

含铟硫酸浸出液中铟的富集

俞小花¹, 谢刚¹, 李永刚², 刘春侠¹, 刘康¹

(1. 昆明理工大学 材料与冶金学院, 昆明 650093; 2. 云南冶金集团总公司 技术中心, 昆明 650031)

摘要: 提出从含铟硫酸溶液中富集铟的试验方案: 焙砂预中和—硫化锌精矿还原—石灰石中和沉铟。在一定的实验条件下确定各个工序的最佳条件: 焙砂用量为理论量的1.3倍, 预中和后溶液的酸度大约降至6 g/L; 硫化锌精矿的用量为理论量的2.2~2.3倍, 还原后溶液中 Fe^{3+} 的浓度大约降至0.5 g/L; 石灰石的用量为理论量的2.0倍, 沉铟后溶液中 In^{3+} 的浓度降至1 mg/L以下。在此最佳条件下, 可使沉铟渣中铟的品位达到0.1%以上。

关键词: 铟; 预中和; 还原; 中和沉铟

中图分类号: TF 843.1 文献标识码: A

Enriching indium from sulfuric acid leaching solution bearing high content of indium

YU Xiao-hua¹, XIE Gang¹, LI Yong-gang², LIU Chun-xia¹, LIU Kang¹

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Technology Center of Yunnan Metallurgy Group Co., Kunming 650031, China)

Abstract: The process of calcine preneutralization-zinc concentrate reduction-limestone neutralization for indium precipitation from pressure leaching of zinc concentrate with different indium contents was investigated. Under a certain experimental condition, the optimal condition in every procedure was put forward. The dosage of calcine is 1.3 times of theoretic value, and the concentration of solution is about 6 g/L; the dosage of zinc sulfide mineral concentrate is 2.2–2.3 times of theoretic value, and Fe^{3+} concentration of solution after reduction is about 0.5 g/L; the dosage of limestone is double of theoretic value, and In^{3+} concentration of solution after reduction is 1 mg/L. Under this optimal condition, the content of indium sediment from precipitating is more than 0.1%.

Key words: indium; preneutralization; reduction; neutralization for precipitating indium

铟具有低熔点、高沸点及传导性好的特性, 因此铟的应用非常广泛。铟的传统应用领域是用于生产半导体、低熔点合金、焊剂、镶牙合金、电子仪表及电器接点的涂层、红外线检测器、核反应堆控制棒、飞机挡风玻璃涂层等^[1-2]。铟的需求量在逐年增加, 至2005年初, 铟现货价格超过了每千克1 000美元。

地壳上铟几乎没有单独的铟矿床, 主要伴生于硫

化矿中, 特别是闪锌矿内, 含铟原料的世界储量约为2 985 t(按金属量计算), 我国铟的储量居世界第一。目前生产的大多数铟是从铜、铅、锌等矿石冶炼过程中回收的副产品^[3-12], 产量也很少。因此, 从有色金属矿中直接富集和回收铟意义很大^[13]。

曹应科^[5]研究了用逆流氧化酸浸法和硫酸化焙烧水浸出法从铜冶炼过程中产出的含砷烟灰提取铟的工

艺流程及其技术条件。杨仲平等^[6]采用 P204 直接萃取的方法对锌精矿氧压酸浸液中铟的提取进行了研究；刘朗明^[9-10]研究了从铅浮渣反射炉烟尘中提取铟的工艺，提出了两段酸浸-萃取的工艺。另外，文献[3-12]中介绍了从冶炼副产品中采用浸出-萃取的方法提取铟的工艺。本文作者通过对高铁硫化锌精矿经过加压酸浸后产生的硫酸浸出液进行铟富集，使锌和铟分离，从而减轻后续的铟萃取工艺中的处理量，增大生产能力。

1 实验

1.1 材料及试剂的性质

某厂含铟矿物经过酸浸后，矿物中的锌、铁、铟等金属大部分富集于硫酸浸出液中，其浸出液的主要成分如表 1 所列。

表 1 含铟溶液的主要成分

Table 1 Primary composition of solution bearing high content of indium (g/L)

In	Zn	Fe	Fe ²⁺	H ₂ SO ₄	Cu	Pb	As	Cd
0.038	95.32	12.45	5.69	43.05	0.41	0.69	0.47	0.29

该溶液体系的主体金属是锌、铟、铁，其中铟具有很高的回收价值。由表 1 可见，试样的酸度较高，Fe³⁺的含量也较高，为了提高铟的回收率，本实验中采用“预中和—还原—沉铟”方案。

锌焙砂(Zn 53.89%，Fe 2.72%，SiO₂ 1.94%)，粒度小于 74 μm 的占 97%以上；硫化锌精矿(Zn37.80%，Fe15.28%)，粒度小于 53 μm 的占 97.5%以上；石灰石粉(CaO 43.92%，MgO 1.91%，Fe 1.45%，SiO₂ 1.71%，SiO₂ 12.65%)，粒度小于 53 μm 的占 97.5%以上。

1.2 流程及原理

实验中所采用的原则工艺流程如图 1 所示。

1.2.1 预中和过程

由于试样原液的酸度过高，若直接中和沉铟，中和剂的用量过大，会造成铟渣品位降低，因此在中和沉铟之前先进行预中和。预中和过程是利用锌焙砂中锌、铁等金属的氧化物与浸出液中硫酸反应的原理，将浸出液的酸度降低到一定程度，有利于降低沉铟过程的渣量^[14]。其化学反应方程式为：

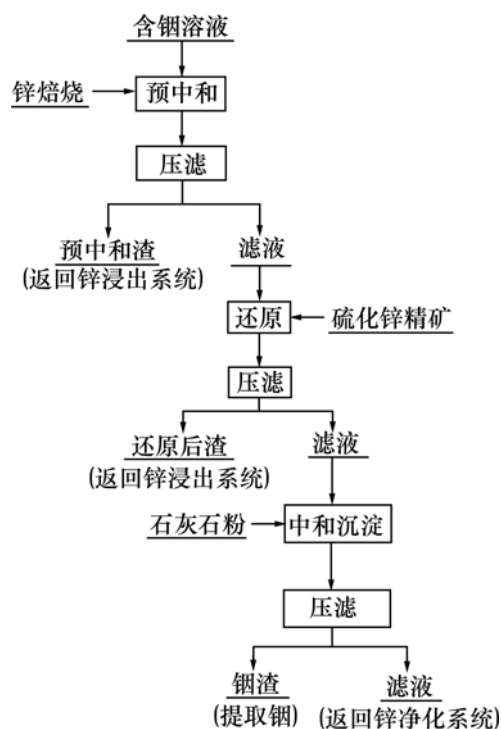
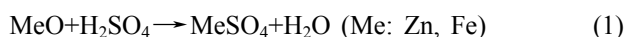


图 1 原则工艺流程

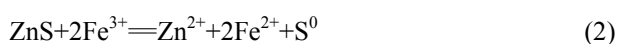
Fig.1 Principle flowsheet



通过计算得出，ZnO 和 FeO 与硫酸在 75 °C 时发生反应的 ΔG^\ominus 分别为 -60.102 kJ/mol 和 -58.535 4 kJ/mol，反应平衡常数分别为 1.048×10^9 和 6.016×10^8 ，由此可见反应(1)能自发进行。

1.2.2 还原过程

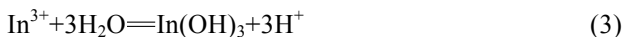
本研究的目的是使溶液中的铟与锌、铁分离，将铟富集，而溶液中 Fe³⁺的存在对水解沉铟或提铟都是很不利的，文献[15]中提到 In³⁺在由 Fe³⁺生成的沉淀与液相的分配数为 12.7~10.5^[15]，由此可见，In³⁺与 Fe³⁺的分离很困难，而 Fe²⁺对此过程影响不大，所以在沉铟之前，先将 Fe³⁺还原为 Fe²⁺。此过程是利用硫化锌精矿中硫化锌的还原性，对预中和后溶液中 Fe³⁺进行还原，将溶液中 Fe³⁺浓度降到 1 g/L 以下^[15]。其化学反应式为：



通过计算得出，反应(2)在 75 °C 和 100 °C 时的 ΔG^\ominus 分别为 -106.852 kJ/mol 和 -112.136 kJ/mol，由此可见反应(2)能自发进行。硫化锌精矿是一种惰性较大的还原剂，为加快反应速度，本实验反应温度为 90 °C。

1.2.3 沉铟过程

硫酸溶液体系中 In^{3+} 沉淀时的 pH 值约为 2.9~3.5^[1], 因此, 选用一定的中和剂中和溶液, 使 pH 至 4.0 左右, 可达到沉钢的目的。其化学反应方程式为



2 结果与讨论

2.1 预中和过程

取一定量试样原液, 在 75~80 °C 的条件下, 在烧杯中用电动搅拌机搅拌, 加入不同量的焙砂, 反应 45~50 min 后过滤, 滤渣送往锌浸出系统, 分析滤液中的硫酸浓度。考察在同样条件下, 加入不同量的焙砂, 对预中和过程终酸的影响。

预中和过程中焙砂用量对预中和后溶液硫酸浓度的影响如图 2 所示, 由图 2 可以看出, 若使预中和后溶液的酸度降至 5~10 g/L, 所需焙砂的用量约为理论量的 1.3 倍。在此过程中, 终酸浓度不能中和过低, 过低不利于还原过程, 并有少量的钢损失于预中和渣中。终酸浓度也不能过高, 否则, 沉钢工序中的中和剂用量过多, 会降低渣中钢的品位。

2.2 还原过程

选用上述预中和后的溶液, 在温度为 90 °C 的条件下, 加入不同量的硫化锌精矿搅拌 90 min 后, 过滤得滤液, 分析滤液中 Fe^{3+} 的浓度, 滤渣送往加压浸出系统。考察在同样条件下, 加入不同量硫化锌精矿对溶液中 Fe^{3+} 含量的影响。

硫化锌精矿用量与还原前溶液硫酸浓度对 Fe^{3+} 还原率的影响见表 2。由表 2 可以看出, 若使还原后溶液中 $[\text{Fe}^{3+}] < 1 \text{ g/L}$, 所需硫化锌精矿的用量约为理论量

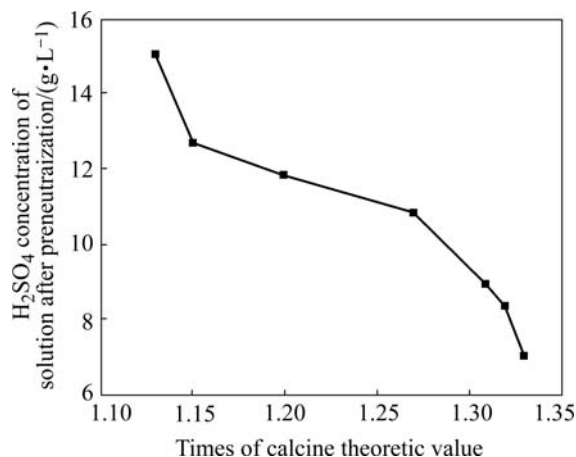


图 2 焙砂用量对预中和后溶液酸度的影响(焙砂理论用量按焙砂中锌的含量和预中和后酸度 10 g/L 计算)

Fig.2 Effect of dosage of calcine on acidity of solution after preneutralization

的 2.2~2.3 倍, 铁的还原率达到 94%。当还原原液中 H_2SO_4 的浓度过低时, 还原效果不理想, 其还原率为 25%~40%, 若采用高倍数的硫化锌精矿, 其还原率也不高, 仅为 88%。因此预中和后溶液的酸度不能过低, 保持在 5~10 g/L, 才能获得较高的铁还原率。

2.3 沉钢实验

选用上述还原后溶液, 当温度为 70 °C 时, 在烧杯中用电动搅拌机搅拌, 缓慢加入石灰石粉, 使溶液的 pH 值达到 4.0 左右。过滤后分析滤液中 In^{3+} 的浓度, 然后送往锌冶炼净化系统, 滤渣即为富含钢的中和沉钢渣。考察在同样的温度下, 石灰石粉的最佳用量及溶液的始酸浓度对钢渣中钢品位的影响。

石灰石用量与沉钢前溶液对沉钢率和渣中钢品位的影响结果如表 3 所列。结果表明: 用石灰石粉中和

表 2 硫化锌精矿用量对 Fe^{3+} 浓度的影响

Table 2 Effect of dosage of zinc sulfides concentrates on concentration of Fe^{3+}

Number	Concentration of solution before reduction/(g·L ⁻¹)		Times of theoretic value	Fe^{3+} concentration of solution after reduction/(g·L ⁻¹)	Percent of reduction/%
	H_2SO_4	Fe^{3+}			
H-1	1.89	2.33	2.30	1.92	39.96
H-2	1.89	1.65	2.35	1.56	23.41
H-3	1.89	5.55	2.50	0.83	88.43
H-4	6.15	6.37	2.60	0.14	98.17
H-5	9.22	6.99	2.23	0.55	93.21
H-6	11.82	6.85	2.30	0.47	94.03
H-7	11.82	6.85	3.00	0.95	82.12

注: 硫化锌精矿的理论用量按精矿中锌的含量和还原前溶液中 $[\text{Fe}^{3+}]$ 计算

表3 沉铟实验结果

Table 3 Experimental results of precipitating indium

Number	H ₂ SO ₄ concentration of solution before precipitating indium/(g·L ⁻¹)	Limestone dosage times of theoretic value	Concentration of solution after reduction In ³⁺ /(mg·L ⁻¹)	Content of indium in sediment/(g·t ⁻¹)	Rate of precipitating indium/%
C—1	5.20	2.1	0.83	1 087.15	97.63
C—2	4.26	2.0	0.75	1 048.68	97.92
C—3	6.15	1.9	0.82	1 046.51	97.60
C—4	3.78	2.3	2.11	681.19	96.32
C—5	4.73	1.8	3.70	677.17	94.17
C—6	9.46	2.0	Minim	632.82	>99
C—7	7.09	2.6	0.79	448.65	97.99

注：石灰石粉的理论用量按石灰石粉中氧化钙的含量和沉铟前溶液的硫酸浓度计算

可以达到沉铟的目的，沉铟后溶液中铟的浓度可以降低到 1 g/L 以下。当沉铟前溶液的 pH=1.0 左右，即始酸浓度为 5 g/L 左右时，其最佳用量为理论量的 1.9~2.0 倍，在此条件下，铟的沉淀率可达到 97% 以上。从表 3 可以看出，始酸浓度对铟渣品位有很大的影响，当始酸浓度为 5 g/L 时，若使沉铟率达到 97% 以上，渣量一般为 35 g/L 左右，且渣中铟含量可达 0.1% 以上。若始酸浓度过高，中和沉铟时石灰石粉的用量较大，且渣中铟的品位较低。

3 结论

1) 采用焙砂预中和—硫化锌精矿还原—石灰石粉中和沉铟的工艺从含铟溶液中富集铟是可行的。

2) 在 75~80 °C，反应时间为 45~50 min 的条件下，加入理论量 1.3 倍的焙砂进行预中和，可使预中和后溶液的终酸浓度保持在 5~10 g/L；在 90 °C，反应时间为 90 min 的条件下，加入理论量 2.2~2.3 倍的硫化锌精矿进行还原，可使还原后溶液终 Fe³⁺ 的浓度低于 1 g/L；在 70 °C 下，加入理论量 2.0 倍的石灰石粉中和沉铟，可使铟的沉淀率达到 99% 以上。

3) 在此最佳条件下，铟的直收率达到 97%，并且中和沉铟后得到的铟渣的品位达到 0.1% 以上，可作为提取铟很好的原料。

REFERENCES

[1] 周令治. 稀散金属冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 145.
ZHOU Ling-zhi. Rare and dispersive metals metallurgy [M].

Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992: 145.
[2] 《稀有金属手册》编辑委员会. 稀有金属手册(下册)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 775.
Editorial Board of Rare Metals Manual. Rare metals manual [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 775.
[3] LI Shi-qing, TANG Mo-tang, HE Jing. Extraction of indium from indium-zinc concentrates [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(6): 1448-1454.
[4] XU Xiu-lian, XU Zhi-feng, ZHOU Fa-ying. Recycle use of phosphorous mixer extractant to extract indium [J]. Rare Metals, 2003, 22(2): 91-94.
[5] 曹应科. 从铜冶炼砷烟灰中回收铟[J]. 湖南有色金属, 2005, 21(1): 5-8.
CAO Ying-ke. Reclaiming indium from ash containing As [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2005, 21(1): 5-8.
[6] 杨仲平, 靳晓珠, 马亚军, 施意华. 锌精矿氧压酸浸液中铟的提取研究[J]. 矿产与地质, 2006, 20(6): 706-708.
YANG Zhong-ping, JIN Xiao-zhu, MA Ya-jun, SHI Yi-hua. Study on extraction indium from oxygen pressure acid leach solution [J]. Mineral Resources and Geology, 2006, 20(6): 706-708.
[7] 刘大春, 杨斌, 戴永年, 杜国山, 唐万启, 韩龙. 从富铟渣提取金属铟的研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 574-577.
LIU Da-chun, YANG Bin, DAI Yong-nian, DU Guo-shan, TANG Wan-qi, HAN Long. Extracting indium metal from indium-enriched slag [J]. Rare Metals, 2005, 29(4): 574-577.
[8] 蒋新宇, 周春山. 提高某厂铅烟灰铟浸出率的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2001, 146(13): 17-19.
JIANG Xin-yu, ZHOU Chun-shan. Study on advancing indium leaching rate from lead cigarette ash in the factory [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2001, 146(13): 17-19.
[9] 刘朗明. 从铅浮渣反射炉烟尘中提取铟的新工艺研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 112-115.

- LIU Lang-ming. Study on new technology about extracting indium from the soot [J]. *Rare Metals*, 2003, 27(1): 112-115.
- [10] 刘朗明. 从铅浮渣反射炉烟尘中提取铟的生产实践[J]. *中国有色金属冶金*, 2004, 33(3): 28-30.
- LIU Lang-ming. Study on new technology about extracting indium from the soot [J]. *Chinese Nonferrous Metallurgy*, 2004, 33(3): 28-30.
- [11] 张 途, 梁柳姬, 麦从心. 高锌烟灰中提取锌及富集铟工艺研究[J]. *广东化工*, 2004, 31(4): 30-31, 21.
- ZHANG Quan, LIANG Liu-ji, MAI Cong-xin. The study of enriched zinc and indium from ash [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2004, 31(4): 30-31, 21.
- [12] 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 Meng-li, XIE bing. In and Ge integrate recovery during Zn metallurgy [J]. *Rare Metal and Cemented Carbides*, 2007, 35(2): 21-24.
- [13] SINCLAIR W D, KOOIMAN G J A, MARTIN D A, KJARSGAARD I M. Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick [J]. *Ore Geology Reviews*, 2006, 28(1): 123-145.
- [14] 魏 昶, 王吉坤. 湿法炼锌理论与应用[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2003: 204.
- WEI Chang, WANG Ji-kun. Theory and application of zinc hydrometallurgy [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2003: 204.
- [15] 陈家铺. 湿法炼锌中铁的分离与利用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
- CHEN Jia-yong Separation and application of iron in zinc hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997.

(编辑 李向群)