



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114032397 A

(43) 申请公布日 2022.02.11

(21) 申请号 202111366151.5

(22) 申请日 2021.11.18

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72) 发明人 杨坤 梁明 张利波 狄浩凯
洪岩 潘锡剑

(74) 专利代理机构 天津煜博知识产权代理事务
所(普通合伙) 12246

代理人 朱维

(51) Int. Cl.

G22B 7/02 (2006.01)

G22B 41/00 (2006.01)

G22B 3/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种超声强化铅锌冶炼含锆烟尘还原浸出的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种超声强化铅锌冶炼含锆烟尘还原浸出的方法,属于湿法冶金技术领域。本发明将铅锌冶炼烟尘加入到酸浸液中浸出得到浸出体系A,使锆硫化物、碱金属锆酸盐和一氧化锆中的锆进入浸出体系A;将还原剂加入到浸出体系A中进行还原浸出得到浸出体系B,六方型锆和无定型二氧化锆被还原为一氧化锆浸出进入浸出体系B;浸出体系B经超声强化还原浸出得到浸出体系C,四方型二氧化锆被还原为一氧化锆浸出进入浸出体系C,浸出体系C固液分离得到浸出液和浸出渣,浸出液提锆。本发明锆的浸出率增加20%,能达到90%以上,可实现锆的深度高效浸出。

1. 一种超声强化铅锌冶炼含锆烟尘还原浸出的方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 将铅锌冶炼烟尘加入到酸浸液中浸出得到浸出体系A;

(2) 将还原剂加入到浸出体系A中进行还原浸出得到浸出体系B;

(3) 浸出体系B经超声强化还原浸出得到浸出体系C,浸出体系C固液分离得到浸出液和浸出渣,浸出液提锆。

2. 根据权利要求1所述超声强化铅锌冶炼含锆烟尘还原浸出的方法,其特征在于:步骤

(1) 铅锌冶炼烟尘锆含量为100~2000g/t,以铅锌冶炼烟尘中锆的总摩尔量为100%计,六方型二氧化锆占5~80%,无定型二氧化锆占5~80%,四方型二氧化锆占0.5~30%,锆硫化物、碱金属锆酸盐和一氧化锆的总锆量占0.1~30%。

3. 根据权利要求1所述超声强化铅锌冶炼含锆烟尘还原浸出的方法,其特征在于:步骤

(1) 酸浸液为硫酸溶液,硫酸溶液的浓度为50~300g/L,硫酸溶液与含锆烟尘液固比mL:g为1:1~10:1,浸出温度为50~95℃,浸出时间为5~30min。

4. 根据权利要求1所述超声强化铅锌冶炼含锆烟尘还原浸出的方法,其特征在于:步骤

(2) 还原剂为铅粉、铁粉或铝粉,还原剂的加入量为烟尘质量的0.1~20%。

5. 根据权利要求4所述超声强化铅锌冶炼含锆烟尘还原浸出的方法,其特征在于:步骤

(2) 还原浸出时间为2~15min。

6. 根据权利要求1所述超声强化铅锌冶炼含锆烟尘还原浸出的方法,其特征在于:步骤

(3) 超声波强度大于 $0.05\text{W}/\text{cm}^2$,超声强化还原浸出的时间为2~15min。

一种超声强化铅锌冶炼含锗烟尘还原浸出的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种超声强化铅锌冶炼含锗烟尘还原浸出的方法,属于湿法冶金技术领域。

背景技术

[0002] 锗是一种稀散金属,没有可满足工业开采的原矿。锗拥有独特而优良的物理和化学性能,被广泛应用于国防工业、航空航天和现代信息等高科技领域。随着这些领域的不断发展提高,对锗材料的需求日益增长,发展我国锗产业具有显著的社会效益和经济效益。

[0003] 含锗烟尘是重要提锗原料,目前处理含锗氧化锌烟尘的主流工艺是两段逆流浸出,但烟尘中锗的赋存形式复杂,铅、锌精矿的火法冶炼尘中锗主要以硫化亚锗(GeS)、 GeS_2 、一氧化锗(GeO)、 GeO_2 及Pb、Zn、Ca等金属的正锗酸盐(MeGeO_4)和偏锗酸盐(MeGeO_3)存在。 GeO_2 有可溶性、不溶性及玻璃性之分。玻璃性 GeO_2 的晶形是无定形,在 30°C 的100g水中能溶解0.52g,可溶性 GeO_2 的晶形为六方晶系,在酸性溶液中随着酸的浓度增加,溶解量反而减少, GeO 为与酸和碱均有反应。为了提高锗的浸出率,需要同时浸出几种含锗物相。

[0004] 现有技术中通过调节和控制浆液pH值,选择性先后浸出锌、硅酸盐和锗,使硅酸盐先于锗浸出,随后三段浸出,解决了硅、锗共沉淀造成锗浸出低的技术问题,但浸出过程过于冗长,对锗的物相处理没有涉及。将锗的有机络合剂于含锗的原料用硫酸浸出的过程中加入、或在浸出前加入到配制的硫酸溶液中,避免锗胶团聚合成大分子团随脱硅过程而沉淀、或在浸出pH较高时被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附沉淀,造成锗的浸出损失,锗的浸出率可提高0.4~3%,锗的浸出率提高较少,不具有实际技术工艺指导意义;先用水与含锗次氧化锌粉湿式球磨调浆,随后加入氧化剂进行低酸浸出,低酸浸出底流进行高酸浸出,来提高锗和锌的浸出率,但工艺过程较为复杂,针对含 GeO_2 物相低的烟尘较为适用。

[0005] 故,现有技术中锗的浸出均未涉及具体含锗物相的处理。

发明内容

[0006] 本发明针对现有技术中锗回收浸出的问题,提出了一种超声强化铅锌冶炼含锗烟尘还原浸出的方法,铅锌冶炼烟尘中的锗主要以二氧化锗存在,二氧化锗又可分为六方型、无定型和四方型三种形式,其中六方型和无定型二氧化锗微溶于酸中,四方型二氧化锗不溶于酸中,本发明通过将微溶性或难溶性二氧化锗还原转变为易处理一氧化锗,来实现锗浸出率的提高。

[0007] 一种超声强化铅锌冶炼含锗烟尘还原浸出的方法,具体步骤如下:

[0008] (1) 将铅锌冶炼烟尘加入到酸浸液中浸出得到浸出体系A,使锗硫化物、碱金属锗酸盐和一氧化锗中的锗进入浸出体系A;

[0009] (2) 将还原剂加入到浸出体系A中进行还原浸出得到浸出体系B,六方型二氧化锗和无定型二氧化锗被还原为一氧化锗浸出进入浸出体系B;

[0010] (3) 浸出体系B经超声强化还原浸出得到浸出体系C,浸出体系C固液分离得到浸出

液和浸出渣,浸出液提锗;四方型二氧化锗在超声和还原剂的双重作用下被还原为一氧化锗浸出进入浸出体系C;

[0011] 所述步骤(1)铅锌冶炼烟尘锗含量为100~2000g/t,以铅锌冶炼烟尘中锗的总摩尔量为100%计,六方型二氧化锗占5~80%,无定型二氧化锗占5~80%,四方型二氧化锗占0.5~30%,锗硫化物、碱金属锗酸盐和一氧化锗的总锗量占0.1~30%;

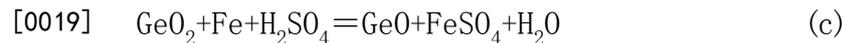
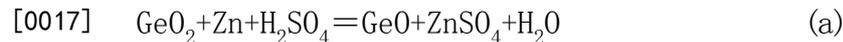
[0012] 所述步骤(1)酸浸液为硫酸溶液,硫酸溶液的浓度为50~300g/L,硫酸溶液与含锗烟尘液固比mL:g为1:1~10:1,浸出温度为50~95℃,浸出时间为5~30min;

[0013] 所述步骤(2)还原剂为铅粉、铁粉或铝粉,还原剂的加入量为烟尘质量的0.1~20%;

[0014] 所述步骤(2)还原浸出时间为2~15min;

[0015] 所述步骤(3)超声波强度大于0.05W/cm²,超声强化还原浸出的时间为2~15min。

[0016] 整个浸出过程含锗物相转变过程为:还原浸出前锗硫化物、碱金属锗酸盐、一氧化锗优先浸出,还原浸出阶段六方型锗和无定型二氧化锗被还原为一氧化锗浸出,超声强化阶段四方型二氧化锗被还原为一氧化锗浸出;不同还原剂下超声强化铅锌冶炼含锗烟尘还原浸出机理为,



[0021] 不同还原剂下超声强化铅锌冶炼含锗烟尘还原浸出反应吉布斯自由能(见图1)及稳定常数(见图2);

[0022] 从图中可以看出反应吉布斯自由能小于0,且反应稳定常数(logK)大于5,说明步骤能够发生且反应发生的驱动力很大,即超声能将全部二氧化锗转化为一氧化锗。

[0023] 本发明的有益效果是:

[0024] (1)本发明利用酸浸液直接浸出,使锗硫化物、碱金属锗酸盐和一氧化锗中的锗优先浸出,还原剂将六方型二氧化锗和无定型二氧化锗还原为一氧化锗进行浸出,四方型二氧化锗在超声和还原剂的双重作用下被还原为一氧化锗进行浸出;

[0025] (2)本发明通过将微溶性或难溶性二氧化锗还原转变为易处理一氧化锗,实现锗浸出率的提高,锗浸出可达90%以上,比现行技术提高20%左右;

[0026] (3)本发明适用于处理低锗和高锗铅锌冶炼含锗烟尘。

附图说明

[0027] 图1为不同还原剂下超声强化铅锌冶炼含锗烟尘还原浸出反应的吉布斯自由能;

[0028] 图2为不同还原剂下超声强化铅锌冶炼含锗烟尘还原浸出反应的稳定常数。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细说明,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0030] 实施例1:本实施例中铅锌冶炼含锗烟尘中锗的物相分布如表1所示,

[0031] 表1烟尘锗物相分布

	六方型 GeO ₂	无定型 GeO ₂	四方型 GeO ₂	其他含锗物相	总锗 (g/t)
[0032]	37.0%	38.51%	0.83%	23.66%	1820

[0033] 由表可知,烟尘中的锗含量为1820g/t,属于高锗烟尘,烟尘中锗主要以六方型 GeO₂、无定型GeO₂、其他含锗物相(锗硫化物、碱金属锗酸盐和一氧化锗)组成,不可溶锗仅占0.83%;

[0034] 一种超声强化铅锌冶炼含锗烟尘还原浸出的方法,具体步骤如下:

[0035] (1) 将铅锌冶炼烟尘加入到酸浸液中,在温度95℃下浸出30min得到浸出体系A,使锗硫化物、碱金属锗酸盐和一氧化锗中的锗进入浸出体系A;其中酸浸液为质量浓度为300g/L硫酸溶液,酸浸液与铅锌冶炼烟尘的液固比mL:g为10:1;

[0036] 锗的浸出率为21.35%;

[0037] (2) 将还原剂(铁粉)加入到浸出体系A中,在温度95℃下还原浸出15min得到浸出体系B,六方型二氧化锗和无定型二氧化锗被还原为一氧化锗浸出进入浸出体系B;其中还原剂(铁粉)的加入量为烟尘质量的20%;

[0038] 锗的浸出率为93.76%;

[0039] (3) 在温度95℃下浸出体系B经超声强化还原浸出15min得到浸出体系C,浸出体系C固液分离得到浸出液和浸出渣,浸出液提锗;四方型二氧化锗在超声和还原剂的双重作用下被还原为一氧化锗浸出进入浸出体系C;其中超声波强度为5W/cm²;

[0040] 锗的浸出率达到96.12%。

[0041] 实施例2:本实施例中铅锌冶炼含锗烟尘中锗的物相分布如表2所示,

[0042] 表2烟尘锗物相分布

	六方型 GeO ₂	无定型 GeO ₂	四方型 GeO ₂	其他含锗物相	总锗 (g/t)
[0043]	26.13%	40.36%	15.01%	18.50%	750

[0044] 由表可知,烟尘中的锗含量为750g/t,属于高锗烟尘,烟尘中锗的赋存形式较为平均,不可溶锗达到15.01%;

[0045] 一种超声强化铅锌冶炼含锗烟尘还原浸出的方法,具体步骤如下:

[0046] (1) 将铅锌冶炼烟尘加入到酸浸液中,在温度75℃下浸出15min得到浸出体系A,使锗硫化物、碱金属锗酸盐和一氧化锗中的锗进入浸出体系A;其中酸浸液为质量浓度为200g/L硫酸溶液,酸浸液与铅锌冶炼烟尘的液固比mL:g为5:1;

[0047] 锗的浸出率为17.02%;

[0048] (2) 将还原剂(铅粉)加入到浸出体系A中,在温度75℃下还原浸出10min得到浸出体系B,六方型二氧化锗和无定型二氧化锗被还原为一氧化锗浸出进入浸出体系B;其中还原剂(铅粉)的加入量为烟尘质量的5%;

[0049] 锗的浸出率为83.46%;

[0050] (3) 在温度75℃下浸出体系B经超声强化还原浸出10min得到浸出体系C,浸出体系C固液分离得到浸出液和浸出渣,浸出液提锗;四方型二氧化锗在超声和还原剂的双重作用下被还原为一氧化锗浸出进入浸出体系C;其中超声波强度为2W/cm²;

[0051] 锗的浸出率达到92.88%。

[0052] 实施例3:本实施例中铅锌冶炼含锗烟尘中锗的物相分布如表3所示,

[0053] 表3烟尘锗物相分布

	六方型 GeO ₂	无定型 GeO ₂	四方型 GeO ₂	其他含锗物相	总锗 (g/t)
[0054]	5.70%	68.51%	20.01%	5.78%	150

[0055] 由表可知,烟尘中的锗含量为150g/t,属于低锗烟尘,烟尘中锗主要以无定型GeO₂和四方型GeO₂组成,不可溶锗含量占比达到20.01%;

[0056] 一种超声强化铅锌冶炼含锗烟尘还原浸出的方法,具体步骤如下:

[0057] (1) 将铅锌冶炼烟尘加入到酸浸液中,在温度50℃下浸出5min得到浸出体系A,使锗硫化物、碱金属锗酸盐和一氧化锗中的锗进入浸出体系A;其中酸浸液为质量浓度为50g/L硫酸溶液,酸浸液与铅锌冶炼烟尘的液固比mL:g为1:1;

[0058] 锗的浸出率为5.26%;

[0059] (2) 将还原剂(铝粉)加入到浸出体系A中,在温度50℃下还原浸出5min得到浸出体系B,六方型二氧化锗和无定型二氧化锗被还原为一氧化锗浸出进入浸出体系B;其中还原剂(铝粉)的加入量为烟尘质量的0.1%;

[0060] 锗的浸出率为73.76%;

[0061] (3) 在温度50℃下浸出体系B经超声强化还原浸出2min得到浸出体系C,浸出体系C固液分离得到浸出液和浸出渣,浸出液提锗;四方型二氧化锗在超声和还原剂的双重作用下被还原为一氧化锗浸出进入浸出体系C;其中超声波强度为1W/cm²;

[0062] 锗的浸出率达到90.05%。

[0063] 以上结合附图对本发明的具体实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。

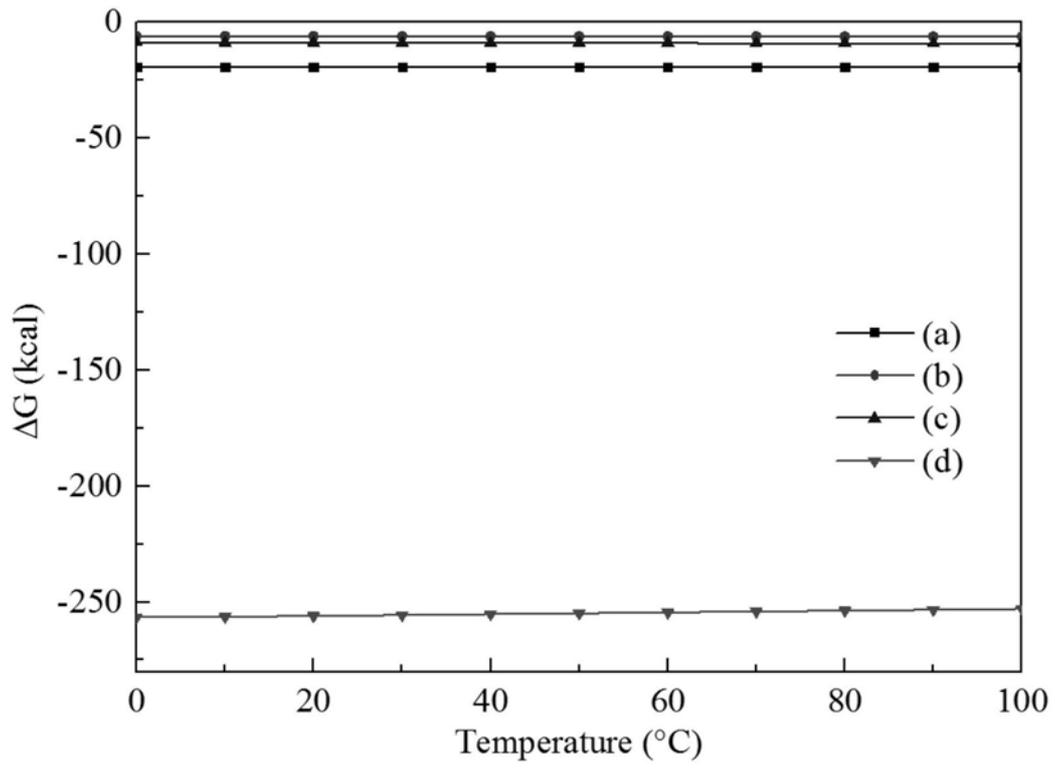


图1

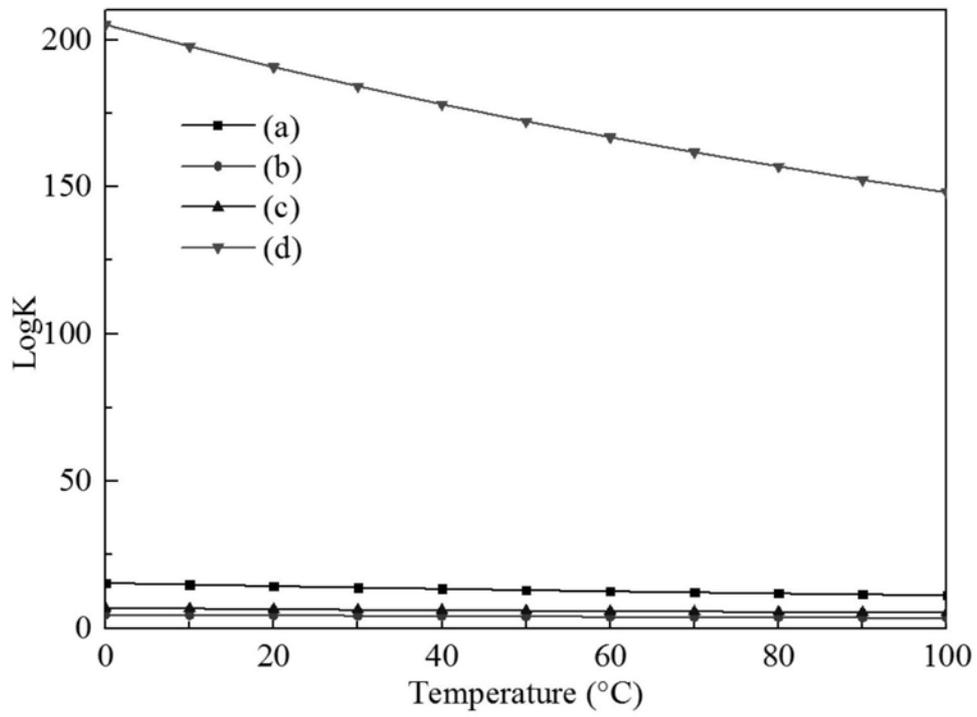


图2