

D2EHPA 溶剂萃取除钙研究

李 坤^{1,2}, 龙光明¹, 王树轩¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 研究采用 D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸)为萃取剂的溶剂萃取法,在制备高纯碳酸铯工艺中的除钙问题。考察了萃取平衡时间、稀释剂、平衡 pH 值、温度、水相钙离子浓度、萃取剂浓度等因素对钙萃取率的影响,并研究了反萃条件及溶剂萃取除钙过程中铯的损失率。结果表明, D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸)－磺化煤油体系是除钙的优良萃取体系;萃取平衡时间在 1 min 左右;在平衡 pH 值为 2.3~2.7 的范围内,分配系数与 pH 值的关系为 $\lg D = 2.0985 \text{pH} - 5.0215$, 钙的饱和萃取率达到 83%;萃取过程的热效应很小,萃取率与萃取剂浓度的关系为 $\lg D = 1.7312 \lg C_{\text{H}_2\text{A}_2} + 2.5116$;萃取过程符合液体离子交换机理,萃取络合物的组成为 $\text{CaA}_2 \cdot 1.4624 \text{H}_2\text{A}_2$;在粗碳酸铯盐酸浸取并除铟、铁杂质后的溶液中, D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸)－磺化煤油体系对钙的一次萃取率为 46.11%,铯的损失率仅为 0.35%,采用逆流多级萃取,可以完全除去其中的钙,得到高纯的氯化铯溶液。

关键词: D2EHPA－磺化煤油; 除钙; 溶剂萃取; 高纯碳酸铯

中图分类号: O658.2 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2007)03-0037-06

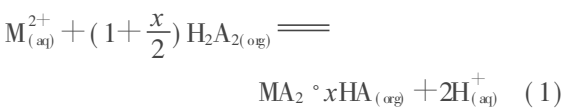
生产高纯碳酸铯一般可采用工业碳酸铯和天青石矿为原料,生产工艺也有所不同。以天青石为原料生产高纯碳酸铯,多采用复分解转化法得到粗碳酸铯,然后经过酸溶、除杂、碳化工序得到高纯碳酸铯。天青石矿中一般含有大量的钙,钙在天青石中主要以碳酸盐,如:方解石、白云石,硫酸盐如石膏,硅酸盐如粘土等形式存在。在制备高纯碳酸铯时,一般采用烧碱调节 pH 值到 12 以上,使钙以氢氧化物的形式沉淀而除去;或加入可溶性草酸盐,使钙沉淀为草酸钙而除去。沉淀法存在钙除去不彻底、操作繁琐、沉淀易吸附有用成分、滤渣堆放带来的环境污染问题。较好的除钙方法,是利用溶剂萃取把钙选择性地从酸溶粗碳酸铯得到的溶液转入有机相中,然后通过反萃液与有机相接触,使钙再转入反萃液中,有机相回收循环使用。

溶剂萃取法除钙的研究报导较少,朱屯等对用于除钙的萃取剂进行过较详细的综述^[1],许欣^[2]对几种中性磷酸萃取剂对碱土金属离子

的选择性及萃取能力进行过研究。本文对酸性萃取剂二-(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)萃取除钙性能进行了探索。

1 萃取机理

酸性萃取剂萃取机理为阳离子交换机理。萃取过程发生的反应可表示如下^[3]:



其中 x 为溶剂化常数。其表观平衡常数 K_{ex} 可表示为

$$K_{ex} = \frac{C_{(\text{MA}_2 \cdot x \text{HA})_{(\text{org})}} \cdot C_{\text{H}_{(\text{aq})}^{+}}^2}{C_{\text{M}_{(\text{aq})}^{2+}} \cdot C_{\text{H}_2\text{A}_{2(\text{org})}}^{1+\frac{x}{2}}} \quad (2)$$

而分配比 D 则有

$$D = \frac{C_{(\text{MA}_2 \cdot x \text{HA})_{(\text{org})}}}{C_{\text{M}_{(\text{aq})}^{2+}}} \quad (3)$$

则式(2)变为

$$K_{ex}=\frac{DC_{H^+_{(aq)}}^2}{C_{H_2A_2}^{1+\frac{x}{2}}} \tag{4}$$

$$\log D=2pH+\log K_{ex}+(1+\frac{x}{2})\log C_{H_2A_2} \tag{5}$$

2 实 验

2.1 仪器与试剂

HZ24 型回转振荡槽(辽阳市恒温仪器厂); PHS-2C 型酸度计(上海康仪仪器有限公司); 火焰原子吸收分光光度计(GBC 公司)。二-(2-已基己基)磷酸(D₂EHPA)(AR, 上海化学试剂厂); 磺化煤油(工业级, 江苏化学试剂厂); 苯(AR, 西安化学试剂厂); 氯化镧(AR, 上海山浦化工有限公司); 氯化钠(AR, 山东莱阳化工有限公司); 氯化钙(AR, 天津市化学试剂三厂)。

2.2 实验方法

以 D₂EHPA(二-(2-已基己基)磷酸)为萃取剂, 磺化煤油、苯为稀释剂, 有机相和水相的相比为 1:1。在回转振荡器中, 有机相和水相一起振荡达到萃取平衡, 分离有机相和水相; 平衡水相中的钙离子浓度用火焰原子吸收分光光度计进行测定, 用差减法求取有机相中的钙离子浓度; 由两相中钙离子浓度计算分配比 D 和萃取率:

$$D=\frac{C(Ca_{aw}^{2+})}{C(Ca_w^{2+})}$$
$$\eta=100\% \times \frac{C(Ca_{aw}^{2+})}{C(Ca_{aw}^{2+})+C(Ca_w^{2+})}$$

其中 C(Ca_{aw}²⁺) 为有机相中 Ca²⁺ 浓度, C(Ca_w²⁺) 为水相中 Ca²⁺ 浓度。水相初始 pH 值用氢氧化钠溶液或盐酸调解, pH 计进行测定。

3 结果与讨论

3.1 萃取平衡时间

有机相为 D₂EHPA(二-(2-已基己基)磷酸)一磺化煤油, C_{D₂EHPA} = 0.1 mol/L; 水相为氯

化钙溶液, C_{Ca} = 0.001 mol/L; 水相初始 pH 值为 11.23; 温度为 30±1℃; 转速为 200 转/min。萃取率随时间的变化关系如图 1 所示。

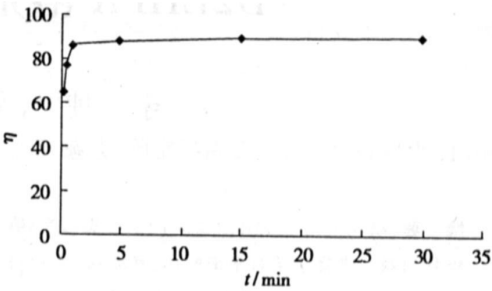


图 1 平衡时间对萃取率的影响
Fig 1 Effect of equilibrium time on extraction ratio

由图 1 可以看出, D₂EHPA(二-(2-已基己基)磷酸)一磺化煤油萃取钙离子在 1 min 左右萃取就可以达到平衡, 萃取率达到 83%。由此可以得出, 该萃取体系对钙的萃取速率很快, 对工业应用是很有利的, 可以提高设备能力, 减少运行费用; 83%的萃取率对于制备高纯碳酸铈来说是不够的, 但通过多级逆流萃取, 很溶液达到完全萃取的目的。

3.2 稀释剂对萃取的影响

分别以磺化煤油、苯作为稀释剂, 萃取剂为 D₂EHPA(二-(2-已基己基)磷酸), C_{D₂EHPA} = 0.1 mol/L; 水相为氯化钙溶液, C_{Ca} = 0.001 mol/L; 温度为 30±1℃; 转速为 200 转/min。在不同稀释剂中, D₂EHPA 对钙的萃取性能如图 2 所示。

磺化煤油和苯都是常用的有机溶剂, 在化工生产中经常使用。由图 2 可以看出, 以苯做为稀释剂(溶剂)时, D₂EHPA 对钙的萃取很微, 也就是说, 在苯溶剂中, D₂EHPA 对 Ca²⁺ 基本不萃取, 这可能是由于萃取络合物 MA₂·xHA 在苯中的溶解度很小, 但详细原因有待进一步研究。以磺化煤油作为稀释剂, D₂EHPA 对钙有很好的萃取性能, 分配比达到 4.88。从图 2 还可以看出, 以苯作为稀释剂萃取钙的 pH 值比用磺化煤油作为稀释剂萃取钙的 pH 值高, 由此说明, 以磺化煤油作为稀释剂 D₂EHPA 对钙有更高的选择性。

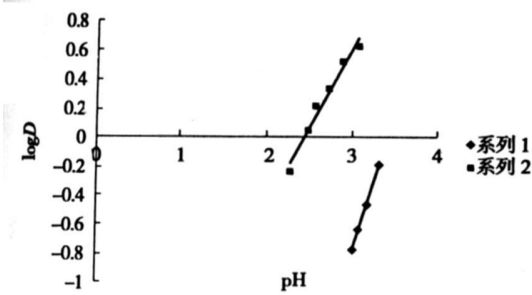


图 2 稀释剂对萃取率的影响
(系列 1 为苯; 系列 2 为磺化煤油)

Fig 2 Effect of diluent on extraction ratio

(Series 1. benzene; Series 2. sulfonated kerosene)

通过此项研究可以推断, 稀释剂在溶剂萃取法除钙中具有非常重要的作用, 稀释剂通过对萃取络合物的溶解能力来影响萃取效果。有幸的是, 廉价易得的磺化煤油中, D2EHPA 对钙有很强的萃取能力, 为该方法的开发提供了有利的条件。

3.3 水相酸度对萃取的影响

有机相为 D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸)-磺化煤油, $C_{D2EHPA} = 0.1 \text{ mol/L}$; 水相为氯化钙溶液, $C_{Ca} = 0.001 \text{ mol/L}$; 温度为 $30 \pm 1^\circ\text{C}$; 转速为 200 转/min; 时间为 30min。水相平衡 pH 值与钙萃取率的关系如图 3 所示。

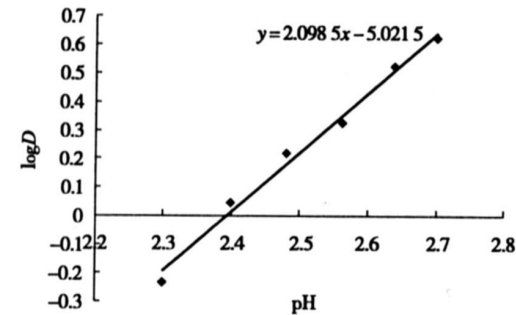


图 3 平衡 pH 值对萃取率的影响

Fig 3 Effect of pH on extraction ratio

由图 3 可以看出, 分配系数与水相 pH 值呈线性关系, 直线斜率为 2。由萃取原理可知, 酸性萃取剂萃取金属离子是阳离子交换过程, 故酸性萃取剂也有称作液体离子交换剂。对于二价金属离子的萃取, 存在下列平衡关系:

$$\log D = 2\text{pH} + \log K_{\alpha} + \left(1 + \frac{x}{2}\right) \log C_{H_2A_2}$$

由于有机相中的萃取剂浓度很大, 在萃取过程中可以认为上式中 $[H_2A_2]$ 不变, 故分配系数 $\log D$ 与平衡水相 pH 值呈线性关系。对于二价金属离子, 直线的斜率为 2, 与试验结果相吻合, 由此可进一步确认该萃取过程是阳离子交换过程。

由于金属离子与萃取剂中的 H^+ 发生离子交换, 随着萃取的进行, 水相中的酸度增强, pH 值下降。由萃取平衡常数的表示式(公式 2)可知, H^+ 浓度对萃取起决定作用。由实验可知, Ca^{2+} 可以在较低的 pH (2.3 ~ 2.7) 值下被萃取, 说明 D2EHPA 对 Ca^{2+} 具有很高的萃取选择性, 适合用作除钙的高效方法。

3.4 温度对萃取率的影响

有机相为 D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸)-磺化煤油, $C_{D2EHPA} = 0.1 \text{ mol/L}$; 水相为氯化钙溶液, $C_{Ca} = 0.001 \text{ mol/L}$; 水相初始 pH 值为 11.23; 转速为 200 转/min。在不同温度下进行 D2EHPA 萃取钙的实验, 结果如图 4。由图 4 可以看出, 温度对萃取平衡没有影响, 由 Gibbs-Helmholz 方程

$$\frac{d \ln K^{\theta}}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

可以推论, 萃取过程的焓变(ΔH_m) 甚微。

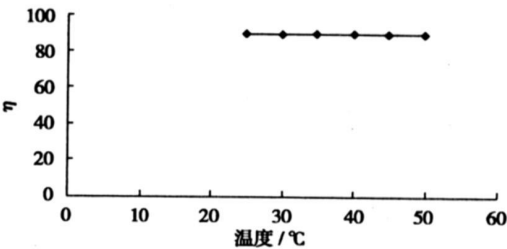


图 4 温度对萃取率的影响

Fig 4 Effect of temperature on extraction ratio

3.5 水相钙离子浓度的影响

有机相为 D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸)-磺化煤油, $C_{D2EHPA} = 0.1 \text{ mol/L}$; 水相为氯化钙溶液; 水相初始 pH 值为 11.00; 温度为 30

$\pm 1^{\circ}\text{C}$; 转速为 200 转/min。通过实验测定了不同 Ca^{2+} 浓度下 D2EHPA 的萃取率, 并以萃取率 η 对水相初始钙离子浓度作图得图 5 所示关系; 以被萃取到有机相中钙离子浓度的对数对水相初始钙离子浓度作图, 如图 6 所示关系。

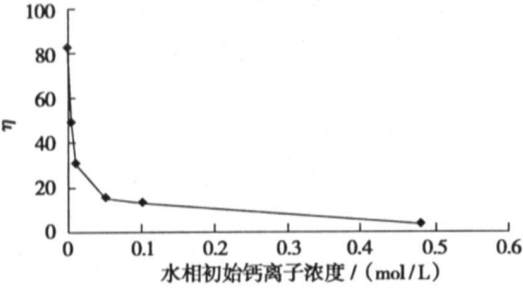


图 5 水相钙离子浓度对萃取率的影响
Fig 5 Effect of calcium concentration in water phase on extraction ratio

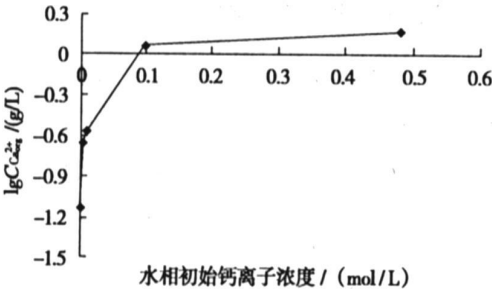


图 6 单次被萃取到有机相中的钙离子浓度(g/L)
Fig 6 Calcium concentration once extracted to the organic phase

由图 5 可以看出, 随着水相钙离子浓度的增大, 萃取率是呈下降趋势的。水相钙离子浓度在 0.001 ~ 0.05 mol/L 范围内, 随着水相中钙离子浓度的增大, 钙的萃取率急速由 80% 下降至 20% 以下; 当水相钙离子浓度 > 0.05 mol/L 时, 萃取率缓慢下降。

虽然钙的萃取率随着水相中钙浓度的增大而降低, 但萃取到有机相中的钙离子的绝对量随溶液中钙离子浓度的增大而增大, 萃取到有机相中的钙离子浓度与水相中钙离子浓度的关系如图 6 所示。从图 6 可以看出, 当水相中钙离子浓度 > 0.1 mol/L 以后, 萃取到有机相中的钙离子浓度基本上保持不变, 即有机相萃取达到饱和。

由以上结果可以推知, 在钙含量低的体系

中, D2EHPA—磺化煤油对除钙具有很好的效果, 而对含钙高的溶液除钙性能较差, 但通过多次萃取仍可以达到除钙的目的。

3. 6 萃取剂浓度的影响

有机相为 D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸)—磺化煤油, 水相为氯化钙溶液; 水相初始 pH 值为 11; 温度为 $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$; 转速为 200 转/min。不同 D2EHPA 浓度的有机相萃取钙的结果如图 7 所示。

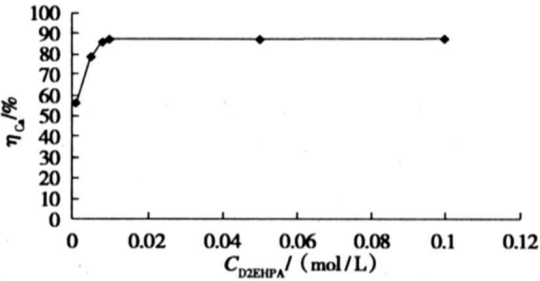


图 7 钙离子萃取率随 D2EHPA 浓度的变化
Fig 7 Change of calcium extraction ratio with D2EHPA concentration

由图 7 可以看出, 随着萃取剂浓度的增大, 对钙的萃取率也增大, 最终达到最大萃取率并恒定不变。由萃取平衡关系方程式(2)可知, 萃取剂浓度与水相中平衡金属离子浓度成反比, 即随着萃取剂浓度的增大, 萃取平衡状态下的钙离子浓度减小, 这就是图 7 中萃取剂浓度较低段所呈现趋势的原因。随着萃取剂浓度继续增大, 萃取剂的活度系数相应的下降, 而萃取剂的活度基本保持不变, 故对该离子的萃取率也没有明显的变化。

当 $C_{\text{D2EHPA}} \leq 0.008$ mol/L 时, $\log D$ 与萃取剂浓度的对数值呈线性关系, 如图 8 所示。

由图 8 拟合的方程与萃取平衡关系式(5)对比可知, $x = 1.4624$, 所以萃取络合物的组成为 $\text{CaA}_2 \cdot 1.4624 \text{H}_2\text{A}_2$ 。

3. 7 钙的反萃

有机相组成为 Ca^{2+} -D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸)—磺化煤油, $C_{\text{Ca}} = 0.001$ mol/L; 用不同 pH 值的盐酸来反萃钙; 温度为

30±1 ℃; 转速为 200 转/min。反萃取结果如图 9 所示。

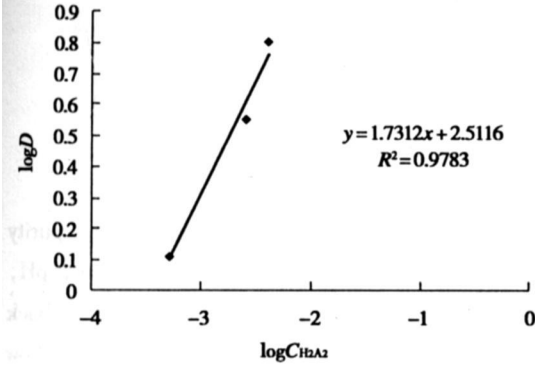


图 8 $\log D$ 与 $\log C_{H_2A_2}$ 的关系

Fig 8 Relationship of $\log D$ and $\log C_{H_2A_2}$

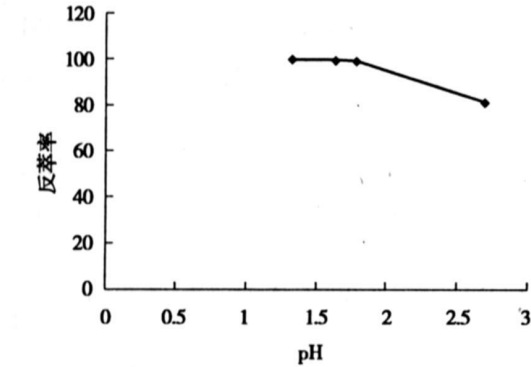


图 9 钙的反萃取

Fig 9 Back extraction of calcium

由图 9 可以看出, 反萃率随盐酸酸度的减小而减小, 在 pH 值小于 1.5 时, 钙离子的反萃率达到 100%, 即用盐酸可以使钙离子完全反萃出来, 实现有机相的循环利用。

3.8 锶的损失率

由以上的研究可以得出, D2EHPA—磺化煤油体系对钙离子有良好的萃取性能, 但在制备高纯碳酸锶中用于杂质钙的去除, 还必须对除钙过程中锶的损失率进行研究。

本研究用复分解法制备的粗碳酸锶为原料, 用混酸溶解并加入双氧水除去钡、铁后溶液

的组分为 $C_{Ca} = 0.1435 \text{ mol/L}$, $C_{Sr} = 1.6378 \text{ mol/L}$ 。将此溶液稀释 5 倍后, 用较浓盐酸溶液调节酸溶溶液初始 pH 值为 3.23, 用 0.5 mol/L D2EHPA—磺化煤油萃取除钙, 得到单次萃取钙的萃取率为 46.11%, 锶的萃取率为 0.35%。

由此可以推论, 采用多级逆流萃取, 可以完全除去钙, 制备出适合高纯碳酸锶生产的高纯氯化锶溶液, 而锶的损失率较低。

4 结 论

本文研究了 D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸)作为萃取剂从氯化物溶液中萃取除钙的各种影响因素, 得出以下结论:

1) D2EHPA—磺化煤油是萃取除钙的优良萃取体系, 达到萃取平衡时间短, 约 1 min; 在平衡 pH 值 2.3~2.7 范围内, 分配系数与溶液酸度呈线性关系 ($\log D = 2.0985 \text{pH} - 5.0215$, 萃取过程的热效应很小; 在稀溶液中, 萃取率随水相中钙离子浓度的增大而减小, 随萃取剂浓度的增大而增大, 萃取率于萃取剂浓度的关系为 $\log D = 1.7312 \log C_{H_2A_2} + 2.5116$, 钙的饱和萃取率为 83%;

2) D2EHPA—磺化煤油是萃取除钙符合液体离子交换机理, 萃取络合物的组成为 $\text{CaA}_2 \cdot 1.4624 \text{H}_2\text{A}_2$ 。用 pH 值小于 1.5 的盐酸, 可以实现钙的反萃;

3) 从预先除去钡、铁等杂质的粗碳酸锶盐酸溶液中, 钙的一次除去率为 46.11%, 锶的损失率仅为 0.35%, 即采用多级逆流萃取, 可以达到完全除去钙而制备高纯碳酸锶的目的。

参考文献:

[1] 许欣, 朱屯. 碱土金属溶剂萃取分离的新进展[J], 2000 (1): 24—27.
[2] 许欣, 朱屯. 用溶剂萃取法分离提纯碱土金属[J], 2000, 32(4): 14—15
[3] 许欣. 碱金属的萃取分离及生成碳酸锶的反应—萃取耦合过程[D]. 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 2001

Study on Removal of Calcium by Solvent Extraction with D2EHPA

LI Kun^{1,2}, LONG Guang-ming¹, WANG Shu-xuan¹

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*

2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)*

Abstract: The calcium removal by solvent extraction with D2EHPA in the process of preparing high purity strontium carbonate was investigated in this paper, focusing on the effects of extraction time, diluent, pH, temperature, concentrations of calcium and extractant, et al. on the extraction ratio. The conditions of back extraction and loss ratio of strontium in the process of calcium removal were also investigated. The results show that D2EHPA-sulfonated kerosene extraction system is a good choice for calcium removal. Under the conditions of equilibrium time 1 min and pH 2.3~2.7, the saturated extraction ratio of calcium can reach 83%. The relationship of the distribution coefficient and pH can be represented by $\log D = 2.0985\text{pH} - 5.0215$, while the relationship of the extraction ratio and extractant concentration can be represented by the equation of $\log D = 1.7312 \log C_{\text{H}_2\text{A}_2} + 2.5116$. There exists little ΔH in the extraction process which coincides with the liquid ion-exchange mechanism. The composition of the extraction complex can be shown as $\text{CaA}_2 \cdot 1.4624\text{H}_2\text{A}_2$. In the solution of crude strontium carbonate leached by hydrochloric acid and with removal of barium and iron ions, the removal ratio of calcium by D2EHPA-sulfonated kerosene can reach 46.11% by once extraction with loss ratio of strontium only 0.35%. High purity strontium chloride with calcium completely removed can be obtained by multiple-stage counter-current extraction.

Key words: D2EHPA-sulfonated kerosene; Calcium removal; Solvent extraction; High purity strontium carbonate

(上接 18 页)

Study on the Activity Coefficients of KI in CH₃OH-H₂O Mixed Solvents at 303 K

WANG Fang¹, YANG Mei-fang²

(1. *College of Chemical Engineering, Kaifeng University, Kaifeng, 475004, China;*

2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, 475001, China)*

Abstract: Electromotive force values of KI in the CH₃OH-H₂O mixed system with CH₃OH contents (weight) of 0%, 20%, 60% and 100% respectively were measured at 303.15K. The standard cell potential of each condition and the activity coefficients of KI in the mixed solvent were obtained by associating the experimental values using power series expansion method, the extended Debye-Hückel equation and the Pitzer equation. The calculation results show that the activity coefficients of KI in CH₃OH-H₂O system with constant composition decrease at first then pass a minimum and increase gradually again as its concentration increases. When the KI concentration is fixed, its activity coefficients decrease with increasing the CH₃OH contents in the mixture which indicates that there exists a weak association of KI in the CH₃OH.

Key words: Electromotive force method; Mixed solvent; Activity coefficient; Potassium iodide