氧化锌烟尘中锗的浸出和提取工艺研究进展①

孟蕲翾[1], 蔺科予[1], 肖子墨[1], 张文杰[2,3]
(1.三亚学院, 海南 三亚 572022; 2.昆明冶金研究院有限公司, 云南 昆明 650021; 3.昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘 要: 介绍了从氧化锌烟尘中回收锗的方法,阐述了常规浸出、高压浸出、超声波强化浸出和微波预处理浸出工艺的现状,结合不同工艺的作用机理,对比了不同工艺的优势和劣势;同时对浸出液中锗的提取富集方法进行了对比分析,并提出了未来从氧化锌烟尘中回收稀散元素锗的研究方向,为该领域的发展提供借鉴。

关键词: 锗; 氧化锌烟尘; 浸出; 超声波强化; 微波预处理; 化学沉淀; 萃取; 离子交换; 液膜分离
中图分类号: TF803 **文献标志码**: B doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.01.023
文章编号: 0253-6099(2026)01-0137-09

Research Progress in Leaching and Extraction Techniques for Recovering Germanium from Zinc Oxide Dust

MENG Qixuan[1], LIN Keyu[1], XIAO Zimo[1], ZHANG Wenjie[2,3]
(1.*Sanya University*, *Sanya* 572022, *Hainan*, *China*; 2.*Kunming Metallurgical Research Institute Co.*, *Ltd.*, *Kunming* 650021, *Yunnan*, *China*; 3.*Faculty of Land and Resources Engineering*, *Kunming University of Science and Technology*, *Kunming* 650093, *Yunnan*, *China*)

Abstract: Processing technique for recovering germanium from zinc oxide dust are introduced, including the status quo of conventional leaching, high-pressure leaching, ultrasonic-enhanced leaching and leaching with microwave pretreatment, and their advantages and disadvantages are then analyzed based on comparison. Furthermore, techniques for extraction and concentration of germanium from the obtained leachate are also compared with each other, and the research directions in the future is proposed for recovering scattered element germanium from zinc oxide dust, which provides a reference for the progress in this field.

Key words: germanium; zinc oxide dust; leach; ultrasonic enhancement; microwave pretreatment; chemical precipitation; solvent extraction; ion exchange; liquid membrane separation

锗作为稀散元素,在地壳中的丰度约为 1.5×10^{-6},基本与硫、铁等矿石共伴生,赋存在硫化铅锌铜矿或煤矿中。由于原矿中锗的含量极低,单独开采通常不具备经济价值[1-2]。

锗作为国家重要战略性矿产资源,凭借其优异的物理化学性质,在光纤通信、催化剂、太阳能电池、红外光学以及医药等众多领域中有着广泛应用[3-5]。锗的稀缺也导致其价格昂贵,最高价格超过 1 万元/kg。全球已探明锗储量约 8 600 t,主要分布于美国(储量 3 870 t,占 45%)、中国(储量 3 500 t,占 41%),其中中国作为锗生产和出口大国,供应全球 70% 以上的锗[6]。目前,主要从相关副产品(如褐煤灰、含锗氧化锌烟尘等)中提取回收锗[7-8]。硫化锌精矿在冶炼过程中产生的锌浸出渣中锗含量为 200~300 g/t,经过进一步还原挥发产生的氧化锌烟尘中锗含量超过 500 g/t,具有很高的回收价值[9]。因此,提高氧化锌烟尘中锗的回收率具有重要意义。本文结合氧化锌烟尘的来源和主要成分,分析对比了目前国内外回收锗的工艺路线优劣,可为该领域的发展提供参考和借鉴。

1 氧化锌烟尘来源及性质

1.1 氧化锌烟尘来源

在冶炼过程中,硫化锌精矿一般经氧化焙烧-酸浸-净化-电积工艺生产高纯度锌板,浸出阶段锗易被

① **收稿日期**: 2025-08-15
基金项目: 创新未来(三亚)工作室三创育人专项(USYSC20240401);云南省重点科技基金专项(202401BN070001-014)
作者简介: 孟蕲翾(1989—),男,辽宁锦州人,博士,讲师,主要研究方向为稀散伴生金属选冶强化回收。E-mail:2239341397@qq.com
通信作者: 张文杰(1993—),男,湖北黄冈人,博士,高级工程师,主要研究方向为稀散伴生金属选冶强化回收。E-mail:18088266534@163.com

高浓度硫酸溶解,随着浸出液 pH 值升高,锗水解进入渣相,pH = 5.0 ~ 5.2 时,Fe^{3+} 水解形成胶体性质的 $Fe(OH)_3$ 沉淀,$HGeO_3^-$ 和 GeO_3^{2-} 等被吸附进入锌浸出渣中[10]。锌浸出渣中富含锌和锗等有价金属,需要进一步采用火法工艺如回转窑挥发法和烟化挥发法分离富集有价金属。其中回转窑挥发法整体能耗高、污染大,已逐步被替代。烟化挥发法主要是将锌浸出渣与还原剂(煤粉等)混合均匀后鼓入烟化炉中,与空气反应后产生 CO 和大量热量,将浸出渣中金属氧化物(ZnO、PbO)等还原成单质,挥发后再被空气氧化成氧化物,浸出渣中锗也被还原成 GeO 并挥发进入烟尘中得到富集。烟化炉处理锌浸出渣的工艺流程[11]见图 1。烟化挥发法具有流程短、能耗较低等优势。

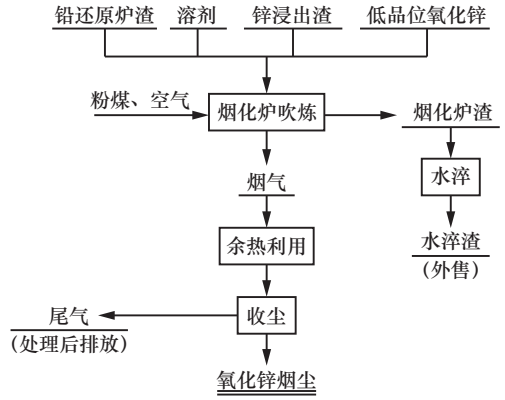


图 1 烟化炉处理锌浸出渣的工艺流程

Fig. 1 Flowchart for processing zinc leaching residue in fuming furnace

1.2 氧化锌烟尘主要成分

不同地区产生的氧化锌烟尘主要成分及含量差异较大,主要受原料成分的影响。国内外不同地区氧化锌烟尘主要成分[12]见表 1。

表 1 不同地区氧化锌烟尘主要成分(质量分数)

Table 1 Main components of zinc oxide dust in different regions %

地区	烟尘类别	Pb	Zn	Fe	Ag	Ge	S	SiO_2
中国(云南)	锅炉尘	5~6	40~43	8~10	0.01~0.02	0.10~0.12	2.5~3.0	5.5~6.5
	表冷尘	9~10	50~55	2.0~2.5	0.03~0.05	0.15~0.18	4~5	1.5~2.0
	布袋尘	10~11	53~55	1.0~1.5	0.03~0.04	0.15~0.20	3~5	1.0~1.5
美国	布袋尘	11~12	61~62	0.4~0.8	—	0.008	1.8~2.0	0.8~1.0
	烟道尘	12~13	55~57	1.0~1.5	—	0.005	1.3~2.0	2.5~3.0
俄罗斯	布袋尘	9.8	63	0.2	—	—	1.8	—
	烟道尘	10~14	42~60	2~8	—	—	0.7~1.0	—

不同工段回收的烟尘中有价金属 Pb、Zn、Fe、Ge 等含量也有明显差异,布袋烟尘中锌含量较高,能作为二次资源直接外售,也能作为原料进一步回收有价金属[13]。氧化锌烟尘中 Ge 得到明显富集,相较于原矿石其含量显著增加,提高了回收的可能性。Ge 在氧化锌烟尘中赋存形式复杂,有易溶解的 GeO,也有结构复杂的 GeO_2,其中 GeO_2 有六边形晶体、四面体和无定形玻璃体[14]等,导致 GeO_2 只微溶于氢氟酸中,使得 Ge 浸出率较低,回收难度大。

2 锗的回收工艺

2.1 常压浸出

从氧化锌烟尘中回收锗一般采用湿法浸出工艺,但由于锗的分布稀散、赋存状态复杂,锗的浸出回收率一般小于 80%。为提高锗的回收率,新的工艺也相继被研发和应用。

常压浸出回收氧化锌烟尘中锗,一般采用中性+酸性两段浸出,通过控制浸出液 pH 值,选择性溶解锗,将杂质尽量保留在渣相中,最大限度降低纯化难度。浸出液中的锗经过单宁沉淀-酸洗-焙烧,能产出锗含量 20%左右的精矿,后续浸出液经除铁纯化后可用于电积锌[15]。整个浸出工艺流程较简单、效率高,能够回收氧化锌烟尘中大部分锌和锗,有较好的工业应用前景。

大量研究表明,通过控制浸出条件,能够提高氧化锌烟尘中可溶性锗的浸出率。文献[16]经过试验发现,在浸出液酸度 34.8 g/L 条件下,氧化锌烟尘中锗浸出率能达到 87%。除了一段浸出外,也有研究采用二段逆流浸出工艺,在最佳条件下锌浸出率 95%、锗浸出率 88%[17]。在实际工业生产中,由于氧化锌烟尘中存在较多杂质成分,浸出过程中其他有价金属或硅酸盐会进入浸出液,影响单宁沉淀锗效果,并降低锗回收率。如在调节溶液 pH 值时,浸出液中的硅酸根离子能与锗发生共沉淀;此外,浸出液中较高浓度的 Fe^{3+} 对锗的后续回收也有较大影响,Fe^{3+} 水解成氢氧化物,易夹带锗进入渣相[18]。为了解决杂质对锗回收的影响,有研究证实,采用逐步溶出工艺,依次溶解锌、硅酸盐、锗,在 pH = 4.0 ~ 4.5 阶段溶出锌,在 pH = 3.5 ~ 4.0 阶段溶出硅酸盐,在 pH = 2.5 ~ 3.0 阶段溶出锗,锗的浸出回收率整体提高 20%左右[19]。常规浸出后的液相中 Fe^{3+} 含量一般远高于锗,对后续锗沉淀、萃取分离锗、离子交换等过程均有较大影响,因此需要增加除 Fe^{3+} 的工序,以提高锗的回收率[20]。对于单宁沉淀回收锗的工艺,一般采用锌粉将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+},但需要提高浸出时的液固比,影响工业生产中的处理效率[21]。除此之外,也可在氧化锌烟尘中添加硫磺,混合均匀后经细磨、常规浸出,产生的 Fe^{3+} 能够将硫氧

化,而 Fe^{3+}被还原成 Fe^{2+}。文献[22]以硫化锌精矿作添加剂,采用还原-中和沉淀-酸浸的工艺流程,处理回收氧化锌烟尘中锗。还原-中和沉淀-酸浸回收氧化锌烟尘中锗的工艺流程如图 2 所示。试验结果表明,在硫化锌与氧化锌烟尘添加比例 2∶19 条件下,经过还原 20 min、中和 240 min 后,以 165 g/L 硫酸作浸出剂,最终锗浸出率可达到 98.78%。文献[23]发明了以硫作添加剂浸出氧化锌烟尘中锗的新工艺,单质硫与氧化锌烟尘混合后,经过机械活化细磨,再控制不同浸出 pH 值进行 3 段浸出,在最佳条件下锗和锌的浸出率均超过 93%。分段精确控制反应条件能一定程度降低杂质对锗回收的影响,但各个阶段控制的参数易波动,对控制要求较高,影响生产操作的稳定性。并且氧化锌烟尘中夹带的难溶锗基本无法被有效回收,造成损失。

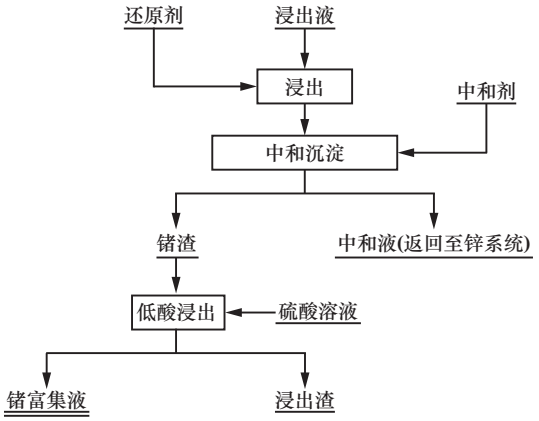


图 2　还原-中和沉淀-酸浸回收氧化锌烟尘中锗的工艺流程

Fig. 2　Flowchart for recovering germanium from zinc oxide dust by reduction - neutralization precipitation - acid leaching

碱浸主要采用液碱、氨水、强碱弱酸盐溶液等作浸出剂,利用不同有价金属的溶解差异性,实现固相中有价金属的选择性溶出,在从赤泥、电池废料等中回收有价金属方面有较好应用[24]。锗的氧化物能溶于碱液,而锌、铁、铜等基本不溶解,从而能选择性回收锗,提高浸出液中锗的富集纯度,降低后续分离的难度。文献[25]对比不同碱液[KOH、$Ca(OH)_2$]溶出氧化锌烟尘中锗的效果,发现 $Ca(OH)_2$ 能将 CeO_2 转变成 $MeGeO_3$,实现选择性回收;但对于含硅较高的氧化锌烟尘,硅易与碱液反应生成硅酸钠,造成后续液固分离困难。

综上所述,常规浸出整体工艺条件温和、设备简单、处理效果较好,但在长期工业应用中也表现出较多问题,如氧化锌烟尘中的常规浸出,针对性较差,大量杂质离子伴随进入浸出液中,对后续萃取、沉淀、离子吸附、半透膜等均会产生不利影响,并且烟尘中存在部分难溶形态的锌、锗物质,难以被有效溶解回收。

2.2　加压浸出

加压浸出主要是在耐高压反应釜中,通过改变反应环境,提高反应温度,提高难溶物质的浸出效果,实现强化浸出;同时,还能促进杂质离子 Fe、Al 等水解,降低浸出液中杂质含量[26]。随着技术持续发展,加压浸出在工业生产中被广泛应用,如红土镍矿湿法冶炼、拜耳法冶炼铝土矿、硫化锌精矿湿法冶炼[27]等。从氧化锌烟尘中回收锗,存在常压环境中难以溶解的锌、锗物相,这也促使加压浸出氧化锌烟尘受到关注。

加压浸出氧化锌烟尘通常需要在氧气环境中进行[28],涉及的反应式为:

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O \quad (1)$$

$$ZnO \cdot GeO_2 + 3H_2SO_4 = Ge(SO_4)_2 + ZnSO_4 + 3H_2O \quad (2)$$

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4 \quad (3)$$

$$ZnS \cdot GeO_2 + 2H_2SO_4 + 2O_2 = Ge(SO_4)_2 + ZnSO_4 + 2H_2O \quad (4)$$

$$GeO + H_2SO_4 = GeSO_4 + H_2O \quad (5)$$

$$GeO_2 + 2H_2SO_4 = Ge(SO_4)_2 + 2H_2O \quad (6)$$

$$PbO \cdot GeO_2 + 3H_2SO_4 = Ge(SO_4)_2 + PbSO_4\downarrow + 3H_2O \quad (7)$$

文献[29]针对炼钢厂产生的复杂氧化锌烟尘,采用氧化中浸-加压酸浸的工艺,优先实现锌的浸出和铁的同步沉淀,再在液固比 2.5 mg/L、125 ℃条件下浸出 3 h,最终能显著提高金属的浸出率。文献[30]采用二段逆流酸浸工艺回收氧化锌烟尘中锗,常压酸浸后的渣相再经氧压酸浸,在浸出温度 60 ℃、氧分压 0.8 MPa 条件下进行二段浸出,锗浸出率达到 87%。与常压浸出相比,加压后锗回收率明显提升。在实际生产中,对于含砷较高的氧化锌烟尘,常压或加压浸出产出的砷渣量大且砷品位较低,影响后续的生产,为此添加硫化物(FeS 或 Na_2S),使其与硫酸反应产生 H_2S,并与砷反应生成 H_3AsO_3 或 H_3AsO_4 等沉淀,达到脱砷效果。文献[31]针对企业生产的氧化锌烟尘,采用低酸还原浸出-高酸氧压浸出-控酸沉锗-酸洗-焙烧的工艺流程回收锌和锗,大幅提高了生产指标,锗精矿中的砷含量降低,锗回收率提高 12.3%,创造的经济效益显著。氧化锌烟尘综合利用工艺流程如图 3 所示。

综上所述,加压氧化浸出能够提高氧化锌烟尘中锌、锗的浸出回收率,但是,相较于常压工艺,加压反应所需设备成本较高,且生产过程中设备维护成本高,导致其在工业生产中应用较少。

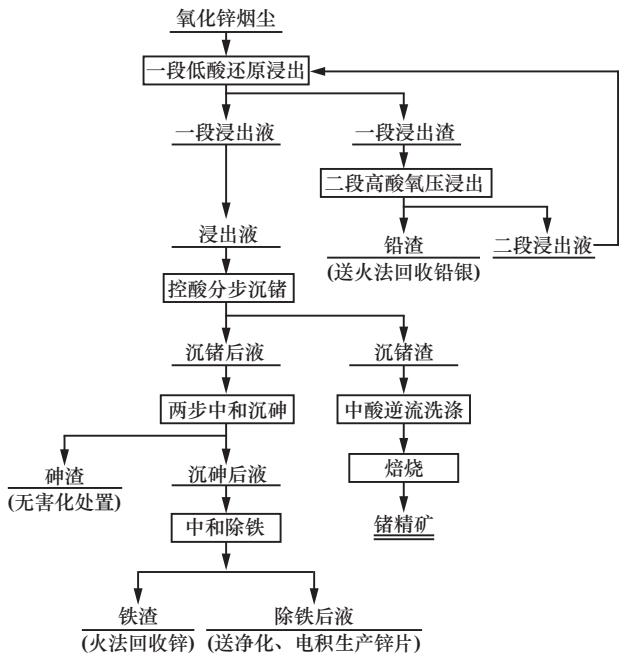


图3 氧化锌烟尘综合利用工艺流程

Fig. 3 Flowchart for comprehensive utilization of zinc oxide dust

2.3 超声波强化浸出

超声波的频率维持在20~1 000 kHz时,在气液固等介质中均能快速有效传导,并能引起传播介质理化、生物特性的改变。因此,湿法冶金领域将超声波强化视为提高有价金属回收率的有效手段。

在湿法冶金体系中,超声波能够通过机械效应、空化效应、热效应等作用于固相表面,微气泡破裂产生冲击波和强射流,使液相中的固体表面出现空隙,从而生成新反应界面;同时,超声波作用能有效破坏并清除固相表面覆盖的反应生成物,确保固相能与浸出液中H^+持续反应[32-33]。文献[34]研究发现超声波协同氧化剂强化酸浸工艺能有效提高氧化锌烟尘中锗的回收率,在液固比7 mL/g、氧气流量100 mL/min、超声波功率300 W、浸出温度90 ℃条件下反应1 h,锌浸出率为96.7%,锗浸出率为93%,相较于常规浸出,锌和锗浸出率分别提高了4.9%和9.8%,结合浸出动力学分析,整个浸出过程中反应速率受到扩散和化学反应的混合控制。文献[35]对比了超声辅助浸出和常规浸出对锗浸出率的影响,在盐酸-氯化钙溶液体系,氧化剂次氯酸钙质量浓度58.33 g/L、浸出温度80 ℃、浸出时间40 min、超声波功率700 W条件下,锗浸出率达到92.7%,而常规工艺浸出100 min时锗浸出率仅88.35%。文献[36]从氧化锌烟尘中选择性回收锗,烟尘经过超声波振动处理1~3 h,去除杂质CaO、F、Cl等易溶物质后,再进行二段酸浸,最终锗浸出率达91%。

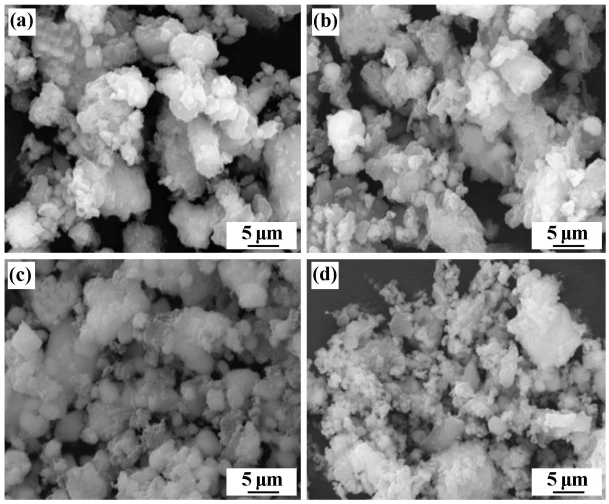
超声波作用对浸出效果有明显改善,对其作用机理的研究也备受关注。有研究证实在超声波环境中,液相产生的空化气泡内部出现了·OH、·H、$\cdot O_2^-$等高性能自由基,从而推动反应快速进行,并且由空化气泡坍塌造成的湍流能够提高溶液中的传质效率,进而改善反应效果[37]。

综上所述,超声波强化浸出氧化锌烟尘中锗有良好的效果,但对其机理的揭示还需要深入,在实际工业应用中,较大的反应釜对超声波设备要求较高,同时需要更高的投入成本。

2.4 微波预处理浸出

微波(频率为300 MHz~300 GHz)用于辅助加热能够解决加热不均、局部过热等问题,通过电磁能转化为热能,引起物质中分子的活动和高频率振荡[38]。随着技术的发展和研究的深入,微波技术在矿物处理、湿法冶金等领域取得了良好应用,常见的有微波助磨、预处理矿物、碳热还原、浸出[39]等。

氧化锌烟尘中的锗基本赋存于铁酸盐类[$(Fe, Ge)_2O_4$]中,这也是常规浸出锗回收率较低的根本原因。为此,微波技术被用于氧化锌烟尘中锗的回收。文献[40]以浓硫酸熟化焙烧的氧化锌烟尘为研究对象,对比微波作用前后氧化锌烟尘中锗的浸出效果,结合扫描电镜分析(见图4)发现,在微波基质中会产生足够大的热应力,更易在矿物边界形成微裂纹。文献[41]采用微波预处理氧化锌烟尘并对比了微波煅烧-酸浸和微波碱性焙烧-水浸的处理效果,在最佳条件下氧化锌烟尘中锗回收率分别为84.3%和97.3%,明显高于未经微波处理的锗回收率;研究中还发现微波预处理能促使氧化锌烟尘中大颗粒破碎,形成均匀性



(a) 10 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 微波环境中30 min

图4 氧化锌烟尘不同焙烧时间下的扫描电镜

Fig. 4 SEM images of zinc oxide dust after different roasting time

高的细颗粒,并且难溶物相 $Fe_4Ge_3O_{12}$ 消失,微波碱性焙烧更有利于破坏难溶物相,从而更利于提高锗回收率。

综上所述,微波预处理氧化锌烟尘对回收其中的锗有良好效果,但基本还停留在实验室阶段。大规模的工业应用还有待时日。

2.5　锗回收工艺对比分析

不同锗回收工艺优势和劣势对比见表 2。针对不同成分的氧化锌烟尘,还能将不同的方法结合,如火法焙烧-浸出、硫酸+SO_2 还原浸出、碱洗-酸浸、酸浸-碱浸等,用于回收烟尘中的锗。

表 2　不同锗回收工艺优势和劣势对比

Table 2　Advantages and disadvantages of different processes for recovering germanium from zinc oxide dust

回收工艺	原理	优势	劣势
常规浸出	酸液对金属氧化物进行溶解	设备、工艺简单,处理量大	锗回收率较低,浸出液杂质成分复杂
加压浸出	高压环境下酸溶难溶金属氧化物	锗回收率高,工艺简单	高压设备及维护成本高
超声波浸出	超声波强化浸出,固体颗粒表面形成新裸露面	工艺原理简单,操作简易,锗回收率高	离大规模工业应用还有差距
微波预处理浸出	微波预处理强化难溶物质分解	原理简单,锗回收率高,适应性强	离大规模工业应用还有差距

3　浸出液中锗的提取

浸出液中锗在不同 pH 值环境下以多种形态存在,包括 Ge^{4+}、$Ge(OH)^{3+}$、$Ge(OH)_4$、$HGeO_4^{3-}$ 等,还需采用针对性的方法进一步提纯回收。

3.1　化学沉淀

通过选择性沉淀富集回收浸出液中锗的工艺简单而被大量应用,采用锌粉、石灰乳、硫化物等能有效沉淀回收锗,但由于过程中产生有毒 H_2S 气体和锗的损失率高而被淘汰[42]。目前,单宁相对其他沉淀剂用于沉锗具有选择性更强、反应迅速等特点,在工业生产中被广泛应用。单宁是一种大分子有机物,含有大量邻位酚羟基官能团,能通过氢键和疏水作用与金属离子发生强的络合作用。单宁广泛分布于植物根、皮中。单宁(以 $H_{25}L$ 表示)沉淀锗的反应式[43]为:

$$Ge(OH)_4 + 3H_{25}L \rightleftharpoons H_2[Ge(H_{23}L)_3] + 4H_2O \quad (8)$$

$$2nGe(OH)_4 + 3nH_{25}L \rightleftharpoons H_{4n}Ge_{2n}(H_{21}L)_{3n}] + 8nH_2O \quad (9)$$

在实际生产中,单宁沉淀锗需要消耗大量单宁(理论量的 25 倍以上),单宁价格昂贵,因此,优化单宁用量、提高沉淀效率一直是研究重点。文献[44]研究发现,单宁沉淀锗过程中 pH 值和单宁用量对沉锗效果影响明显,浸出液 pH = 2~3 时,单宁添加量为理论值 25~30 倍条件下,锗沉淀率高于 98%;为了提高单宁沉锗效率,还采用分级加入单宁以提高锗回收率;研究发现,浸出液中高价金属离子 Ge^{4+}、Fe^{3+} 等更容易与单宁络合,控制单宁加入量、增加沉淀级数能提高锗的纯度和回收率。杂质铁对锗的沉淀影响极大,生产中一般采用控制浸出液 pH 值来抑制铁与单宁的沉淀反应,但抑制效果有限,因此,沉锗前需要专门除铁以减少锗的损失。单宁作为大分子复合物,自身易氧化分解,导致与锗的络合沉淀反应机理一直未有明确定论。文献[45]以化学计量分析锗、锌与单宁的络合机理,酸性环境中,锗的外层电子轨道发生 sp^3d^2 杂化,形成 6 对孤电子对与 3 对邻二羟基配位,生成聚合物。

综上所述,化学沉淀法提锗具有工艺简单、反应速度快的优势,但易受浸出液中杂质离子 Fe^{2+}、Pb^{2+}、Cu^{2+} 的影响,且沉淀成本高。

3.2　溶剂萃取

溶剂萃取在金属分离提纯中应用广泛,对于性质接近的金属离子,依靠其与有机溶剂官能团结合的差异性,实现高效分离。采用有机溶剂萃取浸出液中锗是重要的方法之一,最早研发的氧羟肟酸能萃取浸出液中 Fe 和 Ge,后续又研究出 Kelex100 从氯化体系中高效选择性提取锗[46]。根据性质差异,可将萃取剂分为酸性萃取剂[—COOH、—P(O)OH 和—SO_3H 等]、碱性萃取剂[伯胺(NH_2R)、仲胺(NHR_2)、叔胺(NR_3)和季铵(NR_4X)等]、中性萃取剂(脂类、磷酸酯、酮类等)、螯合萃取剂(肟及其衍生物)等[47]。

酸性萃取剂 P204、Cyanex301 等在盐酸介质中对锗的萃取率均超过 95%,并且能经 6 mol/L 盐酸洗涤反萃取后再重复利用[48]。酸性萃取剂以基团中 H 与 Ge 发生置换反应,为了促进反应正向进行,需要经过碱液皂化,也会伴随产生碱液废水,给治理带来压力。碱性胺类萃取剂 N235、TOP 等,在浸出液 pH>1.2 时对锗的萃取率高于 98%,并且其他杂质对其影响较小,同时通过添加络合剂酒石酸、草酸等可进一步提升萃取效果[49]。中性萃取剂 TBP、Cyanex923、TOPO、P350 等均含有 P═O 键,易与浸出液中金属离子形成配位键,且 R_3PO—基团的中性萃取剂理论萃取能力更强。有研究证实中性萃取剂 Cyanex923 在最佳条件下对锗的萃取率接近 100%[50]。早期研发的 Kelex100 作为螯合萃取剂,能适应高酸度浸出液,并能有效分离锗与

镍、锌等金属[51]。除了单一萃取剂，还能采用两种或多种萃取剂结合，形成协同体系分离提取锗，如 Lix63-Ionquest 801、P204-TBP、P204-YW100 等。P204-YW100 在云南某氧化锌冶炼厂中被用于萃取锗，整个流程锗的分离效果好，回收率高，但也存在 YW100 循环利用率较低的问题[10]。溶剂萃取法从烟尘中提取锗的工艺流程见图 5。

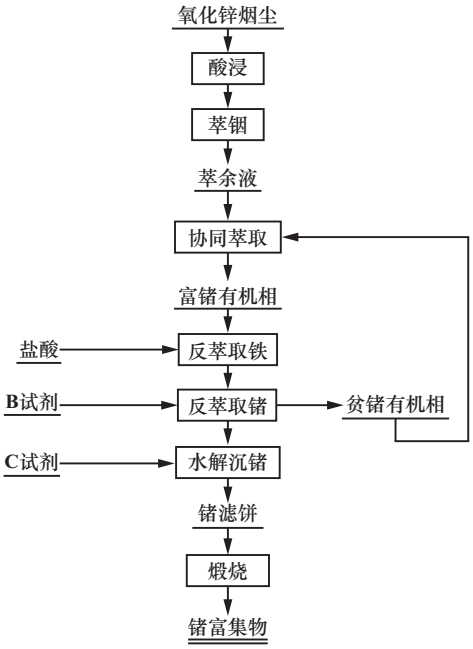


图 5 溶剂萃取法从烟尘中提取锗的工艺流程

Fig. 5 Flowchart for extracting germanium from dust by solvent extraction

综上所述，溶剂萃取法富集锗具有分离系数高、不易受杂质离子影响、便于大规模连续生产的优势，但有机溶剂存在一定水溶性，且前期萃取剂一次性投入量大，成本较高。

3.3 离子交换

利用离子交换剂与溶液中金属离子实现交换反应，从而起到富集和提纯的效果，通常以树脂或活性炭作载体，将浸出液中金属离子先吸附再解析。离子交换适用于提取锗质量浓度较低（1×10^{-5} g/L）的浸出液，以有机离子交换剂的树脂进行富集[52]。

早期合成的环氧弱碱性阴离子树脂能对浸出液中 $HGeO_3^-$、$[GeO_2(SO_4)]^{2-}$ 进行吸附交换，对锗的吸附率达到 98.5%，但吸附效果易受浸出液 pH 值的影响[53]。文献[54]以儿茶酚与 8-羟基喹啉经碱性缩聚与甲醛混合制得的离子交换树脂选择性吸附 Ge，该离子交换树脂对 Ge 的吸附效果好，对 Si 和 Zn 基本不吸附。文献[55]研究了 Amberlite IRA-900 树脂吸附锗，在最佳条件下锗吸附率超过 97%。

综上所述，离子交换法对浸出液中锗的富集具有绿色环保、选择性高的优势，但在吸附过程中存在易乳化和自身水溶性较大的问题，离工业应用还有一定距离。

3.4 液膜分离

液膜分离法类似于萃取，其本质是金属离子通过液膜的选择性渗透达到富集的目的[43]。液膜分离提取锗反应示意图如图 6 所示。该方法在金属离子富集后的破乳效果至关重要，需要分离金属的同时循环利用油相。

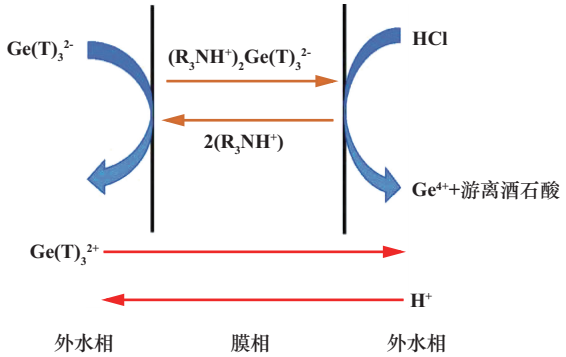


图 6 液膜分离提取锗反应示意图

Fig. 6 Schematic diagram of extraction of germanium by liquid membrane separation

文献[56]以液膜法分离富集回收氧化锌烟尘浸出液中的锗，以 3%LMS-2+7%P204+1%Str-1+89%磺化煤油为油相，1.0 mol/L NH_4F 为内相时，锗提取率达到 98%。文献[57]从锌冶炼渣的浸出液中分离回收 Ga 和 Ge，以 N235 和 TBP 为油相，Ga 和 Ge 的萃取率均超过 99%，再分别以硫酸和液碱依次反萃取负载有机相，实现 Ga 和 Ge 的分离回收。文献[58]研究了锗与酒石酸络合后提锗的传质过程，以 40%TOA 和 60%磺化煤油为稀释剂构建液膜相，以 HCl 溶液为内水，在pH=3 的含锗溶液中探究了液膜法的传质过程，其传质模型线性拟合的有效性达 99%。

综上所述，液膜法分离提取锗具有分离效率高、传质反应速率快的优势，但在实验中也发现该方法工序较烦琐，且乳膜的稳定性难以控制，制约了该分离方法的工业应用。

3.5 浸出液中提取锗的方法对比分析

浸出液中提取锗的不同方法对比分析见表 3。

4 结论及展望

氧化锌烟尘作为锗的重要来源，绿色、高效、稳定回收烟尘中锗具有重要意义。目前工业生产中基本采用浸出-分离纯化的工艺回收锗，常规浸出是应用极广

表 3　浸出液中提取锗的不同方法对比分析

Table 3　Comparison of different processes for extracting germanium from leachate

方法	原理	优势	劣势
化学沉淀	沉淀剂与锗选择性结合,形成沉淀物	工艺简单,处理量大	沉淀剂昂贵,锗损失率高
溶剂萃取	有机萃取剂基团与金属离子选择性结合	处理量大、分离系数高,适合大规模连续生产	萃取剂成本高,易产生废水
离子交换	离子交换剂与浸出液中金属离子选择性交换,实现富集	吸附效率高,绿色环保	树脂易乳化,水溶性高
液膜分离	金属离子通过液膜的选择性渗透达到富集的目的	锗回收率高,适应性强	工序烦琐,乳膜稳定性难控制

泛的方法,但存在锗回收率较低、浸出液杂质成分难控制的弊端;高压浸出能显著提高锗回收率,但 Fe^{3+} 的控制和设备昂贵限制了该工艺应用;超声波和微波处理浸出工艺对锌、锗的回收效果极佳,但离产业化还存在差距。浸出液中锗的提取富集,工业生产中基本采用化学沉淀和有机溶剂萃取法,但沉淀剂和有机溶剂成本高的问题制约了其发展。离子交换和膜分离法离工业应用还存在距离,但在实验室阶段的分离效果较好,能作为未来的发展方向。

后续研究应从下面几个方面开展:① 综合利用氧化锌烟尘中有价金属,在回收锗的同时注重铜、锌、铁等金属的综合回收;② 不同工艺结合,最大限度实现锗的回收;③ 微生物及新绿色工艺的开发应用,结合基因工程筛选有针对性的菌株,减少试剂的应用;④ 超声波/微波浸出机理的研究,为工业化应用提供基础;⑤ 在浸出液中锗的提取工艺方面,研发针对性更强的萃取剂,开发负载量更大、吸附性更强的树脂,为工业应用奠定基础;⑥ 液膜分离过程中,可采用新型技术手段简化制乳、破乳工序,并提升工艺的稳定性。

参考文献(References):

[1] ZHENG K, BENEDETTI M F, VAN HULLEBUSCH E D. Recovery technologies for indium, gallium, and germanium from end-of-life products (electronic waste): A review[J]. Journal of Environmental Management, 2023,347:119043.

[2] GENG X L, LIU Y, ZHANG W, et al. Recent advances in the recovery of germanium during the zinc refining process[J]. Chemical Engineering Journal, 2022,446:137445.

[3] TAYABA S, SETHI H, SHAHID H, et al. Silicon-germanium and carbon-based superconductors for electronic, industrial, and medical applications[J]. Materials Science and Engineering: B, 2023,290:116332.

[4] MEI Y R, GENG Y, CHEN Z J, et al. Ensuring the sustainable supply of semiconductor material: A case of germanium in China[J]. International Journal of Production Economics, 2024,271:109231.

[5] HUANG Y K, CHEN G Y, ZHANG Y F, et al. Separation of silicon and germanium from the chlorination distillation residue based on co-precipitation of sodium-aluminum-silicon[J]. Separation and Purification Technology, 2024,350:128015.

[6] JIANG T, ZHANG T, LIU Z H. Review on resources and recycling of germanium, with special focus on characteristics, mechanism and challenges of solvent extraction[J]. Journal of Cleaner Production, 2021,294:126217.

[7] WANG Z Y, SUN J, ZHANG L G. Separation and recovery of arsenic, germanium and tungsten from toxic coal ash from lignite by sequential vacuum distillation with disulphide[J]. Environmental Pollution, 2024,340:122775.

[8] BO W T, WU J W, MIAO Z Y, et al. Germanium extraction from lignite using gravity separation combined with low-temperature sintering and chlorinated distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2024,329:125215.

[9] LI Q, RAO X F, XU B, et al. Extraction of manganese and zinc from their compound ore by reductive acid leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017,27(5):1172-1179.

[10] 王吉坤,何蔼平. 现代锗冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2005.
WANG Jikun, HE Aiping. Modern Germanium Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.

[11] GUO X Y, YI Y, SHI J, et al. Leaching behavior of metals from high-arsenic dust by NaOH-Na_2S alkaline leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016,26(2):575-580.

[12] 彭容秋. 铅锌冶金学[M]. 北京:科学出版社, 2003.
PENG Rongqiu. Metallurgy of lead and zinc[M]. Beijing: Science Press, 2003.

[13] JOHAN Z. Indium and germanium in the structure of sphalerite: An example of coupled substitution with copper[J]. Mineralogy and Petrology, 1988,39(3):211-229.

[14] 翟秀静,周亚光. 稀散金属[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2009.
ZHAI Xiujing, ZHOU Yaguang. Scattered metals[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2009.

[15] 邱光文. 含锗氧化锌烟尘综合回收锗锌工艺[J]. 云南冶金, 2000,29(3):17-21.
QIU Guangwen. The process of recovering Ge and Zn from ZnO flue dust containing Ge[J]. Yunnan Metallurgy, 2000,29(3):17-21.

[16] 郑东升,肖松,梁杰. 含锗烟尘的硫酸浸出工艺研究[J]. 云南化工, 2012,39(6):1-5.
ZHENG Dongsheng, XIAO Song, LIANG Jie. Study on leaching process of germanium fly ash with sulfuric acid[J]. Yunnan Chemical Technology, 2012,39(6):1-5.

[17] 吴慧,陈长浩,王家林,等. 从次氧化锌粉中综合回收锌、锗、铅、银方法的探讨[J]. 云南冶金, 2020,49(3):49-52.
WU Hui, CHEN Changhao, WANG Jialin, et al. Discussion on comprehensive recovery of zinc, germanium, lead, silver from secondary zinc oxide powder[J]. Yunnan Metallurgy, 2020,49(3):49-52.

[18] ZHANG R L, ZHANG X F, TANG S Z, et al. Ultrasound-assisted HCl-NaCl leaching of lead-rich and antimony-rich oxidizing slag[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015,27:187-191.

[19] 刘克洋,张梅,晋家强,等. 一种提高富锗次氧化锌烟尘锗浸出率的方法:CN110607453B[P]. 2020-12-01.
LIU Keyang, ZHANG Mei, JIN Jiaqiang, et al. A method for improving the germanium leaching rate of germanium-rich secondary zinc oxide dust: CN110607453B[P]. 2020-12-01.

[20] WU Y G, LI M T, PENG X H, et al. Selective extraction of germanium from iron-bearing ammonia leaching residuevia low-temperature molten NaOH leaching[J]. Separation and Purification Technology, 2025,353:128590.

[21] 路永锁,宁建平,阮海丰,等. 从次氧化锌烟尘中湿法回收锌及去除氟氯[J]. 湿法冶金, 2016,35(5):422-426.
LU Yongsuo, NING Jianping, RUAN Haifeng, et al. Hydrometallurgical recovery of zinc and removal of chlorine and fluorine from zinc oxide dust[J]. Hydrometallurgy of China, 2016,35(5):422-426.

[22] 付维琴,刘俊场,邹维,等. 还原-中和沉淀-低酸浸出方法富集低浓度含锗浸出液中的锗[J]. 有色金属工程, 2024(1):67-73.
FU Weiqin, LIU Junchang, ZOU Wei, et al. Enrichment of germanium in low concentration germanium containing leaching solution by reduction-neutralization precipitation-low acid leaching method[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024(1):67-73.

[23] 邓志敢,魏昶,朱应旭,等. 一种富含锗的氧化锌烟尘梯级浸出工艺:CN110079676B[P]. 2020-10-09.
DENG Zhigan, WEI Chang, ZHU Yingxu, et al. A stepwise leaching process of zinc oxide dust rich in germanium: CN110079676B[P]. 2020-10-09.

[24] ZHU Y Z, GUAN P Y, ZHU R B, et al. Recent advances in flexible alkaline zinc-based batteries: Materials, structures, and perspectives[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023,87:61-88.

[25] 顾利坤. 提高氧化锌烟尘锗浸出率的实验研究[J]. 中国矿业, 2020,29(增刊1):419-421.
GU Likun. Experimental study on increasing germanium leaching rate from zinc oxide dust[J]. China Mining Magazine, 2020,29(S1):419-421.

[26] LIU F P, LIU Z H, LI Y H, et al. Extraction of gallium and germanium from zinc refinery residues by pressure acid leaching[J]. Hydrometallurgy, 2016,164:313-320.

[27] SARI Y, MANAF A, ASTUTI W, et al. Nickel recovery in ferronickel concentrate by green selective reduction of nickel laterite[J]. Engineering Science and Technology, an International Journal, 2024,57:101798.

[28] 辛椿福,夏洪应,张利波,等. 含锗氧化锌烟尘中有价金属回收利用研究进展[J]. 有色金属工程, 2021,11(6):66-74.
XIN Chunfu, XIA Hongying, ZHANG Libo, et al. Research progress on recovery and utilization of valuable metals from zinc oxide dust containing germanium[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021,11(6):66-74.

[29] 李嘉辉,张程,邓志敢,等. 氧化中浸-加压酸浸组合浸出技术回收氧化锌烟尘[J]. 有色金属工程, 2022,12(11):67-75.
LI Jiahui, ZHANG Cheng, DENG Zhigan, et al. Recovery of zinc oxide dust by oxidation neutral leaching & pressure acid leaching combined technology[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022,12(11):67-75.

[30] 李衍林,杨大锦,张候文,等. 一种氧化锌烟尘高效提取锌锗的方法:CN108486383A[P]. 2018-09-04.
LI Yanlin, YANG Dajin, ZHANG Houwen, et al. A method for efficiently extracting zinc and germanium from zinc oxide dust: CN108486383A[P]. 2018-09-04.

[31] 赵红梅,张候文,李衍林. 氧化锌烟尘高效提锗技术研究及应用[J]. 世界有色金属, 2024(6):1-4.
ZHAO Hongmei, ZHANG Houwen, LI Yanlin. Research and application of efficient germanium extraction technology from zinc oxide dust[J]. World Nonferrous Metals, 2024(6):1-4.

[32] CHEN B, BAO S X, ZHANG Y M. Synergetic strengthening mechanism of ultrasound combined with calcium fluoride towards vanadium extraction from low-grade vanadium-bearing shale[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2021,31(6):1095-1106.

[33] CAO R R, WANG Y Z, CHEN S, et al. Multiresponsive shape-stabilized hexadecyl acrylate-grafted graphene as a phase change material with enhanced thermal and electrical conductivities[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11(9):8982-8991.

[34] 辛椿福. 超声波协同氧化浸出含锗氧化锌烟尘的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2022.
XIN Chunfu. Research on ultrasonic synergistic oxidation leaching of zinc oxide dust containing germanium[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.

[35] ZHANG L B, GUO W Q, PENG J H, et al. Comparison of ultrasonic-assisted and regular leaching of germanium from by-product of zinc metallurgy[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016,31:143-149.

[36] 陈建国,聂玉. 一种从含锗氧化锌烟尘中回收锗的方法:CN109321764A[P]. 2019-02-12.
CHEN Jianguo, NIE Yu. A method for recovering germanium from zinc oxide dust containing germanium: CN109321764A[P]. 2019-02-12.

[37] FRANCO F, CECILA J A, PÉREZ-MAQUEDA L A, et al. Particle-size reduction of dickite by ultrasound treatments: Effect on the structure, shape and particle-size distribution[J]. Applied Clay Science, 2007,35(1/2):119-127.

[38] 雷鹰,李雨,彭金辉,等. 微波选择性加热在矿冶过程中的应用进展[J]. 材料导报, 2011,25(15):119-122.
LEI Ying, LI Yu, PENG Jinhui, et al. Application of microwave selective heating on mining and metallurgy processing[J]. Materials Review, 2011,25(15):119-122.

[39] 马致远. 铜阳极泥微波/超声波辅助浸出新工艺及理论研究[D]. 沈阳:东北大学, 2016.
MA Zhiyuan. Reseach on microwave/ultrasound assisted leaching of copper anode slime and relative fundamental theory[D]. Shenyang: Northeastern University, 2016.

[40] CHANG J, ZHANG L B, YANG C J, et al. Kinetics of microwave roasting of zinc slag oxidation dust with concentrated sulfuric acid and water leaching[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015,97:75-83.

[41] 王万坤. 微波焙烧含锗氧化锌烟尘回收锗的研究[D]. 昆明:昆

明理工大学, 2013.
WANG Wankun. Study on recovery of germanium from zinc oxide dust containing germanium by microwave roasting[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.

[42] DAS A K, ISLAM M N, FARUK M O, et al. Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities[J]. South African Journal of Botany, 2020,135:58-70.

[43] 李存兄,顾智辉,李倡纹,等. 湿法炼锌溶液中锗的富集与回收研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2023,48(2):1-9.
LI Cunxiong, GU Zhihui, LI Changwen, et al. Research progress on enrichment and recovery of germanium from zinc hydrometallurgical solution[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science), 2023,48(2):1-9.

[44] 王敦林,向前礼,张平华. 用混合丹宁沉锗[J]. 林产化学与工业, 1983,3(3):23-31.
WANG Dunlin, XIANG Qianli, ZHANG Pinghua. Ge precipitation by mixed tannins[J]. Chemistry & Industry of Forest Products, 1983,3(3):23-31.

[45] 朱培基. 硫酸锌溶液中锌-锗-丹宁三元络合物生成问题讨论[J]. 稀有金属, 1981,5(4):7-12.
ZHU Peiji. Discussion on the formation of zinc-germanium-tannin ternary complex in zinc sulfate solution[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1981,5(4):7-12.

[46] 许凯,梁杰. 几种锗萃取剂的合成原理及萃取性能的比较[J]. 湿法冶金, 2011,30(2):87-90.
XU Kai, LIANG Jie. Synthesis principle of several germanium extractants and comparasion of extraction performance[J]. Hydrometallurgy of China, 2011,30(2):87-90.

[47] KAMRAN HAGHIGHI H, IRANNAJAD M. Roadmap for recycling of germanium from various resources: Reviews on recent developments and feasibility views[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022,29(32):48126-48151.

[48] MA X H, QIN W Q, WU X L. Extraction of germanium(IV) from acid leaching solution with mixtures of P204 and TBP[J]. Journal of Central South University, 2013,20(7):1978-1984.

[49] JIANG T, WANG P C, ZHANG T, et al. A novel solvent extraction system to recover germanium from H_2SO_4 leaching liquor of secondary zinc oxide: Extraction behavior and mechanism[J]. Journal of Cleaner Production, 2023,383:135399.

[50] GUPTA B, MUDHAR N. Extraction and separation of germanium using cyanex 301/cyanex 923. Its recovery from transistor waste[J]. Separation Science and Technology, 2006,41(3):549-572.

[51] HAGHIGHI H K, IRANNAJAD M, MORADKHANI D. Facilitated transport of germanium from acidic medium through supported liquid membrane using Cyanex301 as mobile carrier[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2019,55(1):225-236.

[52] 杨芳芳,梁明,狄浩凯,等. 从锌锗浸出液中提取锗的研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2021,46(1):9-17.
YANG Fangfang, LIANG Ming, DI Haokai, et al. Research progress on germanium extraction from zinc-germanium leaching solution[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science), 2021,46(1):9-17.

[53] 昆明冶金研究所冶金室. 用国产阴离子交换树脂提取锗[J]. 云南冶金, 1972,1(2):37-45.
Metallurgy Department, Kunming Institute of Metallurgy. Extraction of germanium with domestic anion exchange resin[J]. Yunnan Metallurgy, 1972,1(2):37-45.

[54] ARRAMBIDE CRUZ C, MARIE S, ARRACHART G, et al. Selective extraction and separation of germanium by catechol based resins[J]. Separation and Purification Technology, 2018,193:214-219.

[55] TORRALVO F A, FERNÁNDEZ-PEREIRA C. Recovery of germanium from real fly ash leachates by ion-exchange extraction[J]. Minerals Engineering, 2011,24(1):35-41.

[56] 陈树钟,张秀娟. 液膜法提取锗的研究[J]. 稀有金属, 1991,15(2):107-110.
CHEN Shuzhong, ZHANG Xiujuan. Study on extraction of germanium by liquid membrane method[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1991,15(2):107-110.

[57] LIU F P, LIU Z H, LI Y H, et al. Extraction of Ga and Ge from zinc refinery residues in $H_2C_2O_4$ solutions containing H_2O_2[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017,163:14-23.

[58] HAGHIGHI H K, IRANNAJAD M, MORADKHANI D. Permeation and modeling studies on Ge(IV) facilitated transport using trioctylamine through supported liquid membrane[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2018,35(1):53-60.

引用本文:孟蕲翾,蔺科予,肖子墨,等. 氧化锌烟尘中锗的浸出和提取工艺研究进展[J]. 矿冶工程, 2026,46(1):137-145.
MENG Qixuan, LIN Keyu, XIAO Zimo, et al. Research progress in leaching and extraction techniques for recovering germanium from zinc oxide dust[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(1):137-145.