

N1923 从铜电解液中萃除铋、锑的分配模型及其工艺参数优化^①

韩文利

崔秉懿

(中科院上海生物工程研究中心, 上海 200233)

(清华大学化学系工程系, 北京 100084)

摘 要

通过理论分析和萃取平衡实验, 建立了 N1923 萃取铋、锑的平衡分配模型。在串级模拟的基础上, 建立了适用范围广泛的优化目标函数, 确定了适应不同要求的流程工艺条件, 并对其中一组优化参数进行了实验验证, 实验结果与计算结果基本一致。

关键词: 溶剂萃取 N1923 除铋、锑 铜电解液 分配模型 工艺参数优化

以溶剂萃取法对铜电解液进行净化去除铋、锑较之现行工艺有着明显的优越性^[1]。从铜电解液中萃除铋、锑, 我们筛选出伯胺 N1923 萃取体系。萃取的工艺研究是很繁重的, 若要确定一组满意的工艺条件和控制因素, 需要进行大量的实验工作。这不仅花费大量人力、物力和时间, 而且无法得知所获工艺参数是否为最佳。

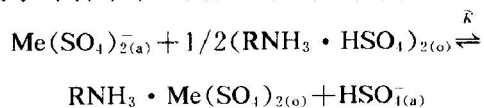
我们曾成功地应用建立萃取平衡分配数学模型、萃取级联过程模拟及优化的方法来研究萃取工艺^[2,3]。在获得一定的必要实验数据之后, 利用计算机进行线性归一, 得到数学模型, 再进行优化计算, 从而确定最优工艺参数。

1 萃取平衡和分配模型

1.1 萃取平衡

N1923-异辛醇-煤油/铋、锑-铜电解液体

系是水相和有机相都比较复杂的体系。在水相中存在 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 OH^- 、 Cl^- 、金属离子(铜、铋、锑)及金属离子(铋、锑)与 SO_4^{2-} 形成的络离子, 在它们之间存在着十分复杂的平衡关系, 各组分的浓度互相制约、互相影响, 其中直接影响 N1923 萃取金属的有 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、金属离子及金属-硫酸根络合离子的浓度^[4]。在有机相中, N1923 用 2 mol/L H_2SO_4 预平衡后, 有三种可能的存在形式: RNH_2 、 RNH_3HSO_4 、 $(\text{RNH}_3\text{HSO}_4)_2$, 在本文所研究的 N1923 浓度范围内, 主要是以二聚体形式存在^[5]。众所周知, N1923 对金属离子的萃取属于离子缔合萃取, 其反应如下式所示:



反应的表观平衡常数为:

$$\tilde{K} = \frac{[\text{RNH}_3 \cdot \text{Me}(\text{SO}_4)_{2(o)}] \cdot [\text{HSO}_4^-(a)]}{[\text{Me}(\text{SO}_4)_{2(a)}] \cdot [(\text{RNH}_3 \cdot \text{HSO}_4)_{2(o)}]^{1/2}} \quad (1)$$

^① 于 1993 年 2 月 1 日收到初稿

金属离子的分配系数:

$$D = \frac{\tilde{K}[(\text{RNH}_3 \cdot \text{HSO}_4)_{2(o)}]^{1/2}}{[\text{HSO}_4^-]_{(a)}} \quad (2)$$

$$\text{由于 } \tilde{K} = e^{(-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + c)} \quad (3)$$

式中 ΔH° 是萃取反应的标准焓

因为铜电解液中 Bi, Sb 都是少量, $y_{Me} \ll RCON$, 所以

$$[(\text{RNH}_3 \cdot \text{HSO}_4)_{2(o)}] = RCON - y_{Me} \approx RCON \quad (4)$$

式中 $RCON$ 是起始 N1923 浓度, y_{Me} 是有机相中的金属浓度。 y_{Me} 较小, 所以金属置换有机相中的 HSO_4^- 较少, 水相中 $[\text{HSO}_4^-]_{(a)}$ 近似为常数。将式(3)、(4)代入式(2)整理得:

$$D = a_1 e^{(-\frac{a_2}{RT} + a_3)} RCON^{a_4} \quad (5)$$

式中 a_1, a_2, a_3, a_4 为模型参数。

如式(5)所示, 表征元素萃取能力的分配系数与萃取温度 T 、有机相中 $RCON$ 有关。

1.2 萃取试验试剂、方法及平衡数据

实验所用的萃取剂伯胺 N1923 为化学纯(中国科学院上海有机化学研究所产品)。为了保持铜电解液的酸度在萃取过程中不发生变化, N1923 均预先用 2 mol/L H_2SO_4 处理转变成 $(\text{RNH}_3 \cdot \text{HSO}_4)_2$, 用磺化煤油作稀释剂。为改善萃取效果, 在有机相中添加 5% 异辛醇。

萃取实验在恒温箱中进行, 温度控制在指定温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 的范围内。采用 20 mL 离心试管在康氏振荡机上振荡, 振荡时间为 10 min, 离心分相后, 水相中金属浓度可直接用火焰原子吸收法测定, 有机相组成通过物料衡算得出。

本文测定了 Bi、Sb 在萃取温度为 301~328 K, 萃取剂浓度为 5%~20% 范围内的萃取平衡数据(表 1)。

1.3 铋锑的萃取平衡分配模型

为了准确地建立 Bi、Sb 的分配系数和各控制因素之间的关系, 需要建立它们的萃取平衡分配模型。根据实验数据, 这些萃取平衡分配模型应当反映各元素分配系数与有机相中 N1923 的浓度和萃取温度之间的定量关系。

在实验基础上, 利用计算机以马夸特法^[6]回归获得 Bi、Sb 的分配模型:

$$D_{\text{Bi}} = 0.4032e^{(-0.2578 + 1449/T)} \cdot RCON^{0.8255} \quad (6)$$

表 1 萃取平衡数据

有机相 N1923-5% 异辛醇-煤油水相铜电解液, O/A=1

温度 /K	萃取剂浓度 (%)	分配系数	
		Bi	Sb
301	5	3.205	0.308 4
301	10	5.624	0.388 3
301	15	7.775	0.470 4
301	20	10.30	0.507 5
308	5	2.867	0.241 8
308	10	5.077	0.387 6
308	15	7.068	0.428 5
308	20	9.642	0.501 5
318	5	2.448	0.210 8
318	10	4.399	0.342 8
318	15	6.356	0.408 5
318	20	7.094	0.443 8
328	5	2.359	0.160 9
328	10	3.939	0.221 1
328	15	5.894	0.277 1
328	20	6.659	0.409 6

平均相对误差 3.3%

$$D_{\text{Sb}} = 0.07408e^{(-1.632 + 1345/T)} \cdot RCON^{0.5179} \quad (7)$$

平均相对误差 9.5%

这两组分配模型误差都小于 10%, 它们都能很好反映实验的结果, 满足工艺研究的需要。其中 Bi 的分配模型误差更小些, 而 Sb 则由于其在水相中的状态更为复杂, 模型误差相对要大一些。

2 萃取铋、锑的优化工艺参数

2.1 工艺分析

萃取工艺研究的中心任务是寻求工艺过程所得产品纯度、收率和工艺参数之间的定量关系, 针对具体的处理对象确定工艺条件。一个工艺流程一般要受到经济、实用、安全等要求的考验。所以在组织流程时, 应通盘考虑对象

体系的特点、产品的要求和前后工序的限制。仅就萃取循环来看,萃取剂的用量和级数反映经济指标;至于温度和相对流比还要受元素的化学性质和产品要求及前后工序所限。基于此原因,为了所提出的工艺能直接处理实际铜电解液,本文选择萃取温度为 55℃。采用多级逆流萃取来萃除 Bi、Sb。

2.2 优化工艺参数

在优化计算中我们主要考虑了有机相用量(以萃取剂 N1923 浓度 $RCOB$ 和两相流比 ROA 表征)和萃取级数 N 尽量小,而有机相 Bi 的出口浓度 $y_{Bi(1)}$ 尽量高。在确保水相出口中 Bi 的浓度 $x_{Bi(N)}$ 小于 0.01g/L 的条件下,规定目标函数为:

$$\min J = (RCOB \cdot ROA)^p \cdot N^q / y_{Bi(1)}^r \quad (8)$$

待优化参数为 N1923 浓度 $RCOB$, 两相流比 ROA , 萃取级数 N , p 、 q 、 r 是待优化参数的权重因子, $p+q+r=1$, p 、 q 、 $r \in [0, 1]$ 。

目标函数还有一种特殊形式,既 $p=r=0$, $q=1$ 时,

$$\min J = ABS(0.01 - x_{Bi(N)}) \cdot N \quad (9)$$

该式除了考虑上述的萃取级数因素外,还使萃余液中 Bi 浓度尽量与 0.01 g/L 接近,这样既可以保证 Bi 的萃取率,又可以限制 $x_{Bi(N)}$ 的值,使其不致太小,以便节约萃取剂用量。

数值优化采用复合形(Complex)法,其计算结果列于表 2。

权重因子 p 、 q 、 r 的取值,随目标函数的考虑重点的不同而改变。当主要考虑减少有机相消耗,节省运行费用时, p 可以取较大值;当主要考虑减少萃取级数,降低设备投资费用时, q 可以取较大值;当主要考虑回收利用金属铋时, r 可以取较大值。由表 2 可见在各种不同的权重因子取值条件下,优化参数的不同组合。

2.3 串级实验验证

为了验证根据平衡分配模型、串级过程模拟和优化计算所确定的工艺参数,选取表 2 中的一种优化参数组合($p=r=0$, $q=1$),做了实

表 2 各种优化结果

p	q	r	ROA	$RCOB$ (%)	N	$y_{Bi(1)}$ /g · L ⁻¹
1/3	1/3	1/3	0.205	20	9	3.317
1	0	0	0.205	18.9	10	3.320
0	1	0	0.738	13.8	3	0.922
0	0	1	0.198	20	10	3.434
0.5	0	0.5	0.197	20	10	3.448
0.5	0.5	0	0.723	5	6	0.941
0	0.5	0.5	0.300	20	5	2.267

有机相: N1923-5%异辛醇-煤油; 水相: 铜电解液, 55℃

验室条件下的萃取串级模拟实验。串级实验结果及相同条件下的计算结果同时列于表 3。从表 3 可以看出,在优化的工艺条件下,三级逆流萃取可很好地实现完全萃取 Bi, 部分萃除 Sb。萃余液中 Bi 的浓度仅为 0.005 35 g/L, 达到了萃取率 99%的要求。

比较表 3 中各组分浓度的实验值与计算值,可以发现在各组分浓度高时,计算值与实验值吻合得相当好;各组分浓度较低时,实验值与计算值之间有一定偏差,但各组分的浓度在数量级上还是相同的。误差的来源主要是操作过程中二相相互夹带所产生的误差以及分配模型本身的误差。

3 结论

本文研究了在铜电解液中,用 N1923-5%异辛醇-煤油萃取 Bi、Sb 的分配模型:

表 3 串级实验结果($p=r=0$, $q=1$)

萃取级序	一级		二级		三级	
	水相	有机相	水相	有机相	水相	有机相
Bi	0.174	0.888	0.053	0.228	0.0054	0.064
/g · L ⁻¹	(0.164)	(0.885)	(0.039)	(0.211)	(0.0079)	(0.042)
Sb	0.400	0.137	0.362	0.130	0.304	0.078
/g · L ⁻¹	(0.401)	(0.130)	(0.383)	(0.124)	(0.309)	(0.100)

注 有机相: 13.8%N1923-5%异辛醇-煤油; 水相: 铜电解液, $O/A=0.74$, 55℃; 括号内为计算值

(下转 49 页)

数为:金属熔体过热温200~300 K,金属熔体液流直径2~10 mm,气体雾化压力0.6~1.5 MPa,旋转盘辊的线速度100~200 m/s,粉末生产量2~5 kg/min,并可连续生产。

多级快速凝固制粉装置与国内外其他制粉装置相比有如下特点:

(1) 装置可连续生产,班生产量超过吨级,装置制造成本和粉末生产成本较低,工艺简单,操作方便,系统能耗低,无粉尘污染,安全可靠,是一种适合工业规模生产的快速凝固制取微细粉末装置,目前在湖南、广西已建立中型粉末生产厂,效果很好。

(2) 装置制取微细粉末不需要采用气体分级装置、只需要调整装置的工艺参数可以得到所需平均粒度粉末,粒度和粒度分布重现性好,并且可以制备各种平均粒度中等或较粗粉末,生产量比普通气体雾化法产量大得多。

(3) 粉末含氧量低,在抽滤、真空低温干燥后,含氧量为0.05%~0.15%,干燥后粉末流动性好,不结团,并且在空气中长期保存不易进一步氧化。

4 结论

采用多级快速凝固过程成粉理论所研制的多级快速凝固制粉装置,具有或相当 $10^5 \sim 10^6$

K/s的冷却速度,粉末生产量为2~5 kg/min,粉末平均粒度最细可达 $5 \sim 10 \mu\text{m}$,可连续生产,能够生产近百种非晶、准晶和微晶粉末。这类装置既是制取非晶、准晶和微晶的理想装置,又是制取微细粉末的高效装置。

参考文献

- 1 Grant N J. RSP Principles and Technologies, 1978, 230—245.
- 2 Gileksieln *et al.* RSP Principles and Technologies, 1978, 46—43.
- 3 Singer A *et al.* Proceeding of 5th International Powder Metallurgy Conference, 1977, 127—140.
- 4 库恩编(著),任崇信(译). Powder Metallurgy Processing New Techniques and Analyses, 北京:冶金工业出版社, 1982, 12—14.
- 5 Liu J *et al.* PMI. 1988, 20(2): 17—22.
- 6 陈振华, 王云等:中国专利, 制造微细粉末的快速凝固装置, 88212137. 5, 1988, 2, 6
- 7 陈振华, 周多三等:中国专利, 制造微细金属粉末的方法和装置, 90. 106130. 1, 1990, 12, 5.
- 8 陈振华, 蒋向阳等:中国专利, 制造微细金属粉末的方法与装置, 91106862. 7, 1991, 11, 30.
- 9 Puhl RC. Mat Sci Eng, 1967, 313.
- 10 Turnbull D. Phase changes in solid state physics, Academic Press Inc, New York, 1956, 3, 225.
- 11 Mueller B A, Perepezko J H. The Undercooling of Aluminum, Metallurgical Transacation A, 1987, 18A(7).
- 12 Matyja H, Giessen B C, Grant N J. J of the Inst Metals, 1968, 1, 30.

(上接39页)

$$D_{\text{Bi}} = 0.4032e^{(-0.2578 + 1449/T)} \cdot RCON^{0.8255}$$

$$D_{\text{Sb}} = 0.07408e^{(-1.632 + 1345/T)} \cdot RCON^{0.5179}$$

据此,在计算机上进行了萃除铋、锑的工艺条件优化计算,确定了适用范围广泛的多组工艺条件,并对其中一组最优参数组合用逆流串级萃取进行了验证,实验结果与计算结果基本一致。

参考文献

- 1 Royston D. 有色冶炼, 1985, 10: 35—38.
- 2 崔秉懿, 张良平. 全国第一届稀土学术年会文集, 1980.
- 3 Chui B Y. Proceedings of ISEC' 83, 1983, 15.
- 4 Cotton FA. Advanced Inorganic Chemistry, 4th Ed, 1980, 470—471.
- 5 李德谦. 应用化学, 1987, 4: 36—41.
- 6 曾宪舜. 化工常用最优化方法(上册), 1984, 122—123.