P_{507} 盐酸体系两出口产品控制工艺改进

陈善军,刘建军,刘 威,云 强,李俊平,姜晓丽,李俊林

(中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司冶炼分公司(华美公司),内蒙古 包头 014010)

摘 要: 目前 P_{507} 盐酸体系中用溶剂萃取法分离稀土元素时,为了稳定萃取生产线两出口产品质量,弥补分析结果滞后带来的缺陷,文章在生产实践基础上对控制工艺进行了有效的改进并对工艺改进过程、改进措施及效果进行了分析讨论。

关键词: 萃取; 稀土元素; 皂化; 反萃

中图分类号: O658.2 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009-5438(2018)01-0075-04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2018.01.024

Improvement of Two Export Product Control Process of P_{507} Hydrochloric Acid System

CHEN Shan-jun, LIU Jian-jun, LIU Wei, YUN Qiang, LI Jun-ping, JIANG Xiao-li, LI Jun-lin

(*Smelting Branch Co. of Hi-tech Co. Ltd. of China Northern Rare Earth (Group) Corp., Baotou* 014010, *Nei Monggol, China*)

Abstract: At present, the separation of rare earth elements by solvent extraction method in P_{507} hydrochloric acid system, in order to stabilize the quality of two export product in the extraction production line, and make up for the defects caused by the lag of analysis results. On the basis of production practice, the paper makes an effective improvement on the control process, and analyzes and discusses the process of technology improvement, improvement measures and effects.

Key words: extraction; rare earth element; saponification; reverse extraction

我国稀土资源十分丰富,不仅储量大,占世界首位,而且品种齐全; 同时稀土元素在冶金、玻璃、陶瓷、化工、核工业、电子工业、农业及医药方面都有着广泛的应用。稀土元素的电子结构相近、化学性质相似,又总以共生矿的形式混合存在,因而分离十分困难[1]。在稀土分离常用的盐酸体系中,一般以 P_{204}(2-乙基已基磷酸) 或 P_{507}(2-乙基已基磷酸单-2-乙基已基酯) 为萃取剂。由于 P_{507} 分子内引入了碳磷键,其萃取能力低于 P_{204},因而克服了 P_{204} 难以反萃、容易乳化等缺点,成为萃取分离工艺及稀土分析中一种很有前途的萃取剂[2]。P_{507} 皂化后萃取体系的分离系数和萃取容量较大,在中、重稀土的分离中显示出了很大的优势,是目前分离稀土元素的主要体系。P_{507} 盐酸体系溶剂萃取法在分离轻稀土元素时,操作人员主要依据化学分析法或 ICP 光谱分析法得出的数据来调整两出口产品的工艺参数,由于分析数据与萃取槽体内部的动态运行存在时间差,滞后的分析数据难以保证萃取生产的连续与平稳运行,为了提升萃取分离产品质量,降低生产

* **收稿日期**: 2017-10-22

作者简介: 陈善军(1970-) 男,山东省梁山县人,高级技师,现从事稀土冶金工作。

中国知网 https://www.cnki.net

成本,简化和消除生产控制操作中的难度,经过多年生产实践,对控制方法进行了改进,总结出了简单易行的操作方法——“相比法”和“色差比照”法,弥补了不足。该方法能够及时准确控制体系内平衡酸度、萃余液浓度及抽出液浓度和配分,同时稳定了产品纯度,满足了生产高纯稀土产品的工艺要求。

1 工艺原理

1.1 原料

Nd/Sm 分组余液(P_{507} 分组产品) 化学成分如表 1 所示; P_{507}(工业级) ; 磺化煤油(工业级) ; 氨水 9.5 mol/L; 盐酸 10 mol/L。

表 1 Nd/Sm 分组余液化学成分

组分	REO/(mol·L^{-1})	La_2O_3/REO/%	CeO_2/REO/%	Pr_6O_{11}/REO/%	Nd_2O_3/REO/%	Al_2O_3/REO/%	CaO/REO/%	MnO_2/REO /%
含量	1.650 ~ 1.700	26.390	52.460	5.340	15.810	0.038	0.890	0.100

1.2 设备装置

2.4 m^3 带涡轮搅拌浆的箱式混合澄清萃取器; DCS 控制系统; 电磁式流量计。

1.3 工艺流程(如图 1 所示)

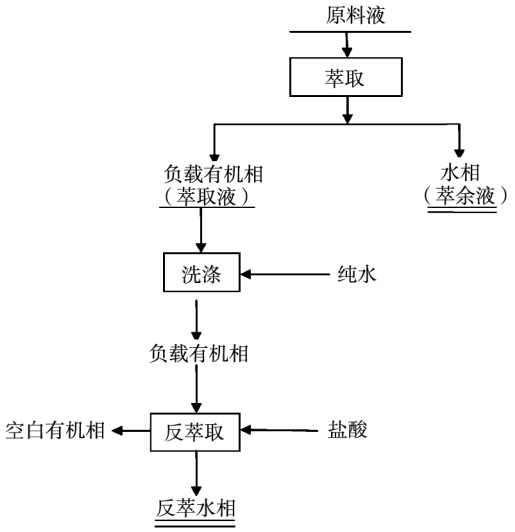


图 1 工艺流程图

1.4 分析方法

稀土浓度采用 EDTA 容量滴定法测定; Tce 采用化学分析法或 ICP 光谱分析法; 酸碱度测定采用酸碱滴定法; 非稀土杂质 Mg、Ca、Mn 用原子吸收法分析; Fe、Si、Al 用化学分析法。

1.5 工艺原理

在 P_{507} 萃取分离工艺中,萃取剂经皂化后由萃取段第一级依次进入萃取段和洗涤段,与水相溶液进行稀土离子萃取和交换,易萃组分被萃入有机相经洗涤段进入反萃段,经盐酸反萃,成为空白有机相后循环使用。萃取过程中发生的化学反应如下:

(1) 皂化反应: $NH_4(OH) + H_2A_2 = NH_4(HA_2) + H_2O$;

(2) 萃取反应: $3NH_4(HA_2) + RECl_3 = RE(HA_2)_3 + 3NH_4Cl$;

(3) 反萃反应: $RE(HA_2)_3 + 3HCl = RECl_3 + 3H_2A_2$。

1.5.1 氨水皂化

P_{507} 在使用前首先要采用氨水进行皂化。未皂化的 P_{507} 对轻稀土的萃取率极低,皂化后的 P_{507} 可提高两相邻元素的分离系数。P_{507} 的皂化率一般控制在 36 %,皂化后的有机相与稀土溶液进行萃取反应,生成负载稀土的萃取剂和铵盐溶液,负载稀土的有机相在多级萃取设备中进行稀土交换纯化后,经盐酸反萃后得到水相稀土溶液。

1.5.2 稀土皂化

在分馏萃取法生产稀土产品时,一般是以前一工序的萃余水相作为下一段工序的料液,这样各段萃余水相的稀土浓度便逐步降低,即后续工序的料液越来越稀,因料液浓度降低,槽体容积便相应地增大,同时,因有机相皂化而引入的铵离子或钠离子及其他非稀土离子浓度却逐步提高,导致后续工序的两相分层变坏。稀土皂化正是解决这个问题的一种萃取浓缩方法,它利用萃取体系本身的性质,在常温常压下的萃取槽内,通过若干级的共流或逆流萃取,有效地提高萃余水相的稀土浓度,提高主分离槽的操作稳定性和分离效果,同时还能有效地除去萃余水相中的 NH_4^{4+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Mn^{2+} 等非稀土杂质。

1.5.3 萃取

将有机溶剂与水相料液充分混合接触使其发生物理分配或化学组合,生成萃合物进入有机相的过程。

1.5.4 洗涤

中国知网 https://www.cnki.net

将无机酸或水溶液与负载有机相接触,把机械夹带或同时萃入有机相的稀土或非稀土杂质洗回到水相中,而被萃取物仍留在有机相的过程。

1.5.5　反萃取

将无机酸或水溶液与洗涤后的负载有机相充分接触,来破坏萃合物的结构,使被萃取物由有机相转入水相的过程。

2　工艺改进实践与结果讨论

2.1　存在问题

萃取体系运转过程中,要求定时、定点按照工艺要求取样分析,然后根据分析数据来调整萃取工艺参数。但是化学分析需要一定的时间和过程,由于分析结果滞后,始终不能实现同步调整。极易造成两出口产品浓度、配分不稳,相邻两元素分离效果欠佳,严重时会使萃取体系内有机相、水相和长期沉积的胶状物混为一体无法分相,出现严重的乳化现象,影响生产的正常运行。萃余液产品中非稀土杂质NH_4^{4+}、Mg^{+}、Ca^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+}含量增高,废水排出口时常发现稀土含量超标。抽出液产品中Sm^{3+}、Al^{3+}、Fe^{3+}等中、重稀土与非稀土杂质含量超标。萃取槽内部温度常因季节变化出现有机相夹混现象。针对上述问题,经过多年生产经验,作了如下有益的探索实践。

2.2　工艺改进措施

2.2.1　采用“相比法”控制水相稀土浓度

稀土萃取分离生产中通常使用混合澄清萃取器,澄清室上部为有机相,下部为水相,萃取流比一般在 2/1 ~6/1 之间。澄清室安装了有机玻璃板作为观察口,观察分相和界面的变化情况。“相比法”,是利用萃取过程中两相的密度差。在正常操作过程中萃取段和洗涤段的界面一般是相对稳定的,但是稀土皂化段的第 10 级稀土浓度和洗涤段酸度控制点(如 116 级)的界面是极不稳定的,是需要依据水相稀土浓度和酸度来控制和及时调整的。萃余水相界面高低与水相稀土浓度成正比,既水相稀土浓度高时水相界面上升,水相稀土浓度低时水相界面下降。洗涤段水相界面高低与水相酸度成反比,既水相酸度升高时水相界面下降,水相酸度低时水相界面上升,界面的稳定是依靠两相的静压平衡来保持的(如图 2 所示)。稀土皂化段分两步稀土皂进行。是通过控制稀土皂进料级流量的大小来调整的。第一步皂化稀土浓度在130 ~150 g/L,稀土皂段属于富镧稀土段其稀土质量平衡,一般第二级水相稀土中镧的浓度控制在 95% 以上(95% ~98% 最佳),稀土皂进料级水相稀土浓度镧控制在 75% (75% ~80% 最佳),余液水相出口级镧、铈配分分别为: 镧 33% ~37%、铈 63% ~67% 最佳。第一步稀土皂段水相出口浓度的控制: 稀土浓度高,则水相液位高; 稀土浓度低,则水相液位低。采用“相比法”能够及时观察到两相界面位置和波动情况。例如: 在槽体正常运转、酸带相对稳定的情况下取样分析,水相浓度如果在 140 g/L 时,在有机相和水相的界面位置画一标记,取余液送 ICP 做 LC 配分测定,假设 La 占 35%、Ce 占 65% 时,在实际操作时可根据相比界面位置的上下移动变化控制水相液位始终在标记的范围内,通过计算加、减稀土皂流量,使相比始终在所需要的稀土浓度范围内上、下移动,可使余液产品合格率 >99 % 以上,从而保证了萃取体系的运行稳定。



图 2　相比法

2.2.2　采用竞争萃取法控制非稀土杂质

由于料液中的Ca^{2+}、Mn^{2+}等杂质在槽体中不断富集,萃取过程中又处于难萃易洗状态,很容易在余液产品中夹带,所以利用P_{507}在盐酸体系中有优先萃取 +3 价离子的特征,在保证废水出口不跑稀土的情况下,定期的提高 10 级水相稀土浓度在 160 ~180 g/L,可将Ca^{2+}、Mn^{2+}等杂质经由废水出口排出槽体(如表 2 所示),试样编号 LC160301 ~ LC160305 为改进前,试样编号 LC160806 ~ LC1608010 为改进后。不但保证了镧铈余液产品配分的合格,同时也提高了稀土收率。

中国知网　https://www.cnki.net

表2 控制前、后非稀土杂质数据对比

试样编号	REO/(mol·L^{-1})	Cao/REO/%	MnO_2/REO/%	试样编号	REO/(mol·L^{-1})	Cao /REO/%	MnO_2/REO/%
LC160301	1.65	0.021	0.086	LC160806	1.72	0.010	0.029
LC160302	1.65	0.019	0.096	LC160807	1.69	0.010	0.026
LC160303	1.66	0.024	0.067	LC160808	1.69	0.010	0.031
LC160304	1.68	0.027	0.078	LC160809	1.75	0.010	0.037
LC160305	1.68	0.015	0.053	LC1608010	1.69	0.010	0.025

2.2.3 利用稀土元素“色差”控制稀土配分及纯度

依据萃取理论,在 P_{507} – $RECl_3$ 萃取体系中,稀土离子不断进行交换,易萃组分富集在洗涤段,而难萃组分富集在萃取段,并分别显现出其特征颜色[3],所以利用稀土离子的特征颜色,对洗涤段的抽出液产品配分采用“色差比照法”来控制。即用试管取三个配分合适的标样,如 Pr/Nd: 23% ~ 77%; Pr/Nd: 25% ~75%; Pr/Nd: 27% ~73%的标样密封后保存,实际操作时取一个试样,比照标样颜色,通过调整两个抽出口的阀门,来调配产品配分,使镨钕抽出液产品一次合格率>99%。

2.2.4 采用定期排酸方法控制稀土产品纯度

由于萃取工序的连续循环作业性质,原料中又含有杂质,经过一段时间的生产运转,槽体中会积累一定量的杂质元素,从而影响稀土产品纯度。为了有效去除 Al^{3+}、Fe^{3+} 等非稀土杂质,洗涤段控制改进后,采用在洗、反段定期排酸除废的方法来除去 Ce/Pr 萃取分离中的杂质元素,不但稳定了镨钕产品的质量(如表3所示),试样编号 PN160301 ~ PN160305 为改进前,试样编号 PN160806 ~ PN160810 为改进后。排出来的废酸既可用于溶解混合碳酸稀土,也可用于环烷酸除铝后的杂质反萃取。

表3 洗涤段控制改进前、后数据对比

试样编号	REO/(g.L^{-1})	Al_2O_3/%	Fe_2O_3/%	pH	试样编号	REO/(g.L^{-1})	Al_2O_3/%	Fe_2O_3/%	pH
PN160301	1.509	0.33	0.065	1.5	PN160806	1.587	0.16	0.002	3.5
PN160302	1.538	0.46	0.231	1.5	PN160807	1.551	0.12	0.002	3.4
PN160303	1.562	0.19	0.119	1.0	PN160808	1.563	0.17	0.002	3.5
PN160304	1.511	0.30	0.091	0.5	PN160809	1.535	0.10	0.002	3.2
PN160305	1.508	0.28	0.063	0.5	PN160810	1.531	0.11	0.002	3.5

3 结束语

P_{507}盐酸体系两出口产品萃取生产操作中,控制槽体平衡酸度和两出口产品浓度、配分合格,是确保萃取生产过程运行平稳和产品质量、收率的关键。经过一段时间的生产实践,总结出简单易行的“相比法”和“色差比照”法,能够及时、准确掌握和控制槽体的平衡酸度、余液浓度、配分以及抽出产品的浓度、配分符合生产高纯稀土产品的质量要求。通过对槽体平衡酸度、出口浓度和不同季节萃取体系温度的控制,实现了溶剂萃取过程运行平稳,轻稀土产品合格率达99%、收率达99.6%。

参 考 文 献

[1] 严纯华,吴声,廖春生,等. 稀土分离理论及其实践的新进展[J]. 无机化学学报,2008, 10(8): 1200 – 1205.

[2] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

[3] 黄桂文. 稀土离子的特征颜色在串级萃取工艺控制中的应用研究[J]. 江西冶金,1996, 16(5): 26.

中国知网 https://www.cnki.net