



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103725880 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201410010398. 7

(22) 申请日 2014. 01. 09

(71) 申请人 中国科学院上海有机化学研究所  
地址 200032 上海市徐汇区零陵路 345 号

(72) 发明人 肖吉昌 杜若冰 张燕辉 陆人杰

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283  
代理人 薛琦 王卫彬

(51) Int. Cl.

C22B 3/38 (2006. 01)

C22B 59/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

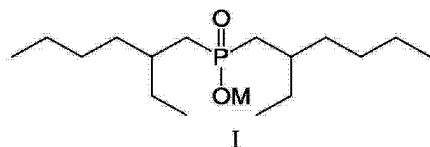
## (54) 发明名称

一种萃取体系、萃取方法及反萃取方法

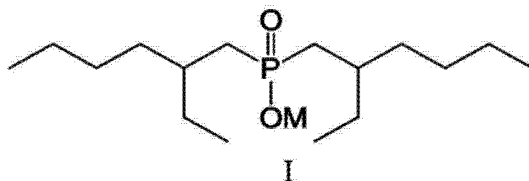
## (57) 摘要

本发明公开了一种萃取体系、萃取方法和反萃取方法。本发明公开的萃取体系,包含有机相和水相,有机相包含稀释剂和如式 I 所示的萃取剂;水相包含稀土离子,水相中的 pH 值为 2.5 ~ 4.5,其中, M 为氢、碱金属离子或铵正离子。本发明公开的萃取方法,包括下列步骤:将萃取体系振荡平衡,即可。本发明公开的反萃取方法,包括下列步骤:(1) 将萃取体系的有机相皂化后,与含稀土离子的水相混合,得负载稀土离子的有机相;(2) 将负载稀土离子的有机相与酸的水溶液混合,即可。本发明的萃取体系能在较低的酸度下,高效的分离稀土离子,该萃取体系的饱和容量高、不易乳化、实现低酸度下稀土离子的反萃取,更适用于实

际生产。



1. 一种萃取体系,其特征在于包含有机相和水相,所述的有机相包含稀释剂和如式 I 所示的萃取剂;所述的水相包含稀土离子,所述的水相中的 pH 值为 2.5 ~ 4.5;



其中, M 为氢、碱金属离子或铵正离子。

2. 如权利要求 1 所述的萃取体系,其特征在于,所述的水相中的 pH 值为 2.5 ~ 3.5。  
 3. 如权利要求 2 所述的萃取体系,其特征在于,所述的水相中的 pH 值为 2.8 ~ 3.5。  
 4. 如权利要求 1 所述的萃取体系,其特征在于,所述的碱金属离子为钠离子或钾离子;所述的铵正离子为  $\text{NH}_4^+$ ;所述的稀释剂为磺化煤油、航空油、煤油、苯、甲苯、庚烷和正十二烷中的一种或多种;所述的萃取剂在稀释剂中的摩尔浓度为 0.2mol/L ~ 2.5mol/L。

5. 如权利要求 1 所述的萃取体系,其特征在于,所述的稀土离子为  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Lu}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  中的一种或多种。

6. 如权利要求 1 所述的萃取体系,其特征在于,所述的萃取体系的有机相与水相的相比为 10:1 ~ 1:10,所述的相比是指有机相与水相的体积比;所述的水相中的稀土离子的摩尔浓度为 0.01mol/L ~ 3.5mol/L。

7. 如权利要求 1 所述的萃取体系,其特征在于,所述的萃取体系中还包含盐析剂。

8. 如权利要求 7 所述的萃取体系,其特征在于,所述的盐析剂为氯化钠和 / 或高氯酸钠。

9. 一种萃取方法,其特征在于包括下列步骤:将如权利要求 1 ~ 8 任一项所述的萃取体系振荡平衡,即可。

10. 如权利要求 9 所述的萃取方法,其特征在于,所述的振荡平衡的时间为 5min ~ 30min。

11. 一种反萃取方法,其特征在于包括下列步骤:

(1) 将如权利要求 1 ~ 8 任一项所述的萃取体系的有机相经皂化后,与含稀土离子的水相混合,振荡平衡,得负载稀土离子的有机相;其中,所述的含稀土离子的水相的 pH 值为 2.5 ~ 4.5;

(2) 将所述的负载稀土离子的有机相与酸的水溶液混合,即可。

12. 如权利要求 11 所述的反萃取方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的含稀土离子的水相的 pH 值为 2.5 ~ 3.5;所述的稀土离子为  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Lu}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  中的一种或多种;所述的皂化的方法包含下列步骤:将所述的萃取体系与碱的水溶液混合,即可。

13. 如权利要求 12 所述的反萃取方法,其特征在于,所述的皂化的终点时,所述的萃取体系中 30% ~ 95% 的萃取剂被皂化;所述的碱的水溶液的摩尔浓度为 6mol/L ~ 10mol/L;所述的碱为无机碱和 / 或有机碱。

14. 如权利要求 11 所述的反萃取方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的振荡平衡后的水相的 pH 值为 2.6 ~ 4.2;所述的萃取体系的有机相与含稀土离子的水相的相比为 10:1 ~

1:10,所述的相比是指有机相与水相的体积比;所述的含稀土离子水相中的稀土离子的摩尔浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 3.5\text{mol/L}$ ;所述的振荡平衡的时间为 $5\text{min} \sim 30\text{min}$ 。

15. 如权利要求11所述的反萃取方法,其特征在于,步骤(2)中,所述的酸的水溶液中的酸为无机酸;所述的酸的水溶液的摩尔浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 2.8\text{mol/L}$ ;所述的负载稀土离子的有机相与酸的水溶液的相比为 $10:1 \sim 1:10$ 。

## 一种萃取体系、萃取方法及反萃取方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种萃取体系、萃取方法及反萃取方法。

### 背景技术

[0002] 稀土元素因其独特的 4f 亚层电子结构而具有丰富且独特的磁、光、电等性质,其是当今世界各国发展高新技术和国防尖端技术、改造传统产业不可缺少或替代的战略物资,被誉为“现代工业的维生素”和“新材料宝库”。随着稀土在高技术领域应用范围的不断扩大,稀土材料需求量快速增长。稀土资源消耗过快,生产过程污染严重,资源高效和可持续利用已经成为必须解决的严峻问题。

[0003] 目前所采用的萃取剂大概分为以下几种:含氧萃取剂、中性磷型萃取剂、酸性萃取剂、胺型萃取、螯合萃取剂。在稀土的提取与分离中常使用含磷的萃取体系,1981 年袁承业等报道了用 2-乙基膦酸单 2-乙基己基酯(P507)萃取镧系元素,此后在稀土分离工业中 P507 得以广泛应用,但其对重稀土的再生性能较差。随着稀土元素的原子序数的增加,其有机相的反萃越来越困难,尤其是对重稀土铽、镱、镱的反萃,其萃取平衡时间长,萃取平衡酸度高,有机相不易再生干净,并且反萃耗酸多,导致污染严重。20 世纪下半叶,美国氰特公司(CYTEC)生产了二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸(Caynex272)作为镍钴分离萃取剂已广泛的应用。美国专利(US5622679)公开了次膦酸或其盐与另一种膦基化合物的混合物从酸性溶液中萃取稀土元素的方法,对中、重稀土元素具有良好的分离系数,反萃酸度也较低,但其饱和容量低,同时极易出现乳化现象,造成分相困难,而且成本较高,极大的限制了 Caynex272 在稀土工业的应用。

[0004] 此外,环烷酸在一定条件下对钇的萃取能力低于所有其它稀土元素,其具有独特性能,因此认为其可用于从所有其它稀土元素中分离钇。但它是一种天然产物的混合物,组成极其复杂,且随着产地不同而有变化,在水中的溶解度较大,易流失,长期使用后有机相的组分会发生变化,影响工艺的稳定性,它的酸性较弱,需要在较高的 pH ( $\text{pH} > 5$ ) 之下才能萃取稀土,该 pH 条件下许多金属离子会发生水解,容易出现乳化现象,从而造成分相困难。因此,急需开发一种高效提取稀土的萃取体系。

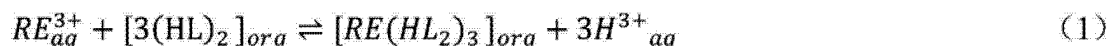
### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是克服现有的分离稀土的萃取中存在的对重稀土的分离较差、需要在较高的酸度下分离稀土、萃取剂纯度低、饱和容量低且极易乳化等缺陷而提供了一种萃取体系、萃取方法及反萃取方法。本发明的萃取体系能在较低的酸度下(pH 值在 2.5 ~ 4.5),高效的分离稀土离子,同时,该萃取体系的饱和容量高,不易乳化以及可实现低酸度下稀土离子的反萃取,因此,更适用于实际生产。

[0006] 本发明中,所述的萃取剂在极性溶剂中以二聚体的形式存在。式 1 表示萃取过程。在萃取过程中,水相的稀土离子进入有机相中,与萃取剂中的  $\text{H}^+$  进行交换, $\text{H}^+$  进入水相。当其他影响因素固定时,根据平衡移动原理可知, $\text{H}^+$  进入水相后,会抑制平衡向右移动,被萃

取的稀土的量会相对减小。与此同时,水相中的分配比  $D$  及分离系数  $\beta$  也受到影响。可见,在萃取过程中  $H^+$  浓度会限制和影响萃取过程的发生,因此  $pH$  值在萃取过程中是非常重要的影响因素。式 2 中的  $K_{ex}$  代表平衡常数即萃合常数,其值为:进入有机相中的稀土离子浓度与平衡时水相  $H^+$  浓度 3 次方的乘积,与水相稀土离子浓度 3 次方与自由有机相 3 次方乘积的比。其中,  $RE$  代表稀土离子,  $aq$  代表水相,  $org$  代表有机相,  $HL$  代表萃取剂单体,因本发明中的萃取剂在极性溶剂中是二聚形式存在,故写为  $(HL)_2$ 。式 3 中  $D$  为分配比,其值为有机相配位的稀土离子与萃余水相中稀土离子的比值,萃余水相为萃取平衡后的水相。式 4 中  $\beta$  为分离系数,其值为两种金属的平衡常数的比值。

[0007]



[0008]

$$K_{ex} = \frac{[RE(HL_2)_3]_{org}[H^{3+}]_{aq}^3}{[RE^{3+}]_{aq}^3[(HL)_2]_{org}^3} \quad (2)$$

[0009]

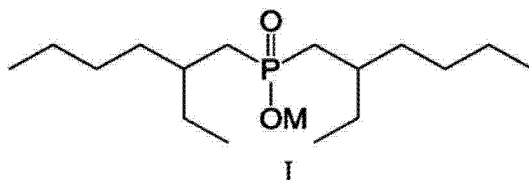
$$D = \frac{[RE(HL_2)_3]_{org}}{[RE^{3+}]_{aq}^3} \quad (3)$$

$$\beta = K_{ex_2} / K_{ex_1} \quad (4)$$

[0011] 本发明主要是通过以下技术方案来实现的。

[0012] 本发明提供了一种萃取体系,其包含有机相和水相,所述的有机相包含稀释剂和如式 I 所示的萃取剂;所述的水相包含稀土离子,所述的水相中的  $pH$  值为 2.5 ~ 4.5;

[0013]



[0014] 其中,  $M$  为氢、碱金属离子或铵正离子。

[0015] 所述的水相中的  $pH$  值较佳地为 2.5 ~ 3.5,更佳地为 2.8 ~ 3.5。

[0016] 所述的碱金属离子可为本领域常规的碱金属离子,较佳地为钠离子或钾离子。所述的铵正离子可为本领域常规的铵正离子,较佳地为  $NH_4^+$ 。

[0017] 所述的如式 I 所示的萃取剂中,  $M$  较佳地为氢。此时,如式 I 所示的化合物简称为 P227。

[0018] 所述的稀释剂可为本领域常规使用的稀释剂,较佳地为磺化煤油、航空油、煤油、苯、甲苯、庚烷和正十二烷中的一种或多种。

[0019] 所述的萃取剂在稀释剂中的摩尔浓度可为本领域常规的摩尔浓度,较佳地为 0.2mol/L ~ 2.5mol/L,更佳地为 0.2mol/L ~ 1.5mol/L,最佳地为 0.8mol/L ~ 1.5mol/L,其中,所述的摩尔浓度是指萃取剂的物质的量占含有萃取剂的稀释剂的体积的比。

[0020] 所述的稀土离子为本领域常规的稀土离子,所述的稀土离子较佳地为  $La^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ 、 $Lu^{3+}$  和  $Y^{3+}$  中的一种或多种,更佳地为包含上述 15 种稀土离子。

[0021] 含稀土离子的水相的制备方法可按照本领域常规的方法制备得到,本发明中,所述的含稀土离子的水相的制备方法,较佳地包含下列步骤:将稀土氧化物与酸进行反应,即可。所述的稀土氧化物是指稀土元素和氧元素结合形成的化合物。所述的反应的方法和条件为本领域常规的方法和条件。

[0022] 所述的萃取体系的有机相与水相的相比可为本领域常规的相比,较佳地为 10:1 ~ 1:10,更佳地为 5:1 ~ 1:5,其中,所述的相比是指有机相与水相的体积比。所述的水相中的稀土离子的摩尔浓度可为本领域水相中常规的摩尔浓度,较佳地为 0.01mol/L ~ 3.5mol/L,其中,所述的摩尔浓度是指稀土离子的物质的量占含有稀土离子的水相的体积的比。

[0023] 所述的萃取体系中较佳地还可包含盐析剂。所述的盐析剂可为本领域萃取体系中常规的盐析剂,较佳地为氯化钠和 / 或高氯酸钠。所述的盐析剂的用量可为本领域常规的用量,较佳地,所述的盐析剂在水相中的摩尔浓度为 0.1mol/L ~ 4mol/L,所述的摩尔浓度是指盐析剂的物质的量占盐析剂水溶液体积的比。

[0024] 所述的萃取体系是指振荡平衡前的体系。

[0025] 本发明还提供了一种萃取方法,其包括下列步骤:将如前所述的萃取体系振荡平衡,即可。所述的振荡平衡的方法和条件可为本领域常规的的方法和条件,所述的振荡平衡的时间较佳地为 5min ~ 30min。

[0026] 本发明还提供了一种反萃取方法,其包括下列步骤:

[0027] (1) 将所述的萃取体系的有机相经皂化后,与含稀土离子的水相混合,振荡平衡,得负载稀土离子的有机相;其中,所述的含稀土离子的水相的 pH 值为 2.5 ~ 4.5;

[0028] (2) 将所述的负载稀土离子的有机相与酸的水溶液混合,即可。

[0029] 步骤(1)中,所述的含稀土离子的水相的 pH 值较佳地为 2.5 ~ 3.5,更佳地为 2.8 ~ 3.5。所述的稀土离子为本领域常规的稀土离子,所述的稀土离子较佳地为  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Lu}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  中的一种或多种,更佳地为含有上述 15 种稀土离子。所述的皂化的方法和条件可为本领域常规的方法和条件,本发明中,所述的皂化的方法较佳地包含下列步骤:将所述的萃取体系与碱的水溶液混合,即可。所述的皂化的终点时,所述的萃取体系中 30% ~ 95% 的萃取剂被皂化,所述的百分比是指被皂化的萃取剂的质量占萃取剂总质量的百分比。较佳地,所述的皂化的终点时,所述的萃取体系中 40% ~ 85% 的萃取剂被皂化。其中,所述的碱的水溶液的摩尔浓度较佳地为 6mol/L ~ 10mol/L,所述的摩尔浓度是指碱的物质的量占碱水溶液总体积的比。所述的碱可为本领域常规的碱,较佳地为无机碱和 / 或有机碱。所述的无机碱较佳地为氢氧化钠和 / 或氢氧化锂。所述的有机碱较佳地为氨水。

[0030] 步骤(1)中,所述的振荡平衡后的水相的 pH 值较佳地为 2.6 ~ 4.2,更佳地为 2.6 ~ 3.8。所述的萃取体系的有机相与含稀土离子的水相的相比为较佳地为 10:1 ~ 1:10,更佳地为 5:1 ~ 1:5,所述的相比是指有机相与水相的体积比。所述的含稀土离子的水相中的稀土离子的摩尔浓度可为本领域常规的摩尔浓度,较佳地为 0.01mol/L ~ 3.5mol/L,所述的摩尔浓度是指稀土离子的物质的量占含稀土离子的水相的体积的比。所述的振荡平衡的时间可为本领域常规的时间,较佳地为 5min ~ 30min,更佳地为 30min。

[0031] 步骤(2)中,所述的酸的水溶液可为本领域常规使用的酸的水溶液。所述的酸的水溶液中的酸较佳地为无机酸。所述的无机酸较佳地为盐酸、硫酸和硝酸中的一种或多种,

更佳地为盐酸。所述的酸的水溶液的摩尔浓度较佳地为  $0.01\text{mol/L} \sim 2.8\text{mol/L}$ ，所述的摩尔浓度是指酸的物质的量占酸的水溶液总体积的比。所述的负载稀土离子的有机相与酸的水溶液的相比较佳地为  $10:1 \sim 1:10$ ，所述的相比是指有机相与酸的水溶液的体积比。在所述的混合的操作结束后，较佳地，还包含振荡平衡的操作。所述的振荡平衡的时间可为本领域常规的时间，较佳地为  $5\text{min} \sim 30\text{min}$ 。

[0032] 在不违背本领域常识的基础上，上述各优选条件，可任意组合，即得本发明各较佳实例。

[0033] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0034] 本发明的积极进步效果在于：

[0035] 1、本发明的萃取体系的水相的 pH 值为  $2.5 \sim 4.5$  范围内可以高效的分离稀土离子，平均分离系数达到  $3.2 \sim 3.6$ ，特别是对中稀土 (Sm、Eu、Gd)、重稀土 (Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Y) 的分离，是目前发现的对重稀土分离效果最好的萃取体系。

[0036] 2、本发明的萃取体系在萃取稀土离子时饱和容量为  $0.14 \sim 0.17$  (饱和容量为  $1\text{mol}$  萃取剂所能负载的稀土离子的量)，且不易乳化，远优于同类萃取体系 (如 Caynex272)。

[0037] 3、本发明的萃取体系，其反萃取的酸度低，尤其对重稀土离子的反萃，盐酸的摩尔浓度为  $0.5\text{mol/L} \sim 2.8\text{mol/L}$ ，远低于现有萃取体系 (如 :P507 萃取体系对重稀土的反萃中的盐酸的摩尔浓度为  $6\text{mol/L}$ )，大大节约酸碱用量，降低生产成本的同时减少了污染物排放，有利于保护环境。此外本发明的萃取体系可以使负载有机相中的稀土离子被反萃完全，提高了稀土离子的纯度。

#### 附图说明

[0038] 图 1 为实施例 1 萃取体系的四分组效应图。

#### 具体实施方式

[0039] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明，但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，按照常规方法和条件，或按照商品说明书选择。

[0040] 下述实施例中的原料，如未作具体说明，均为购买所得。

[0041] 萃取剂 Caynex272：购自美国氰特公司，可纯化后使用。纯化方法按照文献：Huang, K. L., Li, Z. G., Chen, L. L., 1994. Purification of 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester by precipitation of cobalt(II) mono-(2-ethylhexyl)-2-ethylhexyl phosphate. J. Cent. South Univ. Technol. (Nat. Sci.) 25(2), 252-256. (该文献第 2 页第 3 段记载的内容)

[0042] 萃取剂 P507 和萃取剂 P204：购自洛阳中达化工有限公司，可纯化后使用。纯化方法按照文献：袁承业等，1981，化学学报，881 ~ 894。(参照文献第 4 页第 2 段记载的内容)

[0043] 含稀土离子的水相是将稀土氧化物与盐酸进行反应，制得稀土氯化物。其中，稀土离子的价态为 +3 价。

[0044] 实施例 1

[0045] 萃取剂 P227 在苯中的摩尔浓度为  $0.2\text{mol/L}$ ，其中，含稀土离子的水相中的 pH 值

为 2.5,水中稀土离子的摩尔浓度为 0.01mol/L,盐析剂为氯化钠,其摩尔浓度为 1mol/L,有机相和水相的相比为 2:1,振荡时间为 20min。振荡平衡分相后,分析水相或者反萃取有机相中的稀土离子浓度,萃取数据见表 1。其中,平均分离系数为 3.16,远高于所见报道的数据,其四分组效应如图 1 所示,所谓的四分组效应即:La、Ce、Pr、Nd 为第一组;Sm、Eu、Gd 为第二组;Gd、Tb、Dy、Ho 为第三组;Y、Er、Tm、Yb、Lu 为第四组,其中,Gd 为第二组及第三组的共用元素。四分组中每个分组的第 1 和第 2 个元素间的分离系数最大,第 3 和第 4 个元素间的分离系数最小,通过图 1 可以发现,萃取剂 P227 对稀土离子的选择性较好,可以有效的分离相邻的元素。

[0046] 表 1

[0047]

离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 ( $\beta$ )	离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 ( $\beta$ )
La <sup>3+</sup>	$1.65 \times 10^{-7}$	/	Tb <sup>3+</sup>	$6.00 \times 10^{-4}$	5.61
Ce <sup>3+</sup>	$1.72 \times 10^{-6}$	10.42	Dy <sup>3+</sup>	0.0009	1.63
Pr <sup>3+</sup>	$5.60 \times 10^{-6}$	3.35	Ho <sup>3+</sup>	0.0020	2.18
Nd <sup>3+</sup>	$7.73 \times 10^{-6}$	1.38	Y <sup>3+</sup>	0.0039	1.93
Sm <sup>3+</sup>	$4.77 \times 10^{-5}$	6.17	Er <sup>3+</sup>	0.0041	1.06
Eu <sup>3+</sup>	$6.92 \times 10^{-5}$	1.45	Tm <sup>3+</sup>	0.013	3.11
Gd <sup>3+</sup>	$1.07 \times 10^{-4}$	1.55	Yb <sup>3+</sup>	0.035	2.75
/	/	/	Lu <sup>3+</sup>	0.055	1.58

[0048]

[0049] 实施例 2

[0050] 萃取剂 P227 的钠盐在煤油中的摩尔浓度为 0.2mol/L,其中,含稀土离子的水相中的 pH 值为 2.5,水相稀土离子的摩尔浓度为 0.01mol/L,盐析剂为氯化钠,其摩尔浓度为 1mol/L,有机相与水相相比为 2:1,振荡时间为 20min。振荡平衡分相后,分析水相或者反萃取有机相中的稀土离子浓度,萃取数据与实施例 1 所做的实验结果相同,数据见表 1。可见通过对萃取剂进行皂化的结果与未进行皂化的实验数据是基本一致的,这为工业应用提供了一定的借鉴意义。

[0051] 实施例 3

[0052] 萃取剂 P227 在正十二烷中的摩尔浓度为 0.5mol/L,其中,含稀土离子的水相中的 pH 值为 2.8,水相稀土离子的摩尔浓度为 0.01mol/L,盐析剂为氯化钠,其摩尔浓度为 1mol/L,有机相与水相相比为 1:1,振荡时间为 30min。振荡平衡分相后,分析水相或者反萃取有机相中的稀土离子浓度,萃取数据见表 2。其中,平均分离系数为 3.32,远高于所见报道的数据,其四分组效应如图 1 所示,所谓的四分组效应即:La、Ce、Pr、Nd 为第一组;Sm、Eu、Gd



为第二组 ;Gd、Tb、Dy、Ho 为第三组 ;Y、Er、Tm、Yb、Lu 为第四组,其中,Gd 为第二组及第三组的共用元素。四分组中每个分组的第 1 和第 2 个元素间的分离系数最大,第 3 和第 4 个元素间的分离系数最小,通过图 1 可以发现,萃取剂 P227 对稀土离子的选择性较好,可以有效的分离相邻的元素,有较高应用前景。

[0053] 表 2

[0054]

离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 ( $\beta$ )	离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 ( $\beta$ )
La <sup>3+</sup>	$1.67 \times 10^{-7}$	/	Tb <sup>3+</sup>	$7.90 \times 10^{-4}$	5.81
Ce <sup>3+</sup>	$2.08 \times 10^{-6}$	12.46	Dy <sup>3+</sup>	0.0013	1.65
Pr <sup>3+</sup>	$7.24 \times 10^{-6}$	3.48	Ho <sup>3+</sup>	0.0028	2.18
Nd <sup>3+</sup>	$1.00 \times 10^{-5}$	1.38	Y <sup>3+</sup>	0.0056	1.96
Sm <sup>3+</sup>	$6.09 \times 10^{-5}$	6.07	Er <sup>3+</sup>	0.0056	1.00
Eu <sup>3+</sup>	$8.77 \times 10^{-5}$	1.44	Tm <sup>3+</sup>	0.017	3.11
Gd <sup>3+</sup>	$1.36 \times 10^{-4}$	1.55	Yb <sup>3+</sup>	0.048	2.77
/	/	/	Lu <sup>3+</sup>	0.075	1.58

[0055]

[0056] 实施例 4

[0057] 萃取剂 P227 在正十二烷中的浓度为 1mol/L,含稀土离子的水相中的 pH 值为 3,水相稀土离子浓度为 0.05mol/L,盐析剂为氯化钠,其摩尔浓度为 2mol/L,有机相与水相相比为 1:1,振荡时间为 30min。萃取数据见表 3,其平均分离系数为 3.3,远高于所见报道的数据,其四分组效应与图 1 相符,四分组中每个分组的第 1 和第 2 个元素间的分离系数最大,第 3 和第 4 个元素间的分离系数最小,通过图 1 可以发现,萃取剂 P227 对稀土离子的选择性较好,可以有效的分离相邻的元素,在 pH 值为 3 时效果更佳。

[0058] 表 3

[0059]

离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 ( $\beta$ )	离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 ( $\beta$ )
La <sup>3+</sup>	$6.70 \times 10^{-7}$	/	Tb <sup>3+</sup>	$3.60 \times 10^{-3}$	3.09
Ce <sup>3+</sup>	$8.42 \times 10^{-6}$	12.57	Dy <sup>3+</sup>	$1.08 \times 10^{-2}$	3.01
Pr <sup>3+</sup>	$2.41 \times 10^{-5}$	2.86	Ho <sup>3+</sup>	$1.18 \times 10^{-2}$	1.09
Nd <sup>3+</sup>	$3.972 \times 10^{-5}$	1.65	Y <sup>3+</sup>	$2.73 \times 10^{-2}$	2.31

Sm <sup>3+</sup>	$1.64 \times 10^{-4}$	4.14	Er <sup>3+</sup>	$4.56 \times 10^{-2}$	1.67
Eu <sup>3+</sup>	$3.37 \times 10^{-4}$	2.05	Tm <sup>3+</sup>	$1.56 \times 10^{-1}$	3.43
Gd <sup>3+</sup>	$1.17 \times 10^{-3}$	3.46	Yb <sup>3+</sup>	$4.36 \times 10^{-1}$	2.79
/	/	/	Lu <sup>3+</sup>	1.01	2.32

[0060]

[0061] 实施例 5

[0062] 萃取剂 P227 在正十二烷中的浓度为 1mol/L, 含稀土离子的水相中的 pH 值为 3.5, 水相稀土离子浓度为 0.05mol/L, 盐析剂为氯化钠, 其摩尔浓度为 2mol/L, 有机相与水相相比为 1:2, 振荡时间为 30min。萃取数据见表 4, 其平均分离系数为 3.33, 远高于所见报道的数据, 其四分组效应与图 1 相符, 四分组中每个分组的第 1 和第 2 个元素间的分离系数最大, 第 3 和第 4 个元素间的分离系数最小, 通过图 1 可以发现, 萃取剂 P227 对稀土离子的选择性较好, 可以有效的分离相邻的元素, 在 pH 值为 3.5 时效果较佳。

[0063] 表 4

[0064]

离子	萃合常数 (K <sub>ex</sub> )	分离系数 (β)	离子	萃合常数 (K <sub>ex</sub> )	分离系数 (β)
La <sup>3+</sup>	$8.36 \times 10^{-7}$	/	Tb <sup>3+</sup>	$7.51 \times 10^{-3}$	5.45
Ce <sup>3+</sup>	$7.65 \times 10^{-6}$	9.15	Dy <sup>3+</sup>	$1.74 \times 10^{-2}$	2.32
Pr <sup>3+</sup>	$2.36 \times 10^{-5}$	3.08	Ho <sup>3+</sup>	$3.07 \times 10^{-2}$	1.76
Nd <sup>3+</sup>	$2.87 \times 10^{-5}$	1.22	Y <sup>3+</sup>	$4.48 \times 10^{-3}$	1.46
Sm <sup>3+</sup>	$1.48 \times 10^{-4}$	5.15	Er <sup>3+</sup>	$8.28 \times 10^{-2}$	1.85
Eu <sup>3+</sup>	$5.86 \times 10^{-4}$	3.96	Tm <sup>3+</sup>	$2.76 \times 10^{-1}$	3.33
Gd <sup>3+</sup>	$1.38 \times 10^{-3}$	2.35	Yb <sup>3+</sup>	$7.89 \times 10^{-1}$	2.86
/	/	/	Lu <sup>3+</sup>	2.11	2.67

[0065] 实施例 6

[0066] 萃取剂 P227 在煤油中的浓度为 2mol/L, 含稀土离子的水相中的 pH 值为 3.5, 水相稀土离子浓度为 0.5mol/L, 盐析剂为氯化钠浓度为 2mol/L, 有机相与水相相比为 1:3, 振荡时间为 30min。其对稀土离子的分离效果较好, 可达到表 4 所示数据, 其平均分离系数为 3.33, 远高于所见报道的数据, 其四分组效应与图 1 相符, 四分组中每个分组的第 1 和第 2 个元素间的分离系数最大, 第 3 和第 4 个元素间的分离系数最小, 通过图 1 可以发现, 萃取剂 P227 对稀土离子的选择性较好, 可以有效的分离相邻的元素, 在 pH 值为 3.5 时效果较佳。

[0067] 实施例 7

[0068] 萃取剂 P227 在煤油中的浓度为 2.5mol/L, 含稀土离子的水相中的 pH 值为 4.5, 水相稀土离子浓度为 0.5mol/L, 盐析剂为氯化钠, 其摩尔浓度为 4mol/L, 有机相与水相相比为 5:1, 振荡时间为 10min。其对稀土离子的分离效果较好, 可达到表 2 所示数据, 其平均分离系数为 3.32, 远高于所见报道的数据, 其四分组效应与图 1 相符。

[0069] 实施例 8

[0070] 反萃酸度实验

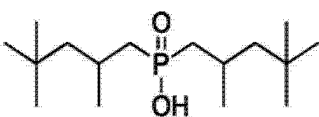
[0071] 所使用的萃取剂为 P227, 稀释剂为正十二烷, P227 的浓度为 1mol/L, 将有机相皂化后与含稀土离子的水相充分接触多次, 直至水相中稀土离子浓度不再发生变化, 此时有机相饱和, 将饱和的有机相用不同浓度的盐酸进行反萃取, 实验数据如表 4 所示, 通过表 5 数据发现, 该萃取体系的反萃取酸度较低, 最难反萃取的重稀土 Tm、Yb、Lu 在盐酸的摩尔浓度为 1mol/L ~ 1.8mol/L 时全部被反萃完全, 反萃取效果明显优于 P507 和 C272, 是目前所发现的反萃取最为优良的含膦有机萃取剂。同时, P227 对轻、中、重稀土离子的反萃取可以采用分段处理, 在盐酸浓度低于 0.1mol/L 时可以有效的分离出 La、Ce、Pr、Nd, 盐酸浓度在 0.1mol/L ~ 0.5mol/L 之间时分离中稀土 Sm、Eu、Gd、Tb、Dy, 盐酸浓度大于 0.8mol/L 时分离重稀土离子 Y、Ho ~ Lu。

[0072] 表 5

[0073]

/	/	盐酸浓度 (mol/L)										
		0.01	0.03	0.05	0.08	0.1	0.3	0.5	0.8	1	1.5	1.8
离子	负载量 mol/L	反萃取率 (%)										
La <sup>3+</sup>	0.17	12.5	25.4	80.2	95.7	100	100	100	100	100	100	100
Ce <sup>3+</sup>	0.16	10.9	24.8	78.6	93.7	100	100	100	100	100	100	100
Pr <sup>3+</sup>	0.18	9.8	24.6	70.1	90.4	100	100	100	100	100	100	100
Nd <sup>3+</sup>	0.18	9.0	23.9	69.8	88.6	100	100	100	100	100	100	100
Sm <sup>3+</sup>	0.16	8.8	22.9	68.7	84.9	100	100	100	100	100	100	100
Eu <sup>3+</sup>	0.17	8.5	21.3	60.2	83.5	95.2	100	100	100	100	100	100
Gd <sup>3+</sup>	0.17	7.4	20.6	58.7	80.9	94.5	100	100	100	100	100	100
Tb <sup>3+</sup>	0.18	4.6	18.5	35.6	66.8	80.9	99.8	100	100	100	100	100
Dy <sup>3+</sup>	0.16	2.65	12.3	20.9	55.6	72.8	93.8	100	100	100	100	100
Ho <sup>3+</sup>	0.18	1.96	8.6	18.6	49.8	60.8	89.9	100	100	100	100	100
Y <sup>3+</sup>	0.18	0.95	5.6	13.2	40.6	50.2	80.5	100	100	100	100	100
Er <sup>3+</sup>	0.17	0.76	4.8	8.9	30.8	46.7	70.8	99.8	100	100	100	100
Tm <sup>3+</sup>	0.18	-	3.7	8.6	29.5	40.4	68.9	88.7	96.7	100	100	100
Yb <sup>3+</sup>	0.18	-	1.7	4.3	19.4	20.8	36.9	70.5	80.5	90.7	100	100
Lu <sup>3+</sup>	0.18	-	-	3.2	10.1	20.1	40.4	60.7	76.5	80.4	94.8	100

[0074] 对比实施例 1

[0075] 萃取剂 Caynex272 其结构为  与 P227 结构相似, 在正

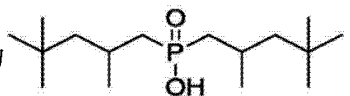
十二烷中的浓度为 0.5mol/L, 含稀土离子的水相中的 pH 值为 2.8, 水相稀土离子浓度为 0.01mol/L, 盐析剂为氯化钠, 其摩尔浓度为 1mol/L, 有机相与水相相比为 1:1, 振荡时间为 30min。萃取数据见表 5, 其对重稀土的分离效率较 P227 差。其平均分离系数为 2.31, 远低于 P227 的平均分离系数, 通过表 6 的数据也可发现, 所研究的萃取剂萃取稀土的  $K_{ex}$  均随镧系元素的原子序数而增大, 即离子半径的缩小而上升。邻近 P-C 原子附近支链的存在, 在一定程度上降低了萃取率, 但并非每种结构都能取得像 P227 一样的优越性能。不能有效的分离相邻的元素。

[0076] 表 6

[0077]

离子	萃合常数 ( $K_{ex}$ )	分离系数 ( $\beta$ )	离子	萃合常数 ( $K_{ex}$ )	分离系数 ( $\beta$ )
La <sup>3+</sup>	$9.13 \times 10^{-9}$	/	Tb <sup>3+</sup>	$5.47 \times 10^{-4}$	3.55
Ce <sup>3+</sup>	$1.46 \times 10^{-8}$	1.6	Dy <sup>3+</sup>	$1.22 \times 10^{-3}$	1.46
Pr <sup>3+</sup>	$8.80 \times 10^{-7}$	2.75	Ho <sup>3+</sup>	$2.76 \times 10^{-3}$	2.27
Nd <sup>3+</sup>	$4.05 \times 10^{-7}$	0.46	Y <sup>3+</sup>	$3.64 \times 10^{-3}$	1.32
Sm <sup>3+</sup>	$1.53 \times 10^{-6}$	3.78	Er <sup>3+</sup>	$5.36 \times 10^{-3}$	1.47
Eu <sup>3+</sup>	$2.73 \times 10^{-6}$	1.78	Tm <sup>3+</sup>	0.016	2.91
Gd <sup>3+</sup>	$1.54 \times 10^{-5}$	5.64	Yb <sup>3+</sup>	0.034	2.12
/	/	/	Lu <sup>3+</sup>	0.041	1.22

[0078] 对比实施例 2

[0079] 萃取剂 P507, 其结构为 , 在正十二烷中的浓度为 1mol/L,

含稀土离子的水相中的 pH 值为 3, 水相稀土离子浓度为 0.05mol/L, 盐析剂为氯化钠, 其摩尔浓度为 1mol/L, 有机相与水相相比为 1:1, 振荡时间为 30min。萃取数据见表 7, 其对重稀土的分离效率较 P227 差。其平均分离系数为 2.15, 是由于 pH 值较高, Gd 以后的元素 Tb-Lu、Y 的萃取率都大于 99%, 元素间的分离效果较差, 因此并非每种结构的萃取剂都能在特定 pH 值范围内取得像 P227 一样的优越性能。

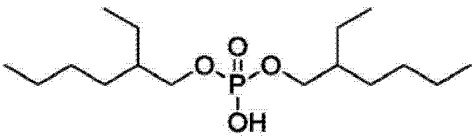
[0080] 表 7

[0081]

离子	萃合常数 ( $K_{ex}$ )	分离系数 ( $\beta$ )	离子	萃合常数 ( $K_{ex}$ )	分离系数 ( $\beta$ )
La <sup>3+</sup>	$4.71 \times 10^{-3}$	/	Tb <sup>3+</sup>	4.33	3.44
Ce <sup>3+</sup>	$9.09 \times 10^{-3}$	1.93	Dy <sup>3+</sup>	6.32	1.46

Pr <sup>3+</sup>	4.06 × 10 <sup>-2</sup>	4.46	Ho <sup>3+</sup>	8.03	1.27
Nd <sup>3+</sup>	4.09 × 10 <sup>-2</sup>	1.01	Y <sup>3+</sup>	8.19	1.02
Sm <sup>3+</sup>	1.24 × 10 <sup>-1</sup>	3.72	Er <sup>3+</sup>	8.76	1.07
Eu <sup>3+</sup>	2.16 × 10 <sup>-1</sup>	1.74	Tm <sup>3+</sup>	8.85	1.01
Gd <sup>3+</sup>	1.26	5.84	Yb <sup>3+</sup>	9.91	1.12
/	/	/	Lu <sup>3+</sup>	10.01	1.01

[0082] 对比实施例 3

[0083] 萃取剂 P204, 其结构为  在正十二烷中的浓度为

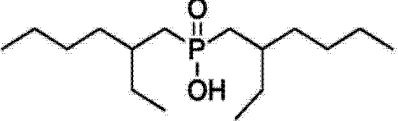
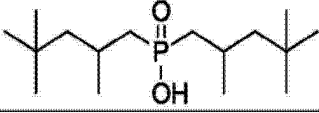
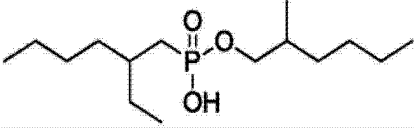
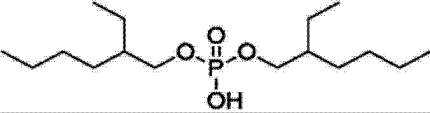
为 1mol/L, 含稀土离子的水相中的 pH 值为 3, 水相稀土离子浓度为 0.05mol/L, 盐析剂为氯化钠, 其摩尔浓度为 1mol/L, 有机相与水相相比为 1:1, 振荡时间为 30min。实验发现, P204 在该 pH 值范围萃取时, 除 La 的萃取率为 97.4%, 其它元素皆 100% 萃取到有机相中, 稀土离子间基本上没有分离效果, 可见该萃取剂并不适用在 pH 值为 3 时分离稀土离子。

[0084] 效果实施例

[0085] 不同萃取剂的饱和容量的比较, 其步骤包括: 将有机相(包括萃取剂及稀释剂)进行皂化, 然后与含稀土离子水相进行多次接触, 当水相稀土离子的浓度不再发生变化后, 表明该体系饱和。有机相的浓度为 1mol/L, 稀释剂为十二烷, 其中, 有机相与水相的相比为 1:2, 含稀土离子水相的 pH 值为 3.0, 振荡平衡的时间为 30min, 多次振荡后, 不同萃取剂的饱和容量见表 8。数据表明 P227 的饱和容量较大, 且完全饱和时, 不会出现乳化的现象, 分相速度快, 优于 P227 等其它萃取体系。

[0086] 表 8

[0087]

萃取剂	萃取剂浓度 (mol/L)	分相速度	是否有乳化	饱和容量
P227 	1	快	无	0.17mol/L
C272 	1	慢	易乳化	0.05mol/L
P507 	1	慢	接近饱和时 有乳化	0.13mol/L
P204 	1	慢	易乳化	0.16mol/L

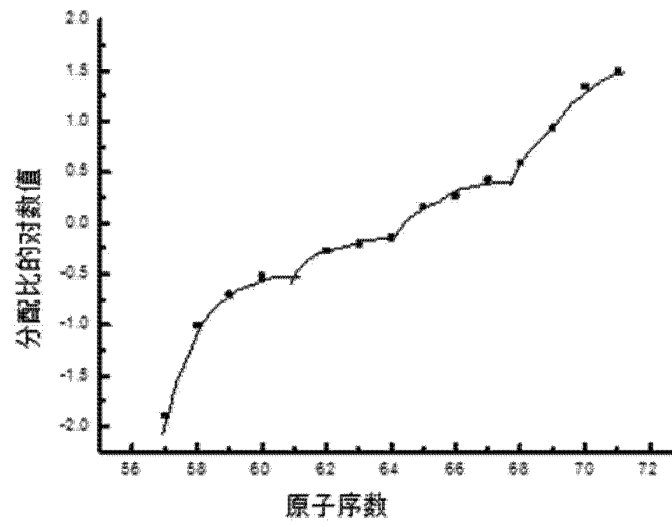


图 1