doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.10.006

萃淋树脂法制备超高纯氯化钕工艺研究

蓝桥发[1,2],邱小英[1,2],柯兆华[1,2],黄金[1,2]

(1. 江西离子型稀土工程技术研究有限公司,江西 赣州 341000
2. 国家离子型稀土资源高效开发利用工程技术研究中心,江西 赣州 341000)

摘要:以单一盐酸溶液为淋洗剂,采用萃淋树脂法制备超高纯氯化钕溶液。研究了 CL-P507、CL-P204、001×7、001×8、D113、D900、DH100 等 7 种树脂对 RE^{3+}、Al^{3+} 的吸附、解吸、分离性能,遴选 CL-P507 为分离树脂、DH100 为除铝树脂。单因素条件试验发现,加液方式、料液浓度、淋洗酸浓度、柱径比对流出液稀土纯度影响不显著,高料液浓度、高淋洗酸浓度、低柱径比可以获得较高浓度的超高纯氯化钕溶液,以正吸附方式加料、料液浓度 30.89 g/L、淋洗酸浓度 0.3 mol/L、柱径比 20∶1 为最优工艺条件,制备了纯度>99.999%的超高纯氯化钕溶液。工艺不使用任何延缓离子,从源头控制非稀土杂质的引入,为超高纯稀土溶液的制备提供了技术参考。

关键词:氯化钕;萃淋树脂法;提纯;超高纯

中图分类号:TF845 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2021)10-0042-08

Study on Preparation of High-Purity Neodymium Chloride by Extraction Resin

LAN Qiao-fa[1,2], QIU Xiao-ying[1,2], KE Zhao-hua[1,2], HUANG Jin[1,2]

(1. Jiangxi Ionic Rare Earth Engineering Research Co., Ltd., Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
2. National Engineering Research Center for Ionic Rare Earth, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Extraction resin was used to prepare high-purity neodymium chloride solution with single hydrochloric acid as desorption reagent. Adsorption, desorption and separation factor of CL-P507, CL-P204, 001×7, 001×8, D113, D900 and DH100 resin on RE^{3+} and Al^{3+} were studied. CL-P507 and DH100 were selected as separation resin and aluminum removal resin respectively. The single factor condition experiment shows that feeding method, feed liquor concentration, desorption acid concentration and column diameter ratio have no significant effect on rare earths purity of effluent solution. High feed concentration, high desorption acid concentration and low column diameter ratio can obtain high concentration of high-purity neodymium chloride solution. High-purity neodymium chloride solution (>99.999%) is prepared under the optimum conditions including positive adsorption feeding, feed concentration of liquor of 30.89 g/L, desorption acid concentration of 0.3 mol/L, and column diameter ratio of 20∶1. This preparation method does not use any delay ions, which avoids presence of non-rare earth impurities from source, and provides a technical reference for preparation of high-purity rare earths.

Key words: neodymium chloride; extraction resin; purification; high-purity

收稿日期:2021-07-02

基金项目:江西省重点研发计划项目(20192BBE50029、20192BBG70052);赣州市科技计划项目(赣市科发[2019]60 号)

作者简介:蓝桥发(1988-),男,畲族,江西赣州人,硕士研究生,工程师;**通信作者**:邱小英(1966 -),女,江西赣州人,高级工程师

稀土元素具有独特的物理化学性能,是现代科技必不可少的战略资源之一,尤其是高纯度的稀土化合物,已成为光学玻璃、功能陶瓷、激光材料、闪烁晶体、高级航空材料等的关键组成部分[1-2]。稀土元素化学性质极为相似,将 15 种稀土元素(除钷和钪)逐一分离为单一稀土化合物十分困难,工业上一般利用稀土元素间的微小性质差异,采用溶剂萃取法[3]、萃淋树脂法[4]、离子交换法[5]等方法逐级分离,从而得到单一高纯的稀土化合物。溶剂萃取法适用于大规模的工业生产,制备超高纯的单一稀土元素所需萃取槽的级数多,一次性投资成本大,还需要建设无尘车间,对人力物力要求高。萃淋树脂法是在萃取柱上进行稀土元素的萃取吸附和淋洗分离技术,既有溶剂萃取的优良选择性,也有离子交换法多级性的双重优点,萃取容量也较离子交换法更高,在制备少量高纯单一稀土元素过程中具有萃取分离效率高、成本较低的优点。

在痕量稀土杂质元素的分析检测中,常采用萃淋树脂法首先将稀土杂质进行分离,再用仪器分析测定纯度为 99.99%～99.9999%稀土样品中的稀土杂质含量[6]。韦世强[7]以普通氯化镧为料液,采用氨转型的 EDTA 溶液将吸附在[G-SO_3H^-]树脂中的 La^{3+} 交换下来,淋洗液流经 3 级 Cu-H 转型分离柱得到纯度达 99.99995%的超高纯氧化镧,该工艺采用了 EDTA 和 Cu 为延缓离子,使 La^{3+} 在柱内经过反复多次的吸附—解吸过程进行提纯,易引入其他非稀土杂质元素(如 Na、Cu 等),对稀土产品的绝对纯度有影响。刘素梅等采用 P507 萃淋树脂法在温度 50 ℃、流速 0.75 L/min 的条件下,萃取吸附后分别用 0.45、0.55、0.8 mol/L 的 HCl 溶液进行梯度淋洗,可制备纯度为 99.98%的 Tb_4O_7,如再增加萃取分离柱的长度,可实现超高纯 Tb_4O_7 的制备[8]。LI 等[9]研究了在 P507-HCl 溶剂萃取体系中盐酸和纯 $NdCl_3$ 溶液对 La、Ce、Pr 从负载有机相反萃的影响规律,提出采用纯 Nd 洗涤和低皂化萃取相结合的工艺去除 $NdCl_3$ 溶液中的稀土杂质,得到纯度为 99.999%的 $NdCl_3$ 溶液。

本文研究采用萃淋树脂法制备超高纯 $NdCl_3$ 溶液。淋洗剂为单一盐酸溶液,不采用任何延缓离子,从源头控制非稀土杂质的引入,通过调控加液方式、料液浓度、淋洗方式及淋洗液浓度、柱径比等条件,解吸对稀土纯度及浓度的变化规律,获得稀土纯度>99.999%的超高纯 $NdCl_3$ 溶液的制备工艺条件,为超高纯稀土料液的制备提供技术参考。

1　试验部分

1.1　试验药品和仪器

药品及原料:浓盐酸(优级纯)、浓氨水(优级纯)、六次甲基四胺(AR)、二甲酚橙(AR)、EDTA(AR)等化学试剂;CL-P507、CL-P204、001×7、001×8、D113、D900、DH100 等市售树脂;氯化钕、氯化镨稀土溶液由赣州稀土友力科技开发有限公司提供。

仪器及设备:分析电子天平(Sartorius BS 224S)、便携式 pH 计(PHBJ-260)、高纯水设备(VR-1.0TH-Be)、集热式磁力搅拌水浴锅(DF-1)、循环水真空泵(SHB-Ⅲ)、四工位恒温磁力搅拌器(HJ-M4)、数控超声波清洗机(XC-1000C)、有机玻璃柱(Φ50 mm×1 000 mm)。

1.2　稀土溶液的配置

氯化钕、氯化镨溶液化学成分如表 1 所示。10.07 和 19.95 g/L 浓度的氯化钕溶液均由 30.89 g/L 氯化钕溶液加纯水稀释所得。

表 1　氯化钕、氯化镨溶液化学成分

Table 1　Chemical compositions of neodymium chloride and praseodymium chloride

名称	浓度/(g·L^{-1})	pH	稀土含量/REO/%						非稀土杂质/(mg·L^{-1})			
			La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Fe	Si	Al	Ca
氯化镨	30.45	3.08	0.000 8	0.000 8	99.991	0.006 9	0.000 1	<0.000 1	0.13	0.84	8.08	2.21
氯化钕	30.89	3.03	0.000 1	0.001 2	0.005 7	99.99	0.001 6	<0.000 1	0.014	0.54	322.62	0.25

混合稀土溶液:将氯化镨、氯化钕溶液按配分比为 1∶1 配置成混合稀土料液。铝元素是稀土溶液中主要的非稀土杂质元素之一,在稀土的提纯过程中较难除去[10],因此在混合稀土料液中按一定比例加入了 $AlCl_3$。经检测,混合稀土溶液稀土浓度为 23.54 g/L,料液 pH 为 3.07,配分:Pr_6O_{11}=50.02%,Nd_2O_3=49.26%,杂质 Al^{3+} 浓度 477.23 mg/L。

1.3　树脂预处理

将树脂放入烧杯中,用 1 mol/L 的盐酸按体积比 $V_{HCl}/V_{树脂}$=3 进行浸泡,每隔 1 h 搅拌 1 次,24 h 后过滤,再用去离子水洗至中性,并保持树脂湿润待用。

1.4 试验方法

试验采用杯浸和柱浸两种树脂吸附方式,杯浸试验用于树脂的遴选试验,柱浸试验用于 $NdCl_3$ 溶液的提纯试验。

1.4.1 杯浸试验

吸附:称取一定质量的树脂,加入配置好的稀土溶液,放入恒温水浴锅中,混合搅拌吸附一定时间。抽滤后测定滤液体积、pH,检测分析滤液的稀土浓度、配分和杂质铝的浓度。

淋洗:往吸附稀土的树脂中加入盐酸溶液进行淋洗,放入恒温水浴锅中解吸一定时间,分别抽滤,收集滤液。树脂用高纯水洗涤一次,收集滤液与盐酸淋洗滤液混合,送检分析滤液的稀土浓度、配分和杂质铝的浓度。

树脂吸附量计算公式:

$$Q_x = \frac{C_0V_0 - C_tV_t}{m_s} \tag{1}$$

式中,Q_x 为树脂的吸附量(g/g);V_0、V_t 分别为稀土料液体积、稀土(铝)料液体积(滤液体积)(L);C_0、C_t 分别为稀土料液浓度、稀土(铝)料液浓度(滤液浓度)(g/L);m_s 为树脂质量(g)。

树脂解吸量计算公式:

$$Q_j = \frac{C_jV_j}{m_s} \tag{2}$$

式中,Q_j 为树脂的解吸量(g/g);V_j 为解吸液的总体积(滤液体积)(L);C_j 为解吸液的稀土(铝)浓度(滤液浓度)(g/L)。

分离系数(β)用来表示树脂吸附过程达到平衡状态时两种稀土元素自液相吸附到树脂上难易程度的差别,分离系数越大,树脂的选择性越高。计算公式为:

$$\beta_{A/B} = \frac{C_{AS}}{C_{AO}} \div \frac{C_{BS}}{C_{BO}} \tag{3}$$

式中,C 为物质 A 和 B 分别在树脂(S)和液相(O)中的平衡浓度(g/L)。

1.4.2 柱浸试验

将遴选出的树脂装入 Φ50 mm×1 000 mm 的有机玻璃柱,用蠕动泵将 1 mol/L 的盐酸注入有机玻璃柱对树脂进行洗涤,再用纯水洗涤至 pH>5 待用。用蠕动泵将待分离提纯的 $NdCl_3$ 溶液按一定的流速注入有机玻璃柱,待溶液加完后,加入淋洗液进行淋洗,再加入高浓度盐酸将柱内剩余的稀土全部淋洗下来。树脂加入纯水洗涤至流出液 pH>5 循环利用。试验过程中,按体积取流出液,分析稀土纯度及浓度。

柱浸试验中分别采用正吸附方式(从有机玻璃柱上端加液)和反吸附方式(从有机玻璃柱下端加液),其示意图如图 1 所示。

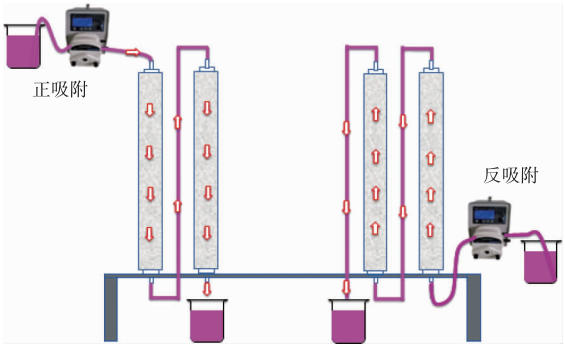

图 1 正吸附、反吸附示意图

Fig. 1 Schematic diagram of positive adsorption and reverse adsorption

1.5 分析方法

试验涉及的稀土溶液纯度、浓度及非稀土杂质含量委托国家钨与稀土产品质量监督检验中心分析检测,检测方法按《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法 十五个稀土元素氧化物配分量的测定》(GB/T 18882.1—2008)检测。

2 试验结果分析与讨论

2.1 树脂的遴选试验

不同的树脂对稀土元素具有特殊的吸附作用,为获得对稀土元素具有独特的吸附、分离效果的树脂,首先从浸渍树脂、螯合树脂中选择 7 种对稀土具有吸附能力的树脂,各树脂的性质如表 2 所示。

将 7 种预处理好的树脂各取 100 g 放入 500 mL 的烧杯中,各加入混合稀土料液 200 mL(含 RE^{3+} 4.708 g、Al^{3+} 95.45 mg),静态吸附 48 h 后过滤。吸附稀土后的树脂用 100 mL 2 mol/L 的盐酸溶液进行浸泡,静态解吸 48 h 后过滤,用 100 mL 的纯水洗涤树脂一次,2 次滤液混合均匀。分析树脂对 RE^{3+}、Al^{3+} 的吸附、解吸情况,计算镨钕分离系数 $\beta_{Nd/Pr}$ 及铝稀土分离系数 $\beta_{RE/Al}$,结果如图 2 所示。

表 2　树脂基本参数

Table 2　Basic parameters of resins

树脂名称	CL-P507	CL-P204	001×7	001×8	D113	D900	DH100
类型	浸渍树脂	浸渍树脂	强酸离子交换树脂	强酸离子交换树脂	大孔径阳离子交换树脂	弱碱性阴离子交换树脂	离子膜烧碱盐水精制螯合树脂
骨架结构	苯乙烯-二乙烯苯共聚体	苯乙烯-二乙烯苯共聚体	苯乙烯-二乙烯苯共聚体	苯乙烯-二乙烯苯共聚体	丙烯酸共聚体	苯乙烯-二乙烯苯共聚体	苯乙烯-二乙烯苯共聚体
粒度/mm	0.1～0.15	0.1～0.15	0.4～0.6	0.35～0.55	0.40～0.70	0.35～1.25	0.315～1.25
表面极性	氢型强极性	氢型强极性	钠型强极性	钠型强极性	氢型强极性	胺型弱级性	氯型强极性
含水量/%	1.9～2.2	1.9～2.2	51～56	45～52	45～52	55～65	52～62
湿真密度	0.50～0.55	0.50～0.55	0.73～0.83	0.76～0.80	0.72～0.80	0.75～0.85	0.70～0.80
功能基	磷酸基(=POOH)	磷酸基(=POOH)	磺酸基(—SO_3H)	磺酸基(—SO_3H)	羧酸基(—COOH)	胺基(—$N(CH_3)_2$)	亚胺二乙酸螯合基
全交换容量/(mmol·g^{-1})	2.1	2.1	5.0	11	10.8	8.0	3.7

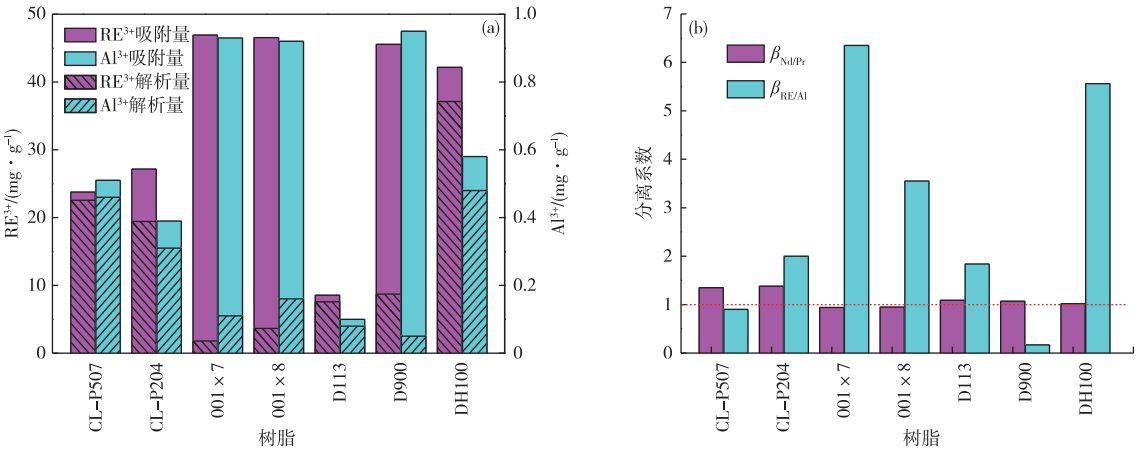

图 2　不同树脂对 RE^{3+}、Al^{3+} 的吸附量与解吸量(a)和镨钕分离系数 $\beta_{Nd/Pr}$ 及铝稀土分离系数 $\beta_{RE/Al}$(b)的影响

Fig. 2　Effects of different type of resins on adsorption capacity and desorption capacity of RE^{3+}, Al^{3+} (a) and separating factors of Nd/Pr and RE/Al (b)

由图 2a 可见，001×7、001×8、D900、DH100 这 4 种树脂对 RE^{3+} 和 Al^{3+} 有较强的吸附能力。其中 001×7、001×8、D900 对 RE^{3+} 几乎全部吸附，对 Al^{3+} 的吸附率达到 96%以上，说明 3 种树脂对稀土元素的选择性吸附能力不明显。DH100 对 RE^{3+} 吸附量为 42.16 mg/g，吸附率 89.55%，对 Al^{3+} 吸附量相对更小，为 0.58 mg/g，吸附率为 60.76%。CL-P507 和 CL-P204 对 RE^{3+} 的吸附量相对较小，分别为 23.76、27.14 mg/g，对 Al^{3+} 的吸附量也相对较小。D113 几乎不吸附 RE^{3+} 和 Al^{3+}。

从盐酸对 RE^{3+} 和 Al^{3+} 的淋洗情况分析，001×7、001×8、D900 树脂 RE^{3+} 和 Al^{3+} 的淋洗率相对较低，均低于 20%，较难被盐酸淋洗下来。因为 001×7、001×8 属于强酸性阳离子交换树脂，内含的[—SO_3H]中 H^+ 与 RE^{3+}、Al^{3+} 发生交换反应形成较为稳定的[(—SO_3)$_3$—RE]、[(—SO_3)$_3$—Al]，较难被盐酸淋洗下来[11]。D900 为弱碱性阴离子交换树脂，依靠静电作用吸附 RE^{3+} 和 Al^{3+}，吸附稳定性强，对金属离子的选择性较弱，盐酸淋洗率低。DH100、CL-P507、CL-P204 树脂 RE^{3+} 和 Al^{3+} 的淋洗率相对较高，其中 CL-P507 树脂 RE^{3+} 的淋洗率达到 94.99%，CL-P204 树脂 RE^{3+} 的淋洗率仅为 71.56%，远低于 CL-P507，这是由于，吸附了 P507 和 P204 萃取剂的树脂中，P507 上的一个烷氧基(—OR)被烷基(—R)取代，而烷基具有推电子效应，使 P507 上的 H^+ 更加稳定，难以释放出来，在吸附过程中对稀土的吸附能力有所降低，吸附稳定性较 P204 更差，因此 P507 树脂吸附的稀土离子更易

被淋洗下来[12]。

从图 2b 可见,CL-P507 和 CL-P204 树脂的 $\beta_{Nd/Pr}$ 分别为 1.35、1.38,对稀土元素有一定的分离效果,001×7、001×8、D113、D900、DH100 树脂的 $\beta_{Nd/Pr}$ 在 0.94～1.09,而稀土元素间的分离系数越接近于 1,说明对元素的分离效果越差。CL-P507 树脂的 $\beta_{RE/Al}$ 为 0.9,接近于 1,其他树脂的 $\beta_{RE/Al}$ 均与 1 相差较大,说明 CL-P204、001×7、001×8、D113、D900、DH100 这 6 种树脂铝、稀土分离能力较好,但 001×7、001×8、D900 树脂 RE^{3+} 和 Al^{3+} 淋洗量较低,需要使用高浓度的酸才能实现铝、稀土的淋洗及分离。而 DH100 树脂 RE^{3+} 和 Al^{3+} 吸附量、淋洗量、$\beta_{RE/Al}$ 分离系数均较高,可用作除杂树脂从稀土溶液中去除非稀土杂质铝。

为高效制备超高纯 $NdCl_3$ 溶液,需要选择分离系数大、低酸条件淋洗率高的树脂,以降低生产成本。因此,综合考虑各树脂对稀土元素的吸附、淋洗效果及分离系数情况,最终选择 CL-P507 树脂进行后续超高纯稀土溶液的提纯试验。

2.2 超高纯氯化钕溶液制备

2.2.1 加液方式对稀土纯度及浓度的影响

分别采用正吸附、反吸附考察了树脂对 $NdCl_3$ 溶液的提纯效果。$NdCl_3$ 浓度 30.89 g/L,有机玻璃柱内 P507 树脂装柱的柱径比(高度与直径之比)为 20∶1。分别用蠕动泵以 10 mL/min 加入 $NdCl_3$ 溶液 1 000 mL,之后以 10 mL/min 加入 0.1 mol/L 的 HCl 共 200 mL 进行淋洗,再以 10 mL/min 加入 5 mol/L 的 HCl 共 300 mL,将柱内剩余稀土淋洗下来。每 200 mL 取样分析稀土纯度及浓度,结果如图 3 所示。

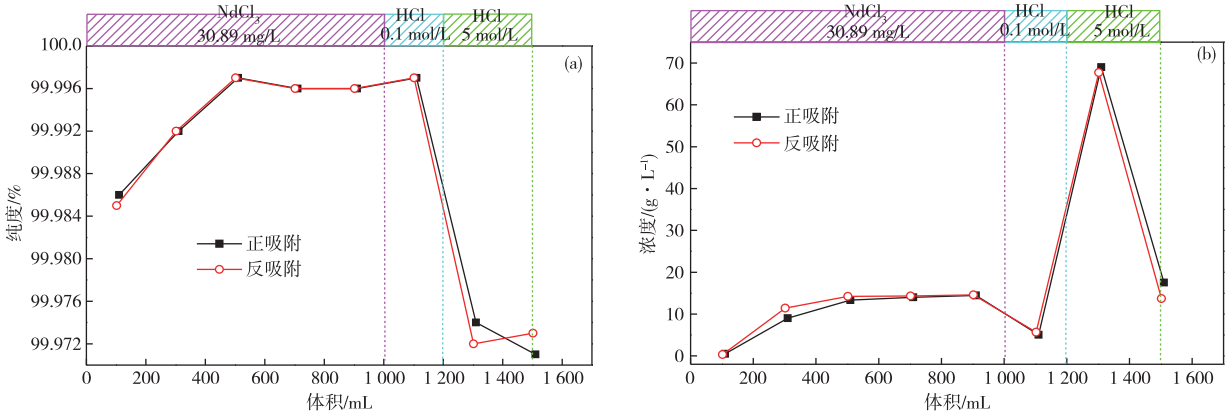

图 3 正反吸附对稀土纯度及浓度的影响

Fig. 3 Effects of positive and reverse adsorption on purity and concentration of rare earths

由图 3 可见,收液体积在 0～1 000 mL 区间流出液为树脂未吸附完的料液,稀土(Nd^{3+})纯度先增加后逐渐降低,最高可达 99.997%。流出液稀土浓度随着树脂吸附量的逐渐减少而逐渐上升。$NdCl_3$ 料液的稀土纯度为 99.99%,含有少量的 La、Ce、Pr 及 Sm、Gd 等稀土杂质元素,稀土料液加入吸附柱内后,稀土元素被树脂吸附,而萃淋树脂中的 P507 萃取剂对稀土元素的吸附先后顺序为 La～Ho<Y<Er～Lu,随着稀土料液的持续加入,易被吸附的 Nd 及中重稀土杂质元素会将难吸附的 La、Ce、Pr 元素交换下来,随着料液往下端移动,再次被树脂吸附,而上端不断下移的富含高纯度 Nd 的料液又会将难吸附的稀土元素交换下来,如此往复吸附—解吸过程,实现 $NdCl_3$ 的提纯[13]。最先流出液中 La、Ce、Pr 稀土杂质元素含量较多,因此第一组收集样稀土纯度较低,而后稀土纯度逐渐提升。

收液体积在 1 000～1 200 mL 区间流出液主要为 200 mL 0.1 mol/L 的盐酸淋洗液和料液,由于稀土元素在树脂上不断的吸附—解吸,树脂上吸附了大量的稀土 Nd 以及中重稀土杂质元素,采用低浓度盐酸对树脂进行解吸时,易被解吸的 Nd 优先被解吸下来,与残留在柱内的稀土料液混合,因此流出液稀土纯度有所升高。采用低浓度盐酸淋洗的稀土浓度较低,流出液稀土浓度降幅较大。

收液体积在 1 200～1 500 mL 区间流出液主要为 300 mL 5 mol/L 的盐酸淋洗液,高浓度盐酸将吸附在树脂上的稀土元素全部解吸下来,淋洗液稀土浓度呈现上升趋势,此时流出液中 Nd 及中重稀土杂质元素含量增加,稀土纯度降低至 99.97%。

采用正吸附、反吸附方式对 $NdCl_3$ 料液进行提

纯,流出液的纯度及浓度呈现的规律一致,加液方式对稀土纯度无显著影响。从流出液的稀土浓度分析,在酸淋洗阶段和水洗阶段,正吸附稀土浓度下降得更快,淋洗液稀土浓度拖尾现象更不明显。此外,在试验过程中,发现以反吸附方式加入 $NdCl_3$ 溶液时,操作不慎易导致空气进入柱内,造成有机玻璃柱内树脂的短路、沟流现象,影响树脂提纯稀土的效率,因此后续试验采用正吸附方式加液。

2.2.2　料液浓度对稀土纯度及浓度的影响

$NdCl_3$ 溶液浓度分别为 10.07、19.95 g/L,有机玻璃柱内 CL-P507 树脂装柱柱径比为 20∶1,用蠕动泵以 10 mL/min 加入 $NdCl_3$ 溶液 1 000 mL,之后加入 0.1 mol/L 的 HCl 共 200 mL 进行淋洗,再加入5 mol/L 的 HCl 共 300 mL 将柱内剩余稀土淋洗下来。每 200 mL 取样分析稀土浓度及纯度,与 $NdCl_3$ 溶液浓度为 30.89 g/L 的对比结果如图 4 所示。

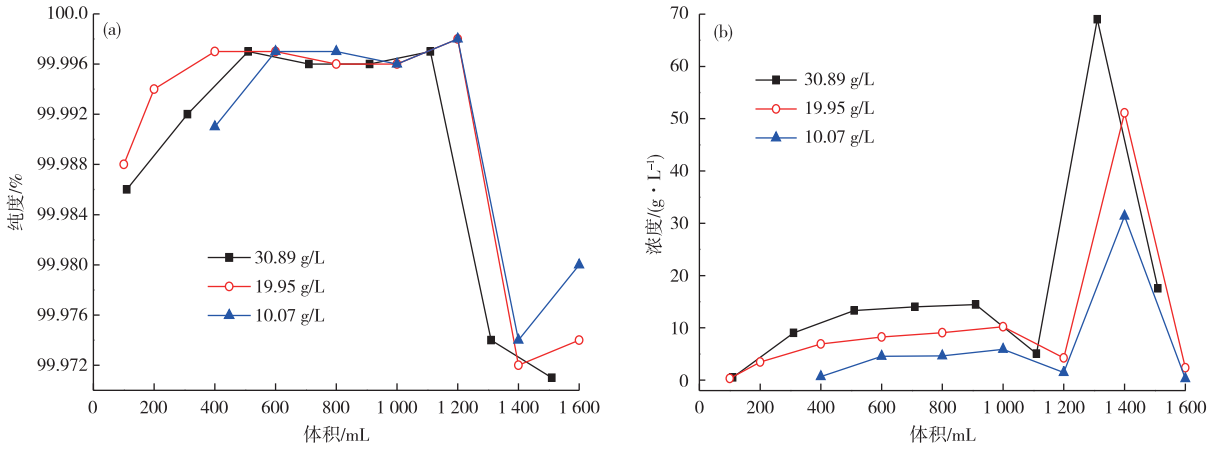

图 4　料液浓度对稀土纯度及浓度的影响

Fig. 4　Effects of feeding liquor concentration on purity and concentration of rare earths

由图 4 可知,加入 3 种不同浓度料液后,流出液的稀土纯度呈现的规律基本一致,均为先增加后逐渐降低的趋势,加入 0.1 mol/L 的 HCl 后稀土纯度达到最大值,料液浓度对 Nd^{3+} 的纯度影响较小。但随着料液浓度的不同,流出液的稀土浓度变化较大,加入的料液浓度越大,流出液中的稀土浓度也相对更高。在树脂吸附阶段,10.07、19.95、30.89 g/L 稀土料液的流出液峰值浓度分别为 5.89、10.21、14.46 g/L,分别为加入料液的 58.49%、51.18%、46.81%,说明高浓度稀土料液的吸附效率更高,提高了树脂的吸附量,这有助于后续低酸度解吸时提升流出液的稀土浓度。因此,在对纯度影响不显著的前提下,选择较高浓度的稀土料液,可以获得浓度更高的高纯稀土溶液,增加高纯产品的产量,提高生产效率。

2.2.3　淋洗酸浓度对稀土纯度及浓度的影响

通过加液方式及料液浓度试验,发现加入 0.1 mol/L 的盐酸进行淋洗时,稀土料液的纯度有所提高。因此考虑增加低浓度盐酸淋洗液的体积,考察淋洗酸浓度对稀土纯度的影响规律。$NdCl_3$ 浓度为 30.89 g/L,柱径比为 20∶1,用蠕动泵以 10 mL/min 加入 $NdCl_3$ 溶液 1 000 mL,之后各加入纯水 200 mL 将柱内参与稀土料液冲洗下来,再分别加入浓度 0.1、0.2、0.3 mol/L 的 HCl 共 1 000 mL 进行淋洗,最后各加入 5 mol/L 的 HCl 共 300 mL 将柱内剩余稀土淋洗下来。每 200 mL 取样分析稀土浓度及纯度,结果如图 5 所示(取淋洗酸流出液阶段的溶液进行分析)。

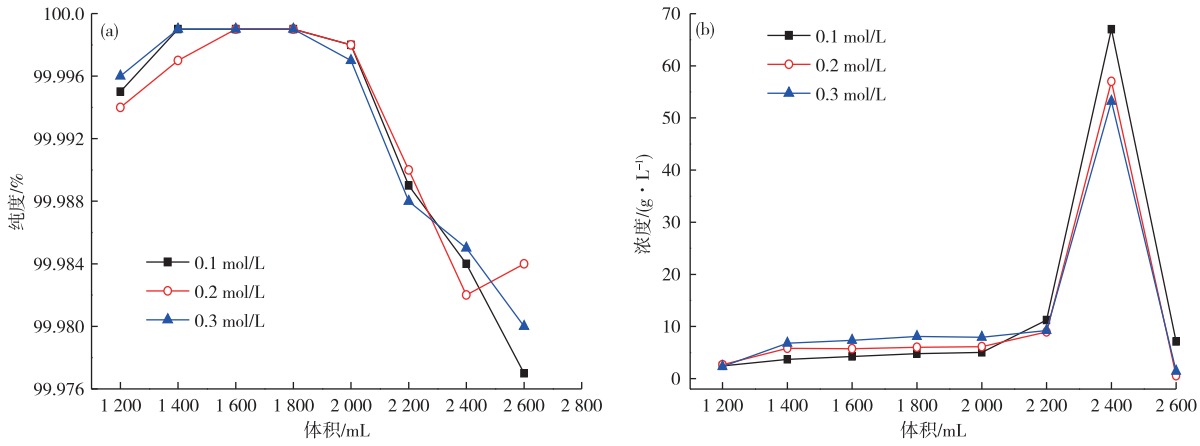

图 5 淋洗酸浓度对稀土纯度及浓度的影响

Fig. 5 Effects of desorption acid concentration on purity and concentration of rare earths

由图 5 可知,采用不同浓度的淋洗酸对负载稀土的树脂进行淋洗,所得的流出液稀土纯度显著提升,有 2～3 组收液的稀土纯度＞99.999%,后段因加入 5 mol/L 的 HCl 进行淋洗,柱内稀土全部被淋洗下来,纯度迅速降低,三种淋洗酸浓度对稀土纯度的影响规律较为一致。但从低酸淋洗液的稀土浓度分析,随着淋洗酸浓度的增加,淋洗液的稀土浓度逐渐提升,0.1、0.2、0.3 mol/L 淋洗酸可获得纯度＞99.999%的流出液浓度平均值分别为 4.68、5.89、7.41 g/L。因此,为得到较多的高纯稀土溶液,在本试验研究条件上,选用 0.3 mol/L 淋洗酸对负载稀土树脂进行淋洗更为合适。

2.2.4 柱径比对稀土纯度及浓度的影响

试验考察了有机玻璃柱内 CL-P507 树脂装柱柱径比对稀土纯度和浓度的影响。进行了一组柱径比为 60∶1 的试验,$NdCl_3$ 浓度 30.89 g/L,料液流速10 mL/min,淋洗酸浓度 0.3 mol/L,每 200 mL 取样分析稀土浓度及纯度,并与 2.2.3 中柱径比为 20∶1 的试验进行对比,结果如图 6 所示。

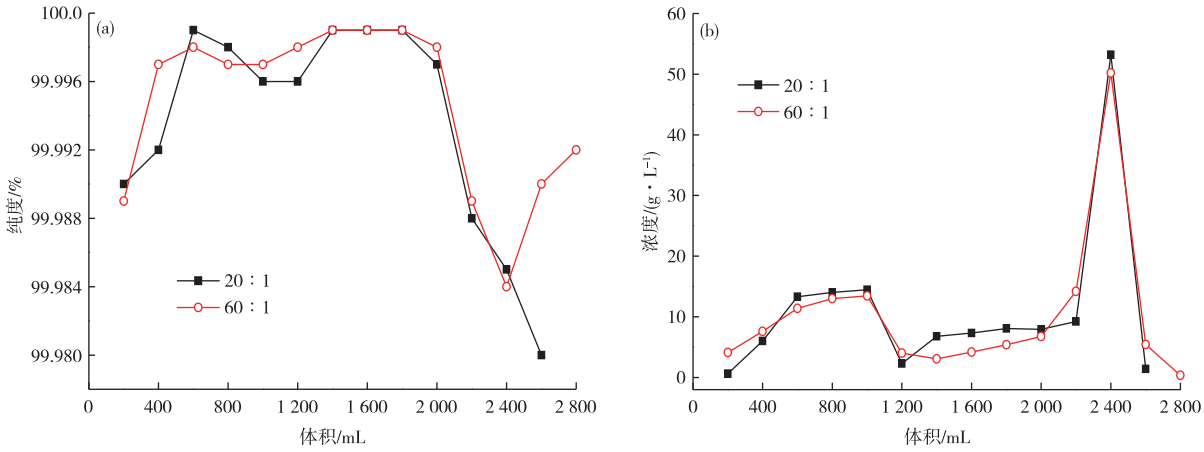

图 6 柱径比对稀土纯度及浓度的影响

Fig. 6 Effects of column diameter ratio on purity and concentration of rare earths

由图 6 可见,柱径比增加,稀土溶液在柱内的停留时间更长,稀土元素间的吸附—解吸过程更加充分,加入 0.3 mol/L 淋洗酸所得的流出液稀土的纯度有所提高,柱径比为 60∶1 的稀土纯度波动更小。但从流出液的稀土浓度考虑,由于柱径比的增加,稀土在柱内吸附的更多,采用同浓度的淋洗酸淋洗时,流出液稀土相对浓度更低。对两组试验稀土总收率进行计算,柱径比为 20∶1 的超高纯稀土总收率为 14.37%,稀土总收率为 93.72%,柱径比为 60∶1 的超高纯稀土总收率为 8.19%,稀土总收率为 92.72%。总体分析,大的柱径比所需的物料更多,耗时更长,稀土整体收率更低,因此,选择柱径比为 20∶1 更为合适。

3　结论

1)选取了 CL-P507、CL-P204、001×7、001×8、D113、D900、DH100 等 7 种树脂,考察其对 RE^{3+}、Al^{3+}的吸附、解吸、分离性能,CL-P507 具有较高的吸附、解吸量,$\beta_{Nd/Pr}=1.35$,最终选择 CL-P507 树脂作为制备超高纯 $NdCl_3$ 溶液的树脂;DH100 树脂 RE^{3+}和 Al^{3+}吸附量、淋洗量、$\beta_{RE/Al}$分离系数均较高,用作除杂树脂从稀土溶液中去除非稀土杂质铝。

2)加液方式、料液浓度、淋洗酸浓度、柱径比对流出液稀土纯度影响不显著,高料液浓度、高淋洗酸浓度、低柱径比可以获得较高浓度的超高纯稀土溶液,以正吸附方式加料、$NdCl_3$浓度 30.89 g/L、淋洗酸浓度 0.3 mol/L、柱径比 20∶1 为最优工艺条件,制备出纯度>99.999%的超高纯 $NdCl_3$ 溶液,超高纯稀土总收率为 14.37%。

3)通过试验验证,以单一盐酸溶液为淋洗剂,不使用任何延缓离子的条件下,采用萃淋树脂法可以制备出超高纯 $NdCl_3$ 溶液,从源头控制非稀土杂质的引入。但试验过程超高纯稀土的总收率较低,后续还需要对工艺进一步研究和优化,提升超高纯稀土溶液的收率,降低生产成本。

参考文献

[1] 曾群,修光捷,王飞,等. Ce:YAG 透明陶瓷的制备及性能研究[J]. 发光学报,2016,37(6):650-654.
ZENG Q, XIU G J, WANG F, et al. Preparation and properties of Ce: YAG transparent ceramics[J]. Chinese Journal of Luminescence,2016,37(6):650-654.

[2] 余金秋,彭鹏,刁成鹏,等. 闪烁晶体用高纯无水稀土卤化物的制备与表征[J]. 人工晶体学报,2016,45(2):322-327.
YU J Q, PENG P, DIAO C P, et al. Preparation and characterization of high purity anhydrous rare earth halides for scintillation crystal growth[J]. Journal of Synthetic Crystals,2016,45(2):322-327.

[3] 廖春生,程福祥,吴声,等. 串级萃取理论的发展历程及最新进展[J]. 中国稀土学报,2017,35(1):1-8.
LIAO C S, CHENG F X, WU S, et al. Review and recent progresses on theory of countercurrent extraction[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths,2017,35(1):1-8.

[4] 王俊莲,孙春宝,徐盛明. 基于稀土分离的萃淋树脂制备与应用研究[J]. 中国稀土学报,2015,33(2):129-145.
WANG J L, SUN C B, XU S M. Advances in preparation and application of solid-liquid extraction resins based on rare earth separation[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths,2015,33(2):129-145.

[5] MICHEAL J P, KARIN S, MARK D O. Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery[J]. Hydrometallurgy,2017,169:275-281.

[6] 吴伟明,黄智敏,刘乘风. 高纯稀土氧化物中其他稀土元素分析[J]. 中国稀土学报,2018,36(6):641-652.
WU W M, HUANG Z M, LIU C F. Determination of tracer are earth elements in high purity rare earth oxides[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths,2018,36(6):641-652.

[7] 韦世强. 普通级氧化镧提纯新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(7):78-82.
WEI S Q. Study on new technology to purify regular grade lanthanum oxide [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(7):78-82.

[8] 刘素梅,谢建秋,朱建军,等. P507 萃淋树脂色层法制备高纯 Tb_4O_7 的研究[J]. 金属材料与冶金工程,2007(4):18-20.
LIU S M, XIE J Q, ZHU J J, et al. Study on the preparation of high pureness Tb_4O_7 by step elution chromatography[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering,2007(4):18-20.

[9] LI F J, HE Q Y, WANG Y L, et al. Preparation of high-purity neodymium chloride by solvent extraction in the mixer-settlers: A pilot-scale investigation[J]. Journal of Rare Earths,2017,35(11):1133-1140.

[10] 李治国,柳召刚,孙祥. 混合稀土料液中环烷酸萃取分离稀土和铝的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(11):38-41.
LI Z G, LIU Z G, SUN X. Study on extraction separation of aluminum and rare earth mixture in cycloalkane acid system [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2019(11):38-41.

[11] 王少龙,吴春华,丁桓如,等. 001×7 阳树脂溶(浸)出有机磺化物氧化分解特性研究[J]. 中国电力,2016,49(1):49-52,74.
WANG S L, WU C H, DING H R. et al. Oxidation and decomposition characteristics of organic sulfonate in leachables (extracts) from 001×7 cation resin[J]. Electric Power,2016,49(1):49-52,74.

[12] 蓝桥发. P507-N235 萃取分离稀土工艺研究[D]. 江西赣州:江西理工大学,2013.
LAN Q F. Study on extraction and separation of rare earth with P507-N235[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology,2013.

[13] LEE G S, UCHIKOSHI M, MIMURA K, et al. Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn from La using bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA)-impregnated resin in a hydrochloric acid medium[J]. Separation and Purification Technology, 2010,71(2):186-191.