

文章编号:1673-9981(2012)04-0256-03

高铝稀土料液萃取除铝工艺的研究*

刘志强,朱 薇,郭秋松

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院),广东 广州 510650

摘 要:以环烷酸为萃取剂,分别采用先皂化和不皂化的方式对高铝稀土料液进行萃取除铝.结果表明,环烷酸对铝有较好的选择性,经过一级萃取,稀土料液中的铝含量低于 20 mg/L,而稀土萃取率低于 10%,采用盐酸反萃进入环烷酸的稀土,再用草酸沉淀,稀土的收率大于 99%.

关键词:稀土;萃取;环烷酸

中图分类号:TQ133.3 文献标识码:A

目前,大部分企业都采用碳酸氢铵沉淀氯化稀土,沉淀过程中,氯化稀土中的铁、铝等易生成胶体,严重影响碳酸稀土晶体的生长,往往会导致颗粒过细,甚至还可能生成胶状的稀土沉淀物,造成离心分离或抽滤困难.研究人员在稀土除杂方面做了大量的工作,提出了很多除杂工艺,如:贾江涛等人^[1]用碱法(氢氧化钠)和酸法(草酸)除铝的工艺效果良好,但成本较高;胡贵平等^[2-3]研究了碳酸氢铵沉淀稀土过程中铁、铝的行为,发现铝会随同稀土一起完全沉淀,沉淀前调 pH 约 4 左右水解除铝的效果较差;许延辉^[4]利用加络合剂除铝,虽然方法简单易操作,但铝的去除率不高,而且还改变了沉淀物的晶型.溶剂萃取分离方法作为一种有效的分离方法,为稀土除铝提供了可能.环烷酸作为一种来源丰富、价格低廉的酸性萃取剂,具有萃取容量大、萃取平衡酸度低和易反萃等优点^[5].根据环烷酸萃取金属离子序列的特殊性以及具有实现铝和稀土分离的可能性,为确定环烷酸萃取体系(皂化环烷酸+煤油+异辛醇)对混合溶液中稀土和铝的分离效果,本文通过考查萃取条件,研究环烷酸萃取体系对混合溶液中稀土离子和铝离子进行分离的效果,以获取环烷酸萃取体系分离稀土和铝的优化工艺参数.

1 实验

1.1 实验原料及设备

实验原料:高铝稀土料液(成分列于表 1),盐酸(化学纯 98%),草酸(工业级 99.9%),氨水(工业级 20%),环烷酸(工业级),混合醇(ROH)(工业级),磺化煤油(工业级);

实验设备:JB-90 强力搅拌器 1 台,康氏震荡器 1 台,pH 计 1 台.

表 1 高铝稀土料液的化学成分
Table 1 Chemical composition of high-alumina rare earth solution

Al ³⁺ 含量/(g·L ⁻¹)	REO 含量/(mol·L ⁻¹)	料液 pH
6.34	1.36	0.7

1.2 实验方法

按照图 1 所示工艺流程进行试验,分析稀土料液等溶液中的稀土、铝等金属元素的含量,再计算萃取率.

收稿日期:2012-10-16
* 基金项目:广东省产学研计划项目(2011B090400230);广东省自然科学基金项目(10151065101000000)
作者简介:刘志强(1973-),男,湖北蒲圻人,教授级高工.

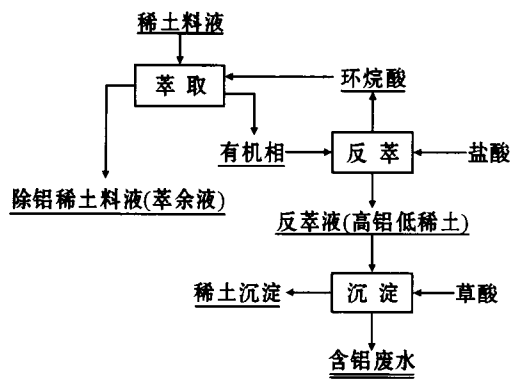


图 1 工艺流程
Fig.1 Process flow

1.3 分析及检测

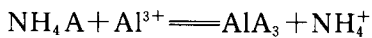
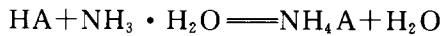
稀土浓度采用 EDTA 容量法和重量法测定,溶

液中的金属离子浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(法国 JYULTIMA)测定.

2 结果与讨论

2.1 皂化条件对萃取分相的影响

传统的环烷酸皂化萃取基本原理为:



将高铝稀土料液与环烷酸萃取剂(以 φ (环烷酸): φ (醇): φ (煤油)=20:20:60 配制)按照表 2 的条件方式将稀土料液与萃取剂混合振荡 3 min 进行萃取,然后澄清.萃取结果列于表 2.

表 2 萃取条件及萃取结果

Table 2 Extraction conditions and its results

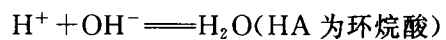
编号	萃取条件			萃取结果		
	皂化度/%	相比(O/A)	萃取料液 pH	萃余液		分相情况
				Al ³⁺ 含量/(g·L ⁻¹)	pH	
1	80	5/1	1.0	3.18	3.0	有大量第三相
2	80	5/1	1.5	2.95	3.0	有大量第三相
3	80	5/1	2.0	2.90	3.1	有大量第三相
4	80	3/1	1.5	3.84	2.8	有少量第三相
5	80	2/1	1.5	3.92	2.8	有少量第三相
6	80	1.5/1	1.5	3.85	2.8	有少量第三相
7	60	2/1	1.5	3.52	2.8	有少量第三相
8	60	3/1	1.5	3.94	2.7	有少量第三相

研究中发现,浓度过高的铝在萃取过程中乳化现象明显,严重地影响萃取的顺利进行.这是由于环烷酸体系的萃取过程与微乳状液(ME)密切相关.皂化后的环烷酸形成 W/O 型的 ME,而水浸出液含 Al³⁺ 杂质,在一定的酸度条件下能形成亲水性的水合氢氧化物,导致 O/W 型乳状液的生成而不利于萃取.另外,虽然在较高的 pH 值下,铝的萃取率有所提高,但乳化现象严重,萃取过程不能顺利进行^[4].

2.2 皂化率对铝、稀土萃取率的影响

通过上述实验可以看出,直接将稀土料液与皂化后的萃取剂混合会造成乳化现象严重,提高 pH 值,可使铝的萃取率提高.因此,要想萃铝必须提高萃取料液的 pH 值.我们设计先将未皂化的环烷酸

与稀土料液混合,然后慢慢添加碱性溶液,使萃取料液的 pH 缓慢升高,可避免乳化现象,达到萃取铝的目的.其反应基本原理为^[5]:



将 0.5 L 高铝稀土料液与 1 L 环烷酸萃取剂混合,向混合液中逐渐滴加 6 N 氨水进行萃取,澄清.分析萃余液中铝离子和稀土离子的浓度,并计算稀土萃取率,结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,缓慢滴加氨水对铝的萃取效果非常明显,而对稀土的萃取较少,因此,采用上述方法可以将高铝稀土料液中的铝选择性地萃取分离.从图 2 还可以看出,当氨水与稀土料液的体积比大于 0.14 时,料液中的 Al³⁺ 浓度小于 20 mg/L,而稀土的萃取率小于 5%.因

此,采用未皂化的环烷酸与稀土料液混合,缓慢滴加氨水,慢慢提高萃取料液的 pH 值,可实现铝与稀土的萃取分离^[6].

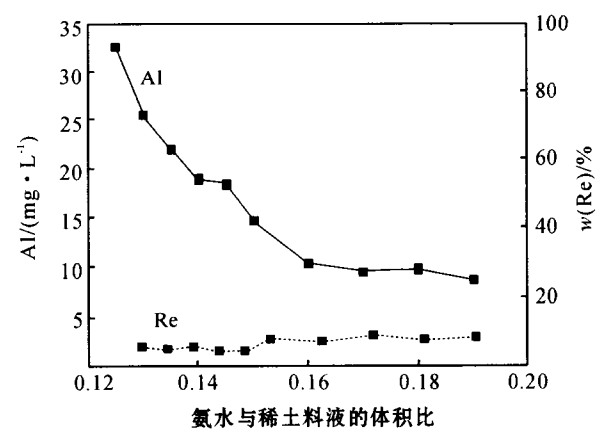


图 2 氨水添加量与萃余液中铝浓度及稀土萃取率的关系
Fig.2 The relationship of Ammonia use level, alumina concentration in raffinate, and rare earth extraction rate

2.3 反萃及反萃液回收利用的研究

将负载了铝及少量稀土的环烷酸萃取剂采用盐酸单级反萃,将 17 L 环烷酸萃取剂与 2.5 L HCl 与交换水(体积比 1 : 1)的反萃液混合,进行搅拌,反萃再生,反萃液放出储存,分析反萃液成分,结果列于表 3.

表 3 反萃液成分	
Table 3 Composition of stripping solution	
Al ³⁺ 含量/(g · L ⁻¹)	REO 含量/(mol · L ⁻¹)
19.25	0.288

将上述反萃液用草酸沉淀,按 $w(\text{稀土}):w(\text{草酸})=1:1.5$ 加入草酸来沉淀稀土,煅烧成氧化物.经分析稀土氧化物中 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)<0.01\%$.

3 结 论

采用环烷酸除 Al,面对实验过程乳化、萃取率等问题,采用先不皂化,在萃取过程中滴加高纯氨水,实现选择性萃取 Al,使 Al 与稀土分离,一步萃取除铝效果明显,工艺操作简单,选择性高;通过一次萃取,高铝稀土料液中的铝可以降至 20 mg/L 以下,而稀土的萃取率小于 10%;采用盐酸反萃进入环烷酸的稀土,再用草酸沉淀,稀土的收率大于 99%.

参考文献:

[1] 贾江涛,张亚文,吴声.铝在稀土萃取分离流程中的分布及分离方法研究(I)[J]. 稀土,2001,22(2):10-13.
[2] 杨洪,刘卫.氯化镨钕溶液中除铝的研究[J]. 稀土,2011,32(5):88-90.
[3] 胡平贵,焦晓燕,何小彬,等.碳酸氢铵沉淀钪基重稀土时共存铁、铝杂质离子的行为研究[J]. 稀土,2000,21(5):1-4.
[4] 许延辉.从碳酸镨钕中除铝的研究[J]. 湿法冶金,2005,24(2):1-3.
[5] 李剑虹,张兴,徐莹,等.环烷酸萃取体系中稀土和铝分配比及分离系数的研究[J]. 矿冶,2010,19(11):66-70.
[6] 凌诚,刘志强,杨金华,等.一种稀土料液中除铝的方法:中国,201010547720.1[P].2010-10-08.

Study on process of extracting aluminum from high-alumina rare earth solution

LIU Zhiqiang, ZHU Wei, GUO Qiusong
Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: Aluminum was extracted from high-alumina rare earth solution by saponified naphthenic acid and unsaponified naphthenic acid. The results show that naphthenic acid has excellent selectivity on aluminum. By single stage extraction, aluminum content is lower than 20mg per liter in rare earth solution, while rare earth extracting rate is lower than 10 per cent. Rare earth in naphthenic acid were stripped by hydrochloric acid, and then precipitated by oxalic acid. The yield of rare earth was more than 99%.

Key words: rare earth; extraction; naphthenic acid