

膦(磷)类萃取剂浸渍树脂吸附重稀土的性能

廖春发^{1,2}, 焦芸芬², 邱定蕃³

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000;

3. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要: 利用静态法研究了5种不同膦(磷)类萃取剂的浸渍树脂在盐酸介质中对重稀土的吸附行为。结果表明, Cyanex272与膦(磷)类萃取剂组成的双萃取剂的浸渍树脂在同等实验条件下比单一Cyanex272萃取剂的浸渍树脂对重稀土具有更好的吸附性, 其中以Cyanex272与P507, Cyanex302, Cyanex923和TBP分别按体积比1:1, 5:1, 1:1, 2:1混合为最优。吸附最佳pH值在3.0~4.0之间, 吸附平衡时间为50 min, 升高温度对吸附有利。在相同实验条件下, 5种浸渍干树脂Cyanex272, Cyanex272-P507, Cyanex272-Cyanex302, Cyanex272-Cyanex923, Cyanex272-TBP对重稀土的饱和吸附容量分别为20.04, 25.37, 21.87, 22.16, 38.48 mg/g。

关键词: 膦(磷)类萃取剂; 浸渍树脂; 重稀土元素; 吸附; 性能

中图分类号: O658.2; TF804.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2007)02-0268-05

1 前言

萃取色层法具有萃取法的高选择性和离子交换法的设备简单、分离能力强等特点, 现已成为一种制备单一高纯稀土产品的有效方法^[1,2]。P507萃淋树脂分离稀土是近年来研究较为成功的一种萃取色谱分离技术^[3-7], 但具有易萃取、难反萃、反萃液酸度高等缺点。有机膦类萃取剂^[8], 如Cyanex272, 具有比P507选择性高、萃取酸度低和易反萃等优点, 但它对稀土的萃取容量却不如P507(约为P507的1/2), 分离系数也没有明显提高, 因而限制了Cyanex272等膦类萃取剂在萃取色层技术中的应用。

自20世纪50年代发现协同效应以来, 冶金工作者对膦(磷)类萃取剂的协同萃取体系进行了一系列研究^[9-13], 表明协同萃取体系比单一萃取体系具有更好的选择性, 不仅能改善萃取过程中的热力学和动力学性能, 还能使分配比增大, 提高萃取饱和容量。然而目前国内对有机膦类萃淋或浸渍树脂吸附稀土元素性能的研究报道不多, 对含双萃取剂的萃淋树脂(Selective resin)^[14]吸附稀土元素的性能报道更少。本工作就Cyanex272及其与膦类萃取剂组成的双萃取剂的浸渍树脂吸附重稀土的性能进行了探讨。

2 实验

2.1 主要试剂与原料

有机膦(磷)类萃取剂Cyanex272, P507, Cyanex302与Cyanex923为工业纯, 中性萃取剂TBP为分析纯,

大孔吸附树脂由河北沧州宝恩化工有限公司生产, 其他试剂均为分析纯。实验原料为铈镱镨富集物, 其主要成分为Tm₂O₃ 11.51%, Yb₂O₃ 72.71%, Lu₂O₃ 14.75%, 由广州珠江冶炼厂提供。

2.2 实验方法

2.2.1 稀土浓度的测定^[14]

以偶氮胂(III)为指示剂, 六次甲基四胺溶液作缓冲剂, 用标准EDTA溶液滴定。

2.2.2 浸渍树脂的制备^[15]

大孔吸附树脂的预处理: 在烧杯内加入高于树脂层的乙醇浸泡4 h, 分离后再用乙醇洗涤3次, 至洗涤液用水稀释不浑浊为止, 再用离子交换水反复洗涤至乙醇含量小于1%或无明显气味, 最后将预处理过的大孔吸附树脂放在真空干燥箱内, 于50℃的条件下进行干燥。

浸渍树脂的制备: 称取10.0 g预处理过的大孔吸附树脂于烧杯中, 加入石油醚20 mL, 盖上表面皿浸泡60 min, 待树脂充分溶胀后加入用石油醚稀释(体积比1:1)的萃取剂20 mL, 浸渍24 h, 使萃取剂在树脂中达到吸附平衡。最后倾去上层清液, 水洗数次, 在真空干燥箱中控制温度为80℃干燥除去石油醚, 可制得实验所需的各种浸渍树脂。

2.2.3 静态吸附法

准确称取2.0 g浸渍树脂置于150 mL锥形瓶中, 加入一定量的混合稀土溶液和预定组成及酸度的反应液10 mL, 在室温下振荡至吸附平衡, 移取滤液1 mL于锥形瓶中, 用EDTA滴定稀土浓度, 按下式计算吸附量Q

收稿日期: 2006-05-24, 修回日期: 2006-07-18

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(编号: 0450065)

作者简介: 廖春发(1965-), 男, 江西省吉安市人, 博士研究生, 主要从事有色金属分离研究, Tel: 0797-8312471, E-mail: Liaochfa@163.com.

(mg/g)和分配比 $D^{[16]}$:

$$D = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \frac{V}{W} = \frac{Q}{C_e}$$

式中, C_0 , C_e 分别为水相中稀土的初始浓度和平衡浓度 (mg/mL), V 为反应液体积 (mL), W 为干树脂质量 (g), Q 是平衡状态中树脂吸附稀土的量 (mg/g).

2.3 膦(磷)类萃取剂

P507, Cyanex272 和 Cyanex302 为酸性膦(磷)类萃取剂, 分子结构式见图 1, 萃取的功能基团为 $>P(O)OH$

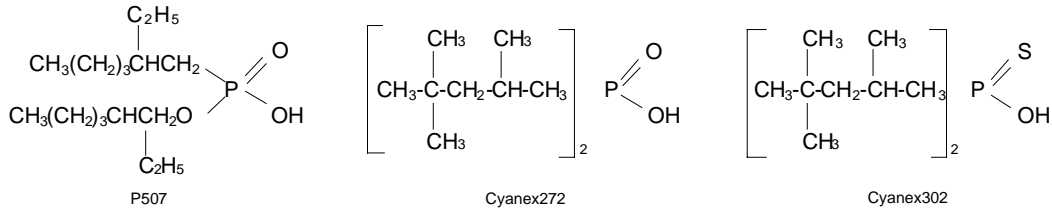


图 1 P507, Cyanex272 和 Cyanex302 的结构式

Fig.1 Structural formulae of P507^[17], Cyanex272 and Cyanex302^[18]

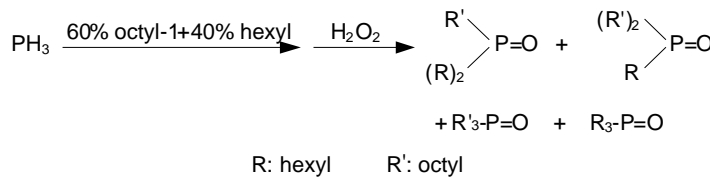


图 2 Cyanex923 的合成路线图
Fig.2 Synthetic chart of Cyanex923

3 结果与讨论

3.1 协同萃取剂体积比的选择

在室温、溶液 pH 值为 3 及 $C_{0(RE^{3+})}=45.01$ mg/mL、吸附时间 50 min 的实验条件下, 考察了不同萃取剂比对重稀土萃取分配比的影响. 静态吸附的实验结果如表 1 所示. 由表可知, 单一萃取剂萃取吸附时, 各萃取剂萃取吸附的分配比大小顺序是 P507>Cyanex272>Cyanex923>TBP>Cyanex302. P507>Cyanex272 的原因是 Cyanex272 分子中比 P507 少 1 个—OR 基, 多 1 个—R 基, 而—R 基是推电子基, 使电子云密度从 P 原子向—OH 偏移, 以及 2,4,4-三甲基戊基中的甲基空间位阻效应的影响, 导致 pK_a 值比 P507 高, 萃取酸度低, 因而分配比 Cyanex272 比 P507 小, 萃取能力也弱; 而对

或 $>P(S)OH$. 由于碳磷键强度的增加, 而烷基是推电子基, 导致 K_{ex} 减小, 酸性降低, 故分配比随配位基团 pK_a 的升高而下降, 萃取剂萃取能力减弱.

TBP 与 Cyanex923 属中性膦(磷)萃取剂, TBP 的分子式是 $(C_4H_9O)_3PO$, Cyanex923 是一种直链三烷基氧化膦的混合物, 所采用的合成路线如图 2 所示^[18], 制得的 Cyanex923 纯度为 95%, 其中含 $R'(R)_2PO$ 31%, $R(R')_2PO$, 42%, $(R')_3PO$ 14%, $(R)_3PO$ 8% (φ).

于 Cyanex302 和 Cyanex272, 由于 Cyanex302 是 Cyanex272 的硫代化合物, 其 pK_a 值明显低于 Cyanex272, $P-OH$ 基团羟基上氢离子越易离解, 反应活性也越高, 致使其萃取能力也弱; 至于 TBP 和 Cyanex923, 由于 TBP 与 Cyanex923 属于中性膦(磷)萃取剂, 它们萃取金属离子是通过磷酰氧上未配位的孤电子对 ($P=O$) 与金属离子配位, 生成配位键为 $O \rightarrow M$ 的中性萃取配合物. 由于烷氧基的电负性比烷基强, 且随着分子结构中 $C-P$ 键的增加, 磷酰基中的 O 附近的电子云密度比较低, 从而其溶剂化能力也减弱, 萃取金属的分配比上升, 因此, Cyanex923 的萃取能力比 TBP 强.

由表还可以看出, 双萃取剂浸渍树脂对稀土的分配比大于单组分浸渍树脂的分配比, 尤其是 Cyanex272-P507, Cyanex272-Cyanex923, Cyanex272-TBP, 当以不同

表 1 萃取剂体积比对稀土分配比 (pK_a) 的影响

Table 1 Heavy rare earth distributive ratio (pK_a) results at different extractant proportions

System	Extractant proportion (mL:mL)									
	1:0	0:1	6:1	5:1	4:1	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3
C272:P507		1.84	-	-	2.07	2.55	2.69	5.44	3.09	2.56
C272:C302	1.76	0.11	2.11	2.88	2.67	2.13	1.96	1.41	-	-
C272:C923		1.03	-	-	2.91	3.22	3.95	4.89	3.89	3.65
C272:TBP		0.78	-	-	3.88	4.13	5.0	4.7	4.07	2.62

体积比混合时,其浸渍树脂的分配比大于各自相对应的单组分浸渍树脂分配比的加和,即 $D_{协同} > D_{加和}$,说明 Cyanex272 与 P507, Cyanex272 与 Cyanex923, Cyanex272 与 TBP 有正协萃效应。

以 Cyanex272-P507 浸渍树脂为例,随着 P507 含量的增加,分配比增大,当 Cyanex272 与 P507 体积比为 1:1 时,分配比最大,再增加 P507 的含量分配比反而下降。

由以上实验确定 Cyanex272-P507 浸渍树脂用的最佳体积比为 1:1,同样 Cyanex272-Cyanex302, Cyanex272-Cyanex923, Cyanex272-TBP 这 3 种浸渍树脂所采用的最佳体积比分别为 5:1, 1:1, 2:1。

3.2 吸附酸度对吸附量的影响

实验条件: $C_{0(RE^{3+})} = 45.01 \text{ mg/mL}$, 室温下溶液 pH 值分别为 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 吸附时间 60 min. 考察含不同萃取剂的浸渍树脂不同酸度时对稀土吸附量的影响,并绘制 Q -pH 关系曲线. 实验结果如图 3 所示。

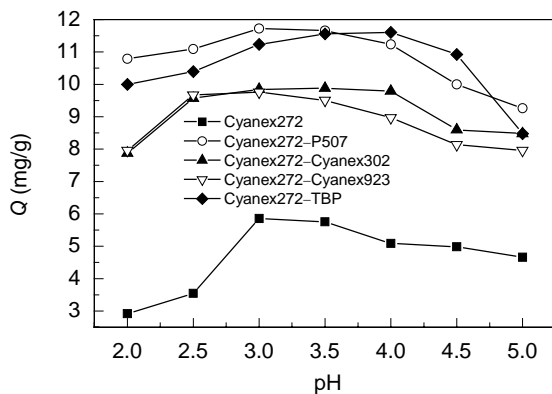


图3 吸附酸度对重稀土吸附量的影响
Fig.3 Effect of acidity on adsorbing capacity of heavy rare earth elements

从图 3 可以看出,吸附溶液的 pH 值变化对稀土吸附量有一定的影响.随着溶液 pH 值的增大, Cyanex272 浸渍树脂吸附量逐渐增加,但当 pH 值为 3.0~3.5 时趋于平稳, pH 超过 3.5 后吸附量逐渐下降.其他各种萃取剂的浸渍树脂也存在类似规律,其最佳 pH 值也在 3.0~4.0 之间.为便于比较这 5 种树脂的其他各项吸附性能,在以下实验中选择混合稀土溶液的 pH 值为 3。

从图 3 还可明显看出, Cyanex272-P507 和 Cyanex272-TBP 浸渍树脂对稀土的吸附量较大,一般为 10~12 mg/g,而含单萃取剂的 Cyanex272 树脂的吸附量较低,最大仅为 5.86 mg/g.这也表明 Cyanex272 与 P507, Cyanex272 与 TBP 具有正协萃效应。

3.3 吸附时间对吸附量的影响

溶液 pH 值为 3 时,考察了萃取剂不同振荡时间与吸附量的关系.由图 4 可知, Cyanex272, Cyanex272-P507, Cyanex272-TBP 三种浸渍树脂吸附混合稀土 45 min 后基本达到平衡; Cyanex272-Cyanex302 和 Cyanex272-Cyanex923 浸渍树脂吸附混合稀土的平衡时间为 35 min 左右.这段时间内树脂吸附速率变化最大,在以后的时间树脂吸附混合稀土的量渐趋平衡,吸附速率变化很小,故确定后续实验振荡时间为 50 min。

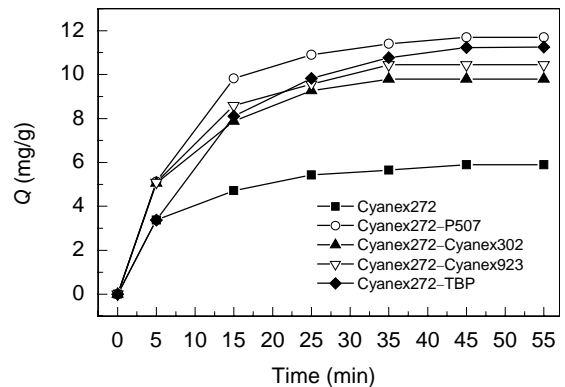


图4 吸附时间对重稀土吸附量的影响
Fig.4 Effect of adsorption time on adsorbing capacity of heavy rare earth elements

在相同的实验条件下, Cyanex272-P507 树脂对稀土的吸附量最大,平衡时为 11.69 mg/g,其次为 Cyanex272-TBP, Cyanex272-Cyanex923 和 Cyanex272-Cyanex302,平衡时的吸附量分别是 11.25, 10.44, 9.79 mg/g, Cyanex272 浸渍树脂最低,几乎只有 Cyanex272-P507 的一半。

3.4 吸附温度对吸附量的影响

在相同的实验条件下,考察萃取剂不同吸附温度对其分配比的影响,实验结果见图 5.由图可知,5 种树脂

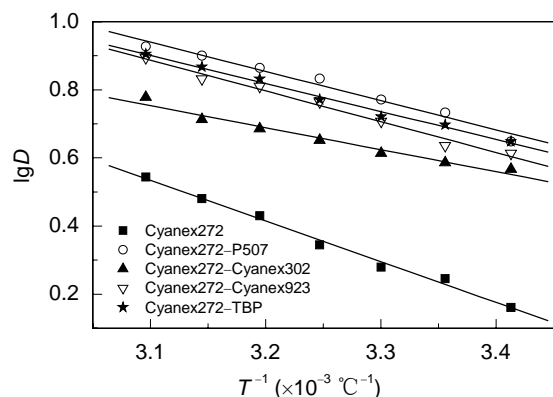


图5 吸附温度对重稀土吸附量的影响
Fig.5 Effect of temperature on adsorbing capacity of heavy rare earth elements

的分配比均随温度的升高而增大, 说明反应是吸热的, 升高温度对吸附有利. 但考虑到浸渍树脂会因温度过高而软化, 不仅造成树脂孔隙堵塞, 而且还容易引起萃取剂的损失, 故后续实验选择在 40 °C 恒温水浴中操作.

同时, 从图还可看出, 相同温度下 Cyanex272-P507 浸渍树脂的 lgD 值比其他 4 种树脂大, 即分配比 D 最大, 说明 Cyanex272-P507 树脂对稀土吸附能力较强, Cyanex272-TBP 与 Cyanex272-Cyanex923 浸渍树脂位居其次, Cyanex272-Cyanex302 性能偏差, 而单一 Cyanex272 树脂吸附效果最差.

3.5 稀土浓度对吸附量的影响

在相同的实验条件下, 只改变混合稀土溶液浓度 C_0 , 考察其对吸附量的影响, 结果见图 6. 表明树脂的吸附量随液相稀土离子初始浓度的增加而增加, 但当初始浓度增加到约 45 mg/mL 时, 再增大稀土的量, 树脂对稀土的吸附不再变化, 趋于平稳. 在此实验条件下 Cyanex272, Cyanex272-P507, Cyanex272-Cyanex302, Cyanex272-Cyanex923, Cyanex272-TBP 浸渍树脂对稀土的平衡吸附量分别为 8.8, 13.47, 11.08, 13.12, 14.61 mg/g, 由此得出 Cyanex272-TBP 浸渍树脂的吸萃性能最好, Cyanex272-P507 其次, Cyanex272 效果最差.

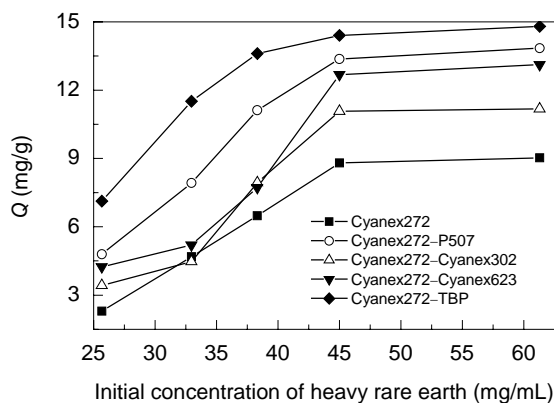


图6 稀土初始浓度对重稀土吸附量的影响
Fig.6 Effect of initial concentration on adsorbing capacity of heavy rare earth elements

3.6 静态吸附容量

分别称取 5 种浸渍树脂 6.0 g 置于 150 mL 锥形瓶中, 加入 pH 值为 3、浓度 45.01 mg/mL 的稀土溶液 1 mL 和 pH 值为 3 的盐酸溶液 9 mL, 在 40 °C 下振荡 50 min, 过滤, 取滤液 1 mL 于锥形瓶中用 EDTA 滴定稀土浓度, 然后将树脂水洗至滤液中无稀土离子, 重复上述操作, 直至滤液中稀土浓度趋于定值. 计算树脂的饱和吸附容量, 并以吸附量对平衡时液相稀土浓度作图. 由图 7 可看出, 随着水相中平衡浓度的增加, 树脂对混合稀土的吸附量逐渐增大, 当平衡浓度达到一定值后, 曲线趋于

水平, 这说明一定量的浸渍树脂能结合的稀土离子量是一定的, 即具有一定的饱和容量. 结果表明, Cyanex272, Cyanex272-P507, Cyanex272-Cyanex302, Cyanex272-Cyanex923, Cyanex272-TBP 浸渍树脂的饱和吸附容量分别为 20.04, 25.37, 21.87, 22.16, 38.48 mg/g, Cyanex272-TBP 浸渍树脂吸附稀土离子的量最多, 而 Cyanex272 浸渍树脂吸附量最少.

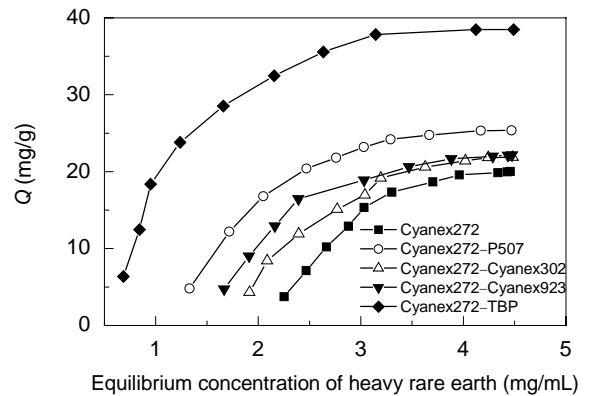


图7 吸附等温线

Fig.7 Isothermal adsorption curves

4 结论

(1) Cyanex272 与膦(磷)类萃取剂组成双萃取剂的浸渍树脂在同等实验条件下比单一 Cyanex272 萃取剂的浸渍树脂对稀土具有更好的选择性, 并以 Cyanex272-P507 和 Cyanex272-TBP 浸渍树脂对稀土的吸萃性能最好.

(2) 当 Cyanex272 与 P507, Cyanex302, Cyanex923 和 TBP 分别按体积比 1:1, 5:1, 1:1, 2:1 浸渍树脂时, 具有最大的分配比, 分别为 5.44, 2.88, 4.89, 5.0, 比在相同条件下单独使用任何一种萃取剂的分配比都大.

(3) 溶液的酸度对吸附量有一定的影响, 最佳吸附 pH 值在 3.0~4.0 之间; 吸附 50 min 达到平衡; 升高温度对吸附有利, 吸附反应为吸热反应; 吸附量随着稀土初始浓度的增大而增加, 而后趋于平衡.

(4) Cyanex272, Cyanex272-P507, Cyanex272-Cyanex302, Cyanex272-Cyanex923 和 Cyanex272-TBP 树脂对重稀土的饱和吸附容量分别为 20.04, 25.37, 21.87, 22.16, 38.48 mg/g.

参考文献:

- [1] 涂星, 廖列文, 杨少华, 等. 稀土元素的分离技术 [J]. 河北化工, 2003, (4): 13-15.
- [2] 李洪桂. 湿法冶金学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002. 434-440.
- [3] 刘开明, 俞树荣, 冯辉霞, 等. 用 P507 萃淋树脂层析法纯制 Gd, Tb, Dy 的研究 [J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(6): 74-77.
- [4] 宋金如, 龚治湘, 余锴纯. P507 萃淋树脂吸附稀土的性能研究和应用 [J]. 华东地质学院学报, 2000, 23(4): 351-355.

- [5] 李义久, 王雁鹏, 张荣华, 等. 高纯氧化铈的分离制备研究 [J]. 无机盐工业, 2000, 32(2): 4-6.
- [6] 杨桂林. 高纯氧化铈制备工艺研究 [J]. 稀有金属, 2001, 25(3): 207-210.
- [7] 刘亚菲, 钱君律, 李义久, 等. CL-P507 体系萃取色层法分离铁、铈、镨 [J]. 同济大学学报, 2000, 28(5): 605-608.
- [8] 廖春发, 焦芸芬. Cyanex 系列膦类萃取剂用于有色金属分离的现状 [J]. 有色金属, 2005, 57(4): 76-80.
- [9] 贾琼, 李德谦, 牛春吉. 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑酮-5 与中性磷(膦)萃取剂协同萃取镧 B [J]. 分析化学研究报告, 2004, 32(11): 1421-1425.
- [10] 许启初, 张利兴, 杨裕生. 二(2-乙基己基)二硫代磷酸对镧和稀土元素的协同萃取研究 [J]. 核技术, 2004, 27(7): 547-550.
- [11] 何地平, 韩维和, 王煜. $H_2BPMOPP$ 和 HO_3 协同萃取 Ln^{3+} 的研究 [J]. 化学研究与应用, 2003, (6): 826-828.
- [12] 刘营, 邓佐国, 徐廷华. Cyanex272 与 HEHEHP 混合体系萃取分离重稀土的研究 [J]. 稀有金属, 2000, 24(5): 394-397.
- [13] 王振华, 李嘉玲, 俞长根. C272 及协萃剂 C274 萃取分离稀土的性能试验 [J]. 稀土, 1999, 20(1): 15-18.
- [14] 梁勇. 新型膦酸树脂萃取色层分离制取纯单一重稀土研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2004. 20.
- [15] 彭章义, 郑邦乾, 张洁辉. 溶剂浸渍树脂的制备及孔结构的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1992, (3): 107-113.
- [16] 罗文静, 谢家理, 田芳, 等. P204-TBP 浸渍树脂对硫酸介质 Sc^{3+} 的吸附行为研究及其应用 [J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(6): 547-553.
- [17] 宋金如, 龚治湘, 余锴纯. P507 萃淋树脂吸附稀土的性能研究和应用 [J]. 华东地质学院学报, 2000, 23(4): 351-355.
- [18] 罗芳. 稀土与过渡金属的萃取机理及分离方法的研究 [D]. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 2001. 74.

Characteristics of Adsorbing Heavy Rare Earth Elements with Phosphinic (Phosphoric) Impregnated Resin

LIAO Chun-fa^{1,2}, JIAO Yun-fen², QIU Ding-fan³

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Material and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science & Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China;

3. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044 China)

Abstract: The characteristics of five different phosphinic (phosphoric) impregnated resins adsorbing heavy rare earth elements in hydrochloric acid are studied by static method. The results indicate that the impregnated resin containing double extractants is better than the single one (Cyanex272) under the same conditions. The optimal proportions between Cyanex272 and P507, Cyanex302, Cyanex923, TBP are 1:1, 5:1, 1:1, 2:1. The better pH value is 3~4 and the time of adsorptive equilibrium 50 min. Temperature rising enhances the adsorption respectively. Under the same experimental conditions, the saturated adsorptive capabilities of five different phosphinic (phosphoric) impregnated resins (Cyanex272, Cyanex272-P507, Cyanex272-Cyanex302, Cyanex272-Cyanex923, Cyanex272-TBP) in heavy rare earth are 20.04, 25.37, 21.87, 22.16, 38.48 mg/g, respectively.

Key words: phosphinic (phosphoric) extractant; impregnated resin; heavy rare earth elements; adsorption; characteristic