

文章编号: 1674-9669(2013)03-0083-04

## P507-N235 体系稀土萃取分离性能研究

杨幼明<sup>1,2</sup>, 邓声华<sup>1</sup>, 蓝桥发<sup>1</sup>, 聂华平<sup>1,2</sup>, 叶信宇<sup>1,2</sup>

(1.江西理工大学稀土学院,江西 赣州 341000;2. 离子型稀土资源开发及应用省部共建教育部重点实验室,江西 赣州 341000)

**摘要:**研究了 P507-N235 无皂化萃取体系稀土分离系数的变化规律.实验结果表明,P507 中加入 N235 可提高 La/Ce 分离系数,且分离系数随 N235 加入量的增加而提高;相比 O/A 越大,La/Ce 分离系数越高;萃取混合时间应控制在 8 min 较为合适;对比实验发现,P507-N235 体系稀土元素间分离系数普遍高于现有的 P507 体系.

**关键词:**稀土;P507;N235;分离系数;无皂化

**中图分类号:**TF845 **文献标志码:**A

## The rare earth extraction and separation performance in P507-N235 system

YANG You-ming<sup>1,2</sup>, DENG Sheng-hua<sup>1</sup>, LAN Qiao-fa<sup>1</sup>, NIE Hua-ping<sup>1,2</sup>, YE Xin-yu<sup>1,2</sup>

(1. School of Rare Earth Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. State Key Lab for Ion-Adsorption Rare Earth Development and Application, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** This paper studies the changing rule of rare earth separation coefficient of unsaponifiable extraction in P507-N235 system. The results show that the separation coefficient of La/Ce improves by adding N235 to P507 and it increases with the adding amount of N235. The La/Ce coefficient increases with the adding comparable O/A. The appropriate mixing and extracting time should be controlled in 8 min. Comparison experiment results show that the separation coefficient of rare earth in P507-N235 system is generally higher than that of the P507 system.

**Key words:** rare earth; P507; N235; separation coefficient; unsaponifiable

铵皂化是稀土萃取分离过程中常用的酸碱中和方法,造成稀土分离企业排放大量的氨氮废水,氨氮排放造成的环境问题已经严重制约着稀土行业的可持续发展<sup>[1-4]</sup>,我国对稀土行业氨氮排放的管理也越来越严格<sup>[5]</sup>.为从根本上解决稀土冶炼分离企业的氨氮排放问题,国内已发明了有机相溶料、钙皂化以及结合模糊-联动萃取分离技术<sup>[6]</sup>的无皂化萃取分离技术<sup>[7-15]</sup>,这些技术为实现稀土分离无氨化作出了贡献,但仍存在其它无机盐废水污染问题.利用 P507 萃取稀土释放 H<sup>+</sup>、N235 萃取 HCl 的特征,设计了 P507-N235 无皂化双溶剂萃取体系,采用 N235 萃取 P507 萃取稀土过程交换下

来的氢离子,维持体系酸度平衡,达到无需皂化的目的.前期试验发现,P507-N235 体系对稀土的萃取效果良好<sup>[16-17]</sup>.本文在前期的研究基础上,拟对 P507-N235 体系中各因素对 La/Ce 分离系数的影响规律进行研究,并且在相同条件下测定并对比 P507-N235 体系与现有的 P507 体系的稀土分离系数.

### 1 实 验

#### 1.1 实验试剂及仪器

实验所用试剂:浓氨水(AR)、浓盐酸(分析级)、

收稿日期:2013-03-19

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2012AA061901)

作者简介:杨幼明(1965- ),男,教授,主要从事稀土冶金、稀土材料及钨钼冶金等方向的研究,E-mail:yanguming@126.com.



六次甲基四胺(AR)、二甲酚橙(AR)、EDTA(AR)、P507、N235、磺化煤油、氧化镧(99.9%)、氧化铈(99.9%)及稀土萃取分离槽中平衡水相料液。

实验主要仪器:分液漏斗。

## 1.2 实验方法

取一定体积的有机相和水相溶液于分液漏斗中,置于振荡器上下振荡一定时间,振荡完成后置于架台,待静置分层后,取一定体积的萃余水相分析稀土浓度,并分析稀土配分,计算分配比及稀土间的分离系数。对于含多类稀土元素的料液,分离系数由等效法计算<sup>[18-19]</sup>。

## 1.3 分析方法

按 GB/T 14635.3-93、GB/T 14635-2008 检测料液中稀土浓度,采用 ICP 等离子体发射光谱法检测分析稀土配分。

# 2 实验结果与讨论

## 2.1 N235 浓度对 La/Ce 分离系数的影响

实验选取 N235 体积浓度为 10%~30%,P507 体积浓度为 30% 的复合萃取剂为有机相(稀释剂为磺化煤油),以  $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{CeCl}_3$  总浓度为 0.18 mol/L 的混合稀土料液为水相,进行萃取实验。控制 La、Ce 摩尔比约为 1:1,并调节 pH 值为 3。相比 O/A(体积比,下同)为 1:1,振荡时间 10 min。分别测定料液及萃余液稀土浓度及配分,并计算 La/Ce 分离系数,考察 P507-N235 体系下 N235 浓度对 La/Ce 分离系数的影响,结果如图 1 所示。

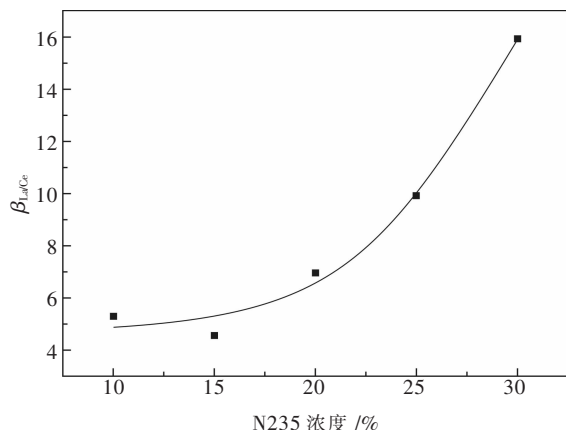


图 1 N235 浓度对 La/Ce 分离系数的影响

实验结果表明,La<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>共存溶液中,复合萃取剂优先萃取 Ce<sup>3+</sup>;La/Ce 分离系数随 N235 浓度的增加逐渐增大,当 N235 体积浓度达到 30% 时,分离系数达到 16;当 N235 加入量少,复合萃取剂萃酸能力

差,由于 P507 萃取稀土离子的量受平衡酸度的影响,萃取交换释放的 H<sup>+</sup>阻碍萃取反应进行,因而 La<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>萃取率小,同时,La<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>萃取平衡酸度低,La/Ce 分离系数低,如 N235 体积分数为 10% 时的分离系数只有 5。实验过程中发现,当 N235 浓度高时,有机相黏度大,分相困难,选取 N235 体积浓度为 25% 较好。

## 2.2 相比对 La/Ce 分离系数的影响

实验以 N235 浓度为 25%、P507 浓度为 30% 的复合萃取剂为有机相(稀释剂为磺化煤油),以  $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{CeCl}_3$  总浓度为 0.18 mol/L 的混合稀土料液为水相,进行萃取实验。控制 La、Ce 摩尔比约为 1:1,并调节 pH 值为 3。相比 O/A 分别为 0.5:1、1:1、1.5:1、2:1、2.5:1,振荡时间为 10 min。分别测定料液及萃余液稀土浓度及配分,并计算 La/Ce 分离系数,考察 P507-N235 体系中相比对 La/Ce 分离系数的影响,结果如图 2 所示。

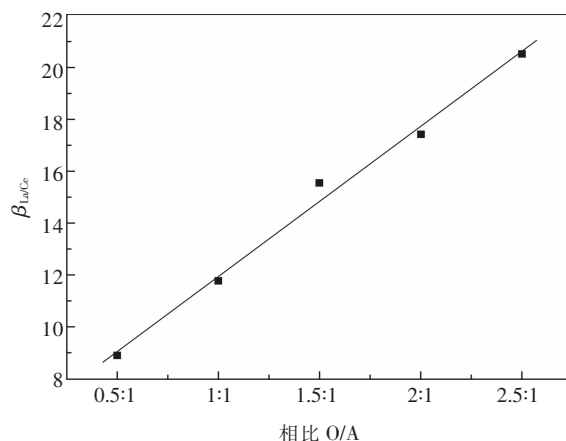


图 2 相比对 La/Ce 分离系数的影响

实验结果表明,La/Ce 分离系数随相比的提高而增大,呈线性关系;相比较低时,La/Ce 的分离系数小,如相比 0.5:1 时,分离系数约为 9,而相比 2.5:1 时,分离系数超过 20;当料液稀土浓度低时,相比对分相影响较大,超过 1.5:1 萃取不饱和,易出现难分相情况,选取相比 O/A=1:1。

## 2.3 混合时间对 La/Ce 分离系数的影响

实验以 N235 浓度为 25%、P507 浓度为 30% 的复合萃取剂作为有机相(稀释剂为磺化煤油),以  $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{CeCl}_3$  总浓度为 0.18 mol/L 的混合稀土料液作为水相,进行萃取实验。控制 La<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>摩尔比约为 1:1, pH 值为 3。萃取过程按 O/A=1:1 混合,振荡时间分别为 4 min、6 min、8 min、10 min、12 min。分别测定料液及萃余液稀土浓度及配分,并计算 La/Ce 分离系数,混合时间对 La/Ce 分离系数的影响结果如图 3 所示。



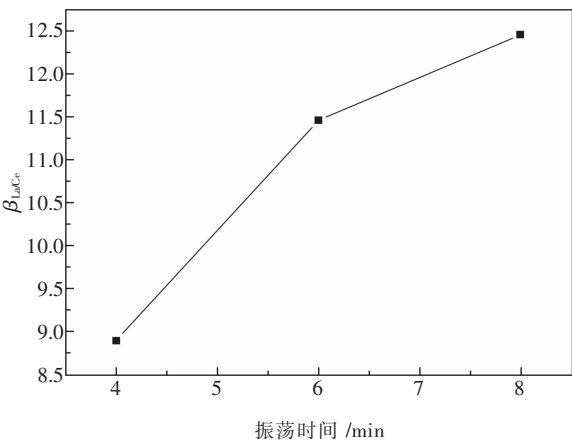


图 3 混合时间对 La/Ce 分离系数的影响

实验结果表明,La/Ce 分离系数随时间的增加而

增大,说明反应时间长有利于促进萃取过程离子平衡,但实验发现,当振荡时间大于 10 min 时,分相慢,效果差,样品分析化验干扰大,混合时间为 8 min 较为理想,此时分离系数可达 12.

2.4 优化条件下各体系 La/Ce 分离系数对比

在上述优化条件下,通过实验对比 P507 体系、P507-N235 体系、P507-TBP 体系及 P507-仲辛醇体系下的 La/Ce 分离系数. 其中现有 P507 体系 P507:煤油=1:1(体积比),用浓氨水皂化,控制皂化率 36 %;复合萃取体系 P507 浓度均为 30 %,P507-N235 体系中 N235 浓度为 25 %,P507-TBP 体系中 TBP 浓度、P507-仲辛醇体系中仲辛醇浓度均为 30 %. 稀释剂为磺化煤油.La<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>混合料液稀土浓度 0.2 mol/L. 萃取按 O/A=1:1 进行混合,振荡 8 min.结果如表 1 所示.

表 1 各类萃取体系 La/Ce 分离系数对比

萃取体系	P507 未皂化	P507 皂化 36 %	P507-N235	P507-TBP	P507-仲辛醇
$\beta_{La/Ce}$	6.61	6.91	11.47	14.22	12.51

实验结果表明,向 P507 中掺入 TBP、仲辛醇等,同样可显著提高 La/Ce 分离系数,但实验发现,La<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>在这两类体系下的分配比很小,表明该两类体系对 La<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>的萃取量很小,TBP 和仲辛醇在该体系下的萃酸效果差,P507 与 TBP 或仲辛醇几乎没有协萃效果;P507-N235 体系下,La/Ce 的分离系数优于现有 P507 体系的分离系数.

2.5 P507-N235 体系稀土分离系数

实验以生产实践中不同萃取槽内的水相稀土

溶液为原料(其中 4\*、5\* 样为人工配制的原料),测定并对比 P507 皂化、P507-N235 两类萃取体系下各稀土元素间的分离系数.其中 P507 皂化体系 P507:煤油=1:1(体积比),用氨水皂化,控制皂化率 36 %.P507-N235 体系 N235 体积浓度为 25 %,P507 体积浓度为 30 %,稀释剂为磺化煤油.按 O/A=1:1 混合,振荡 8 min.分别测定料液及萃余液稀土浓度及配分,并计算分离系数,结果如表 2 所示.

表 2 槽样测分离系数实验结果 /%

序号	体系	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	$\beta$
1	料液	47.7	52.3	\	\	\	\	\	\	La/Ce
	皂化	52.7	47.3	\	\	\	\	\	\	4.02
	无皂化	52.0	48.0	\	\	\	\	\	\	9.04
2	料液	23.8	43.6	7.7	24.8	<0.3	\	\	\	Ce/Pr
	皂化	24.9	42.8	7.6	24.2	<0.3	\	\	\	1.22
	无皂化	24.8	43.7	7.5	23.9	<0.3	\	\	\	1.5
3	料液	<0.3	23.7	31.7	44.3	<0.3	\	\	\	Pr/Nd
	皂化	<0.3	24.0	35.2	40.4	<0.3	\	\	\	2.79
	无皂化	<0.3	24.1	34.1	41.6	<0.3	\	\	\	2.94
4*	料液	0.3	<0.3	15.7	83.7	<0.3	\	\	\	Pr/Nd
	皂化	0.4	0.3	16.7	82.4	<0.3	\	\	\	1.47
	无皂化	0.3	0.3	17	82.4	<0.3	\	\	\	2.19
5*	料液	\	\	0.5	37.5	61.1	<0.3	0.5	\	Nd/Sm
	皂化	\	\	0.5	44	54.6	<0.3	<0.3	\	8.73
	无皂化	\	\	0.5	43.3	55.3	<0.3	<0.3	\	12.46
6	料液	\	\	\	\	56.3	36.1	7.4	\	Sm/Eu
	皂化	\	\	\	\	58.2	34.7	6.7	\	1.65
	无皂化	\	\	\	\	58.4	34.5	6.9	\	2.19



续表 2 槽样测分离系数实验结果 /%

序号	体系	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	β
7	料液	\	\	\	\	33.3	31.8	34.3	\	Eu/Gd
	皂化	\	\	\	\	37.2	31.8	30.8	\	3.63
	无皂化	\	\	\	\	37.6	32.2	29.9	\	6.72
8	料液	\	\	\	\	35.2	21.0	43.4	\	Eu/Gd
	皂化	\	\	\	\	36.5	22.9	40.4	\	2.85
	无皂化	\	\	\	\	37.6	20.8	41.5	\	3.57
序号	体系	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	β
9	料液	1.5	38.7	59.0	<0.3	0.5	\	\	\	Tb/Dy
	皂化	1.7	40.4	57.1	<0.3	<0.3	\	\	\	2.21
	无皂化	1.6	40.0	57.7	<0.3	<0.3	\	\	\	2.45
10	料液	\	\	6.2	18.9	72.3	2.2	<0.3	<0.3	Ho/Er
	皂化	\	\	6.8	20.0	71.1	2.0	\	\	2.6
	无皂化	\	\	6.7	19.6	71.6	2.1	\	\	3.21

注：“/”指不含有该组分。

表2 中的分离系数是指相对于原料液配分,配分含量高于原料液和低于原料液的相邻两元素间的分离系数.结果显示,相同的原料液在实验条件下测定的稀土元素间分离系数, P507-N235 体系普遍优于 P507 体系;不同的原料液成分,尤其是溶液中稀土元素多、配分相差较大的原料液,其相邻稀土元素间的萃取分离系数存在差别,如 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 样计算的分离系数,这可能与实验条件下的萃取量有关,正如本文 2.1 和 2.2 章节中 N235 用量、相比会影响萃取分离系数值.

3 结 论

- (1)P507-N235 体系 La/Ce 的分离系数随 N235 浓度的增加逐渐增大,但当 N235 的体积浓度达到 25 %以上时,影响油水分相.
- (2)P507-N235 体系 La/Ce 分离系数随相比的提高而增大,当水相稀土浓度低时,相比大,油水分相难.
- (3)La/Ce 分离系数随混合时间增加而增大,但混合时间长,油水分相难,8 min 较为合适.
- (4)P507-N235 体系稀土元素间的分离系数优于 P507 体系.
- (5)TBP、仲辛醇萃取 HCl 的能力比 N235 差,其与 P507 构成的萃取体系较 N235-P507 体系对稀土的萃取容量小、萃取分离性能差.

参考文献:

[1] 杨新华,张选旭,刘南昌.稀土分离过程废水综合利用[C]//2008(太原)首届中西部十二省市区有色金属工业发展论坛论,太原:山西有色金属学会,2008:317-320.

[2] 韩建设,刘建华,叶 祥,等.南方稀土水冶含氨废水综合回收工艺探讨[J]. 稀土,2008,29(6):69-75.

[3] 刘惠民. 稀土冶炼分离中氨氮废水处理调研报告[R].呼和浩特:内蒙古大学,2009

[4] 方中心.浅议稀土生产废水的治理[C]//2008(太原)首届中西部十二省市区有色金属工业发展论坛论,太原:山西有色金属学会,2008:249-250.

[5] GB 26451-2011.稀土工业污染物排放标准 2011[S].

[6] 邓佐国,徐廷华,胡健康,等.关于模糊联动萃取技术的几点思考[J].有色金属科学与工程,2012, 3(1):10-12.

[7] 黄小卫,李建宁,彭新林,等.一种非皂化有机萃取剂萃取分离稀土元素的工艺:中国,CN1730680A[P], 2006-02-08.

[8] 黄小卫,李建宁,彭新林,等.一种非皂化磷类混合萃取剂萃取分离稀土元素的工艺:中国,CN1804063A[P],2006-07-19.

[9] 黄小卫,李红卫,龙志奇,等.一种非皂化有机相萃取稀土全分离工艺:中国, CN1824814A[P], 2006-08-30.

[10] 黄小卫,李红卫,龙志奇,等.一种高浓度稀土溶液非皂化萃取全分离工艺:中国,CN1880489A[P], 2006-12-30.

[11] 龙志奇,黄小卫,彭新林,等.一种非皂化体系萃取分离稀土元素的工艺:中国, CN101050488A[P], 2007-10-10.

[12] 杨文浩,张尚虎,廖春生,等.非皂化转型预纯化和联动萃取结合分离出单一稀土的方法:中国, CN102443699A[P], 2012-05-09.

[13] 杨文浩,张尚虎,廖春生,等.无皂化萃取分离硫酸稀土的方法:中国, CN102417983A[P],2012-04-18.

[14] 吴 声,廖春生,贾江涛,等.离子型稀土矿非皂化预分组萃取分离方法:中国, CN1986849A[P], 2007-06-27.

[15] 黄建荣.一种无皂化萃取分离稀土的方法:中国,CN101709392A[P], 2010-05-19.

[16] 杨幼明,聂华平,叶信宇,等.一种无皂化稀土萃取分离工艺:中国, CN102766766A[P],2012-11-07.

[17] 邓声华. P507-N235 体系稀土无皂化萃取分离关键技术研究[D] 赣州:江西理工大学,2012.

[18] 胡启阳.等效分离系数及多组分稀土串级萃取分离工艺设计[J].稀有金属与硬质合金,1997,131:1-4.

[19] 黄桂文,曾晓荣,梁 兵,等. La、Ce、Pr、Nd 四组分串级萃取 Ce/Pr 分离系数的研究及其在工艺设计中的应用[J]. 稀土,2001,22(2):22-25.