问题讨论

酸度对 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系萃取 Pr(Ⅲ)的机理影响

李剑虹[1,2]，张 兴[1]，常宏涛[2]，吴文远[2]
(1. 辽宁石油化工大学，辽宁 抚顺 113001；2. 东北大学，辽宁 沈阳 110004)

摘要：在 pH>1、0<pH≤1、pH≤0 三种不同 pH 条件下，采用原子吸收光谱测定 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系萃取 Pr 过程两相中的 Pr 浓度考察了酸度对 Pr 的分配比的影响，并对 P_{204} + 煤油体系以及 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系负载 Pr 有机相进行了红外光谱测试分析，以探讨酸度对 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系萃取 Pr(Ⅲ)的机理影响。研究结果表明：当 pH>1 时，萃取过程的实质是 Pr 离子与 P-OH 置换，遵循阳离子交换机制；0<pH≤1 时，P=O 基团与 P-OH 基团同时参与了 Pr 的配合作用，其配合机制为阳离子交换机制和溶剂化配合双重机制，该机制增强了对 Pr 的萃取能力，使萃取容量提高；pH≤0 时，萃取过程是由 P=O 基团与 P-OH 基团同时参加的配合反应，但是 P=O 基团占主要优势。

关键词：P_{204}-HCl-H_3AOH；酸度；Pr(Ⅲ)；萃取机理
中图分类号：O62 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6532(2010)02-0046-04

1 引 言

P_{204}作为萃取剂萃取稀土元素以及其他金属离子已经被广泛应用于现代工业生产中，广大学者对其萃取机理也进行了大量研究[1~5]，但仅限于无配合剂存在的条件下。基于配合剂在萃取体系中的作用，尽管有少数学者研究了水相中存在 DTPA、EDTA 和醋酸等配合剂存在条件下 P_{204} 萃取分离稀土的条件[6~9]，但都没有对其机理进行探讨。本文在 pH>1、0<pH≤1、pH≤0 三种不同 pH 条件下，采用原子吸收光谱测定 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系萃取 Pr(Ⅲ)过程两相中的 Pr 浓度考察了酸度对 Pr 的分配比的影响，并通过红外光谱测试分析 P_{204} + 煤油体系以及 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系负载 Pr 有机基团特征峰频率和相对强度的变化探讨了酸度对 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系萃取 Pr 的机理影响。

2 酸度对 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系萃取 Pr(Ⅲ)的影响

2.1 研究条件

在稀土浓度为 0.05mol/L、P_{204}浓度为 1.0mol/L，分别在 pH>1、0<pH≤1、pH≤0 条件下，对 Pr 与柠檬酸比例为 1:1、1:2、1:4、1:5 时通过原子吸收光谱测定 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系萃取 Pr(Ⅲ)过程两相中 Pr 的浓度，进而得出 Pr 分配比 D_{Pr}。

在稀土浓度为 0.05mol/L，P_{204}浓度为 0.6mol/L，Pr 与柠檬酸比例为 1:5，pH 值分别为 1.521、1.019、-0.732 条件下，利用 Perkin-Elmer 公司生产

ring mixed material, a specialized experimental research was carried out. Through a series of mini-pelletize experiments, the technical-economical indexes of the pelletizability, the strength of mini-pellet, the burst temperture, and others were examined, and satisfactory test results have been acquired. Moreover, a new way for rational utilization of these renewable resources was also found.

Key words: Dust; Mini-pelletize; Sintering; Reutilization

收稿日期：2009-09-21
作者简介：李剑虹(1978-)，女，辽宁石油化工大学讲师。东北大学在读博士生，研究方向为有色金属冶金。

万方数据

的SGX型傅立叶变换红外光谱仪对 P_{204} + 煤油体系以及 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系负载 Pr 的有机相进行红外光谱测试。

2.2　研究结果与讨论

将 lgD_{Pr} 对 pH 作关系曲线，经最小二乘法处理得到 lgD_{Pr} 与 pH 的数学关系式，式中相关系数 R 值越接近 1 则相关度越高。

通过对 P_{204} + 煤油体系以及 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系负载 Pr 的有机相进行红外光谱测试，可进一步确定 P_{204}-HCl-H_3AOH 对 Pr 的萃取机理。

2.2.1　pH > 1 条件下的影响

lgD_{Pr} 与 pH 的数学关系式如下：

RE: H_3AOH = 1:1　$lgD_{Pr1} = -2.24 + 2.98pH$　R = 0.99

RE: H_3AOH = 1:2　$lgD_{Pr2} = -2.26 + 3.00pH$　R = 0.98

RE: H_3AOH = 1:4　$lgD_{Pr3} = -2.29 + 3.01pH$　R = 0.98

RE: H_3AOH = 1:5　$lgD_{Pr4} = -2.29 + 3.05pH$　R = 0.98

对上述方程取平均值得 $lgD_1 = -2.27 + 3.01pH$，说明 pH > 1 条件下的 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系萃取 Pr 过程中，萃取反应是按照阳离子交换机制进行的，并且每萃取一个 Pr 离子释放出 3 个氢离子。

P_{204} + 煤油体系以及 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系负载 Pr 有机相的 FT - IR 图及各基团特征峰频率与相对强度值见图 1、表 1 和表 2。由图 1 及表中数据可知：(1) P - OH 基团的特征峰频率在 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系负载 Pr 后转变为 P - O→RE，其基团特征峰较 P - OH 向高波数偏移且相对强度增大。这是由于 P - O→RE 的生成使 P - O 键的电子云密度降低，键的强度削弱，从而导致其振动频率下降。同时由于 Pr 离子与 P - O 基团的配位改变了萃取剂阴离子的对称性，P - O 键的偶极矩发生变化，导致特征峰相对强度增大。(2) P_{204}-HCl-H_3AOH 体系负载 Pr 后基团 P = O 的特征峰低波数发生偏移，这是因为 P - O→RE 配位键的形成消弱了 P = O 基团的电子云。(3) P_{204} 二聚体中氢键的特征峰频率在 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系负载 Pr 后向高波数偏移，且相对强度有所降低。这是由于 P - O→RE 配位键的生成削弱了氢键的电子云，同时柠檬酸的存在阻碍了 P_{204} 二聚体的形成而促进单体 P_{204} 对 Pr 的萃取，进而使萃取容量提高。

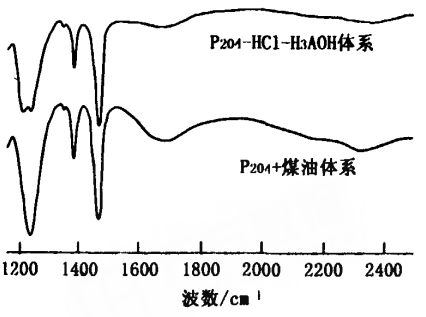

图 1　pH > 1 时不同体系负载 Pr 有机相的 FT - IR 图

2.2.2　0 < pH ≤ 1 条件下的影响

lgD_{Pr} 与 pH 的数学关系式如下：

RE: H_3AOH = 1:1　$lgD_{Pr5} = 0.19 + 0.89pH$　R = 0.99

RE: H_3AOH = 1:2　$lgD_{Pr6} = 0.20 + 0.91pH$　R = 0.98

RE: H_3AOH = 1:4　$lgD_{Pr7} = 0.21 + 0.92pH$　R = 0.98

RE: H_3AOH = 1:5　$lgD_{Pr8} = 0.25 + 0.96pH$　R = 0.97

对上述方程取平均值得 $lgD_2 = 0.22 + 0.92pH$，由于其斜率接近 1，推测 0 < pH ≤ 1 条件下萃取机理与 pH > 1 时的萃取机理不同，即酸度增加时萃取机理可能发生了变化。

P_{204} + 煤油体系以及 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系负载 Pr 有机相的 FT - IR 图及各基团特征峰频率与相对强度值见图 2、表 1 和表 2。由图 2 及表中数据可知：(1) P_{204}-HCl-H_3AOH 体系负载 Pr 后，出现了双峰现象。除了在波数为 1231 cm^{-1} 处出现了未参与配位的 P = O 特征峰，还在其低波数处出现了一个相对强度较高的新特征峰，该特征峰表征的是 Pr 与 P = O 发生了配合作用形成 P = O→RE 配合物。(2) P = O→RE 特征峰的偏移程度随着酸度的降低而增大。这是由于中性配合萃取体系中磷氧萃取剂发生反应的官能团为 P = O 基团，在萃取时它与中性稀土盐 PrXn 生成萃合物是通过氧原子上的孤对电子生成配位键 O → Pr[10]。由于在 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系中 P = O 基团发生明显的变化，并且在该酸度下 P - OH 基团的偏移程度比 pH > 1 条件下小，由此推测萃取中存在中性配合萃取（即溶剂化

万方数据

作用)。(3)有机相 P_{204} 中二聚体的数量减少同时生成单体,P - OH—O = P 二聚体氢键的位移变大且相对强度减小,且这种变化较 pH > 1 条件下更明显。这也说明了萃取过程中存在阳离子交换反应和类似于中性萃取体系的溶剂化萃取反应。并且这种溶剂化萃取反应物是逐渐产生的,即阳离子交换萃取和溶剂化萃取两种反应机理是逐渐过渡。

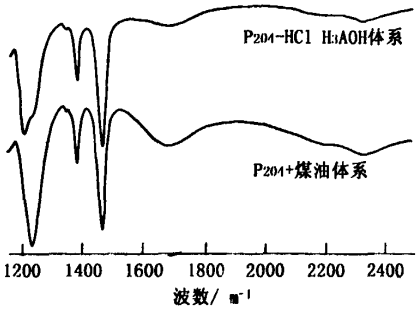

图 2 0 < pH ≤ 1 时不同体系负载 Pr 有机相的 FT - IR 图

上述分析说明,当 0 < pH ≤ 1 时,P_{204}-HCl-H_3AOH 体系萃取 Pr 的萃取机理发生了变化,萃取的过程为 P = O 基团中 O 原子与 Pr 配位以及 P - OH 基团中 H 原子与 Pr 交换的双重配合机制。

2.2.3 pH ≤ 0 条件

lgD_{Pr} 与 pH 的数学关系式如下:

RE: H_3AOH = 1∶1 $lgD_{Pr9} = 0.23 - 0.32pH + 2.91pH^2$ R = 0.99

RE: H_3AOH = 1∶2 $lgD_{Pr10} = 0.23 - 0.26pH + 2.93pH^2$ R = 0.98

RE: H_3AOH = 1∶4 $lgD_{Pr11} = 0.23 - 0.22pH + 2.93pH^2$ R = 0.98

RE: H_3AOH = 1∶5 $lgD_{Pr12} = 0.23 - 0.11pH + 2.75pH^2$ R = 0.97

由上述 lgD_{Pr} 与 pH 的数学关系式可以看出,lgD_{Pr} 与 pH 不再呈线性关系,而是呈抛物线型关系,说明随着酸度的增加萃取机理确实发生了变化。

P_{204} + 煤油体系以及 P_{204}-HCl-H_3AOH 体系负载 Pr 有机相的 FT - IR 图及各基团特征峰频率与相对强度值见图 3、表 1 和表 2。由图 3 及表中数据可知:水相酸度更高时,阳离子交换反应随水相酸度的升高到抑制,尽管此时萃取过程是由基团 P = O 与基团 P - OH 共同完成的,但基团 P = O 与 Pr 的配合作用占主要优势。另外,在高酸度下,P_{204}-HCl-H_3AOH 体系负载 Pr 后使得生成的基团 P = O→RE 的特征峰频率偏移程度及相对强度的变化更大,基团 P - O 的特征峰频率偏移程度和相对强度变化相对较小。说明 pH ≤ 0 时,绝大多数基团 P = O 进行了萃取反应生成 P = O→RE 基团,其萃取机制与 0 < pH ≤ 1 条件基本相同,但以基团 P = O 与 Pr 的配合反应为主。

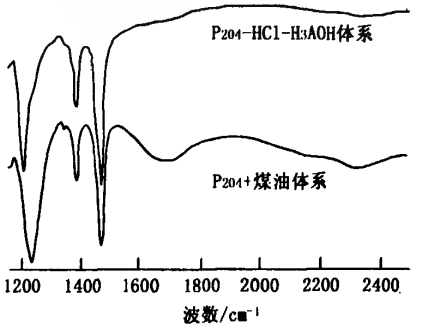

图 3 pH ≤ 0 时不同体系负载 Pr 有机相的 FT - IR 图

表 1 各基团特征峰的频率/cm^{-1}

基团	P_{204} + 煤油	P_{204}-HCl-H_3AOH 负载 Pr		
		pH > 1	0 < pH ≤ 1	pH ≤ 0
P - O→RE	(P - OH)2316	2332	2324	2318
P = O→RE	(P = O)1231	1218	1209	1203
氢键	1671	1674	1678	1680

表 2 各基团特征峰的相对强度/(I/I_{1379})

基团	P_{204} + 煤油	P_{204}-HCl-H_3AOH 负载 Pr		
		pH > 1	0 < pH ≤ 1	pH ≤ 0
P - O→RE	(P - OH)0.9500	1.8384	1.4217	1.0912
P = O→RE	(P = O)1.6178	1.8561	2.0358	2.3107
氢键	1.2402	1.2328	1.2188	1.0153

3 结 论

研究结果表明:当 pH > 1 时,萃取过程的实质是 Pr 离子与 P - OH 置换,遵循阳离子交换机制;当 0 < pH ≤ 1 时,萃取过程较为复杂,柠檬酸的存在阻碍了 P_{204} 二聚体的形成,萃取过程中 P = O 基团与 P - OH 基团同时参与了与 Pr 的配合作用,其配合机制为阳离子交换机制和溶剂化配合双重机制,该机制增强了对 Pr 的萃取能力,使萃取容量提高;当 pH

万方数据

≤0 时，萃取过程是由 P=O 基团与 P-OH 基团同时参加的配合反应，但是 P=O 基团占主要优势。

参考文献：

[1]闫英桃，刘健. HDEHP-乙酸丁酯有机相萃取硫脲金的研究[J]. 湿法冶金，1997，(63)：8~11.

[2]谢安建，沈玉华. 不同状态 HDEHP 和 DMHPA 的 FTIR 光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析，1997，17(5)：64~66.

[3]姚淑心，王笃金，翁诗甫，等. 皂化酸性磷酸酯萃取稀土离子过程中有机相的 FTIR 光谱表征[J]. 高等学校化学学报，1995，(16)：1664~1668.

[4]周乃扶，吴瑾光，俞致健，等. 稀土与酸性萃取剂形成的溶液聚集态结构[J]. 中国科学(B辑)，1997，27(3)：235~240.

[5]田彦文，翟玉春，翟秀静，等. P_{204}盐酸体系萃取钪的基础研究[J]. 东北大学学报(自然科学版)，1998，19(2)：162~164.

[6]Sun X B，Wang J P，Li D Q. Synergistic extraction of rare earths by mixeture of bis(2，4，4-trimethylpentyl) phosphinic acid and Sec-nonylphenoxy acetic acid[J]. Separation and Purification Technology，2006，50：30~34.

[7]Palma L D. Ferrantelli P，Merli C，et al. Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions[J]. Journal of Talanta，2003，B103：153~168.

[8]Sun X B，Wang J P，Li D Q. Selective separation of yttrium by CA-100 in the presence of a complexing agent[J]. Journal of Alloys and Compounds，2006，408-412：999~1002.

[9]Wang Y G，Xiong Y，Meng S L，et al. Separation of yttrium from heavy lanthanide by CA-100 using the complexing agent[J]. Journal of Talanta，2004，A102：239~243.

[10]徐光宪，袁承业. 稀土的溶剂萃取[M]. 北京：科学出版社，1987.

Effect of Acidity on Extraction Mechanism of Pr in the P_{204}-HCl-H_3AOH Extraction System

LI Jian-hong[1,2]，ZHANG Xing[1]，CHANG Hong-tao[2]，WU Wen-yuan[2]

(1. Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology，Fushun，Liaoning，China

2. Northeastern University，Shengyang，Liaoning，China)

Abstract：Under the conditions of pH>1，0<pH≤1 and pH≤0，the effects of acidity on distribution coefficient of Pr in the P_{204}-HCl-H_3AOH extraction system were examined by ABS(atomic absorption spectroscopy method). The P_{204}+kerosene system and the organic phase loading Pr in the P_{204}-HCl-H_3AOH extraction system were also analysed by FT-IR(Fourier transfrom infrared spectroscopy method) to examine the effect of acidity on extraction mechanism of Pr(Ⅲ) in the P_{204}-HCl-H_3AOH extraction system. The results showed that under the condition of pH>1，the essence of extraction process is a displacement reaction between Pr ion and P-OH，and the extraction process abide by cation exchange mechanism. In the range of 0<pH≤1，both the groups of P=O and P-OH are simultaneously involved in complex reaction with Pr，and the extraction mechanism is a dual mechanism theory of cation exchange mechanism and solvation complex mechanism，which can increase the extraction capacity of Pr. When the pH is ≤0，Both the groups of P=O(that is dominating in the process) and P-OH simultaneously take part in the complex reaction.

Key words：P_{204}-HCl-H_3AOH system；Acidity；Pr(Ⅲ)；Extraction mechanism

欢迎订阅　欢迎投稿　欢迎刊登广告

万方数据