

文章编号:1674-9669(2013)03-0083-04

P507-N235 体系稀土萃取分离性能研究

杨幼明^{1,2}, 邓声华¹, 蓝桥发¹, 聂华平^{1,2}, 叶信宇^{1,2}

(1.江西理工大学稀土学院,江西 赣州 341000;2. 离子型稀土资源开发及应用省部共建教育部重点实验室,江西 赣州 341000)

摘要:研究了P507-N235无皂化萃取体系稀土分离系数的变化规律。实验结果表明,P507中加入N235可提高La/Ce分离系数,且分离系数随N235加入量的增加而提高;相比O/A越大,La/Ce分离系数越高;萃取混合时间应控制在8 min较为合适;对比实验发现,P507-N235体系稀土元素间分离系数普遍高于现有的P507体系。

关键词:稀土;P507;N235;分离系数;无皂化

中图分类号:TF845 文献标志码:A

The rare earth extraction and separation performance in P507-N235 system

YANG You-ming^{1,2}, DENG Sheng-hua¹, LAN Qiao-fa¹, NIE Hua-ping^{1,2}, YE Xin-yu^{1,2}

(1. School of Rare Earth Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. State Key Lab for Ion-Adsorption Rare Earth Development and Application, Jiangxi University of Science and Technology , Ganzhou 341000, China)

Abstract: This paper studies the changing rule of rare earth separation coefficient of unsaponifiable extraction in P507-N235 system. The results show that the separation coefficient of La/Ce improves by adding N235 to P507 and it increases with the adding amount of N235. The La/Ce coefficient increases with the adding comparable O/A. The appropriate mixing and extracting time should be controlled in 8 min. Comparison experiment results show that the separation coefficient of rare earth in P507-N235 system is generally higher than that of the P507 system.

Key words: rare earth; P507; N235; separation coefficient; unsaponifiable

铵皂化是稀土萃取分离过程中常用的酸碱中和方法,造成稀土分离企业排放大量的氨氮废水,氨氮排放造成的环境问题已经严重制约着稀土行业的可持续发展^[1-4],我国对稀土行业氨氮排放的管理也越来越严格^[5].为从根本上解决稀土冶炼分离企业的氨氮排放问题,国内已发明了有机相溶剂、钙皂化以及结合模糊-联动萃取分离技术^[6]的无皂化萃取分离技术^[7-15],这些技术为实现稀土分离无氨化作出了贡献,但仍存在其它无机盐废水污染问题.利用P507萃取稀土释放H⁺、N235萃取HCl的特征,设计了P507-N235无皂化双溶剂萃取体系,采用N235萃取P507萃取稀土过程交换下

来的氢离子,维持体系酸度平衡,达到无需皂化的目的.前期试验发现,P507-N235体系对稀土的萃取效果良好^[16-17].本文在前期的研究基础上,拟对P507-N235体系中各因素对La/Ce分离系数的影响规律进行研究,并且在相同条件下测定并对比P507-N235体系与现有的P507体系的稀土分离系数.

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

实验所用试剂:浓氨水(AR)、浓盐酸(分析级)、

收稿日期:2013-03-19

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2012AA061901)

作者简介:杨幼明(1965-),男,教授,主要从事稀土冶金、稀土材料及钨钼冶金等方向的研究,E-mail:yanguming@126.com.

六次甲基四胺(AR)、二甲酚橙(AR)、EDTA(AR)、P507、N235、碘化煤油、氧化镧(99.9%)、氧化铈(99.9%)及稀土萃取分离槽中平衡水相料液。

实验主要仪器:分液漏斗。

1.2 实验方法

取一定体积的有机相和水相溶液于分液漏斗中,置于振荡器上下振荡一定时间,振荡完成后置于架台。待静置分层后,取一定体积的萃余水相分析稀土浓度,并分析稀土配分,计算分配比及稀土间的分离系数。对于含多类稀土元素的料液,分离系数由等效法计算^[18-19]。

1.3 分析方法

按 GB/T 14635.3-93、GB/T 14635-2008 检测料液中稀土浓度,采用 ICP 等离子体发射光谱法检测分析稀土配分。

2 实验结果与讨论

2.1 N235 浓度对 La/Ce 分离系数的影响

实验选取 N235 体积浓度为 10%~30%, P507 体积浓度为 30% 的复合萃取剂为有机相(稀释剂为碘化煤油),以 LaCl_3 、 CeCl_3 总浓度为 0.18 mol/L 的混合稀土料液为水相,进行萃取实验。控制 La、Ce 摩尔比约为 1:1,并调节 pH 值为 3。相比 O/A(体积比,下同)为 1:1,振荡时间为 10 min。分别测定料液及萃余液稀土浓度及配分,并计算 La/Ce 分离系数,考察 P507-N235 体系下 N235 浓度对 La/Ce 分离系数的影响,结果如图 1 所示。

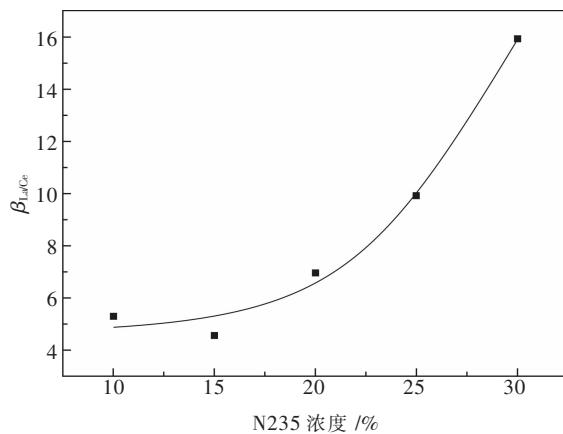


图 1 N235 浓度对 La/Ce 分离系数的影响

实验结果表明, La^{3+} 、 Ce^{3+} 共存溶液中, 复合萃取剂优先萃取 Ce^{3+} ; La/Ce 分离系数随 N235 浓度的增加逐渐增大, 当 N235 体积浓度达到 30% 时, 分离系数达到 16; 当 N235 加入量少, 复合萃取剂萃酸能力

差, 由于 P507 萃取稀土离子的量受平衡酸度的影响, 萃取交换释放的 H^+ 阻碍萃取反应进行, 因而 La^{3+} 、 Ce^{3+} 萃取率小, 同时, La^{3+} 、 Ce^{3+} 萃取平衡酸度低, La/Ce 分离系数低, 如 N235 体积分数为 10% 时的分离系数只有 5。实验过程中发现, 当 N235 浓度高时, 有机相黏度大, 分相困难, 选取 N235 体积浓度为 25% 较好。

2.2 相比对 La/Ce 分离系数的影响

实验以 N235 浓度为 25%, P507 浓度为 30% 的复合萃取剂为有机相(稀释剂为碘化煤油), 以 LaCl_3 、 CeCl_3 总浓度为 0.18 mol/L 的混合稀土料液为水相, 进行萃取实验。控制 La、Ce 摩尔比约为 1:1, 并调节 pH 值为 3。相比 O/A 分别为 0.5:1、1:1、1.5:1、2:1、2.5:1, 振荡时间为 10 min。分别测定料液及萃余液稀土浓度及配分, 并计算 La/Ce 分离系数, 考察 P507-N235 体系中相比对 La/Ce 分离系数的影响, 结果如图 2 所示。

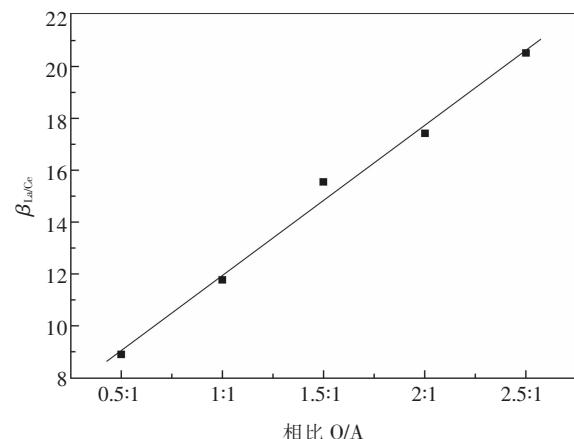


图 2 相比对 La/Ce 分离系数的影响

实验结果表明, La/Ce 分离系数随相比的提高而增大, 呈线性关系; 相比较低时, La/Ce 的分离系数小, 如相比 0.5:1 时, 分离系数约为 9, 而相比 2.5:1 时, 分离系数超过 20; 当料液稀土浓度低时, 相比对分相影响较大, 超过 1.5:1 萃取不饱和, 易出现难分相情况, 选取相比 O/A=1:1。

2.3 混合时间对 La/Ce 分离系数的影响

实验以 N235 浓度为 25%, P507 浓度为 30% 的复合萃取剂作为有机相(稀释剂为碘化煤油), 以 LaCl_3 、 CeCl_3 总浓度为 0.18 mol/L 的混合稀土料液作为水相, 进行萃取实验。控制 La^{3+} 、 Ce^{3+} 摩尔比约为 1:1, pH 值为 3。萃取过程按 O/A=1:1 混合, 振荡时间分别为 4 min、6 min、8 min、10 min、12 min。分别测定料液及萃余液稀土浓度及配分, 并计算 La/Ce 分离系数, 混合时间对 La/Ce 分离系数的影响结果如图 3 所示。

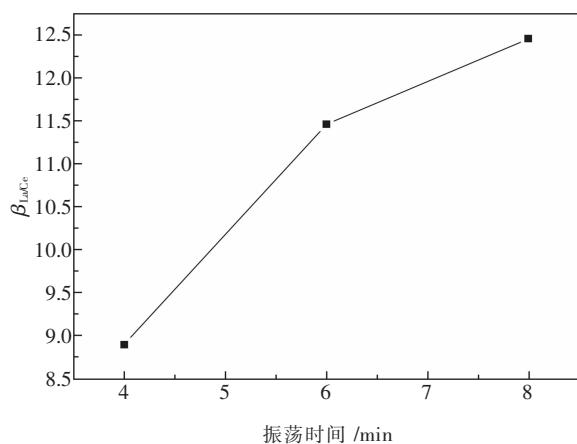


图3 混合时间对La/Ce分离系数的影响

实验结果表明,La/Ce分离系数随时间的增加而

增大,说明反应时间长有利于促进萃取过程离子平衡,但实验发现,当振荡时间大于10 min时,分相慢,效果差,样品分析化验干扰大,混合时间为8 min较为理想,此时分离系数可达12.

2.4 优化条件下各体系La/Ce分离系数对比

在上述优化条件下,通过实验对比P507体系、P507-N235体系、P507-TBP体系及P507-仲辛醇体系下的La/Ce分离系数。其中现有P507体系P507:煤油=1:1(体积比),用浓氨水皂化,控制皂化率36%;复合萃取体系P507浓度均为30%,P507-N235体系中N235浓度为25%,P507-TBP体系中TBP浓度、P507-仲辛醇体系中仲辛醇浓度均为30%。稀释剂为磺化煤油。 La^{3+} 、 Ce^{3+} 混合料液稀土浓度0.2 mol/L。萃取按O/A=1:1进行混合,振荡8 min。结果如表1所示。

表1 各类萃取体系La/Ce分离系数对比

| 萃取体系 | P507未皂化 | P507皂化36% | P507-N235 | P507-TBP | P507-仲辛醇 |
|------|------------------------|-----------|-----------|----------|----------|
| | $\beta_{\text{La/Ce}}$ | 6.61 | 6.91 | 11.47 | 14.22 |

实验结果表明,向P507中掺入TBP、仲辛醇等,同样可显著提高La/Ce分离系数,但实验发现, La^{3+} 、 Ce^{3+} 在这两类体系下的分配比很小,表明该两类体系对 La^{3+} 、 Ce^{3+} 的萃取量很小,TBP和仲辛醇在该体系下的萃取效果差,P507与TBP或仲辛醇几乎没有协萃效果;P507-N235体系下,La/Ce的分离系数优于现有P507体系的分离系数。

2.5 P507-N235体系稀土分离系数

实验以生产实践中不同萃取槽内的水相稀土

溶液为原料(其中4*、5*样为人工配制的原料),测定并对比P507皂化、P507-N235两类萃取体系下各稀土元素间的分离系数。其中P507皂化体系P507:煤油=1:1(体积比),用氨水皂化,控制皂化率36%。P507-N235体系N235体积浓度为25%,P507体积浓度为30%,稀释剂为磺化煤油。按O/A=1:1混合,振荡8 min。分别测定料液及萃余液稀土浓度及配分,并计算分离系数,结果如表2所示。

表2 槽样测分离系数实验结果/%

| 序号 | 体系 | La_2O_3 | CeO_2 | Pr_6O_{11} | Nd_2O_3 | Sm_2O_3 | Eu_2O_3 | Gd_2O_3 | Tb_4O_7 | β |
|----|-----|-------------------------|----------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------|
| 1 | 料液 | 47.7 | 52.3 | \ | \ | \ | \ | \ | \ | La/Ce |
| | 皂化 | 52.7 | 47.3 | \ | \ | \ | \ | \ | \ | 4.02 |
| | 无皂化 | 52.0 | 48.0 | \ | \ | \ | \ | \ | \ | 9.04 |
| 2 | 料液 | 23.8 | 43.6 | 7.7 | 24.8 | <0.3 | \ | \ | \ | Ce/Pr |
| | 皂化 | 24.9 | 42.8 | 7.6 | 24.2 | <0.3 | \ | \ | \ | 1.22 |
| | 无皂化 | 24.8 | 43.7 | 7.5 | 23.9 | <0.3 | \ | \ | \ | 1.5 |
| 3 | 料液 | <0.3 | 23.7 | 31.7 | 44.3 | <0.3 | \ | \ | \ | Pr/Nd |
| | 皂化 | <0.3 | 24.0 | 35.2 | 40.4 | <0.3 | \ | \ | \ | 2.79 |
| | 无皂化 | <0.3 | 24.1 | 34.1 | 41.6 | <0.3 | \ | \ | \ | 2.94 |
| 4* | 料液 | 0.3 | <0.3 | 15.7 | 83.7 | <0.3 | \ | \ | \ | Pr/Nd |
| | 皂化 | 0.4 | 0.3 | 16.7 | 82.4 | <0.3 | \ | \ | \ | 1.47 |
| | 无皂化 | 0.3 | 0.3 | 17 | 82.4 | <0.3 | \ | \ | \ | 2.19 |
| 5* | 料液 | \ | \ | 0.5 | 37.5 | 61.1 | <0.3 | 0.5 | \ | Nd/Sm |
| | 皂化 | \ | \ | 0.5 | 44 | 54.6 | <0.3 | <0.3 | \ | 8.73 |
| | 无皂化 | \ | \ | 0.5 | 43.3 | 55.3 | <0.3 | <0.3 | \ | 12.46 |
| 6 | 料液 | \ | \ | \ | \ | 56.3 | 36.1 | 7.4 | \ | Sm/Eu |
| | 皂化 | \ | \ | \ | \ | 58.2 | 34.7 | 6.7 | \ | 1.65 |
| | 无皂化 | \ | \ | \ | \ | 58.4 | 34.5 | 6.9 | \ | 2.19 |

续表2 槽样测分离系数实验结果 /%

| 序号 | 体系 | La ₂ O ₃ | CeO ₂ | Pr ₆ O ₁₁ | Nd ₂ O ₃ | Sm ₂ O ₃ | Eu ₂ O ₃ | Gd ₂ O ₃ | Tb ₄ O ₇ | β |
|----|-----|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|
| 7 | 料液 | \ | \ | \ | \ | 33.3 | 31.8 | 34.3 | \ | Eu/Gd |
| | 皂化 | \ | \ | \ | \ | 37.2 | 31.8 | 30.8 | \ | 3.63 |
| | 无皂化 | \ | \ | \ | \ | 37.6 | 32.2 | 29.9 | \ | 6.72 |
| 8 | 料液 | \ | \ | \ | \ | 35.2 | 21.0 | 43.4 | \ | Eu/Gd |
| | 皂化 | \ | \ | \ | \ | 36.5 | 22.9 | 40.4 | \ | 2.85 |
| | 无皂化 | \ | \ | \ | \ | 37.6 | 20.8 | 41.5 | \ | 3.57 |
| 序号 | 体系 | Gd ₂ O ₃ | Tb ₄ O ₇ | Dy ₂ O ₃ | Ho ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ | Er ₂ O ₃ | Tm ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | β |
| 9 | 料液 | 1.5 | 38.7 | 59.0 | <0.3 | 0.5 | \ | \ | \ | Tb/Dy |
| | 皂化 | 1.7 | 40.4 | 57.1 | <0.3 | <0.3 | \ | \ | \ | 2.21 |
| | 无皂化 | 1.6 | 40.0 | 57.7 | <0.3 | <0.3 | \ | \ | \ | 2.45 |
| 10 | 料液 | \ | \ | 6.2 | 18.9 | 72.3 | 2.2 | <0.3 | <0.3 | Ho/Er |
| | 皂化 | \ | \ | 6.8 | 20.0 | 71.1 | 2.0 | \ | \ | 2.6 |
| | 无皂化 | \ | \ | 6.7 | 19.6 | 71.6 | 2.1 | \ | \ | 3.21 |

注：“\”指不含有该组分。

表2中的分离系数是指相对于原料液配分，配分含量高于原料液和低于原料液的相邻两元素间的分离系数。结果显示，相同的原料液在实验条件下测定的稀土元素间分离系数，P507-N235体系普遍优于P507体系；不同的原料液成分，尤其是溶液中稀土元素多、配分相差较大的原料液，其相邻稀土元素间的萃取分离系数存在差别，如3#、4#样计算的分离系数，这可能与实验条件下的萃取量有关，正如本文2.1和2.2章节中N235用量、相比会影响萃取分离系数值。

3 结 论

(1) P507-N235体系La/Ce的分离系数随N235浓度的增加逐渐增大，但当N235的体积浓度达到25%以上时，影响油水分相。

(2) P507-N235体系La/Ce分离系数随相比的提高而增大，当水相稀土浓度低时，相比大，油水分相难。

(3) La/Ce分离系数随混合时间增加而增大，但混合时间长，油水分相难，8 min较为合适。

(4) P507-N235体系稀土元素间的分离系数优于P507体系。

(5) TBP、仲辛醇萃取HCl的能力比N235差，其与P507构成的萃取体系较N235-P507体系对稀土的萃取容量小、萃取分离性能差。

参考文献：

- [1] 杨新华,张选旭,刘南昌.稀土分离过程废水综合利用[C]/2008(太原)首届中西部十二省市自治区有色金属工业发展论坛论,太原:山西有色金属学会,2008:317-320.
- [2] 韩建设,刘建华,叶祥,等.南方稀土水冶含氨废水综合回收工艺探讨[J].稀土,2008,29(6):69-75.
- [3] 刘文民.稀土冶炼分离中氨氮废水处理调研报告[R].呼和浩特:内蒙古大学,2009
- [4] 方中心.浅议稀土生产废水的治理[C]/2008(太原)首届中西部十二省市自治区有色金属工业发展论坛论,太原:山西有色金属学会,2008:249-250.
- [5] GB 26451-2011.稀土工业污染物排放标准 2011[S].
- [6] 邓佐国,徐廷华,胡健康,等.关于模糊联动萃取技术的几点思考[J].有色金属科学与工程,2012, 3(1):10-12.
- [7] 黄小卫,李建宁,彭新林,等.一种非皂化有机萃取剂萃取分离稀土元素的工艺:中国,CN1730680A[P],2006-02-08.
- [8] 黄小卫,李建宁,彭新林,等.一种非皂化磷类混合萃取剂萃取分离稀土元素的工艺:中国,CN1804063A[P],2006-07-19.
- [9] 黄小卫,李红卫,龙志奇,等.一种非皂化有机相萃取稀土全分离工艺:中国,CN1824814A[P],2006-08-30.
- [10] 黄小卫,李红卫,龙志奇,等.一种高浓度稀土溶液非皂化萃取全分离工艺:中国,CN1880489A[P],2006-12-30.
- [11] 龙志奇,黄小卫,彭新林,等.一种非皂化体系萃取分离稀土元素的工艺:中国,CN101050488A[P],2007-10-10.
- [12] 杨文浩,张尚虎,廖春生,等.非皂化转型预纯化和联动萃取结合分离出单一稀土的方法:中国,CN102443699A[P],2012-05-09.
- [13] 杨文浩,张尚虎,廖春生,等.无皂化萃取分离硫酸稀土的方法:中国,CN102417983A[P],2012-04-18.
- [14] 吴声,廖春生,贾江涛,等.离子型稀土矿非皂化预分组萃取分离方法:中国,CN1986849A[P],2007-06-27.
- [15] 黄建荣.一种无皂化萃取分离稀土的方法:中国,CN101709392A[P],2010-05-19.
- [16] 杨幼明,聂华平,叶信宇,等.一种无皂化稀土萃取分离工艺:中国,CN102766766A[P],2012-11-07.
- [17] 邓声华.P507-N235体系稀土无皂化萃取分离关键技术研究[D].赣州:江西理工大学,2012.
- [18] 胡启阳.等效分离系数及多组分稀土串级萃取分离工艺设计[J].稀有金属与硬质合金,1997,13(1):1-4.
- [19] 黄桂文,曾晓荣,梁兵,等.La,Ce,Pr,Nd四组分串级萃取Ce/Pr分离系数的研究及其在工艺设计中的应用[J].稀土,2001,22(2):22-25.