

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.08.013

草酸反萃沉淀法从负载钇的 P507 中提取富钇

伍莺,周洁英,胡小米,张积锴,陈冬英

(赣州有色冶金研究所,江西 赣州 341000)

摘要:研究了草酸反萃并直接沉淀负载富钇的 P507 有机相中富钇的工艺参数,考察了草酸反萃富钇过程中草酸用量、反萃温度、反萃相比 O/A、反萃时间、反萃级数对稀土反萃率的影响。结果表明,草酸反萃最佳的工艺参数为:草酸用量为理论值的 130%、反萃温度 25 ℃、O/A=1/1、反萃时间 20 min、反萃级数 11 级,在此条件下,富钇稀土反萃率为 99.45%,所得富钇产品质量为 TREO>98.0%、Cl⁻<0.05%、残碳 0.042%。

关键词:富钇;草酸;反萃;沉淀;P507

中图分类号:TF845⁺.2

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2020)08-0068-04

Extraction of Yttrium-rich from P507 Loaded with Yttrium by Oxalic Acid Stripping

WU Ying, ZHOU Jie-ying, HU Xiao-mi, ZHANG Ji-kai, CHEN Dong-ying

(Ganzhou Nonferrous Metallurgy Research Institute, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Process parameters of oxalic acid stripping and direct precipitation loading of yttrium-rich P507 organic phase were studied. Effects of oxalic acid dosage, stripping temperature, O/A, stripping time, and stripping series on RE stripping rate were investigated. The results show that stripping rate of yttrium-rich rare earth is 99.45 % and TREO in yttrium-rich product is 98.0 % above with Cl⁻ < 0.05 % and residual carbon of 0.042 % under the optimum conditions including oxalic acid dosage of 130 % of theoretical value, stripping temperature of 20 ℃, O/A = 1/1, stripping time of 20 min, and stripping series of 11.

Key words: yttrium-rich; oxalic acid; stripping; precipitation; P507

目前,我国从负载有机相中提取草酸稀土通常是先用高浓度的盐酸进行反萃,反萃液用氨水或碱调节 pH 后再加入草酸溶液沉淀稀土^[1]。在此工艺中,反萃有机相中的稀土需消耗大量高浓度的盐酸,并且需反萃多次才能完全反萃有机相中的稀土^[2];

在使用草酸沉淀稀土时,必须用氨水或碱控制反萃液酸度,也需加入过量的草酸才能使稀土完全沉淀^[3],产生大量包含氨根、氯根、盐酸和过量草酸的废液,此废液很难再生和利用。工艺过程不仅繁杂、能耗高,且会消耗大量的酸、碱,还产生大量废水,生

收稿日期:2020-05-20

基金项目:国家科技部转制科研院所创新能力专项(2014EG115016);赣州市产学研合作科技创新重点项目(赣市财教字[2016]15号);赣州市科技创新人才计划项目(赣市科发[2018]50号)

作者简介:伍莺(1987-),女,江西赣州人,硕士,工程师;通信作者:陈冬英(1967-),女,江西赣州人,教授级高级工程师

产成本和废水治理成本较高^[4-8]。

为此,科研工作者一直致力于探寻更为高效且经济的反萃工艺。黄桂文等^[9]采用草酸与盐酸混合液从负载稀土的 P507 中反萃沉淀稀土,确定了在一定介质条件下直接用草酸从负载稀土的有机相中沉淀稀土的可能性。付子忠等^[10-12]用草酸溶液从负载钹的 P204 和 P507 中直接反萃沉淀钹,获得纯度高于 99% 的氧化钹,并研制了适应三相反萃的设备,运行稳定,但只考察了稀土钹。但学者们都未重点考察重稀土的草酸反萃问题。

从 P507 中反萃稀土时,随着稀土原子序数的增大会更加困难。有机相中的重稀土一般要用 4~6 mol/L 的盐酸多次反萃才能完全反萃下来^[13-14]。富钹中含有 Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等重稀土元素,针对富钹成分的特殊性,本文使用草酸反萃法从负载富钹的 P507 中直接沉淀富钹,考察了草酸用量、反应温度、相比、反应时间等对反萃效果的影响,并获得最优条件。此工艺可减少酸耗,降低生产成本,大大减少环境污染。

1 试验

1.1 试验原料

工业级 P507 和煤油;分析纯草酸、盐酸、氢氧化钠;氧化富钹稀土配分(%): Y_2O_3 83.55、 Dy_2O_3 1.26、 Ho_2O_3 3.04、 Er_2O_3 6.61、 Tm_2O_3 0.98、 Yb_2O_3 3.88、 Lu_2O_3 0.59,其中 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 等均 ≤ 0.20 。

1.2 试验仪器

全自动控温翻转振荡器(TS1004W)、pH 计(PHS-3E)、数显磁力搅拌锅(JJ-1)、电子精密天平(JA1003)、马弗炉(SX2-5-12)等。

1.3 试验方法

富钹负载有机相的制备:将 P507 与磺化煤油按体积比 1:1 的比例混合,用氢氧化钠皂化,皂化度控制在 35% 左右;按液固比 1:1 将氧化富钹制浆后用盐酸分解,分解液用氢氧化钠调至 pH 约为 3,并控制富钹稀土浓度约 1.20 mol/L;将制备好的氯化富钹溶液和 P507 皂化有机相按 1:1 的相比在 25℃ 混合反应 1.5 h,静置分层后的有机相作为反萃用的负载有机相料液。

反萃试验过程:将负载富钹的 P507 有机相料液和草酸溶液按设计的工艺条件加至 125 mL 分液漏斗中,在全自动翻转式控温翻转振荡器中进行反萃试验,考察变量因素对草酸反萃富钹负载过程中

富钹反萃率及分相情况的影响,根据富钹负载和草酸反萃后空白有机相中稀土浓度,用差减法计算富钹反萃率。

1.4 分析方法

有机相中的稀土浓度先采用盐酸错流反萃有机相中的稀土,然后用 EDTA 络合滴定法^[15]测定反萃溶液中的稀土浓度。

2 结果与讨论

2.1 草酸用量对反萃效果的影响

固定负载富钹有机相稀土浓度为 0.205 1 mol/L、反萃温度 25℃、反萃时间 20 min、相比 O/A=1/1、反萃级数 11 级,考察草酸加入量对负载有机相稀土反萃效果的影响。由表 1 结果可知,草酸用量从理论值到理论值的 115% 时,有机相和水相的分相效果都不是很理想,并且反萃率很低;草酸用量超过理论值的 25%~30% 时,有机相和水相分相较快,并且有机相和水相的界面清晰,沉淀体积较大,其中,草酸用量在理论值的 130% 时,沉淀体积最大,有机相无包裹,水相澄清,反萃率 99.45%;而在草酸用量超过理论值的 40%~50% 时,分相开始不佳,反萃率也略有降低,虽反萃率仍然较高,但是过高的草酸用量会增加工业成本。综合考虑,选择草酸用量为理论值的 130%。

表 1 草酸用量对反萃效果的影响

Table 1 Effects of oxalic acid dosage on stripping

编号	草酸用量	分相情况	反萃率/%
1-1	理论值	不分相,水相有机相模糊	63.12
1-2	过量 15%	分相缓慢,水相有机相模糊,有少量沉淀	85.23
1-3	过量 25%	分相比较快,界面清晰,有机相有少量包裹,沉淀体积较大	97.23
1-4	过量 30%	分相比较快,界面清晰,有机相无包裹,水相清晰,沉淀体积最大	99.45
1-5	过量 40%	分相比较慢,界面清晰,有机相有包裹,沉淀体积较大	99.11
1-6	过量 50%	分相缓慢	99.13

2.2 反萃温度对反萃效果的影响

固定负载富钹有机相稀土浓度为 0.205 1 mol/L、草酸用量为理论值的 130%、反萃时间 20 min、O/A=1/1、反萃级数 11 级,反萃温度对负载有机相稀土反萃效果的影响如表 2 所示。由表 2 可知,在温度 25℃ 时,分相已经较快了,这是室内一般都可以达到的温度,虽随着温度的升高分相加快,但能耗和有机相挥发量也会相应增加,综合考虑,选择 25℃ 为最佳。

表 2 温度对反萃效果的影响

Table 2 Effects of temperature on stripping

编号	温度/℃	分相情况	反萃率/%
2-1	15	分相很慢,界面不清晰	88.93
2-2	20	分相较慢,界面清晰需 15~20 min,水相有机相澄清	95.23
2-3	25	分相比较快,界面清晰需 5~10 min,水相有机相澄清	99.45
2-4	30	分相比较快,界面清晰需 0~5 min,水相有机相澄清	99.47
2-5	35	分相快,0~2 min 界面清晰,水相有机相澄清	99.49

2.3 相比 O/A 对反萃效果的影响

固定负载富钇有机相稀土浓度为 0.205 1 mol/L、草酸用量为理论值的 130%、反萃温度 25 ℃、反萃时间 20 min、反萃级数 11 级,考察相比 O/A 对负载有机相稀土反萃效果的影响,结果如表 3 所示。当 O/A=2/1 时,会出现乳化现象,有机相和水相分相困难,导致反萃效果不佳;当 O/A=1/1 时,有机相和水相分相效果好,反萃率可达 99.45%;当 O/A=1/2 时,有机相和水相分相效果好,反萃率也可达 99% 以上,但会引起反萃剂浪费和废水的增加。综合考虑,选取 O/A=1/1。

表 3 相比 O/A 对反萃效果的影响

Table 3 Effects of O/A on stripping

编号	相比 O/A	分相情况	反萃率/%
3-1	2/1	不分相,有乳化现象	48.93
3-2	1/1	分相快,界面清晰,沉淀体积大	99.45
3-3	1/2	分相快,界面清晰,沉淀体积大	99.16

2.4 反应时间对反萃效果的影响

固定负载富钇有机相稀土浓度为 0.205 1 mol/L、草酸用量为理论值的 130%、反萃温度 25 ℃、O/A=1/1、反萃级数 11 级,考察反萃时间对负载有机相稀土反萃效果的影响。由图 1 结果可知,从反应 5 min 开始,随着反应时间不断增加,反萃率也不断上升。当反萃时间增加到 20 min 时,富钇的反萃率可达 99.45%,再继续增加反萃时间,反萃率趋于平稳,增幅较小。综合考虑,反萃时间 20 min 为最佳。

2.5 反萃级数对反萃效果的影响

固定负载富钇有机相稀土浓度为 0.205 1 mol/L、草酸用量为理论值的 130%、反萃温度 25 ℃、反萃时间 20 min、O/A=1/1,反萃级数对负载有机相稀土反萃效果的影响见图 2。由图 2 可知,从单级开始,随着反萃级数的不断增加,反萃率也在不断上升。当反萃级数增加到第 8 级后,反萃率的增加开始变缓。当反萃级数到达 11 级时,反萃率已达 99.45%,继续

增加至 17 级时,反萃率相对 11 级时只增加了 0.16 个百分点。综合考虑,选择反萃级数为 11 级。

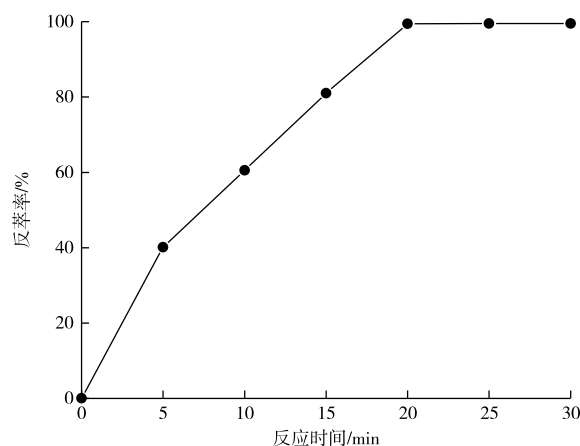


图 1 反应时间对反萃效果的影响

Fig. 1 Effects of reaction time on stripping

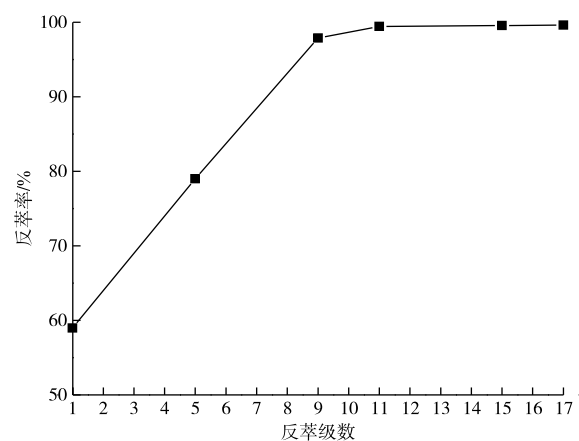


图 2 反萃级数对反萃效果的影响

Fig. 2 Effects of stripping series on stripping

将连续反萃试验第 1 级出口的草酸稀土产品用热水洗涤 3 次并离心分离,再在马弗炉中 900 ℃保温煅烧 2 h,制备氧化富钇产品,所得富钇产品质量为 TREO>98.0%,Cl⁻<0.05%,残碳 0.042%(无有机相残留)。

3 结论

1) 草酸反萃负载富钇稀土的最佳工艺条件为:草酸用量为理论值的 130%、反萃温度 25 ℃、相比 O/A=1/1、反萃时间 20 min、反萃级数 11 级,在此条件下,富钇反萃率可达 99.45%,且有机相、水相分相良好,界面清晰,制备的氧化富钇产品质量为 TREO>98.0%,Cl⁻<0.05%,残碳 0.042%(无有机相残留)。

2) 用草酸溶液从负载富钇的 P507 有机相中反萃并沉淀富钇稀土的方法可行,缩短了从负载稀土有机

相中制备草酸稀土的冗长过程,节约了能耗和试剂消耗,避免了大量废水的产生,节约了废水治理成本。

参考文献

- [1] 严纯华,吴声,廖春生,等. 稀土分离理论及其实践的新进展[J]. 无机化学学报,2008,24(8):1200-1205.
YAN C H, WU S, LIAO C S, et al. Development of the theory of countercurrent extraction and its industrial applications[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008,24(8):1200-1205.
- [2] 刘虹伶,金会心,李涛. 富集稀土磷酸溶液中稀土的萃取研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(2):43-46.
LIU H L, JIN H X, LI T. Study on extraction of rare earth from rare earth-enriched phosphoric acid solution[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(2):43-46.
- [3] 邱廷省,方夕辉,罗仙平,等. 磁处理强化草酸沉淀稀土浸出液过程的研究[J]. 稀有金属,2004,28(4):208-211.
QIU T S, FANG X H, LUO X P, et al. Intensification effect by magnetic field on rare earth deposition with oxalic acid[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004,28(4):208-211.
- [4] 周新木,张丽,李青强,等. 稀土分离高铵氮废水综合回收与利用研究[J]. 稀土,2014,35(5):7-11.
ZHOU X M, ZHANG L, LI Q Q, et al. Comprehensive recovery and utilization of high ammonium-nitrogen wastewater in rare earth separation process[J]. Chinese Rare Earths, 2014,35(5):7-11.
- [5] 王利平,刘长威,于玲红,等. 稀土冶炼中废水的产生与治理[J]. 冶金能源,2004,23(2):59-62.
WANG L P, LIU C W, YU L H, et al. Wastewater produced and treatment in rare earth production[J]. Energy for Metallurgical Industry, 2004,23(2):59-62.
- [6] 彭志强,房丹,洪玲. 稀土冶炼废水治理研究进展[J]. 湿法冶金,2015,34(2):96-99.
PENG Z Q, FANG D, HONG L. Development status of wastewater treatment in rare earth hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy of China, 2015,34(2):96-99.
- [7] 贾汉英,贺希格图,王继慧,等. 改性粉煤灰吸附稀土氨氮废水的机理研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2017(10):71-74.
JIA H Y, HE X G T, WANG J H, et al. Adsorption mechanism of ammonia-nitrogen wastewater in rare earth with modified fly ash[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2017(10):71-74.
- [8] 朱薇,刘志强,郭秋松,等. 草酸沉淀稀土废水的治理现状[J]. 材料研究与应用,2014,8(4):219-220.
ZHU W, LIU Z Q, GUO Q S, et al. Treatment status of waste water from rare earth deposition with oxalic acid[J]. Material Research and Application, 2014,8(4):219-220.
- [9] 黄桂文,曾晓荣. 草酸—盐酸混合反萃法直接从负载稀土的P507中沉淀稀土[J]. 江西冶金,1993,13(4):20-22.
HUANG G W, ZENG X R. Oxalic acid—hydrochloric acid mixed back extraction method to precipitate rare earth directly from P507 loaded with rare earth[J]. Jiangxi Metallurgy, 1993,13(4):20-22.
- [10] 付子忠,郑剑平,赵瑞卿,等. 用草酸溶液从负载铈的P204和P507有机相中直接反萃取沉淀铈的研究[J]. 湿法冶金,2008,27(4):237-241.
FU Z Z, ZHENG J P, ZHAO R Q, et al. Direction stripping and precipitation of neodymium from P204 and P507 loading organic phase by oxalic acid solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2008,27(4):237-241.
- [11] 付子忠,郑剑平,赵瑞卿,等. 用草酸溶液从负载稀土的P204中直接反萃取沉淀稀土[J]. 湿法冶金,2000,19(4):6-11.
FU Z Z, ZHENG J P, ZHAO R Q, et al. Direct stripping-precipitation of rare earth elements from P204 with oxalic acid solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2000,19(4):6-11.
- [12] 付子忠,郑剑平,赵瑞卿,等. 用草酸溶液从负载铈的P507中直接反萃取沉淀铈[J]. 湿法冶金,2004,23(1):6-15.
FU Z Z, ZHENG J P, ZHAO R Q, et al. Stripping and precipitation of neodymium with oxalic acid solution from P507 loaded organic phase[J]. Hydrometallurgy of China, 2004,23(1):6-15.
- [13] 鲍卫民,张建伟. 用草酸从P507载带物中反萃沉淀稀土的研究[J]. 稀有金属,1996,20(3):207-210.
BAO W M, ZHANG J W. Study on the back extraction of rare earths from P507 carrier with oxalic acid[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1996,20(3):207-210.
- [14] 张永奇,黄小卫,王春梅,等. 从混合酸性磷类负载有机相中反萃稀土的研究[J]. 稀有金属,2009,33(1):128-132.
ZHANG Y Q, HUANG X W, WANG C M, et al. Study on stripping of rare earth from organophosphorus acid mixture system[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009,33(1):128-132.
- [15] 蓝桥发,黄振华,谢芳浩,等. 络合法除P507-N235体系中铁的研究[J]. 中国稀土学报,2015,33(2):188-195.
LAN Q F, HUANG Z H, XIE F H, et al. Removal of Fe(III) from P507-N235 system by complexing method[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2015,33(2):188-195.