

低浓度稀土溶液萃取回收稀土的研究

冯雪茹, 刘述平, 李超, 唐湘平

(中国地质科学院矿产综合利用研究所,
中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心, 四川 成都 610041)

摘要:我国重庆某煤系高硫稀有金属复合矿中含硫(铁)、铝、稀土等多种有价成分,且部分稀土呈离子吸附形态存在。对该矿铵盐浸出液除铝、铁杂质后得到的低浓度稀土溶液,进行了稀土的萃取、反萃取、制备碳酸稀土试验的研究。确定的工艺条件为:有机相组成 10%P507+90%260[#] 磺化煤油、净化液初始 pH 值为 5.5、相比 (O/A) 0.6、搅拌时间 5 min。单级萃取,稀土萃取率为 92.79%,两级逆流萃取,稀土萃取率可达 99.07%;负载有机相采以稀硫酸三级逆流反萃,稀土反萃率为 97.20%,反萃液中 TREO 可富集至 2175 mg/L;稀土与钙、镁等杂质得到了有效分离;反萃液经除锌后,与碳酸氢铵反应,制得的碳酸稀土产品质量符合要求;从净化液到产品,稀土回收率达 87.85%;萃余液和碳酸稀土合成母液经处理后可用于循环浸出煤系高硫稀有金属复合矿。

关键词:浸出液;萃取;反萃取;P507;碳酸稀土

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.004

中图分类号:TD989;TF845 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-6532(2018)01-0017-05

中国是世界上稀土资源最丰富的国家,已探明的稀土资源约 6588 万 t^[1]。其中,离子吸附型稀土矿石是我国特有的稀土矿床,因其轻、中、重稀土配分齐全而在经济利用和科技发展中具有重要的战略地位。该类矿床中稀土呈离子形态吸附在高岭石、水云母等粘土矿物上,可以被更为活泼的阳离子交换解吸,提取工艺简单,但所得浸出液通常存在稀土浓度低,杂质种类多的特点,进而影响稀土的富集提纯^[2-4]。

我国重庆某产煤区煤矿的顶、底板中发现一种含稀土、铌等稀有金属的矿石。研究表明,该矿石富含硫(铁)、铝、稀土等多种有价成分,且部分稀土呈离子吸附形态存在。以硫酸铵溶液浸出矿石得到的稀土溶液含较多的 Al、Fe、Cu 杂质,对浸出液采用铵盐预除铝、再除铁、重金属杂质,使浸出液中的铝、铁、铜等杂质与稀土得到了较

有效的分离,同时获得了硫酸铝铵、铜富集产品^[5]。但稀土净化液中钙、镁杂质含量较高,若采用化学沉淀法去除钙、镁杂质,化学药品消耗较多且稀土回收率相对较低。基于此,本试验研究了以低浓度稀土净化液为萃取原液,以 P507 为萃取剂,稀硫酸为反萃剂的稀土分离富集工艺,并以碳酸氢铵与反萃液反应制备出了合格的碳酸稀土产品。萃余液和经处理后的碳酸稀土合成母液可用于循环浸出煤系高硫稀有金属复合矿。

1 试验研究

1.1 试验原料

1.1.1 稀土净化液

试验原料为重庆地区煤系高硫稀有金属复合矿硫酸铵浸出液经净化得到的低浓度稀土溶液,其主要成分见表 1。

收稿日期:2016-06-02

基金项目:国土资源地质大调查项目(12120113087800)

作者简介:冯雪茹(1990-),女,硕士研究生,助理工程师,主要从事有色冶金研究。

通讯作者:刘述平(1961-),男,研究员,主要从事有色冶金及无机化工研究。

表 1 稀土溶液主要成分
Table 1 The main composition of the rare earth solution

	TREO	Cu	Zn	Ca	Mg
净化液	616	0.2	16	787	730
净化液	770	<0.01	3.27	817	685

由表 1 可知，净化液中主要成分为稀土、钙、镁，同时含有少量锌和铜。

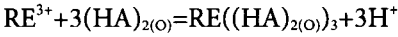
1.1.2 主要试剂

主要有 P507（2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯）、260[#]磺化煤油、H₂SO₄（分析纯）、氨水（分析纯）、碳酸氢铵（分析纯）。

1.2 试验原理

酸性磷型萃取剂在煤油中通常以二聚体形式存在，分子式可简写为 (HA)_{2(O)}，在低酸度条件下，按阳离子交换机制萃取稀土。

萃取平衡反应式可写成：



脚注 (O) 表示有机相，未加下角表示水相。

溶液经过萃取后，稀土被萃入有机相与杂质分离；再以稀硫酸为反萃剂反萃稀土，由反萃得到的稀土水溶液经过进一步除锌，以碳酸氢铵沉淀稀土得碳酸稀土产品。

1.3 试验方法

萃取试验：试验中采用的有机相由 P507 与 260[#]磺化煤油按不同体积比例配制而成。将净化液 1 与有机相按一定体积比加入到反应器中，搅拌混合萃取一定时间后静止分相，分析萃余液中稀土与其他金属离子含量，以差减法计算萃取率。萃取条件试验考察净化液初始 pH 值、萃取剂体积浓度、相比 (O/A)、萃取时间对稀土萃取率的影响，然后在较优工艺条件下进行多级逆流萃取试验。

反萃试验：以净化液 2 单级萃取负载有机相为反萃原液，稀硫酸进行反萃条件试验，主要考察反萃硫酸浓度、反萃相比 (O/A)、反萃时间对稀土反萃率的影响，并进行多级逆流反萃试验。采用 P507 萃取回收稀土的工艺流程见图 1。

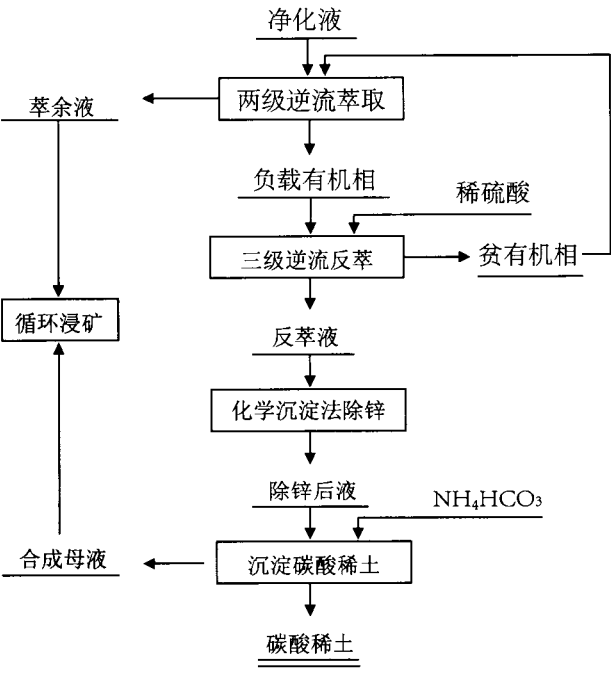


图 1 P507 萃取回收稀土的工艺流程

Fig.1 Process of extraction and recovery of RE by P507

2 结果与讨论

2.1 稀土的萃取

2.1.1 净化液初始 pH 值的影响

试验条件：室温（25℃±）、有机相组成 10%P507+90%260[#]磺化煤油、相比 (O/A) 1:1，搅拌 5 min，净化液初始 pH 值对萃取率的影响结果见图 2。

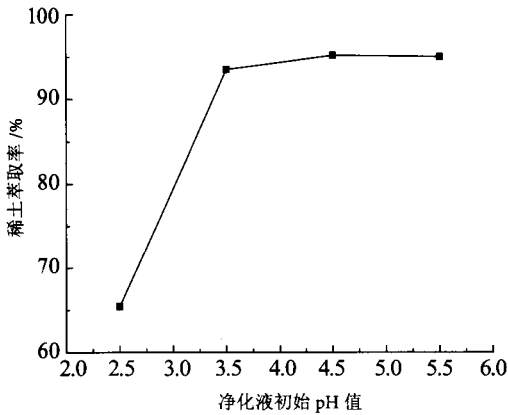


图 2 pH 值对稀土萃取率的影响

Fig.2 Effect of pH on the extraction rate of RE

由图2可知,随着净化液初始pH值的增大,稀土的萃取率先增大后趋于平缓。这是由于P507在酸性条件下的萃取机制为阳离子交换机制,萃取率取决于平衡时的pH值,增大净化液初始pH值有利于反应平衡向右移动,萃取率随之升高。由于净化液原液pH值约为5.5,不再调节净化液的初始pH值即可进行萃取试验。

2.1.2 P507 体积浓度的影响

试验条件为:室温(25℃±)、净化液初始pH值为5.5、相比(O/A)1:1、搅拌5 min。有机相P507体积浓度对萃取率的影响结果见图3。

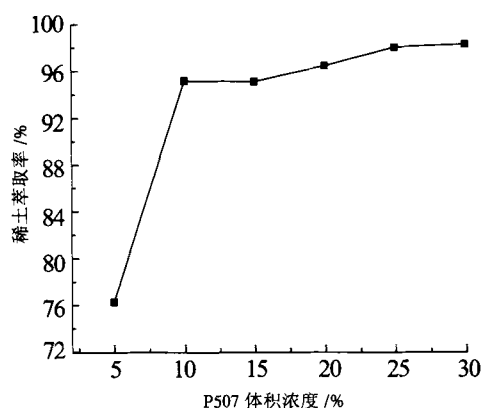


图3 P507 体积浓度对稀土萃取率的影响

Fig.3 Effect of volume concentration of P507 on the extraction rate of RE

由图3可知,随着P507体积浓度从5%增大到10%时,稀土的萃取率从76.30%增大到95.21%,P507体积浓度进一步增大至30%,稀土萃取率增加趋于缓慢。因此,考虑到萃取剂成本,本试验选择有机相P507体积浓度为10%较为适宜。

2.1.3 相比(O/A)的影响

试验条件:室温(25℃±)、净化液初始pH值为5.5、有机相组成为10%P507+90%260[#]磺化煤油、搅拌5 min。不同相比(O/A)对萃取率的影响结果见图4。

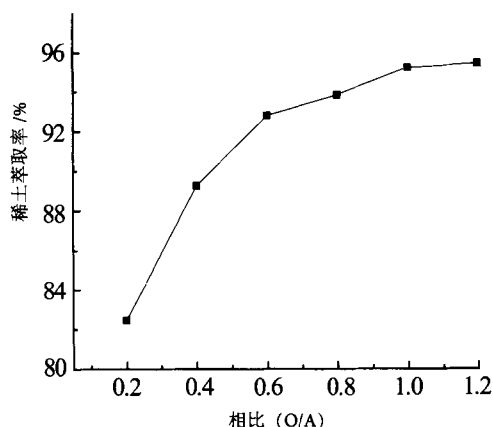


图4 萃取相比对稀土萃取率的影响

Fig.4 Effect of phase ratio(O/A) on the extraction rate of RE

由图4可知,随着相比(O/A)从0.2变化到0.6,稀土的萃取率稳步增长,从82.47%增大到92.79%,继续增大相比(O/A),萃取率增加变缓。为了获得较高的稀土萃取率,同时使有机相中的稀土得到有效富集,选择相比(O/A)为0.6。

2.1.4 萃取时间的影响

试验条件:室温(25℃±)、净化液初始pH值为5.5、相比(O/A)0.6,有机相组成为10%P507+90%260[#]磺化煤油不同萃取时间对萃取率的影响结果见图5。

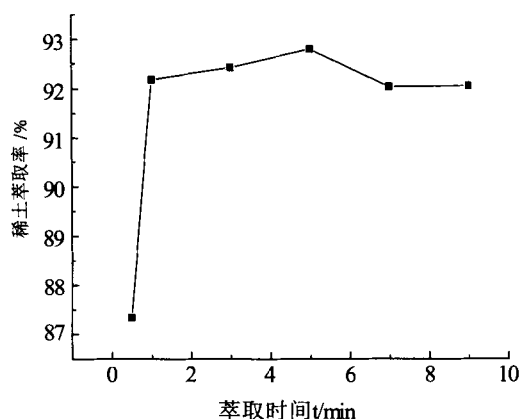


图5 萃取时间对稀土萃取率的影响

Fig.5 Effect of mixing time on the extraction rate of RE

由图5可知,当萃取时间为0.5 min时,稀土萃取率较低,为87.34%。随着萃取时间的延长,稀土萃取率迅速增大,并在5 min时达到最大萃取率。因此,为了使稀土尽可能地进入到有机相中,选择搅拌时间为5 min。

2.1.5 多级逆流萃取

在较优萃取工艺下进行了稀土多级逆流萃取，

以充分回收净化液中的稀土，其结果见表 2。

由表 2 可知，随着逆流萃取级数的增大，稀

表 2 萃取级数对稀土萃取率的影响

Table2 Effect of extraction stages on the extraction rate of RE

编号	萃取级数	萃余液/(mg·L ⁻¹)					萃取率/%				
		TREO	Al	Zn	Ca	Mg	TREO	Al	Zn	Ca	Mg
N-0805-2	1	44.4	20.90	0.5	694	667	92.79	33.65	96.88	11.82	8.63
N-0811-9	2	5.71	17.80	0.03	674	661	99.07	43.49	99.81	14.36	9.45
N-0812-11	3	1.85	16.20	0.02	686	674	99.70	48.57	99.88	12.83	7.67

土的萃取率随之提高。经过两级逆流萃取，稀土的萃取率可达 99.07%；三级逆流萃取后，稀土的萃取率可达 99.70%，稀土基本全部得到回收。随着萃取级数的增加，铝、锌的萃取率也不断增大，但可在后续工序较方便地除去；钙、镁的萃取率很低，基本与稀土分离。综合考虑，净化液中的稀土的萃取选择两级逆流萃取。萃余液成分见表 3。

表 3 萃余液成分 / (mg·L⁻¹)

Tible3 Composition of Raffinate

编号	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	(NH ₄) ₂ SO ₄ *
N-1	699	559	<0.01	<0.01	0.83	35.06
N-2	703	479	<0.01	<0.01	2.71	36.99

* 单位 g/L。

由表中数据可知，萃余液中 (NH₄)₂SO₄ 含量为 36 g/L 左右，除 Ca、Mg 外，其余杂质含量很低。该萃余液可用于原矿离子型稀土的浸出。萃余液循环使用，当萃余液中的 (NH₄)₂SO₄ 含量较高（达 200 g/L 左右）时，可分取部分萃余液与一定量的水配制成 (NH₄)₂SO₄ 含量为 15 g/L 的浸出剂用于矿石的浸出，多余（约占 92%）的萃余液移出浸矿体系，将其蒸发浓缩、制备成农用硫酸铵出售。

2.2 负载有机相的反萃

以稀硫酸为反萃剂的较佳反萃条件为：硫酸浓度为 0.1 mol/L、反萃相比 (O/A) 为 2:1、反萃时间为 14 min。在上述条件下以 TREO 含量为 1118.7 mg/L 的负载有机相进行单级反萃，稀土反萃率为 83.13%。为提高稀土总回收率，使用三级逆流反萃，稀土反萃率可达 97.20%，反萃液中 TREO 可富集至 2175 mg/L。试验中继续提高反萃级数，稀土反萃率增加不大，故可选择逆流反萃级数为三级。

2.3 碳酸稀土的制备

用于制备碳酸稀土的反萃液的主要化学成分见表 4。

由表 4 可知，经萃取 - 反萃操作后，稀土溶液中的大部分钙、镁杂质已被除去，但净化液中的锌大部分随稀土一同进入到反萃液。在合成碳酸稀土之前需将溶液中的锌除去。

表 4 反萃液主要化学成分 / %

Table4 The main chemical composition of the strip liquor

TREO	Al	Zn	Ca	Mg
1356.67	<0.01	48.48	117.24	11.13

2.3.1 反萃液除 Zn

取饱和硫化铵溶液（硫化铵过量系数为 1.1），将其稀释后，在室温（25℃）、搅拌条件下缓慢加入到溶液中，反应 70 min，溶液中的锌呈硫化物析出。本阶段溶液中的锌除去率为 99.21%，稀土回收率为 95.48%。除锌后溶液中含 REO、En、Ca 分别 1080.07、0.34 和 98.90 mg/L。

2.3.2 合成碳酸稀土

按 NH₄HCO₃: TREO 为 3.2（重量比）的比例将过量的碳酸氢铵溶于水，缓慢加入除锌后液中，于 35℃ 搅拌反应 1 h，固液分离、烘干，获得碳酸稀土产品。合成工序 TREO 的回收率为 95.55%（以产品计）。

碳酸稀土的成分见表 5，合成母液（混有洗液）主要成分见表 6。

表 5 碳酸稀土成分

Table6 The composition of rare earth carbonate

编号	TREO	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
N-1014-1	59.50	0.42	0.024	<0.1	0.56	<0.1	<0.05
N-1014-2	61.24	-	0.049	<0.1	<0.01	<0.1	<0.05

表 6 合成母液主要成分 / (mg · L⁻¹)

Table 7 The main composition of mother-liquid in synthesis

编号	TREO	Ca	NH ₄ ⁺
N-1014-1	2.29	81.69	11491
N-1014-2	1.38	75.01	13884

合成母液的 pH 值为 7.2 左右, NH₄⁺ 含量达 12 g/L 左右, 其中约 5% 的 NH₄⁺ 以 NH₄HCO₃ 形态存在, (NH₄)₂SO₄ 含量约为 40 g/L。以适量硫酸调节合成母液的 pH 值为 5.5 左右, 返回浸矿工序用作离子型稀土的浸出剂。

3 结 论

(1) 煤系高硫稀有金属复合矿铵盐浸出液之净化液, 经 P507 体积浓度为 10% 的有机相萃取稀土、稀硫酸反萃稀土, 净化液中的稀土与钙、镁杂质可得到有效分离。

(2) 在试验选择的萃取条件下进行两级逆流萃取, 净化液中稀土萃取率为 99.07%; 三级逆流反萃, 稀土反萃率可达 97.20%, 反萃液中 TREO

可富集至 2175 mg/L。

(3) 反萃液经除锌后, 与碳酸氢铵反应, 制备出了合格的碳酸稀土产品。从净化液到产品, 稀土回收率达 87.85%。

参考文献:

- [1] 程建忠, 车丽萍. 中国稀土资源开采现状及发展趋势 [J]. 稀土, 2010, 31(2):65.
- [2] 田君, 尹敬群, 欧阳克氩. 从风化壳淋积型稀土矿高柱效浸出液中溶剂萃取氯化稀土的研究 [J]. 湿法冶金, 1998(2):45.
- [3] 池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿评述 [J]. 中国稀土学报, 2007, 25(6):641-645.
- [4] TIAN jun, CHI ru-an, ZHU guo-cai, et al. Leaching hydrodynamics of weathered crust elution-deposited rare earth ore [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(3):434-437.
- [5] 刘述平, 熊文良, 冀成庆, 等. 高铝铁含量的低浓度稀土溶液利用研究 [J]. 矿产综合利用, 2015(6):45-48.

Study on the Extraction and Recovery of Rare Earth from Low Concentration Rare Earth Solution

Feng Xueru, Liu Shuping, Li Chao, Tang Xiangping

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: A coal-measures high-sulfur rare earth complex ore in Chongqing contained a variety of valuable components, such as sulfur (iron), aluminum, rare earth, etc, and parts of rare earth ions in adsorption form. A low concentration rare earth solution was obtained from ammonium salt leaching of the ore in Chongqing and was treated to remove aluminum and iron impurities. Based on the solution, this research mainly focused on the extraction of rare earth, stripping and preparation of rare earth carbonate. The technology conditions were determined as follows: organic phase composition of 10% P507+90% 260# sulfonated kerosene, the purifying liquid initial pH of 5.5, the phase ratio (O/A) of 0.6, the mixing time of 5 min. By the single-stage extraction, rare earth extraction rate was 92.79%, and by the two stages of countercurrent extraction, rare earth extraction rate could reach 99.07%. By the three stages countercurrent stripping of the loaded organic phase with dilute sulphuric acid, the rare earth stripping rate was 97.20%, and the TREO in the stripping solution could be enriched to 2175 mg/L; The rare earth and impurities including calcium, magnesium were effectively separated; The stripping liquid reacted with ammonium bicarbonate after in addition to the zinc and the quality of rare earth carbonate products met requirements; From the purification solution to the product, rare earth recovery rate could reach 87.85%; Raffinate and mother-liquor in synthesis of rare earth carbonate after treatments could be used for recycle leaching of the high-sulfur rare earth complex ore.

Keywords: Leaching solution; Extraction; Stripping; P507; Rare earth carbonate