

文章编号: 1003—7837(2002)Dissipated Metals Special—0044—07

火湿法联合工艺处理锗蒸馏残渣

王洪江, 罗 恒

(云南驰宏锌锗股份公司, 云南 会泽 654211)

摘 要: 先将锗残渣经多膛炉焙烧, 然后酸洗, 单宁沉锗, 烟化炉处理洗涤渣, 最后用湿法从烟气中回收锗。锗的挥发率及湿法直收率分别为 90.23%、73.85%。实践证明, 该工艺是从锗残渣中回收锗的一条有效途径。

关键词: 锗; 回收; 火法冶金; 湿法冶金

云南驰宏锌锗股份公司第三冶炼厂堆存了 30 多年的锗残渣, 其特点是: 含锗高, 平均含量 $w(\text{Ge}) > 0.5\%$, 酸性高, 腐蚀性强, 对环境污染严重; 渣中的锗大多不溶于酸, 是四方晶型的二氧化锗和未经灼烧的单宁锗; 含硅高, 而且硅呈酸溶体状态。如何使渣中的锗分离出来, 进行有效回收, 一直是该公司的一个技术难题。过去曾进行过多次小型试验研究, 但由于条件不成熟, 工艺不完善等原因, 所以一直未从堆存的锗残渣中回收锗。

现利用锗残渣中锗的特性, 在不改变现有流程、不增加设备的情况下成功地从残渣中提取锗, 解决了从残渣中回收锗的技术难题, 开辟了一条增加生产锗的新途径。

1 回收锗方案的选择

从残渣中回收锗的难点, 主要有三个方面: 一是残渣中高含量的可溶硅, 在湿法处理过程中呈胶体状态, 液固分离十分困难; 二是残渣中大量的氯难以分离出去, 氯进入电锌主流程, 将会对电锌生产带来极为不利的影响; 三是改变残渣中锗的形态。针对这些难点, 考虑了四个回收方案: (1) 湿法碱浸; (2) 直接低酸洗涤除氯, 火法挥发, 湿法浸出, 单宁沉锗; (3) 多膛炉焙烧, 烟化挥发, 湿法浸出, 单宁沉锗; (4) 多膛炉焙烧, 低酸洗涤, 烟化挥发, 湿法浸出, 单宁沉锗, 其工艺流程见图 1。第一个方案的小型试验研究表明, 由于锗的直接回收率偏低(锗产品回收率约为 60%), 而且还需要新建一条生产线, 生产率低, 不经济, 因而未予采纳。第二个方案存在液固分离困难, 生产操作较难控制, 也不理想。第三个方案的小型实验表明, 虽然焙烧脱氯有一定效果, 但在生产中, 由于料层较厚, 炉料烧不透, 多膛炉使用的燃料是粉煤以及炉内氧化气氛不足等原因, 脱氯效果还是不理想。采用第四个方案, 残渣经过焙烧后, 其硅的形态发生了明显的变化, 使低酸洗涤过滤变得十分容易。通过洗涤, 既脱除了残渣中一部分氯, 减

轻了后续电锌流程的压力,又可对洗涤液进行单宁沉锗,直接回收部分锗金属,实现流程的全线贯通,因而,选择第四方案.

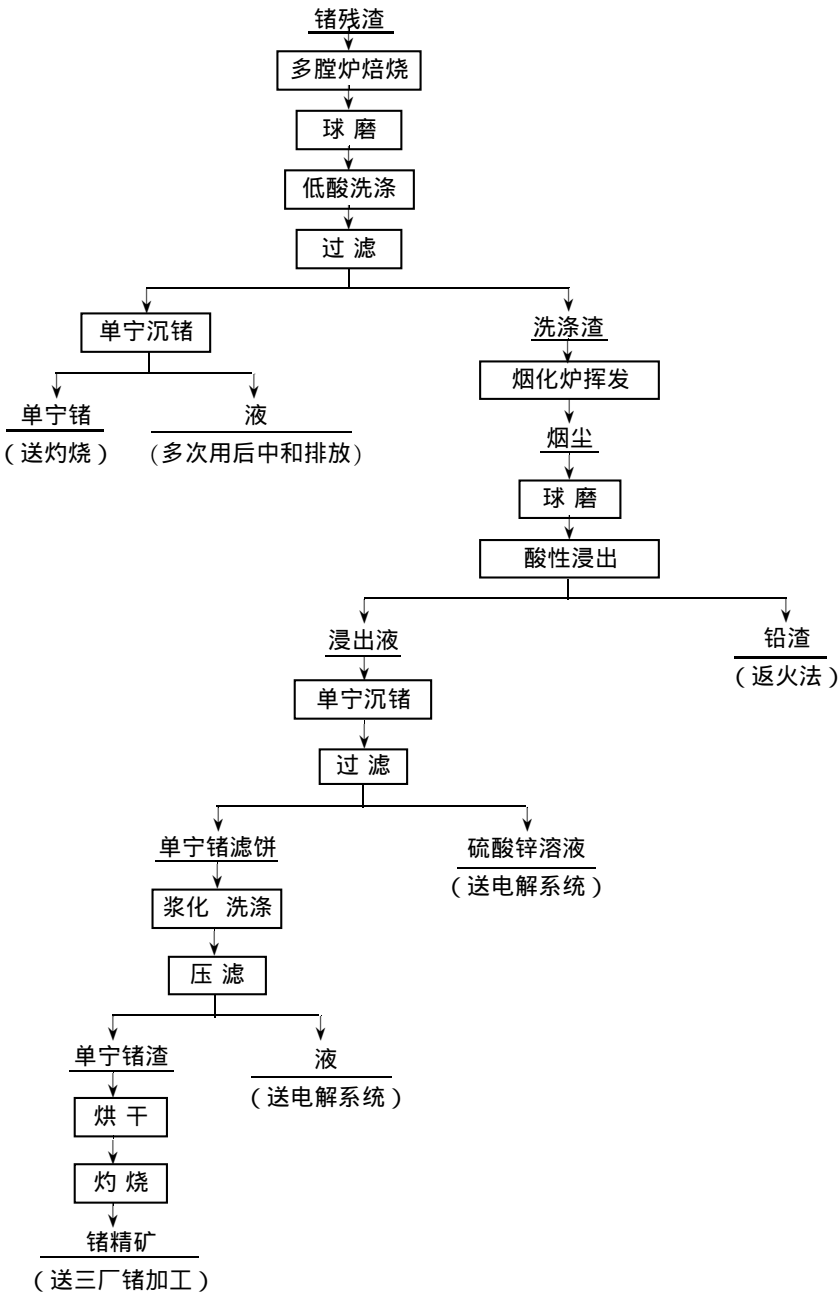


图 1 锗回收原则流程图

Fig.1 Principle flowsheet of recovering Ge

2 多膛炉焙烧

多膛炉总面积 $S = 33.2\text{m}^2$, 共分四层, 每层有效面积为 8.3m^2 , 燃料为 $-0.075\text{mm } 60\%$

的粉煤,热电偶温度计安装在第二层,炉温可高达 1000℃左右;烟气温度 700~800℃(平均为 763℃);料层厚度 500~1000 mm(平均为 760 mm);30 min 翻物料一次;每批料在高温停留的时间约 3.5 h。锗残渣经多膛炉焙烧后,其结果见表 1。

表 1 锗残渣焙烧结果
Table 1 Results of roasting Ge residue

名称	干重 m /t	烧成率 /%	元素含量 w /%						
			Pb	Zn	Ge ¹⁾	Cl	As	Sb	S
锗残渣	164.427		12.55	3.64		0.325	0.498	1.877	7.29
焙烧锗残渣	133.658	81.28	15.55	3.22		0.359	0.458	2.392	6.06
杂质脱除率/%						10.21			32.42

注:1)对残渣中的锗含量曾取样分析,但由于当时摸索分析方法,所出数据误差较大,因而未采用。

3 除氯及沉锗

残渣焙烧后用球磨机磨细,然后,用低浓度硫酸洗涤脱氯,洗涤渣送烟化炉处理,洗涤液单宁沉锗后排放。由于残渣经多膛炉焙烧后,硅的形态有了很大改变,绝大部分变为不溶性的稳定的硅酸盐固体,因而酸洗沉锗过滤十分容易。

3.1 酸洗

酸洗的主要工艺条件:球磨粒度-0.425 mm,浸出温度 40~55℃,浸出终点 pH 1.5~2,洗涤的液固体积比 6.5~7:1。焙烧渣经过酸洗工艺处理后,氯脱除率达 35.76%,脱氯量 171.6 kg,详见表 2。

表 2 洗涤脱氯效果
Table 2 Dechlorination effects after acid washing

物料	干重 m /t	含氯量 w /%	总氯量/kg	脱氯量/kg	脱氯率/%
焙烧锗残渣	133.65	0.359	479.8		
洗涤渣	100.72	0.306	308.2	171.6	35.76

锗残渣经焙烧和酸洗工艺处理后的氯脱除率为 42.33%,总脱氯量为 226.2 kg,见表 3。

表 3 焙烧和酸洗脱氯结果
Table 3 Dechlorination results after roasting and acid washing

物料	干重 m /t	含氯量 w /%	总氯量/kg	脱氯量/kg	脱氯率/%
锗残渣	164.427	0.325	534.40		
洗涤渣	100.72	0.306	308.2	226.2	42.33

3.2 单宁沉锗

对洗涤脱氯后的洗涤液进行单宁沉锗. 沉锗温度 45~50℃ ,络合剂使用 60~80 倍. 洗涤液沉锗前含锗 60~100 mg/L ,沉锗后含锗低于 1.2 mg/L. 直接获得单宁锗 87.26 kg ,详见表 4.

表 4 单宁沉锗结果
Table 4 Results of tannin germanium precipitation

序号	单宁渣湿重 m /t	水分 w /%	品位/%	锗金属量/kg
1	1.88	40	1.02	11.566
2	4.31	40	1.07	27.67
3	2.97	40	1.27	21.259
4	2.94	40	1.06	18.664
5	1.12	40	1.29	8.064
合计	13.75	40	1.11	87.26

3.3 锗在残渣中的存在形式

锗残渣经过多膛炉焙烧、湿法球磨、洗涤除氯和单宁沉锗后 ,洗涤渣的成分见表 5.

表 5 洗涤渣的成分分析
Table 5 Composition analysis of washed residue

元素含量 $w/\%$							湿重 m	干重 m	$m(\text{Ge})/\text{kg}$
Pb	Zn	Ge	Cl	SiO ₂	S	H ₂ O	/t	/t	
12.45	2.76	0.578	0.306	20.41	5.06	35.06	155.72	100.72	
									582.363

表 5 说明了大部分锗金属还存留在残渣中 ,锗究竟以什么形式存在于残渣中 ? 分析数据见表 6.

表 6 锗残渣中锗的存在形式
Table 6 Existing form of Ge in its residue

序号	全锗/g	酸溶锗/g	酸不溶锗/g	酸不溶锗占有量/%
1	0.55	0.06	0.4	89.00
2	0.5	0.08	0.51	86.40

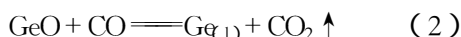
焙烧锗残渣 ,经过酸洗单宁沉锗 ,提取了 87.26 kg 单宁锗 ,由表 5、表 6 可知 ,这部分锗就是原渣中酸溶部分的锗 ,而酸洗渣中剩下的锗 ,是属于酸不溶的锗. 锗残渣中的酸不溶锗占大部分 ,主要是四方晶型的 GeO_2 . 有关资料表明 ,可溶与不可溶的 GeO_2 两种晶型转化是可逆的 ,相互转化点在 1020~1060℃ . 当温度低于 1020℃ 时 ,不溶性的 GeO_2 (四方晶型的 GeO_2)不可能转化成可溶性的 GeO_2 (六方晶型的 GeO_2) ,相反 ,可溶性的 GeO_2 在低于 1020℃ 时能转化成不溶性的 GeO_2 ,所以残渣中不可溶 GeO_2 需经火法处理.

4 烟化炉处理洗涤渣

洗涤渣中的锗主要以酸不溶的四方晶型 GeO_2 存在和锗硅因离子半径相近,类质同相夹在硅酸盐中.根据锗在残渣中的存在形式,要回收锗,必须具备两个条件(1)在高温高浓度的还原气氛中,锗起化学反应并能挥发,以得到有效富集和回收(2)绝大部分锗必须转换为酸溶锗.该公司现有的烟化炉,就具备了上述条件.

4.1 烟化炉还原挥发回收锗的机理

烟化炉吹炼温度在 1250°C 以上,在吹炼过程中,炉内有 C 和 CO 存在,在高温条件下, GeO_2 被还原成 GeO .当温度高于 700°C 时, GeO 就会大量挥发,在高温过程中 GeO 重新被氧化,变成 GeO_2 ,通过滤袋回收,进入烟尘.在炉内的化学反应如下:



式(1)化学反应平衡常数的对数值如下:

$$\lg K = 5640/T - 1.18$$

反应(1)(2)(3)的平衡常数和温度的关系,如图2所示.

在烟化过程中,不希望发生反应(2)和(3),从布多尔的 CO 和 CO_2 生成曲线及 ZnO 的还原曲线来看,渣中 ZnO 要还原成 Zn ,要求的温

度和 CO 的浓度较高,但从锗的挥发来看,不需要高浓度的 CO , CO 浓度越高,生成 Ge 液就越多,在烟化过程中,产生的大量 Zn 蒸气会发生反应(4)(5):



Zn 气的产生,又促进了 Ge 的挥发,在烟化炉中, Zn 和 Ge 的指标都较满意.

4.2 烟化炉锗的挥发率

用烟化炉处理物料,锗金属的投入与产出及挥发率见表7.从表7可以计算出,洗涤渣中的锗进入烟尘的量为:

$$582.363 \times 90.23\% = 525.466(\text{kg})$$

5 湿法处理含锗烟尘

为有效地回收锗,洗涤渣中的锗进入烟尘后,进行了烟尘浸出的小型试验,并与实际生产进行比较.

5.1 小型试验

用稀 H_2SO_4 浸出烟尘中的锗,锗氧化物与稀硫酸的化学反应如式(6)(7)(8):

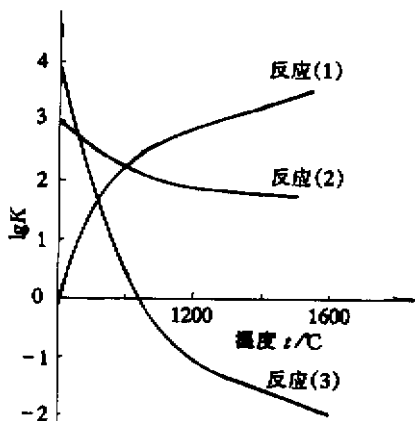
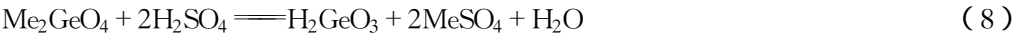
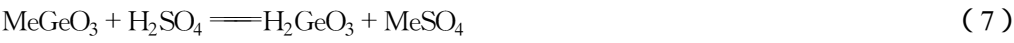


图2 平衡常数的对数与温度的关系

Fig.2 Relations between logarithm of equilibrium constant and temperature



当终酸 pH>1.5 时 , 锗以 H_2GeO_3 进入硫酸锌溶液 . 小型试验条件为 : 液固体积比为 6:1 , 温度 70~75℃ , 浸出 90 min , 终酸 pH 1.5~2.

锗的浸出率 : 液计为 84.42% , 渣计为 86.23% , 浸出渣仍含有价金属 , 这部分渣返回火法回收.

表 7 烟化炉物料中锗的投入与产出

Table 7 Input and output of Ge in materials of fume - off furnace

	投入							产出			挥发率 / %
	鼓风炉渣	铁闪锌矿	冷料	洗涤渣	粗尘	中浸渣	合计 / kg	布袋尘	废渣	合计 / kg	
干重 m/t	8715.371	900.40	1065.40	100.72	406.17	733.57		3242.59	8679.2		
锗品位 / %	0.00046	0.00046	0.0003	0.578	0.0176	0.0175		0.0341	0.0006		90.23
$m(\text{Ge})/\text{kg}$	402.86	7.096	31.974	582.363	71.892	128.924	1225.109	1104.924	52.07	1156.994	

5.2 实际生产浸出率及湿法直收率

在实际生产中 , 烟尘、浸出液、铅渣的锗品位分别为 370.55、206 g/t , 烟尘中锗的浸出率为 77.36% . 小型试验和实际生产 , 都证实了锗可以浸出 , 且浸出率较高.

冶炼厂锗金属湿法直收率 , 列于表 8. 由表 8 可知 , 实际生产中锗的湿法直收率为 73.85% .

表 8 锗金属湿法直收率

Table 8 Germanium direct recovery for hydrometallurgy

投入 / kg			产出 / kg			直收率 / %
烟尘	锗铁渣	合计	灼烧锗精矿	盘存单宁渣锗	合计	
1083.401	270.341	1353.74	783.47	216.2	999.67	73.85

采用火湿法联合工艺从锗残渣中回收锗 , 对后续电解新液的成分影响不大 , 说明烟化炉处理锗残渣是适宜的 , 对湿法炼锌不会有大的影响 , 但烟尘的锗氯含量还是应控制在一定的范围内 . 采用该工艺从堆存了 30 多年的锗残渣中共回收金属锗约 496.22 kg , 获得了良好的经济效益 , 不但为锗回收提供了一条有效途径 , 还解决了环境污染问题.

6 结 论

(1) 采用火湿法联合工艺从锗残渣中回收锗 , 锗的挥发率及湿法直收率分别为 90.23% , 73.85% . 在不改变主流程 , 不增加设备和厂房的情况下 , 从堆存了 30 多年的锗残渣中共回收

金属锗 496.22 kg.

(2)采用该工艺从锗残渣中回收锗,在国内尚属首次,为我国锗资源回收利用,开辟了新的途径.

Treatment of Ge residue by pyrometallurgy & hydrometallurgy

WANG Hong-jiang , LUO heng

(Yunnan Chihong Zinc and Germanium Share Holding Co. Ltd. , Huize 654211 , China)

Abstract :After roasted in the multi – hearth , Ge residue was followed by acid washing and precipitating germanium with tannin , then the washed residue was treated in fume – off furnace and germanium was recovered from fume gas by hydrometallurgy at last. The volatilization rate and the germanium direct recovery on hydrometallurgy were 90.23% and 73.85% , respectively. Results show that the process is a effective way to recover germanium from Ge residue.

Key words : germanium ; recovery ; pyrometallurgy ; hydrometallurgy



广州有色金属研究院的合金加工

以薄精细新材料为主要研究对象,首次在国内研制成功大直径薄壁无缝钨管.长期承担军工用钨、钼管薄壁无缝管材研制,管径从直径 20mm 到 100mm,壁厚从 0.2mm 到 0.5mm.精度高,质量好,壁厚和椭圆度误差都满足作大功率发射管栅的要求.

- 金属旋压加工技术:高精度钨、钼管,变颈不锈钢管、铝管制品.
- 金属层状复合材料加工技术:散热器用复合铝合金板、带、箔材