

非皂化体系 萃取分离轻稀土元素

■ 常宏涛 著

 冶金工业出版社
www.cnmip.com.cn

非皂化体系 萃取分离轻稀土元素

常宏涛 著

冶金工业出版社

2016

内 容 提 要

本书共分6章,第1、2章介绍了皂化和非皂化体系萃取分离轻稀土元素的理论及实验方法,第3~5章分别介绍了 $P_{204}-HCl-H_3AOH$ 体系萃取分离的基本参数、萃取机理、萃取动力学,第6章介绍了 $P_{507}-N_{1923}$ 体系协同萃取轻稀土元素。

本书可供有关的科研院所、工矿企业的科研人员、工程技术人员及管理人员阅读,也可供高等院校冶金类、材料类、化学与化工类等相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

非皂化体系萃取分离轻稀土元素/常宏涛著. —北京:
冶金工业出版社, 2016. 9

ISBN 978-7-5024-7340-2

I. ①非… II. ①常… III. ①萃取—化工过程—应用—
稀土金属—有色金属冶金 ②分离—化工过程—应用—
稀土金属—有色金属冶金 IV. ①TF845

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第223845号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨秋奎 美术编辑 杨帆 版式设计 杨帆

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7340-2

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2016年9月第1版,2016年9月第1次印刷

169mm×239mm;8印张;156千字;116页

45.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

序

由于稀土材料具有特殊的物理与化学性能，因此在冶金、石油化工、玻璃陶瓷领域和各种功能材料中得到广泛应用。为了从混合稀土原料中获得单一稀土元素或某几种稀土元素，工业上现在主要采用氨水或碳酸氢铵皂化的 P_{204} [二 (2-乙基己基磷酸酯)] 或 P_{507} [2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯] 萃取剂分离稀土元素，但该方法会产生 NH_4^+ 浓度高的废水，对环境污染严重。

常宏涛副教授长期以来一直从事有色金属冶金领域的教学与科研工作，致力于稀土冶金及应用方面的研究。她结合自己近年来的科学研究与实践，在国内外专业刊物上发表了多篇关于非皂化萃取分离稀土元素研究方面的论文，并在此基础上系统总结、字斟句酌，撰写了这部《非皂化体系萃取分离轻稀土元素》。

针对现有研究的不足，本书详细介绍了两种非皂化工艺的研究：

(1) 通过在稀土氯化物溶液中加入配合剂柠檬酸，采用非皂化的 P_{204} 萃取剂分离轻稀土元素，研究轻稀土元素的分配比和分离系数与酸度、柠檬酸浓度的关系问题；确定该络合萃取体系的萃取机理并得出萃合反应常数；推导得出反应的反应速率方程式，求出萃取反应的动力学参数以及反应活化能确定控制步骤并得出动力学反应方程。

(2) 通过向酸性萃取剂 P_{507} 中加入胺类萃取剂 N_{1923} ，由于 N_{1923} 具有萃取盐酸的性质，因此向 P_{507} 中添加 N_{1923} 可以改善酸性萃取剂在萃取过程中造成的水相酸度上升所导致的萃取能力下降等问题。通过探究 N_{1923} - P_{507} 萃取剂之间的协同作用，确定 N_{1923} - P_{507} 协同萃取稀土元素

的分配比、分离性能及协同萃取体系的反萃性，明确该体系的协同萃取机理。

本书的研究结果为非皂化萃取分离轻稀土元素的清洁分离工艺提供了理论依据，其研究方法也可为其他从事相关研究工作的技术人员提供技术指导。

东北大学教授、博士生导师
2016年7月5日



前 言

稀土具有特殊的物理与化学性能，广泛应用于冶金、石油化工、玻璃陶瓷领域和各种功能材料中，通常选择其中的一种或某几种元素作为添加剂和必要的组成成分使用。由于稀土元素的性质十分相近，为了从混合稀土原料中获得单一稀土元素或某几种稀土元素组成的产品，目前工业上多以 P_{204} 和 P_{507} 等酸性萃取剂萃取分离稀土元素。

萃取剂 P_{507} 在萃取分离稀土元素时会发生离子交换反应，即稀土元素与萃取剂羟基 ($P-OH$) 中的氢离子发生置换反应进入萃取剂形成新的有机物，而氢离子进入水溶液，使水溶液中的氢离子浓度增加。在萃取反应进行时，水溶液中氢离子的浓度对稀土元素的分配比（即萃取平衡时稀土元素进入有机相中的浓度与水相中浓度的比值）影响较大，因为水溶液中 pH 值每增加 1 个单位分配比降低 1000 倍，即稀土离子进入有机相的量也减少很多，所以萃取分离稀土元素的过程中所释放出的氢离子对稀土元素萃取分离过程的影响非常大。

为了避免萃取时水溶液中氢离子浓度升高，目前工业中通常在萃取反应前采用氢氧化钠、石灰或氨水等碱性液体对萃取剂 P_{507} 进行皂化预处理，采用 NH_4^+ 、 Na^+ 或 Ca^{2+} 等离子预先取代萃取剂 P_{507} 中的氢离子，在发生萃取反应时这些阳离子与稀土离子发生置换反应进入水相，使水相的氢离子浓度不会增加。但是采用 NaOH 作为皂化剂的成本相对较高，且皂化的废水中钠盐含量超标，如果排放到土壤中会加重土地盐碱化程度；采用石灰作为皂化剂会使稀土产品中杂质含量超标；采用浓氨水作为皂化剂处理虽然成本相对较低，但是会造成废水中的

氨氮含量升高,排放后造成水质富营养化,危及饮用水安全,其治理成本大大增加。

为了控制萃取反应水溶液中氢离子的浓度,解决萃取剂皂化处理所带来的问题,开发对环境无污染废水的清洁溶剂萃取分离稀土元素的工艺刻不容缓。优选的措施是从稀土生产的源头防止废水污染,而采用非皂化的萃取体系分离稀土产品的方法符合这一要求。目前非皂化萃取分离稀土工艺、协同萃取、离子液体萃取以及平衡酸度控制等的研究成为热点,这些技术不仅可有效提高萃取效率,并能够减少氨氮污染排放。

作者近几年针对非皂化萃取主要进行了络合萃取和协同萃取的研究,络合萃取工艺是通过在稀土氯化物溶液中加入络合剂柠檬酸(H_3AOH),采用非皂化的 P_{204} 萃取剂分离轻稀土元素,采用单级萃取实验方法研究了不同稀土料液、酸度和柠檬酸浓度条件下,在 $\text{P}_{204} - \text{HCl} - \text{H}_3\text{AOH}$ 体系中轻稀土元素的分配比和萃取饱和容量,并采用回归分析法建立了以料液酸度、柠檬酸浓度和稀土浓度为变量的三元一次回归方程,分析了酸度、柠檬酸浓度和稀土浓度三因素对轻稀土的分配比和分离系数的影响;采用红外光谱分析方法从萃取剂分子结构的变化研究了 $\text{P}_{204} - \text{HCl} - \text{H}_3\text{AOH}$ 体系萃取稀土离子的机理;采用恒界面法研究了 $\text{P}_{204} - \text{HCl} - \text{H}_3\text{AOH}$ 体系萃取轻稀土的动力学。协同萃取工艺采用向酸性萃取剂 P_{507} 中添加一种能够吸收氢离子的胺类萃取剂 N_{1923} ,由于萃取剂 N_{1923} 对氢离子具有一定的吸收能力,因而添加到萃取剂 P_{507} 中能够在萃取过程中吸收酸性萃取剂离子交换所释放出来的氢离子,从而实现酸性萃取剂的非皂化萃取过程。采用单级萃取的方法研究了 $\text{N}_{1923} - \text{P}_{507}$ 协同萃取体系中两种萃取剂的配比、萃取剂浓度、振荡时间、相比、pH 值及稀土浓度对钹、钐元素的分配比、分离系数等萃取性能的影响,采用斜率法研究了该协同体系的机理,并确定萃取

反应方程式。这些研究对开发非皂化萃取分离稀土工艺提供了理论依据和数据支持。

本书的出版得益于东北大学的吴文远教授、涂赣峰教授、边雪副教授以及内蒙古科技大学的李梅教授、柳召刚教授和胡艳宏副教授的鼓励和支持，在此致以深深的谢意！在本书的撰写过程中，参考了国内外有关文献，在此特向相关作者致谢！向在本书撰写过程中给予帮助和支持的所有人员致以诚挚的感谢！

由于作者水平所限，书中疏漏和不足之处，诚恳希望读者批评指正，作者将虚心接受并愿意与读者进行交流。

作 者
2016年4月

目 录

1 绪论	1
1.1 稀土元素	1
1.2 稀土元素分离方法	2
1.2.1 分级结晶法和分步沉淀法	2
1.2.2 离子交换色层法	2
1.2.3 化学气相传输法	3
1.2.4 氧化还原法	3
1.2.5 萃取树脂色层法	3
1.2.6 溶剂萃取法	3
1.3 稀土溶剂萃取中的新技术	4
1.3.1 非平衡溶剂萃取	4
1.3.2 液膜萃取	4
1.3.3 双水相萃取	5
1.4 溶剂萃取体系的分类及特点	5
1.4.1 单一萃取剂萃取体系	5
1.4.2 协同萃取剂萃取	8
1.4.3 配合萃取体系	10
1.5 稀土萃取分离现状及问题	12
1.6 研究意义及研究内容	13
参考文献	14
2 实验方法	17
2.1 实验设备	17
2.2 化学试剂	17
2.3 实验方法	17
2.4 分析方法	19
2.4.1 化学分析方法	19
2.4.2 仪器分析	20

2.5 实验数据处理方法	21
2.5.1 多元线性回归的方法	21
2.5.2 多元线性回归方程的方差分析	24
参考文献	25
3 $P_{204} - HCl - H_3AOH$ 体系萃取分离轻稀土的基本参数研究	26
3.1 引言	26
3.2 $P_{204} - HCl - H_3AOH$ 体系萃取轻稀土分配比	27
3.2.1 实验条件的确定	27
3.2.2 酸度、柠檬酸浓度和稀土浓度对轻稀土分配比的交互影响	28
3.2.3 酸度对分配比的影响	32
3.2.4 柠檬酸浓度对轻稀土分配比的影响	34
3.2.5 稀土浓度对轻稀土分配比的影响	35
3.2.6 $P_{204} - HCl$ 与 $P_{204} - HCl - H_3AOH$ 体系中轻稀土分配比的比较	36
3.3 $P_{204} - HCl - H_3AOH$ 体系中轻稀土分离系数的影响因素	39
3.3.1 酸度、柠檬酸浓度和稀土浓度对轻稀土间分离系数的交互影响	39
3.3.2 酸度对轻稀土分离系数的影响	42
3.3.3 柠檬酸浓度对轻稀土分离系数的影响	43
3.3.4 稀土浓度对轻稀土分离系数的影响	44
3.3.5 $P_{204} - HCl$ 与 $P_{204} - HCl - H_3AOH$ 体系中轻稀土分离系数的比较	45
3.4 柠檬酸对 P_{204} 萃取饱和容量的影响	48
3.5 串级萃取实验	49
3.6 本章小结	50
参考文献	51
4 $P_{204} - HCl - H_3AOH$ 体系萃取稀土机理的研究	53
4.1 引言	53
4.2 柠檬酸在萃取体系中的存在形式	54
4.2.1 柠檬酸与稀土在水相中的存在形式	55
4.2.2 柠檬酸与稀土在有机相中的存在形式	57
4.3 $P_{204} - HCl - H_3AOH$ 体系萃取轻稀土的机理研究	60
4.3.1 柠檬酸对萃取机理的影响	60
4.3.2 $pH > 1$ 时的萃取机理	61
4.3.3 $0 < pH \leq 1$ 时的萃取机理	67
4.3.4 $pH \leq 0$ 时的萃取机理	72

4.4 柠檬酸对轻稀土分离系数的影响	75
4.5 本章小结	76
参考文献	77
5 $P_{204} - HCl - H_3AOH$ 体系萃取轻稀土的动力学研究	80
5.1 引言	80
5.2 实验研究方法	81
5.2.1 实验原理	81
5.2.2 实验方法	81
5.2.3 反应动力学模型	81
5.3 P_{204} 萃取 La 的动力学	82
5.3.1 P_{204} 萃取 La 的动力学机制	82
5.3.2 P_{204} 萃取 La 的反应方程	84
5.4 P_{204} 萃取 Ce 的动力学	85
5.4.1 P_{204} 萃取 Ce 的动力学机制	85
5.4.2 P_{204} 萃取 Ce 的动力学方程	86
5.5 P_{204} 萃取 Pr 的动力学	87
5.5.1 P_{204} 萃取 Pr 的动力学机制	87
5.5.2 P_{204} 萃取 Pr 的动力学方程	88
5.6 P_{204} 萃取 Nd 的动力学	89
5.6.1 P_{204} 萃取 Nd 的动力学机制	89
5.6.2 P_{204} 萃取 Nd 的动力学方程	90
5.7 萃取机理的验证	91
5.8 本章小结	92
参考文献	93
6 $P_{507} - N_{1923}$ 体系协同萃取轻稀土元素的研究	95
6.1 $P_{507} - N_{1923}$ 体系协同萃取轻稀土元素的机理研究	95
6.1.1 $P_{507} - N_{1923}$ 体系萃取 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 的性能	95
6.1.2 $P_{507} - N_{1923}$ 体系萃取轻稀土元素的机理	99
6.2 $P_{507} - N_{1923}$ 体系有机相优化	106
6.2.1 改质剂和稀释剂对稀土离子萃取行为的影响	106
6.2.2 萃取剂浓度对稀土离子萃取的影响	107
6.2.3 相比对稀土离子萃取的影响	108

6.3	$P_{507} - N_{1923}$ 体系轻稀土元素分离性能	109
6.3.1	$P_{507} - N_{1923}$ 体系与 P_{507} 体系分离性对比	109
6.3.2	酸度对轻稀土元素分离性的影响	110
6.3.3	稀土离子浓度对轻稀土元素分离性的影响	110
6.3.4	相比对轻稀土元素分离性的影响	111
6.4	$P_{507} - N_{1923}$ 体系萃取轻稀土元素反萃性能	111
6.4.1	HCl、 H_2SO_4 、 HNO_3 反萃轻稀土的性能比较	111
6.4.2	相比对 $P_{507} - N_{1923}$ 体系反萃率的影响	112
6.4.3	反萃酸浓度对 $P_{507} - N_{1923}$ 体系反萃率的影响	113
6.4.4	负载有机相稀土浓度对 $P_{507} - N_{1923}$ 体系反萃率的影响	113
6.5	本章小结	114
	参考文献	115

1 绪 论

1.1 稀土元素

我国稀土资源丰富，稀土储量和产量均居世界首位，而且品种齐全，轻、重稀土配套，资源优势非常突出。稀土元素以其独特的光、电、磁性能，广泛应用于高科技新材料产业，它在冶金、玻璃、陶瓷、核工业、电子工业、农业及医药方面均有广泛的用途。

稀土元素包括原子序数从 57 到 71 的镧系元素，以及与其化学性质十分相似的原子序数为 21 的钪和 39 的钇，共 17 种元素。其中，钪是典型的分散元素，钷是自然界中极为稀少的放射性元素。这两种元素与其他稀土元素在矿物中很少共生，所以稀土产物中一般不包括它们。

稀土元素同属于元素周期表第ⅢB族，电子层结构的特殊性决定了稀土元素彼此间化学性质极其相似的特点。镧系元素电子有规律地填充到倒数第三层（即N电子层）上的f轨道中，且保持最外两个电子层结构相似。由于4f、5d的能级相近，4f上的一个电子容易转移到5d上，使外电子层变成 $5d^1 6s^2$ 结构，由于容易失去 $5d^1 6s^2$ 电子，使原子内各亚层的电子达到全满或半满，即成稳定结构，所以他们多数形成稳定的三价化合物。Ce由于4f可提供一个电子形成四价，因此还存在四价Ce盐和四价的金属氧化物，同时，Sm、Eu和Yb还有二价化合物。

在化学变化中，各原子都具有达到稳定电子结构的趋势，即比这种稳定结构电子数稍多的电子很容易失去，因此，Ce失去四个电子具有稳定的四价；随着核电荷数的增加，原子核对其核外的电子吸引力加强，不易失去电子，故Pr的四价不稳定；Eu的4f副电子层半充满时，达到较稳定状态，所以显稳定的二价，Sm也略有此趋势，但其二价不稳定，Tb和Yb也因此显变价。

稀土元素之所以化学性质类似，不仅由于它们价电子的构型相同，而且它们的原子半径和离子半径也很接近。镧系元素的离子半径随着原子序数的增加而缩小，这种现象称为“镧系收缩”，这是因为随着原子序数的增加，电子填充在未满的4f副电子层上，电子层未发生变化，但核电荷数的增加使原子核对核外电子引力增强，使整个电子壳收缩。

除钷、钪以外，根据稀土矿物的形成特点及分离工艺的要求，可将稀土元素分为两组或三组。现常以其非水溶液化学特性，即以其在二（2-乙基己基）磷

酸酯 (P_{204}) 中的特性来分组, 即镧、铈、镨、钕为轻稀土, 钐、铕、钆为中稀土, 而铽、镱、铟、铪、铋、镱、铀为重稀土。这样的分组利于用 P_{204} 的溶剂萃取法来实现分离, 首先在钕、钐间分组, 然后增加酸度, 再对其他稀土元素分组。

1.2 稀土元素分离方法

目前世界上已经知道的稀土矿物约有 169 种, 含有稀土元素的矿物有 250 多种, 但是具有工业意义可被冶金行业利用的矿物仅十几种。其中以独居石、氟碳铈矿、独居石与氟碳铈混合型矿、离子吸附型矿、磷钇矿产量最大, 是最为重要的稀土工业矿物。将稀土元素从稀土矿中分离提纯的方法主要有分级结晶法、分步沉淀法、离子交换色层法、化学气相传输法、氧化还原法、萃取树脂色层法及溶剂萃取法等。

1.2.1 分级结晶法和分步沉淀法

分级结晶法和分步沉淀法利用稀土元素某些相似的盐类在溶解度上的差异进行分离^[1]。分级结晶法和分步沉淀法是分离单一稀土元素的经典方法, 其优点是设备简单、操作容易; 缺点是若要分离出纯度较高的单一稀土产品, 必须重复进行几百次甚至上千次的再结晶或再沉淀操作, 劳动生产率低、回收率低、药剂消耗量大、污染大。

1.2.2 离子交换色层法

离子交换色层法是 20 世纪 50 年代中期分离混合稀土制取单一稀土产品的主要方法。离子交换色层法分离稀土元素的工艺流程主要包括两步: (1) 将稀土溶液通过内装有树脂的圆形柱, 使稀土离子吸附在树脂上。当达到穿透点时, 停止稀土溶液流入树脂柱, 这一过程称为吸附, 树脂柱称为吸附柱。(2) 用含有能与稀土元素配合的化学试剂的淋洗液, 将稀土元素从吸附柱中的树脂上淋洗下来, 并使其通过装入事先吸附有铜离子树脂的圆形柱, 稀土元素经过该柱时, 在化学试剂和铜离子的作用下得到分离。这一过程称为淋洗 (分离), 起配合作用的化学试剂和铜离子分别称为配合剂和延缓离子。在淋洗过程中, 各离子在分离柱上形成各自的吸附带, 因离子多具有不同颜色, 所以在分离柱上将形成不同的色带。随淋洗过程的进行, 色带向下移动, 稀土元素依原子序数由大到小流出分离柱。分别收集不同单一稀土元素的溶液, 可进一步制得相应的稀土产品。在此工艺中由于分离柱中形成了色带的原因, 称此工艺为离子交换色层法。

离子交换色层法生产周期长, 生产效率低, 成本高、处理量小, 所以又被同时代发展起来的溶剂萃取法取代。

1.2.3 化学气相传输法

三价稀土氯化物的沸点在 1480°C (LuCl_3) $\sim 1750^{\circ}\text{C}$ (LaCl_3) 之间, 钇、铈、镧二价氯化物的沸点分别为 2000°C 、 2000°C 和 1900°C , 在其沸点温度以下挥发度很低。稀土氯化物与 AlCl_3 和 KCl 等碱金属氯化物可生成易挥发的气态配合物 $\text{REAl}_n\text{Cl}_{3n+3}$ 或 REKCl_4 , 当气态配合物被载气传输至低温区时又重新分解为稀土氯化物。基于不同稀土气态配合物生成和分解的热力学行为有差异的原理, Adchi 等采用化学气相传输法分离出稀土元素, 均取得较好的结果。王之昌等用此原理对二元相邻混合稀土氯化物和氧化物传输分离规律进行了探索, 并在此基础上实现了相邻四元混合稀土氧化物 $\rightarrow$ 混合稀土氯化物 $\rightarrow$ 单一稀土氯化物传输分离的一步化。尽管化学气相传输法工艺简单、操作容易, 但目前距实际生产应用还有相当的距离。利用该法从独居石和氟碳铈矿中直接提取稀土的研究具有重要的应用意义^[1,2]。

1.2.4 氧化还原法

氧化还原法是利用三价以外的各种氧化态的(铈可氧化到四价态, 钇、铈可还原至二价)选择性氧化或还原作用, 从混合稀土中分离一些元素的有效方法。无论是铈的氧化, 还是钇、铈、镧还原, 主要还是利用它们与三价稀土在化学性质上的差异, 利用其与某些盐类或氢氧化物的难溶性或溶解性, 将其从三价稀土中分离出来。

1.2.5 萃取树脂色层法

将萃取剂吸附在惰性支持体上构成固定相, 以无机盐或酸溶液为流动相, 用含有萃取剂的固定相离子交换法进行分离的过程称为萃取色层法。萃取树脂色层法结合了溶剂萃取的高效性和离子交换的高选择性^[3]。其用于稀土分离时, 虽然设备及操作过程与离子交换色层法相似, 但它的分离效率和选择性远高于单一的离子交换树脂或萃取剂, 是提取高纯单一稀土元素的有效办法。

1.2.6 溶剂萃取法

溶剂萃取又称为液-液萃取, 是一种从溶液中分离、富集、提取有用物质的有效方法, 它利用溶质在两种互不相溶的液相之间的不同分配来达到分离和富集的目的。物质由一相转移到另一相是一个从溶液中或其他共存组分中分离某一化学组分的最基本的过程。

溶剂萃取法广泛应用于现代技术中最先进的技术和材料的制备中。溶剂萃取产生了许多新的技术, 如反胶团溶剂萃取、超临界流体萃取、微波萃取、电泳萃

取、固相微萃取和超声萃取等。

由于溶剂萃取法具有工艺简单、试剂耗量少、处理容量大、反应速度快、分离效果好、产品纯度高等优点,因此被广泛采用。应用萃取法不仅可直接获得高纯单一稀土化合物,同时可用全萃取流程将全部稀土分离出来,所以稀土的溶剂萃取越来越得到人们的重视。

1.3 稀土溶剂萃取中的新技术

在稀土的溶剂萃取中同样产生了许多新的技术,如非平衡溶剂萃取、液膜萃取以及超临界流体萃取等,这些方法都以提高稀土产业的经济效益、解决实际问题为目的,并建立了化学数据库,研究稀土分离的最优化条件,寻求新的原理。稀土溶剂萃取中新的技术和理论的出现,不仅丰富了稀土溶剂萃取的研究内容,而且解决了现代稀土分离化学中的许多难题。

1.3.1 非平衡溶剂萃取

非平衡溶剂萃取是一种根据体系中多种元素的动力学萃取速度不同而进行分离的方式,其原理可表述如下:以 U_A 表示 A 元素的萃取速度,以 U_B 表示 B 元素的萃取速度,当 A、B 元素浓度一定时, U_A/U_B 越大,两元素的分离效果越好。江龙中等以 P_{204} 为萃取剂及二乙基三胺五乙酸 (DTPA) 为水相配合剂,研究了用非平衡溶剂萃取法从氯化稀土溶液中分离钇、铈时水相 pH 值、混合时间、DTPA 浓度等因素对分离钇、铈的影响。结果表明,在水相加入 DTPA,钇的萃取速率较快,铈的萃取速率较慢,控制两相混合时间,用非平衡溶剂萃取法可有效分离钇、铈^[4]。

1.3.2 液膜萃取

液膜萃取技术是 1968 年由 N. N. Li 博士发明的,从 20 世纪 80 年代以来,国内外相关研究很多,已形成一门独立的分离技术。液膜萃取主要是指乳状液膜萃取,乳状液膜是一种双重体系。该工艺首先把不相溶的有机相和反萃相搅拌制成乳状液,然后将这种乳状液分散到萃取料液中,萃取料液可称为第三相,也可叫外相,乳状液滴包裹的反萃相为内相,外相与内相之间的膜相是液膜^[5]。在这一体系中,萃取与反萃取的过程在膜相的两侧同时进行。它的突出特点是传质速率快,但需要制乳与破乳等工序,所以工艺过程较为复杂,另外膜稳定性也不理想。近来又衍生出支撑液膜、静电式准液膜和大块液膜萃取等形式。国内外对液膜萃取研究工作较多。在我国首先是张瑞华研究了用液膜分离稀土元素^[6],近年来,国内外一些学者利用液膜技术制备稀土功能化材料,即选择合适的内相,将反萃的稀土直接制成所需的材料,并通过酸度、萃取剂浓度及液滴大小控制稀土

材料的颗粒大小,这一研究将稀土的分离和制备结合在了一起,为液膜技术的发展开辟了更广阔的空间。

1.3.3 双水相萃取

荷兰微生物学家在将琼脂和可溶性淀粉或明胶混合时发现了双水相现象,两种亲水相的高分子聚合物的水溶液并非混为一相,而是出现了两个水相的现象,这种现象被称为聚合物的不相容性。两相的主要成分是水,互不相溶,因而称其为双水相。

目前,已经知道双水相体系是指某些有机物之间或无机盐之间,在水中以适当的浓度溶解之后形成互不相溶的两相或多相体系。其形成的主要原因是高聚物与水之间的不相溶性,即高聚物分子之间的空间阻碍作用使相互间无法渗透,不能形成均一相,而具有强烈的相分离趋势,在一定条件下即可分为两相。一般认为只要两聚合物水溶液的溶水程度有所差异,混合时就可发生分相,且水溶性相差越大,分离倾向也就越大。练萍等采用聚乙二醇(PEG, 1500)与聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30)组合表面活性剂- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 形成双水相体系,以偶氮氯磷Ⅲ作萃取剂,研究 Eu^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等在该体系中的萃取行为,该萃取体系新颖,所需盐量小,操作简便,方法重现性好,可方便地进行连续萃取。但其萃取剂偶氮氯磷Ⅲ成本较高,应用的范围为低浓度的稀土溶液^[7]。

1.4 溶剂萃取体系的分类及特点

新的萃取技术丰富了溶剂萃取研究的内容,解决了分离化学中的许多难题。然而在研究中发现的不足尚须进一步完善,要得到实际的工业应用,还需要进行许多的工作。近年稀土分离化学的研究主要围绕探求对稀土元素具有高萃取性能、高选择性、易反萃的体系及方法而展开。

萃取体系可以按照萃取剂种类分类,如磷型萃取体系、胺磷型萃取体系、螯合型萃取体系等,这种分类方法特别适用于萃取机理不确定的体系。也可以按萃取液相的不同分为酸性、中性萃取体系,或硫酸、盐酸、硝酸萃取体系。最常用的萃取体系分类方法是根据萃取机理或萃取过程中生成的萃合物的性质分类,依此原则可将萃取体系分为六大类:(1)简单分子萃取体系;(2)中性萃取体系;(3)酸性萃取体系;(4)离子萃取体系;(5)协同萃取体系;(6)高温萃取体系。稀土工业上常用的是(2)、(3)、(4)、(5)类萃取体系,我国广泛使用的是(2)和(3)类萃取体系。

1.4.1 单一萃取剂萃取体系

1.4.1.1 中性萃取体系

中性配合萃取体系最具代表性的是磷酸三丁酯(TBP)、甲基磷酸二甲庚酯