

稀散元素铟的络合萃取研究报告(二)

——从铜烟灰浸出贫铟溶液中络合
萃取铟的中型实验报告

江苏工业学院图书馆
藏书章

沈 阳 冶 炼 厂
辽 宁 大 学

1977.8.30

目 录

前言.....	1
(一) 原液的性质及萃取条件选择.....	3
(二) 铜、铋分离剂的选择和洗杂条件的确定.....	5
(三) 反萃取铜条件的选择.....	1 1
(四) 萃取设备的选择及萃取槽结构.....	1 2
(五) 系统试验结果及金属平衡.....	1 5
(六) 结论及存在问题.....	2 1

稀散元素铟的络合萃取研究报告之二

——从铜烟灰浸出贫铟溶液中络合萃取铟的中型实验报告

前言

本中型萃取提铟试验，是小型和五级连续错流萃取提铟试验的发展和提高。从料液来源，萃取设备，洗杂剂和洗杂条件等方面，不同于小型和五级错流萃取试验。那些试验是在当时铜烟灰综合利用总体流程尚未确定的情况下进行的。

本萃取提铟试验的目的，是在铜烟灰综合利用总体流程已定，各个工序同时或先后开展中型试验的情况下，将 P_{204} 萃取铟的工艺和铜烟灰综合利用总体流程的前后工序有机衔接起来。铟同铋、砷、铁、锌分离，又不产生污酸、废水的公害，使此工艺取得实际应用。结合总体流程又遇到萃取铟的同时，还要尽可能地考虑到铋的问题。

目前，国内萃取设备中，萃取塔、离心萃取器应用较少，设备结构比较复杂。我们还是采用结构简单的逆流萃取混合澄清槽，为了在萃取段，铟能够有比较高的富集，并实现从铟和铋的共萃取，对萃取设备作了较大的改进，并增加了能自动保持相比的装置。

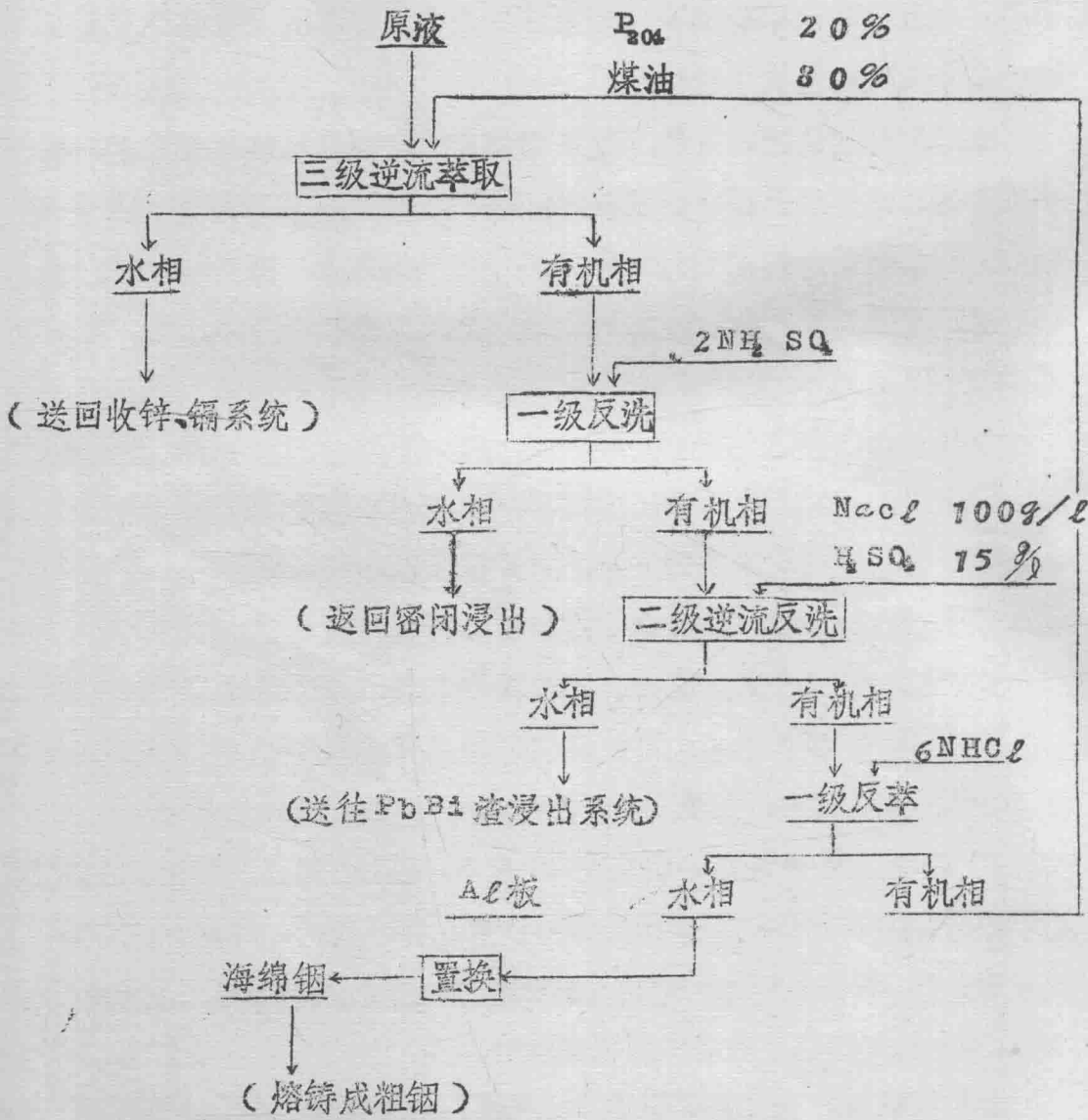
关于铟和铋的分离，在国外资料报导和我们的小型试验中，都证明7% H_2O_2 和2% NH_4Cl 溶液能很好地从有机相中把Bi反洗下来，而In留在有机相中，实现In与Bi的分离。我们还试验过用0.7% HCl 反洗有机相，也能使In与Bi达到分离。但是这几种反洗后液在铜烟灰总体流程中闭路循环，有困难，因此，试验中努力寻找合理分离In、Bi的反洗剂。成功地选择出适应性强的共轭分离In、Bi的反洗剂，硫酸和氯化钠混合溶液。

本中型试验，为工业萃取提In提供了设计的基本数据，证明用

P₂₀₄ - 煤油溶液，从沈冶铜烟灰硫酸浸出的贫铟溶液中回收金属铟，经济上合理。技术上可行。

本中型试验共处理原液 5153 升，用本萃取槽，按 1 升/分流量计算，连续操作 86 小时就能全部处理完这些原液，但由于浸出工序是间断的，所以本工序是按批次操作。

本中型提 In 试验流程如下：



(一) 原液的性质及萃取条件选择

(1) 原液性质:

萃取原液是沈冶铜烟灰经密闭浸出，予中和后液，此液组成如表(1)

原 液 组 成 表(1)

元 素	In	Bi	As	Fe	zn	Cu	cd	Pb	Sb
含量	0.047	0.60	250	7.0	67	0.04	2.5	0.06	
g/l	0.010	0.07	1.00	4.0	45	0.02	1.0	0.03	0.012

此溶液中各元素呈硫酸盐存在， $PH=1.5\sim2.0$ ，比重为1.206左右，含In极贫，其他杂质含量均比In高，有的甚至高7000倍，由于密闭浸出中氧化气氛不强，原液内含有的硫化物的还原作用，所以溶液中铁绝大部分呈两价状态，象含In这样贫的溶液，用 P_2O_5 萃取回收铟在国内至今未见报导，从国外已报导的资料上看，苏联有一个从铅烟灰中用—(2—乙基己基)磷酸萃取In的半工业实验，料液中In为0.030~0.050g/l，可是我们溶液的杂质比他们溶液中的杂质复杂，并且含量高。用这种溶液萃取回收In和Bi，不仅要解决好In的富集，同时还要解决好In与Bi和其他杂质的分离。

(2) 萃取条件的选择:

萃取段。在保证萃取率的情况下，一是要尽量缩小相比，提高铟的富集倍数，二是要同时萃取铋，提高铋的回收率。

从萃取曲线可知， $PH1.5\sim2.0$ 时， Bi^{3+} 有较高的萃取率，在萃取段，In、Bi共萃取与其它金属离子分离是可能的，但在萃取段采用多大相比为好？几级萃取合适？设备如何考虑？为此，我们

选择相比 1: 10 作摇瓶实验, 用 20% R_{204} , 80% 的煤油溶液为萃取剂, 混合时间 3 分钟, 澄清时间 15 分钟, 二级错流萃取, 结果二级 B1 萃取率达 62.6%。按此计算它的分配比为 16.74, 根据此数, 应用逆流萃取求级数的公式:

$$R = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^{n+1} - 1} = \frac{D \frac{V_D}{V_A} - 1}{\left(D \frac{V_D}{V_A} \right)^{n+1} - 1}$$

(式中 R 为 萃余率%)

若萃余液中 B1 为 0.050 g/ℓ 时, 则 $n = 1.7$, 即二级, 而 In 溶液很贫, 一级萃取率即可达 99%, 所以为照顾 B1 的萃取率, 我们确定中型试验为三级逆流萃取。

(3) B1 的共萃取:

我们实验了原液 PH 值与铋的萃取率的关系, 其结果如表(2):

原液 PH 值与 B1 萃取率的关系 表(2)

编 号	16	15	10	9	14	11	12
原液 PH 值	1.4	1.50	1.60	1.65	1.80	1.90	2.0
原液 B1 浓度为	0.22	0.23	0.28	0.32	0.15	0.135	0.215
萃余液 B1 浓度为	0.13	0.07	0.11	0.093	0.026	0.020	0.03
B1 萃取率 E%	40.90	69.50	60.70	71.00	82.60	85.30	86.00

从上表可知 PH 值在 1.4~2.0 范围内, PH 值越高, B1 的萃取率越高, 为要在萃取过程中, 提高 B1 的回收率, 希望 PH 值稍高一些为好。

B1 的萃取率还与 B1 的浓度有关, 实验结果如表(3):

表(3) Bi 的浓度与 Bi 的萃取率的关系

编 号	P H 值	原液浓度 g/l	余液浓度 g/l	BiE%
8	1.5	0.34	0.053	84.5
15	1.5	0.23	0.070	69.5
18	1.55	0.13	0.10	23.0

从表(3)可知, P H 值一定时, Bi 的萃取率与原始铋浓度有关, 原液浓度越高, Bi 的萃取率越高。

(二) 铟、铋分离剂的选择和洗杂条件的确定。

由 P_{204} 萃取金属离子的萃取率随 P H 值变化关系可知, 在 P H 值为 2 的原液中, 除 In^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} 大部分能被萃取至有机相外, 可能也要有 Zn^{2+} , Fe^{2+} 离子也被共萃取和机械夹带进有机相, 如 As^{3+} 基于物理分配, 萃取率也约有 2~10%, 这就要求通过洗杂达到上述离子的互相分离, 而洗杂液应能返回总流程使用, 方能避免污废水的排出。

前述小型实验证明, (参见本报告之一) $2NH_4SCN$ 洗涤萃取后的有机相, 可除去 90% 左右的 As 和几乎全部的二价金属离子 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 等, 同时也洗掉 40% 左右的 Bi, 使 In 与 As^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 及部分 Bi^{3+} 达到分离, In 的损失很少, 但剩余约 60% 的 Bi 与 In 仍一起存在于有机相中, 在小型试验中没有解决洗出这部分 Bi 的问题。

对于这部分铋的反洗, 要求反洗率高, In 的损失要小, 即 In 与 Bi 的分离效果要好, 同时还要适应铜烟灰综合利用总体流程的需要。我们根据 Bi^{3+} 比 In^{3+} 与 Cl^- 离子形成亲水络合物的稳定性大 ($BiCl_4^- > InCl_4^-$) 和 Bi^{3+} 比 In^{3+} 与 P_{204} 形成可萃取

络合物稳定性小($B1R_0 \cdot 3HR < 1nR_0 \cdot 3HR$), 这一差别, 认为在一定量 H^+ 离子的存在下, 有可能用 $NaCl$ 和 H_2SO_4 的混合溶液把 $B1$ 从有机相中洗下来。为此, 我们对于混合液两种组分的比例、浓度、相比等进行了反复试验, 摸索了条件。

反洗时氯化钠浓度对 $1n$ 、 $B1$ 分离的影响试验, 结果如表(4)所示。

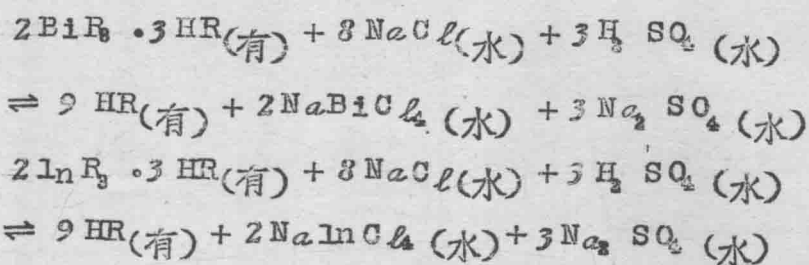
反洗时 $NaCl$ 浓度对 $1n$ 、 $B1$ 分离的影响 表(4)

$1n$ 05342
 有机相含量, $B1$ 5234 g/l 相比: 1: 1, 混合时间: 5 分钟,
 一级反洗, H_2SO_4 : 1949/ l

编号	反洗条件 g/l	反洗液浓度 g/l		反洗率 %		分配比		$\beta \frac{D1n}{DB1}$
		$1n$	$B1$	$1n$	$B1$	$1n$	$B1$	
a-25	$NaCl$ 100 H_2SO_4 194	0.0018	5.66	0.337	108	296	∞	∞
a-26	$NaCl$ 150 H_2SO_4 194	0.0026	4.48	0.486	85.8	204	0.167	1200
a-27	$NaCl$ 200 H_2SO_4 194	0.0032	4.52	0.600	86.4	166	0.157	1060

从表(4)的数据可看出, H_2SO_4 和 $NaCl$ 混合溶液, 相比 1: 1, 混合时间 5 分钟, 一级反洗, 从含 $1n$ 05342 g/l , $B1$ 5234 g/l 的有机相中, 即 $1n: B1 = 1: 10$ 时, 能很好地把 $B1$ 洗下来。100 g/l $NaCl$ 比 150 g/l 、200 g/l $NaCl$ 的效果好, $B1$ 的反洗率近 100%, $1n$ 的损失仅约 0.337%, 分离系数很大。

反洗时的化学反应如下:



为了探索反洗剂中 H_2SO_4 浓度的影响, 又选择了 100 g/l NaCl , 改变 H^+ 浓度进行了试验, 结果如下表(5)和图(1)。

反洗时 H_2SO_4 浓度对 In 、 Bi 分离的影响

表(5)

有机相 $\text{In } 0.29$
 $\text{Bi } 0.65$ $3\text{ g/l O/A} = 2/1$ 混合时间: 5分钟
 二级错流
 $\text{NaCl } 100\text{ g/l}$

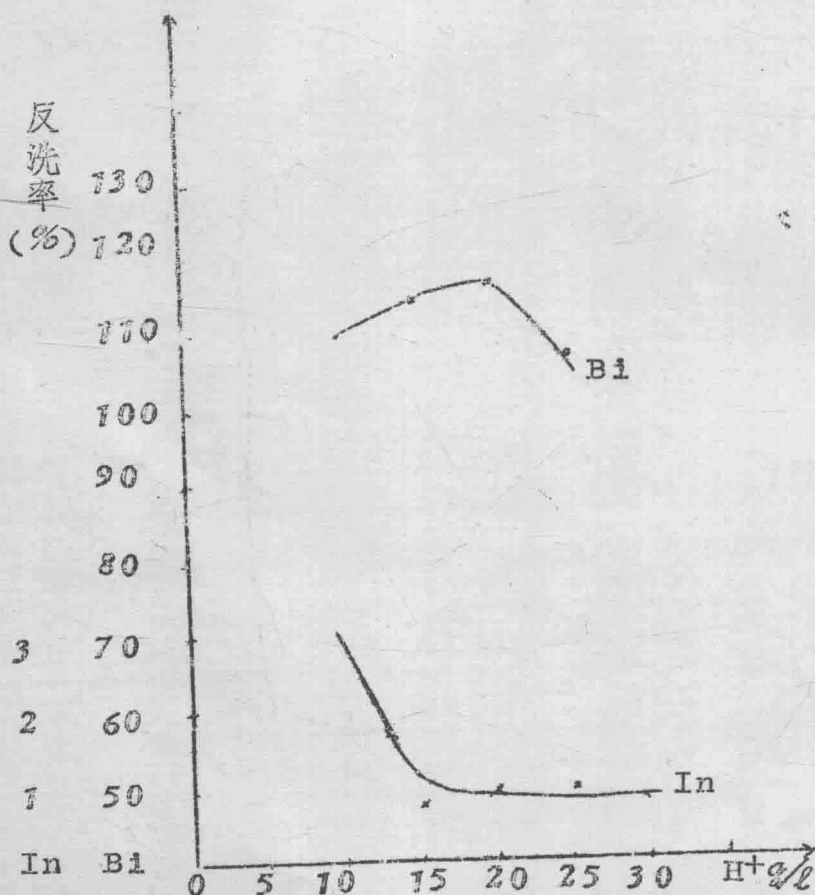
编号	反洗条件	级数	反洗液金属浓度 g/l		反洗率%		两级总反洗液	
			In	Bi	In	Bi	In	Bi
a-64	$\text{NaCl } \text{H}_2\text{SO}_4$ 100 3.01	—	0.0024	2.07	0.41	3.9	0.79	55.5
a-65	" " " 3.01	二	0.0022	0.88	0.38	16.5		
a-66	" " " 25.05	一	0.0022	5.25	0.38	9.9	0.86	106.0
a-67	" " " 25.05	二	0.0028	0.36	0.48	6.8		
a-68	" " " 2.01	一	0.0024	5.8	0.41	10.9	0.89	116.9
a-69	" " " 2.01	二	0.0028	0.37	0.48	7		
a-70	" " " 14.9	一	0.0034	5.8	0.587	10.9	0.727	113.7
a-71	" " " 14.9	二	0.0084	0.25	0.14	4.72		
a-72	" " " 1.02	一	0.0041	5.62	0.71	10.6	2.96	109.2
a-73	" " " 1.02	二	0.013	0.17	2.25	3.2		

(注见下页)

注：① H^+ 30 g/l 一级反洗液内有 Bi 的水解物的化验数据偏低。

② 有机相内 Bi 的化验偏低故 Bi 反洗率超百。

从表5和图(1)可知当 H^+ 为 20.1 g/l 及 14.9 g/l 时，In 的损失是 0.89% 及 0.727% 与其他酸度比损失较小，而洗 Bi 的效率都比较高，所以选择 100 g/l NaCl，15 g/l ~ 20 g/l H_2SO_4 的混合液为反洗剂较好。



图(1) 100 g/l NaCl 时酸度与反洗率关系图

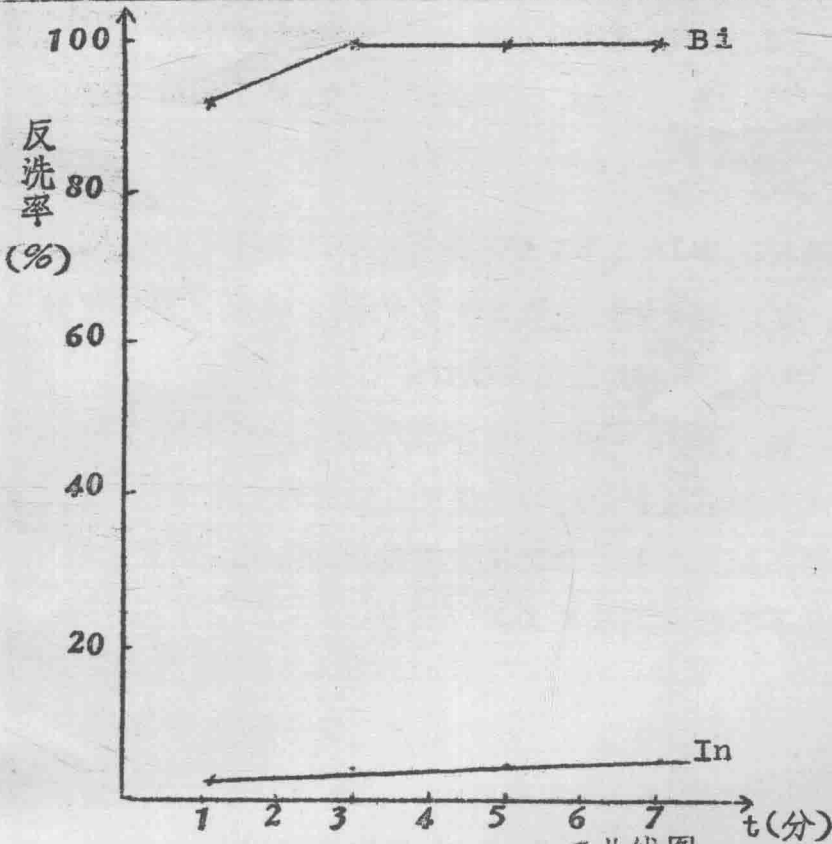
不同反洗时间，对 ln 和 $B1$ 的反洗率的影响见表(6)及图(2)。

有机相含量： ln 0.50 g/l 一级反洗 $0/A=1/1$ ，
 $B1$ 2.65

$NaCl$ 100 g/l
 H_2SO_4 14.9

表(6)

编 号	混合时间(分)	反洗液浓度 g/l		反洗率 %		分配比	
		ln	$B1$	ln	$B1$	ln	$B1$
a-33	1	0.012	2.45	2.4	92.5	4.07	0.082
a-34	3	0.020	2.65	4.0	100	2.4	0
a-35	5	0.023	2.65	4.6	100	2.01	0
a-36	7	0.025	2.65	5.0	100	1.9	0



图(2)时间与 ln 、 $B1$ 反洗率的关系曲线图。

从表(6)及图(2)曲线中可看出, 有机相含量 $\text{In } 0.50 \text{ g/l}$,

$\text{Bi } 2.65 \text{ g/l}$, 相比 $1:1$, 一级反洗, 混合时间 $3 \sim 7$ 分钟的洗 Bi 效果都很好, 但综合考虑 In 的损失, 3 分钟条件为最佳条件。

不同相比, 对 In 、 Bi 反洗效果影响 表(7)

有机相含量 $\text{In } 0.76 \text{ g/l}$ $\text{NaCl } 100 \text{ g/l}$ $\text{Bi } 1.57 \text{ g/l}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 13.7 g/l}$ 混合时间: 5 分钟, 一级反洗

编号	O/A 相比	反洗液浓度 g/l		反洗率 %		分配比	
		In	Bi	In	Bi	In	Bi
a-107	1:1	0.074	1.60	97.5	104	10.1	0
a-108	2:1	0.06	2.98	39.4	97	12.4	0.054
a-109	3:1	0.037	4.76	1.62	103	6.07	0
a-110	4:1	0.028	5.68	0.94	92.5	10.8	0.106
a-111	5:1	0.015	7.5	0.394	97.5	25.2	0.049

从表(7)不同相比对 In 、 Bi 反洗效果影响的数据可以看出,

$V_0/V_A = 5:1$, Bi 的反洗率为 97.5% , In 的反洗率仅为 0.394% , In 与 Bi 的分离效果很好。

由此可见, 提高相比, In 、 Bi 仍能得到很好地分离, In 损失少, 反洗液中 Bi 的浓度较高, 为 Bi 的直接置换创造条件。

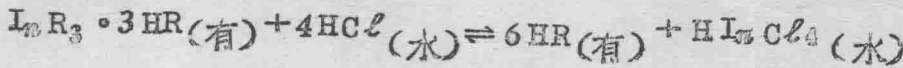
但是在中型实验里, 由于水相流量计量程的限制, 只好采用

$2:1$, 并选用了二级逆流洗 Bi 。

总结洗杂试验条件，建议经三级逆流萃取后的有机相，先用 $2\text{NH}_2\text{SO}_4$ ，相比 $V_0 : V_A = 2 : 1$ ，混合时间 5 分钟，一级洗 As^{3+} ， Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 及部分 Bi^{3+} ；然后。用 $15\text{g/l H}_2\text{SO}_4$ 和 100g/l NaCl 的混合溶液相比 $V_0 : V_A = 2 : 1$ ，混合时间 5 分钟，二级逆流反洗 Bi 及剩余的 As 。

(三) 反萃取铜条件的选择

在反萃取段，除了把 I_n 从有机相中反萃取回水相和再生有机相外，还应进一步富集铜。国外有的资料报导，用 $6\text{N} \sim 9\text{N HCl}$ ，相比 $V_0 : V_A = 15 \sim 20 : 1$ ，连续逆流反萃取有机相中的 I_n ，进一步提高铜的富集倍数。我们根据多次小型试验和实际情况，采用 6N HCl ，相比 $V_0 : V_A = 5 : 1$ ，混合时间 5 分钟，反萃取铜，并将反萃铜后的 6N HCl 循环使用，以增大铜的富集倍数。反萃时化学反应如下：



6N HCl 反萃取试验 表(8)

编 号	错 流	有机相浓度 g/l		反萃取浓度 g/l		反 萃 率 %	
		I_n	Bi	I_n	Bi	I_n	Bi
a-31	一级	0.5342	5.234	0.53	5.20	99.21	97.8
a-32	二级			0.0042	0.034	0.79	2.2

从表(8)可知用 6N HCl 为反萃剂， I_n 的一级反萃率可达 99.21%， Bi 的一级反萃率可达 97.8%，可以满足反萃的要求。

总结中型试验的反萃取条件，建议用 6N HCl 为反萃剂，相比 $V_0 : V_A = 5 / 1$ ，混合时间 5 分钟， 6N HCl 反复使用，每循环一次

后测定酸度一次，掌握酸度变化情况，以保证含酸在 $100g/l$ 以上，保持有较高的反萃率。

(四) 萃取设备的选择及萃取槽结构

根据小试萃取条件的建议和参考五级错流萃取试验设备结构，仿照国内较普遍采用的型式制作了一个用聚氯乙烯和有机玻璃焊接的，包括三级逆流萃取段，二级洗杂段，一级反萃段的混合沉清箱式萃取槽，其尺寸为：混合室体积： $100 \times 100 \times 300 mm$ ，澄清室体积： $100 \times 500 \times 350 mm$ ，潜室体积： $100 \times 100 \times 50 mm$ ，混合室对澄清室体积比为 $1:5.8$ 。用这个萃取槽进行了七次试验。

在实际试验中发现，由于富集 I_n 的需要，萃取段相比需控制在 $V_0:V_A$ 为 $1/10$ 、 $1/20$ 、 $1/30$ 或更小，而有机相和水相的比重又相差较大，当各级抽力不均衡时，有机相和水相流通不稳定，就造成这级水相堆积，而另一级有机相抽空等现象，各级相比不能保持，使萃取无法正常进行。

但是，萃取设备是实现工业生产的关键，寻找适合贫 I_n 溶液富集分离提 I_n 的萃取设备，是我们中型试验的重要任务之一。为此，在认真研究总结自己实践经验教训的基础上，我们进一步学习了兄弟单位的经验，对上述萃取槽的结构做了一些改进，重新制作了一个新萃取槽，新萃取槽和旧槽比较，着重改进了下述三点：

(1) 扩大进口管尺寸：旧槽有机相进口为 $\phi 18 mm$ 塑料管，弯曲处，由于加工不好，阻力很大；新槽有机相进口改成 20×50 方状管道，使有机相流动畅通。

(2) 改善混合状况：改装了搅拌翅，并在潜室里装上保证有机相稳定流入混合室的喇叭咀，使它不受水相流量改变的影响。

(3) 增加能自动保持相比的连通器装置：在新萃取槽中，按上了连通器，使前一级澄清室流入下一级潜室里的水相，必须经过连通器，借此自动调节相比，其原理为：

$$d_1 h_1 + d_2 h_2 = d_3 h_3$$

式中： d_1 、 d_2 ，分别为水相、有机相的比重； h_1 、 h_2 、 h_3 分别为水相、有机相和连通器中插板孔的高度。

由公式可知当 d_1 、 d_2 、 h_1 、 h_2 已知时，只要调节 h_3 ，就可保持一定的 d_3 值。根据试验的各种相比（即 d_3 值），可以计算出 h_3 的范围，在设计时确定插板上孔的大小及位置，在实际操作中可调节插板位置调节相比。

从第8—17次的中型试验数据，是用新萃取槽取得的，它的工作情况证明，新槽克服了旧槽的不足，有机相和水相流动畅通，均匀，保证相比和调节相比，级效率稳定。用这个萃取槽，完成了中型提钼试验，并为工业生产提供了比较合理的设备结构。新萃取槽的尺寸如下：

萃取段：混合室 $100 \times 100 \times 300$ mm，澄清室 $100 \times 500 \times 350$ mm，潜室 $100 \times 100 \times 50$ mm，混合室对澄清室体积比1:5.8。

洗杂段：按有机相体积相应缩小和洗杂段的相比计算，将高度相应，降低成为混合室 $100 \times 100 \times 130$ mm，澄清室 $100 \times 500 \times 180$ mm，潜室 $100 \times 100 \times 50$ mm，混合室对澄清室体积比1:6.9。

反萃段：考虑到槽子外形尺寸的统一，选择和洗杂段相同。

整个槽子包括三级萃取 二级洗杂和一级反萃共六级，以后 H_2SO_4 、 H_2SO_4 混液改为二级，总级数不够，因此，将反萃段拆出，改在另一槽内进行。

新萃取槽的结构见图(3)。

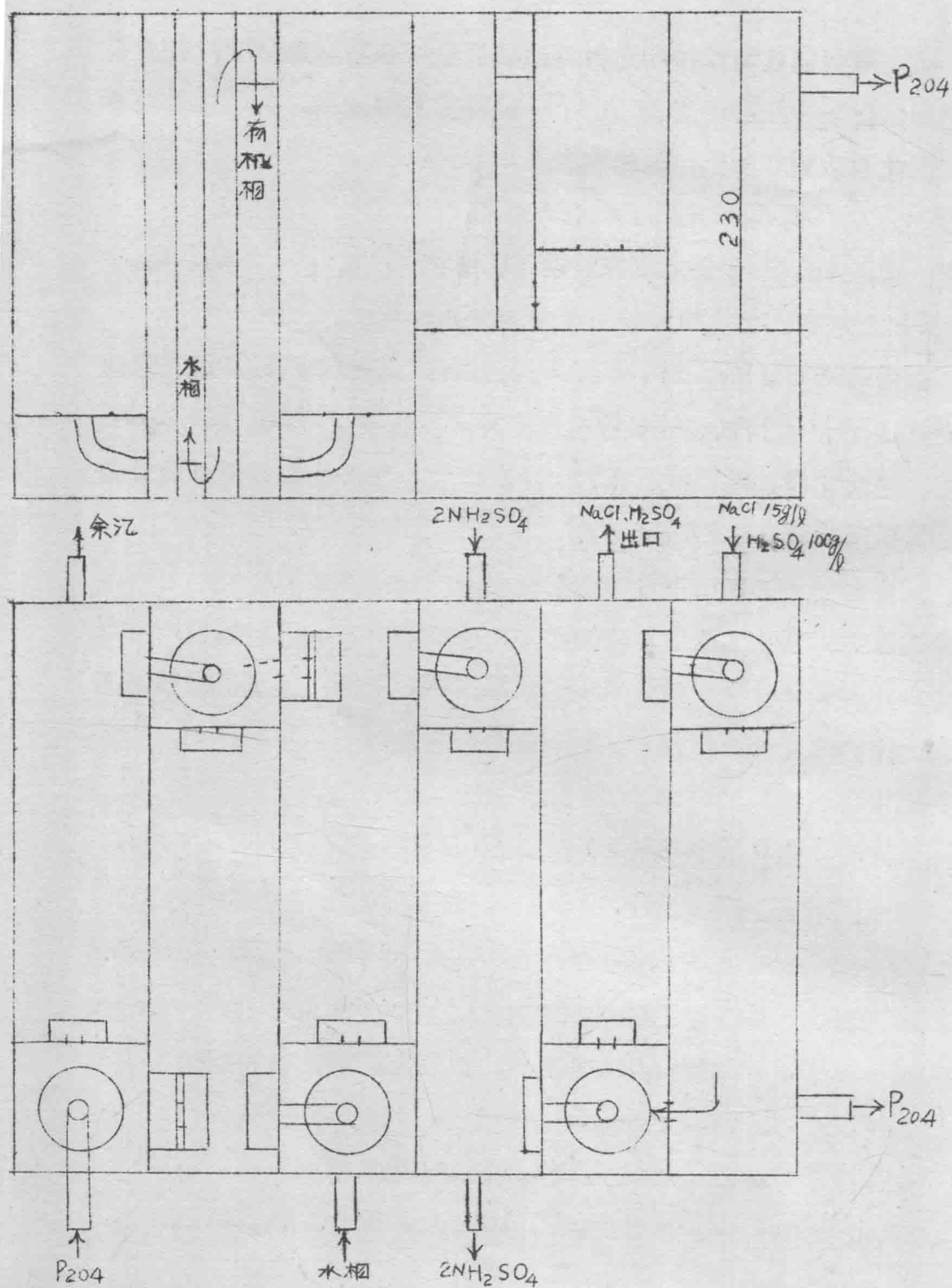


图3, 新萃取槽结构示意图

(五) 系统试验结果及金属平衡

现将系统试验中的第8、11、13次的萃取段数据, 和第15、16、17次萃取、洗杂、反萃的系统数据列于表(9)、(10), 根据表(10)算出的金属平衡如表(11)所示。

第八、十一、十三次系统试验数据

表(9)

次数	编号	溶液名称	溶液浓度 g/l			萃取率 %			萃取条件	
			I _n	Bi	As	I _n	Bi	As	相比	PH值
11	11-00	原液	0.037	0.135	1.42					
	11-01	余液 ^{一级}	0.022	0.105	1.36	40.5	22.3	4.23		
	11-02	余液 ^{二级}	0.007	0.074	1.31	40.5	23	3.61		
	11-03	余液 ^{三级}	<0.001	0.016	1.38	16.2	4.3	/		
	11-04	总余液	<0.001	0.020	1.38	97.2	85.2	28.4	1:13	1.6
13	13-00	原液	0.024	0.076	1.42					
	13-01	余液 ^{一级}	0.003	0.028		87.5	63.3			
	13-02	余液 ^{二级}	0.001	0.028		8.4	0			
	13-03	余液 ^{三级}	<0.001	0.024		0	5.3			
	13-04	总余液	<0.001	0.013	1.32	96	83	7.05	1:25	18.0
8	8-00	原液	0.028	0.34	1.29					
	8-01	余液 ^{一级}	0.0044	0.24	1.17	84.3	29.4	9.3		
	8-02	// ^{二级}	0.0019	0.10	1.25	8.94	35.3	-6		
	8-03	// ^{三级}	0.0017	0.056	1.18	0.007	13.0	8.54		
	8-04	总余液	0.0011	0.053	1.39	96.2	84.5	/	1:11	15.0