

煤中锗的资源分布及其提取工艺研究进展

钞晓光, 李依帆, 张云峰, 王瑞, 陈东, 王永旺

(神华准能资源综合开发有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 010300)

摘要: 本文首先介绍了煤中锗的分布和赋存状态, 然后着重介绍了煤中锗的几种提取工艺, 从褐煤中直接提锗的工艺有水冶法、微生物浸出法和干馏-氯化法; 从煤的燃烧产物中提取锗的工艺有火冶法、氯化干馏法、溶剂萃取法等。最后总结了几种提锗工艺的优缺点, 为国内多种提锗工艺提供了重要的参考价值。

关键词: 煤中锗; 提取锗; 水冶法; 微生物浸出法; 干馏-氯化法; 氯化蒸馏法

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.04.004

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 04-0021-05

1 前言

锗是重要的半导体材料, 在半导体、航空航天测控、核物理探测、光纤通讯、红外光学、太阳能电池、化学催化剂和生物医学等领域都有广泛而重要的应用。根据美国地质调查局数据显示, 2015 年全球锗终端用户所占比例如下: 光纤光缆 30%、红外光纤 20%、聚合催化剂 20%、电子和太阳能器件 15% 和其他 (荧光粉、冶金、和化疗) 15%。

锗资源分散存在于多种矿物及岩石中, 目前, 世界上大多数锗生产企业都是从铅锌冶炼过程中提取锗, 大约有 30% 从铅锌冶炼过程中回收, 因此锗的产量增长受铅锌矿的生产规模及铅锌精矿锗品位所限制。而当前铅锌行业下游需求疲软, 铅锌库存不断上升, 铅锌价格低迷, 导致全球铅锌产量增速出现下滑, 中国 2012 年 11 月铅锌产量甚至出现负增长, 锗供应出现增速下滑态势。

内蒙古自治区拥有丰富的煤炭资源, 目前发现内蒙古锡林郭勒盟胜利煤田和呼伦贝尔盟伊敏煤田具有丰富分锗资源^[1]。据报道, 在内蒙古锡林

郭勒盟胜利煤田乌兰图嘎煤矿发现了与褐煤共生的特大型锗矿床, 计算锗金属量达 1600 余 t。伊敏煤田中的锗资源的特点是成矿时间长, 锗品位较高。

因此, 加强对煤中锗的提取和利用技术的研究, 不仅很大程度上能扩大锗资源的范围, 而且可延伸煤炭企业的产业链, 增加产品的附加值和提高利润空间, 具有举足轻重的意义。

2 煤中锗的分布、赋存及形成情况

煤炭中伴生有 Pb、Zn、Cu、Ag 和 Au 的硫化物矿物, 也伴生一定量的锗, 锗在大部分煤中的含量都是很低, 只有在某些特定的煤中锗含量较高, 其主要原因是锗本身具有亲石、亲硫、亲铁和亲有机质的化学特性, 它一般不独立形成矿物, 而是以伴生的形式存在于某些特定的煤矿中。根据煤层的不同, 锗的分布也不同。锗在同一个矿区中的不同煤层中的含量也不尽相同, 即使在一个煤层的不同分层之间以及同一煤层内不同煤岩类型之间的含量也不相同, 其含量差异高达数

收稿日期: 2019-06-28; 改回日期: 2019-09-08

作者简介: 钞晓光 (1984-), 男, 硕士, 主要从事固废废弃物资源化利用工艺技术开发, 设备选型研究开发工作。

通讯作者: 李依帆 (1987-), 男, 大学本科, 主要从事粉煤灰提取氧化铝研究工作。Email:348338206@qq.com。

倍或数十倍,甚至上千倍。

自从发现煤中含有锆以来,许多研究人员研究了煤中锆的赋存状态和分布特征。通常认为煤中的锆主要是与有机物配合而存在,而且与有机物配合是锆在煤中的主要存在形式,但在具体结合形式方面,还有待进一步深入的研究。据报道,在煤中,锆与有机质结合主要有三种形式,一是以 Ge-C 形式结合,二是以 O-Ge-O 的醚键形式结合,三是以硅锆酸盐或锆的硫化物形式存在。

3 煤中锆的富集和提取工艺

从煤中提取锆,通常是在含锆煤经高温燃烧挥发然后经冷却,然后从冷却烟气中富集并提取。下文将重点介绍含锆煤的富集和提取工艺研究进展。

3.1 褐煤中的锆富集工艺

目前国内普遍做法是将薄层煤低温燃烧,锆随烟气进入煤灰中,然后将含有锆的煤灰团矿后加入鼓风炉中进行二次挥发富集,该技术的不足之处是未能实现煤中锆的经济有效的提取,因而导致了含锆煤燃烧

后的煤尘中富集的锆含量较低,品位较差,不仅浪费了大量的锆资源,也造成了能耗高、收率低、成本高的结果。

专利^[2]报道了一种有效富集煤中锆的工艺技术,其首先是对含锆褐煤采用合理的燃烧方式,即将一定料层高度的块煤或煤球或二者混合物入炉,再进行燃烧,其中煤层高度为最大 2000 mm,块度最大为 120 mm,锆挥发燃烧温度为 1000 ~ 1500℃。对于锆含量 > 0.02% 的煤,其回收率 > 90%,相比现有技术,提高了至少 20%。该方法不仅实现了锆的高度富集,而且省去了成本较高、收率较低的二次富集工序,缩短了富集流程。

专利^[3]报道了一种利用链条蒸汽锅炉对锆含量大于 0.15% 的煤在 1150 ~ 1250℃ 之间进行燃烧,

煤中的锆在此工况下充分挥发,然后直接对锅炉烟气进行除尘和冷却。该发明不仅降低了对煤中的锆品位的要求,还进一步提高了锆的回收率,并使工艺变得简单化,是一种理想的回收金属锆的方法。

李存国等^[4]对含锆煤的煅烧条件进行了研究,通过控制煅烧温度,先将煤样从室温逐渐升至 550℃,然后该温度下保温 2 h,再升温至 625℃,继续煅烧 2 h。采用此方法可实现煤中锆的高度富集,使煤中锆的回收率提高至 80% 左右。另外,通过改进燃烧锅炉的炉型,也可提高锆的回收率。如国电蒙东锆业科技公司通过改进漩渦炉,可将 85% 的锆收集于烟尘中。

单纯通过燃煤来富集锆经济上并不合算,应考虑在富集锆的同时,将热能也利用起来,比如发电和室内取暖,提高资源的利用率。同时还要兼顾燃烧条件对后续锆提取工艺的影响,减少后续浸出难度。

3.2 煤中锆的提取工艺

煤中锆的提取工艺分为两部分:一是以煤为原料,直接提取锆;二是以煤的燃烧物为原料提取锆。其主要工艺有以下几种:

国内外通常提锆的方法主要有经典的氯化法、优先挥发法、锌粉置换法、碱土金属氯化物蒸馏法、烟化法、萃取法、离子交换法、液膜萃取法和沉淀法等。

3.2.1 从煤中直接提取锆

根据煤的性质,直接从煤中提取锆的工艺可分为水冶法、火冶法和萃取法三种。水冶法指的是把煤破碎到一定程度,用高于 7 mol/L 的盐酸直接从煤中浸出和蒸馏,然后提取煤中的锆,锆回收率可达 90%^[5]。该方法虽然工艺流程短,但盐酸消耗量太大,生产成本低,要实现工业化,需对煤预先处理,比如对煤进行洗选加工,得到锆含量较高的煤。而冯林永等^[6]采用高温干馏法分离褐

煤中的锆,即对煤进行“焖烧”,将煤中的锆挥发出来,挥发后的剩余物还可进行资源化利用,如制备半焦产品。其原理是利用锆在煤中与有机质结合,随着干馏温度的不断升高,锆的挥发率也相应增大,在1000℃锆的挥发率可达86%。

云南锆业是目前国内煤中提锆最大的企业,张荣昆发明了将含锆原煤筛分、制煤棒或煤球,然后在链条炉中挥发,再用湿法提取锆,其回收率可达93%^[7],该发明的优点是对原料锆品位和热值要求不高,锆富集效果好,回收率高。

内蒙古锡林郭勒通力锆业有限责任公司也是一个从褐煤中提取锆的企业,其首先将褐煤破碎至粒度小于3 mm后,再干燥将含水率降低至18%以下,然后在旋涡炉的顶部将其加入,而且控制切向加入速度不低于100 m/s,并控制热风温度至少为300℃,作为还原气氛的CO含量控制在0.5%~1%的范围内,最后收集的烟尘作为提锆原料,其锆回收率可达95%以上^[8]。该方法分别从还原气氛的含量、热风温度、热风送入方向、热风送入速度、燃烧炉形式等方面比较全面系统的介绍了褐煤提锆工艺和应用。其主要优点是产能大,锆回收率高,并有效回收了热能,改善了工作环境。

干馏—氯化法是指煤经干馏除去煤中挥发分,使得大部分锆残留在碳化物中,然后采用浮选法或其他方法将碳化物中的灰分除去,再通入Cl₂,进行长时间的氯化反应,此时碳化物中的锆将以GeCl₄的形式存在,进而实现了锆的提取目的。

根据煤中锆与有机物络合的性质,朱云等^[9]对微生物浸出工艺进行了系统的研究,主要涉及微生物分解煤中有机物以及微生物从煤中解析锆的过程。一般认为煤中大部分锆都与有机质络合,有机物为大分子,通过微生物作用破坏有机锆的结构,使与小分子结合的锆或游离锆被酸或碱溶解,然后从煤的浸出液中分离出锆,煤继续作为燃料使用。研究结果表明,当微生物分解温度为

40℃,分解时间为8d,浸出温度为105℃,最小回流量为6柱床体积时,锆的浸出率达85%。微生物浸出比其他方法的主要优点是锆的回收率高,对煤的燃烧性影响小,环境污染小,但目前由于受规模所限,还未见工业化应用的报道。

3.2.2 从煤的燃烧产物中提取锆

锆随着煤炭的燃烧而一同进入到副产物中如烟尘、煤灰、焦油中,这些都可作为生产锆的原料,有时需要控制煤的燃烧,以提高锆在煤燃烧产物中的富集程度。

从煤的燃烧产物中提取锆一般有合金法、盐酸浸出法、硫酸浸出法、碱熔—中和法、溶剂萃取法、氯化蒸馏法和氢氟酸浸出法等。

合金法主要利用锆与铜或铁的亲和性,通过高温熔融还原反应,使锆进入到铜铁合金中。此法虽然简单易行,但锆的回收率较低,只有50%左右。

王玲等^[10]研究了蒸馏时间、浸出时间、液固比和盐酸浓度对粉煤灰盐酸浸出法中的锆回收率的影响。最终确定常压下盐酸浸出蒸馏提锆工艺的优化条件为:液固比为5,盐酸浸出浓度为7 mol/L,浸出时间为1.5 h,蒸馏提取时间为10 min,锆的回收率可达78%。赵立奎等^[11]为了提高锆的回收率,首先将含锆烟尘在250~300℃条件下进行低温焙烧,接着用盐酸处理,然后再用5 mol/L的NaOH溶液对蒸馏残渣进行湿法浸出,继续用丹宁沉淀,可使锆的回收率提高到95%。

氯化蒸馏是指将溶液中四氯化锆蒸馏,通过冷却气相得到纯度高的四氯化锆。原理主要是煤灰中的二氧化锆易溶于盐酸形成四氯化锆,而GeCl₄的沸点较低,约83℃,会优先从其他物质蒸馏出来,达到分离纯化的目的。

蒸馏属于物理过程,常用的有直接蒸馏、大液固比蒸馏、通氯气蒸馏、加硫酸—通氯气蒸馏、加二氧化锰蒸馏等提取试验,但这些方法的回收率都不乐观。为了进一步提高锆的回收率,有的研

研究者采用加氟化物蒸馏,以消除二氧化硅的影响,将难溶的锗进一步溶于酸浸液中,这种方法虽然能提高锗的回收率,但氟化物会严重引起设备的腐蚀,且由于氟离子的存在,造成环保处理压力增大,难以工业化应用。为脱除二氧化硅,也有采用加碱预脱硅处理,也能提高锗的回收率,如普世坤等^[12]以氟化铵与硫酸进行反应,利用生成的氟化氢作为破坏剂,其中硫酸还起到破坏氧化镁的作用,以氯酸钠作为氧化剂,使锗由二价态转变成四价态后进入浸出液中,最后以丹宁酸沉淀锗。

雷霆等^[13]以 Na_2CO_3 作为碱溶剂,在 900°C 条件下与粉煤灰或烟尘进行反应,使 Ge 、 Al_2O_3 和 SiO_2 浸出到碱浸出液中,然后通过加盐酸中和调节 pH 值,将 SiO_2 和 Al_2O_3 与 GeO_2 进行分离,可提高锗的回收率,但缺点是由于 Al_2O_3 和 SiO_2 含量较高,需消耗大量的碱,造成固液分离困难,成本增加,不适用于工业应用。

除采用无机物处理含锗煤灰外,还有大量采用有机萃取的方法回收锗。溶剂萃取法中常用的萃取剂有甲基异丁基酮 (MiBK)、 α -羟肟酸 (LIX-63)、胺类萃取剂、8-羟基喹啉萃取剂 (kelex-100) 以及四氯化碳,其中 8-羟基喹啉萃取剂 (kelex-100) 和 α -羟肟酸 (LIX-63) 萃取剂萃取锗效果较好。在此基础上,我国研究者也开发了许多性能较好的萃取剂。李样生^[14]等详细研究了在二酰异羟肟酸 (DHYA) 萃取法从粉煤灰中提取锗的相关影响因素,如溶液酸度、萃取剂浓度、平衡时间、相比、反萃级数等,最终确定采用相比为 1:3 ~ 1:4,溶液 pH 值为 1.0 ~ 1.25 以及室温下三级逆流萃取,最后锗的回收率达 99%,经反萃后产品纯度大于 99.8%。时文中等^[15]等用氯化铵氯化-二酰异羟肟酸萃取法从粉煤灰中提锗,即使用氯化铵将粉煤灰中的锗氯化,以四氯化锗的形式挥发富集,然后用浓度小于 6 mol/L 的盐酸溶液水解四氯化锗得到氧化锗。然后以 DHYA 为萃取剂,异辛醇为溶剂,

磺化煤油为稀释剂,最后锗的总萃取率达 99.5%,用氟化铵进行反萃,反萃率达 99.5%。

4 结 语

(1) 在研究煤中锗提取工艺,优先考虑从煤的燃烧物中进行提锗研究,采用氯化铵氯化-二酰异羟肟酸萃取法易于实现工业化。

(2) 煤中锗含量很低,且极不均匀,一般不成独立矿物,通常认为煤中的锗主要是与有机物配合而存在。

(3) 从煤中提取锗的工艺分为两种:一是以煤为原料,直接提取锗;二是以煤的燃烧物为原料提取锗。直接从煤中提取锗的工艺又可分为水治法、火治法和萃取法三种。从煤的燃烧产物中提取锗的工艺一般有合金法、盐酸浸出法、硫酸浸出法、碱熔-中和法、溶剂萃取法、氯化蒸馏法和氢氟酸浸出法等。由于煤中锗含量很低,直接从煤中提取锗往往受到经济因素限制,难以实现工业化。笔者认为优先考虑从煤的燃烧物中提锗比较合理,并且氯化铵氯化-二酰异羟肟酸萃取法易于实现工业化。

参考文献:

- [1] 王兰明. 内蒙古锡林郭勒盟乌兰图嘎锗矿地质特征及勘查工作简介 [J]. 内蒙古地质, 1999(3): 16-20
Wang L M. Introduction of the geological feature and exploring of Wulantuga Germanium deposit in Xillingule league, Inner Mongolia [J]. Geology of Inner Mongolia, 1999(3): 16-20.
- [2] 林奋生, 杨风祥, 张荣昆, 等. 一种从含锗煤中提取锗的工艺 [P]. 中国: CN 1070430A.
Lin F S, Yang F X, Zhang R K, et al. A process of extracting germanium from coal containing germanium [P]. China: CN 1070430A.
- [3] 云南省临沧南汀化工厂. 在锅炉废气中回收锗的方法 [P]. 中国: CN 1108310.
Yunnan Lincang Nanting chemical plant. Recovery of germanium from boiler exhaust gas [P]. China: CN 1108310.
- [4] 李存国, 周红星, 王玲. 火法提取煤中锗燃烧条件的试验研究 [J]. 煤炭转化, 2008, 31, 48-50.

Li C G, Zhou H X, Wang L. Study on coal burning condition in distilling germanium from coal after combustion. Coal conversion, 2008, 31, 48-50.

[5] 王玲. 褐煤中提取锗的工艺研究. 硕士论文[D]. 唐山: 河北理工学院, 2004. 05.

Wang L. The study about distilling Ge's technics from lignite[D]. Tangshan: Hebei University of Technology, 2004. 05.

[6] 冯林永, 雷霆, 杨显万, 等. 含锗褐煤的利用现状[J]. 中国有色冶金, 2006 (4): 50-53.

Feng L Y, Lei T, Yang X W, et al. Current status of utilization of germanium-bearing lignite coal[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2006 (4): 50-53.

[7] 张荣昆. 从褐煤中提取锗的方法[P]. 中国: CN93121175.1, 1995. 04.

Zhang R K. Extraction of germanium from lignite[P]. China: CN93121175.1, 1995. 04.

[8] 赵敦富. 一种从褐煤中提取锗的方法[P]. 中国: CN101186975 A, 2008, 05.

Zhao D F. A method of extracting germanium from lignite[P]. China: CN101186975 A, 2008, 05.

[9] 朱云, 胡汉, 苏云生等. 微生物从煤中浸出锗的基础热力学[J]. 云南冶金, 2002 (3), 106-108.

Zhu Y, Hu H, Su Y S. Basic Thermodynamics on Germanium Recovery from Lignite by Microorganism[J]. Yunnan Metallurgy, 2002 (3), 106-108.

[10] 王玲, 李存国. 褐煤中锗高效提取的实验室研究[J]. 中国煤炭, 2005 (12), 52-53.

Wang L, Li C G. The experimental research for the distill of

germanium in lignite[J]. China Coal, 2005 (12), 52-53.

[11] 赵立奎, 黄和明. 含锗烟尘中锗的提取工艺方法探讨[J]. 稀有金属, 2006 (30), 112-113.

Zhao L K, Huang H M. Discussion on extraction technology of germanium from smoke dust containing germanium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006 (30), 112-113.

[12] 普世坤, 兰尧中. 从粉煤灰中回收锗的湿法工艺研究. 稀有金属与硬质合金[J], 2012, 40 (5): 15-17, 62.

Pu S K, Lan Y Z. Research on hydrometallurgical process of germanium recovery from fly ash[J], Rare Metals and Cemented Carbides, 2012, 40 (5): 15-17, 62.

[13] 雷霆, 张玉林, 王少龙. 锗的提取方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.

Lei T, Zhang Y L, Wang S L. The extraction method of germanium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press Co., Ltd., 2007.

[14] 肖华利, 夏永生. 溶剂萃取锗过程中的乳化及其消除[J]. 有色冶炼, 1999, 28 (4): 18-19.

Xiao H L, Xia Y S. Emulsification during extraction of germanium by solvent and its elimination[J]. China Nonferrous metallurgy, 1999, 28 (4): 18-19.

[15] 时文中, 朱国才. 氯化铵氯化-二酰异羟肟酸萃取法从粉煤灰中提锗的研究[J]. 河南大学学报: 自然科学版, 2007, 37 (2): 147-151, 156.

Shi W Z, Zhu G C. Study on extracting germanium from coal ash by chlorination with ammonium chloride and extraction with dihydroxamic acid as extractant[J]. Journal of Henan University: Natural Science, 2007, 37 (2): 147-151, 156.

Research Progress on Resource Distribution and Extraction Technology of Germanium in Coal

Chao Xiaoguang, Li Yifan, Zhang Yunfeng, Wang Rui, Chen Dong, Wang Yongwang

(Shenhua Zhungeer Energy and Resource Comprehensive Development Co., Ltd., Erdos, Inner Mongolia, China)

Abstract: This paper first introduces the distribution and occurrence of germanium in coal, and then emphatically introduces several extraction processes of germanium in coal. The direct extraction processes of germanium from lignite include hydrometallurgy, microbial leaching method and dry distillation-chlorination. The extraction processes of germanium from coal combustion products include pyrometallurgy, chlorinated distillation and solvent extraction. Finally, the advantages and disadvantages of several extraction processes are summarized, which provides important reference value for various extraction processes in China.

Keywords: Germanium in coal; Extraction of germanium; Hydrometallurgical process; Microbial leaching method; Dry distillation-chlorination process; Chlorinated distillation process