

从硬锌渣中提取铟的工艺研究^{*}

梁艳辉^{1,2}, 魏昶¹, 蒋鹏飞¹, 李旻廷¹, 李存兄¹, 王国栋²

(1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明, 650093; 2. 呼伦贝尔驰宏矿业有限责任公司, 内蒙古 呼伦贝尔, 021008)

摘要: 从有效利用资源、缩短工艺流程、改善操作条件和减少环境污染的角度出发, 对某炼锌厂产出的硬锌渣进行提取铟、铜等有色金属的技术和工艺条件的探索性试验研究。采用两段常压氧化酸浸的方法, 将铟在 I 段浸出、铜在 II 段浸出。铟的浸出率达到 95%, 铜的浸出率可达到 91.56%。

关键词: 硬锌渣; 铟; 常压酸性浸出; 浸出率

中图分类号: TF843.1; TF111.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2009)05-0054-05

Study on Technology of Extracting Zinc and Indium from the Hard-zinc Slag

LIANG Yan-hui, WEI Chang, JIANG Peng-fei, et al.

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China)

Abstract: From the view of making good use of resources, shortening the process, improving operating conditions and reducing pollution, the technology and process conditions of extracting zinc and indium from the hard-zinc slag were studied. With the method of two steps oxidation acid leaching at atmospheric pressure, zinc was leached in the first step and indium in the second step. The leaching rate of zinc and indium reached 95% and 91.56% respectively.

Key words: hard-zinc slag; zinc and indium; acid leaching at atmospheric pressure; leaching rate

铟是稀有金属中的“次贵金属”, 也是一种战略性能金属。铟具有十分独特的物理和化学性能, 如熔点低、沸点高及传导性好等。因此铟被广泛应用于电子计算机、能源、电子、光电、国防军事、航空航天、核工业和现代信息产业等高科技领域, 在国民经济中的作用日趋重要, 并且成为现代电子工业中最重要的支撑材料之一^[1-2]。

硬锌渣是粗锌精馏过程中产出的、大量以铟为主体的多元合金及化合物, 其产出量约为粗锌处理量的 4%^[3]。硬锌渣中含铟量达 1 500 ~ 2 000 g/t, 含镉量为 2 500 ~ 2 700 g/t, 是一种能够回收铟、镉等的有价值原料。为了提取硬锌渣中的铟, 前人曾

研究过隔焰炉—电炉、真空炉和熔析—电解法等火法工艺, 以及用盐酸作为浸出剂的湿法工艺^[4-7]。

论文研究了湿法浸出从硬锌渣中提取铟、镉, 考察了浸出温度、时间、酸度、添加剂等条件对铟浸出率的影响, 得到了从硬锌渣中浸取铟、镉的最佳工艺条件, 从而使硬锌渣中的有色金属得到有效利用。

1 试验部分

1.1 原料

试验原料为辽宁葫芦岛炼锌厂提供的硬锌渣, 将原料缩分、取样进行试验研究。根据化验分析得

* 收稿日期: 2009-02-25; 修回日期: 2009-09-16

作者简介: 梁艳辉 (1982-), 女, 内蒙古赤峰市人, 硕士, 研究方向: 湿法冶金。E-mail: liangyanhui198215@163.com。

知原样铜品位为 0.1757%, 锌的品位为 22.85%, 其主要成分如表 1 所示。

表 1 硬锌渣化学成分分析(%)

Tab.1 Chemical composition analysis of hard-zinc slag(%)

元素	Zn	In	Fe	As	Ge	Pb	Al	Cu
含量	22.85	0.1757	35.26	2.19	0.2626	15.68	22.03	1.55

注:分析结果由云锡检测中心提供。

通过对硬锌渣的 XRD 分析可知:原料中以晶体形式存在的元素有 Pb 立方晶体、ZnO 的六边型晶体、Pb₂O 立方晶体、铜铝铁合金等。

1.2 原料的扫描电镜检测

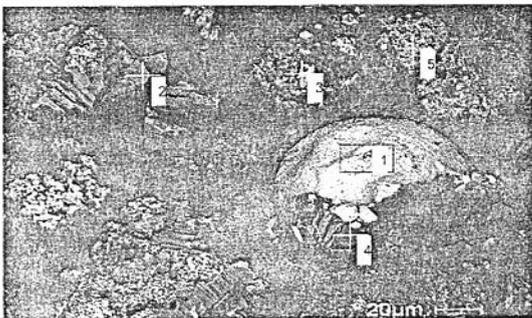


图 1 硬锌渣扫描电镜检测分析

Fig.1 Analysis of hard-zinc slag by scanning electron microscopy

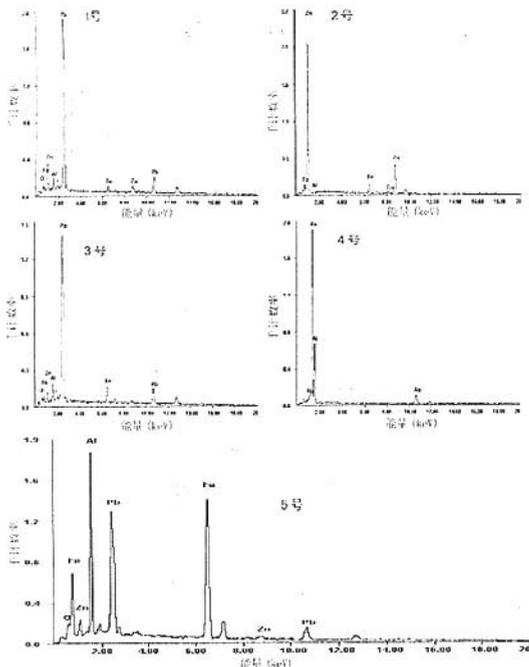


图 2 硬锌渣扫描电镜的能谱分析

Fig.2 Energy spectrum analysis of hard-zinc slag with scanning electron microscopy

从图 1 硬锌渣的扫描电镜分析及图 2 的能谱分析可知:图中 1 号的亮白色球形镶嵌黑色溶洞的矿物其中白色球状的是 Pb, 黑色溶洞是 AlFe 合金以及 Zn; 2 号的光滑灰色片状矿物其中灰色片状是 Zn, 暗灰色的是 AlFe 合金以及 AlCu 合金; 3 号的灰白色的矿物其中白色的是 Pb, 灰色的是 Zn, 暗灰色的是 AlFe 合金; 4 号灰色块状矿物是 As 以及 AlAs; 5 号的灰白色矿物是 Pb 的氧化物、AlFe、ZnO 等。

1.3 试剂

浸出剂为 98% 的浓硫酸; 氧化剂为 99.5% 的 KMnO₄; 添加剂为 97% 的 NaClO₃、1 mol/L 的 NaOH 溶液。

1.4 试验方法

取硬锌渣在研钵中人工磨细, 然后称取 100 g, 调浆后加入到五口圆底烧瓶中, 然后加入一定量的预定浓度的浸出剂(硫酸溶液), 调成矿浆。进行水浴加热升温, 在预设温度下按预定保温时间恒温。试验反应 60 min 后加入氧化剂 KMnO₄, 反应 10 min 后加入 NaOH 调节溶液终点 pH = 5, 调节完 pH 值后再反应 20 min 后 I 段浸出结束, 取出浸出浆, 进行固液分离。取渣化验, 剩余的渣加入一定量的预定浓度的浸出剂(硫酸溶液), 进行水浴加热升温, 在预设温度下按预定保温时间恒温, 然后加入添加剂 NaClO₃, 每隔 1 h 加入一定量的添加剂 NaClO₃, 进行 II 段浸出。浸出结束后, 液固分离, 浸出渣进行洗涤干燥, 取渣样进行化学分析。

2 结果及讨论

2.1 I 段浸出酸度条件试验

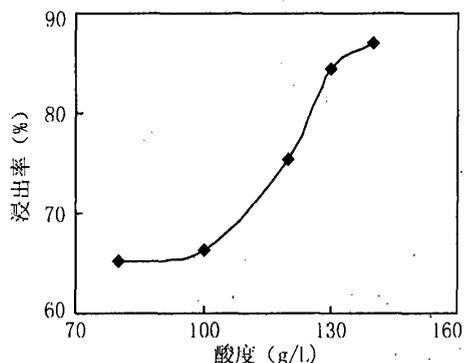


图 3 硫酸用量对锌浸出率的影响

Fig.3 Effect of acid concentration on leaching rate of zinc

I段浸出条件:粒度 0.25 mm;温度 80℃;液固比4;时间 90 min;氧化剂 KMnO_4 15 g/L;终点 pH = 5。以酸度为变量做 5 个点,分别为 80、100、120、130、140g/L,试验结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出: I 段浸出时酸度对 Zn 的浸出率影响很大,随着酸度提高锌的浸出率明显提高,但是酸度在 130 ~ 140 g/L 时,Zn 的浸出率提高出现缓慢,考虑到后续处理及经济因素,因此在以后的 II 段浸出试验中 I 段浸出酸度采用 130 g/L。

2.2 粒度条件试验

I 段浸出条件:温度 80℃;液固比 4;时间 90 min;氧化剂 KMnO_4 15 g/L;终点 pH = 5;酸度 130 g/L。按照此条件做 4 个平行试验,浸出渣取样后剩余渣做 II 段试验。

II 段浸出条件:温度 80℃;液固比 6;时间 3 h;酸度 300 g/L;添加剂 NaClO_3 16 g/L。以粒度为变量做 4 个点,分别为 60 目、100 目、150 目、200 目。试验结果见图 4。

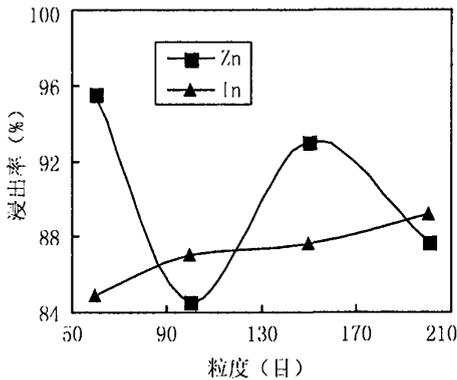


图 4 粒度用量对浸出率的影响
Fig.4 Effect of granularity on leaching rate

从图 4 可以看出: 铜的浸出率随粒度减小逐渐升高,但是趋势不太明显,由于锌在 I 段大部分被浸出,其浸出率随着粒度的减小变化规律不强。由于原料中含有大量合金,人工磨矿很难磨细,从试验结果看粒度对铜、锌浸出率影响不大。因此,在试验过程中原料的粒度选择 0.25 mm(60 目)较合理。

2.3 II 段浸出温度条件试验

I 段浸出如上述粒度条件试验一样做 4 个平行试验,浸出渣取样后剩余渣做 II 段浸出试验。

II 段浸出条件:液固比 6;时间 3 h;酸度 300 g/L;添加剂 NaClO_3 16 g/L。以温度为变量做 4 个点

分别为 25℃、45℃、70℃、90℃。试验结果见图 5。

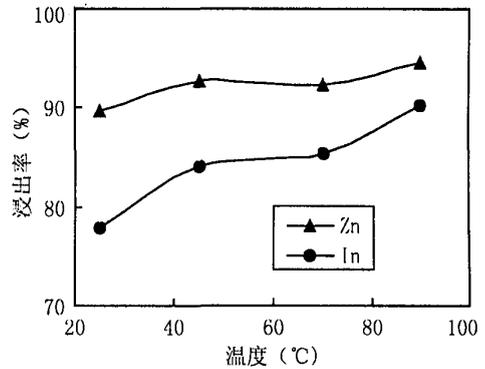


图 5 温度对浸出率的影响
Fig.5 Effect of temperature on leaching rate

从图 5 中可以看出: 温度对铜、镍浸出率影响不太大,整体趋势是上升的,考虑到铜的浸出效果,本试验温度选择 90℃。

2.4 II 段浸出添加剂用量条件试验

I 段浸出如上述粒度条件试验一样,做 6 个平行试验,浸出渣取样后剩余渣做 II 段浸出试验。

II 段浸出条件:液固比 6;时间 3 h;酸度 300 g/L;温度 90℃。添加剂 NaClO_3 浓度分别为 0、10、13、16、20、26 g/L。试验结果如图 6 所示。

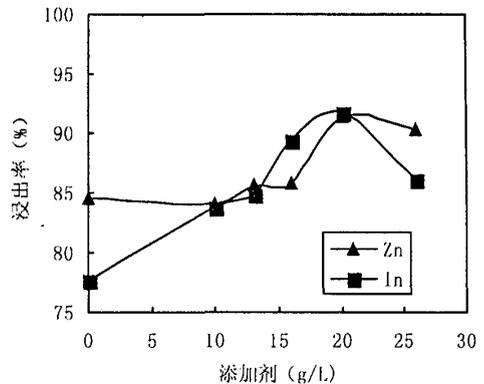


图 6 添加剂浓度对浸出率的影响
Fig.6 Effect of additive on leaching rate

从图 6 中可以看出: 在不加添加剂高酸条件下,铜的浸出率 77.58%,随着添加剂投入的增加,铜的浸出率明显提高,原因是添加剂的加入起到破坏矿物结构的作用。加入添加剂在 13 ~ 20 g/L 变化时,铜、锌的浸出率不断提高,且在添加剂为 26 g/L 时

钢、锌的浸出率下降。因此试验过程中选择添加剂加入量为 20 g/L 比较合适。

2.5 II 段浸出液固比条件试验

I 段浸出如上述粒度条件试验一样做 5 个平行试验,浸出渣取样后剩余渣做 II 段浸出试验。

II 段浸出条件:温度 90℃;时间 3 h;酸度 300 g/L;添加剂 NaClO₃ 20 g/L。以液固比为变量做 5 个点,分别为 4、5、6、7、8。试验结果如图 7 所示。

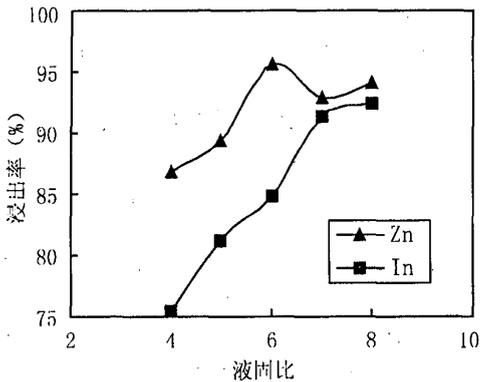


图7 液固比对浸出率的影响
Fig.7 Effect of liquid to solid on leaching rate

从图7中可以看出:随着液固比增大,钢、锌的浸出率明显提高,在液固比为 4~6 之间变化时钢的浸出率提高较快,液固比继续增大对锌的浸出率影响不明显,钢的浸出率有下降趋势,考虑到随着液固比的增大耗酸量也随着增加并且后续处理的液体体积也增加,因此宜选择液固比为 6。

2.6 II 段浸出时间条件试验

I 段浸出条件如上述粒度条件试验一样做 5 个平行试验,浸出渣取样后剩余做 II 段浸出试验。

II 段浸出条件:温度 90℃;液固比 6;添加剂 NaClO₃ 20 g/L;酸度 300 g/L。浸出时间分别为 2 h、3 h、4 h、5 h、6 h。试验结果如图 8 所示。

从图8中可以看出:浸出时间对钢、锌的浸出率没有太大的影响,在 2~4 h 时间段内随着时间的增加钢、锌的浸出率有所提高,但当浸出时间延长到 5~6 h 时,锌浸出率有所降低,可能原因是:随着时间的延长,溶液酸度降低,溶液 pH 值升高,浸出的锌出现水解沉淀。因此建议后续试验选择浸出时间为 4 h。

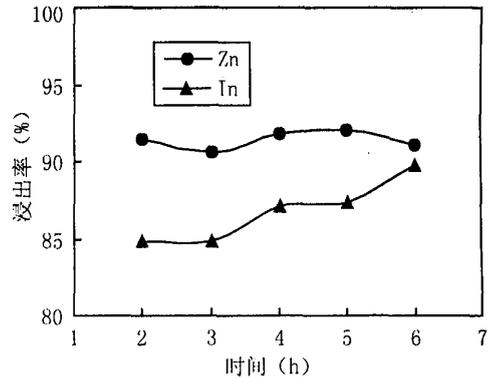


图8 浸出时间对浸出率的影响
Fig.8 Effect of time on leaching rate of indium and zinc

2.7 综合条件试验

通过以上条件试验得出以下最佳的 II 段浸出条件:温度 90℃;液固比 6;时间 4 h;酸度 300 g/L;添加剂 NaClO₃ 20 g/L。

按照条件试验得出的最佳的浸出条件进行综合条件试验,试验结果表明:锌、钢的浸出效果重现性较好,锌浸出率可达到 95% 以上,钢的浸出率可以达到 91.56% 以上。

3 综合条件终渣扫描电镜检测分析

从图9终渣扫描电镜分析及图10能谱分析可以清楚地看出:浸出渣中含有的黑色块状物质是 Si,黑色粉状矿物是 Al,白色晶体状和粉状矿物是赋存状态不同的 Pb。对比浸出之前的扫描电镜分析,大部分有价金属元素都被浸出,因此本试验方案是可行的。

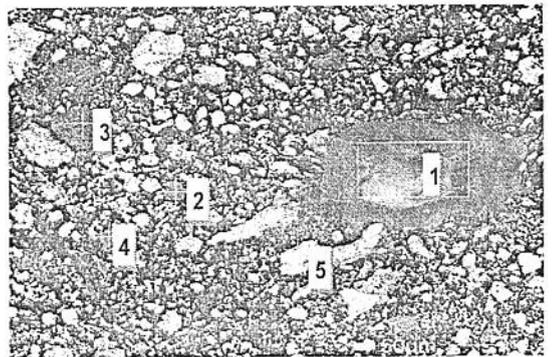


图9 终渣扫描电镜检测分析
Fig.9 Analysis of slag by scanning electron microscopy

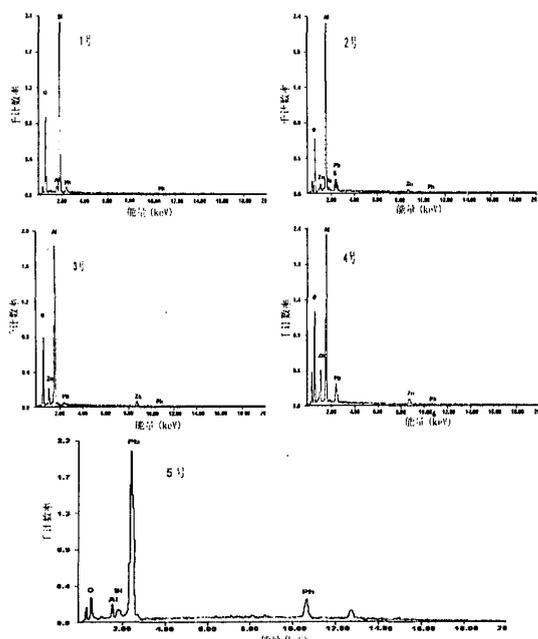


图 10 终渣扫描电镜的能谱分析

Fig. 10 Energy spectrum analysis of slag with scanning electron microscopy

4 结论

(1) 本矿样 I 段浸出适宜条件: 温度 80℃; 液固比 4; 浸出时间 90 min; 氧化剂 KMnO_4 15 g/L; 酸度 130 g/L; 终点 pH 值为 5; 粒度 -60 目。在此条件下锌的浸出率可达到 95%。

(2) II 段浸出适宜条件: 温度 90℃; 液固比 6; 浸出时间 4 h; 添加剂 NaClO_3 20 g/L; 酸度 300 g/L; 粒度 -60 目。在此条件下钢的浸出率可达到 91.56%。

(3) 在常压条件下直接酸浸从硬锌渣中提取锌、钢的技术具有工艺流程短、操作简单、无焙烧工序、环境污染小、锌和钢的浸出率高等优点, 是一种比较有发展前景的技术。

参考文献:

- [1] 王树楷. 钢冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006. 3 - 5.
- [2] 王顺昌, 齐守智. 钢的资源、应用和市场 [J]. 世界有色金属, 2000, (1): 22 - 24.
- [3] 胡新. 从硬锌回收锗、钢工艺浅析 [J]. 有色冶金 (冶炼部分), 1997, (5): 23 - 25.
- [4] 杨斌, 刘永成, 吴昆华, 等. 真空蒸馏处理锌合金的研究 [J]. 云南冶金, 1998, 27(4): 31 - 41.
- [5] 杨斌, 戴永年, 罗文州, 等. 真空蒸馏硬锌综合回收有价金属 [J]. 昆明理工大学学报, 1998, 23(3): 1 - 4.
- [6] 争顺德. 硬锌处理新工艺研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 1996, (5): 14 - 29.
- [7] 姚金环. 不同活化强化下硬锌渣在盐酸体系中浸钢的动力学 [D]. 南宁: 广西大学, 2006.

《化工矿物与加工》2010 年征订启事

《化工矿物与加工》系国家科委批准国内外公开发行的国家级刊物, 为全国中文核心期刊和中国期刊网全文收录期刊, 且被美国 CA 化学文摘收录。国内统一刊号: CN32 - 1492/TQ; 国际标准刊号: ISSN1008 - 7524。

主要报道我国化工原料矿产和与化工生产相关的其它非金属矿产等的开发利用、选矿深加工、采矿以及设备研制、市场等方面的科技成果、生产经验、综合评述等。内设综述、试验研究、技术经验、综合信息等栏目。

本刊发行覆盖面广, 主要读者对象为化工矿、非金属矿及相关化工产业、肥料、粉体加工等生产企业、科研设计院所、设备生产厂家、管理部门、大专院校的科研人员、工程技

术人员及管理人员等。

本刊为月刊, 大 16 开本, 每期定价 6 元, 全年定价 72 元。国内邮发代号 28 - 5, 订户可通过当地邮局订阅, 也可直接向本刊编辑部订阅。

本刊同时经营广告业务, 欢迎刊登广告。

刊址: 江苏省连云港市朝阳西路 51 号, 邮编: 222004; 开户行: 江苏省连云港市交通银行朝阳路分理处; 户名: 中蓝连海设计研究院; 帐号: 327006002010149000121; 联系人: 杜悦周; 电话: 0518 - 85520227; 传真: 0518 - 85525621; E-mail: hgkw@163.net。