

国外稀土文选



全国稀土信息网
中国稀土学会情报专业委员会
一九九三年二月



国外稀土文选

(一)

全 国 稀 土 信 息 网
中国稀土学会情报专业委员会

二〇〇九年九月九日

前 言:

本文选共选入的16篇译文涉及稀土的分离萃取、分析测定、合金制备、新材料、功能材料及其市场动态等方面。有工艺过程，亦有市场综述，可供稀土科技、生产、管理人员等不同方面的读者内部参考。另外还将“1992年京都稀土国际会议”论文题录一并收入。

今后，将不定期出版《国外稀土文选》，向读者介绍国外稀土开发研究的状况，故不再出版《国外稀土情报》（原全国稀土情报网编发）。望读者周知。

本文选由全国稀土信息网办公室主任窦学宏审阅，包头稀土研究院信息中心杜胜贵负责编辑、出版工作，郭婷参加了部分校对工作。由于编校者水平有限，加之编辑出版的时间仓促，一定有不少错误和不妥之外，衷心希望读者批评指正。

编者

1993年2月

目 次

氟化物磷酸盐稀土精矿的分解特性·····	1
SME529从氟化物水溶液中溶剂萃取铈(Ⅲ)和镧(Ⅲ)·····	5
镧和铈的沉淀洗提·····	12
辉光放电质谱法测定金属La、Pr、Nd、Gd和Tb中的稀土杂质·····	21
熔盐电解法制备Nd-Fe合金·····	32
$RFe_{10}V_2N_x$ 化合物的结构和磁性·····	41
贮氢合金镍氢电池·····	44 ✓
氮化物、碳化物系稀土磁体的开发现状·····	74
新型磁性材料的研究·····	78
烧结、粘结磁体的市场竞争及分工·····	89
含氧化铈添加剂的氮化铝的液相烧结·····	98
PLZT光闸·····	106
稀土荧光粉及其应用·····	111 ✓
强抗辐射闪烁体 CeF_3 ·····	122
稀土铝锆酸盐玻璃·····	125
日本稀土市场动态·····	132
1992年京都稀土国际会议论文题录·····	143

氟化物磷酸盐稀土精矿的分解特性

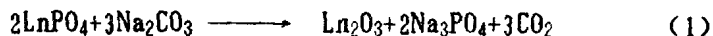
И. Ф. Полетаев 等

稀土最重要的矿物来源是含氟化物或磷酸盐的稀土矿石。精矿用火法或湿法冶金进行处理。通常力求使稀土转入溶液，便于进一步利用萃取法提纯和分离。稀土氟化物能借助络合剂比较容易地转入酸性溶液，而天然磷酸盐矿物实际上不易与酸作用。例外的是，硫酸在高温(230~250℃)下能分解磷酸盐矿物。但是，采用硫酸在技术上只能对品位较高的磷酸盐稀土精矿才是有效的。

在原料组成较复杂(含有氟化物和硫化物矿物)的情况下，从矿物化学的观点考虑，使用硫酸分解也是不可能的。从一个中亚矿区的贫矿中获得的精矿就是这种实例。这种精矿的特点是矿物种类多，含量范围变化较大：萤石(CaF₂)—10~40%；方解石(CaCO₃)—0.5~10%；菱铁矿(FeCO₃)—5~36%；石英(SiO₂)—4~30%；绿泥石和云母(结构复杂的含K、Mg、Fe的铝硅酸盐)—1~22%；独居石和磷钇矿(LnPO₄)—1.5~5%；钇氟碳钙铈矿和氟碳铈矿(LnFCO₃)—0.3~4.2%；锆英石(ZrSiO₄)—1~10%；含铁氧化物和硫化物—2~40%。矿物组成复杂和Ln₂O₃品位低(平均~6%)使这种精矿的处理发生困难。

直到不久以前，纯碱焙烧法实际上仍然是分解氟化物—磷酸盐稀土精矿的唯一方法。最近几年，进行了稀土磷酸盐分解机理的研究，研究用其他试剂分解稀土精矿的新方法。用Na₂CO₃、NaF、CaF₂、Na₃PO₄等盐类焙烧，可使稀土从天然磷酸盐转为酸溶状态。

纯碱与稀土磷酸盐的相互作用按以下反应式进行：



交换作用是上述反应的基础，在第一阶段，生成稀土碳酸盐。由于碳酸盐的热稳定性低，反应向右移动直至全部完成。稀土磷酸盐与纯碱的反应仅在液相下才容易进行，所以要用加入溶剂的办法来达到这个目的。在这种情况下，过程可在比较低的温度下(650~750℃)进行。

加助溶剂焙烧时，在600~700℃便出现液相。共晶混合物NaCl+Na₂SO₄在628℃熔化，NaCl+Na₂CO₃——638℃，NaCl+NaF——675℃，Na₂CO₃+NaF——690℃，NaF+Na₂SO₄——742℃。

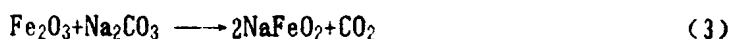
在氟化物—磷酸盐稀土精矿分解过程中，原料中存在的萤石有助于液相的形成。萤石与Na₂SO₄、NaCl和NaF的共晶混合物的熔点分别为755、778和810℃。三元组分的混合物熔点更低：Na₂CO₃+NaCl+NaF——580℃，Na₂SO₄+NaCl+NaF——602℃，CaF₂+Na₂SO₄+Na₂CO₃——610℃，CaF₂+NaCl+NaF——700℃。

最易熔的是共晶混合物 $\text{CaF}_2+\text{Na}_2\text{CO}_3(555^\circ\text{C})$ 。因此，在有 CaF_2 存在时，稀土磷酸盐容易被纯碱分解，而不必添加其他助熔盐。但是，在这种情况下，为了使炉料在整个过程中有液相存在，需要使用过量的纯碱。

使用过量纯碱，还因为有副反应发生。纯碱消耗于稀土氯化物的分解，



以及消耗于亚铁酸钠的生成，

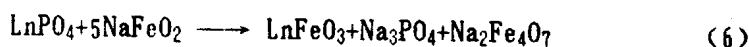


此外，还消耗于生成不同的硅酸盐。

硫化矿物杂质是反应过程中纯碱损失的主要原因。添加纯碱 0.3(重量分数)，随硫化矿物含量的不同，有0.06~0.2(重量分数)消耗于 Na_2SO_4 (部分是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)的生成。

不加熔剂精矿通常在 $750\sim 850^\circ\text{C}$ 下和纯碱进行焙烧，这对于一定组成的精矿是相当有效的。对萤石和黄铁矿含量高的精矿，由于炉料强烈烧熔(CaF_2 的作用)以及稀土回收率下降(FeS_2 的影响)，使过程复杂化。在后一种情况下，要提高焙烧温度。

焙烧温度较高产生的副反应导致生成稀土亚铁酸盐，

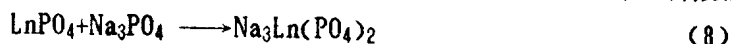


稀土亚铁酸盐很难溶解在酸中，为使其充分溶解，酸浸出至少应该进行3小时。

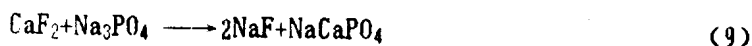
导致生成稀土硅酸盐的副反应实际上不影响有价值组分的回收，因为稀土硅酸盐较易溶于酸。但是，硅酸盐的出现对焙烧块下一步的酸浸出有不利影响，因为析出的硅酸妨碍矿浆的过滤。

必须指出，在纯碱分解稀土精矿的过程中，按照反应(1)、(2)、(6)、(7)生成的氟化钠和磷酸钠对于稀土矿物不是惰性的，可以和后者起反应。

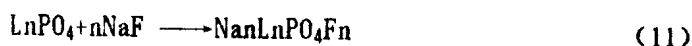
在 $850\sim 950^\circ\text{C}$ 下，有液相存在(例如 NaCl 或者 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$)时，磷酸钠生成磷酸复盐，



这种化合物在酸中易溶解。对于含萤石的氟化物—磷酸盐精矿，进行该反应的可能性不大，因为在 $750\sim 780^\circ\text{C}$ 时，磷酸钠容易和 CaF_2 相互作用，生成 NaF ，



由于以下反应，氟化钠有效地分解氟化物—磷酸盐稀土精矿，

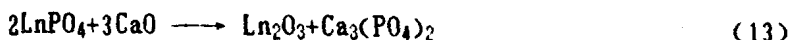


由于 $\text{LnF}_3\text{-NaF}$ 系存在低温共熔体(从镧的 595°C 到铈的 730°C)相, $\text{LnPO}_4\text{-NaF}$ 系在较高温度(高于 700°C)下也形成共熔体, 所以在这些过程中, 均有液相形成。

稀土与钠的氟化物复盐和含氟磷酸复盐在常温下是稳定的, 熔化后结构异化, 易溶于酸。图1以镧、铈和铒的磷酸盐为例, 示出了 LnPO_4 和氟化钠的反应率与温度的关系。根据这种关系, 在 $850\sim 950^\circ\text{C}$ 下(NaF 的消耗量为0.1重量分数, 时间1小时), 氟化钠有效分解精矿的结果是:

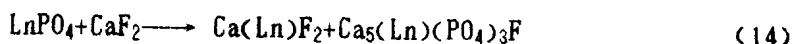
$t, ^\circ\text{C}$	800	850	900	950
$\epsilon, \%$	60.4	93.4	97.2	99.1

精矿中的方解石对于稀土磷酸盐也不是惰性的,



方解石和稀土磷酸盐的反应只有在液相存在时才进行, 而在高于 800°C 时完全分解, 也在这种条件下, CaCO_3 (方解石)及其分解产物(CaO)具有很强的反应能力。这将导致方解石消耗于其他反应(生成硅酸盐、亚铁酸盐), 因此方解石参加磷酸盐分解反应的量是不多的。

出乎意料而值得特别注意的是, 在高温($900\sim 1000^\circ\text{C}$)和存在液相时, 稀土磷酸盐与精矿中的萤石发生交换反应,



由于该反应的结果, 生成了稀土在萤石和氟磷灰石基体中的固溶体, 这种固溶体较易溶于酸。

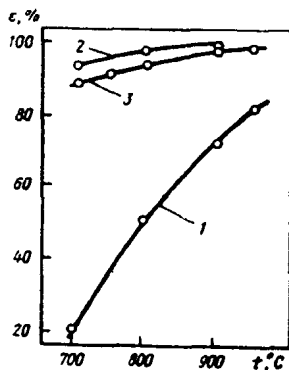


图1 LnPO_4 和3摩尔 NaF 的反应率(ϵ)与温度的关系(含10%熔剂 NaCl , $\tau = 1$ 小时); 1- LnPO_4 ; 2- YPO_4 ; 3- ErPO_4 。

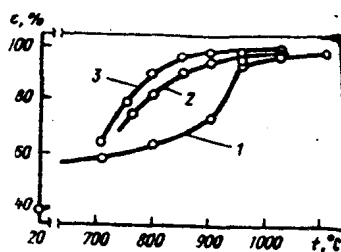


图2 精矿分解率(ϵ)与温度的关系($\tau = 1$ 小时); 1-无添加试剂; 2-0.2重量分数 Na_2SO_4 ; 3-0.25重量分数 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

由于精矿中存在硫化矿物,在不添加任何熔盐的焙烧过程中,也出现液相。黄铁矿(FeS_2)在 $750\sim 760^\circ\text{C}$ 下能分解成 FeS 和富含硫的液相,而 FeS 和 FeO 在 920°C 可生成共晶熔体。此外,杂质方解石和纯碱一样(反应4),转变成硫酸钙,并和萤石一起生成熔点为 955°C 的低温共熔体。

不加熔剂的氟化物-磷酸盐稀土精矿的分解(依靠含有的萤石),如添加少量(5~6%)硫酸钠,效果更好。在这种情况下, $950\sim 1000^\circ\text{C}$ 的焙烧,实际上发生完全的分解。如使用大量熔剂(Na_2SO_4),则过程可以在 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 下进行。

采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合物更有效,此时随着炉料的加热,分解过程在低温下依靠和纯碱(以及和生成的 NaF)的反应,然后在较高温度($850\sim 900^\circ\text{C}$)下依靠和精矿中含有的萤石的反应来实现。图2示出了这些情况下的精矿分解率与过程温度的特性关系曲线。无添加熔剂的焙烧中,为了完全分解稀土精矿, CaF_2 含量必须超过15%。

利用上述的氟化物-磷酸盐稀土精矿的分解物理化学特性知识,能够对变矿物组成的精矿实施有效的处理(表2)。

稀土精矿用不同助熔剂分解的化学过程比较表明,稀土矿物与 NaF 、 Na_3PO_4 和 CaF_2 的相互作用是较有选择性的。锆的溶液浸出结果可以作为这种情况的证明。当采用 Na_3PO_4 、 NaF 和 CaF_2 时,锆的分解率不超过5~7%,采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4$,不超过10~12%(纯碱分解精矿,锆的浸出率为~40%)。

表2 用不同试剂分解稀土精矿的分解率

精矿中的含量, %		采用以下试剂(重量分数, $\tau = 1$ 小时)的分解率(%)					
CaF_2	Ln_2O_3	$\text{Na}_3\text{PO}_4(0.1)$ + $\text{NaCl}(0.1)$ 850°C	NaF (0.12) 870°C	$\text{Na}_2\text{CO}_3(0.1)+$ $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0.1), 720°C	Na_2SO_4 (0.2) 870°C	在 1000°C 下热处理	$\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0.3), 逐渐加热 至 900°C , 持续 40分钟
10	5.2	—	86.8	79.8	83.4	85.7	91.1
18	5.3	96.8	90.1	89.1	95.4	95.4	98.4
33	9.1	—	91.9	97.0 \times	93.8	99.4	98.5
50	5.1	—	97.1	94.1	99.6	99.0	99.6
70	2.7	95.4	97.9	98.9	96.3	97.2	100

(采用0.15重量分数的试剂)

必须指出,用纯碱取代其他助熔剂,会影响下一步浸出过程的某些特点。

SME529 从氯化物水溶液中 溶剂萃取铈(Ⅲ)和镧(Ⅲ)

T. S. Urbanski 等

(核化学技术研究所)

1. 前言

商业萃取剂SME529的活性组分是2-羟基-5-壬基-乙酰苯胺。它主要以反式结构存在,这种结构比顺式异构体具有更强的萃取能力,后者仅以少量(<1%)存在。这种萃取剂已被用于从弱酸性溶液以及含氨溶液中萃取铜、镍、钴(Ⅲ)、铈和铂族金属。在许多金属的萃取中,它显示出优良的动力学特性,且无需添加催化剂。但是,尚未见到关于用SME529萃取稀土金属的研究工作报导。

为了探索用溶于正庚烷的SME529从氯化物水溶液中萃取铈(Ⅲ)和镧(Ⅲ)时, pH、金属浓度、萃取剂和氯化物浓度的作用,开展了实验室研究。

2. 实验

2.1. 化学试剂

SME529是由Shell化学药品有限公司供应的。有机溶液的配制是将正庚烷稀释至所要求的浓度,所用的其它化学药品都是分析纯试剂。镧系元素氯化物溶于无离子的水中,作为试样。

2.2. 方法

在恒温玻璃容器里,用每分钟200次的频率机械法振摇等体积的(开始每种400ml)有机相和水相,在室温下($22 \pm 1^\circ\text{C}$),进行萃取试验。

(接上页)

例如,用纯碱和精矿焙烧,硫化矿物转变成硫酸钠,或者在另一些情况下,转变成硫酸钙,在酸度较低时,因 CaSO_4 沉淀缓慢,而使酸浸出过程复杂化。

在所有分解方法中,特别是不加试剂的分解法,为防止稀土在不溶残渣中的损失,浸出时必须造成萤石完全溶解的条件。

因此,研究不同试剂分解稀土磷酸盐的机理,有可能制定出具有高效率、通用性和经济性的分解氟化物-磷酸盐稀土精矿的新方法与工艺过程。

(倪玉瓚译自《Цветные Металлы》, 1991, No8, 58~60 陈希颖校)

添加少量0.5摩尔NaOH或0.5摩尔HCl溶液将水相调节到所需pH值。除文中特别说明者外，水相的离子强度 $I=0.5\text{NaCl}$ 。平衡和相分离后，两相都取少量(5ml)溶液以测定金属含量。利用分析出的有机相与水相中金属的浓度之比来计算萃取系数E。记录停止搅拌后足以使相完全分离的时间 t_a 。

2.3. 分析与pH测定

该溶液通常用Perkin Elmer ICP 6000型电感耦合等离子体分光光度计分析La和Ce。分析前，有机相样品用1摩尔HCl洗脱，振荡1小时。共萃取进入有机相的钠可直接(或洗脱后)用原子吸收光谱法分析。钠的萃取率极小($E \leq 2 \times 10^{-4}$)，且与pH、水相中的氯化物浓度和萃取剂浓度有关。用配有组装标准甘汞玻璃电极的337型AMEL电位计测定pH。

3. 结果与讨论

3.1. 萃取速率与相分离时间：

用SME529正庚烷溶液萃取镧和铈的速率是较快的。测定了达到平衡所需时间，这个时间极短，大约2分钟。结果表明分离时间与萃取剂浓度和pH有关。在较高pH值下，当萃取和沉淀反应同时进行时，相分离极慢，且在界面处出现氢氧化镧沉淀。测定铈时沉淀问题不大，因为它在pH6.5以下已被充分萃取。

在不同萃取剂浓度的条件下，相分离时间与pH值的关系示于图1。在萃取镧时，在开始形成氢氧化物沉淀所需的pH值(参见图2)以前，相分离时间随pH值的升高而增加，然后急剧下降(约10秒)，当pH值很高时，又稍微有所增加。

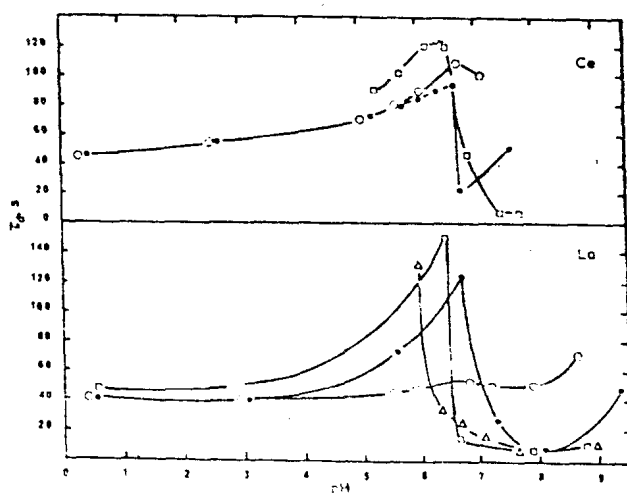


图1 分离时间与pH的关系 [用SME529正庚烷溶液萃取Ce(III)和La(III)]

萃取剂浓度：○ = 0.5摩尔；● = 0.2摩尔；□ = 0.1摩尔；

△ = 0.05摩尔；水相中的起始金属浓度 = 1毫摩尔。

当萃取剂浓度升高时，相分离时间变化较小。例如，对于0.5摩尔SME529，实际上没有极大值，这可能是由于在此情况下所观测到的少量沉淀的结果。随着萃取剂变稀，峰移向较低pH值。铈的情况类似，但较复杂，且极大值稍低，可能是因为沉淀较少的缘故。这种现象可解释为，当发生水相向有机相的质量迁移时，两相的物理性质（粘度和表面张力）发生变化。

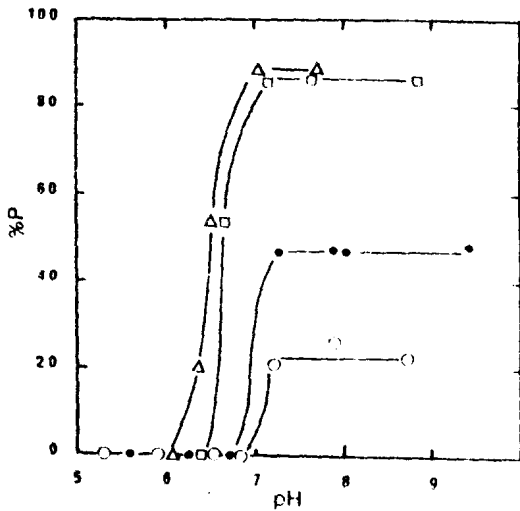


图2 与用SME529萃取铈同时发生的氢氧化铈沉淀百分率与pH的关系。萃取剂浓度表示如图1。水相中的初始La浓度=1毫摩尔。

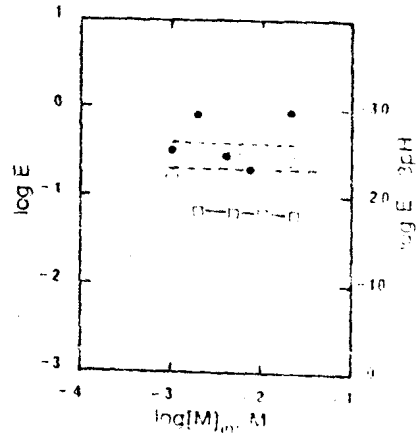


图3 用0.2摩尔SME529萃取时，La(III)和Ce(III)的萃取系数对其在水相中的初始浓度的依赖关系。○=La, pH5.49;短虚线为平均值;●=Ce, pH5.40;虚线亦为平均值;□= log E - 3pH对 log [Ce] in的关系, pH5.6-6.1; - = 平均值。

3.2. 金属浓度的影响:

在氟化物浓度固定在0.25摩尔和pH不变时，研究了用0.2摩尔SME529从含0.001-0.05摩尔铈或0.001-0.02摩尔铈的水溶液中萃取时，起始金属浓度对萃取系数的影响。在这些实验中，未观测到氢氧化铈沉淀，因为pH值较低(5.5左右)。降低铈系元素的初始浓度似乎不影响萃取系数。已计算出，在此实验条件下，有机相中铈的最大载荷约为9毫摩尔。结果示于图3。在铈的情况下，可以认为，在所研究的金属浓度范围内不存在什么影响。不同pH值时所获得的结果均证实了这一点。这些结果也示于图3的log E - 3pH对 log [Ce] in曲线(假定后文的方程6有效)，从此图可获得实际的常数值。全图表明，在有

机相中，镧或铈的萃取络合物以单分子形式存在，至少在金属浓度较小时是这样。这个事实大大地简化了萃取方程。

3.3. pH的影响

在通过阳离子交换机制以及水解的竞争过程的萃取工艺中，pH起着最重要的作用。正如已发表的文献所述，镧与铈的水解是轻微的，且是缓慢的，只在接近于氢氧化物沉淀点才开始。即使在氢氧化物存在下，这类金属在水溶液中也主要以未水解的 Ln^{3+} 形式存在。在所采用的实验条件下，铈(III)的水解形式可能远小于1%。

萃取镧时，可转化为水解形态 $LaOH^{2+}$ 的部分可能是比铈的相应部分大几倍。图2给出了起始镧系元素浓度为1毫摩尔时进行萃取氢氧化镧沉淀的百分率与pH和SME529浓度的关系。

按照下列方程计算氢氧化镧沉淀的百分率(%P)：

$$\%P = \frac{[Mi] - ([M] + [N])}{[Mi]} \cdot 100 \quad (1)$$

式中，[Mi]、[M]和[N]分别为初始水相、萃取后的实际水相和有机相中镧系元素的浓度。方程(1)是基于萃取和沉淀过程同时进行时金属的平衡(假设体积相比为 $A/O=1$)：

$$[Mi] = [M] + [N] + [Mppt] \quad (2)$$

式中[Mppt]是氢氧化物沉淀中金属的替换浓度，以从1升起始水相转到沉淀上的金属浓度表示。

当萃取剂浓度由0.05摩尔提高至0.5摩尔时，产生氢氧化物沉淀的水解作用显著减弱，直到更高的pH值(由6.0左右至6.8左右)才会开始水解。由于萃取剂络合作用的竞争，在狭窄pH范围内，沉淀的百分率急剧升高，然后，在pH7以上保持不变(图2)。因此，萃取效率%E在此用下列方程确定：

$$\%E = \frac{[N]}{[Mi]} \cdot 100 \quad (3)$$

式中 $[M] + [N] \ll [Mi]$ 。

也可导出另一概念%S，它是萃取率与沉淀率的总和，即金属从水相中的总分离效率：

$$\%S = \%E + \%P \quad (4)$$

或

$$\%S = \frac{[N] \times 2 + [Mppt]}{[Mi]} \cdot 100 = \frac{[Mi] \times 3 - [M]}{[Mi]} \cdot 100 \quad (5)$$

镧的%*E*和%*S*随pH而改变的情况见图4。在较高pH值时，有些镧在界面处沉淀。业已确定，在较高萃取剂浓度下(0.5摩尔SME529)，23%镧已沉淀出来，残留在水相中，当使用更稀的萃取剂时(0.1-0.05摩尔SME529)，转入有机相的大部分镧(85%以上)已变成沉淀。

在铈的情况下，也在类似pH值(通常为6.5以上)下发生沉淀，但在较低pH值下，它比镧的萃取更有效。因此，这里的沉淀百分率一般较低，例如，在0.1摩尔SME529和pH7.4-7.7时，其值大约为37-40%。

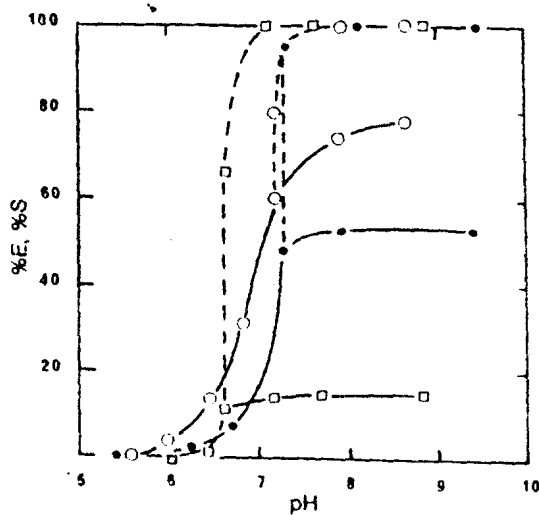


图4 萃取效率(%*E*)和镧从水相至有机相和沉淀物的总分离效率(%*S*)与pH的关系。萃取剂浓度表示如图1。水相中的初始镧浓度=1毫摩尔。实线=%*E*，虚线=%*S*。

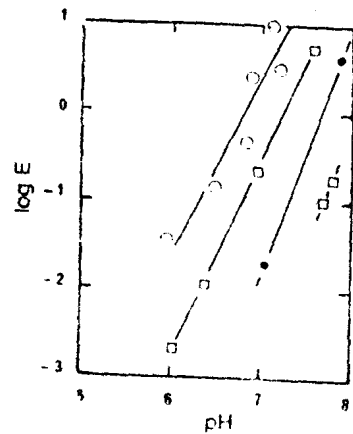


图5 在不同SME529浓度下La的萃取效率与pH的关系。萃取剂浓度表示如图1(除□=20毫摩尔外)。水相中的起始La浓度为1毫摩尔。

在图5和图6中，示出了镧和铈在不同萃取剂浓度时，log*E*与pH的关系。铈比镧更可萃取，在相同pH值下，萃取率更高。因此，图6所示结果涉及到未发生沉淀的实验。

译者注：※1 原文为[M]；※2 原文为[M]，※3 原文为 Mix

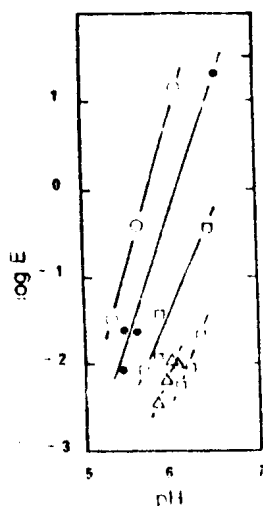


图6 不同SME529浓度下, Ce(III)萃取系数与pH的关系。萃取剂浓度表示如图1和5。水相中的Ce(III)起始浓度=1毫摩尔。

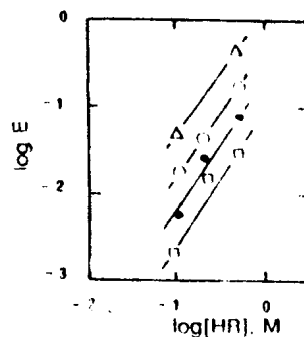


图7 在不同pH值下, La的萃取系数与SME浓度(M)的关系: □ = pH6.0; ● = pH6.25; ○ = pH6.50; △ = pH6.75, 水相中的起始La浓度=1毫摩尔。

3.4. 萃取剂浓度的影响

在恒定pH值下(La为6左右, Ce为5.7左右)在固定镧的总浓度和SME529的浓度下(0.05摩尔), 进行了连续变量试验。在恒定pH值下, La(III)和Ce(III)的萃取效率对SME529浓度的log-log图线分别示于图7和图8。由于与镧系元素的浓度比较, 萃取剂浓度大量过剩, 假定这些金属在载荷时不会降低游离萃取剂的浓度。对于Ce(III)(图8), 获得了斜率接近于3或稍小的直线。在La的情况下(图7)斜率略小于2, 萃取物中的镧浓度, 在摩尔比 $[HR] / [Ce] = 3$ 时最大, 说明生成的络合物为每个Ce(III)原子与三个SME529分子构成。对于镧未获得明显的极大值, 可能极大值存在于更低的摩尔比(2或更小)的范围内。这一点与斜率较小可认为是引起氢氧化物沉淀的水解现象, 及水解产物接着萃取所造成的。

3.5. 氟化物浓度的影响:

在实际上不变的pH(分别为6.5或6.2左右)下, 用0.2摩尔SME529, 研究了0.003-0.25摩尔NaCl范围内的氟化物浓度对于萃取1毫摩尔镧或镧的影响。振荡时间为6分钟。在此pH值下, 未出现氢氧化物沉淀, 结果示于图9。对于这两种金属该图线实际上是水平直线, 这意味着氟化物浓度在所研究范围内对萃取无影响, 在萃取络合物中无沉淀。对0.05摩

尔镧和铈溶液萃取的进一步实验证实了这一点。尽管大量镧系元素被萃取，在有机相未检测到氟化物。

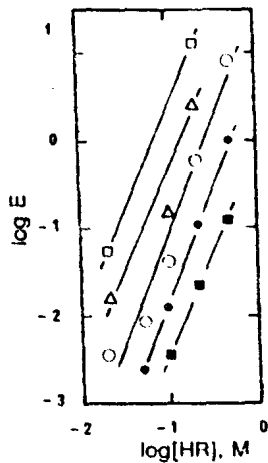


图8 在各种pH值下，Ce(III)的萃取系数对SME529浓度(M)的依赖关系

■ = pH5.5; ● = pH5.75; ○ = pH6.0;
△ = pH6.25; □ = pH6.5。水相中的
起势Ce(III)浓度 = 1毫摩尔。

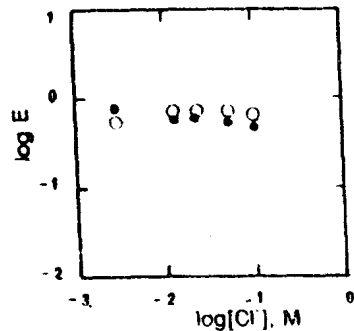


图9 氟化物浓度对于用0.2摩尔SME529萃取La(III)和Ce(III)的萃取效率的影响。水相中的初始La(III)或Ce(III)浓度 = 1毫摩尔; ○ = La, pH6.51-0.17; ● = Ce, pH7.17-0.04。

3.6. 平衡关系:

斜率分析和其它数据表明，萃入SME529的正庚烷溶液的铈络合物的最可能组成是 CeR_3 按如下反应:



其中横杠代表有机相。萃取平衡常数 K_{ex} 写成:

$$K_{ex} = \frac{[\overline{CeR_3}] [H^+]^3}{[Ce^{3+}] [HR]^3} \quad (7)$$

由于水溶液的离子强度在实验中保持不变，活度系数的乘积也认为不变，括号表示活度。

假定 Ce^{3+} 的浓度实际上等于水相中铈的总浓度，此常数的近似值可由下列方程来计算:

镧和铈的沉淀洗提

Stefan Zieliński 等

(华沙科技大学)

1. 前言

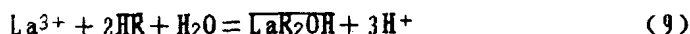
溶剂萃取工艺广泛用于稀土元素的回收、分离和提纯。但在某些情况下，就工业操作来说，溶剂萃取工艺被认为是不可取的。料液中稀土元素的浓度低（例如：用酸浸法回收低品位含金属的物料），从而溶剂中金属离子浓度也低，就属这种情况。由于洗脱操作是由强无机酸和溶剂接触完成的，尔后的沉淀过程必然会消耗掉大量的中和剂，大大超过所提取的金属量，这种中和剂的高消耗有可能产生经济、技术甚至是环境方面的一些难题。

然而，这些问题是可以克服的。稀土元素与硫酸铵和碱金属硫酸盐一起形成微溶的硫酸复盐。向洗脱液中加入适量的盐，即使金属离子浓度很低，也可未经中和而从水相中将其脱除。但更有兴趣的是当硫酸作为提取液的酸性组分时，沉淀与洗提能同步进行。

(接上页)

$$\log K_{ex} = -3pH_{0.5} - 3 \log [HR] \quad (8)$$

其中， $pH_{0.5}$ 为相当于萃取50%时的pH。据图6的数据，常数的平均值为 $\log K_{ex} = -16.3$ 。在镧萃取时（除方程(6)那样的反应外），似乎主要是萃取水解物质（在发生水解的pH范围内），反应如下：



这就可解释 $\log E$ 对 $\log HR$ 关系曲线中斜率降至2左右的原因。 K_{ex} 则可用下式表示：

$$\log K_{ex} = -3pH_{0.5} - 2 \log [HR] \quad (10)$$

从图5所示数据，常数平均值为 $\log K_{ex} = -19.5$ 。用SME529萃取铈(III)和镧的这些平衡常数与用Kelex100的体系获得的结果相同。但是，在含Kelex100的体系中，水解在更高的pH值下开始。尽管铈与镧的 K_{ex} 值之间差别比较大，还必须在同时含有这两种金属的萃取系统的实验中才能确定这类金属真实分离选择性。

(许孙曲、许菱译自《溶剂萃取》 王明沁校)

然而，稀土沉淀—洗提法成功取决于金属离子的洗脱性能和其沉淀固体的性质。

在一些萃取稀土的工业过程中，人们使用烷基磷酸萃取剂。它们作用的主要方式是氢离子与金属离子交换。其萃取平衡（以及萃取百分率）取决于水相的酸度。用这类萃取剂萃取金属也与金属离子特性（如电荷和离子半径）有关。可萃性随离子电荷的增加而增大。但是，对于具有相似离子电荷的稀土之类的金属系列，萃取作用随离子半径而反向改变。因此采用D2EHPA从硫酸溶液中萃取时，稀土的相对可萃性按 $La < Ce < Pr < Nd < \dots < Lu$ 的顺序而增大。而这种效应在 $pH=1$ 比 $pH=3$ 时更为明显。

这样的萃取行为说明，稀土的反萃需要酸度相当高的洗脱液。而令人感兴趣的是这种工艺应当是有选择的。令人遗憾的是尽管稀土的萃取性能在文献中有透彻的描述，但有关其反萃性能的资料却很少。

多年来一直在研究含碱金属的稀土硫酸复盐，因为它们对分离过程有实际用途。因此，本研究的主要目的是确定化合物在 $Me_2SO_4 - Ln_2(SO_4)_3 - H_2O$ 体系中的组成和可溶性。研究结果表明复盐的数量和特性取决于Me和Ln原子的性质。复盐的溶解度随温度的升高和水溶液 Me_2SO_4 浓度的增加而减少。后者（ Me_2SO_4 浓度）还影响晶体的含水量。但是，应特别提到所有这些数据都是由非硫酸体系得到的。

本文的目的是研究用含硫酸钾、硫酸钠或硫酸铵的硫酸溶液作洗液时，镧和铈的沉淀洗涤工艺。讨论水溶液成分对洗涤和沉淀效率所发生的效应以及沉淀固体的性质。

2. 材料和工艺流程

2.1 溶剂

用40wt% Rokanol P10煤油溶液作为溶剂。Rokanol P10大致是M2EHPA和D2EHPA的等摩尔混合物，它是波兰Nzpo Rokita制造的，是未经提纯的工业品。

用萃取法从5% H_2SO_4 溶液中萃取，使溶剂负载镧和铈。根据原始硫酸溶液的终浓度计算出溶剂中元素的浓度。在所有试验中，其浓度的范围为0.19~0.20wt% / Ln。

2.2 洗脱液

洗脱液的配制是向硫酸溶液添入硫酸钾、硫酸钠或硫酸铵。根据实验程序来选择酸和加入的盐的浓度。使用的所有物料都是试剂纯的。

2.3 沉淀洗脱试验

在室温下用机械搅拌器把两种原始液相搅拌1小时使其有效混合。相比是1:1。混合物搅拌后很快就被离心处理，使液相与沉淀物分离。分别称量有机相和水相，采用分散于甲醇中的办法，把沉淀物洗涤两次，然后干燥并称重。