从锌浸出渣中强化浸出锌锗的试验研究

徐 璐1,何兰军2,史光大1,杨耀辉1,罗宇智1

(1.中国地质科学院矿产综合利用研究所,中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心,四川 成都 610041;
2.国土资源部放射性与稀有稀散矿产综合利用重点实验室,广东省矿产应用研究所,广东 韶关 512026)

摘要:针对云南某湿法炼锌浸出渣,采用硫酸强化浸出对渣中锌、锗、铁的浸出效果进行研究。正交试验 结果表明:最优浸出条件为:溶出温度 160℃,硫酸浓度为 1.5 mol/L,浸出时间 1.5 h,液固比为 6。最优浸出 条件下,锌和锗的平均浸出率分别高达 96.77% 和 70.86%,有害元素铁的平均浸出率仅为 55.44%,在抑制铁 浸出的同时,保证了锌锗元素的高效浸出。

关键词:锌浸出渣;正交设计;锌浸出;锗浸出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.019

中图分类号:TD989;TF843 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)05-0085-04

我国铅锌冶炼企业每年产生的冶炼废渣超过 百万吨,历史堆存量过亿吨,其中锌浸出渣中富含 镓、锗、铟等稀散金属,因此从锌浸出渣中综合回收 锌、锗,既能将锌回收返回湿法炼锌主流程加以循环 利用,减少废渣排放,又能提取经济价值很高的锗, 有效降低铅锌冶炼企业的生产成本^[1-2]。

本研究针对云南某炼锌企业锌浸出渣进行了硫

酸强化浸出试验研究,获得了较好的浸出效果。

1 试验部分

1.1 试验原料

锌浸出渣取自云南某锌冶炼企业,锌浸出渣基 本化学组成见表1。

表1	锌浸出渣化学组成/%	
----	------------	--

Table I	Chemical	composition	ot	zinc	leac	hing	residu	ıe

14 64 1 76 1 59 6 34 6 20 1 20 17 48 219 0 24	ZnO	MgO	Al_2O_3	SiO ₂	CaO	MnO	TFe	Ge*	CdO	Pb
	14.64	1.76	1. 59	6.34	6. 20	1.20	17.48	219	0.24	3. 59

* 单位为 g/t。

由表 1 还可以看出, 锌浸出渣中含有 TFe 17.48%、ZnO 14.64%、Pb 3.59%、MnO 1.20%, 锌 浸出渣中还含有稀散金属, Ge 的含量为 219g/t, 具 有很大的综合回收价值。

1.2 主要药剂与仪器

浓硫酸, WHFS-2 型高压反应釜(锆材): 威海化 工机械有限公司。

1.3 试验方法

研究表明,锌浸出渣中锌主要以铁酸锌为主,另 外还含有硫酸锌、闪锌矿及少量硅酸锌。锌浸出渣 中铅主要是硫酸铅和铅铁矾。锗的物相组成,大部 分锗赋存在铁酸盐中^[3]。

本研究中首先采用硫酸常压浸出,考察了不同 硫酸浓度对锌、锗浸出率的影响,锌最高浸出率为

87.44%, 锗浸出率仅为23.82%。然后采用硫酸熟 化浸出工艺,考察了硫酸熟化工艺对锌、锗浸出率的 影响, 锌浸出率最高为67.98%, 锗浸出率仅为 5.80%。最后,采用高压强化浸出, 锌浸出率最高为 94.24%, 锗浸出率最高为55.45%, 相比常压浸出 和硫酸熟化浸出, 高压强化浸出对锌、锗浸出率的提 高效果十分显著, 因此本研究采用正交试验对锌浸 出渣进行硫酸强化浸出试验, 分别考察浸出硫酸浓 度、浸出温度、浸出时间和浸出液固比四个因子进行 四水平正交试验, 求出锌锗的较佳浸出条件, 然后进 行综合条件试验^[4-6]。

上述试验流程中的各种主要元素采用 ICP-AES 和 ICP-MS 测定。

收稿日期:2016-12-08;改回日期:2017-03-01

基金项目:国土资源部放射性与稀有稀散矿产综合利用重点实验室开放基金资助(KYSKFJJ201504) 作者简介:徐璐(1987-),男,工程师,硕士。

2 结果与讨论

2.1 锌正交试验结果

锌正交试验结果见表2。

表 2 L16(4×4) 正交 锌浸出试验结果

Table 2 Orthogonal test results of zinc

试验		溶出	条件		锌浸出率
编号	T∕℃M⁄	$(\text{mol} \cdot L^2)$	¹) t∕h	液固比	/%
1	(1)120	(1)0.5	(1)0.5	(1)2	44.08
2	(1)120	(2)1.0	(2)1.0	(2)4	66.68
3	(1)120	(3)1.5	(3)1.5	(3)6	91.02
4	(1)120	(4)2.0	(4)2.0	(4)8	98.12
5	(2)140	(1)0.5	(2)1.0	(3)6	52.71
6	(2)140	(2)1.0	(1)0.5	(4)8	53.78
7	(2)140	(3)1.5	(4)2.0	(1)2	93. 81
8	(2)140	(4)2.0	(3)1.5	(2)4	95.60
9	(3)160	(1)0.5	(3)1.5	(4)8	88.26
10	(3)160	(2)1.0	(4)2.0	(3)6	59.16
11	(3)160	(3)1.5	(1)0.5	(2)4	82.88
12	(3)160	(4)2.0	(2)1.0	(1)2	96. 94
13	(4)180	(1)0.5	(4)2.0	(2)4	61.65
14	(4)180	(2)1.0	(3)1.5	(1)2	75. 79
15	(4)180	·(3)1.5	(2)1.0	(4)8	68.21
16	(4)180	(4)2.0	(1)0.5	(3)6	71. 92
K1	74.98	61.68	63.16	77.65	
K2	73. 98	63.86	71.14	76. 70	
K3	81.82	83. 98	87.67	72. 58	
K4	69.40	90.65	78.18	81.63	
K	12.42	28.97	24. 51	9.05	

从表 2 中可以看出, 锌的浸出率最高可达 98.12%。同时,各因子的极差结果如下:

浸出温度: K_A = 12.42;硫酸浓度: K_B = 28.97;浸 出时间: K_C = 24.51;浸出液固比: K_D = 9.05。

由极差值 K 可看出,硫酸浓度和浸出时间是影 响锌浸出率的重要因素,其次是浸出温度,而液固比 的影响相对较小,各因子极差大小对锌浸出率的影 响主次为:

K_B(硫酸浓度)>K_c(浸出时间)>K_A(浸出温度) >K_b(浸出液固比)

因此,硫酸高压强化浸出锌的较佳条件为: B_4C_3 A_3D_4 ,即硫酸浓度 2.0 mol/L、浸出时间为 1.5 h、浸 出温度为 160°C、浸出液固比为 8。

2.2 锗正交试验结果

锗正交试验结果见表3。

从表 3 中可以看出, 锗的浸出率最高可达 66.75%。同时, 各因子的极差结果如下:

浸出温度:K_A=16.98;硫酸浓度:K_B=24.95;浸 出时间:K_c=29.97;浸出液固比:K_D=6.84。 由极差值 K 可看出,硫酸浓度和浸出时间是影响锗浸出率的重要因素,其次是浸出温度,而液固比的影响相对较小,各因子极差大小对锗浸出率的影响主次为:

K_c(浸出时间)>K_B(硫酸浓度)>K_A(浸出温度) >K_D(浸出液固比)

因此,硫酸高压强化浸出锗的最佳条件为: C_3B_4 A_3D_4 ,即硫酸浓度 2.0 mol/L 浸出时间为 1.5 h、浸 出温度为 160°C、浸出液固比为 8。

表 3 L16(4×4) 正交锗浸出试验结果

Table 3 Orthogonal test results of german

试验			条件		锗浸出率
编号	T/°C M/	′(mol • L⁻	¹) t∕h	液固比	1%
1	(1)120	(1)0.5	(1)0.5	(1)2	5. 32
2	(1)120	(2)1.0	(2)1.0	(2)4	31. 32
3	(1)120	(3)1.5	(3)1.5	(3)6	62. 93
4	(1)120	(4)2.0	(4)2.0	(4)8	62.45
5	(2)140	(1)0.5	(2)1.0	(3)6	18. 57
6	(2)140	(2)1.0	(1)0.5	(4)8	18.74
7	(2)140	(3)1.5	(4)2.0	(1)2	66.75
8	(2)140	(4)2.0	(3)1.5	(2)4	64. 84
9	(3)160	(1)0.5	(3)1.5	(4)8	65.29
10	(3)160	(2)1.0	(4)2.0	(3)6	37.44
11	(3)160	(3)1.5	(1)0.5	(2)4	63. 38
12	(3)160	(4)2.0	(2)1.0	(1)2	63.84
13	(4)180	(1)0.5	(4)2.0	(2)4	46.95
14	(4)180	(2)1.0	(3)1.5	(1)2	59.03
15	(4)180	(3)1.5	(2)1.0	(4)8	38.65
16	(4)180	(4)2.0	(1)0.5	(3)6	44. 78
K1	40.51	34. 03	33.06	48.73	
K2	42. 23	36. 64	38.10	51.63	
K3	57.49	57. 93	63.03	45.95	
K4	47.36	58.98	53.40	52. 79	
K	16. 98	24.95	29.97	6. 84	

2.3 铁正交试验结果

铁正交试验结果见表4。

从表 4 中可以看出, 铁的浸出率最高可达 94.96%。同时,各因子的极差结果如下:

浸出温度:K_A=31.15;硫酸浓度:K_B=46.25;浸 出时间:K_c=38.25;浸出液固比:K_D=11.58。

由极差值 K 可看出,硫酸浓度是影响铁浸出率 的重要因素,其次是浸出时间和浸出温度,而液固比 的影响相对较小,各因子极差大小对铁浸出率的影 响主次为:

K_B(硫酸浓度)>K_c(浸出时间)>K_A(浸出温度) >K_b(浸出液固比)

因此,硫酸高压强化浸出铁的最佳条件为: B_4C_3 A_2D_2 ,即硫酸浓度 2.0 mol/L、浸出时间为 1.5 h、浸 ł

出温度为 14	0℃、浸出液固比为4。
表 4	L16(4×4)正交铁浸出试验结果

Table 4 Orthogonal test results of iron

试验		溶出	条件		锗浸出率
编号	T∕℃M∕	′(mol • L ⁻	¹) t∕h	液固比	/%
1	(1)120	(1)0.5	(1)0.5	(1)2	9.73
2	(1)120	(2)1.0	(2)1.0	(2)4	28.75
3	(1)120	(3)1.5	(3)1.5	(3)6	74.46
4	(1)120	(4)2.0	(4)2.0	(4)8	93. 50
5	(2)140	(1)0.5	(2)1.0	(3)6	11.99
6	(2)140	(2)1.0	(1)0.5	(4)8	12.36
7	(2)140	(3)1.5	(4)2.0	(1)2	89. 99
8	(2)140	(4)2.0	(3)1.5	(2)4	94.96
9	(3)160	(1)0.5	(3)1.5	(4)8	31.44
10	(3)160	(2)1.0	(4)2.0	(3)6	13. 52
11	(3)160	(3)1.5	(1)0.5	(2)4	28.83
12	(3)160	(4)2.0	(2)1.0	(1)2	54.16
13	(4)180	(1)0.5	(4)2.0	(2)4	22.63
14	(4)180	(2)1.0	(3)1.5	(1)2	21. 19
15	(4)180	(3)1.5	(2)1.0	(4)8	22.67
16	(4)180	(4)2.0	(1)0.5	(3)6	18.18
K1	51.61	18.95	17.27	43.77	
K2	52.32	18.96	29.39	43. 79	
K3	31.99	53.99	55.52	32. 21	
K4	21.17	65.20	54.91	41.45	
К	31 15	46 25	38.25	11.58	

2.4 锌、锗、铁硫酸高压强化最优浸出条件的选择 锌浸出渣的强化浸出过程中,锌和锗是有益元 素,需要优化试验条件提高锌和锗的浸出率,而铁作 为有害元素,会增加后续锌浸出液的除杂工序和成 本,因此需要优化试验条件抑制铁元素的浸出,从表 2~4中可以看出:

浸出时间是影响稀散元素锗浸出率最主要的因素,当浸出时间分别为1.5h和2.0h,锗的浸出率要远远大于浸出时间为0.5h和1.0h的浸出率,因此浸出时间选为1.5h。

硫酸浓度也是影响锌、锗、铁浸出率主要的因素,最佳浸出浓度均为2.0 mol/L,而锌、锗元素,特别是锗在硫酸浓度为1.5 mol/L时的浸出率和2.0 mol/L差别不大,而铁在硫酸浓度1.5 mol/L时的浸出率远低于2.0 mol/L的浸出率,因此为了提高有益元素锌锗浸出率,同时有效降低有害元素铁浸出率,高压强化浸出的较佳硫酸浓度定为1.5 mol/L。

浸出温度是影响锌、锗、铁浸出率的次要因素, 有益元素锌、锗的最佳浸出温度为160℃,而有害元 素铁的最佳浸出温度为140℃,当,铁的浸出率在浸 出温度为160℃时要远远低于浸出温度为140℃时 的浸出率,因此为了提高有益元素锌锗浸出率,同时 有效降低有害元素铁浸出率,高压强化浸出的较佳 浸出温度定为160℃。

液固比是四个因素中对浸出率影响最小的因素,但可以看出不同液固比对锌锗的浸出率影响很小,最佳浸出液固比均为8,而当液固比为6时,铁的浸出率要低于液固比为2、4和8的时候,因此为了提高有益元素锌锗浸出率,同时有效降低有害元素铁浸出率,高压强化浸出的最佳浸出液固比为6。

2.5 锌、锗、铁硫酸高压强化浸出综合条件试验

从 2.4 中可以得出锌浸出渣高压强化浸出的最 优浸出条件,即硫酸浓度 1.5 mol/L、浸出时间为 1.5 h、浸出温度为 160℃、浸出液固比为 6,综合条 件验证试验结果见表 5。

表 5 综合条件试验结果 Table 5 Results of comprehensive test

	10010 -	, 1000		omprom		
友玩		含量/%	·	渣	蒸/%	
名你	Zn	Ge*	TFe	Zn	Ge	TFe
I	0.86	119	16. 58	97.37	70.08	54.87
I	1.20	118	16. 18	96.30	70.12	55.65
Ш	1. 16	113	16. 70	96.64	72. 37	55.79
平均				96. 77	70.86	55. 44

* 单位为 g/t。

从表 5 中可以看出,在较优条件下,硫酸强化浸 出 锌 浸 出 渣 的 试 验 中, 锌 的 平 均 浸 出 率 高 达 96.77%, 锗 的 平均浸出 率 高达 70.86%, 而同时铁 的平均浸出率仅为 55.44%。一方面相比于常规的 常压浸出和硫酸熟化浸出,硫酸高压强化浸出在提 高锌浸出率的同时,大大提高了锗的浸出率,另一方 面,相比于传统的锌浸出渣热酸浸出和锌浸出渣 SO₂还原浸出,在保证锌锗浸出率的同时避免了使 用 SO₂气体,另外大大降低了铁的浸出率,铁浸出率 相比前两者降低了 35%~40%,简化了后续锌浸出 液的除杂净化工艺。

3 结 论

(1)利用硫酸作为浸出剂,采用正交强化浸出 的方法对锌浸出渣中的锌、锗和铁元素进行选择性 浸出,在最优的浸出条件下,锌的平均浸出率高达 96.77%,锗的平均浸出率高达70.86%,而同时铁 的平均浸出率仅为55.44%。

(2)为了提高有益元素锌和锗的浸出率,同时 抑制有害元素铁的浸出率,通过对正交试验中各因 子的极差结果分析,得出了锌浸出渣硫酸强化浸出 最佳的浸出条件,即:即硫酸浓度1.5 mol/L、浸出时 间为1.5h、浸出温度为160℃、浸出液固比为6。

(下转91页)

子筛的试验研究[J]. 煤炭工程,2008(2):87-89.

- [7]章西焕,马鸿文.高铁钾长石粉体合成13X型分子筛的 晶化过程[J].矿物学报,2013,33(1):31-38.
- [8]司玉成,杜美利,吴涛,等. 脱除黄陵煤泥中铝和铁元素的研究实验[J]. 非金属矿,2014,37(6):42-44.
- [9]孔德顺,蒋荣立,张宗祥,等.煤系高岭土水热合成 13X 分子筛的试验研究[J].煤炭工程,2008(3):87-90.
- [10] 王茜,蒋荣立,刘超. 煤矸石制备 X 型分子筛对氨氮吸 附性能的研究[J]. 化工新型材料,2012,40(7):129-132.

Study on Preparation of Zeolite 13X from Coal Slime

Si Yucheng

(College of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an, Shaanxi, China)

Abstract:Slime was a byproduct of coal washing process, and the output was increaed day by day with the continuous improvement of the washing rate. The component of slime ash was mainly SiO_2 and Al_2O_3 , and these components were the raw materials to prepare molecular sieve. After the coal slime was pre-treated by calcination, acid leaching for removing iron, and alkali fusion, the method of hydrothermal synthesis was adopted to prepare13X molecular sieve. The results of XRD showed that $n(SiO_2/Al_2O_3)$, $n(Na_2O/SiO_2)$ and $n(H_2O/Na_2O)$ had a significant effect on the quality of the synthesized products. The optimum process conditions of the synthesis of water heat were determined by single factor experiment: the $n(SiO_2/Al_2O_3)$ was 4.0, the $n(Na_2O/SiO_2)$ was 2.5, and the $n(H_2O/Na_2O)$ O) was 45. The SEM analyses showed that the self-prepared 13X molecular sieve with high purity had complete crystal shape and clear outline. This paper presents a new method to synthesize 13X zeolite with slime as raw material, which realizes the high added value of slime-comprehensive utilization which conforms to the sustainable development concept of the present day and has great utilization value.

Keywords: Zeolite 13X; Coal slime; Hydrothermal synthesis

(上接87页)

参考文献:

- [1]《铅锌冶金学》编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京:科学出版 社,2003.
- [2]周令治,陈少纯.稀散金属提取冶金[M].北京:冶金工 业出版社,2008.
- [3]吴雪兰.从锌浸出渣中回收镓锗的研究:[D].长沙:中南

大学,2013.

- [4]廖为新,王吉坤,梁铎强,等.富锗闪锌矿的氧压酸浸研 究[J].稀有金属,2008,32(3):344-350.
- [5]罗文波,王吉坤,甘胤.加压酸浸过程中铟与铁的关系研究[J].矿产综合利用,2016(3):97-100.
- [6]马喜红,覃文庆,吴雪兰,等. 热酸浸出锌浸渣中镓锗的 研究. 矿冶工程,2012,32(2):71-75.

Experimental Research on Intensified Leaching of Zinc and Germanium from Zinc Leaching Residue

Xu Lu¹, He Lanjun², Shi Guangda¹, Yang Yaohui¹, Luo Yuzhi¹

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chinese Academy of Geological Sciences, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China; 2. Key Laboratory of Radioactive and Rare Scattered Mineral Comprehensive Utilization,

Mineral Application Institute of Guangdong Provincial, Ministry of Land and Resources, Shaoguan, Guangdong, China) **Abstract**: The intensified leaching using H_2SO_4 was developed to study the leaching effect of Zinc(Zn^{2+}), Germani-

um (Ge⁴⁺) and Ferrum (Fe³⁺) from Yunnan some zinc leaching residue. Based on the orthogonal test results, the optimal average leaching rate of Zn and Ge reached 96. 77% and 70. 86% respectively with 1.5 mol/L H₂SO₄ at 160 °C and liquid/solid ratio of 6 for 90 min, the leaching rate of the harmful element Fe was only 55. 44%. The intensified leaching method reached high leaching rate of Zn and Ge, depression leaching of Fe.

Keywords: Zinc leaching residue; Orthogonal design; Zinc leaching; Germanium leaching