◆研究开发与生态设计◆

溶剂萃取法分离含铝磷酸废液中铝离子的工艺研究

吕妍鹭，鲜　磊，杨　林

（四川大学 化学工程学院 教育部磷资源综合利用与清洁加工工程中心，四川 成都　610065）

［摘　要］针对含有大量铝离子的磷酸蚀刻废液，研发一种溶剂萃取法脱除金属铝离子的工艺，优化了萃取工艺条件。在使用P-15萃取剂、磺化煤油与P-15萃取剂的质量比为2、萃取相比为4、萃取温度60 ℃、萃取时间30 min条件下进行五级错流萃取，Al_2O_3萃取率能够达到58.68%，大幅提升了磷酸废液的价值，为未来磷酸废液的净化回收以及高值化利用提供了可行性。

［关键词］溶剂萃取法；含铝磷酸废液；铝离子分离

［中图分类号］TQ126.3+5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2024）12-0010-06

Study on the process of separating aluminum ions from phosphoric acid waste solution containing aluminum by solvent extraction method

LYU Yanlu, XIAN Lei, YANG Lin

(*Engineering Research Center of Comprehensive Utilization and Clean Processing of Phosphorus Resources of Ministry of Education, School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)

Abstract: A solvent extraction method has been developed to remove aluminum ions from phosphoric acid etching waste solution which contains a large amount of aluminum ions, and the extraction process conditions have been optimized. Under the conditions of using P-15 extractant, sulfonated kerosene and P-15 extractant in a mass ratio of 2, extraction ratio of 4, extraction temperature of 60 ℃, and time of 30 min, a five stage cross flow extraction is carried out, and the extraction rate of aluminum ions can reach 58.68%, greatly improving the value of phosphoric acid waste solution and providing feasibility for the purification, recovery and high-value utilization of phosphoric acid waste solution in the future.

Key words: solvent extraction method; phosphoric acid waste solution containing aluminum; aluminum ion separation

0　引言

磷酸是一种应用广泛的化工产品，其中电子级磷酸主要应用于微电子工业的湿法蚀刻与湿法清洗工艺中。在工业生产中，电子元件生产企业酸洗磷化处理工序，以及钢铁工业酸洗处理工序会产生大量酸性废液。传统废液处理方法主要是中和法，即采用石灰等对酸洗废液等进行处理提高废液的pH，同时添加重金属捕捉剂沉淀重金属离子，通过固液分离实现废液和泥渣的分离，废液可达标排放。但废水中的磷酸以及铝的氧化物等未能利用；剩下的盐类残渣处理困难[1-4]，且铝离子对生态环境以及人类健康有着巨大危害，处理过程中产生的气体以及污泥对环境造成严重污染。

蚀刻废液是以磷酸为主要成分的混合酸体系，因磷酸中含有大量金属铝离子难以分离，加大了废液回收利用的难度，影响了其价值。近年来有研究人员利用磷酸刻蚀废液为原料，合成饲料级磷酸脲和磷复肥等产品[5-8]，但磷酸利用率低，产生大量废渣难以处理。

脱除磷酸中金属离子杂质的主要方法有沉淀法、离子交换法、结晶法、电渗析法以及溶剂萃取法[9-10]。将湿法磷酸行业的溶剂萃取净化方法应用到电子刻蚀废液的处理上可有效提高磷酸回收率。溶剂萃取法净化工业磷酸技术具有净化磷酸品质高、产量大、能耗低、操作可连续化、自动化程度高的优点，但存在对原料磷酸品质要求高、磷收率

［收稿日期］2024-10-17

［作者简介］吕妍鹭（1996-），女，辽宁鞍山人，硕士，研究方向为磷化工。E-mail：16602809931@163.com

［通信作者］杨　林（1978-），男，重庆合川人，副教授/博导，研究方向为磷化工。E-mail：18980632893@163.com

［基金项目］四川省科技计划项目“废酸液高值资源化利用关键技术研究”（2023YFS0475）

低、萃余酸量大且难高质化利用以及共伴生元素难回收利用等问题。云天化集团有限责任公司采用有机溶剂直接萃取湿法磷酸中金属离子技术进行了1 000 t/a的中试试验研究，设计了完整的萃取反萃工艺流程，湿法磷酸中铁、铝、镁的脱除率高，磷损失率小于5%，大幅度提高了湿法磷酸的品质，但还未对伴生资源进行回收利用。

笔者研究含有大量铝离子的磷酸废液（电子元件蚀刻废液）中金属铝离子的萃取分离技术，以净化磷酸废液后达到提高其价值的目的，探索萃取剂种类、萃取温度、萃取时间、萃取相比、萃取剂浓度、萃取级数等相关因素对于磷酸废液中铝离子萃取效果的影响，筛选最佳萃取条件，有效提升磷酸废液中金属铝离子的萃取效果。

1　实验部分

1.1　实验药品及仪器设备

实验原料磷酸废液化学成分见表1。P-15萃取剂与P-30萃取剂，来自湖北科迪雅股份有限公司；P-204（二（2-乙基已基）磷酸酯）萃取剂，来自成都市科隆化学品有限公司；磺化煤油（沸程180～280 ℃），来自成都迈斯拓新能源润滑材料股份有限公司；磷酸（AR，质量分数85.0%）、硝酸（AR，质量分数65.0%～68.0%）、硫酸（AR，质量分数85.0%～98.0%）、柠檬酸（AR，质量分数99.0%）、硫酸铵（AR，质量分数99.0%）、十八水合硫酸铝（AR，质量分数99.0%）、丙酮（AR，质量分数99.0%）、柠檬酸钼酸钠（AR，质量分数99.0%）、喹啉（AR，质量分数99.0%）均来自上海麦克林生化科技股份有限公司。

表1　磷酸废液的化学成分

Table 1　Component in phosphoric acid waste solution

$w(Al_2O_3)$/%	$w(P_2O_5)$/%
0.669	41.6

仪器设备：集热式恒温加热磁力搅拌器（DF-101S），北京科伟永兴仪器有限公司；恒速机械搅拌器（JB-90D），杭州齐威仪器有限公司；循环水式真空泵（SHB-III），北京科伟永兴仪器有限公司；低温恒温反应浴（UPR-II-5/10T），四川优普超纯科技有限公司。

1.2　实验方法

萃取实验的具体方法和步骤：（1）分别将磷酸废液和所选萃取剂预热到设定温度；（2）按照预定的相比量取一定体积的磷酸废液和萃取剂，混合后按照转速500 r/min开启搅拌；（3）按照预定温度条件下混合搅拌数小时；（4）待萃取反应完成后将混合溶液转移至分液漏斗中，静置等待分相5 min；（5）待油、水相完全分层并出现清晰界面时分别记录两相的质量，并从水相取样分析其中Al_2O_3的含量。

1.3　分析设备及方法

将待测溶液稀释至一定的浓度，使用OPTIMA 7000 DV型电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）测定其Al_2O_3的含量。溶液中的P_2O_5含量采用重量法测定，在酸性条件下磷酸根与沉淀剂喹钼柠酮发生反应生成磷钼酸喹啉沉淀（$(C_9H_7N)_3H_3PO_4\cdot12MoO_3$），将沉淀在180 ℃烘干至质量恒定，根据沉淀质量换算P_2O_5含量。

2　实验结果与讨论

2.1　萃取剂种类对金属铝离子脱除效果的影响

用于萃取金属离子的有机溶剂按照性质可分为酸性萃取剂、中性萃取剂、胺类萃取剂和螯合萃取剂等。本次实验选用P-15、P-30、P-204萃取剂分别对磷酸废液进行四级错流萃取。实验条件为：磺化煤油与萃取剂的质量比为2、萃取温度60 ℃、萃取时间30 min、萃取相比（O/A）为4。不同萃取剂对磷酸废液多级萃取效果的影响见图1。由图1可知，P-15萃取剂对磷酸废液中铝离子的萃取效果很好，经过四级错流萃取，Al_2O_3萃取率达到52.09%，这是由于P-15萃取剂属于酸性有机磷萃取剂，其与金属离子反应时，酸根阴离子与金属离子生成配合物，其萃取性能高、水溶性小。P-204萃取剂对磷酸废液的萃取效果次之，经过四级错流萃取后，Al_2O_3萃取率为49.71%，而P-30萃取剂对于磷酸废液的萃取效果很差，基本没有萃取能力。

对萃取剂进行红外光谱分析可知，当萃取反应

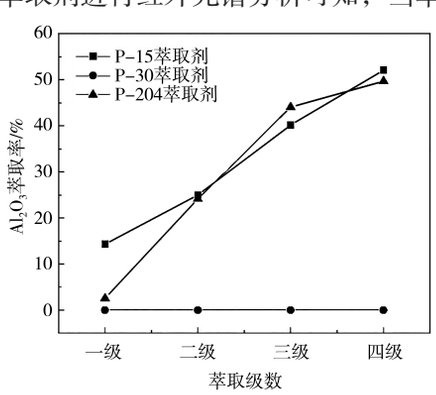

图1　不同萃取剂对萃取脱除磷酸废液中Al^{3+}的影响

Fig. 1　Influence of different extractants on the removal of Al^{3+} from phosphoric acid waste solution

进行时，萃取剂中波数为 1 160 cm^{-1}附近的P═O键会发生金属离子的取代，形成新的P═O···Al^{3+}键。为了进一步分析P═O键区域随反应进行的变化情况，采用高斯型线性光谱函数对该区域进行了分峰拟合，结果如图2所示。

由图2可知，未进行萃取反应时，萃取剂中不含Al^{3+}，P═O键的特征峰在1 170 cm^{-1}附近，故图2a. 中的1 171.3 cm^{-1}处、图2c. 中的1 170.8 cm^{-1}处、图2e. 中的1 166.3 cm^{-1}处对应了P═O键的特征峰，当萃取反应结束时，P═O···Al^{3+}键的特征峰在1 220 cm^{-1}附近，故图2b. 1 226.8 cm^{-1}处、图2f. 中在1 223.9 cm^{-1}处出现了P═O···Al^{3+}键的特征峰。同时还发现，萃取反应前后，不同峰位的峰面积有明显变化（见表2）。在萃取反应后，P═O···Al^{3+}键的峰面积增大，P═O键处的峰面积减小，说明水相中的Al^{3+}被置换于萃取剂中，P═O键与Al^{3+}结合成P═O···Al^{3+}键，根据表2中的峰面积数据，可明显看出萃取剂对Al^{3+}的置换效果，这说明萃取前后同一位置峰面积之间的相对比值能够较好地反映出萃取剂中离子的负载量，P-15萃取剂对Al^{3+}有一定的萃取效果。而根据表2中萃取前后峰面积的相对比值数据可以看出，P-30和P-204

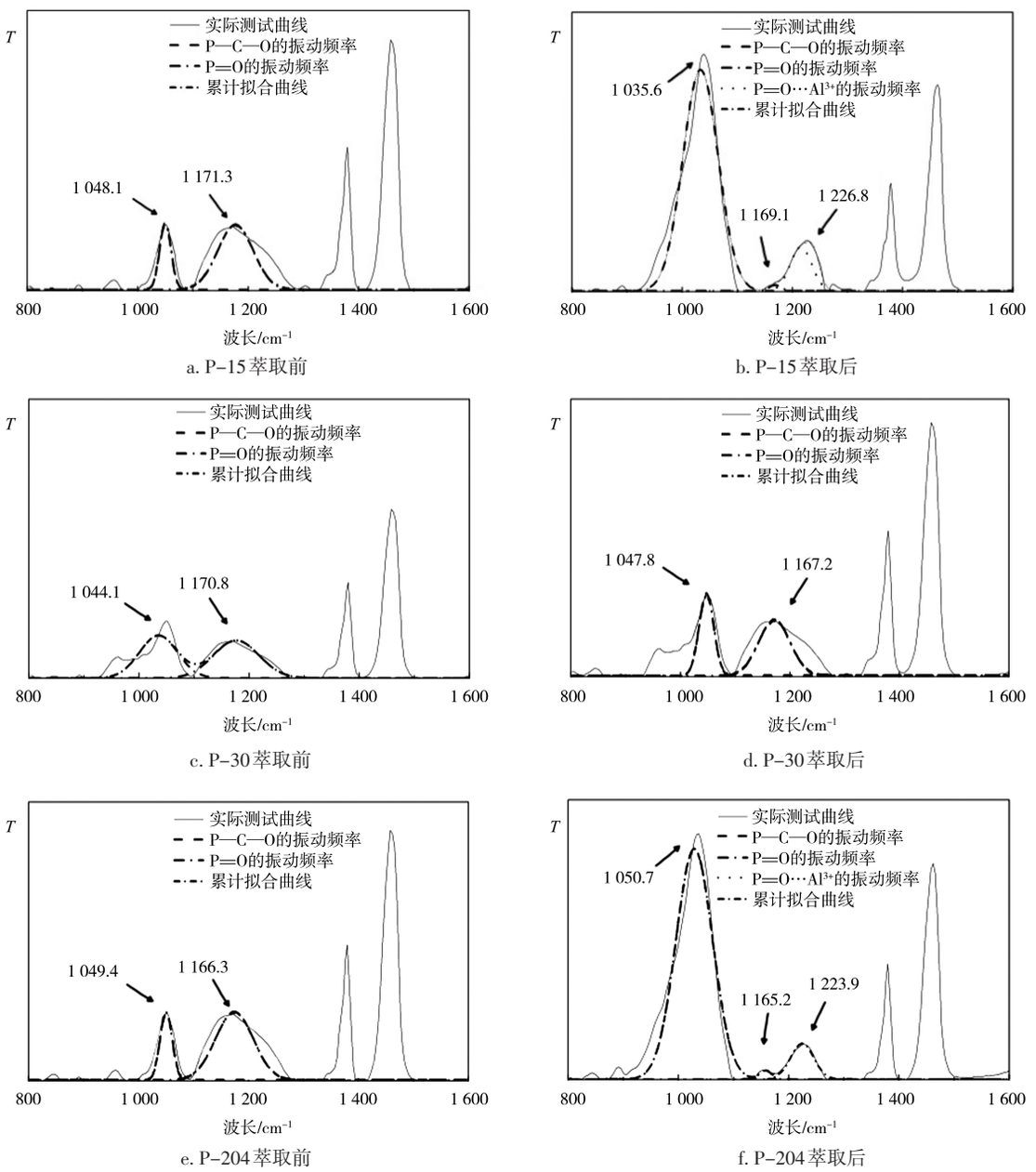

图2　不同萃取剂萃取脱除磷酸废液中Al^{3+}后的红外分峰拟合结果

Fig. 2　Infrared peak fitting results of different extractants after extraction removal of Al^{3+} from phosphoric acid solution

萃取剂萃取效果均不如P–15萃取剂。

表2　萃取Al^{3+}时的分峰拟合参数

Table 1　Peak fitting parameters for extraction of Al^{3+}

萃取剂	反应时间/min	化学键	峰位/cm^{-1}	峰面积	R^2
P–15	0	P═O键	1 171.3	7.9	0.987
		P═O···Al^{3+}键	–	–	
P–15	30	P═O键	1 169.1	2.2	0.986
		P═O···Al^{3+}键	1 226.8	6.7	
P–30	0	P═O键	1 170.8	6.8	0.969
		P═O···Al^{3+}键	–	–	–
P–30	30	P═O键	1 167.2	6.5	0.971
		P═O···Al^{3+}键	–	–	
P–204	0	P═O键	1 166.3	7.3	0.985
		P═O···Al^{3+}键	–	–	
P–204	30	P═O键	1 165.2	3.5	0.988
		P═O···Al^{3+}键	1 223.9	5.2	

由表2中的R^2数据可知，分峰拟合得到的高斯函数曲线与实际测试曲线具有良好的吻合度。

因此，在后续开展的萃取实验中，将选用P–15作为磷酸废液萃取剂。

2.2　温度对萃取脱除磷酸废液中Al^{3+}的影响

萃取平衡过程其实是两相平衡过程。在工业应用中需要明确合适的反应条件，而萃取温度对于整个萃取过程影响巨大，随着温度的变化，铝离子在水相及有机相中的溶解度亦会发生变化。而高温条件下可以将更多的铝离子从水相中转移到有机相中并能加快扩散速率，促进铝离子的传质过程，提高萃取效率。因此在磺化煤油与P–15萃取剂的质量比为2、萃取时间为30 min、萃取相比为3时，在不同温度条件下，分别对磷酸废液进行单级错流萃取，研究萃取温度对于P–15萃取磷酸废液中铝离子效果的影响，实验结果如图3所示。

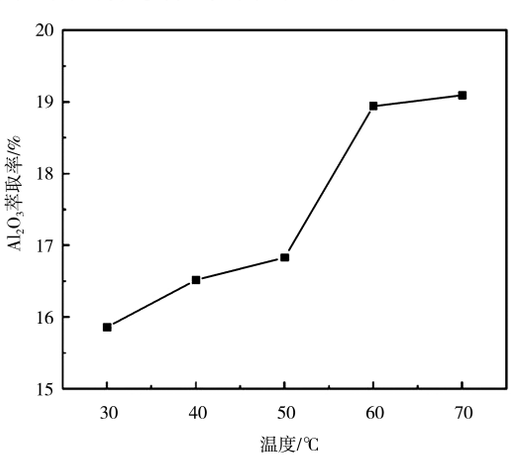

图3　萃取温度与Al^{3+}脱除效果的变换曲线

Fig. 3　The transformation curve of extraction temperature and removal effect of Al^{3+}

由图3可知，随着萃取温度升高，P–15萃取剂对Al^{3+}的萃取能力逐渐增加，在60 ℃时Al_2O_3萃取率达到18.94%，继续升高温度，Al_2O_3萃取率变化不大。由于温度是影响相平衡的一个重要因素，合适的温度能够移动相平衡，但过高的温度会增加热量损耗，出于对工业生产能耗考虑，确定60 ℃为最佳萃取温度。

2.3　萃取时间对萃取脱除磷酸废液中Al^{3+}的影响

众所周知在萃取过程中，萃取时间决定了金属离子在两种溶液中分配是否平衡。在磺化煤油与P–15萃取剂质量比为2，萃取温度为60 ℃，萃取相比为3时，对磷酸废液进行单级错流萃取，研究萃取时间对于P–15萃取磷酸废液中铝离子效果的影响，结果如图4所示。

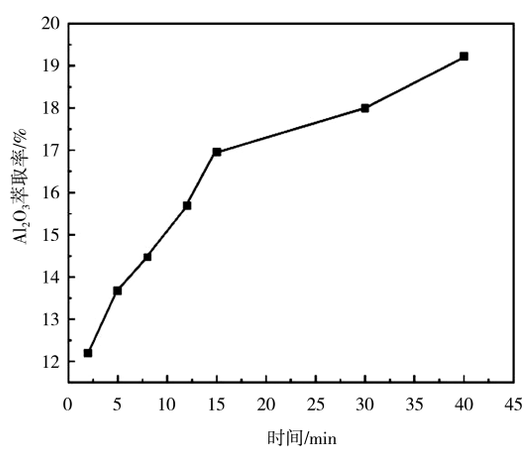

图4　萃取时间与Al^{3+}脱除效果的变换曲线

Fig. 4　The transformation curve of extraction time and removal effect of Al^{3+}

由图4可知，随着萃取时间增加，P–15萃取剂对于Al^{3+}的萃取能力增加，当萃取时间在30 min时，Al_2O_3萃取率达到18%，为考虑节能以及保证达到相平衡状态，将萃取时间定在30 min较为合适。

2.4　相比对萃取脱除磷酸废液中Al^{3+}的影响

萃取相比是另一个影响相平衡的重要因素，萃取剂与水相的体积比，即萃取相比（O/A）。在萃取过程中，有机相增加使更多萃取剂与水相接触，进一步增加了铝离子从水相转移到有机相中的概率，有利于提高萃取率。在磺化煤油与萃取剂的质量比为2、萃取温度为60 ℃、萃取时间为30 min条件下，改变萃取相比，分别对磷酸废液进行单级错流萃取，探究萃取相比对于P–15萃取磷酸废液中铝离子效果的影响，结果如图5所示。

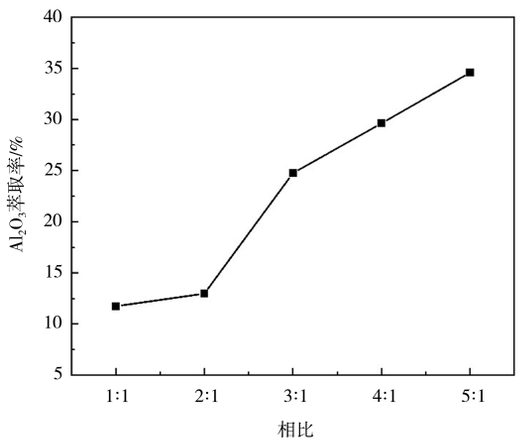

图 5　萃取相比与 Al^{3+}脱除效果的变换曲线

Fig. 5　The transformation curve of the extraction ratio and the removal effect of Al^{3+}

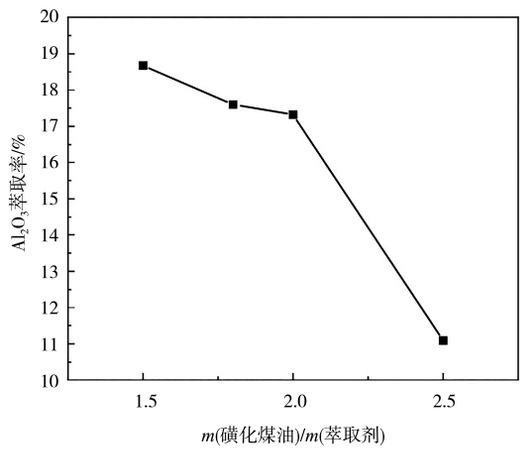

图 6　萃取剂浓度与 Al^{3+}脱除效果的变换曲线

Fig. 6　The transformation curve of extractant concentration and the removal effect of Al^{3+}

由图 5 可知，随着萃取相比提高，P–15 对于 Al^{3+}的萃取能力增加，当萃取相比为 5 时，萃取率达到最高，为 34.58%。考虑到在实际工业生产中，萃取相比增加意味着提高设备要求并增大设备体积，导致后续操作难度加大、增加总体投资成本等，但相比过小则可能无法实现理想的萃取效果。同时通过对溶液中 Al^{3+}负载量的测定，计算出相应的萃取率后，发现当萃取相比为 4 时，工艺更加可行，本实验将萃取相比为 4 定为最佳反应相比，其 Al_2O_3萃取率为 29.63%。

2.5　萃取剂浓度对萃取脱除磷酸废液中 Al^{3+}的影响

萃取剂与稀释剂的分配比是影响萃取的关键因素之一，合适的萃取剂浓度将进一步优化萃取过程，理论上来说，萃取剂占比越大，萃取效率越高，但萃取剂浓度较大时，意味着有机相黏度增大，在萃取与分相过程中不利于铝离子的传质，导致萃取剂利用率降低，在增加操作难度的同时，需要投入的成本更高。因此，选择一个合适的萃取剂浓度对铝离子萃取具有重要意义。当萃取时间为 30 min、萃取相比为 3、萃取温度为 60 ℃时，分别对磷酸废液进行单级错流萃取，研究 P–15 萃取剂浓度对于磷酸废液中铝离子萃取效果的影响，结果如图 6 所示。

由图 6 可知，随着磺化煤油与萃取剂质量比不断增大，所配的萃取剂对于磷酸废液的萃取效果逐渐降低，当磺化煤油与萃取剂质量比为 2 时，Al_2O_3萃取率为 17.32%，当磺化煤油与萃取剂质量比大于 2 时，Al_2O_3萃取率大幅度下降。因此在后续的多级萃取实验中，选择磺化煤油与萃取剂质量比为 2 作为萃取剂的最佳质量配比。

2.6　萃取级数对萃取脱除磷酸废液中 Al^{3+}的影响

萃取级数为在一次萃取过程中，液相从初始溶液中分离出来的次数。在萃取过程中，可以将所需萃取的离子从溶液中脱除，级数越高，离子脱除率越高，所以在理论上当萃取级数增加时，分离效果更好，但萃取级数增加也会增加操作难度和投资成本。每增加一级均需要消耗一定的溶剂和时间，为节约生产成本，本次实验研究了萃取级数对于 P–15 萃取磷酸废液中铝离子效果的影响，实验结果如图 7 所示。

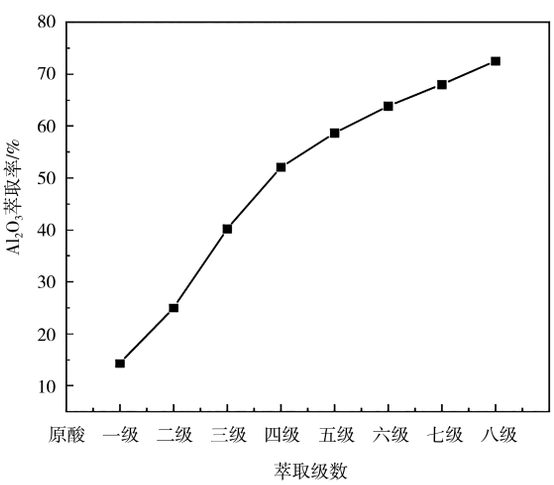

图 7　萃取级数与 Al^{3+}脱除效果的变换曲线

Fig. 7　The transformation curve of extraction stage and removal effect of Al^{3+}

由图 7 可以看出，保持实验萃取温度为 60 ℃、萃取时间为 30 min、萃取相比为 4、磺化煤油与萃

取剂质量比为2，对磷酸废液进行八级错流萃取，能够将磷酸废液中大部分Al^{3+}萃取出来，萃取效果较好。但由于考虑到在实际工业生产中，八级萃取对设备要求过大，导致总体投资成本增加，本次实验选用五级萃取（Al_2O_3萃取率能够达到58.68%），作为优化萃取级数。

3　结论

以含有大量铝离子的磷酸废液为原料，采用溶剂萃取法脱除金属铝离子，考察萃取剂种类、萃取温度、萃取时间、萃取相比、萃取剂浓度、萃取级数等相关因素对于磷酸废液中铝离子萃取效果的影响，优化了工艺条件。对磷酸废液净化时，选择使用P-15作萃取剂，在磺化煤油与P-15萃取剂质量比为2、萃取相比为4、萃取温度60 ℃、萃取时间30 min条件下进行五级错流萃取，能有效降低湿法磷酸中铝离子含量，对Al_2O_3的萃取效果能够达到58.68%，分离后的磷酸废液可回收后再次进入其他生产工艺。脱除铝离子后磷酸废液质量得到本质上的提高，为磷酸废液的净化以及未来高值化利用提供可行性。

［参考文献］

［1］ 王辛龙，钟艳君，许德华，等. 我国磷化工产业现状、发展趋势及高质量发展路径[J]. 生态产业科学与磷氟工程，2024，39(7)：9-21.
WANG X L，ZHONG Y J，XU D H，et al. Current situation，development trends and high quality development path ways of China's phosphorus chemical industry[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering，2024，39(7)：9-21.

［2］ 于博，凌江华，贾富智，等.溶剂萃取法分离回收废催化剂碱浸渣中铝、镍的研究[J].石油化工高等学校学报，2023，36(2)：20-26.
YU B，LING J H，JIA F Z，et al. Separation and recovery of aluminum and nickel from alkaline leaching residue of spent catalysts[J]. Journal of Petrochemical Universities，2023，36(2)：20-26.

［3］ YANG C C，PAN J，ZHU D Q，et al. Pyrometallurgical recycling of stainless steel pickling sludge：a review[J].Journal of Iron and Steel Research International，2019，26(6)：547-557.

［4］ GAO J M，DU Z Y，MA S J，et al. High-efficiency leaching of valuable metals from saprolite laterite ore using pickling waste liquor for synthesis of spinel-type ferrites MFe_2O_4 with excellent magnetic properties [J].Journal of Materials Research and Technology，2020，10：988-1001.

［5］ 范相虎，周聪，袁军，等.电子级磷酸研发现状及芯片级磷酸展望[J].粘接，2019，40(5)：61-64.
FAN X H，ZHOU C，YUAN J，et al. Research progress on electronic-grade phosphoric acid and prospects of microchip-grade phosphoric acid[J]. Adhesion，2019，40(5)：61-64.

［6］ 刘帅杰. 湿法净化磷酸对热法磷酸的替代效应分析[J]. 生态产业科学与磷氟工程，2024，39(7)：33-37.
LIU S J. Analysis of the substitution effect of wet-process purified phosphoric acid on thermal-process phosphoric acid[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering，2024，39(7)：33-37.

［7］ 周兆安，唐瑜钟，徐丽阳.化学蚀刻废磷酸制备饲料级磷酸脲的研究[J].无机盐工业，2018，50(10)：66-69.
ZHOU Z A，TANG Y Z，XU L Y. Preparation of feed-grade urea phosphate with waste phosphoric acid from chemical etching [J]. Inorganic Chemicals Industry，2018，50(10)：66-69.

［8］ 毕亚凡，牟林琳，徐俊虎，等.废刻蚀液与低品位磷矿为原料磷复肥的制备[J].武汉工程大学学报，2013，35(7)：27-31.
BI Y F，MU L L，XU J H，et al. Preparation of phosphate and compound fertilizer by phosphorite and waste alumincon etch solution [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology，2013，35 (7) ：27-31.

［9］ QIU Y，TANG C，ZHANG Z Y，et al. Study on the removal mechanism of Mg^{2+} by ion exchange resin from wet-process phosphoric acid [J]. Desalination Water Treat，2017，100：185-192.

［10］ LENG X K，ZHONG Y J，XU D H，et al. Mechanism and kinetics study on removal of Iron from phosphoric acid by cation exchange resin [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering，2019，27(5)：1050-1057.