

Pridobivanje Ge-precipitata iz ZnS-koncentrata flotacije Rudnika Mežica

M. Obal, S. Rozman, Rudarski inštitut Ljubljana, Pražakova 8, Ljubljana

in

G. Todorovič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana, Lepi pot 11

in

S. Fajmut-Štrucelj, Rudniki svinca in topilnica Mežica

V članku so podani rezultati laboratorijskih raziskav o možnostih pridobivanja germanijevega precipitata iz flotacijskega cinkovega koncentrata Rudnika Mežica.

Geološke raziskave na področju Mežiške doline so potrdile prisotnost germanija v nekaterih predelih nahajališč sfaleritno-galenitne rude. Pri industrijski flotaciji le-te se germanij koncentrira v ZnS koncentratu (do 900 g Ge/t ZnS).

Industrijsko se germanij pridobiva kot stranski produkt predelave primarnih mineralov. Postopki pridobivanja Ge-precipitata so različni, odvisni od vsebnosti in vrste minerala, v katerem se nahaja: praženje, luženje, elektroliza, itd. Proces pridobivanja čistega germanija iz precipitata (elektroliznega mulja, dimnih plinov, raztopin, itd.), ki po svoji čistoči in kvaliteti ustreza zahtevam elektronske industrije, vključuje postopke dvo-stopenjske destilacije s solno kislino do tetraklorida, hidrolizo, kalcinacijo, redukcijo, pretaljevanje in consko rafinacijo.

Raziskani sta bili dve možni varianti pridobivanja germanijevega precipitata iz flotacijskega ZnS koncentrata Rudnika Mežica:

- oksidacijsko praženje ZnS (Tabela 1) in nato luženje v žvepleno kislem (Tabela 2) in solno kislem (Tabela 3) mediju;
- direktno luženje ZnS v mešanici kislin $H_2SO_4 + HNO_3$ (Tabela 4) in $HCl + HNO_3$ (Tabela 5).

Raziskave so nakazale možnost koncentriranja germanija v posameznih fazah procesa. Izbor postopka, oz. njegova ekonomska upravičenost pa je odvisna od proizvodnega procesa predelave flotacijskega cinkovega koncentrata.

The results of laboratory investigations of the possibilities of germanium precipitate winning from the ZnS concentrate from the Mežica Mine flotation plant are given in the paper.

The geological investigations in the region of the Mežica valley confirmed the presence of germanium in some regions of the spalerite-galena ore deposit. In commercial-scale flotation of this ore germanium concentrates in the ZnS concentrate (up to 900 g germanium per 1 ton of ZnS).

In commercial-scale production germanium is produced as a by-product of the primary minerals treatment. Depending on its content and kind of minerals in which it is found the Ge-precipitate winning processes are different: roasting, leaching, electrolysis, etc.

Two possible variants of germanium precipitate winning from the flotation ZnS concentrate from the Mežica Mine were investigated:

- oxidation roasting of ZnS (Table 1) and leaching in sulphuric acid (Table 2), and hydrochloric acid (Table 3) medium;
- direct ZnS leaching in mixtures of acids $H_2SO_4 + HNO_3$ (Table 4) and $HCl + HNO_3$ (Table 5).

The investigations indicated the possibility of germanium concentration in particular phases of process. The selection of it and its economical justifiability depends on the production treatment of ZnS concentrate.

1 Uvod

1.1 Nahajališča

V zemeljski skorji so germanijevi minerali količinsko malo zastopani. Najpogosteje se pojavljajo v svinec-cink-bakrovih rudah, rudah srebra in železa, v boksitih in glinah.

Germanij zasledimo tudi v filtrskih pepelih črnih premogov. Pomembnejši minerali, ki vsebujejo germanij v zaznavnih količinah:

Germanit Cu_3GeS_4 . Vsebnost germanija v čistem germanitu je do 10%, povprečno vsebuje germanitna ruda 3–4% germanija, lahko pa znaša vsebnost tudi do 19%. Čisti

germanit ima kovinski sijaj, barva je rjavo-črna s prehodom v rožnato. Znano nahajališče je v jugozahodni Afriki—rudnik Tsumeb, kjer se pojavlja skupaj s sfaleritom.

Argirodit Ag_8GeS_6 . Vsebnost germanija v argiroditu znaša 5–7%, običajno nastopa skupaj s sfaleritom, piritom, kasiteritom ter v rudah kolumbija in tantala. Tako kot germanit, ima tudi argirodit kovinski sijaj, barve je črne do sive z rdečkastim ali rožnatim tonom. Znana nahajališča so na Saškem ter v Boliviji.

Renierit $(\text{CuFe})(\text{FeGeZnSn})(\text{S, As})_4$. Čist vsebuje 5–7% Ge. Zasledimo ga v Belgijskem Kongu.

Kenfildit $\text{Ag}_8(\text{SnGe})\text{S}_6$. Je sulfid srebra in kositra, ki ga lahko včasih nadomesti germanij (približno 1.8%). Barve je črne, z modrim ali purpurnim tonom, neprozoren z močnim kovinskim sijajem. Nahajališča kenfildita so v Boliviji (La Paz).

Geološke raziskave na področju Mežiške doline so potrdile prisotnost germanija v nekaterih predelih nahajališč sfaleritno-galenitne rude. Pri industrijski flotaciji le-te, se germanij nato koncentrira v ZnS-koncentratu. Mežiški cinkov koncentrat vsebuje do 900 g Ge/t ZnS¹.

1.2 Lastnosti in uporabnost

Germanij je odkril leta 1886 nemški znanstvenik Winkler. Kljub temu, da je kot element znan že več kot sto let, je večji pomen dobil šele po drugi svetovni vojni. Uvrščen je v intermediatno skupino med metale in nemetale. Tvori kristale z diamantno rešetko v obliki oktaedra. V spojinah je lahko dvo- ali štiri-valenten. Spojine dvovalentnega germanija so nestabilne in prehajajo z oksidacijo v Ge (IV) spojine. Germanij lahko tvori tudi niz izotopov: Ge-70, 72, 73, 74 in 76.

Germanij ima antikorozivne lastnosti, zaradi polprevodnosti je izredno uporaben na različnih področjih:

- v elektroindustriji za semiprevodnike,
- v infrardeči optiki ter v optičnih sistemih s povišano temperaturo,
- v medicini za kemoterapijo,
- v procesih katalize,
- v metalurgiji, itd.

V elektroniki lahko včasih nadomestimo germanij s cenejšim silicijem in različnimi bimetalnimi komponentami telurja, selena, indija in galija.

1.3 Pridobivanje

Industrijsko se germanijev precipitat pridobiva kot stranski produkt predelave primarnih mineralov cinkovih, cink-baker-svinčevih sulfidnih rud in njihovih oksidacijskih produktov ter filtrskih pepelov črnih premogov. Postopki pridobivanja so različni, odvisni od vsebnosti in vrste minerala, v katerem se nahaja: praženje, luženje, elektroliza, destilacija, itd. Proces pridobivanja čistega germanija iz precipitata (elektrolitskega mulja, dimnih plinov, raztopin, itd.), ki po svoji čistoči in kvaliteti ustreza zahtevam elektronske industrije, vključuje postopke destilacije s solno kislino do tetraklorida, hidrolizo, kalcinacijo, redukcijo, pretaljevanje ter consko rafinacijo⁶.

V primeru pridobivanja Ge-precipitata iz flotacijskih koncentratov sfaleritne rude, se cinkove koncentrate, ki vsebujejo še manjše vsebnosti železa, bakra, svinca, galija, silicijevega dioksida, oksidacijsko praži v temperaturnem

območju med 1173–1373 K. Pri tem poteče oksidacija sulfidov v okside, pri čemer je pomembna oblika prisotnega germanija (mono oziroma bisulfid)³. Manjši del prisotnega germanijevega metala, lahko med procesom praženja tvori trdno raztopino s cinkovim-sulfidom, večji del pa prehaja v GeO_2 . Če poteka praženje v dveh stopnjah, potem se v drugi doda NaCl in oglje. Pri tem lahko del germanija z ostalimi primesmi izpari. S kemijsko obdelavo dobljenega kondenzata, je nato možna ločitev od ostalih primesi⁷.

Novejši postopki uvajajo direktno oksidativno luženje flotacijskega cink-sulfidnega koncentrata, ki poteka v H_2SO_4 , pri povišani temperaturi in pritisku v avtoklavu. Poleg pare, s katero segrevamo elektrolit, uvajamo v avtoklav tudi kisik. Sledi elektroliza dobljene raztopine sulfatov, cink se izloči na katodi, blato, v katerem je prisoten germanij, gre v nadaljnjo obdelavo.

2 Potek raziskav in dobljeni rezultati

Raziskani sta bili dve možni varianti pridobivanja germanijevega precipitata iz ZnS flotacijskega koncentrata:

2.1 Oksidacijsko praženje cinkovega-sulfida (tabela 1) in nato luženje dobljenega oksida v žvepleno kislino (tabela 2) ali solno kislino mediju (tabela 3)

Da prihaja do izparevanja germanija že med procesom praženja ZnS, so nam potrdile analize pražencev ter dobljenih kondenziranih par (tabela 1). Praženju sledi nato luženje dobljenega oksida. Pravilna izbira lužilnega medija ima velik pomen, ne le samo za selektivnost procesa, temveč tudi za ekstrakcijo komponent, ki sledi luženju. Najpogostejše uporabljeni mediji pri obdelavi cinkovih (sulfidi, oksidi) spojin so: sulfatni, kloridni, amoniakalni, cianidni, alkalni (cinkat)^{1,2}.

Pri luženju z oksidacijskim praženjem dobljenega oksida v žvepleno kislino mediju pri optimalnih pogojih, prehaja germanij skupaj s cinkom v raztopino. Sledi elektroliza dobljene lužnice. Cink se izloči na katodi, germanij izhlapi v obliki dimnih plinov, ki se zbirajo v elektrostatskem filtru.

2.2 Direktno luženje ZnS, brez prehodnega praženja v mešanici kislín $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (tabela 4) in $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (tabela 5). Nadaljevanje procesa je podobno kot pri luženju oksida

Pri luženju oksida in tudi sulfida v visoko koncentracijskem sistemu klorida, nastajajo tetrakloridi—anioni ZnCl_4^{2-} , ki se jih lahko izloči z ekstrakcijo iz raztopine ter GeCl_4 , ki ima vrelišče pri 356.1 K. V zaprtem sistemu se lovi germanijev tetra-klorid kot destilat v raztopino natrijevega luga ali v destilirano vodo⁸.

3 Zaključki

Pri poskusih praženja je bila dosežena visoka stopnja oksidacije (98%), vendar pa je bila ugotovljena znižana vsebnost germanija v pražencu. Z daljšim časom praženja se znižuje vsebnost germanija v dobljenem oksidu. Kljub temu, da smo izhajajoče pline utekočinjali, v dobljenem kondenzatu določena vsebnost germanija, v nobenem primeru ne doseže celotne manjkajoče količine. Sklepamo, da nam je ta del germanija ušel iz sistema.

S primerjavo rezultatov kemijskih analiz luženja oksida v zaprtem sistemu, lahko ugotovimo, da dosežemo boljše rezultate pri istih pogojih dela z uporabo solno kislega

Tabela 1. Vsebnosti germanija v praženih sulfidnih in kondenziranih plinih.

T (K)	Čas (h)	Analizirani parameter	Vhod	Praženec	Kondenzirani plini % Ge glede na vhod
1173	6	Ge g/t	895	619	0.01
1173	8	Ge g/t	895	615	0.03
1173	10	Ge g/t	895	512	0.06
1173	12	Ge g/t	895	494	0.09
		Zn tot.(%)	58.96	57.30	
		ZnO (%)	0.25	56.52	
		ZnS (%)	58.71	0.78	

Tabela 2. Luženje ZnO v kislini H_2SO_4 .

Pogoji luženja			Ostane trdnega (%)	Vsebnost Ge v produktih		
T (K)	čas (min)	Vsebnost trdnega (%)		trdna faza (%)	lužnica (%)	destilat (%)
363	30	20	39.7	21.45	77.17	1.38
363	60	20	38.0	16.66	81.46	1.88
363	90	20	14.9	7.01	91.33	1.66
363	120	20	13.5	6.64	92.11	1.25

Tabela 3. Luženje ZnO v kislini HCl.

Pogoji luženja			Ostane trdnega (%)	Vsebnost Ge v produktih		
T (K)	čas (min)	Vsebnost trdnega (%)		trdna faza (%)	lužnica (%)	destilat (%)
363	30	20	4.23	2.34	94.89	2.77
363	60	20	2.21	1.35	94.41	4.24
363	90	20	2.07	1.02	94.73	4.25
363	120	20	0.94	0.73	70.60	28.67
363	180	20	0.54	0.77	36.61	62.62
363	240	20	0.05	0.35	20.42	79.22

Tabela 4. Luženje ZnO v mešanici kislin $H_2SO_4 + HNO_3$.

Pogoji luženja			Ostane trdnega (%)	Vsebnost Ge v produktih		
T (K)	čas (min)	Vsebnost trdnega (%)		trdna faza (%)	lužnica (%)	destilat (%)
353	30	20	36.0	20.31	79.55	0.14
353	60	20	35.0	14.27	85.49	0.24
353	90	20	32.5	11.59	87.80	0.61
353	120	20	30.5	11.08	88.31	0.61
363	30	20	34.0	12.54	86.69	0.77
363	60	20	32.5	10.71	88.75	0.54
363	90	20	32.0	10.19	89.27	0.54
363	120	20	30.0	9.39	89.94	0.67

medija. Ostanek trdne faze je minimalen (0.05% glede na vhodno količino), vsebnost germanija v dobljenem destilatu je 80%, glede na vsebnost v oksidu. Za doseg boljših rezultatov bi bilo potrebno v sistem uvajati klor. Z luženjem oksida v H_2SO_4 dobimo še 13.5% neraztopljen trdne faze. Totalni razklop trdnega preostanka bi dosegli z obdelavo s

HCl. Vendar pa je ekonomičnost postopka vprašljiva, zaradi nizke vsebnosti germanija v trdni fazi (6%).

Z elektrolizo žveplene lužnice, bogate na germaniju in cinku, je možno izločiti cink na katodi, vendar je količina elektrolitskega mulja premajhna za kemijsko določitev ger-

Tabela 5. Luženje ZnO v mešanici kislin HCl + HNO₃.

Pogoji luženja			Ostane trdnega (%)	Vsebnost Ge v produktih		
T (K)	čas (min)	Vsebnost trdnega (%)		trdna faza (%)	lužnica (%)	destilat (%)
363	30	20	25.0	2.51	97.21	0.28
363	60	20	25.5	1.56	97.68	0.76
363	90	20	22.5	0.85	98.72	0.43

manija s fotometrično metodo.

Ločitev germanija od cinka s luženjem cink sulfidnega koncentrata v H₂SO₄ + HNO₃ oziroma HCl + HNO₃ dosežemo, vendar bi bilo potrebno proces voditi v avtoklavu, ob zadostnem pretoku kisika oziroma klora skozi sistem.

Raziskave so nakazale možnost koncentriranja germanija v posameznih fazah procesa. Izbor postopka oz. njegova ekonomska upravičenost pa je odvisna od proizvodnega procesa predelave flotacijskega cinkovega koncentrata.

4 Literatura

- ¹ N.L. Piret, J.F. Castle: Review of Secondary Zinc Treatment Process Option; Recycling of Metalliferous Materials; IMM, Conference in Birmingham, April, 23.–25., 1990, 181–221
- ² J.C. Judd, M.P. Wardell, C.F. Davison: Extraction of Gallium and Germanium from Domestic Resources; Light Metals Meeting, Arizona, January, 25.–28., 1988, 857–862
- ³ D.D. Harbuck, J.W. Morrison, C.F. Davidson: Optimization of Gallium and Germanium Extraction from Hydrometallurgical Zinc Residues; The Minerals, Metals and Materials Society, 1988, 983–989
- ⁴ J. Fajmut: Germanij—kratka predstavitev; Interno poročilo Rudnika Mežica, 1988, 1–5
- ⁵ J.E. Hoffman: Extracting and Refining Germanium; Journal of Metals, June, 42–45
- ⁶ B. Verban, F.K. Crundwell: The Electrochemical Model for the Leaching of a Sphalerite Concentrat; Hydrometallurgy, 16, 1986, 345–359
- ⁷ R.R. Knobler, T.I. Moore, R.L. Caprs: The New Zinc Electrolysis and Residue Treatment Plant of the National Zinc Company; Erzmetall, Band 52, Heft 3, Marz, 1979, 109–116