

## 由锌锰硫酸溶液三相萃取锌锰离子

金声超<sup>1,2</sup>, 常志东<sup>1</sup>, 王康<sup>1,2</sup>, 华超<sup>1</sup>, 于品华<sup>1,2</sup>, 马印臣<sup>1,2</sup>, 刘会洲<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**以 P204 煤油溶液(油相, O)、PEG 10000 水溶液(水相 1,  $W_1$ )及锌锰离子的硫酸铵盐溶液(水相 2,  $W_2$ )构建三相萃取体系(O- $W_1$ - $W_2$ ), 将其对锌锰离子的萃取效率与传统溶剂萃取[O- $W_2$ (锌锰硫酸溶液)]和双水相萃取( $W_1$ - $W_2$ )作了比较. 结果表明, 加入 KSCN 后, 三相体系能有效地一步分离锌锰离子. 将  $SCN^-/Zn^{2+}$  摩尔比由 10 增大至 60,  $W_1$  相只富集  $Zn^{2+}$ , 且  $Zn^{2+}$  总的萃取率(90%)高于 O- $W_2$ (52.8%)和  $W_1$ - $W_2$ (86.2%), O 相对  $Mn^{2+}$  的萃取率(28%)高于 O- $W_1$ (10.2%).

**关键词:**三相萃取体系; 萃取分离; 锌锰离子

**中图分类号:** TF804.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2009)04-0683-06

### 1 前言

废旧电池中有价金属的回收方法一般有火法和湿法. 湿法处理是先将废旧电池破碎并溶解于酸液, 实现液固分离, 再将浸出液作各种湿法处理以提纯有价金属离子, 其中包括溶剂萃取、化学沉淀、电化学沉积、置换等<sup>[1-5]</sup>. 相对火法, 湿法因能耗低、无空气污染而优势明显. 作为后续分离纯化方法之一的萃取法, 由于条件温和、选择性高而备受关注.

传统溶剂萃取法萃取金属离子是较成熟的技术, 相关文献很多<sup>[2-9]</sup>, 其中有些已实现工业化应用, 如 Amer 等<sup>[8]</sup>和 Daniel 等<sup>[9]</sup>的研究工作. 作为常用的萃取剂, 酸性磷氧类萃取剂对单一金属离子的萃取率很高, 但当分离多种金属离子时, 需要进行多次萃取, 且对性质相近的金属离子分离效果有限.

双水相体系在分离和提纯生物物质方面已取得很多进展, 现已被广泛用于蛋白质、氨基酸等产品的分离纯化, 并已有分离金属离子的报道<sup>[10-13]</sup>. Guilherme 等<sup>[11]</sup>研究了双水相体系中外加无机离子后, 高聚物相对镍、铁、镉、锌等金属离子的分离. Laura 等<sup>[12,13]</sup>研究了外加碘离子后, 聚乙二醇相对金属镉的萃取, 并探讨了其萃取机理. 研究结果表明, 不同于传统溶剂萃取, 双水相体系只有在外加合适的络合离子时才能萃取金属离子. 相比溶剂萃取法, 双水相萃取具有环境友好、无毒、无需反萃等特点.

2001 年陈继<sup>[14]</sup>首次研究了在双水相体系基础上加入有机相形成三相萃取体系, 用于从发酵液中提取青霉素. Shen 等<sup>[15,16]</sup>将这种三相体系应用于处理多组分含酚

废水及甘草酸提取液中甘草酸和甘草甙的提取. 对于传统两相萃取需要多步才能完成的分离纯化过程, 三相体系能集中在一个萃取过程完成, 不仅有效简化了原有工艺流程, 而且能提高目标物收率.

本工作将三相体系应用于对  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  的一步萃取分离, 以二(2-乙基己基)磷酸(P204)作油相(O)、聚乙二醇水溶液(PEG 10000 水溶液)作水相 1( $W_1$ )、锌锰离子的硫酸铵盐溶液作水相 2( $W_2$ ), 构建三相萃取体系(O- $W_1$ - $W_2$ ), 通过改变各相组成及萃取剂浓度, 考察三相体系对废旧电池模拟浸出液中  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  的一步萃取分离效果, 并与传统溶剂萃取[O- $W_2$ (锌锰硫酸溶液)]和双水相萃取( $W_1$ - $W_2$ )作了比较, 对负载金属离子的 PEG 相采用 FT-IR 表征, 分析其萃取机理.

### 2 实验

#### 2.1 试剂

硫酸锌、硫酸锰、硫酸铵均为分析纯, 购自北京化工厂; 聚乙二醇(PEG 10000)、硫氰化钾、碘化钾、氢氧化钠、二甲酚橙、无水乙酸钠、冰乙酸、焦磷酸钾、高碘酸钾、电解锌、电解锰均为分析纯; 二(2-乙基己基)磷酸(P204)、煤油均为工业级, 购自北京化学试剂公司. 蒸馏水自制.

#### 2.2 仪器和设备

E11140 型电子天平(美国奥豪斯公司), 台式干燥器(重庆试验设备厂), JJ-3 六连电动搅拌器(江苏金坛医疗仪器厂), pH 211 型 pH 计(意大利 HANNA 公司), Vector 22 傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司), UNICO UV-2000 紫外-可见分光光度计[尤尼柯(上海)仪器有限

收稿日期: 2008-11-27, 修回日期: 2009-03-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 2007CB714301; 2007CB613500); 国家重点基础研究发展规划(973)国家自然科学基金资助项目(编号: 20406021; 20876157); GF 基础科研基金资助项目(编号: A1320070102)

作者简介: 金声超(1985-), 男, 湖北省洪湖市人, 硕士研究生, 化学工艺专业; 常志东, 通讯联系人, E-mail: zdchang@home.ipe.ac.cn.

公司].

### 2.3 实验方法

采用 O-W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub> 三相体系一步萃取分离锌锰离子, 使 2 种离子分别被萃取进入上中两相, 从而达到一步分离多种金属离子的目的. 先考察 O-W<sub>2</sub> 和 W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub> 体系对锌锰离子的萃取, 再进一步设计分离体系.

#### 2.3.1 传统溶剂萃取

将 2%( $\varphi$ ) P204(0.06 mol/L)的煤油溶液和 2 mol/L NaOH 溶液按摩尔比 2:1 混合, 在磁力搅拌器上搅拌(搅拌速度 500 r/min, 下同)10 min 后静置, 待分界面清晰, 去除下层水相, 得到碱化处理的 P204 煤油溶液. 将 10 mL 锌锰溶液(0.02 mol/L 硫酸锌和 0.04 mol/L 硫酸锰, 下同)与不同体积(5~20 mL)碱化处理后的 P204 煤油溶液混合, 分别在磁力搅拌器上搅拌 10 min, 在分液漏斗中静置 1 min. 待分层清晰后, 取下层水样, 分析水相金属离子浓度. 有机相金属离子负载浓度通过物料衡算得出, 以考察在不同油水相比下 P204 对金属离子的萃取率. 萃取率( $E$ )根据下式计算:

$$E(\%)=M_e/M_0 \times 100\%, \quad (1)$$

式中,  $M_e$  为萃取出的目标金属离子总物质的量(mol),  $M_0$  为原溶液中目标金属离子总物质的量(mol).

#### 2.3.2 双水相萃取

将 5 mL 锌锰溶液、5 mL 40%( $\omega$ )硫酸铵溶液、10 mL 30%( $\omega$ ) PEG 10000 水溶液(下同)分别与不同体积(1~6 mL)的 1 mol/L 碘化钾或 1 mol/L 硫氰化钾溶液(下同)在磁力搅拌器上混合搅拌 10 min, 在分液漏斗中静置 2 h, 得到稳定的两相体系, 然后分层分析各相金属离子浓度, 考察在不同 pH 及不同外加无机离子与金属离子摩尔比( $X$ )时, W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub> 体系中金属离子的萃取率.

$$X=M_{\text{inorganic ion}}/M_{\text{metal ion}}, \quad (2)$$

式中,  $X$  为外加无机离子与金属离子摩尔比,  $M_{\text{inorganic ion}}$ ,  $M_{\text{metal ion}}$  分别为原水溶液中无机离子和金属离子的总物质的量(mol).

#### 2.3.3 三相萃取

将 5 mL 锌锰溶液、5 mL 硫酸铵溶液、10 mL PEG 溶液、不同体积(1~6 mL)硫氰化钾溶液分别与 5 mL 2%( $\varphi$ ) P204 煤油溶液在磁力搅拌器上混合搅拌 10 min, 在分液漏斗中静置 2 h, 得到稳定的三相体系, 然后分层分析各相金属离子浓度. 考察在不同硫氰根离子与金属离子摩尔比下金属离子在各相中的分配.

#### 2.3.4 分析方法

采用国标高碘酸钾分光光度法<sup>[17]</sup>分析检测  $\text{Mn}^{2+}$ , 二甲酚橙分光光度法<sup>[18]</sup>分析检测  $\text{Zn}^{2+}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 传统溶剂萃取

图 1 为不同油水相比对锌锰离子萃取的影响. 油水相比由 0.5 增至 2 时, 锌锰离子的萃取率小幅上升. 锌离子的萃取率较高, 从 46.5% 上升至 61%; 锰离子的萃取率较低, 从 6.8% 上升至 14%, 锌离子的萃取率明显高于锰离子.

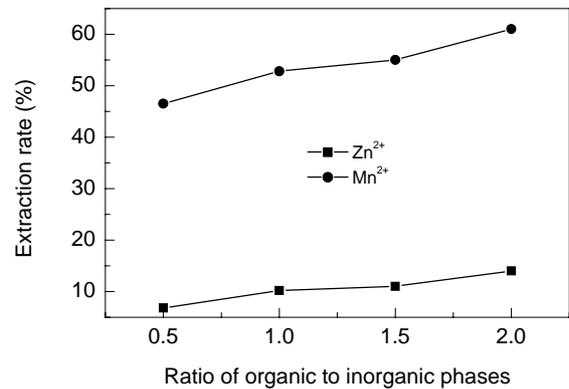


图 1 不同油水相比下锌锰离子的萃取比较

Fig.1 Extraction of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  at different volume ratios of organic to inorganic phases

从 P204 和水相金属离子的物质量比来看, 增加油水相比, 金属离子的萃取率应当达到较高值, 但由于溶液酸度较高(pH 为 1.7), 故金属离子尤其是锌离子的萃取率不高, 而且增幅不大. 这可能是由酸性磷氧类萃取剂的阳离子交换机理所决定的. 溶液中大量的  $\text{H}^+$  不利于酸性磷氧类萃取剂与金属离子进行阳离子交换, 因此, 金属离子的萃取率增幅不大.

此外, 酸性磷氧类萃取剂萃取金属的性能与被萃取金属的性质密切相关. 一般情况下, 金属离子的电荷越大, 被萃取的能力越强; 具有相同电荷的金属离子, 离子半径越小越易被萃取. 锌离子的半径( $R_{\text{Zn}^{2+}}=0.074 \text{ nm}$ )小于锰离子( $R_{\text{Mn}^{2+}}=0.08 \text{ nm}$ )<sup>[19]</sup>, 由于形成的络合物结构不同, 锌萃合物是四面体结构, 锰萃合物是八面体结构, 也造成萃取的先后差异<sup>[6]</sup>, 因此, 锌离子更易被萃取.

NaOH 处理 P204 是用强碱将 P204 有机弱酸上的  $\text{H}^+$  取代为  $\text{Na}^+$ . P204 在煤油或苯等非极性溶剂中均以二聚体( $\text{H}_2\text{A}_2$ )形式存在, 碱化处理后, 二聚环被打开, 二聚体转化为单体( $\text{NaA}$ )形式, 而单体在水中的溶解度和离解度比二聚体都高, 有利于萃取过程的离子交换. 因此, 碱化处理有利于提高 P204 对金属离子的萃取率.

### 3.2 双水相萃取

与生物物质在双水相体系中的分配不同, 金属离子在

不加络合离子时不被萃取, 只有在加入络合离子后才能实现金属离子的相转移. 本工作考察在不同 pH 值和不同无机离子加入量下  $W_1$ - $W_2$  双水相体系对金属离子的萃取.

### 3.2.1 pH

图2显示了不同 pH 对  $W_1$  相中  $SCN^-$  和  $I^-$  对  $Zn^{2+}$  萃取的影响. 增大 pH 值,  $SCN^-$  和  $I^-$  对  $Zn^{2+}$  的萃取率均有降低, 与文献[11-13]报道相符.  $KSCN$  和  $KI$  的加入量均为 3 mL, 将 pH 值从 0.8 提高至 5.6,  $KSCN$  对  $Zn^{2+}$  的萃取率从 88% 降至 70%,  $KI$  对  $Zn^{2+}$  的萃取率从 7% 降至 4%, 而不同 pH 下  $W_1$  相均不能富集  $Mn^{2+}$ .

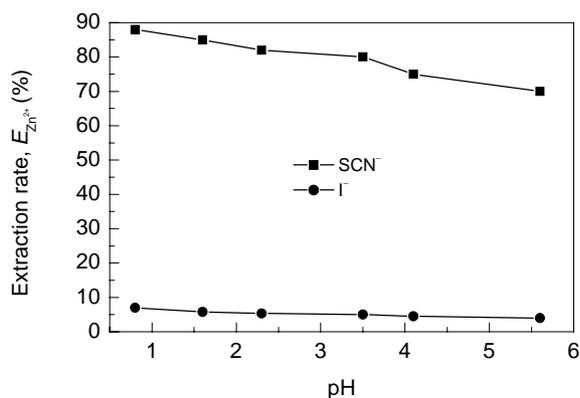


图2 不同 pH 值下  $SCN^-$  和  $I^-$  对  $Zn^{2+}$  的萃取  
Fig.2 Extraction of  $Zn^{2+}$  at different pH by  $SCN^-$  and  $I^-$

金属络合物被萃取进入 PEG 相是由于其疏水性. pH 较小时, 溶液酸度高, PEG 相的水分少, 其疏水性强, 对金属离子的萃取率更高. 因此, 为了提高金属离子的萃取率, 后续萃取实验中, 金属液酸度(pH)均保持在 2 左右.

### 3.2.2 $SCN^-$ 和 $I^-$ 的加入量

图3为  $SCN^-$  和  $I^-$  的加入量对  $W_1$  相中  $Zn^{2+}$  的萃取率. 加大  $SCN^-$  和  $I^-$  用量, 即增大其与金属离子的摩尔比 ( $X$  从 10 增至 60),  $SCN^-$  和  $I^-$  对  $Zn^{2+}$  的萃取率有显著差异. 加入  $KSCN$  的体系中,  $Zn^{2+}$  的萃取率从 14% 上升至 86.2%, 直至达到稳定值; 加入  $KI$  的体系中, 萃取率从 4.7% 上升至 7.2%, 萃取率小幅增加. 可见, 只有加入合适的无机络合离子时, PEG 相才能大量富集金属离子. 所以在  $O$ - $W_1$ - $W_2$  体系中, 选用  $KSCN$  将  $Zn^{2+}$  富集进入  $W_1$  相. 而在 2 种离子不同的加入量下,  $W_1$  相均不能富集  $Mn^{2+}$ .

$W_1$ - $W_2$  体系是水溶性有机物 PEG 在电解质的析相作用下形成的互不相溶的两相体系, 萃取机理可认为是外加无机离子和金属离子组成较大的络合物, 由于其疏水性较强而进入  $W_1$  相<sup>[11-13]</sup>. 根据最小面电荷密度原理,

被萃物的疏水性与其面电荷密度有关. 面电荷密度越小的物质从  $W_2$  相进入极性相对较低的  $W_1$  相所受阻力越小, 越有利于萃取.  $SCN^-$  与  $Zn^{2+}$  形成的络合物比  $I^-$  与  $Zn^{2+}$  形成的络合物面电荷密度小, 故  $KSCN$  能将  $Zn^{2+}$  大量富集到  $W_1$  相, 而  $KI$  的富集率很低.

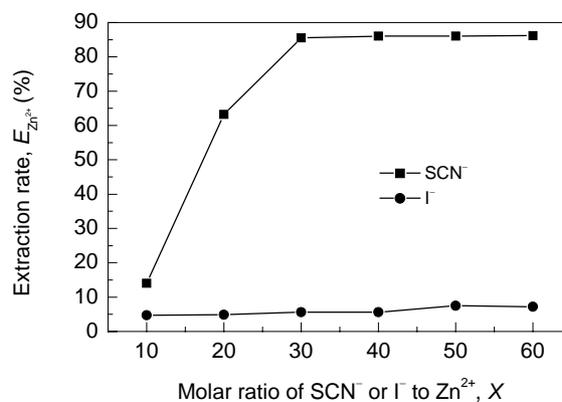


图3 不同摩尔比下  $SCN^-$  和  $I^-$  对  $Zn^{2+}$  的萃取比较  
Fig.3 Extraction of  $Zn^{2+}$  at different X values by  $SCN^-$  and  $I^-$

## 3.3 三相萃取

$W_1$ - $W_2$  体系的萃取过程中,  $W_1$  相始终检测不到  $Mn^{2+}$ , 说明 2 种外加无机离子对  $Mn^{2+}$  的络合能力都不强. 因此, 采用  $W_1$  相富集  $Zn^{2+}$ ,  $O$  相富集  $Mn^{2+}$  的方法构建分离锌锰离子的  $O$ - $W_1$ - $W_2$  体系.

### 3.3.1 $O$ 相和 $W_1$ 相对 $Zn^{2+}$ 的萃取比较

如图4所示, 增大  $SCN^-$  与  $Zn^{2+}$  的摩尔比 ( $X$  从 10 增至 60),  $W_1$  相中  $Zn^{2+}$  的萃取率从 8.3% 升至 70%, 达到稳定值;  $O$  相中  $Zn^{2+}$  的萃取率由 24% 下降到 20%, 变化不大. 这是由于 P204 的体积和浓度均保持不变, 即其对金属离子的负载能力不变, 而  $W_1$  相对  $Zn^{2+}$  的萃取率逐步增大, 与  $O$  相竞争萃取  $Zn^{2+}$ , 使  $O$  相中  $Zn^{2+}$  的萃取率略有降低, 则  $W_1$  相和  $O$  相对  $Zn^{2+}$  的分配系数 ( $K_{Zn^{2+}}$ )

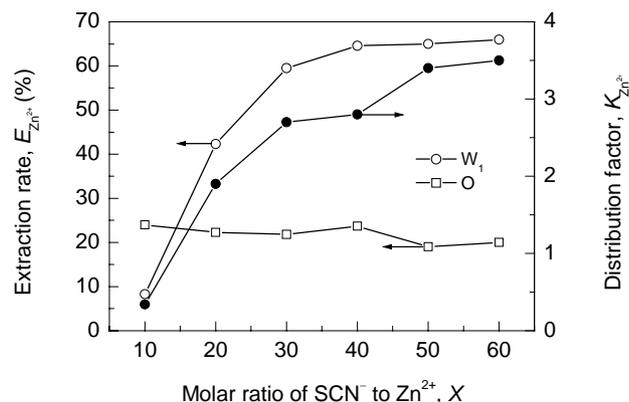


图4  $Zn^{2+}$  在  $O$  相和  $W_1$  相中的分布  
Fig.4 Distributions of  $Zn^{2+}$  in  $O$  and  $W_1$  phases at different X values

从 0.34 上升至 3.5. 最终,  $W_1$  相中  $Zn^{2+}$  的富集率远高于 O 相, 这为三相体系中金属离子的差异分布提供了可行性.

$$K = M_1/M_2, \quad (3)$$

式中,  $M_1, M_2$  分别为目标金属离子在相 1 和相 2 中的物质的量(mol).

### 3.3.2 O- $W_1$ - $W_2$ 和 $W_1$ - $W_2$ 体系中 $W_1$ 相对 $Zn^{2+}$ 的萃取

如图 5 所示, 增大  $SCN^-$  与  $Zn^{2+}$  的摩尔比( $X$  从 10 增至 60), O- $W_1$ - $W_2$  和  $W_1$ - $W_2$  体系中的  $W_1$  相对  $Zn^{2+}$  的萃取规律相同.  $W_1$  相中  $Zn^{2+}$  的萃取率逐步上升, 然后达到稳定值. 由于形成竞争萃取, 最终 O 相中的  $Zn^{2+}$  萃取率(20%)和  $W_1$  相中的萃取率(70%)低于相应的 O- $W_2$ (52.8%)和  $W_1$ - $W_2$  体系(86.2%), 但三相体系中  $Zn^{2+}$  的总萃取率(90%)高于 2 个单一体系.

实验中, P204 的量保持不变,  $SCN^-$  与  $Zn^{2+}$  的摩尔比  $X$  从 10 增至 60, 萃取结果表明, 通过改变上中相的萃取能力可选择性富集金属离子.

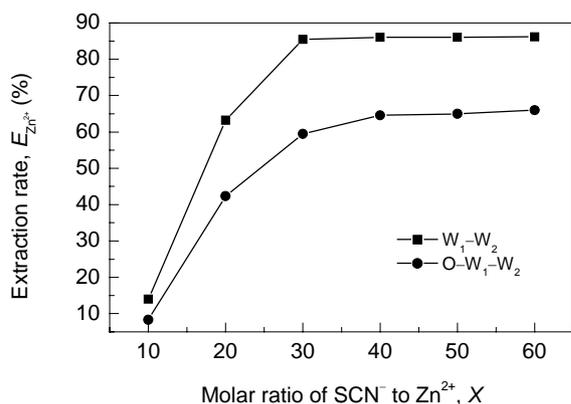


图 5 不同体系的  $W_1$  相中  $Zn^{2+}$  的萃取比较  
Fig.5 Extraction of  $Zn^{2+}$  in  $W_1$  phase of different systems

### 3.3.3 O- $W_1$ - $W_2$ 体系中 O 相对 $Mn^{2+}$ 的萃取

三相体系中,  $Mn^{2+}$  只在 O 相存在,  $W_1$  相检测不到  $Mn^{2+}$ . 如图 6 所示, 改变 KSCN 加入量, O 相中  $Mn^{2+}$  萃取率由 11.6% 上升至 28%, 而  $Zn^{2+}$  萃取率由 24% 降至 20%, 则  $Mn^{2+}$  对  $Zn^{2+}$  的分离因子( $\beta$ )由 0.4 上升至 1.5.

$$\beta = K_1/K_2, \quad (4)$$

式中,  $K_1, K_2$  分别为金属 1 和金属 2 的分配系数.

P204 对  $Mn^{2+}$  有一定的萃取能力, 而  $W_1$  相不能萃取  $Mn^{2+}$ , 这样可通过改变外加无机离子和 P204 的量使  $Mn^{2+}$  选择性地富集到 O 相. 然而, P204 对  $Zn^{2+}$  的萃取能力比  $Mn^{2+}$  强, 与  $W_1$  相竞争萃取  $Zn^{2+}$ , 使部分  $Zn^{2+}$  进入 O 相, 导致 2 种离子间的分离因子不大. 若选用对  $Mn^{2+}$  选择性更好的有机萃取剂, 或提高原金属溶液中

$Mn^{2+}$  含量, 则 2 种金属离子的分离效果会更好.

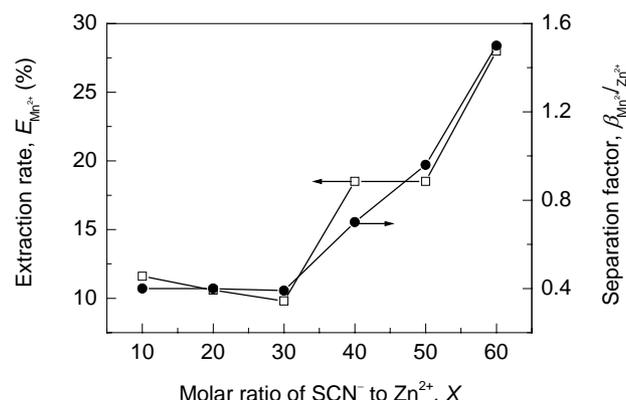


图 6  $Mn^{2+}$  在 O 相中的分布  
Fig.6 Distribution of  $Mn^{2+}$  in O phase

### 3.4 三个体系分离锌锰离子的比较

图 7 为 O- $W_2$ ,  $W_1$ - $W_2$ , O- $W_1$ - $W_2$  三个体系中锌锰离子的分布示意图. 较之前 2 个体系, 三相体系能实现一步分离 2 种离子. 由于相间竞争萃取  $Zn^{2+}$ , 加入 KSCN 后, 三相体系的 O 相和  $W_1$  相对  $Zn^{2+}$  的萃取率分别为 20% 和 70%, 低于 O- $W_2$ (52.8%)和  $W_1$ - $W_2$ (86.2%)体系, 但  $Zn^{2+}$  的总萃取率(90%)高于 2 个单一体系. 而三相体系中  $Mn^{2+}$  在 O 相的萃取率(28%)高于 O- $W_2$  体系(10.2%), 且不在  $W_1$  相分布, 这样就能实现锌锰离子在相间的差异分布, 达到一步分离金属离子的目的. 三相体系对锌锰离子一步分离的有效性还可推广到分离其他多种金属离子的混合体系, 只要 O 相能较强地萃取一种金属离子,  $W_1$  相加入合适的无机络合离子后能富集另一金属离子即可.

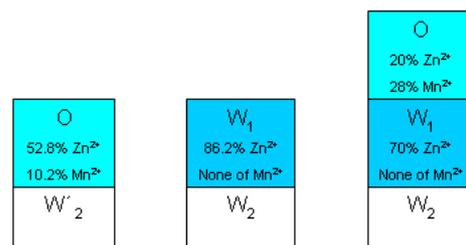


图 7 锌锰离子在 3 个体系中的分配示意图  
Fig.7 Schematic diagram of distributions of  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  in three systems

### 3.5 PEG 相红外谱图分析

如图 8 所示, 自上而下依次是纯溶液、 $W_1$ - $W_2$  及 O- $W_1$ - $W_2$  三相体系中的 PEG 的红外谱图. 三相体系中 PEG 的谱线与两相体系完全一样, 结合图 5 的规律, 进一步说明与  $W_1$ - $W_2$  体系相比, 三相体系中 PEG 的状态没有变化, 其对金属离子的萃取规律也没有变化.

由图8看出,2种萃取体系下PEG相的谱线与纯溶液状态下PEG的谱线主要变化为在 $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 段的3个明显峰(分别是 $3383, 3405, 3442\text{ cm}^{-1}$ 处)消失了.结合水分子与PEG链聚合的最大吸收峰<sup>[13]</sup>,说明PEG相的萃取影响了水分子与PEG链聚合所形成的O—H键.而没有新的峰形成说明PEG相萃取金属离子没有新键生成.

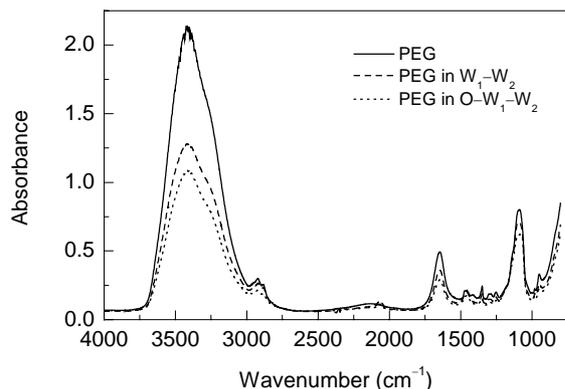


图8 纯溶液、 $W_1-W_2$ 及 $O-W_1-W_2$ 体系中PEG的红外谱图  
Fig.8 FT-IR spectra of PEG in pure solution,  $W_1-W_2$  and  $O-W_1-W_2$  systems

## 4 结论

以P204煤油溶液(油相)、PEG 10000水溶液(水相1)及锌锰离子的硫酸铵盐溶液(水相2)构建三相萃取体系,将其对锌锰离子的萃取效率与传统溶剂萃取(锌锰硫酸溶液作水相)和双水相萃取作了比较,得出如下主要结论:

(1) 比较三相体系和双水相体系的PEG相对 $Zn^{2+}$ 的萃取曲线及红外谱图可知,三相体系上下相对金属离子的萃取规律不变,但由于竞争萃取,将 $SCN^-$ 与 $Zn^{2+}$ 的摩尔比由10增大至60时,油相和水相1对 $Zn^{2+}$ 的萃取率(20%和70%)低于传统溶剂萃取(52.8%)和双水相萃取(86.2%),但 $Zn^{2+}$ 的总萃取率(90%)高于2个单一体系.

(2) 三相体系的 $W_1$ 只富集 $Zn^{2+}$ ,没有 $Mn^{2+}$ 存在,且其对 $Zn^{2+}$ 的富集远高于油相. $W_1$ 和油相对 $Zn^{2+}$ 的分配系数由0.34上升至3.5.

(3) 三相体系中油相对 $Mn^{2+}$ 的萃取率(28%)高于传统溶剂萃取(10.2%).选择合适的萃取剂并调整各相萃取能力,三相体系能有效地一步分离锌锰离子,这可以推广到分离其他多种金属离子.

### 参考文献:

[1] Leonardo R S V, Luiz E O C R, Daniel A F, et al. Development of a Hydrometallurgical Route for the Recovery of Zinc and Manganese from Spent Alkaline Batteries [J]. J. Power Sources, 2005, 152:

295-302.

- [2] Michelis I D, Ferella F, Karakaya E, et al. Recovery of Zinc and Manganese from Alkaline and Zinc-Carbon Spent Batteries [J]. J. Power Sources, 2007, 172(2): 975-983.
- [3] El-Nadi Y A, Daoud J A, Aly H F. Leaching and Separation of Zinc from the Black Paste of Spent  $MnO_2-Zn$  Dry Cell Batteries [J]. J. Hazard. Mater., 2007, 143(1/2): 328-334.
- [4] Aline L S, Aline M V, Daniel D P, et al. Recovery of Zinc and Manganese from Spent Alkaline Batteries by Liquid-Liquid Extraction with Cyanex272 [J]. J. Power Sources, 2003, 115(2): 367-373.
- [5] 黄莺, 秦炜, 戴猷元. 溶剂萃取法提取废旧碱性电池中的有价成分 [J]. 化工环保, 2002, 22(4): 221-224.
- [6] Grimm R, Kolarik Z. Properties of Complexes Formed by Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) with Di(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid in Organic Solvents [J]. J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, 38: 1493-1500.
- [7] Nathasarma K C, Niharbala D. Separation of Zn(II) and Mn(II) from Sulphate Solutions Using Sodium Salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex272 [J]. Hydrometallurgy, 2006, 84(3/4): 149-154.
- [8] Amer S, Figueiredo J M, Luis A. The Recovery of Zinc from the Leach Liquors of the CENIM-LNETI Process by Solvent Extraction with Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid [J]. Hydrometallurgy, 1995, 37(3): 323-337.
- [9] Daniel D P, Sonia D R, Marcelo B M. Recovery of Zinc Sulphate from Industrial Effluents by Liquid-Liquid Extraction Using D2EHPA [J]. Sep. Purif. Technol., 2007, 53(1): 89-96.
- [10] 张成强, 张锦柱. 双水相体系在金属离子分离中的应用现状 [J]. 湿法冶金, 2004, 23(4): 182-187.
- [11] Guilherme D R, Maria C H S, Luis H M S, et al. Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions without Use of Organic Solvent [J]. Sep. Purif. Technol., 2008, 62(3): 687-693.
- [12] Laura B, Dumitru B. Extraction of Metal Ions in Aqueous Polyethylene Glycol-Inorganic Salt Two-phase Systems in the Presence of Inorganic Extractants: Correlation between Extraction Behaviour and Stability Constants of Extracted Species [J]. J. Chromatogr. A, 2008, 1196/1197: 117-124.
- [13] Laura B, Dumitru B, Ioan S, et al. Cd(II) Extraction in PEG-based Two-phase Aqueous System in the Presence of Iodide Ions: Analysis of PEG-rich Solid Phases [J]. Cent. Eur. J. Chem., 2007, 5(1): 291-302.
- [14] 陈继. 青霉素萃取过程中的第三相形成机理和三相萃取一步法在青霉素萃取过程中的应用 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2001. 42-48.
- [15] Shen S F, Chang Z D, Liu H Z. Three-liquid-phase Extraction Systems for Separation of Phenol and *p*-Nitrophenol from Wastewater [J]. Sep. Purif. Technol., 2006, 49(3): 217-222.
- [16] Shen S F, Chang Z D, Liu J, et al. Separation of Glycyrrhizic Acid and Liquiritin from Glycyrrhiza Uralensis Fisch Extract by Three-liquid-phase Extraction Systems [J]. Sep. Purif. Technol., 2007, 53(3): 216-223.
- [17] GB11906-89, 水质锰的测定: 高碘酸钾分光光度法 [S].
- [18] 张国文, 唐章. 多元校正—吸光度法同时测定锌和铁的研究 [J]. 南昌大学学报工科版, 2006, 28(2): 103-106.
- [19] 南京大学《无机及分析化学》编写组. 无机及分析化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1998. 453.

## Three-phase Extraction of $Zn^{2+}$ and $Mn^{2+}$ from Their Sulfate Solution

JIN Sheng-chao<sup>1,2</sup>, CHANG Zhi-dong<sup>1</sup>, WANG Kang<sup>1,2</sup>, HUA Chao<sup>1</sup>, YU Pin-hua<sup>1,2</sup>, MA Yin-chen<sup>1,2</sup>, LIU Hui-zhou<sup>1</sup>

(1. Key Lab. Green Process Eng., Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Three-liquid-phase extraction system (O-W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub>) was formed by P204 dissolved in kerosene (oil phase, O), PEG 10000 solution (first water phase, W<sub>1</sub>) and ammonium sulfate solution including  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  (second water phase, W<sub>2</sub>). Its extraction of  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  was compared with solvent extraction (O-W'<sub>2</sub>, sulfate solution of  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  as W'<sub>2</sub>) and aqueous two-phase system (W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub>). The results showed that after adding KSCN, O-W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub> could separate  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  at one step effectively. Increasing molar ratio of  $SCN^-$  to  $Zn^{2+}$  from 10 to 60, W<sub>1</sub> phase only extracted  $Zn^{2+}$  and the total extraction rate of  $Zn^{2+}$  in O-W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub> (90%) was higher than that of O-W'<sub>2</sub> and W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub> (52.8% and 86.2% respectively). Extraction rate of  $Mn^{2+}$  in O phase was higher than that of O-W'<sub>2</sub> (10.2%).

**Key words:** three-liquid-phase extraction system; extraction and separation; zinc and manganese