

仲辛基苯氧乙酸萃取 Zn()的性能

王艳芝¹, 韩树民¹, 李秋荣¹, 李德谦²

(1. 燕山大学环境与化学工程系, 河北 秦皇岛 066004;

2. 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室, 吉林 长春 130022)

摘要: 研究了一种新型萃取剂仲辛基苯氧乙酸(CA-12)的皂化以及从盐酸介质中萃取 Zn(II)的性能. 考察了萃取温度、平衡水相酸度、萃取剂浓度等因素对萃取的影响. 氨水皂化 CA-12 的最佳条件是使用含有 1.0 mol/L NaCl 的稀氨水制皂、皂化率为 80%; 分配比随平衡水相酸度的增加而减小, 且 $\lg D$ 与 pH 呈线性关系, 其斜率约为 2; 分配比随萃取剂初始浓度的增大而增大; 初始酸度 pH=6.0~6.5、萃取剂初始浓度 $C_{HA}>0.10$ mol/L 时, 水相中 0.01 mol/L Zn(II)几乎被定量萃取. 计算得到了 CA-12 从盐酸介质中萃取 Zn(II)的过程热效应 $\Delta H=3.28$ kJ/mol.

关键词: 仲辛基苯氧乙酸; 皂化; 盐酸; Zn(II); 萃取

中图分类号: O614.33; O634.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2002)02-0118-04

1 前言

近代工业和尖端科技的发展, 对单一稀土纯度的要求越来越高, 从而需要人们不断地寻找更加高效的分离工艺. 目前, 价格低廉的环烷酸在稀土萃取分离工艺中得到广泛应用. 但是该萃取剂的主要缺点有: (1) 它是一种天然产物的混合物, 化学组成极其复杂, 且随产地而异, 长期使用后, 萃取剂的化学成份起变化, 影响工艺的稳定性; (2) 它需在较高的 pH 值(>5)下才能萃取稀土, 而且容易乳化, 造成分相困难. 因此研究能替代环烷酸分离稀土的新萃取剂以及在此基础上建立新的工艺流程是有实际意义的.

仲辛基苯氧乙酸(CA-12)是由中国科学院上海有机化学研究所设计和合成的一种新型羧酸类萃取剂, 它的化学结构式为 $s-C_8H_{17}-C_6H_4OCH_2COOH$ ^[1]. 叶伟贞等^[2]研究了 CA-12 中加入适当的添加剂时萃取钪及其它稀土的性能. 与环烷酸相比, CA-12 萃取剂具有化学组成简单、化学稳定性好、在水中的溶解度小、萃取酸度低、不易乳化等优点, 萃取分离钪与其它稀土的综合性能优于环烷酸, 是一种有可能替代环烷酸的新萃取剂. 张秀英等^[3]研究了 CA-12 在正庚烷溶液中对氯化稀土的萃取机理, 为使用 CA-12 从稀土中萃取分离钪提供了理论依据.

稀土与非稀土金属杂质的萃取分离是湿法冶金的重要内容. 铁、锌等过渡金属离子经常与稀土离子共存, 因此研究 CA-12 对稀土中金属杂质锌的萃取性能, 不仅具有理论意义, 而且具有重要的实际意义. 本文研究了 CA-12 的皂化及从盐酸介质中萃取 Zn(II)的性能.

2 实验

CA-12 由中国科学院上海有机化学研究所提供, 纯度>93%. 配成正庚烷溶液后, 依次用烧碱、盐酸、蒸馏水洗涤纯化, 使用前用氨水皂化. ZnCl₂ 溶液由分析纯试剂配制, 含 1.0 mol/L NaCl. 其它试剂均为分析纯.

皂化实验于室温下在 100 ml 分液漏斗中进行, 加入新配制的 CA-12 正庚烷溶液 50 ml, 用碱式滴定管(最小刻度为 0.005 ml)向其中滴加设定体积的 0.5 mol/L 氨水(含有 1 mol/L NaCl), 边滴加边摇动; 加完后静置, 弃去水相, 即可测定 CA-12 的皂化率. 皂化率是指转化为铵盐的 CA-12 的量占有有机相中 CA-12 总量的百分数. 皂化率的测定以 0.1% 酚红+0.1% 溴百里酚蓝乙醇溶液为指示剂, 用氢氧化钠标准溶液微量法滴定未皂化的 CA-12, 从而求得皂化率. 通过控制稀氨水的用量来控制皂化率.

萃取平衡实验在萃取管中进行, 两相体积比为 1/1, 总体积为 10 ml. 在 $(25 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 下(温度实验除外)恒温 20 min 后, 振荡 40 min, 静止分相后, 取水相用 PHS-3 型酸度计测定其酸度, 并用 EDTA 容量法测定 Zn(II)的浓度. 有机相中 Zn(II)由差减法得到, 从而求得分配比 D .

3 结果与讨论

3.1 CA-12 的氨水皂化

环烷酸萃取剂使用前需用浓氨水、氢氧化钠水溶液等皂化后, 才能定量萃取稀土离子^[4]. 但是实验证明: 直接用浓氨水(约 15 mol/L)皂化 CA-12 萃取剂(为简便起见, 下文用 HA 表示)时, 即使皂化率为 50%左右, 分相时间也至少需 96 h, 且有机相是半透明的, 水相的量很少, 这种有机相可能是 CA-12 吸收部分水变成油包水型乳状液; 直接用稀氨水(0.1~1.5 mol/L)皂化 CA-12 时, 即使 $C_{\text{HA}} \leq 0.100$ mol/L、皂化率小于 30%, 也总是乳化, 体系为乳白色不透明液体, 放置 120 h 也不分相.

由于按照常规方法用氨水皂化 CA-12 存在上述诸多问题, 本实验确定了用含有一定浓度 NaCl 的稀氨水皂化 CA-12 正庚烷溶液的最佳条件, 有关结果见表 1.

表 1 氨水(0.10~1.50 mol/L)中氯化钠浓度对皂化现象的影响(皂化率 80%)
Table 1 Dependence of phenomenon of ammonization of CA-12 with 0.10~1.50 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on C_{NaCl} (ammonization ratio 80%)

C_{NaCl} (mol/L)	Experimental phenomenon of ammonization
0.50	The systems were emulsified and no phase separation when allowed standing alone
0.80	Emulsified and could not be separated or forming a third phase
1.00	The systems were separated into two transparent phases in 1~5 min
1.50	The systems were separated into two transparent phases in 1~5 min

Note: $C_{\text{HA}} = 0.044\text{--}0.1064$ mol/L at 4 levels.

由表 1 可见, 用含有 1.0 mol/L NaCl 的稀氨水皂化 CA-12 萃取剂, 分相快, 便于操作, 而且在实验研究范围内, 不论氨水浓度大小, 均不乳化. NaCl 作为电解质能够破乳^[5]的本质是: (1) 增加两相的密度差; (2) 盐析作用. 当皂化率不大于 80%时, 1.0 mol/L NaCl 足以破坏该萃取剂与水之间的乳化作用. 因此氨水皂化 CA-12 萃取剂的最佳条件是使用含有 1.0 mol/L NaCl 的稀氨水(0.10~1.50 mol/L)制皂. 综合考虑皂化速率, 以下实验均用含有 1.0 mol/L NaCl 的 0.5 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 皂化 CA-12 正庚烷溶液.

表 2 是皂化率与分配比的关系. 结果表明, 其它实验条件均确定时, 若皂化率不大于 80%, 则分配比随着皂化率的增加而增大. 这是因为氨水皂化的 CA-12 萃取剂(下文用 $\text{NH}_4^+ \text{A}^-_{(o)}$ 表示)萃取 Zn^{2+} 过程的实质可能是在油水界面上的离子交换反应, 即 $\text{Zn}^{2+} + n\text{NH}_4^+ \text{A}^-_{(o)} \rightleftharpoons \text{ZnA}_{n(o)} + n\text{NH}_4^+$. 根据化学平衡原理, 随着皂化率的增加, 反应物 $\text{NH}_4^+ \text{A}^-_{(o)}$ 的浓度增大, 从而促使离子交换反应正向进行, 即分配比随着皂化率的增加而增大. 但是当皂化率为 85%时, 水相乳化而有机相透明. 这

可能是因为 $\text{NH}_4^+\text{A}^-_{(o)}$ 是一种阴离子表面活性剂, 在水中有一定的溶解度, 大量的 $\text{NH}_4^+\text{A}^-_{(o)}$ 在溶于水相的过程中将部分未皂化的不溶于水的 CA-12 带入水相, 从而导致水相乳化, 而稀氨水中 1 mol/L NaCl 不足以破坏这种乳化作用. 这一特殊现象还有待于进一步研究.

表 2 CA-12 皂化率与分配比的关系

Table 2 Relationship between ammonization ratio and distribution ratio

Ammonization ratio (%)	20	40	60	80	85
D	3.25	6.50	16.25	19.51	The aqueous phase was emulsified, the other wasn't

Note: $C_{\text{HA}} = 0.1011 \text{ mol/L}$, $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0.01418 \text{ mol/L}$, initial $\text{pH} = 2.78$.

3.2 萃取平衡时间的确定

萃取速率是评价萃取剂实际应用价值的重要参数之一. 振荡时间对分配比的影响结果如图 1 所示. 由图可见, 振荡 25 min 时氨水皂化的 CA-12 从盐酸介质中萃取 Zn(II) 的过程已基本达到平衡. 故本文所进行的实验中, 振荡时间均为 40 min, 以保证萃取过程达到平衡.

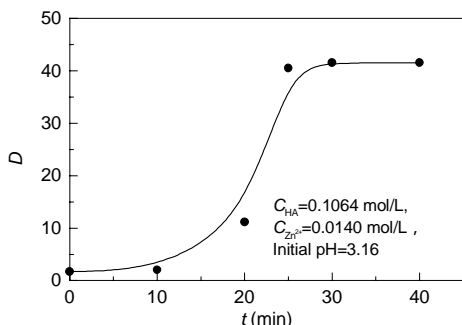


图 1 振荡时间对分配比的影响

Fig.1 Dependence of distribution on oscillating time

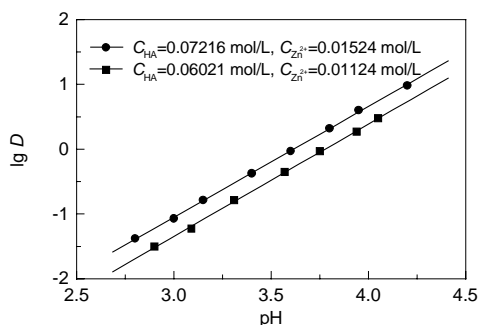


图 2 平衡水相酸度对分配比的影响

Fig.2 Dependence of distribution on equilibrium acidity of aqueous phase

3.3 平衡水相酸度对分配比的影响

图 2 是平衡水相酸度对分配比的影响. 结果表明, 分配比随着平衡水相酸度的增加而减小, 且 $\lg D$ 与 pH 呈线性关系, 直线斜率约为 2. 这说明萃取产物可能是 ZnA_2 或 $\text{ZnA}_2 \cdot (n-2)\text{HA}$. 这与文献 [3] 中氨水皂化 CA-12 萃取氯化稀土的情况类似, 也符合羧酸类萃取剂的一般规律.

3.4 萃取剂浓度对分配比的影响

实验结果如图 3 所示. 由图可知, 随着萃取剂初始浓度的减小, 分配比减小; 但当萃取剂初始浓度减少到一定值时, 浓度的变化对分配比的影响愈来愈小. 而且实验过程中还发现, 当 $C_{\text{HA}} > 0.10 \text{ mol/L}$ 、水相初始酸度 $\text{pH} = 6.0 \sim 6.5$ 、 $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0.01 \text{ mol/L}$ 时, 用 EDTA 容量法已经测不出平衡水相中 Zn(II) 的浓度, 此时 Zn(II) 几乎被定量萃取.

3.5 温度对分配比的影响

温度是萃取过程中的另一个重要参数. 在一定实验条件下, D 与反应平衡常数呈线性关系^[6], 即 $\ln D = \ln D_0 - \Delta H/RT$. 实验结果如图 4 所示. 由图可知, $\ln D = -394.4/T + 2.1772$, 由直线斜率求得氨水皂化的 CA-12 从盐酸介质中萃取 Zn(II) 过程的热效应 $\Delta H = 3.28 \text{ kJ/mol}$. 由 ΔH 可知皂化 CA-12 萃取 Zn(II) 的过程为一吸热过程, 升温对萃取有利; 但由于过程的热效应很小, 所以一般萃取操作宜在常温条件下进行.

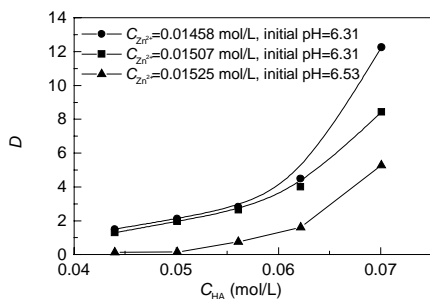


图3 萃取剂初始浓度对分配比的影响
Fig.3 Dependence of distribution on C_{HA}

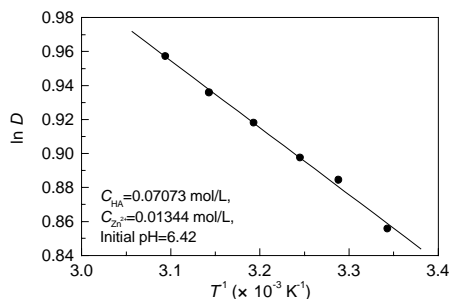


图4 温度对分配比的影响
Fig.4 Relationship between $\ln D$ and T^{-1}

4 结论

通过研究仲辛基苯氧乙酸的氨水皂化以及氨水皂化的仲辛基苯氧乙酸从盐酸介质中萃取 Zn(II) 的性能, 可得出如下结论:

- (1) 氨水皂化仲辛基苯氧乙酸的最佳条件是用含有 1.0 mol/L NaCl 的 0.50 mol/L $NH_3 \cdot H_2O$ 制皂, 皂化率为 80%.
- (2) 分配比随着平衡水相酸度的增加而减小, 且 $\lg D$ 与 pH 呈线性关系, 直线斜率约为 2, 说明萃取产物可能是 ZnA_2 或 $ZnA_2 \cdot (n-2)HA$.
- (3) 分配比随着萃取剂初始浓度的增加而增加, 初始酸度 pH=6.0~6.5、 $C_{HA} > 0.10$ mol/L 时, 盐酸介质中 0.01 mol/L Zn(II) 几乎被定量萃取.
- (4) 该萃取过程为吸热过程, $\Delta H = 3.28$ kJ/mol.

参考文献:

- [1] 叶伟贞, 许庆仁, 钱云芳, 等. CA-12 新萃取剂及其萃取稀土的性能 [P]. 中国专利: CN1084574A, 1994-11-10.
- [2] 倪嘉缙, 洪广言. 稀土新材料及新流程进展 [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 3-4.
- [3] 张秀英, 薄其兵, 陆军, 等. 仲辛基苯氧乙酸萃取稀土()的机理 [J]. 应用化学, 2000, 17(2): 198-200.
- [4] 徐光宪, 袁承业. 稀土的溶剂萃取 [M]. 北京: 科学出版社, 1987. 151-164.
- [5] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学, 下册, 第四版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. 1032-1034.
- [6] 李以圭. 金属溶剂萃取热力学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1986. 100-110.

Performance of Extraction of Zn(II) with Sec-octylphenoxy Acetic Acid

WANG Yan-zhi¹, HAN Shu-min¹, LI Qiu-rong¹, LI De-qian²

(1. Dept. Environ. & Chem. Eng., Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China;

2. Lab. Rare Earth Chem. & Phy., Changchun Inst. Applied Chem., CAS, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract: The extraction performance of Zn(II) from HCl medium with a new kind of carboxylic extractant, ammonized sec-octylphenoxy acetic (CA-12) and ammonization of the extractant have been studied. The influence of extraction temperature, initial concentration of extractant, etc. on the extraction is examined. The results show that the best conditions for ammonization of CA-12 with $NH_3 \cdot H_2O$ are NaCl concentration of 1.0 mol/L in diluted $NH_3 \cdot H_2O$ and ammonization ratio up to 80%. Distribution ratio D rises along with the decrease of equilibrium acidity and the increase of initial concentration of the extractant. The slope of $\lg D$ -pH curve is about 2. 0.01 mol/L Zn(II) is almost extracted completely from HCl medium under the condition of initial pH=6.0~6.5 and initial extractant concentration $C_{HA} > 0.10$ mol/L. The value of ΔH of the process was calculated to be 3.28 kJ/mol.

Key words: sec-octylphenoxy acetic acid; ammonization; HCl medium; Zn(II); extraction