

文章编号:1673-9981(2014)01-0052-05

韶冶真空炉锆渣氧压浸出液中锆的分离与富集

曹洪杨¹, 王继民¹, 李俊红², 吴斌秀²

1. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)稀有金属研究所, 广东 广州 510650; 2. 韶冶冶炼厂, 广东 韶关 512024

摘要:以韶冶冶炼厂真空炉渣氧压浸出液为原料,以 P204 及 Rext-32 为萃取剂萃取分离与富集锆组分,考察萃取有机相组成、酸度 pH、萃取时间、相比等因素,对锆分离与富集效果的影响.研究结果表明: pH=2.0,相比 $V(O)/V(W)=1:1$,萃取 10 min,一次萃取锆萃取率达 96.89%;富锆有机相用 4mol/L 氢氧化钠溶液反萃锆,相比 $V(O)/V(W)=3:1$,反萃 15 min,经 3 级反萃后反萃液中锆含量为 7.81 g/L,反萃率为 95.37% (以渣计);锆反萃液用 1:1 硫酸中和,控制终点 pH 为 8.0~8.5,可得到品位为 37.62% 的富锆料,锆沉淀率为 90.51%.

关键词:真空炉渣;氧压浸出液;锆;萃取

中图分类号:TF843

文献标识码:A

作为半导体的重要材料,锆已广泛应用于光纤通讯、太阳电池、化工催化剂、红外光学、航空航天等领域中,对固体物理和固体电子学的发展有重要作用^[1].随着光进铜退、光纤到户项目的启动以及三网融合、物联网、云计算工程的推进,我国对通信光纤的需求量与日俱增,已成为通信光纤光缆的制造及需求大国.全球锆资源较为贫乏,没有独立的矿床,主要伴生在铅锌矿床、含锆褐煤和铜矿中,其中锆含量较低,多作为副产物在主金属回收过程中富集.

不同的含锆物料,提取与分离锆的方法各有不同,如经典的氯化蒸馏法、优先挥锆法、单宁沉锆法、橄榄栲胶沉锆法、萃取分离法等^[2].氯化蒸馏法是回收锆通常采用的方法,但该法锆的损失较大.萃取分离是目前研究较多的方法^[3-7],如 P204-氧肟酸及 kelex100 萃取提锆已工业化,但反萃率较低;lix63 等高酸度萃锆,又存在设备腐蚀问题;苯或四氯化碳在 HI 和 HF 介质中萃锆,存在环境污染的问题;氧肟酸 7815 萃取剂对锆的萃取选择性好,但需要添加 T 试剂.

韶冶冶炼厂真空炉渣经氧压酸浸后,锆与铜、

铜、铁、锌等有价金属同时进入浸出液中,如何高效、高选择性地实现锆与铜、铁、锌等金属的分离与富集,是实现锆分离与富集的研究重点.根据氧压浸出液的特点,本文提出置换—P204 萃铜的预处理工艺,并用 Rext-32 从萃铜余液中高效萃取分离锆.

1 实验部分

韶冶冶炼厂的真空炉渣为高铅、锌物料,其中锆含量为 1%~2%、铜含量为 0.5%~0.8%,它们分散在基体金属锌和铅中.由于部分铜与基体金属锌形成合金,直接酸溶时基体金属优先与酸反应,影响锆和铜的高效溶出,从而影响锆和铜的回收率,需进行中浸脱锌预处理,以降低渣中活性锌的含量.中浸脱锌渣经 XRD 分析(图 1)可知,脱锌渣的主要成分为二氧化硅、铅及铅的化合物;SEM 分析(图 2)表明,脱锌渣矿物组成复杂,主要由五种矿物相构成,各矿相 EDS 能谱分析结果列于表 1.由于锆、铜分散在多种矿物相中,常规浸出难以使锆、铜完全浸出.本研究采用硫酸氧压浸出工艺处理中浸脱锌渣,所得富含锆铜的氧压浸出液用于分离提取锆、铜.

收稿日期:2013-11-18

作者简介:曹洪杨(1980-),男,辽宁辽阳人,博士.

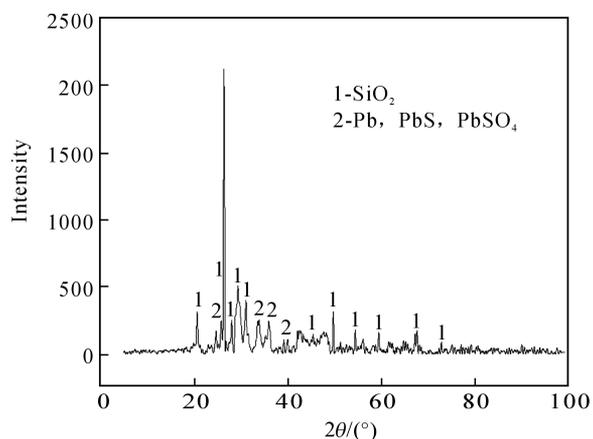


图 1 真空炉渣中浸脱锌后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of vacuum furnace slag after leaching of zinc removal

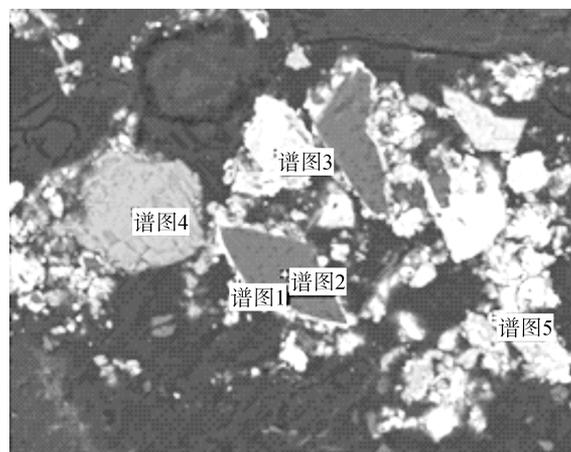


图 2 中浸脱锌渣 SEM 图谱

Fig.2 SEM pattern of leaching of zinc removal slag

表 1 真空炉渣中浸脱锌后 EDS 能谱分析结果

Table 1 EDS pattern of vacuum furnace slag after leaching of zinc removal

区域	Fe	As	Pb	Sn	Zn	Ge	In	Si	Cu	S	O
谱图 1	1.36	—	49.07	—	17.21	0.88	—	8.37	—	—	23.11
谱图 2	—	—	—	—	—	—	—	42.19	—	—	57.81
谱图 3	3.75	4.27	30.96	9.09	21.53	1.04	2.34	—	5.89	1.46	19.67
谱图 4	77.92	—	—	—	—	0.32	0.46	—	—	—	21.30
谱图 5	—	6.70	63.31	—	10.12	0.45	0.06	2.48	—	—	—

1.1 实验原料

以韶关冶炼厂真空炉锗渣硫酸氧压浸出液 (pH=0.6) 为原料,采用置换除杂—P₂₀₄ 萃钢—Rext32 萃锗工艺,实现锗的高效分离与富集.真空炉锗渣硫酸氧压浸出液的成分列于表 2.

表 2 真空炉锗渣硫酸氧压浸出液成分

Table 2 Composition of oxygen pressure leaching solution from vacuum furnace slag by sulphoacid

成分	Fe	Sn	Zn	Ge	In	Sb	Si	Cu
含量/ (g · L ⁻¹)	2.65	0.002	16.2	2.82	2.24	0.02	0.094	1.58

1.2 实验方法

1.2.1 硫酸氧压浸出液的预处理

取一定量的硫酸氧压浸出液,置于三口烧瓶中,根据浸出液中铜、铁、锡、锑的含量,加入过量的还原

铁粉进行置换,以除去铜、锡、锑,得到含锗、钢、锌、二价铁的置换后液.将萃取剂 P204 加至置换后液中以萃取提钢,萃钢余液用于萃取提锗.

1.2.2 萃取提锗

取一定量的萃钢余液和萃取剂置于分液漏斗中,然后将其置于 ky-4 型康氏振荡器上,振荡一定时间,待静置分层后,测定水相中锗的含量.有机相经稀酸洗涤后加入一定量及浓度的氢氧化钠溶液进行反萃,反萃水相经 1:1 (体积比)硫酸中和后得到沉锗渣,测定沉锗渣中锗的含量.

1.3 实验仪器与试剂

仪器为磁力搅拌器、ky-4 型振荡器,三口烧瓶、125 mL 梨形分液漏斗,温度计、酸度计.试剂为磷酸类萃取剂 P204 (工业级)、Rext-32 萃取剂 (北京瑞乐康分离科技公司提供),还原铁粉,磺化煤油 (工业级),高级氧化锌 (韶关冶炼厂自产),其余试剂为分析纯.

2 结果与讨论

2.1 硫酸氧压浸出液的预处理

取硫酸氧压浸出液 1 L, 在 35 °C 下加入 25 g 高级氧化锌, 搅拌 10 min, 溶液 pH 值为 1.0, 再加入足量的还原铁粉进行置换, 理论用量为 1.4 g (以浸出液中铜含量而定), 考虑到实际置换反应速度, 铁粉用量要为理论量的 4~5 倍, 所以实验中加入还原铁粉 6.8 g. 置换 1 h 后, 溶液颜色由原液的草绿色转变为略显蓝色, 用铜试剂检验, 铜试剂不溶解且颜色基本无变化, 表明置换后液中基本不含铜. 置换后液的成分组成列于表 3. 由表 3 可知, 经铁粉还原置换除杂后, 置换后液中铜含量由 1.58 g/L 降至 1.37 mg/L, 锡含量由 2 mg/L 降至 0.5 mg/L, 锑含量由 20 mg/L 降至 4 mg/L, 说明铁粉还原置换对铜、锡、锑杂质的去除效果较为理想.

表 3 置换后液成分组成

Table 3 Composition of substitution solution

成分	Fe	Ge	In	Sn	Sb	Cu
含量/(g·L ⁻¹)	6.68	2.77	2.38	0.0005	0.004	0.00137

置换后液中铜、锡、锑已基本除去, 同时铁也以 Fe²⁺ 形式存在, 已满足 P204 萃取提钢的要求. 用由 30% 的 P204 与 70% 的磺化煤油构成的有机相, 对置换后液进行三级逆流萃取提钢. 实验结果表明, 萃钢余液中钢含量降至 1.19 mg/L, 锗含量保持不变.

2.2 Rext-32 萃取提锗

Rext-32 为橘红色透明液体, 沸程为 180~230 °C, 不溶于水、相对密度 $d=0.85\sim0.90$, 主要用于硫酸体系中锗的萃取, 其具有不乳化及分相速度快的特点, 有机相完全澄清仅需 5~10 min. 寻找适宜的酸度、萃取剂浓度、相比、平衡时间、反萃及中和沉锗条件, 并对上述因素对萃取分离锗的影响进行研究.

2.2.1 萃余液酸度对萃取效果的影响

用高级氧化锌调整萃钢余液的酸度, 考察不同酸度下 Rext-32 萃取剂萃取提锗的效果. 在以经 2 倍磺化煤油稀释的 Rext-32 为萃取剂, 萃钢余液酸度分别调整为 1.0, 2.0, 2.5 和 3.0, 相比 $V(O)/V(W)=1:1$, 萃取时间为 10 min 的条件下, 考察萃

余液酸度对萃锗效果的影响(图 3). 从图 3 可见: 酸度对萃取提锗的效果影响较大, 随 pH 值的升高, 锗萃取率先增大后降低; 当 pH=2.0 时, 锗萃取率达到最大. 因此, 萃余液酸度应调整为 2.0.

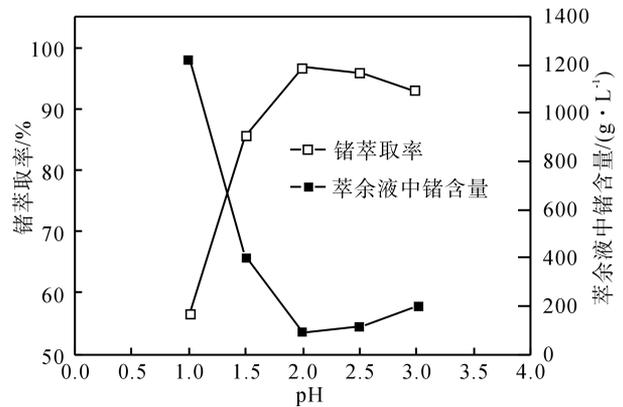


图 3 萃余液酸度对萃取效果的影响

Fig.3 Effect of raffinate acidity on extraction

2.2.2 相比对萃取效果的影响

在经 2 倍磺化煤油稀释的 Rext-32 为萃取剂, 酸度 pH=2.0, 相比 $V(O)/V(W)$ 分别为 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3 和 1:5 条件下, 考察相比对萃锗效果的影响(图 4). 从图 4 可见: 随着相比的增大, 锗萃取率降低; 在相比 $V(O)/V(W)=1:1$ 时, 锗的萃取率为 96.89%. 虽相比较大, 但萃锗的效果较为理想, 说明该萃取剂对锗的饱和容量较低, 有待提高其萃锗饱和容量, 同时也说明该萃取剂对锗的吸萃选择性强.

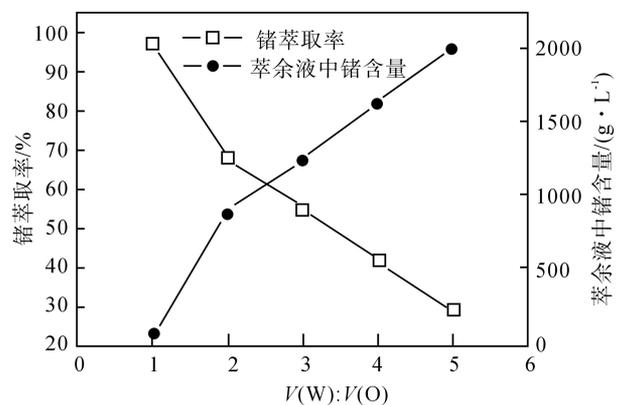


图 4 相比(W/O)对萃取效果的影响

Fig.4 Effect of phase ratio (W/O) on extraction

2.2.3 萃取级数与相比的确定

在经 2 倍磺化煤油稀释的 Rext-32 作为锗萃取

剂,酸度 $\text{pH}=2.0$,相比 $V(\text{O})/V(\text{W})$ 分别为 $2:1$ 和 $1.5:1$,经 3 级逆流萃取,分离萃钢余液中的锆.实验结果表明,经过 13 排震荡萃取后,第 11 和 13 排所得水相萃余液中锆含量基本稳定,达到平衡,说明锆基本进入有机相,达到了萃取提锆的目的.表 4 为不同相比下萃取稳定平衡结果.由表 4 可知,经多级逆流萃取,萃锆的效果并不理想,锆萃取率远低于相比 $V(\text{O})/V(\text{W})=1:1$ 的单级萃取效果.

表 4 不同相比下 3 级逆流萃取结果

Table 4 Result of three stage countercurrent extraction under different phase ratio

相比	萃余液锆含量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	锆萃取率/%
1:1.5	940.17	66.66
1:2	1291.61	54.22

由上述研究及萃锆效果可知,相比 $V(\text{O}):V(\text{W})=1:1$ 的单级萃取,锆的萃取率达到 96.89%,由于萃取剂对锆的饱和容量有限,为了最大限度的萃取提锆,相比 $V(\text{O})/V(\text{W})$ 应选为 $1:1$,而多级萃取意义不大,所以建议采用单级萃取.

2.2.4 富锆有机相反萃锆

反萃一般是改变酸度或碱度,使锆生成更稳定的水溶性络合物,以破坏有机相中锆的萃合物.用不同浓度的氢氧化钠溶液反萃富锆有机相,锆以锆酸盐的形式进入碱液中,富锆有机相在反萃前需用 0.1 mol/L 的硫酸震荡洗涤分离后,再进行氢氧化钠反萃,以降低有机相中附着的杂质元素,避免反萃提锆过程中杂质元素生成沉淀.

经 2 倍磺化煤油稀释的 Rext-32 作为锆萃取剂,以萃锆所得的富锆有机相为研究对象,其含锆量约为 2.73 g/L ,分别以浓度 2 mol/L 和 4 mol/L 氢氧化钠为反萃剂,按相比 $V(\text{O})/V(\text{W})=3:1$ 进行单级反萃,萃取时间为 15 min ,静置 30 min 后取样分析.经 ICP 测定,氢氧化钠反萃液中锆含量分别为 3.97 g/L 和 5.03 g/L ,锆的反萃率分别为 48.47% 和 61.37% .说明氢氧化钠单级反萃效果不理想,应采取多级逆流反萃,以提高锆的反萃率.

按单级反萃条件进行 3 级逆流反萃,每步萃取 15 min ,试验所用氢氧化钠溶液的浓度分别为 $2, 3, 4$ 和 8 mol/L ,反萃结果见图 5.从图 5 可见:随着氢氧化钠浓度的增加,锆的反萃率增大,当氢氧化钠浓度达到 4 mol/L 时,锆反萃率达到 95.37% (以渣

计),反萃液中锆含量为 7.81 g/L ;继续增大氢氧化钠浓度,锆反萃率增幅不显著,同时氢氧化钠浓度增加将增加后续中和沉锆的硫酸消耗.所以,选择浓度 4 mol/L 氢氧化钠为反萃锆的反萃剂.

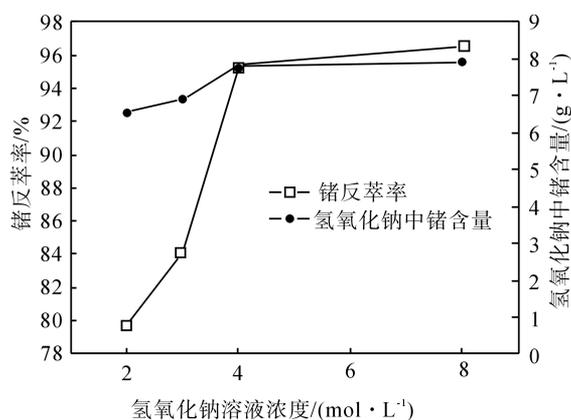


图 5 反萃剂氢氧化钠浓度对锆反萃效果的影响

Fig.5 Effect of sodium hydroxide concentration on stripping germanium

2.2.5 反锆液中和沉锆

经 3 级反萃富锆有机相所得的 240 mL 锆反萃液为原料(锆含量为 7.81 g/L),用 $1:1$ (体积比)硫酸中和沉锆,控制终点酸度 pH 值在 $8.0 \sim 8.5$,中和后陈化时间为 30 min ,静置 30 min 后过滤、洗涤、干燥,得到锆富集物 4.51 g .对干燥后的富锆渣进行 XRD 分析,结果表明,物料中主要成分为十水硫酸钠.由于物料的晶化度低,非晶化程度高,难以用 XRD 判断锆的物相成分.文献[8]指出,在 $8.0 \sim 8.5$ 酸度下,反萃液中的锆以 GeO_2 的形式沉淀形成锆富集物.经化学分析,该富集物含锆为 37.62% ,锆的沉淀率为 90.51% .同时采用 ICP 方法,测出中和后液(约 245 mL)中锆含量为 7.18 mg/L .由此可知,锆组分几乎完全沉淀.

沉淀物需用氢氧化钠和去离子水调成 pH 值为 $8.0 \sim 8.5$ 的水溶液洗涤,以洗去其中的可溶性盐类.若洗涤水 pH 低于该范围时,会使沉淀溶解,同时也存在沉淀洗涤不干净,以及在室温条件下部分硫酸钠以十水硫酸钠结晶形式残留于沉淀中,降低锆的品位.

3 结论

以 P204 和 Rext-32 作为萃取剂,萃取分离与富

集真空炉锗渣硫酸氧压浸出液中锗组分,制备出含锗量为 37.62% 的二氧化锗富集物.较佳的工艺条件为:萃钢余液酸度调至 $\text{pH}=2.0$,相比 $V(\text{O})/V(\text{W})=1:1$,萃取 10 min,经一次萃取锗萃取率达 96.89%;富锗有机相用 4 mol/L 氢氧化钠溶液反萃锗,相比 $V(\text{O})/V(\text{W})=3:1$,3 级逆流反萃,各步反萃 15 min,反萃液中锗含量为 7.81 g/L,反萃率为 95.37%;锗反萃液用 1:1(体积比)硫酸中和,控制终点 pH 为 8.0~8.5,可得到品位为 37.62% 的富锗料,锗沉淀率为 90.51%.

参考文献:

- [1] 周令治,陈少纯. 稀散金属提取冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2008:60-64.
- [2] 周令治,邹家炎. 稀散金属手册[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1993:407-415.
- [3] 包福毅,方军,朱大和,等. 从硫化矿高酸浸出的硫酸锌溶液中萃取提锗全流程研究[J]. 中国工程科学,2001,12(3):58-67.
- [4] 王静,母小明,周国强. 仲辛醇萃取锗的研究[J]. 洛阳大学学报,2008,21(4):60-64.
- [5] 王海北,林江顺,王春,等. 新型镓锗萃取剂 G315 的应用[J]. 广东有色金属学报,2005,15(1):8-11.
- [6] 汤淑芳,周春山,蒋新宇. 锗的氧肟酸 HGS98 萃取分离研究[J]. 稀有金属,2000,24(4):247-250.
- [7] 周娟,王吉坤,李勇. 富锗硫化锌精矿浸出液萃取回收锗[J]. 有色金属:冶炼部分,2009(5):25-27.
- [8] 谢访友,王妃,刘恒玉,等. 从株洲冶炼厂氧化锌浸出液中萃取分离锗[J]. 有色金属:冶炼部分,1997(3):33-36.

Separation and enrichment of germanium from oxygen pressure leaching solution in vacuum furnace slag

CAO Hongyang¹, WANG jimin¹, LI Junhong², WU Binxiu²

1. Research Institute of Rare Metal, Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China; 2. Shaoguan Smelter, Shaoguan 512024, China

Abstract: The effects of organic phase composition, pH , extraction time, phase ratio on extraction and enrichment of germanium component were investigated using P204 and Rext-32 as extractant, and the oxygen pressure leaching solution in vacuum furnace slag as raw material. The results showed that the germanium extraction rate of 96.89% was obtained when pH value was at 2.0, phase ratio (O/W) at 1:1 and extracting time for 10min, and germanium-rich organic phase was stripped with 4N sodium hydroxide solution, with stripping time for 5min and phase ratio at 3:1, germanium content in stripping solution was up to 7.82 g/L after three-level stripping, stripping rate was 95.37% (in slag count); using the stripping solution with 1:1 sulfuric acid and controlling the end pH from 8.0 to 8.5, a grade of 37.62% germanium-rich material with germanium precipitation being 90.51% was obtained.

Key words: vacuum furnace slag; oxygen pressure leaching solution; germanium; extraction