

从高纯二氧化锆洗水中沉锆的工艺研究

汪 洋

(南京金美铙业有限公司, 江苏 南京 211111)

[摘 要] 本研究应用镁盐替代栲胶作为沉锆剂进行了富集锆的系统化条件试验, 实验结果表明: 在 pH 值 8.0 左右、温度 45 ℃, 镁盐沉锆剂的加入量为理论需用量 2.5 倍的条件下可获得理想的沉锆率和富集比; 且镁盐沉锆法工艺简单、处理成本低、实用性强, 在经济技术指标上显著优于栲胶沉锆工艺。

[关键词] 六水氯化镁; 二氧化锆洗水; 沉锆率

[中图分类号] TF803.2

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2021)06-0005-04

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.06.002

0 前言

锆是重要的稀散金属, 具有独特而优良的物理和化学性能, 广泛应用于国防工业、航空航天、电子、光电、医学、新能源和现代信息等高科技领域^[1-2]; 是战略性新兴产业发展的重要资源之一, 目前多国已把锆列为了战略金属并进行了国家储备^[3-4]。

锆因其生产工艺复杂, 在生产过程中的金属直收率普遍不高; 又因其高值性和稀缺性, 故在生产过程中对锆进行系统化的综合回收必不可少且意义重大^[5]。锆富集物经蒸馏、精馏和水解工序制备高纯二氧化锆, 水解生成的高纯二氧化锆在使用高纯水洗涤去除氯离子的过程中也会在会洗水中溶解了一定量的锆, 需对此溶液进行锆资源的再生回收。

目前, 工业上应用较多的从酸性溶液中回收锆的方法主要是萃取法、栲胶(单宁酸)沉淀法、置换法和中和沉淀法等, 但普遍存诸如高本低收率等问题^[6-8]。含锆溶液的最常用的回收工艺是采用栲胶或单宁酸吸附沉淀法, 该法具有工艺简单的优点; 但除高本和回收不彻底之外, 沉淀的单宁锆还需要进行焙烧分解, 造成了锆的二次损失并加重了环境负担^[9]。所以, 探寻一种从含锆溶液充分、彻底、低本

回收锆的新方法显得尤为重要。为了进一步降本增效, 本研究在基于镁盐水解生成的氢氧化镁具有可吸附并共沉锆的特性的基础上, 设计了镁盐沉锆工艺, 并进行了系统的试验验证。结果表明: 应用此法, 锆的回收率可达 98.5% 以上, 锆富集物的含锆品位高达 10% 以上, 回收锆的成本仅为栲胶沉锆的 22.3% 左右。

1 试验原理

高纯四氯化锆水解后生成的 GeO_2 , 为小颗粒的集合体, 其结构类似于 SiO_2 石英结构, 属于六方晶型; 六方晶型的 GeO_2 易溶于水, 并可溶于碱生成锆酸盐^[10]。

1.1 栲胶吸附沉锆原理

栲胶的主要成分是单宁酸, 其沉锆机理为: 利用高分子化合物(单宁酸)对锆的吸附络合作用, 一般认为用 15 至 50 倍于溶液中含锆量的单宁酸可基本实现锆的充分沉降^[11]。生产和研究上对栲胶的加入量和初始溶液中锆浓度存在的关系进行了大量的试验, 栲胶的推荐加入量详见表 1 所示。溶液中的酸度情况、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 等离子浓度、作业温度、搅拌情况、锆浓度都对单宁酸(或栲胶)的用量有一定的影响^[12], 繁冗的条件增加了单宁酸沉锆的难度和成本。

1.2 镁盐共沉锆原理

碱金属锆酸盐溶于水, 碱土金属和重金属的锆酸盐难溶于水, 但易为酸分解。水解高纯二氧化锆洗水中的锆是以 GeO_2 或锆酸 H_2GeO_3 (弱离解性) 的

[收稿日期] 2021-09-11

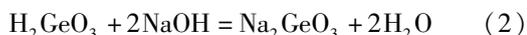
[作者简介] 汪洋(1978-), 男, 安徽全椒人, 高级工程师, 硕士, 主要从事稀散金属的资源再生、提纯和高值化工作。

[引用格式] 汪洋. 从高纯二氧化锆洗水中沉锆的工艺研究[J]. 有色设备, 2021, 35(6): 5-8.

表 1 不同含锆浓度下的栲胶推荐加入倍数

锆浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	> 500	250 ~ 500	100 ~ 250	50 ~ 100	20 ~ 50	10 ~ 20
加入栲胶为锆量的倍数	20 ~ 25	25 ~ 30	31 ~ 38	39 ~ 45	46 ~ 60	61 ~ 70

形式存在,加入 NaOH 将溶液 pH 值调高,使溶液中的 GeO_2 与 NaOH 反应转变为 Na_2GeO_3 , Na_2GeO_3 易溶于水,生成 GeO_3^{2-} 离子;加入固体 MgCl_2 后, MgCl_2 溶解于溶液中, Mg^{2+} 与 GeO_3^{2-} 反应获得不溶性的 MgGeO_3 沉淀,从而将母液中的锆以锆酸镁的形式沉淀富集。沉锆过程的主要化学反应式为:



2 试验部分

2.1 试验原料

高纯四氯化锆和高纯水在冷却条件下按一定比

例进行反应,产出高纯二氧化锆沉淀和水解母液^[13]。水解母液含锆约 2.0 ~ 3.0 g/L, HCl 浓度约 5 mol/L,水解母液一般返回蒸馏工序配料生产四氯化锆。过滤后的高纯二氧化锆中残留有大量的氯离子,需多次高纯水洗涤方能彻底去除 HCl 残留,洗涤高纯二氧化锆的水称之为洗水,即本次试验的原料,其主要成分见表 2 所示。

由表 2 可见,洗水的主要特点是含锆量低,溶液酸度低,返回蒸馏工序不适宜,故须沉锆富集后再返回蒸馏生产。

主要化学试剂有片碱 NaOH:工业级;六水 MgCl_2 ,工业级;橡胶栲胶:工业级,单宁酸含量大于 70%。

表 2 水解高纯氧化锆洗水中的主要成分和含量

Ge	As	Fe	Cu	Ni	Co	Zn	HCl
0.55 g/L	0.06 mg/L	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.18 mol/L

主要实验器具:2 L 玻璃烧杯 4 只;JB200-D 型电动搅拌器 1 台;HP-01 实验室真空抽滤装置 1 套;60 mm 布氏漏斗 5 只。

2.2 试验步骤

量取含锆洗水 1.5 L,置入 2 L 的烧杯中,以 NaOH 溶液调节 pH 值后加入适量的固体六水 MgCl_2 (以反应方程式计算理论沉锆剂需用量,并乘以一定倍数确定加入量),充分搅拌一定时间后静置分层。通过检测固液分离后的沉锆残液中的 Ge 含量来考察试验的沉锆率(锆金属收率)。

2.3 检测方法

考虑实际生产过程中检验的便捷性和及时性,洗水和沉锆残液中的锆的含量都应用分光光度比色法进行测定^[14];洗水中杂质元素的分析采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)进测定^[15];洗水 HCl 摩尔浓度的分析采用酸碱滴定法进行测定。

3 结果与讨论

洗水中主要含 Ge 和 HCl,其他金属和非金属元素含量很低,试验的目的是将 Ge 尽量以沉淀物形

式析出,充分反应并固液分离,得到沉锆残液中 Ge 含量越低,则实验效果越好。通过对实验过程进行分析,六水 MgCl_2 沉锆的效果和反应的 pH 值、反应时间、反应温度、沉锆剂的加入量有关。下面分别对上述因素进行讨论。

3.1 反应 pH 值的确定

在反应温度 45 °C、六水 MgCl_2 实际用量为理论用量的 2.5 倍的情况下,充分搅拌反应 30 min 后,研究溶液 pH 值对沉锆效果的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 中的曲线可以看出,在其他工艺参数不变的情况下,随着溶液 pH 值的提高,沉锆残液中 Ge 含量降低,但是在 pH 值达到 8.0 后,下降趋势不明显。为此,将溶液 pH 控制在 8.0 左右为宜。

3.2 活化时间的确定

MgCl_2 在 20 °C 下溶解度约为 74 g^[16],故六水 MgCl_2 在加入含锆洗水后会快速溶解并分解为 Mg^{2+} 和 Cl^- , Na_2GeO_3 和 MgCl_2 在较短的时间内即可反应充分,增加反应时间,锆的收率实际上几乎保持不变,对于实现降本增效的实验目的来说没有实际意

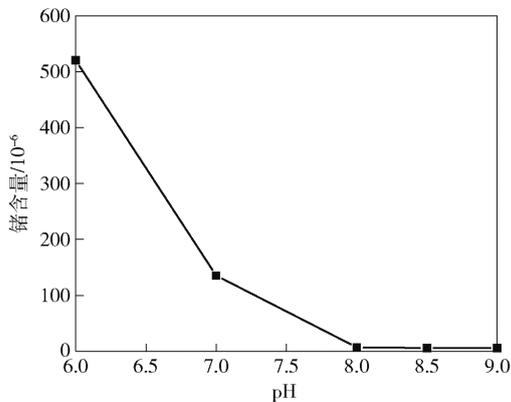


图1 反应 pH 对沉锗效果的影响

义。根据生产经验,将本次实验反应时间固定为 30 min,可满足实验需求。

3.3 反应温度的确定

在本次实验中, $MgCl_2$ 电离和少部分 Mg^{2+} 的水解都是吸热反应,反应(3)也是吸热反应,从理论上推测,升高反应温度,有利于加快反应速度。在 pH 为 8.0,六水 $MgCl_2$ 实际用量为理论用量 2 倍,反应时间 30 min 的条件下,对不同的沉锗温度进行实验研究,沉锗残液中 Ge 浓度和反应温度的关系如图 2 所示。

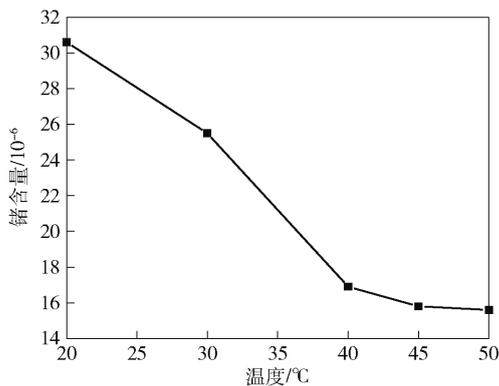


图2 反应温度对沉锗效果的影响

由图 2 可知,随着反应温度的上升,沉锗后的残液中 Ge 含量会产生不同程度的下降,在反应温度

达到 45 $^{\circ}C$ 后,沉锗后的滤液中 Ge 含量趋于稳定,表明反应温度达到 45 $^{\circ}C$ 后,反应已经得到充分进行,可见反应温度控制在 45 $^{\circ}C$ 左右较为适宜。

3.4 沉锗剂六水 $MgCl_2$ 用量的确定

沉锗剂六水 $MgCl_2$ 以结晶体形式直接加入溶液中,其实际用量按理论用量的一定的倍数来计算,根据化学方程式(3)可计算出,每 100 g Ge 需要 280 g 沉锗剂。

用液碱调节洗水的 pH 为 8.0,控制反应温度 45 $^{\circ}C$,分别加入理论需要量的 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 倍的沉锗剂,充分反应 30 min 后,测定沉锗残液中 Ge 的浓度,结果如图 3 所示。

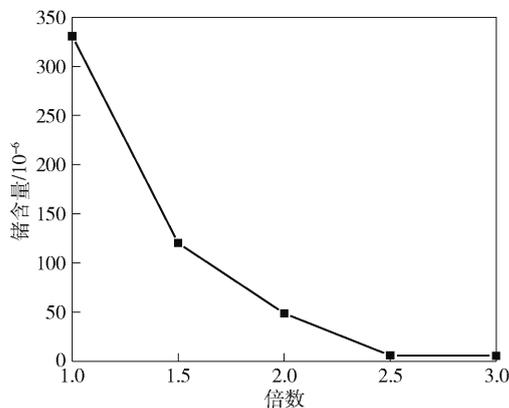


图3 沉锗剂用量对沉锗效果的影响

图 3 的结果表明,在其它工艺条件相同的情况下,加入沉锗剂用量为其理论需要量的倍数越大,沉锗实验的效果越明显。但沉锗剂价格较高,加入太多,大部分溶解进入水溶液中,造成沉锗成本和滤液水处理的成本上升较大,从保证沉锗效果并考虑成本角度出发,沉锗剂加入量为其理论需要量的 2.5 倍为宜,也即 1 g 锗需要 7 g 左右沉锗剂。

3.5 镁盐沉锗和栲胶沉锗工艺技术经济指标对比

以生产中栲胶沉锗的统计数据为依据,从沉锗效果、辅材消耗、总成本等方面进行镁盐共沉锗和栲胶沉锗工艺的综合对比,具体如表 3 所示。

表3 镁盐沉锗和栲胶沉锗工艺经济技术指标对比表(每 kg 锗的消耗)

沉锗类型	沉锗剂加入量/kg	平均沉锗率/%	沉锗剂单价/(元·kg ⁻¹)	沉锗剂成本/元	其他成本/元	总成本/元
栲胶吸附沉锗	20	95.3%	15.0	300.0	356.0	656.0
镁盐水解共沉锗	7	98.5%	4.2	29.4	117.0	146.4

由表3中的数据对比可得出以下结论:镁盐沉锗相比栲胶沉锗更具成本优势,每公斤再生锗可节约成本约509.6元;镁盐比栲胶沉锗平均沉锗率高3.2%;栲胶沉锗后残液中含COD较高,后续污水处理成本大,且单宁锗还需焙烧掉有机物,环保上三废处理压力较大,氯化镁沉锗不带有有机物,相比栲胶沉锗更环保。

4 结论

本实验对洗水沉锗工艺进行了研究,确定了适宜的工艺参数:洗水加碱调pH值至8.0,溶液温度控制在45℃左右,沉锗剂加入量为其理论需用量的2.5倍为宜,充分搅拌30min后即进行固液分离,锗的回收率高达98.5%以上,锗的富集物品位大于10%,沉淀物可直接送蒸馏工序生产四氯化锗。

基于镁盐的共沉再生锗法,相对于栲胶沉锗工艺,其在沉锗率和锗富集物锗品位等方面都具备着绝对优势;且辅材加入量更低,成本更低,优越性显著。

本试验采用了镁盐单步沉锗工艺,未考虑铁盐、钙盐或混合盐共沉锗技术的应用,也未考虑分步沉锗的技术方案,未来可进行相应的优化和升级试验。

[参考文献]

[1] 雷霆,王少龙,邹艳梅,等. 锗冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2011.
[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.

[3] 温汉捷,朱传威,杜胜江,等. 中国镓锗铊镉资源[J]. 科学通报,2020,65(33):3688-3699.
[4] 陈星全,屈金芝,张艳松,等. 2021—2035年世界锗矿产品供需形势分析[J]. 中国矿业,2021,30(3):37-42.
[5] 李俊,田庆华,李栋,等. 从二次资源中回收锗的研究进展[J]. 有色金属工程,2020,10(1):47-54.
[6] 杨芳芳,梁明,狄浩凯,等. 从锌锗浸出液中提取锗的研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),2021,46(1):9-17.
[7] 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.
[8] 张魁芳. 从高浓度硫酸溶液中萃取回收镓、锗的研究[D]. 长沙:中南大学,2014.
[9] 王少龙,彭明清,赵永波,等. 从四氯化锗水解母液中回收锗[J]. 矿冶工程,2008(2):69-71.
[10] 陈少纯. 稀散金属冶金手册[M]. 长沙:中南大学出版社,2019.
[11] 李衍林,付维琴,刘俊场. 硫酸锌溶液中锗的单宁沉淀工艺研究[J]. 云南冶金,2021,50(2):47-50.
[12] 王瑞山,顾利坤. 沉锗单宁酸消耗倍数影响因素的实验研究[J]. 云南冶金,2016,45(5):40-44.
[13] 翟秀静,周亚光. 稀散金属[M]. 北京:中国科学技术大学出版社,2010.
[14] 邢银娟,杨军红,翟德通,等. 锗化学分析技术研究进展[J]. 化学分析计量,2019,28(6):125-129.
[15] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2018.
[16] 高自省. 镁冶金生产技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2012.

Research on the Process of Germanium Precipitation in High-purity Germanium Dioxide Washing Water

WANG Yang

Abstract: A systemic conditional test is carried out on germanium enrichment with magnesium salt as germanium precipitator in replacement of tannin extract. The test results show that under such conditions as pH value being around 8.0, temperature at 45℃ and magnesium salt dosage being 2.5 times of theoretical demand, an ideal germanium precipitation rate and enrichment ratio can be obtained; and the method of germanium precipitation using magnesium salt features simple process, low cost and strong practicality, much superior to that using tannin extract in terms of techno-economic indicators.

Key words: magnesium chloride hexahydrate; germanium dioxide washing water; germanium precipitation rate

