高硅碱浸渣提铟

李仕庆[1,2],唐谟堂[1],何　静[1]

(1 .中南大学 冶金科学与工程学院,湖南长沙,410083;
2 .柳州华锡集团有限责任公司,广西柳州,545006)

摘要:碱浸渣是碱熔-浸出提锗后的铟渣,含铟量和含硅量较高,采用常规酸浸时会产生硅胶而难以过滤。分别用高温高酸浸出、硫酸化焙烧-浸出和预处理-浸出方法对高硅碱浸渣提铟进行研究。研究结果表明:这 3 种方法都能解决过滤难的问题,但采用预处理-浸出方法时铟的回收率最高。采用预处理-浸出提铟方法,即碱浸渣经过特殊处理后用硫酸浸出,在液固比为 5∶1,硫酸初始质量浓度为 120~ 150 g/L,温度为 80~ 90 ℃时搅拌浸出 2 .0 h,铟的浸出率高达 95%。采用萃取-置换方法从浸出液中提取 ω(In) >98%的粗铟,经电解精练制得了 ω(In) >99 .99%的精铟;从碱渣到粗铟,铟的直收率为 90%。

关键词:碱浸渣; 铟; 浸出; 过滤
中图分类号:TF111 .3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1672-7207(2004)01-0049-05

Extracting indium from basic leached residue bearing high silicon

LI Shi-qing[1,2], TANG Mo-tang[1], HE Jing[1]

(1 .College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2 .Liuzhou Huaxi Group Corporation, Liuzhou 545006, China)

Abstract: The basic leached residue containing indium and silicon was produced after extracting germanium by the basic molten-leaching process . When the residue is leached by general acidic solution, a silicon colloid is formed to make filtration of acidic leached solution to be difficult . Tree processes for treating the residue to recovery indium is high concentration acid at high temperature, sulphation roasting-leaching and preparation-leaching respectively, which can all resolve the difficult filtrate problem of leached solution . For recovery rate of indium, the third process is the best one with leaching rate of 95% under the optimum conditions such as mass ratio of liquid to solid being 5, beginning acid concentration of 120~ 150 g/L, at temperature of 80~ 90 ℃ for 2 .0 h . Rude indium more than 98% was produced from the acidic leached solution using the extractive cement process . From rude indium, refined indium more than 99 .99% by electrolysis refining process was prepared . The direct recovery rate of indium is 90% from the basic leached residue to rude indium .

Key words: basic leached residue; indium; leaching; filtration

铟是一种用途广泛的稀散金属[1-3],没有单独的矿产资源,只能从各种冶金附产物中回收[4-9]。本研究用的碱浸渣为某厂铟锗渣经“碱熔-浸出”提锗后产出的含 In 质量分数为 0 .6%~ 0 .8%的浸出渣,

收稿日期:2003-03-20
基金项目:国家自然科学基金资助项目(50234010)
作者简介:李仕庆(1958-),男,广西玉林人,中南大学博士生,高级工程师,从事锡、锑、铅、锌、铟等有色金属提取冶金研究
论文联系人:李仕庆,男,博士;电话:0772-2617968(O);E-mail:lsq@china-tin .com

其中铟具有较高的回收价值。该碱浸渣含有大量的硅(SiO_2 质量分数为 20%~ 30%),且大部分硅以 Na_2SiO_3 形态存在。若采用常规酸浸法,会产生成硅胶,导致无法过滤,生产不能进行。为此,作者介绍 3 种高硅碱浸渣的提铟方法(即高温高酸浸出法、硫酸化焙烧 浸出法、预处理浸出法),并最终选定采用预处理浸出工艺进行生产。

1 碱浸渣成分及回收铟的工艺流程

碱浸渣成分如表 1 所示,其处理工艺流程如图 1 所示[10]。

E:

图 1 碱浸渣处理工艺流程

Flowchart of basic leached residue

表 1 碱渣成分

Table 1 Component of basic leached residue

ω/%

No	In	Ge	Zn	SiO_2
7-10	0.78	0.12	8.33	22.80
5-26	0.67	0.14	9.63	27.50
7-12-1	0.71	0.11	8.67	22.40

2 碱浸渣回收铟的 3 种方法

2.1 基本原理

碱浸渣的主要成分是水合硅酸钠,直接酸浸时,当酸度较低时生产的产物 H_2SiO_4 呈胶状,无法过滤[11,12]:

$$Na_2SiO_3 + 2H^+ + 2H_2O = 2Na^+ + H_2SiO_4。\quad (1)$$

用加硫酸的方法处理,将酸度提高后,硅酸钠转变为硫酸钠和二氧化硅,同时将游离水脱除,使二氧化硅颗粒长大,从而易于过滤:

$$Na_2SiO_3 \cdot nH_2O + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SiO_2 + (n+1)H_2O。\quad (2)$$

In_2O_3 及其他金属氧化物酸溶进入溶液:

$$In_2O_3 + 6H^+ = 2In^{3+} + 3H_2O;\quad (3)$$

$$MeO + H_2SO_4 = MeSO_4 + H_2O。\quad (4)$$

2.2 回收铟

2.2.1 高温高酸浸出

以 7-10 号碱浸渣为试料,进行高温高酸浸出的条件实验,考察液固比、硫酸初始酸浓度、温度以及时间对浸出率及过滤效果的影响,结果如图 2~ 5 所示。

从图 2 可看出:浸出率随液固比增大而显著增加,液固比超过 6 时浸出率变化不大,因此最佳液固比为5。从图3可看出:硫酸的初始质量浓度为

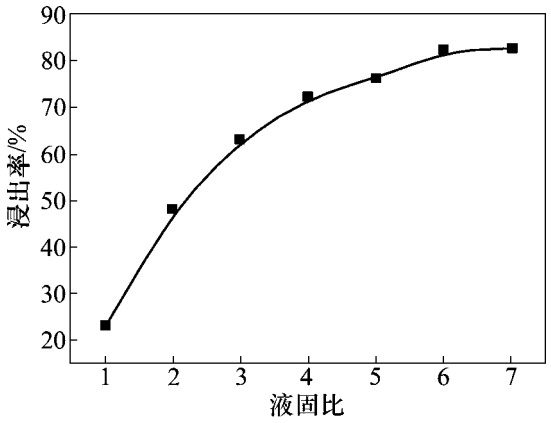


图 2 液固比对浸出率的影响

Fig . 2 Effect of ratio of liquid to solid on leacling rate

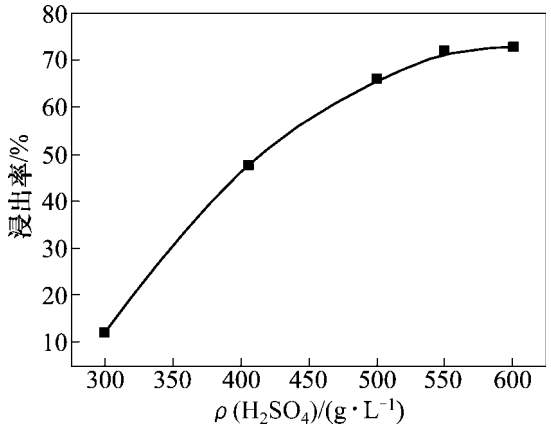


图 3 硫酸初始浓度 ρ(H_2SO_4)对浸出率的影响

Fig . 3 Effect of ρ(H_2SO_4) on leaching rate

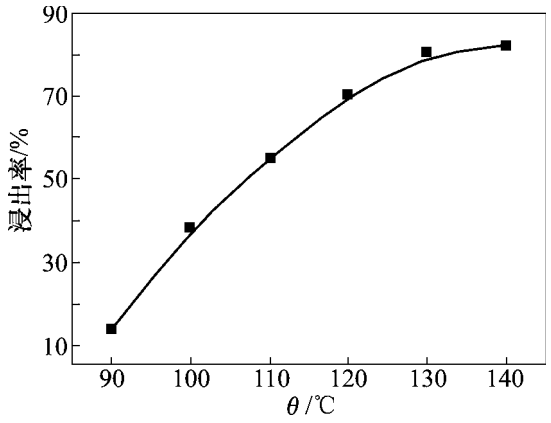


图 4 温度对浸出率的影响

Fig . 4 Effect of reaction temperture on leaching rate

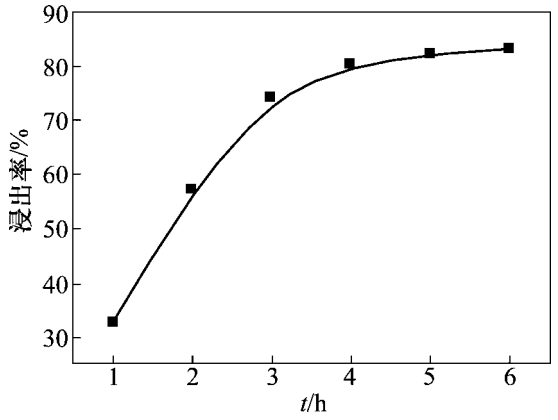


图 5　时间对浸出率的影响

Fig . 5　Effect of reaction time on leaching rate

300~ 550 g/L 时,浸出率随初始酸质量浓度明显增加;硫酸的初始质量浓度超过 550 g/L 时,浸出率没有明显增加。因此,最佳初始酸质量浓度为 550 g/L。从图 4 可看出:温度为 90~ 130 ℃时,浸出率随温度升高而明显增加,超过 130 ℃时,随温度的升高浸出率变化不大,表明温度高于 130 ℃时,温度对浸出率影响不大。因此,最佳浸出温度为 120~ 130 ℃。从图 5 可看出:浸出率随浸出时间延长明显增加,但超过 3 h 时,浸出率变化不大。因此,最佳浸出时间为 3 h。

将 7 10 号碱浸渣 100 g 在液固比为 5∶ 1,硫酸初始质量浓度为 550 g/L,浸出温度为 120~ 130 ℃,搅拌浸出 2~ 3 h 的最佳条件下进行高温高酸浸出实验,浸完后趁热过滤。由于酸浓度高,浸出渣须加水洗涤 15~ 20 min,洗液返回作浸出液或直接送去萃取。高温高酸最佳浸出条件下的实验结果如表 2 所示。可见,铟的浸出率为 78 .59%,渣率为 89%。

表 2　高温高酸浸出实验结果

Table 2　Results of leaching experiment at high reaction temperature and high reaction acidity

	$\rho_{酸浸液}$ /(g·L^{-1})	$\rho_{洗液}$ /(g·L^{-1})	$w_{酸浸渣}$ /%	平衡率 /%	渣计浸出率 /%
In	0 .650 0	0 .39	0 .19	100 .0	78 .59
Ge	0 .022 0	0 .02	0 .10	95 .8	25 .83
Zn	7 .210 0	4 .07	2 .02	101 .1	78 .42
SiO_2	<0 .021 4	-	25 .50	99 .5	0 .46

2 .2 .2　硫酸化焙烧浸出

硫酸化焙烧浸出法的原理与高温高酸浸出法的原理相同,但硫酸化焙烧浸出法的酸度和温度都比高温高酸浸出法的酸度和温度高,因此硫酸化焙烧浸出法效果更好。

往 100 g 5 26 号碱浸渣中加入其质量的 180%~ 200%的浓硫酸并浆化,在 180~ 200 ℃温度时焙烧 2 .5~ 3 .0 h,然后在液固比为 5∶ 1,温度为 70~ 80 ℃下搅拌浸出 2 .0 h,实验结果如表 3 所示。浸出后过滤速度较快,铟的浸出率可达 89 .79%,渣率为 57%。

表 3　硫酸化焙烧 浸出实验结果

Table 3　Results of sulfuric acid calcine leaching experiment

	$\rho_{酸浸液}$ /(g·L^{-1})	$w_{酸浸渣}$ /%	平衡率 /%	渣计浸出率 /%
In	1 .32	0 .12	99 .8	89 .79
Ge	0 .01	0 .24	100 .7	2 .29
Zn	14 .38	5 .30	95 .3	68 .63
Si	0 .05	48 .20	99 .9	0 .09
H_2SO_4	110 .00	-	-	-

2 .2 .3　预处理 酸浸出

先将 100 g 7 12 1 号碱浸渣进行预处理,脱去游离水,使二氧化硅颗粒长大,然后加硫酸,搅拌浸出。浸出条件为:液固比 5∶ 1,初始酸质量浓度 120~ 150 g/L,温度 80~ 90 ℃,时间 2 .0 h。预处理后酸浸,其浸出料浆过滤速度较快,实验结果如表 4 所示。可见,铟的浸出率高达 94 .43%,渣率为 43%。

表 4　预处理 酸浸出实验结果

Table 4　Results of the pretreatment acid leaching experiment

	$\rho_{酸浸液}$ /(g·L^{-1})	酸浸渣 /%	平衡率 /%	渣计浸出率 /%
In	1 .08	0 .092	100 .0	94 .43
Ge	0 .03	0 .200	95 .5	21 .82
Zn	12 .60	1 .070	95 .4	94 .69
Si	0 .02	51 .800	99 .5	0 .56
H_2SO_4	140 .0	-	-	-

从碱浸渣的高温高酸浸出、硫酸化焙烧浸出以及预处理 酸浸出实验结果可以看出,铟的平衡率都很高,为 99 .8%~ 100%,渣率分别为 89%,57% 和 43%,渣计铟的浸出率分别为 78 .59%,89 .79% 和 94 .43%,渣计锌的浸出率分别为 78 .42%,68 .63% 和 94 .69%。由此可见,以预处理 酸浸出高硅碱浸渣提铟的方法最好,渣率最低,铟和锌浸出率均达 94%。

3　酸浸液提取铟

3 .1　萃取和反萃

由于浸液中存在悬浮 $PbSO_4$ 颗粒,若直接送去萃取可能发生乳化,导致无法萃取。在萃取前,先往酸浸液中加铁屑还原 10~ 20 h,将最终酸质量浓度控制在 50~ 80 g/L,防止发生乳化现象和将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+},避免 Fe^{3+} 积累在有机相,影响萃取剂的萃取效果。加铁屑处理后的酸浸液以相比为 1∶5 加萃取剂(V_{P204}∶$V_{200号煤油}$ = 3∶7)萃取[13,14],萃取级数为 2~ 3 级,萃余液 ρ(In)低于 0.01 g/L。

萃取所得的富铟有机相在相比为 12∶1 下用 5 ~ 6 mol/L 盐酸进行反萃,反萃级数为 2~ 3 级,得到 ρ(In)为 15~ 25 g/L 的富铟水相。有机相再生后,返回作萃取剂。萃取率及反萃率均高于 99 %。

3.2 纯铟溶液的置换与熔铸

将反萃得到的纯铟溶液加碱调酸度至 pH 为 1.0,然后在 70~ 80 ℃下用锌板或铝板置换 3~ 6 h,铟的置换率高达 99%。

将锌板(或铝板)上的海绵铟刮下洗净压团,在不锈钢锅内加烧碱覆盖在 350~ 400 ℃下熔铸成 In 含量高达 98% 的粗铟阳极。经熔铸工序后,铟的直收率 >98 %。

4 纯铟制取

粗铟在 25~ 35 ℃时进行电解精炼以除去铜、铅、锡、锌和铁等金属[15],并在铟阴极上析出铟。电解所得阴极铟,用苛性钠作覆盖剂、控制铸型温度为 300~ 350 ℃,铸锭得成品中 ω(In)为 99.99% ,铸锭化学成分如表 5 所示。可见,电解得到成品铟,铟直收率大于 95%。

表 5 成品铟主要化学成分

Table 5 Component of finished In product

ω/%

In	Cu	Ag	Sn	Fe
99.990 0	0.000 5	0.000 5	0.000 5	0.001 0
Al	Pb	Cd	Tl	
0.001 0	0.002 0	0.001 0	0.001 0	

5 结 论

a. 采用高温高酸浸出法、硫酸化焙烧-浸出法、预处理浸出法都能解决碱浸渣浸铟时出现的过滤难的问题,但高温高酸浸出法铟的浸出率低于 80%,对设备防腐要求高。

b. 采用硫酸化焙烧-浸出法,铟的浸出率接近 90%,但存在耗酸量大,焙烧时产生大量酸雾污染环境等缺点;采用预处理-酸浸出法,不仅铟的浸出率大于 94%,且操作简便,又不污染环境,因而该法是较理想的碱浸渣提铟处理方法,从碱浸渣至粗铟,铟的直收率约 90%;

c. 粗铟经电解精练和熔铸可制取 99.99%的精铟。

参考文献:

[1] 赵天从,汪 键.有色金属提取冶金手册·锡锑汞[M].北京:冶金工业出版社,1999:210-213.
ZHAO Tian-cong, WANG Jian. A handbook for extractive metallurgy of nonferrous metals (Sn, Sb and Hg) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 210-213.

[2] 梅光贵,王德润,周敬元,等.湿法炼锌学[M].长沙:中南大学出版社,2001:443-449.
MEI Guang-gui, WANG De-run, ZHOU Jing-yuan, *et al*. Hydrometallurgy of zinc [M]. Changsha: Central South University Press, 2001:443-449.

[3] 周令治.稀散金属冶金[M].北京:冶金工业出版社,1988:54-56.
ZHOU Ling-zhi. Rare dispersed metallurgy [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1988:54-56.

[4] 黄霞光.湿法炼锌渣铟铋锡的分离回收[J].有色冶金,2001,53(4):51-53.
HUANG Xia-guang. The separation recovery of In, Bi and Sn in the hydrometallurgy of zinc [J]. Nonferrous Metals, 2001, 53(4):51-53.

[5] 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(3):17-19.
JIANG Xin-yu, ZHOU Chun-shan. A study on improving leaching rate from lead dust [J]. Rare Metals & Cemented Carbide, 2001,146(3):17-19.

[6] 沈亦林,覃庶宏,熊志军.铁矾渣处理及萃取提铟新工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2001,(4):33-35.
SHEN Yi-ning, QIN Shu-hong, XIANG Zhi-jun. A new process to treat jarosite residues and recovery indium by solvent-extvaction[J]. Nonferrous Metals Metallurgical Section, 2001,(4):33-35.

[7] 文岳中,刘又年,舒万艮,等.固体酸化焙烧—水浸提铟的研究[J].稀有金属,1999,23(3):227-229.
WEN Yue-zhong, LIU You-nian, SHU Wan-gen, *et al*. Solid acid calcination of sludge containing indium and leaching of indium with water [J]. Rare Metals, 1999,23(3):227-229.

[8] 宁顺明,陈志飞.从黄钾铁矾渣中回收锌铟[J].中国有色金属

学报,1997,7(3):56－58.
NING Shun-ming, CHEN Zhi-fei. Recovery of zinc and indium from jarosite residues [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997,7(3):56－58.

[9] 邹家炎. 铟的提取、应用和新产品开发[J]. 广东有色金属学报, 2002,12(9):16－20.
ZOU Jia-yan. Extraction and application of indium and development of its new products [J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals,2002,12(9):16－20.

[10] 王露娟,温加冰,闫杰军. 提取铟工艺流程改革试验研究[J]. 有色矿冶,2000,16(2):31－34.
WANG Lu-juan, WEN Jia-bing, YAN Jie-jun. Improvement on the process of extracting indium study [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy,2000,16(2): 31－34.

[11] 许秀莲,唐冠中,邹发英. P507D 从稀硫酸溶液中萃取铟的研究[J]. 稀有金属,2000,24(4):256－259.
XU Xiu-lian, TANG Guan-zhong, ZOU Fa-ying. Research on extraction of indium from sulfate solution with P507 D [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2000, 24(4):256－259.

[12] arakat M A. Recovery of lead, tin and indium from alloy wire scrap [J]. Hydrometallurgy,1998,49(1－2):63－73.

[13] 张 瑾,刘大星,王 春,等. P204 Cyanex923 混合溶剂萃取铟[J]. 应用化学,2000,17(4):401－404.
ZHANG Jin, LIU Da-xing, WANG Chun, *et al*. Extraction of indium with mixture of P204 and cyanex 923 [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2000, 17(4): 401－404.

[14] 曾冬铭,舒万艮,刘又年,等. 低酸浸出-溶剂萃取法从含铟渣中回收铟[J]. 有色金属,2002,54(3):41－44.
ZHENG Dong-ming, SHU Wang-gen, LIU You-nian, *et al*. Indium recovery form indium containing residue by L-SX process [J]. Nonferrous Metals,2002,54(3):41－44.

[15] 李铁柱. 关于影响电解铟产品因素的研究[J]. 有色矿冶,2002,18(3):21－22.
LI Tie-zhu. The research about affecting of electrolytic indium [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2002,18(3):21－22.