

酸溶液中溶剂萃取法分离钼(VI)/铁(III)的研究进展^①

李飞^{1,2}, 彭苗苗¹, 胡智怡¹, 刘纯¹, 肖莉琼¹, 刘志雄^{1,2}, 颜文斌^{1,2}

(1.吉首大学 化学化工学院,湖南 吉首 416000; 2.吉首大学 矿物清洁生产与绿色功能材料开发湖南省重点实验室,湖南 吉首 416000)

摘要: 分析了不同溶液酸度条件下钼、铁离子的存在形态,并依此对现有的钼/铁溶剂萃取分离方法进行了分类,讨论了各方法的原理、效果及其优缺点。并对未来溶剂萃取法钼/铁分离可能的发展方向进行了展望,以期能为绿色、高效的酸溶液中钼/铁萃取分离新工艺研发及应用提供思路。

关键词: 酸法提钼; 溶剂萃取; 钼/铁分离; 离子液体; 抑制效应; Mo(VI); Fe(III)

中图分类号: TF804

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.027

文章编号: 0253-6099(2023)02-0118-07

Research Progress in Separation of Molybdenum(VI) and Iron(III) in Acidic Solutions by Solvent Extraction

LI Fei^{1,2}, PENG Miaomiao¹, HU Zhiyi¹, LIU Chun¹, XIAO Liqiong¹, LIU Zhixiong^{1,2}, YAN Wenbin^{1,2}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China; 2.Hunan Key Laboratory of Cleaner Mineral Production and Development of Green Functional Materials, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China)

Abstract: Based on the analysis of existence forms of molybdenum and iron ions in acidic solution with different pH, the solvent extraction processes available for separating molybdenum from iron were classified, for which the principles, effects, advantages and disadvantages were also discussed in detail. Moreover, the potential development trend of the solvent extraction for molybdenum and iron separation in the future is prospected, thus providing ideas for the research and development of a green and efficient process for separating molybdenum and iron from acidic solutions.

Key words: extraction of molybdenum from acid solution; solvent extraction; separation of molybdenum from iron; ionic liquid; inhibiting effect; Mo(VI); Fe(III)

钼是国家战略金属之一,因其高导热系数、低膨胀系数和极耐高温等优点被广泛应用于众多领域^[1-2]。随着国民经济快速发展,钼需求量急速增加,由于长期开发,优质钼资源即将消耗殆尽,从各种低品位资源,如镍钼矿、钼铁矿、废钼铁、废钼催化剂、废钼合金、含钼废酸等中提钼,已成为钼冶炼行业的研究热点^[3]。

从钼矿物或废钼材料中冶炼提钼的方法有火法、湿法、火法-湿法联合法^[4]。火法工艺主要是直接(或配入添加剂)高温焙烧,使钼以三氧化钼形式挥发、收尘回收钼,该法能耗较高且要求原料中钼品位较高。文献[5]提出的“造钼熔炼-钼钼吹炼”工艺较新颖,该法借鉴铜的火法冶炼过程,将钼物料熔于熔融的铜钼中得钼钼,再鼓入氧气使钼硫化物先于硫化铜被氧化,

实现钼钼的吹炼并得到三氧化钼挥发物,以袋滤收集。该工艺生产能力大,节能减排效果好。火法-湿法联合工艺是先直接(或配入添加剂)高温焙烧,得到钼焙砂后湿法浸出,再从浸出液中制备钼酸铵产品,钠盐和钙盐是较常见的焙烧添加剂。全湿法工艺则是直接湿法浸出,经除杂获得钼酸铵产品,省去能耗高和尾气处理难的高温焙烧工序,具有工艺简单、物料兼容性强、金属回收率高等特点。品位低、组成复杂的钼原料无法采用火法工艺处理,只能采用湿法工艺^[6]。

相较于碱性湿法工艺,酸性湿法工艺具有成本低、金属直收率高的优点。“浸出→除杂→富集→产品制备”是矿物资源湿法冶炼的主体流程。低品位复杂钼物料经酸性湿法浸出时,大量杂质随钼进入浸出液,使

① 收稿日期: 2022-11-08

基金项目: 湖南省自然科学基金(2020JJ5456,2020JJ4507); 湖南省研究生科研创新项目(CX20221108)

作者简介: 李飞(1984—),男,湖南新宁人,博士,副教授,主要从事湿法冶金与相似元素分离研究。

得溶液含有较高浓度的杂质和氢离子,需对浸出液进行一系列纯化和富集,才能制备高纯度产品。在常规溶液环境中钼以 Mo(VI)、铁以 Fe(III)形式稳定存在,化学性质相似(如离子势 $Z^2/r^{[7]}$ 和电荷密度较近^[8]),分离难度较大。目前,铁仍是含钼溶液中较难除去的杂质之一,因此,国内外学者对酸溶液中钼/铁分离问题进行了大量研究。

对于溶液中共存的相似元素,一般基于它们某种性质差异而进行分离。冶金工业中常用的元素分离法如化学沉淀法、树脂吸附法和溶剂萃取法^[9],均基于共存元素间化学性质差异来实现。但化学沉淀法和树脂吸附法主要用于溶液预分离或宏量分离。溶剂萃取法因其针对性强、连续性强和生产处理简便等优势,被广泛应用于溶液中多元素之间的精深分离。本文主要讨论有机溶剂萃取在钼/铁分离方面的方法及应用。

1 溶液中钼、铁存在形式

钼和铁均是多变价且性质复杂的过渡金属,在不同酸度和离子浓度的溶液条件下有多种存在形态^[10-11],其组分优势分布见图 1~2。

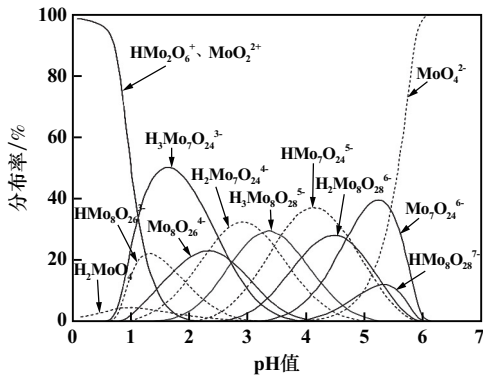


图 1 25 °C 时 0.10 mol/L 钼在水溶液中组分优势图

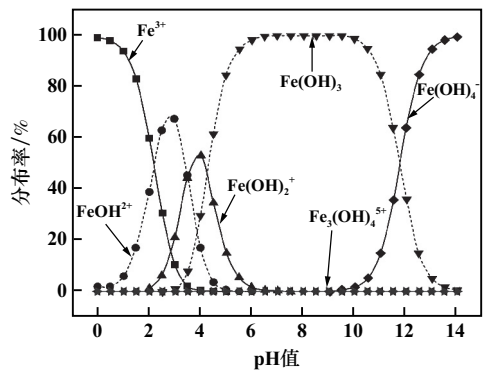
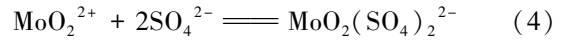
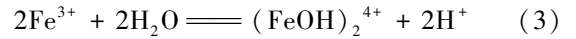
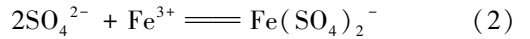
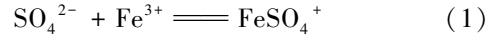


图 2 25 °C 时 0.5 mol/L 铁在水溶液中组分优势图

另外,当溶液中 SO_4^{2-} 浓度较高时, Fe^{3+} 、 Mo^{6+} 可能存在平衡^[12-13]:



从图 1~2 可知,不同酸度溶液条件下钼、铁离子的稳定存在形式差异显著:当 $0 < pH < 1$ 时,钼主要以 MoO_2^{2+} 及 $HMo_2O_6^+$ 等阳离子形式存在,铁主要以 Fe^{3+} 形式存在;当 $1 < pH < 2$ 时,钼主要以 $H_3Mo_7O_{24}^{3-}$ 等阴离子形式存在,而铁以 Fe^{3+} 和 $FeOH^{2+}$ 等阳离子形式存在;当 $pH > 2$ 以后,钼以各种阴离子形式存在,铁以 $Fe(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_4^-$ 、 $Fe(SO_4)_2^-$ 等形式存在。另外,不同离子浓度下, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的沉淀 pH 值分别为 1.96~3.20 和 6.95~8.95^[14],显然 Fe^{3+} 更易沉淀。由此可见,溶液条件的差异决定了钼、铁离子存在形态的差异,进而决定了所用分离方法的差异。

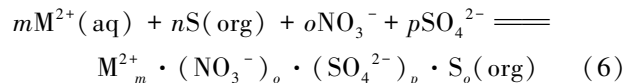
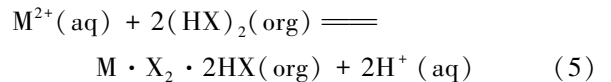
2 钼/铁溶剂萃取分离

2.1 高酸度溶液中钼/铁分离

以高浓度酸浸出钼物料,得到的浸出液酸度也较高(H^+ 浓度 2~4 mol/L)。在此条件下直接对浸出液进行萃取分离,萃余液返回浸出系统,有利于节约成本。由图 1~2 可知,在高酸度溶液中,钼、铁均以阳离子形式存在,因而可借助萃取剂对钼氧阳离子、铁离子萃取能力的差异,达到分离目的。目前已见报道的工艺可分为:① 直接萃取;② 加还原剂后萃取;③ 加配位剂后萃取。

2.1.1 直接萃取

直接萃取是借助阳离子萃取剂或溶剂化萃取剂对钼、铁阳离子萃取能力的差异而实现分离。一般酸性阳离子萃取剂、溶剂化萃取剂的萃取过程可用式(5)~(6)描述:



式中 M 为金属阳离子;HX 和 $(HX)_2$ 分别为萃取剂单体和二聚体;S 为萃取剂;m, n, o, p 均为化学计量数。

文献[15]研究了常用的 3 种酸性磷类萃取剂 D2EHPA(也称 P204 或 HDEHP 或 PA-88A)、EHEHPA(也称 P507 或 PC-88A)和 Cyanex272 对钼、铁的萃取性能,结果见图 3。根据图 3,在研究区间内,料液酸度越高,3 种磷酸类萃取剂对钼的萃取能力越高,而对铁的萃取呈现降低趋势。由式(5)可知,水溶液中高浓

度 H^+ 不利于金属离子被酸性萃取剂所萃取,许多文献都报道了此现象^[16]。但文献^[15]认为,溶液 pH 值越小,钼越以 MoO_4^{2-} 阴离子形式存在,越易以阴离子交换方式被萃取,且预测酸度高至一定程度,钼的萃取也同样会逐渐降低。在相同条件下萃取钼能力呈现 $D2EHPA < EHEHPA < Cyanex272$ 的规律,而萃取铁能力刚好相反。研究得到 $D2EHPA$ 、 $EHEHPA$ 和 $Cyanex272$ 的最高分离系数 $\beta_{Mo/Fe}$ 分别为 3.08、20.74 和 122.51。

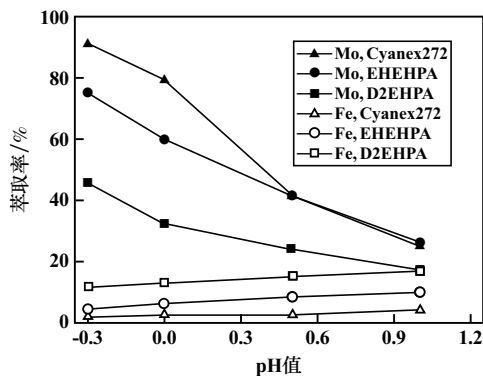


图3 D2EHPA、EHEHPA、Cyanex-272 萃取 Mo(VI)、Fe(III) 效果 (萃取剂 30% (体积分数), O/A 比 1.0, Mo(VI) 11.62 g/L, Fe(III) 31.65 g/L)

当含钼溶液中铁含量较低时,用 PC-88A 直接萃取,可获得较纯的富钼溶液。文献^[17]研究了从含 17.3 g/L Mo(VI)、0.98 g/L Fe(III)、157.3 g/L H_2SO_4 的溶液中分离钼/铁,在优化条件下钼萃取率达到 95% 左右,铁萃取率小于 5%;经 FTIR 分析,萃合物为 $Mo_2O_5(HA_2)_2$,见图 4。文献^[18]用 40% PC-88A 从硫酸溶液中萃取钼,当 $pH=0 \sim 1.0$ 、O/A 比 1/2 时,钼萃取率达到 99% 左右,铁萃取率 25%~60%;当 $pH > 1.0$ 后,铁逐渐被完全萃取,而钼萃取率急剧降低,因而认为较高酸度有利于钼/铁萃取分离。

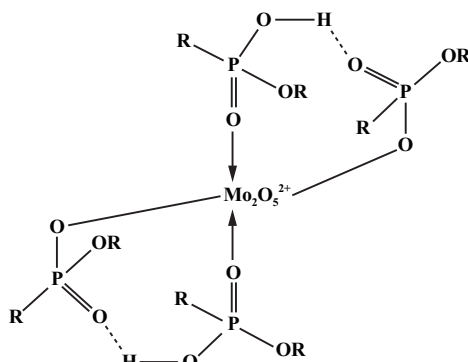


图4 萃合物结构

$Cyanex572$ 是一种新出现的酸性萃取剂,文献^[19]报道,当 $pH=0.5 \sim 3.2$ 时,钼萃取率从 73% 变化到 3.0%,铁萃取率从 1% 增至 86%,分离效果呈现优→差→优的

变化过程。在 $pH=0.5$ 左右分离效果较好,钼萃取率 73%,铁萃取率仅 1%,萃合物为 $MoO_2 \cdot A_2 \cdot H_2A_2$ 。文献^[20]创新了萃取方式,将 $Cyanex272$ 做成乳状液膜用于萃取钼,当 $Cyanex272$ 浓度为 0.3 mol/L、A/O 比 2.5、萃取时间 25 min、搅拌转速 350 r/min 时,钼以阴离子形式被萃入有机相,萃取率最高达 75.12%,铁萃取率小于 5%,钼/铁分离因子 $\beta_{Mo/Fe} = 142.03$,分离效果较好。研究结果表明,酸性阴离子萃取剂 pK_a 值越小,萃取能力越强。对于同系物且工业上常用的 3 种酸性磷类萃取剂, pK_a 值具有 $P204 < P507 < Cyanex272$ 的规律^[21]。P507 萃取 Mo(VI)、Fe(III) 的能力已较强,可推知 P204 分离 Mo(VI)/Fe(III) 的能力将非常弱,因而采用 P204 分离 Mo(VI)/Fe(III) 的研究鲜有报道。

羟肟类萃取剂可与金属阳离子生成稳定螯合物,因而它们可萃取高酸性溶液中的金属。文献^[22]以 20% LIX63 萃取 $pH=0$ 的硫酸溶液中的钼/铁,其分离因子高于 10 000。机理分析表明^[23],LIX63 羟基氢原子与 MoO_4^{2-} 进行置换,同时肟基氮原子给钼提供孤对电子并配位,该反应物质的量之比约 1:2,萃合物为 $MoO_2(LIX63)_2$,见图 5。文献^[24]用 HBL101 从 H^+ 浓度 3.96 mol/L 的溶液中萃取钼,单级萃取时钼萃取率 97.2%,几乎不萃铁。此外,还有多种羟肟萃取剂如 LIX84I、LIX 973N、Mextral 973H、Mextral 984H 被用于高酸性溶液中钼的纯化富集。

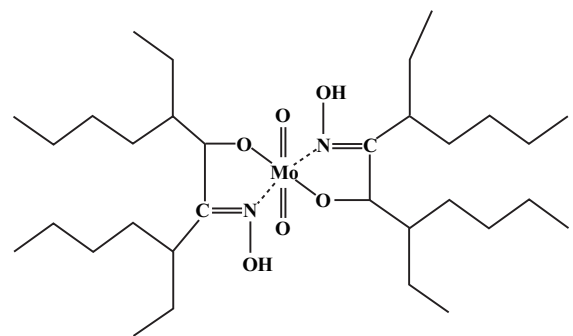
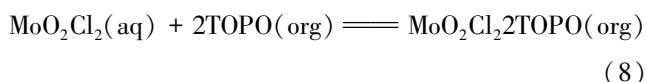
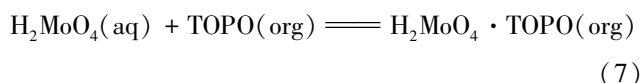


图5 $MoO_2(LIX63)_2$ 萃合物结构

在酸度更高的溶液中,钼、铁萃取主要以中性萃取剂基于溶剂化机理实现,如式(6)所示。TBP 是高酸性溶液中萃取金属的常见萃取剂,钼主要以 H_2MoO_4 形式与 TBP 生成溶剂化分子而进入有机相,而简单阳离子 Fe^{3+} 几乎不被萃取,分离效果较好^[25]。在 H^+ 浓度 2 mol/L 的氯盐溶液中,40% (体积分数) TBP 单级可萃取 95.2% 钼,生成溶剂化配合物 $2TBP MoCl_2$,共存杂质几乎不被萃取^[26]。TOPO 是一种性能优异的中性膦类萃取剂,文献^[27]以 TOPO 从 H^+ 浓度 3 mol/L 的

溶液中萃钼(A/O比1,平衡时间5 min,稀释剂Escaid 110),当TOPO用量为0.05 mol/L时,钼萃取率近100%,几乎不萃取杂质,该萃取机理被认为是溶剂化反应,见式(7)~(8):



ZSHDBP被用于1.5~8.0 mol/L硝酸溶液中萃取钼/铁,由斜率法知,在5~8 mol/L硝酸中生成钼萃合物,Mo:ZSHDBP分子比为1:3,反应遵循溶剂化规律。结果还表明,钼的存在可促进铁的萃取,在1~5 mol/L硝酸中,铁的存在会降低钼的萃取,仅在更高酸度下钼、铁分离效果才稍好一些^[28]。中性萃取剂Cyanex 923由4种直链的烷基氧化膦混合而成,文献[29]将其用于高酸性溶液中钼的纯化与富集,优化后钼的单级萃取率为90.7%,几乎不萃铁,反萃液中铁浓度处于检测限以下。

2.1.2 加还原剂后萃取

一般酸浸后的钼原料浸出液中 H^+ 浓度2~4 mol/L。直接萃取时,无论是采用酸性阳离子萃取剂、羟肟类螯合萃取剂或中性溶剂化萃取剂,钼/铁分离效果都不理想。多位研究者发现,在酸度0.5~3.0范围内,P507等酸性阳离子萃取剂对Fe(III)的萃取能力远高于对Fe(II)的萃取能力,在萃取前将溶液中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,实现萃钼不萃铁。若用萃取能力更强的P204进行钼/铁分离的话,则必须先使 Fe^{3+} 还原,才能获得较好的效果^[30]。类似的,文献[31]以P204-P507双萃取剂体系从硫酸溶液中分离钒/铁时,先还原 Fe^{3+} 后萃钒,分离效果较好。文献[32]也先将 Fe^{3+} 还原,再用N235从盐酸溶液中萃钼,当 $\text{pH}=0.0\sim 1.4$ 时,钼萃取率95%左右,几乎不萃铁,分离效果令人满意。文献[33]先使 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比大于0.99,再以20%N235-10%仲辛醇从酸性溶液中萃钼,条件最佳时钼萃取率96%,而铁萃取率仅0.15%。

采用先还原后萃取的方法,钼/铁分离效果好,但Fe(III)被还原时,Mo(VI)也不可避免地部分被还原,这将导致钼萃取率降低、分离效果减弱,萃后还需加氧化剂氧化低价钼以制备产品,使工艺复杂、成本增加。故该法较适用于钼/铁浓度比很小的溶液。

2.1.3 加配位剂后萃取

目标溶液中加入某种离子的配位剂,使之转化为配合物后,拉大被分离元素之间的某种性质差,这是相

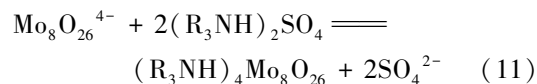
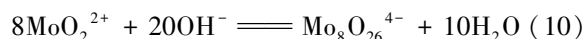
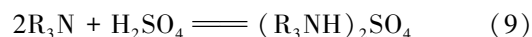
似元素分离研究中的常用策略。往溶液中加入硫氰酸盐,Mo(VI)与 SCN^- 反应生成橙红色Mo(VI)-SCN配合物后,其稳定时间达72 h,可被三苯胺和氯仿的有机相定量萃取;而Fe(III)-SCN配合物留在水中,其寿命仅几小时,这极有利于钼/铁分离^[34]。

高酸度下萃取分离钼/铁时,盐酸和硫酸/硝酸体系的分离效果具有差异性。除了HCl浓度6~12 mol/L的浓盐酸溶液(此时钼主要为 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_4^{2-}$)之外,一般含氯体系中钼主要为阳离子形式,而铁能与 Cl^- 反应形成 $(\text{FeCl}_4)^-$ 等配阴离子。在氯盐体系中采用阳离子萃取剂直接萃取,预计钼萃取率较高而铁不被萃取,分离效果较好。例如向 $\text{pH}=-0.75$ 的硫酸溶液中加入氯离子,极易萃铁的P204仅优先萃取钼阳离子,几乎不萃铁^[35],研究结果完全与预测吻合。类似报道有:P507在 $\text{pH}<1.0$ 的含氯酸性溶液中可萃取约60%钒、94%钼,而铁萃取率小于3%,钒、钼/铁分离效果理想^[36]。在高酸性环境中,Sc、V和Mo具有类似的化学性质,都能以金属-氧阳离子形式存在,不易生成含氯阴离子,三者应有类似的萃取性能,因此预计在含氯溶液中采用酸性磷类萃取剂时钼/铁分离应非常彻底。

在酸性溶液中, Fe^{3+} 还可与草酸根或EDTA反应生成翠绿色或黄色配合物。因而先加入这些配体(可起到类似于掩蔽铁的作用),有利于钼的优先萃取。该法能大幅提高钼/铁分离效果,但也存在生产成本高、设备腐蚀严重以及过量试剂脱除等方面的问题。

2.2 低酸度溶液中钼/铁分离

由图1~2可知,低酸度时钼主要以阴离子形式存在,而铁以阳离子形式存在,两者性质差异大,可实现深度分离。故有研究者提出向高酸性溶液中加入碱调至低酸度,借助于阴离子萃取剂来萃取钼,可能的反应有:



文献[37]分别使用N-208A、N-208B从溶液中萃钼,当 $\text{pH}=1$ 时,钼萃取率均高达99.99%,铁萃取率分别为1.90%、1.83%,此外三辛胺也有类似的分离钼/铁表现。文献[38]研究了0.1 mol/L 7301-4%混合醇对硫酸溶液中钼/铁的分离行为,当 $\text{pH}=1$ 、恒温25℃、振荡5 min时,钼萃取率80.8%左右,铁萃取率小于0.6%。还有研究者采用不同萃取剂对低酸度溶液中钼/铁进行分离,结果见表1。

表1 部分低酸度下钼/铁萃取分离研究

萃取体系	料液	萃取效果	参考文献
25%N235 + 5%异辛醇 + 70%煤油	pH=-0.42, H ₂ SO ₄ , O/A=1:3 $\rho(\text{Mo})=9.69 \text{ g/L}, \rho(\text{Fe})=4.68 \text{ g/L}$	钼萃取率 98%, 铁萃取率 0.43%	[39]
20%N235 + 10%仲辛醇 + 70%煤油	pH=1.0, H ₂ SO ₄ , O/A=1:3, 5级逆流萃取 $\rho(\text{Mo})=3.53 \text{ g/L}, \rho(\text{Fe})=13.25 \text{ g/L}$	钼萃取率 98.6%, 铁萃取率 8.9%	[40]
20%N235 + 10%仲辛醇 + 70%煤油	pH=1.5, H ₂ SO ₄ , O/A=1:5, 3级逆流萃取 $\rho(\text{Mo})=4.840 \text{ g/L}, \rho(\text{Fe})=1.21 \text{ g/L}$	钼萃取率 99%, 铁萃取率 0.17%	[41]
10%Alamine304-I + 20%TBP + 70%煤油	pH=2~3, H ₂ SO ₄ , O/A=1:5 $\rho(\text{Mo})=12.6 \text{ g/L}, \rho(\text{Fe})=0.37 \text{ g/L}$	钼萃取率 95.4%, 少量萃铁	[42]
Alamine304-I + 煤油	pH=0.35~1.62 $\rho(\text{Mo})=0.505 \text{ g/L}, \rho(\text{Fe})=0.212 \text{ g/L}$	钼萃取率 68.5%~95.84%, 几乎不萃铁	[43]
7.5%TFA + 15%TBP + 77.5%煤油	$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=21.4 \text{ g/L}$, 5级萃取 $\rho(\text{Mo})=2.34 \text{ g/L}, \rho(\text{Fe})=2.38 \text{ g/L}$	钼萃取率 98.5%, 铁萃取率 5.5%	[44]
30%TRPO + 70%煤油	$\rho(\text{HNO}_3)=1.0 \text{ mol/L}$ $\rho(\text{Mo})=0.21 \text{ g/L}, \rho(\text{Fe})=1.02 \text{ g/L}$	钼萃取率 99.9%, 铁萃取率 8.2%	[45]
7%DIDA + 93%煤油	H ₂ SO ₄ $\rho(\text{Mo})=1.92 \text{ g/L}, \rho(\text{Fe})=1.20 \text{ g/L}$	钼萃取率 95.2%, 铁萃取率 2.1%	[46]
10%Alamine304-I + 90%Anysol 150	H ₂ SO ₄ $\rho(\text{Mo})=10\sim15 \text{ g/L}, \rho(\text{Fe})=2 \text{ g/L}$	钼萃取率 89.2%, 几乎不萃铁	[47]

由此可见,在低酸度溶液中分离钼/铁的效果好,但工业上要将高酸度浸出液调至低酸度需加大量碱,酸度过低的萃余液还需加大量酸,才能返回浸出系统,成本显著提高。

2.3 其他类型萃取体系

针对常规萃取剂易流失和选择性较低等问题,近年来,在金属萃取领域广泛开展了室温离子液体应用研究。功能性离子液体含有可设计性官能团,使得制备对某种金属有较好选择性的萃取剂成为可能,也为解决传统萃取工艺中存在的问题带来了契机。针对酸性溶液中钼/铁分离问题,已有多个团队报道了相关研究成果。文献[48]发现新型离子液体萃取剂Cyphos IL104对钼的萃取非常高效,其最高钼容量达 $2.1 \text{ mol}_{\text{Mo}}/\text{mol}_{\text{Cyphos IL104}}$,并有很好的重复利用性,经红外等分析手段证实该过程基于阴离子交换机理进行。当溶液中同时存在较高浓度Fe(II)和Fe(III)时,Cyphos IL104具有令人满意的钼/铁分离性能,见表2。

表2 Cyphos IL104 (5 mmol/L) 分离钼/铁效果

离子类型	物质的量比	留在萃余液中的离子分数/%	萃入有机相中的离子分数/%	分离系数 $\beta_{\text{Mo/Fe}}$
Mo(VI):Fe(II)	1:1	99.99±0.01, Fe	95.46±1.24, Mo	21.03×10^4
	1:5	99.99±0.01, Fe	95.19±1.66, Mo	19.79×10^4
Mo(VI):Fe(III)	1:1	96.19±1.89, Fe	95.5±1.18, Mo	5.36×10^2
	1:5	96.37±0.69, Fe	94.92±1.67, Mo	4.96×10^2

Cyphos IL101 也被用于硫酸盐溶液中萃钼^[49], pH =

0.5~1.5时,钼萃取率98.9%~99.8%,铁萃取率小于5%,但其为氯离子型液体,以阴离子交换萃取钼时,后期除氯成本提高。Cyphos IL102 也用来从废催化剂浸出液中分离钼/铁^[50],在Cyphos IL102浓度5.0 mmol/L、H₂SO₄浓度1.0~3.0 mmol/L、A/O=1/1条件下,钼被定量完全萃取, $\beta_{\text{Mo/Fe(II)}}$ 和 $\beta_{\text{Mo/Fe(III)}}$ 分别大于 1.78×10^3 和 1.22×10^3 。

2种或2种以上萃取剂组成混合萃取体系,基于萃取剂之间对被萃离子的协同效应,可提高目标离子萃取率,还可改善单一萃取剂乳化问题。文献[51]以D2EHPA-TBP组合从硫酸溶液中萃钼,相比于D2EHPA或TBP单独萃取,混合体系萃钼的效果优异得多,该组合的协同效应体现在提高了萃取络合物由水相向有机相转移的速度。为从不同浓度硝酸溶液中萃取钼,在高酸度($\rho(\text{HNO}_3) > 1 \text{ mol/L}$)条件下,MoO₂²⁺物种根据溶剂化机理被HDEHP-DMDOHEMA混合体系强烈萃取;在较低酸度($\rho(\text{HNO}_3) < 1 \text{ mol/L}$)条件下,MoO₂²⁺与H⁺的阳离子交换机制占主导地位,DMDOHEMA不再参与萃取^[52]。因此,这种混合体系显著扩大了萃取剂对溶液酸度的适用范围。

最近有研究者提出一种新分离策略:在单一主萃取剂基础上,加入另一种辅助萃取剂,基于其对一种离子的抑制萃取效应,实现另一种离子的优先萃取,进而实现多元素间有效分离。文献[53]采用主萃取剂PC88A从辉钼矿浸出液中分离钼/铁, pH值为0~0.3时,分离系数 $\beta_{\text{Mo/Fe}}=5.1$,向PC88A中分别加入30%

TBP, 20% TRPO 和 30% N235 后, $\beta_{\text{Mo/Fe}}$ 分别为 284、2 520 和 9 100。这 3 种助剂对 PC88A 萃钼无明显影响, 而对 PC88A 萃铁有强烈抑制效应。文献[54]采用 P507(主)-TBP(辅)萃取白钨矿浸出液中钼时, TBP 对 P507 萃钼有微弱协萃作用, 但对其萃铁有显著抑制效应, 钼负载率 99% 以上, 而铁萃取率小于 5%, 分离效果理想。目前, 这种抑制萃取效应产生的机理还未见报道。

3 总 结

在高酸度($\text{pH}<1$)条件下, 钼、铁主要以阳离子形式存在, 其中钼以钼-氧或钼-氧-氢阳离子形式存在, 而铁以简单离子形式存在; 酸度稍低($1<\text{pH}<2$)时, 钼在溶液中主要以 $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$ 等多种聚阴离子形式存在, 而铁以 Fe^{3+} 和 $(\text{FeOH})^{2+}$ 等阳离子形式存在; 低酸度($\text{pH}>2$)条件下, 钼主要以 MoO_4^{2-} 阴离子形式存在, 铁以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 等形式存在。由此可知, 不同溶液酸度条件下钼、铁离子的存在形态存在显著差异, 正是基于它们之间的这种性质差异, 人们有针对性地设计溶液中钼/铁分离方法。

1) 高酸度溶液中钼/铁分离, 依据离子浓度差异, 主要有以下 3 种萃取方法: ① 直接萃取。借助于阳离子交换萃取剂、胍类螯合萃取剂、中性溶剂化萃取剂等对钼-氧(钼-氧-氢)阳离子、铁离子二者萃取能力的差异, 直接对高酸性溶液进行钼/铁萃取分离, 可获得较好的分离效果。该方法操作简单、成本较低, 萃取后的溶液可直接返回湿法浸出流程, 但它仅适用于钼/铁浓度比很高的溶液。② 加还原剂后萃取。一般萃取剂对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的萃取能力远大于对 $\text{Fe}(\text{II})$ 的萃取能力, 因此, 先往溶液中加入还原剂, 将其中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 再实施萃取, 则可获得较好的钼/铁分离效果。该方法适用性强, 可用的萃取剂种类丰富, 但在三价铁被还原的同时, 六价钼也不可避免地被部分还原, 这一方面降低了钼萃取率, 使所需的萃取级数增加, 工艺复杂化; 另一方面萃取完成后, 反萃液需加氧化剂将低价钼氧化成六价钼, 才能制备合格钼产品, 使成本增加, 故该工艺较适用于钼/铁浓度比较小的溶液。③ 加配位剂后萃取。借助分析化学中的离子掩蔽思想, 向目标溶液中加入某种离子配位剂, 使离子形态发生转化, 以拉大被分离元素之间的性质差异, 达到元素间萃取分离的目的。往溶液中加入硫氰酸盐, $\text{Mo}(\text{VI})$ 可与 SCN^- 反应生成 $\text{Mo}(\text{VI})\text{-SCN}$ 配合物, 它可被含有三苯胺和氯仿的有机相定量萃取, 而 $\text{Fe}(\text{III})\text{-SCN}$ 配合物保留在水溶液中。氯离子易与铁离子形成 $(\text{FeCl}_4)^-$ 等

配阴离子, 因此, 直接在氯盐体系中, 以碱性阴离子交换萃取剂进行萃取, 铁的萃取效果较好而钼不被萃取, 进而获得较好的钼/铁分离效果。但该方法存在生产成本低、设备易腐蚀以及过量试剂难脱除等方面的问题。

2) 低酸度下钼、铁以电性相反的阴、阳离子形式存在, 性质差异巨大, 可以碱性胺类萃取剂基于阴离子交换机理而优先萃钼, 铁抑留于原溶液, 达到钼/铁分离的目的。此方法分离钼/铁效果优异, 但在工业上要向高酸性浸出液中加碱调至低酸度, 需加大量的碱, 酸度过低的萃余液需补加大量的酸才能返回浸出系统, 生产成本显著偏高。

3) 通过对功能性室温离子液体进行官能团设计, 可以制备对某种金属有较好选择性的萃取剂, 如 Cyphos IL 系列已在金属萃取领域中获得广泛应用。两种或多种萃取剂组成混合萃取体系, 一方面可基于萃取剂之间对被萃取离子的协同效应, 显著提高目标离子的萃取率, 另一方面基于萃取剂之间的性质互补, 扩大对溶液酸度的适用范围。

4 建 议

经过几十年开发利用, 优质钼资源即将消耗殆尽, 钼冶炼行业必然要面对钼原料品位越来越低、组成越来越复杂的问题, 这给含钼溶液的除杂及钼富集带来了严峻考验。为了提高酸性溶液中钼/铁萃取分离效率, 同时兼顾经济性与环保性, 建议从以下方面进一步开展研究:

1) 从高酸溶液中萃取分离钼/铁时, 存在六价钼被部分还原、设备易腐蚀、过量试剂难脱除以及需要补加大量酸等问题, 应研究开发新药剂、新工艺, 在不影响分离效果的前提下, 分离过程尽量不外加(或少加)还原剂、氧化剂, 尽量不加(或少加)碱调节酸度, 扩大萃取工艺对溶液中钼/铁浓度比的适用范围, 简化萃取工艺流程, 提高生产效率。

2) 设计针对性更强的离子液体作为萃取剂或溶剂, 直接萃取分离高酸溶液中的钼/铁, 改善常规萃取剂易流失和选择性较低等问题, 提高萃取剂的重复利用率和目标金属的萃取选择性, 从而实现钼/铁分离。

3) 设计性能更优异的对铁具有抑制效应、或对钼具有协同效应的混合萃取体系, 直接萃取分离高酸溶液中的钼/铁, 改善单一萃取剂乳化问题, 提高目标离子萃取率以及萃取络合物由水相向有机相转移的速度, 扩大萃取剂对溶液酸度的适用范围, 实现钼/铁萃取分离的高效性、经济性以及环保性。

参考文献:

- [1] 李 错,王德志,吴壮志,等. 高能球磨活化钨粉的低温致密化[J]. 中国有色金属学报, 2021,31(9):2447-2454.
- [2] 罗进爱. 钨无污染冶金工艺及机理研究[D]. 桂林:桂林理工大学材料科学与工程学院, 2020.
- [3] 谢 铿,王海北,张邦胜. 低品位钨矿及钨二次资源加压浸出工艺的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2014,42(3):5-9.
- [4] 张启修,赵秦生. 钨钼冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社, 2005.
- [5] 刘旭恒,陈星宇,赵中伟,等. 辉钨矿的造钨熔炼与吹炼[J]. 中国有色金属学报, 2014,24(6):1616-1622.
- [6] 卜春阳,曹维成,王 璐. 辉钨矿冶炼工艺综述及展望[J]. 中国钨业, 2017,41(6):5-11.
- [7] 马荣骏. 溶剂萃取在湿法冶金中的应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 1979.
- [8] Geoff R C, Tina O. Descriptive inorganic chemistry 5th edition[M]. New York: W H Freeman and Company, 2009.
- [9] Le M N, Lee M S. A review on hydrometallurgical processes for the recovery of valuable metals from spent catalysts and life cycle analysis perspective[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2021,42(5):335-354.
- [10] Cruywagen J J. Protonation, oligomerization, and condensation reactions of vanadate(V), molybdate(VI), and tungstate(VI)[J]. Advances in Inorganic Chemistry, 1999,49:127-182.
- [11] 冯雪茹,吕国志,张延安,等. P204 萃取硫酸体系中 V(IV), Fe(III) 的分离性能研究[J]. 钢铁钨钛, 2017,38(2):23-30.
- [12] 伍志春,于淑秋,陈家镛. 叔胺从硫酸盐溶液中萃 Fe(III) 机理的研究[J]. 金属学报, 1991(3):178-184.
- [13] ZENG L, CHENG C Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts: Part II: Separation and purification[J]. Hydrometallurgy, 2009,98(1):10-20.
- [14] ZHAO Y, XIE H, QU J, et al. Extraction of Cu and Ni from low-Ni matte by a combined chemical precipitation and molten salt electrolysis approach[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021,168(6):063501.
- [15] WU J, CHANG W, LI X, et al. Selective extraction of Mo using Cyanex-272 and tributyl phosphate from low grade Ni-Mo ore leach liquor[J]. Separation Purification Technology, 2012,99:120-126.
- [16] YU S, CHEN J. Synergistic extraction of ferric iron in sulfate solutions by tertiary amine and 2-ethylhexyl 2-ethylhexylphosphonic acid (HEHE-HP) or dialkylphosphonic acid[J]. Hydrometallurgy, 1989(22):183-192.
- [17] YUN X, LI Z, CHAO X, et al. Direct solvent extraction of molybdenum(VI) from sulfuric acid leach solutions using PC-88A[J]. Hydrometallurgy, 2015,158:114-118.
- [18] ZHANG P W, Inoue K, Yoshizuka K, et al. Extraction and selective stripping of molybdenum(VI) and vanadium(IV) from sulfuric acid solution containing aluminum(III), cobalt(II), nickel(II) and iron(III) by LIX 63 in Exxsol D80[J]. Hydrometallurgy, 1996,41(1):45-53.
- [19] Kumar N A, Niharbala D, Kadambini S. Use of Cyanex 572 as an effective extractant for the recovery of Mo and V from HDS spent catalyst leach liquor [J]. Separation Purification Technology, 2021(7):118960.
- [20] Rouhani S H R, Davarkhah R, Zaheri P, et al. Separation of molybdenum from spent HDS catalysts using emulsion liquid membrane system[J]. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 2020,153:107958.
- [21] 袁承业. 有机磷配位体的结构与性能[J]. 有机化学, 1979(1):43-54.
- [22] ZENG L, CHENG C Y. Recovery of molybdenum and vanadium from synthetic sulphuric acid leach solutions of spent hydrodesulphurisation catalysts using solvent extraction[J]. Hydrometallurgy, 2010,101(3-4):141-147.
- [23] 曾 理. 酸性溶液中钨,钒,镍,钴的提取与分离研究[D]. 长沙:中南大学冶金科学与工程学院, 2011.
- [24] 廖小丽. 从高酸度溶液中萃取钨及回收酸的研究[D]. 长沙:中南大学冶金与环境学院, 2014.
- [25] Cheema H A, Ilyas S, Masud S, et al. Selective recovery of rhenium from molybdenite flue-dust leach liquor using solvent extraction with TBP[J]. Separation and Purification Technology, 2018,191:116-121.
- [26] SHI K, HUANG Y, HAN G, et al. Selective separation of molybdenum from leaching solution of spent catalyst by solvent extraction with TBP[C]//7th Rewas Conference held at TMS Annual Meeting and Exhibition - Developing Tomorrow's Technical Cycles. Anaheim, CA: Springer International Publishing Ag, 2022:763-771.
- [27] Banda R, Sohn S H, Lee M S. Process development for the separation and recovery of Mo and Co from chloride leach liquors of petroleum refining catalyst by solvent extraction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012,213-214:1-6.
- [28] Zilberman B Y, Fedorov Y S, Shmidt O V, et al. Extraction of transplutonium and rare-earth elements, molybdenum and iron with zirconium salt of dibutyl phosphoric acid[J]. Czechoslovak Journal of Physics, 2003,53:479-486.
- [29] Zeid M M, Masry B A, Kassem A T, et al. Extraction of molybdenum(VI) from nitric acid medium and its recovery from gattar granite ore using Cyanex 923 in kerosene[J]. Hydrometallurgy, 2018,176:139-146.
- [30] WANG M Y, WANG X W, JIANG C J, et al. Solvent extraction of molybdenum from acidic leach solution of Ni-Mo ore[J]. Rare metals, 2013,33(1):107-110.
- [31] BIAN Z, FENG Y, LI H, et al. New understanding of extraction and separation of vanadium(IV), iron and titanium using iron powder induction-leaching and P204-P507 synergistic extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2022,288:1-10.
- [32] YANG J G, YANG J Y, TANG M T, et al. The solvent extraction separation of bismuth and molybdenum from a low grade bismuth glance flotation concentrate [J]. Hydrometallurgy, 2009,96(4):342-348.
- [33] 和晓才,谢 刚,李怀仁,等. 高铁、高硅溶液中萃取钨[J]. 有色金属, 2012(1):16-19.
- [34] Khan K, Yamin S, Saeed U R. Extraction and spectrophotometric determination of molybdenum and iron in the thiocyanate system[J]. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 2011,22(3):177-182.
- [35] CAO X, ZHANG T, ZHANG W, et al. Solvent extraction of Sc(III) by D2EHPA/TBP from the leaching solution of vanadium slag[J]. Metals, 2020,10(6):1-11.

(下转第129页)

- [7] López J, Gibert O, Cortina J L. Integration of membrane technologies to enhance the sustainability in the treatment of metal-containing acidic liquid wastes. An overview[J]. Separation and Purification Technology, 2021,265:118485.
- [8] 朱秋华,褚仁雪,张 蓉,等. 膜分离技术处理紫金某铜矿含铜酸性废水[J]. 有色冶金设计与研究, 2011,32(2):45-47.
- [9] 张旭东,徐晓军. 铜矿山含铜酸性废水微电解处理方法的研究[J]. 云南冶金, 2012,41(1):61-65.
- [10] 孙彬彬,张兴勇,韩云亮,等. Sb^{3+} -OH⁻体系中锌粉置换锡的动力学[J]. 湿法冶金, 2019,38(5):385-390.
- [11] Karavasteva M. The effect of magnesium and zinc on indium cementation kinetics and deposit morphology in the presence of and without nonylphenylpolyethylene glycol[J]. Hydrometallurgy, 2014,150:47-51.
- [12] 靳朝辉. 离子交换动力学的研究[D]. 天津:天津大学化工学院, 2004.

引用本文: 李 懋,曾 娟,李 立. 湖南某含铜酸性废水资源化处理实验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):125-129.

(上接第 117 页)

- [7] 范晓慧,姚佳文,甘 敏,等. 活性炭净化烧结烟气过程的性能演变规律[J]. 矿冶工程, 2019,39(6):70-74.
- [8] 易正明,覃佳卓,邓植丹,等. 烧结加湿燃烧对 NO_x 排放影响的研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(4):84-87.
- [9] 于先坤. 冶金固废资源化利用现状及发展[J]. 金属矿山, 2015,44(2):177-180.
- [10] 罗 羊,唐朝波,陈永明,等. 含铅固废协同冶炼过程 PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO 五元渣系相平衡研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(1):88-91.
- [11] 陈泉源,柳欢欢. 钢铁工业固体废弃物资源化途径[J]. 矿冶工程, 2007,27(3):49-56.
- [12] 袁宏涛. 钢渣用于烧结烟气脱硫的热力学及动力学研究[D]. 唐山:华北理工大学冶金与能源学院, 2016.
- [13] ZHANG J H, HE Z J, TIAN C, et al. Preparation the porous ceramic for flue gas adsorption by microwave treatment of industrial waste[J]. Journal of the Ceramic Society Japan, 2020,128(7):404-409.

引用本文: 陈文书,胡国健,张军红. 以工业废渣为原料制备烧结烟气吸附剂及其性能研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):114-117.

(上接第 124 页)

- [36] ZHU X, NIU Z, LI W, et al. A novel process for recovery of aluminum, iron, vanadium, scandium, titanium and silicon from red mud[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020,8(2):11-21.
- [37] 袁承业. 有机萃取剂的研究(II) N-208 对铀离子的萃取性能[J]. 原子能科学技术, 1962,4(3):191-196.
- [38] 张乐华,庄海兴,谷万成,等. 从煤灰的浸出浆体中萃取铀与从萃余浆体中沉淀铀[J]. 铀矿冶, 1982(3):18-24.
- [39] 邹小平,张邦胜,张 磊,等. 酸性加压浸出液中铀的萃取分离[J]. 中国资源综合利用, 2014,32(4):13-16.
- [40] 肖朝龙,肖连生,龚柏凡. 采用 N235 从镍钼矿盐酸浸出液中萃取铀的研究[J]. 中国铝业, 2011,35(2):7-11.
- [41] 朱 薇,肖连生,肖 超,等. N235 萃取镍钼矿硫酸浸出液中铀的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2010,38(1):5-9.
- [42] 周新文,刘东新,唐丽霞. Alamine304-1 从酸性废水中萃取铀的研究[J]. 中国铝业, 2007,31(5):45-47.
- [43] Parhi P K, Park K H, Kim H I, et al. Recovery of molybdenum from the sea nodule leach liquor by solvent extraction using Alamine 304-I[J]. Hydrometallurgy, 2011,105(3-4):195-200.
- [44] 张永明,牛玉清,支梅峰,等. 铀反萃取界面污染物成因分析及消除研究[J]. 铀矿冶, 2020,39(2):87-91.
- [45] LIU X, LIANG J, XU J. Simplified chinese TRPO process to extract and recover transuranium elements from high level liquid waste[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2004,22(2):163-173.
- [46] Iatsenko N G, Palant A A, Petrova V A. Solvent extraction of molybdenum (VI), tungsten (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine from leach liquors[J]. Hydrometallurgy, 2001,60(1):1-5.
- [47] An J W, Lee Y H, Kim S J, et al. Production of high purity molybdenum compounds from a Cu-Mo acid-washed liquor using solvent extraction. Part 1: Laboratory studies [J]. Minerals Engineering, 2009,22(12):1020-1025.
- [48] Mahandra H, Singh R, Gupta B. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of molybdenum from spent hydrodesulfurization catalyst using Cyphos IL 104[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018,65:213-223.
- [49] Zhu Z, Tulpatowicz K, Pranolo Y, et al. Solvent extraction of molybdenum and vanadium from sulphate solutions with Cyphos IL 101[J]. Hydrometallurgy, 2015,154:72-77.
- [50] Singh R, Mahandra H, Gupta B. Optimization of a solvent extraction route for the recovery of Mo from petroleum refinery spent catalyst using Cyphos IL102[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2018(1):1-19.
- [51] Shakib B, Torab-Mostaedi M, Outokesh M, et al. Direct extraction of Mo(VI) from sulfate solution by synergistic extractants in the rotation column[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020,28(2):445-455.
- [52] Marie C, Vanel V, Watanabe S, et al. Behavior of molybdenum(VI) in {DMDOHEMA-HDEHP/nitric acid} liquid-liquid extraction systems[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2016,34(5):407-421.
- [53] ZHANG H, HUA J, LIU Z, et al. Improving the separation of molybdenum from iron in acidic sulfate solutions due to the antagonistic effect[J]. Hydrometallurgy, 2019,186:187-191.
- [54] ZENG L, YANG T, YI X, et al. Separation of molybdenum and tungsten from iron in hydrochloric-phosphoric acid solutions using solvent extraction with TBP and P507[J]. Hydrometallurgy, 2020,198:105500.

引用本文: 李 飞,彭苗苗,胡智怡,等. 酸溶液中溶剂萃取法分离钼(VI)/铁(III)的研究进展[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):118-124.