

ЭКСТРАКЦИЯ ИНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ. ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ

Григорьева Н.А.¹, Флейтлих И.Ю.¹, Тихонов А.Я.², Карпова Е.В.²

¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

²Институт органической химии им. Н.Н. Воронцова Сибирского отделения, Новосибирск, Россия Российской академии наук

natasha@icct.ru

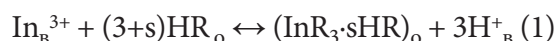
Основным источником получения индия служат растворы свинцово-цинкового производства. Наиболее эффективными методами извлечения индия из этих растворов являются экстракционные методы. В качестве экстрагента, в основном, используется ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК, HR). Существенным недостатком Д2ЭГФК является необходимость применения на стадии реэкстракции индия концентрированных растворов HCl (4-7 моль/л), что приводит к повышенному содержанию хлорид-иона в цинковом производстве, который значительно ухудшает показатели электролиза цинка.

В настоящей работе приведены данные по экстракции индия ди(2-этилгексил)-фосфорной кислотой в смесях с алифатическими спиртами, и на основании полученных данных выбрана экстракционная система, сочетающая не только эффективную экстракцию, но и эффективную реэкстракцию индия.

Предварительно было изучено влияние некоторых протонодонорных добавок (НА) на экстракцию индия в смеси с Д2ЭГФК. Выяснилось, что экстракция индия изменяется в ряду: октановая кислота > октиловый спирт ≈ 2-этилгексанол. В смесях имеет место образование устойчивых ассоциатов между HR и НА, и, соответственно, ухудшение экстракции индия.

Наибольший научный и практический интерес для извлечения индия представляют смеси Д2ЭГФК с алифатическими спиртами, которые рассмотрены более подробно.

Экстракция индия HR в октиловом спирте может быть описана уравнением 1:



В октиловом спирте Д2ЭГФК находится полностью в виде мономера. При постоянстве коэффициентов активности в фазах имеем уравнение 2.

$$\log D_{\text{In}} = \log K_{\text{In-H}}^{\text{II}} + (3+s) \log C_{\text{HR}(o)} - 3 \log C_{\text{H}+(v)} \quad (2)$$

где D_{In} – коэффициент распределения индия, а $C_{\text{HR}(o)}$ и $C_{\text{H}+(v)}$ концентрации Д2ЭГФК и протонов в органической и водной фазах, соответственно.

Отсюда следует, что для зависимости $\log D_{\text{In}} - f(\log C_{\text{HR}(o)})$ тангенс угла наклона должен быть равен $3+s$, а для $\log D_{\text{In}} - f(\log C_{\text{H}+(v)})$ равен -3 . Оказалось, что в первом случае наклон кривой близок к 3 ($2,9 \pm 0,2$), а во втором – к -3 ($-2,8 \pm 0,15$). Таким образом, сольватное число (s) оказалось равно нулю, и состав экстрагируемого комплекса индия в октиловом спирте отвечает формуле InR_3 , в отличие, например, от гептана, где состав экстрагируемого комплекса - $\text{In}(\text{HR}_2)_3$.

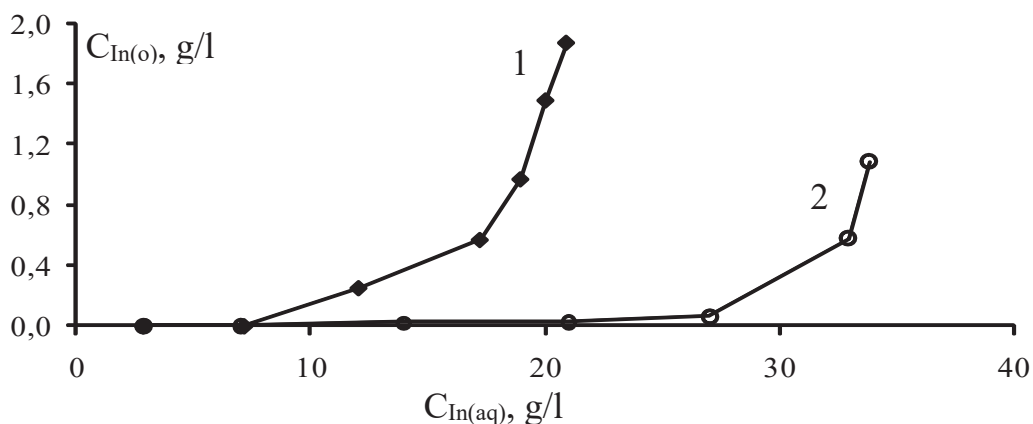


Рисунок 1 – Реэкстракция индия в различных экстракционных системах

Экстрагент - 0,3 моль/л Д2ЭГФК в керосине; $C_{In(o)} = 2,9 \text{ г/л}$

Экстрагент - 0,36 моль/л Д2ЭГФК + 0,6 моль/л 2-этилгексанола в керосине; $C_{In(o)} = 2,82 \text{ г/л}$.

Водная фаза, реэкстрагент: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 300 \text{ г/л}$; $\text{NaCl} = 50 \text{ г/л}$. $\text{O:B} \neq \text{const}$

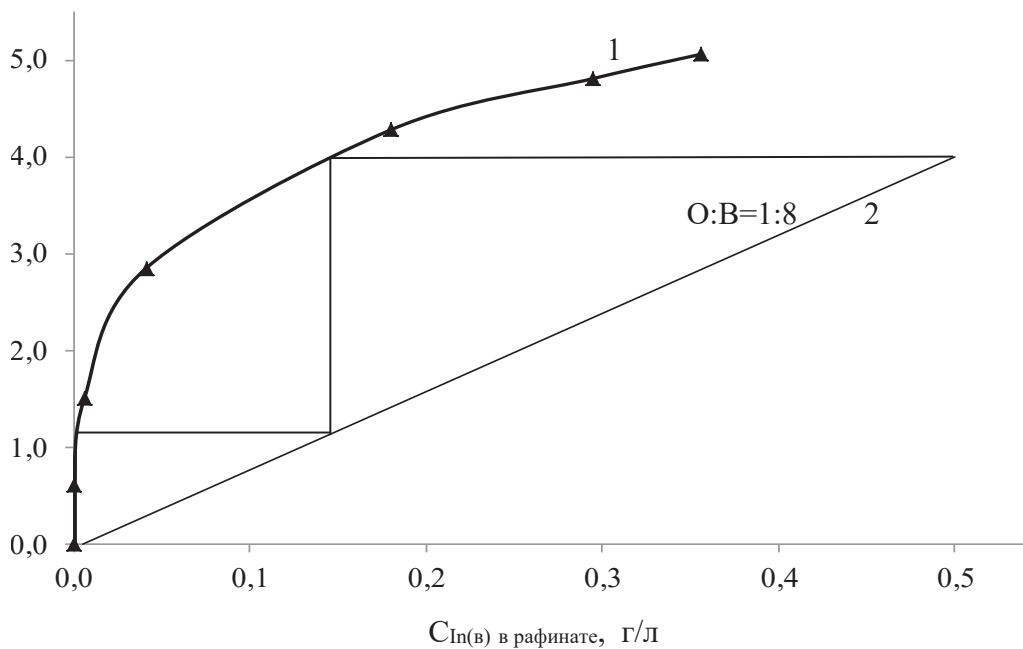


Рисунок 2 – Изотерма экстракции индия

Водная фаза; г/л: 0,75 In; 12,1 Fe(II); 0,1 Fe(III); 80 Zn; 25 H_2SO_4

Экстрагент: 0,3М Д2ЭГФК + 0,3 М 2-этилгексанола в нефтяных парафинах.

1 - изотерма экстракции; 2 – рабочая линия

Различие в составах экстрагируемых соединений в «инертном» растворителе и октиловом спирте видно, в частности из ИК-спектров и спектров ЯМР ^{31}P органических фаз.

В спектрах ЯМР ^{31}P в декане имеются сигналы с химическими сдвигами, равными 1,22-1,44 м.д., принадлежащие атомам фосфора исходной Д2ЭГФК. Сигнал с химическим сдвигом равным -1,83 м.д. принадлежит фосфору в экстрагируемом комплексе $\text{In}(\text{HR}_2)_3$. Спектры ЯМР ^{31}P органических фаз в октиловом спирте существенно отличаются от спектров в декане. В спектрах имеются два сигнала с химическими сдвигами равными 0.05-0.21 м.д. и -6,04 -6.10 м.д. Первый сигнал принадлежит атому фосфора исходной ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты, второй - фосфору в экстрагируемом комплексе InR_3 .

ИК-спектры органических фаз с Д2ЭГФК в октиловом спирте заметно отличаются от спектров в декане. В спектре самой Д2ЭГФК имеется слабо выраженная полоса при 1232 см^{-1} , а также интенсивные полосы при 1025, 1044 и 1052 см^{-1} , которую можно отнести к симметричным $\nu_s(\text{POO})$ колебаниям POO -группы. В индиевых экстрактах появляется полоса при 1652 см^{-1} , а полоса при 1232 см^{-1} практически исчезает.

На рисунке 1 приведены изотермы реэкстракции индия, и показано, что реэкстракция индия раствором серной кислоты в присутствии хлорида натрия в смесях HR с изооктиловым спиртом (2-этилгексанолом) (кривая 2) проходит намного эффективнее, чем при использовании одной Д2ЭГФК (кривая 1).

На рисунке 2 приведена изотерма экстракции индия из производственных растворов. Видно, что для достижения остаточного содержания индия в рафинатах 5 мг/л при исходном его содержании в растворе 500 мг/л достаточно 2-3 практических ступени экстракции при $\text{O}:\text{B} = 1:8$.

Следует также отметить, что содержание алифатического спирта в экстрагенте (0,3-0,6 моль/л) существенно меньше, чем монокарбоновых кислот (2,3-2,5 моль/л), предложенных в качестве добавки ранее и используемых в действующей технологии.

Полученные данные позволили разработать экстракционную технологическую схему по извлечению индия из растворов цинкового производства смесями Д2ЭГФК с изооктиловым спиртом (2-этилгексанолом).

INDIUM EXTRACTION FROM SULFATE SOLUTIONS. FROM THEORY TO PRACTICE

Grigorieva N.A.¹, Fleitlikh I.Yu.¹, Tikhonov A.Ya.², Karpova E.V.²

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS»; Krasnoyarsk, Russia

²N.N. Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian
Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

natasha@icct.ru

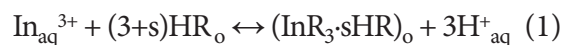
The main source for the production of indium is from the lead-zinc industry. The most efficient methods for indium recovery from these solutions are extraction methods. Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid is mainly used as an extractant (D2EHPA, HR). However, the most significant disadvantage of using D2EHPA is the need to use concentrated HCl solutions (4–7 mol/L) to strip indium from the loaded D2EHPA, which leads to a high content of chloride ion in zinc production. The latter has a significant negative effect on the efficiency of zinc electrolysis.

In this work, we present data on the extraction of indium with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in mixtures with aliphatic alcohols, and, based on the data obtained, an extraction system was selected that combines not only efficient extraction, but also efficient indium stripping.

The effect of some proton donor additives (NA) on the extraction of indium in a mixture with D2EHPA was studied preliminarily. It has been established that the indium extraction changes in the series: octanoic acid > octyl alcohol ≈ 2-ethylhexanol. The formation of stable associates between HR and HA takes place in mixtures, and, accordingly, the decrease in the indium extraction efficiency.

Mixtures of D2EHPA with aliphatic alcohols are of the greatest scientific and practical interest for the indium extraction, which are considered in more detail.

In the presence of octyl alcohol, indium extraction by HR can be described Equation (1).



In octyl alcohol, D2EHPA is completely in the form of a monomer. If the activity coefficients in the phases are constant, we have equation 2.

$$\log D_{\text{In}} = \log K^{\text{II}}_{\text{In-H}} + (3+s) \log C_{\text{HR}(o)} - 3 \log C_{\text{H}^+}(\text{aq}) \quad (2)$$

where D_{In} is the distribution coefficient of indium, $C_{\text{HR}(o)}$ and $C_{\text{H}^+}(\text{aq})$ - is the concentration of D2EHPA and protons in the organic and aqueous phases, respectively.

According to equation (2), the values of the slope of the $\log D_{\text{In}} = f(\log C_{\text{HR}(\text{org})})$ and $\log D_{\text{In}} = f(\log C_{\text{H}^+}(\text{aq}))$ dependencies should be equal to 3+s and -3 respectively. It turned out that in the first case the slope of the curve is close to 3 (2.9 ± 0.2), and in the second - to -3 (-2.8 ± 0.15). The latter suggests that the solvation number (s) is equal to zero and the extracted indium species in the D2EHPA and octyl alcohol mixture in excess extractant is InR_3 . In contrast, in the D2EHPA with heptane and octanoic acid extractant systems, the composition of the extracted species is $\text{In}(\text{HR}_2)_3$.

The difference in the compositions of the extractable compounds in the “inert” solvent and octyl alcohol can be seen, in

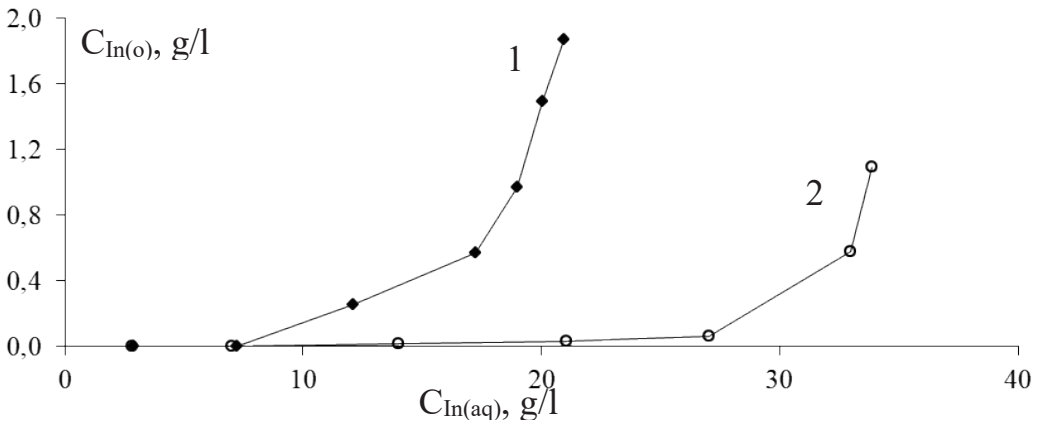


Figure 1 – Indium stripping in different extraction systems

1. Extractant – 0.3 mol/L D2EHPA in kerosene, $C_{In(o)} = 2.9$ g/L

2 – 0.36 mol/L D2EHPA + 0.6 mol/L 2-ethylhexanol in kerosene, $C_{In(o)} = 2.82$ g/L Aqueous phase, re-extractant: $C_{H_2SO_4} = 300$ g/L, $C_{NaCl} = 50$ g/L, O:A \neq const

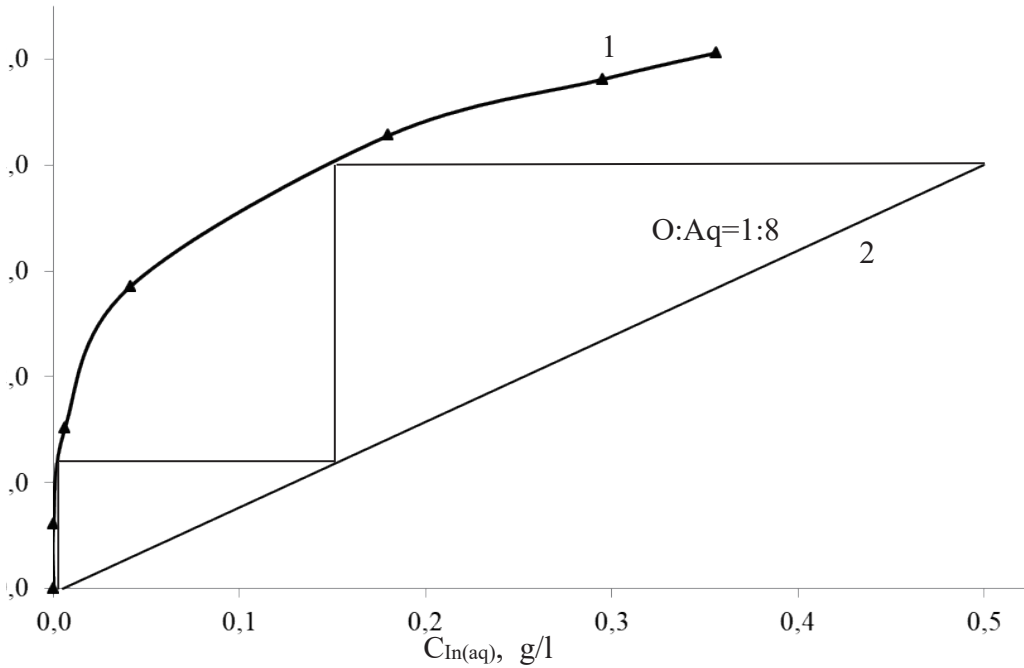


Figure 2 – Indium extraction isotherm

Aqueous phase; g/l: 0.75 In; 12.1 Fe(II); 0.1 Fe(III); 80 Zn; 25 H_2SO_4

Extractant: 0.3M D2EHPA + 0.3M 2-ethylhexanol in petroleum paraffins

1 - extraction isotherm; 2 - operating line

particular, from the IR and ^{31}P signal NMR spectra of the organic phases.

In the ^{31}P NMR spectra in decane, there are signals with chemical shifts equal to 1.22–1.44 ppm, which belong to the phosphorus atoms of the initial D2EHPA. The chemical shifts at -1.83 ppm are assigned to the phosphorus atom in the extracted species $\text{In}(\text{HR}_2)_3$

The ^{31}P NMR spectra of the organic phases in octyl alcohol substantially differ from those in decane. There are in the spectra of the decane diluted organic phases have two ^{31}P signals with chemical shifts in the ranges 0.05 to 0.21 ppm and -6.04 to -6.10 ppm, which can be assigned to the phosphorus atoms of D2EHPA and the extracted InR_3 species respectively.

The IR spectra of the organic phases in octyl alcohol differ significantly from those in decane. The spectrum of D2EHPA has a weak band at 1232 cm^{-1} and intense bands at 1025 , 1044 and 1052 cm^{-1} which can be attributed to the symmetric vibrations of the POO group. In the spectra of indium extracts, a band at 1652 cm^{-1} appears, while the band at 1232 cm^{-1} almost disappears.

Indium stripping isotherms show (Figure 1) that the stripping of indium from the HR and octyl alcohol mixture with a solution of sulfuric acid in the presence of sodium chloride (curve 2) is much more efficient than that from D2EHPA alone (curve 1).

Figure 2 shows the isotherm of indium extraction from industrial solutions. It can be seen that in order to achieve a residual content of indium in raffinates of 5 mg/l at its initial content in a solution of 500 mg/l, 2-3 practical extraction steps are sufficient at $\text{O:Aq} = 1:8$.

It should also be noted that the concentration of aliphatic alcohol in a mixture with D2EHPA is 0.3–0.6 mol/L, while a significantly higher concentration of monocarboxylic acids (2.3–2.5 mol/L) is required to ensure the efficient stripping in this system.

Based on the data obtained, a flowsheet for solvent extraction of indium with the mixtures of D2EHPA and octyl alcohol (2-ethylhexanol) from zinc-containing solutions, in particular, from process liquors in zinc production can be developed.