

从含锗物料中提锗的研究进展

张艺婷^{1,2}, 李世伟^{1,2}, 李浩宇^{1,2}, 尹少华^{1,2*}, 朱 镨^{1,2}, 张利波^{1,2*}

¹昆明理工大学, 冶金与能源工程学院, 云南 昆明

²昆明理工大学, 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明

Email: *yinsh@kust.edu.cn, *ZHANGlibo1977@126.com

收稿日期: 2020年8月14日; 录用日期: 2020年8月27日; 发布日期: 2020年9月3日

摘 要

锗及其化合物在光纤、太阳能、红外光学等领域发挥着重大作用。随着市场对锗的需求增加, 提取锗的技术受到广泛关注。本文主要介绍了从含锗物料中提取锗的工艺研究进展, 总结归纳了火法冶金、湿法冶金以及火法-湿法联合法的生产流程、工艺参数、技术指标等情况, 通过对比、分析阐述了不同提取技术的优缺点, 为从含锗物料中提取锗提供一定的参考。

关键词

含锗物料, 资源化利用, 综合回收

Research Progress on Germanium Extraction from Germanium-Containing Materials

Yiting Zhang^{1,2}, Shiwei Li^{1,2}, Haoyu Li^{1,2}, Shaohua Yin^{1,2*}, Rong Zhu^{1,2}, Libo Zhang^{1,2*}

¹Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

²State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

Email: *yinsh@kust.edu.cn, *ZHANGlibo1977@126.com

Received: Aug. 14th, 2020; accepted: Aug. 27th, 2020; published: Sep. 3rd, 2020

Abstract

Germanium and its compounds play an important role in optical fiber, solar energy, infrared optics and other fields. With the increasing market demand for germanium, the technology of ger-

*通讯作者。

manium extraction has been widely concerned. This paper mainly introduces the research progress of germanium extraction technology from germanium-containing materials, summarizes the production process, process parameters and technical indicators of pyrometallurgy, hydrometallurgy and pyro-hydrometallurgy combined method. Through comparison and analysis, the advantages and disadvantages of different extraction technologies are described, which provides a certain reference for the extraction of germanium from germanium containing materials.

Keywords

Germanium Containing Materials, Resource Utilization, Comprehensive Recovery

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锗是地壳中最分散的稀有元素之一，具有半导体性质，故又被称为半金属。锗是除硅以外最重要的半导体材料，具有亲石、亲铁、亲硫和亲有机物的多重地球化学性质[1] [2]，被广泛应用于红外光学、光纤通信、航空航天、太阳能电池、核物理探测、化学催化剂等众多国防军工及民用领域，是支撑国民经济发展及国防建设的关键原料，属于我国战略收储金属[3]。

全球锗保有资源储量近 8600 t，其中美国 3870 t，占全球保有资源储量的 45%；其次为中国 3500 t，占 41% [4]。中国锗资源主要分布在内蒙古、云南、广东、吉林、山西、四川、广西和贵州，共约占全国锗总储量的 96%。其中，内蒙古储量排名第一，约占全国储量的 45.7% [5]。

锗极其分散地存在多种矿物及岩石中，品位含量很低，仅为百万分之几，甚至更低，所以极少会以锗为目的直接从矿物中提取[6]。由于高品位含锗矿稀少，因此从含锗的物料中提取锗就显得尤为重要。

当前提取锗的原料主要有三类：1) 各种金属冶炼过程中锗的富集物，如各种含锗烟尘、炉渣等；2) 煤燃烧的各种产物，如烟尘、煤灰、焦炭等；3) 锗加工过程中的各种废料[7]。目前提取锗的工艺主要有火法冶金、湿法冶金以及火法-湿法联合法。本文综述了从含锗物料中提取锗的工艺现状及各自的优缺点，通过对比、分析阐述了不同提取技术的优缺点，为从含锗物料中提取锗提供一定的参考。

2. 火法提取锗的工艺

火法提锗：在高温下使含锗的物料发生一系列物理化学反应，使其中的锗与杂质分离，实现分离提取锗的目的。通常火法工艺用于从含锗褐煤和锌浸出渣中提锗，既充分利用煤的热能，又回收了煤中锗，但煤中提锗的发展十分缓慢，且对环境带来影响[8]。

2.1. 从含锗褐煤中提锗

刘丽霞等[9]采用高温火法二次富集的工艺对含锗粉煤灰进一步富集，在其中加入 CaO 和 C，调节粉煤灰的碱度和氧化还原性，将配好的粉煤灰造球，放入高温管式电阻炉中煅烧，收集挥发分获得锗富集物。该法的优点是提高湿法处理原料的锗品位，降低后期处理盐酸用量，减小废渣和废液的排放量，提高锗回收率。

李存国等[10]采用了低温缓慢氧化焙烧法对内蒙古锡林浩特含锗褐煤进行实验研究，获得了优化的低温缓慢氧化焙烧工艺过程：将煤样从室温逐渐升温到 550℃并保温 2 h，然后升温至 625℃焙烧 2 h，经该

方法处理煤中的锗被高度富集于煤灰中,进一步对煤灰进行提锗,锗回收率可达 80%左右。该方法对煤中锗的提取具有实践性指导意义。

2.2. 从锌浸出渣提锗

吕伯康等[11]以锌浸出渣为研究对象,研究其中的锗在高温下挥发富集特性,按照锌浸出渣:石灰:煤粉:碳粉:硫化物 = 100:20:8:8:2 的配比混料,然后在 1100℃下硫化挥发 2 h,锗的挥发率超过 90%。

林奋生等[12]采用 $\text{FeCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ 氯盐体系,对含镓锗的高铁渣进行电解分离并从中提镓和锗,锗的回收率达 85%左右。在电解过程的适宜条件为: Fe^{2+} ~40 g/L, NH_4Cl ~150 g/L, pH~5, 电解温度 50℃~60℃, 电流密度 100~300 A/m²。电解过程中获得电解铁,镓和锗进入阳极泥得到富集。

3. 湿法提取锗的工艺

湿法提锗:将含锗物料与水溶液(或其他液体相)接触,通过一系列物理化学反应后使其中的锗转入到液相,然后分离富集实现提锗的目的,流程如图 1 所示。常用的锗湿法回收工艺包括浸出-沉淀法、溶液萃取法、碱熔-中和法、离子交换法以及微生物浸出法等[13]。

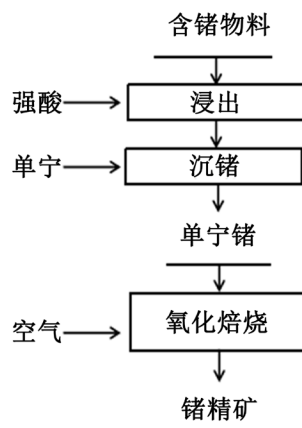


Figure 1. Flow chart of wet germanium extraction

图 1. 湿法提锗流程图

3.1. 浸出-沉淀法

浸出-沉淀法是目前工业上最为常用的回收锗的工艺,其工艺成熟,能够适应工业化,缺点是对环境污染较大。

李哲雄等[14]以氧化锌烟尘为原料、硫酸为浸出剂,在烟尘用量 50 g、硫酸用量 20 mL、反应温度 80℃、反应时间 2 h、液固比 4:1 的条件下,锗的浸出率达到 89.75%。随后采用单宁酸进行沉锗,使锗的沉淀率达 97.2%,单宁渣经干燥和灼烧获得品位为 14.55%的锗精矿。

普世坤等[15]采用氟化铵和硫酸浸出法成功提取了粉煤灰中的锗。该实验是利用氟化铵与硫酸反应生成的氟化氢作为破坏粉煤灰中二氧化硅和氧化钙的试剂,硫酸作为破坏氧化镁的试剂,使被包裹的锗得以浸出,锗的回收率高达 80.12%。该方法的最佳工艺条件为:氟化铵、氯酸钠、硫酸的用量分别为粉煤灰质量的 1.5%、1.0%、20%,单宁酸用量为溶液中锗金属量的 25 倍,该工艺具有流程简单、回收成本低和锗回收率高等特点。王振杰等[16]采用了同样的方法从浸锌渣中提锗,在磨矿细度为-0.074 mm 占 78.68%、氟化铵用量 50 mL (浓度 5%)、硫酸用量 120 mL (浓度 30%)、液固比 4:1、浸出温度 85℃,浸出时间 3 h 的条件下,可获得 90%以上的 Ge 浸出率。

采用常规浸出工艺锗的浸出率较低, 或者反应时间较长, 因此研究人员采用了多种方法^[17-20]强化锗的浸出。

陈宇乾^[17]发现采用超声波辅助盐酸浸出锗可以大幅提高锗浸出率, 锗的浸出率接近 90%, 且与常规使用盐酸浸出锗工艺相比, 浸出时间缩短了 30%左右。

左小红^[18]采用两段逆流氧压浸出工艺回收硫化锌精矿中的锗, 通过控制浸出时的温度、酸度、氧分压, 使铁大部分以 Fe^{2+} 的形式进入氧压浸出上清液, 锗随同铁的走向大部分以锗离子的形式进入氧压上清液。此工艺一段浸出采用相对低的酸度、温度及压力, 控制终酸 10~15 g/L。二段氧压浸出采用相对高的酸度、温度及压力, 二段浸出上清液返回一段氧浸。该方法可以使 Ge 浸出率达到 95%, 为回收锗提供比常规法更为有利的条件。阳伦庄等^[19]采用该工艺处理锌冶炼稀散金属富集渣, Ge 浸出率超过 95%。

付维琴等^[20]采用常压 - 加压联合浸出工艺从含锗氧化锌烟尘中浸出锗。经实验参数优化, 发现常压浸出的最佳工艺条件为: 烟尘 100.00 g、硫酸用量为理论量、液固比 3:1、浸出温度 80℃、浸出时间 2.0 h; 加压浸出的最佳工艺条件为: 常压浸出渣 100.00 g、硫酸浓度 300 g/L、液固比 3:1、浸出温度 80℃、浸出时间 3.0 h、氧气压力 800 KPa、搅拌速度 500 r/min。经常压 - 加压联合浸出, 锗的浸出率可达 89.72%, 实现了含锗氧化锌烟尘中锗的高效浸出。

张伟等^[21]采用硫酸熟化法从锌粉置换渣中提锗, 渣中金属氧化物与浓硫酸搅拌后在烘箱中熟化, 接触反应后大部分转变为硫酸盐, 熟化渣再用水或稀硫酸浸出过滤, 完成浸出过程。实验结果表明硫酸熟化可以解决锌粉置换渣常规浸出时硅胶造成过滤困难的问题, 使锗浸出率达到 70%以上。

3.2. 溶剂萃取法

溶剂萃取法具有生产能力大、回收率高、分离效果好等特点, 且可实现连续操作及自动化生产, 已被广泛应用于回收锗的过程。

陈世明等^[22]采用了 7815 + 添加剂 + 煤油为萃取体系, NaOH 为反萃剂从硫酸锌溶液中提取锗, 此体系使锗的回收率大于 94%, 且工艺流程简短。

陈勇等^[23]采用 P204 + 煤油 + YW100 的混合有机相以“一步协同萃取”的方式对锌浸出渣中的铟锗进行萃取, 铟锗的萃取率分别为 99.5%和为 99.2%; 随后采用 1.0~2.0 mol/L 的氟化铵作为反萃剂, 当相比为 4:1 时锗的反萃率达 99.55%以上。该流程的突破点是含铟锗的混合溶液一步协同萃取再进行选择性反萃, 将两次萃取减少为一次萃取, 缩短了工艺流程。

3.3. 碱熔 - 中和法

碱熔 - 中和法主要是先用碱熔融矿物, 然后加酸中和从而实现不同组分的产物分离。

林兴铭^[24]在处理真空炉渣回收锗过程中考虑到直接碱熔需要耗费大量碱, 因此在碱熔前先采用硫酸进行中性浸出一部分锌, 然后加入纯碱进行碱熔, 通过实验得到较佳的碱熔条件: 纯碱:中浸渣 = 1:1, 熔炼温度 950℃~1050℃, 熔炼时间 1.5~2.5 h。经过碱熔后的碱渣经过加热球磨浸出, 锗的浸出率达到 90%。该工艺综合回收了真空炉渣中的有价金属, 具有很大的发展前景。

3.4. 离子交换法

F. Arroyo Torralvo 等^[25]采用离子交换法研究了从粉煤灰渗滤液中回收锗, 该工艺基于锗与邻苯二酚 (CAT) 在水溶液中络合的原理, 将 Ge-CAT 的络合物吸附在强碱性阴离子树脂 (IRA-900) 上, 最后用 50% 乙醇 - 盐酸溶液将锗从树脂表面洗脱。吸附实验过程中研究了 CAT 量和树脂用量对锗回收的影响, 结果表明优化工艺参数如下: CAT/Ge 摩尔比为 9, 树脂/Ge 用量为 3。该工艺中树脂可重复利用, 且树脂再生后的锗提取率高达 97.6%~98.3%, 技术指标较好。

离子交换技术属于绿色环保的未来技术，在稀散金属尤其是锗资源利用方面有着一定的优越性，然而限于目前技术的成熟度，大规模应用存在困难[26]。

3.5. 微生物浸出法

微生物浸出指利用自然界中某些微生物对于特定矿物的富集作用，达到回收目的的一种技术。微生物浸出法中，虽然采用硫酸等作为浸出剂，但是试剂消耗量比常规氯化浸出过程中酸的消耗量低的多，因此环境污染小，然而技术处于研究阶段，暂时未见工业应用的相关报道[27]。

朱云等[28]采用微生物浸出法回收煤中锗，微生物浸取煤提锗的技术包括微生物分解煤中的有机锗络合物和从煤上解吸锗两个过程。首先把褐煤破碎，放入生物槽中进行微生物分解锗的有机络合物，在分解过程中煤的内表面增大，大部分锗吸附在煤上。随后采用回流的方法将锗从煤上解吸下来，解吸后的煤作为燃料使用。浸出煤的试剂用为氢氧化钠、氨水和硫酸，微生物为云南省临沧煤矿中采集到的微生物，包括水霉菌、球菌和放线菌等。实验结果表明，采用微生物法可使锗的回收率达到 85%左右，相比传统的燃烧法，回收率提高了 20%以上，且不破坏煤的燃烧性，使得煤资源能继续被利用。

4. 火法 - 湿法联合法

目前工业上主要采用的火法 - 湿法联合法提取锗的工艺如下：通过烟化炉或回转窑使锗进入氧化锌烟尘，烟尘经过湿法浸出和单宁沉锗获得单宁渣，将其煅烧后得到锗精矿，从原料到锗精矿的直收率在 90%左右，但是存在耗煤量大，劳动强度大等缺点。

李吉莲等[29]首先将氧化矿经火法烟化富集得到高含锗氧化锌烟尘，然后从烟尘中浸出锗，再用单宁络合沉淀锗。通过研究查明了富锗氧化锌烟尘湿法综合回收锗的影响因素，从而提高锗的回收率。经过工艺优化，锗浸出率达 79.64%，单宁沉锗过程中锗的沉淀率达 99.08%，锗精矿品位达 20.70%，技术效果显著。

王洪江和罗恒[30]先将锗残渣经多膛炉焙烧，然后酸洗和单宁沉锗，随后烟化炉处理洗涤渣，最后用稀硫酸浸出从烟尘的锗，锗的挥发率及湿法直收率分别为 90.23%和 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。

刘丽霞等[31]采用高温火法二次富集 - 盐酸浸出蒸馏对锗尘进行处理，通过实验证明了在 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 体系中添加 CaO 形成三元系后， GeO_2 与 CaO 能够形成 CaGeO_3 复合氧化物，使得 SiO_2 中 GeO_2 的溶解量大大降低，盐酸浸出蒸馏 Ge 回收率也提高，并且在 1140°C 下添加与 GeO_2 相同摩尔含量的 CaO 后，盐酸浸出蒸馏 Ge 回收率从 11.25%提高到 87.24%，回收效果显著。

5. 结论与展望

在提取锗的诸多方法中，目前比较成熟而且广泛应用的是火法 - 湿法联合法和溶剂萃取法，其它方法大多处于实验阶段或者半工业实验阶段。溶剂萃取法具有选择性好、回收率高、易于连续操作等优点，是未来锗回收的发展方向，但需要解决萃取剂损失和溶液乳化等问题。未来提锗工作一方面要对现有工艺进一步优化，另一方面要集中在绿色、高效、环境友好的新工艺探索与开发。

基金项目

云南省“万人计划”青年拔尖人才项目(YNWR-QNBJ-2018-112)。

参考文献

[1] 王万坤, 王福春, 张英哲, 龙琼, 伍剑明. 国内锗冶金的研究进展[J]. 广东化工, 2017, 44(22): 88-89.

- [2] 宋俊祎, 谭银龙, 蒋玉仁, 等. 能“锗”多劳[J]. 化学教育(中英文), 2019(14): 1-6.
- [3] 李向娜, 黄翀, 李颖. 全球锗资源供需格局分析[J]. 中国矿业, 2016, 25(S1): 13-17 + 21.
- [4] 宾智勇. 石煤提钒研究进展和钒的市场状况[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(1): 16-22.
- [5] 煤炭科学院地质研究所. 中国南方石煤资料综合考察报告[R]. 1982.
- [6] 赵汀, 王登红, 刘超, 李德先, 周凤英. 中国锗矿成矿规律与开发利用现状[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1245-1251.
- [7] 冯林永, 雷霆, 杨显万, 等. 含锗褐煤的利用现状[J]. 中国有色冶金, 2006(4): 50-53.
- [8] 张声俊. 褐煤中共伴生元素锗的提取技术[J]. 安顺学院学报, 2011, 13(3): 124-126.
- [9] 刘丽霞, 李文挺, 彭军, 等. 粉煤灰中锗的高温火法二次富集工艺[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(1): 183-188.
- [10] 李存国, 周红星, 王玲. 火法提取煤中锗燃烧条件的实验研究[J]. 煤炭转化, 2008, 31(1): 48-50.
- [11] 吕伯康, 刘洋. 锌渣浸出渣高温挥发富集铟锗试验研究[J]. 南方金属, 2007(3): 7-9.
- [12] 林奋生, 周令治. 电解法从铁中提取镓和锗[J]. 有色金属(冶炼部分), 1992(1): 18-21, 12.
- [13] 崔伟勇, 叶军建, 张覃, 等. 锗资源综合回收工艺研究现状[J]. 矿冶工程, 2014, 34(1): 228-230.
- [14] 李哲雄, 王成彦, 尹锡矛, 高明哲. 从含锗氧化锌烟尘中提取锗锗[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(9): 45-47 + 53.
- [15] 普世坤, 兰尧中. 从粉煤灰中回收锗的湿法工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2012, 40(5): 15-17.
- [16] 王振杰, 刘洪波, 彭伟, 刘安荣. 从浸锌渣中回收锌和锗的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(5): 61-65.
- [17] 陈宇乾. 微波焙烧预处理-超声波辅助浸出锗精矿的基础研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- [18] 左小红. 硫化锌精矿两段逆流氧压浸出原理及综合回收镓锗工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2009, 25(1): 26-28.
- [19] 阳伦庄, 黄光. 锌冶炼稀散金属富集渣综合回收的工艺设计[J]. 湖南有色金属, 2015(4): 48-52.
- [20] 付维琴, 杨大锦, 邹维, 刘俊场, 牟兴兵, 翟志标. 常压-加压联合浸出工艺从含锗氧化锌烟尘中高效浸出锗锗[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(8): 48-51.
- [21] 张伟, 周科华, 吴才贵, 等. 硫酸熟化法浸出锌粉置换镓锗渣试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(11): 18-21.
- [22] 陈世明, 李学全, 黄华堂, 等. 从硫酸锌溶液中萃取提锗[J]. 云南冶金, 2002, 31(3): 101-105.
- [23] 陈勇, 高军, 王振峰, 等. 锌冶炼回收金属铟锗[J]. 大众科技, 2013(8): 56-57, 47.
- [24] 林兴铭. 真空炉渣综合回收锗铟银等金属的碱熔法试验研究[J]. 有色矿冶, 2004, 20(3): 33-37.
- [25] Torralvo, F.A. and Fernandez-Pereira, C. (2011) Recovery of Germanium from Real Fly Ash Leachates by Ion-Exchange Extraction. *Minerals Engineering*, **24**, 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.09.004>
- [26] 林文军, 刘全军. 锗综合回收技术的研究现状[J]. 云南冶金, 2005(3): 20-23 + 26.
- [27] 罗丹, 翟庆祥, 徐名特. 微生物浸出的应用进展[J]. 新疆有色金属, 2014(6): 60-61.
- [28] 朱云, 胡汉, 郭淑仙. 微生物浸出煤中锗的工艺[J]. 稀有金属, 2003, 27(2): 310-313.
- [29] 李吉莲, 毛满, 俞凌飞. 提高湿法炼锌过程中锗的综合回收技术[J]. 云南冶金, 2011(1): 40-45.
- [30] 王洪江, 罗恒. 火湿法联合工艺处理锗蒸馏残渣[J]. 材料研究与应用, 2002, 12(1): 44-50.
- [31] 刘丽霞, 宋波, 彭军, 安胜利. SiO₂ 对锗尘高温富集-盐酸浸出蒸馏中 Ge 提取的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2020, 48(4): 6-11.