doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.11.005

P507+N235高酸砷铁反萃溶液处理工艺的优化

张伟[1,2],吴才贵[1],宫晓丹[1],胡东风[1],张登凯[1],廖彬[2],饶帅[3]

(1. 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 丹霞冶炼厂,广东 韶关 512325;
2. 江西理工大学 材料冶金化学学部,江西 赣州 341000;
3. 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所,广州 510650)

摘要:介绍了某锌冶炼厂采用P507+N235组成的双溶剂萃取体系从硫酸浸出液中萃取砷铁的生产情况,并对高酸砷铁反萃溶液返回锌冶炼系统存在的问题进行分析。采用膜分离工艺处理反萃溶液,对比分析纳滤膜和扩散渗析膜分离的工艺条件和投资运行成本。结果表明,纳滤膜和扩散渗析膜均可以有效分离溶液中杂质元素:其中采用纳滤膜工艺时,截留浓液中铁、砷、锌、硫酸和油份的截留率分别为91.2%、88.55%、87.5%、47.44%和50%,酸回收利用率为52.56%;采用扩散渗析膜工艺,渗析残液中铁、砷、锌、硫酸和油份的截留率分别92%、87.94%、90%、5.13%和75%,酸回收利用率为94.87%。截留浓液和渗析残液均采用石灰中和法脱除溶液中的砷铁,过滤溶液返回系统实现资源循环利用,扩散渗析膜相比纳滤膜投资少,操作维护简单,生产成本低,更适合用于工业生产。

关键词:砷;铁;萃取;反萃;纳滤膜;扩散渗析膜;P507;N235

中图分类号:TF803;TF813 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2022)11-0030-07

Treatment Process Optimization of P507+N235 High-acid Iron and Arsenic Stripping Solution

ZHANG Wei[1,2], WU Cai-gui[1], GONG Xiao-dan[1], HU Dong-feng[1], ZHANG Deng-kai[1], LIAO Bin[2], RAO Shuai[3]

(1. Danxia Smelter, Shenzhen Zhongjin Lingnan Nonfemet Co., Ltd., Shaoguan 512325, Guangdong, China;
2. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
3. Institute of Resource Utilization and Rare Earth Exploitation, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The production situation of extracting arsenic and iron from sulfuric acid leaching solution by double-solvent extraction composed of P507+N235 in a zinc smelter was introduced, and the problems existing in returning high-acid arsenic and iron solution obtained by stripping to zinc smelting system were analyzed. Membrane separation process was used to treat stripping solution. The technological conditions and investment and operation costs of nanofiltration membrane and diffusion dialysis membrane were compared and analyzed. The results show that both nanofiltration membrane and diffusion dialysis membrane can effectively separate impurity elements in the solution. In the membrane process, the retention rate of Fe, As, Zn, H_2SO_4 and oil in retained concentrate is 91.2%, 88.55%, 87.5%,

收稿日期:2022-07-07

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFC2902802)

作者简介:张伟(1984-),男,硕士,高级工程师;**通信作者**:饶帅(1988-),男,博士,高级工程师

47.44% and 50%, respectively, and acid recovery rate is 52.56%; in diffusion dialysis membrane process, the retention rate of Fe, As, Zn, H_2SO_4 and oil in dialysis residue is 92%, 87.94%, 90%, 5.13% and 75%, respectively, and the acid recovery rate is 94.87%. Both the retained concentrate and the dialysis residue are treated by lime neutralization method to remove arsenic and iron in the solution, and the filtration solution is returned to the system to realize resource recycling. Compared with nanofiltration membrane method, diffusion dialysis membrane method has low investment, simple operation and maintenance, low production cost, and is more suitable for industrial production.

Key words: arsenic; iron; extraction; stripping; nanofiltration membrane; diffusion dialysis membrane; P507; N235

湿法炼锌中,砷和铁是冶炼过程中最常见的杂质元素,为了得到高品质锌锭,砷和铁必须得到有效脱除。当前,除铁工艺主要有针铁矿法、赤铁矿法、黄钾铁矾法、氧化中和水解法和萃取法,其中前四种方法主要应用于大型锌冶炼过程,渣量大、有价金属损失多,除铁的同时,浸出液中的砷与除铁渣一同吸附沉淀到铁渣里,实现了锌冶炼过程中的铁、砷净化[1-3]。萃取法除铁、砷主要用于稀散和稀贵金属净化过程,是利用萃取高选择的技术特点分离提取溶液中的杂质离子,从而避免有价金属的损失,有助于得到较高的金属回收率[4]。

在硫酸体系中,应用于萃取除铁的萃取剂主要有酸性磷酸酯类、羧酸类和胺类,其中酸性磷酸酯类萃取剂主要有 P204、P507 和 P538,萃取原理基于阳离子交换,使用这些萃取剂从硫酸溶液中萃取铁可以获得较为满意的萃取率,但是在反萃过程中非常困难,P204 萃取铁需要 5 mol/L 以上的盐酸才能将铁反萃出来,P538 则需要浓度 7 mol/L 以上的盐酸[4-5],P507 较 P204 萃取能力稍弱,在 P507 萃取剂中加入 N235,组成的双溶剂萃取体系中,使用浓度为 2.0～2.5 mol/L 的硫酸可以实现铁的反萃[6]。采用胺类萃取剂 N235 可以从含铁的硫酸盐溶液中萃取除铁,通过 3 级逆流或错流萃取,铁的萃取率在 98%以上,反萃过程采用 0.4～0.5 mol/L 的稀硫酸,单级反萃率在 95%以上[7-8]。除酸性磷酸酯类和胺类萃取剂外,除铁的萃取剂还有羧酸类,但这类萃取剂在水溶液中的溶解损失比较大,选择性较差,除铁效果不太理想。因此,工业中应用较少[9]。用于萃取砷的萃取剂主要是 TBP 和 N235,其中 TBP 研究应用较多。在高酸条件下,使用体积浓度为 50%的 TBP,4 级萃取后砷的萃取率可达 90%以上,负载有机相用水或稀碱反萃,砷的反萃率可达 98%[10]。在 TBP 中加入 N235 可以显著提升砷的萃取率,研究表明,TBP+N235 的最高萃取率高出单独使用 TBP 的最高萃取率 8.97%,胺类萃取剂 N235 对五价砷的萃取过程有明显的促进作用[11]。

国内某锌冶炼企业采用萃取工艺脱除硫酸浸出溶液中的铁和砷,通过 P507+N235 组成的双溶剂萃取体系,可以实现砷和铁的共萃取,采用 225 g/L 的硫酸将萃取到有机相中的砷、铁同时反萃出来,反萃出来的高酸含砷铁溶液除油后返回锌冶炼系统作为浸出调节剂,但经过一段时间的工业生产后,发现砷在系统形成了闭路循环,同时锌电积锌片质量经常出现波动,表现为锌片析出表面暗淡。针对出现的问题,通过分析 P507+N235 萃取过程中高酸反萃溶液的性质,重新优化设计并完善了生产工艺流程,以期为同类技术企业提供技术借鉴。

1　原料与工艺流程

原料为锌冶炼工艺中富集的镓锗置换渣,使用硫酸作为浸出剂,经过浸出后溶液成分为(g/L): Zn 7.51～24.23、Fe 2.12～11.82、Ga 0.15～2.21、Ge 0.15～1.15、As 1.41～7.5、H_2SO_4 17.23～50.51。为了避免砷和铁在提取过程造成的不利影响,需要将浸出溶液中的杂质砷、铁深度脱除,设计选用了 P507+N235 组成的双萃取萃取有机体系,有机相由 15%P507+5%N235+80%260#溶剂油组成,相比 2∶1,负载有机相采用 225 g/L 稀硫酸反萃,相比 4∶1,反萃液经二级改性纤维材料除油后送至锌系统加压浸出工序,砷、铁的萃取率分别大于 85%和 98%,反萃率均≥98%,除油后溶液油份≤20 mg/L。

2　生产实践

2.1　萃取与反萃

P507 萃取铁基于阳离子交换反应,在萃取过程中,Fe^{3+} 和有机磷酸中的 H^+ 发生交换反应[11-12]:

$$Fe^{3+} + 3\,\overline{HR} \leftrightarrow \overline{FeR_3} + 3H^+ \tag{1}$$

N235萃取砷基于阴离子交换反应，在萃取过程中，N235首先发生化合反应，即酸与叔胺反应生成胺盐；然后发生阴离子交换反应，即萃取酸中的阴离子置换胺盐中的阴离子。在低酸条件下，溶液As主要以5价态的 $H_2AsO_4^-$、$HASO_4^{2-}$ 和 AsO_4^{3-} 存在，N235萃取以阴离子交换将砷酸根萃取到有机相中[12]，反应过程如下：

$$\overline{2R_3N}+H_2SO_4\leftrightarrow\overline{(R_3NH)_2\cdot SO_4} \tag{2}$$

$$\overline{(R_3NH)_2\cdot SO_4}+2H_2AsO_4^-\leftrightarrow SO_4^{2-}+2\,\overline{(R_3NH)(H_2AsO_4)} \tag{3}$$

$$\overline{(R_3NH)_2\cdot SO_4}+HAsO_4^{2-}\leftrightarrow SO_4^{2-}+\overline{(R_3NH)_2HAsO_4} \tag{4}$$

$$3\,\overline{(R_3NH)_2\cdot SO_4}+2AsO_4^{3-}\leftrightarrow 3SO_4^{2-}+2\,\overline{(R_3NH)_3AsO_4} \tag{5}$$

反萃过程中，采用225 g/L稀硫酸与负载有机相混合，可以将有机相中的铁和砷反萃出来进入到高酸溶液中，反萃过程属于萃取的逆过程。

2.2 存在的问题

2.2.1 反萃液含油

经过P207+N235萃取－反萃后得到的反萃液溶液经二级改性纤维材料除油后，主要为成分为(g/L)：Zn 0.20～0.50、Fe 11.51～15.85、As 8.40～14.55、H_2SO_4 145～180、油份 0.01～0.08，产出的反萃液直接送到锌氧压浸出二段反应釜，但随着生产时间的不断增长，锌电积的锌片质量开始波动，表现为锌片表面发暗，从表观分析认为有机物烧板[14]，而萃取过程中的砷铁反萃液含有的有机溶剂有可能是造成有机烧板的主要原因。设计采用的二级纤维改性材料除油是利用萃取有机相密度与溶液密度不同的原理，在传统纤维材料表面经过改性后具有了疏水亲油的特性，有机相小油滴可以在材料表面不断聚集长大，当聚集油滴长大到浮力大于吸附力时，油滴自行脱落聚集到溶液的表面，从而实现油水分离[15-16]。在实际生产中，溶液中除了较大的有机相油滴外，还含有部分粒度极小的小油滴，这部分有机物无法在纤维改性材料表面聚结成小油珠而实现除油，导致除油率降低。与此同时，生产中由于控制不稳定，瞬间高含量的含油溶液通过除油器时，造成除油负荷加大，存在着无法满足控制的要求。

2.2.2 砷的循环富集

砷作为锌冶炼过程中的有害杂质元素，在加压氧浸工艺过程中，含砷硫化锌精矿中的FeAsS经过二段加压酸浸出后，砷以 $HAsO_2$ 进入到浸出液中，砷的浸出率在98%以上。浸出液在锌粉置换工艺过程中，由于锌粉的置换反应，溶液中亚砷酸与溶液中钴、镍、铜、镉等杂质元素发生反应，砷以合金形式进入渣中，除此以外，还有部分砷在酸性条件下，产生剧毒的砷化氢气体，反应方程式[17-18]如下：

$$2Co^{2+}+2HAsO_2+5Zn+6H^+=2CoAs+5Zn^{2+}+4H_2O \tag{6}$$

$$2Ni^{2+}+2HAsO_2+5Zn+6H^+=2NiAs+5Zn^{2+}+4H_2O \tag{7}$$

$$6Cu^{2+}+2HAsO_2+9Zn+6H^+=2Cu_3As+9Zn^{2+}+4H_2O \tag{8}$$

$$6Cd^{2+}+2HAsO_2+9Zn+6H^+=2Cd_3As+9Zn^{2+}+4H_2O \tag{9}$$

$$HAsO_2+6H^++3Zn=AsH_3+2H_2O+3Zn^{2+} \tag{10}$$

在锌粉置换过程中，大于90%的砷进入到锌粉置换中，锌粉置换渣作为提取有价金属的原料经过二次酸浸出后，90%的砷又被浸出到溶液中，经过P507+N235的萃取—反萃后，大于80%的砷与大于95%铁又返回到到锌系统中，其中砷在置换工艺再次进入到锌粉置换渣中，形成了系统的闭路循环，砷的闭路循环不但造成了锌粉单耗增加，同时增加了砷化氢产生的风险，对职工职业健康造成不利的影响。

3 工艺优化与流程完善

为了避免含油的高酸砷铁反萃溶液进入到锌冶炼系统，需要设计单独的处理工艺。针对高酸砷铁反萃溶液具有高浓度的酸、砷、铁离子和少量油份的特点，优先考虑将溶液成分精准分离富集，尽可能地实现资源循环利用。

当前，膜分离是重要的分离技术之一。它是一个纯物理性的单元操作，不消耗相变能，所以能源消耗较少，具有精确分离的技术优势。在膜分离过程中，不需要从外界加入其他物质，可以节省原材料和化学药剂。为了达到预期的分离目的，需要选择适用于工艺要求的膜。根据膜的选择透过性和膜孔径的大小的不同，可以将预期分离的物质有选择地分开，从而使物质得到了纯化而又不改变它们的原有属性，整个过程处理效果稳定可靠高效[19]。如果将高酸砷铁反萃溶液经过膜分离富集后，可以采用石灰中和实现杂质的富集，溶液返回系统循环利用，除油效果不稳定造成的溶

液含油高的问题也得到了有效解决,进一步降低了除油造成的生产影响。

3.1　膜分离反萃液试验

当前国内在游离酸与金属盐工业领域内,广泛使用的膜分离按运行模式分类有:压力驱动膜法、电力驱动膜法、扩散渗析膜法。纳滤膜是压力驱动膜法中的一种,它针对溶液中的多价离子具有较好的选择性分离,纳滤膜的选择作用是由空间、Donnan、介电和输运效应因素共同作用的。为了适应湿法冶金工艺的要求,经过改良的纳滤膜在酸或碱的环境下依然能够保持较好的稳定性[20]。

3.1.1　纳滤膜试验

钠滤处理工艺中,为了确保膜的高效运行和使用寿命,需要对溶液中进行预处理,预处理过程主要采用多介质过滤器或超滤过滤脱除溶液中的悬浮物。在纳滤膜酸盐分离时,将预处理后的溶液通过耐酸高压纳滤膜,在压力驱动下,透过膜的酸液为净化酸液,截留下来的为纳滤截留浓液。其中,根据膜的物理特性,硫酸可以透过膜而离子则被截留下来,得到浓度更高的溶液,净化酸液则返回系统循环利用。高酸砷铁反萃液经过除油后通入纳滤膜处理模块,各段溶液成分见表1。

表1　纳滤膜处理高酸砷铁反萃液各段溶液成分

Table 1　Composition of each stage of high-acid Fe and As stripping solution treated by nanofiltration membrane

/($g\cdot L^{-1}$)

项目	Fe	Zn	As	H_2SO_4	油份	体积*
除杂反萃液	12.50	0.20	9.70	156	0.04	30
预处理	12.50	0.20	9.70	156	0.04	30
截留浓液	22.80	0.35	17.18	148	0.02	15
净化酸液	2.20	0.05	2.22	164	0.02	15

注:*单位为m^3/d

由表1可知,砷铁反萃液经纳滤膜处理后分别得到纳滤截留浓液和净化酸液,截留浓液中铁、砷、锌、硫酸和油份的截留率分别为91.2%、88.55%、87.5%、47.44%和50%,体积减少至原来的50%,酸回收利用率为52.56%,减少了需要处理溶液的体积;净化酸液得到含硫酸浓度为164 g/L的溶液,可以配入浓硫酸直接返回萃取系统用于砷铁反萃,实现资源的循环利用。

3.1.2　均相渗析膜试验

采用均相渗析膜处理高酸砷铁反萃液,同样需要进入前置过滤器初步去除废酸中的悬浮物,通常采用袋式过滤器和孔径为1 μm的保安过滤器,预处理后的溶液进入高位酸罐,将料液自流输入扩散渗析器进行处理,与此同时,在设备料液进入的相反方向逆流通入干净的新水或纯水。基于溶液中离子浓度差值做为推动力,均相渗析膜中的阴离子均相膜两侧在通入高酸砷铁反萃液和新水(纯水)时,高酸砷铁反萃液侧的游离酸及其砷、铁的浓度远高于水的一侧。由于浓度梯度的存在,高酸砷铁反萃液中的游离酸及其盐有向另一侧渗透的趋势,基于膜的选择透过性,酸溶液透过膜而离子则不能透过[21]。将高酸砷铁反萃液除油后通入到均相渗析膜块中,各段溶液成分见表2。

表2　均相渗析膜处理高酸砷铁反萃液各段溶液成分

Table 2　Composition of each stage of high-acid Fe and As stripping solution treated by homogeneous dialysis membrane

/($g\cdot L^{-1}$)

项目	Fe	Zn	As	H_2SO_4	油份	体积*
除杂反萃液	12.50	0.20	9.70	156	0.04	30
预处理	12.50	0.20	9.70	156	0.04	30
渗析残液	11.5	0.18	8.53	8	0.03	30
回收酸	1.5	0.02	1.17	148	0.01	30

注:*单位为m^3/d

由表2可知,砷铁反萃液经扩散渗析膜处理后分别得到渗析残液和回收酸,渗析残液中铁、砷、锌、硫酸和油份的截留率分别为92%、87.94%、90%、5.13%和75%,产出含酸浓度为8 g/L的渗析残液30 m^3,渗析残液中砷、铁离子浓度和体积变化较小,游离的硫酸实现了有效分离;得到的30 m^3回收酸是较为纯净的稀硫酸溶液,体积量与用于萃取反萃剂用量相当,生产中配入少量浓硫酸后返回萃取系

统,用于砷铁反萃的试剂,酸的回收利用率达到了94.87%,实现了资源的有效循环利用。

3.1.3 分离液脱除砷铁

经过两种膜处理后分别可以得到15 m^3/d截留浓液和30 m^3/d扩散渗析残液,由于无法返回锌系统,需要单独处理。从表1和表2可知,截留下来的溶液中仅含有杂质砷、铁、硫酸和少量油份,采用石灰中和溶液中的硫酸,pH控制在2～2.5,在80 ℃条件下反应1 h,砷、铁沉淀率≥90%,反应[6,22]如下:

$$2H_3AsO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O = 3H_2SO_4 + 2FeAsO_4 \cdot 2H_2O \quad (11)$$

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2 \quad (12)$$

由于纳滤膜截留浓液中含有反萃液相近浓度的硫酸,除了产生砷铁渣外,还夹带着大量的石膏渣,因此得到的渣量较大,增加了后续处理的难度。均相渗析膜分离得到渗析残液中硫酸的浓度较低,在加入少量的中和剂后,就会得到砷酸铁沉淀,相比纳滤膜处理工艺,中和砷铁反应得到的渣量明显减少,降低了后续处理费用。反应后过滤得到的溶液均可以返回生产系统使用,实现了资源循环利用。

3.2 反萃液方案对比分析

3.2.1 工艺分析

通过采用纳滤膜和扩散渗析膜均可以实现高酸砷铁反萃液分离富集的目的,但由于膜的选择通过离子性质的不同,纳滤膜可以实现总体溶液体积减量,减少了后续溶液的处理量,但纳滤膜截留浓液中的酸需要消耗更多的中和剂,势必增加生产成本和反应渣量,不利于工业生产应用,同时,纳滤膜需要提供高压作为驱动力,生产过程中需要对增压设备进行维护,增加了日常维护成本。扩散渗析膜实现了高酸砷铁溶液中的酸分离,即使得到的渗析残液体积量没有减少,但溶液中游离酸实现了分离,为后续处理工艺提供了较好的工艺基础,减少了中和剂的消耗,渣量也更少,同时扩散渗析膜基本没有动力消耗,只需要工业生产用的清水或纯水,生产过程维护和运行简便高效。

3.2.2 经济性分析

以日处理高酸砷铁反萃溶液30 m^3,溶液成分为H_2SO_4 150 g/L、As 10 g/L、Fe 11 g/L,采用石灰石粉为中和剂。选用耐酸纳滤膜块,配套哈氏合金高压柱塞泵、耐高压耐酸纳滤膜组件4支、高级合金钢(哈氏合金)高压管路/阀门,半自动控制,预处理采用多介质过滤器,保安过滤器等,设备约225万元(不含现场土建和施工安装)。运行过程中,高压泵工作压力8 MPa,每处理1 t高酸砷铁反萃液运行成本大约20元;选用扩散渗析膜,配套预处理袋式过滤器、保安过滤器、扩散渗析模块4组,PP管件,设备约120万元,每处理1 t高酸砷铁反萃液运行成本为1.2元。对比投资和运行成本见表3。

表3 不同膜处理高酸砷铁反萃液成本对比

Table 3 Cost comparison of high-acid Fe and As stripping solution treated by different membranes

/(元·d^{-1})

项目	处理量*	中和剂费用	运行成本费用	合计
纳滤浓液	15	720	600	1 320
渗析残液	30	180	42	222

注:*单位为m^3/d

由表3可知,对比两种膜处理高酸砷铁反萃溶液,纳滤膜截留浓液体积是扩散渗析残液的0.5倍,采用石灰石粉作为中和剂,中和剂费用和运行成本费用分别为4倍和14.3倍,不包括纳滤膜工艺动力设备维护成本,扩散渗析基本没有动力单元,日常维护成本可忽略不计。

4 结论

1)针对P507+N235双溶剂萃取从硫酸溶液中萃取杂质砷铁,纳滤膜和扩散渗析膜均可以有效分离高酸砷铁反萃液杂质元素,采用纳滤膜工艺,截留浓液中铁、砷、锌、硫酸和油份的截留率分别为91.2%、88.55%、87.5%、47.44%和50%,体积减少至原来的50%,酸回收利用率为52.56%;采用扩散渗析膜工艺,渗析残液中铁、砷、锌、硫酸和油份的截留率分别92%、87.94%、90%、5.13%和75%,产出渗析残液体积不变,增加同体积的回收酸,酸回收利用率为94.87%。

2)纳滤膜截留浓液和渗析残液采用石灰粉中和脱除溶液中的砷铁,反应后过滤溶液返回系统循环利用,实现了资源闭路循环利用。

3)处理30 m^3/d的溶液,纳滤膜需要一次性投资225万元,日运行成本费用1 320元;扩散渗析膜需要一次性投资120万元,日运行成本费用222元。

经比较分析,扩散渗析膜无论日常操作维护,还是生产成本都更具优势,扩散渗析膜更适合处理高酸砷铁反萃溶液。

参考文献

[1] 梅光贵,王德润,周敬元,等.湿法炼锌学[M].长沙:中南工业大学出版社,2001:11-20.
MEI G G, WANG D R, ZHOU J Y, et al. Zinc hydrometallurgy [M]. Changsha: Central South University of Technology Press,2001:11-20.

[2] 陈家镛,于淑秋,伍志春.湿法冶金中铁的分离与利用[M].北京:冶金工业出版社,1991:195-210.
CHEN J Y, YU S Q, WU Z C. Separation and utilization of iron in hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1991:195-210.

[3] 森维,孙红燕,李正永,等.锌湿法冶炼过程中除铁方法的研究进展[J].矿冶,2013,22(3):71-74.
SEN W,SUN H Y,LI Z Y,et al. Progress of research on methods of removing iron from zinc hydrometallurgical process[J]. Mining and Metallurgy, 2013,22(3):71-74.

[4] 吴克明,孙大林,胡杰.湿法炼锌过程中除铁工艺的进展[J].矿产综合利用,2014(6):6-9.
WU K M,SUN D L,HU J. Advances in iron removal technology in zinc hydrometallurgy[J]. Comprehensive Utilization of Minerals,2014(6):6-9.

[5] 张魁芳,曹佐英,肖连生,等.采用HBL121从锌置换渣高浓度硫酸浸出液中萃取回收镓[J].中国有色金属学报,2014,24(9):2400-2409.
ZHANG K F, CAO Z Y, XIAO L S, et al. Gallium extraction from the high concentration sulfuric acid immersion solution of zinc replacement slag by HBL121 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2014,24(9):2400-2409.

[6] 吴才贵,张伟.P507+N235双溶剂萃取除铁生产实践[J].有色金属(冶炼部分),2020(5):21-25.
WU C G,ZHANG W. Production practice of removing Fe^{3+} by P507+N235 double solvent extraction[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2020(5): 21-25.

[7] 刘铭,周雍茂.用N235-TBP混合体系从硫酸盐溶液中协同萃取除铁[J].中国有色金属学报,2005,15(10): 1648-1654.
LIU M, ZHOU Y M. Iron removal was coextracted from the sulfate solution using the N235-TBP mixture system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2005,15(10):1648-1654.

[8] 张魁芳,刘志强,曹洪杨,等.用N235从富铁高酸度硫酸浸出液中萃取除铁[J].中国有色金属学报,2015, 25(5):1370-1377.
ZHANG K F,LIU Z Q,CAO H Y,et al. Removal of Fe^{3+} from iron rich and high acidity sulfuric acid leaching liquid by extraction of N235[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal,2015,5(5):1370-1376.

[9] 黄伦光,庄海兴.溶剂萃取法从含铁硫酸铝溶液中除铁的工艺研究[J].湿法冶金,1998,17(2):1-10.
HUANG L G, ZHUANG H X. Solvent extraction process from iron-containing aluminum sulfate solution[J]. Hydrometallurgy of China, 1998, 17(2): 1-10.

[10] 郦珏能.磷酸三丁酯萃取砷(V)的研究[J].桂林冶金地质学院学报,1982(4):86-90.
LI J N. Study on the extraction of arsenic(V) with tributyl phosphate[J]. Journal of Guilin Institute of Metallurgy and Geology,1982(4):86-90.

[11] 杨照.酸性含砷废水中砷的高效萃取研究[D].西安:西安建筑科技大学,2018.
YANG Z. Research on efficient extraction of arsenic from acidic arsenic-containing wastewater[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.

[12] 李洲,秦炜.液-液萃取[M].北京:化学工业出版社, 2013:95-102.
LI Z, QIN W. Liquid-liquid extraction[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2013:95-102.

[13] 马荣骏.萃取冶金[M].北京:冶金工业出版社,2009. 585-590.
MA R J. Extraction metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2009:585-590.

[14] 张伟,张俊峰.有机物对锌电积的影响分析及防控建议[J].湿法冶金,2019,38(5):368-370.
ZHANG W,ZHANG J F. Analysis of the influence of organic matter on zinc electrowinning and suggestions for prevention and control[J]. Hydrometallurgy of China,2019,38(5):368-370.

[15] 张俊峰,张伟,吴才贵,等.湿法炼锌溶液脱除有机物的方法与措施[J].金属世界,2021(3):36-40.
ZHANG J F,ZHANG W,WU C G,et al. Methods and measures to remove organic matter from zinc hydrometallurgy solution[J]. Metal World, 2021(3): 36-40.

[16] 宫晓丹,张伟,张登凯,等.萃取冶金过程中除油回收萃取有机相的生产实践[J].有色冶金节能,2021,37(2): 11-15.
GONG X D, ZHANG W, ZHANG D K, et al. Production practice of oil removal and recovery of

extracted organic phase in extraction metallurgy process[J]. Energy Conservation of Nonferrous Metallurgy,2021,37(2):11-15.

[17] 张伟,张登凯,宫晓丹,等.一种从锌冶炼过程中分离富集砷的工艺:CN113637856A[P].2021-11-12.
ZHANG W, ZHANG D K, GONG X D, et al. A process for separating and enriching arsenic from zinc smelting process:CN113637856A[P].2021-11-12.

[18] 仇勇海,唐仁衡,陈白珍.砷化氢析出电势的探讨[J].中国有色金属学报,2000,10(1):101-104.
CHOU Y H,TANG R H,CHEN B Z. Discussion on the evolution potential of arsine[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals,2000,10(1):101-104.

[19] 雷军鹏,郑军福,卫媛.扩散渗析法对镍电积阳极液酸盐分离应用研究[J].有色金属工程,2017,7(5):44-46.
LEI J P,ZHENG J F,WEI Y. Application of diffusion dialysis to separation of nickel electrodeposited anolyte[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017, 7(5):44-46.

[20] 徐强,王小贞,张鹏云,等.纳滤耦合电渗析工艺处理镍电积阳极液研究[J].膜科学与技术,2021,41(5):130-138.
XU Q,WANG X Z,ZHANG P Y,et al. Nanofiltration coupled electrodialysis process to treat nickel electrodeposition anolyte[J]. Membrane Science and Technology,2021,41(5):130-138.

[21] 朱秋华,方荣茂,张玲文,等.扩散渗析法回收湿法炼铜厂电解贫液中的硫酸[J].膜科学与技术,2013,33(1):62-65.
ZHU Q H,FANG R M,ZHANG L W,et al. Recovery of sulfuric acid in electrolytic lean solution of copper hydrometallurgy by diffusion dialysis[J]. Membrane Science and Technology,2013,33(1):62-65.

[22] 岳馥莲,沈蔡龙,张广积,等.三价铁离子浓度对As(Ⅴ)-Fe(Ⅱ)-Fe(Ⅲ)体系沉淀臭葱石的影响[J].过程工程学报,2020,20(11):1344-1353.
YUE F L,SHEN C L,ZHANG G J,et al. Effect of ferric ion concentration on precipitation of scorodite from As(Ⅴ)-Fe(Ⅱ)-Fe(Ⅲ) system[J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2020, 20(11): 1344-1353.