

锌浸出渣中锌铟挥发的影响因素研究及工艺优化

田子瑜, 万洪强, 李肇佳, 田洪庆

长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙

收稿日期: 2025年3月19日; 录用日期: 2025年6月3日; 发布日期: 2025年6月12日

摘 要

对国内某厂的锌浸出渣开展分析, 其中含有Zn 17.82%、In 0.037%, 都具有可回收的价值, 故在挥发过程中, 开展氧气氛、配碳量、焦煤比、反应温度、反应时间对锌铟挥发的影响试验, 并确定在密闭环境、焦粉配比35%、挥发温度1250℃、挥发1.5 h的条件下, 锌、铟得到了较好的富集, 锌和铟的挥发率分别达到99.9%和92%, 有效地提高了铟的挥发率。

关键词

锌浸出渣, 碳热还原, 铟挥发

Research on the Influencing Factors of Zinc-Indium Volatilization in Zinc Leaching Slag and Process Optimization

Ziyu Tian, Hongqiang Wan, Zhaojia Li, Hongqing Tian

Changsha Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha Hunan

Received: Mar. 19th, 2025; accepted: Jun. 3rd, 2025; published: Jun. 12th, 2025

Abstract

An analysis was carried out on the zinc leaching residue of a domestic factory. It contains 17.82% Zn and 0.037% In, both of which have recyclable value. Therefore, during the volatilization process, experiments were carried out on the influence of oxygen atmosphere, carbon dosage, coke-coal ratio, reaction temperature and reaction time on the volatilization of zinc and indium. And it was determined that under the conditions of a closed environment, a coke powder ratio of 35%, a volatilization temperature of 1250°C, and volatilization for 1.5 hours, zinc and indium were better enriched. The volatilization rates of zinc and indium reached 99.9% and 92% respectively, effectively increasing

the volatilization rate of indium.

Keywords

Zinc Leaching Slag, Carbon-Thermal Reduction, Indium Volatilization

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

铟是一种典型的稀散金属,其单质为一种银白色带着淡蓝色的金属,熔点为 156.51°C ,沸点为 2060°C ,质地非常软,延展性好,可塑性强,其氧化物可以形成透明的导电膜,铟可以和多种金属形成合金。铟及其化合物凭借其具有独特的物理化学性质,铟的主要化合物有三氧化二铟、氢氧化铟、三甲基铟以及氯化铟,广泛应用于 ITO 薄膜材料领域、半导体领域以及能源与航空航天等领域[1]-[3]。自然界中没有铟的单独具有开采价值的矿床,铟主要为铅锌等金属的伴生矿,工业上生产原生铟的原料主要来自于金属冶炼过程的中间产物或副产物,如浸出渣、电解液、炉渣、烟尘、阳极泥等[4] [5]。除了从其它金属冶炼中生产铟,还可以通过 ITO 靶材等含铟物回收获得。在 ITO 靶材的生产过程和使用过程中,因其利用率低,约有 70%会成为切屑、边角料、溅射残料等 ITO 靶材废料[6]。

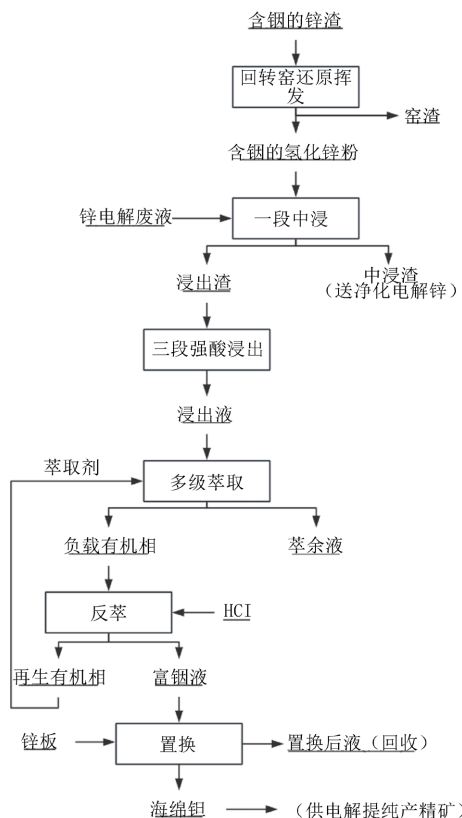


Figure 1. Specific flow chart of indium extraction

图 1. 提铟的具体流程图

据估计, 钢在地壳中的含量约为 0.11 $\mu\text{g/g}$ 。其中, 闪锌矿是钢最常见的载体矿物, 占钢含量的 70%~75% [7], 钢在闪锌矿中的含量范围一般为 0.001%~0.1%, 虽然某些闪锌矿是含钢矿石, 但即使闪锌矿中含钢量较高, 也不能组织钢的独立工业开采, 所以, 钢在其矿物的选矿过程中主要集中在其精矿中。因此, 钢可以在有色重金属工程冶炼过程中作为综合利用原料的副产品进行回收, 一般在进行原料的综合冶炼过程中, 钢的含量达到 0.002%就具有工业价值[8]-[10]。钢主要作为铅和锌等金属的伴生矿, 一般以金属的冶炼过程中产生的副产品为原料进行回收。

钢的提取步骤大致可分为 4 个阶段: 在其他主金属的冶炼过程中对钢的富集, 制备钢富集物, 通过一些化学冶金过程而制得粗钢, 电解粗钢制得精钢锭。

在湿法炼锌工艺中, 对锌精矿的焙砂进行中性浸出时, 中锌残渣富集了锌矿中的钢, 是综合提钢的最主要的原料。从含钢的锌残渣中提钢的具体流程图如图 1 所示。

其中, 碳热还原是一种常用于冶金工业中的还原工艺, 其中碳作为还原剂, 将金属氧化物还原为金属, 在含 Zn、In 等金属氧化物的酸浸渣处理工艺中, 碳热还原作为一种处理炼锌残渣、解决环保问题的一种方法, 具有一定的社会效益和经济效益。但也存在钢挥发不理想的问题。因此, 本文系统研究挥发工艺的各个参数对锌钢挥发的影响, 并获得相关参数以开展扩大试验, 优化相关挥发工艺。

2. 绪论

2.1. 试验原料

Table 1. Chemical analysis results of the acid leaching residue
表 1. 酸浸渣化学分析结果

元素	Zn	Fe	Pb	In	Na	Mn	Cu
含量/%	17.82	23.35	4.64	0.037	0.34	1.09	0.77
元素	Cd	Ca	S	Si	Cl	Ag*	Ge*
含量/%	0.20	2.79	5.91	3.81	0.025	47.36	46.1

注: *单位为 g/t。结果如表 1 所示, 酸浸渣中主要成分为: Zn 17.82%, Fe 23.35%。还有部分有价金属, 如 In 0.037%, Ag 47.36 g/t, Ge 46.1 g/t, 都具有可回收的价值。为了进一步探明酸浸渣物相组成, 对酸浸渣进行 XRD 分析, 酸浸渣物相分析结果见图 2。

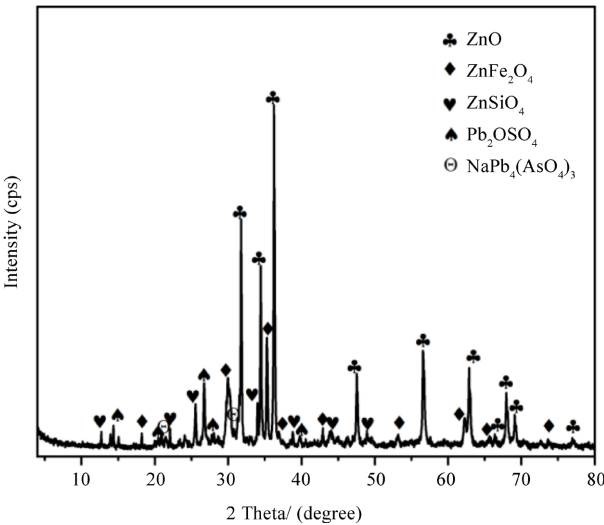


Figure 2. XRD analysis results of the acid leaching residue
图 2. 酸浸渣 XRD 分析结果

原料取国内某厂，为锌浸出渣。原料经烘干后，破碎至-80 目。对原料化学分析，结果分别见表 1。

结果如图 2 所示，酸浸渣中的主要物相是 ZnO，占 58.20%，其次为 ZnFe₂O₄ 和 Zn₂SiO₄，分别占 18.76% 和 10.52%，值得注意的是，酸浸渣中还含有一些 Pb 的化合物，Pb₂OSO₄ 和 NaPb₄(AsO₄)₃ 分别占 7.42% 和 5.10%。

2.2. 试验方法

试验是在卧式管式炉进行。将酸浸渣和还原剂均破碎至 80 目以下，经烘干后按一定比例混合均匀后转入坩埚，将坩埚放入管式炉加热管内，设置好管式炉的温度、时间条件，试验结束后，取挥发后残渣称重并送样检测渣中的铜和锌含量，以此计算锌铜的挥发率。金属挥发率 α 计算公式：

$$\alpha = (m_{m,b} - m_{t,a} * w_{m,a}) / m_{m,b}$$

式中： $m_{m,b}$ 为原料中单质金属的质量， $m_{t,a}$ 为烧后残渣的质量， $w_{m,a}$ 为残渣中金属的质量含量。在本实验中需计算锌和铜的金属挥发率。

3. 结果与讨论

3.1. 氧气占比对铜锌挥发的影响试验

在原料 25 g，反应温度 1250℃，反应时间 1 h，还原剂占比为 35% 且为全焦粉，持续通入氧气与氩气的混合气体，考察混合气体中氧气占比对铜锌挥发的影响，结果如图 3 所示：

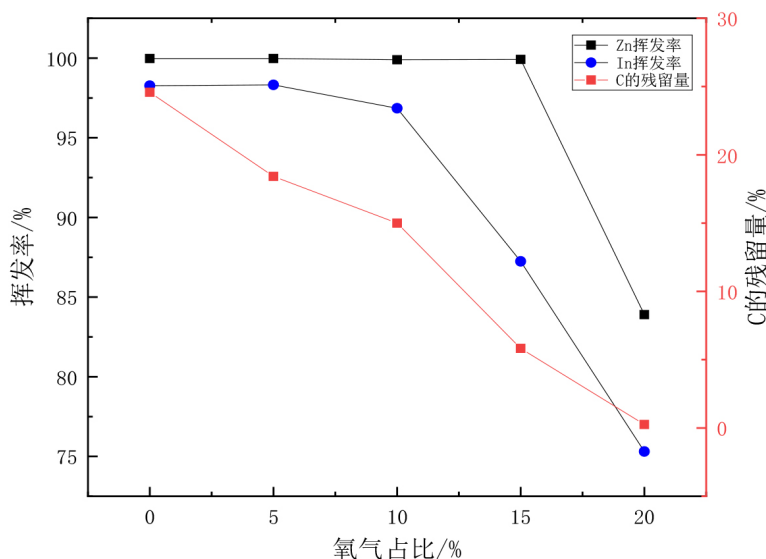


Figure 3. Influence of the proportion of oxygen in the mixed gas on the volatilization rates of indium and zinc
图 3. 混合气体中氧气占比对铜锌挥发率的影响

从图 3 结果显示，随着氧含量的增加，Zn 和 In 的挥发率会随之降低。当氧含量在 5% 及以下时，Zn 和 In 的挥发率基本都超过 99% 与 98%，当氧含量为 10% 时，Zn 的挥发率仍超过 99%，In 的挥发率开始有下降趋势，为 96.85%，当氧含量在 20% 时，Zn 和 In 的挥发率有明显的下降趋势，此时，Zn 和 In 的挥发率分别为 83.9% 与 75.31%。挥发残渣中的残碳量随着氧含量的增加而减少，同时试验过程中发现，当氧含量超过 15% 时，挥发渣会出现结块现象，当氧含量达到 20% 时，挥发渣的残碳量为 0.025%，且挥发后渣结块现象极为严重，由此可以判断物料出现软熔现象。这说明氧含量会影响到碳的还原效果，碳

会优先与氧气反应,而氧含量越高则碳的损耗越多,且随着碳损耗的越多则会影响到物料软熔情况。且高温下氧化锌及三氧化二锑被碳还原需在强还原条件下才能自发进行。氧气的引入会破坏这种还原环境,导致锌锑挥发率下降。在之后试验中采取在管式炉两端加装密封装置,保证炉内处于密闭状态以减少反应环境中的含氧量,也减少氧气对反应的影响效果。

3.2. 含碳量对锌锑挥发率的影响

在原料 25 g,反应温度 1250℃,反应时间 1 h,还原剂为全焦粉,考察在密闭环境下配碳量对锌锑挥发率的影响,结果如图 4 所示:

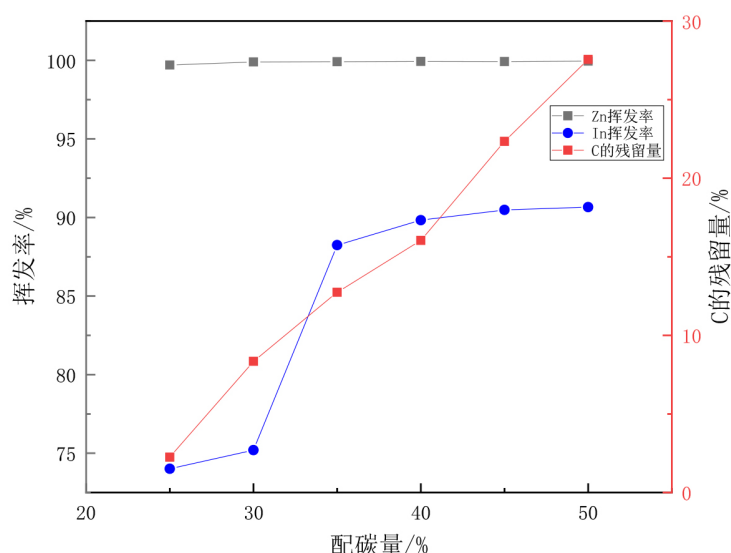


Figure 4. Influence of the carbon addition ratio on the metal volatilization rate
图 4. 配碳量比对金属挥发率的影响

根据图 4 所示,配碳量的增加对锌挥发率的影响不大,锌挥发率具超过 99%,这说明了锌酸浸渣中的锌极易被碳还原成单质锌,并从渣中挥发出来。而锑的挥发率则在配碳量小于等于 30%时偏低,当配碳量达到 35%时,锑挥发率发生了突增,配碳量再提高,锑挥发率提高的幅度不大。且当配碳量小于 35%时,挥发后渣出现了结块现象,推测当配碳量过低时,物料会发生软熔现象对锑的挥发产生影响,降低了锑的挥发率。而当配碳量达到一定程度时,物料不会软熔,则锑的挥发率大幅提高,因此,在工业生产中应避免出现结窑现象。综合考虑生产成本问题,故选取 35%的配碳量进行进一步试验。

3.3. 还原剂中煤的掺杂对锌锑挥发率的影响

相较于焦炭而言,煤碳具有更高的成本优势,故开展有关在还原剂中掺杂煤对锌锑挥发率的影响试验。在原料 25 g,反应温度 1250℃,反应时间 1 h,考察在煤占比 15%及煤焦比 30%时不同配碳量对锌锑挥发率的影响,结果如图 5,图 6 所示。

可以看到,与全焦时相同,煤的掺杂不会对锌挥发产生影响,锌的挥发率仍接近 100%。对锑挥发率的影响不大但是随着还原剂中煤占比的提高,反应后残渣的收缩结块情况也更严重。且煤的掺杂会导致反应后 C 的残留量的降低,其中,当还原剂总配碳量为 25%,且其中煤占比到达 30%时,反应后残渣收缩情况极为严重,几乎无法取出,且当还原剂中总配碳量为 35%,煤占比为 15%,以及还原剂中总配碳量为 40%,煤占比为 30%时,残渣中均出现了结块现象,这是由于煤的灰分显著高于焦粉,且灰分中的

SiO_2 、 Al_2O_3 等会与金属氧化物形成低熔点共晶, 导致物料会在 1250°C 的条件下发生软熔, 阻碍挥发过程。由于煤碳的成本低于焦炭, 故在工艺生产中, 应根据回转窑的具体情况, 以调节还原剂中煤的占比。综合考虑挥发渣的结块情况, 故选取还原剂占比 35%, 且还原剂为全焦粉。

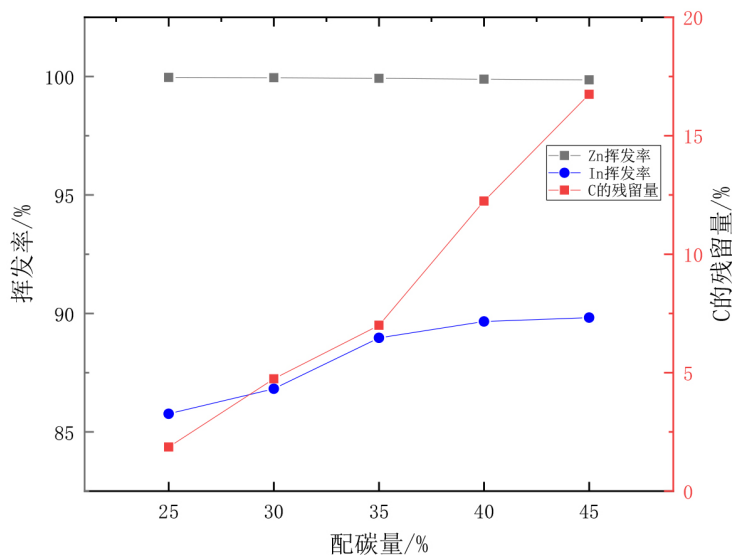


Figure 5. Influence of the carbon addition amount on the volatilization rates of indium and zinc when the proportion of coal is 15%

图 5. 煤占比为 15%时配碳量对钢锌挥发率的影响

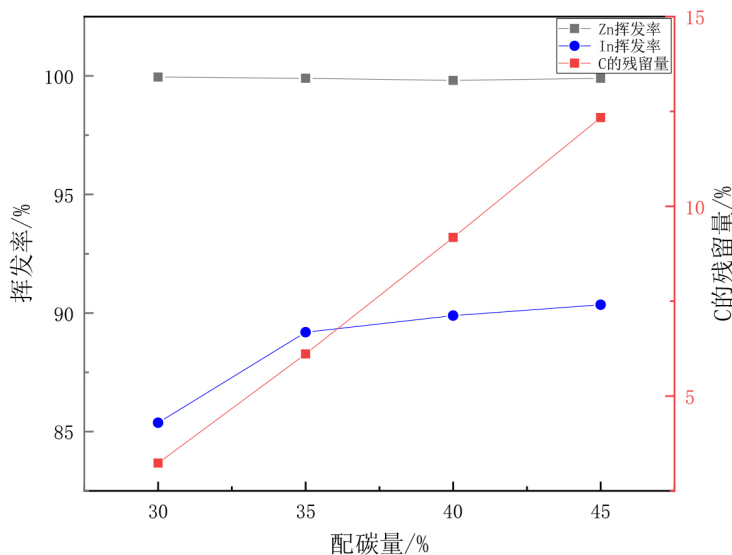


Figure 6. Influence of the carbon addition amount on the volatilization rates of indium and zinc when the proportion of coal is 30%

图 6. 煤占比为 30%时配碳量对钢锌挥发率的影响

3.4. 反应温度对锌钢挥发率的影响

在原料 25 g, 还原剂 35%, 反应时间 1 h, 在密闭环境条件下考察反应温度对锌钢挥发的影响, 结果如图 7 所示:

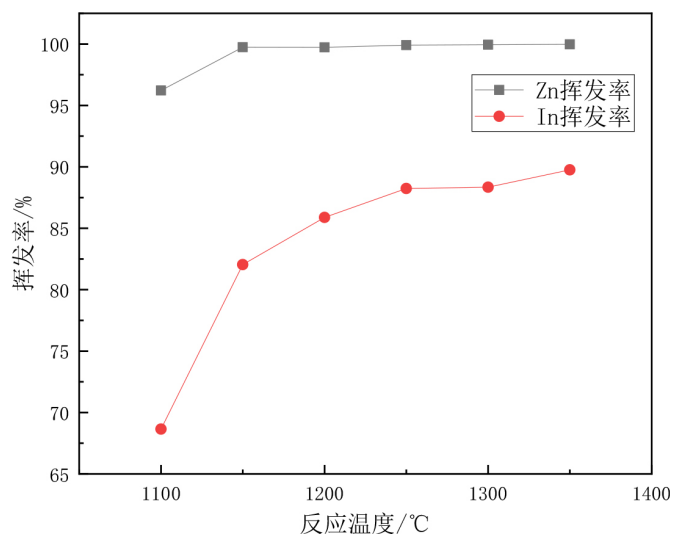


Figure 7. Influence of the reaction temperature on the volatilization of indium and zinc
图 7. 反应温度对铟锌挥发的影响

如图 7 所示, 窑内反应带温度一般为 1100℃~1350℃, 酸浸渣中的 Zn、In 等直接被还原成蒸汽进入烟气。当温度为 1100℃时, 锌的挥发率为 96.22%, 而当温度超过 1150℃时, 锌的挥发率都超过了 99%, 基本挥发完全。而温度对铟挥发率的影响更大。当温度低于 1100℃时, 铟的挥发率过低, 反应并未进行完全, 且温度过低时, 不利于挥发。当温度达到 1150℃时, 铟的挥发率超过了 80%, 且随着温度的增加, 铟的挥发率进一步提高, 当温度达到 1250℃时, 铟的挥发率达到了 88.24%, 进一步提高温度, 铟的挥发率提高不大。由于挥发渣中的铟含量过低, 故细微的误差都会对结果造成一定的影响, 因此基本可以认定温度达到 1250℃时铟的挥发已经达到完全, 进一步提高温度, 不会大幅提高铟的挥发率。

3.5. 反应时间对铟锌挥发率的影响

在原料 25 g, 还原剂 35%, 反应温度 1250℃, 在密闭环境条件下考察反应时间对铟锌挥发的影响, 结果如图 8 所示:

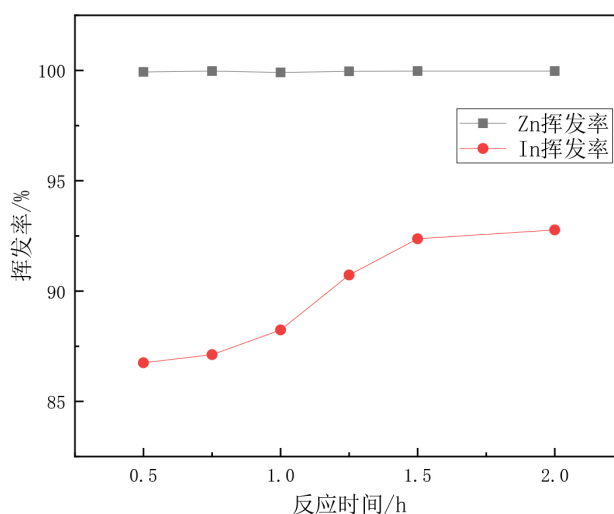


Figure 8. Influence of the reaction time on the volatilization of indium and zinc
图 8. 反应时间对铟锌挥发的影响

如图 8 所示, 在确定的挥发温度下, 挥发时间是决定处理量的关键因素。挥发时间对锌挥发率的影响不大, 挥发时间为 0.5 h, 锌的挥发率就已经超过了 99%, 随着反应时间进一步增加, 锌的挥发率不变。这表明在反应温度为 1250℃ 的条件, 锌的挥发极快, 反应不到 0.5 h, 就已经挥发完全。镉挥发率随着挥发时间的增加而小幅增加, 当挥发时间为 0.5 h 时, 镉的挥发率就已经达到了 86.75%, 进一步延长挥发时间, 镉的挥发率缓慢提高, 当挥发时间达到 1.5 h 时, 镉的挥发率达到了 92.37%, 再延长挥发时间, 镉的挥发率基本不变。这表明, 当挥发时间达到 1.5 h 时, 镉的挥发基本达到完全。

3.6. 最佳条件验证实验

根据上述试验, 基本确定一个最佳验证条件, 即: 35%配碳量, 全焦粉, 1250℃, 1.5 h, 以此条件进行最佳条件验证试验, 结果如表 2 所示:

Table 2. Results of the comprehensive condition verification test
表 2. 综合条件验证试验结果

配碳量/%	反应温度/℃	反应时间/h	Zn 挥发率/%	In 挥发率/%
35	1250	1.5	99.94	92.13
35	1250	1.5	99.93	92.33
35	1250	1.5	99.97	92.37

对表 2 的数据计算其相对标准偏差(RSD), 计算公式如下:

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} * 100\%$$

可得锌挥发率的 RSD 为 0.02%, 镉挥发率的 RSD 为 0.15%, 可见试验数据重复性较好, Zn 的挥发率均超过 99.9%, 镉的挥发率也均超过 92%, 误差的来源可能为称量精度及元素分析误差。

4. 总结

- 1) 国内某厂的锌精矿经过湿法冶炼后的锌酸浸渣中物相主要为氧化锌, 铁酸锌与硅酸锌, 主要呈单体形式产出。其中 Zn、In 含量分别为 17.82%和 0.037%, 具有回收价值。
- 2) 回转窑挥发法回收锌浸出中锌镉资源是目前的主流工艺。该工艺具有流程短, 成本低、适应性强等优点, 有较好的工业应用价值。综合考虑生产成本, 在弱氧化气氛、焦粉配比 35%、挥发温度 1250℃、挥发 1.5 h 的条件下, 锌浸出中的 Zn、In 得到了挥发并在挥发烟尘中得到较好的富集, 锌和镉的挥发率分别达到 99.9%及 92%。挥发后窑渣呈疏松状, 其中含锌和镉分别为 0.01%和 0.006%。
- 3) 试验发现还原剂中煤含量的增加会小幅提高 In 的挥发率, 但是挥发渣会产生结块现象, 在扩大试验中, 可通过考察挥发窑渣的状态进而调节还原剂中焦和煤的配比。

基金项目

国家重点研发计划课题(2021YFC2902804)资助。

参考文献

- [1] 王树楷. 钢的应用与提取进展[J]. 中国工程科学, 2008, 10(5): 85-94.
- [2] 刘志海. 钢的应用及供需分析[J]. 建筑玻璃与工业玻璃, 2011(11): 5-7, 17.

- [3] Powalla, M. and Dimmler, B. (2000) Scaling up Issues of CIGS Solar Cells. *Thin Solid Films*, **361**, 540-546.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00849-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00849-4)
- [4] 王纪明, 彭兵, 柴立元, 等. 锌浸渣还原焙烧-磁选回收铁[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1455-1461.
- [5] 梁杏初, 姚吉升. 发挥铟资源优势发展铟的高新产业[J]. 广东有色金属学报, 2002, 12(z1): 7-11.
- [6] 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(z1): 16-20.
- [7] 洪涛. 铟资源现状与发展探讨[J]. 企业科技与发展, 2013(13): 22-23.
- [8] 朱华芳, 高洁, 郭亚飞, 邓天龙. 溶剂萃取法提锂的研究进展[J]. 广东微量元素学, 2011, 17(11): 25-30.
- [9] 李建敏, 刘晓红, 王贺云, 等. 铟的市场应用及其提取技术[J]. 江西冶金, 2006(1): 41-43.
- [10] 樊红杰, 岳喜龙, 严伟, 等. 一种连续式粗铟置换装置[P]. 中国专利, CN203419969U. 2014-02-05.