

引用格式:周科华,刘野平,梁彦杰,等. 碱浸-还原挥发工艺回收镓锗置换渣中镓、锗[J]. 中国有色冶金,2024,53(2):49-55.
ZHOU Kehua, LIU Yeping, LIANG Yanjie, et al. Recovering gallium and germanium from zinc refinery residues by alkaline leaching-reduction volatilization process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(2):49-55.

碱浸-还原挥发工艺回收镓锗置换渣中镓、锗

周科华¹, 刘野平¹, 梁彦杰², 宋家琪²

(1. 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司, 广东 深圳 518040;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

[摘要] 镓、锗是重要的稀散金属,从锌冶炼过程中综合回收镓、锗成为该原生金属产量的重要来源。目前主要采用酸浸工艺从镓锗置换渣回收镓、锗,回收率较低,资源利用率低。本文利用镓、锗两性物质的属性,采用碱浸-还原挥发工艺进行了回收镓锗置换渣中镓、锗的试验研究,得到以下主要结论。碱浸试验单因素最佳工艺条件为 NaOH 浓度 4 mol/L、反应温度 90 ℃、液固比 8 mL/g、搅拌速度 400 r/min,在此条件下,镓锗置换渣中镓、锗浸出率分别达到 91.25% 和 78.95%;强化球磨浸出对镓、锗的浸出率没有改善作用;还原挥发试验的单因素最佳工艺条件为温度 1 200 ℃、粉煤配入量 30%、挥发时间 4 h,在此条件下,碱性浸出残渣中锗的挥发率达到 91.02%。该工艺产生的挥发残渣和磷酸钙渣返回火法炼铅系统综合回收铜、砷等有价值金属,实现了渣的无害化处理。本文回收镓、锗的方法可为同类企业从锌冶炼工序中回收镓、锗提供参考。

[关键词] 锌冶炼; 镓锗置换渣; 镓、锗回收; 酸性浸出; 碱性浸出; 氢氧化钠; 还原挥发

[中图分类号] TF813; TF843 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0049-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.006

0 引言

镓、锗是重要的稀散金属,广泛应用于航天航空、半导体、光电和通讯领域^[1]。随着科学技术的发展,镓、锗金属的需求越来越大,然而镓、锗在自然界中很少有单独的矿床,通常伴生赋存在铅锌矿、煤等矿物中^[2]。其中 90% 的原生镓来源于氧化铝工业,剩余 10% 的原生镓来源于锌冶炼、煤及其他矿物;50% 的原生锗来源于锌冶炼中,剩余 50% 的原生锗则来源于煤及其他矿物^[2-3]。基于镓、锗资源现状,从锌冶炼过程中综合回收镓、锗成为该原生金属产量的重要来源^[4]。

镓、锗是具有不同物理、化学性质的两种稀散金属。在高温还原状态下,含锗渣料中锗以氧化锗或硫化锗等形式挥发进入烟尘,锗挥发率可以达到

90% 以上;镓通常表现为液体金属,熔点仅为 29.7 ℃,气化点则高达 2 200 ℃,沸点更是达到了 2 403 ℃,因此金属镓的液体温度区间相当长,导致镓在渣料中难以有效挥发,在 1 200 ~ 1 300 ℃ 高温条件下,镓的挥发率仅为 10% ~ 14%^[2-3,5]。因此,湿法工艺提取镓是当前最为重要的回收途径。在锌冶炼工艺流程中,镓主要富集在浸出渣或窑渣中,综合回收难度较大。锌冶炼采用氧压浸出工艺有利于镓的回收,镓被富集在镓锗置换渣中,含镓的置换渣经过酸性浸出,再通过萃取-中和-碱溶-电积制备金属镓,镓的回收率约为 50% ~ 60%^[6]。锗的回收工艺方法较多,如丹宁沉锗工艺、锌粉置换工艺和中和水解工艺,其中丹宁沉锗工艺采用丹宁酸从硫酸锌溶液中将锗沉淀分离,沉淀后煅烧得到品位较低的锗精矿,再通过氯化蒸馏提取制备高质量氧化锗,该方法中使用的丹宁酸价格高,在使用过程中残留在溶液中的单宁酸易造成锌电积烧板等不利因素,限制了该方法的应用^[7-10];锌粉置换工艺使用锌粉将溶液中的锗置换到镓锗置换渣中,然后通过酸性

[收稿日期] 2023-10-30 [修订日期] 2023-12-07

[录用日期] 2023-12-09 [出版日期] 2024-04-01

[第一作者] 周科华,本科,高级工程师,研究方向为锌湿法冶金及伴生资源回收。

[基金项目] 国家重点研发计划(2021YFC2902802)。

浸出得到含锗溶液,浸出液采用萃取工艺富集制备锗精矿,萃取工艺中设计采用氢氧化钠作为反萃剂时,锗精矿的品位仅为 15% ~ 30%,设计采用氟化铵作为反萃剂时,锗精矿的品位可以达到 45% ~ 55%,反萃剂的种类主要取决于萃取体系,目前应用较为广泛的萃取体系有 LIX63、N235 和 P204 + YW10。实际生产中,镓、锗综合回收的主要问题体现在硫酸体系镓、锗的浸出率偏低,整体回收率不高,另外 P204 + YW100 萃取体系中烷基羟肟酸不稳定,需要连续补加,使得生产成本较高^[10-11];中和水解工艺主要利用硫酸锌溶液中的铁离子,通过氧化水解生成氢氧化铁胶体吸附沉锗,得到的含锗中和渣经火法挥发后得到含锗氧化锌烟尘,二次浸出后再通过丹宁沉锗或者萃取工艺回收锗,该方法产出的渣料大,生产流程长,锗回收率偏低^[11-12]。

深圳市中金岭南丹霞冶炼厂采用锌粉置换工艺富集浸出液中的镓、锗元素,设计了年处理 3 500 t(干量)的综合回收生产系统。浸出阶段设计采用了二段压力浸出和一段常规浸出工艺,将

镓锗置换渣中的有价金属在硫酸体系中充分浸出,设计浸出率均在 94% 以上,但是在实际的浸出过程中,镓锗置换渣中的镓、锗率低于设计,造成资源回收利用率低^[13-14]。由于置换渣中同时富含镓、锗,无法直接采用火法工艺处理镓锗置换渣,如何提高镓、锗的浸出率成为提高镓、锗综合回收率的关键环节。

本文针对镓锗置换渣浸出率的问题,基于镓、锗为两性物质,既表现酸性又表现碱性,因此,尝试采用氢氧化钠为浸出试剂开展碱性浸出镓锗置换渣工艺试验,并探索最佳的工艺参数条件,以期为镓、锗综合回收工艺提供技术支持。

1 试验

1.1 试验原料

1.1.1 原料及试剂

试验所用镓锗置换渣取自国内某锌冶炼厂,主要化学成分见表 1;氢氧化钠(国药集团)为分析纯。

表 1 镓锗置换渣主要元素成分分析(质量百分比)

Table 1 Composition analysis of main elements in gallium-germanium replacement slag(mass fraction) %

成分	Cu	Zn	Si	Pb	Cd	As	Ge	Ga	Fe
含量	1.26	23.22	6.19	3.46	1.57	3.32	0.55	0.47	4.08

1.1.2 装置及仪器

电子天平(ME204E/02,梅特勒-托利多),恒温水浴锅(DFY-10/10,巩义市予华仪器),搅拌器(RW20 Digital 数显型,德国 IKA),循环水式真空泵(DF-101S,巩义市予华仪器),试验用球磨机(Φ0.9 × 1.12,郑矿机械),玻璃器皿若干;电感耦合等离子光谱发生仪(ICP-AES,斯派克)。

1.2 试验方法及原理

1.2.1 试验过程

取试验所需的去离子水加入烧杯中,然后将烧杯放入恒温水浴锅中开启搅拌机,缓慢加入所需的氢氧化钠,待全部溶解备用;按照试验条件设定反应温度,待温度达到设定要求后加入所需烘干后的镓锗置换渣,加入完毕后开始计时;反应结束后采用真空过滤方法进行固液分离,浸出渣再经过水洗、烘干,浸出渣中金属元素含量采用 ICP-AES 检测,并分别按照式(1)、式(2)计算浸出率、还原挥发率。

$$\eta = \frac{C_0 V_0 - C_1 V_1}{C_0 V_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为 Ga、Ge 浸出率,%; C_0 为反应前溶液中元素浓度,g/L; V_0 为反应前溶液体积,L; C_1 为反应后滤液中各元素浓度,g/L; V_1 为反应后滤液体积,L。

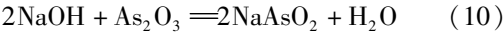
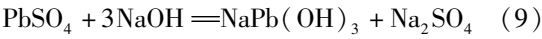
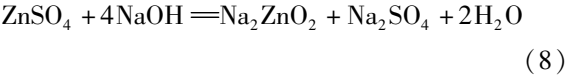
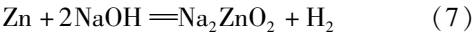
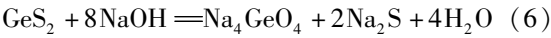
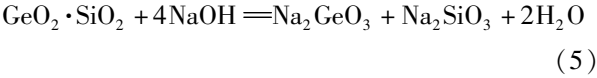
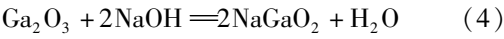
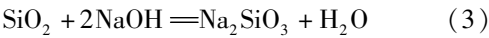
$$\theta = \frac{C_0 M_0 - C_1 M_1}{C_0 M_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: θ 为 Ge、As 挥发率,%; C_0 为原料中元素品位,%; M_0 为挥发前原料质量,g; C_1 为反应后元素品位,%; M_1 为挥发后质量,g。

1.2.2 浸出反应原理

镓锗置换渣在锌粉置换过程中会被硅胶包裹,很难实现锗、镓的高效浸出,由于镓、锗均为两性物质,可以很好地溶解于碱液中,在碱性浸出过程时,氢氧化钠可以分解 Si—O 键从而破坏包裹在镓、锗元素表面的硅胶,通过打开包裹在镓、锗外部的硅胶结构能够促进锗、镓的释放,从而得到较高的锗、镓的浸出率。除此之外,镓锗置换渣中含有的单质锌、硫酸锌、硫酸铅也会参与反应。通过物相分析,镓主要以氧化物存在^[15],锗主要以锗酸盐和硫化锗存在^[16]。碱性条件下浸出镓锗置换渣发生的主要化

学反应见式(3)~(10)^[17]。



1.2.3 工艺流程

镓锗置换渣浸出工艺流程见图 1。

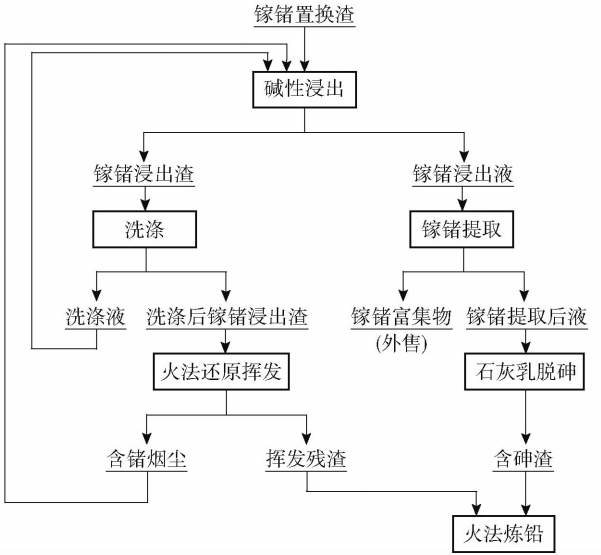


图 1 镓锗置换渣浸出工艺流程

Fig. 1 Leaching process of gallium and germanium refinery residue

2 结果与讨论

2.1 氢氧化钠浓度的影响

固定试验条件反应温度 90 ℃、液固比 8 mL/g、浸出溶剂体积 300 mL、浸出时间 1 h、搅拌速度 400 r/min，分别配置 3 mol/L、4 mol/L、5 mol/L、6 mol/L、7 mol/L 的氢氧化钠溶液进行碱性浸出，考察氢氧化钠浓度对镓、锗浸出率的影响，结果如图 2 所示。

由图 2 可知，随着氢氧化钠浓度的增加，镓、锗浸出率呈现先增加再降低再增加趋势。氢氧化钠浓度为 3 mol/L 时，镓、锗浸出率分别为 63.56% 和

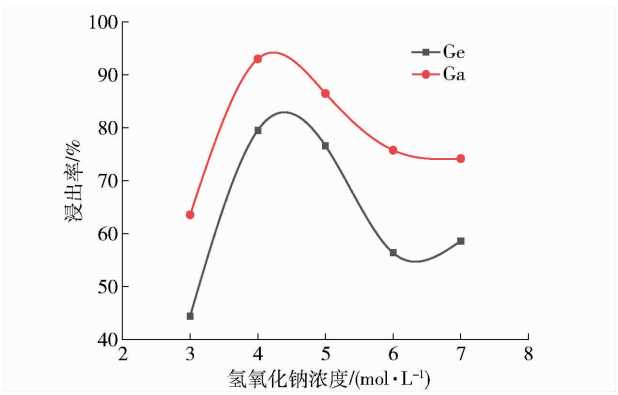


图 2 氢氧化钠浓度对镓、锗浸出率的影响

Fig. 2 Influence of sodium hydroxide concentration on the leaching rate of gallium and germanium

44.46%；继续增加氢氧化钠浓度至 4 mol/L 时，镓、锗的浸出率达到最高，分别为 92.98% 和 79.52%；继续增加氢氧化钠溶液浓度，镓、锗浸出率反而下降。可能的原因是碱的浓度较高，锌、铜等杂质金属会溶解，而当碱的浓度在一定范围内时，铁、铜等杂质金属的溶解度较小，镓、锗的浸出率相应提高。综合考虑，确定氢氧化钠浓度 4 mol/L 为镓、锗浸出的较优条件。

2.2 反应温度的影响

固定试验条件氢氧化钠浓度 4 mol/L、液固比 8 mL/g、浸出溶剂体积 300 mL、浸出时间 1 h、搅拌速度 400 r/min，控制碱性浸出温度分别为 50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃、90 ℃（实验室常压条件下难以达到 100 ℃），考察温度对镓、锗浸出率的影响，结果如图 3 所示。

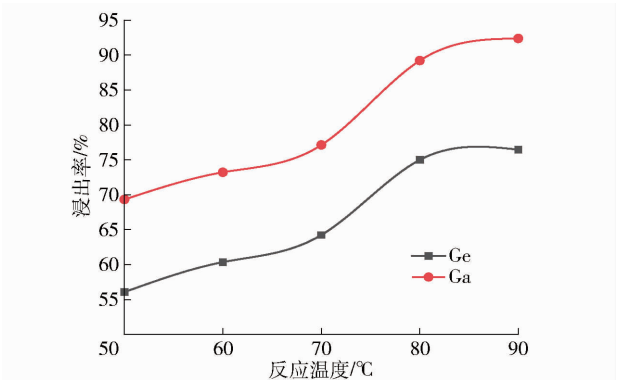


图 3 反应温度对镓、锗浸出率的影响

Fig. 3 Effect of the reaction temperature on the leaching rate of gallium and germanium

由图 3 可知，镓、锗浸出率与温度成正比。在反应温度为 50 ℃ 时，镓、锗的浸出率分别仅有

69.32%和56.07%;继续升高温度,镓、锗的浸出率也随之升高,当浸出反应温度为90℃时,镓、锗的浸出率达到最高,分别可达92.37%和76.46%。结果表明,高温可促进镓、锗的浸出,综上所述,反应温度90℃为镓、锗浸出的较优条件。

2.3 反应时间的影响

固定试验条件氢氧化钠浓度4 mol/L、液固比8 mL/g、反应温度90℃、浸出溶剂体积300 mL、搅拌速度400 r/min,控制碱性浸出反应时间分别为1 h、2 h、3 h、4 h、5 h,考察反应时间对镓、锗浸出率的影响,结果如图4所示。

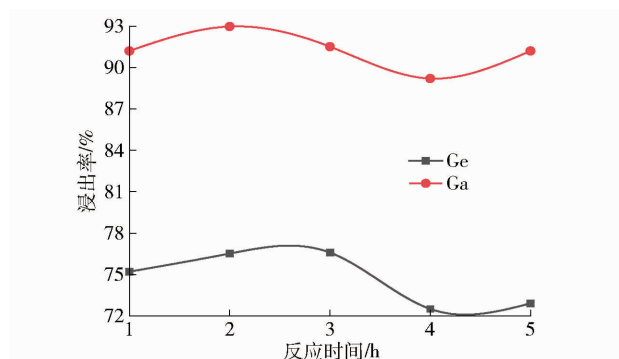


图4 反应时间对镓、锗浸出率的影响

Fig.4 Effect of the reaction time on the leaching rate of gallium and germanium

由图4可知,随着浸出时间的增加,镓、锗浸出率变化不大,当反应时间1 h时,镓、锗浸出率为75.21%和91.21%;当反应时间为2 h时,镓浸出率达到最大92.98%,而锗浸出率在反应3 h时达到最大值76.59%,此时镓浸出率为91.52%;继续延长反应时间,镓、锗的浸出率变化不大。综上所述,反应时间3 h为镓、锗浸出的较优条件。

2.4 液固比的影响

固定试验条件氢氧化钠浓度4 mol/L、反应温度90℃、浸出溶剂体积300 mL、浸出时间3 h、搅拌速度400 r/min,控制碱性浸出液固比分别为4 mL/g、5 mL/g、6 mL/g、7 mL/g、8 mL/g,考察液固比对镓、锗浸出率的影响,结果如图5所示。

由图5可知,随着浸出液固比的增加,镓、锗浸出率呈逐渐增长的趋势。当液固比为4 mL/g时,镓、锗浸出率分别为68.63%和70.75%;继续增加液固比,锗的浸出率呈波动状态,整体呈升高趋势,镓的浸出率则随液固比增大而升高,当液固比为8 mL/g时,镓、锗的浸出率分别可达94.11%、

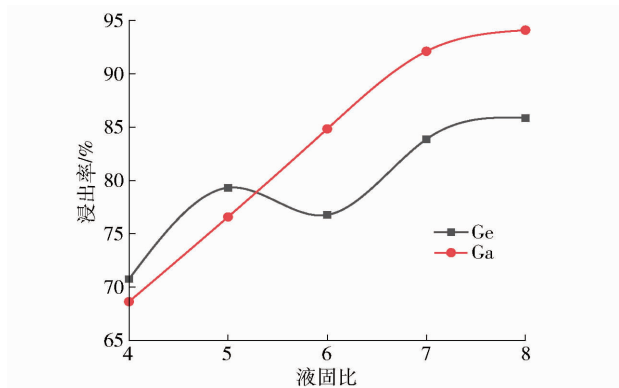


图5 液固比对锗、镓浸出率的影响

Fig.5 Effect of liquid-solid ratio on the leaching rate of germanium and gallium

85.87%。考虑增加液固比增加生产成本和不利于后续提取,选择液固比8 mL/g时为镓、锗浸出的较优条件。

2.5 强化球磨碱性浸出

为了进一步提高镓、锗在碱性体系中的浸出率,尝试球磨浸出的方式进行强化浸出。分别配置3、4、5、6 mol/L的氢氧化钠溶液,在球料比10:1、液固比6 mL/g、球磨机转速200 r/min的条件下进行球磨浸出,浸出时间为1 h,考察碱性条件下机械球磨是否可强化锗、镓的浸出,结果如图6所示。

球磨条件下由图6可知,与未球磨条件下的碱性浸出相比,镓、锗浸出率反而下降,最高分别仅有36.09%、57.33%。分析认为,球磨过程中,在钢球高频次撞击和强力的摩擦挤压下,置换渣中镓、锗等多种元素具有亲铁性,导致球磨过程中铁对锗、镓产生吸附作用,减弱了镓、锗的浸出效果;与此同时,置换渣中含有少量的溶脂和硅,在氢氧化钠溶液反应下生成具有黏性的脂肪酸和硅酸钠,在挤压下包裹在矿渣表面不利于置换渣中金属的浸出。

2.6 还原挥发试验

为进一步回收碱性浸出渣中的锗金属,设计采用控温至1200℃的马弗炉还原挥发碱性浸出渣。在碱性浸出渣中加入粉煤,将碱性浸出渣与粉煤混合放入马弗炉,控制反应温度1200℃,考察不同粉煤配入比在不同时间下碱性浸出残渣中锗的还原挥发率的影响,结果如图7所示。

由图7可知,在还原挥发过程中,加入粉煤作为还原剂可实现锗的高效挥发。在1200℃下,配入30%的粉煤,挥发1 h时锗的挥发率达到89.25%,

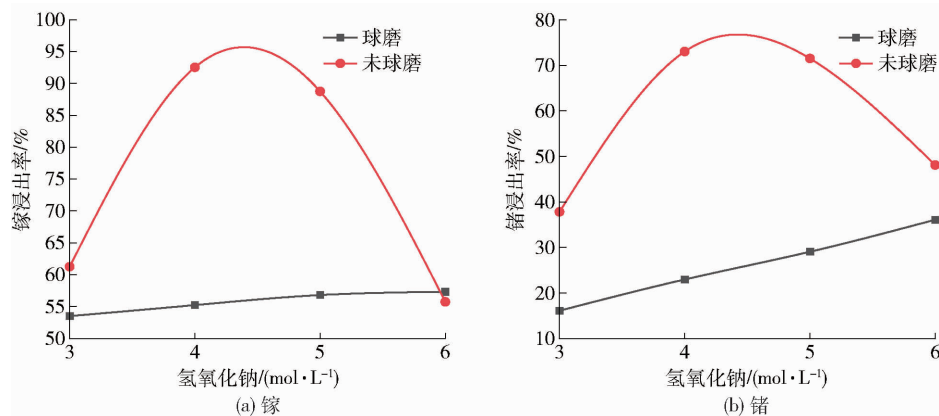


图 6 机械球磨对镓、锗浸出率的影响

Fig. 6 Effects of mechanical ball grinding on the leaching rate of gallium and germanium

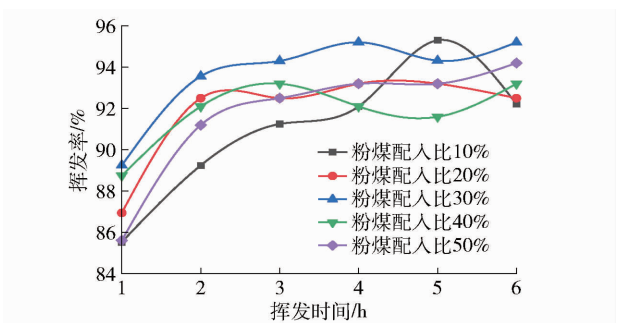


图 7 粉煤配入比对浸出渣 Ge 挥发的影响

Fig. 7 Influence of pulverized coal blending ratio on Ge volatilization of leaching residue

继续延长挥发时间至 4 h 后, 锗的挥发率达到 95.2%, 优于其他粉煤配入比例, 此时碱性浸出残渣中 Ge 含量低于 0.1%。

2.7 放大试验

根据单因素条件结果, 确定最佳参数进行放大浸出试验, 选用氢氧化钠浓度 4 mol/L, 反应温度 90 $^{\circ}\text{C}$, 浸出液体积 5 L, 加入烘干镓锗置换渣 625 g,

浸出反应时间 3 h, 控制搅拌速度 400 r/min, 反应结束后采用真空抽滤, 滤渣洗涤后 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 24 h, 分析计算镓、锗浸出率分别为 91.25% 和 78.95%。对比置换渣浸出前后 XRD 谱图分析, 如图 8 所示, 镓锗置换渣中的硫酸铅、硫酸锌和大部分 SiO_2 被溶出, 剩余少量难溶的铁酸锌和硫化物, 氢氧化钠作为浸出剂可以浸出镓锗置换渣的镓、锗金属。同时, 浸出后的残渣可以结合火法工艺, 在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 下, 配入 30% 的粉煤, 挥发 4 h 后, 碱性浸出残渣中锗的挥发率达到了 91.02%, 原挥发后的镓锗浸出残渣 XRD 谱图如图 9 所示。

碱性浸出液、碱性浸出渣及还原挥发残渣化学成分如表 1 所示。

由表 1 可知, 镓锗置换渣经过碱性浸出后, Cu、Zn、Ga、Ge 和 As 的浸出率分别为 3.58%、78.25%、91.25%、78.95% 和 88.75%; 经过高温还原挥发后, 碱性浸出渣中 Cu、Zn、Ga、Ge 和 As 的挥发率分别为 12.25%、55.25%、8.25%、91.02% 和 99.25%, 其中锌的浸出率和挥发率均较低, 主要原

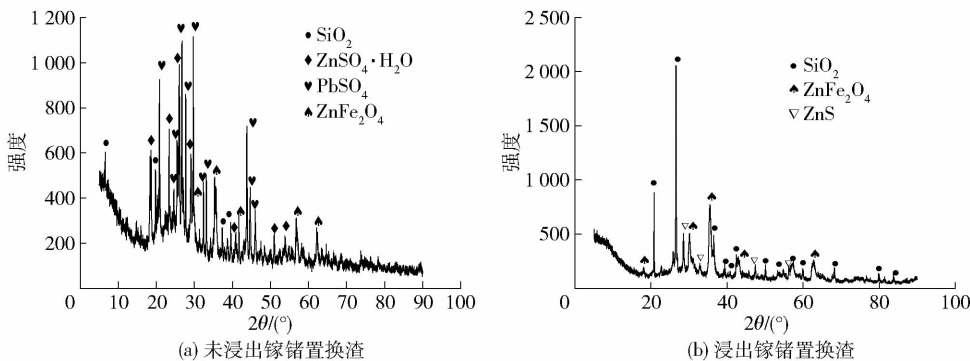


图 8 未浸出镓锗置换渣和浸出后镓锗置换渣 XRD 谱图

Fig. 8 XRD of the unleached and leached zinc refinery residue

表1 碱性浸出液、浸出渣及还原挥发残渣主要成分

分析项	Cu	Zn	Ga	Ge	As
碱性浸出液/(mg·L ⁻¹)	282.2	22 712.06	536.09	542.78	3 683.13
碱性浸出渣/%	1.69	7.01	0.06	0.16	0.52
还原挥发残渣/%	2.66	5.65	0.26	0.08	0.02
碱性浸出率/%	3.58	78.25	91.25	78.95	88.75
还原挥发率/%	12.25	55.25	8.25	91.02	99.25

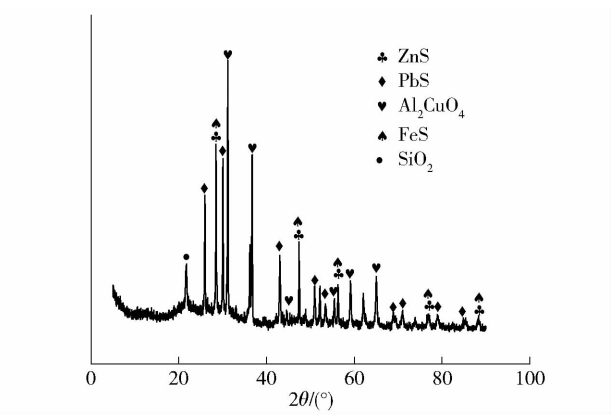


图9 还原挥发镓锗浸出残渣 XRD 谱图
Fig.9 XRD spectrum of reduced volatile gallium and germanium leaching residue

因为置换渣中的部分锌以硫化锌形式存在难以反应溶出。经过碱性浸出后,砷以砷酸钠存在于溶液中,可在提取镓锗之后加入氧化钙,以砷酸钙沉淀从溶液中脱除,砷酸钙与碱性浸出挥发后残渣搭配炼铅炉料进入火法炼铅系统,可综合回收挥发渣中的锌、铜、砷等有价值金属,实现渣的无害化处理。

3 结论

针对目前酸性浸出镓锗置换渣工艺镓、锗回收率低的问题,本文尝试采用碱性浸出-还原挥发工艺处理镓锗置换渣,并进行了工艺参数条件试验,得到以下主要结论。

- 1)碱性浸出镓锗置换渣的较佳工艺参数为 NaOH 浓度 4 mol/L、反应温度 90 ℃、液固比 8 mL/g、搅拌速度 400 r/min,此条件下,镓、锗浸出率分别为 91.25% 和 78.95%。
- 2)在碱性浸出过程中,强化球磨浸出不能增加镓、锗的浸出率。
- 3)采用还原挥发工艺处理浸出残渣,较佳工艺参数为温度 1 200 ℃、配入 30% 粉煤、挥发 4 h,该条件下,碱性浸出残渣中锗的挥发率达到 91.02%。
- 4)碱性浸出中产出的砷酸钙与挥发后浸出残

渣可以搭配炼铅炉料进入火法炼铅系统,综合回收残渣中的铜、砷等有价值金属,实现渣的无害化处理。

[参考文献]

[1] LU F, XIAO T, JIANG L, et al. Resources and extraction of gallium: A review[J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 105 – 115.

[2] JIANG T, ZHANG Y, HUANG Z, et al. Novel process to recover valuable metals from hydrometallurgical zinc residues[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2006, 23: 214 – 218.

[3] WU X, WU S, QIN W, et al. Reductive leaching of gallium from zinc residue[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113 – 114:195 – 199.

[4] 高艳芬,张伟,张俊峰,等. 镓锗工业生产中镓锗浸出液 Fe²⁺ 氧化剂选择方案探讨[J]. 有色冶金节能,2022,38(5):34 – 39. GAO Yanfen, ZHANG Wei, ZHANG Junfeng, et al. Discussion on selection of Fe²⁺ oxidant in gallium and germanium leaching solution in industrial production[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy,2022,38(5):34 – 39.

[5] 唐建文,黄伟兵,姜鹏飞,等. 含锗煤灰高温还原挥发试验研究[J]. 有色冶金节能,2020,36(6):30 – 33. TANG Jianwen, HUANG Weibin, XIAN Pengfei, et al. Experimental study on the reductive volatilization of germanium from lignite soot at high temperature [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy,2020,36(6):30 – 33.

[6] 张伟,吴才贵,张俊峰,等. 从锌精矿回收制备高纯镓工艺设计与应用研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(4):41 – 46. ZHANG Wei, WU Cagui, ZHANG Junfeng, et al. Process design and application of high purity gallium recovery from zinc concentrate[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(4):41 – 46.

[7] 蒋应平,赵磊,王海北,等. 从浸锌渣中高压浸出镓锗的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2012(8):27 – 29. JIANG Yingping, ZHAO Lei, WANG Haibei, et al. Study on leaching gallium and germanium under pressure from zinc leached residues [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(8):27 – 29.

[8] 张伟,李立清,刘野平,等. 采用两段逆流浸出工艺从镓锗渣中回收有价值金属[J]. 湿法冶金,2021,40(4):289 – 293. ZHANG Wei, LI Liqing, LIU Yeping, et al. Leaching of valuable metals from gallium-germanium residue by two-stage countercurrent pressure leaching process[J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(4):289 – 293.

[9] 李永佳,雷霆,邹艳梅,等. 稀散金属冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社. 2018.361 – 365. LI Yongjia, LEI Ting, ZOU Yanmei, et al. Scattered Metal Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2018;

- 361–365.
- [10] 马红喜, 覃文庆, 吴雪兰, 等. 热酸浸出锌浸渣中镓锗的研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(2): 71–75.
MA Hongxi, TAN Wenqing, WU Xuelan, et al. Extracting gallium and germanium from zinc-leaching residues by hot-acid leaching process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(2): 71–75.
- [11] 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): 8–21.
ZHANG Wei, ZHOU Kehua, WU Caigui, et al. Experiment on sulfuric acid curing leaching of zinc powder replacement residue[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(11): 18–21.
- [12] 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, 122.
WU Caihua, ZHANG Wei. Design and improvement of the comprehensive recovery process flow of Ga–Ge–Cu raffinate[J]. Mining and Metallurgy, 2020, 29(3): 58–61, 122.
- [13] 张伟, 宫晓丹, 周科华, 等. 锌粉置换镓锗渣加压氧化浸出的生产实践[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(5): 142–147.
ZHANG Wei, GONG Xiaodan, ZHOU Kehua, et al. Production practice of zinc powder replacement Ga and Ge slag by pressure oxidation leaching[J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2020, 11(5): 142–147.
- [14] RAO S, LI 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.
- [15] ZHANG W, RAO S, LI L Q, et al. Dissolution behavior and improvement approach for gallium extraction from zinc refinery residues during actual industrial production[J/OL]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China: 1–17[2023–06–30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1239.TG.20230325.1316.002.html>
- [16] 刘付朋, 刘志宏, 李玉虎, 等. 锌粉置换镓锗渣硫酸浸出过程[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 908–918.
LIU Fupeng, LIU Zhihong, LI Yuhu, et al. Sulfuric leaching process of zinc powder replacement residue containing gallium and germanium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2016, 26(4): 908–918.
- [17] 刘强, 何文智, 俸廷兰. 一种从含锗烟尘中回收锗的方法: CN102181653B, 2012–10–17[P]. 2012.
LIU Qiang, HE Wenzhi, FENG Tinglan. A method for recovering germanium from Ge-containing soot[P]. Yunnan Province: CN102181653B, 2012–10–17.

Recovering gallium and germanium from zinc refinery residues by alkaline leaching-reduction volatilization process

ZHOU Kehua¹, LIU Yeping¹, LIANG Yanjie², SONG Jiaqi²

(1. Shenzhen Zhongjin Lingnan Nonferrous Metals Co. Ltd., Shenzhen 518040, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Gallium and germanium are important rare metals, and the comprehensive recovery of gallium and germanium from the zinc metallurgy process has become an important source for the metals. At present, acid leaching process is mainly used to recover gallium and germanium, with low recovery rate and resource utilization rate. In this paper, based on the properties of gallium and germanium amphoteric substances, the experimental study on the recovery of gallium and germanium from zinc refinery residues was carried out by alkali leaching-reduction volatilization process, and the following main conclusions are obtained. The single factor optimum process conditions of alkali leaching test are as follows, NaOH concentration 4 mol/L, reaction temperature 90 °C, liquid-solid ratio 8 mL/g, stirring speed 400 r/min. Under these conditions, the leaching rates of gallium and germanium of zinc refinery residues reach 91.25% and 78.95%, respectively. Enhanced ball milling leaching does not improve the leaching rate of gallium and germanium. The single factor optimum process conditions of reduction volatilization test were as follows, temperature 1 200 °C, pulverized coal dosage 30%, volatilization time 4 h. Under these conditions, the volatilization rate of germanium in alkaline leaching residue reached 91.02%. The volatile residue and calcium arsenate residue produced by the process are returned to the pyrometallurgical lead smelting system to comprehensively recover valuable metals such as copper and arsenic, and the harmless treatment of the residue is realized. The volatile residue and calcium arsenate residue produced by the process are returned to the pyrometallurgical lead smelting system to comprehensively recover valuable metals such as copper and arsenic. The method of recovering gallium and germanium in this paper can provide reference for similar enterprises to recover gallium and germanium from zinc metallurgy process.

Key words: zinc metallurgy; refinery residues containing gallium and germanium; recovery of gallium and germanium; acid leaching; alkaline leaching; NaOH; reduction volatilization