

稀土

串级萃取分离研究

蔡春涛 著

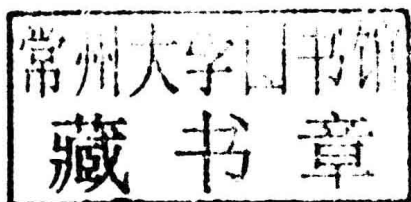
稀土



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

稀土串级萃取分离研究

蔡春涛 著



冶金工业出版社

2017

内 容 提 要

本书共 5 章, 主要论述了稀土在串级分馏萃取中的分离原理, 推导了稀土元素在串级分馏萃取中沿级序的分布规律, 并介绍了稀土串级萃取的相关设备。

本书可供从事稀土萃取分离工作的科研人员以及工程技术人员阅读, 也可作为有色金属冶金专业本科生和研究生的教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

稀土串级萃取分离研究/蔡春涛著. —北京: 冶金工业出版社, 2017. 11

ISBN 978-7-5024-7680-9

I. ①稀… II. ①蔡… III. ①串级—应用—稀土族—萃取—研究 ②串级—应用—稀土族—分离—研究
IV. ①O614. 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 287622 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 唐晶晶 美术编辑 杨 帆 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7680-9

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

2017 年 11 月第 1 版, 2017 年 11 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 4.875 印张; 142 千字; 143 页

28.00 元

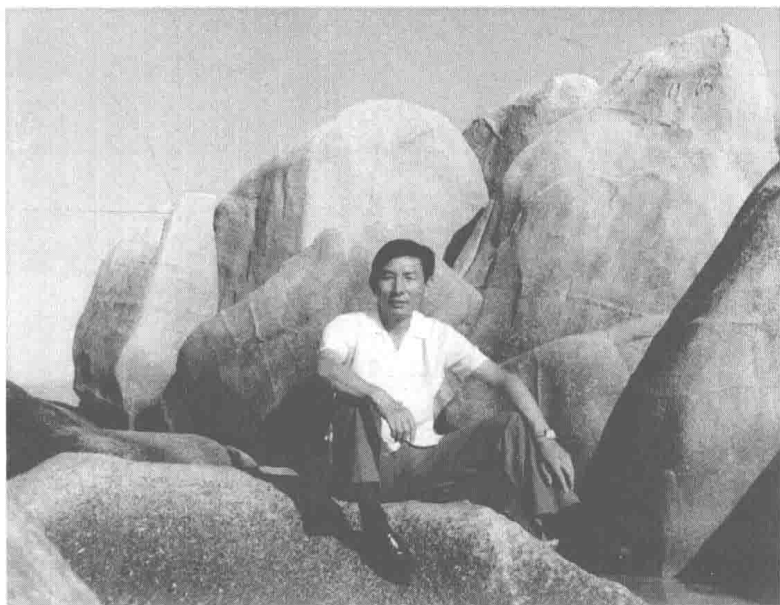
冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

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)



蔡春涛，1941 年 3 月生，湖南省沅江市草尾镇人。1965 年于衡阳矿冶工程学院冶金专业毕业，就职于广东省粤海进出口公司，高级工程师。

曾主持完成了氧化铈的萃取试验，完成了氧化铈、氧化镨、氧化钹三条萃取生产线的工艺设计，完成了放射性废水处理的工艺设计，全部设计都试车一次成功，氧化铈产品质量当时被评为全国第一名。任萃取车间副主任，一年内取得了显著的经济效益，当时《广州日报》做了专题报道。1980 年，在《广州冶金科技》第 2 期上发表了最优化方程的正确计算学术文章。发明了搪瓷反应锅的原位快速修补法。

前 言

稀土元素具有优异的化学和物理性能，广泛应用于冶金、化工、石油、电子、医药、农业等行业中。特别是在高科技领域，如在永磁材料、磁光储存材料、磁致伸缩材料、发光材料、催化材料中发挥着重要的作用。

我国是稀土资源和稀土生产大国，20 世纪 60 年代开始，稀土分离出现了溶剂萃取法。溶剂萃取法分离稀土元素工艺的应用降低了生产成本，提高了产量，使稀土分离生产有很大的发展。萃取剂更新，特别是 P507 的出现和应用，大大提高了萃取分离稀土的性能。它为稀土分离企业的发展作出了巨大的贡献。

稀土萃取分离生产，普遍采用串级分馏萃取工艺。从 20 世纪 70 年代开始，稀土工作者开始重视串级萃取分离稀土理论的研究，其代表理论是徐光宪院士的串级萃取理论。

现在生产稀土单一产品，多采用萃取的方法，通常采用串级分馏萃取。稀土串级分馏萃取体系，由萃取段和洗涤段组成。稀土物料从萃取段的第 n 级进入，萃取剂从萃取段的第 1 级进入，洗涤液从洗涤段的第 $n+m$ 级进入。水相和有机相逆向流动。出口水相从第 1 级流出，出口有机相从第 $n+m$ 级流出。在分馏萃取体系中，包含了许许多多的变量。它们是：料液、萃取剂、洗涤液（酸的种类，酸度）、级数、物

料的流比。在如此多的变量体系中，要找出稀土元素之间彼此分离的普遍性规律，是十分困难的。

本书主要论述稀土在串级分馏萃取中的分离原理，用文字、数学公式、曲线图详细地推导出了稀土元素在串级分馏萃取中沿级序的分布规律。这些规律揭示了稀土元素之间分离的过程及影响因素。在萃取段，有的稀土元素在有机相和水相中的浓度沿级序会形成抛物线分布，这是一个重要的发现。本书还论述了什么稀土元素可形成抛物线分布，什么稀土元素不可形成抛物线分布；具备什么条件才能形成抛物线分布；抛物线的顶点在哪一级开始形成，它会往哪一个方向转移；有多个稀土元素形成抛物线分布，它们的顶点按什么顺序排列；抛物线在什么时候形成；为什么在洗涤段任何稀土元素都不可能形成抛物线分布。

现在生产企业，可用串级萃取从稀土料液中分离出全部稀土元素的单一产品，但同时也产出了大量的稀土混合物，包括稀土富集物。这里所采用的串级萃取，是多个串级萃取体系的萃取。其特点是：生产不连续，很难实现全自动化，同时高纯单一稀土元素的产品的产出率低。如果有一种串级萃取，能在单一萃取体系中使料液中所有的稀土元素都能分离为高纯产品产出，而它又不产出稀土混合物，这样的串级萃取方法，是几十年来稀土科技人员所追求的最理想的串级萃取方法。但至今这一想法还没有成为现实。本书作者做了大胆的探索，设计了一种单一萃取体系稀土串级萃取全分离的方法。此方法的特点是能适应于任何稀土矿物的料液，能

在单一萃取体系中连续不断地产出全部稀土元素的高纯产品，而不产出稀土混合物。本方法解决了三大技术难题，即：每一次 A、B 两组萃取分离都是彻底的完全分离，这是最核心的技术；稀土元素的切割分离顺序，为 A、B 两组彻底萃取分离提供了条件；上一个稀土元素切割分离萃取的出口水相，能成为下一个稀土元素切割分离萃取的料液，这样萃取可连续进行。本方法还没有通过试验验证，仅供参考。

本书可供从事稀土萃取分离工作的科研人员以及工程技术人员阅读，也可作为有色金属冶金专业本科生和研究生的教学参考用书。

稀土串级萃取分离，普遍采用串级分馏萃取法。目前多采用 RE^{3+} -P507-HCl 萃取体系。为了叙述方便，本书主要是对该萃取体系进行讨论。

由于作者水平所限，书中不足之处，敬请读者批评指正。

蔡春涛

2016 年 12 月 1 日于广州

目 录

1 绪论	1
1.1 稀土的由来	1
1.2 稀土资源	3
1.3 稀土的用途	5
1.4 稀土元素	7
1.4.1 稀土元素的氧化态	7
1.4.2 镧系收缩及原子的半径和离子半径	7
1.4.3 稀土元素的化学性质	8
1.5 稀土元素的重要化合物	13
1.5.1 稀土氢氧化物	13
1.5.2 稀土氧化物	13
1.5.3 稀土氯化物	13
1.5.4 稀土草酸盐	14
1.5.5 稀土硫酸盐	15
1.5.6 稀土氟化物	15
1.5.7 稀土硝酸盐	16
1.5.8 稀土碳酸盐	16
1.5.9 稀土磷酸盐	17
2 稀土串级萃取	18
2.1 基本概念	18
2.1.1 溶剂萃取的概念	19
2.1.2 溶剂萃取的特点	19
2.1.3 萃取体系及有关概念	19
2.1.4 萃取体系分类	21
2.1.5 萃取过程的基本参数	22

2.1.6 串级萃取	23
2.1.7 出口水相部分稀土回流的萃取	24
2.2 TBP、P350 等中性络合萃取体系	26
2.2.1 TBP、P350 萃取机理	26
2.2.2 影响 TBP、P350 萃取性能的主要因素	26
2.3 P204 萃取体系	28
2.3.1 P204 萃取机理	28
2.3.2 主要萃取参数对萃取性能的影响	28
2.4 P507 及其他酸性磷(膦)萃取体系	30
2.4.1 P507 的基本萃取参数和萃取机理	30
2.4.2 P507 萃取分离稀土元素	33
2.5 胺和季铵盐萃取体系	35
2.5.1 季铵盐 N263 萃取稀土元素的性能和机理	36
2.5.2 季铵盐萃取分离稀土元素	37
2.6 环烷酸及羧酸类萃取分离体系	38
2.6.1 环烷酸的性质	38
2.6.2 环烷酸体系对稀土元素的萃取	39
2.6.3 环烷酸萃取分离高纯氧化钇	40
2.7 络合萃取体系	41
2.7.1 络合剂存在下的萃取原理	41
2.7.2 水相存在络合剂对萃取的影响	41
3 稀土串级分馏萃取分离	43
3.1 概述	43
3.1.1 研究对象	43
3.1.2 研究目的	44
3.1.3 研究原则	44
3.1.4 研究方法	44
3.2 串级分馏萃取的组成	46
3.3 串级分馏萃取中稀土元素分离的原理及影响因素	48
3.3.1 稀土元素分离的原理	48

3.3.2 稀土元素分离的影响因素	48
3.4 萃取平衡曲线图	49
3.4.1 $\bar{C}$ - C 萃取平衡曲线图	49
3.4.2 K - C 萃取平衡曲线图	51
3.4.3 D - C 萃取平衡曲线图	52
3.5 萃取段的萃取平衡曲线图	53
3.5.1 C - i , $\bar{C}$ - i 萃取平衡曲线图	53
3.5.2 K - i 萃取平衡曲线图	59
3.5.3 D - i 萃取平衡曲线图	60
3.5.4 β - i 萃取平衡曲线图	62
3.5.5 反向萃取平衡曲线图	64
3.5.6 萃取平衡曲线的对称图	73
3.6 萃取段级数 n 的图解图	77
3.7 洗涤段级数 m 的图解图	79
3.8 萃取段稀土元素的分布规律	81
3.8.1 二稀土元素的分布规律	82
3.8.2 三稀土元素的分布规律	102
3.8.3 四个以上稀土元素的分布规律	103
3.9 洗涤段稀土元素的分布规律	103
3.9.1 $\bar{C}_{A_j}$ - j , $\bar{C}_{B_j}$ - j , $\bar{C}_{M_j}$ - j 萃取平衡曲线图	103
3.9.2 洗涤段不可能形成峰值曲线	105
3.10 串级分馏萃取稀土元素分离规律的研究成果	105
3.10.1 串级分馏萃取的萃取段	106
3.10.2 串级分馏萃取的洗涤段	107
4 稀土串级萃取全分离	108
4.1 稀土串级萃取全分离的含义及分类	108
4.2 多萃取体系的稀土串级萃取全分离	108
4.2.1 稀土串级萃取按稀土的分离效果分类	108
4.2.2 回流萃取	109

4.2.3 应用实例	111
4.3 单一萃取体系稀土串级萃取全分离	124
4.3.1 单一萃取体系稀土串级萃取全分离的特点	124
4.3.2 单一萃取体系稀土串级萃取全分离要解决的三大 问题	124
4.3.3 单一萃取体系稀土串级萃取全分离的几种通用 形式	125
4.3.4 例	126
5 稀土串级萃取设备	133
5.1 混合澄清器	133
5.1.1 单元构造	133
5.1.2 萃取器各部分的功能	135
5.1.3 混合澄清萃取器的优缺点	136
5.1.4 混合澄清萃取器操作原理及有关基本知识	136
5.2 搪瓷反应锅	140
5.2.1 搪瓷反应锅的用途	140
5.2.2 搪瓷反应锅的原位快速修补法	141
参考文献	143

1 绪 论

1.1 稀土的由来

稀土这个名字渊源于 18 世纪，那时，科学技术还相当落后，人们习惯上把不溶解于水的固体氧化物称做“土”。稀土氧化物既不溶解于水，外观上又很像泥土，于是，人们就把它称为“土”。由于当时用以提取稀土氧化物的矿物比较稀少，因此就把这种稀少的土取名为“稀土”。但其实，稀土并不稀少，也不是土。之所以说它不稀少，是因为稀土在地壳中含量比大家所熟知的锌多 3 倍，比锡多 2 倍，比铅多 9 倍，比钨、钼、金、银、铂等金属高出 100 倍。如稀土中含量最少的铈、镧、铽、铈、钕、钐，在地壳中的含量，也比银、汞、铋等金属多。

地球上稀土不少，月球上稀土更多。据报道，月球表面各稀土元素的储量相当于地壳中储量的 3~10 倍，钇为 7.5 倍，铈为 3 倍。

之所以说稀土不是“土”，是因为它具有特殊的金属光泽，能传热导电，易拉成丝，压成片，因此它是典型的金属。

稀土元素的来历极不寻常。由于 17 个稀土元素的“容貌”十分相似，相差无几，难以分辨，使发现它们具有较大困难。在 1749 年发现了第一个稀土元素，那时，芬兰科学家加多林在研究一块少见的黑色矿石时，发现一种新的金属氧化物，为了纪念矿石的发现地伊特堡，就把它称做“钇土”。到了 1803 年，德国化学家克拉普罗特和瑞典两位化学家柏齐利乌斯、黑辛格尔，同时在瑞典的铈硅矿中，发现了另外一种新的淡黄色的金属氧化物，于是，把它命名为“铈土”。

“钇土”和“铈土”究竟是什么样的物质，许多科学家花费了几十年时间也没有探讨清楚，研究明白。所谓“铈土”，是镧、铈、镨、钆、钇、钐、钕七种元素的氧化物的混合物。所谓“钇土”，是

钇、铽、镝、铈、铉、铊、铋、镨、钕九种元素氧化物的混合物。

过去，人们一直认为，在 17 个稀土元素中，自然界只有 16 个，钷是从反应堆的裂变产物中得到的人造元素。但是 1972 年，人们在处理天然高品位铀矿时发现了钷（钷-147，半衰期 2.7 年），这是因为天然的富铀矿，好比一座天然的反应堆，若有足够的中子，便可以慢慢进行天然核裂变，就生成钷-147。于是，钷就不再是人造元素了。从 1794 年发现钇起，到 1947 年得到钷止，历时 150 多年。稀土元素发现的年代次序见表 1-1。

表 1-1 稀土元素发现年代次序

年份	元素名称	原子序数	所发现的试样	发现者（国籍）
1794	钇（Y）	39	钇土（硅铈钇矿）	加多林（芬兰）
1803	铈（Ce）	58	钙铁石	克拉普罗特（德国）， 柏齐利乌斯和黑辛格尔（瑞典）
1839	镧（La）	57	旧称铈土	莫桑德尔（瑞典）
1843	铽（Tb）	65	旧称钇土	莫桑德尔（瑞典）
	铒（Er）	68	旧称钇土	莫桑德尔（瑞典）
1878	镱（Yb）	70	旧称铒土	马里尼亚克（瑞士）
1879	钪（Sc）	21	黑稀金矿石	尼尔松（瑞典）
	铈（Ho）	67	旧称铒土	索雷（瑞士）
	铊（Tm）	69	旧称铒土	克勒韦（瑞典）
	钐（Sm）	62	镨钕	德布瓦绍德朗（法国）
1880	钆（Gd）	64	钐	马里尼亚克（瑞士）
1885	铈（Nd）	60	镨钕	冯·韦尔斯巴赫（奥地利）
	镨（Pr）	59	镨钕	冯·韦尔斯巴赫（奥地利）
1886	镝（Dy）	66	铈	德布瓦绍德朗（法国）
1901	铕（Eu）	63	钐	德马尔凯（法国）
1907	镱（Lu）	71	镱	于尔班（法国）
1947	钷（Pm）	61	核裂变产物	马林斯基（美国），格伦丁宁 （美国），科里尔（美国）

“稀土”这一名词，是指镧及镧系元素以及与其化学性质十分相似的钪、钇 17 个元素的氧化物。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。这两个元素与其他稀土元素在矿物中很少共生，故在稀土生产中一般不包括它们。

稀土元素同属于元素周期表第Ⅲ_B族，化学性质十分相近。除钷、钪以外，根据稀土矿物的形成特点，分离工艺的要求，将其分为两组或三组。常见的分组方法如图 1-1 所示。



图 1-1 稀土元素的分组

国际上常用“R”表示稀土元素，此外，德国用“RE”，法国用“TR”，俄罗斯用“P3”，我国多用“RE”表示。单独表示镧系元素则用“Ln”表示。

1.2 稀土资源

时至今日，人们已发现含稀土的矿物多达 250 种。遗憾的是，具有工业价值的矿物仅有 20 多种（见表 1-2），目前，已被国内外工业部门所利用的只有 10 种。它们是氟碳铈矿、独居石、磷钇矿、黑稀金矿、磷灰石、硅铍钇矿、铈铌钙钛矿、褐帘石、铈钇矿和风化壳淋积型稀土矿（也称离子吸附型稀土矿）。值得一提的是，约有 95% 的稀土都存在于氟碳铈矿、独居石和磷钇矿这三种矿中（见表 1-3）。饶有趣味的是，在地壳中，原子序数为偶数的稀土元素相对含量比相邻的原子序数为奇数的稀土元素相对含量多。这种异乎寻常的关系，几乎被绝大多数稀土矿所证实。

表 1-2 常见的稀土矿物

矿物	分子式	Ln ₂ O ₃ 含量/%	主要稀土
复合氧化物			
铈铌钙钛矿	(Na, Ca, Ln) (Ti, Nb) ₂ O ₆	31~33	铈组
黑稀金矿	(Ln, Ca, U, Th) (Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆	25~30	铈组
复稀金矿	(Ln, Ca, U, Th) (Ti, Nb, Ta) ₂ O ₆	25~30	铈组
易解石	(Ln, Ca, Fe ²⁺ , Th) (Ti, Nb) ₂ O ₆	21~30	铈组
铈钽矿	(Ln) (Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆	10~19	钽组
褐钨铈矿	(Ln, Fe) (Nb, Ta, Ti) O ₄	31~41	铈组
铈钙钛矿	(Ca, Ln) TiO ₃	5~7	铈组
磷酸盐			
独居石	(Ln, Th) PO ₄	56~76	铈组
磷钇矿	LnPO ₄	57~68	铈组
磷钇镧矿	LaPO ₄ · H ₂ O	62~64	铈组
磷石灰	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, Cl, OH)	0.7~4.9	铈组
氟碳酸盐			
氟碳铈矿	Ln (CO ₃) F	73~76	铈组
氟碳钙铈矿	Ln ₂ Ca (CO ₃) ₃ F ₃	55~61	铈组
氟碳钇钙铈矿	Ln ₂ Ca (CO ₃) ₃ F ₃	55~61	铈组-钇组
菱铈钙矿	LnCa (CO ₃) ₂ F	45~50	铈组
菱氟钇钙矿	LnCa (CO ₂) ₂ F	45~50	铈组-钇组
硅酸盐			
钽钇矿	(Ln, Th, U, Fe) ₂ Si ₂ O ₇	49~51	钇组
褐帘石	(Ca, Ln) ₂ (Al, Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ (O, OH)	11~23	铈组
硅铈钇矿	LnFe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀	32~50	铈组-钇组
绿层硅铈钇矿	Na ₂ Ca ₄ LnTi (Si ₄ O ₁₅)(F, OH) ₃	15~19	铈组
胶硅钇钇矿	Na ₂ Ca ₄ LnTi (Si ₄ O ₁₅)(F, OH) ₃	11~17	铈组

续表 1-2

矿物	分子式	Ln ₂ O ₃ 含量/%	主要稀土
硅铝酸盐			
风化壳淋积型稀土矿 (离子吸附型稀土矿)	$[Al_2Si_2O_5(OH)_4]^-_m \cdot nRE^{3+}$ $[Al_2(OH)_4Si_5O_5(OH)_4]^-_m \cdot nRE^{3+}$ $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]^-_m \cdot nRE^{3+}$ $[(Mg \cdot Fe)_3O_2(OH)_2][HO \cdot AlSi_3O_7]^-_m \cdot nRE^{3+}$	0.1~0.4	铈组-钇组

表 1-3 独居石、磷钇矿、氟碳铈矿中稀土和非稀土的化学成分 (%)

矿物	U ₃ O ₈	ThO ₂	TREO	CeO ₂	P ₂ O ₃	CO ₂	F
独居石	0.34	6.55	61.33	28.11	26.28	—	—
磷钇矿	0.81	0.83	54.05	1.99	26.22	—	—
氟碳铈矿	—	0.11	57.51	28.83	0.64	21.90	5.09

根据稀土元素在矿物中相对含量不同的特点，可将稀土矿物分为两大类：完全配分型和选择配分型。完全配分型的稀土矿物含有全部稀土元素，铈组稀土元素和钇组稀土元素的含量相差无几。属于这一类的有硅铍钇矿、褐帘石、铈磷灰石、钇萤石等。选择配分型的矿物，又可分为两组：一组是富铈组稀土矿物，在这类矿物中，铈组稀土含量大大超过钇组稀土含量，如氟碳铈矿、独居石、易解石等矿物；另一组是富钇组稀土矿物，在这类矿物中，钇组稀土含量比铈组稀土多得多，如磷钇矿、褐钇铈矿、菱氟钇钙矿等。

1.3 稀土的用途

性能奇异的稀土元素，可用于发光材料、永磁材料、激光材料、加热材料、荧光材料、光学材料、贮氢材料、电子阴极材料、催化材料、传感材料、超导材料、电子陶瓷材料、玻璃抛光材料、光导纤维材料、磁致伸缩材料、磁致冷材料、核能材料等，被誉为现代工农业的“维生素”“新材料宝库”（见图 1-2）。

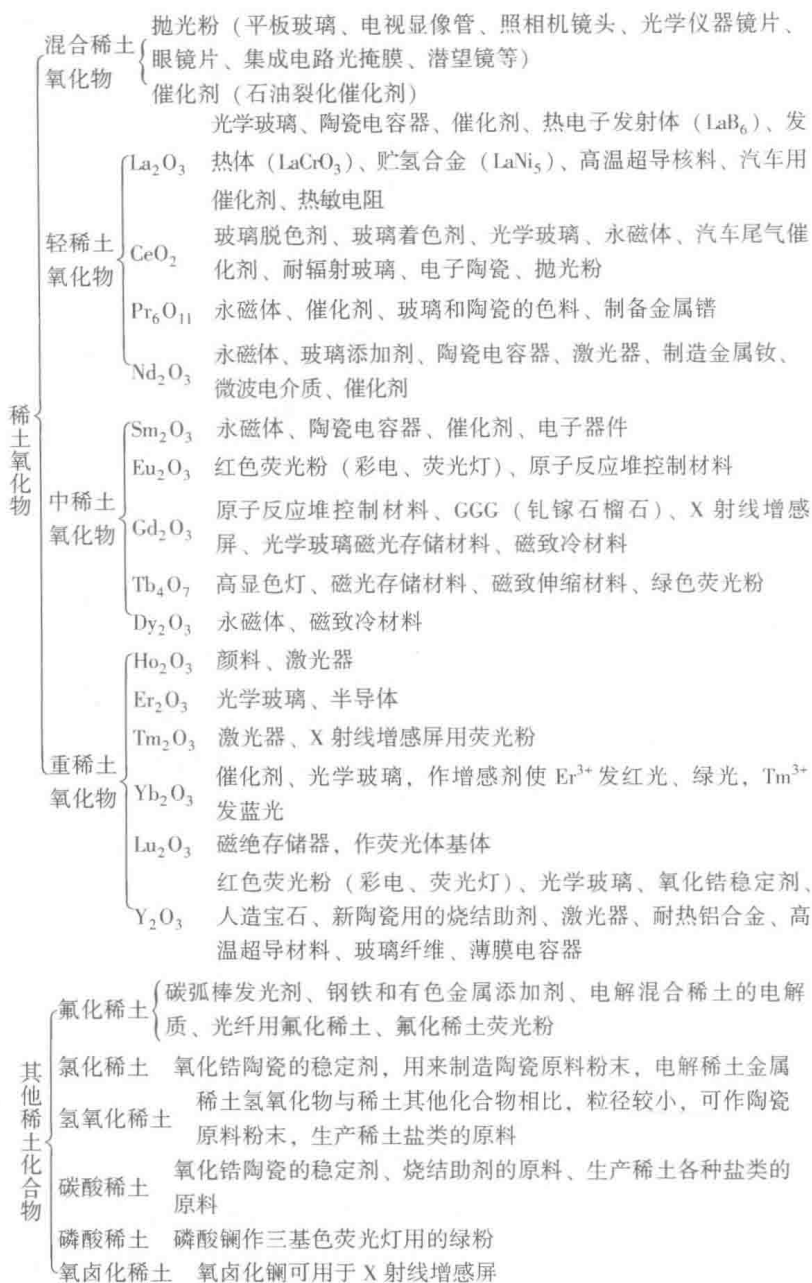


图 1-2 稀土化合物的用途