

文章编号:1673-9981(2014)03-0196-07

从铅锌生产尾料中综合回收锗镓铟

汪洋,王向阳,黄和明

南京中锗科技股份有限公司,江苏南京 211165

摘要:从铅锌生产尾料中综合回收锗镓铟,采用先蒸馏提取锗,镓和铟留在蒸馏残酸母液中,通过使用萃取剂 A 萃取镓,再用萃取剂 P₂₀₄ 萃取铟的方式生产,锗的回收率可达 90% 以上,镓回收率 88% 以上,铟回收率 90% 以上。

关键词:锗;镓;铟;综合回收率;萃取

中图分类号:TF111

文献标识码:A

处理含锗、镓、铟等稀散金属的原料时,传统工艺是直接氯化蒸馏,若原料中含水率高的话,蒸馏酸比高,增加酸耗成本的同时又加重了环保压力,并且使得蒸馏残酸母液中镓铟浓度过低,回收的成本太高,只能排至污水处理站,白白浪费了大量有价金属。近来在市场竞争和环保升级的双重要求下,我们对蒸馏提锗工序进行了优化,并对蒸馏残酸中的镓、铟等金属的回收工艺进行了研究、试产和全面扩产,目前已形成了较为合理有效的生产工艺,可综合回收原料中的部分有价金属。

1 试验

图 1 为综合回收有价金属的生产工艺流程图。

1.1 锗的提取

1.1.1 烘干

试验所用原料为国内某厂湿法炼铅、锌后的尾料,某一批原料的含水率为 46.54%,烘干后原料中其它组分的含量列于表 1。

表 1 原料组分

Table 1 The chemical composition of raw material

元素	Zn	S	As	Ge	Ga	In	其它
含量 w/%	43.1	12.8	5.91	1.46	0.49	0.38	35.64

由于原料的含水率约为 50%,在氯化浸出时会稀释大量的盐酸从而增加盐酸的消耗,同时由于残液体积较大,降低了残液中镓和铟的含量,给后道工

序提取镓和铟带来困难。针对以上情况,将原料预先进行烘干处理,烘干后原料的金属平衡状况列于表 2。

表 2 烘干前后金属平衡表

Table 2 Balance sheet metal before and after drying

状态	质量/g	水分 w/%	品位			金属量/g		
			Ge/%	In/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Ga/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Ge	In	Ga
烘干前	600	46.54	1.46	5042	6177	4.68	1.6166	1.9805
烘干后	321	—	1.46	5016	6191.5	4.6866	1.6101	1.9785
金属平衡	—	—	—	—	—	100.10%	99.60%	99.90%

收稿日期:2014-04-10

作者简介:汪洋(1978-),男,安徽全椒人,工程师。

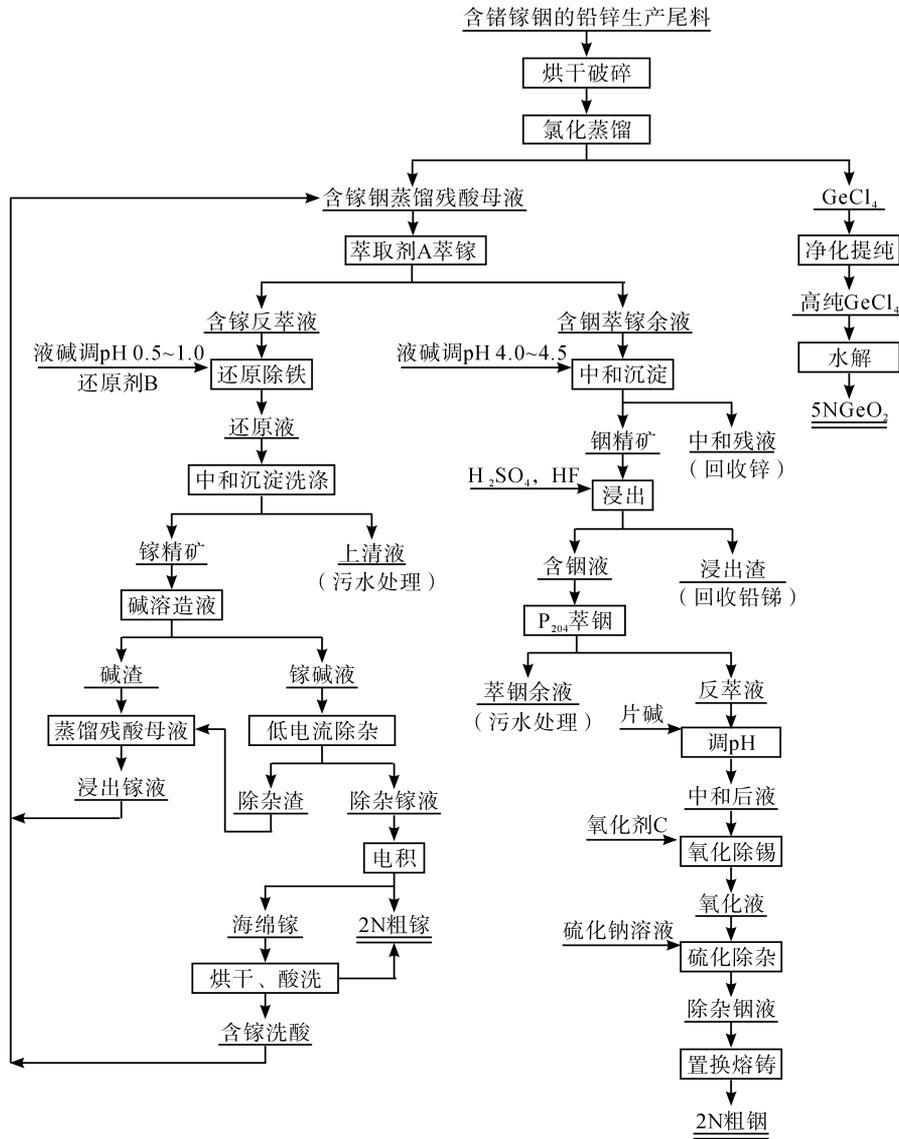


图1 生产工艺流程

Fig.1 Flow chart of process

从表2中可以看出:经烘干破碎后,原料中的锗镓钢几乎没有损耗。

1.1.2 烘干前后蒸馏残酸成分对比

因未烘干的原料中水分较大,故在蒸馏时加入了一定的浓硫酸以调整原始酸度.待蒸馏结束后取残酸进行分析,以观察残酸中锗、镓、钢的含量.分析锗含量的目的是确定锗的挥发率;分析镓和钢含量的目的是为回收工序提供参考数据.烘干前后蒸馏残酸成分列于表3.

图2为主要杂质氯化物的蒸气压与温度的关系.从图2中可以看出,硼和硅的氯化物先于GeCl₄挥发.由于其沸点比GeCl₄的沸点低得多,所以采用

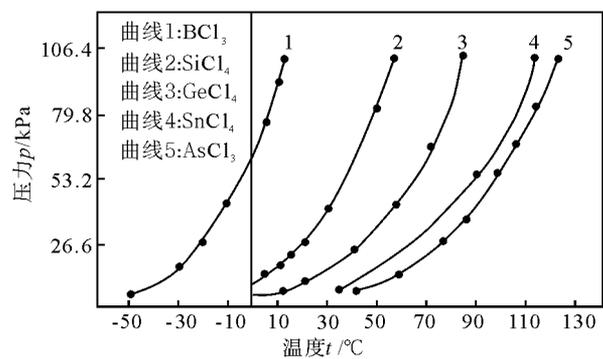


图2 氯化物的蒸气压与温度的关系

Fig.2 Relationship between chloride vapor pressure and temperature

表3 烘干前后蒸馏残酸成分对比表

Table 3 Acid composition before and after drying comparison distillation residues table

原料情况	投料量/g	蒸馏条件 ¹⁾	残酸分析			
			酸度	元素含量/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)		
				Ge	In	Ga
含水 46.54%	10	H ₂ SO ₄ :10g, HCl:40g	10.89N	39.8	983.35	882.1
		HCl:40g	8.5N	32.2	765.96	706.51
		H ₂ SO ₄ :10g, HCl:40g	10.3N	65.8	1281.01	843.59
		HCl:40g	8.5N	22.0	918.67	843.59
烘干后不含水	80	H ₂ SO ₄ :80g, HCl:320g	残酸冷却后大量结晶, 未能分析			
		HCl:320g	9.15N	40.8	2022.9	1938.09
		HCl:320g	9.04N	32.6	2210.68	2141.9
		HCl:320g	9.31N	34.4	1710.88	1705.38

注:1) $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=98\%$; $w(\text{HCl})=31.4\%$.

分馏的方法易于将其与 GeCl₄ 分离. 重金属氯化物具有相对较高的沸点, 只有一小部分有可能进入馏出液中. 四价锡和三价砷的氯化物的沸点与 GeCl₄ 接近, 其氯化物会随 GeCl₄ 一起挥发, 大量进入馏出液中.

1.1.3 氯化蒸馏的条件试验

为考察盐酸用量对锗直收率的影响, 对同样的

投料量采用了不同的酸比. 由于原料中砷含量比较高(5.91%), 而 AsCl₃ 的沸点与 GeCl₄ 相近, 在蒸馏过程中 AsCl₃ 会随 GeCl₄ 一道进入馏出液中. 若在蒸馏液中加入氧化剂, 将低价砷氧化成沸点较高的高价砷, 使其残留在蒸馏渣中, 即可将砷与锗分离.

在不同的用酸量和不同的通氯气条件下, 锗的蒸馏直收率和 GeCl₄ 的品质列于表 4.

表4 氯化蒸馏的条件试验结果

Table 4 Results of chloride distillation condition tests

Ge 品位/%	蒸馏条件	锗直收率/%	GeCl ₄ 中含 As 量
1.46	80g 干料, HCl:500g, 全过程通氯气	80.4	5.16g/L
1.46	80g 干料, HCl:450g, 全过程通氯气	81.5	7.43g/L
1.46	80g 干料, HCl:400g, 通氯搅拌 30 min 后加热	90.2	未检出
1.46	80g 干料, HCl:320g, 通氯搅拌 30 min 后加热	96.7	未检出

由表 4 可以看出: 投入 80 g 干料, 盐酸用量为 320 g (即料/酸=1/4) 时, 通氯搅拌 30 min 后加热, 可获得较高的锗直收率且在所得的 GeCl₄ 中检测不到砷.

1.2 蒸馏残酸母液中镓的回收

考虑到蒸馏残酸的酸度一般大于 7 当量, 所以首选在高酸度溶液中萃取率高, 且萃取选择性尽可能较好的萃取剂, 以利于镓的富集和得到高的镓收率. 我们选择了萃取剂 A 用于镓的萃取.

1.2.1 萃取机理

在高酸度盐酸溶液中, 萃取剂 A 中的氧原子释

放孤对电子, 质子化形成阳离子, Ga 生成配阴离子 GaCl₄⁻, 两者在水相中交换缔合成萃合物.

萃取剂 A 萃取镓的机理为离子缔合萃取, 该过程只能在高浓度的盐酸溶液实现. 因此, 降低酸度使萃取剂 A 基团质子化以及使 GaCl₄⁻ 配阴离子分解, 可使 Ga³⁺ 重新进入水相, 这种反萃通常称为水解反萃.



由于 Fe³⁺ 在高酸度盐酸溶液中也易形成配阴离子 FeCl₄⁻, 故 Fe³⁺ 与 Ga³⁺ 能够被萃取剂 A 共萃.

1.2.2 镓的萃取

用萃取剂 A 做萃取试剂,煤油为稀释剂.采用间歇式萃取方式,两级萃取,每天定量补充新的有机试剂,保持水相与有机相相比为(2~3):1,萃取搅拌用时 5 min.静置分层后,萃余液排至中和池进行钢

的富集回收.负载有机相经盐酸洗涤机械夹杂带,然后用水和稀盐酸进行反萃,静置分层后,将贫有机相与反萃液分离.贫有机相为再生相,可循环使用.萃取及反萃过程中溶液中的离子浓度变化列于表 5.

表 5 萃取及反萃过程中溶液离子浓度的变化
Table 5 Ion concentration of the solution during the extraction and stripping

浓度/(g·L ⁻¹)	离子						
	In	Ga	Fe	As	Pb	Zn	Sb
蒸馏残酸	1.15	1.32	2.7	14.4	4.11	110	1.9
萃余液	1.14	0.0032	0.001	12.28	3.98	109.9	1.811
反萃液	—	12.68	27.4	15.8	0.91	0.8	0.961

由表 5 可见,萃取剂 A 对镓的萃取率大于 99.5%.而且钢在萃取体系中损失仅为 1%.在萃镓工序中,In 与 Ga 的分离较为彻底,萃取剂 A 对砷的萃取率仅为 15%,有效地分离了大部分五价砷.

1.2.3 富集镓精矿

反萃酸经两段中和与富集后,形成了镓精矿.

由于蒸馏时是通氯氧化,蒸馏残酸中的铁离子多以 Fe³⁺ 存在,且铁离子的浓度 2 倍于镓离子的浓度.由于 Fe³⁺ 在高酸中易形成稳定的配阴离子,萃取剂 A 对其萃取率接近 100%,为提高镓精矿的品位,必须进行还原除铁.

为有效保持还原气氛,首先用片碱将反萃液中和至 pH 0.5~1.0,加热升温,缓慢加入还原剂 B 和指示剂,滴定至溶液不显色即可,搅拌 20~30 min.

对还原后的溶液进行加热升温,加入纯碱并不断搅拌,调节溶液终点 pH=4.待沉淀完全,排走上清液,用水洗涤沉淀物.

由于蒸馏时采用了通氯处理,残酸中的砷主要以五价存在,萃取剂 A 对其萃取率仅为 15%,且加入还原剂 B 后可将五价砷还原为三价砷,所以为了除去少量的三价砷,且有效地避免镓损失,采用加热和水洗涤,就可再除去约 88% 的砷,整个流程的除砷率高达 95% 以上.洗涤时应注意前两次水洗不宜加热且搅拌时间不宜过长,以防止在温度过高或与空气中的氧接触时间过长的情况下二价铁被氧化水解沉淀.

将洗涤后的沉淀物压滤后进行碱化造液,静置冷却澄清.上清液取出待用,结晶和沉淀用离心机甩干,收集溶液待用.

取经压滤碱化静置后的上清液以及沉淀物离心

甩出的溶液进入电积槽进行第一次电积除杂,在较低的阴极电流密度下,控制一定的温度和时间,高于镓氧化还原电极电位的杂质优先还原析出,此步旨在除去部分金属杂质,净化电积液.

待除杂后的溶液冷却后,过滤.过滤后的溶液进入电积槽,进行第二次电积,在较高的阴极电流密度下,控制一定的温度及时间,金属镓在阴极析出.电积结束时,电积残液中 Ga≤2 g/L.

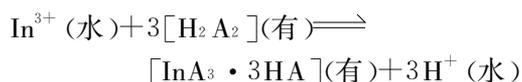
液态金属镓在出槽时可于集镓盘中放出,通过酸碱清水洗涤即可得到纯度为 99% 的镓.由于存在少量的锌,可能使得电积出的镓部分呈海绵状.海绵镓经热水洗涤后,放入恒温烘箱内,保温 24 h 后将液态镓收集,渣返回酸浸.经烘干后所得的金属镓用盐酸进行酸洗,以去除痕量锌、铅、铜、铁等其它杂质.酸洗后用水洗至 pH 6~7,即可获得纯度在 99.5% 以上的金属粗镓.

1.3 钢的回收

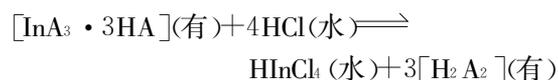
采用二(2-乙基己基)磷酸(代号 P₂₀₄)作为钢的萃取剂,P₂₀₄ 在非极性溶剂中由于氢键作用以二聚形态存在,以 H₂A₂ 表示.

1.3.1 钢的萃取机理

P₂₀₄ 可在较大的硫酸浓度范围内定量萃钢,其萃取机理为阳离子交换:



负载有机相采用 6~8 mol/L 盐酸进行反萃钢,反萃机理为:



1.3.2 中和沉淀

将蒸馏工序产生的含 Ga, In 残酸先经萃取剂 A 萃铟, 再采用液碱中和萃铟余液沉淀钢. 不同终点 pH 值中和残液中钢含量及精矿品位列于表 6. 在实

际生产中要选择适宜的沉淀终点 pH 值, 来满足钢的回收率和钢矿品位之间的平衡. 沉淀终点 pH 值的选择应保证在中和残液中 $\text{In} < 15 \mu\text{g}/\text{mL}$, 沉淀工序 In 的损失率要小于 1.5%, 钢精矿品位约 1%.

表 6 中和终点 pH 值与残液中 In 浓度及钢精矿品位的关系

Table 6 Relationship between pH value and the residual solution and end the concentration of indium and indium concentrate grade

终点 pH 值	4.0	4.5	5.0	5.6	6.0
残液中 In 浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	22	12	4.8	2.3	< 0.1
钢精矿品位/%	1.35	0.86	0.77	0.65	0.59

1.3.3 钢的浸出

中和沉淀工序所得钢精矿采用 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ 三次浸出. 三次浸出后渣率约为 5% ~ 8%. 浸出液采用液碱调节 pH 值, 静置澄清(可加入絮凝剂促进颗

粒沉降), 清液进入萃取工序. 某批钢精矿及其浸出渣中的主要元素及含量列于表 7. 由表 7 可见, 通过三次浸出, 钢的浸出率可以达到 98% 以上, 同时大部分的金属离子也进入了浸出液中.

表 7 钢精矿浸出结果

Table 7 Indium concentrate leaching results

含量	元素						
	In	Zn	Sb	As	Cd	Cu	Al
钢精矿 $w\%$	0.96	7.75	1.12	7.82	0.81	0.98	5.74
浸出渣 $w\%$	0.2	4.19	8.10	14.1	0.41	0.52	4.11
浸出率/%	约 98.3	约 97.3	约 63	约 91	约 97.5	约 97.3	约 96.4

1.3.4 钢的萃取

以 P_{204} 作为钢萃取剂, 以经硫酸磺化处理的煤油为稀释剂. 有机相组分为 $\text{P}_{204} +$ 磺化煤油的混合物. 采用间歇式二级萃取方式. 萃取条件: 油/水 = 1/(2~2.5), 混合时间 3 min; 洗酸为 $\text{pH} \approx 1$ 的稀硫酸溶液, 并加入少量洗锡试剂; 以盐酸作反萃剂, 反萃条件: 油/水 = 5/1, 反萃液重复使用, 当钢含量达

50~80 g/L 后引出萃取系统, 进入下道工序.

因蒸馏工艺采用通氯蒸馏, 残酸呈氧化气氛, 铁以 Fe^{3+} 存在, 而残酸在经萃取剂 A 萃铟时 Fe^{3+} 同时被萃取而与钢分离, 因此, 在萃钢过程中没有出现 Fe^{3+} 影响萃取的情况. 萃钢前后水相中各离子浓度的变化列于表 8.

表 8 P_{204} 萃取效果

Table 8 The effect of P_{204} extraction

含量/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	元素						
	In	Zn	Sb	As	Cd	Cu	Al
萃钢原液	1.54	12.32	0.846	11.2	2.15	1.68	8.46
萃钢余液	0.02	11.98	0.604	11.01	2.144	1.676	8.38
反萃液	64.1	3.77	0.408	1.38	0.092	0.077	0.746

含钢反萃液用片碱中和,控制终点 pH 1~2,加热到 80~90 °C,加入一定量的氧化剂 C 使 Sn^{2+} 氧化为 Sn^{4+} 水解沉淀与钢分离;根据 Pb, Cu, Cd 及 Sn 的硫化物溶解度极小的特性,向经氧化后的上清液中加入一定量硫化钠的水溶液使其形成硫化物沉淀与钢分离.净化后的氯化钢溶液进入置换工序.

1.3.5 置换与熔铸

在加热的铝板上进行置换反应,置换中途通过补入盐酸以保持置换液的酸度,置换残液中的 $\text{In} < 5 \mu\text{g}/\text{mL}$.海绵钢易于与铝板剥离,海绵钢压去水分后在片碱的覆盖下熔铸,将液钢注入模具得到粗钢阳极板,上层碱渣返回钢反萃液中和工序.

2 产品品质及经济指标

2.1 产品品质

2.1.1 GeO_2 品质

蒸馏所得的 GeCl_4 通过复蒸和精馏等工序净化后水解,制得 5N GeO_2 .连续生产了五批 GeO_2 ,其品质列于表 9.由表 9 可见,所生产的五批 GeO_2 中的杂质含量均符合 GB11069-2006 的规定,是合格产品.

表 9 GeO_2 品质跟踪表

Table 9 GeO_2 quality tracking table

编号	元素含量 $w/\%$						
	As	Fe	Cu	Pb	Ni	Co	Al
c9-1722	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-4}	0.8×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.6×10^{-4}
c9-1951	1.1×10^{-5}	0.1×10^{-4}	0.1×10^{-5}	0.2×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-4}
c9-2511	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-4}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-4}
c9-2641	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-4}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-4}
c9-2822	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-4}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-5}	0.1×10^{-4}
GB11069-2006	5.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	2.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}

2.1.2 粗镓品质

采用本工艺生产的粗 Ga 产品的品质非常稳定,电积出的粗镓中的主体杂质为锌,通常含锌量为

$w(\text{Zn}) \approx 0.5\%$,可通过酸洗除去,In, Ca, Pb, Sn 及 Cu 等杂质的含量均为微量,某批粗镓产品的成分分析结果列于表 10.

表 10 粗镓成分分析

Table 10 Chemical composition analysis of crude gallium

元素	In	Ca	Pb	Sn	Cu	Zn	Ga
含量 $w/\%$	0.002	0.002	0.008	未检出	未检出	0.001	99.892

2.1.3 粗钢的品质

采用本工艺生产的粗钢产品的品质非常稳定, $w(\text{In}) \geq 99.5\%$, $\text{Sn} < 50 \mu\text{g}/\text{g}$, $\text{Cd} < 200 \mu\text{g}/\text{g}$, $\text{Pb} < 300 \mu\text{g}/\text{g}$,完全可以满足后续电解精炼生产的要求.

2.2 经济指标

经生产工艺持续改进,锗的综合回收率可达到 90% 以上.按每生产 1 kg 高纯 GeO_2 计算,成本为 270~300 元/kg;镓以 88% 收率核算,粗镓生产成本约为 800~900 元/kg;In 以 90% 收率核算,粗钢成本为 280~300 元/kg.

3 结论

采用本工艺对国内某厂含锗、镓、钢等有价金属的铅锌生产尾料进行综合回收.分析结果表明,锗的综合回收率可达到 90% 以上,镓的回收率为 88% 以上,钢的回收率约为 90%,取得了比较理想经济和社会效益.

参考文献:

[1] 雷霆,张玉林,王少龙.锗的提取方法[M].北京:冶金工

- 业出版社,2007.
- [2] 符斌,李华昌.有色金属产品检验[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [3] 周令治,邹家炎.稀散金属手册[M].长沙:中南工业大
学出版社,1993.
- [4] 王树楷.铜冶金[M].北京:冶金工业出版社,2006.
- [5] 杨显万,邱定藩.湿法冶金学[M].北京:冶金工业出版社,2010.

Comprehensive recovery of germanium , gallium indium tailings from lead and zinc production

WANG Yang , WANG Xiangyang , HUANG Heming
China Germanium Co. , Ltd. , Nanjing 211165 , China

Abstract : In this work , extraction techniques for germanium ,gallium ,and indium from the raw material of germanium containing high percentages of zinc ,arsenic ,gallium , and indium are presented . After distillation of germanium , indium and gallium are kept in the mother solution . Gallium was then extracted by A , whereas indium by P204 . The extraction efficiencies of germanium is larger than 90% . The extraction efficiencies of gallium is more than 88% . The extraction efficiencies of indium is more than 90% .

Key words : germanium ;gallium ;indium ;extraction efficiencies ;extraction