

新型乳状液膜萃取 RE(III)动力学条件研究

雷红霞^{1,2}, 李勇²

(1. 宁夏理工学院 建筑与环境学院, 宁夏 石嘴山 753000;

2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 稀土元素间电子层结构和物理化学性质极其相似, 导致其难以分离, 因此, 稀土元素萃取分离一直是稀土冶金的研究热点问题。研究了以 6% D2EHPA 为流动载体、5% T154 为表面活性剂、3.0 mol/L HCl 溶液为内水相、磺化煤油为膜溶剂, 控制相比(R_{oi})为 1.5 制备一种新型乳状液萃取剂。通过用该乳状液萃取剂在硫酸体系下分别萃取 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 6 种稀土离子, 确定了乳状液膜法(ELM)萃取 RE(III)的最优动力学条件。结果表明: 最优动力学条件为乳化时间 5 min, 萃取时间 6 min, 乳水比(R_{ew})0.5, 萃取温度 25 °C, 外水相为稀土元素水溶液; 该条件下, La^{3+} 最高萃取率为 99.92%, 最大富集比为 3.33, 传质速率 $k=9.35 \times 10^{-10}$ m/s, ELM 对低浓度 La^{3+} 溶液表现出优异的萃取性能和富集效果。

关键词: 稀土; 乳状液膜; 萃取; 分离; 富集; 动力学

中图分类号: TF841.8; TF803.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)04-0431-06

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.04.012

稀土(RE)是高新技术产业和国防工业中不可替代的关键材料^[1], 根据原子序数和物理化学等特点, 可分为轻稀土元素、中稀土元素和重稀土元素。镧系元素因在矿物中共存及镧系收缩使得稀土元素间电子层结构和物理化学性质相似^[2], 导致稀土元素或化合物萃取分离困难, 严重制约其应用发展^[3]。

目前, RE(III)分离方法主要有沉淀析出分离法^[4]、离子交换法^[5]、溶剂萃取法^[6]和膜分离法^[7]等。其中, 膜分离法中的乳状液膜法(ELM)兼顾了膜分离法工艺的优点, 同时还具有比表面积大、传质速度快、萃取剂用量低等特点, 作为一种高效分离技术已在稀土元素萃取分离领域取得一些应用成果^[8-9]。ELM 技术的膜相基本组成包括膜溶剂、流动载体^[10]和表面活性剂^[11], 但其膜稳定性差、萃取效果不理想等缺点, 限制了其进一步推广应用。

试验构筑了一种新型乳状液膜体系: 流动载体为 6% D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸), 表面

活性剂为 5% T154(聚异丁烯双丁二酰亚胺)、内水相为 3 mol/L HCl 溶液、相比(R_{oi})=1.5, 乳状液结构稳定; 并研究该乳状液对 RE(III)的萃取效果, 以解决传统乳状液不稳定和萃取效果差的问题。采用单因素试验法, 考察了乳化时间、萃取时间、乳水比(R_{ew} , 乳状液体积与料液体积比)、萃取温度、外水相 pH 等条件对 La^{3+} 和 Ce^{3+} (轻稀土)、 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} (中稀土)和 Ho^{3+} 和 Er^{3+} (重稀土)萃取率的影响; 此外, 由于稀土萃取提纯后料液浓度偏低, 因此考察了 ELM 对低浓度 La^{3+} 的萃取和富集能力, 重点研究了 ELM 萃取 La^{3+} 的动力学。

1 试验部分

1.1 原料及试剂

氢氧化钠、抗坏血酸、二甲酚、六亚甲基四胺、氯化锌、乙二胺四乙酸二钠、5-磺基水杨酸、盐酸、硫酸、无水乙醇、磺化煤油、二-(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)、聚异丁烯双丁二酰亚胺(T154)、七水合氯

收稿日期: 2024-04-21

基金项目: 宁夏回族自治区教育厅高等学校科学研究项目资助(NYG2024232); 国家自然科学基金资助项目(52074082)。

第一作者简介: 雷红霞(1988—), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为湿法冶金和废水处理。

化镧($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、七水合氯化铈($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化钐($\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化铈($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化钬($\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化铒($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，均为分析纯。

1.2 仪器设备

WHL-25AB 台式电热恒温干燥箱(天津市泰斯仪器有限公司)、FA 25 乳化机(巩义市予华仪器有限公司)、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司)、PXSJ-216 离子计(上海雷磁仪器厂)、BS224S 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司)、XPF-550C 透反射偏光显微镜(蔡康光学有限公司)、DTAC21 全自动界面/表面张力仪(德国 Dataphysics 公司)。

1.3 新型乳状液的制备

量取 20 mL 磺化煤油置于烧杯中，依次加入 6% D2EHPA 流动载体、5% T154 表面活性剂；将烧杯置于乳化机下搅拌并逐滴加入 3 mol/L HCl 溶液作为内水相， R_{oi} 为 1.5；在 4 500 r/min 搅拌速度下搅拌 5 min，制备新型乳状液。

将新型乳状液按照一定 R_{ew} 加入到装有不同浓度稀土溶液的锥形瓶中，用 HCl 溶液调节溶液 pH；再将锥形瓶置于恒温水浴锅中，在温度 25 °C (除考察萃取温度试验) 条件下，以 250 r/min 速度混合搅拌；混合搅拌后，将锥形瓶内的乳状液和外水相倒入梨形分液漏斗中，静置至完全分层，取 2~3 mL 外水相，以测定未萃取的稀土元素浓度，计算稀土萃取率和富集比。计算公式如下：

$$E = \frac{c_0 - c_t}{c_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中： E —萃取率，%； c_0 —萃取前稀土元素浓度，mol/L； c_t —萃取 t 时间时稀土元素浓度，mol/L。

$$E_n = \frac{c_i}{c_e} \quad (2)$$

式中： E_n —富集比； c_i —萃取后内水相中稀土元素浓度，mol/L； c_e —外水相稀土元素初始浓度，mol/L。

1.4 反应原理

新型乳状液膜法萃取稀土元素的原理为载体交换反应的主动传输。具体过程为：1) 膜相内的流动载体(酸性载体)向外水相释放 H^+ 后，与扩散或运动至膜外界面 RE^{3+} 形成可溶于膜相的 $\text{RE}(\text{HA}_2)_3$ ；2) $\text{RE}(\text{HA}_2)_3$ 在浓度梯度作用下扩散至 H^+ 浓度较高的膜内界面，向内水相溶液中释放

RE^{3+} ，实现 RE^{3+} 的富集分离，同时 H^+ 转到膜相内形成 H_2A_2 ，进入下一个循环传质过程。 H_2A_2 表示流动载体， $\text{RE}(\text{HA}_2)_3$ 表示稀土离子与流动载体的配合物。

2 试验结果与讨论

2.1 乳化时间对乳状液滴尺寸的影响

乳化时间会对液滴大小产生影响，进而影响乳状液稳定性，是制备新型乳状液的关键影响因素之一。试验分别考察了乳化 1 min 和 5 min 时对乳状液液滴尺寸的影响，由偏光显微镜图像统计分析软件“image J”统计分析液滴的平均尺寸，乳状液液滴部分显微镜照片如图 1 所示。乳化时间对乳状液滴尺寸的影响试验结果如图 2 所示。

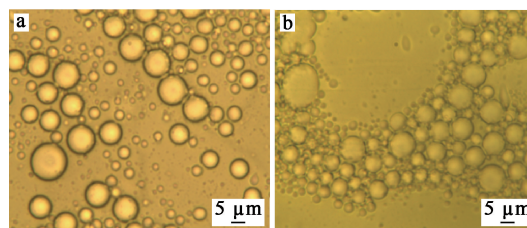


图 1 乳化 1 min(a) 和 5 min(b) 的乳状液液滴显微镜照片(×400)

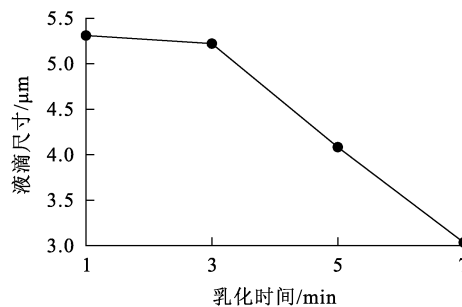


图 2 乳化时间对液滴尺寸的影响

由图 1、2 看出：乳状液液滴球形度良好，液膜组分基本成膜；液滴尺寸随乳化时间延长逐渐减小，乳化时间从 1 min 延长至 7 min，液滴平均尺寸从 5.31 μm 减小至 3.04 μm。为得到较小液滴尺寸，降低能耗，确定最佳乳化时间为 5 min。

2.2 萃取时间对稀土离子萃取率的影响

萃取时间会影响流动载体与外水相中稀土离子在外膜界面处的反应程度，以及流动载体与稀土配合物在内膜界面的解析程度。 R_{ew} 为 1，内水

相为 3 mol/L HCl 溶液,外水相 pH=5.6, La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 浓度均为 0.01 mol/L,萃取时间对稀土离子萃取率的影响试验结果如图 3 所示。

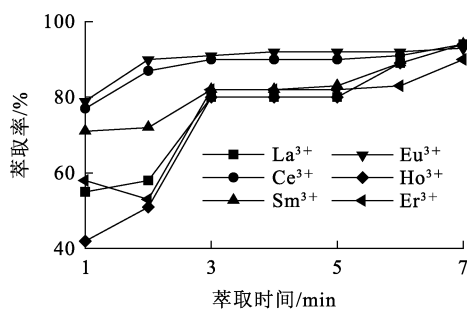


图 3 萃取时间对稀土离子萃取率的影响

由图 3 看出:萃取 3 min 内,ELM 对稀土元素的萃取率较低,但随萃取时间延长萃取率持续上升,这可能是萃取时间较短时,液膜未能充分分散,界面传质面积较小,流动载体 D2EHPA 尚未与稀土离子发生反应,导致液膜内含未解析的稀土配合物,萃取率较低;萃取时间大于 5 min 时,萃取率随萃取时间延长逐渐趋于稳定,且在萃取 6 min 时效果最佳, La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 的萃取率分别为 95%、90%、89.5%、92.3%、90% 和 87.5%。因此,确定最佳萃取时间为 6 min。

2.3 乳水比(R_{ew})对稀土离子萃取率的影响

R_{ew} 是提高 ELM 工艺萃取效率和减少成本的关键影响因素之一。在萃取时间为 6 min 的条件下,考察 R_{ew} 对稀土离子萃取率的影响,试验结果如图 4 所示。

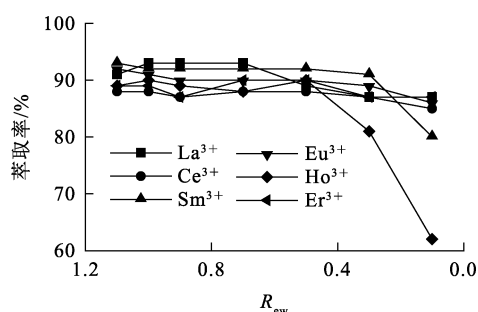


图 4 乳水比对稀土离子萃取率的影响

由图 4 看出: $R_{ew} < 0.4$ 时,6 种稀土离子萃取率明显下降,因为 R_{ew} 较小时,乳状液膜与稀土溶液的接触面积减少,导致传质速率降低,同时也使

乳状液膜稳定性降低,影响萃取率^[12]。综合考虑,确定最佳乳水比 $R_{ew} = 0.5$ 。

2.4 萃取温度对稀土离子萃取率的影响

乳状液的稳定性很大程度上取决于膜相黏度,而萃取温度对膜相黏度影响较大。在萃取时间 6 min、 $R_{ew} = 0.5$ 条件下,考察萃取温度对稀土离子萃取率的影响,试验结果如图 5 所示。

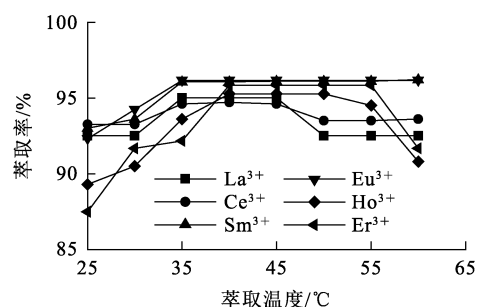


图 5 萃取温度对稀土离子萃取率的影响

由图 5 看出:萃取温度对 La^{3+} 和 Ce^{3+} 萃取率影响非常小,温度从 25 °C 升至 45 °C 时,萃取率仅提高约 2.5%,温度升至 50 °C 时,萃取率随之下降; Ho^{3+} 和 Er^{3+} 萃取率随温度升高先升高后降低,变化均较小;温度从 25 °C 升至 35 °C 时, Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 萃取率仅提升约 4%,之后进一步升温,萃取率不变。 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 萃取率随温度升高先升高后降低,可能是镧系收缩出现异常导致。由此推测,温度对稀土离子萃取率影响不大,因此,从节约成本角度考虑,确定最佳萃取温度为 25 °C。

将乳状液分别置于不同温度的恒温水浴锅中,记录其分层时间,考察温度对乳状液表观静态稳定性的影响,试验结果如图 6 所示。

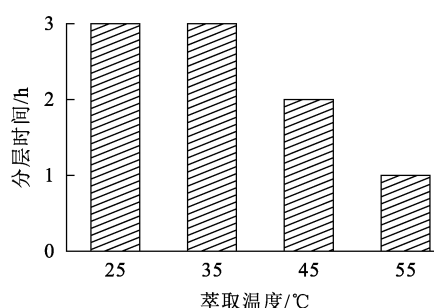


图 6 萃取温度对 ELM 稳定性的影响

由图 6 看出,乳状液的表观静态稳定性随温度升高而降低:温度从 25 °C 升至 55 °C 时,表观静

态稳定时间从 3 h 减少至 1 h,失稳效果明显,这是由于温度升高,膜相黏度随之降低,导致稳定性下降;温度升至 55 ℃时,乳状液静态稳定性较差,但并未影响 La³⁺ 萃取效果,这是因为乳状液制备完成到萃取结束的时间约 8 min(其中,萃取时间为 6 min),乳状液未开始分层。综合考虑,确定最佳萃取温度为 25 ℃。

2.5 外水相 pH 对稀土离子萃取率的影响

目前稀土湿法冶炼主要采用硫酸或盐酸浸出一萃取体系^[13-14],因此研究外水相 pH 对萃取率的影响十分必要。在萃取时间 6 min、*R_{ew}* = 0.5、萃取温度 25 ℃条件下,考察了外水相 pH 对稀土离子萃取率的影响,试验结果如图 7 所示。

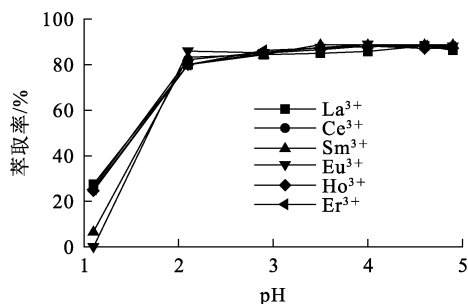


图 7 外水相 pH 对稀土离子萃取率的影响

由图 7 看出:外水相 pH 为 1.1 时,6 种稀土离子萃取率均较低,随 pH 升高,萃取率均先升高后趋于稳定;外水相 pH 升至 2.1 时,La³⁺、Ce³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Ho³⁺ 和 Er³⁺ 萃取率快速升高至 80%、82.15%、83.25%、85.94%、80% 和 80%,这可能是由于外水相 pH 过低时,D2EHPA 向外水相释放 H⁺ 是逆浓度梯度的,导致稀土离子萃取率较低;外水相 pH 升高至 2.1 后,6 种稀土离子萃取率变化幅度很小。综合考虑,确定最佳外水相 pH ≥ 2.1。

2.6 外水相中 La³⁺ 质量浓度对 La³⁺ 萃取效果的影响

由于稀土分离提纯后料液浓度偏低,因此考察 ELM 对低浓度稀土的萃取和富集效果十分必要。以 pH = 5.6 的含 La³⁺ 溶液为外水相,在萃取时间 6 min、*R_{ew}* = 0.5、萃取温度 25 ℃条件下,考察外水相中 La³⁺ 质量浓度对 La³⁺ 萃取效果的影响,试验结果如图 8 所示。

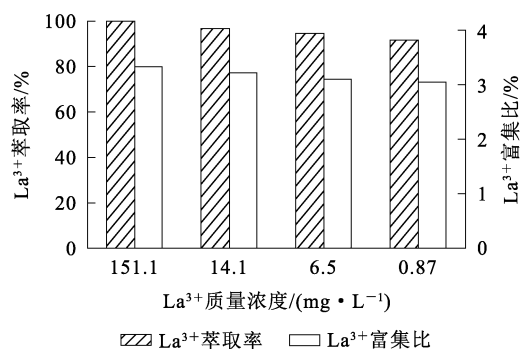


图 8 外水相中 La³⁺ 质量浓度对 La³⁺ 萃取率和富集比的影响

由图 8 看出:随外水相中 La³⁺ 质量浓度升高,La³⁺ 萃取率和富集比均升高;外水相 La³⁺ 质量浓度为 151.1 mg/L 时,La³⁺ 萃取率和富集比均达最大,分别为 99.92% 和 3.33,该萃取率高于前人所得最佳萃取率^[15],说明 ELM 技术对较低浓度含 La³⁺ 溶液具有优异的萃取性能和良好的富集效果。

2.7 动力学反应

将 La³⁺ 的传质扩散过程视为 La³⁺ 与流动载体反应的控制速率步骤,研究了 La³⁺ 在 ELM 中的传质动力学。根据 Fick 第一定律,假设液滴为均匀球形且忽略乳状液膜厚度,La³⁺ 在 ELM 中的传质公式如下:

$$J(\text{La}^{3+}) = \frac{Vdc_t}{A_{em}dt} \quad (3)$$

式中: $J(\text{La}^{3+})$ —乳状液液滴单位面积 La³⁺ 的转移速率,即 La³⁺ 摩尔通量, mol/(m² · s); V —内水相溶液体积, m³; A_{em} —乳状液表面积, m²; dc_t/dt —La³⁺ 浓度随时间变化的梯度; t —萃取时间, min。

A_{em} 通过式(4)进行估算:

$$A_{em} = V_{em} \frac{S_d}{V_d} = V_{em} \frac{4\pi (\frac{D_d}{2})^2}{\frac{4}{3}\pi (\frac{D_d}{2})^3} = \frac{6}{D_d} V_{em} \quad (4)$$

式中: S_d —单一液滴表面积, m²; V_d —单一液滴体积, m³; V_{em} —乳状液体积, m³; D_d —液滴平均直径, m。

传质速率(k)可表示乳状液膜的萃取效率,是实际工业应用的重要参考指标之一。结合式(3)和(4), k 的计算过程如下:

$$\frac{J(\text{La}^{3+})}{c_t} = -\frac{dc_t D_d V}{6c_t dt V_{em}} = k \quad (5)$$

$$-k \frac{6V_{em}}{VD_d} dt = \frac{dc_t}{c_t}; \quad (6)$$

$$-k \frac{6V_{em}}{VD_d} t = \ln \frac{c_t}{c_0}; \quad (7)$$

$$k = -\frac{\ln(c_t/c_0)VD_d}{6tV_{em}}。 \quad (8)$$

式中: c_t — t 时刻 La^{3+} 浓度, mol/L; c_0 — La^{3+} 初始

浓度, mol/L; k —传质速率, m/s。

以 5% T154 作为液膜体系的表面活性剂, La^{3+} 萃取率变化曲线如图 9(a) 所示。根据图 9(a) 中不同萃取时间所得 La^{3+} 萃取率, 绘制反应速率 $\ln(c_t/c_0)$ 与萃取时间 t 的关系曲线, 如图 9(b) 所示。

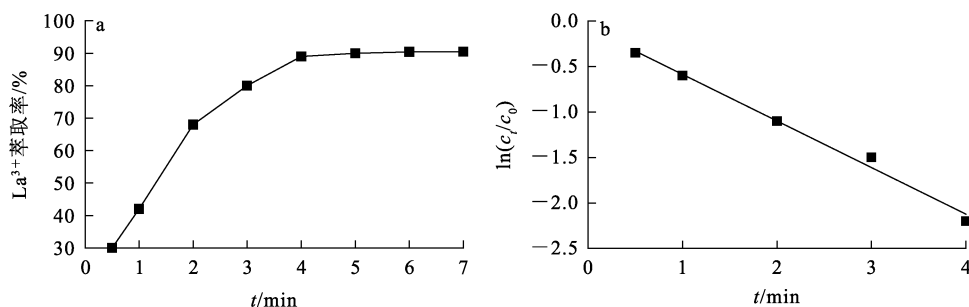


图 9 La^{3+} 萃取率(a)和 La^{3+} 浓度(b)随萃取时间的变化曲线

由图 9(b) 看出: 反应速率与萃取时间呈线性关系, 与式(7)相符, 说明反应为一级反应。试验过程中 V_{em} 为 5.0 mL, 通过“image J”软件分析乳状液显微镜照片(图 10), 得出: 液滴平均直径 $D_d = 4.08 \mu\text{m}$, 内水相溶液体积 $V = 3.0 \text{ mL}$ 。根据以上数据计算得出, La^{3+} 传质速率为 $9.35 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ 。

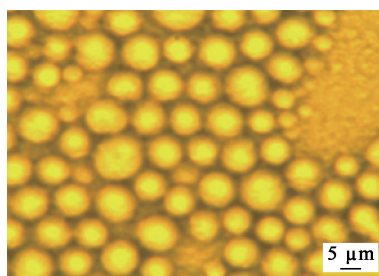


图 10 ELM 的显微镜照片

3 结论

以 6% D2EHPA 为流动载体、5% T154 为表面活性剂、3.0 mol/L HCl 溶液为内水相、磺化煤油为膜溶剂, 控制相比 R_{oi} 为 1.5 的条件下制备了结构稳定的新型乳状液。该新型乳状液对低浓度含 La^{3+} 溶液具有优异的萃取性能和良好的富集效果, 能够突破已有乳状液稳定性差、萃取效果不理想的限制, 具有一定推广应用价值。乳状液配比和乳状液膜最优动力学条件为: 乳化时间

5 min, 萃取时间 6 min, 乳水比 $R_{ew} = 0.5$, 萃取温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 以水合物溶液直接作为外水相。该条件对于同类型稀土萃取分离和富集具有重要参考意义。此外, 由于被萃取物质的特殊性, 该新型乳状液膜在萃取时可能会出现流动载体不溶或低溶于膜溶剂的情况, 该过程产生的溶解性问题还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] XU T T, ZHENG X D, JI B, et al. Green recovery of rare earth elements under sustainability and low carbon: a review of current challenges and opportunities[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2023. 125501.
- [2] ESLAM K, HABIBPOUR R, GORZIN H, et al. Solvent extraction and separation of light rare earth elements (La, Pr and Nd) in the presence of lactic acid as a complexing agent by Cyanex 272 in kerosene and the effect of citric acid, acetic acid and Titriplex as auxiliary agents[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(3): 317-323.
- [3] 洪广言, 倪嘉缙, 赵贵文. 我国稀土研究的先驱者[J]. 稀土信息, 2020(11): 26-29.
- [4] AZIZI D, LARACHI F. Behavior of bifunctional phosphonium-based ionic liquids in solvent extraction of rare earth elements-quantum chemical study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 263: 96-108.
- [5] HAJMOHAMMADI H, JAFARI A H, NASAB M, et al. Scandium recovery from raffinate copper leach solution as potential new source with ion exchange method [J]. Trans-

- actions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30 (11):3103-3113.
- [6] MARIA L, CRUZ A, JOSE M, et al. Improving the selective extraction of lanthanides by using functionalised ionic liquids[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 237. DOI:10.1016/j.seppur.2019.116354.
- [7] ROSLY M B, JUSOH N, OTHMAN N, et al. Stability of emulsion liquid membrane using bifunctional diluent and blended nonionic surfactant for phenol removal[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2020, 148. DOI:10.1016/j.cep.2019.107790.
- [8] PARBAT S A, BHANVASE B A, SONAWANE S H. Investigation on liquid emulsion membrane (LEM) prepared with hydrodynamic cavitation process for cobalt(II) extraction from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 237. DOI:10.1016/j.seppur.2019.116385.
- [9] 严忠, 孙东文. 乳液液膜分离原理及应用[M]. 化学工业出版社, 2005.
- [10] 何金桂. 氟碳铈矿资源化利用新技术的理论与实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
- [11] LAKHE M, PARBAT S A, BHANVASE B A, et al. Enhanced performance of emulsion liquid membrane prepared with aid of hydrodynamic cavitation for effective removal of Pb(II) from aqueous feed phase: optimization using artificial neural networks modeling[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6). DOI: 10.1016/j.jece.2021.106866.
- [12] 孙家乐, 高瞻远, 王森森, 等. 乳状液膜萃取苯酚废水的研究[J]. 江西化工, 2022, 38(3):55-57.
- [13] ZHANG B, XUE X X, YANG H. A novel process for recovery of scandium, rare earth and niobium from Bayan Obo tailings: NaCl-Ca(OH)₂-coal roasting and acid leaching[J]. Minerals Engineering, 2022, 178. DOI:10.1016/j.mineng.2022.107401.
- [14] 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.
- [15] ZHANG Z Y, LIU J, LI T, FUZ K, et al. Highly efficient and selective separation of dysprosium and neodymium from polyethylene glycol 200 solution by non-aqueous solvent extraction with P350[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 380. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121765.

Kinetic Conditions of Extraction of RE(III) with a New Emulsion Liquid Membrane

LEI Hongxia^{1,2}, LI Yong²

- (1. College of Architecture and Environment, Ningxia Institute of Technology, Shizuishan 753000, China;
2. College of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The electron layer structure and physical chemical properties of rare earth elements are very similar, rare earths are difficult to separate. Therefore, the extraction of rare earth is always research hot issue in rare earth metallurgy. A new emulsion extractant was prepared with 6% D2EHPA as the flow carrier, 5% T154 as the surfactant, 3.0 mol/L HCl solution as the inner water phase, sulfonated kerosene as the membrane solvent and control R_{oi} of 1.5. By using the emulsion extractor to extract La^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} and Er^{3+} in sulfuric acid system, the optimal kinetic conditions for the extraction of RE(III) by emulsion film method (ELM) were determined. The results show that under optimal kinetic conditions of emulsification time of 5 min, extraction time of 6 min, emulsion to water ratio (R_{ew}) of 0.5, extraction temperature of 25 °C, the outer water phase is rare earth element aqueous solution. the highest extraction rate of La^{3+} is 99.92%, the maximum enrichment ratio is 3.33, and the mass transfer rate $k=9.35 \times 10^{-10}$ m/s. The ELM shows excellent extraction performance and enrichment effect for low concentration La^{3+} solution.

Key words: rare earth; emulsion liquid membrane; extraction; separation; enrichment; kinetics