

炼锌挥发烟尘硫酸浸出液中钢铁的萃取分离研究^①

张喜龙¹, 沈裕军¹, 彭俊¹, 熊卫江², 周正华², 丁锦泽¹, 蔡云卓¹

(1.长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012; 2.湖南株冶有色金属有限公司, 湖南衡阳 421513)

摘要: 针对 P204 萃取分离钢铁(Ⅲ)需要预先还原三价铁及萃取过程易乳化等问题,以国内某大型炼锌企业产出的挥发烟尘硫酸浸出液为料液,开展了不预先还原三价铁、采用协萃体系 DY23(萃取剂 A+协萃剂 M)直接萃取回收钢的工艺研究,考察了萃取有机相浓度、萃取相比、萃取时间和温度等对钢、铁(Ⅲ)萃取分离的影响。结果表明,采用 30% 萃取剂 A+10% 协萃剂 M+60% 磺化煤油的协萃体系,在萃取相比 O/A=1:1、室温萃取 1.5 min 的优化条件下,经二级串级逆流萃取,钢萃取率达 99% 以上,铁(Ⅲ)萃取率仅 10% 左右,萃取过程分相良好;负载有机相经 200 g/L 硫酸洗涤后采用 4 mol/L 盐酸反萃,钢反萃率达 95% 以上,反萃钢后有机相采用 70 g/L 草酸进一步反萃铁(Ⅲ),铁反萃率达 98%,实现了钢、铁的有效分离。

关键词: 萃取; 反萃; 钢铁分离; 协萃体系; 钢; 铁; 挥发烟尘

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.04.022

文章编号: 0253-6099(2025)04-0122-04

Extraction and Separation of Indium and Iron from Sulfuric Acid Leaching Solution of Volatile Dust from Zinc Smelting Process

ZHANG Xilong¹, SHEN Yujun¹, PENG Jun¹, XIONG Weijiang², ZHOU Zhenghua², DING Jinze¹, CAI Yunzhuo¹
(1. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, Hunan, China; 2. Hunan Zhuye Nonferrous Metals Co., Ltd., Hengyang 421513, Hunan, China)

Abstract: The process of extraction and separation of indium and Fe(III) requires a step of reduction of trivalent iron in advance and also emulsification is prone to occur. In order to solve the problems, an experimental study was carried out with acid leaching solution of volatile dust from a domestic large-scale zinc smelting enterprise to explore the processing technique of direct extraction with a extractant system of DY23 (a combination of extractant A and co-extractant M) to recover indium without a step of reduction of Fe(III) in advance. Based on the experiment, effects of organic phase concentration, phase ratio in extraction, extraction time and temperature on the separation between indium and Fe(III) were investigated. It is found that with a combined extraction system, consisting of 30% extractant A, 10% co-extractant M and 60% sulfonated kerosene, O/A ratio of 1:1, the leaching solution of volatile dust is subjected to a two-stage countercurrent extraction at room temperature for 1.5 min, leading to indium extraction rate exceeding 99% and extraction rate of Fe(III) at only around 10%, presenting a good separation effect. The loaded organic phase is then subjected to a stripping process with 4 mol/L hydrochloric acid after being washed with 200 g/L sulfuric acid, leading to the stripping rate of indium exceeding 95%. After stripping of indium, the organic phase is subjected to another stripping with 70 g/L oxalic acid to remove Fe(III), resulting in the stripping rate of Fe(III) up to 98%. It is concluded that indium and Fe(III) therein can be effectively separated.

Key words: extraction; stripping; separation between indium and iron; combined extraction system; indium; iron; volatile dust

钢是一种稀散金属,在地壳中含量极少(0.11 μg/g),且本身不能独立成矿,仅以微量伴生于锌、铅等金属矿

中。作为世界上极稀缺的金属之一,钢在武器制造、航空航天、信息产业等高科技领域中的应用不可或缺,近

① 收稿日期: 2025-02-20

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC2902804)

作者简介: 张喜龙(2000—),男,湖南邵阳人,硕士研究生,主要从事有色金属提取与分离研究。E-mail: 2230074854@qq.com

通信作者: 沈裕军(1963—),男,湖南湘乡人,正高级工程师,主要从事有色金属冶金工艺及其深加工研究。E-mail: yjshen@vip.sina.com

年来凭借光渗透性和导电性强等物理化学性能,钢被广泛应用于ITO靶材、电子半导体、高性能钢合金、光伏电池、现代军事等高新技术领域^[1-2],成为国家战略储备及控制出口的对象。随着科技快速发展,钢的使用范围及需求量也在持续扩大,但也面临资源短缺的挑战。我国钢储量居世界第一^[3],但我国钢资源的利用率不高,浪费比较严重,而且随着钢资源的大量利用,富钢资源逐渐枯竭,贫钢矿以及含钢二次资源已成为开发重点^[4-5]。从资源开发利用、经济发展以及国家利益角度考虑,我国必须努力强化发展伴生钢资源的绿色高效回收技术,有效提高钢资源冶炼技术及钢资源利用率。

目前,从湿法炼锌挥发烟尘硫酸浸出液中回收钢通常是先将溶液中三价铁还原为二价铁,再用P204萃钢,存在工艺复杂、萃取过程易乳化、分相慢等问题,且还原过程还会产生剧毒含砷气体^[6-8]。

为解决上述问题,本文以国内某大型湿法炼锌企业产出的挥发烟尘硫酸浸出液为料液,开展了不预先还原Fe(III)、采用协萃体系DY23(萃取剂A+协萃剂M)直接萃取分离钢铁(III)的实验研究。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料取自国内某大型炼锌企业的挥发烟尘硫酸浸出液,其主要成分如表1所示。由表1可知,挥发烟尘硫酸浸出液中钢、铁质量浓度分别为0.816 g/L和33.10 g/L,其中Fe(III)质量浓度为21.01 g/L,占总铁的63.5%,为高铁低钢溶液,另含有少量镉、铝、铋、锡等金属离子。硫酸浸出液中H⁺浓度为0.67 mol/L。

表1 挥发烟尘硫酸浸出液主要成分

Table 1 Components of sulfuric acid leachate of

volatile dust						g/L
Zn	In	Fe	Fe(III)	Si	Pb	
105.50	0.816	33.10	21.01	0.053	0.028	
Ca	Bi	As	Sn	Al	Cd	
0.322	0.570	2.37	0.139	1.70	3.67	

1.2 实验试剂与设备

实验所用萃取剂A(纯度大于95%)、协萃剂M(纯度大于99%)、磺化煤油(优级品)、硫酸(分析纯)、盐酸(分析纯)均为市购药剂。实验设备包括多功能水浴恒温振荡器、电子天平、梨形分液漏斗、智能磁力搅拌器、雷磁实验室pH计等。

1.3 实验方法

取原液60 mL与配制好的有机相放入分液漏斗中,封好后放入水浴恒温振荡器中进行萃取,萃取完成后等待分相,分相完成后放出萃余液和有机相,检测萃余液中钢和铁含量并计算钢和铁萃取率,根据萃取前后水相中钢和铁的离子浓度变化反推有机相中钢和铁浓度,计算其分配比和钢铁之间的分离系数,确定萃取的优化条件。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂A浓度对钢铁(III)分离的影响

萃取相比O/A=1:1,磺化煤油、萃取剂A与协萃剂M组成有机相,协萃剂M浓度(体积分数)10%,振荡强度240 r/min,在室温(25℃)下萃取1.5 min,萃取剂A浓度(体积分数)对In、Fe(III)萃取效果的影响见图1。由图1可见,随着萃取剂A浓度增加,钢萃取率不断提高,而铁(III)萃取率变化很小,萃取剂A浓度由15%增至30%时,钢萃取率由90.05%增至98.40%,分离系数由139.38增至621.86。萃取剂A浓度优选30%。

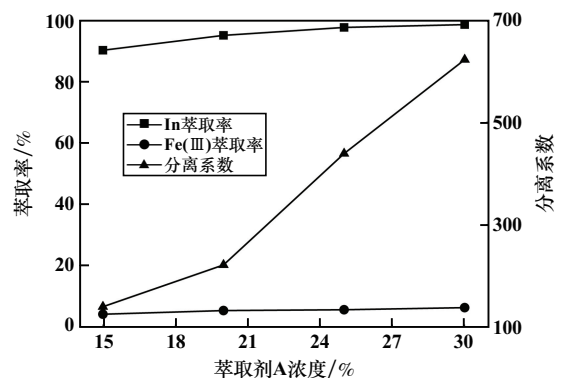


图1 萃取剂A浓度对In、Fe(III)萃取分离效果的影响

Fig.1 Effect of concentration of extractant A on separation effect of In and Fe(III)

2.2 协萃剂M浓度对钢铁(III)分离的影响

萃取剂A浓度30%,其他条件不变,协萃剂M浓度对In、Fe(III)萃取效果的影响见图2。从图2可知,随着协萃剂M浓度增加,In和Fe(III)萃取率不同程度地下降,当协萃剂M浓度从5%上升到10%时,In萃取率略有降低,而Fe(III)萃取率下降较为明显,分离系数从957.29上升至1293.17;协萃剂M浓度从10%继续上升到30%时,钢、铁(III)萃取率进一步下降,分离系数大幅下降后小幅回升。协萃体系中协萃剂M浓度优选10%。

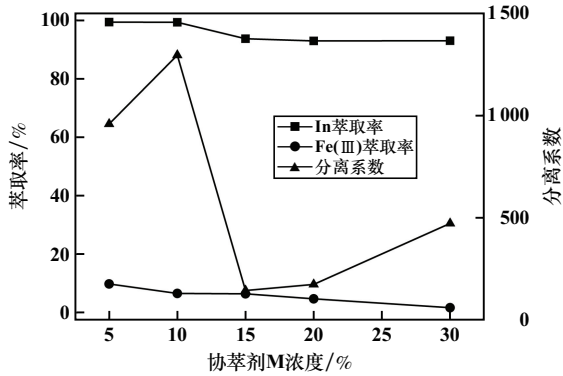


图2 协萃剂 M 浓度对 In、Fe(III) 萃取分离效果的影响

Fig.2 Effect of concentration of co-extractant M on separation effect of In and Fe(III)

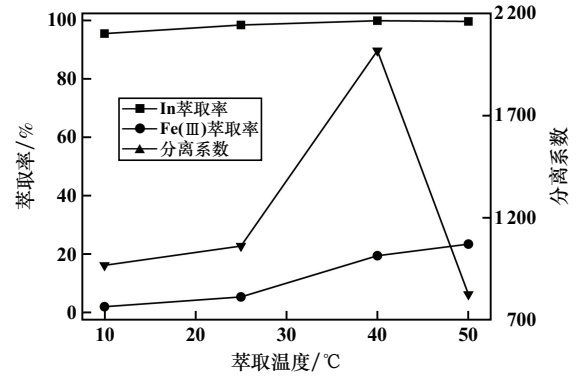


图4 萃取温度对 In、Fe(III) 萃取分离效果的影响

Fig.4 Effect of extraction temperature on separation effect of In and Fe(III)

2.3 萃取时间对钢铁(III)分离的影响

协萃剂 M 浓度 10%,其他条件不变,萃取时间对 In、Fe(III) 萃取效果的影响见图 3。从图 3 可知,随着萃取时间从 10 s 增加到 90 s,In 萃取率快速上升至 99%以上,之后继续延长时间,In 萃取率变化不大;Fe(III) 萃取率随着萃取时间增加缓慢上升。综合考虑,优选萃取时间 90 s(1.5 min)。

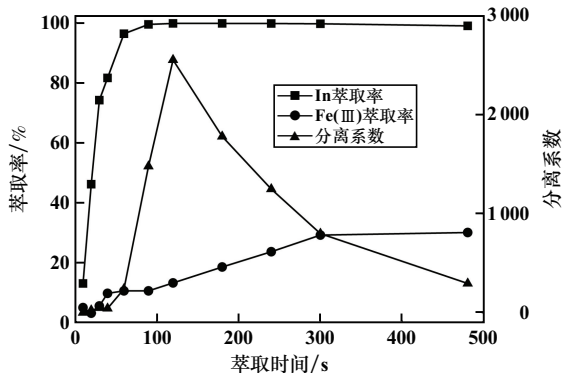


图3 萃取时间对 In、Fe(III) 萃取分离效果的影响

Fig.3 Effect of extraction time on separation effect of In and Fe(III)

2.4 萃取温度对钢铁(III)分离的影响

萃取时间 1.5 min,其他条件不变,萃取温度对 In、Fe(III) 萃取效果的影响见图 4。从图 4 可以看出,随着萃取温度升高,In 和 Fe(III) 萃取率不同程度地上升,其中,In 萃取率上升速率更慢,相对应的分离系数在 40 °C 时达到峰值。考虑到升温的能耗损失,选择室温(25 °C)萃取较为合适。

2.5 萃取相对钢铁(III)分离的影响

室温(25 °C)下萃取,其他条件不变,萃取相比 O/A 对钢、铁(III)分离效果的影响见图 5。从图 5 可以看出,随着萃取相比 O/A 从 1:3 增加到 1:1,In 萃取率缓

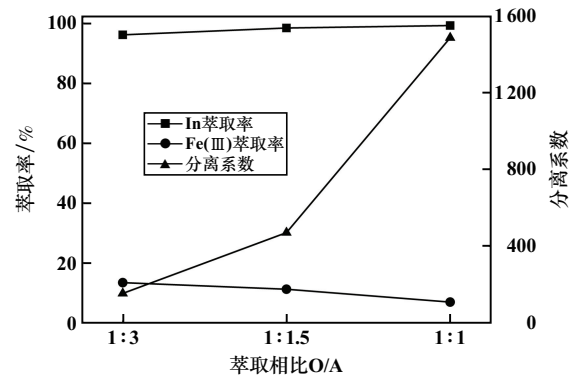


图5 萃取相对 In、Fe(III) 萃取分离效果的影响

Fig.5 Effect of phase ratio in extraction on separation effect of In and Fe(III)

慢上升,Fe(III) 萃取率不断下降,相对应的分离系数不断增加。综合考虑,选择萃取相比 O/A=1:1 较合适。

2.6 萃取平衡等温线

设定有机相组成为 30% 萃取剂 A+10% 协萃剂 M+60% 磺化煤油,振荡强度 240 r/min,在室温(25 °C)下萃取 1.5 min,通过改变萃取相比的方法绘制钢的萃取平衡等温线,以水相中钢浓度为横坐标、有机相中钢浓度为纵坐标,以萃取相比 O/A=1:1 为斜率绘制操作线,结果如图 6 所示。图 6 中从左至右各点的萃取相比 O/A 分别为 1:1、1:2、1:3。用 McCabe-Thiele 图解法可以估算出,原液钢浓度 0.815 g/L、O/A=1:1 条件下,钢萃取率达到 99%以上(即钢在水相中的浓度低于 8 mg/L)时,逆流萃取理论级数为 2 级。

2.7 串级萃取模拟实验

有机相组成为 30% 萃取剂 A+10% 协萃剂 M+60% 磺化煤油,萃取相比 O/A=1:1,振荡强度 240 r/min,在室温(25 °C)下萃取 1.5 min 的 2 级逆流萃取模拟实验结果见表 2。从表 2 可以看出,经过 2 级逆流萃取,

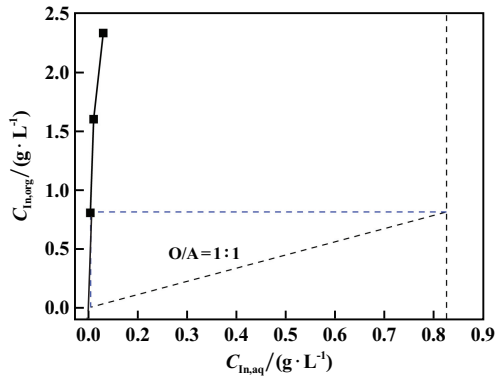


图6 钢萃取等温线

Fig.6 Extraction isotherm of In

表2 2级逆流萃取实验结果

Table 2 Experimental results of two-stage countercurrent extraction

排数	萃余液 In 浓度/(mg·L ⁻¹)	萃余液 Fe(Ⅲ) 浓度/(g·L ⁻¹)	In 萃取率/%	Fe(Ⅲ) 萃取率/%	分离系数
1	19.29	19.55	97.88	6.95	—
3	2.64	18.77	99.71	10.66	2 566.29
5	3.65	18.24	99.60	13.18	1 483.09
7	2.58	18.55	99.72	11.71	2 424.15
9	1.25	19.08	99.86	9.18	6 515.12

钢萃取率达99.60%以上,Fe(Ⅲ)萃取率仅10%左右,萃取平衡后,钢铁(Ⅲ)分离系数超过1 400。

2.8 负载有机相洗涤与反萃

负载有机相洗涤与反萃主要包括洗涤锌、反萃钢以及反萃铁。

负载有机相含钢814 mg/L、锌2.22 g/L、铁2.3 g/L、铋0.36 g/L。

首先,进行洗涤锌实验。以200 g/L硫酸为洗涤剂,进行2级逆流模拟洗涤,洗涤相比O/A=20:1,在室温下洗涤3 min。结果表明,洗涤后有机相中锌含量为23.90 mg/L,锌洗涤率接近100%,洗涤液含钢60.7 mg/L、含铋553 mg/L、含铁57 mg/L,洗锌过程中钢、铋、铁洗下率分别为0.30%、7.6%、0.12%,洗锌效果很好。

接着反萃钢:以4 mol/L盐酸为反萃剂,反萃取相比O/A=30:1,室温下进行7级逆流反萃,反萃3 min。结果表明,反萃后有机相中钢含量为37.74 mg/L,钢反萃率达95.35%,反萃液含钢23.15 g/L、含铁0.45 g/L、含铋9.89 g/L,反萃钢效果较好,铁几乎不被反萃,铋反萃率接近100%。

最后反萃铁:采用70 g/L草酸进行单级反萃,反萃相比O/A=1:1,反萃温度45℃,反萃时间15 min。结果表明,反萃后有机相中铁含量为42.89 mg/L,铁反萃率达98%,反萃铁效果好。

3 结论

1) 在不预还原三价铁的情况下,采用协萃体系(30%萃取剂A+10%协萃剂M+60%磺化煤油)萃取钢,在萃取相比O/A=1:1、萃取时间1.5 min、萃取温度为室温的优化条件下,经2级逆流萃取,钢萃取率为99.60%,Fe(Ⅲ)萃取率仅10%左右,钢铁(Ⅲ)分离系数超过1 400,可以实现锌浸渣挥发烟尘硫酸浸出液中钢、铁(Ⅲ)的选择性萃取分离,萃取过程分相效果好。

2) 负载有机相经洗锌后,以4 mol/L盐酸为反萃剂进行7级逆流反萃,钢反萃率为95.35%,铁基本不被反萃,钢铁分离效果好;且反萃钢后有机相采用70 g/L草酸进行反萃,铁反萃率达98%,反萃铁效果好。

参考文献(References):

- [1] 申星梅,彭倩柔,李乐,等. 超声-微波复合场下从钢铁酸锌中强化提钢[J]. 矿冶工程, 2024,44(2):88-91.
SHEN Xingmei, PENG Qianrou, LI Le, et al. Enhanced extraction of indium from zinc indium ferrite by applying a combination of ultrasound and microwave[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(2):88-91.
- [2] 龙跃,王贵华,杜培培,等. 含钢粉尘的处理工艺现状与展望[J]. 烧结球团, 2024,49(1):1-10.
LONG Yue, WANG Guihua, DU Peipei, et al. Current status and prospect on treatment process of indium-containing dust[J]. Sintering and Pelletizing, 2024,49(1):1-10.
- [3] 王学求,刘汉粮,王玮. 中国稀有分散元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2021.
WANG Xueqiu, LIU Hanliang, WANG Wei. Geochemistry of rare dispersed elements in China[M]. Beijing, Science Press, 2021.
- [4] KIM W Y, KIM H E, SCHUCK A, et al. Improvement of the electrical properties of amorphous indium-gallium-zinc oxide thin-film transistors by cross-linked CYTOP passivation[J]. Applied Surface Science, 2024,653:159304.
- [5] 世仙果,李兴彬,江国豪,等. 转盘萃取塔选择性分离富集钢渣浸出液中的钢试验研究[J]. 湿法冶金, 2024,43(2):158-165.
SHI Xianguo, LI Xingbin, JIANG Guohao, et al. Selective separation and enrichment of indium from leaching solution of indium residue by rotating disk tower[J]. Hydrometallurgy of China, 2024,43(2):158-165.
- [6] 李芳琴,黄莉,李杰,等. 钢资源供给与消费格局分析[J]. 地球学报, 2023,44(2):297-304.
LI Fangqin, HUANG Li, LI Jie, et al. Analysis of indium resource supply and consumption pattern[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2023, 44(2):297-304.
- [7] 唐洋洋,李林波,王超,等. 含钢锌渣湿法回收钢工艺进展[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.

(下转第129页)

原矿质量比 1:1,焙烧温度 200 ℃,焙烧时间 4 h,浸出液固比 6:1,浸出温度 80 ℃,浸出时间 4 h。在该条件下,进行了 3 组平行试验,钪浸出率分别为 89.22%、89.07%、89.01%,平均浸出率为 89.10%,试验可重复性好。

3 结论

通过低温酸化焙烧-水浸法回收贵州某地赤泥中有价元素钪,详细考察了焙烧硫酸用量、焙烧温度、焙烧时间、浸出液固比、浸出温度、浸出时间等因素对钪浸出率的影响,确定适宜的试验条件为:硫酸与原矿质量比 1:1,焙烧温度 200 ℃,焙烧时间 4 h,浸出液固比 6:1,浸出温度 80 ℃,浸出时间 4 h。该条件下获得了钪浸出率 89.10%的良好指标。

参考文献(References):

- [1] 叶鑫,赵爱春,刘宸嘉,等. 赤泥中有价金属的回收工艺研究进展[J]. 湿法冶金, 2023,42(3):229-235.
YE Xin, ZHAO Aichun, LIU Chenjia, et al. Research progress on recovery of valuable metals from red mud[J]. Hydrometallurgy of China, 2023,42(3):229-235.
- [2] 齐川. 赤泥中有价金属提取的进展[J]. 轻金属, 2019(6):6-10.
QI Chuan. Progress in extraction of valuable metals from red mud[J]. Light Metals, 2019(6):6-10.
- [3] 雷清源,周康根,何德文,等. 赤泥中钪和钛的回收研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019,39(3):15-20.
LEI Qingyuan, ZHOU Kanggen, HE Dewen, et al. Research progress on the recovery of scandium and titanium from red mud[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019,39(3):15-20.
- [4] 刘祥民. 加快赤泥绿色利用的思考[J]. 中国有色金属, 2024(3):30-32.
LIU Xiangmin. Thoughts on speeding up the green utilization of red mud[J]. China Nonferrous Metals, 2024(3):30-32.
- [5] 杨慧,房辉,程志远,等. 赤泥资源化综合利用研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2023,41(6):109-115.
YANG Hui, FANG Hui, CHENG Zhiyuan, et al. Research progress on comprehensive resource utilization of red mud[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2023,41(6):109-115.
- [6] XIAO J H, ZOU K, ZHONG N L, et al. Selective separation of iron and scandium from Bayer Sc-bearing red mud[J]. Journal of Rare Earths, 2023,41(7):1099-1107.
- [7] 罗星,马荣锴,李勇,等. 从广西某赤泥中盐酸浸出钪实验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):98-100.
LUO Xing, MA Rongkai, LI Yong, et al. Experimental study on hydrochloric acid leaching of scandium from red mud in Guangxi[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020,40(2):98-100.
- [8] 黄魁,丁艳,唐启桁,等. 拜耳法赤泥中钪、钇浸出行为及动力学研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(3):111-115.
HUANG Kui, DING Yan, TANG Qiheng, et al. Leaching behavior and kinetics of scandium and yttrium from Bayer red mud[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(3):111-115.
- [9] 刘蕊,陈金珠,刘子琪,等. 从拜耳法赤泥中提取钪[J]. 应用化工, 2021,50(6):1743-1745.
LIU Rui, CHEN Jinzhu, LIU Ziqi, et al. Extraction of scandium from Bayer red mud[J]. Applied Chemical Industry, 2021,50(6):1743-1745.
- [10] BAŞTÜRKÇÜ H. Investigation of dissolution behavior of scandium and lithium from red mud[J]. Bulletin of the Mineral Research and Exploration, 2022,167:179-188.
- [11] 管云. 富矿精开阔步新“铝”途[J]. 当代贵州, 2023(42):50-51.
GUAN Yun. Rich ore concentrate opens up a new “aluminum” road[J]. Guizhou Today, 2023(42):50-51.
- [12] 彭杨. “富矿精开”推动经济高质量发展[J]. 当代贵州, 2023(19):13.
PENG Yang. “Rich ore and fine mining” to promote high-quality economic development[J]. Guizhou Today, 2023(19):13.

引用本文:黄苑龄,邓强. 贵州某地赤泥中钪的回收试验研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(4):126-129.

HUANG Yuanling, DENG Qiang. Experimental study on recovery of scandium from red mud in Guizhou[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(4):126-129.

(上接第 125 页)

- [8] 李杨刚,何静,廖方文,等. 甲基磺酸溶液萃取提钪过程中消除第三相及破乳的机理研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(5):65-68.
LI Yanggang, HE Jing, LIAO Fangwen, et al. Mechanism of third phase elimination and demulsification during indium extraction from methanesulfonic acid solution[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019,39(5):65-68.

引用本文:张喜龙,沈裕军,彭俊,等. 炼锌挥发烟尘硫酸浸出液中钪铁的萃取分离研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(4):122-125.

ZHANG Xilong, SHEN Yujun, PENG Jun, et al. Extraction and separation of indium and iron from sulfuric acid leaching solution of volatile dust from zinc smelting process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(4):122-125.