

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2021.04.009

含铟锌渣湿法回收铟工艺进展

唐洋洋¹, 李林波², 王超², 杨潘¹, 冯璐¹

(1. 西安建筑科技大学 华清学院, 西安 710055;

2. 西安建筑科技大学 冶金学院, 西安 710055)

摘要:稀散金属铟独立矿床少,常伴生在锌硫化矿中,湿法或火法炼锌时富集到多种渣中,铟铁酸锌等难浸出物的存在使铟的回收工艺复杂,且回收率低。重点介绍了常规酸浸、加压富氧酸浸、热酸浸出、焙烧预处理—浸出、氯盐浸出和复合场强化铟浸出等锌固废提铟浸出工艺。指出未来辅助使用复合外场或联合多种方法从内部破坏难溶物结构,实现铟铁分离和铟铁酸锌的溶解,革新锌固废提铟工艺,研发新型萃取剂均可成为未来发展方向。

关键词:铟; 锌固废; 浸出; 回收

中图分类号:TF843.1 文献标志码:A 文章编号:2095-1744(2021)04-0055-08

Progress in Zinc Slag Containing Indium Recovery of Indium from Zinc Smelting by Wet Process

TANG Yangyang¹, LI Linbo², WANG Chao², YANG Pan¹, FENG Lu¹

(1. Huaqing College of Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Faculty of Metallurgical, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: There are few independent deposits of scattered metal indium, which are often associated with zinc sulfide ores. In hydrometallurgy or pyrometallurgy, indium is enriched in a variety of slag. The existence of refractory materials such as zinc indium ferrite makes the indium recovery process complex and the recovery rate low. The processes of extracting indium from zinc solid waste, including conventional acid leaching, pressurized oxygen enriched acid leaching, hot acid leaching, roasting pretreatment—leaching, chloride leaching and complex field enhanced indium leaching, were introduced. It is pointed out that in the future, the auxiliary use of compound external field or combination of various methods to destroy the structure of insoluble substances from the inside, to realize the separation of indium and iron and the dissolution of zinc indium ferrite, to innovate the extraction process of indium from zinc solid waste, and to develop new extractants may become the future development direction.

Key words: indium; zinc solid waste; leaching; recycling

稀散金属铟呈银灰色,质地极软,主要用于液晶显示器、太阳能光伏电池、电子半导体、原子能等行

业。铟独立存在的矿床很少,铟矿常伴生于锌或铜等有色金属硫化矿中,分布广且量少(0.001%~

收稿日期:2020-02-18

基金项目:陕西省科技统筹创新工程计划项目(2011KTDZ01-04-01);陕西省教育厅科研项目(19JK0490);西建华 2020 科研项目(20KY02);西建华大学生创新创业项目(Y20201367007)

Fund: Supported by the Shaanxi Province Science and Technology Overall Planning Innovation Project(2011KTDZ01-04-01); Shaanxi Provincial Department of Education Scientific Research Project(19JK0490); Xijianhua 2020 Scientific Research Project(20KY02); Xijianhua Innovation and Entrepreneurship Project of University Students(Y20201367007)

作者简介:唐洋洋(1989—),女,硕士,讲师,主要从事冶金新工艺、资源综合利用研究。

引用格式:唐洋洋,李林波,王超,等. 含铟锌渣湿法回收铟工艺进展[J]. 有色金属工程,2021,11(4):55-62.

TANG Yangyang, LI Linbo, WANG Chao, et al. Progress in Zinc Slag Containing Indium Recovery of Indium from Zinc Smelting by Wet Process[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(4): 55-62.

0.1%), 其中闪锌矿富集了 75% 的铟^[1], 在冶炼过程中主要富集在中浸渣、铁钒渣、烟尘等冶炼渣中^[2]。在锌冶炼过程中, 由于难溶脉石在渣颗粒表面板结阻碍浸出, 而且高铁闪锌矿在焙烧时产生了尖晶石型晶体结构的铁酸锌, 火法炼锌渣或烟尘中铟成分复杂、回收困难, 且成本高、富集率低。冶炼渣常用铟富集方法主要包括氧化造渣法、挥发法和湿法浸出工艺, 最常用的湿法提铟工艺流程为浸出—萃取净化—电解, 但铟浸出时损失较多, 优化浸出技术对提高铟回收率至关重要^[3]。铟富集率由铟的浸出率决定, 钇针对难浸物料(如富铟铁酸锌), 铟浸出是锌废渣提铟的工艺难点, 本文将介绍锌冶炼过程中浸出回收铟及浸出液提铟工艺研究进展。

1 锌渣提铟

如表 1 所示, 锌湿法或火法冶炼过程中铟在中

间产品或副产品中初次富集, 但品位较低, 后续需进一步富集提高铟品位。低品位焦结尘入转底炉或回转窑等挥发富集铟^[5], 较高品位的则直接用于浸出回收铟。硬锌采用隔焰炉两段提铟, 隔焰炉内高温蒸馏脱锌后, 一段底铅再入电炉, 产生底铅和锌粉, 底铅内铟富集 8 倍^[6]。硬锌也可采用国产硬锌专用真空炉蒸馏实现高沸点铟与低沸点铅锌等的分离, 蒸馏残渣中铟较硬锌富集 9.5 倍以上^[7]。铟在粗铅中以难处理的共熔体存在(含 In 0.4%~1%), 采用高温下加锌和氧化造渣法, 铅液表面形成精矿浮渣(含 In 2%~5%), 入反射炉使浮渣挥发富集铟。低品位中浸渣配加还原剂后入回转窑, 有价金属以氧化物形式挥发富集到烟尘, 但回收率低, 且 SO₂ 污染环境。湿法提钒除铁渣采用热酸浸出—铁矾法沉铁工艺处理难溶包裹物渣和含铟铁酸锌。

表 1 不同锌冶废渣铟精矿制备^[4]

Table 1 Preparation of indium concentrates from different zinc slag^[4]

Process	Indium enrichment process	In-rich sludge	Preparation of indium concentrate
Pyromancer	Close-burning:	Coke dust	Rotary hearth furnace or rotary kiln
	Rectification	Hard zinc	Two-stage indium extraction, muffle furnace and electric furnace. Method two, use the domestic hard zinc special vacuum furnace
Wet process	Conventional zinc leaching	Lead bullion	Adding zinc and oxidizing slag at high temperature
	Iron removal from iron vitriol	Neutral leached Residue Jarosite slag	Add reducing agent into rotary kiln Hot acid leaching—Iron precipitation by jarosite process

传统处理锌渣工艺主要包括直接酸浸、焙烧后浸出和辅助强化浸铟工艺。

1.1 常压酸浸

常压酸浸常用于处理溶于酸且易分解的含铟锌渣, 浸出剂主要有硝酸、盐酸和硫酸。由于硝酸浸出铁酸锌时, 易生成铁和硝酸盐沉淀, 使颗粒发生团聚, 降低浸出速率。In₂S₃ 虽然易溶于盐酸, 但氯离子影响后续萃取, 盐酸价高且腐蚀设备。硫酸成本低且浸出过程对设备腐蚀小、浸出率高, 是最优浸出剂。何志军等^[8]对高铟烟尘采用酸浸—P204 萃取得到的 In 浸出率可达 84.18%。

常规酸浸适用于以氧化态形式存在的铟, 成本低且工艺简单, 国内外工业化生产使用较多, 但不适合成分复杂且杂质较多的含铟铁酸锌, 其他金属容易浸出或生成新相, 不利于后续提纯处理, 所以需强化浸出工艺。

1.2 加压富氧酸浸

难浸含铟锌渣需要在富氧高压条件下酸浸, 浸出过程中铟转化为硫酸盐, 该工艺较常规酸浸浸出

率高, 且操作简单、酸耗少、环境污染小, 部分企业已实现工业化生产, 具有很大应用空间。浸出过程中因有氧化剂参与, 其反应机理与常规酸浸稍有差异, 并且在酸性条件下可生成活性高的氧原子, 可分解难浸矿物, 实现强化浸出^[9-10]。罗文波等^[11]研究了加压浸出氧化锌含铟烟尘过程中各参数对铟浸出率的影响。结果表明, 铟浸出率可达 91% 且工艺稳定, 各参数影响次序为硫酸初始浓度 > 液固比 > 压力 > 浸出温度。李学鹏等^[12]研究表明, 调整粒度也可提高浸出率, 将富铟锌渣处理至 75~80 μm 后, 220 °C 下氧化酸浸, 氧压 0.60 MPa 时可得铟浸出率 99.5%, 锌浸出率 95.36%; 采用未反应核模型分析氧化酸浸过程, 浸出过程前期由化学反应控制, 后期主要是产物层的扩散。韦岩松等^[13]采用氧压酸浸浸出含铟锌渣, 在 120 °C、0.5 MPa、添加 4% 高锰酸钾时可实现氧气和高锰酸钾双重强化酸浸, 所得铟浸出率为 90.6%。

富氧浸出可降低浸出反应所需温度和浸出剂量, 采用高压釜加压可降低酸耗, 但加压设备

投资高。高压富氧酸浸常用于难浸含铜锌渣提铜。

1.3 热酸浸出

锌矿在传统冶炼时,矿石中的铁和锌很容易生成具有尖晶石结构的铁酸锌,钢置换铁酸锌晶格内的铁离子形成难溶于酸、碱的富钢铁酸锌($ZnFe_{(2-x)}In_xO_4$)^[14]。热酸浸出适用于含钢难浸物料如铁矾渣、富钢铁酸锌和难溶包裹物等,过滤后常与铁矾除铁工艺配合使用,钢随铁入渣并入回转窑富集于烟尘,常压酸浸富钢烟尘提钢。研究热酸浸出富钢铁酸锌工艺动力学发现,提高浸出温度和硫酸浓度有利于浸出率的提高^[15]。

朱北平等^[16]对含铜锌中浸渣采用热酸一段浸出,在浸出温度90℃、浸出时间4 h、液固比10:1条件下,得到的钢浸出率为81.43%,改进为两段逆流浸出后,同样的温度、浸出时间和液固比条件下,二段硫酸初始浓度160 g/L,钢浸出率得到明显提升,达到94.85%,但铁酸锌溶解后溶液中 Fe^{3+} 增多, H^+ 活度降低,阻碍铁酸锌溶解,后续发展可配合还原浸出工艺。ZHANG等^[17]以闪锌矿精矿为还原剂,对铁酸锌进行还原浸出,采用两段回流热酸浸出,得到的锌浸出率为98.1%、钢浸出率为97.5%。研究发现,若锌中浸渣采用 SO_2 还原浸出,在硫酸浓度100 g/L、液固比10:1、110℃条件下反应120 min, SO_2 分压0.3 MPa时,锌、钢的浸出率可得到有效提高,分别可达93.8%、92.3%^[18]。

热酸浸出虽然可处理富钢铁酸锌,但酸耗大且严重腐蚀设备,后续除杂净化工艺复杂、成本高,渣中铁回收困难,且铁渣长期堆放对环境不利,此法工业化应用潜力不大^[19]。

1.4 焙烧预处理—浸出

1.4.1 酸化焙烧—浸出

锌中浸渣中有20%的钢存在于难溶硫化物和硅酸盐中,采用硫酸熟化焙烧预处理锌中浸渣,难溶硫化钢转化为硫酸钢,难溶硅酸盐结构也可被破坏,硫酸化焙烧后再进行水浸可减少杂质成分对钢浸出的影响,提高钢浸出率^[20]。焙烧过程常用硫酸主要有三种,包括浓硫酸、硫酸盐和固体酸,硫酸钢通过水浸富集,也可辅助加热或弱酸浸出。

张魁芳等^[21]采用85%~95%浓硫酸在马弗炉内湿式焙烧铁矾渣,650℃焙烧2 h后含钢铁矾渣分解,Zn、In均转化为硫酸盐,水浸钢浸出率78.73%,铁则以 Fe_2O_3 难浸形式存在,钢转化为硫酸钢,硅酸盐结构被破坏生成难浸的 SiO_2 ,有害杂

质(砷和锑等)以氧化物形式发生不同程度的挥发,虽然所得钢浸出率高,但因大量使用热浓酸,会严重腐蚀设备,操作环境恶劣且不易操作,该法已被干式焙烧替代。

日本最先合成酸度高于100%硫酸的固体酸化焙烧试剂,该试剂环境友好,但国内工业应用较少。500~600℃下使用 $FeSO_4$ 硫酸盐替代液态硫酸对含铜锌渣熟化干式焙烧,90%的钢以 $In_2(SO_4)_3$ 存在。虽然酸化焙烧效果一样,但与强腐蚀性浓硫酸不同,固体酸化焙烧用酸少且对环境友好、操作简单^[22],后续采用水浸提钢,钢的浸出率达93%以上^[23]。固体酸和干式硫酸盐焙烧后浸出对设备腐蚀较小、容易操作,且可显著提高浸出率,未来可研发新型固体酸焙烧产品。

1.4.2 碱化焙烧—浸出

碱化焙烧适合处理渣中存在高含量有价金属如银、铜、锗等的特定渣,可实现综合回收,但碱化焙烧使用较少。焙烧试剂常用 $NaOH$ 和 Na_2CO_3 ,焙烧处理后银、铅以合金形式存在于粗铅中,锗、锡、铜、锑、锌等及其氧化物以钠盐形式入渣,再水浸回收,钢则以氢氧化钢和氧化物形式在渣中富集,后续配合常压酸浸或萃取进一步提钢。传统工艺处理铁钒渣,钢富集率低、工艺复杂、成本高,高温还原产生的 SO_2 挥发后难收集且对环境不利。陈永明等^[24]提出将铁钒渣碱化处理, $NaOH$ 用量为铁钒渣量的38.14%,在60℃、液固比2:1、时间2 h的最佳条件下,锌渣分解率高达98.03%,渣内In、Fe、Zn均得到富集,后配合盐酸浸出钢、锌,浸出率在90%以上。此外,由于 $InCl_3$ 沸点为225℃、易挥发分离,在一定条件下采用氯盐焙烧,硫化钢可与强化学活性氯反应转化为氯化物,采用氯化焙烧后升华,烟尘净化除杂后直接置换。但由于氯离子对设备和环境不利,渣液回收困难,研究者们很少使用氯化焙烧。

1.5 氯盐强化浸出

酸浸时因产生大量 $PbSO_4$ 和 SnO_2 ,包覆或残留在颗粒的表面,阻碍钢浸出,由于 Cl^- 有强分解样品的能力,酸浸时添加氯盐可溶解难被硫酸浸出的 In_2S_3 等物相,铅则在溶液中转化为 $PbCl_4^{2-}$,提高钢浸出率,但该法设备成本较高,只实现了小型工业化而未得到普及。张凯霞等^[25]分别用 H_2SO_4 、 HCl 、 $NaCl$ 、 $NaOH$ 溶液处理含铜锌浸渣烟尘,发现 $NaCl$ 、 $NaOH$ 工艺可避免硫酸铅沉淀生成,钢浸出率最高(92.36%); $NaOH$ 可溶解难溶包裹物 PbO 、 SiO_2

等,若将渣碱浸出后的浸出渣再返回酸浸,钢浸出率可达 97% 以上。株洲冶炼厂在酸浸锌渣时添加 NaCl 后,钢浸出率达到 60%~75%^[26]。

酸碱联合浸出虽然可提高钢浸出率,并避免使用氯化浸出对设备腐蚀,但由于因酸碱反复使用,试剂消耗大。

1.6 辅助强化浸出

难浸物料常采用浓酸、高温、外加搅拌等方式强化浸出外部过程,采用机械活化浸出含钢锌渣,可使锌渣高能失稳并提高反应活性从而提高浸出率。广西大学黎铉海教授课题组^[27]的研究表明,采用机械活化处理后,含钢锌渣高能失稳处于亚稳定状态,延长机械活化时间有利于钢的浸出,机械活化 1 h 后锌渣的表观活化能可由初始的 76.4 kJ/mol 降至 51.8 kJ/mol, 表观反应级数也降了 0.2, 采用搅拌研磨和浸出同时进行的方式,钢的浸出率可达到 91.2%。采用扫描电子显微镜分析活化后含钢锌渣,发现渣颗粒由起初不规则的大颗粒转变为分散的小颗粒,粒度变细,物化性质发生明显改变。

微波加热焙烧作为新型冶金技术,较常规浸出,可不预先改变样品结构而强化浸出钢铁酸锌。张琳叶等^[28]采用微波浸出工艺处理广西柳州锌品厂锌浸渣,发现随微波增强,反应活化能和频率因子先降后升,硫酸浓度最高不超过 1.5 mol/L,在功率 200 W 下处理 30 min 后,钢浸出率已达 63.8%。常军等^[29]采用微波硫酸化加热焙烧氧化锌烟尘,之后采用水浸提钢,用响应曲面模型优化过程,发现最佳试验条件为:温度 208 °C、焙烧时间 93 min、酸矿比(mL/g) 0.5, 预测钢浸出率值和实际试验值基本吻合,为 92.89%。

除了微波,其他外场如超声、微波—超声复合等,也可以强化浸钢。如姚金环等^[30]在铁钒渣浸出过程中引入超声波强化钢浸出,发现在超声功率 200 W、H₂SO₄ 浓度 2.5 mol/L、浸出时间 60 min 条件下,钢浸出率可达 84.5%,而常规酸浸出钢浸出率仅为 53.3%,但超声功率超过 200 W,钢浸出率提高并不明显。超声波辅助浸出加快铁钒渣溶解,有利于钢、锌浸出率,但复合场强化钢浸出技术仅在实验室阶段,未来工业化有待进一步发展。

2 浸出液提钢

2.1 中和水解沉钢

国内锌中浸渣多采用“回转窑挥发—酸浸—萃取”工艺回收钢,干燥的中浸渣配 40%~50% 焦炭粉入回转窑高温还原焙烧,渣内金属氧化物(ZnO, PbO, In₂O₃ 等)在回转窑还原气氛下转化为金属蒸气进入气相,后又在气相中氧化入烟尘,冷却后收集酸浸,该工艺钢回收率低且工艺能耗高^[31]。酸浸后浸出液常用电负性较低金属从溶液中置换沉积钢,但置换过程中砷化氢、锑化氢容易发生析出反应,副反应多,反应过程难以控制。因 In(Ⅲ) 水解 pH 值低于铁和锌的,采用石灰石中和还原浸出液中游离硫酸产物至稳定性较高的 CaSO₄ · 2H₂O, 可降低浸出液 pH 值, 实现水解沉淀富集钢, 具有钢回收率高、工艺简单、原料石灰石价廉来源广等特点, 有利于后续钢的回收。此外, 中和产物 CaSO₄ · 2H₂O 还可用于水泥和化工填料等行业, 具有一定的回收价值^[32]。

郑宇等^[33]对锌中浸渣经还原焙烧和酸浸后的浸出液采用石灰石调节 pH 值, 水解沉淀法使钢和 CaSO₄ · 2H₂O 共同沉淀, 保证溶液酸平衡, 第一段中和降低还原浸出液的酸度(pH 值调至 1~2), 如图 1 所示, 在 pH 值为 3 时就能够形成具有一定晶体结构、形状规则的 CaSO₄ · 2H₂O 晶体, 但沉钢渣表面附着有少部分颗粒状物相, 随着 pH 值的提高, CaSO₄ · 2H₂O 晶体颗粒表面的颗粒状物相越来越少, CaSO₄ · 2H₂O 物相向规则长方体转化。调节 pH 值, 生成 CaSO₄ · 2H₂O 的反应比生成 In(OH)₃ 的更为迅速, 生成的 In(OH)₃ 呈散乱状分布附聚在 CaSO₄ · 2H₂O 表面。中和终点 pH 值大小对钢富集起决定性作用。固定温度 85 °C、搅拌速度 400 r/min、终点 pH 值 4.5、反应时间 2 h, 钢中和沉淀率可达到 98% 以上。一段石膏钢渣过滤性能好, 锌的损失率为 2.9%, 可为整个过程锌的高效回收创造条件, 从而实现浸出液中钢、锌的分离, 但得到的氢氧化物后续并未实现真正的回收。

王建华^[34]为降低 Fe³⁺ 水解 pH 值对 In₂O₃ 的影响, 加入 Na₂S 并调节溶液 pH 值在 4.4~5.0, 水解沉钢。

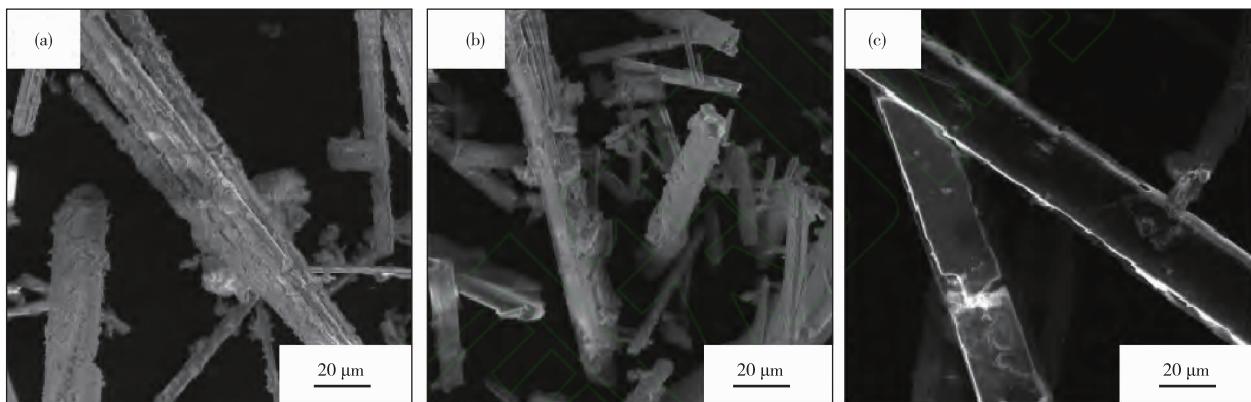


图1 沉铜渣的SEM图像
Fig. 1 SEM images of indium residues

2.2 溶剂萃取提铜

由于铜萃取动力学优于铁,工业上含铜锌渣硫酸浸出液主要采用P204萃取富集铜,采用多级逆流萃取分离铜、铁。邱伟明等^[35]将冶锌废渣盐酸处理后,用P204与TBP作离子萃取剂,同时提取了铜和镓,P204—煤油三级萃取后铜萃取率99%以上,可与镓充分分离,在酸浓度超过4 mol/L条件下,TBP—煤油可接近100%萃取镓,但萃取法工艺较复杂,后期操作也不好控制。离心萃取具有两相分离处理平衡快、效率高、有机相回收率高特点,未来具有较大前景。

2.3 离子交换树脂吸附提铜

含铜锌渣湿法浸出液中铜组分及其伴随组分均以离子态存在,采用离子交换树脂对含铜浸出液纯化富集,可实现伴随组分与铜分离,得到浓度较高、杂质较少的富铜溶液^[36]。高学珍等^[37]以酸性磷酸酯P507为萃取剂,D301交换树脂作为载体制备了浸渍树脂P507/D301,研究其在硫酸介质中吸附铜(Ⅲ)的机理,发现最佳条件为pH值2.0、温度298 K、吸附时间14 h。当盐酸浓度为1 mol/L时可显著洗脱吸附在P507/D301中的铜(Ⅲ),硫酸内P507/D301吸附铜(Ⅲ)则属于阳离子交换的过程。离子交换树脂化学性质基本稳定、使用寿命长、强结合金属离子、分离容量大、反应时间短、在常温下即可进行,且有再生能力,但再生流程复杂且容易被污染。

3 其他工艺

生物浸出采用微生物或其代谢产物对矿物进行处理,包括溶解、还原、氧化或吸收,可将固相中难溶或不溶成分转变为离子态分离提出^[38]。提铜时的常用生物为铁氧化菌+硫氧化菌,该工艺成本低、易

操作且不污染环境,但采用生物浸出含铜锌矿研究目前仍处于实验室研究阶段。

真空下利用物理蒸馏分离硬锌,蒸馏时不额外使用熔剂,不发生造渣反应,渣量较少,蒸馏后有价金属铜、锗无散失且富集率高,剩余残余物均留在底铅和渣中。程亮等^[7]在900~1 000 ℃下采用真空蒸馏法实现了锗、铜富集,在真空压力≤1 000 Pa、残余压力≤800 Pa条件下,获得的铜富集比大于8,锌、铅大部分被蒸发,实现了锌与铅、铜的分离与回收。

新工艺如浸渍树脂法、螯合树脂法等,虽在一定程度上对传统方法进行创新并弥补缺点,但本身也不是很成熟,未能得到工业化应用,仍需进一步发展。

4 结论与展望

含铜锌渣酸浸技术辅以其他手段强化浸铜过程中,其伴随组分存在难分离等问题,铁的分离和钢铁酸锌的溶解为提铜的难点,可辅助使用复合外场从内部破坏难溶物结构,或联合多种方法,简化常规工艺减少对环境的危害。将含铜锌渣提铜工艺与其他工艺相结合,可提高锌渣的使用价值。如以制备高性能铜延伸产品为目的,可将石灰石水解中和浸出液沉铜后得到的氢氧化铜与纳米工艺结合,实现纳米级材料的制备,或对钢铁酸锌处理后直接回收,以及研发新型萃取剂提高萃取效果等技术均有望成为未来的发展方向。

参考文献:

- [1] 张伟波,陈秀法,陈玉明,等.全球铜矿资源供需现状与我国开发利用建议[J].矿产保护与利用,2019,39(5):1-7.
- ZHANG Weibo, CHEN Xiufa, CHEN Yuming, et al.

- Current status of supply and demand of global indium mineral resources and suggestions for development and utilization in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5):1-7.
- [2] 王树楷. 钨的应用与提取进展[J]. 中国工程科学, 2008, 10(5):85-94.
WANG Shukai. Progress of extraction and application of indium[J]. Engineering Science, 2008, 10(5):85-94.
- [3] 罗虹霖. 氧化锌烟尘提取铟的工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2017, 45(1):17-22.
LUO Honglin. Technological research on indium recovery from zinc oxide flue dust[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2017, 45(1):17-22.
- [4] 饶兵, 戴惠新, 高利坤. 冶炼废渣中铟回收技术进展[J]. 化工进展, 2016, 35(12):4042-4052.
RAO Bing, DAI Huixin, GAO Likun. Metallurgical progress of recovery indium from smelt residues[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(12):4042-4052.
- [5] 罗虹霖, 刘维, 覃文庆, 等. 氧化锌烟尘中铟的挥发富集[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11):2892-2899.
LUO Honglin, LIU Wei, QIN Wenqing, et al. Volatilization of indium from zinc oxide fly ash[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(11):2892-2899.
- [6] 郭秋松, 吴浩. 降低硬锌真空炉电单耗的生产实践[J]. 广东有色金属学报, 2006, 16(2):88-91.
GUO Qiusong, WU Hao. Practice of lowering the unit electricity cost of hard-zinc vacuum furnace[J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 2006, 16(2):88-91.
- [7] 程亮, 李一明, 马爱军, 等. 从硬锌中真空蒸馏回收锌铟[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(7):8-10.
CHENG Liang, LI Yiming, MA Aijun, et al. Recovery of zinc and indium from hard zinc with vacuum distillation[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2014(7):8-10.
- [8] 何志军, 郭鹏辉. 含铟烟尘中铟提取工艺研究[J]. 有色设备, 2019(5):13-17.
HE Zhijun, GUO Penghui. Study on extraction process of indium from indium containing soot[J]. Non-ferrous Metallurgical Equipment, 2019(5):13-17.
- [9] 韦岩松, 黎铉海, 马宸. 硫化铟氧化酸浸与常规酸浸的动力学比较[J]. 金属矿山, 2014, 43(3):165-170.
WEI Yansong, LI Xuanhai, MA Chen. Kinetics comparison of oxidizing acid leaching and conventional acid leaching of indium sulfide[J]. Metal Mine, 2014, 43(3):165-170.
- [10] 高照国, 曹耀华, 刘红召, 等. 从含铟氧化锌烟尘中回收铟[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(11):41-43.
GAO Zhaoguo, CAO Yaohua, LIU Hongzhao, et al. Indium recovery from indium-bearing zinc oxide dust[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2012(11):41-43.
- [11] 罗文波, 王吉坤, 赵兴凡, 等. 含铟氧化锌烟尘加压硫酸浸出工艺优化[J]. 过程工程报, 2015, 15(6):982-987.
LUO Wenbo, WANG Jikun, ZHAO Xingfan, et al. Optimization of pressure leaching process of indium-bearing zinc oxide dust with sulfuric acid [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2015, 15(6):982-987.
- [12] 李学鹏, 刘大春, 王娟. 低含铟浸出渣中铟的氧压酸浸实验及动力学研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 49(8):1870-1877.
LI Xuepeng, LIU Dachun, WANG Juan. Experimental and kinetic study on oxygen pressure acid leaching of indium from low-content indium-containing leaching residue [D]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 49(8):1870-1877.
- [13] 韦岩松, 吴志鸿, 张燕娟, 等. 含铟锌渣氧粉加压氧化浸铟的工艺研究[J]. 金属矿山, 2009, 38(11):73-75.
WEI Yansong, WU Zhipeng, ZHANG Yanjuan, et al. Research on the process for extracting indium from zinc oxide flue dust by pressure oxidation leaching[J]. Metal Mine, 2009, 38(11):73-75.
- [14] RAO B P, RAO K H. Distribution of In^{3+} ions in indium-substituted Ni-Zn-Ti ferrites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 292:44-48.
- [15] ZHANG Y J, LI X H, PAN L P, et al. Studies on the kinetics of zinc and indium extraction from indium-bearing zinc ferrite[J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3/4):172-176.
- [16] 朱北平, 邓志敢, 张帆, 等. 热酸浸出富铟锌浸渣提取锌铟的研究[J]. 矿冶, 2016, 25(3):45-49.
ZHU Beiping, DENG Zhigan, ZHANG Fan, et al. Recovery zinc and indium from indium-bearing zinc residue by hot-acid leaching[J]. Mining and Metallurgy, 2016, 25(3):45-49.
- [17] ZHANG F, WEI C, DENG Z G, et al. Reductive leaching of zinc and indium from industrial zinc ferrite particulates in sulphuric acid media[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26:2495-2501.
- [18] 范广生, 何贵香, 刘平, 等. 锌中浸渣中锌和铟的 SO_2 还原浸出研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9(2):51-54.
FAN Kuangsheng, HE Guixiang, LIU Ping, et al. SO_2 reduction leaching of zinc and indium in zinc neutral

- leaching residue[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(2): 51-54.
- [19] 刘大方,史谊峰,舒波,等.铜冶炼烟尘回收铟技术进展[J].矿冶工程,2017,37(2):98-103.
LIU Dafang, SHI Yifeng, SHU Bo, et al. Progress in recovery of indium from copper smelting dust [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37 (2): 98-103.
- [20] ZHU G C, ZHENG M D, FAN G L, et al. Recovering indium with sulfating roasting from copper-smelting ash[J]. Rare Metals, 2007, 26(5): 488-491.
- [21] 张魁芳,刘志强,戴子林,等.含钢铁矾渣焙烧水浸法回收锌和铟[J].中国有色金属学报,2017, 27 (5): 1045-1050.
ZHANG Kuifang, LIU Zhiqiang, DAI Zilin, et al. Recovery of Zn and In from ammonium jarosite residue bearing indium by roasting-water leaching method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(5):1045-1050.
- [22] 胡一平,刘志宏,李启,等.含铜转炉渣的热活化浸出[J].江西冶金,2010,30(4):11-14.
HU Yiping, LIU Zihong, LI Qi, et al. Thermal activated leaching of converter slag with indium[J]. Jiangxi Metallurgy, 2010, 30(4):11-14.
- [23] 申星梅,吴成志,武杏荣,等.冶金固废中铟的湿法浸出技术[J].有色金属工程,2019,9(4):60-66.
SHEN Xingmei, WU Chengzhi, WU Xingrong, et al. Wet leaching technology of indium from metallurgical solid waste[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(4):60-66.
- [24] 陈永明,唐漠堂,杨声海,等.NaOH 分解含钢铁矾渣新工艺[J].中国有色金属学报,2009,19(7):1322-1331.
CHEN Yongming, TANG Motang, YANG Shenghai, et al. Novel technique of decomposition of ammonium jarosite bearing indium in NaOH medium [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19 (7): 1322-1331.
- [25] 张凯霞,李其军,陈鼎元,等.锌高浸渣烟尘中铟浸出工艺改进研究[J].有色金属(冶炼部分),2016 (10): 53-57.
ZHANG Kaixia, LI Qijun, CHEN Dingyuan, et al. Process improvement for indium leaching from evaporation dust of high acid leaching residues in zinc hydrometallurgy [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(10):53-57.
- [26] ZHANG F, WEI C, DENG Z G, et al. Reductive leaching of indium-bearing zinc residue in sulfuric acid using sphalerite concentrate as reductant[J]. Hydrometallurgy, 2016, 161:102-106.
- [27] 张燕娟,黎铉海,潘柳萍,等.机械活化对铟铁酸锌溶解动力学及物化性质的影响[J].中国有色金属学报,2012,22(1):315-323.
ZHANG Yanjuan, LI Xuanhai, PAN Liuping, et al. Influences of mechanical activation on dissolution kinetics and physicochemical properties of indium-bearing zinc ferrite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012,22(1):315-323.
- [28] 张琳叶,孙勇,刘晓彬,等.微波强化浸出含铜锌浸渣中铟的非等温动力学研究[J].矿冶工程,2014,34(6): 76-80.
ZHANG Linye, SUN Yong, LIU Xiaobin, et al. Non-isothermal kinetics for microwave-assisted leaching of indium from indium-bearing zinc-leaching residues[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014, 34 (6): 76-80.
- [29] 常军,张利波,彭金辉,等.微波强化焙烧氧化锌烟尘提铟工艺优化研究[J].有色金属(冶炼部分),2018(3): 39-44.
CHANG Jun, ZHANG Libo, PENG Jinhui, et al. Optimization extraction of indium by microwave enhanced roasting process from zinc oxide dust [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(3): 39-44.
- [30] 姚金环,丘雪萍,陈钦,等.超声波辅助浸出铁矾渣中铟锌试验研究[J].湿法冶金,2017,36(4):262-266.
YAO Jinhan, QIU Xueping, CHEN Qin, et al. Ultrasound-assisted leaching of indium and zinc from jarosite slag [J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(4):262-266.
- [31] GAGORODNI A A. Ion exchange materials: properties and applications[M]. Netherlands: Elsevier, 2007. 113.
- [32] XU L L, WANG P M, ZHANG G F, et al. Influence mechanism of calcium sulfate variety on strength of portland cement-calcium aluminate cement blends[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(11): 1499-1506.
- [33] 郑宇,邓志敢,樊刚,等.石灰石中和水解沉铟及二水硫酸钙结晶行为研究[J].稀有金属,2020(6):622-629.
ZHENG Yu, DENG Zhigan, FAN Gang, et al. Limestone neutralization and hydrolysis of indium and crystallization behavior of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020(6):622-629.
- [34] 王建华.湿法炼锌生产精铟的实践[J].中国有色冶金, 2019,8(4):53-55.
WANG Jianhua. Practice of producing refined indium in zinc hydrometallurgy[J]. China Nonferrous Metallurgy,

2019,8(4), 53-55.

- [35] 邱伟明, 奚长生, 丘秀珍, 等. 从治锌工业废渣中提取镓和铟[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(5): 28-32.

QIU Weiming, XI Changsheng, QIU Xiuzhen, et al. Extraction of gallium and indium from zinc residues[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2017(5): 28-32.

- [36] 秦树辰, 王海北, 刘三平, 等. 氯盐体系铟萃取富集试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(4): 51-54.

QIN Shuchen, WANG Haibei, LIU Sanping, et al. Study on extraction and enrichment of indium in chloride salt system[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2018(4): 51-54.

- [37] 高学珍, 魏士龙, 曹鹏, 等. P507/D301 浸渍树脂吸附铟(Ⅲ)的性能研究[J]. 鲁东大学学报(自然科学版), 2017, 33(4): 340-345.

GAO Xuezhen, WEI Shilong, CAO Peng, et al. Adsorption properties of P507/D301 solvent impregnated resins for In(Ⅲ)[J]. Ludong University Journal (Natural Science Edition), 2017, 33 (4): 340-345.

- [38] 周秀丽. 废弃液晶显示器中铟的生物浸出及其回收[D]. 福州: 福建师范大学, 2017.

ZHOU Xiuli. Bioleaching of In from waste liquid crystal displays (LCDs) by mixture bacteria and its recovery[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2017.