



常压-氧压联合浸出锌置换渣中的镓和锗

罗金华^{1,2,3}, 饶 帅^{2,3,4}, 季 凯¹, 曹洪杨^{2,3,4}, 刘志强^{2,3,4}, 王东兴^{2,3,4}, 袁祥奕^{2,3,4}, 段丽娟^{2,3,4}

- (1. 江苏科技大学 冶金与材料工程学院, 镇江 215600;
2. 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 广州 510650;
3. 广东省稀土开发及应用重点实验室, 广州 510650;
4. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510650)

摘 要: 针对锌置换渣中有价金属元素种类多、物相组成复杂的特点, 本研究提出采用一段常压-二段氧压浸出的方法高效浸出锌置换渣中的有价金属。采用XRD和SEM-EDS对浸出渣物相以及形貌进行了分析。结果表明: 在硫酸浓度1.5 mol/L、温度80 ℃、液固比7.5 mL/g、浸出时间3 h的条件下, 常压浸出过程中Cu、Zn、Cd、Fe、Ni、Ga和Ge的浸出率分别为97.48%、99.43%、99.82%、97.21%、98.97%、97.74%、82.46%。对常压浸出渣进行二段氧压浸出, 在氧气分压0.6 MPa以及硫酸浓度为0.25 mol/L条件下, Cu和Ge的浸出率可进一步分别提高至99.87%和91.66%。通过两段浸出, 原来在置换渣中存在的Cu、Zn、Fe等物相消失, 浸出渣主要由Pb和Si组成; 铅的主要物相为PbSO₄, Si以粒径较小的聚合硅胶颗粒和块状SiO₂颗粒形式存在; 聚合硅胶颗粒和块状SiO₂颗粒中Ge含量较高, 对Ge的浸出造成不利影响。

关键词: 锌置换渣; 镓; 锗; 浸出率

文章编号: 1004-0609(2022)-09-2741-12

中图分类号: TF803.21

文献标志码: A

引文格式: 罗金华, 饶 帅, 季 凯, 等. 常压-氧压联合浸出锌置换渣中的镓和锗[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2741-2752. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42100

LUO Jin-hua, RAO Shuai, JI Kai, et al. Gallium and germanium leaching from zinc refinery residues through combing atmospheric leaching with oxygen pressure leaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2741-2752. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42100

伴随着电子和半导体产业的飞速发展, 作为战略性新兴产业领域中“高技术元素”镓(Ga)和锗(Ge)越来越受到国家的重视^[1-3]。目前, 在自然界中很难找到富含Ga、Ge的独立矿床, 其主要分布在其他的有色金属矿产资源中, 因此, Ga和Ge通常从Zn、Al、Cu等有色金属冶炼的副产品中富集回收^[4]。

在广东韶关地区的凡口铅锌矿中伴生有较高含量的Ga和Ge, 丹霞冶炼厂将凡口铅锌矿经浮选后所得锌精矿^[5-6], 采用两段逆流氧压浸出工艺处理, 氧压浸出过程中锌精矿所含95%以上的Ga和Ge溶解进入浸出溶液, 后续浸出溶液经过预中和以及锌粉置换后, Ga和Ge富集于锌粉置换渣中^[7-9], 其中Ga和Ge的含量大约为0.2%~0.5%, 有比较高的回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804083); 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1903104); 广东省自然科学基金资助项目(2019A1515011628); 广东省科学院科技项目(2020GDASYL-0104027, 2020GDASYL-20200302004)

收稿日期: 2021-07-27; **修订日期:** 2021-09-09

通信作者: 季 凯, 副教授, 博士; 电话: 15162359300; E-mail: jikai1457@163.com

曹洪杨, 教授级高级工程师, 博士; 电话: 13632272400; E-mail: caohongyang2004@163.com

收价值。目前,从锌置换渣中高效回收Ga、Ge主要采用湿法处理的方法,根据浸出剂的不同,可分为硫酸浸出、硫酸-氢氟酸浸出、加压硫酸浸出、分段浸出、草酸配位浸出^[10-16]。在采用传统硫酸浸出工艺从锌置换渣中回收Ga和Ge时,Ge的浸出率仅为60%左右^[10],且硅胶的形成会吸附部分锗,导致Ge浸出率较低。为了消除渣中Si对Ga、Ge的浸出率的影响,HARBUCK^[11-12]和王继民等^[13]分别采用硫酸与氢氟酸的混合酸浸出Ga和Ge,该方法可以有效地提高Ga和Ge的浸出率至98%以上,但氟离子会对浸出设备造成严重的腐蚀,且含氟废液的去氟化程序也限制了其工业化应用。刘付朋等^[14]采用高压酸浸的方法处理锌置换渣,通过添加助浸剂硝酸钠或硝酸钙来促进Ga和Ge的浸出,使Ga、Ge的浸出率分别达到98%和94%以上,同时也改善了浸出渣的过滤性能;但引入硝酸钠以及硝酸钙会造成浸出体系变为 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ 混合体系,且 Na^+ 需要额外开路处理。饶帅等^[15]采用分段浸出的方法提取锌粉置换渣中的Ga和Ge,以硫酸、盐酸和氢氧化钠为浸出试剂,Ga和Ge的浸出率可接近100%,但该工艺流程较为复杂。刘付朋等^[16]采用草酸与双氧水为浸出剂来从锌粉置换渣中选择性浸出Ga和Ge,使Ga和Ge的浸出率分别达到99%、98%以上;虽然可以实现其高效浸出,但是浸出剂难以再生,生产成本较高。

综上所述,虽然从锌置换渣中提取Ga和Ge的研究取得了一定的进展,但大多存在浸出率低、成本高、浸出剂难再生及引入新物质等缺点。因此,本文提出在硫酸体系中采用常压与加压氧浸相结合的方法处理锌置换渣,首段常压通过加入一定浓度的硫酸将锌置换渣中Zn、Cd、Fe、Ni和Ga高效浸出,使浸出渣中元素组成、物相种类简单化,再通过氧压浸出破坏常压中形成的硅胶结构,降低对Ge的吸附,从而进一步提高Cu和Ge的浸出率。对此开展了工艺研究,考察了硫酸浓度、反应温度、液固比、反应时间等条件对Cu、Cd、Fe、Ni、Zn、Ga、Ge等浸出率的影响规律;与此同时,通过对浸出渣中Ge和Si进行化学物相分析,探讨硫酸浸出过程中Ge和Si的溶出机理。

1 实验

1.1 实验原料

实验中锌置换渣经烘干、研磨、筛分至100%过150目(孔径106 μm)标准筛后作为试验原料,通过电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)分析置换渣的主要化学成分含量以及酸溶重量法分析总硅含量,结果如表1所示。由表1可知,锌置换渣主要含有Cu、Zn、Si、Cd、Fe和Pb等元素,其中Ga、Ge的含量分别为0.56%和1.13%。

表1 锌置换渣主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of zinc refinery residue (mass fraction, %)

Cu	Zn	Fe	Cd	Ni
11.51	18.15	2.80	4.43	0.16
Ga	Ge	Si	Pb	
0.56	1.13	13.36	2.68	

用X射线衍射仪分析锌置换渣的主要物相,如图1所示。由图1可知,锌置换渣主要由 SiO_2 、 PbSO_4 、 ZnFe_2O_4 和 $\text{Zn}_3\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4$ 组成,其中铁酸锌^[17]可能是锌加压浸出液预中和过程加入焙砂引入,在图1中并未检测到Ga和Ge的特征衍射峰,其主要原因是渣中Ga和Ge的含量较低。

采用SEM-EDS分析锌置换渣的样品形貌以及颗粒成分,结果如图2及表2所示。由图2可知,锌置换渣主要由粒度并不均一的块状颗粒组成。由

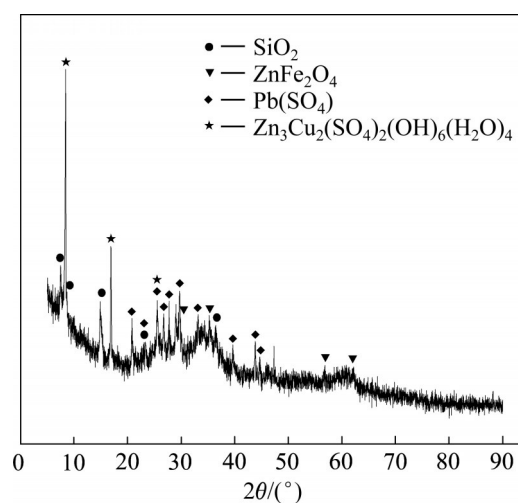


图1 锌置换渣的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of zinc refinery residue

表 2 可知, 衬度最亮的颗粒 2 中 S、O 和 Pb 的含量较高, 因此该物相为硫酸铅, 且硫酸铅颗粒中并未检测出 Ga、Ge; 颗粒 3、4、5 中 Zn 和 Fe 的含量较高, 故其物相可能为铁酸锌, 并且该物相中附着的 Ge 含量较高, 其原因可能是 Ge 以类质同象赋存在铁酸锌中^[18]; 颗粒 1、6、7 主要由 Cu、Zn、Cd 组成, 且存在部分 Ga、Ge, 应为锌粉将浸出溶液中较正性的 Cu、Cd 等置换产生。

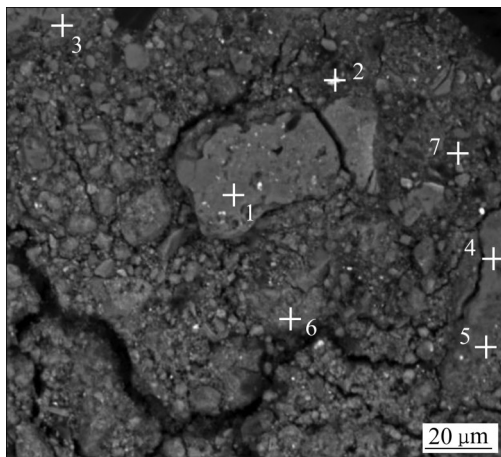


图 2 锌置换渣的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of zinc refinery residue

1.2 实验方法

1) 常压浸出

量取一定质量(7.5~30 g)的锌置换渣, 并按照预定的液固比(5~20 mL/g)加入已知浓度的硫酸溶液, 将其混合置于恒温水浴锅中加热, 开启搅拌, 搅拌速度为 200 r/min; 升温至实验温度, 保温至预定时间(0.5~4 h)后取出; 利用真空抽滤装置进行抽滤, 并将抽滤后的滤液定容到 500 mL 容量瓶中, 稀释后取样分析; 滤渣经干燥后称取质量, 再取样

分析。

2) 氧压浸出

称取常压浸出渣 20 g 于高压釜中, 按照预定液固比 7.5 mL/g 加入 0.25 mol/L 硫酸溶液, 混合至 150 mL 后, 密闭高压釜, 开启搅拌, 搅拌速度为 380 r/min; 升温至实验温度, 通入氧气并开始计时, 保温至预定时间后停止加热; 待温度降至室温时, 打开高压釜, 取出并过滤, 再分别取干燥后的浸出渣和定容后的浸出液分析。

1.3 分析方法

本研究中采用 X 射线衍射仪 (Bruker D8 Advance) 分析了锌置换渣和浸出渣中物质的物相组成; 通过 SEM-EDS (FEI Quanta 650; Bruker Quantax) 对样品的表面形貌和化学成分进行了分析; 采用了电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES, Spectro Arcos) 测定 Cu、Zn、Cd、Fe、Ni、Ga 和 Ge 以及 Pb 等元素的含量。

本研究中采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 以及 $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HF}$ 的方法分析渣中酸溶性锗以及总锗^[19]; 采用热的磷酸-硝酸选择溶解渣中硅酸盐与游离 SiO_2 分离的方法测定渣中可溶性 Si^[20]; 采用酸溶重量法测定渣中总硅含量^[21]。

锌置换渣中各金属元素的浸出率计算如下:

$$\alpha = \frac{V \times \rho}{M_0 \times w} \times 100\%$$

式中: α 为金属的浸出率, %; M_0 为物料的质量, g; w 为物料中某一金属含量, %; V 为浸出液体积, L; ρ 为浸出液浓度, g/L。

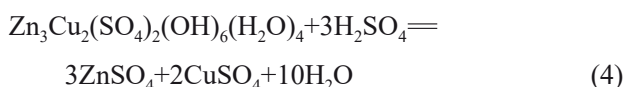
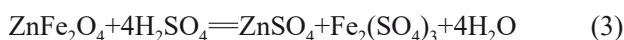
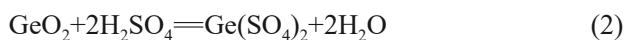
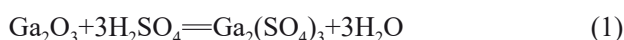
表 2 锌置换渣 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of zinc refinery residue

Spot No.	Mass fraction/%									
	O	Si	S	Fe	Cu	Zn	Ga	Ge	Cd	Pb
1	28.89	2.62	4.72	0.88	10.38	34.64	1.15	1.99	3.65	
2	21.79		9.29	1.03	4.42	5.93			1.64	51.46
3	30.13	0.87	3.87	39.83	0.93	20.29		1.09	1.47	1.15
4	33.09	3.01	4.10	42.45	0.91	9.34	0.42	1.70	1.96	
5	33.58	2.77	4.96	40.15	1.81	9.37	0.25	1.63	1.84	
6	33.32	7.81	6.22	1.52	18.02	17.95	0.95	0.48	4.77	
7	33.24	3.59	8.18	1.89	12.69	24.11	0.71	0.72	4.99	

2 结果与讨论

由XRD分析可知,置换渣中的Fe、Cu和Zn主要以 ZnFe_2O_4 和 $\text{Zn}_3\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4$ 的形式存在;根据SEM分析可知,Ga和Ge在渣中可能以氧化物形式存在。因此,实验中通过控制不同的酸度、温度及时间等反应条件来控制反应的程度,从而使相应金属得到高效浸出。置换渣中Ga、Ge、Cu、Zn在浸出过程中发生的主要化学反应如下:



2.1 常压浸出条件实验

2.1.1 硫酸浓度的影响

在温度80℃、反应时间3h、液固比为7.5 mL/g的条件下,考察硫酸浓度对Cu、Zn、Fe、Cd、Ni、Ga和Ge的浸出率的影响,结果如图3所示。从图3中可以看出,在实验范围内,硫酸浓度对主要金属元素的浸出均产生显著影响。在图3(a)中,当硫酸浓度从0.25 mol/L增加至1.5 mol/L时,Ga浸出率从14.81%增加至97.74%,后续增加硫酸浓度对Ga浸出率影响不大;随着硫酸浓度的增加至1 mol/L时,Ge浸出率增加至84.58%,但继续增加硫酸浓度时,Ge浸出率降低。上述实验结果表明,Ga浸出需要一个强酸性条件,但强酸性条件对Ge的浸出不利。这可能是因为硫酸浸出过程中Si、Ge与硫酸反应生成 H_4SiO_4 以及 H_2GeO_3 ,并随着溶液中Si和Ge的含量逐渐增加, H_4SiO_4 以及 H_2GeO_3 逐渐聚合形成多聚硅酸和多聚锗酸,最终凝结形成锗硅胶,对Ge产生吸附作用导致Ge浸出率降低^[22-24]。在图3(b)中,当硫酸浓度从0.25 mol/L提高至1.5 mol/L时,Cu、Zn、Fe、Cd、Ni的浸出率均大于97%。因此,常压硫酸浸出过程中应控制硫酸浓度,在保证Ga浸出率的基础下,硫酸浓度可选择为1.5 mol/L。

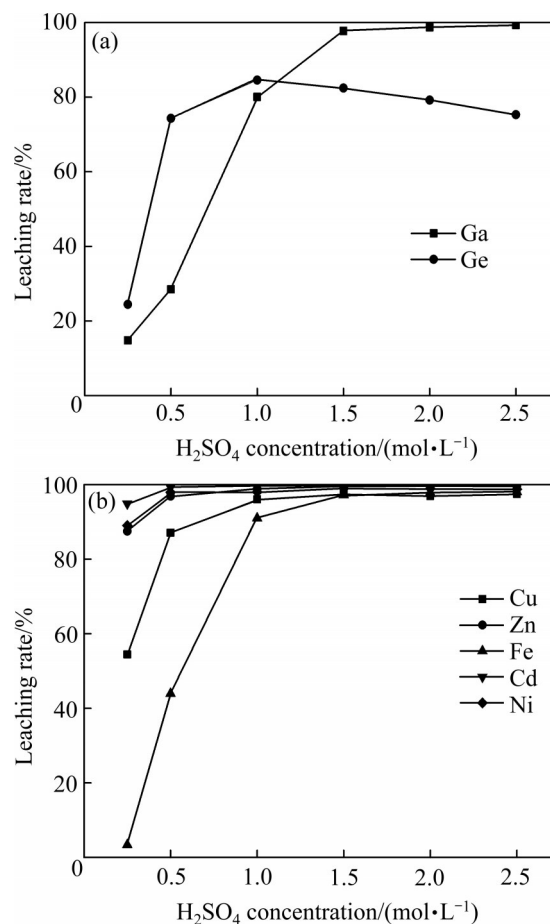


图3 硫酸浓度对主要金属浸出率的影响

Fig. 3 Effects of sulfuric acid concentration on leaching rates of major metals

2.1.2 反应温度的影响

在硫酸浓度为1.5 mol/L、反应时间3h、液固比为7.5 mL/g的条件下,考察温度的变化对Cu、Zn、Fe、Cd、Ni、Ga和Ge的浸出率的影响,结果如图4所示。由图4(a)可以看出,随着反应温度的升高,Ga浸出率也随着温度的升高而增加,在温度达到70℃后趋于稳定,Ga浸出率从82.17%提高到97.88%,而Ge浸出率则没有明显的变化,基本维持在82%左右。由图4(b)可以看出,温度的升高对Zn、Cd、Ni的浸出率影响不大,而Fe浸出率在逐渐增加,这表明铁酸锌的溶解需要一个较高的温度,到80℃后Fe浸出率基本不再变化,趋于稳定。总体而言,提高反应温度有利于浸出过程的进行,但温度过高,反应能耗也将增加^[25-26]。因此,为保证Cd、Ni和Ga的浸出率,最佳的反应温度可选择为80℃。

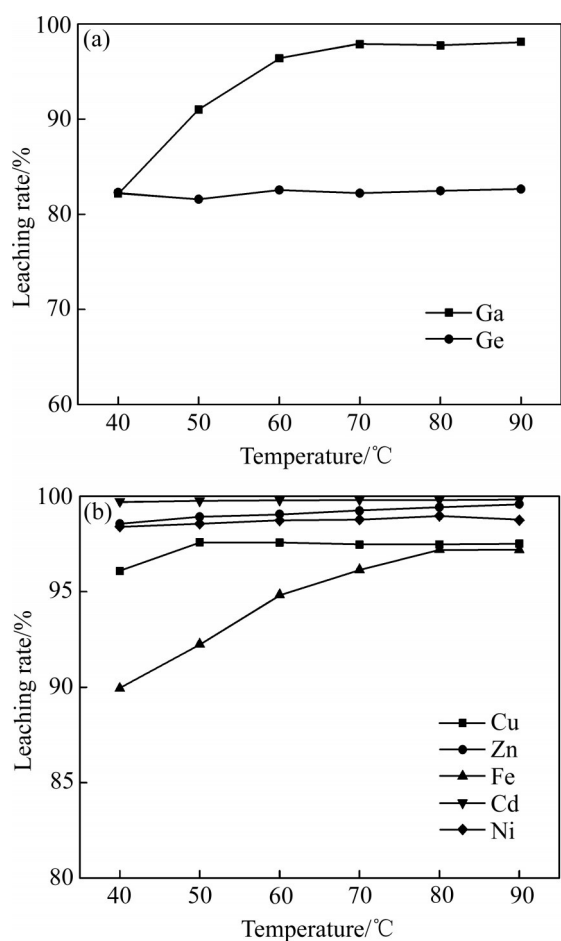


图4 反应温度对主要金属浸出率的影响

Fig. 4 Effects of reaction temperature on leaching rates of major metals

2.1.3 液固比的影响

在硫酸浓度为 1.5 mol/L、实验温度 80 °C、反应时间为 3 h 的条件下, 考察了液固比对 Cu、Zn、Fe、Cd、Ni、Ga 和 Ge 的浸出率的影响, 结果如图 5 所示。由图 5(a)可知, 随着液固比从 5 mL/g 增加至 7.5 mL/g, Ga 浸出率增加至 97.74%, 继续增加液固比对 Ga 浸出率的影响不大, 而 Ge 浸出率随着液固比的增加而逐渐升高。由图 5(b)可知, 改变液固比对较易浸出的 Zn、Cd、Ni 影响不大, 增加液固比对较难浸出的 Fe 和 Cu 有利; 其原因可能是增加液固比能够缩小矿浆黏度, 有利于浸出试剂向矿物表面的传质。但增大液固比会导致同一浸出溶液体积中投入锌置换渣量减少, 浸出溶液中有价金属浓度降低, 实际生产过程中效率降低^[27-29]。因此, 最佳液固比可选择为 7.5 mL/g。

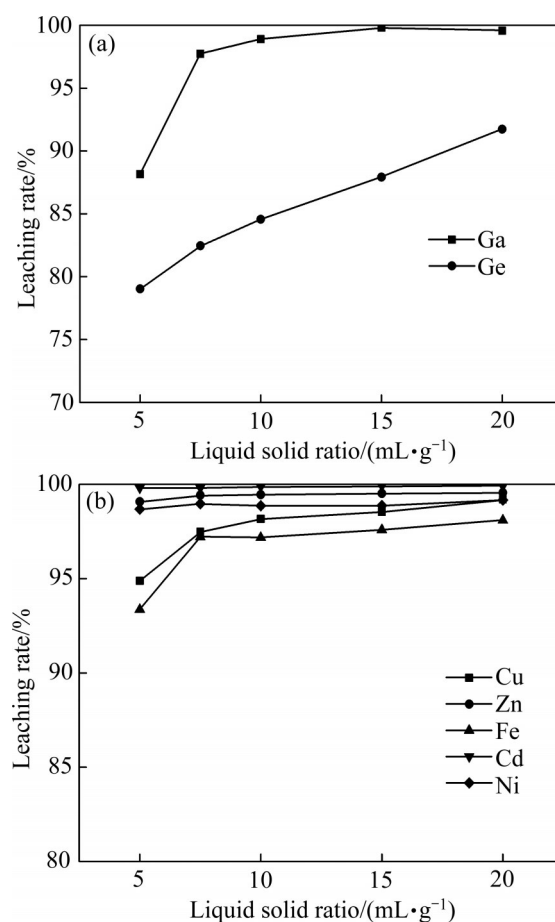


图5 液固比对主要金属浸出率的影响

Fig. 5 Effects of liquid solid ratio on leaching rates of major metals

2.1.4 反应时间的影响

在硫酸浓度 1.5 mol/L、实验温度 80 °C、液固比 7.5 mL/g 的条件下, 考察反应时间对 Cu、Zn、Fe、Cd、Ni、Ga 和 Ge 的浸出率的影响, 结果如图 6 所示。由图 6(a)可知, 在反应时间从 0.5 h 延长到 2 h 时, Ga 浸出率小幅增加, 从 94.51% 提高到 97.74%, 但 Ge 浸出率基本维持在 82% 左右。由图 6(b)可知, 反应时间为 0.5 h 时, 超过 99% 的 Zn 和 Cd 已经浸出; 继续延长浸出时间对 Zn 和 Cd 的浸出率影响不大, 但 Cu 和 Ni 的浸出率随时间延长而逐渐增加, 表明常压硫酸浸出过程中 Zn 和 Cd 较 Cu 和 Ni 更易浸出。因此, 为避免渣中多元氧化物联合析出致使浸出物相复杂, 最佳反应时间可选择为 3 h。

2.1.5 最优化条件放大实验

上述条件实验结果表明: 锌置换渣中 Zn、Cd

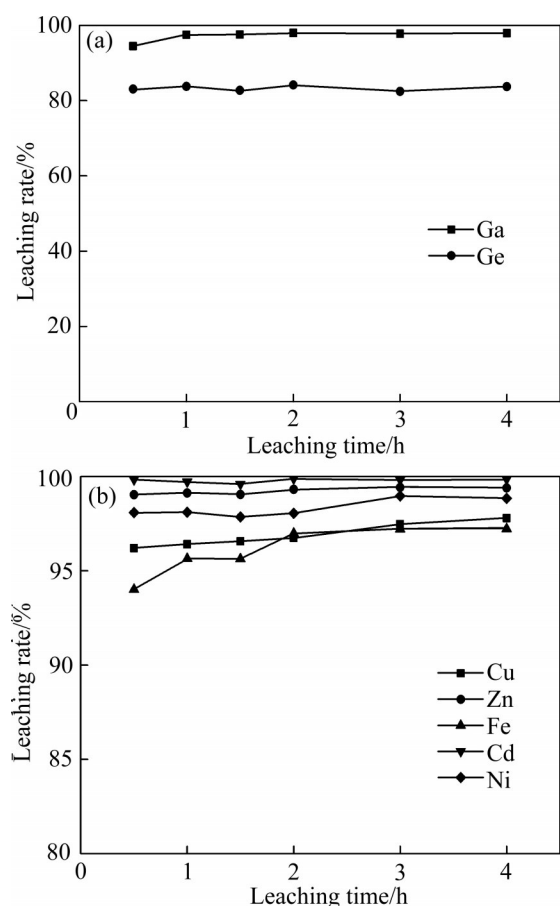


图6 反应时间对主要金属浸出率的影响

Fig. 6 Effects of reaction time on leaching rates of major metals

表3 浸出渣的主要化学成分

Table 3 Main chemical composition of leaching residue

Test No.	Mass fraction/%							
	Cu	Zn	Fe	Cd	Ni	Ga	Ge	Si
1	2.51	1.06	1.02	0.12	0.01	0.05	0.77	36.54
2	2.29	1.02	1.16	0.10	0.01	0.04	0.75	36.74
3	2.92	1.74	1.19	0.14	0.02	0.06	0.80	34.14
Average	2.57	1.27	1.12	0.12	0.01	0.05	0.77	35.81

表4 浸出渣的EDS分析结果

Table 4 EDS analysis results of leaching residue

Spot No.	Mass fraction/%									
	O	Si	S	Fe	Zn	Ga	Ge	Pb	As	Sn
1	14.38		5.47					80.15		
2	53.26	46.74								
3	42.29	22.21	2.84	0.38		0.01	1.81	0.46	8.67	9.13
4	35.04	8.31	2.11	0.74	0.42		0.98	3.06	18.28	16.08
5	33.97	7.8	2.42	0.5	1.02		1.02	1.47	15.56	18.91

和Ni较易浸出, Ga的浸出需要较高的酸度以及温度条件, 但较高的酸度对Ge的浸出不利。因此, 确立常压浸出最佳工艺条件如下: 液固比为7.5 mL/g, 反应温度为80 ℃, 反应时间为3 h, 硫酸浓度为1.5 mol/L。依据上述实验, 在最佳工艺条件下进行了三次4 L溶液放大实验, 结果如表3所示。由表3可知, 浸出渣中Cd、Ni和Ga的含量降低至0.1%, 表明常压酸浸过程中Cd、Ni和Ga已基本浸出; 浸出渣中Cu、Zn和Fe的含量超过了1%, 表明Cu、Zn和Fe的浸出不完全; Pb基本不溶出, 并在浸出渣中得到富集。

对常压浸出渣进行XRD分析, 结果如图7所示。由图7可知, 常压浸出渣的主要物相为SiO₂和PbSO₄, 原料中铁酸锌及锌铜化合物特征峰消失。对浸出渣进行SEM-EDS分析, 结果如图8以及表4所示。由图8和表4可知, 浸出渣主要由衬度较亮的硫酸铅颗粒(颗粒1)、块状SiO₂颗粒(颗粒2)以及粒度较细相互嵌步的硅胶颗粒(颗粒3、4、5)组成, 且颗粒3、4以及5的Ge含量均较高, 表明酸浸过程中硅胶颗粒的形成吸附了部分Ge, 导致Ge浸出率较低。

2.2 Si和Ge溶解机理分析

在矿石和冶金产品中, Si主要以游离SiO₂^[30]和

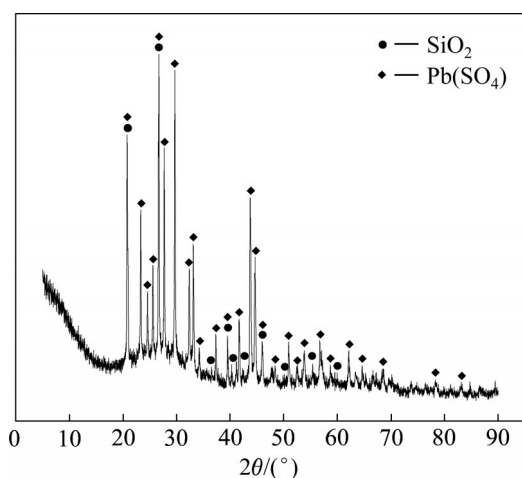


图7 浸出渣的XRD谱

Fig. 7 XRD pattern of leaching residue

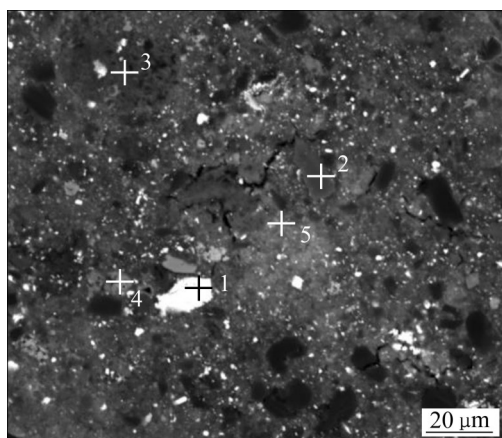


图8 浸出渣的SEM像

Fig. 8 SEM image of leaching residue

硅酸盐^[31]两种状态存在, 其中游离 SiO_2 具有极强的稳定性, 通常情况下不为酸溶解。当Ge以类质同象现象进入游离 SiO_2 晶格中时, Ge很难被酸溶解;

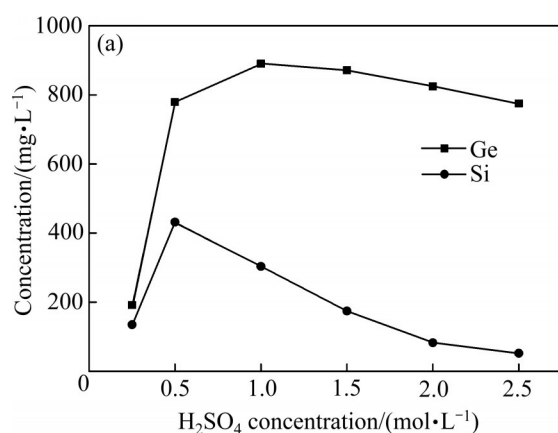


图9 硫酸浓度和液固比对浸出液中Ge和Si浸出的影响

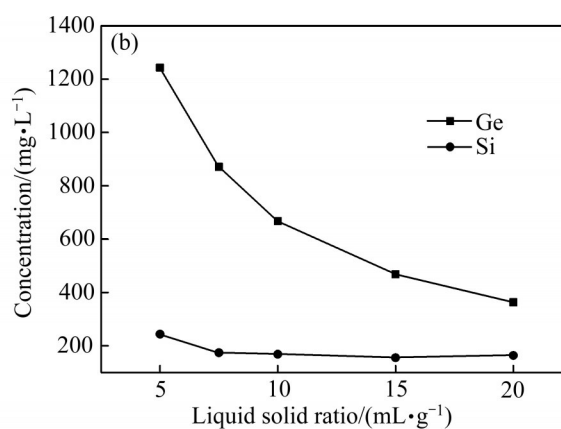
Fig. 9 Influences of sulfuric acid concentration (a) and liquid solid ratio (b) on leaching of Ge and Si from leaching solution

当Ge进入硅酸盐晶格中时, Ge存在浸出的可能。因此, 通过采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 体系分析渣中游离硅酸盐与可溶性锗之间的相互关系、采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HF}$ 体系分析总硅与总锗之间的相互关系, 有助于明晰酸浸过程中Si和Ge的溶出机理^[19-20]。

基于常压浸出条件实验结果, 酸度和液固比对Ge浸出率影响比较显著, 因此对不同酸度和液固比条件下浸出溶液中Ge和Si的含量、浸出渣中Ge和Si的化学形态进行分析, 结果如图9~11所示。由图9可知, 浸出溶液中Ge含量较Si含量高, 但Si和Ge的含量呈现一致的变化趋势: 随着硫酸浓度的增加, Si和Ge的含量先升高后降低; 随着液固比的增加, 体系中Si和Ge的含量均降低。由图10和11可知, 通过常压浸出, 浸出渣中Si基本以不溶性游离 SiO_2 的形式存在, 硅酸盐含量(质量分数)均低于1%。增加液固比有利于Ge的浸出, 渣中不溶性Ge和可溶性Ge的含量均降低; 增加酸度后, 体系中不溶性Ge含量一直增加, 表明酸度的增加可使 H_4SiO_4 和 H_2GeO_3 更易聚合形成多聚硅酸和多聚锗酸, 从而加剧了对Ge的吸附, 不利于Ge的浸出。

3 二段加压氧浸出条件实验

经过常压硫酸浸出过程, 锌置换渣中Ga、Cd、Ni基本完全浸出, 但浸出渣中仍然含有部分Cu、Zn和Fe; 与此同时, 常压浸出渣中部分锗以可溶性锗形态残留在浸出渣中。借鉴加压浸出硅锌矿过程中硅溶胶在高温高压条件下可以转化为无定型



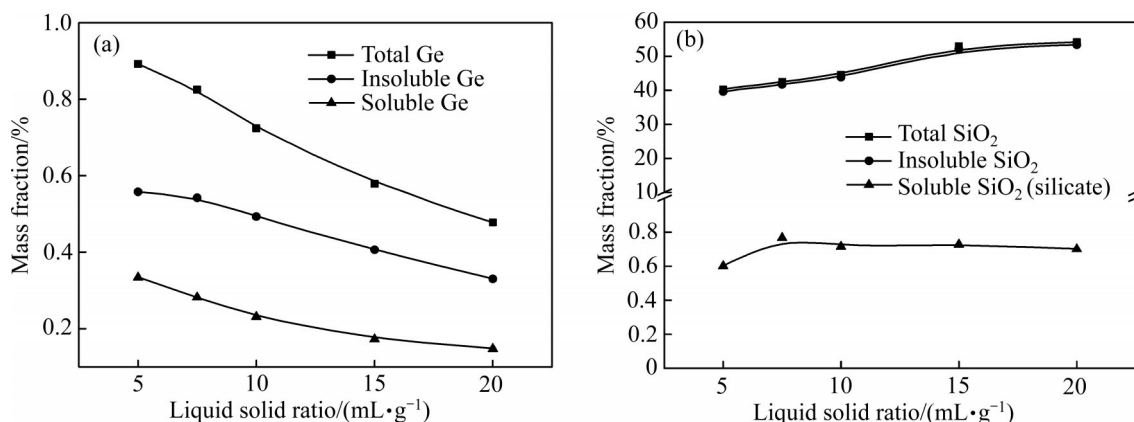


图10 不同液固比下Ge和Si的溶解图

Fig. 10 Dissolution diagrams of Ge (a) and Si (b) under different liquid solid ratios

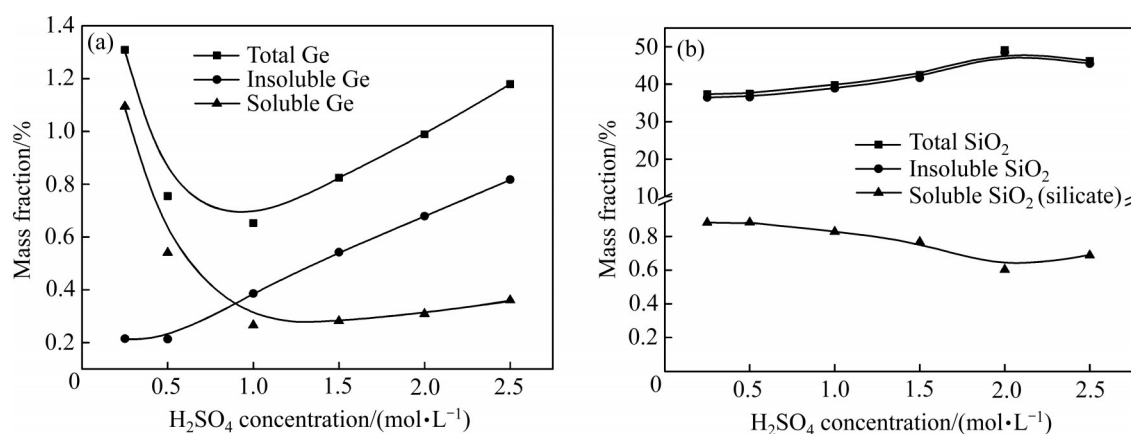


图11 不同硫酸浓度下Ge和Si的溶解图

Fig. 11 Dissolution diagrams of Ge (a) and Si (b) under different sulfuric acid concentrations

SiO₂的特点^[32], 提出采用氧压浸出的方法处理常压浸出渣, 以期提高Ge和Cu的浸出率。因此, 对首段常压浸出渣在硫酸浓度为0.25 mol/L、液固比7.5 mL/g、温度135 ℃、氧压0.6 MPa、反应时间3 h的条件下进行了二段氧压浸出实验, 结果如表5所示。由表5可知, Cu、Zn、Fe和Ge在氧压浸出渣中的含量降低, 浸出率分别为99.87%、99.87%、96.99%和91.66%; Pb和Si在渣中得到进一步富集。

对氧压浸出渣进行XRD分析, 结果如图12所示。由图12可知, 氧压浸出渣的主要物相仍为SiO₂和PbSO₄; 对氧压浸出渣进行SEM分析, 结果如图13所示。与常压浸出渣(见图8)相比, 原来相互嵌布交联在一起的硅胶颗粒转化为细小的无定型SiO₂颗粒。对不同颗粒成分进行EDS分析, 结果如表6所示。由表6可知, 二段氧压浸出渣中由衬度

较亮的块状PbSO₄颗粒(颗粒1)、粒度较大的块状SiO₂颗粒(颗粒2)以及粒径较小的絮状无定型SiO₂颗粒(颗粒3、4、5)组成。上述SiO₂颗粒中均含有部分锗, 且块状SiO₂颗粒中锗含量较高。

表5 氧压浸出渣的主要化学成分及浸出率

Table 5 Main chemical composition and leaching rate of oxygen pressure leaching residue

Element	Mass fraction/%	Leaching rate/%
Cu	0.114	99.87
Zn	0.177	99.87
Fe	0.625	96.99
Cd	0.038	99.89
Ni	0.041	96.40
Ga	0.010	99.76
Ge	0.463	91.66
Pb	16.114	—
Si	40.565	—

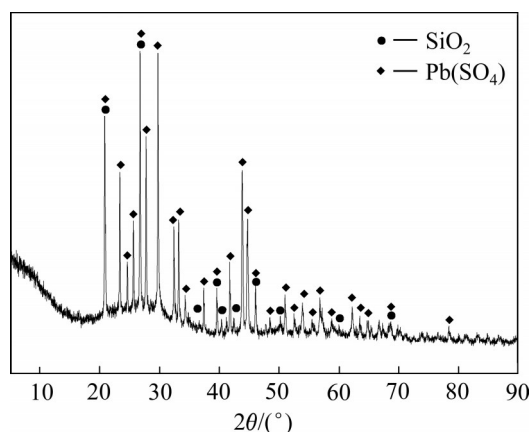


图 12 氧压浸出渣的 XRD 谱

Fig. 12 XRD pattern of oxygen pressure leaching residue

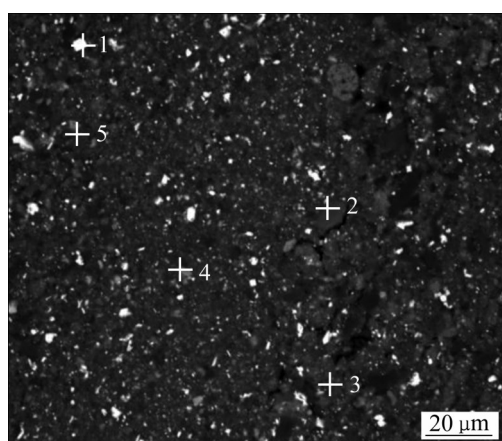


图 13 氧压浸出渣的 SEM 像

Fig. 13 SEM image of oxygen pressure leaching residue

表 6 氧压浸出渣的 EDS 分析结果

Table 6 EDS analysis results of oxygen pressure leaching residue

Spot No.	Mass fraction/%					
	O	Si	S	Fe	Ge	Pb
1	19.86	0.8	9			69.37
2	51.55	39.98	1.7	0.2	2.02	
3	40.83	22.81	2.09	0.85	0.95	1.29
4	40.35	22.79	2.28	0.89	1.07	3.48
5	39.12	21.95	1.87	0.8	1.04	3.73

4 结论

1) 依据锌置换渣的工艺矿物学特点, 本研究提出采用一段常压-二段氧压的方法高效浸出锌置换渣中的 Cu、Zn、Cd、Fe、Ni、Ga 和 Ge, 实现废渣的资源化利用。

2) 常压浸出过程中, 在硫酸浓度 1.5 mol/L、温度 80 °C、液固比 7.5 mL/g、浸出时间 3 h 的条件下, Cu、Zn、Cd、Fe、Ni、Ga 和 Ge 的浸出率分别可达 97.48%、99.43%、99.82%、97.21%、98.97%、97.74% 和 82.46%。

3) 二段加压氧浸出过程中, 在硫酸浓度 0.25 mol/L、氧压 0.6 MPa 的条件下, Cu 和 Ge 的浸出率分别可达到 99.87% 和 91.66%。

4) 常压酸浸过程中产生的硅胶会吸附 Ge, 导致 Ge 浸出率较低; 通过加压氧浸出能够破坏硅胶的结构, 从而提升 Ge 浸出率, 但加压氧浸出渣中仍有部分 Ge 存在于块状 SiO₂ 颗粒中, 难以浸出, 造成 Ge 的流失。

REFERENCES

- [1] CAROLAN D. Recent advances in germanium nanocrystals: Synthesis, optical properties and applications[J]. Progress in Materials Science, 2017, 90: 128–158.
- [2] DEPUYDT B, THEUWIS A, ROMANDIC I. Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2006, 9(4/5): 437–443.
- [3] FRENZEL M, MIKOLAJCZAK C, REUTER M A, et al. Quantifying the relative availability of high-tech by-product metals: The cases of gallium, germanium and indium[J]. Resources Policy, 2017, 52: 327–335.
- [4] 雷霆, 张玉林, 王少龙. 锗的提取方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 66–71.
LEI Ting, ZHANG Yu-lin, WANG Shao-long. The extraction methods of germanium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 66–71.
- [5] 邓卫, 刘侦德, 伍敬锋. 凡口铅锌矿稀散金属的选矿研究与综合评述[J]. 有色金属, 2000(4): 45–49.
DENG Wei, LIU Zhen-de, WU Jing-feng. Mineral processing study and review of rare dispersed metals at Fankou lead-zinc mine[J]. Nonferrous Metals, 2000(4): 45–49.
- [6] 张伟, 宫晓丹, 周科华, 等. 锌粉置换镓锗渣加压氧化浸出的生产实践[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(5): 142–147.
ZHANG Wei, GONG Xiao-dan, ZHOU Ke-hua, et al. Production practice of zinc powder replacement Ga and Ge

- slag by pressure oxidation leaching[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2020, 11(5): 142–147.
- [7] 左小红. 硫化锌精矿两段逆流氧压浸出原理及综合回收镓锗工艺研究[J]. *湖南有色金属*, 2009, 25(1): 26–28.
- ZUO Xiao-hong. Zinc sulfide concentrates oxygen pressure leaching two counter-current principle and comprehensive recovery of gallium germanium technology[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2009, 25(1): 26–28.
- [8] 刘付朋, 刘志宏, 李玉虎, 等. 锌粉置换镓锗渣硫酸浸出过程[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(4): 908–918.
- LIU Fu-peng, LIU Zhi-hong, LI Yu-hu, et al. Sulfuric leaching process of zinc powder replacement residue containing gallium and germanium[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(4): 908–918.
- [9] 尹朝晖. 从丹霞冶炼厂锌浸出渣中综合回收镓和锗[J]. *有色金属*, 2009, 61(4): 94–97.
- YIN Chao-hui. Comprehensive recovery of Ga and Ge Ag from leaching residue of Danxia zinc smelter[J]. *Nonferrous Metals*, 2009, 61(4): 94–97.
- [10] WARDELL M P, DAVIDSON C F. Acid Leaching Extraction of Ga and Ge[J]. *JOM*, 1987, 39(6): 39–41.
- [11] HARBUCK D D. Increasing germanium extraction from hydrometallurgical zinc residues[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 1993, 10(1): 1–4.
- [12] HARBUCK D D. Gallium and germanium recovery from domestic sources[R]. US: United States Department of the Interior & Bureau Mines, 1992.
- [13] 王继民, 曹洪杨, 陈少纯, 等. 氧压酸浸炼锌流程中置换渣提取镓锗[J]. *稀有金属*, 2014, 38(3): 471–479.
- WANG Ji-min, CAO Hong-yang, CHEN Shao-chun, et al. Recovery of Ge/Ga/In from replacement slag in pressure oxidation leaching process of zinc sulfide concentrate[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2014, 38(3): 471–479.
- [14] 刘付朋, 刘志宏, 李玉虎, 等. 锌粉置换镓锗渣高压酸浸的浸出机理[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(4): 1091–1098.
- LIU Fu-peng, LIU Zhi-hong, LI Yu-hu, et al. Leaching mechanism of zinc powder replacement residue containing gallium and germanium by high pressure acid leaching[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(4): 1091–1098.
- [15] RAO Shuai, LIU Zhi-qiang, WANG Dong-xing, et al. Hydrometallurgical process for recovery of Zn, Pb, Ga and Ge from Zn refinery residues[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(2): 555–564.
- [16] 刘付朋, 刘志宏, 李玉虎, 等. 锌粉置换镓锗渣硫酸浸出过程[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(4): 908–918.
- LIU Fu-peng, LIU Zhi-hong, LI Yu-hu, et al. Sulfuric leaching process of zinc powder replacement residue containing gallium and germanium[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(4): 908–918.
- [17] 杨金林, 刘继光, 肖汉新, 等. 锌冶金中铁酸锌研究概述[J]. *矿产综合利用*, 2017(6): 13–19.
- YANG Jin-lin, LIU Ji-guang, XIAO Han-xin, et al. Overview of study of zinc ferrite in zinc metallurgy[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(6): 13–19.
- [18] 王 斌. 锗铁渣在含锗烟尘中性浸出时富集锗的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2002(4): 37–39.
- WANG Bin. Study on germanium enrichment on neuter leaching Ge-containing dust by adding Ge-Fe slag[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2002(4): 37–39.
- [19] 胡玲玲. 置换渣中锗测定方法的比较[J]. *世界有色金属*, 2018(5): 214–215.
- HU Ling-ling. Comparison of germanium determination methods in replacement slag[J]. *World Nonferrous Metals*, 2018(5): 214–215.
- [20] 龚丽芳. 矿石中游离二氧化硅的测定方法研究[J]. *世界有色金属*, 2018(4): 291–292.
- GONG Li-fang. Study on Determination of free silica in ore [J]. *World Nonferrous Metals*, 2018(4): 291–292.
- [21] 周 郑, 闻向东, 邵 梅. 重量法测定白云石中硅含量的不确定度评定[J]. *广州化工*, 2013, 41(12): 156–157, 182.
- ZHOU Zheng, WEN Xiang-dong, SHAO Mei. Uncertainty measurement for the determination of silicon in dolomite by gravimetric method[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2013, 41(12): 156–157, 182.
- [22] 李林菲, 张贤杰, 李 坚, 等. 湿法浸出高硅氧化锌矿和锌硅酸盐矿物的研究及工艺进展[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 41(4): 7–15.
- LI Lin-fei, ZHANG Xian-jie, LI Jian, et al. Research and technology progress about hydrometallurgical leaching of high-silicon zinc oxide ore and silicate ore containing zinc[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2016, 41(4): 7–15.
- [23] 贾光耀, 邓育新. 硅溶胶凝胶化过程的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2004, 23 (6): 91–93.
- JIA Guang-yao, DENG Yu-xin. Investigation on the gelation process of silica sol[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 23 (6): 91–93.
- [24] 付 垚. 聚合硅酸的聚合机理和制备方法[J]. *辽宁化工*, 2017, 46(11): 1076–1077, 1080.

- FU Yao. Polymerization mechanism and preparation methods of polysilicic acid[J]. Liaoning Chemical Industry, 2017, 46(11): 1076–1077, 1080.
- [25] 贺山明, 王吉坤, 阎江峰, 等. 高硅氧化铅锌矿加压酸浸中锌的浸出动力学[J]. 中国有色冶金, 2011, 40(1): 63–66.
- HE Shan-ming, WANG Ji-kun, YAN Jiang-feng, et al. Leaching kinetics of zinc extracted from pressure leaching of high silica Pb-Zn oxide ore in sulfuric acid medium[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2011, 40(1): 63–66.
- [26] HURŞİT M, LAÇIN O, SARAÇ H. Dissolution kinetics of smithsonite ore as an alternative zinc source with an organic leach reagent[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009, 40(1): 6–12.
- [27] RAO Shuai, YANG Tian-zu, ZHANG Du-chao, et al. Leaching of low grade zinc oxide ores in NH_4Cl - NH_3 solutions with nitrilotriacetic acid as complexing agents[J]. Hydrometallurgy, 2015, 158: 101–106.
- [28] XU Hong-sheng, WEI Chang, LI Cun-xiong, et al. Sulfuric acid leaching of zinc silicate ore under pressure[J]. Hydrometallurgy, 2010, 105(1/2): 186–190.
- [29] CHEN Ai-liang, ZHAO Zhong-wei, JIA Xi-jun, et al. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(3/4): 228–232.
- [30] 雷萍, 蒲志, 陈伟. 灰岩中的游离二氧化硅的化学物相分析方法的探讨[J]. 福建分析测试, 2011, 20(5): 33–35.
- LEI Ping, PU Zhi, CHEN Wei. Discussion of chemistry phase analytic method of the dissociation silicon dioxide in calcareous rock[J]. Fujian Analysis & Testing, 2011, 20(5): 33–35.
- [31] 韩永辉, 张明, 张万智. 地质样本中硅酸盐的化学分析[J]. 当代化工研究, 2019(8): 187–188.
- HAN Yong-hui, ZHANG Ming, ZHANG Wan-zhi. Chemical analysis of silicates in geological samples[J]. Modern Chemical Research, 2019(8): 187–188.
- [32] 杨海龙, 李存兄, 魏昶, 等. 压力场下纯硅锌矿高温酸转化研究[J]. 稀有金属, 2016, 40(6): 613–619.
- YANG Hai-long, LI Cun-xiong, WEI Chang, et al. Acid conversion of pure willemite under high pressure[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(6): 613–619.

Gallium and germanium leaching from zinc refinery residues through combining atmospheric leaching with oxygen pressure leaching

LUO Jin-hua^{1,2,3}, RAO Shuai^{2,3,4}, JI Kai¹, CAO Hong-yang^{2,3,4}, LIU Zhi-qiang^{2,3,4},
WANG Dong-xing^{2,3,4}, YUAN Xiang-yi^{2,3,4}, DUAN Li-juan^{2,3,4}

(1. School of Metallurgy and Materials Engineering, Jiangsu University of Science and Technology,
Zhenjiang 215600, China;

2. Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences,
Guangzhou 510650, China;

3. Guangdong Province Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Guangzhou 510650, China;

4. State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: In this study, a novel leaching method combined with atmospheric leaching with oxygen pressure leaching was proposed to extract valuable metals from zinc refinery residues owing to high contents of valuable metals and complex phases compositions. XRD and SEM-EDS analyses were used to detect the transformation of phase and morphology. The results show that, during the atmospheric leaching, the leaching rates of Cu, Zn, Cd, Fe, Ni, Ga and Ge are 97.48%, 99.43%, 99.82%, 97.21%, 98.97%, 97.74% and 82.46%, respectively, under conditions with H₂SO₄ solution of 1.5 mol/L, liquid solid ratio of 7.5 mL/g, temperature of 80 °C and leaching time of 3 h. Subsequently, the leaching rates of Cu and Ge can increase to 99.87% and 91.66%, respectively, in a 0.25 mol/L H₂SO₄ solution with an oxygen partial pressure of 0.6 MPa through the second stage pressure leaching. The leaching residue is mainly composed of PbSO₄ and SiO₂, whereas Cu, Zn, Fe and other phases absolutely disappear. Moreover, these containing Si particles can be divided into polymerized silica gel particles with smaller particle size and massive SiO₂ particles. These containing Si particles presents a relatively high Ge content, resulting in a low Ge leaching rate.

Key words: zinc refinery residue; gallium; germanium; leaching ratio

Foundation item: Projects(51804083) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2018YFC1903104) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(2019A1515011628) supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China; Projects(2020GDASYL-0104027, 2020GDASYL-20200302004) supported by the Guangdong Academy of Science Special Funds, China

Received date: 2021-07-27; **Accepted date:** 2021-09-09

Corresponding author: JI Kai; Tel: +86-15162359300; E-mail: jikai1457@163.com

CAO Hong-yang; Tel: +86-13632272400; E-mail: caohongyang2004@163.com

(编辑 何学锋)