

# 用 P507 从硫酸体系中萃取分离镓与铁锌离子

张魁芳, 刘志强

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510650)

**摘要:** 采用 P507 萃取剂对硫酸体系中的  $\text{Ga}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  进行萃取分离, 考察了料液酸度、萃取剂浓度、时间、温度对萃取的影响, 绘制萃取等温线; 通过比较负载有机相中 3 种离子用不同浓度  $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反萃的效果及规律, 提出用  $\text{HCl}$  洗脱  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  后, 再用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反萃  $\text{Ga}^{3+}$  的分离方案, 并绘制反萃等温线. 结果表明, 以 40% ( $\phi$ ) P507+ 磺化煤油为有机相, 在相比  $\text{O/A}=1:1$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ 、时间 20 min 条件下, 经过 4 级逆流萃取,  $\text{Ga}^{3+}$  萃取率可达 98.48%, 同时 19.56% 的  $\text{Fe}^{2+}$  和 38.42% 的  $\text{Zn}^{2+}$  共萃进入有机相. 负载有机相用 6 mol/L  $\text{HCl}$  洗涤 3 次可完全洗脱  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  而不损失  $\text{Ga}^{3+}$ , 除  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  后的负载有机相用 100 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  按  $\text{O/A}=4:1$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、10 min, 经过 4 级逆流反萃,  $\text{Ga}^{3+}$  反萃率达 97.64%.

**关键词:** P507; 硫酸体系; 镓; 铁; 锌; 分离

**中图分类号:** TF843.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2014)03-0427-06

## 1 前言

镓是重要的稀散金属之一, 更是当代高新技术基础材料, 具有很高的应用价值, 需求量日益增大, 从含镓资源中有效、环保地提取镓越来越受到关注, 提取工艺有离子交换法、液膜法、置换法、萃取法等<sup>[1,2]</sup>. 萃取法操作简单、回收率高. 镓一般无独立矿床, 主要以伴生形式存在于铝土矿、铅锌矿中. 目前, 从盐酸或碱性铝酸钠体系中萃取镓的研究已较成熟<sup>[3]</sup>, 从铝土矿中提取伴生的镓已实现工业化. 而铅锌矿中镓的提取工业化少见报道. 近 10 年来, 我国铅锌冶金快速增长, 至 2010 年, 铅锌总产量已高达 958 万 t<sup>[4]</sup>. 世界上约 10% 的镓来自锌冶金产业, 其中 80% 的镓是通过湿法冶金得到的, 如何从湿法炼锌渣  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸出液中有效回收镓具有重要意义.

2-乙基己基膦酸单酯 2-乙基己基酯(2-Ethylhexyl Dihydrogen Phosphate, EHEHPA, P507)是一种含磷酸性萃取剂, 分子式为  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$ , 分子量为 306.4, 密度为 0.930~0.960 g/mL, 已广泛用于从稀土、稀散金属、贵金属、重金属等有色金属<sup>[5-9]</sup>的酸性体系中萃取分离或提纯金属. 朱萍等<sup>[5]</sup>用 P507 从酸性硫脲硫酸浸金液中提金并实现金、铁分离; 刘军深等<sup>[6]</sup>用 P507 浸渍树脂除镉; 刘厚凡等<sup>[9]</sup>在硫酸体系使用 P507 萃铟分离锰和锌, 单级萃取率达 99%; 夏洁等<sup>[10-14]</sup>用 P507 分离铈和镨, 萃取  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  及铈、铈、镨等; 刘美荣等<sup>[15-18]</sup>用 P507 或 P507 协同萃取体系分离钴镍, 均取得不错效果.

用 P507 从铅锌矿浸出液中提镓未见研究, 尤其在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  体系中, 主要是由于 P507 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  体系中以阳

离子交换形式萃取, 对  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  金属离子的萃取能力相近,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  分离系数低同时进入有机相中,  $\text{Fe}^{2+}$  配合能力较强<sup>[19]</sup>, 少量  $\text{Fe}^{2+}$  与大部分  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  均被  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反萃共同进入水相, 达不到提镓效果. 但刘桂华等<sup>[20]</sup>、赵经贵等<sup>[21]</sup>研究表明在  $\text{HCl}$  强酸介质中, 高浓度  $\text{H}^+$  抑制 P507 中  $\text{H}^+$  的电离, 其可作为含 P 的中性萃取剂以中性络合物  $\text{HGaCl}_4 \cdot n\text{HA}$  形式萃取  $\text{Ga}^{3+}$ , 在 5 mol/L 时萃取率接近 100%, 而萃取进入 P507 的  $\text{Fe}^{2+}$  由于与含磷酸类萃取剂能形成配位效应, 结合能力强, 往往需用 5~6 mol/L 盐酸反萃<sup>[21]</sup>. 本实验以 P507 为萃取剂, 以含  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸出液为研究对象, 研究了 P507 萃取条件及不同浓度  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对各金属离子反萃效果的影响规律, 确定了  $\text{HCl}$  洗脱  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反萃  $\text{Ga}^{3+}$  的反萃方案, 实现  $\text{Ga}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  分离, 对 P507 从  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中分离提取  $\text{Ga}^{3+}$  具有指导意义.

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

P507[纯度 >95% ( $\omega$ ), 江西省奉新申新化工有限公司], 稀释剂为磺化煤油,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司),  $\text{NaOH}$ (分析纯, 南京化学试剂有限公司), 浓硫酸(分析纯, 广州化学试剂厂). 国内某冶炼厂湿法炼锌渣实际  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸出液成分和含  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  模拟浸出液成分如表 1 所示.

### 2.2 实验仪器

125 mL 梨型分液漏斗, SXL-70 型恒温水浴振荡器(江苏麦普龙仪器制造有限公司), XSP 型电感耦合等离子体光谱发射仪(Thermo Electron Corporation, USA).

收稿日期: 2014-03-21, 修回日期: 2014-05-26

作者简介: 张魁芳(1990-), 男, 江西省赣州市人, 硕士, 助理工程师, 有色金属冶金专业, Tel.: 020-61086372, E-mail: zhang\_kui\_fang@163.com.

表1 实际浸出液和模拟浸出液组成(g/L)

Table 1 Chemical compositions of practical leaching and simulative leaching solutions (g/L)

Ion	Ga <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	As <sup>3+</sup>
Practical	0.2742	19.75	2.489	4.8148	1.171	0.0372
Simulative	0.28	19.50	2.50			

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 试剂配制

模拟浸出液的制备: 根据国内某冶炼厂湿法炼锌渣实际 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浸出液成分, 用去离子水及 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> 配制含 Ga<sup>3+</sup> 0.28 g/L, Fe<sup>2+</sup> 2.50 g/L, Zn<sup>2+</sup> 19.50 g/L 的溶液, 并用浓硫酸调节溶液中 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 10 g/L.

有机相的配制: 萃取剂和磺化煤油按一定体积比量取于烧杯中, 充分搅拌混匀后备用.

### 2.3.2 萃取与反萃实验

萃取实验: 实验装置如图 1 所示. 根据萃取相比 O/A, 先量取一定体积料液于 125 mL 分液漏斗中, 再量取有机相加入分液漏斗中, 置于恒温水浴振荡器中匀速振荡, 振荡结束后, 取出分液漏斗于萃取架上静置分相. 分析萃余液中元素浓度, 计算萃取率 E<sub>1</sub>:

$$E_1 = \frac{[\text{Me}]_{A_1} V_{A_1}}{[\text{Me}]_{O_1} V_{O_1}} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, [Me]<sub>A1</sub> 为萃余液中离子浓度(g/L), [Me]<sub>O1</sub> 为料液中离子浓度(g/L), V<sub>A1</sub> 为萃余液体积(mL), V<sub>O1</sub> 为加入的料液体积(mL).

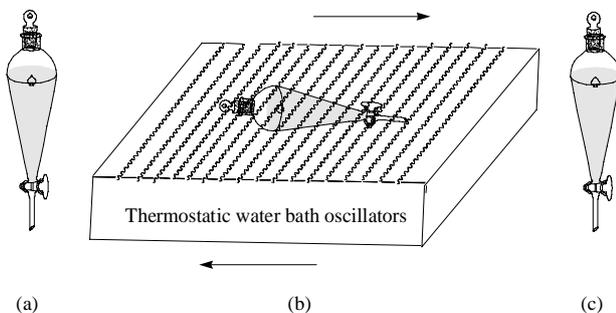


图1 萃取及反萃实验装置示意图  
Fig.1 Schematic diagram of extraction and stripping apparatus

反萃实验: 根据反萃相比 O/A, 先量取一定体积的反萃剂溶液于 125 mL 分液漏斗中, 再量取负载有机相加入分液漏斗中, 置于恒温水浴振荡器中匀速振荡, 振荡结束后, 取出分液漏斗于萃取架上静置分相. 分析萃余液中元素浓度, 计算反萃率 E<sub>2</sub>:

$$E_2 = \frac{[\text{Me}]_{A_2} V_{A_2}}{[\text{Me}]_{O_2} V_{O_2}} \times 100\%, \quad (2)$$

其中, [Me]<sub>A2</sub> 为反萃液中离子浓度(g/L), [Me]<sub>O2</sub> 为负载有机相中离子浓度(g/L), V<sub>A2</sub> 为反萃液体积(mL), V<sub>O2</sub> 为加入的负载有机相体积(mL).

### 2.3.3 分析方法

水相中金属离子浓度用电感耦合等离子光谱发射仪测定, 有机相中的金属离子根据水相中相应离子浓度用差减法得到; 水相中 H<sup>+</sup> 浓度采用酸碱滴定法测定.

## 3 结果与讨论

### 3.1 萃取结果与讨论

#### 3.1.1 萃取时间对萃取的影响

有机相(O)为 25%(φ) P507+75%磺化煤油, 萃取相比 O/A=1:1, 萃取温度 25 °C, 考察萃取时间对萃取的影响, 结果图 2 所示. 从图可看出, Ga<sup>3+</sup> 萃取率随萃取时间增加而增大, 20 min 后, 继续延长萃取时间, 萃取率基本不变; Fe<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的萃取率变化趋势与 Ga<sup>3+</sup> 一致, 15 min 时萃取反应达到平衡. 为使 Ga<sup>3+</sup> 最大程度地进入有机相中, 选择 20 min 作为萃取时间.

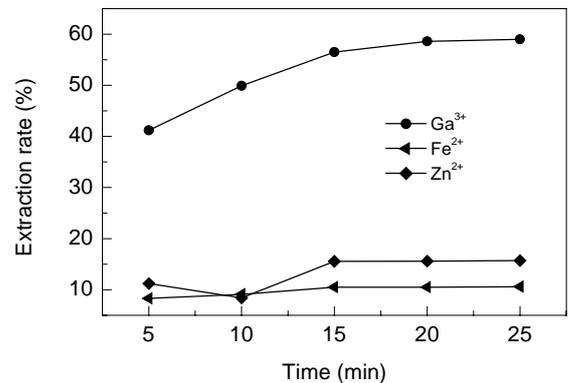


图2 金属离子萃取率随萃取时间的变化  
Fig.2 Variation of extraction rate of metallic ions with time

#### 3.1.2 萃取温度对萃取的影响

有机相为 25%(φ) P507+75%磺化煤油, 萃取相比 O/A=1:1, 萃取时间 20 min, 考察萃取温度对萃取的影响, 结果如图 3 所示. 从图可看出, 3 种离子的萃取率都随萃取温度升高而增大, 但变化都不明显. 考虑成本, 选择室温作为萃取温度即可.

#### 3.1.3 料液中 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对萃取的影响

用浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaOH 调节料液中 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度. 有机相为 40%(φ) P507+60%磺化煤油, 相比 O/A=1:1, 时间 20 min, 温度 25 °C, 考察料液 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对萃取的影响, 结果图 4 所示.

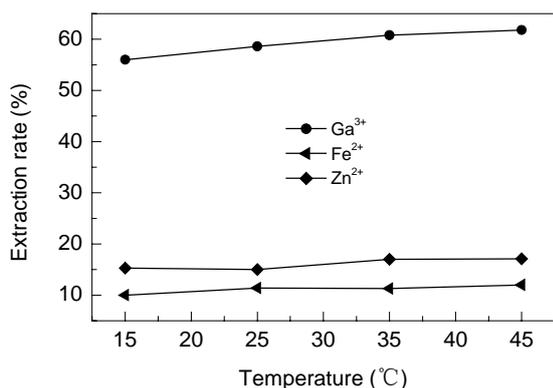


图 3 萃取温度对萃取率的影响  
Fig.3 Effect of temperature on extraction rate

由图 4 可知, 3 种离子的萃取率都随料液中游离 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度增大而减小. 其中 Ga<sup>3+</sup>变化趋势显著, 其萃取率在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度 < 40 g/L 时下降很快, 40 g/L 后萃取率很低, 趋于平缓; Fe<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的萃取率变化整体上小于 Ga<sup>3+</sup>的萃取率变化. 为使更多 Ga<sup>3+</sup>被萃取, 料液中游离 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度应该越低越好, 当料液中游离 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度过低时, Fe<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>易生成沉淀, 破坏萃取体系. 实验发现, 料液中终点游离 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 5 g/L 时, 经搅拌可较易得到澄清料液, 而当 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度小于 5 g/L 时, 料液中出现了絮状固体, 且较难再溶, 而 5 和 10 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度下, 萃取率变化不大. 因此, 为保证料液稳定性, 不进行调酸.

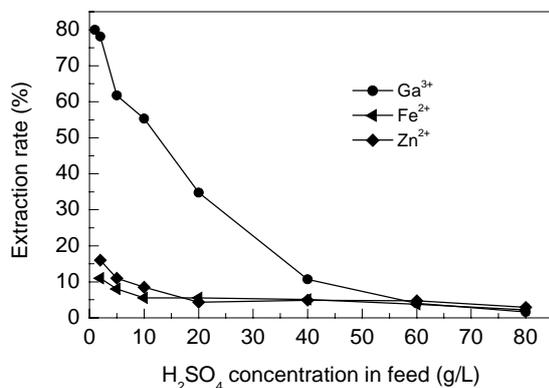


图 4 硫酸浓度对萃取率的影响  
Fig.4 Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on extraction rate

### 3.1.4 萃取剂浓度对萃取的影响

稀释剂为碘化煤油, 萃取相比 O/A=1:1, 时间 20 min, 温度 25 °C, 萃取剂 P507 浓度对萃取的影响结果如图 5 所示. 由图可知, Ga<sup>3+</sup>萃取率随 P507 浓度增加呈先增大后减小的趋势, P507 浓度小于 40%(φ)时, Ga<sup>3+</sup>萃取率随浓度增加而增大, 而当 P507 浓度大于 40%(φ)时, Ga<sup>3+</sup>萃取率反而减小; Fe<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>萃取率随 P507 浓

度增大而逐渐提高并趋于平缓. 为保证 Ga<sup>3+</sup>萃取率, 选取 P507 浓度为 40%(φ).

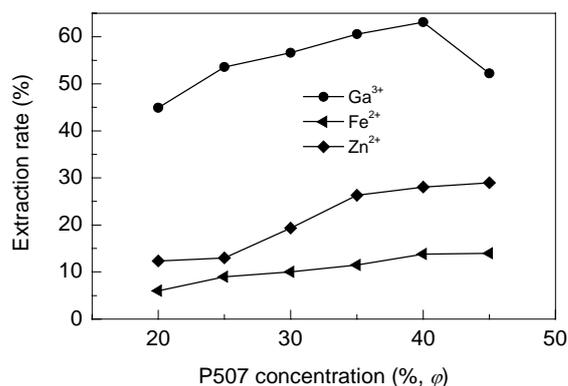


图 5 P507 浓度对萃取率的影响  
Fig.5 Effect of P507 concentration on extraction rate

Ga<sup>3+</sup>萃取率出现突变原因可能是当 P507 浓度过大时, 有机相粘稠, 使萃取振荡不充分, 料液与有机相不能充分接触, 对 Ga<sup>3+</sup>离子萃取影响显著, 而 Fe<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>浓度远高于 Ga<sup>3+</sup>浓度且萃取率相对较低, 影响不明显.

### 3.1.5 萃取平衡等温线

改变相比确定 Ga<sup>3+</sup>萃取平衡等温线. 有机相为 40%(φ) P507+60%碘化煤油, 温度 25 °C, 时间 20 min, 分别控制萃取相比 O/A 为 1:1, 1:3, 1:5, 1:10, 1:30. 以水相中 Ga<sup>3+</sup>浓度为横坐标, 负载有机相中 Ga<sup>3+</sup>浓度为纵坐标, 绘制 P507 萃取 Ga<sup>3+</sup>的平衡等温线, 同时以相比的倒数 A/O(=1:1)为斜率在同一坐标轴中绘制操作线, 如图 6 所示. 由图解法可看出, 经过 4 级逆流萃取, Ga<sup>3+</sup>萃取率可达 98.48%.

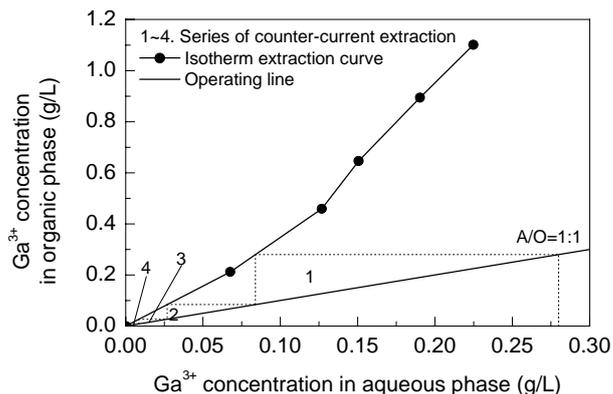


图 6 Ga<sup>3+</sup>萃取等温线与操作线  
Fig.6 Isotherm extraction curve and operating line of Ga<sup>3+</sup>

### 3.1.6 四级逆流萃取实验

用 5 支分液漏斗模拟 4 级逆流萃取实验, 操作示意图如图 7 所示. 图中每个圆圈表示一次实验接触, 圈内数字代表分液漏斗编号, 最右侧数字记录为排数. F, S

分别表示新鲜料液和新鲜有机相, E, R 分别表示负载有机相和萃余液, 物料走向用箭头表示. 第一排, 在分液漏斗 1~4 中装入一份新鲜料液和一份新鲜有机相后, 在设定条件下振荡一定时间, 放置分相后, 将 4 中萃余液排出, 3 中的萃余液放入空分液漏斗 5 中, 2 中的萃余液放入分液漏斗 4, 1 中的萃余液放入分液漏斗 3, 分液漏斗 1 中的负载有机相排出. 向 2 中加入一份新鲜料液, 向 5 中加入一份新鲜有机相, 此时, 分液漏斗 2~5 为第二排, 以此类推, 按箭头指示操作至每排放出萃余液浓度稳定为止.

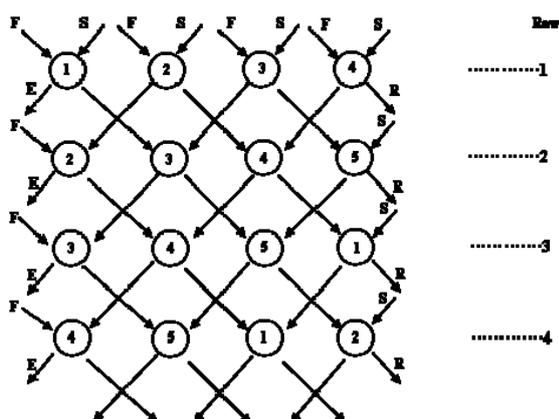


图7 模拟4级逆流萃取操作示意图

Fig.7 Schematic diagram of simulated four-stage counter-current extraction operation

有机相为 40%( $\phi$ ) P507+60%磺化煤油, 逆流萃取相比为 O/A=1:1, 萃取时间 20 min, 萃取温度 25 $^{\circ}$ C, 在第 6 排( $R_6$ )开始达到稳定, 结果见表 2. 从表可看出, 经过模拟 4 级逆流萃取,  $Ga^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  和  $Fe^{2+}$  的萃取率分别为 98.50%, 38.42%, 19.56%.

表 2 模拟 4 级逆流萃取  $R_6$  排各杂质金属含量及萃取率

Table 2 Extraction rate of metallic ions of simulated four-stage counter-current extraction in  $R_6$

Element	$Ga^{3+}$	$Zn^{2+}$	$Fe^{2+}$
Concentration (g/L)	0.0042	12.009	2.011
Extraction rate (%)	98.50	38.42	19.56

### 3.2 反萃结果与讨论

有机相为 40%( $\phi$ ) P507+60%磺化煤油, 按萃取相比 O/A=1:1、温度 25 $^{\circ}$ C、萃取时间 20 min 进行单级萃取实验, 所得负载有机相作为反萃原料, 其含  $Ga^{3+}$  0.185 g/L,  $Fe^{2+}$  0.332 g/L,  $Zn^{2+}$  5.382 g/L.

经过萃取,  $Ga^{3+}$  与  $Fe^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  同时进入有机相中, 并未实现分离. 为此通过反萃使  $Ga^{3+}$  与  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  分离. 镓为两性化合物, 可在碱性溶液中以氧负离子形式存在, 而  $Fe^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  以氢氧化物沉淀形式析出, 以 NaOH 溶液作为反萃剂, 但实验发现反萃过程出现严重乳化现

象, 难以分层. 根据  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  能与  $Cl^-$  阴离子形成络合离子, 尝试利用 3 种离子的络合能力差异进行分离, 分别考察  $H_2SO_4$  和  $HCl$  对负载有机相的反萃性能.

#### 3.2.1 $H_2SO_4$ 的反萃性能

用  $H_2SO_4$  作为反萃剂, 按反萃相比 O/A=1:1、温度 25 $^{\circ}$ C、反萃时间 10 min 进行反萃实验, 考察反萃剂  $H_2SO_4$  浓度对离子反萃率的影响, 结果如图 8 所示. 由图可知,  $H_2SO_4$  作反萃剂,  $Ga^{3+}$  与  $Zn^{2+}$  的反萃率远高于  $Fe^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  反萃率在  $H_2SO_4$  浓度为 100 g/L 时达最大值 96.98%,  $Zn^{2+}$  反萃率基本维持在约 80%,  $Fe^{2+}$  反萃率则均约为 0. 主要原因是  $Fe^{2+}$  被 P507 萃取进入有机相后,  $Fe^{2+}$  可与 P 形成螯合键使结合能力增强<sup>[19]</sup>, 仅用高浓度  $H^+$  不易反萃.

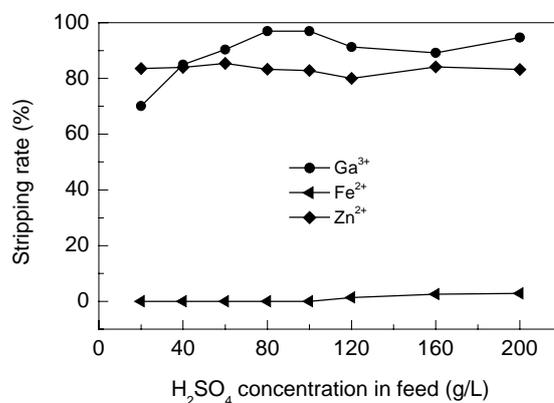


图8 硫酸浓度对反萃率的影响

Fig.8 Effect of  $H_2SO_4$  concentration on stripping rate

#### 3.2.2 $HCl$ 的反萃性能

用  $HCl$  为反萃剂, 按反萃相比 O/A=1:1、温度 25 $^{\circ}$ C、反萃时间 10 min 进行反萃实验, 考察反萃剂  $HCl$  浓度对离子反萃率的影响, 结果如图 9 所示. 由图可知,  $Ga^{3+}$  反萃取率随  $HCl$  浓度增大先增大后减小, 在  $HCl$  浓度为 1~2 mol/L 时  $Ga^{3+}$  反萃率达最大值 86%;  $HCl$  浓度大于 6 mol/L 时,  $Ga^{3+}$  的反萃率近乎为 0;  $Fe^{2+}$  的反萃率与  $Ga^{3+}$  一样先增大后减小, 在  $HCl$  浓度为 5~6 mol/L 时,  $Ga^{3+}$  反萃率有最大值 99.3%;  $Zn^{2+}$  反萃率变化不大, 基本维持在 80%. 主要原因是 P507 阳离子交换萃取金属离子的顺序主要与价态相关,  $Ga^{3+} > Zn^{2+} > Fe^{2+}$ , 开始阶段随  $H^+$  浓度增大, P507 中  $H^+$  的电离被抑制, 使阳离子交换向萃取反方向进行,  $Ga^{3+}$  和  $Zn^{2+}$  被反萃, 而萃取进入有机相中的  $Fe^{2+}$  能与 P507 中 P 形成配位键, 结合较稳定未被反萃<sup>[19]</sup>; 当  $HCl$  浓度继续升高, 溶液中  $Cl^-$  阴离子浓度增加,  $Ga^{3+}$  以  $HGaCl_4 \cdot nHA$  萃合物形式被 P507 中的 P 中性络合萃取重新进入有机相<sup>[20]</sup>, 反萃率反而下降;  $Fe^{2+}$  与  $Cl^-$  形成阴络合离子  $FeCl_3^-$  被反萃,  $HCl$  浓度

持续升高,  $H^+$ 继续增加, 以  $HFeCl_3 \cdot nHA$  萃合物形式进入有机相;  $Cl^-$ 对  $Zn^{2+}$ 影响不大, 变化平稳.  $Ga^{3+}$ 与  $Fe^{2+}$ 络合能力不同从而出现不同的突变点, 而  $Zn^{2+}$ 络合能力较差, 反萃率一直较高.

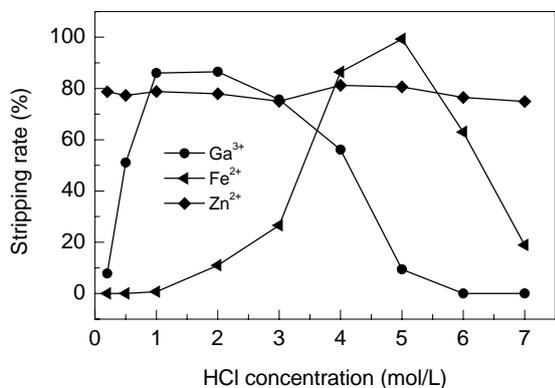


图 9 盐酸浓度对反萃率的影响  
Fig.9 Effect of HCl concentration on stripping rate

通过对  $H_2SO_4$  和  $HCl$  反萃能力的研究可确定, 在高浓度  $HCl$  ( $>6 \text{ mol/L}$ )中,  $Ga^{3+}$ 反萃率几乎为 0, 而  $Fe^{2+}$ 和  $Zn^{2+}$ 的反萃率较高, 因此用  $6 \text{ mol/L HCl}$  洗涤可有效除去杂质离子  $Fe^{2+}$ 和  $Zn^{2+}$ , 同时不损失  $Ga^{3+}$ , 再用  $100 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$  反萃  $Ga^{3+}$ .

### 3.2.3 反萃方案验证

为了验证洗涤-反萃方案的合理性及确定洗涤的基本条件, 按相比  $O/A=1:1$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ 、时间  $10 \text{ min}$  分别进行洗涤与反萃实验. 控制洗涤次数分别为 1, 2 和 3 次, 洗涤后负载有机相进行反萃. 测定洗涤液及反萃液中 3 种离子的含量, 结果如表 3 所示. 由表可知, 经过 3 次洗涤, 可将负载有机相中的  $Fe^{2+}$ 和  $Zn^{2+}$ 除去,  $Fe^{2+}$ 洗涤率为  $100\%[(120+212)/(0.332 \times 1000)]$ ,  $Zn^{2+}$ 洗涤率为  $99.9\%[(4312+1065+4.6)/(5.382 \times 1000)]$ , 而  $Ga^{3+}$ 基本不损失. 洗涤后有机相中的  $Ga^{3+}$ 可用  $100 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$  反萃, 单级反萃率约为  $95\%$ .

表 3 洗涤与反萃实验结果

Table 3 Experimental results of washing and stripping

Washing	Ion content in washing solution (mg/L)			Ion content in stripping solution (mg/L)			Stripping rate of $Ga^{3+}$ (%)
	$Ga^{3+}$	$Fe^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Ga^{3+}$	$Fe^{2+}$	$Zn^{2+}$	
1	0.21	212	4312	180.3	2.6	79	97.5
2	0	120	1065	179.6	1.2	31.8	95.8
3	0	0	4.6	176.3	0	0	94.1

### 3.2.4 反萃平衡等温线

改变相比绘制  $Ga^{3+}$ 反萃平衡等温线. 负载有机相含  $Ga^{3+} 0.185 \text{ g/L}$ , 反萃剂  $H_2SO_4$  浓度为  $100 \text{ g/L}$ , 反萃时间  $10 \text{ min}$ , 反萃温度  $25^\circ\text{C}$ , 控制反萃相比  $O/A$  为  $1:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1$ . 以有机相中  $Ga^{3+}$ 浓度为横坐标, 水中  $Ga^{3+}$ 浓度为纵坐标, 绘制反萃平衡等温线, 同时以相比的倒数  $A/O(=1:4)$ 为斜率在同一坐标轴中绘制操作线如图 10 所示. 由图解法可看出, 经过 4 级逆流反萃,  $Ga^{3+}$ 反萃率可达  $97.64\%$ .

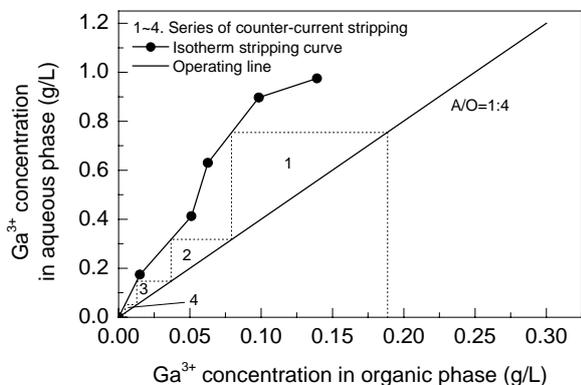


图 10  $Ga^{3+}$ 反萃等温线与操作线  
Fig.10 Isotherm stripping curve and operating line of  $Ga^{3+}$

## 4 结论

对含  $Ga^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}$ 离子的  $H_2SO_4$  模拟浸出液采用 P507 对硫酸体系中  $Ga^{3+}$ 与  $Fe^{2+}, Zn^{2+}$ 进行萃取分离, 考察了料液酸浓度、萃取剂浓度、时间、温度对萃取的影响, 绘制萃取等温线, 比较了负载有机相中 3 种金属离子用不同浓度  $HCl, H_2SO_4$  反萃的效果及规律, 提出用  $HCl$  洗脱  $Fe^{2+}$ 和  $Zn^{2+}$ 后, 用  $H_2SO_4$  反萃  $Ga^{3+}$ 的反萃分离方案, 绘制反萃等温线, 得到如下结论:

- (1)通过 P507 萃取-洗涤-反萃工艺可实现  $Ga^{3+}$ 与  $Fe^{2+}, Zn^{2+}$ 分离.
- (2)采用  $40\%(\varphi)$  P507+磺化煤油作为有机相, 相比  $O/A=1:1$ , 温度  $25^\circ\text{C}$ , 时间  $20 \text{ min}$ , 经过 4 级逆流萃取,  $Ga^{3+}$ 萃取率可达  $98.48\%$ , 同时  $19.56\%$ 的  $Fe^{2+}$ 和  $38.42\%$ 的  $Zn^{2+}$ 共萃入有机相中.
- (3)负载有机相用  $6 \text{ mol/L HCl}$  洗涤 3 次可完全洗脱  $Fe^{2+}$ 和  $Zn^{2+}$ 而不损失  $Ga^{3+}$ , 洗  $Fe^{2+}$ 和  $Zn^{2+}$ 后的有机相用  $100 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$  按相比  $O/A=4:1$  经 4 级逆流反萃,  $Ga^{3+}$ 反萃率达  $97.64\%$ .

### 参考文献:

[1] 翟秀静, 周亚光. 稀散金属 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008. 16-59.

- [2] 赵西丹, 卢艳敏, 杨延钊. 微乳液萃取镓的研究 [J]. 山东大学学报(理学版), 2010, 45(9): 109–112.
- [3] 石太宏, 王向德, 万印华, 等. D2EHPA 与 C<sub>5,7</sub> 羟肟酸自硫酸介质中协同萃取 Ga<sup>3+</sup> 的液膜理论基础研究(I) [J]. 膜科学与技术, 1999, 19(3): 25–28.
- [4] 侯晓波. 铅锌冶炼渣处理的系统分析及研究 [J]. 云南冶金, 2011, 40(3): 42–46.
- [5] 朱萍, 古国榜, 贾宝琼. P507 从酸性硫脲浸金液中回收金 [J]. 过程工程学报, 2002, 2(2): 142–145.
- [6] 刘军深, 魏士龙, 高学珍, 等. 硫酸体系中 P507 浸渍树脂吸附 Cd(II) 的研究 [J]. 离子交换与吸附, 2012, 28(5): 407–412.
- [7] 刘军深, 袁延旭. P507 萃淋树脂在盐酸介质中吸附铜(III)的性能 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(4): 1–4.
- [8] Zhu P, Hong D, Wu J H, et al. Kinetics of Forward Extraction of Ti(IV) from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Medium by P507 in Kerosene Using the Single Drop Technique [J]. Rare Metals, 2011, 30(1): 1–7.
- [9] 刘厚凡, 史爱芹, 周新木, 等. 硫酸体系中 P507 对铜锌锰的萃取分离研究 [J]. 无机盐工业, 2010, 42(3): 20–22.
- [10] 夏洁, 任钟旗, 王运东. P507 硫酸体系萃取分离铈和镨 [J]. 中国科技论文, 2012, 7(12): 907–911.
- [11] Liao C F, Jiao Y F, Liang Y, et al. Adsorption–Extraction Mechanism of Heavy Rare Earth by Cyanex272–P507 Impregnated Resin [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(8): 1511–1516.
- [12] Fu N X, Sui Z T, Tanaka M. Equilibrium Analysis of Solvent Extraction of Yttrium(III) and Europium(III) from Hydrochloric Acid with P507 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(9): 2093–2098.
- [13] 黄小卫, 李建宁, 张永奇, 等. P204–P507 在酸性硫酸盐溶液中对 Nd<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 的协同萃取 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 366–371.
- [14] 何捍卫, 孟佳. 采用 P507 从废 FCC 催化剂中回收稀土 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(9): 2651–2656.
- [15] 刘美荣, 周桂英, 温建康. P507–Cyanex272 协同萃取分离溶液中钴镍离子 [J]. 过程工程学报, 2012, 12(3): 415–419.
- [16] 张阳, 满瑞林, 王辉, 等. 用 P507 萃取分离钴及草酸反萃制备草酸钴 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(2): 317–322.
- [17] 钟盛华, 汪小强, 吕永康, 等. P507 分馏萃取分离钴镍的研究 [J]. 中国有色冶金, 2012, 2(1): 69–71.
- [18] 夏李斌, 谢法正, 王瑞祥. P507–Cyanex272 协同萃取分离回收废旧镍氢电池中镍钴金属新工艺研究 [J]. 中国有色冶金, 2011, 2(1): 67–69.
- [19] 朱屯. 萃取与离子交换 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005. 70–71.
- [20] 刘桂华, 李小斌, 张传福, 等. 镓的溶剂萃取 [J]. 稀有金属与硬质合金, 1998, 132(3): 48–51.
- [21] 赵经贵, 邢美君, 刘宏. 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯从盐酸溶液中萃取 Ga(III) 的机理 [J]. 应用化学, 1996, 13(1): 101–103.

## Extraction and Separation of Gallium Ion with Iron and Zinc Ions in Sulfuric Acid System with P507

ZHANG Kui-fang, LIU Zhi-qiang

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou, Guangdong 510650, China)

**Abstract:** Separation of Ga<sup>3+</sup> with Fe<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in sulfuric acid system by P507 was studied. The effects of feed acidity, extractant concentration, time, phase ratio and temperature on the extraction of Ga<sup>3+</sup> were examined. The isotherms of the extraction were plotted, and the separation scheme of washing Fe<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> by HCl and stripping Ga<sup>3+</sup> by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was designed by comparing the performances of three ions stripped by HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at different concentrations. The results show that with 40% (φ) P507 in sulphonated kerosene as extractant, the extraction rate of Ga<sup>3+</sup> reaches 98.48% in four-stage counter-current extraction under O/A ratio of 1:1 at 25 °C for 20 min, meanwhile, 19.56% Fe<sup>2+</sup> and 38.42% Zn<sup>2+</sup> are coextracted. Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> in loaded organic can be totally washed by 6 mol/L HCl in 3 times. Ga<sup>3+</sup> in loaded organic can be stripped using 100 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the stripping rate reaches 97.64% in four-stage counter-current stripping under O/A ratio of 4:1 at 25 °C for 10 min.

**Key words:** P507; sulfuric acid medium; gallium; iron; zinc; separation