

从黄钾铁矾渣中回收锌铟^①

宁顺明 陈志飞

(长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

摘 要 由黄钾铁矾渣在焙解过程的化学变化, 确定回收锌铟的适宜焙解温度为 421.5~ 670 ℃。实验表明黄钾铁矾渣中铁酸锌转化为可溶硫酸锌的转化率随焙解温度升高而增加, 可浸出的铟由焙解温度和时间决定。当温度为 560~ 620 ℃、时间为 30~ 10 min 时, 锌的浸出率为 80%、铟为 90%。

关键词 黄钾铁矾 锌 铟

我国铟资源十分丰富, 金属铟的储量居世界第一, 主要赋存在锌矿物中。从锌精矿回收铟的工艺如下: 锌精矿在沸腾炉焙烧后, 经中性、低酸和高酸浸出, 锌集中在中性浸出液中, 可经净化后电积提锌^[1]; 铟集中在低酸浸出液中。为提取铟, 一种方法是直接从低酸浸出液中萃取, 另一种方法是以黄钾铁矾法沉铁^[2], 锌焙砂为中和剂, 硫酸钠为添加剂, 铟以类质同像与铁共晶, In^{3+} 置换铁矾中的 Fe^{3+} 进入黄钾铁矾中。黄钾铁矾沉淀过滤后, 得黄钾铁矾渣(其中有黄钾铁矾、锌焙砂和各种杂质), 黄钾铁矾渣经低温焙解、低酸浸出, 再经萃取而获得铟。

黄钾铁矾渣中的铟主要以两种形态存在。低酸浸出液中的铟以类质同像进入黄钾铁矾晶格中, 低温焙解时, 矾晶格破坏, 铟以硫酸铟形态进入浸出液中, 可萃取回收; 沉矾用焙砂中以尖晶石形态存在的锌和铟, 在沉矾条件下很少溶解, 以固体小颗粒混杂于黄钾铁矾渣中。这部分锌、铟各占锌精矿中总锌、铟的 3.5% 和 30%, 它们在焙解过程中能否转化为可被浸出的形态, 直接关系到锌、铟冶炼回收率和企业经济效益。

本文研究从黄钾铁矾渣中回收锌铟的焙解条件, 应用热分析法探讨黄钾铁矾在焙解过程中发生的化学变化, 确定焙解的温度范围; 对

黄钾铁矾渣焙解前后的锌、铁进行物相分析, 得出了铁酸锌的转化率与焙解温度和时间之间的关系。

1 实验部分

实验用黄钾铁矾渣的主要成分如下: Zn 11.16% (其中铁酸锌含锌为 5.88%)、Fe 28.91%、In 0.18%、S 9.85%、Na 2.74%、结晶水为 10.33%。

实验用 Du Pont 900 型热分析仪进行差热 (DTA) 和热重 (TGA) 分析, 用 D/max-rc 衍射仪进行结构分析, 研究黄钾铁矾渣在焙解过程中的热学性质和化学变化。黄钾铁矾渣在 SX-4-10 型箱式电阻炉中进行焙解, 焙解料进行物相分析, 以测定铁酸锌转化为硫酸锌的转化率。由稀硫酸低温浸出焙解物料的浸出渣和浸出液成分, 确定锌、铟的浸出效果。

2 实验结果与讨论

2.1 黄钾铁矾渣的热分析

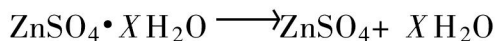
黄钾铁矾渣在 100~ 700 ℃ 范围内进行差热分析和热重分析, 如图 1。

在 DTA 曲线上, 265 ℃ 处出现第一个吸热峰, 纯的含铟黄钾铁矾没有此吸热峰, 这是黄

① 收稿日期: 1996-09-14; 修回日期: 1996-11-21

宁顺明, 男, 38 岁, 高级工程师

钾铁矾渣中硫酸锌结晶水的脱除,反应式为



根据 TGA 曲线上失重(约 1.44%)和渣中锌物相分析(ZnSO_4 中的锌为 5.08%)可计算得 100 °C 干燥后黄钾铁矾渣中硫酸锌为一水合物。

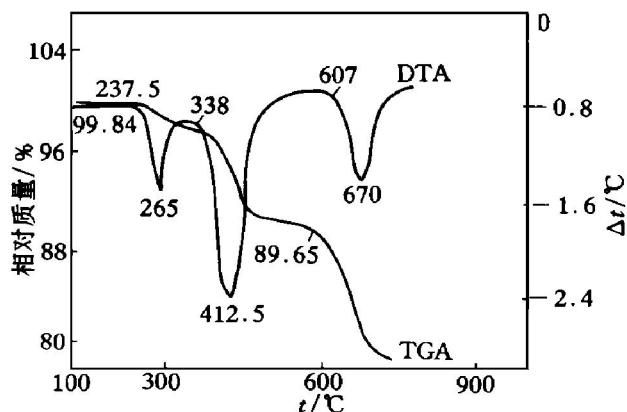
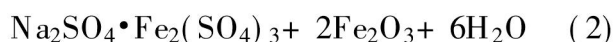
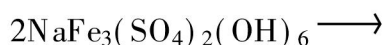
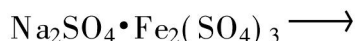


图1 黄钾铁矾渣的热分析曲线

DTA 曲线在 412.5 °C 上出现第二个吸热峰,此时样品经 X 衍射,开始出现 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的弱散射线,在 TGA 曲线上表现了相应的失重,表明矾晶格破坏,矾结晶水被脱除, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 开始生成。相应的反应式如下^[3, 4]:



DAT 曲线在 670 °C 处出现第三个吸热峰,衍射照片上 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射更为明显,表明硫酸盐分解加剧,形成大量 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 晶体。反应式如下:

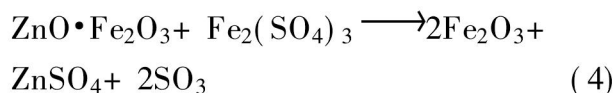


同时可以检验出 In_2O_3 和 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 X 衍射线。 In_2O_3 是难溶于稀硫酸的,特别是当 In_2O_3 与 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 形成固溶体后,就更难以浸出了。

焙解黄钾铁矾渣,首先要使黄钾铁矾分解,同时,不能使 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 分解成 In_2O_3 (在高于 600 °C 时有可能分解^[5])。因此,焙解温度应控制在第二个吸热峰(412.5 °C)之上,并在第三个吸热峰(670 °C)之下。

2.2 铁酸锌焙解转化与温度的关系

黄钾铁矾渣在焙解过程中,铁酸锌($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)与硫酸铁能发生如下反应:



进行锌的物相分析,测定黄钾铁矾渣焙解前后 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的含量,就可计算式(4)中 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 转化为 ZnSO_4 的转化率。

表 1 列出不同焙解温度、相同焙解时间(30 min)下, $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 转化率的实验结果。

表1 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 转化率

$t/^\circ\text{C}$	转化率/%	$t/^\circ\text{C}$	转化率/%
530	47.91	620	74.35
560	61.70	640	77.61
590	71.02		

在一定焙解时间和实验条件下,焙解温度升高,有利于 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 转化为 ZnSO_4 ,即反应(4)向右进行。

不同温度下,反应(4)的自由焓变量 ΔG 如表 2。

表2 温度对 ΔG 的影响

T/K	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
800	54.34
900	-2.09
1000	-17.06

显然,反应(4)的 ΔG 随温度升高由正变负,且负值增大,说明反应趋势随温度升高而增大。

实验结果与用 ΔG 数据来判断是一致的。在 530 °C 焙解温度下, ZnSO_4 仅转化 47.91%,在 640 °C 焙解温度时转化率升至 77.61%。很显然,提高焙解温度, $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的转化率增加,能提高黄钾铁矾渣中锌的回收率。

实验发现,在某一焙解温度下,焙解时间延长, $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的转化率虽有所提高,但影响没有温度大。

2.3 黄钾铁矾渣中铟的焙解行为

在黄钾铁矾渣焙解过程中,一方面取代矾晶格中的铁而进入矾的铟随反应(4)的进行而转化成 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$;另一方面,存在于铁酸盐

中的铟随 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的转化, 也转化成为 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 这都是有利于铟的浸出回收的。但温度高于 600°C 时, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 开始分解, 形成难浸出的 In_2O_3 或 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, 使铟的浸出率降低, 不利于铟的回收。

图2表明黄钾铁矾渣焙解温度、焙解时间与铟的浸出率之间的关系。当要求达到某一铟的浸出率时, 焙解时间由焙解温度决定。温度偏高, 时间缩短; 温度偏低, 时间延长。

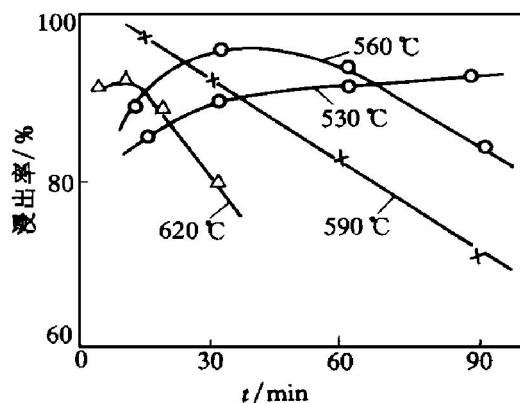


图2 铟浸出率与焙解时间的关系

3 结论

(1) 热分析表明, 焙解黄钾铁矾渣回收锌铟时, 焙解温度必须控制在 $412.5 \sim 670^\circ\text{C}$ 范围内。在上述温度范围内, 黄钾铁矾渣的焙解温度越高, 铁酸锌转化率越高; 温度越低, 转化率越低。

(2) 从黄钾铁矾渣中回收铟时, 铟的浸出率与焙解时间和温度有关。

参考文献

- 1 Temple D A. In: Proceedings of International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc. Tokyo: the Mining and Metallurgical Institute of Japan Publishers, 1985: 3- 18.
- 2 Ozeki S, Inouye K. J Colloid Interface Sci, 1988, 125(1): 356- 358.
- 3 Skeaff J M. Can Metall Quart, 1989, 28(2): 117- 126.
- 4 Dutrizac J E. J Minerals, Metals and Materials Soc, 1990, 42(1): 36- 39.
- 5 拉宾诺维奇 B A(著), 尹承烈(译). 简明化学手册, 北京: 化学工业出版社, 1983: 105.

RECOVERY OF ZINC AND INDIUM FROM JAROSITE RESIDUES

Ning Shunming, Chen Zhifei

Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012

ABSTRACT The chemical reactions for the jarosite residue in the roasting decomposition process were investigated by thermal methods. For recovering zinc and indium from jarosite residue, the suitable temperature range of roasting decomposition was determined to be from 412.5°C to 670°C . It was showed that the ratio of converting $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ into soluble ZnSO_4 increases with increasing temperature. The leaching of indium depends on the temperature and time. Within temperature from 560°C to 620°C and time from 30 min to 10 min, the leaching rate of Zinc and indium was 80%, 90% respectively.

Key words jarosite zinc indium

(编辑 吴家泉)