doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.11.009

PEMP 萃取剂萃取 La(Ⅲ)性能研究

付春燕[1],杜朝军[2,3,4],杨幼明[1,2,4]

(1. 江西理工大学 材料冶金化学学部,江西 赣州 341000;
2. 江西理工大学 工程研究院,江西 赣州 341000;
3. 南阳理工学院 郑州大学南阳研究院,河南 南阳 473004;
4. 中国科学院绿色过程制造创新研究院,北京 100190)

摘要:为了寻找一种稀土绿色冶金工艺,对聚甲基膦酸乙二醇酯(PEMP)萃取剂在稀土萃取中的性能进行探究,考察稀释剂种类、萃取剂浓度、体系温度以及初始水溶液酸度等对萃取镧的影响。结果表明,萃取过程是放热过程,在弱酸性条件下萃取 La(Ⅲ)效果最佳,从而避免了使用强酸介质的中性萃取剂所带来的环境污染问题。萃取过程中盐析剂的加入有利于镧的萃取,在低酸度条件下,有利于 La(Ⅲ)和其它稀土离子的分离。在一定浓度范围内,PEMP 浓度的增大有利于 La(Ⅲ)的萃取,萃取机理是中性络合萃取。

关键词:聚甲基膦酸乙二醇酯(PEMP);萃取;La(Ⅲ);酸性介质

中图分类号:TF845 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2020)11-0050-05

Study of Extraction Performance on La(Ⅲ) with PEMP Extractant

FU Chun-yan[1], DU Chao-jun[2,3,4], YANG You-ming[1,2,4]

(1. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
2. Institute of Engineering Research, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
3. Nanyang Research Institute of Zhengzhou University, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, Henan, China;
4. Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Extraction performance of polyphosphate (PEMP) on rare earth was studied to find a green metallurgy process of rare earth. Effects of diluent type, initial acidity of aqueous solution, system temperature, and concentration of extractant on extraction of lanthanum were investigated. The results show that extraction process is an exothermic process and has the best extraction of La(Ⅲ) under weakly acidic conditions, thereby avoiding environmental pollution caused by application of neutral extractant with strong acid media. It is beneficial to extract lanthanum with addition of salting-out agent and separate La(Ⅲ) from other rare earth ions at low acidity. Within a certain concentration of La(Ⅲ), it is beneficial to extract La(Ⅲ) when increase of extractant concentration of PEMP, and extraction of La(Ⅲ) is neutral complex mechanism.

Key words: polyphosphate (PEMP); extraction; La(Ⅲ); acidic medium

---

收稿日期:2020-08-08

基金项目:中国科学院绿色过程制造创新研究院稀土产业基金项目(IAGM2020DB10)

作者简介:付春燕(1996-),女,河南民权人,硕士研究生;**通信作者**:杨幼明(1965-),男,江西赣州人,教授

我国的轻稀土储量占全国稀土总储量的 83%。我国虽然拥有大量的稀土资源储量，但由于长期的出口、开采和提取过程中存在耗损量大、利用率低、不利于生态环境等问题[1-2]，造成了轻稀土资源储量显著减少，极大影响了稀土产业的可持续发展。镧具有优异的物理及化学性能，在冶金、石油、储氢材料等领域都有广泛应用。

溶剂萃取法具有选择性强、处理量大、工艺简单等优点[3]，成为分离、富集稀土元素的主要方法。在研究镧系元素萃取分离方面，含有 P＝O 基团官能团的萃取剂被广泛应用[4-5]。常用的萃取剂按酸碱性可分为：酸性萃取剂、中性萃取剂和碱性萃取剂。目前，酸性萃取剂被广泛应用，但随之所带来的污染环境、反萃酸度大等问题较难解决。中性萃取剂目前广泛应用的有多聚磷酸酯、TBP(磷酸三丁酯)、Cyanex923 等。TBP 现已在我国广泛应用于铀、钍以及其他贵金属的萃取分离[6]。TBP 萃取金属离子反应属于中性络合机理，是指萃取剂上 P＝O 键上的氧原子与稀土原子配位，通过形成中性络合物来实现稀土元素的分离[7]，这种机理的优点是酸碱消耗少、对环境污染小、界面现象良好[8-10]。现在稀土萃取方面研究主要集中在酸性萃取剂和离子液体上，而对中性萃取剂的研究比较少，本文尝试合成一种膦酸酯低聚物(PEMP)及并研究其在稀土萃取方面的应用，为探究新的稀土萃取工艺提供参考。

1　试验

1.1　试剂与仪器

工业级甲基膦酸二甲酯(DMMP)；乙二醇(EG)、异丙醇、二氯甲烷、盐酸、无水乙醇、浓硝酸、金属钠、庚烷(Hp)、丙二酸二乙酯(DEM)、环己烷(Cyh)、二氯甲烷(DCM)、乙酸乙酯(EtOAc)等均为分析纯。

DF-101D 型集热式恒温加热磁力搅拌器；SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵、RE-200B 型旋转蒸发器、Magna-IR560esp 型傅里叶红外光谱仪。

1.2　试验方法

1.2.1　聚甲基膦酸乙二醇酯(PEMP)的制备

按照文献[11]的方法制备聚甲基膦酸乙二醇酯(PEMP)，分子量在 500～5 000。制备 PEMP 的反应方程式如式(1)所示。

$$n\mathrm{H_3CO{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{P}}{-}OCH_3} + n\mathrm{HOCH_2CH_2OH} \xrightarrow{\text{催化剂}} (2n+1)\mathrm{CH_3OH} + \mathrm{H_3CO}\left[\mathrm{\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{P}}{-}OCH_2CH_2O}\right]\mathrm{H} \tag{1}$$

1.2.2　萃取过程

在室温条件下，将 2 mL 浓度为 1.73×10^{-4} mol/L $La(NO_3)_3$ 溶液与 2 mL 含有 PEMP 的乙酸乙酯相置于离心管中，混合振荡 15 min 后，3 900 r/min 离心 5 min，静置，两相完全分层后，测定上层水相中 La(Ⅲ)浓度，通过测试稀土萃取前后溶液中稀土浓度的变化，按下式计算稀土萃取效率 E、分配比 D：

$$E=(c_i-c_f)/c_i\times100\% \tag{2}$$

$$D=(c_i-c_f)/c_f \tag{3}$$

式中，c_i 和 c_f 分别为 La(Ⅲ)溶液的初始浓度和萃取水相中 La(Ⅲ)的浓度(mol/L)。

1.3　分析方法

稀土浓度采用 EDTA 络合滴定法测定。萃取前后产品红外光谱分析方法：取约 1～2 mL 产品，将其涂于 KBr 晶片上，用红外光谱仪在波数 4 000～400 cm^{-1} 测试红外光谱。

2　结果与讨论

2.1　不同稀释剂对 PEMP 萃取 La(Ⅲ)的影响

在稀土萃取过程中，往往需要加入一定量的有机溶剂作为稀释剂[12]，以此来优化萃取剂的性能和提高萃取效率。在 c(La(Ⅲ))＝1.73×10^{-4} mol/L、HNO_3 水溶液酸度为 1 mol/L、稀释剂中的萃取剂浓度为 0.1 mol/L、平衡时间足够长的情况下，选择 5 种常用传统有机稀释剂，探究稀释剂在萃取剂/稀释剂的萃取体系中，对镧萃取率的影响。由图 1 结果可得出，Hp、Cyh 和 DCM 为稀释剂时，La(Ⅲ)在 Hp、Cyh 中的萃取率比较小，均低于 5%；而在卤代烃 DCM 中，La(Ⅲ)的萃取率 DCM＞Hp(Cyh)；稀释剂为 DEM 和 EtOAc 时，La(Ⅲ)的萃取率增加，且以 EtOAc 为稀释剂时萃取率最高(69%)，显著高于稀释剂为烷烃和卤代烃。原因可能是，萃取剂 PEMP 和极性稀释剂 EtOAc 之间产生了协同作用，促进镧和萃取剂之间配合物的形成及其配合物进入极性有机相，提高了 La(Ⅲ)的萃取率。因此，适当的稀释剂可以降低萃取液黏度，提高萃取率。

2.2　初始水溶液酸度的影响

固定 c(La(Ⅲ))＝1.73×10^{-4} mol/L、稀释剂 EtOAc 中的萃取剂浓度为 0.1 mol/L，平衡时间足

够长的情况下，探究初始水溶液的酸度对La(Ⅲ)萃取率的影响。从图2可以看出，当初始水溶液中酸度大于4 mol/L时，P＝O基团逐渐被质子化，逐步失去对稀土离子的络合能力，La(Ⅲ)的萃取效率变得很低；在初始水溶液酸度小于4 mol/L时，随着酸度的降低，La(Ⅲ)的萃取率逐渐增大，这是由于酸度降低的同时质子化的P＝O基团逐渐被释放出来，可用于萃取La(Ⅲ)的P＝O基团数目逐渐增多，镧的萃取率逐渐增大。

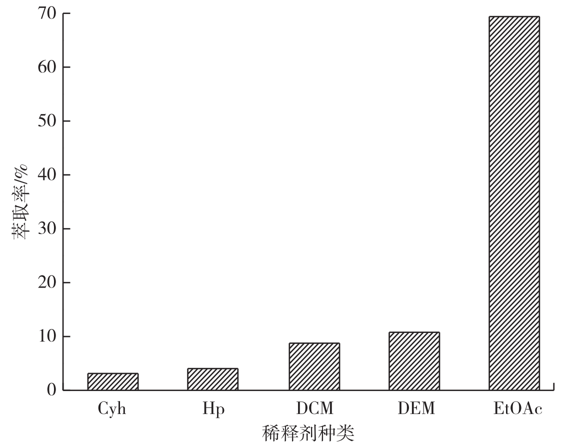

图1　不同稀释剂对La(Ⅲ)萃取率的影响

Fig. 1　Effect of different diluents on La(Ⅲ) extraction

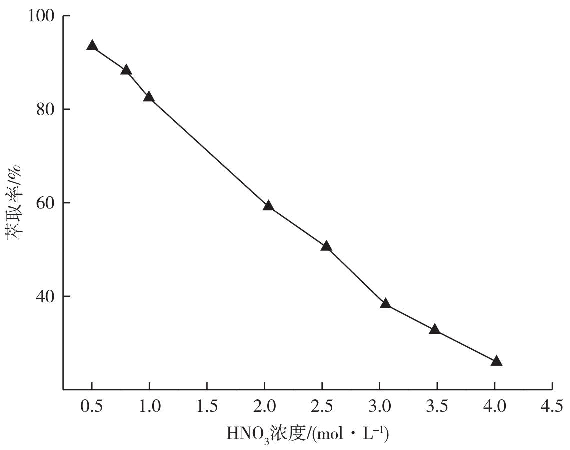

图2　初始水溶液酸度对La(Ⅲ)萃取率的影响

Fig. 2　Effect of initial aqueous solution acidity on La(Ⅲ) extraction

2.3　萃取剂浓度对PEMP萃取La(Ⅲ)的影响

为了进一步阐明萃取剂PEMP对La(Ⅲ)的萃取原理，探究了萃取剂浓度lg c(PEMP)与La(Ⅲ)分配比lg D的关系，结果如图3所示。可以看出，La(Ⅲ)的分配比随萃取剂浓度的增大而增大，表明PEMP的浓度越高，越有利于镧离子的吸附，镧萃取率越高。在HNO_3酸性水溶液中，lg D对lg c(PEMP)的拟合方程的斜率为2.8，说明萃取剂PEMP对La(Ⅲ)的化学配比大约为3∶1。

根据萃取化学计量关系，PEMP萃取镧如式(4)所示，萃取机理可能是中性络合机理。萃取剂PEMP对La(Ⅲ)的萃取过程主要是萃取剂中的P＝O与$La(NO_3)_3$发生络合反应，P＝O与La^{3+}发生相互作用(P＝O≡La)。

$$3PEMP_{(org)} + La^{3+}_{(aq)} + 3NO^{-}_{3\ (aq)} = La(NO_3) \cdot 3PEMP_{(org)} \quad (4)$$

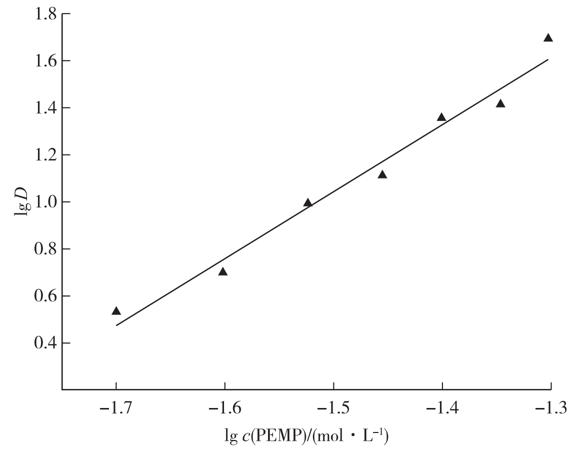

图3　萃取剂PEMP浓度对La(Ⅲ)萃取的影响

Fig. 3　Effect of extractant PEMP concentration on La(Ⅲ) extraction

2.4　盐析剂浓度的影响

固定水相体积10 mL，c(La(Ⅲ))＝1.73×10^{-4} mol/L，HNO_3水溶液酸度为1 mol/L，稀释剂(EtOAc)中的萃取剂浓度为0.1 mol/L，反应时间足够长的情况下，探究盐析剂$NaNO_3$或NaCl浓度对萃取的影响。从图4曲线可观察到，当向水相中加入$NaNO_3$或NaCl时，随着盐析剂浓度的增大，La(Ⅲ)的萃取率均缓慢增加，这说明盐析剂的加入对萃取过程有一定的促进作用。在盐析剂浓度增大到c(NaCl)＝0.4 mol/L或c($NaNO_3$)＝0.5 mol/L时，La(Ⅲ)萃取率的增大趋势逐渐趋于平缓，这可能是由于La(Ⅲ)与NO_3^-或Cl^-形成了不易被萃取的阴离子复合物，导致萃取率增大趋势变小。从图4可以看出，$NaNO_3$作为稀释剂时的萃取率要大于NaCl，可能是由于盐析剂中的Cl^-和NO_3^-参与了萃取过程，而Cl^-的水化能(－363 kJ/mol)大于NO_3^-的水化能(－314 kJ/mol)。

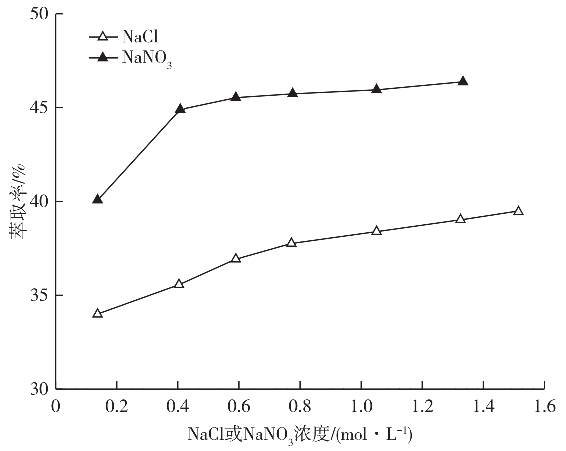

图 4　溶液中 NaCl 或 $NaNO_3$ 浓度对萃取率的影响

Fig. 4　Effects of NaCl or $NaNO_3$ concentration in solution on extraction rate

2.5　萃取温度的影响

在工业应用中,萃取体系的温度是工业生产的一个重要因素[13]。固定水相体积 10 mL,c(La(Ⅲ))=1.73×10^{-4} mol/L,HNO_3 水溶液酸度为 1 mol/L,稀释剂(EtOAc)中的萃取剂浓度为 0.1 mol/L,反应时间足够长的条件下,研究了萃取过程中温度对 PEMP 萃取 La(Ⅲ)的影响,对不同温度下的分配比(D)进行测定。以 lg D 为纵坐标、$10^3 T^{-1}$ 为横坐标作图,结果如图 5 所示。根据图 5 拟合结果,并由 Van't Hoff 方程可以求得萃取过程中的热力学常数分别为:焓变 ΔH=-36.148 kJ/mol、吉布斯自由能变 ΔG=-0.41 kJ/mol 和熵变 ΔS=-119.9 J(mol · K)。可以看出,PEMP 对 La(Ⅲ)萃取过程中的 $\Delta H<0$,表明萃取过程属于放热反应,低温条件更适合 La(Ⅲ)的萃取。

2.6　萃取剂 PEMP 对 La(Ⅲ)和 Dy(Ⅲ)的选择性

为了更好地分离 La(Ⅲ)和其它稀土离子,研究了在 HNO_3 酸性水溶液中,萃取剂 PEMP 对 La(Ⅲ)和其它稀土离子的选择性。试验条件:c(La(Ⅲ))=1.73×10^{-4} mol/L、HNO_3 水溶液酸度 1 mol/L、稀释剂(EtOAc)中的萃取剂浓度 0.1 mol/L、反应时间足够长。结果见图 6。从图 6 可以观察到,当酸性介质 HNO_3 的浓度由 0.2 mol/L 逐渐增大到 1 mol/L 时,La(Ⅲ)的萃取率从 99.12%下降到 80%;而在相同的酸度范围内,Dy(Ⅲ)的萃取率(约为 42%)均远远小于 La(Ⅲ),这为轻稀土和重稀土的进一步分离提供了可能。从图 6 中还可以看出,在萃取体系低硝酸浓度条件下,镧的萃取率最高,说明在低酸度条件更有利于镧与重稀土离子的分离。

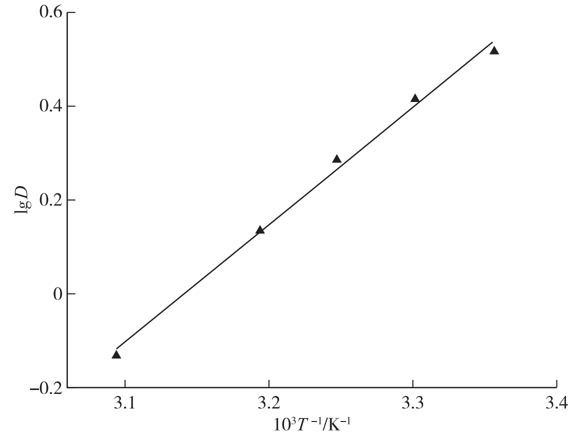

图 5　温度对萃取 La(Ⅲ)的影响

Fig. 5　Effect of temperature on extraction of La(Ⅲ)

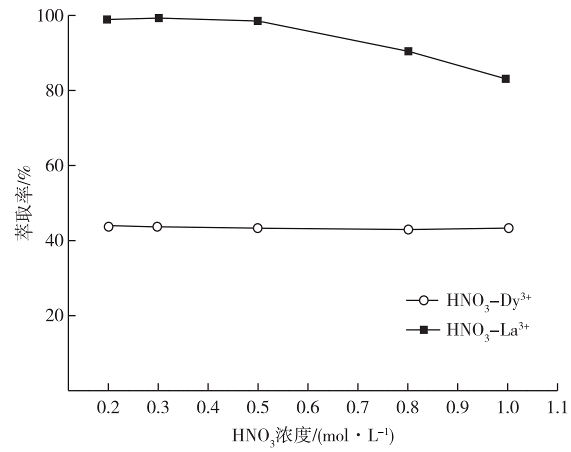

图 6　在硝酸酸性介质中对 La(Ⅲ)和 Dy(Ⅲ)的萃取选择性

Fig. 6　Extraction selectivity of La(Ⅲ) and Dy(Ⅲ) in acidic medium of nitric acid

2.7　PEMP 的红外光谱分析

图 7 为 PEMP 萃取 La(Ⅲ)前后的红外光谱图,其中(a)谱线为 PEMP 的红外光谱图,2 937 cm^{-1} 处出现 C—H 伸缩振动吸收峰,1 310 cm^{-1} 处出现 P—CH_3 弯曲振动峰,1 040 cm^{-1} 处出现 P—O—C 的伸缩振动吸收峰,1 200 cm^{-1} 处出现 P=O 特征吸收峰。上述特征峰出峰位置与文献报道一致[11],从谱线(b)可以看出,萃取后,萃取剂分子中的 P=O 与 La(Ⅲ)形成络合,萃合物中的 P=O 的伸缩振动峰由 1 200 cm^{-1} 移动到了 1 138 cm^{-1}。

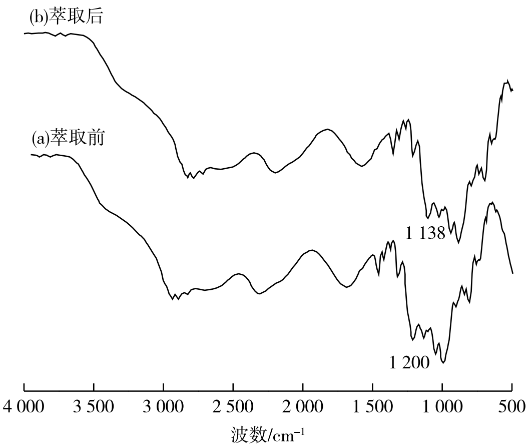

图7 PEMP萃取La(Ⅲ)前后的红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectra before and after extraction of La(Ⅲ) by PEMP

3 结论

采用自合成得到的一种含有P=O萃取官能团的磷酸酯低聚物PEMP对La(Ⅲ)的最佳萃取工艺,PEMP是通过P=O中的氧元素上的孤对电子与稀土镧离子形成配位(P=O≡La),从而实现对稀土镧离子的萃取,PEMP的萃取过程是一个放热过程,在低温条件下更有利于La(Ⅲ)的萃取。

参考文献

[1] 徐光宪. 稀土[M]. 北京:冶金工业出版社,1995:7.
XU G X. Rare Earth[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1995:7

[2] 彭燕,何国金,张兆明,等. 赣南稀土矿开发区生态环境遥感动态监测与评估[J]. 生态学报,2016,36(6):1676-1685.
PENG Y, HE G J, ZHANG Z M, et al. Eco-environmental dynamic monitoring and assessment of rare earth mining area in Southern Ganzhou using remote sensing[J]. Acta Eeologiea Sinica,2016,36(6):1676-1685.

[3] PEPPARD D F, FERRARO J R. The preparation and infra-red absorption spectra of several complexes of bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid [J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1959, 10(3/4): 275-288.

[4] VICENTE J A, MLONKA A, GUNARATNE H Q, et al. Phosphine oxide functionalized imidazolium ionic ligquids as tunable ligands for lanthanide complexation[J]. Chemical Communications,2012,48:6115-6117.

[5] EARLE M J, SEDDON K R. Ionic liquids: Green solvents for the future[J]. Pure Applied Chemistry, 2000,72(7):1391-1398.

[6] 周扬,李学玲,顾烁弫,等. 用N503/TBP从碱性氰化液中萃取低浓度金[J]. 中国有色金属学报,2009,19(7):1345-1349.
ZHOU Y, LI X L, GU S Y, et al. Solvent extraction of trace Au(I) from alkaline cyanide solution by N503/TBP system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2009,19(7):1345-1349.

[7] LI H F, GUO F Q, ZHANG Z F, et al. A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P350[J]. Journal of Alloys and Compounds,2006,408-412:995-998.

[8] GUO L, CHEN J, SHEN L, et al. Highly selective extraction and separation of rare earths(Ⅲ) using bifunctional ionic liquid extractant[J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering,2014,2(8):1968-1975.

[9] ZHANG D L, WANG W, DENG Y F, et al. Extraction and recovery of cerium(Ⅳ) and fluorine(Ⅰ) from sulfuric solutions using bifunctional ionic liquid extraction[J]. Chemical Engineering Journal,2012,179(1):19-25.

[10] WANG W, YANG H L, CUI H M, et al. Application of bifunctional ionic liquid extractants[A336][CA-12] and [A336][CA-100] to the lanthanum extraction and separation from rare earths in the chloride medium[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(12):7534-7541.

[11] 董子琳. 聚甲基膦酸乙二醇酯阻燃棉织物研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2017.
DONG Z L. Study on flame retardant cotton fabric with polymethylphosphonate[D]. Harbin: Northeast Forestry University,2017.

[12] 李吕辉,赵国良. 惰性稀释剂的性质对萃取的影响[J]. 大连工学院学刊,1964,15(3):74-87.
LI L H, ZHAO G L. The nature of the inert diluent effects on extraction[J]. Dalian Gongxueyuan Xuekan, 1964,15(3):74-87.

[13] YANG H L, WANG W, CUI H M, et al. Recovery of rare earth elements from simulated fluorescent powder using bifunctional ionic liquid extractants(Bif-ILEs)[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology,2012, 87(2):198-205.