

引文格式:胡广寿,唐晓亮,周晓君,等.受阻酚对稀土萃取分离流程中Ce(IV)去除效果研究[J].中国有色冶金,2025,54(5):65-74.
HU Guangshou, TANG Xiaoliang, ZHOU Xiaojun, et al. Removal effect of hindered phenol on Ce(IV) in rare earth extraction and separation process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(5):65-74.

受阻酚对稀土萃取分离流程中Ce(IV)去除效果研究

胡广寿¹,唐晓亮²,周晓君¹,孟玉琴¹,李虎平³,王斌¹,朱治明¹

(1. 甘肃稀土新材料股份有限公司, 甘肃 白银 730922; 2. 兰州大学, 甘肃 兰州 730000;
3. 中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司, 内蒙古 包头 014030)

[摘要] 在稀土湿法冶炼中,采用环保型稀释剂替代传统磺化煤油后,因新型稀释剂还原性不足导致Ce(III)氧化为易萃取的Ce(IV),使镨钕系列产品中稀土杂质Ce元素长期超标;现行H₂O₂还原法虽可消除Ce(IV),但存在有机相氧化降解、成本增加以及废水处理难度加大等一系列问题。本研究提出以受阻酚类抗氧化剂替代H₂O₂,通过抑制Ce(IV)生成并还原残留Ce(IV)来实现稀土元素的绿色、高效分离。结果表明,受阻酚通过羟基供氢与空间位阻效应,优先捕获氧自由基(HO·、ROO·),抑制Ce(III)氧化,同时可将有机相中Ce(IV)高效还原为Ce(III)(还原效率>99.5%),实现“氧化抑制-残留消除”协同作用;在受阻酚添加量1.0~2.0 g/L、温度40~50℃时,Ce(IV)生成速率由0.021 g/(L·h)降至0.0023 g/(L·h),抑制时长>120 h;工业化试验显示,有机相中Ce(IV)含量从0.05 g/L降至<0.005 g/L,镨钕产品中Ce杂质长期稳定于200~400 ppm,符合GB/T 20190—2023对镨钕产品质量要求的≤500 ppm。相较于H₂O₂还原,该技术降低了还原剂消耗量,同时规避了H₂O₂分解引发的有机相降解风险,为稀土行业绿色化、高质化发展提供了技术支撑,具备显著的行业推广价值。

[关键词] 稀土冶炼; 镨钕产品; Ce(IV)去除; H₂O₂还原; 受阻酚; 抑制-消除法; 绿色冶炼

[中图分类号] TF845; TF803.2+3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)05-0065-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.05.007

0 引言

镨钕系列稀土元素是高性能钕铁硼磁性材料的核心原料,全球约40%的稀土原料用于制备稀土磁性材料^[1-3]。对于稀土元素的分离纯化,90%以上工艺采用溶剂萃取法^[4]。近年来,针对传统磺化煤油作为稀释剂带来的挥发性有机化合物(VOCs)污染严重、生产现场操作环境差以及稀释剂中含有苯、甲苯、二甲苯等致癌物质影响操作人员身体健康的问题,行业通常采用轻质白油、合成溶剂油以及强化加氢煤油等环保型稀释剂来避免传统稀释剂带来的

缺陷^[5],但环保型稀释剂的应用也引发了一系列生产问题,例如新建萃取分离生产线自试车开始就存在镨钕产品中Ce杂质超标,以及旧生产线因补加环保型稀释剂导致镨钕产品中Ce杂质含量上升的问题。

稀释剂改变导致镨钕系列产品Ce组分纯化不彻底的主要原因是环保型稀释剂替代具有还原特性的磺化煤油后,萃取体系还原能力不足,使得水溶液中Ce(III)在皂化、萃取过程中被氧化为Ce(IV),Ce(IV)易萃特性导致其水溶液中Ce(III)和Ce(IV)平衡被打破,加剧水溶液中Ce(III)向Ce(IV)氧化趋势,造成Ce(IV)在有机相中不断积累,从而影响镨钕系列产品及后续中重稀土的纯化^[6]。行业内现运行工艺为双氧水还原法^[7-8],即利用H₂O₂在酸性条件下的还原特性来消除Ce(IV)的影响。由于H₂O₂具有强的氧化性及高的化学活泼性,其储存、使用过程存在一定安全隐患。H₂O₂滴加后容易

[收稿日期] 2025-04-16

[第一作者] 胡广寿(1983—),男,甘肃白银人,硕士,高级工程师,主要从事稀土冶金与环保治理工作。

[通信作者] 唐晓亮,教授,主要研究方向为稀土冶炼分离与功能材料制备。

[基金项目] 工信部重大科技专项项目(TC220H06A)。

分解产生 HO· 自由基,其对有机物的氧化没有选择性。不论烃类、有机酸、磷酸酯等均可被无差别氧化为小分子物质^[9],导致有机相水溶性增强,萃取剂萃取能力下降,萃取剂、稀释剂消耗增加,稀土料液中磷含量升高,以及后续沉淀工序除杂困难、产品中磷含量偏高、废水 COD 含量上升等诸多问题。

本研究在前期关于稀土萃取分离过程中 Ce(IV) 成因探究和稀土萃取分离流程中 Ce(IV) 分布规律及抑制方法的基础上开展^[10-11],筛选出抗氧化性能好、热稳定性高、挥发度低、毒性低(无毒)以及与有机互溶性能好的受阻酚类柔性抗氧化剂来消除

和还原稀土萃取分离过程中的 Ce(IV),研究不同反应条件下受阻酚类抗氧化剂对稀土萃取过程 Ce(IV) 生成的抑制效率及不同反应条件下受阻酚对含 Ce(IV) 稀土有机相中 Ce(IV) 的消除效果,确定出最佳工艺条件,为工业化应用提供理论及数据指导,同时进行大规模工业化应用。

1 试验

1.1 试验原料及试剂

试验原料均取自甘肃稀土各萃取生产线,所有分析试剂均为分析纯,具体情况见表 1。

表 1 试验所用原料及主要参数

Table 1 Reagents and main parameters used in the test

序号	原料及试剂	主要参数
No. 1	混合氯化稀土	$\rho(\text{稀土氧化物}) = 300 \text{ g/L}$, $\text{Ce(III)}/\text{TREO} = 48.93\%$ (CeO ₂ 计)
No. 2	负载 Ce(IV) 有机相	$C(\text{稀土氧化物}) = 0.16 \sim 0.18 \text{ mol/L}$, $C(\text{Ce(IV)}) = 0.2879 \text{ g/L}$ (CeO ₂ 计)
No. 3	氢氧化钠	分析纯,国药集团化学试剂有限公司
No. 4	P507	工业级,纯度 $\geq 95.9\%$,江西奉兴化工有限公司
No. 5	环保型稀释剂	工业级
No. 6	受阻酚	工业级
No. 7	硫酸	分析纯,国药集团化学试剂有限公司

1.2 试验仪器

试验仪器主要有 SH-4 双显双控恒温磁力搅拌器、恒温水浴锅、DZF-型真空干燥箱和梨形分液漏斗等。

1.3 试验原理

受阻酚类抗氧化剂常温常压下为白色或微黄色结晶粉末,因其具有高抗氧化性、低毒性、难溶于水、良好的热稳定性以及与有机类物质互溶性良好等特性,被广泛应用于食品、化妆品、医药、建筑及高分子材料等领域^[12-13],其结构见图 1。受阻酚类抗氧化剂苯环分子结构上含有羟基(-OH)的官能团,且该官能团一侧或两侧含有其他斥电子基团。其中,取代基 R 为 -CH₃、-CH₂-、-S-, X 为 -C(CH₃)₃,由于羟基受到空间位阻的限制,氢原子(H)很容易从原来的分子结构上脱落,从而达到给质子的目的。在抗氧过程中,受阻酚抑制剂可以捕捉有机萃取液中被空气氧化生成的氧自由基、过氧化物自由基、有机物自由基、Ce(IV) 及 Ce(IV) 配合物等高活性自由基物质和氧化物,抑制其自动催化氧化和体系中

大量 Ce(III) 的氧化,也可防止空气中氧气对 Ce(III)、萃取剂有机物(如 P507、P204、稀释剂)和稀土配合物的氧化。对于萃取分离流程来说,其由成百上千级混合澄清槽组成^[14-16],有机相从生产线槽头流至槽尾单个循环过程需经历若干次混合及澄清过程,混合过程中裹入混合室的空气可将萃取体系中的 Ce(III) 氧化为 Ce(IV)。当有机相添加受阻酚时,Ce(III) 和受阻酚与氧自由基发生竞争反应,可以尽可能减少和消除有氧参与的氧化反应,避免生成 Ce(IV)^[17]。当萃取体系有机相中存在 Ce(IV) 时,受阻酚可将 Ce(IV) 还原为 Ce(III),从而有效确保镨钕系列产品中稀土杂质 Ce 组分达标。

1.4 试验过程及方法

1) Ce(IV) 生成抑制试验。配制皂化有机相(1.5 mol/L 的 P507,皂化值 0.5 mol/L),加入不同比例受阻酚,与混合氯化稀土溶液(O/A = 10:1)在 40~50 °C 下反应,定时取样检测 Ce(IV) 含量。

2) Ce(IV) 消除试验。取含 Ce(IV) 有机相,加

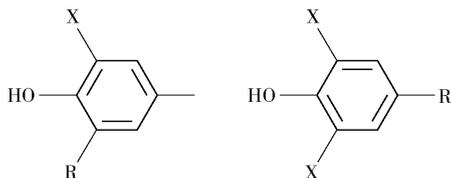


图1 受阻酚结构

Fig. 1 Structure diagram of hindered phenolic antioxidants

入受阻酚后密封反应,考察时间、温度及药剂浓度对Ce(IV)消除的影响。

3)检测方法。采用稀硫酸反萃-硫酸亚铁铵滴定法测定有机相中Ce(IV)含量^[18]。

2 结果与讨论

2.1 受阻酚对稀土萃取过程有机相Ce(IV)生成抑制规律研究

2.1.1 反应时间对受阻酚抑制有机相中Ce(IV)的影响

图2为反应时间对有机相中Ce(IV)含量抑制效果。由图2可知,当有机相中未添加Ce(IV)抑制剂时,随反应时间的延长,搅拌过程裹入大量空气迅速将Ce(III)氧化为Ce(IV),有机相中的Ce(IV)含量呈线性增长趋势,平均每20 h增加0.02 g/L,增幅较大。当有机相中添加的Ce(IV)抑制剂(受阻酚)浓度固定为2 g/L时,其对有机相中Ce(IV)的生成抑制效果明显,反应时间在前120 h内有机相中均未检测出Ce(IV),Ce(IV)抑制剂参与化学反应,随着反应过程的进行,Ce(IV)抑制剂不断消耗,再延长反应时间,其对Ce(IV)的抑制效果下降,有机相中检测出微量Ce(IV),且Ce(IV)含量随着反应时间的增加呈线性增长趋势,平均每20 h增加0.002 g/L,Ce(IV)含量增幅相对未添加抑制剂的反应体系较小,这是由于采用的酚类抗氧化剂能捕捉萃取体系中的氧自由基,从而使可参与氧化Ce(III)的氧自由基数量大幅度降低,致使有机相中Ce(IV)氧化生成的反应延迟且反应速度降低。

2.1.2 受阻酚添加量对抑制有机相中Ce(IV)生成的影响

图3为受阻酚添加量对有机相中Ce(IV)含量的抑制效果。由图3可知,随受阻酚类抗氧化剂添加量增加,反应过程有机相中检测出Ce(IV)产生的时

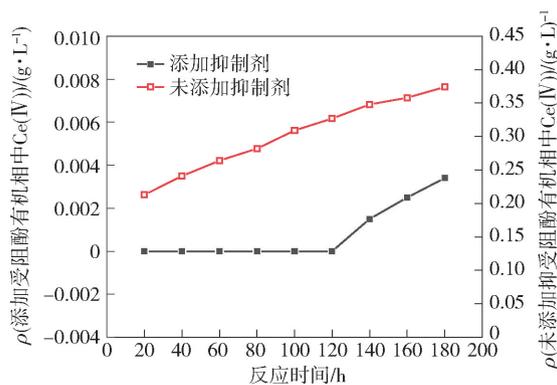


图2 反应时间对有机相中Ce(IV)含量抑制效果

Fig. 2 Inhibition effect of reaction time on Ce(IV) content in organic phase

间延长,且不同药剂添加量下有机相中Ce(IV)含量随反应时间增长幅度不同。当药剂浓度为0.5 g/L,有机相中的Ce(IV)生产抑制时长仅为40 h,且后期随着反应时间的延长,有机相中Ce(IV)生成量线性增长幅度较高。当Ce(IV)抑制剂浓度为2.0 g/L,有机相中的Ce(IV)生成抑制时长延长至120 h,且后期随着反应时间的延长,有机相中Ce(IV)生成量线性增长幅度较低。上述变化原因为随着药剂添加量的增加,萃取体系还原性氛围越强,其对萃取搅拌过程裹入的空气氧化抑制作用越强。当反应时长至一定期限后,有效药剂浓度下降,药剂对有机相中Ce(IV)生成的抑制效果下降,有机相中Ce(IV)含量缓慢上升。试验结果表明,受阻酚类抗氧化剂添加量在1.0~2.0 g/L时,反应体系中Ce(IV)的抑制效果最佳。

2.1.3 反应温度对受阻酚抑制有机相中Ce(IV)的影响

图4为反应温度对受阻酚抑制有机相中Ce(IV)的影响。由图4可知,当药剂浓度为2.0 g/L,随反应温度的升高,其对有机相中Ce(IV)抑制效果下降,温度越高,有机相中Ce(IV)的增长趋势越大。在反应温度30℃的条件下,其对有机相中Ce(IV)生成的抑制时间长达200 h以上,且线性增长幅度较小,平均每20 h约增加0.0008 g/L。反应温度在60℃条件下,其对有机相中Ce(IV)生成的抑制时间仅为80 h,且线性增长幅度急剧升高,平均每20 h约增加0.005 g/L。这是由于在有氧氛围下,温度越高,体系内活化分子数越多,随着反应温度的升高,

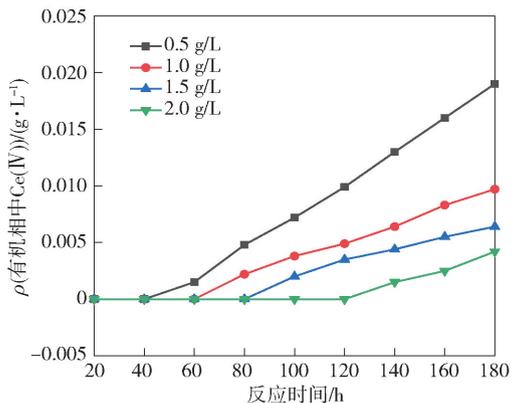


图3 受阻酚添加量对有机相中 Ce(IV) 含量抑制效果

Fig. 3 Inhibition effect of hindered phenol addition on Ce(IV) content in organic phase

有机相中 Ce(IV) 的生成量呈增加趋势,同时受阻酚类抗氧化剂与氧气的化学反应速率也越快,加速了抗氧化抑制剂的消耗,从而缩短了抑制 Ce(IV) 氧化生成的时间。实际生产过程中,如果萃取体系反应温度过低,虽然降低温度可以延长药剂抑制 Ce(IV) 氧化生成的时间,但也会导致萃取过程分相时间延长,不利于萃取过程化学反应的进行。因此,根据生产实际,选择最佳反应温度为 40 ~ 50 °C,有机相中 Ce(IV) 生成的抑制时间可达 120 h。

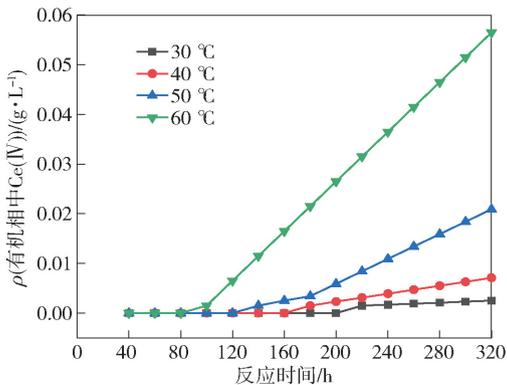


图4 反应温度对有机相中 Ce(IV) 含量抑制效果

Fig. 4 Inhibition effect of reaction temperature on Ce(IV) content in organic phase

2.2 受阻酚消除有机相中 Ce(IV) 规律研究

2.2.1 反应时间对受阻酚消除有机相中 Ce(IV) 的影响

图5 为反应时间对受阻酚消除有机相中 Ce

(IV) 的影响。由图5可知,受阻酚类抗氧化剂对有机相中 Ce(IV) 消除效果明显。当受阻酚类抗氧化剂添加浓度固定为 2.0 g/L 时,15 min 内有机相中 Ce(IV) 含量迅速从 0.287 9 g/L 降低至 0.007 8 g/L;随着反应时间的延长,有机相中残余的 Ce(IV) 含量呈下降趋势。当反应时间延长至 90 min 时,有机相中未检测出 Ce(IV) 含量,说明有机相中 Ce(IV) 清除完全。

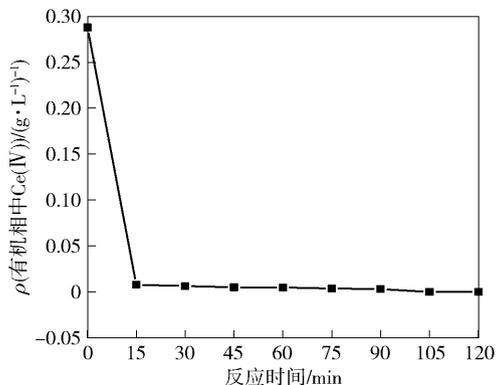


图5 反应时间对有机相中 Ce(IV) 含量消除效果
Fig. 5 Effect of Reaction Time on the Elimination of Ce(IV) Content in Organic Phase

2.2.2 受阻酚添加量对消除有机相中 Ce(IV) 的影响

图6 为反应时间 0 ~ 120 min 时,受阻酚添加量对有机相中 Ce(IV) 消除效果的影响;图7 为反应时间 30 ~ 120 min 时,受阻酚添加量对有机相中 Ce(IV) 消除效果的影响。由图6可知,受阻酚类抗氧化剂添加量为 0.5 ~ 2.0 g/L,反应时间在 0 ~ 30 min 时,有机相中 Ce(IV) 含量迅速从 0.287 9 g/L 降低至 0.01 g/L 以下。图7 表明,反应时间在 30 ~ 120 min 时,受阻酚类抗氧化剂添加浓度为 0.5 g/L 时,反应至 90 min 时有机相中仍能检测到微量的 Ce(IV) 含量,说明药剂添加量不足;受阻酚类抗氧化剂添加浓度为 1.0 ~ 2.0 g/L 时,随着药剂浓度的升高,其对有机相中 Ce(IV) 含量消除时间缩短;当受阻酚类抗氧化剂添加浓度为 1.0 g/L,反应至 120 min 时有机相中 Ce(IV) 含量消除完全。当受阻酚类抗氧化剂添加浓度为 2.0 g/L,反应至 75 min 时有机相中 Ce(IV) 含量消除完全,说明药剂用量充足,能够完全消除有机相中的 Ce(IV)。为确保药剂对有机相中 Ce(IV) 含量消除效果,受阻酚类抗氧化剂添加量确定在 1.0 ~ 2.0 g/L。

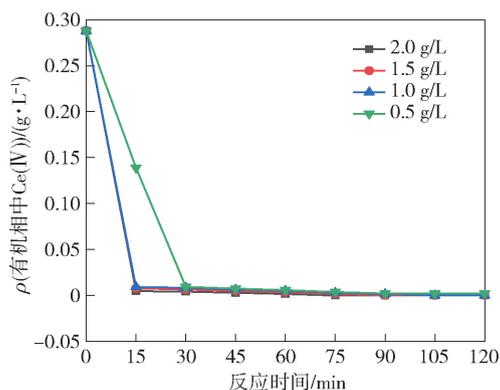


图6 受阻酚添加量对有机相中Ce(IV)消除效果

Fig. 6 Elimination effect of hindered phenol addition on Ce(IV) content in organic phase

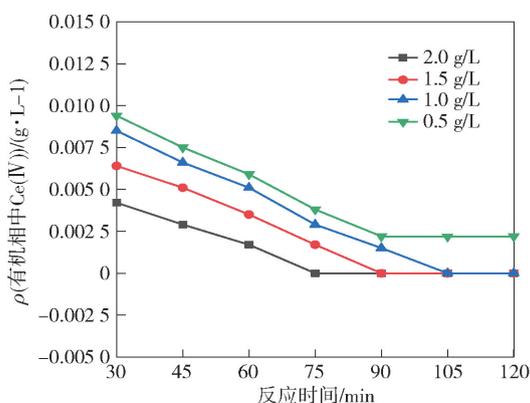


图7 受阻酚添加量对有机相中Ce(IV)消除效果

Fig. 7 Elimination effect of hindered phenol addition on Ce(IV) content in organic phase

2.2.3 反应温度对受阻酚消除有机相中Ce(IV)的影响

图8为温度对有机相中Ce(IV)消除效果的影响。由图8可知,当受阻酚类抗氧化剂添加浓度固定为2.0 g/L时,随着反应时间的延长,不同反应温度下有机相中Ce(IV)含量均呈现降低趋势。随着体系反应温度升高,有机相中Ce(IV)含量完全消除的

时间缩短。在20℃反应温度条件下,有机相中Ce(IV)含量完全消除的时间为120 min;反应温度为60℃时,有机相中Ce(IV)含量完全消除的时间仅为60 min。这是因为在温度较低的情况下,有机相黏度较大,萃取反应动力学下降^[19],抑制剂与有机相中Ce(IV)接触的几率降低,温度升高可增加有机相中Ce(IV)与抑制剂的接触机会,促进Ce(IV)的还原。实际生产过程中,萃取体系属于开放系统,温度过高将加速Ce(III)向Ce(IV)的氧化过程,不利于药剂效果的保持,因此根据生产实际,选择最佳反应温度为40~50℃,有机相中的Ce(IV)可在90~105 min内消除完全。

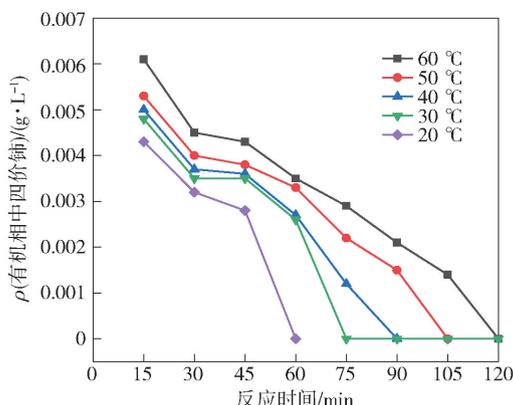


图8 温度对有机相中Ce(IV)消除效果

Fig. 8 Effect of Temperature on the Elimination of Ce(IV) Content in Organic Phase

2.3 工业化应用

工业化试验以甘肃稀土铈镨分离萃取生产线为中试研究对象,工艺流程见图9。该产线属于经典分馏萃取模型,整体由皂化-稀土皂段、萃取段、洗涤段、反萃段组成。皂化-稀土皂段前端引入空载P507有机相和氢氧化钠皂碱,排出皂化-稀土皂废水,料液混合氯化稀土溶液自萃取生成线中间部位萃取段最后一级引入,萃取段首级排出纯化后的氯化镧铈产品,部分回至皂化-稀土皂段末端用于制

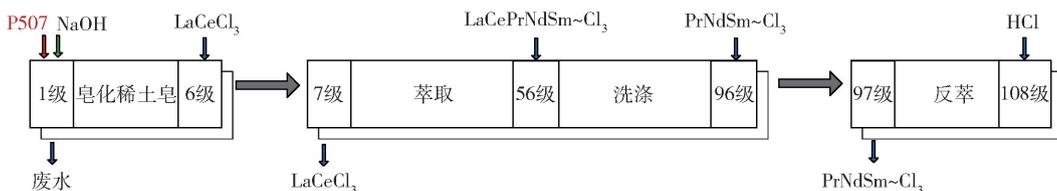


图9 铈镨分离工艺流程简图

Fig. 9 Schematic diagram of cerium praseodymium separation process flow

备负载难萃组分的有机相同时排除稀土皂废水,反萃段末级引入高浓度盐酸作为反萃剂,反萃段首级排出纯化后的氯化镨钕产品,部分回至洗涤段末端用于洗涤纯化负载易萃组分的有机相。

以整个萃取分离系统作为调控对象,将受阻酚抑制剂添加至由 P507-环保型稀释剂组成的有机相中,初始药剂浓度固定为 2 g/L。添加药剂的萃取有机相自萃取生产线槽头加入,经皂化-稀土皂段、萃

取段、洗涤段、反萃段完成一个循环周期。在有机相循环往复的过程中,添加抑制剂能显著抑制和消除萃取体系中的 Ce(IV),从而确保镨钕系列产品中 Ce 达到合格标准。工业化试验铈镨萃取生产线有机相中 Ce(IV)含量随试验天数运行的数据见表 2,铈镨萃取生产线镨钕系列产品中稀土元素配分随试验天数运行的数据见表 3。

表 2 萃取生产线有机相中 Ce(IV)含量随试验天数运行数据

Table 2 Operating data of Ce(IV) content in organic phase of extraction production line with experimental days

运行天数/ d	ρ (有机相中 Ce(IV)含量)/(g·L ⁻¹)					
	皂化-稀土皂段 6 级	萃取段 23 级	萃取段 40 级	洗涤段 57 级	洗涤段 74 级	反萃段 104 级
0	0.045 0	0.054 7	0.062 8	0.042 4	0.023 4	0.001 3
1	0.038 6	0.006 4	0.003 2	0.001 2	0.000 9	0.008 0
2	0.016 1	0.008	0.004 8	0.003 2	无	无
3	0.003 21	0.006 44	0.004 83	0.001 7	无	0.001 61
4	0.001 6	0.011 0	0.004 83	无	0.001 6	无
5	0.006 4	0.009 7	0.009 7	0.003 2	0.001 61	0.001 61
6	0.001 61	0.003 2	0.003 2	0.001 6	无	无
7	0.006 4	0.006 4	0.001 61	0.001 6	0.006 4	无
8	0.005 8	0.004 2	0.001 61	0.001 6	0.006 4	无
9	0.007 1	0.006 4	0.030 21	0.001 6	0.000 6	无
10	0.002 57	0.003 2	0.003 1	0.000 6	0.000 3	0.000 3
11	0.000 3	0.000 4	0.000 3	无	无	无
12	0.003 9	0.004 1	0.002 9	无	无	无
13	0.000 3	0.003 5	0.001 3	无	无	无
15	0.005 3	0.007 0	0.003 2	0.000 3	无	无
16	0.004 6	0.005 7	无	无	无	无
17	0.002 9	0.003 8	无	无	无	无
18	0.000 5	0.000 7	0.000 4	无	无	无
19	0.000 2	0.000 3	无	无	无	无
20	0.001 8	0.001 5	0.000 1	无	无	无
21	0.001 7	0.001 4	0.000 8	无	无	无
22	0.002 5	0.000 4	0.000 1	无	无	无
23	0.003 1	0.001 9	0.000 4	无	无	无
24	0.000 7	0.000 8	0.000 4	无	无	无
25	0.000 5	0.000 6	0.000 1	无	无	无
26	0.000 4	0.000 5	0.000 3	无	无	无
27	0.000 5	0.000 6	0.000 1	无	无	无
28	0.000 4	0.000 7	0.000 1	无	无	无
29	0.000 2	0.000 4	0.000 3	无	无	无
30	0.000 1	0.000 2	无	无	无	无
∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴

表 3 萃取生产线镨钕系列产品中稀土元素配分(质量比)随试验天数运行数据

Table 3 Operating data of rare earth element distribution(mass percent) in praseodymium neodymium series products of extraction production line with experimental days %

运行天数/d	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Y
1	0.027	0.35	22.44	70.6	0.5	0.03	0.032	<0.10
2	0.019	0.19	20.17	79.3	0.26	0.016	0.018	<0.10
3	0.017	0.046	22.16	77.36	0.42	<0.10	<0.10	<0.10
4	0.014	0.031	24.8	73.2	1.81	0.054	<0.10	<0.10
5	0.016	0.024	30.19	57.86	7.93	1.74	2.23	<0.10
6	0.018	0.025	27.99	66.78	3.74	0.16	0.76	<0.10
7	0.023	0.026	29.35	68.96	1.21	0.11	<0.10	<0.10
8	0.018	0.024	23.75	74.78	1.41	<0.10	<0.10	<0.10
9	0.011	0.020	19.87	78.18	1.66	0.14	<0.10	<0.10
10	0.012	0.019	27.49	53.87	11.23	3.71	4.2	<0.10
11	0.01	0.014	20.18	65	3.58	2.38	6.82	1.99
12	0.014	0.019	24.68	70.28	2.17	0.56	1.17	1.11
13	0.018	0.024	27.32	68.41	1.97	0.48	0.89	<0.10
14	0.02	0.025	28.66	67.54	2.01	0.47	0.78	0.47
15	0.016	0.022	25.22	65.58	4.07	1.16	2.09	1.82
16	0.022	0.025	28.04	71.40	0.41	0.042	0.051	0.022
17	0.017	0.023	26.21	70.12	1.82	0.44	0.76	0.017
18	0.021	0.032	31.07	65.51	2.05	0.44	0.7	0.021
19	0.027	0.035	30.45	67.93	1.01	0.19	0.29	0.027
20	0.028	0.032	29.15	69.59	0.88	0.097	0.12	0.028
21	0.028	0.034	28.72	70.56	0.49	0.032	0.033	0.028
22	0.021	0.03	28.21	66.16	3.42	0.76	1.16	0.021
23	0.014	0.031	27.91	57.46	4.92	1.55	3.09	0.014
24	0.014	0.036	23.29	74.09	1.81	0.28	0.37	0.014
25	0.012	0.023	23.54	71.89	2.86	0.63	0.95	0.012
26	0.016	0.026	21.52	77.69	0.6	0.06	0.068	0.016
27	0.016	0.02	22.89	72.60	2.92	0.58	0.9	0.016
28	0.017	0.025	25.21	64.06	5.26	1.68	3.08	0.017
29	0.015	0.017	22.87	72.56	2.32	0.58	1.03	0.015
30	0.017	0.025	27.95	68.61	2.15	0.48	0.71	0.048
∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴

药剂投放前,铈镨分离生产线各功能段有机相中 Ce(IV) 含量整体偏高。皂化稀土皂段、萃取段有机相中 Ce(IV) 含量 0.05 g/L 左右,洗涤段有机相中 Ce(IV) 含量 0.03 g/L 左右,反萃段有机相中仍可检测到微量的 Ce(IV),镨钕系列产品中 Ce 含量

在 3 000 ppm 以上,产品长期处于不合格状态。药剂投放后,随着药剂在萃取体系中的混合均匀以及药剂浓度的提升,萃取体系各功能段有机相中 Ce(IV) 含量整体迅速降低。皂化稀土皂段、萃取段有机相中 Ce(IV) 含量下降至 0.01 g/L 以下甚至更

低,洗涤段、反萃有机相中 Ce(IV) 含量下降至 0.001 g/L 以下甚至长期监测结果为零。镨钕系列产品中 Ce 含量于药剂投放 3 天达标,之后其 Ce 含量长期稳定在 200 ~ 400 ppm,长期处于合格状态。

3 结论

本研究针对稀土湿法冶炼中因环保型稀释剂替代引发的 Ce(IV) 累积问题,提出以受阻酚类抗氧化剂替代传统 H₂O₂ 还原法的创新解决方案,系统阐明了其作用机制并验证了工业化应用潜力。

1) Ce(IV) 累积机制解析。环保型稀释剂(如轻质白油)的弱还原性导致 Ce(III) 在皂化-萃取过程中氧化为易萃取态的 Ce(IV),致使镨钕产品 Ce 杂质含量超标至 3 000 ~ 4 500 ppm。

2) 受阻酚双功能协同机制。受阻酚通过羟基供氢($\Delta H = -162 \text{ kJ/mol}$)与空间位阻效应,优先捕获氧自由基(HO·、ROO·),抑制 Ce(III) 氧化,同时将有机相中 Ce(IV) 高效还原为 Ce(III)(还原效率 >99.5%),实现“氧化抑制-残留消除”协同作用,较 H₂O₂ 法降低还原剂消耗,同时规避了 H₂O₂ 分解引发的有机相降解风险。

3) 工艺优化与工业化验证。实验室条件下,受阻酚添加量 1.0 ~ 2.0 g/L、温度 40 ~ 50 °C 时,Ce(IV) 生成速率由 0.021 g/(L·h) 降至 0.002 3 g/(L·h),抑制时长 > 120 h;工业化试验显示,有机相中 Ce(IV) 含量从 0.05 g/L 降至 < 0.005 g/L(降幅 >90%),镨钕产品中 Ce 杂质长期稳定于 200 ~ 400 ppm,符合 GB/T 20190—2023 对镨钕产品质量要求的 ≤500 ppm。

4) 该技术已成功应用于工业实践,为稀土行业绿色化、高质化发展提供了关键技术支撑,具备显著的行业推广价值,对促进我国稀土行业绿色化、高质化发展具有重要的经济和社会意义。

[参考文献]

[1] 严纯华,黄小卫. 2023 年中国稀土研究综合评述[J]. 中国稀土学报,2024,42(3):381-418.
YAN Chunhua, HUANG Xiaowei. Comprehensive review of rare earth research in China in 2023[J]. Chinese Journal of Rare Earth Elements,2024,42(3):381-418.

[2] 陈琳,翁兴园. 高性能烧结 NdFeB 永磁材料市场发展与低成本技术途径[J]. 磁性材料及器件,2024,55(2):78-84.
CHEN Lin, WEN Xingyuan. Market development and low cost technological approaches of high performance sintered NdFeB

permanent magnetic materials [J]. Magnetic Materials and Devices,2024,55(2):78-84.

[3] 高凌云,邓月华,黄蓉,等. 稀土功能材料研究应用现状与发展趋势[J]. 稀有金属与硬质合金,2023,51(3):59-64.
GAO Lingyu, DENG Yuehua, HUANG Rong, et al. Research and application status and development trends of rare earth functional materials[J]. Rare Metals and Hard Alloys, 2023, 51(3): 59-64.

[4] 廖春生,程福祥,吴声,等. 串级萃取理论发展与稀土分离工业技术进步[J]. 中国稀土学报,2022,40(6):909-919.
LIAO Chunsheng, CHENG Fuxiang, WU Sheng, et al. Development of cascade extraction theory and technological progress in rare earth separation industry[J]. Chinese Journal of Rare Earth Sciences,2022,40(6):909-919.

[5] 赵永志,候少春,王晶晶,等. 新型环保溶剂油 IP80 在稀土萃取分离中的应用研究[J]. 稀土信息,2021(1):13-19.
ZHAO Yongzhi, HOU Shaochun, WANG Jingjing, et al. Application of a new environmentally friendly solvent oil IP80 in rare earth extraction and separation [J]. Rare Earth Information, 2021(1): 13-19.

[6] 龙志奇,王良士,孙黛,等. 一种在稀土萃取分离过程中抑制四价铈生成的方法;CN202311047811.2[P]. 2023-11-24.
LONG Zhiqi, WANG Liangshi, SUN Dai, et al. A method for suppressing the formation of tetravalent cerium during rare earth extraction and separation; CN202311047811.2[P]. 2023-11-24.

[7] 韩满璇,康秋珍,刘小江,等. 一种氧化-还原萃取法同时生产高纯硝酸铈溶液和高纯氯化铈溶液的方法;CN200910022671.7[P]. 2013-05-01.
HAN Manxuan, KANG Qiuzhen, LIU Xiaojiang, et al. A method for simultaneously producing high-purity cerium nitrate solution and high-purity cerium chloride solution by oxidation-reduction extraction; CN200910022671.7[P]. 2013-05-01.

[8] 胡广寿,李向东,王维欢,等. 一种萃取分离过程去除镨钕中四价铈的方法;CN202310016197.7[P]. 2023-06-09.
HU Guangshou, LI Xiangdong, WANG Weihuan, et al. A method for removing tetravalent cerium from praseodymium neodymium by extraction and separation process; CN202310016197.7[P]. 2023-06-09.

[9] 常富强,张兆兵. 氧化萃取法提铈工艺中 P204 萃取能力下降因素分析[C]//中国稀土学报. 第九届全国稀土化学与湿法冶金学术会议专辑. 第九届全国稀土化学与湿法冶金学术会议专辑,2005:4.
CHANG Fuqiang, ZHANG Zhaobing. Analysis of factors causing decrease in P204 extraction capacity in cerium extraction process by oxidation extraction method [C]// Chinese Journal of Rare Earth Sciences. Album of the 9th National Conference on Rare Earth Chemistry and Wet Metallurgy. Album of the 9th National Conference on Rare Earth Chemistry and Wet Metallurgy, 2005:4.

[10] 刘培勋,胡广寿,李虎平,等. 稀土萃取分离流程中 Ce(IV)

- 分布规律及抑制方法研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(5): 83-90.
- LIU Peixun, HU Guangshou, LI Huping, et al. Study on Ce(IV) distribution and inhibition method in rare earth extraction separation process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(5): 83-90.
- [11] 胡广寿,李虎平,周晚春,等. 稀土萃取分离过程中四价铈成因探究[J]. 无机盐工业,2023;55(11): 64-69.
- HU Guangshou, LI Huping, ZHOU Wanchun, et al. Exploration of the origin of tetravalent cerium in rare earth extraction and separation process [J]. Inorganic Salt Industry,2023;55(11): 64-69.
- [12] VULIC I, VITARELLI G, ZENNER M J. Structure-property relationships: phenolic antioxidants with high efficiency and low colour contribution [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78(1): 27-34.
- [13] 潘宇, 王晓军, 曹亮, 等. 受阻酚类抗氧化剂概述[J]. 浙江化工, 2021, 52(7): 18-21.
- PAN Yu, WANG Xiaojun, CAO Liang, et al. Overview of hindered phenolic antioxidants [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2021,52(7):18-21.
- [14] 郭俊麟. 新型受阻酚类抗氧化剂的合成及应用[D]. 吉林化工学院, 2020.
- GUO Junlin. Synthesis and application of novel hindered phenolic antioxidants[D]. Jilin University of Chemical Technology,2020.
- [15] 陆荣秀,何丽娟,杨辉,等. 稀土萃取分离过程组分含量区间控制方法[J]. 化工学报, 2017, 68(3):1058-1064.
- LU Rongxiu, HE Lijuan, YANG Hui, et al. Method for controlling component content in rare earth extraction separation process [J]. Journal of Chemical Engineering, 2017, 68(3): 1058-1064.
- [16] 逢启寿,谢明春. 萃取混合澄清槽混合过程的数值模拟[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(6):44-46.
- PANG Qishou, XIE Mingchun. Numerical simulation of the mixing process in the extraction mixing clarification tank [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(6): 44-46.
- [17] 吴光麟. 抗氧化剂 BHA 的氧化特性及对松香产品的抗氧化性能[D]. 南宁: 广西大学, 2024.
- WU Guanglin. The oxidation characteristics of antioxidant BHA and its antioxidant properties on rosin products [D]. Nanning: Guangxi University, 2024.
- [18] 胡广寿,李向东,宿爱,等. 一种稀土萃取分离过程有机相中四价铈的检测方法; CN202410221194.1 [P]. 2024-05-24.
- HU Guangshou, LI Xiangdong, SU Ai, et al. A detection method for tetravalent cerium in organic phase During rare earth extraction and separation process; CN202410221194.1 [P]. 2024-05-24.
- [19] 罗爱平,张启修. 稀释剂对铜萃取剂动力学及相分离性能的影响[J]. 矿冶工程, 1998(2): 59-62.
- LUO Aiping, ZHANG Qixiu. The influence of diluents on the kinetics and phase separation performance of copper extractants [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 1998(2): 59-62.

Removal effect of hindered phenol on Ce(IV) in rare earth extraction and separation process

HU Guangshou¹, TANG Xiaoliang², ZHOU Xiaojun¹, MENG Yuqin¹, LI Huping³, WANG Bin¹, ZHU Zhiming¹

(1. Gansu Rare Earth New Material Limited-Liability Company, Baiyin 730922, China;

2. Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

3. China Northern Rare Earth (Group) High-Tech Co., Ltd., Baotou 014030, China)

Abstract: In the wet metallurgy process of rare earth elements, replacing traditional sulfonated kerosene with a new environmentally friendly diluent led to insufficient reducing capacity of the new diluent, causing Ce(III) to oxidize into easily extractable Ce(IV). This cause excessive levels of the rare earth impurity Ce for a long time in the praseodymium-neodymium series products. Although H₂O₂ can reduce Ce(IV), there are a series of problems such as organic phase oxidation degradation, increased cost, and increased difficulty in wastewater treatment. This study proposes to replace H₂O₂ with hindered phenolic antioxidants to achieve green and efficient separation of rare earth elements by inhibiting the generation of Ce(IV) and reducing residual Ce(IV). The results showed that hindered phenols preferentially capture oxygen free radicals (HO·, ROO·) through hydroxyl hydrogen supply and steric hindrance effect, inhibit Ce(III) oxidation, and efficiently reduce Ce(IV) in the organic phase to Ce(III) (reduction efficiency >99.5%), achieving a synergistic effect of "oxidation inhibition and residual elimination"; When the amount of hindered phenol added is 1.0~2.0 g/L and the temperature is 40~50 °C, the generation rate of Ce(IV) decreases from 0.021 g/(L·h) to 0.0023 g/(L·h), and the inhibition time is greater than 120 hours. Industrial tests have shown that the Ce(IV) of organic phase has decreased from 0.05 g/L to below 0.005 g/L.

The Ce impurity has remained stable at 200 ~ 400 ppm for a long time in praseodymium neodymium products, which meets the quality requirements of GB/T 20190—2023. Compared to H_2O_2 reduction, this technology reduces the consumption of reducing agents and avoids the risk of organic phase degradation caused by H_2O_2 decomposition. It provides technical support for the green and high-quality development of the rare earth industry and has significant industry promotion value.

Key words: rare earth smelting; praseodymium neodymium series products; Ce (IV) removal; H_2O_2 reduction; hindered phenol; inhibition-elimination method; green smelting

英美资源与泰克资源合并重塑全球铜业格局

9月9日,英美资源集团(以下简称“英美资源”)与加拿大泰克资源有限公司(以下简称“泰克资源”)宣布达成价值530亿美元的对等合并协议,共同组建名为“Anglo Teck”的矿业公司,这是全球矿业近10年来最重大的重组,在全球矿业市场引起巨大反响。这两家矿业公司的战略合并不仅将产生全球第四大铜生产商,更可能引发行业新一轮整合浪潮,影响全球铜业格局。合并完成后,英美资源现有股东将持有新公司约62.4%的股权,而泰克资源股东则持有37.6%的股权。

从需求驱动看,全球能源转型催生对铜的空前需求。每辆电动汽车的用铜量是传统汽车的4倍,每兆瓦光伏电站需要铜5 t。据英国商品研究所(CRU)预测,到2030年全球铜需求将达3600万t,供给缺口将突破1000万t。根据2024年,英美资源和泰克资源的财务报告,合并前,泰克资源和英美资源两家公司的铜业务收入占比分别为61.14%和27.75%;合并后,预计铜业务收入占比将超过70%。该数据是基于战略意图和未来规划的预期指引,反映了新管理层计划通过剥离非核心资产和集中投资铜矿,将Anglo Teck重塑为一家业务更纯粹。更聚焦于未来关键矿产的铜业巨头的意愿和决心。

从协同效应看,两家公司在智利拥有相邻的铜矿资产(泰克资源的Quebrada Blanca铜矿与英美资源的Collahuasi铜矿),整合后可共享选矿厂、运输管道及港口设施,预计到合并完成后第4年起,每年可节省成本合计达8亿美元,并提升效率。

从防御策略看,两家公司都曾经是被收购目标,泰克资源在2023年挫败了嘉能可的收购企图,英美资源更是在2024年多次拒绝了必和必拓的收购要约。通过此次战略重组合并,新公司的规模和价值将变得更大,公司实力将更强,从而降低了自身再次被收购的风险。

综上所述,这宗超过530亿美元的矿业巨头合并案,标志着全球矿业进入了一个新时代:从“资源争夺”转向“战略整合”。合并并非单纯追求规模扩张,而是应对全球能源转型的关键战略布局。合并后的Anglo Teck将不仅是一家更具规模的矿业公司,更是为应对能源转型挑战而重新打造的企业实体。新公司通过整合相邻资产、共享基础设施和优化运营,有望降低生产成本,提升在全球铜市场的竞争力。然而,加拿大多伦多道明银行(TD Bank)矿业分析师指出,如果此次英美资源与泰克资源合并成功,全球前四大铜矿商(智利国家铜业公司、必和必拓、自由港-麦克莫兰和Anglo Teck)的市场份额将从35%提升至42%,这意味着头部企业对铜矿供应和定价的掌控力将会更强,对于下游企业而言,其议价能力可能会被削弱。

(资料来源:中国有色金属报)