技术的不断升级，行业对稀土产品纯度的要求越来越高[4-7]，研究人员对稀土分离提纯技术进行了大量探索，其中离子交换法具有分离效率高、对成分复杂物质适用性好等优点，成为分离提纯重稀土产品的重要方法[8-10]。

掺铒光纤是一种在纤芯中掺杂稀土元素——铒的特种光纤，其中高纯度的铒元素能够进一步降低光纤损耗，提高光纤的增益效率和稳定性[11]。目前，研究人员对铒元素提纯的研究较少[12-14]。本文通过离子交换法提纯铒元素，探究室温下淋洗液酸度和淋洗流速对提纯效果的影响，并将具体工艺用于制备高纯氧化铒，既为重稀土分离提纯提供了一种能耗低、流程短、成本低的切实有效工艺，也为掺铒光纤技术提供了优质的原材料。

1　实验

1.1　实验原料、设备与试剂

氧化铒原料中稀土杂质含量如表 1 所示。由表 1 可见，原料中稀土杂质合计含量为 105.23 μg/g，氧化铒纯度为 99.99%。

实验设备：离子交换柱（Φ180 mm×1 800 mm，材质为聚甲基丙烯酸甲酯），Agilent 8900 型电感耦合等离子体串联质谱仪。

实验试剂：氧化铒、浓盐酸（分析纯）、六次甲基四

① **收稿日期**：2025-05-15
作者简介：张思进（1998—），男，湖南长沙人，硕士，主要研究方向为高纯稀土化合物的分离提纯工艺。E-mail：zhangsijin1998@163.com
通信作者：王志坚（1970—），男，湖南长沙人，博士，研究员级高级工程师，主要研究方向为冶金工艺。E-mail：Wzj8088@126.com

胺(分析纯)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA,分析纯)、二甲酚橙(分析纯)、P507 型萃淋树脂(粒径 75~150 μm)。实验用水为去离子水。

表 1 氧化铒原料中稀土杂质含量

Table 1 Contents of rare earth impurities in erbium oxide μg/g

Y_2O_3	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3
30.28	4.44	4.85	2.65	1.38	1.21	3.22
Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3
1.59	1.57	1.49	30.45	11.63	6.12	4.35

1.2 实验步骤

1) 实验装置的准备:树脂经去离子水浸泡溶胀后装柱,先用 3.0 mol/L 的盐酸洗涤去除杂质,再用去离子水洗涤至中性。

2) 氯化铒原料液的制备和吸附:称取一定量的氧化铒原料,加入适量盐酸,加热溶解,配制成 20~50 g/L的氯化铒料液,以一定流速吸附于 1 号吸附柱中。

3) 盐酸淋洗:以盐酸为淋洗剂,配制成浓度 1.0~1.5 mol/L 的盐酸溶液,以一定流速淋洗 1 号吸附柱,每隔一定时间用二甲酚橙检测 1 号吸附柱出口洗脱液中是否含有稀土,若有稀土流出,串联 2 号分离柱继续淋洗,每隔一定时间用二甲酚橙检测 2 号分离柱出口洗脱液中是否含有稀土,若有稀土流出,按一定体积,依次编号收集 2 号分离柱流出的含稀土洗脱液。

4) 分析检测:以二甲酚橙为指示剂、六次甲基四胺为缓冲剂,使用 EDTA 标准溶液滴定稀土总量。通过 ICP-MS/MS 测定稀土杂质含量。

5) 高纯氧化铒的制备:将浓度 0.5 mol/L 的洗脱液归集在一个沉淀槽中,加热至预沸状态,按质量比过量 1.2 倍加入高纯草酸溶液沉淀稀土,用 60 ℃以上的去离子水洗涤沉淀 5 次以上,抽滤后将沉淀转移至高纯石英坩埚中,于马弗炉中 950 ℃灼烧 2 h,制备得到高纯氧化铒。

2 实验结果与讨论

2.1 淋洗液酸度对铒元素分离提纯的影响

本实验固定淋洗流速为 10 L/h,探究不同淋洗液酸度对铒元素分离的影响。

2.1.1 淋洗液酸度对实验周期的影响

表 2 为不同淋洗液酸度条件下每周期消耗的盐酸体积。淋洗液酸度越大,实验所消耗的盐酸越少,说明实验周期越短。

表 2 不同淋洗液酸度条件下每周期消耗的盐酸体积

Table 2 Volume of hydrochloric acid with different acidity as eluent consumed per cycle

盐酸酸度/(mol·L^{-1})	盐酸体积/L
1.0	50
1.2	40
1.5	30

2.1.2 淋洗液酸度对出口溶液中稀土总质量浓度的影响

图 1 为不同淋洗液酸度条件下稀土总质量浓度变化曲线。稀土总质量浓度的总体变化趋势为先上升后下降,曲线呈类正态分布;淋洗液酸度 1.0、1.2、1.5 mol/L 时,曲线的峰值分别为 7.13、11.65 和 14.71 g/L;曲线形状由宽峰变为窄峰,稀土洗脱的累计时间分别为 90、75 和 60 min,进一步说明淋洗液酸度越高,分离周期越短。

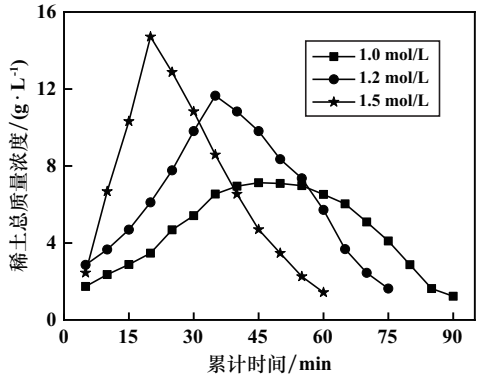


图 1 不同淋洗液酸度下稀土总质量浓度变化曲线

Fig. 1 Variation curves of total rare earth contents by acid elution with different acidity

2.1.3 淋洗液酸度对出口溶液稀土相对纯度的影响

图 2 为不同淋洗液酸度条件下 Er_2O_3 相对纯度变化曲线。淋洗液酸度 1.0、1.2、1.5 mol/L 时,对应的 Er_2O_3 相对纯度峰值分别为 99.999 3%、99.999 6%和 99.999 9%,适当升高淋洗液酸度有利于提高产品的相对纯度,分离效果更好。

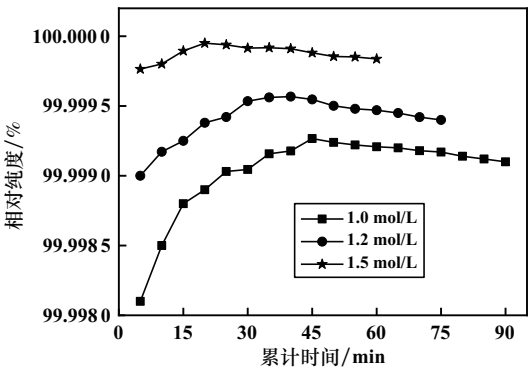
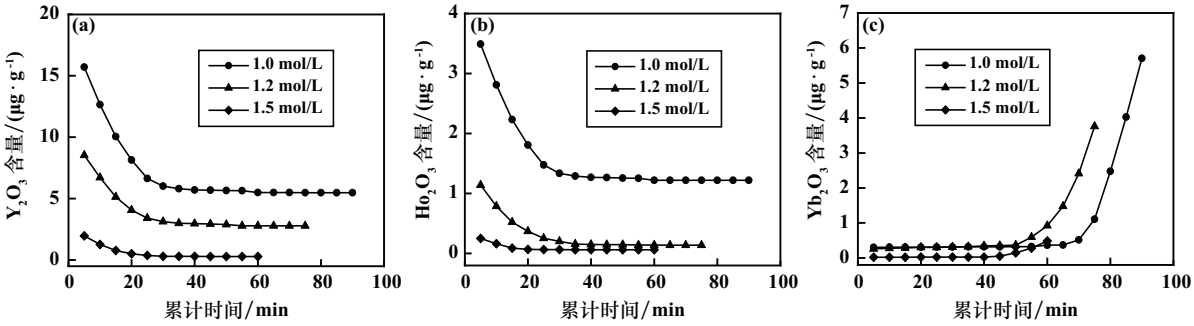


图 2 不同淋洗液酸度下 Er_2O_3 的相对纯度变化曲线

Fig. 2 Variation of relative purity of Er_2O_3 by acid elution with different acidity

2.1.4　淋洗液酸度对主要稀土杂质元素分离的影响

不同淋洗液酸度条件下,Er_2O_3 中主要稀土杂质含量变化曲线如图 3 所示。杂质 Y_2O_3 和 Ho_2O_3 含量随着淋洗时间延长逐渐降低,说明 Y 与 Ho 比主体 Er 优先被洗脱;杂质 Yb_2O_3 含量随着淋洗时间延长逐渐升高,说明主体 Er 优先于 Yb 被洗脱。这是因为稀土离子半径越小,在树脂上吸附的能力越强。随着淋洗酸度增大,3 种稀土杂质含量均减少,酸度 1.5 mol/L 时,大量的 Y 与 Ho 被洗脱,从 1 号柱出口流出,Yb 则被吸附在 1 号柱上,仅少量的 Yb 进入 2 号柱。综合以上实验条件,以盐酸为淋洗剂,淋洗液酸度 1.5 mol/L 时,分离效果满足实验要求。



(a) Y_2O_3; (b) Ho_2O_3; (c) Yb_2O_3

图 3　不同淋洗液酸度条件下 Er_2O_3 中主要稀土杂质含量变化曲线

Fig. 3　Content variation of rare earth impurities in Er_2O_3 by acid elution with different acidity

2.2　淋洗流速对铒元素分离提纯的影响

淋洗液酸度 1.5 mol/L 条件下,探究不同淋洗流速对铒元素分离的影响。

2.2.1　淋洗流速对实验周期的影响

表 2 为淋洗流速对消耗盐酸体积的影响。流速越小,铒元素完全分离洗脱所消耗的盐酸越多,实验周期更长。

表 3　淋洗流速对消耗盐酸体积的影响

Table 3　Effect of flow rate on volume of consumed hydrochloric acid

实验条件	淋洗流速/(L·h⁻¹)		盐酸体积/L
	1 号柱	2 号柱	
条件 1	10	10	30
条件 2	5	10	35
条件 3	5	5	50

2.2.2　淋洗流速对出口溶液中稀土总质量浓度的影响

图 4 为不同淋洗流速下稀土总质量浓度变化曲线。随着淋洗流速降低,稀土总质量浓度峰值下降,条件 1、2、3 对应的稀土总质量浓度分别为 14.71、12.78、10.62 g/L,实验周期依次延长;在较低流速(5 L/h)下,由于稀土元素的过度吸附与解吸,出口液中稀土总质量浓度下降慢,稀土洗脱累计耗时大于 90 min,出现严重拖尾现象;在 1 号柱 5 L/h、2 号柱 10 L/h 组合的中等流速(条件 2)下,淋洗液的流速适中,既能保证稀土元素的有效洗脱,又能避免过长时间的停留导致稀土过度吸附与解吸,出口液中稀土总质量浓度达到一个相对较高的水平,且变化平稳;在 1 号柱及 2 号柱都为10 L/h的高流速(条件 1)下,稀土元素与淋洗液的相互作用大,被洗脱的稀土浓度高,导致稀土元素的洗脱速度过快,出口液中稀土总质量浓度上升,分离效果反而下降。

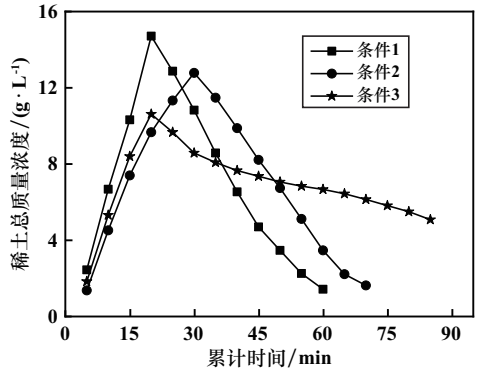


图 4　不同淋洗流速下稀土总质量浓度变化曲线

Fig. 4　Variation curves of total contents of rare earth elements by elution at different flow rates

2.2.3　淋洗流速对出口溶液稀土相对纯度的影响

图 5 为不同淋洗流速下 Er_2O_3 相对纯度变化曲线。淋洗流速 1 号柱 5 L/h、2 号柱 10 L/h 时,Er_2O_3 相对纯度最高,可达 99.999 95%,这是由于前期流速慢,稀土离子在 1 号柱中与树脂上的交换基团交换次数增加,稀土离子在树脂上有序队列分布更明显,稀土元素之间分离效果越好;2 号柱淋洗流速 10 L/h 时,淋洗液中 H^+可以快速置换 2 号柱上的稀土离子,不会出现稀土洗脱拖尾的现象。

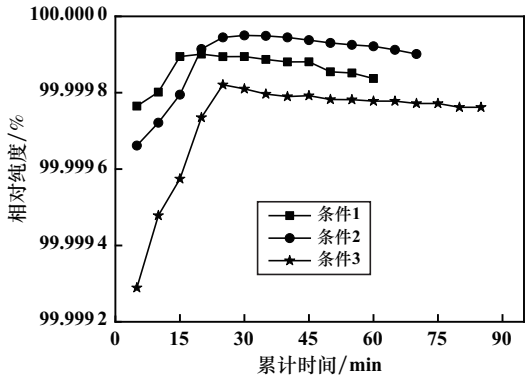
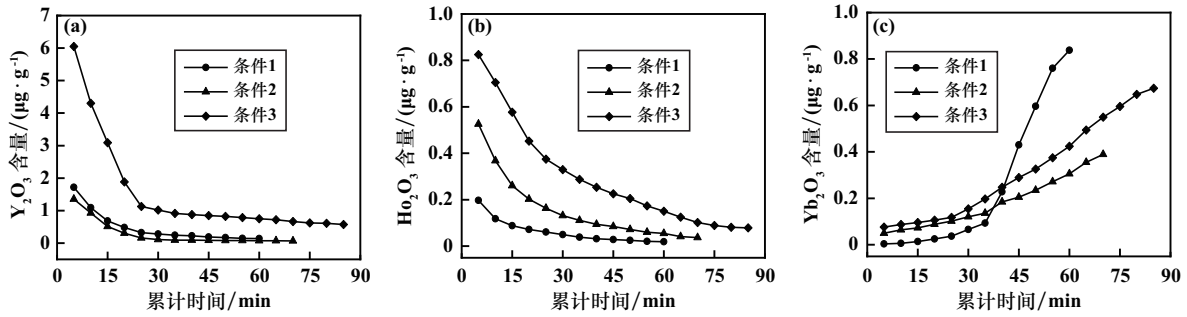


图 5 不同淋洗流速下 Er_2O_3 相对纯度变化曲线

Fig. 5 Variation curve of relative purity of Er_2O_3 by elution at different flow rates

2.2.4 淋洗流速对主要稀土杂质元素分离的影响

图 6 为不同淋洗流速下 Er_2O_3 中主要稀土杂质含量变化趋势。不同淋洗流速下,3 种稀土杂质洗脱趋势与酸度实验结果类似。1 号柱流速 5 L/h、2 号柱流速 10 L/h 时,分离效果好,这是由于减小流速使得 1 号柱上的单一稀土杂质元素之间的分布带距增加,不同稀土杂质元素交叉重叠的带距减小。流速太快,铒元素与其他稀土杂质交叉重叠的距离变长,分离效果变差;流速太慢,造成稀土分离严重拖尾,影响分离效率。综合实验周期与分离效果,选择 1 号柱流速 5 L/h、2 号柱流速 10 L/h,稀土杂质元素分离彻底,稀土提纯效果好。



(a) Y_2O_3; (b) Ho_2O_3; (c) Yb_2O_3

图 6 不同淋洗流速下 Er_2O_3 中主要稀土杂质含量变化趋势

Fig. 6 Content variation of rare earth impurities in Er_2O_3 by elution at same flow rate

2.3 氧化铒产品中稀土杂质元素含量测定

氧化铒产品中稀土杂质元素含量检测结果如表 4 所示。由表 4 可见,稀土杂质元素含量低于 1 μg/g,产品相对纯度大于 99.999 9%。这种超高纯氧化铒是掺铒光纤技术中的核心原料,在光纤制备中具有显著优势。

表 4 氧化铒产品中各稀土元素含量

Table 4 Contents of rare earth elements in erbium oxide products

μg/g

Y_2O_3	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3
0.29	0.013	0.055	0.004 5	0.012	0.001 1	0.001 4
Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3
0.001 5	0.013	0.008 6	0.001 1	0.18	0.23	0.043

3 结论

以相对纯度 99.99%的氧化铒为原料,串联 2 根离子交换柱,使用盐酸作为淋洗剂,通过离子交换法分离提纯铒元素,得到以下结论。

1) 主体元素与主要稀土杂质的洗脱先后顺序为:Y、Ho→Er→Yb。

2) 固定淋洗流速,随着淋洗液酸度升高,铒元素分离提纯效果更好,适宜的淋洗液酸度为1.5 mol/L;固定淋洗液酸度,铒元素分离提纯适宜的淋洗流速为 1 号柱 5 L/h、2 号柱 10 L/h。

3) 通过以上工艺制备的氧化铒产品中稀土杂质元素含量低于 1 μg/g,氧化铒相对纯度大于 99.999 9%,是掺铒光纤的理想原材料。

参考文献(References):

[1] 严纯华,黄小卫. 2023 年中国稀土研究综合评述[J]. 中国稀土学报, 2024,42(3):381-418.
YAN Chunhua, HUANG Xiaowei. Review on research of rare earths field in China in 2023[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2024,42(3):381-418.

[2] 王昌明,王晨晨,董武章,等. 稀土永磁 M 型铁氧体的研究进展及最新应用[J]. 广东化工, 2025,52(8):58-60.
WANG Changming, WANG Chenchen, DONG Wuzhang, et al. Research progress and latest applications of rare earth permanent magnet M-type ferrite[J]. Guangdong Chemical Industry, 2025,52(8):58-60.

[3] 谢浩宇,刘志义,赵娟刚,等. 稀土 Er 对 Al-Cu-Mg-Ag 合金微观组织和力学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2022,42(1):140-143.

XIE Haoyu, LIU Zhiyi, ZHAO Juangang, et al. Effect of Er addition on microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(1):140-143.

[4] 朱文兴,胡恒祺,徐水太. 中国稀土政策演进分析及评价研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(1):171-178.
ZHU Wenxing, HU Hengqi, XU Shuitai. Analysis and evaluation of rare earth policy evolution in China[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(1):171-178.

[5] 尤凤銮,王少雄,郑嵩,等. 三维立体显示用稀土掺杂纯红色上转换发光氟氧化物玻璃陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2024,52(8):2455-2462.
YOU Fengluan, WANG Shaoxiong, ZHENG Song, et al. Rare-earth doped pure red upconversion luminescent oxyfluoride glass ceramics for three-dimensional stereoscopic displays[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2024,52(8):2455-2462.

[6] 王亚飞,郭梦婷,王璠,等. 高掺稀土石英光纤及短腔激光研究进展[J]. 中国激光, 2024,51(19):143-167.
WANG Yafei, GUO Mengting, WANG Fan, et al. Research progress of highly RE-doped silica fibers and short-cavity fiber lasers[J]. Chinese Journal of Lasers, 2024,51(19):143-167.

[7] 马壮,刘玉宝,张先恒,等. 高纯金属镝、铽的制备与提纯方法研究进展[J]. 金属功能材料, 2025,32(2):38-46.
MA Zhuang, LIU Yubao, ZHANG Xianheng, et al. Research progress in preparation and purification methods of high-purity dysprosium and terbium metals[J]. Metallic Functional Materials, 2025,32(2):38-46.

[8] 阮建红. 加压离子交换法提纯稀土氧化镥的研究[J]. 湖南冶金, 2006,34(3):17-19.
RUAN Jianhong. Research about purified rare earth Lu_2O_3 by pressurization and ion exchange means[J]. Hunan Metallurgy Engineering, 2006,34(3):17-19.

[9] 焦芸芬,何小林,廖春发,等. 氨基膦酸螯合树脂离子交换色层法分离重稀土的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(12):29-32.
JIAO Yunfen, HE Xiaolin, LIAO Chunfa, et al. Study on separation of heavy rare earth by ion exchange chromatography with amino metylene phosphonic acid resin[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2012(12):29-32.

[10] 郭伟信,何捍卫,贾守亚,等. HEDTA 离子交换色层法分离重稀土[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009,14(3):195-199.
GUO Weixin, HE Hanwei, JIA Shouya, et al. Separation of holmium and lutecium by ion exchange chromatography with HEDTA system[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2009,14(3):195-199.

[11] 文建湘,庞拂飞,杨媛媛,等. 超宽带光纤放大器研究进展与发展瓶颈[J]. 光学学报, 2025,45(13):226-241.
WEN Jianxiang, PANG Fufei, YANG Yuanyuan, et al. Research progress and development bottleneck of ultra-wideband fiber amplifiers[J]. Acta Optica Sinica, 2025,45(13):226-241.

[12] 张文杰,童雄,谢贤,等. 稀土分离纯化技术研究现状[J]. 中国稀土学报, 2022,40(1):24-37.
ZHANG Wenjie, TONG Xiong, XIE Xian, et al. A review on research of rare earths separation and purification technology[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2022,40(1):24-37.

[13] 毛小浩,金会心,杨松,等. 从富集稀土的磷酸浸出液中提取稀土的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(1):22-24.
MAO Xiaohao, JIN Huixin, YANG Song, et al. Study on RE extraction from lixivium of phosphoric acid leaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2016(1):22-24.

[14] 满露梅,樊艳金,黄家富,等. 用溶剂萃取法从废酸液中分离钪、钛[J]. 湿法冶金, 2016,35(3):231-234.
MAN Lumei, FAN Yanjin, HUANG Jiafu, et al. Separation of scandium, titanium from waste acidic solution by solvent extraction[J]. Hydrometallurgy of China, 2016,35(3):231-234.

引用本文:张思进,王志坚,刘荣丽,等. 离子交换法提纯氧化铒的规律研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(6):203-207.
ZHANG Sijin, WANG Zhijian, LIU Rongli, et al. Laws for erbium oxide purification by ion exchange[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(6):203-207.