Аналитический обзор способов переработки германийсодержащего сырья

А.П. Григорович,
А.А. Власов,
Л.П. Колмакова

Сибирский федеральный университет,
институт цветных металлов и материаловедения,
г.Красноярск

Аннотация

В работе представлен аналитический обзор способов переработки германийсодержащего сырья, приведены основные принципиальные схемы извлечения германия и его полупродуктов из различного вида сырья. Определены наиболее перспективные схемы получения металлического германия, показаны виды сырья для переработки.

ABSTRACT

The paper presents an analytical review of methods for processing germanium-containing raw materials, the main basic schemes for extracting germanium and its intermediates from various types of raw materials. The most promising schemes for obtaining germanium metal are identified, and the types of raw materials for processing are shown.

Ключевые слова: германий, сульфидное сырье, угли, золы, плавка, дистилляция, обжиг, кек, тетрахлорид германия.

Keywords: germanium, sulfide materials, coals, ash, melting, distillation, kilns, sediment, germanium tetrachloride

Общая характеристика германиевого сырья

Основные этапы производства германия типичны для других рассеянных элементов. Однако технология германия имеет особенности, обусловленные необычайным разнообразием природных материалов, которые могут быть использованы для его промышленного получения. Их можно разделить на три основные группы:

— сульфидные руды цветных металлов и железа (Zn, Cu, Pb, Sn, Fe), преимущественно гидротермального происхождения;

— оксидные вторичные руды железа, магнетиты;

— материалы биологического происхождения (бурые и каменные угли, нефть, асфальтиты, сланцы) [1].

Одним из основных видов сырья для получения германия служат сульфидные цинковые, медно-цинковые, реже — свинцовые руды преимущественно гидротермального происхождения и продукты их переработки. Сульфидные руды некоторых месторождений содержат также индий и галлий.

В земной коре содержится $1*10^{-4}$ германия, он не относится к числу малораспространенных элементов. Известно семь собственных минералов германия с содержанием его более 1%, большинство их сложные сульфиды: германит Cu_3GeS_4 (6-10%), реньерит Cu(Ge,Fe)S (7-8%),

аргиродит Ag_4GeS_6 (5-7%) и др.

Железные руды менее богаты германием, причем магнетитовые руды магматического происхождения содержат его больше, чем руды вторичные — гематитовые. По-видимому, исключением из этой закономерности является открытое в последние годы месторождение вторичных железных гетит-яррозитовых руд, содержащих до 0,09% германия. Несмотря на относительно низкое содержание германия в железных рудах, потенциальные ресурсы его в этом виде сырья весьма велики вследствие больших масштабов их месторождений.

Германийугольные месторождения — сравнительно новый вид германиевого сырья, выявленный в России, отличающийся самой высокой степенью германиеносности. Месторождения представляют собой локальные участки уникально высоких концентраций германия в углях и углистых породах (аргиллитах и др.), расположенные в пределах относительно небольших угленосных депрессий в районах затухающего синугольного вулканизма. Содержание германия по отдельным пластопересечениям превышают кларк на три порядка и более [2].

Содержание германия в углях различных типов колеблется от 0,001% до 0,01%, причём германий концентрируется преимущественно в малометаморфизированных углях (угли антрацитового типа почти не содержат германия). С повышением степени углефикации угля роль германия в нём уменьшается в направлении от бурых углей к каменным. Наиболее германиеносны малозольные угли, представленные блестящими петрографическими разностями.

Распределение германия в различных продуктах сжигания угля в топках зависит от разных причин: качества исходного топлива, метода сжигания, конструкции топок и т.д.

При сжигании топлива в условиях с избытком кислорода германий распределяется следующим образом, %: в шлаке – 51,7; в золе – 19; в пыли – 0,25; потери с газами – 29.

Если же сжигание производят при недостатке кислорода, то 75% германия переходит в пыль и лишь 25% остаётся в золе [4].

При пылевидном сжигании в летучую золу переходит до (70 ÷ 95) % германия, содержащегося в угле. Извлечение германия в летучую золу слоевого сжигания доходит до (85 — 90) % [5].

Технологические схемы переработки германийсодержащего сырья различного вида

Технологическая схема переработки германиевого сырья, содержащего германий в виде диоксила, изображена на рисунке 1.

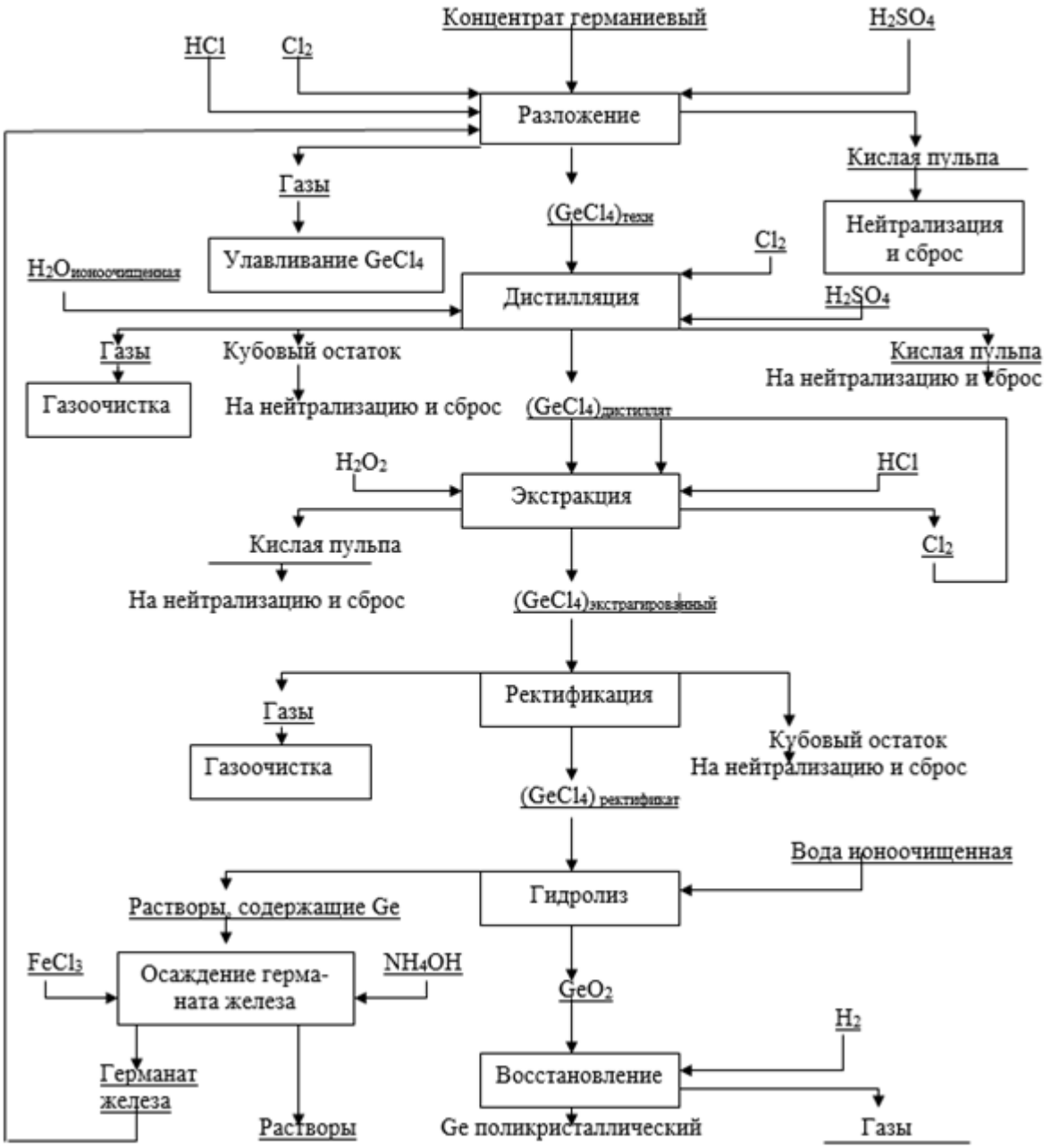


Рисунок 1 — Технологическая схема получения германия из окисленного сырья

Схема включает в себя следующие процессы:

1) Разложение — получение тетрахлорида германия из исходного сырья и оборотных германийсодержащих материалов.

2) Дистилляция — разделение жидких смесей на отличающиеся по составу фракции. Процесс основан на различии температур кипения компонентов смеси.

3) Экстракция — процесс разделения смеси жидких или твердых веществ с помощью избирательных растворителей.

4) Ректификация — один из способов разделения жидких смесей, основанный на различном распределении компонентов смеси между жидкой и паровой фазами.

5) Гидролиз — получение диоксида германия.

6) Восстановление — получение поликристаллического металлического германия из диоксида германия восстановлением водородом.

Схема переработки окисленного германийсодержащего сырья с получением поликристаллического германия включает большое количество операций с использованием тонкой химической технологии, требует больших затрат как с экономической, так и с экологической стороны. Однако, эта технология является классической, широко используемой на действующих предприятиях по получению германия.

На рисунке 2 приведена схема переработки сульфидного цинкового концентрата, содержащего германий, гидрометаллургическим способом с целью извлечения германия [1]. В гидрометаллургическом способе получения цинка огарок выщелачивают разбавленной серной кислотой, при этом растворяется до 80-95% германия. При нейтрализации такого раствора вельц-оксидами осаждается 65-85% германия, содержавшегося в растворе. Осадок (цинковый кек) может содержать и индий, если он находился в растворе или в вельц-оксидах. Раствор сульфата цинка, поступающий далее на электролиз, не должен содержать германия > 0,1 мг/л, так как он препятствует получению плотного катодного цинка. Его удаляют вместе с медью и кадмием цементацией цинковой пылью в медно-кадмиевый кек. Цинковые кеки, раймовки и пыли агломерирующего обжига направляют на отгоночное вельцевание. В вельц-оксиды извлекаются Zn, Pb, Cd и основная часть Ge, In, Tl; практически полностью остаются в клинкере Cu, Ga, Au, Ag. Вельц-оксиды и клинкер перерабатываются с целью извлечения ценных компонентов.

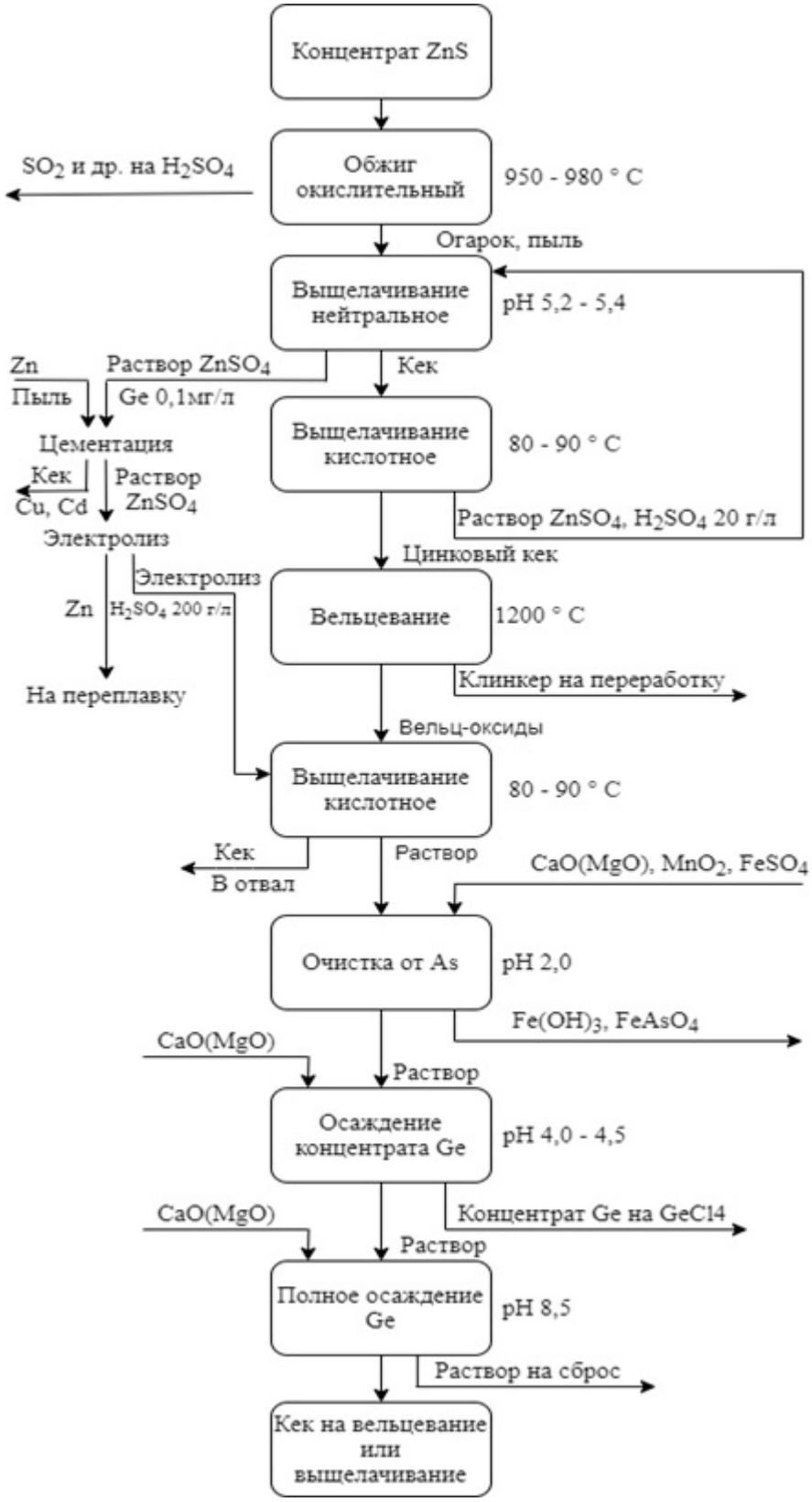


Рисунок 2 — Принципиальная схема извлечения германия при переработке сульфидных цинковых концентратов гидрометаллургическим способом

На рисунке 3 приведена схема получения германия из золы и зольных уносов [1].

Для обогащения золы от сжигания каменного угля используется фьюминг-процесс. При T ≥ 1300 °C и добавке в шихту кокса (до 25%) горячим воздухом из расплава отгоняется GeO и Ga_2O. Для аналогичных зольных уносов используется метод сплавления с получением медножелезного сплава, являющегося коллектором Ge и Ga, для чего в шихту добавляется CuO, оксиды же железа

присутствуют в золе. В шихту водится кокс, флюсы: CaO, Na_2CO_3, SiO_2, Al_2O_3 и CaF_2. Из золы с содержанием 0,07% Ge и 0,02% Ga можно получить медножелезный сплав, содержащий 3-4% Ge и 1,5-2% Ga. Извлечение Ge составляет 90-95%, Ga — до 80% [1]. Сплав медножелезнй направляется на разложение, затем проводится дистиляция в результате которого образуется раствор из которого выделяют Cu и Ga, а далее конденсируют и в итоге получают технический тетрахрорид германия.

Рудное сырье первоначально перерабатывается с целью извлечения основных материалов, из каменного угля получают кокс, топливо сжигают для получения тепловой и электрической энергии. Германий извлекают исключительно из промежуточных и отвальных продуктов (пылей, шлаков, сплавов, пульпы, растворов, золы и т.д.). В некоторых из них содержание германия может быть на порядок выше, чем в исходных концентратах, но практически редко бывает больше 10^{-1}%. Концентраты руд могут довольно значительно отличаться как по содержанию рудообразующего минерала, так и составом вмещающих горных пород. От этого во многом зависят условия их переработки, изменяются характер и количество отходов [3].

Для технологии металлов, спутником которых является германий, характерно преобладание пирометаллургических процессов. Эффективность извлечения германия во многом зависит от содержания его в отвальных продуктах, степени перехода в них из исходных концентратов. Это, в свою очередь, определяется природой соединений германия в сырье и характером взаимодействия их с минералом-концентратором. При осуществлении пирометаллургических процессов соединения германия участвуют в реакциях, в результате которых образуются «первичные» соединения — GeO, GeO_2, GeS, GeS_2 и элементарный германий. Они, в свою очередь, реагируют с макрокомпонентами сырья, образуя, «вторичные» более сложные соединения — германаты, тиогерманаты, сплавы и т.д. Эти соединения и распределяются по различным промежуточным продуктам и отвалам.

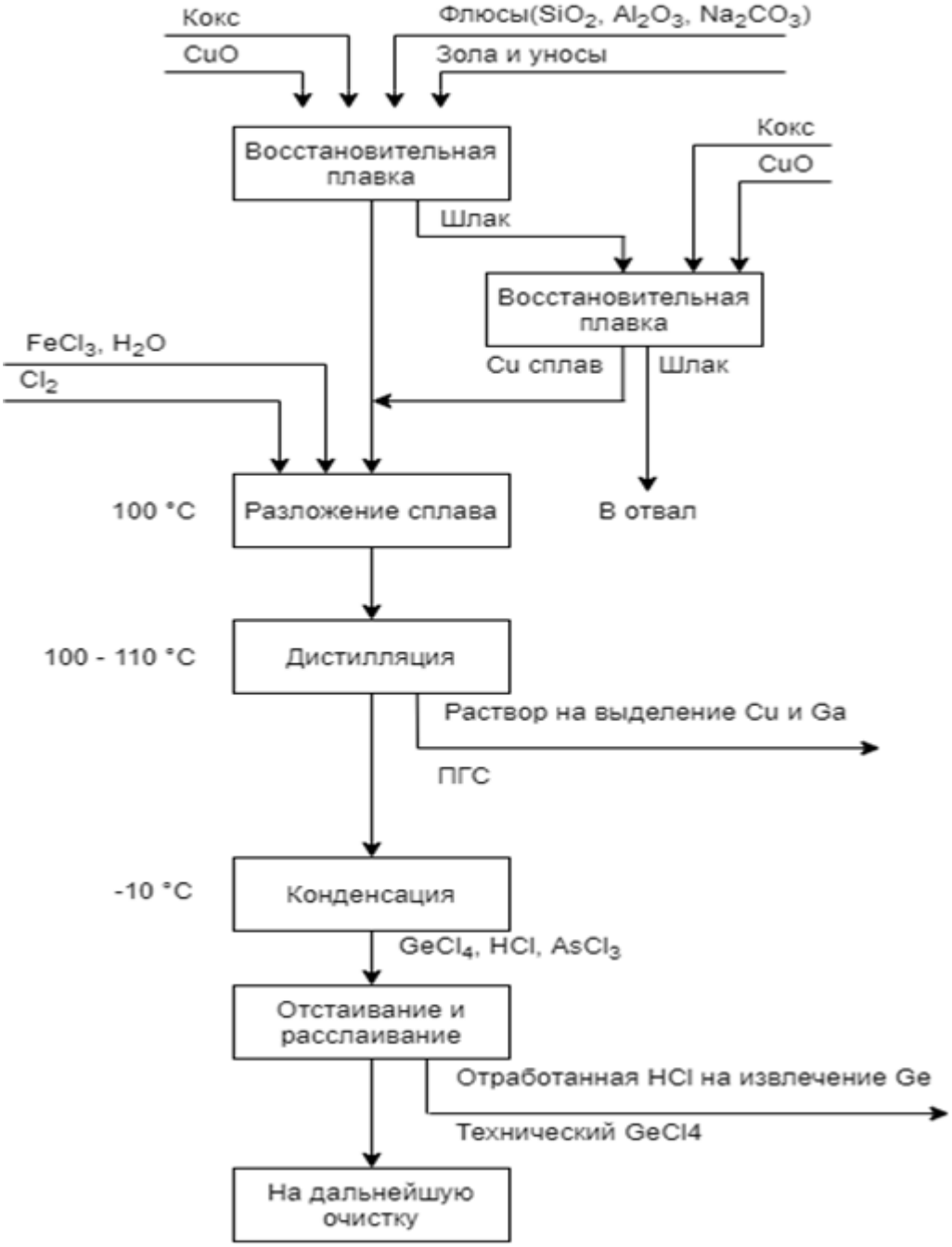


Рисунок 3 — Принципиальная схема извлечения германия из золы и зольных уносов

Таким образом, технологические схемы получения германия зависят от минералогического состава сырья, количества германия и сопутствующих компонентов и являются сложными техническими решениями.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Коровин С.С.. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Книга 3 [Текст]: учеб. / С.С. Коровин, В.И. Букин, П.И. Фёдоров, А.М. Резник — М. «МИСИС», 2003. — 440с.
2. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов. [Текст]: / А.Н. Зеликман — М.: Металлургия, 1980.-328 с.
3. М.А. Коленкова. Металлургия рассеянных и лёгких металлов [Текст] / О.Е. Крейн.. — М. издательство «Металлургия», 1977 г. — 360с.
4. Ломашёв И.П.. Германий в ископаемых углях [Текст] / Б.И. Лосев., И.П Ломашёв — М., издательство академия наук СССР, 1962 г. — 259 с.
5. А.А. Хренников. Об извлечении германия и цинка из пылей медеплавильного производства.

[Текст] / Хренников А.А., Мальцев Г.И., Лебедь А.Б., Набойченко С.С..