

Рециклинг германия из отходов производства

Студент гр. МЦМ уск-17 Печура А. С.
 Научный руководитель - Бредихин В.Н., Корицкий Г.Г.
 Донецкий национальный технический университет
 г. Донецк

Германий относится к рассеянным редким цветным металлам –которые относительно недавно вошли в сферу промышленного применения и производятся в ограниченных объемах.

Рассеянные редкие металлы в основном используют в производстве различных полупроводниковых приборов и легкоплавких сплавов и припоев

Источником вторичного германия при производстве цинка служат пыли агломерационного обжига (до 1% Ge), ретортные остатки, кеки от выщелачивания цинковых огарков, вельцооксиды. Другим источником Ge являются пыли шахтных, отражательных и конверторных плавков при производстве меди. Содержание в них Ge колеблется от 0,07 до 0,36%. Также, источником Ge являются золы, образующиеся при сжигании угля.

Непосредственное извлечение германия из руд было признано нецелесообразным, и в настоящее время его производство базируется в основном на отходах цинкового производства.

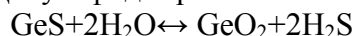
Учитывая низкое содержание Ge в вышеуказанных отходах и значительные его потребности в промышленности, представляет интерес проведение исследований по извлечению германия из указанного вторичного сырья, в частности из отходов цинкового и медного производств.

Для исследований выбрали сырье следующего состава, %: Ge - 0,35; Pb- 30,0; As – 0,03; Zn – 4,5; Fe – 2,0; Cd – 0,1; Si – 7,8; Al- 0,5; S – 14,1; Ba – 0,5; Ca – 4,7.

Из литературных данных известно (2), что для повторного обогащения германиевого продукта применяют сульфидирующий и восстановительный обжиг, а также восстановительную плавку. Если материал плавить с восстановителем и флюсами для ошлакования Al_2O_3 , SiO_2 , то легко восстанавливаемые оксиды Fe_2O_3 , GeO_2 , AsO_3 и т.д. можно получить в виде металлического королька.

Способ металлургического обогащения восстановительной плавкой дает возможность обогащения по германию в (3...10) раз в зависимости от характера исходного сырья.

Известно, также, что кислотное, водное или щелочное вскрытие сырья, в том числе и сплавлением со щелочами, имеет целью перевод германия в раствор для последующего выделения германиевого концентрата. Германаты щелочных металлов сравнительно хорошо растворимы в воде. Дисульфид германия также постепенно разлагается в воде по реакции:



Германаты тяжелых металлов фактически нерастворимы в воде.

Ввиду сложного химического состава и возможности существования сложных комбинаций связей германия с различными элементами были опробованы различные методы обработки германиевого концентрата для перевода сульфидов и полисульфидов в растворимую форму методом сульфатизации, сплавлением с кальцинированной содой и коксиком, в расплаве щелочи с добавками глета и без.

Первыми двумя методами (сульфатизацией и сплавлением с кальцинированной содой и коксиком) удовлетворительного результата не достигнуто – в раствор перешло 0,2% германия.

Хорошие результаты по выщелачиванию германия дали исследования с применением сплавления со щелочью

Сплавление проводилось в графитовом тигле на дно, которого помещалось 500г NaOH, сверху щелочи присыпали 500г германий содержащего продукта. Тигель помещали в сели-

товую печь и постепенно нагревали до (420...450)°С и периодически перемешивая, выдерживали (30...50) мин. Затем плав охлаждали, дробили, взвешивали и подвергли выщелачиванию в термостойком химическом стакане водой с соотношением Т:Ж=1:3 при нагревании до 85°С. Выщелачивание, продолжительностью 5 часов вели в две стадии. Растворы фильтровали, после чего продукты фильтрации анализировали на содержания в них Ge, при этом Ge на 80% переходит в раствор.

Результаты опытов показаны в табл.1,2.

Таблица 2- Материальный баланс сплавления германиевых отходов со щелочью при t=(420...450) °С

Задано	Масса: г, л	Ge: %, г/л	Ge, г
Ge отходы	500,0	0,28	1,4
NaOH	500,0	-	-
Итого получено плава	555,7		1,4

Таблица 2 - Материальный баланс выщелачивания плава, (t=85°С, τ = 5 час.)

Задано	Масса: г, л	Ge: г, л	Ge, г	Извлечение
Плав	555,7	0,25	1,4	
Вода	1,6			
Получено				
Раствор	2,8	0,382	1,12	80,0
Нерастворимый осадок (ковкая часть)	19,74	0-,01	0,002	0,14
Нерастворимый осадок (севкая часть)	112,56	0,22	0,27	19,3
Потери			0,01	
Итого			1,39	

Дальнейшее извлечение Ge из раствора проводили осаждением в виде комплексной соли или оксида германия, в качестве осадителей использовали оксид магния, аммиак и 10% растворов танина. При использовании указанных веществ в качестве осадителей, обрабатываемый раствор подвергался предварительной подготовке. Раствор подкисляли разбавленной серной кислотой до pH=8. Подкисление вели малыми дозами кислоты при нагревании и перемешивании, затем в горячий раствор малыми порциями добавляли 5% раствор азотной кислоты до pH=3, после чего раствор охлаждали, подготовленный таким образом раствор обрабатывали указанными выше веществами. Результаты опытов показали, что наибольшее извлечение в осадок Ge показало при использовании танина - 97%. Полученную соль (GeO-танин) после сушки прокаливали при температуре 600°С и получали золу с содержанием Ge 40%.

Таким образом, показана возможность получения Ge концентрата из Ge – содержащих отходов с высоким извлечением Ge в концентрат.

Литература:

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М., Metallurgia, 1991, 431 с.
2. Основы металлургии. Т. IV, Редкие металлы. М., «Металлургия», 1967, 650с.