

文章编号: 0254- 5357(2001)02- 0111- 04

从废水中萃取回收铟的工艺研究

梁冠杰, 李家忠

(广东省矿产应用研究所, 广东 韶关 512026)

摘要: 采用还原净化, 磷酸三丁酯(TBP) 共同萃取, 稀 HCl 选择性反萃取分离, 二(2- 乙基己基) 磷酸酯(P₂₀₄) 萃取纯化, HCl 反萃取, 反萃铟液除杂质, 置换和熔炼的湿法冶金新工艺, 从废水中回收稀散元素 In, 可获得合格的粗铟产品, In 的质量分数 $w > 98.5\%$, 总回收率大于 90%。

关键词: 铟; 萃取; 分离; 磷酸三丁酯; 二(2- 乙基己基) 磷酸酯

中图分类号: TF843. 1; TF804. 2

文献标识码: B

市塑料化工材料厂等单位采用氯化蒸馏回收铟后, 残余酸液经碱中和处理后排放, 每天排放量近 6 m³。残余酸中含有可供回收的稀散元素 In 2 ~ 4 kg/m³ 和贵重金属 Ag 0. 5~ 0. 8 kg/m³, 每天流失 In 12~ 24 kg, Ag 3~ 5 kg。不但浪费宝贵资源, 而且污染环境, 还大量消耗碱, 增加了生产成本。

针对这一状况, 笔者开展了从废水中回收 In 的研究, 在回收铟后的废水中进行了 In 与多个元素分离的探索, 解决了 In 与 Fe、Sb、Sn、Cu 和 As 等多个元素的分离, 并已在生产中应用, 取得了良好的经济效益和社会效益。

1 原料的主要成分及性质

回收 In 的原料(氯化蒸馏铟后的废水) 的主要化学组分见表 1。

表 1 原料组分^①

Table 1 Components of raw material

组分 comp.	$\rho/(g \cdot L^{-1})$	组分 comp.	$\rho/(g \cdot L^{-1})$
In	2. 5~ 4. 0	As	2. 5~ 3
Sb	4. 5~ 21	Ag	0. 7~ 0. 8
Sn	3. 5~ 4. 5	Fe	15 ~ 30
Pb	4 ~ 4. 5	Ge	0. 05~ 0. 07
Cu	4 ~ 6		

① 废液原料中 HCl 浓度为 5. 5~ 7 mol/L。

废水中 HCl 浓度大多在 5. 5~ 7 mol/L, Cl⁻ 浓度超过 200 g/L, 有色金属、重金属离子浓度高, 有可供回收的稀散元素 In 和贵金属 Ag。由于废水成分复杂, 酸性大, 腐蚀性强, 有臭味, 给工艺处理带来较大困难。

2 工艺流程的选择

由于废水中 HCl 浓度大, 不能直接用 P₂₀₄ 萃取回收 In, 虽然可以采取多次中和沉淀, 分步水解的方法, 但流程长, 回收率低, 成本高, 粗铟产品中 Sn 含量很高。经过试验, 拟定了从回收铟后的废水中提 In 的工艺流程。具体步骤为废水经铁屑还原 (Ag、Fe、As、Sb、Cu) → TBP 共同萃取 (In、Sn、Sb、Cu、As) → 选择性反萃取分离 (In 与 Sn、Sb 分离) → P₂₀₄ 萃取纯化 In → 锌板置换 In → 熔炼 In。制取了合格的粗铟产品, In 质量分数 $w > 98.5\%$, 总回收率 90% 以上, 同时回收了贵重金属 Ag。试验和生产工艺流程见图 1。

3 试验研究

3.1 铁屑还原

蒸馏残液的铁离子质量浓度在 15~ 30 g/L, 由于蒸馏前需通氯气氧化 As(III), 故残液中的铁离子全部呈 Fe³⁺ 状态存在。Fe³⁺ 严重影响 TBP

收稿日期: 2000-10-09; 修订日期: 2001-02-18

作者简介: 梁冠杰(1963-), 男, 广东省雷州市人, 高级工程师, 从事选矿冶金技术研究工作。

Fig. 1 Flow scheme of extraction recovery of indium from waste water

表3结果表明,TBP饱和溶液采用0.28和2.87 mol/L的稀HCl,分二段反萃取,有98%以上的In与大部分Cu、As被反萃取下来,使In与Sb、Sn得到初步分离。

3.3 P_{204} 萃取纯化及反萃取

3.3.1 P_{204} 萃取纯化

TBP的反萃取In溶液,HCl浓度为1.7~2.3 mol/L,In的浓度为8~11 g/L,还含有Sn、Sb、Cu、As等元素,需采用 P_{204} 进一步萃取纯化。由于TBP反萃取In溶液含4.2 g/L Fe,其中大部分以 Fe^{3+} 形式存在,含HCl 2 mol/L左右,需铁屑还原、中和稀释后,才能采用 P_{204} 萃取In^[1]。试验表明,In的萃取率随着原液中HCl浓度的下降而大幅提高,因此确定 P_{204} 萃取In的酸度控制在0.3~0.4 mol/L。萃取条件:有机相 30% P_{204} +70%煤油,相比 $V_O/V_A=1/2$;萃取时间3.5 min,温度25~35℃,四级逆流萃取,In的萃取率达98%以上,试验结果见表4。

表4 P_{204} 萃取结果^①

萃取级数	萃余液 $\rho(\text{In})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	萃取率 $R_E/\%$
二	0.86	77.01
三	0.18	95.19
四	0.065	98.26

①原液中HCl浓度为0.35 mol/L, $\rho(\text{In})$ 为3.74 g/L,第一级萃余液未做分析。

3.3.2 反萃取铟

P_{204} 饱和和有机相采用HCl反萃取In。反萃取条件:反萃取剂6 mol/L HCl,相比 $V_O/V_A=10:1$;反萃取时间4.5 min,四级反萃。试验结果为:饱和和有机相 $\rho(\text{In})$ 为7.5 g/L,贫有机相 $\rho(\text{In})$ 为0.011 g/L,反萃取液中 $\rho(\text{In})$ 为74.89 g/L;计算In的反萃取率(R_E)为99.85%。反萃液主要成分为:74.89 g/L In,3.5 g/L TFe;2.5 g/L Sb,0.026 g/L As,0.061 g/L Sn,0.01 g/L Cu。

结果表明:反萃取In的效果较好,其他杂质较少,基本达到了富集In和分离除杂的目的^[3]。

3.4 反萃取液置换回收铟及海绵铟的熔炼

由上可知, P_{204} 反萃液主要杂质为Fe和Sb,因

此先用 H_2O_2 氧化,使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,然后用NaOH调pH,使反萃液pH为3~3.5,促使Sn、 Fe^{3+} 、As、Sn水解沉淀被除去^[3]。过滤后清液加HCl使pH降至1~1.5,预热到55~65℃,用锌板置换In,当溶液的pH由1~1.5升至5时,In的置换率可达99%以上, P_{204} 反萃液净化除杂、锌板置换In回收率为98.59%。

锌板置换的海绵铟,经洗涤、压饼、风干后,在熔融碱液覆盖下熔炼,甘油保护下铸锭,可以获得 $w(\text{In})>98\%$ 的粗铟产品,杂质Zn、Pb、Sb、Sn在熔炼时生成相应的盐而进入碱渣被除去,海绵铟熔铸回收率98%。粗铟产品主要组分含量(w)为:In 98.68%,Pb 0.36%,Zn 0.03%,Fe 0.014%,Sb 0.024%,Sn 0.098%,As 0.03%。

综合该工艺流程:TBP萃取段In的萃取率为99.44%,反萃取率98.16%; P_{204} 萃取段In的萃取率98.26%,反萃取率99.85%; P_{204} 反萃液净化除杂、锌板置换In的回收率98.59%;海绵铟熔铸回收率98%,In的总回收率为92.53%。

4 结语

①通过试验证明,从提锗氯化蒸馏残液废水中采用TBP萃取富集In, P_{204} 纯化回收In的工艺过程是切实可行的,并已转入生产。该工艺国内未见资料报道。

②TBP共同萃取,选择性反萃取分离, P_{204} 纯化流程,解决了In与Sb、Sn、Cu、Fe、As、Pb等元素的分离,生产指标稳定,In的总回收率大于90%。

③选择性反萃取,添加络合剂,是回收成功的关键。

④从废水中回收In的同时,在铁屑还原段回收了海绵银。建议在反萃取Sb、Sn阶段分别回收Sb与Sn,在 P_{204} 纯化段回收部分Cu和Ge。

⑤As主要分散于萃取前的铁屑还原渣、有机相再生的碱渣和In溶液置换前溶液的沉淀渣以及 P_{204} 萃取部分的萃余液。渣料部分集中处理,萃余液经石灰中和后的沉渣也待处理。

⑥废水中Pb含量4~4.5 g/L,由于不影响In的回收,所以本工艺未作考虑,留待以后研究。

5 参考文献

- [1] 许秀莲, 唐冠中. 用 $P_{507}D$ 萃取剂萃取铟的再使用性能的研究[J]. 稀有金属. 2000, 24(5): 398.
- [2] 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. 336—337.
- [3] 朱为民. 从铅碱性精钠浮渣中湿法回收铟的工艺研究[J]. 地质实验室. 1999, 15(1): 53—56.

A Study on Recovery of Indium from Wastewater by Solvent Extraction

LIANG Guan-jie, LI Jia-zhong

(Institute of Application of Mineral Resources Guangdong Province, Shaoguan 512026, China)

Abstract: A new hydrometallurgical technique has been developed to recover indium from wastewater by solvent extraction. This technique involves steps of reducing purification, TBP solvent extraction, selective back extraction, further purification by di-(2-ethyl hexyl) phosphate (P_{204}) extraction and back extraction with HCl, replacement of indium by zinc plate and smelting. The qualified raw indium product with mass fraction of indium > 98.5% can be obtained by this technique. The total recovery of indium is > 90%.

Key words: indium; extraction; separation; tributyl phosphate (TBP); di-(2-ethyl hexyl) phosphate (P_{204})

《岩石矿物分析》第一分册(第三版)

征 订 启 事

《岩石矿物分析》(第一分册)系地质矿产部组织 30 多位岩矿分析专家历时数年修订编纂的。本书第三版除保留了第二版中目前仍广泛使用的分析方法外,又增加了许多新技术和新方法,并补充了大量新的科研成果。全书分 56 章及附录,内容包括分析误差、样品制备、各种岩石、黑色金属、有色金属、稀有稀散金属、贵金属矿石、岩盐、天然卤水及盐水的化学成分分析方法,以及非金属矿化学成分分析和物理化学性能测试方法,还包括各种单矿物分析和有色金属矿石物相分析方法。几乎涉及我国所有矿种和元素周期表中所有元素(不包括惰性气体及除铀、钍以外的锕系元素),每个元素有两种以上分析方法,包括重量、容量、光度、极谱和原子吸收等,介绍了各种常量、微量、痕量分析方法。本书内容丰富,实用性强,是一本岩石矿物分析的“百科全书”。本书发行后受到地质、矿山、商检、环保等行业的广大分析测试工作者及相应专业科研院所、大专院校的科技工作者好评。现尚有少量存书,欢迎订购。

《岩石矿物分析》第一分册(第三版)165 万字,1100 页,大 16 开,精装,每册定价 50 元(1991 年价),邮寄每册加 10 元的包装邮寄费。欲购者请与《岩矿测试》编辑部联系;书款信汇、邮汇均可。款到发书、寄发票。

《岩矿测试》编辑部地址:北京百万庄大街 26 号岩矿测试技术研究所 邮编 100037

联系人:朱敏 电话:(010) 68326148