

稀散元素钼的络合萃取研究报告(一)
——从含钼很贫的硫酸料液中萃取提
钼小型试验报告

江苏工业学院图书馆
藏书章

辽 宁 大 学
沈 阳 冶 炼 厂
1976、7、15

前 言

镉是稀散元素之一，在自然界中，主要是伴生在铅、锌、铜、钒的矿石里。在冶炼铅、锌、铜和钒的过程中，镉被富集在它们的烟尘残渣里。从这些烟尘残渣里回收金属镉，是生产金属镉的重要途径。

镉在电子工业、国防和国民经济各个部门有重要用途。因此，增加镉的生产，提高金属镉的质量，对社会主义革命和社会主义建设有着重要的实际意义。

过去，从有色金属生产中间过程中回收镉的方法，一般都是用水解沉淀或置换的方法，整个工艺流程冗长，劳动强度大，原料消耗大，回收率低（ $\sim 40\%$ ）。

近些年来，发展起来的萃取法，具有选择性高，分离杂质元素好，富集倍数高，流程短，劳动条件好，金属回收率高，便于实现自动化和连续化等特点。因此，液—液萃取工艺，在稀有金属和有色冶炼过程中，得到了越来越广泛的应用。

《稀散元素镉络合萃取研究》课题，就是以沈阳冶炼厂铜冶炼电收尘烟灰为原料，研究采用液—液萃取工艺流程，不用水解沉淀富集办法，直接萃取回收镉。

十年来，国内外从铅、锌、钒的物料中，回收镉的工艺有很大的发展，大多数工厂，已采用二—（2—乙基己基）磷酸（ D_2EHPA ），即国内 P_{204} 萃取提镉工艺，使流程缩短，劳动条件改善，镉的回收率提高。

从国外来看，用该萃取剂从铜烟灰硫酸浸出液中，萃取法回收镉的具体工艺，至今未见报导。而近年来，国内一些冶铜工厂，大搞铜

目 录

前 言	1
一、 P_{204} 萃取金属的原理	2
1. P_{204} 结构及物理化学性能	2
2. P_{204} 与金属离子的化学反应	3
二、 P_{204} 从硫酸体系中萃取铟	7
1. 萃取剂浓度的选择	7
2. 饱和容量的测定	8
3. 硫酸浓度对萃取率的影响	14
4. 铟浓度对萃取率的影响	17
5. 结论	17
三、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 的萃取行为	21
1. 锑的萃取	21
2. 铋的萃取	22
3. 铁的萃取	23
四、实际料液的萃取	25
五、铟的富集与分离	27
六、五级连续错流萃取提取铟的扩大试验	36
1. 萃取	39
2. 洗涤	40
3. 反萃取	47
4. 消除乳化和 Fe^{3+} 在有机相中积累	49
七、结论及中型试验建议	54
八、问题讨论	55

前 言

铟是稀散元素之一，在自然界中，主要是伴生在铅、锌、铜、钨的矿石里。在冶炼铅、锌、铜和钨的过程中，铟被富集在它们的烟尘残渣里。从这些烟尘残渣里回收金属铟，是生产金属铟的重要途径。

铟在电子工业、国防和国民经济各个部门有重要用途。因此，增加铟的生产，提高金属铟的质量，对社会主义革命和社会主义建设有着重要的实际意义。

过去，从有色金属生产中间过程中回收铟的方法，一般都是用水解沉淀或置换的方法，整个工艺流程冗长，劳动强度大，原料消耗大，回收率低（ $\sim 40\%$ ）。

近些年来，发展起来的萃取法，具有选择性高，分离杂质元素好，富集倍数高，流程短，劳动条件好，金属回收率高，便于实现自动化和连续化等特点。因此，液—液萃取工艺，在稀有金属和有色冶炼过程中，得到了越来越广泛的应用。

《稀散元素铟络合萃取研究》课题，就是以沈阳冶炼厂铜冶炼电收尘烟灰为原料，研究采用液—液萃取工艺流程，不用水解沉淀富集办法，直接萃取回收铟。

十年来，国内外从铅、锌、钨的物料中，回收铟的工艺有很大的发展，大多数工厂，已采用二—（2—乙基己基）磷酸（ D_2EHPA ），即国内 P_{204} 萃取提铟工艺，使流程缩短，劳动条件改善，铟的回收率提高。

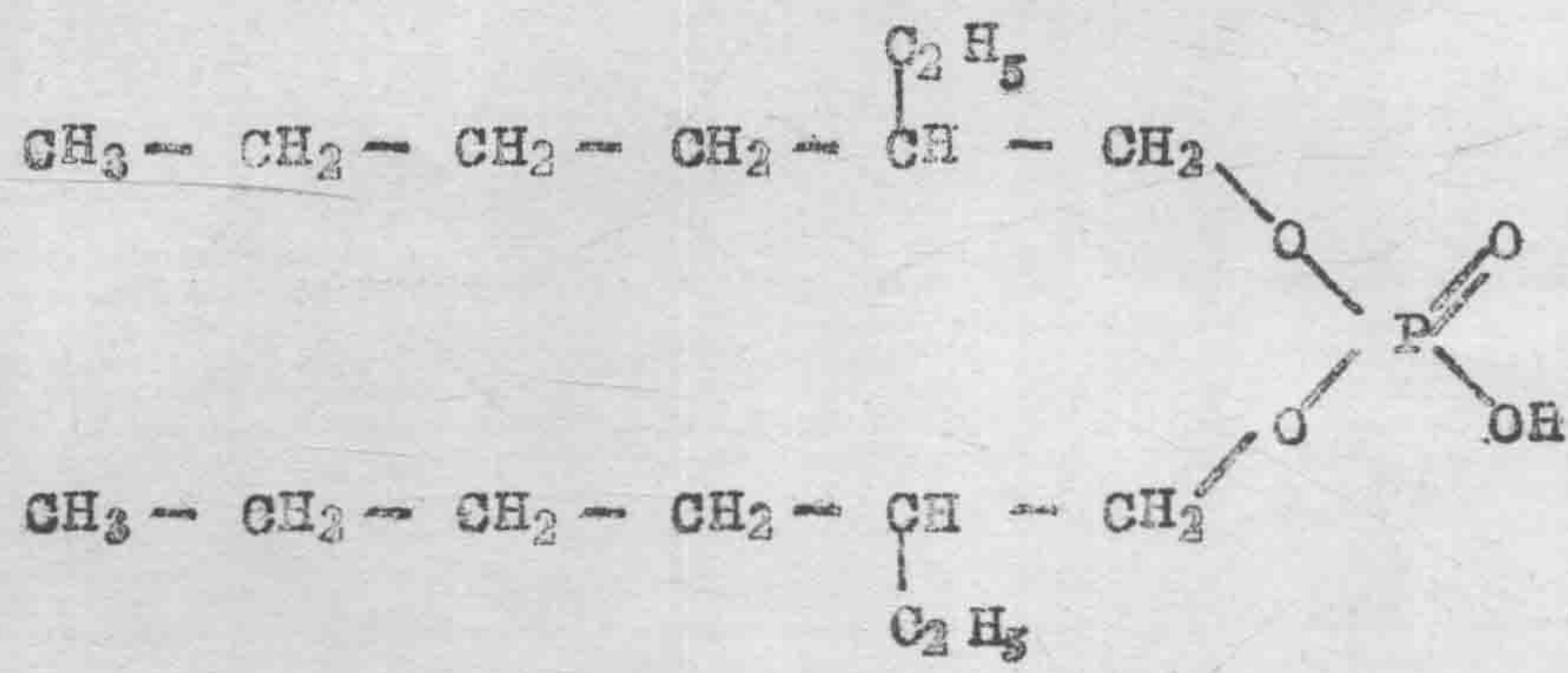
从国外来看，用该萃取剂从铜烟灰硫酸浸出液中，萃取法回收铟的具体工艺，至今未见报导。而近年来，国内一些冶铜工厂，大搞铜

烟灰综合利用，回收铟的工艺基本上是采用二—（2—乙基己基）磷酸（国产 P_{204} ）溶剂萃取的方法。但是，目前大部分都还在试验阶段。这些兄弟工厂的铜烟灰中，铟的品位比沈冶铜烟灰中高，浸出液中含量至少比沈冶铜烟灰浸出液中高4—5倍。沈冶铜烟灰硫酸浸出液中铟含量在0.020—0.050 g/l左右，杂质含量比铟高1000多倍。综合国内外情况，我们决定采用 P_{204} —煤油溶液，从沈冶铜烟灰硫酸浸出液中，直接萃取回收铟。下面是我们的小型试验情况。

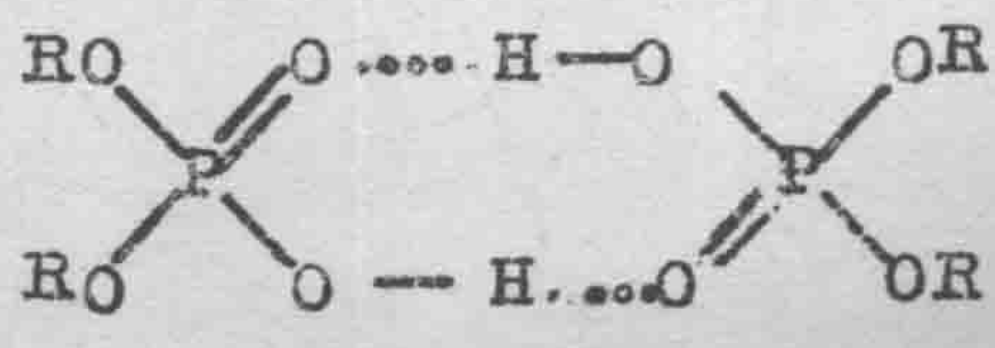
一、 P_{204} 萃取金属的原理

1. P_{204} 结构及物理化学性能

P_{204} ，即二—（2—乙基己基）磷酸的结构式如下：



P_{204} 是酸性磷型萃取剂，由于两个2—乙基己基的推电子作用，使磷酰基氧原子上的电子云密度增大，易与金属离子形成配位键，羟基上的氢易被金属离子所交换。 P_{204} 在水中的溶介度很小，也难溶于酸和碱中，易溶于苯、甲苯、煤油等有机溶剂中，在这些溶剂中，一般以双聚分子存在。



它的分子量：322.4；比重 d_{25} ：0.969；闪点：206℃；
 燃点：222℃；凝固点：-78℃；粘度（25℃）厘泊：
 0.42；水中溶解度：0.012 g/l；在酸性溶液中溶解度：
 0.0017 g/l。

试验中所用的稀释剂为磺化煤油、200#煤油。

2. P_{204} 与金属离子的化学反应：

令HR 代表 P_{204} 分子，D. C. MADIGAN 认为 P_{204} 萃取金属离子有如下四个过程：

(1) P_{204} 在有机相和水相间的分配：



$$P_{HR} = \frac{(a_{HR})_o}{(a_{HR})_a} = \frac{[HR]_o}{[HR]_a} \cdot \frac{r_o}{r_a}$$

为简明起见，以下用浓度代替活度。

$$P_{HR} = \frac{[HR]_o}{[HR]_a} \dots\dots\dots (1)$$

(2) 溶于水中的 P_{204} 分子，发生电离：



$$K_{HR} = \frac{[R^-]_a [H^+]_a}{[HR]_a} \dots\dots\dots (2)$$

(3) R^-_a 与金属离子 M^{n+}_a 作用生成络合物：



$$K_{MR_n} = \frac{[MR_n]_a}{[M^{n+}]_a [R^-]_a^n} \dots\dots\dots (3)$$

(4) 络合物 MR_n 在有机相和水相间的分配：



$$P_{MR_n} = \frac{[MR_n]_0}{[MR_n]_a} \dots\dots\dots (4)$$

金属离子 M_a^{n+} 与 P_{204} 反应的总的平衡如下：



$$K = \frac{[MR_n]_0 [H^+]_a^n}{[M^{n+}]_a [HR]_0^n} \dots\dots\dots (5)$$

若 M_a^{n+} 以简单离子形式存在

$$K = D \frac{[H^+]_a^n}{[HR]_0^n}$$

$$D = K \frac{[HR]_0^n}{[H^+]_a^n} \dots\dots\dots (6)$$

$$\log D = \log K + n \log [HR]_0 + nPH \dots\dots\dots (7)$$

K ——萃取平衡常数，与金属离子及萃取剂、稀释剂性质有关。

可见分配比是 PH 值的函数。对于一种元素，其分配比随平衡水相的 PH 值而变化。

$$\text{萃取率 } E = \frac{100D}{D + \frac{V_a}{V_0}} \dots\dots\dots (8)$$

两种不同价金属离子 M^{n+} ， N^{m+} 的分离系数如下，

$$\log \beta = \log \frac{D_M}{D_N} = \log K' + (n-m) \log [HR]_0 + (n-m)PH \dots\dots\dots (9)$$

将(1)、(2)、(3)和(4)式代入(5)式中得：

$$K = \frac{K_{MR_n} K_{HR}^n P_{MR_n}}{P_{HR}^n} \dots\dots\dots (10)$$

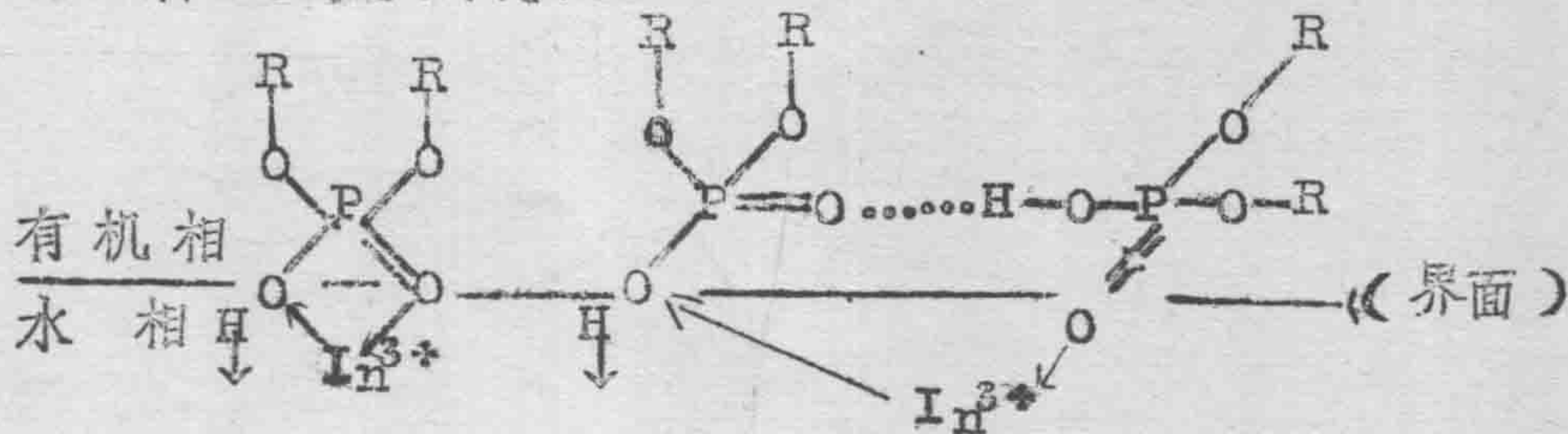
(10)式代入(6)式得：

$$D = \frac{K_{MR_n} \cdot K_{HR}^n \cdot P_{MR_n} \cdot (HR)^n}{P_{HR}^n (H^+)^n} \dots\dots\dots (11)$$

D. C. MADIGAN 观点是建立在热力学平衡理论的基础上。这种观点说明, P_{204} 萃取金属的化学过程, 是在水相中进行的。我们认为: 对于溶解在水中的 P_{204} 分子, 经过电离后与金属离子发生作用, 生成可萃取络合物, 这样描述是正确的。但是, 由于 P_{204} 在水中溶解度很小, 尤其在酸性水相溶液中, 会抑止 P_{204} 分子 (HR) 在水中的电离。然而事实上萃取平衡速度却很快。通过实践, 我们认为除上述过程外, P_{204} 在酸性溶液中, 萃取金属的化学作用, 主要是在两相界面上进行的。

根据 P_{204} 分子的结构, 二-2-乙基己基 $(CH_3-CH_2-CH_2-$
 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{H}_5 \\ | \\ -CH_2-CH-CH_2- \end{array})_2$, 是非极性基团, 羟基 $-OH$ 和磷酰基 $\Rightarrow P=O$

属于极性基团。当有机相(油相)和水相接触时, 由于 H_2O 分子的极性作用, 特别是在水相中金属离子 M^{n+} 和阴离子基团的电性作用下, 羟基和磷酰基取向于水相中, 金属离子就能够与 $-OH$ 上氢发生离子交换作用, 并与 $\Rightarrow P=O$ 上氧原子形成配位键, 化学作用发生在有机相和水相的界面上。其示意图如下:



这种看法, 说明萃取剂与水相中金属离子的主要化学作用, 不是在水相中进行的, 而是在两相界面上发生的。因此, 萃取化学作用的

速度与两相接触面积 S 有重要的关系。并且搅拌得越好，两相界面面积越大，金属离子与 $-OH$ 上氢 交换得越容易。金属离子到 P_{204} 分子上去，等当量的氢离子进到水相。所以， P_{204} 是属于液态阳离子交换剂型萃取剂。

另外，随着条件的不同，金属离子含量的不同，还有不同的反应方式。当金属离子含量低时，有机相中萃取剂浓度高时，二聚体中只有一个氢离子参加交换反应；相反，当金属离子含量高、有机相萃取剂浓度低时， P_{204} 以单体形式参加反应；当水相中有其它金属离子和络合能力很强的阴离子存在时，可能形成比较复杂的混合配位络合物；在强酸性介质中萃取， P_{204} 的解离受到抑制，这时萃取的进行，主要靠磷酰基的作用。

美国专利 (1336003) 指出 二-(2-乙基己基)磷酸—煤油萃取金属离子的萃取率与平衡水相 PH 值的关系见图(1)。

P_{204} 萃取不同价金属离子的规律是 $M^{4+} > M^{3+} > M^{2+} > M^{1+}$ 。萃取相同价金属离子，随着离子半径的缩小，分配比增大。只要控制合适的 PH 值和介质条件， P_{204} 几乎能萃取所有金属离子，并通过调节水相 PH 值，可以达到分离金属的目的。在硫酸盐体系中，它萃取金属离子的顺序是： $In^{3+} > Fe^{3+} > Bi^{3+} > Sb^{3+} > Zr^{4+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Th^{4+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mg^{2+} > Na^{+}$ 。

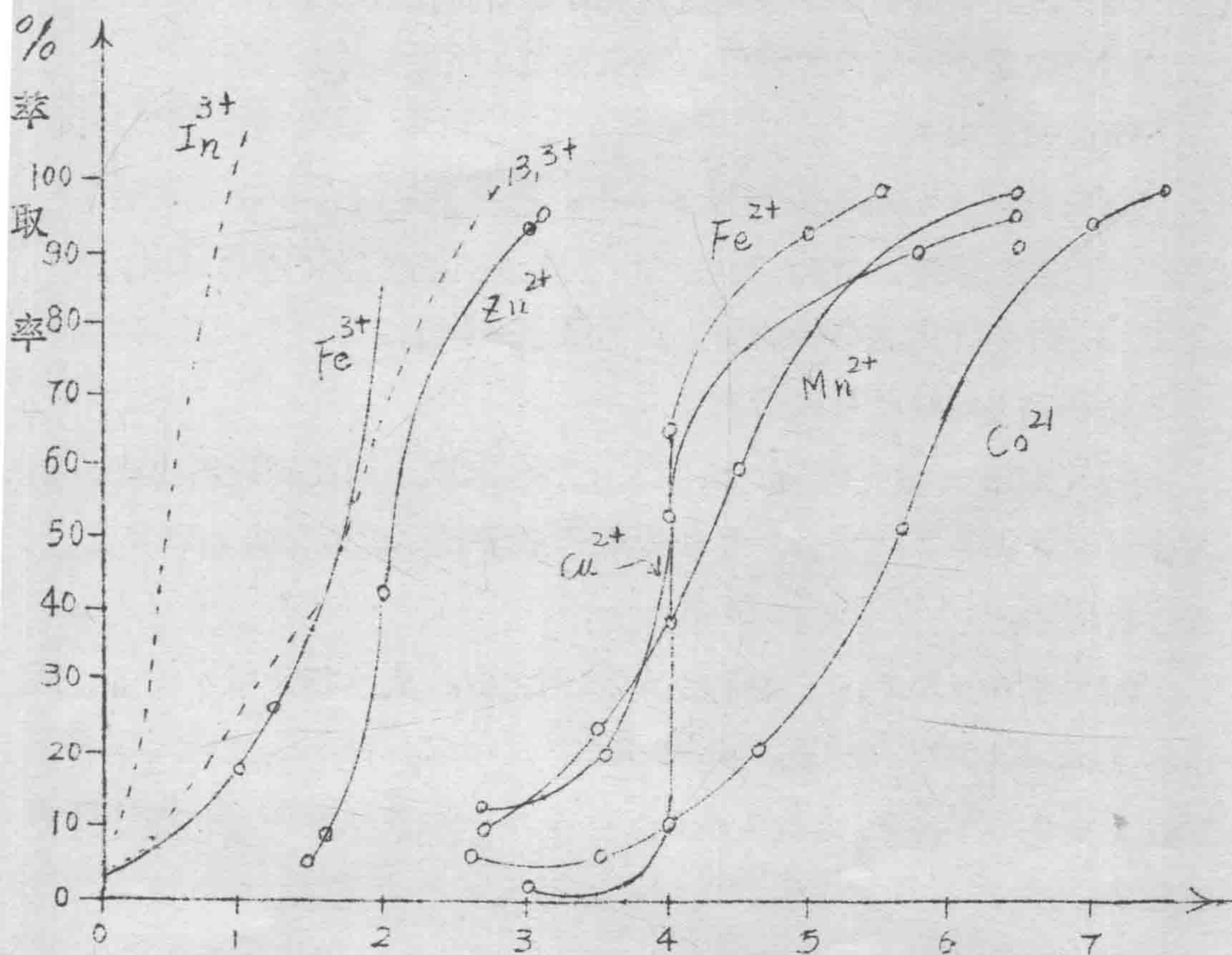


图1, 平衡水相pH

注：虚线 In^{3+} 、 Bi^{3+} 是我们认为的位置。

二、 P_{204} 从硫酸体系中萃取铟

1. 萃取剂浓度的选择：

P_{204} 与磺化煤油（稀释剂）之间，以何种比例为好，我们采用了优选法进行选择。

选择的依据：

- (1) 两者不同比例的溶液（体积比），对pH值为1.12的1g/l 铟的硫酸溶液的萃取能力；

(2) 两者不同比例溶液比重变化和两相分层的快慢;

(3) 两者不同比例的溶液, 萃取铟之后有否乳化。

选择的方法:

先取 $1g/l$ 铟的硫酸溶液 5 ml , 再加入 P_{204} 和磺化煤油单独或两者混合溶液 5 ml , 即相比 $= 1:1$, 在室温下进行萃取, 平衡后, 分别分析两相中铟的含量, 结果见表(一)。

从表(一)上的数据可以看出:

(1) 100% 磺化煤油, 铟基本上不被萃取。两次实验测得有机相里含有 50 和 85 微克铟, 可能是由于分析误差或磺化煤油中有微量杂质引起的。

(2) $100\% P_{204}$ 溶液, 萃取铟之后, 从水相分析中看出, 铟基本上都萃取到有机相里。用 $6N\text{ HCl}$ 反萃取, 铟不能全部反萃取下来。 $100\% P_{204}$ 比重 0.975 , 与水的比重极为接近, 相分层非常困难。

(3) 实验证明: $1.46\text{ ml } P_{204} / 8.54\text{ ml}$ 磺化煤油配比, 对铟的萃取能力, 不比其它配比差, 相分层时间最少。但考虑到实际应用, 即要保持 P_{204} 有足够浓度, 又要使配比方便, 综合分析选择条件, 我们采用 $20\% P_{204}$ 磺化煤油溶液作为萃取剂。

2. 饱和容量的测定:

以萃取剂与水相料液平衡几次, 直至萃余液与原始水相中的金属离子浓度相等为止, 此时萃取剂萃取金属离子的总量, 以克分子比表示, 称为萃取剂的饱和容量。

我们用此道理, 于室温下, 在料液 $pH=1.12$, 铟离子浓度为 $1g/l$ 的条件下, 采用相比 $= 1:1$ 测定了 $20\% P_{204}$ 煤油溶液萃取铟的饱和容量。

表 (一)

项 目 P204数 据 硝 化 煤 油	有机相 铜含量 (微克)	水相中 铜含量 (微克)	两相中 回收铜 的总量 (微克)	萃 取 率 (%)	比 重 (d)	两相 分层 时间 (秒)	备 注
0 : 10	50	5000	5050	0	0.800	45	有机相,水相 均透明,有 微少气泡
	85	5000	5085	0		39	
146 : 8.54	5250	0	5250	100	0.826	29	有机相微呈 乳白色,水相 透明,有微 少气泡
	5000	10	5010	100		26	
2 : 8	5250	5	5255	100	0.833	39	有机相微呈 乳白色,水 相透明,微 少有气泡
	5000	2.5	5002.5	100		35	
23.6 : 7.64	5000	5	5005	100	0.842	50	有机相微呈 乳白色,水 相透明,有 少量气泡
	4875	5	4380	97		47	
3.82 : 6.18	4625	2.5	4627.5	92.5	0.865	95	有机相乳白 色,加重,水 相透明,微 有气泡
	5000	5	5005	100		75	
6.18 : 3.82	4750	0	4750	95	0.907	105	有机相呈混 浊乳白色。 水相透明。 有气泡
	5000	0	5000	100		115	
10 : 0	275	0	275	100	0.975	190	有机相混浊 严重,水相 乳白色,有 气泡
	175	2.5	177.5	100		180	

设：

V_0 ——有机相体积。

V_c ——水相体积。

A ——体积为 V_c 的水相里含铀的总量。

W_i ——第 i 次萃取平衡后，进到有机相里铀的量。

其连续分配比，有如下关系：

$$D_1 = \frac{\frac{W_1}{V_0}}{\frac{A-W_1}{V_c}} \quad \because V_0 = V_c$$

$$\therefore D_1 = \frac{W_1}{A-W_1} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$D_2 = \frac{W_1 + W_2}{A-W_2} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$D_3 = \frac{W_1 + W_2 + W_3}{A-W_3} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\dots\dots\dots$$

$$D_n = \frac{\sum_{i=1}^n W_i}{A-W_n} \quad \dots\dots\dots (15)$$

当 $W_n = 0$ 时，则

$$\frac{W_1 + W_2 + W_3 + \dots\dots\dots + W_{n-1}}{V_0} \quad \dots\dots\dots (16)$$

为最大萃取容量。

每次分配平衡后，萃取百分率有如下关系：

$$\left. \begin{aligned}
 E_1 &= \frac{W_1}{A} \times 100 \\
 E_2 &= \frac{W_2}{A} \times 100 \\
 E_3 &= \frac{W_3}{A} \times 100 \\
 &\dots\dots\dots \\
 E_n &= \frac{W_n}{A} \times 100
 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (V)$$

用方程式(12)、(13)、(14)和(15)算出连续分配比。按照方程式(16)和(17)求出最大萃取容量和萃取率。

具体实验：

取 5 ml 1g/l 钼的硫酸溶液于分液漏斗中，并加入 5 ml 20% P_{204} 磺化煤油溶液，在 28℃ 和水相中 $PH = 1.12$ 的条件下，充分振荡 3 分钟，静止分层，比色法测定水相中钼的含量，反扣确定有机相里钼的含量。再向该有机相里第二次加 5 ml 1g/l 钼的硫酸溶液，重复第一次的操作。照此进行多次，直到平衡后，水相里钼含量和原始料液相同为止。

总共进行了 26 次连续萃取平衡实验，其结果见表(二)。

以实验次数为横坐标，萃取百分率为纵坐标，绘成曲线。曲线图见图(2)。

随着萃取次数的增加，有机相从透明逐渐变暗，粘度增大。到第 12 次，在有机相中有白色沉淀物生成。继续增加萃取次数，沉淀生成越来越多。实验只进行到 26 次，相分层十分困难，没法继续进行。

将 26 次实验后的有机相，用 6 N HCl 进行反萃取，以铬黑 T 为指示剂，EDTA 滴定确定有机相中钼的含量为 72.625 mg。

表 (二)

实验 次数	平衡后水相中 铜含量(微克)	平衡后有机相 中铜含量(微克)	连续分配比 (D)	萃取百分率 E (%)
1	0	5 0 0 0. 0	∞	1 0 0
2	0	5 0 0 0. 0	∞	1 0 0
3	0	5 0 0 0. 0	∞	1 0 0
4	0	5 0 0 0. 0	∞	1 0 0
5	0	5 0 0 0. 0	∞	1 0 0
6	0	5 0 0 0. 0	∞	1 0 0
7	7. 5	4 9 9 2. 5	46656.66	9 9. 8 5
8	1 7. 5	4 9 8 2. 5	228428	9 9. 6 5
9	8 7. 5	4 9 1 2. 5	5 1 3 0 0	98. 25
1 0	4 3 7. 5	4 5 6 2. 5	1 1 3 0 3	9 1. 2 5
1 1	1 4 3 7. 5	3 5 6 2. 5	3 6. 8 8	7 1. 2 5
1 2	2 3 1 2. 5	2 6 8 7. 5	2 4 0 9	5 3. 7 5
1 3	2 3 3 7. 5	2 6 6 2. 5	2 4. 9 7	5 3. 2 5
1 4	2 8 3 7. 5	2 1 6 2. 5	2 1. 3 3	4 3. 2 5
1 5	2 1 8 7. 5	2 8 1 2. 5	2 8. 9 5	5 6. 2 5
1 6	2 8 3 7. 5	2 1 6 2. 5	2 3. 0 8	4 2. 2 5
1 7	3 3 5 0. 0	1 6 5 0. 0	2 0. 0 4	3 3. 0 0
1 8	2 8 2 5. 0	2 1 7 5. 0	2 4. 5 4	4 3. 5 0
1 9	3 2 1 2. 5	1 7 8 7. 5	2 2. 1 4	3 5. 7 5
2 0	2 8 3 7. 5	2 1 6 2. 5	2 5. 8 2	4 3. 2 5
2 1	3 1 6 2. 5	1 8 3 7. 5	2 3. 7 5	3 6. 7 5
2 2	3 1 6 2. 5	1 8 3 7. 5	2 4. 3 3	3 6. 7 5
2 3	3 0 7 5. 0	1 9 2 5. 0	2 5. 6 5	3 8. 5 0
2 4	2 8 1 2. 5	2 1 8 7. 5	2 8. 8 2	4 3. 7 5
2 5	3 2 8 7. 5	1 7 1 2. 5	2 5. 1 8	3 4. 2 5
2 6	3 0 8 7. 0	1 9 1 3. 0	2 7. 4 3	3 8. 2 5
合计	4 5 3 2 1. 0	8 4 6 8 8. 0		

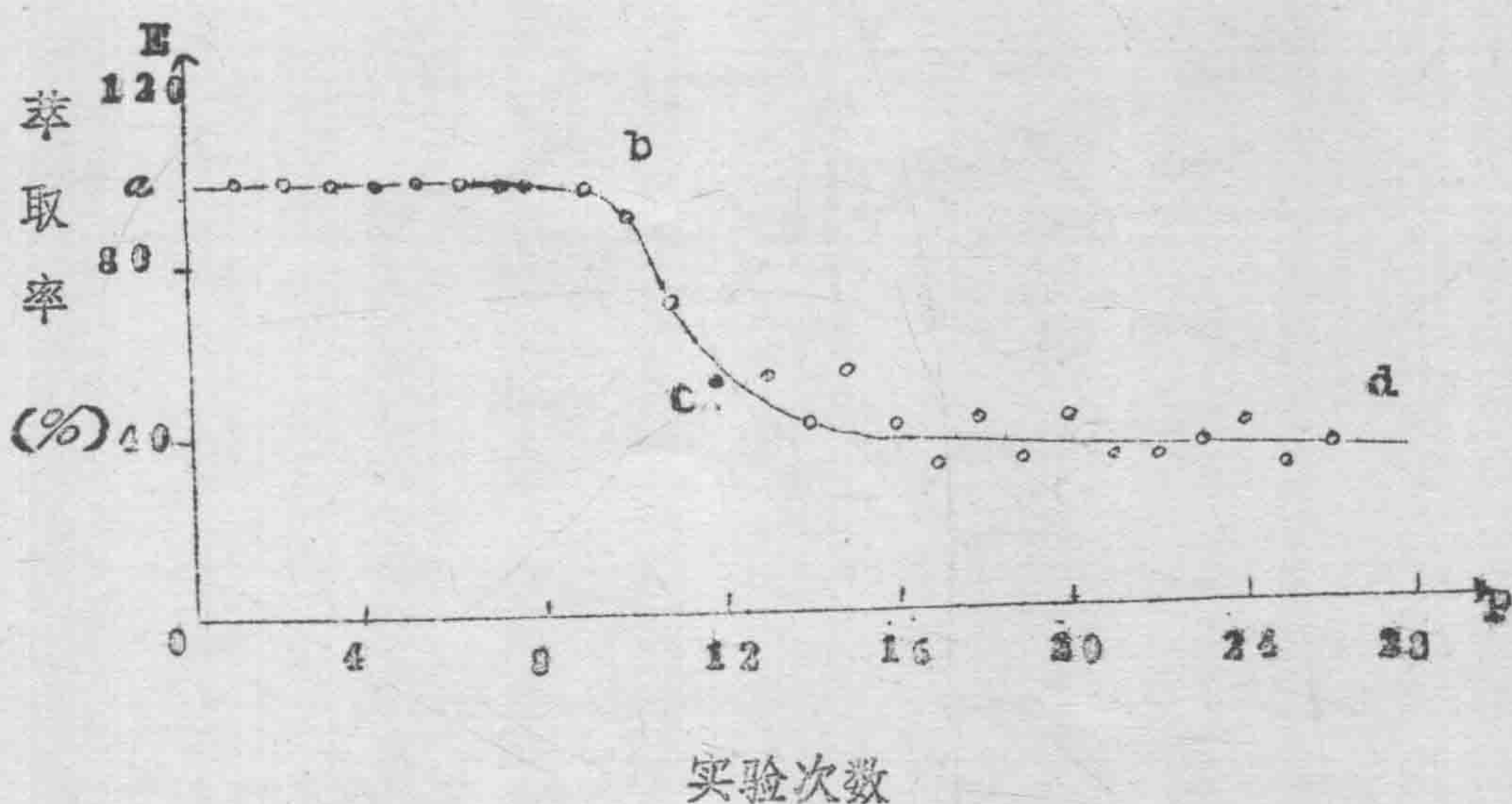
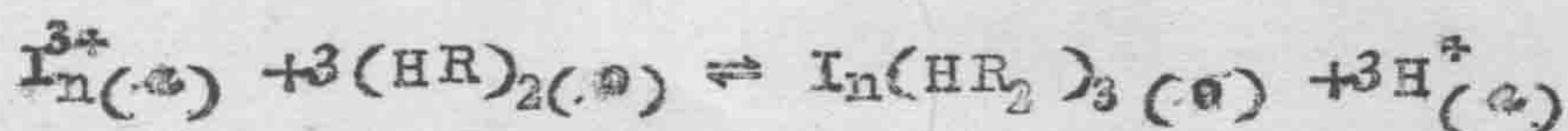


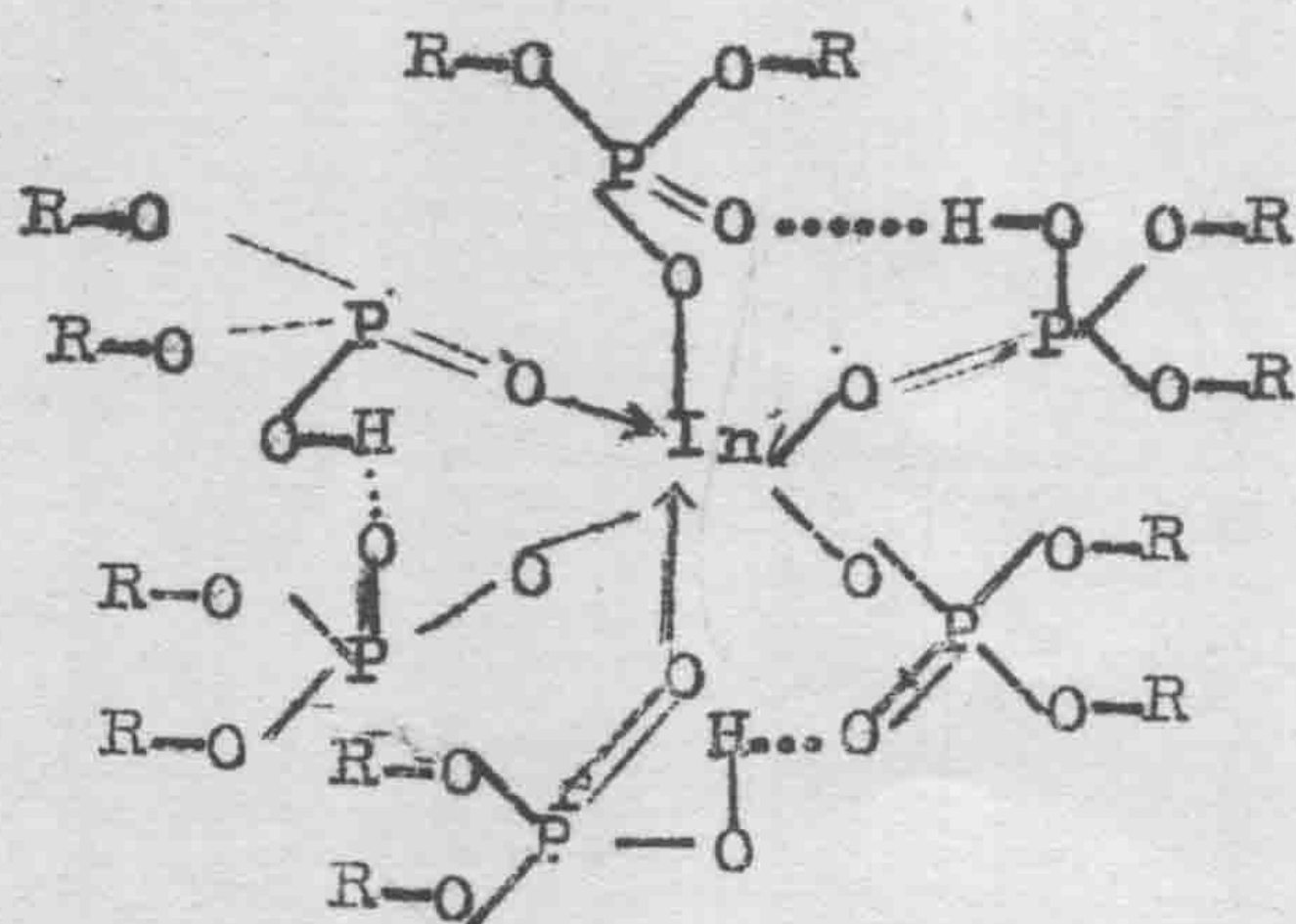
图2) 连续萃取率E与实验次数P的关系。

从表(一)上的数据和图2上的曲线可以看出, 前6次实验萃取率为100%, 分配比为 ∞ 。第7次实验分配比竟达到46656.66, 可见 P_{204} 对硫酸体系里的铟有很高萃取能力, 但是分配比下降的快。

到第12次实验, 开始生成沉淀。此时, 有机相里含铟量为55.700 mg, 即1 ml 20% P_{204} 硝化煤油里含有11.140 mg 铟, 就出现第三相。我们认为从1到12次实验之间(图2上ab段), P_{204} 分子与 In^{3+} 进行着如下的可逆反应。



即一个 In^{3+} 离子和三个双分子的 P_{204} 结合, 生成 $[InR_3 \cdot 3HR]$ 形式的络合物, 放出三个氢离子。该络合物的结构式如下:



我们测出 1 升 20% P_{204} 磺化煤油溶液，含有 11.140 克铟，换算成克分子比，相当 $In^{3+}:P_{204}=1:6$ ，这就是 P_{204} 萃取铟的饱和容量。

从第 12 次实验以后，由于 In^{3+} 离子量的增加能够破坏掉 $[InR_3 \cdot 3HR]_{(o)}$ 络合物中的氢键，产生新的化学反应，生成不溶于有机相中的聚合大分子 $[In_2R_6]_x$ ，它是一个凝聚状物质。第三相的出现，对工艺流程是有害的，它不仅影响分层效果，而且也影响纯化效率和萃取操作正常进行。

由第 12 到第 26 次实验，有机相还保持近 40% 的萃取能力，萃取率随着实验次数的增加，有着非常缓慢下降的趋势（cd 段），这就是由于生成不溶于有机相中的大分子所造成的。

3. 硫酸浓度对萃取率的影响：

配制铟含量为 1g/l 不同浓度的硫酸溶液 14 份。按相比 = 1:1，分别取该溶液和 20% P_{204} 磺化煤油溶液于分液漏斗中，室温下振荡三分钟，静止分层后，分别分析水相的酸度和铟的含量，反扣确定有机相中铟的含量。所得数据列在表(三)上。