



含锗锌浸出渣加压强化浸出及铁沉淀行为

张兆闫¹, 李存兄¹, 戴兴征², 张梅², 陆占清², 刘强¹, 张耀阳¹

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 云南驰宏资源综合利用有限公司, 曲靖 655000)

摘要: 针对锌浸出渣处理过程中存在有价金属回收率低、危废铁渣量大等关键技术难题, 本文提出了锌浸出渣 I 段控铁低酸加压浸出- II 段深度高酸加压浸出的两段逆流加压酸浸工艺路线。以某湿法炼锌企业产出的含锗锌浸出渣为研究对象, 重点研究了 I 段控铁加压低酸浸出过程中锌、锗、铁的浸出行为, 铁的高温水解沉淀行为以及铁物相演变规律。结果表明: 温度是影响铁高效沉淀与铁物相组成的关键因素, 升高温度能促进 Fe^{3+} 水解生成铁矾($\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), 并有利于铁酸盐(MeFe_2O_4)的溶解。降低初始酸度、延长反应时间均有利于铁矾晶体的发育长大; 在高酸体系下, 铁矾的热力学稳定性降低, 且不利于 Fe^{3+} 的水解沉淀, 但通过升高反应温度可使 Fe^{3+} 水解生成铁矾和赤铁矿(Fe_2O_3)等沉铁物相, 达到铁高效沉淀分离的目的; 因锌浸出渣中铁主要以 Fe^{3+} 形式存在, 故氧分压对 I 段浸出过程中铁的沉淀分离影响不显著。在反应温度 140 °C、初始酸度 46 g/L、反应时间 180 min、氧分压 0.3 MPa、液固比 6 mL/g、搅拌转速 500 r/min 的 I 段控铁低酸加压浸出优化条件下, 约 90% 以上的铁水解沉淀为铁矾, 获得了铁浓度仅为 1.88 g/L 的 I 段浸出液, 为 I 段浸出液中有价金属的进一步分离提取提供有利条件。经 II 段深度高酸加压浸出后, 锌、铜、锗的两段总浸出率分别为 96.24%、94.73%、68.76%, 含锗锌浸出渣的两段逆流加压酸浸工艺可同时实现锌、铁高效分离与锌、铜、锗等有价金属的高效浸出。

关键词: 含锗锌浸出渣; 加压酸浸; 浸出率; 水解沉铁; 铁矾

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3456-14

中图分类号: TF813

文献标志码: A

引文格式: 张兆闫, 李存兄, 戴兴征, 等. 含锗锌浸出渣加压强化浸出及铁沉淀行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3456-3469. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42480

ZHANG Zhao-yan, LI Cun-xiong, DAI Xing-zheng, et al. Pressure enhanced leaching and iron precipitation behavior of germanium containing zinc leaching residue[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3456-3469. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42480

金属锌被称为“现代工业的保护剂”, 是国民经济与国防建设的战略金属^[1]。稀散金属锗是卫星、新能源、5G 光纤、红外光学等中国战略新兴产业发展的保障性资源^[2-3]。铅锌矿中的锗资源约占锗总储量的 70%, 是我国工业锗的主要来源^[4]。当前, 全球范围内 80% 以上的锌采用焙烧-浸出-净化-电积的湿法冶炼流程生产^[5], 该过程产出大

量含铁及多种有价金属元素的危废锌浸出渣, 目前湿法炼锌工业上主要采用热酸浸出工艺和碳热还原挥发工艺实现锌浸出渣中有价金属高效回收及铁的稳定固化^[6-8]。采用热酸浸出工艺时, 锌、铜等有价金属被高效浸出的同时大量铁也进入溶液, 国内绝大部分湿法炼锌企业采用黄钾铁矾法和针铁矿法实现浸出液中铁的沉淀分离, 但产出大量无法资源

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFC2902801); 国家自然科学基金资助项目(52064034)

收稿日期: 2021-09-30; 修订日期: 2022-01-07

通信作者: 李存兄, 教授, 博士; 电话: 13518764748; E-mail: licunxiong@126.com

化利用的危废铁渣, 其高温无害化处理需要消耗碳质还原剂, 在“碳达峰、碳中和”政策下面临严重的挑战^[9-13]。碳热还原挥发工艺处理锌浸出渣时铁能稳定固化, 但存在碳质还原剂消耗量大、有价金属回收率低(锌 85%~90%、铜 30%~40%、锗 70%~80%、铅 90%~92%、银 40%~60%)等问题^[14-16]。因此, 现有含锗锌浸出渣处理工艺无法克服的弊端和难以攻克的技术壁垒越来越不能适应“低碳、清洁、高效”的发展趋势, 低能耗、高效、环保的清洁处理技术受到越来越多的关注^[17-18]。

含锗锌浸出渣处理的关键在于其中锌、锗的综合高效回收和铁的沉淀分离。本文利用加压湿法冶金独特技术优势, 提出了 I 段控铁低酸加压浸出- II 段深度高酸加压浸出的两段逆流加压酸浸工艺路线。其中, I 段控铁低酸加压浸出的目的是高温水解沉铁并实现部分锌、锗的浸出, 获得有利于后续处理的低铁 I 段浸出液; II 段深度高酸加压浸出的目的是实现锌、锗等有价元素的深度高效浸出。含锗锌浸出渣的两段逆流加压酸浸工艺同时解决了现行工艺中铁高效分离、有价金属深度浸出的技术瓶颈, 将大幅度缩短湿法炼锌的工艺流程。I 段控铁低酸加压浸出过程中铁的高效沉淀与分离是含锗锌浸出渣两段逆流加压酸浸工艺的核心与关键, 众多科研工作者曾对加压条件下的赤铁矿沉铁原理、铁渣物相转化规律、动力学特性等方面做了十分深入的研究, XING 等^[19]研究发现, 在赤铁矿沉铁过程中硫酸亚铁的结晶和溶解决定着沉铁效率, 溶液中 Fe^{2+} 浓度呈波浪式变化; 已有研究^[20-22]表明, 温度和初始铁浓度对赤铁矿沉铁过程中黄钾铁矾生成有显著影响, 低铁浓度下有利于黄钾铁矾或其他碱式硫酸盐相的沉淀, 通过控制沉铁条件可实现亚稳态铁物相矿相可控转变; VRAČAR 等^[23]研究认为, 高温下 Fe^{2+} 氧化反应速率为二级反应, 活化能为 51 kJ/mol。上述研究均是关于 ZnSO_4 - FeSO_4 - H_2O 体系的高温酸性水溶液中发生的结晶沉淀过程, 而本研究着重研究含锗锌浸出渣加压强化浸出过程伴随的铁沉淀过程, 两者在沉铁机理与沉铁物相组成方面有一定的区别。

本文主要深入研究了 I 段控铁低酸加压浸出过程中铁的沉淀行为及铁物相演变规律, 考察反应温度、初始酸度、反应时间、氧分压等宏观技术参数对锌、锗浸出行为、浸出液铁浓度及浸出渣铁物相

组成的影响规律, 获得了过程优化技术参数, 为湿法炼锌含锗锌浸出渣的清洁高效处理提供理论指导和技术支撑。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

本实验所用原料为国内某湿法炼锌企业所产的弱酸底流, 经液固分离后置于 70 °C 电热鼓风干燥箱烘干至恒量, 研磨过 150 mm 筛后分别采用化学滴定法、XRD、SEM-EDS 等分析表征手段对其化学成分、物相组成、微观形貌及组成进行分析表征, 结果分别如表 1、图 1 和图 2 所示。I 段控铁低酸加压浸出过程所用到的 II 段加压浸出返液, 即含铁硫酸锌酸性溶液由分析纯七水硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铁($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)(上海麦克林生化科技有限公司)、浓硫酸(四川西陇科学有限公司, 浓硫酸含量 95.0%~98.0%)按一定浓度要求配制而成。木质素磺酸钠(上海伊卡生物技术有限公司, 纯度 $\geq 98.0\%$, AR 分析试剂)为分散剂, 氧化剂为工业纯氧(昆明梅塞尔格里斯海姆气体产品有限公司)。

表 1 含锗锌浸出渣的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of germanium containing zinc leaching residue (mass fraction, %)

Zn	Fe	Ge ¹⁾	Ag ¹⁾	Cu	Pb	SiO ₂
17.17	14.87	543.00	89.00	0.20	2.00	7.09

1) g/t

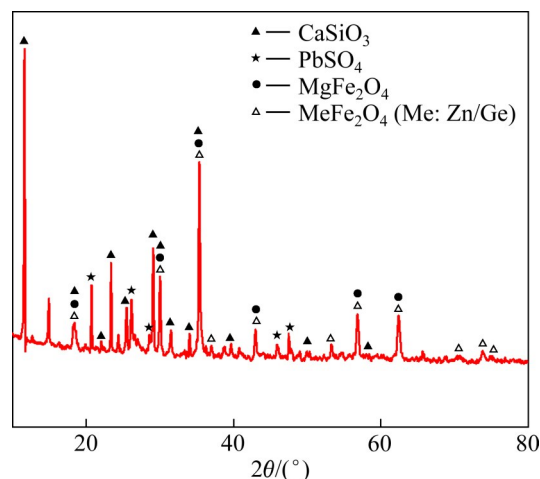


图 1 含锗锌浸出渣的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of germanium containing zinc leaching residue

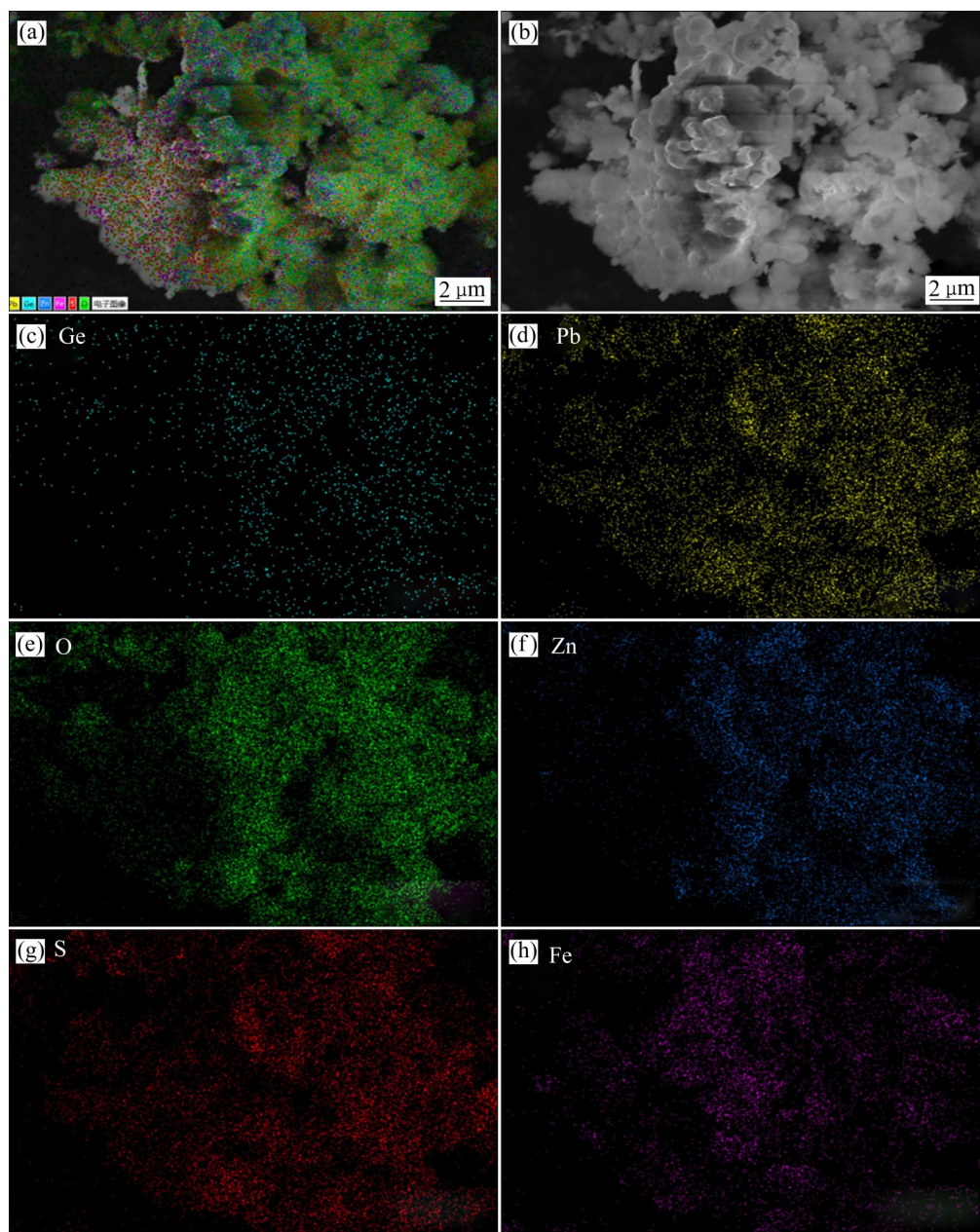


图2 含锗锌浸出渣SEM像及相应的EDS元素面扫描分析

Fig. 2 SEM image and EDS element map scanning distribution of germanium containing zinc leaching residue: (a) Electronic image; (b) SEM image; (c) Ge; (d) Pb; (e) O; (f) Zn; (g) S; (h) Fe

由表1可知, 本研究用含锗锌浸出渣含锌17.17%、含铁14.87%、含锗543.00 g/t。结合图1可知, 含锗锌浸出渣中的主要物相为铁酸锌、铁酸锗、铁酸镁、硅酸钙、硫酸铅等。图2中锌、铁、锗及氧元素位于EDS图中的同一区域, 赋存形态相似, 进一步证明了铁酸锌、铁酸锗物相的存在。锌、锗的铁酸盐属于复杂难溶物相, 在加压酸浸的强化浸出条件下可实现复杂物相的高效解离并将有价金属释放进入溶液。

1.2 工艺流程及原理

含锗锌浸出渣两段逆流加压酸浸的工艺流程如图3所示。在I段控铁低酸加压浸出过程中, II段返液中的 Fe^{2+} 经高温氧化后转化为 Fe^{3+} , 并与体系中的 Fe^{3+} 水解为铁矾($\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)为主的铁物相。由 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系的热力学优势图^[24]可以得知, 溶液中的 Fe^{3+} 水解产物与体系酸度和温度密切相关, 在温度大于180℃的低酸条件下 Fe^{3+} 水解成赤铁矿(Fe_2O_3), 在温度低于160℃的高酸条件下

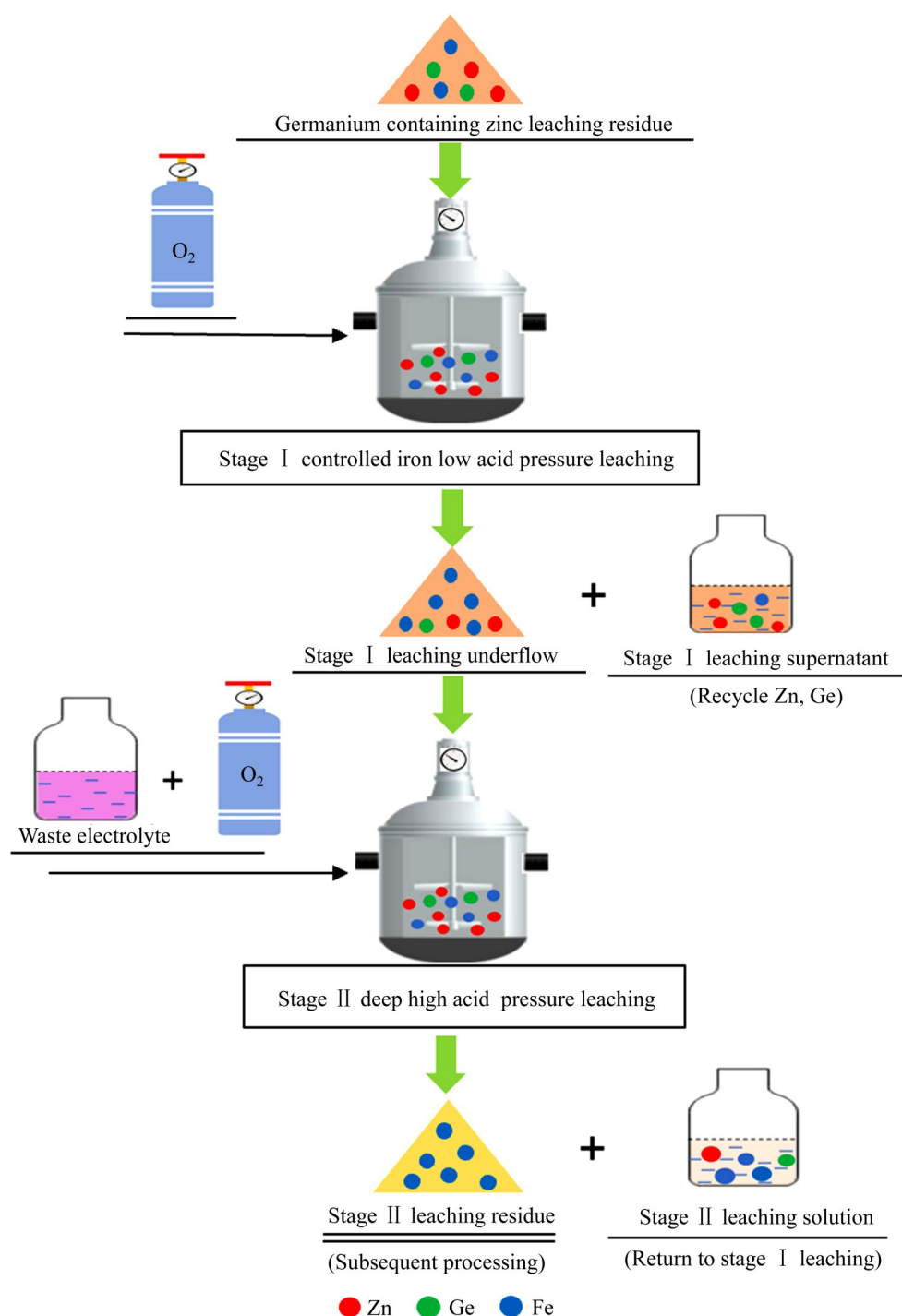
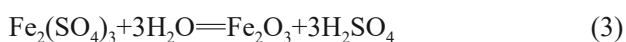
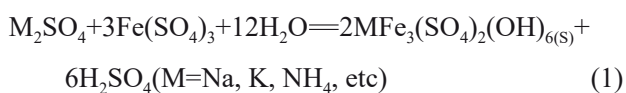


图3 含锗锌浸出渣两段逆流加压酸浸工艺流程

Fig. 3 Flowsheet for two-stage countercurrent pressure acid leaching of germanium containing zinc leaching residue

Fe³⁺水解生成碱式硫酸铁和铁矾等沉铁物相^[25-26]。

该过程发生如下反应:



II段深度高酸加压浸出过程中,未能在I段加压浸出溶解的铁酸锌、铁酸锗等进行高效溶出,并以Zn²⁺、Ge²⁺、Fe³⁺等离子形式转入II段浸出液,主要反应如下:



由 25 °C 下 Zn-Fe-S-H₂O 系的 ϕ -pH 图(见图 4)可知, 酸度是影响铁酸盐热力学优势区的重要因素, 提高体系酸度有利于铁酸盐复杂物相的溶解。在 I 段控铁低酸加压浸出条件下, 由于体系酸度过低, 铁酸盐的溶解能力有限, 只能实现部分锌、锆的浸出; 在 II 段深度高酸加压浸出过程中, 随着体系酸度的升高, 锌、锆铁酸盐因热力学稳定性降低而大量溶解, 从而使锌、锆浸出率大幅度提升。故 II 段深度高酸加压浸出过程主要发生锌、锆铁酸盐的溶解反应, 得到含锌、锆、铁的 II 段加压浸出液返回 I 段浸出, 通过高温水解沉铁实现溶液中铁与锌、锆的高效分离。

1.3 实验方法

含锆锌浸出渣两段逆流加压酸浸的实验装置如图 5 所示。按预设液固比和初始酸度将含锆锌浸出渣、含铁硫酸锌酸性溶液、弱酸性洗水加入到 2.0L-GSH 型高压反应釜内, 密封后通气检查高压釜气密性。设置氧分压, 预设反应温度并开始加热, 固定搅拌转速为 500 r/min, 到达预设温度后, 维持反应温度的变化范围在 2 °C 之内, 反应过程中根据需要进行中间取样, 并用抽滤设备快速进行液固分离。到达预设反应时间后, 快速降温冷却并用

旋片式真空泵抽出矿浆进行液固分离后获得滤液和滤渣, 滤液量取体积后保存送分析检测, 滤渣经电热鼓风干燥箱(70 °C)烘干制样后保存供检测分析。

1.4 分析检测

采用 X 射线衍射仪(XRD)(D/max-2200)、傅立叶红外光谱仪(FTIR)(Bruker MPA & Tensor 27)分析含锆锌浸出渣及 I 段加压浸出渣中的物相组成和硫的吸附形态, 利用扫描电子显微镜(SEM-EDS)(型号: TESCAN MIRA4)对含锆锌浸出渣和 I 段加压浸出渣中元素分布、形貌特征进行表征。采用化学滴定法或 ICP 法检测 I 段加压浸出液、浸出渣成分组成。

2 I 段低酸控铁加压浸出实验结果与分析

根据前期探索实验结果, 设定含锆锌浸出渣 I 段控铁低酸加压浸出的初始条件如下: 反应温度 140 °C, 初始酸度 46 g/L, 反应时间 180 min, 氧分压 0.3 MPa, 液固比 6 mL/g, 搅拌转速 500 r/min。除具体说明外, 在进行单因素实验时除考察因素外其他因素均为该初始值。

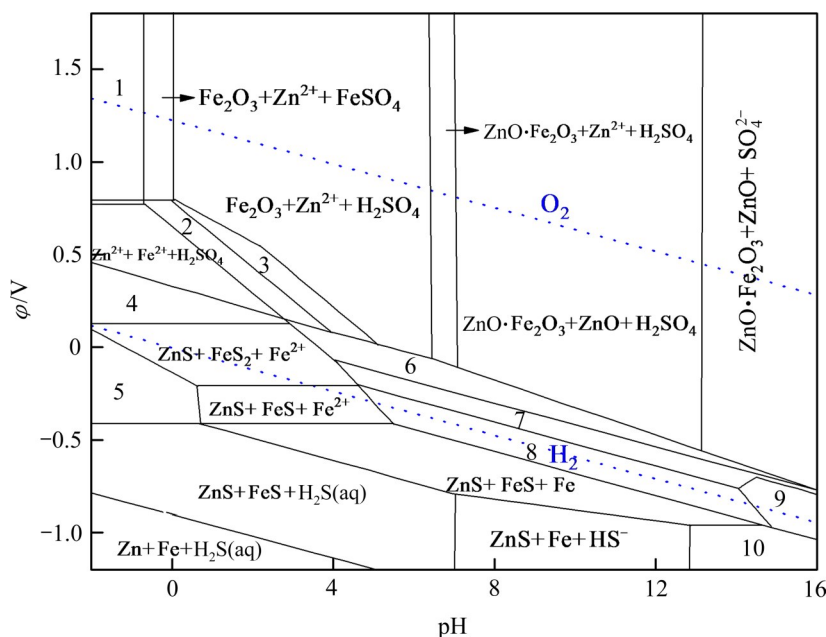


图 4 25 °C 下 Zn-Fe-S-H₂O 系的 ϕ -pH 图

Fig. 4 ϕ -pH diagram of Zn-Fe-S-H₂O system at 25 °C: 1—Fe³⁺+Zn²⁺+FeSO₄; 2—Zn²⁺+FeSO₄(H₂O)₇(s)+Fe₂O₃(s); 3—ZnSO₄+FeSO₄(H₂O)₇(s)+Fe₂O₃(s); 4—Zn²⁺+Fe₂S+Fe²⁺; 5—ZnS+Fe²⁺+H₂S; 6—ZnS+Fe₂S+Fe₂O₃(s); 7—ZnS+Fe₃O₄+Fe₂S; 8—ZnS+Fe₃O₄+FeS; 9—ZnS+Fe₃O₄+S²⁻; 10—ZnS+Fe+S²⁻

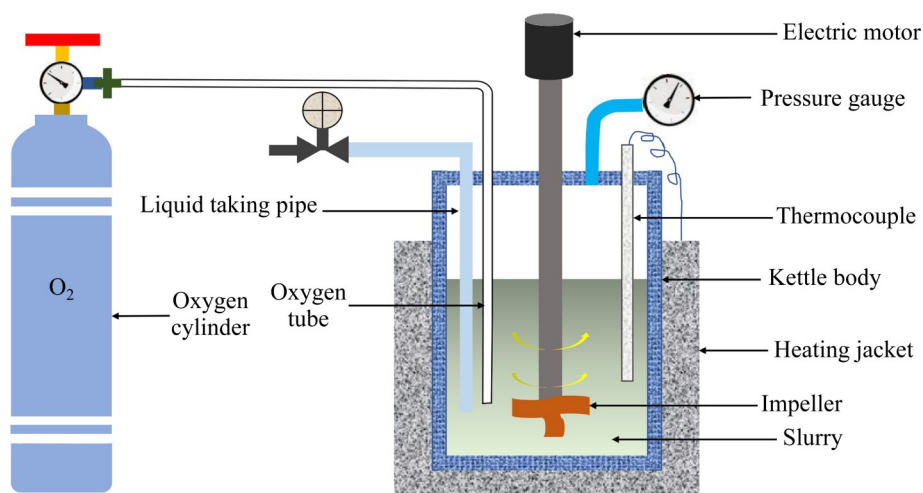


图5 实验装置示意图

Fig. 5 Schematic diagram of experimental device

2.1 反应温度的影响

研究了 I 段反应温度对 I 段加压浸出液中锌、锆、铁浓度以及 I 段加压浸出渣物相组成的影响规律,实验结果分别如图6和图7所示。

由图6可知,反应温度由120℃升高至160℃时, I 段浸出液中铁浓度由3.11 g/L降低至0.96 g/L, 锌、锆浓度变化不明显,说明反应温度对铁的沉淀影响显著,对锌锆浸出率影响不大。结合图7可知,反应温度为120℃时,铁酸盐的溶解和铁的沉淀能力有限, I 段浸出渣中有少量黄钠铁矾($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)、黄钾铁矾($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)生成,大部分铁还是以铁酸锌、铁酸锆的形式存在,这导致 I 段浸出液中铁浓度较高;随着反应温度不断升高至160℃, I 段加压浸出渣中铁酸锌、铁酸锆的衍射峰不断减弱,而黄钠铁矾、黄钾铁矾的衍射峰强度逐渐增强,浸出液中 Fe^{3+} 浓度显著降低,说明随着温度的升高溶液中 Fe^{3+} 的水解沉淀能力增强,大量 Fe^{3+} 水解为黄钠铁矾、黄钾铁矾等铁矾物相。由于 Fe^{3+} 的水解沉淀为产酸过程,因此,反应温度越高、 Fe^{3+} 水解沉淀反应越彻底,由此引起体系酸度的升高和 Fe^{3+} 浓度的降低,进而影响了铁酸锌、铁酸锆的溶解动力学平衡,促进其溶解。

2.2 初始酸度的影响

研究了初始酸度对 I 段加压浸出液中锌、锆、铁浓度以及 I 段加压浸出渣物相组成的影响规律,

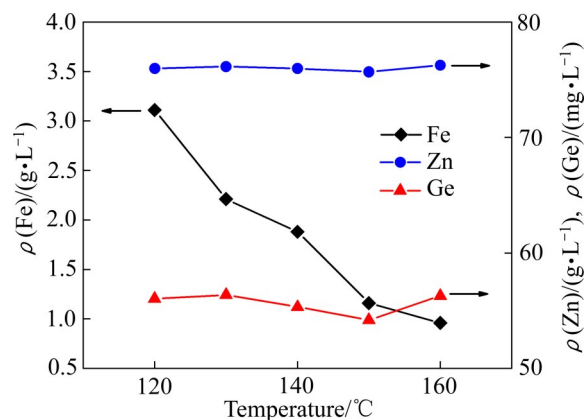


图6 反应温度对浸出液中铁、锌、锆浓度的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on concentration of iron, zinc and germanium

实验结果分别如图8和9所示。

由图8可知,初始酸度从46 g/L增加至69 g/L时,单位体积内硫酸数量逐渐增加,促使 H^+ 与铁酸锌、铁酸锆碰撞几率增大,促进铁酸锌、铁酸锆的溶解,因而其衍射峰强度逐渐减弱。I 段浸出液中锌、锆、铁浓度也随之分别从55.98 g/L、55.31 mg/L、1.88 g/L上升到63.34 g/L、74.40 mg/L、8.75 g/L,初始酸度越高, I 段浸出液中残留铁离子浓度越高。当初始酸度从46 g/L增加至69 g/L时, I 段浸出渣中铁矾的特征峰数量及强度逐渐减少(见图9(b)),这是由于铁矾的形成成为产酸反应,酸度太高将抑制 Fe^{3+} 水解生成铁矾反应的发生,而且铁矾的热力学稳定性随着体系酸度的升高而降低。初始酸度为46 g/L、54 g/L、69 g/L条件下 I

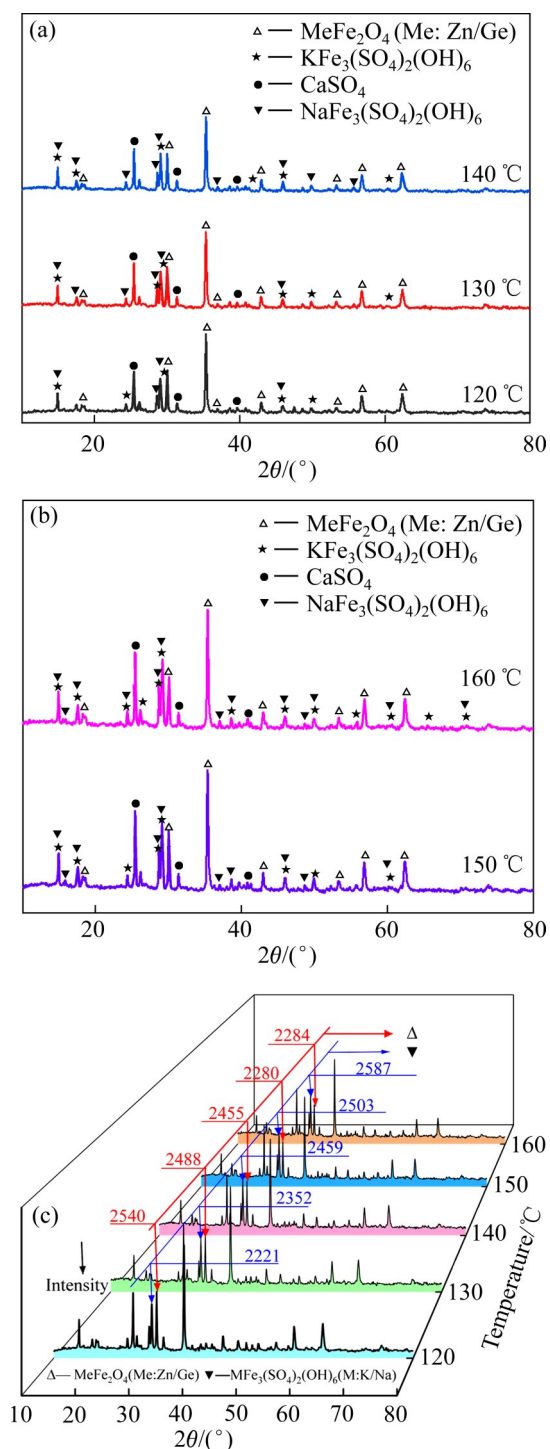


图7 不同反应温度下 I 段浸出渣的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of leaching residue in stage I at different reaction temperatures: (a) 120, 130 and 140 °C; (b) 150 and 160 °C; (c) Peak intensity comparison chart

段加压浸出渣的红外光谱分析(见图 10)证明了这一推断。由图 11 可知, 红外波段在 $900\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 的范围内为 S—O 键的拉伸震动峰^[27], 对应 SO_4^{2-} 的震动吸收峰。随着初始酸度的增加, SO_4^{2-} 对应的红

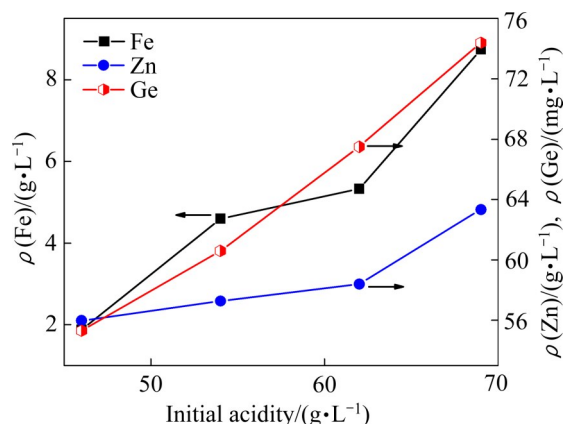


图8 初始酸度对 I 段浸出液中铁、锌、锗浓度的影响

Fig. 8 Effects of initial acidity on concentrations of iron, zinc and germanium in leaching solution of section I

外波段的透过率明显减弱。这说明浸出渣中 SO_4^{2-} 含量随初始酸度的增加而逐渐降低, 进而表明酸度太高会抑制铁矾的生成或使其化学稳定性降低。

为同时实现高酸体系下铁的高效沉淀和锌、锗的高效浸出, 开展了通过升高 I 段反应温度来达到上述目的的实验研究, 实验结果分别如图 11 和 12 所示。从图 11 可知, 在酸度较高的条件下, 锌、锗浸出效果随温度升高而增强, I 段浸出液中铁浓度随温度升高逐渐降低。结合图 12 可知, 当反应温度升至 160 °C 时, 浸出渣中铁矾数量增多, 并且开始出现赤铁矿物相; 当反应温度升至 180 °C 时, 浸出渣中赤铁矿衍射峰数量增多, 溶液中铁开始以铁矾为主、赤铁矿为辅的形式沉淀; 当温度继续升高, 溶液中铁将以赤铁矿形式沉淀, 浸出渣中亚稳态的铁矾开始向稳定态的赤铁矿转化。因而在高酸条件下, 依然能通过提高反应温度实现 I 段浸出过程中铁沉淀和有价值金属的高效浸出。

2.3 反应时间的影响

研究了反应时间对 I 段加压浸出液中锌、锗、铁浓度以及 I 段加压浸出渣物相组成的影响规律, 实验结果分别如图 13 和 14 所示。

从图 13 可知, 随着反应时间的延长, I 段浸出液中锌、锗浓度缓慢增加, 说明延长反应时间有利于锌、锗的浸出; I 段浸出液中铁浓度受反应时间影响显著, 当反应时间从 0 min 延长至 180 min 时, 铁浓度从 3.43 g/L 下降至 1.60 g/L。结合图 14 可知, 由于反应初期铁酸盐未完全与硫酸反应, 故

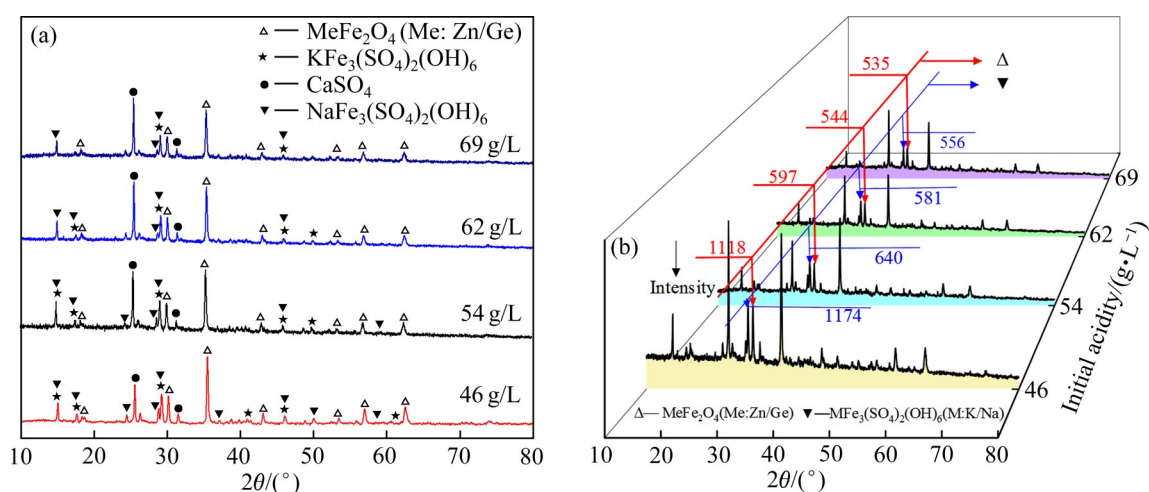


图9 不同初始酸度下 I 段浸出渣的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of leaching residue in stage I under different initial acidity: (a) XRD patterns; (b) Peak intensity comparison chart

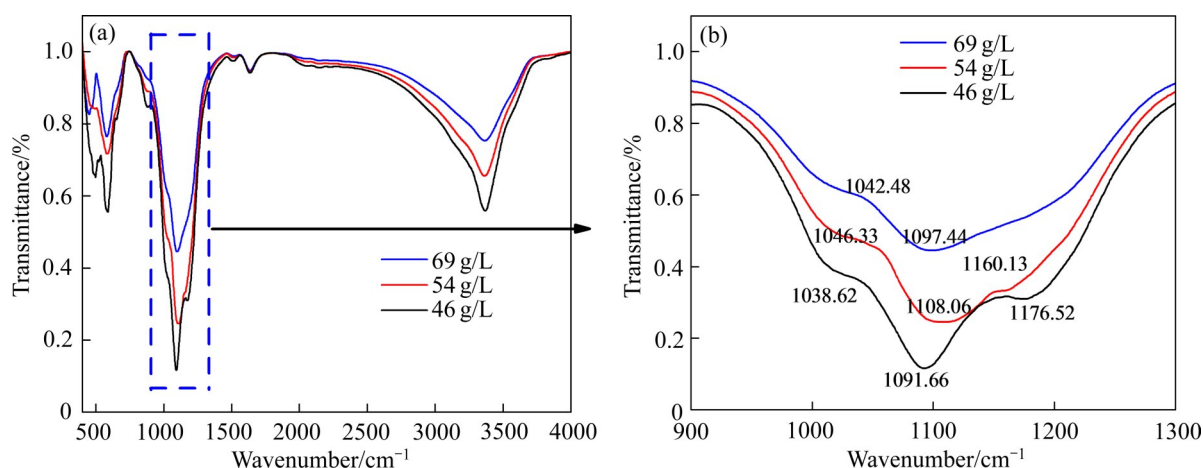


图10 不同初始酸度下 I 段浸出渣的红外光谱图

Fig. 10 Infrared spectra of leaching residue in stage I under different initial acidity (Figure (b) is a partial enlarged view of Figure (a))

浸出渣的组成主要以铁酸锌、铁酸锆为主, 以钾铁矾为辅; 随着反应时间的延长, 铁酸锌、铁酸锆不断溶解, Fe^{2+} 也开始大量水解, 导致浸出渣中铁酸锌、铁酸锆物相衍射峰强度逐渐减弱, 铁矾物相衍射峰逐渐增强(见图 14(c))。从而延长反应时间有利于铁酸锌、铁酸锆等复杂物相的高效解离以及 I 段浸出过程中铁的有效沉淀。

2.4 氧分压的影响

考察了氧分压对 I 段浸出液中锌、锆、铁浓度以及 I 段浸出渣物相组成的影响规律, 实验结果分别如图 15 和 16 所示。

由图 15 可知, 氧分压对 I 段浸出上清液中锌、锆、铁浓度影响较小, 随着氧分压的增大, I 段浸出上清液中锌、锆、铁浓度基本保持不变, 其中铁浓度在 0~2 g/L 之间。结合 I 段浸出渣的 XRD 谱(见图 16)可得, I 段浸出渣中主要物相为铁酸锌、铁酸锆、铁矾和硫酸钙, 且其物相组成不随氧分压改变而发生变化, 说明 I 段浸出过程中氧分压对锌、锆浸出以及铁的沉淀效果影响较小。主要是由于 I 段控铁低酸加压浸出过程中铁酸盐溶解以及 Fe^{3+} 水解耗氧量较小, 此处氧气除氧化 Fe^{2+} 外, 还起到了增大釜内压力和提高体系温度介质的作用。

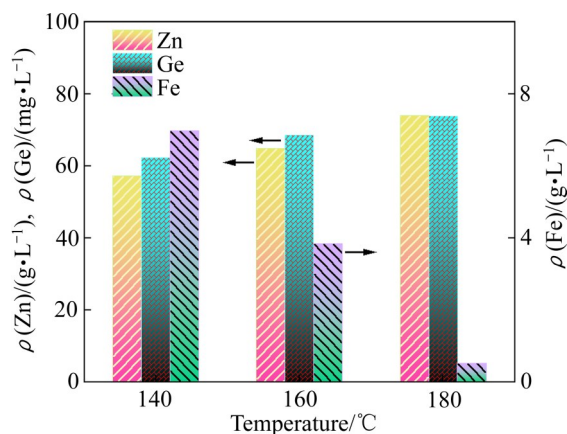


图 11 高温高酸下 I 段浸出液中锌、锗、铁浓度

Fig. 11 Concentration of zinc, germanium and iron in leaching solution of stage I under high temperature and high acid

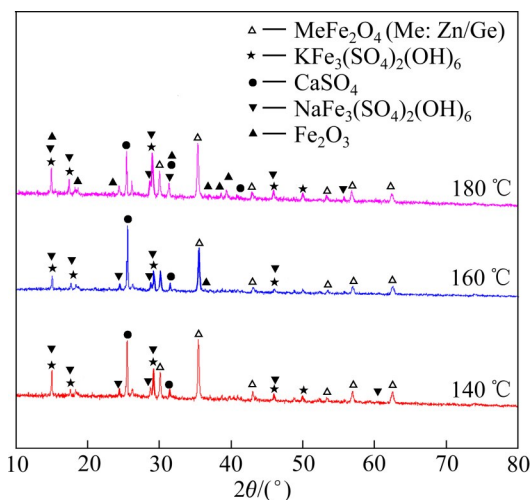


图 12 高温高酸下 I 段浸出渣的 XRD 谱

Fig. 12 XRD patterns of leaching residue in stage I under high temperature and high acid

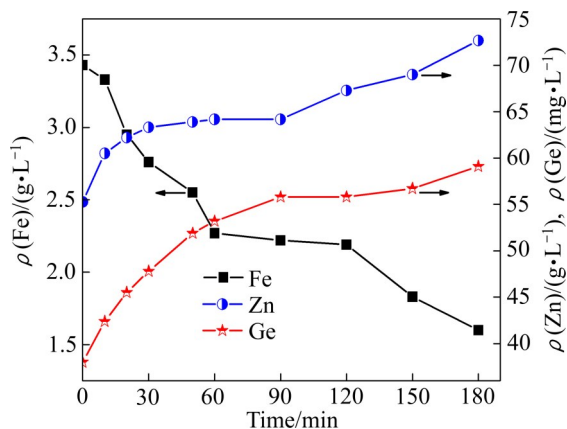


图 13 反应时间对 I 段浸出液中锌、锗、铁浓度的影响

Fig. 13 Effect of reaction time on zinc, germanium and iron in leaching solution of stage I

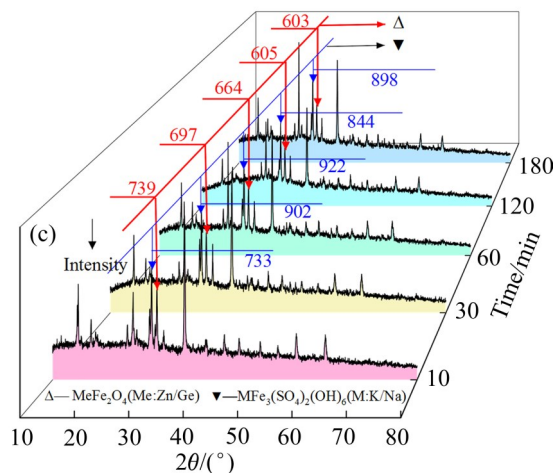
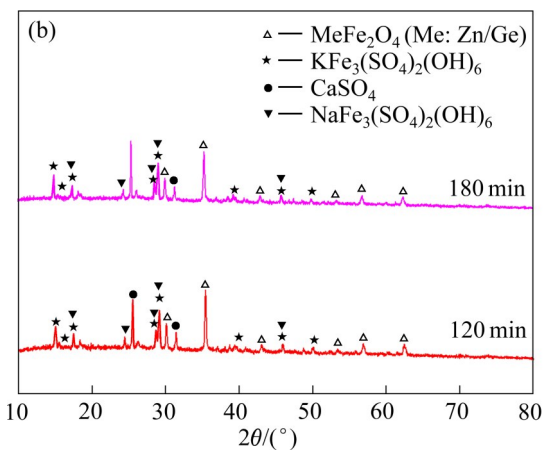
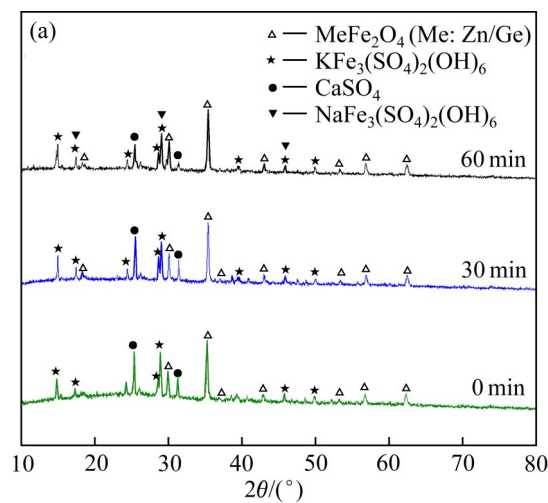


图 14 不同反应时间下 I 段浸出渣的 XRD 谱

Fig. 14 XRD patterns of leaching residue in stage I under different reaction time: (a) 0, 30 and 60 min; (b) 120 and 180 min; (c) Peak intensity comparison chart

2.5 综合条件实验

在反应温度 140 °C、初始酸度 46 g/L、反应时间 180 min、氧分压 0.3 MPa、液固比 6 mL/g、搅拌转速 500 r/min 的 I 段控铁低酸加压浸出优化技术

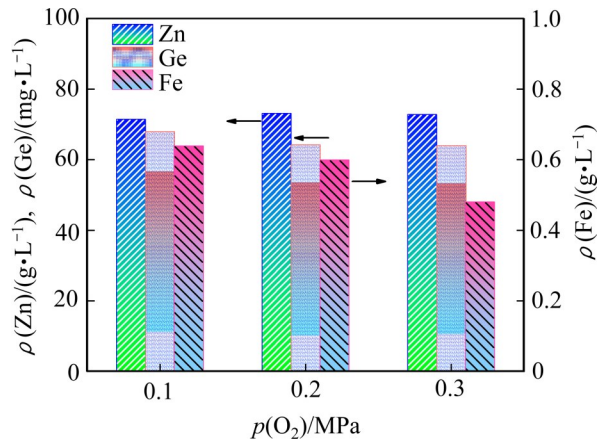


图15 氧分压对 I 段浸出液中锌、锗、铁浓度的影响

Fig. 15 Effect of oxygen partial pressure on concentration of zinc, germanium and iron in leaching solution of stage I

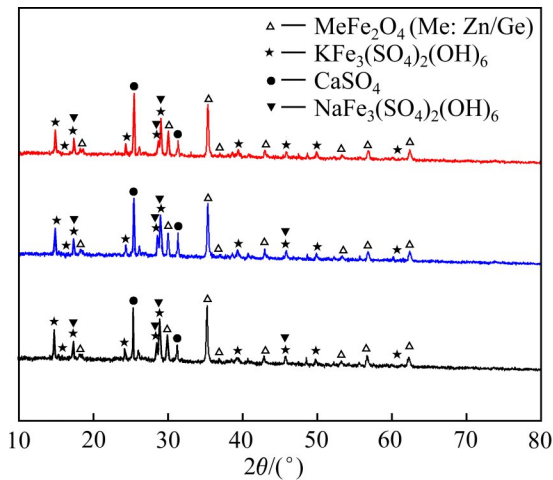


图16 不同氧分压下 I 段浸出渣的 XRD 谱

Fig. 16 XRD patterns of leaching residue under different oxygen partial pressures in stage I

参数下进一步开展了综合验证研究。对获得的 I 段加压浸出液和 I 段加压浸出渣进行化学成分分析, 结果分别如表 2 和 3 所示。

由表 2 和 3 可知通过 I 段加压酸浸后, I 段加压浸出渣中锌、铁、锗含量分别为 11.56%、20.47%、493.60 g/t, I 段加压浸出渣计锌、锗浸出率分别为 48.42%、30.37%, I 段加压浸出渣经 II 段加压深度浸出后可全面提升锌、锗浸出率。在 I 段加压浸出过程中渣计铁沉淀率达 90% 以上, I 段加压浸出液中铁浓度仅为 1.88 g/L, 低铁浸出液有利于溶液中锌、锗的进一步高效分离。

结合 I 段加压浸出渣的 XRD 图和 SEM-EDS 图

可知(见图 17 和 18), I 段加压浸出渣多为不规则多面体, 最主要的物相为黄钠铁矾($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)、黄钾铁矾($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)以及未溶解的锌、锗的铁酸盐物相。

表2 I 段加压浸出渣主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of pressurized leaching residue in stage I (mass fraction, %)

Zn	Fe	Ge ¹⁾	Cu	Mg
11.56	20.47	493.60	0.14	0.42

1) g/t

表3 I 段加压浸出液主要化学成分

Table 3 Main chemical components of pressure leaching solution in stage I (g/L)

Zn	Fe	Fe ³⁺	Ge ¹⁾	Cu ¹⁾	SiO ₂	Mg
75.98	1.88	1.60	55.30	170.00	0.66	2.73

1) mg/L

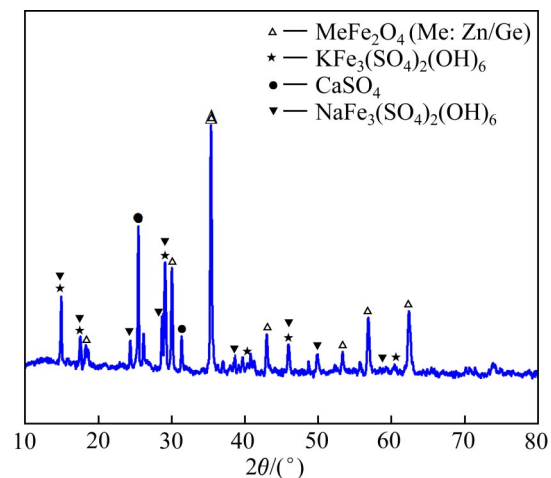


图17 综合实验 I 段加压浸出渣的 XRD 谱

Fig. 17 XRD pattern of pressure leaching residue in stage I of comprehensive experiment

3 II 段深度高酸加压浸出实验结果与分析

以上述 I 段低酸控铁加压浸出渣为原料, 在反应温度 150 °C、初始酸度 100 g/L、反应时间 180 min、氧分压 0.4 MPa、搅拌转速 500 r/min 的条件下进行了 II 段深度高酸加压浸出实验, II 段浸出渣成分以及两段加压浸出有价金属浸出率如表 4 所示。

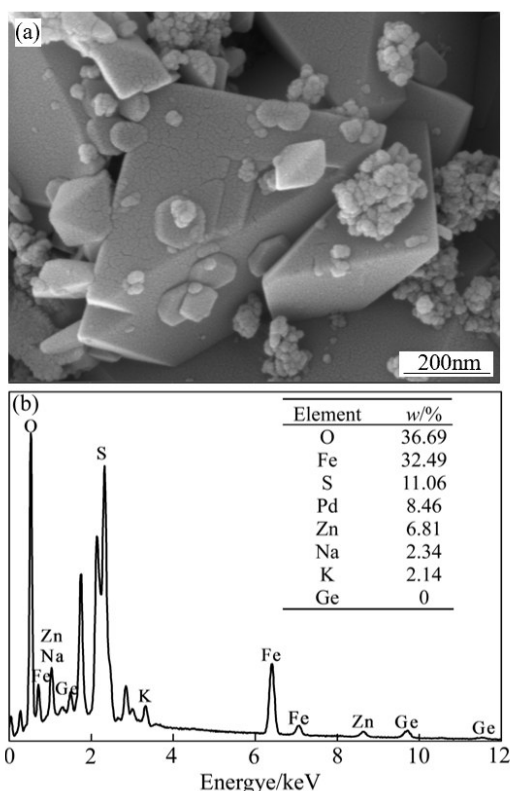


图 18 综合实验 I 段加压浸出渣 SEM-EDS 图

Fig. 18 SEM-EDS diagram of pressurized leaching residue in stage I of comprehensive experiment: (a) SEM image; (b) EDS diagram

表 4 II 段加压浸出实验结果

Table 4 Experimental results of pressure leaching in stage II

Metal	Mass fraction/%	Leaching rate of metal/%
Zn	1.41	96.24
Fe	17.65	45.44
Ge	370.00 ¹⁾	68.76
Cu	0.02	94.73

1) g/t

从表 4 可知, 经 II 段深度高酸加压浸出后, I 段浸出渣中锌、铜、锆含量分别从 12.27%、0.15%、643.50g/t 降低至 1.41%、0.02%、370.00g/t, 渣计两段金属浸出率分别为 96.24%、94.73%、68.76%。再结合 II 段深度高酸加压浸出渣的 XRD 谱(见图 19)可知, 浸出终渣中已检测不到锌、锆的负载物相, 主要物相为铁矾、硫酸钙。可见, 通过 II 段加压浸出实现了浸出渣中锌、铜、锆等有色金属负载物相的高效转化和溶解。含锆锌浸出渣的两

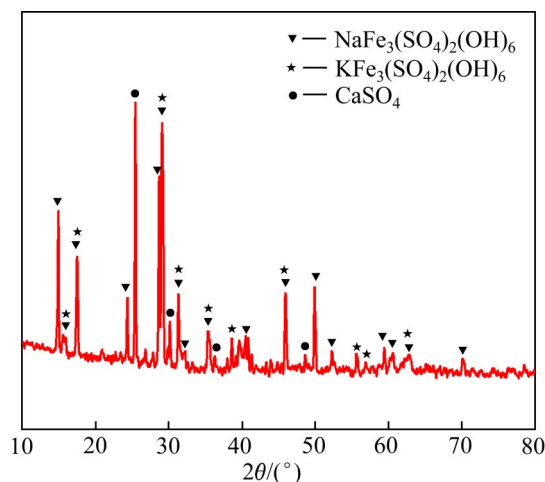


图 19 II 段加压浸出渣的 XRD 谱

Fig. 19 XRD patterns of pressurized leaching residue in stage II

段逆流加压酸浸工艺可同时实现锌、铁高效分离与锌、铜、锆等有色金属的高效浸出。

4 结论

1) 温度是影响 I 段加压酸浸过程中铁的高效沉淀与分离的关键因素。在本研究条件下的 120~160 °C 温度范围内, 升高反应温度能促进 Fe^{3+} 水解生成铁矾 ($\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), 也能促进铁酸盐 (MeFe_2O_4) 向铁矾转换。

2) 降低初始酸度、延长反应时间均可以促进 Fe^{3+} 水解生成铁矾物相, 使浸出液中铁浓度保持在较低水平; 在高酸体系下, 铁矾的热力学稳定性降低且不利于 Fe^{3+} 水解沉淀, 可通过提高反应温度使 Fe^{3+} 水解生成赤铁矿沉淀, 进而实现高酸体系下铁的沉淀分离; 氧分压对 I 段加压浸出过程中铁的沉淀分离影响不显著。

3) 在反应温度 140 °C、初始酸度 46 g/L、反应时间 180 min、氧分压 0.3 MPa、液固比 6 mL/g、搅拌转速 500 r/min 的优化技术条件下, I 段浸出液中铁浓度仅为 1.88 g/L, 90% 以上的铁被沉淀, I 段浸出渣中主要物相以铁矾为主、铁酸盐为辅。

4) 采用两段逆流加压酸浸工艺处理含锆锌浸出渣, 锌、铜、锆浸出率分别为 96.24%、94.73%、68.76%, 同时实现锌、锆等有色金属的综合高效回

收利用与铁的沉淀分离,对湿法炼锌企业锌浸出渣的无害化处理具有重要借鉴和指导意义。

REFERENCES

- [1] ZÜRNER P, FRISCH G. Leaching and selective extraction of indium and tin from zinc flue dust using an oxalic acid-based deep eutectic solvent[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 5300–5308.
- [2] 朱应旭, 邓志敢, 魏昶, 等. 常压富氧浸出含锗氧化锌烟尘[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(4): 995–1006.
- ZHU Ying-xu, DENG Zhi-gan, WEI Chang, et al. Leaching germanium-containing zinc oxide dust by atmospheric oxygen enrichment [J] *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(4): 995–1006.
- [3] HAGHIGHI H K, IRANNAJAD M, FORTUNY A, et al. Selective separation of Germanium(IV) from simulated industrial leachates containing heavy metals by non-dispersive ionic extraction[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 137: 344–353.
- [4] 李凯旋, 冷成彪, 任志, 等. 铅锌矿伴生的稀散元素研究进展[J]. *矿物学报*, 2021, 41(3): 225–233.
- LI Kai-xuan, LENG Cheng-biao, REN Zhi, et al. Progresses of researches on the dispersed elements associated with lead-zinc deposits[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2021, 41(3): 225–233.
- [5] YAO Wei, LI Mao-lin, ZHANG Ming, et al. Lead recovery from zinc leaching residue by flotation[J]. *JOM*, 2019, 71(12): 4588–4593.
- [6] 杨凡, 邓志敢, 魏昶, 等. 采用赤铁矿去除高铁闪锌矿浸出液中的铁[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(9): 2387–2392.
- YANG Fan, DENG Zhi-gan, WEI Chang, et al. Iron-removal by hematite from leaching liquor of high iron sphalerite [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(9): 2387–2392.
- [7] KAKSONEN A H, MORRIS C, HILARIO F, et al. Iron oxidation and jarosite precipitation in a two-stage airlift bioreactor[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 150: 227–235.
- [8] COETZEE R, DORFLING C, BRADSHAW S M. Characterization of precipitate formed during the removal of iron and precious metals from sulphate leach solutions[J]. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2017, 117(8): 771–778.
- [9] XING Peng, MA Bao-zhong, ZENG Peng, et al. Deep cleaning of a metallurgical zinc leaching residue and recovery of valuable metals[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2017, 24(11): 1217–1227.
- [10] ZHANG Zhong-tang, LI Wei-feng, ZHAN Jing, et al. A novel technology for the recovery of zinc from the zinc leaching residue by the bottom-blown reduction[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2020, 42(6): 380–387.
- [11] COMEL J, MEUX E, LECLERC N, et al. Use of phytic acid for the removal of iron in hot acidic leachate from zinc hydrometallurgy[J]. *JOM*, 2021, 73(6): 1652–1660.
- [12] 王益昭, 李存兄, 魏昶, 等. 湿法炼锌过程中赤铁矿生成及硫的吸附转化[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(10): 2145–2153.
- WANG Yi-zhao, LI Cun-xiong, WEI Chang, et al. Production of hematite and conversion of adsorption S in zinc hydrometallurgy process [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(10): 2145–2153.
- [13] NAN Tian-xiang, YANG Jian-guang, ZENG Wei-zhi, et al. Modeling and simulation of goethite process for removal of iron from zinc leaching solution[J]. *JOM*, 2021, 73(6): 1661–1672.
- [14] LI Mi, PENG Bing, CHAI Li-yuan, et al. Recovery of iron from zinc leaching residue by selective reduction roasting with carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 237/238: 323–330.
- [15] 杨慧芬, 蒋蓓萍, 王亚运, 等. 煤泥对浸锌渣的直接还原作用[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(1): 250–257.
- YANG Hui-fen, JIANG Bei-ping, WANG Ya-yun, et al. Direct reduction effect of coal slime on zinc-leaching residue [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(1): 250–257.
- [16] YAN Huan, CHAI Li-yuan, PENG Bing, et al. A novel method to recover zinc and iron from zinc leaching residue[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 55: 103–110.
- [17] 邸久海, 潘聪超, 庞建明, 等. 直接还原回转窑协同处理含锌固废技术及应用[J]. *中国冶金*, 2019, 29(10): 71–74, 90.
- DI Jiu-hai, PAN Cong-chao, PANG Jian-ming, LI Shi-wen, LUO Lin-gen. Technology and application of cooperative disposal of zinc solid waste by direct reduction rotary kiln [J]. *China Metallurgy*, 2019, 29(10): 71–74, 90.
- [18] 徐万刚, 李文龙, 王鹏飞. 顶吹炉处理锌浸出渣工艺技术产业化实践[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(5): 6–9, 12.
- XU Wan-gang, LI Wen-long, WANG Peng-fei. Commercial

- production practice of zinc leaching residue treatment process by top-blowing furnace [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2018, 47(5): 6–9, 12.
- [19] XING Yu-bo, LIU Hui-yang, DENG Zhi-gan, et al. Dissolution behavior of ferrous sulfate in the hematite process[J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 200(12): 105561.
- [20] LI Cun-xiong, WEI Chang, YI Shuo-wen, et al. Formation of iron hydroxysulphate phases in the hematite process by hydrolysis of ferric sulphate[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 189: 105–112.
- [21] JAVED T, XIE Ming-liang, ASSELIN E. Factors affecting hematite precipitation and characterization of the product from simulated sulphate-chloride solutions at 150 °C [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 179: 8–19.
- [22] KAKSONEN A, MORRIS C, REA S, et al. Biohydrometallurgical iron oxidation and precipitation: part II-Jarosite precipitate characterisation and acid recovery by conversion to hematite[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 147: 264–272.
- [23] VRAČAR R Ž, CEROVIC K P. Kinetics of oxidation of Fe (II) ions by gaseous oxygen at high temperatures in an autoclave[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 44(1/2): 113–124.
- [24] KOERKER F W, CALDERWOOD H N. The system ferric oxide sulfur trioxide water[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1938, 42(9): 1151–1155.
- [25] 岳明, 孙宁磊, 邹兴, 等. 锌浸出液三价铁直接水解赤铁矿法除铁的探讨[J]. *中国有色冶金*, 2012, 41(4): 80–85.
- YUE Ming, SUN Ning-lei, ZOU Xing, et al. The discussion on hydrolysis precipitation of ferric oxide directly from ferric-ion rich zinc leachate [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2012, 41(4): 80–85.
- [26] 李存兄, 魏昶, 邓志敢, 等. $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中水热赤铁矿沉铁及亚稳态铁物相转变行为[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(3): 628–636.
- LI Cun-xiong, WEI Chang, DENG Zhi-gan, et al. Hydrothermal hematite precipitation and conversion behavior of metastable iron phase in $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(3): 628–636.
- [27] 楚铭, 李存兄, 张鹏, 等. 湿法炼锌危废铁矾渣水热分解及铁物相转化行为[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(5): 1119–1130.
- CHU Ming, LI Cun-xiong, ZHANG Peng, et al. Hydrothermal decomposition of hazardous jarosite residue produced in zinc hydrometallurgy and transformation behavior of iron containing phase[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(5): 1119–1130.

Pressure enhanced leaching and iron precipitation behavior of germanium containing zinc leaching residue

ZHANG Zhao-yan¹, LI Cun-xiong¹, DAI Xing-zheng², ZHANG Mei², LU Zhan-qing²,
LIU Qiang¹, ZHANG Yao-yang¹

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China;

2. Yunnan Chihong Resources Comprehensive Utilization Co., Ltd., Qujing 655000, China)

Abstract: Given the critical technical issues in the treatment of zinc leaching residue, such as low metal recovery and a large amount of hazardous waste iron residue, this paper proposes a two-stage countercurrent pressure acid leaching process route for zinc leaching residue, consisting of I-stage iron-controlled low acid pressure leaching and II-stage deep high acid pressure leaching. Taking the germanium containing zinc leaching residue produced by a zinc hydrometallurgy enterprise as the research object, the leaching behaviors of Zn, Ge, and Fe, the high-temperature hydrolysis precipitation behavior of iron, and the evolution law of the iron phase in the process of iron-controlled pressurized low acid leaching in stage I were studied. The results show that temperature is the key factor affecting the efficient precipitation of iron and the composition of the iron phase. Increasing the temperature can promote the hydrolysis of Fe^{3+} to form jarosite ($\text{MeFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) and is conducive to the dissolution of ferrite

(MeFe_2O_4). Reducing the initial acidity and prolonging the reaction time are conducive to the development and growth of jarosite crystals. In the high-acid system, the thermodynamic stability of jarosite decreases and is not conducive to the hydrolysis and precipitation of Fe^{3+} . However, by increasing the reaction temperature, Fe^{3+} can be hydrolyzed to form iron precipitation phases such as jarosite and hematite (Fe_2O_3), so as to achieve the purpose of efficient precipitation and separation of iron; Because iron in zinc leaching residue is mostly in the form of Fe^{3+} , the effect of oxygen partial pressure on iron precipitation and separation in I-stage leaching is negligible. Under the optimized conditions of I-stage iron-controlled low acid pressure leaching with a reaction temperature of $140\text{ }^\circ\text{C}$, initial acidity of 46 g/L , a reaction time of 180 min , oxygen partial pressure of 0.3 MPa , a liquid-to-solid ratio of 6 mL/g , and stirring speed of 500 r/min , more than 90% of the iron is hydrolyzed and precipitated into alum, and the I-stage leaching solution with an iron concentration of only 1.88 g/L is obtained, which provide favorable conditions for the further separation and extraction of valuable metals from the leaching solution. After the II-stage of deep high-acid pressure leaching, the total leaching rates of the two stages of zinc, copper, and germanium are 96.24% , 94.73% , and 68.76% , respectively. The two-stage countercurrent pressure acid leaching process of the germanium containing zinc leaching residue can be realized at the same time. With the high-efficiency separation of zinc and iron and high-efficiency leaching of valuable metals such as zinc, copper, and germanium under high-acid pressure leaching, the total leaching rates of the two stages of zinc, copper, and germanium are 96.24% , 94.73% , and 68.76% , respectively. The two-stage countercurrent pressure acid leaching process of the germanium containing zinc leaching residue can be realized at the same time for high-efficiency separation of zinc and iron and high-efficiency leaching of valuable metals such as zinc, copper, and germanium.

Key words: the germanium zinc leaching residue; pressurized acid leaching; leaching rate; hydrolyzed iron precipitation; jarosite

Foundation item: Project(2021YFC2902801) supported by the National Key Research Development Program of China; Project(52064034) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-09-30; **Accepted date:** 2022-01-07

Corresponding author: LI Cun-xiong; Tel: +86-13518764748; E-mail: licunxiong@126.com

(编辑 龙怀中)