

非稀土杂质对环烷酸萃取稀土过程的 乳化形成作用及消除

李颖毅^{a*} 胡建东^b

(南昌大学^a 材料科学与工程学院;^b 理学院 南昌 330031)

摘 要 研究了稀土萃取过程中经常存在的 Fe、Si、Al 杂质对环烷酸萃取提纯钇工艺中乳化形成的影响,发现杂质 Si 对萃取过程的乳化影响较大。提出了料液的不同除杂方法,其中氧化吸附沉淀法能除去料液中的大部分 Si,从而可消除萃取过程中的乳化现象。

关键词 硅,稀土,萃取,氧化吸附,乳化

中图分类号:O632

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)12-1481-02

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.00092

有机溶剂萃取分离稀土过程中的乳化现象经常是分离工艺操作中的一个难题。由于稀土矿常与硅铝酸盐矿物伴生,因此,混合稀土原料中常含有较高的 Si、Al 杂质^[1-3]。贾江涛^[4]已研究了铝对稀土萃取的影响及清除方法,但关于非稀土杂质对环烷酸萃取稀土过程中乳化形成作用的研究尚未见报道。本文观察到盐酸钇料液中,杂质硅对环烷酸— NH_4^+ —ROH—煤油体系萃取提纯 Y 过程中乳化形成有重要作用,进而比较了 Fe、Si、Al 杂质去除方法对消除乳化的作用,确定氧化吸附净化除杂法可有效降低料液中 Fe、Si、Al 杂质含量^[5]以及可消除环烷酸萃取 Y 过程中乳化的产生。

稀土料液为盐酸富 Y (50.6%) 混合稀土,料液中的非稀土杂质 Fe、Si、Al 分别用邻菲罗啉、硅钼蓝、铬天青 S 分光光度法检测,稀土浓度用 EDTA 滴定法测定。料液稀土浓度为 1.0 mol/L,原始料液记为料-0,有机相为环烷酸(HA)0.85 mol/L 和 NH_4^+ 0.68 mol/L-15% ROH-煤油。萃取在 125 mL 分液漏斗中进行,总体积 100 mL,相比 O/A = 3,室温 25 °C,275 次/min 的医用振荡器上混合 5 min,静置,记录分层时间和乳化状况。

稀土料液除杂采用以下 3 种方法:1) 中和除杂法:取 1.0 mol/L 稀土料液,搅拌加热至 70 ~ 80 °C,然后用 3 mol/L 稀氨水中和至 pH 值为 3 ~ 5,待澄清后过滤,滤液记为料-1,按同样方法 2 次除杂的滤液记为料-11;2) 萃取除杂法:取 1.0 mol/L 稀土料液,HA 0.85 mol/L; NH_4^+ 0.5 mol/L-15% ROH-煤油组成的有机相,按相比为 1:1,搅拌混合 30 min,分层后水相记为料-2,按同样方法 2 次除杂水相记为料-22;3) 氧化吸附法:取 1.0 mol/L 稀土料液,加热至 70 °C,加入碳酸铈 2 g,搅拌加热至 90 °C,缓慢加入 2 mL 30% 过氧化氢溶液,煮沸 30 min 后,静置澄清 12 h,滤液记为料-3,按同样方法 2 次除杂的滤液记为料-33;未除杂处理的稀土料液记为料-0。

结果与讨论

稀土料液分别经上述 3 种方法 1 次和 2 次除杂后料液中杂质 Fe、Si、Al 含量及萃取分相状态如表 1 所示。

从表 1 结果可知,氧化吸附法除杂后料液萃取后乳化最弱,乳化形成与杂质含量相关,其中 SiO_2 的作用最明显。当料液中 SiO_2 浓度 < 0.01 g/L 时,乳化层减少,分相容易。虽然 Al_2O_3 也有利于萃取乳化的形成,但只要 SiO_2 浓度 < 0.01 g/L,即使 Al_2O_3 浓度高达 0.03 g/L 也不产生乳化。

表 1 料液杂质浓度及萃取分层情况

Table 1 Concentrations of impurities in feed solutions and extraction separation situation

Feed	Fe ₂ O ₃ /(g·L ⁻¹)	Al ₂ O ₃ /(g·L ⁻¹)	SiO ₂ /(g·L ⁻¹)	Volume of emulsion phase/mL	Time of extraction separation/min
feed-0	0.010	0.092	0.052	80	120
feed-1	0.001	0.087	0.014	40	45
feed-2	0.002	0.081	0.039	60	90
feed-3	0.0002	0.031	0.007	3	3
feed-11	0.001	0.026	0.010	10	10
feed-22	0.001	0.008	0.030	30	60
feed-33	0.0001	0.005	0.004	<1	2

溶液中 SiO₂ 一般有 α -SiO₂、 β -SiO₂ 和 γ -SiO₂ 3 种形态^[3]。当料液酸度为 pH = 1 时, SiO₂ 多以单硅酸和双硅酸形态存在, 不易引起萃取乳化, 而环烷酸从盐酸体系萃取分离 Y 时, 平衡水相的 pH 为 4.6 ~ 5.0, SiO₂ 主要以网状结构高聚硅酸 γ -SiO₂ 存在, 它有较强的吸附性, 几乎被 100% 萃入有机相, 容易包裹有机溶剂, 形成有机相液滴, 造成乳化。

因为料液中硅酸胶体颗粒表面带负电荷, 当用氧化吸附法生成带正电的氢氧化铈胶体 [Ce(OH)₃]ⁿ⁺ 时, 它将稀土料液中的大部分 SiO₂ 吸附沉淀出来, 从而可消除料液萃取乳化层的形成。

参 考 文 献

1 XU Guang-Xian (徐光宪), Chief-Edr (主编). Rare Earths (稀土) [M], 2nd Edn (第 2 版). Beijing (北京): Metallurgical Industry Press (冶金工业出版社), 1995:469

2 WANG Jia-Ding(汪家鼎), CHEN Jia-Yong(陈家镛) Chief-Edr (主编). Manual of Solvent Extraction(溶剂萃取手册) [M]. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001:537

3 FU Zi-Zhong(付子忠). Hydrometall China(湿法冶金) [J], 1998, **1**:56

4 JIA Jiang-Tao(贾江涛). Chinese Rare Earths(稀土) [J], 2001, **22**(2):10

5 LI Ying-Yi(李颖毅). CN 101509074A [P], 2009

Effects of Non-Rare Earths Impurities on the Emulsifications
During Extraction of Rare Earths by Naphthenic
Acid and the Removal of Emulsion Phase

LI Ying-Yi^{a*}, HU Jian-Dong^b
(^aSchool of Materials Science & Engineering; ^bSchool of Sciences,
Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract The effects of non-rare earths impurities, such as Fe, Si, Al on the formation of emulsion phase were studied in the extraction of yttrium with naphthenic acid, and Si was found to be most significant one. Different solutions for removing the feed solutions were provided and an oxidation absorption precipitation method was proven to be the most effective approach, which can remove the emulsion phase in the extraction of rare earths.

Keywords Si, rare earths, extraction, oxidation absorption, emulsification