综合评述

从浸锌渣中综合回收有价元素的研究及实践

姜涛，张亚平，黄柱成，杨永斌，郭宇峰
（中南大学矿物工程系，湖南　长沙　410083）

摘要：对目前世界上从浸锌渣中回收有价元素的主要方法进行了述评，指出了各种方法的优缺点，并为综合回收浸锌渣中有价元素提出了新思路。

关键词：浸锌渣；回收；有价元素
中图分类号：X758　文献标识码：A　文章编号：1000-6532(2002)06-0032-05

1 前　言

硫化锌矿一般伴生有许多有价元素，除 Cu、Pb 外，还常伴生 Au、Ag、As、Sb、Ga、Ge 等。在湿法炼锌工艺中，这些伴生元素常残留在浸锌渣中。表 1 是某厂浸锌渣部分化学成分，该浸锌渣中不仅残留有高达 18.6% 的 Zn，而且含有价值可观的 Ga、Ge、In 等稀有金属。全世界每年平均产生几百万吨这样的浸锌渣，这部分渣如得不到有效的利用，将会造成很大的资源浪费。为了综合回收浸锌渣中的有价元素，国内外均进行了大量的研究，提出了一系列方法。归纳起来，这些方法在工艺类型上可以分为湿法工艺、火法工艺、火法湿法联合工艺三大类。

表 1　某厂浸锌渣部分化学组成/%

成　分	TFe	Zn	Pb	Cu	Ga*	Ge*	In*	Ag*	SiO_2
含　量	21.18	18.60	4.69	0.45	436	305	136	523	8.68

* 含量单位为 g/t。

2 湿法工艺

2.1 酸浸法

采用较高浓度的硫酸溶液在一定条件下对浸锌渣进行浸出，可以有效地回收其中的锌，还可在一定程度上回收其他有价元素。根据浸出反应条件的不同，酸浸法可分为常压酸浸法和加压酸浸法[1]两种。

2.1.1 常压酸浸法

常压酸浸法是指用热硫酸在常压条件下浸出浸锌渣。最初仅为回收浸锌渣中的锌，后来也兼顾其他元素的回收，但对其他元素的回收效果并不好。由于浸出液中含有大量的铁，因此酸浸法需要对浸出液进行除铁，根据除铁方法的不同，常压酸浸法分为黄钾铁矾法、转化法、针铁矿法。

(1)黄钾铁矾法

黄钾铁矾法沉铁是在 pH 为 1.5、温度

收稿日期：2002-04-08
作者简介：姜涛(1963－)，男，博士，教授，博士生导师，主要研究方向：难浸金银矿提取，烧结球团与直接

95～100℃的条件下,往溶液中加入 K^+、Na^+ 或 NH_4^+ 等碱金属离子,使发生下述沉铁反应:

$$3Fe_2(SO_4)_3+10H_2O+2NH_4(OH)=(NH_4)_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}\downarrow+5H_2SO_4$$

该工艺沉铁率可达 90%～95%,锌回收率达 97.3%,使 95%以上的铅、银和金富集到铅银渣中。技术操作较容易,但是产出的铁渣没有用处,产生二次污染。

(2)针铁矿法

针铁矿法沉铁是在热酸浸出后,Fe^{3+} 用锌精矿或 SO_2、Na_2SO_3 还原成 Fe^{2+},再在 pH3～4.5、温度 80℃的条件下用空气氧化,生成 FeOOH 沉淀:

$$2FeSO_4+1/2O_2+3H_2O=2FeOOH\downarrow+2H_2SO_4$$

该工艺锌的回收率可达 98%,技术操作要求较高,生产中难以控制,产出的铁渣没有用途。

(3)转化法

转化法只适用于铅银含量很低的原料,这是因为转化法要在同一操作阶段完成热酸浸出和铁矾转化,结果会使大量银损失在混合渣中。研究表明,进入这种渣的银是难以回收的,因为混合渣中的银会被银铁矾和各种铁的化合物层层包裹。由于银铁矾等十分稳定,因此,不论用硫代硫酸盐、硫氰酸或硫脲等溶解,还是对渣进行浮选,也只能回收 65%～75%的银。

2.1.2　加压酸浸法

日本饭岛冶炼厂采用加压酸浸法处理浸锌渣,该法实现了多金属的综合回收。具体工艺为:在外压 0.20～0.25N/mm²、SO_2 分压 P_{SO_2} 约 0.06N/mm²、温度 100～130℃条件下,用锌废电解液浸出 3～6h。过程中镓与铟的浸出率在 94%以上,与此同时大部分铁、锌和铜等也转入溶液。在高压浸出过程中,溶液中的 $Fe_2(SO_4)_3$ 被通入的 SO_2 还原为 $FeSO_4$,使铁少进入二次石膏,使镓得到较好的富集。

浸出结束后,向浸出液通入 H_2S 除去重金属铜等杂质,然后在通入空气的同时,分两段加入石灰石进行中和。首段中和控制在 pH2 得纯 $CaSO_4$;二段控制 pH4.5,使镓与铟等水解沉入二次石膏中。由于 Fe^{3+} 的干扰镓铟的沉淀效果不好,造成镓铟损失,二次石膏加水浆化,加硫酸溶解,获得含镓溶液,向该溶液通入 H_2S 除去重金属铜等,并在此时把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}。然后添加氨水并严格调节 pH 到 2.5～3.5,用叔碳羧酸共萃镓与铟。

加压酸浸法实现了无废生产,充分利用了锌精矿中包括铁在内的各种元素。但需采用高压釜这类特殊设备,投资较大,镓铟的回收率不高,因此,未得到广泛采用。目前只有日本饭岛冶炼厂和德国达特伦冶炼厂在使用。

总的来说,酸浸法工艺流程长而复杂,高温高酸浸出劳动条件较差,不易操作。从前面讨论还知,常压酸浸出法各种沉铁工艺难于控制,产出的铁渣铁品位低,且铁渣量大,低铁渣难于处理,其中的有价金属难于回收。酸浸法对整个炼锌系统可能带来如下影响:由于采用多段高温高酸浸出,可能引起溶液跑冒滴漏,以及在升温和渣的洗涤过程中引起系统的体积平衡发生变化。沉铁过程中可能使整个系统的酸平衡发生变化。

2.2　碱浸法

该法主要用于处理富含镓锗的浸锌渣,浸锌渣中的镓锗在 NaOH 溶液中发生下列反应:

$$Ga_2O_3+2NaOH=2NaGaO_2+H_2O$$

$$GeO_2+2NaOH=Na_2GeO_3+H_2O$$

据报道[2]用苛性钠分解湿法炼锌浸出渣,可使镓进入溶液,铁留在残渣中。然后往溶液中添加碳酸钠沉淀镓,再以盐酸溶解,借助乙醚萃取镓。Hwa Young Lee[3] 对成分为

的浸锌渣用 1.0mol/L NaOH 的溶液在 25℃下进行了浸出试验，结果镓的浸出率随反应时间的延长几乎达到 100%。碱浸法处理浸锌渣，工艺简单，设备材质容易解决，能综合回收有价金属，碱也可再生返用。但存在浸锌渣含硅高时高碱浓度浸出液中液固分离较难的问题。

2.3 浮选法

在湿法炼锌过程中，锌精矿所含的银几乎全都留在浸锌渣中，在用回转窑处理这些浸出渣时，银并不随铅、锌挥发，而是留在难处理的窑渣中，因此在采用回转窑的锌厂，应在挥发前回收银。浸锌渣中大约 80%的银以硫化物和单体形态存在，且 90%以上的银是分布在－200 目可浮选粒级范围内，因此可采用浮选法回收。浮选法由于工艺成熟、投资和生产费用小而受到一些工厂的欢迎。

株州冶炼厂[4]以丁基胺黑药为捕收剂，2 号油为起泡剂，在 pH4～5，矿浆浓度 40%～50%条件下采用一粗、三精、三扫工艺流程浮选浸锌渣。技术经济指标为：精矿产率 2%～3%，尾矿产率 97%～98%，，银回收率 55%～75%。浸出渣含银 200～400g/t，精矿含银 6000～15000g/t，尾矿含银 50～120g/t。不足之处是锌离子浓度高时导致浮选指标恶化。

俄罗斯[5]车里雅宾斯克电解锌厂的锌浸出渣含(%)：18～25Zn、25～28Fe、2～3Cu、1.5～2.0Pb、0.03Ag、5～6S，考虑到锌渣中存在金属的硫化物，对用真空过滤得到的锌渣进行了浮选研究。研究结果表明采用浮选可得到相当好的效果，可以使锌、铜和银的硫化物回收到浮选精矿中。得到的浮选精矿含 Zn44%、S27.3%、Fe9.3%、Cu1.5%、Pb1.1%、Ag0.88%、Au0.009%、$SiO_2$2.1%。

浮选法工艺流程短、生产费用低，能较好地富集回收浸锌渣中的银，有时能获得较高的银回收率，但结果往往不稳定。

2.4 硫脲法大数据

的历史。其特点是浸出速度快、浸出率高、毒性小，相对于氰化法，硫脲法对原料中的碳质杂质不太敏感。黄开国[6]等人用硫脲法研究了浸锌渣中银的浸出工艺及机理，银的浸出率达 89%。研究表明，用硫脲法浸出浸锌渣中的银，工艺简单，银的提取率高、反应温度低、反应时间短，不足之处是硫脲消耗量大、成本高，设备腐蚀严重。

3 火法工艺

3.1 铅(铜)系统消化法

目前，世界上仍有十几个炼锌厂在利用铅铜系统来处理浸锌渣。该工艺的实质是以铅捕收金银，其优点在于金属回收率高，且铅系统处理浸锌渣时不象酸浸法那样产生沉重的锌系统酸平衡问题，而且砷、铁之类的有害物质以及硫酸根和水分还能通过这条途径离开锌系统，有利于整个锌系统的管理，而砷、铁对烧结—鼓风炉熔炼过程的危害远不及对锌电解的大。铅系统消化是否合适，主要判断依据是看进入铅系统的浸锌渣的铅银品位是否足以抵消处理费用。由于铅系统消化法对镓、锗、铟的回收能力差，浸锌渣中的铁得不到利用，因此不适合于用来处理富含镓、锗、铟的浸锌渣。

3.2 浸没熔炼法

浸没熔炼技术是由澳大利亚研究成功的，它是将一根喷枪插入到熔池表面以下，在枪中配了旋流器，使得枪口的喷射状况不同于风口或一根简单的直筒枪。从而大大地改善了传质、传热、搅拌等冶炼条件。浸没熔炼法最初应用在锡熔炼过程中，由于后来成功地处理了澳大利亚昆士兰州的贫浸锌渣，取得了锌、铅、银的回收率高于 98%的好成绩，从而倍受重视。株州冶炼厂[7]利用浸没熔炼法处理浸锌渣，锌和铅的挥发率分别达 99.5%和 99.8%；银的挥发率达 98%，镓的挥发率为 43.96%。浸没熔炼炉与回转窑相

积小、各种有价元素回收率高、能耗低等特点,但是对于含砷较高的物料,浸没熔炼炉产出的烟灰含砷较高,首先是会污染环境,且高砷物料的处理难度也很大;二是会影响锌系统的正常生产;三是给氧化锌烟灰中稀散金属的回收带来困难。

4　火法富集-湿法处理联合工艺

4.1　氯化烟化法

氯化烟化的基本思路是将浸锌渣中的有价元素以其氯化物的形式全部烟化挥发出来,然后对烟尘进行分步处理。代表性的工艺方法如意大利玛格海拉港电解锌厂使用的 Porto-Marghera 法[1]。该厂的工艺流程主线为:将浸锌渣经配碳后投入回转窑,造微酸性渣,在 1250℃下进行还原氯化烟化。此时大部分的锗 、镓、铟进入烟尘。然后向烟尘中加入 Na_2CO_3 水溶液并控制 pH8 的条件下脱氯,在洗涤过程中不溶于微碱溶液的金属氯化物如 $CuCl_2$、$ZnCl_2$、$CdCl_2$、$SbOCl_2$ 等与 Na_2CO_3 作用生成碳酸盐沉淀而进入洗渣,从而避免了锌与镉的分散与损失。脱氯尘送去浸出,先中浸脱锌和镉,然后对含镓、铟、锗的中浸渣用硫酸浸出,浸出过程加入 $CaSO_3$ 将高铁还原为低铁,酸浸液送沉锗工段处理:利用丹宁沉锗,产出的丹宁废液用碱中和回收镓与铟。该工艺第一次实现了同时从浸锌渣中综合回收镓、锗、铟三种金属,并且采用碱洗脱氯及还原酸浸的较好工艺。但是,氯化本身对设备腐蚀很大,并且该工艺浸出与中和多次交替,液固分离次数频繁,交错使用酸碱,回收率不高。丹宁药剂价格昂贵,增加了生产成本,而且溶液中残存的丹宁有机物对电解锌有不利影响。目前,该工艺已经停用。

4.2　烟化法

烟化法是目前处理浸锌渣最广泛使用的方法之一。它的基本思路是将浸锌渣中易挥发的有价元素先行挥发,不易挥发的留在渣也兼顾回收稀散元素。烟化的主要设备是回转窑,但回转窑有一个致命的弱点,容易结圈。俄罗斯科研工作者在浸锌渣中配入 3%～7%的石英砂进行回转窑烟化,结果表明,可以大大减少窑结的生成,并且锌的挥发率有所提高。我国作了大量的研究,开发了综合法,已在株冶成功应用。综合法流程为:将浸锌渣配碳在回转窑中还原挥发,挥发物用硫酸浸出,然后加入锌粉置换,得到富含稀散元素的置换渣,这种渣宜用我国开拓的逆流酸浸—P204 溶剂萃铟—丹宁沉锗—乙酰胺萃镓的综合法回收其中的镓、铟及锗。在回收镓之前,先用 P204 萃铟,萃余液用丹宁沉锗。沉锗后的丹宁废液用 Na_2CO_3 中和到 pH3 便得富镓的 $Ga(OH)_3$ 沉淀:

$$Ga_2(SO_4)_3+3Na_2CO_3+6H_2O=2Ga(OH)_3\downarrow+3Na_2SO_4+3H_2CO_3$$

沉淀经焙烧后用盐酸浸出,控制终酸在 4～4.5mol/L 时 Ga_2O_3 便转入溶液:

$$Ga_2O_3+8HCl=2HGaCl_4+3H_2O$$

然后采用 30%的乙酰胺萃取镓。该工艺中存在的问题是丹宁渣难于过滤,锗穿滤损失大;且溶液中残留的丹宁有机物对锌的电积产生不利的影响。经过进一步完善,现已采用全萃取工艺从硫酸介质中萃取回收铟镓锗。我国研制成功的用 P204+YW100 协同萃取锗镓的工艺,即全萃法[8～9],与综合法相比,流程稍微改变,萃铟余液接着萃锗,萃锗 余液调酸补加 YW100 萃镓。由于 YW100 易溶于水,YW100 消耗大,又提出了改连续补加 YW100 为间断补充[10],该工艺在锗的反萃上还存在一定问题,株冶等单位做了大量的研究,提出了改进措施[11～12],现在该工艺已趋向成熟。该法通过锌粉置换实现了多种金属的回收,但用锌粉进行置换时,消耗大量的锌粉,降低了冶炼厂的锌产量。

由于稀散元素在回转窑中挥发率不高(镓 26%、锗 75%),因此烟化法稀散元素的

发率并没有明显提高。日本针对回收稀散元素，开发出了选冶联合法。该工艺流程如下：将浸锌渣配入 30%的煤粉送入回转窑进行高温(1300℃)还原焙烧，浸锌渣中的锌、铅及少部分的锗、镓挥发，大部分锗镓留在窑渣内。由于镓锗的亲铁性，镓锗富集在还原铁里面；将窑渣粉碎后进行磁选，对磁性物进行回收，磁性物电炉熔炼制成粗铁，电解铁从阳极泥中回收镓。该法存在的问题是，在还原焙烧过程中，回转窑温度很高，各种反应是在熔融态发生的，得到的窑渣在结构上表现为各种化合物和合金相互紧密嵌布，组成复杂，有价金属常镶嵌在另一种构造颗粒之中，或与铁形成合金。因此，用物理方法很难分开，即使用磁选法分离获得的产物，每种产物中都含有有价金属，而没有一个产物可以称得上是富集物。

5 结 语

随着经济的发展，对资源的需求量增大，当一次资源日渐贫竭，利用二次资源则成为必然。浸锌渣中有价元素回收利用是一个大课题，采用火法富集—湿法回收是今后的方向，湿法回收已是成熟工艺，今后需在火法富集上做进一步的研究工作。笔者认为，可以对选冶联合法做进一步改进，使铅锌挥发，在不形成熔融态的条件下使铁还原，镓、锗等元素充分富集在金属铁相中，银等富集在非磁性产物中，通过磁选得到真正富含镓、锗的金属铁粉。

参考文献：

1 周令治. 稀散金属冶金[M]. 北京：冶金工业出版社，1988.

2 Arpad E. Torma Extraction Process for Gallium and Germanium Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review，1991，vol. 7，235～258.

3 Hwa-Young Lee. Process for recovery of gallium from zinc residues. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy，section C，vol 103：76—79.

4 《选矿手册》编委会.《选矿手册》第八卷四分册[M]. 北京：冶金工业出版社，1990，487～491.

5 Б. Т. 雷巴尔卡，等. 用重—浮流程处理锌渣[J]. 有色金属，2000(4)：63～64.

6 黄开国. 从浸出渣中浮选回收银[J]. 中南工业大学学报，1997，28(6)：530～532.

7 赵德铮，等. 浸没熔炼技术及其在锌渣处理上的应用[J]. 株冶科技，1989，17(3)：12～13.

8 周令治. 全萃法从锌浸出渣中回收铟、锗 、镓的研究[J]. 稀有金属，1981，7(6)：7～14.

9 周立太，钟祥. 全萃法从锌系统中回收铟、镓、锗[J]. 稀有金属，1980，16(1)：22～28.

10 肖华利. 株冶回收锗技术的变革与展望[J]. 有色冶炼，1996(6)：54～57.

11 肖华利. 从铟锗置换渣中提取锗的有关研究[J]. 湖南冶金，1999，9(5)：16～19.

12 刘一宁，何贻柏. 从氧化锌酸上清中离心萃锗的研究[J]. 株冶科技，1993，21(2)：39～42.

The Research and Practice of Comprehensive Recovery of Valuable Elements from Zinc-Leaching Residues

JIANG Tao，ZHANG Ya-ping，HUANG Zhu-cheng，YANG Yong-bin，GUO Yu-feng

(Central South University，Changsha，Hunan，China)

Abstract：In this paper，the main methods to recover valuable elements from zinc-leaching residues are reviewed. The advantages and disadvantages of the methods are pointed out，a new way to recovery valuable elements from zinc-leaching residues is proposed.

万方数据