

在密闭鼓风炉熔炼过程中 锗铟的富集及综合回收

吴 成 春

(韶关冶炼厂马坝分厂, 广东 韶关 512024)

摘 要 : 在密闭鼓风炉炼铅锌过程中, 锗和铟富集于真空炉渣中, 铟富集于 B 塔底铅和粗铅中。先采用氯化蒸馏从真空炉渣中回收锗, 再从其残液中用 TBP 和 P_{204} 萃取回收铟, 锗、铟的回收率分别高于 78%、83%; 采用碱熔造渣捕集铟、水洗除碱、混酸浸出铟的工艺从 B 塔底铅中回收铟, 回收率 85%; 采用硫酸熟化浸出、铁屑置换除杂、 P_{204} 萃取富集的工艺从反射炉烟尘中回收铟, 铟的回收率约 85%。

关键词 : 鼓风炉熔炼; 锗; 铟; 回收; 炼铅; 炼锌

稀散金属锗、铟是铅锌矿的众多伴生金属之一。锗铟金属主要来源于铅锌冶炼过程中回收。有关锗、铟在铅锌冶炼过程中, 如竖罐炼锌、火法炼铅、湿法炼锌过程中的分布与回收, 国内外资料均有报道。但在密闭鼓风炉炼铅锌过程中锗铟的分布及回收却少见报道^[1]。

韶关冶炼厂以铅锌混合精矿为原料, 采用密闭鼓风炉熔炼, 其所用的铅锌混合精矿含 0.005%~0.0065% Ge 和 0.0007%~0.0054% In。铅锌混合精矿经过密闭鼓风炉熔炼后, 大部分锗、铟主要富集于硬锌和底铅中。该冶炼厂经过多年的研究已成功从密闭鼓风炉熔炼副产品硬锌、底铅中回收锗、铟, 每年可从中回收锗 6~7 t, 铟 7~8 t, 取得了较好的经济效益。

1 锗铟在密闭鼓风炉熔炼过程中的分布及富集

1.1 锗铟在密闭鼓风炉熔炼产物中的分布

据全厂性的金属普查表明, 锗在焙烧和烧结脱硫过程中几乎没有挥发, 60% 以上的锗在熔炼过程中进入粗锌, 部分锗留在 As—Fe 黄渣中。黄渣送烟化后, 大部分锗挥发富集到次氧化锌烟尘中, 其中锗的金属量约占进厂原料锗金属量的 20%。铟同锗一样, 在焙烧和烧结脱硫阶段亦没有挥发出来, 在熔炼过程中只有少部分随铁造渣而进入渣中。主要由于铟对铅的亲合力远大于对铁的亲合力, 并且铟的可还原性相当好, 因此约有 30% 的铟保留在铅液中, 约 60% 存在于金属锌中。密闭鼓风炉中锗、铟的主要化学反应式为:





密闭鼓风炉内的温度较高,被还原出来的锗及部分铟随锌蒸气一起挥发进入铅雨吸收器被吸收,而极少锗进入到粗铅中。在熔析槽中,锗、铟进入粗锌。锗、铟在密闭鼓风炉熔炼物中的分布如表 1 所列。进入粗锌中的锗、铟在粗锌精炼过程中经过富集回收,进入炉渣中的锗经过烟化挥发进入次氧化锌中,随着氧化锌循环返回烧结,泵池渣中的锗、铟亦随泵池渣返回烧结而循环。

表 1 锗铟在密闭鼓风炉熔炼产物中的分布

Table 1 Distribution of Ge and In in smelting products from the closed blast furnace

	进料烧结块	产物				损失
		粗锌	粗铅	炉渣	泵池渣	
$\omega(\text{Ge})\%$	100	65.14	微量	24.58	8	2.28
$\omega(\text{In})\%$	100	约 60	约 30	2~3	5	1~2

1.2 锗铟在粗锌精炼过程中的富集

韶冶密闭鼓风炉产的粗锌中 $\omega(\text{Ge})=0.0105\%$, $\omega(\text{In})=0.0175\%$, 锗铟进入精锌系统后,主要集中在精馏塔产出的硬锌、底铅及锌渣中。锗铟均进入副产品而得到富集,各副产品中含锗、铟如表 2 所列。

表 2 粗锌精炼过程中副产品中锗和铟的品位

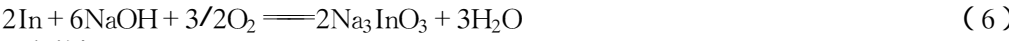
Table 2 Grades of Ge and In in by-products in refining process of coarse zinc

	锌渣	硬锌		底铅	
		铅塔	B 塔	铅塔	B 塔
$\omega(\text{Ge})\%$	0.03~0.05	0.045	0.31	微量	0.021
$\omega(\text{In})\%$	0.03~0.05	0.0103	0.31	0.0888	1.01

由表 2 可算出,约有 75.68% 的锗,35.71% 的铟进入硬锌;22.26% 的锗,11.91% 的铟进入锌渣;底铅的含锗较少,只有 2.06%,约有 52.38% 的铟进入底铅。锗、铟在精馏过程中得到了进一步的富集。硬锌含锗较高,经真空炉蒸锌处理,可回收金属锌,锗、铟则留在真空炉渣中,且锗、铟品位得到进一步提高,分别为 Ge 0.5%~2.5%, In 0.5%~1.5%,蒸锌后的真空炉渣是该厂提取锗、铟的主要原料。在生产硫酸锌时,锌渣中的锗、铟均进入浸出渣,得到富集,品位达 0.3%~0.5%,可直接作为提取锗铟金属的原料或再进一步富集。

1.3 从 B 塔底铅和粗铅中富集铟^{2]}

粗锌精炼所产出的 B 塔底铅,含锗虽极少,但含铟较高,品位约为 0.8%~1.0%。从粗铅中富集回收铟的方法有合金法、电解富集法等回收方法。但对于 B 塔底铅中铟的回收,采用以上方法皆不理想。经过多次试验,发现用烧碱造渣,使铟和碱反应进入渣中回收铟的效果较好。铟在碱渣中得到富集,并与铅分离。所得含碱渣,经过水洗除碱,便可得到含铟较高的碱铟渣,渣中的铟品位可达 30%。碱熔铟的主要反应式为:



除了 B 塔底铅含铟外,密闭鼓风炉直接产出来的粗铅亦含有较高的铟,需在电解精炼过程中回收,这部分铟在粗铅熔融铸阳极板时,与其它杂质一起被氧化进入浮渣,浮渣进入反射炉还原熔炼时,铟与锌一起挥发进入反射炉烟尘,烟尘中铟的品位可达 0.3%~0.5%。

2 锗、铟的回收

2.1 从真空炉渣中回收锗、铟

对于锗、铟共存的富集渣,有多种工艺可同时回收锗、铟,如多次中和沉淀法、碱浸提锗法、电解法、综合法、全萃法等。但这些工艺均需先将锗、铟分离,形成锗、铟的富集渣,然后再分别从渣中回收锗和铟。对于韶关冶炼厂产出的真空炉渣,较难直接将锗、铟分离。多年的研究表明,采用蒸馏—萃取联合法提取锗、铟,可直接从真空炉渣中制取二氧化锗和粗铟,且回收率较高。其生产工艺流程见图 1。

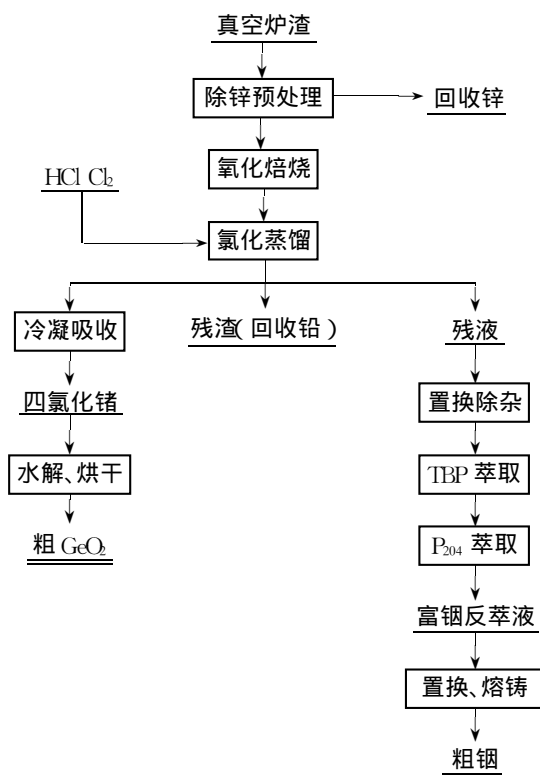


图 1 蒸馏—萃取联合法提取锗、铟的工艺流程图

Fig.1 Flowsheet of abstracting germanium and indium by distillation-extraction method

2.1.1 真空炉渣的预处理

真空炉渣含锗、铟较高,无需再进一步富集。但由于真空炉渣较粗硬、大块,且含锌较高,达 20%~40%,故需进行破碎及回收锌处理。先将真空炉渣用球磨机破碎,控制粒度在 0.250 mm 以下,然后中性浸出除锌,严格控制溶液的 pH,以防锗、铟被浸出。浸出液用于回收锌,浸出渣进行氧化焙烧,使渣中的金属完全氧化以利于氯化浸出。

2.1.2 氯化蒸馏制取二氧化锗^[3]

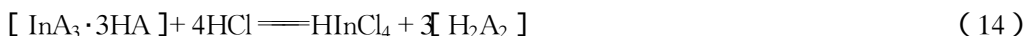
氯化蒸馏采用经典氯化蒸馏法,即将经过回收锗、氧化焙烧处理后的真空炉渣投入蒸馏釜中,配入 9 mol 盐酸,通入氯气,在 100~110℃ 下进行氯化蒸馏.利用四氯化锗与其他元素的氯化物在其沸点附近蒸气压差值比较大的特点,使锗与其他杂质元素分离.蒸出的四氯化锗气体经冷凝吸收,得到四氯化锗液体.然后在低于 0℃,将四氯化锗与水按体积比 1:6.5 的比例进行水解.水解物经洗涤、烘干,便可制得二氧化锗产品,锗的回收率高于 78%.锗氯化蒸馏的主要化学反应式为:



2.1.3 从残液中回收铟

真空炉渣在氯化浸出锗的过程中,铟亦被浸出,但由于 InCl_3 的蒸气压比较大,没有挥发,保留在残液中,从而与锗分离.实践表明,从残液中回收铟采用 TBP 和 P_{204} 二次联合萃取法,生产效果较好.

首先将蒸馏残液稀释过滤,分离得铅渣和滤液,铅渣另行处理回收铅,滤液用铁屑置换除杂,置换的溶液先用磷酸三丁酯(TBP)作萃取剂进行萃取富集,对萃铟有机相可用低酸洗涤以除锡、锑等杂质,然后用低浓度的盐酸进行反萃.反萃液经稀释处理后,再用 P_{204} 进行二次萃取富集,所得有机相用 6 mol/L 盐酸进行反萃取,得到含铟高达 100 g/L 左右的富铟液.将富铟液中和除杂后,用铝板转换可制得海绵铟,海绵铟经压团、熔铸便可制得含铟量 $w > 99\%$ 的粗铟,铟的回收率高于 83%.从残液中萃取回收铟的主要化学反应式为:



2.2 从 B 塔底铅中回收铟

B 塔底铅中的铟,经过碱熔捕集、水洗处理后,得到含铟较高的碱铟渣.将碱铟渣烘干、破碎,然后投入浸出槽氧化浸出.实践表明,采用硫酸和盐酸混合浸出,及高锰酸钾作为氧化剂的工艺,可提高铟的浸出率,一次浸出率高达 92%~94%.浸出液用锌粉置换除杂,严格控制锌粉的加入量,把 Cu、As、Sn、Sb、Fe、Cd 等杂质除去,净化后的溶液经置换、熔铸便得到含铟量 $w > 98\%$ 的粗铟.从碱铟渣中回收铟,回收率高于 85%.其过程主要化学反应式^[4]为:



2.3 从反射炉烟尘中回收铟

反射炉烟尘含铟 0.3%~0.5%,可直接用作提取铟的原料.反射炉烟尘经 2~3 次的水洗除钠后,直接用浓硫酸熟化浸出,浸出液含酸 100~120 g/L,铟 0.8~1.5 g/L,铟的浸出率高于 90%.浸出液用铁屑置换除杂,净化后的溶液进入萃取系统,用 P_{204} 从浸出液中萃取分离和富集铟,萃取后的富有机相用稀硫酸洗涤,用 6 mol/L 盐酸反萃;贫有机相用 5% 草酸洗涤除 Fe^{3+} 后返回使用,铟的萃取率可达 99%,反萃取液含铟 100~120 g/L,用铝板置换、熔铸,可制得含铟量 $w > 99\%$ 的粗铟,铟的回收率约 85%,萃取余液中含有大量的离子锌(80~110 g/L),送硫酸锌车间回收.

3 结 论

在密闭鼓风炉炼铅锌生产过程中,锗、铟得到了较好的富集,在真空炉渣中,锗和铟均富集了约 100 倍,在 B 塔底铅中,铟也富集了约 100 倍,为提取锗、铟创造了有利条件。

采用中性浸出回收锌、氯化蒸馏回收锗、从蒸馏残液中萃取回收铟的工艺,从真空炉渣中回收锗、铟,锗的回收率大于 78%,铟的回收率大于 83%。采用碱熔造渣捕集铟、水洗除碱、混酸浸出回收铟的工艺,从 B 塔底铅中回收铟,铟回收率约为 85%。采用硫酸熟化浸出、铁屑置换除杂、 P_{204} 萃取富集工艺,从反射炉烟尘中回收铟,铟回收率约为 85%。

从铅锌混合精矿所含锗、铟的量来计算,锗的回收率只有 40%~50%,铟的回收率只有约 40%,仍有很大的开发潜力。其它物料也含有有回收价值的锗、铟,如锌渣、反射炉渣等,有待进一步去开发回收。

参考文献：

- [1] 李淑兰,刘永成,翟大成, *et al.* 硬锌真空蒸馏富集锗、铟的研究[J]. 昆明工学院学报, 1994, 19(4): 38~45.
- [2] 郑顺德. 从电炉底铅中回收锗和铟[J]. 有色金属(冶炼部分), 1997, 49(3): 26-28.
- [3] 吴绪礼. 锗及其冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- [4] 王开毅, 成本诚, 舒万银. 溶剂萃取化学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.

Enrichment and comprehensive recovery of germanium and indium in smelting process of the closed blast furnace

WU Cheng-chun

(Maba Branch of Shaoguan Metallurgical Plant, Shaoguan 512024, China)

Abstract: During smelting lead and zinc in the closed blast furnace, germanium and indium were enriched in vacuum slag, and indium was also enriched in bottom lead from B column and rough lead. First germanium was recovered from the vacuum slag by the chlorinated distillation, and then its residual solution was extracted with TBP and P_{204} to recover indium. The recoveries of Ge and In were over 78% and 83%, respectively. By the process of collecting In with alkali fusion to creat residue, removing alkaline with water wash and leaching indium with mixed acids, indium was recovered from bottom lead of B column and its recovery was 85%. By the process of leaching with sulphuric acid curing, removing impurities by replacement with iron filings and enrichment by P_{204} extraction, indium was recovered from the smoke dust of reverberatory furnace and its recovery was about 85%.

Key words: blast furnace smelting; germanium; indium; recovery; lead metallurgy; zinc metallurgy