

响应曲面法优化超声协同活化剂浸出高硅低锆 氧化锌烟尘研究

韦 洁^{1,2}, 裴启飞³, 陆占清³, 梁 辰^{1,2}, 付 光³, 徐英杰^{1,2}, 夏洪应^{1,2}

- 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;
- 昆明理工大学 云南省特种冶金重点实验室, 云南 昆明 650093;
- 云南驰宏锌锆股份有限公司, 云南 曲靖 655011)

摘要:为了最大化高硅低锆氧化锌烟尘(ZOD)中锌、锆提取效率,研究了采用响应曲面法(RSM)构建并优化了十二烷基硫酸钠($C_{12}H_{25}SO_3Na$)辅助下的超声强化浸出过程,并建立了锌、锆浸出率的精确预测模型。结果表明:在单因素试验基础上,运用 RSM 确定的最优浸出条件为浸出温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$,液固体积质量比 $8\text{ mL}/1\text{ g}$,初始酸质量浓度 160 g/L ,该条件下的锌浸出率达 96.94% ,锆浸出率为 85.41% ; $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 在浸出过程中发挥了关键的硅胶抑制剂作用,有效阻止了硅离子聚合成硅胶,这一效果在超声波的协同作用下更为显著,体现了温度、超声波与 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 三者之间的显著协同效应。研究结果能为高硅低锆氧化锌烟尘的资源化利用提供高效的回收策略,并为其他高硅废弃物的回收提供技术参考。

关键词:高硅低锆氧化锌烟尘;响应曲面法;超声波;活化剂;十二烷基硫酸钠;浸出;锌;锆

中图分类号:TF803.21;TF813 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)05-0573-10

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.05.014

锆作为高科技和工业领域的关键稀有金属,已被广泛应用于光纤通信、军事国防、航空航天等高科技领域^[1-2]。自然界中极少存在独立的锆工业矿床,多以类质同象形式伴生于铅锌矿内^[3]。因此锆的大规模获取主要依赖于从锌、铅等有色金属的冶炼副产品中进行回收。

氧化锌烟尘作为锌冶炼的副产物,是我国锆产出的重要来源,约占总来源量的 60% ^[4]。在湿法炼锌工艺中,由于锌矿的化学成分不同,会产出具有高硅低锆特征的含锆氧化锌烟尘^[5-6]。当原矿中硅含量较高时,大部分锌和硅会以 $ZnSiO_3$ 形式进入烟尘中,大大影响锌的有效回收;且硅的水解产物正电荷硅离子,在酸性环境中也易于聚合成多聚硅酸直至形成吸附力强的硅胶体,大幅降

低锆等有价金属的浸出效率^[7-8]。

当前,含锆氧化锌烟尘的处理主要以常压酸浸为主,但因烟尘自身的锆含量低、赋存状态复杂及硅含量高特征会引起共沉淀问题,使得实际锆回收率仅在 $60\% \sim 70\%$ 之间,资源利用率较低^[9-10]。为了突破传统酸浸法的局限,提升锌、锆回收效率,相继出现了加压酸浸、超声及微波辅助等技术^[11-15]。其中,超声波协同十二烷基硫酸钠($C_{12}H_{25}SO_3Na$)能加快整体浸出效率,提升效果最为显著;但该法在使用过程中,会有硅胶加速产生,影响浸出效果。为了从高硅低锆氧化锌烟尘中高效浸出锌、锆,并抑制硅胶产生,试验以硫酸为浸出剂、 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 为活化剂,研究了采用超声协同浸出法浸出锌、锆,并通过响应

收稿日期:2024-06-15

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFC290281);云南省锌资源技术创新中心项目(202405AK340004);云南省“兴滇英才支持计划”产业创新人才项目(云发改人事[2019]1096号)。

第一作者简介:韦洁(1999—),女,硕士研究生,主要研究方向为冶金固废资源综合利用。

通信作者简介:付光(1976—),男,本科,高工,主要研究方向为湿法冶金。E-mail:16634992@qq.com;

夏洪应(1981—),男,博士,教授,主要研究方向为冶金固废资源综合利用。E-mail:hyxia81@163.com。

曲面法优化了工艺条件,以期通过引入阴离子表面活性剂抑制硅胶产生,为高硅氧化锌烟尘的高效资源化利用开辟新径,进一步为处理其他富含硅质的工业废弃物提供技术参考与实践指导。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料为来自云南某企业的高硅低锆氧化锌烟尘,将烟尘经过初步筛分后置于 80 °C 的恒温干燥箱中烘干,之后对其进行化学成分组成(XRF)分析,其中锌、锆、硅为定量分析,结果见表 1。可以看出:该烟尘的主要元素组成为 Zn、Pb、Fe、Si、As、Ge 等,成分复杂多样。通常氧化锌烟尘含硅 0.2%~0.6%,锆 300~700 g/t^[16],说明试验原料呈高硅(2.56%)、低锆(360 g/t)特征,这也是导致常规浸出工艺中浸出率低的主要原因之一。原料的 XRD 图谱如图 1 所示。可以看出:该烟尘主要由氧化锌(ZnO)(PDF # 36-1451)、硫酸锌(ZnSO₄)(PDF # 08-0491)、三氧化二铁(Fe₂O₃)(PDF # 82-2359)及硫化铅(PbS)(PDF # 05-0592)组成。由于锆含量过低,XRD 图谱中未能检测出锆的相关物相。

表 1 高硅低锆氧化锌烟尘的主要化学组成 %

Zn	Pb	Fe	S	Si	As	Ge
47.69	8.38	5.51	2.49	2.56	0.72	360*

*. 单位为 g/t。

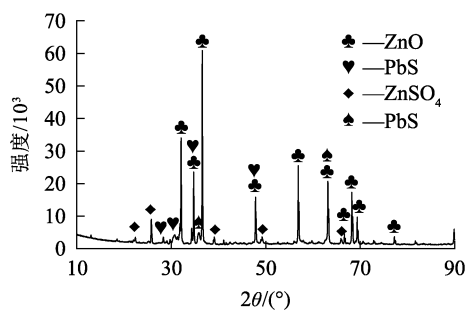


图 1 高硅低锆氧化锌烟尘的 XRD 图谱

1.2 试验试剂及仪器

试验试剂:硫酸,分析纯,成都市科隆化学品有限公司;十二烷基磺酸钠,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司。

主要试验仪器:集热式恒温磁力搅拌器,DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司;循环水式多用真空泵,SHZ-D(Ⅲ)型,天津华鑫仪器厂;电热鼓风干燥箱,DHG-9030A 型,上海一恒科学仪器有限公司;超声波处理器,FS-600N,定制。

1.3 试验原理及方法

超声波可强化湿法冶金的浸出过程,有效打开包裹层,从而加快浸出过程相关化学反应速率;活化剂 C₁₂H₂₅SO₃Na 可包裹硅酸盐离子,产生静电排斥,导致浸出残渣粒度增大。因此,试验以硫酸为浸出剂、C₁₂H₂₅SO₃Na 为活化剂,与超声波外场强化协同活化剂 C₁₂H₂₅SO₃Na 浸出高硅低锆氧化锌烟尘,从而提高锌锆浸出率。

浸出试验在 250 mL 三口平底烧瓶中进行。首先将一定量配制好的硫酸与一定质量高硅低锆氧化锌烟尘原料混合加入烧瓶中,然后将恒温磁力搅拌水浴锅调节至指定温度范围;待温度达标后,将烧瓶置于水浴锅中,并加装冷凝装置防止溶液蒸发,使用橡胶塞对瓶口进行密封处理;将超声波探头置于上端瓶口处,同时开启超声波和磁力搅拌;浸出过程中加入适量硅胶抑制剂 C₁₂H₂₅SO₃Na,浸出一定时间后,得到渣液混合物;对混合物进行真空抽滤,并将浸出渣置于电热鼓风干燥箱中进行干燥;最后对浸出液及浸出渣进行相关化学分析,计算金属浸出率 y_B。计算公式如下:

$$y_B = \frac{\rho_B V}{m \omega_B} \times 100\% \quad (1)$$

式中:y_B—金属浸出率,%;ρ_B—浸出液中锌、锆离子质量浓度,g/L;V—浸出液体积,L;ω_B—原料锌、锆质量分数,%;m—原料质量,g。

2 试验结果与讨论

2.1 前期试验条件的选择

本课题组前期进行了单因素试验,考察了初始硫酸质量浓度、液固体积质量比、浸出温度 3 个主要因素对锌、锆浸出的影响,确定了优化条件为:初始硫酸质量浓度 180 g/L、液固体积质量比 7 mL/1 g、浸出温度 70 °C。之后在该条件下进一步引入功率为 360 W 的超声波和硅胶抑制剂 C₁₂H₂₅SO₃Na 进行强化浸出试验,考察了 C₁₂H₂₅SO₃Na 对浸出

的影响。结果表明： $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 质量浓度为 2 g/L 时，锌浸出率达最大，为 93.94%；而 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 质量浓度增至 4 g/L 时，锆浸出率达最大，为 75.6%；之后随 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 质量浓度增大，锌浸出率趋于稳定后略有下降，锆浸出率逐渐降低。综合考虑，确定 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 最佳质量浓度为 4 g/L。

在初始硫酸质量浓度为 180 g/L、液固体积质量比为 7 mL/1 g、浸出温度为 70 °C、硅胶抑制剂 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 质量浓度为 4 g/L 条件下辅助功率为 360 W 的超声波强化浸出 60 min 时，锌、锆浸出率均达峰值，分别为 96.29%、81.38%，相比无超声波和硅胶抑制剂提高 12.79%、12.64%，说明超声协同活化剂浸出技术可明显缩短浸出时间，有效抑制浸出过程中硅胶产生，减少因硅胶吸附进入渣中的锌锆元素，提高锌、锆浸出率。

综上，确定适宜浸出条件为： $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 质量浓度 4 g/L，超声波功率 360 W，初始硫酸质量浓度 120 ~ 200 g/L，液固体积质量比 6 ~ 10 mL/1 g，浸出温度 50 ~ 90 °C。再通过响应曲面法对上述工艺条件进一步优化。

2.2 响应曲面法优化工艺条件

2.2.1 Box-Behnken 试验设计及结果

为了深入考察各关键技术参数对金属提取率的影响，采取控制变量法，选定浸出温度 (x_1)、液固体积质量比 (x_2) 及初始硫酸质量浓度 (x_3) 为自变量，以浸出率为响应指标，构建响应曲面模型。通过引入 Design-Expert 软件简化试验设计流程，增强结果的准确性和可靠性^[17]，通过 Box-Behnken 响应曲面法^[18] 设计了因素水平 (见表 2)，并得出了试验设计方案及结果 (见表 3)，其中 $y_1(Zn)$ 、 $y_1(Ge)$ 分别为锌、锆浸出率预测值， $y_2(Zn)$ 、 $y_2(Ge)$ 为锌、锆浸出率实际值。由表 2、3 看出：在浸出温度 70 °C、液固体积质量比 8 mL/1 g、初始硫酸质量浓度 160 g/L 条件下，锌、锆预测浸出率最高，分别为 96.94%、85.41%，因此，确定该条件为优化工艺条件。

表 2 设计因素水平

水平	因素		
	$x_1/^\circ C$	$x_2/(mL \cdot g^{-1})$	$x_3/(g \cdot L^{-1})$
-1	50	6	120
0	70	8	160
1	90	10	200

表 3 试验设计方案及结果

试验编号	$x_1/^\circ C$	$x_2/(mL \cdot g^{-1})$	$x_3/(g \cdot L^{-1})$	$y_1(Zn)/\%$	$y_2(Zn)/\%$	$y_1(Ge)/\%$	$y_2(Ge)/\%$
1	0	1	1	94.84	94.86	78.50	79.38
2	0	0	0	96.94	97.06	85.41	85.32
3	0	0	0	96.94	97.03	85.41	85.81
4	0	0	0	96.94	96.75	85.41	86.35
5	1	0	1	93.53	93.52	80.00	80.11
6	0	0	0	96.94	96.88	85.41	84.14
7	1	-1	0	94.35	94.36	73.57	74.07
8	0	0	0	96.94	96.96	85.41	85.42
9	1	0	-1	90.35	90.36	78.24	78.62
10	0	1	-1	91.74	91.74	75.00	75.61
11	-1	-1	0	95.24	95.25	72.54	73.53
12	0	-1	-1	91.04	91.02	72.93	72.05
13	0	-1	1	94.28	94.28	73.36	72.75
14	-1	0	-1	91.24	91.25	77.38	77.27
15	1	1	0	94.99	94.98	76.80	75.81
16	-1	0	1	94.41	94.40	79.54	79.16
17	-1	1	0	95.87	95.86	76.53	76.03

2.2.2 回归模型方差分析及模型可信度分析

借助 Design Expert 8.0 软件对表 3 数据进行方差分析,以验证模型的统计显著性。表 4、5 为锌浸出率二次模型的方差分析和可信度分析结

果,图 2 为锌浸出率模型实际值与预测值之间的关系。表 6、7 为锆浸出率二次模型的方法分析和可信度分析结果,图 3 为锆浸出率模型实际值与预测值之间的关系。

表 4 锌浸出二次模型的方差分析结果

项目	平方和	自由度	均方和	F 值	P 值	显著性
模型	80.91	9	8.99	987.21	<0.000 1	显著
x_1	1.57	1	1.57	172.02	<0.000 1	
x_2	0.80	1	0.80	87.86	<0.000 1	
x_3	20.13	1	20.13	2 210.47	<0.000 1	
x_1x_2	2.5×10^{-5}	1	2.5×10^{-5}	2.745×10^{-3}	0.959 7	
x_1x_3	2.5×10^{-5}	1	2.5×10^{-5}	2.745×10^{-3}	0.959 7	
x_2x_3	4.9×10^{-3}	1	4.9×10^{-5}	0.54	0.487 1	
x_1^2	6.14	1	6.14	674.72	<0.000 1	
x_2^2	1.60	1	1.60	175.16	<0.000 1	
x_3^2	47.13	1	47.13	5 175.00	<0.000 1	
残差	0.064	7	9.106×10^{-3}	—	—	
失拟项	1.225×10^{-3}	3	4.083×10^{-4}	0.026	0.993 4	不显著
纯误差	0.063	4	0.016	—	—	
总方差	80.97	16	—	—	—	

表 5 锌浸出二次模型的可信度分析结果

R^2	R_{adj}^2	R_{pred}^2	A_{dep}	$Cv/\%$
0.999 2	0.998 6	0.998 2	89.968	0.1

由表 4 看出:锌浸出率的二次模型的 F 值高达 987.21,说明该模型对响应变量具有显著影响,且 P 值低于 0.05,进一步证实模型的显著性;失拟检验中,P 值超过 0.05 表示模型与试验数据间匹配良好,无显著偏差,暗示通过所得回归方程即可有效替代实际试验数据来解读试验结果,确保分析的准确性;此外,该模型下的锌浸出率预测值与实际值几乎相等,且相关系数 $R^2 > 0.99$,进一步说明二者相关度较高^[19];变量 x_1 、 x_2 、 x_3 的 P 值都小于 0.001 是突出的模型变量,表明所选择因素对锌浸出率影响显著,各因素之间的相互作用无显著性影响;基于 F 值的大小得出各因素对锌浸出率的影响大小排序为 $x_2 < x_1 < x_3$ 。

由表 5 看出: R^2 大于 0.99、调整后的决定系数 R_{adj}^2 及调整的决定系数 R_{pred}^2 均较高且差量较小,表明该模型与实际数据具有高度一致性;模型精密值 A_{dep} 为 $89.968 > 4$,离散系数 Cv 小于

10%,说明本试验设计精密度较高^[20]。综上所述,使用该模型对超声波联合活化剂强化高硅低锆烟尘锌浸出过程的影响因素进行优化分析和预测可行,所得结果精确有效。

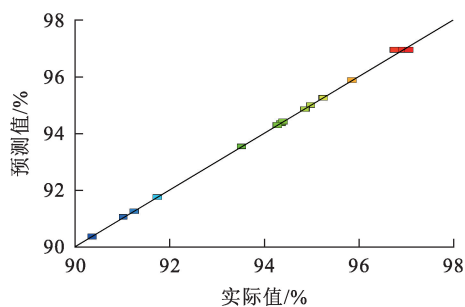


图 2 锌浸出率二次模型的实际值与预测值之间的关系

由图 2 看出:锌浸出率的实际值与预测值之间仅存在微小差异,表明该模型具有极高的预测准确性,分析结论具有较高的可信度,进一步说明该回归模型能有效阐释并预估超声波协同活化剂在高硅低锆烟尘中促进锌锆浸出的过程,具有理想的描述与预测能力。

表 6 锆浸出率二次模型的方差分析结果

项目	平方和	自由度	均方和	F 值	P 值	显著性
模型	376.72	9	41.86	37.91	<0.000 1	显著
x_1	0.86	1	0.86	0.78	0.407 3	
x_2	26.03	1	26.03	23.57	0.001 8	
x_3	7.70	1	7.70	6.98	0.033 4	
x_1x_2	0.14	1	0.14	0.13	0.728 3	
x_1x_3	0.040	1	0.040	0.036	0.854 4	
x_2x_3	2.36	1	2.36	2.13	0.187 4	
x_1^2	47.33	1	47.33	42.87	0.000 3	
x_2^2	217.99	1	217.99	197.44	<0.000 1	
x_3^2	44.89	1	44.89	40.66	0.000 4	
残差	7.73	7	1.10	—	—	
失拟项	5.06	3	1.69	2.53	0.195 3	不显著
纯误差	2.66	4	0.67	—	—	
总方差	384.45	16	—	—	—	

表 7 锆浸出率二次模型的可信度分析结果

R^2	R_{adj}^2	R_{pred}^2	A_{dep}	$Cv/\%$
0.979 9	0.954 1	0.878 4	15.969	1.33

由表 6 看出: 锆浸出率的二次型模型在方差分析中的 F 值达 37.91, 表明模型对于响应变量具有显著的预测能力; 同时, 模型的 P 值低于 0.05, 进一步证实了其统计显著性; 失拟检验中, P 值大于 0.05, 说明模型与实际试验数据契合紧密, 无显著偏离, 允许使用回归公式替代原始试验数据来解析结果, 表明模型的实用性良好^[21]; 此外, 锆浸出率的预测值与实际值基本一致, 且相关系数 R^2 超过 0.95, 进一步说明二者相关度较高; 变量 x_2 和 x_3 的 P 值远低于 0.005, 显著影响锆浸出效率, 而 x_3 及交互作用则效果不明显; 基于 F 值大小得出, 各单一因素对锆浸出率的影响大小排序为 $x_1 < x_3 < x_2$ 。

由表 7 看出: R^2 大于 0.95、 R_{adj}^2 及 R_{pred}^2 均较高且差量较小, 表明该模型与实际数据具有高度一致性; A_{dep} 为 15.969 > 4, Cv 小于 10%, 说明本试验设计精密度较高^[22]。综上可知, 使用该模型对超声波联合活化剂强化高硅低锆烟尘锆浸出过程的影响因素进行优化分析和预测可行, 所得结果精确有效。

由图 3 看出: 锆浸出率的实际值与预测值数

据点均匀分布于符合正态分布的直线两侧, 说明该模型的分析结果高度可接受^[23]。

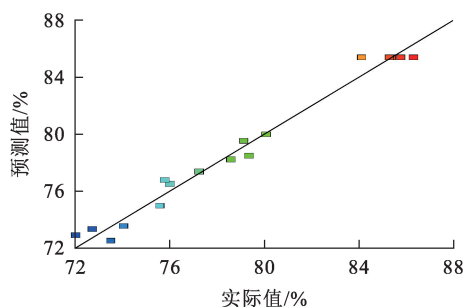


图 3 锆浸出率模型实际值与预测值之间的关系

2.2.3 响应面相互作用分析

使用 Design Expert 8.0 软件绘制 3 个因素之间的相互作用对锌、锆浸出率影响的 3D 曲面及对应的等高线, 如图 4~9 所示。三维响应面图能直观反映浸出温度(x_1)、液固体积质量比(x_2)、初始硫酸质量浓度(x_3) 3 个因素之间的相互作用对锌、锆浸出率的影响, 若响应面较陡, 斜率较大, 说明两因素之间相互作用越强。

由图 4~6 看出: 3 个因素之间相互作用对锌浸出率均有一定影响, 其中, 液固体积质量比与初始硫酸质量浓度之间的相互作用最为显著, 浸出温度与初始硫酸质量浓度之间的相互作用较强烈于

浸出温度与液固体积质量比之间的相互作用;基于 F 值的大小得出,3 个影响因素之间的相互作用对锌浸出率的影响大小排序为 $x_2 x_3 > x_1 x_3 > x_1 x_2$;3 个影响因素中,单独增大液固体积质量

比,锌浸出率呈升高趋势,但单独升高温度,锌浸出率呈现波动变化趋势,这可能与温度和初始硫酸质量浓度取值过大会对活化剂的性能产生影响有关。

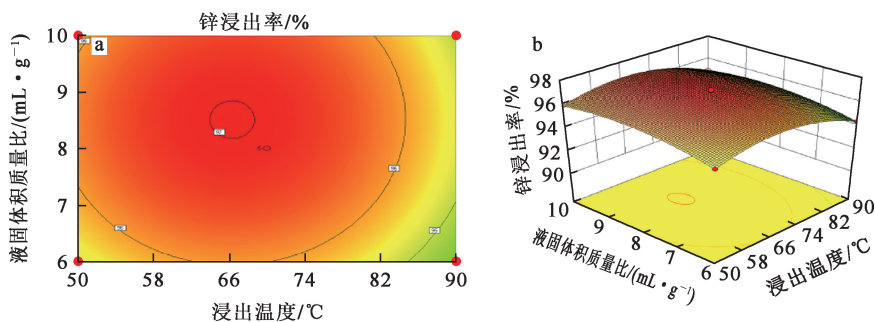


图 4 浸出温度与液固体积质量比相互作用对锌浸出率影响的 3D 曲面和等高线

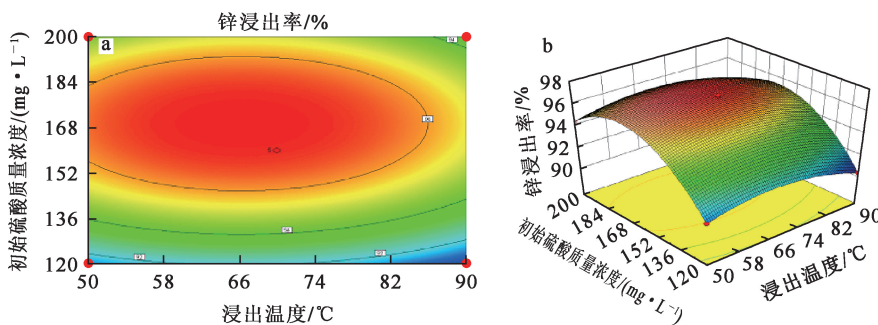


图 5 浸出温度与初始硫酸质量浓度相互作用对锌浸出率影响的 3D 曲面和等高线

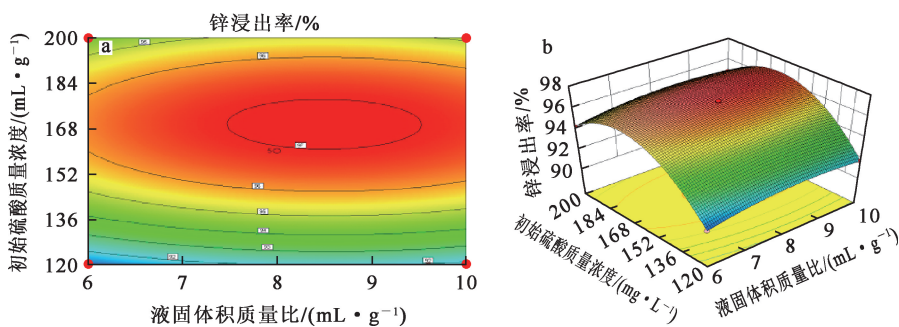


图 6 液固体积质量比与初始硫酸质量浓度相互作用对锌浸出率影响的 3D 曲面和等高线

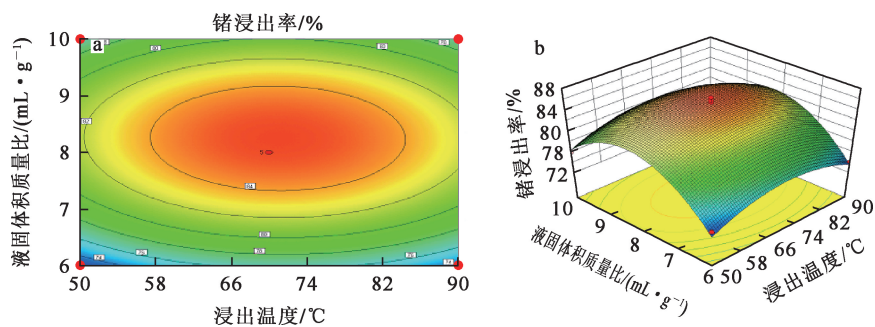


图 7 浸出温度与液固体积质量比相互作用对镉浸出率影响的 3D 曲面和等高线

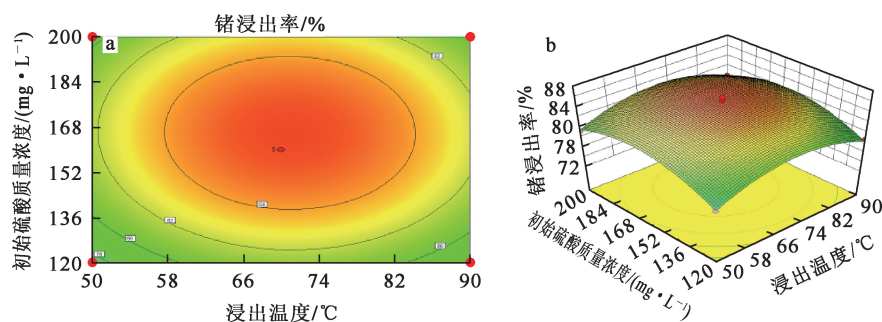


图 8 浸出温度与初始硫酸质量浓度相互作用对镉浸出率影响的 3D 曲面和等高线

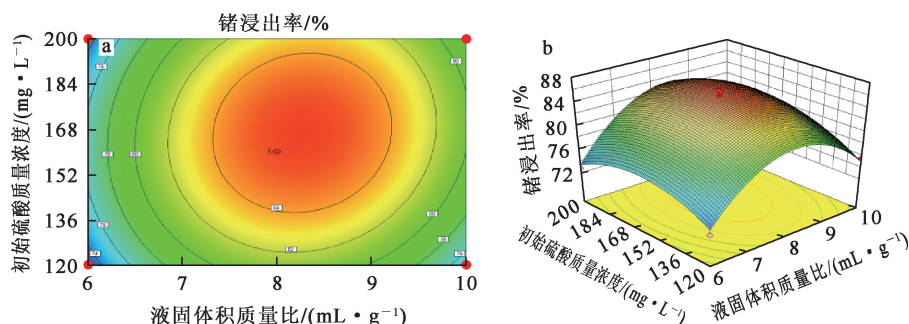


图 9 液固体积质量比与初始硫酸质量浓度与相互作用对镉浸出率影响的 3D 曲面和等高线

由图 7~9 看出:3 个因素之间的相互作用对镉浸出率影响较大,结合图 4~6 可知,选取的 3 个因素对活化剂抑制硅胶吸附过程有较大的影响,这进一步说明其对锌、镉浸出率变化均有明显影响。由图 7~9 的 3D 曲面坡度看出:浸出温度(x_1)与液固体积质量比(x_2)之间的相互作用、浸出温度(x_1)与初始硫酸质量浓度(x_3)之间的相互作用均较强于液固体积质量比(x_2)与初始硫酸质量浓度(x_3)之间的相互作用;基于 F 值大小得出,3 个影响因素之间的相互作用对镉浸出率的影响大小排序为 $x_2x_3 > x_1x_2 > x_1x_3$;在所选取的 3 个因素中,单独增大液固体积质量比时,镉浸出率逐渐升高,但升幅较小;分别单独升高初始硫酸质量浓度和浸出温度时,镉浸出率呈先上升后下降趋势,原因是氧化镉在酸性体系中的溶解度随温度升高呈先升高后下降趋势,此外,浸出温度升高与初始硫酸质量浓度增大均会影响活化剂抑制硅胶聚合过程,使得硅胶聚合速度大于解聚速度,导致镉浸出率下降。

综上,确定锌、镉最佳浸出条件为:液固体积质量比为 8 mL/1 g,浸出温度 70 °C,初始硫酸质量浓度为 160 g/L。在该条件下,锌和镉浸出率分别为 96.94% 和 85.41%。基于表 3 数据集,进一步实施多元回归分析,构建了用于预测锌、镉浸

出率的响应面多项式方程,见式(2)、(3)。

$$y_1(\text{Zn}) = 12.21075 + 0.39968x_1 + 2.68575x_2 + 0.71204x_3 - 0.00302x_1^2 - 0.15387x_2^2 - 0.00209094x_3^2; \quad (2)$$

$$y_1(\text{Ge}) = -127.09744 + 28.48038x_2 + 0.60958x_3 - 0.00838188x_1^2 - 1.79881x_2^2 - 0.00204078x_3^2. \quad (3)$$

同时,在相同条件下进行常规酸浸对比试验,结果表明,超声协同活化剂强化浸出的锌、镉浸出率比常规酸浸分别提高 13.96%、13.27%。

2.3 浸出渣的表征

2.3.1 元素组成及物相表征

采用 XRF 对强化酸浸渣进行元素组成分析,结果见表 8,其中,锌、镉、硅为定量分析结果。可以看出:强化酸浸渣主要由 Pb、Ca、S、Fe、Zn、Ge 和 Si 组成,与氧化锌烟尘原料相比,锌和镉含量明显降低,铅含量显著增加,硅含量显著降低,表明大部分锌被浸出,铅被富集。浸出渣可作为铅冶炼原料返回铅冶炼企业进一步加工。

	%					
Pb	Ca	S	Fe	Zn	Ge*	Si
39.67	14.29	12.17	11.56	4.35	175.4	0.34

*. 单位为 g/t。

超声协同活化剂强化浸出与常规酸浸所得的浸出渣的 XRD 图谱对比结果如图 10 所示。可以看出:2 种浸出渣成分相似,主要由 PbSO_4 、 PbS 和 ZnS 组成;与图 1 相比,2 种浸出渣均未检测到 ZnO 的衍射峰,表明原料中的 ZnO 可通过酸浸实现完全浸出;与常规浸出渣相比,在强化浸出渣的 XRD 图谱中未检测到明显的 ZnSO_4 衍射峰,表明在强化浸出过程中, ZnSO_4 已经几乎完全浸出,而常规浸出渣中检测到 ZnSO_4 可能是在常规酸浸过程中,硅酸盐水解产生的硅胶吸附可溶性硫酸锌,在浸出渣中留下部分硫酸锌所引起;通过对比 ZnS 相的衍射峰发现,该相在常规浸出渣中的衍射峰明显高于强化浸出渣,表明在超声波辅助下,一些难以浸出的 ZnS 逐渐被浸出,提高了锌浸出率。

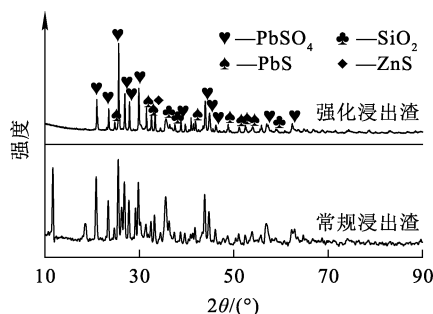


图 10 2 种浸出渣的 XRD 图谱对比

Zn—O 键的伸缩振动^[24],而在强化浸出渣中,此峰显示为弱峰,说明在同一时间内相较于常规酸浸法,强化酸浸能有效提高浸出率;1 000~1 200 cm^{-1} 处的强峰为 SO_4^{2-} 吸收峰,其中 ZnSO_4 和 PbSO_4 主要存在于强化浸出渣中^[25],而大量 PbSO_4 存在于常规浸出渣中,这与 XRD 分析结果(图 10)一致;常规浸出渣的峰强度远大于强化浸出渣的峰强度,表明在强化浸出后,浸出渣中形成了更多 SO_4^{2-} ;在 700~1 000 cm^{-1} 处,强化浸出渣的弱峰被确定为 SiO_3^{2-} 吸收峰^[26],且该峰在常规浸出渣中有所减弱,这是因为在强化浸出过程中,在活化剂作用下,部分硅酸盐以悬浮聚合形式存在于浸出液中;此外,1 350~1 500 cm^{-1} 处的弱峰被确定为 CO_3^{2-} ,1 500~2 000 cm^{-1} 处的峰为 C=O 吸收峰,3 250~3 500 cm^{-1} 之间的峰为 O—H 吸收峰^[27-28]。

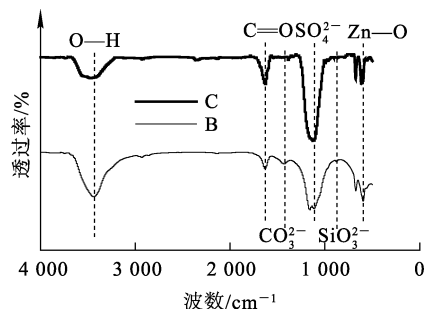


图 11 2 种浸出渣的 FT-IR 光谱

2.3.2 FI-IR 表征

常规浸出渣和强化浸出渣的 FT-IR 光谱如图 11 所示。常规浸出渣在 450~500 cm^{-1} 处的峰被确定为

2.3.3 SEM-EDS 表征

超声协同活化剂强化浸出渣的 SEM-EDS 表征结果如图 12 所示。

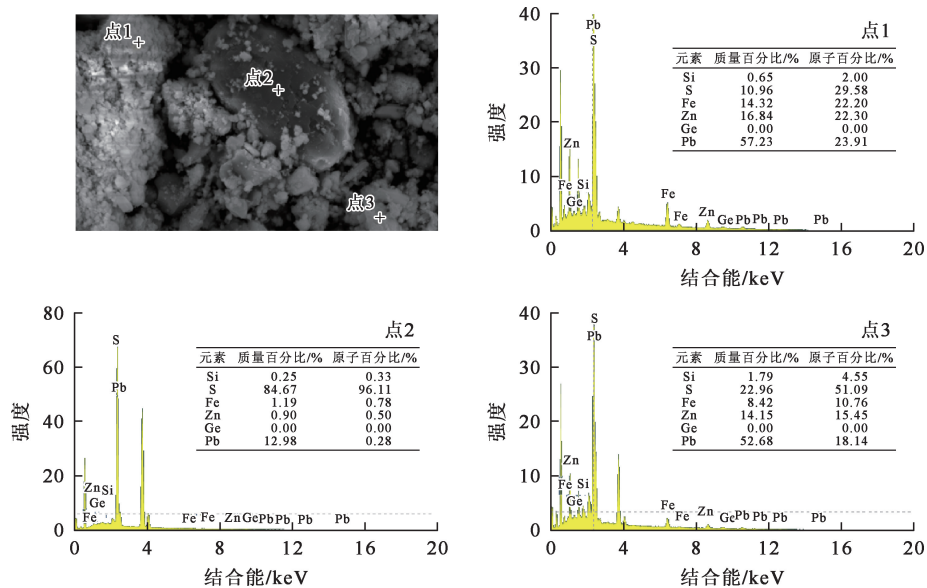


图 12 超声协同活化剂强化浸出渣的 SEM-EDS 光谱

由图 12 看出,材料的外观形态是通过选择不同的特殊形状来确定的:点 1 为一个蜂窝状的絮凝结构,其成分主要是铅化合物,并含有微量锌和铁元素;点 2 为长方形条状物,该结构主要由 $PbSO_4$ 构成,这是由于铅氧化物在浸出过程中与硫酸发生反应,进而转化为 $PbSO_4$,同时也可能涉及硫化铅的氧化过程;点 3 为不规则絮状物,此处含有氧化锌、铁化合物及 $PbSO_4$,表明部分锌和铁的化合物可能因被 $PbSO_4$ 包裹而难以有效浸出。综上所述,所选 3 个分析点的成分主要为 S、Pb 及少量的 Zn 和 Fe,这与表 8 的分析结果相吻合;值得注意的是, Si 几乎不存在,这进一步说明超声协同活化剂强化浸出工艺能有效地避免出现硅胶共沉淀问题。

3 结论

1) 采用超声协同活化剂强化浸出方法从高硅低锗烟尘中浸出锌锗是可行的。浸出温度、液固体积质量比、初始硫酸质量浓度 3 个因素对锌锗浸出率均有较大影响,且各因素之间存在一定的相互作用关系。浸出温度与初始硫酸质量浓度对硅胶聚合情况有直接影响。

2) 通过多元回归分析构建了分别用于锌和锗浸出率的响应面多项式方程,结果表明,各因素对锌、锗浸出率的影响顺序为液固体积质量比 < 浸出温度 < 初始硫酸质量浓度,其中,浸出温度与初始硫酸质量浓度之间的相互作用影响最为显著。

3) 通过响应曲面法优化的最佳工艺条件为:浸出温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$,液固体积质量比 $8\text{ mL}/1\text{ g}$,初始硫酸质量浓度 $160\text{ g}/\text{L}$ 。该条件下的锌浸出率为 96.94% ,锗浸出率为 85.41% ,相对误差小于 2% ,该模型准确可靠。

参考文献:

[1] XU Y J, QU D K, XIA H Y, et al. Migration behavior of germanium and its related elements in zinc hydrometallurgy process[J]. Separation & Purification Technology, 2024, 330. DOI:10.1016/j.seppur.2023.125467.

[2] XU Y J, XIA H Y, ZHANG Q, et al. Optimization of zinc and germanium recovery process from zinc oxide dust by response surface methodology[J]. Chemistry Select, 2022, 7 (44). DOI:10.1002/slct.202203433.

[3] GENG X L, LIU Y, ZHANG W, et al. Recent advances in

the recovery of germanium during the zinc refining process [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137445.

[4] 辛椿福,夏洪应,张利波,等.含锗氧化锌烟尘中有价金属回收利用研究进展[J].有色金属工程,2021,11(6):66-74.

[5] 朱应旭.富氧浸出含锗氧化锌烟尘的研究[D].昆明:昆明理工大学,2023.

[6] 邓志敢,朱应旭,魏昶,等.常压富氧浸出含锗氧化锌烟尘回收锌和锗[J].矿冶,2020,29(1):37-43.

[7] 陆占清,邓志敢,魏昶,等.氧化锌烟尘中锗的浸出行为[J].中国有色金属学报,2024,34(3):934-946.

[8] 孙彩虹,代梦博,张文杰,等.转底炉工艺次氧化锌的硫酸浸出动力学[J].湿法冶金,2022,41(2):117-121.

[9] LIANG D Q, WANG J K, WANG Y H. Difference in dissolution between germanium and zinc during the oxidative pressure leaching of sphalerite[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95(2):5-7.

[10] 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.

[11] 邵庆阳,吴远桂,谈定生,等.用稀硫酸-有机酸体系浸出锌粉置换渣中的锗试验研究[J].湿法冶金,2023,42(3):241-246.

[12] LIANG M, DI H K, HONG Y, et al. Physical effect of ultrasonic on leaching system of zinc oxide dust containing germanium[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2023, 21(11):1433-1441.

[13] WANG W K, WANG F C, LU F H. Microwave alkaline roasting-water dissolving process for germanium extraction from zinc oxide dust and its analysis by response surface methodology (RSM) [J]. Metallurgical Research & Technology, 2018, 115(2); DOI:10.1051/METAL/2017093.

[14] LI Y H, HE X H, YANG Y D, et al. High pressure acid leaching of low germanium bearing silica residue (GRS): characterization of leach residue and mechanistic details of germanium leaching[J]. Hydrometallurgy, 2023, 216. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.106015.

[15] 冯卿,张玉慧,李雷,等.用硫酸化焙烧-水浸工艺从高砷铜冶炼烟尘中浸出铜锌[J].湿法冶金,2023,42(4):347-352.

[16] 陈春林.含锗氧化锌烟尘控酸氧化浸出工艺及产业化应用研究[D].昆明:昆明理工大学,2023.

[17] 党晓娥,刘安全,李林波,等.响应曲面法优化草酸-草酸铵协同浸出氧化尾渣中赤铁矿的工艺[J].中国冶金,2023, 33(10):105-115.

[18] 张俊峰,赵辉.有色冶炼酸性废水除钙试验研究[J].湿法冶金,2021,40(5):435-439.

[19] 蔡无尘.铝电解废旧阴极炭无害化处理的除氟研究[D].昆明:昆明理工大学,2023.

[20] 彭祥玉,田家怡,王宇斌,等.基于响应曲面法优化的飞灰中氯盐磁化水浸出条件及机理研究[J].化工矿物与加工, 2023, 52(9):26-31.

[21] 蒋宗来,孙建光,辛国杨,等.用响应曲面法优化高氯废水脱氯试验研究[J].湿法冶金,2023,42(3):306-311.

- [22] 郑国华,黄虹,涂祖新,等. 响应面 Box-Behnken 设计优化野金柴老叶复合酶处理工艺研究[J]. 江西科学, 2023, 41(4): 656-663.
- [23] 章聪华,颜文斌,肖佳俊,等. 响应曲面法优化酒石酸还原浸出电解锰阳极渣工艺[J]. 无机盐工业, 2023, 55(9): 106-113.
- [24] LI M, PENG B, CHAI L Y, et al. Technological mineralogy and environmental activity of zinc leaching residue from zinc hydrometallurgical process [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1480-1488.
- [25] SEONG M, PAUL G. Characterization and reactivity of pure TiO-SO SCR catalyst: influence of SO_4^{2-} content[J]. Catalysis Today, 2000, 59(3/4): 305-312.
- [26] VERMA S, DEB M. Single-drop and nanogram level determination of sulfite (SO_3^{2-}) in alcoholic and nonalcoholic beverage samples based on diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopic (DRS-FTIR) analysis on KBr matrix[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 55: 8319-8324.
- [27] KLOPROGGE T J, WHARTON D, HICKEY L, et al. Infrared and raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al-hydroxycarbonate[J]. American Mineralogist, 2002, 87(5/6): 623-629.
- [28] DEVLIN P J, SADLEJ J, BUCH V. Infrared spectra of large H_2O clusters: new understanding of the elusive bending mode of ice[J]. The Journal of Physical Chemistry: A, 2001, 105(6): 974-983.

Optimization of Ultrasound-Assisted Activator Leaching Technology of High-Silicon and Low-Germanium Zinc Oxide Dust by Response Surface Method

WEI Jie^{1,2}, PEI Qifei³, LU Zhanqing³, LIANG Chen^{1,2}, FU Guang³, XU Yingjie^{1,2}, XIA Hongying^{1,2}

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

2. Yunnan Provincial Key Laboratory of Intensification Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. Yunnan Chihong Zn & Ge Co., Ltd., Qujing 655011, China)

Abstract: In order to maximize the extraction efficiency of zinc and germanium from high-silicon and low-germanium zinc oxide dust (ZOD), the ultrasonic enhanced leaching process assisted by sodium dodecyl sulfate ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$) was constructed and optimized by response surface method (RSM), and the accurate prediction model of zinc and germanium leaching rate was established. The results show that on the basis of single factor test, the optimal leaching conditions determined by RSM are leaching temperature of 70 °C, liquid volume to solid mass ratio of 8 mL/1 g and initial acid mass concentration of 160 g/L. The leaching rates of zinc and germanium can reach 96.94% and 85.41%, respectively. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ plays a key role as a silica gel inhibitor in the leaching process, effectively preventing the polymerization of silicon ions into silica gel, and this effect is more significant under the combined ultrasonic treatment, reflecting the synergistic benefit between temperature, ultrasound and $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$. The research results provide an efficient recovery strategy for the resource utilization of high-silicon and low-germanium zinc oxide dust, and provide an important technical reference for the recovery of other high silicon waste.

Key words: high-silicon and low-germanium zinc oxide dust; response surface method; ultrasound; activator; sodium dodecyl sulfate; leaching; zinc; germanium