

DIBK-P204 体系萃取分离锆和铪的机理

徐志高^{1,2}, 王力军², 吴延科², 池汝安¹, 李攀红¹, 阳慧芳¹

(1. 武汉工程大学 绿色化工过程教育部重点实验室, 武汉 430073;
2. 北京有色金属研究总院 矿物资源与冶金材料研究所, 北京 100088)

摘要: 为了解二异丁基甲酮(DIBK)和二(2-乙基己基)磷酸(P204, HA)组成的混合萃取剂萃取锆和铪的化学行为, 分别采用斜率法和饱和容量法研究 DIBK-P204 体系在 HSCN 介质中萃取锆和铪的性能及机理。结果表明: DIBK-P204 体系萃取分离锆和铪时优先萃取铪, 具有正协萃取能力, 萃取反应为加合反应机理; 萃合物中 $Zr^{4+}(Hf^{4+})$ 、P204、DIBK 的摩尔比为 1:2:1, 其萃合物组成为 $Zr(SCN)_3 \cdot HA_2 \cdot DIBK$ 和 $Hf(SCN)_3 \cdot HA_2 \cdot DIBK$; 采用红外光谱分析负载有机相, 推测萃合物可能存在的结构。因此, DIBK 和 P204 混合使用可以改善 HSCN 介质下锆和铪的萃取分离效果。

关键词: 锆; 铄; 萃取分离; 机理

中图分类号: TF803.25; O658.1

文献标志码: A

Mechanisms of extraction and separation of zirconium and hafnium by DIBK-P204 system

XU Zhi-gao^{1,2}, WANG Li-jun², WU Yan-ke², CHI Ru-an¹, LI Pan-hong¹, YANG Hui-fang¹

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process, Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;
2. Division of Mineral Resources, Metallurgy and Materials,
General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: To master the chemical behavior of the extraction of hafnium and zirconium in the mixture of diisobutyl ketone (DIBK) and P204, the characteristics and mechanism about the extraction of zirconium and hafnium by DIBK-P204 system in thiocyanic acid (HSCN) medium were studied through the methods of slope coefficient and saturated volumetric. The results show that hafnium is extracted preferentially by DIBK-P204 system, the synergistic extractive effects are found, and the extraction reactions follow the mechanism of the addition reactions. The composition of extracted complex is determined as $n(Zr^{4+}(Hf^{4+})):n(P204):n(DIBK)=1:2:1$ and the extracted complexes are identified as $Zr(SCN)_3 \cdot HA_2 \cdot DIBK$ and $Hf(SCN)_3 \cdot HA_2 \cdot DIBK$, and the possible synergistic extraction complex structures are suggested through infrared spectrum analysis of the loaded organic phase. The extraction and separation effect of zirconium and hafnium can be improved with synergistic mixture of DIBK and P204.

Key words: zirconium; hafnium; extraction separation; mechanism

锆和铪的分离技术是制备核级锆和铪的关键, 关于锆和铪分离的研究论文和发明专利较多, 但已工业

化的分离技术仅有熔盐精馏法、磷酸三丁酯(TBP)法、三烷基叔胺(N235, R_3N)法和 MIBK 法等, 尤其

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174146); 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAB10B10); 教育部“长江学者和创新团队发展计划”项目(IRT0974); 教育部科学技术研究重点项目(212110); 湖北省自然科学基金一般项目(2011CDB224); 武汉工程大学科学研究基金资助项目(10125042)

收稿日期: 2012-09-03; 修订日期: 2013-03-22

通信作者: 王力军, 教授; 电话: 010-82241308; E-mail: gold@grinm.com

以溶剂萃取分离技术占主导地位^[1~2]。近几年报道了一些有关锆和铪溶剂萃取分离的萃取体系，但这些萃取体系大都是优先萃取锆，而锆化合物中铪量($m_{\text{Hf}}/(m_{(\text{Zr})}+m_{(\text{Hf})})$)一般为1%~3%，开发优先萃取铪的萃取体系有利于简化分离流程，减少萃取剂用量，是具有发展前景的研究方向^[3~7]。目前，已报道的优先萃取铪的萃取体系仅有MIBK法^[8~9]、Cyanex301法^[10]、Cyanex302法^[11]、DIBK-TBP法^[12~13]和DIBK-P204法^[14~15]，且有关锆和铪萃取分离机理的研究不多。汪泉发等^[16]采用斜率法研究了石油亚砜(PSO)在盐酸介质中萃取锆和铪时各种因素对萃取率和分离系数的影响，确定了萃合物的组成为 $\text{MCl}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{PSO}$ ，根据红外光谱分析结果，提出了石油亚砜对锆和铪的萃取机理，但由于缺少铪的各级氯络常数，未能求出萃取铪的平衡常数 K_{020} 和 K_{022} 。杨利民等^[17]研究了石油亚砜在盐酸-硫氰酸铵混合体系中对锆和铪的萃取机理，用斜率法测得萃合物组成为 $\text{ZrO}(\text{SCN})\text{Cl}(\text{PSO})_2$ 和 $\text{HfO}(\text{SCN})\text{Cl}(\text{PSO})_2$ ，用饱和萃取法得到萃合物并通过红外光谱进一步证实了萃合物的组成。徐志高等^[18]采用斜率法和饱和容量法研究了DIBK-TBP体系从HSCN介质中协同萃取锆和铪的机理，推导出萃合物的组成为 $\text{Zr}(\text{SCN})_4 \cdot \text{TBP} \cdot \text{DIBK}$ 和 $\text{Hf}(\text{SCN})_4 \cdot \text{TBP} \cdot \text{DIBK}$ 。

协同萃取是有机溶剂萃取过程中很重要的现象。P204属于螯合或酸性络合萃取剂类，是一种有机弱酸，在水相中可电离为 H_3O^+ 和 A^- ，与被萃金属离子生成螯合物 MA_x ，还能与中性萃取剂(如TBP、DBBP、TBPO和TOPO等)产生协同萃取，已被广泛研究。NAYAK等^[19]采用P204和PC88A在盐酸介质中对钕和钷进行了协同萃取研究。常宏涛等^[20]针对P204萃取剂在HCl体系中高酸度下镧和铈分离系数较小的问题，研究了在含有柠檬酸(H₃cit)的P204-HCl体系中，料液酸度与柠檬酸浓度对镧和铈的分配比和分离系数及萃取容量的影响，并采用红外光谱分析了镧和铈分离系数提高的机理。李剑虹等^[21]研究了溶液酸度、萃取剂P204浓度对P204-HCl-HAc萃取体系中La分配比的影响，确定了P204-HCl-HAc体系萃取La的反应方程式为 $\text{La}^{3+} + 3\text{H}_2\text{L}_{2(\text{O})} = \text{La}(\text{HL}_{2(\text{O})})_3 + 3\text{H}^+$ ，通过对P204以及P204-HCl-HAc体系负载La有机相的红外光谱测试分析，确定了P204-HCl-HAc体系萃取La的机理，发现当pH>1时，萃取过程的实质是La离子与基团P—OH遵循阳离子交换机制发生置换，以及与基团P=O发生的络合配位作用，并求得其萃取平衡常数 K_{La} 为 $1 \times 10^{-0.02}$ 。张茂良等^[22]研究了AB类协萃体系

(HDEHP+ $\Phi_2\text{SO}$)及ABB类三元体系(HDEHP+ $\Phi_2\text{SO}$ +TBP)协同萃取硫酸铀酰的机理。黄小卫等^[23]采用恒摩尔法、斜率法和饱和容量法研究从硫酸介质中用P204与P507协同萃取Nd³⁺和Sm³⁺的性能和机理，确定协萃配合物组成为 $\text{Nd} \cdot (\text{HA}_2)_2 \cdot \text{HL}_2$ 和 $\text{Sm} \cdot (\text{HA}_2)_2 \cdot \text{HL}_2$ 。

虽然关于P204与其他萃取剂对稀有金属的协同萃取机理研究报告较多，但是关于P204与DIBK二元体系对锆和铪的协同萃取机理的研究还未见报道。因此，本文作者研究DIBK-P204体系萃取锆和铪的机理，探讨DIBK-P204体系分离锆和铪的化学行为，为DIBK-P204体系在工业上对锆铪萃取分离应用提供理论指导。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

二异丁基酮(DIBK，工业级)由美国陶氏化学公司提供；二-(2-乙基己基)磷酸(P204，工业级)由洛阳中达化工有限公司提供；氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，工业级)由浙江升华拜克生物股份有限公司锆谷分公司提供， ZrO_2 与 HfO_2 的质量分数之和为36.22%，其中， HfO_2 与($\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$)质量之比为2%~3%， Fe_2O_3 的质量分数为0.000 7%， SiO_2 的质量分数为0.002 3%；碘化煤油(工业级)由北化永能化工有限公司提供；其他化学试剂均为分析纯。

TLJ-2型电动搅拌器由姜堰市天力医疗器械有限公司生产；电感耦合等离子体光谱仪(Optima-5300dv ICP-AES)由美国PE公司生产；电感耦合等离子质谱仪(Agilent 7500le ICP-MS)由美国Agilent公司生产；Nicolet Nexus 670傅立叶变换红外-拉曼光谱仪由美国Thermo-fisher公司生产。

1.2 实验方法

将DIBK与P204按不同体积分数混合成的有机相与水相置于分液漏斗中，没有特别说明，本实验均采用油水相体积比 $V_{(\text{O})}/V_{(\text{A})}=2:1$ ，振荡20 min后，静置，分相，用EDTA标准液滴定法测定萃取前后水相中锆和铪离子的总浓度，用氢氧化钠标准液滴定法测定萃取前后水相的酸度，用ICP-AES或ICP-MS法测定萃取前后水相中铪的浓度，再用差减法分别计算有机相中锆和铪离子的总浓度、锆离子和铪离子的浓度，依次计算锆和铪的分配比。萃取前后的有机相采用傅立叶变换红外-拉曼光谱仪进行红外吸收光谱测试。

2 结果与讨论

2.1 萃取体系中的平衡分析

以 M^{4+} 表示金属离子 Zr^{4+} 或 Hf^{4+} ; L^- 表示水相中的配位体(SCN^- , Cl^- , SO_4^{2-}); 本研究中配体 L 主要是 SCN^- ; B 为中性萃取剂 DIBK; P204 用 HA 表示; N 为惰性溶剂(煤油, 苯, CCl_4 等), 本研究中使用的惰性溶剂为碘化煤油, 则 DIBK-P204-HSCN 萃取锆铪的体系可以描述为^[24] $M^{4+}L^- + H_2O + \frac{B}{HA} \left\{ N \right\}$ 。

在该体系中同时存在以下 4 类平衡。

2.1.1 DIBK 与 P204 在两相间的分配平衡

1) 未离解的 DIBK 在两相间的分配平衡:



$$A_{DIBK} = \frac{[DIBK]_O}{[DIBK]} \quad (2)$$

式(1)所示为未离解的 DIBK 在水相和有机相两相中的分配达到平衡状态, 下标“O”指有机相, $DIBK_{(O)}$ 指有机相中的未离解的 DIBK; A_{DIBK} 表示 DIBK 在有机相和水相中的分配系数。

通常, A_{DIBK} 很大, 故在水相中的 DIBK 可以忽略不计。

2) P204 为一元弱酸 HA, 在水相的离解平衡如下:



$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (4)$$

式中: K_A 为水相中 P204 的电离平衡常数。

3) 未离解的 P204 在两相间的分配平衡:



$$A_{HA} = \frac{[HA]_O}{[HA]} \quad (6)$$

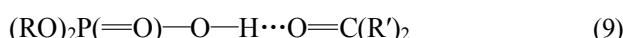
4) P204 在有机溶剂特别是惰性溶剂中易形成二聚反应:



$$K' = \frac{[H_2A_2]_O}{[HA]^2} \quad (8)$$

式中: K' 为 P204 在有机溶剂中的聚合反应平衡常数。

5) 因 P204 中含有—OH 基, 在有机相中还可能与 DIBK 的 C=O 基生成氢键缔合:



$$K_{HA \cdot DIBK} = \frac{[HA \cdot DIBK]_O}{[HA]_O [DIBK]_O} \quad (11)$$

式中: $K_{HA \cdot DIBK}$ 为 P204 与 DIBK 发生缔合反应的平衡常数。

令 c_{DIBK}^0 和 c_{HA}^0 分别为 DIBK 和 P204 在有机相中的起始浓度, 则在 DIBK-P204 体系中

$$c_{DIBK}^0 = [DIBK]_O + [HA \cdot DIBK]_O + \frac{V}{V_O} [DIBK] \quad (12)$$

$$c_{HA}^0 = [HA]_O + 2[H_2A_2]_O + [HA \cdot DIBK]_O + \frac{V}{V_O} \{ [HA] + [A^-] \} \quad (13)$$

式中: 下标 O 为有机相; $\frac{V}{V_O}$ 为平衡后水相和有机相的体积比。

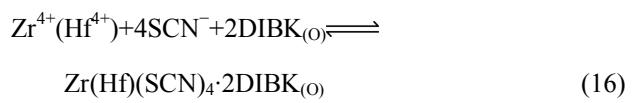
将式(2)和(11)代入式(12), 将式(4)、(6)、(8)和(11)代入式(13), 可得

$$c_{DIBK}^0 = [DIBK]_O \left\{ 1 + K_{HA \cdot DIBK} [HA]_O + \frac{V}{V_O A_{DIBK}} \right\} \quad (14)$$

$$c_{HA}^0 = [HA]_O \cdot \left\{ 1 + 2K_A [HA]_O + K_{HA \cdot DIBK} [DIBK]_O + \frac{V}{V_O A_{HA}} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_O} \right) \right\} \quad (15)$$

2.1.2 DIBK 单独对锆和铪的萃取平衡

DIBK 单独对锆和铪的萃取平衡反应与徐志高等^[18]报道的 DIBK-TBP 体系萃取锆和铪的机理相同, 即 HSCN 存在于 DIBK 体系单独对锆和铪萃取的萃合物组成为 $Zr(SCN)_4 \cdot 2DIBK$ 和 $Hf(SCN)_4 \cdot 2DIBK$, 萃取反应式可写为



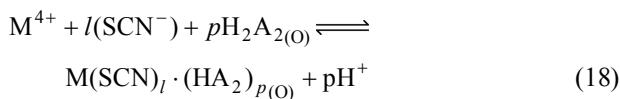
$$\lg D_1 = \lg K_{10} + 4 \lg [SCN^-] + 2 \lg [DIBK]_O - \lg Y \quad (17)$$

式中: D_1 为 DIBK 单独对锆和铪萃取时的分配比; K_{10} 为 DIBK 对锆和铪萃取反应的平衡常数; Y 为水相中金属离子的络合度, 即 $Y = \frac{c_M}{[M^{4+}]}$ 。

2.1.3 P204 单独对锆和铪的萃取平衡

P204 在惰性溶剂中易形成二聚反应^[24], 故其用碘化煤油作溶剂对锆和铪进行萃取时, 常用 H_2A_2 表示。设 P204 对锆和铪萃取时生成萃合物的一般式为 $M_m L_l (HA_2)_p (OH)_q N_f (H_2O)_t$ 。配体 L 为 SCN^- , 锆的铪

离子总浓度不低于 1×10^{-3} mol/L, 酸度不低于 1 mol/L, 锆和铪离子的水解和聚合可以忽略, 这样在有机相中不会发生聚合作用, 即 $m=1$; 使用的稀释剂为惰性溶剂碘化煤油, 则萃合物中不含碘化煤油; P204 与锆和铪离子的配位能力远大于水与锆和铪离子的配位能力, 则 $t=0$; 又因为 P204 对锆和铪的萃取是在酸性溶液中进行, 一般不与 OH⁻络合, 即 $r=0$, 于是, 萃合物的生成反应可以写为



萃取反应平衡常数 K_{02} 为

$$K_{02} = \frac{[\text{M}(\text{SCN})_l \cdot (\text{HA}_2)_p]_0 [\text{H}^+]^p}{[\text{M}^{4+}]^l [\text{SCN}^-]^l [\text{H}_2\text{A}_2]_0^p} \quad (19)$$

P204 单独对锆和铪萃取时的分配比为

$$D_2 = \frac{(c_M)_{O,HA}}{c_M} = \frac{1}{Y} K_{02} [\text{SCN}^-]^l [\text{H}_2\text{A}_2]_0^p [\text{H}^+]^{-p} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \lg D_2 &= \lg K_{02} + l \lg [\text{SCN}^-] + \\ &\quad p \lg [\text{H}_2\text{A}_2]_0 - p \lg [\text{H}^+] - \lg Y \end{aligned} \quad (21)$$

实验中, 固定温度、水相离子强度及酸度, 用碘化煤油调节不同的 P204 浓度进行锆和铪的萃取, 测得一系列 D_2 值。以 $\lg D_2$ 对 $\lg [\text{P204}]_0$ 作图(图 1), 两直线的斜率均约为 1, 则 $p=1$; 由电中性原理, $l+p=4$, 则 $l=3$ 。从而可以得到 P204 单独对锆和铪进行萃取时的萃合物分别为 $\text{Zr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{HA}_2$ 和 $\text{Hf}(\text{SCN})_3 \cdot \text{HA}_2$ 。

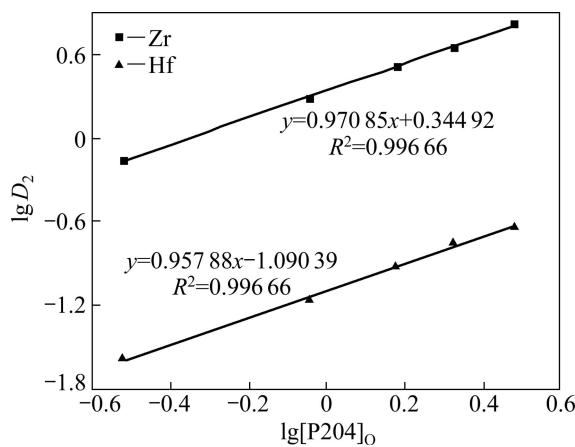


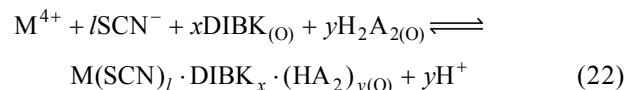
图 1 $\lg D_2$ 和 $\lg [\text{P204}]_0$ 的关系

Fig. 1 Relationship between $\lg D_2$ and $\lg [\text{P204}]_0$

2.1.4 DIBK 和 P204 混合萃取锆和铪的平衡

DIBK 和 P204 混合萃取锆和铪, 生成的萃合物一

般式假定为 $\text{MLB}_x(\text{HA}_2)_y$, 其生成反应为



协萃反应的平衡常数 K_{12} 为

$$K_{12} = \frac{[\text{M}(\text{SCN})_l \cdot \text{DIBK}_x \cdot (\text{HA}_2)_y]_0 [\text{H}^+]^y}{[\text{M}^{4+}]^l [\text{SCN}^-]^l [\text{DIBK}]_0^x [\text{H}_2\text{A}_2]_0^y} \quad (23)$$

在混合萃取体系中, 锆和铪在两相中的总分配比 D_{total} 等于 DIBK、P204 单独萃取锆和铪时的分配比 D_1 、 D_2 及协同萃取锆和铪的分配比 D_{12} 之和, 即

$$\begin{aligned} D_{\text{total}} &= \frac{(c_M)_O}{c_M} = \frac{(c_M)_{O,B} + (c_M)_{O,A} + (c_M)_{O,BA}}{c_M} = \\ &D_1 + D_2 + D_{12} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} D_{12} &= \frac{(c_M)_{O,BA}}{c_M} = \frac{[\text{M}(\text{SCN})_l \cdot \text{DIBK}_x \cdot (\text{HA}_2)_y]_0}{c_M} = \\ &\frac{K_{12} [\text{SCN}^-]^l [\text{DIBK}]_0^x [\text{H}_2\text{A}_2]_0^y [\text{H}^+]^{-y}}{Y} \end{aligned} \quad (25)$$

式中: $(c_M)_{O, BA}$ 为 DIBK 和 P204 协同萃取时有机相中相应金属离子的总浓度。

$$\begin{aligned} \lg D_{12} &= \lg K_{12} + l \lg [\text{SCN}^-] + x \lg [\text{DIBK}]_0 + \\ &\quad y \lg [\text{H}_2\text{A}_2]_0 - y \lg [\text{H}^+] - \lg Y \end{aligned} \quad (26)$$

在实验条件下, D_1 可由式(17)算出, D_2 可由式(21)算出。在实验中固定温度、水相组成及 P204 浓度, 改变 DIBK 浓度, 得到一系列 D_{total} 值; 再固定温度、水相组成及 DIBK 浓度, 改变 P204 浓度, 又得到一系列 D_{total} 值。由 $D_{12}=D_{\text{total}}-D_1-D_2$ 可以计算出一系列的 D_{12} 值。以 $\lg D_{12}$ 分别对 $\lg [\text{DIBK}]_0$ 和 $\lg [\text{P204}]_0$ 作图, 分别见图 2 和 3。

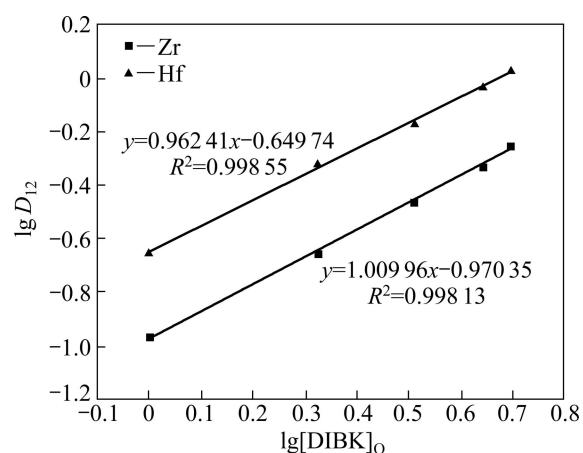
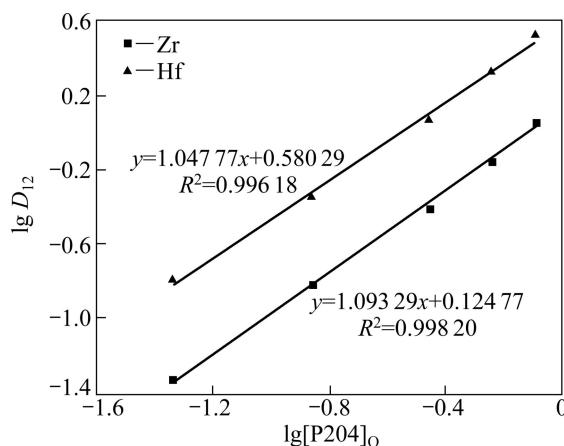
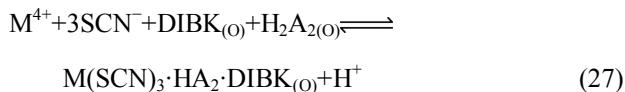


图 2 $\lg D_{12}$ 和 $\lg [\text{DIBK}]_0$ 的关系

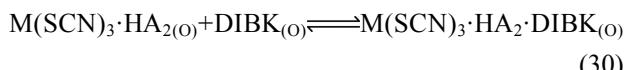
Fig. 2 Relationship between $\lg D_{12}$ and $\lg [\text{DIBK}]_0$

图 3 $\lg D_{12}$ 和 $\lg[P204]_O$ 的关系Fig. 3 Relationship between $\lg D_{12}$ and $\lg[P204]_O$

由图 2 和 3 的直线斜率分别得到 $x=1$, $y=1$ 。再由电中性原理, $l+y=4$, 即 $l=3$, 由此可推得 DIBK-P204 体系对锆和铪协萃配合物的组成为分别为 $Zr(SCN)_3 \cdot HA_2 \cdot DIBK$ 和 $Hf(SCN)_3 \cdot HA_2 \cdot DIBK$, 萃取反应式可写为



$$\lg D_{12} = \lg K_{12} + 3\lg[SCN^-] + \lg[H_2A_2]_O + \lg[DIBK]_O - \lg Y - \lg[H^+] \quad (28)$$



根据 Blake 的协萃理论^[24], 式(27)可以看作是式(29)和式(30)合并而得, 是一个加合反应, 故 DIBK-P204 体系对锆和铪的萃取反应机理应为加合反应机理。从图 2 和 3 还可以看出, 相同 DIBK 浓度下, Hf 的协同萃取分配系数比 Zr 的协同萃取分配系数大, 说明 DIBK-P204 体系与 DIBK-TBP 体系^[12-13, 18]一样, 对锆和铪具有正协萃能力, 且优先萃取铪, 有利于锆和铪的分离。但由于缺少锆和铪与 SCN^- 离子形成配合物的各级稳定常数, 不能直接求出协同萃取锆和铪的平衡常数。

2.2 饱和法分析锆和铪萃合物的组成

将 20 mL 含 0.302 mol/L P204 和 5.113 mol/L DIBK 的混合有机相经硫氰酸饱和后, 与 20 mL 含锆和铪离子总浓度为 1.130 mol/L(铪浓度为 0.016 mol/L)的水相进行萃取, 每萃取一次, 对萃余液进行分析, 负载有

机相再与 20 mL 新鲜的锆料液进行萃取, 如此进行 5 次, 萃余液中锆和铪总离子浓度不变, 有机相达到饱和(见表 1), 所得的饱和锆和铪的容量为 6.07 mmol, 故饱和萃取时锆和铪与 P204 的摩尔比为 1:1, 与斜率法的结果相一致。

表 1 DIBK-P204 体系多次萃取锆和铪的实验结果

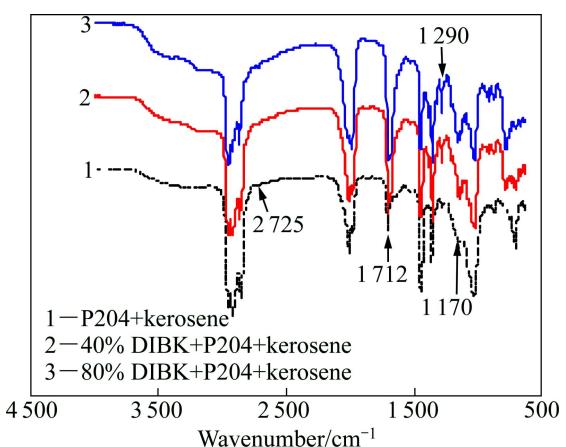
Table 1 Experimental results of multiple saturation extraction of Zr and Hf with DIBK and P204

Extraction times	Extraction quantity of Zr and Hf/mmol	Total extraction quantity of Zr and Hf/mmol
1	3.36	3.36
2	1.28	4.64
3	1.14	5.78
4	0.29	6.07
5	0.00	6.07

2.3 DIBK-TBP 体系负载有机相红外图谱分析

2.3.1 DIBK 浓度对负载有机相的影响

固定有机相中 P204 的浓度, 以碘化煤油作稀释剂, 采用不同体积浓度的 DIBK 有机相与相同的水相进行萃取, 对负载有机相进行红外光谱分析, 考察其红外光谱在 500~4 000 cm^{-1} 波数范围内的变化情况, 结果如图 4 所示。

图 4 不同浓度 DIBK 萃取后的负载有机相在 500~4 000 cm^{-1} 波数范围内的红外光谱Fig. 4 FT-IR spectra of loaded organic phase in wavenumber range of 500~4 000 cm^{-1} after being extracted with different concentrations of DIBK

由图 4 可见, 3 450 cm^{-1} 附近未见明显的水峰, 说明萃合物不存在缔合水。随着 DIBK 浓度的增加, 2 000 cm^{-1} 附近的吸收峰为 S—C≡N 基团中 C≡N 伸缩

振动吸收峰，不断向低波数移动，说明 S—C≡N 基参与了萃合物的配位。在 2 725 cm⁻¹附近出现了 P—O—H 键伸缩振动吸收峰，且在 1 712 cm⁻¹附近出现了二聚体 O—H 的面内弯曲振动吸收峰，说明萃合物中 P204 通过氢键以二聚体的形式存在。随着 DIBK 浓度的增加，1 290 cm⁻¹附近游离的 P=O 基振动吸收峰逐渐减弱，而缔合的 P=O 基吸收峰在 1 170 cm⁻¹附件逐渐增强，并未发生位移，说明 P204 的 P=O 基未参与锆和铪配位^[20-21, 25]。

2.3.2 锆和铪离子总浓度对负载有机相的影响

固定水相中其他条件，将含有不同锆和铪离子总浓度的料液与相同的有机相进行萃取，对负载有机相进行红外光谱分析，考察其红外光谱在 500~4 000 cm⁻¹波数范围内的变化情况，结果如图 5 所示。

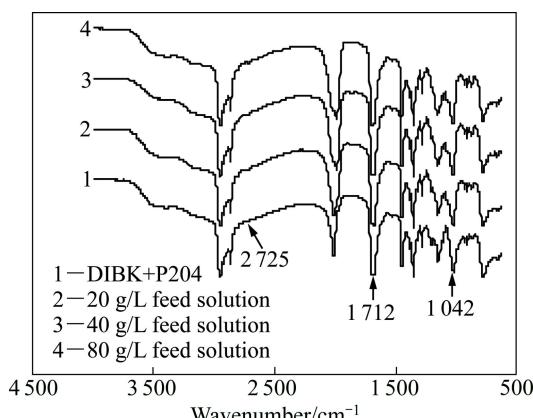


图 5 不同金属离子总浓度萃取后负载有机相在 500~4 000 cm⁻¹波数范围内的红外光谱

Fig. 5 FT-IR spectra of loaded organic phase in wavenumber range of 500~4 000 cm⁻¹ after being extracted with different concentrations of metal ions

由图 5 可知，3 450 cm⁻¹附近未见明显的水峰，也说明萃合物不存在缔合水。在 2 725 cm⁻¹附近出现 P—O—H 键伸缩振动吸收峰，在 1 712 cm⁻¹附近出现二聚体 O—H 的面内弯曲振动吸收峰，说明萃合物中 P204 以二聚体的形式存在。随着锆和铪浓度的增加，2 000 cm⁻¹附近的 S—C≡N 基特征吸收峰不断向低波数移动，说明 S—C≡N 基参与了萃合物的配位；在 1 170 cm⁻¹附近的 P=O 基振动吸收峰不变，在 1 042 cm⁻¹附近 P—O—M 基的特征吸收峰不断增强，说明 P204 的 P—OH 键与锆铪配位，而 P=O 基未参与配位^[20-21, 25]。

2.4 锆和铪萃合物的成键情况

DIBK-P204 体系对锆和铪协萃配合物的组成分别

为 Zr(SCN)₃·HA₂·DIBK 和 Hf(SCN)₃·HA₂·DIBK，则协萃配合物中锆和铪分别与 5 个配位体配位，形成 5 个配位键，从稳定化能的大小比较来看，可能形成正六面体结构^[26]，其可能的结构式如图 6 所示。图 6 中：R 为乙基己基；R' 为异丁基。而 DIBK-TBP 体系对锆和铪的协萃配合物有 6 个配位键，形成更稳定的正八面体配离子。

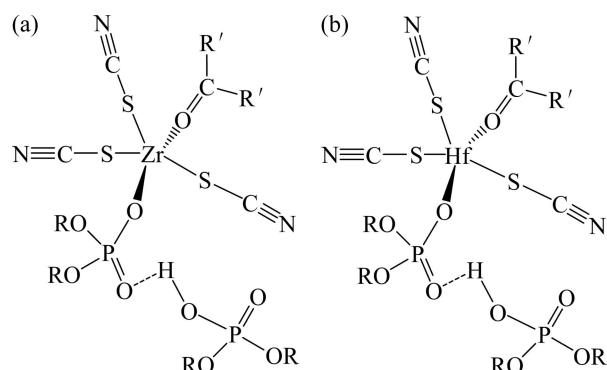


图 6 锆和铪萃合物可能的结构图

Fig. 6 Possible structure charts of zirconium (a) and hafnium (b) extracted complexes

3 结论

1) DIBK-P204 体系与 DIBK-TBP 体系一样，在 HSCN 介质中萃取分离锆和铪时具有正协同萃取效应，该体系萃取 Zr⁴⁺的协同效应大于萃取 Hf⁴⁺的协同效应，这有利于锆和铪的萃取分离。

2) 确定了 DIBK-P204 协同萃取配合物组成(摩尔比) $n(\text{Zr}^{4+}(\text{Hf}^{4+})):n(\text{P204}):n(\text{DIBK})$ 为 1:2:1，其协萃配合物组成为 Zr(SCN)₃·HA₂·DIBK 和 Hf(SCN)₃·HA₂·DIBK。

REFERENCES

- [1] 解西京, 柳松, 王敬欣. 溶剂萃取分离锆和铪研究进展[J]. 稀有金属, 2009, 33(3): 426~433.
XIE Xi-jing, LIU Song, WANG Jing-xin. Progress in solvent extraction and separation of zirconium and hafnium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(3): 426~433.
- [2] 徐志高, 吴延科, 张建东, 王鑫, 张力, 王力军. 锆铪分离技术的研究进展[J]. 稀有金属, 2010, 34(3): 444~454.
XU Zhi-gao, WU Yan-ke, ZHANG Jian-dong, WANG Xin, ZHANG Li, WANG Li-jun. Research progress in separation technique of zirconium and hafnium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(3): 444~454.

- [3] REDDY B R, KUMAR J R. Studies on liquid-liquid extraction of tetravalent hafnium from weakly hydrochloric acid solutions by LIX 84-IC[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 42(2): 169–174.
- [4] TAGHIZADEHA M, GHASEMZADEHA R, ASHRAFIZADEH S N. Determination of optimum process conditions for the extraction and separation of zirconium and hafnium by solvent extraction[J]. Hydrometallurgy, 2008, 90(2/4): 115–120.
- [5] REDDY K J, KUMAR J R, REDDY M L P. Synergistic enhancement and separation of zirconium (IV) and hafnium (IV) with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone in the presence of crown ethers[J]. Separation Science and Technology, 2009, 44(9): 2022–2040.
- [6] TAGHIZADEHA M, GHASEMZADEHA R, ASHRAFIZADEH S N, GHANNADI M. Stoichiometric relation for extraction of zirconium and hafnium from acidic nitrate solutions with Cyanex272[J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(1/2): 77–80.
- [7] NAYL A A, EL-NADI Y A, DAOUD J. Extraction and separation of Zr(IV) and Hf(IV) from nitrate medium by some Cyanex extractants[J]. Separation Science and Technology, 2009, 44(12): 2956–2970.
- [8] FISCHER W, DEIERLING B, HEITSCH H, OTTO G, POHLMANN H P, REINHARDT K. The separation of zirconium and hafnium by liquid-liquid partition of their thiocyanates[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1966, 5(1): 15–23.
- [9] XU Zhi-gao, WU Yan-ke, ZHANG Jian-dong, ZHANG Li, WANG Li-jun. Equilibrium and kinetic data of adsorption and separation for zirconium and hafnium onto MIBK extraction resin[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(8): 1527–1533.
- [10] SABERYAN K, MEYSAMI A H, RASHCHI F, ZOLFONOUN E. Proposal of a new Hf(IV)/Zr(IV) separation system by the solvent extraction method[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2008, 26(11): 2067–2072.
- [11] REDDY B R, KUMAR J R, RAJA K P, REDDY A V. Solvent extraction of Hf (IV) from acidic chloride solutions using Cyanex 302[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(7/8): 939–942.
- [12] XU Zhi-gao, WANG Li-jun, WU Yan-ke, CHI Ru-an, ZHANG Li, WU Ming. Solvent extraction hafnium from thiocyanic acid medium using DIBK-TBP mixed system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(7): 1760–1765.
- [13] 徐志高, 王力军, 池汝安, 张 力. DIBK-TBP 萃取分离锆铪的热力学研究[J]. 稀有金属, 2012, 36(1): 142–148.
XU Zhi-gao, WANG Li-jun, CHI Ru-an, ZHANG Li. Thermodynamics of extraction and separation of zirconium and hafnium using mixtures of DIBK and TBP[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 36(1): 142–148.
- [14] 徐志高, 王力军, 吴延科, 池汝安, 吴 明, 阳慧芳. DIBK-P204 体系萃取锆铪的热力学研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(2): 249–254.
XU Zhi-gao, WANG Li-jun, WU Yan-ke, CHI Ru-an, WU Ming, YANG Hui-fang. Thermodynamics of solvent extraction of zirconium and hafnium with DIBK-P204 system[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(2): 249–254.
- [15] 徐志高, 王力军, 池汝安, 张 力, 吴 明. DIBK-P204 体系萃取锆和铪动力学研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2013(3): 30–33.
XU Zhi-gao, WANG Li-jun, CHI Ru-an, ZHANG Li, WU Ming. Extraction kinetics of zirconium and hafnium in DIBK-P204 system[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2013(3): 30–33.
- [16] 汪泉发, 张振民. 石油亚砜萃取分离锆和铪的机理研究[J]. 化工冶金, 1990, 11(4): 317–325.
WANG Quan-fa, ZHANG Zhen-min. Mechanisms of extraction and separation of zirconium and hafnium by petroleum sulfoxide from hydrochloric acid solution[J]. Engineering Chemistry and Metallurgy, 1990, 11(4): 317–325.
- [17] 杨利民, 王秋泉, 李明辉, 赵丰刚. 石油亚砜在盐酸-硫氰酸铵混合体系中对锆和铪的萃取研究[J]. 稀有金属, 1996, 20(3): 124–128.
YANG Li-min, WANG Qiu-quan, LI Ming-hui, ZHAO Feng-gang. Study on extraction of zirconium and hafnium by petroleum sulfoxide in HCl-HSCN system[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1996, 20(3): 124–128.
- [18] 徐志高, 王力军, 吴延科, 池汝安, 张 力. DIBK-TBP 体系萃取分离锆铪的机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2374–2381.
XU Zhi-gao, WANG Li-jun, WU Yan-ke, CHI Ru-an, ZHANG Li. Mechanisms of extraction and separation of zirconium and hafnium using mixtures of DIBK and TBP[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2374–2381.
- [19] NAYAK D, LAHIRI S, DAS N R. Synergistic extraction of neodymium and carrier-free promethium by the mixture of HDEHP and PC88A[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999, 210(2): 555–560.
- [20] 常宏涛, 吴文远, 王 丹, 边 雪, 涂赣峰. P204-HCl-H₃cit 体系中镧铈分配比及分离系数研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(2): 1–5.
CHANG Hong-tao, WU Wen-yuan, WANG Dan, BIAN Xue, TU Gan-fen. Study on La and Ce distribution ratio and separation factor in P204-HCl-H₃cit system[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2008, 36(2): 1–5.
- [21] 李剑虹, 张 兴. P204-HCl-HAc 体系萃取 La 的机理分析与萃取平衡常数[J]. 稀有金属与硬质合金, 2010, 38(2): 11–13, 25.
LI Jian-hong, ZHANG Xing. Analysis of extraction mechanism and extraction equilibrium constant of La in P204-HCl-HAc system[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2010, 38(2): 11–13, 25.

- [22] 张茂良, 牟西茹, 王文清. 协同萃取规律的研究(II): AB 类协萃体系(HDEHP+ Φ_2SO)及 ABB 类三元体系(HDEHP+ Φ_2SO +TBP)萃取硫酸铀酰的研究[J]. 铀矿冶, 1982, 1(2): 23–28.
ZHANG Mao-liang, MOU Xi-ru, WANG Wen-qing. Investigation of regularity of synergistic extraction (II): Synergistic extraction of uranyl sulfate by the system of AB species composed of HDEHP- Φ_2SO and ABB species composed of HDEHP- Φ_2SO -TBP[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 1982, 1(2): 23–28.
- [23] 黄小卫, 李建宁, 张永奇, 龙志奇, 王春梅, 薛向欣. P204-P507在酸性硫酸盐溶液中对Nd³⁺和Sm³⁺的协同萃取[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 366–371.
HUANG Xiao-wei, LI Jian-ning, ZHANG Yong-qi, LONG Zhi-qi, WANG Chun-mei, XUE Xiang-xin. Synergistic extraction of Nd³⁺ and Sm³⁺ from sulfuric acid medium with D2EHPA-HEHEHP in kerosene[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(2): 366–371.
- [24] 徐光宪, 王文清, 吴瑾光, 高宏成, 施 蕲. 萃取化学原理[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 138–180.
XU Guang-xian, WANG Wen-qing, WU Jing-guang, GAO Hong-cheng, SHI Ding. Principle of extraction chemistry[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1984: 138–180.
- [25] 李剑虹, 张 兴, 常宏涛, 吴文远. P204-HCl-H₃AOH体系萃取Pr(III)的机理分析与萃取平衡常数[J]. 化学与黏合, 2010, 32(2): 65–67.
LI Jian-hong, ZHANG Xing, CHANG Hong-tao, WU Wen-yuan. Extraction mechanism analysis of Pr(III) in P204-HCl-H₃AOH system and extraction equilibrium constant[J]. Chemistry and Adhesion, 2010, 32(2): 65–67.
- [26] 顾学成. 无机化学反应机理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 53–115.
GU Xue-cheng. Mechanism of inorganic reaction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 53–115.

(编辑 陈卫萍)