

环烷酸类载体液膜体系对 金属离子传输机理的研究

朱家芹 郑文杰 杨燕生

(中山大学化学系)

本文先在大块液膜体系中以环己烷甲酸为载体,通过正交设计,系统地研究了各种因素对稀土离子输送作用的影响规律。比较了相同条件下 RE^{3+} (稀土)同 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 等离子的输送作用。发现在适当条件下,无皂化的羧酸载体对 RE^{3+} 离子具有良好的输送效果,同时证实,羧酸输送 RE^{3+} 离子是通过三个 H^+ 离子与一个 RE^{3+} 离子的交换,而当载体皂化时,皂化的载体直接与接收相 H^+ 离子发生交换,从而降低了羧酸对 RE^{3+} 离子的输送和分离效果。

在大块液膜研究的基础上,建立了一个以无皂化的环烷酸为载体的乳状液膜体系,从模拟离子矿的硫酸铵浸出液中萃取稀土,通过正交试验确定了最优的液膜萃取条件,稀土萃取率达96%以上,富集度30~10倍。

关键词: 稀土 环烷酸 迁移 液膜萃取

引 言

我国稀土资源丰富,尤其近年来在江西、广东等地发现的离子吸附型稀土矿更具有开采容易,工艺简单等优点。研究从离子吸附型稀土矿浸出液中(浓度只有100~1000ppm)萃取稀土的新工艺是当前十分有意义的课题。

石油副产品环烷酸已广泛应用于稀土萃取和钇的生产工艺^[1],其萃取机理和萃取性能等已被广泛研究^[2-9],但作为液膜载体来萃取稀土元素,则尚属少见^[10-12]。

为探明环烷酸能否作为液膜载体有效地萃取稀土,我们首先以环己烷甲酸为载体在大块液膜体系中进行对金属离子迁移的研究。然后根据大块液膜体系的研究结果,拟定了以无皂化的环烷酸为载体的乳状液膜体系,从离子吸附稀土矿浸出液中萃取稀土,通过正交试验确定了具有实用价值的乳状液膜萃取工艺条件。

实 验 方 法

一. 试剂与仪器

环己烷甲酸, 纯度 $>99\%$, 进口产品(Switzerland)。

环烷酸, 当量 $3.08N$, 市售进口, 工业纯; N_{205} , 江西师范大学提供; L_{MS-2} , 华南工学院提供。

氧化希土, 珠江冶炼厂产品, 纯度 99.9% 。

其余试剂均为AR级。

901微处理机离子计, 离子选择电极(美国ORION公司)。

二. 分析和处理手续

氯化希土由氧化希土用盐酸溶解制得。

环己烷甲酸当量浓度的测定: 在 95% 乙醇中用标准 $NaOH$ 滴定, 酚酞指示终点, 并作空白校正。

三辛胺当量浓度测定: 在 $1:3$ 的醋酸—醋酐介质中, 用标准高氯酸醋酸溶液滴定, 中性红指示剂指示终点。

RE^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 离子的浓度用标准EDTA滴定。

铵离子定性鉴定用气室法, 定量分析用定氮仪, 标样分析误差 $<1\%$ 。

料液 pH , Na^{+} 等离子浓度用离子选择性电极测定。

羧酸分别用标准 $NaOH$ 溶液和三辛胺按皂化度计算当量进行皂化。

希土及其他离子的萃取率由进入接收相的量与起始料液希土总量的比值计算。

三. 实验装置和操作

(1) 液膜迁移装置见前文工作^[11]。接收相:膜相:料液相 $=25:50:75$ (体积), 迁移时间三个半小时, 实验温度:室温 $28\sim31.5^{\circ}C$ 。

(2) 乳状液膜制备: 内相 HCl 滴加到装有膜相各组分的瓶中以 2000 转/分速率搅拌, 5 分钟内把 HCl 加完, 继续搅拌 5 分钟。

(3) 乳状液膜萃取分离: 上述制得的乳液与料液一起在瓶中以 $300\sim400$ 转/分速率搅拌, 混合后将调节料液 pH 值的碱液从分液漏斗经导管插入瓶底部缓慢加入, 每次试验共加入 $25ml$ 碱液, 18 分钟滴加完, 由浓度控制需用的碱当量, 继续搅拌 2 分钟, 静置分层后分出料余液, 测定其体积和组成变化, 乳液用静电破乳, 分去膜相后测定内相组成。

结 果

一. 希土离子的迁移

(1) 正交试验: 为考察多种因素在较宽范围的影响, 按 $L_{16}(4^5)$ 正交表头设计了各因子和水平(见表1), 所得试验结果如图1(a—e)所示。

表1 正交试验1的因子和水平

Table 1 Factors and Their Levels in Orthogonal Test 1

factor level	concn. of HA (%)	sap* (%)	concn. of HCl (m)	concn. of RECl_3 (m)	concn. of NaAc (m)
1	10.0	0.00	1.00	0.01	0.00
2	20.0	10.0	2.00	0.05	0.33
3	30.0	15.0	3.00	0.10	0.66
4	40.0	20.0	4.00	0.40	1.00

* sap. is the saponification percentage of carboxylic acid(HA) with NaOH as saponifier.

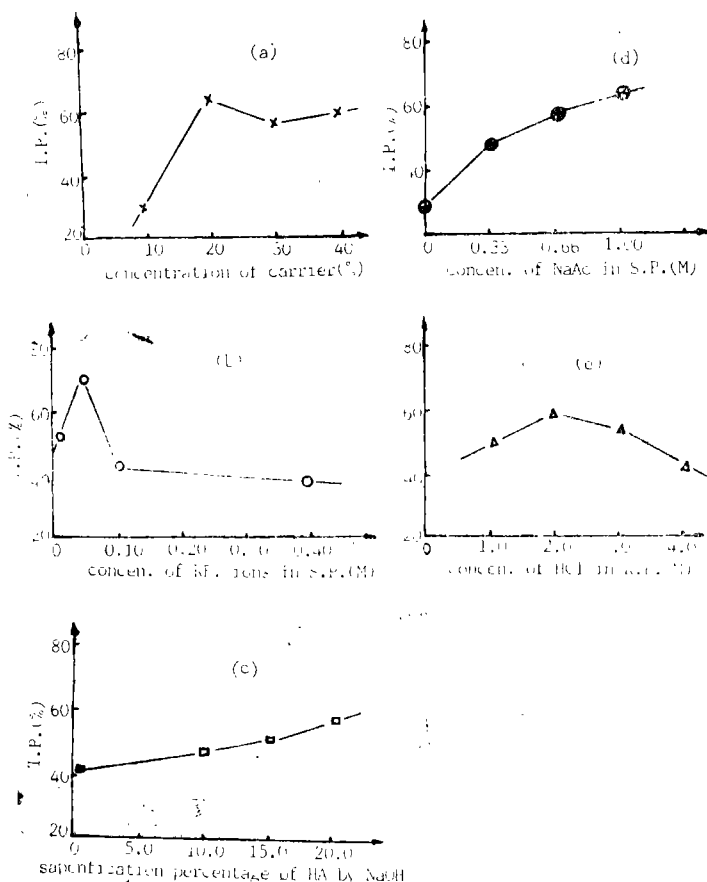


图1 正交试验1结果(各种因素对稀土离子迁移率的影响)

Fig. 1 Results of orthogonal test 1

(effects of various factors on the transport of RE ions)
 (a): concn. of carrier (%) in membrane phase (M.P.)
 (b): concn. of RE ions (M) in source phase (S.P.)
 (c): saponification percentage of HA (%) in M.P.
 (d): concn. of NaAc (M) in S.P.
 (e): concn. of HCl (M) in receiving phase (R.P.)

(2) 单因子试验: 从图 1 (a—e) 可看出在所考察的各因素中, 料液相醋酸钠浓度对稀土萃取率的影响最显著, 而载体的皂化度影响较小, 膜相载体浓度及接收相 HCl 浓度的影响较复杂。为了更清楚地观察这几个因素的影响规律, 我们做了三个单因子实验, 结果列于表 2 至表 4。另外我们还用纯水作接收相, 结果观察不到稀土离子的迁移。

表 2 膜相 HA 浓度与稀土离子迁移率关系

Table 2 Relation between Transport Percentage (T.P.) of RE Ions and the Concn. of HA in M.P.

test No.	concn. of HA (%)	transport quantity of RE ³⁺ ΔRE^{3+} (mmol)	exchange quantity of H ⁺ $\Delta H^+(\times \frac{1}{3})$ (mmol)	T. P (%)	fixed condition
1	10.0	1.37	1.66	36.5	(1) sap. of HA, 10% (NaOH) (2) pH of s.p., 7.41 (3) concn. of RECl ₃ , 0.157M (4) concn. of NaAc, 1.00M
2	15.0	1.91	2.57	50.9	
3	20.0	2.28	3.15	60.8	
4	25.0	2.12	3.77	56.5	
5	30.0	2.29	4.03	61.1	
6	35.0	2.45	4.56	65.5	

表 3 接收相 HCl 浓度与稀土迁移率关系

Table 3 Relation Between Transport Percentage (P.T.) of RE Ions and Concn. of HCl (M) in Receiving Phase

test No.	concn. of HCl (M)	transport quantity of RE ³⁺ ΔRE^{3+} (mmol)	exchange quantity of H ⁺ $\Delta H^+(\times \frac{1}{3})$ (mmol)	T. P (%)	fixed condition
7	0.99	2.10	2.33	61.0	(1) concn. of HA, 20% (non-saponified) (2) s.p. is the same as table 2
8	1.98	2.13	2.15	61.8	
9	3.00	2.12	2.13	61.5	
10	3.99	2.37	2.10	63.2	

表 4 HA 皂化作用对稀土离子迁移率的影响

Table 4 Effects of the Saponification of HA on the Transport of RE Ions

sap. of HA (%)	no sap.	sodium soap with NaOH 10%	trioctamine soap with N(C ₈ H ₁₇) ₃ 10%	fixed condition
transport percentage (%)	63.7	60.8	36.2	(1) concn. of HA, 20% (2) concn. of HCl, 2M (3) s.p. is the same as table 2

二. Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 离子的迁移

为了观察环烷酸对不同金属离子的液膜输送作用及分离能力,我们比较了相同条件下环己烷甲酸对 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 等单一离子输送情况,结果列于表5。 Na^+ 、 NH_4^+ 离子观察不到迁移; Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的萃取率均小于10%,其中 Fe^{3+} 离子较特殊,料液中 Fe^{3+} 离子虽大部分被萃入有机相,在膜相中可看到砖红色絮状物。但由于其萃合物不易解萃,故接收相中 Fe^{3+} 离子却很少。

表5 其他阳离子与 RE^{3+} 迁移情况比较

Table 5 Transports of Other Cations Comparing with RE Ions

transporting ion	NH_4^+	Na^+	Ca^{2+}	Fe^{3+}	RE^{3+}
transport percentage	—	—	7.5	4.7	61.8
comment	concn. of HA, 20%(non-saponified); HCl, 2M; NaAc 1.0M				
	concn. of other transporting ions, 1.0M; RECl_3 , 0.50M				

表6 表面活性剂对 RE^{3+} 离子萃取率的影响

Table 6 Effects of Surfactants on the Extraction of Emulsion Membrane for RE Ions

surfactant	Tween-80	Span-80	TMS-2	N_{205}
extraction percentage (%)	—	70.5	74.5	90.1
fixed condition	concn. of surfactant, 2.0%; HA, 15%; HCl, 2M; NaAc, 0.25M; RECl_3 , 0.157M; pH=7.4			
	volume ratio; R.P./M.P. = 40/40; S.P./E.M. = 300/20			

表7 水乳比对希土萃取率的影响

Table 7 Effects of Volume Ratio of Source Phase to Emulsion Membrane on the Extraction Percentage of RE Ions

volume ratio S.P./E.M.	200/20	300/20	200/10
extraction percentage (%)	98.0	96.6	91.2
fixed condition	(1) concn. of HA, 15%; N_{205} , 5%; HCl 2M; (2) volume ratio, R.P./M.P. = 40/40 (3) S.P. is the same as Table 6		

表 8 正交试验 2 的因子和水平

Table 8 Factors and Their Levels in Orthogonal Test 2

factor	I	II	III
level	concn. of HCl(M)	concn. of HA(%)	concn. of N_{205} (%)
1	1.00	5.00	2.00
2	2.00	10.00	3.00
3	3.00	15.00	5.00

表 9 正交试验 2 结果

Table 9 Results of the Orthogonal Test 2

line No.				E. P.	fixed condition
row No.	I	II	III	(%)	
1	1	1	1	68.3	(1) volume ratio: S.P./E.M. = 200/20 R.P./M.P. = 10/10
2	1	2	2	71.3	
3	1	3	3	77.1	
4	2	1	2	72.6	
5	2	2	3	77.4	(2) concn. of $RECl_3$, 0.157M; NaAc, 0.25M
6	2	3	1	89.8	
7	3	1	3	54.1	
8	3	2	1	52.2	
9	3	3	2	78.3	
I	72.0	65.0	70.0		
II	80.0	67.0	74.0		
III	62.0	82.0	70.0		

从表 9 得到如下规律: (1) 内相盐酸为 2M 时萃取率最大; 3M 时萃取率反而下降, 因为较高盐酸浓度时乳膜稳定性差。(2) 希土萃取率随膜相载体浓度增大而提高。(3) 表面活性剂浓度从 2% 增大至 5% 时萃取率变化不大, 2% 的浓度已足以使乳膜达到稳定要求。

综合正交试验各因素结果, 确定最优的工艺条件为: 内相 HCl 2M, 载体浓度 15%, N_{205} 2%, 用不同组成的料液在此条件下做重复性试验, 效果良好。

图 2 是几种不同控制 pH 方法的比较。从图可看出, 单独用 NaOH 调节 pH, 萃取率大幅度下降, 这是因为加入的 NaOH 量与起始料液中希土等当量时, 破乳现象严重。

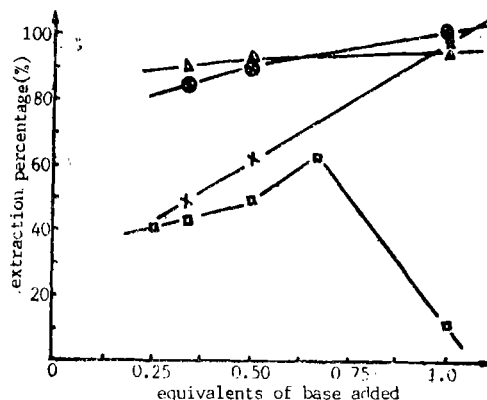


图2 调节料液pH的碱量对环烷酸液膜提取稀土的影响

Fig. 2 Extraction of naphthenic acid emulsion membrane for RE ions as a function of equivalents of base regulating pH value of source phase

□ NaOH regulating with no NaAc

× NH₃ with no NaAc in s.p.

△ NaOH with 1.0 g/100ml NaAc in s.p.

× NH₃ with 1.0 g/100ml NaAc in s.p.

实验结果还表明,料液中只需加入2.5g/l NaAc,用氨水调节pH值就能得到满意结果。

讨 论

1. 稀土离子的迁移及影响因素

根据表2和表3数据,比较RE³⁺离子迁移量 ΔRE^{3+} 与接收相H⁺离子的减少量 ΔH^+ ,发现当载体无皂化时, ΔRE^{3+} 与 ΔH^+ 按1:3很好地吻合(表3)这证明环烷酸液膜输送RE³⁺离子是通过三个H⁺离子与一个RE³⁺离子交换;但是当载体皂化时,由于皂化的载体与接收相的H⁺离子直接发生交换作用, $\Delta H^+/3$ 均较 ΔRE^{3+} 大(表2),因此利用皂化的环烷酸作载体进行液膜萃取是不合理的。

从图1(d)曲线和表4数据可知,在所观察的范围内稀土离子萃取率随料液中起始醋酸钠浓度增大而大大提高,在料液中有足够醋酸钠的情况下,载体无皂化同样有良好的输送效果。这是因为醋酸钠对溶液的酸度变化具有缓冲作用,醋酸钠起始浓度越大,则缓冲容量也越大,缓冲pH值范围也相对地高。醋酸钠对稀土萃取率的显著影响说明,控制料液的pH值是十分重要的。

接收相中HCl浓度对稀土萃取率的影响受料液中稀土离子浓度所制约。在载体皂化情况下还受膜相皂化载体浓度的制约。在单因子试验中,载体无皂化,料液稀土离子浓度较低,接收相1MHCl就能满足要求,继续增大HCl浓度无意义。因此在所考察范围内(1M~4M),接收相HCl浓度对稀土离子迁移无影响(表3)。正交试验时,料液中稀土离子浓度较高,则萃取率在接收相HCl浓度达到2M时最大,这是因为在3M和4M

时, HCl对皂化载体破坏严重, 使稀土萃取率反而下降(图1e)。

膜相载体浓度和料液相稀土离子起始浓度对迁移率的影响有速率控制和平衡控制两种: 当膜相载体浓度 $<20\%$ 及料液稀土离子浓度 $<0.05\text{M}$ 时, 离子通过膜相的迁移通量较小。在我们的实验时间内迁移未达到平衡, 萃取率受速率控制, 从而随膜相载体浓度及料液稀土浓度增大而升高, 且影响较显著。当膜相载体浓度 $>20\%$, 料液中稀土离子浓度较高时, 离子通过膜相的迁移通量还够大, 使其迁移在实验时间内达到热力学平衡, 则萃取率受平衡控制, 因而与膜相载体浓度无关, 仅随料液稀土离子起始浓度增大而下降。(表2, 图1a, b)。

2. 大块液膜体系的迁移机制

从以上可看到, 环烷酸对金属离子的液膜输送同溶剂萃取一样, 属于阳离子交换机理, 其输送过程包括:

- (1) 膜/料相界面上的交换反应;
- (2) 膜内萃合物和载体的扩散, 迁移;
- (3) 膜/接界面上的交换反应。

其中(1)和(3)分别相似于液液萃取体系的萃取与反萃取反应; 而(2)是在整个膜相中载体与萃合物形成了方向相反的浓度梯度, 分别推动其扩散、迁移, 总的结果是料液相 RE^{3+} 离子不断通过膜相迁移进入接收相, 而接收相 H^+ 离子不断通过膜相迁移进入料液相, 如图3所示。因此, 液膜输送过程中, 萃取和反萃取反应是在一个体系中同时发生, 是三相之间的非平衡过程, 而不是萃取和反萃取两个过程的加和。

液膜输送过程的选择性除了与萃取能力的顺序有关外, 很大程度上取决于液膜过程的动力学, 诸如萃合反应速度, 萃合物在膜内的迁移速度及其在膜/接界面上的解萃速度等。在我们的实验中, Na^+ 和 NH_4^+ 离子基本上不被萃入膜相, 因而不发生迁移, Fe^{3+} 离子由于与载体形成稳定性很强的萃合物而停留在膜相, 影响了载体的循环输送作用。

在萃取体系中, 由于皂化的环烷酸萃取剂在一定条件下形成油包水型微乳状液^[7,14], 故在萃取动力学上有利; 但在液膜体系中, 皂化载体不能在整个输送过程中循环

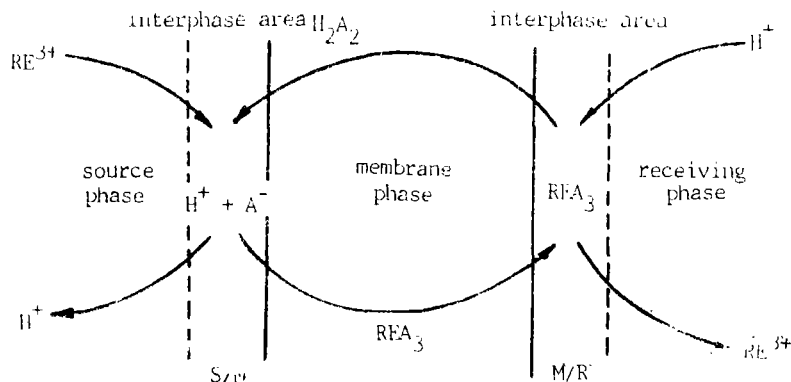


图3 无皂化羧酸载体液膜输稀土离子

Fig.3 Transporting of RE ions in liquid membrane with non-saponified carboxylic acid as carrier

作用,同时由于皂化离子与 H^+ 交换进入接收相影响分离效果。因此在液膜输送中应用皂化的载体是不合理的。

3. 环烷酸乳膜萃取体系实际应用评价

在乳状液膜体系中,对膜内相希土进行分析,结果膜内相希土总量与料液希土减少量基本相符,说明进入膜相内的希土离子基本上能被萃入膜内相。铵离子的迁移,按料液总量变化量计,迁移率 $<1\%$,这表明环烷酸乳膜体系不但对希土有良好的提取效能,而且还能把希土与其他阳离子分离。萃取后的料余液可再用于浸泡希土离子矿,达到回收 $(NH_4)_2SO_4$ 和NaAc的目的。

本试验直接应用无皂化的环烷酸载体可以完全避免载体皂化所带来的问题。同时由于严格控制料液pH值,对希土提取率较前人的47.26%^[10]提高了约一倍。此体系效率高,乳液稳定,对希土萃取效果与 P_{204} 、 P_{507} 液膜体系相近^[10]。由于环烷酸是石油副产品,来源丰富,价格便宜,因此更具有实用价值。

参 考 文 献

- [1] 希土编写组,希土,冶金工业出版社,上册,593—571(1987)。
- [2] 袁承业,科学通报,22(11),465(1977)。
- [3] Bauer, J.D., U.S. *Miner.Rept.Inrest.*, (3), 6393 (1964)。
- [4] 庞伦等,暨南大学学报, (自然版), 2, 53 (1984)。
- [5] 徐光宪等,萃取机理研究新途径,北京大学报告(1973)。
- [6] *Miner.Sci.Engng.*, 5(3), 169(1973)。
- [7] 丁建平,一元羧酸萃取希土元素,中山大学研究生论文。
- [8] 吴瑾光等,中国科学,1, 52 (1981)。
- [9] 吴瑾光等,高等学校化学学报,1(2), 14 (1980)。
- [10] 张瑞华等,江西师范学院学报,2, 68 (1983)。
- [11] 杨燕生、朱家芹,中山大学学报(自然科学)论丛(7), 30 (1985)。
- [12] L.Bogad Zhier, et al. *J.Memb.Sci.*, 6, 109(1980)。
- [13] 杨燕生,有机化学,1, 11 (1984)。
- [14] 吴瑾光等,化学学报,40(1), 13 (1982)。

TRANSPORT MECHANISMS OF SOME CATIONS ACROSS LIQUID MEMBRANE BY NAPHTHENIC ACID

Zhu Jiaqin Zheng Wenjie Yang Yansheng

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou,)

The naphthenic acids are useful extractants. Their extraction for metal ions have been widely studied in liquid-liquid extract system. In this

paper, naphthenic acids were used as carrier for the transport of rare earth ions in liquid membrane systems. Effects of various factors on the transport of rare earth ions in liquid membrane were investigated systematically by orthogonal test, an emulsion membrane system with non-saponified carrier was constituted and the optimized condition for extracting rare earth were investigated by orthogonal test.

(1) transport of rare earth in bulk membrane

In this part, cyclohexyl carboxylic acid was used as carrier, the transport of rare earth ions were compared with that of Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} and Fe^{3+} ions at the same condition in bulk membrane.

In general, the carboxylic acids as extractants in liquid-liquid extraction system should be saponified in order to obtain a good extraction for metal ions. However, it was found in present investigation that, by the non-saponified carboxylic acid as carrier, a good transport of rare earth ions can be achieved under suitable condition. And it was verified that the carboxylic acids transport rare earth ions through the transfer of three hydric ions to one rare earth ion, RE^{3+} . In the case of using saponified carboxylic acid as carrier, a direct exchange between the saponified carriers and the hydrogen ions in receiving phase takes place, resulting in a poor transport and poor separation of rare earth from other cations (saponifying ions). So, when use carboxylic acid as carrier, the saponifying of carrier is inoperative or inappropriate in liquid membrane systems.

The differences between liquid membrane transport and liquid-liquid extraction processes are discussed in this part.

(2) emulsion membrane extraction of rare earth with non-saponified naphthenic acid as carrier

According to the bulk membrane investigation, an emulsion membrane system with the non-saponified merchant naphthenic acid as carrier was established and the optimized condition for extracting rare earth from ammonium sulfate solutions was determined by orthogonal test. The extraction percentage for rare earth is about 96% and concentration of rare earth ions is raised about 30-40 time.

Keywords rare earth liquid membrane extraction transport
naphthenic acid