

碱性焙烧再次沉矾法回收黄铁矾渣中的铟

王吉华, 高玉梅, 阮琼

(云南师范大学化学化工学院, 云南 昆明 650500)

摘要:从湿法炼锌的富铟铁矾渣中回收海绵铟。将黄铁矾渣碱性焙烧、稀酸浸出、再次沉矾、二次铁矾渣经焙烧、酸浸、还原可得海绵铟。主要考察了铁矾渣 650℃焙烧时的碱渣配比、焙烧时间, 焙烧渣浸出温度和再次沉矾时间等因素的影响。结果表明, 碳酸钠和黄铁矾渣的质量比为 0.36, 焙烧 90 min 后, 用 1 mol/L 稀硫酸在 85℃下浸取 150 min, 浸出液在 90℃下经 14 h 再次沉矾, 铟含量可提高 23 倍。二次铁矾渣 600℃焙烧后用 1.0 mol/L 稀盐酸浸出, 浸出液直接用铝板置换, 可得到 93% 以上的海绵铟, 铟的直收率 85%。

关键词:铁矾渣; 碱性焙烧; 再次沉矾; 浸出; 置换

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.02.007

中图分类号: TD989; TF813 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 02-0033-04

在湿法炼锌过程中, 闪锌矿经氧化焙烧、中性浸出、低酸浸出、高酸浸出。高酸浸出过程中, 绝大部分铟进入溶液, 高酸浸出液返回低酸浸出。在对低酸浸出液进行黄铁矾法除铁时, 浸出液中的铟以类质同象的形式与铁共结晶, 形成铟铁矾而富集于铁矾渣中^[1-2]。每生产一吨电解锌, 就会产生 0.3 ~ 0.5 t 铁矾渣, 矾渣中铟含量可达 0.05% ~ 0.2%, 是工业上提取铟的主要原料^[3-5]。赵宏等^[6]提出热酸浸出、萃取、置换的方法回收铁矾渣中的铟, 浸出液中三价铁含量高、若不将 Fe^{3+} 还原, 会严重影响萃取操作。覃宝桂^[7]提出氢氧化钠湿法分解、盐酸浸出、还原、TBP 萃取的工艺回收铁矾渣中铟的工艺, 该工艺中铁矾渣经氢氧化钠分解后产生部分氢氧化铁, 导致铟和铁的分离困难。张魁芳等^[8]提出焙烧水浸法回收铁矾渣中铟的方法, 焙烧过程中产生的 SO_3 会严重腐蚀设备、污染环境, 由于 In^{3+} 在 pH 值为 3.6 时就开始水解^[9], 用纯水为溶剂浸出铟的方法值得商榷。姚金环等^[4]提出用超声波辅助浸出铁矾渣中的铟, 该工艺液固比太大 (10:1)、硫酸耗量大、

设备条件苛刻, 难于实现工业化生产。在参考上述文献的基础上, 本实验提出碱性焙烧二次沉矾回收黄铁矾渣中铟的思路, 将含铟黄铁矾渣在适当温度下碱性焙烧, 稀酸浸出, 液固分离后的清液再次沉矾, 二次黄铁矾渣再次焙烧、稀酸浸出, 置换、可得海绵铟。

1 实验部分

1.1 主要材料、试剂和仪器

实验用的黄铁矾渣取自云南某湿法炼锌厂, 其主要成分见表 1。

表 1 黄铁矾渣主要成分 / %
Table 1 Main contents of iron vanadium slag

Zn	Fe	In	Pb	Cu
6.85	25.23	0.18	1.05	0.12

主要试剂: 乙二胺四乙酸二钠, 酒石酸, 抗坏血酸, 氢溴酸, 硝酸, 乙酸丁酯, 氯化亚锡, 重铬酸钾等, 均为分析纯。

主要仪器: GST1200 型马弗炉、85-2 型恒温磁力搅拌器、722N 型可见分光光度计、AA-7000 型原子吸收分光光度计、CP224C 电子天平、抽滤

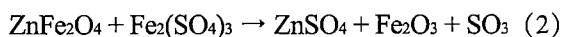
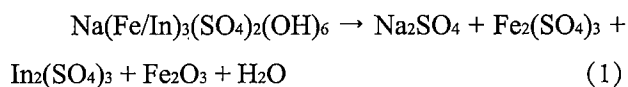
收稿日期: 2019-12-20

作者简介: 王吉华 (1963-), 男, 高级实验师, 主要从事无机盐工艺学和无机化学实验教学, 有色及稀贵金属湿法冶金、废弃资源再生利用研究等方面工作。

瓶、滴定管、移液管、容量瓶等玻璃仪器。

1.2 实验原理

铁矾渣中的 Fe、Zn 主要以 $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 、 ZnFe_2O_4 、 ZnSO_4 等物相存在, In 以类质同象的形式富集于铁矾渣中形成铟铁矾 $\text{NaFexIny}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 。将铁矾渣和碳酸钠混合物在一定温度下焙烧, 发生下列化学反应。



焙烧过程中产生的强腐蚀性气体 SO_3 和 Na_2CO_3 反应, 释放出无毒、无腐蚀性的气体 CO_2 。控制焙烧温度和时间, 使铁矾渣中的铁几乎完全转化为难溶的 Fe_2O_3 , 大部分铟以 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 的形式存在, 少量转化为 In_2O_3 。用稀酸浸出、再次沉矾, 铟含量可大幅提高。

1.3 实验步骤

张魁芳等^[8, 10]的实验证明, 铟铁矾渣在 650°C 焙烧一定时间后, 矾渣中的铁基本都转化为难溶的 Fe_2O_3 , 铟转化为 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 。将含铟铁矾渣和碳酸钠分别磨细至 -0.075 mm 并按适当比例混合均匀, 在 650°C 温度下焙烧一定时间、用 1.0 mol/L 稀硫酸浸出, 液固分离后的清液用碳酸钠中和至 pH 值 $1.5 \sim 2.0$ 再次沉矾, 二次铁矾渣再次焙烧、置盐酸浸出, 置换海绵铟。

2 结果与讨论

2.1 碳酸钠用量实验

黄铁矾渣中加入碳酸钠的目的是控制焙烧过程中 SO_3 的释放, 碳酸钠加少了, 会有 SO_3 从焙烧炉中释放出来, 碳酸钠加多了, 会增加后面溶解时酸的耗量。在 650°C 温度下焙烧 2 h , 考查碳酸钠和铁矾渣质量比 (后面简称碱渣比) 对焙烧过程的影响, 结果见表 2。

表 2 碳酸钠的较佳用量

Table 2 Optimal quantity of sodium carbonate						
碱渣比	0.300	0.315	0.330	0.345	0.360	0.375
是否有 SO_3 释放	少量	少量	微量	痕量	无	无

表 2 表明, 当碱渣比为 0.36 时, 在黄铁矾的焙烧过程中不会有 SO_3 产生。

2.2 焙烧时间对铟浸出率的影响

焙烧时间过短, 铁矾渣分解不完全, 铟的浸出率不高, 焙烧时间过长, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 会少量分解为难溶的 In_2O_3 , 同样会影响铟的浸出。在温度 650°C 、碱渣比 0.36 的条件下, 考查焙烧时间对铟浸出率的影响。分别取焙烧不同时间的铟铁矾渣用 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 溶液在液固比为 1:5、室温下搅拌浸出 60 min , 测定铟的浸出率, 结果见表 3。

表 3 焙烧时间对铟浸出率的影响

Table 3 Effect of roasting time on the leaching efficiency					
焙烧时间 /min	30	60	90	120	150
铟浸出率 /%	50.2	71.1	70.8	68.5	66.9

表 3 表明, 焙烧时间为 60 min 时, 铟的浸出率最高, 此时主要发生了反应 (1), 但此时铁的浸出率液较高, 不利于铟、铁的分离。随着焙烧时间的延长, 主要发生反应 (2)、(3), 铁的浸出率明显降低, 铟的浸出率也有所下降, 可能是随着时间的延长, 少量的 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 转化为难溶的 In_2O_3 。综合表中实验结果, 650°C 条件下的焙烧时间 90 min 为宜。

2.3 浸出

尽管焙烧渣中的铟主要以 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 的形式存在, 由于铟的水解, 用纯水为溶剂时铟几乎不被浸出。在酸性溶液中, 焙烧渣中的 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 全部被溶解, In_2O_3 也会被溶解, In_2O_3 的溶解受硫酸浓度、温度、时间等因素影响。但硫酸浓度过高, 二次沉矾时需要消耗大量的中和剂来调节溶液的 pH 值, 综合考虑各种因素, 本实验中硫酸浓度为 1.0 mol/L 。浸出过程中, 液固比太小, 搅拌不均匀, 浸出率低、液固分离困难; 液固比太大, 浸出率虽有提高, 但溶液中铟含量低、酸耗大, 成本增加, 且给后处理带来很多麻烦, 本实验中液固比定为 4。实验中主要考察温度、时间 2 个因素对铟浸出率的影响。

2.3.1 温度对铟浸出率的影响

分别取 650℃ 条件下焙烧 90 min 的铟铁矾渣各 50 g, 用 200 mL 浓度为 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 溶液在不同温度下搅拌浸出 60 min, 测定铟的浸出率, 结果见表 4。

表 4 温度对铟浸出率的影响

Table 4 Effect of temperature on the leaching efficiency

温度 /℃	25	40	55	70	85	95
In 浸出率 /%	69.8	72.2	76.8	79.1	82.6	83.0

随着浸出温度的升高, 铟的浸出率逐渐增加, 说明温度升高有利于 In_2O_3 的溶解。85℃ 后铟的浸出率增加不明显, 且温度过高, 浸出过程中产生大量水蒸气, 能耗增加, 故浸出温度 85℃ 为宜。

2.3.2 时间对铟浸出率的影响

分别取 650℃ 条件下焙烧 90 min 的铟铁矾渣各 50 g, 用 200 mL 浓度为 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 溶液, 在 85℃ 下搅拌浸出不同时间, 测定铟的浸出率, 结果见表 5。

表 5 搅拌时间对铟浸出率的影响

Table 5 Effect of stirring time on the leaching efficiency

时间 /min	60	90	120	150	180	210
In 浸出率 /%	82.5	86.8	90.5	91.9	92.1	92.3

随着浸出时间的延长, 铟的浸出率逐渐增加, 150 min 以后, 铟的浸出率增加不明显, 考虑到设备利用率及能耗等因素, 浸出时间 150 min 为宜。

2.4 再次沉矾

按 2.3 的操作条件, 将 650℃ 碱性焙烧 90 min 后的铁矾渣用 1.0 mol/L 硫酸溶解, 得到含 Fe^{3+} 3.12 g/L、含 In^{3+} 397.4 mg/L 的溶液, 该溶液中含有大量的硫酸钠, 不需再添加沉矾剂, 将其加热至 90℃ 进行再次沉矾实验, 沉矾过程中用碳酸钠调节酸度, 保证溶液 $\text{pH}=1.5 \sim 2.0$ 。考查沉矾时间对铟沉淀效果的影响, 结果见表 6。

表 6 时间对铟沉淀率的影响

Table 6 Effect of time on the indium precipitation

沉矾时间 /h	4	6	8	10	12	14	16
上清 In/(mg·L ⁻¹)	390.9	363.0	274.9	97.8	41.9	27.0	25.8
In 沉淀率 /%	1.62	8.65	30.81	75.4	89.46	93.2	93.5

再次沉矾过程中, 由于溶液中 Fe^{3+} 含量较低, 沉矾时间比相关文献^[1-2]报道的长很多。14 h 后,

铟的沉淀率可达 93%, 二次矾渣含铟 4.12%, 是原矾渣的 23 倍。沉矾后液用碳酸钠中和至中性, 沉淀回收铟和微量的铟, 溶液浓缩冷却后回收芒硝。

2.5 二次矾渣制备海绵铟

2.5.1 二次矾渣的焙烧

二次矾渣的主要成分为 $\text{NaFe}_x\text{In}_y(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, 不含 ZnFe_2O_4 , 600℃ 温度下碱性焙烧 90 min, 即可使其中的铁完全转化为难溶的 Fe_2O_3 , 此时 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 较稳定, 很少转化为 In_2O_3 。

2.5.2 二次矾渣的浸出

取焙烧后的二次矾渣 100 g, 300 mL 1.0 mol/L HCl , 于 60℃ 下搅拌 1.5 h, 铟的浸出率可达 99.0%。浸出液含 Fe^{3+} 3.3 g/L, 含 In^{3+} 13.7 g/L。液固分离后用 $\text{pH}=1$ 的盐酸溶液洗涤残渣, 洗液返回配制盐酸溶液, 残渣中铁含量达 60%, 可作铁精矿使用。

2.5.3 铟的置换

浸出液中铟含量较高, 铁含量较低, 可在搅拌条件下用铝板直接置换, 置换过程保持溶液 $\text{pH}=0.5 \sim 1.0$ 。间隔 2 h 取样分析, 实验结果见表 7。

表 7 铟的置换时间

Table 7 Replacement time of indium

置换时间 /h	2	4	6	8	10	12	14
溶液中 In ³⁺ /(mg·L ⁻¹)	5471.8	2216.7	1191.9	487.7	149.3	71.2	65.8
In 置换率 /%	60.06	83.82	91.30	96.44	98.91	99.48	99.52

实验结果表明, 开始时, 铟的置换速度很快, 随着溶液中 In^{3+} 浓度降低, 置换速度逐渐降低。12 h 后 99.5% 的铟被置换出来, 再延长置换时间, 铟的置换率不再提高, 可能还会增加海绵铟中铁的含量。经分析, 海绵铟含 In 93.2%, 其中混有少量铁, 在碱熔铸锭时, 可将铁很好的分离。

3 结 论

(1) 湿法炼锌过程中产生的铁矾渣, 进行碱性焙烧可避免 SO_3 的产生, 减少设备腐蚀和环境污染。

(2) 碱性焙烧渣用稀硫酸浸出, 浸出液经再次沉矾, 铟含量可提高 23 倍, 二次矾渣 600℃ 焙

烧后稀盐酸浸出, 浸出液直接用铝板还原, 可得到 93% 以上的海绵铟, 铟的直收率可达 85%。

(3) 本工艺与其他工艺相比, 具有流程短、铟回收率高的优点。

参考文献:

- [1] 熊泽威, 刘家辉, 李义兵, 等. 铟在黄钠铁矾除铁过程中的沉淀行为 [J]. 湿法冶金, 2018, 37(5): 416-419.
- XIONG Z W, LIU J H, LI Y B, et al. Study on the precipitation behavior of indium in the process of iron removal by sodium ferrite [J]. Journal of Hydrometallurgy, 2018, 37(5): 416-419.
- [2] 马菲菲. 湿法炼锌浸出沉矾沉铁工艺探讨 [J]. 中国有色金属, 2017 (2): 19-22.
- MA F F. Study on the process of leaching alum from zinc in hydrometallurgy [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017 (2): 19-22.
- [3] 袁铁锤, 高亮, 宁顺明, 等. 黄钾铁矾法处理含铟高铁锌精矿 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2008 (1): 11-14.
- YUAN T C, GAO L, NING S M, et al. Treatment of indium high-iron zinc concentrate by jarosite process [J]. Nonferrous Metals (Smelting Section), 2008 (1): 11-14.
- [4] 姚金环, 丘雪萍, 陈钦, 等. 超声波辅助浸出铁矾渣中铟、锌实验研究 [J]. 湿法冶金, 2017, 36(4): 262-266.
- YAO J H, QIU X P, CHEN Q, et al. Ultrasonic-assisted leaching of indium and zinc from erosite slag [J]. Hydrometallurgy, 2017, 36(4): 262-266.
- [5] 秦树辰, 王海北, 苏立峰. 有色冶炼中铁矾渣的资源化利用 [J]. 矿冶, 2018, 27(4): 110-113.
- QIN S C, WANG H B, SU L F. Mineral and Metallurgy, 2018, 27 (4): 110-113.
- [6] 赵宏, 洪艳霞. 回收铁矾渣中铟的实验研究 [J]. 甘肃冶金, 2014, 36(5): 30-31, 34.
- ZHAO H, HONG Y X. Experimental study on the recovery of indium from osmate slag [J]. Gansu Metallurgy, 2014, 36(5): 30-31, 34.
- [7] 覃宝柱. 铁矾渣提铟及铁资源利用新工艺 [D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- QIN B Z. New technology of indium extraction from erosite residue and utilization of iron resources [D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [8] 张魁芳, 刘志强, 戴子林, 等. 含铟铁矾渣焙烧水浸法回收铟和钢 [J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(5): 1045-1050.
- ZHANG K F, LIU Z Q, DAI Z L, et al. Recovery of zinc and indium by roasting and water leaching of indium containing erosite slag [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(5): 1045-1050.
- [9] 王吉华, 阮琼. 沉淀分离法回收真空炼锌渣中铟的研究 [J]. 云南冶金, 2016, 45(1): 34-37.
- WANG J H, RUAN Q. Study on the recovery of indium from vacuum smelting zinc slag by precipitation separation [J]. Yunnan Metallurgy, 2016, 45(1): 34-37.
- [10] 薛佩毅, 巨少华, 张亦飞, 等. 焙烧-浸出黄钾铁矾渣中多种有价金属 [J]. 过程工程学报, 2011, 11(1): 56-60.
- XUE P Y, JU S H, ZHANG Y F, et al. Leaching of jarosite residue by roasting and leaching [J]. Journal of Process Engineering, 2011, 11(1): 56-60.

Recovery of Indium from Iron-Vanadium Slag by Alkaline Roasting and Secondary Alum Process

Wang Jihua, Gao Yumei, Ruan Qiong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Yunnan, Kunming, China)

Abstract: Sponge indium was recovered from indium rich iron vanadium slag which is the slag from zinc hydrometallurgy. The methods include alkaline roasting, leaching, precipitation of jarosite again, twice jarositic slag roasting, acid leaching followed by the reduction. The influence of ratio of soda residue, roasting time, leaching temperature and precipitation time of jarosite again were discussed when iron vanadium slag was roasted at 650 °C. Results show that indium was achieved through optimized conditions which are ration of sodium carbonate and vanadium slag 0.36, 90 minutes roasting time, 150 min leaching time at 85 °C using 1 mol/L dilue sulphuric aid and precipitation of jarosite 14 h leaching time at 90 °C. The content of indium was improved 23 times than before. The second vanadium slag was roasted at 600 °C followed by being leached out in 1.0 mol/L hydrochloric acid, then the solution was replaced by aluminum board. The final product of sponge indium was 93% and the direct recovery yield was 85%.

Keywords: Iron vanadium slag; Alkaline roasting; precipitation of jarosite again; Leach; Replacement