酸性膦混合体系协同萃取重稀土性能研究

陈露燕[1,2],周　杰[1,2],邓必成[1,2],况王强[1,2],周洁英[1,2],
黄亚斌[1,2],邝圣庭[1,2],廖伍平[1,2,3]

(1. 中国科学院赣江创新研究院　材料与化学研究所,江西 赣州　341119;
2. 中国科学院江西稀土研究院　稀土材料与化学研究所,江西 赣州　341119;
3. 中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室,吉林 长春　130022)

摘要:研究了 *N*,*N*′-二(2-乙基己基)胺基甲基膦酸单-2-乙基己基酯(HEDEAP,H_2A_2)与 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯(P507,H_2B_2)和正庚烷组成的混合体系对重稀土的萃取分离性能。结果表明:HEDEAP-P507 混合体系对重稀土的萃取具有正协同效应,在 HEDEAP 摩尔分数为 0.4、pH=2.0、相比 V_o∶V_a=1∶1、温度为 25 ℃最佳条件下,混合体系对 Lu(Ⅲ)的协萃系数达最大值(1.42),对 Y/Ho、Er/Y、Tm/Er、Yb/Tm 和 Lu/Yb 的分离系数分别为 1.67、1.76、4.5、1.67 和 2.11,优于单一的 P507 体系;经红外光谱分析可知,萃取剂中的 P—OH 和P═O基团参与了配位反应,通过斜率分析法推断协同萃合物组成可能为 $REH_3A_2B_2Cl_2$;12%HEDEAP-18%P507 混合体系对 Lu(Ⅲ)的饱和萃取容量为 32.4 g/L(按 Lu_2O_3 计算);混合体系负载的重稀土易被反萃取,1.0 mol/L HCl 对 Lu(Ⅲ)的反萃取率达 80%,相同的反萃取率所需的反萃取酸度远低于 P507 体系(4.0 mol/L);相较于单一 P507 萃取体系,HEDEAP-P507 混合体系可显著提高重稀土的萃取选择性并降低反萃取酸度,对重稀土的选择性萃取分离具有重要的科学意义和广阔的应用前景。

关键词:重稀土;分离;协同萃取;胺基膦酸;P507

中图分类号:TL22;O658.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)06-0707-10

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.06.001

重稀土元素因具有独特的物理化学性质,广泛用于发光[1]、催化[2]、磁材[3]、陶瓷[4]、合金[5]、能源[6]等领域。目前,工业上主要采用 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯(P507)萃取剂分离重稀土。但其对 Gd/Eu,Er/Y/Ho,Lu/Yb 等元素对的分离系数较小,难以实现有效分离;同时重稀土的反萃酸度高,反萃难以彻底,这致使分离级数增多、试剂消耗增大、生产成本升高[7-8]。为此,国内外研究机构先后研发了性能优于 P507 的萃取剂和萃取体系,如长春应化所采用 P507-异辛醇萃取体系[9]应用于重稀土的萃取分离,解决了 P507 萃取体系的乳化问题,提高了对重稀土离子的选择性,降低了反萃取酸度,但该体系易发生酯化反应,致使萃取性能大幅降低;相较 P507,美国 Cytec 公司合成的二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸(Cyanex 272)对重稀土具有更好的选择性,反萃酸度更低,但存在萃取容量小、易乳化、对部分稀土元素对的分离系数较小,以及价格昂贵等问题[10];上海有机所研制的二(2-乙基己基)次膦酸(P227)是 Cyanex 272 的同分异构体,两者对重稀土的萃取分离性能相似,但具有萃取动力学缓慢、萃取容量小及合成困难等缺陷,限制了其推广应用[11]。针对次膦酸萃取剂制备困难的问题,北京科技大学采用次亚磷酸钠代替毒性较大的 PH_3 为磷源,合成了系列对称和非对称二烷基

收稿日期:2025-05-09

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC2905201);中国科协青年人才托举工程项目(2022NQRC001);江西省重点研发计划项目(20243BBG71021,20252BCE31002);江西省“双千计划”(JXSQ2020101005);赣州市重点研发计划项目(GZ2024ZDZ004);赣州市“苏区之光”(GZSQZG202301018)。

第一作者简介:陈露燕(1997—),女,硕士,主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介:邝圣庭(1991—),男,博士,副研究员,主要研究方向为湿法冶金。E-mail:stkwong@gia.cas.cn。
廖伍平(1975—),男,博士,研究员,主要研究方向为有色金属冶金。E-mail:wpliao@gia.cas.cn。

次膦酸萃取剂[12]，发现萃取剂的支链化程度越大，基团体积越大，支链越靠近磷原子，对稀土的萃取能力越弱[13]。其中，2,3-二甲基丁基-2,4,4′-三甲基戊基次膦酸(INET-3)对重稀土 Lu/Yb 的分离系数达 1.53，反萃剂为低于 0.1 mol/L 的 HCl，这两方面性能均优于 P507，但饱和容量小于 P507[14]。此外，郑州大学合成了含氮次膦酸萃取剂 2-乙基己基氨基甲基次膦酸单-2-乙基己基酯(EEAMPA)，该萃取剂对 Lu/Yb 的分离系数达1.63，优于 P507 体系，且具有良好的循环使用稳定性[15]。总之，次膦酸类萃取剂的合成条件苛刻，副产物多，后处理过程繁琐，难以实现低成本的规模化生产，目前仅 Cyanex 272 实现了规模化生产，但价格昂贵，限制了其推广应用。针对重稀土的分离，本课题组前期设计合成了系列含氮酸性膦萃取剂[16]，其中，*N*,*N*′-二(2-乙基己基)胺基甲基膦酸单-2-乙基己基酯(HEDEAP)对 Er/Ho、Tm/Er、Yb/Tm 和 Lu/Yb 的分离系数分别为 3.07、3.30、3.53 和1.52(pH=1.0)，且反萃酸度低(0.25 mol/L H_2SO_4 或 2.0 mol/L HCl 对重稀土 Yb 反萃率>98%)，其选择性和反萃效率均优于 P507，但其对稀土的萃取容量较小[17]。

协同萃取体系是指含有至少 2 种萃取剂的混合体系，具有提高萃取选择性、加快萃取反应速率、消除乳化和避免形成第三相等优点[18]。对于一个良好的萃取分离体系，应同时满足选择性好、饱和容量大、反萃酸度低等条件。为了优化 P507 萃取体系对重稀土的选择性和反萃效率，同时提升 HEDEAP 对稀土离子的饱和容量，试验研究了将 HEDEAP 与 P507 所组成的混合体系应用于重稀土的萃取分离，考察了该萃取体系对不同重稀土离子的饱和负载容量和反萃性质，并结合斜率法和红外光谱分析推测了混合体系对稀土离子的协同萃取机制。

1 试验部分

1.1 试验试剂和设备

试剂：P507(>95%，三门峡中达化工有限公司)，正庚烷(98%，阿拉丁科技股份有限公司)，HEDEAP(> 93.8%，自制)，稀土氧化物(>99.9%，中国南方稀土集团有限公司)，浓盐酸(35%～37%，西陇科学股份有限公司)，乙二胺四乙酸(99%，上海泰坦科技股份有限公司)，稀土标准溶液(1 000 μg/mL，国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

设备：电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES，Analytik Jena PQ9000，德国耶拿)，傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS5，美国赛默飞世尔科技公司)，空气浴振荡器(Phenom Prox，常州峥嵘仪器有限公司)，纯水器(Autumn-T 系列，科瑞峰环境科技有限公司)，酸度计(pHs-3C，上海雷磁)。

P507 和 HEDEAP 的化学结构如图 1 所示。

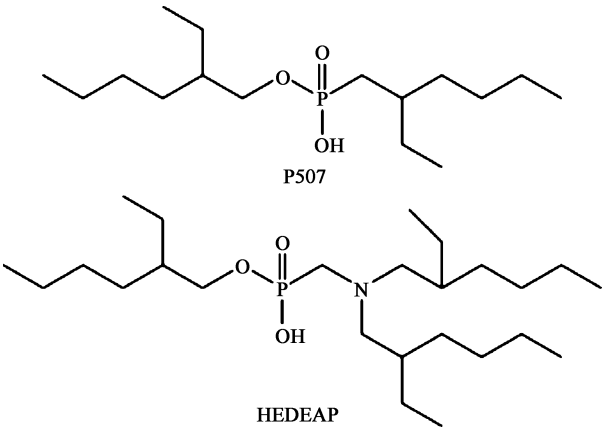


图 1 P507 和 HEDEAP 的结构式

Fig. 1 Chemical structures of P507 and HEDEAP

1.2 试验方法

1.2.1 有机相的配制

用分析天平称取一定质量 HEDEAP 和 P507 萃取剂置于烧杯中，用正庚烷稀释，之后转移至容量瓶定容，摇晃均匀，得有机相。

1.2.2 稀土溶液的配制

称取一定质量稀土氧化物置于烧杯中，加入少量去离子水搅拌至浆状，再加入一定量浓盐酸，缓慢加热直至固体完全溶解；然后继续加热至液体呈糖浆状，冷却至室温，加入适量去离子水搅拌均匀，转移至容量瓶定容，并用 EDTA 标准溶液标定浓度，用 pH 计测定溶液酸度。

1.2.3 萃取试验

用移液枪移取等体积(除非特别说明)萃取有机相和待萃取液置于平衡管中，密封，放入恒温摇床中于 25 ℃(温度试验除外)振荡 15 min；然后取出平衡管，静置、分相，测定萃余液中稀土离子浓度，用差减法(式(1))计算萃取进入有机相中金属离子浓度。萃取率 E、分配比 D 和分离系数 β 由式(2)～(4)计算获得。

$$[M]_{(o)}=\frac{([M]_{(a),ini}-[M]_{(a)})V_{(a)}}{V_{(o)}};\quad(1)$$

$$E=\frac{[M]_{(o)}V_{(o)}}{[M]_{(a),ini}V_{(a)}}\times 100\%;\quad(2)$$

$$D=\frac{[M]_{(o)}}{[M]_{(a)}};\quad(3)$$

$$\beta=\frac{D_1}{D_2}。\quad(4)$$

式中：$[M]_{(a),ini}$—水相中稀土离子初始浓度，mol/L；$[M]_{(o),ini}$—有机相负载稀土离子初始浓度，mol/L；$[M]_{(a)}$—水相中稀土离子平衡浓度，mol/L；$[M]_{(o)}$—有机相中稀土离子平衡浓度，mol/L；$V_{(a)}$—水相体积，mL；$V_{(o)}$—有机相体积，mL。

1.2.4　反萃取试验

用移液枪移取等体积的负载有机相和反萃剂溶液并置于平衡管中，密封；再将平衡管放入恒温摇床中于25 ℃振荡 15 min；之后取出平衡管，静置、分相，测定反萃液中稀土离子浓度。反萃取率 S 由式(5)计算：

$$S=\frac{[M]_{(a)}V_{(a)}}{[M]_{(o),ini}V_{(o)}}\times 100\%。\quad(5)$$

1.3　分析方法

单一稀土离子浓度滴定方法：用移液枪移取适量待测液于 50 mL 锥形瓶中，加入 10 mL 去离子水稀释，以二甲酚橙为指示剂，滴加少量指示剂，若溶液呈亮黄色，加入适量 30% 的六次甲基四胺溶液，直至溶液变为紫红色；用 EDTA 标准溶液滴定，待溶液颜色由紫红色变为亮黄色时，再补加 1 滴六次甲基四胺溶液，若溶液颜色不变，即视为达到滴定终点，若溶液颜色变暗，则继续用 EDTA 滴定至亮黄色。若加入二甲酚橙后溶液呈紫红色，则直接使用 EDTA 进行滴定[19]。

混合稀土离子浓度测定方法：配制系列浓度梯度的稀土标准溶液，采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)绘制标准曲线，其线性相关系数大于 0.999，将萃取前后的溶液及反萃液按一定倍数稀释，然后测定其中的稀土离子浓度。

2　试验结果与讨论

2.1　HEDEAP 与 P507 协同萃取稀土

用恒摩尔法研究了单一 HEDEAP、单一 P507 和 HEDEAP-P507 混合体系对 Lu(Ⅲ)的萃取行为。有机相浓度均为 0.03 mol/L(HEDEAP-P507 混合体系的 HEDEAP 和 P507 总浓度为 0.03 mol/L)，水相中 Lu(Ⅲ)初始浓度为 6.0×10^{-3} mol/L、初始 pH=2.0，相比 $V_o:V_a=1:1$，通过改变混合体系中 HEDEAP 的摩尔分数(x_{HEDEAP})，测定相应的 Lu(Ⅲ)萃取分配比 D，并与单一萃取剂相对比，以不同体系的萃取分配比 D 对 x_{HEDEAP} 作图，结果如图 2 所示。通过式(6)计算协萃系数 R，$R>1$ 表明混合体系对稀土离子的萃取存在正协同效应，$R<1$ 表明存在反协同效应，$R=1$ 表明没有协同效应。以混合体系协萃系数 R 对 x_{HEDEAP} 作图，结果如图 3 所示。

$$R=\frac{D_{AB}}{D_A+D_B}。\quad(6)$$

式中：D_{AB}—混合体系对稀土离子的分配比；D_A—HEDEAP 单一体系对稀土离子的分配比；D_B—P507 单一体系对稀土离子的分配比。

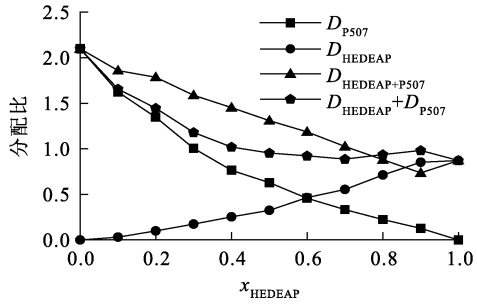


图 2　不同体系对 Lu(Ⅲ)的萃取分配比

Fig. 2　Distribution ratio of Lu(Ⅲ) extraction in different systems

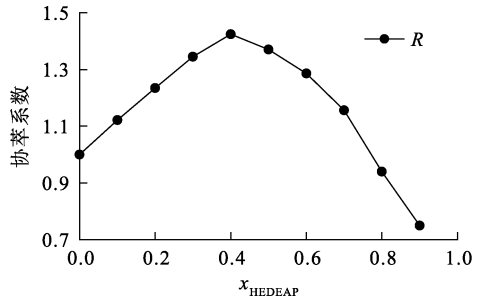


图 3　HEDEAP-P507 混合体系对 Lu(Ⅲ)的协萃系数

Fig. 3　Synergistic enhance coefficient of Lu(Ⅲ) by mixture of HEDEAP-P507

由图 2 可知：随 x_{HEDEAP} 增大，单一 HEDEAP 体系对 Lu(Ⅲ)的萃取分配比 D_{HEDEAP} 逐渐增大，单一 P507 体系对 Lu(Ⅲ)的萃取分配比 D_{P507} 逐渐减小，HEDEAP-P507 混合体系对 Lu(Ⅲ)的萃取分配比 $D_{HEDEAP+P507}$ 大于相应的单一萃取体系对 Lu(Ⅲ)萃取分配比的加和 $D_{HEDEAP}+D_{P507}$，表

明混合体系对 Lu(Ⅲ)的萃取具有明显的正协同效应。由图 3 可知,在 $x_{HEDEAP}=0.4$ 时,混合体系对 Lu(Ⅲ)的协萃系数达最大值(1.42)。

此外,研究了 HEDEAP-P507 混合体系对其他稀土离子的协萃效应。混合体系中 HEDEAP 和 P507 总浓度为 0.03 mol/L,La^{3+}、Gd^{3+}、Tb^{3+}、Dy^{3+}、Ho^{3+}、Y^{3+}、Er^{3+}、Tm^{3+}、Yb^{3+}和 Lu^{3+}的水相初始 pH 分别为 5.68、3.76、5.12、4.91、4.81、4.46、3.25、4.45、2.81、2.0,相比 $V_o:V_a=1:1$,考察了 x_{HEDEAP}对稀土离子协萃系数的影响,结果如图 4 所示。可以看出:混合体系对轻稀土(La)的协萃系数基本上小于 1.0,即混合体系对 La 的萃取具有反协同效应,对中稀土(Gd)的萃取表现出微弱的正协同效应,对重稀土(Tb、Dy、Ho、Y、Er、Tm、Yb 和 Lu)的萃取均表现出明显的正协同效应,且在 $x_{HEDEAP}=0.4$ 时对重稀土的协萃系数均达最大值,相应的协萃系数见表 1。

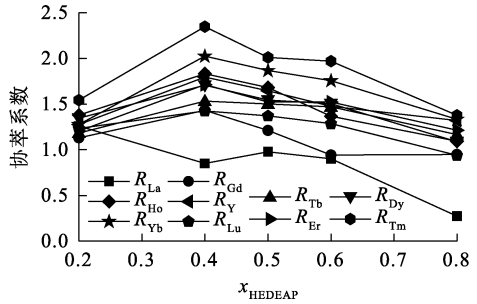


图 4 x_{HEDEAP}对其他稀土离子的协萃系数

Fig. 4 Synergistic enhance coefficients of REs at different x_{HEDEAP}

表 1 HEDEAP-P507 混合体系对稀土的协萃系数

Table 1 Synergistic enhance coefficients of REs by mixture of HEDEAP and P507

元素	x_{HEDEAP}	$R_{最大}$
La	0.2	1.26
Gd	0.4	1.43
Tb	0.4	1.53
Dy	0.4	1.71
Ho	0.4	1.83
Y	0.4	1.80
Er	0.4	1.71
Tm	0.4	2.35
Yb	0.4	2.03
Lu	0.4	1.42

2.2 HEDEAP 与 P507 混合萃取体系对重稀土的分离性能

研究对比了 HEDEAP-P507 混合体系和单一 P507 对重稀土的选择性,试验条件:有机相浓度为 0.03 mol/L,水相中总稀土离子浓度为 0.015 mol/L(单个稀土离子浓度为 0.003 mol/L),初始 pH=3.0。单一 P507 体系、HEDEAP-P507 混合体系对重稀土的分离系数分别见表 2、3。可以看出:HEDEAP-P507 混合萃取体系对相邻重稀土的分离性能优于单一 P507 体系;当 pH=3.0 时,HEDEAP-P507 混合萃取体系对 Y/Ho、Er/Y、Tm/Er、Yb/Tm 和 Lu/Yb 的分离系数分别为 1.67、1.76、4.50、1.67 和 2.11;相同条件下,单一 P507 体系对这些元素对的分离系数分别为 1.46、1.10、1.32、1.19 和 1.04。经研究发现,HEDEAP-P507 混合萃取体系对 Lu/Yb 的分离系数优于其他萃取体系(表 4),说明引入 HEDEAP 有助于提升 P507 对相邻重稀土的选择性。

表 2 单一 P507 体系对重稀土的分离系数

Table 2 Separation factors for adjacent HREs by P507 system

β	Y	Er	Tm	Yb	Lu
Ho	1.46	1.37	1.81	2.15	2.24
Y		1.10	0.54	1.81	2.49
Er			1.32	1.57	1.64
Tm				1.19	1.24
Yb					1.04

表 3 HEDEAP-P507 混合体系对重稀土分离系数

Table 3 Separation factors for HREs by mixture of HEDEAP and P507 system

β	Y	Er	Tm	Yb	Lu
Ho	1.67	2.94	13.2	22.1	46.8
Y		1.76	7.94	13.3	28.1
Er			4.50	7.52	15.9
Tm				1.67	3.54
Yb					2.11

表 4 不同酸性磷/膦萃取剂对相邻重稀土的分离系数对比

Table 4 Comparison of separation factors for adjacent HREs using different acidic phosphorus extractants

萃取剂	pH	β				参考文献
		Er/Ho	Tm/Er	Yb/Tm	Lu/Yb	
P204	1.0	1.70	1.50	1.30	1.03	[20]
P507	1.0	1.25	1.33	1.12	1.13	[20]
HEHAMP	1.0	1.78	1.93	1.36	1.24	[21]
HEHHAP	4.5	2.28	4.29	1.59	1.63	[22]
HEHAPP	−0.4	3.36	2.65	4.12	2.20	[23]
Cyanex272	2.8	1.93	2.66	2.40	1.32	[24]
P227	0.7	2.27	3.36	3.28	1.43	[25]
EEAMPA	1.0	1.71	1.97	2.37	1.63	[26]
USTB-1	4.0	2.16	2.32	2.85	1.52	[27]
USTB-2	4.0	2.15	2.30	2.75	1.63	[28]
INET-3	2.4	2.28	2.96	2.82	1.74	[29]

2.3　HEDEAP 与 P507 混合萃取体系对 Lu(Ⅲ)的协同萃取机制

已有研究表明，HEDEAP(H_2A_2)在盐酸溶液中对重稀土离子的萃取方程式为[17]：

$$RE^{3+}_{(a)}+Cl^{-}_{(a)}+2H_2A_{2(o)}\xrightarrow{K_A}REH_2ClA_{4(o)}+2H^{+}_{(a)}。\quad(7)$$

式中，K_A—HEDEAP 萃取稀土的反应平衡常数。

P507(H_2B_2)萃取稀土的反应方程式为[30]：

$$RE^{3+}_{(a)}+3H_2B_{2(o)}\xrightarrow{K_B}REB_3\cdot 3HB_{(o)}+3H^{+}_{(a)}。\quad(8)$$

式中，K_B—P507 萃取稀土的反应平衡常数。

通常，有机酸性膦萃取剂分子在低/非极性溶剂(如正庚烷)中以二聚体的形式存在[31]。考虑到 Cl^- 可能参与反应，以 Lu^{3+} 的萃取为例，其协同萃取反应方程式可表示为：

$$Lu^{3+}_{(a)}+xH_2A_{2(o)}+yH_2B_2+(3-z)Cl^{-}_{(a)}\xrightarrow{K_{AB}}LuCl_{(3-z)}A_{2x}B_{2y}H_{(2x+2y-z)(o)}+zH^{+}_{(a)}。\quad(9)$$

式中，K_{AB}—HEDEAP-P507 混合体系萃取稀土的反应平衡常数。

D_{AB}和 K_{AB}的计算公式如下：

$$D_{AB}=\frac{[LuCl_{(3-x)}A_{2x}B_{2y}H_{(2x+2y-z)}]}{[Lu^{3+}]};\quad(10)$$

$$K_{AB}=\frac{[LuCl_{(3-x)}A_{2x}B_{2y}H_{(2x+2y-z)}][H^+]^z}{[Lu^{3+}][H_2A_2]^x[H_2B_2]_y[Cl^-]^{3-z}}。\quad(11)$$

将式(11)代入式(10)，并对(10)取对数，得式(12)。

$$\lg D_{AB}=\lg K_{AB}+z\mathrm{pH}+x\lg[H_2A_2]+y\lg[H_2B_2]+(3-z)\lg[Cl^-]。\quad(12)$$

为确定式中 x、y 和 z，采用斜率法探讨协同萃取机制，有机相为 0.018 mol/L P507-0.012 mol/L HEDEAP，水相为 0.006 mol/L $LuCl_3$－0.2 mol/L NaCl。保持体系萃取剂初始浓度和金属离子浓度不变，改变水相 pH，以 lg D_{AB} 对 pH 作图，如图 5 所示。可知，HEDEAP-P507 体系中 Lu(Ⅲ)的 lg D_{AB}-pH 曲线斜率为 0.87，表明式(9)中的 z 均为 1，即萃取过程中该混合体系会释放 1 个质子到水相。

相似地，通过保持萃取体系中水相酸度和金属离子浓度不变，有机相中[P507]＝0.018 mol/L，水相中[Lu^{3+}]＝0.006 mol/L、[Cl^-]＝0.2 mol/L、pH＝3.65条件下，改变 HEDEAP 浓度，以 lg D_{AB} 对 lg[H_2A_2]作图，结果如图 6 所示；有机相[HEDEAP]＝0.012 mol/L，水相中[Lu^{3+}]＝0.006 mol/L、[Cl^-]＝0.2 mol/L、pH＝3.65 条件下，改变 P507 浓度，以 lg D_{AB} 对 lg[H_2B_2]作图，结果如图 7 所示。

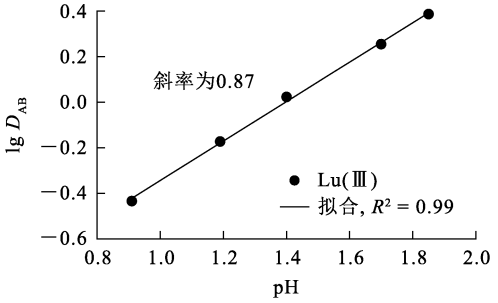


图 5　水相酸度对分配比的影响

Fig. 5　Effect of aqueous phase acidity on distribution ratio

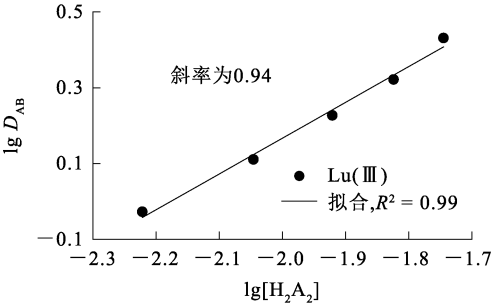


图 6　HEDEAP 浓度对分配比的影响

Fig. 6　Effect of HEDEAP concentration on distribution ratio

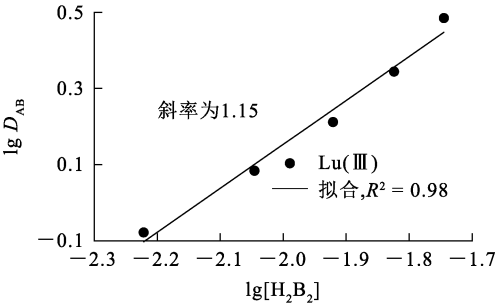


图 7　P507 浓度对分配比的影响

Fig. 7　Effect of P507 concentration on distribution ratio

由图 6、7 可知：HEDEAP-P507 体系中 Lu(Ⅲ)的 lg D_{AB}-lg[H_2A_2]和 lg D_{AB}-lg[H_2B_2]曲线斜率分别为 0.94 和 1.15，表明式(9)中的 x 和 y 均为 1，即萃取过程中有 2 个 HEDEAP 分子和 2 个 P507 分子参与萃取反应。

由于协同萃取配合物呈电中性，根据电荷

守恒，HEDEAP-P507 体系萃取稀土离子过程中有 2 分子氯离子参与反应。因此，HEDEAP-P507 混合体系对稀土的萃取反应式可表示为：

$$Lu^{3+}_{(a)} + H_2A_{2(o)} + H_2B_{2(o)} + 2Cl^-_{(a)} \xrightarrow{K_{AB}} Lu_3A_2B_2Cl_{2(o)} + H^+_{(a)}。 \quad (13)$$

单一萃取体系和混合萃取体系萃取Lu(Ⅲ)的平衡常数见表 5。HEDEAP-P507 混合体系对 Lu(Ⅲ)的萃取平衡常数 lg K_{AB}为 3.66；单一萃取体系和混合萃取体系对 Lu(Ⅲ)的萃取平衡常数大小排序为 $K_{AB}>K_B>K_A$，即不同萃取体系的萃合物稳定性为 H_2A_2-P507-Lu>P507-Lu>H_2A_2-Lu。

表 5 不同萃取体系萃取 Lu(Ⅲ)平衡常数

Table 5 Equilibrium constants for extraction of Lu(Ⅲ) by different extraction systems

lg K_A[17]	lg K_B[30]	lg K_{AB}
1.76±0.02	2.92±0.03	3.66±0.05

2 种萃取剂在同一萃取体系中通常会生成更稳定的萃合物，由式(7)、(8)和(13)推断 HEDEAP-P507 混合萃取体系中可能发生如下反应：

$$LuA_2Cl \cdot 2HA + H_2B_2 + HCl \xrightarrow{\beta_1} LuHABCl_2 \cdot HA \cdot HB + H_2A_2; \quad (14)$$

$$LuB_3 \cdot 3HB + H_2A_2 + 2HCl \xrightarrow{\beta_2} LuHABCl_2 \cdot HA \cdot HB + 2H_2B_2; \quad (15)$$

$$LuA_2Cl \cdot 2HA + LuB_3 \cdot 3HB + 3HCl \xrightarrow{\beta_{12}} 2LuHABCl_2 \cdot HA \cdot HB + H_2B_2。 \quad (16)$$

上述各级反应的稳定常数 β 可以表示为：

$$\lg\beta_1 = \lg K_{AB} - \lg K_A; \quad (17)$$

$$\lg\beta_2 = \lg K_{AB} - \lg K_B; \quad (18)$$

$$\lg\beta_{12} = 2\lg K_{AB} - \lg K_A - \lg K_B。 \quad (19)$$

由上述公式可得出各级稳定常数，结果见表 6。可以看出：$\beta_{12}>\beta_1>\beta_2$，这说明式(16)比式(14)和(15)更易发生，且在混合萃取体系反应中贡献最大，说明在 HEDEAP-P507 混合萃取体系中，P507 倾向于取代 HEDEAP 形成更稳定的萃合物 $LuHABCl_2 \cdot HA \cdot HB$。这种现象可用空间位阻效应解释，由于 HEDEAP 空间位阻大于 P507，其所形成萃合物位阻越大，结构越不稳定，因此，在 P507 替代部分 HEDEAP 的过程中所形成的萃合物稳定性会得到提升。

表 6 混合萃取体系萃取 Lu(Ⅲ)的稳定常数

Table 6 Stability constants for extraction of Lu(Ⅲ) by mixed extraction systems

lg β_1	lg β_2	lg β_{12}
1.90	0.74	2.64

为阐明稀土离子与萃取剂功能基团的配位特征，对单一萃取剂、混合萃取剂及其协萃配合物的红外光谱进行分析，结果如图 8 所示。可以看出：HEDEAP与 P507 在混合前后各特征官能团的吸收峰未发生显著位移，但负载 Lu(Ⅲ)后，HEDEAP-P507 混合体系中P═O键的伸缩振动频率从 1 220 cm^{-1} 显著红移至 1 165 cm^{-1}[32]，表明萃取过程中磷酰氧原子参与配位；值得注意的是，混合体系 P—OH 基团在 2 603、2 330、1 682 和1 698 cm^{-1}等处的吸收峰强度大幅减弱[30]，说明该混合体系中 P—OH 基团的部分质子解离后直接参与稀土离子的配位，从而有效促进Lu(Ⅲ)的萃取反应。由此可见，混合体系对 Lu(Ⅲ)的萃取遵循阳离子交换机制，并伴随着中性配合机制。

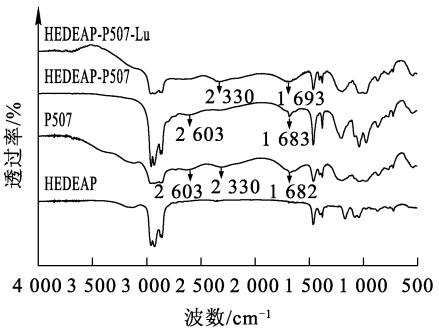


图 8 萃取剂和萃合物的红外光谱

Fig. 8 IR spectra of extractants and extracted complex

2.4 温度对 HEDEAP-P507 混合体系协同萃取 Lu(Ⅲ)影响

有机相为 0.04 mol/L HEDEAP-0.06 mol/L P507，水相为 2.3×10^{-3} mol/L $LuCl_3$-0.1 mol/L NaCl，初始 pH=0.85，相比 $V_o:V_a=1:1$，振荡时间 30 min，温度对 HEDEAP-P507 混合体系协同萃取 Lu(Ⅲ)的影响如图 9 所示。可知：随温度升高，萃取 Lu(Ⅲ)的 K_{ex}缓慢增大，表明升温略有利于 Lu(Ⅲ)的萃取。

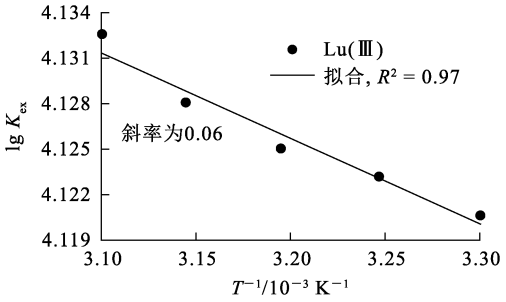


图 9　lg K_{ex}-1 000/T 的拟合曲线

Fig. 9　Fitting curve of lg K_{ex}-1 000/T

由 Van't Hoff 方程计算热力学参数 ΔH、ΔG 和 ΔS，计算公式如下：

$$\frac{\Delta \lg K_{ex}}{\Delta(\frac{1}{T})} = \frac{\Delta H}{-2.303R}; \tag{20}$$

$$\Delta G = -2.303RT \lg K_{ex}; \tag{21}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}。 \tag{22}$$

303～328 K 条件下的各热力学参数见表 7。可以看出：$\Delta H>0$、$\Delta S>0$、$\Delta G<0$，表明混合萃取体系对稀土离子的萃取是熵驱动的吸热自发反应。这是因为萃取过程中，稀土水合离子键断裂所释放的水分子贡献了正焓变（$\Delta H>0$），同时体系的混乱度增加（$\Delta S>0$）；萃取过程中质子释放到水相，也贡献了正熵变（$\Delta S>0$）；但稀土离子、氯离子和萃取剂分子配位使体系更为有序，相应的熵变减小（$\Delta S<0$）。通常情况下，稀土水合离子脱水产生的稀土离子和游离水分子的总数比配合过程中减少的组分数量更多，即脱水过程释放的自由水分子是熵增的主要因素，使得熵变为正（$\Delta S>0$）[17]。

表 7　HEDEAP-P507 混合体系萃取 Lu(Ⅲ)的热力学参数

Table 7　Thermodynamic parameters of Lu(Ⅲ) extraction by HEDEAP-P507 mixed system

ΔH/(kJ·mol^{-1})	ΔG/(kJ·mol^{-1})	ΔS/(J·mol^{-1}·K^{-1})
1.07	−24.55	82.51

2.5　HEDEAP-P507 混合萃取体系对 Lu(Ⅲ)的饱和萃取容量

为测定混合萃取体系对稀土离子的饱和萃取容量，并与单一萃取体系进行对比，将 30% HEDEAP、30%P507 和 12%HEDEAP-18%P507 分别多次与等体积的新鲜水相（0.1 mol/L $LuCl_3$，pH=3）反复接触 30 min，直至水相中的稀土离子浓度不变。萃取进入有机相中的稀土离子含量通过差减法获得。有机相中的稀土离子累积浓度为每次萃取进入有机相的稀土离子浓度之和，以Lu(Ⅲ)的饱和萃取为例，以 Lu(Ⅲ)萃取容量对负载次数作图，如图 10 所示。

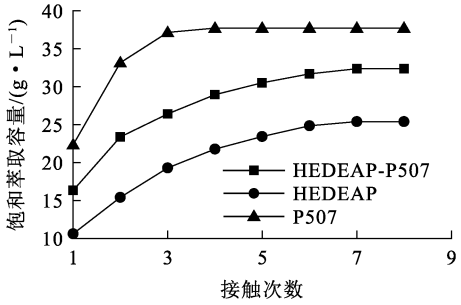


图 10　不同萃取体系对 Lu(Ⅲ)的饱和萃取容量

Fig. 10　Comparison of loading capacity for Lu(Ⅲ) by different extraction systems

由图 10 看出：随接触次数增加，有机相中 Lu(Ⅲ)浓度增大，直至达到稳定值，即有机相达到饱和状态；HEDEAP、P507 和 HEDEAP-P507 分别萃取 7、4 和 7 次后达到饱和，对Lu(Ⅲ)的饱和萃取容量分别为 25.4、37.2、32.4 g/L；混合体系的饱和萃取容量介于 2 个单一萃取体系之间，表明 P507 的引入可取代部分萃取能力较弱的 HEDEAP 分子，从而使饱和容量增大。

2.6　HEDEAP-P507 混合体系的反萃性能

将浓度为 0.1 mol/L 的有机相（0.1 mol/L HEDEAP、0.1 mol/L P507 和 0.04 mol/L HEDEAP-0.06 mol/L P507）与等体积的稀土溶液（0.1 mol/L $LuCl_3$、pH 为 2.8）在室温下振荡 30 min制备负载有机相，用不同浓度的盐酸溶液对负载有机相进行反萃。盐酸浓度对反萃取率的影响如图 11 所示。可以看出：负载在 HEDEAP、P507、HEDEAP-P507 三个体系中的 Lu(Ⅲ)的反萃取率随盐酸浓度增大均呈先增大后趋于稳定状态；在 P507 体系中，4.0 mol/L HCl可反萃 80% 的 Lu(Ⅲ)，而在 HEDEAP-P507 混合体系中仅需 1.0 mol/L HCl 即可达到相同的反萃取率，表明引入 HEDEAP可改善 P507 反萃效果；HCl 增至 3 mol/L时，可将 94% 以上的 Lu(Ⅲ)从 HEDEAP-P507-Lu 体系反萃至水相。

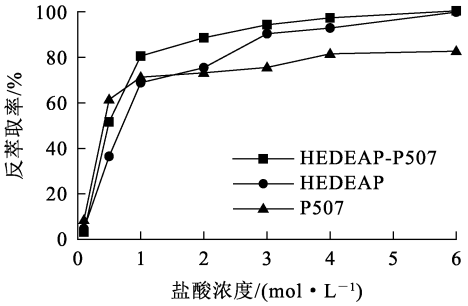


图 11 不同体系盐酸浓度对 Lu(Ⅲ)反萃取率的影响

Fig. 11 Effect of HCl concentration on stripping rate of Lu(Ⅲ) by different systems

2.7 HEDEAP-P507 混合萃取体系的反萃等温线

将负载有机相(0.04 mol/L HEDEAP-0.06 mol/L P507,Lu(Ⅲ)质量浓度为 1.2 g/L)与反萃剂(1.0 mol/L HCl)接触,固定两相的总体积(24 mL),流比 A/O 从 1/7 增至 7/1。萃取平衡后,以两相中的 Lu(Ⅲ)质量浓度作图,如图 12 所示。可以看出:当流比 A/O=1/4 时,经过两级反萃取即可将有机相中的 Lu(Ⅲ)质量浓度降至0.3 g/L以下;流比 A/O=1/1 时,经一级反萃取即可将有机相中 Lu(Ⅲ)质量浓度降至 0.20 g/L 左右。

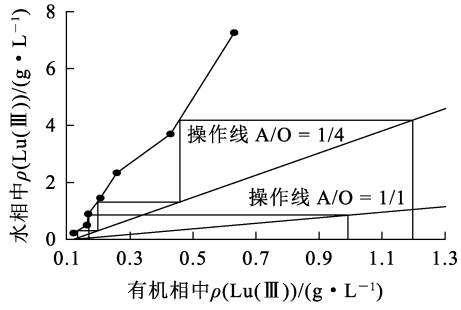


图 12 HEDEAP-P507 混合体系对 Lu(Ⅲ)的反萃取等温线

Fig. 12 Stripping isotherm of Lu(Ⅲ) by mixture of HEDEAP-P507

3 结论

HEDEAP-P507/正庚烷混合体系对重稀土的萃取具有正协同效应和高选择性。当 HEDEAP 的摩尔分数 $x_{HEDEAP}=0.4$ 时,混合体系对重稀土离子的协萃系数可达最大值,与单一 P507 体系相比,混合体系能显著提升相邻重稀土的分离系数。Lu(Ⅲ)的萃取过程遵循阳离子交换机制和中性配合机制,萃取剂的 P—OH 和P═O基团参与了配位反应,协萃配合物的可能组成为 $LuH_3A_2B_2Cl_2$。Lu(Ⅲ)的萃取为熵驱动的自发吸热反应。体积分数为 30% 的HEDEAP-P507($x_{HEDEAP}=0.4$)混合物对 Lu(Ⅲ)的饱和萃取容量达 32.4 g/L(以 Lu_2O_3 计),高于 HEDEAP 体系(25.4 g/L)。负载的重稀土经 1.0 mol/L HCl 反萃,反萃取率达 80%,反萃酸度较单一 P507 体系(4.0 mol/L HCl)大幅降低。相较于传统 P507 体系,HEDEAP-P507 混合体系在提升重稀土选择性、降低反萃酸度等方面具有明显优势,能为重稀土的分离提供一种新思路。

参考文献:

[1] YOU H J,GUAN G X Y,LANG T C,et al. High thermally stable deep red-emitting Sb^{3+}, Ho^{3+}-codoped $Cs_2NaScCl_6$ double perovskite for plant lighting[J]. Journal of Rare Earths,2024,42(11):2043-2050.

[2] HOU L Y,XIA L M,ZHOU R P,et al. Effect of yttrium on catalytic performance of Y-doped TiO_2 catalysts for propane dehydrogenation[J]. Journal of Rare Earths,2024,42(5):962-971.

[3] HU Y K,LI J J,SUN S Y,et al. Simultaneously enhancing coercivity and remanence of hot-deformed Nd-Fe-B magnets by flake copper powder assisted DyF_3 interflake addition [J]. Journal of Rare Earths,2024,42(7):1282-1288.

[4] 胡小洙,刘书祯,李莉,等.从低浓度稀土溶液中富集稀土研究进展[J].湿法冶金,2025,44(3):283-293.
HU Xiaomi,LIU Shuzhen,LI li,et al. Research progress on enrichment of rare earth from low concentration rare earth solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(3): 283-293.

[5] ZHANG Y, HU Y, TONG J, et al. A novel strategy for sequential separation of Th(Ⅳ) from highly acidic wastewater based on solid phase extraction[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499. DOI: 10.1016/j.cej.2024.155892.

[6] YANG A K,YAO K,SCHALLER M,et al. Enhanced room-temperature Na^+ ionic conductivity in $Na_{4.92}Y_{0.92}Zr_{0.08}Si_4O_{12}$ [J]. eScience,2023,3(6). DOI:10.1016/j.esci.2023.100175.

[7] 雷红霞,李勇.新型乳状液膜萃取 RE(Ⅲ)动力学条件研究[J].湿法冶金,2024,43(4):431-436.
LEI Hongxia,LI Yong. Kinetic conditions of extraction of RE(Ⅲ) with a new emulsion liquid membrane[J]. Hydrometallurgy of China,2024,43(4):431-436.

[8] 雷红霞,李勇.用于萃取分离 RE(Ⅲ)新型乳状液膜的构筑[J].湿法冶金,2024,43(2):183-188.
LEI Hongxia,LI Yong. Construction of a new emulsion film for the extraction and separation of RE(Ⅲ)[J]. Hydrometallurgy of China,2024,43(2):183-188.

[9] 邓岳锋，王香兰，白彦，等. P507-ROH 体系分离制备高纯 Lu_2O_3 工艺研究进展[J]. 中国稀土学报，2022，40(6)：948-955.
DENG Yuefeng，WANG Xianglan，BAI Yan，et al. Research progress in separation and preparation of high purity lutetium oxide by P507-ROH system[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths，2022，40(6)：948-955.

[10] WANG Z H，MA G X，LI D Q. Extraction and separation of heavy rare earth(Ⅲ) with extraction resin containing di(2，4，4-trimethyl pentyl) phosphinic acid (Cyanex 272) [J]. Solvent Extraction and Ion Exchange，1998，16(3)：813-828.

[11] 余东海，安华英，杜若冰，等. 高效的重稀土分离萃取剂：P227[J]. 中国稀土学报，2022，40(6)：976-987.
YU Donghai，AN Huaying，DU Ruobing，et al. Efficient extraction agent for heavy rare earth separation：P227[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths，2022，40(6)：976-987.

[12] WANG J L，XU W，CUI J G，et al. The role of β，γ，δ-substituent of dialkylphosphinic acids in HREE extraction and separation behaviors[J]. Journal of Rare Earths，2023，41(11)：1789-1795.

[13] WANG J，XU S，LI L，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，2013，137：108-114.

[14] WANG J L，XIE M Y，WANG H J，et al. 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.

[15] FU Y M，HUANG M X，ZHOU Z L，et al. Separation of trivalent rare earths from nitrate medium using solvent extraction with a novel extractant 2-ethylhexyl ((2-ethylhexylamino)methyl) phosphonic acid[J]. Journal of Rare Earths，2022，40(3)：491-500.

[16] KUNAG S T，LIAO W P. Progress in the extraction and separation of rare earths and related metals with novel extractants：a review[J]. Science China Technological Sciences，2018，61(9)：1319-1328.

[17] CHEN L Y，DENG B C，KUANG S T，et al. Efficient extraction and separation of heavy rare earths from chloride medium with *N*，*N*′-di(2-ethylhexyl)aminomethyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester[J]. Hydrometallurgy，2023，222. DOI：10.1016/j.hydromet.2023.106173.

[18] WANG H，KUANG S T，LIAO W P. Synergistic extraction and separation of thorium from rare earths in chloride media using mixture of Cextrant 230 and Cyanex 923[J]. Journal of Rare Earths，2024，42(4)：759-767.

[19] 赵祺. 含氮有机膦酸萃取稀土的研究[D]. 沈阳：东北大学，2017.

[20] SATO T. Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds[J]. Hydrometallurgy，1989，22：121-140.

[21] ZHAO Q，ZHANG Z，LI Y，et al. Solvent extraction and separation of rare earths from chloride media using α-aminophosphonic acid extractant HEHAMP [J]. Solvent Extraction and Ion Exchange，2018，36(2)：136-149.

[22] WEI H，LI Y，KUANG S，et al. Separation of trivalent rare earths from chloride medium using solvent extraction with heptylaminomethyl phosphonic acid 2-ethylhexyl ester (HEHHAP)[J]. Hydrometallurgy，2019，188：14-21.

[23] KUANG S，ZHANG Z，LI Y，et al. Extraction and separation of heavy rare earths from chloride medium by α-aminophosphonic acid HEHAPP[J]. Journal of Rare Earths，2018，36(3)：304-310.

[24] ZHANG X，LI D. Extraction of rare-earth ions(Ⅲ) with bis(2，4，4′-trimethylpentyl) phosphinic aicd[J]. Appl Chem，1993，10：72-74.

[25] NEMOVA G. Radiation-balanced lasers：history，status，potential[J]. Applied Sciences，2021，11(16)：7539.

[26] FU Y，HUANG M，ZHOU Z，et al. Separation of trivalent rare earths from nitrate medium using solvent extraction with a novel extractant 2-ethylhexyl ((2-ethylhexylamino) methyl) phosphonic acid[J]. Journal of Rare Earths，2022，40(3)：491-500.

[27] WANG J，XIE M，LIU X，et al. Extractant (2-ethylhexyl)(2，4，4′-trimethylpentyl)phosphinic acid (USTB-1)：synthesis and its extraction and separation behaviors for rare earths from chloride media[J]. Separation and Purification Technology，2018，194：188-196.

[28] ZHANG W，YU S，ZHANG S，et al. Separation of scandium from the other rare earth elements with a novel macro-porous silica-polymer based adsorbent HDEHP/SiO_2-P[J]. Hydrometallurgy，2019，185：117-124.

[29] WANG J，XIE M，WANG H，et al. 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.

[30] ZHAO Q，LI Y，KUANG S，et al. Synergistic extraction of heavy rare earths by mixture of α-aminophosphonic acid HEHAMP and HEHEHP[J]. Journal of Rare Earths，2019，37(4)：422-428.

[31] PEARSON R G. Hard and soft acids and bases[J]. Journal of the American Chemical Society，1963，85(22)：3533-3539.

[32] ZHOU J，ZHANG X，DENG B，et al. Separation and purification of heavy rare earth elements by a silica/polymer-based β-aminophosphonic acid resin from chloride media [J]. Separation and Purification Technology，2025，354. DOI：10.1016/j.seppur.2024.129342.

Synergistic Extraction of Heavy Rare Earths Using Acidic Phosphine Mixed System

CHEN Luyan[1,2], ZHOU Jie[1,2], DENG Bicheng[1,2], KUANG Wangqiang[1,2], ZHOU Jieying[1,2], HUANG Yabin[1,2], KUANG Shengting[1,2], LIAO Wuping[1,2,3]

(1. *Institute of Material and Chemistry, Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou* 341119, *China*;
2. *Institute of Rare Earths Material and Chemistry, Jiangxi Institute of Rare Earths, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou* 341119, *China*;
3. *State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130022, *China*)

Abstract: The extraction and separation of heavy rare earths (HREs) by a mixed extraction system composed of *N*, *N*′-di (2-ethylhexyl) aminomethyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (HEDEAP, H_2A_2), 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (P507, H_2B_2) and *n*-heptane were investigated. The results show that the HEDEAP-P507 mixed system exhibits positive synergistic effects on HREs extraction. Under optimal conditions (HEDEAP molar fraction of 0.4, pH 2.0, phase ratio(V_o ∶ V_a) of 1 ∶ 1 and temperature of 25 ℃), the maximum synergistic coefficient for Lu(Ⅲ) extraction can reach 1.42. The separation factors for Y/Ho, Er/Y, Tm/Er, Yb/Tm and Lu/Yb are determined as 1.67, 1.76, 4.5, 1.67 and 2.11, respectively, surpassing those of the single P507 system. FT-IR analysis result reveals the participation of P—OH and P═O groups in coordination reactions. Slope analysis indicates the possible formation of $REH_3A_2B_2Cl_2$ as the synergistic complexes. The loading capacity of the mixed system containing 12 % HEDEAP and 18 % P507 for Lu(Ⅲ) is measured to be 32.4 g/L (calculated as Lu_2O_3). The HREs loaded in the mixed system is easy to be stripping. The Lu(Ⅲ) stripping rate is 80% with 1.0 mol/L HCl, and the stripping acidity required for the same stripping rate is much lower than of P507 system (4.0 mol/L). Compared to the sole P507 system, the HEDEAP-P507 mixed system significantly enhances extraction selectivity for HREs while reducing stripping acidity requirements, demonstrating substantial scientific significance and promising application potential for selective separation of HREs.

Key words: heavy rare earths; separation; synergistic extraction; aminophosphonic acid; P507