



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102660679 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201210164356. X

(22) 申请日 2012. 05. 24

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15  
号北京化工大学

(72) 发明人 金鑫 汪庭语

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有  
限公司 11275

代理人 张水倮

(51) Int. Cl.

C22B 3/38 (2006. 01)

C22B 3A/22 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种洗脱 P204 萃取剂中  $Fe^{3+}$  的方法

(57) 摘要

本发明公开了属于湿法冶金技术领域的一种洗脱 P204 萃取剂中  $Fe^{3+}$  的方法。该方法基于  $Fe^{2+}$  与 P204 萃取剂反应所生成的配合物的稳定性低于  $Fe^{3+}$  这一原理,通过加入还原性试剂的方法,达到洗脱中毒萃取剂中  $Fe^{3+}$  的目的,洗脱  $Fe^{3+}$  的效率可达到 80% 以上,有效除去了 P204 萃取剂中的  $Fe^{3+}$ 。该方法可应用于酸浸法提取石煤中钒的工艺中,结合了  $Fe^{3+}$  的 P204 萃取剂经过该方法处理后,对钒的萃取效率可提高 60% 以上,实现了萃取剂的再生和循环利用。相比目前工业上使用的浓硫酸除铁法,使用还原剂除铁效率更高,对设备要求低,对环境污染小,值得广泛推广。

1. 一种洗脱 P204 萃取剂中  $\text{Fe}^{3+}$  的方法,其特征在于:配制浓度 0.5-1mol/L 的还原剂溶液,然后将其加入到中毒的 P204 萃取剂中,还原剂溶液与中毒的 P204 萃取剂的体积比为 (1:4)-(4:1);混合震荡,在 60-90°C 的加热条件下反应 0.5-2 小时,然后静置分层,上层有机相为洗脱除铁的萃取相,即再生的 P204 萃取剂。

2. 根据权利要求 1 所述的洗脱 P204 萃取剂中  $\text{Fe}^{3+}$  的方法,其特征在于:所述的还原剂为硼氢化钠、亚磷酸、盐酸羟胺或草酸。

3. 一种洗脱 P204 萃取剂中  $\text{Fe}^{3+}$  的方法,其特征在于:将 0.2-0.5g 硼氢化钠固体加入 20-50ml 中毒的 P204 萃取剂中,在 60-90°C 的加热条件下反应 0.5-2 小时;然后加入 0.5-2 倍体积的硫酸溶液,使铁离子被洗脱进入水相;将液体静置,分层,上层有机相为洗脱除铁的萃取相,即再生的 P204 萃取剂。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的硫酸溶液由体积比为 (1:5)-(1:20) 的浓硫酸与水配制而成。

## 一种洗脱 P204 萃取剂中 $\text{Fe}^{3+}$ 的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金技术领域,特别涉及一种洗脱 P204 萃取剂中  $\text{Fe}^{3+}$  的方法,并将该方法应用于从石煤中提取钒的工艺中。

### 背景技术

[0002] 二-(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA,简称P204),分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$ 。P204 为粘稠的油状液体,具有较强的酸性,不溶于水,可溶于丙酮,乙醇等有机溶剂,室温下密度为 0.965g/mL,在非极性溶剂,如煤油、四氯化碳中时,因分子间氢键的作用,P204 以二聚体的结构存在。P204 是在稀土元素的分离和有色金属的湿法冶炼中被广泛使用的一种工业萃取剂,常被用于钒、铜、铀等有色金属的萃取工艺中。

[0003] 当以 P204 作为萃取剂萃取有色金属时存在一定问题,因为天然矿石中上述金属元素均会与铁形成共生关系,而  $\text{Fe}^{3+}$  可以与 P204 发生反应,一方面置换了羟基中的氢形成共价键,同时也可以与 P204 生成配合物,使得 P204 与  $\text{Fe}^{3+}$  的结合能力增强,所形成的配合物的稳定性很高。进入萃取相中的  $\text{Fe}^{3+}$  很难被脱除,导致萃取剂中毒失效,无法循环利用。这种现象造成了资源的浪费和生产的成本提高,且增大环境污染。因此无论从经济上,还是从环境污染方面考虑,除去萃取相中的  $\text{Fe}^{3+}$  都很必要。

[0004] 目前常用的除铁方法是向中毒的萃取剂中加入浓度较高的硫酸,对  $\text{Fe}^{3+}$  进行反萃处理,但由于硫酸的腐蚀性很强,使得这一方法对设备的要求很高,提高了成本。反萃  $\text{Fe}^{3+}$  的高浓度硫酸废液也不易处理,排放后会对环境造成污染。除此之外,还有向中毒的 P204 萃取剂中加入新的 P204,使中毒的萃取剂比例降低以继续使用的方法。但该方法,不能从根本上解决萃取剂中毒的问题,重复若干次后,只能彻底更换新的萃取剂。综上所述,亟需结合石煤中铁杂质的特点,探究出一种切实可行,行之有效的除铁方法。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种洗脱中毒的 P204 萃取剂中  $\text{Fe}^{3+}$  的方法,实现 P204 萃取剂的再生和循环利用,进而将其应用于钒的提取工艺中。本发明基于  $\text{Fe}^{2+}$  与 P204 萃取剂反应所生成的配合物的稳定性低于  $\text{Fe}^{3+}$  这一原理,通过加入还原性试剂的方法,达到洗脱中毒萃取剂中  $\text{Fe}^{3+}$  的目的。

[0006] 本发明的具体操作步骤如下:

[0007] 配制浓度为 0.5-1mol/L 的还原剂溶液,然后将其加入到中毒的 P204 萃取剂中,还原剂溶液与中毒的 P204 萃取剂的体积比为 (1:4)-(4:1);混合震荡,在 60-90°C 的加热条件下反应 0.5-2 小时,然后静置分层,上层有机相为洗脱除铁的萃取相,即再生的 P204 萃取剂。

[0008] 所述的还原剂为亚磷酸、盐酸羟胺或草酸。

[0009] 所述的还原剂为硼氢化钠时的洗脱 P204 萃取剂中  $\text{Fe}^{3+}$  的方法的具体步骤为:

[0010] 将 0.2-0.5g 硼氢化钠固体加入 20-50ml 中毒的 P204 萃取剂中,在 60-90°C 的加热

条件下反应 0.5-2 小时;然后加入 0.5-2 倍体积的硫酸溶液,使铁离子被洗脱进入水相;将液体静置,分层,上层有机相为洗脱除铁的萃取相,即再生的 P204 萃取剂。

[0011] 所述的硫酸溶液由体积比为 (1:5)-(1:20) 的浓硫酸与水配制而成。

[0012] 本发明的优点在于:采用本发明所述的方法对中毒的 P204 萃取剂进行处理,洗脱  $\text{Fe}^{3+}$  的效率可达到 80% 以上,有效除去了 P204 萃取剂中的  $\text{Fe}^{3+}$ 。该方法可应用于酸浸法提取石煤中钒的工艺中,结合了  $\text{Fe}^{3+}$  的 P204 萃取剂经过该方法处理后,对钒的萃取效率可提高 60% 以上,实现了萃取剂的再生和循环利用。相比目前工业上使用的浓硫酸除铁法,使用还原剂除铁效率更高,对设备要求低,对环境污染小,值得广泛推广。

### 具体实施方式

[0013] 取  $\text{Fe}^{3+}$  中毒的 P204 萃取剂进行以下各个实施例及对比例中的实验,经测定,含铁量为 2.43g/L,对钒的萃取效率约为 30%。

[0014] 铁的洗脱效率的测定方法:洗脱  $\text{Fe}^{3+}$  步骤完成后,取下层水相,在 60°C 水浴加热的条件下,向溶液中滴加  $\text{KMnO}_4$  溶液,至溶液刚好变为红色,使洗出的  $\text{Fe}^{2+}$  全部氧化至三价,再用少量  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液反滴过量的  $\text{KMnO}_4$ ,至红色刚好褪去,以硫氰酸铵为显色剂,通过分光光度法测定  $\text{Fe}^{3+}$  含量,然后用水相中测量得到的铁含量来计算  $\text{Fe}^{3+}$  的洗脱效率。

[0015] 钒的萃取方法:用偏钒酸铵配制含钒溶液,其中钒的质量浓度为 0.1-0.5g/L;然后用 P204 萃取剂进行萃取,含钒溶液与 P204 萃取剂的体积比为 1:2;通过高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵还原滴定的方法,测定萃余液中钒的质量浓度。

#### [0016] 【对比例】

[0017] 硫酸除铁法:量取 30ml 上述  $\text{Fe}^{3+}$  中毒的 P204 萃取剂,配制 10ml 体积比为 1:1 的硫酸溶液,然后加入到中毒的 P204 萃取剂中,反应 1 小时后,取下层水相溶液,以硫氰酸铵为显色剂,用紫外可见分光光度计测量水相中  $\text{Fe}^{3+}$  的吸光度,由此计算出水相中的含铁量,得出  $\text{Fe}^{3+}$  的洗脱效率为 10-12%。

#### [0018] 【实施例 1】

[0019] 量取 30mL 上述  $\text{Fe}^{3+}$  中毒的 P204 萃取剂,配制 20mL 浓度为 0.6mol/L 的亚磷酸溶液,然后加入到中毒的 P204 萃取剂中,在 60°C 水浴加热的条件下,反应 30 分钟,将液体静置,分层,上层有机相为洗脱除铁的萃取相,即再生的 P204 萃取剂。

[0020] 取下层水相,使用上述铁的洗脱效率的测定方法测量水相中  $\text{Fe}^{3+}$  的含量,计算得到  $\text{Fe}^{3+}$  的洗脱效率为 35%。

[0021] 按上述钒的萃取方法,将再生的 P204 萃取剂应用于钒的萃取,结果对钒的萃取效率提高 60%。

#### [0022] 【实施例 2】

[0023] 量取 30mL 上述  $\text{Fe}^{3+}$  中毒的 P204 萃取剂,然后加入 0.2g 硼氢化钠固体,60°C 水浴加热的条件下反应 30 分钟;然后加入 20mL 的硫酸溶液(由体积比为 1:10 的 98wt% 浓硫酸与水配制),使铁离子被洗脱进入水相;将液体静置,分层,上层有机相为洗脱除铁的萃取相,即再生的 P204 萃取剂。

[0024] 取下层水相,使用上述铁的洗脱效率的测定方法测量水相中  $\text{Fe}^{3+}$  的含量,计算得到  $\text{Fe}^{3+}$  的洗脱效率为 25%。

[0025] 按上述钒的萃取方法,将再生的 P204 萃取剂应用于钒的萃取,结果对钒的萃取效率提高 60%。

[0026] 【实施例 3】

[0027] 量取 20mL 上述  $\text{Fe}^{3+}$  中毒的 P204 萃取剂,配制 10mL 浓度为 0.8mol/L 的草酸溶液,然后加入到中毒的 P204 萃取剂中,在 75°C 水浴加热的条件下,反应 1 小时,将液体静置,分层,上层有机相为洗脱除铁的萃取相,即再生的 P204 萃取剂。

[0028] 取下层水相,使用上述铁的洗脱效率的测定方法测量水相中  $\text{Fe}^{3+}$  的含量,计算得到  $\text{Fe}^{3+}$  的洗脱效率为 80%。

[0029] 按上述钒的萃取方法,将再生的 P204 萃取剂应用于钒的萃取,结果对钒的萃取效率提高 70%。

[0030] 【实施例 4】

[0031] 量取 20mL 上述  $\text{Fe}^{3+}$  中毒的 P204 萃取剂,配制 30mL 浓度为 0.7mol/L 的盐酸羟胺溶液,然后加入到中毒的 P204 萃取剂中,在 70°C 水浴加热的条件下,反应 2 小时,将液体静置,分层,上层有机相为洗脱除铁的萃取相,即再生的 P204 萃取剂。

[0032] 取下层水相,使用上述铁的洗脱效率的测定方法测量水相中  $\text{Fe}^{3+}$  的含量,计算得到  $\text{Fe}^{3+}$  的洗脱效率为 20%。

[0033] 按上述钒的萃取方法,将再生的 P204 萃取剂应用于钒的萃取,结果对钒的萃取效率提高 50%。