

文章编号: 1673-9981(2008)01-0145-03

# 从氯化蒸馏残渣中回收锗的研究

普世坤, 段鑫敏

(云南临沧鑫圆锗业股份有限公司中心化验室, 云南 临沧 677000)

**摘 要:** 先用热水将氯化蒸馏残渣浸泡洗涤, 再用 NaOH 溶液 2 次逆流浸出残渣中的锗, 将碱浸出液加热浓缩, 用硫酸中和锗浓缩液, 最后加入盐酸并进行蒸馏, 可得到  $\text{GeCl}_4$ , 锗回收率可达 95% 以上。

**关键词:** 含锗渣; 碱浸; 回收

**中图分类号:** TF111.3 **文献标识码:** A

在燃烧冶炼过程中, 含锗煤中的锗主要以  $\text{GeO}$  形式挥发, 而  $\text{GeO}$  向炉尾移动的过程中, 被氧气氧化成  $\text{GeO}_2$ , 并附着在同时挥发出来的烟尘表面上, 进入布袋收尘系统。除  $\text{GeO}_2$  外, 烟尘中还有少量的  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{GeS}$  和  $\text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$  等, 其中  $\text{GeO}_2$  有无定型、六方晶型和四方晶型等形态。在氯化蒸馏时, 无定型和六方晶型的  $\text{GeO}_2$  及  $\text{GeO}$  易与盐酸反应形成  $\text{GeCl}_4$ 。而四方晶型  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{GeS}$  和  $\text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$  等很难与盐酸反应, 以致锗残留在氯化蒸馏的残渣中。如何回收这部分锗, 是锗冶金研究的热点课题。用火法冶炼法<sup>[1]</sup>回收氯化蒸馏残渣中的锗, 存在锗回收率偏低(约 50%)、对挥发炉腐蚀严重等问题。用湿法多次碱浸—丹宁沉淀法<sup>[2]</sup>、萃取法和中和沉淀法<sup>[3]</sup>等方法回收锗, 存在成本高、锗回收率低、锗精矿品位低、氯化蒸馏耗酸量大、蒸出率低及浸出渣需反复处理等问题。本文是采用碱浸—氯化蒸馏的方法回收氯化蒸馏残渣中的锗。

## 1 工艺原理

氯化蒸馏残渣中的四方晶型  $\text{GeO}_2$ 、硅锗结合体和硫化锗与碱反应, 可形成锗酸根进入溶液(浸出液)。利用其在碱性条件下不挥发的特性, 加热蒸发浓缩浸出液, 以达到富集锗的目的。富锗液经硫酸中和后加盐酸, 进行蒸馏, 可得到  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  水解可

制得  $\text{GeO}_2$ 。

## 2 浸出实验

用残渣质量约 1.5 倍的热热水浸泡洗涤氯化蒸馏残渣, 以洗掉残酸, 再将洗后的 250 g 氯化蒸馏残渣置于 3000 mL 烧杯中, 用 NaOH 溶液 2 次逆流浸出。每次浸出的碱用量为渣质量的 7.5%, 用水量为渣质量的 3 倍。

### 2.1 浸出剂碱度的影响

在渣与浸出剂的体积比为 1:3、浸出温度为 85 °C 和浸出时间为 1.5 h 的条件下, 进行了浸出剂碱度对锗浸出率影响的实验。以 1 次浸出率计, 实验结果列于表 1。

表 1 浸出剂碱度与锗浸出率的关系  
Table 1 Dependence of Ge leaching rate on the alkalinity of leaching agent

试验编号	浸出剂碱度/%	锗浸出率/%
1	2.5	40.3
2	5.0	70.0
3	7.5	71.25

由表 1 可知, 随着浸出剂碱度增大, 锗浸出率提

收稿日期: 2007-08-06

作者简介: 普世坤(1974—)男, 云南禄丰人, 工程师, 学士。

高,当浸出剂碱度达到5%后继续增加,锆浸出率提高并不明显,所以选取浸出剂碱度为5.0%。

## 2.2 浸出剂用量的影响

在浸出剂碱度为2.5%、浸出温度为85℃和浸出时间为1.5h的条件下,进行了浸出剂用量对锆浸出率影响的实验,以1次浸出率计,实验结果列于表2。

表2 浸出剂用量与锆浸出率的关系

Table 2 Dependence of Ge leaching rate on the leaching agent dosage

试验编号	浸出剂用量/L	锆浸出率/%
1	0.75	40.30
2	1	63.25
3	1.25	69.57
4	1.5	77.3
5	2	84.81

由表1可知,浸出剂用量增加,有利于浸出,但浸出剂用量太大会导致浸出液的体积过大,以致对后期浓缩不利,所以选择浸出剂的合适用量为1.5~2L。

## 2.3 浸出次数的影响

在浸出剂碱度为2.5%、浸出剂用量为1.5L、浸出温度为85℃和浸出时间为1.5h的条件下,进行了4次浸出试验,实验结果如图1所示。

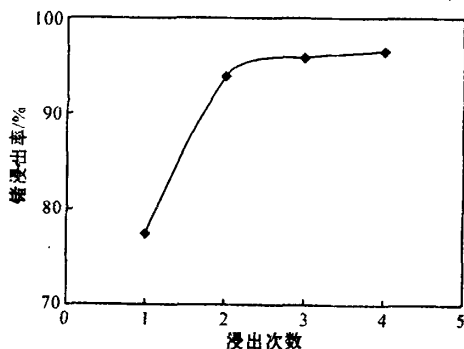


图1 浸出次数与锆浸出率的关系

Fig. 1 Relationship between the leaching times and Ge leaching rate

由图1可知,随着浸出次数增加,锆浸出率提高,经4次浸出后,锆浸出率达到96%以上,但第3次和第4次浸出对锆浸出率贡献不大,并且还增加了浸出次数与时间,所以采用2次浸出比较合适。

## 2.4 浸出时间的影响

在浸出剂碱度为2.5%、浸出温度为85℃和浸出剂用量为1.5L的条件下,进行了浸出时间对锆浸出率影响的实验,以2次浸出率计,实验结果如图2所示。

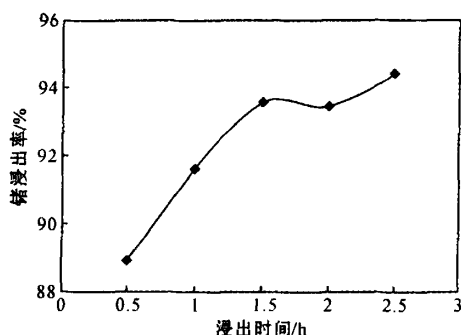


图2 浸出时间与锆浸出率的关系

Fig. 2 Effects of leaching time on Ge leaching rate

由图2可知,随着浸出时间延长,锆浸出率提高,当浸出时间达到1.5h后继续延长浸出时间,锆浸出率提高不多,综合考虑多种因素,浸出时间为1.5h较合适。

## 3 浓缩蒸馏

若浸出液含锆低于0.2g/L,则作为下一次浸出时的浸出剂进行逆流浸出,再次富集锆。若浸出液含锆高于0.2g/L,可将浸出液加热浓缩15倍以上,使溶液中的锆从0.20g/L左右富集到3g/L以上,然后测定浓缩液的碱度,并加硫酸(1+1)中和,根据浓缩液的体积计算盐酸的添加量,然后进行氯化蒸馏,蒸馏锆回收率一般为92%~98%。

## 4 残渣锆品位的影响

用此工艺处理不同批次(锆品位不同)的氯化蒸馏残渣时,锆回收率不尽相同,残渣锆品位与锆回收率之间的关系如图3所示,由图3可知,随着残渣锆

品位的提高,锗回收率提高.当残渣锗品位大于0.4%时,锗回收率可以达到80%以上.

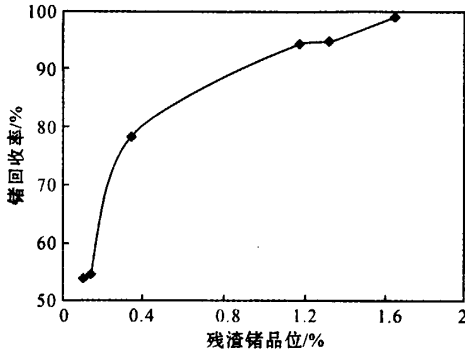


图3 残渣锗品位与锗回收率的关系

Fig. 3 Effects of Ge grade in acid residue on Ge recovery rate

## 5 结论

用碱浸—氯化蒸馏的工艺回收氯化蒸馏残渣中的锗,设备投入少,工艺流程简单,可操作性强,锗回收率高,可达95%左右,生产成本低.

### 参考文献:

- [1] 王洪江,罗恒.火湿法联合工艺处理锗蒸馏残渣[J].云南冶金,2002,31(增刊):26.
- [2] 黄和明.从含锗蒸馏渣中回收锗的工艺方法探讨[J].广东微量元素科学,1998,5(5):3.
- [3] 林文军,刘全军.锗综合回收技术的研究现状[J].云南冶金,2005,34(3):20-23.

## Recovery of germanium from distillation residue slags

PU Shi-kun, DUAN Xin-min

(Lincang Xinyuan Germanium Co. Ltd., Lincang, Yunnan 677000, China)

**Abstract:** A method for germanium recovery is developed. The process includes the following stages: the immersion and washing of distillation residue slags by using hot water, the leaching of Ge by using the base solution, the heating and concentrating of the alkali leaching solution, the neutralization of the base solution by adding sulfuric acid.  $\text{GeCl}_4$  was finally obtained by using hydrochloric acid. A recovery rate of 95% was achieved.

**Key words:** germanium slag; germanium; alkali leach; recovery