

# Complexation of Lactic Acid to HEHEHP-La-HCl System in Aqueous Solution

Fengyun Zhang

Electromechanic Engineering College, Qingdao Binhai University, Qingdao Shandong  
Email: fengyun0820@126.com

Received: Jan. 1<sup>st</sup>, 2019; accepted: Jan. 18<sup>th</sup>, 2019; published: Jan. 25<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

Rare earth is a national strategic resource, its separation and purification is the focus of attention at home and abroad. This paper presents a new type of chelating extraction separation technology, by adding complexing agent (HLac) into aqueous phase to improve the existing extraction of rare earth La. The experimental results shown that HLac can be combined with La, and in the process of aqueous phase and organic phase mixing together, it rereacted with the extractant to generate rare earth chelate. In the process of extraction, the complexation of HLac can buffer the influence of H<sup>+</sup> in aqueous phase, and eventually improve the extraction performance of La in non-saponification HEHEHP (2-ethyl hexyl phosphonic acid single 2-ethyl hexyl ester) extracting system.

## Keywords

HEHEHP, La, Complexation Extraction, Extraction Behavior

---

# 乳酸在水溶液中对HEHEHP-La-HCl体系的络合助萃行为

张丰云

青岛滨海学院, 机电工程学院, 山东 青岛  
Email: fengyun0820@126.com

收稿日期: 2019年1月1日; 录用日期: 2019年1月18日; 发布日期: 2019年1月25日

---

## 摘要

稀土是国家的战略资源, 稀土元素的分离提纯是目前国内外关注的重点。本文提出一种新型的络合萃取

分离技术, 通过向水相中添加络合剂乳酸(HLac), 来改善现有萃取体系对稀土La的萃取性能。实验结果证明, HLac可以与La生成络合物, 在水相和有机相接触过程中该络合物重新与萃取剂反应, 生成稀土螯合物。在萃取过程中, HLac的络合作用可以缓冲萃取过程产生的H<sup>+</sup>对水相酸度的影响, 最终提高非皂化萃取体系HEHEHP (2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯)对La的萃取性能。

## 关键词

HEHEHP, La, 络合萃取, 萃取行为

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

稀土作为一种不可再生的重要战略资源, 是国防工业中不可替代的原材料, 被誉为“工业维生素”、“万能之土”、“战争金属”和新材料的“金库”[1][2]。根据稀土元素在物理化学性质上的细微差异和分离提纯的特点, 人们将镧、铈、镨、钕称为轻稀土[3]。目前, 工业上主要采用以皂化 HEHEHP 为主体萃取剂的溶剂萃取工艺, 该工艺体系存在皂化氨氮废水量大(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>或 Ca<sup>2+</sup>)、酸碱消耗量高等环境污染问题, 欲从稀土生产的源头杜绝废水对环境的污染, 研究和开发非皂化萃取分离工艺刻不容缓。

络合剂的助萃已经应用于溶剂萃取分离、电渗析和液体膜等方面[4]。络合萃取过程中, 溶液中的目标金属与络合剂相接触, 反应形成络合物, 并使金属离子转移至萃取有机相内达到分离的目的[5]。多项研究显示, 添加水溶性络合剂作为掩蔽试剂来修改水相组分, 可以达到有效分离稀土的效果[6]。目前, 在稀土萃取工艺中应用最广泛的水溶性络合剂主要有 EDTA、HEDTA、HLac、DTPA 和 NTA 等[7][8]。

本文通过向水相中添加水溶性络合剂乳酸 HLac 来提高非皂化体系的萃取性能, 研究了 HLac 在水相中的助萃行为, 推导了其化学反应, 证明了 HLac 对萃取过程的络合水解作用, 验证了络合体系在萃取稀土 La 方面的优势。

## 2. 实验过程

实验中所用萃取剂 HEHEHP 为分析纯, 其稀释剂为磺化煤油, 两者均购买于河南郑州勤实科技有限公司。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 购买于江苏省国盛稀土有限公司, 纯度大于 99.9%。

室温下, 按相比 1:1 分别量取 20 mL 有机相和水相, 置于 120 mL 的分液漏斗中, 振荡混合 30 min, 静置分层, 放出萃余液, 有机相中放出备用。La 的浓度采用 EDTA 容量法, 有机相中 La 的浓度采用差减法, 每组平行实验至少做 3 次, 所得结果取平均值。

由于 Nernst 分配定律不能直接用于萃取过程, 用萃取物在两相中浓度的比值来表示该物质的分配关系, 即分配比, 计算公式为(1):

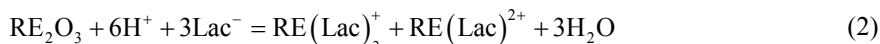
$$D = \frac{C_{\text{有}}}{C_{\text{水}}} \quad (1)$$

式中: C<sub>有</sub> ——萃取平衡时, 被萃取物在有机相中的浓度, mol/L; C<sub>水</sub> ——萃取平衡时, 被萃取物在水相中的浓度, mol/L。

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 乳酸在水相中的存在形式

乳酸属于一元有机羧酸，在水溶液中乳酸的羧基释放出一个质子  $H^+$ ，产生一个乳酸根离子  $CH_3CHOHCOO^-$ ，即  $Lac^-$ 。水相中  $Lac^-$  可与 La 发生络合，生成  $[La(Lac)_n]^{3-n}$  型络合物。借助紫外-可见分光光度法、红外光谱法分析发现：在水相中乳酸采用羧基氧桥双齿配位的形式与 La 形成了 1:1 和 1:2 型的 La<sup>-</sup>乳酸配合物， $La(Lac)^{2+}$ 、 $La(Lac)_2^+$  [9]。化学反应式如(2)所示，分析可知乳酸能消耗水溶液中的  $H^+$ ，缓冲酸度对萃取过程的影响。



#### 3.2. 乳酸对萃取过程的助萃效果

水相中稀土离子与乳酸形成的稀土-乳酸配合物，改变了原有的水相组分，促进了络合萃取的进行。实验采用单级萃取法，考察了 pH 值、萃取剂浓度、乳酸添加量等对 La 萃取量、萃取分配比的影响。由图 1 可以看出，La 的分配比随着料液 pH 值的升高而增大。与未添加乳酸的盐酸体系相比，乳酸的加入对分配比的影响十分明显，当乳酸浓度为 0.6 mol/L 时  $D_{La}$  达到最大值。

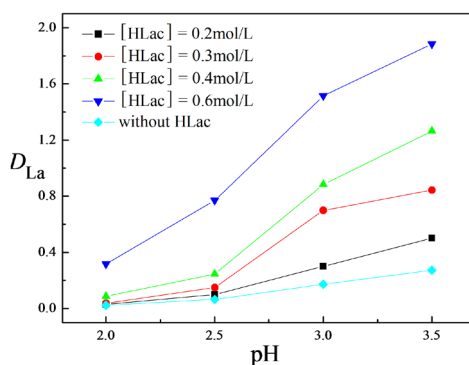


Figure 1. The relationship between  $D_{La}$  and the pH value of the feed solution when extracting La with HEHEHP at different lactic acid concentrations

图 1. 不同乳酸浓度下，HEHEHP 萃取 La 时料液 pH 值与  $D_{La}$  的关系

固定水相酸度 pH = 2.5，稀土浓度 0.2 mol/L，乳酸浓度 0.6 mol/L，考察 HEHEHP 浓度改变时，乳酸的添加对稀土 La 的助萃作用。图 2 中 HEHEHP 浓度与萃取量的关系图可以得到，La 的萃取量随着 HEHEHP 浓度的升高而增加；与盐酸体系相比，乳酸的助萃效果明显。

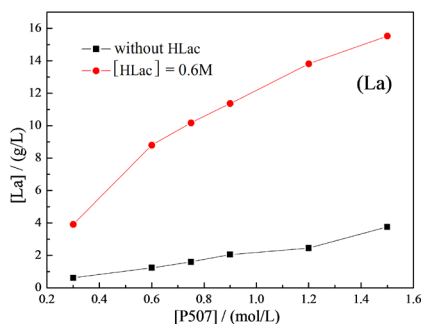


Figure 2. The relationship between HEHEHP concentration and the amount of La(III) extraction from chlorid medium

图 2. 在盐酸介质中，乳酸作用下 HEHEHP 的浓度与 La(III) 萃取量的关系

### 3.3. 乳酸在萃取过程中对萃余液酸度的缓冲作用

为了进一步考察乳酸的络合效应,在单级萃取后,用 pH 计测定萃余液的 pH 值,研究乳酸在水相中的络合作用对萃取平衡后水相酸度的影响,结果如图 3 所示。乳酸体系萃余液的 pH 值比盐酸体系高 0.5 左右,即两体系萃余液的 pH 值对比分析,进一步验证了乳酸的络合作用对萃余液水相 pH 值的降低有缓冲作用,有利于萃取剂对稀土的连续萃取。

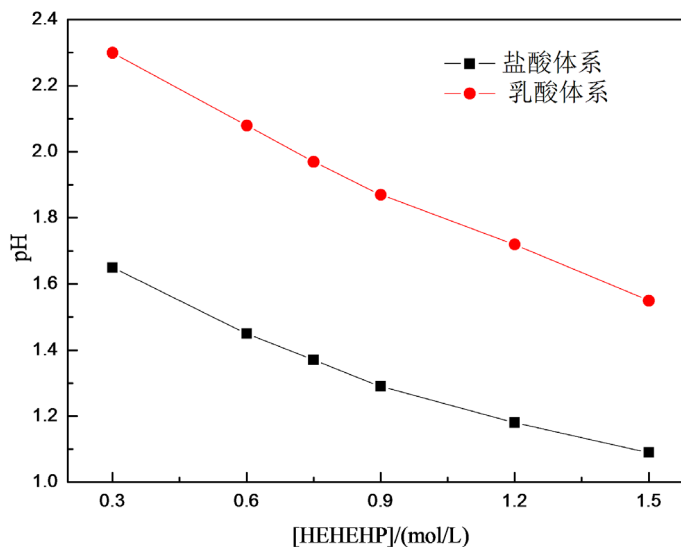
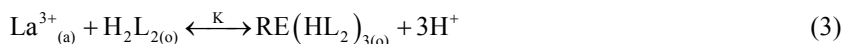


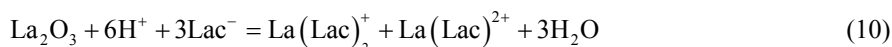
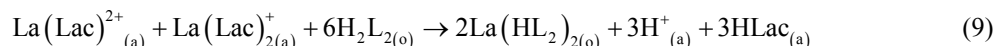
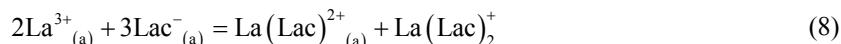
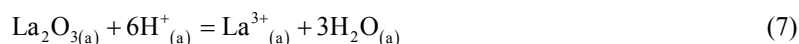
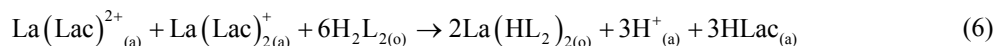
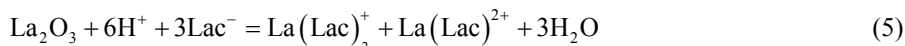
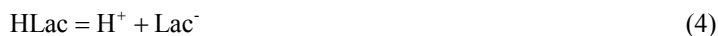
Figure 3. The equilibrium pH value when extracting La with HEHEHP in hydrochloric acid system and lactic acid system  
图 3. 盐酸、乳酸体系, HEHEHP 萃取 La 时的水相平衡 pH 值

### 3.4. 乳酸在萃取过程中的循环水解作用

根据之前的研究,水相和萃取有机相混合反应后可生成配位数为 6 的金属-有机螯合物。萃取反应的机理为阳离子交换机理[10][11],反应通式可表示为(3)。



式中  $\text{H}_2\text{L}_2$  表示 HEHEHP 的二聚体。萃取过程放出的  $\text{H}^+$  离子会重新回到水相中与游离的  $\text{Lac}^-$  结合生成 HLac。而生成的 HLac 会重新参加萃取过程的助萃环节,发挥络合水解作用,从而促进萃取反应的继续进行直至萃取剂 HEHEHP 达到饱和容量。该过程的可用如下的循环反应(4)到(10)所表示。



.....

上述一系列化学反应式充分证明了 HLac 的循环作用对萃取过程的影响,即中和了阳离子交换下来的  $H^+$ ,缓冲了高酸度对萃取的影响。由此证明,向水相中添加乳酸,改变水相组成提高 HEHEHP 体系萃取 La 的性能是可行的。

#### 4. 结论

本文提出一种新型络合萃取方法,将络合剂乳酸添加到水相中,拟提高 HEHEHP-La-HCl 体系的萃取能力。得到的实验结果主要有:

1) 乳酸通过络合水解作用可以中和阳离子交换产生的  $H^+$ ,缓冲酸度对萃取过程的影响,是一种绿色萃取新技术,从源头上杜绝了皂化废水的产生,达到了高效萃取 La 的目的。

2) 与盐酸体系相比,乳酸的助萃效应可以提高稀土 La 的萃取量和分配比,当乳酸浓度为 0.6mol/L 时萃取效果最好。

#### 基金项目

山东省高等学校科学技术计划项目(J17KB004)。

#### 参考文献

- [1] 张璞,李毅. 稀土产业现状与资源整合重组对策[J]. 稀土, 2013, 34(1): 94-97.
- [2] 王登红,赵芝,于扬,等. 离子吸附型稀土资源研究进展、存在问题及今后研究方向[J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 796-802.
- [3] 黄小卫. HDEHP-HEH/EHP- $H_2SO_4$  体系协同萃取分离稀土的研究[D]: [博士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [4] Juang, R.S. and Wang, Y.C. (2003) Use of Complexing Agents for Effective Ion-Exchange Separation of Co(II)/Ni(II) from Aqueous Solutions. *Water Research*, **37**, 845-852. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00423-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00423-2)
- [5] 戴猷元,秦炜,张瑾,等. 有机物络合萃取化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 5.
- [6] Sun, X.B., Wang, Y.G. and Li, D.Q. (2006) Selective Separation of Yttrium by CA-100 in the Presence of a Complexing Agent. *Journal of Alloys and Compounds*, **408-412**, 999-1002. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.137>
- [7] Zhang, F.Y., Dai, J.J., Wang, A.M. and Wu, W.Y. (2017) Investigation of the Synergistic Extraction Behavior between Cerium (III) and Two Acidic Organophosphorus Extractants Using FT-IR, NMR and Mass Spectrometry. *Inorganica Chimica Acta*, **466**, 333-342. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.016>
- [8] Zhang, F.Y., Wang, A.M., Zhou, F.M., Dai, J.J. and Wu, W.Y. (2017) Behavior of a Synergistic System in the Extraction of Pr(III) from Chloride Medium Using di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid and 2-Ethylhexylphosphonic Mono-2-Ethylhexyl Ester. *Separation Science and Technology*, **52**, 1015-1021. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1281301>
- [9] Jiang, F., Yin, S.H., Srinivasakannan, C., Li, S.W. and Peng, J.H. (2018) Separation of Lanthanum and Cerium from Chloride Medium in Presence of Complexing Agent along with EHEHPA (P507) in a Serpentine Microreactor. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 2208-2214. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.173>
- [10] 徐光宪,袁成业. 稀土的溶剂萃取[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [11] Ahmed, A.A., Susumu, N., Fumio, K. and Katsuroku, T. (2002) Separation of La and Ce with PC-88A by Counter-Current Mixer-Settler Extraction Column. *Separation and Purification Technology*, **26**, 265-272. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00180-0](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00180-0)

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2163-1557，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[aac@hanspub.org](mailto:aac@hanspub.org)