



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102925685 B

(45) 授权公告日 2014.03.26

(21) 申请号 201210437270.X

(22) 申请日 2012.11.06

(73) 专利权人 河南科技大学

地址 471000 河南省洛阳市涧西区西苑路
48号

(72) 发明人 刘振 张辉 常庆辉 秦伟
孙海红 马向东 马建华 孙鲜明

(74) 专利代理机构 洛阳公信知识产权事务所
(普通合伙) 41120

代理人 李宗虎

(51) Int. Cl.

C22B 3/40 (2006.01)

C22B 34/34 (2006.01)

C22B 34/36 (2006.01)

审查员 王燕

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种萃取分离钨钼用的复配溶剂及其使用方法

(57) 摘要

一种萃取分离钨钼用的复配溶剂,由萃取剂仲碳伯胺与二-(2-乙基己基)磷酸混合而成,其中,仲碳伯胺的体积占总体积的30~70%,其余为二-(2-乙基己基)磷酸。然后利用该复配溶剂依次进行萃取、逆流洗涤和使用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液反萃取操作即可实现钨钼分离。本发明采用复配溶剂代替单一萃取剂分离钨钼,由于协同效应的存在,使钼在萃取剂中的分配系数得到了大幅度提高,不仅使钨酸钠溶液中的氧化钼含量降到10ppm以下,而且使除钼过程中钨的损失降到0.1%以下,钼的回收率大于95%。

1. 一种复配溶剂萃取分离钨钼的方法,先由萃取剂仲碳伯胺与二-(2-乙基己基)膦酸混合配置成复配溶剂,其中,仲碳伯胺的体积占复配溶剂总体积的30~70%,其余为二-(2-乙基己基)膦酸,然后再利用复配溶剂进行萃取分离钨钼,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、萃取

有机相为所述的复配溶剂,水相为使用硫酸调节pH值为3~4的钨钼酸钠溶液,具体萃取条件如下:

相比:有机相与水相的体积比为0.5~4;

萃取温度:5~45℃;

萃取接触时间:10~20min;

萃取级数:3~8;

步骤二、逆流洗涤

有机相为步骤一萃取结束后得到的有机相,水洗剂为使用硫酸调节pH值为3~4的蒸馏水,具体洗涤条件如下:

相比:水洗剂与有机相的体积比为3~4;

洗涤温度:25℃~45℃;

洗涤接触时间:10~15min;

萃取级数:1~3;

将逆流洗涤结束后得到的水相并入到步骤一萃取结束后得到的水相中;

步骤三、使用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液反萃取

有机相使用步骤二过逆流洗涤后得到的有机相,反萃剂为浓度为60-120g/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液,具体反萃取条件为:

相比:反萃剂与有机相的体积比为0.2~0.5;

反萃取温度:25℃~45℃;

反萃取接触时间:10~15min;

萃取级数:1~3;

反萃取结束后得到的水相为高纯度的钼酸铵溶液,用于回收高纯钼,有机相返回步骤一中作为有机相萃取剂再次参与循环。

2. 如权利要求1所述的一种复配溶剂萃取分离钨钼的方法,其特征在于:所述仲碳伯胺的体积占复配溶剂总体积的40~60%。

一种萃取分离钨钼用的复配溶剂及其使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及到冶金领域的萃取分离,具体的说是一种萃取分离钨钼用的复配溶剂及其使用方法。

背景技术

[0002] 萃取是分离性质相似元素的有效的手段之一,也是分离钨钼常用的方法。因此,国内外学者利用不同的萃取剂进行了大量的钨钼萃取研究,传统的经典除钼方法,是以沉淀 MoS_3 为基础,这种沉淀法不但难以达到除钼的高净化要求,而且由于共沉淀引起钨的损失相当可观,同时由于过程中产生大量的硫化氢气体,造成了严重的环境污染,逐渐被淘汰。经过一系列的技术改良,溶剂萃取技术得到广泛的应用,最先由有记载的是磷酸三丁酯—过氧化氢萃取体系,由于需要消耗大量的过氧化氢等试剂,成本较高;而且,当溶液中的钨浓度大于 40g/l 时,萃取除钼就很困难。

[0003] 因此,人们针对不同的萃取剂进行了大量的研究,如:三辛胺(TOA)、 N_{1923} 、 N_{235} 、 P_{204} 、 P_{507} 、TBP、阿拉明-336、仲辛醇、异辛醇等,它们一般用煤油稀释作为有机相,把试样用蒸馏水溶解并调到一定浓度的水相。将两相溶液按一定比例置于分液漏斗,在一定温度下震荡 15min ,以硫氰酸钾比色法测定,有机相的浓度用差减法求得,以此,来得出萃取剂的萃取效果。这些萃取剂虽然在一定程度上提高了钨钼的分离效果,但是,这些萃取剂要么成本太高,要么对环境造成一定程度的污染,难以满足钨、钼分离的高净化要求。

发明内容

[0004] 为解决现有技术中钨浓度较大时萃取除钼存在的无法满足钨钼分离的高净化要求的问题,本发明提供了一种萃取分离钨钼用的复配溶剂及其使用方法。

[0005] 本发明为解决上述技术问题采用的技术方案为:一种萃取分离钨钼用的复配溶剂,由萃取剂仲碳伯胺与二-(2-乙基己基)磷酸混合而成,其中,仲碳伯胺的体积占总体积的 $30\sim 70\%$,其余为二-(2-乙基己基)磷酸。

[0006] 本发明所述的复配溶剂,仲碳伯胺的优选体积为占复配溶剂总体积的 $30\sim 70\%$ 。

[0007] 利用该复配溶剂萃取分离钨钼的方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤一、萃取

[0009] 有机相为权利要求1所述的复配溶剂,水相为使用硫酸调节PH值为 $3\sim 4$ 的钨钼酸钠溶液,具体萃取条件如下:

[0010] 相比:有机相与水相的体积比为 $0.5\sim 4$;

[0011] 萃取温度: $5\sim 45^\circ\text{C}$;

[0012] 萃取接触时间: $10\sim 20\text{min}$;

[0013] 萃取理论级数: $3\sim 8$;

[0014] 步骤二、逆流洗涤

[0015] 有机相为步骤一萃取结束后得到的有机相,水洗剂为使用硫酸调节PH值为 $3\sim 4$

的蒸馏水,具体洗涤条件如下:

[0016] 相比:水洗剂与有机相的体积比为 3~4;

[0017] 洗涤温度:25℃~45℃;

[0018] 洗涤接触时间:10~15min;

[0019] 洗涤时的理论级数:1~3;

[0020] 将逆流洗涤结束后得到的水相并入到步骤一萃取结束后得到的水相中;

[0021] 步骤三、使用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液反萃取

[0022] 有机相使用步骤二过逆流洗涤后得到的有机相,反萃剂为浓度为 60-120g/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液,具体反萃取条件为:

[0023] 相比:反萃剂与有机相的体积比为 0.2~0.5;

[0024] 反萃取温度:25℃~45℃;

[0025] 反萃取接触时间:10~15min;

[0026] 反萃取时的理论级数:1~3;

[0027] 反萃取结束后得到的水相为高纯度的钼酸铵溶液,用于回收高纯钼。

[0028] 本发明中,步骤一萃取结束后得到的水相中含有钨酸钠,有机相中含有大量的钼酸钠和少量未萃取出来的钨酸钠;

[0029] 步骤二逆流洗涤是将步骤一萃取结束后得到的有机相中的钨酸钠洗涤出来,洗涤结束后得到的水相中含有钨酸钠,将其并入到步骤一萃取结束后得到的水相中,洗涤结束后的有机相中为钼酸钠。

[0030] 本发明中所述的萃取理论级数是指进行萃取、洗涤和反萃取时所用的萃取塔的平衡理论级数。

[0031] 本发明中,仲碳伯胺和二-(2-乙基己基)磷酸的商品名分别为 N_{1923} 和 P_{204} ,下文中均以 N_{1923} 和 P_{204} 代替仲碳伯胺和二-(2-乙基己基)磷酸。

[0032] 本发明的复配溶剂采用 N_{1923} 与 P_{204} 混合而成,由于两者之间的协同效应,使钼、钨分离因素得到了大幅度提高,使钨钼酸钠溶液达到所需净化的要求。所述的协同效应指:当两种以上不同结构类型的表面活性剂混合后,体系的表面活性通常会显著增加或降低,这种现象被称为混合表面活性剂的协同效应(或协同降效)。协同效应来自于表面活性剂分子间的相互作用所导致的能量变化,该作用通常包括分子间的静电力、范德华力和氢键。但由于混合表面活性剂溶液中分子间的相互作用非常复杂,给定量研究带来一定的难度,导致相关的理论研究报道不多。迄今为止,在生产实践中应用得比较广泛的是用表面活性剂分子间的相互作用参数 β 描述协同效应,该理论方法是由 Rosen 等提出的。

[0033] 本发明与现有技术相比,具有以下优点:

[0034] 1、复配溶剂采用 N_{1923} 与 P_{204} 混合而成,来源丰富,价格便宜,且最终产生的有机相可重新参与萃取,损耗少,同时最终分离出来的钼可以回收利用;

[0035] 2、萃取体系的适应性强,除钼可以在高钨浓度下进行,而且钼含量可在很大的幅度范围内变动,从而减少了设备投资和能源的损耗,可处理各种来源的钨酸钠溶液,除去杂质钼后的溶液,均可达到钨的水冶工艺要求的净化程度,生产高质量的或特殊用途的钨制品,而且;

[0036] 3、由于复配溶剂之间的协同效应,使钼在萃取剂中的分配系数得到了大幅度提

高,不仅使钨酸钠溶液中的氧化钼含量降到 10ppm 以下,达到了制备优质金属钨制品的水冶工艺要求,而且使除钼过程中钨的损失降到 0.1% 以下,钼的回收率大于 95%。而相同条件下单独使用 N1923 或 P204 作为萃取剂,钼的回收率小于 85%,其原理分析如下:

[0037] N_{1923} -钼的萃取率随 PH 的变化复杂,这与萃取所形成的 N_{1923} -钼复杂配合物有关,平衡 PH 在一个较宽的范围内(0.5-5)都有较高的萃取率,当初始 PH 较大时,这时碱性较强,伯胺盐分解成伯胺,并放出 H^+ ,因而使 PH 下降,萃取率也下降。若想取得较高的萃取率则需要增大萃取剂 N_{1923} 的使用量;

[0038] P_{204} 与极性溶剂易形成二聚体,导致有效萃取剂浓度下降,致使萃取率下降,当萃取剂浓度增大时该效应表现的更明显。随着 P_{204} 体积分数增大,钼萃取率反而降低。

具体实施方式

[0039] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的阐述。

[0040] 实施例 1

[0041] 一种使用复配溶剂萃取分离钨钼的方法,包括以下步骤:

[0042] 步骤一、配制复配溶剂

[0043] 取分析纯试剂 N_{1923} 与 P_{204} 混合制成复配溶剂,其中, N_{1923} 的体积占复配溶剂总体积的 30%;

[0044] 步骤二、萃取

[0045] 有机相为权利要求 1 所述的复配溶剂,水相为使用硫酸调节 PH 值为 3~4 的钨钼酸钠溶液,具体萃取条件如下:

[0046] 相比:有机相与水相的体积比为 0.5;

[0047] 萃取温度:5~45℃;

[0048] 萃取接触时间:10min;

[0049] 萃取级数:3;

[0050] 步骤三、逆流洗涤

[0051] 有机相为步骤二萃取结束后得到的有机相,水洗剂为使用硫酸调节 PH 值为 3~4 的蒸馏水,具体洗涤条件如下:

[0052] 相比:水洗剂与有机相的体积比为 3;

[0053] 洗涤温度:25℃~45℃;

[0054] 洗涤接触时间:10min;

[0055] 洗涤的理论级数:1;

[0056] 将逆流洗涤结束后得到的水相并入到步骤二萃取结束后得到的水相中;

[0057] 步骤四、使用 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液反萃取

[0058] 有机相使用步骤三过逆流洗涤后得到的有机相,反萃剂为浓度 60g/L $(NH_4)_2CO_3$ 溶液,具体反萃取条件为:

[0059] 相比:反萃剂与有机相的体积比为 0.2;

[0060] 反萃取温度:25℃~45℃;

[0061] 反萃取接触时间:10min;

[0062] 萃取级数:2;

[0063] 反萃取结束后得到的水相为高纯度的钼酸铵溶液,用于回收高纯钼,有机相返回步骤二中作为有机相萃取剂再次参与循环。

[0064] 实施例 2

[0065] 一种使用复配溶剂萃取分离钨钼的方法,包括以下步骤:

[0066] 步骤一、配制复配溶剂

[0067] 取分析纯试剂 N_{1923} 与 P_{204} 混合制成复配溶剂,其中, N_{1923} 的体积占复配溶剂总体积的 50%;

[0068] 步骤二、萃取

[0069] 有机相为权利要求 1 所述的复配溶剂,水相为使用硫酸调节 PH 值为 3 ~ 4 的钨钼酸钠溶液,具体萃取条件如下:

[0070] 相比:有机相与水相的体积比为 2;

[0071] 萃取温度:5 ~ 45℃;

[0072] 萃取接触时间:15min;

[0073] 萃取级数:6;

[0074] 步骤三、逆流洗涤

[0075] 有机相为步骤二萃取结束后得到的有机相,水洗剂为使用硫酸调节 PH 值为 3 ~ 4 的蒸馏水,具体洗涤条件如下:

[0076] 相比:水洗剂与有机相的体积比为 4;

[0077] 洗涤温度:25℃ ~ 45℃;

[0078] 洗涤接触时间:15min;

[0079] 洗涤的理论级数:3;

[0080] 将过逆流洗涤结束后得到的水相并入到步骤二萃取结束后得到的水相中;

[0081] 步骤四、使用 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液反萃取

[0082] 有机相使用步骤三过逆流洗涤后得到的有机相,反萃剂为浓度 90g/L $(NH_4)_2CO_3$ 溶液,具体反萃取条件为:

[0083] 相比:反萃剂与有机相的体积比为 0.5;

[0084] 反萃取温度:25℃ ~ 45℃;

[0085] 反萃取接触时间:15min;

[0086] 萃取级数:1;

[0087] 反萃取结束后得到的水相为高纯度的钼酸铵溶液,用于回收高纯钼,有机相返回步骤二中作为有机相萃取剂再次参与循环。

[0088] 实施例 3

[0089] 一种使用复配溶剂萃取分离钨钼的方法,包括以下步骤:

[0090] 步骤一、配制复配溶剂

[0091] 取分析纯试剂 N_{1923} 与 P_{204} 混合制成复配溶剂,其中, N_{1923} 的体积占复配溶剂总体积的 70%;

[0092] 步骤二、萃取

[0093] 有机相为权利要求 1 所述的复配溶剂,水相为使用硫酸调节 PH 值为 3 ~ 4 的钨钼酸钠溶液,具体萃取条件如下:

- [0094] 相比:有机相与水相的体积比为 4;
- [0095] 萃取温度:5 ~ 45℃;
- [0096] 萃取接触时间:20min;
- [0097] 萃取级数:8;
- [0098] 步骤三、逆流洗涤
- [0099] 有机相为步骤二萃取结束后得到的有机相,水洗剂为使用硫酸调节 PH 值为 3 ~ 4 的蒸馏水,具体洗涤条件如下:
- [0100] 相比:水洗剂与有机相的体积比为 3.5;
- [0101] 洗涤温度:25℃ ~ 45℃;
- [0102] 洗涤接触时间:13min;
- [0103] 洗涤的理论级数:2;
- [0104] 将逆流洗涤结束后得到的水相并入到步骤二萃取结束后得到的水相中;
- [0105] 步骤四、使用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液反萃取
- [0106] 有机相使用步骤三过逆流洗涤后得到的有机相,反萃剂为浓度 120g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液,具体反萃取条件为:
- [0107] 相比:反萃剂与有机相的体积比为 0.35;
- [0108] 反萃取温度:25℃ ~ 45℃;
- [0109] 反萃取接触时间:13min;
- [0110] 萃取级数:3;
- [0111] 反萃取结束后得到的水相为高纯度的钼酸铵溶液,用于回收高纯钼,有机相返回步骤二中作为有机相萃取剂再次参与循环。