

二 (2-乙基己基) 磷酸 (D2EHPA) 萃取 Fe^{3+} 的萃合物结构*

马 宏 瑞 张 蕾** 李 冬 雪 孙 永 会

(陕西科技大学资源与环境学院, 西安, 710021)

摘 要 以分离制革污泥淋滤液中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 为背景, 研究了二 (2-乙基己基) 磷酸 (D2EHPA) 分别从氯化物和硫酸盐介质中萃取 Fe^{3+} 的效率, 并应用配位化学理论结合 M NTEQ 程序, 推测了可能的萃合物结构, 讨论了 D2EHPA 浓度、溶液 pH、溶液中阴离子对萃合物结构的影响. 结果表明, 在低 Cl^- 浓度介质中, 萃合物结构为 $\text{FeA}_3(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})$. 在高 Cl^- 浓度介质中, 萃合物结构为 $\text{FeClA}_2(\text{HA})_3$. 在 SO_4^{2-} 介质中, 萃合物结构为 $\text{FeSO}_4\text{A}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 $\text{Fe}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2\text{A}(\text{HA})_2$.
关键词 络合萃取, Fe^{3+} , 磷酸二 (2-乙基己基) 酯, 萃合物结构.

二 (2-乙基己基) 磷酸 (D2EHPA) 已被广泛应用于萃取含 Fe^{3+} 的工业废水处理中^[1-4]. 制革污泥淋滤液中有大量的 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} , 只有有效分离后才能进行回用. 有机磷萃取技术在湿法冶金分离、重金属回收方面已有诸多应用^[5]. 目前已有研究针对制革污泥淋滤液中 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的分离, 提出了二 (2-乙基己基) 磷酸 (D2EHPA) 萃取分离 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的适宜条件^[6-7]. 但由于淋滤液中大量 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的溢出, 对萃取和反萃效率产生了显著的影响. 为此, 有必要对这两种阴离子存在下的萃取机制进行研究.

Fe^{3+} 在水溶液中一般以水合离子的形式存在, 对于与 Fe^{3+} 构成的配合物, 阴离子的取代顺序为 $\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{O}$, 即位于前面的配位体可以取代它后面的配位体. 萃取反应的实质就是 D2EHPA 取代 Fe^{3+} 在水相中存在的配位体的取代反应, 取代配位体的种类和取代的量与萃取剂浓度、水相中金属与配体的络合常数以及 pH 值等因素有关^[8]. 均一型水合离子 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和混配型配合离子一般都存在反位效应. 反位效应是指在混配型配合物内界, 配位体和中心离子形成的键, 往往受到处于反位 (即对位) 不同配体的影响而减弱或松弛而影响取代速度. 这种处于对位的配体的键被减弱或松弛的能力 (反位影响) 大小不一, 受很多因素的影响. 通常阴离子的反位效应顺序为 $\text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{CD}_4^-$, 其大致与极化能力次序相当.

本文利用配位理论和 M NTEQ 软件, 分析了 SO_4^{2-} 、 Cl^- 以及 OH^- 对 Fe^{3+} 的络合作用. 并且结合实验得到 D2EHPA 萃取 Fe^{3+} 的萃合物结构, 为处理含铁的不同阴离子废水选取适合的萃取剂提供理论依据.

1 实验部分

1.1 溶液制备

采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 配成 Fe^{3+} 浓度为 500mg L^{-1} 溶液. 实验有机相, 二 (2-乙基己基) 磷酸 (D2EHPA)-正己烷.

1.2 萃取方法和萃合物结构分析

用 D2EHPA 萃取剂萃取分离 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} , 主要是通过 D2EHPA 最大限度地把 Fe^{3+} 萃取到有机相中, 同时大部分的 Cr^{3+} 留在水相中, 达到分离的目的. 将体积比为 1:1 有机相和水相置于分液漏斗中, 室温下剧烈振荡 5 min 后静置分相, 调节 pH 值, 再振荡 5 min 至两相达到萃取平衡. 从萃余水相取样分析其中 Fe^{3+} 的浓度, 有机相中的金属离子浓度以差减法求出. 将获得参数输入 M NTEQ 程序, 分析溶液中 Fe^{3+} 的分布形态, 进而推出萃合物的结构式.

2010 年 1 月 25 日收稿.
* 浙江省重大科技攻关项目 (2004 C 11004); 陕西科技大学研究生创新基金资助.
* * 通讯联系人, Tel 15929776913 E-mail ldk-33@ 163. com

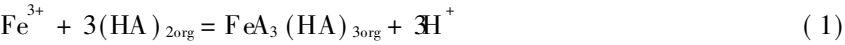
1.3 测定方法

溶液的 pH 值用 HHS-25 数显 pH 计标定, 水相中 Fe³⁺ 的浓度由 AA320 原子吸收分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 较低 Cl⁻ 浓度下的萃取

D2EHPA 在正己烷溶剂中以多种聚合方式存在, 其中以二聚和多聚分子为主。并且在苯或煤油等非极性溶剂中主要以二聚形式 H₂A₂ 存在, 因此假设萃取剂中二(2-乙基己基)磷酸为二聚体, 反应式如下:



$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + \frac{(m+n)}{2} \lg [(\text{HA})_2] + m \text{pH} \tag{2}$$

式中, A 为二(2-乙基己基)磷酸盐, HA 为二(2-乙基己基)磷酸, D 为分配比, K_{ex} 为萃取平衡常数, org 代表有机相。

图 1 中给出的是萃取剂浓度分别为 0.2 mol·L⁻¹ 和 0.05 mol·L⁻¹, 水相中 Cl⁻ 浓度 0.0267 mol·L⁻¹ 时, pH 值与分配系数的关系。当萃取剂浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 时, 图中直线的斜率为 3, 这说明 Fe³⁺ 通过置换 3 个 H⁺ 形成萃合物。当萃取剂浓度为 0.05 mol·L⁻¹ 时, 图中直线的斜率为 2.5, 这说明形成的萃合物结构至少有两种, 一个是通过置换 3 个 H⁺ 形成的, 另一个是通过置换 2 个 H⁺ 形成的。这时表明, 有一个 OH⁻ 存在于萃合物的结构中。综上所述, m 值分别为 2 和 3。图 2 给出的是在 pH 值分别为 1.68 和 1.31 时, 萃取剂浓度和分配系数的关系。由图 2 可得直线斜率为 2.5。根据以上结果及式 (2), 得到 m + n 值为 5, n 值为 3 和 2。

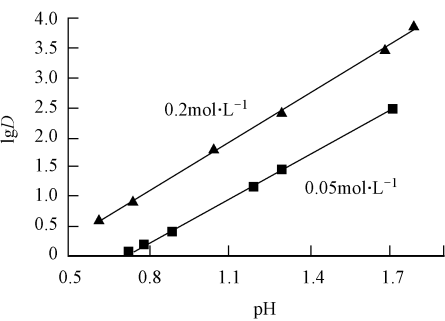


图 1 pH 对分配系数的影响
Fig 1 Effect of pH on lgD

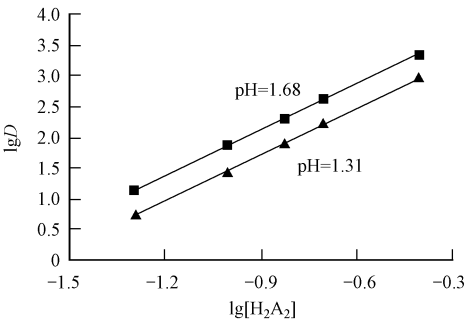
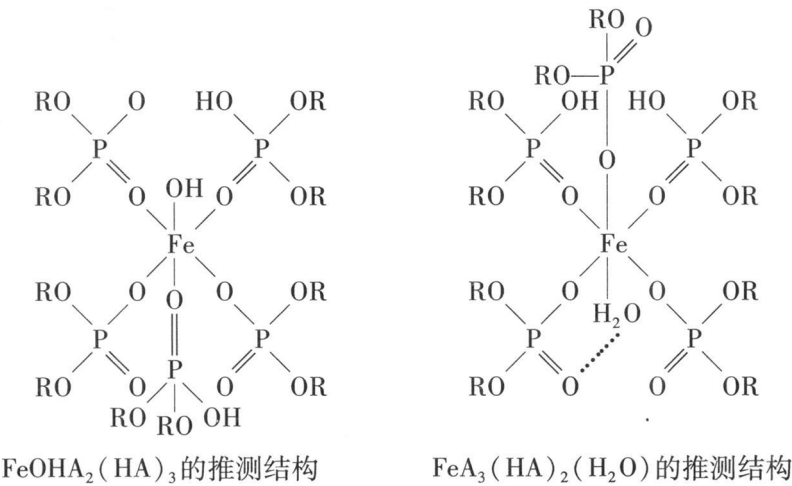


图 2 萃取剂浓度对分配系数的影响
Fig 2 Effect of extractant concentration on lgD

在 Cl⁻ 浓度较低的溶液中, Fe³⁺ 在溶液中的存在形式为 Fe³⁺ 和 FeOH²⁺ (省略了 H₂O)^[9]. 萃合物可能的结构是 FeOHA₂(HA)₃ 和 FeA₃(HA)₂, 其推测的结构式如下:



根据配位饱和原理 (若配合物中心离子未达到最高配位数, 当有其它配体存在时, 其它配体很容易加上去, 形成更稳定的配合物), $\text{FeA}_3(\text{HA})_2$ 可能以 $\text{FeA}_3(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})$ 的形式存在. 其中萃合物中的 H_2O 可能和 D2EHPA 形成氢键, 将 H_2O 包围在萃合物内, 一起萃取到有机相中. 所以, 在较低 Cl^- 浓度存在的情况下, 萃合物的结构与溶液中 Cl^- 无关. 这与 Biswas 的研究结果一致^[10].

2.2 较高 Cl^- 浓度下的萃取

萃取反应中 Fe^{3+} 的 $\lg D$ 随 pH 值的变化如图 3 所示. 萃取剂浓度分别为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 直线的斜率为 2. 结合式 (2) 可以得到 m 值为 2. 为了使萃合物的电荷呈中性, 至少还有一个阴离子在萃合物的结构中.

图 4 为 Fe^{3+} 的 $\lg D$ 和萃取剂浓度的关系. 在 pH 值分别为 1.62 和 2.1 的情况下, 斜率都是 2.5. 因此 m 、 n 之和为 5, 而 m 为 2, 则 n 值为 3.

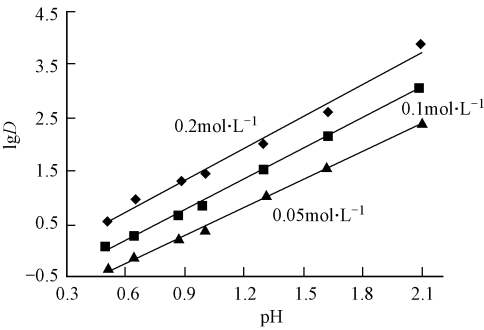


图 3 pH 对分配系数的影响
Fig. 3 Effect of pH on $\lg D$

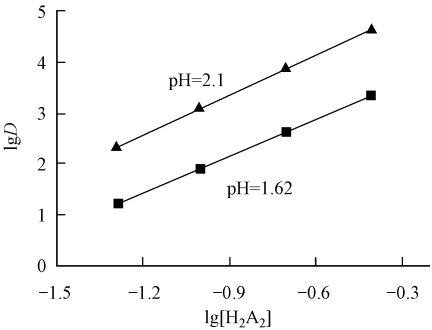


图 4 萃取剂浓度对分配系数的影响
Fig. 4 Effect of extractant concentration on $\lg D$

由图 5(a)可以看出在 Cl^- 浓度很高时, 对 Fe^{3+} 的分配系数也存在一定影响. 应用 MNTAQ 程序得到 Fe^{3+} 在水相中各种离子形态的分布如图 5(b) 所示 (省略了 H_2O).

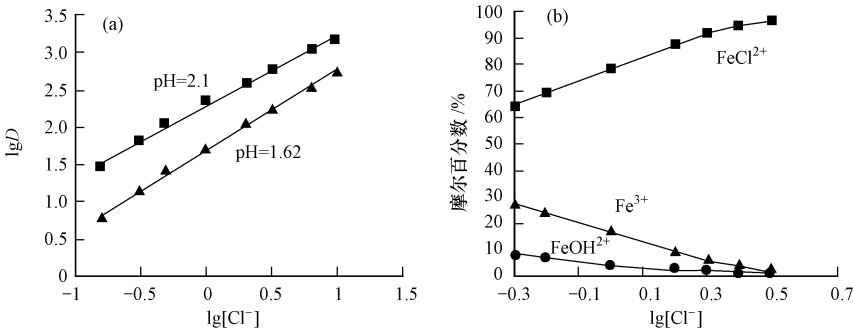


图 5 Cl^- 浓度对分配系数 (a) 和 Fe^{3+} 在水相中的离子形态 (b) 的影响
Fig. 5 Effect of Cl^- concentration on $\lg D$ and on the speciation of Fe^{3+} in water

由图 5(b) 可以看出, 在实验条件下, Cl^- 浓度升高时, Fe^{3+} 主要以 FeCl^{2+} 的形式存在, 结合实验结果, 根据电中性原理, 反应式 (1) 可以写为:

假设: $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{总}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeCl}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}](1 + \beta_1[\text{Cl}^-]) \approx [\text{Fe}^{3+}]_{\text{水}}$

$$\text{Fe}^{3+} + x\text{Cl}^- + \frac{m+n}{2}(\text{HA})_{2\text{org}} = \text{FeCl}_x\text{A}_m(\text{HA})_n + m\text{H}^+ \tag{3}$$

$$K_e = \frac{[\text{FeCl}_x\text{A}_m(\text{HA})_n]_{\text{org}}[\text{H}^+]^m}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]^x[(\text{HA})_2]^{\frac{(m+n)}{2}}} \tag{4}$$

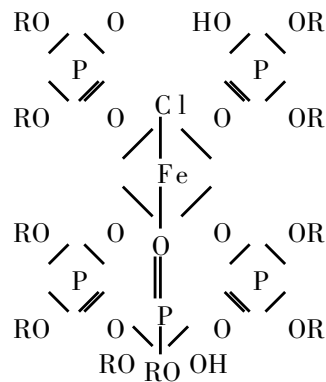
$$D = \frac{[\text{FeCl}_x\text{A}_m(\text{HA})_n]_{\text{org}}}{[\text{Fe}^{3+}]} \tag{5}$$

$$K_{ex} = D \frac{[H^+]^m}{[Cl]^x [(HA)_2]^{\frac{(m+n)}{2}}} \tag{6}$$

$$\lg K_{ex} = \lg D + m \lg [H^+] - x \lg [Cl] - \frac{(m+n)}{2} \lg [(HA)_2] \tag{7}$$

$$\lg D = \lg K_{ex} + m \text{pH} + x \lg [Cl] + \frac{(m+n)}{2} \lg [(HA)_2] \tag{8}$$

由图 5(a)可得到 pH 值为 1.62和 2.1的直线斜率为 1.所以,萃合物的结构可能为 FeClA₂(HA)₃.



FeClA₂(HA)₃的推测结构

综上所述可以看出,溶液中 Cl⁻浓度和分配比 D 的对数存在直线关系, Cl⁻浓度越高,分配比越大.并且 Cl⁻浓度的高低也对萃合物结构产生影响:在 Cl⁻浓度较低的溶液中, Fe³⁺在溶液中的存在形式为 Fe³⁺和 FeOH²⁺(省略了 H₂O),萃合物可能的结构是 FeOHA₂(HA)₃和 FeA₃(HA)₂. Cl⁻的浓度较高时, Fe³⁺以 Fe³⁺-Cl⁻络合物的形态参加反应,对萃取反应影响较大. Cl⁻浓度也对 Fe³⁺的分配系数产生影响,且由于 Cl⁻的反位效应最强,所以萃取反应速度最快.在实验条件下, Fe³⁺主要以 FeCl²⁺的形式存在,萃合物的结构可能为 FeClA₂(HA)₃.

2.3 SO₄²⁻对Fe³⁺-D2EHPA萃合物结构的影响

图 6为萃取剂浓度分别为 0.3mol·L⁻¹和 0.6mol·L⁻¹时, pH 值和分配系数的关系.直线斜率为 1,由式(2)的结果,得到 m 值为 1.并且对萃取剂浓度和分配系数作图,如图 7所示,在 pH 值分别为 1和 1.78时,直线斜率均为 1.5.由式(5)得 m, n之和为 3.所以 n值为 2.

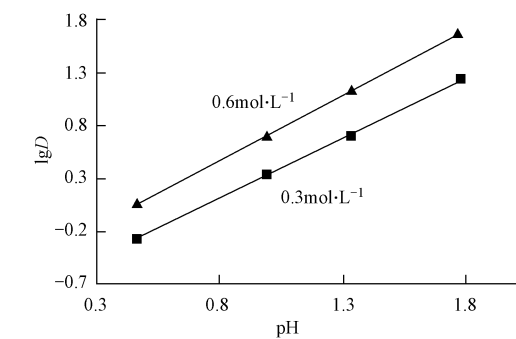


图 6 pH 对分配系数的影响
Fig. 6 Effect of pH on lgD

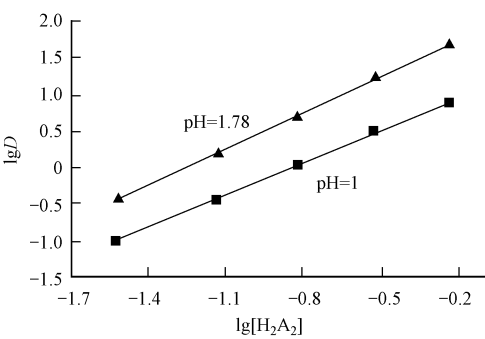
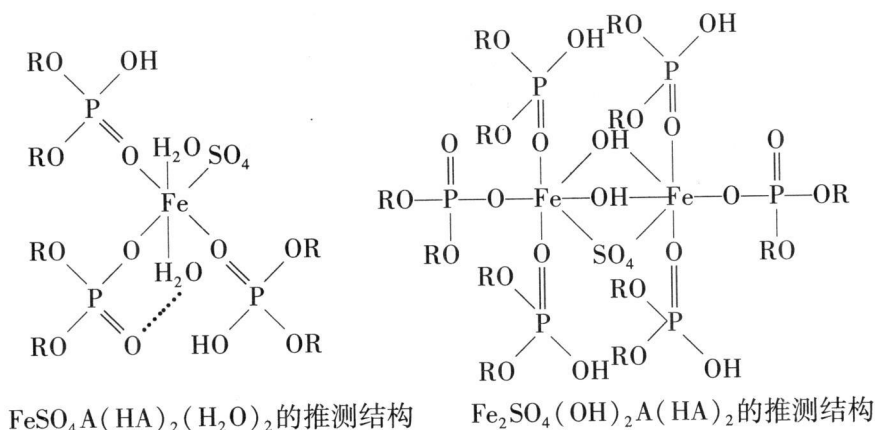


图 7 萃取剂浓度对分配系数的影响
Fig. 7 Effect of extractant concentration on lgD

Fe³⁺在含有 SO₄²⁻的溶液水相中的存在形式主要有 [FeSO₄]⁺和 [Fe₂(OH)₂SO₄]²⁺等,萃合物可能的结构为 FeSO₄A(HA)₂(H₂O)₂和 Fe₂SO₄(OH)₂A(HA)₂.萃合物分子中的 H₂O与 D2EHPA形成氢键,将 H₂O包围在萃合物内,一起萃取到有机相中.



3 结论

(1) 与 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 OH^- 对位的 H_2O 分子由于反位影响和反位效应, 处于较松弛和不稳定状态, 因而不如其它 H_2O 分子稳定, 易被极化能力和配位能力比它强的配体所取代. 萃取剂分子 (D2EHPA) 优先取代配合物中的水分子, 再取代络合更紧密的阴离子, 形成萃合物. 萃合物结构同铁离子和阴离子的络合常数、萃取剂浓度以及 pH 值等因素有关.

(2) 在 Cl^- 介质中, 在 Cl^- 浓度较低时, 并不参加反应. 只有 Cl^- 浓度升高后, 才会对萃取反应有影响. 以 Fe^{3+} - Cl^- 络合物形态参加反应, 对萃取反应影响较大. 且由于 Cl^- 的反位效应最强, 所以萃取反应速度最快.

(3) 在 SO_4^{2-} 介质中, 因为 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 存在较强的络合作用, 因此在萃取剂浓度较低的情况下, 萃取剂分子不能完全取代配合物中的 SO_4^{2-} .

(4) M NTEQ 软件可以较好地解释 D2EHPA 在 Cl^- 溶液中萃取 Fe^{3+} 的萃合物结构. 但不能很好地解释在 SO_4^{2-} 的溶液中的萃取, 因为 Fe^{3+} 在含有 SO_4^{2-} 的溶液中通常以碱式硫酸铁的形式存在, 但软件中给出的只是单一的硫酸铁和羟基铁离子. 所以萃合物具体结构组成还要通过实验方法和配位理论得出.

参 考 文 献

- [1] Sajji J K, Prasada R T. Solvent extraction of tetravalent titanium from acidic chloride solutions by 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester[J]. Hydrometallurgy, 1999, 53: 245-253
- [2] Principe F, Demopoulos G P. Comparative study of iron (III) separation from zinc sulphate sulphuric acid solutions using the organophosphorus extractants OPAP and D2EHPA Part I: Extraction[J]. Hydrometallurgy, 2004, 74: 93-102
- [3] Devi N B. Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272[J]. Hydrometallurgy, 2000, 54: 117-131
- [4] 杨勇. 磺酰胺类萃取剂对锌、铜的萃取性能[J]. 同济大学学报, 1997, 25(1): 61-64
- [5] Silva J E. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2005, 120: 113-118
- [6] 马宏瑞, 李冬雪, 石季峰, 等. 有机磷萃取分离制革污泥淋滤液中 Cr 和 Fe[J]. 环境化学, 2007, 26(4): 508-511
- [7] 马宏瑞, 李冬雪. 有机磷和十二胺对制革废液中 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的萃取分离研究[J]. 环境工程, 2007, 25(4): 91-93
- [8] Michael X, Yu Shuqin. Kinetics of iron (III) extraction with primary amine and TBP using a modified rotating diffusion cell[J]. Hydrometallurgy, 1996, 41: 55-70
- [9] Sajji J, Prasada R T. Extraction of iron (III) from acidic chloride solutions by Cyanex 923[J]. Hydrometallurgy, 1998, 49: 289-296
- [10] Biswas R K. Solvent extraction of Fe^{3+} from chloride solution by D2EHPA in kerosene[J]. Hydrometallurgy, 1998, 50: 153-168

STRUCTURE OF Fe^{3+} COMPLEXES FORMED WITH
D2EHPA EXTRACTANT

MA Hongrui ZHANG Lei LIDongxue SUN Yonghui

(College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT

In the context of separating Fe^{3+} and Cr^{3+} in the tannery sludge leachate, extraction of Fe(III) from chloride and sulfate solution was investigated using extractant bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA). The coordination chemistry theory and M NTEQ procedure were applied to study the possible structures of the extracted complexes. The effect of the D2EHPA concentration in organic phase, pH, and anion in aqueous phase on the extraction species structure was discussed. The results showed that at low and the high concentrations of Cl^- , the structure of extracted species was proposed to be $\text{FeA}_3(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{FeCA}_2(\text{HA})_3$, respectively. Two possible structures were put forward as $\text{FeSO}_4\text{A}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{Fe}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2\text{A}(\text{HA})_2$ in sulfate solution.

Keywords extraction, iron, bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid, complexes structure

霍尼韦尔新型低全球变暖潜值泡沫发泡剂和
喷雾剂获美国环保署认可

2011年 1月 31日, 霍尼韦尔公司于美国新泽西州莫里斯镇宣布, 公司具有低全球变暖潜值 (GWP) 的新型产品 HFO-1234ze 已获美国环保署批准, 可用于泡沫和喷雾剂用途。

该新产品氢氟烯烃 HFO-1234ze 不易燃、不消耗臭氧, 全球变暖潜值 (GWP) 为 6。在喷雾剂应用、挤出聚苯乙烯板、硬质聚氨酯泡沫、单组分及双组分泡沫隔热剂及密封剂中, HFO-1234ze 可代替 HFC-134a (GWP 为 1,430) 和 HFC-152a (GWP 为 142)。

2010年年初, 霍尼韦尔发布了另一种用于汽车空调的低 GWP 产品 HFO-1234yf。氟碳化合物技术在制冷和隔热应用中表现出的卓越能效将使社会受益。通过降低燃料消耗, 氟碳化合物技术直接减少了取暖、制冷和发电过程中温室气体的排放, 并且对最终用户而言, 比氟碳化合物替代品更具成本优势。此外, 氟碳化合物大多不可燃、毒性等级低, 这使其在应用中明显比碳氢化合物、氨等极易燃烧或毒性强烈的替代品更安全。

有关霍尼韦尔低 GWP 产品的更多信息, 请访问 www.abettercool.com。