

DIBK-TBP 体系萃取分离锆铪的机理

徐志高^{1,2}, 王力军², 吴延科², 池汝安¹, 张 力²

- (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)-TBP 体系萃取锆铪的化学行为, 分别采用斜率法和饱和容量法研究 DIBK 和 TBP 在 HSCN 介质中协同萃取锆铪的性能及机理, 结果表明: DIBK-TBP 体系萃取分离锆铪时优先萃取铪, 萃取反应机理为溶剂化机理, 萃合物中 $Zr^{4+}(Hf^{4+})$ 、TBP、DIBK 的摩尔比为 1:1:1, 其萃合物组成分别为 $Zr(SCN)_4 \cdot TBP \cdot DIBK$ 和 $Hf(SCN)_4 \cdot TBP \cdot DIBK$, 并通过对负载有机相进行红外光谱分析进一步确定了萃合物可能的结构式; DIBK 和 TBP 协同使用可以改善 HSCN 介质下锆铪的萃取分离效果。

关键词: 二异丁基甲酮; 锆; 铪; 萃取; 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 using mixtures of DIBK and TBP

XU Zhi-gao^{1,2}, WANG Li-jun², WU Yan-ke², CHI Ru-an¹, ZHANG Li²

- (1. Key Laboratory for Green Chemical Process of 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 from zirconium in the diisobutyl ketone (DIBK)-TBP system and to guide the practical application of the DIBK-TBP system, the mechanism and characteristics about synergistic extraction of zirconium and hafnium by DIBK and TBP from thiocyanic acid medium were studied through the methods of slope coefficient and saturated volumetric. The results show that hafnium is extracted preferentially in DIBK-TBP system, the reactions of extraction follow the solvate theory. The composition of extracted complex was determined as $n(Zr^{4+}(Hf^{4+})) : n(TBP) : n(DIBK) = 1 : 1 : 1$, and identified as $Zr(SCN)_4 \cdot TBP \cdot DIBK$ and $Hf(SCN)_4 \cdot TBP \cdot DIBK$, and the possible synergistic extraction complexes structures were further confirmed through the infrared spectra of the loaded organic phase. The extraction and separation effect for zirconium and hafnium can be improved with synergistic mixture of DIBK and TBP.

Key words: diisobutyl ketone; zirconium; hafnium; extraction; mechanism

锆和铪具有相似的化学性质和相反的核性能, 锆铪分离技术是制备核级锆铪的关键。关于锆铪的分离, 许多国家进行了大量的研究, 迄今已发表许多论

文和申请了许多专利, 但工业化的分离工艺仅 MIBK 法、TBP 法和熔盐精馏法等^[1-4], 特别在溶剂萃取法方面备受关注, 开发出了许多萃取剂和萃取体系^[5-9], 但

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174146); 国家“十二五”科技支撑计划资助项目(2012BAB10B10); 教育部科学技术研究重点项目(212110); 湖北省教育厅优秀中青年人才项目(Q20111509); 武汉工程大学科学研究基金资助项目(10125042)

收稿日期: 2011-07-18; 修订日期: 2011-11-18

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

这些萃取剂和萃取体系大都是优先萃取铈, 优先萃取铪的仅有 MIBK 法^[10-11], Cyanex301 法^[12]和 Cyanex302 法^[13], 对锆铪的萃取机理研究则更少。因锆化合物中铪含量($m(\text{Hf})/[m(\text{Zr})+m(\text{Hf})]$)一般为 1%~3%, 开发优先萃取铪的萃取剂和萃取体系有利于简化分离流程, 减少有机相用量, 是最有发展前景的研究方向。

金天柱等^[14]研究了磷酸二丁酯的四氯化碳溶液($10^{-3}\sim 10^{-1}$ mol/L)从高氯酸溶液(1~4 mol/L)中萃取铈(示踪铈)的机理, 发现有机相中存在 ZrA_4 和 $\text{ZrA}_4(\text{HA})$ 两种萃合物。刘本耀等^[15]采用中性含磷萃取剂甲基膦酸二-(1-)-甲庚酯(简称 DMHMP)在硝酸溶液中萃取硝酸铈生成 3 种形式萃合物: $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 2\text{DMHMP}$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 2\text{DMHMP}\cdot 2\text{HNO}_3$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 2\text{DMHMP}\cdot 3\text{HNO}_3$ 。汪泉发等^[16]确定了石油亚砷在盐酸介质中萃取分离锆铪时萃合物的组成为 $\text{MCl}_4\cdot 2\text{HCl}\cdot 2\text{PSO}$, 并根据光谱分析结果, 提出了石油亚砷对锆铪的萃取机理。杨利民等^[17]在盐酸-硫氰酸铵混合体系中, 研究石油亚砷(PSO)对锆、铪的萃取机理, 采用斜率法测得萃合物的组成分别为 $\text{ZrO}(\text{SCN})\text{Cl}(\text{PSO})_2$ 和 $\text{HfO}(\text{SCN})\text{Cl}(\text{PSO})_2$, 用饱和萃取法得到了萃合物, 并通过红外光谱进一步证实了萃合物的形成。

根据徐光宪等^[18]提出的协萃理论, 协同萃取既可以提高萃取效率, 也能改变萃取选择性、提高元素间的分离系数。目前的主要工作集中在选择新的萃取体系、研究协萃机理和协萃配合物结构等方面。如周勇和李登新^[19]利用 TBP-MIBK 混合体系从金精矿硝酸浸出液的盐酸介质中协同萃取铁, 并研究了萃取机理, 得出萃合物的组成为 $\text{HFeCl}_4\cdot 3\text{TBP}\cdot \text{MIBK}$ 。黄小卫等^[20]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 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 的性能和机理。利用 DIBK 与 MIBK 相似的结构及相似的萃取性能, 开发出优先萃取铪的 DIBK-TBP 锆铪分离体系, 其分离锆铪的工艺和热力学研究已另文发表, 本文作者将重点研究 DIBK 与 TBP 组成的混合体系协同萃取锆铪的机理, 推断出萃合物可能的结构式, 旨在了解 DIBK-TBP 体系分离锆铪的化学行为和指导其实际应用。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

甲基异丁基酮(MIBK, 工业级)由天津嘉顺化工有限公司提供; 二异丁基酮(DIBK, 工业级)由美国陶氏化学公司提供; 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, $\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ 的质量分数为 36.22%, 其中 HfO_2 与 $\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ 的质量之比为 2%~3%, Fe_2O_3 为 0.000 7%, SiO_2 为 0.002 3%; 磺化煤油(工业级)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, 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), 美国 PE 公司生产; 电感耦合等离子质谱仪(Agilent 7500le ICP-MS), 美国 Agilent 公司生产; Nicolet Nexus 670 傅立叶变换红外-拉曼光谱仪, 美国 Thermo-fisher 公司生产。

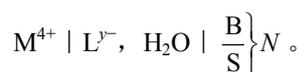
1.2 实验方法

萃取实验方法如下: 将不同体积分数的改质剂与 DIBK 组成的混合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比 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铪金属离子的总浓度, 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铪金属离子的总浓度、铈离子和铪离子的浓度, 依次计算锆铪的分配比。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分析。

2 结果与讨论

2.1 萃取体系中的平衡分析

以 M^{4+} 为金属离子 Zr^{4+} 或 Hf^{4+} , L^- 为水相中的配位体(如 SCN^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-}), 在此, L 配体主要是 SCN^- , B 为中性萃取剂 DIBK, S 为中性萃取剂 TBP, N 为惰性溶剂(如煤油、苯、 CCl_4 等), 惰性溶剂为磺化煤油, 则 DIBK-TBP-HSCN 萃取锆铪的体系可以描述为



在该体系中同时存在以下 4 类平衡:

- 1) DIBK 与 TBP 在两相间的分配平衡
- 未离解的 DIBK 在两相间有分配平衡:

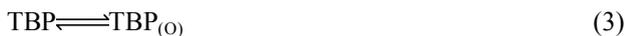


$$A_{\text{DIBK}} = \frac{[\text{DIBK}]_{\text{O}}}{[\text{DIBK}]} \quad (2)$$

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”指的是有机相,

DIBK_(O)指的是有机相中的未离解的 DIBK;

未离解的 TBP 在两相间有分配平衡:



$$A_{\text{TBP}} = \frac{[\text{TBP}]_O}{[\text{TBP}]} \quad (4)$$

通常 A_{DIBK} 和 A_{TBP} 很大, 故在水相中的 DIBK 或 TBP 可以忽略不计。

由此可见, 在含有 DIBK 和 TBP 的体系中, 令 c_{DIBK}^0 和 c_{TBP}^0 分别为 DIBK 和 TBP 在有机相中的起始浓度, 则

$$c_{\text{DIBK}}^0 = [\text{DIBK}]_O + \frac{V}{V_O} [\text{DIBK}] \quad (5)$$

$$c_{\text{TBP}}^0 = [\text{TBP}]_O + \frac{V}{V_O} [\text{TBP}] \quad (6)$$

式中: 下标 O 为有机相; V/V_O 为平衡后水相和有机相的体积比。

将式(2)和(4)分别代入式(5)和(6), 可得

$$c_{\text{DIBK}}^0 = [\text{DIBK}]_O \left\{ 1 + \frac{V}{V_O A_{\text{DIBK}}} \right\} \quad (7)$$

$$c_{\text{TBP}}^0 = [\text{TBP}]_O \left\{ 1 + \frac{V}{V_O A_{\text{TBP}}} \right\} \quad (8)$$

通常 A_{DIBK} 和 A_{TBP} 很大, DIBK 和 TBP 在水中的溶解度很小, 平衡前后水相和有机相的体积变化不大, 则式(7)和式(8)可以简化为

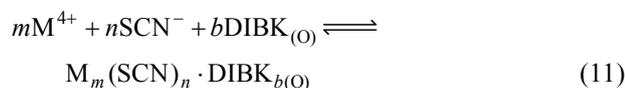
$$c_{\text{DIBK}}^0 = [\text{DIBK}]_O \quad (9)$$

$$c_{\text{TBP}}^0 = [\text{TBP}]_O \quad (10)$$

可见, 水相中溶解的 DIBK 或 TBP 的量可以忽略不计。

2) DIBK 单独对锆铪的萃取平衡

设 DIBK 单独对锆铪萃取时生成的萃合物的化学通式为 $M_m L_n B_b N_f (H_2O)_r$ 。由于 DIBK 对锆铪萃取时使用的配位体为 SCN^- , 则 $y=-1$; 使用的稀释剂是磺化煤油, 不含配位原子(O、N、S、P), 则萃合物中不含 N; 又因为 DIBK 与锆铪离子的配位能力远大于水, 则萃合物中不含水, 于是萃合物的生成反应可以写为



DIBK 单独萃取锆铪时的反应平衡常数为

$$K_{10} = \frac{[M_m(SCN)_n \cdot DIBK_b]_O}{[M^{4+}]^m [SCN^-]^n [DIBK]_O^b} \quad (12)$$

DIBK 对锆铪萃取时的分配比为

$$D_1 = \frac{(c_M)_{O,B}}{c_M} = \frac{1}{c_M} \sum_m \sum_n \sum_b [M_m(SCN)_n \cdot DIBK_b]_O = \frac{1}{c_M} \sum_m \sum_n \sum_b K_{10} [M^{4+}]^m [SCN^-]^n [DIBK]_O^b \quad (13)$$

式中: $(c_M)_{O,B}$ 为 DIBK 单独萃取达到萃取平衡时有机相中相应的金属离子的总浓度, 下标 B 指的是使用中性的萃取剂 DIBK 单独萃取; c_M 为萃取平衡水相中相应的金属离子的总浓度。

由于 DIBK 对锆铪萃取时, 锆铪离子总浓度不低于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 酸度不低于 1 mol/L , 锆铪离子的水解和聚合可以忽略^[18], 因此在有机相中不会发生聚合作用, 即 $m=1$; 又由于 DIBK 属于中性萃取剂, 故萃合物是中性分子, 即采取的 m 和 n 数值必须满足 $4m=n$ 的条件, 则 $n=4$ 。同时由于萃取剂配位数的限制, b 为常数, 故式(13)可以简化为

$$D_1 = \frac{1}{c_M} K_{10} [M^{4+}] [SCN^-]^4 [DIBK]_O^b \quad (14)$$

令水相中金属离子的络合度为 Y , 即 $Y = \frac{c_M}{[M^{4+}]}$,

则

$$D_1 = \frac{K_{10}}{Y} [SCN^-]^4 [DIBK]_O^b \quad (15)$$

$$\lg D_1 = \lg K_{10} + 4 \lg [SCN^-] + b \lg [DIBK] - \lg Y \quad (16)$$

固定温度、水相离子强度及酸度, 水相未加入硫酸铵, 用磺化煤油调节不同的 DIBK 浓度进行锆铪萃取试验, 测得一系列 D_1 值。以 $\lg D_1$ 对 $\lg [DIBK]_O$ 作图(见图 1), 得到的两条直线的斜率均约为 2, 故 $b=2$ 。

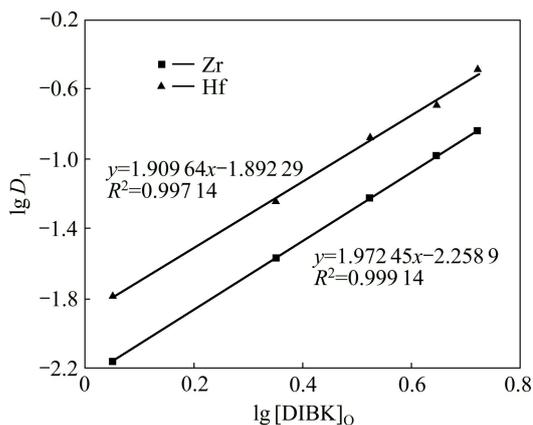
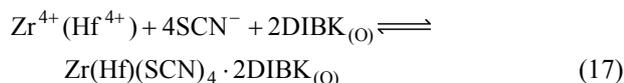


图 1 $\lg D_1$ — $\lg [DIBK]_O$ 关系曲线

Fig. 1 Relationship between $\lg D_1$ and $\lg [DIBK]_O$

从而得出 DIBK 萃取锆铪的萃合物组成分别为 $Zr(SCN)_4 \cdot 2DIBK$ 和 $Hf(SCN)_4 \cdot 2DIBK$, 与 MIBK-HSCN 体系萃取锆铪时的萃合物形式相似, 该萃取反应式可写为

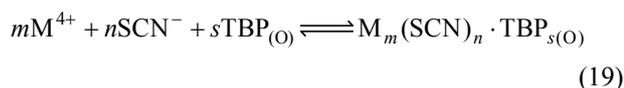


$$\lg D_1 = \lg K_{10} + 4 \lg [SCN^-] + 2 \lg [DIBK] - \lg Y \quad (18)$$

可知 DIBK 单独萃取锆和铪反应的萃取机理与 MIBK 萃取锆铪反应的机理相同, 从图 1 中还可知, 在相同 DIBK 浓度下, Hf 的分配系数比 Zr 的分配系数要大, 说明 DIBK-HSCN 体系优先萃取铪, 有利于锆铪的分离^[21-22]。

3) TBP 单独对锆铪的萃取平衡

TBP 与 DIBK 一样, 同属中性萃取剂, 则对锆铪萃取的萃合物通式可写为 $M_m L_n S_s N_j (H_2O)_r$ 。由于 TBP 对锆铪萃取时使用的配位体为 SCN^- , 则 $j=-1$; 使用的稀释剂是煤油, 则萃合物中不含 N; 又因为 TBP 与锆铪离子的配位能力远大于水, 则萃合物中不含水, 于是萃合物的生成反应可以写为



反应平衡常数为

$$K_{02} = \frac{[M_m(SCN)_n \cdot TBP_s]_O}{[M^{4+}]^m [SCN^-]^n [TBP]_O^s} \quad (20)$$

TBP 对锆铪萃取时的分配比为

$$D_2 = \frac{[c_M]_{O,S}}{c_M} = \frac{1}{c_M} \sum_m \sum_n \sum_s [M_m(SCN)_n TBP_s]_O = \frac{1}{c_M} \sum_m \sum_n \sum_s K_{02} [M^{4+}]^m [SCN^-]^n [TBP]_O^s \quad (21)$$

TBP 对锆铪萃取时, 锆铪离子总浓度不低于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 酸度不低于 1 mol/L , 锆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 $m=1$; 又由于 TBP 也属于中性萃取剂, 故萃合物是中性分子, 即采取的 m 和 n 数值必须满足 $4m=n$ 的条件, 则 $n=4$ 。同时由于萃取剂配位数的限制, b 为常数, 故式(21)可以简化为

$$D_2 = \frac{1}{c_M} K_{02} [M^{4+}] [SCN^-]^4 [TBP]_O^s \quad (22)$$

$$c_M = [M^{4+}] + [M(SCN)^{3+}] + [M(SCN)_2^{2+}] +$$

$$[M(SCN)_3^+] + [M(SCN)_4] + \dots = [M^{4+}] (1 + \beta_1 [SCN^-] + \beta_2 [SCN^-]^2 + \beta_3 [SCN^-]^3 + \beta_4 [SCN^-]^4 + \dots) \quad (23)$$

令水相中金属离子的络合度为 Y , 即

$$Y = 1 + \beta_1 [SCN^-] + \beta_2 [SCN^-]^2 + \beta_3 [SCN^-]^3 + \beta_4 [SCN^-]^4 + \dots = 1 + \sum_{i=0}^i \beta_i [SCN^-]^i \quad (24)$$

那么 $Y = \frac{c_M}{[M^{4+}]}$, 则

$$D_2 = \frac{K_{02}}{Y} [SCN^-]^4 [TBP]_O^s \quad (25)$$

$$\lg D_2 = \lg K_{02} + 4 \lg [SCN^-] + s \lg [TBP]_O - \lg Y \quad (26)$$

在实验中, 固定温度、水相离子强度及酸度, 水相未加入硫酸铵, 用磺化煤油调节不同的 TBP 浓度进行锆铪萃取, 测得一系列 D_2 值。以 $\lg D_2$ 对 $\lg [TBP]_O$ 作图(见图 2), 得到的两条直线的斜率均约为 0, 故 $s=0$ 。

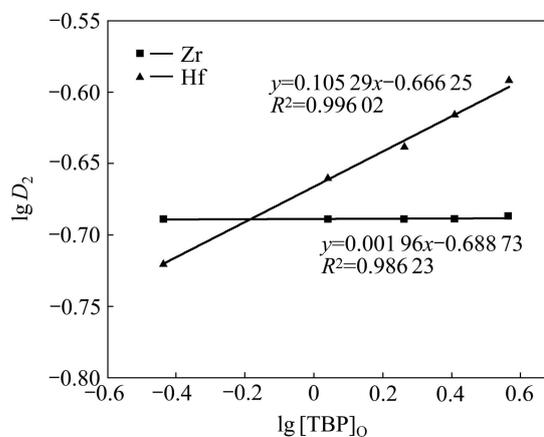
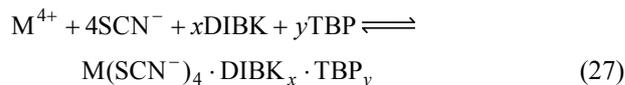


图 2 $\lg D_2$ — $\lg [TBP]_O$ 关系曲线

Fig. 2 Relationship between $\lg D_2$ and $\lg [TBP]_O$

4) DIBK 和 TBP 协同萃取锆铪平衡

DIBK 和 TBP 协同萃取锆铪 M^{4+} , 生成协萃络合物 $ML_4(B)_x(S)_y$, 其生成反应为



反应的平衡常数为

$$K_{12} = \frac{[M(SCN)_4(DIBK)_x(TBP)_y]_O}{[M^{4+}] [SCN^-]^4 [DIBK]^x [TBP]^y} \quad (28)$$

在本协萃体系中, 锆铪在两相中的总分配比 D_t 等于 DIBK、TBP 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

$$D_t = \frac{(c_M)_O}{c_M} = \frac{[c_M]_{O,B} + [c_M]_{O,S} + [c_M]_{O,BS}}{c_M} = \frac{D_1 + D_2 + D_{12}}{c_M} \quad (29)$$

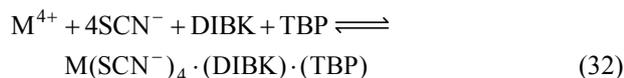
$$D_{12} = \frac{(c_M)_{O,BS}}{c_M} = \frac{[M(SCN^-)_4 \cdot (DIBK)_x \cdot (TBP)_y]_O}{c_M} = \frac{K_{12}[M^{4+}][SCN^-]^4[DIBK]^x[TBP]^y}{c_M} = \frac{K_{12}}{Y}[SCN^-]^4[DIBK]^x[TBP]^y \quad (30)$$

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

$$\lg D_{12} = \lg K_{12} + 4 \lg [SCN^-] + x \lg [DIBK] + y \lg [TBP] - \lg Y \quad (31)$$

在各实验条件下, D_1 可由其定义计算出。在实验中, 固定温度、水相组成及 TBP 浓度, 改变 DIBK 浓度, 得到一系列 D_t 值; 再固定温度、水相组成及 DIBK 浓度, 改变 TBP 浓度, 又得到一系列 D_t 值。然后计算出一系列的 D_{12} 值, 以 $\lg D_{12}$ 分别对 $\lg [DIBK]_O$ 和 $\lg [TBP]_O$ 作图, 得图 3 和图 4。

由图 3 和图 4 的直线斜率分别得到 $x=1, y=1$ 。故 DIBK-TBP 体系对锆和铪协萃络合物的组成分别为 $Zr(SCN^-)_4 \cdot TBP \cdot DIBK$ 和 $Hf(SCN^-)_4 \cdot TBP \cdot DIBK$, 萃取反应式可写为



$$\lg D_{12} = \lg K_{12} + 4 \lg [SCN^-] + \lg [DIBK] + \lg [TBP] - \lg Y \quad (33)$$

由图 3 和图 4 可知, 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, 这说明 DIBK-TBP-HSCN 体系优先萃取铪, 有利于锆铪的分离。

2.2 饱和法分析锆铪萃合物的组成

用 20 mL 含 0.367 mol/L TBP+5.112 5 mol/L DIBK, 经硫氰酸饱和后, 与 20 mL 含锆铪离子总浓度为 1.13 mol/L(其中铪的浓度为 0.016 mol/L)的水相进行萃取, 每萃取一次, 对萃余液进行分析, 负载有机相再加入 20 mL 新鲜的相同锆铪液进行萃取, 如此反复萃取 5 次, 直至萃余液中锆铪总离子浓度不变, 有机相达到饱和(见表 1), 所得饱和和锆铪容量为 7.36 mmol, 故饱和萃取的锆铪总量与 TBP 的摩尔比为 1:1, 说明萃合物中锆铪与 TBP 的摩尔比为 1:1, 与斜率法得到的结果一致。

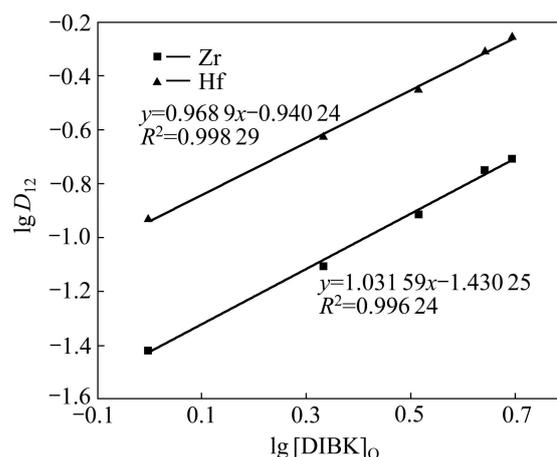


图 3 $\lg D_{12}$ — $\lg [DIBK]_O$ 的关系曲线

Fig. 3 Relationship between $\lg D_{12}$ and $\lg [DIBK]_O$

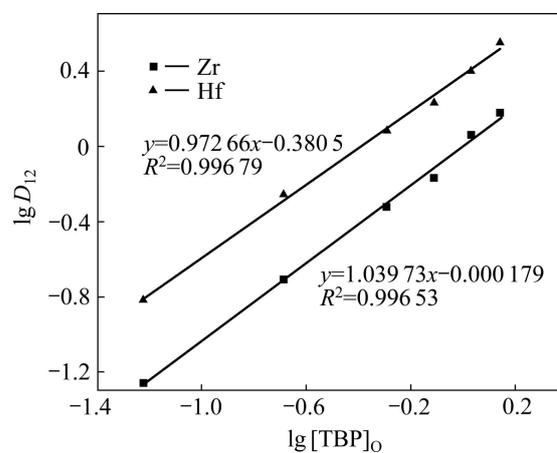


图 4 $\lg D_{12}$ — $\lg [TBP]_O$ 的关系曲线

Fig. 4 Relationship between $\lg D_{12}$ and $\lg [TBP]_O$

表 1 DIBK-TBP 体系多次萃取锆铪的实验结果

Table 1 Multiple saturation extraction of Zr and Hf with DIBK and TBP

Extraction times	Extraction quantity of zirconium and Hafnium/mmol	Total extraction quantity of zirconium and Hafnium/mmol
1	4.08	4.08
2	1.92	6.00
3	1.18	7.18
4	0.18	7.36
5	0	7.36

2.3 DIBK-TBP 体系负载有机相的红外谱图

2.3.1 DIBK 浓度对负载有机相的影响

固定有机相中 TBP 的浓度, 以磺化煤油作稀释剂, 调节不同浓度的 DIBK 有机相采用相同的水相进

行萃取, 对负载有机相进行红外光谱分析, 考察红外光谱在 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的变化情况, 结果如图 5 所示。

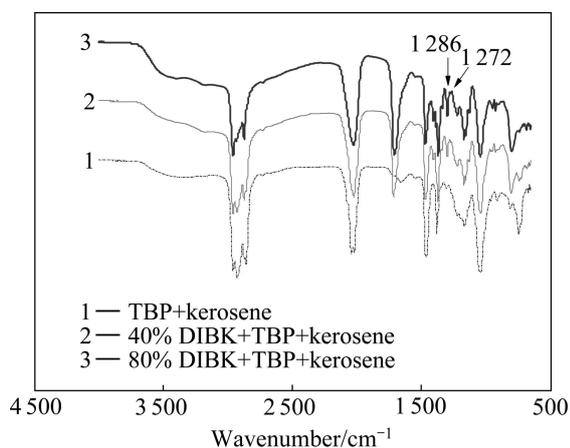


图 5 用不同浓度的 DIBK 萃取后负载有机相在 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱

Fig. 5 FT-IR spectra of loaded organic phase in range of $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ after being extracted with different concentrations of DIBK

$3\,450\text{ cm}^{-1}$ 附近未见明显的水峰, 说明萃合物不存在缔合水。 $2\,050\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为 $\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ 中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰, 说明 $-\text{SCN}$ 参与了萃合物的配位。随着 DIBK 浓度的增加, $1\,286\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{P}=\text{O}$ 振动吸收峰均逐渐增强, 而位于 $1\,272\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰强度未变, 说明 TBP 的 $\text{P}=\text{O}$ 键与锆铪配位且萃合物中磷氧基团的水化程度未变^[23]。

2.3.2 锆铪离子总浓度对负载有机相的影响

固定水相中其他条件, 将含有不同锆铪离子总浓度的水相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, 考察红外光谱在 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的变化情况, 结果如图 6 所示。

$3\,450\text{ cm}^{-1}$ 附近未见明显的水峰, 也说明萃合物不存在缔合水。随着锆铪浓度的增加, $2\,050\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的特征吸收峰强度增加, 但峰位没有发生明显的移动, 这表明 DIBK 和 TBP 与 $\text{Zr}(\text{Hf})(\text{SCN})_4$ 中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基团没有直接特殊作用。因助萃剂 TBP 的含量对锆铪的萃取有明显的影 响, 因此在萃取过程中 TBP 的 $\text{P}=\text{O}$ 基与 $\text{Zr}(\text{Hf})(\text{SCN})_4$ 的锆和铪直接配位。

2.4 锆铪萃合物的成键情况

由于 DIBK-TBP 体系对锆和铪协萃配合物的组成分别为 $\text{Zr}(\text{SCN})_4\cdot\text{TBP}\cdot\text{DIBK}$ 和 $\text{Hf}(\text{SCN})_4\cdot\text{TBP}\cdot\text{DIBK}$, 有 6 个配位体, 因此, 可能形成正八面体结构。因为

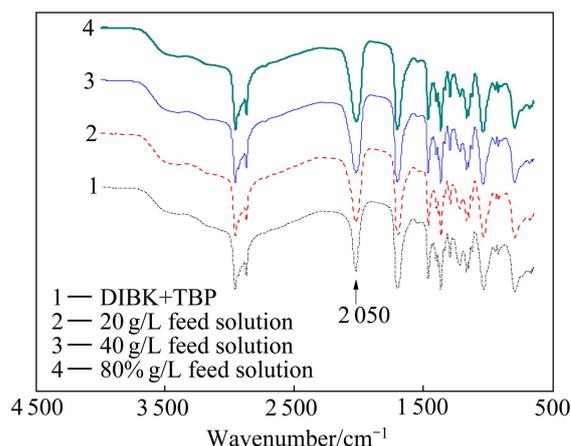


图 6 不同金属离子总浓度萃取后负载有机相在 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱

Fig. 6 FT-IR patterns loaded organic phase in range of $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ after being extracted with different concentrations of metal ions

稳定化能越低, 分子结构越稳定, 虽然相同金属和相同配位体的配离子的稳定性由大到小的顺序如下^[24]: 平面正方形、正八面体、正四面体, 但实际情况都是正八面体配离子更稳定(更常见)。这主要是由于正八面体配离子可以形成 6 个配位键, 而平面正方形只形成 4 个配位键, 总键能正八面体大于平面正方形。稳定化能与总键能相比, 是很少的一部分, 因而正八面体配离子更常见(稳定), 其可能的结构式如图 7 所示, 图中, R 为正丁基, R' 为异丁基。

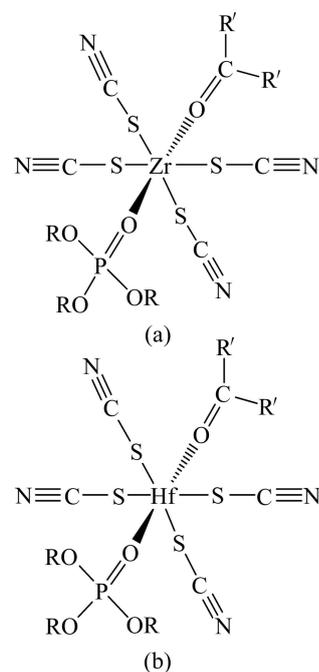


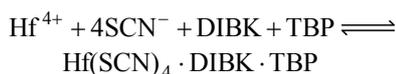
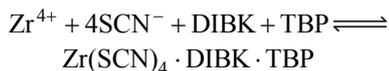
图 7 锆铪萃合物的可能结构图

Fig. 7 Structure chart of zirconium and hafnium extracted complexes: (a) Zr; (b) Hf

3 结论

1) DIBK-TBP 体系在 HSCN 介质中萃取分离锆铪时有协同萃取效应, 优先萃取铪, 有利于锆铪的分离。

2) DIBK-TBP 体系协同萃取配合物组成比(摩尔比) $n(\text{Zr}^{4+}(\text{Hf}^{4+})) : n(\text{TBP}) : n(\text{DIBK})$ 为 1:1:1, 其萃合物组成分别为 $\text{Zr}(\text{SCN})_4 \cdot \text{TBP} \cdot \text{DIBK}$ 和 $\text{Hf}(\text{SCN})_4 \cdot \text{TBP} \cdot \text{DIBK}$, 其萃取机理可以表示为



REFERENCES

- [1] 刘敏娉, 丁燕, 张泽光, 蔡挺. 锆与铪分离技术的研究现状及应用前景[J]. 广东有色金属学报, 2001, 11(2): 115-119.
LIU Min-pin, DING Yan, ZHANG Ze-guang, CAI Ting. Present research status of separation technologies and application prospects of Zr and Hf[J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 2001, 11(2): 115-119.
- [2] 张力. 锆铪分离的湿法工艺比较及分析[J]. 稀有金属快报, 2007, 26(1): 115-118.
ZHANG Li. Review and comparison for zirconium hafnium separation by wet extraction [J]. Rare Metals Letters, 2007, 26(1): 115-118.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] REDDY B R, KUMAR I R. Liquid-liquid extraction of tetravalent zirconium and hafnium from acidic chloride solutions using 2-hydroxy-5-nonylsalicyldehydroxime LIX 860N-IC[J]. Solvent Extraction Research and Development, 2006, 13: 37-49.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] FISCHER W, DEIERLING B, HEITSCH H, OTTO G, POHLMANN H P, PEINHARDT P K. The separation of zirconium and hafnium by liquid-liquid partition of their thiocyanates[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1966, 5: 15-23.
- [11] 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.
- [12] SABERYAN K, MEYSAMI A H, RASHCHI F, ZOLFONOU 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.
- [13] 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: 939-942.
- [14] 金天柱, 徐光宪. 无机物的络合萃取研究(III). 磷酸二丁酯和锆的络合常数及萃取机理[J]. 化学学报, 1975, 33(1): 61-70.
KING Tian-chu, XU Gang-xian. Extraction of inorganic species through complex formation (III). Extraction of zirconium by dibutyl phosphoric acid[J]. Acta Chimica Sinica, 1975, 33(1): 61-70.
- [15] 刘本耀, 钱和生, 李燕飞. 甲基膦酸二-(1-)-甲庚醋萃取硝酸锆的机理[J]. 核化学与放射化学, 1983, 5(3): 193-201.
LIU Ben-yao, QIAN He-sheng, LI Yan-fei. The mechanism of extraction of $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ with DMHMP[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 1983, 5(3): 193-201.
- [16] 汪泉发, 张振民. 石油亚砷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 & Metallurgy, 1990, 11(4): 317-325.
- [17] 杨利民, 王秋泉, 李明辉, 赵丰刚. 石油亚砷在盐酸-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] 徐光宪, 王文清, 吴瑾光, 高宏成, 施 鼎. 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.
- [19] 周 勇, 李登新. TBP-MIBK 协同萃取高硫高砷金精矿浸出液中的铁[J]. 矿冶工程, 2009, 29(1): 74-77.
- ZHOU Yong, LI Deng-xin. Extraction of Fe(III) from gold concentrate leachate containing high arsenic and sulphur by TBP-MIBK synergetic extraction[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(1): 74-77.
- [20] 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 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 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 Nd^{3+} and Sm^{3+} from sulfuric acid medium with D2EHPA-HEHEHP in kerosene[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(2): 366-371.
- [21] 熊炳昆, 温旺光, 杨新民, 李惠媛, 罗方承, 张 伟, 郭靖茂. 锆铪冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006, 1-204.
- XIONG Bing-kun, WEN Wang-guang, YANG Xin-ming, LI Hui-yuan, LUO Fang-cheng, ZHANG Wei, GUO Jing-mao. Zirconium and hafnium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 1-204.
- [22] 林振汉. 用甲基异丁基酮萃取分离锆铪的工艺评价[J]. 稀有金属快报, 2007, 6(1): 93-96.
- LIN Zhen-han. Extraction separation of zirconium and hafnium with methyl isobutyl ketone (MIBK)[J]. Rare Metals Letters, 2007, 6(1): 93-96.
- [23] 何 静, 黄 玲, 陈永明, 唐谟堂, 金胜明, 冯瑞姝, 吴胜男. 新型萃取剂 YORS 萃取 $Zn(II)-NH_3$ 配合物体系中的锌[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 687-693.
- HE Jing, HUANG Ling, CHEN Yong-ming, TANG Mo-tang, JIN Sheng-ming, FENG Rui-zhu, WU Sheng-nan. Solvent extraction of zinc from $Zn(II)-NH_3$ complex system by new extractant YORS[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(3): 687-693.
- [24] 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 龙怀中)