

## 二-(2-乙基己基)磷酸 P204 与三烷基叔胺 N235 协同萃取钼

孙盈<sup>a</sup> 李艳玲<sup>b</sup> 权新军<sup>a</sup> 廖伍平<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>吉林大学化学学院 长春; <sup>b</sup>中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室 长春 130022)

**摘要** 研究了 P204(二-(2-乙基己基)磷酸, HA) 和 N235(三烷基叔胺, R<sub>3</sub>N) 二元体系在 HCl 介质中对金属钼的萃取。结果表明, P204 和 N235 混合萃取剂在萃取钼时存在协同效应, 并且在 N235 摩尔分数为 0.7 时协萃系数为 2.24; 考察了溶液酸度、P204 或 N235 浓度及温度对萃取钼的影响, 确定了协萃络合物为 (R<sub>3</sub>NH)<sub>3</sub> · HMo<sub>8</sub>O<sub>26</sub> · (HA)<sub>2</sub>, 并比较了负载前后有机相的红外光谱。

**关键词** 协同萃取, 钼, 三烷基叔胺, 二-(乙基己基)磷酸

中图分类号: O611

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2009)11-1353-04

钼作为一种稀有金属, 由于其本身具有多种特性, 在合金、航天及化工产品等各个领域得到了广泛应用, 具有很高的经济价值, 同时钼作为一种重金属, 有较高的毒性, 因此从钼矿选矿废水中回收钼不仅产生较大的经济效益而且对水资源的循环利用和环境保护具有重要意义。溶剂萃取法具有回收率高、工序少、设备简单、可连续化操作等优点, 被广泛应用于金属的分离富集。目前, 应用于钼分离的萃取剂主要有磷类和胺类萃取剂, 如 P204(二-(2-乙基己基)磷酸, 也记为 HDEHP) 和 N235(R<sub>3</sub>N, R = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n: 8 ~ 10)<sup>[1]</sup>。孙思修等<sup>[2]</sup>研究了不同稀释剂中 P204 萃取钼的行为, Zheng 等<sup>[3]</sup>报道了 P204 从高钨溶液中萃取钼。刘建等<sup>[4]</sup>比较了 P204 和中性萃取剂 TBP 从酸性溶液中萃取钼的性能, 也进行了 EDTA 为络合解聚剂、采用 P204 从高钨低钼溶液中萃取分离钼的工作<sup>[5]</sup>。马福军<sup>[6]</sup>报道了中性有机磷 P350 添加剂促进 N235 萃取钼的工作。钟宏等<sup>[7]</sup>采用 N235 从含 Mo、Mn 酸浸液中萃取回收了 Mo, 徐徽等<sup>[8]</sup>用 N235 萃取了镍钼矿碱浸液。此外, 也有采用其它萃取剂如 Cyanex 301<sup>[9]</sup> 和 TBP<sup>[10]</sup> 提取钼的报道。

但目前尚未见采用 P204 和 N235 混合萃取剂萃取钼的报道。本文研究了这 2 种萃取剂萃取钼的协同效应, 讨论了萃取机理和可能的萃合物结构, 对于探寻新型酸碱协同萃取体系, 开发新型高效钼矿废水提钼工艺具有一定意义。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Model 720 型数显酸度计(美国 Orion 公司); 722N 型分光光度计(上海精密科学仪器厂); 恒温振荡器; 离心机(北京医用离心机厂); Bruker Vertex 70 FT-IR 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司), KBr 压片。

N235、P204 由天津奉新化学试剂公司提供, 实验中所用有机萃取剂均未纯化。正庚烷做稀释剂。NaCl、HCl 均为分析纯试剂, 钼溶液用 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O(分析纯)配制。

### 1.2 实验方法

取等体积的有机相和水相溶液于平衡管中, 在恒温((28 ± 1) °C, 除温度实验外)下振荡 30 min, 离心分离 3 min。待静置分层后, 取一定体积的萃余水相, 采用硫氰酸盐分光光度法测定水相中的 Mo 离子浓度, 用差减法求得有机相中 Mo 离子浓度, 并计算分配比。

## 2 结果与讨论

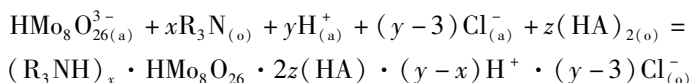
### 2.1 P204 与 N235 混合萃取剂对钼离子的萃取

固定混合萃取剂的总浓度为 0.118 mol/L, 维持离子强度为 1 mol/L NaCl, 采用恒摩尔法研究 P204

和 N235 混合萃取剂在 HCl 介质中对钼的萃取, 结果如图 1 所示。其中  $X_{N235}$  表示 N235 在有机相中的摩尔分数,  $R$  表示协萃系数。根据文献<sup>[11]</sup>,  $R$  的表达式为  $R = D_{\text{mixture}} / [D_{N235} \times X_{N235} + D_{P204} \times (1 - X_{N235})]$ ,  $D$  表示分配比。从图 1 可以看出, 当  $X_{N235}$  在 0~1 范围内变化时, 协萃系数  $R$  均大于 1, 这表明 P204 和 N235 的混合物在萃取钼时表现出较明显的协同效应, 并且在  $X_{N235} = 0.7$  时,  $R$  值达到 2.24。

## 2.2 协萃配合物组成的推测

根据文献<sup>[12]</sup>报道, 当水溶液 pH = 3 时, 钼溶液中有八钼酸根离子 ( $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ) 生成, 而进一步酸化时, 至 pH 约为 1 时, 则会生成钼酸沉淀。在 pH 值为 2 左右时, 钼可能以一种八钼酸根离子的酸式形式存在, 假定其为  $\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$ 。此外, 萃取有机相中的 P204 通常以二聚体  $(\text{HA})_2$  形式存在。设 P204 和 N235 混合萃取剂萃取钼的反应为:



反应平衡常数可表示为:

$$\frac{[(\text{R}_3\text{NH})_x \cdot \text{HMo}_8\text{O}_{26} \cdot 2z(\text{HA}) \cdot (y-x)\text{H}^+ \cdot (y-3)\text{Cl}^-]_{(o)}}{[\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}]_{(a)} [\text{R}_3\text{N}]_{(o)}^x [\text{H}^+]_{(a)}^y [(\text{HA})_2]_{(o)}^z [\text{Cl}^-]_{(a)}^{y-3}}$$

分配比:

$$D = \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_x \cdot \text{HMo}_8\text{O}_{26} \cdot 2z(\text{HA}) \cdot (y-x)\text{H}^+ \cdot (y-3)\text{Cl}^-]_{(o)}}{[\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}]_{(a)}}$$

则  $\lg K = \lg D - x \lg [\text{R}_3\text{N}]_{(o)} - z \lg [(\text{HA})_2]_{(o)} + y(\text{pH}) - (y-3) \lg [\text{Cl}^-]_{(a)}$ 。

为了确定 P204 和 N235 混合萃取体系萃取钼的萃合物结构, 考察了 P204、N235 以及溶液酸度对钼萃取的影响。

**2.2.1 溶液酸度对萃取钼的影响** 固定有机相中 P204 和 N235 的浓度, 保持溶液的离子强度在 1 mol/L NaCl, 调节水溶液的酸度, 以  $\lg D$  对 pH 值作图(如图 2 所示)。图 2 中拟合直线斜率为 -2.86, 表明混合萃取剂体系萃取钼的过程中有 3 个  $\text{H}^+$  参加了反应, 即  $y = 3$ 。

**2.2.2 N235 浓度对萃取钼的影响** 保持水相组成及 P204 萃取剂浓度不变, 改变 N235 浓度, 得到一系列分配比, 以  $\lg D + 3(\text{pH})$  对  $\lg [\text{R}_3\text{N}]$  作图。如图 3 所示, 拟合直线的斜率为 2.89, 说明上述协萃过程中有 3 个 N235 分子参与反应, 即  $x = 3$ 。

**2.2.3 P204 浓度对萃取钼的影响** 固定水相组成及 N235 浓度, 改变 P204 浓度, 得到一系列分配比, 以  $\lg D + 3(\text{pH})$  对  $\lg [\text{P204}]$  作图。如图 4 所示, 拟合直线的斜率为 1.03, 说明上述协萃过程中有 1 个 P204 分子参与反应, 即  $z = 1$ 。

由上述结果可知, 由 P204 和 N235 组成的混合萃取体系, 在酸性条件 (pH = 2) 下萃取钼表现出协同效应, 其中有 3 个 N235 和 1 个 P204 萃取剂分子参与了反应, 这与前面所述混合萃取剂体系在

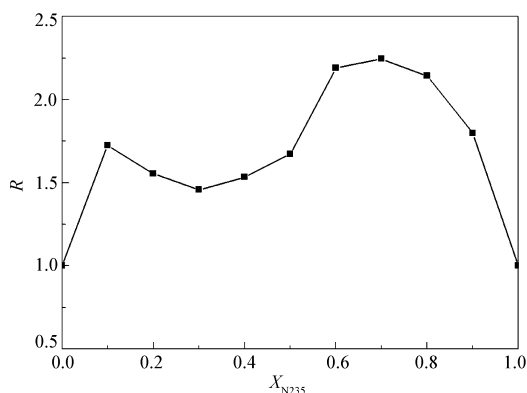


图 1 P204 和 N235 混合萃取剂对钼的协同萃取  
Fig. 1 Synergistic extraction of Mo by a mixture of P204 and N235  
(28 ± 1) °C,  $c(\text{NaCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$ , O:A = 1:1,  $c(\text{Mo}^{6+}) = 2.24 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ , pH = 2.09,  $c(\text{P204} + \text{N235}) = 0.118 \text{ mol/L}$

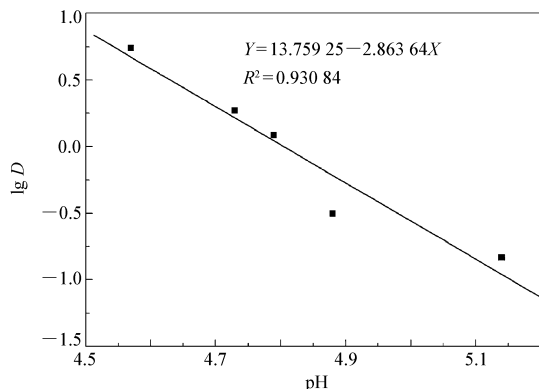


图 2 酸度对分配比的影响

Fig. 2 Distribution ratio of molybdenum as a function of aqueous acidity  
(28 ± 1) °C,  $c(\text{NaCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$ , O:A = 1:1,  $X_{N235} = 0.7$ ,  $c(\text{Mo}^{6+}) = 2.24 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{P204} + \text{N235}) = 0.118 \text{ mol/L}$

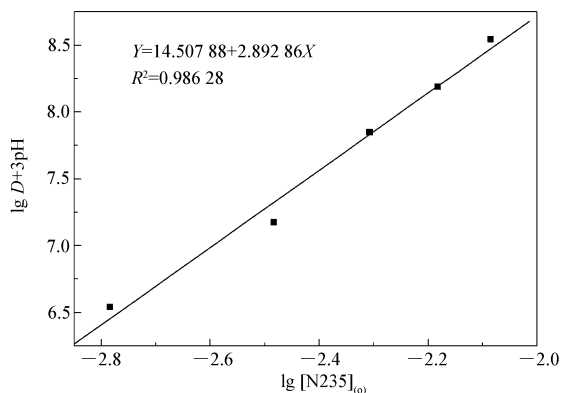


图 3 N235 浓度对分配比的影响

Fig. 3 Effect of N235 concentration on the extraction

of Mo at constant P204 concentration

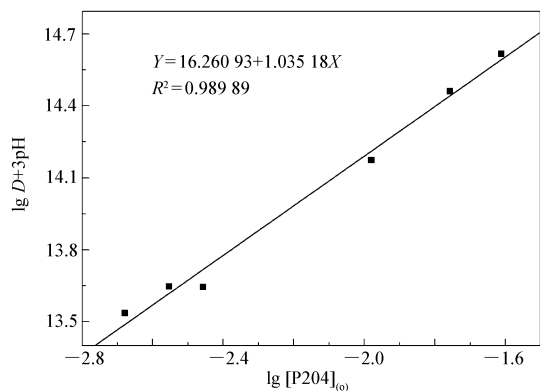
 $(28 \pm 1) ^\circ\text{C}$ ,  $c(\text{NaCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $\text{O:A} = 1:1$ , $c(\text{Mo}^{6+}) = 2.24 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 2.09$ , $c(\text{P204}) = 0.035 0 \text{ mol/L}$ 

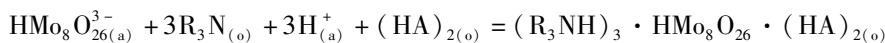
图 4 P204 浓度对分配比的影响

Fig. 4 Effect of P204 concentration on the extraction

of Mo at constant N235 concentration

 $(28 \pm 1) ^\circ\text{C}$ ,  $c(\text{NaCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $\text{O:A} = 1:1$ , $c(\text{Mo}^{6+}) = 2.24 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{N235}) = 0.082 2 \text{ mol/L}$ 

$X_{\text{N235}} = 0.7$  时(协萃系数为 2.24)有较明显的协萃效应的结果一致。该协同萃取反应方程式可写为:



### 2.3 温度对 P204-N235 混合体系萃取钼的影响

保持 N235 和 P204 混合萃取剂的浓度和组成及水相组成不变,考察了温度对 P204-N235 协萃体系萃取钼的影响。以  $\lg D$  对  $1000/T$  作图,结果如图 5 所示。从图中可以看出,在 291 ~ 321 K 范围内,萃取率随着实验温度升高而降低。协萃反应的焓变可以根据下式计算: $\Delta \lg D / \Delta(1/T) = -\Delta H / 2.303R$ ,得到  $\Delta H = -2.34 \text{ kJ/mol}$ 。27  $^\circ\text{C}$  时反应的吉布斯焓变  $\Delta G$  和熵变  $\Delta S$  可由公式算出: $\Delta G = -RT \ln K$ ,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$ , 则  $K = 4.15 \times 10^{11}$ ,  $\Delta H = -66.724 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S = 0.215 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。 $\Delta H < 0$ ,说明反应为放热反应,即温度升高不利于反应向右进行。该协萃反应为熵控制反应, $\Delta S > 0$  表明增加体系混乱度有利于反应进行。

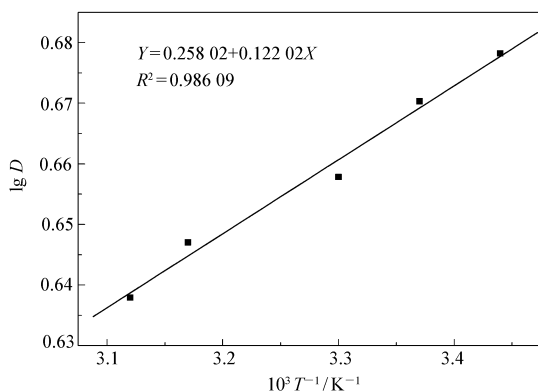


图 5 温度对分配比的影响

Fig. 5 Relationship between the distribution

ratio of Mo and temperature

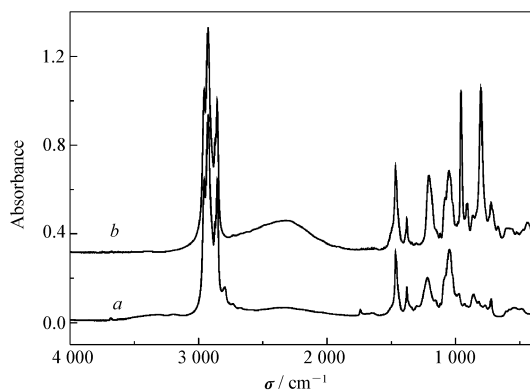
 $(28 \pm 1) ^\circ\text{C}$ ,  $c(\text{NaCl}) 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $\text{O:A} = 1:1$ , $X_{\text{N235}} = 0.7$ ,  $c(\text{Mo}^{6+}) = 2.24 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ , $\text{pH} = 2.06$ ,  $c(\text{P204} + \text{N235}) = 0.118 \text{ mol/L}$ 

图 6 P204-N235 混合萃取剂及负载有机相的红外光谱

Fig. 6 FT-IR spectra of (a) mixed P204-N235 extractant and (b) the loaded organic phase

### 2.4 红外光谱分析

为了确定反应过程中钼离子配位行为,采用红外光谱仪对相关有机相进行了光谱分析,结果如图 6

所示。由图6可看出,混合萃取剂中N235叔胺基 $R_3N$ 的特征吸收峰由 $1\,097.3\text{ cm}^{-1}$ 红移至 $1\,048.3\text{ cm}^{-1}$ ,而P204的磷氧键 $P=O$ 的特征吸收峰也由 $1\,224.6\text{ cm}^{-1}$ 红移至 $1\,218.0\text{ cm}^{-1}$ ,说明2种萃取剂在混合物中产生了较强酸碱耦合作用。比较图6中谱线a和谱线b可发现,负载有机相中 $R_3N$ 的吸收峰相对于未负载时略有变化,移至 $1\,051.2\text{ cm}^{-1}$ ,而 $P=O$ 特征吸收峰则进一步红移至 $1\,206.4\text{ cm}^{-1}$ ,同时图6谱线b中出现了钼的特征吸收峰 $802.4$ 和 $957.7\text{ cm}^{-1}$ 等<sup>[13]</sup>。结果发现,P204和N235的酸碱耦合作用促进了二者对钼的协同萃取。

### 参 考 文 献

- 1 ZHANG Bang-Sheng(张邦胜),JIANG Kai-Xi(蒋开喜),WANG Hai-Bei(王海北),SHI You-Fu(施友富). *Nonferrous Metals*(有色金属)[J],2004,**56**(4):89
- 2 SUN Si-Xiu(孙思修),GAO Zi-Li(高自立). *Acta Chim Sin*(化学学报)[J],1992,**50**:877
- 3 Zheng Q Y,Fan H H. *Hydrometallurgy*[J],1986,**16**(3):263
- 4 LI Jian(李建),LIU Jian(刘建). *Hydrometallurgy China*(湿法冶金)[J],2007,**26**(3):146
- 5 LIU Jian(刘建),LI Jian(李建). *China Molybdenum Ind*(中国钼业)[J],2007,**31**(4):26
- 6 MA Fu-Jun(马福军). *J Qinghai Teacher' College Nationalities*(青海民族师专学报)[J],2000:27
- 7 ZHONG Hong(钟宏),FU Jian-Gang(符剑刚). *Chinese J Process Eng*(过程工程学报)[J],2006,**6**(1):28
- 8 XU Hui(徐徽),PI Guan-Hua(皮关华),CHEN Bai-Zhen(陈白珍). *J Nat Sci Hunan Normal Univ*(湖南师范大学自然科学学报)[J],2007,**30**(1):43
- 9 Saberyan K,Maragheh M G,Ashtari P,Alamdari S K. *Minerals Eng*[J],2003,**16**:391
- 10 Peter Tkac,Alena Paulenova. *Sepr Sci Technol*(分离科学与技术)[J],2008,**43**(9):2 641
- 11 XU Guang-Xian(徐光宪),WANG Wen-Qing(王文清),WU Jin-Guang(吴瑾光). *Atomic Energy Sci Technol*(原子能科学技术)[J],1963,(7):487
- 12 ZHENG Ru-Li(郑汝骊),WANG En-Bo(王恩波). *Chemistry*(化学通报)[J],1984,(9):12
- 13 HE Huan-Jie(何焕杰),ZHAN Shi-Xin(詹适新). *Hydrometallurgy China*(湿法冶金)[J],1994,**13**(2):40

## Synergistic Extraction of Molybdenum Using Acid-base Coupling Extractants of Di-2-ethylhexyl Phosphoric Acid (P204) and Trialkylamine N235

SUN Ying<sup>a</sup>, LI Yan-Ling<sup>b</sup>, QUAN Xin-Jun<sup>a</sup>, LIAO Wu-Ping<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012;

<sup>b</sup>State Key Laboratory of RE Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** Synergistic effect on the extraction of molybdenum by the mixed extractants of di-2-ethylhexyl phosphoric acid (P204) and trialkylamine N235 was investigated. The mixed system showed an obvious enhancement on the extraction of molybdenum with a mole fraction of N235 being about 0.7. The effects of the aqueous acidity, the concentration of P204 or N235 and temperature on the extraction of molybdenum were further studied. The reaction mechanism was deduced and the extracted species was determined to be  $(R_3NH)_3 \cdot HMo_8O_{26} \cdot (HA)_2$ . FT-IR spectra of the mixed extractants and the loaded organic phase were examined.

**Keywords** synergistic extraction, molybdenum, trialkylamin, di-ethylhexyl phosphoric acid