



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115216651 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 21

(21) 申请号 202211085895.4

(22) 申请日 2022.09.06

(71) 申请人 昆明冶金研究院有限公司

地址 650021 云南省昆明市五华区圆通北路86号

(72) 发明人 刘俊场 付维琴 张利波 邹维
牟兴兵 和晓才 谢刚 刁微之
王坤 杨坤 闫森

(74) 专利代理机构 云南律翔知识产权代理事务
所(普通合伙) 53219

专利代理师 谢乔良

(51) Int. Cl.

C22B 41/00 (2006.01)

C22B 19/20 (2006.01)

C22B 7/02 (2006.01)

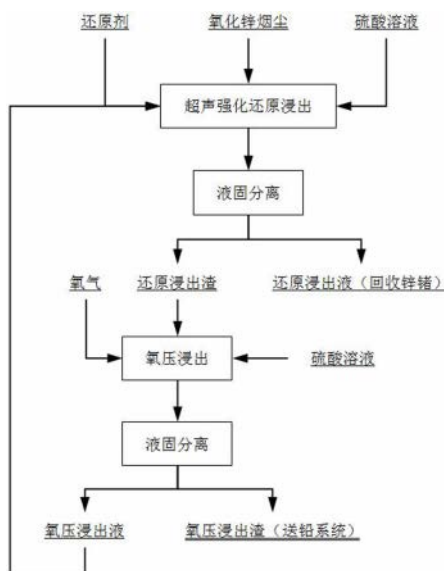
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法。本发明采用超声波还原浸出一氧压浸出,具体包括以下步骤:(1)将氧化锌烟尘、还原剂按照一定液固体积质量比加入硫酸溶液中,在超声波条件下浸出,液固分离得到还原浸出液和还原浸出渣,所得还原浸出液用于后续提锌锗,所得还原浸出渣进入步骤(2)的工序。(2)将步骤(1)中所得还原浸出渣与硫酸溶液混合调浆,然后浸出反应,液固分离得到氧压浸出液和氧压浸出渣,将所得氧压浸出液返回至步骤(1)中进行超声波还原浸出,所得氧压浸出渣送至铅冶炼系统回收铅。本发明能够实现氧化锌烟尘中锌锗的高效浸出,原料适应性强,工艺流程简单,锌锗浸出率高,能耗低,有利于资源综合利用。



1. 一种高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法,其特征在于,所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法包括超声波还原浸出和氧压浸出步骤,具体包括:

A、超声波还原浸出:

- 1) 将氧化锌烟尘中加入还原剂得到物料a;
- 2) 将物料a加入到硫酸溶液中,在温度25~40℃条件下超声波浸出5~30min,经液固分离得到还原浸出液b和还原浸出渣c;还原浸出液b回收锌锗;

B、氧压浸出:

- 1) 在还原浸出渣c中加入硫酸溶液进行调浆得到浆料d;
- 2) 将浆料d在温度60~90℃、氧气压力0.1~0.8MPa的条件下浸出1.0~6.0h,经液固分离得到氧压浸出液e和氧压浸出渣f;氧压浸出液e返回超声波还原浸出步骤;氧压浸出渣f送至铅冶炼系统回收铅。

2. 根据权利要求1所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法,其特征在于,A步骤1)中所述的还原剂为黄铁矿、铁粉、亚硫酸锌和锰粉中的一种或几种,还原剂与氧化锌烟尘的质量比为(0.002~0.05):1。

3. 根据权利要求1所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法,其特征在于,A步骤2)中物料a和硫酸溶液的固液体积比为1:(3~8)。

4. 根据权利要求1或3所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法,其特征在于,所述的硫酸溶液为废电解液。

5. 根据权利要求1所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法,其特征在于,A步骤2)中超声波浸出的条件如下:超声波频率为20~25Hz;超声波功率为200~1000W。

6. 根据权利要求1所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法,其特征在于,A步骤2)中超声波浸出过程中需要同时搅拌,搅拌速度为200~600r/min。

7. 根据权利要求1所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法,其特征在于,A步骤中超声波浸出需控制终点的酸度为5~15g/L。

8. 根据权利要求1所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法,其特征在于,B步骤中还原浸出渣c和硫酸溶液的固液体积比为1:(3~8)。

9. 根据权利要求1或6所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法,其特征在于,所述的硫酸溶液的浓度为100~200g/L。

10. 根据权利要求1所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法,其特征在于,B步骤中氧气的纯度为80%以上。

一种高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法

技术领域

[0001] 本发明属于冶金技术领域,具体涉及一种高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法。

背景技术

[0002] 锗作为一种战略稀散金属新材料,在半导体、航空航天、红外光学、生物医学等领域都有广泛而重要的应用。然而锗在地壳中的分布极为分散,不能直接提取,需将锗富集后再提取及提纯。其中铅锌矿作为一种典型的锗资源,其提取过程先将锗富集于锌浸渣中并采用火法挥发获得含锗氧化锌烟尘,然后通过浸出、沉锗、氧化焙烧获得锗精矿进入锗提纯工序,而浸出是影响锗回收率的限制环节,目前浸出率仅60-85%,严重影响了锗资源的综合利用。

[0003] 氧化锌烟尘中的主要物相为 ZnO 、 ZnS 、 $Pb(SO_4)_4$ 和 PbS 。目前,国内外普遍采用“一段低酸浸出—二段高酸浸出”的两段逆流酸浸工艺处理氧化锌烟尘。该处理工艺二段酸浸渣中锌锗含量高,锌锗浸出率较低,二段酸浸渣含锌高达10%以上,含锗高达200g/t以上。氧化锌烟尘中的锗主要被 ZnS 、 PbS 、 $ZnFe_2O_4$ 和次生 $PbSO_4$ 等包裹, ZnS 、 PbS 需加入氧化剂或使用强化手段才能被浸出,铁酸锌结构稳定,需在高温、高酸或存在还原剂条件下才能被浸出,这是目前导致在规模化生产中锌锗的损失及浸出率低的主要原因之一。

[0004] 氧化锌烟尘是一种重要的二次资源,伴随着市场对锗需求量的增加及锗资源短缺的现状,并且氧化锌烟尘产量大,若不对其进行高效回收利用,不但会造成资源浪费,还会严重污染环境。因此,开发一种能解决上述问题的方法是非常必要的。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法。

[0006] 本发明的目的是这样实现的,所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法包括超声波还原浸出和氧压浸出步骤,具体包括:

A、超声波还原浸出:

1) 将氧化锌烟尘中加入还原剂得到物料a;

2) 将物料a加入到硫酸溶液中,在温度25~40℃条件下超声波浸出5~30min,经液固分离得到还原浸出液b和还原浸出渣c;还原浸出液b回收锌锗;具体为:还原浸出液b加入单宁酸络合沉淀锗,单宁锗渣经氧化焙烧得锗精矿;单宁沉锗后液送锌系统经氧化中和、净化、电解、熔铸产出锌锭。

[0007] B、氧压浸出:

1) 在还原浸出渣c中加入硫酸溶液进行调浆得到浆料d;

2) 将浆料d在温度60~90℃、氧压力0.1~0.8MPa的条件下浸出1.0~6.0h,经液固分离得到氧压浸出液e和氧压浸出渣f;氧压浸出液e返回超声波还原浸出步骤;氧压浸出渣f送至铅冶炼系统回收铅。

[0008] 本发明通过将超声波技术协同还原剂引入到氧化锌烟尘浸出工艺中,利用超声波的空化作用对反应物表面产生强烈的冲击和高速的微射流冲蚀,减小反应物颗粒粒度,阻止生成的硫酸铅对残留颗粒表面的二次包裹,加速浸出反应,强化浸出过程,提高锌锗的浸出率。

[0009] 所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法具体操作如下:

(1) 超声波还原浸出

将氧化锌烟尘、还原剂按照一定液固体积质量比加入硫酸溶液中,控制温度为25~40℃,在超声波条件下浸出5~30min,浸出结束后,液固分离得到还原浸出液和还原浸出渣,所得还原浸出液用于后续提锌锗,所得还原浸出渣进入步骤(2)的工序。

[0010] (2) 氧压浸出

将步骤(1)中所得还原浸出渣与硫酸溶液按一定液固比混合调浆,然后将所得料浆加入高压釜中,在温度60~90℃,氧气压力0.1~0.8MPa的条件下浸出1.0~6.0h,浸出反应结束后,经液固分离得到氧压浸出液和氧压浸出渣,将所得氧压浸出液返回至步骤(1)中进行超声波还原浸出,所得氧压浸出渣送至铅冶炼系统回收铅。

[0011] 进一步,步骤(1)中,还原剂为黄铁矿、铁粉、亚硫酸锌、锰粉中的一种或多种,还原剂的质量与氧化锌烟尘的质量之比为0.002-0.05:1。

[0012] 进一步,步骤(1)中,硫酸溶液与氧化锌烟尘的液固体积质量比为3~8:1。

[0013] 进一步,步骤(1)和(2)中,硫酸溶液为废电解液、硫酸、水中的一种或多种的组合。

[0014] 进一步,步骤(1)中,超声波条件为超声波频率为20~25kHz,超声波功率为200~1000W。

[0015] 进一步,步骤(1)中,超声波浸出过程中需搅拌,搅拌速度为200~600r/min。

[0016] 进一步,步骤(1)中,控制浸出终点酸度为5~15g/L。

[0017] 进一步,步骤(1)中,Fe³⁺含量小于10mg/L。

[0018] 进一步,步骤(2)中,硫酸溶液中硫酸浓度为100~200g/L。

[0019] 进一步,步骤(2)中,硫酸溶液与还原浸出渣的液固体积质量比为3~8:1。

[0020] 进一步,步骤(2)中,氧气浓度不低于80%。

[0021] 进一步,步骤(2)中,氧压浸出渣含锌小于2%、含锗小于100g/t。

[0022] 本发明的有益效果:

本发明通过超声波还原浸出一氧压浸出的方法,实现了氧化锌烟尘中锌锗的高效浸出。一段浸出过程中,通过添加还原剂,同时引入超声波技术,强化还原浸出过程,一方面,可将GeO₂等高价态锗还原浸出,同时控制浸出液中Fe³⁺含量小于10mg/L,避免一段浸出酸度低时三价铁水解为氢氧化铁吸附溶液中锗离子而造成锗的损失,易于后序锌、锗、镉的分离;另一方面,利用超声波的空化作用对生成物硫酸铅表面产生强烈的冲击和高速的微射流冲蚀,避免生成的硫酸铅等对残留颗粒表面的二次包裹,加速浸出反应,强化浸出过程。二段浸出过程中,采用低温氧压浸出,利用氧气的氧化作用氧化浸出ZnS、PbS、GeS等难溶矿物,进而提高锌锗的浸出率。相比现有工艺,优势如下:

(1) 本发明锌锗浸出率高,锌浸出率可达98%以上,锗浸出率可达93%以上,现有工艺锌锗的浸出率仅为80-90%、60-85%。

[0023] (2) 本发明一段酸浸采用超声波还原浸出,相比常规浸出,有效地强化了浸出过

程,降低了浸出温度,缩短了浸出时间,降低了过程能耗。

[0024] (3)本发明采用氧气氧化,不会引入新的杂质离子,在浸出结束后不会在浸出液中留下有害成分,对后续过程无不良影响。

[0025] (4)本发明不产生废渣、废气、无废水排放,对环境友好。

附图说明

[0026] 图1为本发明的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但不以任何方式对本发明加以限制,基于本发明教导所作的任何变换或替换,均属于本发明的保护范围。

[0028] 本发明所述的高效回收利用氧化锌烟尘中锌锗的方法包括超声波还原浸出和氧压浸出步骤,具体包括:

A、超声波还原浸出:

1)将氧化锌烟尘中加入还原剂得到物料a;

2)将物料a加入到硫酸溶液中,在温度25~40℃条件下超声波浸出5~30min,经液固分离得到还原浸出液b和还原浸出渣c;还原浸出液b回收锌锗;具体为:还原浸出液b加入单宁酸络合沉淀锗,单宁锗渣经氧化焙烧得锗精矿;单宁沉锗后液送锌系统电解回收锌。

[0029] B、氧压浸出:

1)在还原浸出渣c中加入硫酸溶液进行调浆得到浆料d;

2)将浆料d在温度60~90℃、氧气压力0.1~0.8MPa的条件下浸出1.0~6.0h,经液固分离得到氧压浸出液e和氧压浸出渣f;氧压浸出液e返回超声波还原浸出步骤;氧压浸出渣f送至铅冶炼系统回收铅。

[0030] A步骤1)中所述的还原剂为黄铁矿、铁粉、亚硫酸锌和锰粉中的一种或几种,还原剂与氧化锌烟尘的质量比为(0.002~0.05):1。

[0031] A步骤2)中物料a和硫酸溶液的固液体积比为1:(3~8)。

[0032] 所述的硫酸溶液为废电解液。

[0033] A步骤2)中超声波浸出的条件如下:超声波频率为20~25Hz;超声波功率为200~1000W。

[0034] A步骤2)中超声波浸出过程中需要同时搅拌,搅拌速度为200~600r/min。

[0035] A步骤中超声波浸出需控制终点的酸度为5~15g/L。

[0036] B步骤中还原浸出渣c和硫酸溶液的固液体积比为1:(3~8)。

[0037] 所述的硫酸溶液的浓度为100~200g/L。

[0038] B步骤中氧气的纯度为80%以上。

[0039] 下面以具体实施案例对本发明做进一步说明:

实施例1

本实施例采用氧化锌烟尘主要成分为:Pb 15.00%、Zn 37.97%、S5.74%、Ge 484.8g/t、Fe 3.10%。

[0040] 将300.00g氧化锌烟尘、3.00g铁粉按液固体积质量比7:1加入硫酸浓度为95g/L的

硫酸溶液中,控制温度为30℃,在超声波功率为500W,超声波频率为20kHz下,搅拌浸出20min,浸出结束后,液固分离得到还原浸出液和还原浸出渣,所得还原浸出液用于后续提锌锆。还原浸出液中H₂SO₄浓度为8.50g/L,Fe³⁺含量为6.50mg/L。

[0041] 将所得还原浸出渣与硫酸浓度120g/L的硫酸溶液按液固体积质量比6:1混合调浆,然后将所得料浆加入高压釜中,在温度80℃,氧气压力0.8MPa的条件下浸出4.0h,浸出反应结束后,经液固分离得到氧压浸出液和氧压浸出渣,将所得氧压浸出液返回至超声波还原浸出工序,所得氧压浸出渣送至铅冶炼系统回收铅。氧压浸出渣含锌1.58%、含锆83.6g/t。

[0042] 锌、锆的浸出率分别达98.32%、93.05%。

[0043] 对比例1(常规两段酸浸)

将氧化锌烟尘300.00g按液固体积质量比7:1加入硫酸浓度为95g/L的硫酸溶液中,在温度为60℃下搅拌浸出60min,反应结束后,液固分离得到一段浸出液和一段浸出渣,所得一段浸出液用于后续提锌锆。一段浸出液中H₂SO₄浓度为13.58g/L,Fe³⁺含量为78.55mg/L。

[0044] 将所得一段浸出渣与硫酸浓度120g/L的硫酸溶液按液固体积质量比6:1混合调浆,然后将所得料浆在温度80℃的条件下浸出4.0h,浸出反应结束后,经液固分离得到二段浸出液和二段浸出渣,将所得二段浸出液返回至一段浸出工序,所得一段浸出渣送至铅冶炼系统回收铅。二段浸出渣含锌11.22%、含锆217.6g/t。

[0045] 锌、锆的浸出率分别达86.44%、79.40%。

[0046] 实施例2

本实施例采用氧化锌烟尘主要成分为:Pb 15.00%、Zn 37.97%、S 5.74%、Ge 484.8g/t、Fe 3.10%。

[0047] 将300.00g氧化锌烟尘、3.00g铁粉按液固体积质量比7:1加入硫酸浓度为95g/L的硫酸溶液中,控制温度为40℃,在超声波功率为500W,超声波频率为20kHz下,搅拌浸出20min,浸出结束后,液固分离得到还原浸出液和还原浸出渣,所得还原浸出液用于后续提锌锆。还原浸出液中H₂SO₄浓度为7.98g/L,Fe³⁺含量为6.23mg/L。

[0048] 将所得还原浸出渣与硫酸浓度120g/L的硫酸溶液按液固体积质量比6:1混合调浆,然后将所得料浆加入高压釜中,在温度90℃,氧气压力0.8MPa的条件下浸出4.0h,浸出反应结束后,经液固分离得到氧压浸出液和氧压浸出渣,将所得氧压浸出液返回至超声波还原浸出工序,所得氧压浸出渣送至铅冶炼系统回收铅。氧压浸出渣含锌1.08%、含锆79.3g/t。

[0049] 锌、锆的浸出率分别达98.85%、93.41%。

[0050] 实施例3

本实施例采用氧化锌烟尘主要成分为:Pb19.63%、Zn 22.60%、S 19.98%、Ge 770.0g/t、Fe 7.99%。

[0051] 将300.00g氧化锌烟尘、3.00g黄铁矿按液固体积质量比6:1加入硫酸浓度为70g/L的硫酸溶液中,控制温度为40℃,在超声波功率为600W,超声波频率为20kHz下,搅拌浸出20min,浸出结束后,液固分离得到还原浸出液和还原浸出渣,所得还原浸出液用于后续提锌锆。还原浸出液中H₂SO₄浓度为12.69g/L,Fe³⁺含量为9.12mg/L。

[0052] 将所得还原浸出渣与硫酸浓度160g/L的硫酸溶液按液固体积质量比5:1混合调浆,然后将所得料浆加入高压釜中,在温度90℃,氧气压力0.6MPa的条件下浸出4.0h,浸出反应结束后,经液固分离得到氧压浸出液和氧压浸出渣,将所得氧压浸出液返回至超声波还原浸出工序,所得氧压浸出渣送至铅冶炼系统回收铅。氧压浸出渣含锌0.64%、含锆75.0g/t。

[0053] 锌、锆的浸出率分别达98.04%、93.25%。

[0054] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

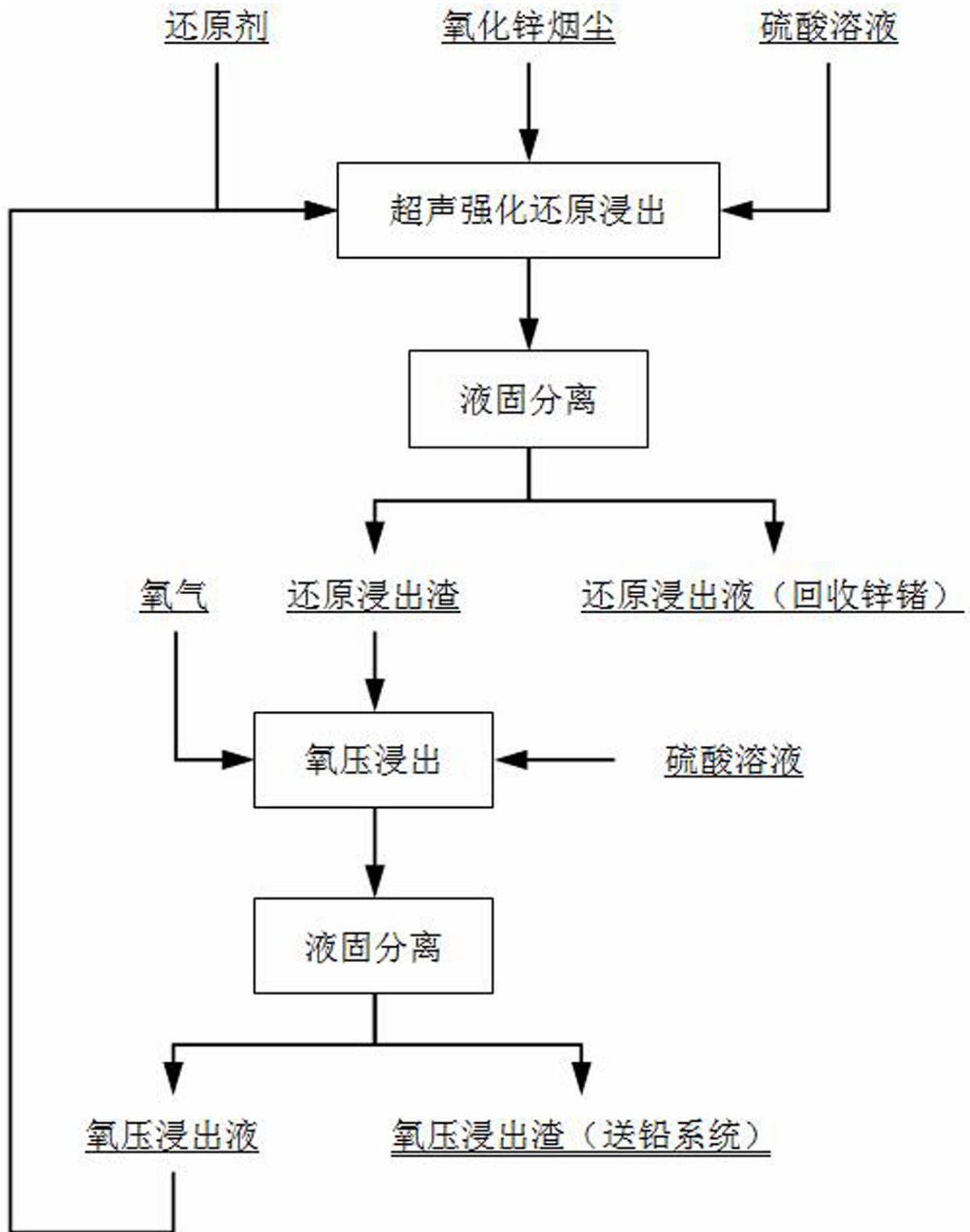


图1