

用支撑液膜(SLM)提取稀土^①

杨显万 刘明明

(昆明工学院)

摘 要

研究了用支撑液膜(SLM)从含氯盐或硫酸铵的低浓度稀土溶液中提取混合氯化稀土,说明用SLM能有效地提取稀土。通过实验研究了不同载体、载体浓度、料液pH、料液稀土浓度、料液流速、反萃液流速和酸度对稀土迁移通量的影响。讨论了工业应用的可能性。

关键词: 支撑液膜 提取 混合氯化稀土

用浸矿法从低品位稀土矿中提取稀土时,得到一种低浓度的稀土溶液(含氯盐或硫酸铵)。从这种溶液中提取稀土的工业方法均有明显的缺点,而且只能得到混合氧化稀土。目前仍无从低品位稀土矿直接生产便于深度加工、用途广泛的混合氯化稀土的方法,在工业上必须先将氧化稀土转化成氯化稀土,才能进一步深度加工和利用。但是这样工序长、操作复杂,必然提高产品的成本。萃取虽能产出混合氯化稀土,但因溶剂损失量大而成本偏高。

液膜可以快速、高效和有选择性地从低浓度稀土矿浸出液中提取和浓缩稀土,而且试剂用量少,能耗低,占地少,流程简单,其产物经蒸发可得混合氯化稀土,是开发我国稀土资源的一项有针对性的新技术。

张瑞华、刘振芳、王向德等进行了用乳化液膜从低浓度稀土浸矿液中提取混合稀土的研究^[1-4]。规模为每天20 Kg的中间试验说明:用3%的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液渗浸稀土矿所得的稀土浓度为1.47 g/L的浸出液作料液,用5%P₂₀₄-4.5%LMS-2-90.5%煤油作膜相,6 mol/L盐酸作内相,经一级逆流液膜提取,再经蒸发可得混合氯化稀土,产品纯度在98%以上,而运行的成本仅为草酸沉淀法的三分之一^[4]。

支撑液膜的有机试剂损耗量不到乳化液膜的十分之一,且无需制乳和破乳等操作,环境条件也比乳化液膜好得多,用来从浸矿液中提取稀土应具有更大的优越性。用支撑液膜提取稀土国内外也作过一些研究,但多限于单个稀土的纯理论研究,从稀土矿浸矿液中用支撑液膜提取混合稀土则尚未见诸文献。

1 实 验

氯盐体系实验所用的料液由稀土冶炼厂生产的混合氯化稀土溶液稀释而成。料液的pH用分析纯的盐酸和氢氧化钠调节。

硫酸铵体系料液由上述稀土溶液制得,制作过程如下:稀土原液加氨水沉淀过滤,沉淀物用硫酸溶解,溶解后的稀土溶液pH控制在4.0~4.5之间,再过滤得到稀土的硫酸溶液,加定量的硫酸铵配制而成。该体系的pH用分析纯的硫酸和氨水调节。

实验用的反萃液是由分析纯的盐酸和蒸馏水配制而成;液膜支撑体为微孔聚丙烯(accurel)膜(德国ENKA)中空纤维管;载体有P₂₀₄、P₅₀₇,均是上海有机所开发公司生产,使用前未皂化;稀释剂是经磺化处理的煤油。支撑

① 1993年1月15日收到初稿

液膜采用单根中空纤维管作支撑体。使用前, 先将支撑体置于配好的含有所需载体的有机溶剂之中浸泡, 使用时, 先将料液和反萃液盛入各自的容器之中, 连接好循环线路, 取出浸渍好了的支撑体装于玻璃外管之内, 先启动反萃液输液泵, 使玻璃外管内充满反萃液, 然后启动料液输液泵, 开始计时, 并且调节好流速, 料液从中空纤维管内流过, 而反萃液则在管外逆向流动。

实验中不断地调节料液的 pH, 使之稳定在我们所需之值, pH 用 pH-2 酸度计测定。

实验温度控制在 18~25 °C 之间。

分析反萃液中稀土的含量 $[M]_t$, 而支撑液膜的渗透性则是用液膜对金属离子的迁移通量的平均值 J 表示, 它们之间的换算关系式如下:

$$J = \frac{[M]_t \times V}{t \times A}$$

式中 $[M]_t$ 是实验进行到 t 时间时反萃液中金属离子的浓度(g/L); V 是反萃液的体积(L); A 是支撑体中空纤维管的内表面积(m²)。

2 结果与讨论

2.1 氯盐体系

稀土的萃取剂很多, 我们选用相同体积浓度的 P_{204} 、 P_{507} 作载体, 得到的实验结果表明: P_{204} 、 P_{507} 均可以作 SLM 提取稀土的载体, P_{204} 效果更好一些。

根据文献 [1], 有五种 SLM 稀释剂: 煤油, 煤油+六氯丁二烯, 煤油+液体石蜡, 煤油+真空泵油, 煤油+聚丁二烯。通过对比发现, 用煤油作稀释剂对稀土提取和分离, 效果好、价格便宜, 故选用磺化煤油作稀释剂。

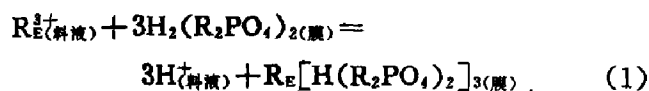
张瑞华等^[1]在研究乳化膜时; 选用 HCl、HNO₃、H₂SO₄ 作反萃液并进行了对照实验, 在同一酸度下, 他们提取稀土的顺序是 HCl > HNO₃ > H₂SO₄; HCl 效果好, 价格便宜, 所以我們用 HCl 作反萃液。

各种因素对稀土迁移通量的影响如图 1~

图 7。图中 $V_F=500$ mL (V_F 表示料液的体积), $V_S=250$ mL (V_S 表示反萃液体积), 时间均是 8 h, 稀释剂均选用磺化煤油, 除图 2 的载体为 P_{507} 外, 其余各图均为 P_{204} , 料液的稀土浓度除图 5 外均为 2.65 g/L, 图 1~图 5 中 $v_F=200$ mL/min (v_F 表示料液流速), $v_S=120$ mL/min (v_S 表示反萃液流速)。

由图 1 和图 2 可知: 载体 P_{204} 和 P_{507} 的浓度高于 30% 时, 对稀土的迁移通量几乎没有影响。随 P_{204} 、 P_{507} 浓度增大, 膜液中含有稀土离子的载体浓度增加, 向膜另一侧扩散的趋势也增大, 但同时膜液的粘度也增大, 使稀土-载体的络合物和膜液另一侧未配合的载体分子扩散也减慢, 二者都不会使稀土通过膜的通量几乎没有改变。同时根据文献 [5], 聚合物材料支撑体的变质程度也随载体浓度的增加而明显加大, 但如果膜相中载体浓度太低, 膜相的粘着力也可能降低, 影响膜的稳定性。使用 30% P_{204} 与 30% P_{507} 时, 既能增加膜的稳定性, 又能减少支撑体的变质程度, 同时稀土的迁移通量也大。

P_{204} 萃取稀土的反应可表达为



分配比

$$K_d = [R_E[H(R_2PO_4)_2]_3(\text{膜})] / [R_E^{3+}(\text{料液})] \quad (2)$$

平衡常数

$$K = \frac{[R_E[H(R_2PO_4)_2]_3(\text{膜})][H^+]^3(\text{料液})}{[R_E^{3+}(\text{料液})][H_2(R_2PO_4)_2]_3(\text{膜})} \quad (3)$$

式中 K 只是一个与温度有关的常数, 温度不变, K 是定值;

$$K_d = K \cdot [H_2(R_2PO_4)_2]_3(\text{膜}) / [H^+]^3(\text{料液})$$

上式的两边取对数, 得

$$\lg K_d = \lg K + 3 \lg [H_2(R_2PO_4)_2]_3(\text{膜}) + 3 \text{pH} \quad (4)$$

从式(4)可知: 萃取剂浓度固定时, $\lg K_d$ 随 pH 的增大而增大。

由 SLM 动力学参数式^[7]得知

$$J = C \cdot K_d / (K_d \Delta_s + \Delta_0) \quad (5)$$

式中 $\Delta_s = d_s/D_s$, $\Delta_0 = d_0/D_0$; d_s 为料液与膜相一侧附面层厚度, d_0 为膜相厚度, D_s 为金属离子在水溶液中的扩散系数, D_0 为金属离子

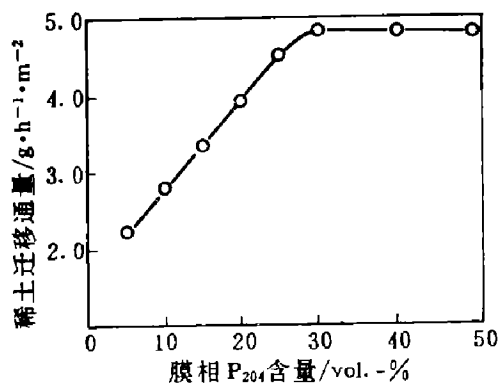


图1 载体 P_{204} 浓度对稀土迁移通量的影响
料液 pH 为 3.0; 反萃液成分为 6 mol/L 盐酸

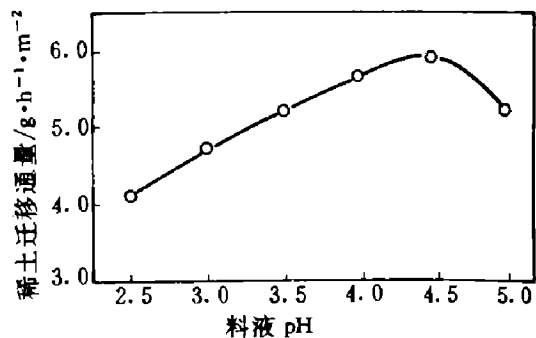


图3 料液 pH 对稀土迁移通量的影响
反萃液成分为 6 mol/L 盐酸

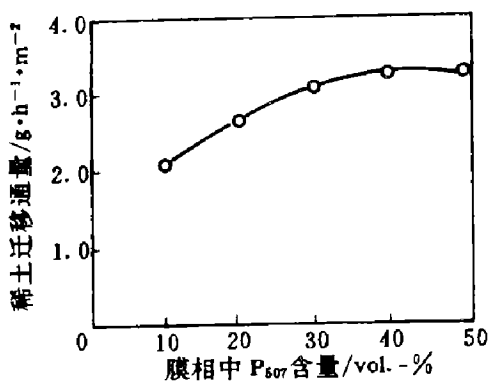


图2 载体 P_{507} 浓度对稀土迁移通量的影响
料液 pH 为 3.0; 反萃液成分为 6 mol/L 盐酸

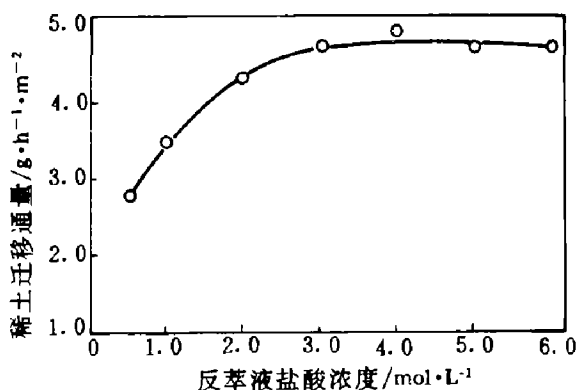


图4 反萃液盐酸酸度对稀土迁移通量的影响
料液 pH 为 3.0

与载体的缔合物在膜相中的扩散系数。所以稀土的迁移通量(J)随料液 pH 的增加而增大,但当 pH 达到 4.5 以上,随料液 pH 增加,稀土的迁移通量反而下降(图3),主要因为稀土离子水解生成羟合离子 $RE(OH)^{(3-n)}$ 所致。

从图4可知:随反萃液酸度的增加,稀土的迁移通量增大。但当盐酸浓度增大到 3 mol/L 后,稀土的迁移通量几乎没有改变。

(3)式中,如只改变料液的浓度, Δ_a 、 Δ_o 不发生变化, K_d 也变化不大;随浓度 C 的增大,稀土的迁移通量也增大。图5之 A 点是料液中 NaCl 浓度为 70 g/L 时的结果,说明 NaCl 的存在对稀土的迁移通量无明显影响。

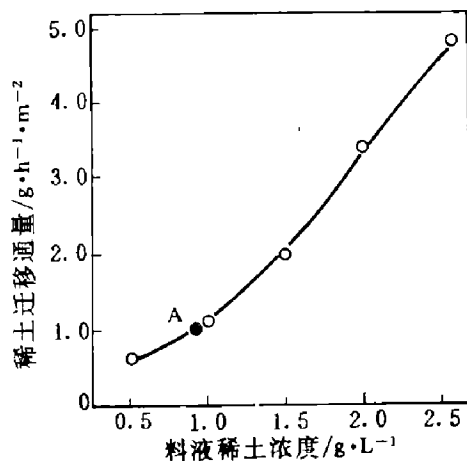


图5 料液浓度对稀土迁移通量的影响
料液 pH 为 3.0; 反萃液成分为 3 mol/L 盐酸

随料液流速的增大,膜内侧料液边界层厚度变薄,公式(3)中的 Δ_a 减小,所以稀土的迁移通量 J 增大。但因为一般情况之下 $K_d \Delta_a < \Delta_o$,所以料液的流速增加, J 变化不很大。但是

如果料液的流速过大,有可能把支撑体上的膜液冲走,从而影响膜的稳定性,使稀土的迁移通量反而减少(图6)。

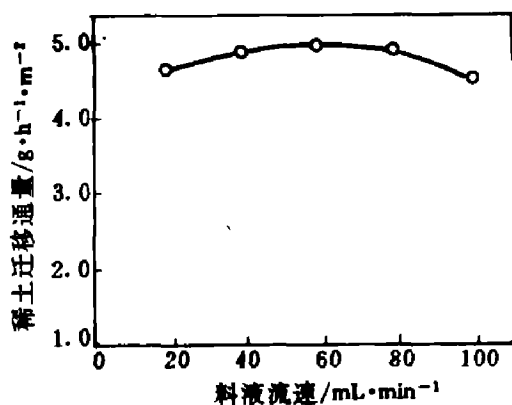


图6 料液流速对稀土迁移通量的影响

料液 pH 为 3.0; $v_s = 120$ mL/min;
反萃液成分为 3 mol/L 盐酸

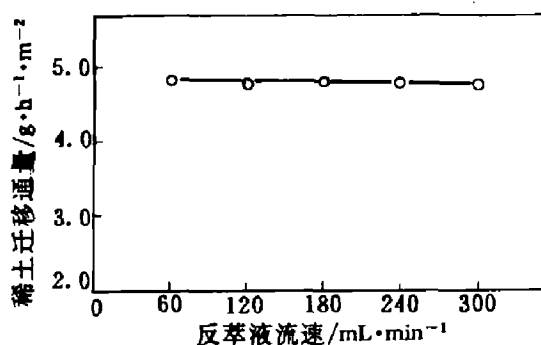


图7 反萃液流速对稀土迁移通量的影响

料液 pH 为 3.0; 反萃液成分为 3 mol/L 盐酸; $v_F = 60$ mL/min

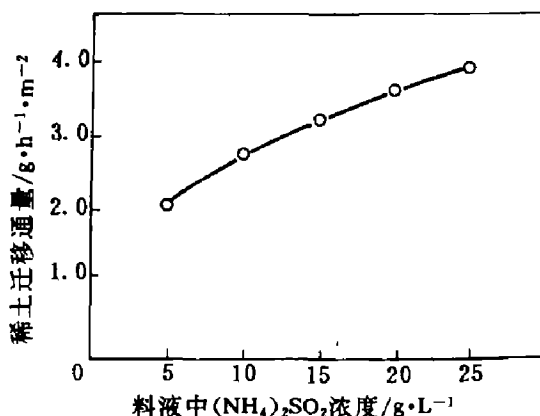


图8 硫酸铵浓度对稀土迁移通量的影响

$V_F = 500$ mL, $v_F = 600$ mL/min, $V_S = 250$ mL
 $v_s = 120$ mL/min; 料液稀土浓度 0.93 g/L,
料液 pH 为 3.0; 反萃液成分 3 mol/L 盐酸; 时间为 8 h

反萃液流速改变, 膜外侧反萃液边界层厚度也改变, 从而影响了稀土的迁移通量, 但因膜器玻璃外管的直径比中空纤维管的直径大得多, 所以反萃液流速改变对稀土迁移通量的影响很小。

2.2 硫酸盐体系

稀土矿物的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸出液中稀土浓度大约是 1 g/L 左右, 我们用氯化稀土溶液得到纯

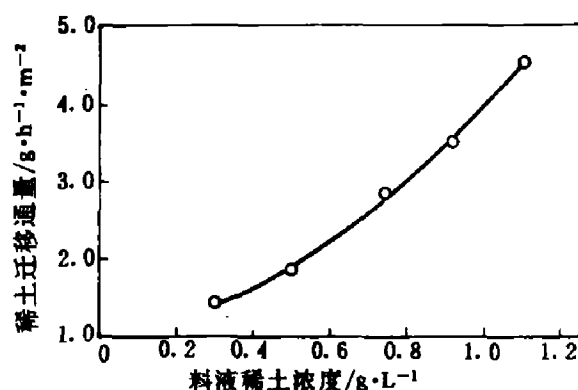


图9 硫酸铵溶液稀土浓度对稀土迁移通量的影响

$V_F = 500$ mL, $v_F = 600$ mL/min, $V_S = 250$ mL

$v_s = 120$ mL/min, 料液 pH 为 3.0;

反萃液成分 3 mol/L 盐酸; 时间为 8 h

的稀土硫酸溶液, 控制稀土浓度 1.0 g/L 左右, 再加上适量的硫酸铵而得到模拟浸出液, 然后再用它作 SLM 提稀土的料液。

从含稀土的硫酸铵溶液用 30% P_{204} 提取稀土与从氯盐溶液提稀土相比较, 结果表明用 SLM 从硫酸铵溶液中提稀土的效果比氯盐溶液要好。

硫酸铵浓度的影响如图 8 所示; 图 9 说明与氯盐体系一样, 随料液稀土浓度的增大, 稀土迁移通量也增大。

4 结 论

前述实验研究表明: 用以 P_{204} 作载体的 SLM 可以从稀土矿浸矿液中提取混合稀土, 在适宜的条件下稀土通量可达 $5 \text{ g/h} \cdot \text{m}^2$ 。从工业应用的角度, 这一通量值是可行的, 可以考虑用支撑液膜从离子型稀土矿浸矿液中提取与富集稀土的工艺以代替草酸沉淀法的工艺, 这应是今后支撑液膜研究工作的重要方向。

参考文献

- 1 张瑞华. 液膜分离技术. 南昌: 江西人民出版社, 1984.

- 2 张瑞华等. 稀土, 1984, 4: 6-11.
- 3 刘振芳等. 稀土, 1988, 2: 3-8.
- 4 王向德等. 稀土, 1992, 2: 30-35.
- 5 邵刚. 膜分离科学与技术, 1981, 2: 57-70.
- 6 Guerriero R *et al.* Hydrometallurgy, 1998, 20: 109-121.
- 7 Danesi P R. Separation Science and Technology, 1984-1985, 19(11 & 12): 857-894.

·快 讯·

《中国有色金属学报》英文版在走向世界的进程中迈出了重要的一步

《中国有色金属学报》英文版—《Transactions of Nonferrous Metals Society of China》,是中国有色金属学会主办的高级学术季刊,也是我国有色金属行业面向世界的重要窗口,她来自全国有关部委的几十个高等学校、科研院所和厂矿企业以及中国科学院系统的十多个研究所的高质量学术论文,系统地向国外报导了我国有色金属的最新科技和生产成果,交流了学术思想,深受国外读者的欢迎。

《中国有色金属学报》英文版,自1991年四季度创刊以来,已正式出版七期,期期精心编校,学术、文字水平不断提高;采用进口铜版纸印刷,图、字清晰,装帧美观,失误率日益减少,达到或接近国外同类学术期刊的水平。

为了进行广泛的国际学术交流,让更多的外国读者了解我国有色金属工业的成就,在国外书刊市场普遍不景气和中国书刊难以进入国际销售渠道的现阶段,中国有色金属学会和《中国有色金属学报》编辑部,已经做了大量的宣传推广工作,我们每期都向美、英、日、俄等20多个国家的有关大学和科研、生产单位免费赠阅约600本(尽管每本的海运费不低于10元,有时16元;空运费更是高达16~30元)。与此同时,还通过中国有色金属学会、中国国际图书进出口公司、在国内外召开的有关学术会议、国际往来和编辑部自办发行等多条渠道,扩

大对外宣传和联系。

目前,《中国有色金属学报》英文版,除与美、英、荷、日、俄的六大文摘/索引单位建立了长期稳定的合作关系之外,还与美国纽约阿莱顿出版公司(ALLERTON PRESS, INC)进行了卓有成效的接触。在中国有色金属学会秘书处的组织下,该公司于今年五月派副总裁 Ann L. Shalof 女士专程来华讨论合作事宜,她浏览了我刊后,当即表示了极大的兴趣,并将我刊第1卷第1期至第3卷第1期寄回该公司。经有关专家组评估后,于六月函复14日中国有色金属学会,表示了代销《Transactions of Nonferrous Metals Society of China》的强烈愿望。对此,学会将会同我刊编辑部在近期内与美方进行第二轮谈判,并签订长期合作销售协议,使我刊在走向世界的征途上再迈出重要的一步。

为了适应我刊英文版走向世界和由阿莱顿出版公司代销的需要,编辑部拟在条件许可时,在开本及其幅面尺寸、字数印数、编排规范、年出版期数等方面,适时进行必要的调整;更主要地是,在学术水平、信息量、可读性、编校和印刷装帧质量等方面不断攀登新台阶;还要力保按时出版发行。为此,我们也寄厚望于广大作者和国内的读者,希望你们优先以高质量论文支持本刊和提供宝贵的改进意见。

(本刊编辑部供稿)