



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149136 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 3765/79

(51) Int.Cl.⁴: **C 22 B 58/00**

(22) Indleveringsdag: 10 sep 1979

(41) Alm. tilgængelig: 12 mar 1980

(44) Fremlagt: 10 feb 1986

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 11 sep 1978 FR 7826027

(71) Ansøger: **SOCIETE *MINIERE ET METALLURGIQUE DE PENARROYA; Paris, FR.**

(72) Opfinder: **Paolo *Fossi; FR, Emilio *Sambarino; IT.**

(74) Fuldmægtig: **Dansk Patent Kontor ApS**

(54) **Fremgangsmåde til selektiv udvinding af indium
fra indiumholdige vandige sulfatopløsninger**

(57) Sammen drag:

3765-79

Indium udvindes fra de ved svovlsyreudludning af blander til fremstilling af zink opnåede remanenser ved ekstraktion med en flydende eller fast fase, der som aktiv komponent indeholder en diester af phosphorsyre, især di-2-ethylhexylphosphorsyre-ester, og reekstraktion med en fase indeholdende mindst 2 gramioner halogenid og 0,5-10 gramioner hydrogen pr. liter. Fremgangsmåden viser høj selektivitet overfor de i udludningsremanenserne indeholdte metaller og giver gode udbytter af indium.

D
A
N
S
K
P
A
T
E
N
T
K
O
N
T
O
R
A
P
S

Den foreliggende opfindelse angår en særlig fremgangsmåde til selektiv udvinding af indium fra indiumholdige vandige sulfatopløsninger indeholdende jern(III) og mindst et af metallerne aluminium, gallium, arsen, antimon og bismuth

5 ved ekstraktion med dialkylestere af orthophosphorsyre med efterfølgende reekstraktion af indiumet ved hjælp af en vandig opløsning indeholdende hydrogenhalogenid og metalhalogenid.

Det er kendt, at indium ofte forekommer som spor i forskellige kategorier af svovlholdige bly-, zink- og kobberminer

10 raler og navnlig i blender.

Tre fjerdedele af de årligt udvundne blender tjener til fremstilling af zink ved elektrolyseprocessen.

Hertil risttes blenderne, efter berigelse ved flotation, til

15 opnåelse af et zinkoxid, som udludes ved hjælp af svovlsyre i modstrøm. Den ved udludningen opnåede svovlsyreopløsning er praktisk taget neutral og indeholder ca. 90% af det zink, der oprindeligt var til stede i oxidet, mens næsten alt indiumet findes i remanensen sammen med blyet, siliciumet og

20 det under ristningen dannede zinkferrit.

Udludningsremanenserne, som undertiden kaldes "cake Moore" eller "cake Oliver", er relativt rige på zink og underkastes ofte yderligere behandling til udvinding af de deri indeholdte metaller.

25 En første behandling af disse udludningsremanenser består i behandling i en roterovn (eller i en kuppelovn), hvor en del af ikke-jernmetallerne reduceres og afdampes, hvorefter de opsamles i form af oxider, hvorimod jern og silicium fjernes i form af slagger.

30 En væsentlig del af indiumet findes i blandingen af oxider.

Disse oxider behandles generelt yderligere ved hjælp af en svovlsyreopløsning, som tillader opløsning af zink, cadmium

og indium, mens blyet danner en uopløselig remanens i form af blyulfat.

Det i disse opløsninger indeholdte indium er kun sjældent blevet udvundet, idet man hidtil ikke har kendt en simpel
5 og selektiv fremgangsmåde til udvinding af det i sådanne opløsninger indeholdte indium.

En anden fremgangsmåde til behandling af remanenserne fra svovlsyreudludningen består i udludning af disse med svovlsyre ved en temperatur og en koncentration, der ligger me-
10 get højere end ved den forudgående behandling. Denne fremgangsmåde betegnes generelt med udtrykket "hot strong leaching" (HSL). Denne teknik tillader opløsning af det i remanensen indeholdte ferrit, zink og indium, idet bly og silicium forbliver uopløselige og danner en ny remanens.

15 De ved HSL-processen fremkomne svovlsyreopløsninger behandles ofte, til udvinding af de deri indeholdte metaller, ved reduktion og efterfølgende fældning af jern i form af goethit, eller ved fældning under tilstedeværelse af alkalimetallioner af et af sulfationer, ferrihydroxid og alkalimetallioner bestående af komplekst salt kaldt jarosit.
20

Disse to teknikker bevirker tab af indium, som almindeligvis fældes samtidig med jarositen eller goethiten.

Fra polsk patentskrift nr. 59.276 kendes en fremgangsmåde til udvinding af indium fra indiumholdige vandige sulfat-
25 opløsninger indeholdende jern(III), zink og eventuelt andre metaller ved ekstraktion med en organisk opløsning af di-2-ethylhexylphosphorsyre og efterfølgende reekstraktion af indiumet med en saltsyreopløsning indeholdende ammoniumchlorid.

30 Det har vist sig, at der opnås en væsentligt bedre selektivitet overfor jern(III), når der anvendes phosphorsyredialkylestere i ren og ufortyndet form. Det er endvidere muligt at gennemføre reekstraktionen ved lav syrekoncen-

tration, når halogenidionkoncentrationen i elueringsvæsken er tilvejebragt ved anvendelse af alkalimetall- og/eller jordalkalimetalsalte.

5 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man

- a) ekstraherer indium fra den vandige sulfatopløsning med en ufortyndet orthophosphorsyredialkylester i ren flydende form eller båret på en harpiks og
- b) eluerer indium fra den første fase med en vandig opløsning indeholdende hydrogenhalogenid i en koncentration på 10 1-2 M og alkalimetall- og/eller jordalkalimetallhalogenid i en koncentration på mindst 4 M.

Dialkylesteren af orthophosphorsyre anvendes fortrinsvis i form af en stationær fase, såsom båret på en tværbundet 15 polymer, hvortil orthophosphorsyredialkylesteren er bundet ved podning eller på enhver anden egnet måde. Der anvendes fortrinsvis dialkylestere med 6-12 carbonatomer pr. alkylgruppe, der kan være lineære eller forgrenede. Den foretrukne dialkylester er di-2-ethylhexylester af 20 orthophosphorsyre.

Indiums affinitet overfor di-2-ethylhexylphosphorsyre (D2EHPA) er behandlet teoretisk i de to artikler: "Kinetics of the Extraction of Indium by Di-2-Ethylhexylphosphoric Acid from Sulphate Solutions". (A.I. Potapova and Yu. B. 25 Kletenik. Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk. SSSR, sept. 1973) og "The Extraction of Indium (III), Lanthanum (III), from Sulphuric Acid Solutions by di (2-ethylhexyl-) phosphoric Acid". (T. Sato, Journal of Inor. Nucl. Chem., vol. 37, nr. 6, juni 1975). Det er overraskende, at ekstraktio- 30 nen af indium er selektiv overfor de i opløsningerne fra svovlsyreudludningen indeholdte metaller, eftersom dialkylestere af orthophosphorsyre almindeligvis betragtes som særdeles gode ekstraktionsmidler for jern, zink og størstedelen af de trivalente kationiske grundstoffer. Specielt 35 er jern (III) kendt for at danne et kompleks med di-2-ethylhexylphosphorsyre (D2EHPA), hvilket kompleks er så

stabilt, at det ikke kan elueres i svovlsyremiljø, og at det kun omdannes delvis under tilstedeværelse af stærkt koncentreret saltsyre (fra 5 til 10 N).

Den omhandlede fremgangsmåde er især velegnet til behandling af svovlsyreopløsninger indeholdende fra 5 til 300 g og fortrinsvis fra 50 til 200 g sulfationer pr. liter.

Syrekoncentrationen i disse opløsninger kan være mellem 0,01 og 5 N og fortrinsvis mellem 0,05 og 2 N.

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse tillader selektiv ekstraktion overfor zink, jern og arsen, så længe koncentrationerne af zink-, ferro-, ferri- og arsenioner ikke overstiger henholdsvis 180, 50, 5 eller fortrinsvis 1 og 10 g pr. liter.

Denne selektivitet ved ekstraktion af indium med dialkylestere af orthophosphorsyre er så meget mere overraskende, da det er muligt at binde indium, selv når det er til stede i form af spor (mindre end 100 mg pr. liter), ved behandling af opløsninger indeholdende omkring 100 g zink pr. liter og indtil omkring 10 g jern pr. liter, hvorved udbyttet af indium vil være over 90%.

Denne binding er selektiv til trods for den kendte affinitet af D2EHPA for jern (III) og for andre kationer af typen metal (III), såsom aluminium, bismuth, gallium, antimon og arsen.

Det antages, at kinetiske fænomener ligger til grund for denne selektivitet. Det er grunden til, at det er fordelagtigt at begrænse varigheden af kontakten mellem den ekstraherende fase og den indiumholdige opløsning, hvis den indeholder mere end 1 g jern (III) pr. liter. Man standser derfor ekstraktionen, så snart indholdet af indiumopløsningen kommer under en forud valgt værdi. Denne værdi afhænger af trinets plads, når ekstraktionen gennemføres i to eller flere trin.

Det foretrækkes, at trin a) afsluttes, når indiumindholdet i den vandige opløsning er mellem 1 og 10 mg/liter.

Så snart indholdet af ferriioner er for højt og overstiger de ovenfor angivne grænseværdier, er det muligt at reducere det ved at bringe opløsningen i kontakt med et middel, som kan reducere ferriionerne eller bindes til dem. Blandt sådanne midler kan nævnes metallisk jern, svovlsyrling og salte deraf såvel som de endnu ikke ristede svovlholdige koncentratere.

- 10 Ifølge en foretrukket udførelsesform af opfindelsen anvendes som ekstraktionsfase i trin a) en stationær fase, som er analog med den, der anvendes ifølge fransk patentskrift nr. 2.334.756, med det formål at binde arsen, aluminium, chrom og zink indeholdt i form af urenheder i opløsninger af nikkelchlorid.

Udover de fordele, der generelt er forbundet med anvendelsen af stationære faser fremfor flydende faser ved behandling af de fortyndede opløsninger, består fordelene i det foreliggende tilfælde i muligheden for at arbejde ved højere temperatur.

Det er iagttaget, at de fortyndingsmidler, der sædvanligvis sættes til dialkylestere af orthophosphorsyre med henblik på gennemførelse af trin a) ved væske-væske-ekstraktionsteknikken, har en ugunstig indflydelse på selektiviteten ved adskillelsen og på ekstraktionsudbyttet.

Halogenidionerne i elueringsopløsningen kan tilføres i form af alkalimetabromider eller -chlorider indeholdende 1 til 2 mol syre, fortrinsvis saltsyre, pr. liter. Andre alkalimetal- eller jordalkalimetahalogenider eller deres blandinger kan ligeledes anvendes.

Når jern (III) er ekstraheret samtidigt med indium opnås særligt gode resultater, når bromidionerne helt eller delvis erstattes med chloridioner. Når bromidionerne

erstattes med iodidionerne, er elueringen betydeligt langsommere, men selektiviteten er stadigvæk forhøjet.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen illustreres i de følgende eksempler.

5

Eksempel 1

En indiumholdig svovlsyreopløsning med følgende sammensætning:

	Indium	0,169 g/liter
	Jern	1,0 g/liter (udelukkende ferri)
10	Arsen	1,5 g/liter
	Zink	95 g/liter
	H ₂ SO ₄	30 g/liter
	Kobber	0,2 g/liter

15 bringes i kontakt med harpiksen, "Lewatit"® OC 1026, indtil den fra kolonnen udtagne opløsning indeholder over 10 mg indium pr. liter. Gennemløbshastigheden er i størrelsesordenen 4 gange kolonnens volumen pr. time. Koncentrationen af indium i den udløbende opløsning overstiger ikke 10 mg/liter før efter 5 timers forløb.

20 Den gennemsnitlige sammensætning af opløsningen, som forlader kolonnen i løbet af de første 5 timer, er følgende:

	Indium	10 mg/liter
	Jern	0,78 g/liter
	Arsen	1,48 g/liter
25	Zink	95 g/liter
	H ₂ SO ₄	30 g/liter
	Kobber	0,2 g/liter

Når man gentager kontakten mellem den indiumholdige opløsning og harpiksen, opnår man udtagne opløsninger, hvis indiumindhold er angivet nedenfor i mg/liter:

30

	Efter 1 time	<10	Efter 8 timer	117
	Efter 2 timer	<10	Efter 9 timer	123
	Efter 3 timer	<10	Efter 10 timer	140
	Efter 4 timer	<10	Efter 11 timer	150
5	Efter 5 timer	15	Efter 12 timer	154
	Efter 6 timer	34	Efter 13 timer	157
	Efter 7 timer	75	Efter 14 timer	160
			Efter 15 timer	160

Den således med indium ladede harpiks skylles i 1 time ved gennemledning af vand tilsat saltsyre (pH 3) med en gen-
 10 nemløbshastighed på 2 gange kolonnens volumen pr. time.

Analysen af dette vaskevand er som følger:

	Zn i g/liter
Efter 15 minutter	50
Efter 30 minutter	4,5
15 Efter 45 minutter	0,8
Efter 60 minutter	0,4

En harpiks ladet med indium som beskrevet ovenfor elueres med følgende opløsninger:

- a) en opløsning af NaCl (4 M) og
 20 HCl (1 M)
- b) en opløsning af NaI (4 M) og
 HCl (1 M)
- c) en opløsning af NaBr (4 M) og
 HCl (1 M)
- 25 d) 8 N saltsyre (sammenligning)

De opnåede resultater er anført i den efterfølgende tabel:

<u>Tabel</u>		<u>Elueringsselektivitet</u>	
Eluerings- opløsning	% indium elueret som funktion af antal kolonne- volumina	% jern elueret som funktion af antal kolon- nevolumina	Forhold mellem konc. af indium og af jern ved maksimal eluering af In
5			
a	2 : 33,5	4,2	
	4 : 78,5	11,6	8
	8 : 94,5	25,0	
	12 : 98	34,0	
10			
b	2 : 2	21	
	4 : 17	72	
	8 : 18	87	27
	13 : 21	89	
	15 : 60	93	
15			
c	2 : 32	3,0	
	4 : 85	5,0	35
	8 : 96	9,0	
	12 : 97	12,0	
20			
d	2 : 48	46	
	4 : 82	76	
	8 : 88	91	1,7
	12 : 92	96	
	16 : 97	98	

Disse resultater viser, at der opnås en overraskende god
 25 selektivitet ved anvendelse af alkalimetahalogenid + salt-
 syre sammenlignet med saltsyre alene.

Eksempel 2

En udgangsopløsning med følgende sammensætning:

	ZnSO ₄	90 g/liter, udtrykt som zinkindhold
30	H ₂ SO ₄	0,6 N
	In	0,170 mg/liter

sættes til en kolonne med et rumfang på ca. 500 ml, højde 1 m, fyldt med "Lewatit"® OC 1026, som er en ionbytterharpiks på basis af styren og divinylbenzen imprægneret med di-2-ethylhexylphosphorsyre. Opløsningens gennemløbshastighed svarer til fire gange søjlens volumen pr. time.

Opløsningen, der forlader kolonnen, udtages i forskellige perkolationsvolumina, og man får de i den følgende tabel angivne indiumkoncentrationer:

10	Perkolations- volumen i liter	0	4	5	10	13,5	16	19	20,5
	Konc. af indium i mg/liter	160	2	5	56	89	120	145	160

Bindingskapaciteten af den ifølge dette eksempel behandlede harpiks overskrider let 2 g indium pr. liter stationær fase.

15 Eksempel 3

En indiumholdig opløsning med sammensætningen:

	Indium	0,295 g/liter
	Fe ³⁺	2,600 g/liter
	Zink	100 g/liter
20	H ₂ SO ₄	1 N

bringes i 15 minutter ved 20°C i kontakt med hver sin ekstraktionsfase med følgende sammensætning:

- a) en 20%'s opløsning af D2EHPA i "Solvesso 150", et opløsningsmiddel med et indhold på over 90% aromatiske forbindelser (sammenligning),
- b) en 20%'s opløsning af D2EHPA i aromafattigt petroleum, et opløsningsmiddel med et indhold på over 90% af aliphatiske forbindelser (sammenligning),
- c) ufortyndet D2EHPA.

Mængden af phosphorsyredialkylesteren er den samme i de tre tilfælde og udgør 1/10 af den indiumholdige opløsningsvolumen. Man opnår efter adskillelse af faserne følgende resultater:

5	Eks- trak- tionsfase	Ekstraktions- udbytte In	Selektivitet af ekstraktionen overfor jern:	
			$\frac{\text{Ekstraktionsudbytte af In}}{\text{Ekstraktionsudbytte af Fe}^{3+}}$	
10	a	88%	5,87	
	b	98%	3,63	
	c	99%	8,25	

Det fremgår af ovenstående resultater, at der ved anvendelse af ufortyndet D2EHPA opnås en overraskende god selektivitet sammenlignet med selektiviteten opnået med fortyndet D2EHPA.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til selektiv udvinding af indium fra indiumholdige vandige sulfatopløsninger indeholdende jern (III) og mindst et af metallerne aluminium, gallium, 5 arsen, antimon og bismuth ved ekstraktion med dialkylestere af orthophosphorsyre med efterfølgende reekstraktion af indiumet ved hjælp af en vandig opløsning indeholdende hydrogenhalogenid og metalhalogenid, k e n d e t e g n e t ved, at man
- 10 a) ekstraherer indium fra den vandige sulfatopløsning med en ufortyndet orthophosphorsyredialkylester i ren flydende form eller båret på en harpiks og
- b) eluerer indium fra den første fase med en vandig opløsning indeholdende hydrogenhalogenid i en koncentration på 15 1-2 M og alkalimetall- og/eller jordalkalimetallhalogenid i en koncentration på mindst 4 M.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at trin a) afsluttes, når indholdet af indium i den vandige opløsning er mellem 1 og 10 mg/l.
- 20 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at indium ekstraheres fra den vandige sulfatopløsning med en stationær fase, der som aktiv gruppering indeholder en dialkylester af orthophosphorsyre, især med 6-12 carbonatomer pr. alkylgruppe, navnlig 25 di-2-ethylhexylester af orthophosphorsyre.

Fremdragne publikationer:

PL patent nr. 59276.