



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108467942 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201810150330.7

G22B 41/00(2006.01)

(22)申请日 2018.02.13

G22B 13/00(2006.01)

(71)申请人 武汉科技大学

地址 430081 湖北省武汉市青山区和平大道947号

(72)发明人 李杨 饶帅 倪红卫 何环宇

李志强 张华 陈荣生

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 杨立

(51)Int.Cl.

G22B 7/00(2006.01)

G22B 19/30(2006.01)

G22B 19/20(2006.01)

G22B 58/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法

(57)摘要

本发明涉及一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,其包括如下步骤:S1.将锌置换渣磨细处理,采用去离子水对其进行浸出处理,浸出完成后,固液分离得含锌浸出液和水浸渣;S2.采用稀硫酸对水浸渣进行浸出处理,浸出完成后,固液分离得含镓浸出液和硫酸浸出渣;S3.采用双氧水对硫酸浸出渣进行浸出处理,浸出时以氨水调节pH,浸出完成后,固液分离得含锗浸出液和双氧水浸出渣;S4.采用氢氧化钠溶液对双氧水浸出渣进行浸出处理,浸出完成后,固液分离得含铅浸出液和氢氧化钠浸出渣。有益效果为,实现了锌、镓、锗和铅的高效选择性分离;未引入F,设备腐蚀较小;工序简单,易于操作,镓锗回收率较高,有利于降低生产成本。

1. 一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1. 浸出锌:将锌置换渣磨细处理,然后在搅拌条件下,采用去离子水对其进行浸出处理,浸出完成后,固液分离得含锌浸出液和水浸渣;

S2. 浸出镓:在搅拌条件下,采用稀硫酸对S1得到的水浸渣进行浸出处理,浸出完成后,固液分离得含镓浸出液和硫酸浸出渣;

S3. 浸出锗:在搅拌条件下,采用双氧水对S2得到硫酸浸出渣进行浸出处理,浸出时以氨水调节控制浸出溶液的pH为5.0~8.0,浸出完成后,固液分离得含锗浸出液和双氧水浸出渣;

S4. 浸出铅:在搅拌条件下,采用氢氧化钠溶液对S3得到的双氧水浸出渣进行浸出处理,浸出完成后,固液分离得含铅浸出液和氢氧化钠浸出渣。

2. 根据权利要求1所述的一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,其特征在于,S1中的磨细处理是指将锌置换渣磨细至粒度为50~100 μm 。

3. 根据权利要求1所述的一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,其特征在于,S1中去离子水与锌置换渣的液固比为4~10:1mL/g,浸出时间为0.25~4h,浸出温度为25~40 $^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,S2中稀硫酸的浓度为0.1~1mol/L。

5. 根据权利要求4所述的一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,其特征在于,S2中稀硫酸与水浸渣的液固比为4~10:1mL/g,浸出时间为0.25~4h,浸出温度为25~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,其特征在于,S3中双氧水的浓度为0.2~2mol/L,氨水的浓度为0.1~1mol/L。

7. 根据权利要求6所述的一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,其特征在于,S3中双氧水与硫酸浸出渣的液固比为5~10:1mL/g,浸出时间为0.25~4h,浸出温度为25~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,其特征在于,S4中氢氧化钠的浓度为2~5mol/L,氢氧化钠溶液与双氧水浸出渣的液固比为5~10:1mL/g,浸出时间为0.25~4h,浸出温度为25~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求1至8任一项所述的一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,其特征在于,S1至S4中的搅拌条件是指控制搅拌速度为100~600rpm。

10. 根据权利要求1至8任一项所述的一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,其特征在于,所述锌置换渣为氧压酸浸工艺锌浸出液净化过程所产生的锌置换渣,其中Zn和Pb含量分别为1.0%~20.0%和0.5%~5.0%;Ga和Ge含量分别为0.1%~0.5%和0.1%~0.8%。

一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法

技术领域

[0001] 本发明属于有色金属湿法冶金领域,具体涉及一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法。

背景技术

[0002] 我国西南地区产出的硫化锌精矿中伴生有较高含量的镓和锗,采用高酸氧压浸出工艺对其处理时,镓和锗均进入浸出溶液,后续浸出溶液采用锌粉置换法进行净化,镓和锗均进入锌置换渣中。锌置换渣中除含有附加值较高的镓和锗以外,还含有较高含量的锌和铅等有价金属。总体而言,锌置换渣具有较高的综合利用价值。

[0003] 目前,锌精矿中伴生元素镓和锗主要采用湿法的方式回收,广泛使用的浸出剂包括硫酸和氢氧化钠。刘付朋等(中国有色金属学报.2016(04):908-18)采用硫酸作为浸出试剂,以硝酸钠或者硝酸钙作为浸出助剂,获得了较高的锌、镓和锗浸出率。CN201611256803.9、CN201710025733.4均提出采用 H_2SO_4 -HF作为浸出试剂浸出Ga和Ge,提高了Ga和Ge的回收率。上述浸出过程尽管可以获得较高浸出效率,但由于浸出过程在强酸条件下进行,锌、镓和锗均进入浸出溶液,后续浸出液的处理需经过较为复杂的分离工序。CN201310468825.1提出采用碱性加压的方式处理含Ga和Ge的冶炼渣,最佳工艺条件下,Ga和Ge的浸出率超过98%。但上述过程中所需氢氧化钠浓度较高,后续回收工艺过程需要加入大量硫酸调节浸出溶液pH至酸性,以回收镓和锗。同时浸出过程由于碱浓度较高,浸出液中铅含量较高,后续浸出液需要增加脱铅工序。

发明内容

[0004] 本发明提供一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,旨在克服如背景技术部分介绍的从锌置换渣中浸出镓和锗等金属元素时,现有技术手段中存在的诸多不足。

[0005] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种从锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锗的方法,其包括如下步骤:

[0006] S1.浸出锌:将锌置换渣磨细处理,然后在搅拌条件下,采用去离子水对其进行浸出处理,浸出完成后,固液分离得含锌浸出液和水浸渣;

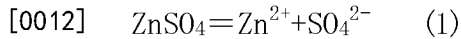
[0007] S2.浸出镓:在搅拌条件下,采用稀硫酸对S1得到的水浸渣进行浸出处理,浸出完成后,固液分离得含镓浸出液和硫酸浸出渣;

[0008] S3.浸出锗:在搅拌条件下,采用双氧水对S2得到硫酸浸出渣进行浸出处理,浸出时以氨水调节控制浸出溶液的pH为5.0~8.0,浸出完成后,固液分离得含锗浸出液和双氧水浸出渣;

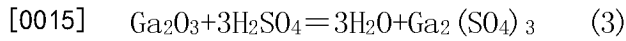
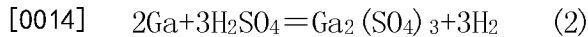
[0009] S4.浸出铅:在搅拌条件下,采用氢氧化钠溶液对S3得到的双氧水浸出渣进行浸出处理,浸出完成后,固液分离得含铅浸出液和氢氧化钠浸出渣。

[0010] 本发明提供的上述方法的各步骤发生的化学反应如下。

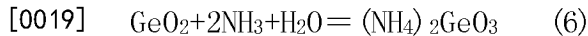
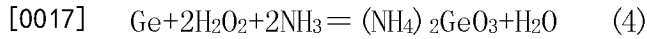
[0011] 水浸出锌发生的主要化学反应方程如下：



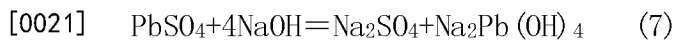
[0013] 硫酸浸出镓发生的主要化学反应方程如下：



[0016] 双氧水浸出锗发生的主要化学方程如下：



[0020] 氢氧化钠浸出铅发生的主要化学反应方程如下：



[0022] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以有如下进一步的具体选择。

[0023] 具体的,S1中的磨细处理是指将锌置换渣磨细至粒度为50~100 μm 。

[0024] 具体的,S1中去离子水与锌置换渣的液固比为4~10:1mL/g,浸出时间为0.25~4h,浸出温度为25~40 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0025] 具体的,S2中稀硫酸的浓度为0.1~1mol/L。

[0026] 具体的,S2中稀硫酸与水浸渣的液固比为4~10:1mL/g,浸出时间为0.25~4h,浸出温度为25~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0027] 具体的,S3中双氧水的浓度为0.2~2mol/L,氨水的浓度为0.1~1mol/L。

[0028] 具体的,S3中双氧水与硫酸浸出渣的液固比为5~10:1mL/g,浸出时间为0.25~4h,浸出温度为25~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0029] 具体的,S4中氢氧化钠的浓度为2~5mol/L,氢氧化钠溶液与双氧水浸出渣的液固比为5~10:1mL/g,浸出时间为0.25~4h,浸出温度为25~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0030] 具体的,S1至S4中的搅拌条件是指控制搅拌速度为100~600rpm。搅拌时使用通用搅拌釜。

[0031] 具体的,所述锌置换渣为氧压酸浸工艺锌浸出液净化过程所产生的锌置换渣,其中Zn和Pb含量分别为1.0%~20.0%和0.5%~5.0%;Ga和Ge含量分别为0.1%~0.5%和0.1%~0.8%。

[0032] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0033] (1) 采用分步浸出,每一步主要浸出一种金属离子,得到富含该金属离子的浸出液,实现了锌置换渣中锌、镓、锗和铅的高效选择性分离;

[0034] (2) 浸出过程中并未引入F⁻,设备腐蚀较小,后续浸出液的净化无复杂脱F⁻工序;

[0035] (3) 浸出工序简单,易于操作,镓锗回收率较高,有利于降低生产成本。

具体实施方式

[0036] 以下结合具体实施例对本发明提供的技术方案作进一步的详细描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0037] 以下各实施中用到方法若无特别说明则为本领域技术人员所熟知的常规方法,所用到的药品若无特别说明则为市售产品。

[0038] 实施例1

[0039] 锌置换渣由某厂酸性加压含锌浸出液锌粉置换而得, 锌置换渣中锌, 铅, 镓和锆含量分别为6.33%, 4.37%, 0.13%和0.41%。

[0040] 从上述锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锆, 具体步骤如下:

[0041] S1. 浸出锌: 将锌置换渣磨细至全部过100 μ m筛, 取上述锌置换渣500g加入3000mL去离子水中, 在温度25 $^{\circ}$ C、搅拌速度350rpm的条件下浸出3h后过滤、洗涤、烘干, 得水浸渣248.5g, 分析水浸渣中锌, 铅, 镓和锆含量分别为1.08%, 8.79%, 0.25%和0.80%, 计算锌, 铅, 镓和锆浸出率分别为91.52%, 0.031%, 4.42%和3.02%。

[0042] S2. 浸出镓: 将上述248.5g水浸渣加入1500mL 0.2mol/LH₂SO₄硫酸溶液中, 在温度80 $^{\circ}$ C、搅拌速度400rpm的条件下浸出4h后过滤、洗涤、烘干, 得硫酸浸出渣205.6g, 分析硫酸浸出渣中锌, 铅, 镓和锆含量分别为1.20%, 10.59%, 0.02%和0.95%, 计算锌, 铅, 镓和锆浸出率分别为8.07%, 0.32%, 93.38%和1.75%。

[0043] S3. 浸出锆: 配制1500mL 0.25mol/L L H₂O₂作为浸出试剂, 使用0.25mol/L氨水调节溶液pH至7.0后加入上述205.6g硫酸浸出渣, 在温度80 $^{\circ}$ C、搅拌速度300rpm的条件下浸出3h后过滤、洗涤、烘干, 得双氧水浸出渣185.5g, 分析双氧水浸出渣中锌, 铅, 镓和锆含量分别为1.32%, 11.70%, 0.022%和0.10%, 计算锌, 铅, 镓和锆浸出率分别为0.68%, 0.29%, 0.69%和90.50%。

[0044] S4. 浸出铅: 将上述185.5g双氧水浸出渣加入1200mL 4mol/LNaOH溶液中, 在温度80 $^{\circ}$ C、搅拌速度300rpm的条件下浸出3h后过滤、洗涤、烘干, 即得氢氧化钠浸出渣110.8g, 分析氢氧化钠浸出渣中锌, 铅, 镓和锆含量分别为2.20%, 1.05%, 0.036%和0.16%, 计算锌, 铅, 镓和锆浸出率分别为0.45%, 94.64%, 2.25%和4.43%。

[0045] 实施例2

[0046] 锌置换渣由某厂酸性加压含锌浸出液锌粉置换而得, 锌置换渣中锌, 铅, 镓和锆含量分别为: 7.50%, 4.75%, 0.18%和0.65%。

[0047] 从上述锌置换渣中选择性浸出锌、铅、镓和锆, 具体步骤如下:

[0048] S1. 浸出锌: 将锌置换渣磨细至全部过75 μ m筛, 取上述锌置换渣400g加入3000mL去离子水中, 在温度40 $^{\circ}$ C、搅拌速度300rpm的条件下浸出2h后过滤、洗涤、烘干, 得水浸渣206.5g, 分析水浸渣中锌, 铅, 镓和锆含量分别为1.20%, 9.19%, 0.33%和1.23%, 计算锌, 铅, 镓和锆浸出率分别为91.74%, 0.12%, 5.35%和2.31%。

[0049] S2. 浸出镓: 将上述206.5g水浸渣加入2000mL 0.15mol/L硫酸溶液中, 在温度70 $^{\circ}$ C、搅拌速度350rpm的条件下浸出4h后过滤、洗涤、烘干, 得硫酸浸出渣164.5g, 分析硫酸浸出渣中锌, 铅, 镓和锆含量分别为1.45%, 11.50%, 0.015%和1.50%, 计算锌, 铅, 镓和锆浸出率分别为3.74%, 0.32%, 96.38%和2.85%。

[0050] S3. 浸出锆: 配制1500mL 0.15mol/L H₂O₂作为浸出试剂, 使用0.5mol/L氨水调节浸出溶液pH至8.0后加入上述164.5g硫酸浸出渣, 在温度80 $^{\circ}$ C、搅拌速度400rpm的条件下浸出4h后过滤、洗涤、烘干, 得双氧水浸出渣148.6g, 分析双氧水浸出渣中锌, 铅, 镓和锆含量分别为1.60%, 12.70%, 0.017%和0.13%, 计算锌, 铅, 镓和锆浸出率分别为0.32%, 0.24%, 0.63%和92.17%。

[0051] S4. 浸出铅: 将上述148.6g双氧水浸出渣加入1000mL 4mol/LNaOH溶液中, 在温度

80℃、搅拌速度400rpm的条件下浸出2h后过滤、洗涤、烘干,即得氢氧化钠浸出渣88.3g,分析氢氧化钠浸出渣中锌,铅,镓和锆含量分别为2.68%,1.35%,0.027%和0.21%,计算锌,铅,镓和锆浸出率分别为0.47%,93.68%,2.77%和4.01%。

[0052] 需要说明的是,实施例1和2的每一步过滤后得到的滤液为富含某种对应的金属离子的溶液,对应的滤液经现有技术中的净化处理可回收得到相应的金属离子。比如S1中过滤后得到富含锌的浸出液,铅,镓和锆等在该浸出液中含量很小,然后通过去锌浸出液净化工艺进行净化处理,净化工艺可以为现有技术中常用的锌粉置换法、化学沉淀法等。S4中浸出铅后的氢氧化钠浸出渣因高附加值的金属元素含量较低,可直接作为废物处理。

[0053] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。