

# 提高氧化锌烟尘中锗回收率的生产实践

邓学文

(四川四环铋锗科技有限公司, 四川 雅安 625400)

**[摘要]** 针对锌浸出渣综合回收锗的技术难点, 本文从理论和生产实践两个方面开展研究分析, 通过回转窑富氧燃烧、富氧浸出、沉锗工艺优化等技术改造措施, 丹宁锗品位从 1.0% ~ 1.5% 提高至 3% ~ 4%, 锗回收率由 45% ~ 50% 提升至 65% ~ 70%。

**[关键词]** 氧化锌; 锗; 富氧燃烧; 富氧浸出; 回收率

**[中图分类号]** TF813 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1003-8884(2022)01-0091-04

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2022.01.022

## 1 背景

锗作为一种重要的战略金属, 被广泛应用于现代通信、航空航天、新能源、生物医药等众多领域, 锗已成为高新技术产业不可替代的基础材料<sup>[1]</sup>。随着全球 5G 相关基础设施的建设及新型成像系统的广泛使用, 未来全球锗的需求量和消费量将持续增长。

锗具有亲铁、亲硫和亲有机质等多重地球化学性质<sup>[2]</sup>。在自然界中锗主要呈分散状态赋存于闪锌矿、硫砷铜矿和银铅矿中, 很少有独立的锗矿物<sup>[3]</sup>。伴生在铅锌矿中的锗一般以类质同相形式赋存于矿物晶格中<sup>[4-5]</sup>。目前, 从铅锌冶炼过程中综合回收锗已经成为工业锗产品的主要来源之一。

## 2 原因分析

受锌冶炼主体工艺流程的影响, 锌浸出渣经过回转窑还原挥发, 得到富锗氧化锌烟尘, 氧化锌烟尘经过浸出、单宁沉锗, 产出单宁锗渣。从锌浸出渣到单宁锗渣, 全流程锗回收率仅为 50% ~ 60%<sup>[6-7]</sup>。以含锗锌浸出渣为原料, 其锗回收工艺流程如图 1 所示。

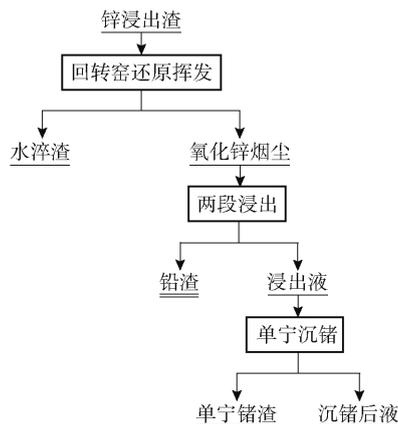


图 1 锗回收工艺流程图

从图 1 可知, 从锌浸出渣到单宁锗渣, 其主要工艺流程为回转窑还原挥发、两段浸出、单宁沉锗三大步骤, 结合生产实践情况, 与国内同行业对比后发现, 三大步骤均存在问题, 分析如下。

(1) 回转窑还原挥发: 锌浸出渣水份高, 新料、老料搭配不均匀, 无烟煤、精煤热值波动大, 采用空气为助燃气, 氧气含量为 20% ~ 21%, 挥发过程气氛难以控制, 被烟气带出炉窑的生料量较多, 窑尾温度偏低仅为 400 ~ 430 °C。导致氧化锌烟尘含锌低、含硫高, 水淬渣含锌偏高, 锌回收率只有 85% ~ 88%, 锗回收率只有 70% ~ 75%。

(2) 两段浸出: 氧化锌浸出采用常规两段浸出法, 一段低酸浸出, pH 控制 2.5 ~ 3.5 范围, 二段高温高酸浸出, 不加氧化剂。由于氧化锌残硫高, 其中硫化锌不能浸出, 导致铅渣渣率大, 锌浸出率 85% ~ 88%、锗浸出率 60% ~ 65%。

**[收稿日期]** 2021-11-01

**[作者简介]** 邓学文(1987—), 男, 云南红河人, 工程师, 大学本科, 主要从事有色金属技术研究及生产管理工作。

**[引用格式]** 邓学文. 提高氧化锌烟尘中锗回收率的生产实践[J]. 有色设备, 2022, 36(1): 91-94.

(3)单宁沉锆:沉锆前液为低浸后液,低浸板框时常有跑浑现象导致沉锆前液浑浊,且单宁酸为塔拉单宁酸,其单宁酸有效成分仅为70%左右,单宁酸耗量大、锆渣渣量大、锆渣品位低。

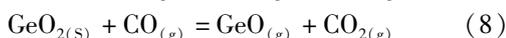
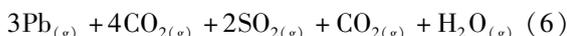
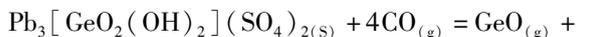
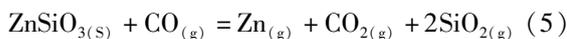
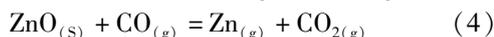
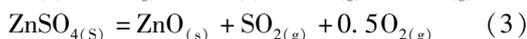
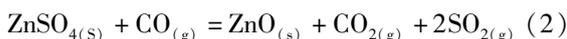
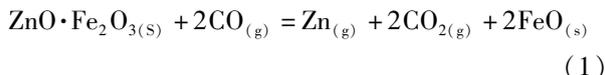
### 3 技术改造

#### 3.1 富氧燃烧

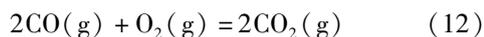
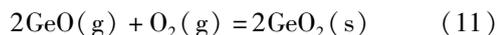
##### 3.1.1 富氧燃烧理论分析

回转窑挥发过程中,锌及锆化合物在碳、一氧化碳及氧气的作用下主要发生如下反应:

料层内,锌、锆等化合物的还原及挥发:



在烟气中,锌、锆、碳等元素的低价化合物被氧化为高价化和物:



回转窑还原挥发过程采用空气(含氧约21%左右)作为助燃气,空气中的氮气等不参与反应,惰性气体大量存在不仅增加空气输送量,增大烟气体量和收尘的负担,并且带走大量显热。

采用富氧燃烧,提高助燃气中的氧含量,煤的燃烧速率相应提高,有利于提高高温区的温度,促进易挥发元素的快速挥发分离。而且,氧含量的提高,可减小供、排气体的体积,易于控制窑内的氧化还原气氛,减少被烟气带出炉窑的生料量,从而提高氧化锌产品中有价成分的含量。另外,烟气总量减少,可以降低烟气带走的热量,有利于节能降耗<sup>[8]</sup>。国内研究表明,锌浸出渣回转窑挥发过程中氧含量由21%提高至25%后,固体燃料率可以降低5%~6%,渣处理能力提高20%~40%,热利用大幅提升<sup>[9]</sup>。

##### 3.1.2 富氧燃烧改造实践

管理上,电锌厂引进单室隔膜压滤机,控制锌浸出渣水份在22%以下,新料、老料搭配混合均匀入窑,购买热值稳定的煤。

技术上,为提高助燃气氧含量,在各条回转窑生产线上安装了氧气站,产出的浓度90%~95%的氧气与空气混合,将氧含量提高至23%~24%。

经过半年的生产实践,改造前后技术经济指标对比如表1所示。

表1 富氧燃烧改造前后技术经济指标对比表

	浸出渣水份/ %	助燃气氧含量/ %	氧化锌		水淬渣含锌/ %
			可溶锌率/%	残硫/%	
改造前	30%~35%	20%~21%	70%~80%	5%~8%	1.5%~3%
改造前	<22%	23%~24%	93%~98%	<2.5%	<0.8%
	煤耗/(kg 标煤/t·Zn)		锌回收率/%		锆回收率/%
改造前	750~780		80~85		70~75
改造前	600~650		90~93		75~80

从表1可知,回转窑引进富氧燃烧技术后,煤耗降低了约150 kg 标煤/t·Zn,锌回收率提高了约10%,锆回收率提高了约10%。

#### 3.2 富氧浸出

##### 3.2.1 富氧浸出理论分析

回转窑挥发过程中,锌、铅、锆等易挥发物质随

烟气一起进入氧化锌烟尘中,典型氧化锌烟尘化学成分及XRD分析结果分别如表2和图2所示。

表2 氧化锌烟尘化学成分

元素	Zn	Fe	Pb	S	SiO <sub>2</sub>	Ge
含量/%	40.7	5.2	13.4	6.5	6.8	0.054

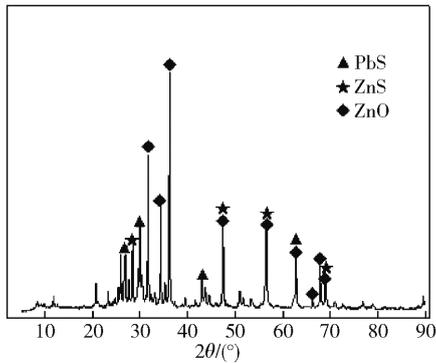


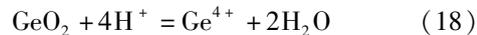
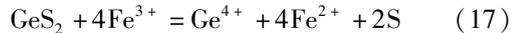
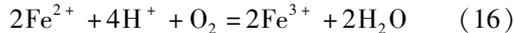
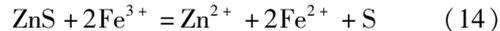
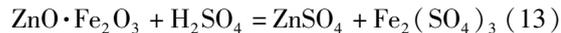
图2 氧化锌烟尘 XRD 分析

经过回转窑富氧燃烧改造后,烟尘中锗得到明显的富集,但从表2可知其硫含量依然较高达6.5%。XRD分析发现烟尘中锌主要以氧化锌和硫化锌形式存在,铅部分以硫化铅形态存在。锗含量较低,难以发现单独的含锗矿物,锗可能以氧化物形态或者以类质同相形态存在于锌、铅的硫化物中。

生产中发现高酸浸出氧化条件不足时,锌、铅的硫化物在浸出过程中难以被酸破坏和溶解,即使终酸150 g/L、95℃、反应8 h的情况下,铅、锌的硫化物依然残留在浸出渣中。被这些硫化物包裹的以类质同相形式存在的锗,也同样不能被浸出而残留在浸出渣中,导致锗浸出率仅约为60%~65%。

为了破坏上述锌、铅、锗等金属的硫化物,提高

锗浸出率,高酸浸出阶段通入氧气作为氧化剂,同时利用三价铁的促进作用,破坏和溶解这些含锗硫化物,高酸浸出通氧发生的主要化学反应如下:



### 3.2.2 富氧浸出改造实践

生产上的富氧浸出改造实践,通过提高氧气浓度、提高氧气利用率、缩短反应时间、提高作业效率几方面,主要改造如下:

(1)按照生产需求,订购了氧气站及中空通氧搅拌器,并对折流板进行了升级改造,使氧气分布更加均匀,提高了氧气利用率。

(2)新建了4个“瘦高型”柱状反应罐,延长了氧气在罐内的停留时间。

(3)对各反应罐的溢流口进行了改造,便于泡沫渣的流出,增加了泡沫渣溜槽及泡沫收集罐,专门收集泡沫渣,便于提高氧气流量,然后对泡沫渣再单独浸出。

经过半年的生产实践,改造前后技术经济指标对比,如表3所示。

表3 富氧浸出改造前后技术经济指标对比

	渣率/%	铅渣含锌/%	铅渣含锗/%	锌浸出率/%	锗浸出率/%
改造前	55~60	12~16	0.03~0.045	85~88	60~65
改造后	45~50	3~5	0.015~0.025	92~95	70~75

### 3.3 沉锗工艺优化

沉锗工艺优化前,沉锗前液为低浸后液,由于低浸板框常有跑浑现象,且沉锗前液中转池体积偏小,时常一边进液一边出液,基本无静置沉淀时间,导致沉锗前液浑浊,沉锗前液含大量低浸渣及悬浮物。另外,工艺优化前使用的单宁酸为塔拉单宁酸,其单宁酸有效成分仅为70%左右,单宁酸耗量大,锗渣渣量大,锗渣品位低。

沉锗工艺优化如下:(1)低浸后液先脱氯再沉锗,严格控制脱氯板框跑浑。(2)安装反冲洗过滤器,对脱氯后液(即沉锗前液)再次进行过滤,减少沉锗前液固态杂质及悬浮物。(3)更换塔拉单宁酸

为五倍于单宁酸,其有效成分81%以上。(4)沉锗工艺优化,单宁酸浆化温度从70~80℃降低至60~70℃,反应温度从60~70℃降低至55~60℃。

经过半年的生产实践,沉锗工艺优化前后技术经济指标对比表,如表4所示。

表4 沉锗工艺优化前后技术经济指标对比

	单宁酸耗量/倍	后液含锗/(mg·L <sup>-1</sup> )	锗渣品位/%	沉锗率/%
优化前	30~35	5~10	1.0~1.5	87~90
优化后	25~30	2~5	3~4	93~95

## 4 结论

从锌浸出渣到单宁锗渣,通过回转窑富氧燃烧、富氧浸出、沉锗工艺优化等技术改造措施,丹宁锗品位从 1.0% ~ 1.5% 提高至 3% ~ 4%, 锗回收率由 45% ~ 50% 提升至 65% ~ 70%。

### [参考文献]

- [1] 李芳琴,李建武,代涛,等. 锗资源供需形势及回收再利用前景研究[J]. 中国矿业,2019,28(7):70-74.
- [2] 胡瑞忠,苏文超,戚华文,等. 锗的地球化学、赋存状态和成矿作用[J]. 矿物岩石地球化学通报,2000,19(4):215-217.
- [3] 赵汀,王登红,刘超,等. 中国锗矿成矿规律与开发利用研究[J]. 2019,93(6):1246-1251.

- [4] 陈毓川,王登红,徐志刚,等. 华南区域成矿和中生代岩浆成矿规律概要[J]. 大地构造与成矿学,2014,38(2):219-229.
- [5] 王力,彭省临,龙永珍,等. 广东凡口铅锌矿多因复成成矿作用[J]. 桂林工学院学报,2003(2):149-153.
- [6] 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,2011,40(1):40-45.
- [7] 刘燕庭,闫丽,黄春林,等. 锌浸出渣中有价元素综合回收技术研究进展[J]. 湖南有色金属,2014,30(6):44-48.
- [8] 何启贤,周裕高,覃毅力,等. 锌浸出渣回转窑富氧烟化工艺研究[J]. 中国有色冶金,2017(3):49-54.
- [9] 刘志民,王林. 富氧技术在威尔兹窑的研究及应用[J]. 世界有色金属,2018(1):18-21.

## Production Practice of Improving Germanium Recovery from ZnO Dust

DENG Xue-wen

**Abstract:** To address the technical difficulties in comprehensive recovery of germanium from zinc leaching residue, this paper conducts a theoretical and practical research and analysis. By taking technical transformation measures such as oxygen-enriched combustion in rotary kiln, oxygen-enriched leaching, and germanium precipitation process optimization, the grade of germanium precipitation with tannin has been increased from 1.0% ~ 1.5% to 3% to 4%, and the recovery rate of germanium has been increased from 45% ~ 50% to 65% ~ 70%.

**Key words:** ZnO; germanium; oxygen-enriched combustion; oxygen-enriched leaching; recovery rate

