

稀土溶剂萃取的新进展

徐光宪 黄春辉 李标国 高松 严纯华

(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室)

[摘要] 本文综述了作者近年来在国家自然科学基金资助下,在稀土溶剂萃取领域的研究中所取得的一些新进展。主要内容有:(1)串级萃取理论及其在稀土最优化分离工艺设计中的应用;(2)多组分稀土萃取分离中的三出口新工艺的设计和应用;(3)稀土萃取分离工艺的自控软件和专家系统的研究;(4)各类萃取体系的萃合物结构和萃取机理的系统研究。

中国稀土资源丰富,有南北两大矿系:南方矿系重稀土含量较高,北方矿系轻稀土含量较高,因此我国的稀土品种齐全。近年来,稀土分离科学技术的发展迅速,但溶剂萃取法仍是稀土分离的主要手段,并在高纯稀土的生产中也起着重要作用。北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室已可直接用溶剂萃取法制取纯度为99.999—99.9999%的 La_2O_3 , Tb_4O_7 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 等产品,以及其他一些有特殊要求的单一稀土产品。以下从四个方面介绍我们在稀土溶剂萃取研究方面的新进展。

一、串级萃取理论与稀土萃取工艺的优化设计

以北京大学徐光宪教授为首的小组提出了适用于酸性萃取体系的串级萃取理论,先后发表了最优化方程、级数公式、对数纯度图解法、萃取量的极值公式^[1-3]。以此为基础,建立了优化工艺参数计算法,并建立了相应的计算程序。由于这些理论及公式正确地反映了被萃组分在萃取体系中的物质分布规律,因而在一个给定稀土萃取分离体系中,只要提供料液组成、分离指标(产品收率和纯度要求)、分离系数等条件,就可以设计一套优化的工艺参数,包括萃取段和洗涤段的级数、料液、洗液和有机相的浓度、流量。应用所建立的计算程序,可模拟“漏斗法”的串级实验过程,使理论设计可以越过串级小试和扩试阶段,直接用于工业生产。这就大大缩短了新工艺由研制到应用的周期,并为旧工艺的改造和由于原料、产品或设备的变化,需迅速、合理地调整工艺参数提供了可靠的方法^[4-6]。

在研究了串级萃取体系从启动到平衡(稳态)的动态过程中各组分的分布与积累规律的基础上,针对稀土分离中的分离系数小、原料中组分复杂、组分间含量差别大的特点,提出了全回流、单回流、大回流到正常操作的一套新型启动方式,其结果可几倍到几十倍地缩短达到平衡的时间,并基本消除了达到平衡前的不合格产品^[7]。

以上技术已广泛地应用于国内各主要稀土工厂。由图1可以看到计算曲线与工业试验曲线的吻合是很好的。

本文于1992年12月22日收到。

本工作是国家自然科学基金资助项目。

二、三出口新工艺

三出口新工艺是串级萃取理论的新发展。在传统的分馏萃取工艺中,只有萃取相(有机相)和萃余相(水相)两个出口,若原料中有三个或更多的组分时,单一流程中最多只能得到一个纯产品和一个混合物。三出口新工艺是在透彻地研究了萃取器各级中物质的分布和积累之后,在适当的位置开设第三个出口,这就使一个单一分离段可同时获得两个纯产品和一个富集物。三出口新工艺的优点不仅在于可以多获得一个纯产品,更重要的是可将那些在自然界稀土矿中含量低而应用价值又高的元素(如Eu等)的收率大幅度提高,从而产生巨大经济效益。该工艺可广泛地使用于三组分或多组分的串级萃取体系中,多组分体系的三出口工艺设计与三组分体系的设计原理基本类似。

三出口工艺的级数计算,可将三出口工艺分为三个逆流萃取或洗涤分离段后,按逆流萃取计算级数的办法进行。表1是一组三出口工艺的萃取量(\bar{S})与萃取、洗涤级数(n, m)、三出口位置(I)的数据^[8-9]。由表可以看到第三出口的开设与工艺设计中所取的萃取量 \bar{S} 有关。 \bar{S} 量越大,所需级数越少,但并不是 \bar{S} 越大越好,因为 \bar{S} 越大,消耗的化工原材料也越多。

表1 \bar{S} 与 n, m, I 的关系

\bar{S} \ 级数	I	n	m	$n+m$	$I-n$
1.40	39	22	63	85	17
1.50	36	21	55	76	15
1.75	32	19	47	66	13
2.00	30	18	42	60	12
2.25	29	18	39	57	11
2.50	28	17	38	55	11

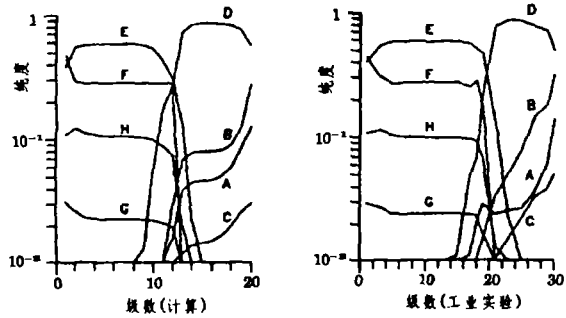


图1 计算和工业试验的比较

三、稀土萃取分离工艺控制专家系统的研究^[10]

经过多年的理论研究和工业实践,我们已经可以对稀土萃取分离工艺进行优化设计,并在体系的启动和运行控制方面积累了丰富的经验。另一方面,随着计算机的普及和人工智能技术的发展,使得利用已有的理论研究成果和大量的工业实践经验,建立稀土萃取分离工艺控制专家系统成为可能。应用该专家系统可以为生产线上的操作人员提供控制咨询,保证产品质量。

我们构造的专家系统 REPC 的主体结构为:依据用户提供的有关萃取分离体系信息,对其运行状态作出诊断,并针对不同情况分别建议采取相应的调控方案,如图2所示。

REPC 的主要功能:(1)对于给定的任一两出口或三出口分离体系进行工艺参数的优化设计,以便及时调整工艺参数,使生产线始终处于优化工艺条件下运行;(2)对生产线的运行状况进行诊断,并给出调整控制变量的建议。该建议目前仅给出变化的大小和方向。

目前只是初步建立了一个用于稀土萃取分离工艺控制的专家系统,其提供的咨询报告对于操作人员有相当的参考价值,但还有很多工作需要完善。一个比较完善的、可用于自动控制的实时专家系统,应能自动接收监测点的检测数据,然后利用专家知识对分离体系作出诊断,

并自动将专家建议反馈到控制变量,给出其变化的大小、方向和速度。

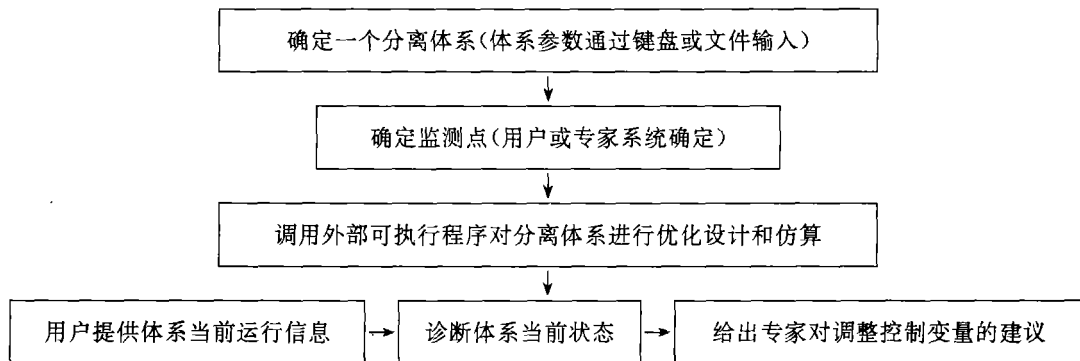


图2 专家系统 REPC 的主体结构

四、萃取机理及萃合物结构的研究

萃取化学是两相间的溶液化学,以往大多数萃取机理的研究集中在溶液热力学和动力学方面,虽然亦积累了大量信息,解决了不少问题,但仍有一些问题难以用宏观的研究方法来解释。我们的研究工作特色在于从分子水平上研究萃合物的结构,配合宏观的热力学和动力学研究,对羧酸类萃取体系、有机磷酸萃取体系、铵盐萃取体系、中性络合萃取体系以及协同萃取体系进行了研究。现按此五个方面分述如下:

1. 环烷酸是目前行之有效的从混合稀土中分离提取钇的萃取剂,其中镧和钇是最难分离的一对元素。我们的实验发现,该体系在对 La, Y 混合物的萃取中,当钇多时镧易萃,而当镧多时则钇易萃,即分离系数随镧钇比例不同可由大于 1 变为小于 1。这一现象与传统的观点发生了矛盾,因为分离系数是被分离元素对的萃取平衡常数之比,而平衡常数应不随组分比例的改变而变化。由此推测,可能是由于镧钇生成了共萃络合物的原因。我们先用热力学的方法证明了在溶液中 La-Y 双核络合物的存在,又用模型羧酸分子合成了 La-Y 稀土异多核络合物 $\{[LaY(C_6H_{11}COO)_4(C_6H_{11}COOH)_4]Cl_2(CH_3COCH_3)_3\}_n$,并测定了它的晶体及分子结构^[11,12]。在此基础上开发了我国中钇稀土矿的新分离流程。

2. HD2EHPA 是目前广泛使用的有机磷酸类萃取剂。模拟其结构,我们合成并测定了 $\{[(CH_3CH_2O)_2POO]_3Pr\}_n$ 的晶体结构^[13]。对比北京师范大学刘承敏^[14]和中科院应化所马爱增^[15]等的结果,得出了当磷酸酯上的碳原子数为 1 时,萃合物为网状结构;当磷酸酯上的碳原子等于 2 或大于 2 时,稀土左右各通过三个 O-P-O 桥连接另外两个稀土原子,形成准一维链状结构,稀土配位数为 6。这就是用 HD2EHPA 萃取稀土时,在稀土与萃取剂的浓度比大于 3 的条件下形成第三相的原因。我们还测定了不同浓度下三[2-乙基己基]单(2-乙基己基)磷酸酯合钷萃合物(NdA₃)在己烷中的红外光谱,用减法光谱配合蒸汽压渗透法,得出在不同的浓度比例下(C_{HA}/C_{NdA_3})萃合物的可能结构。NdA₃ 在 37℃ 的正己烷中溶解度为 $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$,此时 NdA₃ 的平均聚合度为 7, O-P-O 取桥式与钷配位;向溶液中不断加入 HA 时生成 NdA₃ · nHA (n=1, 2, 3), 部分桥式配位的 O-P-O 被单啮配位的 O=P-O 所取代,同时平均聚合度下降,当 $C_{HA}/C_{NdA_3} \geq 3$ 时,平均聚合度降为 1, 桥式配位的磷氧桥全部被单啮的氧磷根所代替,这就是实际生产中欲使萃取体系正常运转,必须保持有机相中 C_{HA}/C_{RE} 等于

6 的原因^[16]。

3. 我们还用四丁基硝酸盐为模型化合物合成了一系列的稀土萃合物,它们的一般式可写为 $(BuN)_xLn(NO_3)_y$ 。当 $Ln=La, Pr, Nd$ 时, $x=3, y=6$; 当 $Ln=Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ 时, $x=2, y=5$ 。其中 $(BuN)_3Nd(NO_3)_6$ 和 $(BuN)_2Er(NO_3)_5$ 的结构已经测定^[17,18]。当配位数由 10 变为 12 时,远红外光谱中 $Ln-O$ 键的振动频率也有相应地突变。为证明晶体结构在溶液中有代表意义,我们又以工业上普遍使用的甲基三烷基铵(国外商品名为 Aliquot 336,我国名为 N263)的煤油溶液,与含稀土的水相多次平衡制成饱和和有机相,测定其远红外光谱,发现它们的远红外振动频率随原子序数的变化曲线在固体和溶液中表现出惊人的一致^[19]。

4. 在中性络合萃取体系方面,我们以三苯基氧磷为中性磷类萃取剂的模型分子,合成了一系列含不同阴离子的萃合物,测定了它们的单晶结构,并以我国独有的中性磷类萃取剂甲基膦酸二甲酯(DMHMP,我国名为 P350)为有机相,萃取不同阴离子的铽盐,用直接法测定了这些萃取反应的热焓^[20],结合萃取平衡常数的测定,计算了萃取反应的焓值。此外还测定了模型分子所生成的萃合物与饱和有机相的红外光谱,发现 $P=O$ 键的振动谱线位移与萃合物的分子结构有直接联系,从宏观及微观上很好地解释了这类萃取反应受不同阴离子的影响^[21]。

5. 在协同萃取方面,研究了不同 β 双酮与三苯基氧磷(TPPO)的协萃体系。我们选择了其中协萃系数较大的 1-苯基-3-甲基-4-三氟乙酰吡啶啉酮(HPMTFP)与 TPPO 萃取铽的体系,合成了 $[(PMTFP)_3Nd(H_2O)_2]$ 和 $[(PMTFP)_3Nd(TPPO)_2]$ 的单晶,测定了它们的结构,在分子水平上证实了协萃效应是由于萃合物中的水分子被疏水的中性配体取代所产生的^[22,23]。

上述研究中注意了固体与溶液、模型分子与实用萃取剂、宏观与微观数据及现象的对比和结合,从而将萃取机理的研究推向了分子水平的新层次。

参考文献

- [1] 徐光宪, 串级萃取理论 I, 最优化方程及其应用, 北京大学学报, (1978), 1, 51.
- [2] 徐光宪, 串级萃取理论 II, 纯度对数图解法, 北京大学学报, (1978), 1, 67.
- [3] 徐光宪, 李标国, 倪亚明, 串级萃取理论 IV, 串级萃取参数的极值公式和工艺设计, 稀有金属, 1982, 1(1), 10.
- [4] 徐光宪, 李标国, 严纯华, Theory of Countercurrent Extraction and Its Application in Rare Earth Extraction Industry, New Frontiers in Rare Earth Science and Application, Vol. 1. pp442—445, Science Press, Beijing, China (1985).
- [5] 李标国, 严纯华, 乔书平, 徐光宪, Theory of Countercurrent Extraction VI. Dynamic Equilibrium in Three Component System, New Frontiers in Rare Earth Science and Application, Vol. 1, pp438—441, Science Press, Beijing, China (1985).
- [6] 严纯华, 高松, 李辉, 李标国, 徐光宪, Studies on Dynamic Process of Countercurrent Extraction in Four Component System, Proc. 2nd Int. Conf. Sepn. Sci. and Tech., Vol. 2, pp553—556, Hamilton, Ontario, Canada, (1989).
- [7] 李标国, 严纯华, 乔书平, 徐光宪, 串级萃取理论 VII, 两组份串级萃取体系回流过程的研究, 中国稀土学报(1986), 4(2), 1.
- [8] 李标国, 严纯华, 高松, 徐光宪, 串级萃取理论的新进展, 三出口萃取工艺的优化设计实例, 稀土, (1986), 6, 8.
- [9] 李标国, 严纯华, 高松, 李辉, 徐光宪, A Novel Method for Separation of Rare Earths by Countercurrent Extraction with Three Outlets, Proc. 2nd Int. Conf. Sepn. Sci. and Tech., Vol. 2, pp532—538, Hamilton, Ontario, Canada, (1989).
- [10] 高松, 杨虎生, 严纯华, 李标国, 徐光宪, 专家系统技术在稀土萃取分离工艺控制中的应用, 稀土化学及湿法冶金专业委员会第五次学术会议论文集, 论文序号: XXI, 湖南大庸, (1992).

- [11] 黄春辉,刘和平,徐光宪,Extraction of Rare Earths by Naphthenic Acid and Structure of the Extracted Complex, Solvent Extraction 1990, Part A, p105, Elsevier, 1992.
- [12] 黄春辉,刘和平,李标国,徐光宪,韩玉真,马生, Synthesis and Structure of the First Heteronuclear Lanthanide Complex $\{[LaY(C_6H_{11}COO)_4(C_6H_{11}COOH)_4]Cl_2(CH_3COCH_3)_3\}_n$ —Structure Studies on the Rare Earth Carboxylate (IV), *Progress in Natural Science*, 1992, 2(1), 25.
- [13] 黄春辉,易涛,徐光宪,马生,林红, $\{[(CH_3CH_2O)_2POO]_3Pr\}_n$ 苯合物的合成及晶体结构测定,中国稀土学会第二届全国稀土年会论文集,第二卷(上),pp86—87,北京,(1990).
- [14] 韩玉真,刘承敏,铈、镨二乙基磷酸盐的晶体结构,无机化学学报,(1990),6(1),17.
- [15] 马爱增,李来明,林永华,曾广斌,李涵,铈与磷酸二甲酯配合物的合成与结构研究,中国稀土学报,(1990),8(3), 201.
- [16] 李俊然,黄春辉,易涛,许振华,徐光宪,(2-乙基己基)膦酸单(2-乙基己基)酯与铈的萃取络合物在正己烷溶液中的结构研究,化学学报,(1991),49,1099.
- [17] 黄春辉,李标国,杨清传,田曜坚,徐光宪,稀土季铵盐络合物的研究(1)——六硝酸合铈四丁基季铵盐的结构,北京大学学报,1984,(5),42.
- [18] 黄春辉,徐晓杰,李标国,徐光宪,Studies on Rare Earth Complexes of Quarternary Ammonium Salt (II)——The Crystal and Molecular Structure of Tetrabutyl I Ammonium Pentanitrate Erbiumate, *J. Mol. Sci.* (Wuhan, China), (1985), 3(1), 57.
- [19] 黄春辉,金天柱,李标国,李俊然,徐光宪,Studies on Extraction Mechanism of the Rare Earth with Quarternary Ammonium Salts, Proc. ISEC' 86, Vol. 2, 214.
- [20] 徐荣芳,张有民,黄春辉,徐光宪,Enthalpy Determination for an Extraction Reaction by Direct Static measurement with Calvent Calorimeter, *Thermochemica Acta*, (1988), 123, 1.
- [21] 黄春辉,徐荣芳,徐光宪,Macroscopic and Microscopic Studies on the Influence of Different Anions on the Extraction of Neodymium with a Neutral Organophosphine Extractant, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (1989), 7(3), 489.
- [22] 黄春辉,邓安平,严纯华,徐光宪, A Direct Evidence of Synergistic Extraction Effect——Studies on Synergistic Extraction of Neodymium with HPMTFP and Ph_3PO , Proc. ISEC' 88, Vol. 1, 226, Moscow.
- [23] 徐光宪,黄春辉, The Syntheses, Characterization and Crystal Structure of Extraction Complexes of Rare Earths, *J Rare Earth*, (1991), 9(2), 145.

SOME NEW PROGRESSES IN SOLVENT EXTRACTION OF RARE EARTH

Xu Guangxian, Huang Chunhui, Li Biaoguo, Gao Song, Yan Chunhua
(National Key Laboratory of Rare Earth Material Chemistry & Application, Peking University)

Abstract

A review of solvent extraction of rare earth has been given with 23 references. The outlines are as follows; (I) The theory of countercurrent extraction and optimized design of rare earth process; (II) A novel method for a multicomponent rare earth separation system by countercurrent extraction with three outlets; (III) The expert system for rare earth extraction process control; (IV) The systemic studies on the structure of extraction complexes and the extraction mechanism.