

文章编号:1673-9981(2010)04-0387-04

# 从某低品位稀有、稀土复合矿浸出液中 萃取铍的实验研究

朱 薇, 刘志强, 陈怀杰

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

**摘 要:**初步探讨了用一种新型萃取剂 NA 处理某低品位稀有、稀土复合矿(BeO 品位 3%)的浸出液(Be 质量浓度为 4~6 g/L),可获得品位达 99.5%的工业氧化铍,并通过萃取、洗涤、反萃实验初步确定了各实验因素指标。

**关键词:**铍; 萃取; 分离

**中图分类号:** TF804.2

**文献标识码:** A

铍是一种重要的战略资源,铍及其合金被广泛应用于核工业、航空航天、电子工业、光学元件、机械制造等领域,是各高科技领域必需的高新材料<sup>[1]</sup>。长期以来,获得工业应用的铍冶金方法仅有硫酸法和氟化法两种,其中大部分都使用化学法除杂。美国于六十年代开始采用硫酸-萃取流程,即使用 P204 萃取 Be 及阳离子杂质,反萃后再用化学法除 Fe, Al 等杂质,该法无法处理高铝、高铁的含铍矿物<sup>[2-5]</sup>。

近年来,铍工业的主要原料——绿柱石(BeO 14%)资源日益短缺,无法满足生产需求。其它替代资源均为低品位含铍矿物,并且杂质含量高,P204 萃取法无法适应这些矿物的处理,从而使铍冶炼技术的改进和发展迫在眉睫<sup>[1,6-8]</sup>。

我研究所在研究某低品位稀有、稀土复合矿(BeO 含量 3%)的过程中,发现萃取剂 NA 在一定条件下对铍有较强的萃取能力,可同时实现铍的富集以及和铝、铁的深度分离。通过该方式获得的含铍产品——工业氧化铍,品位达 99.5%,主要技术指标达到工业氧化铍(YS/T572-2007)的要求。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

实验中使用的原料液为某低品位稀有、稀土复合矿的酸性浸出液,其主要成分列于表 1。实验中,使用的萃取剂为  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NA,稀释剂为煤油。

表 1 浸出液主要成分及含量

元素	Be	Fe	Al
含量/(g · L <sup>-1</sup> )	4~6	5~9	1~2

### 1.2 实验方法

萃取实验中,使用机械搅拌装置将有机相与浸出液进行混合,用分液漏斗滴加助萃剂 A,取样后用电子 pH 计检测水相 pH 值。反萃实验中,使用 125 mL 分液漏斗及卧式电子振荡器混合负载有机相和反萃剂,静置分层取样后用电子 pH 计检测水相 pH 值。

### 1.3 分析方法

采用法国 JY 公司 ULTIMA-2ICP 光谱仪检测有机相与水相中的 Be, Fe, Al。

收稿日期:2010-10-11

作者简介:朱薇(1981-),女,湖南长沙人,硕士。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取

调节萃取料液 pH 值至 3.5 左右,有机相与水相体积之比  $V(O) : V(A) = 3 : 1$  的条件下用 NA 进行萃取,萃取过程中滴加助萃剂 A,分别测量不同萃取 pH 值终点时萃余液中各金属离子浓度,结果如图 1 所示.由图 1 可知,随着溶液 pH 值的增加,Be 的萃取率逐步提高,Al 的萃取率先增大后减小,Fe 的萃取率是逐步增大的.由于  $Fe^{2+}$  在  $pH > 5$  时就开始沉淀,而且萃取分层后溶液底部有极少量的絮状沉淀,故不排除  $Fe^{2+}$  生成沉淀的可能性,需要对有机相进行铁含量分析,并通过计算来确定.

实验中,NA 可以同时萃取料液中的 Be 和 Al,但 NA 与 Be 的结合能力大于 Al,随着溶液 pH 值升高,已萃入 NA 中的 Al 又被溶液中的 Be 取代.当  $pH > 6.2$  时,Al 的萃取率显著降低,即 Be 取代 NA 上 Al 的能力显著提升.综上所述,提高 pH 值有利

于 Be 的萃取,且 NA 对 Be 的萃取能力优于 Al.

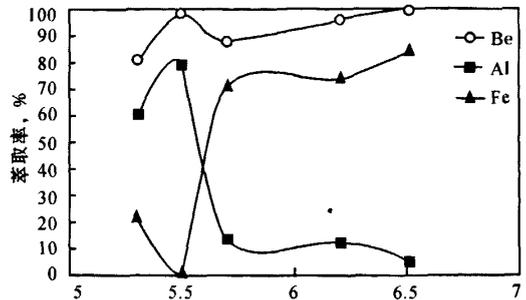


图 1 不同 pH 值终点时各元素萃取实验结果

### 2.2 负载 NA 硫酸洗涤

取 2 L 负载 NA,用 500 mL 2.5 mol/L 硫酸搅洗 30 min,相比  $V(O) : V(A) = 4 : 1$ ,硫酸洗涤实验结果见表 2.由表 2 可知,通过酸洗,负载有机相上的 Fe 和 Al 基本被洗脱下来,而 Be 仍留在有机相中.因此,通过酸洗可实现 Be 与 Fe,Al 的深度分离.

表 2 硫酸洗涤 NA 的探索试验结果

项目	Be		Fe		Al	
	质量浓度/( $g \cdot L^{-1}$ )	洗脱率/%	质量浓度/( $g \cdot L^{-1}$ )	洗脱率/%	质量浓度/( $g \cdot L^{-1}$ )	洗脱率/%
负载有机相	1.09	/	1.98	/	0.15	/
洗涤后有机相	1.05	/	0.04	99.5	<0.02	96.7

### 2.3 反萃剂的选择

为了寻找合适的反萃剂及其使用浓度,进行了探索实验.反萃搅拌时间为 30 min,结果列于表 3.

由表 3 可知,所选用的反萃剂反萃能力大小的顺序为:NaOH>碳酸铵>硫酸>盐酸>氨水.故选取氢氧化钠作为铍的反萃剂.当氢氧化钠浓度大于 5 mol/L 时,相比  $V(O) : V(A)$  越小,对 Be 反萃越有利.

另根据实验 8 计算可知,反萃剂 NaOH 与负载有机相中  $Be^{2+}$  的摩尔比大于 30,即 NaOH 需过量很多,方可使 R-Be 键断裂.

氢氧化钠反萃 Be 的实验现象列于表 4.表 4 中的实验现象从另一角度验证了:相比  $V(O) : V(A)$

越小,越有利于 Be 的反萃;但相比  $V(O) : V(A)$  又不能过小,过小则总摩尔数之比  $n(NaOH) : n(Be)$  过大,分层时为三相.因为当反萃剂用量一定时,相比越小,有机相中需要被反萃的  $Be^{2+}$  越少,将有足够的  $OH^-$  与之反应生成  $BeO_2^{2-}$ ,从而使 Be 进入水相;当缺乏足够的  $OH^-$  时,进入水相的 Be 则会生成白色沉淀  $Be(OH)_2$ ,阻碍反萃的顺利进行.而当总摩尔数比  $n(NaOH) : n(Be)$  过大时,可能形成了微乳液,导致了三相的生成,详细情况及原理需要通过进一步深入实验来探讨.综上所述,反萃剂氢氧化钠必须大量过量,同时使相比  $V(O) : V(A)$  在某一范围内,Be 的反萃效果较好.

表3 不同浓度、不同试剂反萃负载 NA 的试验结果

反萃剂	编号	反萃剂浓度 /(mol·L <sup>-1</sup> )	相比 V(O):V(A)	负载有机相 $\rho(\text{Be})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	反萃液 $\rho(\text{Be})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	反萃率/%
盐酸	1	4	2:1	1.57	0.20	6.37
	2	1	2:1	1.30	0.21	7.64
硫酸	3	3	4:1	1.23	0.92	18.7
碳酸铵	4	1	3:2	1.34	0.15	7.46
氨水	5	6.2	2:1	0.80	<0.005	<0.31
	6	0.47	1:1	1.19	<0.005	<0.56
	7	5	4:1	0.19	0.61	47.09
	8	5	2.5:1	0.58	1.78	100
	9	6	3.5:1	1.09	4.24	54.0

表4 氢氧化钠反萃实验结果

编号	$n(\text{NaOH}):n(\text{Be})$	实验现象
6	3.55	分层后无澄清水相,下层用浓硫酸调 pH 值至 1.0,分为乳白色水相和棕色有机相
7	59.21	分层为清晰三相,下层为水相
8	31.03	澄清两相
9	14.15	澄清两相

#### 2.4 单级反萃考察相对比相的影响

在不同相比条件下,用不同浓度的 NaOH 反萃负载 NA,NA 含 Be 1.09 g/L,振荡 30 min,实验结果列于表 5。

表5 NaOH 反萃 Be 的实验结果

编号	NaOH 浓度 /(mol·L <sup>-1</sup> )	V(O):V(A)	实验现象	分相时间 /min
1	5	2:1	三相	10
2	5	2.5:1	三相	4
3	6	2:1	两相,水相澄清	15
4	6	2.5:1	两相,水相澄清	12
5	6	3:1	两相,水相澄清	10
6	6	3.5:1	两相,水相澄清	8
7	6	4:1	三相	14
8	6	4.5:1	三相	12

由表 4、表 5 可知,在 NA 含 Be 1.09 g/L 的情况下,NaOH 的浓度需为 6 mol/L,且相比 V(O):V(A)不大于 3.5:1,才能分为清晰两相。在分层为两相或三相的相比范围内,分相时间均分别随相比的增大而缩短。

### 3 结论

用 NA 萃取酸性浸出液中的铍是可行的。萃取终点 pH 值大于 6.2,Be 萃取率可达 95%以上;通过酸洗实现了 Be 与 Fe 和 Al 的深度分离;反萃剂以 NaOH 为宜,浓度不可低于 5 mol/L,相比 V(O):V(A)亦不能过大。

目前,我研究所仅对 NA 在酸性体系中萃取 Be 进行了初步研究,其萃取与反萃的机理需要通过进一步深入探索来确定。

#### 参考文献:

- [1] 王云贵,李静,李振军. 铍工业现状与持续发展[C]//第五届全国稀有金属学术交流会.长沙:中国有色金属学会稀有金属委员会,2006:31.
- [2] 李春雷. 浅谈氧化铍的应用市场与生产技术现状[J]. 新疆有色金属,2007(4):31-33.
- [3] 李振军. 金属铍冶炼进展[J]. 中国有色冶金,2006(6):18-23.
- [4] 符剑刚,蒋进光,李爱民,等. 从含铍矿石中提取铍的研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金,2009,37(1):40-44.
- [5] 吴源道. 铍——性质、生产和应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1986.

- [6] 李振军,成泉辉. 铍冶金十年进展报告[C]//第五届全国稀有金属学术交流会. 长沙: 中国有色金属学会稀有金属委员会, 2006, 365.
- [7] 成泉辉. 非绿柱石铍矿生产工业氧化铍的工艺研究与实践[J]. 中国有色冶金, 2006(6): 24-27.
- [8] 全俊, 李诚星. 我国铍冶金工艺发展概况[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 30(3): 48-49.

## Study on beryllium extraction from leaching solution with low-grade rare metal and rare earth complex mineral

ZHU Wei, LIU Zhi-qiang, CHEN Huai-jie

(*Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China*)

**Abstract:** We discussed a method in this paper. The method is used to access to industrial beryllium oxide (grade of 99.5%) from leaching solution (Be 4-6 g/L) with low-grad rare metal and rare earth complex ore (BeO 3%wt) by new extractant NA. We preliminary determined the experimental factors and indexes by extracting, eluting and counter-extracting experiments.

**Key words:** beryllium; extraction; seperation