

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.02.003

萃取工艺复杂原液体系除铝效果研究

王晨雪

(新疆有色金属研究所, 乌鲁木齐 830026)

摘要:以铷铯萃取工艺为例,介绍了萃取前工序萃取原液除铝效果的研究情况,在已使用萃取作为主体工艺的生产中,若再加入不同萃取剂进行除铝的工序,将增加整条生产线的复杂性及成本。认为萃取工艺中宜采用化学法除铝,在总结前人除铝方法的基础上,对适于萃取工艺的复杂溶液体系除铝效果进行研究,通过对除铝试剂的选择、除铝 pH 范围的确定、氢氧化铝沉淀与再溶解现象的分析等方面进行试验,考察了铝的去除特性,对湿法冶金工业中常用的除铝处理技术的应用方式,提出建议及思路。

关键词:除铝效果;萃取冶金;萃取原液

中图分类号:TF826

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)02-0017-05

Study on Aluminum Removal Effect of Complex Solution System in Extraction

WANG Chen-xue

(Xinjiang Research Institute of Non-ferrous Metals, Urumqi 830026, China)

Abstract: Taking the rubidium-caesium extraction process as an example, the research situation of aluminum removal effect of extraction stock solution in pre-extraction process was introduced. In the production that has used extraction as the main process, if different extraction agents are added to remove aluminum, it will increase the complexity and cost of entire production line. It is believed that the chemical method should be used to remove aluminum in the extraction process. Therefore, on the basis of summarizing the previous methods of aluminum removal, the aluminum removal effect of complex solution system suitable for the extraction process in the industrial production of hydrometallurgy was studied. Through experiments on selection of aluminum removal reagents, the determination of pH range of aluminum removal, analysis of aluminum hydroxide precipitation and re-dissolution phenomena, removal characteristics of aluminum were investigated. The suggestions and ideas are put forward for application methods of aluminum removal treatment technology commonly used in hydrometallurgical industry.

Key words: aluminum removal effect; hydrometallurgy; extract liquor

萃取冶金技术具有选择性好、回收率高、工序少、设备简单、可连续操作等优点^[1],早已在有色金属和稀土冶金研究与工业生产中得到重视和应用。根据对特定金属离子选择性溶剂萃取的原理,萃取

法在目标金属元素的分离提取方面优势明显。如铷铯萃取工艺在萃取冶金领域属研究热门,有许多铷铯萃取的研究文献^[2-3],对萃取工艺有系统而详尽的研究。众所周知,为避免两相乳化、分相困难、溶剂

收稿日期:2022-09-08

基金项目:新疆维吾尔自治区重大科技专项(2020A03005-4)

作者简介:王晨雪(1985-),女,硕士,高级工程师

损失、萃取率低等问题,萃取工艺对萃取原液的理化性质有一定要求^[1],现有文献对萃取原料前处理方面的研究较少,而在实际生产中,每个工序的条件均会对产品质量产生重要的影响。在萃取冶金领域的研究工作中发现,使化学除杂与溶剂萃取良好结合,可使萃取工艺制得的高纯度稀有金属产品再提高级别。本文主要介绍萃取体系中杂质铝的去除效果研究。

铝是地壳中含量最丰富的金属元素,主要以铝硅酸盐矿石、铝土矿和冰晶石形式存在,在地壳中的含量仅次于氧和硅,居第三位,故多与别种元素矿物伴生,在有色冶炼工业中属于最常见的杂质元素。如铷铯萃取,铷铯金属主要来源于铯榴石、盐湖卤水及提锂冶炼废物等二次资源,物料中还含有K、Na、Fe、Al等多种杂质元素,t-BAMPB是铷铯萃取剂,根据多次试验数据,萃取参数不同时t-BAMPB对铝的萃取率在3%~11%,萃取系统中铝的存在不仅影响铷铯产品的质量,还会产生难以分相的现象,萃取难分相的情况对萃取工艺效果影响恶劣,铝会形成乳化三相产物,堵塞萃取设备,使其难以分离出澄清的物料,并且影响目标元素的萃取率,还会造成萃取剂变质损耗,而t-BAMPB是一种比较昂贵的萃取剂,对工业生产来说,萃取原液中铝的去除效果对降本增效、提高萃取剂利用率有极其重要的意义。因此,对萃取前工序萃取原液的净化处理,是萃取工业中需要解决的重要问题。

铝是很典型的两性金属元素,同时具有酸和碱的特性,在水溶液中可以多种形式存在,如 Al^{3+} 、 AlO_2^- 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 等,增加了去除铝的难度。旷戈等^[4]研究了锂云母矿石提锂过程中,为降低提锂成本对锂云母矿物提锂浸取液中高浓度铝的去除或回收,提出使铝与钾等其它组分形成钾明矾^[5];谭群英等^[6]研究了回收镍钴二次资源过程中采用配合沉淀体系分离硫酸镍钴锰溶液中除铝技术^[7],在pH为4.5时除铝效果达99.94%;张贺杰等^[8]、张婷等^[9]研究了废旧锂离子电池正极材料回收过程中除铝技术,先用碱浸法、选择性浸出法、电解法、有机溶剂分离法和热处理法等对铝进行预处理,再通过中和法或萃取法进行除铝^[10-12],中和法可将铝降至0.3 g/L,二次萃取后可将铝降至0.4 mg/L;李伟鑫等^[13]研究了酸性膦类萃取剂Cyanex 272从硫酸镍钴锰溶液中萃取分离铝,其单级萃取率达72%。高阳^[14]研究了稀土料液通过2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)络合除铝,谷氨酸、组氨酸选择性络

合-浊点萃取除铝工艺,除铝率达98.39%;陆开臣等^[15]研究了湿法炼锌过程中产生的高铝硫酸锌酸性溶液,用硫酸铵除铝效率达80%以上。这些技术中虽然有采用萃取技术分离除铝,但是若在已使用萃取作为主体工艺的生产中,再加入使用不同萃取剂进行除铝的工序,将增加整条生产线的复杂性及成本,故认为萃取工艺中对萃原液宜采用化学法除铝。

综上所述,本文在参考前人除铝方法的基础上,对适于萃取工艺的复杂溶液体系的除铝效果进行研究,考察除铝工艺原理,并对其在湿法冶金工业中的应用提供范围及思路。

1 试验部分

1.1 试验材料与试剂

原料为含硫酸铝铷铯混合复盐,成分(%):Rb 3~9、Cs 2~11、Al 3~10、 SO_4^{2-} 30~60;氨水(AR);片碱(工业一级);氧化钙(AR);氢氧化钡(AR);高分子材料微孔滤膜;去离子水。

1.2 试验设备与分析仪器

C-MAG HS7 digital 电磁加热板、FiveEasyPlus 实验室pH计、SHB-95 循环水真空泵、布氏漏斗、四氟磁力搅拌子、四氟烧杯若干。

AA-6880 原子吸收分光光度计、T7 滴定仪、Avio500 ICP-OES 等离子体发射光谱仪。

1.3 试验方法

1)将氨水、氢氧化钠、氧化钙、氢氧化钡分别配制成1 mol/L的溶液或悬浊液备用。

2)硫酸铝铷铯混合复盐加入去离子水中,加热至90℃完全溶解,制成原料液,pH为2~3。

3)取等量2)溶液,分别加入1 mol/L氨水、氢氧化钠、氧化钙、氢氧化钡调节pH。根据试验目的进行条件试验。

4)反应结束,固液分离,分别分析滤液和滤饼中的Al、Rb、Cs,计算Al去除率和Rb、Cs回收率。

2 结果与讨论

2.1 除铝试剂选择试验

2.1.1 几种常用除铝试剂效果对比试验

取四份等量原料液各100 mL,分别加入配制好的1 mol/L氨水、氢氧化钠、氧化钙、氢氧化钡至pH达12~13为反应终点,记录加入量,试验结果列于表1,从表1可看出:氨水效果最差,用量大、渣量小,但终点pH只能达到12,不理想;氢氧化钠用量

最少且渣量很小,效果最优;氧化钙和氢氧化钡效果中等,渣量相近,终点 pH 相近时氢氧化钡用量较少,但钙渣易分离,钡渣不易分离,过滤较慢,钡渣中夹带 Rb、Cs 量多,致使滤液中元素回收率低。

表 1 不同试剂 pH 调节效果对比

Table 1 Comparison of pH adjustment effects of different reagents										
样号	pH	结晶温度/℃	调 pH 物质	终点 pH	滤液回收率			滤饼回收率		
					体积/mL	Rb/%	Cs/%	重量/g	Rb/%	Cs/%
1	2~3	室温	氨水 100 mL	12	92	75	82	2.1	1.5	0.8
2	2~3	室温	氢氧化钠 7 mL	13	98	90	92	1.5	1.5	0.8
3	2~3	室温	氧化钙 40 mL	13	90	68	75	18.3	4	2
4	2~3	室温	氢氧化钡 29 mL	13	95	59	58	22.5	21	20

2.1.2 除铝试剂继续提升 pH 能力对比试验

对于铷铯萃取来讲,萃取 pH 要求较高,萃取时还需将 pH 调至强碱性,故而在 2.1.1 节基础上,取 3 份 pH 为 13.66 的相同料液各 50 mL,分别继续加入氢氧化钠、氧化钙、氢氧化钡固体(考虑到液体会增加滤液体积,影响分析结果,故加入固体试剂)进行试验,至 pH 达强碱性为反应终点,试验结果列于表 2。结果显示:CaO 基本没有继续提升 pH 的效果且渣量巨大;Ba(OH)₂ 提升 pH 的效果较好、用量适中;NaOH 作为强碱,对 pH 提升作用显著且渣量极少,但会引入钠杂质。

表 2 pH 调节效果对比
Table 2 Comparison of pH adjustment effects

调 pH 物质	加入量/g	pH	渣 %		现象
			Rb	Cs	
CaO		13.66	0.39	<0.001	pH 提升慢,渣量巨大,溶液已呈黏稠状
	5.0	13.67			
	10.0	13.67			
	15.0	13.68			
	20.0	13.66			
	60.0	13.60			
Ba(OH) ₂		13.66	0.79	<0.001	pH 提升较慢,渣量大
	1.0	13.71			
	6.0	13.78			
	11.0	13.84			
	20.0	13.99			
	25.0	14.00			
NaOH		13.67			pH 提升较显著,溶液变浑浊,放置一夜有结晶析出
	4.4	13.96			
	6.6	14.02			

综合以上两项试验结果,认为 Ba(OH)₂ 可同时除去铝离子和硫酸根,且使溶液达到强碱性转化为氢氧化物体系,可满足铷铯萃取工艺所需理想 pH 要求,且不会引入新杂质,而 Ba 也不易被萃取剂萃取,产生的沉淀渣通过后期洗渣过程也可回收渣中带走的 Rb、Cs,而目前市场上氢氧化钡(AR)与氧化钙(AR)价格相近,故选定氢氧化钡为除铝试剂。

2.2 除铝 pH 范围选定试验

根据物性手册数据查询氢氧化铝的沉淀 pH 范围为 4.1~11.5,首先采用中和效果中等的氧化钙和氢氧化钡来进行验证,分别加入等量原料液 100 mL 中进行中和试验,试验结果列于图 1,图 1 中显示两种试剂曲线趋势相似,起初 Al 含量随 pH 升高有明显降低趋势,当 pH 超过 11 后,Al 含量开始升高;而两条曲线差异之处是 Ba(OH)₂ 除铝 pH 范围要低于 CaO。这个现象不仅与 2.1 节中试验结果呼应,表明 Ba(OH)₂ 除铝效果更好、用量更少之外,也说明物性手册上列出的沉淀范围主要是指标准大气压及室温时理想单元素体系下沉淀范围,而工业生产中实际物料体系是非常复杂的多元素体系,不同离子间相互作用会造成 pH 变化,不同物料体系 pH 差异也很大,由于复杂体系中含多金属元素及多种酸根离子,氢氧化物沉淀范围受多种因素影响会发生偏移,对冶金工艺参数的研究须根据物料实际情况,通过试验确认合适的条件范围。

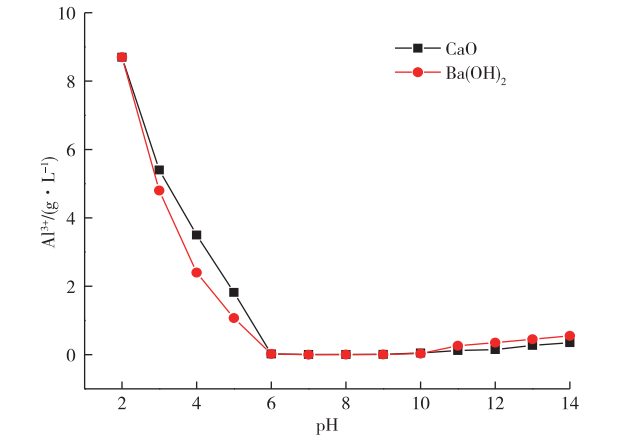


图 1 CaO 和 Ba(OH)₂ 除铝效果对比
Fig. 1 Aluminum removal effect comparison of CaO and Ba(OH)₂

其后,使用前面试验选择的除铝试剂 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 进行除铝,由于 pH 突跃在中性至 12 的区间停留时间很短,易使 Al 还未完全沉淀又很快溶解,故需将其缓慢滴加至同一份原料溶液中,以避免较难掌握

pH 突跃情况发生,通过准确控制终点,分别在 pH 为 5 至 14 之间取样,过滤后滤液送样分析 Al 含量,试验结果列于表 3,结果表明,pH 在 7~9 范围内,Al 可除至二零水平。

表 3 氢氧化钡除铝 pH 控制点试验

Table 3 Barium hydroxide de-aluminium pH control point experiment

终点 pH	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al/(g·L ⁻¹)	1.77	0.018	0.000 4	0.000 2	0.003	0.003	0.052	0.36	0.75	3.5

2.3 深度除铝试验

根据以上试验结果,将原料液中加入氢氧化钡试剂,使反应终点控制在 7~9,固液分离的滤液中铝达到 0.5 mg/L 左右后,还须将该溶液调整 pH 以达到萃取工艺条件要求,故对除铝液进一步调 pH 至 >13.5,送样分析后发现萃取原液中 Al 含量又上升 0.3 g/L 以上。根据氢氧化铝沉淀范围分析原因,从沉淀粒子粒径方面考虑,可能是除铝液中还存在着氢氧化铝沉淀微粒,这些微粒透过普通滤纸没有过滤完全,当 pH 超过氢氧化铝沉淀范围时,铝又溶解在溶液中。查阅资料发现氢氧化铝粒径可达 0.1 μm 以下,经试验几种孔径的滤纸与滤膜后,选择 0.15 μm 以下孔径的微孔滤膜可达到要求。经 0.15 μm 微孔滤膜过滤的除铝液再调 pH 至 pH>13.5 后,萃取原液 Al 只上升至 0.005 g/L 左右,达到理想工艺要求。

3 结论

对于含多种金属元素的酸性硫酸盐体系,在该体系适用的 pH 范围内将氢氧化铝沉淀完全,进行离心分离后,再加入一道微孔滤膜或高分子滤芯对滤液进行精过滤的工序,彻底拦截溶液残留的细微氢氧化铝颗粒,可保证物料在其后萃取流程中,无论应用于任何 pH 环境下,Al 均不会再溶解致使 Al 杂质含量超标。

参考文献

- [1] 马荣骏. 萃取冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2009.
MA R J. Lyometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2009:1-400.
- [2] 张利珍,谭秀民,张秀峰,等. 提锂母液萃取分离铯铷研究[J]. 无机盐工业,2015,47(9):62-64.
ZHANG L Z, TAN X M, ZHANG X F, et al. Separation of Cs and Rb from mother liquor after extracting lithium by solvent extraction[J]. Inorganic Chemical Industry,2015,47(9):62-64.
- [3] 王威,曹耀华,高照国,等. 铷、铯分离提取技术研究进展[J]. 矿产保护与利用,2013,33(4):54-58.
WANG W, CAO Y H, GAO Z G, et al. Research progress of the separation and extraction of rubidium and cesium[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2013,33(4):54-58.
- [4] 旷戈,郭慧,刘善军,等. 锂云母矿石提锂浸取液体系中除铝的研究[J]. 稀有金属,2014,38(1):102-107.
KUANG G, GUO H, LIU S J, et al. Aluminum recovery in leaching solution of lepidolite after lithium extraction[J]. Chinese Journal of Rare Metals,2014,38(1):102-107.
- [5] 贾江涛,张亚文,吴声,等. 铝在稀土萃取分离流程中的分布及分离方法研究[J]. 稀土,2001,22(2):10-13.
JIA J T, ZHANG Y W, WU S, et al. Distribution and separation of aluminum in the rare earth solvent extraction separation processes (I)[J]. Chinese Rare Earths,2001,22(2):10-13.
- [6] 谭群英,唐红辉,孔水连,等. 硫酸镍钴锰溶液除铝[J]. 过程工程学报,2015,15(2):247-251.
TAN Q Y, TANG H H, KONG S L, et al. Elimination of aluminum in nickel-cobalt-manganese sulfate solution[J]. The Chinese Journal of Process Engineering,2015,15(2):247-251.
- [7] 施洋. 高压酸浸法从镍红土矿中回收镍钴[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(3):4-7.
SHI Y. Nickel and cobalt recovery from laterite type nickel ore with high pressure acid leaching technology[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2013(3):4-7.
- [8] 张贺杰,陈兴,邹兴,等. 废旧锂离子电池正极材料除铝技术研究进展[J]. 过程工程学报,2020,20(5):504-509.
ZHANG H J, CHEN X, ZOU X, et al. Research progress of aluminum removal technology for cathode materials of spent lithium-ion batteries [J]. The Chinese Journal of Process Engineering,2020,20(5):504-509.
- [9] 张婷,张荣荣,刘勇奇,等. 废旧锂电池除铝及回收铝的

- 研究进展[J]. 湖南有色金属, 2020, 36(6): 35-38.
- ZHANG T, ZHANG R R, LIU Y Q, et al. Research progress of aluminum removal and recovery from waste lithium-ion batteries[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2020, 36(6): 35-38.
- [10] ZHENG X H, ZHU Z W, LIN X, et al. A mini-review on metal recycling from spent lithium ion batteries[J]. Engineering, 2018, 4(3): 361-370.
- [11] 谢光炎, 凌云, 钟胜. 废旧锂离子电池回收处理技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(4): 97-101.
- XIE G Y, LING Y, ZHONG S. Overview of recovery techniques of spent lithium-ion batteries[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(4): 97-101.
- [12] KANG J G, SENANAYAKE G, SOHN J, et al. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272[J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3/4): 168-171.
- [13] 李伟鑫, 张荣荣, 刘勇奇, 等. 用 Cyanex 272 从硫酸体系中萃取除铝[J]. 湿法冶金, 2021, 40(2): 159-162.
- LI W X, ZHANG R R, LIU Y Q, et al. Solvent extraction of aluminum from sulfate system using Cyanex272[J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(2): 159-162.
- [14] 高阳. 稀土料液选择性络合除铝技术研究[D]. 江西赣州: 江西理工大学, 2021.
- GAO Y. Study on selective complexation of rare earth liquid for aluminum removal [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021.
- [15] 陆开臣, 李永福, 潘辉. 湿法炼锌除铝技术的研究与实践[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(1): 31-35.
- LU K C, LI Y F, PAN H. Research and practice on aluminum removal via zinc hydrometallurgy[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2022, 38(1): 31-35.