

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕРМАНИЯ ИЗ РУД И ОТХОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОИЗВОДСТВА

¹Шодиев А.Н., ²Каршибоев Ш.Б., ³Ёрматов Д.А.

¹Каршинский инженерно - экономический институт,

²Алмалыкский филиал Ташкентского государственного технического университета им. И.Каримова

³Термезский государственный университет инженерии и агротехнологий

Аннотация: Статья обсуждает методы извлечения германия из различных источников, в частности из побочных продуктов переработки цветных металлов. Рассматриваются пиро- и гидрометаллургические технологии, применяемые для переработки германийсодержащих руд, шлаков, кеков и других производственных отходов. В статье анализируются преимущества и недостатки пирометаллургических методов, включая хлоридные и сульфатные технологии, а также необходимость разработки новых технологий для повышения эффективности процессов. Рассматриваются различные этапы переработки и методы разделения германия, такие как использование кислотных и щелочных растворов, экстракция и осаждение для получения концентратов германия.

Ключевые слова: Германий, Пирометаллургия, Гидрометаллургия, Хлоридные технологии, Сульфатизация, Получение металла, Переработка, Химические методы, Технологии переработки, Обработка отходов

Почти 100 % мирового производства базируется на попутном извлечении германия из сульфидных цинковых, свинцово-цинковых и реже, медно-цинковых руд. Кроме того, в мировой практике используют также побочные продукты переработки полиметаллических руд (шлаки, кеки, пыли и пр.), разнообразные продукты переработки углей (зола, продукты коксования). Все эти материалы содержат незначительное количество германия, и для их обогащения применяют различные методы пиро- и гидрометаллургической обработки. Переработка германиевого сырья сводится к получению тетрахлорида германия, который легче, чем другие соединения германия, поддается глубокой очистки.

Таким образом, в зависимости от состава исходного сырья применяют различные способы первичной обработки материала с целью получения более богатых по содержанию германия продуктов - германиевых концентратов.

Пирометаллургические технологии основаны на летучести некоторых соединений германия с серой, кислородом, хлором, водородом. Это свойство определяет возможность концентрации германия в полупродуктах переработки цветных металлов, сжигания, газификации, полукоксования и коксования углей. Пирометаллургические технологии можно подразделить на две группы: обжиг (хлорирующий и сульфатирующий) и восстановительная возгонка.

Кроме того, существует один из наиболее старых способов восстановительной плавки с углеродистым восстановителем на сплавы германия. В частности, этот метод был

использован еще в 1939 г. на опытной установке (Великобритания) для извлечения германия из летучих пылей газогенераторных станций [3]. Извлечение германия в сплав составляло 9495 %.

Недостатком способа является избыток восстановителя для подавления образования и выделения в газовую фазу монооксида германия. Также металлическая фаза обычно образуется в виде мелких включений в шлаковом расплаве, что создает трудности разделения фаз и может привести к повышенным потерям германия со шлаком вследствие «запутывания» в последнем мелких частиц сплава.

Сульфатирующий обжиг материала применяют для перевода германия и других составляющих исходного сырья в сульфаты, нагревая исходный материал с серной кислотой при 400-500°C [3]. Сульфатирующий обжиг обычно проводят в печах кипящего слоя и применяют при переработке медных германийсодержащих руд и пылей переработки медных концентратов.

Хлоридные технологии используются для переработки кусковых отвалов полупроводниковой промышленности, в которых содержится элементарный германий или его сплавы. При наличии в материале кислородных соединений германия в шихту целесообразно вводить восстановитель, например, углерод. Подобный способ был применен в Индии для переработки пылей и зольных уносов. Извлечение германия после одного часа действия оценивается на уровне 99,7-99,9 % [3]. Данный способ применяется при высоких концентрациях германия в материале вследствие большого расхода хлора и энергии на

балластные оксиды.

Авторами [4] предложена технология извлечения германия из концентратов сухим хлорированием. В технологии извлечения применен четыреххлористый углерод (ЧХУ) в режимах и соотношениях, исключающих хлорирование примесей. В газовую фазу переходят и отделяются от массы примесей в основном германий и мышьяк в виде летучих хлоридов. Разделение хлоридов германия и мышьяка, а также отгонка и регенерация избытка ЧХУ производится методом ректификации. Дальнейшая переработка хлорида германия до металла с содержанием примесей $<0,001$ мас % производится по традиционной технологии.

Недостатком способа является необходимость использования обогащенного германием сырья, содержащего более 1 % основного продукта. Кроме того, теряются компоненты, хлориды которых имеют более высокие температуры кипения.

Технологии восстановительной сублимации основаны на возгонке летучих соединений, например GeO , GeS , GeS_2 и т.д. На этом принципе в Бельгии (г. Олен) осуществляется схема переработки сульфидных флотационных концентратов с возгонкой в вертикальных ретортных печах [41, 42]. Возгоны, состоящие из сульфидов германия, цинка, свинца и мышьяка, улавливаются в конденсаторах и в мешочных фильтрах. При конденсации сульфидов в конденсаторах оседает 80 % германия и только 20 % конденсируется с пылью в мешках. При улавливании окислов 80 % германия попадает в мешочные фильтры.

Фирмой ZincOx Resources были собраны данные по применению различных технологий переработки германийсодержащих шлаков [3].

Фирмой «Vieille Montagne» была испытана технология, основанная на возгонке из расплавленного шлака при подаче кокса паров металлического цинка и монооксида германия при температуре выше 1200°C . Пары цинка, свинца и германия на выходе из печи окислялись вторичным воздухом, и после охлаждения собирались в пылеуловительные камеры. В ходе испытаний получены степени извлечения цинка 75-80 % и германия около 70 %. Недостаток: требуется жесткий контроль за восстановительными условиями, так как при повышении расхода кокса выплавляется железо, растворяющее германий.

Фирма «Korea Zinc» на заводе «Onsan» провела испытания по извлечению цинка и германия из шлаков полиметаллических руд с помощью печи «Ausmelt», развивающей

температуру 1350°C . Получены положительные результаты. Однако требуются значительные инвестиции, которые могут окупиться при производстве германия в количестве более 30 тонн в год, что вызовет затоваривание и снижение цен на рынке.

Машиностроительная компания «Paul Wurth» разработала новый процесс испарения цинка из рудных концентратов, шлаков, кеков после выщелачивания и пылей с помощью обжиговой печи «Primus» при температуре 1150°C . Степень извлечения цинка более 90 %, однако, извлечение германия менее 20 %. Причина в том, что германий связан с железом.

Фирма «Outokumpu» извлекает медь, цинк, кобальт и германий из шлака завода в «Lubumbashi» (Конго) с помощью электродуговой печи. Фирма «ZinkOx Resources plc» провела испытания со шлаками корпорации «Онгополо», разрабатывающей месторождение «Цумеб» в Намибии. Степень извлечения германия составила более 95 %, из них 70 % извлекаются в чугунах и 25 % испаряются вместе с цинком. Галлий концентрируется в чугунах вместе с германием. Однако расчеты показали, что процесс экономически нерентабелен. Наиболее перспективна технология фирмы «Polikiln», использующая печь с псевдоожиженным слоем с температурой 1450°C .

Таким образом, на современном уровне знаний, вполне определенные преимущества имеют сульфидные и монооксидные возгоночные процессы, которые хорошо изучены; освоены способы улавливания обогащенных германиевых возгонов и т.д. По сравнению с возгоночными процессами, восстановительная плавка на сплавы германия менее производительна и требует использования довольно дорогих реагентов (щелочи, карбоната щелочных металлов). Также, при получении сплавов германия (электролизом или с помощью углеродистого восстановителя) неизбежно образуется газообразная моноокись германия. В то же время физико-химические особенности всех способов пиробогащения требуют дальнейшего изучения, в результате чего могут быть не только улучшены их технико-экономические показатели, но и созданы условия для широкого промышленного внедрения, например, хлоридных методов.

Общий недостаток пирометаллургических технологий - низкая селективность извлечения полезных компонентов, большие объемы инвестиций и энергозатрат при переработки сырья с низким содержанием германия. К тому же, полученные промпродукты далее все равно

перерабатываются гидрометаллургическими способами.

Ко второй группе можно отнести технологию, основанную на разложении концентратов 9-11 н. соляной кислотой и отгонке тетраоксида германия при температуре 90-95°C. Однако этот метод применим к обогащенному германием сырью, при этом теряются другие полезные элементы, (например, цинк и галлий), хлориды которых имеют более высокие температуры кипения. Обычно данную операцию применяют в конце технологических схем, а именно для отделения германия от сопутствующих элементов.

К третьей группе относятся гидрометаллургические способы, основанные на избирательном растворении соединений германия. Для получения концентрата германия продукты пирометаллургического обогащения (возгоны, огарки) обычно обрабатывают кислотами и переводят германий в раствор. Из раствора концентрат может быть получен рядом методов: осаждением в виде малорастворимых соединений (органических или германатов магния или кальция); соосаждением, сорбцией и экстракцией; электрохимическими методами (цементацией на цинке или железе). В результате получают концентрат, содержащий от 2,0 до 20 % германия [4]. Из такого концентрата выделяют чистый оксид германия.

В гидрометаллургии для вскрытия сырья применяют кислотные, водные и щелочные реагенты. Очевидно, что метод вскрытия должен быть выбран таким образом, чтобы наибольшее количество исходного материала оставалось в твердой фазе.

В качестве основного растворителя, используемого в практике переработки материалов, применяют серноокислые растворы. Обычно серноокислотное выщелачивание применяют для извлечения германия из продуктов свинцово-цинкового производства, из отходов цинковых заводов, где используется многостадийная обработка германийсодержащих пылей.

В работе [5] изучены характеристики шлака медеплавильного завода Lubumbashi. Демократическая Республика Конго является одним из наиболее важных источников кобальта и германия. Переработка этого шлака заключается в обработке его серной кислотой, обжиге при 650°C и выщелачивании при комнатной температуре. При этом достигается извлечение около 95 % Си, 90 % Со, 90 % Zn и 5 % Fe в раствор после выщелачивания, а в выщелаченном остатке содержится свыше 95 % Ge и Ga.

Предложен способ получения германия из

бедного сырья, заключающийся в нагреве предварительно измельченного материала в дренируемой емкости. Образовавшуюся смесь сырья с серной кислотой нагревают до 450-500°C и выщелачивают продукты сульфатизации [4].

Способ [4] заключается в обжиге германийсодержащего материала и обработке его зольного остатка реагентами и отличается тем, что обжигу подвергают смесь этого материала со щелочным реагентом в соотношении 1:(0,07-0,1), зольный остаток промывают водой, обрабатывают полученный водный раствор солью Mg при соотношении Ge:Mg=1:(3-^4) и осаждают в кислой среде, в виде германата магния.

В работе [8] показана возможность концентрирования германия и серебра при выщелачивании некоторых полупродуктов переработки цинкового сырья (огарка, пыли). Содержание германия и серебра в данном виде сырья 0,0071 и 0,023 % соответственно. Наилучшие результаты достигаются при их многократной обработке горячими растворами серной кислоты. При этом концентрации германия и серебра в кеке выщелачивания за 10 циклов повышаются до 0,032 и 0,162 % соответственно. Прямое извлечение германия в данный кек составляет 96,15 %.

Авторами [9] изучено извлечение германия, галлия и индия из промышленных цинковых кеков, образующихся при гидрометаллургической переработке цинкового сырья на заводе Chazaouet. Кеки обжигают при температуре 600-1000°C в течение 1-4 часов и далее выщелачивают ЮМ раствором серной кислоты при 90°C в течение 3 часов и отношении фаз ж:т=1,5. Извлечение металлов в раствор в данных условиях составляет: галлий 88 %, германий 54 %, индий 53 %.

Интересен способ [38], заключающийся в наложении постоянного электрического тока при действии серной кислоты на модельные продукты переработки железистых руд. При этом отмечается повышение перехода германия в раствор.

Недостаток серноокислотных способов вскрытия заключается в образовании труднофилтруемых гелей кремниевой кислоты, захватывающих германий [50], низкой степени извлечения германия в раствор, что приводит к необходимости снова перерабатывать после серноокислотного выщелачивания кек гидрометаллургическим способом. Кроме того, следует учитывать трудность транспортировки кислот в отдаленные регионы.

Водную обработку иногда применяют для извлечения германия из летучих зол, из

продуктов свинцово-цинкового производства - кеков после выщелачивания возгонов фьюмингования [5].

Некоторые труднорастворимые в кислотах соединения, часто присутствующие в сырье, поступающем на переработку, можно перевести в форму легковскрываемых соединений предварительным сплавлением с содой, щелочью или выщелачиванием горячими растворами едких щелочей. Методы щелочной обработки опробованы в Англии, Бельгии, США [5] для вскрытия немногочисленных собственных руд. Так в британском методе руду, измельченную до - 0,147 мм обрабатывают 50 %-ным раствором едкого натра, смесь выпаривают досуха и сухую массу выщелачивают горячей водой.

Недостатком использования щелочи является низкая интенсивность разделения фаз на фильтре при высоких концентрациях едкого натра в растворах. Преимуществами — высокая селективность к извлекаемым элементам, минимум коррозии оборудования, возможность оборота щелочных растворов и транспортировки в твердом виде.

Известно несколько гидromеталлургических способов - сорбция, осаждение, экстракция - извлечения германия из сложных по химическому составу растворов, полученных после выщелачивания редкометалльных продуктов германийсодержащих отходов, возгонов и надсмольных вод.

Сорбция германия на катионообменных смолах изучалась многими исследователями. Ф.Т. Шостак, М.В. Виттих с сотрудниками показали, что германий способен давать соединения с гетероциклическими азотистыми основаниями, диазосоединениями и алифатическими аминами, с фенил- флуороном, двухатомными фенолами и карбоксильными производными полиатомных фенолов, многоатомными спиртами и оксикислотами [5]. Однако практика показывает, что катионообменные смолы не обладают заметной сорбционной способностью в отношении германия, находящегося в растворе. Небольшое количество германия выделяется лишь из кислых растворов на катионитах КБ-4П и РОАС, что, по всей видимости, происходит за счет образования комплексных соединений, и катионитами КУ-21 и КУ-1Г в слегка подкисленных растворах в присутствии гидроксилamina. Исследования, проведенные с нейтральными растворами, показали, что

сорбция в этих условиях практически не имеет место. Поэтому катиониты целесообразно применять для очистки германийсодержащих растворов от катионов сопутствующих металлов [5]. На основании результатов испытаний предлагается использовать катионообменные смолы для выделения железа, меди, свинца и цинка из кислых и натриево-щелочных германийсодержащих растворов. При этом катионы других металлов сорбируются, а германий практически весь остается в растворе. На этом принципе основаны многие методы очистки кислых растворов, содержащих германий, от Al^{3+} , Cu^{2+} и некоторых других катионов [5].

На основании вышеизложенных можно сделать вывод, что методы извлечения Германий из различных источников наиболее распространены пирометаллургические и гидromеталлургические подходы.

Пирометаллургические процессы, основанные на летучих соединениях германия с хлором, серой и другими элементами, позволяют выделять германий в виде хлоридов или оксидов из руд и различных отходов. Однако эти процессы требуют значительных затрат энергии и строгого контроля за параметрами, чтобы минимизировать потери Германий и катастрофическую опасность.

Гидromеталлургические методы, такие как кислотное и щелочное выщелачивание, а также сорбция, экстракция и осаждение, позволяют эффективно концентрировать германий из растворов, полученных после предварительной пирометаллургической обработки. Эти методы дают возможность получить германиевые концентраты, которые затем используются для дальнейшей обработки для извлечения чистого металла или его соединений. Однако данные технологии требуют использования реагентов и специального оборудования, что также может увеличить

Для промышленных условий применяются комбинированные технологии, сочетающие пирометаллургические и гидromеталлургические этапы, что позволяет достичь высокой степени добычи Германий при минимальных потерях. В то же время исследования направлены на улучшение существующих процессов, включая разработку новых методов очистки растворов и повышение селективности извлечения, с целью повышения экономической эффективности процесса.

ЛИТЕРАТУРА

Majidov S.A. Indigoning temir (III), kadmiy (II) va marganes (II) ionlari bilan hosil qilgan komplekslarning haqiqiy molyar so'ndirish koeffitsiyenti va muvozanat konstantasini tolmachyovning grafik usuli bilan aniqlash...	153
Рашидова К.Х., Каттаев Н.Т., Акбаров Х.И., Абдирахмонова Ў., Қаххорова Н. Синтез и исследование электрокатализатора на основе биметаллического фосфида	157
Туробов Ш.Н., Боймуродов Н.А., Хужакулов А.М. Направления переработки вольфрамового сырья в промышленных масштабах	159
Джураев А.Ж. Синтез производных глицирретовой кислоты и их мембранатропные свойства	162
Yusupov A.A., Yo'ldashev X.X. Murakkab shakldagi plastik detallarni ishlab chiqarishda qolipining sovutish samaradorligini oshirish	166
Панжиев А.Х., Зияев Р., Алланов А. Исследование состава полученного цианмида кальция	171
Марданова Ю.У., Камалова Д.И. Исследование колебательного спектра композиционного материала на основе полистирола и сажи (0,03; 0,04)	173
Умурова Ш.Ш., Амонова М.М., Амонов М.Р. Изучение адсорбционные свойства модифицированных бентонитов	175

6. Проблемные обзоры

Хасанова Э.И., Емельянычева Е.А., Башкирцева Н.Ю., Тешабаева Э.У. Современное состояние битумной отрасли Российской Федерации и ассортимент выпускаемых битумных материалов	179
Шодиев А.Н., Каршибоев Ш.Б., Ёрматов Д.А. Аналитический обзор извлечения германия из руд и отходов различных отраслей производства	185
Mardorov U., Xasanov O., Umarov E., Norxo'rozov D. Metallarga mexanik ishlov berishda moylovchi-sovituvchi suyuqliklardan foydalanish texnologiyalari (tahlil)	189
Мухамедбаева З.А., Эшмуратова Р., Алиева Р.А. Влияние вторичных отходов цветной металлургии на свойства цементного клинкера	192
Shonazarova Sh., Sharopova D., Karimov M., Samadov A. Investigation of cobalt recovery from mother liquor	196
Yakubov M.M., Karimova T.P., Maksudxo'jayeva M.S., Yoqubov O.M. Klinkerni kompleks qayta ishlash - rux keklarini quyish chiqindilari	199
Турабов Н.Т., Тоджиев Ж.Н., Тураев Х.Х., Раупова С.С., Усманова М.Д., Сманова З.А. Влияние ионов тяжелых металлов на загрязнение окружающей среды	204
Рахимов Х.Ю., Холматова Н.Г., Билалова Д.Ж. Исследование и разработка состава композиционных эмульгаторов на основе местного сырья и отходов производств и изучение их физико-химических и технологических свойств	207
Негматов С.С., Абед Н.С., Сергиенко В.П., Улмасов Т.У., Бухаров С.Н., Туляганова В.С., Рузиева Б.Ю. Звукопоглощающие композиционные материалы для шумопонижающих конструкций	209
Исроилов О.И., Мухиддинов Б.Ф., Ширинов Ш.Д., Джалилов А.Т. Маҳаллий хомашёлар асосида гидрогеллар синтези ва уларнинг хоссалари	212
Masidikov E.M., Abduraxmonov S.A., Axtamov F.E. Mis boyitish fabrikasi texnogen chiqindilarini qayta ishlasga jalb qilish imkoniyatlari	217
Abdurazakov M. Modern solutions for increasing the strength properties of asphalt concrete pavement	220
Рахимбаев Б.С., Пирматов Е.А., Хасанов А.С. Петрографические исследования руд бакенного рудного поля	224
Sultonov S.B., Kucharov A.A., Yusupov F.M. Nordon gazlardan oltingugurt ajratib olish uchun titan asosli seolit ishlab chiqishning ilmiy asoslari	227
Чулиев У.Х., Амонов М.Р., Шабарова У.Н. Изучение технологических свойств буровых растворов	231
Кудышкин В.О., Абрарова З.М., Бозоров Н.И., Жумартова У.У., Усманова М.М., Рашидова С.Ш. Особенности синтеза привитых сополимеров хитозана и акриламида	234
Abdurazakov M. Enhancing the strength of asphalt concrete through rheological properties	236
Негматов С.С., Исмаилов Р.И., Раупова Д.Н., Рахимов Х.Ю., Мусабеков Д.Х. Исследование жидкой пробы нефтеэмульсии и очищенной нефти с разработанным композиционным деэмульгатором методом ИК-спектроскопии	239
Муфтуллаева М.Б., Реймов М.А. Использование бентонитовых глин приаралья для получения стеновых материалов	242
Абдиназаров А.А., Ёдгоров Н.Н. Разработка состава стабилизированного облегченного тампонажного раствора по внедрению на месторождении алан в скважине №202	245
Губайдуллин Р.Ш., Йўлчиев А.Б., Алимухаммедов М.Г. Изучение физико-механических показателей новых композиций жёстких пенополиуретанов	248
Tashmatov R.K. Matematik modellash tirish asosida yuqori uglerodli po'latlarga termik ishlov berish orqali dislokatsiya zichligining o'zgarishi	251