

引用格式:陈艳梅,王峰,王翀. 铅烟灰两段混合酸浸工艺回收镉资源的研究[J]. 有色设备,2024,38(4):44-49.

CHEN Yanmei, WANG Feng, WANG Chong. Study on recovery of indium from lead-bearing soot by two-stage mixed acid leaching process[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(4): 44-49.

铅烟灰两段混合酸浸工艺回收镉资源的研究

陈艳梅¹, 王峰², 王翀¹

(1. 长沙有色冶金设计研究院有限公司, 湖南长沙 410011;

2. 江西铜业铅锌金属有限公司, 江西湖口 332500)

[摘要] 为解决现行铅烟灰提取镉过程中浸出率低和安全环保问题,提出一种全湿法铅烟灰两段混合酸浸回收镉新工艺。研究铅烟灰浸出过程中硫酸浓度、液固比、反应时间和不同硫酸始酸浓度条件下盐酸对镉浸出率的影响。结果表明,控制铅烟灰一段浸出工艺条件为:液固比 8:1,硫酸始酸浓度 150 g/L,盐酸始酸浓度 40 g/L,反应温度 90 °C,反应时间 4 h;二段浸出工艺条件为:液固比 4:1,硫酸始酸浓度 300 g/L,盐酸始酸浓度 40 g/L,反应温度 90 °C,镉浸出率达到 81.18%,浸出渣含镉 0.25%,且产出低酸浸出液符合净化工序要求。铅烟灰两段混合酸浸工艺工业应用后,每年可增产粗镉约 3.63 t,增加经济效益约 553.61 万元,该工艺极具推广价值。

[关键词] 镉; 铅烟灰; 浸出率; 酸浸; 湿法; 盐酸; 直收率

[中图分类号] TF813; TF843

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2024)04-0044-06

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.04.007

镉是一种重要的稀散金属,目前全球预估镉储量仅 5 万 t,其中可开采的约占 50%。镉在 ITO 靶材制造、电子半导体生产、高端合金制造、医学高值耗材等领域被广泛使用,经济价值极高且还在不断升值,但因其分布极为分散,且尚未发现独立镉矿。当前,只能通过不同的工艺从含镉渣/烟尘中提取回收镉^[1-4]。

1 镉回收工艺

冶炼过程中镉回收主要有 3 种工艺方法。

1.1 常规工艺

在常规炼锌工艺中,锌精矿进行焙烧时,95% 以上的镉主要以类质同象进入铁酸锌晶格^[5-6],随铁酸锌一起进入浸出渣。经火法高温还原处理后,铁酸锌结构被破坏,85% 的镉主要以氧化镉和硫酸镉的混合形式挥发进入次氧化锌烟尘,通过次氧化锌烟尘浸出系统回收镉。由于工序多、流程长,锌精矿

中镉的回收率小于 65%,导致资源的浪费严重,也制约了企业的劳动生产率。

1.2 高温高酸浸出法

锌精矿经过沸腾焙烧,约 95% 镉进入铁酸锌,利用高温高酸浸出将铁酸锌溶解,得到含镉(镉的浸出率 98%)和铁的热酸浸出液,但热酸浸出液含铁较高,需进行镉、铁分离。选用以下 2 种方法实现镉、铁分离:①采用黄钾铁矾法沉铁,三价镉离子取代黄钾铁矾晶格中的三价铁离子^[7],形成含镉的黄钾铁矾,约 95% 的镉沉淀进入铁矾渣,铁矾渣经过高温(>800 °C)还原处理,含镉的铁矾晶格被破坏,镉挥发进入烟尘,烟尘量约为铁矾渣的 10%,且含镉约 2%,此工艺锌精矿中镉的回收率小于 65%;②采用针铁矿法除铁,将热酸浸出液中的三价铁还原为易于分离的二价铁,根据镉和铁水解 pH 值不同,在沉铁前,设置氧化锌水解沉镉的工序,直接得到沉镉渣,缩短生产流程,锌精矿中镉的回收率小于 70%。综上,选择以上除铁方法,镉的回收率均小于 70%,不能做到镉资源的高效回收,造成镉资源的浪费。

1.3 氧压浸出法

氧压浸出法是硫化锌精矿直接浸出工艺。在氧

[收稿日期] 2024-06-11

[第一作者] 陈艳梅(1985—),女,陕西榆林人,高级工程师,主要从事有色金属冶炼的咨询与研发工作。

[基金项目] 国家重点研发计划资金资助(2022YFC3901601)。

压浸出过程中,通过控制浸出过程的温度、酸度、氧压等操作条件,精矿中以硫化物形态存在的铜在酸和氧的作用下转化为硫酸铜,并进入溶液。与常规工艺和高温高酸法提取铜工艺相比,氧压浸出法省去了锌精矿焙烧工序和铁渣高温还原富集铜工序。生产实践证明,氧压浸出过程中可以根据原料及工艺目的选择相应的工艺条件,达到铜与铁的选择性浸出,可使锌精矿中铜的回收率达 76.5%,即每吨锌精矿(含 In100 g/t)可以提取出约 76.5 g 铜金属。氧压浸出工艺回收铜不仅浸出率高,而且操作简单,吨铜成本低廉,为锌精矿中铜的回收提供了高效且经济的方法。

以上 3 种方法均适用于独立锌冶炼中的铜资源回收,但无法满足铅锌联合冶炼过程中铜资源回收的要求。

2 铅烟灰中铜回收工艺

国内某企业采用铅锌联合冶炼工艺,将铅和锌的生产过程紧密结合。锌冶炼系统产生含锌 10% 以上的焙烧矿酸浸渣,送往铅闪速熔炼系统进一步处理,铅熔炼过程中会产生粗铅、铅烟灰、铅冰铜和富铜次氧化锌烟尘,而富铜次氧化锌烟尘在锌湿法系统中被用作中和剂,使得铜再次循环进入锌浸出渣和铅系统中,造成铜在铅锌系统内不断循环富集,最终约 30% 的铜进入粗铅,在粗铅精炼过程中铜进入铅烟灰。目前,铅烟灰铜浸出工艺是在浓硫酸体系中加入氯酸钠作强氧化剂,将烟灰中的硫化铜氧化成氧化铜,使铜进入浸出液,而铅等杂质继续留在

浸出渣中。由于浓酸浸出渣含有大量小颗粒硫酸铅,液固分离效果较差,浸出渣水分高(约 35%),渣中含有大量的浸出液,浸出工序铜浸出率不到 50%,而且在浓酸浸出工序加入氯酸钠会产生大量的氯气,存在安全隐患和环保问题。在充分利用铜回收工段现有设备的前提下,结合现场实际生产流程,提出了“铅烟灰混合酸浸工艺”工艺方案,并进行了相关试验验证。

3 铅烟灰混合酸浸试验

3.1 试验原料

本试验以粗铅精炼过程中生产的环集铅烟灰为原料,元素组成见表 1。试验使用的主要化学试剂见表 2。

表 1 铅烟灰成分

元素	In	Zn	Sn	Fe	Bi	Pb	As	Cd
含量	2.02	5.20	3.15	0.060	0.081	59.41	3.75	5.22

表 2 化学试剂

试剂	规格	来源
硫酸	分析纯	西陇科学
盐酸	分析纯	西陇科学

3.2 试验设备

试验过程主要用到 2.5 L 烧杯、2 L 分液漏斗、试管架等相关设备,见表 3。

表 3 试验仪器设备

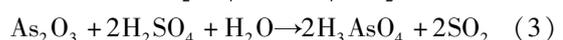
Table 3 Experimental instruments

仪器设备	规格	来源
恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	河南爱博特科技发展有限公司
循环水式多用真空泵	SHZ-D(II)	西安禾普生物科技有限公司
电子天平	PL203	梅特勒-托利多仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	上海精宏实验设备有限公司
爆气装置	D1.5-10X10	专利装置

3.3 试验原理

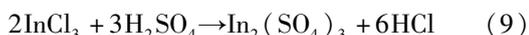
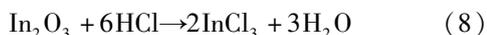
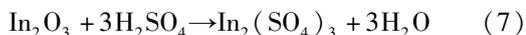
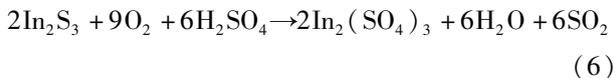
铅烟灰主要含有铅、锌、砷、镉、锡和铜等元素,其中铅主要以氧化铅形式存在,含量占比近 50%,在酸性浸出过程中反应生成硫酸铅沉淀进入浸出渣。烟灰中锌、砷、镉、锡也会在酸性浸出过程中与硫酸反应

进入浸出液。主要反应方程式见(1)~(5)。





铅烟灰中铟主要以氧化铟、硫酸铟和硫化铟三种形式混合存在^[6],其中硫化铟含量达到 50% 以上,氧化铟和硫酸铟均可用浓硫酸直接浸出,而硫化铟无法用浓硫酸直接浸出,需与溶液中溶解氧反应才能进入浸出液。但浸出反应过程中生成的硫酸铅易对铟化合物形成“包裹层”,影响铟浸出率,因而需加入盐酸,利用其氯离子打开硫酸铅形成的“包裹层”,主要反应方程式见(6)~(10)。



3.4 结果与讨论

现有铅烟灰浸出工艺流程中反应温度控制在 80~90℃。生产中发现,随着温度的升高,浸出反应速度加剧,有利于提高浸出效果。因此本试验取粗铅精炼产生的铅烟灰 100 g,浸出过程反应温度选定为 90℃,并通过爆气装置持续输入空气。

3.4.1 硫酸浓度条件试验

控制铅烟灰浸出条件为:液固比 5:1,盐酸始酸浓度 40 g/L,反应温度 90℃,反应时间 4 h,研究不同硫酸始酸浓度对铟浸出率的影响,试验结果如图 1 所示。

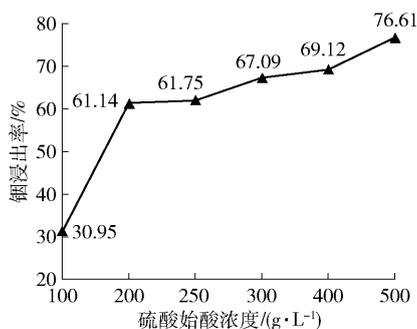


图 1 硫酸浓度对铟浸出率的影响

Fig. 1 Influence of sulfuric acid concentration on leaching rate of indium

由图 1 可知,随着硫酸浓度的升高,铟浸出率也逐渐升高。硫酸浓度从 100 g/L 增加 300 g/L 时,铟的浸出率从 30.95% 增加到 67.09%,始酸浓度对铟浸出率的影响较为显著。硫酸浓度从 300 g/L 增加

500 g/L 时,铟的浸出率从 67.09% 增加到 76.61%,硫酸浓度升高 200 g/L,铟的浸出率仅增加 9.52%。而且试验中发现,浸出过程中液固分离效果随着硫酸始酸浓度升高而变差,过滤速度变慢,过滤时间大幅度增加。综合铟的浸出率和液固分离效果,选定硫酸浓度为 300 g/L 作为下一阶段试验条件。

3.4.2 液固比条件试验

控制铅烟灰浸出条件为:硫酸始酸浓度 300 g/L,盐酸始酸浓度 40 g/L,反应温度 90℃,反应时间 4 h,研究不同液固比对铟浸出率的影响,试验结果如图 2 所示。

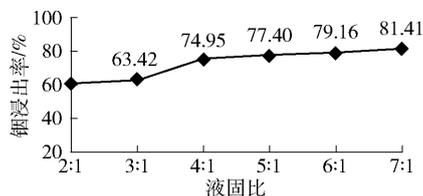


图 2 液固比对铟浸出率的影响

Fig. 2 Influence of liquid-solid ratio on leaching rate of indium

由图 2 可知,随着液固比升高,铟浸出率液逐渐升高。试验过程中发现,液固比小于 4:1 时,过滤速度慢,过滤时间增长,易形成团,含水率高且无法结块;液固比大于 4:1 时,铟浸出率大于 74%,过滤效果较好,渣含水偏低易结块。因此,选定液固比 4:1 作为下一阶段试验条件。

3.4.3 反应时间条件试验

控制铅烟灰浸出条件为:硫酸始酸浓度 300 g/L,液固比 4:1,盐酸始酸浓度 40 g/L,反应温度 90℃,研究不同反应时间对铟浸出率的影响,试验结果如图 3 所示。

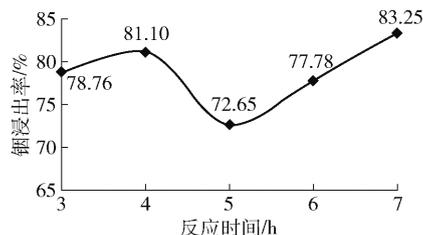


图 3 反应时间对铟浸出率的影响

Fig. 3 Influence of reaction time on leaching rate of indium

由图 3 可知:反应时间小于 4 h 时,铟浸出率随着反应时间增加而上升;反应时间大于 4 h 时,由于

盐酸持续挥发,溶液中氯离子浓度持续下降,导致氯离子与硫酸铅反应不充分,打开铜化合物表面硫酸铅“包裹层”的能力降低,铜浸出率降低至 72.65%,5 h 后随着反应时间延长,铜浸出率略有上升。结合生产实际,为提高烟灰日处理能力,选定反应时间 4 h 作为下一阶段试验条件。

3.4.4 盐酸浸出试验结果

控制浸出条件为:液固比 4:1,反应温度为 90 ℃,反应时间 4 h,盐酸始酸浓度为 40 g/L^[8],进行盐酸浸出试验,研究了不同硫酸始酸浓度条件下盐酸对铜浸出率的影响,试验结果如图 4 所示。

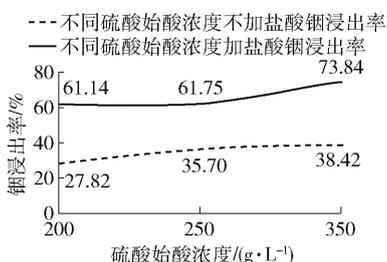


图 4 盐酸对铜浸出率影响

Fig. 4 Influence of hydrochloric acid on leaching rate of indium

由图 4 可知:不加盐酸时,铜浸出率极低,浸出率最高只有 38.42%,而加入盐酸后,铜浸出率提高接近 1 倍。这是因为浸出过程中加入盐酸提供氯离子,曝气装置提供氧气,使 50% 的硫化铜氧化成氧化铜,而且曝气装置的气流对溶液有搅动作用,为硫酸铅沉淀与盐酸反应生成可溶性氯化铅提供了良好的动力学条件,有利于打开包裹铜化合物的硫酸铅“包裹层”,增加硫酸与铜化合物接触概率,使铜浸出率提高至 73.84%。本试验证实:在液固比 4:1,反应温为 90 ℃,反应时间 4 h,盐酸始酸浓度为 40 g/L 的条件下,铜的浸出率高于在高酸体系中加入氯酸钠的浸出率。虽然氯酸钠是强氧化剂,但氯酸钠在强酸体系中反应十分激烈,导致操作岗位冒氯气黄烟,而氯酸钠在溶液中有效利用率偏低,硫化铜被氧化成氧化铜的量较少,造成铜浸出率小于 50%。

3.5 工艺试验

由上述铅烟灰浸出工艺试验结果可知,高硫酸始酸浓度有利于提高铜的浸出率,但产出浸出液酸度偏高。根据现场铅烟灰浸出工艺流程可知,高酸浸出液进入后续萃取工序,降低有机相萃铜能力,可通过中和或稀释方法调整浸出液酸度,但增加了生

产水或辅料消耗。为此,本文采用铅烟灰两段浸出工艺,综合考虑浸出过程中硫酸的消耗量,利用铅烟灰调整二段浸出液酸度,增加一段烟灰浸出过程,进一步提高铜浸出率。

该工艺取消了原流程中浓酸稀释工序,将铅烟灰在低浓度硫酸体系进行一段浸出,浸出过程中加入盐酸,同时通过曝气装置提供浸出液中溶解氧,氧化溶液中硫化铜。二段浸出以一段产出的浸出渣为原料,在高浓度硫酸体系下加入适量的盐酸进一步提高铜的浸出率,产出二段浸出渣用萃余液洗涤后返铅闪速熔炼系统处理,洗涤水和二段浸出液一起返回一段浸出作底液,工艺流程如图 5 所示。

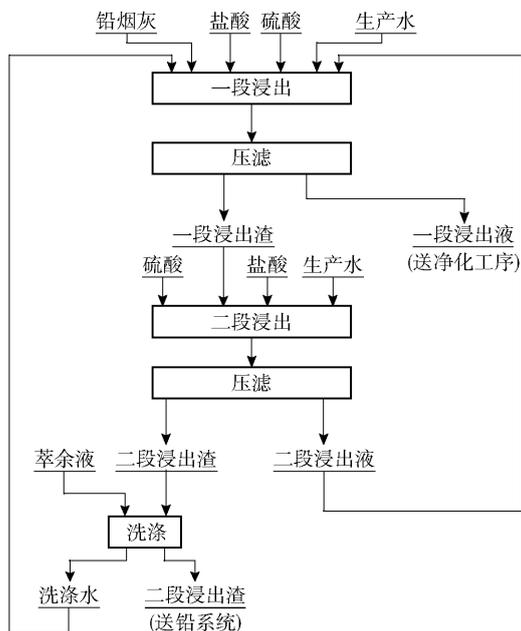


图 5 铅烟灰混合酸浸工艺流程

Fig. 5 Process flow of mixed acid leaching of lead-bearing soot

采用表 1 中环集铅烟灰 100 g,控制铅烟灰一段浸出工艺条件为:液固比 8:1,硫酸始酸浓度 150 g/L,盐酸始酸浓度 40 g/L,反应温度 90 ℃,反应时间 4 h;控制烟灰二段浸出工艺条件为:液固比 4:1,硫酸始酸浓度 300 g/L,盐酸始酸浓度 40 g/L,反应温度 90 ℃,反应时间 4 h,产出的二段浸出渣用 100 g/L 稀硫酸洗涤,洗涤水和二段浸出液返低酸浸出做底液,试验结果见表 4。

由表 4 可知,烟灰两段浸出渣计铜浸出率为 88.18%,渣含铜由烟灰的 2.02% 降至 0.25%,且产

表4 铅烟灰混合酸浸结果

Table 4 Leading-bearing soot mixed acid leaching results

成分	In/ %	Zn/ %	Sn/ %	Fe/ %	Bi/ %	Pb/ %	As/ %	Cd/ %	H ₂ SO ₄ / (g·L ⁻¹)	Cl/ (g·L ⁻¹)	F/ (g·L ⁻¹)
一段浸出液	2.35	7.41	2.54	0.05	0.09	0.05	4.42	6.72	125	12.51	1.28
二段浸出液	1.12	0.98	2.33	0.01	0.06	0.02	2.38	0.95	291	9.96	0.18
二段浸出渣	0.25	0.15	1.59	0.13	0.04	57.97	1.38	0.07	—	—	—

出一段浸出液酸度平均为125 g/L,接近萃取工序要求的120 g/L(公司稀贵分厂钢工段工艺内部规范)。二段浸出液和洗涤水返一段浸出做底液,经计算一段浸出不需加入浓硫酸,只需按约35 g/L盐酸始酸浓度补加盐酸。试验结果表明,铅烟灰两段浸出工艺条件下,钢浸出率提高至85%以上,

选定的烟灰两段浸出工艺条件可进行工业化试验验证。

4 工业试验结果及效益

按工艺试验结论进行两段浸出工业试验,每次取铅烟灰1 500 kg,结果见表5。

表5 工业试验结果

Table 5 Industrial experimental results

物料	Pb/ %	Zn/ %	In/ %	Sn/ %	Fe/ %	Bi/ %	As/ %	Cd/ %	H ₂ SO ₄ / (g·L ⁻¹)
烟灰	55.65	4.32	1.21	1.25	0.13	0.05	6.95	7.87	—
二段浸出渣	60.85	0.18	0.14	1.05	0.05	0.01	1.25	0.13	—
低酸浸出液	0.073	7.75	1.23	0.22	0.20	0.075	11.58	10.60	118.37

由表5可知,铅烟灰混合酸二段浸出渣计钢浸出率88.68%,产出低酸浸出液酸度均在120 g/L左右,达到项目预期目标。

铅烟灰混合酸浸工艺钢浸出率由50%提升至88.18%,烟灰按500 t计算,烟灰品位按2%计算,从低酸浸出液至粗钢生产过程的钢直收率按95%计算,每年可多产出粗钢量3.63 t,按每吨粗钢价格147万/t计算,可增加经济效益533.61万元。

5 结论

1)提高铅烟灰中钢的浸出率。针对国内铅锌联合冶炼企业钢回收工序存在浸出率低和安全环保问题,探索了铅烟灰两段混合酸浸工艺。经工业试验验证,控制一段浸出工艺条件为:液固比8:1,硫酸浓度150 g/L,盐酸浓度40 g/L,反应温度90℃,反应时间4 h;二段浸出工艺条件:液固比4:1,硫酸浓度300 g/L,盐酸浓度40 g/L,反应温度90℃,反应时间4 h,可将钢浸出率从50%提高至88.18%,且产出低酸浸出液符合净化工序要求。

2)增加经济效益。铅烟灰两段混合酸浸工艺工业应用后,每年可增产粗钢3.63 t,增加经济效益533.61万元。

3)消除安全环保隐患。采用铅烟灰两段混合酸浸工艺,利用盐酸和曝气装置代替氯酸钠,彻底消除了生产过程有毒气体的产生,为铅锌联合冶炼企业回收钢资源提供了一种新的解决方案,具有极大的推广价值。

[参考文献]

- [1] 李诗丽,邹小平,陈露露,等.从含铅烟灰中高效浸出钢[J].有色金属(冶炼部分),2023(7):43-47.
- [2] 世仙果,李兴彬,江国豪,等.转盘萃取塔选择性分离富集钢渣浸出液中的钢试验研究[J].湿法冶金,2024,43(2):158-165.
- [3] 赵玉琴.用盐酸及P204回收铅烟灰中钢的生产实践[J].有色矿冶,2013,29(5):27-29.
- [4] 陈荣升,龙伟,杨建广,等.采用硫酸化焙烧-水浸工艺从铜烟灰氧压酸浸渣中浸出钢[J].湿法冶金,2022,41(2):126-132.
- [5] 薛永建,翟爱萍,尹荣花.从氧化锌中回收钢的工艺改进

- [J]. 江西有色金属, 2010, 24(Z1): 124 - 125. 2001(6): 15 - 17, 54.
- [6] 龙跃, 王贵华, 杜培培, 等. 含铟粉尘的处理工艺现状与展望[J]. 烧结球团, 2024, 49(1): 1 - 10, 55. [8] 刘洪萍, 杨志鸿. 湿法冶金-浸出技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016.
- [7] 陈阜东. 某厂提铟工艺技改浅议[J]. 湖南有色金属,

Study on recovery of indium from lead-bearing soot by two-stage mixed acid leaching process

CHEN Yanmei¹, WANG Feng², WANG Chong¹

(1. Changsha Engineering and Research Institute Ltd. of Nonferrous Metallurgy, Changsha 410011, China;

2. Jiangxi Copper Lead Zinc Metal Co., Ltd., Hukou 332500, China)

Abstract: In order to solve the problems of low leaching rate and safety and environmental protection in the current process of indium extraction from lead-bearing soot, a new process of indium recovery from lead-bearing soot by two-stage mixed acid leaching with full-wet process was proposed. The effects of sulfuric acid concentration, liquid-solid ratio, reaction time and different sulfuric acid initial acid concentration on indium leaching rate during lead-bearing soot leaching were studied. The results indicated that the leaching process conditions were as follows: a liquid-solid ratio of 8:1, sulfuric acid concentration of 150 g/L, hydrochloric acid concentration of 40 g/L, reaction temperature of 90 °C, and a reaction time of 4 h. The conditions for the two-stage leaching process were as follows: a liquid-solid ratio of 4:1, initial sulfuric acid concentration of 300 g/L, initial hydrochloric acid concentration of 40 g/L, reaction temperature at 90 °C with an indium leaching rate at 81.18%, leaching residue containing indium at 0.25%, and low-acid leaching liquid output meeting the purification process requirements. Following the industrial implementation of the lead-soot two-stage mixed acid leaching process, there is a potential increase in crude indium production by approximately 3.63 tons per year and an associated rise in economic benefits by about 5.5361 million yuan, demonstrating significant potential for widespread application.

Key words: indium; lead-bearing soot; leaching rate; acid leaching; hydrometallurgy; hydrochloric acid; yield

