

文章编号:1673-9981(2009)02-0138-04

# 湿法回收氯化石灰中和渣中的锆

普世坤, 董汝昆, 许悦

(云南临沧鑫圆锆业股份有限公司技术中心, 云南 临沧 677000)

**摘要:**研究了回收氯化石灰中和渣中的锆的工艺,采用热水洗涤除钙、稀盐酸浸出锆除钙,洗涤浸出后的渣用两段逆流碱浸出锆。酸浸出液与一次碱浸出液混合并调节 pH 为 2~2.5,用栲胶沉淀锆,焙烧沉淀渣得到锆精矿。采用此工艺从氯化石灰中和渣到锆精矿,锆的回收率可以达到 90% 以上。

**关键词:**含锆氯化石灰中和渣; 锆; 回收

**中图分类号:** **文献标识码:** A

用石灰中和后的氯化蒸馏残渣含锆低,含钙高。由于钙的影响,采用火法冶炼法<sup>[1]</sup>、碱浸-丹宁沉淀法<sup>[2]</sup>、萃取法、沉淀法<sup>[3]</sup>等方法处理时,锆的回收率都很低,所以应先除钙再回收锆,试验时先用热水洗涤除钙,然后用稀盐酸浸出锆和除钙,再进行两次碱浸出,由于浸出液中的锆浓度较低,用栲胶对浸出液中的锆沉淀回收。

## 1 工艺路线与原理

### 1.1 工艺路线

经石灰中和后的氯化蒸馏残渣的成分列于表 1。将残渣先用热水洗涤、盐酸加热洗涤除钙,然后过滤将渣液分离,渣再用氢氧化钠溶液浸出。热水一次洗涤,洗涤水的 pH > 10,可除去 45%~50% 的钙,洗水中基本不含锆,可直接排放;采用盐酸浸出洗涤时的耗酸量较大,酸洗涤浸出可除去 45% 的钙,从盐酸洗涤浸出液中能够回收 60%~70% 的锆;洗涤后的渣采用两段逆流碱浸,可回收 20%~25% 的锆;将酸浸出洗涤液与一次碱浸出液混合并调节 pH 为 2~2.5,用栲胶沉锆,将沉淀渣进行焙烧得到锆精矿。采用上述工艺从氯化石灰中和渣到锆精矿,锆的回收率可达 90% 以上。

表 1 氯化蒸馏渣成分

Table 1 Composition of chloride distillation residue

挥发分	Cl <sub>2</sub>	Ca	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15.0	30.0	23.0	25.0	7.0	4.0

### 1.2 锆的回收机理

若直接用氢氧化钠浸出或加水煮沸洗涤后再进行氢氧化钠浸出,氯化蒸馏残渣中的锆均难以浸出,主要原因可能是在弱碱条件下,渣中大部分的锆已转化成不溶的锆酸钙,而很厚的氯化钙包裹蒸馏残渣,又阻止了氢氧化钠溶液与之作用,使得蒸馏残渣里的酸不溶锆也得不到浸出。因此,氯化蒸馏残渣残液中的锆需用石灰中和后沉淀于渣中,才能用盐酸洗涤返溶出来。另外,由于在中和过程中有过量的石灰未参与反应,在石灰的碱性渗透作用下,不能被酸浸的锆组分会逐渐与石灰作用,生成锆酸钙(镁)存在于渣中,用热水洗涤时这些锆酸钙不溶于热水,需用盐酸酸洗使其溶解进入酸洗液。

经热水、盐酸两段洗涤浸出后,渣中尚含有赋存状态为四方晶型的二氧化锆、一氧化锆、硅锆结合体、硫化锆等酸不溶锆,这些组分已经露出新鲜截面,在两段逆流碱浸过程中与氢氧化钠作用,使其中的酸不溶锆被碱溶出,从而达到 90% 以上的回收率。

收稿日期:2008-08-06

作者简介:普世坤(1974-)男,云南禄丰人,高级工程师,学士。

### 1.3 工艺流程

基于对热水洗涤→盐酸洗涤→氢氧化钠两段逆流浸出的工艺路线的初步探索和理论上的探讨,认为这是从石灰中和酸渣中提取锗的可行技术路线。

将酸性浸出液和一次碱性浸出液混合,调节混合液的pH至1.5~2.5,在混合液中添加栲胶,沉淀酸性浸出液和碱性浸出液中的锗,将沉淀物焙烧得到锗精矿。

## 2 条件试验

### 2.1 锗提取条件试验

#### 2.1.1 试验方法

取250 g石灰中和酸渣置于3000 mL烧杯中,按一定的固液比加水,然后加热至沸腾,充分搅拌、洗涤、过滤,滤液排放或用于中和;将浸出渣转移到原烧杯中,按一定的固液比加入一定浓度的盐酸,加热至80~85 ℃进行搅拌浸出,然后过滤洗涤,滤液待处理;浸出渣再转入原烧杯中,加入氢氧化钠溶液,加热至80~85 ℃,搅拌,进行1次碱浸出,过滤洗涤。浸出渣再转入到原烧杯中,加入氢氧化钠溶液,加热至80~85 ℃进行2次碱浸出,过滤,滤液作为下次碱浸时的浸出剂,渣堆存另作处理。

#### 2.1.2 盐酸浓度对浸出率的影响

在NaOH浓度2.5%,两次逆流碱浸出,固液比为1:6,浸出温度80~85 ℃,浸出时间1.5 h,搅拌速度一定的条件下,盐酸浓度与浸出率的关系如图1所示。

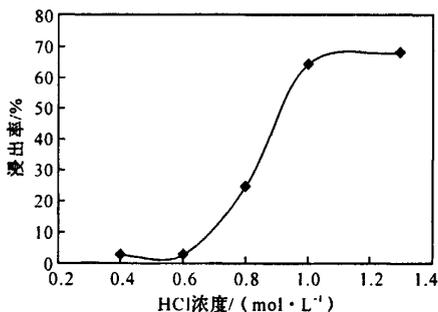


图1 盐酸浓度与锗浸出率的关系

Fig. 1 Relationship between hydrochloric acid concentration and leaching rate of germanium

由图1可见,当盐酸浓度低于0.6 mol/L时,锗的浸出率低于5%;当盐酸的浓度高于0.6 mol/L时,锗的酸性浸出率随盐酸浓度的增加而上升;当盐酸浓度大于1.0 mol/L后,锗的浸出率上升减缓并趋于一定值。

#### 2.1.3 固液比对浸出率的影响

在HCl浓度0.8 mol/L,NaOH浓度2.5%,浸出温度80~85 ℃,浸出时间1.5 h,搅拌速度一定的条件下,固液比对浸出率的影响如图2所示。

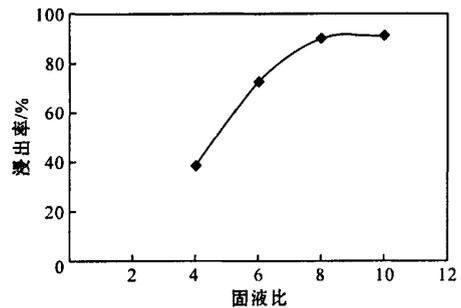


图2 固液比与锗浸出率的关系

Fig. 2 Relationship between solid-liquid ratio and leaching rate of germanium

由图2可见,固液比增大锗的浸出率上升,固液比为1:8后,浸出率趋于恒定,因此,较适宜的固液比为1:8。

#### 2.1.4 浸出时间对浸出率的影响

在HCl浓度0.8 mol/L,NaOH浓度2.5%,固液比1:10,浸出温度80~85 ℃,搅拌速度一定的条件下,进行了4次洗涤浸出实验,每次均只需0.5 h就能达到91%左右的浸出率,若再延长浸出时间浸出率不会再提高,反而会增加动力、热能等的消耗,所以浸出时间应为0.5~1 h。

#### 2.1.5 氯化蒸馏残酸用量对浸出率的影响

分别配制HCl浓度为0.8 mol/L的工业酸和蒸馏残酸,NaOH浓度2.5%,水洗固液比1:8,酸洗涤浸出固液比1:6,两次碱浸固液比1:4,浸出温度80~85 ℃,搅拌速度一定,氯化蒸馏残酸用量对浸出率的影响如图3所示。

由图3可见,全部用蒸馏残酸或加入一定量的蒸馏残酸,对锗的酸性浸出率几乎没有影响,锗的浸出率在89.7%~91.4%之间。利用残酸洗涤浸出的好处是有利于蒸馏残酸的综合回收利用,减少处理

残酸的费用,还可以回收残酸中的金属锗,残酸中的含锗量一般为 20~80 mg/L.

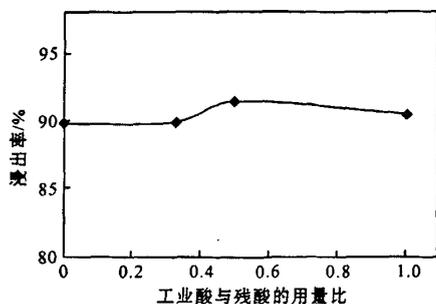


图3 蒸馏残酸用量与浸出率的关系

Fig. 3 Relationship between dosage of residual acid after distillation and leaching rate

## 2.2 络合沉淀及焙烧

### 2.2.1 试验方法

将每次试验的盐酸浸出液与该次试验的1次氢氧化钠浸出液混合,用硫酸调节混合液的pH,按混合液中锗金属量的50~75倍量加入栲胶,搅拌均匀后,在电炉上加热至60~65℃,在此温度下搅拌络合1h,然后静止沉化1h,过滤.将沉淀转入蒸发皿,放入马弗炉在550~600℃下焙烧至恒重,得到锗精矿.

### 2.2.2 沉前液的pH对沉淀收率的影响

不同pH下络合沉淀的试验结果表明,当pH为1.5~2.5时,沉淀锗收率较高.综合考虑精矿品位和回收率,适宜的pH为2.

### 2.2.3 栲胶用量对锗回收率的影响

栲胶用量对锗回收率的影响如图4所示.由于浸出液中的钙、铝、铁、镁等杂质,均可与栲胶络合,若按常规用量加入50倍锗量的栲胶,锗的沉淀率只有55%左右,因此,必须要增加栲胶用量,锗才能沉淀完全.由图4可见,较适宜的栲胶用量为锗量的65~70倍.

### 2.2.4 试验结果

从浸出液到锗精矿,锗的回收率为85%~95%,从蒸馏石灰中和渣到锗精矿,锗的回收率为80%~91%,锗精矿品位为4.5%~6.5%.

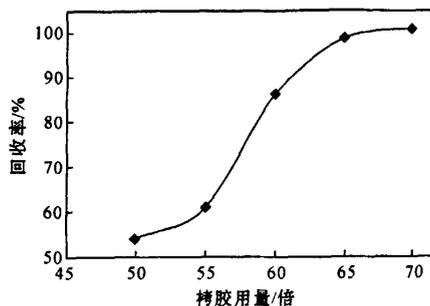


图4 栲胶用量对锗回收率的影响

Fig. 4 The impact of extract dosage on germanium recovery

## 3 结论

(1)通过探索试验,确立了从氯化蒸馏石灰中和渣中回收锗的工艺流程为:热水洗涤→盐酸浸出洗涤→氢氧化钠两段逆流浸出→酸、碱浸出→混合液栲胶沉淀→焙烧→锗精矿.该工艺简单实用,锗的回收率较高.

(2)通过条件试验,筛选出合理的工艺条件:

热水洗涤:固液比1:(6~8),热水温度80~90℃,残渣洗涤时间0.5~1h;

盐酸洗涤:固液比1:(5~6),盐酸浓度0.8 mol/L,酸洗温度80~85℃,洗涤时间0.5~1h;

氢氧化钠两段逆流浸出:固液比1:(2.5~4),氢氧化钠溶液浓度2%~2.5%,逆流浸出时间0.5~1h.

栲胶络合沉淀:pH=2,栲胶用量为浸出液中锗量的65~70倍.

(3)按上述工艺流程操作,从蒸馏石灰中和渣到锗精矿,总的锗回收率为80%~91%.

### 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].广东有色金属学报,2002,12(增刊):44-50.
- [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):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.

## Germanium recovery from the neutralization sludge of chlorinated lime by hydrometallurgical process

PU Shi-kun, DONG Ru-kun, XU Yue

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

**Abstract:** This paper studies a germanium recovery process from neutralization sludge of chlorinated lime; using hot water to wash away calcium first, next leaching germanium with dilute hydrochloric acid and removing calcium, from the sludge obtained thereby using a two-stage countercurrent alkaline leaching process to leach Ge, after that, mixing acid leaching solution and alkaline leaching solution, adjusting the pH to 2~2.5, and using extract to precipitate germanium, finally roasting the precipitated sludge and the Ge concentrate is obtained thereby. For the Ge concentrate obtained by this process, the germanium recovery can reach above 90%.

**Key words:** neutralization sludge of Ge containing chlorinated lime; germanium; recovery