

溶剂萃取体系中锡的干扰研究*

黄霞光

(广东省矿产应用研究所, 广东韶关, 512026)

摘 要 在硫酸体系中, 用 P_{204} 萃取金属铟时, 锡的存在会使有机相变得极为粘稠而失去流动性, 并使萃取率大为下降。以试验为基础, 从理论角度及试验数来阐释锡对低酸值溶剂萃取体系的干扰机理。

关 键 词 溶剂萃取 锡干扰 溶胶溶液 有机溶剂粘度

中图分类号 :TF843.1 **文献标识码** B **文章编号** :1001-0076(2001)06-0034-03

Study on Effecton of Tin on Solvent Extraction System

HUANG Xia - guang

(Guangdong Institute of Mineral Resources Application, Shaoguan, 512026, China)

Abstract : When extraction of indium with P_{204} from sulfuric acid system was conducted, tin within the solution can make organic phase more viscous and causes the lose of fluidity, and thereafter results in descent of the extraction yield. Based on experiments, this study explains theoretically the interference mechanism of tin with solvent extraction system under low acidity.

Key words : solvent extraction ; interference of tin ; sol solution ; viscosity of organic solvent

1 基本试验一

1.1 试剂及仪器

金属铟、金属锡, 硝酸、硫酸、蒸馏水, P_{204} 萃取剂, 磺化煤油、2000ml 容量瓶、光电天平、100ml 烧杯、250ml 分液漏斗、电烘炉、电振搅拌器。

1.2 试验步骤

1.2.1 试样溶解

以 2000mg 为单位, 用天秤称取金属铟

三份 再以 10.0g 为单位, 分别称取金属锡三份, 分别置于 6 个 100ml 烧杯中。先用浓硝酸将其溶解, 待完全溶解后, 加少量浓硫酸置于电烘炉中加温至糊状体, 以逐出硝酸。

1.2.2 溶液制备

将上述 100ml 烧杯中的样品, 用四个 2000ml 容量瓶, 配制成四份溶液, 并贴上标签。四份溶液成份如下 : (I) 1. 5MH₂SO₄、1000mg/L In ; (II) 1. 5MH₂SO₄、5000mg/L Sn ; (III) 1. 5MH₂SO₄、1000mg/L In、5000

* 收稿日期 :2001-08-08

作者简介 :黄霞光(1965-), 男, 湖北咸宁人, 工程师, 长期从事化工冶金研究工作。

mg/L Sn ;(IV) 3MH₂SO₄、1000mg/L In、5000 mg/L Sn。

1.2.3 萃取操作

在四个 250ml 分液漏斗中,分别装上 30ml 有机相(有机相由 P₂₀₄:煤油 = 3:7 组成),按顺序 I、II、III、IV 编号。取步骤(2)中容量瓶内溶液各 120ml,置于相应编号的分液漏斗中。将分液漏斗置于电振搅拌器中震动 5min,静置 3min 后观察现象。

1.2.4 取样分析

取 I、II 号分液漏斗中的余液(水相),分析锡含量,计算萃取率。

1.3 试验现象、结果及讨论

试验现象及结果如表 1 所示。

在较低的酸值条件下(试验酸值为 1.5M H₂SO₄),锡的存在,会使有机相因固体附着而变稠,分相后出生第三相。在较高的酸值条件下(试验酸值为 3.0MH₂SO₄),则不会造成影响。

表 1 试验现象及结果

编号	水相组成	萃取分层后现象	In 萃取率
I	1.5MH ₂ SO ₄ 、1000mg/L In	有机相清亮	99.9%
II	1.5MH ₂ SO ₄ 、5000mg/L Sn	相界面有白色固体吸附于有机相	
III	1.5MH ₂ SO ₄ 、1000mg/L In、5000mg/L Sn	相界面有白色固体吸附于有机相	21.7%
IV	3MH ₂ SO ₄ 、1000mg/L In、5000mg/L Sn	有机相清亮	

注 :IV 号样不做分析,是由于在该酸度下,P₂₀₄不萃取 In。

2 理论解释干扰机理

2.1 锡的价态

在试验中,由于金属锡为浓硝酸所溶解,因此,溶液中锡为四价锡。

2.2 四价锡在溶液中的存在状态及其对溶液物理性质的影响

四价锡在硫酸溶液中的主要存在形式有:Sn⁴⁺、Sn(OH)³⁺、Sn(OH)₂²⁺、Sn(OH)₃⁺、Sn(OH)₄、Sn(OH)₅⁻、Sn(OH)₆²⁻。在这七种状态中,除 Sn(OH)₄ 为中性分子外,其余均为离子状态。从其在

溶液中的存在状态可以看出,各状态所占份量与溶液中的 OH⁻ 离子浓度有密切关系。

(1)在强酸条件下(2MH₂SO₄ 以上),主要以 Sn⁴⁺ 形式存在。溶液表现为真溶液。(2)在强碱条件下(pH > 11 时),主要以 Sn(OH)₆²⁻、Sn(OH)₅⁻ 形式存在。溶液表现为真溶液。(3)在极弱酸及弱碱条件下(pH = 0~11),主要以 Sn(OH)₄ 形式存在。溶液表现为悬浊液或沉淀。(4)在弱酸条件下(酸值 0.50~2.0MH₂SO₄)则以多种形式并存,主要以 Sn(OH)₂²⁺、Sn(OH)₃⁺、Sn(OH)₄ 三种状态为主。由于其中的 Sn(OH)₄ 为固体分子,溶液表现为溶胶溶液。

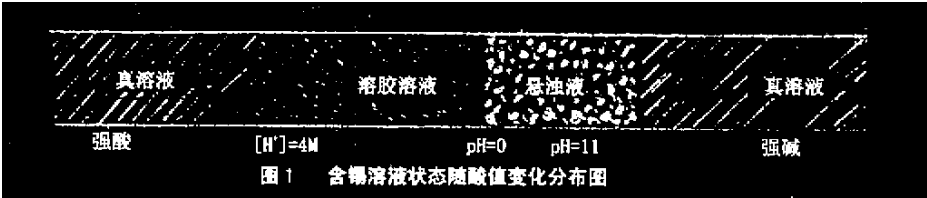


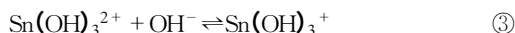
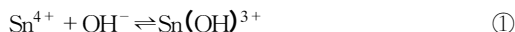
图 1 含锡溶液状态随酸值变化分布图

2.3 低酸值溶液中四价锡的化学平衡

在酸度 0.5~2.0MH₂SO₄ 平衡体系中,若中性分子 Sn(OH)₄ 被不断从溶液中取走,

则平衡向生成 Sn(OH)₄ 方向转移。溶液中的锡含量不断降低,而酸度不断升高,直至达到新的平衡。此时,溶液的性质由溶胶溶液

转变为真溶液。



2.4 萃取剂在溶胶溶液体系中的萃取行为

在溶胶溶液中,胶粒极微细,不用仪器凭肉眼观察与真溶液无区别,但其中充填有极微细的固体颗粒——胶粒。就萃取剂来说,其种类很多,其中有机磷酸类(如 P_{204})、有机磷酸酯类(如 TBP),在实际生产和试验中是常被使用的萃取剂,它们均是粘度较大有机液体。

当溶胶溶液与粘度较大的有机溶剂(有机相)相混合进行萃取搅拌时,细微胶粒可被有机相所吸附(属粘性吸附)。随着吸附量的增加,胶粒在有机相表面被富集而成为较粗的固体颗粒,从而影响有机相的流动性,降低萃取能力。

3 基本试验二

3.1 试验目的

用丁达尔现象来证实,低酸值下,含一定量四价锡的溶液为溶胶溶液。

3.2 试验方法

将基本试验一中配制的(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)号容量瓶中的溶液,置于聚光灯下观察,发现在(Ⅱ)、(Ⅲ)号容量瓶的溶液中,有明显的散射光柱。即Ⅱ、Ⅲ号样瓶中的溶液产生丁达尔现象。而Ⅳ号样瓶中的溶液则不产生丁达尔现象。

3.3 试验结论

在低酸值下(试验取值 $1.5\text{MH}_2\text{SO}_4$),含一定量四价锡的溶液(试验取值 5000mg/L)

,其物理性质表现为溶胶溶液 在高酸值条件下(试验取值 $3.0\text{MH}_2\text{SO}_4$),则表现为真溶液,这与理论分析相符合。

4 基本试验三

4.1 试验目的

查明二价锡在低酸值条件下,是否对溶剂萃取产生干扰。

4.2 试验方法

用天秤称取 17.5g 分析纯级 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体,于 2000ml 容量瓶中,配制成含锡 5000mg/L 、 $1.5\text{MH}_2\text{SO}_4$ 溶液,并放入少量锡粒,以防止其氧化。取该溶液置于聚光灯下,观察是否产生丁达尔现象。然后再取 120ml 溶液,按基本试验一中的萃取方法进行萃取试验。

4.3 试验结论

在低酸值条件下(试验酸值为 $1.5\text{MH}_2\text{SO}_4$),含一定量二价锡的溶液(试验值为 5000mg/L)其溶液性质表现为真溶液。在萃取操作中,对有机相(试验采用 P_{204})不造成干扰。

5 结 语

(1)锡对溶剂萃取体系的干扰,是由四价锡所产生,而非二价锡。

(2)在低酸值条件下,含一定量四价锡的溶液,因部分水解,其溶液物理性质表现为溶胶溶液,这是其对溶剂萃取产生干扰的根本。

(3)萃取剂的粘度较大,也是促成产生这种干扰的一个因素。

(4)避免四价锡对溶剂萃取产生干扰的主要方法 ①采用新的萃取体系,于高酸值下进行萃取 ②选用适当的还原办法,于萃取前将四价锡还原成二价锡 ③改善萃取剂的粘度或更换成无粘性萃取剂 ④在生产上可采用配矿的方法,降低锡含量。