

北京大学百年化学经典

化学卷

中国科学技术
经·典·文·库

稀土的溶剂萃取

徐光宪 袁承业 等 著



科学出版社

www.sciencep.com

西安大学工程图书馆



第 3 册

稀土的溶剂萃取

傅成德 编著

中国科学技术经典文库
北京大学百年化学经典

稀土的溶剂萃取

徐光宪 袁承业 等 著

科学出版社

内 容 简 介

本书系统论述与稀土萃取有关的化学及化工问题。内容分绪论,稀土元素化学,稀土萃取化学,稀土萃取剂,萃取剂的化学结构与性能,串级萃取理论和萃取设备共七章。前五章讨论与稀土萃取有关的基础化学,介绍常用稀土萃取剂的性能和萃取机理及如何筛选开发新的性能优良的稀土萃取剂;第六章介绍最优化串级萃取工艺参数的计算方法,第七章简单介绍各种萃取设备和有关的设计计算。

本书所述原理也适用于其他稀有金属及有色金属的萃取分离,故可供稀土、稀有及有色金属冶炼的生产、科研和设计单位的专业人员参考,也可作为高等院校无机化学,萃取化学,稀土化学,稀有金属化学与工艺及湿法冶金专业的补充教材。

图书在版编目(CIP)数据

稀土的溶剂萃取/徐光宪,袁承业等著. —北京:科学出版社,2010
(中国科学技术经典文库·北京大学百年化学经典)

ISBN 978-7-03-027345-1

I. 稀… II. ①徐… ②袁… III. 稀土金属-溶剂萃取 IV. TF845.04

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 076661 号

责任编辑:操时杰 杨 震/责任校对:赵桂芬
责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

装 订 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1987 年 9 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2010 年 5 月第三次印刷 印张: 33 1/2

印数: 5 001—6 500 字数: 438 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《北京大学百年化学经典》序

——传承与创造

大学是继承、传播、探求和创造知识的主要场所，通过知识的传承与发现来教育和培养人才，推动社会的发展与进步。图书是知识传承和发展的重要媒介。在北京大学纪念化学学科创立一百周年之际，科学出版社隆重推出《北京大学百年化学经典》系列丛书，以示庆贺与纪念。

北京大学化学与分子工程学院（以下简称化学学院）的前身系 1910 年成立的京师大学堂格致科化学门，是时满清当局正尝试维新、推行癸卯新学制。1910 年 4 月 30 日，化学门招收了 7 名首届学生；1917 年开始招收研究生，首批共 14 人。1919 年，化学门正式更名为化学系。1952 年全国院系调整中，清华大学和燕京大学的化学系正式并入北京大学，成立新的北京大学化学系。1994 年更名为化学与分子工程学院。2001 年，原北京大学技术物理系的应用化学专业也融入到化学学院。

百年以来，北京大学化学学科走过了风风雨雨，始终站在中国化学教育和科学研究的前列，肩负着培养化学人才的重任。历经民国时期的初奠基石，抗战时期的艰苦奋斗，建国初期的调整发展和改革开放后的华章新谱，一代又一代的北大化学人默默耕耘，取得了累累硕果。北京大学化学学科在过去的一个世纪里培养了近 15 000 名专业人才，其中本科生约 12 000 名，硕士生约 1600 名，博士生 1000 余名。他们在国内外各行各业中为科学进步和社会发展做出了自己的贡献。

这套《北京大学百年化学经典》选编了北大化学前辈和同仁新中国成立以来在科学出版社出版的十部著作进行再版。按照出版顺序，它们分别为：傅鹰编著《化学热力学导论》，唐有祺著《统计力学及其在物理化学中的应用》和《对称性原理》，冯新德著《高分子合成化学》，黄子卿著《电解质溶液理论导论》，高小霞等编著《电分析化学导论》，刘元方等著《放射化学》，张锡瑜等编著《化学分析原理》，徐光宪等著《稀土的溶剂萃取》，以及周其凤等著《液晶高分子》。

这些著述堪称经典，从一个侧面反映了北京大学化学学科发展历程，以及教学与科研相长、理论与实验并重、基础与应用共举的学术传统，也反映出前辈们潜心学术、一丝不苟和追求卓越的科学精神。如今是知识爆炸的时代，知识的更新日新月异，然而经过时间与学术考验的经典知识依然是我们创新知识的根基与出发点。阅读这些经典著作，我们可以领略到北大化学前辈与同仁们对于化学这一基础学科基本原理的系统归纳、分析梳理和深刻理解。

需要说明的是，该系列丛书选编的只是科学出版社出版过的部分经典著作，不包括新出版的若干重要著作和由其他出版社出版的著述。事实上，北京大学化学同仁百年来出版了许多教材与专著，在国内外形成了重要影响。在北京大学化学学科创立初期的 1914 年，第一任系主任俞同奎先生就主持编写了系列教材，包含《无机化学》、《有机化学》、《物理化学》、《分析化学》和《应用化学》，由北京大学出版部出版，是中国首批大学化学教材。20 世纪 50 年代以来，徐光宪先生的《物质结构》和邢其毅先生的《有机化学》等各种经典教材也影响了我国几代化学学子。

《北京大学百年化学经典》系列丛书的筹划出版得到了科学出版社的大力支持，我们衷心感谢参与丛书编辑出版工作的全体编辑人员为此付出的辛勤工作，同时祝愿北京大学化学学院在新的世纪里继往开来、再创辉煌！



北京大学化学与分子工程学院 院长

中国科学院院士

2010 年 4 月

前 言

我国稀土资源极其丰富，作为稀土分离主要技术的溶剂萃取在我国也有较大的发展，我们已有不少性能优良的具有特色的稀土萃取剂和萃取体系，我国的稀土萃取化学与工艺，特别是萃取剂的结构与性能研究，萃取机理研究新方法以及串级理论已达到较高水平，进入国际先进行列。在中国稀土学会的领导和组织下，已举行过四次全国性的稀土萃取化学会议。为了及时总结经验，进一步提高水平，本书就稀土萃取的有关化学问题作若干系统论述。

本书共分七章，第一、四、五章由袁承业撰写；第二、三章由徐光宪、吴瑾光、高宏成撰写；第六章由徐光宪、李标国撰写；第七章萃取设备和设计由长沙有色冶金设计院王兴林同志撰写。中国科学院上海有机化学研究所严小敏同志和北京大学高宏成同志校核全书并进行部分制图及誊写工作。

本书主要总结我国在稀土萃取方面的研究工作，有一定特色，但限于作者们的学术水平，书中缺点、错误在所难免，欢迎读者批评指正。

徐光宪 袁承业

目 录

第一章 绪论	1
第一节 稀土元素及其分布.....	1
第二节 稀土元素的特性和用途.....	4
第三节 稀土元素的分离.....	5
第二章 稀土元素化学	7
第一节 稀土元素的电子层结构与价态.....	7
1. 稀土元素的电子层结构.....	7
2. 稀土元素的价态.....	7
第二节 稀土元素及其化合物的性质.....	9
1. 镧系收缩.....	9
2. 稀土金属原子半径.....	10
3. 镧系收缩和稀土分组的关系.....	11
4. 稀土元素的化学通性.....	12
5. 稀土离子的电子能级.....	12
6. 稀土的吸收光谱及其应用.....	16
第三节 稀土络合物化学概述.....	17
1. 镧系元素络合物与过渡金属络合物的比较.....	17
2. 稀土元素的配位数.....	18
3. 配位数的测定.....	20
第四节 稀土的无机配位体络合物.....	23
1. 稀土离子的水合作用.....	23
2. 稀土离子的水解.....	25
3. 稀土的卤素络合物.....	27
4. 稀土离子与含氧酸根络合物.....	28
5. 稀土与其他无机配位体络合物.....	30
6. 小结.....	30

第五节 稀土的含氧有机配位体络合物·····	31
1. 含 C—O 键的配位体·····	32
2. 含 N—O 键的配位体·····	36
3. 含 P—O 键的配位体·····	55
4. 含 As—O 键的配位体·····	60
5. 含 S—O 键的配位体·····	61
6. 含 Se—O 键的配位体·····	67
第六节 稀土的氨羧络合物·····	67
1. 稀土离子与各种氨羧试剂间络合物的形成·····	67
2. 稀土氨羧络合物的稳定性·····	70
第七节 稀土的其他有机配位体络合物·····	74
1. 稀土与含氮配位体的络合物·····	74
2. 稀土与含硫配位体的络合物·····	79
第八节 稀土的多元络合物·····	81
1. 稀土的混合配位体络合物·····	82
2. 双核或多核络合物·····	83
参考文献·····	87
第三章 稀土萃取化学·····	89
第一节 引言·····	89
1. 萃取化学发展简史·····	89
2. 萃取化学中的一些名词和符号·····	90
第二节 萃取体系分类法·····	97
1. 简单分子萃取体系·····	98
2. 中性络合萃取体系·····	99
3. 酸性络合萃取体系或螯合萃取体系·····	100
4. 离子缔合萃取体系·····	100
5. 协同萃取体系·····	100
6. 高温萃取体系·····	101
7. 混合或过渡萃取机理·····	101
第三节 分配定律和萃取平衡·····	101
1. 分配定律和分配常数·····	101
2. Δ 与萃取自由能 ΔF° ·····	103

3. 络合物的分级平衡理论	104
4. 分配比 D 和分配常数 K 的关系	105
5. 复杂的无机物萃取体系的平衡	106
第四节 溶解度规律和溶剂分类	107
1. 相似性原理	107
2. 溶剂的分类	108
3. 各类溶剂的互溶性规律	110
第五节 影响萃取率的各种因素	112
1. 空腔作用 E_{Aq-Aq} 和 E_{S-S}	113
2. 离子水化作用	116
3. 亲水基团作用	117
4. 螯合作用	119
5. 中性溶剂络合作用	122
6. 协萃作用	123
7. 抑萃络合作用	123
8. 助萃络合作用	123
9. 金属离子的水解聚合作用	124
10. 盐析作用	124
11. 溶剂氢键作用 ($M-S$ 作用)	124
12. 离子缔合作用	125
第六节 酸性络合萃取	127
1. 概述	127
2. 基本反应	128
3. 影响分配比和分离系数的各种因素	132
4. 酸性磷萃取剂	137
5. 羧酸类萃取剂	150
第七节 酸性络合萃取体系中微乳状液的形成	151
1. 概述	151
2. 环烷酸萃取体系	154
3. 酸性磷萃取体系	164
第八节 离子缔合萃取	172
1. 硝酸甲基三烷基铵萃取铀的机理	173

2. 硝酸甲基三烷基铵-DTPA 络合交换萃取分离镨钕·····	182
3. N 263-硝酸盐体系萃取分离钪和轻稀土·····	191
4. N 263-硫氰酸体系萃取分离钪和重稀土·····	193
5. 季铵盐萃取剂中微乳状液的形成·····	194
第九节 中性络合萃取·····	195
1. 中性磷氧萃取剂的基本反应·····	195
2. 影响分配比和分离系数的各种因素·····	199
第十节 协同萃取体系·····	205
参考文献·····	208
第四章 稀土萃取剂·····	210
第一节 稀土萃取剂的化学问题·····	210
第二节 萃取剂的合成·····	210
1. 磷酸三丁酯 (TBP)·····	210
2. 甲基磷酸二异戊酯 (DAMP)·····	211
3. 甲基磷酸二仲辛酯 (P350)·····	218
4. 异丙基磷酸二异辛酯 (P277)·····	219
5. 丁基磷酸二丁酯 (DBBP)·····	221
6. 二丁基磷酸丁酯 (BDBP)·····	222
7. 氧化三辛基膦 (TOPO)·····	223
8. 甲基异丁基酮 (MIBK, Hexone)·····	223
9. N, N-二仲辛基乙酰胺 (N503)·····	224
10. β -支链伯醇 (A1416)·····	226
11. 磷酸二异辛酯 (P204)·····	227
12. 磷酸二仲辛酯 (P215)·····	229
13. 磷酸单月桂酯 (P501)·····	230
14. 磷酸单烷基酯 (P538)·····	231
15. 异辛基磷酸单异辛酯 (P507)·····	232
16. 二异辛基磷酸 (P277)·····	234
17. 叔碳酸 (C547)·····	235
18. 噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA)·····	236
19. 5,8-二乙基-7-羟基十二烷酮肟 (N509)·····	238
20. 2-羟基-5-辛基二苯甲酮肟 (N510)·····	240

21. 2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟 (N530).....	245
22. 7-十二烯基-8-羟基喹啉 (N601).....	247
23. 多支链十六烷基伯胺 (N116)	250
24. β -取代多支链伯胺 (Amine 21F811)	254
25. 仲碳伯胺 (N1923)	257
26. 三正庚胺 (N208)	259
27. 三正辛胺 (N204)	262
28. 三烷基胺 (N235)	271
29. 氯化甲基三烷基铵 (N263)	273
第三节 稀土萃取剂的分析鉴定.....	274
1. 意义和内容	274
2. 常用方法及应用范围	275
3. 中性磷类萃取剂的分析鉴定	285
4. 中性含氧萃取剂的分析鉴定	297
5. 酸性磷类萃取剂的分析鉴定	303
6. 酸性含氧萃取剂的分析鉴定	321
7. 螯合萃取剂的分析鉴定	324
8. 胺类萃取剂的分析鉴定	337
参考文献.....	346
第五章 萃取剂的化学结构与性能.....	349
第一节 引言.....	349
第二节 溶剂萃取中的硬软酸碱定律.....	351
第三节 影响萃取剂性能的主要结构效应.....	353
1. 配位原子或基团的反应性	353
2. 结构空间效应	362
3. 溶解度效应	370
第四节 萃取剂结构-性能的模式识别处理	371
1. 线性变换分类	371
2. K 最近邻分类规律	373
第五节 分子轨道法在萃取剂的结构-性能研究中的应 用.....	375
1. 微扰分子轨道 (PMO) 法	375

2. Hückel 分子轨道 (HMO) 法·····	375
第六节 溶剂萃取中的反应性-选择性原理·····	387
参考文献·····	389
第六章 串级萃取理论 ·····	392
第一节 引言及符号表·····	392
第二节 逆流萃取·····	396
1. 萃余分数公式·····	396
2. 纯化倍数·····	398
3. 逆流萃取公式的应用·····	398
第三节 分馏萃取的基本关系式·····	401
1. 基本假设·····	402
2. 水相进料体系的物料平衡·····	403
3. 有机相进料体系的物料平衡·····	406
4. 纯化倍数与萃余分数·····	407
第四节 分馏萃取的最小萃取比方程·····	410
1. 水相进料·····	410
2. 有机相进料·····	413
3. 各种条件下的工艺参量极值·····	414
第五节 恒定萃取比体系的级数公式·····	415
第六节 求级数的纯度对数图解法·····	417
1. 纯度平衡线方程·····	418
2. 纯度操作线方程——萃取段·····	420
3. 纯度操作线方程——洗涤段·····	420
4. 纯度平衡线与操作线的交点·····	421
5. 应用实例·····	422
第七节 解析法求级数的计算公式·····	425
1. 萃取段级数公式·····	425
2. 洗涤段级数公式·····	426
3. 应用实例·····	427
4. 级数公式的验证·····	429
第八节 最优萃取比的选择·····	435
1. 最优化的标准·····	436

2. 最优萃取比方程	437
3. 最优回萃比公式和回洗比公式	438
4. 极值公式的应用	442
第九节 最优化串级萃取工艺设计的步骤和应用实例	446
1. 设计步骤	446
2. 应用实例	451
第十节 串级萃取动态平衡的数学模拟和计算程序	462
1. 影响排级比的各种因素	462
2. 逆流萃取达到平衡过程的数学模拟	470
3. 计算的框图	474
第七章 萃取设备和计算	480
第一节 几个基本概念	480
1. 萃取速度	480
2. 传质单元高度和传质单元数	481
3. 理论级当量高度	483
4. 级效率	483
5. 纵向混合	484
6. 分散相滞液量	485
7. 设备的效率因素	486
第二节 提高萃取设备效率的途径	487
第三节 萃取设备的分类	489
第四节 萃取设备简介	490
1. 箱式混合澄清槽	490
2. 无外加能量的塔式设备	493
3. 搅拌筛板塔	495
4. 搅拌填料塔	495
5. 转盘塔	496
6. 脉冲筛板塔	498
7. 振动筛板塔	500
8. 离心萃取器	502
第五节 萃取设备的要求和选择	505
1. 对萃取设备的要求	505

2. 萃取设备的选择.....	505
第六节 萃取设备的设计计算.....	510
1. 箱式混合澄清槽的设计计算.....	510
2. 塔式设备的计算.....	517
参考文献.....	520

第一章 绪 论

第一节 稀土元素及其分布

稀土元素包括周期表中原子序数从 57 至 71 的镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb) 和镱 (Lu) 15 种镧系元素,以及在化学性质上与它们相近的钪 (Sc) 和钇 (Y),共 17 种元素。稀土元素常见的是三价,它们属于周期表中第 IIIB 族。

稀土元素均存在于自然界,其中钷过去认为自然界中没有,现在已证明钷 (^{147}Pm , 半衰期 2.7 年)存在于天然铀矿中。这是因为在高品位富铀矿中有足够的中子流强度,使之缓慢地进行核裂变,形成了钷。

在这 17 种稀土元素中,钪与其他 16 种元素在自然界中共生关系不太密切,性质也不十分接近,所以也有人把它列入稀土元素之列。除钪以外,根据它们的物理化学性质,人们常把稀土元素分为轻、重两组或轻、中、重三组。两组分类法是以钆为界,称钆以前的镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕七个元素为轻稀土元素,或铈组稀土元素。钆和钆以后的铽、镝、钬、铒、铥、镱、镱及钇九个元素为重稀土元素或钇组稀土元素。因为钇的离子半径在重稀土元素范围,化学性质与重稀土相似,自然界中又常与重稀土共存,所以把钇归为重稀土组。三组分类法没有严格的标准,可以按它们的溶解度及其非水溶液化学特性来分类。如按稀土硫酸复盐溶解度大小,则可分为难溶性的铈组(镧、铈、镨、钕、钐)、微溶性的钐组(铕、钆、铽、镝)和可溶性的钇组(钇、铈、铒、铥、镱、镱),但相邻稀土盐的溶解度差别很小,分组界限不明显,所以现常以其非水溶液化学特性,即

表 1-1 各种元素在地壳中的重量百分数^[1]