

用于萃取分离 Re(III) 新型乳状液膜的构筑

雷红霞¹, 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:针对高纯单一稀土元素或化合物萃取分离较为困难的问题,研究构筑了一种新型乳状液膜并用于萃取分离 Re(III)(La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+})。采用单因素试验法确定了液膜体系中流动载体的种类和浓度、表面活性剂种类和浓度、内水相浓度和相比(R_{oi})。结果表明,构筑的乳状液膜体系最佳组成为: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 HCl 溶液浓度为 3 mol/L,相比 $R_{oi}=1.5$ 。在该体系下所构筑乳状液膜相稳定,萃取效果优良,能实现 Re(III)的高效分离。

关键词:萃取;分离;铼;乳状液膜;流动载体;表面活性剂;相比

中图分类号:TF803.23;TF804.2;TF841.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)02-0183-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.02.012

稀土元素在军事、航天、医疗等领域应用广泛,是国家重要的战略资源。但因镧系收缩使得稀土元素间电子层结构和物理化学性质极其相似,导致萃取分离高纯单一稀土元素或化合物较为困难,成为了制约其应用发展的瓶颈^[1]。目前,Re(III)分离方法主要有沉淀析出分离法、离子交换法、溶剂萃取法和膜分离法等。其中,沉淀析出分离法操作简便,多用于轻稀土的分离,但复盐分级须进一步分离铵镁等金属离子,流程较复杂,且可能产生废气,难以处理^[2]。离子交换法分离纯度极高^[3],但仅适用单一 Re(III)溶液的萃取,且化学反应耗时长,成本高,易引起二次污染。溶剂萃取法萃取平衡时间短、分离效率高,但萃取剂对性质相似的金属离子选择性较差^[4],且会产生大量氨氮废水,对生态环境造成不利影响^[5]。膜分离法是利用膜特有的选择性进行分离或纯化,其中以表面积大、传质速度快、萃取剂用量低的乳状液膜(ELM)法应用最为广泛,但还存在膜稳定性差、萃取效果不理想等^[6]缺点,限制了其推广应用。

ELM 法的膜相基本组成包括膜溶剂、流动载体和表面活性剂。目前,膜溶剂主要以煤油^[7]为主;流动载体主要以 D2EHPA(二-(2-乙基己基)

磷酸)和 EHEHPA(2-乙基己基磷酸 2-乙基己基酯)应用最广泛^[8];表面活性剂主要有 Span80(山梨醇酐油酸酯)^[9]和 T154(聚异丁烯双丁二酰亚胺)^[10]。依据乳状液膜法的工作原理,ELM 的稳定性和破乳是关键,试验研究确定了流动载体种类和浓度、表面活性剂种类和浓度、内水相浓度和相比,并构筑了一种膜相稳定、萃取效果优良的新型乳状液膜,以实现 Re(III)的高效分离。

1 试验部分

1.1 试验试剂

氢氧化钠、七水合氯化镧、七水合氯化铈、六水合氯化镨、六水合氯化钕、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、无水乙醇、磺化煤油、二-(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)、2-乙基己基磷酸 2-乙基己基酯(EHEHPA)、山梨醇酐油酸酯(Span80)、聚异丁烯双丁二酰亚胺(T154),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

收稿日期:2023-11-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52074082)。

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

器(巩义市予华仪器有限公司)、PXSJ-216 离子计(上海雷磁仪器厂)、BS 224 S 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 乳状液的制备

烧杯中加入一定比例磺化煤油、流动载体和表面活性剂,按一定体积比逐滴加入 HCl 溶液,作为内水相,直至分层,在搅拌速度 4 500 r/min 下搅拌乳化 5 min,制备乳状液。

1.4 乳状液膜萃取 Re(Ⅲ)

将水乳比(R_{ew})=1 条件下所制备的乳状液分别加入含 0.01 mol/L Re(Ⅲ)的外水相于锥形瓶中;将锥形瓶置于 25 °C 恒温水浴锅中,在搅拌速度 250 r/min 下混合搅拌 5 min;之后将锥形瓶内的乳状液膜和外水相倒入梨形分液漏斗中,静置至完全分层。最后,记录乳状液和外水相体积,取 2~3 mL 外水相,采用国标 GB/T 14635—

2008 中 EDTA 滴定法测定萃取后外水相中 Re(Ⅲ)浓度,计算 Re(Ⅲ)萃取率。计算公式为

$$E_B = \frac{c_{B0} - c_{Bt}}{c_{B0}} \times 100\%$$

式中: E_B —Re(Ⅲ)萃取率,%; c_{B0} —萃取前外水相中 Re(Ⅲ)(La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+})浓度, mol/L; c_{Bt} —萃取 t 时外水相中 Re(Ⅲ)(La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+})浓度, mol/L。

2 试验结果与讨论

2.1 乳状液的稳定性分析

乳状液的稳定性是影响稀土萃取率的关键因素之一。试验以 5% 磺化煤油为膜溶剂、再分别以 5% D2EHPA 和 EHEHPA 为流动载体、4% Span80 和 T154 为表面活性剂制备乳状液。将所制备乳状液置于透明玻璃瓶中,在室温下分别静置 4 h 和 48 h,并在显微镜下观察其形貌,结果如图 1 所示。

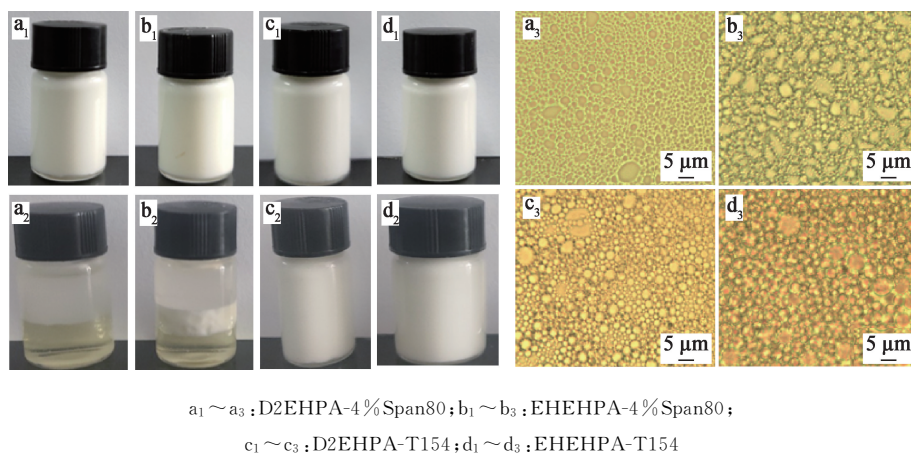


图 1 乳状液膜静置 4 h($a_1 \sim d_1$)、48 h($a_2 \sim d_2$)的宏观照片及微观形貌($a_3 \sim d_3$)

由图 1($a_1 \sim d_2$)看出:乳状液的颜色为乳白色,这主要与溶液中粒子大小有关,当粒子大于 $0.1 \mu m$ 的光通过溶液后会发生全反射,而乳状液液滴尺寸在 $1 \sim 10 \mu m$ 范围内,因此乳状液为乳白色;静置 4 h 后,4 组乳状液基本保持稳定;而静置 48 h 时,因表面活性剂类型不同,乳状液稳定性也不同,表面活性剂为 T154 制备的乳状液仍然稳定未发生分层,而表面活性剂为 Span80 的乳状液发生了分层,说明表面活性剂是影响乳状液稳定性的关键因素之一,T154 的稳定性优于 Span80。由图 1($a_3 \sim$

d_3)看出:T154 体系界面张力的乳状液液滴尺寸大于 Span80 体系,且大小较均匀;而在 Span80 体系中,乳状液液滴尺寸相差较大,球形度也较差,这是导致 Span80 体系稳定性较差的主要原因。综上所述,以 D2EHPA 和 EHEHPA 为载体、Span80 和 T154 为表面活性剂、HCl 溶液为内水相可制备乳状液膜,且其稳定性可持续 4 h。

2.2 萃取 Re(Ⅲ)液膜体系的构筑

2.2.1 流动载体种类和浓度的确定

流动载体是决定乳状液选择性和分离效率的

关键因素之一。选择 D2EHPA 和 EHEHPA 两种有机液体作为乳状液的流动载体,分别以 4% Span80 和 4% T154 为表面活性剂,并以 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 萃取率为指标,考察了构筑乳状液流动载体的种类和浓度。

以煤油为膜溶剂,D2EHPA 和 EHEHPA 为

不同流动载体,4% Span80 和 4% T154 为不同表面活性剂,3 mol/L HCl 溶液为内水相,在相比为 1 条件下分别制备了乳状液,并分别考察 D2EHPA 和 EHEHPA 浓度对 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 萃取率的影响,试验结果如图 2 所示。

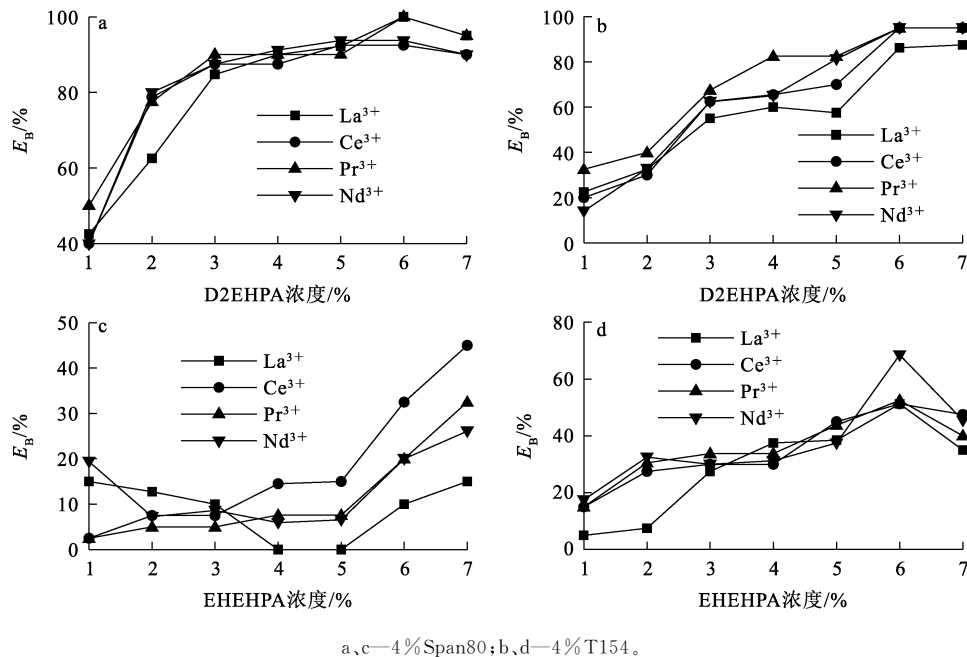


图 2 D2EHPA 浓度(a,b)、EHEHPA 浓度(c,d)对 Re(Ⅲ)萃取率的影响

由图 2(a)、(b)看出: La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 萃取率随 D2EHPA 浓度增大而升高;D2EHPA 浓度增至 6% 时,无论以 Span80 还是 T154 为表面活性剂的乳状液膜体系, La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 萃取率均达最大,但 T154 体系高于 Span80 体系,这可能是后者在混合搅拌过程中出现溶胀或破裂使形成乳状液膜的稳定性较差造成的。因此,为保证萃取效率,同时减少试剂用量,确定 D2EHPA 浓度为 6%。

由图 2(c)、(d)看出:以 EHEHPA 为流动载体时,以 Span80 为表面活性剂的乳状液膜体系的 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 萃取率均低于 T154 体系,进一步说明 T154 体系优于 Span80 体系;但以 EHEHPA 为流动载体,T154 体系的 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 最大萃取率均低于 75%,远远低于以 D2EHPA 为流动载体的 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 最大萃取率。这是因为 D2EHPA 和 EHEHPA 的 pKa 值分别为 4.1 和 3.32,pKa 值

越大说明与 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 结合的有效载体数量越多,D2EHPA 的萃取效率更高;此外,随 EHEHPA 浓度增大,ELM 黏度和油水界面张力也增大,使得液膜稳定性降低,而界面阻力增大不利于萃取动力学,导致 EHEHPA 的萃取率低于 D2EHPA。值得注意的是,随 EHEHPA 浓度增大,4% Span80 体系的 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 萃取率出现平稳和下降趋势,这可能是由于 4% Span80 体系在混合搅拌过程中出现部分乳状液膜的夹带溶胀引起的。综上所述,以 6% D2EHPA 作为 ELM 的流动载体更为适宜。

2.2.2 表面活性剂浓度的确定

内水相的界面张力与表面活性剂浓度是影响 ELM 稳定性的重要因素^[11]。试验分别考察不同浓度 Span80、T154 条件下磺化煤油与 3 mol/L HCl 溶液混合物的界面张力(σ)关系,结果如图 3 所示。

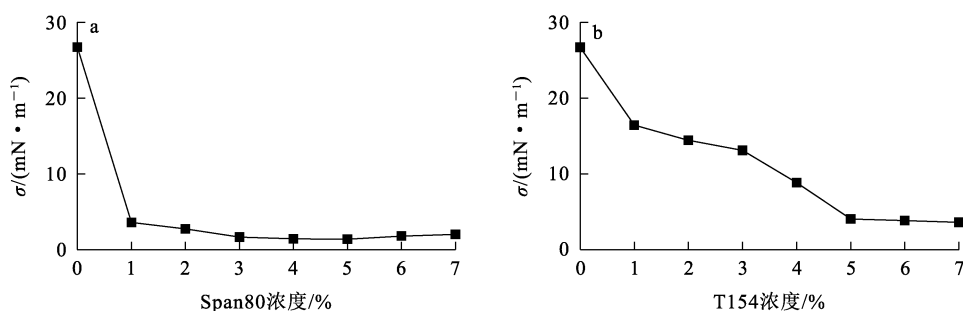


图 3 Span80 浓度(a)、T154 浓度(b)对煤油与 HCl 溶液界面张力的影响

由图 3 看出:加入 Span80 和 T154 均可大大降低煤油与 HCl 溶液之间的界面张力。Span80 浓度为 1% 时,体系的界面张力即可降至 3.586 mN/m;而 T154 浓度达 5% 时,体系的界面张力方可降至 4.04 mN/m,说明 Span80 表面活性剂的临界胶束浓度低于 T154。如要保证体系中 ELM 的稳定性,须尽可能降低界面张力,因

此,Span80 浓度应大于 1%,T154 浓度应大于 5%。

表面活性剂浓度较高时,ELM 强度较高,稳定性较强,但黏度较大,传质阻力高,传质效率低^[12]。表面活性剂 Span80 和 T154 浓度对 La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺ 萃取率的影响试验结果如图 4 所示。

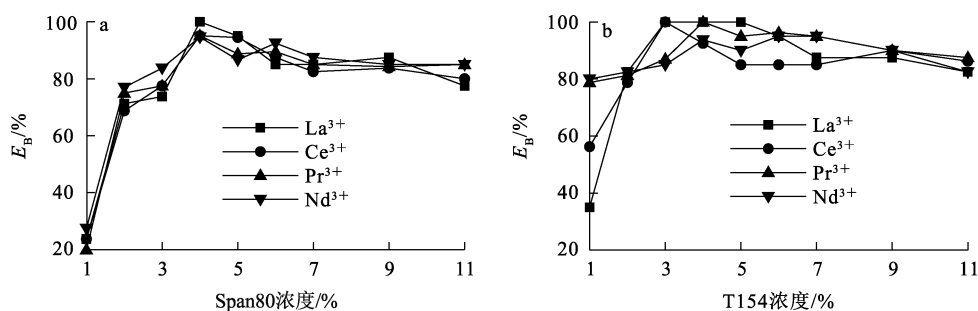


图 4 Span80 浓度(a)、T154 浓度(b)对 La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺ 萃取率的影响

由图 4 看出:Span80、T154 浓度均低于 3% 时,随表面活性剂浓度增大,La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺ 萃取率升高;Span80 浓度大于 4%、T154 浓度大于 5% 时,La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺ 萃取率均略有下降,但保持在 80%~100% 之间。这是因为表面活性剂浓度增大可降低表面张力,使乳状液的液滴尺寸减小,传质面积增大,有利于萃取 La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺;但过量的表面活性剂会增加膜相黏度,降低乳状液的分散性和 La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺ 萃取率。综合考虑内水相界面张力、乳状液稳定性和 La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺ 萃取率,确定后续试验 Span80 和 T154 浓度分别以 4% 和 5% 为宜。

2.2.3 内水相浓度的确定

对于流动载体循环速度来说,内水相浓度是重要的影响因素之一。由于流动载体对 La³⁺、

Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺ 的选择性差异较小,因此,选择 La³⁺ 为代表,考察内水相 HCl 浓度对 La³⁺ 萃取率的影响,试验结果如图 5 所示。

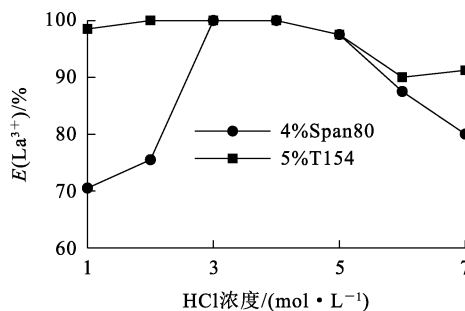


图 5 HCl 浓度对 La³⁺ 萃取率的影响

由图 5 看出:HCl 浓度小于 3 mol/L,以 4%

Span80 为表面活性剂时, La^{3+} 萃取率始终保持在 100%, 无明显变化, 而以 5% T154 为表面活性剂的 ELM 对 La^{3+} 萃取率呈上升趋势, 此时 HCl 浓度较低, 不足以打破膜内流动载体和 La^{3+} 配合物化学键, 导致 La^{3+} 滞留在膜内; HCl 浓度增至 3 mol/L 时, 以 5% T154 为表面活性剂的 ELM 对 La^{3+} 的萃取率达最大并随 HCl 浓度继续增大趋于平稳, 而以 4% Span80 为表面活性剂的 ELM 对 La^{3+} 的萃取率仍较高, 无明显变化; HCl 浓度增至 5% 后, 两种表面活性剂对应的 La^{3+} 萃取率均呈下降趋势, 可能是因为膜内外离子浓度差导致 ELM 发生溶胀或破裂现象, 造成萃取率降低。综上所述, 确定内水相 HCl 溶液浓度为 3 mol/L。

2.2.4 相比的确定

相比 (R_{oi}) 不同会导致 ELM 厚度不同, 并影响传质速率和膜稳定性。在 D2EHPA 浓度 6%、内水相 HCl 溶液浓度 3 mol/L 条件下, 考察 R_{oi} 对 La^{3+} 萃取率的影响, 试验结果如图 6 所示。

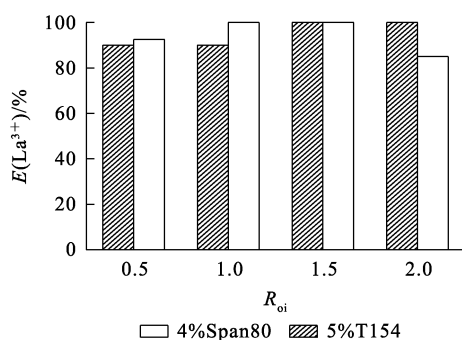


图 6 R_{oi} 对 La^{3+} 萃取率的影响

由图 6 看出: 在 R_{oi} 不超过 1.5 时, 随 R_{oi} 增大, 以 4% Span80 和 5% T154 为表面活性剂的 ELM 对 La^{3+} 的萃取率均呈上升趋势, 且在 R_{oi} 增至 1.5 时 La^{3+} 萃取率几乎接近 100%; R_{oi} 增至 2.0 时, 4% Span80 为表面活性剂的 ELM 对 La^{3+} 的萃取率明显下降, 而 5% T154 对应的 La^{3+} 萃取率保持不变。考虑 R_{oi} 对乳状液膜萃取 La^{3+} 的效率影响较小, 在保证萃取效率和节约有机溶剂情况下, 确定相比 R_{oi} 以 1.5 为宜。

3 结论

采用单因素试验法, 以磺化煤油为膜溶剂, 通过研究 D2EHPA 和 EHEHPA 两种流动载体、Span80

和 T154 两种表面活性剂、HCl 溶液内水相浓度、相比 R_{oi} 对 Re(III) 萃取率的影响, 构筑了一种萃取 Re(III) 的新型乳状液膜体系: 6% D2EHPA、5% T154、3 mol/L HCl 溶液、 R_{oi} 为 1.5。试验确定乳状液最佳配比初步解决了乳状液膜法中膜稳定性差、萃取效果不理想的问题, 该乳状液膜结构稳定, 可有效萃取分离 Re(III), 具有一定推广应用价值。

参考文献:

- [1] 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 III as auxiliary agents[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(3): 317-323.
- [2] 李芳, 孙都成, 王兴磊, 等. 酸分级结晶法分离稀土镧钪[J]. 化工技术与开发, 2009, 38(9): 11-14.
- [3] 晋国龙, 闻振乾, 原渊, 等. 用 N235 从高浓度盐酸溶液中萃取铈[J]. 湿法冶金, 2021, 40(3): 224-228.
- [4] CHEN Q L, MA X, ZHANG X, et al. Extraction of rare earth ions from phosphate leach solution using emulsion liquid membrane in concentrated nitric acid medium[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(11): 1190-1197.
- [5] 索永喜. 稀土元素的分离方法[J]. 中国高科技, 2021(1): 151-152.
- [6] NOAH N M, OTHMAN N, JUSOH N. Highly selective transport of palladium from electroplating wastewater using emulsion liquid membrane process [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 64: 134-141.
- [7] SALMAN H M, MOHAMMED A A. Extraction of lead ions from aqueous solution by costabilization mechanisms of magnetic Fe_2O_3 particles and nonionic surfactants in emulsion liquid membrane[J]. Colloids and Surfaces: A, 2019, 568: 301-310.
- [8] 孙琪娟, 孙长顺, 徐军礼. 含 Cr^{3+} 废水的萃取与分离研究[J]. 环境科技, 2013, 26(5): 22-25.
- [9] ASADIAN H, AHMADI A. The extraction of gallium from chloride solutions by emulsion liquid membrane: optimization through response surface methodology[J]. Minerals Engineering, 2020, 148. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106207.
- [10] BENDERRAG A, HADDOU B, DAAOU M, et al. Experimental and modeling studies on Cd(II) ions extraction by emulsion liquid membrane using Triton X-100 as biodegradable surfactant [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(3). DOI: 10.1016/j.jece.2019.103166.
- [11] 王晓娟, 李小康. 乳状液膜法处理稀土废水[J]. 有色金属(冶炼部分), 2010(3): 31-33.
- [12] 沈钟, 赵振国, 王果庭. 胶体与界面化学[M]. 化学工业出版社, 2004: 480-482.

Construction of a New Emulsion Film for the Extraction and Separation of Re(Ⅲ)

LEI Hongxia¹, 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: Aiming at the difficulty of extracting and separating of high purity single rare earth elements or compounds, a new emulsion liquid film was constructed and used for the extraction and separation of Re(Ⅲ) (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}). The types and concentrations of mobile carriers and surfactants, and the internal water phase in liquid film system were determined by single factor experiment. The results show that the optimal composition of the emulsion liquid membrane system is 6% D2EHPA, 5% T154, 3 mol/L HCl solution, phase ratio $R_{oi} = 1.5$. The emulsion film constructed in this system has stable phase and excellent extraction effect, and can realize efficient separation of Re(Ⅲ).

Key words: extraction; separation; rhenium; emulsion film; mobile carriers; surfactant; phase ratio

欢迎订阅 2024 年《铀矿冶》

《铀矿冶》创刊于 1982 年,季刊,中国核学会铀矿冶学会主办,为中国科技核心期刊和原子能技术类的核心期刊。《铀矿冶》是以应用技术为主、兼顾基础理论的综合性科技刊物,主要刊登放射性金属、贵金属、稀土、稀有金属和有色金属等矿石的采矿、选矿、冶金及有关矿山地质、物理探矿、矿山测量、安全防护、分析检测、设备仪表、有机材料、环境保护、自动控制、计算机应用、技术经济分析等方面的科技成果、先进技术、综合述评、工作简报和动态等,可供从事矿冶生产、科研、设计、教学的科技、管理人员及化学、化工、地质等相关专业人员参阅。

《铀矿冶》为中国科技论文统计源和中文核心期刊,《中国期刊全文数据库》《中文科技期刊数据库》《中国核心期刊(遴选)数据库》《中国学术期刊综合评价数据库》《中国学术期刊检索与评价数据库》收录期刊,《万方数据——数字化期刊群》全文上网期刊,美国《Chemical Abstracts》来源期刊。

《铀矿冶》为大 16 开,2024 年每期 10.00 元,全年 40.00 元,自办发行。欲订者可与编辑部联系。

通信地址:北京市通州区九棵树 145 号《铀矿冶》编辑部

邮政编码:101149

开户银行:工行北京九棵树支行

开户名:核工业北京化工冶金研究院

账号:0200 0498 0900 8800 221(请注明汇款用途)

联系电话:010-51674124

电子信箱:youkuangye@126.com

联系人:吕志新

投稿网址:https://ykyi.cbpt.cnki.net

