

# 异十醇聚氧乙烯醚-硫酸铵双水相体系萃取分离钼和铜<sup>①</sup>

范琳琳<sup>1</sup>, 高静<sup>2</sup>, 邱运仁<sup>1</sup>

(1.中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2.长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012)

**摘要:**首次采用异十醇聚氧乙烯醚(E-1006)-硫酸铵双水相体系萃取分离溶液中的钼和铜,测定了体系相图,研究了水相初始 pH 值、体系温度、E-1006 和硫酸铵质量浓度对钼、铜分离效果的影响。结果表明:在 pH 值 2.0、温度 313.15 K、E-1006 和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  质量浓度均为 150 g/L 条件下,钼萃取率为 96.08%,钼铜分离因子达 5 131.45。

**关键词:** 双水相萃取; 异十醇聚氧乙烯醚(E-1006); 钼铜分离; 硫酸铵; 钼; 铜

中图分类号: TQ136

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.06.017

文章编号: 0253-6099(2024)06-0077-06

## Separation of Mo(VI) and Cu(II) Using Aqueous Two-Phase System of Isodecanol Polyoxyethylene Ether and Ammonium Sulfate

FAN Linlin<sup>1</sup>, GAO Jing<sup>2</sup>, QIU Yunren<sup>1</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2.Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, Hunan, China)

**Abstract:** Mo(VI) and Cu(II) in aqueous solution were extracted by using an aqueous two-phase system consisting of isodecanol polyoxyethylene ether (E-1006) and ammonium sulfate ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) for the first time, and a phase diagram of the system was also obtained. Effects of initial pH of aqueous phase, temperature of system, and concentrations of E-1006 and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  on Mo-Cu separation effect were also investigated. The results show that with pH of 2.0, temperature of 313.15 K, and both E-1006 and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  at concentration of 150 g/L, the extraction efficiency of Mo(VI) is 96.08% and the separation factor for Mo(VI) and Cu(II) is 5 131.45.

**Key words:** aqueous two-phase extraction; isodecanol polyoxyethylene ether (E-1006); Mo-Cu separation; ammonium sulfate; Mo; Cu

钼是一种很重要的战略金属,常应用于电子、汽车、国防军工等领域<sup>[1]</sup>,在国防建设<sup>[2]</sup>和国民经济<sup>[3]</sup>发展中有着不可替代的地位。世界上 50% 的钼产自铜钼矿石<sup>[4]</sup>,钼铜常伴生存在<sup>[5-6]</sup>,矿石经氨浸法<sup>[7]</sup>处理后,钼铜高效分离和钼的富集是得到高纯度钼的关键。以往研究中,主要采用有机磷类萃取剂 TBP<sup>[8]</sup>、胺类萃取剂 N235<sup>[9]</sup>富集回收浸出液中钼,钼提取率达到 70%,钼分离因子达到 400<sup>[8]</sup>。但这些有机溶剂存在有毒、污染环境、处理困难<sup>[10]</sup>等不足,亟待开发环保的钼铜分离富集钼离子新技术。

双水相萃取技术<sup>[11-14]</sup>具有无毒、生物降解性好、效率高等优点,在离子分离领域受到关注。双水相体系由不相溶的两种水溶液组成,在盐析作用、分子间空

间阻碍作用(电荷作用、氢键、离子键等)和外部环境等作用下,两相间溶质分配系数出现差异,发生选择性分配,实现溶液中溶质的萃取分离。近年来,非离子表面活性剂<sup>[15-17]</sup>、无机盐和水组成的双水相体系,凭借其一定条件下自动分相的特点在金属离子萃取分离领域得到了广泛研究,此体系通过静电吸引和盐析作用将体积较大、电荷密度较小的阴离子或阴离子络合物吸引到具有相对疏水环境的富表面活性剂相中,实现分离。

本文构建异十醇聚氧乙烯醚(E-1006)-硫酸铵双水相体系用于萃取分离 Mo(VI)、Cu(II)混合溶液,研究水相初始 pH 值、体系温度、E-1006 和硫酸铵质量浓度对钼、铜分离效果的影响。研究结果为溶液中钼、铜分离提供了一种新方法。

① 收稿日期: 2024-06-09

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFC2904602); 2023 年度中南大学研究生自主探索创新项目(2023ZZTS0737)

作者简介: 范琳琳(1999—),女,山东德州人,硕士研究生,主要研究方向为新型萃取分离技术。E-mail: 1348557169@qq.com

通信作者: 邱运仁(1966—),男,湖南益阳人,博士,教授,主要研究方向为传质与分离。E-mail: csu\_tian@csu.edu.cn

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

以钼酸铵四水合物( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )和五水硫酸铜( $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )提供待分离溶液中 Mo(VI) 和 Cu(II)。实验用双水相体系由异十醇聚氧乙醚(E-1006, 分子式 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ , 平均羟值 $132\pm 2$ )、硫酸铵(纯度不低于99.0%)和水组成, E-1006 化学结构式如图1所示。采用浓硫酸和氨水调节溶液酸度。所用试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水。

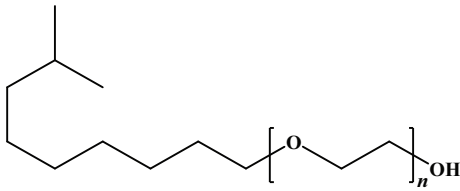


图1 E-1006 化学结构式

### 1.2 实验设备和分析仪器

主要实验设备和分析仪器包括 PHS-3C 实验型 pH 计、AUY220 岛津电子分析天平、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器、DZT-6020AB 型电热真空干燥箱、WB100-6 数字显示恒温水浴锅、Avio500 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、Nano-zs 90 动态光散射仪(DLS)等。

## 2 实验原理及方法

### 2.1 实验原理

非离子表面活性剂 E-1006 溶于水后, 聚氧乙烯单元和水分子间形成氢键, 升高温度和添加无机盐会破坏聚氧乙烯链和水分子间的氢键作用, 从而增加 E-1006 的疏水性, 实现相分离。酸性条件下, 体系中 Cu(II) 水溶性好, 主要存在于富 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  相, Mo(VI) 的存在形态受 pH 值影响较大, pH 值 1.8~2.5 时, 钼多酸根离子的疏水性较好, 多分配至富 E-1006 相。E-1006 分子上的醚键在酸性条件下质子化形成拟阳离子, 与钼多酸根离子间的静电引力促进 Mo(VI) 进入富 E-1006 相, 并增溶至胶束内部, 实现钼、铜分离。E-1006-硫酸铵双水相分离 Mo(VI)、Cu(II) 示意图如图2所示。

### 2.2 E-1006-硫酸铵双水相体系相图

通过重量法获得由不同质量浓度 E-1006 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液组成的双水相体系相平衡数据, 并绘制双水相体系相图, 来研究萃取过程中双水相体系中溶质的分配行为。313.15 K 下, 将 40 g 不同质量浓度的 E-1006 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  混合溶液在磁力搅拌器中

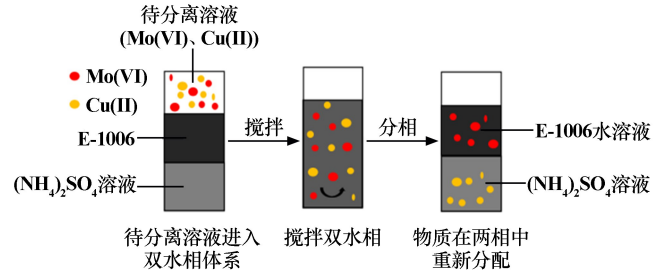


图2 E-1006-硫酸铵双水相分离 Mo(VI)、Cu(II) 示意图

剧烈搅拌 30 min, 然后倒入带有刻度的试管, 于恒温槽中静置 10 h。通过测量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  电导率来确定 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  质量浓度, 并进一步得出 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  质量分数, 其中盐溶液的电导率与聚合物成分无关。根据烘箱干燥试样的失水量计算体系上、下相中水的质量分数, 并得出 E-1006 质量分数。利用获得的数据绘制横轴为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  质量分数、纵轴为 E-1006 质量分数的双水相体系相图, 如图3所示。从图3可以直观判断双水相体系组成和双水相区域。温度相同时, 体系中 E-1006 和硫酸铵质量分数增加, E-1006 相中 E-1006 质量分数增大、硫酸铵质量分数减小, 盐相中硫酸铵质量分数增大、E-1006 质量分数减小, 实线长度增加, 表明相分离能力更强。

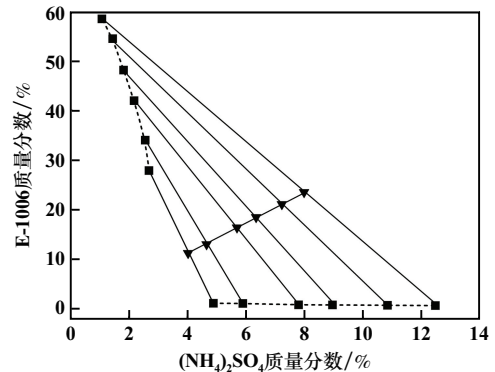


图3 313.15 K时E-1006-硫酸铵体系相图

### 2.3 钼、铜萃取

储备溶液的制备: 分别称取一定量硫酸铵配制 200 g/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  储备溶液; 称取一定量钼酸铵四水合物和五水硫酸铜, 利用去离子水和氨水制备 Mo(VI)、Cu(II) 的待分离储备液, 其中 Mo(VI) 质量浓度为 50 g/L、Cu(II) 质量浓度为 20 g/L。

钼、铜的萃取分离: 分别取 4 mL 钼、铜待分离储备溶液和一定体积的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  储备溶液于 50 mL 烧杯中, 加入一定体积的 E-1006 和去离子水, 配制总体积为 40 mL 的溶液, 此时溶液中 Mo(VI)、Cu(II) 质量浓度分别为 5 g/L 和 2 g/L, 加入少量硫酸调节溶液酸

度(pH=1.0~4.0)。将烧杯置于恒温磁力搅拌器中,设置一定温度(295.15~323.15 K),充分搅拌 20 min后,将溶液转移至 50 mL 带有刻度的玻璃试管中,并将试管置于相同温度下的恒温水浴锅中静置 2 h。准确记录上、下相的体积,取一定体积盐相溶液于容量瓶中稀释,测定 Mo(VI)、Cu(II)质量浓度。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定富硫酸铵水相中离子浓度。E-1006 相中金属离子浓度、金属离子分配系数  $D$ 、E-1006 对金属离子的萃取率  $E(\%)$  以及钼、铜分离因子  $S$  计算公式为:

$$c_1 = \frac{m - v_2 c_2}{v_1} \quad (1)$$

$$D = \frac{c_1}{c_2} \quad (2)$$

$$E = \frac{c_1 v_1}{m} \times 100\% \quad (3)$$

$$S = \frac{E(\text{Mo})}{E(\text{Cu})} \quad (4)$$

式中: $c_1$  和  $c_2$  分别为金属离子在富 E-1006 水相和富硫酸铵水相中的质量浓度, g/L;  $v_1$  和  $v_2$  分别为富 E-1006 水相和富  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水相体积, L;  $m$  为体系中加入的金属离子质量, g。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 水相初始 pH 值对萃取效果的影响

溶液酸度影响体系中离子的存在形式。双水相体系中 E-1006 和硫酸铵质量浓度均为 100 g/L、体系温度 313.15 K 条件下,考察了水相初始 pH 值对溶液中 Mo(VI)、Cu(II) 分离效果的影响,结果如图 4 所示。随着 pH 值从 1.0 增至 4.0, Cu(II) 萃取率始终非常低, Mo(VI) 萃取率和钼、铜分离因子均先增大后减小, pH 值 1.8~2.5, Mo 萃取率达到 90% 以上,钼、铜分离因子达到 1000 以上。这是因为 pH 值 1.0~4.0 条件下, Cu(II) 主要以  $\text{Cu}^{2+}$  形式存在,亲水性好,多存在于富硫酸铵水相; Mo(VI) 在不同酸度下存在形式不同。表 1 列出了不同 pH 值下 Mo(VI) 的存在形态以及电荷、质量和电荷密度的计算比率<sup>[18]</sup>,其中  $|z|$  表示离子电荷的绝对值,  $n$  表示离子的原子序数,  $M$  表示摩尔质量,  $|z|/M$  为电荷密度。高酸度溶液中 ( $\text{pH} \leq 1.8$ ),  $\text{MoO}_2^{2+}$  占主导地位,并可与溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  形成阴离子或中性分子,部分阴离子被萃取至富 E-1006 相,溶液中 Mo 萃取率较高;  $1.8 < \text{pH} \leq 4.0$  时, Mo 被质子化,主要以  $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 、 $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$  形态存在, Mo(VI) 的荷质比相对较小,疏水性较高,此时 Mo(VI) 容易被吸引进

入富 E-1006 相的胶束内部<sup>[19]</sup>,钼、铜分离因子较大。溶液酸度对 Mo 的萃取和 Mo(VI)、Cu(II) 分离影响很大,实验中溶液 pH 值应控制在 1.8~2.5。

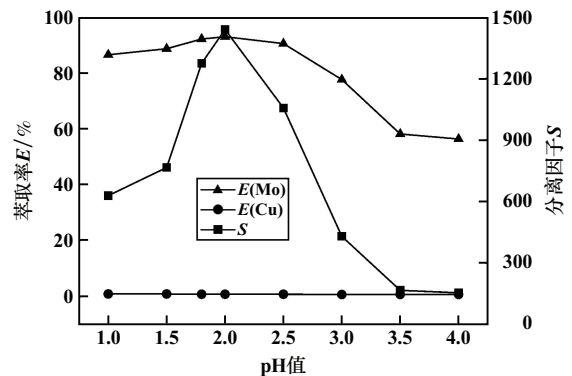


图4 水相初始 pH 值对 Mo(VI)、Cu(II) 分离效果的影响

表1 不同 pH 值下 Mo(VI) 的电荷、质量和电荷密度比率

pH 值	存在形态	$ z /n$	$ z /M$
$\leq 1.8$	$\text{MoO}_2^{2+}$	0.666 7	0.015 620
1.8~2.5	$\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$	0.121 2	0.003 774
2.5~4.0	$\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$	0.156 2	0.004 726
4.0~5.0	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	0.193 5	0.005 682
5.0~7.0	$\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$	0.222 2	0.006 579
$> 7.0$	$\text{MoO}_4^{2-}$	0.400 0	0.012 500

#### 3.2 体系温度对萃取效果的影响

温度影响体系中相的分离<sup>[20]</sup>,外部温度高于溶液分相温度时,溶液才能分离成两相。溶液 pH 值 2.0 条件下,考察了不同体系温度条件下, 100 g/L 的 E-1006 和 100 g/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  组成的双水相体系对钼、铜分离效果的影响,结果如图 5 所示。温度从 298.15 K 升高到 313.15 K, E-1006 对 Mo 的萃取率从 89.91% 增加到 92.76%, E-1006 对 Cu 的萃取率略微下降,两种金属的分离因子呈上升趋势,从 644.44 增至 1 436.56,这是因为升高温度促进了 E-1006 与水分子间氢键断裂和溶液分层, E-1006 相疏水性增强,同时引起的分子热运动增加,促进 Mo(VI) 向富 E-1006 相转移、Cu(II) 向富

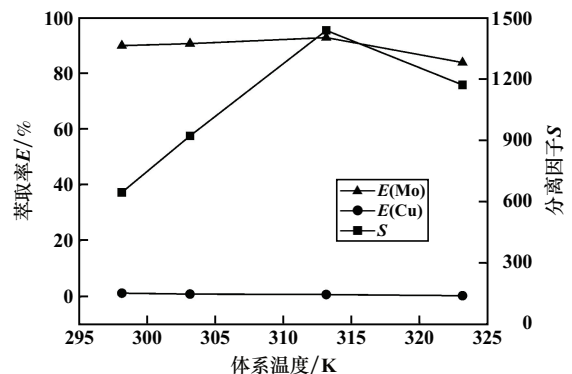


图5 体系温度对 Mo(VI)、Cu(II) 分离效果的影响

( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 相转移。313.15 K 时, Mo(VI) 萃取率达到最大值 92.76%, 钼、铜分离因子达到最高值 1 436.56; 继续升高温度至 323.15 K, Mo(VI) 萃取率减小, 钼、铜分离因子下降, 这是因为温度过高, 破坏了胶束的稳定性, 降低了钼萃取率。适宜的钼铜分离体系温度为 313.15 K。

### 3.3 E-1006 质量浓度对萃取效果的影响

E-1006 质量浓度决定体系中胶束的量。pH = 2.0、( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度 100 g/L、体系温度 313.15 K 条件下, 探究了 E-1006 质量浓度对 Mo(VI)、Cu(II) 分离效果的影响, 结果如图 6 所示。随着 E-1006 质量浓度从 50 g/L 增至 150 g/L, E-1006 对钼的萃取率从 78.91% 增至 94.13%, E-1006 质量浓度 100~150 g/L 时, Mo(VI) 萃取率增幅很小; 钼、铜分离因子从 282.07 增至 1 846.52。这是因为 E-1006 质量浓度增加, 溶液中胶束数量<sup>[12]</sup> 增加, E-1006 相疏水性增强, 促进 Mo(VI) 向 E-1006 相转移, Cu(II) 向富盐相转移, 胶束间碰撞概率增大, Mo(VI) 更多地增溶至胶束内部, 钼、铜分离因子增强。E-1006 质量浓度持续增加, 上相体积增加, 钼在 E-1006 相中的质量浓度逐渐趋于平缓, 然后下降, 钼在 E-1006 相中的分配系数下降, 钼、铜分离因子增幅变缓; 且增加 E-1006 质量浓度也会增加经济成本。综合考虑, 可将 E-1006 质量浓度控制在 150 g/L。

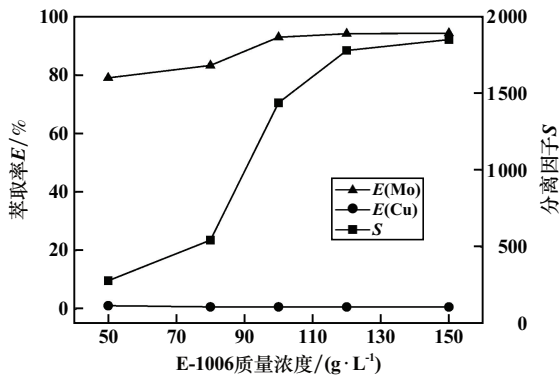


图6 E-1006 质量浓度对 Mo(VI)、Cu(II) 分离效果的影响

### 3.4 ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度对萃取效果的影响

E-1006 水溶液中加入无机盐, 无机盐与 E-1006 争夺水分子, 从而使体系分为两相, 无机盐添加量过低时, 实验体系不能分为两相。在 E-1006-( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 双水相体系中, pH 值 2.0、E-1006 质量浓度 100 g/L、体系温度 313.15 K 条件下, ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度对 Mo(VI)、Cu(II) 分离效果的影响如图 7 所示。随着 ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度增加, E-1006 对钼的萃取率和钼、铜分离因子增大, 铜萃取率减小。( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度从 50 g/L 增至 150 g/L, Mo(VI) 萃取率从 75.22% 增加

至 95.01%, Cu(II) 萃取率从 1.58% 降至 0.61%, 钼、铜分离因子从 189.12 增至 3 102.36。这是因为增加 ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加入量, 盐析作用增强, 表面活性剂在体系中的溶解度降低, 胶团聚集数相应增加<sup>[19]</sup>, 使 Mo(VI) 疏水性相对增强, 更易进入疏水性的富 E-1006 相, 且亲水性 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 基团增多, Cu(II) 更容易进入富 ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水相, 而更高的 ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度会使 E-1006 相脱水更多、黏度增大, 发生乳化现象。适宜的 ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度为 150 g/L。

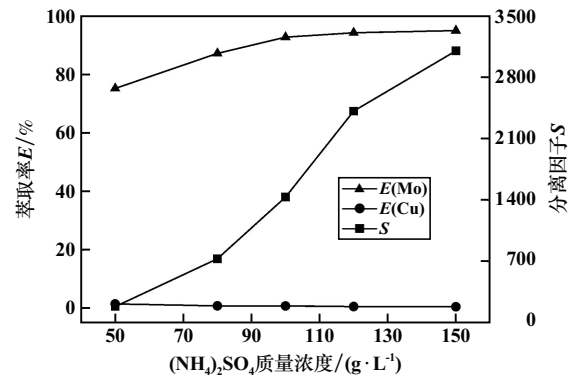


图7 ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度对 Mo(VI)、Cu(II) 分离效果的影响

### 3.5 综合实验

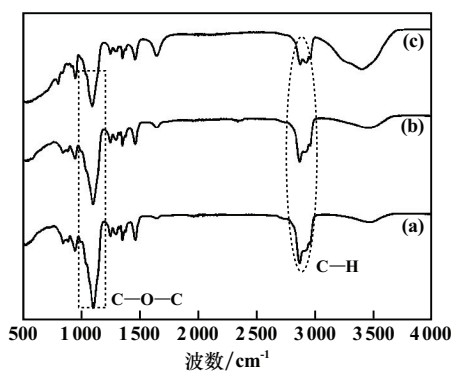
在溶液 pH 值 2.0、体系温度 313.15 K 条件下, 使用质量浓度 150 g/L 的 E-1006 和质量浓度 150 g/L 硫酸铵组成的双水相对钼和铜质量浓度分别为 5 g/L 和 2 g/L 的混合溶液中的钼、铜进行萃取分离, E-1006 对钼的萃取率为 96.08%, 钼、铜分离因子为 5 131.45, 钼、铜达到很好的分离。

### 3.6 萃取机理研究

#### 3.6.1 红外光谱分析

E-1006-硫酸铵双水相体系分离 Mo(VI)、Cu(II) 过程中, 为确定溶液中 Mo(VI) 被萃取进入富 E-1006 相的作用方式, 对 3 种样品进行了红外光谱测试, 结果见图 8。其中 1 100 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收峰归属于 E-1006 分子结构中的醚键(C—O—C)<sup>[20]</sup>, 在纯 E-1006 中, 此峰位置为 1 100 cm<sup>-1</sup>, 质子化后为 1 099 cm<sup>-1</sup>, 没有发生明显偏移行为, 表明质子化对醚键的振动没有显著影响。值得注意的是, 萃取 Mo 后, C—O—C 基团处的吸收峰位置为 1 091 cm<sup>-1</sup>, 萃取前后醚键特征峰的小幅度红移表明萃取过程中 E-1006 分子与 Mo 之间存在一定作用力。2 860~3 000 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收峰归属于 C—H 键<sup>[21]</sup>。萃取 Mo 后, C—H 特征吸收峰发生显著变化, 这可能是萃取后周围环境变化, 导致 E-1006 分子中 C—H 键伸缩振动状态发生改变。此外, 3 000~3 800 cm<sup>-1</sup> 处宽峰为羟基(—OH)的吸收

峰<sup>[22]</sup>,纯 E-1006 和质子化 E-1006 在此区域内存在较弱的吸收峰,这是因为 E-1006 分子结构中存在羟基。萃取 Mo 后,富 E-1006 相中该—OH 吸收峰显著增强,且向低波数拓宽,表现出明显的氢键网络形成结果,这可能是因为萃取后富 E-1006 相中存在一定水分子。萃取后的富 E-1006 相光谱曲线相比于纯 E-1006 和质子化 E-1006 在  $1600\text{ cm}^{-1}$  附近显著增强的—OH 弯曲振动峰也证明了这一结论。



(a) 纯 E-1006; (b) 质子化 E-1006(pH=2.0);  
(c) 萃取后的富 E-1006 相(pH=2.0)

图8 E-1006-硫酸铵双水相体系萃取钼铜红外光谱

### 3.6.2 DLS 粒径和 Zeta 电位分析

通过测定不同条件下富 E-1006 相的粒径及 Zeta 电位变化情况,推断 E-1006-硫酸铵双水相体系中 Mo(VI) 被萃取进入富 E-1006 相的原理<sup>[17]</sup>。主要测试样品为:20% 的 E-1006 水溶液(样品 1)、质子化的上述 E-1006 水溶液(pH 值 2.0, 样品 2)、5 g/L 的 Mo 经双水相萃取后 20% 的富 E-1006 相水溶液(样品 3)。富 E-1006 相水溶液萃取 Mo 前后的胶束粒径分析结果见图 9。从图 9 可以看出,萃取 Mo 后的胶束粒径比 E-1006 水溶液粒径大。溶液中胶束内部为疏水性环境,在酸性条件,Mo 以钼多酸根离子形式存在,此时 Mo 的电荷密度较小<sup>[18-23]</sup>,疏水性较高,Mo 趋向于疏水,进入胶束内部,胶束粒径变大<sup>[24]</sup>。表 2 为 3 种样

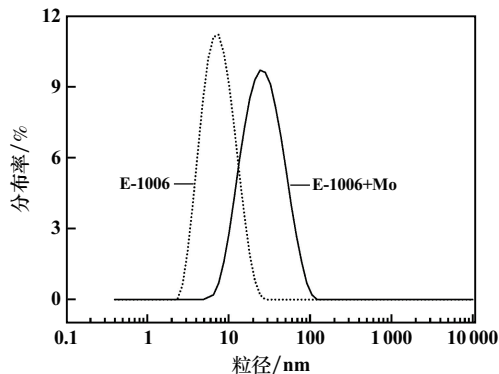


图9 富 E-1006 相水溶液萃取 Mo 前后的胶束粒径分析图

表2 富 E-1006 相的电位变化

样品名称	Zeta 电位/mV
样品 1	-0.642
样品 2	0.591
样品 3	-1.540

品的 Zeta 电位。E-1006 水溶液电位为负(-0.642 mV),质子化的 E-1006 水溶液测试电位为正(0.591 mV),这可能是因为酸性条件下,E-1006 分子中的氧乙烯单元中的 O 原子被质子化形成拟阳离子,与带负电的钼多酸根离子间存在静电吸引<sup>[12]</sup>,促进 Mo(VI) 进入富 E-1006 相;样品 3 表观电位值为-1.540 mV,这可能是因为钼离子本身带负电荷,Mo(VI) 被萃取到富 E-1006 相,附着在胶束外壳中,使整个胶束电位偏负值<sup>[11,17]</sup>。

## 4 结论

采用异十醇聚氧乙烯醚(E-1006)-硫酸铵双水相体系萃取分离溶液中的 Mo(VI) 和 Cu(II),研究了水相初始 pH 值、体系温度、E-1006 和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  质量浓度对分离效果的影响,得出以下结论:

1)  $\text{pH} \leq 4.0$ , Cu(II) 主要存在于富  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水相; pH 值 1.0~2.0 时, E-1006 对 Mo(VI) 的萃取率随着 pH 值增加而增加; pH 值 2.0~4.0 时, E-1006 对 Mo(VI) 的萃取率随着 pH 值增加而降低。pH 值 1.8~2.5 时, E-1006 对 Mo(VI) 的萃取率高,钼、铜分离因子大。体系温度从 298.15 K 增至 313.15 K 时, E-1006 对 Mo(VI) 的萃取率增加,钼、铜分离因子增加,之后继续升高温度, E-1006 对 Mo(VI) 萃取率下降。E-1006 和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  质量浓度分别从 50 g/L 增至 150 g/L 时, E-1006 对 Mo(VI) 的萃取率增加,钼、铜分离因子显著增加。

2) 双水相萃取分离 Mo(VI)、Cu(II) 适宜条件为: pH 值 2.0、体系温度 313.15 K、E-1006 质量浓度 150 g/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  质量浓度 150 g/L、分相时间 2 h。对钼和铜质量浓度分别为 5 g/L 和 2 g/L 的溶液进行分离, Mo(VI) 萃取率为 96.08%,钼、铜分离因子可以达到 5 131.45。

3) Mo(VI) 的相转移过程是依靠酸性条件下 E-1006 质子化形成的拟阳离子与钼多酸根阴离子间产生的静电引力,吸引疏水性的钼多酸根阴离子以增溶的方式被萃取到 E-1006 胶束内部,而 Cu(II) 在  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  所在水相中,从而实现钼、铜高效分离。

### 参考文献:

[1] 张静,赵大洲. 二硫化钼纳米材料在电催化方面的研究进展[J].

- 盐科学与化工, 2023, 52(6):42-45.
- [2] XU W, WANG W, CHEN S, et al. Molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) nanosheets-based hydrogels with light-triggered self-healing property for flexible sensors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586:601-612.
- [3] ZHANG W, LIU D, EDWARDS D D. Self-supported lithium titanium oxide nanosheet arrays decorated with molybdenum disulfide for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Energy Technology*, 2016, 4(11): 1420-1426.
- [4] 孙鹏程, 李超, 周利敏, 等. 中国斑岩铜(钼)矿床中辉钼矿 Re 含量变化及控制因素[J]. *矿床地质*, 2021, 40(2):273-292.
- [5] PARK I, HONG S, JEON S, et al. A review of recent advances in depression techniques for flotation separation of Cu-Mo sulfides in porphyry copper deposits[J]. *Metals*, 2020, 10(9):1269.
- [6] 林清泉, 戴智飞, 曾令明, 等. 江西某难选铜钼矿浮选试验研究[J]. *矿冶工程*, 2022(2):73-76.
- [7] 王铁墨, 刘志雄, 李飞, 等. 过硫酸盐氧化碱浸低品位铜精矿提取钼[J]. *矿冶工程*, 2022(3):104-107.
- [8] ZHU J, HE J, CHEN X, et al. Removal of molybdenum by TBP-TR-PO extraction in sodium isopolytungstate solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342:127041.
- [9] LI H, FENG Y, WANG H, et al. Separation of V(V) and Mo(VI) in roasting-water leaching solution of spent hydrodesulfurization catalyst by co-extraction using P507-N235 extractant[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248:117135.
- [10] 姜雨帅, 韩百岁, 冷红光, 等. 辉钼矿湿法冶金研究进展[J]. *中国冶金*, 2023, 33(2):22-30.
- [11] 王浩聪, 陈芳芳, 王海洋, 等. L35-硫酸铵双水相体系萃取水溶液中 Cr(VI) [J]. *过程工程学报*, 2015, 15(5):788-794.
- [12] 孙晓. 双水相体系萃取分离钨钼的研究[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2021.
- [13] PAN Y, SUN X, QI M, et al. A clean and efficient method for separation of vanadium and molybdenum by aqueous two-phase systems[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 313:113540.
- [14] MARTINEZ M, BARRUETO Y, JIMENEZ Y P. Liquid-liquid extraction of molybdenum (VI) using aqueous two-phase systems (ATPS) consisting of polyethylene glycol (PEG) and sodium, ammonium and copper(II) salts: comparison with conventional solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 219:106077.
- [15] 李睿思, 秦茹, 李庆阳, 等. 非离子表面活性剂 Triton X-100/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 双水相体系萃取分离钨钼的研究[J]. *化学世界*, 2023, 64(5):342-347.
- [16] 王萍. 聚乙二醇-硫酸钠双水相体系萃取分离钨(VI)的研究[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2019.
- [17] 郭清. 异十三醇聚氧乙烯醚(1308)-硫酸盐温度诱导双水相体系萃取分离钼的研究[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2016.
- [18] ZHANG Y, SUN T, HOU Q, et al. A green method for extracting molybdenum (VI) from aqueous solution with aqueous two-phase system without any extractant[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 169:151-157.
- [19] DAS L, PAIK S P, SEN K. Thermoseparative regeneration of triblock copolymer after aqueous biphasic extraction of molybdate species[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(1):51-59.
- [20] FEI Y, GOU S, HE Y, et al. The properties of polyoxyethylene polymers with temperature-sensitive and instant-solubility[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 275:146-56.
- [21] TANG Z, WANG H, WU P F, et al. Electrode-electrolyte interfacial chemistry modulation for ultra-high rate sodium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(18):e202200475.
- [22] VASYLIEVA A, DOROSHENKO I, VASKIVSKIY Y, et al. FTIR study of condensed water structure[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1167:232-238.
- [23] SRIVASTAVA R R, KIM M-S, LEE J-C, et al. Liquid-liquid extraction of rhenium (VII) from an acidic chloride solution using Cyanex 923[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157:33-38.
- [24] HU X, GONG H, LI Z, et al. What happens when pesticides are solubilized in nonionic surfactant micelles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 541:175-182.

引用本文: 范琳琳, 高静, 邱运仁. 异十醇聚氧乙烯醚-硫酸铵双水相体系萃取分离钨和铜[J]. *矿冶工程*, 2024, 44(6):77-82.

(上接第76页)

铁分布率 58.33%, 硅酸铁中铁分布率 15.79%; 矿样中磁性铁嵌布粒度细, 磨矿细度达到 -0.026 mm 粒级占 95% 以上时铁矿物才能基本解离。

2) 预选采用细碎-磁滑轮干选和辊磨-湿式磁选, 预选精矿经三段磨矿-三段弱磁选、反浮选流程, 获得了产率 21.45%、TFe 品位 65.66%、回收率 49.31% 的铁精矿。

#### 参考文献:

- [1] 王斌. 根据矿石性质研究确立选别流程[C]//2012年鲁冀晋琼粤川辽七省金属(冶金)学会第十九届矿山学术交流会论文集.

2012:520-523.

- [2] 李庚辉, 肖启飞. 南芬选矿厂处理土场回收矿石工艺矿物学研究[J]. *现代矿业*, 2022, 38(3):27-29.
- [3] 王英姿, 罗良飞, 宋鑫, 等. 袁家村铁矿再磨-强磁选脱泥-反浮选新工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2022(4):78-81.
- [4] 李贤, 吴承优, 罗良飞. 袁家村微细粒难选磁赤混合铁矿石提铁降硅试验研究[J]. *金属矿山*, 2024(1):197-201.
- [5] 李贤, 罗良飞, 钟志刚, 等. 袁家村铁矿闪石型磁铁矿高压辊磨及阶磨阶选工艺技术研究[J]. *矿冶工程*, 2023, 43(3):93-96.

引用本文: 魏宇峰. 袁家村铁矿难选闪石型原生矿选矿试验研究[J]. *矿冶工程*, 2024, 44(6):73-76.