



Research progress on synergistic extraction of typical organophosphorus extractant in solvent extraction

Hao ZHANG¹, Guohua YE^{1,2*}, Ziyang CHEN², Yu XIE¹, Qi ZUO²

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming, Yunnan 650093, China

Abstract: As a branch of solvent extraction, synergistic extraction has been widely studied. In order to explore the mechanism of synergistic extraction, it is necessary to clarify the internal reasons of the extraction system and give the relationship between the micro and macro properties. Therefore, it is important to understand the synergistic extraction system and the influencing factors from the microscopic structure and internal movement of molecules. In this work, the mechanism of synergistic action between extractant, extractant and metal ions and the influencing factors were reviewed. It pointed out that the essence of synergistic extraction was the formation of hydrogen bonds, which led to the change of the structure and energy of extractant, thus improving the extraction effect. Synergistic extraction mainly includes two aspects: one is easier to generate stable extraction complex to improve the extraction efficiency; the other is to improve the separation performance by using the difference between extractant. The pH of the extraction system, the combination and proportion of different extractant, the concentration of extractant and the addition of neutral phosphorus extractant significantly affect the synergistic extraction process, and there are interactions among various factors. It will be one of the effective methods in the field of chemical research in the future to carry out theoretical prediction by simulation calculation, verify by experimental means, and characterize with modern analytical chemistry method. The theory is popularized to practice, so as to better guide the production.

Key learning points:

- (1) The latest research progress on the quantum layer of coextraction was introduced.
- (2) The application of synergistic extraction was reviewed.
- (3) The main influencing factors in the process of coextraction were analyzed.

Key words: computational chemistry; ion exchange; solvent extraction; model; polymerization

收稿: 2020-06-10, 修回: 2020-08-24, 网络发表: 2020-10-23; Received: 2020-06-10, Revised: 2020-08-24, Published online: 2020-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51964028; 51304090)

作者简介: 张豪(1994-), 男, 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市人, 硕士研究生, 矿物加工工程, E-mail: m13629917490@163.com; 叶国华, 通讯联系人, E-mail: ghyc581@163.com.

引用格式: 张豪, 叶国华, 陈子杨, 等. 典型有机磷类萃取剂在溶剂萃取中协同萃取的研究进展. 过程工程学报, 2021, 21(7): 741-751.

Zhang H, Ye G H, Chen Z Y, et al. Research progress on synergistic extraction of typical organophosphorus extractant in solvent extraction (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(7): 741-751, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220179.

典型有机磷类萃取剂在溶剂萃取中协同萃取的研究进展

张豪¹, 叶国华^{1,2*}, 陈子杨², 谢禹¹, 左琪²

1. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093

2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

摘要: 协同萃取作为溶剂萃取法的分支被广泛研究。对于协同萃取的机理探索, 必须阐明协同效应产生的微观原因, 并给出微观与宏观性质的联系, 因此从分子的微观结构和内部运动认识协同萃取以及影响因素尤为重要。本工作重点综述了萃取剂之间、萃取剂与金属离子之间的协同作用机理以及影响其作用因素的研究进展, 指出协同萃取的本质是氢键的形成导致萃取剂的结构与能量发生变化, 进而提高了萃取效果。协同萃取主要包括两个方面, 一是更容易生成稳定的萃合物从而提高萃取效率, 二是利用萃取剂之间的差异提高分离性能。萃取系统的pH、不同萃取剂的组合及比例、萃取剂的浓度、中性磷类萃取剂的添加等诸多因素显著影响协同萃取过程, 且各种因素之间存在交互。运用模拟计算进行理论性预测, 通过实验进行验证, 并且辅以现代分析化学方法进行表征, 是今后化工研究领域行之有效的方法之一, 理论推广实际, 从而更好地指导生产。

要点:

- (1) 介绍了目前关于协同萃取分子层面最新研究进展。
- (2) 综述了在不同条件下协同萃取的工艺应用。
- (3) 分析了在协同萃取过程中的主要影响因素。

关键词: 计算化学; 离子交换; 溶剂萃取; 模型; 聚合

中图分类号: O658.2; TF111.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)07-0741-11

1 前言

随着社会对资源的需求量不断增加, 以及对环保要求的不断提高, 新型、高效、环保的资源加工方法越来越受到关注^[1]。工业上常使用湿法冶金来回收稀土、稀贵金属。湿法冶金包括浸出及对浸出液进行再加工, 包括离子交换^[2], 化学沉淀^[3], 组分吸附^[4]和溶剂萃取^[5]等, 其中溶剂萃取因具有良好的分离与富集作用, 同时兼具高选择性和再生能力而被广泛使用^[6]。协同萃取作为溶剂萃取法的一个分支, 通过不同萃取剂的混合使用而产生高效率、高选择性、低消耗的功效, 且无需对现有萃取剂进行改进及研发, 这就决定了协同萃取的成本非常低, 具有良好的可行性, 但协同萃取是一个复杂的过程, 不仅与萃取剂本身性质有关, 还与杂质、温度、pH等环境因素有关联。萃取过程的实质是萃取剂与被萃取物结合, 继而生成萃合物的反应过程, 协同萃取同样如此。在以往的研究中, 通过热力学可以找到协同萃取反应过程的平衡常数, 判断反应是否自发进行; 通过拟合动力学方程, 找到影响协同萃取反应速率的主要因素; 通过计算机对萃取过程进行模拟与分析, 从微观层面了解萃取过程中溶液及界面行为; 通过斜率法可以确定协萃反应的化学方程式及萃合物的最终状态。而协同萃取在

分子层面, 尤其是电子、分子轨道、能量方面鲜有报道, 因此须进一步阐明^[7-9]。本研究目的是在分子基础上阐明协同萃取的原理, 相较于传统方法对协同萃取的研究, 从微观角度更深入的研究协同萃取机理。协同萃取的本质是氢键的形成以及萃取体系能量的降低, 并伴随pH、温度、萃取剂的类型等诸多因素的改变, 协同萃取的效果也会发生改变。结合近几年相关研究, 分析了协同萃取相对于单一萃取剂萃取的优势, 综述了协同萃取的技术研究进展, 并对未来进行展望, 以希望为溶剂萃取的理论及发展提供参考, 为协同萃取提供理论支持。

2 有机磷类萃取剂与构效关系

有机磷类萃取剂是众多萃取剂中常用的一种, 在溶剂萃取中主要用于萃取稀土金属及碱土金属^[10-13], 常见的磷类萃取剂主要包括酸性、中性磷类及醇类萃取剂。酸性磷类萃取剂主要包括常用的D2EHPA (P204)^[14-17], EHEHPA (PC88A 或 P507), 氰胺公司推出的Cyanex系列, 如Cyanex272 (2,4,4-三甲基戊基)磷酸、Cyanex923、Cyanex921 (直链三烷基氧化膦)、Cyanex301 [双(2,4,4-三甲基戊基)二硫代磷酸酯]及比较新型的Cyphos IL 101 [三己基(十四烷基)溴化膦]、Cyphos IL 102 (溴化十六烷基膦)等^[18-23]。酸性萃取剂主要结构为中心磷原子

上连着一个羟基与酰基,金属离子通过离子交换与磷羟基的氢进行交换从而与萃取剂结合^[20]。磷酰基有很强的电负性,并且有一对孤对电子,可以与部分金属离子形成配位化合物,甚至生成螯合物^[24]。中性磷类萃取剂主要为TBP, DBBP, TBPO等,中性磷类萃取剂结构中不含磷羟基,有三个氧酯基,因此磷酰基上的电荷密度更加集中,在萃取过程中的表现形式更多样,不仅可以作为萃取剂还可以作为改性剂。本工作主要介绍四种典型常见的有机磷类萃取剂,包括D2EHPA (P204), EHEHPA (PC88A 或 P507), Cyanex272, TBP, 其结构见图1,四种萃取剂的中心磷原子均以不等性的 sp^3 杂化^[25],呈四面体结构。分子中负电荷主要集中在磷酰基和羟基的氧原子上,正电荷主要集中在中心磷原子上,磷酰基和羟基是萃取剂分子反应活性的中心。被萃取物会与磷羟基上的氢原子发生离子交换或磷酰基的氧发生络合反应而吸附于萃取剂分子上,因此两种基团中心原子的电荷分布及能量的细微变化都会引起萃取剂性质的极大改变。随着与中心磷原子相连的氧原子数目的增多和给电子烷基数目的减少,中心磷原子电荷密度分布大小为D2EHPA>EHEHPA>Cyanex272,中心磷原子的正电荷会影响磷酰基与磷羟基上的负电荷密度。磷酰基与磷羟基中氧原子电荷密度大小均为D2EHPA>EHEHPA>Cyanex272,磷酰基上电荷密度增加会加强其与金属离子的配位能力。磷羟基上电荷密度的增加会加强其与质子的结合能力,从而减弱对金属离子的萃取能力。磷羟基上的氧与氢原子的电荷密度差随吸电子基团数目的减少而减少,导致氢离子解离常数降低,萃取性能变差。四种萃取剂中D2EHPA氧酯基数量最多,氧原子电荷最集中,氧原子与氢原子电荷密度差最大,因此萃取性能最强,但选择性较差,Cyanex272则与之相反。Cyanex272电荷密度较D2EHPA低,磷羟基上的氢更容易解离,因此酸度较高,可以在较高pH下萃取且更容易反萃。四种典型磷类萃取剂主要区别在与磷相邻的基团上,因为四种萃取剂所连基团不同,导致其性质不同,包括萃取性能、分离性能、反萃取性能等,其中1~3号为酸性萃取剂,4号为中性萃取剂。其萃取能力大小顺序为D2EHPA>EHEHPA>Cyanex272>TBP^[25]。

3 有机磷类萃取剂协同萃取

协同效应的产生,主要表现在以下几个方面:

(1) 萃取效果优于单一萃取剂,协同萃取可以加速萃合反应,并且形成更加稳固的萃合物,因此可以提升萃取效率,如通过EHEHPA与D2EPA混合萃取金属钒时,可以发生如下反应^[26]:

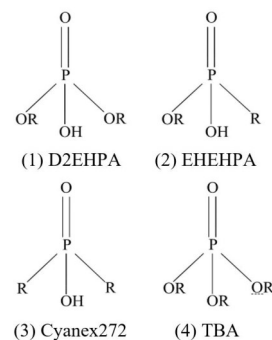
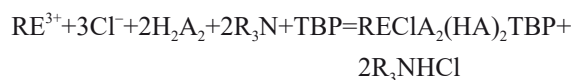
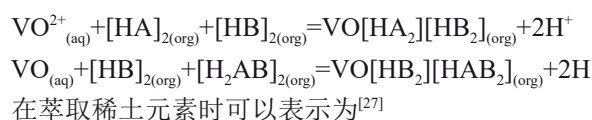
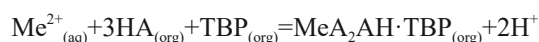


图1 典型有机磷类萃取剂结构简图

Fig.1 Structure diagram of typical organic phosphorus extractants



在萃取碱土金属时可以表示为^[28]



(2) 中性磷类萃取剂除了直接参与协萃反应外,还可以起到改性、修饰、运载、增容等作用,通过优化萃取环境从而达到协同萃取的效果。

(3) 通过不同的萃取剂协同萃取可以做到优势互补。如Cyanex272萃取剂具有较大的 pK_a 与较强的空间场效应,具有很好的选择性,但萃取性能较弱,可以在较弱的酸性环境下被反萃取,D2EHPA是一种萃取能力很强的萃取剂,通过与D2EHPA混合萃取可以在保持原有的优势下提高选择性,并且有助于相分离。

(4) 利用两种萃取剂的差异性,在增强萃取效率的基础上对杂质进行分离,包括萃取剂与被萃取金属。这种差异性可以表现在pH上,不同萃取剂在萃取不同的金属时有不同的最佳pH,因此可以利用这种差异对杂质金属进行分离萃取^[29]。也可以表现不同比例条件下,铈与镧分离系数随HEHEHP (P507,下同)浓度增大而升高,随D2EHPA浓度增加而降低。D2EHPA的选择性较弱,但萃取能力较强,HEHEHP对铈的选择性比镧好,且随浓度增加效果越来越明显。镧和铈的萃取是相互依赖和竞争的,将0.2vol% HEHEHP添加至D2EHPA中,铈可以优先从水相中萃取,在协同效应的基础上,可以增强铈与镧的分离^[30]。

(5) 中性萃取剂可以在萃取与反萃取过程中防止第三相的形成,原理是对形成的第三相进行溶解,并且有助于反萃取过程。

(6) 部分萃取剂成本较高,因此在使用成本较高的单一萃取剂时,可以利用协萃效应将成本相对低的萃取

剂以一定的体积分数将其部分替代,在保持萃取效果的差异性不大的情况下能够节约成本,可以称之为等“效”替代。

4 有机磷类萃取剂协同萃取机理

4.1 酸性有机磷类萃取剂协同作用机理

将不同类型的萃取剂按一定浓度、比例、pH 混合,在萃取部分金属时,可产生较单一萃取剂更好的萃取效果,这种效果包括萃取率、分离性能、反萃性能等,并且被多次试验所证实。很多文献提出了协同萃取中共萃物的形成,但并未深入阐明协同萃取效果强于单一萃取的原因,为充分利用协萃效应,必须更深入地探索协同

萃取分子层面的机理。如图 1 所示,1~3 三种酸性有机磷类萃取剂结构,均含一个磷酰基与一个羟基,导致不同萃取剂之间的羟基会发生氢键缔合效应从而形成二聚体^[31,32],氢键的产生会直接影响萃取剂分子的结构,使萃取剂本身性质发生细微改变,从而影响萃取效果。还会影响萃取剂与金属结合生成萃和物的反应过程,在一定条件下可以加速萃合物的生成,并且使其更稳定^[32]。魏昶^[25]通过量子化学泛密度函数理论中的 B3LYP/6-31+G(d,p)方法对三种萃取剂进行结构分析。从结构上来看,氢键的形成导致单体分子中电荷发生了转移,使二聚体分子中所有键长均变长,尤其是磷酰基(P=O)与磷羟基(P-O-H),见表 1。

表 1 三种酸性萃取剂与其二聚体主要键长比较(单位: nm)^[25]
Table 1 Comparison of main bond lengths of three acid extractants in dimers (Unit: nm)^[25]

Bond shape	P204 single molecule	P204 dimer	P507 single molecule	P507 dimer	Cyanex272 single molecule	Cyanex272 dimer
P=O	0.1485	0.1608	0.1493	0.1622	0.1501	0.1633
P-O	0.1600	0.1697	0.1616	0.1721	0.1653	0.1696
O-H	0.0968	0.1038	0.0968	0.1038	0.0972	0.1046

表 2 三种酸性萃取剂与其二聚体主要中心原子电荷比较(单位: C)^[25]
Table 2 Comparison of the charge of three acid extractants at the main center of dimer (Unit: C)^[25]

Atom	P204 single molecule charge	P204 dimer charge	P507 single molecule charge	P507 dimer charge	Cyanex272 single molecule charge	Cyanex272 dimer charge
P	2.259	1.501	1.904	1.428	1.430	1.225
O (hydroxyl)	-0.761	-0.742	-0.731	-0.724	-0.681	-0.764
O (phosphoryl group)	-0.738	-0.744	-0.705	-0.775	-0.684	-0.746
H	0.385	0.490	0.383	0.441	0.382	0.486

在电荷方面,二聚体与单体分子相比,中心磷原子的正电荷减少、磷羟基中的氧电荷减少,但磷酰基电荷增加,氢键的产生导致了一定数量的电子受体转移到质子供体中,磷羟基电荷的减少可使氢离子解离更快,同时各个单体内电荷发生了重排,导致作为萃取活性中心的磷原子(正电荷)、磷酰基氧原子(负电荷)电荷更加集中,反应中心原子活性更强,见表 2。

计二聚体和单体的总能量为 E ,二聚体的相互作用能为 ΔE ($\Delta E=E_{\text{dimer}}-2E_{\text{monor}}$, E_{dimer} 和 E_{monor} 分别表示二聚体和单体的能量)。从能量的角度看,由于萃取剂相互作用为负值,协同萃取剂的二聚物总能量比组成它的单体萃取剂能量总和低,所以萃取剂的二聚体分子状态会更加稳定,在溶剂萃取中萃取剂以二聚体分子形式存在是非常有利于萃取的。

根据分子前线轨道理论,通过 B3LYP/6-31G 方法计算得出结论:二聚体分子中比单体分子中的 HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 轨道能量都高,其中 HOMO-1, HOMO 能量高意味着前线电子能量高,更容易失去电

子,二聚体给电子能力强,形成萃合物的能力越强, LUMO, LUMO+1 能量高表明轨道接受电子能力越强,因此萃取剂所形成的二聚体要比以单一萃取剂形成的萃合物更稳定,如表 3 和 4 所示。

Zhang 等^[33]通过质谱等手段研究了 P204 与 P507 混合后萃取铈的协同萃取机理,找到了 PC88A 和 D2EHPA 之间的关联类型,成功地检测到一个新的分子离子峰,三种萃取剂的不同二聚体的螯合形式如图 2^[33]所示。当

表 3 三种酸性萃取剂与其二聚体能量比较(单位: kJ/mol)^[25]
Table 3 Energy comparison of three acid extractants and dimers (Unit: kJ/mol)^[25]

Extractant	Energy	ΔE
P204-P204	-6683328.863	-418.801
P204 monome	-3341455.030	
P507-P507	-6288551.753	-687.303
P507 monome	-3143932.228	
Cyanex-Cyanex	-5996893.000	-104152.000
Cyanex monome	-2946370.000	

表 4 三种酸性萃取剂二聚体分子前线轨道与能量比较(单位: eV)^[25]

Table 4 Comparison of molecular frontier orbitals and energies of dimers of three acid extractants (Unit: eV)^[25]

Orbital	P204 dimer	P507 dimer	Cyanex dimer
HOMO-1	-7.983	-7.508	-7.006
HOMO	-7.920	-7.486	6.836
LUMO	-0.756	0.152	1.006
LUMO+1	-0.103	0.713	1.494
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$	7.164	7.638	7.842

比较 PC88A+D2EHPA 二聚体与其他两种纯二聚体的相对丰度时,发现 PC88A+D2EHPA 二聚体比其他二聚体更稳定。通过分子间氢键作用,两种萃取剂二聚体可以重组并变得更稳定,从而改变功能基(如 PO, POH 和二聚体氢键)的化学环境。在协同萃取过程中,萃取剂之间形成二聚体之后,在与萃取物进行接触时,二聚体会破裂,与被萃取物结合生成萃合物^[34],因此可以推断,萃取剂的二聚体甚至多聚体比单一萃取剂更容易与萃取物发生萃和反应,并且更容易形成稳定的萃合物,萃合物的稳定性更高。同样利用 MALDI-MS 对萃合物进行了表征^[33],分析萃合物的相对分子质量及 PC88A 与 D2EHPA 配体同铈的相互作用,溶解在二氯甲烷中的不同配合物的正质谱表明,由于 PC88A 和 D2EHPA 均属于不稳定的酯类化合物,萃取物在电子碰撞时总是分解成较小的分子从而形成分子离子,通过碎裂规律和质谱数据,比较通过 α -裂解失去两个 CH₃ 基团($\Delta m=30$)的分子

离子 $[M-C_2H_6]^+$ 和片段离子的相对丰度,发现分子离子的丰度大于片段离子的丰度,表明分子离子更稳定。此外,利用比较 PC88A-Me 和 D2EHPA-Me 配合物的光谱,发现分子离子的丰度小于碎片离子的丰度,表明与 PC88A 同 D2EHPA-Me 的混合体系相比,单体系 PC88A-Me 和 D2EHPA-Me 配合物不稳定且容易分解。协同萃取效应不仅表现在磷羟基上,而且表现在磷酰基上,因为氢键的缘故,整个二聚体在电荷分布、轨道杂化方面均产生影响,磷酰基上的氧原子电负性更高,会产生更强的配位作用,对萃取更加有利。Zhang 等^[30]通过核磁共振研究用 P204 和 P507 的混合物协同萃取和分离镧(III)和铈(III)的机理,负载有机相的预期核磁共振谱显著移向更高的场,这表明 P=O 与铈之间存在较强的相互作用,证实了铈与 P=O 配体之间的配位作用。

4.2 中性有机磷类萃取剂协同作用机理

以 TBP 为代表的中性磷类萃取剂在协萃过程中起到的作用是多元化的,尤其是在与金属离子形成萃合物的作用方式上,既有化学方式,也存在物理方式。化学方式主要是萃取剂分子与金属离子之间通过配位键从而形成络合物,物理方式主要是中性磷类与酸性磷类先通过氢键、范式作用相互吸引,再与金属离子形成二聚物或多聚物,其中前者报道的较为广泛,后者报道较少。

中性磷类萃取剂因其结构的特殊性,在萃取不同金属时有着不同的表现,作为萃取剂它并不在萃取体系中发生离子交换。因为含有多个氧酯基,在四面体空间构

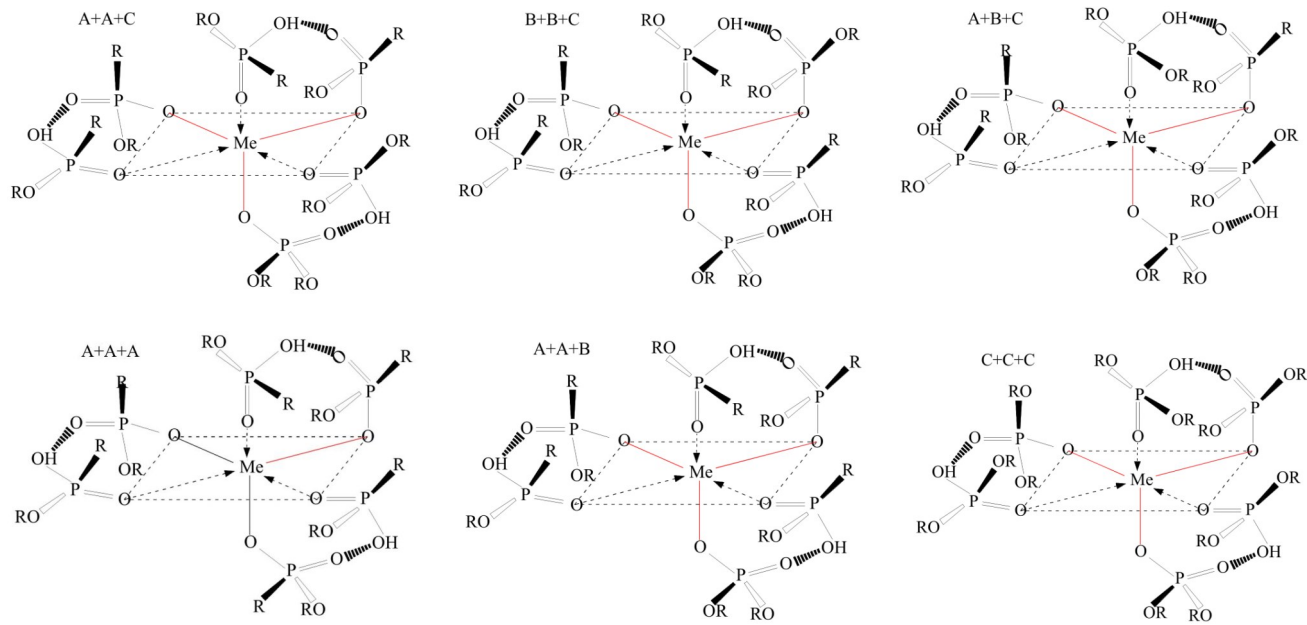


图 2 磷类萃取剂协同萃取结合形式示意图^[33]

Fig.2 Schematic diagram of combined forms of synergistic extraction of phosphorus extractants^[33]

型基础上,磷酰基上氧的电荷会更加集中,电负性会更强,可以加速酸性萃取剂与金属离子之间产生氢键,也可直接与金属离子之间产生更为牢固的配位键^[28]。萃取剂本身是以中性分子形式参与萃取反应,被萃金属同样以中性化合物形式被萃取,因此也可以基于分子间的作用力吸附于萃合物上从而起到协同作用^[35],与被萃金属、萃取剂之间形成一定组成、一定结构的中性萃合物^[36],其中范德华引力是重要的表现形式,极化率和偶极矩是影响其吸附效果的重要因素,随其增大而增大。虽然物理吸附没有化学结合牢固^[27],却可以有效提高萃取率。中性萃取剂在部分萃取过程中不产生新的键,但对萃取过程起着积极的影响,因为具有强极性,由其参与形成的萃合物可以很好地溶入有机相从而起到改性^[37]、增溶、运载^[38,39]等效果。同时也可以消除酸性萃取剂的拮抗作用^[40]。

TBP 虽属亲水化合物,但在溶剂萃取工艺中,同样可以将金属离子带入有机相^[41]。Zhang 等^[42]分别测定了 TBP、Aliquat336^[43,44]和 Aliquat336-TBP 混合萃钒后的 FT-IR 光谱,发现单个 Aliquat336 或 TBP 的特征峰几乎与 Aliquat336-TBP 混合物的特征峰相同,说明 Aliquat336 与 TBP 之间没有明显的相互作用。但 Aliquat336-TBP 的萃钒效果明显提高,表现出了良好的协同效果,是由于 Aliquat336 对萃取络合物的增溶作用,TBP 在溶剂萃取系统中的作用是改性剂。Alireza 等^[45]通过 FT-IR 分析 P204 与 TBP 萃取钒(VO^{2+})的机理,发现 P204 萃取 VO^{2+} 的主要机理是阳离子交换,TBP 在溶剂萃取系统中的作用是改性,且很多文献指出在较低温度($25\sim 40^\circ\text{C}$)下 TBP 对萃取过程的影响不明显,但萃取率会随温度及表面张力增加而增加,说明在中性磷类萃取剂参与的协萃过程中,存在分子间的相互作用。TBP 虽然在部分萃取体系中没有对萃合物产生明显影响,但确实优化了整个萃取过程,因此 TBP 对金属的萃取机理很大程度上取决于金属类型。值得一提的是,TBP 作为一种改性剂,可以对萃取物进行改性,在溶剂萃取过程中避免第三相的形成^[46],提高分离系数。TBP 的加入使锌的配位数从 4 增加至 5,从而加强对锌的萃取^[47],且可以对不同金属进行选择性的萃取,如在钒镍分离中,在 $\text{pH}=2$ 时加入 TBP 可提高体系中钒的萃取率。这一现象可以归因于钒和镍的原子结构略有不同。作为过渡金属,电子会在钒和镍未填充完全的倒数第二个能层“d”轨道上发生填充,原子序数为 23 的钒的两个空位轨道可以与 TBP 中氧的孤对电子共享形成络合物,如图 3 所示,在镍的情况下,所有的“d”轨道都被电子填充或半填充。因此,镍不能与 TBP 形成络合物,即被萃取到有机相^[48]。

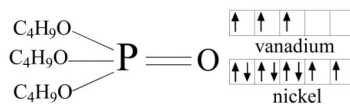


图 3 中性萃取剂与萃取电子轨道

Fig.3 Neutral extractant and extraction electron orbit

5 有机磷类萃取剂萃取协同效应影响因素

5.1 不同萃取剂组合影响

不同类型萃取剂混合后产生的氢键不同,因此氢键对混合后萃取剂分子影响亦有区别,这种差别会影响整个萃取过程^[49]。协萃体系的性质依旧是以组成其体系的单一萃取剂性质为基础,因此萃取剂性质及混合后产生的氢键是影响协同萃取体系的关键。Liu 等^[50]使用 Cyanex272 和 N235 混合萃取钒时,形成的氢键加速 Cyanex272 质子的分离进而加速萃取。Jiang 等^[51]在钒(IV)溶液的浓度、pH 值和离子强度均不变的情况下,发现 D2EHPA, HEHEHP 和 Cyanex272 分别与 N1923 (胺类萃取剂)混合后对钒(IV)表现出不同的协同萃取作用,其中 D2EHPA+N1923 萃取效果最佳,HEHEHP+N1923 分离能力最好,Cyanex272+N1923 反萃最容易。

以协同效应为前提,利用酸度对单一萃取剂的影响,在保持较高萃取率的同时,还能达到选择性分离的目的。Liu 等^[52]发现 D2EHPA+LIX63, PC88A+LIX63, Cyanex272+LIX63 三种混合萃取剂萃取金属钴和镍时,表现出不同的选择性。D2EHPA+LIX63 与 PC88A+LIX63 对钴和镍的共萃效果优于 Cyanex272+LIX63,而 D2EHPA+LIX63 对镍的选择萃取效果优于 PC88A+LIX6,且当 D2EHPA 的摩尔分数为 0.3、 $\text{pH}=2$ 时,镍的萃取率最高。在 Cyanex272 和 PC88A 与 LIX63 混合的情况下,钴的萃取率随初始 pH 值增加而增加,而初始 pH 值对镍的萃取影响可忽略不计,为钴镍分离提供了条件。

D2EHPA 萃取性能强,然而其在反萃过程中酸消耗高,在去除乳化等方面性能较差,且选择性相对较弱^[30],EHEHPA 作为另一种常用的萃取剂,具有较好的反萃性能与相分离性能,选择性强,但萃取性能相对较弱,萃取效率相对较低。与 D2EHPA 和 EHEHPA 在萃取过程中的缺陷相比,利用 D2EHPA 和 EHEHPA 混合后的协同效应,可以做到优势互补。Zhang 等^[30]混合上述两种萃取剂分离萃取镧(III)和铈(III),在 $[\text{镧}+\text{铈}]=0.3\text{ mol/L}$, $[\text{镧}]:[\text{铈}]=1:1$, $[\text{HEHEHP/D2EHPA}]_{(0)}=1.5\text{ mol/L}$, $\text{pH}=2$ 的条件下,既增强了萃取率,同时提升了两种金属离子之间

的分离效果,减轻了单一种类萃取剂的缺陷。

5.2 萃取剂浓度影响

依据前文的推论,在协同萃取过程中,混合萃取剂会通过二聚体的形式参与萃取,释放 H^+ 后与萃取物形成二聚体的萃合物,以此方式增强萃取效果,但在实际过程中不同萃取剂之间、不同萃取剂与被萃取物之间远比形成二聚体更为复杂,既然二聚物稳定性强于单一萃取剂,那么在萃取过程中也同样会形成比二聚体更为复杂且稳定的多聚物。Atefeh等^[28]对使用D2EHPA+TBP萃取铁(III)和锌(II)时的化学计量和结构进行研究。发现利用D2EHPA与TBP的协同效应萃取锌时,两个D2EHPA会与一个TBP共同作用在一个锌离子上,如图4所示。协同萃取铁时四个D2EHPA会与一个TBP共同作用在一个铁离子上,如图5所示。因为有机物有着非常长的烃链,在萃取过程中便会产生长烃链的空间位阻效应,这种空间位阻效应会对萃取过程产生不利影响,尤其是在萃取剂浓度增加时,空间位阻效应会更加明显,具体表现在混合萃取效果反而不如单一萃取剂。James等^[53]在研究EHEHPA和Cyanex272不同比例与浓度对铈、镨、钕和钐萃取效果的影响时,发现混合萃取剂效果并不如单一萃取剂效果好,甚至产生了拮抗效应,究其原因是因为浓度的改变影响了萃取剂之间的氢键,而且会使二聚体转化为更为复杂的聚合物,产生的空间位阻效应会影响萃取效果。Marie等^[54]通过检测被Cyanex272与EHEHPA萃取的抗磁性阳离子钕,并利用核磁共振发现磷酸不仅以络合物的方式参与萃取,还推断出溶液中形成的萃合物不单是两种萃取剂与萃取物络合形成的简单混合物,而是多种配体参与萃取形成的混合物。Maryam等^[55]使用D2EHPA和EHEHPA溶剂萃取钕(III)、镨(III)与钇(III),比较单一萃取与协同萃取在浓度方面的差异时,发现在单一萃取系统中,萃取效率一般会随萃取剂浓度提高而提高,但若在混合萃取体系中,这种情况有时会截然相反,当使用较低浓度的萃取剂(0.06和0.09 mol/L)时,混合EHEHPA和D2EHPA才会表现出更好的协同效应,钕(III)平均形成约1个D2EHPA二聚体,而重稀土元素镨(III)和钇(III)平均形成约2个二聚体,因此表明浓度不仅影响着二聚体,还涉及D2EHPA单体以及聚合体的萃取相。因此适当控制萃取剂浓度对协同萃取过程尤为重要。在最佳萃取剂浓度下,萃取体系的协同效应会超过拮抗效应。

5.3 不同萃取剂比例影响

萃取剂在协同萃取过程中会以二聚物或者多聚物的形式存在,不同比例的萃取剂会影响萃取剂之间氢键的存在形式,这就要求在协同萃取过程中要以合适的比

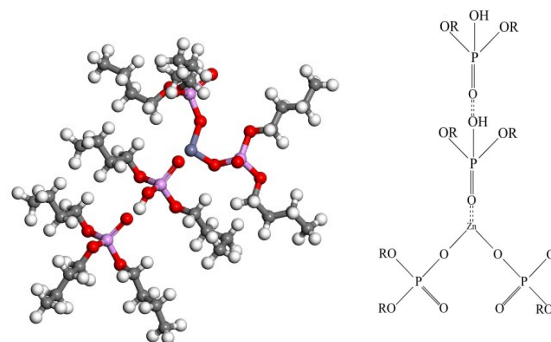


图4 Zn参与协萃反应

Fig.4 Co-extraction of Zn

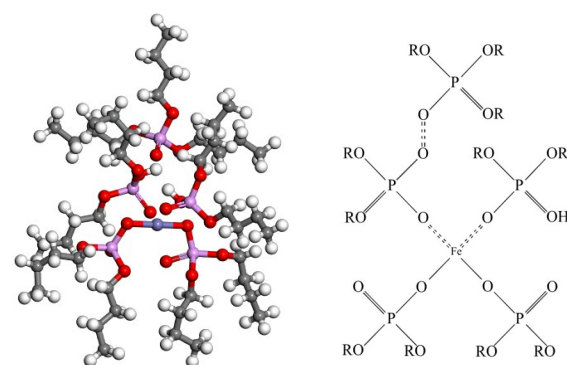


图5 Fe参与协萃反应

Fig.5 Co-extraction of Fe

例混合两种萃取剂才能达到最佳萃取效果。Atefeh等^[28]使用D2EHPA+TBP对铁(III)和锌(II)进行分离萃取时,采用3:1 (0.55 mol/L TBP:0.15 mol/L D2EHPA)的体积比,铁(III)和锌(II)的选择性萃取率分别达到99%和80%的最佳效果。Liu等^[50]混合Cyanex272和N235萃取黑色页岩酸浸出溶液中的钒并分离杂质,当萃取剂总浓度为20%,Cyanex272的组分从1逐渐降低到0.6,钒的萃取效率从83.00%提高到96.70%;从0.6降低到0时,钒萃取率从96.70%降到85.0%。Ataollah等^[56]用D2EHPA和Cyanex302混合物从废镍镉电池硫酸盐溶液中选择性分离镍和镉时,混合0.15 mol/L的D2EHPA和0.45 mol/L的Cyanex302,分离系数最高。Shi等^[57]混合D2EHPA和PC88A萃取钒,当萃取剂在相对较高浓度且D2EHPA的组分占混合萃取组分的0.7时,钒的萃取率可达82.9%,与纯D2EHPA和PC88A相比,钒的萃取率分别提高了5.9%和17.8%。在4%~26%的较低浓度范围内,保持在比例为14:6 (D2EHPA:PC88A)且萃取剂浓度为20%时,同样可以获得最佳萃取效果。Zhao等^[58]研究了 α -氨基磷酸-HEHAMP与HEHEHP协同萃取重稀土,发现当HEHAMP和HEHEHP的总浓度保持在0.1

mol/L、HEHAMP 组分为 0.5 时,重稀土镧、铈、铕、铈、钇、铈、铈达到了最佳分离效果,并且分配比最大。Zhang 等^[30]混合 HEHEHP 与 D2EHPA 分离镧(III)和铈(III),在 HEHEHP 组分为 0.8 时,萃取协同系数最大并且铈的协同效果比镧要强,并且在固定萃取剂浓度下,镧(III)和铈(III)的萃取率随着 HEHEHP 的浓度增大而增大,而 D2EHPA 则相反。Hu 等^[59]使用 Cynex272 与 Cyanex923 从镍晚矿中协同萃取铈(III),萃取效果明显好于单一萃取剂,并且当 Cynex272 体积分数在 0.6 时,最大协同系数可以达到 5.20。

利用萃取剂比例对协萃过程的影响可以进行多金属分离。Mehdi 等^[48]混合 D2EHPA 和 Cyanex272,在硫酸盐介质中分离萃取镍和钒,当摩尔比在 0.15:0.45 到 0.3:0.3 之间时,可以增强对镍的萃取,但当摩尔比超过 0.3:0.3 后,镍的萃取开始减弱。通过控制协同萃取过程中不同萃取剂的比例,便可以控制不同金属协同增强系数,对部分金属产生正面影响,对其余金属产生负面影响,从而达到分离的效果。

5.4 萃取系统 pH 影响

pH 主要影响被萃取物的存在形式及萃取剂的解离,如当 pH<2 时,钒(IV)主要以 VO^{2+} 的形式存在^[17],但当 pH>2 以后,钒的阴离子形式逐渐开始出现,酸性萃取剂对它不起作用,并且随着钒离子浓度升高,最佳 pH 范围越窄。Hu 等^[60]发现,随萃取 pH 增高萃取系统中乳化现象会不断加深,非常不利于溶剂萃取。Xiong 等^[34]发现当 pH 范围在 0.5~1.8 之间,萃取剂与钒之间遵循阳离子交换机制,但随 pH 降低,这一机制消失^[45]。Mehdi 等^[48]在 Cyanex272 与 D2EHPA 的恒定摩尔比下萃取钒,将 pH 从 1 增加到 4,协同系数很快增加到 1 以上,表明只有在一定范围内增加 pH,才可以增强协萃效果。

氢离子会与萃取金属产生竞争, Hu 等^[59]使用 Cynex272 与 Cyanex923 从镍晚矿中协同萃取铈(III),混合萃取剂对铈(III)的萃取率随 H_2SO_4 浓度增加而降低,这是由于铈(III)和 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 对萃取剂的竞争效应所致。Ma 等^[61]通过混合 Cyanex572 与 Cyanex923 萃取钍(IV)时,盐酸浓度的升高导致 Th(IV)萃取效率的下降,当盐酸含量从 2 mol/L 降低到 0.01 mol/L 时, Th(IV)的协同系数从 2.02 增高到 5.63,原因是 Th(IV)和 $\text{H}^+(\text{HCl})$ 对混合萃取剂的竞争效应所致。

不同的萃取剂萃取同一金属时有不同的最佳 pH,因此在协同萃取中,可以利用这种差异对杂质进行分离,如通过 D2EHPA 与 EPHEPA 的混合分离萃取镧(III)和铈(III),分离系数随 pH 升高而升高^[30], Shi 等^[57]利用 D2EHPA 与 PC88A 协同萃取钒,通过不同的 pH 来检测

混合萃取剂的选择性,随着溶液中 pH 值从 1.4 增加到 2.4,钒的萃取率增加而其他杂质可以忽略不计, Fe(II) 的萃取率在 pH 为 1.6~2.4 几乎保持不变,铝(III)在 pH 为 1.4~2.4 时的萃取量约为 10%,得到萃取顺序为钒(IV)>铁(II)>铝(III),可有效地用于杂质分离。Li 等^[39]使用 D2EHPA 与 TBP 混合从石煤的酸浸液中选择性的萃取钒,随着 pH 值从 1.5 提高到 3.2,钒的萃取效率由 17% 提高到 83%,然而铁的萃取率在 1.5~2.5 的 pH 范围内几乎保持不变,当 pH>2.5 时,铁的提取量才会缓慢增加。在大多数酸性 pH 值下,钒的提取优先于铁,随着溶液 pH 值的增加,钒铁分离比会增大。Ma 等^[62]通过 D2EHPA 与 TBP 混合可以将钒(IV)与铁(III)分离,原因是铁与钒无法在同一 pH 下进行协同共萃,利用最佳分离系数可以将钒铁进行有效分离。Alexandre 等^[63]通过 D2EHPA 与环烷酸和 Cyanex272 混合从浓硫酸镍溶液中萃取钙和镁时,发现 pH 起着决定性的作用。D2EHPA 对高浓度下 pH>2.5 的钙表现出很强的选择性, Cyanex272 对 pH>5 时镁的萃取表现出强选择性,而环烷酸在 pH=2~6 时同时排斥钙和镁,因此当 pH 在 2.5~5 时混合三种萃取剂,不仅可以有效分离钙和镁,还可以减少其他杂质的竞争萃取。

pH 另一个重要方面体现在萃取机理中,由于磷酸基和磷羟基的竞争效应,不同酸度条件下的萃取机理不同。当酸的浓度低于 2 mol/L 时,它是一种典型的质子交换萃取机制,主要配位基团是 $\text{P}=\text{O}\cdots\text{RE}$ 。然而,当浓度高于 7 mol/L 时,主要是离子对机制,主要配位基团是 $\text{P}=\text{OH}\cdots\text{RE}$ 。当酸浓度为 2~7 mol/L 时,这两种萃取机制共存, Shen 等^[64]通过离子液体并使用 A336 与 P507 萃取硫酸介质中的重稀土金属时,发现随萃取系统 pH 改变,有机相与负载有机相的红外光谱均发生变化,并随 pH 升高稀土的萃取效率显著提高。

5.5 TBP 影响

作为不含磷羟基的萃取剂,在萃取不同金属时有着不同的表现,并且 TBP 容易与其他含磷羟基的萃取剂形成氢键,通过对萃取剂以及被萃取物产生作用,而间接影响萃取过程^[65],这是中性萃取剂最大特点,因此 TBP 的浓度与组合方式就显得尤为重要。Li 等^[39]用 D2EHPA 与 TBP 混合从石煤的酸浸液中选择性萃取钒, TBP 浓度对钒和铁的提取影响不大,但对相分离时间影响明显,随 TBP 浓度提高,相分离时间由 96 s 减少至 45 s,而钒与铁的萃取效果保持不变,原因是 D2EHPA 作为酸性萃取剂,可以与钒形成一种盐,而 TBP 可以对这种萃合盐类进行溶解^[66], Atefeh 等^[28]混合 D2EHPA 与具有额外配位点的中性萃取剂 TBP 对铁(III)和锌(II)进行分

离。发现 TBP 可以促进金属螯合物的形成,且能与 D2EHPA 等酸性萃取剂形成聚合物进行协同萃取,减少酸性萃取剂的用量。Ma 等^[62]通过 D2EPA 与 TBP 组合将钒(IV)与铁(III)分离,增强钒的萃取率的同时,还可以减少杂质铁的萃取,原因是 TBP 与酸性萃取剂形成聚合物使酸性萃取剂浓度降低,阻止杂质的共同萃取。Wang 等^[35]混合 Cyanex301 与 TBP 从镍矿的浸出液中回收钴和镍,Cyanex301 体积分数分别在 0.67 与 0.8 时,萃取率强于单一萃取剂,并达到最大值,此外,协同萃取还非常利于反萃取过程。TBP 比 Cyanex301 更便宜,与单一 Cyanex301 工艺相比,TBP 更换了三分之一的 Cyanex301 的使用量,使过程更经济。

5.6 萃取过程热力学影响

在协同萃取过程中,萃合物的形成大部分为吸热反应^[47],因此在协同萃取过程中,温度对萃取过程会有一定影响。萃取过程中满足式(1)^[67]。Mehdi 等^[48]发现温度从 25℃ 升高到 55℃ 时,钒与镍的萃取量会略有增加。Jing 等^[9]研究了 D2EHPA 与 TBP 混合萃取钒的热力学,发现萃取过程的 $\Delta H=22.76$ kJ/mol, $\Delta S=63.26$ kJ/mol,反应自发且为吸热。Zhang 等^[26]使用 D2EHPA 与 EHEHPA 混合萃取钒,并且通过热力学计算得出其标准摩尔焓变 ΔH 为 8.81 kJ/mol,协同萃取的反应标准摩尔熵变 ΔS 的估计值为 18.39 J/mol,反应自发且吸热。

通过计算机技术进行热力学建模^[46]可以精确地展示出热力学对萃取过程的影响,当温度升高时,D2EHPA 的萃取效率显著提高,采用热力学模拟的方法,根据钒的初始浓度和温度,可以预测被萃取金属的平衡浓度常数与最佳条件。Seyed 等^[67]利用计算机分别用 UNIQUAC-NRF 和电解质 UNIQUAC-NRF 活度系数模型计算了有机物和水相中的活度系数。通过电解质水溶液实验数据与计算数据的回归,确定了溶剂萃取反应的平衡常数和活度系数模型的未知能量参数,揭示了该反应的吸热行为。通过对平衡钒浓度和平衡 pH 实验数据的预测,验证了热力学模型的可靠性。

$$\ln k_{\text{ex}} = -\frac{\Delta G^0}{RT_0} - \frac{\Delta H^0}{R_0} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\Delta G^0}{RT_0} \left(\frac{T_0 - T}{T} + \ln \frac{T}{T_0} \right) \quad (1)$$

6 结语与展望

(1) 氢键的形成是含羟基的磷类萃取剂产生协同效应的前提,不同萃取剂之间产生的氢键,导致两种萃取剂分子之间形成二聚体。从电荷的角度来看,氢键使二聚体的中心磷、氧原子活性更强,更有利于萃取,使磷羟基氧原子电荷减少,氢离子解离变得更容易,使磷酰基

氧原子电荷增加,二聚体与金属离子结合的效率更高。从能量的角度来看,通过二聚体形成的萃合物要比单一萃合物能量更低,因此萃合物会更加稳定。综上所述,氢键导致二聚体的形成,改变了萃取剂电荷分布,加速萃合物的生成,降低了萃取体系的总能量,使萃合物变得更加稳定,从而形成协同萃取效应。

(2) 中性磷类萃取剂产生协同效应的机理与酸性磷类类似,氢键的产生是重要原因之一,但中性参与协同萃取的过程与酸性不同,中性磷类可以不直接参与金属离子的萃取,而是通过氢键影响酸性萃取剂进而间接产生协同效应,并且中性磷类分子质量大,强极性,可以改变溶液表面张力以及部分热力学性质,因此分子间作用力同样重要,不仅增强萃取效果,还可以起到消除第三项、增容、运载、修饰以及消除拮抗等作用。

(3) 从近几年来对协同萃取的研究方法上看,从最初运用化学计量学,再到运用光谱(FT-IR)、波谱(核磁)、质谱表征,再发展到运用量子化学计算、分子动力学模拟、热力学建模等计算机辅助研究,经历了从宏观到微观的过程,因此先通过模拟计算,再进行实验验证,最后进行分析化学表征,必将成为一种重要的研究方法,广泛用于萃取工艺的开发与萃取剂的研发中。

(4) 协同萃取的研究并不完善,虽然在一定条件下,通过混合萃取剂可以对部分金属进行协同萃取,但并不意味着对所有金属都能进行协同萃取。在相当一部分萃取实验中,混合萃取反而不如单一萃取。如何消除混合萃取的拮抗作用、如何更充分地利用协同萃取、如何将协同萃取运用更广等问题,还需要更深入的研究,因此,探索协萃过程中萃取剂与萃取物更具体的结合方式以及如何利用这种结合方式解决以上问题,是未来研究协同萃取的重要方向之一。

参考文献

- [1] Ye S S, Jing Y, Wang Y D, et al. Recovery of rare earths from spent FCC catalysts by solvent extraction using saponified 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (EHEHPA) [J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(7): 716–722.
- [2] Thi H N, Lee M S. Recovery of molybdenum and vanadium with high purity from sulfuric acid leach solution of spent hydrosulfurization catalysts by ion exchanged [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 147/148: 142–147.
- [3] Weterings K, Janssen J. Recovery of uranium, vanadium, yttrium and rare earths from phosphoric acid by a precipitation method [J]. *Hydrometallurgy*, 1985, 15(2): 173–190.
- [4] Talles Barcelos D C, Meuris G C D S, Melissa G A V. Recovery of rare-earth metals from aqueous solutions by bio/adsorption using non-conventional materials: a review with recent studies and promising approaches in column applications [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 38(4): 339–355.
- [5] Li W, Zhang Y M, Liu T, et al. Comparison of ion exchange and

- solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 131/132: 1–7.
- [6] Zhang W S, Zhu Z W, Cheng C Y. A literature review of titanium metallurgical processes [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(3/4): 177–188.
- [7] Yun C Y, Lee C Y, Lee G G, et al. Modeling and simulation of multicomponent solvent extraction processes to purify rare earth metals [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 159: 40–45.
- [8] Dariush A, Larachi F. Behavior of bifunctional phosphonium-based ionic liquids in solvent extraction of rare earth elements-quantum chemical study [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 263(1): 96–108.
- [9] Jing Y, Chen J, Su W R, et al. Deep insights into the solution and interface behaviors in heavy rare earth extraction: a molecular dynamics study [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 296(15): 26–41.
- [10] Xu D D, Zeb S, Cui Y, et al. Recovery of rare earths from nitric acid leach solutions of phosphate ores using solvent extraction with a new amide extractant (TODGA) [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 180: 132–138.
- [11] Wei H Q, Li Y L, Kuang S T, et al. Separation of trivalent rare earths from chloride medium using solvent extraction with heptylaminomethyl phosphonic acid 2-ethylhexyl ester (HEHHAP) [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 188: 14–21.
- [12] Chen X Y, Chen Q, Guo F L, et al. Extraction behaviors of rare-earths in the mixed sulfur-phosphorus acid leaching solutions of scheelite [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 326–332.
- [13] Wu S X, Wang L S, Zhang P, et al. Simultaneous recovery of rare earths and uranium from wet process phosphoric acid using solvent extraction with D2EHPA [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 109–116.
- [14] Tavakoli M R, Dreisinger D B. Separation of vanadium from iron by solvent extraction using acidic and neutral organophosphorus extractants [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 141: 17–23.
- [15] Kuang S T, Zhang Z F, Li Y L, et al. Synergistic extraction and separation of rare earths from chloride medium by the mixture of HEHAP and D2EHPA [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 174: 78–83.
- [16] Cai Z L, Feng Y L, Zhou Y Z, et al. Selective separation and extraction of vanadium(V) over manganese(II) from co-leaching solution of roasted stone coal and pyrolusite using solvent extraction [J]. *JOM*, 2013, 65(11): 29–36.
- [17] Li X B, Wei C, Wu J, et al. Thermodynamics and mechanism of vanadium(IV) extraction from sulphate medium with D2EHPA, EHEHPA and CYANEX272 in kerosene [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(2): 461–466.
- [18] Deng Z G, Wei C, Fan G, et al. Extracting vanadium from stone-coal by oxygen pressure acid leaching and solvent extraction [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(1): s118–s122.
- [19] Wang H J, Feng Y L, Li H L, et al. Recovery of vanadium from acid leaching solutions of spent oil hydrotreating catalyst using solvent extraction with D2EHPA (P204) [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 195: 144–154.
- [20] Amesh P, Suneesh A S, Venkatesan K A. Preparation and ion exchange studies of cesium and strontium on sodium iron titanate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 238(1): 63–93.
- [21] Liu Z S, Huang J, Zhang Y M. Separation and recovery of vanadium and aluminum from oxalic acid leachate of shale by solvent extraction with Aliquat 336 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 249(15): 147–148.
- [22] Chen K H, He Y, Srinivasakannan C, et al. Characterization of the interaction of rare earth elements with P507 in a microfluidic extraction system using spectroscopic analysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 56(15): 453–460.
- [23] Cieszyńska A, Wisniowski M. Extractive recovery of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with Cyphos®IL 104 [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 113/114: 79–85.
- [24] Kumari A, Panda R, Lee J Y, et al. Extraction of rare earth metals (REMs) from chloride medium by organo-metallic complexation using D2EHPA [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 227(15): 56–80.
- [25] 魏昶. 有机磷类萃取剂结构-性能关系及萃取钒基础研究 [R]. 国家自然科学基金结题报告. 昆明: 昆明理工大学. 2015: 10–20.
- Wei C. Study on the relationship between the structure and properties of organophosphorus extractants and the extraction of vanadium [R]. National Natural Science Foundation of China. Kunming: Kunming University of Science and Technology. 2015: 10–20.
- [26] Zhang Y, Zhang T G, Lü G Z, et al. Synergistic extraction of vanadium(IV) in sulfuric acid media using a mixture of D2EHPA and EHEHPA [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 166: 87–93.
- [27] Liu Y, Jeon H S, Lee M S. Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solutions using ternary extractant system of Cyanex 272, Alamine 336 and TBP [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 31(25): 74–79.
- [28] Atefeh A, Fereshteh R, Ataollah B. Stoichiometry and structural studies of Fe(III) and Zn(II) solvent extraction using D2EHPA/TBP [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 171(17): 197–205.
- [29] Cristian T, Yannick M, Dogistein E, et al. Recovery of critical materials from mine tailings: a comparative study of the solvent extraction of rare earths using acidic, solvating and mixed extractant systems [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 218 (1): 425–437.
- [30] Zhang F Y, Wu W Y, Bian X, et al. Synergistic extraction and separation of lanthanum(III) and cerium(III) using a mixture of 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexyl ester and di-2-ethylhexyl phosphoric acid in the presence of two complexing agents containing lactic acid and citric acid [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 238–243.
- [31] Mellah A, Benachour D. The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent [J]. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 2006, 45(8): 684–690.
- [32] Jin Y, Ma Y J, Weng Y L, et al. Solvent extraction of Fe^{3+} from the hydrochloric acid route phosphoric acid by D2EHPA in kerosene [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(5): 3446–3452.
- [33] Zhang F Y, Dai J J, Wang A, et al. Investigation of the synergistic extraction behavior between cerium(III) and two acidic organophosphorus extractants using FT-IR, NMR and mass spectrometry [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2017, 466(1): 333–342.
- [34] Xiong P, Zhang Y M, Huang J, et al. High-efficient and selective extraction of vanadium(V) with N235-P507 synergistic extraction system [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 120: 284–290.
- [35] Wang L Y, Lee M S. Recovery of Co(II) and Ni(II) from chloride leach solution of nickel laterite ore by solvent extraction with a

- mixture of Cyanex 301 and TBP [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 240: 345–350.
- [36] Shi D, Cui B, Li L J, et al. Lithium extraction from low-grade salt lake brine with ultrahigh Mg/Li ratio using TBP-kerosene-FeCl₃ system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 211(18): 303–309.
- [37] Hong T, Liu M B, Ma J, et al. Selective recovery of Rhenium from industrial leach solutions by synergistic solvent extraction [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 236(1): 62–81.
- [38] Mishra R K, Rout P C, Sarangi K, et al. A comparative study on extraction of Fe(III) from chloride leach liquor using TBP, Cyanex 921 and Cyanex 923 [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(2): 298–303.
- [39] Li X B, Wei C, Deng Z G, et al. Selective solvent extraction of vanadium over iron from a stone coal/black shale acid leach solution by D2EHPA/TBP [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 105(3/4): 359–363.
- [40] Fatmehsari D H, Darvishi D, Etemadi S, et al. Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: a thermodynamic and empirical approach [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 98(1/2): 143–147.
- [41] He Y, Guo S H, Chen K H, et al. Application of microchemical technology in mass transfer behavior contrastive research of rare earth extraction [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 150: 41–80.
- [42] Zhang G Z, Chen D S, Zhao W, et al. A novel synergistic extraction method for recovering vanadium (V) from high-acidity chloride leaching liquor [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 165(13): 166–172.
- [43] El-Nadi Y A, Awad N S, Nayl A A. A comparative study of vanadium extraction by Aliquat-336 from acidic and alkaline media with application to spent catalyst [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 92(1): 115–120.
- [44] Nayl A A, Aly H F. Solvent extraction of V(V) and Cr(III) from acidic leach liquors of ilmenite using Aliquat 336 [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(12): 4183–4191.
- [45] Alireza C, Morteza S A, Eskandar K A, et al. Thermodynamics of vanadium (V) solvent extraction by mixture of D2EHPA and TBP [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 138(10): 49–54.
- [46] Zhou H Y, Dong Y M, Wang Y B, et al. Recovery of Th(IV) from leaching solutions of rare earth residues using a synergistic solvent extraction system consisting of Cyanex 572 and n-octyl diphenyl phosphate (ODP) [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 183: 186–192.
- [47] El-Dessouky S I, El-Nadi Y A, Ahmed I M, et al. Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and CYANEX921 in kerosene from chloride medium [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2008, 47(2): 177–183.
- [48] Mehdi N, Fereshteh R, Ataollah B, et al. Selective recovery and separation of nickel and vanadium in sulfate media using mixtures of D2EHPA and Cyanex272 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 136(5): 265–273.
- [49] Sui N, Huang K. Separation of rare earths using solvent extraction consisting of three phases [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 188: 112–122.
- [50] Liu H, Zhang Y M, Huang J, et al. A synergistic approach for separating vanadium and impurities in black shale acid leaching solution using a mixture of Cyanex272 and N235 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 215(15): 335–341.
- [51] Jiang D D, Song N Z, Liao S F, et al. Study on the synergistic extraction of vanadium by mixtures of acidic organophosphorus extractants and primary amine N1923 [J]. *Separation and Purification*, 2015, 156(17): 835–840.
- [52] Liu Y, Lee M S. Separation of Co and Ni from a chloride leach solutions of laterite ore by solvent extraction with extractant mixtures [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 28(25): 322–327.
- [53] James E, Quin N, Karin H, et al. Solvent extraction of rare earth elements using phosphonic/phosphinic acid mixtures [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 298–305.
- [54] Marie C, Hiscox B, Nash K L. Characterization of HDEHP-lanthanide complexes formed in a non-polar organic phase using ³¹P NMR and ESI-MS [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(3): 1054–1064.
- [55] Maryam M, Kerstin F, Lars K, et al. Separation of ND(III), DY (III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 156: 215–224.
- [56] Ataollah B, Fereshteh R, Alireza Z, et al. Selective separation of nickel and cadmium from sulfate solutions of spent nickel-cadmium batteries using mixtures of D2EHPA and Cyanex 302 [J]. *Journal of Power*, 2014, 247(1): 127–133.
- [57] Shi Q H, Zhang Y M, Huang J, et al. Synergistic solvent extraction of vanadium from leaching solution of stone coal using D2EHPA and PC88A [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 181(30): 1–7.
- [58] Zhao Q, Li Y L, Kuang S T, et al. Synergistic extraction of heavy rare earths by mixture of α -aminophosphonic acid HEHAMP and HEHEHP [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(4): 422–428.
- [59] Hu J S, Zou D, Chen J, et al. A novel synergistic extraction system for the recovery of scandium(III) by Cyanex272 and Cyanex923 in sulfuric acid medium [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 233(15): 59–77.
- [60] Hu G P, Chen D S, Wang L N, et al. Extraction of vanadium from chloride solution with high concentration of iron by solvent extraction using D2EHPA [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 125(7): 59–65.
- [61] Ma L, Zhao Z Y, Dong Y M, et al. A synergistic extraction strategy by Cyanex572 and Cyanex923 for Th(IV) separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 191(31): 307–313.
- [62] Ma Y Q, Wang X W, Wang M Y, et al. Separation of V(IV) and Fe (III) from the acid leach solution of stone coal by D2EHPA/TBP [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 153: 8–45.
- [63] Alexandre S G, Marcel B M. Selection of a synergistic solvent extraction system to remove calcium and magnesium from concentrated nickel sulfate solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 250–256.
- [64] Shen L, Chen J, Chen L, et al. Extraction of mid-heavy rare earth metal ions from sulphuric acid media by ionic liquid [A336] [P507] [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 161: 152–159.
- [65] Fanny M, Guilhem A, Antoine L, et al. Synthesis of organophosphorus ligands with a central oxygen atom and their applications in solvent extraction [J]. *Tetrahedron*, 2019, 75(30): 3968–3976.
- [66] Moussa A, Habib S, Safa A A. Solvent extraction of vanadium(IV) with di(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate [J]. *Chemical Engineering*, 2008, 52(1): 29–33.
- [67] Seyed M R, Ali H, Ali R K. Thermodynamic modeling of the solvent extraction equilibrium for the recovery of vanadium(V) from acidic sulfate solutions using di-(2-ethylhexyl) phosphoric