

稀土冶炼分离废水中稀土及萃取剂回收的研究

庄辉

广西国盛稀土新材料有限公司

DOI:10.12238/gmsm.v5i3.1375

[摘要] 中国是全球湿法稀土生产的领导者,目前我国已开发出从包头混合稀土矿物、氟碳铈矿和稀土矿床离子吸附粘土中提取稀土的先进技术。分离纯化技术也取得了快速发展。本文综述了稀土湿法冶金工业应用工艺。随着稀土需求量变大、发展变快,资源与环境问题更加突出。本综在我国发展稀土产业的基础上,对稀土冶炼分离废水中稀土及萃取剂回收进行了研究,并希望我国今后仍应注重综合利用和清洁生产,支持可持续发展。

[关键词] 稀有冶炼; 冶炼分离; 萃取剂回收; 研究

中图分类号: TF63 文献标识码: A

Research on Recovery of Rare Earth and Extractant from Rare Earth Smelting Wastewater

Hui Zhuang

Guangxi Guosheng Rare Earth New Material Co., Ltd

[Abstract] China is the global leader in the production of wet rare earths. China has developed advanced technologies to extract rare earths from Baotou mixed rare earth minerals, bastnaesite and ion adsorption clay of rare earth deposits. Separation and purification technology has also achieved rapid development. This paper reviews the industrial application process of rare earth hydrometallurgy. As the demand for rare earths increases and the development becomes faster, resource and environmental problems become more prominent. Based on the development of rare earth industry in China, this paper studies the recovery of rare earth and extractant from rare earth smelting and separation wastewater, and hopes that China should still focus on comprehensive utilization and clean production in the future to support sustainable development.

[Key words] rare smelting; smelting separation; extractant recovery; research

引言

中国的稀土矿床以其种类繁多、储量巨大而著称,尤其是稀土矿床中的离子吸附粘土。离子吸附型矿石中的铽、镱、铈和钇等重稀土元素的含量是其他稀土矿石中的10倍以上,如氟碳铈矿和独居石,这些矿石富含轻稀土。我国重稀土的指示储量目前占世界总量的80%以上,为我国稀土工业的发展提供了必要的支持。

1 稀土冶炼分离的发展背景

经过几十年的努力,我国湿法冶金技术在稀土行业的应用取得了快速发展,开发了一系列高效的地球分离和净化技术,其中一些已获得专利。稀土工业广泛采用多种技术,建立了完整的工业生产体系。20世纪80年代,包头含氟碳铈矿和独居石的混合稀土精矿采用改进的酸法处理取得了重大突破。该工艺包括使用硫酸进行酸焙烧的主要步骤和一系列用于稀土分离的溶剂萃取。该工艺已在中国大规模商业化并得到广泛应用。与以前的工艺相比,稀土分离纯化效率显著提高。因此,生产成本大大降

低。世界稀土生产的工业地位也因此发生了巨大变化。在稀土生产、出口和应用方面,中国不仅仅是一个资源丰富的国家。而是大大超过了其他国家。

2 废水分离实验

2.1 设备和材料

研究设备和材料包括电解槽(独立制造: 350*100*200mm, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)); 正极和负极用块状石墨电极(250×10×200mm); 整流器,由广州辰都电力科技有限公司(中国广州)制造(100A, 36 V, 输入电压380V); 氮气(纯度>99%); 二氧化碳(纯度>99%); 电感耦合等离子体原子发射光谱法,由美国ThermoFisher Scientific公司(Thermo iCAP6300, USA)制造(Thermo iCAP 6300); X射线衍射(XRD)光谱仪(XRD, PANalytical B. V., 德国)等。实验中使用的碳酸稀土沉淀废水由中国北方稀土集团(内蒙古)冶炼厂提供。

2.2 实验装置设计

首先,对电解槽的结构进行了设计,该电解槽是一种用于电

解处理氯化铵废水的三箱式阴离子膜电解装置。电解槽采用有机玻璃材料,具有明显的反应性和腐蚀性。设计了一种三电解槽负离子膜电解装置,用电解技术处理氯化铵废水。它由三个电解槽组成,每侧两个负极电解槽,正极在中间。每个电解槽的中间分别安装了三块石墨电极。

电解槽与整流器相连,石墨板分别与稳压电源的正负极相连。脱氮装置连接到电解槽出口,将电解过程中产生的氨气吹出,完成氨水的分离。氨水分离后的废水循环进入电解槽继续电解。中间阳极室的石墨电极支撑盖板,离子膜、法兰和密封垫圈固定。采用rAn电解装置对碳酸稀土沉淀废水进行电解处理。

2.3方法

将负离子膜在0.5%的氯化钠溶液中浸泡48h以上。在此期间,解决方案应更改两到四次。然后,在50克/氯化铵溶液中浸泡12-24小时后,将膜切割、穿孔并固定到电解槽中。电解槽用水冲洗。在中间电解槽中固定阴极石墨电极,并向其中注入水。将阳极电泳电极和注入碳酸稀土沉淀废水固定在电解槽两侧。石墨板分别连接到稳压电源的正极和负极。整流器电源设置为a-voltage,并调整为25V。连接电源以启动电解。首先,选择高电压开始电解。当阴极和阳极表面出现明显气泡时,电压稳定在9V,电解6h。氯化铵的去除率随电极间距的增加而降低。考虑到氨氮的去除效果和能耗,选择电极间距为4cm。氯化铵废水的电解过程和碳酸稀土沉淀废水的初始浓度对电解有一定影响。废水浓度越高,氯化铵的去除率越高。然而,电解过程的快速升温会导致负离子膜的损失。因此,初始电解浓度选择为50g/L,极距为4cm。

2.4结果和讨论

实验中使用了独立制作的三电解槽和两膜电解槽。共电解2000cm³废水(1000cm³/侧)。选择石墨作为电极材料(正极和负极)。选择了合适的负离子膜。电解3小时后,取出废水检测氯化铵浓度。根据电解影响因素和实验结果,计算氯化铵的去除率。实验按照实验因子设计的水平和因子进行,根据影响电解主要因子的试验结果计算氯化铵的去除率。

根据实验现象,首次通电时,阳极板和阴极板表面有少量气泡。周围溶液清澈,气泡向液体表面移动。电解20min后,整流表显示电流增大,电压下降,表明电解速度明显加快。阳极板和阴极板上的气泡明显增多。阳极板上产生的气体远远多于阴极板表面产生的气体。电解3小时后,pH值为2,用精密pH试纸测试。此外,实验现象表明,废水中的杂质元素对电解反应的正常进行没有影响。根据上述数据,第二次试验的去除率优于上述数据,所选试验条件中有31.57%可以表明将废水放置在池两侧的效果优于放置在池中间的效果。该废水的电解效果优于二级废水。原因是由于电解槽中阴极设计为双阴极结构,取代了NH₄富集和电解反应,并增加了有效废水槽的中间面积、极板的放置面积,从而提高了电解效率;另一方面,选择阴离子交换膜使NH₄不通过膜,反应直接发生在阴极室中。这种放置方式还可以改善废水的处理。根据实验结果,确定了各种因素对电解废水处理效果的影响

响顺序为: 废水位置 \geq 电解电压 $>$ 进水浓度。废水位置和电解电压的影响程度几乎相同,水的浓度为次要因素。此外,实验现象表明,废水中微量杂质元素的存在并不影响电解反应的正常运行。

3 稀土萃取剂回收的研究

为了解决化工产品消耗量大、宝贵资源回收率低、污染严重等问题“三废”在稀土生产过程中,近年来,特别是近几十年来,中国研究人员在稀土研究方面做出了巨大努力。稀土分离纯化技术得到了显著改进。例如,超链接萃取(hyperlinkextraction),钙皂化萃取(Ca皂化萃取)和非皂化提取技术被开发并用于工业中。这些新技术显著降低了稀土分离过程中的化学消耗和废水排放。为了全面开发氟碳铈矿的价值,从稀土资源中创造额外价值,开发了从氟碳铈矿处理中分离和回收钍和氟的新的环保工艺。

3.1理论原理及其在稀土分离纯化中的应用进展

逆流萃取理论及其在复杂系统中的工业应用。提出了超链接提取过程中最小提取量的计算方法。建立了多组分体系杂质梯度分析方法。假设在极端条件下消除了饲料成分,得到了最小提取量和洗涤量的公式。通过对各段最小萃取量的分析,发现Pr/Nd、Ho/Y和Y/ErW的分离是决定稀土离子吸附粘土处理过程中化学耗量的关键部分。最佳萃取量为1.38,总理论最小萃取量为1.20,在使用P507hyperlink萃取工艺分离全部15种镧系元素的过程中。通过模拟计算,新工艺的酸耗可降低50%以上。研究了一种新的微波合成双(2-乙基己基)膦酸盐的路线,该路线采用廉价且可自由获得的原料。该路线反应效率高,具有大规模制备前景,为开发新的重稀土分离技术和优于P507和Cyanex272的新型萃取剂奠定了良好的基础。使用[A336][P507]、[A336][P204]和[A336][Cyanex272]离子液体萃取剂从硫酸和磷酸混合体系中萃取铈(IV),表明从稀土和钍中分离的效率很高。发现铈(IV)的萃取过程不是阳离子交换,而是内部协同中性络合物萃取。有望为四价铈的分离纯化提供一种性能优良的试剂。开发了超纯稀土萃取方法。研制了用于超纯稀土分离的高效混合澄清萃取槽。为了提高工艺设计的效率和准确性,开发了适用于超纯稀土分离工艺的模拟优化设计软件程序。稀土和非稀土杂质均通过自动控制系统有效去除,以精确控制萃取和分离过程。获得了五种以上的超纯稀土氧化物,建立了年产100吨的生产线—已建立。可稳定生产纯度大于99.999%的镧、钕、铽、镝、钇氧化物,其中非稀土杂质为FeZrO₄×10⁻⁶,CaO×5×10⁻⁶,SiO₂×5×10⁻⁶。Li等人系统地研究并比较了使用Cyanex923和添加P507、P204或Cyanex272分离和纯化Ce(IV)。结果表明,有机磷酸的加入不仅提高了铈(IV)的萃取效率,而且提高了铈(IV)与钍(IV)的分离因子。该混合体系使铈基923的含量降低了30%,萃取能力提高了25%以上,提高了四价铈分离氟碳铈矿清洁生产的可能性和经济性。系统研究了杯芳烃膦酸衍生物和杂原子桥联抑制剂分离钍和稀土的机理。该萃取剂对钍的萃取选择性好,能在低酸度下萃取分离钍,具有广阔的应用前景。

3.2稀土萃取分离清洁生产发展

本实验室提出了一种用含硫酸镁的复合浸出剂从稀土沉积的离子吸附粘土中回收稀土的新工艺。通过浸泡浸出比较了这些药剂的浸出能力。发现二价离子(如钙和镁)比单价离子(如钾和铵)具有更高的浸出能力。胶体相和矿物相中的部分铈主要以氢氧化铈(OH)₄和铈尖晶石的形式存在,可以通过还原离子的还原来浸出。铈在浸出液中的分布增加了一倍。随着浸出剂浓度的增加,稀土浸出效率大大提高。在0.20 mol·L⁻¹的恒定阳离子浓度下,与硫酸铵相比,硫酸镁的稀土浸出效率提高了约13%。

针对稀土沉积的离子吸附粘土的萃取溶液中稀土浓度较低的问题,Huang等人开发了一种新的萃取工艺,使用单独的P204和P507作为萃取剂,逐步富集稀土,无需事先皂化。稀有地球也可以在富集过程中获得初步分离。该方法充分利用了有机磷酸(如asP507和P204)的优异性能。在第一次萃取过程中,使用含有未皂化的P507的有机相作为萃取剂。采用1:12~1:15的有机水相比,经过2~3个阶段的逆流萃取,中、重稀土的萃取率达到99%以上,而轻稀土的萃取量很少。有机相中稀土的浓度约为15 g·L⁻¹。用O/A比为15:1~18:1的HCl进行两段逆流反萃后,反萃液中富集的稀土达到240g·L⁻¹以上。然后,还可以通过P204萃取和HCl汽提,通过一个2-3段的循环,将萃余液中的轻稀土富集到240g·L⁻¹以上。新工艺避免了氨氮污染。同时,解决了P507对轻稀土萃取率低和P204有机相中重稀土溶出困难的问题。此外,由于溶剂萃取过程使用离心萃取器在酸性介质中进行,而不是在传统工艺的碱性介质中进行,因此有机物的损失显著减少。通过开发的工艺富集的高稀土浓度溶液可直接用于单独的镧系元素分离,不包括碳酸铵或草酸沉淀、煅烧、酸溶和杂质去除的多步骤过程。此外,随着稀有地球在这一过程中得到初步分离,化学和能源消耗应该大大减少。

目前,江苏国盛稀土公司已建成年产2000吨稀土氧化物的生产线。有限公司。该工艺无氨氮排放。镁和汽车二氧化碳的回收率达到90%以上,稀土的回收率达到99.5%。有机相中的稀土浓度高于0.17 mol·L⁻¹。与amonia皂化工艺相比,化学成本降低了35%,与苛性钠皂化工艺相比,化学成本降低了50%。基于开

发的工艺,在美国、澳大利亚、越南、马来西亚等国申请了八项专利,其中三项已获得授权。另有8项专利在中国申请,其中4项已获得授权。开发了一种新的稀土氯化物热解工艺,直接生成相应的氧化物的同时生成盐酸。2013年建立了一个每小时产量为10 kgREO的试验工厂。当氯离子含量<0.5 wt%时,CeO₂纯度达到99%以上。水的回收率>90%。生成的盐酸浓度高达7.0 mol·L⁻¹。该新工艺操作简单,成本低,盐酸回收率高,废水排放量大。

4 结束语

随着对稀土的大量需求和稀土产业的快速发展,资源和环境问题更加突出。在发展稀有地球产业的基础上,今后仍应注重综合利用和清洁生产,以支持可持续发展。此外,还应关注以下问题:(1)根据稀土矿物的特点,探讨了稀土萃取分离的过程物理化学及反应机理;建立稀土清洁生产新方法,发展绿色湿法冶金路线,改进生产设备。(2)改进和发展稀土伴生和二次资源的综合利用,以及稀土再分离过程中的物料回收技术。(3)研究开发超纯稀土化合物的合成技术,开发新型稀土化合物及其制备技术,扩大稀土化合物的应用。(4)将稀土分离提纯工艺与稀土化合物合成工艺相结合,简化工艺,降低化学品消耗和生产成本。

[参考文献]

- [1]许国华,柳凌云,刘磊,等.包头稀土矿冶炼分离废水废气资源化工艺简介[J].包钢科技,2020,46(6):84-87.
- [2]欧阳果仔,李新冬,等.膜分离技术处理离子型稀土冶炼废水研究进展[J].现代化工,2020,40(8):26-30.
- [3]刘宏传.稀土分离冶炼硫酸镁废水的处理及循环利用[J].化工生产与技术,2020,26(2):38-40+51-52.
- [4]鲍永平,李梅,常宏涛,等.稀土冶炼分离废水中稀土及萃取剂回收的研究[J].有色金属冶炼部分,2016,(07):58-60.

作者简介:

庄辉(1987--),男,汉族,江西吉安人,本科,工程师,研究方向:稀土冶炼分离生产与技术研究。