

文章编号 : 1003 - 7837( 2005 ) 01 - 0008 - 04

# 新型镓锗萃取剂 G315 的应用研究

王海北<sup>1 2</sup>, 林江顺<sup>1</sup>, 王 春<sup>1</sup>, 张 磊<sup>1</sup>, 刘三平<sup>1</sup>

( 1. 北京矿冶研究总院, 北京 100044 ; 2. 北京科技大学, 北京 100083 )

摘 要 : 我国湿法炼锌过程中的镓锗一直无法得到有效地综合回收. 采用新型镓锗萃取剂 G315 , 从炼锌系统含镓、锗的溶液中萃取分离镓锗 , 研究表明 , 镓、锗的萃取率可分别达到 95 % 和 98 % . 解决了目前镓锗萃取剂如 YW100 消耗量大及对锌系统影响大等问题.

关键词 : 镓 ; 锗 ; 萃取剂 ; 应用

中图分类号 : O652. 62 文献标识码 : A

镓锗属于稀散金属元素 , 在自然界中几乎没有单一的、具有工业开采价值的镓矿床 , 其多伴生在硫镓铜矿及铝、锌、铁矿中 , 只能从铝、锌以及烧煤、炼铁等的副产物中综合回收. 锗的单一矿床也很少 , 其主要分散伴生在有色金属矿、煤矿等矿物中<sup>[1 2]</sup>.

目前 , 我国镓的年产量为 40 t 左右 , 主要是从炼铝的副产物中提取出来的. 山东铝厂、长城铝业公司、山西铝厂、贵州铝厂和苹果铝业公司等厂家均生产粗镓 , 并出口到日本等国进一步深加工成精镓或镓的化合物. 世界锗的产量不到 100 t , 当前锗供不应求 , 主要原因 : 一是美国光纤对四氯化锗的需求量猛增 , 二是俄罗斯和乌克兰锗供给能力降低.

由于近几年镓、锗金属价格的上扬 , 许多厂家对镓锗的综合回收产生了极大兴趣. 在传统的湿法炼锌过程中 , 98 % 以上的镓锗富集在中性浸出或低酸浸出渣中 , 综合回收价值极高. 但目前尚没有成熟可靠的工艺对其进行提取分离.

## 1 国内外镓锗萃取的研究现状

从冶炼锌中提取镓、锗 , 无论是火法还是湿法 , 通常都是从溶液中萃取分离镓锗. 近年来 , 国内外在锗和镓的溶剂萃取方面已对多种萃取剂进行了研究. 研究较多的萃取剂有 LIX63( 5 - 二乙基 - 6 -

羟基十二烷基酮肟 ) , Kelex100 , H106( 十三碳烷基异羟肟酸 ) 及 YW100( C<sub>7-9</sub> 羟肟酸 )<sup>[3]</sup>.

LIX63 以溶剂化机理萃锗 , 具有较好的选择性 , 对铜、镍、砷、锌、氯及二价铁等基本不萃. 但用 LIX63 萃锗时要求采用高酸溶液体系及高浓度萃取剂 , 而萃取剂在高浓度下使用会使有机相粘度增大 , 影响萃取操作性能且增大萃取剂的损耗 , 导致萃取成本过高<sup>[4]</sup>.

Kelex100 是法国最先提出的从碱性铝溶液中提镓的萃取剂 , 后来被应用到硫酸介质中萃取锗. 如以 40 % Kelex100 - 10 % 正辛醇 - 煤油作为有机相 , 从含锗 1 g/L 的硫酸溶液中萃取锗 , 当硫酸浓度为 156 g/L , 油相和水相的体积比( O/A ) 为 1 : 2 , 锗的萃取率达到 98 % 以上. Kelex100 的选择性也较好 , 不萃锌、镉、钴、镍和砷等 , 但共萃铜和铁<sup>[5]</sup>. Kelex100 的缺点是要在高硫酸浓度下进行萃取 , 反萃的平衡时间长( 30 min 以上 ) , 反萃温度在 40℃ 以上. 此外 , Kelex100 的合成有一定难度 , 价格昂贵. 法国罗尼普仑克( Rhoxepoulenc ) 的工业实践表明 , 用 Kelex100 萃取镓在经济上不合算.

H106 和 YW100<sup>[6 7]</sup> 是我国最先提出的萃取镓、锗的羟肟酸类萃取剂. 实验表明 , H106 对镓、锗的萃取能力以及选择性均令人满意. 但由于 H106 的凝固点较高( 40℃ 以上 ) 不便于使用等原因 , 未能

收稿日期 : 2005 - 01 - 26

\* 基金项目 : 国家自然科学基金项目( 50474076 )

作者简介 : 王海北( 1974 - ) , 工程师 , 山东郓城人 , 在职博士.

在工业中应用. 在湖南株洲冶炼厂用 YW100 萃取回收锌浸渣中镓、锗的工业试验表明, YW100 对镓、锗的萃取率均令人满意. 其最大的缺点是水溶性大, 需要不断地向体系中补加, 不仅试剂消耗大而且造成萃余液中有机物含量高, 不利于与锌系统后续工序的衔接.

1996 年日本也开展了羟肟酸萃镓方面的研究, 并报道了一种结构较为复杂的羟肟酸. 其亲油基团是由 4 或 6 个辛基苯环合成柱型结构, 每个苯环上均带一个羟肟酸基团. 这种结构的萃取剂对镓的选择性较强, 但合成成本较高, 较难实现工业化.

为克服上述萃取剂的弊端, 1999 年北京矿冶研究总院合成了一种新型的镓、锗萃取剂 G315, 并用于我国某锌冶炼厂萃取回收锌浸渣中的镓、锗. 扩大试验结果表明, G315 对镓、锗的萃取能力较强( 镓、锗的萃取率均在 98% 以上, 镓、锗的萃取直收率均大于 90% ), 萃取指标令人满意. 萃余液中 G315 的含量为 22 mg/L, 较好地克服了 YW100 萃取剂水溶性大的弊端. 与 H106 相比, 凝固点已有进一步降低, G315 的凝固点约 15℃.

## 2 G315 萃取镓、锗的试验结果与分析

### 2.1 萃取锗

锗料液的成分为  $x_{\text{Ge}} 0.10$ ,  $x_{\text{Ga}} 0.29$ ,  $x_{\text{Zn}} 22.74$ ,  $x_{\text{Fe}} 3.23 \text{ g/L}$ .

#### 2.1.1 水相酸度的影响

在有机相为 9.5% G315 - 5% 改质剂,  $V(\text{O}):V(\text{A})=1:2$ , 混合时间为 5 min 的条件下, 水相酸度影响的试验结果列于表 1. 由表 1 可知, G315 对锗的萃取率随水相酸度的增大而增大, 但对镓、铁、锌

表 1 水相酸度对萃取镓、锗的影响

Table 1 Effect of acidity of aqueous phase on Ga and Ge extraction

| $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)$<br>$(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 萃取率/% |     |     |      |
|-------------------------------------------------------------------|-------|-----|-----|------|
|                                                                   | Ge    | Ga  | Zn  | Fe   |
| 9.9                                                               | 40.0  | 6.9 | 5.9 | 14.6 |
| 25.2                                                              | 82.0  | 0   | 3.9 | 8.0  |
| 30.7                                                              | 89.0  | 0   | 3.9 | 3.1  |
| 40.5                                                              | 94.6  | 0   | 3.0 | 4.6  |
| 58.5                                                              | 98.2  | 0   | 2.7 | 8.0  |

的萃取随酸度的增大而被抑制. 为通过控制水相酸

度实现锗与镓、铁、锌的分离提供了依据. 当水相酸度约为 40 g/L 时, 锗的萃取及与其它金属离子的分离效果最好.

#### 2.1.2 混合时间的影响

在有机相( 体积比, 下同) 为 9.5% G315 - 5% 改质剂, 相比  $V(\text{O}):V(\text{A})=1:2$ , 初始酸度为 40 g/L 的条件下, 混合时间对萃取率影响的试验结果列于表 2. 由表 2 可知, 锗的萃取率随混合时间的延长而增大, 但 2 min 后萃取率增加不明显. 铁的萃取率随时间的延长变化不明显. 混合时间为 5 min 时, 锗的萃取及锗与铁的分离效果都较好.

表 2 混合时间对锗萃取的影响

Table 2 Effect of mixing time on Ge extraction

| 混合时间/min | 萃取率/% |     |
|----------|-------|-----|
|          | Ge    | Fe  |
| 1        | 89.0  | 5.9 |
| 2        | 94.6  | 6.8 |
| 3        | 94.1  | 6.5 |
| 5        | 94.6  | 5.3 |
| 7        | 94.5  | 4.6 |

#### 2.1.3 锗萃取的等温线

在有机相为 9.5% G315 - 5% 改质剂, 混合时间为 5 min 的条件下, 萃取锗的操作等温线见图 1. 由图 1 可见, 在相比  $(\text{O}/\text{A})$  为 1:3 时, 采用两级逆流萃取, 可将料液中的锗从 0.10 g/L 降到 0.005 g/L 以下, 萃取率大于 96.7%. 若考虑萃取的级效率为 80%, 则经过 3 级萃取可达到上述效果. 在相比  $(\text{O}/\text{A})$  为 1:5 时, 经过 3 级萃取也可以使锗的萃取率大于 96%. 从富集锗的角度出发, 串级萃取操作的相比定为 1:5.

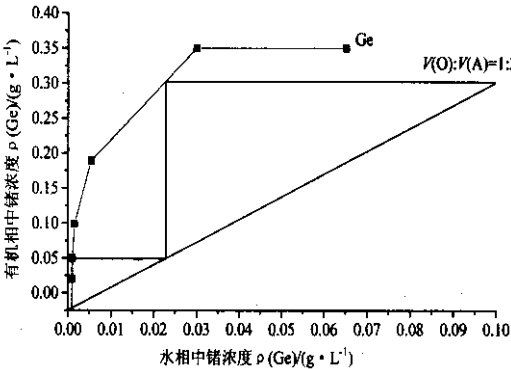


图 1 锗萃取等温线

Fig.1 Isotherm of Ge extraction

2.1.4 负载有机相洗铁

在有机相为 9.5% G315-5% 改质剂,混合时间为 5 min,洗铁剂为 6 mol/L HCl 的条件下,试验结果列于表 3.表 3 表明,采用 6 mol/L HCl 可有效地将铁从负载有机相中洗涤下来,当相比(O/A)为 3:1 时,经过 2 级洗涤,可将负载有机相中的铁降到 0.13 g/L.

表 3 负载有机相洗铁

Table 3 Fe washing off loading-organic phase

| 相比 V(O):V(A) | (Fe)(g·L <sup>-1</sup> ) |       |
|--------------|--------------------------|-------|
|              | 有机相                      | 水相    |
| 5:1          | 0.20                     | 0.35  |
| 3:1          | 0.19                     | 0.18  |
| 1:3          | 0.138                    | 0.044 |
| 1:5          | 0.130                    | 0.028 |

2.2 镓萃取

镓料液的成分 Ge 0.001, Ga 0.28, Fe 2.85 g/L.

2.2.1 水相酸度的影响

在有机相为 10% G315-5% P204,混合时间为 5 min,相比为 1:1 时,水相酸度影响的试验结果列于表 4.由表 4 可知,G315 对镓的萃取率随水相酸度的增大而降低,但对铁的萃取率随酸度的增加变化不大.当水相酸度为 5~10 g/L 时,镓的单级萃取率在 88% 以上,且与铁的分离效果较好.

表 4 水相酸度对萃镓的影响

Table 4 Effect of acidity of aqueous phase on Ga extraction

| (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )(g·L <sup>-1</sup> ) | 萃取率/% |      |
|-------------------------------------------------------|-------|------|
|                                                       | Ga    | Fe   |
| 5.0                                                   | 89.6  | 28.7 |
| 10.0                                                  | 88.2  | 27.5 |
| 25.0                                                  | 67.3  | 26.4 |
| 40.5                                                  | 33.2  | 25.8 |
| 45.0                                                  | 26.9  | 25.2 |

2.2.2 混合时间的影响

在有机相为 10% G315-5% P204,相比为 1:1,初始酸度为 10 g/L 的条件下,混合时间对萃取镓影响的试验结果列于表 5.由表 5 可知,镓的萃取率随混合时间的延长而逐渐增大,但 5 min 后萃取率增加不多,说明萃取反应接近平衡.铁的萃取率随时间的延长变化不明显.实际操作时,混合时间取 5 min.

万方数据

表 5 混合时间对萃镓的影响

Table 5 Effect of mixing time on Ga extraction

| 混合时间/min | 萃取率/% |      |
|----------|-------|------|
|          | Ga    | Fe   |
| 1        | 14.3  | 17.6 |
| 3        | 35.6  | 19.3 |
| 5        | 66.5  | 19.5 |
| 7        | 67.9  | 17.8 |

2.2.3 镓萃取等温线

在有机相为 10% G315-5% P204,混合时间为 5 min,初始酸度为 10 g/L 的条件下,萃取镓的操作等温线见图 2.

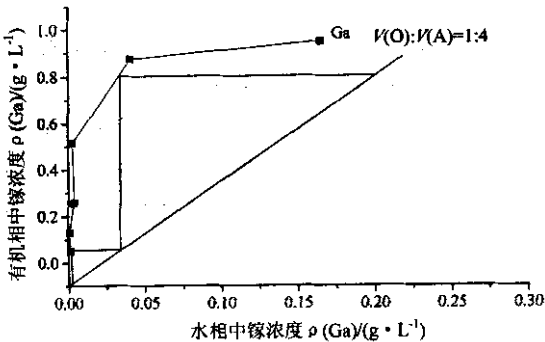


图 2 镓萃取等温线

Fig.2 Isotherm of Ga extraction

由图 2 可见,在相比(O/A)为 4:1 时,采用 2 级逆流萃取,可将料液中的镓浓度从 0.28 g/L 降到 0.005 g/L 以下,萃取率为 98% 以上.若考虑萃取的级效率为 80%,则经过 3 级萃取可以达到上述效果.

2.2.4 负载有机相洗铁

在有机相为 10% G315-5% P204,相比为 1:1,混合时间为 5 min 的条件下,试验结果列于表 6.由表 6 可知,铁的洗涤率随盐酸浓度的增加而增大,而镓的洗涤率则明显降低.说明通过控制洗涤剂盐酸的浓度可以将铁从负载有机相中定量洗脱.

表 6 负载有机相洗铁

Table 6 Fe washing off loading-organic phase

| HCl 浓度<br>(mol·L <sup>-1</sup> ) | 负载有机相<br>(g·L <sup>-1</sup> ) |      | 洗涤液<br>(g·L <sup>-1</sup> ) |      | 洗涤率<br>/% |      |
|----------------------------------|-------------------------------|------|-----------------------------|------|-----------|------|
|                                  | Ga                            | Fe   | Ga                          | Fe   | Ga        | Fe   |
| 2                                | 0.956                         | 2.36 | 0.84                        | 0.23 | 87.9      | 9.7  |
| 4                                | 0.276                         | 1.21 | 0.19                        | 0.62 | 68.8      | 51.2 |
| 6                                | 0.276                         | 1.37 | 0.049                       | 0.96 | 17.8      | 70.1 |

3 结 论

原有的镓、锗萃取剂存在水溶性强,操作困难,对湿法炼锌过程中锌系统影响大等问题.北京矿冶研究总院合成的高效镓、锗萃取剂 G315,可有效地分离提纯镓、锗,萃取率分别达到 95%和 98%.虽然萃取过程中铁少量共萃,但通过盐酸洗涤可有效地控制反萃液中铁的浓度.

参考文献：

[ 1 ] 蔡江松,杨永斌,张亚平,等.从锌浸渣中回收镓和锗的研究及实践[J].矿产保护与利用,2002(5):34.

[ 2 ] 郑顺德.从锌渣浸渣中综合回收镓锗铅银的试验研究[J].有色冶炼,2001,(4):34-38.  
[ 3 ] Megan P. Acid leaching extraction of Ga and Ge[J].J Met,1987,39(6):40-45.  
[ 4 ] Harbuck D. Increasing germanium extraction from hydrometallurgical zinc residues[J]. Mineral & Metallurgical process,1993,10(1):1-4.  
[ 5 ] John C Judd, Megan P, Wardell. Extration of Gallium and Germanium From Domestic Resources[J]. Light Metals, 1988(5):857.  
[ 6 ] Torma A E. Method of extrating gallium and germanium[J]. Miner Process Extr Metall,1991,(3):235.  
[ 7 ] Hwa Young. Process for recovery of gallium from zinc residues[J]. Trans C,1994,104(1):76.

Study on application of a new extractant G315 for gallium and germanium

WANG Hai-bei<sup>1,2</sup>, LIN Jiang-shun<sup>1</sup>, WANG Chun<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>, LIU San-ping<sup>1</sup>

(1. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China ;2. University of Science and Technology, Beijing 100083, China )

**Abstract** : The Ga and Ge can not been comprehensively recovered from zinc hydrometallurgy. A new extractant G315 has been developed in BGRIMM( Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy ) and solvent extraction experiments were conducted from solution containing Ga and Ge in zinc metallurgy. The results show that the extraction rate of Ga and Ge can reach 95% and 98% respectively. The new extractant solves the problems such as high YW100 consumption and great effect on zinc metallurgy.

**Key words** : Ga ; Ge ; extractant ; application