



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102191391 B

(45) 授权公告日 2013.08.21

(21) 申请号 201010116251.8

(22) 申请日 2010.03.02

(73) 专利权人 南华茂森综合利用有限责任公司
地址 675200 云南省楚雄州南华县龙川镇四季丫口

(72) 发明人 杨贵生 周建泉 王自朝 罗正鹏

(74) 专利代理机构 昆明正原专利商标代理有限公司 53100

代理人 徐玲菊

(51) Int. Cl.

C22B 41/00 (2006.01)

C25C 1/16 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 85105036 A, 1987.03.11, 全文.

CN 101638725 A, 2010.02.03, 全文.

US 2007095169 A1, 2007.05.03, 全文.

EP 0162954 B1, 1990.04.11, 全文.

GB 938035 A, 1963.09.25, 全文.

审查员 赖国栋

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

从高杂质低品位的复杂氧化锌粉中提取锆的方法

(57) 摘要

本发明提供一种从高杂质低品位的复杂氧化锌粉中提取锆的方法。属湿法冶金工艺技术领域,本发明在PH值0.5-1.5,温度55-75℃的工艺条件下,向含铁8000-15000mg/L, Fe³⁺含量300-1000mg/L,含锆30-135mg/L的硫酸锌水溶液中加入亚硫酸盐,使 Fe³⁺+e → Fe²⁺,然后采用丹宁酸络合沉淀锆,使硫酸锌水溶液中的锆发生相变反应生成 [GeO(C₇₆H₅₂O₄₆)₂²⁺],经预处理、灼烧窑煅烧,产出含锆8~22.36%的锆富集物,用于生产锆系列产品;分离出的硫酸锌溶液除铁后送常规电锌生产系统回收锌、镉、铟等有价值金属。本发明可有效避免 Fe³⁺对多金属回收系统的干扰,降低生产成本,通畅生产工艺流程。对综合回收循环利用低品位,高杂质,复杂氧化锌原料中的有价值金属,具有重要意义。

1. 一种从高杂质低品位的复杂氧化锌粉中提取锆的方法,包括:

A、用硫酸浸出氧化锌粉,之后固液分离出酸浸后的硫酸锌溶液;

其特征在于:

B、在硫酸锌溶液中,按 0.5 ~ 3.5g/L 的量加入亚硫酸盐还原剂,调整溶液 pH 值至 0.5 ~ 1.5,在 55 ~ 75°C 温度下,搅拌还原至硫酸锌溶液中 $\text{Fe}^{3+} < 10\text{mg/L}$;

C、在上述 B 步骤的还原硫酸锌溶液中,按溶液中所含锆质量计,即锆:丹宁酸 = 1 : 15 ~ 35 的质量比,加入丹宁酸,控制溶液 pH 值至 1 ~ 3,在 60 ~ 70°C 温度下,搅拌沉锆至硫酸锌溶液中的锆 $< 1\text{mg/L}$;

D、按常规对上述 C 步骤的矿浆进行固液分离,分离出液相和含锆固相渣,含锆固相渣经常规预处理、灼烧窑煅烧,得含锆量为 8 ~ 22.36% 的锆富集物,用于生产锆系列产品;

E、对 D 步骤分离出的液相进行常规中和净化处理,以除去液相中的 Fe、As、Sb、Na、Cu、Cd、Co、Ni 杂质,之后液相送锌电积提取金属锌。

2. 如权利要求 1 所述的从高杂质低品位的复杂氧化锌粉中提取锆的方法,其特征在于所述亚硫酸盐为亚硫酸钠,或者亚硫酸锌,或者亚硫酸钾,或者亚硫酸钙,或者亚硫酸镁,或者亚硫酸铜,或者亚硫酸铝,或者亚硫酸锡中的一种或几种。

3. 如权利要求 1 所述的从高杂质低品位的复杂氧化锌粉中提取锆的方法,其特征在于所述 E 步骤的中和净化处理具体是:

F、控制溶液 pH 值 ≥ 2.0 ,在 55 ~ 90°C 温度下,向溶液中通入压力为 0.5 - 2.5 kg / cm² 的压缩空气,氧化反应 120 - 300min,使溶液中的 Fe^{2+} 发生下列离子反应: $\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$,生成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;

G、控制溶液反应温度为 75 ~ 90°C,使溶液中的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 发生固态铁化物的相变反应,生成稳定的黄钠铁矾,再控制溶液 pH 值至 4.5 ~ 4.8,使 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 发生水解生成结晶状针铁矿进入渣中,直至溶液中总铁量降至 $< 3000\text{mg/L}$;

H、在上述 G 步骤的总铁量降至 $< 3000\text{mg/L}$ 的溶液中,按 0.1 - 1.0g/L 的量加入 KMnO_4 ,强化 $\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的氧化反应速度,并控制溶液 pH 值至 4.8 ~ 5.2,使反应生成的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 发生水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 后,从硫酸锌水溶液中除去,直至除铁后液残铁 $< 30\text{mg/L}$,之后液相送锌电积提取金属锌。

从高杂质低品位的复杂氧化锌粉中提取锗的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种提取锗的方法,尤其是一种从高杂质低品位的复杂氧化锌粉中提取锗的方法,属于固体分离技术领域。

背景技术

[0002] 锗是一种稀散元素,被广泛用于光导纤维、红外及红外光学、电子工业、催化剂、医药及其他领域。由于锗具有特别的且目前尚不可替代的性能,因此,锗的需求量在逐年递增。但世界上的锗资源是比较缺乏的,目前尚未发现锗的独立矿床,矿石中的锗大多与铅锌共生,锗含量达到 10g/t 的矿石就具有开采价值。中国的锗资源相对比较丰富,储量为世界首位,全国已探明的含锗矿产地有 30 多处,保有储量近 3500t。此外,经过一定的地质工作未计入保有储量的锗资源 6000 多吨。资源总计近 10000t,在世界上占有重要地位和明显优势,是世界上主要的产锗大国。

[0003] 由于锗含量高的矿石很少,且多数锗都与铅锌共生,因此,要通过选矿富集的方法从氧化矿中获得锗,则是目前为至尚未攻克的世界级难题。而通过硫化矿的焙烧脱硫,之后再从焙烧矿的中性浸出渣中分离锗,则是目前从硫化矿中提取稀散金属锗的方法之一。另外是将锗的氧化矿及各种含锗的冶金化工生产的副产品(渣子)经火法挥发,使锗富集在氧化锌烟尘中,再以该烟尘作为主要原料提取锗。其中,所述氧化锌烟尘的主要化学成分如表 1。

[0004] 表 1. 氧化锌粉化学成分%

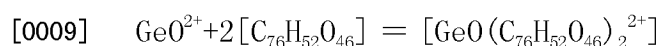
[0005]

Zn	Pb	F	Cl	Ge	As
53-66	8.5-22	0.05-0.206	0.055-0.069	0.008-0.291	0.3-0.71
Sb	Fe	Cu	Cd	S	
0.02-0.2	0.53-1.73	0.02-0.04	0.11-0.167	1.2-3.0	

[0006] [0006] 由表 1 可见,采用常规技术得到的富集有锗的氧化锌烟尘中的铁含量仅为 0.53-1.73%,砷、锑等其他杂质含量均比较低,而主金属锌含量高达 53-66%。

[0007] 当用稀硫酸作溶剂对上述含锗氧化锌烟尘进行浸出时,其中的锌、铁、锗、砷、锑、铜、镉等均被溶解并生成相应的硫酸盐进入液相,要分离该液相中的锗,一般均选用经典的丹宁酸络合沉淀锗的工艺技术。该工艺技术的流程短,工艺简单,可操作性强,工业生产运行稳定,生产成本低,对后续工业生产干扰较小,但却要求液相中的 Fe^{3+} 含量 $< 10mg/L$,否则 Fe^{3+} 将优先与丹宁酸发生络合反应,生成紫黑色的丹宁酸铁胶体悬浮物,这将严重干扰后续生产的正常运行,并使生产成本大幅度攀升,产品质量下降。

[0008] 丹宁酸又称为五倍子酸,是一种复杂的高分子有机物,分子式为 $C_{76}H_{52}O_{46}$ 。当向含锗的硫酸锌水溶液中加入丹宁酸后,水溶液中的锗酸盐会与丹宁酸中的鞣酸发生螯合作用,从而把锗钳制在鞣酸中,生成不溶性丹宁酸锗沉淀物,其化学反应式为:



[0010] 因此,通常情况下,采用丹宁酸络合法沉淀锗,其沉淀后液中的锗含量可

从 20-150mg/L 降至 1mg/L 以下, 产出的丹宁渣中锗含量为 1.5-2.5% 的质量比, 含铁 0.1-0.5%, 经干燥脱水、灼烧除去丹宁渣中的有机物及其他杂质后, 得到含锗 8-15%, 含锌 35-40%, 含铅 2.5-3.0%, 含硅 5-6%, 含硫 2.2-2.5% 的锗富集物, 该物是提取锗金属并生产锗系列产品的主要原料。常规工业生产选用的氧化锌烟尘中铁、砷、锑等杂质含量低, 主金属品位高, 在酸性浸出后液中全铁含量仅为 500-3000mg/L, 可有效控制 Fe^{3+} 含量 $< 10mg/L$, 保证丹宁沉锗率 $\geq 98\%$, 沉淀后液残锗 $\leq 1mg/L$ 。经净化深度除去溶液中的微量杂质, 可使锌电解新液含锗 $< 0.1mg/L$, 确保电锌工业生产工艺流程通畅。

[0011] 云南是有色金属王国, 不但有锗资源储量优势, 而且有成熟的从铅锌矿中提取锗的技术。那些主金属品位高, 化学成份稳定, 杂质含量低的生产原料, 是各大中型冶金工业生产企业的的首选, 优质的生产原料有利于企业的工业生产实现大型化、机械化和自动化, 有利于综合循环利用, 有利于提高企业的经济效益。尽管各大中型企业拥有优质稳定的原料供给, 先进的生产工艺技术, 领先的工艺技术装备及雄厚的技术研发能力, 但对于工业生产最终排出的主金属含量在 5-10%, 稀散金属含量在 50-200g/t, 其他杂质均富集在渣中的残渣而言, 由于其回收成本高, 易造成其他杂质在系统中累积而影响工业生产的正常运行, 因此需从系统中予以弃之。但是这些弃渣长期堆存, 不仅侵占了宝贵的土地资源, 而且其中的重金属离子以及其他一些水溶性盐类会浸入地表而严重污染生态环境, 同时造成有价资源的流失。

发明内容

[0012] 为提高有价金属的回收率, 保护生态环境, 本发明以冶金、化工企业所产的不予回收处理的弃渣, 经火法挥发处理而得的品位低、杂质含量高、化学成份复杂的氧化锌烟尘为原料, 提供一种回收该原料中的有价锗、锌、铅、镉、铟等多种金属的方法。

[0013] 本发明通过下列技术方案实现: 一种从高杂质低品位的复杂氧化锌粉中提取锗的方法, 包括:

[0014] A、用硫酸浸出氧化锌粉, 之后固液分离出酸浸后的硫酸锌溶液; 其特征在于:

[0015] B、在硫酸锌溶液中, 按 0.5 ~ 3.5g/L 的量加入亚硫酸盐还原剂, 调整溶液 pH 值至 0.5 ~ 1.5, 在 55 ~ 75°C 温度下, 搅拌还原至硫酸锌溶液中 $Fe^{3+} < 10mg/L$;

[0016] C、在上述 B 步骤的还原硫酸锌溶液中, 按溶液中所含锗质量计, 即锗: 丹宁酸 = 1 : 15 ~ 35 的质量比, 加入丹宁酸, 控制溶液 pH 值至 1 ~ 3, 在 60 ~ 70°C 温度下, 搅拌沉锗至硫酸锌溶液中的锗 $< 1mg/L$;

[0017] D、按常规对上述 C 步骤的矿浆进行固液分离, 分离出液相和含锗固相渣, 含锗固相渣经常规预处理、灼烧窑煅烧, 得含锗量为 8 ~ 22.36% 的锗富集物, 用于生产锗系列产品;

[0018] E、对 D 步骤分离出的液相进行常规中和净化处理, 以除去液相中的 Fe、As、Sb、Na、Cu、Cd、Co、Ni 杂质, 之后液相送锌电积提取金属锌。

[0019] 所述亚硫酸盐为亚硫酸钠, 或者亚硫酸锌, 或者亚硫酸钾, 或者亚硫酸钙, 或者亚硫酸镁, 或者亚硫酸铜, 或者亚硫酸铝, 或者亚硫酸锡中的一种或几种, 优选亚硫酸钠。

[0020] 所述丹宁酸为市购工业级产品。使用时可将其溶于水中成水溶液, 以方便混合沉锗。

[0021] 所述高杂质低品位的复杂氧化锌粉,是含锌物料在一定的温度和还原气氛中,有价金属还原后生成金属气相挥发进入氧化室,经二次空气氧化后的产物——氧化锌烟尘。

[0022] 所述 E 步骤的中和净化处理,视沉锗后液(即经 D 步骤分离出的液相)中的 Fe、As、Sb、Na、Cu、Cd、Co、Ni 金属盐种类及其含量的不同,采用下列步骤进行处理:

[0023] F、控制溶液 PH 值 ≥ 2.0 ,在 $55 \sim 90^\circ\text{C}$ 温度下,向溶液中通入压力为 $0.5\text{--}2.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压缩空气,氧化反应 $120\text{--}300\text{min}$,使溶液中的 Fe^{2+} 发生下列离子反应: $\text{Fe}^{2+}-\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$,生成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;

[0024] G、控制溶液反应温度为 $75 \sim 90^\circ\text{C}$,使溶液中的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 发生固态铁化物的相变反应,生成稳定的 $\text{Na}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ (黄钠铁矾),再控制溶液 PH 值至 $4.5 \sim 4.8$,使 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 发生水解生成结晶状 FeOOH (针铁矿)进入渣中,直至溶液中总铁量降至 $< 3000\text{mg}/\text{L}$;

[0025] H、在上述 G 步骤的溶液中,按 $0.1\text{--}1.0\text{g}/\text{L}$ 的量加入 KMnO_4 ,强化 $\text{Fe}^{2+}-\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的氧化反应速度,并控制溶液 PH 值至 $4.8 \sim 5.2$,使反应生成的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 发生水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 后,从硫酸锌水溶液中除去,直至除铁后液残铁 $< 30\text{mg}/\text{L}$,之后液相送锌电积提取金属锌。

[0026] 本发明的难点在于:由于本发明所用氧化锌烟尘中铁的含量比常规工业生产所用原料的铁含量高 $3.71\text{--}10.4$ 倍,在酸性浸出过程中,铁的浸出率 $> 85\%$,浸出后液中鉄的含量高达 $8000\text{--}15000\text{mg}/\text{L}$,其中 Fe^{3+} 含量 $300\text{--}600\text{mg}/\text{L}$,最高时达 $1000\text{mg}/\text{L}$ (常规生产浸出液中鉄含量一般只为 $500\text{--}3000\text{mg}/\text{L}$; $\text{Fe}^{3+} \leq 10\text{mg}/\text{L}$),锗含量达到 $20\text{--}135\text{mg}/\text{L}$,具有极高的回收价值。但在采用丹宁酸络合法沉淀酸浸液中的锗时,由于受 Fe^{3+} 的干扰,即水溶液中 Fe^{3+} 的最显著的特点是强烈的水解倾向,以及形成络合物的能力, Fe^{3+} 盐水溶液很不稳定,化学行为非常复杂,与有机丹宁酸根有极强的亲合力,所以丹宁酸沉锗前液中含有 Fe^{3+} 时,丹宁酸会优先与 Fe^{3+} 的硫酸盐络合,生产黑紫色的丹宁酸铁胶体悬浮物,从液相中被分离,不能及时与锗形成络合物而沉淀,不仅导致丹宁酸使用量急剧上升,高达 $30\text{--}50$ 倍,而且生成的黑紫色丹宁酸铁胶体悬浮物,还严重恶化了丹宁酸络合沉锗后液的过滤性能,给工业生产流程造成严重阻塞,使产品质量下降,锗富集物含锗仅为 $3 \sim 4\%$,更为严重的是由于 Fe^{3+} 的干扰,使锗的沉淀率下降,难于达到丹宁酸沉锗的目的,同时后液含锗升高至 $5\text{--}15\text{mg}/\text{L}$,造成中和净化深度除锗困难,使新液中含锗量 $> 0.1\text{mg}/\text{L}$,导致锌电积作业时发生“烧板”“返溶”,甚至使电解工业生产无法进行而被迫停产。

[0027] 工业生产原料的基本特性,决定着生产工艺技术路线的方向,生产工艺技术必须适应生产原料的基本化学特性,研究创立能够从主金属品位低、杂质含量高、化学成份复杂的原料中提取锗的新方法,是本发明的宗旨。而要实现本发明的这一宗旨,必须消除 Fe^{3+} 对丹宁酸络合沉锗的影响。为此,本发明的发明者们通过反复研究,并根据氧化还原的标准电极电位进行试验研究得出:标准电极电位较 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.771(\text{v})$ 负的金属单质,均可有效将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,从而使丹宁酸与锗络合形成络合物沉淀,最终得到所要的锗产品。但是选用金属单质用作还原剂存在严重安全隐患。因此研究并获得适宜的标准电极电位均较 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.771\text{v}$ 负,可经济有效将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,并达到足够深度,且安全可靠的还原剂,以满足丹宁酸络合沉锗的工艺要求,是本发明的关键之所在。

[0028] 亚硫酸盐是良好的还原剂,能将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,其还原反应是通过亚硫酸根来实现的。其中:

[0029] 亚硫酸锌是很好的还原剂,其还原 Fe^{3+} 的化学反应为:

[0030] $\text{ZnSO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 亚硫酸锌还原 Fe^{3+} 操作简单,还原率高,无有害副反应,反应生成的硫酸锌与主流程溶为一体,是还原工艺技术的最佳选择,只是亚硫酸锌的价格高,且货源紧缺,在经济上不合理。

[0031] 亚硫酸钠亦是很好的还原剂,其还原 Fe^{3+} 的化学反应为:

[0032] $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 用亚硫酸钠还原酸性浸液中的 Fe^{3+} ,能使 Fe^{3+} 的还原达到足够的深度,无有毒副反应发生,且来源广泛,货源充沛,价格便宜。选用亚硫酸钠还原硫酸锌水溶液中的 Fe^{3+} 在技术上是可行的,经济上是非常合理的。

[0033] 本发明与现有技术相比具有下列优点和效果:采用上述方案,可有效避免 Fe^{3+} 对多金属回收系统的干扰,完全满足了丹宁酸络合沉淀锆的工艺要求,且可操作性强,对工艺装备无特殊要求,操作安全可靠,不产出还原渣,不产生二次污染,生产成本低,生产工艺流程畅通。针对复杂氧化锌原料的基本特性,本发明后序采用的集成组合除铁工艺技术,既能深度除去硫酸锌水溶液中高浓度铁离子,又能有效地除去系统中钠盐,使硫酸锌水溶液中的 Na^+ 含量始终稳定在 $3 \sim 5\text{g/L}$,从而有效避免了系统因钠盐循环累积所带来的危害,使工业生产运行稳定,技术条件成熟可靠,产品产量稳中有升,产品一级品率 $> 95\%$ 。对综合回收循环利用低品位,高杂质,复杂氧化锌原料中的有价金属,具有重要意义。

[0034] 本发明不改变现有工艺技术装备,不增加建设性生产投资,采用亚硫酸钠还原时,丹宁酸络合沉锆前液中的 Fe^{3+} 从 $300\text{--}600\text{mg/L}$ 有效降至 $< 10\text{mg/L}$, Fe^{3+} 还原率 $> 98\%$,使丹宁酸络合沉锆的工艺得以顺利实施,可有效分离富集回收硫酸锌水溶液中锆,同时又保证回收主金属的工业生产顺利进行。能使锆富集物含锆从 $3 \sim 4\%$ 提高至 22.36% ,产品质量好(根据中国有色金属行业(2006)080 文件规定锆富集物含锆 $\geq 12\%$ 为特级),生产成本低。

具体实施方式

[0035] 下面结合实施例对本发明做进一步描述。

[0036] 实施例 1

[0037] 所用原料化学成份如表 2:

[0038] 表 2 氧化锌烟尘化学成分(%)

[0039]

Zn	Pb	F	Cl	Ge	As
25	12	0.22	0.4	0.015	7
Sb	Fe	Cu	Cd	S	
0.3	7	0.03	3.04	4.2	

[0040] 步骤:

[0041] A 采用常规三段酸浸上述氧化锌烟尘,之后固液分离出酸浸后的硫酸锌浸出液,该浸出液中含锆 78mg/L ,含铁 8000mg/L ,其中 Fe^{3+} 含量 385mg/L ;

[0042] B、在上述硫酸锌溶液中,按 0.5g/L 的量加入亚硫酸锌还原剂,调整溶液 pH 值至 1.5,在 55°C 温度下,搅拌还原至硫酸锌溶液中 $\text{Fe}^{3+} < 10\text{mg/L}$;

[0043] C、在上述 B 步骤的还原硫酸锌溶液中,按溶液中所含锆质量计,即锆:丹宁酸 = 1 : 35 的质量比,加入丹宁酸,控制溶液 pH 值至 1,在 60°C 温度下,搅拌沉锆至硫酸锌溶液

中的锗 < 1mg/L ;

[0044] D、按常规对上述 C 步骤的矿浆进行固液分离,分离出液相和含锗固相渣,含锗固相渣经常规预处理、灼烧窑煅烧后,得含锗量为 8% 的锗富物,用于生产锗系列产品 ;

[0045] E、对 D 步骤分离出的液相进行中和净化处理,深度除去液相中的 Fe、As、Sb、Na、Cu、Cd、Co、Ni 杂质,之后液相送锌电积提取金属锌。具体是 :

[0046] F、控制溶液 PH 值 ≥ 2.0 ,在 55°C 温度下,向溶液中通入压力为 0.5kg/cm² 的压缩空气,氧化反应 300min,使溶液中的 Fe²⁺ 发生下列离子反应 :Fe²⁺-e \rightarrow Fe³⁺,生成 Fe₂(SO₄)₃ ;

[0047] G、控制反应温度为 75°C,使溶液中的 Fe₂(SO₄)₃ 发生固态铁化物的相变反应,生成稳定的 Na₂Fe₆(SO₄)₄(OH)₁₂ (黄钠铁矾),再控制溶液 PH 值至 4.5,使 Fe₂(SO₄)₃ 发生水解生成结晶状 FeOOH (针铁矿) 进入渣中,直至溶液中总铁量降至 < 3000mg/L ;

[0048] H、向上述 G 步骤的溶液中,按 0.56g/L 的量加入 KMnO₄,强化 Fe²⁺-e \rightarrow Fe³⁺ 的氧化反应速度,并控制溶液 PH 值至 4.5,使反应生成的 Fe₂(SO₄)₃ 发生水解生成 Fe(OH)₃ 后从硫酸锌水溶液中除去,直至除铁后液残铁 < 30mg/L,以满足电锌工业生产工艺技术要求。

[0049] 实施例 2

[0050] 所用原料化学成份如表 3 :

[0051] 表 3 氧化锌烟尘化学成分 (%)

[0052]

Zn	Pb	F	Cl	Ge	As
45	20	0.35	1.0	0.065	8
Sb	Fe	Cu	Cd	S	
0.74	18	0.06	6.8	6.5	

[0053] 步骤 :

[0054] A 采用常规三段酸浸上述氧化锌烟尘,之后固液分离出酸浸后的硫酸锌浸出液,该浸出液中含锗 135mg/L,含铁 15000mg/L,其中 Fe³⁺ 含量 614mg/L ;

[0055] B、在上述硫酸锌溶液中,按 3.5g/L 的量加入亚硫酸钠还原剂,调整溶液 pH 值至 0.5,在 75°C 温度下,搅拌还原至硫酸锌溶液中 Fe³⁺ < 10mg/L ;

[0056] C、在上述 B 步骤的还原硫酸锌溶液中,按溶液中所含锗质量计,即锗 : 丹宁酸 = 1 : 15 的质量比,加入丹宁酸,控制溶液 pH 值至 3,在 70°C 温度下,搅拌沉锗至硫酸锌溶液中的锗 < 1mg/L ;

[0057] D、按常规对上述 C 步骤的矿浆进行固液分离,分离出液相和含锗固相渣,含锗固相渣经预处理、灼烧窑煅烧,得含锗量为 22.36% 的锗富物,用于生产锗系列产品 ;

[0058] E、对 D 步骤分离出的液相进行中和净化处理,深度除去液相中的 Fe、As、Sb、Na、Cu、Cd、Co、Ni 杂质,之后液相送锌电积提取金属锌,具体是 :

[0059] F、控制溶液 PH 值 ≥ 2.0 ,在 90°C 温度下,向溶液中通入压力为 2.5kg/cm² 的压缩空气,氧化反应 120min,使溶液中的 Fe²⁺ 发生下列离子反应 :Fe²⁺-e \rightarrow Fe³⁺,生成 Fe₂(SO₄)₃ ;

[0060] G、控制溶液反应温度为 90°C,使溶液中的 Fe₂(SO₄)₃ 发生固态铁化物的相变反应,生成稳定的 Na₂Fe₆(SO₄)₄(OH)₁₂ (黄钠铁矾),再控制溶液 PH 值至 4.8,使 Fe₂(SO₄)₃ 发生水解生成结晶状 FeOOH (针铁矿) 进入渣中,直至溶液中总铁量降至 < 3000mg/L ;

[0061] H、向上述 G 步骤的溶液中,按 1.0g/L 的量加入 KMnO₄,强化 Fe²⁺-e \rightarrow Fe³⁺ 的氧化反应速度,并控制溶液 PH 值至 5.2,使反应生成的 Fe₂(SO₄)₃ 发生水解生成 Fe(OH)₃ 后从硫酸

锌水溶液中除去,直至除铁后液残铁 $< 30\text{mg/L}$,以满足电锌工业生产工艺技术要求。