

酸浸提取铟的工艺研究

程 晨,曹佳辉,席珍强

(浙江理工大学材料工程中心,杭州 310018)

摘 要:通过比较不同的浸出剂浸出铈化铟时铟的浸出率,找出合适的浸出剂,并对铈化铟的浸渍工艺进行优化。考察了 HNO_3 浓度、液固比、浸渍时间及浸渍温度 4 个因素对铟的浸出率的影响。结果表明:铈化铟酸浸提取铟的最佳工艺条件为: HNO_3 浓度 8 mol/L,液固比 3.5:1,浸渍时间 20 min,浸渍温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 。在此工艺条件下,铟的浸出率能达到 99.5% 以上。

关键词:酸浸;铟;铈化铟;浸出率

中图分类号:TF843.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-3851(2016)04-0565-05 **引用页码:**070209

0 引 言

铟是稀有金属,银白色略带淡蓝色色调,熔点低、沸点高、稳定性好、传导性强、有良好的可塑性,其化合物还具有半导体和光电效应性质^[1-4]。铟广泛应用于 ITO 靶材、电子半导体、合金和焊料、太阳能电池、光纤通讯、原子能及军事技术等高新技术领域。由于铟的自然资源十分有限,仅为黄金地质储量的 1/6,且分散程度大^[5-9],所以近年来铟的回收利用越来越受到重视。

铈化铟是一种重要的 III-V 族半导体材料,可用于制造红外探测器、磁敏器件、磁阻传感器及超快电子器件等。一般来说,原料中铟的含量大于 0.002% 就有回收价值。而工业上产生的铈化铟切削废料、边角料等,其含铟量远大于 0.002%,有很大的回收价值。回收铈化铟废料中的铟不但能实现铟资源的循环利用,弥补铟自然资源稀缺的不足,还能解决因废料随意丢弃或堆存而产生的环境污染问题,具有重大的理论和实践意义。然而,目前关于从铈化铟中回收铟的研究报道几乎没有,也没有一套完整的处理铈化铟废料的工艺流程。所以必须探索出一条高效环保的回收铟的工艺路线。

1 实 验

在采用湿法冶金方法从铈化铟中回收铟时,浸渍是关键步骤。浸渍时铟的浸出率大小直接影响到铟的总回收率,且应尽量保证浸渍操作简单易行,成本低廉。浸渍时杂质的浸出情况也会对后续的提铟流程产生影响。

本实验旨在找出一种合适的浸出剂,将铈化铟中的铟浸出至溶液中。然后通过单因素法优化浸渍工艺,得出铈化铟浸渍的最佳工艺参数,提高铟的浸出率,为后续进一步回收铟做准备。

实验采用的提铟原料是铈化铟的切削废料。由于原料是块状的,比表面积小,不利于浸出反应,所以要先进行球磨,然后筛分成不同的粒径备用。浸渍实验在通风橱中进行,选择 120~200 目(粒径为 124~74 μm)的原料进行浸渍实验。首先称取 5 g 原料于 250 mL 的烧杯中,然后加入适量的 HNO_3 溶液,反应在固液接触的瞬間即开始。原料是黑色粉末,在 HNO_3 溶液的作用下先变成灰色,很快又变成白色,在反应过程中有红棕色的气体产生,并放出大量的热。待反应一段时间后,用普通漏斗过滤,滤渣水洗 3 次后 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,滤液收集在干净的烧杯中进行下一步铟的提取实验。

收稿日期:2015-09-24

作者简介:程 晨(1989-),女,江苏苏州人,硕士研究生,主要从事半导体材料与器件方面的研究。

通信作者:席珍强,E-mail:zjuxzq@163.com

1.1 实验试剂与仪器设备

原料: 铟化钢切削废料。

试剂: 硫酸(分析纯, 上海三鹰化学试剂有限公司), 盐酸(分析纯, 上海三鹰化学试剂有限公司), 硝酸(分析纯, 杭州高晶精细化工有限公司), 去离子水(自制), 双氧水(分析纯, 杭州高晶精细化工有限公司), 高锰酸钾(分析纯, 上海三鹰化学试剂有限公司), 氯酸钠(分析纯, 阿拉丁)。

仪器设备: 横式球磨机(实验室设计自制), 电子天平(JM-A6002, 诸暨市超泽衡器设备有限公司), 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140C, 杭州蓝天化验仪器厂), 电阻炉(YFX16/12Q-GC, 上海意丰电炉有限公司), 能量弥散 X 射线能谱仪(INCK Energy 200, Oxford 公司), X 射线衍射仪(D8 Discover Series, 美国 Bruker 公司)。

1.2 原料成分及物相分析

原料中所含元素的质量百分比如表 1 所示。图 1 是原料的 X 射线衍射图谱。

表 1 原料的化学成分

元素	N	O	K	In	Sn	Sb	I
质量分数/%	0.85	5.03	3.82	38.99	2.56	46.23	2.52

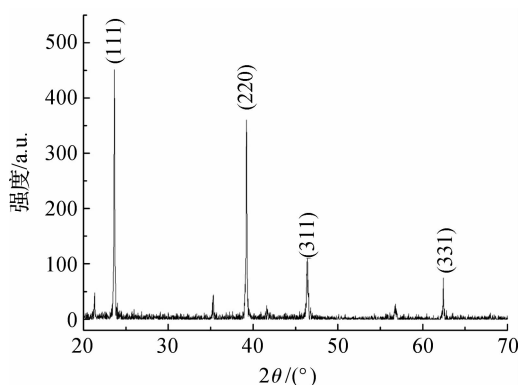


图 1 原料的 X 射线衍射图谱

由图 1 可知, 图中 23.42° 、 39.53° 、 46.38° 和 62.43° 主要衍射峰分别与 InSb(ICDD Data, JCPDS Cad NO. 06-0208) 的 (111)、(220)、(311) 和 (331) 晶面对应, 说明原料主要由 InSb 组成。

2 浸出剂的选择

2.1 直接酸浸

工业上用湿法冶金的方法从含钢废料中回收铟时, 通常采用 H_2SO_4 或 HCl 作为浸出剂。而本实验回收铟的原料是铟化钢切削废料, InSb 与 H_2SO_4 及 HCl 的反应极慢。

将过量的 H_2SO_4 、 HCl 及它们的混酸分别加入到铟化钢中, 浸渍 48 h 后过滤, In 的浸出率如表 2 所示。

表 2 不同种类酸浸渍铟化钢时 In 的浸出率

酸的种类	In 的浸出率/%
H_2SO_4	12.21
HCl	27.60
$H_2SO_4 + HCl$	39.65

由表 2 可知, H_2SO_4 、 HCl 及它们的混酸浸渍铟化钢时, In 的浸出率较低, 不能作为铟化钢的浸出剂。

2.2 氧化酸浸

由于 In 的氧化物极易与酸反应, 于是考虑将 InSb 先氧化后浸渍。原料用高温氧化、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、 $NaClO_3$ 及 HNO_3 分别进行氧化, 氧化时间及氧化剂用量均过量。氧化后用过量的 HCl 浸渍(HNO_3 除外), 48h 后过滤, In 的浸出率如表 3 所示。

表 3 不同氧化剂氧化后再酸浸时 In 的浸出率

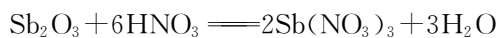
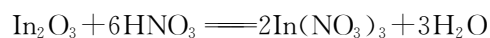
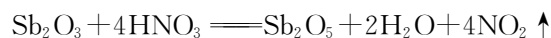
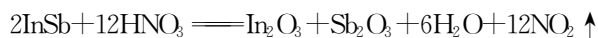
氧化方式	In 的浸出率/%
高温氧化	31.21
H_2O_2	27.93
$KMnO_4$	50.46
$NaClO_3$	83.07
HNO_3	99.22

结果表明, 高温氧化、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 氧化后再酸浸时 In 的浸出率较低, 采用 $NaClO_3$ 氧化再酸浸时 In 的浸出率在 80% 以上, 与前三者相比比较高。采用 HNO_3 进行氧化酸浸时, In 的浸出率极高, In 几乎全部浸出至溶液中, 而且氧化与酸浸反应只需一步即可完成, 操作更简便。

通过上述实验的比较分析, 发现 HNO_3 不但能使原料的氧化与酸浸一步完成, 而且原料中的 In 浸出很完全, 浸渍过程中没有引入其他杂质离子, 所以实验选择 HNO_3 作为铟化钢的浸出剂。

2.3 浸出原理

HNO_3 是强氧化剂, 其与 InSb 的反应过程是先将 InSb 氧化成 In_2O_3 、 Sb_2O_3 及 Sb_2O_5 , 然后 In_2O_3 、 Sb_2O_3 及 Sb_2O_5 再与 HNO_3 进一步反应生成 In^{3+} 、 Sb^{3+} 及 Sb^{5+} 进入溶液中, 其主要反应如下^[10]:





3 结果与讨论

在前期的探索性实验中,为了保证 In 有高的浸出率,浸出剂用量及浸渍时间都是过量的。在此基础上,再通过单因素法考察 HNO_3 浓度、液固比、浸渍时间及浸渍温度 4 个因素对 In 的浸出率的影响,确定最优的工艺参数,保证铟化铟浸渍的高效性。

3.1 HNO_3 浓度对 In 浸出率的影响

根据 In- H_2O 系的电位-pH 值图^[1], In^{3+} 在溶液中稳定存在区域的 pH 值较低($\text{pH} < 2.50$),所以酸浸过程就是要创造条件,使 In 进入 In^{3+} 存在的低 pH 值区域,因此酸浸必须用较高的酸强度^[11]。

保持液固比 4 : 1,浸渍时间 1 h,浸渍温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 不变,考察不同 HNO_3 浓度对 In 浸出率的影响。图 2 是 HNO_3 浓度与 In 浸出率的关系曲线。

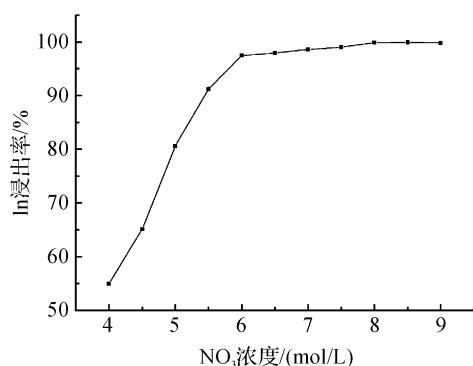


图2 HNO_3 浓度与 In 浸出率的关系曲线

由图 2 可知,在 HNO_3 浓度从 4 mol/L 增加到 6 mol/L 的过程中,In 的浸出率增加很快。这是因为当 HNO_3 浓度较低时,由于 InSb 与 HNO_3 先发生氧化反应,此反应会消耗一部分 HNO_3 ,导致氧化反应后的溶液 pH 升高,而 In^{3+} 在溶液中稳定存在时需要低的 pH 值,此时溶液的 pH 无法满足大量 In^{3+} 的稳定存在条件,所以 In 的浸出率低。增加 HNO_3 的浓度,就能使氧化反应后的溶液 pH 降低,则更多的 In^{3+} 能稳定存在于溶液中,In 的浸出率上升。当 HNO_3 浓度为 6 mol/L 时,In 的浸出率为 97.48%,绝大部分的 In 已浸出。

当 HNO_3 浓度从 6 mol/L 增加到 8 mol/L 时,In 的浸出率小幅增加,这也是因为 pH 的降低而使 In 的浸出率增加,但是由于溶液中未浸出的 In 较少,所以 In 的浸出率增幅不大。当 HNO_3 浓度为 8 mol/L 时,In 的浸出率为 99.85%,可以认为铟化铟中的铟全部浸出。随着 HNO_3 浓度的继续增大,In

的浸出率几乎不变。考虑到浓度过大会造成 HNO_3 的浪费以及后续提取铟的过程中会增加碱的用量,从而增加回收铟的成本。因此,实验选择浸出的 HNO_3 浓度为 8 mol/L。

3.2 液固比对 In 浸出率的影响

液固比是指单位体积(多指水)对应的质量,也可以直观认为是水里加入某种物质后的溶液密度。本实验中的液固比指的是:液固比(mL/g) = HNO_3 体积(mL)/ InSb 质量(g)。

浸渍实验中加入的 HNO_3 一部分是用于 InSb 的氧化反应,还有一部分是用于氧化物与 HNO_3 的反应。根据前期的探索实验结果可知,氧化酸浸的滤渣中几乎不含铟,而铟含量很高,说明在用 HNO_3 浸出铟化铟时,铟并不完全浸出。因此反应的液固比是比理论计算量小。

控制 HNO_3 浓度为 8 mol/L,浸渍时间为 1 h,浸渍温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,考察不同液固比对 In 的浸出率的影响。图 3 是液固比与 In 浸出率的关系。

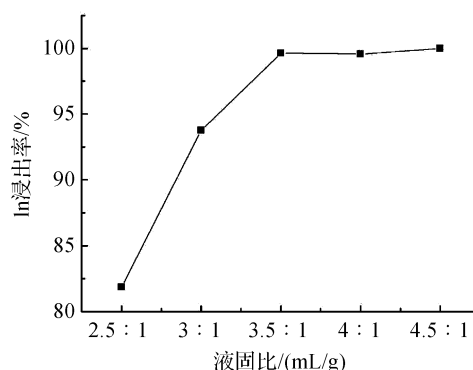


图3 液固比与 In 浸出率的关系

由图 3 可知,随着液固比的增大,In 的浸出率也增大。这是因为当液固比较小时,在氧化反应消耗部分 HNO_3 后,剩余的 HNO_3 的量不足以使 In_2O_3 全部浸出至溶液中,当液固比增大时,更多的 In_2O_3 与 HNO_3 反应,所以 In 的浸出率增大。当液固比为 3.5 : 1 时,In 的浸出率为 99.64%,In 完全浸出。若液固比继续增大,In 的浸出率不再升高,但是会有更多的 Sb 浸出,导致 In、Sb 的分离率减小,不利于后续提铟实验。所以酸浸的液固比选择 3.5 : 1。

3.3 浸渍时间对 In 浸出率的影响

在实验过程中发现,酸浸实验在固液接触后的前 10 min 内反应很剧烈,而 10 min 后反应逐渐恢复平静。同时结合浸出渣的分析可知,当原料中的 In 浸出完全后,滤渣中还有很多 Sb 未浸出,表明 Sb 的浸出相对于 In 的浸出较慢。所以浸渍时必须控制好浸

渍时间,在 In 浸出完全后立即进行过滤,防止时间增长而使更多的 Sb 浸出,导致 In、Sb 分离率的下降。

选择 10~50 min 这个区间来考察浸渍时间对 In 浸出率的影响,同时控制 HNO_3 浓度 8 mol/L,液固比 3.5 : 1.0,酸浸温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 不变。图 4 是浸渍时间与 In 浸出率的关系曲线。

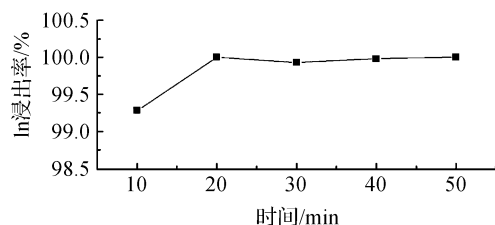


图4 浸渍时间与 In 浸出率的关系曲线

由图4可知,酸浸反应 10 min 时,In 的浸出率就已经达到 99.28%,大部分的 In 是在反应的前 10min 浸出的。但是酸浸反应进行 20min 或更长时间,In 的浸出率稳定在 99.90%~100% 这个范围内,与 10 min 时相比 In 的浸出更完全,而且浸出时产生的 NO_2 气体在 10min 还有少量残余未挥发,而在 20min 时已完全排除干净,这对实验人员来说更适于进行过滤操作。虽然 20 min 时 Sb 的浸出率会有增加,但增幅很小,而且考虑到本实验的目的是回收钢,必须尽可能增大 In 的浸出率,所以选择 20 min 作为酸浸反应的浸渍时间。

考察图4中 20~50min 这个区间内 In 的浸出率存在上下微小波动(99.90%~100%)的问题,这可能是因为在使用 X 射线能谱仪测试浸出渣中 In 的含量时有细微的误差所致,也有可能是实验操作的误差。

3.4 浸渍温度对 In 浸出率的影响

控制实验条件为 HNO_3 浓度 8 mol/L,液固比 3.5 : 1,浸渍时间 20 min,考察不同温度下 In 的浸出率。图5是浸渍温度与 In 浸出率的关系。

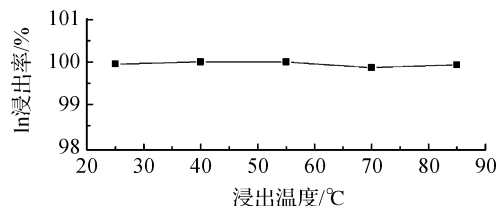


图5 浸渍温度与 In 浸出率的关系

从图5可知,浸渍温度对 In 的浸出率无显著影响。浸出反应的前 10 min,反应会放出大量的热,所以加热对反应温度无明显影响。浸出反应的后 10 min,反应不再放出大量的热,加热会提高反应温度,但是由于大部分 In 已在前 10 min 的反应中浸

出,后 10 min 只剩极少量的 In 继续浸出,所以加热对 In 浸出率的影响并不明显。而 Sb 的浸出是一个相对较慢的过程,在反应的后 10 min,加热会加快 Sb 的浸出,反而不利于 In、Sb 的分离。所以实验选择的浸出温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

4 结 论

实验结果表明,采用 H_2SO_4 、 HCl 及它们的混酸直接浸出铈化钢时,In 的浸出率较低,无法满足工业生产要求。采用高温氧化、 H_2O_2 、 KMnO_4 氧化后再用 HCl 酸浸时,In 的浸出率也较低。采用 NaClO_3 氧化再用 HCl 酸浸时,In 的浸出率相对较高,但是远不及用 HNO_3 浸出铈化钢时 In 的浸出率高。

用 HNO_3 浸出铈化钢,可以实现氧化与酸浸一步完成,浸出操作简单,In 浸出率高,且不引入杂质离子。铈化钢酸浸的最佳工艺条件为: HNO_3 浓度为 8 mol/L,液固比为 3.5 : 1,酸浸时间为 20 min,酸浸温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。在此工艺条件下 In 的浸出率可以达到 99.5% 以上,铈化钢中的钢几乎全部浸出,且铈的浸出率较小,为 7% 左右,大部分铈留在浸出渣中,实现了钢、铈的初步分离,有利于后续进一步提取钢。

参考文献:

- [1] 王树楷. 钢冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2006:2-5.
- [2] 王顺昌,齐守智. 钢的资源、应用和市场[J]. 世界有色金属,2000(12):22-24.
- [3] 周洪杰. 优化工艺提高钢的回收[J]. 中国有色冶金,2013(1):57-59.
- [4] 曾冬铭,舒万良,刘又年,等. 低酸浸出-溶剂萃取法从含钢渣中回收钢[J]. 有色金属,2002,54(3):41-44.
- [5] 彭建蓉,杨大锦,杨兰,等. 从高砷铅烟尘中回收钢的试验研究[J]. 云南冶金,2007,36(4):28-30,52.
- [6] 胡平. 从冶炼烟尘中回收钢的产业化技术研究[J]. 中国有色冶金,2013(6):48-51.
- [7] 王树楷. 混酸溶浸-硫化沉锡工艺处理 ITO 废料回收钢锡[J]. 中国工程科学,2009,11(9):34-37,43.
- [8] 王少锋,汪琼,杨静静,等. 碱浸提取铈的工艺研究[J]. 浙江理工大学学报,2013,30(2):254-256.
- [9] 俞小花,谢刚,王吉坤,等. 酸性介质中萃取钢的研究[J]. 云南冶金,2006,35(4):28-32.
- [10] 何英杰,王海珍. 铈化钢的腐蚀特性研究[J]. 红外技术,2011,33(6):323-327.
- [11] 刘大春,杨斌,戴永年,等. 从富钢渣提取金属钢的研究[J]. 稀有金属,2005,29(4):574-577.

Study on the Process of Indium Extraction Through Acid Leaching

CHENG Chen, CAO Jiahui, XI Zhenqiang

(Material Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: By comparing the leaching rate of different leaching agents to leach indium antimonide, the proper leaching agent was found, and the leaching process of indium antimonide was optimized. The influence of HNO_3 concentration, liquid-solid ratio, leaching time and leaching temperature on leaching rate of indium were investigated. It turns out that the optimal technological conditions of indium extraction by acid leaching of indium antimonide are as follows: HNO_3 concentration 8 mol/L, liquid-solid ratio 3.5 : 1, leaching time 20 min and leaching temperature 25 °C. Under such conditions, the leaching rate of indium could exceed 99.5%.

Key words: acid leaching; indium; indium antimonide; leaching rate

(责任编辑: 张祖尧)