

Experimental Study and Production Practice of Optimizing Indium Enrichment Process

Qinxue Niu¹, Zhengmin Wang^{1,2}, Guoxiu Fu¹

¹Zinc Industry Co., Ltd., Shangluo Shaanxi

²Shangluo Material Science Academy of Engineering, Shangluo Shaanxi

Email: 13509146720@163.com

Received: Jun. 5th, 2015; accepted: Jun. 23rd, 2015; published: Jun. 29th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Optimizing experiment of indium enrichment process was done and the production was re-moulded. The indium leaching rate and indium ion concentration of pickle liquor were improved by reducing neutral leaching, acid leaching, as well as high leaching liquid-solid ratio and enhancing the acid in the beginning. Edulcoration of pickle liquor using zinc sulfide concentrate realizes neutralization of indium, controls arsenic pollution from the source, reduces the cost of indium ingot production, improves workers' operating environment, and lays a good material base for indium recovery process. Economic benefit and environmental benefit are remarkable.

Keywords

Indium Enrichment, Liquid-Solid Ratio, Indium Leaching Rate, Indium Ion Concentration, Production Cost, Arsenic Pollution

铟富集工艺优化试验研究及生产实践

牛勤学¹, 王正民^{1,2}, 付国秀¹

¹陕西锌业有限公司, 陕西 商洛

²商洛市材料科学工程院, 陕西 商洛

Email: 13509146720@163.com

收稿日期：2015年6月5日；录用日期：2015年6月23日；发布日期：2015年6月29日

摘要

对铟富集进行工艺优化试验，并进行了生产改造，通过降低中浸、酸浸、高浸液固比，提高始酸，达到了提高铟浸出率，提高酸浸液铟离子浓度的目的；用硫化锌精矿对酸浸液除杂，实现了中和沉铟，从源头上治理了砷污染，降低了铟锭生产成本，改善了职工操作环境，并为铟回收工序打下了良好的原料基础。经济效益，环境效益显著。

关键词

铟富集，液固比，铟浸出率，铟离子浓度，生产成本，砷污染

1. 引言

某公司从回转窑脱氟氯化锌中回收铟，铟富集采用三段逆流浸出，即沸腾浸出(中浸)—酸浸—高浸，用纳米氧化锌中和酸浸液中的酸，再用锌粉置换富集铟，铟富集渣送铟回收车间生产精铟，中浸液及置换后液送湿法炼锌系统生产电锌。三段逆流浸出的液固分离均采用浓密机浓缩分离，酸浸、高浸两个工序的液固比大，酸浸液、高浸液体积大，铟离子浓度低，导致中和置换消耗的纳米氧化锌和电炉锌粉量大，铟锭生产单位成本居高不下，且在置换过程中有一定量的 H_3As 和 H_2 放出，对职工身心健康极为不利。为了降低铟锭生产单位成本，改善职工操作环境，我们进行了实验室工艺优化试验，并对铟富集工序进行了工艺改进，将中浸由沸腾浸出改为连续中浸，将中浸、酸浸、高浸的液固分离由浓密机浓缩分离改为厢式压滤机压滤分离，并将中浸、高浸的始酸均提高到 170~180 g/L，将液固比由原来的 8~9:1 降低到 3~5:1，使酸浸液体积压缩了 3/4，铟离子浓度由原来的 80 mg/L 左右提高到 400 mg/L 以上，并在酸浸液沉铟之前增加了锌精矿净化除杂工序，将中和、置换沉铟改为中和沉铟，纳米氧化锌单耗降低了 64%，锌粉单耗降低为零，消除了生产过程中 H_3As 、 H_2 等有毒有害气体对职工身心健康的危害，改善了职工操作环境，取得了巨大的经济效益和显著的环境效益。

2. 试验研究

某公司铟回收系统酸浸液含铟偏低，铟生产成本居高不下，且置换过程有 H_3As 气体产生，危害职工身体健康。我们经过调研，认为酸浸液铟离子浓度低的主要原因是中浸、酸浸、高浸工序液固比偏大，铟浸出率低的主要原因是中浸、酸浸、高浸始酸偏低，铟富集过程中 H_3As 、 H_2 等有毒有害气体产生的根源是无除砷工序，在锌粉置换过程中会产生 H_3As 、 H_2 等有毒有害气体，为了解决以上问题，我们进行了实验室试验。

2.1. 试验原料及辅材

- 1) 脱氟氯化锌：从生产系统氧化锌球磨机出口取料，粒度-100 目占 75%，化学成分见表 1。
- 2) 锌电解废液(g/l)： H^+ 175.5、 Zn^{2+} 55.6。
- 3) 纳米氧化锌：品级：三级，电镜平均粒径 ≤ 100 nm， $ZnO \geq 95.0\%$ 。
- 4) 锌精矿：粒度-100 目占 95%，化学成分见表 2。

2.2. 中浸

在 5 L 烧杯中加入 4.5 L 锌电解废液加热到 50℃，搅拌加入 900 g 脱氟氯化锌，过程温度控制在

65℃~75℃，搅拌 1 h，浸出终点 PH 值到 4.5~5.0，过滤，滤液及渣化验分析，数据见表 3。

由表 3 可看出，中浸段锌浸出率达到 77.7%，铟几乎不被浸出，保留在中浸渣中，达到了尽可能多的浸出锌，富集铟的目的。

2.3. 酸浸

在 5 L 烧杯中加入 4.0 L 锌电解废液加热到 85℃，搅拌加入 4 次中浸渣 1800 g (送样用去了 360 g 中浸渣)，过程温度控制在 85℃~95℃，搅拌 3 h，滤液及渣化验分析，数据见表 4。

由表 4 数据可看出，中浸段锌浸出率达到 74.7%，酸浸段铟浸出率达到 65%，铟离子浓度达到了 390 mg/L。

2.4. 高浸

在 5 L 烧杯中加入 4.0 L 锌电解废液加热到 85℃，搅拌加入 2 次酸浸渣 1900 g (送样用去了 360 g 中浸渣)，过程温度控制在 85℃~95℃，搅拌 3 h，过滤，滤液及渣化验分析，数据见表 5。

由表 5 数据可看出，经过高浸渣含锌降到了 4.2%，渣含铟降到了 0.035%，高浸渣中铅富集到了 34.5%，高浸渣可以作为炼铅原料送铅冶炼厂炼铅。

2.5. 高上清返回做酸浸

在 5 L 烧杯中加入 2.0 L 锌电解废液，2.0 L 表 4 高浸液加热到 85℃，搅拌加入 4 次中浸渣 1800 g，过程温度控制在 85℃~95℃，搅拌 3 h，过滤，滤液及渣化验分析，数据见表 6。

Table 1. Chemical composition table of zinc oxide removed fluorine and chlorine

表 1. 脱氟氯化锌化学成分表

元素	Zn	Fe	In	As	Sb	Sn	Pb	F	Cl
含量 (%)	57.5	3.5	0.085	0.14	0.12	0.08	9.65	0.008	0.015

Table 2. Chemical composition table of zinc concentrate

表 2. 锌精矿化学成分表

元素	Zn	Fe	Pb	S	H ₂ O
含量 (%)	58.5	4.5	1.4	31.5	7.5

Table 3. The test data table of neutral leaching

表 3. 中浸试验数据表

项目	Zn	Fe	In	H ₂ O	渣量 (g)	渣率 (%)	锌浸出率 (%)
中浸液 (g/L)	145	0.008	0.01	-	-	-	-
中浸渣 (%)	28.5	9.8	0.18	25	540	45	77.7

Table 4. The test data table of acid leaching

表 4. 酸浸试验数据表

项目	Zn	Fe _总	Fe ³⁺	In	H ₂ O	H ⁺	渣量 (g)	渣率 (%)	锌浸出率 (%)	铟浸出率 (%)
酸浸液 (g/L)	126.5	8.5	6.2	0.39	-	17.8	-	-	-	-
酸浸渣 (%)	10.2	7.2	-	0.09	28.5	-	1321.7	70.6	74.7	65

由表 6 数据可看出, 高上清返回做酸浸, 铟离子浓度可提高到 472 mg/L。

2.6. 锌精矿除杂

1) 工艺原理

在 90℃ 以上高温下, ZnS 活性增加, ZnS 中的 S²⁻具有较强的还原性, 能将 Fe³⁺还原成 Fe²⁺, 它本身被氧化成单质硫, 同时, 由于砷、锑、锡的金属硫化物在酸性条件下溶度积极小, 而铁、锌等金属离子在酸性条件下很难生成硫化物沉淀[1], 所以在高温下, 利用硫化锌精矿中的 S²⁻可以达到还原 Fe³⁺[2], 同时沉淀除砷、锑、锡的目的[3]。

2) 实验过程及数据

在 5 L 烧杯中加入 3.0 L 表 6 的酸浸液加热到 95℃, 搅拌加入表 2 的锌精矿 300 g, 过程温度控制在 95℃~98℃, 搅拌 1 h, 过滤, 滤液化验分析, 数据见表 7。

由表 7 数据可看出, 用硫化锌精矿除杂, 砷、锑、锡的脱出率分别可达到 84.4%、78.95%、75.0%, 铁还原率可达 89.3%, 除杂后的渣可作为炼锌原料, 返回到焙烧系统与锌精矿配料。

2.7. 中和沉铟

在 5 L 烧杯中加入 3.0 L 表 7 的除杂后液加热到 75℃, 搅拌加入纳米氧化锌, PH 值到 3.0 停止加料, 计算纳米氧化锌消耗量为 42 g, 继续搅拌到 pH 5.0, 过滤, 滤液化验分析, 数据见表 8。

Table 5. The test data table of high dip

表 5. 高浸试验数据表

项目	Zn	Fe	In	H ⁺	Pb	H ₂ O	渣量 (g)	渣率 (%)	锌浸出率 (%)	铟浸出率 (%)
高浸液 (g/L)	78.5	15.4	0.21	135	-	-	-	-	-	-
高浸渣 (%)	4.2	3.2	0.035	-	34.5	26.5	1497.1	81	68.4	65

Table 6. The test data table of high dip liquid return to do acid leaching

表 6. 高上清返回做酸浸试验数据表

项目	Zn	Fe _全	Fe ³⁺	In	As	Sb	Sn	H ⁺	H ₂ O	渣量 (g)	渣率 (%)	锌浸出率 (%)	铟浸出率 (%)
酸浸液 (g/L)	138.5	9.7	7.5	0.472	0.45	0.38	0.32	13.6	-	-	-	-	-
酸浸渣 (%)	11.5	7.4	-	0.1	-	-	-	-	29.5	1352	70	71.5	60.9

Table 7. The test data table of remove impurities by zinc concentrate

表 7. 锌精矿除杂试验数据表

项目	H ⁺	Zn	Fe _全	Fe ³⁺	In	As	Sb	Sn	铁还原率 (%)	除砷率 (%)	除锑率 (%)	除锡率 (%)
除杂前液 (g/L)	13.6	138.5	9.7	7.5	0.472	0.45	0.38	0.32	-	-	-	-
除杂后液 (g/L)	13.2	140.6	10.2	0.8	0.468	0.07	0.08	0.08	89.3	84.4	78.95	75.0

Table 8. The test data table of neutralize heavy indium

表 8. 中和沉铟试验数据表

项目	H ⁺	Zn	Fe _全	Fe ³⁺	In	As	Sb	Sn	H ₂ O	渣量 (g)	沉铟率 (%)
沉铟前液 (g/l)	13.6	140.6	10.2	0.8	0.468	0.07	0.08	0.08	-	-	-
沉铟后液 (g/l)	pH 5.0	150.3	9.5	0.004	0.008	0.005	0.003	-	-	-	-
铟富集渣 (%)	-	21.6	5.8	-	3.1	0.42	0.45	0.46	31.2	63.6	98.3

由表 8 数据可看出, 用纳米氧化锌中和沉铟, 沉铟率可达到 98.3%, 富集渣含铟可提高到 3.1%, 可作为铟回收的原料, 送铟回收工序生产精铟。

3. 生产实践

对试验数据总结分析, 我们认为: 通过对中浸、酸浸、高浸液固比的降低, 始酸的提高, 可提高铟的浸出率, 提高酸浸液铟离子浓度; 通过硫化锌精矿对酸浸液净化除杂, 可有效除去砷、锑、锡等有害杂质, 对铟回收萃取工序十分有利, 由于将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 而 Fe^{2+} 水解的 pH 值在 6.65 以上[4], 避免了在中和沉铟过程中铁的水解沉淀, 为中和沉铟创造了良好条件, 同时中和沉铟过程中不会有 H_3As 和 H_2 等有毒有害气体放出, 可大大改善职工操作环境, 杜绝职业危害, 净化除杂后的锌精矿可以返回沸腾焙烧系统作为锌冶炼原料使用。

结合试验情况, 我们对铟富集生产工艺进行了改造, 将沸腾浸出改为连续中浸, 将中浸、酸浸、高浸的液固分离由原来的浓密机分离全部改为箱式压滤机压滤分离, 将中浸、高浸调浆及配罐液体均改为锌电解废液, 提高了中浸及高浸始酸, 并将液固比由 8~9:1 降低到 3~5:1, 增加了一道用锌精矿对酸浸液净化除杂工序, 将铟富集由纳米氧化锌中和、锌粉置换改为纳米氧化锌中和沉铟。改造后, 经过 1 年的生产运行, 工艺顺畅, 中和置换的难压滤现象得到显著改善, 铟富集过程中用砷化氢报警仪检测不到有毒有害气体, 铟萃取工序的有机相使用周期由原来的 12 天, 提高到了 35 天, 酸浸液铟离子浓度由 80 mg/L 左右, 提高到了 400 mg/l 以上, 酸浸液体积由原来的 800 m^3/d 以上, 压缩到了 200 m^3/d 以下, 铟浸出率由原来的 65% 以下, 提高到了 85% 以上, 富集渣含铟由原来的 1.2% 以下, 提高到了 3.0% 以上, 纳米氧化锌单耗由原来的 162 Kg/Kg-In 降低到了 58 Kg/Kg-In, 电炉锌粉单耗由原来的 85 Kg/Kg-In 降低到了 0, 由于纳米氧化锌和电炉锌粉是公司自产的, 均按加工费 4 元/Kg 计算, 仅纳米氧化锌和电炉锌粉单耗降低一项可使铟锭制造成本下降 756 元/Kg-In。

4. 结束语

经过试验研究和生产实践证明, 通过对中浸、酸浸、高浸液固比的降低, 始酸的提高, 提高了铟浸出率, 提高了酸浸液铟离子浓度, 通过硫化锌精矿对酸浸液净化除杂, 实现了中和沉铟, 从源头上治理了砷污染, 降低了铟锭生产成本, 改善了职工操作环境, 并为铟萃取工序打好了原料基础。经济效益、环境效益显著。

项目基金

该项目属于陕西省科技统筹创新工程计划课题, 课题任务书编号: 2012KTDZ02-02-03。

参考文献 (References)

- [1] 陈寿椿, 唐春元, 于肇德 (1994) 重要无机化学反应(第三版). 上海科学技术出版社, 上海, 183-184.
- [2] 王作森 (1995) 铟萃取原液净化工艺研究. *稀有金属*, **6**, 416-419.
- [3] 张发明, 李大光, 奚长生 (2007) 次氧化锌渣浸出液中砷、锑、锡的分离. *有色金属金属(冶炼部分)*, **3**, 9-12.
- [4] 徐采栋, 林蓉, 汪大成 (1979) 锌冶金物理化学. 上海科学技术出版社, 上海, 216-220.