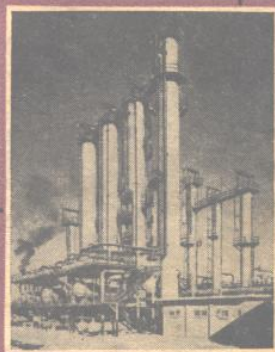


有机萃取在冶金中的应用

馬榮駿 編



上海科学技术出版社

有机萃取在冶金中的应用

馬 榮 駿 編

上海科学技术出版社

內 容 提 要

有机萃取在冶金中的应用是一项新技术。随着原子能工业及其他尖端科学的飞跃发展,有机萃取应用于冶金中的原理和范围,正在不断地深入与扩大。

本书叙述了有机萃取的原理和工艺过程,对各种金属的萃取都作了专门的介绍,尤其对几种特别重要的稀有金属的提纯、分离更进行了详细的阐述。

本书可作为科学研究工作者、工程技术人员、大学及中等技术学校师生的参考书。

有机萃取在冶金中的应用

馬 榮 駿 編

*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业许可证出 093 号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店经售

中华书局上海印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 4 10/32 字数 94,000

1961年12月第1版 1961年12月第1次印刷

印数 1—6,000

统一书号: 15119·1632

定 价: (十二) 0.50 元

前 言

有机萃取是分析化学和化学工业中早就应用的方法，但开始在冶金中应用还不久，仅在最近几年，用有机萃取法提取、分离、净化金属元素，才得到迅速地发展。因此，有机萃取在冶金中的应用是一門新技术。

有机萃取法在冶金中应用并得到发展的主要原因是原子能工业及其他新技术部門的要求。例如，在原子能工业上，需要高純度的鈾、鈾作核燃料，需要高純度的銻、鉛、鈹、鈾等作反应堆的結構材料，而提取、分离、净化这些应用于原子能工业上的金属，都是很困难的冶金过程，就目前所用的方法来看，有机萃取法具有很多优点。因此，应用有机萃取法分离銻与鉛、鈾与鈾、稀土金属，提取、净化鈾、鈾，引起各国极大的重視。在1955年及1958年召开的日内瓦国际和平利用原子能的會議上，各国科学家对有机萃取法給予很高的評价。

編者在本书中，以几种重要金属的萃取分离为重点，力求把有机萃取在冶金中的应用，作一全面介紹，并提出有机萃取应用于冶金中的前途。故在內容的安排上，除把萃取的原理及工艺过程分章介紹以外，并分別对黑色金属、有色重金属及輕金属、稀有高熔点金属、稀散和稀貴金属及放射性金属的萃取加以叙述。

由于各种金属萃取的发展很不平衡，例如，各国对銻、鉛、鈾、鈾、鈾、鈾、稀土金属等的萃取研究較多，而对黑色金属、有色重金属及輕金属、稀貴金属等的萃取报导还很少，所以在本书中有些金属的萃取叙述較詳細，而有些金属的萃取叙述难

免有些簡略。

編者对有机萃取在冶金中的应用这一新技术,在了解、运用与掌握上不够深入,但在党的社会主义建設总路綫的鼓舞下,根据个人所收集到的各国文献編写了这本书,目的在于給从事冶金工作的科学研究工作者、大学及中等技术学校师生提供一些参考資料,以便在促进这一新技术的发展中起一些作用。

由于編者业务水平的限制,书中錯誤之处在所难免,希望从事冶金工作的同志多多指正,俾能及时修訂。

編 者

1961.5.1

目 录

前言

第一章	有机萃取的原理	1
第二章	有机萃取的工艺过程	13
第三章	金属萃取概述	24
第四章	黑色金属的萃取	42
第五章	有色重金属及轻金属的萃取	47
第六章	稀有高熔点金属的萃取	58
第七章	稀散及稀贵金属的萃取	83
第八章	稀土金属、铀、钍及裂变产物的萃取	90
結束語		118
参考文献		120

第一章 有机萃取的原理

有机萃取的分类 ^{[11][2][6][4][9][10][12]} _{[13][14][15][16][17]}

有机萃取法与蒸馏、液化、溶浸、结晶、色谱、热扩散等方法一样，属于分离物质的物理方法。萃取法包括的范围很广，可以用于液相—液相、固相—液相、气相—液相三种情况中，应用于冶金上分离与净化金属元素，只使用液相—液相之间的萃取。

所有将金属化合物自水溶液里向有机溶剂层的萃取法，都是先将金属化合物转变成可溶于所用有机溶剂的络合物。其中金属离子和有机萃取剂所组成的单盐和络盐占大多数，可溶于有机溶剂的无机化合物则较少。

现将有机萃取剂与金属离子所组成的盐类及化合物归纳、分述如下：

1. 有机萃取剂与金属离子所组成的单盐

(1) 无机阴离子特别是无机络阴离子与难溶于水的含氧溶剂、胺类组成铎盐或胺盐而被萃取。尤其是含氧或含氮的有机溶剂，更容易把铎盐与胺盐溶解，故而更易于萃取。

(2) 无机阳离子容易作为溶于水的具有高分子量的有机酸盐类而被萃取，许多液态的有机化合物都可作为萃取剂，如酮类、脂类、醚类等。

(3) 由具有高分子量的有机加成体〔氮(杂)萘、氮(杂)苯、邻(位)啡囉琳等〕所构成的无机络阳离子，也可以作为与有机或无机阴离子所组成的盐类特别是作为硫氰化物的形式

而被萃取。

2. 有机萃取剂与金属阳离子所组成的络合物 这种络合物,例如打薩宗盐、羥基喹啉盐、亚硝基代苯胺(铜铁试剂)盐等是不溶于水的,这些络合物由于丧失了亲水性,因此它们的分子就变成与芳香族碳氢化合物的取代物相类似的分子,而可溶于各种有机萃取剂,故可以进行萃取作业。

3. 无机盐类和无机化合物 一些无机盐类、无机化合物以及游离元素可溶于有机溶剂,尤其是具有产生加成物倾向的有机溶剂(其中有含氧的有机溶剂:酮类、醚类、醇类),其中包括许多硝酸盐[如 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$]、过氯酸盐、若干氧化物(CrO_2Cl_2 、 OsO_4)、卤化物(HgCl_2 、 SnI_4)及硫等。

由上述分类可知,从水溶液里萃取各种元素的可能性是很多的。一般來說,不仅几乎所有的元素,而且差不多任何元素的任何离子,都可从水溶液里萃取出来。仅碱金属和若干亲水性很强的离子現在还不能加以萃取。

根据以上所述,可把有机萃取分为以下三类:

1. 作为某种盐类而被萃取(无机阴离子的萃取) 这类萃取的特点是在简单或复合的酸中,用有机溶剂萃取生成螯型络合物的金属或酸。例如,用乙醚萃取各种浓度的硝酸,用硫国甲酰三氟丙酮(TTA)萃取銻、鉛等。

2. 根据丧失亲水性而萃取(不溶于水的正盐或絡盐的萃取) 这类萃取是在往水相中加入絡合剂的条件下来得以实现。水相中的金属离子碰到絡合剂,在一定的条件下(如在一定的pH值下)生成正盐或絡盐,而此种盐类在水中溶解度很小,但能很好地溶解于极性或非极性的有机溶剂中。属于这类萃取的萃取率很高,几乎可达到百分之百,缺点是需要大量昂貴的絡合剂,故在实际应用上,只能使用几种廉价的絡合剂,例

如水楊酸（作为乙酸乙脂—乙醚混合溶剂萃取鈾的絡合剂）、黄原酸鉀（作为萃取砷、铁、錳、鉬的絡合剂）、吡啶（作为萃取鈹、鋅、鎳、鈷、鎘的絡合剂）。

3. 与物理分配有关的萃取(水溶性盐类的萃取) 这类萃取的基础在于被萃取的物质于两种溶剂中具有不同的溶解度,即被萃取元素的盐类,在一种溶剂中的溶解度大,而在另一种溶剂中溶解度很小,因此可把金属元素富集于一种溶剂中,得到萃取。

又可按萃取絡合物的生成型式,简单地分为两大类:

1. 螯型絡合物的萃取(chelate extraction)。

2. 离子型絡合物的萃取(ion association extraction)。

这两类萃取划分的根据,从字面的意义即可了解。凡被萃取的元素以螯型絡合物状态被萃取时,即属于第一类。当被萃取的元素以离子型絡合物状态被萃取时,则属于第二类。

有机萃取的原理^{[1] [2] [6] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10]}
_{[11] [12] [14] [16] [17] [19] [20]}

一、分配法則和分配系数

把金属化合物的水溶液与不与其溶解的有机溶剂放在一个容器内,加以震蕩后,它們因互不溶解而比重又不同,故可分为两层。在此过程中,水溶液中的金属离子则进入到有机溶剂中,并且金属离子的濃度在两相(水相及有机相)的分布上可以达到平衡。

最初的水溶液称为原液。平衡后的有机溶剂称为有机萃取液。经过萃取以后的水溶液称为萃取残液。

金属A在水相及有机相达到平衡后的濃度,以 $[A]_{aq}$ 和

$[A]_{org}$ 表示, 而有以下的关系式:

$$\frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} = K_A = \text{常数}$$

式中: $[A]_{org}$ ——金属 A 在有机相中的平衡浓度;

$[A]_{aq}$ ——金属 A 在水相中的平衡浓度;

K_A ——分配系数或分配比 (distribution ratio)。

上式表示分配系数与浓度的关系^{[19][20]}, 通称为能斯特 (Nerst) 分配法则。

能斯特分配法则现已可用热力学理论证明。

设成分 A 溶于两相后, 两相化学势的值各为:

$$u_{org} = u_{org}^0 + RT \ln [A]_{org}$$

$$u_{aq} = u_{aq}^0 + RT \ln [A]_{aq}$$

式中: u_{org}, u_{aq} ——两相溶解有成分 A 后的化学势;

u_{org}^0, u_{aq}^0 ——两相在纯态的化学势;

$[A]_{org}, [A]_{aq}$ ——成分 A 在两相中的克分子数;

R——常数;

T——温度。

成分 A 在两相中浓度平衡的条件是两相的化学势必须相等, 即:

$$u_{org}^0 + RT \ln [A]_{org} = u_{aq}^0 + RT \ln [A]_{aq}$$

$$\ln \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} = \frac{u_{aq}^0 - u_{org}^0}{RT}$$

$$\frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} = e^{\frac{u_{aq}^0 - u_{org}^0}{RT}} = K_A = \text{常数}$$

上式所得到的常数 K_A 即是分配系数。

由于温度与分配系数有着一定的关系, 所以必须要考虑到等温分配线。等温分配线如图 1 所示。

在图 1 上的直线 1 是等温线的理想形式，也就是按能斯特分配法则所表示的分配系数为一常数。上面的曲线 3 表示分配系数随溶质浓度增加而降低的系统。下面的曲线 2 表示分配系数随溶质浓度增加而增高的系统。除有少数的溶质服从理想形式外，许多溶质由于种种原因，当浓度改变时，分配系数也常常随之改变，故当精确地表示分配系数时，特别是在有电离性化合物的场合，物质浓度应乘以相应的活度。此时，分配系数应写成下列的形式：

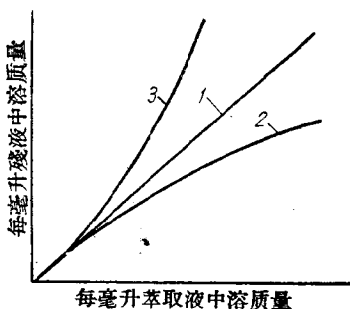


图 1 等温分配线

除有少数的溶质服从理想形式外，许多溶质由于种种原因，当浓度改变时，分配系数也常常随之改变，故当精确地表示分配系数时，特别是在有电离性化合物的场合，物质浓度应乘以相应的活度。此时，分配系数应写成下列的形式：

$$K_A^T = \frac{(f_A)_{\text{org}} \cdot [A]_{\text{org}}}{(f_A)_{\text{aq}} \cdot [A]_{\text{aq}}} = \frac{(f_A)_{\text{org}}}{(f_A)_{\text{aq}}} \cdot K_A$$

式中：

K_A^T ——在一定温度下通用的分配系数；

K_A ——不考虑活度的分配系数；

$(f_A)_{\text{org}}$ 、 $(f_A)_{\text{aq}}$ ——溶质 A 在有机相及水相中的活度系数。

二、萃取率和分离系数

在有机萃取过程中，萃取前原液中溶质的总量与进入到有机萃取剂中溶质量的百分比称为萃取率 (extraction coefficient)。以 E 表示萃取率，则可写成下式：

$$E = \frac{100[A]_o}{[A]_o + [A]_w} \% = \frac{100K_A}{K_A + (V_w/V_o)} \%$$

式中: $[A]_o$ ——溶质 A 进入到有机相中的浓度;

$[A]_w$ ——溶质 A 残留在水相中的浓度;

K_A ——溶质 A 的分配系数;

V_o ——有机相的体积;

V_w ——水相的体积。

在通常的情况下, $V_o = V_w$, 故萃取率又可写成以下形式:

$$E = \frac{100K_A}{K_A + 1} \%$$

在许多的实例中, 并不是一级萃取, 而是进行多级萃取 (multiple extraction), 所以在水相中溶质的残存量会很少, 而总的萃取率则会很高。

当原液中有两种溶质 A 和 B, 使用一种有机萃取剂, 在一定的条件下可把溶质 A 完全或大部分萃取到有机相中, 溶质 B 则部分或少量的进入到有机相中, 而大部分还留在残液中。采用此种办法, 可以把溶质 A 和 B 加以分离。A、B 两溶质分离的程度, 以分离系数表示。今以 α 代表分离系数, 则:

$$\alpha = \frac{[A]_o/[B]_o}{[A]_w/[B]_w} = \frac{[A]_o/[A]_w}{[B]_o/[B]_w} = \frac{K_A}{K_B}$$

式中: $[A]_o$ 、 $[B]_o$ 、 $[A]_w$ 、 $[B]_w$ ——溶质 A、B 在有机相和水相中的浓度;

K_A 、 K_B ——溶质 A、B 的分配系数。

α 值的大小即表示 A、B 两溶质分离效果的好坏。如 $K_A = K_B$, 则 $\alpha = 1$, 此即说明在萃取过程中, A、B 两溶质没有得到分离。

例如 A、B 两溶质, 在原液中用有机萃取溶剂进行萃取分离时, $K_A = 10$, $K_B = 0.1$, 则 $\alpha = 100$, 即原液中 A、B 两成分

的最初濃度，經一次萃取後變為： $[A]_o = 0.909[A]$ ， $[A]_w = 0.091[A]$ ， $[B]_o = 0.091[B]$ ， $[B]_w = 0.909[B]$ 。A 成分轉入有機相中的濃度是原液中最初濃度的 90.9%，B 成分進入有機相中的濃度是原液中最初濃度的 9.1%。在有機相中 A、B 兩成分的濃度比為 10:1。萃取殘液可再返回用有機溶劑進行萃取，而有以下的關係：

$$[A]'_o = 0.091[A] \times 0.909 = 0.0827[A]$$

$$[A]_o + [A]'_o = 0.992[A]$$

$$[B]'_o = 0.909[B] \times 0.091 = 0.0827[B]$$

$$[B]_o + [B]'_o = 0.174[B]$$

經過二級萃取操作的結果，A 成分萃取出 99.2%，B 成分萃取出 17.4%。在有機相中，A、B 兩成分的濃度比為 5.7:1。這樣，經過多級的萃取操作，A 成分可近於完全萃取出來，當然 B 成分的被萃取量也有增加。為了解決 B 成分進入到有機相中這個問題，可採用反萃取 (retrograde extraction) 的操作，把 B 成分由有機相中萃取出來，而使 A、B 兩成分達到良好的分離。如 A 成分最初量的 90.9% 及 B 成分最初量的 9.1% 於有機相中，經一級反萃取後，A 成分萃取出 9.1%，B 成分萃取出 90.9%，則於反萃取相中：

$$[A]''_o = 0.909[A] \cdot (1 - 0.091) = 0.826[A]$$

$$[B]''_o = 0.091[B] \cdot (1 - 0.909) = 0.008[B]$$

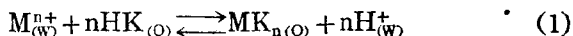
這樣，A 成分最初量的 82.6% 和 B 成分最初量的 0.8% 留在反萃取的殘液中，其中 A 成分和 B 成分的濃度比為 100:1，即得到純度為 99% 的 A 成分。

如上所述，原液中有兩成分或更多的成分時，經過合理的多級萃取和反萃取操作，都可達到分離的目的。

三、萃取平衡

前已述及，被萃取的元素通常是与有机溶剂生成络合物而被萃取到有机相中。对生成的络合物有专门的文献^[6]作了许多研究。在此仅以螯型络合物为例来说明萃取平衡。

金属螯型络合物解离后，在有机相及水相达到平衡时，有下式成立：



式中： M^{n+} ——n价的金属离子；

HK——有机螯型试剂；

MK_n ——金属螯型络合物；

H^+ ——有机螯型试剂的阳性基团；

(W)——水相；

(O)——有机相。

在一定的有机萃取系统中，根据(1)式可以决定出金属M的平衡常数 K_M ：

$$K_M = \frac{[MK_n]_{(O)} \cdot [H^+]_{(W)}^n}{[M^{n+}]_{(W)} \cdot [HK]_{(O)}^n} \quad (2)$$

$$= \frac{K_{M(O/W)} [H^+]_{(W)}^n}{[HK]_{(O)}^n} \quad (2a)$$

式中： $K_{M(O/W)}$ ——金属元素M在有机相和水相中的分配系数。

按照分配系数的定义，又知道金属元素M在有机相和水相中的分配系数应为：

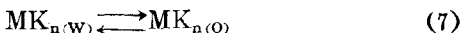
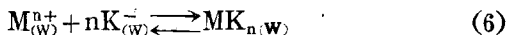
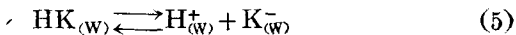
$$K_{M(O/W)} = \frac{[MK_n]_{(O)}}{[M^{n+}]_{(W)}}$$

故由(2a)式得到：

$$K_{M(O/W)} = \frac{K_M [HK]_O^n}{[H^+]_{(W)}^n} \quad (3)$$

K_M 的值可由各种具体元素决定。在萃取系统中存在两种以上的元素时，可以进行相互分离。

(1)式只是一近似式，实际上是许多平衡的积累，每一平衡和螯型试剂的选择等问题，都需要进行研究，故平衡关系应以下列四式表示：



式中： $K^-_{(W)}$ ——在水相中螯型试剂的阴性基团。

分配系数 $K_{M(O/W)}$ 的高低与所使用的有机溶剂种类有关。要想得到高的分配系数，有机溶剂对金属螯型络合物 MK_n 的溶解度必须要大，而有机溶剂对螯型试剂 HK 的溶解度要小，并且要求水溶液中螯型络合物生成的离子浓度要大。螯型络合物的重要性质之一是酸度可促进解离常数变大。在含有两种以上金属元素的萃取系统中， K_M 可代表出金属元素的分布情况。此时(3)式可改写为下式：

$$\log K_{M(O/W)} = \log K_M + n \log [HK]_O + n pH \quad (8)$$

当溶液中有 50% 的溶质被萃取时的 pH 值，以 $pH^{\frac{1}{2}}$ 表示之。

由于在 $pH^{\frac{1}{2}}$ 时， $\log K_{M(O/W)} = 0$ ，则由(8)式可得：

$$pH^{\frac{1}{2}} = - \left(\frac{1}{n} \log K_M + \log [HK]_O \right) \quad (9)$$

此时， $pH^{\frac{1}{2}}$ 可代表金属离子的电荷数， K_M 是在螯型试剂 HK 浓度一定条件下的平衡常数。

n 成了在 $[HK]_0$ 的一定濃度下, $pH^{\frac{1}{2}}$ 与 K_M 的比值。金属之間相互分离的难易由此也可以看出来。

在水相中金属螯型絡合物 MK_n 的濃度与金属离子 M^{n+} 的濃度比有詳細研究的必要。H. 艾文(Irving) [11] 在这方面作了一些工作, 他給真分配系数下了以下的定义:

$$K_{M(O/W)}^t = \frac{[MK_n]_{(O)}}{[M^{n+}]_{(W)} + [MK_n]_{(W)}} \\ = \frac{1}{P_{MK_n} + \frac{[M^{n+}]_{(W)}}{[MK_n]_{(O)}}} \quad (10)$$

此处

$$P_{MK_n} = \frac{[MK_n]_{(W)}}{[MK_n]_{(O)}}$$

我們知道, 实际上分配系数为:

$$K_{M(O/W)}^{\bullet} = \frac{[MK_n]_{(O)}}{[M^{n+}]_{(W)}} \quad (11)$$

由(10)及(11)式可得到下式:

$$K_{M(O/W)}^t = \frac{K_{M(O/W)}}{1 + K_{M(O/W)} \cdot P_{MK_n}} \quad (12)$$

如果金属螯型絡合物在水中的溶解度很小, 則 $K_{M(O/W)}^t$ 、 $K_{M(O/W)}$ 的值也很小。

H. 艾文和 N. H. 福尔曼(Furman)对平衡式(2a)中的金属螯型絡合物的稳定常数(金属螯型絡合物的平衡常数), 螯型試剂的解离常数(螯型試剂的解离平衡常数), MK_n 、 HK 在有机相和水相的分配系数(分別以 K 、 K_a 、 P_{MK_n} 、 P_{HK} 表示)列出以下的关系式:

$$K = \frac{[MK_n]_{(W)}}{[M^{n+}] \cdot [K^-]_{(W)}^n} \quad (13)$$

$$K_a = \frac{[H^+]_{(w)} \cdot [K^-]_{(w)}}{[HK]_{(w)}} \quad (14)$$

$$P_{MK_n} = \frac{[MK_n]_{(O)}}{[MK_n]_{(w)}} \quad (15)$$

$$P_{HK} = \frac{[HK]_{(O)}}{[HK]_{(w)}} \quad (16)$$

由(13)、(14)、(15)、(16)式和(2a)式,可誘导出以綜合关系代表金属离子平衡常数的关系式:

$$K_M = \frac{K \cdot K_a^n \cdot P_{MK_n}}{P_{HK}^n} \quad (17)$$

除了用以上所述的数学式来描述平衡关系外,相平衡还可以用状态图来表示。例如,某元素X溶在水中而成水溶液,往此水溶液中加入有机溶剂O,经过一定时间后,X在水相和有机相中溶解的量,会按一定的分配关系达到平衡。假设X与水可完全溶解,而水与有机溶剂之間具有有限的溶解度,則可繪出如图2的三元状态图。在图2上表示出在一定的温度下,水与有机溶剂的溶解度一定,两相的成分以P、Q表示,并且P、Q在WO直线上位置一定,当有成分X元素存在时,則X元素在两相区的浓度按 P_1Q_1 、 P_2Q_2 、 P_3Q_3 、...、 P_mQ_m 发生变化,一直到临界点K两相区消失。如此可以看出:在任一条直线 P_iQ_i 上,总成分可以有一定范围的变化,但分成两层的水相

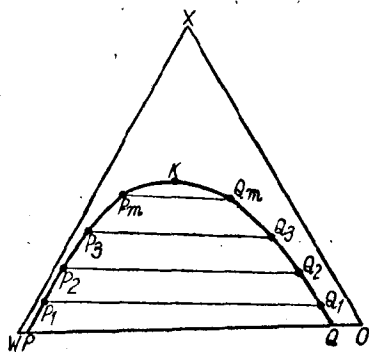


图2 三元平衡状态图

一直到临界点K两相区消失。如此可以看出:在任一条直线 P_iQ_i 上,总成分可以有一定范围的变化,但分成两层的水相