

文章编号: 1004-0609(1999)04-0837-04

二(2-乙基己基)磷酸和磷酸三丁酯对钙的 协同萃取机理^①

黄秋莲 王开毅 古映莹 钱东 陈小毅 赖德勇
(中南工业大学 化学系, 长沙 410083)

摘要: 研究了二(2-乙基己基)磷酸(HA)以及二(2-乙基己基)磷酸和磷酸三丁酯(B)的磺化煤油溶液从硫酸盐和氯化物混合溶液中对Ca(II)的萃取机理。研究表明,二(2-乙基己基)磷酸和磷酸三丁酯对Ca(II)具有协同萃取效应,其萃合物的组成分别为 $\text{CaA}_2 \cdot 4\text{HA}$ 和 $\text{CaA}_2 \cdot 3\text{HA} \cdot \text{B}$ 。根据实验数据求算了萃取平衡常数,它们分别为 $\lg K_1 = -0.433$ 和 $\lg K_2 = 0.282$ 。

关键词: 二(2-乙基己基)磷酸; 磷酸三丁酯; 钙; 协同萃取

中图分类号: O 652.62

文献标识码: A

二(2-乙基己基)磷酸(商品代号P204)是一种应用十分广泛的酸性磷型萃取剂,它对Ca(II)的萃取已有一些研究^[1~5],但有关协同萃取的研究尚未见报道。这种萃取剂常用于从含钴、镍等的硫酸盐水溶液中萃取除钙^[6~8],但在较低pH值条件下,其除钙效果难以达到工业生产的要求。利用协同萃取的原理,在有机相中添加磷酸三丁酯(商品代号TBP),实验研究表明,钙的萃取分配比有明显提高,溶液中钙的浓度可由0.2 g/L左右降到0.002 g/L以下,达到工业生产的要求,而溶液中的钴、镍的萃取率变化很小。这表明P204与TBP混合磺化煤油溶液对钙的萃取具有协同效应。为此应用斜率法研究了P204与TBP对Ca(II)的协同萃取机理。

1 实验

1.1 试剂

二(2-乙基己基)磷酸为上海有机试剂厂出品,纯度>99%。磷酸三丁酯为市售,其纯度

较低,使用前按下述方法进行纯化:将TBP和4% NaOH共混1h,再滴加4% KMnO_4 溶液混合振荡,直到 KMnO_4 不褪色为止。分相后水洗,再用0.1 mol/L HNO_3 溶液洗涤。加少量 H_2O_2 ,然后水洗,有机相减压干燥。测得纯化产品的折光率 $n_D^{25} = 1.4223$,与文献值吻合^[9]。氯化钙等其它试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

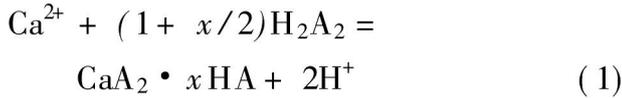
萃取相比(O/W)为1。有机相为P204的磺化煤油溶液或P204和TBP的磺化煤油溶液。水相为氯化钙溶液,其Ca(II)浓度为 2.5×10^{-4} mol/L。用NaCl维持离子强度 $I = 0.1$ mol/kg。水相初始pH值用 H_2SO_4 调节。两相在298 K下于振荡器上混合0.5 h,静置分相后,用pHS-10B酸度计测定水相平衡pH值,用原子吸收分光光度法测定水相中钙浓度,用差减法求得有机相中钙浓度。

2 数据处理和实验结果

2.1 P204对Ca(II)的萃取

① 收稿日期: 1998-12-16, 修回日期: 1999-03-09 黄秋莲(1970-),女,硕士生

实验首先考察了 P204 磺化煤油溶液对 Ca (II) 的萃取。其萃取反应为阳离子交换反应:



$$K_1 = \frac{[\text{CaA}_2 \cdot x\text{HA}]_{(O)} [\text{H}^+]^2}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}^{(1+x/2)}} \quad (2)$$

式中 下标(O) 表示有机相, 水相标记省略, H_2A_2 表示 P204 二聚体(以下同)。将分配比引入式(2), 得

$$K_1 = D [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}^{(1+x/2)} \quad (3)$$

将式(3)取对数, 即有

$$\lg K_1 = \lg D - 2\text{pH} - (1 + x/2) \cdot \lg [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)} \quad (4)$$

根据式(4)可得

$$\lg D = \lg K_1 + 2\text{pH} + (1 + x/2) \cdot \lg [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)} \quad (5)$$

进行实验时, 保持水相 pH 值恒定, 改变 $[\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}$, 测出相应浓度下钙离子的分配比 D , 实验数据列于表 1。根据表 1 中的数据用 $\lg D$ 对 $\lg [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}$ 作图, 得图 1。用最小二乘法回归出直线的斜率为 3, 即 $1 + x/2 = 3$, 故 $x = 4$ 。

由此可认为, P204 磺化煤油溶液对 Ca (II) 的萃取反应式为



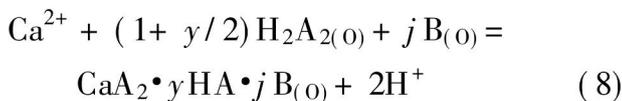
萃取反应平衡常数的对数值

$$\lg K_1 = \lg D - 3\lg [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)} - 2\text{pH} \quad (7)$$

根据实验数据, 由式(7)计算出 $\lg K_1$, 求得 $\lg K_1$ 的平均值为 - 0.433。

2.2 P204 和 TBP 对 Ca(II) 的协同萃取

在有机相中添加 TBP 后, 设萃取反应式为



$$K_2 = \frac{[\text{CaA}_2 \cdot y\text{HA} \cdot j\text{B}]_{(O)} [\text{H}^+]^2}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}^{(1+y/2)} [\text{B}]_{(O)}^j} = D [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}^{(1+y/2)} [\text{B}]_{(O)}^j \quad (9)$$

式(8)和(9)中, B 表示 TBP(以下同)。

实验研究表明: $\text{pH} < 2$, $[\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)} = 0$,

表 1 二(2-乙基己基)磷酸对 Ca(II) 的萃取 (pH= 1.51)

Table 1 Extraction of Ca(II) with Di(2-ethylhexyl) phosphate				
$[\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}$ $/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\lg [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}$	D	$\lg D$	$\lg K_1$
0.075	- 1.125	0.162	- 0.790	- 0.435
0.112	- 0.951	0.561	- 0.251	- 0.421
0.150	- 0.824	1.350	0.130	- 0.418
0.188	- 0.726	2.490	0.396	- 0.442
0.225	- 0.648	4.217	0.625	- 0.451

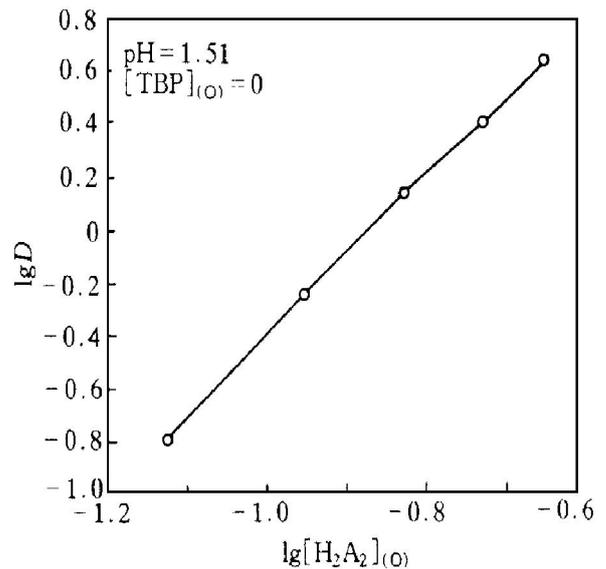


图 1 $\lg D$ 与 $\lg [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}$ 的关系

Fig. 1 Relationship between $\lg D$ and $\lg [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}$

$[\text{B}]_{(O)} < 0.2 \text{ mol/L}$ 时, 钙的分配比趋近于 0, 故可忽略 TBP 单独对钙的萃取。

根据式(9)可得

$$\lg K_2 = \lg D - (1 + y/2) \lg [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)} - j \lg [\text{B}]_{(O)} - 2\text{pH} \quad (10)$$

$$\lg D = \lg K_2 + (1 + y/2) \lg [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)} + j \lg [\text{B}]_{(O)} + 2\text{pH} \quad (11)$$

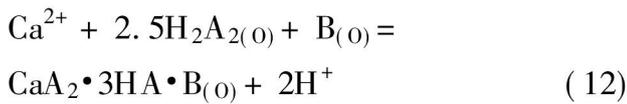
实验恒定 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{B}]_{(O)}$, 改变 $[\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}$, 测出 D 值。实验数据列于表 2。用 $\lg D$ 对 $\lg [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}$ 作图, 得图 2, 求得图 2 中直线的斜率为 2.5, 即 $1 + y/2 = 2.5$, 则 $y = 3$ 。然后恒定 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}$, 改变 $[\text{B}]_{(O)}$, 测出 D 值, 实验数据亦列于表 2。用 $\lg D$ 对 $\lg [\text{B}]_{(O)}$ 作图, 得图 3。用回归法求出图中的直线的斜

表2 二(2-乙基己基)磷酸和磷酸三丁酯对Ca(II)的协同萃取

Table 2 Synergistic extraction of Ca(II) with Di(2-ethylhexyl) phosphate and tributyl phosphate

$[H_2A_2]_{(0)} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\lg[H_2A_2]_{(0)}$	$[B]_{(0)} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\lg[B]_{(0)}$	D	$\lg D$	$\lg K_2$	pH
0.075	-1.125	0.184	-0.735	0.568	-0.246	0.282	1.51
0.112	-0.951	0.184	-0.735	1.549	0.190	0.283	1.51
0.150	-0.824	0.184	-0.735	3.214	0.507	0.282	1.51
0.188	-0.726	0.184	-0.735	5.649	0.752	0.282	1.51
0.225	-0.648	0.184	-0.735	8.790	0.944	0.278	1.51
0.075	-1.125	0.004	-2.398	0.407	-0.390	0.281	2.17
0.075	-1.125	0.015	-1.824	1.538	0.187	0.284	2.17
0.075	-1.125	0.038	-1.420	3.873	0.588	0.281	2.17
0.075	-1.125	0.105	-0.979	10.81	1.034	0.286	2.17
0.075	-1.125	0.225	-0.648	23.07	1.363	0.284	2.17

率 $j = 1$, 因而式(8)可写为



$$\lg K_2 = \lg D - 2.5 \lg[H_2A_2]_{(0)} - \lg[B]_{(0)} - 2\text{pH} \quad (13)$$

根据实验数据, 由式(13)计算出萃取平衡常数对数值的平均值 $\lg K_2 = 0.282$ 。

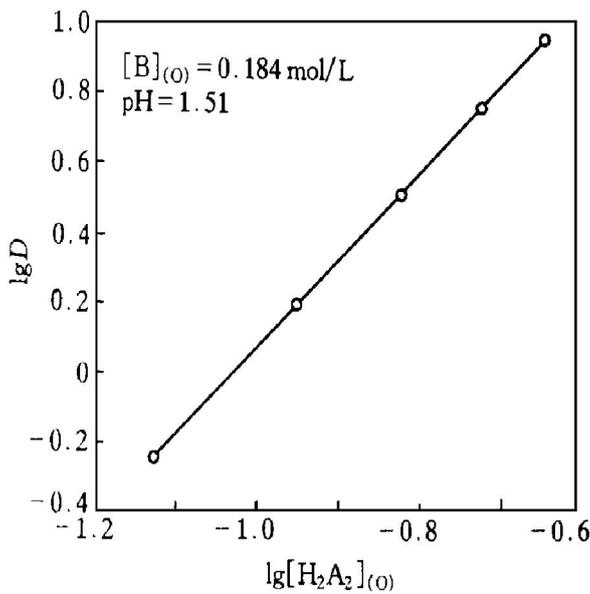


图2 $\lg D$ 与 $\lg[H_2A_2]_{(0)}$ 的关系

Fig. 2 Relationship between $\lg D$ and $\lg[H_2A_2]_{(0)}$

机相中添加一定量的磷酸三丁酯可提高钙的萃取分配比, 具有明显的协同萃取效应。

(2) 二(2-乙基己基)磷酸单独萃取钙时, 其萃合物组成为 $CaA_2 \cdot 4HA$, 相应的萃取反应平衡常数的对数值 $\lg K_1 = -0.433$ 。

(3) 二(2-乙基己基)磷酸与磷酸三丁酯协同萃取钙时, 其萃合物组成为 $CaA_2 \cdot 3HA \cdot B$, 相应的萃取反应平衡常数的对数值 $\lg K_2 = 0.282$ 。

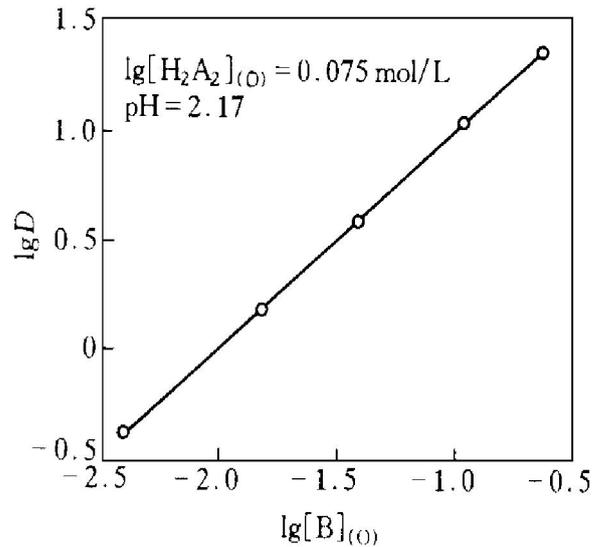


图3 $\lg D$ 与 $\lg[B]_{(0)}$ 的关系

Fig. 3 Relationship between $\lg D$ and $\lg[B]_{(0)}$

3 结论

(1) 用二(2-乙基己基)磷酸磺化煤油溶液从硫酸盐和氯化物混合溶液中萃取钙时, 在有

REFERENCES

1 Peppard D F, Mason G W, Carty S M *et al.* J Inorg Nucl Chem, 1962, 24: 321.

- 2 McDowell W J and Coleman C F. *J Inorg Nucl Chem*, 1966, 28: 1083.
- 3 Sistkova N V, Kolarik Z, Barta K *et al.* *J Inorg Nucl Chem*, 1968, 30: 1595.
- 4 Fu Xun(付 洵), Shen Jinlan(沈静兰). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 1981, 3(2): 67.
- 5 Fu Xun(付 洵), Jiang Dehua(蒋德华), Shen Jinlan(沈静兰) *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1983, 2: 153.
- 6 Shuai Guoquan(帅国权). *Jinchuan Science and Technology(金川科技)*, 1995, (5): 29.
- 7 Bao Fuyi(包福毅), Zun Dehu(朱大和), Fang Jun(方 军) *et al.* *Nonferrous Metals(有色金属)*, 1996, 47(2): 57.
- 8 Qiu Zhilei(邱志磊), Gao Ning(高 宁), Sun Sixiu(孙思修) *et al.* *Nonferrous Metals-Extractive Metallurgy(有色金属-冶炼部分)*, 1997, (4): 22.
- 9 Dyrssen D and Kuca L. *Acta Chem Scand*, 1960, 14: 1945.

Mechanism on synergistic extraction of Ca(II) with di(2-ethylhexyl) phosphate and tributyl phosphate as extractants

Huang qiulian, Wang Kaiyi, Gu Yingying, Qian Dong,

Chen Xiaoyi, Lai Deyong

Department of Chemistry, Central South University of Technology,

Changsha 410083, P. R. China

Abstract: The mechanism on the extraction of Ca(II) with di(2-ethylhexyl) phosphate(HA) and mixed solution of di(2-ethylhexyl) phosphate and tributyl phosphate(B) as extractants from sulfate and chloride mixed solution has been investigated. It was found that the formulas of extracted species are $\text{CaA}_2 \cdot 4\text{HA}$ and $\text{CaA}_2 \cdot 3\text{HA} \cdot \text{B}$ respectively. Their extraction equilibrium constants are $\lg K_1 = -0.433$ and $\lg K_2 = 0.282$.

Key words: di(2-ethylhexyl) phosphate; tributyl phosphate; calcium; synergistic extraction

(编辑 吴家泉)