



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105349781 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201510907326. 7

(22) 申请日 2015. 12. 09

(71) 申请人 中国科学院上海有机化学研究所
地址 200032 上海市徐汇区零陵路 345 号

(72) 发明人 肖吉昌 杜若冰 安华英 陆人杰
张婷 殷武涛 张素辉

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
代理人 薛琦 王卫彬

(51) Int. Cl.
C22B 3/38(2006. 01)

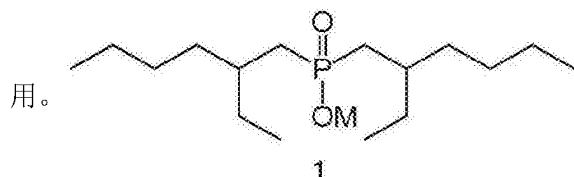
权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

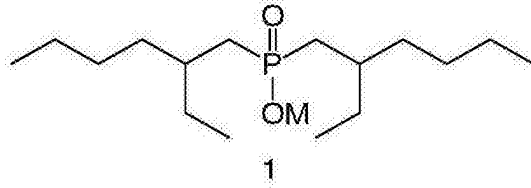
一种溶剂萃取除铁的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种溶剂萃取除铁的方法。本发明的溶剂萃取除铁的方法包含以下步骤：将有机相与含 Fe^{3+} 的水相接触，得到负载 Fe^{3+} 的有机相即可；所述的有机相包含如式 1 所示的化合物和稀释剂；所述的水相中，所述的 Fe^{3+} 的浓度大于等于 1.0g/L；其中，M 为氢、碱金属离子和 NH_4^+ 中的一种或多种。该方法工艺简单，萃取除铁效果好，不易乳化，而且其产生的负载 Fe^{3+} 的有机相可在较低的酸度下反萃，从而循环利用，效率高，成本低，使用方便，环境友好，有潜力实现工业化应用。



1. 一种溶剂萃取除铁的方法,其特征在于,其包含以下步骤:将有机相与含 Fe^{3+} 的水相接触,得到负载 Fe^{3+} 的有机相即可;所述的有机相包含如式 1 所示的化合物和稀释剂;所述的水相中,所述的 Fe^{3+} 的浓度大于等于 1.0g/L ;



其中, M 为氢、碱金属离子和 NH_4^+ 中的一种或多种。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,当 M 含有氢时,所述的碱金属离子和 / 或 NH_4^+ 的摩尔量占 M 的摩尔量的百分比小于等于 95%;

和 / 或,所述的碱金属离子为钠离子和 / 或钾离子;

和 / 或,所述的稀释剂为煤油、溶剂油、己烷、庚烷和十二烷中的一种或多种;

和 / 或,所述的有机相由化合物 1 和稀释剂组成;

和 / 或,在所述的有机相中,所述的化合物 1 的浓度为 0.25mol/L - 2.5mol/L ;

和 / 或,所述的含 Fe^{3+} 的水相还包含 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Re^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 VO^{2+} 、 VO_2^+ 、 Ti^{4+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl 中的一种或多种;

和 / 或,所述的含 Fe^{3+} 的水相的 pH 值为小于等于 2.5;

和 / 或,在所述的含 Fe^{3+} 的水相中,所述的 Fe^{3+} 的浓度为 1.03g/L 或大于等于 5g/L ;

和 / 或,所述的有机相与所述的水相的体积比为 10:1-1:10;

和 / 或,所述的接触的方式为逆流接触或错流接触;

和 / 或,所述的接触的次数为 1 次、2 次或 3 次;

和 / 或,所述的接触的温度为 10°C - 30°C ;

和 / 或,所述的接触的时间为 5min-30min;

和 / 或,所述的负载 Fe^{3+} 的有机相中,所述的 Fe^{3+} 的浓度为 1.0g/L - 70.0g/L 。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,当 M 含有氢时,所述的碱金属离子和 / 或 NH_4^+ 的摩尔量占 M 的摩尔量的百分比小于等于 75%;

和 / 或,所述的溶剂油为 200 号溶剂油和 / 或 260 号溶剂油;

和 / 或,所述的十二烷为正十二烷;

和 / 或,在所述的有机相中,所述的化合物 1 的浓度为 0.5mol/L 、 0.8mol/L 、 1.0mol/L 或 2.0mol/L ;

和 / 或,所述的含 Fe^{3+} 的水相还包含 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl 中的一种或多种;

和 / 或,所述的含 Fe^{3+} 的水相的 pH 值为 0.4、1.2、1.5、1.9、2.0、2.1、2.2 或 2.3;

和 / 或,在所述的含 Fe^{3+} 的水相中,所述的 Fe^{3+} 的浓度大于等于 6g/L ;

和 / 或,所述的有机相与所述的水相的体积比为 1:1、1:4 或 5:1;

和 / 或,所述的接触的温度为 25°C ;

和 / 或,所述的接触的时间为 10min、15min、20min 或 25min;

和 / 或,所述的负载 Fe^{3+} 的有机相中,所述的 Fe^{3+} 的浓度为 1.83g/L 、 2.04g/L 、 22.40g/L ;

L 或 52.40g/L。

4. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,当M含有氢时,所述的碱金属离子和/或 NH_4^+ 的摩尔量占M的摩尔量的百分比小于等于50%;

和/或,在所述的含 Fe^{3+} 的水相中,所述的 Fe^{3+} 的浓度大于等于10g/L。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,当M含有氢时,所述的碱金属离子和/或 NH_4^+ 的摩尔量占M的摩尔量的百分比小于等于25%;

和/或,在所述的含 Fe^{3+} 的水相中,所述的 Fe^{3+} 的浓度大于等于20g/L。

6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,当M含有氢时,所述的碱金属离子和/或 NH_4^+ 的摩尔量占M的摩尔量的百分比为0%;

和/或,在所述的含 Fe^{3+} 的水相中,所述的 Fe^{3+} 的浓度大于等于70g/L。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的负载 Fe^{3+} 的有机相还进行反萃处理。

8. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,所述的反萃处理包括下述步骤:将酸的水溶液与所述的负载 Fe^{3+} 的有机相接触,得到负载 Fe^{3+} 的酸的水溶液和空白有机相即可。

9. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,在所述的反萃处理中,所述的酸为无机酸;

和/或,在所述的反萃处理中,所述的酸的水溶液中, H^+ 的浓度为0.5mol/L-3.0mol/L或6.0mol/L;

和/或,在所述的反萃处理中,所述的酸的水溶液与所述的负载 Fe^{3+} 的有机相的体积比为10:1-1:10;

和/或,在所述的反萃处理中,所述的接触的方式为逆流接触或错流接触;

和/或,在所述的反萃处理中,所述的接触的次数为1次、2次、3次或4次;

和/或,在所述的反萃处理中,所述的接触的温度为10°C-30°C;

和/或,在所述的反萃处理中,所述的接触的时间为5min-30min。

10. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,在所述的反萃处理中,所述的无机酸为盐酸、硫酸和硝酸中的一种或多种;

和/或,在所述的反萃处理中,所述的酸的水溶液中, H^+ 的浓度为1.0mol/L、2.0mol/L或2.5mol/L;

和/或,在所述的反萃处理中,所述的酸的水溶液与所述的负载 Fe^{3+} 的有机相的体积比为2:1或1:1;

和/或,在所述的反萃处理中,所述的接触的温度为25°C;

和/或,在所述的反萃处理中,所述的接触的时间为10min、15min或20min。

一种溶剂萃取除铁的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种溶剂萃取除铁的方法。

背景技术

[0002] 铁是地壳中含量第二多的金属元素,其在自然界中有广泛地分布。几乎所有有色金属矿石中都含有铁元素,这使得浸出液中的铁含量往往比有价金属含量更高。铁离子在不同 pH 条件下存在多种形式的水合物,而且可以与多种配体配位,这导致整个萃取体系极为复杂,极大增加了分离有价金属的生产成本。因此从矿物浸出液中除铁的有效方法一直被广泛关注。

[0003] 目前除铁的主要研究方法可分为沉淀法和萃取法两大类。沉淀法在较低铁含量和低酸度条件下具有明显的优越性,常见的包括针铁矿法、赤铁矿法、铁矾法和中和沉淀法等。但随着铁浓度和酸含量的增加,沉淀法会导致有价金属损失大和铁渣过滤、回收困难等工艺问题。相比较而言,萃取法除铁具有更高的选择性可以减少有价金属的损失,而且能耗低、污染小,操作简便,并且可得到高纯铁产品。其中被广泛研究的萃取剂有二-(2-乙基己基)磷酸(P204)、2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(P507)等。P204、P507萃取剂在高酸度条件下对铁有较高的萃取率,但其反萃困难,导致在实际应用中酸耗大,环境污染严重。例如,CN201210036114.2中为了对含P204的有机相再生,先经过6mol/L的盐酸反萃,再经过氢氧化钠和碳酸氢铵溶液碱洗,最后用草酸和硫酸溶液酸洗,整个过程使用了高浓度的盐酸,并且产生了大量的酸碱废液。这种现象普遍存在于P204、P507萃取除铁的过程中,这也是萃取法除铁虽已进行长时间研究工作,但仍处于实验阶段,未见工业化报道的重要原因。

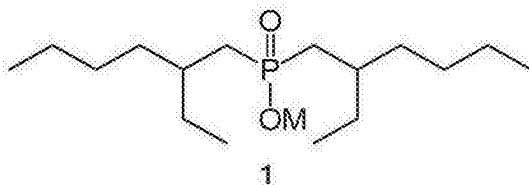
发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是为了克服现有萃取除铁方法的有价金属损失大及回收有机相时反萃困难、酸碱消耗大等技术问题,而提供了一种溶剂萃取除铁的方法。该方法工艺简单,萃取除铁效果好,不易乳化,而且其产生的负载 Fe^{3+} 的有机相可在较低的酸度下反萃,从而循环利用,效率高,成本低,使用方便,环境友好,有潜力实现工业化应用。

[0005] 二-(2-乙基己基)次膦酸(P227)是一种新开发的萃取剂,它因含有两个P-C键而比其它商用萃取剂具有高的化学和热力学稳定性。发明人经大量实验研究发现,在应用于除铁时,能够很好地解决现有的除铁的技术问题,它在对铁有高的饱和容量的同时不发生乳化,且其反萃所需的酸度可明显低于P507、P204等,成本低,从而完成了本发明。

[0006] 本发明提供了一种溶剂萃取除铁的方法,其包含以下步骤:将有机相与含 Fe^{3+} 的水相接触,得到负载 Fe^{3+} 的有机相即可;所述的有机相包含如式1所示的化合物和稀释剂;所述的水相中,所述的 Fe^{3+} 的浓度大于等于1.0g/L;

[0007]



[0008] 其中, M 为氢、碱金属离子和 NH_4^+ 中的一种或多种。

[0009] 在所述的方法中, 当 M 含有氢 (即 M 只为氢; M 为氢和碱金属离子; M 为氢和 NH_4^+ ; M 为氢、碱金属离子和 NH_4^+) 时, 所述的碱金属离子和 / 或 NH_4^+ 的摩尔量占 M 的摩尔量的百分比可为溶剂萃取除铁领域常规的百分比, 可小于等于 95% (例如 0%、10%、21%、30%、43%、48% 或 73%); 也可小于等于 75% (例如 0%、10%、21%、30%、43%、48% 或 73%); 也可小于等于 50% (例如 0%、10%、21%、30%、43% 或 48%); 也可小于等于 25% (例如 0%、10% 或 21%); 也可为 0% (即 M 只为氢)。

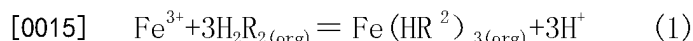
[0010] 在所述的方法中, 所述的碱金属离子可为钠离子和 / 或钾离子。

[0011] 在所述的方法中, 所述的稀释剂可为溶剂萃取除铁领域常规的稀释剂, 可为煤油、溶剂油、己烷、庚烷和十二烷中的一种或多种。所述的溶剂油可为溶剂萃取除铁领域常规的溶剂油, 例如为 200 号溶剂油和 / 或 260 号溶剂油 (即磺化煤油)。所述的十二烷可为正十二烷。

[0012] 在所述的方法中, 所述的有机相可由化合物 1 和稀释剂组成。

[0013] 在所述的方法中, 在所述的有机相中, 所述的化合物 1 的浓度可由本领域技术人员根据萃取机理、萃取条件 (例如水相 pH 值、水相 Fe^{3+} 的含量等) 等确定, 例如 0.25mol/L-2.5mol/L (再例如 0.5mol/L、0.8mol/L、1.0mol/L 或 2.0mol/L)。

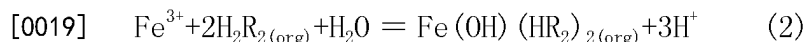
[0014] 其中, 所述的萃取机理可为文献《Extraction of Iron(III) with Bis(2-ethylhexyl)phosphinic Acid and Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid: Experimental Equilibrium Study》和《二(2-乙基己基)磷酸从盐酸介质中萃取钪(III)、钇(III)、镧系离子(III)和铁(III)》记载的机理, 即:



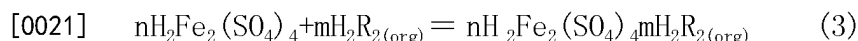
[0016] H_2R_2 代表两个萃取剂分子的二聚体形式缩写; 下标 org 代表存在于有机相中。

[0017] 但在实际萃取过程过还同时存在另外两种萃取形式:

[0018] (a) 羟基铁离子的阳离子交换萃取, 如式 (2)



[0020] (b) 高酸度下的溶剂化萃取形式, 以硫酸铁为例, 如式 (3)



[0022] 三种形式的萃取机理根据水相 pH 值可推导出哪一种占主导形式。

[0023] 在所述的方法中, 所述的含 Fe^{3+} 的水相还可包含 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Re^{3+} (Re 指稀土)、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 VO^{2+} 、 VO_2^+ 、 Ti^{4+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl 中的一种或多种。例如, 所述的水相由所述的 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl 组成; 所述的水相由所述的 Fe^{3+} 和所述的 SO_4^{2-} 组成; 所述的水相由所述的 Fe^{3+} 和所述的 NO_3^- 组成; 所述的水相由所述的 Fe^{3+} 和所述的 Cl 组成。

[0024] 在所述的方法中, 所述的含 Fe^{3+} 的水相的 pH 值可为溶剂萃取除铁领域常规的 pH 值, 例如小于等于 2.5 (再例如 0.4、1.2、1.5、1.9、2.0、2.1、2.2 或 2.3)。

[0025] 在所述的方法中,在所述的含 Fe^{3+} 的水相中,所述的 Fe^{3+} 的浓度可为 1.03g/L、5.17g/L、10.56g/L、13.48g/L、22.43g/L、27.64g/L 或 72.34g/L;也可大于等于 5g/L(例如 5.17g/L、10.56g/L、13.48g/L、22.43g/L、27.64g/L 或 72.34g/L);也可大于等于 6g/L(例如 10.56g/L、13.48g/L、22.43g/L、27.64g/L 或 72.34g/L);也可大于等于 10g/L(例如 13.48g/L、22.43g/L、27.64g/L 或 72.34g/L);也可大于等于 20g/L(例如 22.43g/L、27.64g/L 或 72.34g/L),也可大于等于 70g/L(例如 72.34g/L)。

[0026] 在所述的方法中,所述的有机相与所述的水相的体积比可为溶剂萃取除铁领域常规的体积比,例如 10 : 1-1 : 10(再例如 1 : 1、1 : 4 或 5 : 1)。

[0027] 在所述的方法中,所述的接触的方式可为溶剂萃取除铁领域常规的方式,例如逆流接触、错流接触。

[0028] 在所述的方法中,所述的接触的次数可由本领域技术人员根据萃取参数等确定,例如一次或多次(2次、3次等)。所述的萃取参数是指有机相中化合物 1 的浓度、水相中 Fe^{3+} 的浓度、有机相与水相的体积比等。

[0029] 在所述的方法中,所述的接触的温度可为溶剂萃取除铁领域常规的温度,例如 10°C - 30°C (再例如 25°C)。

[0030] 在所述的方法中,所述的接触的时间可为溶剂萃取除铁领域常规的时间,例如 5min-30min(再例如 10min、15min、20min 或 25min)。

[0031] 在所述的方法中,所述的负载 Fe^{3+} 的有机相中,所述的 Fe^{3+} 的浓度可为 1.0g/L-70.0g/L(再例如 1.83g/L、2.04g/L、22.40g/L 或 52.40g/L)。

[0032] 在所述的方法中,所述的有机相的萃取除铁率大于 99.0%。

[0033] 在所述的方法中,所述的负载 Fe^{3+} 的有机相还可进行反萃处理。所述的反萃处理可为溶剂萃取除铁领域常规的反萃处理,本发明特别优选下述步骤:将酸的水溶液与所述的负载 Fe^{3+} 的有机相接触,得到负载 Fe^{3+} 的酸的水溶液和空白有机相即可。

[0034] 在所述的反萃处理中,所述的酸可为溶剂萃取除铁领域常规的酸,例如无机酸。所述的无机酸可为溶剂萃取除铁领域常规的无机酸,例如盐酸、硫酸和硝酸中的一种或多种。

[0035] 在所述的反萃处理中,所述的酸的水溶液中, H^{+} 的浓度可为溶剂萃取除铁领域常规的 H^{+} 的浓度,可为 0.5mol/L-6.0mol/L(再例如 0.8mol/L、1.0mol/L、1.7mol/L、2.0mol/L 或 2.5mol/L);也可为 0.5mol/L-3.0mol/L(再例如 0.8mol/L、1.0mol/L、1.7mol/L、2.0mol/L 或 2.5mol/L)。

[0036] 在所述的反萃处理中,所述的酸的水溶液与所述的负载 Fe^{3+} 的有机相的体积比可为溶剂萃取除铁领域常规的体积比,例如 10 : 1-1 : 10(再例如 2 : 1 或 1 : 1)。

[0037] 在所述的反萃处理中,所述的接触的方式可为溶剂萃取除铁领域常规的方式,例如逆流接触、错流接触。

[0038] 在所述的反萃处理中,所述的接触的次数可由本领域技术人员根据反萃参数等确定,例如一次或多次(2次、3次或 4 次等)。所述的萃取参数是指水相中 H^{+} 的浓度、有机相中 Fe^{3+} 的浓度、酸的水溶液与有机相的体积比等。

[0039] 在所述的反萃处理中,所述的接触的温度可为溶剂萃取除铁领域常规的温度,例如 10°C - 30°C (再例如 25°C)。

[0040] 在所述的反萃处理中,所述的接触的时间可为溶剂萃取除铁领域常规的时间,例

如 5min-30min (再例如 10min、15min 或 20min)。

[0041] 在所述的反萃处理中,所述的负载 Fe^{3+} 的有机相的反萃率大于 99.5%。

[0042] 在所述的反萃处理中,所述的负载 Fe^{3+} 的酸的水溶液可用于制备含铁产品。

[0043] 在所述的反萃处理中,所述的空白有机相可作为有机相用于所述的溶剂萃取除铁的方法,也即循环使用。

[0044] 在不违背本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0045] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0046] 本发明的积极进步效果在于:

[0047] 1、本发明的萃取除铁方法提供了一种萃取剂 P227, P227 性能稳定,对铁有高的负载,萃取体系不易乳化,可用于高浓度铁溶液的除铁;

[0048] 2、本发明的萃取除铁方法可解决各种料液除铁的问题,除铁干净,并可制备含铁产品。有机相可循环使用,降低生产成本;

[0049] 3、本发明的萃取除铁方法,其可在较低的酸度条件下反萃,可用于盐酸体系、硫酸体系和硝酸体系等。

具体实施方式

[0050] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0051] 实验所用涉及及来源信息:

[0052] P227 合成方法参照文献(袁承业等,中国科学,1982,193-203 和专利 CN 101475588A)。

[0053] 本发明实施例中,有机相是指包含萃取剂和稀释剂的有机相,其中,所述的萃取剂为二-(2-乙基己基)次膦酸。

[0054] 本发明实施例中,水相按常规方法制备,制备方法为称取一定质量的 Fe^{3+} 盐 (Fe^{3+} 盐的选择根据反萃所用的酸而定,例如反萃使用硝酸,则选择的 Fe^{3+} 盐为硝酸铁),溶于去离子水中,稀释到一定的浓度即可。水相 pH 通过加入与 Fe^{3+} 盐阴离子相同的酸进行调节。

[0055] 本发明实施例中,“皂化”是指将 P227 中的氢离子转化为碱金属离子和 / 或 NH_4^+ , 其步骤为:将有机相与碱的水溶液混合即可。所述的碱的水溶液的摩尔浓度为 $6\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$,所述的碱可为本领域常规的碱,较佳地为无机碱和 / 或有机碱。所述的无机碱较佳地为氢氧化钠和 / 或氢氧化钾。所述的有机碱较佳地为氨水。所述的摩尔浓度是指碱的物质的量与碱水溶液总体积的比。

[0056] 本发明实施例中,萃取的时间为单次时间。

[0057] 本发明实施例中,萃取后,水相中 Fe^{3+} 浓度使用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)分析;有机相中 Fe^{3+} 浓度通过差减法计算。

[0058] 实施例 1

[0059] P227 萃取剂溶于煤油配制成 0.5mol/L 有机相,水相含 $\text{Fe}^{3+} 1.03\text{g/L}$, $\text{pH} = 2.1$,在有机相未皂化的情况下与水相相比为 1 : 4,萃取温度为 25°C ,时间为 10min 的条件下,有

机相与水相接触 2 次获得 2.04g/L 负载的有机相,萃取率为 99.03%;反萃所用硫酸浓度 0.5mol/L,硫酸与负载 Fe^{3+} 有机相在温度为 25℃,时间为 5min,相比 (O/A) 为 1 : 1 的条件下接触 2 次,负载 Fe^{3+} 有机相反萃率为 99.10%。在本实验条件下料液中的 Fe^{3+} 几乎完全萃取,萃取之后的反萃率也较高,有机相可循环使用,P227 萃取除 Fe^{3+} 可在硫酸体系中使用。

[0060] 实施例 2

[0061] P227 萃取剂溶于煤油配制成 0.5mol/L 有机相,水相含 Fe^{3+} 5.17g/L, $\text{pH} = 1.9$,在有机相使用氢氧化钾皂化 21%后与水相相比为 1 : 1,萃取温度为 25℃,时间为 10min 的条件下,有机相与水相接触 1 次获得 5.13g/L 负载的有机相,萃取率为 99.23%;反萃所用硫酸浓度 0.8mol/L,硫酸与负载 Fe^{3+} 有机相在温度为 25℃,时间为 5min,相比 (O/A) 为 1 : 1 的条件下接触 2 次,负载 Fe^{3+} 有机相反萃率为 99.17%。在本实验条件下料液中的 Fe^{3+} 几乎完全萃取,萃取之后的反萃率也较高,有机相可循环使用。

[0062] 实施例 3

[0063] P227 萃取剂溶于磺化煤油配制成 0.8mol/L 有机相,水相含 Fe^{3+} 10.56g/L, $\text{pH} = 2.2$,在有机相使用氢氧化钠皂化 30%后与水相相比为 1 : 1,萃取温度为 25℃,时间为 15min 的条件下,有机相与水相接触 1 次获得 10.49g/L 负载的有机相,萃取率为 99.34%;反萃所用盐酸浓度 1.7mol/L,硫酸与负载 Fe^{3+} 有机相在温度为 25℃,时间为 5min,相比 (O/A) 为 1 : 1 的条件下接触 3 次,负载 Fe^{3+} 有机相反萃率为 99.31%。在本实验条件下料液中的 Fe^{3+} 几乎完全萃取,萃取之后的反萃率也较高,有机相可循环使用,P227 萃取除 Fe^{3+} 可在盐酸体系中使用。

[0064] 实施例 4

[0065] P227 萃取剂溶于正十二烷配制成 1.0mol/L 有机相,水相含 Fe^{3+} 22.43g/L, $\text{pH} = 0.4$,在有机相使用氨水皂化 73%后与水相相比为 1 : 1,萃取温度为 25℃,时间为 25min 的条件下,有机相与水相接触 1 次获得 22.40g/L 负载的有机相,萃取率为 99.87%;反萃所用盐酸浓度 2.0mol/L,盐酸在温度为 25℃,时间为 15min,相比 (O/A) 为 1 : 1 的条件下与负载 Fe^{3+} 有机相接触 4 次,负载 Fe^{3+} 有机相反萃率为 99.90%。在本实验条件下料液中的 Fe^{3+} 几乎完全萃取,萃取之后的反萃率也较高,有机相可循环使用,P227 可实现高浓度 Fe^{3+} 料液中除 Fe^{3+} 。

[0066] 实施例 5

[0067] P227 萃取剂溶于 200 号溶剂油配制成 2.0mol/L 有机相,水相含 Fe^{3+} 27.64g/L, $\text{pH} = 2.3$,在有机相使用氢氧化钠皂化 10%后与水相相比为 5 : 1,萃取温度为 25℃,时间为 30min 的条件下,有机相与水相接触 3 次获得 1.83g/L 负载的有机相,萃取率为 99.31%;反萃所用硝酸浓度 2.5mol/L,硝酸与在温度为 25℃,时间为 15min,相比 (O/A) 为 1 : 2 的条件下负载 Fe^{3+} 有机相接触 3 次,负载 Fe^{3+} 有机相反萃率为 99.85%。在本实验条件下料液中的 Fe^{3+} 几乎完全萃取,萃取之后的反萃率也较高,有机相可循环使用,P227 萃取除 Fe^{3+} 可在硝酸体系中使用。

[0068] 实施例 6

[0069] P227 萃取剂溶于 200 号溶剂油配制成 2.5mol/L 有机相,水相含 Fe^{3+} 72.34g/L, $\text{pH} = 1.5$,在有机相使用氢氧化钠皂化 48%后与水相相比为 1 : 1,萃取温度为 25℃,时间为 30min 的条件下,有机相与水相接触 1 次获得 52.40g/L 负载的有机相;反萃所用盐酸浓度

2.0mol/L, 盐酸在温度为 25℃, 时间为 20min, 相比 (O/A) 为 1 : 1 的条件下与负载 Fe³⁺ 有机相接触 4 次, 负载 Fe³⁺ 有机相反萃率为 99.51%。P227 萃取除 Fe³⁺ 方法中可实现高负载的反萃。

[0070] 实施例 7

[0071] P227 萃取剂溶于正十二烷配制成 1.0mol/L 有机相, 水相为镍矿的浸出液, 其中含 Fe³⁺13.48g/L, 另外还有 Ni²⁺11.24g/L、Mg²⁺3.23g/L、Mn²⁺1.91g/L、Co²⁺0.58g/L、Zn²⁺0.37g/L、Cu²⁺0.01g/L、Ca²⁺0.42g/L 等, pH = 2.0, 在有机相使用氢氧化钠皂化 30% 后与水相相比为 1 : 1, 萃取温度为 25℃, 时间为 25min 的条件下, 有机相与水相接触 3 次 Fe³⁺ 萃取率为 99.99%, 镍的萃取率为 4.57%。可见 P227 萃取除 Fe³⁺ 方法可用于镍矿中除 Fe³⁺。

[0072] 实施例 8

[0073] 使用实施例 2 中获得的 22.40g/L 负载 Fe³⁺ 的有机相, 反萃所用盐酸浓度 6.0mol/L, 盐酸在温度为 25℃, 时间为 15min, 相比 (O/A) 为 1 : 1 的条件下与负载 Fe³⁺ 有机相接触 4 次, 负载 Fe³⁺ 有机相反萃率仅为 10.02%。

[0074] 比较例

[0075] P227 与 P507、C272 萃取 Fe³⁺ 过程中的乳化现象 :

[0076] 萃取剂溶于正十二烷中配制成 1.0mol/L 有机相, 水相含 Fe³⁺22.43g/L, pH = 1.5, 相同条件下使用逐步皂化法 (皂化碱为氢氧化钠) 将有机相与水相在相比 (O/A) 为 1 : 1 的条件下多次于 25℃ 振荡平衡 30min, 实验过程中 P507 先乳化, 其总体皂化度为 20%, 有机相负载 Fe³⁺9.10g/L; 接着 C272 乳化, 其总体皂化度为 22%, 有机相负载 Fe³⁺13.41g/L, P227 在萃取过程中未出现乳化, 其总体皂化度为 43%, 此时负载 Fe³⁺18.89g/L, 有机相、水相仍澄清, 无变粘稠的状态。

[0077] 需要说明的是, 《硅、铁对皂化 P507 萃取稀土过程的影响》(张丰云, 东北大学 2011 年硕士论文第 60 页) 记载: 铁只有在萃取温度为 50℃ 含量很低 (1g/L) 时, 有机相和水相都不发生乳化; 当有机相负载铁大于 6g/L 时, 有机相和水相均发生乳化。

[0078] 因此, 即便《二 (2- 乙基己基) 膦酸从盐酸介质中萃取钪 (III)、钇 (III)、镧系离子 (III) 和铁 (III)》(薛理珍, 应用化学 1992, 9(4) : 21-25) 研究了 P227 萃取铁的性质, 但其实验中铁离子的浓度仅为 1.33×10^{-3} mol/L (约 0.07g/L), 基于现有技术教导 (如《硅、铁对皂化 P507 萃取稀土过程的影响》), 本领域技术人员一般会认为 P227 萃取高浓度铁离子时会乳化, 从而不能工业化应用, 又何谈完成本发明。仅从这一角度来看, 也可确定本发明具有创造性。