

文章编号: 1004-0609(2003)06-1574-04

硫酸介质中 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯萃取镁的机理^①

刘久苗, 谈定生, 江建军, 周邦娜
(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要: 研究了用 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯—仲辛醇—磺化煤油组成的有机相从硫酸介质中萃取镁的行为, 考察了水相 pH 值、萃取剂和 SO_4^{2-} 浓度等因素对萃取的影响, 并采用斜率法和红外光谱法确定了萃合物的组成及萃取平衡的机理。结果表明: 镁的萃取随平衡 pH 值的增大而显著提高, 亦随萃取剂浓度增大而增加, 且与 SO_4^{2-} 浓度无关, 萃取过程的机理为阳离子交换机理, 萃合物为 $\text{MgA}_2 \cdot 3\text{HA}$, 表观萃取平衡常数 $K_{\text{Mg}} = 10^{-6.73}$ 。

关键词: 萃取; 镁; 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯; 机理

中图分类号: TF 111.3; TF 804.2

文献标识码: A

2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(P507, 简写 HA)是一种酸性磷型萃取剂, 它常用于镍钴分离^[1-4]。化学沉淀法从硫酸介质中去除杂质镁离子已引起研究者的关注^[5-7], 而用萃取剂为二(2-乙基己基)磷酸(P204)的液-液萃取法脱除镁离子国内外也已有报道^[8-10], 但用萃取剂 P507 萃取镁及其萃取机理的研究很少有报道。本文作者系统地研究了用 P507-仲辛醇-磺化煤油组成的有机相从硫酸盐体系中萃取镁的机理, 确定了萃合物的组成及萃取反应方程式。通过研究, 为 P507 萃取除镁在工业实践中的应用提供了理论依据。

1 实验

1.1 主要试剂

2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯; 硫酸镁(分析纯)(上海试剂四厂产品); 磺化煤油(上海跃龙有色金属有限公司提供); 仲辛醇(化学纯)(上海试剂一厂); 实验用水为去离子水。

1.2 主要仪器

Pye Unicam SP9-800 型原子吸收分光光度计; PERKIN ELMER 1725X 型红外光谱仪; PHS-3D 型酸度计; HY-4 调速多用振荡器。

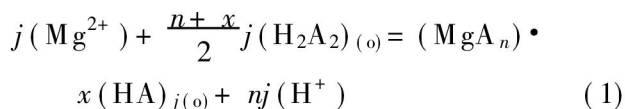
1.3 实验方法

有机相由 10% P507, 20% 仲辛醇, 70% 磺化煤油(体积比)组成。室温下, 将等体积的有机相和水相置于分液漏斗中, 在振荡器内振荡 15min(实验结果表明振荡 15min 达到萃取平衡)。静止分层后, 取样测定萃余水相中镁的浓度, 用差减法求出有机相平衡镁的浓度, 依此计算出分配比 D 。水相镁浓度采用原子吸收分光光度法测定。萃合物的红外光谱图测定采用溴化钾压片法。

2 结果与讨论

2.1 萃取机理分析

P507 是酸性萃取剂, 可简写为 HA, 它在饱和脂肪烃有机溶剂中以二聚形式 $[\text{H}_2\text{A}_2]$ 存在^[11]。对镁的萃取反应可假设为



萃取平衡常数

$$K_{\text{Mg}} = \frac{c(\text{MgA}_n) \cdot x(\text{HA})_{j(o)} \cdot c^{nj}(\text{H}^+)}{c^j(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^{(n+x)j/2}(\text{H}_2\text{A}_2)_{(o)}} \quad (2)$$

在一定条件下, 不考虑镁在水相中的水解(可控制水相 pH 小于镁的水解 pH 值), 同时只考虑仅有 $\text{MgA}_n \cdot x\text{HA}_j$ 一种萃合物, 运用文献[8]方法得

$$\lg c(\text{Mg})_{(o)} = \lg(jK_{\text{Mg}}) + j(\lg c(\text{Mg})_{(a)} + n\text{pH}) + \frac{n+x}{2} j \lg c(\text{H}_2\text{A}_2)_{(o)} \quad (3)$$

① 收稿日期: 2002-11-13; 修订日期: 2003-03-10

作者简介: 刘久苗(1978-), 男, 硕士

通讯联系人: 谈定生, 副教授; 电话: 021-56331467; E-mail: tds1963@163.com

假定聚合度 $j = 1$, 则由分配比的概念将式(3)变为

$$\lg D = \lg K_{Mg} + n\text{pH} + \frac{n+x}{2} \lg c(\text{H}_2\text{A}_2)_{(o)} \quad (4)$$

2.1.1 酸度对镁萃取的影响

室温下, 维持水相镁离子浓度 ($c(\text{Mg})^{2+} \approx 0.054 \text{ mol/L}$) 及有机相 P507 浓度 ($c(\text{H}_2\text{A}_2) = \frac{1}{2}c(\text{HA}) \approx 0.115 \text{ mol/L}$) 不变, 改变平衡水相 pH 值, 考察酸度对镁萃取平衡的影响, 实验结果见表 1。由表 1 可知, 镁的萃取随酸度的降低显著增加。

表 1 酸度对镁萃取的影响

Table 1 Effect of aqueous pH value on extraction of magnesium

pH	D	$\lg D$
3.50	0.016	-1.80
4.00	0.57	-0.24
4.35	1.00	0.00
4.50	1.79	0.25
4.78	6.31	0.80
5.00	16.98	1.23
5.50	198.11	2.30

根据表 1 得回归方程

$$\lg D = 1.9287\text{pH} - 8.3523 \quad (5)$$

相关系数 R 平方为 0.9783

式(5)与(4)比较, 可得 $n \approx 2$ 。

2.1.2 萃合物聚合度的测定

$c(\text{H}_2\text{A}_2)_{(o)}$ 恒定为 0.115 mol/L 时, 改变平衡水相的 pH, 以 $\lg c(\text{Mg})_{(o)}$ 对 $\lg c(\text{Mg})_{(a)} + 2\text{pH}$ 作关系曲线图, 结果绘于图 1。

据图 1 可得回归方程:

$$\lg c(\text{Mg})_{(o)} = 0.9977(\lg c(\text{Mg})_{(a)} + 2\text{pH}) - 10.022 \quad (6)$$

相关系数 R 的平方为 0.9971。

式(6)与式(3)比较, 可得 $j \approx 1$; 故式(4)假设完全成立。

式(4)即变为

$$\lg D = \lg K_{Mg} + 2\text{pH} + \frac{2+x}{2} \lg c(\text{H}_2\text{A}_2)_{(o)} \quad (7)$$

2.1.3 P507 浓度对镁萃取的影响

维持水相镁的浓度为 0.054 mol/L , $\text{pH} \approx 4.50$; 改变 P507 浓度, 考察 P507 浓度对镁萃取平衡的影响, 实验结果见图 2。可以看出, 随萃取剂浓度的增大, 镁的萃取量也增加。

根据图 2 得回归方程:

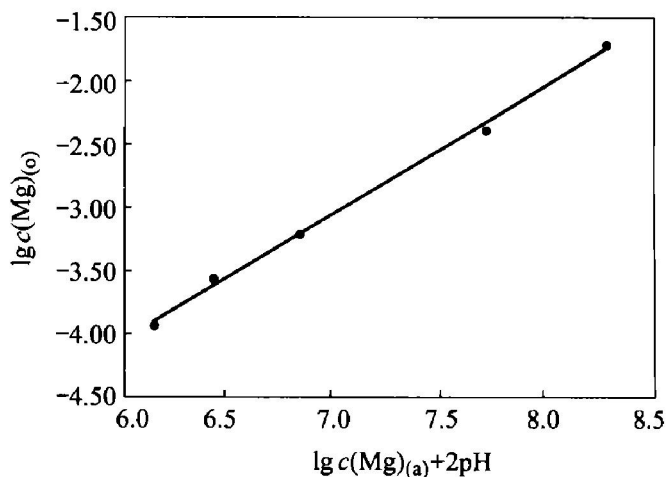


图 1 萃合物聚合度的测定

Fig. 1 Determination of polymerization degree of extracted complex

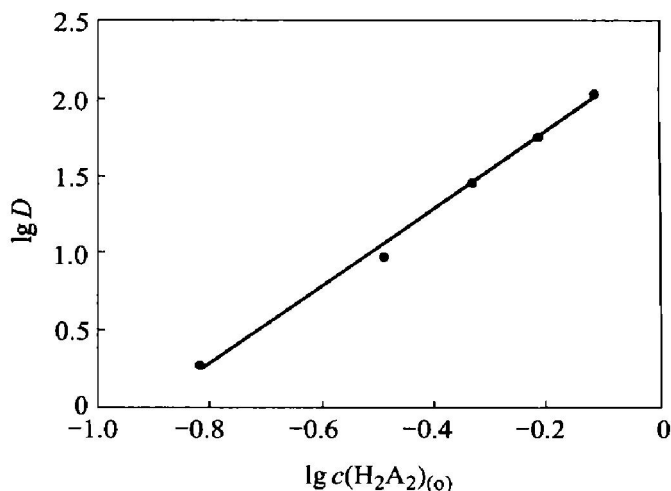


图 2 P507 浓度对镁萃取的影响

Fig. 2 Effect of P507 concentration on extraction of magnesium

$$\lg D = 2.515 \lg c(\text{H}_2\text{A}_2)_{(o)} + 2.274 \quad (8)$$

相关系数 R 的平方为 0.9973

式(8)与式(7)比较, 可得 $\frac{2+x}{2} \approx 2.5$, $x \approx 3$ 。

同时可得 $(\lg D - 2\text{pH}) - \lg c(\text{H}_2\text{A}_2)_{(o)}$ 的关系曲线图, 见图 3。

根据图 3 可得方程

$$(\lg D - 2\text{pH}) = 2.515 \lg c(\text{H}_2\text{A}_2)_{(o)} - 6.726 \quad (9)$$

由截距可得

$$\lg K_{Mg} = -6.726$$

即镁的萃取平衡常数为 $10^{-6.73}$ 。

2.1.4 SO_4^{2-} 浓度的影响

室温下, 在平衡 $\text{pH} = 4.50$, $c(\text{H}_2\text{A}_2)_{(o)} = 0.115 \text{ mol/L}$ 时, 改变 SO_4^{2-} 浓度, 结果表明(见图

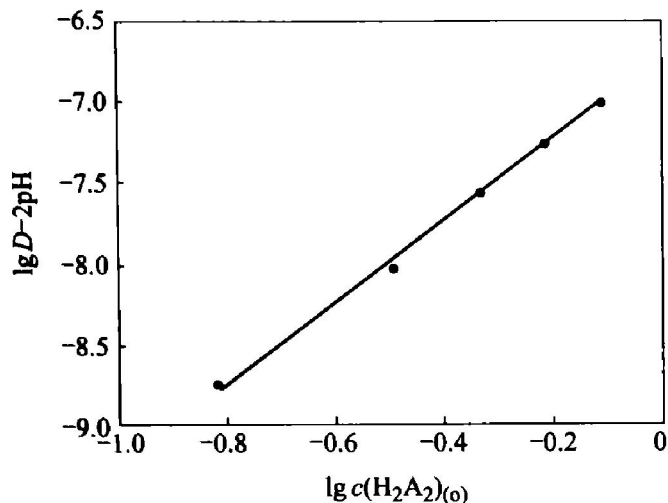


图 3 $(\lg D - 2\text{pH}) - \lg c(\text{H}_2\text{A}_2)_{(o)}$ 关系曲线
Fig. 3 Relation between $(\lg D - 2\text{pH})$ and $\lg c(\text{H}_2\text{A}_2)_{(o)}$

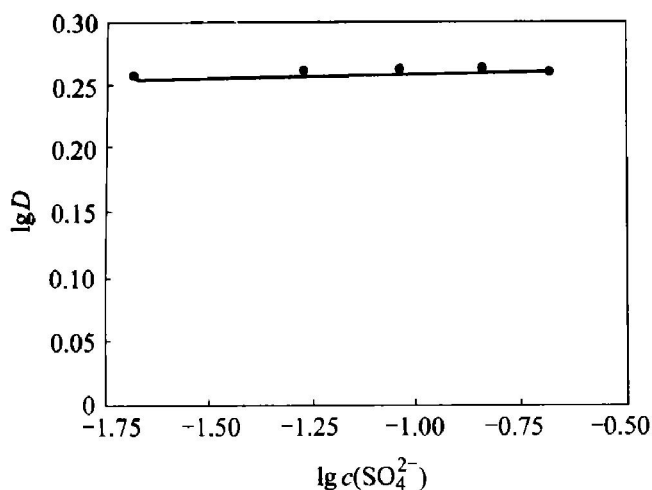


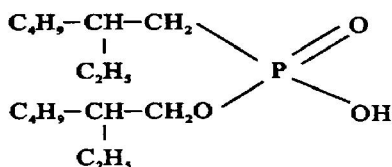
图 4 SO_4^{2-} 浓度对镁萃取的影响

Fig. 4 Effect of SO_4^{2-} concentration on extraction of magnesium

4): SO_4^{2-} 浓度的改变不影响 P507 萃取 Mg^{2+} , SO_4^{2-} 不参与萃合物的组成。

2.2 萃合物的红外-可见光谱分析

P507 的结构式为



由萃取剂和萃合物的红外光谱图(见图 5 和图 6)发现: 萃合物与萃取剂的红外特征峰相同, 在 $990 \sim 1\,050\text{ cm}^{-1}$ 是脂肪族 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的特征峰; $1\,280 \sim 1\,320\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{P}-\text{C}$ 的特征峰; $1\,175 \sim 1\,350\text{ cm}^{-1}$ 是游离的 $\text{P}=\text{O}$ 的特征峰; $2\,700 \sim 2\,560$

cm^{-1} 是 $\text{P}-\text{OH}$ 的特征峰, $3\,500 \sim 3\,650\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 的特征峰; $3\,850 \sim 3\,950\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{P}-\text{O}-\text{Mg}$ 的特征峰。说明萃取镁之后, 萃取剂结构未变, 但 $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 被 $\text{P}-\text{O}-\text{Mg}$ 替换。

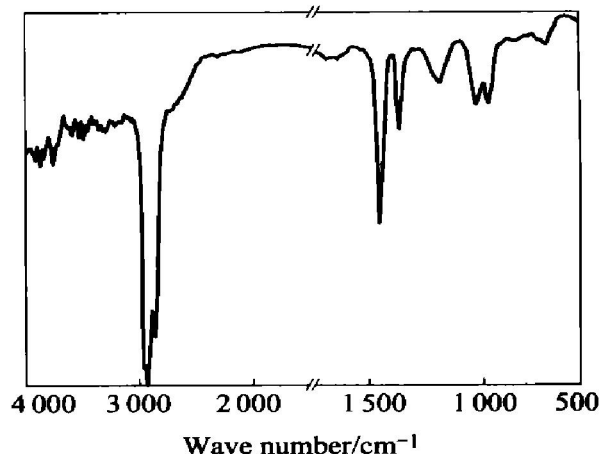


图 5 萃取剂的 IR 谱图
Fig. 5 IR spectrum of extractant

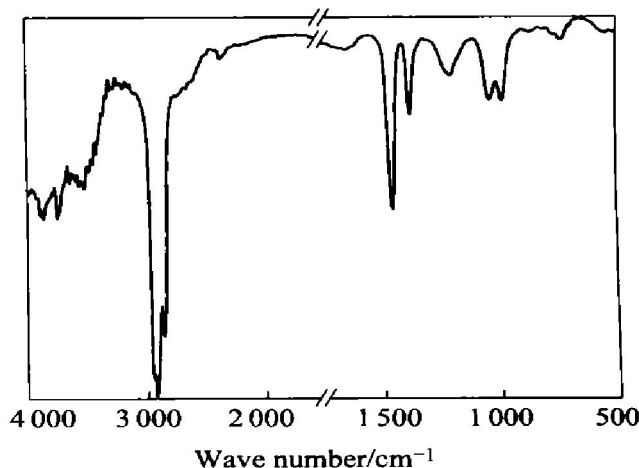
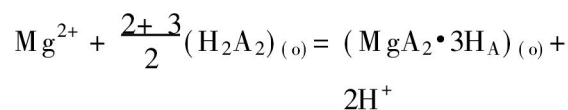


图 6 萃合物的 IR 谱图
Fig. 6 IR spectrum of extracted complex

3 结论

1) 镁的萃取随平衡 pH 值的增大而显著提高, 也随萃取剂浓度增大而增加, 但与 SO_4^{2-} 浓度无关。

2) 镁的萃取过程属阳离子交换机理, 萃取按下列反应进行:



3) 萃取平衡常数为 $K_{\text{Mg}} = 10^{-6.73}$ 。

REFERENCES

- [1] WANG Yan, ZHOU Churshan. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue[J].

- Hydrometallurgy, 2002, 63(3): 225 - 234.
- [2] 王成彦, 胡福成. Cyanex 272 在镍钴分离中的应用[J]. 有色金属, 2001, 53(3): 1 - 4.
WANG Cheng-yan, HU Fu-cheng. Application of Cyanex 272 to Ni/Co separation[J]. Nonferrous Metals, 2001, 53(3): 1 - 4.
- [3] 李立员, 陈学田. P507 萃取剂在镍钴分离系统中的应用[J]. 世界有色金属, 1997(10): 26 - 28.
LI Li-yuan, CHEN Xue-tian. Application of P507 solvent extractant to the separation system for cobalt and nickel[J]. World Nonferrous Metals, 1997(10): 26 - 28.
- [4] Nagaosa Y, Nonome N. Purification of unrefined nickel (II) sulfate solution by a continuous countercurrent multistage extraction with bis(2-ethylhexyl) phosphinic acid[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1997, 69(1): 114 - 120.
- [5] 龚竹青, 赵红纲, 黄坚, 等. 粗硫酸镍脱除钙镁的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2000, 32(2): 16 - 17.
GONG Zhu-qing, ZHAO Hong-gang, HUANG Jian, et al. Technology for removing Ca^{2+} and Mg^{2+} from crude nickel sulfate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2000, 32(2): 16 - 17.
- [6] Leonardou S A, Syngouna P N, Karidakis T. Removal of magnesium from sulphate solution by chemical precipitation[J]. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 1998, 107(9 - 12): 123 - 129.
- [7] Booster J L, Van S A, Reuter M A. Thermodynamic modeling of magnesium fluoride precipitation in concentrated Zinc sulfate environment[J]. Mineral Engineering, 2001, 14(4): 411 - 422.
- [8] 刘德信, 展守堂, 孟昭栋, 等. 用二-(2-乙基己基)磷酸萃取钴(II)镁的机理[J]. 山东大学学报, 1979, 14(3): 74 - 82.
LIU De-xin, ZHAN Shou-tang, MENG Zhao-dong, et al. Mechanism of extraction of cobalt(II) and magnesium with Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid[J]. Journal of Shandong University, 1979, 14(3): 74 - 82.
- [9] CHENG Chu-yong. Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA[J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(3): 369 - 386.
- [10] Clark P D A, Cole P M, Fox M H. The purification of nickel sulfate using Di-(2-Ethylhexyl) phosphoric acid[A]. Lonsdale D H, Slater M J. ISEC'93(C): Solvent Extraction in the Process Industry[C]. London: Elsevier Applied Science, 1993. 175 - 182.
- [11] Kendari C S, Pandit S S, Misra S K, et al. Mass transfer mechanism of the carrier-facilitated transport of uranium(VI) across 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester immobilized liquid membranes[J]. Hydrometallurgy, 2001, 62(1): 47 - 56.

Mechanism of extracting magnesium using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester from sulfate media

LIU Jiu-miao, TAN Ding-sheng, JIANG Jian-jun, ZHOU Bang-na

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The extraction of magnesium from sulfate medium using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester in sulfonated kerosene was studied. The effects of pH value, concentration of extractant and SO_4^{2-} on the extraction of magnesium were investigated. The composition of extracted complex and mechanism of extraction were determined by the slope method and IR spectra. The extraction mechanism of the system was found to be cation-exchange. The results show that the extraction rates of magnesium rise with the increases of pH and extractant concentration, but are independent of SO_4^{2-} concentration. The numerical analysis result of magnesium distribution data shows the formation of $\text{MgA}_2 \cdot 3\text{HA}$ in the organic phase with formation constant $K_{\text{Mg}} = 10^{-6.73}$.

Key words: solvent extraction; magnesium; 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester; mechanism

(编辑 李艳红)