

多组分稀土串级萃取有效分离系数的理论分析

钟学明

(南昌航空大学 环境与化学工程学院, 南昌 330063)

摘 要: 通过数学表达式研究多组分稀土串级萃取有效分离系数的理论规则, 提出计算有效分离系数的平均分数法, 对等效组分法、产品分数法和平均分数法计算结果进行理论分析。结果表明: 有效分离系数存在极值规则、比例规则和权重规则; 只有平均分数法完全遵循极值规则、比例规则和权重规则; 平均分数法的计算结果, 介于极大值和极小值之间, 而且随组分摩尔分数变化的趋势是合理的: 平均分数法计算的极值误差为 0; 与等效组分法和产品分数法相比, 在整个空间分布中平均分数法的准确度明显更高。

关键词: 多组分; 稀土; 串级萃取; 有效分离系数; 理论规则; 平均分数法

中图分类号: TF 804.2

文献标识码: A

Theoretical analysis of effective separation factor for multi-component rare earths in countercurrent extraction

ZHONG Xue-ming

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

Abstract: The theoretical rules for effective separation factor of multi-component rare earths in counter-current extraction were investigated by mathematical expression. The average fraction method to calculate effective separation factor was presented. Theoretical analyses were made to the calculation results by equivalent component method (EC), product fraction method (PF) and average fraction method (AF). The results show that there are Rule Extremum, Rule Proportion and Rule Weight for the factor. Only average fraction method could completely follow these three rules. The calculation results by average fraction method range between the maximum and minimum, and the movement trends of calculation results are in reason along with component mole fractions. The errors of extremums by average fraction method are 0. In the entire space range the average fraction method is much more accurate than the others.

Key words: multi-component; rare earth; countercurrent extraction; effective separation factor; theoretical rule; average fraction method

从含有若干个组分的原料中, 欲获得 n 个分离产品, 至少需要经过 $n-1$ 个萃取分离体系才能实现。稀土元素在现代材料生产中的地位和作用日益重要^[1], 稀土元素的分离倍受关注。稀土元素的化学和物理性质十分相近, 其分离是分离化学中的一大难题^[2]。溶剂萃取是分离稀土元素最有效的方法之一^[3]。稀土原料中常常共存 15 个难分离的稀土元素, 工业上多采用串级萃取工艺进行分离^[2-4], 而且萃取工艺中多数分离

体系是多组分稀土的分离^[5-6]。对于多组分的萃取工艺设计, 早期是简单地视作“二组分”来处理^[7-8]。研究发现, 这种简单的处理方法, 使所设计的工艺参数误差较大, 比如, 萃取级数、萃取量、洗涤量均偏大。为了提高多组分串级萃取分离工艺的设计精度, 提出了有效分离系数概念^[9-10]。目前, 有效分离系数的计算方法主要有等效组分法^[10-11]、数学模型法^[12]、状态方程法^[13]和产品分数法^[14]。这些计算方法, 不仅提高

了设计工艺参数的准确性, 而且降低了工艺的酸碱消耗, 提高了经济效益。但是, 现有的计算方法存在适用范围窄、有时误差较大等不足。数学模型法需要通过计算机软件对稀土萃取分离进行模拟来建立数学模型^[12], 状态方程法需要预先建立描述稀土萃取分离体系的状态方程^[13], 所以, 这两种方法较难普及、应用较少。分离系数, 不仅是设计萃取分离工艺的基本参数^[15], 而且是工艺流程优化选择的基本参数^[16]。因此, 对有效分离系数理论进行深入研究和探讨, 仍然具有重要的实际意义。

1 有效分离系数的理论分析

假定水相原料中稀土离子为 $RE_1, RE_2, \dots, RE_j$, 其摩尔分数 x 分别为 $x_1, x_2, \dots, x_j$ 。分配比 D (组分在有机相的浓度与该组分在水相的浓度之比)大小顺序为

$$D_1 < D_2 < \dots < D_i < \dots < D_j \quad (1)$$

式中 $D_i(i=1, 2, \dots, j)$ 为稀土离子 RE_i 的分配比。即 RE_1 为最难萃组分, RE_j 为最易萃组分。则任意两个稀土离子 RE_i 与 RE_{i+k} ($k=1, 2, \dots, j-i$)的分离系数为

$$\beta_{i/i+k} = \frac{D_{i+k}}{D_i} = \frac{c_{i,a}}{c_{i,o}} \frac{c_{i+k,o}}{c_{i+k,a}} = \frac{x_{i,a}}{x_{i,o}} \frac{x_{i+k,o}}{x_{i+k,a}} \quad (2)$$

式中 $\beta_{i/i+1, o}$ 为 RE_i 与 RE_{i+1} 的分离系数; c 为浓度, 下标“o”表示有机相, 下标“a”表示水相; $c_{i,a}$ 、 $x_{i,a}$ 分别为水相中 RE_i 的浓度与摩尔分数, $c_{i,o}$ 、 $x_{i,o}$ 分别为有机相中 RE_i 的浓度与摩尔分数; $c_{i+k,a}$ 、 $x_{i+k,a}$ 分别为水相中 RE_{i+k} 的浓度与摩尔分数, $c_{i+k,o}$ 、 $x_{i+k,o}$ 分别为有机相中 RE_{i+k} 的浓度与摩尔分数。如果分离切割位置在 RE_i 与 RE_{i+1} 之间, 则有效分离系数 $\alpha_{i/i+1}$ ^[9, 12]为

$$\alpha_{i/i+1} = \frac{\sum_{h=1}^i x_{h,a} \sum_{h=i+1}^j x_{h,o}}{\sum_{h=1}^i x_{h,o} \sum_{h=i+1}^j x_{h,a}} \quad (3)$$

式中 α 为有效分离系数; 下标“ h ”为整数, $h=1, 2, \dots, j$; $x_{h,a}$ 、 $x_{h,o}$ 分别为水相、有机相中 RE_h 的摩尔分数。整理式(3)得:

$$\alpha_{i/i+k} = \beta_{1/j} \frac{\sum_{h=1}^i x_{h,a}}{\sum_{h=1}^i \beta_{1/h} x_{h,a}} \times \frac{\sum_{h=i+1}^j x_{h,a}}{\sum_{h=i+1}^j x_{h,a}} \quad (4)$$

式中 $\beta_{1/j}$ 为 RE_1 与 RE_j 的分离系数; $\beta_{1/h}$ 为 RE_1 与 RE_h 的

分离系数; $\beta_{h/j}$ 为 RE_h 与 RE_j 的分离系数。整理式(3)、可得:

$$\alpha_{i/i+1} = \beta_{i/i+1} \frac{\sum_{h=1}^i x_{h,a}}{\sum_{h=1}^i \beta_{h/i} x_{h,a}} \times \frac{\sum_{h=i+1}^j x_{h,a}}{\sum_{h=i+1}^j \beta_{i+1/h} x_{h,a}} \quad (5)$$

式中 $\beta_{i/i+1}$ 为 RE_i 与 RE_{i+1} 的分离系数, $\beta_{h/i}$ 为 RE_h 与 RE_i 的分离系数, $\beta_{i+1/h}$ 为 RE_{i+1} 与 RE_h 的分离系数。

极值规则: 由式(4)可知, 有效分离系数 $\alpha_{i/i+1}$ 的最大值为 $\beta_{1/j}$ 。由式(5)可知, 有效分离系数的最小值为 $\beta_{i/i+1}$; 当 $x_i=0$ 且 $x_{i+1} \neq 0$ 时, 有效分离系数的极小值为 $\beta_{i-1/i+1}$; 当 $x_i \neq 0$ 且 $x_{i+1}=0$ 时, 有效分离系数的极小值为 $\beta_{i/i+2}$ 。余类推。有效分离系数介于最(极)大值和最(极)小值之间。

比例规则: 由式(4)和(5)可知, 当易萃组分之间的比例不变且难萃组分之间的比例也不变时, 有效分离系数保持不变。即只有易萃组分之间的比例或难萃组分之间的比例发生变化时, 有效分离系数才随之变化。由于难萃组分主要分布在萃取段, 易萃组分主要分布在洗涤段, 因此, 当分离产品相同时, 如果原料中易萃组分之间的比例相等且难萃组分之间的比例也相等, 则有效分离系数相等。因此, 低含量的组分对有效分离系数的影响有时是不可忽略的。

权重规则: 由式(4)和(5)可知, 如果其他组分的摩尔分数比例维持不变, 当临近分离切割位置的某一组分(如 RE_i, RE_{i+1} 等)在难(易)萃组分中的权重(摩尔分数)增加(减小)时, 有效分离系数减小(增大); 当远离分离切割位置的某一组分(如 RE_1, RE_j 等)在难(易)萃组分中的权重增加(减小)时, 有效分离系数增大(减小)。

2 平均摩尔分数法

若分离切割位置为在相邻稀土离子 RE_i 与 RE_{i+1} 之间。 RE_i 在萃取段形成积累峰, 假定在萃取段水相中稀

土离子的平均摩尔分数为: $\frac{\lambda_1 x_1}{\omega \beta_{1/i}}, \frac{\lambda_1 x_2}{\omega \beta_{2/i}}, \dots,$

$\frac{\lambda_1 x_{i-1}}{\omega \beta_{i-1/i}}, \frac{\lambda_1 x_i}{\omega}, \frac{\lambda_2 x_{i+1}}{\omega \beta_{i/i+1}}, \frac{\lambda_2 x_{i+2}}{\omega \beta_{i+2/i}}, \dots, \frac{\lambda_2 x_j}{\omega \beta_{j/i}}$ 。其

中, λ_1 与 λ_2 均为常数, 且 $\lambda_1 > \lambda_2$, ω 为

$$\omega = \lambda_1 \sum_{h=1}^i \frac{x_h}{\beta_{h/i}} + \lambda_2 \sum_{h=i+1}^j \frac{x_h}{\beta_{h/h}} \quad (6)$$

RE_{i+1} 在洗涤段形成积累峰, 假定在洗涤段水相中稀土

离子的平均摩尔分数为: $\frac{\theta_1 x_1}{\psi \beta_{1/i+1}}, \frac{\theta_1 x_2}{\psi \beta_{2/i+1}}, \dots,$

$\frac{\theta_1 x_i}{\psi \beta_{i/i+1}}, \frac{\theta_2 x_{i+1}}{\psi}, \frac{\theta_2 x_{i+2}}{\psi \beta_{i+1/i+2}}, \frac{\theta_2 x_{i+3}}{\psi \beta_{i+1/i+3}}, \dots, \frac{\theta_2 x_j}{\psi \beta_{i+1/j}}$ 。

其中, θ_1 与 θ_2 均为常数, 且 $\theta_1 < \theta_2$, ψ 为

$$\psi = \theta_1 \sum_{h=1}^i \frac{x_h}{\beta_{h/i+1}} + \theta_2 \sum_{h=i+1}^j \frac{x_h}{\beta_{h+1/h}} \quad (7)$$

将稀土离子在萃取段和洗涤段水相的平均摩尔分数分别代入式(5), 整理得有效分离系数:

$$\alpha_{i/i+1} = \alpha_{i/i+1}' = \beta_{i/i+1} \times \frac{\sum_{h=1}^i \frac{x_h}{\beta_{h/i}}}{\sum_{h=1}^i \frac{x_h}{\beta_{h/i}^2}} \times \frac{\sum_{h=i+1}^j x_h}{\sum_{h=i+1}^j \frac{x_h}{\beta_{h+1/h}}} \quad (8)$$

即萃取段的有效分离系数 $\alpha_{i/i+1}$ 与洗涤段的有效分离系数 $\alpha_{i/i+1}'$ 相等, 这是比例规则在起作用。

3 不同方法计算结果的理论分析

在含有A、B、C、D和E 5个组分的体系中, 其组分摩尔分数分别为 x_A 、 x_B 、 x_C 、 x_D 、和 x_E , A为最难萃组分, E为最易萃组分, 分离切割为ABC/DE。设 $\beta_{A/B}=2.00$, $\beta_{B/C}=1.50$, $\beta_{C/D}=4.00$, $\beta_{D/E}=2.50$ 。EC表示等效组分法^[10-11], PFE表示产品分数法(萃取段)^[14], PFS表示产品分数法(洗涤段)^[14], AF表示平均分数法。以下, 应用有效分离系数的理论规则对这些方法的计算结果进行分析。

3.1 极值规则分析

当 $x_C=0$ 、 $x_D=0$ 、 $x_E=0.10$ 时, 改变 x_A 和 x_B , 不同方法计算得到有效分离系数 $\alpha_{C/D}$, 结果如图1所示。

由图1可知, 等效组分法和产品分数法的计算结果小于极小值, 不遵循极值规则, 表明在空间分布的边界上即组分含量较大(小)时, 其误差很大、准确度很低。平均分数法的计算结果介于极大值和极小值之间, 其极值与理论极值相等; 平均分数法计算的极值, 其误差为0; 平均分数法完全遵循极值规则, 表明在空间分布的边界上, 其准确度很高。同时可以看出, 等效组分法、产品分数法与平均分数法的计算结果随组分摩尔分数变化的趋势基本一致, 但是差异较大。

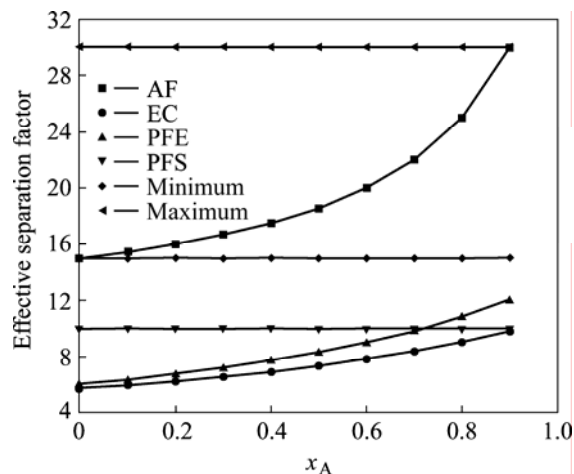


图1 x_A 对有效分离系数计算结果的影响

Fig.1 Influences of x_A on calculation results of effective separation factor ($x_C=0$, $x_D=0$, $x_E=0.10$)

3.2 比例规则分析

维持易萃组分之间的比例及难萃组分之间的比例不变, 等比例改变易萃组分间的摩尔分数及难萃组分间的摩尔分数。当 $x_A:x_B:x_C=1:6:3$ 、 $x_C:x_D=1:4$ 时, 计算结果如图2所示。

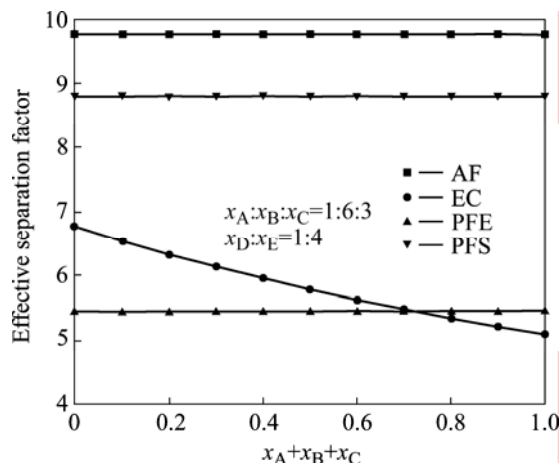


图2 $x_A+x_B+x_C$ 对有效分离系数计算结果的影响

Fig.2 Influences of $x_A+x_B+x_C$ on calculation results of effective separation factor

由图2可知, 等效组分法、产品分数法与平均分数法的计算结果有时差异较大。等效组分法不遵循比例规则; 产品分数法和平均分数法遵循比例规则。结合极值规则可知, 在空间分布的中间即摩尔分数居中时, 平均分数法具有很高的准确度。

3.3 权重规则分析

改变一个组分的摩尔分数, 但维持其他组分的摩

尔分数比例不变。当 $x_B:x_C:x_D:x_E=2:3:2:3$ 时, 改变摩尔分数 x_A , 计算结果见图 3。当 $x_A:x_B:x_C:x_E=3:2:3:2$ 时, 改变摩尔分数 x_D , 计算结果见图 4。

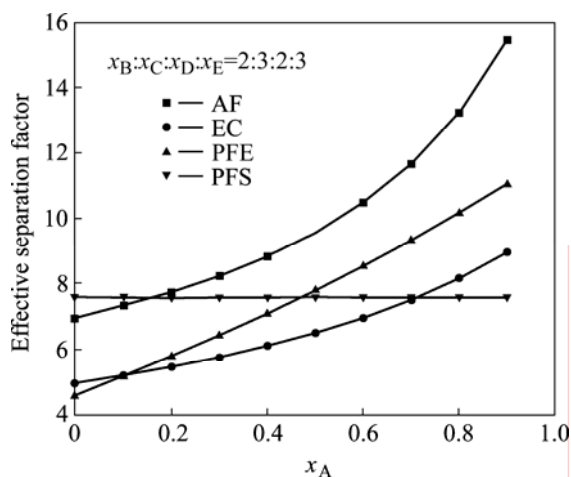


图 3 x_A 对有效分离系数计算结果的影响

Fig.3 Influences of x_A on calculation results for effective separation factor

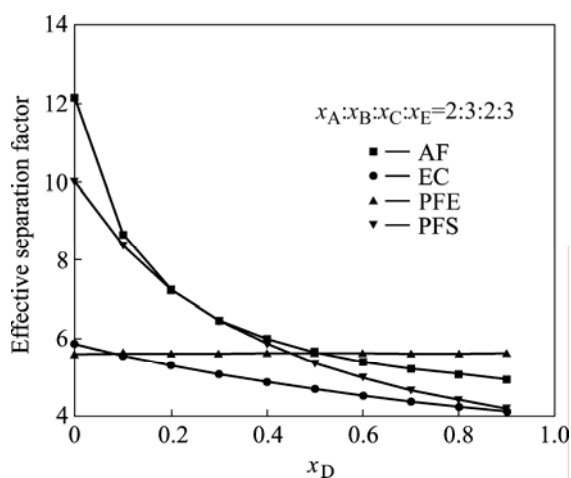


图 4 x_D 对有效分离系数计算结果的影响

Fig.4 Influences of x_D on calculation results for effective separation factor

由图 3 和 4 可知, 等效组分法、产品分数法与平均分数法的计算结果随组分摩尔分数(权重)变化的趋势基本一致, 但是有时差异较大。等效组分法和平均分数法, 均遵循权重规则, 这两种方法的计算结果随组分摩尔分数(权重)变化的趋势是合理的。由图 3 可知, 产品分数法的 PFS 结果不随难萃组分的摩尔分数(权重)变化而变化; 由图 4 可知, 产品分数法的 PFE 结果不随易萃组分的摩尔分数(权重)变化而变化。因此, 产品分数法不完全遵循权重规则。

4 结论

- 1) 有效分离系数存在极值规则、比例规则和权重规则。
- 2) 等效组分法、产品分数法与平均分数法的计算结果随组分摩尔分数变化的趋势基本一致, 但是有时差异较大。
- 3) 等效组分法仅遵循权重规则, 不遵循极值规则和比例规则。产品分数法仅遵循比例规则, 不完全遵循权重规则, 不遵循极值规则。平均分数法完全遵循极值规则、比例规则和权重规则。
- 4) 平均分数法的计算结果介于极大值和极小值之间, 其极值与理论极值相等; 平均分数法计算的极值, 其误差为 0。
- 5) 权重规则分析表明, 平均分数法的计算结果随组分摩尔分数变化的趋势是合理的。极值规则分析表明, 在空间分布的边界上, 平均分数法的准确度很高; 在空间分布的中间, 平均分数法的准确度较高。比例规则分析表明, 在空间分布的中间即摩尔分数居中时, 平均分数法仍然具有很高的准确度。
- 6) 与等效组分法和产品分数法相比, 在整个空间分布中平均分数法的准确度明显更高。

REFERENCES

- [1] CHIARIZIA R, MCALISTER D R, HERLINGER A W. Trivalent actinide and lanthanide separations by dialkyl-substituted diphosphonic acids[J]. Separation Science & Technology, 2005, 40(1): 69–90.
 - [2] SANTOS R, YAN Wei-juan, HUANG Wen-mei, THAUMATURGO, CLELIO. Extraction behavior and simulation of rare earths in phosphonic acid system[J]. Separation Science & Technology, 1999, 34 (15): 3077–3097.
 - [3] LIAO B Q, WANG J, WAN C R. Separation and recovery of rare earths in reciprocating extraction columns[J]. Separation Science & Technology, 2005, 40(8): 1685–1700.
 - [4] LIAO B Q, WAN C R, WANG J. A concept for the estimation of HETS for rare earth separations in extraction columns [J]. Separation Science & Technology, 2004, 39(11): 2597–2607.
 - [5] 严纯华, 廖春生, 贾江涛, 李标国. 氟碳铈镧矿稀土萃取分离流程的经济技术指标比较[J]. 中国稀土学报, 1998, 16(1): 66–71.
- YAN Chun-hua, LIAO Chun-sheng, JIA Jiang-tao, LI Biao-guo. Comparison of main separation processes of bastnaesite and their economical and technical indices[J]. Journal of the Chinese Rare

- Earth Society, 1998, 16(1): 66–71.
- [6] 严纯华, 廖春生, 贾江涛, 吴 声, 李标国. 中钇富铈矿稀土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 the Chinese Rare Earth Society, 1999, 17(3): 256–262.
- [7] GÁLVEZ E D, VEGA C A, SWANEY R E, CISTERNAS L A. Design of solvent extraction circuit schemes [J]. Hydrometallurgy, 2004, 74(1): 19–38.
- [8] 王 琦, 张丽萍. 串级萃取中多组分作为二组分的积累计算[J]. 稀土, 1984(4): 19–20.
- WANG Qi, ZHANG Li-ping. Accumulating calculation for multi-component as two-component in countercurrent extraction[J]. Chinese Rare Earth, 1984(4): 19–20.
- [9] 严纯华. 稀土萃取分离工艺的一步放大[D]. 北京: 北京大学, 1988: 33–39.
- YAN Chun-hua. One step magnification of extraction separation technology for rare earths[D]. Beijing: Beijing University, 1988: 33–39.
- [10] 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.
- [11] 王振华. 多组分稀土萃取工艺的理论设计[J]. 稀土, 1995, 16(6): 10–14.
- WANG Zhen-hua. Design calculation for multi-component rare earth separation by solvent extraction[J]. Chinese Rare Earth, 1995, 16(6): 10–14.
- [12] 张卫星, 李 涵. 三元稀土萃取分离工艺中有效分离系数的研究[J]. 应用化学, 1988, 5(3): 59–63.
- ZHANG Wei-xing, LI Han. A study on the effective separation coefficient in the extraction separation for three-rare earth system[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1988, 5(3): 59–63.
- [13] 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(4): 1–4.
- HU Qi-yang. Equivalent separation coefficient and process design for cascade-extraction separation of multi-component rare earth[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1997(4): 1–4.
- [14] 黄桂文, 曾晓荣, 梁 兵, 万 群. 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.
- HUANG Gui-wen, ZENG Xiao-rong, LIANG Bing, WAN Qun. Study on Ce/Pr separation coefficient in cascade extraction of La, Ce, Pr, Nd tetra-component system and application in technology design[J]. Chinese Rare Earth, 2001, 22(2): 22–25.
- [15] 钟盛华. 串级萃取最低成本优化萃取比方程[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 1131–1135.
- ZHONG Sheng-hua. Equations of optimized extraction factor for minimum production cost in counter current extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(6): 1131–1135.
- [16] 钟学明. 稀土萃取分离流程的优化选择[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(2): 235–236.
- ZHONG Xue-ming. Optimization of the extraction processes for the separation of rare earth elements[J]. Chemical Research and Application, 2003, 15(2): 235–236.

(编辑 陈爱华)