



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114107681 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 01

(21) 申请号 202111453137.9

C22B 5/12 (2006.01)

(22) 申请日 2021.11.30

C22B 19/30 (2006.01)

(71) 申请人 西安建筑科技大学

地址 710055 陕西省西安市碑林区雁塔路
13号

(72) 发明人 李小明 缪德军 王伟安 白冲
贺芸 韦旭立 邱国兴

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 张宇鸽

(51) Int. Cl.

C22B 7/02 (2006.01)

C22B 1/02 (2006.01)

C22B 1/00 (2006.01)

C22B 58/00 (2006.01)

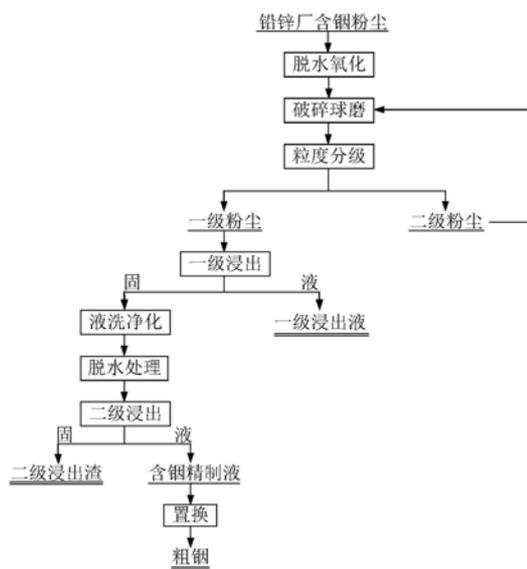
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺

(57) 摘要

本发明涉及有色金属冶金领域和二次资源综合利用领域,尤其涉及一种锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺,包括以下步骤:S1:将含钢粉尘在真空加热条件下进行脱水还原富集处理,获得含水量小于2%的预处理粉尘;S2:对预处理粉尘进行研磨活化处理,获得活化的含钢粉尘;S3:将活化的含钢粉尘进行浸出处理,获得含钢精制液;S4:对含钢精制液进行置换处理,获得粗钢。本发明一种锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺利用真空加热条件下脱水还原富集处理、研磨活化、浸出处理和置换处理进行钢元素的提取,减少了萃取工艺的操作,工艺流程操作简单,生产成本较低,对钢元素的提取较为彻底,减少了钢元素的流失,从而提升了钢元素的回收率。



1. 一种锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺,其特征在於,包括以下步骤:

S1,脱水氧化:将含钢粉尘在真空加热条件下进行脱水还原富集处理,获得含水量小于2%的预处理粉尘;

S2,破碎球磨:对预处理粉尘进行研磨活化处理,获得活化的含钢粉尘;

S3,浸出处理:将活化的含钢粉尘进行浸出处理,获得含钢精制液;

S4,置换处理:对含钢精制液进行置换处理,获得粗钢。

2. 根据权利要求1所述的锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺,其特征在於,在S1中,真空度为0.065~0.08MPa,加热阶段包括一次保温阶段和二次保温阶段:

一次保温阶段:温度为110~120℃,保温时间为60~120min;

二次保温阶段:温度为950~1050℃,保温时间为20~30min,并通入还原性气体。

3. 根据权利要求2所述的锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺,其特征在於,在S1中,含钢粉尘中钢元素的含量为500~1500g/t。

4. 根据权利要求1所述的锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺,其特征在於,在S2中,活化的含钢粉尘的粒度小于或者等于200目。

5. 根据权利要求1所述的锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺,其特征在於,在S3中,浸出处理包括一级浸出和二级浸出:

一级浸出:以活化的含钢粉尘为原料,以硫酸溶液、磷酸溶液和柠檬酸溶液其中一种或几种作为浸出剂,浸出温度为60~85℃,水浴搅拌1~2h,进行渣液分离得到一级浸出液和一级浸出渣;

二级浸出:以一级浸出渣为原料,以硫酸溶液、磷酸溶液和柠檬酸溶液其中一种或几种作为浸出剂,浸出温度为25~40℃,搅拌,进行渣液分离得到二级浸出渣和含钢精制液。

6. 根据权利要求5所述的锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺,其特征在於,进行二级浸出前,对一级浸出渣依次进行液化清洗和脱水处理:

液化清洗:清洗剂为水或乙醇,清洗次数3~5次;

脱水处理:真空度为0.065~0.08MPa,脱水温度为75~95℃,保温时间60~180min。

7. 根据权利要求5所述的锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺,其特征在於,在一级浸出时,硫酸溶液浓度为 $2.0\sim 3.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,柠檬酸溶液或磷酸溶液浓度为 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

8. 根据权利要求5所述的锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺,其特征在於,在二级浸出时,硫酸溶液浓度为 $1.0\sim 2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,柠檬酸溶液或磷酸溶液浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

9. 根据权利要求1所述的锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺,其特征在於,在S4中,在含钢精制液中加入锌粉,锌粉与含钢精制液中钢的物质的量之比为1:1~1:5。

10. 根据权利要求1所述的锌铅厂含钢粉尘提钢的工艺,其特征在於,在S4中,含钢精制液的pH为1.0~2.0。

一种锌铅厂含铟粉尘提铟的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及有色金属冶金领域和二次资源综合利用的领域,具体为一种锌铅厂含铟粉尘提铟的工艺。

背景技术

[0002] 铟是一种稀贵金属,在自然界中没有独立矿床,常与铅锌锡和铜矿伴生存在,大部分以分散状态存在于闪锌矿和方铅矿中。由于铟的特殊物化性质,分散金属铟广泛应用于能源、电子、光电和现代化信息产业等领域,需求量不断增大。然而铟在金属矿石中含量一般是万分之几,提取铟的过程通常较为复杂,流程长,因而在铅锌矿的冶炼等过程中多次富集回收铟具有实际意义及明显的经济效益。

[0003] 铟冶金生产的原料主要来自于铅、锌、锡、铜等重有色金属冶炼过程中产生的含铟物料。根据原料特点,通常先获得含低浓度铟的浸出液,再对其进行处理。

[0004] 目前国内对其处理工艺主要为富集(铟)—萃取—反萃—置换—电解,该工艺流程长且过程复杂,生产成本低,铟分散损失严重,使得铟回收率低。在萃取过程中,由于浸出液中铟浓度低,从而反萃液中铟浓度低且反萃液体积大,导致铟回收率低、试剂消耗量大、废水处理困难。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的问题,本发明提供一种锌铅厂含铟粉尘提铟的工艺。

[0006] 本发明是通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种锌铅厂含铟粉尘提铟的工艺,包括以下步骤:

[0008] S1:将含铟粉尘在真空加热条件下进行脱水还原富集处理,获得含水量小于2%的预处理粉尘;

[0009] S2:对预处理粉尘进行研磨活化处理,获得活化的含铟粉尘;

[0010] S3:将活化的含铟粉尘进行浸出处理,获得含铟精制液;

[0011] S4:对含铟精制液进行置换处理,获得粗铟。

[0012] 优选的,在S1中,真空度为0.065~0.08MPa,加热阶段包括一次保温阶段和二次保温阶段:

[0013] 一次保温阶段:温度为110~120℃,保温时间为60~120min;

[0014] 二次保温阶段:温度为950~1050℃,保温时间为20~30min,并通入还原性气体。

[0015] 优选的,在S1中,含铟粉尘中铟元素的含量为500~1500g/t。

[0016] 优选的,在S1中,还原性气体为CO、H₂、CH₄等。

[0017] 优选的,在S2中,活化的含铟粉尘的粒度小于或者等于200目。

[0018] 优选的,在S2中,利用破碎机和球磨机对预处理粉尘进行球磨活化,并将破碎的粉尘进行分级,将粒度小于或者等于200目的粉尘记为活化粉尘,粒度大于200目的粉尘记为再处理粉尘,再处理粉尘需进行再次破碎球磨,直至粒度小于200目。

- [0019] 优选的,球磨时,料球比为1:2~1:4,转速为350~550r·min⁻¹,球磨时间4~8h。
- [0020] 优选的,在S3中,浸出处理包括一级浸出和二级浸出:
- [0021] 一级浸出:以活化的含铟粉尘为原料,以硫酸溶液、磷酸溶液和柠檬酸溶液其中一种或几种作为浸出剂,浸出温度为60~85℃,水浴搅拌1~2h,进行渣液分离得到一级浸出液和一级浸出渣;
- [0022] 二级浸出:以一级浸出渣为原料,以硫酸溶液、磷酸溶液和柠檬酸溶液其中一种或几种作为浸出剂,浸出温度为25~40℃,搅拌,进行渣液分离得到二级浸出渣和含铟精制液。
- [0023] 优选的,进行二级浸出前,对一级浸出渣依次进行液化清洗和脱水处理:
- [0024] 液化清洗:清洗剂为水或乙醇,清洗次数3~5次;
- [0025] 脱水处理:真空度为0.065~0.08MPa,脱水温度为75~95℃,保温时间60~180min。
- [0026] 优选的,在一级浸出时,硫酸溶液浓度为2.0~3.0mol·L⁻¹,柠檬酸溶液或磷酸溶液浓度为0.2mol·L⁻¹。
- [0027] 优选的,一级浸出时,需进行水浴搅拌,时间1~2h。
- [0028] 优选的,在二级浸出时,硫酸溶液浓度为1.0~2.0mol·L⁻¹,柠檬酸溶液或磷酸溶液浓度为0.1mol·L⁻¹。
- [0029] 优选的,进行浸出处理时均采用机械搅拌方式,转速为350~550r·min⁻¹。
- [0030] 优选的,在S4中,在含铟精制液中加入锌粉,锌粉与含银溶液中铟的物质的量之比为1:1~1:5。
- [0031] 优选的,在S4中,含铟精制液的pH为1.0~2.0。
- [0032] 优选的,在S4中,需进行搅拌,搅拌速度为120~150r·min⁻¹,反应时间为2~4h。
- [0033] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:
- [0034] 本发明一种锌铅厂含铟粉尘提铟的工艺利用真空加热条件下脱水还原富集处理、研磨活化、浸出处理和置换处理进行铟元素的提取,减少了萃取工艺的操作,工艺流程操作简单,生产成本较低,对铟元素的提取较为彻底,减少了铟元素的流失,从而提升了铟元素的回收率。
- [0035] 进一步的,脱水是为了去除粉尘所带的自由水及部分结合水;还原富集是使粉尘中的锌等较铟易还原物质还原,将未还原的含铟粉尘富集。
- [0036] 进一步的,还原性气氛条件下的二次保温温度需低于含铟氧化物还原的温度,当温度为950~1050℃时,锌能够被还原成锌单质,以蒸汽形式挥发,对其收集可作为回收锌的物料,同时该温度范围可保证含铟氧化物不还原,从而待保温完成后将含铟粉尘富集,可提高粉尘中铟的品位。 In_2O_3 与还原性气体在1507℃下自发反应生成 In_2O ;在1144℃下自发反应生成液态单质铟。
- [0037] 进一步的,适当的球磨提高物料中铟的活性,球磨时间过短,容易造成物料不均匀;而时间过长,物料粘在磨球上,造成物料损失。
- [0038] 进一步的,一级浸出是为将粉尘中的未反应完全的锌等杂质元素先进入溶液,节省后续置换工序所需的锌粉用量。
- [0039] 进一步的,脱水处理是为了去除一级浸出渣上所带的自由水及部分结合水,便于

进行后序的二级浸出。

[0040] 进一步的,利用锌粉电极电位与铟相比更负的特性,将铟从溶液中置换出来将其富集。随着pH不断增大,铟离子以氢氧化铟的形态存在于渣中。pH小于1.0时,置换过程中部分锌粉与溶液中 H^+ 反应,使得锌粉耗量增加;pH大于2.0时,影响置换速度,故加入的锌粉量需大于理论量。

[0041] 进一步的,搅拌速度过高或过低,都会影响铟置换率。温度升高,锌与溶液中 H^+ 反应加快,降低锌利用率。

附图说明

[0042] 图1是本发明一种锌铅厂含铟粉尘提铟的工艺流程示意框图。

具体实施方式

[0043] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的详细说明,所述是对本发明的解释而不是限定。

[0044] 实施例中所用的锌铅厂含铟粉尘主要成分包括:Zn 40%-60%,Pb 5%-10%,Fe 3%-10%,In 500-1500g/t。

[0045] 实施例1

[0046] S1,脱水氧化:将锌铅厂含铟粉尘在110℃,真空度0.065MPa条件下保温120min,保温完成后未经冷却,立即升温至950℃,在还原性气氛下二次保温30min,采用的还原性气体为CO。

[0047] S2,破碎球磨:将脱水还原富集后的粉尘块在破碎机中破碎,至粉尘块成为大小均匀的颗粒后,在球磨机中高强度研磨活化。球磨条件为料球比1:2,转速350r·min⁻¹,球磨时间8h。

[0048] S3,浸出处理:一级浸出:原料为一级粉尘,以硫酸溶液为浸出剂,浓度为2.0mol·L⁻¹,浸出温度为60℃,采用机械搅拌,转速350r·min⁻¹。水浴搅拌2h,待浸出液和浸出渣冷却至室温,进行渣液分离。

[0049] 液化清洗:用水对一级浸出渣液洗3次。

[0050] 脱水处理:将一级浸出渣在75℃,真空度0.065MPa下保温180min。

[0051] 二级浸出:将脱水后的一级浸出渣和浸出剂混合,在25℃、硫酸溶液浓度1.0mol·L⁻¹的条件下搅拌1.5h。搅拌方式为机械搅拌,转速350r·min⁻¹。待浸出液和浸出渣冷却至室温,进行二次渣液分离,分离制得的溶液即为含铟精制液。

[0052] S4,置换处理:加入锌粉置换,锌粉与铟物质的量之比为1:1,pH为1.0。温度为25℃,搅拌速度为150r·min⁻¹,反应时间为2h,得到粗铟。

[0053] 经计算分析,铟的回收率为92.6%。

[0054] 实施例2

[0055] S1,脱水氧化:将锌铅厂含铟粉尘在115℃,真空度0.07MPa条件下保温90min,保温完成后未经冷却,立即升温至1000℃,在还原性气氛下二次保温25min,采用的还原性气体为H₂。

[0056] S2,脱水氧化:将脱水还原富集后的粉尘块在破碎机中破碎,至粉尘块成为大小均

匀的颗粒后,在球磨机中高强度研磨活化。球磨条件为料球比1:3,转速 $450\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,球磨时间6h。

[0057] S3,浸出处理:一级浸出:原料为一级粉尘,以硫酸溶液和柠檬酸溶液为浸出剂,硫酸溶液浓度为 $2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,柠檬酸溶液浓度为 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,浸出温度为 70°C ,搅拌方式为机械搅拌,转速 $450\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。水浴搅拌1.5h,待浸出液和浸出渣冷却至室温,进行渣液分离。

[0058] 液化清洗:用水对一级浸出渣液洗4次。

[0059] 脱水处理:将一级浸出渣在 85°C ,真空度 0.07MPa 条件下保温90min。

[0060] 二级浸出:将脱水后的一级浸出渣和浸出剂混合,在 35°C ,硫酸溶液浓度为 $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,柠檬酸溶液浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下搅拌1.0h。搅拌方式为机械搅拌,转速 $450\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。待浸出液和浸出渣冷却至室温,进行二次渣液分离,分离制得的溶液即为含铟精制液。

[0061] S4,置换处理:加入锌粉置换,锌粉与铟物质的量之比为1:3,pH为1.5。温度为 25°C ,搅拌速度 $135\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,反应时间为3h,得到粗铟。

[0062] 经计算分析,铟的回收率为93.8%。

[0063] 实施例3

[0064] S1,脱水氧化:将锌铅厂含铟粉尘在 120°C ,真空度 0.08MPa 条件下保温60min,保温完成后未经冷却,立即升温至 1050°C ,在还原性气氛下二次保温20min,采用的还原性气体为 CH_4 。

[0065] S2,破碎球磨:将脱水还原富集后的粉尘块在破碎机中破碎,至粉尘块成为大小均匀的颗粒后,在球磨机中高强度研磨活化。球磨条件为料球比1:4,转速 $550\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,球磨时间4h。

[0066] S3,浸出处理:原料为一级粉尘,以硫酸溶液和磷酸溶液为浸出剂,硫酸溶液浓度为 $3.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,磷酸溶液浓度为 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,浸出温度为 85°C ,搅拌方式为机械搅拌,转速 $550\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。水浴搅拌1h,待浸出液和浸出渣冷却至室温,进行渣液分离。

[0067] 液化清洗:用水对一级浸出渣液洗5次。

[0068] 脱水处理:将一级浸出渣在 95°C ,真空度 0.08MPa 条件下保温60min。

[0069] 二级浸出:将脱水后的一级浸出渣和浸出剂混合,在 40°C ,硫酸溶液浓度为 $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,磷酸溶液浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下搅拌0.5h,转速 $550\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。待浸出液和浸出渣冷却至室温,进行二次渣液分离,分离制得的溶液即为含铟精制液。

[0070] S4,置换处理:加入锌粉置换,锌粉与铟物质的量之比为1:5,pH为2.0。温度为 25°C ,搅拌速度为 $120\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,反应时间为4h,得到粗铟。

[0071] 经计算分析,铟的回收率为94.2%。

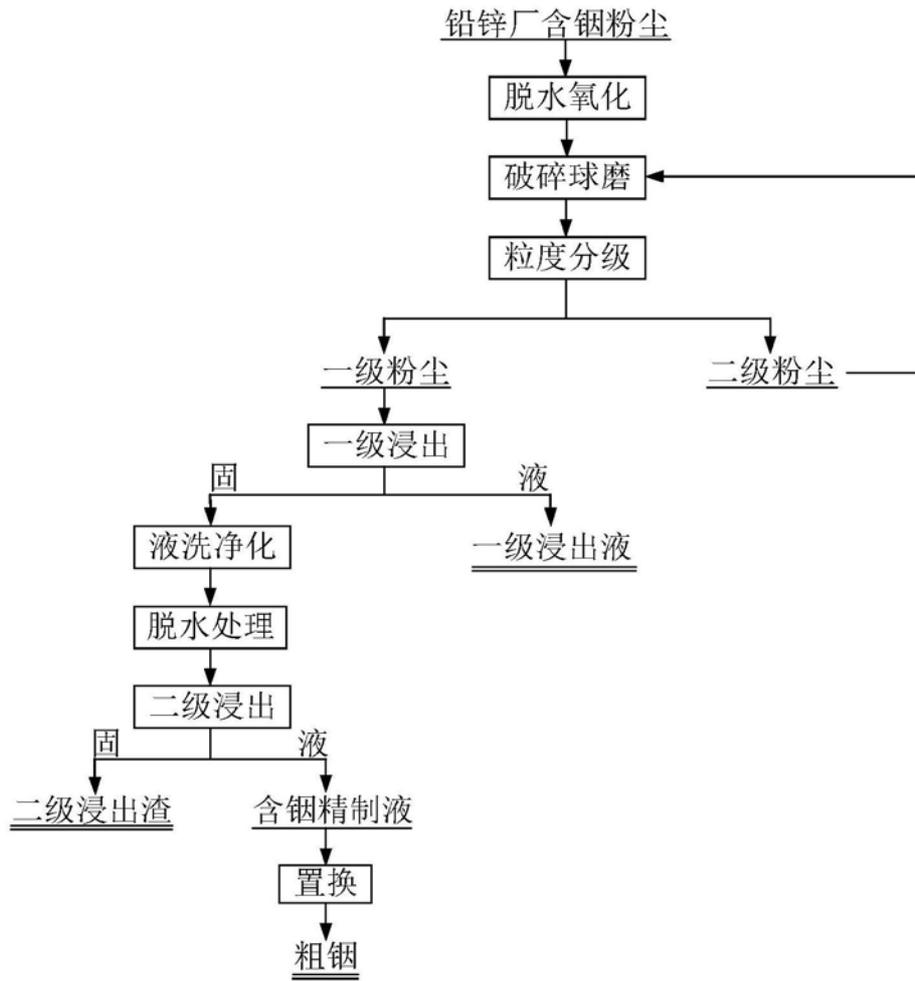


图1