

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2022.04.016

锌冶炼置换-酸浸渣直接高温挥发法回收锗

刘野平 伏志宏 胡东风 周科华

(深圳市中金岭南有色金属股份有限公司, 深圳 518040)

摘要: 针对丹霞冶炼厂锌冶炼置换-酸浸渣锗和硫含量高的特点, 采用挥发法回收其中的锗。研究了挥发气氛、挥发温度等工艺参数对锗挥发率的影响。结果表明: 空气气氛下锗的挥发效果较差, 氩气气氛中高温挥发置换-酸浸渣可获得高的锗挥发率; 在不加碳条件下, 氩气气氛中挥发置换-酸浸渣可有效挥发渣中的锗, 锗以 GeS_2 的形式富集于挥发物中; 在挥发温度 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、恒温挥发时间 3 h 的条件下, 锗的挥发率可达 99.73% , 挥发富集物含锗 2.255% , 可实现锗的高效富集, 有利于提高锗的综合回收率。

关键词: 锌冶炼; 置换-酸浸渣; 硫化挥发法; 锗回收

中图分类号: TF813

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2022)04-0102-06

Recovery of germanium from zinc smelting displacement-acid leaching residue by direct high temperature volatilization

LIU Ye-ping FU Zhi-hong HU Dong-feng ZHOU Ke-hua

(Shenzhen Zhongjin Lingnan Non-ferrous Metal Co. Ltd., Shenzhen 518040, China)

Abstract: In view of the high content of germanium and sulfur content in the replacement-acid leaching residue of Danxia zinc smelter, the germanium is recovered by volatilization method. The effects of process parameters such as volatilization atmosphere and temperature on the volatilization rate of germanium were studied. The results show that the volatilization effect of germanium is poor in air atmosphere, and high volatilization rate of germanium can be obtained by using high temperature volatilization replacement acid leaching residue in argon atmosphere. Under the condition of no carbon addition and argon atmosphere, germanium can be effectively volatilized from the replacement-acid leaching residue, and enriched in the form of GeS_2 in volatiles. Under the conditions of volatilization temperature of $900\text{ }^\circ\text{C}$ and constant temperature volatilization time of 3 h , the volatilization rate of germanium can reach 99.73% , and the volatile enrichment contains 2.255% germanium, which can achieve efficient enrichment of germanium and is beneficial to improve the comprehensive recovery rate of germanium.

Key words: zinc hydrometallurgy; displacement-acid leaching residue; sulfuration volatilization technology; germanium recovery

锗是一种稀散金属元素, 已广泛用于太阳能电池、光纤通讯、催化剂等高新产业^[1]。近年来, 随着相关产业规模的逐渐扩大, 对锗资源的需求日益

提升, 目前含锗资源已成为一种战略性的矿产资源^[2]。自然界中存在灰锗矿等单独矿物, 但是含量较少^[3,4], 也少见有单独的锗矿床, 锗大多数以晶格取代等形式分布在铅锌、煤等矿床中^[5], 随着矿床的开采, 作为一种伴生资源进入铅锌精矿等产品中^[6], 在冶炼过程中加以回收^[7,8]。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂以凡口铅锌矿所产铅锌精矿为生产原料, 其中

收稿日期: 2022-01-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1900404)

第一作者: 刘野平, 高级工程师, 研究方向为铅锌金属冶炼。

E-mail: 517360520@qq.com

通信作者: 伏志宏, 高级工程师; E-mail: 46794667@qq.com

锌精矿伴生锗的品位在 100~150 g/t，具有较高的回收价值^[9,10]。在锌精矿氧压酸浸过程中，锌与伴生的锗等有色金属元素浸出到硫酸浸出液^[11-13]，在采用氧化锌预中和-一锌粉置换后得到富含锗的置换渣，然后采用常压-加压浸出联合浸出的工艺对置换渣进行二次浸出，实现锗的回收^[14]。当前生产工艺条件下，浸出后的置换-浸出渣中仍含有部分锗，具有较高的回收价值^[15]，但由于置换-酸浸渣中残余的锗被二氧化硅包裹，采用常规的湿法浸出难以对其有效提取^[16]。利用锗的低价氧化物与硫化物相对其他组分沸点较低的特性，可在高温下处理低品位含锗物料，实现锗与其他杂质组分的分离^[17-20]。由于该置换-酸浸渣仍含有较高的锗，且硫含量高，如果利用硫化挥发法的原理，充分利用渣中硫含量高的特点，有望在不加或稍加硫化剂的

情况下回收其中的锗。基于此，本文系统研究了挥发工艺参数条件对锗回收的影响，并利用获得的优化参数条件开展扩大试验，探讨硫化挥发法回收该置换-酸浸渣的可行性。

1 试验

1.1 原料性质

原料取自丹霞冶炼厂，为锌冶炼置换渣经常压-加压酸性浸出得到的置换-酸浸渣。原料经烘干、碎磨至粒度-105 μm 后备用。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析结果见表 1，X 射线衍射(XRD)分析结果如图 1 所示，扫描电子显微镜(SEM)分析结果如图 2 所示，相应能谱分析(SEM-EDS)分析结果见表 2。

表 1 锌冶炼置换-浸出渣的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of leaching residue obtained from displacement-leaching process										/%
成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	Fe ₂ O ₃	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Pb
含量	2.947	31.259	13.130	3.403	1.766	7.402	0.117	0.318	2.094	11.166

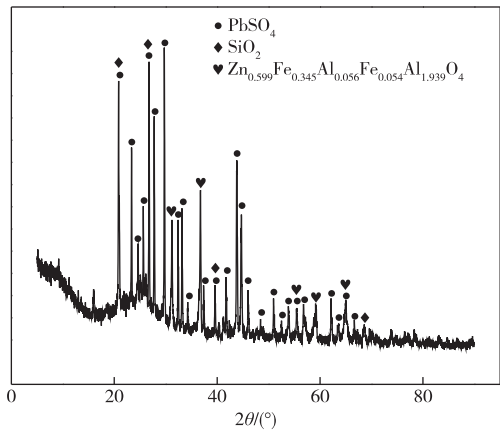


图 1 锌冶炼置换-浸出渣的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of leaching residue obtained from displacement-leaching process

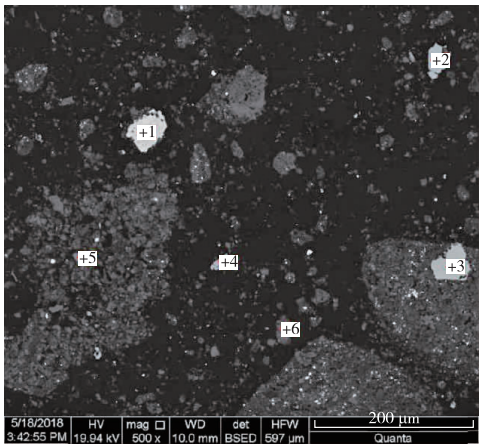


图 2 锌冶炼置换-浸出渣的 SEM 图像

Fig. 2 SEM image of leaching residue obtained from displacement-leaching process

表 2 图 2 中不同点位能谱分析结果

Table 2 EDS analysis result in Fig. 2

位置点	成分/%							
	O	S	Si	Zn	Fe	Pb	Ga	Ge
1	20.47	13.32	—	—	—	32.40	—	—
2	24.48	—	0.11	26.26	46.49	—	—	—
3	0.57	32.79	0.10	59.12	5.77	—	—	—
4	27.93	—	0.12	31.47	23.91	—	—	—
5	41.71	1.46	41.23	0.87	0.66	—	—	0.26
6	27.10	—	43.10	1.00	1.93	14.06	0.08	2.16

备注：—表示未检出，下同

由表 1 可知, 置换-酸浸渣中含有较多硫酸盐和其他硫化物, 二氧化硅含量也较高, 锗、硫和二氧化硅含量分别为 0.318%、13.130% 和 31.259%。从图 1 可以看出, 置换-酸浸渣中主要含有二氧化硅、硫酸铅和锌铁铝复杂氧化物等。由于原料中的锗化合物较低, 未检出含锗矿物的特征衍射峰。由图 2 和表 2 可知, 置换-酸浸渣中含有锗, 图 2 中 5、6 点位的锗含量较高, 且由表 2 可知, 这两个点位的硅、氧含量也较高, 说明锗主要与二氧化硅赋存在一起。

1.2 试验方法

首先探索挥发环境对锗挥发率的影响, 挥发试验挥发气氛分别空气和氩气, 其中空气气氛试验在马弗炉中进行, 氩气气氛试验在管式电阻炉中进行。空气气氛中的挥发试验所用容器为蒸发皿, 称取一定质量的物料, 与添加剂混合均匀后在蒸发皿中摊平并放入炉中, 升温至设置温度后进行挥发, 到达挥发时间后降温, 取出挥发残渣并分析其中锗含量。氩气气氛挥发试验时, 将物料置于刚玉坩埚中, 放置于恒温区, 通入氩气后升温并在反应器冷端收集挥发后冷凝的富集物。分别分析残渣成分, 计算锗挥发率。

2 结果与讨论

2.1 挥发气氛对锗挥发率的影响

原料用量 5 g、挥发温度 900 °C、恒温时间 2 h 条件下, 选用焦炭作为还原剂(焦炭用量为原料质量的 10%), 分别在空气气氛和氩气气氛下进行挥发试验, 考察挥发气氛对置换-浸出渣中锗挥发率影响, 结果见表 3。

表 3 挥发气氛对锗挥发率的影响

Table 3 Effects of volatile atmosphere on germanium

volatilization rate /%		
	残渣含锗	锗挥发率
空气	0.418	12.4
氩气	0.004	94.1

由表 3 可知, 在空气气氛下, 浸出渣中的锗含量为 0.418%, 挥发率仅为 12.4%, 说明空气气氛中, 锗的挥发效果较差。原因可能是物料暴露于空气气氛中时, 在较高的氧气分压下, 原料中的硫化物生成二氧化硫挥发, 锗则以沸点较高的二氧化锗

形式存在^[17,21], 无法充分挥发。在氩气气氛下, 残渣中的锗含量下降至 0.004%, 挥发率达到了 94.1%, 说明氩气气氛有利于原料中锗的挥发。氩气气氛中锗挥发率高的原因可能是, 在惰性气体氛围中, 原料中的硫难以生成二氧化硫, 硫与锗反应生成了挥发点低的硫化锗。综合考虑, 后续试验挥发气氛均采用氩气气氛。

2.2 添加剂对锗挥发率的影响

在原料 5 g、挥发温度为 900 °C、恒温时间 2 h、氩气气氛下进行挥发试验, 考察添加剂碳的用量对置换-浸出渣中锗挥发率的影响, 结果如图 3 所示。

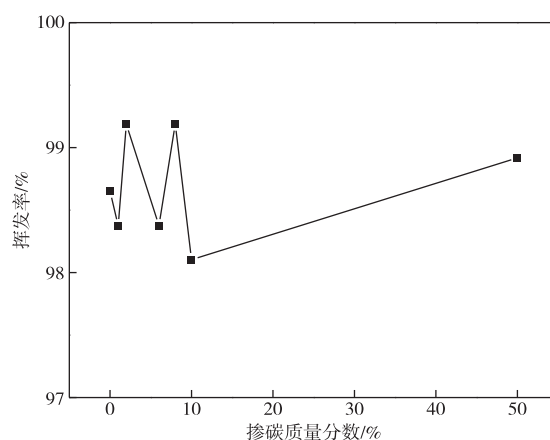


图 3 还原剂碳用量对锗挥发率的影响

Fig. 3 Effect of carbon content of reductant on germanium volatilization rate

从图 3 可以看出, 不加碳时, 物料中锗的挥发率已经超过 98%, 添加碳或增加碳用量均无法有效提高锗的挥发率。这可能是由于物料中含有较多的硫化物和硫酸盐, 无论是否有碳, 这些物质均可在高温下生成沸点相对较低的硫锗化合物, 从而实现锗的挥发富集^[19,20]。后续的 XRD 分析结果也可证明这一推断。综合考虑, 后续挥发试验选择不加碳。

2.3 挥发温度对锗挥发率的影响

在氩气气氛中进行挥发试验, 原料用量为 5 g, 恒温挥发时间为 2 h, 考察挥发温度对置换-酸浸渣中锗挥发率的影响, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 随着挥发温度的升高, 浸出渣中锗的挥发率升高, 当温度达到 900 °C 及以上时, 继续升高挥发温度, 锗挥发率变化不大。综合考虑, 选择挥发温度为 900 °C。

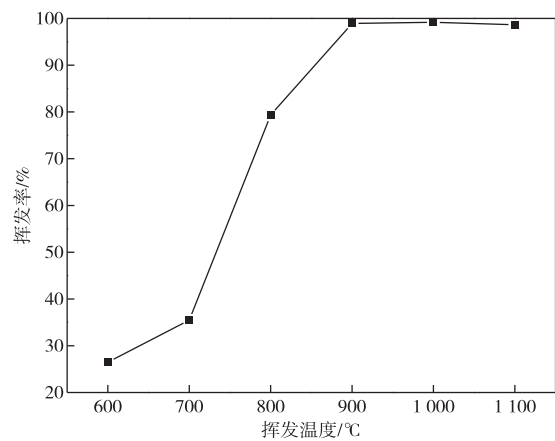


图 4 挥发温度对锗挥发率的影响

Fig. 4 Effect of volatilization temperature on volatilization rate of germanium

2.4 恒温挥发时间对锗挥发率的影响

挥发试验在氩气气氛中进行，原料用量为 5 g，挥发温度为 900 ℃，考察恒温挥发时间对置换-酸浸渣中锗挥发率的影响，结果如图 5 所示。

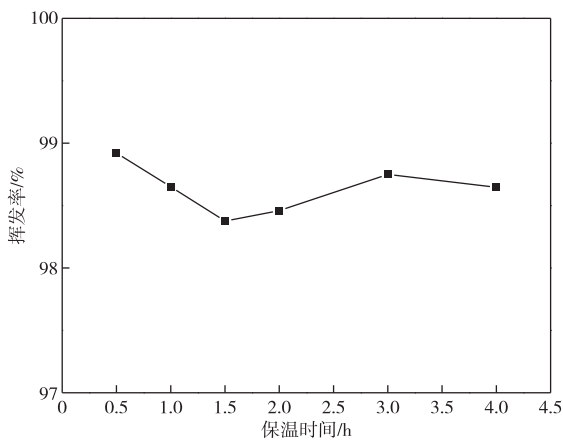


图 5 恒温挥发时间对锗挥发率的影响

Fig. 5 Effect of constant temperature volatilization time on germanium volatilization rate

从图 5 可以看出，恒温挥发时间在 0.5~4.0 h 时，恒温挥发时间为 0.5 h 时的锗挥发率最高，延

长恒温挥发时间对挥发率无明显影响，但锗的挥发率依然较高，均大于 98%。为保证稳定且较高的锗挥发率，选择恒温挥发时间为 3 h。

2.5 扩大试验

根据单因素条件试验结果，选择氩气为挥发气氛，扩大试验的其他试验条件为：原料用量 100 g、挥发温度 900 ℃、恒温挥发时间 3 h。如图 6 所示，可观察到挥发富集物在石英管壁上。挥发残渣的 XRD 分析图谱如图 7 所示，化学成分见表 4。挥发富集物化学成分见表 5，XRD 分析图谱如图 8 所示。



图 6 挥发富集物照片

Fig. 6 Photo of the volatile enrichment

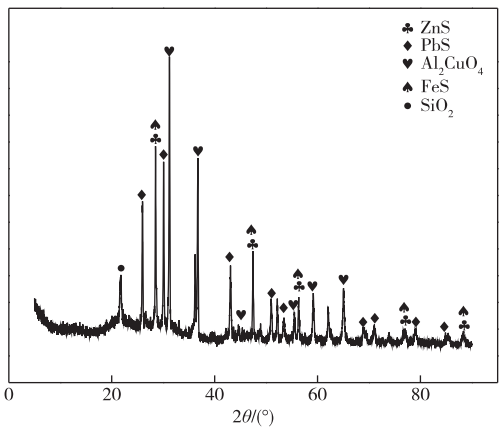


图 7 挥发残渣的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of the volatile residue

表 4 挥发残渣的主要化学成分

Table 4 Main chemical composition of volatile residues											/%
成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	Fe ₂ O ₃	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Zr	Pb
含量	5.702	57.213	2.565	3.791	2.278	7.876	0.177	0.001	0.45	0.402	9.445

表 5 挥发富集物的主要化学成分

Table 5 Main chemical composition of volatile enrichments								/%
成分	SiO ₂	S	Fe ₂ O ₃	Ge	As	Sn	Sb	
含量	0.873	6.874	2.064	2.255	70.759	0.536	4.865	

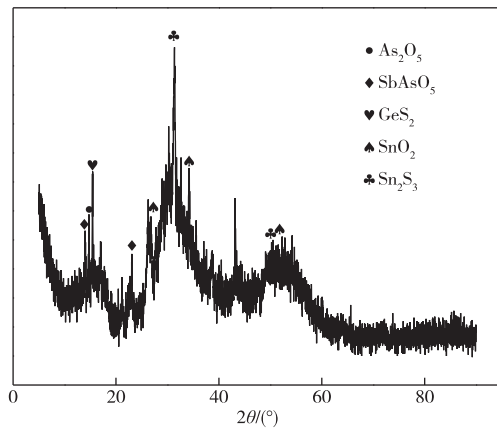


图8 挥发富集物的XRD图谱

Fig. 8 XRD pattern of the volatile concentrates

由表4可知,置换-酸浸渣经过挥发后的残渣中含锗仅0.001%,挥发率达99.73%,说明挥发效果较好。从图7可以看出,挥发残渣中除含二氧化硅外,还检出了Zn、Pb、Fe等元素的硫化物,还有部分Al、Cu等元素的复杂氧化物。由表5可知,挥发富集物中锗含量较高,为2.255%,说明经过挥发,置换-酸浸渣的渣得到了有效富集。由图8可知,挥发富集物中的锗主要以 GeS_2 的形式存在,含有As、Sn等元素的氧化物,进一步说明在氩气气氛中高温挥发锌冶炼置换-酸浸渣,可利用置换-酸浸渣中本身的高硫量实现锗的硫化挥发。

3 结论

1) 凡口铅锌矿所产铅锌精矿经湿法冶炼过程获得的置换-酸浸渣含锗0.318%,具有较高回收价值。该渣中硫含量高,可利用渣中本身硫含量高的特点,在不加碳的条件下,采用高温直接挥发法回收其中的锗。

2) 挥发气氛对该置换-酸浸渣中锗挥发的影响较大,空气气氛不利于锗的挥发,氩气气氛有利于锗的挥发。在氩气气氛、挥发温度 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、恒温挥发时间3 h条件下,锗的挥发效果较好,挥发率可达到99.73%,挥发富集物锗含量较高,为2.255%,置换-酸浸渣中的锗可得到有效富集。

3) 置换-浸出渣挥发富集物中的锗主要以 GeS_2 的形式存在,可作为后续综合回收锗的原料。

参考文献

- [1] 梁铎强. 富锗闪锌矿氧压酸浸过程中锗的行为研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
LIANG D Q, Behavior of germanium in oxygen

pressure acid leaching of germanium rich sphalerite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.

- [2] 马奎, 洛桑才仁, 陈超, 等. 全球锗资源分布、供需及消费趋势研究[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 16-25.
MA K, LUOSANG CAIREN, CHEN C, et al. Global germanium resource distribution, supply and demand and consumption trends [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 16-25.
- [3] 付维琴, 杨大锦, 邹维, 等. 含锗氧化锌烟尘的加压酸浸试验研究[J]. 矿冶, 2019, 28(2): 52-55.
FU W Q, YANG D J, ZOU W et al. Experiment study on pressure acid leaching process of zinc oxide dust bearing germanium[J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(2): 52-55.
- [4] 吴才贵, 张伟. 镓锗铜萃余液综合回收工艺流程设计与完善[J]. 矿冶, 2020, 29(3): 58-61.
WU C G, ZHANG W. Design and improvement of the comprehensive recovery process flow of Ga-Ge-Cu raffinate[J]. Mining and Metallurgy, 2020, 29(3): 58-61.
- [5] 叶霖, 韦晨, 胡宇思, 等. 锗的地球化学及资源储备展望[J]. 矿床地质, 2019, 38(4): 711-728.
YE L, WEI C, HU Y S, et al. Geochemistry of germanium and its resources reserves [J]. Mineral Deposits, 2019, 38(4): 711-728.
- [6] 敖顺福, 王正奇, 王存柱. 会泽铅锌矿伴生稀散金属锗的选矿富集行为分析[J]. 矿冶, 2021, 30(1): 25-31.
AO S F, WANG Z Q, WANG C Z. Analysis of the enriching behavior of associated and scattered germanium in the mineral processing of Huize lead-zinc mine[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(1): 25-31.
- [7] 邓卫, 刘侦德, 阳海燕, 等. 凡口铅锌矿锗和镓资源与回收[J]. 有色金属, 2002, 54(1): 54-57.
DENG W, LIU Z D, YANG H Y, et al. Resources and recovery of germanium and gallium in Fankou lead zinc mine [J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(1): 54-57.
- [8] 李凯旋, 冷成彪, 任志, 等. 铅锌矿伴生的稀散元素研究进展[J]. 矿物学报, 2021, 41(3): 225-233.
LI K X, LENG C B, REN Z, et al. Progresses of researches on the dispersed elements associated with lead-zinc deposits [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2021, 41(3): 225-233.

- [9] 尹朝晖. 从丹霞冶炼厂锌浸出渣中综合回收镓和锗[J]. 有色金属, 2009, 61(4): 94-97.
YIN C H. Comprehensive recovery of gallium and germanium from zinc leaching residue of Danxia smelter[J]. Nonferrous Metals, 2009, 61 (4): 94-97.
- [10] 胡东风, 何磊. 提高置换渣锗品位的工业实践[J]. 矿冶, 2018, 27(3): 79-82.
HU D F, HE L. Industrial practice of improving the grade of Ge in replacement residue[J]. Mining and Metallurgy, 2018, 27(3): 79-82.
- [11] 张兆闰, 李存兄, 戴兴征, 等. 含锗锌浸出渣加压强化浸出及铁沉淀行为[J/OL]. 中国有色金属学报. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20220113.1713.001.html>.
ZHANG Z Y, LI C X, DAI X Z, et al. Pressure enhanced leaching and iron precipitation behavior of germanium containing zinc leaching residue [J/OL]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20220113.1713.001.html>.
- [12] 邱文庭. 湿法炼锌净化渣中锌金属回收的工艺研究[J]. 世界有色金属, 2021(16): 175-176.
QIU W T. Study on recovery of zinc from purification residue[J]. World Nonferrous Metals, 2021(16): 175-176.
- [13] 胡东风, 刘新元. 锌精矿氧压浸出生产实践分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(3): 19-21.
HU D F, LIU X Y. Analysis on production practice of oxygen pressure leaching of zinc concentrate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(3): 19-21.
- [14] 王振杰, 刘洪波, 彭伟, 等. 炼锌置换渣提锗试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(9): 19-24.
WANG Z J, LIU H B, PENG W, et al. Experiment on germanium extraction from replacement slag of zinc smelting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(9): 19-24.
- [15] 罗金华, 饶帅, 季凯, 等. 常压-氧压联合浸出锌置换渣中镓和锗的研究 [J/OL]. 中国有色金属学报. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20210914.1446.001.html>.
LUO J H, RAO S, JI K, et al. Study on gallium and germanium leaching from zinc refinery residues through combining atmospheric leaching with oxygen pressure leaching [J/OL]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20210914.1446.001.html>.
- [16] RAO S, LIU Z Q, WANG D X, et al. Hydrometallurgical process for recovery of Zn, Pb, Ga and Ge from Zn refinery residues[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(2): 555-564.
- [17] 曹洪杨, 陈冬冬, 饶帅, 等. 低品位含锗褐煤烟尘二次富集提锗工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(12): 29-32.
CAO H Y, CHEN D D, RAO S, et al. Study on secondary enrichment and extraction of germanium from low grade germanium-bearing dust of cyclone furnace[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(12): 29-32.
- [18] 邹平, 雷霆, 张玉林, 等. 煤矸石中锗的挥发试验[J]. 金属矿山, 2006(8): 79-81.
ZOU P, LEI T, ZHANG Y L, et al. Experimental study on germanium volatilization from coal gangue[J]. Metal Mine, 2006(8): 79-81.
- [19] 吕伯康, 刘洋. 锌渣浸出渣高温挥发富集锗试验研究[J]. 南方金属, 2007(3): 7-9.
LYU B K, LIU Y. An experimental study of the enrichment of indium and germanium via high temperature volatilization of zinc residue[J]. Southern Metals, 2007(3): 7-9.
- [20] 彭建蓉, 左以专. 以石膏作硫化剂还原硫化含锡物料的反应动力学[J]. 云南冶金, 1996(1): 28-33.
PENG J R, ZUO Y Z. Reaction kinetics of reductive vulcanization of tin containing materials with gypsum as vulcanizing agent[J]. Yunnan Metallurgy, 1996(1): 28-33.
- [21] 林奋生. 氧化-还原挥发工艺从含锗电解铁中提锗[J]. 稀有金属, 1993(3): 178-181.
LIN F S. Extraction of germanium from electrolytic iron containing germanium by oxidation-reduction volatilization process [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1993(3): 178-181.

(编辑: 王爱平)