

硅氟酸体系 P_{204} 萃取铟工艺评述*

何 静, 吴胜男, 唐谟堂, 黄 玲

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要:综述了 P_{204} 萃取法从硅氟酸水溶液体系中提取铟的研究现状及进展, 分析了现有工艺的缺点和不足, 探讨了硅氟酸水溶液中铟萃取技术的发展方向。

关键词:铟; 硅氟酸体系; 溶剂萃取; P_{204}

中图分类号: TF843.1

文献标识码: A

铟在自然界中无可供经济开采的独立矿床, 一般是与其性质相似的锌、铅、铜、锡等矿物共生。铟赋存量最大的是流纹岩中的木锡石, 其含铟量可达 1.35%; 闪锌矿一般含铟 1000~1500 g/t, 高者可达 1%^[1]。目前, 金属铟的提取原料大多是锌、铅、铜、锡等有色金属冶金流程产生的中间产物或副产品^[2], 提铟流程大致包括四个阶段^[3-4]: 一是在主体金属提取冶金过程中, 铟依其行为和走向的不同在中间产物或副产品中得以相当程度的富集, 成为后续提取铟的原料; 二是通过中和水解、还原挥发、氯化挥发、真空蒸馏、溶剂萃取、离子交换等工艺制取铟的富集物; 三是通过化学冶金过程获得粗铟; 四是粗铟的电解精炼。较之于中和水解、高温挥发、离子交换等分离工艺, 溶剂萃取法具有生产成本低、反应速度快、富集效果好、工艺简便等优势, 在铟冶金工业中被广泛应用。一般在金属置换产出海绵铟之前, 都设置有溶剂萃取分离富集铟的工序。铟的有机萃取剂总体分为酸性萃取剂, 如 P_{204} , P_{507} , Cyanex272 和 Vesatic911、中性萃取剂, 如 TBP, MIBX 和 N_{503} 以及胺类萃取剂 TOA, N_{204} 和 N_{235} ^[5-9]。其中, P_{204} 因其价格低廉、pH 适用范围广、化学性质稳定等优点而应用最广。由于 HCl 和 H_2SO_4 是最常用的浸出剂, 因而 P_{204} 萃取体系通常为 HCl 或 H_2SO_4 体系, 而 H_2SiF_6 体系萃取工艺国内外报道不多, 仅限于从粗铅、焊锡

或粗锡的电解精炼工序的电解液中分离富集铟。本文就 H_2SiF_6 体系 P_{204} 萃取铟工艺的现状及其存在的问题进行详细评述, 并指出其今后发展的方向。

1 硅氟酸体系 P_{204} 萃取铟工艺现状

1.1 从含铟底铅硅氟酸电解液中萃取铟

在铅锌混合矿 ISP 熔炼过程中, 原料中伴生的铟主要富集于粗锌精馏工序产出的硬锌、塔底铅以及粗铅火法精炼工序产出的反射炉烟尘和铜铟中^[10-11]。硬锌中的 Zn, Pb 之和大于 90%, 采用“隔焰炉—电炉”工艺或真空蒸馏法使铅、锌分离。锌高温挥发进入气相得到粗锌, 铟则与铅一起留于底铅中作为提铟原料; 也可采用熔析法除铅, 将含铟粗锌铸成阳极板, 采用电解精炼工艺产出电锌, 铟则富集于阳极泥中作为提铟原料^[4]。

为回收含铟底铅中的铟, 现行的工业实践中一般是利用氧化造渣使铟进入铅浮渣, 继而采用“硫酸浸出一铝板置换”的工艺路线产出海绵铟。整个工艺流程长, 试剂消耗量大, 铟的回收率低。何静等人^[12]提出了硅氟酸体系“电溶—萃取”工艺处理含铟底铅, 并在许绍权等人^[13]研究的基础上进一步研究了硅氟酸铅电解液中非平衡萃取过程, 获得了理想的结果。将含铟底铅铸成阳极板, 在电流密度 155 A/m²、电解周

收稿日期: 2009-03-16

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674104)。

作者简介: 何静(1962-), 女, 湖南人, 副教授。

期 24 h、电解液循环量 100 mL/h、电解前液含钨 1.8 g/L、25~30 °C、极距 4 cm 的最优条件下,钨的溶出率达到了 94.28%,金属铅在阴极的析出率为 97.77%。所得阴极铅质量较好,金属铅的品位 $w(\text{Pb}) \approx 99.07\%$,电流效率为 89.19%。以 P_{204} 作为萃取剂从电解溶出液中直接萃取钨,硅氟酸铅电解液的典型成分(g/L)为:In 4.59, Pb 116.40, Zn 4.85, Fe 1.50, Sn 4.24, SiF_6^{2-} 223.29。在有机相组成 30% P_{204} + 70% 磺化煤油、3 级萃取、相比 $V(\text{O}) : V(\text{A}) = 1 : 3$ 的条件下,钨的萃取率达到 98.69%;负载有机相采用 6 mol/L 盐酸反萃,在相比 $V(\text{O}) : V(\text{A}) = 6 : 1$ 、6 级反萃的条件下,反萃率接近 100%。

1.2 从焊锡硅氟酸电解液中萃钨

锡精矿还原熔炼时,原料中的钨 50% 进入烟尘,35% 进入粗锡^[4]。对含钨烟尘进行二次熔炼产出焊锡时,钨会在焊锡和二次烟尘中得以富集,成为后续提钨原料。在粗锡火法精炼的过程中,钨主要富集于各种精炼渣和焊锡中。对于焊锡的处理,现行工艺流程普遍采用硅氟酸体系锡、铅双金属电解工艺,阳极板中的 As, Sb, Bi, Cu, Ag 等杂质进入阳极泥; Fe, Zn, In 等进入电解液; Sn, Pb 则在阴极同时电沉积得到高锡合金。

杨显万等人^[14]研究从焊锡硅氟酸电解液中提取钨,试验所用料液的化学成分为(g/L): In^{3+} 3.685, Sn^{2+} 67.63, Sn^{4+} 16.19, Pb^{2+} 27.77, 总酸度 198.76, 游离酸 132.6。在有机相组成 30% P_{204} + 70% 磺化煤油、1 级萃取的条件下,钨萃取率大于 95%。以 8~9 mol/L 盐酸反萃负载有机相,经 1 级反萃基本上能将有机相中的金属离子反萃下来。反萃液首先采用中和水解沉锡,继而采用海绵钨置换即可使溶液中的含锡量降至 0.1 g/L 以下。所得净化液经锌板置换产出海绵钨,钨置换率大于 99.9%,钨总收率为 90.89%。

余曙明等人^[15]也采用 P_{204} 直接从焊锡硅氟酸电解液中萃取钨,并进行了工业生产试验。试验结果表明,以 30% P_{204} + 70% 200 号汽油作为萃取剂,从 40 °C 的焊锡硅氟酸电解液中经 3 级逆流萃取钨,钨的萃取率为 79.20%~93.62%。以 6 mol/L 盐酸经 3 级逆流反萃负载有机相,钨的反萃率大于 98%。中和水解除锡时的 pH 控制在 3.5 左右,除锡效果最佳,整个工艺流程钨的总回收率大于 95%。萃余液过滤后即可返回硅氟酸电解正常使用,说明萃取钨

后电解液的组成和物质的结构未被破坏,可确保整个工艺流程实现闭路循环。

采用传统的氧化吹灰工艺处理高锡焊锡时,合金中的锡、铅和钨几乎全部进入灰渣,分离效果差,生产成本低,也不利于后续钨的回收。为此,廖亚龙^[16]提出硅氟酸体系“电解精炼—电解液萃钨”工艺处理高锡焊锡,富钨电解液的成分为(g/L): In 6.97, Pb 24.78, Sn 26.32, Sb 0.055。在以 30% P_{204} + 70% 溶剂油为萃取剂、相比 $V(\text{O}) : V(\text{A}) = 1 : 4$ 的条件下,钨萃取率为 85%,萃余液返回电解工序回用;负载有机相采用 200 g/L 的硅氟酸,在相比 $V(\text{O}) : V(\text{A}) = 1 : 1$ 的条件下洗涤除杂,再以 6 mol/L 的盐酸反萃钨,反萃相比为 $V(\text{O}) : V(\text{A}) = 3 : 1$,钨反萃率 98%;反萃液加碱中和除锡,锌板置换产出海绵钨,钨置换回收率达 99%。该工艺的主要优点是锡脱除效果好,可处理 $w(\text{Sb}) > 7\%$ 的高锡焊锡。由于电解过程中阳极泥易于在阳极上结疤,造成钨电溶率下降,钨的直收率仅为 50%。为此,有必要进一步优化焊锡电解工艺条件,通过强化电解等措施来提高钨的溶出率。

1.3 P_{204} 萃钨过程中杂质元素的行为及走向

在含钨底铅或焊锡电解精炼过程中,As, Sb, Bi, Cu 和 Ag 等杂质主要留于阳极泥中,又由于用 P_{204} 萃钨时 pH 一般控制在 2 以下,在此条件下能被 P_{204} 大量萃取的杂质仅有 Zn 和 Fe。因此,采用 P_{204} 从硅氟酸电解液中直接萃钨时,需要密切关注的杂质元素主要为 Zn 和 Fe。

据文献^[13]报道,在硅氟酸电解液 P_{204} 萃钨过程中,锌的萃取率高达 73% 左右,以 6 mol/L HCl 为反萃剂,锌的反萃率仅有 0.24%,其总收率不到 0.2%。因此,通过控制反萃条件即可基本实现锌、钨的有效分离。

为了防止 Fe^{3+} 对 P_{204} 萃钨的负面影响,一般采取以下措施:(1)将料液中的 Fe^{3+} 预还原为 Fe^{2+} ,使得溶液中 $[\text{Fe}^{3+}] < 100 \text{ mg/L}$, P_{204} 则优先萃取 In^{3+} ,实现 In, Fe 的有效分离。马骏^[17]对 P_{204} 萃取钨、铁的研究结果表明, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的萃取率都随料液 pH 的升高而增加。在低 pH 下, Fe^{2+} 的萃取率比 Fe^{3+} 低得多。因此,当电解液中的 Fe^{3+} 浓度高时,可先对电解液进行预还原;(2)利用 Fe^{3+} 难以反萃的特性,先在低酸条件下反萃 In^{3+} ,再用高酸溶液反萃 Fe^{3+} ,实现钨、铁的分离。但酸度过高易使有机相

老化,萃取剂消耗量较大;(3)利用动力学差异,采用非平衡萃取条件分离铟、铁。据文献[18]和[19]的报道,用 P_{204} 萃取铟,接触时间 1 min,铟基本实现定量萃取,但 P_{204} 萃取铁却是一个缓慢的过程。Coleman 等人认为 P_{204} 萃取 Fe^{3+} 的动力学控制步骤是两相界面上的化学反应,即 P_{204} 萃取反应中羟基与萃取剂阴离子发生交换是一个缓慢过程。利用 P_{204} 萃取铟、铁的动力学差异,可使 99% 以上的铟进入有机相,而 90% 以上的铁留在水相中。

在硅氟酸电解液体系中,锡也是影响铟萃取的主要杂质元素。文献[12]的试验结果表明, P_{204} 萃取过程中,锡的萃取率较高,大约为 35% 左右,反萃率也高达 22.7%,锡总收率为 6.82%。许绍权等人^[13]研究了硅氟酸体系中铟、锡的非平衡萃取,所用原始水相成分为 (mol/L): Sn^{2+} 0.640, Sn^{4+} 0.062, H_2SiF_6 3.20, P_{204} 0.377。当相比 $V(O):V(A)=1:2$ 时,4 min 后铟已达到萃取平衡,此时,锡的萃取率仅为 5.8%。利用铟、锡萃取动力学的差异进行非平衡萃取,可实现铟、锡的有效分离。反萃液中少量的 Sn 可通过中和水解工序加以脱除,即以 Na_2CO_3 为中和剂,调节溶液的 pH 为 3.0~3.5,反萃液中的 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 几乎全部以 $Sn(OH)_2$ 和 $Sn(OH)_4$ 的形态沉淀析出,再辅以海绵铟置换除锡,即可完全脱除杂质锡离子^[14-15]。中和渣采用 H_2SiF_6 溶解后即可返回焊锡电解工序回用。

2 现有工艺的不足及发展方向

在含铟底铅、焊锡和粗锡电解精炼过程中,阳极板中的铟发生电化学溶解进入硅氟酸电解液,当电解液中的铟含量累积到一定的浓度后,即可采用 P_{204} 直接萃取分离富集铟。整个工艺流程简短,操作方便,铟回收率高,生产成本低。但 P_{204} 较为黏稠,在萃取过程中易发生乳化,造成铟萃取率下降,两相澄清分离困难,使生产效率大为降低。因此,在生产实践中应从以下几方面加以调控和管理:

(1)对料液进行过滤预处理,尽量除去料液中的固体悬浮物。

(2)选择合适的有机相浓度与相比。 P_{204} 浓度过高,黏度增大,易与硅氟酸生成胶状物,发生乳化,铟萃取率降低,两相澄清分离困难,生产率大幅降低,动力消耗也有所增大; P_{204} 浓度过低,铟萃取率又因

萃取剂的量不足而下降。实践表明^[12,14-16],有机相组成为 30% P_{204} + 70% 稀释剂是合适的,稀释剂可为磺化煤油或其它溶剂油。文献[12]指出,相比(O:A)对萃取过程的影响主要体现在对价金属的萃取率、富集倍数及两相澄清分层速度等,相比(O:A)的选择必须综合考虑上述三个因素。

(3)在萃取过程中应控制适宜的温度,防止有机相挥发使 P_{204} 的黏度增大而引起乳化。

反萃后的有机相可采用 8 mol/L^[17] 盐酸再生,经自来水洗涤后返回萃取工序,防止再生有机相中的氟根同电解液中的铅离子作用而破坏电解液组成。萃取剂循环使用一定周期后,应定期开路一部分用水、酸或碱液进行搅拌洗涤以除去其中的有害杂质。

由于 P_{204} 不是铟的特效萃取剂,在硅氟酸电解液萃取过程中, Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 以及 Sn^{4+} 均可不同程度地进入负载有机相,需采取各种技术措施避免这些杂质对萃取过程的负面影响,这就使得整个工艺流程被拉长,工序操作也变得复杂。由此,铟的特效萃取剂的研发和工业应用就成为萃取工艺今后重要的发展方向。近年来,国外用于铟萃取的新型萃取剂有 DS5834(类似于单脂一磷二酸),Cyanex301,三羟基磷酸及其与二酸磷氧化物的混合物 C-2HPP 等^[20-21],我国在铟特效萃取剂方面尚无相关研究。许秀莲等人^[22]的研究发现, P_{507} 的萃取能力与 P_{204} 相当,但具有更好的选择性,也易于反萃和再生,具有更强的抗老化性。此外,液-液萃取工艺还存在易产生乳化和三相、两相澄清分层困难、工艺放大不易等诸多工程难题。近年来,在充分利用溶剂萃取工艺优点的基础上,结合材料科学的最新成果,研发出液-膜萃取^[23-24],CL- P_{204} 萃淋树脂吸萃^[26-27],整合树脂^[28],微胶囊技术^[29-30]等分离新工艺。在今后的研究工作中,可考虑将这些高效分离工艺应用于硅氟酸水溶液体系铟的分离与富集。

3 结 论

采用“电解精炼—硅氟酸电解液 P_{204} 萃铟”工艺处理含铟底铅、焊锡或粗锡具有流程简单、生产成本低、有价金属回收率高等优点,在电解精炼产出电铅或高锡合金的同时,可有效回收原料中的稀散金属铟。目前,在硅氟酸水溶液中用 P_{204} 直接萃铟已实现工业化生

产,而如何改善现有工艺存在的不足、研制新型特效铟萃取剂以及如何将新型分离工艺有效应用于硅氟酸水溶液体系是后续研究的重要内容和发展方向。

参考文献:

- [1] 邹家炎. 铟的提取、应用和新产品开发[J]. 广东有色金属学报, 2002, 12(增刊): 16-20.
- [2] 俞小花, 谢刚. 有色冶金过程中铟的回收[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006, 1: 37-39.
- [3] 王树楷. 铟的应用与提取进展[J]. 中国工程科学, 2008, 10(5): 85-94.
- [4] 王树楷. 铟冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [5] 周智华, 莫红兵, 徐国荣, 等. 稀散金属铟富集与回收技术的研究进展[J]. 有色金属, 2005, 57(1): 71-76.
- [6] 俞小花, 谢刚, 王吉坤, 等. 酸性介质中萃取铟的研究[J]. 云南冶金, 2006, 35(4): 28-31.
- [7] NISHIHAMA S, HIRAI T, KOMASAWA I. Extraction and separation of gallium and indium from aqueous chloride solution using several organophosphorus compounds extractants[J]. J Chem Jpn, 1998, 31: 818-826.
- [8] HINO A, HIRAI T, KOMASAWA I. The recovery of phosphorus valule from incineration ashes of sewage sludge using solvent extraction[J]. Kagaku Robunshu, 1998, 24: 273-281.
- [9] ABE H. The recovery of gallium and indium from zinc refinery by-product[J]. Nippon Kogyo Kaishi, 1982, 98: 561-569.
- [10] 颜美凤. 韶关冶炼厂铟的综合回收及深加工探讨[J]. 中国资源综合利用, 2003(2): 11-12.
- [11] 刘乾邦. ISP 工艺中铟的富集规律和机理探讨[J]. 中国有色冶金, 2004, 33(4): 29-30.
- [12] 何静, 张鹏, 吴斌秀, 等. 含铟铅合金提铟新工艺研究[J]. 稀有金属, 2006, 30: 10-14.
- [13] 许绍权, 李素清, 洪海玲. 氟硅酸体系中 D_2EHPA 对铟和锡的非平衡萃取[J]. 稀有金属, 1995, 19(1): 1-5.
- [14] 杨显万, 陈东方. 从硅氟酸电解液中提取铟[J]. 有色金属(冶炼部分), 1991(2): 26-28.
- [15] 余曙明, 陈廷训, 宋兴诚. 从焊锡硅氟酸电解液中提取铟的工艺研究及试生产实践[J]. 云锡科技, 1992, 19(1): 35-42.
- [16] 廖亚龙. 高锡铅锡合金电解精炼除锡、萃取提铟工艺研究及生产实践[J]. 湿法冶金, 2000, 19(3): 49-53.
- [17] 马荣骏. 溶剂萃取在湿法冶金中的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1979.
- [18] 马荣骏. 热酸浸出针铁矿除铁湿法炼锌中萃取法回收铟[J]. 湿法冶金, 1997(2): 58-62.
- [19] 李素清, 许绍权. P_{204} 萃取分离铟铁的改进[J]. 有色金属(冶炼部分), 1982(3): 21-22.
- [20] 易飞鸿, 莫长生. 国内外稀散元素铟锗的提取技术[J]. 广东化工, 2003(2): 61-64.
- [21] BENEDETTO J D S, SOARES M L D L, GREWAL I, et al. Recovery of rare metals with a new organophosphorus extractant[J]. Separation Science and Technology, 1995, 30: 3339-3349.
- [22] 许秀莲, 唐冠中. 磷类混合萃取剂对铟、铁分离的研究[J]. 南方冶金学院学报, 2002, 21(1): 55-59.
- [23] 冯彦琳, 王靖芳. 乳液液膜法提取铟的研究[J]. 稀有金属, 1997, 21(1): 37-39.
- [24] 刘宏江, 张碧波. 湿法冶锌中回收铟除铁液膜分离技术的研究[J]. 广东有色金属学报, 2003, 13(2): 89-93.
- [25] 汤兵, 石太宏. 氧化还原-结晶液膜法直接提取金属单质铟[J]. 稀有金属, 2000, 24(1): 5-11.
- [26] 刘军深, 蔡伟民. 萃淋树脂技术分离稀散金属的研究现状及展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2003, 31(4): 36-39.
- [27] 刘军深, 何争光, 蔡伟民. 萃淋树脂分步洗脱法分离回收铟和镓[J]. 有色金属, 2003, 55(增刊): 85-88.
- [28] 刘军深, 李桂华, 宋文芹, 等. 螯合树脂法从酸性溶液中分离回收铟和镓[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006(3): 32-35.
- [29] 杨伟伟, 罗广生, 龚行楚, 等. 溶剂微胶囊—现代萃取技术发展的核心之一[J]. 化工进展, 2004, 23(1): 24-27.
- [30] 刘军深, 宋文芹, 李桂华, 等. 分离提取铟的几种新方法[J]. 广州化工, 2005, 33(5): 17-20.

Review on indium solvent extraction with P_{204} from H_2SiF_6 solution

HE Jing, WU Sheng-nan, TANG Mo-tang, HUANG Ling

(School of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The research progress of indium solvent extraction with D_2EHPA from H_2SiF_6 electrolyte were reviewed in the paper including the disadvantages of present processes. The developing trends of recover indium from H_2SiF_6 solution were also proposed.

Key words: indium; H_2SiF_6 solution; solvent extraction; P_{204}