Mar. 2016

双功能离子液体[A336][P507]在盐酸和 硝酸介质中对 Sc(Ⅲ)的萃取

沈 璐 " 邓岳锋"

("中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室 长春 130022; ⁶中国科学院大学 北京 100049)

摘 要 利用双功能离子液体萃取剂三辛基甲基氯化铵 2-乙基己基磷酸 2-乙基己基酯盐([A336][P507]) 在 HCl 和HNO₃介质中对 Se(Ⅲ)的萃取和分离。研究表明,萃取剂在低酸度条件下,对Se(Ⅲ)有较好的萃取能力;但是当水相酸度从 0.5 mol/L 增加到 4 mol/L,Se(Ⅲ)的萃取率有较大程度的下降。并且讨论了在 HCl 介质和 HNO₃介质中,[A336][P507]萃取 Se(Ⅲ)的机理,由于 Se(Ⅲ)的半径最小,而且在萃取过程中存在 P=O与P—O的竞争作用,使得其萃合物结构与轻稀土不同。水相中加入盐析剂 NaCl 或 NaNO₃对 Se(Ⅲ)的萃取有一定的促进作用;萃取过程的热力学参数的结果表明,萃取反应是放热反应。还研究了混合稀土中Se(Ⅲ)和其它稀土离子的分离,在较低酸度的条件下萃取剂[A336][P507]对其它稀土离子的萃取可以忽略不计,因此该萃取体系对 Se(Ⅲ)和其它稀土离子有较好的分离效果,显示了本研究潜在的应用价值。

关键词 「A336] [P507]; 萃取; Sc(Ⅲ); 盐酸和硝酸介质

中图分类号:0616

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)03-0330-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.03.150305

航与镧系元素性质相似,属于17种稀土元素之一。由于钪及其化合物具有许多优异的性能,如熔点高、比重低,因此被广泛应用于航空航天、点光源、电子工业、核技术、超导技术等重要领域。钪在自然界中极其分散,但并不稀少,地壳中钪的丰度为5×10⁻⁴~6×10⁻⁴。目前全世界的钪储量约为2000kt,其中90%~95%赋存在铝土矿、磷块岩及铁硅矿中,少数分布在铀、钍、钨、稀土(RE)矿石中^[1]。我国钪资源储量居世界第一,已知的含钪矿物种类多达800多种^[2]。我国含钪的矿床有铝土矿和磷块岩矿床、华南稀土矿、内蒙古白云鄂博稀土铁矿床、四川攀枝花钒钛磁铁矿床等^[3-5]。由于钪原料组成复杂和品位低的特点,导致钪的分离和提取工艺过程复杂,钪的产量低,价格昂贵,因此深入研究钪的提取意义重大。

溶剂萃取法具有操作简便、成本低、分离效果好等优点,广泛地应用于稀土和稀有金属分离。钪与镧系元素性质相似,所以钪的萃取机理与其它稀土离子类似。但其离子半径在稀土元素中最小 $(0.068\ nm)$,电子结构最为简单,使得其萃合物与其它半径较大的轻稀土又有些不同。一系列的萃取剂已应用于钪的萃取。二(2-Z基己基)磷酸(D2EHPA,P204)是萃取钪最常用的试剂之一,在盐酸介质中可将钪与大量共存离子分离^[6]。磷酸三丁脂(TBP)可以从盐酸或硝酸溶液中萃取钪,使其与其它稀土元素、铝、锆和钍等分离。100%的 TBP 在 $6\ mol/L$ 的盐酸介质中对钪的萃取率可达 99% 以上^[7]。甲基膦酸二甲庚酯(P350)的萃取能力比 TBP 大,选择性高,对于许多杂质元素来说,分离效果优于 TBP。Cyanex 923和 Cyanex 925 也被用于从 H_2SO_4 和 HCl 介质中萃取和分离 $Sc(\ III)$ 、 $Tr(\ IV)$ 、 $Th(\ IV)$ 、 $Fe(\ III)$ 和 $Lu(\ III)$ 。并且与 Cyanex 925 相比,Cyanex 923 有更好的萃取和分离 $Sc(\ III)$ 的能力^[8]。

离子液体也称室温离子液体(RTIL)或低温熔融盐,通常是指熔点低于100 ℃,全部由阴、阳两种离子组成的有机类离子化合物。离子液体已广泛应用于稀土元素的萃取分离^[9-10]。孙晓琦等^[11]以季铵盐

²⁰¹⁵⁻⁰⁸⁻²⁴ 收稿,2015-10-21 修回,2015-11-20 接受

国家自然科学基金(51174184)

通讯联系人:陈继,研究员; Tel/Fax:0431-85262646; E-mail; jchen@ciac. ac. cn; 研究方向:离子液体在稀土绿色冶金过程中的基础 及应用

Aliquat 336 为阳离子合成了一类双功能离子液体,如[A336][P507]、[A336][P204]、[A336][C272]、[A336][C302]、[A336][CA-12]、[A336][CA-100],并对这类离子液体萃取金属的性质进行研究,发现它们萃取金属的机理属于中性络合机理。在萃取稀土离子的过程中,表现出了较高的萃取能力和选择性,并且界面现象良好,酸碱消耗少[12-14]。本文研究了离子液体[A336][P507]分别在 HCl 和 HNO。介质中对 Sc(Ⅲ)的萃取,考察了水相酸度、萃取剂和盐析剂浓度等因素对 Sc(Ⅲ)萃取性能的影响,进一步完善了[A336][P507]萃取稀土的机理,并为发展从混合稀土中分离 Sc(Ⅲ)的研究提供了理论基础。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

iCAP 6000 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES,美国 Thermo 公司);三辛基甲基氯化铵 (Aliquat 336,分析纯,美国 Aldrich 公司);萃取剂 2-乙基己基磷酸 2-乙基己基酯(P507)(洛阳奥达有限公司);实验用水为去离子水;RE(Ⅲ)储备液的配制:将RE $_2$ O $_3$ (纯度 >99.9%)溶于浓 HCl 或浓HNO $_3$ 中,赶酸,再经去离子水稀释后定容。

1.2 离子液体[A336][P507]的制备

按照文献[11] 方法制备离子液体[A336][P507]:取 112. 36 g Aliquat 336 溶于 500 mL 经蒸馏过的异丙醇,使其完全溶解。圆底烧瓶中加入 6. 39 g 金属钠,再加入 125 mL 经蒸馏过的异丙醇,在 50 ℃反应 3 h 制备醇钠。将上述溶液混合,于 50 ℃搅拌 4 h,制备[A336][OR](OR:(CH₃)₂CHO⁻)。将所得溶液在 4000 r/min 的条件下离心 10 min,除掉氯化钠沉淀。在滤液中加入 500 mL 去离子水,振荡 30 min,进行水解制备[A336][OH]。在[A336][OH]中加入 62. 48 g P507(其中 n([A336][OH]):n(P507)=1.1:1),将溶液在 50 ℃下回流搅拌 12 h,将所得溶液静置分相后,舍去下相,将上相于80 ℃,2000 Pa 下旋出所含异丙醇及水,得到[A336][P507]。

1.3 实验方法

Sc(III)的萃取:分别取 1 mL 溶于正庚烷的[A336][P507]与 4 mL 的含有 Sc(III)的水相于平衡管中,将平衡管放入恒温振荡器中预热 20 min,然后振荡 30 min,离心 3 min,使其充分分相,取一定体积的水相分析其浓度,再用差减法计算得到有机相中稀土离子的浓度。分配比(D)和萃取率(E/%)的计算公式如下:

$$D = \frac{V_{\rm a}}{V_{\rm o}} \times \frac{c_{\rm i} - c_{\rm e}}{c_{\rm e}} \tag{1}$$

$$E/\% = \frac{c_{\rm i} - c_{\rm e}}{c_{\rm i}} \times 100 \tag{2}$$

式中, c_i 表示萃取前溶液中稀土离子的起始浓度(mol/L), c_e 表示萃取后溶液中稀土离子的平衡浓度(mol/L), V_a 表示水相体积, V_a 表示有机相体积。

2 结果与讨论

2.1 水相 HCl 浓度或 HNO₃浓度对萃取的影响

在萃取实验中, 探讨了 HCl 和 HNO₃浓度对 Sc(\blacksquare)的萃取率的影响, 从图 1 可以看出, 在 [A336] [P507]萃取体系中,随着 HCl 或 HNO₃浓度的增加, Sc(\blacksquare)的萃取率都有显著下降,产生这一结果的原因可能是在[A336] [P507]萃取体系中存在着 Sc(\blacksquare)与 HCl 或 HNO₃的萃取竞争 [14]。随着 HCl 或 HNO₃浓度的增加, 有更多的酸被萃到有机相中, 而 Sc(\blacksquare)仍然被留到水中, 导致 Sc(\blacksquare)的分配比随着酸度的增加而下降。从图 1 可以观察到, 在[H⁺]>1 mol/L 时, Sc(\blacksquare) 在 HNO₃介质中的萃取率要略高于在 HCl 介质中的萃取率, Cl $^-$ 和 NO $_3$ 参加萃取反应, 它们的水化能对萃取有影响。Cl $^-$ 的水化能($^-$ 363 kJ/mol)大于 NO $_3$ 的水化能($^-$ 314 kJ/mol)可能是导致这一结果的主要原因。从红外谱图(图 2)中得到,1194 cm $^-$ 1归属为离子液体 [A336] [P507]的 P \longrightarrow O 双键的伸缩振动峰, 在盐酸介质中, 由

于 P=O 与 Sc(Ⅲ) 相络合, 萃合物中的 P=O 的伸缩振动峰由 1194 cm⁻¹移动到了 1132 cm⁻¹; 而在硝酸介质中,由于 P=O 与 Sc(Ⅲ) 相络合, 萃合物中的 P=O 的伸缩振动峰由 1194 cm⁻¹移动到了1135 cm⁻¹。

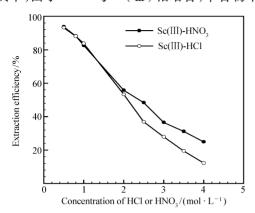


图 1 HCl 和 HNO₃浓度对萃取 Sc(\blacksquare) 的影响 Fig. 1 Effect of the HCl or HNO₃ concentration on the extraction of Sc(\blacksquare) $c([A336][P507]) = 0.02 \text{ mol/L } c_i(Sc(<math>\blacksquare$)) = 5.08 × 10^{-4} mol/L

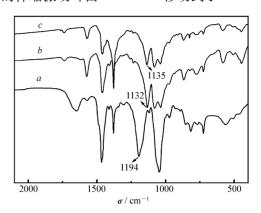


图 2 红外谱图

Fig. 2 IR transmittance spectra of different systems a. [A336][P507]; b. [A336][P507]-Sc(Ⅲ) in HCl medium; c. [A336][P507]-Sc(Ⅲ) in HNO₃ medium

2.2 萃取剂浓度的影响

为了更好的解释[A336][P507]萃取体系的机理,用传统的斜率分析方法进行分析。图 3 中显示了 Se(III)的分配比与萃取剂浓度的关系。随着萃取剂浓度的增大,Se(III)的分配比也增大。在 HCl 和 HNO₃体系中,Se(III)的 lg D 对 lg c([A336][P507])的直线的斜率均为 2. 8。说明在两个萃取体系中,

[A336][P507]和 Sc(Ⅲ)的化学计量比约为 3:1。 这与孙晓琦^[15]研究的用离子液体[A336][P204]在 HNO₃介质中萃取 Eu(Ⅲ)的化学计量比是一致的。虽然孙晓琦的文章中已经提出[A336][P204]萃取 Eu(Ⅲ)的过程主要是萃取剂的 P=O 与Eu(NO₃)₃发生络合作用,并且得出水相 HNO₃的浓度为 0.006 mol/L时,萃合物中的 Eu(Ⅲ)就可以被完全反萃下来。但是从本实验中可以观察到有机相中的 Sc(Ⅲ)很难用高浓度的 HCl 或 HNO₃完全反萃下来。这可能是因为 Sc(Ⅲ)在所有稀土元素中离子半径最小,更容易与[A336][P507]中的配位基团相结合,使得其萃合物结构与半径较大的轻稀土有所不同,在萃取过程中可能会形成新的配合物 Sc(Cl)_{3-n}[P507]_n·(3-n)[A336][P507](n=1,2 或 3),与 Guo 等^[12]提出的重稀土的萃合物结构一

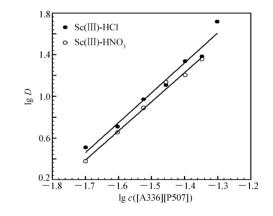


图 3 萃取剂浓度对萃取 Sc(Ⅲ)的影响 Fig. 3 Effect of the extractant concentration on the

extraction of Sc(\blacksquare) c ([A336][P507]) = 0.02 mol/L, c ([HCl) = 2.4 mol/L, c ($[HNO_3)$ = 2.7 mol/L, c_i ($[Sc(\blacksquare))$) = 5.08 × 10⁻⁴ mol/L

致。在萃取过程中, [A336] [P507] 中的 P=O 与P=O 相互竞争与Sc(\mathbb{II}) 发生作用, 既存在 P=O 与 Sc(\mathbb{II}) 的作用(P=O=Sc), 也存在 P=O 与 Sc(\mathbb{II}) 相互作用(P=O····Sc), 与 P=O····Sc 相比, P=O····Sc 的作用使得形成的萃合物更加稳定,这是导致Sc(\mathbb{II}) 很难被反萃下来的主要原因。

2.3 盐析剂浓度对萃取的影响

在萃取过程中, 盐析剂对萃取有重要的影响, 因此, 本文还分别研究了在 HCl 介质中加入不同浓度的 NaCl 以及在 HNO₃介质中加入不同浓度的 NaNO₃对[A336][P507]萃取 Sc(\blacksquare)的影响, 结果如图 4 所示。在 HCl 介质中未加入 NaCl 时, c(HCl) = 2.4 mol/L, Sc(\blacksquare)的萃取率约为 40%, 从图 4 可以看出,加入 NaCl 以后, Sc(\blacksquare)的萃取率都大于 40%; 在 HNO₃介质中未加入 NaNO₃时, $c(HNO_3) = 3.2 \text{ mol/L}$,

Sc(III)的萃取率约为33%,加入 $NaNO_3$ 以后,Sc(III)的萃取率均大于33%。当盐析剂的浓度增大时,两种介质中Sc(III)的萃取率都略有增大,这说明盐析剂在本实验中对萃取过程有一定的促进作用。随着盐析剂浓度的增加,它对Sc(III)萃取的影响与Zhang等 $[^{13}]$ 提出的盐析剂对其它稀土离子的影响是一致的。

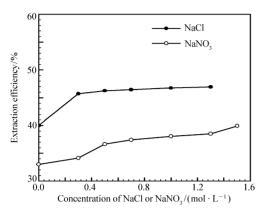


图 4 NaCl 和 NaNO,对萃取的影响

Fig. 4 Effect of NaCl or NaNO₃ on the extraction of Sc(\mathbb{II}) $c([A336][P507]) = 0.02 \text{ mol/L}, c_i(Sc(<math>\mathbb{II}$)) = 5.08 × $10^{-4} \text{ mol/L}, c(HCl) = 2.4 \text{ mol/L}, c(HNO₃) = 3.2 \text{ mol/L}$

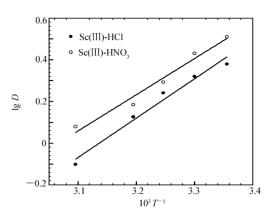


图 5 温度对萃取 Sc 的影响 Fig. 5 Effect of temperature on the extraction of Sc(\blacksquare) $c([A336][P507]) = 0.02 \text{ mol/L}, c(HNO_3) = 2.52 \text{ mol/L}, <math>c_i(Sc(\blacksquare)) = 5.08 \times 10^{-4} \text{ mol/L}, c(HCl) = 2.45 \text{ mol/L}$

2.4 温度的影响

在固定的水相酸度,萃取剂浓度的条件下,研究了温度对萃取的影响,测定了不同温度(298~323 K)下的 D 值,以 $\lg D$ 对 1000/T 作图,结果如图 5 所示。随着温度的增加, $\operatorname{Sc}(\coprod)$ 的分配比降低。萃取过程中的焓变 ΔH 可由 van' t Hoff 方程求得,反应过程的吉布斯自由能 ΔG 和熵变 ΔS 可由方程(4)和(5)计算而得:

$$\lg D = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + C \tag{3}$$

式中,R 为气体常数($J/(\text{mol} \cdot K)$),C 为常数,自由能(ΔG)与(ΔS)分别定义为:

$$\Delta = -RT \ln K \tag{4}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \tag{5}$$

求得的热力学常数列于表 1 中,[A336] [P507] 在对 Sc(\blacksquare)的萃取过程中 $\Delta H < 0$,这说明整个萃取过程属于放热反应,表明在低温下更适合萃取反应的进行。

表 1 萃取 Sc(III) 的热力学参数

Table 1 Thermodynamic functions of Sc(III)

Different media	$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta G/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	$\Delta S/(J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1})$
HCl	-33.2	-0.55	-109.5
HNO_3	- 36. 1	-0.41	-119.8

2.5 [A336][P507]对 Sc(Ⅲ)和其它稀土离子的选择性

本文研究了离子液体[A336][P507]在 HCl 和HNO₃介质中对 Sc(\blacksquare)和其它稀土离子的选择性。萃取有机相是 0.02 mol/L 的[A336][P507],水相是 5.08 × 10^{-4} mol/L 的 Sc(\blacksquare)、La(\blacksquare)、Nd(\blacksquare)、Eu(\blacksquare)、Y(\blacksquare)、Yb(\blacksquare)和 Lu(\blacksquare)的混合物,相比 O/A = 1:4。从图 6 可以得出,对于[A336][P507],随着 HNO₃浓度从 0.2 mol/L 增大到 1 mol/L,Sc(\blacksquare)的萃取率从 99.5%下降到 79.9%,而在这个酸度范围内,萃取剂对其它稀土离子的萃取率均为 0;随着 HCl 浓度从 0.2 mol/L 增大到 1 mol/L,Sc(\blacksquare)的萃取率从 96.8%降低到 78.5%,而对其它稀土离子的萃取基本可以忽略不计。从图 6 可以得出,酸度

越低,Sc(Ⅲ)与其它稀土的分离效果越好,所以在Sc(Ⅲ)与其它稀土的分离过程中,酸的消耗比较少。

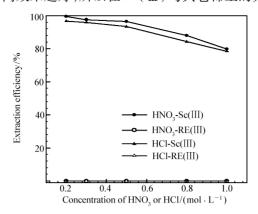


图 6 分别在 HNO₃介质或 HCl 介质中对 Sc(Ⅲ)和其它稀土混合物的萃取

Fig. 6 Extraction of the mixture of Sc(\blacksquare) and other REs(\blacksquare) in HCl medium or HNO₃ medium RE represents La(\blacksquare), Nd(\blacksquare), Eu(\blacksquare), Y(\blacksquare), Yb(\blacksquare) or Lu(\blacksquare), c([A336][P507]) = 0.02 mol/L, [RE]_i = 5.08 × 10⁻⁴ mol/L

4 结 论

本文系统地研究了在 HCl 或 HNO₃介质中离子液体萃取剂[A336][P507]对 Sc(Ⅲ)的萃取。在低酸度条件下,对 Sc(Ⅲ)的萃取能力比较高,酸的消耗少。酸度对萃取的影响表明,随着水相酸度的增大,对 Sc(Ⅲ)的萃取能力降低。由于 Sc(Ⅲ)在所有稀土元素中的特殊性,进一步讨论了[A336][P507]在 HCl 或HNO₃介质中的萃取 Sc(Ⅲ)的机理,得到其萃合物结构与其它轻稀土有所不同。计算了萃取反应的热力学参数,得出萃取反应是放热反应。盐析剂浓度对萃取的影响表明,在[A336][P507]萃取体系中,盐析剂 NaCl 和NaNO₃的加入对 Sc(Ⅲ)的萃取有一定的促进作用。在分离 Sc(Ⅲ)和其它稀土离子的实验结果表明,在低酸度条件下,萃取剂对 Sc(Ⅲ)和其它稀土离子有较好的分离效果。

参考文献

- [1] ZHANG Yuxue. Types of Sc Deposits and Research Prospects[J]. *Geol-Geochem*,1997,77(60):116-119(in Chinese). 张玉学. 分散元素钪的矿床类型与研究前景[J]. 地质地球化学,1997,77(60):116-119.
- [2] CHI Ru'an, WANG Dianzuo. Rare Earth Dressing and Extraction Technology [M]. Beijing: Science Press, 1996: 293 (in Chinese).
 - 池汝安,王淀佐. 稀土选矿与提取技术[M]. 北京:科学出版社,1996:293.
- [3] XIAO Jinkai. Distribution Characteristics of Industrial Waste Red Mud [J]. Geol-Geochem, 1996, (2): 82-86 (in Chinese).
 - 肖金凯. 工业废渣赤泥中钪的分布特征[J]. 地质地球化学,1996,(2):82-86.
- [4] XIAO Jinkai, LEI Jianquan, XIA Xiang. Some Characteristics of Scandium in Bauxite from Central Guizhou as well as in Red Mud[J]. Acta Miner Sin, 1994, 14(4):388-393 (in Chinese).
 - 肖金凯,雷剑泉,夏祥. 黔中铝土矿及赤泥中钪的某些特征[J]. 矿物学报,1994,14(4):388-393.
- [5] LIAO Chunsheng, Xu Gang, JIA Jiangtao. Recovery and Application of Scandium-A Strategic Resource of New Centry [J]. *J Chinese Rare Earth Soc*, 2001, 19(1):289-297 (in Chinese).
 - 廖春生,徐刚,贾江涛. 新世纪的战略资源-钪的提取与应用[J]. 中国稀土学报,2001,19(4):289-297.
- [6] WANG Xiquan. The Separation and Enrichment of Sc by P204 Solvent Extraction [J]. Liaoning Chem Ind, 1998, 27(6): 320-322 (in Chinese).
 - 王喜全. 用 P204 作萃取剂分离富集钪[J]. 辽宁化工,1998,27(6):320-322.
- [7] Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences. Rare Earth Chemical Proceedings [M]. Beijing: Science Press, 1982 (in Chinese).
 - 中国科学院长春应用化学研究所. 稀土化学论文集[M]. 北京:科学出版社,1982.
- [8] Li D Q, Wang C. Solvent Extraction of Scandium (III) by Cyanex 923 and Cyanex 925 [J]. *Hydrometallurgy*, 1998, 48(3):301-312.

- [9] Whitehead J A, Lawrance G A, McCluskey A. 'Green' Leaching: Recyclable and Selective Leaching of Gold-Bearing Ore in An Ionic Liquid [J]. Green Chem, 2004, 6(7):313-315.
- [10] Nakashima K, Kubota F, Maruyama T, et al. Ionic liquids as a Novel Solvent for Lanthanide Extraction [J]. Anal Sci, 2003, 19(8):1097-1098.
- [11] Sun X Q, Ji Y, Liu Y, et al. An Engineering-Purpose Preparation Strategy for Ammonium-Type Ionic Liquid with High Purity[J]. AlChE J,2010,56(4):989-996.
- [12] Guo L, Chen J, Shen L, et al. Highly Selective Extraction and Separation of Rare Earths (Ⅲ) Using Bifunctional Ionic Liquid Extractant [J]. ACS Sustain Chem Eng., 2014, 2(8):1968-1975.
- [13] Zhang D L, Wang W, Deng Y F, et al. Extraction and Recovery of Cerium (IV) and Fluorine (I) from Sulfuric Solutions Using Bifunctional Ionic Liquid Extractants [J]. Chem Eng J, 2012, 179(1):19-25.
- [14] Wang W, Yang H L, Cui H M, et al. Application of Bifunctional Ionic Liquid Extractants [A336] [CA-12] and [A336] [CA-100] to the Lanthanum Extraction and Separation from Rare Earths in the Chloride Medium [J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50 (12):7534-7541.
- [15] Sun X Q, Ji Y, Hu F C, et al. The Inner Synergistic Effect of Bifunctional Ionic Liquid Extractant for Solvent Extraction [J]. Talanta, 2010, 81(4/5):1877-1883.

Extraction of Sc(III) Using a Bifunctional Ionic Liquid [A336] [P507]

SHEN Lu^{a,b}, CHEN Ji^{a*}, DENG Yuefeng^a

(a State Key Laboratory of Rare Earth Resources Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; b Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Keywords [A336] [P507]; extraction; Sc(III); hydrochloric acid medium and nitric acid medium

Received 2015-08-24; Revised 2015-10-21; Accepted 2015-11-20

Supported by National Basic Research Program of China (No. 2012CBA01202), the Natural Science Foundation of China (No. Grant 51174184)

Corresponding author: CHEN Ji, professor; Tel/Fax: 0431-85262646; E-mail: jchen@ciac.ac.cn; Research interests: green separation chemistry and technology