

## 采用 HBL121 从锌置换渣高浓度硫酸浸出液中萃取回收镓

张魁芳, 曹佐英, 肖连生, 曾理, 张贵清, 李青刚

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

**摘要:** 针对现行的湿法炼锌渣中萃取镓工艺存在调酸复杂、添加络合剂成本高、有机相损失严重等弊端, 采用新型萃取剂 HBL121 从锌置换渣的高浓度硫酸浸出液中直接萃取镓, 考察料液酸度、萃取剂浓度、萃取温度、萃取时间和相比对萃取的影响以及 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度、反萃温度、反萃时间和反萃相比对反萃的影响, 分别绘制萃取平衡等温线和反萃平衡等温线, 并对萃取剂转型条件进行研究。结果表明: 以有机相组成为 40% HBL121(质量分数)+20%癸醇(体积分数)+磺化煤油作为萃取剂, 料液酸度为 108.67 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 其最佳萃取条件为萃取温度 25 °C、萃取时间 10 min、相比 O/A=1:1, 经过 4 级逆流萃取, 镓萃取率达到 98.14%。负载有机相用 200 g/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液可选择性反萃镓, 得到高纯度硫酸镓溶液, 其最佳反萃条件为反萃温度 25 °C、反萃时间 8 min、相比 O/A=4:1。经过 5 级逆流反萃, 反萃率可达到 99.18%。反萃镓后负载有机相再用 7 mol/L 盐酸溶液反萃共萃的铁并转型, 控制反萃温度 25 °C、反萃时间 2 min、O/A=1.5:1, 经过 3 级逆流反萃, 铁反萃率可达到 99.23%并完成转型, 萃取剂循环使用。

**关键词:** 镓; HBL121 萃取剂; 锌置换渣; 高浓度硫酸浸出液; 萃取; 反萃

中图分类号: TF843.1

文献标志码: A

## Extraction of gallium from high concentration sulfuric acid leaching solution of zinc replacing slag by HBL121

ZHANG Kui-fang, CAO Zuo-ying, XIAO Lian-sheng, ZENG Li, ZHANG Gui-qing, LI Qing-gang

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The extraction of gallium from high sulfuric acid leach solution of zinc replacing slag by a new extractant HBL121 was carried out based on the problems in the existing extracting process of gallium from zinc smelting slag in hydrometallurgy, such as complex acidity adjusting step, high complexing agent cost, and serious organic phase loss. The effects of feed acidity, extractant concentration, extraction temperature, extraction time and extraction phase ratio on the extraction, and the effects of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration, stripping temperature, stripping time and stripping phase ratio on the stripping of gallium were investigated. The isotherms of the extraction and stripping were plotted, and the conditions of extractant transformation were researched. The results show that with 40% HBL121 (mass fraction) and 20%(volume fraction) in sulphonated kerosene as extractant, the extraction rate of gallium from the solution with 108.67 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaches 98.14% in four-stage counter current extraction with O/A ratio of 1:1 at 25 °C for 10 min. Gallium in loaded organic phase can be selectively stripped using 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and the stripping rate reaches 99.18% in five-stage counter current stripping with O/A ratio of 4:1 at 25 °C for 8 min. After gallium stripping, the iron in loaded organic phase can be stripped using 7 mol/L HCl solution and the stripping rate of iron reaches 99.23% in three-stage counter current stripping with O/A ratio of 1.5:1 at 25 °C for 2 min. The extractant returns to extraction circularly.

**Key words:** gallium; HBL121 extractant; zinc replacing slag; high concentration sulfuric acid leaching liquor; extraction; stripping

镓属于稀散金属, 在地壳中的丰度很低, 是当代高新技术不可缺少的材料, 在航天、军事、工业、医药等领域具有广泛的应用, 主要以伴生矿床的形式存在, 铝土矿、铅锌矿和煤矿是常见的镓的伴生资源<sup>[1-2]</sup>。其中, 铅锌矿储量大, 同时锗的含量较高, 受到高度重视。

因为镓富集难度较大, 且受处理矿物所用工艺的制约, 因此, 国内外对镓的提取研究都投入了较多精力。镓的提取工艺主要为湿法工艺, 针对镓的湿法回收提取方法主要有电解法、离子交换法、树脂吸附法、萃取法、微乳液膜法和单宁法<sup>[3-5]</sup>等。其中, 电解法效率很低, 同时电解在过程中可能需要用到汞齐作为电极, 对人和环境伤害很大; 离子交换法与树脂吸附法由于工艺的限制, 需消耗大量的水, 增大排放, 同时成本高, 因此, 难以工业化; 微乳液法虽然能保证较高的镓萃取率和优良选择性, 但是制备稳定性强的微乳较为复杂, 很多条件仍需探索; 单宁是高分子材料, 其加入对后续的锌电积工艺产生很大负面影响。相比之下, 萃取法对设备要求较低、操作简单、同时能达到较高的镓回收率, 具有较广阔的前景。

目前, 湿法炼锌工艺已成为铅锌矿炼锌的主流工艺, 在湿法炼锌过程中, 铅锌矿中伴生的镓、锗稀散元素在中和沉淀环节进入渣中, 通过锌置换富集后, 镓、锗进入锌置换渣中进行回收。回收工艺如下: 锌置换渣通过酸浸出使得大部分镓、锗以及杂质元素铜、铁、锌以金属离子形式进入溶液中, 通过采用对镓、锗具有高选择性的萃取剂萃取回收其中的镓后, 萃余液提镓, 提镓后的溶液送往锌的电解工序回收其中的锌。因此, 为避免在锌电解过程引入氟离子、氯离子等的不利因素, 浸出过程采用硫酸进行。目前, 关于在硫酸酸性体系中萃取提镓的萃取剂的研究主要有中碱性萃取剂 N235、TBP 和正丙醇<sup>[6-11]</sup>, 普通酸性萃取剂如磷酸类萃取剂 P507、P204 以及羧酸类萃取剂 CA-100<sup>[12-16]</sup>, 酸性螯合类萃取剂 G8315<sup>[17-19]</sup>以及 P204 与 YW100 协萃体系<sup>[20-21]</sup>等。其中, 以 N235 或 TOA 萃取时, 由于浸出液中阴离子为  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  难以与镓离子形成配合物, 所以需额外加入络合剂如酒石酸、氯离子和硫氰酸铵等, 这不仅增加了工序的复杂程度和生产成本, 而且络合剂的加入对后续的锌回收电积工艺产生不利影响; 用 P507、P204 以及 CA-100 等萃取时, 其酸度较低, 在高酸度下难以电离, 故在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度超过 10 g/L 后萃取率很低, 为此需要在萃取前进行调酸处理, 目前主要的解决办法是通过加入 ZnO 调酸, 再进行萃取, 增加了中和剂的成本, 同时酸难以回用, 造成浪费; G8315 为北京矿冶研究院合成的

一种萃取剂, 对镓有较好的选择性, 但关于其用于高浓度酸的研究较少(一般研究的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度低于 50 g/L); P204 与 YW100 协萃体系对镓有很强的萃取能力, 但 YW100 的水溶性很大, 不利于回收, 需不断补加, 使用成本高, 同时对环境影响严重。

可以看出, 现有萃取剂针对高浓度硫酸浸出液中镓的萃取, 都需经过一定的预处理工序, 迄今为止, 还未发现关于高浓度硫酸浸出液中直接萃取镓的文献报道。因而有必要对高浓度硫酸浸出液中萃取镓进行深入研究, 开发出一条绿色工艺, 以满足萃取和冶炼等行业的需要。

本文作者采用新型萃取剂 HBL121 萃取镓, 以锌置换渣的高浓度硫酸浸出液( $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度高于 100 g/L) 为研究对象, 在高浓度硫酸下未经预处理工序, 直接萃取提镓。考察影响萃取、反萃和萃取剂转型的主要因素和条件, 并模拟多级试验, 对萃取回收镓进行系统研究, 取得了良好效果。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂与设备

1) 实验试剂: 萃取剂为 HBL121, 湖南宏邦新材料有限公司提供, 为一种新型苯基磷酸, 改质剂为癸醇, 稀释剂为磺化煤油。料液为国内某厂提供的锌置换渣的高浓度硫酸浸出液, 料液化学成分见表 1。

表 1 料液的化学成分

Table 1 Chemical components of feed solution (mass concentration, g/L)

$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ge	Ga	Zn	Fe	Cu
108.67	0.0038	0.2042	19.6425	2.088	4.2445

2) 实验设备: 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生产)、XSP 型电感耦合等离子光谱发射仪(Thermo Electron Corporation, USA)。

### 1.2 实验方法

1) 有机相的配制: 按所需体积比量取萃取剂和磺化煤油加入烧杯中, 充分搅拌混匀后备用。

2) 萃取实验: 先量取一定体积的料液于 125 mL 的分液漏斗中, 再量取所需体积已配制好的有机相, 加入装有水相的分液漏斗, 将分液漏斗置于恒温水浴振荡器中匀速振荡, 根据实验所要求的条件控制振荡

过程,振荡结束后,取出分液漏斗于萃取架上静置分相。分析萃余液中元素的浓度,并按式(1)计算萃取率  $E_1$ :

$$E_1 = \left(1 - \frac{\rho_{a1}V_{a1}}{\rho_{o1}V_{o1}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\rho_{a1}$  为萃余液的离子浓度, g/L;  $\rho_{o1}$  为料液的离子浓度, g/L;  $V_{a1}$  为萃余液体积, mL;  $V_{o1}$  为加入的料液体积, mL。

3) 反萃实验: 先量取一定体积的反萃剂溶液于 125 mL 分液漏斗中, 再量取所需体积的负载有机相, 加入装有水相的分液漏斗中, 置于恒温水浴振荡器中匀速振荡, 根据实验所要求的条件控制振荡过程, 振荡结束后, 取出分液漏斗于萃取架上静置分相。分析反萃液中元素的浓度, 并按式(2)计算反萃率  $E_2$ :

$$E_2 = \left(1 - \frac{\rho_{a2}V_{a2}}{\rho_{o2}V_{o2}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

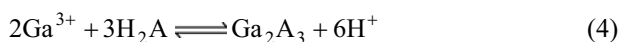
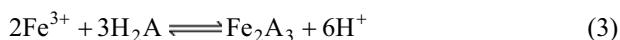
式中:  $\rho_{a2}$  为反萃液的离子浓度, g/L;  $\rho_{o2}$  为负载有机相的离子浓度, g/L;  $V_{a2}$  为反萃液体积, mL;  $V_{o2}$  为加入的负载有机相体积, mL。

4) 金属离子浓度测定: 水相中金属离子采用 XSP 型电感耦合等离子光谱发射仪(Thermo Electron Corporation, USA)测定, 有机相中的金属离子浓度根据水相中相应离子的浓度由差减法得到。

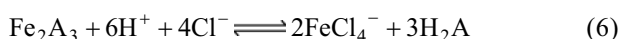
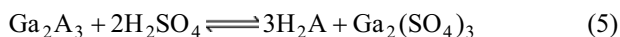
## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取与反萃原理

萃取过程反应原理如式(3)和(4)所示:



反萃过程反应原理如式(5)和(6)所示:



### 2.2 萃取结果与讨论

#### 2.2.1 料液酸度对金属离子萃取率的影响

用浓硫酸和氢氧化钠调节使得料液中硫酸浓度分别为 20、60、100、140 和 180 g/L。有机相为 40% (质量分数)HBL121+20% (体积分数)癸醇+磺化煤油。萃取条件如下: O/A=1:1, 萃取时间为 10 min, 萃取温度为 25 °C。研究料液硫酸浓度对各元素萃取率的影响, 结果图 1 所示。

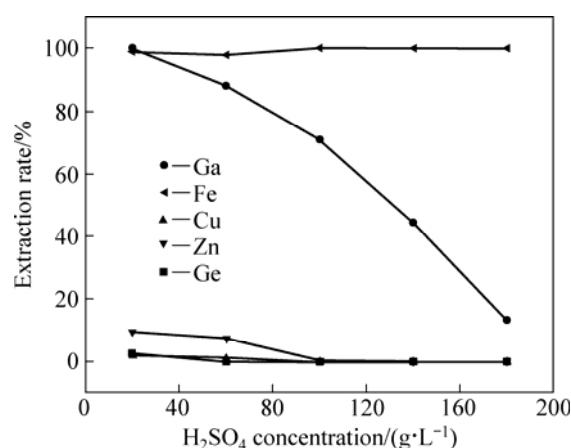


图 1 硫酸浓度对各元素萃取率的影响

Fig. 1 Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on extraction rates of elements

从图 1 中可以看出, 随着硫酸酸度的增加, Ga<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>和 Ge<sup>4+</sup>的萃取率均呈下降的趋势, 其中, Ga<sup>3+</sup>的下降趋势明显, Fe<sup>3+</sup>萃取率随酸度的提高变化不大, 基本维持在 100%。虽然酸度降低 Ga<sup>3+</sup>萃取率明显升高, 从这方面考虑调酸是必要的, 但是酸度降低使得 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>均同时进入有机相中, 给分离 Ga<sup>3+</sup>带来不便, 同时调酸增加了工序和成本。当料液酸度达到 100 g/L 以上时, Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>和 Ge<sup>4+</sup>基本不被萃取, 只有 Fe<sup>3+</sup>和 Ga<sup>3+</sup>被萃取, 因此, 在下面的实验中主要考虑 Fe<sup>3+</sup>和 Ga<sup>3+</sup>, 而本实验中料液酸度为 108.67 g/L, 综合考虑, 未进行调酸。

#### 2.2.2 癸醇浓度对镓和铁萃取率的影响

有机相: HBL121 的质量分数为 20%, 改质剂癸醇体积分数分别为 5%、10%、20%、30%、40%、50% 和 60%, 稀释剂均为磺化煤油。萃取条件: O/A=1:1, 萃取时间为 10 min, 萃取温度为 25 °C。研究癸醇浓度对镓和铁萃取率的影响, 结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 在开始阶段, 随着改质剂癸醇用量的增加, 镓和铁的萃取率均明显增加, 当其体积分超过 10%后, 镓和铁的萃取率均有所下降, 其中铁的萃取率下降趋势很缓慢, 而镓的萃取率下降趋势明显。可能原因是: 根据文献[22], 芳香基磷酸中芳香基的共轭效应使得其具有较强的吸电子作用, 从而使芳香基磷酸极性较强, 其酸性大于相似的烷基磷酸的酸性, 本实验中 HBL121 属于芳香基磷酸, 极性较强且容易相互结合形成键合作用, 而稀释剂磺化煤油属于非极性溶剂, HBL121 在其中溶解度较小, 开始阶段癸醇的加入有利于破坏 HBL121 之间的键合, 同时促进 HBL121 在煤油中的溶解, 因此, 萃取效果

明显变好。但极性癸醇过量后, 其也可与 HBL121 键合, 反而不利  $H^+$  的电离。由于 HBL121 对铁离子选择性很强, 所以, 影响并不明显, 但镓的萃取率急剧下降。综合考虑, 当 HBL121 质量分数为 20% 时, 选用癸醇体积分数为 10% 为宜。

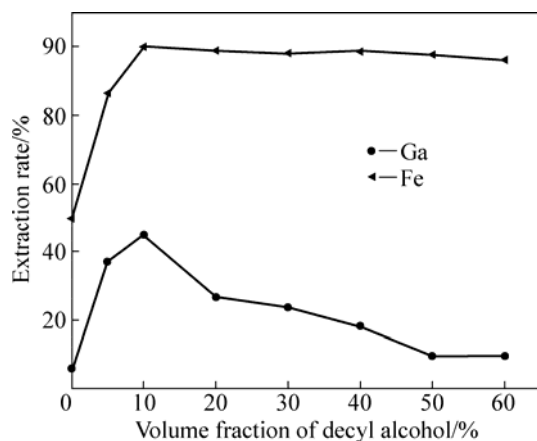


图2 癸醇浓度对镓和铁萃取率的影响

Fig. 2 Effect of decyl alcohol concentration on extraction rates of gallium and iron

### 2.2.3 萃取剂浓度对镓和铁萃取率的影响

固定癸醇与萃取剂的最佳比例, 研究萃取剂浓度对镓和铁萃取率的影响。有机相: HBL121 的质量分数分别为 10%、20%、30%、40% 和 50%, 对应改质剂癸醇的体积分数分别为 5%、10%、15%、20% 和 25%, 稀释剂均为碘化煤油。萃取条件: O/A=1:1, 萃取时间为 10 min, 萃取温度为 25 °C。在此条件下研究萃取剂浓度对镓和铁萃取率的影响, 结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 随着 HBL121 浓度的提高,

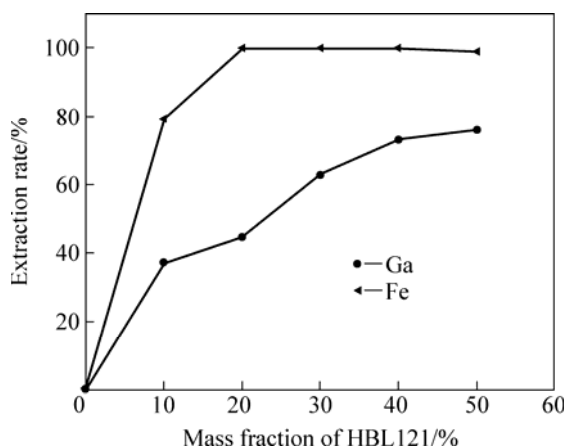


图3 萃取剂浓度对镓和铁萃取率的影响

Fig. 3 Effect of extractant concentration on extraction rates of gallium and iron

镓和铁的萃取率均逐渐增大, 当 HBL121 的浓度达到 20% 时, 铁的萃取率已接近 100%, 继续提高 HBL121 的浓度只对镓的萃取率提高有影响; 当 HBL121 浓度提高到 40% 时, 分相时间为 5 min 左右, 镓的萃取率为 73.3%。萃取剂浓度继续增大, 镓的萃取率提高趋势变缓, 且分相困难。当 HBL121 浓度为 50% 时, 分相时间需要 25 min, 萃取率较 40% 浓度时仅提高了 2.7%。可能原因是: 萃取剂浓度过高, 有机相粘稠, 两相接触不充分, 分相也不易进行。同时, 萃取剂浓度过高也可能导致有机相损失变大, 成本提高等问题, 综合考虑, 选择萃取剂浓度为 40% (质量分数) 为宜。

### 2.2.4 萃取时间对镓和铁萃取率的影响

有机相: HBL121 的质量分数为 40%, 改质剂癸醇的体积分数为 20%, 稀释剂为碘化煤油。萃取条件: O/A=1:1, 萃取温度为 25 °C, 萃取时间分别为 3、5、8、10 和 15 min。在此条件下研究萃取时间对镓和铁萃取率的影响, 结果如图 4 所示。

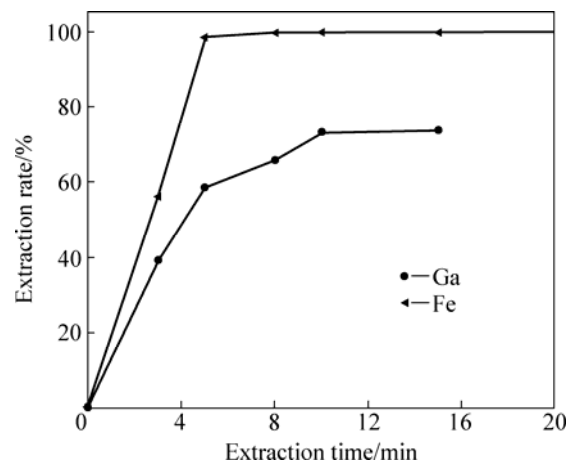


图4 萃取时间对镓和铁萃取率的影响

Fig. 4 Effect of extraction time on extraction rates of gallium and iron

从图 4 可以看出, 镓的萃取率随着萃取时间的延长而逐渐增大, 当萃取时间到达 10 min 时, 萃取率为 73.35%, 继续延长萃取时间, 对萃取影响不大; 而对于铁而言, 其萃取平衡时间较短, 在 4 min 已达到平衡, 萃取率接近 100%。为确保镓获得较高的萃取率, 选用萃取时间为 10 min, 镓与铁的萃取分离效果最好。

### 2.2.5 萃取温度对镓和铁萃取率的影响

有机相: HBL121 的质量分数为 40%, 改质剂癸醇的体积分数为 20%, 稀释剂为碘化煤油。萃取条件: O/A=1:1, 萃取时间为 10 min, 萃取温度分别为 15、25、35、45 和 55 °C, 在此条件下研究萃取温度对镓和铁萃取率的影响, 结果如图 5 所示。

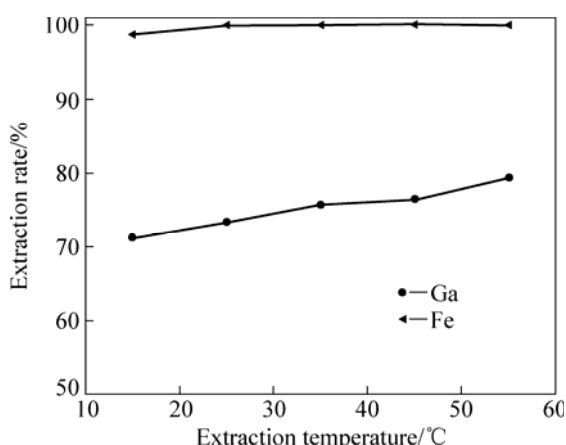


图5 萃取温度对镓和铁萃取率的影响

Fig. 5 Effect of extraction temperature on extraction rates of gallium and iron

从图5可以看出,对铁而言,温度从15℃增加到25℃的过程,萃取率有所增加,在25℃之后,均维持在100%左右,而镓随着萃取温度的升高,萃取率略有上升,但上升趋势并不明显,温度从15℃增加到55℃,萃取率仅增大了8.14%,说明升高温度有利于铁和镓的萃取但影响不大。综合考虑,选取室温作为萃取温度,即可保证较好的萃取效果,不需额外改变温度。

#### 2.2.6 萃取相对镓和铁的萃取率的影响

有机相: HBL121 的质量分数为40%, 改质剂癸醇的体积分数为20%, 稀释剂为碘化煤油。萃取条件: 萃取时间为10 min, 萃取温度为25℃, 萃取相比O/A分别为1:1、1:2、1:5、1:10和1:20。在此条件下研究萃取相对镓和铁萃取率的影响, 结果如图6所示。

从图6中可以看出,随着相比O/A的减小,镓和铁的萃取率明显降低,选择O/A=1:1,此时镓的单级萃取率最高,为73.35%。然而,在实际生产中,不仅要考虑单级萃取和分离效果,同时还应考虑尽可能提高萃取剂的利用率以及镓的富集,多采用逆流萃取方式。为此,根据改变相比的数据绘制了镓萃取平衡等温线,如图7所示。

由图7可知,依照逆流萃取原理,绘制McCabe-Thiele图,按照相比O/A=1:1操作线,绘制镓萃取的操作曲线,通过理论4级逆流萃取,水相中的镓浓度可降至0.003 g/L以下,镓萃取率达到98%以上,本实验中相比超过1:10后,有机相中镓浓度反而下降,主要原因是铁与HBL121的结合能力大于镓的,所以,随着相比的增加,铁会逐渐将有机相中镓置换。

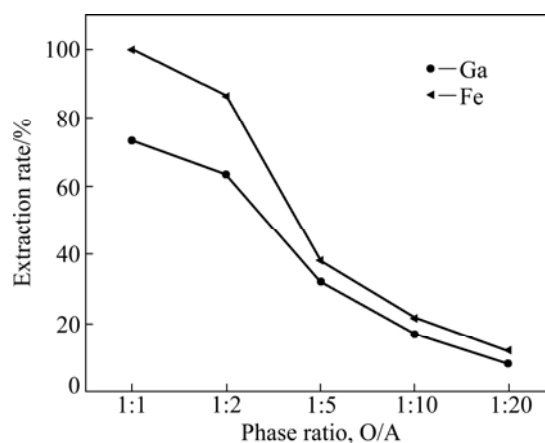


图6 萃取相对镓和铁的萃取率的影响

Fig. 6 Effect of phase ratio on extraction rates of gallium and iron

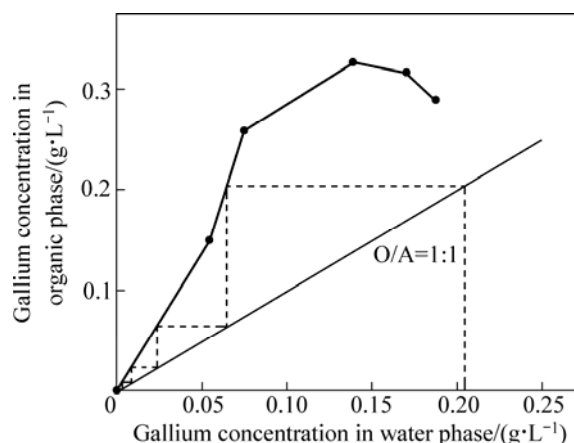


图7 镓的萃取平衡等温线

Fig. 7 Isotherm extraction curves of gallium

#### 2.2.7 模拟四级逆流萃取实验

用5支分液漏斗模拟四级逆流萃取实验,料液的化学成分如表1所列。有机相:质量分数为40%的HBL121+体积分数为20%的癸醇+碘化煤油。逆流萃取条件:萃取相比O/A=1:1,萃取时间为10 min,萃取温度为25℃,取A<sub>8</sub>排萃余液进行测定,结果见表2。

表2 A<sub>8</sub>排萃余液的化学成分

Table 2 Chemical components in raffinate of row A<sub>8</sub>

Element	Concentration in raffinate/(g·L <sup>-1</sup> )	Extraction rate/%
Ga	0.0038	98.14
Ge	0.0039	-2.63
Cu	4.2451	-0.01
Fe	0.003710	99.82
Zn	19.6384	0.0208

从表2中可以看出,经过四级逆流萃取,镓的萃取率为98.14%,铜、锗和锌不被萃取,同时铁的萃取率也高达99.82%。

## 2.3 反萃方案的确定

### 2.3.1 反萃剂的选择

萃取后的负载有机相中主要含有镓和铁,为此考虑反萃分离,主要思路如下。

1) 镓的氧化物为两性,在强碱性溶液下,可以以氧负离子形式溶于溶液中,而 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{OH}^-$ 生成沉淀,实现铁与镓分离的目的,考虑使用NaOH溶液作为反萃剂。经探索实验验证,使用NaOH溶液作为反萃剂,反萃过程出现严重乳化现象,难以实现分相,同时与生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮状沉淀一起夹杂。可能原因是,HBL121的酸性较强,加入NaOH溶液后,HBL121与NaOH迅速反应生成大量钠盐,导致亲水性增强,产生乳化。因此,可以基本排除NaOH作为反萃剂的可能性。

2) 根据萃取反应平衡反应式以及料液酸度对萃取率的影响可知,用高浓度 $\text{H}^+$ 可以将萃合物中的 $\text{Ga}^{3+}$ 置换下来,而 $\text{Fe}^{3+}$ 与萃取剂结合能力很强,在很强的硫酸酸度下萃取率仍有100%,为此,考虑采用较高浓度的硫酸溶液达到优先反萃镓的目的;负载有机相一般采用高浓度盐酸溶液进行反萃。

### 2.3.2 硫酸溶液对负载有机相的反萃效果

负载有机相:模拟四级逆流萃取过程中制备的负载有机相( $\text{A}_6\sim\text{A}_{18}$ ),镓含量0.2004 g/L,铁含量2.0843 g/L;水相:硫酸溶液浓度分别为150、200、250、300、350和400 g/L。反萃条件:相比 $\text{O}/\text{A}=1:1$ ,反萃温度为25℃,反萃时间为10 min。研究硫酸溶液的浓度对镓和铁反萃率的影响,结果如图8所示。

由图8可知:硫酸溶液作为反萃剂时,浓度在150~400 g/L的范围内铁的反萃率均很低,当硫酸浓度低于200 g/L时,铁不被反萃。而镓的反萃率随着硫酸浓度的提高明显增大,当硫酸浓度超过200 g/L后,反萃率基本均维持在90%以上,反萃效果很好。

### 2.3.3 盐酸溶液对负载有机相的反萃效果

负载有机相:模拟四级逆流萃取过程中制备的负载有机相( $\text{A}_6\sim\text{A}_{18}$ ),镓含量0.2004 g/L,铁含量2.0843 g/L;水相:盐酸溶液,浓度分别为4、5、6、7和8 mol/L。反萃条件:相比 $\text{O}/\text{A}=1:1$ ,反萃温度为25℃,反萃时间为10 min。研究盐酸溶液的浓度对镓和铁反萃率的影响如图9所示。

由图9可知:在盐酸反萃体系中,镓的反萃率随着盐酸浓度的增大逐渐减小,可能原因是:当盐酸

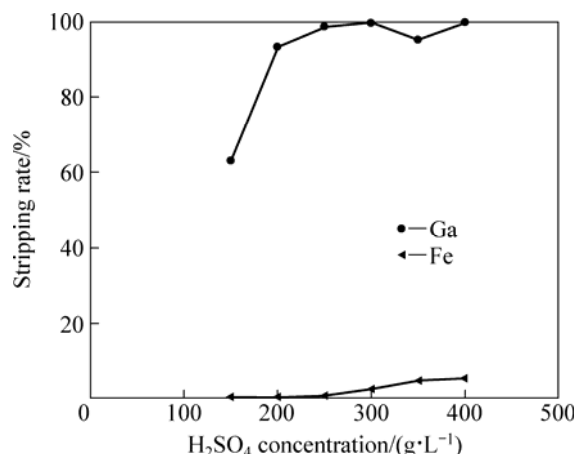


图8 硫酸溶液浓度对镓和铁反萃率的影响

Fig. 8 Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration on stripping rates of gallium and iron

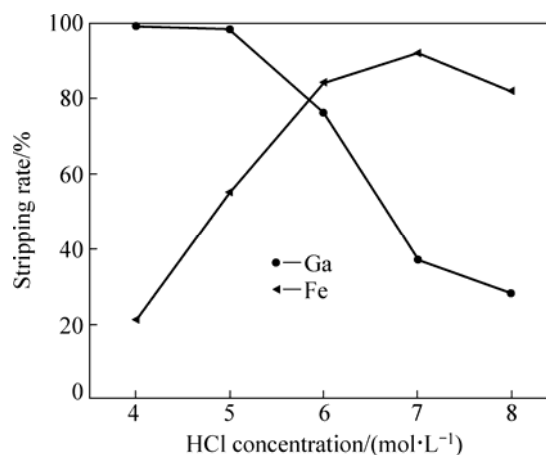


图9 盐酸溶液浓度对镓和铁反萃率的影响

Fig. 9 Effect of HCl concentration on stripping rates of gallium and iron

浓度为4 mol/L左右时, $\text{H}^+$ 浓度很高,使得其能置换有机相中的 $\text{Ga}^{3+}$ ,而随着盐酸浓度继续增大,高 $\text{H}^+$ 浓度虽然能抑制苯基磷酸类萃取剂HBL121中 $\text{H}^+$ 的电离,但此时氯离子浓度很高,根据文献[13],氯离子可与 $\text{Ga}^{3+}$ 络合形成中性分子,被磷酸类萃取剂中的P以中性萃取的形式萃取进入有机相中,所以,反萃率反而降低。铁的反萃率与随着盐酸浓度的提高逐渐增大,在盐酸浓度为7 mol/L左右时,其反萃率最大。

通过对硫酸溶液以及盐酸溶液对镓和铁的反萃性能研究可以确定:在较低的硫酸浓度下,可以保证 $\text{Ga}^{3+}$ 有很高的反萃率,而铁不被反萃,同时反萃镓后的有机相可以通过高浓度的盐酸溶液将铁反萃下来,之后有机相完成转型,可返回萃取环节。

综上所述,先用200 g/L硫酸溶液反萃有机相中

的  $\text{Ga}^{3+}$ , 然后用 7 mol/L 盐酸反萃负载有机相中的铁并完成转型。

## 2.4 反萃实验结果与讨论

### 2.4.1 反萃时间对镓和铁反萃率的影响

负载有机相: 模拟四级逆流萃取过程中制备的负载有机相( $A_6 \sim A_{18}$ ), 镓含量 0.2004 g/L, 铁含量 2.0843 g/L; 水相: 200 g/L 硫酸溶液。反萃条件:  $O/A=1:1$ , 反萃温度为 25 °C, 反萃时间分别为 2、5、8、10 和 15 min。研究反萃时间对镓和铁反萃率的影响, 结果如图 10 所示。

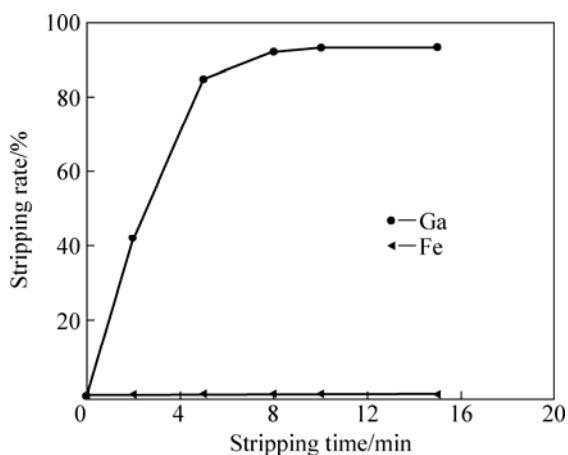


图 10 反萃时间对镓和铁反萃率的影响

Fig. 10 Effect of stripping time on stripping rates of gallium and iron

从图 10 可以看出, 随着反萃时间从 2 min 延长至 8 min, 镓反萃率逐渐从 42.08% 增大至 92.47%; 随后反萃时间继续延长, 镓反萃率基本维持在 92% 左右, 说明在 8 min 时, 反萃已达到平衡; 对铁而言, 反萃率均维持在 0 左右, 为此, 选择 8 min 作为最佳反萃时间。

### 2.4.2 反萃温度对镓和铁反萃率的影响

负载有机相: 模拟四级逆流萃取过程中制备的负载有机相( $A_6 \sim A_{18}$ ), 镓含量 0.2004 g/L, 铁含量 2.0843 g/L; 水相: 200 g/L 硫酸溶液。反萃条件:  $O/A=1:1$ , 反萃时间为 8 min, 反萃温度分别为 15、25、35、45 和 55 °C。研究反萃温度对镓和铁反萃率的影响, 结果如图 11 所示。

从图 11 可以看出, 当温度从 15 °C 升至 55 °C, 镓的反萃率呈下降趋势, 但下降趋势不明显; 同时铁的反萃率基本维持在 0 左右, 因此, 选择 25 °C 即室温作为反萃温度。

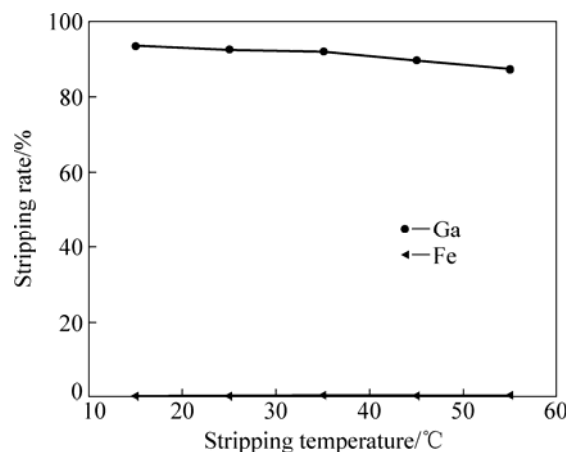


图 11 反萃温度对镓和铁反萃率的影响

Fig. 11 Effect of stripping temperature on stripping rates of gallium and iron

### 2.4.3 反萃相比对镓和铁反萃率的影响

负载有机相: 模拟四级逆流萃取过程中制备的负载有机相( $A_6 \sim A_{18}$ ), 镓含量 0.2004 g/L, 铁含量 2.0843 g/L; 水相: 200 g/L 硫酸溶液。反萃条件: 反萃温度为 25 °C, 反萃时间为 8 min, 反萃相比  $O/A$  分别为 1:1、3:1、5:1、10:1 和 20:1。研究反萃相比对镓和铁反萃率的影响, 结果如图 12 所示。

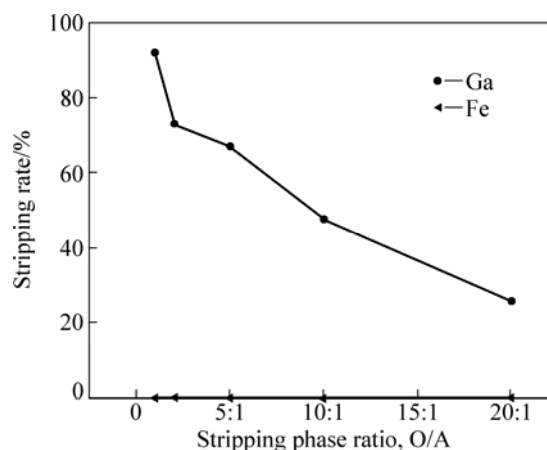


图 12 反萃相比对镓和铁反萃率的影响

Fig. 12 Effect of stripping phase ratio on stripping rates of gallium and iron

从图 12 中可以看出, 镓反萃率随着  $O/A$  的增大明显下降。选择  $O/A=1:1$ , 单级反萃率最高, 为 92.05%。然而, 在实际生产中, 考虑到镓的富集以及工业化, 采用逆流反萃方式。为此, 根据改变相比的数据绘制镓反萃平衡等温线, 如图 13 所示。

依照逆流萃取原理, 绘制 McCabe-Thiele 图, 按

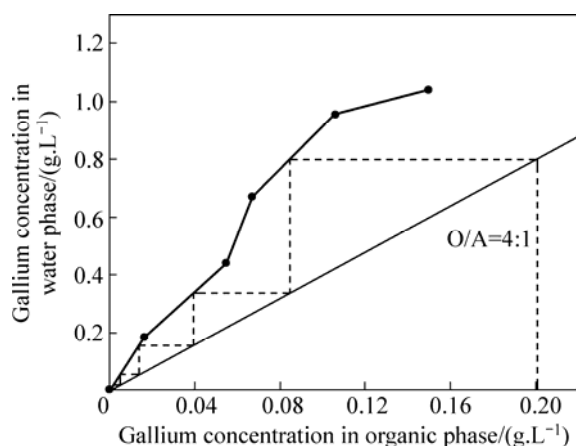


图 13 镓的反萃平衡等温线

Fig. 13 Isotherm stripping curve of gallium

照相比 O/A=4:1 操作线, 绘制镓反萃的操作曲线, 从图 13 可以看出, 通过理论级数 5 级逆流反萃, 负载有机相中的镓浓度可降至 0.002 g/L, 即镓反萃率达到 99% 以上。

#### 2.4.4 模拟五级逆流反萃

用 6 支分液漏斗模拟五级逆流反萃实验。负载有机相: 模拟四级逆流萃取过程中制备的负载有机相 (A<sub>6</sub>~A<sub>18</sub>), 镓含量 0.2004 g/L, 铁含量 2.0843 g/L; 水相: 200 g/L 硫酸溶液。反萃条件: 反萃温度为 25 °C, 反萃时间为 8 min, O/A=4:1, 在第 8 排逆流过程开始达到稳定, 其反萃液成分如表 3 所列。

表 3 A<sub>8</sub> 排反萃液的成分

Table 3 Components in stripping liquor of row A<sub>8</sub>

Element	Concentration in stripping liquor / (mg·L <sup>-1</sup> )	Stripping rate / %
Ga	795.04	99.18
Fe	1.664	0.02

从表 3 中可以看出, 经过五级逆流反萃, 镓的反萃率为 99.18%, 而铁的反萃率仅为 0.02%, 说明 200 g/L 的硫酸溶液可以选择性反萃镓, 而使铁留在有机相中。

## 2.5 反萃铁及萃取剂转型

根据前面的分析, 本实验用硫酸溶液选择性反萃镓后的负载有机相含有仍含有 Fe<sup>3+</sup>, 一般采用盐酸溶液洗铁, 之前盐酸溶液的反萃实验显示用 7 mol/L 的

盐酸进行反萃取, 铁反萃率最高。为此, 用 7 mol/L 的盐酸溶液将 Fe<sup>3+</sup> 完全反萃下来后, 有机相可完成转型并返回萃取使用。

#### 2.5.1 反萃铁等温线的绘制

负载有机相: 反萃镓后有机相铁含量为 2.0839 g/L; 水相: 7 mol/L 盐酸溶液。反萃条件: O/A=1:1, 反萃时间为 2 min, 反萃温度为 25 °C。通过改变相比法绘制铁的反萃平衡等温线, 如图 14 所示。图 14 中, 从左至右相比 O/A 分别为 1:1、2:1、5:1 和 10:1。

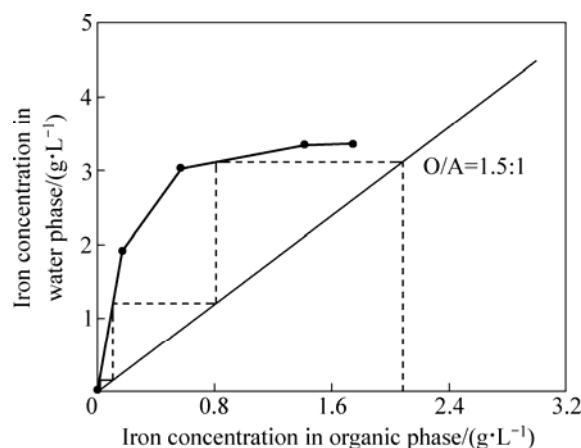


图 14 铁的反萃平衡等温线

Fig. 14 Isotherm stripping curve of iron

依照逆流萃取原理, 绘制 McCabe-Thiele 图, 按照相比 O/A=1.5:1 的操作线, 绘制铁反萃的操作曲线, 结果见图 14。从图 14 可以看出, 经过理论级数 3 级逆流反萃, 负载有机相中铁含量降至 0.02 g/L, 反萃率可达到 99% 以上, 反萃铁后有机返回萃取使用。

#### 2.5.2 模拟三级逆流反萃铁实验结果

用 4 支分液漏斗模拟三级逆流反萃实验。负载有机相: 反萃镓后有机相铁含量为 2.0839 g/L; 水相: 7 mol/L 盐酸溶液。反萃条件: 反萃温度为 25 °C, 反萃时间为 2 min, O/A=1.5:1, 在第 5 排逆流过程达到稳定, 其反萃液成分如表 4 所列。

表 4 A<sub>5</sub> 排反萃液的成分

Table 4 Components in stripping liquor of row A<sub>5</sub>

Element	Concentration in stripping liquor / (g·L <sup>-1</sup> )	Stripping rate / %
Fe	3.1019	99.23

从表 4 中可以看出, 经过三级逆流反萃, 铁的反萃率可达到 99.23%。



### 3 结论

1) HBL121 在高浓度硫酸中可直接萃镓, 但共萃了大量的  $\text{Fe}^{3+}$ , 其他杂质离子基本被不萃取。

2) 有机相组成为 40%(质量分数)+20%(体积分数) 癸醇+磺化煤油, 经过四级逆流萃取, 镓的萃取率为 98.14%,  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  不被萃取, 同时铁的萃取率也高达 99.82%。负载有机相用 200 g/L 硫酸可以选择性地反萃镓, 而铁保留在有机相中。

3) 用 200 g/L 的硫酸溶液选择性反萃镓得到高纯度硫酸镓溶液, 而铁保留在有机相中, 经过五级逆流反萃, 镓的反萃率为 99.18%, 而铁的反萃率仅为 0.02%。反萃镓后有机相用 7 mol/L 盐酸溶液反萃铁并转型, 经过三级逆流反萃, 铁的反萃率可达到 99.23%。

### REFERENCES

- [1] 翟秀静, 吕子剑. 镓冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 34-40.  
ZHAH Xiu-jing, LÜ Zi-jian. Gallium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 34-40.
- [2] 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: 192-204.  
ZHAH Xiu-jing, ZHOU Ya-guang. Scarc metal[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2008: 192-204.
- [3] 常连举. 单宁络合提取稀有金属锗镓的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2010: 33-46.  
CHANG Lian-ju. Study on extraction of rare metal Ge and Ga by complexation of tannic[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2010: 33-46.
- [4] 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.  
ZHAO Xi-dan, LU Yan-min, YANG Yan-zhao. Study on the extraction of gallium by micro-emulsions[J]. Journal of Shandong University: Natural Science, 2010, 45(9): 109-112.
- [5] 侯静. 含镓生铁电解法分离实验研究[D]. 成都: 西华大学, 2011: 39-45.  
HOU Jing. The experimental study of contain gallium pig iron electrolysis separation[D]. Chengdu: Xihua University, 2011: 39-45.
- [6] 普世坤, 严云南, 兰尧中. 从镓-锗精矿中回收镓的试验研究[J]. 湿法冶金, 2012, 31(5): 300-302.  
PU Shi-kun, YAN Yun-nan, LAN Yao-zhong. Experimental study on recovery of gallium from gallium-germanium concentrate[J]. Hydrometallurgy of China, 2012, 31(5): 300-302.
- [7] 程华月, 陈少纯, 邹家炎. 从铅锌冶炼炉渣中回收镓的工艺方案研究及可行性分析[J]. 矿冶, 2007, 16(3): 58-61.  
CHENG Hua-yue, CHEN Shao-chun, ZOU Jia-yan. Study and feasibility analysis on the Ga recovery process from the slag of lead and zinc smelter[J]. Mining & Metallurgy, 2007, 16(3): 58-61.
- [8] 王生军. 电炉法生产黄磷电尘灰中稀散元素镓的提取[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009: 42-50.  
WANG Sheng-jun. The extraction of scattered elements gallium in electric dust made by the production of yellow phosphorus by electric furnace[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2009: 42-50.
- [9] 刘建, 闫英桃, 赖昆荣. 用 TBP 从高浓度盐酸溶液中萃取分离镓[J]. 湿法冶金, 2002, 21(4): 188-194.  
LIU Jian, YAN Ying-tao, LAI Kun-rong. Extraction and separation of gallium from high concentration HCl solution with tributyl phosphate (TBP)[J]. Hydrometallurgy of China, 2002, 21(4): 188-194.
- [10] 冯雅丽, 王宏杰, 李浩然, 杜竹玮. 采用熟化-浸出-萃取法从黄磷电炉电尘浆中提取镓[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(1): 86-91.  
FENG Ya-li, WANG Hong-jie, LI Hao-ran, DU Zhu-wei. Recovery gallium from phosphorus industry flue dust using process of curing-leaching-extracting[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2008, 39(1): 86-91.
- [11] 李玉玲, 司学芝, 刘东, 马万山. 罗丹明 B-1-正丙醇-氯化钠体系析相萃取分离和富集镓(III)[J]. 冶金分析, 2012, 32(3): 77-79.  
LI Yu-ling, SI Xue-zhi, LIU Dong, MA Wan-shan. Study on extraction and enrichment of gallium (III) by phase separation with rhodamine B-1-propanol-sodium chloride system[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(3): 77-79.
- [12] 刘志宏, 张登凯, 李玉虎, 李启厚, 艾佩. 海绵铁中提取镓的研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2005(3): 33-35.  
LIU Zhi-hong, ZHANG Deng-kai, LI Yu-hu, LI Qi-hou, AI Kan. Study on comprehensive recovery of gallium from sponge iron[J]. Nonferrous Metals: Smelting Part, 2005(3): 33-35.
- [13] 刘桂华, 李小斌, 张传福, 欧阳育良. 镓的溶剂萃取[J]. 稀有金属与硬质合金, 1998, 132: 48-51.  
LIU Gui-hua, LI Xiao-bin, ZHANG Chuan-fu, OUYANG Yu-liang. Solvent extraction of gallium[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1998, 132: 48-51.
- [14] 范树娟. 稀土元素与稀有金属镓铟的溶剂萃取研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012: 39-46.  
FAN Shu-juan. Studies of solvent extraction behavior of rare earth elements, gallium and indium[D]. Changchun: Jilin University, 2012: 39-46.
- [15] 石毓英, 秦光荣. P507 萃取色谱法分离镓、铟及其测定[J]. 分析测试通报, 1985, 4(1): 34-38.

- SHI Liu-ying, QIN Guang-rong. Extraction chromatography separating gallium, indium by P507 and determination[J]. Analysis of the Test Report, 1985, 4(1): 34-38.
- [16] 王秀艳, 王雨东, 金文旭. 在硫酸介质中仲壬基苯氧基乙酸萃取镓(III)的机制研究[J]. 吉林师范大学学报: 自然科学版, 2007(4): 35-37.
- WANG Xiu-yan, WANG Yu-dong, JIN Wen-xu. Extraction behavior and mechanism of gallium (III) with sec-nonylphenoxy acetic acid from sulphate media[J]. Journal of Jilin Normal University: Natural Science Edition, 2007(4): 35-37.
- [17] 林江顺, 王海北, 高颖剑, 赵磊, 张磊. 一种新镓锗萃取剂的研制与应用[J]. 有色金属, 2009, 61(2): 84-87.
- LIN Jiang-shun, WANG Hai-bei, GAO Yin-jian, ZHAO Lei, ZHANG Lei. Preparation and application of a novel extractant for Ga and Ge[J]. Nonferrous Metals, 2009, 61(2): 84-87.
- [18] 蒋应平, 赵磊, 王海北, 蒋训雄. 从高压浸出镓锗液中回收镓锗的试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2012, 30(6): 25-27.
- JIANG Ying-ping, ZHAO Lei, WANG Hai-bei, JIANG Xun-xiong. Experimental study on recovering gallium and germanium from gallium and germanium-leaching solution at high-pressure[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2012, 30(6): 25-27.
- [19] 王海北, 林江顺, 王春, 张磊, 刘三平. 新型镓锗萃取剂 G315 的应用研究[J]. 广东有色金属学报, 2005, 15(1): 8-11.
- WANG Hai-bei, LIN Jiang-shun, WANG Chun, ZHANG Lei, LIU San-ping. Study on application of a new extractant G315 for gallium and germanium[J]. Journal of Guangdong Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 8-11.
- [20] 肖华利. 从萃铟余液中回收镓的工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2003, 31(2): 5-7.
- XIAO Hua-li. Study of Ga recovery technology from In raffinate[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2003, 31(2): 5-7.
- [21] 田润苍. 硫酸介质中协同萃取镓和锗的研究[J]. 广东有色金属学报, 1991, 1(1): 20-25.
- TIAN Run-cang. Synergistic extraction of gallium and germanium in sulfuric acid system[J]. The Guangdong Journal of Nonferrous Metals, 1991, 1(1): 20-25.
- [22] 朱屯. 萃取与离子交换[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 15-16.
- ZHU Tun. Extraction and ion exchange[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 15-16.

(编辑 陈卫萍)