

氯化浸出工艺回收铅锌冶炼烟尘中铟试验研究

汪秋雨^{1,2}, 曾建华¹, 吴仁都¹, 蔡 琥²

(1. 江西省质量和标准化研究院, 江西 南昌 330008; 2. 南昌大学化学学院, 江西 南昌 330031)

[摘 要] 国内从铅锌冶炼烟尘中回收铟多采用硫酸浸出工艺,随着烟尘中锡含量的升高,铟的浸出率呈现下降的规律,在硫酸中铟的浸出率普遍不足60%。针对含有 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SnO}_2$ 的复杂铅锌冶炼烟尘,本文提出了一种铅锌冶炼烟灰氯化浸出回收铟的工艺,并考察了氯酸钠浓度、盐酸浓度、浸出温度、硫酸浓度、浸出时间、液固比等因素对铟浸出率的影响。结果显示,在氯酸钠浓度20 g/L、盐酸浓度48 g/L、浸出温度80℃、硫酸浓度225 g/L、浸出时间3.0 h和液固比 $L/S=5:1$ (L/kg)的条件下氯化浸出,铟的平均浸出率达到92.7%。该工艺可用于处理复杂铅锌冶炼烟尘回收铟的生产实践。

[关键词] 铅锌冶炼烟灰; 中浸渣; 氯化浸出; 铟; 回收

[中图分类号] TF843.1

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)04-0095-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.04.015

铟被广泛应用于电子工业、航空航天、太阳能电池新材料、合金制造等高科技领域,但铟资源非常稀缺,地壳中储量约5万t,能被分离提取利用的量不超过1.5万t。铟主要呈类质同象存在于闪锌矿、赤铁矿、方铅矿以及其他多金属硫化物矿石中,约75%的铟富集在闪锌矿^[1]。一般锌冶炼过程伴随着铅的冶炼,铅锌冶炼过程中铟会进入烟尘,使之成为回收铟的一个主要原料来源^[2-5]。从铅锌冶炼烟尘中回收铟,国内多采用硫酸浸出工艺^[6-11]。

某铅锌冶炼企业采用硫酸浸出工艺从含铟烟灰中回收铟,铅锌冶炼原料成分日趋复杂,烟尘中铟的含量波动较大,铟含量从1.4%至0.35%不等。生产实践中发现随着烟尘中锡含量的升高,铟的浸出率呈现下降的规律,在硫酸中铟的浸出率普遍不足60%。实际生产上,为了保证铟的浸出率,往往提高硫酸的用量,不但效果不佳,而且增加了生产成本。氯化浸出工艺常用于难溶矿物的处理,具有金属浸出率高的优点。本文提出了一种铅锌冶炼烟尘氯化

浸出回收铟的工艺,详细研究了影响因素以及最佳试验条件,并验证该工艺的可行性。该研究对处理复杂铅锌冶炼烟尘回收铟的生产实践具有积极指导意义。

1 试验介绍

1.1 试验原料与设备

本试验用烟灰主要源自闪锌矿、方铅矿以及其他多金属硫化物矿石的冶炼烟尘。该烟灰经稀硫酸溶液($\text{pH}=2.0$)预处理后得到中浸渣,主要成分见表1。

表1 中浸渣主要化学成分

Table 1 Main chemical components of intermediate leaching slag %

成分	In	Zn	Pb	As	Sn
含量	0.72	3.01	60.48	8.92	1.16

其他化学试剂:硫酸(H_2SO_4),分析纯;盐酸(HCl),分析纯;氯酸钠(NaClO_3),分析纯;P204有机萃取剂。

主要设备:烘箱(DHG-9023A),封闭式制样粉碎机(2MZ-100),电动搅拌机(JB-90D),恒温水浴锅(HH-S1),真空泵,真空抽滤瓶,等。

主要检测分析设备:电感耦合等离子光谱分析仪(5100 ICP-OES)。

[收稿日期] 2021-11-08 [修订日期] 2021-12-21

[录用日期] 2021-12-23 [出版日期] 2022-08-28

[作者简介] 汪秋雨(1986—),男,江西婺源人,博士,高级工程师,主要从事有色金属冶金、资源综合回收利用、标准化等方面的研究。

[基金项目] 国家自然科学基金(21861026)。

[引用格式] 汪秋雨,曾建华,吴仁都,等.氯化浸出工艺回收铅锌冶炼烟灰中铟试验研究[J].中国有色冶金,2022,51(4):95-99.

1.2 试验方法及工艺

铅锌冶炼烟灰氯化浸出回收铟的工艺如图 1 所示,该工艺流程主要包括中浸、氯化浸出、萃取还原等步骤。中浸试验条件为初始硫酸浓度 120 g/L、反应温度 80 ℃、液固比 $L/S = 5:1$ (L/kg)、反应时间 2.0 h,反应结束前 30 min 采用氧化钙调节溶液反应终点 pH=2.0 左右,锌浸出率达到 85% 以上,铟基本不被浸出,溶液返回铅湿法冶炼系统回收锌。萃取还原工艺已经很成熟且稳定,在此不展开研究。以图 1 中的中浸渣为原料,先称量一定量的中浸渣,然后根据试验要求按不同比例加入水、硫酸、盐酸以及氯酸钠,并控制一定温度和反应时间,研究不同条件下铟的氯化浸出效率。试验通过分析酸浸渣中铟含量,计算铟的浸出率。

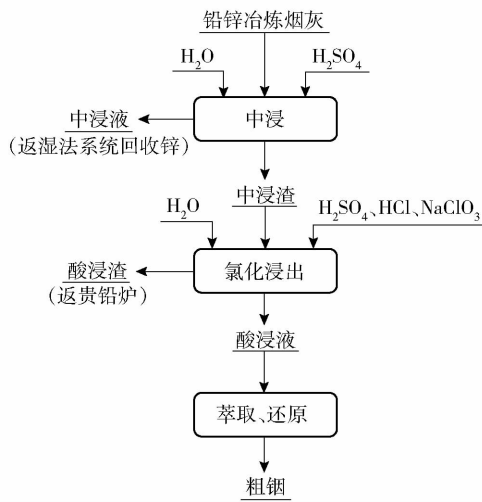


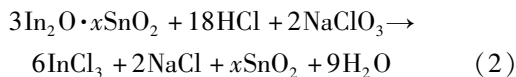
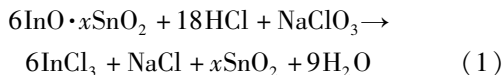
图 1 铅锌冶炼烟灰氯化浸出回收铟的工艺

Fig.1 Indium extraction from lead and zinc smelting dust by chlorination leaching method

2 试验原理

生产实践中,发现随着烟尘中 Sn 含量的升高,铟的浸出率呈现降低的趋势。经过研究分析,发现烟尘中铟主要以硫化铟、氧化铟以及非化学计量比固溶体 $\text{InO} \cdot x\text{SnO}_2$ 和 $\text{In}_2\text{O} \cdot x\text{SnO}_2$ 存在,其中 $\text{InO} \cdot x\text{SnO}_2$ 和 $\text{In}_2\text{O} \cdot x\text{SnO}_2$ 的化学性质非常稳定,难以被硫酸浸出,随着烟尘中 Sn 含量的升高, $\text{InO} \cdot x\text{SnO}_2$ 和 $\text{In}_2\text{O} \cdot x\text{SnO}_2$ 的占比也升高,从而导致铟的浸出率低。在盐酸条件下,氯酸钠有很强的氧化性,利用其氧化性将低价铟氧化成高价铟,易溶于浸出,从而提高铟的浸出率。固溶体中 $\text{InO} \cdot x\text{SnO}_2$ 和 $\text{In}_2\text{O} \cdot x\text{SnO}_2$

中锡主要是不溶于酸和碱的 β 型 SnO_2 ,氯化浸出过程中,将留在浸出渣中。浸出过程发生的主要化学反应见式(1)~(2)。



3 结果与讨论

3.1 不同氯酸钠浓度对铟浸出率的影响

控制氯化浸铟试验条件为盐酸浓度 30 g/L、浸出温度 85 ℃、硫酸浓度 200 g/L、浸出时间 2.0 h、液固比 $L/S = 4:1$ (L/kg),考察不同氯酸钠浓度对铟浸出率的影响,试验结果如图 2 所示。

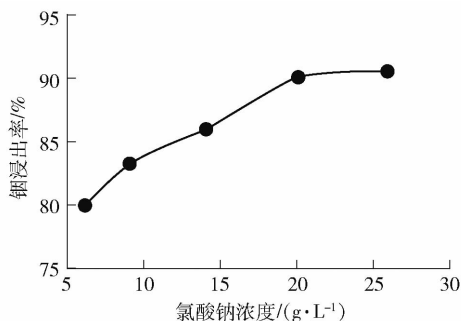


图 2 氯酸钠浓度对铟浸出率的影响

Fig.2 Effect of sodium chlorate concentration on indium leaching rate

图 2 结果表明,随着氯酸钠浓度增加,铟的浸出率也随之增加,当氯酸钠浓度为 20 g/L 时,铟浸出率达到最高,为 90.54%,且随着氯酸钠浓度继续提高并未有明显变化。为控制生产成本,优选氯酸钠浓度为 20 g/L。

3.2 不同盐酸浓度对铟浸出率的影响

控制氯化浸出试验条件为氯酸钠浓度 20 g/L、浸出温度 85 ℃、硫酸浓度 200 g/L、浸出时间 2.0 h、液固比 $L/S = 4:1$ (L/kg),考察不同盐酸浓度对铟浸出率的影响,试验结果如图 3 所示。

图 3 结果表明,随着盐酸浓度的升高,铟的浸出率随之提高,当盐酸浓度达到 48 g/L 以后,铟浸出率趋于稳定。氯离子能够与铟离子反应形成配合物,随着氯离子浓度的升高,其配合物的稳定性提高,不利于铟离子的有机萃取,在保证铟浸出率的前提下,应尽量选择低浓度的盐酸,因此优选盐酸浓度

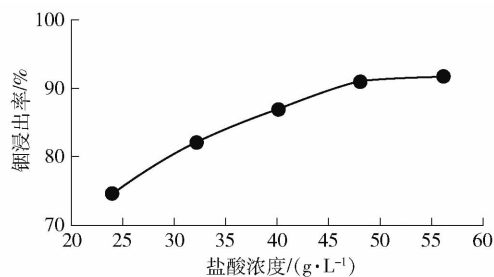


图3 盐酸浓度对铟浸出率的影响

Fig.3 Effect of hydrochloride acid concentration on indium leaching rate

为 48 g/L。

3.3 不同浸出温度对铟浸出率的影响

控制氯化浸出试验条件为氯酸钠浓度 20 g/L、盐酸浓度 48 g/L、硫酸浓度 200 g/L、浸出时间 2.0 h、液固比 $L/S=4:1$ (L/kg), 考察不同浸出温度对铟浸出率的影响, 试验结果如图 4 所示。

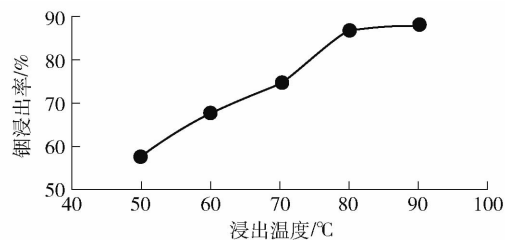


图4 浸出温度对铟浸出率的影响

Fig.4 Effect of leaching temperature on indium leaching rate

图 4 结果表明, 温度对铟浸出率的影响较大, 当温度达到 80 °C 时, 铟的浸出率接近 90%; 温度在 80 °C 以上时, 浸出率趋于稳定。在一定的盐酸和氯酸钠浓度条件下, 酸浸溶液的氧化性电位随着温度的升高而升高, 有利于提高铟的浸出率, 但是温度过高后氯酸钠容易分解释放出氯气, 不利于设备的使用和生产实践, 因此, 优选浸出温度为 80 °C。

3.4 不同硫酸浓度对铟浸出率的影响

控制氯化浸出试验条件为氯酸钠浓度 20 g/L、盐酸浓度 48 g/L、浸出温度 80 °C、浸出时间 3.0 h、液固比 $L/S=4:1$ (L/kg), 考察不同硫酸浓度对铟浸出率的影响, 试验结果如图 5 所示。

图 5 结果表明, 硫酸浓度达到 225 g/L 及以上时, 铟的浸出率能达到 90% 以上并趋于稳定。因此, 优选硫酸浓度为 225 g/L。

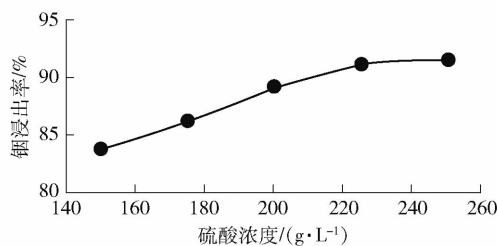


图5 硫酸浓度对铟浸出率的影响

Fig.5 Effect of sulfuric acid concentration on indium leaching rate

3.5 不同浸出时间对铟浸出率的影响

控制氯化浸出试验条件为氯酸钠浓度 20 g/L、盐酸浓度 48 g/L、浸出温度 80 °C、硫酸浓度 225 g/L、液固比 $L/S=4:1$ (L/kg), 考察不同浸出时间对铟浸出率的影响, 试验结果如图 6 所示。

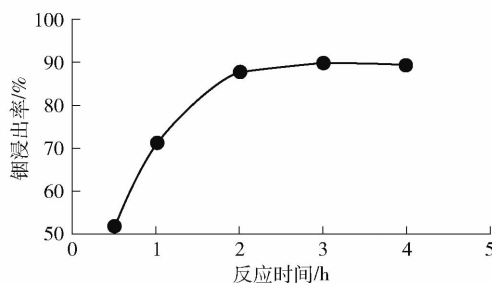


图6 浸出时间对铟浸出率的影响

Fig.6 Effect of leaching time on indium leaching rate

图 6 结果表明, 浸出时间对铟浸出率有一定的影响, 为保证铟浸出率, 优选反应时间为 3.0 h。

3.6 不同液固比对铟浸出率的影响

控制氯化浸出试验条件为氯酸钠浓度 20 g/L、盐酸浓度 48 g/L、浸出温度 80 °C、硫酸浓度 225 g/L、浸出时间 3.0 h, 考察不同液固比对铟浸出率的影响, 试验结果如图 7 所示。图 7 结果表明, 液固比对铟浸出率的影响不大, 为保证铟浸出率和后续有机萃取率, 优选液固比 $L/S=5:1$ (L/kg)。

综上试验研究结果, 最佳的氯化浸出回收铟试验条件为氯酸钠浓度 20 g/L、盐酸浓度 48 g/L、浸出温度 80 °C、硫酸浓度 225 g/L、浸出时间 3.0 h、液固比 $L/S=5:1$ (L/kg)。

4 验证试验

以中浸渣为原料, 进行 5 组最佳氯化浸出工艺

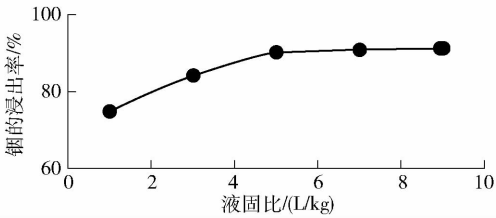


图7 液固比对铟浸出率的影响

Fig.7 Effect of liquid-solid ratio on indium leaching rate

条件下的验证试验。表2和表3分别为5组试验对应的酸浸渣和酸浸液的化学成分。试验结果显示,铟浸出率均稳定达到90%以上,5组试验铟的平均浸出率为92.7%,渣含铟由中浸渣中的0.72%降低至平均0.071%。数据表明,采用氯化酸浸出工艺优化现有的硫酸浸铟工艺,可以实现铟的高效浸出。

表2 酸浸渣的主要化学成分

Table 2 Main chemical compositions of leaching residue %

编号	In	Zn	Pb	As	Sn	渣计铟浸出率
1	0.071	0.072	68.39	0.93	1.81	92.1
2	0.066	0.029	70.31	1.26	1.45	93.4
3	0.075	0.039	70.28	1.40	1.70	92.0
4	0.069	0.033	69.36	1.13	1.10	93.0
5	0.072	0.023	70.57	0.98	1.27	92.9
平均值	0.071	0.039	69.78	1.14	1.47	92.7

表3 酸浸液的主要化学成分

Table 3 Main chemical compositions of leaching solution g·L⁻¹

编号	In	Zn	Pb	As	Sn
1	1.556	7.296	0.054	21.56	0.30
2	1.483	6.586	0.041	22.12	0.44
3	1.518	6.113	0.069	16.87	0.43
4	1.571	5.763	0.071	17.21	0.36
5	1.458	6.724	0.062	18.84	0.26

以表3中5组酸浸液为原料,采用生产上配制好的P204有机萃取剂溶剂,按照P204有机萃取溶剂与酸浸液的体积比为1:1(L/L)室温萃取铟,萃取时间1.0h。表4为5组试验有机萃取后萃余液的主要化学成分,结果显示,5组萃余液中铟的含量均

低于5mg/L,铟的萃取率达到99.6%以上。

表4 萃余液的主要化学成分

Table 4 Main chemical compositions of raffinate g·L⁻¹

编号	In	Zn	Pb	As	Sn
1	<0.005	2.064	0.024	6.43	0.37
2	<0.005	1.811	0.029	7.34	0.12
3	<0.005	1.876	0.028	5.54	0.03
4	<0.005	1.601	0.017	5.55	0.01
5	<0.005	1.999	0.027	6.06	0.10

5 结论

针对这种含有In₂O₃·xSnO₂的复杂铅锌冶炼烟尘,提出一种氯化浸出回收铟的工艺,通过单条件试验确定最佳工艺条件,并验证了工艺的可行性。氯化浸出回收铟最佳试验条件为氯酸钠浓度20g/L、盐酸浓度48g/L、浸出温度80℃、硫酸浓度225g/L、浸出时间3.0h、液固比L/S=5:1(L/kg)。在最佳试验条件下氯化浸出,铟浸出率稳定达到90%以上,平均浸出率为92.7%。采用氯化浸出工艺对铅锌冶炼烟尘硫酸浸出工艺进行优化,可有效提高铟浸出率,对指导处理复杂烟尘中回收铟的生产实践具有积极意义。

[参考文献]

[1] 张伟波,陈秀法,陈玉明,等. 全球铟矿资源供需现状与我国开发利用建议[J]. 矿产保护与利用,2019,39(5):1-8.
ZHANG Weibo, CHEN Xiufa, CHEN Yuming, et al. Current status of supply and demand of global indium mineral resources and suggestions for development and utilization in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2019,39(5):1-8.

[2] 胡蝶,马保中,李祥,等. 镓、铟分离回收技术进展[J]. 矿冶,2021,30(3):83-89,108.
HU Die, MA Baozhong, LI Xiang, et al. Research progress on separation and recovery of gallium and indium[J]. Mining and Metallurgy,2021,30(3):83-89,108.

[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.
WU Zengling. Indium resources application and the studying progress of separation and recovery technology[J]. Copper Engineering,2011(1):25-30.

[4] 唐洋洋,李林波,王超,等. 含铟锌渣湿法回收铟工艺进展[J]. 有色金属工程,2021,11(4):55-62.
TANG Yangyang, LI Libo, WANG Chao, et al. Progress in zinc slag containing indium recovery of indium from zinc smelting by

- wet process[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021, 11(4): 55–62.
- [5] 邓孟俐, 谢冰. 锌冶炼工艺过程中铟、锗的综合回收[J]. 稀有金属与硬质合金, 2007, 35(2): 21–24.
- DENG Mengli, XIE Bing. In and Ge integrate recovery during Zn metallurgy[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2007, 35(2): 21–24.
- [6] 何志军, 郭鹏辉. 含铟烟尘中铟提取工艺研究[J]. 有色设备, 2019(5): 13–17.
- HE Zhijun, GUO Penghui. Study on extraction process of indium from indium containing soot[J]. *Nonferrous Metallurgical Equipment*, 2019(5): 13–17.
- [7] 李学鹏, 王娟, 常军, 等. 两段酸浸法浸出铜烟尘中的铜锌铟[J]. 矿冶工程, 2020, 40(1): 109–113.
- LI Xuepeng, WANG Juan, CHANG Jun, et al. Extraction of copper, zinc and indium from copper dust with a two-stage acid leach technique[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40(1): 109–113.
- [8] 付绸林, 付高明, 陈国兰. 低酸浸铟铅渣氧压酸浸试验研究[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(6): 25–28.
- FU Choulin, FU Gaoming, CHEN Guolan. Experimental study on oxygen pressure leaching of indium-lead residue from low acid leaching[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2016, 45(6): 25–28.
- [9] 胡平. 从冶炼烟尘中回收铟的产业化技术研究[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(6): 48–51.
- HU Ping. Study on industrial technology of recovering indium from smelting dust[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2013, 42(6): 48–51.
- [10] 罗文波, 王吉坤, 赵兴凡, 等. 含铟氧化锌烟尘加压硫酸浸出工艺优化[J]. 过程工程学报, 2015, 15(6): 982–987.
- LUO Wenbo, WANG Jikun, ZHAO Xingfan, et al. Optimization of pressure leaching process of indium-bearing zinc oxide dust with sulfuric acid[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2015, 15(6): 982–987.
- [11] 王锦鸿. 铅反射炉烟灰综合回收铟工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2014, 43(3): 67–69.
- WANG Jinhong. Study on process of comprehensively recovering zinc and indium from ash of lead reverberatory furnace[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2014, 43(3): 67–69.

Experimental study on recovery of indium from lead and zinc smelting dust by chlorination leaching process

WANG Qiu-yu^{1,2}, ZENG Jian-hua¹, WU Ren-du¹, CAI Hu²

(1. Jiangxi Institute of Quality and Standardization, Nanchang 330008, China;

2. Nanchang University College of Chemistry, Nanchang 330031, China)

Abstract: In China, sulfuric acid leaching process is widely used to recover indium from lead and zinc smelting dust. With the increase of tin content in the dust, the leaching rate of indium shows a decreasing trend and is generally less than 60% in sulfuric acid. Targeted at the complex lead-zinc smelting dust containing $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SnO}_2$, this paper proposes the chlorination leaching process of lead-zinc smelting dust to recover indium. The influence of factors such as sodium chlorate concentration, hydrochloric acid concentration, leaching temperature, sulfuric acid concentration, leaching time, liquid-solid ratio on the leaching rate of indium were investigated. The results showed that the average leaching rate of indium resulted from chlorination leaching reached 92.7% under the following conditions of sodium chlorate concentration of 20 g/L, hydrochloric acid concentration of 48 g/L, leaching temperature of 80 °C, sulfuric acid concentration of 225 g/L, leaching time of 3.0 h, and liquid-solid ratio of $L/S = 5:1$ (L/kg). Thus, this process can be used in the production practice to recover indium through the treatment of the complex lead-zinc smelting dust.

Key words: lead and zinc smelting dust; intermediate leaching residue; chlorination leaching; indium; recovery