

杂质铝对磷酸酯混合萃取剂从铵盐浸出液中萃取稀土的影响

马驰远, 徐珊, 徐源来*, 周芳, 池汝安

武汉工程大学 化工与制药学院绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430073

中图分类号: TF804.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0130-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.017

摘要 风化壳淋积型稀土矿是我国重要的战略性资源,使用原地浸出开采工艺得到的稀土浸出液中铝含量较高,是主要的杂质离子。为了从该浸出液中一步法分离富集稀土,探讨了一种磷酸酯混合——萃取剂 P0261(2-乙基己基磷酸酯,单酯和二酯 1:1 混合)在 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 三种模拟浸出液中对稀土 La^{3+} 、 Nd^{3+} 的萃取行为,并分析杂质铝离子对稀土萃取行为的影响。试验结果表明:在三种铵盐溶液中,萃取剂均能够有效萃取分离稀土离子 La^{3+} 、 Nd^{3+} ;加入 Al^{3+} 后,稀土萃取率 E 会随 Al^{3+} 浓度增大而减小。但当 Al^{3+} 浓度在 $300\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以内时, E 降幅缓慢,最大下降值为 14.68%。通过分析负载有机相, Al^{3+} 比 RE^{3+} 更易与 $\text{P}=\text{O}$ 形成配位键,且铵根离子浓度变化会影响 $\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{RE}$ 配位键的形成,从而影响萃取行为。因此,将浸出液中的杂质铝离子浓度控制在 $300\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以内,则可以使用萃取剂 P0261 一步法萃取分离稀土。

关键词 稀土;铝;酸性磷萃取剂;萃取;铵盐

引言

风化壳淋积型稀土广泛分布于我国南方地区,是以离子相形态存在的特有矿产资源^[1],具有规模大、储量丰富、放射性低、开采容易、提取稀土工艺简单、成本低、产品质量好等特点^[2]。由于风化壳淋积型稀土矿为黏土矿物^[3],成分复杂,所含稀土品位低,目前广泛采用电解质浸取的第三代原地浸出工艺开采稀土。即在矿体顶部注入铵盐类浸出液,渗透流经矿体,浸出液中的铵根离子能置换出吸附在黏土矿物表面的稀土离子,使之进入浸出液,经导流管,在矿体底部收集富含稀土的浸出液。但由于原地浸出的选择性较差,得到的浸取液的化学组成复杂且稀土浓度低,稀土浓度一般为 $0.5\sim2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,杂质含量高,其中的铁、硅等杂质的含量高达 $250\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 左右,而 Al^{3+} 的含量更是达到 $200\sim3\,000\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ^[4]。这些杂质离子对稀土的富集提纯过程会产生较大的负面影响^[5],例如造成萃取剂在萃取过程中的乳化^[6-7],严重影响萃取效果,所以工业上常采用沉淀等方法将其预先除去或大幅降低其浓度。

目前工业上稀土浸出液的处理方法是先沉淀除去

杂质离子,用草酸或碳酸氢铵将稀土沉淀分离,将稀土沉淀烘干后煅烧、酸液溶解,再进行稀土的萃取分离提纯^[8-10]。这个处理过程较为繁琐,能源消耗大,且含酸溶液的使用会给后续的酸废水处理环节带来一定的压力,另外,多步的分离过程还会造成一定量稀土资源的损失。所以,如何直接从这种复杂的低浓度浸出液中一步法选择性分离富集稀土是迫切需要解决的难题和研究热点之一^[11]。

我国的科技工作者先后探索了多种从风化壳淋积型稀土矿浸出液中提取稀土的方法,主要有沉淀浮选法、溶剂萃取法、离子交换法、液膜分离法、微生物吸附法等^[12-18]。其中溶剂萃取法是用于稀土提取和分离最重要的方法之一^[19]。常见的液液萃取过程主要用单种或复合 P507、P204 等酸性磷类萃取剂在无机酸环境下进行稀土离子萃取^[20-25],以及运用目前的新型的萃取剂——二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸(Cyanex272)单独或复合其他萃取剂萃取稀土^[26-27],也有文献报道将 Cyanex272 合成浸渍树脂进行稀土吸附研究^[28-29]。2-乙基己基磷酸酯(单酯与二酯 1:1 混合)作为一种稀土特效萃取剂,与 P204、P507、Cyanex272、TBP 等萃取剂同属酸性磷酸类萃取剂,目前有

文献报道关于该萃取剂在酸性环境中对稀土有较好的萃取效果^[30-31],而该萃取剂在铵盐环境下的萃取应用鲜有文献报道。在实际试验中发现,该萃取剂皂化过程简便、分相快速。故本文选用此萃取剂,从常用的三种铵盐原地浸出溶液,氯化铵、硫酸铵和硝酸铵^[32]中,探讨其对稀土的萃取行为,并探究浸出液中主要杂质离子 Al^{3+} 对 RE^{3+} 萃取行为的影响。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

本试验主要使用的仪器有电感耦合等离子体质谱(ICP-MS,安捷伦科技有限公司)、Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(赛默飞世尔科技公司)、XH-C 旋涡混合器(常州越新仪器制作有限公司)、EL204 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)等。

试剂有萃取剂 P0261(2-乙基己基磷酸酯)(分子式如图 1 所示)^[33](CAS:12645-31-7),由梯希爱(上海)化成工业发展有限公司生产;氯化铵、硫酸铵、硝酸铵、乙二胺四乙酸二钠盐、磺基水杨酸、氢氧化铵、盐酸、六次甲基四氨、氢氧化钠、二甲酚橙、 $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;磺化煤油由武汉拉那白医药化工有限公司生产;Nd(NO_3)₃·6H₂O(CAS:16454-60-7,99.9% metals basis)、La(NO_3)₃·6H₂O(CAS:10277-43-7,分析纯 AR)均由上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

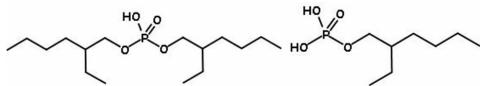


图 1 萃取剂的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of extractant

1.2 试验方法

本试验中,将萃取剂与稀释剂磺化煤油按体积比 1:4 稀释后用 10 mol·dm⁻³ 浓 NaOH 溶液进行皂化,制得的有机相呈无色透明均相稳定液态,无发黑,分层,浑浊,乳化,结块等现象。水相溶液为 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 三种铵盐溶液分别与单一稀土离子 La^{3+} 、 Nd^{3+} ,或添加杂质离子 Al^{3+} 后的含有多种离子的模拟浸出溶液。

精确移取有机相和水相(体积比 3:7)于离心管中,在振荡器上使两相充分混合,震荡后静置分层至分相清晰,取萃余水相,以电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和 EDTA 容量法滴定分析萃取前后水相中稀土和铝离子浓度。使用差减法计算负载有机相的稀土离子

浓度,依次按下列公式计算萃取率和萃取后有机相中 RE^{3+} 浓度:

$$E = 1 - \frac{C_{\text{EDTA}} \times V_1}{C_{\text{EDTA}} \times V_2} \tag{1}$$

$$C_0 = C_i \times E \tag{2}$$

$$C_A = C_0 - C_i \tag{3}$$

上式中, E 为萃取率(%), C_{EDTA} 为配置 EDTA 溶液浓度(mol·dm⁻³), V_2 , V_1 分别为萃取前后含 RE^{3+} 铵盐溶液在 EDTA 容量法滴定中消耗的 EDTA 溶液的体积(cm³), C_0 为萃取后萃取剂中 RE^{3+} 浓度(mol·dm⁻³), C_i 为萃取前的溶液中的 RE^{3+} 浓度(mol·dm⁻³), C_A 为萃取后水相中 RE^{3+} 浓度(mol·dm⁻³)。

2 结果与讨论

由课题组前期大量的浸出工艺研究得知,在铵根离子浓度为 2 mol·dm⁻³ 时,稀土的浸出率达到最佳值,故以下试验均选用铵根离子浓度为 2 mol·dm⁻³ 的溶液。同时,风化壳淋积型稀土矿浸出液中 La^{3+} 、 Nd^{3+} 的含量较高,均在 10% 以上^[34],故选用这两种稀土离子进行试验。风化壳淋积型稀土矿浸出液是由铵盐(NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 等)溶液流经矿体收集所得,所以选择以上三种铵盐为背景溶液,探讨萃取剂对 La^{3+} 、 Nd^{3+} 的萃取行为及杂质离子铝对其萃取行为的影响。

2.1 原溶液 RE 浓度与萃取率 E 的关系

试验中,硫酸铵溶液的浓度大于 0.05 mol·dm⁻³ 时,有晶体析出,而 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 在 0.01~0.25 mol·dm⁻³ 浓度范围内均有良好的溶解性。所以分别考察了 0.01~0.25 mol·dm⁻³ NH_4Cl 和 NH_4NO_3 溶液、0.01~0.05 mol·dm⁻³ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中稀土离子浓度对萃取行为的影响,结果如图 2 所示。其中(a)、(c)、(e)图为萃取总量 C_0 与初始稀土离子浓度 C_i 作图得,(b)、(d)、(f)图为萃取总量 C_0 与该稀土浓度下的萃取率 E 作图得。

由图 2 中(a)、(c)、(e)可得,在达到饱和萃取容量前,三种铵盐溶液中, La^{3+} 、 Nd^{3+} 的总萃取量 C_0 均随着初始浓度 C_i 的增大而增大, C_0 和 C_i 呈正相关, Nd^{3+} 的 C_0 要大于 La^{3+} 。

三种铵盐的 E 的变化趋势趋于一致, C_i 在 0~0.03 mol·dm⁻³ 时,总萃取量 C_0 的增幅较大, E 降幅较弱; C_i 在 0.03~0.05 mol·dm⁻³,总萃取量 C_0 的增幅变缓, E 下降明显。当 C_i 大于 0.05 mol·dm⁻³ 时,因硫酸铵中有沉淀产生故不再做讨论, NH_4Cl 和 NH_4NO_3 溶液中正常澄清, C_0 的增幅下降明显;当 C_i 达到 0.20 mol·dm⁻³, C_0 不再增大。

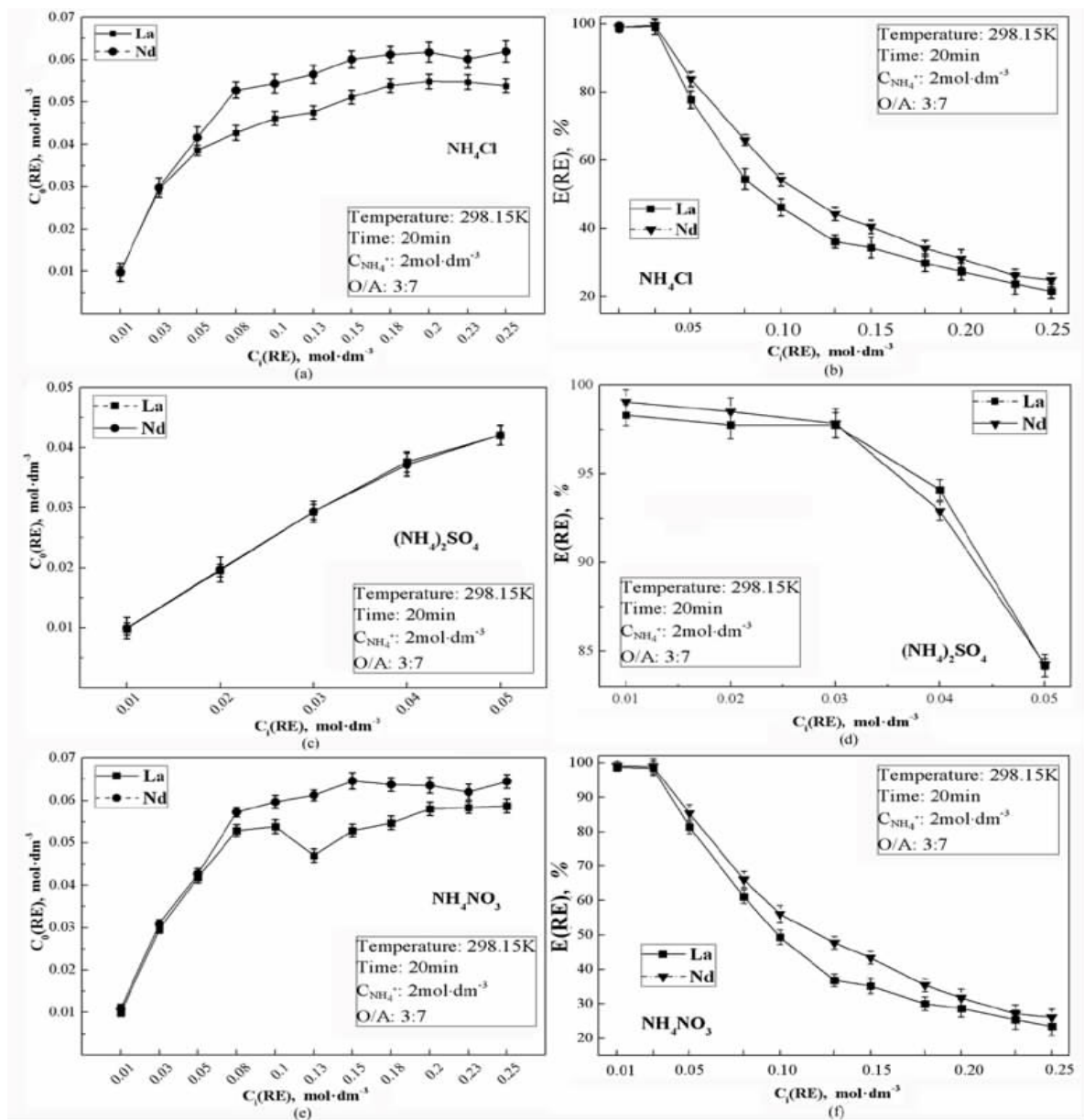


图2 三种铵盐溶液中 RE^{3+} 的初始浓度 C_i 对萃取总量 C_0 、萃取率 E 的影响

Fig. 2 Effect of initial concentration C_i of RE^{3+} on total extraction C_0 and extraction rate E in three ammonium salt solutions

由图2中(b)、(d)、(f)可知,三种铵盐中 La^{3+} 、 Nd^{3+} 的萃取率 E 均随稀土离子浓度 C_i 的增大而明显减小。即溶液中 RE^{3+} 的浓度越大,则萃取剂在该 RE^{3+} 浓度下萃取 RE^{3+} 的萃取率 E 越低。 $C_i = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, La^{3+} 、 Nd^{3+} 的萃取量均为: NH_4Cl 体系 $>$ NH_4NO_3 体系 $>$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系。 $C_i = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, La^{3+} 的萃取量: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系 $>$ NH_4NO_3 体系 $>$ NH_4Cl 体系, Nd^{3+} 的萃取量: NH_4NO_3 体系 $>$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系 $>$ NH_4Cl 体系。

硫酸铵溶液的浓度大于 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,有晶体析出,故而其有限的可用区间数据无法用于其萃取等温线的完整拟合。将氯化铵和硝酸铵溶液 C_0 与萃余水相浓度 C_A 做图并进行拟合,得到 298.15 K 下两

种 RE^{3+} 分别在两种铵盐溶液中的萃取等温线图,如图3。

由图2、图3可知,在 298 K 时, NH_4Cl 、 NH_4NO_3 溶液中,萃取剂对 Nd^{3+} 的饱和萃取量要大于 La^{3+} , $\text{La} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{La} - \text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{Nd} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Nd} - \text{NH}_4\text{NO}_3$ 四种体系下 C_i 分别在 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时萃取后萃取剂达到饱和萃取量,此时 C_0 分别为 $0.055 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.058 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.063 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.064 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,之后 C_0 随 C_i 的增大不再增大,达到平衡。

所以,原溶液初始 RE^{3+} 浓度 C_i 能对萃取剂的萃取 La^{3+} 、 Nd^{3+} 的萃取能力产生明显影响,同等条件下,萃取剂对 Nd^{3+} 的萃取效果优于 La^{3+} , Nd^{3+} 饱和萃取浓度大于 La^{3+} 。

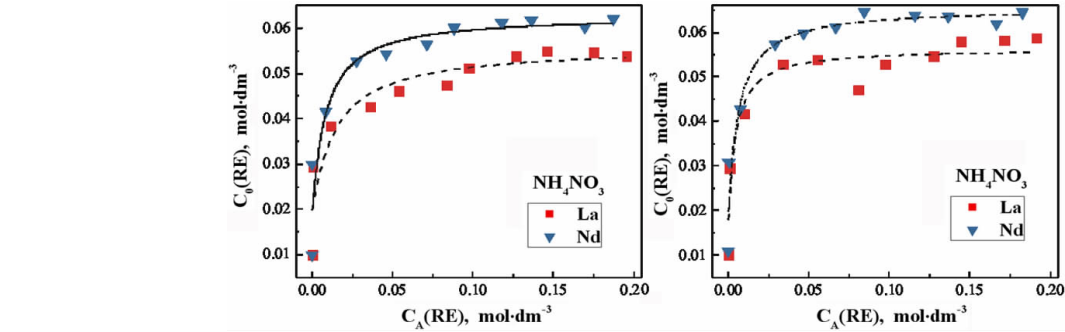


图 3 NH₄Cl、NH₄NO₃ 溶液在 298.15 K 的拟合萃取等温线
Fig. 3 Fitting extraction isotherm of NH₄Cl and NH₄NO₃ solutions at 298.15K

2.2 Al 浓度变化对 RE 萃取行为的影响

风化壳淋积型稀土矿铵浸出液中,含有主要金属杂质离子 Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺等,其中 Al³⁺为主要杂质离子,含量可达 200 ~ 3 000 mg · dm⁻³,但在萃取试验中,当 Al³⁺浓度超过 1 000 mg · dm⁻³时较易引起乳化,影响萃取后两相的正常分相。结合图 2,当 C_{RE} = 0.05 mol · dm⁻³时,稀土萃取率 E 在 77.74% ~ 85.37%,说明此时依然有较理想的萃取率,总萃取量

C₀ 达到 0.039 ~ 0.043 mol · dm⁻³,萃取量较大,且 C_{RE} > 0.05 mol · dm⁻³时,硫酸铵体系会有晶体产生。

综合考虑,故选 C_{RE} = 0.05 mol · dm⁻³,Al³⁺浓度 20 ~ 1 000 mg · dm⁻³开展后续试验。在原溶液 RE³⁺浓度为 0.05 mol · dm⁻³、NH₄⁺浓度为 2 mol · dm⁻³的条件下,分别将含 20 ~ 1 000 mg · dm⁻³的 Al³⁺加入水相,讨论不同铵盐溶液中 Al³⁺浓度对稀土萃取率的影响,得图 4。

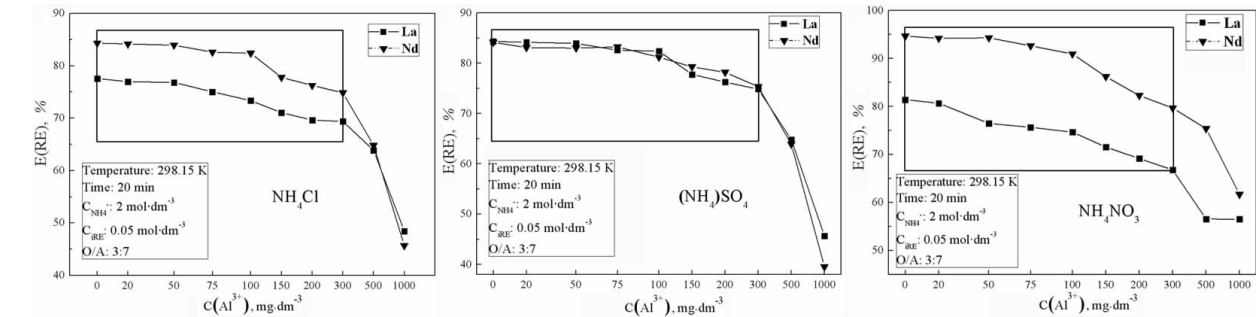


图 4 三种铵盐溶液中 C(Al³⁺) 对萃取率 E 的影响
Fig. 4 Effect of C(Al³⁺) on extraction rate E in 3 kind of ammonium salts solution

由图 4 可知,萃取剂对 Nd³⁺的萃取效果依旧要优于 La³⁺,三种铵盐溶液中,在 (NH₄)₂SO₄ 溶液下萃取效果相对最佳。Al³⁺的加入会降低萃取率从而对萃取行为产生影响,溶液中 Al³⁺浓度越大,则萃取后 RE³⁺进入有机相的浓度越低,萃取率 E 越小。试验中,Al³⁺浓度越大,萃取后有机相浑浊越发明显,当 Al³⁺浓度在 0 ~ 300 mg · dm⁻³范围内时,E 随 Al³⁺浓度的增大,降幅较为缓慢,当 Al³⁺浓度大于 300 mg · dm⁻³时,降幅明显。

Al³⁺浓度在 300 mg · dm⁻³时 E 最大为 79.69%,最小为 66.81%,分别来自 Nd - NH₄NO₃ 和 La - NH₄NO₃,E 损失最小为 La³⁺ - NH₄Cl 的 8.36%,最大为 La³⁺ - NH₄NO₃ 达到 14.68%。

Al³⁺浓度在 1000 mg · dm⁻³时 E 最大为 61.71%,最小为 39.54%,分别来自 Nd - NH₄NO₃ 和 Nd -

(NH₄)₂SO₄,E 损失最小为 La³⁺ - NH₄NO₃ 的 24.89%,最大为 La³⁺ - (NH₄)₂SO₄ 的 44.65%,(NH₄)₂SO₄ 溶液中达到 38.59% ~ 44.65%,为三者中最大。

另外,Al³⁺浓度在 0 ~ 300 mg · dm⁻³时,(NH₄)₂SO₄ 溶液的 E 受 C(Al³⁺)影响最小,NH₄NO₃ 溶液的 E 受 C(Al³⁺)影响最为明显;Al³⁺浓度在 300 ~ 1 000 mg · dm⁻³之间,NH₄NO₃ 溶液的 E 受 C(Al³⁺)影响最小,(NH₄)₂SO₄ 溶液的 E 受 C(Al³⁺)影响最为明显。

2.3 含铝离子时铵根浓度变化对 RE 萃取行为的影响

在风化壳淋积型稀土矿铵浸工艺中,RE³⁺的浸出率 η 随着 NH₄⁺的浓度增大而增大。为考察 C(NH₄⁺)变化对 RE³⁺萃取行为的影响,本试验取 C_{Al} = 200 mg · dm⁻³、C_{RE} = 0.05 mol · dm⁻³,仍选取 NH₄Cl、

(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃ 三种铵盐溶液作为背景溶液,探究铵离子浓度变化对 RE³⁺ 萃取率的影响,得图 5。

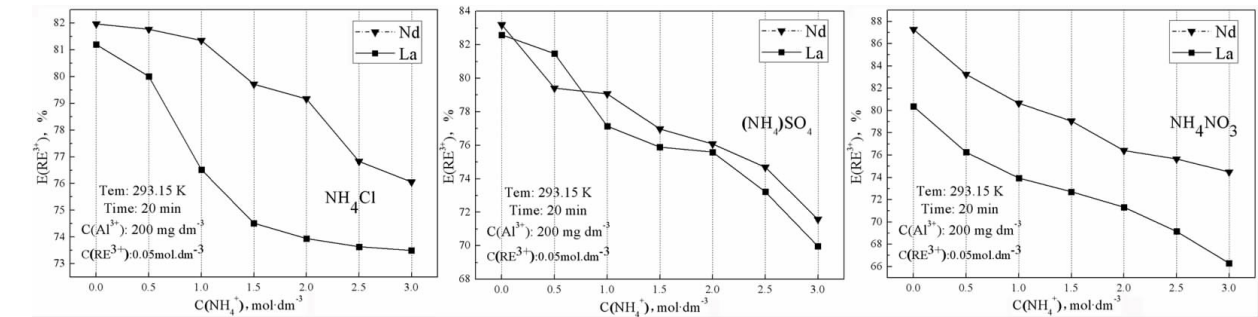


图5 铵盐溶液中 C(NH₄⁺) 对萃取率 E 的影响
Fig. 5 Effect of C(NH₄⁺) on extraction rate E in 3 kind of ammonium salts solution

由图 5 可知,当 NH₄⁺ 浓度变化,其他条件不变时,萃取剂对 Nd³⁺ 的萃取效果仍然优于 La³⁺。NH₄Cl、(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃ 三种铵盐溶液中,萃取率 E 均 C(NH₄⁺) 增大而减小。这是因为,溶液中 C(NH₄⁺) 越大,液体的粘性变大^[35-36],同种萃取剂下,底液的粘度越大则越不利于萃取过程的进行^[37],另外,随着 C(NH₄⁺) 的增大,溶液 pH 值减小,有利于游离态 Al³⁺ 的形成^[38],而游离态 Al³⁺ 的半径小于 RE³⁺,与酸性磷型萃取剂的结合能力更强,随着 Al³⁺ 进入有机相,有机相萃取 RE³⁺ 的能力下降^[39],故在其他条件一致的条件下,C(NH₄⁺) 的增大不利于稀土萃取行为的进行。

2.4 萃取剂红外光谱分析

分别对磺化煤油、皂化前萃取剂、皂化后萃取剂进行红外光谱分析,得到红外分析光谱图如图 6 所示。

图 6 中,A 区域为饱和 C-H 的伸缩震动区域,A2 区域为饱和 C-H 的弯曲振动区域,B 区域为氢键缔合 P-O-H 振动区域,C 区域为缔合 P=O 键耦合振动,D 区域为 C-O 键伸缩振动,E 区域为 P-O-C 键耦合振动,F 区域为 P-O 键伸缩振动^[40-41]。对比图 8 中皂化前后的波普,萃取剂经过皂化后 B 处的峰强明显减弱接近于平缓,原因是因为皂化反应破坏了萃取剂原有的大部分 P-O-H 键,变为 P-O-Na,同时含磷基团的峰均有不同程度的减弱,是因为加入稀释剂磺化煤油后使得含磷基团浓度降低,从而使得峰强减

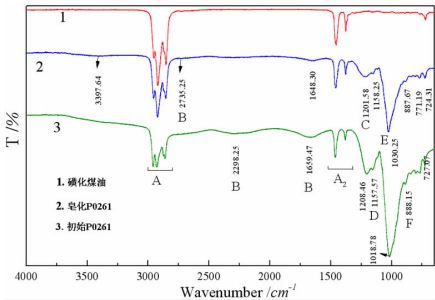


图6 萃取剂皂化前后的红外光谱图对比
Fig. 6 The comparison of FT-IR of extraction agent between the pre-saponification and post-saponification

弱。同时 P=O 键的波数由皂化前的 1 208.46 cm⁻¹ 变为皂化后的 1 201.58 cm⁻¹,说明皂化后 P=O 仍旧以缔合形式存在,但缔合状态发生改变,键能被部分削弱。另外,皂化后的波谱中,3 397.64 cm⁻¹ 处会出现平缓且透过率很弱的峰,是因为皂化反应后水分子的形成并部分残留在萃取剂中,羟基基团的存在使得此处出峰。红外图谱得出的结论能辅助的说明酸性磷类萃取剂的皂化机理。

2.5 负载有机相红外光谱分析

每组样品待萃取过程完成,静置至分相清晰且两相均匀稳定后,取各组样品有机相进行红外光谱分析,按 Nd³⁺、La³⁺ 分类进行分析,分别得图 7、图 8、图 9、表 1、表 2、表 3。

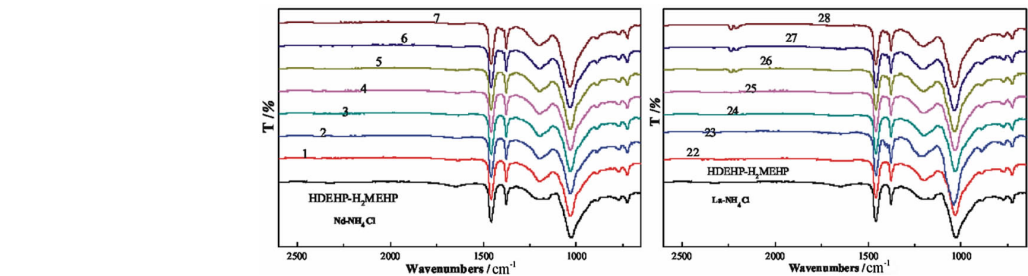


图7 NH₄Cl 溶液中各 C(NH₄⁺) 的萃后有机相 FT-IR
Fig. 7 The Group of FT-IR of the extracted organic phase of each C(NH₄⁺) in NH₄Cl solution

表 1 NH₄Cl 中含 P 基团峰吸收频率变化

Table 1 Peak absorption frequency changes of phosphorus – containing groups in NH₄Cl

体系	编号	C(NH ₄ ⁺)/mol · dm ⁻³	P – O – RE		P = O	P – O – C	
皂后萃取剂		0	2 730.43	2 323.42	1 648.30	1 201.58	1 030.25
	1	0	2 727.84	2 309.77	1 640.60	1 194.40	1 031.74
	2	0.5	2 727.74	2 308.64	1 636.49	1 194.12	1 032.23
	3	1.0	2 727.49	2 310.30	1 632.76	1 196.83	1 031.64
	4	1.5	2 728.06	2 309.43	1 641.21	1 196.96	1 031.99
	5	2.0	2 727.58	2 309.47	1 646.94	1 197.82	1 033.9
	6	2.5	2 728.19	2 309.68	1 647.75	1 198.34	1 034.81
	7	3.0	2 727.53	2 309.18	1 643.07	1 198.73	1 036.07
Nd ³⁺ – NH ₄ Cl		0	2 723.16	2 311.75	1 640.02	1 198.76	1 031.54
	22	0	2 723.16	2 311.75	1 640.02	1 198.76	1 031.54
	23	0.5	2 729.38	2 309.82	1 646.68	1 199.67	1 037.88
	24	1.0	2 724.73	2 316.57	1 642.20	1 199.73	1 031.59
	25	1.5	2 724.92	2 312.23	1 647.24	1 199.94	1 034.38
	26	2.0	2 723.59	2 312.71	1 641.64	1 201.10	1 036.48
	27	2.5	2 723.66	2 308.86	1 640.91	1 201.67	1 036.82
	28	3.0	2 726.22	2 310.79	1 642.51	1 201.16	1 036.80
La ³⁺ – NH ₄ Cl		0	2 723.16	2 311.75	1 640.02	1 198.76	1 031.54
	22	0	2 723.16	2 311.75	1 640.02	1 198.76	1 031.54
	23	0.5	2 729.38	2 309.82	1 646.68	1 199.67	1 037.88
	24	1.0	2 724.73	2 316.57	1 642.20	1 199.73	1 031.59
	25	1.5	2 724.92	2 312.23	1 647.24	1 199.94	1 034.38
	26	2.0	2 723.59	2 312.71	1 641.64	1 201.10	1 036.48
	27	2.5	2 723.66	2 308.86	1 640.91	1 201.67	1 036.82
	28	3.0	2 726.22	2 310.79	1 642.51	1 201.16	1 036.80

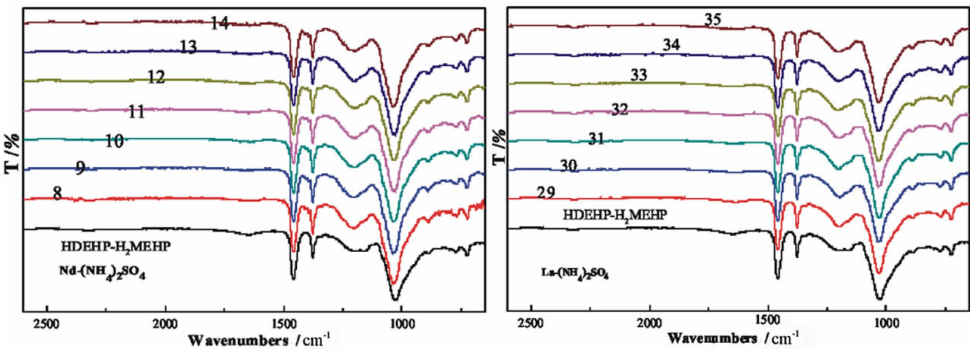


图 8 (NH₄)₂SO₄ 溶液中各 C(NH₄⁺) 的萃后有机相 FT – IR

Fig. 8 The Group of FT – IR of the extracted organic phase of each C(NH₄⁺) in (NH₄)₂SO₄ solution

表 2 (NH₄)₂SO₄ 中含磷基团峰吸收频率变化

Table 2 Peak absorption frequency changes of phosphorus – containing groups in (NH₄)₂SO₄ solution

体系	编号	C(NH ₄ ⁺)/mol · dm ⁻³	P – O – RE		P = O	P – O – C	
皂后萃取剂		0	2 730.43	2 323.42	1 648.30	1 201.58	1 030.25
	8	0	2 726.13	2 311.63	1 641.74	1 198.00	1 035.48
	9	0.5	2 728.06	2 309.61	1 646.95	1 198.12	1 036.82
	10	1.0	2 728.83	2 309.68	1 646.75	1 198.61	1 036.23
	11	1.5	2 728.70	2 309.87	1 646.88	1 198.67	1 036.11
	12	2.0	2 727.38	2 310.02	1 646.69	1 198.68	1 036.31
	13	2.5	2 729.52	2 316.56	1 646.69	1 200.46	1 036.04
	14	3.0	2 728.34	2 309.85	1 646.66	1 200.91	1 036.59
Nd ³⁺ – (NH ₄) ₂ SO ₄		0	2 730.30	2 309.58	1 642.83	1 198.86	1 031.19
	29	0	2 730.30	2 309.58	1 642.83	1 198.86	1 031.19
	30	0.5	2 730.01	2 309.43	1 641.34	1 199.39	1 031.37
	31	1.0	2 730.21	2 309.92	1 647.04	1 201.86	1 030.82
	32	1.5	2 730.76	2 309.92	1 646.17	1 200.22	1 031.15
	33	2.0	2 729.49	2 309.88	1 646.50	1 200.98	1 033.06
	34	2.5	2 729.77	2 311.20	1 646.84	1 201.08	1 030.20
	35	3.0	2 729.52	2 310.33	1 646.52	1 201.95	1 030.35
La ³⁺ – (NH ₄) ₂ SO ₄		0	2 730.30	2 309.58	1 642.83	1 198.86	1 031.19
	29	0	2 730.30	2 309.58	1 642.83	1 198.86	1 031.19
	30	0.5	2 730.01	2 309.43	1 641.34	1 199.39	1 031.37
	31	1.0	2 730.21	2 309.92	1 647.04	1 201.86	1 030.82
	32	1.5	2 730.76	2 309.92	1 646.17	1 200.22	1 031.15
	33	2.0	2 729.49	2 309.88	1 646.50	1 200.98	1 033.06
	34	2.5	2 729.77	2 311.20	1 646.84	1 201.08	1 030.20
	35	3.0	2 729.52	2 310.33	1 646.52	1 201.95	1 030.35

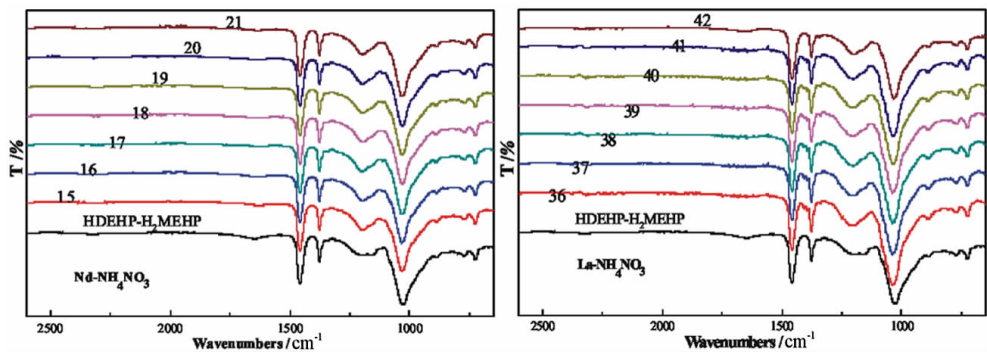


图9 NH_4NO_3 溶液中各 $\text{C}(\text{NH}_4^+)$ 的萃后有机相 FT-IR
Fig. 9 The Group of FT-IR of the extracted organic phase of each $\text{C}(\text{NH}_4^+)$ in NH_4NO_3 solution

表3 NH_4NO_3 中含磷基团峰吸收频率变化

Table 3 Peak absorption frequency changes of phosphorus-containing groups in NH_4NO_3 solution

体系	编号	$\text{C}(\text{NH}_4^+)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	P-O-RE			P=O	P-O-C
皂后萃取剂		0	2 730.43	2 323.42	1 648.30	1 201.58	1 030.25
	15	0	2 730.86	2 306.93	1 636.49	1 196.66	1 034.55
	16	0.5	2 729.71	2 306.93	1 636.09	1 197.58	1 036.39
	17	1.0	2 730.62	2 305.91	1 636.34	1 200.01	1 037.18
	18	1.5	2 730.59	2 307.41	1 636.28	1 201.14	1 037.12
	19	2.0	2 730.27	2 306.45	1 636.54	1 201.67	1 038.13
	20	2.5	2 731.28	2 307.41	1 636.88	1 204.79	1 038.34
$\text{Nd}^{3+}-\text{NH}_4\text{NO}_3$	21	3.0	2 731.18	2 308.38	1 636.50	1 209.20	1 038.52
	36	0	2 729.10	2 309.61	1 646.55	1 200.01	1 037.14
	37	0.5	2 728.10	2 309.82	1 646.51	1 200.78	1 036.86
	38	1.0	2 729.09	2 309.86	1 646.61	1 203.30	1 036.87
	39	1.5	2 728.77	2 309.65	1 646.52	1 200.05	1 036.57
	40	2.0	2 728.02	2 309.93	1 646.54	1 200.47	1 036.67
	41	2.5	2 728.53	2 309.54	1 646.58	1 199.94	1 036.66
$\text{La}^{3+}-\text{NH}_4\text{NO}_3$	42	3.0	2 728.64	2 309.89	1 646.51	1 199.30	1 037.38

在萃取过程中,P-O-H 基团与 P=O 基团的萃后波数均较萃前波数有所减少,原因是金属离子进入有机相破坏了原有 P-O-H 基团,并使 P=O 不再与氢键缔合,但有新的缔合作用使 P=O 键能减弱,铵盐环境下,体系显酸性,且酸性磷类萃取体系中,萃取剂较 RE^{3+} 优先萃取 Al^{3+} [42],故 P-O-Al 基团与 P=O→Al 配位键的形成削弱原基团的电子云,同时萃取过程中形成的 P=O→RE 配位键键能小于萃前萃取剂中的 P=O 的键能,结合表 1~表 3,每组样品中的 P=O 键能均随着 NH_4^+ 浓度的增大而增大,整体趋势趋于原萃取剂的 P=O 键波长,说明 NH_4^+ 浓度的变化会影响 P=O→RE 配位键的形成,从而反映出 NH_4^+ 浓度的增大不利于稀土离子的萃取过程,这与结果与讨论 2.3 中的结论是一致的,同时,对比不同铵盐环境下 La^{3+} 、 Nd^{3+} 两种稀土的 P=O 键能,大部分情况下, Nd^{3+} 在同种铵盐溶液,同 $\text{C}(\text{NH}_4^+)$ 的条件下 P=O 键能要小于 La^{3+} 的,这反映出同种条件下 Nd^{3+} 相对 La^{3+} 与 P=O 更容易形成配位键 P=O→RE 键,即 Nd^{3+} 更易被萃取,与前文所述试验结果一致。

3 结论

为从风化壳淋积型稀土矿铵盐浸出液中一步法萃

取分离富集稀土,本文研究了在氯化铵、硫酸铵、硝酸铵三种铵盐浸出液中,萃取剂 2-乙基己基磷酸酯(单酯与二酯 1:1 混合物)对稀土离子 La^{3+} 、 Nd^{3+} 的单级萃取行为,并讨论了杂质离子铝对其萃取行为的影响。试验结果表明:

(1) 在 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 三种铵盐溶液中,萃取剂 P0261 均能够有效萃取稀土离子 La^{3+} 、 Nd^{3+} ,且对 La^{3+} 的萃取总量为: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系 > NH_4NO_3 体系 > NH_4Cl 体系,对 Nd^{3+} 的萃取总量为: NH_4NO_3 体系 > $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系 > NH_4Cl 体系。加入 Al^{3+} 后,稀土萃取率 E 会随 Al^{3+} 浓度增大而减小,特别是当 Al^{3+} 浓度在 $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上时,E 降幅明显增大,最大降幅从 14.68% 到 44.65%。且稀土的萃取率在 NH_4NO_3 溶液中受 Al^{3+} 浓度变化影响最大,同时 Al^{3+} 浓度增大对 Nd^{3+} 的萃取影响大于 La^{3+} 。

(2) 分析负载有机相可知, Al^{3+} 比 RE^{3+} 更易与萃取剂中的 P=O 形成配位键、铵根离子浓度变化会影响 P=O→RE 配位键的形成,从而影响萃取行为;且相同条件下 Nd^{3+} 相对 La^{3+} 与 P=O 更容易形成配位键 P=O→RE 键,所以 Nd^{3+} 更易被萃取且萃取行为受杂质离子影响较大。

因此,如若能优化原地浸出注液收液工艺,将浸出

液中铝离子的浓度控制在 $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下,可以为后续使用萃取剂 2-乙基己基磷酸酯一步法分离提纯稀土奠定良好的基础。

参考文献:

- [1] 池汝安,田君. 风化壳淋积型稀土矿化工冶金 [M]. 北京:科学出版社,2006.
- [2] 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): 65-69.
- [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): 641-650.
- [4] Tian J, Yin J Q, Chen K H, et al. Extraction of rare earths from the leach liquor of the weathered crust elution-deposited rare earth ore with non-precipitation [J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 98(3-4): 125-131.
- [5] 田君. 风化壳淋积型稀土矿浸取动力学与传质研究 [D]. 中南大学, 2010.
- [6] 吴文远,张丰云,尹少华,等. 皂化 P507 体系有机相负载硅对稀土 La 萃取的影响 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(5): 679-682.
- [7] Wu W Y, Zhang F Y, Bian X, et al. Effect of loaded organic phase containing mixtures of silicon and aluminum, single iron on extraction of lanthanum in saponification P507-HCl system [J]. Journal of Rare Earths (English Edition), 2013, 31(7): 722-726.
- [8] 邱廷省,伍红强,方夕辉,等. 风化壳淋积型稀土矿提取除杂技术现状及进展 [J]. 稀土, 2012, 33(4): 81-85.
- [9] 池汝安,王淀佐. 某复杂溶液沉淀稀土草酸用量分析及试验研究 [J]. 稀土, 1992(4): 11-14.
- [10] 池汝安,李秀芬,徐景明,等. 碳酸氢铵用于含铝溶液中分离稀土的理论分析研究 [J]. 矿产综合利用, 1993(4): 39-42.
- [11] 董金诗,黄小卫,冯宗玉,等. 离子吸附型稀土矿低浓度浸出液分步萃取富集新技术研究进展 [C]//全国稀土化学与冶金学术研讨会暨中国稀土学会稀土化学与湿法冶金、稀土火法冶金专业委员会工作会议论文摘要集, 2014(9): 30-31.
- [12] 施展华,朱健玲,程哲,等. 离子型稀土开采提取技术的现状与发展 [J]. 世界有色金属, 2018(17): 48-50.
- [13] 田君,尹敬群,湛开红,等. 风化壳淋积型稀土矿浸出液沉淀浮选溶液化学分析 [J]. 稀土, 2011, 32(4): 1-7.
- [14] 郑凯,夏勇,温小英,等. 从伴生稀土磷矿中富集与提取稀土元素的研究进展 [J]. 矿产保护与利用, 2017(5): 93-98.
- [15] Wang Y L, Liao W P, Li D Q. A solvent extraction process with mixture of CA12 and Cyanex272 for the preparation of high purity yttrium oxide from rare earth ores [J]. Separation and Purification Technology, 2011, 82: 197-201.
- [16] 卢勇. 稀土资源提取分离技术研究进展 [J]. 四川有色金属, 2019(3): 3-6.
- [17] 许晓芳,谭全银,刘丽丽,等. 稀土元素分离与提纯技术研究现状及展望 [J]. 环境污染与防治, 2019, 41(7): 844-851.
- [18] 尹敬群. 风化壳淋积型稀土矿浸出液中稀土离子的微生物吸附研究 [D]. 南昌大学, 2012.
- [19] 李永绣,周新木,刘艳珠,等. 离子吸附型稀土高效提取和分离技术进展 [J]. 中国稀土学报, 2012, 30(3): 257-264.
- [20] 黄小卫,李建宁,张永奇,等. P204-P507 在酸性硫酸盐溶液中对 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 的协同萃取 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 366-371.
- [21] 牟苗苗,陈广,罗兴. 新型稀土萃取剂研究现状与进展 [J]. 矿产保护与利用, 2015(4): 73-78.
- [22] Wang L S, Yu Y, Huang X W, et al. Thermodynamics and kinetics of thorium extraction from sulfuric acid medium by HEH(EHP) [J]. Hydrometallurgy, 2014(150): 167-172.
- [23] 刘晶,王运东. 皂化 P507-HCl-煤油体系萃取镨钕 [J]. 化工学报, 2014, 65(1): 264-270.
- [24] Xiaowei Huang, Jinshi Dong, Liangshi Wang. Selective recovery of rare earth from ion-adsorption rare earth ores by stepwise extraction with HEH(EHP) and HDEHP [J]. Green Chemistry, 2017, 19(5): 1345-1352.
- [25] Ye Q, Li G H, Deng B N, et al. Solvent extraction behavior of metal ions and selective separation Sc^{3+} in phosphoric acid medium using P204 [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209: 175-181.
- [26] Sun P P, Kim D, Cho S. Separation of neodymium and dysprosium from nitrate solutions by solvent extraction with Cyanex272 [J]. Minerals Engineering, 2018, 118: 9-15.
- [27] Wang J L, Liu X Y, Fu J S, et al. Novel extractant (2,4-dimethylheptyl)(2,4,4'-trimethylpentyl)phosphinic acid (USTB-2) for rare earths extraction and separation from chloride media [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209: 789-799.
- [28] Mohammadi H, Miloudi H, Tayeb A, et al. Study on the extraction of lanthanides by a mesoporous MCM-41 silica impregnated with Cyanex 272 [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209: 359-367.
- [29] 焦芸芬,廖春发,聂华平,等. Cyanex272 浸渍树脂萃取重稀土机理 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(6): 1099-1102.
- [30] Jain A, Singh O V, Tandon S N. Extraction of lanthanoids and some associated elements by mono-(2-ethylhexyl)phosphoric acid and their separations [J]. Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry, 1991, 147(2): 355-361.
- [31] Shabani M B, Akagi T, Masuda A. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl)hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1992, 64(7): 737-743.
- [32] He Z Y, Zhang Z Y, Yu J X, et al. Column leaching process of rare earth and aluminum from weathered crust elution-deposited rare earth ore with ammonium salts [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(11): 3024-3033.
- [33] Chemical Book. Phosphoric Acid 2-Ethylhexyl Ester (2-Ethylhexyl Phosphate, Mono- and Di-Estermixture) [EB/OL]. [2017-06-12]. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1691494.htm.
- [34] He Z Y, Zhang Z Y, Yu J X, et al. Behaviors of rare earth, aluminum and ammonium in leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(6): 18-24.
- [35] 何正艳,张臻悦,余军霞,等. 风化壳淋积型稀土矿浸取过程中稀土和铝及铍的行为研究 [J]. 稀土, 2015(6): 18-24.
- [36] 何正艳. 风化壳淋积型稀土矿浸取机理及过程强化研究 [D]. 中南大学, 2016.
- [37] 石富. 稀土冶金技术(第2版) [M]. 北京:冶金工业出版社, 2015: 68-76.
- [38] 池汝安,王淀佐. 稀土提取与选矿技术 [M]. 北京:科学出版社, 1996. 224.
- [39] 潜美丽. 铝对 P507 体系萃取稀土元素的影响 [D]. 东北大学, 2010.
- [40] 刘红,张一敏,刘涛,等. 皂化 P204 优化钒萃取工艺研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(5): 17-21.
- [41] 史先菊. P204 从高浓度含锌溶液中萃取锌的技术及机理研究 [D]. 长沙:中南大学, 2011.
- [42] Yang X L, Qiu T S. Influence of aluminum ions distribution on the removal of aluminum from rare earth solutions using saponified naphthenic acid [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 186(2): 290-296.

Effect of Aluminum Impurity on Extraction of Rare Earth From Ammonium Salt Leaching Solution with Phosphate Ester Mixed Extractant

MA Chiyuan, XU Shan, XU Yuanlai, ZHOU Fang, CHI Ru'an

Key of Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, Hubei, China

Abstract: The weathered shell leaching type rare earth ore is an important strategic resource in China. The rare earth leaching solution obtained by in situ leaching process has high content of Al^{3+} and is the main impurity ion. In order to separation rare earth ions from leaching solution by one – step way, the extraction behavior of a phosphate ester extractant, P0261 (2 – ethylhexyl phosphate, 1 : 1 mixture of mono ester and diester), was investigated for rare earth ions La^{3+} 、 Nd^{3+} in three simulated leaching solutions of NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 , and the effect of impurity Al^{3+} on the extraction behavior of rare earth was also analyzed. The results show that the extractant P0261 has good extraction affinity towards rare earth ions La^{3+} and Nd^{3+} in the three kinds of ammonium salts solution. With the addition of Al^{3+} , the extraction rate E of rare earth ions decreases with the increase of Al^{3+} concentration. E declines slowly when $C(\text{Al}^{3+})$ at $0 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, while the maximum reduction of E is 14.68%. By analyzed the load organic phase, Al^{3+} was easier to coordination bonds with $\text{P}=\text{O}$ than RE^{3+} , and the change of NH_4^+ concentration has novel effect on the formation of $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{RE}$ coordination bonds, which was one of the reasons caused the change of rare earth extraction behavior. From experimental results, control the $C(\text{Al}^{3+})$ below $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ in in – situ leaching solution, the effect of impurity ion on selective extraction and separation rare earths by one – step way using extractant P0261 is accepted.

Key words: rare earth; Al^{3+} ; acidic phosphorus extractor; extraction; ammonium salt

引用格式:马驰远,徐珊,徐源来,周芳,池汝安. 杂质铝对磷酸酯混合萃取剂从铵盐浸出液中萃取稀土的影响[J]. 矿产保护与利用, 2020,40(2):130 – 138.
Ma CY, Xu S, Xu YL, Zhou F and Chi RA. Effect of aluminum impurity on extraction of rare earth from ammonium salt leaching solution with phosphate ester mixed extractant[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 130 – 138.