

新型萃取剂 YORS 萃取 Zn(II)-NH₃ 配合物体系中的锌

何 静, 黄 玲, 陈永明, 唐漠堂, 金胜明, 冯瑞珠, 吴胜男

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 为有效地富集低品位氧化锌矿氨浸液中的锌离子, 使用新型萃取剂 2-乙酰基-3-氧代-二硫代丁酸-十四烷基酯(YORS)从 Zn(II)-NH₃ 配合物体系中萃取锌。研究结果表明: 在有机相组成 50%YORS+45%H(稀释剂)+5%P(添加剂)、相比 $V(A)/V(O)=2:1$ 、温度 298.15 K、振荡时间 5 min、总氨浓度 2 mol/L、水相初始 pH 9~11 的最优条件下, 锌的平均萃取率达 97%以上, 分配比 $D_{ex}=41.74$ 。对萃取剂和负载有机相进行红外光谱和紫外光谱分析, 得到萃取剂和萃合物的分子结构, 并证实锌在萃取过程中与游离态 Zn²⁺作用生成配合物, NH₃ 未被萃取。

关键词: 氧化锌矿; Zn(II)-NH₃ 体系; 溶剂萃取; 2-乙酰基-3-氧代-二硫代丁酸-十四烷基酯

中图分类号: TF804.2 文献标志码: A

Solvent extraction of zinc from Zn(II)-NH₃ complex system by new extractant YORS

HE Jing, HUANG Ling, CHEN Yong-ming, TANG Mo-tang,
JIN Sheng-ming, FENG Rui-zhu, WU Sheng-nan

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to enrich the zinc concentration in ammoniacal leaching solution of low grade of zinc oxide ores, 2-acetyl-3-oxo-dithiobutyric acid-myristyl ester, a new extractant, named as YORS, was used to extract zinc ion from Zn(II)-NH₃ solutions. The results show that the average extraction ratio of zinc is larger than 97% and the distribution ratio of zinc can reach 41.74 under the following optimum conditions: organic phase composition 50%YORS+45%H (diluent)+5%P (additive), phase ratio $V(A)/V(O)=2:1$, temperature 298.15 K, agitation time 5 min, total ammonium concentration 2 mol/L, initial pH value 9~11. YORS extractant and loaded organic phase was characterized by FTIR and UV spectra to determine their molecular structures, respectively. It is demonstrated that the β -diketone of YORS reacts with free bivalent zinc ion to form coordination compound during zinc solvent extraction, but zinc ammine complexes are not co-extracted.

Key words: zinc oxide ores; Zn(II)-NH₃ system; solvent extraction; 2-acetyl-3-oxo-dithiobutyric acid-myristyl ester

随着硫化锌矿资源的日益贫乏, 氧化锌矿等非传统炼锌资源愈发受到关注和重视。我国氧化锌矿资源丰富, 但具有矿石易碎、泥质含量高、极易过磨、组成复杂的共性, 选矿工艺复杂, 药剂耗量大, 选别指标低, 锌的回收率为 68%~78%, 氧化锌精矿品位也仅

有 35%~40%, 且 Si、Ca、Mg 和 Fe 等杂质含量较高^[1~4]。目前, 氧化锌矿的冶金处理工艺有还原挥发富集法、硫酸浸出和氨法浸出 3 类。还原挥发富集仅适合于品位大于 10% 的氧化矿, 其能耗高、烟尘多、环境污染严重及锌回收率低; 硫酸浸出工艺则存在选择性差、

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2006BA02B04-4-2); 国家自然基金资助项目(50674104)

收稿日期: 2010-04-08; 修订日期: 2010-07-27

通信作者: 何 静, 副教授; 电话: 0731-88830470; E-mail: he6213@163.com

酸耗高和净化除杂困难等难题。因此,氨法处理炼锌工艺得到广泛重视和深入研究^[5~12]。作者认为研究氨法处理低品位氧化锌矿是解决我国锌资源紧缺、实现可持续发展的一条重要途径。

实现氨法处理低品位氧化锌矿工业化应用的关键在于从Zn(II)-NH₃配合物溶液中有效地提取金属锌,同时实现浸出剂的再生。由于氧化锌原矿品位低,氨浸液中锌离子浓度不能满足电积工艺的要求,而溶剂萃取是富集和提高锌离子浓度的有效手段之一。ALGUACIL等^[13~15]、RAO等^[16]、MICKLER等^[17]、SENGUPTA等^[18]、FU等^[19]及OLIVA等^[20]研究了用 β -双酮类物质(如LIX54, LIX84I, Hostarex DK-16)从NH₃-(NH₄)₂SO₄溶液中萃取锌。结果表明,锌的萃取是通过游离态Zn²⁺离子与 β -双酮作用形成配合物,而[Zn(NH₃)_i]²⁺(i=1~4)配合物却不被萃取。因此,锌的萃取过程也可实现氨性浸出剂的再生,萃余液直接返回氨浸工序,负载有机相采用硫酸反萃得到高浓度硫酸锌溶液,通过传统电积工序即可得到电锌。但当使用上述 β -双酮类萃取剂时,锌的萃取率开始均随水相初始pH值的上升而增高,当pH=7.5~8.0时,锌的萃取率达到最高值后又不断下降。由于锌氨性浸出液的初始pH值一般为10~12,锌的氨性浸出和溶剂萃取难以直接匹配,必须增加调节浸出液pH值的工序。OLIVA等^[20]使用1-苯基-3-羟基-4-十二烷基二硫代羧酸酯-5-吡唑啉酮从NH₃-(NH₄)₂SO₄溶液中萃取锌,在较宽的pH值范围内(pH=8~12)萃锌率均达95%左右,应用该萃取剂可实现氨性浸出和溶剂萃取的优化衔接,但其仅对萃取率与pH值关系以及微酸性条件下的萃取剂浓度对分配比的影响进行了初步的研究。为此,本文作者以一种吡唑啉酮二硫代羧酸酯类衍生物为原料,合成一种高效的新型萃取剂——2-乙酰基-3-氧代-二硫代丁酸-十四烷基酯,研究萃取体系、水相组成、萃取剂浓度、温度、振荡时间和相比对萃锌率的影响;采用红外光谱和紫外光谱技术对萃取剂和负载有机相的分子结构进行表征,揭示该萃取剂从

Zn(II)-NH₃配合物溶液中萃取锌的机理。

1 实验

1.1 原料及试剂

Zn(II)-NH₃配合物水溶液采用分析纯氧化锌、氨水分别与硫酸铵、氯化铵或碳酸铵配制而成,锌的浓度约为0.09 mol/L。新型萃取剂是以乙酰丙酮、二硫化碳、溴代十四烷为原料合成的2-乙酰基-3-氧代-二硫代丁酸-十四烷基酯(YORS),其化学结构式具有 β -双酮结构,如图1所示,相关物理性质列于表1。通过恒温错流实验测得其萃锌饱和容量为19.932 g/L。

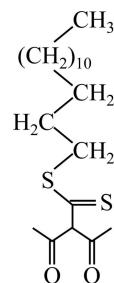


图1 新型萃取剂2-乙酰基-3-氧代-二硫代丁酸-十四烷基酯的分子结构

Fig.1 Molecular structure of new extractant 2-acetyl-3-oxo-dithiobutyric acid-myristyl ester

1.2 实验方法

按一定的有机相组成量取新型萃取剂YORS、稀释剂H和少量的添加剂P混合组成萃锌剂,在相比一定的条件下,将其与Zn(II)-NH₃配合物溶液一起加入梨形分液漏斗,置于恒温水浴振荡器中进行单级振荡萃取。达到反应时间后,取出分液漏斗静置2 min后进行两相分离。萃余液采用EDTA滴定法和WFX-210型原子吸收分光光度计分析其中锌含量并计算萃锌率,负载有机相和新型萃取剂YORS则分别采用Nicolet 6700型FTIR光谱仪和Shimadzu UV-2450紫外分光光度计进行测定。

表1 新型萃取剂2-乙酰基-3-氧代-二硫代丁酸-十四烷基酯的物理性质

Table 1 Physical properties of new extractant 2-acetyl-3-oxo-dithiobutyric acid-myristyl ester

| Relative molecular mass | Density/(kg·m ⁻³) | Phase state (Room temperature) | Stability | Note |
|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--|---|
| 345~429 | 1 200~1 300 | Orange liquid | Easily decomposing under light or high temperature | Water content controlled by dehydration process |

2 基本原理

新型萃取剂YORS具有 β -双酮结构, 容易互变异构为烯醇式, 其OH基中的H可和金属离子互换生成配合物。该萃取剂从Zn(II)-NH₃配合物体系萃取锌的反应如式(1)所示:



当萃取反应达到化学平衡时, 其平衡常数 K_{ex} 可表示

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ZnR}_2]_o \cdot [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{aq}} \cdot [\text{HR}]_o^2} \quad (2)$$

水相中同时存在Zn²⁺与NH₃、OH⁻的配合反应以及与H₂O的水合反应, 根据质量守恒定律, 水相中锌的总浓度[Zn]_T为

$$\begin{aligned} [\text{Zn}]_T &= [\text{Zn}^{2+}] + \sum_{i=1}^4 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_i^{2+}] + \sum_{j=1}^4 [\text{Zn}(\text{OH})_j^{2-j}] + \\ &[\text{HZnO}_2^-] + [\text{ZnO}_2^{2-}] = [\text{Zn}^{2+}] \cdot K \end{aligned} \quad (3)$$

依据分配比 D_{ex} 的定义, 有

$$D_{\text{ex}} = \frac{[\text{ZnR}_2]_o}{[\text{Zn}]_T} \quad (4)$$

将式(3)代入式(4)得

$$D_{\text{ex}} = \frac{K_{\text{ex}} \cdot [\text{HR}]_o}{K[\text{H}^+]^2} \quad (5)$$

式中: [HR]_o和[ZnR₂]_o分别为有机相中萃取剂和萃合物的浓度; [Zn²⁺]_{aq}和[H⁺]分别为水相中游离Zn²⁺和H⁺离子的浓度; [Zn]_T为水相中锌的总浓度; K为与水相组成相关的系数, 当水相组成不变时, K为常数。

由式(5)可知, 水相组成、萃取剂浓度和温度等因素均影响锌的萃取。

3 结果及讨论

3.1 萃取条件试验

3.1.1 萃取体系的选择

在相比 $V(A)/V(O)=1:1$ 、温度为298.15 K、振荡时间为10 min、总氨浓度为2 mol/L和水相初始pH值为9的条件下, 考察不同萃取体系中萃取剂浓度对萃锌过程的影响, 结果如图2所示。结果表明: 3种萃取

体系表现出相似的萃锌规律, 即萃锌率均随着有机相中YORS浓度的增加而显著上升; 且Zn(II)-NH₃-(NH₄)₂SO₄-H₂O体系中萃锌率的上升速度最快, 而Zn(II)-NH₃-(NH₄)₂CO₃-H₂O体系中萃锌率则增加最慢。如在Zn(II)-NH₃-(NH₄)₂SO₄-H₂O体系中, 当[YORS]_o=50%时, 萃锌率高达87.1%, 其他两个体系若要达到相同的萃锌率, 则[YORS]_o>80%。由此可知, 新型萃取剂YORS在Zn(II)-NH₃-(NH₄)₂SO₄-H₂O体系中萃锌的效果最佳, 后续萃取条件试验均在该配合物体系进行。

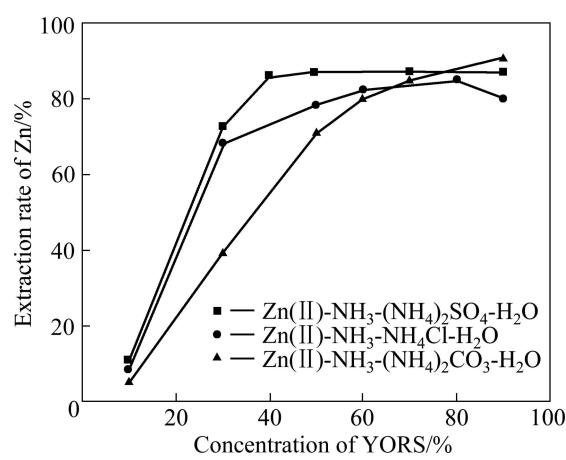


图2 不同萃取体系中萃取剂浓度对萃锌率的影响

Fig.2 Effect of concentration of extractant in different extraction systems on extraction rate of zinc

3.1.2 水相组成的影响

在有机相组成为50%YORS+45%H+5%P、相比 $V(A)/V(O)=1:1$ 、温度为298.15 K、振荡时间为10 min的条件下, 考察水相中总氨浓度以及水相初始pH值对萃锌过程的影响, 结果分别如图3和4所示。

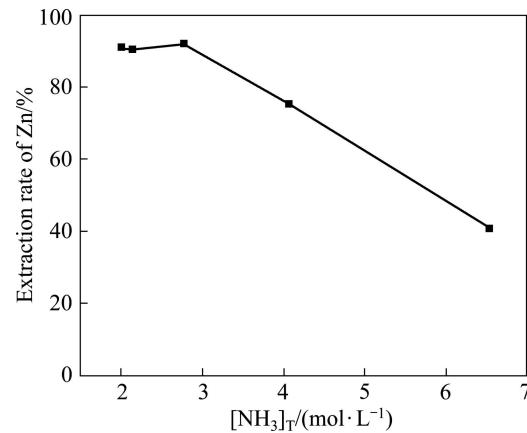


图3 总氨浓度对萃锌率的影响

Fig.3 Effect of total ammonia concentration on extraction rate of zinc

由图3可知,当总氨浓度为2~3 mol/L时内,萃锌率皆可维持在90%以上;但当总氨浓度继续升高时,锌的萃取率开始急剧下降。这是由于当总氨浓度增加时,水相中游离氨浓度也会增加,使得锌的萃取分配比 D_{ex} 显著减小。由此确定最佳总氨浓度为2 mol/L。

由图4可知,当水相初始pH值为9~11时,萃锌率均可维持在90%左右;当水相初始pH值低于8时,因萃取剂中的C=S键会在萃取过程发生断裂而分解,从而影响萃锌能力;当初始pH值高于11时,水相中游离NH₃浓度增大,同样导致锌的萃取分配比 D_{ex} 降低,不利于锌的萃取。由此可知,水相初始pH值保持在9~11较为适宜。

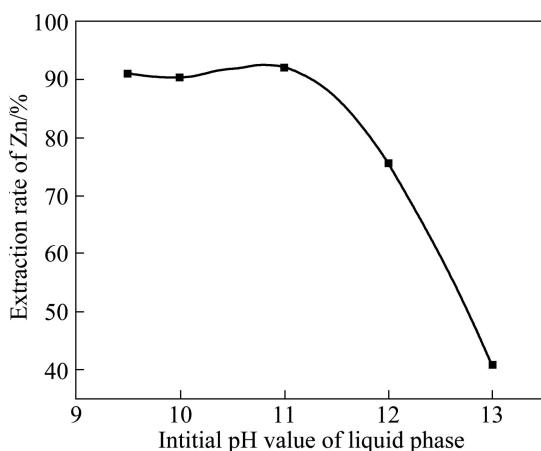


图4 水相初始pH值对萃锌率的影响

Fig.4 Effect of initial pH value on extraction rate of zinc

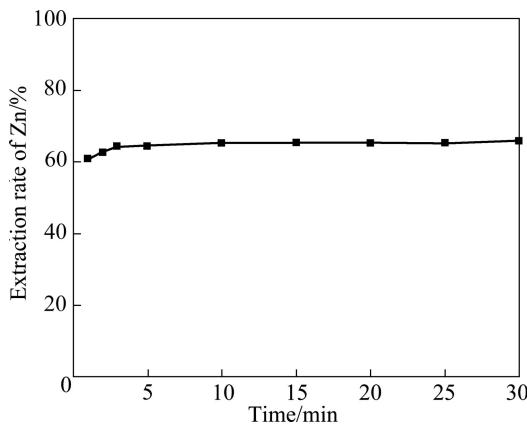


图5 振荡时间对萃锌率的影响

Fig.5 Effect of agitation time on extraction rate of zinc

3.1.3 振荡时间的影响

在有机相组成为25%YORS+70%H+5%P、相比 $V(A)/V(O)=1:1$ 、温度为298.15 K、总氨浓度为2 mol/L和水相初始pH值为9的条件下,考察振荡时间对萃锌过程的影响,其结果如图5所示。由图5可知,锌

的萃取反应非常迅速,5 min后萃锌率即可达到64.28%,此后继续延长振荡时间,萃锌率基本保持恒定。由此确定最佳振荡时间为5 min。

3.1.4 萃取剂浓度的影响

在相比 $V(A)/V(O)=1:1$ 、温度为298.15 K、振荡时间为5 min、总氨浓度为2 mol/L和水相初始pH值为9的条件下,考察萃取剂浓度对萃锌过程的影响,其结果如图6所示。由 D_{ex} 的表达式可知,增加萃取剂的浓度,可大大提高锌萃取的分配比。这也在图5中得到了验证。当有机相中萃取剂YORS的浓度由10%增加到50%时,萃锌率随之由10.06%上升到90%;此后继续增加萃取剂YORS的浓度,有机相的黏度不断增加,两相传质和分离困难,萃锌率下降。因此,选取萃取剂YORS的最佳浓度为50%。

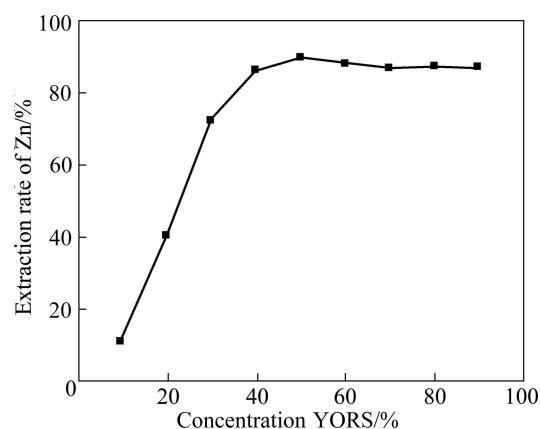


图6 萃取剂浓度对萃锌率的影响

Fig.6 Effect of extractant concentration on extraction rate of zinc

3.1.5 温度的影响

在有机相组成为50%YORS+45%H+5%P、相比 $V(A)/V(O)=1:1$ 、振荡时间为5 min、总氨浓度为2 mol/L和水相初始pH值为9的条件下,考察温度对萃锌过程的影响,其结果如图7所示。由图7可知,当温度高于303 K时,萃锌率随着温度的提高而不断降低,这主要是因为YORS对锌的萃取反应属于放热反应,温度的提高导致萃取平衡常数 K_{ex} 和分配比 D_{ex} 不断降低;但温度过低时,有机相黏度很大,两相传质和分离困难,也不利于萃锌反应的进行,由此确定萃取温度为298.15 K。

3.1.6 相比的影响

在有机相组成为50%YORS+45%H+5%P、温度为298.15 K、振荡时间为5 min、总氨浓度为2 mol/L和水相初始pH值为9的条件下,考察相比对萃锌过程的影响,其结果如图8所示。由图8可知,当相比

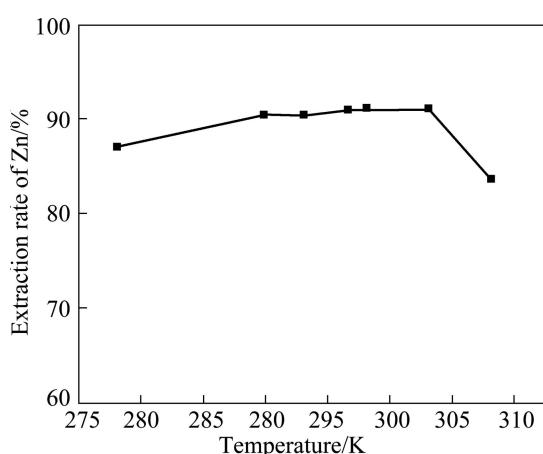


图 7 温度对萃锌率的影响

Fig.7 Effect of temperature on extraction rate of zinc

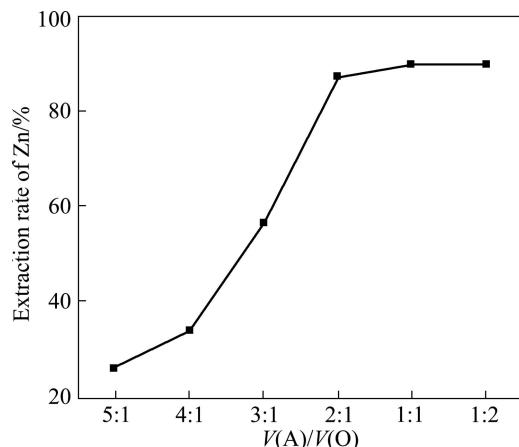


图 8 相比对萃锌率的影响

Fig.8 Effect of phase ratio $V(A)/V(O)$ on extraction rate of zinc

$V(A)/V(O)$ 由 5:1 变化至 2:1 时, 萃锌率由 25.80% 显著增加至 87.10%; 此后继续提高相比 $V(A)/V(O)$, 萃锌率略有上升, 但不利于锌浓度的富集, 由此确定最佳相比 $V(A)/V(O)=2:1$ 。

3.2 最佳萃锌条件

依据以上试验研究结果, 确定萃取剂 YORS 从 Zn(II)-NH₃配合物体系萃取锌的最优条件为: 有机相组成 50%YORS+45%H+5%P、相比 $V(A)/V(O)=2:1$ 、温度 298.15 K、振荡时间 5 min、总氨浓度 2 mol/L、水相初始 pH 值 9~11。在此优化条件下, 进行 4 次重复萃锌试验, 其结果如表 2 所列。由表 2 可知, 锌的平均萃取率高于 97%, 平均分配比 D_{ex} 则高达 41.74。

3.3 萃合物的结构

不同萃取体系中负载有机相和萃取剂 YORS 的 FTIR 和 UV-Vis 谱分别如图 9 和 10 所示。

表 2 最佳萃锌试验结果

Table 2 Results of Zn solvent extraction by YORS extractant under optimum conditions

| No. | Extraction rate of Zn/% | D_{ex} | Clarification and separation rate |
|---------|-------------------------|----------|-----------------------------------|
| 1 | 98.19 | 54.25 | Quick |
| 2 | 97.53 | 39.49 | Quick |
| 3 | 97.12 | 33.72 | Quick |
| 4 | 97.53 | 39.49 | Quick |
| Average | 97.59 | 41.74 | — |

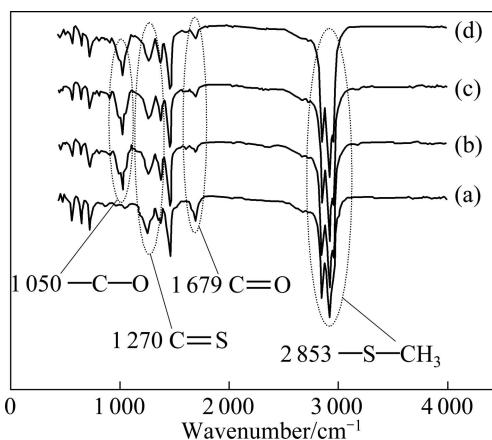


图 9 萃取剂和负载有机相的 FTIR 谱

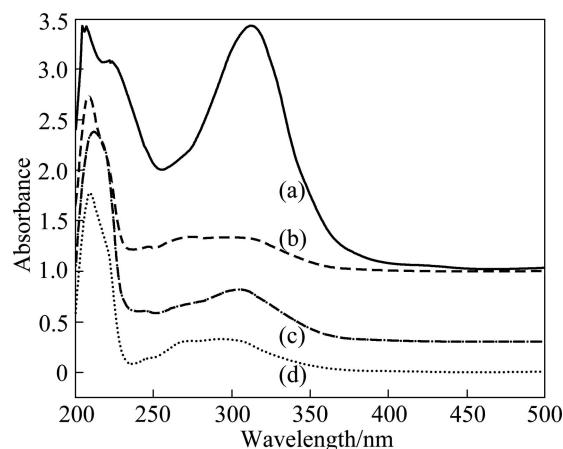
Fig.9 FTIR spectra of extractant and load organic phase:
(a) Extractant; (b) Zn(II)-NH₃-(NH₄)₂SO₄-H₂O; (c) Zn(II)-NH₃-NH₄Cl-H₂O; (d) Zn(II)-NH₃-(NH₄)₂CO₃-H₂O

图 10 萃取剂和负载有机相的 UV 谱

Fig.10 UV-Vis spectra of extractant and load organic phase:
(a) Extractant; (b) Zn(II)-NH₃-(NH₄)₂CO₃-H₂O; (c) Zn(II)-NH₃-NH₄Cl-H₂O; (d) Zn(II)-NH₃-(NH₄)₂SO₄-H₂O

由图 9 可知, 萃锌反应前后, 萃取剂 YORS 的分子结构变化不大, 负载有机相和萃取剂在 FTIR 谱上

都出现3个特征峰：在 1270 cm^{-1} 附近为C=S的伸缩振动峰，在 1679 cm^{-1} 附近为C=O的伸缩振动峰， 2853 cm^{-1} 附近则为—S—CH₂—的伸缩振动峰。负载有机相在 1050 cm^{-1} 处出现一个强吸收峰，根据文献[21–22]可以确定其为—C—O—的伸缩振动峰。这表明萃取过程中， β -双酮结构已互变异构为烯醇式。 NH_3 特征峰出现在 $645、1145、1596、3220$ 和 3350 cm^{-1} 处，而 NH_3 的几处特征峰均未在负载有机相的FTIR谱中出现，由此可知，萃取过程中 NH_3 未被萃取。

由图10可知，萃取剂YORS及萃合物发生了 $n \rightarrow \pi^*$ 键跃迁，故峰值的 λ_m 在 208 nm 及 315 nm 处；负载有机相在 222 nm 处的吸收峰消失是因为C=O发生了断裂； 315 nm 处的峰值大幅减弱，可能是由于萃取剂与锌形成配合物后，硫原子的孤对电子产生迁移所致。

3种萃取体系的红外光谱与紫外光光谱基本一致，说明萃取体系中的 CO_3^{2-} 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 未与萃取剂发生反应，根据上述研究结果及文献[23]的分析，萃取剂YORS萃锌后萃合物的结构如图11所示。

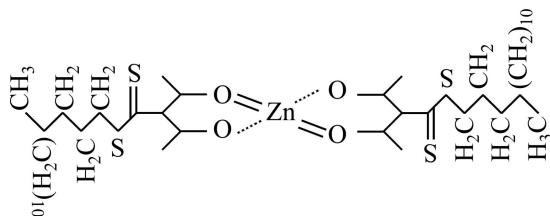


图11 萃合物的分子结构

Fig.11 Molecular structure of extracted species

4 结论

1) 新型萃取剂2-乙酰基-3-氧代-二硫代丁酸-十四烷基酯具有 β -双酮结构，对锌离子具有很强的螯合作用，可从 $\text{Zn(II)}-\text{NH}_3-\text{NH}_4^+-\text{H}_2\text{O}$ 体系中萃取游离态 Zn^{2+} 离子，而不萃取 NH_3 。

2) 萃取剂浓度、总氨浓度、水相初始pH值、相比 $V(\text{A})/V(\text{O})$ 及温度等因素对萃锌过程影响显著。在有机相组成为50%YORS+45%H+5%P、相比 $V(\text{A})/V(\text{O})=2:1$ 、温度为298.15 K、振荡时间为5 min、总氨浓度为2 mol/L、水相初始pH值为9~11的最优条件下，锌的平均萃取率达97.59%，平均分配比 $D_{\text{ex}}=41.74$ 。

3) 根据红外光谱和紫外光谱分析，确定在锌的萃取过程中， β -双酮结构互变异构为烯醇式，OH基中的

H可和游离态 Zn^{2+} 离子互换生成配合物。

REFERENCES

- [1] 李勇，王吉坤，任占誉，李存兄，魏昶。氧化锌矿处理的研究现状[J]. 矿冶, 2009, 18(2): 57–63.
LI Yong, WANG Ji-kun, REN Zhan-yu, LI Cun-xiong, WEI Chang. Development of treatment on zinc oxide ore[J]. Mining and Metallurgy, 2009, 18(2): 57–63.
- [2] 毛素荣，杨晓军，何剑，张才学。氧化锌矿浮选现状及研究进展[J]. 国外金属矿选矿, 2007, 44(4): 4–6.
MAO Su-rong, YANG Xiao-jun, HE Jian, ZHANG Cai-xue. Present situation and development of the flotation of oxidized zinc ore[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2007, 44(4): 4–6.
- [3] 刘荣荣，刘书明。氧化锌矿浮选现状与前景[J]. 国外金属矿选矿, 2002, 39(7): 17–19.
LIU Rong-rong, LIU Shu-ming. Present situation and prospect the flotation of oxidized zinc ore[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2002, 39(7): 17–19.
- [4] 李玉琼，陈建华，陈晔，龙秋容。西藏某氧化锌矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(4): 28–32.
LI Yu-qiong, CHEN Jian-hua, CHEN Ye, LONG Qiu-rong. Study on the flotation of zinc oxide ore in Tibet[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(4): 28–32.
- [5] HARVEY T G. The hydrometallurgical extraction of zinc by ammonium carbonate: A review of the Schnabel process[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2006, 27(4): 231–279.
- [6] MOGHADDAM J, SARRAF-MAMOORY R, YAMINI Y, ABDOLLAHY M. Determination of the optimum conditions for the leaching of nonsulfide zinc ores (high-SiO₂) in ammonium carbonate media[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(24): 8952–8958.
- [7] YIN Zhou-lan, DING Zhi-ying, HU Hui-ping, LIU Kui, CHEN Qi-yuan. Dissolution of zinc silicate (hemimorphite) with ammonia-ammonium chloride solution[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1/4): 215–220.
- [8] MENG X H, KENNETH H N. The principles and applications of ammonia leaching of metals: A review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1996, 16(1): 23–61.
- [9] RABAH M A, EL-SAYED A S. Recovery of zinc and some of its valuables salts from secondary resources and wastes[J]. Hydrometallurgy, 1995, 37(1): 23–32.
- [10] 王瑞祥，唐漠堂，刘维，杨声海，张文海。 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系浸出低品位氧化锌矿制取电锌[J]. 过程工程学报, 2008, 8(S): 219–222.
WANG Rui-xiang, TANG Mo-tang, LIU Wei, YANG Sheng-hai, ZHANG Wen-hai. Leaching of low grade zinc oxide ore in $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ system for production of electrolytic zinc[J].

- The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(S): 219–222.
- [11] WANG Rui-xiang, TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai, ZHANG Wen-hai, TANG Chao-bo, HE Jing, YANG Jian-guang. Leaching kinetics of low grade zinc oxide ore in NH₃-NH₄Cl-H₂O system[J]. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15(5): 679–683.
- [12] 陈爱良, 赵中伟, 贾希俊, 龙双, 霍广生, 李洪桂. 氧化锌矿综合利用现状与展望[J]. 矿冶工程, 2008, 28(6): 62–66.
CHEN Ai-liang, ZHAO Zhong-wei, JIA Xi-jun, LONG Shuang, HUO Guang-sheng, LI Hong-gui. Comprehensive utilization status and expectation of zinc oxide ores[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(6): 62–66.
- [13] ALGUACIL F J, COBO A. Extraction of zinc from ammoniacal/ammonium sulphate solutions by LIX54 [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1998, 71(2): 162–166.
- [14] ALGUACIL F J, MARTINEZ S. Solvent extraction equilibrium of zinc(II) from ammonium chloride medium by CYANEX 923 in solvesso 100[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2001, 34(11): 1439–1442.
- [15] ALGUACIL F J, ALONSO M. The effect of ammonium sulphate and ammonia on the liquid-liquid extraction of zinc using LIX 54[J]. Hydrometallurgy, 1999, 53(2): 203–209.
- [16] RAO K S, SAHOO P K, JENA P K. Extraction of zinc from ammoniacal solutions by hostarex DK-16[J]. Hydrometallurgy, 1992, 31(1/2): 91–100.
- [17] MICKLER W, REICH A, UHLEMANN E, BART H J. Extraction of zinc with long-chain beta-diketones and 4-acyl-5-pyrazolones[J]. Separation Science and Technology, 1995, 30(12): 2585–2592.
- [18] SENGUPTA B, BHAKHAR M S, SENGUPTA R. Extraction of zinc and copper-zinc mixtures from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84I[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(1/2): 25–32.
- [19] FU Weng, CHEN Qi-yuan, WU Qian, HU Hui-ping, BAI Lan. Solvent extraction of zinc from ammoniacal/ammonium chloride solutions by a sterically hindered β -diketone and its mixture with tri-n-octylphosphine oxide[J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3/4): 116–121.
- [20] OLIVA A, MOLINARI A, ZÚNIG F. Studies on the liquid-liquid extraction of nickel (II), zinc(II), cadmium (II), mercury(II), and lead(II) with 1-phenyl-3-hydroxy-4-dodecyldithio carboxylate-5-pyrazolone[J]. Microchim Acta, 2002, 140: 201–203.
- [21] 李民赞. 光谱分析技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 42–43, 57.
LI Min-zan. Spectral technique and its application[M]. Beijing: Science Press, 2006: 42–43, 57.
- [22] 汪瑗, 阿里木江·艾拜都拉. 波谱综合解析指导[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 22, 27–28.
WANG Yao, A LI MU JIANG-BaiDoull. Spectrum analysis and instruction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 22, 27–28.
- [23] MARCHETTI F, PETTINARI C, PETTINARI R. Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2005, 249(24): 2909–2945.

(编辑 陈卫萍)