

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.05.014

硫酸体系中 Cyanex272 的萃镓性能研究

丘丽莉^{1,2}, 张魁芳^{1,2}, 刘志强^{1,2}, 王瑞祥¹, 陈金清¹, 钟晓聪¹, 袁祥奕²

(1. 江西理工大学 材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000;

2. 广东省科学院稀有金属研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,
广东省稀土开发及应用重点实验室, 广州 510650)

摘要:开展了硫酸体系中 Cyanex272 的萃镓性能研究,详细考察了萃取与反萃过程条件参数对镓萃取与反萃的影响,绘制了萃取与反萃等温线,并模拟了多级逆流试验。结果表明,含 290 mg/L Ga^{3+} , pH=2.0 的硫酸镓溶液,采用有机相体积分数为 15% Cyanex272+85% 磺化煤油,控制 O/A=1:4,萃取温度 25 ℃,萃取时间 10 min,经 4 级逆流萃取,镓萃取率为 99.50%;负载镓有机相,用 100 g/L H_2SO_4 溶液反萃,控制 O/A=10:1,反萃温度 25 ℃,反萃时间 10 min,经 4 级逆流反萃,镓反萃率为 98.11%,镓富集于反萃液中,富集倍数近 40 倍。经中和沉淀、焙烧后,可得到氧化镓产品。

关键词:Cyanex272; 镓; 硫酸体系; 萃取; 反萃

中图分类号:TF843.1

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)05-0086-06

Study on Extraction Performance of Gallium by Cyanex272 in Sulfuric Acid Medium

QIU Li-li^{1,2}, ZHANG Kui-fang^{1,2}, LIU Zhi-qiang^{1,2}, WANG Rui-xiang¹,
CHEN Jin-qing¹, ZHONG Xiao-cong¹, YUAN Xiang-yi²

(1. Faculty of Materials, Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;

2. Institute of Rare Metals, Guangdong Academy of Sciences, State Key Laboratory for Separation and Comprehensive Utilization
of Rare Metals, Guangdong Province Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Extraction performance of gallium by Cyanex272 in sulfuric acid medium was tested. Effects of parameters on extraction and stripping of gallium were investigated. Isotherms of extraction and stripping of gallium were plotted, and counter current tests were simulated. The results show that with sulfuric acid solution of 290 mg/L Ga^{3+} and pH=2.0 as feed liquor, 15% Cyanex272+85% sulfonated kerosene (volume fraction) as extractant solution, gallium extraction rate is 99.50% in four-stage counter current extraction with O/A of 1:4 under 25 ℃ for 10 min. Gallium in loaded organic can be stripped with 100 g/L H_2SO_4 solution and stripping rate is 98.11% in four-stage counter current stripping with O/A of 10:1 under 25 ℃ for 10 min. After extraction and stripping, gallium is enriched into stripped solution about by 40 times, in which gallium is easily recovered as Ga_2O_3 product by neutralization precipitating and roasting.

Key words: Cyanex272; gallium; sulfuric acid medium; extraction; stripping

收稿日期:2020-12-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51704081);广东省自然科学基金资助项目(2019A1515012173);梅州市科技计划项目(2019A0102003);广东省科学院科技项目(2018GDASCX-0110)**作者简介:**丘丽莉(1997-),女,福建龙岩人,硕士研究生;**通信作者:**张魁芳(1990-),男,江西赣州人,硕士,高级工程师

稀散金属镓是重要的战略资源。以镓金属为基体制备的一系列化合物是当代电子计算机、通讯、宇航、新能源、医药卫生及军工等高新技术领域的重要基础支撑材料。近年来,国家致力于旧产业转型升级,大力发展高新技术产业,大幅刺激了对金属镓的需求,镓的战略地位将愈显突出。

自然界中没有独立的镓矿床,镓主要以伴生矿床的形式存在于铝土矿、铅锌矿中^[1];其含量很低,直接回收成本高、无经济性,多作为副产物在主金属冶炼过程提取回收,如铝土矿生产氧化铝过程中的铝酸钠母液、煤矿燃烧过程的煤烟灰、铅锌矿湿法炼锌过程的浸出渣等^[2]。目前,世界上90%的原生镓是从铝土矿生产氧化铝过程的碱性体系提取得到的,而其他镓资源未得到有效利用。近年来,随着铝产量的相对饱和和产能过剩,镓生产也相对停滞,使得铅锌矿资源中镓的提取逐步引起重视^[3]。

由于火法冶金过程效率不高,同时对环境有很大的不利影响,已逐渐被湿法工艺所替代。铅锌矿中镓的湿法提取主要工艺过程为:首先采用硫酸浸出方式将镓浸出进入溶液中,然后再从含镓硫酸溶液中分离富集镓。目前,溶剂萃取法仍是分离富集镓的主要方法^[4-6],研究主要集中在酸性螯合类萃取剂^[7-9]以及普通酸性磷酸酯类萃取剂^[10-12]。Cyanex272广泛应用于镍钴、稀土金属、铅铅等冶金分离领域,具有价格便宜、安全毒性小、性能稳定等优点^[13-15]。但是,Cyanex272在硫酸体系中萃取镓的性能研究少有报道。为此,本文系统开展并探明了硫酸体系中Cyanex272的萃镓性能,旨在为从铅锌矿伴生镓的硫酸浸出液中萃取分离富集镓的技术提供参考和借鉴。

1 试验

1.1 试验原料及设备

分析纯Cyanex272;金属镓,99.99%;分析纯氢氧化钠;工业级浓硫酸;SXL-70型恒温水浴振荡器;125 mL分液漏斗;烧杯。

1.2 试验方法

1.2.1 含镓硫酸溶液的配制

根据需要量称取一定质量的金属镓至烧杯,加入一定浓度的硫酸溶液,放置于电炉上煮沸至金属镓完全溶解后,稀释至所需体积,充分搅拌均匀备用。本试验所配制的含镓硫酸溶液Ga浓度为290 mg/L。

1.2.2 有机相的配制

根据需要量取一定体积的Cyanex272至烧

杯,加入所需体积的磺化煤油,充分搅拌均匀后备用。

1.2.3 萃取试验

分别加入一定体积的含镓硫酸溶液和Cyanex272萃取有机相,放置于恒温水浴振荡器中,控制一定的条件进行振荡萃取,结束后取出,至完全分相后。放出并测量萃余液体积,检测镓浓度,计算萃取率 E_1 。

$$E_1 = 1 - \frac{[Ga]_{a1} V_{a1}}{[Ga]_{o1} V_{o1}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $[Ga]_{a1}$ 为萃余液中镓浓度(mg/L); $[Ga]_{o1}$ 为含镓硫酸溶液中镓浓度(mg/L); V_{a1} 为萃余液体积(mL); V_{o1} 为加入的含镓硫酸溶液体积(mL)。

1.2.4 反萃试验

分别加入一定体积的硫酸溶液和负载镓Cyanex272有机相,放置于恒温水浴振荡器中,控制一定的条件进行振荡反萃,结束后取出,至完全分相后。放出并测量反萃液体积,检测镓浓度,计算反萃率 E_2 。

$$E_2 = 1 - \frac{[Ga]_{a2} V_{a2}}{[Ga]_{o2} V_{o2}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $[Ga]_{a2}$ 为反萃液中镓浓度(mg/L); $[Ga]_{o2}$ 为负载镓Cyanex272有机相中镓浓度(mg/L); V_{a2} 为反萃液体积(mL); V_{o2} 为加入的负载镓Cyanex272有机相体积(mL)。

1.3 分析方法

水相中pH采用雷磁E-201-C pH计测定;水相中镓的浓度采用ICP电感耦合等离子光谱发射仪(Thermo Electron Corporation)测定,有机相中镓的浓度通过差减法计算。

2 结果与讨论

2.1 萃取试验

2.1.1 溶液pH对Cyanex272萃取镓的影响

含镓硫酸溶液Ga浓度为290 mg/L,通过分别加入浓硫酸和氢氧化钠方式调节溶液pH为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5,加入体积分数为10% Cyanex272+磺化煤油的萃取剂有机相,控制萃取参数为O/A=1:1、时间10 min、温度25℃,研究溶液pH对Cyanex272萃取镓的影响,结果如图1所示。从图1可知,在pH<0.5时,镓不被萃取;随着pH从0.5增大至2.0,镓萃取率呈明显上升趋势;当pH>2.0时,镓萃取率基本稳定,接近100%。综合考虑,选取pH=2.0。

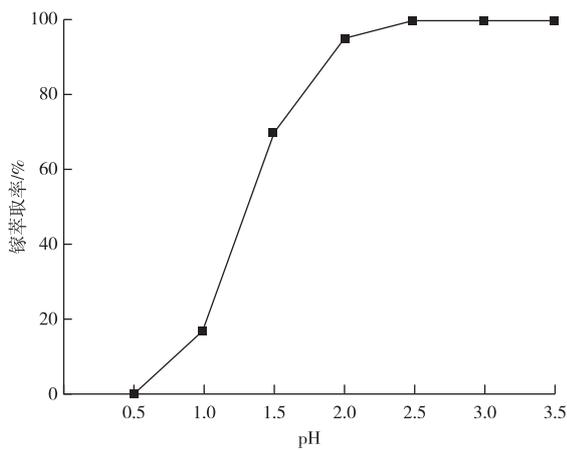


图1 溶液 pH 对 Cyanex272 萃取镓的影响
Fig.1 Effect of pH value on extraction of gallium by Cyanex272

2.1.2 Cyanex272 浓度对萃取镓的影响

调节溶液 pH 为 2.0, 萃取有机相 Cyanex272+ 磺化煤油中 Cyanex272 体积分数分别为 5%、10%、15%、20%、25%、30%, 其他参数不变, Cyanex272 浓度对萃取镓的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着 Cyanex272 体积分数从 5% 增加至 15%, 镓的萃取率从 86% 增加至接近 100%, 说明此时 Cyanex272 已足够完全萃取溶液中的镓; 继续增大 Cyanex272 体积分数, 可能带来萃取剂浓度增加而导致的成本高、有机相黏稠等问题。因此, 选取 Cyanex272 体积为 15%。

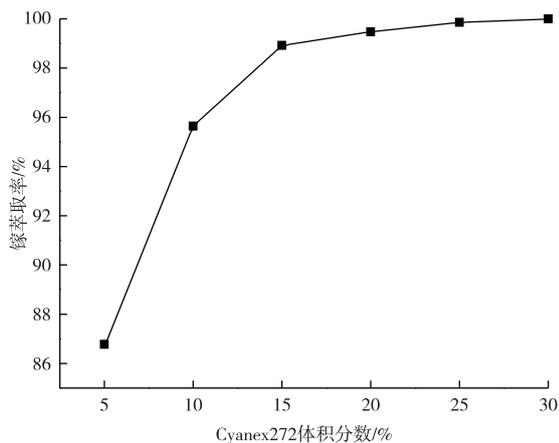


图2 Cyanex272 浓度对萃取镓的影响
Fig.2 Effect of Cyanex272 concentration on extraction of gallium

2.1.3 萃取时间对 Cyanex272 萃取镓的影响

调节溶液 pH 为 2.0, 萃取剂有机相中 Cyanex272 体积分数为 15%, 萃取时间分别为 2、4、6、8、10、

15 min, 其他条件不变, 研究萃取时间对 Cyanex272 萃取镓的影响, 结果见图 3。从图 3 可知, 随着萃取时间的延长, 镓萃取率先增加后逐渐趋于平缓; 10 min 后萃取体系已达到平衡, 为此选择萃取时间为 10 min。

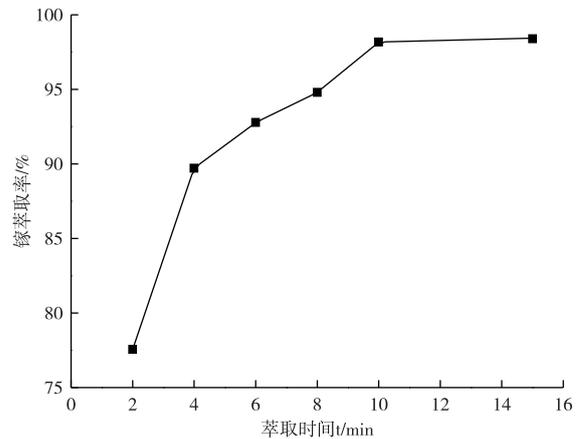


图3 萃取时间对 Cyanex272 萃取镓的影响
Fig.3 Effect of extraction time on extraction of gallium by Cyanex272

2.1.4 萃取相对对 Cyanex272 萃取镓的影响与萃取等温线

调节溶液 pH 为 2.0, 萃取剂有机相中 Cyanex272 体积分数为 15%, 萃取时间为 10 min, 其他条件不变, 相比 O/A 分别为 2:1、1:1、1:2、1:3、1:5、1:10、1:20, 试验结果如表 1 所示。同时, 根据不同相比的试验数据绘制了如图 4 所示的萃取等温线及操作线。从图 4 可知, 根据 McCabe-Thiele 图解法, 当料液浓度为 290 mg/L 时, 采用 15% Cyanex272+ 磺化煤油的有机相按萃取相比 O/A=1:4 的操作线, 经过 3 级逆流萃取, 水相中镓基本完全萃取。

表1 萃取相对对 Cyanex272 萃取镓的影响
Table 1 Effect of extraction phase ratio on extraction of gallium by Cyanex272

O/A	水相 Ga ³⁺ 浓度/ (mg · L ⁻¹)	有机相 Ga ³⁺ 浓度/ (mg · L ⁻¹)	萃取率 E ₁ / %
2 : 1	0.015	144.99	99.99
1 : 1	5.195	284.805	98.21
1 : 2	19.275	541.45	93.35
1 : 3	41.50	745.50	85.69
1 : 5	94.895	975.525	67.28
1 : 10	160.935	1 290.65	44.51
1 : 20	216.59	1 468.20	25.31

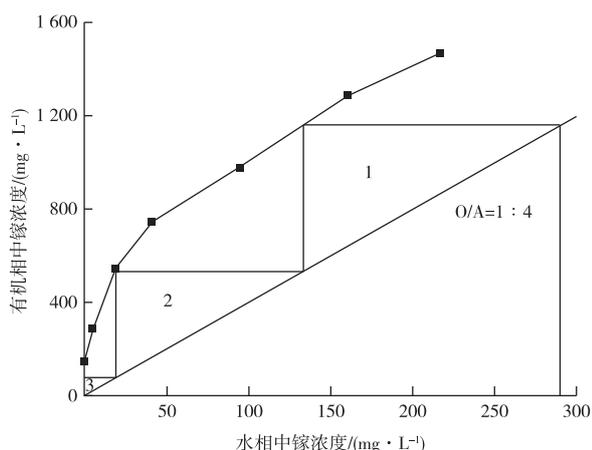


图4 萃取等温线及操作线
Fig. 4 Isotherm extraction curves and operating line

2.2 反萃试验

2.2.1 负载镓有机相的制备

配制体积分数为15% Cyanex272+85% 磺化煤油的萃取剂有机相1.5 L,按相比O/A=1:3加入pH=2.0含镓290 mg/L的硫酸镓溶液4.5 L,充分搅拌10 min后,静置分相,取上层负载有机相进行反萃试验。测得萃余液Ga浓度为31.431 mg/L,根据差减法计算得负载有机相Ga浓度为775.7 mg/L。

2.2.2 硫酸浓度对硫酸反萃镓的影响

负载镓有机相含Ga为775.7 mg/L,加入硫酸浓度分别为20、40、60、80、100、120、150 g/L的硫酸溶液。控制反萃试验条件为:时间10 min、温度25 ℃、O/A=1:1,研究硫酸浓度对硫酸反萃镓的影响,结果如图5所示。从图5可知,随着硫酸浓度从20 g/L增加至100 g/L,镓反萃率从66%显著增加至98%,继续增大硫酸浓度,对镓反萃率的影响不大。综合考虑,选用硫酸溶液浓度为100 g/L。

2.2.3 反萃时间对硫酸反萃镓的影响

负载镓有机相含Ga为775.7 mg/L,加入浓度100 g/L的硫酸溶液,控制反萃温度为25 ℃,O/A=1:1,反萃时间分别为2、4、6、8、10、15 min,研究反萃时间对硫酸反萃镓的影响,从图6可知,10 min时反萃试验已达到平衡。

2.2.4 反萃相对硫酸反萃镓的影响与反萃等温线

负载镓有机相含Ga为775.7 mg/L,加入浓度100 g/L的硫酸溶液,O/A分别为1:1、2:1、3:1、5:1、10:1、20:1、40:1,25 ℃萃取10 min,反萃相对硫酸反萃镓的影响如表2所示。同时,根据不同相比的试验数据绘制了反萃等温线及操作线,

结果如图7所示。从图7可知,根据McCabe-Thiele图解法,当负载镓有机相浓度为1600 mg/L时,采用100 g/L的硫酸溶液,按反萃相比O/A=10:1的操作线,经过3级逆流反萃,有机相中镓基本完全反萃。

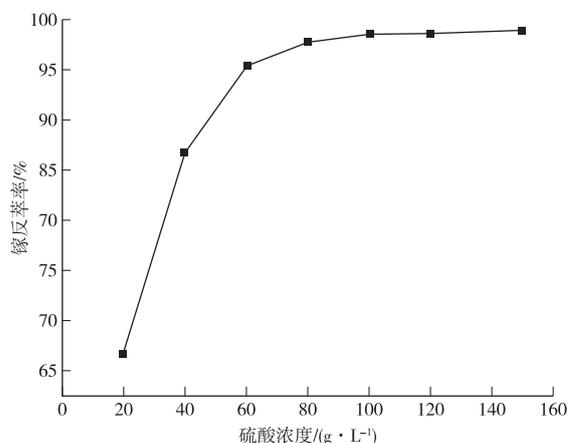


图5 硫酸浓度对硫酸反萃镓的影响
Fig. 5 Effect of H₂SO₄ concentration on stripping of gallium by H₂SO₄

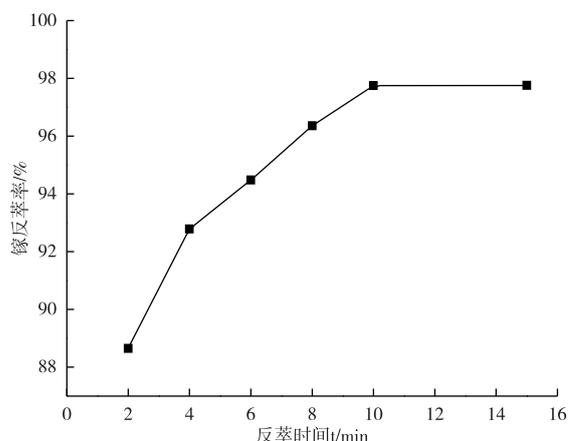


图6 反萃时间对硫酸反萃镓的影响
Fig. 6 Effect of stripping time on stripping of gallium by H₂SO₄

表2 反萃相对硫酸反萃镓的影响
Table 2 Effect of stripping phase ratio on stripping of gallium by H₂SO₄

相比 O/A	水相 Ga ³⁺ 浓度/ (mg·L ⁻¹)	有机相 Ga ³⁺ 浓度/ (mg·L ⁻¹)	反萃率 E ₂ / %
1:1	757.85	17.85	97.70
2:1	1484.52	33.44	95.69
3:1	2195.25	43.95	94.33
5:1	3650.3	45.64	94.12
10:1	7237.8	51.92	93.31
20:1	12667.3	142.335	81.65
40:1	15638.6	384.735	50.40

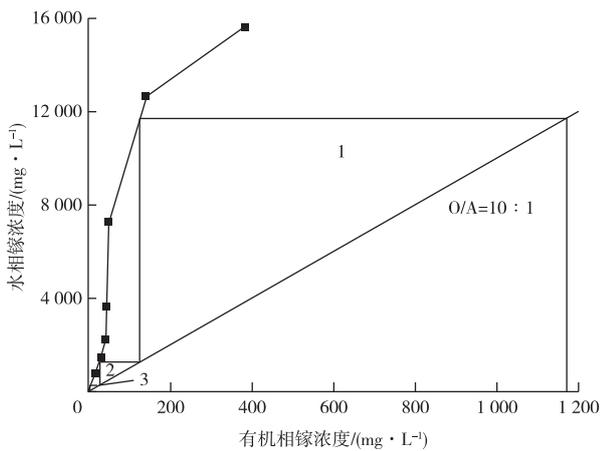


图7 反萃等温线及操作线

Fig. 7 Isotherm stripping curves and operating line

2.3 模拟多级逆流试验与镓的回收

根据 McCabe-Thiele 操作线理论级数, 设定过程级效率为 80%, 即分别采用分液漏斗模拟 4 级逆流萃取与 4 级逆流反萃试验。

1) 含 290 mg/L Ga^{3+} 、pH=2.0 的硫酸镓溶液, 有机相组成为 15% Cyanex272+85% 磺化煤油, 控制萃取条件为 O/A=1:4、温度 25 °C、时间 10 min, 进行 4 级逆流萃取。分别对各排水相出口取样, 并检测镓浓度, 结果显示: 经 4 级逆流萃取, 萃余液平衡镓浓度为 1.455 mg/L, 镓萃取率为 99.50%。根据差减法计算, 负载镓有机相含 Ga 1154.18 mg/L。

2) 逆流萃取得到的负载镓有机相用 100 g/L H_2SO_4 溶液反萃, 控制反萃条件为 O/A=10:1、温度 25 °C、时间 10 min, 进行 4 级逆流反萃。分别对各排水相出口取样, 并检测镓浓度, 结果显示: 经 4 级逆流反萃, 反萃液平衡镓浓度为 11.324 g/L, 镓反萃率为 98.11%。

3) 经过逆流萃取与反萃, 镓浓度富集近 40 倍, 经中和沉淀、焙烧后, 可获得氧化镓产品。

3 结论

1) Cyanex272 可以在 pH≥2.0 的硫酸体系中较好地萃取镓, 单级萃取率可接近 100%。

2) 含 290 mg/L Ga^{3+} 、pH=2.0 的硫酸镓溶液, 采用体积分数为 15% Cyanex272+85% 磺化煤油的有机相, 控制萃取相比 O/A=1:4, 温度 25 °C, 时间 10 min, 经 4 级逆流萃取, 镓萃取率为 99.50%。

3) 逆流萃取得到的负载镓有机相, 用 100 g/L H_2SO_4 溶液反萃, 控制反萃相比 O/A=10:1, 温度

25 °C, 时间 10 min, 经 4 级逆流反萃, 镓反萃率为 98.11%, 镓富集于反萃液中, 富集倍数近 40 倍。经中和沉淀、焙烧后, 可得到氧化镓产品。

参考文献

- [1] 翟秀静, 吕子剑. 镓冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009:34-40.
ZHAI X J, LÜ Z J. 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, 2008:192-242.
ZHAI X J, ZHOU Y G. Scarce Metals[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2008:192-242
- [3] 邹铭金, 李栋, 田庆华, 等. 从二次资源中分离回收镓的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(5): 45-51.
ZOU M J, LI D, TIAN Q H, et al. Research progress on separation and recovery of gallium from secondary resources [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, 11(5):45-51.
- [4] 廖亚龙, 曹磊, 王祎洋, 等. 溶液中镓的提取与分离研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(15):133-138.
LIAO Y L, CAO L, WANG W Y, et al. Review on extraction and separation of gallium from solution[J]. Materials Reports, 2017, 31(15):133-138.
- [5] 熊英, 张莹莹, 娄振宁, 等. 镓的萃取分离研究进展[J]. 辽宁大学学报(自然科学版), 2016, 43(4):335-342.
XIONG Y, ZHANG Y Y, LOU Z N, et al. Research progress of gallium by using solvent extraction[J]. Journal of Liaoning University(Natural Sciences Edition), 2016, 43(4):335-342.
- [6] 黄蒙蒙, 李宏煦, 刘召波. 不同二次资源中镓提取方法的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(1): 21-28.
HUANG M M, LI H X, LIU Z B. Research progress on gallium extraction from different secondary resources [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(1):21-28.
- [7] 蒋应平, 赵磊, 王海北, 等. 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 Y P, ZHAO L, WANG H B, et al. Experimental study on recovering gallium and germanium from gallium & germanium-leaching solution at high-pressure [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2012, 30(6):25-27.
- [8] 王海北, 林江顺, 王春, 等. 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 H B, LIN J S, WANG C, et al. Study on application of a new extractant G315 for gallium and germanium [J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 2005, 15(1): 8-11.
- [9] 林江顺,王海北,高颖剑,等.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 J S, WANG H B, GAO Y J, et al. Preparation and application of a novel extractant for Ga and Ge [J]. Nonferrous Metals, 2009, 61(2): 84-87.
- [10] 张魁芳,刘志强,曹洪杨,等.不同磷酸酯萃取剂从硫酸体系萃镓性能研究[J].有色金属(冶炼部分),2017(4): 35-38.
ZHANG K F, LIU Z Q, CAO H Y, et al. Extraction performance of gallium from sulfuric acid by different organic phosphate extractants [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(4): 35-38.
- [11] 张魁芳,曹佐英,肖连生,等. P507 从硫酸体系中萃取镓的研究[J].矿冶工程,2014,34(6):90-93.
ZHANG K F, CAO Z Y, XIAO L S, et al. Extraction of gallium from sulfuric acid solutions with extractant P507 [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014, 34(6): 90-93.
- [12] 张魁芳,刘志强,刘溢,等. P204 从硫酸体系萃取镓性能研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(3):50-54.
ZHANG K F, LIU Z Q, LIU Y, et al. Study on extraction performance of gallium from sulfuric acid medium by P204 [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(3): 50-54.
- [13] 彭学斌,田林,翟忠标,等. Cyanex272 萃取分离硫酸钴溶液中镍钴的试验研究[J].矿冶工程,2018,38(6): 127-130.
PENG X B, TIAN L, ZHAI Z B, et al. Extraction of nickel and cobalt from cobalt sulphate solution with Cyanex272 [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(6): 127-130.
- [14] 赵嘉琳.有机磷酸类萃取剂萃取分离锆钪工艺的研究[D].济南:济南大学,2020.
ZHAO J L. Extraction and separation of zirconium and hafnium with organic phosphoric acid extractants [D]. Jinan: University of Jinan, 2020.
- [15] 杨晓静.胺基膦萃取剂对稀土及其伴生元素的萃取与分离[D].长春:长春理工大学,2020.
YANG X J. Extraction and separation of rare earth and its associated elements by amino phosphine extractant [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2020.