

文章编号: 1003-7837(2003)02-0089-05

湿法冶锌中回收镉除铁液膜分离技术的研究

刘宏江, 张碧波

(广州有色金属研究院, 国家钛及稀有金属粉末冶金工程技术研究中心, 广东 广州 510651)

摘要: 在湿法冶锌中, 杂质铁干扰镉的回收, 采用液膜分离技术可在回收镉的同时除铁。试验结果表明: 在硫酸体系中, 铁的液膜迁移速率比镉慢, 通过控制合适的条件, 可使铁不进入内水相, 从而达到提纯和富集镉的目的。最佳操作条件如下: 内水相为 6 mol/L HCl; $V_{\text{乳液}} : V_{\text{外水相}} = 1 : 5, V_{\text{油相}} : V_{\text{内水相}} = 2 : 1$; 提取时间为 8~10 min。

关键词: 湿法冶金; 膜法; 回收镉; 除铁

中图分类号: TF111.3 **文献标识码:** A

镉具有熔点低、沸点高、传导性好、氟化物能形成透明的导电膜等特点, 因而有多种用途^[1]。镉主要是从铅、锌、铜和锡精矿冶炼副产品中回收获得。在回收镉的过程中, 杂质铁几乎伴随着回收镉的全过程^[2]。由于杂质铁会影响镉的品质和性能, 故研究生产镉的过程中有效除铁的方法很有必要。我们利用液膜分离技术^[3]来分离镉中的杂质铁, 取得了较好的效果。

1 试验方法

1.1 试样

本研究所用的料液是模拟的氧化锌硫酸浸出液, 其组成(g/L)为: In 0.253, Zn 111.1, Fe 1.460, As 1.430, Cu 0.308, Cd 0.970, Sb 0.029, Pb 0.009, pH \approx 0.5。

1.2 乳液的制备

将溶有表面活性剂、流动载体、膜稳定剂和膜溶剂的油相和内水相试剂按一定的体积比(油内比 R_{oi})加入到高速混合槽内, 常温下用高速搅拌器在 3000 r/min 转速下搅拌 15 min, 混合制乳, 可制得稳定的油包水型乳状液。

1.3 液膜提取分离镉

将制好的油包水型的乳状液和外水相按一定的体积比(简称乳水比 R_{ew})加入到低速混合槽中, 在 200 r/min 转速下进行分散接触。在分散接触过程中, 间隔一定时间从外水相取样分析, 了解提取镉的效果。

1.4 破乳

将制备好的液膜体系静置, 澄清分层后, 乳液与外水相分离。将乳液置于静电破乳器中进

收稿日期: 2002-12-07

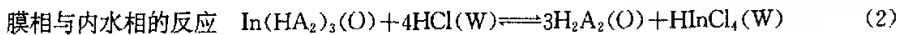
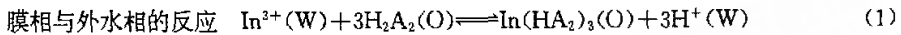
作者简介: 刘宏江(1971-), 男, 湖北荆州人, 工程师, 硕士。

行破乳. 破乳完全后, 分离出内水相和油相, 其中油相可直接或经酸洗后用于制乳.

2 结果与讨论

2.1 回收铟除铁液膜体系的建立

液膜体系为: 外水相——模拟氧化锌硫酸浸出液 $\text{pH} \approx 0.5$; 膜相—— $\text{P}_{204} + \text{LMS}-2 +$ 煤油 + 液体石蜡, 其中 $\text{LMS}-2$ 为自制的表面活性剂; 内水相——稀 HCl . 用该液膜体系回收铟除铁, 其液膜体系的构成及传质机理如图 1 所示. 界面反应为:



反应式(1)和(2)中, HA 为 P_{204} , H_2A_2 为 P_{204} 二聚体; (O) 表示有机相, (W) 表示水相.

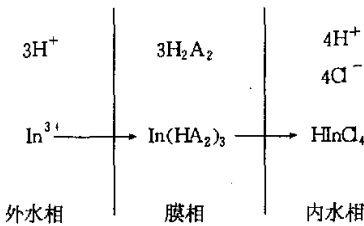


图 1 回收铟除铁液膜的构成及传质机理

Fig. 1 Constitute and transfer partical mechanism of the liquid membrane systems for recovering indium and removing iron

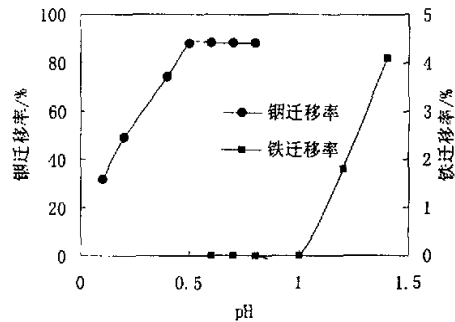


图 2 外水相酸度对铟铁迁移的影响

Fig. 2 Influence of external aqueous phase acidity on the mobility of In^{3+} and Fe^{3+}

2.2 影响铟铁迁移的因素

在铟、铁的液膜迁移过程中, 外水相酸度、内水相试剂浓度、膜相中载体浓度、提取时间、乳水比(Rew)及油内比(Roi)等都会对铟、铁的迁移产生重大影响.

2.2.1 外水相酸度对铟铁迁移的影响

当外水相中的 In^{3+} 迁移到外水相/膜相界面时, 由于外水相酸度低, 有利于 In^{3+} 和 P_{204} 反应生成 $\text{In}(\text{HA}_2)_3$ 络合物. 此络合物扩散迁移至膜相/内水相界面时, 由于内水相酸度较高, 不利于反应(1)向右进行, In^{3+} 解络进入内水相, 而载体 P_{204} 得到再生, 并借助浓度差返回外水相/膜相界面. 如此反复循环, 使得 In^{3+} 不断进入内水相而得以提纯和富集. 因而, 外水相酸度对铟铁迁移的影响较大, 其试验结果见图 2.

由图 2 可以看出, 在 $\text{pH} < 0.6$ 范围内, 铟的迁移率随着 pH 升高而迅速升高, 在 $\text{pH} = 0.6$ 时铟的迁移率为 88.2%, $\text{pH} = 0.5$ 时铟的迁移率为 88.0%; 而当 $\text{pH} < 1.0$ 时, 迁入内水相的铁几乎为零, 当 pH 达到 1.4 时, 铁的迁移率为 4.1%. 由于本试验所模拟的氧化锌硫酸浸出液 pH 约为 0.5, 故实际操作可选用外水相酸度为 $\text{pH} \approx 0.5$. 这样可不需要调节外水相的 pH .

2.2.2 内水相盐酸浓度对铟迁移的影响

由 $\text{In}(\text{HA}_2)_3$ 的解络反应(2)可以看出, 增加内水相盐酸的浓度有利于铟络合物的解络, 从而有利于 In^{3+} 迁移率的提高. 试验表明, 当内水相盐酸浓度大于 6 mol/L 时, In^{3+} 迁移率增加已不明显(图 3), 故选用 6 mol/L 盐酸作为内水相试剂.

2.2.3 膜相中载体浓度对铟迁移的影响

随着膜相中载体 P_{204} 质量分数的增加, 铟的迁移率增加; 当 $w(P_{204})$ 增加到 8% 时, 铟的迁移率为 88%, 此时再增加 P_{204} , 铟的迁移率基本不变, 如图 4 所示. 故选择膜相中 $w(P_{204})$ 为 8%.

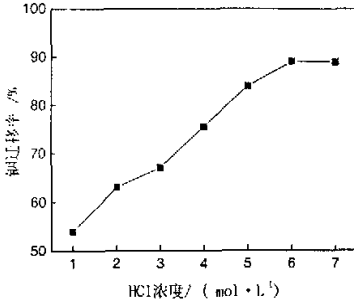


图 3 内水相盐酸浓度对铟迁移的影响

Fig. 3 Influence of HCl concentration in the internal aqueous phase on In^{3+} mobility

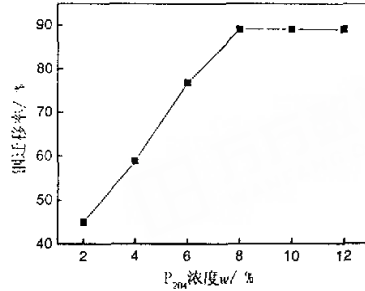


图 4 膜相中 P_{204} 质量分数对铟迁移的影响

Fig. 4 Influence of P_{204} concentration in the membrane phase on In^{3+} mobility

2.2.4 提取时间对 Fe^{3+} 迁移的影响

从图 5 可以看到, 在提取时间 0~10 min 内, 迁移到内水相中的 Fe^{3+} 为零, 而 In^{3+} 只需 10 min 即可达到平衡, 迁移率为 89%; 随着乳水接触时间的延长, Fe^{3+} 开始进入内水相, 40 min 时 Fe^{3+} 的迁移率达 12%, 表明 Fe^{3+} 比 In^{3+} 迁入内水相的速率要慢得多, 故可利用 Fe^{3+} 迁移慢而 In^{3+} 迁移快的特点, 通过控制提取时间, 优先提取进入内水相的 In^{3+} , 而 Fe^{3+} 仍留在外水相, 达到分离铜和铁的目的.

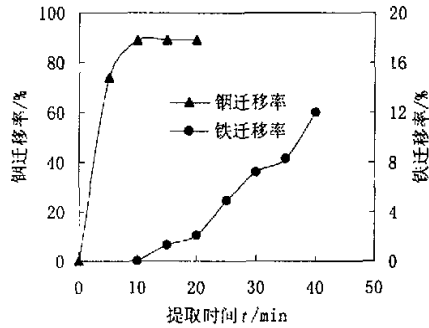


图 5 提取时间对铁和铟迁移的影响

Fig. 5 Influence of extraction time on the mobility of In^{3+} and Fe^{3+}

2.2.5 Rew 及 Roi 对铟迁移的影响

在其它条件相同的情况下, Rew 增大, 铟迁移率相应增大, 但单位体积处理量减少. Rew 对 In^{3+} 迁移率的影响见图 6. 从图 6 中可以看到 Rew=1:5 较合适.

一般来说, Roi 增大, 液膜不易破裂, 但导致内水相试剂的相对量减少, 不利于膜相/内水相界面反应的持续进行, Roi 对 In^{3+} 迁移率的影响见图 7. 从图中可以看到 Roi=2:1 较合适.

2.2.6 油相循环利用

油相循环利用是液膜法实用性、经济性的关键. 试验表明, 乳液经静电破乳后, 油相中 $w(Fe^{3+})$ 为 3%~5%, 若直接循环利用, 下一轮操作将会受到影响. 主要表现在: (1) In^{3+} 的一级迁移率会从 89% 降到 80%; (2) 微量铁会因作用时间的延长而部分迁入内水相 (试验测得内水相中 Fe^{3+} 达 0.065 g/L), 从而影响除铁效果. 因此, 破乳后的油相应经 6 mol/L 稀盐酸酸洗, 以除去油相中残留的 Fe^{3+} , 然后再循环利用. 用稀盐酸处理后油相循环利用的结果见表 1.

表1表明,油相经酸洗处理之后,其循环利用效果良好.

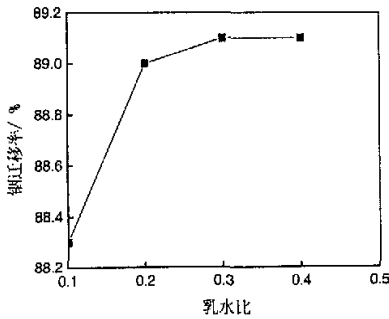


图6 乳水比对镱迁移率的影响

Fig. 6 Influence of the volume ratio of emulsion to external aqueous phase on In^{3+} mobility

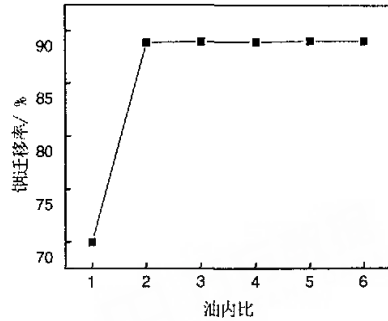


图7 油内比对镱迁移率的影响

Fig. 7 Influence of the volume ratio of oil phase to internal aqueous phase on In^{3+} mobility

表1 油相经盐酸处理后循环使用的情况

Table 1 Recycle results of the oil phase treated with hydrochloric acid

	循环次数				
	0	1	2	3	4
In^{3+} 迁移率/%	88.8	88.8	88.7	88.7	88.6
Fe^{3+} 迁移率/%	0	0	0	0	0

3 结论

(1)在模拟氧化锌硫酸浸出液 $\text{pH} \approx 0.5$ 的硫酸体系中,载体 P_{204} 与 Fe^{3+} 络合的速度慢,而与 In^{3+} 络合的速度快,因而可用此类载体构成的液膜体系,通过控制反应时间在回收镱的同时将铁分离除去.油相经过稀盐酸酸洗后可循环使用.

(2)用液膜法回收镱除铁的最佳操作条件为:6 mol/L HCl 作内水相; $V_{\text{乳液}} : V_{\text{外水相}} = 1 : 5$; $V_{\text{油相}} : V_{\text{内水相}} = 2 : 1$;提取时间 8~10 min.

参考文献:

- [1] 周令治,邹家炎.稀散金属近况(1)[J].稀有金属与硬质合金,1994,(116):35-41.
- [2] 梅光贵,王德海,周敬之,等.湿法炼锌学[M].长沙:中南大学出版社,2001.197-443.
- [3] 张瑞华.液膜分离技术[M].南昌:江西人民出版社,1989.29-38.

Liquid membrane separation technique for removal of iron during the successive recovery of indium in zinc hydrometallurgy

LIU Hong-jiang, ZHANG Bi-bo

(*National Engineering Research Center for P/M of Titanium and Rare Metals,
Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China*)

Abstract: Iron impurity affects retrieval of indium in zinc hydrometallurgy. With the liquid membrane separation technique, indium is not only recovered, but also iron is removed. The research shows that, in a sulfuric acid system, iron mobility in liquid membrane is much slower than indium mobility. In proper conditions, iron is left in external aqueous phase, and indium comes into internal aqueous phase, so indium is separated off iron, then is concentrated. An optimum operation used for this purpose is as follows: Internal aqueous phase is 6 mol/L HCl; The volume ratio of emulsion to external aqueous phase is one to five; The volume ratio of oil phase to internal aqueous phase is two to one; Extraction time is 8—10 min.

Key words: hydrometallurgy; membrane process; recovery indium; deferrization