

稀土化学论文集

中国科学院长春应用化学研究所

科学出版社

稀 土 化 学 论 文 集

中国科学院长春应用化学研究所

科 学 出 版 社

1 9 8 2

内 容 简 介

本书介绍了中国科学院长春应用化学研究所有关稀土化学的研究论文 21 篇, 内容包括下列三个方面: 稀土分离化学, 包括稀土萃取、离子交换、汞阴极电解及熔盐电解等过程的化学问题 (12 篇); 稀土固体化学, 包括稀土单晶生长、X 光结构分析及稀土固体材料的研究 (6 篇); 稀土分析化学, 包括光谱及离子交换等方法 (3 篇)。

本书可供从事稀土化学研究、教学及生产应用等有关人员参考。

稀 土 化 学 论 文 集

中国科学院长春应用化学研究所

责任编辑 张英娥

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1982 年 6 月第一次印刷 印张: 10 3/4

印数: 0001—2,750 字数: 247,000

统一书号: 13031·1899

本社书号: 2576·13—4

定 价: 2.20 元

目 录

硝酸甲基三烷基铵萃取稀土元素及其机理的研究·····李德谦、纪恩瑞、李 涵、林道智	1
用伯胺从包头矿浓硫酸焙烧水浸液中萃取分离钽和提取混合稀土·····李德谦、纪恩瑞、高 原、谢延芬、倪嘉赞	10
用 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯萃取分离稀土元素、铈(IV)、钪和钽的研究·····李德谦、万 雄、林道智、林素贤、谢延芬、王忠怀、李 涵、纪恩瑞	20
溶剂萃取法研究稀土元素与苯甲酸的络合物·····任玉芳、洪广言	30
环烷酸萃取分离混合稀土中的钪·····彭 安、戴桢容、王长祥、许莉娟、高 文、谷淑珍、于凤兰、王忠怀、石 凤	39
以一缩二羟乙酸为洗提液定量测定混合稀土中的镧·····姚克敏、朱天培、王给祥	50
稀土洗出次序的研究, II 稀土在丙酸铵溶液-阳离子交换树脂体系中分配系数的测定·····李有谟、徐 文	57
高压离子交换法快速分离稀土元素·····张 珏、于德才、牛春吉、田 兴、樊桂芝、唐功本、金 岩	63
在磺基水杨酸介质中用钠汞齐还原法分离和测定镱·····苏 锵、吕玉华	71
稀土元素的汞阴极电解(九)镧、铈的电沉积·····董绍俊、刘柏峰、张浩辰	77
稀土元素的汞阴极电解(十三)铈、钐在磺基水杨酸钠溶液中的电沉积与分离·····董绍俊、刘柏峰、许莉娟	84
电解熔融无水氯化物制取稀土金属镧、铈和镨的研究·····唐定骧、沈青囊	95
熔盐电解法制备钪族稀土-铝中间合金的研究·····赵敏寿、申家成、唐定骧	102
纯稀土氧化物中非稀土杂质的化学光谱测定·····莫胜钧、刘春兰、陈 琪	109
氧化钪-氧化铈复合氧化物及其荧光性能的研究·····张静筠、许淑珍、苏 锵	116
六水氯化钆晶体结构的测定·····林永华、邢 彦	122
稀土五磷酸盐晶体生长及光谱的研究·····洪广言、赵淑英、刘玉珍、苗秀琴、程广金、王庆元	130
稀土羧基络合物吸收光谱的研究·····庄文德	143
稀土复合氧化物远红外辐射材料及电阻带式远红外辐射器·····金日镇、谷淑珍、杜森林、高 文、石 凤、于凤兰	152
BaYF ₅ : Yb, Er 红外上转换材料制备工艺的改进·····李有谟、李继文、贾庆馨、蔡正华、郑建禄、宋英伟	159
一种陶瓷型红外上转换材料的制备·····蔡正华、贾庆馨、李有谟	164

硝酸甲基三烷基铵萃取稀土元素及其机理的研究

李德谦 纪恩瑞 李 涵 林道智

前 言

在稀土元素的萃取分离中,对高分子量胺和季铵盐作为萃取剂有着浓厚的兴趣。由于它们本身所具有的特性,兼有溶剂萃取和离子交换的许多优越之处,故常被称为“液态阴离子交换剂”,其中较为广泛应用的是季铵盐。文献中用季铵盐萃取稀土元素的研究工作主要集中在轻稀土方面,一般采用 DTPA(二乙基三胺五乙酸)、EDTA(乙二胺四乙酸)、HEDTA(羟乙基乙二胺三乙酸)等作为络合剂,对 La-Pr、Pr-Nd、Nd-Sm 等的分离因数较为满意。Bauer 等^[1,2]以季铵盐为萃取剂,在水相有络合剂存在下萃取分离了 La、Pr、Nd。北京大学^[3]研究了有络合剂存在下用硝酸甲基三烷基铵萃取分离 Pr-Nd 及萃取 Nd 的机理,确定萃合物组成为 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{R}_4\text{N}^+\text{NO}_3^-$ 。Sheglovski 等^[4]用季铵盐 CTMAB 和 CPB 在 LiNO_3 -0.01N HNO_3 介质中提出轻稀土元素溶剂化数为 2。我们曾研究了用硝酸甲基三烷基铵作萃取剂,在 HNO_3 - LiNO_3 介质中,有络合剂 CDTA(环己烷二胺四乙酸)、EDTA 及 DTPA 存在下所有稀土相邻元素对的分离因数^[5]。

本工作的目的是系统地研究用硝酸甲基三烷基铵萃取稀土(La、Nd、Eu、Dy、Tm、Y、Yb)的机理、计算不同条件下的表观萃取常数 $\bar{K}$,并对影响 $\bar{K}$ 值的某些因素进行了数学模拟。

实 验 部 分

一、试剂

氯化甲基三烷基铵($\text{R}_3\text{CH}_3\text{NCl}$,以下简称 N_{263}),其中 R 为 8—10 个碳原子的烷基,平均分子量 447.6,比重 $d_{25}^{25} = 0.893$,季铵盐含量 95%,上海有机化学研究所试验厂出品。使用前将氯化物转化为硝酸盐,并用含有盐析剂和一定酸度的水相平衡二次以消除体积的变化和控制酸度。

稀土硝酸盐溶液是用纯度为 99.9% 的稀土氧化物溶解在硝酸中制得。

其他试剂均为二级或三级纯。

二、萃取试验

有机相与水相按预定的相比(O/A)置于有刻度的萃取管中,在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温振荡器中振荡 15 分钟(预试验证明在 10 分钟以内已达平衡),但达到恒温所需时间不少于 45 分钟。

三、pH 测定

用丹麦 Radiometer Copenhagen 出产 22 型 pH 计及雷磁 25 型酸度计测定。

四、分析方法

N_{263} 浓度用银量法测定。稀土含量用 EDTA 络合滴定分析。有机相稀土含量一般用差减法求得，必要时则取一定体积的有机相用 0.5N HNO_3 反萃三次，测定反萃液中的稀土，二相平衡物料分析结果是令人满意的。

结果及讨论

一、氢离子浓度对分配比 (D) 的影响

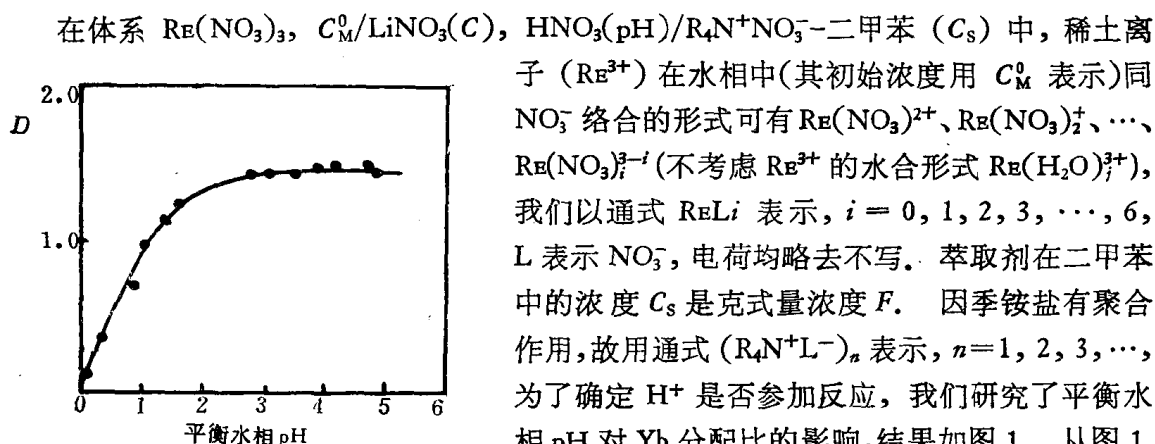
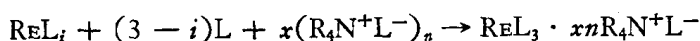


图 1 Yb 的分配比与平衡水相 pH 的关系 $Yb(NO_3)_3$, $C_M^0 = 0.037M/LiNO_3$ (3.8M) pH 改变/ $R_4N^+NO_3^-$ -二甲苯 (0.627F), O/A = 1.

在体系 $RE(NO_3)_3$, $C_M^0/LiNO_3(C)$, $HNO_3(pH)/R_4N^+NO_3^-$ -二甲苯 (C_s) 中, 稀土离子 (RE^{3+}) 在水相中(其初始浓度用 C_M^0 表示)同 NO_3^- 络合的形式可有 $RE(NO_3)^{2+}$ 、 $RE(NO_3)_2^+$ 、 $\cdots$ 、 $RE(NO_3)_6^{3-}$ (不考虑 RE^{3+} 的水合形式 $RE(H_2O)_9^{3+}$), 我们以通式 REL_i 表示, $i = 0, 1, 2, 3, \cdots, 6$, L 表示 NO_3^- , 电荷均略去不写。萃取剂在二甲苯中的浓度 C_s 是克式量浓度 F 。因季铵盐有聚合作用, 故用通式 $(R_4N^+L^-)_n$ 表示, $n = 1, 2, 3, \cdots$, 为了确定 H^+ 是否参加反应, 我们研究了平衡水相 pH 对 Yb 分配比的影响, 结果如图 1。从图 1 可见, 当平衡水相 pH 在 2.5—5.0 之间时, D 不随 pH 而改变, 表明 H^+ 不参加反应。以下的试验均在此 pH 范围内进行。

萃合反应可以下式表示:



式中 x, n 为待定常数, $i = 0, 1, 2, 3, \cdots$, 几种状态可能同时存在。当 $pH < 2.5$ 时, D 随 H^+ 浓度增加而减小, 此时 HNO_3 与稀土竞争萃取而使 D 降低。

二、萃取剂浓度对 D 的影响和萃合物的组成

为了确定萃合物的组成, 我们用不同浓度的萃取剂与含有较高浓度的稀土 (0.4—0.5 M) 及盐析剂 (5M $LiNO_3$) 的水相等体积平衡, 达到饱和后, 分析饱和有机相中的稀土浓度, 结果列于表 1。从表 1 可见, La, Y, Yb 的 $xn = 3$, Dy 的 $xn < 3$ 。

我们试用萃取剂逐渐稀释的平衡移动法来求 x , 维持水相 $LiNO_3$ 浓度 (5.0 M) 不变, 改变 C_s 测 D , 萃取体系为:

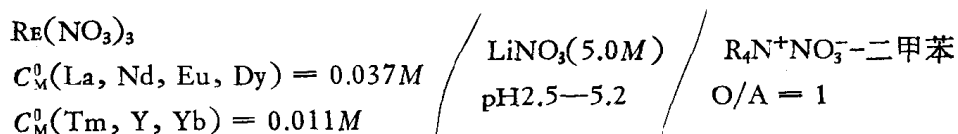


表 1 萃合物中 xn 值的测定

元 素	$C_s(F)$	有机相饱和稀土浓度, M_0	$xn = C_s/M_0$
La	0.211	0.0677	3.12
	0.316	0.0992	3.19
Y	0.211	0.0700	3.01
	0.316	0.104	3.04
	0.632	0.220	2.87
Yb	0.211	0.0711	2.97
	0.316	0.110	2.87
	0.632	0.214	2.95
Dy	0.211	0.0784	2.69
	0.316	0.118	2.68
	0.632	0.230	2.75

用 $(M)_0$ 表示金属离子在有机相中的平衡浓度。由 $xn = 3$ 求得 $n = 2$ 或 2 与 3 均有, 即萃取剂主要以二聚分子 $(R_4N^+L^-)_2$ 存在, 这与文献[6]相符。

结果如图 2 所示。La、Nd 的直线斜率 $x = 1.58 \sim \frac{3}{2}$, 但 Eu、Dy、Tm、Y、Yb 的斜率均 < 1.5 , 这可能是由于这些元素的 N_{263} 萃合物部分产生缔合的缘故。

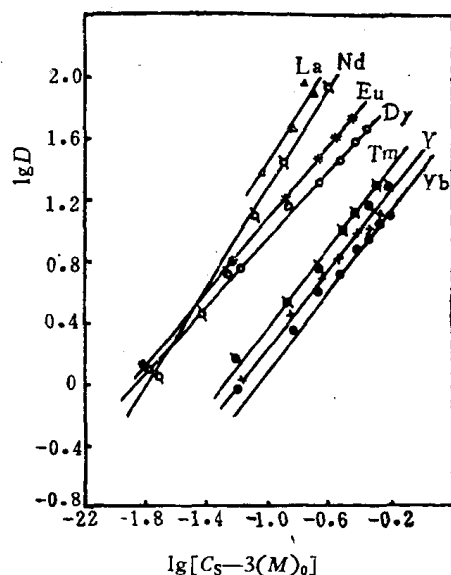


图 2 萃取剂浓度对 D 的影响
La、Nd $\text{tg}\alpha = 1.58$; Eu $\text{tg}\alpha = 1.24$;
Dy $\text{tg}\alpha = 1.15$; Tm、Y、Yb $\text{tg}\alpha = 1.27$

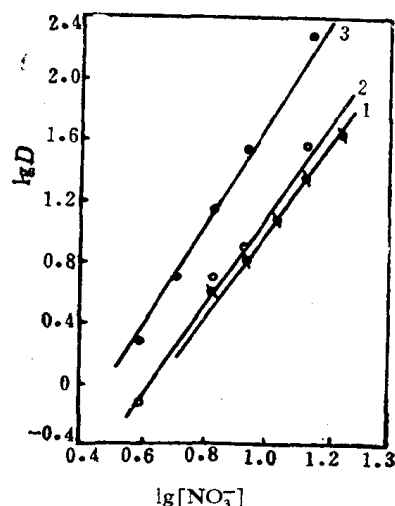


图 3 盐析剂浓度对 D 的影响
1——Nd $\text{tg}\alpha = 2.9$; 2——Yb $\text{tg}\alpha = 2.9$;
3——Dy $\text{tg}\alpha = 3.2$.

$(\text{Nd}, \text{Yb}, \text{Dy})(\text{NO}_3)_3$: $C_M^0 = 0.037M$;
 LiNO_3 (浓度 C 改变): $\text{pH} = 3.4-5.3$;
 $R_4N^+NO_3^-$ -二甲苯:

$$C_s = 0.627F(\text{Yb}) \\ 0.470F(\text{Dy}) \\ 0.157F(\text{Nd})$$

$$O/A = 1$$

三、盐析剂浓度对 D 的影响

维持 C_s 不变, 用 $\lg [\text{NO}_3^-] - \lg D$ 作图 ($[]$ 表示活度), 得直线斜率 ~ 3 , 见图 3。图

3 结果说明有三个 NO_3^- 参与交换反应后进入到萃合物的组成中去。

四、稀土初始浓度对 D 的影响

维持 LiNO_3 和萃取剂浓度及相比不变, 改变 Yb 及 Dy 的初始浓度测 D , 结果如表 2 和图 4.5 所示。

由表 2 可见, D 随 C_M^0 增加急速减少, 这是由于萃入有机相的稀土浓度增加, 使自由萃取剂浓度减少。引入 θ 函数, $\theta = \frac{(M)_0}{C_s/3} = \frac{3(M)_0}{C_s}$, θ 为有机相中稀土的饱和度, 当 $\theta = 1$ 时, 有机相中全部是萃合物 $\text{ReL}_3 \cdot 3\text{R}_4\text{N}^+\text{L}^-$ 。

表 2 稀土初始浓度对 D 的影响

Yb(NO_3)₃, C_M^0 改变; LiNO_3 (5.0M), pH 4.4—4.7; $\text{R}_4\text{N}^+\text{L}^-$ -二甲苯
($C_s = 0.632F$), $O/A = 1$

初始水相稀土浓度 C_M^0, M	平衡水相稀土浓度 C_M, M	平衡有机相稀 土浓度 $(M)_0, M$	D	$\theta = \frac{3(M)_0}{C_s}$	$\frac{C_M}{\theta} = \frac{C_s}{3D}$
0.01	4.7×10^{-4}	0.0097	20.7	0.046	0.0102
0.03	1.85×10^{-3}	0.0288	15.5	0.137	0.0136
0.05	3.03×10^{-3}	0.0480	15.8	0.228	0.0133
0.10	9.30×10^{-3}	0.0927	9.97	0.440	0.0211
0.20	4.32×10^{-2}	0.161	3.72	0.763	0.0566
0.31	0.111	0.195	1.76	0.925	0.1200
0.41	0.196	0.212	1.08	1.00	0.196
0.51	0.296	0.214	0.722	1.01	0.293

图 4、5 为 Yb、Dy 的萃取等温线, 随 C_M 增加, θ 逐渐趋于 1, 按文献 [3] 将等温线进行理论处理得:

$$\frac{C_M}{\theta} = \frac{C_s}{3D} = C_M + \frac{1}{K} \quad (1)$$

将 $\frac{C_s}{3D}$ 对 C_M 作图, 得直线, 其斜率等于 1, 截距等于 $\frac{1}{K}$, 结果见图 6、7。用 $\bigcirc$ 标志各点是按表 3 中改变相比的数据作出, 改变 C_M^0 和相比是维持 $C_{\text{LiNO}_3} = 5.0M$, $\text{pH} = 2.5-4.7$, 各点均近似地落在同一条直线上, 其斜率等于 1, 截距 $\frac{1}{K} = 0.01$, 即 $K = 100$ 。这些等温

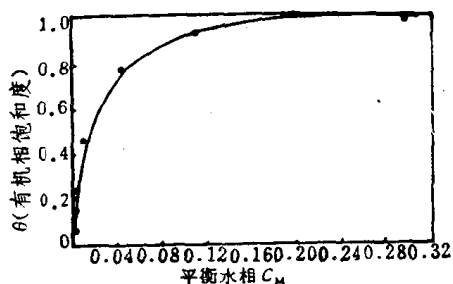


图 4 Yb(NO_3)₃ 的萃取等温线 ($30 \pm 1^\circ\text{C}$)

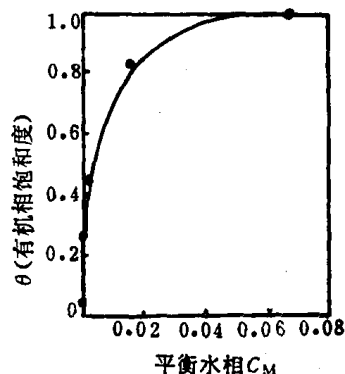


图 5 Dy(NO_3)₃ 的萃取等温线 ($30 \pm 1^\circ\text{C}$)

线的处理再次说明萃合物组成是三溶剂化物。

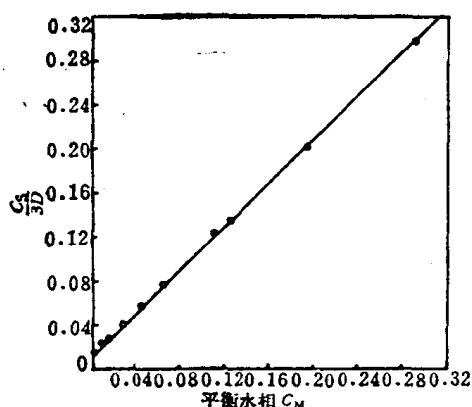


图 6 Yb 萃取等温线的理论处理

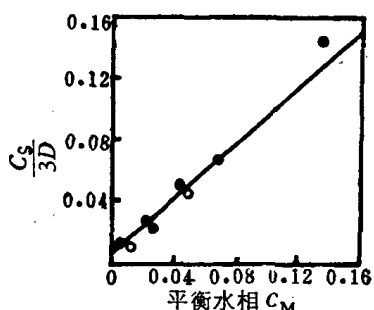


图 7 Dy 萃取等温线的理论处理

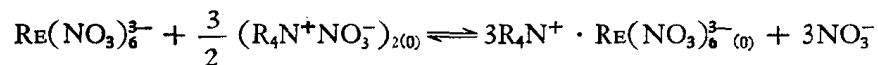
五、相比 ($R = O/A$) 对 D 的影响

萃取率 (E) 随相比 (R) 改变的公式为

$$E = \frac{RD}{RD + 1} \times 100\% \quad (2)$$

但在式 (2) 中通常均假定 D 不随 R 而改变。从表 3 的数据可看出, 当 $C_{LiNO_3} = 5.0M$, pH 4.4—4.7, $C_s = 0.632F$, 对应于同一 C_M^0 值而相比不同时 D 值的差别是很大的, 这些差别都可由式 (1) 和图 6、7 所描述。

由上述可见, N_{263} 的硝酸盐萃取硝酸稀土的萃合物组成为 $RE(NO_3)_3 \cdot 3(R_4N^+NO_3^-)$, 主要萃取反应可认为是:



(0)代表有机相。

表 3 相比对 D 的影响

元 素	C_M^0	$R = 1$			$R = 2$		
		D	$C_s/3D$	C_M	D	$C_s/3D$	C_M
Yb	0.20	3.72	0.0566	0.0432	7.43	0.0283	0.0129
	0.31	1.76	0.120	0.111	5.28	0.0399	0.0265
	0.41	1.08	0.196	0.196	2.79	0.0755	0.0620
	0.51	0.722	0.293	0.296	1.57	0.134	0.123
Dy	0.28	3.18	0.0661	0.0675	23.7	0.0089	5.84×10^{-3}
	0.38	1.56	0.135	0.147	8.91	0.0237	0.0200
	0.47	1.08	0.195	0.226	4.83	0.0438	0.0480

六、不同条件下的表观萃取常数 $\bar{K}$

由上式可得:

$$\bar{K} = \frac{[NO_3^-]^3}{[R_4N^+NO_3^-]_{2(0)}^{3/2}} \cdot D$$

$$D = \frac{[3R_4N^+ \cdot RE(NO_3)_6^{3-}]_{(0)}}{[RE(NO_3)_6^{3-}]}, [R_4N^+NO_3^-]_{2(0)} = \frac{C_s - 3(M)_0}{2}$$

$$[NO_3^-] = C_{NO_3^-} \cdot \gamma_{\pm}$$

$$\lg \bar{K} = \lg D + 3 \lg [NO_3^-] - \frac{3}{2} \lg [R_4N^+NO_3^-]_{2(0)} \quad (3)$$

$\gamma_{\pm}$ 为平均离子活度系数。

应用式(3)我们计算了不同条件下的 $\lg \bar{K}$ 。图8表明 $\lg \bar{K}$ 随 $\lg [NO_3^-]$ 的增加呈直线增加。改变 N_{233} 浓度 C_s 时, 对于 Eu、Dy、Y、Yb 来说, $\lg \bar{K}$ 随 $\lg [C_s - 3(M)_0]$ 的增加而降低, 其结果如图9所示。但对 La、Nd、Tm 来说, 其 $\lg \bar{K}$ 不随 $\lg [C_s - 3(M)_0]$ 的改变而变化, 为一常数值。在

$$(La, Nd, Tm)(NO_3)_3, C_M^0 = \begin{matrix} 0.037M (La, Nd) \\ 0.0113M (Tm) \end{matrix} \left/ \begin{matrix} LiNO_3(5.0M) \\ pH2.5-5.2 \end{matrix} \right/$$

$R_4N^+NO_3^-$ -二甲苯 (C_s 改变) 体系中, $\lg \bar{K}_{La} = 6.31 \pm 0.05$; $\lg \bar{K}_{Nd} = 6.12 \pm 0.02$; $\lg \bar{K}_{Tm} = 5.08 \pm 0.04$

改变金属离子浓度时, 在 $(Dy, Yb)(NO_3)_3, C_M^0$ 改变 $\left/ \begin{matrix} LiNO_3(5.0M) \\ pH2.5-4.7 \end{matrix} \right/ R_4N^+NO_3^-$ -二甲苯 ($C_s = 0.632F$), $O/A = 1$ 体系中, $\lg \bar{K}_{Yb} = 4.94 \pm 0.03$, 为一常数, $\bar{K}$ 与 C_{Yb}^0 浓度无关。但 $\lg \bar{K}_{Dy}$ 则随 $\lg C_{Dy}^0$ 的增加而增加, 其结果如图10所示。

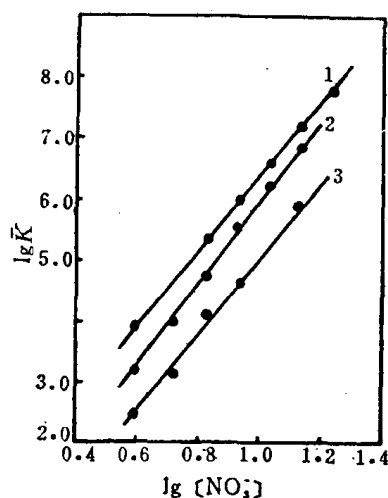


图8 盐析剂浓度对 $\bar{K}$ 的影响

$(Nd, Dy, Yb)(NO_3)_3, C_M^0 = 0.037M \left/ \begin{matrix} LiNO_3(C \text{ 改变}) \\ pH3.4-5.3 \end{matrix} \right/$
 $R_4N^+NO_3^-$ -二甲苯 ($C_s = 0.159F$), $O/A = 1$.
 1—Nd; 2—Dy; 3—Yb.

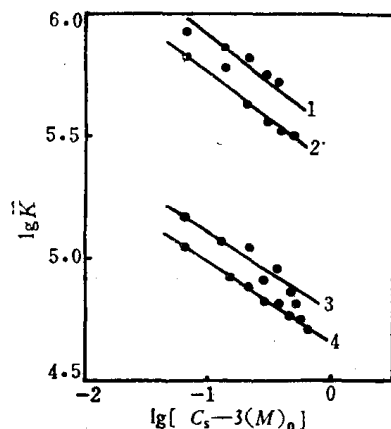


图9 萃取剂浓度对 $\bar{K}$ 的影响

$(Eu, Dy, Y, Yb)(NO_3)_3,$
 $C_M^0 = \begin{matrix} 0.038M (Eu, Dy) \\ 0.01M (Y, Yb) \end{matrix} \left/ \begin{matrix} LiNO_3(5.0M) \\ pH2.0-5.2 \end{matrix} \right/$
 $R_4N^+NO_3^-$ -二甲苯 (C_s 改变), $O/A = 1$.
 1—Eu; 2—Dy; 3—Y; 4—Yb.

在图11中, $\lg \bar{K}$ 随原子序 Z 的变化与 Peppard 等^[7] 研究二辛基膦酸萃取稀土元素时呈现出的“四分组效应”相似, 但在本体系中, $\lg \bar{K}-Z$ 关系是“倒序”, Y 的位置在 Tm—Yb 之间, 相邻轻稀土元素间的分离因数比相邻重稀土元素间的分离因数要大一些。

在图12中, $\lg \bar{K}$ 随稀土离子的总角动量 L 变化呈现出如 Sinha^[8] 提出的“斜W”效应。

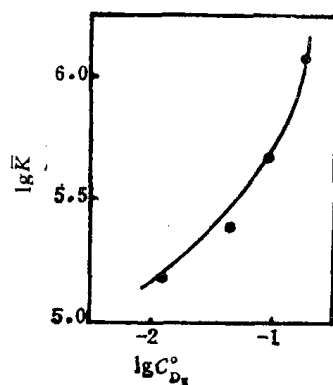


图 10 $\lg C_D^0$ 对 $\lg \bar{K}$ 的影响

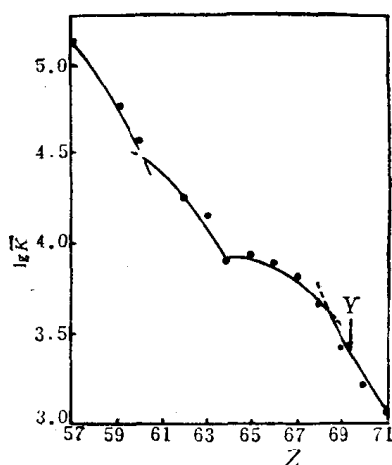


图 11 $\lg \bar{K}$ -Z 的关系

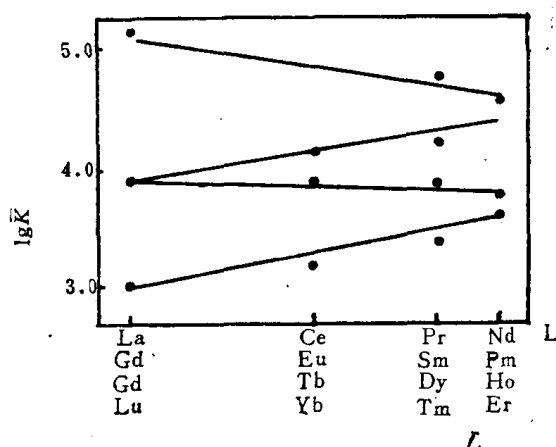
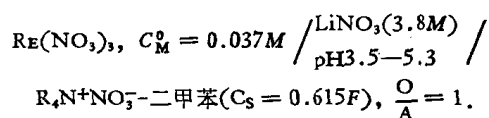
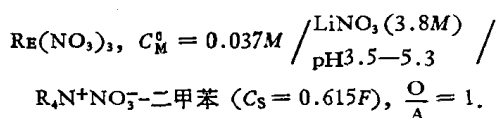


图 12 $\lg \bar{K}$ -L 的关系



七、 N_{263} 萃取体系的数学模拟

由 N_{263} 萃取反应可知, N_{263} 萃取稀土元素的平衡常数与分配比为:

$$\begin{aligned}
 K^\circ &= \frac{[(\text{R}_4\text{N}^+)_3 \cdot \text{RE}(\text{NO}_3)_6^{3-}]_{(0)} [\text{NO}_3^-]^3}{[\text{RE}(\text{NO}_3)_6^{3-}] [\text{R}_4\text{N}^+\text{NO}_3^-]_{(0)}^3} \times \frac{\gamma_{(\text{R}_4\text{N})_3 \cdot \text{RE}(\text{NO}_3)_6^{3-}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}^3}{\gamma_{\text{RE}(\text{NO}_3)_6^{3-}} \cdot \gamma_{\text{R}_4\text{NNO}_3}^3} \\
 \bar{K} &= K^\circ \cdot \frac{\gamma_{\text{RE}(\text{NO}_3)_6^{3-}} \cdot \gamma_{\text{R}_4\text{NNO}_3}^3}{\gamma_{(\text{R}_4\text{N})_3 \cdot \text{RE}(\text{NO}_3)_6^{3-}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}^3} = \frac{[(\text{R}_4\text{N})_3 \cdot \text{RE}(\text{NO}_3)_6]_{(0)} [\text{NO}_3^-]^3}{[\text{RE}(\text{NO}_3)_6^{3-}] [\text{R}_4\text{N}^+ \cdot \text{NO}_3^-]_{(0)}^3} \\
 D &= \bar{K} \cdot \frac{[\text{R}_4\text{N}^+\text{NO}_3^-]_{(0)}^3}{[\text{NO}_3^-]^3} \quad (4)
 \end{aligned}$$

式中 K° 为热力学平衡常数, $[\text{R}_4\text{N} \cdot \text{NO}_3]$ 为自由萃取剂浓度。

活度系数随体系中组分浓度变化而变化, 当有盐析剂存在时其变化尤为显著, 因之 $\bar{K}$ 亦非常数。但因目前无足够的活度或活度系数数据, 故对体系中任一组分常设计其他数学模型, 而将其 $\bar{K}$ 表为总离子强度 μ 的经验函数形式。

我们对图 8 所示结果进行了模拟, 计算结果表明, 在离子强度为 3.0—6.0 的宽广范围

内三个体系均可表为指数函数形式:

$$\bar{K} = ae^{b\mu} \quad (5)$$

式中 a 、 b 用最小二乘法处理一系列实验数据来确定,其结果为:

$$\bar{K}_{Nd} = 8.2011e^{2.3466\mu}$$

$$\bar{K}_{Dy} = 0.2389e^{2.839\mu}$$

$$\bar{K}_{Yb} = 0.07987e^{2.621\mu}$$

各平衡常数在所讨论离子强度范围内其相对误差平均值皆 $\leq 1\%$ 。

从而应用式(4)与式(5)可在相当宽的离子强度范围内比较准确地估算分配比。

萃取剂浓度改变对平衡常数的影响前已述及,我们对 Dy、Yb 进行了模拟,用最小二乘法处理了实验数据,发现平衡常数 $\bar{K}_{Yb}$ 与自由萃取剂的关系在萃取剂初始浓度 $C_s = 0.08-0.63F$ 范围内可表示为:

$$\bar{K}_{Yb} = 5.064 \times 10^4 e^{-0.5070 \lg[C_s - 3(M)_0]}$$

对 Dy 而言,萃取剂 C_s 在 $0.08-0.55F$ 范围内,

$$\bar{K}_{Dy} = 2.172 \times 10^5 e^{-0.9583 \lg[C_s - 3(M)_0]}$$

在所研究范围内其相对误差平均值皆 $< 0.5\%$ 。

我们也分析了金属离子初始浓度改变对平衡常数的影响。

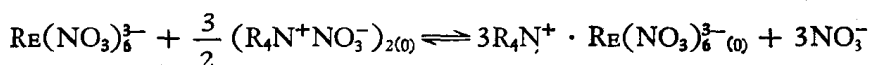
C_{Yb}^0 在 $0.01-0.30M$ 范围内 $\bar{K}_{Yb}$ 为常数。但对 Dy 而言,当 C_{Dy}^0 为 $0.011-0.19M$ 时, $\bar{K}_{Dy}$ 可表示为:

$$\bar{K}_{Dy} = 1.365 \times 10^5 e^{11.8515 C_M^0}$$

相对误差的平均值 $< 0.5\%$ 。

结 语

1. 研究了在常量稀土浓度条件下的萃取机理,确定了硝酸甲基三烷基铵萃取硝酸稀土 (La, Nd, Eu, Dy, Tm, Y, Yb) 的萃合物组成为 $RE(NO_3)_3 \cdot 3(R_4N^+NO_3^-)$ 。主要萃取反应为:



2. D 随稀土初始浓度 C_M^0 、萃取剂的克式量浓度 C_s 和相比 R 而改变,它们之间的关系可用下述萃取等温线方程来概括:

$$\frac{C_M}{\theta} = \frac{C_s}{3D} = C_M + \frac{1}{K}$$

3. 计算了不同条件下的表现萃取常数 $\bar{K}$, 观察到 $\lg \bar{K}$ 随稀土原子序 Z 增加而减小 (“倒序”), 并呈现出 “四分组” 效应, Y 的位置在 Tm—Yb 之间。 $\lg \bar{K}$ 随稀土离子的总角动量 L 变化呈现出 “斜 W ” 效应。

4. 关于金属离子浓度、萃取剂浓度及离子强度对 $\bar{K}$ 值的影响进行了数学模拟, 得到

$$\bar{K}_{Nd} = 8.2011e^{2.3466\mu}$$

$$\bar{K}_{Dy} = 0.2389e^{2.839\mu}$$

$$\bar{K}_{Yb} = 0.07987e^{2.621\mu}$$

$$\bar{K}_{Yb} = 5.064 \times 10^4 e^{-0.5070 \lg[C_3-3(M)_0]}$$

$$\bar{K}_{Dy} = 2.172 \times 10^5 e^{-0.9583 \lg[C_3-3(M)_0]}$$

$$\bar{K}_{Dy} = 1.365 \times 10^5 e^{11.8515 C_M^0}$$

上述方程在所研究范围内其相对误差的平均值皆 < 1 %.

参 考 文 献

- [1] Bauer, D. J., "Proc. of the Seventh Rare Earth Research Conference", 413—423 (1969).
- [2] Bauer, D. J., BM-RI-7524 (1971).
- [3] 北京大学学报, 1973 (1)91.
- [4] Sheglovski, Z., et al., 15P (in Russian), Dep. NTIS (U. S. Soles only) (1972).
- [5] 李德谦、纪恩瑞、林道智, "稀土化学"(五), 中国科学院长春应用化学研究所内部资料 151(1979).
- [6] Van Ooyen, J., "Quaternary Ammonium Nitrates as Extractants for Trivalent Actinides", in "Solvent Extraction Chemistry" by Dyrssen, D., etc., 485(1967).
- [7] Peppard, D. F., et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31(7), 2271(1969).
- [8] Sinha, S. P., *Helv. Chim. Acta.* 58(7), 1978(1975).

用伯胺从包头矿浓硫酸焙烧水浸液中萃取分离钍和提取混合稀土

李德谦 纪恩瑞 高原 谢延芬 倪嘉赞

随着稀土生产的发展,环境保护问题已列入日程。在利用我国丰产的包头稀土矿时,如何将放射性元素钍在稀土生产流程开始时就得到彻底的分离和回收,尽量减少或消除放射性污染,是迫切需要解决的问题。同时,由于混合稀土氯化物的需用量迅速增加,因此急需对经典的沉淀法生产氯化稀土的工艺进行改革,从而使之达到高收率和连续化。

本文仅对我们的研究工作^[1-5]作一综合评价。

自从 Smith 等^[6]发表了用高分子量胺萃取矿物酸以来,这些试剂的萃取特性已得到广泛的研究^[7],并建立了“Amex”流程^[8,10]。用伯胺萃取钍和稀土的工作主要是从独居石硫酸分解液中萃取分离钍、铀和稀土以便获得核纯钍^[8,9,11,12]。

我们用国产伯胺(N_{1923})作萃取剂进行了从包头矿浓硫酸焙烧水浸液中萃取分离钍和提取混合稀土工艺流程的研究,通过扩大试验和生产试验结果表明, N_{1923} 萃取分离钍工艺可使钍的实收率 $>99\%$,纯度 $>99\%$ 。再以 TBP 纯化可得高纯硝酸钍,从而达到了综合回收钍的目的。在稀土中 $\frac{ThO_2}{RE_xO_y} < 8 \times 10^{-6}$,稀土实收率 $>99\%$ 。流程封闭,消除了水浸工序后的放射性废水、废渣,确保稀土产品成为非放射性物质。该工艺同样适用于用其他流程处理包头稀土精矿以回收钍,因而具有普遍意义,是具有我国特点的分离钍的先进工艺。

用 N_{1923} 提取混合稀土结果表明,首次尝试用萃取法制取混合稀土氯化物的新工艺是可行的,具有稀土实收率高($\sim 95\%$)、产品质量好($Fe/RE_xO_y = 0.037\%$ 、 $P_2O_5/RE_xO_y = 0.056\%$ 、 $CaO/RE_xO_y = 0.9\%$ 、 $SO_4^{2-}/RE_xO_y = 0.15\%$)、工艺操作具有易于连续化,自动化等优点。

实 验 结 果

一、不同结构的伯胺萃取性能的比较

1. 不同结构的伯胺萃取 Th(IV)、RE(III)、Fe(III) 表 1 为不同结构的伯胺从包头矿浓硫酸焙烧水浸液中萃取 Th(IV)、RE(III)、Fe(III) 的比较。

由表 1 可见,不同结构的伯胺对钍的萃取率 $>99\%$,稀土萃取率 $N_{17} > N_{116} > N_{25}$,而 N_{1923} 与 N_{17} 类似。在这些体系中铁比稀土更难萃取。

2. 伯胺萃取单一稀土、钍、铈(IV)、铀和铁(III) 图 1 为不同硫酸浓度下伯胺萃取单一稀土、钍、铈(IV)、铀和铁(III)的性能。

表 1 胺的结构对 Th(IV)、RE(III)、Fe(III) 萃取的影响

有机相: 10% 伯胺-4% 混合醇 (ROH)-86% 煤油。

水相组成:

	RE _x O _y	ThO ₂	Fe	P ₂ O ₅	H ₂ SO ₄
	(	克/升		)	(N)
I	20.1	0.08	7.5	5.2	1.0
II	23.0	0.18	18.0	7.0	1.0

相比: O/A = 1.

伯 胺	水相料液	萃 取 率 (%)		
		ThO ₂	RE _x O _y	Fe
N ₁₇	I	>99	43.9	3.0
N ₁₉₂₃	II	>99	32.9	4.8
N ₁₇₉	II	>99	31.7	5.7
N ₁₁₆	I	>99	31.7	9.4
N ₂₅	I	>99	10.6	5.6

从图 1 可见,水相硫酸浓度在 0.5—1.5N 范围内钍、铀的萃取率 >99%, 铈(IV) 的萃取率 >92%, 稀土与铁(III) 的萃取率均随水相硫酸浓度增加而下降。各相邻单一稀土元素间的分离因数(β) 很小

$$\left(\begin{aligned} \bar{\beta}_{Sm}^{Nd} &= \sqrt{\frac{D_{Nd}}{D_{Sm}}} = 1.48, \\ \bar{\beta}_{Gd}^{Sm} &= \sqrt{\frac{D_{Sm}}{D_{Gd}}} = 1.27 \end{aligned} \right),$$

因此,要直接从硫酸溶液中用伯胺来分离单一稀土是困难的。

3. 伯胺溶解度的测定 表 2 是四种伯胺在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 时, $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度。

从表 2 可见,伯胺在 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 中的溶解度次序是 $\text{N}_{1923} < \text{N}_{179} < \text{Primary JM-T} < \text{N}_{116}$ 。这基本上与伯胺中烷基碳链长短相符合。

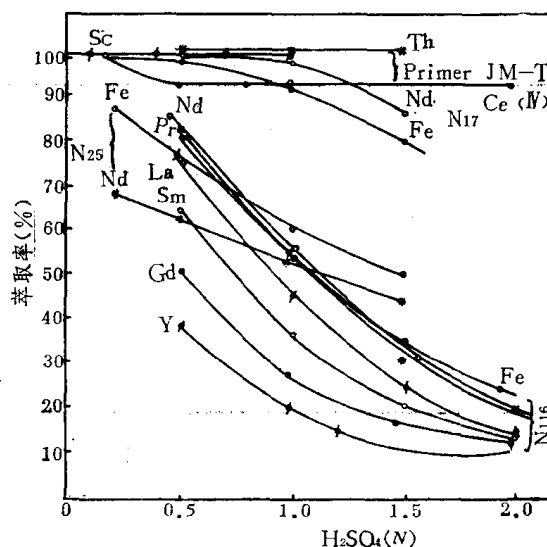


图 1 单一稀土、钍、铀(IV)、铀和铁(III) 的萃取率与硫酸浓度的关系

表 2 不同伯胺在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 时 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 中的溶解度

伯 胺	N ₁₉₂₃	N ₁₇₉	Primary JM-T	N ₁₁₆
溶解度(克/升)	0.055	0.063	0.174	0.87

二、伯胺萃取分离钍

1. 伯胺浓度对萃取钍的影响

从表 3 可见,在两种不同硫酸浓度下,用 1—3% N₁₁

单级萃取分离钍可使萃余水相中 $\frac{\text{ThO}_2}{\text{RE}_x\text{O}_y} \leq 1 \times 10^{-5}$, 因此选用 1% 伯胺萃取分离钍是适宜的。

表 3 不同浓度 N_{116} 对萃取钍的影响

有机相: N_{116} -2.5%ROH-煤油。

水相组成:

	RE_xO_y	ThO_2	Fe	H_2SO_4
	(	克/升	)	(N)
I	30.1	0.12	11.0	0.83
II	26.3	0.10	9.6	1.36

相比: $\text{O}/\text{A} = 1/4$ 。

水相料液	N_{116} (%)	萃 取 率 (%)			萃余水相中 $\text{ThO}_2/\text{RE}_x\text{O}_y$
		ThO_2	PE_xO_y	Fe	
I	1.0	>99	1.1	0.02	8×10^{-6}
I	2.0	>99	1.0	0.19	8×10^{-6}
I	3.0	>99	1.4	0.36	8×10^{-6}
II	1.0	>99	2.0	0.03	1×10^{-5}
II	2.0	>99	1.9	0.20	1×10^{-5}
II	3.0	>99	1.9	0.46	1×10^{-5}

2. 酸度对萃取钍的影响 从表 4 可见, 1% N_{1923} 萃钍能力很强, 水相酸度变化对钍的萃取率没什么影响, 而稀土和铁的萃取能力都很低, 因此, N_{1923} 是从稀土和铁中分离钍的有效萃取剂。

表 4 酸度对萃取钍的影响

有机相: 1% N_{1923} -1%ROH-98% 煤油。

水相组成(克/升): RE_xO_y ——27.6, ThO_2 ——0.12, Fe——21.6。

相比: $\text{O}/\text{A} = 1/4$ 。

原始水相 H_2SO_4 浓度 (N)	萃 取 率 (%)		
	ThO_2	Fe	RE_xO_y
0.69	98.1	0.04	0.15
1.1	97.9	0.04	0.16
1.5	97.9	0.04	0.16

3. 温度对萃取钍的影响 从图 2 可见, N_{116} 对钍的萃取几乎不受温度的影响, 而 N_{179} 萃取钍时随温度升高萃取率略有下降。

4. 相比对萃取钍的影响 从表 5 可见, 随着相比的减少, 钍的萃取率略有下降。

5. 萃取剂的循环使用 图 3 是 1% 伯胺从包头矿硫酸水浸液中萃取分离钍时循环使用的结果。

从图 3 可见, N_{179} 经 8 次循环后钍的萃取率未见变化, 在用 N_{1923} 时由 94% 降到 86%。

表 5 不同相比 (O/A) 对萃取钍的影响

有机相: 1% N_{1923} -1% ROH-98% 煤油。

水相组成(克/升): RE_xO_y —30.0, ThO_2 —0.124, Fe —24.0, $1.2NH_4SO_4$ 。

O/A	1/2	1/3	1/4
Th 萃取率(%)	98.8	98.7	96.7

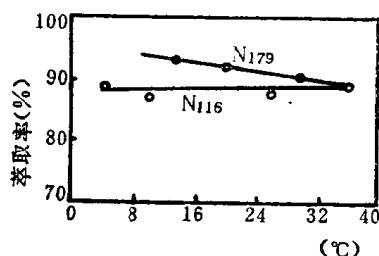


图 2 温度对 1% N_{179} , (N_{116}) 萃取钍的影响

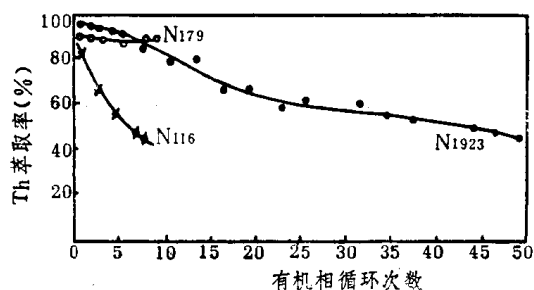


图 3 萃取剂的循环使用

用 N_{116} 时则由 91% 降到 47%，这与溶解度的结果是相符的。 N_{1923} 经过 50 次循环后钍的萃取率降到 47%，可能是由溶解度和机械夹带损失两种因素所造成。

6. 洗涤和反萃 从图 4 可见, 稀土和铁的反洗率随着硝酸浓度增加而增加, 在 0.75 N HNO_3 时, 稀土和铁的反洗率均达 98—99%, 而钍几乎不能洗下来, 当 HNO_3 浓度 $> 0.4N$ 时, 钍的反洗率 $> 98\%$, 因此可用 0.06—0.08 N HNO_3 反洗稀土和铁, 用 0.4—0.6 N HNO_3 反萃钍。

7. 分液漏斗串级模拟结果 用 1% N_{1923} (NH_3)-1% ROH-98% 煤油从包头矿硫酸水浸液中萃取分离钍经过 16 级分馏萃取和反萃, 可获得纯度 $> 99.9\%$, 收率 $> 99.5\%$ 的 ThO_2 , 萃余水相中 $ThO_2/RE_xO_y < 1 \times 10^{-5}$, RE_xO_y 收率 $> 99.9\%$ 。

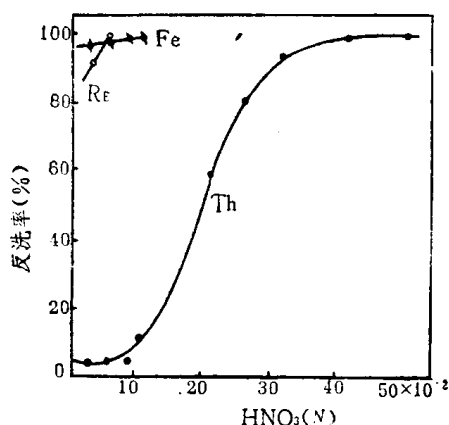


图 4 不同浓度硝酸从 1% N_{1923} 相中反洗稀土、铁和钍

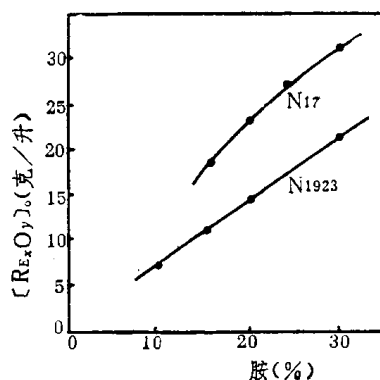


图 5 伯胺浓度对萃取稀土的影响

三、伯胺提取混合稀土

1. 伯胺浓度对萃取稀土的影响 从图 5 可见, 有机相中稀土浓度随伯胺浓度的增加而增加, 但 N_{17} 浓度 $> 16\%$, N_{1923} 浓度 $> 30\%$ 时流动性差, 分相不好, 故选用 N_{1923} 浓度