

## 硫化锌精矿中铟的赋存及提取工艺概况<sup>\*</sup>

谢铿<sup>1,2</sup>, 温建康<sup>1</sup>, 华一新<sup>2</sup>

(1. 北京有色金属研究总院生物冶金国家工程实验室, 北京, 100088; 2. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明, 650093)

**摘要:**铟是我国的一种优势稀散金属, 常与硫化锌多金属矿伴生, 经过选矿后, 铟主要富集于硫化锌精矿中。硫化锌精矿是提铟的最大原料来源, 从硫化锌精矿中提取铟的研究一直是国内外冶金工作者关注的焦点之一。介绍了铟在硫化锌精矿中赋存的特点, 结合铟在处理硫化锌精矿时的走向与行为规律, 阐述了当前工业生产实践中所采用的铟的提取工艺和最新的研究动向, 并指出了铟的传统提取工艺存在的弊端以及改进现有生产工艺或研究开发新的高效、清洁的提铟工艺的紧迫性与必要性。

**关键词:**铟; 硫化锌精矿; 赋存; 提取工艺; 综合利用

中图分类号: TF843.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2008)01-0039-05

### A Review on the Occurrence Characteristics of Indium in Zinc Sulfide Concentrates and its Extraction Techniques

XIE Keng, WEN Jian-kang, HUA Yi-xin

(National Engineering Laboratory of Biohydrometallurgy, General Research Institute of Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

**Abstract:** Indium is one of China's preponderant scattered metals. It is often associated with poly-metallic zinc sulphide ores and mainly enriched into zinc sulfide concentrates after beneficiation. Thus, zinc sulfide concentrates become the main charge resources of indium. Study on extracting indium from zinc sulfide concentrates has attracted much attention home and abroad. The occurrence characteristics of indium in zinc sulfide concentrates is introduced, the behaviors of indium during the metallurgical processes of zinc sulfide concentrates disposal as well as the industrial practices and the latest research trends of indium extraction techniques are narrated. In addition, the defects of traditional indium extraction techniques together with the urgency and need for improving the existing techniques or developing new highly efficient and clean techniques are pointed out.

**Key words:** indium; zinc sulfide concentrates; occurrence; extraction techniques; comprehensive utilization

铟是一种典型的稀散金属, 在地壳中的丰度为0.00001%<sup>[1]</sup>。全球铟的地质含量仅有1.6万吨, 为黄金地质储量的1/6。铟与其化合物由于具有一些特异优良的物理和化学性质, 而广泛应用于当代通

讯技术、电子计算机、宇航开发、医药卫生、感光材料、光电材料、功能材料和催化材料等领域, 是发展高科技的支撑材料之一。尤其是近年来作为透明电极涂层的铟锡氧化物(ITO)靶材的用量急剧增长,

\* 收稿日期: 2007-10-09; 修回日期: 2007-12-27

基金项目: 青海省重大科技攻关项目(2006-G-157)

作者简介: 谢铿(1982-), 男, 湖南耒阳人, 在读工学硕士研究生, 主要从事化学分离与提取方面的研究。

使铟的需求以年均 30% 以上的增长率递增。2006 年铟的各消费领域所占比例如图 1 所示。预计到 2008 年,国际铟市场将面临 400 t 以上的供给缺口,20% 的预计需求量将无法得到满足,铟价显现出极大的提升空间。

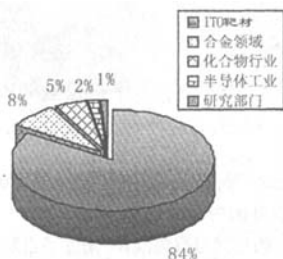


图 1 2006 年铟的各消费领域所占比例图

我国的铟资源拥有量在世界上首屈一指,铟的产量和出口量均居世界第一,原生铟产量占世界原生铟总量的 60% 以上。原生铟的提取皆是从各种主金属生产过程中综合回收,其中,从矿物中铟的含量和铟总量的比例来说,硫化锌矿是铟的主要载体矿物,经过选矿,铟进一步富集到锌精矿中。按 2007 年 6 月 28 日铟价、铟的理想回收率为 70% 计算,仅青海锡铁山年产 7 万吨锌精矿所含铟的潜在经济价值就达 4 116 万元。开发利用硫化锌精矿中的铟,或改进现有生产工艺提高硫化锌精矿中铟的回收率是当务之急,也是适应市场需要的途径之一。

## 1 铟在硫化锌矿中的赋存状况

铟常以类质同象的形式存在于其它元素的矿物之中,并由于其相当大的亲硫性而伴生于硫化物中。铟在硫化矿物中并不是跟随固定的某元素,而主要与晶格类型有关,凡具有四面体配位晶格的都富集铟,如闪锌矿、黄锡矿、黝铜矿及锑石矿都是铟的富集矿物,其中最重要的载体矿物是闪锌矿(占铟储量的 70% ~ 75%)<sup>[2]</sup>,常见的闪锌矿中含铟 0.004% ~ 0.1%<sup>[3]</sup>。含铟相对高的当推早期形成的、发黑的闪锌矿,不过这类矿十分稀少,所占的份额只有铟含量的 10% ~ 15%。

我国已探明的与铅锌矿共生的铟储量为 8 000 t 左右,集中分布在云南(占全国铟总储量的 40%)、广西(31.4%)、内蒙古(8.2%)、青海(7.8%)和广东(7%)五省区。我国多金属锌矿床含铟率高于国

外,广西大厂的锡锌铟矿矿山铟含量高,储量达 4 000 多吨,有世界“铟都”的美誉;已开发利用的青海锡铁山铅锌矿和云南都龙锡锌矿等同样都属最佳的铟工业矿床。

一些研究表明,多金属硫化锌矿经选矿后,铟主要富集在锌精矿中,富集率达 20 倍以上。由此,锌精矿成为了铟的最大来源。我国一些选矿厂生产的锌精矿中铟的含量如表 1 所示。

表 1 我国一些选矿厂生产的锌精矿中铟的含量(g/t)

| 选矿厂                    | 锡铁山 | 大宝山 | 大厂  | 都龙  | 八家子 | 青城子 | 蒙自 | 大新  | 小西林 |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|
| 含 In/g·t <sup>-1</sup> | 210 | 670 | 280 | 110 | 65  | 380 | 53 | 140 |     |

\* 北京有色金属研究总院生物冶金国家工程实验室分析数据。

## 2 在硫化锌精矿处理过程中铟的行为

硫化锌精矿中锌和硫的含量占总量的 80% 以上,锌约占 45% ~ 60%,硫约占 30%<sup>[4]</sup>。因此,冶炼厂处理这种锌精矿的目的,在于提取锌和硫。由硫化锌精矿经火法炼锌或湿法炼锌工艺分别生产粗锌和电解锌的过程中,铟依其行为和走向不同,会在某些生产工序、中间产品或副产品中得以相当程度的富集,成为提铟的主要原料。

传统的火法炼锌流程,首先是将硫化锌精矿进行氧化焙烧脱硫,然后高温还原锌焙砂并借助不同的蒸馏设备蒸馏产出粗锌<sup>[5]</sup>。其中竖罐炼锌焙烧过程中,铟基本不挥发,而以  $In_2O_3$  的形态存留在焙砂和焙尘中,焙砂和焙尘经过焦结工序,所含的大部分铟进入焦结尘,之后的蒸馏与精馏工序又使铟以金属单质形态还原出来,并随锌蒸气转入粗铅和硬锌中得以富集。我国葫芦岛锌厂对其竖罐炼锌工艺流程中的铟平衡进行查定,结果显示,相比锌精矿原料,焦结尘、粗铅和硬锌含铟分别富集了 76 倍、85 倍和 23 倍。类似的铟的富集行为与规律,在甘肃白银有色金属公司、广东韶关冶炼厂的鼓风炉炼锌过程中也有发现。前苏联的学者还研究了威尔兹法(回转窑法)处理锌蒸馏渣时铟的行为,发现与原始锌精矿砂相比,在威尔兹氧化物中铟的含量可以提高 100 ~ 150 倍之多,并且可以通过提高炉料中的氯的浓度,即由通常的 0.02% 提高到 0.1% 的办法提高升华物中铟的提取量。

最近三十年来,湿法炼锌由于有利于改善劳动

条件,有利于生产连续化、自动化、大型化和原料的综合利用等优点,而获得蓬勃发展,湿法产锌现占全球锌总产量的 80% 以上,已成为了锌的主导冶炼技术和方法。通常情况下,硫化锌精矿先经焙烧使精矿中的锌转变成氧化物和部分硫酸盐后,在一定条件下,用稀硫酸或电解废液作浸出剂将锌和铟等有价值元素溶解成硫酸盐进入溶液,杂质元素尽可能留在渣中,所得矿浆再经过浓缩、过滤进行溶液分离。根据控制的温度、pH 值不同,浸出过程可分为中性浸出、酸性或热酸浸出。对热酸浸出液进行沉铁处理时,按铁从溶液中沉淀出来的形式的不同,又可划分为沉黄钾铁矾工艺过程、针铁矿工艺过程、赤铁矿工艺过程等。这些工艺过程沉淀析出的铁的化合物,总能把铟紧紧地抓住,成为提铟的良好原料,如图 2 所示。在中性浸出初期 ( $\text{pH} = 1 \sim 2$ ), 锌焙烧矿

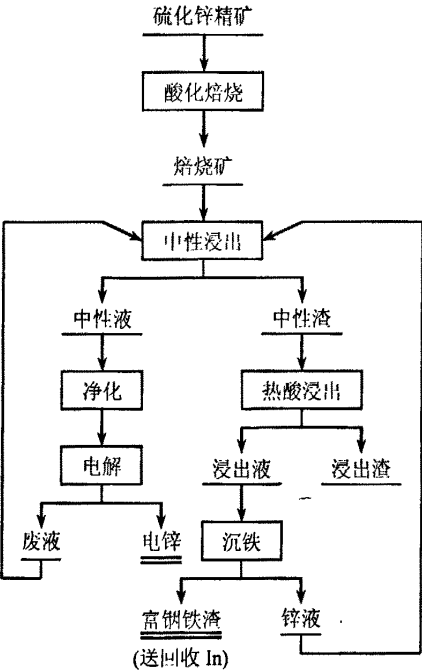


图 2 湿法炼锌热酸浸出富集铟流程

中的铟和硫酸反应生成硫酸铟进入溶液,但随着矿物的大量加入,矿浆浓度不断增大,溶液 pH 值持续升高 ( $\text{pH} = 5 \sim 5.4$ ), 铟基本上 (68% ~ 93%) 与铁以及其它杂质一起转入中性渣里。铟在此中性渣中的形态为羟基硫酸盐或者是砷酸盐、硒化物以及溶解度很小的铟的其它化合物。用威尔兹法处理中性渣

的过程中,60% ~ 90% 的铟将升华出来。用热酸浸出一黄钾铁矾工艺处理中性渣时,铟的浸出回收率达到 99.26%, 铟在黄钾铁矾渣中富集 2.5 倍。热酸浸出一针铁矿工艺或赤铁矿工艺亦可获得有效的铟的富集物——针铁矿渣和赤铁矿渣。湖南水口山四厂所得的针铁矿渣中铟富集了 8.03 倍,沉铟率在 87% 以上;日本饭岛锌厂产出的赤铁矿渣含铟 0.05% ~ 0.02%, 可供进一步综合回收铟<sup>[2]</sup>。

### 3 硫化锌精矿所产铟富集物中铟的提取工业实践

依前所述,根据炼锌过程所采用的生产设备和工艺的不同,硫化锌精矿经过多道冶炼步骤后,可以得到焦结尘、粗铅、硬锌、中性渣、黄铁钾矾渣、针铁矿渣和赤铁矿渣等多种铟的富集物。以这些富集物为提铟原料,通过一系列化学冶金过程而制得粗铟,即构成了普遍适用的铟提取的流程,见图 3。

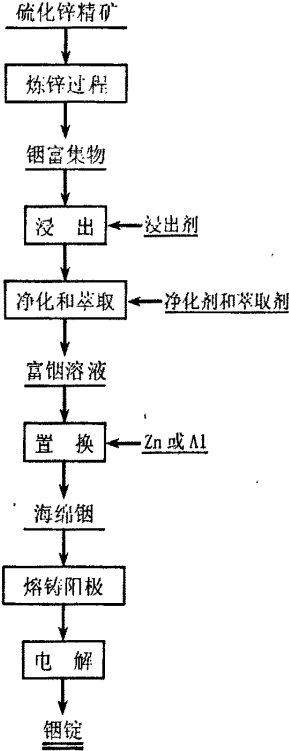


图 3 硫化锌精矿中铟的提取工艺原则流程

由于铟的生产厂家针对硫化锌精矿中的铟采取的初步富集方法各异,从而产出的铟的富集物不同,

也决定了下一步的铟的提取工艺的选择。如葫芦岛锌厂和韶关冶炼厂提铟原料为含铟 0.2% ~ 0.4% 的硬铟,采用真空炉工艺或隔焰炉—电炉工艺处理后,得到含铟大致为 3% 的底铅,底铅再经过熔析—碱煮—酸浸—置换工序进一步富集铟。株洲冶炼厂则是从置换渣中提铟,置换渣是由威尔兹法氧化铟烟灰经一段中性浸出和一段酸浸后,用锌粉从酸浸液中将铟置换沉淀而得到的。置换渣含铟大于 2.5%,采用酸浸—萃取—反萃—置换—熔铸—电解等工序产出 99.99% 的电铟产品。该工艺通常称为碱煮法,它易于操作,但是流程长,劳动强度大,铟的回收率仅有 30% ~ 40%,而且在置换过程中,易产生剧毒的砷化氢气体,恶化劳动环境。为此,氧化铟粉连续浸出—萃取法在对碱煮法进行改进的基础上而发展起来,这种方法取消了酸浸液的锌粉置换和置换渣再浸出工序,并增大了回转窑铟的挥发率,强化了浸出条件,使铟的总回收率提高了约 10 个百分点。对于威尔兹法氧化铟烟灰中铟的提取,国外的炼铟厂也做了很多研究,如哈萨克斯坦乌斯契·卡明诺戈尔斯克炼铟厂采用硫酸化焙烧—萃取法;意大利马格拉港炼铟厂开发了中浸渣还原—酸浸—水解法;日本会津炼铟厂和秋田炼铟厂分别运用氯化焙烧—浸出—水解—置换法和酸化焙烧—浸出—萃取法;俄罗斯契良宾斯克电铟厂使用吸附浸出法。可以看出,不同工厂对同一种铟富集物中铟的回收所引入的产业化设计不尽相同。

科技工作者还对富铟铁渣中铟的提取开展了深入探索。其中华锡集团来宾冶炼厂和铟泰科技有限责任公司等采用矾渣焙解—多段酸浸—萃取工艺流程,对含铟量 0.2% 左右的炼铟铁矾渣进行处理,工艺运行良好,缺点是焙解技术条件难以控制、渣等物料处理量大、酸和有机溶剂消耗多、环境污染严重。这就促使了一套新的优化方案的出现,即对铁矾渣采用干燥—回转窑挥发—挥发尘浸出—萃取提铟的工艺流程,经过该流程得到富铟反萃液,再进行置换、电解、熔铸得到粗铟,整个过程降低了生产成本,实现了无害渣综合回收铟,铟的总回收率为 75.33%。广西冶金研究院曾用针铁矿法处理大厂铟精矿得到富铟预中和渣并进一步从富铟预中和渣回收铟,长沙矿冶研究院研究人员总结此生产经验,分析了针铁矿法及萃取性能等特点,提出直接往热酸浸出液中添加还原剂将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,再控制

一定的酸度条件用  $\text{P}_{204}$  萃取提铟的工艺,经多次循环试验,证实了其可靠性,具有流程简单、易操作等诸多优点。

总的来说,现今世界上铟生产的主流工艺技术是以萃取—电解法为主。1972 年日本首次用异构羧酸类萃取剂对铟精炼厂的铟进行萃取。目前,溶剂萃取铟可选用  $\text{P}_{204}$ 、 $\text{P}_{507}$ 、TBP、 $\text{P}_{5708}$ 、Versatic 911H 等萃取剂,其中  $\text{P}_{204}$  为应用最多的萃取剂<sup>[6]</sup>。我国的提铟工厂工业实践中,使用的萃取剂几乎全为  $\text{P}_{204}$ ,国外用于铟萃取的新型萃取剂还有 DS5834、三烷基磷酸及其与二磷酸氧化物的混合物 C-2HPP、Cyanex 301 等。为了探寻萃取容量更大、分离效果更好、经济实用的铟萃取剂、萃取设备和萃取工艺,有关研究工作仍在积极开展。

#### 4 硫化铟精矿伴生铟的提取工艺研究新进展

在我国,湿法炼铟过程大多采用黄钾铁矾法除铁,产生大量铁矾渣,硫化铟精矿中的铟大都进入铁矾渣,这样,后续的提铟工艺就只能围绕处理铁矾渣开展,导致提铟流程长、铟回收率低、二次铁渣污染环境等缺点,为此,唐漠堂等提出了无铁渣生产铟、铟的清洁工艺<sup>[7]</sup>。该方法在保留传统湿法炼铟主体流程和综合回收铟流程的前提下,利用硫化铟精矿含有的铁资源和部分铟源及锰源的锰源,直接制备高档次的锰铟软磁氧化材料。方法取消了湿法炼铟流程中除铁的过程,做到铁渣和  $\text{SO}_2$  的零排放,简化了提铟流程,大幅度提高了铟、铟的回收率,又解决了生产软磁材料的铁源,一举多得。在此方法基础上,用盐酸替代硫酸对高铟中性渣进行高温浸出和还原浸出,铟的浸出率分别为 99.3% 和 98.1%,且浸出液体系有利于铟、铁分离和深度净化<sup>[8]</sup>。

云南冶金集团公司与昆明理工大学合作进行了加压酸浸处理高铟高铁硫化铟精矿并萃取提铟的工艺研究<sup>[9,10]</sup>,提出了一套全新的处理高铁闪铟精矿提取铟的流程,经二段加压浸出—还原—萃取—置换得海绵铟。第一段加压浸出产出合格的浸出液;第二段加压浸出产出合格的渣。两段互相补充,共同完成浸出目标,且第一段加压酸浸的浸出液还原后直接萃取提铟。此工艺摒弃了传统的硫化铟精矿焙烧工序,具有流程简短、设备投资少、对环境友

好、金属铟的直收率高(90%以上)等优点,同时,新工艺又不影响含铟高铁闪锌矿精矿中主体金属锌和其它伴生有价金属的高效率回收。但是加压浸出对设备要求高,耗氧量大,操作维护困难,目前还未能得到广泛的推广应用。

值得特别关注的是,青海省相关部门正与北京有色金属研究总院生物冶金国家工程实验室等科研机构合作,研究开发锡铁山硫化锌精矿中铟的生物冶金工艺。生物冶金工艺具有流程短、环境友好、设备简单、投资成本少、生产成本低、能处理复杂多金属矿物等优点,已是公认的绿色冶金工艺。无论是提高产品的科技含量,还是从环保角度来看,探索硫化锌精矿中铟的生物冶金提取工艺,既是一次具有远见眼光的尝试,也是一次开拓创新,它对于提高资源的利用效率、降低成本、促进矿山循环经济建设以及实现人与自然和谐发展具有重要的理论意义和实际价值。

另外,一些冶金工作者开始使用液膜萃取、树脂离子交换、活性炭和腐殖酸吸附等方法从浸出溶液体系中分离与富集铟。这些方法弥补了溶剂萃取法的一些不足,操作更简单、有效,具有很大的实用前景。

## 5 结语

富铟硫化锌精矿的传统提铟工艺往往是先将硫化锌精矿进行焙烧处理,然后再根据铟在火法和湿法炼锌过程中的富集状态,采取诸如碱煮—酸溶—置换—熔铸—蒸馏、酸浸—沉硅—萃取—置换等工艺,这些提铟工艺流程长、工序多、设备庞杂、投资大、渣处理量大、对环境污染严重,且铟不能得到有效回收,回收率大多在50%以下。长期以来,对铟的富集回收成为了一个很棘手的问题,现在还没有很理想的冶炼处理方法。

我国要充分发挥铟资源大国的优势,将铟的资

源优势转化为实实在在的产业经济优势,提高铟工业对国民经济和社会发展的贡献率,必须重视对硫化锌精矿伴生铟的综合利用,增大科技投入,加强提铟新技术的研究和开发。2006年,国家发展改革委员会发布了《“十一五”资源综合利用指导意见》,明确指出铟等稀散金属的重要矿产资源的综合开发利用,是国家资源综合利用的重点领域,并提出到2010年,共伴生矿产综合利用率在2005年的基础上提高5个百分点。2007年3月9日,商务部又宣布对铟实行出口配额制度,凸现出铟资源的战略性地位。有理由相信,在政府大力推进、市场有效驱动、全社会积极参与的大好形势下,硫化锌精矿中的铟一定能物尽其用,实现我国铟工业的可持续发展。

## 参考文献:

- [1] (俄)费多洛夫,阿克楚林著:张启运,徐克敏编译. 铟化学手册[M]. 北京:北京大学出版社,2005.
- [2] 王树楷. 铟冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2006.
- [3] 周令治. 稀散金属冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社,1998.
- [4] 陈志飞,沈湘黔,宁顺明,等. 铟实用冶金[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1996.
- [5] 刘三军,欧乐明. 中国铟冶炼工业现状[J]. 矿产保护与利用,2003,(6):36-40.
- [6] 杨仲平,靳晓珠,马亚君,等. 铟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.
- [7] 唐漠堂,李仕庆,杨声海,等. 无铁渣湿法炼铟提铟工艺[J]. 有色金属(冶炼部分),2004,(6):27-30.
- [8] 李诚国,唐漠堂,唐朝波,等. 氯盐体系中铟焙砂中浸渣高温高酸还原浸出研究[J]. 湿法冶金,2005,24(4):203-207.
- [9] 吴锦梅,王吉坤,鲁焘,等. 铟精矿中伴生铟的提取[J]. 有色金属(冶炼部分),2006,(6):37-39.
- [10] 李小英. 高铁硫化锌精矿氧压酸浸—萃取提铟工艺研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2006.