

硫化锌精矿中镓锗在高压氧浸中的浸出行为研究

徐 毅

(深圳中金岭南有色金属股份公司 丹霞冶炼厂, 广东 仁化 512300)

摘 要: 试验研究了硫化锌精矿中镓、锗在高压氧浸中的浸出行为, 考察确定了酸锌的量比, 浸出时间, 浸出液初始 Fe(II) 离子浓度, 木质素添加量, 矿石粒度, 温度等因素对各元素浸出率的影响。结果表明, 锗与锌的浸出行为较为一致; 而镓与铁的浸出行为密切相关, 使铁充分浸出并保持浸出液具有足够的酸度, 防止高温下 Fe(II) 离子的氧化水解, 是提高金属镓浸出率的关键。对富含镓、锗等稀散金属的硫化锌精矿, 采用两段逆流流程浸出, 既可保证镓、锗浸出率在 80% 以上, 又能使得一段浸出后液酸度 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) < 20 \text{ g/L}$, 从而有利于其后续的中和。

关键词: 硫化锌精矿; 高压氧浸; 镓锗行为; 浸出率

中图分类号: TF843

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)04-0001-04

Leaching Behaviors of Gallium and Germanium in Zinc Sulfide Concentrate during High Oxygen Pressure Leach Process

Xu Yi

(Danxia Smelter, Shenzhen Zhongjin Lingnan Nonfermet Co., Ltd., Renhua Guangdong 512300, China)

Abstract: The leaching behaviors of Ga and Ge in ZnS concentrate during high oxygen pressure leach process were investigated experimentally. The effects of molar ratio of sulfuric acid to zinc, leach time, initial Fe^{2+} concentration in the leach solution, additive amount of sodium lignosulfonic acid, particle size of concentrate and temperature on the leach efficiencies of such elements as Zn, Fe, Ga and Ge were evaluated. The results show that the leach efficiency of Ge is in accord with that of zinc, while the leach efficiency of Ga is relative to that of Fe closely. The key of raising leach efficiency of Ga is to leach Fe in the concentrate adequately, as well as to maintain the acidity of leach solution and protect Fe^{2+} from oxidation-hydrolysis at high temperature. It is reasonable that using a two-steps countercurrent leach process to treat zinc sulfide concentrate with high content of Ga and Ge, not only can obtain higher leach efficiencies of Ga and Ge, but also make the acidity of the after leach solution less than $20 \text{ gH}_2\text{SO}_4/\text{L}$. It is beneficial to the subsequent neutralization.

Keywords: zinc sulfide concentrate; high oxygen pressure leach; leaching behaviors of Ga and Ge; leach efficiency

1 研究背景

硫化锌精矿高压氧浸技术, 已于 20 世纪 80 年代初应用于科明科公司特累尔厂的生产^[1], 后来, 又发

展了硫化锌精矿的常压氧浸技术。目前, 世界上已有 6 家工厂使用高压氧浸技术^[2-6], 4 家工厂使用常压氧浸技术^[7], 这 2 项技术本质上并无差别, 仅在于浸出温度和压力不同。我国已引进和使用这 2 项技

收稿日期: 2011-05-05

作者简介: 徐 毅 (1958-), 男, 深圳市中金岭南有色金属股份公司丹霞冶炼厂高级工程师, 工程硕士, 主要研究方向为铅锌冶金, E-mail: liujh070601@sohu.com

术,预计将会在全国进一步推广。

随着硫化锌精矿氧压浸出技术的兴起,学者们进行了大量的基础研究^[8-11]。研究内容涉及热力学与动力学等诸多方面,目前,已形成以下几点共识:

1) 硫化锌精矿需进一步细磨,才能达到较高的锌浸出率;

2) 浸出液中 Fe(III)/Fe(II) 离子的存在,起到传递氧的作用,能促进硫化锌精矿的浸出;

3) 浸出料浆中,应添加木质素磺酸盐等表面活性物质,以消除元素硫对锌精矿颗粒的包裹。

但是,氧压浸出技术对原料的适应性问题,仍需通过实验和工业实践进一步验证。

在氧压浸出过程中,硫化锌精矿中的硫大部分转化为元素硫,消除了 SO_2 气体的产生,摆脱了湿法炼锌工业对硫酸市场的依赖。因此,氧压浸出技术主要适应在以下2类炼锌工厂中使用:一是远离硫酸供应市场的偏远地区,如加拿大的 Flinflon 厂;二是受环境容量限制,不宜再通过扩建焙烧炉增加锌产量的地区,如德国的 Ruhr-Zink 厂,我国的株洲冶炼厂等。在常规湿法炼锌过程中,富含铜、锗和镓的锌精矿中的这些稀散金属的主要走向与铁一致,往往富集于 Waelz 法窑渣或除铁渣中,使其回收率偏低^[12-13]。因此,若在湿法炼锌的某一阶段,使原料中的铁矿物及稀散金属全部浸出进入溶液,则可实现稀散金属的高效分离与回收。如日本饭岛锌厂开发的赤铁矿法^[14],用 SO_2 还原浸出处理锌浸出渣,使铁以 Fe(II) 离子进入溶液,通过中和或置换,得到稀散金属富集渣后,溶液再采用赤铁矿法除铁。而采用氧压浸出技术,也可实现锌精矿中稀散金属的分离富集,即通过控制浸出条件以提高稀散金属的浸出率,从浸出液中将其置换沉淀后,溶液再净化、电积^[15]。

本文实验研究锌精矿中镓、锗在高压氧浸中的浸出行为,以期推动我国稀散金属提取技术的发展。

2 实验部分

2.1 材料与试剂

硫化锌精矿:取自国内某矿山,其主要化学成分见表1,原始粒度小于360目的质量分数为65%,烘干后磨细至小于360目的质量分数为90%;锌电积废液:主要成分为 $\rho(\text{Zn})=55 \text{ g/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=182 \text{ g/L}$ 。

硫酸:质量分数为98%,工业纯,丹霞冶炼厂生产;木质素磺酸钠:工业级,天津叶兹化工技术有限公司生产;硫酸亚铁:工业级,淄博川北化工公司生产;氧气:工业级,体积分数为99.5%;水为自来水。

表1 硫化锌精矿的主要化学成分

Table 1 The main chemical composition of zinc sulfide concentrate

成分	Zn	Fe	S	SiO_2	Cu	Ge	Ga
质量分数	55.66	4.34	31.32	2.73	0.11	0.014	0.016

2.2 实验方法

实验在2.5 L带机械搅拌的钛质高压釜中进行,釜体置于加热电炉中,釜内温度采用热电偶测量并将波动范围自动控制在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。氧气经过减压阀减压后通入釜内,氧气压力通过减压阀调节,由装于釜上的精密压力计测量。实验中,将锌精矿和浸出液加入釜内,开启搅拌。升温至预定温度后通入氧气,压力保持在额定范围内,开始计算反应时间。达到预定浸出时间后,往釜内冷却盘管中通入冷水,釜体冷却后,开启高压釜取样。测定浸出渣的质量及其中 Zn、Ge 和 Ga 的质量分数,从而计算确定 Zn、Ge 和 Ga 的浸出率。

3 实验结果及分析

3.1 酸锌的量比对浸出率的影响

在温度为 150°C (设定值,实际温度为 $145\sim 155^\circ\text{C}$,下同),浸出时间为2 h,总压强为1.2 MPa, O_2 分压强为0.7 MPa,木质素磺酸钠与精矿质量比为0.2%,初始 Fe(II) 离子质量浓度为3 g/L的条件下,考察酸锌的量比(浸出液中硫酸的量与浸出矿样中锌的量之比)对各元素浸出率的影响,结果如图1。

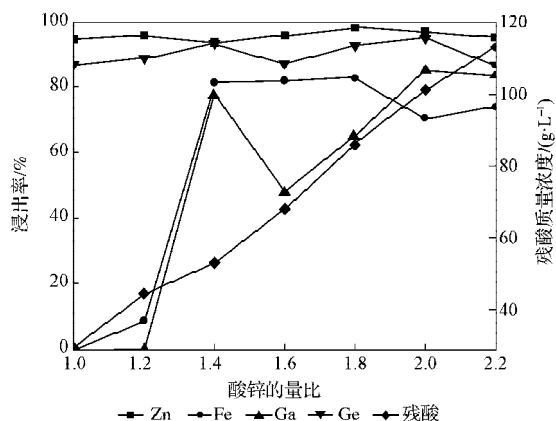


图1 酸锌的量比对各元素浸出率的影响

Fig. 1 The effect of the acid/zinc ratio on elements' leach efficiencies

由图1可知,在试验条件下,酸锌的量比的变化对锌和锗的浸出率影响不大。但当酸锌的量比小于1.4,残酸质量浓度低于50 g/L,会导致 Fe(II) 的氧化水解沉淀,铁的浸出率急剧降低,镓也随之沉淀,其浸出率趋近于0。由图1还可看出,酸锌的量比分别

为1.6和1.8的2个试验点, 镓浸出率出现明显偏低的情况, 可能是分析误差所致, 也可能是其他原因, 有待进一步研究。

3.2 浸出时间对浸出率的影响

在硫化锌精矿高压氧浸过程中, 酸锌的量比为1.8, 其它条件同3.1节时, 考察浸出时间对各元素浸出率的影响, 结果如图2。

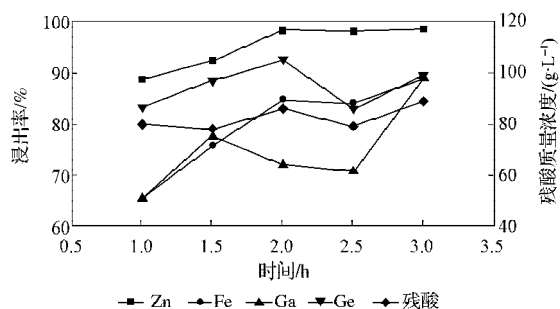


图2 浸出时间对各元素浸出率的影响

Fig. 2 The effect of leaching time on elements' leach efficiencies

由图2可知, 锌、铁的浸出率随浸出时间延长而提高, 浸出2 h后趋于稳定; 镓、锗的浸出率可能是由于分析误差等原因, 略有波动, 但总体规律与锌、铁一致。

3.3 初始 Fe(II)离子质量浓度对浸出率的影响

在硫化锌精矿高压氧浸过程中, 酸锌的量比为1.0, 其它条件同3.1节时, 考察浸出液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 对各元素浸出率的影响, 结果如图3。

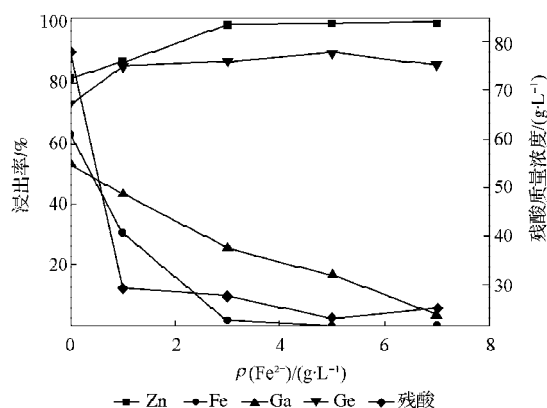
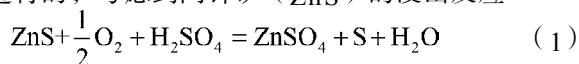


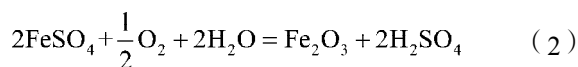
图3 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 对各元素浸出率的影响

Fig. 3 The effect of $\rho(\text{Fe}^{2+})$ on elements' leach efficiencies

由图3可知, 浸出液中一定量 Fe(II)离子的存在, 使得浸出反应速率提高, 有利于提高锌、锗浸出率, 但当 $\rho(\text{Fe}^{2+}) > 3$ g/L后, 锌、锗浸出率增加趋于平缓。但是, 由于本组试验是在酸锌的量比仅为1.0的条件下进行的, 考虑到闪锌矿 (ZnS) 的浸出反应



是一个消耗酸的过程, 在添加较多 Fe(II)离子的条件下, 随锌浸出率的提高, 浸出液酸度降低。其中的 Fe(II)离子依反应式



氧化水解, 镓也随之沉淀, 这就导致随 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 升高, 铁、镓浸出率随之降低。

虽然 Fe(II)离子的氧化水解为生成酸的反应, 但由于浸出体系中总铁量较少, 其生成的酸与闪锌矿等浸出消耗的酸抵消, 因此, 当 $\rho(\text{Fe}^{2+}) > 1$ g/L后, 浸出体系终点酸度 (图3中残酸质量浓度) 趋于一致, 此时残酸中 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 低于30 g/L。

3.4 木质素磺酸钠添加量对浸出率的影响

在硫化锌精矿高压氧浸过程中, 添加木质素磺酸钠的作用是消除浸出过程中生成的元素硫对矿物颗粒的包裹。在酸锌的量比为1.8, 其它条件同3.1节时, 考察木质素磺酸钠添加量对各元素浸出率的影响, 结果如图4。

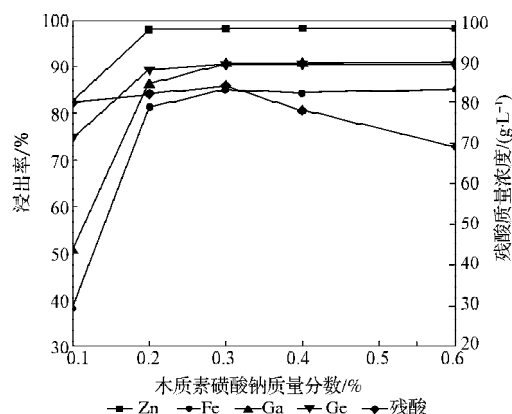


图4 木质素磺酸钠添加量对各元素浸出率的影响

Fig. 4 The effect of additive amounts of sodium lignosulfonic acid on elements' leach efficiencies

由图4所可知, 添加木质素磺酸钠能显著提高各元素的浸出率, 但当添加的木质素磺酸钠的质量分数大于0.2%后, 影响趋于平缓。

3.5 硫化锌精矿粒度对浸出率的影响

在硫化锌精矿高压氧浸过程中, 各项条件同3.4节时, 考察2种粒度的硫化锌精矿中各元素的浸出率, 结果如表2。

表2 硫化锌精矿不同粒度时各元素的浸出率

粒 度	浸 出 率			
	Zn	Fe	Ga	Ge
90% 小于 360 目	98.20	85.17	65.14	91.59
100% 小于 360 目	98.02	82.74	91.66	92.60

由表2可知,在试验粒度范围内,进一步使粒度变细,对锌、铁、锗等元素浸出率的影响已较小,但会使镓的浸出率显著提高。

3.6 温度对浸出率的影响

在硫化锌精矿高压氧浸过程中,硫化锌精矿粒度100%小于360目,其它条件同3.5节时,考察温度为145~150℃和150~158℃下各元素的浸出率,结果如表3。由表可知,提高温度有利于锌、锗的浸出,但高温下Fe(II)离子易于氧化水解,镓也随之沉淀,导致铁、镓浸出率反而降低。

表3 不同温度时各元素的浸出率

Table 3 The elements' leach efficiencies of different temperatures %

温度/℃	浸出率			
	Zn	Fe	Ga	Ge
145~150	93.17	83.06	92.77	73.89
150~158	96.00	53.39	52.70	91.59

注:145~150℃和150~158℃是指试验中温度实际波动范围。

3.7 两段逆流浸出试验

单因素试验结果表明,在浸出终点酸度较低条件下,铁会大量水解沉淀,镓也随之沉淀,导致其浸出率急剧降低。要保持较高的终点酸度,浸出液在后续中和时需要消耗大量的焙烧矿,这在实际生产中是不可取的。因此,试验研究了两段逆流浸出,以期既能降低一段浸出后液酸度,又能达到较高的锌、铁、镓、锗浸出率。

一段浸出条件为:温度145~150℃,O₂分压0.7 MPa,总压1.2 MPa,硫化锌精矿粒度90%小于360目,酸锌的量比0.6,浸液为二段浸出后液,浸出时间1.5 h。

一段浸出指标为:锌、镓和锗的浸出率分别为67.47%, 37.24%和58.92%;浸出后液终点酸度,即 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=18.2 \text{ g/L}$; $\rho(\text{Fe})=8.97 \text{ g/L}$,其中98%为Fe(II)离子。

二段浸出条件为:以一段浸出底流为原料、温度为145~150℃,O₂分压为0.7 MPa,总压为1.2 MPa,酸锌的量比为2.0,木质素磺酸钠的质量分数为0.2%,浸出时间为2 h。

二段浸出指标为:锌、铁、镓和锗的浸出率分别为94.00%, 84.02%, 81.57%和86.94%;浸出后液终点酸度,即 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=106 \text{ g/L}$ 。

由此可见,富含镓、锗的硫化锌精矿,采用两段逆流氧压浸出,既可达到较高的锌、铁、镓、锗浸出率,又能降低一段浸出后液酸度,有利于后续中和处理。

4 结语

1) 锗的浸出行为与锌较为一致。提高温度,延长浸出时间,进一步磨细锌精矿,添加适量的木质素磺酸钠,浸出液中铁离子的存在等,均能提高其浸出率。

2) 镓的浸出行为与铁密切相关。要提高镓的浸出率,既要保证精矿中的含铁矿物充分浸出,又要防止浸出液中铁离子的水解沉淀。

3) 对镓、锗、铜含量较高的硫化锌精矿,宜用两段逆流氧压浸出处理。这样既可实现较高的稀散金属浸出率,又能使一段浸出后液酸度较低,有利于后续的中和处理。

参考文献:

- [1] Ozberk E, Jankola W A, Vecchiarelli M, et al. Commercial Operations of the Sherritt Zinc Pressure Leach Process[J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1/2/3): 49-52.
- [2] 李有刚,李 波. 锌氧压浸出工艺现状及技术进展[J]. 中国有色冶金, 2010(3): 26-29.
Li Yougang, Li Bo. Status and Development Progress of Zinc Pressure Leaching Process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010(3): 26-29.
- [3] Ozberk E, Collins M J, Makwana M, et al. Zinc Pressure Leaching at the Ruhr-Zink Refinery[J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1/2/3): 53-61.
- [4] Boissoneault M, Gagnon S, Henning R, et al. Improvement in Pressure Leaching at Kidd Creek[J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1/2/3): 79-90.
- [5] Jankola W A. Zinc Pressure Leaching at Cominco[J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1/2/3): 63-70.
- [6] Krysa B D. Zinc Pressure Leaching at HBMS[J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1/2/3): 71-77.
- [7] 李若贵. 常压富氧直接浸出炼锌[J]. 中国有色冶金, 2009(3): 1-15.
Li Ruogui. Atmospheric Oxygen-Rich Direct Leaching of Zinc Concentrate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2009(3): 1-15.
- [8] Owusu G, Dreisinger D B, Peters E. Effect of Surfactants on Iron and Zinc Dissolution Rates during Oxidative Leaching of Sphalerite[J]. Hydrometallurgy, 1995, 38(3): 315-324.
- [9] Tromans Desmond. Oxygen Solubility Modeling in Inorganic Solutions: Concentration, Temperature and Pressure Effects [J]. Hydrometallurgy, 1998, 50 (3): 279-296.
- [10] Weisener C G, Smart R S C, Gerson A R. A Comparison of the Kinetics and Mechanism of Acid Leaching of Sphalerite Containing Low and High Concentrations of Iron[J]. International Journal of Mineral Process, 2004, 74 (1/2/3/4): 239-249.

(下转第90页)