

新型稀土萃取剂研究现状与进展^{*}

牟苗苗, 陈广, 罗兴

(国土资源部 昆明矿产资源监督检测中心, 云南 昆明 650217)

摘要:介绍了国内外新型有机磷/膦类萃取剂、胺类萃取剂的结构特性与萃取性能, 其中重点叙述了二烷基次膦酸的结构特性与萃取性能, 并结合我国稀土资源湿法提取的实际情况指出了新型萃取剂的研究方向。

关键词:稀土; 萃取剂; 有机磷; 进展

中图分类号:TF845 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2015)04-0073-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2015.04.015

Research Status and Progress of the Novel Extractants of Rare Earth

MOU Miaomiao, CHEN Guang, LUO Xing

(Kunming Supervision & Examination Center of Mineral Resources, Ministry of Land Resources, Kunming 650217, Yunnan, China)

Abstract: The structural properties and extraction performances of new organophosphorus extractants and amine extractants are introduced briefly, which focuses on the structural characteristics and extraction performance of the dialkylphosphinic acid. The research direction of new extractants is pointed out combined with actual situation of wet extraction of rare earth resources in China.

Key words: rare earth; extraction agent; organophosphorus; progress

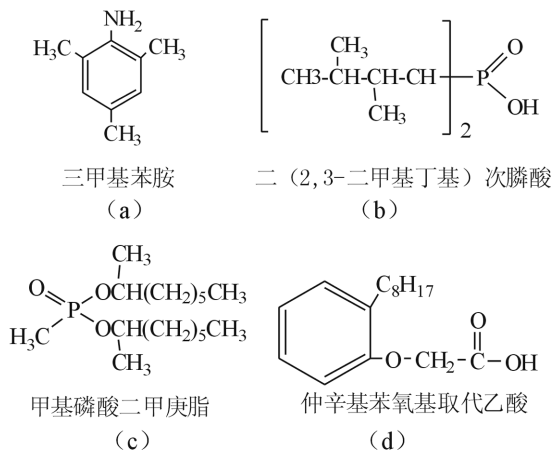
在19世纪初期,德国化学家W·Nernst在长期的试验基础上提出了最早的分配定律,为化学萃取方法提供了早期的理论基础。20世纪中叶,Warf成功地用TBP(磷酸三丁酯)从硝酸溶液中把四价铈从三价稀土中分离出来^[1]。随后几年研究人员用TBP-HNO₃体系将三价稀土元素彼此分离。美国科学家Peppard首次报道了用HDEHP[二(2-乙基己基)磷酸]萃取稀土元素后,经过近10年的大量基础和工艺研究,20世纪60年代后期,就在工业上实现了HDEHP萃取分离稀土元素^[2]。20世纪70年代初中国科学院上海有机化学研究所成功地在工业规模上合成了2-乙基己基磷酸单2-乙基己基

酯(简称P507),为工业化实现稀土元素的萃取分离提供了基础,也为有机磷萃取剂萃取稀土元素提供了参考。近年来国外专家研制出了具有较高性能的新型萃取剂,如Cyanex923^[3]、三甲基苯胺^[4]、单氮杂二苯并-18-冠醚^[5]等。我国科学家也研制出了具有我国资源特色的萃取剂,如二(2,3-二甲基丁基)次磷酸^[6]、甲基膦酸二甲庚酯(P350)、仲辛基苯氧基取代乙酸(CA-12)^[7]、仲碳伯胺(N1923)等,结构式如图1。目前稀土工业面临着资源贫化、三废治理困难等问题,而工业上又需更高纯度的稀土产品,为此,亟需开发具有更高效的新型稀土萃取剂。

^{*} 收稿日期:2015-07-02

作者简介:牟苗苗(1981-),女,工程师,主要从事选矿及湿法冶金工作。

按照萃取剂结构的不同,萃取剂主要分为有机磷(磷)萃取剂、胺类萃取剂及羧酸类萃取剂。目前我国对有机磷类、胺类萃取剂进行了广泛研究,其他新型萃取剂也有报道。如双磷酰基酸性磷萃取剂、二烷基次磷酸、3-氧戊二酰胺、酰胺茛醚类等,特别是近期以萃取剂的空间位阻效应为研究方向的二烷基次磷酸类萃取剂,其优越的萃取性能值得讨论。



(a) 三甲基苯胺; (b) 二(2,3-二甲基丁基)次磷酸; (c) 甲基磷酸二甲庚酯(P350); (d) 仲辛基苯氧基取代乙酸(CA-12)

图1 不同新型稀土萃取剂结构式

1 有机磷(磷)萃取剂

目前用于稀土萃取的有机磷(磷)萃取剂主要包括酸性有机磷(磷)萃取剂、中性磷类萃取剂。酸性有机磷(磷)萃取剂其配位基为 $\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 。萃取稀土离子时,萃取剂一般以二聚体的形式存在,它与稀土离子形成的电价键主要以 $\text{P}-\text{O}-\text{M}$ 为主。中性磷类萃取剂主要包括单磷酰基和多酰基中性磷萃取剂,与 P 原子相邻的基团决定了中性磷(磷)类萃取剂的萃取效果,因为它们主要是通过磷酰氧上的未配位孤电子对($\text{P}=\text{O}$)与稀土离子(M^{3+})进行配位。而有机磷萃取剂具有合成容易,萃取性能显著,对人体健康影响较小的特性,受到了国内外研究人员的青睐。

1.1 酸性有机磷(磷)萃取剂

此类萃取剂为有机弱酸,结构通常为 HL 或 H_2L_2 (L 为含碳基团),萃取剂机理为金属离子 Mn^{+} 与 H^{+} 交换,此类萃取剂对水相 pH 值反应敏感,工业生产中常常通过控制体系的 pH 值来对稀土元素进行分离提纯。

虽然目前稀土工业应用广泛的萃取剂为 P204、P507,结构式如图 2(a)、(b)。但它们存在着重稀土反萃取酸度高,稀土萃取分离系数小,选择性低等诸多问题。美国氰胺公司合成的新型酸性磷类萃取剂 Cyanex272(如图 2(c))的分离系数远远大于 P507,并且由于 Cyanex272 分子中的支链结构(2,4,4-三甲基戊基)的空间位阻效应,使得它在萃取稀土离子时的选择性上优于 P204 和 P507。加之 Cyanex272 分子结构中不含有酯氧原子,使得它的 pK_a 值比 P204 及 P507 大,从而使得 Cyanex272 萃取稀土所需的水相酸度低,反萃取更容易。Cyanex272 在稀土工业中萃取中、重稀土分离中突出效果引起了国内外稀土萃取剂研究人员的关注,其萃取容量小,萃取过程中易于乳化,且该产品目前大多数靠进口,国内自主生产的该产品纯度低,杂质多,很难达到所要求的萃取性能。国内外专家从酸性磷萃取剂的空间结构出发,合成了一系列具特殊结构的萃取剂,如烷基磷酸单烷基酯、双磷酰基酸性磷^[6]萃取剂等(图3),这些新型萃取剂具有一定的萃取效果,但它们综合性能不佳,而合成条件苛刻,限制其工业化应用。

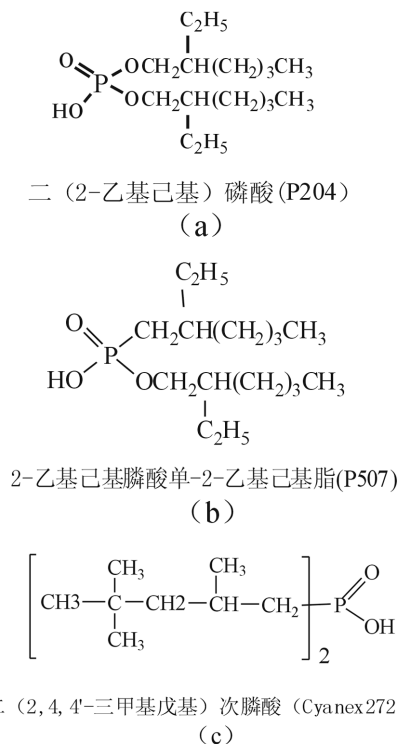
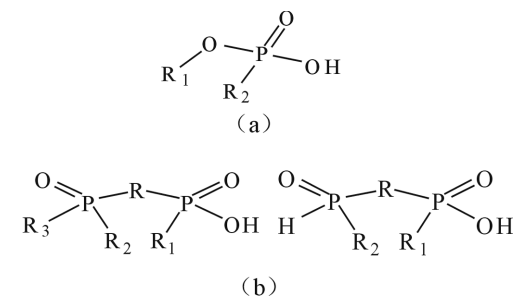


图2 萃取剂 P204、P507、Cyanex272 结构式



(a) 磷酸酯类萃取剂结构式; (b) 具有双磷酸基酸性磷萃取剂结构

图3 萃取剂结构式

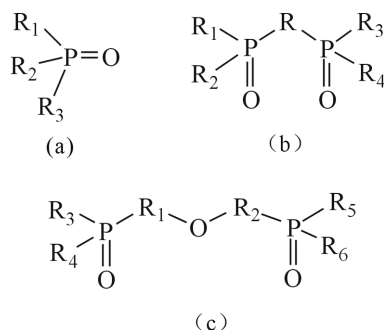
从有机磷(磷)萃取剂的空间位阻效应出发,近期国内科研人员合成出了一批萃取性能优于Cyanex272的新型酸性有机磷萃取剂。王俊莲^[4]用自由基加成法与格氏反应法合成了一系列高位阻双烷基次膦酸,并研究了二烷基次膦酸空间位阻与萃取效果的关系。文中指出,自由基加成法更容易合成高空间位阻的产物。二烷基结构中的烷基上的碳原子不能太大也不能太小,一般在10到5之间即可,二芳基次膦酸由于其极差的溶解性,一般不作为萃取剂。当烷基结构为3-甲基丁基(HYY-7)和3,3-二甲基丁基(HYY-3)时其萃取能力太强,几乎没有分离效果,但当烷基结构为2,4,4-三甲基戊基(Cyanex272)、1-甲基丁基(HYY-8)和环己基(HYY-11)时恰恰相反,具有一定分离性能,但萃取效果太差。只有二(2,3-二甲基丁基)次膦酸(HYY-2)表现出了良好的萃取与分离性能,此萃取剂不仅萃取重稀土铟、镱、镱能力几乎两倍于Cyanex272,而且对难分离重稀土元素Gd/Eu、Er/Y、Lu/Yb有较好选择性,分离性能优于P507,具有较高的借鉴价值。国内也有研究人员对二烷基次膦酸的萃取性能进行了研究^[9~10],但几乎均为萃取钴、镍等稀有金属,而对具有较大空间位阻的双烷基次膦酸萃取稀土的研究鲜有报道。王俊莲合成的二烷基次膦酸的结构简单,易于合成,酸性较P507弱,有望以此为出发点,通过调节烷基的结构,合成不对称二烷基次膦酸,从而对其萃取分离稀土性能进行调控。

1.2 中性磷类萃取剂

该类萃取剂的特点为萃取剂为中性有机磷化合物,被萃物为中性无机盐,萃取剂与被萃物以中性络合物的形式缔合。

目前研究的中性磷类萃取剂主要包括单磷酸基

和多酰基中性磷萃取剂^[11~12](图4)。与P原子相邻的基团决定了中性磷(磷)类萃取剂的萃取效果,因为它们主要是通过磷酸基上的未配位孤电子对(P=O)与稀土离子(M^{3+})进行配位。由于RO-基团电负性大于R-基团,其推电子能力减少了P=O中O上的电荷密度,使其同稀土配位的能力减弱。对于中性磷类萃取剂,R基团的空间效应很大程度上决定了萃取剂的萃取能力。袁承业等合成了多种异丙基磷酸二烷基酯,并研究了其对稀土的萃取性能^[13],指出当酯烷基的碳原子数目相同时,随着酯烷基支链化程度增强,萃取稀土元素的效果逐渐下降(如正辛基>2-乙基己基>1-甲基庚基),但当酯烷基为直链时,碳原子数目对萃取效果的影响并不明显。



(a) 单磷酸基中性磷萃取剂; (b) 烷基相连的双磷酸萃取剂; (c) 单醚双磷酸萃取剂

图4 中性磷类萃取剂结构式

具有两个磷酸基的中性磷萃取剂比单磷酸基中性磷萃取剂的萃取性能优越。再增加一个磷酸基,由于空间位阻和成环张力的影响,三个磷酸基的氧原子和两个醚基氧原子不能同时都与稀土离子配位,萃取性能反而下降。

其中(b)、(c)这些具有多萃取官能团的中性磷萃取剂结构较复杂,合成成本较高,考虑其在煤油中的溶解度,不适用于大规模应用于稀土的溶剂萃取分离中,多用于固相萃取分离高纯稀土。

2 胺类萃取剂

对于胺类萃取剂,目前主要研究的是酰胺类萃取剂。酰胺类萃取剂主要分为单酰胺类、酰亚胺类、3-氧戊二酰胺类、双酰胺类,结构如图5,由于其结构都增加了N-C=O结构,与其他胺类萃取剂相比,增加了配位原子的电负性,从而增加了配合物的稳

定性,其中主要的原因是双键上的氧原子参加了配位。酰胺类萃取剂的萃取性能和酸碱性有关,因为萃取剂本身的酸碱性也决定了萃取过程中使用酸性介质的强弱。研究表明,氮原子上的取代基直接决定了其酸碱性的强弱,取代基为长链烷基使其碱性增强,且连有烷基的数目越多碱性越强。

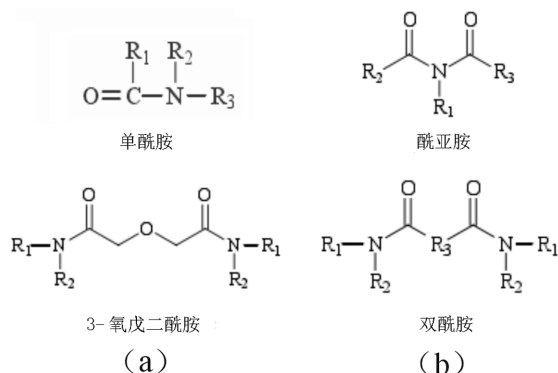


图5 酰胺萃取剂结构简式

国内许多研究人员通过分子设计及合成,改变单酰胺、双酰胺烷基结构,对其萃取稀土的性能进行了研究,它们均表现出突出的萃取效果^[14]。但用单酰胺萃取稀土时,存在许多的缺陷,特别是在稀土离子浓度达到一定值时容易产生三相,并且溶液酸度越大,效果越差。

当双酰胺中的 R_3 基团被氧原子取代后就成为3-氧戊二酰胺类,由于3-氧戊二酰胺类萃取剂的特殊结构,能与稀土离子进行配位,但目前对此类化合物的研究还很少。值得一提的是不对称3-氧戊二酰胺的萃取能力明显比对称3-氧戊二酰胺的萃取能力强。除了硝酸体系介质,3-氧戊二酰胺类萃取剂在其他的酸体系中的萃取效果均不佳,而稀土的湿法冶金会在各种酸介质环境中进行。而且此类萃取剂的稀释剂一般为有毒性的有机溶剂(二甲苯、四氯化碳等),不利于实际萃取操作。

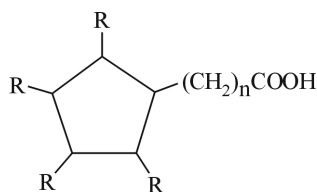
N原子上连有两个羰基的结构称为酰亚胺(单酰胺 R_3 基团变为羰基),能够与稀土金属进行配位形成较稳定的配合物结构。酰亚胺类萃取剂萃取稀土的研究也有报道,康文等^[15]合成了N-正丁基二乙酰亚胺(BDAI)对铈(III)的萃取,考察了酸度、盐析剂浓度、萃取剂浓度、温度、稀释剂对体系分配比的影响。指出萃取剂浓度为1.12 mol/L时铈被完全萃取。温度越低越有利于铈(IV)的萃取。随着

温度的降低,分配比不断增加,萃取效果越好。陆澄容等^[16]研究了亚磺酰基取代酰胺在硝酸介质中对稀土离子的萃取,得到两种萃取效果萃取部分稀土元素时优于磷酸三丁酯(TBP)的萃取剂[(2-乙基)己基- α -亚磺酰基-N,N-二正丁基乙酰胺和正丁基- α -亚磺酰基-N,N-二正丁基乙酰胺]。但该萃取剂对酸度较敏感,酸度的改变对萃取有一定影响,并对其对轻稀土元素的萃取效果远不如有机磷类萃取剂,但是该萃取剂合成困难,易分解,有毒,不利于工业生产。

总之,酰胺类萃取剂表现出了良好的萃取性能,具有很高的研究价值,但也具有很多的缺陷:合成流程复杂,饱和容量低,回收率小,需要大量盐析剂的同时也需有毒的稀释剂稀释才能萃取。

3 羧酸类萃取剂

有机羧酸曾是一种优良的稀土萃取剂,由于其结构上含有活泼氢,本身也是路易斯碱,使之既可作为阳离子交换剂,又可与金属离子配位。工业上用得最多的有机羧酸萃取剂是环烷酸,原因是其化学性质稳定,且饱和容量大,生产成本较低,正是环烷酸萃取剂的这些特点,我国很早就开始对环烷酸萃取稀土的应用行研究,薄其兵^[17]研究了仲辛基苯氧基乙酸(CA-12)(图1(b))萃取稀土的机理研究,指出CA-12是一种从三价稀土中分离钪的优良萃取剂。杜巧云^[18]等研究了以N,N'-二(十二烷基)乙二胺二乙酸(H2R2Y)为络合剂、氯仿作为稀释剂萃取稀土钪的研究,指出在适当的条件下其对 Nd^{3+} 的萃取率接近100%。田君等^[19]用环烷酸石油亚砷做萃取剂,用于混合氯化稀土溶液中萃取分离钪,在萃取过程中分相快,有机相流动性好,最终得到良好的萃取效果,环烷酸石油亚砷主要成分结构式如图6。



环烷酸

图6 环烷酸萃取剂结构式

羧酸类萃取剂在工业中一般和其他萃取剂混合使用,因为羧酸类萃取剂对稀土的分离因数较低。羧酸类萃取剂普遍的缺点是萃取酸度较低(一般PH 4~6),且易乳化,选择性较差。因此需研究开发新的更有效的羧酸类萃取剂。

4 其他萃取剂的开发研究

除了上述常用萃取剂外,国内外专家研究出了多种可用于萃取稀土的萃取剂,如螯合萃取剂、硫代磷酸萃取剂、酰胺类萃取剂等。新型螯合萃取剂一般具有一种或多种配位官能团,如 $C=N$ 、 $-C=O$ 、 $-O$ 等,但是大部分研究还是基于萃取核燃料^[20],但很少对稀土金属进行测试;二苯基二硫代磷酸(DP-DTPI)萃取铟和13种稀土元素的行为表明^[21],DP-DTPI是一种较好的分离铟和稀土元素的萃取剂,又一次说明含软配位原子的萃取剂对铟的萃取选择性要好于稀土元素,铟和铕的最大分离因数达到4:4,但萃取能力较弱;H Stephan等^[22]对酰胺类萃取剂进行了研究,得出了较为实用的研究成果,酰胺类萃取剂缺点之一是当体系酸度较高和(或)浓度较大时易出现三相,以脂肪烃为稀释剂时更为严重。

5 结语

以上新型萃取剂均是围绕与中心原子(如P、N、C)直接连接或在其附近的基团R作为研究,主要考察其支链化程度,考虑其空间位阻效应对萃取效果的影响。目前国内用到的稀土萃取剂主要为有机磷萃取剂,如P507、Cyanex 272、Cyanex 272具有极佳的萃取效果,但是目前几乎只能靠进口,而且价格昂贵。文中提到的二烷基次膦酸(HYY-2)具优良萃取性能,并且其合成原料来源广泛,易于合成且无毒,受到了极大的关注。国家对新型稀土萃取剂有提出了更高的要求,需寻找高效的绿色合成方法,特别是有机磷萃取剂的继续探索变得尤其重要。

参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土的溶剂萃取[M]. 北京:科学出版社,2010: 89-90.
- [2] 王良士. 非皂化萃取分离稀土、钍、铀过程机制及调控技术研究[D]. 北京:北京有色金属研究总院,2014.
- [3] Xiaoqi Sun, Bo Peng, Yang Ji, et al. The solid - liquid ex-

- traction of yttrium from rare earths by solvent (ionic liquid) impregnated resin coupled with complexing method[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 3(1): 61-68.
- [4] O. A. Desouky, A. M. Daher, Y. K. Abdel - Monem, et al. Liquid - liquid extraction of yttrium using primene - JMT from acidic sulfate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2009, 32(8): 313-317.
- [5] Sudhir R. Dave, Harjinder Kaur, Shobhana K. Menon. Selective solid - phase extraction of rare earth elements by the chemically modified Amberlite XAD - 4 resin with azacrown ether[J]. Reactive & Functional Polymers. 2010, 57: 692-698.
- [6] Junlian Wang, Shengming Xu, Linyan Li, et al. Synthesis of organic phosphinic acids and studies on the relationship between their structure and extraction - separation performance of heavy rare earths from HNO_3 solutions[J]. Hydrometallurgy, 2013, 21: 108-114.
- [7] Wei Wang, Hualing Yang, Yu Liu, et al. The application of biodiesel and sec - octylphenoxyacetic acid (CA - 12) for the yttrium separation[J]. Hydrometallurgy, 2011, 44(2): 47-52.
- [8] Turanov AN, Karandashev VK, Baulin VE. Extraction of lanthanides(III) from nitric acid solutions by selected bifunctional monoacidic organophosphorus compounds[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2007, 25: 165-186.
- [9] 许孙曲. 正辛基膦酸与二正辛基膦酸作金属萃取剂的比较[J]. 有色矿冶, 1995(3): 60.
- [10] Li Linyan, Xu Shengming, Ju Zhongjun, et al. Dialkyl phosphinic acids: synthesis and applications as extraction for nickel and cobalt separation[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2010, 20(suppl:1): 205-210.
- [11] Turanov AN, Karandashev VK, Baulin VE, et al. Extraction of lanthanides(III) from aqueous nitrate media with tetra - (p - tolyl) [(o - phenylene) oxymethylene] diphosphine dioxide[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2009, 27: 551-578.
- [12] Turanov AN, Karandashev VK, Sharova EV, et al. Extraction of lanthanides(III) from $HClO_4$ solutions with bis (diphenylphosphorylmethylcarbamoyl) alkanes[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2010, 28: 579-595.
- [13] 袁承业. 稀土萃取分离中有机配位体的结构空间效应[J]. 中国稀土学报, 1983(1): 13-24.
- [14] 田晓强, 冀克俭, 袁美龙, 等. N, N, N', N' - 四丁基二酰胺萃取 Tb(III) 的研究[J]. 化学研究与应用,

2005(6):822-824.

[15] 康文,刘峙嵘,李传茂,等.萃取剂 N-正丁基二乙酰亚胺的合成及其对铈(IV)的萃取行为[J].稀土,2006(3):57-60.

[16] 陆澄容.亚磺酰基取代酰胺的合成及其稀土配合物的合成、表征及反应性能[D].苏州:苏州大学,2003.

[17] 薄其兵,陆军,李德谦,等.仲辛基苯氧基乙酸从稀土中萃取分离铈及其机理[J].分析化学,2001,29(1):45-48.

[18] 杜巧云,刘春辉. N,N'-二(十二烷基)乙二胺二乙酸萃取铈的研究[J].稀土,2006(3):94-97.

[19] 田君,赵庆芳,尹敬群,等.用环烷酸石油亚砷从混合氯

化稀土溶液中萃取分离铈[J].湿法冶金,2001(1):37-40.

[20] Ruchi Shukla. Solvent extraction of metals with potassium-dihydro-bispyrazoly-borate[J]. Talanta, 2002, 57: 633-639.

[21] Higgins W A, Vogel P W, Craig W G. Aromatic phosphinic acids and derivatives[J]. Diphenylphosphinodithioic Acid and Its Derivative. J Am Chem Soc, 1955, 77: 1864 ~ 1866.

[22] H Stephan, K Gloe, J Beger. Liquid-liquid extraction of strontium with amido podands [J]. Sol. Extr and Ion Exch., 1991, 9(3):435-458.

河南方城县油坊庄钾长石矿选矿半工业化试验项目顺利实施

日前,中国地质调查局郑州矿产综合利用研究所南召野外试验基地承担的“河南方城县油坊庄钾长石矿选矿半工业化试验”项目正式实施。

受河南中力国际资源发展有限公司委托,郑州综合所承担了该公司的钾长石矿可选性试验,对方城县油坊庄钾长石矿进行半工业化试验,验证实验室工艺条件,确定合适的工艺流程,考查精矿品位、精矿产率、吨矿加工成本,为该矿工业化开发生产提供设计依据和技术支撑。据了解,该矿区为风化花岗岩型,含有 15%~20% 的钾长石斑晶和 80%~85% 的基质。其中,斑晶的主要矿物成分为微斜条纹长石,长石晶体外粘结有风化未解理完全的较细的长石、黑云母、角闪石和石英,斑晶直径约 20~80 mm,微斜长石约占 65%,斜长石约占 20%,石英约占 5%~10%。基质的主要矿物成分微斜长石约占 45%,斜长石约占 20%,石英约占 20%~25%。氧化铁含量大于 1%、氧化钛含量大于 0.2%,其烧成白度小于 20%,如不进行选矿加工,不能直接作为陶瓷和玻璃工业的原料。因此,必须对该矿进行选矿提纯以提高长石产品质量。

南召科研试验基地为国家十二五科技支撑计划《钾长石矿高效开发利用技术与示范工程》项目实施中形成的试验基地,试验规模 100 t/d,建有破碎系统、磨矿系统、磁选系统、过滤系统,主要承担矿产资源的扩大试验、半工业化试验技术研究。自建成 1 年来,该基地已承担社会委托项目 3 项,为企业在矿产资源开发利用技术支撑、设备选型与投资决策等方面做出了重要贡献。

(中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所 刘慧)