

工业流程题之萃取与反萃取小专题

【重点知识】

一、萃取与反萃取

(一) 萃取：利用物质在两种互不相溶的溶剂中的溶解度不同，将物质从一种溶剂转移到另一种溶剂的过程。如用 CCl_4 萃取溴水中的 Br_2 。 (水相→有机相)

(二) 反萃取：反萃取是利用反萃取剂使被萃取物从负载有机相返回水相的过程，为萃取的逆过程。 (有机相→水相)

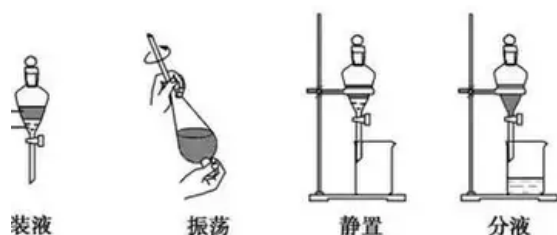
(三) 原理： $\text{M}^{n+} + x\text{RH} \rightleftharpoons \text{R}_x\text{M} + x\text{H}^+$ [例如： $\text{Ce}^{3+}(\text{水层}) + 3\text{HA}(\text{有机层}) \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{A})_3(\text{有机层}) + 3\text{H}^+(\text{水层})$]

①金属离子的萃取：有机萃取剂将金属离子从水溶液中萃取出来，使其进入有机层： $\text{M}^{n+} + x\text{RH} \rightarrow \text{R}_x\text{M} + x\text{H}^+$

②金属离子的反萃取：向有机层加入反萃取剂 (HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等无机酸)，使有机层中的金属离子转移到水层： $\text{R}_x\text{M} + x\text{H}^+ \rightarrow \text{M}^{n+} + x\text{RH}$

(四) 目的：除去杂质离子，富集主要元素 xxx。

(五) 装置：



(六) 提高萃取率的措施：

①适当增加萃取剂的量

②分多次萃取

(七) 萃取中的条件控制：

1. pH：若 pH 过高会生成 xx (如水解)，pH 过低会使萃取平衡逆向移动，导致萃取率下降。

2. 温度：低于 xx℃ 时，xx 的萃取率不高；高于 xx℃ 时，xx 的萃取率提高不明显，(另一个) yy 的萃取率增大。

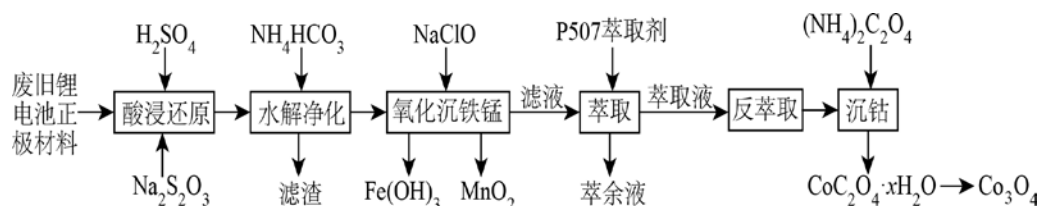
(八) 萃取中的循环物质：萃取剂

(九) 萃取率计算：分配系数 $K_d = c(\text{有机相}) / c(\text{水相})$

$$\text{萃取率} = \frac{c(\text{有机相}) \cdot V(\text{萃取剂}) \times 100\%}{c(\text{有机相}) \cdot V(\text{萃取剂}) + c(\text{水相}) \cdot V(\text{溶液})}$$

$$\text{残留率} = \frac{c(\text{水相}) \cdot V(\text{溶液}) \times 100\%}{c(\text{有机相}) \cdot V(\text{萃取剂}) + c(\text{水相}) \cdot V(\text{溶液})}$$

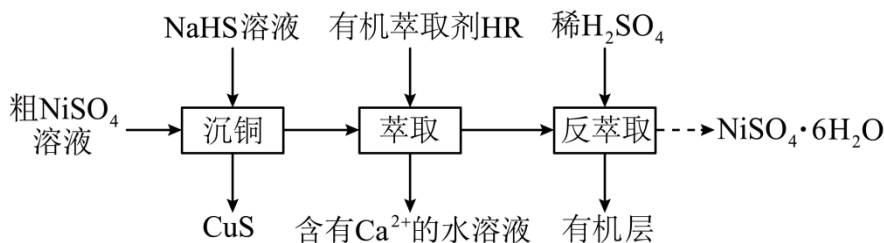
【典例 1】某锂离子二次电池的正极材料主要为 LiCoO_2 ，还含有少量 Al 、 Fe 、 Mn 、 Ni 的化合物。通过如下流程利用废旧锂离子电池制取 Co_3O_4 。该工艺设计萃取、反萃取的目的是_____。



答：分离钴和镍锂，富集 Co^{2+} ，提高产物纯度。

分析：在“酸浸还原”中都能与硫酸反应，“水解净化”除铝，“氧化沉铁锰”除铁、锰，剩余钴、锂、镍在滤液中，后续萃取除去。

【典例 2】以粗 NiSO_4 溶液 (含 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 等杂质) 为原料制备 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的部分过程如下：



已知： Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 能被有机萃取剂 (简称 HR) 萃取，其萃取原理：





(2) “萃取”时，用一定量的 HR 充分萃取，能实现 Ni^{2+} 与 Ca^{2+} 的分离，原因是_____。

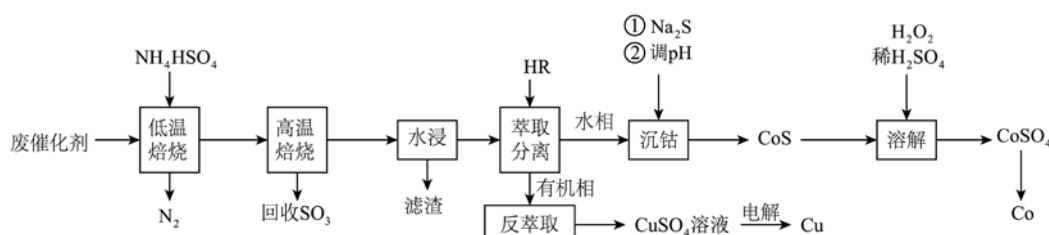
(3) “反萃取”时，加入稀 H_2SO_4 ，水层中 Ni^{2+} 物质的量迅速增多的原因是_____。

答：(2) Ni^{2+} 与 HR 结合的能力大于 Ca^{2+} 与 HR 结合的能力 (3) 随着 $\alpha(\text{H}^+)$ 的增大，平衡向逆反应方向移动，且 NiR_2 转化为 Ni^{2+} 的速率加快，转化程度迅速增大

分析：“萃取”时用一定量的 HR 充分萃取，能实现 Ni^{2+} 与 Ca^{2+} 的分离，说明 Ca^{2+} 与 HR 结合的能力小于 Ni^{2+} 与 HR 结合的能力；“反

萃取”时，加入稀硫酸，溶液中氢离子浓度增大，反应 $\text{Ni}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{NiR}_2 + 2\text{H}^+$ 的平衡向逆反应方向移动，且反应速率加快，使得 NiR_2 转化为 Ni^{2+} 的转化程度迅速增大。

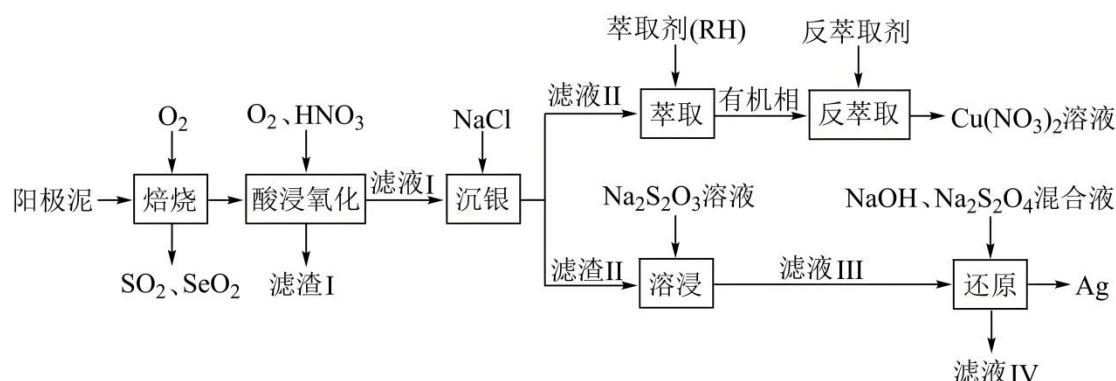
【典例 3】萃取 Cu^{2+} 后，为进行“反萃取”应往有机相中加入_____ (填化学式)



答： H_2SO_4

分析：根据反萃取后产物形式，可知为加入硫酸，即可平衡逆移，得到 CuSO_4 溶液。

【典例 4】一种阳极泥的主要成分为 Cu、Ag、Pt、Au、 Ag_2Se 和 Cu_2S ，从中回收 Se 和贵重金属的工艺流程如下图所示。

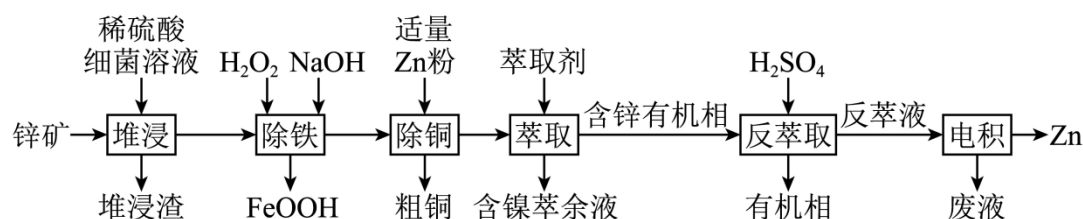


(4) 萃取后得到有机相的操作方法是_____ (填操作名称)， “反萃取剂” 最好选用_____ (填化学式) 溶液。

答：分液 HNO_3

分析：萃取后得到有机相的操作方法是分液。反萃取即使萃取平衡逆向移动，此时可向体系中加入酸，由于最终是获得硝酸铜，所以为了不引入新杂质，最好选用 HNO_3 。

【典例 5】浸-反萃取-电积法是一种高效、环保的湿法冶金工艺，广泛应用于从低品位锌矿中提取锌。用该方法从锌矿（主要成分为 ZnS ，含有 FeS_2 、 CuS 、 NiS 、 SiO_2 等杂质）中获得锌的流程如下图所示：



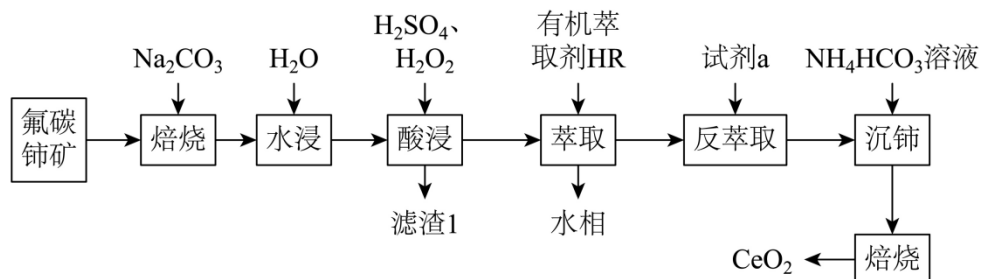
(4) 为提高 Zn^{2+} 的萃取率，“萃取”时需要_____ (填“一次萃取”或“多次萃取”)，分离含锌有机相和含镍萃余液的操作

为_____。(操作名称)

答：多次萃取 分液

分析：为提高 Zn^{2+} 的萃取率，“萃取”时需要多次萃取；含锌有机相与含镍萃余液为互不相溶的液体混合物，分离含锌有机相和含镍萃余液的操作为：分液。

【典例6】稀土是一种重要的战略资源，铈是地壳中含量最多的稀土元素。由氟碳铈矿(主要成分 $CeFCO_3$ ，含少量 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaF_2 等杂质)提取铈的一种工艺流程如下：



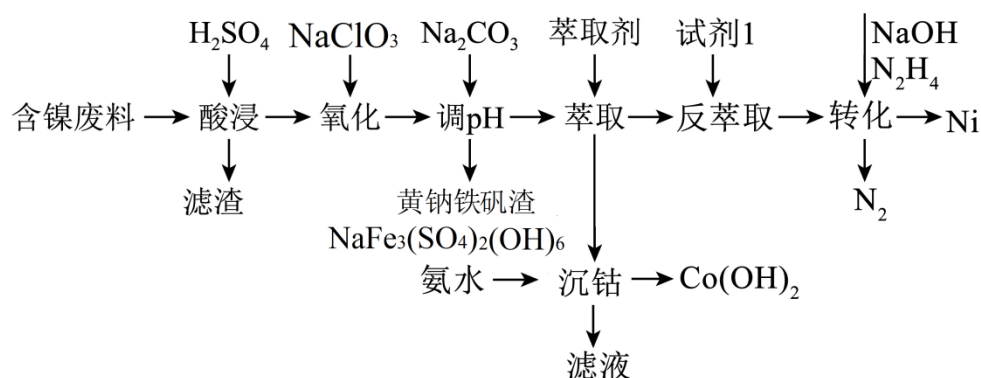
(3) 已知有机物 HR 能将 Ce^{3+} 从水溶液中萃取出来，该过程可表示为： $Ce^{3+}(\text{水层}) + 3HR(\text{有机层}) \rightleftharpoons CeR_3(\text{有机层}) + 3H^+(\text{水层})$ 。

在分离有机相和水相时，打开分液漏斗活塞放出下层液体前，应先_____ (填具体操作)。

答：打开分液漏斗上口活塞(或使活塞上的凹槽对准漏斗口的小孔)

分析：分液时打开分液漏斗活塞放出下层液体前，应先打开分液漏斗上口活塞(或使活塞上的凹槽对准漏斗口的小孔)。

【典例7】利用稀有金属镍、钴制造的合金是航天领域重要材料之一，以含镍废料(主要成分为 NiO ，含少量 FeO 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 BaO 和 SiO_2) 为原料制备 Ni 和 $Co(OH)_2$ 的工艺流程如下。



(4) “萃取”和“反萃取”可简单表示为： $2HX + Ni^{2+} \rightleftharpoons NiX_2 + 2H^+$ 。

① “萃取”时需充分振荡，目的_____。

② “反萃取”后水层为 $NiSO_4$ 溶液，需要往有机层中加入的试剂 1 为_____ (填化学式)。

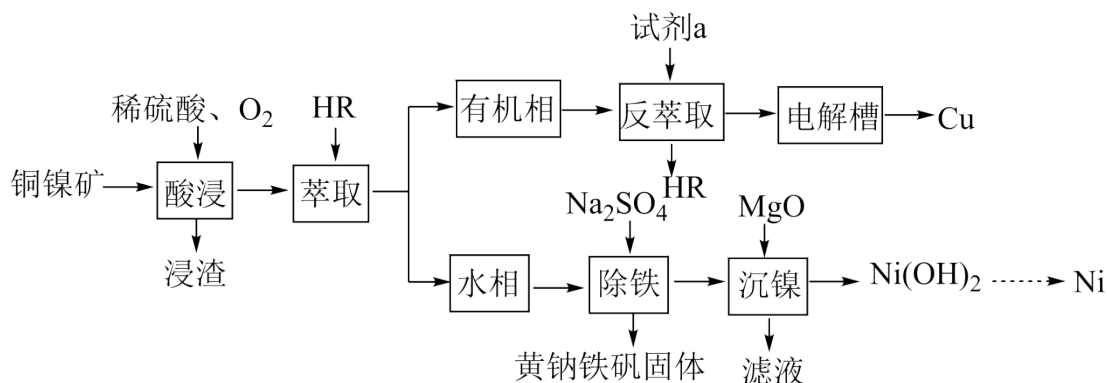
答：增大有机溶剂与溶液的接触面积，提高 Ni^{2+} 的萃取率 H_2SO_4

分析：① “萃取”时需充分振荡，目的是增大有机溶剂与溶液的接触面积，提高 Ni^{2+} 的萃取率；

② “萃取”和“反萃取”可简单表示为： $2HX + Ni^{2+} \rightleftharpoons NiX_2 + 2H^+$ ，在含 $NiSO_4$ 的有机层反萃取得到 $NiSO_4$ 溶液，故加入的

试剂 1 为 H_2SO_4 ；

【典例 8】从某铜镍矿(主要含有 Cu、Ni 单质, 还含有 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 CuO 等杂质)资源中提取 Cu 和 Ni 的一种工艺流程如下:



(3) “萃取” 时发生反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{CuR}_2 + 2\text{H}^+$, “反萃取” 时使用的试剂 a 最合适的为_____。

- A. NaOH B. H_2SO_4 C. HCl

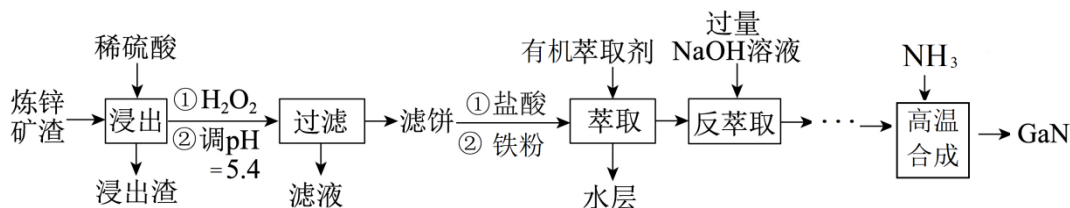
从平衡角度解释试剂 a 的作用: _____

答: B 增大 $c(\text{H}^+)$, 萃取反应逆向移动, 使 Cu^{2+} 进入水相。

分析: 整个流程中用到的都是硫酸, 根据萃取方程式, 反萃取使平衡逆向移动, 因此需要增大 $c(\text{H}^+)$, 不引入杂质, 因此采用 H_2SO_4 ,

故选 B; a 的作用为增大 $c(\text{H}^+)$, 萃取反应逆向移动, 使 Cu^{2+} 进入水相。

【典例 9】利用炼锌矿渣获得 3 种金属盐, 并进一步利用镓盐制备氮化镓 (GaN), 已知矿渣主要含铁酸镓 $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$ 、铁酸锌 ZnFe_2O_4 、二氧化硅等, 部分工艺流程如下:



常温下, 浸出液中各离子形成氢氧化物沉淀的 pH 和金属离子在该工艺条件下萃取率(进入有机层中金属离子的百分数)如下表:

金属离子	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Ga^{3+}
开始沉淀 pH	8.0	1.7	5.5	3.0
沉淀完全 pH	9.6	3.2	8.0	4.9
萃取率 (%)	0	99	0	97~98.5

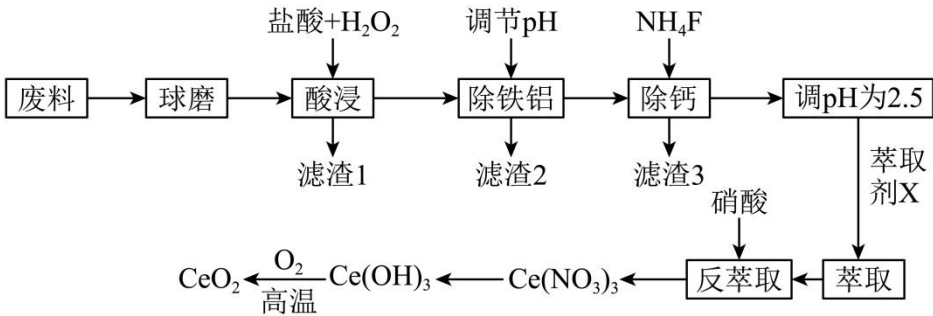
(3) “萃取” 前加入铁粉还原 Fe^{3+} 的作用是_____, Ga 性质与 Al 相似, 反萃取后水溶液中镓元素以_____形式存在。

答: 铁离子和镓离子萃取率相近, 避免铁离子被萃取 $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ 或 $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$

分析: 根据题中表格数据可知, Fe^{3+} 萃取率与 Ga^{3+} 相近, 为避免铁离子被萃取, 所以将其还原为亚铁离子。Ga 的性质与 Al 相似,

反萃取后水溶液中镓元素以 $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ 或 $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ 形式存在。

【典例 10】 CeO_2 常作汽车尾气处理的催化剂、玻璃脱色剂、陶瓷添加剂等。某小组以含铈废料(主要成分 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 及少量 CaCO_3 和 SiO_2 等杂质)为原料提取高纯度 CeO_2 的流程如下:



②各类萃取剂及相关信息如表所示。

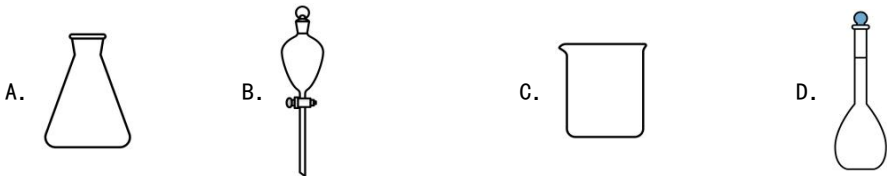
萃取剂	适用 pH 范围	有机相的选择性
Lix84-1	2.0~3.0	$\text{Ce}^{3+}:\text{Fe}^{3+}:\text{Al}^{3+}=100:1:0.1$
P507	1.5~2.5	$\text{Ce}^{3+}:\text{Fe}^{3+}:\text{Al}^{3+}=50:10:0.5$
Cyanex272	2.5~4.0	$\text{Ce}^{3+}:\text{Fe}^{3+}:\text{Al}^{3+}=200:0.1:0.01$

③萃取原理: $\text{Ce}^{3+}(\text{aq})+3\text{HA}(\text{l})\rightleftharpoons \text{CeA}_3(\text{l})+3\text{H}^+(\text{aq})$ 。

(4)宜选择萃取剂 X 为 _____ (填标号)。

a. Lix84-1 b. P507 c. Cyanex272

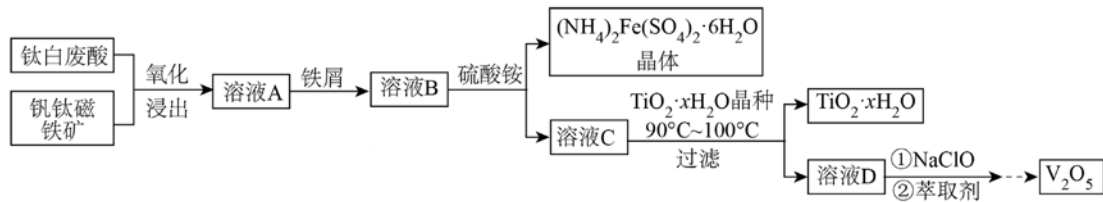
(5)“萃取”操作不需要选用的玻璃仪器有 _____ (多选, 填标号); “反萃取”中添加硝酸的目的是 _____。



答: c AD 反萃取时加入硝酸, 调节 pH 使 Ce^{3+} 从有机相转移到水相, 生成 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液

分析: 萃取剂 X (结合萃取剂选择性, 选 Cyanex272) 将 Ce^{3+} 萃取到有机相; 萃取的操作需要的玻璃仪器有: 烧杯、玻璃棒和分液漏斗, 不需要锥形瓶和容量瓶; 反萃取时加入硝酸, 调节 pH 使 Ce^{3+} 从有机相转移到水相, 生成 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。

【典例 11】钒钛磁铁矿(主要含 V_2O_5 、 TiO_2 、 FeO 和 Fe_2O_3)与钛白废酸(主要含 H_2SO_4 和 TiOSO_4)为原料联合提取铁、钛和钒, 流程示意图如下。



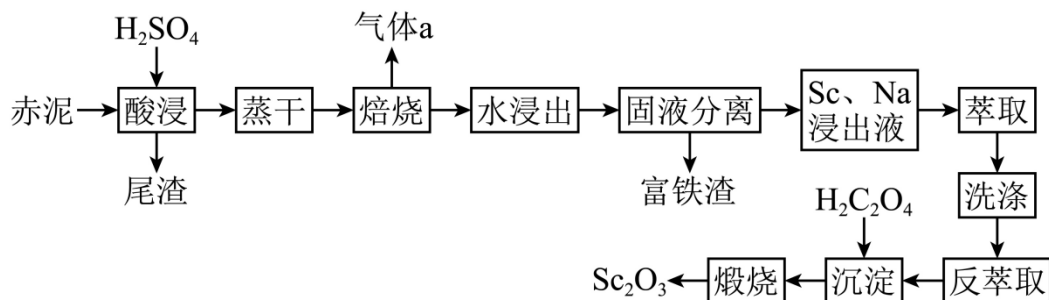
(4)溶液 D 中加入 NaClO 后, VO^{2+} 被氧化为 VO_2^+ , 萃取得到富钒溶液。用 HA 萃取钒时发生反应: $\text{VO}_2^+ + \text{HA} \rightleftharpoons \text{VO}_2\text{A} + \text{H}^+$,

分液后得到含 VO_2A 的有机溶液。由有机溶液重新得到含 VO_2^+ 的水溶液的操作是_____。

答：将有机溶液注入分液漏斗中，加入较浓的硫酸，振荡后静置，分液

分析：由有机溶液重新得到含 VO_2^+ 的水溶液，使 $\text{VO}_2^+ + \text{HA} \rightleftharpoons \text{VO}_2\text{A} + \text{H}^+$ 平衡逆向移动，则应增大 $c(\text{H}^+)$ ，故反萃取操作为将有机溶液注入分液漏斗中，加入较浓的硫酸，振荡后静置，分液。

【典例 12】钪(Sc)是一种高度分散的微量元素，赤泥(主要成分为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 Sc_2O_3 等)是提取这类稀有贵金属的潜在资源。从赤泥中回收钪元素的流程图如下，回答下列问题。

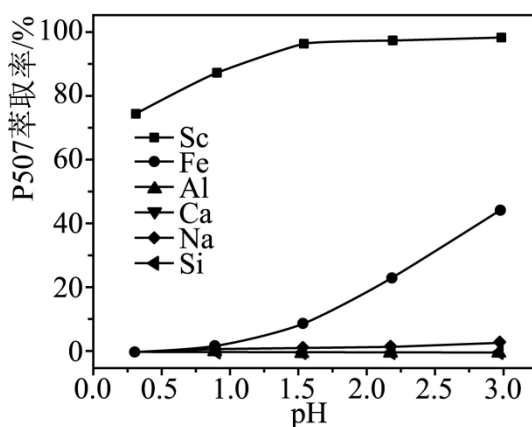
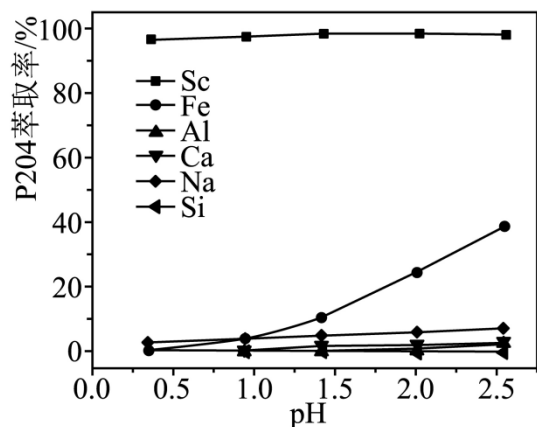


(4) 如图是不同 pH 条件下 P204 和 P507 两种萃取剂对不同元素的萃取率，流程中选用的萃取剂最好是_____，根据该萃取剂，应选择的适宜的 pH 为_____ (填字母)。

A. 0.5

B. 1.5

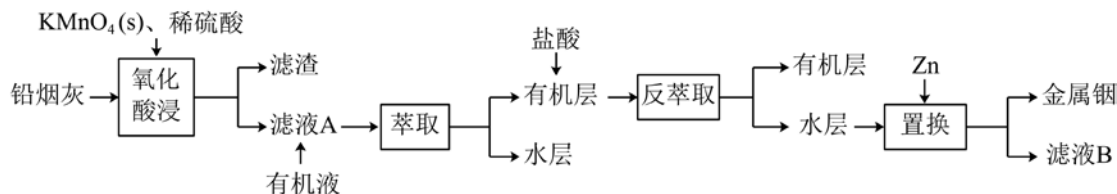
C. 2.5



答：P204 A

分析：取和反萃取是为了分离出 Sc^{3+} 离子，P204 萃取剂的萃取率一直很高，因此选用 P204，根据图示信息适宜的 pH 在 0.5 时已经很高，因此选用 A。

【典例 13】铟(In)是制造低熔点合金、电光源等的重要原料。从铅烟灰(主要含有 In_2O_3 、 In_2S_3 、 PbO 和 SiO_2 等)中回收铟的生产工艺流程如图所示。



已知：①“萃取”时发生反应： $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{HA})_2 (\text{有机层}) \rightleftharpoons 2\text{In}(\text{HA}_2)_3 (\text{有机层}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ；

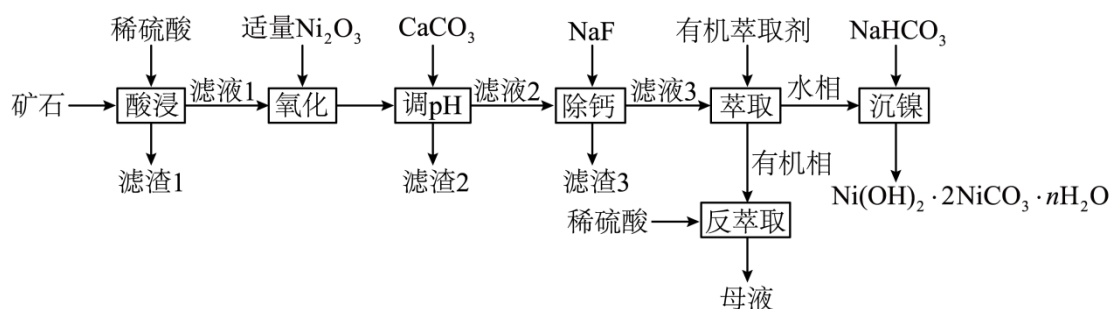
②“反萃取”时发生反应： $\text{In}(\text{HA}_2)_3 (\text{有机层}) + 4\text{HCl} \rightleftharpoons 3(\text{HA})_2 (\text{有机层}) + \text{HInCl}_4$ 。

(5) “萃取”和“反萃取”的目的是_____；“萃取”时，控制溶液的 pH 为 1.5，铟萃取率最大，原因是_____。

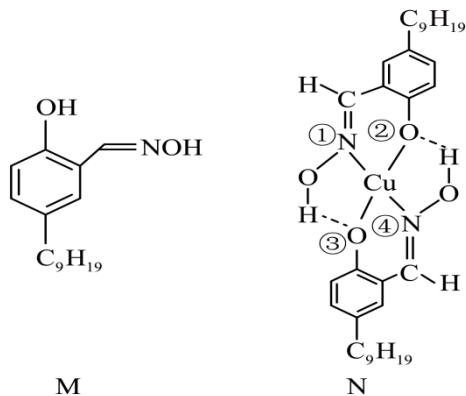
答：富集 In 元素并除去杂质 pH 小， $c(\text{H}^+)$ 大，不利于萃取正向进行，萃取率减小，pH 过大， In^{3+} 会转化为 $\text{In}(\text{OH})_3$ 沉淀，萃取率减小

【典例 14】某矿石中富含 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，还含有 Fe、Al、Si、Ca 的氧化物。以该矿石为原料制备

$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NiCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的流程如图所示，请回答下列问题：



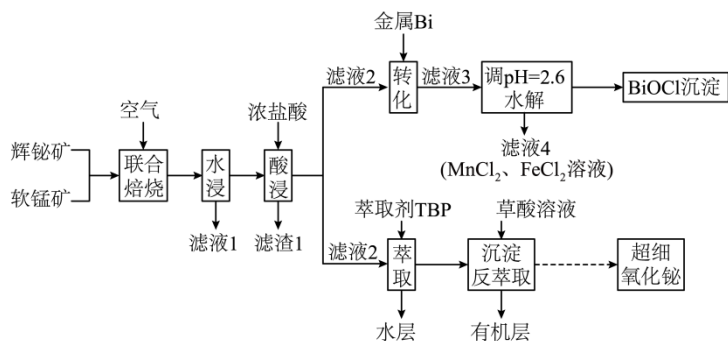
(3) “萃取”时发生的反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HA}(\text{有机相}) \rightleftharpoons \text{CuA}_2(\text{有机相}) + 2\text{H}^+$ ，“反萃取”时加入稀硫酸的目的是_____。一种有机萃取剂 M 及萃取 Cu^{2+} 后生成的 N 的结构如图所示，N 结构中 Cu 元素的化合价为_____价，N 结构中提供孤电子对形成配位键的原子有_____ (填标号)。



答：“萃取”时发生的反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HA}(\text{有机相}) \rightleftharpoons \text{CuA}_2(\text{有机相}) + 2\text{H}^+$ ，反萃取时加入稀硫酸的目的是使平衡逆移，生成铜离子 +2 价 ①②③④

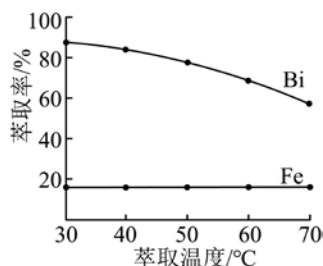
分析：“萃取”时发生的反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HA}(\text{有机相}) \rightleftharpoons \text{CuA}_2(\text{有机相}) + 2\text{H}^+$ ，反萃取时加入稀硫酸的目的是使平衡逆移，生成铜离子；有机萃取剂 M 萃取 Cu^{2+} 后生成 N，则 N 中 Cu 元素的化合价为+2 价，该配合物中，与 Cu^{2+} 直接相连的氮、氧原子均含有孤电子对， Cu^{2+} 有空轨道，所以提供孤电子对与 Cu^{2+} 形成配位键的原子有①②③④。

【典例 15】 BiOCl 是一种新型的高档环保珠光材料。某工厂以辉铋矿（主要成分为 Bi_2S_3 ，含有 FeS_2 、 SiO_2 杂质）和软锰矿（主要成分为 MnO_2 ）为原料，制取氯氧化铋和超细氧化铋的工艺流程如下：



已知： Bi^{3+} 易与 Cl^- 形成 BiCl_6^{3-} ，pH 大于 2 时， BiCl_6^{3-} 易水解。

(6) “萃取”时，铋离子能被有机萃取剂 TBP 萃取，其萃取原理可表示为： $\text{BiCl}_6^{3-} + n\text{TBP} \rightleftharpoons \text{BiCl}_3 \cdot n\text{TBP} + 3\text{Cl}^-$ ，萃取温度对铋、铁萃取率的影响如图所示，Bi 的萃取率随萃取温度的升高而降低的原因可能是_____。



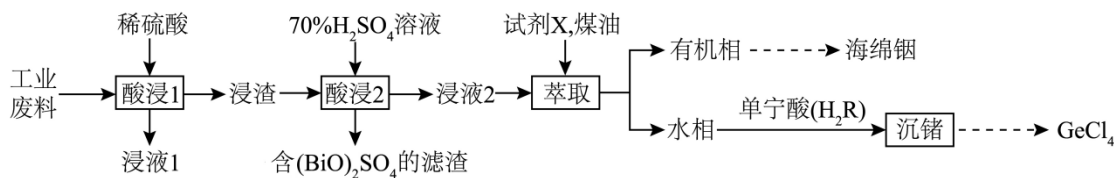
(7) “沉淀反萃取”时生成 $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体，为得到含 Cl^- 较少的草酸铋晶体，应边搅拌边_____。(填字母)

- a. 将有机相溶液滴加到草酸溶液中 b. 将草酸溶液滴加到有机相溶液中

答：(6) 温度升高促进 BiCl_6^{3-} 水解，导致溶液中 Cl^- 浓度增大，使 $\text{BiCl}_6^{3-} + n\text{TBP} \rightleftharpoons \text{BiCl}_3 \cdot n\text{TBP} + 3\text{Cl}^-$ 平衡逆向移动，萃取效率下降 (7) a

分析：由已知消息可知， BiCl_6^{3-} 易水解，故温度升高促进 BiCl_6^{3-} 水解，导致溶液中 Cl^- 浓度增大，使萃取反应 $\text{BiCl}_6^{3-} + n\text{TBP} \rightleftharpoons \text{BiCl}_3 \cdot n\text{TBP} + 3\text{Cl}^-$ 的平衡逆向移动，萃取效率下降。“沉淀反萃取”时生成 $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体，为得到含 Cl^- 较少的草酸铋晶体，需要高浓度的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 先与 Bi^{3+} 生成 $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体来抑制生成 BiCl_3 ，则需要将有机相溶液滴加到草酸溶液中来实现转化。

【典例 16】锆在现代通信技术中发挥着桥梁作用。从某冶炼工厂的工业废料[含 ZnO 和少量 Fe_2O_3 ，还含有铟(In)、铋(Bi)、锆(Ge)的氧化物]中回收几种金属的单质或化合物的工业流程如下图。



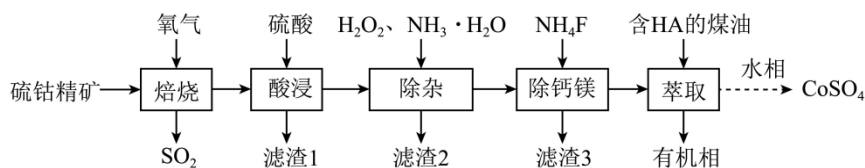
(4) “萃取”分液时，“有机相”从分液漏斗的_____ (填“下口放出”或“上口倒出”)。“沉锆”的反应原理为 $\text{Ge}^{4+} + 2\text{H}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{GeR}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$ ，该操作中需调节 pH 为 2.5，不能过高或过低，原因是_____。

答：上口倒出 pH 高于 2.5 时， Ge^{4+} 水解程度增强，pH 低于 2.5 时，酸性太强，“沉锆”反应平衡逆移，沉锆率下降

分析：“萃取”分液时使用的煤油作萃取剂，煤油密度比水小，故上层为有机相、下层为水相，分液漏斗使用要求是下层液体从下口放出、上层液体从上口倒出，故“有机相”从分液漏斗的上口倒出； Ge^{4+} 易水解溶液显酸性，pH 高于 2.5 时，溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小，水解平衡正移， Ge^{4+} 水解程度增大，生成 GeO_2 沉淀，使 GeR_2 产率低，pH 低于 2.5 时，溶液中 $c(\text{H}^+)$ 较大，使“沉锆”反应平衡逆移，沉锆

率降低。

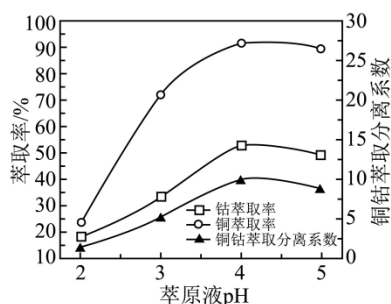
【典例 17】钴是一种重要的战略金属，用途广泛。从硫钴精矿(含有 Co_3S_4 和 CuFeS_2 及少量铝、钙、镁和硅的氧化物)中提取钴的工艺流程如图所示：



已知：



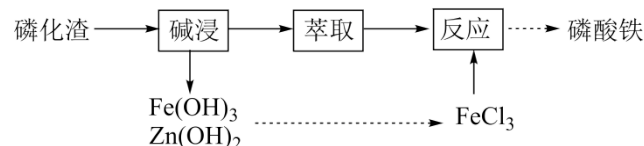
(7) “萃原液 pH” 对铜、钴萃取分离效果的影响如图所示。为了提高 CoSO_4 的产量，可对 “有机相” 进行的操作是_____。



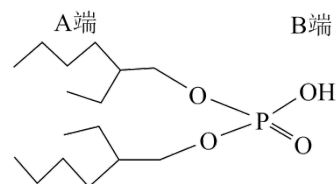
答：利用硫酸对有机相进行反萃取，再对水相进一步萃取，反复进行多次

分析：由图像可知，Co 元素有一部分进入有机相，要提高 CoSO_4 的产量，可对 “有机相” 进行的操作是利用硫酸对有机相进行反萃取，再对水相进一步萃取，反复进行多次。

【典例 18】磷酸铁是锂离子电池正极材料的前驱体。利用磷化渣 [主要含 $\text{Zn}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ 等] 制备电池级磷酸铁的流程如下：



(2) 萃取。碱浸后的滤液中加入含萃取剂 P_2O_4 (结构如图) 的有机溶剂(煤油等)，进一步除去滤液中大部分 Zn^{2+} 。萃取时 P_2O_4 与水相、有机相界面处的 Zn^{2+} 结合后进入有机溶剂。



① 萃取剂 P_2O_4 进入水相与 Zn^{2+} 结合的是_____ (选填 “A 端” 或 “B 端”)；萃取后，水相中的 pH _____ (选填 “变大” 或 “变小”)。

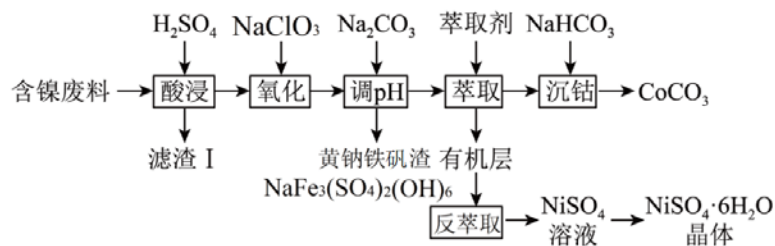
② 加入萃取剂 P_2O_4 过多， Zn^{2+} 的萃取率明显下降，其原因可能是_____。

答：B 端 变小 有机层和水层乳化难以分离

分析：① 锌离子是带正电离子，可以结合有极性的一端，即萃取剂 P_2O_4 进入水相与 Zn^{2+} 结合的是 B 端；由于 P_2O_4 的磷酸基团释放出氢离子进入水相，使得水相中氢离子浓度增大，则萃取后，水相中的 pH 变小；

② 加入萃取剂 P_2O_4 过多，则有机层和水层乳化难以分离，从而导致 Zn^{2+} 的萃取率明显下降，故答案为：有机层和水层乳化难以分离。

【典例 19】钴、镍及其化合物在新能源材料、化工合成领域有着重要的作用。以含镍废料(主要成分为 NiO , 含少量 FeO 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 BaO 和 SiO_2) 为原料制备 CoCO_3 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的工艺流程如下。



回答下列问题:

- (1) 基态 Fe^{3+} 的价层电子排布式为_____。
- (2) “氧化”过程发生反应的离子方程式为_____。
- (3) “萃取”时一般选择有机萃取剂 P204, “萃取”和“反萃取”可表示为 $2\text{HX} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{NiX}_2 + 2\text{H}^+$ 。在萃取过程中为了提高萃取率可加入适量_____ (填写试剂名称), 然后往有机层中加入另一物质进行反萃取。
- (4) 反萃取时, 硫酸的浓度需在一定范围内, 其原因是_____。

答: (1) $3d^5$

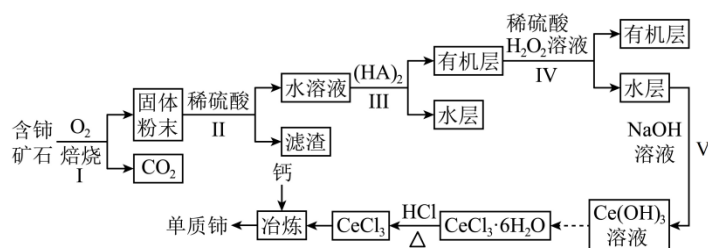
(2) $6\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

(3) 氨水或氢氧化钠

(4) 硫酸浓度过低, 不利于萃取平衡逆向移动获得 Ni^{2+} ; 硫酸浓度过高, H^+ 会与 Ni^{2+} 竞争萃取剂 HX 导致 NiX_2 稳定性下降, 且 SO_4^{2-} 可能与 Ni^{2+} 形成络合物降低 Ni^{2+} 浓度

分析: “萃取”和“反萃取”可表示为 $2\text{HX} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{NiX}_2 + 2\text{H}^+$ 。在萃取过程中为了提高萃取率, 需促使平衡正向移动, 可加入适量氨水或氢氧化钠。反萃取时, 常加入硫酸, 使平衡逆向移动, 但硫酸的浓度需在一定范围内, 其原因是: 硫酸浓度过低, 不利于萃取平衡逆向移动获得 Ni^{2+} ; 硫酸浓度过高, H^+ 会与 Ni^{2+} 竞争萃取剂 HX 导致 NiX_2 稳定性下降, 且 SO_4^{2-} 可能与 Ni^{2+} 形成络合物降低 Ni^{2+} 浓度。

【典例 20】稀土是一种重要的战略资源, 我国稀土出口量世界第一。铈 (Ce) 是一种典型的稀土元素, 工业上利用某种含氟碳铈矿 (主要成分为 CeFCO_3 , 还含少量 BaO , SiO_2 等) 制取金属铈的一种工艺流程如图。回答下列问题:



已知: ①硫酸体系中, Ce^{4+} 在 $(\text{HA})_2$ 中的溶解度大于其在水中的溶解度, Ce^{3+} 与之相反, Ce^{4+} 能与 SO_4^{2-} 结合成 $[\text{CeSO}_4]^{2+}$;

②常温下, 两相平衡体系中, 被萃取物在有机层和水层中的物质的量浓度之比称为分配比 (D), 如 $D = \frac{c_{\text{有机相}}(\text{Ce})}{c_{\text{水相}}(\text{Ce})}$, Ce 的萃取率

$$E = \frac{n_{\text{有机相}}(\text{Ce})}{n_{\text{总}}(\text{Ce})} \times 100\%$$

(3) 步骤 III 萃取时存在反应 $\text{Ce}^{4+} + n(\text{HA})_2 \rightleftharpoons \text{Ce} \cdot (\text{H}_{2n-4}\text{A}_{2n}) + 4\text{H}^+$ ，萃取 Ce^{4+} 最适宜的条件：温度为 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ ，硫酸浓度为 $2.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；当硫酸浓度过大时，萃取率降低的原因是_____。

(4) 步骤 IV 反萃取中，在稀硫酸和 H_2O_2 的作用下 Ce^{4+} 转化为 Ce^{3+} ，反应的离子方程式为_____。该步骤通常控制温度为 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 的原因是_____。

(5) 某工厂取 1000L 含 Ce^{4+} 浓度为 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液，加入 500L 某萃取剂，若 $D=10$ ，则单次萃取率 $E = \underline{\hspace{2cm}}\%$ (保留一位小数)。若要提高萃取率，需优化的工艺条件为_____ (写一条即可)。

答：(3) 随着硫酸根浓度增大， Ce^{4+} 与硫酸根结合生成 $[\text{CeSO}_4]^{2+}$ ，氢离子浓度增大，萃取平衡逆向移动

(4) $2\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$ 有利于加快反应速率，还可以防止双氧水分解

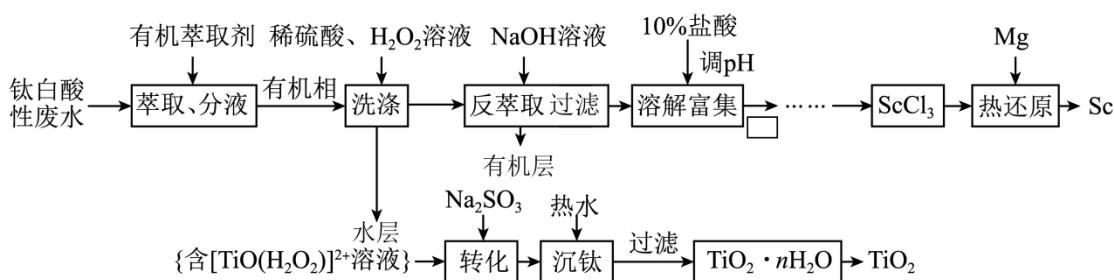
(5) 83.3 增大 D (调节 pH 或更换萃取剂)、增大有机相体积或者多级萃取 (合理即可)

分析：(3) 随着硫酸根浓度增大， Ce^{4+} 与硫酸根结合生成 $[\text{CeSO}_4]^{2+}$ ，氢离子浓度增大，萃取平衡逆向移动，导致萃取率降低。(4)

步骤 IV 加入 H_2O_2 ，将 Ce^{4+} 转化为 Ce^{3+} 进入水层，发生反应的离子方程式为： $2\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$ 。过氧化氢受热易分解，反应时控制温度为 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 之间既有利于加快反应速率，又可以防止温度过高导致双氧水分解。(5) 根据题给公式整

理得萃取率 $E = \frac{D V_{\text{有机}}}{D V_{\text{有机}} + V_{\text{水}}} \times 100\% = \frac{10 \times 500}{10 \times 500 + 1000} \times 100\% = 83.3\%$ 。若要提高萃取率，需优化的工艺条件为增大 D (调节 pH 或更换萃取剂)、增大有机相体积或者多级萃取。

【典例 21】钪 (Sc) 是一种在国防、航空航天、核能等领域具有重要作用的稀土元素。以钛白酸性废水 (主要含 TiO^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+}) 为原料制备 Sc 及 TiO_2 的工艺流程如图所示。



已知：① 25°C 时， $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.8 \times 10^{-39}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{Sc}(\text{OH})_3] = 1.0 \times 10^{-30}$

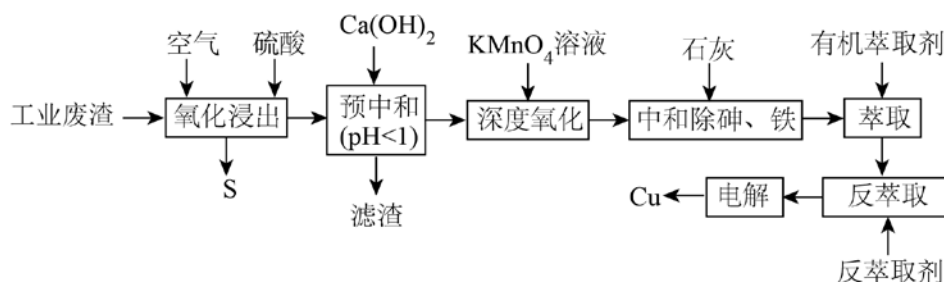
(5) 常温下，两相平衡体系中，被萃取物在有机层和水层中的物质的量浓度之比称为分配比 (D)， $D = \frac{c_{\text{有机物}}(\text{Sc})}{c_{\text{水相}}(\text{Sc})}$ ，Sc 的萃取率 =

$\frac{n_{\text{有机物}}(\text{Sc})}{n_{\text{总}}(\text{Sc})} \times 100\%$ 。某工厂取 1000L 含 Sc^{3+} 的废酸溶液，加入 500L 某有机萃取剂进行萃取，则单次萃取率为_____ (用含 D 的式子表示)。

答: $\frac{D}{D+2} \times 100\%$

分析: 萃取率 = $\frac{n_{\text{有机物}}(\text{Sc})}{n_{\text{总}}(\text{Sc})} \times 100\% = \frac{DV_{\text{有机物}}}{DV_{\text{有机物}} + 1 \times V_{\text{水}}} \times 100\% = \frac{500D}{500D + 1000} \times 100\% = \frac{D}{D+2} \times 100\%$

【典例 22】从工业废渣 [含 CuSO_4 、 CuO 、 CuS 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeS 、 Fe_2O_3 、 As_2O_3 等] 中回收砷和铜, 能节约生产成本。工艺流程如下:



已知: ①有机萃取剂的萃取反应为 $2\text{RH} + \text{M}^{2+} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{M} + 2\text{H}^+$;

②当溶液中离子浓度小于或等于 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 认为该离子沉淀完全;

③ FeAsO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 分别为 5×10^{-21} 、 4×10^{-38} , 取 $\lg 2 = 0.3$ 。

(4) “中和除砷、铁”过程生成 FeAsO_4 沉淀。常温下, 欲使溶液中 AsO_4^{3-} 完全沉淀, 且不产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 应控制 pH 为_____。

若 “中和除砷、铁” 后的溶液 $\text{pH}=2.0$, $c(\text{Cu}^{2+})=0.01001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 多次萃取后水相中 $c(\text{H}^+)$ 为 $0.0300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则铜的萃取率为_____ % (结果保留两位小数, 溶液体积变化忽略不计)。

(5) 反萃取中, 下列说法正确的是_____ (填字母)。

- A. 分液漏斗使用前有两处需检查是否漏液
- B. 经几次振荡并放气后, 手持分液漏斗静置分层
- C. 反萃取后, Cu^{2+} 被转移至水相

答: (4) <6.3 99.90 (5) AC

分析: (4) 欲使 AsO_4^{3-} 完全沉淀, 其最大浓度为 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若 $c(\text{AsO}_4^{3-})=10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeAsO}_4)}{c(\text{AsO}_4^{3-})} = \frac{5 \times 10^{-21}}{10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{5 \times 10^{-15}}} = 2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad \text{则}$$

$\text{pH}=6.3$, 所以应控制 $\text{pH}<6.3$; “中和除砷、铁”后的溶液 $\text{pH}=2.0$, 则 $c(\text{H}^+)=0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cu}^{2+})=0.01001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 多

次萃取后水相中 $c(\text{H}^+)=0.0300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大了 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{Cu} + 2\text{H}^+$ 得除去的

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{1}{2} \times 0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad \frac{0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.01001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% \approx 99.90\%$$

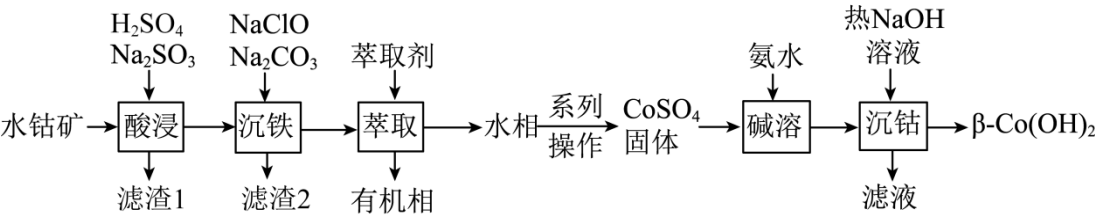
, 则铜的萃取率为

(5) A. 分液漏斗使用前, 上口塞子和活塞处需检查是否漏液, A 正确;

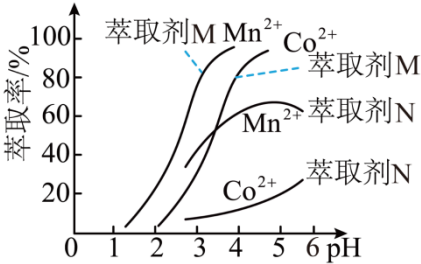
B. 经几次振荡并放气后, 分液漏斗应放置在铁架台上静置分层, B 错误;

C. 萃取是将 Cu^{2+} 转移至有机相, 反萃取后 Cu^{2+} 被转移至水相, C 正确; 故答案选 AC;

【典例 23】利用水钴矿(主要成分为 Co_2O_3 ，含少量 SiO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 MnO_2)制备二次电池添加剂 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的流程如下。



(3) 萃取剂对 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 萃取率随 pH 的影响如图，应选择萃取剂_____ (填“M”或“N”)。若萃取剂萃取某金属离子的分配系数 $K=18$ [分配系数 $K=c(\text{有机相})/c(\text{水相})$]，用 10mL 萃取剂萃取 20mL 水溶液中的该金属离子，则萃取率=_____ (萃取率=某离子被萃取的量/该离子总量 $\times 100\%$)。

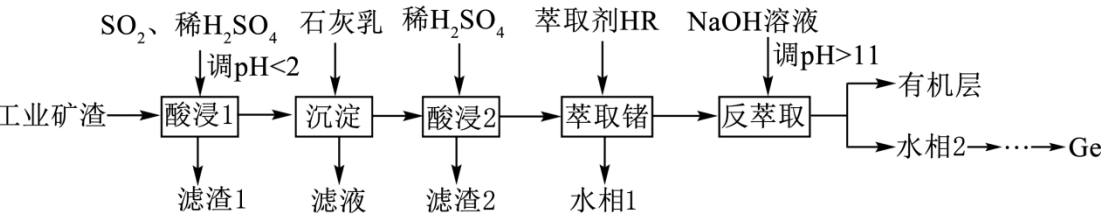


答：N 90%

分析：由图可知，相同 pH 选用萃取剂 N 时，锰离子的萃取率远大于亚钴离子的萃取率，而选用萃取剂 M 时，锰离子的萃取率和亚钴

离子的萃取率都很大，且相差不大，所以萃取时应选择萃取剂 N；由题意可知，
$$\frac{n(\text{有机相})}{n(\text{水相})} = \frac{c(\text{有机相})V(\text{萃取剂})}{c(\text{水相})V(\text{水相})} = 18 \times \frac{10}{20} = 9$$
，
则离子的萃取率为 $\frac{9}{9+1} \times 100\% = 90\%$ ，故答案为：N；90%。

【典例 24】某工业矿渣中主要含有 $\text{GeO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 及少量 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 等物质，利用如下工艺流程回收金属 Ge。



已知：①不同 pH 下 Ge (IV) 的存在形式如表。

pH	pH < 2	2 < pH < 7	7 < pH < 11	pH > 11
存在形式	Ge^{4+}	H_2GeO_3	HGeO_3^-	GeO_3^{2-}

② CaGeO_3 在水中溶解度很小。

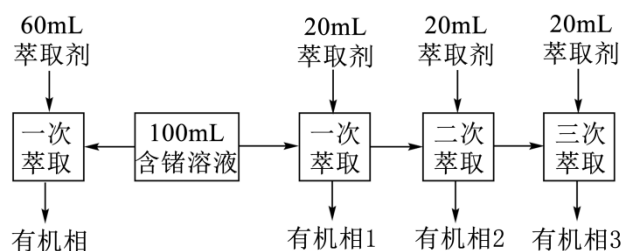
(4) 采用萃取操作可对溶液中的金属离子进行富集与分离，在一定温度、一定压强下，一种物质在两种互不相溶的溶剂 A、B 中的分配

浓度之比是一个常数(分配系数 k)， $c(\text{A})$ 、 $c(\text{B})$ 分别表示溶质在 A、B 两种溶剂中的浓度， $k = \frac{c(\text{A})}{c(\text{B})}$ 。

① $\text{Ge}^{4+}(\text{水相}) + 4\text{HR}(\text{有机相}) \rightleftharpoons \text{GeR}_4(\text{有机相}) + 4\text{H}^+(\text{水相})$ ，有机层中加入_____ (写化学式) 可以使萃取剂再生。

② 萃取 Ge 的过程中，“一次萃取”与“三次萃取”的过程如图所示。

已知：萃取率有机相总 = $\frac{n_{\text{有机相}}(X)}{n_{\text{总}}(X)} \times 100\%$ ，用 20mL 萃取剂萃取时每一次萃取率为 60%。



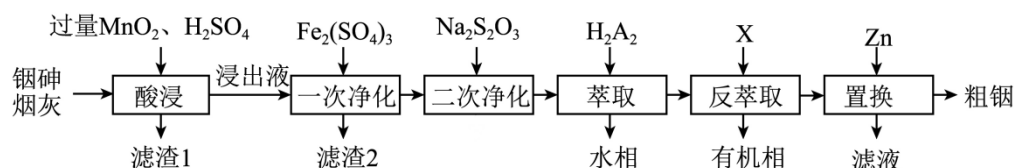
加入 60mL 萃取剂“一次萃取”时 Ge 的萃取率为 _____ % (保留整数)，有机相 1 比有机相 2 中 Ge 的残留率 _____ (填“高”或“低”) _____ %。

答：H₂SO₄ 82 高 24

分析：①Ge⁴⁺(水相)+4HR(有机相) ⇌ GeR₄(有机相)+4H⁺(水相)，原来水相中就含有硫酸，为使萃取剂再生，可使平衡逆向移动，则有机层中加入 H₂SO₄ 可以使萃取剂再生。

②设 100 mL 含锗溶液中 Ge 的总物质的量为 $n \text{ mol}$ ，用 20 mL 萃取剂第一次萃取时萃取率是 60%，有机相中 $c(\text{Ge}) = \frac{n \text{ mol} \times 60\%}{0.02 \text{ L}} = 30n \text{ mol/L}$ ，
 水相中 $c(\text{Ge}) = \frac{n \text{ mol} \times 40\%}{0.1 \text{ L}} = 4n \text{ mol/L}$ ，则分配系数 $k = \frac{30n \text{ mol/L}}{4n \text{ mol/L}} = 7.5$ 。一次萃取中，设有机相中 Ge 的浓度为 7.5 mol/L ，则水相中 Ge 的浓度为 1 mol/L ，加入 60 mL 萃取剂“一次萃取”时萃取率为 $\frac{60 \times 7.5 \text{ mol/L}}{60 \times 7.5 \text{ mol/L} + 100 \times 1 \text{ mol/L}} \times 100\% \approx 82\%$ 。有机相 1 中 Ge 的残留率为 $1 - 60\% = 40\%$ ，有机相 2 中 Ge 的残留率为 $40\% (1 - 60\%) = 16\%$ ，故有机相 1 中 Ge 的残留率比有机相 2 中 Ge 的残留率高 $40\% - 16\% = 24\%$ 。

【典例 25】以铟砷烟灰（含 In₂O₃、In₂S₃、As₂O₃、PbO 等）为主要原料提取铟的流程如下：



已知：I. 水相中含有强电解质 FeS₄O₆。

II. H₂A₂ 在酸性溶液中只萃取三价金属离子， $3\text{H}_2\text{A}_2 + \text{M}^{3+} \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{HA}_2)_3 + 3\text{H}^+$ 。

III. 常温下，FeAsO₄ 难溶于水， $K_{\text{sp}}[\text{In}(\text{OH})_3] = 1.0 \times 10^{-34}$ 。

(3) 反萃取后得到含 $[\text{InCl}_4]^-$ 的溶液，X 的化学式为 _____。置换前需先中和再加入 Zn 粉，已知常温下反萃取后溶液中 In³⁺ 的浓度为 $0.0115 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则中和时可调节溶液 pH 的最大值为 _____。

答：HCl 4

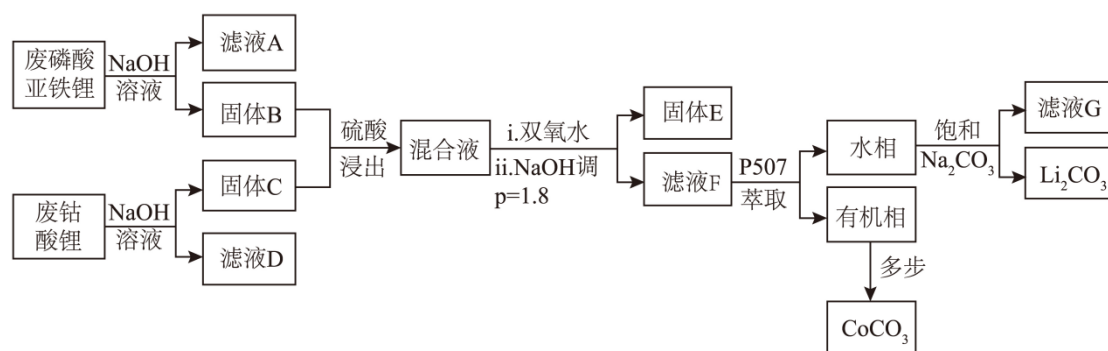
分析：根据信息 $3\text{H}_2\text{A}_2 + \text{M}^{3+} \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{HA}_2)_3 + 3\text{H}^+$ ，上述平衡逆向移动可提高铟的反萃取率，故需引入氢离子，为防止引入杂质，

则 X 的化学式为 HCl。置换前需先中和再加入 Zn 粉，已知常温下反萃取后溶液中 In³⁺ 的浓度为 $0.0115 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即

$\frac{0.0115 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{115 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{In}(\text{OH})_3]}{c(\text{In}^{3+})}} = 1.0 \times 10^{-10}$ ，则 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-4}$ ，故中和时可调节溶液 pH 的最大值

为4。

【典例 26】废弃电池电极材料的再利用可缓解全球对锂、钴等重要金属的供需矛盾。以废钴酸锂正极材料（主要含 LiCoO_2 和 Al ）和废磷酸亚铁锂正极材料（主要含 LiFePO_4 和 Al ）为原料联合提取钴和锂的一种流程示意图如下：



(4) 萃取过程中使用的 P507 用 HR 表示，发生萃取的反应可表示为 $\text{Co}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{CoR}_2 + 2\text{H}^+$ 。

①若滤液 F 中 $c(\text{Co}^{2+}) = 0.011 \text{ mol/L}$ ，多次萃取后水相 $c(\text{H}^+) = 0.036 \text{ mol/L}$ ，则 Co 的萃取率为_____（保留两位有效数字， $10^{-1.8} \approx 0.016$ ）。

②为回收 Co，可用一定浓度的硫酸将有机相中的 Co 反萃取到水相中，其原理是_____。

答：91% 加入硫酸， $c(\text{H}^+)$ 增大，使萃取反应 $\text{Co}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{CoR}_2 + 2\text{H}^+$ 平衡逆向移动， CoR_2 转化为 Co^{2+} 进入水相；

分析：已知滤液 F 的 $\text{pH} \approx 1.8$ ，滤液 F 中的 $c(\text{H}^+) = 10^{-1.8} \text{ mol/L} \approx 0.016 \text{ mol/L}$ ，则生成的 $c(\text{H}^+)_{\text{生成}} = (0.036 - 0.016) \text{ mol/L} = 0.020 \text{ mol/L}$ ，由萃取反应 $\text{Co}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{CoR}_2 + 2\text{H}^+$ ，消耗 $c(\text{Co}^{2+}) = \frac{1}{2} c(\text{H}^+)_{\text{生成}} = \frac{0.020 \text{ mol/L}}{2} = 0.010 \text{ mol/L}$ ，萃取率 $\eta = \frac{0.010}{0.011} \times 100\% \approx 91\%$ ；加入硫酸， $c(\text{H}^+)$ 增大，使萃取反应

$\text{Co}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{CoR}_2 + 2\text{H}^+$ 平衡逆向移动， CoR_2 转化为 Co^{2+} 进入水相。