

从氯化稀土溶液中吸附除铅的工艺研究

夏 栋¹, 蒋晓云^{1*}, 郭 慧², 易亚男¹, 刘雅倩¹

(1. 长沙华时捷环保科技发展股份有限公司, 湖南 长沙 410000;

2. 中稀(凉山)稀土有限公司, 四川 冕宁 615600)

摘 要:通过试验和计算研究了氯化铅在氯离子溶液和液碱溶液中的存在形态和溶解性;在 $C_{Cl^-} > 3$ mol/L 的氯离子溶液中,主要以 $PbCl_3^-$ 和 $PbCl_4^{2-}$ 的离子形态存在;在 $pH > 12$ 的碱溶液中,主要以 $Pb(OH)_3^-$ 离子形态存在。对氯化稀土溶液采用大孔聚胺型树脂进行吸附除铅,振荡试验的吸附量可达 42.4 mg/g;固定床连续吸附试验,前 15 BV 吸附后, Pb 和 Cu 平均吸附率分别为 99.7% 和 91.8%;采用 2.5 mol/L 液碱进行洗脱再生,洗脱率可达 99%,洗脱后铅浓度最高可达 20.48 g/L;洗脱后采用硫化钠进行硫化沉铅,可得干基铅含量为 75.1% 的硫化铅渣。

关键词:氟碳铈矿;氯化稀土;吸附;除铅;配合物

中图分类号: TF845

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2026)01-0097-08

氟碳铈矿是中国重要且储量较大的稀土矿物,是生产镧、铈、镨、钕等稀土的主要原料,主要有内蒙古白云鄂博稀土矿、四川凉山稀土矿、山东微山稀土矿等^[1]。目前,氟碳铈矿的主要冶炼流程是“氧化焙烧—盐酸浸出—沉淀除杂—萃取”工艺^[2~4]。其中,四川氟碳铈矿中因含有少量铅杂质^[5,6],在浸出工序中会有部分进入氯化稀土溶液,因此需要除铅。

氯化稀土溶液除铅的传统工艺是采用硫化法,形成难溶的硫化铅沉淀;因氯化稀土溶液为弱酸性,该工艺存在释放硫化氢气体的安全风险;同时,氯化稀土溶液中稀土离子浓度高,而部分稀土元素的中和沉淀 pH 较低,在加入硫化钠除铅的过程中

也会有部分稀土一起被沉淀至铅渣中,造成稀土损失。目前,也有学者研究萃取法、电解法等。毕新雨等^[7]用硫化铵代替硫化钠,硫化沉淀除铅和锌,再用高速离心进行分离,铅和锌的去除率分别可达 97.8% 和 99.9%,稀土损失率为 1.95%。肖桐等^[8]采用 N235 和异辛醇对含 H^+ 浓度为 0.3 mol/L 的料液进行萃取除铅,去除率可达 79%~87%,但除铅效果有限,需要在原液中补酸以缩短萃取澄清时间。姚佳等^[9]提出电解法除铅,用惰性阳极在 50 A/m²~1400 A/m² 的电流密度下电解 1 小时至 6 小时;铅的去除率为 98.5%~99.9%,阴极析出物含铅为 50%~80%、也含 20%~50% 的稀土。

本研究针对现除铅工艺的不足,提出采用树脂

收稿日期:2023-07-03

作者简介:夏 栋(1988-),男,湖南汨罗人,学士,工程师,主要从事湿法冶金、废水处理及资源回收相关研究,E-mail:xiad2018@qq.com

* 通信作者:蒋晓云,正高级工程师,E-mail:18973113478@163.com

DOI:10.3724/S1004-0277.202601010

吸附法进行除铅。用树脂对氯化稀土溶液中的铅进行吸附脱除,饱和后再用洗脱液进行洗脱得含铅洗脱后液,树脂则循环使用,力求在满足深度除铅的同时,也避免稀土损失和出现硫化氢等安全风险。

1 试 验

1.1 试验原料与试剂

试验所用氯化稀土溶液见表 1,其他所需试剂均为分析纯试剂。

表 1 氯化稀土溶液组成/(g/L)
Table 1 Composition of rare earth chloride solution/(g/L)

pH	La	Ce	Pb	Ba	Ca	Mg	Cu
4.5	206.200	18.300	1.005	2.640	2.320	0.090	0.006

1.2 试验方法

1.2.1 振荡试验

取一定量的树脂放于一定体积的氯化稀土溶液中,密封振荡一定时间后,取溶液用电感耦合等离子体质谱法分析各成分的质量浓度,并计算吸附率 A 和吸附量 Q ,mg/g。

$A = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$ (1)

$Q = (C_0 - C_e) \times V / m$ (2)

式中, C_0 、 C_e 分别为氯化稀土溶液中各成分的初始和平衡质量浓度,mg/L; V 为氯化稀土溶液体积,L; m 为干树脂质量,g。

1.2.2 溶解度试验

室温下,在不同浓度的氯化钠、盐酸或液碱溶液中加入过量氯化铅固体,搅拌 1 天后,用电感耦合等离子体质谱法分析溶液中铅的质量浓度 C_{Pb} 。

1.2.3 固定床连续试验

(1)将氯化稀土溶液(原液)过滤后,从上通入装有树脂的砂芯玻璃柱,从底部收集流出液,即吸附后液,用于车间后续生产工序;

(2)树脂吸附饱和后,用稀酸和水从上通入玻璃柱,对树脂进行清洗,洗出树脂中残留的氯化稀土溶液,得洗涤废水,返回至车间浸出工序;

(3)树脂清洗后,用洗脱液(液碱溶液)从上通入玻璃柱,从底部收集流出液,即洗脱后液;

(4)所得洗脱后液加入硫化物,通过控制硫化物的加入量和 ORP(氧化还原电位),进行硫化沉淀后,过滤,得硫化铅渣和液碱滤液。将液碱滤液返回前段工序,用于重新配制洗脱液。

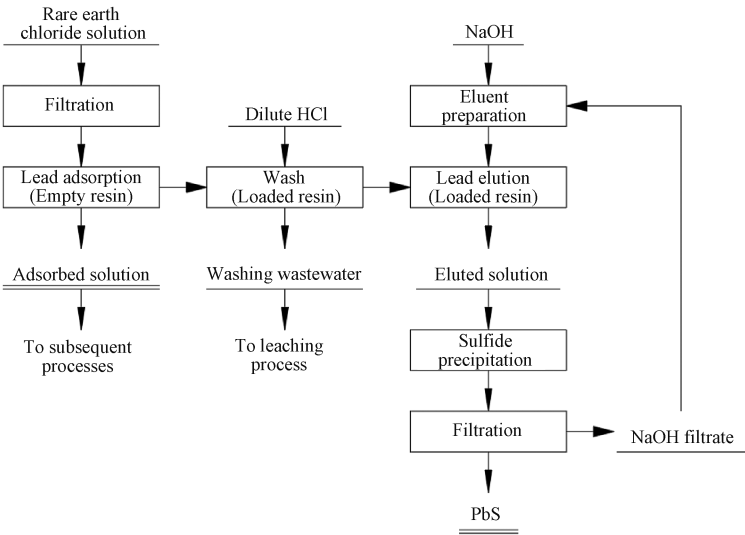


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram

在上述固定床连续试验中,在玻璃柱底部连续收集流出液,分析各成分的质量浓度。其中,干树脂吸附量 Q_0 (mg/g) 和总洗脱率 E (%) 计算方式如下。

$$Q_0 = \frac{\sum_{i=1}^n V_i(C_0 - C_i)}{m} \tag{3}$$

$$E = \frac{\sum_{j=1}^n V_j C_j}{Q_0 \times m} \times 100\% \tag{4}$$

式中, C_0 为原液中各成分的质量浓度, mg/L; $C_{i/j}$ 为第 i/j 个吸附后液/洗脱后液中各成分的质量浓度, mg/L; $V_{i/j}$ 为第 i/j 个吸附后液/洗脱后液的体积, L; Q_0 为干树脂吸附量, mg/g; m 为干树脂质量, g。

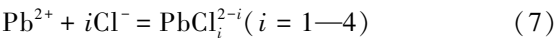
2 结果与讨论

2.1 氯化铅在氯离子溶液中形态和溶解度

在高浓度氯离子溶液中,氯化铅会存在溶度积平衡,同时,二价铅离子和氯离子会发生络合^[10,11], 如下所示:



$$K_{\text{sp}} = C_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^-}^2 \tag{6}$$



$$K_i = C_{\text{PbCl}_i^{2-i}} / (C_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^-}^i) \tag{8}$$

其中, 25 ℃ 时, K_{sp} 为 $10^{-4.68}$, K_1 至 K_4 分别为 $10^{1.28}$ 、 $10^{1.75}$ 、 $10^{2.12}$ 、 $10^{1.50}$ 。

根据式(6)和式(8), 25 ℃ 时, 在不同氯离子浓度情况下, Pb^{2+} 、 PbCl^+ 、 $\text{PbCl}_2(\text{aq})$ 、 PbCl_3^- 与 PbCl_4^{2-} 占总铅浓度 C_{Pb_T} 比例的分配比 α 分布图, 如图 2 所示。

根据图 2 可知, 随着 C_{Cl^-} 升高, Pb^{2+} 的分配比迅速降低, 而 PbCl_i^{2-i} 的分配比随之升高; 在 $C_{\text{Cl}^-} > 3 \text{ mol/L}$ 时, 溶液中主要的离子形态为 PbCl_3^- 和 PbCl_4^{2-} 。

室温下试验测得氯化铅在不同浓度氯化钠溶液或盐酸溶液中的饱和溶解情况, 以及根据式(6)和式(8)计算所得不同 C_{Cl^-} 溶液中的饱和 C_{Pb_T} 浓度情况, 如图 3 所示。

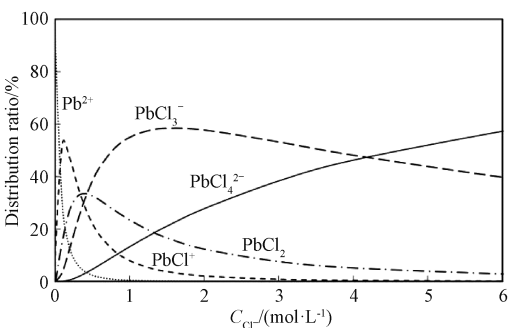


图 2 不同氯离子浓度下的铅氯形态分布图

Fig. 2 Distribution map of different lead chloride complexes under different chloride ion concentrations

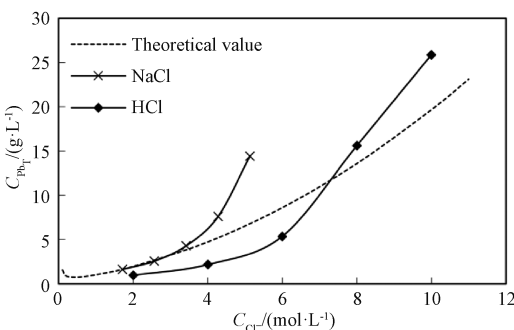


图 3 不同溶液情况下的 C_{Pb_T} 浓度

Fig. 3 C_{Pb_T} concentration under different solution conditions

根据图 3 中的理论计算值可知, 氯化铅在不同 C_{Cl^-} 溶液中, 随着 C_{Cl^-} 升高, C_{Pb_T} 浓度先略有降低后再升高; C_{Cl^-} 在 0.4 mol/L 附近时, C_{Pb_T} 浓度降至最低点; 同时, 升高温度对 C_{Pb_T} 有较大提升^[12,13]。对比试验测得氯化铅在 1.7 mol/L~5.1 mol/L 氯化钠溶液以及 2 mol/L~10 mol/L 盐酸溶液中的溶解度, 发现 C_{Pb_T} 也随着 C_{Cl^-} 而升高; 氯化钠浓度达 6 mol/L 左右时会出现结晶, 故未进行试验。试验结果与理论计算趋势接近, 但具体 C_{Pb_T} 有所不同; 在氯化钠溶液中, 可能受盐效应的影响, 提高了氯化铅的溶解度; 在盐酸溶液中, 可能受酸效应的影响, 降低了氯化铅的溶解度^[14]。

2.2 氯化铅在液碱溶液中形态和溶解度

在高浓度碱液中, 氢氧化铅会存在溶度积平衡, 同时, 二价铅离子和氢氧根离子会发生络合^[15],

如下所示:

$$\text{Pb}(\text{OH})_2=\text{Pb}^{2+}+2\text{OH}^- \tag{9}$$

$$K_{\text{sp}}=C_{\text{Pb}^{2+}}\cdot C_{\text{OH}^-}^2 \tag{10}$$

$$\text{Pb}^{2+}+i\text{OH}^-=\text{Pb}(\text{OH})_i^{2-i}(i=1-3) \tag{11}$$

$$K_i=C_{\text{Pb}(\text{OH})_i^{2-i}}/(C_{\text{Pb}^{2+}}\cdot C_{\text{OH}^-}^i) \tag{12}$$

其中,25 ℃时, K_{sp} 为 $10^{-15.1}$, K_1 至 K_3 分别为 $10^{6.3}$ 、 $10^{10.9}$ 、 $10^{13.9}$ [16]。

根据式(9)和式(11),25 ℃时,在不同 pH 情况下, Pb^{2+} 、 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 与 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 占总铅浓度 C_{Pb_T} 比例的分配比 α ,以及总铅浓度 C_{Pb_T} ,如图 4 所示。

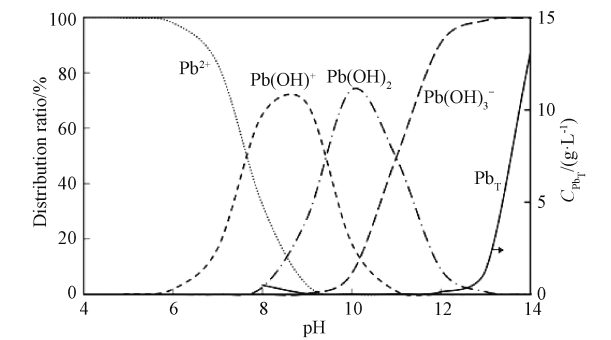


图 4 不同 pH 下的 C_{Pb_T} 浓度与不同铅氯形态分布图

Fig. 4 Distribution diagram of C_{Pb_T} concentration and lead chloride complexes at different pH values

根据图 4 理论计算结果可知,氯化铅在液碱溶液中,当 $\text{pH}>12$ 时,溶液中主要的离子形态为 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$;随着 C_{OH^-} 浓度升高, C_{Pb_T} 浓度会与 C_{OH^-} 成正比升高 [17]。

室温下试验测得氯化铅在不同浓度氢氧化钠溶液中的饱和溶解情况,如图 5 所示。

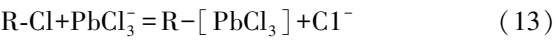
对比图 4 的理论计算结果和图 5 的试验结果可知,氢氧化钠浓度低于 3 mol/L 时,线性度较好,试验结果与理论计算结果变化趋势一致。随着氢氧化钠浓度进一步增大,氢氧化钠浓度过高,使得氢氧根活度变化不大,因此 C_{Pb_T} 浓度变化也不大。

2.3 振荡试验

2.3.1 振荡吸附试验

如图 2 所示,在氯化稀土溶液中,铅主要以

PbCl_3^- 和 PbCl_4^{2-} 形态存在。可利用胺基或聚胺类等阴离子型交换树脂,对 PbCl_3^- 和 PbCl_4^{2-} 进行吸附,如下所示。



分别取 1.0 g 不同类型的树脂,均加入 100 mL 表 1 所示氯化稀土溶液。在室温下,密封振荡吸附 1 天。试验结果如下表 2 所示。

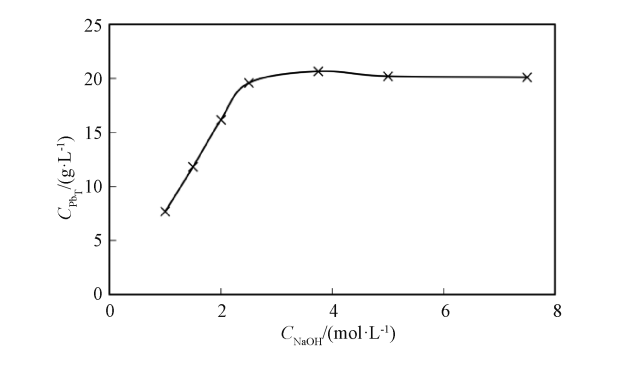


图 5 不同氢氧化钠浓度下的 C_{Pb_T} 浓度

Fig. 5 C_{Pb_T} concentration under different Sodium hydroxide concentrations

表 2 振荡吸附试验结果			
Table 2 Vibration adsorption test results			
Resin type	$C_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$A/$ %	$Q/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
Polystyrenic macroporous weak base anion resin	818.4	18.6	18.70
Polystyrenic macroporous strong base anion resin	931.7	7.3	7.35
Polyacrylic macroporous polyamine chelating resin	581.2	42.2	42.40

由表 2 可知,大孔弱碱型聚苯乙烯树脂、大孔强碱型聚苯乙烯树脂和大孔聚胺型聚丙烯酸树脂,这三种阴离子型交换树脂对氯化稀土溶液中的铅均有吸附能力,但大孔聚胺型聚丙烯酸树脂(HSJ-H403)吸附量最大,因此后续试验选用大孔聚胺型聚丙烯酸树脂进行试验。

2.3.2 振荡洗脱试验

取若干份 5.0 g 吸附饱和后的大孔聚胺型树脂,分别加入 50 mL 不同类型的洗脱液,在一定温度下,密封振荡 6 h。不同酸性洗脱液洗脱试验结果如表 3 所示。

表 3 酸性洗脱液振荡洗脱试验结果

Table 3 Results of vibration elution test with acidic eluent

Eluent component	E/%	Temperature/℃
300 g/L NaCl+0.3 mol/L HCl	22.3	60
15% H ₂ SO ₄	0.5	60
20% HCl	7.1	60

不同氢氧化钠浓度洗脱液,在不同温度下,洗脱试验结果如图 6 所示。

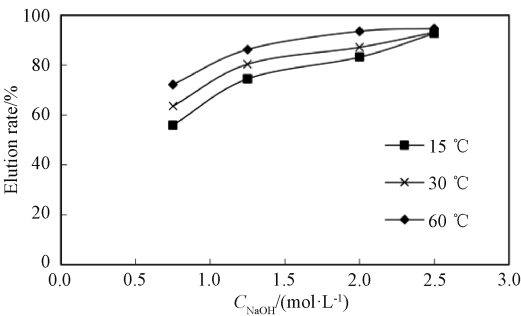


图 6 不同氢氧化钠浓度和温度下的洗脱效果

Fig. 6 Elution effect under different sodium hydroxide concentrations and temperatures

上述结果表明:(1)用酸性溶液对该树脂中吸附的铅洗脱效果不好,但用氢氧化钠的洗脱效果较好,主要是胺基或聚胺类阴离子型交换树脂本身用碱再生效果较好;而且根据图 3 和图 5 可知,溶剂浓

度较低时,氯化铅在氢氧化钠中的溶解度高于酸性溶液。(2)用氢氧化钠洗脱时,提高温度可以提高洗脱率,但当氢氧化钠浓度达到 2.5 mol/L 时,温度的影响不大。(3)基于图 5 和图 6 的结果,采用 2.5 mol/L 氢氧化钠进行洗脱效果最优,在 15 ℃~60 ℃范围内,洗脱率均可达 95%左右。

2.4 固定床连续试验

2.4.1 固定床连续吸附试验

将表 1 所述氯化稀土溶液,在室温下,以 5 BV/h (BV:树脂体积)的速度通过装有 50 g 大孔聚胺型树脂的玻璃柱,其中,树脂体积 75 mL,填充高度为 40 cm,间隔 125 mL 取吸附流出液,得吸附后液,分析吸附后液中铅质量浓度,计算吸附率和吸附量,如图 7 所示。

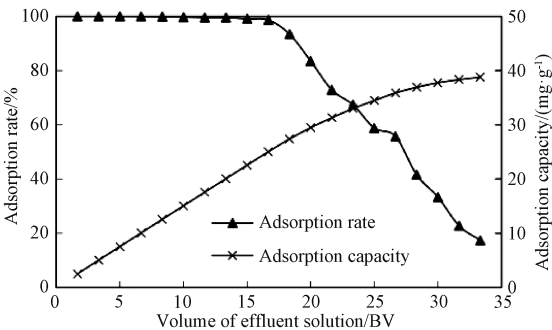


图 7 连续吸附试验吸附率和吸附量曲线

Fig. 7 Continuous adsorption test adsorption rate and adsorption capacity curve

由图 7 可知,该吸附曲线吸附效果较好,前 15 BV 流出液中铅的吸附率均大于 99%;将前 15 BV 流出液混合后,分析主要元素浓度,结果如下表 4 所示。

表 4 前 15 BV 流出液吸附前后平均成分

Table 4 Average composition of the first 15 BV effluent before and after adsorption

Elemental composition	La	Ce	Pb	Ba	Ca	Mg	Cu
Initial solution/(g/L)	206.2	18.3	1.005	2.64	2.32	0.09	0.006
Adsorbed solution/(g/L)	205.9	18.1	0.0026	2.62	2.29	0.088	0.00049
A/%	0.1	1.1	99.7	0.8	1.3	2.2	91.8

从表 4 可知,该树脂对 Pb 和 Cu 都有很好的吸附效果,平均吸附率分别为 99.7% 和 91.8%,对其余元素几乎不吸附。对 Cu 的吸附较好,是因为铜离子在高浓度氯离子体系下,会生成铜氯络合物离子^[18]。吸附 33.3 BV 氯化稀土溶液后,合计铅的总吸附量为 38.77 mg/g。

2.4.2 固定床连续洗脱试验

常温下,先用 200 mL 的 pH=3 的稀盐酸溶液,对 2.4.1 节吸附后的树脂进行清洗后,再以 1.5 BV/h 的速度进洗脱液(2.5 mol/L 氢氧化钠溶液)进行洗脱再生。间隔 50 mL 取洗脱流出液,得洗脱后液,分析洗脱后液中铅质量浓度,计算洗脱率,如图 8 所示。

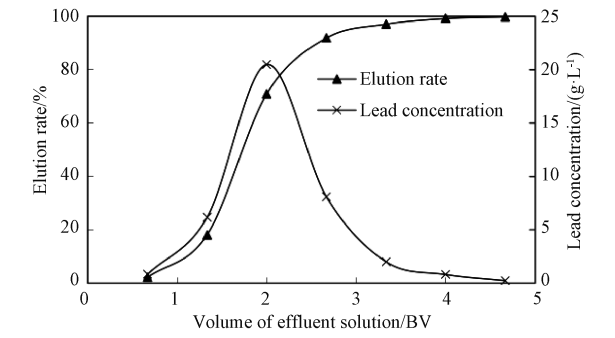


图 8 连续洗脱试验洗脱率和洗脱后液铅浓度曲线

Fig. 8 Continuous elution test elution rate and post-elution liquid lead concentration curve

由图 8 可知,用 350 mL 液碱进行洗脱再生后,洗脱率可达 99%;且流出液体积为 2 BV 时,洗脱后液中铅浓度达到最高 20.48 g/L。将洗脱后液合并后,测定其主要元素浓度,结果如下表 5 所示。

表 5 洗脱后液平均成分/(g/L)

Table 5 Average composition of eluted solution/(g/L)						
La	Ce	Pb	Ba	Ca	Mg	Cu
0.170	0.040	5.530	0.080	0.023	0.002	0.037

从表 5 可知,洗脱后液中除含大量铅外,还含有少量稀土,主要是树脂洗脱前洗涤不彻底所带入的。

2.4.3 洗脱后液除铅试验

硫化铅在温度低于 100 ℃ 和常压条件下,几乎不溶于氢氧化钠溶液^[17]。可用硫化法沉淀回收洗脱后液中的铅,沉淀铅后的氢氧化钠溶液,补充少量浓液碱或片碱提高浓度后,可重新作为洗脱液进行树脂的洗脱再生。

常温下,在表 5 所得洗脱后液中,搅拌的同时缓慢加入硫化钠溶液,并检测 ORP 值变化。随着硫化钠溶液的加入,溶液中迅速生成黑色沉淀,同时 ORP 值迅速降至-200 mV 左右,然后缓慢降低。当 ORP 值降至-350 mV 左右时,测得滤液中铅浓度为 0.66 g/L。当 ORP 值降至-400 mV 左右时,测得滤液中铅浓度为 0.15 g/L。然后,随着硫化钠溶液的继续加入,ORP 值会突变降至-550 mV 左右,测得滤液中铅浓度为 0.01 g/L。硫化沉淀后的滤液返回前端用于洗脱液配制时,为避免 S²⁻ 过量所造成的回用于树脂洗脱再生时在树脂柱中生成的硫化铅沉淀,可将洗脱后液硫化沉淀的 ORP 控制在 -400 mV±50 mV,使溶液中的铅不完全沉淀。

对硫化铅渣用 X 射线荧光光谱分析(XRF),所得结果如表 6 所示。

表 6 硫化铅干渣 XRF 结果/%

Table 6 XRF results of Lead(II) sulfide dry slag/%							
Pb	S	Na	La	O	Cl	Nd	Ce
75.100	11.700	4.610	2.680	2.540	1.210	0.811	0.642
Pr	Ca	Hg	Zn	Cu	Si	Al	Ni
0.204	0.197	0.071	0.032	0.031	0.018	0.012	0.011

根据硫化铅渣 XRF 扫描结果,硫化铅干渣中铅含量可达 75.1%,稀土 La、Ce、Pr 和 Nd 的含量合计为 4.34%,还含少量钠等元素。

3 结论

1. 对于酸性和中性溶液,氯化铅在氯离子溶液中,随 C_{Cl⁻} 升高,C_{PbT} 浓度先略有降低后升高。当 C_{Cl⁻}>3 mol/L 时,溶液中主要的离子形态为 PbCl₃

和 PbCl_4^{2-} ; 此铅氯络合阴离子可被大孔聚胺型树脂吸附, 振荡试验的吸附量可达 42.4 mg/g。

2. 氯化铅在 $\text{pH} > 12$ 的液碱溶液中, 主要以 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 离子形态存在; 当氢氧化钠浓度低于 3 mol/L 时, C_{Pb_T} 浓度与 C_{OH^-} 浓度几乎成正比; 但氢氧化钠浓度再进一步增大时, C_{Pb_T} 浓度变化不大。大孔聚胺型树脂吸附的铅, 易被液碱溶液洗脱再生; 用 2.5 mol/L 氢氧化钠进行洗脱最优, 常温振荡试验的洗脱率可达 95% 左右。

3. 采用大孔聚胺型树脂对氯化稀土溶液进行固定床连续吸附试验时, 前 15 BV 的吸附后液, Pb 和 Cu 的平均吸附率分别为 99.7% 和 91.8%, 对其余元素几乎不吸附。用 2.5 mol/L 氢氧化钠溶液进行连续洗脱时, 洗脱率可达 99%, 洗脱后液铅浓度最高可达 20.48 g/L。洗脱后液用硫化钠进行硫化沉淀, 得硫化铅的干渣铅含量可达 75.1%。

4. 相对于传统工艺对氯化稀土溶液直接进行硫化除铅, 本工艺避免了在酸性环境下进行硫化, 解决了传统工艺会产生硫化氢的安全问题; 所得硫化铅渣的铅含量高、稀土含量小, 减少了传统工艺中铅渣夹带稀土造成的经济损失。

参考文献:

- [1] 程建忠, 车丽萍. 中国稀土资源开采现状及发展趋势[J]. 稀土, 2010, 31(2): 65-69, 85.
Cheng J Z, Che L P. Current mining situation and potential development of rare earth in China[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(2): 65-69, 85.
- [2] 卜云磊, 张力, 邱克辉. 氟碳铈矿精矿焙烧稀土浸出新工艺研究[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(6): 761-769.
Bu Y L, Zhang L, Qiu K H. Study on leaching rare earths from bastnaesite treated by roasting[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017, 35(6): 761-769.
- [3] 杨庆山, 杨涛. 氟碳铈矿的冶炼新工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2014, 42(1): 1-4.
Yang Q S, Yang T. Study on new smelting process of bastnaesite[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2014, 42(1): 1-4.
- [4] 赵仕林. 四川氟碳铈矿环境友好湿法冶炼工艺及理论研究[D]. 成都: 四川大学, 2002.
Zhao S L. Study on Environmental Friendly Hydrometallurgical Process and Theory of Bastnaesite in Sichuan [D]. Chengdu: Sichuan University, 2002.
- [5] 陆薇宇, 温静娴. 四川某稀土矿工艺矿物学研究[J]. 矿业工程, 2016, 14(3): 6-9.
Lu W Y, Wen J X. Process mineralogy study washability evaluation of a rare earth ore containing arsenic in Sichuan[J]. Mining Engineering, 2016, 14(3): 6-9.
- [6] 洪秋阳, 李波, 梁冬云. 氟碳铈矿型稀土矿石工艺矿物学研究[J]. 稀土, 2015, 36(4): 148-151.
Hong Q Y, Li B, Liang D Y. Process mineralogy of a rare earth ore dominated by bastnaesite [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(4): 148-151.
- [7] 毕新雨. 高浓度氯化稀土溶液除铅和锌的工艺研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2021.
Bi X Y. Reserach on the Process of Removing Lead and Zinc from High Concentration Rare Earth Chloride Solution [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2021.
- [8] 肖桐. 萃取法去除氯化稀土溶液中铅的工艺研究[J]. 稀土, 2004, 25(5): 68-70.
Xiao T. Process study of removing lead from RE chloride by extraction[J]. Chinese Rare Earths, 2004, 25(5): 68-70.
- [9] 姚佳, 曾明, 陈雪松, 等. 一种氯化稀土料液电解除铅工艺[P]. 中国: CN106086937B, 2018-10-12.
Yao J, Zeng M, Chen X S, et al. A Lead Removal Process by Electrolysis from Rare Earth Chloride Solution [P]. China: CN106086937B, 2018-10-12.
- [10] 郑蒂基. 铅氯络合离子生成反应的平衡常数[J]. 中南矿冶学院学报, 1981, 12(4): 10-15.
Zheng D J. Equilibrium constants for the formation reactions of Lead (II)-chloro complexes [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 1981, 12(4): 10-15.
- [11] 王庆祥, 郑蒂基, 傅崇说. 关于氯化物溶液中铅、银结晶分离的理论分析[J]. 中南矿冶学院学报, 1983, 14(2): 121-128.

- Wang Q X, Zheng D J, Fu C Y. A theoretical analysis on the crystallization separation of lead and silver in chloride solution[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 1983, 14(2): 121-128.
- [12] 王晨宇. 从钢铁冶炼尘泥中选择性浸出铅、银、锌的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- Wang C Y. Study on Selective Leaching of Lead, Silver and Zinc from Steel Smelting Dust and Mud [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [13] 龙怀中. 方铅矿——软锰矿协同浸出直接制备铅、锰氧化物的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- Long H Z. Study on the Direct Preparation of Zinc and Manganese Oxide by Co-extraction from Galena and Pyrolusite [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [14] 张向前, 丘自力. 沉淀的溶解度及其影响因素[J]. 商丘职业技术学院学报, 2008, 7(5): 100-103.
- Zhang X Q, Qiu Z L. Precipitation solubility and its impact factors[J]. Journal of Shangqiu Vocational and Technical College, 2008, 7(5): 100-103.
- [15] 杨文, 吴海国, 李婕, 等. 碳酸铅物料碱浸试验研究[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(5): 45-47.
- Yang W, Wu H G, Li J, et al. Experimental study on leaching from lead carbonate with sodium hydroxide[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2014, 30(5): 45-47.
- [16] 张刚, 赵中伟, 李江涛, 等. 氢氧化钠分解钼酸铅矿的热力学分析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(5): 902-906.
- Zhang G, Zhao Z W, Li J T, et al. Thermodynamics analysis on sodium hydroxide decomposition of wulfenite [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2008, 39(5): 902-906.
- [17] 郭翠香. 碱浸—电解法从含铅废物和贫杂氧化铅矿中提取铅工艺及机理[D]. 上海: 同济大学, 2008.
- Guo C X. Leaching-electrowinning Process of Extraction of Metallic Lead from Lead Bearing Wastes and Low-grade Lead Oxide Ore[D]. Shanghai: Tongji University, 2008.
- [18] 张艳清, 李和平, 刘庆友, 等. 室温氯化铜-氯化钠溶液中铜氯络合物浓度的电化学分析[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6): 732-736.
- Zhang Y Q, Li H P, Liu Q Y, et al. Electrochemical analysis of the concentration of cupric chloride complex in CuCl_2 -NaCl solution at room temperature[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(6): 732-736.

Study on the Process of Adsorptive Removing Lead from Rare Earth Chloride Solution

XIA Dong¹, JIANG Xiao-yun^{1*}, GUO Hui², YI Ya-nan¹, LIU Ya-qian¹

(1. Changsha Hasky Environmental Protection Science and Technology Development Co., Ltd., Changsha 410000, China;

2. Zhongxi (Liangshan) Rare Earth Co., Ltd., Mianning 615600, China)

Abstract: The morphology and solubility of Lead(II) chloride in chloride ion solution and liquid alkali solution were studied through experiment and calculation; In chloride ion solutions with $\text{Cl}^- > 3 \text{ mol/L}$, the ions mainly exist in the form of PbCl_3^- and PbCl_4^{2-} ions; In liquid alkali solutions with $\text{pH} > 12$, the ions mainly exist in the form of $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ ions. The rare earth chloride solution was adsorbed by macroporous polyamine resin to remove lead, the adsorption capacity of the oscillation test can reach 42.4 mg/g; The fixed bed continuous adsorption test showed that the average adsorption rates of Pb and Cu in the first 15 BV adsorbed solution were 99.7% and 91.8% respectively; Using 2.5 mol/L sodium hydroxide for elution regeneration, the elution rate can reach 99%, and the highest lead concentration in the eluted solution can reach 20.48 g/L; The eluent uses sodium sulfide to precipitate lead, lead sulfide residue with 75.1% dry base lead content was obtained by precipitation of lead with sodium sulfide in the eluted solution.

Key words: bastnaesite; rare earth chloride; adsorption; removing lead; complex