综述

含铟粉尘的处理工艺现状与展望

龙 跃[1]，王贵华[1]，杜培培[2]，张良进[1]，田 晨[1]
（1. 华北理工大学 a. 冶金与能源学院；b. 现代冶金技术教育部重点实验室，河北 唐山 063210；
2. 东北大学 冶金学院，辽宁 沈阳 110819）

摘要：含铟粉尘是金属冶炼流程产生的固体废弃物之一，包含锌、钾、铝、铁、铟、铅、镉等金属，是回收稀有金属铟的重要原料。针对现阶段含铟粉尘回收铟过程中存在的分散损失严重、回收率低、处理难度大等问题，本文以含铟粉尘回收铟的全流程处理工艺为主线，对含铟粉尘处理过程中火法预处理、湿法浸出、富集分离等环节的常用技术和工艺进行对比分析，探究不同工艺的独特机理和处理流程，同时讨论不同工艺的特点和局限性，指出现阶段各工序工业生产中存在的问题；重点综述铟湿法浸出和富集分离提取两个环节的技术进展，并基于现阶段工业粉尘“无害化、减量化、资源化”的处理目标与发展趋势，提出未来含铟粉尘综合回收处理的新思路，为实现含铟粉尘中铟等高附加值元素回收利用提供参考。

关键词：含铟粉尘；火法预处理；湿法浸出；富集分离
中图分类号：X757 **文献标识码：**A **文章编号：**1000－8764(2024)01－0001－10
doi：10.13403/j.sjqt.2024.01.001

Current status and prospect on treatment process of indium-containing dust

LONG Yue[1], WANG Guihua[1], DU Peipei[2], ZHANG Liangjin[1], TIAN Chen[1]
(1. North China University of Technology a. School of Metallurgy and Energy; b. Key Laboratory of Modern Metallurgical Technology of the Ministry of Education, Tangshan 063210, Hebei, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: Indium-containing dust is not only one of the solid wastes generated by the metal smelting process, including zinc, potassium, aluminum, iron, indium, lead, cadmium and other metals, but also an important raw material for the recovery of rare metal indium. In view of such problems as serious dispersion loss, low recovery rate and difficult treatment, etc. existing in the process of indium-containing dust recovery of indium at this stage, the whole process of indium-containing dust recovery of indium is taken as the main line, and the common technologies and such processes as fire pretreatment, wet leaching, preconcentration separation, etc. in the process of indium-containing dust treatment are compared and analyzed to explore the unique mechanism and treatment process of different processes, discuss the characteristics and limitations of different processes, and point out the problems existing in the industrial production of each process at this stage. The technical progress of indium wet leaching, preconcentration separation and extraction is reviewed, and based on the treatment goals and development trends of “harmlessness, reduction and recycling” of industrial dust treatment at this stage, a new idea on comprehensive recovery and treatment of indium-containing dust in the future is proposed, which provides references for the recovery of high value-added elements such as indium in indium-containing dust.

收稿日期：2022－10－01；**修回日期：**2022－11－26
基金项目：国家自然科学基金区域创新发展联合基金项目(U20A200822)
作者简介：龙 跃(1976—)，男，教授，博士生导师，从事冶金固废综合利用方面的研究。
通信作者：王贵华(1995—)，男，硕士研究生，从事冶金固废综合利用方面的研究。

Key words: indium-containing dust; fire pretreatment; wet leaching; preconcentration separation

铟是典型的稀散金属，具备良好的机械性能和物化性能，被广泛应用于氧化铟锡(indium tin oxide，ITO)靶材、电子半导体、光伏电池等高新技术及军事领域，是一种重要的多用途战略资源[1]。铟在自然界中几乎无独立矿床，因与硫的亲和力较大，其常以类质同象的形式伴生于铅锌锡等有色金属硫化矿中[2]。现阶段工业上生产原生铟的原料主要来自金属冶炼过程中的中间产物或副产物，如粉尘、浸出渣、炉渣、阳极泥、电解液等。随着铟消耗量的增加，从金属冶炼副产物中回收铟已成为铟的重要来源[3]。

含铟粉尘主要包括铅冶炼布袋粉尘、铜冶炼粉尘、锌冶炼粉尘、钢铁厂粉尘(包含烧结机头灰、高炉布袋灰等)，其一般含有锌、铁、铟、铅、铬、银、氯等元素。含铟粉尘中载铟物相主要为氧化铟、硫化铟、硫酸铟以及铟铁酸锌等[4-5]，是回收铟的重要原料[6]。现阶段含铟粉尘处理工艺流程：火法预处理—湿法浸出—富集分离—粗铟制备—铟的精炼与提纯。其中，对铟回收率影响最大的是湿法处理和富集分离环节。本文从以上工艺流程出发，依次全面梳理含铟粉尘处理工艺现状，通过对比分析指出各工艺流程存在的问题，并提出含铟粉尘回收利用的新思路。

1 含铟粉尘的火法预处理

含铟粉尘主要来源于铅、锌、铜及高炉生铁四大冶炼过程。常见的含铟粉尘主要组分及其含量如表1所示。

一般认为，含铟物料中铟质量分数达0.002%以上即具备工业回收价值[12]。由表1可知，四大冶炼过程中产生的含铟粉尘含铟量为0.01%~0.47%，符合回收利用的工业标准。同时，含铟粉尘一般含锌、铅、镉、砷、硅等杂质，使得后期铟的回收难度大，回收率低。分析原因主要有：① 冶炼过程中产生大量的如SiO_2、CaO等难溶物在铟颗粒表面板结，阻碍了铟的浸出[13]；② 冶炼过程中极易生成的富铟铁酸锌属于尖晶石类化合物，其稳定性极好，并富集了大部分的铟，在后续常规湿法处理中难以被浸出；③ 含铟粉尘成分复杂，各元素无选择性分布，且铟富集程度低[14-16]，达不到铟元素提取所需的品位(0.1%~0.2%)。而现有分离技术复杂，导致铟的回收难度大、成本高[17]。

为了解决以上难题，工业上在进行湿法浸出及其后续工作前，一般先对其进行火法焙烧预处理，以达到提高物料中的含铟量，同时实现部分难溶性铟化合物分解，改善后续浸出萃取效果的目的。现阶段预处理工艺主要有回转窑还原挥发法[18]、硫酸化焙烧法、碱化焙烧法等，本文主要探讨前两种方法。

1.1 回转窑还原挥发法

针对金属冶炼过程中产生的低品位含铟粉尘，常采用威尔兹回转窑或烟化炉还原挥发来实现富集。其常见的工艺流程如图1所示。

利用回转窑进行高温焙烧、还原挥发过程中发生的主要反应如下。

$$In_2O_3 + C = 2InO + CO \quad (1)$$

$$In_2O_3 + 2C = In_2O + 2CO \quad (2)$$

表1 含铟粉尘主要组分及其含量(质量分数)

Table 1 Main components and content of indium-containing dust %

粉尘名称	Zn	In	Pb	Cd	As	数据来源
铅冶炼烟尘1	18.00	0.35	38.30	—	0.72	文献[7]
铅冶炼烟尘2	9.67	0.47	25.79	3.650	2.17	文献[8]
锌冶炼粉尘	22.81	0.26	26.65	4.110	5.94	文献[9]
铜冶炼粉尘	8.24	0.08	23.80	0.660	—	文献[10]
钢铁厂烟尘1	10.50	0.01	1.00	—	—	文献[11]
钢铁厂烟尘2	57.96	0.04	3.35	0.144	0.04	自测
钢铁厂烟尘3	50.84	0.01	4.37	0.110	—	自测

$$In_2O_3 + 3C = 2In + 3CO \quad (3)$$

$$2InO + C = In_2O + CO \quad (4)$$

$$InO + CO = In + CO_2 \quad (5)$$

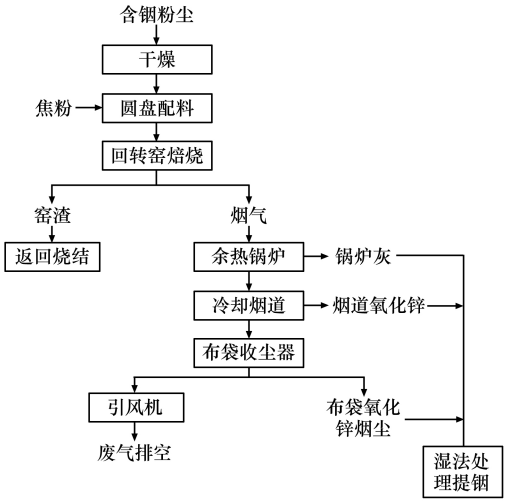


图 1　回转窑还原挥发预处理工艺流程

Fig. 1　Process flow of rotary kiln reduction volatilization pretreatment

由式(1)～(5)可知，在高温强还原性气氛下，含铟粉尘(大部分铟以 In_2O_3 的形态存在)被还原为气态单质铟。虽然金属铟在一般情况下难于挥发，但其会被窑内产生的锌蒸汽一同带入烟气流，并在烟气中被氧化生成 In_2O_3，最后统一进入烟气收尘系统经冷凝富集得到高品位的含铟物料。

1.2　硫酸化焙烧法

高温硫酸化焙烧是将含铟粉尘与硫酸或硫酸盐混合后在一定温度下进行高温焙烧的新工艺形式[19-20]。经硫酸化焙烧处理后，难溶载铟物相结构被破坏，铟、锌等金属元素被提前释放出来，转化为易溶的金属硫酸盐，便于下一步的湿法处理，同时可脱除掉氟、氯、砷等有害杂质[21]。

根据焙烧添加试剂的不同，高温硫酸化焙烧可分为湿式、干式和固体硫酸化焙烧三种方法，具体对比分析如表 2 所示。湿式硫酸化焙烧的优点是温度要求低、分解效果良好，有利于后续除杂工序；缺点是酸耗大，高温浓酸条件对设备腐蚀严重，且能耗高、操作环境差，易产生酸雾。干式硫酸化的优点是固体酸易于运输，腐蚀性不大，易于操作；缺点是温度要求高，成本较高。固体硫酸化的优点是酸强度高、耗量小，对环境友好，不腐蚀设备；缺点是成本较高，且技术不成熟。三种方法的后续湿法处理方式均为水浸富集，并辅助加热或热酸浸出。综合来看，干式硫酸化焙烧 + 固体硫酸化焙烧是今后的发展趋势。

表 2　三种高温硫酸化焙烧方法

Table 2　Three methods of high-temperature vulcanization and roasting

项目	常用试剂	反应温度/℃	最佳浸出率/%
湿式硫酸化	浓硫酸(85%～95%)	200～300	95
干式硫酸化	硫酸盐($FeSO_4$)	500～600	93
固体硫酸化	固体酸(SO_4^{2-}/M_xO_y)	300～500	98

2　含铟粉尘的湿法浸出

经火法预处理后，含铟粉尘中的铟主要物相组成有 In_2O_3、In_2S_3、$In_2(SO_4)_3$ 等[22]，铟品位显著提高，大部分难溶物结构也被分解破坏，是湿法浸出的最佳原料。铟的湿法浸出技术分为酸性浸出和碱性浸出两大类。目前工业生产中的铟浸出以酸性体系为主。除常规酸性浸出工艺外，常根据粉尘的不同组成，辅以高温高压、微波、机械活化等物理手段对含铟粉尘进行强化浸出，由此发展出多种新浸出工艺，如机械活化浸出、氧化酸性浸出等。采用强碱的碱性浸出工艺，能够使含铟粉尘中铟、铝等少量两性物质进入溶液，而铁和其他剩余组分保留在浸出渣中，从而简化分离过程，但常规碱性浸出的效率低，无法实现大规模工业化应用。

2.1　酸浸处理

目前工业生产中含铟粉尘湿法处理常用的浸出剂有硫酸、盐酸、硝酸和硅氟酸等。为了提高铟的浸出效率，除常规酸浸工艺外，还有众多强化酸浸的新工艺，主要有加压富氧酸浸、热酸浸出、焙烧预处理浸出、复合强化铟浸出等。酸浸过程中主要反应如下[23]。

$$2In + 6H^+ = 2In^{3+} + 3H_2\uparrow \quad (6)$$

$$In_2O_3 + 6H^+ = 2In^{3+} + 3H_2O \quad (7)$$

$$2In_2S_3 + 12H^+ + 3O_2 = 4In^{3+} + 6S + 6H_2O \quad (8)$$

$$InO + 2H^+ = In^{2+} + H_2O \quad (9)$$

$$In_2O + 2H^+ = 2In^+ + H_2O \quad (10)$$

2.1.1　常规酸浸

常规酸浸是指在常温、常压条件下，直接使

用一定浓度的盐酸或硫酸溶解含铟物料，使铟由化合物转化为金属离子进入浸出液的工艺。现阶段，在处理易分解的含铟物料(如物料中铟以金属铟、氧化铟、氧化亚铟、氢氧化铟等易溶于酸的形式存在)时，常规酸浸法仍是最常用的方法。

常规浸出条件下，浸出剂的选择及用量、浸出温度、酸初始浓度和搅拌速度对铟浸出率的影响都比较大。MATSUMOTO 等[24]使用硫酸、盐酸、硝酸三种浸出剂分别处理含铟物料后，对铟浸出行为和反应动力学进行对比分析，结果如表3所示。研究结果表明：① 硫酸浸出的反应活化能居中，工艺成本低、易获取，但其浸出率较盐酸、硝酸低；② 由于 In_2S_3 易溶于盐酸，盐酸浸出工艺的铟浸出率高，但 Cl^- 污染环境，影响后续的萃取和电解环节；③ 硝酸浸出工艺的反应活化能最小，并且会生成铁和硝酸盐沉淀，阻碍反应进行。由此可知，相比盐酸、硝酸，使用硫酸进行含铟粉尘的浸出作业更具优势。

表3 酸浸处理常用浸出剂对比分析

Table 3 Comparative analysis of commonly used leaching agents in acid leaching treatment

浸出剂名称	反应活化能/(kJ·mol^{-1})	成本	设备腐蚀
硫酸	68	低	小
盐酸	92	高	大
硝酸	66	高	极大

采用常规酸浸的方法处理含铟物料时虽然有处理成本低、工业处理体系完备等优点，但经预处理后的物料中仍然有部分铟金属共存于难溶矿物相中，如硫化铟(铟具备亲硫性能)和铟铁酸锌等难溶包裹物等，这些物料在常温酸浸处理时很难被浸出，导致在实际浸出中铟的总体回收率低，不利于铟资源的高效利用。

为了强化含铟物料的浸出效果，现阶段出现了大量强化酸性浸出新工艺。

2.1.2 热酸浸出

热酸浸出是在常规酸浸的基础上，通过提高反应温度和酸浓度来提升铟浸出率的常用方法，其具备较强的浸出能力，特别适用于含铟难浸物料(如铁矾渣、富铟铁酸锌和难溶包裹物等)的处理，常见的工艺流程如图2所示。

热酸浸出(以硫酸为例)过程中发生的化学反应主要有：

$$ZnFe_2O_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \quad (11)$$

$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S \quad (12)$$

$$2ZnFe_{(2-x)}In_xO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2ZnSO_4 + (2-x)Fe_2(SO_4)_3 + xIn_2(SO_4)_3 + 8H_2O \quad (13)$$

值得注意的是，热酸浸出虽显著提高了铟的浸出效率，但存在明显不足：① 浸出选择性差，各种金属都会被浸出到浸出液中，增加了后续净化除杂的难度和工作量；② 热酸浸出需全流程保证高温、高酸的实验条件，酸化程度大、渣量大、成本高，渣中铁、铅等金属的综合回收难度增大，若后续处理不当，会对环境造成污染；③ 采用热酸浸出会严重腐蚀设备，存在安全隐患。所以该法在工业生产中常作为备用方案，发展前景不大。

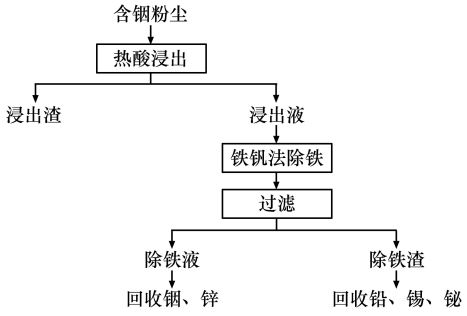


图2 热酸浸出工艺流程

Fig. 2 Process flow of thermal acid leaching

2.1.3 氧化酸浸

针对难浸含铟物料(如铁矾渣、富铟铁酸锌等难溶包裹物)，氧化酸浸也是一种常用且行之有效的浸出工艺。氧化酸浸即在一定温度、压力和氧化条件下进行酸浸处理的方式，通过酸浸处理，使得含铟粉尘中的硫化物等难溶物分解，转换为金属硫酸盐溶液，该方法将极大提高铟的浸出效果。根据强化方式的不同，该方法分为常温氧化酸浸和氧压酸浸两种，浸出过程中发生的化学反应如下。

$$5In_2S_3 + 36H_2SO_4 + 24KMnO_4 = 5In_2(SO_4)_3 + 12K_2SO_4 + 24MnSO_4 + 36H_2O \quad (14)$$

$$In_2S_3 + 4H_2SO_4 = In_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 4S \quad (15)$$

$$2In_2S_3 + 3O_2 + 6H_2SO_4 = 2In_2(SO_4)_3 + 6S + 6H_2O \quad (16)$$

$$In_2O_3 + 3H_2SO_4 = In_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (17)$$

$$4InO + 6H_2SO_4 + O_2 = 2In_2(SO_4)_3 + 6H_2O \quad (18)$$

$$In_2O + 3H_2SO_4 + O_2 = In_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (19)$$

$$2In_2S_3 + 6H_2SO_4 + 3O_2 = 2In_2(SO_4)_3 + 6S + 6H_2O \quad (20)$$

常温氧化酸浸通过氧化剂来实现强化浸出[13]：在浸出体系中添加氧化剂，使得强氧化性的高价离子在酸性条件下分解产生活性较强的原子态氧参与浸出反应，迫使包裹铟的矿物大量分解而使铟充分暴露，同时将铟的硫化物直接氧化为硫酸盐或者亚硫酸盐，从而实现强化浸出。现阶段，常用的氧化剂是 $KMnO_4$ 和 H_2O_2，浸出过程中发生的化学反应见式(14)～(16)。LI 等[25]对比分析了常规酸浸与两种氧化剂作用下常温氧化酸浸的动力学规律，结果如表 4 所示。

氧压酸浸是在密闭的反应容器(如：高压釜、钛材压力釜等)内通入氧气，于一定温度下通过增加氧分压来强化铟浸出的过程[26]。氧压酸浸过程中发生的化学反应见式(17)～(20)。罗文波等[27]选用 FYX-2 型 2L 酸式高压反应釜作反应容器展开研究，得到氧压浸出含铟氧化锌烟尘的最佳工艺条件：釜内压力为 0.6 MPa、液固比为 8 mL/g、温度为 140 ℃、浸出时间为 90 min、酸质量浓度为 160 g/L、搅拌速度为 500 r/min 时，铟浸出率可达 91% 以上。

2.1.4　机械活化强化浸出

机械活化是指在机械力的作用下，物料经过撞击、挤压、碰撞等作用而发生破碎、塑性变形，产生各种晶体缺陷，导致固体物料的内能增大，反应活化能提高的过程。在强烈的机械力作用下，含铟粉尘粒径变小，比表面积增大，非晶化程度增加，热稳定性降低，浸出剂和载铟物相充分接触，提高浸出效率；同时，机械活化可提高含铟粉尘本身的反应活性，改变浸出反应控制因素，降低实验条件要求，使原料在较低的浸出剂浓度和温度下即可高效浸出，有效回收有价元素[28]。目前，应用于机械活化设备主要有行星磨、滚筒磨、搅拌磨、振动磨等[29]。

YAO 等[30-32]分别利用滚筒磨和行星磨两种方式处理含铟粉尘，考察不同活化条件下含铟铁酸锌的浸出效果及浸出反应的动力学条件，通过研究发现：① 活化后的铟分子晶格缺陷增加，部分 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 反生转置；② 经机械活化后的含铟粉尘粒度变小，且比表面积增加；③ 与未活化的含铟粉尘进行浸出过程对比分析，发现浸出对温度和浸出剂浓度的要求明显降低。

2.1.5　微波强化浸出

微波具有选择性加热特性，可通过微波在物料内部的阶段损耗将浸出反应所需的能量选择性地传递给参加反应的分子或原子，在微观层面上促使反应的快速发生[33-34]，近年来受到研究学者的广泛关注。

微波强化含铟粉尘浸出的基本原理：① 微波辅助浸出使含铟分子表面出现明显裂纹和不规则的孔隙结构。含铟粉尘中不同组分(如：铟铁酸锌、硫化铅等)对微波能的吸收系数不同，导致整体粉尘升温速率不同，从而在其内部形成温度梯度，并由内而外出现裂纹，增加浸出剂和含铟分子的接触面积。② 微波场中的电磁场具备独特的加热机制，可加速游离酸和含铟粉尘分子的有效碰撞，破坏分子中的化学键，从而加速化学反应，实现强化浸出。

ZHANG 等[35]通过研究微波强化浸出的动力学发现：① 微波加热条件下，富铟铁酸锌中铟、锌浸出的活化能较常规水浴加热明显增大；② 微波辅助酸浸使得铟、锌的浸出率显著提高，有选择性强化浸铟的作用；③ 微波辅助浸出反应条件较温和，设备腐蚀较轻，有利于降低成本，改善生产环境。

表 4　常温氧化酸浸和常规浸出的动力学参数分析

Table 4　Analysis of kinetic parameters of ambient oxidative acid leaching and conventional leaching

项目	浸出机理	反应活化能/(kJ·mol^{-1})	反应级数
常规酸浸	内扩散和化学反应控制	35.6	0.773
H_2O_2 氧化酸浸	内扩散和化学反应控制	32.6	0.535
$KMnO_4$ 氧化酸浸	内扩散控制	21.2	0.685

综合来看，常规酸浸的工艺简单，成本较低，易于工业化应用，但回收率低，对难浸物相的处理能力差。热酸浸出的浸出率极高，浸出时间较短，但浸出的选择性差、杂质多，对设备有腐蚀，且成本极高。常温氧化浸出采用催化剂来破坏难浸物相，反应活化能较低，对设备要求较低，成本较低，但该工艺暂未实现工业化应用，且后续除杂负担重。氧压氧化浸出的耗酸量小，流程简单、污染小，但设备投资成本高，工艺流程不完善。机械活化辅助浸出成本较低、流程简单，能提高物料活性，浸出效率较高；微波强化辅助浸出选择性较强、浸出时间短，对设备腐蚀较轻，成本较低。但是这两种辅助浸出工艺均未实现工业化应用，可行性有待验证，并且浸出金属单一，未实现有价元素的全量化回收。

目前，酸性浸出仍是含铟粉尘湿法处理中主流的工艺。综合现阶段强化工艺的发展，氧化浸出、微波辅助强化浸出、多段联合强化浸出等具备显著优势，可彻底分解粉尘中的难浸载铟物相，实现铟的高效率、高选择性浸出。

2.2 碱浸处理

理论上，经预处理后的含铟粉尘也可采用碱性浸出处理，但通过工业实践发现，常规碱性浸出的效率极低，无法实现大规模应用。结合近年来湿法处理的发展趋势，部分学者通过类比常规酸浸强化手段，提出常规碱性浸出的强化新工艺，如碱化焙烧强化浸出、微波辅助碱性浸出等，其中，以碱化焙烧浸出的研究最为成熟，现已有部分工厂投入使用，但其工艺有待进一步完善。

高温碱化焙烧工艺一般用于处理具有高含量有价元素(如：银、铟、锗等)的粉尘物料，常用焙烧试剂为 NaOH 和 Na_2CO_3[36]。经碱化焙烧处理后，银、铅等金属以合金的形式形成粗铅待进一步回收处理，铟、锑、锗等及其氧化物以钠盐的形式进入渣中；经水浸处理后，铟以氢氧化铟和氧化物的形式富集在渣中；后续采用常规浸出工艺进一步回收铟。碱化焙烧的工艺流程如图 3 所示。

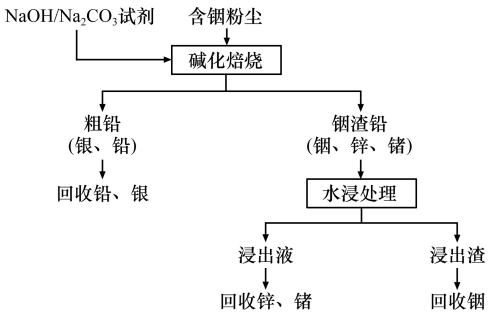


图 3 碱化焙烧强化浸出工艺流程

Fig. 3 Process flow of alkaline roasting enhanced leaching

3 含铟浸出液的富集分离处理

为实现杂质组分与铟分离，得到品位较高、杂质较少的富铟溶液，就必须对含铟浸出液进行纯化富集处理，目前一般有两种处理思路[37]：一是铟首先以氢氧化物的形式从溶液中沉淀析出，保证铟产物的高品位和低杂质要求；二是让其他杂质金属离子先行析出，使铟保留在溶液中再作进一步处理。综合上述要求，现阶段处理方式主要有溶剂萃取－反萃法、离子交换法、中和沉淀法等；此外，还出现许多新型的富集分离工艺技术，如液膜法、萃淋树脂法、螯合树脂法、溶剂微胶囊法、浮选法和纳米技术等。其中，技术最成熟、应用最广泛的是溶剂萃取－反萃取技术。

3.1 含铟浸出液的萃取与反萃取

溶剂萃取法是一种从含多种金属离子溶液中分离、净化、富集、提取有价金属成分的有效方法，它利用溶质在两种互不相溶或者部分互溶液相之间的分配差异达到分离和富集的目的，具有选择性强、分离和富集效果好、易于实现自动化生产等优点，现被广泛应用于许多稀有金属和常用金属的提取过程。根据浸出液的酸碱性、组分特点及最终萃取目标，选择合适最优的萃取剂，既可以简化、缩短萃取工艺的整个流程，又能有效去除杂质离子，提高铟产品纯度。根据萃取剂的结构、性能以及萃取原理，现阶段常用的萃取剂主要分为磷类、螯合类等，具体对比分析如表 5 所示。郭小东[37]研究发现两类萃取剂在两种浸出条件下的性能差异：① 萃取能力。低酸度(硫酸、硝酸)：Cyanex301 > D2EHPA(P204) > EHEHPA(P507) > Cyanex302 > Cyanex272；高酸度(盐酸浸出)：TPPO≈TOPO > P350≈TBP。② 反萃取能力。EHEHPA > D2EHPA(P204) > Cyanex302≈Cyanex272 > Cyanex301。综合来看，高效、低成本、低污染是

表 5　常用萃取剂的对比分析

Table 5　Comparative analysis of commonly used extractants

萃取剂	磷(膦)类		螯合类
	酸性萃取剂	中性萃取剂	
萃取结构特点	磷酸分子中部分氢原子或羟基被取代	磷酸分子中全部氢原子或羟基被取代	萃取剂分子结构中含有两个或两个以上配位原子的有机化合物
酸碱性	酸性	中性	酸性
常用类型	D2EHPA(P204)*、EHEHPA(P507)、DTMPPA(Cyanex272)、D2EHMTPA(Cyanex302)、Cyanex301	TBP(磷酸三丁酯)*、P350(甲基膦酸二甲庚酯)、TPPO(三苯基氧化膦)、TOPO(三正辛基氧化膦)	羟肟(LIX63、LIX984)*、喹啉、β－二酮
化学式(简写)	H_2A_2	—	—
萃取机理	阳离子交换萃取	络合萃取	配位原子与溶液中金属离子形成稳定螯环实现萃取
常用反萃取剂	盐酸、硫酸	盐酸	硫酸
最佳浸出率/%	96	≥95	—
优点	萃取率高、选择性好、易于操作	化学稳定好、耐酸碱、闪点高、萃取容量大、	萃取选择性较高、无毒、萃取速度快

注：* 代表目前铟萃取较常用萃取剂。

萃取剂的主要研究方向，而铟萃取以多种萃取剂协同萃取为主要方式。

针对含铟浸出液杂质元素多、以酸浸体系为主的特点，目前工业上主要选择酸性磷类萃取剂(P204)来实现萃取，以盐酸实现反萃富集。P204 的萃取效率高、选择性强，被称作“万能萃取剂”，使用其作含铟浸出液的萃取富集，一方面可有效阻断铁等杂质元素进入萃取液，除去浸出液中的主要杂质，保证铟的高纯度富集[38]；另一方面，P204 技术成熟，廉价易获取，可在降低含铟粉尘总体处理成本的同时实现铟的萃取富集。选用盐酸进行反萃处理时，盐酸与有机相发生强烈反应，破坏萃取物的稳定性，铟充分暴露并以 In^{3+} 的形式重新回到液相中，保证了铟的高纯度萃取。

使用 P204 萃取、盐酸反萃富集铟的机理：

$$In^{3+} + 3H_2A_2 = InA_3 \cdot 3HA + 3H^+ \quad (20)$$

$$InA_3 \cdot 3HA + 4HCl = HInCl_4 + 3H_2A_2 \quad (21)$$

此外，为优化后续电解环境，降低萃取液中氯离子的浓度，常将得到的氯化铟反萃液采用中性萃取剂进行二次萃取，实现铟与盐酸的分离，再用水将过滤获得的负载有机相进行反萃处理，最终得到低氯离子浓度的含铟溶液，常见的工艺流程如图 4 所示。

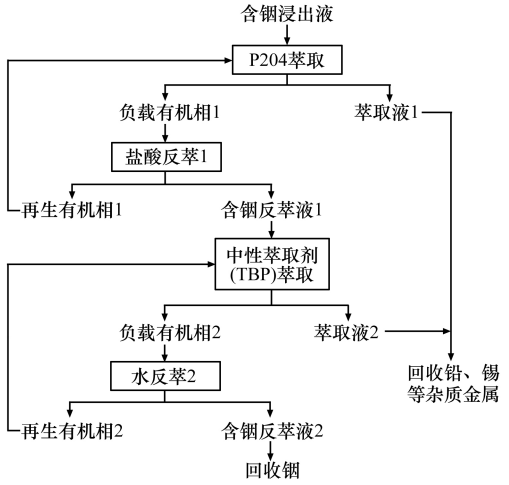


图 4　含铟浸出液萃取－反萃取工艺流程

Fig. 4　Process flow of indium-containing leaching extract extraction-reverse extraction

3.2　含铟浸出液富集处理新工艺

针对现有富集方法中存在的若干问题，近年来一些学者做了大量的研究，提出一些含铟浸出液富集处理的新工艺，包括液膜萃取法、溶剂微胶囊法等[39－42]。液膜萃取法主要通过模拟生物膜选择透过性的特点，以液膜为分离介质，以膜内外浓度差为推动力来实现待分离物富集，具有反

应条件温和、反应速度快、分离效率高、能源消耗低等优点，现阶段已在实验室实现了高效富集，有望继续完善实现工业化应用，但目前仍存在液膜溶胀膜相泄漏、破乳技术不完善等缺陷，需进一步研发较强的表面活性剂来解决现有问题；溶剂微胶囊法是一种利用天然或合成的高分子成膜材料将气液固等物质包裹成直径为0.1～1 000 μm具有壳核结构的微型容器技术[54]，因其包覆萃取剂量大且不易流失，克服了液膜萃取法中乳化、难分相的问题，有望解决目前含铟浸出液高效富集过程中出现的若干问题，但该工艺仍处于理论研究阶段。

4 结论与展望

现阶段，含铟粉尘的处理流程一般包括富集预处理、湿法处理、富集分离、制备粗铟等环节。预处理的主要目的是初步分解、破坏难浸载铟物相，相比现阶段工艺方法，回转窑挥发还原法因其工艺成熟、处理成本低等优势被广泛应用于工业化生产中；湿法处理是核心环节，综合现阶段辅助强化工艺的发展，氧化浸出、微波辅助强化浸出、多段联合强化浸出等具备显著优势，可彻底分解难浸载铟物相，实现铟的高效率、高选择性浸出；富集分离是处理流程中的关键环节，现阶段仍以萃取法为主广泛应用于工业生产中，但存在萃取不彻底、过高浓度氯离子影响后续电解等问题，有学者提出“联合萃取体系”的新工艺方式，有待进一步研究和优化。

通过对含铟粉尘传统处理工艺流程中各工序及各项新衍生技术的全面对比分析，本文对未来含铟粉尘处理的发展方向作如下展望：① 完善浸出萃取理论体系，如新型萃取剂的研发和联合萃取体系的萃取理论与机理研究等；② 含铟粉尘处理工艺的优化与升级，以实现高浸出率、高萃取率为出发点，开展难浸载铟物相(铟铁酸锌及硫化铟)稳定结构的动力学和热力学研究，优化预处理、湿法浸出、富集分离等环节的工艺参数范围，实现高效低成本回收目标；③ 含铟粉尘“复合场强化浸出－多种富集方式并举”的整体处理工艺是未来重要的发展方向。

参考文献：

[1] 陆挺,刘璇,张艳飞,等. 基于产业链分析的中国铟锗镓产业发展战略研究[J]. 资源科学,2015,37(5):1008－1017.
LU Ting, LIU Xuan, ZHANG Yanfei, et al. Research on the development strategy of China's indium, germanium and gallium industry based on the analysis of the industrial chain[J]. Resources Science, 2015, 37(5): 1008－1017.

[2] 何名飞,卜浩,高玉德,等. 铁闪锌矿中稀有金属铟的高效提取应用研究[J]. 有色金属(选矿部分),2021(6):102－106.
HE Mingfei, BU Hao, GAO Yude, et al. Research on the application of efficient extraction of rare metal indium in iron sphalerite[J]. Nonferrous Metals(Mineral Dressing Part),2021(6):102－106.

[3] 郭小东,魏昶,李兴彬,等. 次氧化锌酸性浸出液中直接萃取铟[J]. 过程工程学报,2017,17(5):982－988.
GUO Xiaodong, WEI Chang, LI Xingbin, et al. Direct extraction of indium from acid leaching solution of zinc oxide[J]. Chinese Journal of Process Engineering,2017,17(5):982－988.

[4] 周艳晶. 中国铟资源动态物质流研究[D]. 武汉:中国地质大学(武汉),2021.
ZHOU Yanjing. Dynamic material flow research indium resource in China[D]. Wuhan: China University of Geosciences,2021.

[5] 刘伟. 富铟中和渣回收铟的工艺改进实践[J]. 四川冶金,2020,42(5):35－38.
LIU wei. Process improvement practice of indium recovery from indium-rich neutralizing slag[J]. Sichuan Metallurgy,2020,42(5):35－38.

[6] 谢美求. 从还原挥发氧化锌烟尘中提锌、铟工艺研究[J]. 矿冶工程,2008(2):63－65.
XIE Meiqiu. Study on the technology of extracting zinc and indium from reduced-volatile zinc oxide fume[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2008(2):63－65.

[7] 胡平. 从冶炼烟尘中回收铟的产业化技术研究[J]. 中国有色冶金,2013,42(6):48－51.
HU Ping. Research on industrialization technology of recovery of indium from smelting dust[J]. China Nonferrous Metallurgy,2013,42(6):48－51.

[8] 王锦鸿．铅反射炉烟灰综合回收锌铟工艺研究[J]．中国有色冶金，2014，43(3)：67－69.
WANG Jinhong. Study on comprehensive recovery process of zinc indium from soot of lead reverberator[J]. China Nonferrous Metallurgy，2014，43(3)：67－69.

[9] 李林波，李路路，武姣娜．锌冶炼铜烟灰中铟氧化浸出研究[J]．矿冶工程，2018，38(6)：88－91.
LI Linbo，LI Lulu，WU Jiaona. Recovery of indium from copper smelting ash in process of zinc metallurgy by oxidation leaching[J]. Mining and Metallurgical Engineering，2018，38(6)：88－91.

[10] 王树楷．铟冶金[M]．北京：冶金工业出版社，2007：1－2.
WANG Shukai. Indium metallurgy[M]. Beijing：Metallurgical Industry Press，2007：1－2.

[11] 朱耀平．高炉瓦斯灰中铟锌铋的回收实践[J]．有色金属(冶炼部分)，2009(6)：14－16.
ZHU Yaoping. Recovery practice of indium，zinc and bismuth from blast furnace gas ash[J]. Nonferrous Metals(Smelting Part)，2009(6)：14－16.

[12] 马军，王小华，贾永忠，等．铟的富集与回收工艺、技术[J]．盐湖研究，2008(3)：44－51.
MA Jun，WANG Xiaohua，JIA Yongzhong，et al. Indium enrichment and recovery processes and technologies[J]. Salt Lake Research，2008(3)：44－51.

[13] 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. Progress of indium recovery technology in smelting waste slag[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2016，35(12)：4042－4052.

[14] 何志军，郭鹏辉．含铟烟尘中铟提取工艺研究[J]．有色设备，2019，190(5)：18－22.
HE Zhijun，GUO Penghui. Research on indium extraction process in indium-containing soot[J]. Nonferrous Equipment，2019，190(5)：18－22.

[15] 伍赠玲．铟的资源、应用与分离回收技术研究进展[J]．铜业工程，2011(1)：25－30.
WU Zengling. Research progress on indium resources，applications and separation and recovery technologies[J]. Copper Engineering，2011(1)：25－30.

[16] 曹笑，郭学益，李栋，等．从二次资源中回收铟的研究现状[J]．金属材料与冶金工程，2015，43(2)：42－47.
CAO Xiao，GUO Xueyi，LI Dong，et al. Research status of indium recovery from secondary resources[J]. Metal Materials and Metallurgical Engineering，2015，43(2)：42－47.

[17] 张霜雪，陈玉林，李妍研，等．含锌烟尘综合回收利用现状[J]．世界有色金属，2020(21)：208－209；212.
ZHANG Shuangxue，CHEN Yulin，LI Yanyan，et al. Comprehensive recycling and utilization status of zinc-containing soot[J]. World Nonferrous Metals，2020(21)：208－209；212.

[18] 阮久莉，王艺博，姚扬，等．高炉炼铁烟尘资源综合利用现状及展望[J]．现代化工，2021，41(9)：5－10.
RUAN Jiuli，WANG Yibo，YAO Yang，et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of blast furnace ironmaking smoke and dust resources[J]. Modern Industries，2021，41(9)：5－10.

[19] 陈思峰．真空碳热还原法从 ITO 废靶中回收金属铟[D]．昆明：昆明理工大学，2020.
CHEN Sifeng. Recovery of indium metal from ITO waste target by vacuum carbothermal reduction method[D]. Kunming：Kunming University of Science and Technology，2020.

[20] 李为平，孟庆祥．提高渣含铟品位的工艺改造[J]．有色矿冶，2021，37(2)：33－35.
LI Weiping，MENG Qingxiang. Process modification for improving indium grade of slag[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy，2021，37(2)：33－35.

[21] ZHU G，ZHENG M，FAN G，et al. Recovering indium with sulfating roasting from copper-smelting ash[J]. Rare Metals，2007，26(5)：488－491.

[22] 王建华．湿法炼锌生产精铟的实践[J]．中国有色冶金，2019，48(4)：53－55.
WANG Jianhua. Practice of producing refined indium by zinc hydrometallurgy[J]. China Nonferrous Metallurgy，2019，48(4)：53－55.

[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. Technology of wet leaching of indium from metallurgical solid waste[J]. Nonferrous Metals Engineering，2019，9(4)：60－66.

[24] MATSUMOTO K，TANIGUCHI S，KIKUCHI A. Acid leaching behavior of zinc ferrite in an agitated vessel[J]. Journal of the Japan Institute of Metals，1999，63(3)：

345 – 351.

[25] LI Xuanhai, ZHZANG Yanjuan, QIN Quanlun, et al. Indium recovery from zinc oxide flue dust by oxidative pressure leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2010,20(S1):141 – 145.

[26] 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),2018,49(8):1869 – 1877.
LI Xuepeng,LIU Dachun,WANG Juan. Experimental and kinetic study on the impregnation of indium in low indium leaching slag[J]. Journal of Central South University(Natural Science Edition), 2018, 49(8): 1869 – 1877.

[27] 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]. 过程工程学报,2015,15(6):982 – 987.
LUO Wenbo, WANG Jikun, ZHAO Xingfan, et al. Optimization of indium-containing zinc oxide soot pressurized sulfuric acid leaching process[J]. Chinese Journal of Process Engineering,2015,15(6):982 – 987.

[28] 何奥希,陈晋,李毅恒,等. 机械活化在矿物浸出过程中的应用研究[J]. 矿产综合利用,2018(4):1 – 6.
HE Aoxi, CHEN Jin, LI Yiheng, et al. Application of mechanical activation in mineral leaching proces[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2018(4):1 – 6.

[29] 姚金环. 从铟铁酸锌中用机械活化方法强化浸出铟、锌的机理研究[D]. 南宁:广西大学,2013.
YAO Jinhuan. Study on the mechanism of enhanced leaching of indium and zinc from indium zinc ferrite by mechanical activation[D]. Nanning: Guangxi University, 2013.

[30] YAO J H, LI X H, PAN L P, et al. Kinetics of leaching zinc and indium from indium-bearing zinc ferrite mechanically activated by tumbling mill[J]. Minerals & Metallurgical Processing,2013,30(1):45 – 52.

[31] YAO J H, LI X H, PAN L P, et al. Enhancing physicochemical properties and indium leachability of indium-bearing zinc ferrite mechanically activated using tumbling mill[J]. Metallurgical and Materials Transactions B,2012,43:449 – 459.

[32] YAO J H, LI X H, PAN L P, et al. Investigations on indium and zinc leachabilities from indium-bearing zinc ferrite improved by planetary ball milling[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013, 22(5): 1311 – 1318.

[33] MADAKKARUPPAN V, PIUS A, SREENIVAS T, et al. Influence of microwaves on the leaching kinetics of uraninite from a low grade ore in dilute sulfuric acid[J]. Journal of hazardous materials,2016,313(8):9 – 17.

[34] WEN Tong, ZHAO Yunliang, XIAO Qihang, et al. Effect of microwave-assisted heating on chalcopyrite leaching of kinetics, interface temperature and surface energy[J]. Results in Physics,2017,7:2594 – 2600.

[35] ZHANG L, MO J, LI X, et al. A kinetic study of indium leaching from indium-bearing zinc ferrite under microwave heating[J]. Metallurgical and Materials Transactions B,2013,44(6):1329 – 1336.

[36] 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 of wet recovery of indium from zinc slag containing indium[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(4):55 – 62.

[37] 郭小东. 溶剂萃取法从湿法炼锌含铟溶液中分离回收铟的工艺研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2017.
GUO Xiaodong. Study on the separation and recovery of indium from zinc indium solution by solvent extraction [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2017.

[38] 庄志红,王翔. 废旧液晶显示屏中铟的湿法酸浸出工艺试验研究[J]. 机电产品开发与创新,2021,34(1):5 – 7.
ZHUANG Zhihong, WANG Xiang. Experimental study on wet acid leaching process of indium in waste liquid crystal display screen[J]. M&E Product Development and Innovation,2021,34(1):5 – 7.

[39] 李兴扬,宋庆武,张旭,等. 分离富集金属铟的方法进展[J]. 冶金分析,2013,33(12):13 – 18.
LI Xingyang, SONG Qingwu, ZHANG Xu, et al. Progress in separation and enrichment of metal indium[J]. Metallurgical Analysis,2013,33(12):13 – 18.

[40] 张汉鹏. 液膜分离在金属离子分离中的应用研究[J]. 过滤与分离,2008(1):1 – 3.
ZHANG Hanpeng. Application of liquid membrane separation in metal ion separation[J]. Filtration and Separation,2008(1):1 – 3.

(下转第55页)

LING Ziyu, SUN Taoqi, DOU Baofen, et al. Overall utilization scheme of waste heat of large-scale sintering equipment[J]. Metallurgical Energy,2007(4):49 – 51.

[14] 夏世元,申爱民,潘玉斌,等. 热风点火技术在济钢 400 m^2 烧结机的应用[J]. 山东冶金,2013,35(1):46 – 47.
XIA Shiyuan, SHEN Aimin, PAN Yubin, et al. Application of hot air ignition technology in 400 m^2 sintering machine of Jigang[J]. Shandong Metallurgy, 2013,35(1):46 – 47.

[15] 刘京. 采用低负压点火技术提高烧结矿产质量[J]. 江西冶金,2018,38(1):18 – 20.
LIU Jing. Improving the quality of sintered minerals by using low negative pressure ignition technology[J]. Jiangxi Metallurgy,2018,38(1):18 – 20.

[16] 王炜,王珂,周长安,等. 莱钢 265 m^2 烧结机降低煤气消耗的实践[C]//2010 年全国能源环保生产技术会议文集. 九江:中国金属学会,2010:243 – 245.
WANG Wei, WANG Ke, ZHOU Changan, et al. Practice of reducing gas consumption in Laigang 265 m^2 sintering machine[C]// Proceedings of the 2010 National Conference on Energy and Environmental Protection Production Technology. Jiujiang: Chinese Society of Metals,2010:243 – 245.

(上接第 10 页)

[41] 李玉萍,李莉芬,王献科. 液膜分离富集、测定铟[J]. 上海有色金属,2001(1):29 – 33.
LI Yuping, LI Lifen, WANG Xianke. Separation and enrichment of liquid membrane and determination of indium[J]. Shanghai Nonferrous Metals,2001(1):29 – 33.

[42] 毛磊,万静,许利军,等. 用乳状液膜萃取瓦斯灰酸浸液中的铟[J]. 有色金属(冶炼部分),2009(4):23 – 25.
MAO Lei, WAN Jing, XU Lijun, et al. Extraction of indium from gas ash acid leaching solution by emulsion film[J]. Nonferrous Metals(Smelting Part),2009(4):23 – 25.

(上接第 17 页)

[9] 叶恒棣. 钢铁烧结烟气全流程减排技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2019.
YE Hengdi. Flue gas full-process emission reduction technology for sintering of iron and steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2019.

[10] 佘雪峰,薛庆国,王静松,等. 钢铁厂含锌粉尘综合利用及相关处理工艺比较[J]. 炼铁,2010(4):56 – 62.
SHE Xuefeng, XUE Qingguo, WANG Jingsong, et al. Comparasion of zinc-containing dust utilization technology in iron and steel plant[J]. Ironmaking, 2010 (4): 56 – 62.

[11] 邱伟坚. 铁合金矿粉冷压球团成球机理及固结[J]. 铁合金,2003,34(3):7 – 9.
QIU Weijian. Balling-up machanism and consolidation of cold briquetting from fine ore[J]. Ferro-alloys, 2003, 34(3):7 – 9.

[12] 甘胤,王吉坤,包崇军,等. 冷压球团技术在冶金中的研究进展[J]. 矿产综合利用,2014(1):10 – 15.
GAN Yin, WANG Jikun, BAO Chongjun, et al. Research progress of cold-pressing pelletizing technology in metallurgy[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2014(1):10 – 15.

2023 年度《烧结球团》优秀编委

《烧结球团》编委会是期刊编辑出版的学术指导机构，是期刊核心竞争力的重要组成部分，对期刊发展起着重要的支撑作用。根据 2023 年度编委对期刊的学术指导作用与支持力度，在选题策划、撰稿、组稿、审稿、学术会议等方面作出的贡献，以及编委履行" 编委会章程" 中相关的权利和义务等情况，评选出 22 位优秀编委。

2023 年度《烧结球团》优秀编委名单(按姓氏拼音排序)

陈铁军　储满生　储太山　范晓慧　甘　敏　姜　涛　蒋朝辉　李光辉　李　杰　龙红明　罗果萍
吕学伟　倪桂虎　潘　建　王跃飞　许满兴　魏进超　杨春节　张福明　张海峰　张建良　朱德庆