



稀土分离 AB/BC 分馏萃取理论的研究

钟学明, 李艳容, 徐玉娜, 刘俊辰

(南昌航空大学 环境与化学工程学院, 南昌 330063)

摘要: 为了建立 AB/BC 分馏萃取理论, 采用理论分析法建立 AB/BC 分馏萃取体系的基本关系式, 提出出口分量、出口分数、有效分离系数和萃取参数的计算方法。采用计算机动态仿真法研究 TmYb/YbLu 分馏萃取体系的产品纯度、出口分量、出口组成、分离系数和各级的两相组成。结果表明: 产品纯度相对误差在 $(-3.0 \sim 10.0) \times 10^{-7}$ 范围内, 萃取参数的计算方法是正确的; 当进料量为 1 mol/min 时, 出口分量误差在 $-50.0 \sim 50.0 \mu\text{mol}/\text{min}$ 范围内, 出口分量的计算结果是准确的; 出口组成的误差在 $(-15.0 \sim 10.0) \times 10^{-7}$ 范围内, AB/BC 分馏萃取理论是可靠的。萃取段有效分离系数的相对误差为 3.53%; 洗涤段有效分离系数的相对误差为 0.00%。

关键词: 稀土; 分馏萃取; AB/BC 分组分离; 基本关系式; 有效分离系数; 萃取参数; 动态仿真

文章编号: 1004-0609(2020)-03-0657-09

中图分类号: TF84

文献标志码: A

目前, 稀土元素作为现代高科技的物质基础, 其重要作用日益突出, 因此稀土分离对于稀土生产的影响尤为重要^[1]。溶剂萃取是工业化分离稀土元素的主要方法^[2-3]; 最常用的萃取分离方式是分馏萃取^[4-5]; 分馏萃取分离稀土正朝着高效化、高纯化和绿色化的方向发展^[6-7]。

1978 年, 徐光宪^[8-9]创建了串级萃取理论, 推导出了计算萃取级数的精确公式和最优萃取比方程, 提出了目前广泛用于稀土分馏萃取工艺设计的洗涤量和萃取量极值方程, 为我国稀土分离工业的迅速发展奠定了理论基础。分馏萃取分离稀土元素以消耗酸和碱为代价: 酸用作稀土分馏萃取的洗涤剂 and 反萃剂; 碱则用作皂化剂。由此可知, 降低稀土分馏萃取的酸碱消耗是永恒的研究主题。1978 年之后, 我国在稀土分馏萃取领域取得三次重要进展。第一次重要进展是 1986 年李标国等^[10]基于三元原料的中间组分在分馏萃取体系中形成积累峰^[11]而创建三出口分馏萃取。三出口分馏萃取适应于中间组分含量为最低的三元稀土原料, 两端出口获得纯产品, 中间出口获得中间组分的富集物。三出口分馏萃取理论在稀土分离工业上的应用, 明显降低了稀土分离的酸碱消耗^[12-13]。实际上, 分馏萃取分离稀土是通过酸碱消耗而产生的分离功来实现的^[14]。三出口分馏萃取是充分利用分离功而降低

酸碱消耗的典范。第二次重要进展是 1992 年建立的“AB/BC 分离流程”^[15-16]。与三出口分馏萃取不同, “AB/BC 分离流程”特别适用于中间组分含量为最高的三元稀土料液的分离。例如, 对从氟碳铈矿中获得的轻稀土混合物实施 LaCe/CePrNd 分离^[17-18], 以及从离子吸附型稀土矿中获得的铟镱镱混合物实施 TmYb/YbLu 分离^[19]。“AB/BC 分离流程”由 AB/BC 分组分离、A/B 分离与 B/C 分离三个分馏萃取体系组成; 而且, A/B 分离与 B/C 分离联动: B/C 分馏萃取体系的出口有机相全部用作 A/B 分馏萃取体系的稀土皂化有机相; 分取 A/B 分馏萃取体系的出口水相用作 B/C 分馏萃取体系的洗涤剂。因此, “AB/BC 分离流程”在实际应用后, 同样明显降低了稀土萃取分离的酸碱消耗。第三次重要进展是 2013 年建立的二进料口分馏萃取^[20-21]。二进料口分馏萃取适用于对稀土元素组成相同但是各元素含量有一定差异的两种原料实施 A/B 二元分离。与三出口分馏萃取类似, 二进料口分馏萃取体系凭借充分利用分离功而显著降低稀土分离的酸碱消耗。

“三出口分馏萃取”与“二进料口分馏萃取”均建立了相应的理论^[10, 13, 20]; “AB/BC 分离流程”中的“A/B 与 B/C 联动”也创建了“联动萃取理论”, 譬如, 程福祥等^[22-25]对“A/B 与 B/C”联动萃取理论进行了

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21461016); 江西省科技支撑计划资助项目(20132BBE50007, 20121BBG70006)

收稿日期: 2019-03-26; 修订日期: 2019-10-08

通信作者: 钟学明, 教授; 电话: 13767007671; E-mail: xuemingzhong@sina.com

深入研究, 阐明了联动萃取分离过程中邻级杂质比的变化规律, 建立了联动萃取的基本关系式, 提出了联动萃取的最优化衔接方法等。但是, 与 AB/BC 分馏萃取相关的研究仅限于最小萃取量的研究^[26], 其他方面的理论研究尚未见报道。鉴于 AB/BC 分馏萃取的科学意义和应用价值, 深入研究 AB/BC 分馏萃取理论显然是必要的。

1 动态仿真实验方法

李标国等^[27-28]建立了计算机动态仿真法, 该法已经成为研究稀土分馏萃取体系与验证稀土分离工艺设计的主要方法。与分液漏斗串级实验法相比较, 计算机动态仿真法不但实验时间更短、实验成本更低, 而且结果更准确、信息更丰富^[29]。

采用 VC++ 6.0 编写了 AB/BC 分馏萃取的计算机动态仿真程序。计算机动态仿真程序设定料液的进料量为 1 mol/min。1) 输入自变量: 输入料液中稀土元素的摩尔分数, 分离系数, 分离指标, 极值公式指数 $k^{[30]}$ 。2) 计算因变量: 由计算机按照程序计算出口分量, 出口分数, 出口组成(稀土组分的摩尔分数, 下同), 有效分离系数, 洗涤量, 萃取量, 各段混合萃取比, 以及各段级数。3) 输入控制参数: 输入萃取排数。4) 仿真动态过程: 由计算机按照程序完成填料, 萃取平衡, 物料转移, 进料液和出产品的操作计算。5) 数据输出: 输出指定萃取排数下的出口分量, 以及各级有机相和水相中稀土元素的摩尔分数。

2 AB/BC 分馏萃取理论

2.1 基本关系式

含有 ABC(A 表示易萃组分、B 表示中间萃组分、C 表示难萃组分)的三元物料进行 AB/BC 分馏萃取分离, 在水相出口获得含有 B 和 C 的分离产品 BC, 在有机相出口获得含有 A 和 B 的分离产品 AB。产品 BC 中含有一定量的杂质 A, 产品 AB 中也含有一定量的杂质 C。因此, 在分离指标中通常指定产品 AB 和产品 BC 的纯度。

对于 AB/BC 分馏萃取体系, 根据出口的组成可得:

$$f'_a = A_a + B_a + C_a \quad (1)$$

$$f'_o = A_o + B_o + C_o \quad (2)$$

式中: 下标“a”和“o”分别表示水相和有机相; f'_a 表示水相出口分数; f'_o 表示有机相出口分数; A_a 、 B_a 、 C_a 分别表示组分 A、B、C 在水相出口中的出口分量; A_o 、 B_o 、 C_o 分别表示组分 A、B、C 在有机相出口中的出口分量。由式(1)和(2)可知, AB/BC 分馏萃取体系有 6 个出口分量。为了计算出出口分数 f'_a 和 f'_o , 须先计算出这 6 个出口分量。

根据物料平衡可得:

$$A_a + A_o = f_A \quad (3)$$

$$B_a + B_o = f_B \quad (4)$$

$$C_a + C_o = f_C \quad (5)$$

式中: f 表示料液中的稀土组分的摩尔分数; f_A 、 f_B 、 f_C 分别为组分 A、B、C 在料液中的摩尔分数。

根据纯度的定义, 可得:

$$\frac{A_o + B_o}{A_o + B_o + C_o} = P_{AB} \quad (6)$$

$$\frac{B_a + C_a}{A_a + B_a + C_a} = P_{BC} \quad (7)$$

式中: P 表示纯度; P_{AB} 为有机相出口产品 AB 的纯度; P_{BC} 为水相出口产品 BC 的纯度。

在 AB/BC 分馏萃取分离之后, A/B 分馏萃取分离与 B/C 分馏萃取分离联动可得:

$$S_{AB}(A_o + B_o + C_o) = S_{BC}(A_a + B_a + C_a) \quad (8)$$

式中: S 表示萃取量; S_{AB} 为 A/B 分馏萃取分离的萃取量, S_{BC} 为 B/C 分馏萃取分离的萃取量。

根据串级萃取理论^[8, 30]可得:

$$S_{AB} = \frac{1}{\beta_{AB}^{k_{AB}} - 1} \quad (0 < k_{AB} < 1) \quad (9)$$

$$S_{BC} = \frac{1}{\beta_{BC}^{k_{BC}} - 1} + \frac{B_a}{A_a + B_a + C_a} \quad (0 < k_{AB} < 1) \quad (10)$$

式中: β 表示分离系数; β_{AB} 为组分 A 与 B 之间的分离系数, β_{BC} 为组分 B 与 C 之间的分离系数; k_{AB} 为 A/B 分馏萃取分离的极值公式指数; k_{BC} 为 B/C 分馏萃取分离的极值公式指数。

将式(9)和(10)代入式(8), 且与式(3)~(7)进行消元可得:

$$C_a = \frac{(W_{BC} + P_{BC})(P_{AB} - f_A - f_B) + S_{AB}f_C}{P_{AB} + P_{BC} - 1 + S_{AB} + W_{BC}} \quad (11)$$

$$C_o = f_C - C_a \quad (12)$$

$$B_a = \frac{P_{BC}(f_A + f_B - P_{AB}) + (P_{AB} + P_{BC} - 1)C_a}{1 - P_{AB}} \quad (13)$$

$$B_o = f_B - B_a \quad (14)$$

$$A_o = \frac{P_{AB}(f_B + f_C) - f_B + (1 - P_{AB})B_a - P_{AB}C_a}{1 - P_{AB}} \quad (15)$$

$$A_a = f_A - A_o \quad (16)$$

式(11)~(16)是计算 AB/BC 分馏萃取体系 6 个出口分量的公式。在计算出 6 个出口分量之后分别代入式(1)和(2), 进而计算出口分数 f'_a 和 f'_o 。

2.2 有效分离系数

为了提高多元稀土原料的分馏萃取工艺设计精度, 从而提出有效分离系数概念^[31-32]。有效分离系数实质上是多元原料在分馏萃取体系中的平均分离系数。截止今日, 计算多元稀土原料的分馏萃取体系中有效分离系数准确度最高的方法是平均摩尔分数法^[33-34]。AB/BC 分馏萃取分离涉及的是多元原料, 因此需要研究其有效分离系数。

在 AB/BC 分馏萃取体系的萃取段实现 A/BC 的分离, 根据平均摩尔分数法^[33]可得:

$$\alpha_{A/BC} = \beta_{BC} \times \frac{f_B + f_C / \beta_{AB}}{f_B + f_C / \beta_{AB}^2} \quad (17)$$

式中: $\alpha_{A/BC}$ 为 AB/BC 分馏萃取体系萃取段的有效分离系数。

在 AB/BC 分馏萃取体系的洗涤段实现 AB/C 的分离, 根据平均摩尔分数法^[33]可得:

$$\alpha_{AB/C} = \beta_{BC} \times \frac{f_B + f_A}{f_B + f_A / \beta_{AB}} \quad (18)$$

式中: $\alpha_{AB/C}$ 为 AB/BC 分馏萃取体系洗涤段的有效分离系数。

2.3 萃取参数的计算

AB/BC 分馏萃取体系的洗涤量 W 可以采用极值公式^[8, 30]来确定:

$$W = \frac{1}{\alpha^{k_{AB/BC}} - 1} \quad (0 < k_{AB/BC} < 1) \quad (19)$$

式中: $k_{AB/BC}$ 为 AB/BC 分馏萃取的极值公式指数; α 为 AB/BC 分馏萃取体系萃取段与洗涤段有效分离系数中的较小者, 即:

$$\alpha = \begin{cases} \alpha_{A/BC} & (\alpha_{A/BC} \leq \alpha_{AB/C}) \\ \alpha_{AB/C} & (\alpha_{A/BC} > \alpha_{AB/C}) \end{cases} \quad (20)$$

AB/BC 分馏萃取体系的萃取量 S 为:

$$S = W + f'_o \quad (21)$$

根据混合萃取比的定义, AB/BC 分馏萃取体系萃取段混合萃取比 E_M 和萃洗段混合萃取比 E'_M 分别为:

$$E_M = \frac{S}{1 + W} \quad (22)$$

$$E'_M = \frac{S}{W} \quad (23)$$

根据纯化倍数定义, 可得洗涤段纯化倍数 a 和萃取段纯化倍数 b 分别为:

$$a = \frac{P_{AB} / (1 - P_{AB})}{(f_A + f_B) / f_C} \quad (24)$$

$$b = \frac{P_{BC} / (1 - P_{BC})}{(f_B + f_C) / f_A} \quad (25)$$

根据多元稀土原料的分馏萃取体系级数计算公式^[35], 可得萃取段级数 n 和洗涤段级数 m 分别为:

$$n = \frac{\lg b}{\lg(\alpha_{A/BC} E_M)} + 2.303 \lg \left[\frac{b(1 - P_{AB})}{f_A} \right] \quad (26)$$

$$m = \frac{\lg a}{\lg(\alpha_{AB/C} / E'_M)} + 2.303 \lg \left\{ \frac{a(1 - P_{AB})}{f_C / [f_C + \alpha_{AB/C}(f_B + f_A)]} \right\} - 1 \quad (27)$$

3 动态仿真实验结果

以 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯(商品名为 P507)为萃取剂, 以异辛醇为有机相改性剂, 采用 P507-异辛醇分馏萃取 TmYb/YbLu 分离南方离子吸附型稀土矿分组获得的铥镱镱混合物水溶液。1) 输入自变量: 料液中稀土元素的摩尔分数分别为 $f_{Tm}=0.20$ 、 $f_{Yb}=0.75$ 、 $f_{Lu}=0.05$; 分离系数分别为 $\beta_{TmYb}=3.56$ 、 $\beta_{YbLu}=1.78$; 产品纯度分别为 $P_{TmYb}=0.999999$ 、 $P_{YbLu}=0.999999$; 极值公式指数分别为 $k_{TmYb}=0.9$ 、 $k_{YbLu}=0.6$ 、 $k_{TmYb/YbLu}=0.7$ 。2) 计算因变量: 水相出口分量分别为 $X_{Tm,a}=0.19999968$ mol/min、 $X_{Yb,a}=0.47375404$ mol/min、 $X_{Lu,a}=0.67$ μ mol/min, 有机相出口分量分别为 $Y_{Tm,o}=0.33$ μ mol/min、 $Y_{Yb,o}=0.27624596$ mol/min、 $Y_{Lu,o}=0.04999933$ mol/min; 出口分数分别为 $f'_a = 0.67375439$ 、 $f'_o = 0.32624561$; 水相出口组成(摩尔分数)分别为 $x_{Tm}=0.29684359$ 、 $x_{Yb}=0.70315541$ 、 $x_{Lu} = 10.0 \times 10^{-7}$, 有

机相出口组成(摩尔分数)分别为 $y_{Tm}=10.0 \times 10^{-7}$ 、 $y_{Yb}=0.84674230$ 、 $y_{Lu}=0.15325670$ ；萃取段有效分离系数 $\alpha_{TmYb/Lu}=1.87$ ，洗涤段有效分离系数 $\alpha_{Tm/YbLu}=3.66$ ；洗涤量 $W=1.81122520$ ，萃取量 $S=2.13747081$ ；萃取段混合萃取比 $E_M=0.76033425$ ，洗涤段混合萃取比 $E'_M=1.18012427$ ；萃取段级数 $n=31$ ，洗涤段级数 $m=12$ 。3) 输入控制参数：输入萃取排数 $r=1.0 \times 10^7$ 。

3.1 产品纯度

TmYb/YbLu 分馏萃取的产品纯度随萃取排数的变化如图 1 所示。图 1 中，横坐标为萃取排数的对数，纵坐标为纯度级 $-\lg(1-P)^{[20]}$ 。从图 1 可以发现，随着萃取排数增加，产品纯度迅速增加；当萃取排数=100 时，产品 YbLu 的纯度达到最高值 0.99999997。当萃取排数 ≥ 1000 时，产品纯度不再变化，标志着 TmYb/YbLu 分馏萃取体系进入平衡态。因此，AB/BC 分馏萃取体系是一种能够快速达到平衡态的体系。进入平衡态后，产品 TmYb 的纯度为 0.99999879，YbLu 的纯度为 0.99999997；与设定的分离指标相比较，TmYb 的纯度误差为 -2.1×10^{-7} ，纯度相对误差为 -2.1×10^{-7} ；YbLu 的纯度误差为 9.7×10^{-7} ，纯度相对误差为 9.7×10^{-7} 。实验结果表明：AB/BC 分馏萃取体系萃取参数计算方法是正确的。

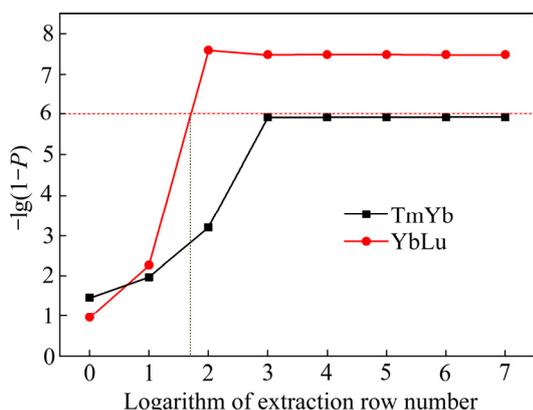


图 1 TmYb/YbLu 分馏萃取体系的产品纯度随萃取排数的变化

Fig. 1 Product purity of TmYb/YbLu fractional extraction system varying with extraction row number

3.2 出口分量

TmYb/YbLu 分馏萃取体系的出口分量随萃取排数的变化如图 2 所示。从图 2 中可以看出，当萃取排数 ≥ 1000 时出口分量不再变化，标志着 TmYb/YbLu 分馏萃取体系快速地进入了平衡态。图 2(a)中，平衡

态时水相出口分量为： $X_{Tm,a}=0.19999999 \text{ mol/min}$ ， $X_{Yb,a}=0.47375359 \text{ mol/min}$ ， $X_{Lu,a}=0.81 \text{ } \mu\text{mol/min}$ 。与理论值相比较，平衡态时水相出口分量的误差分别为： $\Delta X_{Tm,a}=-0.31 \text{ } \mu\text{mol/min}$ ， $\Delta X_{Yb,a}=0.45 \text{ } \mu\text{mol/min}$ ， $\Delta X_{Lu,a}=-0.14 \text{ } \mu\text{mol/min}$ ；水相出口分量 $X_{Tm,a}$ 、 $X_{Yb,a}$ 、 $X_{Lu,a}$ 的相对误差分别为 -16.0×10^{-7} 、 9.5×10^{-7} 、 -20.90% 。图 2(b)中，平衡态时有机相出口分量为： $Y_{Tm,o}=0.01 \text{ } \mu\text{mol/min}$ ， $Y_{Yb,o}=0.27624641 \text{ mol/min}$ ， $Y_{Lu,o}=0.04999919 \text{ mol/min}$ 。与理论值相比较，平衡态时有机相出口分量的误差分别为： $\Delta Y_{Tm,o}=0.32 \text{ } \mu\text{mol/min}$ ， $\Delta Y_{Yb,o}=-0.45 \text{ } \mu\text{mol/min}$ ， $\Delta Y_{Lu,o}=0.14 \text{ } \mu\text{mol/min}$ ；有机相出口分量的 $Y_{Tm,o}$ 、 $Y_{Yb,o}$ 、 $Y_{Lu,o}$ 的相对误差分别为 96.97% 、 -16.0×10^{-7} 、 28.0×10^{-7} 。虽然平衡态水相出口分量 $X_{Lu,a}$ 和有机相出口分量 $Y_{Tm,o}$ 的相对误差较大，但是水相出口分量 $X_{Lu,a}$ 和有机相出口分量 $Y_{Tm,o}$ 是可以忽略的分量^[10]。4 个主要的出口分量 $X_{Tm,a}$ 、 $X_{Yb,a}$ 、 $Y_{Yb,o}$ 、 $Y_{Lu,o}$ 的相对误差在 $(-20.0 \sim 30.0) \times 10^{-7}$ 范围内，相对误差非常非常小。此外，出口分量的误差在 $-50.0 \sim 50.0 \text{ } \mu\text{mol/min}$ 范围内，相对于进料量为

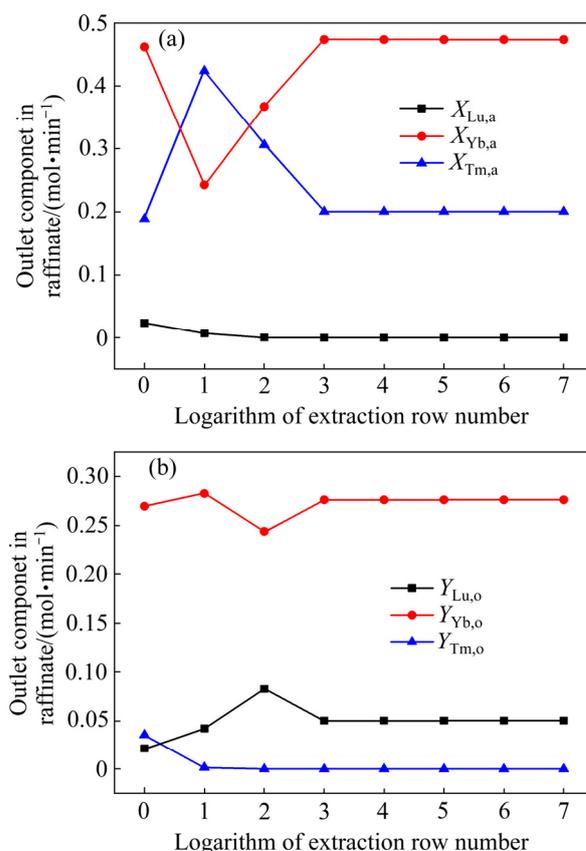


图 2 TmYb/YbLu 分馏萃取体系的出口分量随萃取排数的变化

Fig. 2 Outlet component of TmYb/YbLu fractional extraction system varying with extraction row number: (a) Aqueous phase; (b) Organic phase

1 mol/min 而言, 出口分量的误差也是非常非常小。因此, AB/BC 分馏萃取体系出口分量的计算结果是准确的。

3.3 出口组成

TmYb/YbLu 分馏萃取体系的出口组成随萃取排数的变化如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 当萃取排数 ≥ 1000 时出口组成不再变化。图 3(a)中, 平衡态时水相出口组成(摩尔分数)为: $x_{Tm}=0.29684406$, $x_{Yb}=0.70315473$, $x_{Lu}=12.1 \times 10^{-7}$ 。与理论值相比较, 平衡态时水相出口组成(摩尔分数)误差分别为: $\Delta x_{Tm}=-4.7 \times 10^{-7}$, $\Delta x_{Yb}=6.8 \times 10^{-7}$, $\Delta x_{Lu}=-2.1 \times 10^{-7}$ 。图 3(b)中, 平衡态时有机相出口组成(摩尔分数)为: $y_{Tm}=0.3 \times 10^{-7}$, $y_{Yb}=0.84674369$, $y_{Lu}=0.1532563$ 。与理论值相比较, 平衡态时有机相出口组成(摩尔分数)误差分别为: $\Delta y_{Tm}=9.7 \times 10^{-7}$, $\Delta y_{Yb}=-13.9 \times 10^{-7}$, $\Delta y_{Lu}=4.0 \times 10^{-7}$ 。平衡态时出口组成(摩尔分数)的误差在 $(-15.0 \sim 10.0) \times 10^{-7}$ 范围内, 表明实验结果与理论值高度吻合, AB/BC 分馏萃取理论是可靠的。

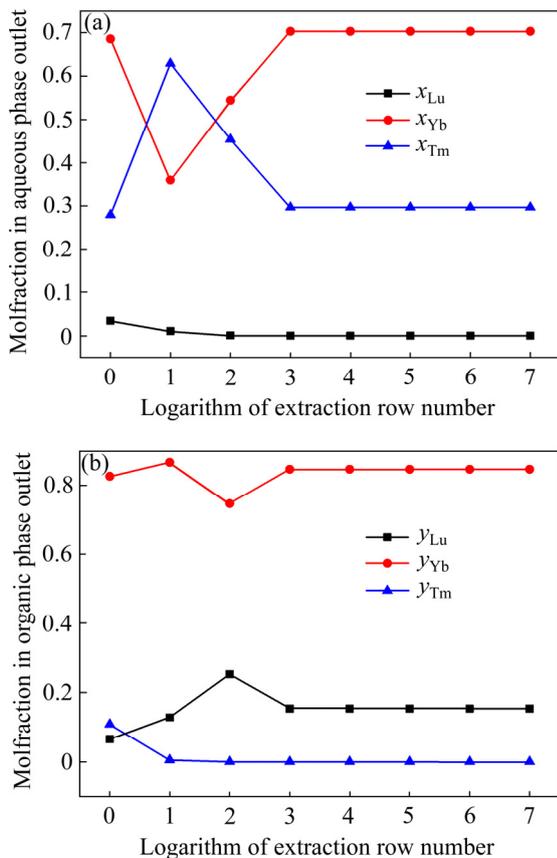


图 3 TmYb/YbLu 分馏萃取体系的出口组成随萃取排数的变化
Fig. 3 Outlet composition of TmYb/YbLu fractional extraction system varies with extraction row number: (a) Aqueous phase; (b) Organic phase

3.4 分离系数

TmYb/YbLu 分离的分离系数在分馏萃取体系中的变化如图 4 所示。图 4(a)中, 萃取段 TmYb/Lu 的分离系数的最小值为 1.80, 最大值为 1.88, 平均值为 1.81。与萃取段平均值分离系数相比较, 式(16)计算的有效分离系数的相对误差为 3.21%。图 4(b)中, 洗涤段 Tm/YbLu 的分离系数的最小值为 3.63, 最大值为 3.81, 平均值为 3.66。与洗涤段平均值分离系数相比较, 式(17)计算的有效分离系数的相对误差为 0.00%。由此可知, 有效分离系数计算公式是合理的。

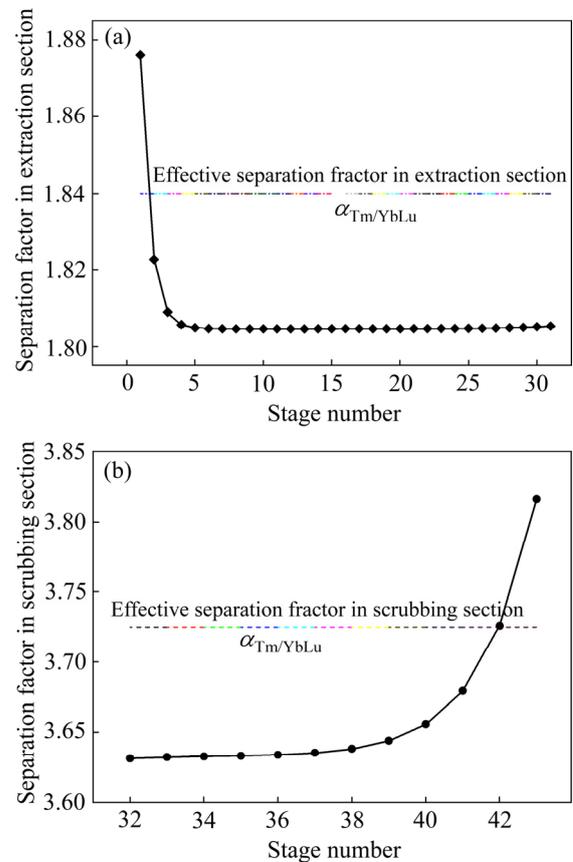


图 4 TmYb/YbLu 分馏萃取体系中分离系数随萃取级序号的变化
Fig. 4 Separation factor in TmYb/YbLu fractional extraction system varies with stage number: (a) Extraction section; (b) Scrubbing section

3.5 平衡态各级组成

图 5 所示为 TmYb/YbLu 分馏萃取体系平衡态的各级水相和有机相中稀土组成。对于二元稀土水性料液, 第 $n+1$ 级(第 n 级为进料级)的水相组成与料液的组成相同或最接近。图 5 中, 进料级为 31 级, 第 32 级水相组成为 $x_{Tm}=0.09189214$ 、 $x_{Yb}=0.88243780$ 、 $x_{Lu}=0.02567006$ 。与给定的铟镱镧水性料液中稀土元素

的摩尔分数有明显差异。随着萃取级序号增加,水相和有机相中的 Tm 的摩尔分数逐渐减小,即最大值在第 1 级,最小值在倒数第 1 级,遵循递减规律。水相和有机相中的 Yb 的摩尔分数在进料级均出现极小值,在萃取段和洗涤段均有极大值,在两端出口有极小值。随着萃取级序号增加,水相和有机相中的 Lu 的摩尔分数逐渐增大,即最小值在第 1 级,最大值在倒数第 1 级,遵循递增规律。

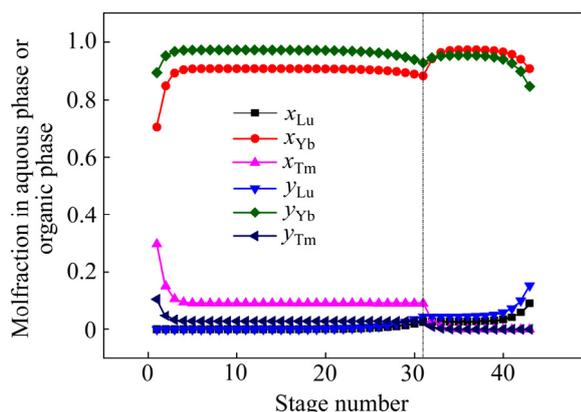


图 5 TmYb/YbLu 分馏萃取体系中各级水相及有机相的稀土组成

Fig. 5 Composition of rare earth in aqueous phase or organic phase at each stage of TmYb/YbLu fractional extraction system

4 结论

1) 产品 TmYb 的纯度相对误差为 -2.1×10^{-7} , 产品 YbLu 的纯度相对误差为 9.7×10^{-7} 。产品纯度的相对误差表明萃取参数的计算方法是正确的。

2) 对于进料量为 1 mol/min 的基准体系, 出口分量的误差非常非常小, 误差在 $-0.5 \sim 0.5 \mu\text{mol}/\text{min}$ 范围内。出口分量的误差表明出口分量的计算结果是准确的。

3) 平衡态时出口组成与理论值高度吻合, 出口组成(摩尔分数)的误差在 $(-15.0 \sim 10.0) \times 10^{-7}$ 范围内, 表明 AB/BC 分馏萃取理论是可靠的。

4) 萃取段有效分离系数的相对误差为 3.20%; 洗涤段有效分离系数的相对误差为 0.00%。因此, 有效分离系数计算公式是合理的。

5) 产品纯度、出口分量和出口组成研究表明, AB/BC 分馏萃取体系是一种能够快速达到平衡态的体系。

6) 与二元 A/BC 分馏萃取体系的情况不同, 在 AB/BC 分馏萃取体系中第 $n+1$ 级的水相组成与原料的

组成存在明显差异。

7) 在 AB/BC 分馏萃取体系中, 组分 A 在水相和有机相中的摩尔分数遵循递增规律; 水相和有机相中组分 B 的摩尔分数在进料级和两端出口出现极小值, 在萃取段和洗涤段均有极大值; 组分 C 在水相和有机相中的摩尔分数遵循递减规律。

REFERENCES

- [1] WANG Xiang-lan, LI Wei, LI De-qian. Extraction and stripping of rare earths using mixtures of acidic phosphorus based reagents[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(5): 413-415.
- [2] WANG Jun-lian, XIE Mei-ying, WANG Hua-jun, XU Sheng-ming. Solvent extraction and separation of heavy rare earths from chloride media using nonsymmetric (2,3-dimethylbutyl) (2,4,4'-trimethylpentyl)phosphinic acid[J]. Hydrometallurgy, 2017, 167: 39-47.
- [3] YUN C Y, LEE C, LEE G G, JO S, SUNG S W. Modeling and simulation of multicomponent solvent extraction processes to purify rare earth metals[J]. Hydrometallurgy, 2016, 159: 40-45.
- [4] XIE Feng, ZHANG Ting-an, DREISINGER D, DOYLE F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions[J]. Minerals Engineering, 2014, 56(1): 10-28.
- [5] YANG Hui, XU Fang-ping, LU Rong-xiu, DING Yong-quan. Component content distribution profile control in rare earth countercurrent extraction process[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(1): 192-198.
- [6] LIAO Chun-sheng, WU Sheng, CHENG Fu-xiang, WANG Song-ling, LIU Yan, ZHANG Bo, YAN Chun-hua. Clean separation technologies of rare earth resources in China[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(4): 331-336.
- [7] XIAO Yan-fei, LONG Zhi-qi, HUANG Xiao-wei, FENG Zong-yu, CUI Da-li, WANG Liang-shi. Study on non-saponification extraction process for rare earth separation[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(5): 512-516.
- [8] 徐光宪. 串级萃取理论 I: 最优化方程及其应用[J]. 北京大学学报(自然科学学版), 1978(1): 51-66.
- [9] XU Guang-xian. Theory of counter current extraction I: Equations of optimization and their applications[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1978(1): 51-66.
- [9] 徐光宪. 串级萃取理论 II: 纯度对数求解法[J]. 北京大学

- 学报(自然科学学版), 1978(1): 67-75.
- XU Guang-xian. Theory of counter current extraction II: Determination of the number of stages by the method of Log purity plot[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1978(1): 67-75.
- [10] 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[J]. 稀土, 1986, 7(6): 8-14.
- LI Biao-guo, YAN Chun-hua, QIAO Shu-ping, XU Guang-xian. New development of theory of countercurrent extraction: optimized design sample of three-out separation process[J]. Chinese Rare Earths, 1986, 7(6): 8-14.
- [11] 李标国, 严纯华, 乔书平, 徐光宪. 串级萃取理论VII: 三组份体系动态过程的研究[J]. 中国稀土学报, 1985, 3(3): 20-26.
- LI Biao-guo, YAN Chun-hua, QIAO Shu-ping, XU Guang-xian. Theory of countercurrent extraction VII: Dynamic equilibrium in three component system[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 1985, 3(3): 20-26.
- [12] 严纯华, 廖春生, 贾江涛, 吴声, 李标国. 中钷富铈稀土矿萃取分离流程的经济技术指标比较[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(3): 256-262.
- YAN Chun-hua, LIAO Chun-sheng, JIA Jiang-tao, WU Sheng, LI Biao-guo. Comparison of the economical and technical indices on rare earth separation processes of ion-adsorptive deposit by solvent extraction[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 1999, 17(3): 256-262.
- [13] 胡启阳, 余新活. 三组份萃取三出口分离工艺设计[J]. 稀土, 1990, 11(5): 9-17.
- HU Qi-yang, YU Xin-huo. The design of three-out separation process for the three components[J]. Chinese Rare Earths, 1990, 11(5): 9-17.
- [14] 廖春生, 程福祥, 吴声, 严纯华. 串级萃取理论的发展历程及最新进展[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(1): 1-8.
- LIAO Chun-sheng, CHENG Fu-xiang, WU Sheng, YAN Chun-hua. Review and recent progresses on theory of countercurrent extraction[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2017, 35(1): 1-8.
- [15] 邓佐国, 徐廷华, 胡建康, 杨凤丽. 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.
- DENG Zuo-guo, XU Ting-hua, HU Jian-kang, YANG Feng-li. Interpretations of fuzzy linkage extraction technology[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(1): 10-12.
- [16] 胡建康. 依靠技术创新, 实现节能减排: 稀土分离过程的技术创新与实践[J]. 稀土信息, 2008(9): 18-19.
- HU Jian-kang. Energy conservation and emission reduction through technological innovation: Technological innovation and practice in rare earth separation process[J]. Rare Earth Information, 2008(9): 18-19.
- [17] 赵治华, 姜晓丽, 胡刚, 郑健, 李俊林, 王新宇. 白云鄂博稀土矿联动萃取分离流程的经济技术指标比较[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(1): 70-76.
- ZHAO Zhi-hua, JIANG Xiao-li, HU Gang, ZHENG Jian, LI Jun-lin, WANG Xin-yu. Economic technological indexes comparison of hyperlinked separation process for Baiyunebo rare earth mine[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2016, 34(1): 70-76.
- [18] 韩旗英. 轻稀土萃取分离工艺技术经济评价[J]. 中国稀土学报, 2013, 31(4): 399-404.
- HAN Qi-ying. Technical and economical evaluation on separation process of light rare earth[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2013, 31(4): 399-404.
- [19] 杨凤丽, 邓佐国, 徐廷华. 铈镨富集物萃取分离优化工艺与传统工艺分析比较[J]. 江西理工大学学报, 2007, 28(3): 6-9.
- YANG Feng-li, DENG Zuo-guo, XU Ting-hua. Comparison between optimized process and traditional process of the enriched oxides of thulium, ytterbium and lutecium by solvent extraction[J]. Journal of Jiangxi University of Science and Technology, 2007, 28(3): 6-9.
- [20] 钟学明. 二进料口分馏萃取体系理论与动态特性[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(10): 2205-2213.
- ZHONG Xue-ming. Theory and dynamic characteristics of fractional extraction system with two inlets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(10): 2205-2213.
- [21] 钟学明, 吴少林, 吴跃辉. 二进料口分馏萃取分离稀土的工艺方法: 中国专利, CN103421965B[P]. 2014-10-01.
- ZHONG Xue-ming, WU Shao-lin, WU Yue-hui. Process method of fractional extraction with two inlets for the separation of rare earths: Chinese Patent, CN103421965B[P]. 2014-10-01.
- [22] 程福祥, 吴声, 廖春生, 严纯华. 串级萃取理论之联动萃取分离工艺设计: I、串级萃取分离过程的邻级杂质比[J]. 中国稀土学报, 2018, 36(3): 292-300.
- CHENG Fu-xiang, WU Sheng, LIAO Chun-sheng, YAN Chun-hua. Countercurrent extraction theory: Process design of hyperlink extraction separation I: Adjacent stage impurity ratio of countercurrent extraction separation[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2018, 36(3): 292-300.

- [23] 程福祥, 吴 声, 廖春生, 严纯华. 串级萃取理论之联动萃取分离工艺设计: II、出口联动分离单元基本关系式[J]. 中国稀土学报, 2018, 36(4):437-449.
CHENG Fu-xiang, WU Sheng, LIAO Chun-sheng, YAN Chun-hua. Countercurrent extraction theory: Process design of hyperlink extraction separation II: Optimum equations of outlet-hyperlink separation units[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2018, 36(4): 437-449.
- [24] 程福祥, 吴 声, 廖春生, 严纯华. 串级萃取理论之联动萃取分离工艺设计: III、进料级联动分离单元基本关系式[J]. 中国稀土学报, 2018, 36(5): 571-582.
CHENG Fu-xiang, WU Sheng, LIAO Chun-sheng, YAN Chun-hua. Countercurrent extraction theory: Process design of hyperlink extraction separation III: Optimum equations of feeding-stage hyperlink separation units[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2018, 36(5): 571-582.
- [25] 程福祥, 吴 声, 廖春生, 严纯华. 串级萃取理论之联动萃取分离工艺设计: IV、分离单元间的最优化衔接 [J]. 中国稀土学报, 2018, 36(6): 672-680.
CHENG Fu-xiang, WU Sheng, LIAO Chun-sheng, YAN Chun-hua. Countercurrent extraction theory: Process design of hyperlink extraction separation IV: Optimization of hyperlinks between separation units[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2018, 36(6): 672-680.
- [26] CHENG Fu-xiang, WU Sheng, LIU Yan, WANG Song-ling, ZHANG Bo, LIAO Chun-sheng, YAN Chun-hua. Minimum amount of extracting solvent for AB/BC countercurrent separation using aqueous feed[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 131: 8-13.
- [27] 李标国, 徐光宪. 串级萃取理论: 动态平衡的计算和程序设计[J]. 稀有金属, 1980(1): 1-12.
LI Biao-guo, XU Guang-xian. The dynamic equilibrium calculation and program design for theory of countercurrent extraction[J]. Rare Metals, 1980(1): 1-12.
- [28] 李标国, 严纯华, 乔书平, 徐光宪. 串级萃取理论VIII: 两组分串级萃取体系回流过程的研究[J]. 中国稀土学报, 1986, 4(2): 1-7.
LI Biao-guo, YAN Chun-hua, QIAO Shu-ping, XU Guang-xian. Theory of countercurrent extraction VIII: Reflux method for starting a cascade of two component system[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 1986, 4(2): 1-7.
- [29] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 655-689.
XU Guang-xian. Rare earth[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 614-689.
- [30] 徐光宪, 李标国, 严纯华. 串级萃取理论的进展及其在稀土工艺中的应用[J]. 稀土, 1985, 6(1): 56-67.
XU Guang-xian, LI Biao-guo, YAN Chun-hua. Development of theory of countercurrent extraction and its applications in rare earth technology[J]. Chinese Rare Earths, 1985, 6(1): 56-67.
- [31] 严纯华. 稀土萃取分离工艺的一步放大[D]. 北京: 北京大学, 1988.
YAN Chun-hua. One step magnification of extraction separation technology for rare earths[D]. Beijing: Beijing University, 1988.
- [32] 王熏铭. 三组分串级萃取分离体系中广义分离系数的研究[C]//全国第一届溶剂萃取会议论文摘要. 北京, 1985: 166.
WANG Xun-ming. Study on the effective separation factor for three-component in countercurrent extraction system[C]// Abstracts of the First Solvent Extraction Conference of China. Beijing, 1985: 166.
- [33] 钟学明. 多组分稀土串级萃取有效分离系数的理论分析[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1926-1930.
ZHONG Xue-ming. Theoretical analysis of effective separation factor for multi-component rare earths in countercurrent extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(10): 1926-1930.
- [34] 钟学明. 多组分有效分离系数计算方法的准确度比较[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版), 2009, 23(1): 56-59.
ZHONG Xue-ming. The accuracy comparison of calculation method of effective separation factor for multi-components[J]. Journal of Nanchang Hangkong University (Natural Sciences), 2009, 23(1): 56-59.
- [35] 丁永权, 喻 民, 刘正平, 陈立红. 多组份稀土体系串级萃取分离理论级数计算公式[J]. 稀土, 2003, 23(1): 56-59.
DING Yong-quan, YU Min, LIU Zheng-ping, CHEN Li-hong. Formulae for calculating the number of stages in multi-component rare earth cascade extraction[J]. Chinese Rare Earths, 2003, 23(1): 56-59.

Study on theory of AB/BC fractional extraction for rare earth separation

ZHANG Xue-ming, LI Yan-rong, XU Yu-na, LIU Jun-chen

(School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: In order to establish the theory of AB/BC fractionation extraction, the basic relations of AB/BC fractionation extraction were established by theoretical analysis method. And then, the calculation method of outlet components, outlet ratios, effective separation factors and extraction parameters were presented. The product purity, outlet components, outlet composition, separation factors and rare earth composition both in aqueous and organic phase at every stage of TmYb/YbLu fractionation extraction system were studied by computer dynamic simulation. The results show that the relative error of product purity is within the range from -0.000030% to 0.00010% , so the calculation method of extraction parameters is correct. The error of the outlet components is within the range from -0.0000005 mol/min to 0.0000005 mol/min when the feed amount is 1mol/min, hence the calculation result of the outlet components is accurate. The error of the composition of the outlet is within the range from -0.0000015 to 0.0000010 , therefore, the theory of AB/BC fractionation extraction is reliable. The relative error of the effective separation factor in the extraction section is 3.53%, while the relative error in the scrubbing section is 0.00 %.

Key words: rare earth; fractional extraction; AB/BC group separation; basic relations; effective separation factor; extraction parameter; computer dynamic simulation

Foundation item: Project(21461016) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects (20132BBE50007, 20121BBG70006) supported by the Science and Technology Support Program of Jiangxi Province, China

Received date: 2019-03-26; **Accepted date:** 2019-10-08

Corresponding author: ZHONG Xue-ming; Tel: +86-13767007671; E-mail: xuemingzhong@sina.com

(编辑 何学锋)