

热酸浸出—铁矾法炼锌 工艺中富集锗的研究

何 静¹ 鲁君乐¹ 刘中清² 唐谟堂¹ 杨声海¹ 姚维义¹ 陈慧光¹

(1. 中南大学冶金科学与工程系 湖南 长沙 410083

2. 四川会东铅锌矿 四川 西昌 615205)

摘 要:进行了“热酸浸出—铁矾法炼锌工艺中锗和银的富集和回收”的实验室扩大试验,在10个循环试验中,工艺流程畅通,以黄钾铁矾沉铁代替通常的钠或铵铁矾沉铁使锗在矾渣中的损失减少到5.0%以下,锗和银均富集于高酸浸出渣中,其品位分别为0.0325%和0.162%。

关键词:酸浸;铁矾法;富集;锗

四川会东铅锌矿产的锌精矿中富含用途广泛、回收价值高的稀散金属锗,但该矿湿法炼锌冶炼厂原有的流程中因锗分散于多种渣中(铁矾渣、低酸浸出渣和高酸浸出渣等),没有被回收利用^[1]。为此,中南大学与该矿共同合作开展了“热酸浸出—铁矾法炼锌工艺中锗的富集”的研究,在完成该项目小型试验的基础上进行了实验室扩大试验,并取得重大突破:以钾铁矾沉铁代替通常的钠或铵铁矾沉铁,将锗在矾渣中的损失减少到5.0%以下(这一成果已经申请了专利,专利号为00126604.7),锗和银都富集于高酸浸出渣中,它们的总回收率分别为89.92%及~100%,锌的总回收率及直收率分别为96.80%及92.52%。这些为工业性试验提供了可靠依据。

1 原料及工艺流程

1.1 试料和模拟废电解液

试验原料是四川会东铅锌冶炼厂产的锌焙砂(-0.180 mm)和烟尘按3:2的比例混合而成,其化学成分、物相分析和粒度测定结果如表1~4所示。模拟废电解液是按工厂的生产要求配制,其主要成分为 $\text{Zn } 58.059\text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ } 150.514\text{ g/L}$ 。

1.2 试验原则流程

根据基本不改动原有流程的原则,经过串联连动试验后,确定了图1所示的实验室扩大试验流程。

表 1 锌焙砂及烟尘的化学成分

Table 1 Chemical compositions of zinc roasting sand and its smoke dust

试料	元素含量 $w/\%$								
	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Co	Ga	Ge	In
焙砂	67.66	0.95	0.91	0.10	0.0014	0.0012	0.0018	0.0092	0.00017
烟尘	62.92	0.93	1.16	—	—	—	0.0031	0.0067	0.00022

试料	元素含量 $w/\%$							
	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe	Ag	S	Cl	SiO ₂
焙砂	0.81	0.72	0.40	2.43	0.0148	1.73	0.0068	4.25
烟尘	—	—	—	2.71	0.027	3.27	—	—

表 2 锌焙砂及烟尘的锌物相分析

Table 2 Analysis of zinc phase of zinc roasting sand and its smoke dust

试料	Zn 含量 $w/\%$					
	ZnO	ZnSO ₄	ZnS	ZnO·Fe ₂ O ₃	ZnO·SiO ₂	∑Zn
焙砂	63.20	0.62	1.46	1.94	0.41	67.66
烟尘	55.87	4.33	0.58	1.69	0.45	62.92

表 3 锌焙砂粒度分析

Table 3 Size analysis of zinc roasting sand

	粒度/mm					
	+0.425	0.425~0.180	0.180~0.150	0.150~0.098	0.098~0.075	−0.075
占有率 $w/\%$	19.25	17.25	27.25	19.70	13.00	3.82

表 4 试验用混合料成分

Table 4 Compositions of experimental mixtures

	元素								
	Zn	Cd	Pb	Cu*	Ni*	Co*	Ca	Ge	In
(含量) $w/\%$	65.022	0.942	1.010	0.100	0.0014	0.0012	0.0023	0.0071	0.0002

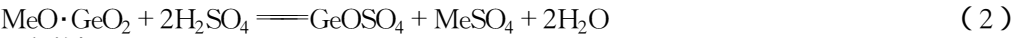
	元素							
	CaO*	Al ₂ O ₃ *	MgO*	Fe	Ag	S	Cl*	SiO ₂ *
(含量) $w/\%$	0.810	0.720	0.400	2.382	0.023	2.346	0.068	4.250

注：* 为焙砂中的成分。

2 试验研究的基本原理^[2~4]

2.1 锆在中性浸出中的行为

中性浸出开始时,小部分锆酸盐被硫酸分解进入溶液：



但随着pH升高,进入溶液的锆又重新沉淀,特别是浸剂溶液中的 $m(Ge)/m(Fe)$ 的影

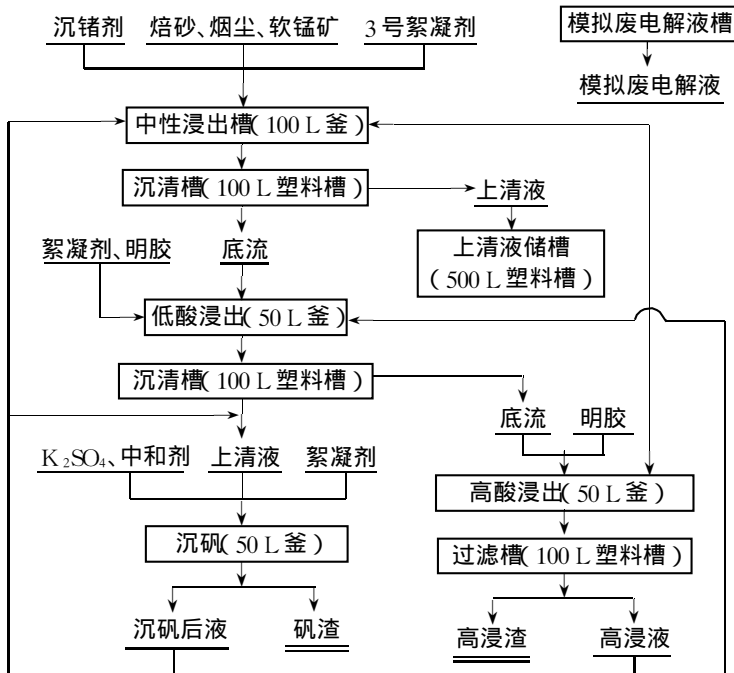


图 1 热酸浸出—铁矾法炼锌过程锗富集扩大试验流程

Fig. 1 Process flowsheet of bench-scale test for enrichment of germanium in the hot acid leaching and zinc-smelting process by the iron vitriol method

响^[5]。当 $m(\text{Ge})/m(\text{Fe}) \leq 1/24.5$ 时, 因形成 $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{Fe}^{3+}$ 或 $x\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{Fe}^{3+}$ 吸附 HGeO_3^- 、 GeO_3^{2-} 之类的锗络阴离子而使锗沉淀得更完全。由图 2 可以看出, 溶液中 $m(\text{Ge})/m(\text{Fe})$ 高或低都对中性浸出中锗损失有影响。当 $m(\text{Ge})/m(\text{Fe})$ 低时锗被浸出后有相当一部分进入溶液; 而 $m(\text{Ge})/m(\text{Fe})$ 高时, 由于溶液中 Fe 浓度过高而产生大量的絮状 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 使得中性浸出过程中溶液上清率低, 如图 3 所示, 从而造成锗的损失。

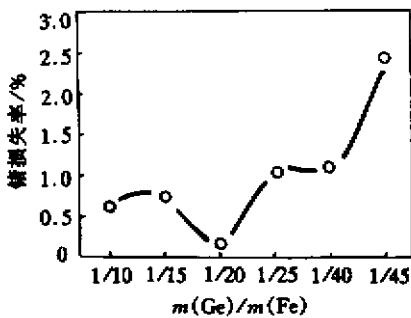


图 2 $m(\text{Ge})/m(\text{Fe})$ 对上清液中锗损失的影响

Fig. 2 Effect of mass ratio of Ge to Fe on the loss of Ge in supernatant liquid

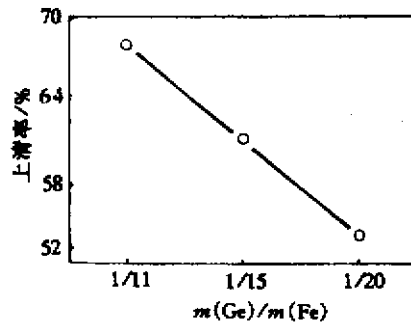


图 3 $m(\text{Ge})/m(\text{Fe})$ 对中性浸出过程上清率的影响

Fig. 3 Effect of mass ratio of Ge to Fe on the supernatant rate in neutral leaching procedure

2.2 锗在高酸浸出中的行为

在高酸高温浸出的条件下, 各种形式的锗酸盐都被分解进入溶液, 同时随着铁酸锌^[4]的

分解：



包裹在其中的锆酸盐也进入溶液；但游离的二氧化锆在高酸浸出时很少溶解，而进入高酸浸出渣，导致锆的分散。

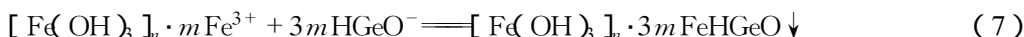
2.3 锆在沉矾过程中的行为

在溶液中 $\text{Zn} 150 \text{ g/L}$ ， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 0.5 \text{ mol/L}$ ，中和剂 ZnO 粉，操作温度 95°C ， $\text{pH} 1.5$ 的条件下， K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 在不同时间对黄铁矾沉淀的影响，见图 4（一价阳离子与铁的质量比为 1:3）。由图 4^[6]可知，与钠铁矾、铵铁矾相比，钾铁矾生成的速度快，沉淀 pH 低（1.0~1.5），在这种情况下，不会产生氢氧化铁胶体，溶液中的锆酸根离子也不会水解，不存在被氢氧化铁胶体吸附的问题。因此，锆在矾渣中的损失会大大降低。另外，钾铁矾比银铁矾稳定得多，这样就可避免溶液中银离子的沉淀，从而减少银在矾渣中的损失。

在 pH 为 1.0~1.5 时， Fe^{3+} 以铁矾形态沉淀：



当 $\text{pH} \geq 1.0$ 时，由于形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体，在絮凝过程中吸附锆酸胶体共沉淀：



3 试验方法和条件

实验室扩大试验规模为每批处理 10 kg 的焙砂与烟尘的混合料（-0.180 mm），其成分如表 4。共进行了 10 个循环周期。

3.1 中性浸出

中性浸出是在 100 L 的搪瓷反应釜中进行，加入中浸剂后即升温加热，温度 $t \geq 60^\circ\text{C}$ 时开始加料，到时间前 0.5 h 调 pH 。除了第一次中浸剂专门配制外（ $\text{Zn} 75.01 \text{ g/L}$ ， $\text{Fe} 1.1966 \text{ g/L}$ ， $\text{Ge} 2.62 \text{ mg/L}$ ），后面的中浸剂均由模拟废电解液、全部沉矾后液及部分低浸液配成，中浸剂成分基本符合如下要求： $\text{Zn} 75 \text{ g/L}$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4 105 \text{ g/L}$ ， Fe 以 $m(\text{Ge})/m(\text{Fe}) \leq 1/25$ 而定。中浸条件为：浸出温度 75°C ，浸出时间 1.5 h， $m(\text{Ge})/m(\text{Fe}) \leq 1/25$ ，浸出终点 $\text{pH} 5.0 \sim 5.2$ ，液固质量比 8:1，软锰矿（ $\text{Mn} 49.74\%$ ）量为 1.4%，3 号絮凝剂（5 g/L）800 mL/次，沉锆剂（10 g/L）800 mL/次，用 -0.150 mm 的焙砂调终点 pH ，到时间前 5 min 加入沉锆剂和 3 号絮凝剂。

3.2 低酸浸出

低酸浸出是在 50 L 的电热搪瓷反应釜中进行。低酸浸出条件为：浸出温度 $70 \pm 5^\circ\text{C}$ ，浸出时间 2 h，终酸酸度约 20 g/L，沉清前 5 min 加入 3 号絮凝剂 800 mL，明胶 300 mL（5 g/L），低酸浸剂为上次返回的全部高酸浸液，但第一次低酸浸剂要人工配制，其成分 $\text{Zn} 83 \text{ g/L}$ ， H_2SO_4

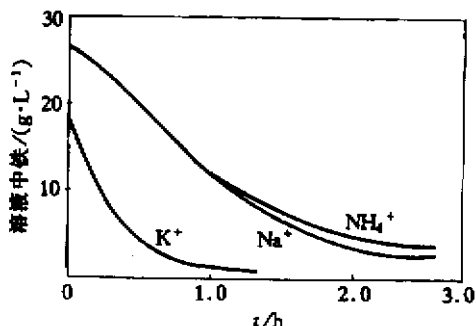


图 4 时间及一价阳离子对黄钾铁矾沉淀的影响

Fig.4 Effect of time and monovalent cation on the jarosite precipitation

100 g/L ,Fe 10 g/L ,Ge 17.8 mg/L. 第 2~10 次低酸浸剂为第 1~9 次高浸液.

3.3 高酸浸出

高酸浸出也是在 50 L 的电热搪瓷反应釜中进行 ,高酸浸剂采用模拟废电解液. 高酸浸出条件为 :浸出温度 80~85℃ ,浸出时间 2.5 h ,液固质量比 2:1(对焙砂、烟尘) ,过滤前 5 min 加入明胶 400 mL(5 g/L) ,浸剂成分 Zn 50~59 g/L 和 H₂SO₄ 150 g/L ,水洗 5 次以上 ,洗液与高浸液合并 ,洗水用量为浸剂的 10% .

3.4 沉矾

沉矾过程亦在 50 L 的电热搪瓷反应釜中进行 ,低酸浸出液除了为保证 $m(\text{Ge})/m(\text{Fe})$ 而返回中性浸出过程的外 ,剩下的低浸上清液全部加入反应釜 ,加热升温 ,沉矾中和剂为不含锗的水口山焙砂 ,其成分(%) :Zn 59.77 和 60.14 ,Fe 10.65 和 11.02. 沉矾条件为 :沉矾温度约 95℃ ,沉矾时间 $t \geq 3$ h , $\text{pH} \leq 1.5$,K₂SO₄ 为理论量 ,低浸液中含 Zn ≤ 120 g/L ,用 -0.180mm 的无锗锌焙砂调 pH ,过滤前 5 min 加入 3 号絮凝剂 ,矾渣先用 10 g/L H₂SO₄ 溶液洗 3 次以上 ,再水洗 3~5 次 ,洗液量均为原液量的 10% .

4 试验结果及讨论

4.1 中性浸出过程

在循环浸出过程中 ,中浸上清液的上清率平均为 69% ,含 Zn 157.12 g/L. 试验数据如表 5 所示 ,浸剂中的 Ge 是逐步升高的 ,由第一次的 2.62 mg/L 提升到第 10 次的 23.2 mg/L ,由于第 3 次中浸出现人为故障 ,在未恢复体系平衡前 ,浸剂中的酸度较低. 表 5 说明 ,即使在浸剂中 Ge 浓度提高到近 10 倍时 ,Ge 在中浸上清液中的损失仍然较低 ,除 5 号(最大值 ,因终点 pH 偏低所造成)及 9 号(最小值)外 ,锗的平均损失率为 3.933% ,也就是说 ,锗在中浸过程中的总回收率为 96.07% .同时主金属 Zn 在中浸上清液中的平均浓度为 157.12 g/L.

表 5 中浸剂及中浸上清液的成分

Table 5 Compositions of the neutral leaching agent and the neutral leaching supernatant liquid

编号	中浸剂			中浸上清液		
	$\alpha(\text{Fe})(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\alpha(\text{Ge})(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\alpha(\text{Zn})(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\alpha(\text{Fe})(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\alpha(\text{Ge})(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Ge 损失率/%
1	1.196	2.620	160.31	0.0297	0.482	2.630
2	1.902	5.260	163.90	0.0698	0.200	1.660
3 ¹⁾	3.260	9.010	157.99	0.2500	0.605	3.660
4	3.261	9.010	147.74	0.0407	0.610	7.890
5	1.957	13.330	147.72	0.2670	1.995	26.140
6	2.390	13.360	154.65	0.0267	0.385	2.370
7	1.087	15.175	171.61	0.0350	0.540	4.560
8	2.090	14.650	150.53	0.0233	0.105	0.940
9	2.323	20.200	149.45	0.0850	0.075	0.096
10	1.980	23.200	156.44	0.0977	0.798	7.730

注 :1)3 号出故障 ,误将 2 号高浸液全部返回.

4.2 低酸浸出过程

第 1 次低酸浸剂成分 Zn 95.82 g/L ,Fe 10.54 g/L ,Ge 缺. 低酸浸出试验结果如表 6 所

示.从表 6 中可以看出,随着试验次数的增加,低酸浸液中的锗含量不断富集,由开始的 16.38 mg/L 提升到 52.4 mg/L.另外,低酸浸出上清率较高,平均达到 80.09%.

表 6 低酸浸出结果
Table 6 Resultls of the low acid leaching

编号	上清率/%	成分/(g·L ⁻¹)			
		Zn	Fe	H ₂ SO ₄	Ge/(mg·L ⁻¹)
1	79.04	144.25	7.500	15.83	16.38
2	69.78	128.96	8.150	28.50	12.40
3	78.46	176.75	11.200	15.71	21.40
4	85.71	139.75	12.610	30.98	25.32
5	88.76	128.45	7.610	27.92	30.76
6	80.00	152.08	2.270	8.26	28.56
7	65.79	147.46	5.870	10.03	30.24
8	84.54	144.10	7.790	12.65	35.00
9	81.05	141.93	8.023	21.81	35.44
10	87.78	137.62	7.440	20.07	52.40

4.3 高酸浸出过程

高酸浸出结果如表 7 所示.表 7 说明,高酸浸液中的锗含量逐步升高,但在第 6、第 8 槽出现的反常现象,主要是高酸浸液体积大,而低酸浸出底流少所造成.从表 7 中可以看出,锗和银均富集于浸渣中,它们的平均品位分别为 0.0325% 及 0.162%;入渣率分别平均为 56.075% 及 90.47%,但随着浸出次数的增加,入渣率明显提高,第 9 次浸出过程中,锗银的入渣率分别达到 92.90% 及 93.26%,第 10 次超过 100%,主要原因是第 10 次的渣量大(包括滤布原来粘附的渣).另外,锌的浸出率较高,平均为 97.07%.

表 7 高酸浸出液和浸出渣的成分及锗银的入渣率

Table 7 The compositions of high acid leached liquid and leached residue and incoming residue rates of Ge and Ag

编号	高浸液 ρ/(g·L ⁻¹)				高浸渣/%		锗银入渣率/%		
	Zn	Fe	H ₂ SO ₄	Ge/(mg·L ⁻¹)	Pb	Ag	Ge	Ag	Ge
1	90.94	6.85	80.25	14.40	9.450	0.1860	0.0261	68.435	24.110
2	—	—	—	—	7.998	0.1660	0.0264	85.26	43.740
3	134.62	12.61	68.93	22.12	8.594	0.1897	0.0300	86.26	44.020
4	93.51	7.45	84.64	17.80	7.587	0.1643	0.0350	88.7	61.040
5	81.18	7.065	92.93	22.68	9.070	0.1790	0.0417	55.696	41.913
6	116.12	11.09	64.57	30.24	8.300	0.1740	0.0291	93.95	50.770
7	109.67	8.60	64.57	23.76	5.510	0.1050	0.0309	83.22	79.180
8	99.99	8.14	88.13	20.40	7.850	0.1544	0.0276	84.39	48.800
9	93.01	7.09	81.15	33.60	7.470	0.1494	0.0460	93.26	92.900
10	90.85	8.02	94.67	32.40	9.050	0.1695	0.0320	165.56	101.130
加权平均	103.11	8.74	78.57	—	8.020	0.1620	0.0325	90.47	56.075

4.4 沉矾过程

沉矾试验结果如表 8 所示.从表 8 可以看出,随着沉矾次数的增加,沉矾后液及矾渣中的 Ge 含量提高,最后矾渣中的锗含量稳定在 0.0037% 左右,含锌近 8%,含钾 6.60%,是制造复

合肥料的好原料.对焙砂和烟尘的矾渣率为 7.60% ,若采用含铁低的焙砂作沉矾中和剂,矾渣率还会降低.湿矾渣平均含水量为 25.03% .除铁率为 81.06% ,锌和锗的回收率分别为 96.72% 及 94.92% .可见沉矾试验达到了预期目标.

表 8 沉矾后液及沉矾渣的成分
Table 8 Compositions of the solution after precipitating jarosite and the jarosite residue

编号	沉矾后液/(g·L ⁻¹)				矾渣/%				入渣率/%		
	Zn	Fe	Ge (mg·L ⁻¹)	H ₂ SO ₄	Zn	Fe	Ge	K ²)	Zn	Fe	Ge
1	141.29	3.43	32.36	20.58	8.399	26.680	0.0001	6.23	0.0735	4.68	0.00642
2	142.32	1.42	16.04	21.64	12.927	28.828	0.0006	6.73	1.645	80.922	0.7513
3	116.12	1.52	10.72	10.00	7.177	29.490	0.0052	6.88	0.331	31.743	2.27
4	135.64	1.957	23.56	16.64	11.255	25.899	0.0072	6.04	2.375	91.987	16.32
5	139.24	3.26	34.48	20.07	9.231	26.732	0.0108 ¹⁾	6.24	3.142	185.51	36.71
7	100.05	1.71	26.66	13.03	1.740	28.270	0.0035	6.60	0.0853	37.85	1.55
8	—	2.093	32.32	15.71	6.440	28.607	0.0030	6.68	0.774	83.124	3.235
9	117.20	1.86	39.20	17.02	6.300	28.425	0.0034	6.63	10.51	98.84	5.594
10	122.04	1.744	46.48	16.14	7.640	28.710	0.0062	6.70	13.864	114.85	10.88
共计或平均	124.12	1.995	—	15.855	7.987	28.290	0.0037	6.60	3.28	81.06	5.08 ¹⁾

注 1) 锗拿过滤高酸浸渣的滤布过滤,滤布内有高浸渣,Ge 含量未纳入平均.
2) K 的含量为理论计算值.

5 结 论

- (1)随着试验次数的增加,溶液及高酸浸渣中的锗含量逐步提高,最后高酸浸渣含锗大于 0.03% .
- (2)控制中浸剂中 $m(\text{Ge})/m(\text{Fe})\leqslant 1/25$,并在沉矾中以钾铁矾沉铁代替通常的钠或铵铁矾沉铁,可使锗在中性浸出上清液及矾渣中的损失分别小于 5% 及 6% .
- (3)银 90% 以上富集于高酸浸渣中,其品位大于 0.15% .
- (4)锌的总回收率和直收率分别为 98.94% 及 96.15% .
- (5)该实验室扩大试验结果可作为工业试验的依据.

参考文献：

[1] 刘中清,唐谟堂,鲁君乐,et al.湿法炼锌中性浸出过程中锗的行为研究[J].湿法冶金,2000,19(2): 43-47.
[2] 周令治.稀散金属冶金[M].北京:冶金工业出版社,1985.
[3] 吴绪礼.锗及其冶金[M].北京:冶金工业出版社,1988.
[4] 沈华生.稀散金属冶金学[M].上海:上海人民出版社,1975.
[5] 刘中清,唐谟堂,范启明.热酸浸出—铁矾法炼锌工艺中锗的富集[J].矿冶工程,2000,20(1):44-46.
[6] 陈家镛,于淑秋,伍志春.湿法冶金中铁的分离与利用[M].北京:冶金工业出版社,1991.99.
万方数据

Study on enrichment of germanium
in hot acid leaching and zinc-smelting with iron vitriol method

HE Jing¹, LU Jun-le¹, LIU Zhong-qing², TANG Mo-tang¹, YANG Sheng-hai¹, YAO Wei-yi¹, CHEN Hui-guang¹
(1. Department of Metallurgy Science & Engineering, Central South University of Technology, Changsha 410082, China; 2. Huidong Lead-Zinc Mine of Sichuan Province, Xichang 615205, China)

Abstract : The bench-scale experiment was conducted for enrichment and recovery of germanium in hot acid leaching and zinc-smelting with iron vitriol method. The flowsheet is smoothly during 10 periods of cyclic test. The loss of Ge in halotrichite residue was less than 5.0%, precipitating iron by using ferric potassium alum instead of common Na or ammonium alum. Ge and Ag were all enriched in the high acid leaching residue, and their grades are 0.0325% and 0.162%, respectively.

Key words : acid leaching; iron vitriol method; up grade; germanium



广州有色金属研究院的表面技术及产品

表面工程技术是近十年来世界上发展最快的领域之一,是广州有色金属研究院具特色的技术领域,拥有涂镀、扩渗、改性处理三大方面先进齐全的试验装备,有一支结构合理、水平较高的研究开发队伍,在军工配套研制和高新技术研究方面,取得了一批国内外先进水平的科技成果,其成果的推广应用,在国民经济中产生了重大的经济效益。

- 喷涂技术: 低压等离子喷涂、超音速火焰喷涂、高能高速等离子喷涂、粉末及丝材火焰喷焊等。
- 薄膜技术: 阴极多弧离子镀、离子束增强沉积、磁控溅射、直流等离子射流 CVD、热丝 CVD、化学气相沉积等。
- 表面改性技术: 激光表面处理与加工、离子冲击处理。
- 钛阳极涂层技术、电镀、化学镀、电刷镀技术。