

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.03.012

镓锗铜萃余液综合回收工艺流程设计与完善

吴才贵^{1,2} 张 伟^{1,2}

(1. 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 丹霞冶炼厂, 广东 韶关 512300;
2. 广东省韶关市稀贵金属综合回收工程技术研究开发中心, 广东 韶关 512300)

摘 要: 针对湿法炼锌镓锗铜综合回收系统产出的萃余液, 根据溶液含有锰、镉、钴、锌、钠、砷、铝、铁等元素的特点, 工艺流程设计采用中和氧化除砷铝铁锰、锌粉置换除镉、有机试剂除钴镍、纯碱法生产工业碱式碳酸锌、高温煅烧生产工业活性氧化锌和一步法生产工业无水硫酸钠, 将镓锗铜萃余液中有价离子元素分步分离、富集回收, 最终可产出含 $\text{Cd} > 20\%$ 的除镉渣、含 $\text{Co} > 1.2\%$, $\text{Ni} > 1\%$ 的钴镍渣, 符合化工行业标准 HG/T 2523—2016 的工业碱式碳酸锌, 符合化工行业标准 HG/T 2572—2012 的工业活性氧化锌, 以及符合国家标准 GB/T 6009—2014 的工业无水硫酸钠产品, 进一步完善了综合回收工艺流程。

关键词: 综合回收; 萃余液; 有机试剂; 工业碱式碳酸锌; 工业活性氧化锌

中图分类号: TF803.27 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854 (2020) 03-0058-05

Design and improvement of the comprehensive recovery process flow of Ga-Ge-Cu raffinate

WU Cai-gui^{1,2} ZHANG Wei^{1,2}

(1. Danxia Smelter, Shenzhen Zhongjin Lingnan Nonfermet Co. Ltd., Shaoguan 512300, Guangdong, China;
2. Shaoguan Engineering Technology R&D Center of Rare and Precious Metals Comprehensive Recovery, Shaoguan 512300, Guangdong, China)

Abstract: In this paper, according to the characteristics of the raffinate produced by the zinc hydrometallurgy comprehensive recovery system of Ga-Ge-Cu, which contains Mn, Cd, Co, Zn, Na, As, Al and Fe, etc., the technological process design adopts neutralization oxidation elimination of As, Al, Fe and Mn, replacement of Cd with zinc powder, removal of Co Ni by organic reagent, soda ash method for producing industrial basic zinc carbonate, high-temperature calcination for producing industrial active zinc oxide and one-step production process for industrial anhydrous sodium sulfate. Cadmium residue containing $\text{Cd} > 20\%$, cobalt-nickel residue containing $\text{Co} > 1.2\%$ and $\text{Ni} > 1\%$ can be obtained from the separation and enrichment of valuable ion elements from Ga-Ge-Cu raffinate. The industrial basic zinc carbonate meets the standard HG/T 2523-2016. The industrial active zinc oxide and industrial anhydrous sodium sulfate, which meets the standard HG/T 2572—2012, and the national standard GB/T 6009—2014 can be produced, respectively.

Key words: comprehensive recovery; raffinate; organic reagent; the industrial basic zinc carbonate; the industrial active zinc oxide

收稿日期: 2019-11-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1900404); 国家科技支撑计划项目(2015BAB02B03)

第一作者: 吴才贵, 高级工程师, 主要从事锌湿法冶金及伴生资源综合回收技术研究。E-mail: 360103821@qq.com

锌冶炼过程中, 锌精矿通常伴生稀散、稀贵金属, 企业在最初设计建设时通常会考虑对稀散、稀贵金属加以综合回收利用, 一般为火法回收或湿法回收。火法回收主要利用高温挥发原理, 将冶炼渣中有价元素进一步富集 10~100 倍后加以利用。湿

法回收时，稀散、稀贵有价金属通常富集在锌浸出渣、中和渣、锌粉置换渣和铅银渣等冶炼渣中。湿法工艺一般在硫酸体系回收有价金属，将综合回收工艺与锌冶炼系统相结合，利用锌冶炼系统来消纳处理产生的废液和废渣，从而减少投资，提升效益，但这个途径并不适用于所有有价金属。目前某些稀散金属的回收则必须依靠萃取分离工艺才能实现高效回收，比如 P204 萃取回收铟、N235 络合萃取提锗和氧肟酸协萃镓锗工艺等^[1-2]。但采用萃取工艺都不可回避的一个问题是萃取后含油溶液对锌电积过程造成影响，通常在设计工艺时需要考虑溶液的开路措施，一般采用净化除杂、蒸发浓缩零排放的工艺路线来处理后续溶液，完善整个综合回收生产流程。

国内某冶炼企业采用萃取法回收镓锗铜，经萃取后萃余液含有多种金属无机盐和有机物的混合液体，主要成分(g/L)为：Zn 30~60、As 0.3~0.5、Mn 1~3、Co 0.4~0.8、Ni 0.3~0.5、Cd 4~20、Fe 0.1~1、Al 3~6、Na 5~10、TOC 0.08~0.4、H₂SO₄ 30~60。为实现综合回收溶液中的有价金属，设计采用分步分离、富集思路，将有价金属转化为具有价值的精矿和工业产品，进一步完善综合回收生产工艺流程。

1 萃余液综合回收工艺流程设计

由于溶液中含有重金属及其他杂质，流程设计采用氧化中和除砷铝铁锰，锌粉置换除镉，有机试剂除钴镍，处理后的硫酸锌溶液，加入纯碱生产碱式碳酸锌，经过陈化、压滤、水洗、干燥、煅烧、细磨、过筛、包装得到工业碱式碳酸锌成品。根据需要，也可以将碱式碳酸锌作为工业活性氧化锌的前驱体原料，通过高温煅烧、冷却、粉碎、包装得到工业活性氧化锌^[3]。工业活性氧化锌的生产可进一步丰富产品种类，提升经济效益。

生产碱式碳酸锌过滤得到的硫酸钠溶液，可以经过蒸发浓缩得到工业无水硫酸钠。在环境保护方面，流程设计采用高效蒸发设备，蒸发的水蒸气冷凝回收利用。

2 流程讨论与分析

2.1 中和氧化除砷铝铁锰

镓锗铜萃余液含硫酸 30~60 g/L，设计采用石灰石粉中和，采用中和氧化法除锰，考虑溶液主

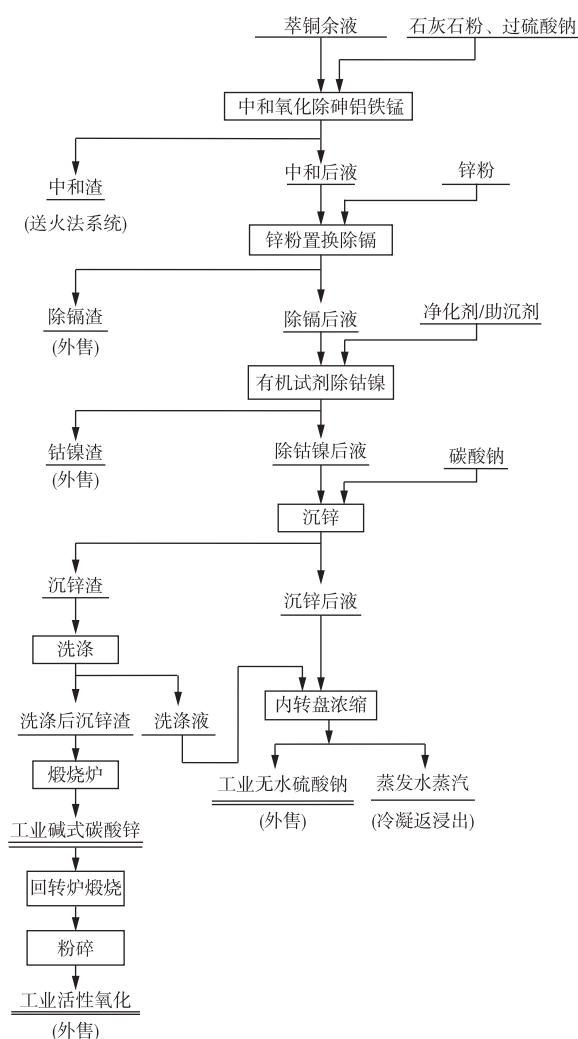
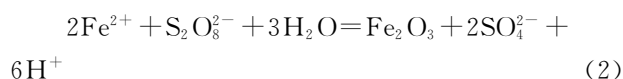
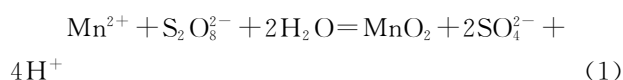


图1 镓锗铜萃余液综合回收工艺流程图

Fig. 1 Flowsheet of the comprehensive recovery from Ga-Ge-Cu raffinate

要是由硫酸钠和硫酸锌组成，选用过硫酸盐法氧化除锰。根据李倩等^[4]采用过硫酸钠中和氧化除锰的研究，在过硫酸钠用量为理论量的6倍、氧化pH值1.0、温度90℃、反应时间30min，保持水解温度90℃、水解pH值4.0、水解时间30min的条件下，溶液中的锰沉淀率可达99.97%，杂质铁、铝同时被脱除，氧化中和过程中，铁离子由二价氧化成三价，随着溶液pH值的升高，溶液中的铁、铝发生水解沉淀。中和氧化过程发生的主要反应有：



在铁、铝发生水解沉淀过程中,溶液中的砷、锑也易被去除,其中三价铁对砷、锑的作用有两点:一是化学作用,使砷、锑生成难溶的砷酸铁和锑酸铁复盐,溶液中平衡砷量为150 mg/L左右,溶液中也可能存在砷与铁形成砷酸铁沉淀,此时砷的脱除则占99%以上^[5];二是由三价铁生成的氢氧化铁胶体将它们吸附凝聚沉降析出^[6]。根据生产实践经验,萃余液用石灰石粉中和至pH值为4.0~4.5,加入过硫酸钠氧化二价铁离子理论计算量的2~3倍,温度控制在65~

75℃,反应2h后,锰的脱除率超过95%以上。在除锰过程中,系统会释放出硫酸,接近反应终点时补充少量石灰石粉将pH值控制在4.0~4.5,生成的二氧化锰、氢氧化铁、氢氧化铝及其他杂质共同入渣。中和过滤后溶液温度在45~60℃,中和滤液采用锌粉除铜镉,除镉工艺中过高的温度易造成镉的复溶,利用间断生产,自然降温可以满足需要,萃余液中和前含H₂SO₄ 30~60 g/L,萃余液中和后pH值控制在4.5左右。萃余液主要金属元素含量见表1。

表1 萃余液中和前后成分

Table 1 Components of raffinate before and after neutralization								/(g·L ⁻¹)
	Zn	As	Mn	Fe	Al	Co	Ni	Cd
中和前	45	0.35	2.8	0.8	3.1	0.6	0.5	4
中和后	43	0.12	0.1	0.08	0.1	0.5	0.4	3.9

2.2 锌粉置换除镉

锌粉置换除镉采用传统经典工艺,用锌粉作为净化剂,置换溶液中的镉。在净化槽内加入有效锌>93%的锌粉,从上部加入槽内。在搅拌机作用下,锌粉与溶液中的镉离子进行置换反应,锌粉中的锌单质转化为锌离子进入溶液,镉离子被置换,离子反应方程式见式(5)。



镉离子转化为海绵状金属镉从溶液中析出,经过压滤机固液分离后,得到Cd>20%的除镉渣。实现溶液除去镉的目的锌粉加入量按照镉离子的1.5~2倍计,温度控制在45~60℃,反应1h后压滤,滤液含Cd控制在<100 mg/L。除镉前后溶液成分见表2。

表2 除镉溶液前后成分

Table 2 Components before and after removal of cadmium solution						/(g·L ⁻¹)
	Zn	As	Co	Ni	Cd	
除镉前	43	0.12	0.5	0.5	4	
除镉后	46	0.01	0.45	0.5	<0.1	

2.3 有机试剂除钴镍

采用传统锑盐净化工艺脱除钴镍,其作用原理是基于加入的净化剂(Z)与金属离子(M)发生反应,生成螯合物沉淀,从而达到净化的目的。因钴、镍具有较高的超电势,仅用锌粉很难除去,锑盐工艺锌粉消耗大、净化渣含钴低,无法实现钴镍的高效回收和利用^[7]。相比锑盐净化工艺,有机螯合净化剂可以将钴镍杂质从硫酸锌溶液中选择性脱除,得

到钴、镍品位大于1%的钴镍渣。工艺设计采用一种新研发有机新型净化剂,由于溶液中含有的铜镉会增加净化剂的消耗,使用时首先依据除镉后液杂质含量计算净化剂用量,用清水按质量分数30%溶解均匀,待用。先将净化剂加入到90~95℃的除镉后液中,然后加入助沉剂,助沉剂加入量为2倍钴的质量,反应30~60 min过滤得到钴镍渣。

除镉后液净化前后成分见表3。

表3 除镉后液净化前后成分

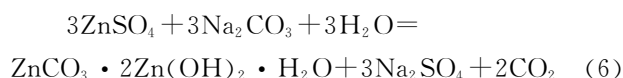
Table 3 Components of cadmium removal lean liquid before and after purification						/(g·L ⁻¹)
	Zn	As	Co	Ni	Cd	
净化前	46	0.01	0.45	0.5	<0.1	
净化后	44	0.01	<0.01	<0.01	<0.05	

2.4 纯碱法生产工业碱式碳酸锌

萃余液以硫酸锌和硫酸钠混合溶液为主,采用纯碱法生产工业碱式碳酸锌^[8]。

2.4.1 纯碱中和沉锌

加入碳酸钠,控制pH值在6.8~7.0、反应温度80~90℃、反应时间1h、陈化时间1h,之后进行压滤,滤液含锌<0.1 g/L,主要发生式(6)反应。



操作时,避免高温情况下一次性加入理论量纯碱,集中加入会生成大量二氧化碳气泡,气泡产生后覆盖溶液表面,阻碍反应进一步进行,为缓解气泡产生,可以采用提高搅拌强度或回流喷洒方式抑制。

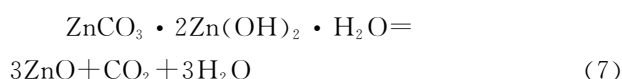
2.4.2 洗涤

经过压滤得到的碱式碳酸锌湿渣无法达到产品要求, 主要因大量硫酸钠夹杂在滤饼之中, 需要用清水多次洗涤, 才能达到工业产品要求。通常未洗涤的碳酸锌含锌仅有 40%~48%, 采用 4 次清水洗涤, 二次压滤后锌品位大于 56.5%, 达到化工行业标准 HG/T 2523—2016 的要求。

2.4.3 干燥煅烧

干燥煅烧洗涤后的碱式碳酸锌, 温度控制在 180~220 ℃ 时, 进一步升高温度则增加产品烧失量, 同时升高温度易形成碱式碳酸锌和氧化锌的混合品, 如果将碳酸锌作为氧化锌的前驱体, 则需要进一步高温煅烧。

制备活性氧化锌分两步进行。第一步: 制备前驱体碱式碳酸锌; 第二步: 前驱体煅烧, 反应方程式见式(7)。



上述获得的前驱体碱式碳酸锌, 经过粉碎和煅烧, 控制煅烧时间和温度, 可获得活性氧化锌。煅烧过程参数控制煅烧温度为 550 ℃, 煅烧时间为 5 h, 氧化锌品位达到 95%~97%, 质量可达到 HG/T 2572—2012 工业活性氧化锌要求^[9]。

2.5 一步法生产工业无水硫酸钠

采用蒸发结晶一步法从废液中直接结晶出无水硫酸钠^[10]。该法将硫酸钠溶液泵入蒸发器内进行真空蒸发, 产生的结晶体和溶液分离后, 再用气流干燥法进行干燥, 便可得到符合国家标准 GB/T 6009—2014 的工业无水硫酸钠产品^[11]。工业生产一般包含多效真空蒸发结晶器、离心机、干燥设备等, 占地面积和一次性设备投资较大, 适合中大型企业建设使用。本文选用一种高效真空负压内转盘浓缩一体化设备, 可以直接将硫酸钠溶液蒸干, 产出无水硫酸钠粉体, 将蒸发结晶干燥合为一体, 设备紧凑简单、投资少, 且蒸发冷凝水在真空条件下经换热器间接换热冷却后, 形成较为纯净的冷凝水回用综合回收生产系统, 可实现蒸发生产过程的零排放。

3 结论

1) 采用中和氧化、除砷铝铁锰、锌粉置换除镉、有机试剂除钴镍、纯碱法生产工业碱式碳酸锌、高温煅烧生产工业活性氧化锌和一步法生产工

业无水硫酸钠, 通过分步分离、富集的方法可综合回收湿法炼锌镓锗铜回收系统的萃取液。最终可产出含 Cd>20% 的除镉渣, 含 Co>1.2%、Ni>1% 的钴镍精矿钴镍渣, 符合化工行业标准 HG/T 2523—2016 的工业碱式碳酸锌或进一步加工生产得到符合化工行业标准 HG/T 2572—2012 的工业活性氧化锌, 以及符合国家标准 GB/T 6009—2014 的工业无水硫酸钠产品, 综合回收生产流程较完善。

2) 工艺流程设计中选用高效真空负压内转盘浓缩一体化设备生产无水硫酸钠, 蒸发生产过程可实现零排放。

参考文献

- [1] 陈少纯. 稀散金属冶金手册 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2018: 119-166.
CHEN S C. Handbook of scattered metals metallurgy [M]. Changsha: Central South University Press, 2018: 119-166.
- [2] 李永佳, 雷霆, 邹艳梅, 等. 稀散金属冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2018: 1-14.
LI Y J, LEI T, ZOU Y M, et al. Scattered metal metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2018: 1-14.
- [3] 邹强, 王会轻, 刘雷英, 等. 活性氧化锌的湿法生产工艺的改进[J]. 河北冶金, 2015(5): 76-78.
ZOU Q, WANG H Q, LIU L Y, et al. Improvement of wet process of active zinc oxide[J]. Hebei Metallurgy, 2015(5): 76-78.
- [4] 李倩, 申文前. 过硫酸钠氧化—水解法脱除硫酸锌溶液中的锰和铁[J]. 有色金属工程, 2014, 4(5): 40-43.
LI Q, SHEN W Q. Manganese and iron removal from zinc sulfate solution by sodium persulfate oxidation-hydrolysis method[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2014, 4(5): 40-43.
- [5] 方兆珩, 石伟, 韩宝玲, 等. 高砷溶液中和脱砷过程[J]. 化工冶金, 2000, 10(4): 359-362.
FANG Z H, SHI W, HAN B L, et al. Removal of arsenic from high arsenic solutions by scorodite precipitation [J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 2000, 10(4): 359-362.
- [6] 陈家镛. 湿法冶金手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 748.
CHEN J Y. Handbook of hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 748.

(下转第 122 页)

- copper-nickel ore by flotation [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(6): 120-122.
- [3] 李艳峰, 费涌初. 金川二矿区富矿石选矿的工艺矿物学研究[J]. 矿冶, 2006, 15(3): 98-101.
- Li Y F, FEI Y C. Study on mineralogy of mineral processing of the rich ore in jinchuan NO. 2 mine area [J]. Mining&Metallurgy, 2006, 15 (3): 98-101.
- [4] 徐莺, 杨磊, 刘飞燕. 金川铜镍矿贫矿石选矿产品的工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2013(3): 52-55.
- XU Y, YANG L, LIU F Y. Study on process mineralogy of mineral ore processing products in the low-grade ore at Jinchuan [J]. Multipurpose Utilization of Minerals Resources, 2013(3): 52-55.
- [5] 唐志中, 王琳, 来新泽, 等. 甘肃铜镍硫化物矿床金铂钯相态分析[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 59-66.
- TANG Z Z, WANG L, LAI X Z, et al. Phase analysis for Gansu Cu-Ni sulfide deposits of gold, platinum and palladium[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 59-66.
- [6] 张立征, 李晓东, 薛伟. 新疆某氧化铜矿工艺矿物学特征及选矿流程的选择[J]. 矿冶, 2018, 27(5): 96-99.
- ZHANG L Z, LI X D, XUE W. On the process mineralogy features and selection of dressing flowsheet for a oxidized copper ores in Xinjiang[J]. Mining and Metallurgy, 2018, 27(5): 96-99.
- [7] 邵伟, 方明山. 新疆某氧化铜矿的工艺矿物学特征[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(2): 1-3.
- GAO W, FANG M S. Process mineralogy characteristics on an oxidized copper ore in Xinjiang[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(2): 1-3.
- [8] 唐广群, 王虹, 马松博. 有效回收甘肃某低品位铜镍混合矿的工艺矿物学研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(3): 6-9.
- TANG G Q, WANG H, MA S B. Study on process mineralogy for effectively recovering bulk copper-nickel concentrate from a low-grade Cu-Ni ore of Gansu[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014(3): 6-9.
- [9] 于传兵. 含蛇纹石和磁黄铁矿的微细粒硫化铜镍矿选矿流程及抑制剂研究[J]. 矿冶, 2016, 25(5): 10-14.
- YU C B. Research on processing flowsheet and depressant of fine-grained copper-nickel ore containing pyrrhotite and serpentine[J]. Mining and Metallurgy, 2018, 25(5): 10-14.

(上接第 61 页)

- [7] 朱国邦, 钱建波, 罗文波, 等. 硫酸锌溶液净化新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(2): 10-17.
- ZHU G B, QIAN J B, LUO W B, et al. Study on new purification process of zinc sulphate solution[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(2): 10-17.
- [8] 张林进, 陈利梅, 陈川辉, 等. 水解沉淀法制备超细碱式碳酸锌的试验研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(1): 27-29.
- ZHANG L J, CHEN L M, CHEN C H, et al. Preparation on ultrafine basic zinc carbonate by hydrolysis-precipitation process[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(1): 27-29.
- [9] 曾鹏, 范兴祥, 王洪亮, 等. 利用次氧化锌粉制备活性氧化锌工艺研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(10): 30-32.
- ZENG P, FAN X X, WANG H L, et al. Research on preparation process of active zinc oxide from crude zinc oxide powder[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(10): 30-32.
- [10] 卢芳仪, 卢爱军. 由含硫酸钠的废液直接制无水硫酸钠[J]. 化工环保, 1997, 17(2): 105-110.
- LU F Y, LU A J. Direct preparation of anhydrous sodium sulfate from waste liquid containing sodium sulfate[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1997, 17(2): 105-110.
- [11] 谢明胜, 卫锋, 王爱广. 颗粒状无水硫酸钠的生产[J]. 无机盐工业, 2003, 35(6): 30-31.
- XIE M S, WEI F, WANG A G. Production of granular anhydrous sodium sulphate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2003, 35(6): 30-31.