

从粗钢熔铸浮渣中回收铟试验研究

张泽林

(云锡文山锌铟冶炼有限公司, 云南文山 663700)

[摘要] 粗钢熔铸浮渣中铟主要以三氧化铟、氯化铟、氢氧化铟的形式存在, 铟含量较高, 达到62.64%。本文采用酸浸-置换-电解工艺回收处理粗钢熔铸浮渣, 研究盐酸浸出过程中铟的浸出行为。经Cl-In-H₂O系E-pH图分析可知, 控制反应pH<2, 升高电位, 有利于熔铸浮渣中铟化合物的分解。浸出试验结果表明, 最佳反应条件为液固比2.0、盐酸浓度7 mol/L、反应时间4 h、搅拌转速300 r/min和反应温度25℃, 在此条件下, 铟浸出率为52.25%, 浸出液中铟浓度可达165 g/L。利用铝板进行置换, 得到铟纯度约为99.95%的海绵铟, 满足电解阳极板质量要求。

[关键词] 粗钢; 熔铸浮渣; 浸出; 置换; 海绵铟

[中图分类号] TF843.1

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2024)06-0067-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.06.010

0 前言

铟作为重要的稀散金属之一, 由于其独特的物理化学性质而被广泛应用于国防军事、电子和能源等高科技领域^[1-2]。地壳中铟含量较少, 几乎不存在独立矿床, 绝大部分铟以类质同象形式赋存于硫化锌矿中, 其次为黝锡矿、锌黄锡矿、黄铜矿、锡石、黝铜矿、砷黝铜矿等^[3-6]。因此, 铟主要从其他矿物的冶炼副产物中回收获得, 当前的主流回收方法为溶剂萃取-电解法, 其主要工艺流程是: 含铟物料→富集→浸出→萃取→反萃→置换→海绵铟→熔铸阳极板→电解精炼→精铟^[7]。

从锌冶炼或其他物料中得到的粗钢杂质含量高, 难以满足下游高新技术领域的应用要求, 故需对产出的粗钢进行提纯, 提纯方法主要包括萃取法、水解法、置换法、电解法、真空蒸馏法等^[8]。目前, 常采用“甘油碘化钾-氯化铵-电解联合法”提纯粗钢, 该工艺中粗钢熔铸和电解精钢熔铸两个过程产出浮

渣。该工艺加入甘油碘化钾、氯化铵联合除镉、铊, 实际上也是一个造渣的过程(每次产出浮渣20~40 kg), 导致部分金属铟及其化合物被包裹进入浮渣中^[9-10], 因此熔铸浮渣中铟含量很高, 极具回收价值。王建芳等^[11]采用“酸浸-萃取法”回收铟锭生产过程中产生的浮渣、再生碱渣以及中和渣中的铟, 浸出液经萃取, 可以很好地回收铟。但从粗钢熔铸浮渣中回收铟的文章暂未见报道, 同时笔者前期探索采用“酸浸→净化→萃取→置换→电解”的方法处理熔铸浮渣, 存在工艺流程长、铟回收利用率低、氯离子含量高等问题。因此, 本文探索采用“酸浸→置换→电解”工艺回收熔铸浮渣中的铟, 缩短整个工艺流程, 提高铟回收率。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料为粗钢熔铸浮渣(产自云南文山某湿法炼锌企业, 以下简称“浮渣”), 原料固体样品采用X-射线衍射仪(XRD)和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行晶相组成和化学成分分析, 结果分别如表1和图1所示。

由表1知, 浮渣主要含有铟、锌、铁等物质, 其中铟含量为62.64%, 其他元素含量较低。

由图2可知, 浮渣的XRD图在所有标准位置均检测到明显的衍射峰; 与标准卡片对比, 探测到的主要物相为In₂O₃、InOCl和In(OH)₃。

[收稿日期] 2024-07-29

[作者简介] 张泽林(1989—), 男, 本科, 主要研究方向为湿法冶金。

[引用格式] 张泽林. 从粗钢熔铸浮渣中回收铟试验研究[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(6): 67-71, 77.

ZHANG Zelin. Experimental study on recovery of indium from crude indium casting dross [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(6): 67-71, 77.

表 1 粗钢熔铸浮渣的主要化学成分

%

元素	In	Tl	Zn	Sn	Al	Cd	Cu	As	Fe
含量	62.64	0.008 4	0.24	0.025	0.032	0.073	0.001 5	0.037	0.29

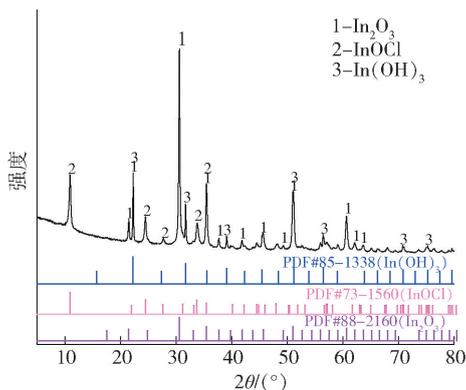
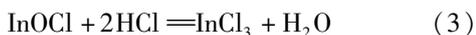


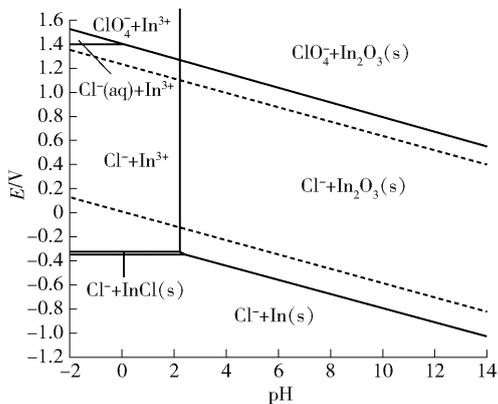
图 1 浮渣的 XRD 图

1.2 试验原理

浮渣中钢主要以三氧化二钢、氯化钢、氢氧化钢等形式存在,利用盐酸溶液浸出可得满足置换工序所需的氯化钢溶液,基本无杂质离子引入。发生的化学反应见式(1)~(3)。



本试验在水溶液体系中进行。 E - pH 图可以直观看出某种物质在不同氧化还原电位和 pH 条件下稳定存在的形态和条件,因此绘制了温度 298K 、活度 $a = 1$ 条件下的 $\text{Cl}-\text{In}-\text{H}_2\text{O}$ 系 E - pH 图,如图 2 所示。

图 2 $\text{Cl}-\text{In}-\text{H}_2\text{O}$ 系 E - pH 图 (活度 $a = 1$, 溶液温度 $T = 298.15 \text{K}$)

由图 2 可知,粗钢熔铸浮渣浸出反应主要生成 InCl_3 ;当 pH 小于 2 时,升高电位,有利于 Cl^- 、 In^{3+} 进入溶液,因此,保持溶液处于高电位能够有效分解 In_2O_3 和 $\text{In}(\text{OH})_3$,从而提高钢浸出率。

在金属活动性顺序中,铝比钢活泼,在溶液中铝原子易失去电子变成铝离子,而钢离子则易得到电子变成钢原子。当铝放入含钢离子的溶液中时,铝原子会失去电子形成铝离子进入溶液,同时钢离子获得电子,在铝表面析出形成钢单质,其反应方程式见式(4)。



1.3 工艺流程和试验方法

将浮渣与盐酸 (AR,成都市科隆化学品有限公司)按比例混合后放入 25°C 恒温水浴锅 (型号 HH-2,常州越新仪器制造有限公司) 中反应一定时间,反应结束后经真空抽滤泵 (型号 2XZ-4,上海析牛莱伯仪器有限公司) 实现液固分离,滤渣放入 85°C 真空干燥箱 (型号 DHG-9030,上海一恒科仪有限公司) 内烘烤 12 h 后制样送检。考虑到盐酸的高挥发性,整个试验过程均在通风橱内进行。工艺流程如图 3 所示。

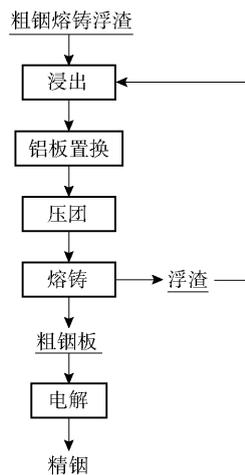


图 3 粗钢浮渣回收钢工艺流程图

1.4 分析检测与计算

液体样品的钢含量采用 EDTA 容量法测定。在 $\text{pH} = 2.0 \sim 2.5$ 的酒石酸溶液中,以抗坏血酸还原铁 (Ⅲ) 为铁 (Ⅱ),以二甲酚橙作指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定钢、铋含量,再测出铋含量后进行换算,得到钢含量。

浸出率 (η) 计算公式见式(5)。

$$\eta = \left(1 - \frac{m_1 \rho_1}{m_0 \rho_0}\right) \times 100\% \quad (5)$$

式中, m_0 为反应前浮渣质量, g; ρ_0 为反应前浮渣中钢含量, %; m_1 为反应后滤渣质量, g; ρ_1 为反应后滤渣中钢含量, %。

2 试验结果与讨论

2.1 液固比对钢浸出率的影响

在温度 25 °C、盐酸浓度 8 mol/L、反应时间 3 h、搅拌转速 400 r/min 的条件下, 考察液固比对钢浸出率的影响, 试验结果如图 4 所示。

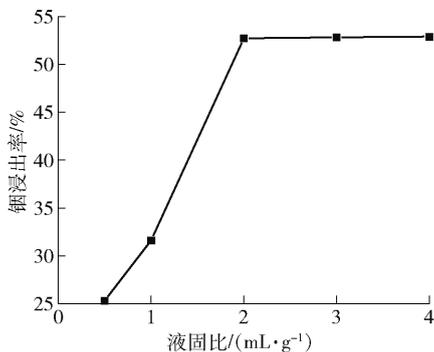


图 4 液固比对钢浸出率的影响

由图 4 可知, 随着体系液固比的增大, 钢浸出率显著增大。当初始盐酸浓度一定, 液固比较低时, 虽然盐酸浓度相同, 但盐酸总量较少, 钢浸出较为困难。当体系液固比增大时, 盐酸总量增多, 盐酸与浮渣混合后的矿浆黏度相对较小, 扩散条件提升, 液固接触效率上升, 反应效率提高^[12]。当反应液固比 2 时, 钢浸出率基本达到最大值 52.72%, 此时浸出液中钢浓度达到 165 g/L, 满足后续置换工艺要求; 继续增大液固比, 钢浸出率基本保持恒定, 因此选择液固比 2 即可达到试验要求。

2.2 盐酸浓度对钢浸出率的影响

在温度 25 °C、液固比为 2.0、反应时间 3 h、搅拌转速 400 r/min 的条件下, 考察盐酸浓度对钢浸出率的影响, 试验结果如图 5 所示。

由图 5 知, 盐酸浓度对钢浸出率影响较大, 表现为钢浸出率随盐酸浓度增大而升高。当盐酸浓度为 3 mol/L 时, 钢浸出率为 20.32%, 继续增大盐酸浓度, 钢浸出率先增大后降低直至趋于稳定。由于盐酸浓度增大, 单位体积内盐酸量增加, 整个反应体系中的 H^+ 浓度较高^[13-14], 使 In_2O_3 、 $In(OH)_3$ 、 $InOCl$ 和 H^+ 的碰撞机会增大, 促进反应(1)~(3)向右进行。当盐酸浓度为 7 mol/L 时, 钢浸出率为 50.14%, 再继续盐酸浓度钢浸出率上升幅度较小, 因此选择盐酸浓度 7 mol/L。

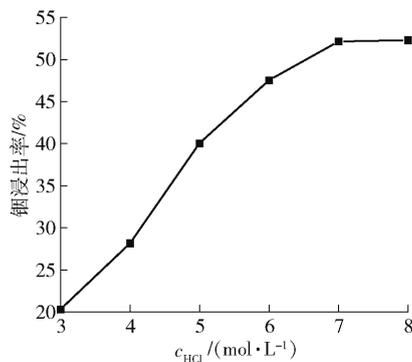


图 5 盐酸浓度对钢浸出率的影响

2.3 反应时间对钢浸出率的影响

在温度 25 °C、液固比为 2.0、盐酸浓度为 7 mol/L、搅拌转速 400 r/min 的条件下, 考察反应时间对钢浸出率的影响, 试验结果如图 6 所示。

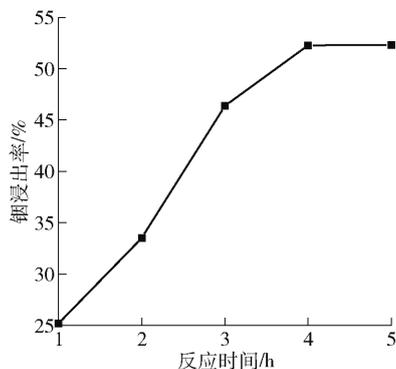


图 6 反应时间对钢浸出率的影响

由图 6 可得, 反应时间与钢浸出率成正比关系。当反应时间为 1 h 时, 浮渣中的钢化合物溶解速率较慢; 当反应时间延长至 3 h 时, 浮渣中钢浸出率由 25.19% 升高至 46.37%; 继续延长反应时间至 4 h, 钢浸出率上升至 52.27%, 基本达到最大值; 继续延长反应时间, 钢浸出率增幅降低, 这是因为随着反应时间增加, 溶液中 HCl 不断被消耗, 反应体系中的 H^+ 减少, 同时浮渣中易分解的固体钢化合物的量也逐渐减少, 导致反应的推动力变小^[13]。

2.4 搅拌转速对钢浸出率的影响

在温度 25 °C、液固比为 2.0、盐酸浓度为 7 mol/L、反应时间 4 h 的条件下, 考察搅拌转速对钢浸出率的影响, 试验结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 随着搅拌转速的升高, 钢浸出率增大。这是由于浮渣与盐酸溶液接触面积增大, HCl 分子与 $InOCl$ 、 In_2O_3 和 $In(OH)_3$ 的之间的作用力增大, 浮渣中 $InOCl$ 、 In_2O_3 和 $In(OH)_3$ 分子间的作用力

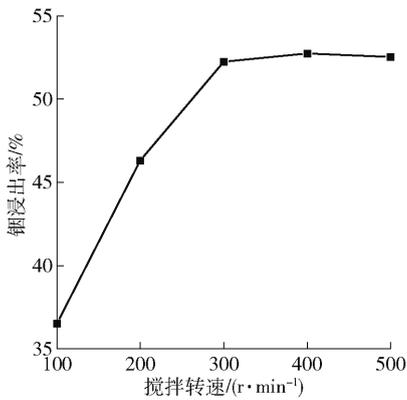


图7 搅拌转速对钢浸出率的影响

减小,溶解速率加快,浸出效率提高^[15]。当搅拌转速为300 r/min时,钢浸出率为52.25%,继续增大搅拌转速,钢浸出率增幅较小且略有降低,可能是搅拌转速过高导致浮渣颗粒悬浮撞击,影响浸出效率。因此,选择搅拌转速为300 r/min即可。

2.5 反应温度对钢浸出率的影响

在液固比为2.0、盐酸浓度为7 mol/L、反应时间4 h、搅拌转速300 r/min的条件下,考察反应温度

对钢浸出率的影响,试验结果如图8所示。

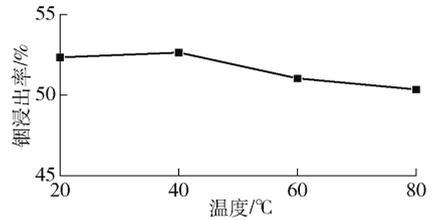


图8 反应温度对钢浸出率的影响

由图8可知,随着反应温度的升高,钢浸出率略微降低。这是由于反应温度高,盐酸挥发速度快,导致整个反应体系初始盐酸浓度降低,难以有效浸出浮渣中 InOCl 、 In_2O_3 和 $\text{In}(\text{OH})_3$,最终表现为钢浸出率降低。考虑到实际操作过程中盐酸的易挥发特性,因此反应温度选择25℃。

2.6 浸出渣分析

在液固比为2.0、盐酸浓度为7 mol/L、反应时间4 h、搅拌转速300 r/min和反应温度25℃的最佳条件下开展综合试验,对得到的浸出渣成分、浸出渣物相进行分析,结果分别如表2、图9所示。

表2 浮渣浸出渣的主要化学成分

元素	In	Tl	Zn	Sn	Al	Cd	Cu	As	Fe
含量	40.72	0.005 0	0.14	0.015	0.019	0.044	0.000 9	0.022	0.17

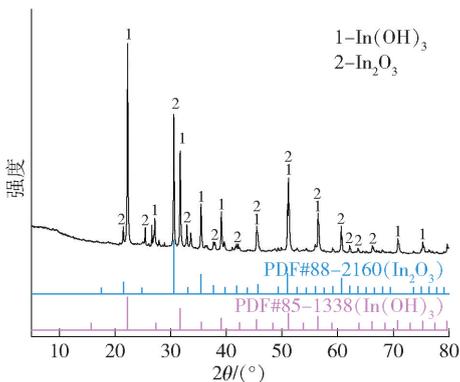


图9 浸出渣XRD图

由表2可知,浸出渣中钢含量较高,为40.72%。根据浸出渣的XRD图可知,浸出渣的物

相主要为氢氧化钢($\text{In}(\text{OH})_3$)、三氧化二钢(In_2O_3)。整个浸出过程钢浸出率仅为52%左右,可能的原因有:①粗钢浮渣粒度较大;②浮渣中氢氧化钢与三氧化钢两种物质相互包裹覆盖,氢氧化钢易溶解,但三氧化二钢浸出缓慢;③浮渣中残留部分氢氧化钠和甘油,会与盐酸发生反应,降低初始酸度;④浸出过程中 H^+ 浓度降低、钢离子含量上升,整个反应体系的黏度变大,最终表现为浸出率降低。因此,在实际生产中通常进行多次浸出,以保证浮渣中钢完全回收。

2.7 铝板置换沉钢

在最佳条件下开展综合试验,得到的浸出液成分如表3所示。

表3 浮渣浸出液的主要化学成分

元素	In	Tl	Zn	Sn	Al	Cd	Cu	As	Fe
含量	165.1	0.035	0.78	0.05	0.056	0.20	0.008	0.22	0.97

由表3可知,浸出液中钢含量为165 g/L,满足置换要求。因此,采用蒸馏水将浸出滤液中含钢稀释至约70 g/L,再用铝板置换12 h以上,最终得到

海绵钢,并对其进行晶相组成和化学成分分析,结果如图10和表4所示。

由图10可知,海绵钢特征衍射峰窄且尖锐,与

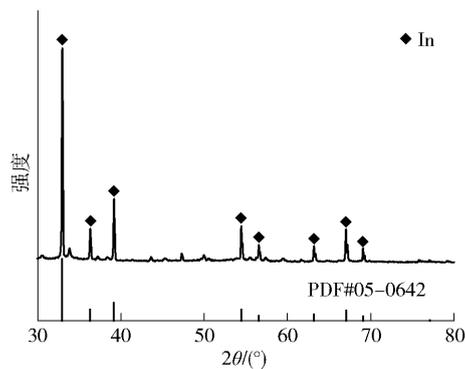


图10 海绵铟 XRD 图

铟标准卡高度重合,无明显的杂质峰存在。根据

表4 海绵铟主要化学成分

元素	In	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Tl	Sn	As	Al	%
样品1	99.971	0.002 1	0.004 5	0.000 2	0.000 2	0.000 5	0.000 8	0.005 1	0.000 3	0.000 1	
样品2	99.946	0.002 4	0.002 3	0.000 9	0.000 3	0.000 6	0.000 8	0.001 3	0.001 6	0.000 1	
样品3	99.955	0.002 0	0.002 9	0.001 0	0.000 4	0.000 4	0.000 6	0.002 4	0.009 2	0.000 1	

[参考文献]

- [1] 周艳晶. 中国铟资源动态物质流研究[D]. 中国地质大学, 2022.
- [2] 郑骥. 中国铟冶炼行业发展现状[J]. 新材料产业, 2011(7):26-31.
- [3] 伍赠玲. 铟的资源、应用与分离回收技术研究进展[J]. 铜业工程, 2011(1):25-30.
- [4] 周洪杰. 优化工艺提高铟的回收[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(1):57-59.
- [5] 徐净, 李晓峰. 铟矿床时空分布、成矿背景及其成矿过程[J]. 岩石学报, 2018, 34(12):3611-3626.
- [6] 王智勇. 完善铟冶炼工艺提升粗铟质量的探讨[J]. 湖南有色金属, 2008(5):20-23, 42.
- [8] 韩翌, 李琛, 黄凯, 等. 甘油碘化钾-电解联合法粗铟提纯研究[J]. 矿冶工程, 2003(6):59-61.

表4可知,置换后的海绵铟纯度高,其中铟含量达到99.95%左右,完全符合公司铟电解阳极板的要求。

3 结论

1)采用“酸浸-置换-电解”法回收铟熔铸浮渣中的铟,在液固比为2.0、盐酸浓度为7 mol/L、反应时间4 h、搅拌转速300 r/min和反应温度25℃的条件下,铟浸出率为52.25%,再采用铝板置换后,海绵铟质量达到电解要求。

2)该方法流程短、操作简单、工业化易于实施,可为大多数铟冶炼企业回收铟提供理论参考。

- [9] 石玲斌. 粗铟提纯的研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2002(6):41-44.
- [10] 陆开臣, 秦绍学, 潘辉, 等. 铟反萃液除锡工艺研究与应用[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(1):6-9.
- [11] 王建芳, 徐杰, 王君, 等. 从铟浮渣碱渣中回收铟的工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(1):65-67.
- [12] 魏志聪, 方建军. 低品位氧化铟矿石氨浸工艺影响因素研究[J]. 矿冶, 2011, 20(4):70-72.
- [13] 郑宇, 邓志敢, 樊刚, 等. 二氧化硫还原分解铁酸铟及铟浸渣工艺[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1):170-178.
- [14] 禾志强, 刘启旺. Fe^{3+} 催化氧化 S(IV) 反应机理初探[J]. 环境科学学报, 2006(10):1701-1706.
- [15] 樊光. 二氧化硫还原浸出中浸渣的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2019.

Experimental Study on Recovery of Indium From Crude Indium Casting Dross

ZHANG Zelin

(Yunxi Wenshan Zinc Indium Smelting Co., Ltd., Wenshan 663700, China)

Abstract: The indium of crude indium casting slag mainly exists in the form of indium trioxide, indium oxychloride and indium hydroxide. In this paper, acid leaching-replacement-electrolysis process was used to recover and treat crude indium casting slag, and the leaching behavior of indium in hydrochloric acid

(下转第77页)

Development and Application of Top-blown Smelting Process to Treat Copper-Bearing Hazardous Waste

JIANG Xiaojian¹, TANG Rong², YANG Weiyang¹, XU Fubo¹

(1. China Nerin Engineering Co., Ltd., Nanchang 330036, China;

2. Jiangxi Institute of Scientific & Technical Information, Nanchang 330031, China)

Abstract: There are many kinds of copper-containing hazardous waste with complex composition. The application of oxygen-enriched top-blown molten pool reduction smelting technology in the comprehensive recovery of copper-containing hazardous waste is increasing. The process flow, process principle and main process parameters of oxygen-enriched top-blown molten pool reduction smelting technology are introduced. The process application improvements including top-blown furnace optimization design, high calorific value waste collaborative treatment and flue gas treatment process optimization are proposed. The advantages and characteristics of this technology in the treatment of copper-containing multi-metal hazardous waste are analyzed. The reduction smelting technology of oxygen-enriched top-blown molten pool has the characteristics of strong adaptability of raw materials, rapid smelting reaction, energy saving and environmental protection, easy control of reaction atmosphere, and adjustable depth of stirring molten pool. It realizes the technological innovation of copper-containing hazardous waste treating and high calorific value hazardous waste materials co-processing, and has certain promotion value.

Key words: top-blown smelting process; copper-bearing hazardous waste; resources comprehensive recovery

(上接第 71 页)

leaching process was studied. The E -pH diagram analysis of $\text{Cl}-\text{In}-\text{H}_2\text{O}$ system shows that controlling the reaction $\text{pH} < 2$ and increasing the potential are beneficial to the decomposition of indium compounds in the casting slag. The leaching test results show that the optimum reaction conditions are as follows: liquid-solid ratio of 2.0, hydrochloric acid concentration of 7 mol/L, reaction time of 4 h, stirring speed of 300 r/min and reaction temperature of 25 °C. Under these conditions, the leaching rate of indium was 52.25%, and the concentration of indium in the leaching solution could reach 165 g/L. The sponge indium with purity of 99.95% was obtained by replacement with aluminum plate, which met the quality requirements of electrolytic anode plate.

Key words: indium; casting dross; leaching; replacement; sponge indium