

含铟锌渣浸出和萃取铟的研究

林文军, 刘全军

(昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 湿法炼锌产出的锌渣含铟达 700 ~ 850 g/t, 采用两段酸浸, 铟的浸出率可达 90% 以上, 并提出了酸浸的工艺流程和最佳浸出条件. 分别对酸液和有机相采用三级逆流萃取和反萃, 铟的萃取率和反萃率分别达 98.5% 和 99% 以上, 并提出了最佳萃取和反萃条件.

关键词: 锌渣; 铟; 湿法炼锌

中图分类号: TD926.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 855X(2006)02 - 0023 - 03

Study on Leaching and Extracting Indium from Zinc Clinker

L N W en-jun, L U Q uan-jun

(Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The leached slag containing Indium up to 700 ~ 850 g/t coming from zinc clinker process is leached by two - step acid leaching process. The Indium leaching rate reaches over 90% in the whole process. The process flow of acid leaching and optical leaching conditions are also proposed. Acid liquid and organic phase are extracted by tertiary extracting and adverse current extracting respectively, whose indium rates reach over 98.5% and 99% respectively in the whole process. The conditions of optical extracting and adverse extracting are also proposed.

Key words: Zinc clinker; Indium; Zinc hydrometallurgy

0 引言

铟属稀有分散金属, 由于其具有十分独特而优良的物理和化学性能, 被广泛用于电子计算机、能源、电子、光电、国防军事、航天航空、核工业、化工和现代信息产业等高科技领域, 以及制造易熔合金等行业.

地壳中铟含量仅为 $10^{-5}\%$ (重量)^[1], 大部分以稀散状态存在于闪锌矿及方铅矿中, 国内外迄今为止几乎未发现单独的铟矿床和以铟为主的矿床^[2]. 在锌、铅的硫化矿物中, 铟的含量为十万分之几至万分之几. 工业提铟考虑的方法是在处理上述矿物的过程中, 首先使铟富集, 既通过置换铅锌冶炼渣得到富铟渣.

株洲冶炼厂^[3]、韶关冶炼厂等厂家在湿法炼锌过程中, 首先使大部分铟富集于锌渣中, 然后对它们进行处理, 再综合回收, 但它们的直接回收率不到 80%. 由此, 根据浸渣中含铟、锌、铅等金属的特性, 研究拟订了酸浸—萃取—反萃—锌置换—电解工艺流程生产精铟产品, 所拟流程具有投资少, 见效快, 流程简便回收率高等优点, 铟的直接回收率可达 90%, 除去工业大型化生产的损失, 全流程铟的直接回收率也能达 85% 以上.

1 原料性质

实验所用原料为黑色粉状锌渣, 有少量结块现象, 粒度大于的 1 mm 占 23.28%, 小于的 1 mm 占 76.72%, 水分 3% 以下, 然后将粉状锌渣经磨矿处理, 得粒度为 200 目

表 1 原料样化学分析结果

Tab 1 Chemical analysis results of sample

| | | 化 学 成 分 | | | | | | | | |
|--------|------|----------|------|------|------------------|------|------|------|------|------------------|
| 元素 | Zn | In (g/T) | Pb | CaO | SiO ₂ | Fe | C | As | Sn | H ₂ O |
| 含量 / % | 2.35 | 980 | 7.65 | 3.18 | 22.89 | 7.23 | 25.3 | 0.27 | 0.01 | 2.86 |

收稿日期: 2005 - 05 - 30

第一作者简介: 林文军 (1978 ~), 男, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 二次资源综合利用. E - mail: lwj9910127@sohu.com

以上 (- 0.074 mm)的锌渣超过 80% ,化学分析结果见表 1.

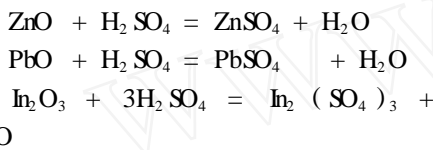
2 工艺流程

经多次正交条件实验,确定的工艺流程如图 1,该流程锌渣用硫酸两段浸出后,使 Zn, In, Fe等进入溶液;浸出渣可进行进一步处理以生产铅精矿. 然后采用 P204^[4]为萃取剂,煤油为溶剂,将铟从酸液中萃取出来,再将铟有机相用浓盐酸和磷酸三丁酯 (TBP)进行反萃,得一反萃液. 反萃液用金属锌粉置换得到海绵铟,最后将海绵铟进行电解就可以得到产品精铟.

3 结果与分析

3.1 浸出

锌渣硫酸浸出主要反应式如下:



同时锌渣中的 Cu, Fe等杂质也可能部分地与硫酸作用形成可溶性硫酸盐进入溶液. 因铟、铁二者同为三价离子,在萃取条件下铁对铟的影响较大,而 Zn^{2+} , Cu^{2+} 等不被萃取.

试验采用了对锌渣物料成分波动适应性较强、且酸耗不高、浸出指标高的两段浸出工艺,即,第一段浸出,以适当补酸的二段浸出液作为浸原液,浸出新的锌渣;第二段浸出,以新酸浸出一段渣,所获浸出液返回作为一段浸原液.

浸出实验的控制条件与结果如下:

一段浸出:温度 60 ~ 65 ,硫酸用量:补加 15 mL 浓硫酸,液固比 $R = 3$,搅拌强度一般,时间 2 h

二段浸出:对一段浸出所获一段浸出渣,在温度 65 ~ 70 ,硫酸浓度: 1.25 mol/L (8 mL 浓硫酸 + 142 mL 水),液固比 $R = 3$,搅拌强度一般,浸出 2 h

浸出结果见下页表 2

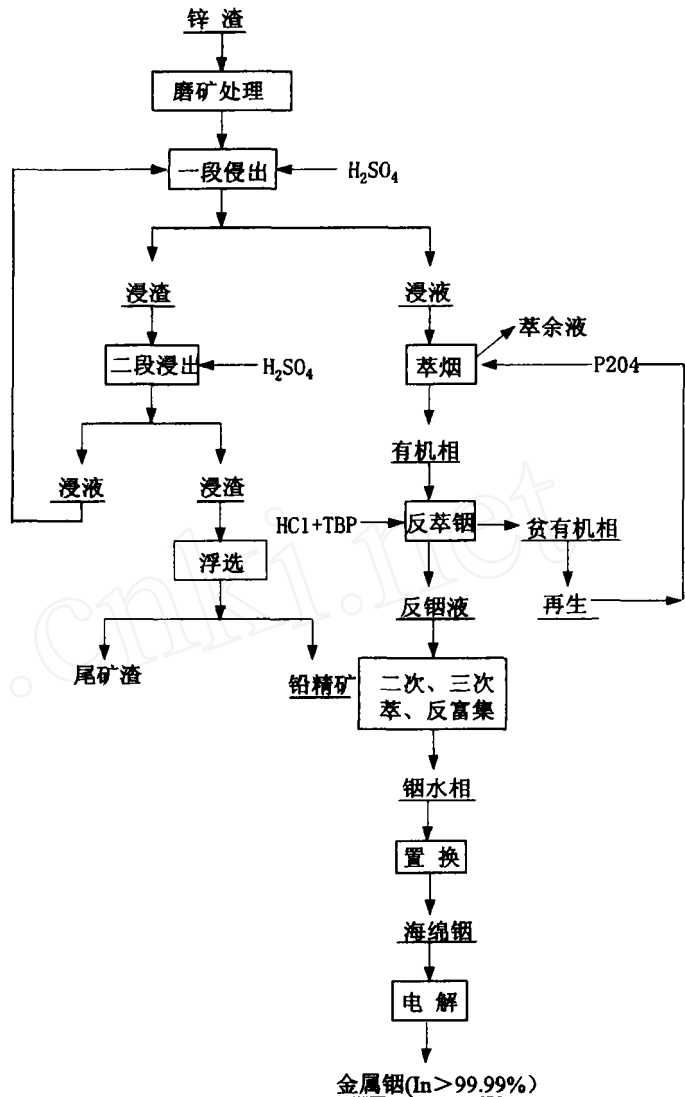


图1 含锌渣综合回收铟工艺流程
Fig.1 Process flowsheet of comprehensive recovery of In from Zn clinker bearing In

表 2 锌渣两段浸出结果

Tab 2 Result of two-stage leaching of In clinker

| 实验号 | 锌渣 / % | 一段浸出液 / g · L ⁻¹ | | 二段浸出液 / g · L ⁻¹ | | 浸渣 / % | 浸出率 / % |
|-----|--------|-----------------------------|-------|-----------------------------|----|--------|---------|
| | In | In | In | In | In | In | In |
| 1 | 0.085 | 0.260 | 0.041 | 0.012 1 | | | 91.35 |
| 2 | 0.081 | 0.247 | 0.044 | 0.013 0 | | | 89.96 |
| 3 | 0.078 | 0.227 | 0.046 | 0.013 6 | | | 89.52 |

由上表结果表明:采用两段酸性浸出可有效浸出锌渣中的稀有金属铟,铟的浸出率为: 89% ~ 91%.

3.2 萃取和反萃

3.2.1 萃取

用 P204 (以 H_2A_2 表示) 为萃取剂,煤油为溶剂来萃取酸液中的镉,镉有较高的萃取率,而铁的萃取率很低,达到了初步分离镉、铁的目的. 萃取镉反应式如下:



经过多次萃取条件实验,得到最佳萃取实验条件为:

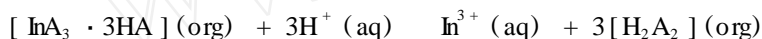
萃取级数:三级逆流; 有机相浓度:30% P204 + 70% 煤油;
萃取相比:O/A = 1.5; 酸度(料液):1 ~ 1.5N H_2SO_4 ;
平衡时间:3 ~ 5 min

以 30% 的 P204 煤油溶液分别萃取上述三次实验得到的第一段浸出液中的镉,三次实验的萃取情况见如表 3

从表 3 得出:用 30% 的 P204 为萃取剂,在最佳萃取条件下镉的萃取率高达 98.5% ~ 99%. 若使用 P507 为萃取剂,并在 P507 添加适量酸性磷类二聚体 D,不仅其萃取效果更好,而且还可以解决萃取剂 P204 存在的易乳化问题.

3.2.2 反萃

用浓盐酸和 0.1 mol/L 的磷酸三丁酯 (TBP) 对洗涤后的有机相进行反萃取,镉的一次反萃率在 90% 以上,三级反萃率高达 99.9%,而铁的反萃率低,进一步分离了镉和铁,所制备的反萃液中的 $InCl_3$ 纯度达到 95% 以上. 反应式如下:



经过多次反萃条件实验,得到最佳反萃实验条件为:

反萃级数:三级逆流;
反萃剂浓度:6N HCl;
萃取相比:O/A = 20.1;
平衡时间:15 min

以 6N HCl + 0.1 mol/L 的磷酸三丁酯 (TBP) 分别反萃上述三次实验得到的镉的萃取液,三次实验的反萃结果见如下表 4:

从表 4 得出:用 6N HCl 和 0.1 mol/L 的磷酸三丁酯 (TBP) 为反萃剂,在最佳反萃条件下镉的反萃率高达 99.5% 以上.

4 结论

实验研究结果表明,用两段酸浸从湿法炼锌产出含镉的锌渣中浸出镉,镉的浸出率可达 90%,这与原来镉的浸出率一直徘徊在 80% 有了很大的进步,并提出了酸浸的工艺流程和最佳浸出条件. 用 30% P204 为萃取剂和 6N HCl + 0.10 mol/L 的磷酸三丁酯 (TBP) 为反萃剂分别对酸浸液和有机相进行萃取和反萃,镉的萃取率和反萃率分别达 98.5% 和 99% 以上,并提出了最佳萃取和反萃条件. 全流程镉的直接回收率接近 90%,考虑到工业大型化生产的损失,全流程镉的直接回收率也可达 85% 以上,并且酸浸渣可作为生产铅精矿的原料,以取得更好的综合效益.

参考文献:

- [1] 雷存喜. 含镉浸出液中镉与锑、铁的分选和富集 [J]. 稀有金属, 1999, (2): 100.
- [2] A. H. 泽列克曼, 等. 稀有金属冶金学 [M]. 宋晨光, 等译. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [3] 侬键桃. 我国镉产业现状及发展 [J]. 稀有稀土金属, 2002, (4): 13.
- [4] 尹成先. 镉的用途及提镉方法 [J]. 有色金属, 2002, 7 (增刊): 186 - 189.

表 3 酸液中镉的萃取

| 实验号 | 萃取时间 /min | 有机相中 In 的浓度 / $g \cdot L^{-1}$ | 萃取率 /% |
|-----|-----------|--------------------------------|--------|
| 1 | 5 | 1.287 | 99 |
| 2 | 5 | 1.216 | 98.5 |
| 3 | 5 | 1.118 | 98.5 |

表 4 有机相中镉的反萃

| 实验号 | 萃取时间 /min | 反萃液中 In 的浓度 / $g \cdot L^{-1}$ | 反萃率 /% |
|-----|-----------|--------------------------------|--------|
| 1 | 15 | 25.71 | 99.9 |
| 2 | 15 | 24.25 | 99.7 |
| 3 | 15 | 22.25 | 99.5 |