**团体标准《锌湿法冶炼中镓铟锗回收技术规范》编制说明**

**（送审稿）**

**深圳市中金岭南有色金属股份有限公司**

**2021年03月**

**一、工作简况**

**1.1任务来源**

根据2020年9月23-25日，中国有色金属工业协会《关于召开《铜及铜合金箔材》等42项有色金属标准工作会议的通知》（中色标委【2020】65号）的要求，团体标准《锌湿法冶炼中镓铟锗回收技术规范》制定项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号：2020-016-T/CNIA，项目周期为12个月，完成年限为2021年11月，标准起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、矿冶科技集团有限公司、北京科技大学参与编制工作。

**1.2标准负责起草单位简介**

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，是我国有色金属行业集采、选、冶一体的特大型企业，属国家级高新技术企业，拥有凡口铅锌矿、韶关冶炼厂、丹霞冶炼厂等大型有色企业。丹霞冶炼厂作为中金岭南冶炼板块的主要企业之一，是国内第一家大规模采用针铁矿除铁的锌冶炼企业，是国内第一家成功掌握超大极板电积技术和自动化剥锌装置的锌冶炼企业，是国内第一家自主突破并掌握硫磺生产的锌冶炼企业，是国内第一家大规模成功应用锌氧压浸出工艺的环保型冶炼企业。主要产品有锌锭、硫磺、硫酸、电镓、粗二氧化锗等，年产能力为锌锭14.8万吨、硫磺4.5万吨、硫酸6万、电镓15吨、粗二氧化锗10吨、电铜400吨，其中主产品锌锭0#锌品级率达到100%，“南华”牌锌锭于2017年成为上海期货交易所交割品牌，2018年荣获“广东省名牌产品”。

多年来，丹霞冶炼厂在成功实施工程建设、技术更新、装备换代、产能提升的过程中，形成技术、管理、人才领先优势，各类技术人才配备齐全。在锌冶炼流程浸出液净化及净化渣综合回收处理方面进行了工业化工艺技术的研究，实现了多金属高效分离与梯级利用，对我国现有锌冶炼生产固废处理和减排起到了积极的推动作用。

丹霞冶炼厂具有各类相关的生产及检测基础条件，配备先进的检测设备，拥有十几种世界先进的大型精密分析仪器，总价值超1000万，如ICP、光电直读、自动滴定仪、连续光源原子吸收、普通光源原子吸收、X-直读、原子荧光分析仪、TOC测定仪、在线自动测钴仪等。具备锌、铅、银、汞、硫酸、硫磺、煤、七水硫酸锌、活性炭、锗精矿、阴极铜等冶炼原辅材料、冶炼过程控制物料、产品及其环境监测等涉及的各类项目的分析测试能力，涉及分析方法100多种，形成了企业完善的分析规程和方法。

丹霞冶炼厂于2016年被工信部列为锌规范企业名单，2017年8月成功入选国家首批绿色制造体系（绿色工厂）示范名单，荣获“全国有色金属行业先进集体”、“全国工人先锋号”、国家科技进步二等奖等殊荣。工厂通过ISO 9001质量管理体系、ISO 14001环境管理体系、ISO 45001职业健康安全管理体系认证。

**1.3主要工作过程**

2018年12月，“镉渣源头减量与梯级利用技术与示范”课题任务书通过专家评审后，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司成立了团体标准“锌湿法冶炼中镓铟锗回收技术规范”标准编制工作组，确认了各成员的工作任务和职责，制定了工作计划和进度安排，确定了制定原则。

2019年11月，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司向有色金属标准化委员会提交了《锌湿法冶炼中镓铟锗回收技术规范》标准项目的申请。2019年12月全国有色金属标准化委员会通过了深圳市中金岭南有色金属股份有限公司的立项申请。

1. **标准编制的必要性及原则**

**2.1标准制定的必要性**

2.1.1国家重点研发计划项目配套技术规范

本技术规范是2018年国家重点研发计划项目子课题《镉渣源头减量与梯级利用技术与示范》（课题编号2018YF1900404）的配套技术规范。通过此技术规范能够使锌湿法冶炼中镓铟锗多金属富集物生产更高效、更规范。

2.1.2 产业政策重点发展的领域

随着锌冶炼技术的进步，炼锌行业不断完善工艺流程，将锌冶炼过程中镓铟锗多金属富集物作为深加工的原料，进行无害化处理，综合提取稀贵金属产品。这符合目前清洁生产和循环经济的法律法规，各级部门也给予了大力支持和鼓励。《国家中长期科技发展规划纲要》（2006-2020）指出：开发废弃物等资源利用技术，重金属污染生产集成技术，建立发展循环经济的技术示范模式，是重点领域和优先主题。

2.1.3 引领行业环保绿色发展的需求

锌湿法冶炼中镓铟锗多金属富集物既含有镉镓铟锗等稀贵金属，也含有一些砷铊等有害元素。如果没有技术规范做指引，不仅导致镓铟锗等宝贵资源浪费，其他重金属及有毒物质也会对环境造成严重的污染。

本技术规范建立后，对镓铟锗富集物的制备、检验等进行规范，逐步规范回收、处理、交易产业链，引领新型、绿色环保处理工艺的迅速发展。

2.1.4 指导工艺生产，规范贸易市场的需求

目前，国内湿法炼锌领域尚无生产镓铟锗多金属富集物的技术规范，伴生稀贵金属未能得到有效富集回收。因此，急需建立本技术规范来填补行业空白，起到规范从锌湿法冶炼过程中产出镓铟锗富集物的工艺控制过程、产品质量指标控制要求，使产品生产有序化程度、标准化程度得到提高，从而促进行业发展、提升企业和社会经济效益。

**2.2编制原则**

本标准的制定工作遵循“统一性、协调性、适用性、一致性、规范性”的原则，本着先进性、科学性、合理性和可操作性的原则，按照GB/T 1.1－2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则起草。

本标准的编制充分考虑生产企业的生产工艺和相关单位的意见，同时要确保用户的需求，为加工企业提供满意的使用原料。

标准的编制还应遵循科学合理、切实可行、具有可操作性的要求，同时促进锌冶炼企业综合利用水平的提高。

**2.3主要内容**

本标准规定了锌湿法冶炼中镓铟锗金属富集物的制备方法、工艺流程、技术要求、指标与检测等。

本文件适用于锌湿法冶炼中得到的镓铟锗富集物生产制备过程，供生产镓、锗、铟等元素的化学品、各金属的制品及相关材料。

**三、主要试验（或验证）情况分析、综述报告**

**3.1现阶段国内外镓铟锗回收工艺**

3.1.1锗回收

生产锗精矿的传统工艺是单宁-栲胶法，在pH值2左右时，用单宁酸或含单宁酸成分的栲胶进行络合，并与Zn2+、Fe2+、Fe3+等生成复盐沉淀，然后加压过滤，煅烧制成含锗10%~25%的锗精矿。尽管单宁法操作简单，但需消耗很多单宁酸，而单宁酸来源特殊、成本很高，价格很贵。每提取1千克锗需要用30千克单宁、40~45千克栲胶，仅这两项就占到生产成本的三分之一到二分之一。此外，沉淀后的液体对提取其他有价金属还会产生不利的影响，又增大了提取成本。

随着近代半导体工业的发展，锗的市场价格高涨，促进了锗的回收开发和应用。随着技术的发展，国外采用的主流方法是萃取法取代单宁沉锗法，使用的萃取剂有LIX-63或LLX-KELEX的混合溶剂来萃取锗。

株洲冶炼厂的炼锌工艺中，锗铟富集在处理锌浸出渣的氧化锌中。韶关冶炼厂密闭鼓风炉火法炼锌工艺中，锗在焙烧和烧结脱硫过程中几乎没有挥发，50%以上的锗在熔炼过程中保留在铁渣里，部分以GeO形态存在，大部分以金属锗留在As-Fe黄渣中，其余的锗在高温下以GeO挥发出来。锗进入精炼系统后，富集在精馏塔产出的中间产品硬锌、底铅中，硬锌送电炉熔炼得到锗富集物，再用浓盐酸加热蒸馏、净化除杂水解后得到GeO2。黄渣烟化后，大部分锗挥发富集到烟尘次氧化锌，其锗含量约占进厂原料锗量的20%。

3.1.2 铟回收

在密闭鼓风炉中，铟在焙烧和烧结脱硫过程中没有挥发出来，熔炼过程中仅少部分随铁造渣进入渣中，约50%的铟留在铅液中，其余在金属锌中。铟在锌精炼系统主要富集在中间产品高铟铅、高铟锌中，在加入到反射炉内熔炼，锌和铟几乎全部进入浮渣。然后再用硫酸选择性浸出，氧化铟和铅留在渣中，再用硫酸多次酸浸，使铟全部溶解，再用置换法得到海绵铟，制团、熔炼后得到粗铟。也可直接电解高铟锌，再用盐酸浸出阳极泥回收铟。

株洲冶炼厂的湿法炼锌工艺中，铟主要富集在浸出渣挥发窑所产的氧化锌中，经多膛炉脱氟氯后进行酸浸，酸浸液用锌粉置换，置换渣再进行酸浸，铟浸出率可达90%~98%。再用P204从浸出液中萃取分离和富集铟。长沙矿冶研究院曾提出针铁矿法和赤铁矿综合除铁回收铟的工艺流程。

3.1.3 镓回收

从炼锌副产品中提取镓通常采用以下三种工艺。

　　还原焙烧磁选工艺：利用镓的亲铁特性，通过强化浸锌渣的还原过程，使镓定向富集于金属铁中，然后采用磁选的方法从焙烧渣中分离富集镓金属。

　　络合吸附法：在一定条件下，单宁和镓生成络合物，利用活性炭从盐酸体系中提取镓，使单宁-镓络合物吸附在活性炭上。通过过滤分离和灼烧滤渣，得到的灰分含有较高的镓，从而实现了镓的分离、富集和提取。该法镓回收率达99%。

　　乳状液膜萃取法：该方法是近年来萃取技术中新的发展方向。将K4Fe(CN)6、三烷基氧磷(TPRO)、磺化煤油和CMS(表面活性剂)混合，形成乳状液膜体系。含有TPRO和磺化煤油的萃取剂为油膜，作流动相，含有K4Fe(CN)6的反萃剂为内水相。将此体系与含镓溶液混合，油膜中的萃取剂萃取溶液中的镓，同时油膜中的镓又被内水相反萃取，并与K4Fe(CN)6作用生成沉淀，从而使镓从水相转入内水相。

目前，作为国内第一家大规模成功应用锌氧压浸出工艺的环保型冶炼企业，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司长期致力于净化和多金属提取工艺研究，生产中率先采用锑盐净化技术与局部跨工序内循环净液技术，充分利用净化渣中的残留金属锌和回收锌金属，起到减渣量的作用，降低了全流程的锌粉消耗量，产出的置换渣再经酸洗得到镓铟锗富集物（Ge0.4%、Ga0.4%、In0.02%）。在锌全湿法流程基础上，完善综合回收工艺流程，提取镓、锗等稀贵金属，产出电铜、电镓、锗精矿产品。

**3.2锌湿法炼锌中多金属富集物工艺及产品质量**

 在调查了行业内锌冶炼的主要企业后，行业内主要生产工艺及产品指标如下：

下面列举了不同公司所使用的多金属富集物制备工艺以及产品的检测结果。

国内A企业回收生产工艺情况。

铜镉渣

焙烧

浸出

锌精矿

空气

H2SO4

浸出渣

浸出液

除铁

置换

铁矾渣

Na2SO4

NH4HCO3

锌粉

图1 A企业铜镉渣湿法冶炼中间品生产工艺

（1）焙烧

锌精矿在空气中焙烧，利用空气中的氧将硫化锌转化为氧化锌，利于后续锌的浸出。

（2）浸出

锌精矿焙烧获得的焙砂，破碎调浆后加入稀硫酸作为浸出剂，将有价金属元素浸出，进入到溶液中，经过滤掉固体残留物后，滤液转入除铁工序。

（3）除铁

浸出液中含有杂质元素铁，加入碳铵调pH值并加入硫酸钠，将铁转化为对应的铁矾渣沉淀，再经过液固分离，将固体渣过滤掉，滤液转入除镉工序。

（4）除隔

除铁液中还含有镉、铜、铟、镓、锗等元素，此时加入锌粉置换，将铜、镉置换出来形成金属铜、镉，再经过液固分离，获得铜镉渣。

按照上述工艺获得的铜镉渣湿法冶炼中间品检测结果如下：

表1 A公司的检测数据（*w*/%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素含量 | Cu | Cd | Zn | Fe | Co | Ga | Ge | In |
| 样品1# | 2.07 | 7.97 | 28.85 | 1.07 | 0.055 | 0.005 | 0.0044 | 0.0001 |
| 样品2# | 3.52 | 8.22 | 27.1 | 0.98 | 0.035 | 0.005 | 0.0051 | - |

国内B企业回收生产工艺情况：

氧压浸出

锌精矿

浸出渣

氧气、废酸、添加剂

ZPL液

中和渣

中和

中和剂

置换

除铁

锌粉

多金属富集渣

铁渣

净化

净化渣

电积、熔铸

锌锭

锌粉、添加剂

图2 B企业铜镉渣湿法冶炼中间品生产工艺

（1）氧压浸出

研磨后的锌精矿和废电解液分别加入到高压釜，在一定的温度和压力下，硫化锌和氧气、硫酸反应，生成硫酸锌、单质硫和水。

（2）中和置换

① 中和

ZPL液（或浸出后液）含酸较高，为减少置换操作时锌粉消耗，在中和搅拌槽内利用焙砂中的氧化锌对ZPL液进行中和，降低中和后液含酸。

② 置换

中和后液中含有铜、镉、镓、锗元素，加入锌粉将其中的铜、镉、镓、锗等金属置换出来，再通过液固分离后得到含有铜、镉、镓、锗的置换渣。

（3）除铁、净化

① 除铁

在一定的温度下，置换后液同时加入中和剂、压缩空气（或氧气），进行连续氧化除铁反应。一段除铁过程严格控制好过程pH值，反应终点Fe2+含量应降至合格范围。

一段除铁矿浆经液固分离后，上清液同时投入中和剂、氧气，进行继续氧化除铁反应。二段除铁后液FeT含量终点应控制在合格范围，液固分离后上清液送净化工序。

② 净化

利用锌粉将溶液中的Cu、Cd、Co、Ni等离子置换出来，并沉积在渣中。根据溶液中杂质活性的差异，即置换的难易，整个净化分成两段：一段除钴镍和二段深度除镉。经两段净化后，Cu、Cd、Co、Ni、As、Sb、Ge杂质元素浓度应控制到合格范围。合格的硫酸锌溶液即电解新液，送锌电积工序；净化渣返回置换工序再利用。

（4）电解、熔铸

① 电解

经净化后纯净的硫酸锌溶液即电解新液，以铅、银合金作阳极，纯铝压延板作阴极板，在直流电作用下，溶液中带正电荷的锌离子在阴极板放电的沉积，在一定的电积周期后，得到锌片。

② 熔铸

将锌片投入工频感应电炉熔炼得到锌锭。工频感应电炉熔锌的实质是利用电能转变为热能，使金属加热熔融，感应电炉的一次线圈由电源取得电能，电能传送到二次线圈即熔沟，在电能传送过程中电压降低，电流相应增大，在熔沟内形成强大的电流，通常为几千安至几万安，这一熔沟本身产生的热能将熔沟熔化，在对流及电磁力的作用下将热量不断输送到炉膛内，使金属熔化，进而使炉内金属全部熔化。

按照上述工艺获得的铜镉渣湿法冶炼中间品检测结果如下：

表2 B公司的检测数据（*w*/%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素含量 | Cu | Cd | Zn | Ni | Co | Ga | Ge | In | As | Tl |
| 样品1# | 13.77 | 3.19 | 10.81 | 0.13 | 0.26 | 0.35 | 0.35 | 0.022 | 2.41 | 0.0005 |
| 样品2# | 10.26 | 3.05 | 14.02 | 0.16 | 0.15 | 0.38 | 0.38 | 0.022 | 1.89 | 0.0004 |
| 样品3# | 11.08 | 2.02 | 11.37 | 0.042 | 0.084 | 0.37 | 0.37 | 0.025 | 1.82 | 0.0001 |
| 样品4# | 8.27 | 1.33 | 10.44 | 0.22 | 0.23 | 0.25 | 0.25 | 0.028 | 1.42 | 0.0001 |
| 样品5# | 13.47 | 2.76 | 13.1 | 0.096 | 0.19 | 0.31 | 0.31 | 0.02 | 2.32 | 0.0001 |
| 样品6# | 8.77 | 1.57 | 14.7 | 0.17 | 0.35 | 0.23 | 0.23 | 0.023 | 1.62 | 0.0005 |
| 样品7# | 14.28 | 0.79 | 9.01 | 0.022 | 0.044 | 0.4 | 0.4 | 0.077 | 1.99 | 0.0001 |
| 样品8# | 13.11 | 1.1 | 8.8 | 0.039 | 0.078 | 0.46 | 0.46 | 0.2 | 1.53 | 0.0002 |

**四、确定标准主要内容**

**4.1适用范围**

本标准适用于锌湿法炼锌中得到的镓铟锗富集物生产制备过程，供生产镓、锗、铟等元素的化学品、各金属的制品及相关材料。

**4.2 制备方法**

4.2.1 工艺原理

多段逆向净化：利用“标准电极电位较低的金属能从溶液中置换出标准电极电位较高的金属”原理，由于锌的标准电极电位比镓、锗、铜、镉、钴、镍、砷和锑等都要低，因此往置换槽内加入锌粉就可将其中的镓、锗等标准电极电位较高的元素置换出来，进入置换渣中。净化过程主要化学反应如下：

3Zn + 2Ga3+ = 3Zn2+ + 2Ga↓

2Zn + H2GeO3 + 4H+ = 2Zn2+ + Ge↓+ 3H2O

Zn + 2H+ = Zn2+ + H2↑

2Ga3+ + 3H2O = Ga2O3↓+ 6H+

Zn+Cu2+= Zn2+ +Cu

Zn+Cd2+= Zn2+ +Cd

选择性酸洗：净化渣含锌很高，为进一步富集镓、锗并回收锌，对置换渣进行选择性酸洗。酸洗过程中既要尽量避免置换渣中的镓、锗复溶，又要确保净化渣中尽量多的锌被酸溶出，一般酸洗终点pH值控制3.0~3.5。酸洗过程主要的化学反应如下：

Zn + 2H+ = Zn2+ + H2↑

酸洗过程中有可能发生的化学反应如下：

Ga2O3+ 6H+=2Ga3+ + 3H2O

GeO2+4H2SO4=Ge(SO4)2+2H2O

MeGeO3+ H2SO4=H2GeO3+ MeSO4

Me2GeO4+2 H2SO4= H2GeO3 +MeSO4+H2O

As3-+H+=AsH3↑

锌湿法冶炼中镓铟锗多金属富集物的制备工艺流程如图1。

锌浸出液

多段逆向净化

锌粉

净化后液

多金属净化渣

选择性酸洗

液固分离

镓铟锗多金属富集物

 图1 镓铟锗多金属富集物制备工艺流程

4.2.2 操作方法

4.2.2.1 净化

（1）温度：60~90℃。因锌浸出液温度高，可满足中和、置换过程的温度要求，故在中和、置换过程无需进行换热，不同净化段根据工艺要求，可采取加温措施进行调节温度，以达到最佳净化除杂效果。

（2）控制终点pH值4.0~5.0。

（3）溶液质量：要求净化后液无渣、清亮。

4.2.2.2 选择性酸洗

（1）酸洗液固比（mL：g）：3:1-6:1。

（2）温度：常温～80℃。

（3）控制终点pH值3.0～3.5，终点pH值达到后，搅拌2小时。

（4）搅拌2小时后进行过滤作业，滤饼即为镓铟锗多金属富集物。

4.2.3 技术要求

4.2.3.1 净化终点pH值4.0~5.0，酸洗终点pH值3.0～3.5。

4.2.3.2 净化温度60～90℃，酸洗温度常温～80℃。

4.2.3.3 净化后液Ge<0.2mg/l， Cd<0.2mg/l，Ga<0.2mg/l，In<0.05mg/l。。

4.2.3.4 镓铟锗多金属富集物

（1） 化学成分

镓铟锗多金属富集物（干基）的化学成分（质量分数）应符合Ga+Ge+In合计不小于0.2%，Cu大于8%，Cd小于1.5%，SiO2小于2%，有害元素As不大于4%，Tl不大于0.01%。

（2）水分

镓铟锗多金属富集物中水分（质量分数）不大于45%，若客户对水分有其它要求，根据双方协商后干燥至客户要求的量。

（3） 其他

如需方对镓铟锗多金属富集物有其他要求，由供需双方协商确定并在订货单（或合同）中注明。

**4.3指标与检测**

 表2镓铟锗多金属富集物指标及控制要求

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 成分 | 控制指标（质量分数）/% | 分析方法 |
| Ga+Ge+In | ≥0.2% | 原子荧光光谱法、质谱法 |
| Cu | ＞8% | 光谱法 |
| Cd | ＜1.5% | 光谱法 |
| SiO2 | ＜2% | 钼蓝分光光度法 |
| As | ≤4% | 光谱法 |
| Tl | ≤0.01% | 质谱法 |

**4.4运行与管理**

4.4.1各企业结合企业生产工艺过程，以经济性、安全性为原则，安装监测预警装置和排风换气装置，在满足监控要求的前提下，确定镓铟锗多金属富集物制备要求和品质。

4.4.2 实验室和化验室监测应按照检测项目配备相应的检测仪器。检测方法应优先采用行业内通行标准。

4.4.3 定期统计产品制备能耗，优化技术条件降低能耗。

4.4.4 建立生产活动、设备设施运行、工艺参数控制、监测管理等管理台账记录。

**五、采用国际标准和国外先进标准的情况，与国际、国内同类标准水平的对比情况**

本标准没有采用国际标准。

本标准在制定过程中未检测到同类国际标准。

本标准主要参考了GB/T 36690《工业废液处理污泥中铜、镍、铅、锌、镉、铬等26种元素含量测定方法》；GB/T 8151.4 《锌精矿化学分析方法 第4部分：二氧化硅量的测定 钼蓝分光光度法》；GB/T 14353.13《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》第13部分：镓量、铟量、铊量、钨量和钼量测定； GB/T 14353.14《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》第14部分：锗量测定；GB/T 14353.17《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》第17部分：铊量测定。

**六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准与相关法律、法规、规章及相关标准协调一致，没有冲突。

**七、重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**八、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议**

建议《锌湿法冶炼中镓铟锗回收技术规范》作为推荐性标准颁布实施。

**九、贯彻标准的要求和措施建议**

建议本技术规范在批准发布3个月后实施。

**十、废止现行有关标准的建议**

无

**十一、其他应予说明的事项**

无