

碱熔活化—酸浸新工艺提取褐煤灰中的锆

张 特^{1,2}, 杜泽宇¹, 邓志敢¹, 王伟城¹, 雷林欣¹, 张朝波², 付 光²

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 云南驰宏锌锆股份有限公司, 云南 曲靖 655011)

摘要:褐煤灰中的锆主要以 Ge—O—Si 键合态、玻璃体包裹态和铁氧化物吸附态赋存, 传统酸浸法难以破坏高稳定性的 Ge—O—Si 键和致密包裹的玻璃体等结构, 导致锆浸出率不足 50%, 资源回收率低。在对比褐煤灰直接酸浸、焙烧—酸浸、碱熔活化—酸浸 3 种工艺路线, 以及硫酸或盐酸 2 种浸出体系提取锆效果基础上, 提出并研究了采用褐煤灰高温碱熔预处理—酸浸工艺提取锆的工艺路线, 考察了碱熔温度、料碱质量比及碱熔保温时间对褐煤灰中锆浸出率的影响, 并对比了硫酸和盐酸对碱熔活化产物的浸出效果。研究结果表明: 通过碱熔破坏 Ge—O—Si 键, 将难溶硅酸盐转化为可溶性钠盐, 可显著改善锆的浸出性能, 再通过常规酸浸可实现锆的高效浸出; 在碱熔温度为 600 ℃、料碱质量比为 1/1.8、碱熔时间为 1 h 条件下, 褐煤灰成分主要球形结构被破坏, 碱熔产物中被包裹物质得以释放, 采用盐酸或硫酸 2 种浸出体系时, 锆浸出率分别达 86.37% 和 93.98%。该技术能实现褐煤灰中锆的高效浸出, 可为高硅含锆二次物料的资源化利用和战略金属锆的高效回收提供一种新的技术途径。

关键词:褐煤灰; 碱熔; 活化; 酸浸; 锆

中图分类号: TF843.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-2617(2026)03-0324-07

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2026.03.007

锆是一种稀有分散元素, 主要用于制作光纤、催化剂及红外材料, 其中 80% 的锆集中应用于高科技领域^[1-3]。褐煤(含锆 0.005%~0.05%)是当前锆的主要提取原料之一^[4-5]。在褐煤成煤过程中, 锆元素会通过有机质吸附和矿物结合等方式在煤层中富集, 并与有机配体之间通过强键作用形成锆的有机配合物。但由于褐煤中锆含量较低, 因此从中提取锆时, 须先在煤的燃烧过程中将锆富集于煤灰中, 再采用湿法方式提取^[6-7]。当前从褐煤灰中湿法提取锆包括直接酸浸法和钠化焙烧—酸浸法^[8]。常规硫酸浸出法的锆浸出率仅为 40%~50%^[9]; 高温强化酸浸和超声波辅助浸出法的锆浸出率在 85% 以上, 但面临能耗高、设备腐蚀严重及酸雾污染等问题^[10]; 氯化钠辅助焙烧—酸浸工艺的锆浸出率达 87%, 但也存在氯腐蚀设备、产生有毒烟气及锆挥发损失等缺点^[11]。

因此, 研究并开发一种能从含锆煤灰中高效浸出锆的技术是提高锆综合回收率的关键。

褐煤灰中的锆通过强化学键紧密固着于硅铝酸盐矿物晶格中, 并被高温燃烧形成的致密玻璃相严密包裹, 同时因与铁氧化物表面产生强相互作用, 形成了多重束缚机制^[12], 在浸出过程中会受到严重的传质限制, 导致锆浸出率较低^[13-14]。要突破这些限制, 需从本质上改变反应路径, 研发能够高效解离锆键合状态的新型活化技术, 将难浸出物相转化为易溶物相, 从而解决当前浸出环节的核心瓶颈问题。因此, 研究提出了采用碱熔活化—可控酸浸协同工艺从褐煤灰中提取锆。首先采用高温碱熔预处理破坏褐煤灰中稳定的 Ge—O—Si 键合结构, 破解锆元素的物相束缚, 揭示褐煤灰物相转化机制; 其次通过调控浸出体系酸度, 实现锆的最大浸出, 既避免硅酸沉淀包裹造成的锆损失, 又防止

收稿日期: 2026-01-30; **修订日期:** 2026-03-05

基金项目: 国家级大学生创新训练项目(202510674011); 云南省科技人才计划项目(202405AC350015); 广西科技计划项目(桂科 JF2503980012、桂科 XT2504240004); 青海省重大科技专项(2024-GX-A5)。

第一作者简介: 张特(1992—), 男, 本科, 高级工程师, 主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介: 邓志敢(1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为湿法冶金。E-mail: dengzhigan83@163.com。

铁胶体对锆的吸附;最后构建“碱熔活化—酸浸协同”的技术系统,实现锆的高效回收。

1 试验部分

1.1 试验原料及试剂

褐煤灰:取自某褐煤发电厂,其主要化学成分见表 1,XRD 和 SEM 分析结果如图 1 所示。

试剂:氢氧化钠、盐酸和硫酸,均为分析纯。

表 1 褐煤灰的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of lignite ash %					
Ge*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	C
8 013.95	33.83	14.66	11.63	11.08	4.05

*,单位为 g/t。

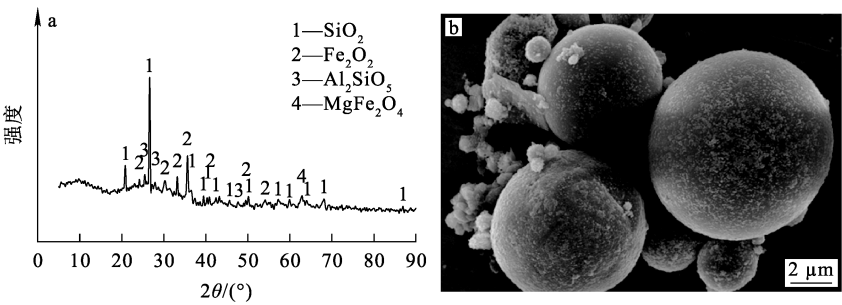


图 1 褐煤灰 XRD(a)和 SEM(b)分析结果

Fig. 1 Analysis results of XRD (a) and SEM (b) of lignite ash

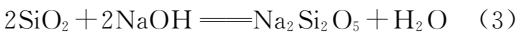
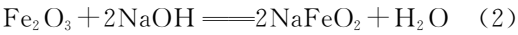
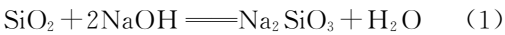
由表 1 和图 1 可知,褐煤灰中含锆 8 013.95 g/t,含量较高,煤灰中主要物相以二氧化硅、氧化铁为主,此外,还有 4.05% 的碳未充分燃烧而残留在煤灰中;从形态上看,褐煤灰的主要颗粒呈球形,但大小不一,颗粒表面光滑并附着细小微粒,此外还存在因高温燃烧后急剧降温生成的不定形玻璃态物质。褐煤灰中锆的赋存状态复杂多样,通常主要以 Ge—O—Si 键合态、包裹态和铁氧化物吸附态等形式存在^[12-13],具有较高综合回收价值,因此有必要采用一种高效的方法加以回收。

1.2 试验原理

褐煤燃烧生成的粉煤灰中的硅和铝多保持高温液态结构排列方式,处于介稳状态,在常温常压下,这种结构非常稳定,同时由于褐煤燃烧时,灰分物质等在高温下急速冷却,粉煤灰中会形成较多的玻璃态物质。由煤中锆的特性可知,锆较易进入聚合能力小的硅氧四面体的硅酸盐矿物晶格中,而锆酸盐、Ge—Si 复杂固溶体、玻璃体包裹 Ge 等难以酸溶形态的锆形式浸出。如何将这些形态的锆有效浸出是提高锆浸出率的关键所在。

碱熔法是一种通过高温熔融反应破坏矿物晶体结构而将目标元素转化为可溶性化合物的预处理方法。其原理是在高温条件下,通过强碱(如氢氧化钠)与煤灰中的硅酸盐及其他含锆矿物发生反

应,破坏其稳定的矿物结构,使锆从矿物相中释放并生成可溶性的锆酸盐(如 Na₂GeO₃)。这些锆酸盐在后续的酸浸过程中更易被浸出,从而显著提高锆提取率。高温碱熔可能发生的反应如下:



1.3 试验方法

首先采用碱熔活化—酸浸法对褐煤灰进行锆提取试验,考察了碱熔温度、料碱(煤灰/氢氧化钠)质量比及碱熔保温时间等条件对褐煤灰分别在硫酸和盐酸 2 种酸浸体系中的锆浸出效果,确定该工艺的优化条件,并对比了直接酸浸、焙烧—酸浸、碱熔活化—酸浸工艺的锆提取效果。

焙烧试验:直接焙烧和碱熔活化试验均在高温管式炉中进行。直接焙烧试验是取一定质量经低温干燥后的褐煤灰置于刚玉料舟中,而碱熔活化试验须先按一定料碱质量比称取一定量氢氧化钠并置于研钵中,并将其用研磨棒研磨至细粒,之后加入上述褐煤灰原料,将二者充分搅拌混合后再置于刚玉料舟中,记录焙烧前物料总质量。之后的步骤都是将刚玉料舟放入焙烧炉,以一定的升温速率进行加热升温,当温度达到设定温度时,在空气气氛下恒温反应 3 h,之后冷却至室温,取

出料舟,记录焙烧产物总质量;剥离焙烧产物,破碎成小块,置于密闭制样粉碎机中研磨,得到可进行浸出的焙烧产物细料;测定焙烧产物中主要元素含量,分析元素含量变化。

酸浸试验:用电子天平称取一定量褐煤灰物料或焙烧产物细料,置于三颈烧瓶中;在一定液固体积质量比下加入一定浓度的酸浸剂,固定搅拌器于三颈烧瓶顶端一定位置,开启搅拌桨,在一定搅拌转速下,采用恒温水浴锅加热,在设定温度下恒温反应 3 h,浸出过程通过调节酸加入量控制反应终点 pH 在 1.0~1.5 范围内,使锗在酸性体系下浸出,不被硅酸及三价铁形成的氢氧化铁胶体携带进入渣相;反应结束后,浸出液保留备用,浸出渣经水洗、烘干收集为富锗物料,洗液返回浸出系统。测定浸出渣及浸出液中主要元素含量,计算元素浸出率。

2 试验结果与讨论

2.1 褐煤灰的碱熔活化转化

在料碱质量比为 1:1、碱熔温度为 700 °C 条件下碱熔所得产物的 XRD 分析结果如图 2 所示。可以看出:碱熔产物的主要衍射峰对应的物质为 Na_4SiO_4 ,检测到其他物质可能有 Fe_3O_4 、 NaFeO_2 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 和复杂硅酸盐 $((\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{SiO}_3)$ 。说明在该碱熔条件下,褐煤灰原有的石英、赤铁矿、蓝晶石和镁铁尖晶石等晶体态物质经高温碱熔产物成分转化为易酸溶成分硅酸钠等钠盐。此外,与图 1(a)相比,图 2 中衍射峰增加,说明经碱熔后,无定形难溶玻璃态物质减少,这有利于浸出的晶体态物质增加,这些晶体态物质可与石英结合的锗及非晶态物质包裹等常规条件下难溶的部分锗一同被酸浸出,从而提高锗浸出率。

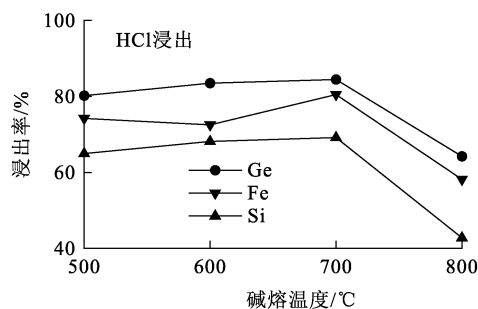


图 4 不同碱熔温度下所得碱熔产物在不同酸浸体系下的浸出效果

Fig. 4 Leaching effects of alkaline fusion products obtained under different alkaline fusion temperatures in different acid leaching systems

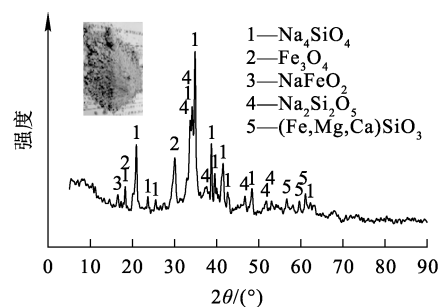


图 2 褐煤灰碱熔产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of alkaline fusion products of lignite ash

2.2 碱熔活化条件对酸浸提锗的影响

将不同碱熔活化条件下的碱熔产物在液固体积质量比为 6 mL/1 g、浸出温度为 80 °C、搅拌转速为 600 r/min、浸出时间为 3 h 的条件下分别采用盐酸(初始质量浓度为 100 g/L)、硫酸(初始质量浓度为 120 g/L)浸出锗,考察碱熔活化条件对锗的浸出效果。

2.2.1 碱熔温度对锗浸出的影响

在料碱质量比为 1/1、碱熔时间为 3 h 条件下,考察碱熔温度对褐煤灰中的物相转化及锗浸出率的影响,结果如图 3、4 所示。

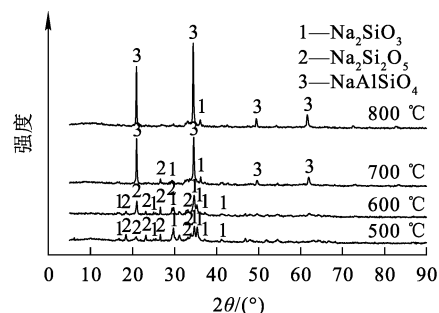
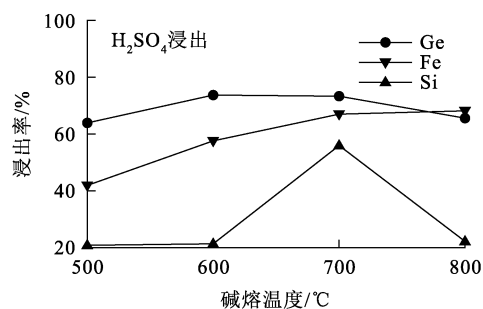


图 3 不同碱熔温度下所得碱熔产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of alkaline fusion products obtained under different alkaline fusion temperatures



由图 3、4 可知:碱熔产物的主要物相为可溶性钠盐,说明褐煤灰中的难浸结构被有效破坏;随碱熔温度升高,盐酸、硫酸体系下的锆浸出率均呈先升高后平稳下降趋势。这是因为碱熔温度较低时不足以使褐煤灰中石英、赤铁矿及复杂硅酸盐类物质与碱发生转化,可溶性钠盐生成量较少,且存在多余的碱,还会使酸浸时酸耗增加,导致酸度不足,从而降低锆浸出率;而碱熔温度过高则会导致转化相晶型趋于稳定,物相进一步转化为含钠铝硅酸盐类,不利于后续酸浸。因此,应将碱熔温度控制在有利于可溶性钠盐形成的范围内。此外,过高的碱熔温度会使氢氧化钠与褐煤灰反应生成大量复杂钠硅酸盐,而锆酸钠生成量相对减少,从而降低锆浸出率。

与图 1(a)对比可知:不同碱熔温度下的碱熔产物的 XRD 图谱衍射峰增加,说明在不同温度下碱熔后,无定形玻璃态物质均有所减少,可溶性晶态物质相对增加;在 500~800 °C 范围内,褐煤灰主要成分均发生成分转化,在 500、600、700、800 °C 下所得碱熔产物的主要衍射峰分别对应 Na_2SiO_3 、 Na_2SiO_3 、 $(\text{Na}_2\text{O})_{0.33}\text{NaAlSiO}_4$ 、 NaAlSiO_4 ,可溶性钠盐的转变,使得依附的锆得以释放浸出,其中 700 °C 时硅浸出率较高,因此推断,碱熔温度为 600 °C 时活化效果相对较好。

2.2.2 料碱质量比对褐煤灰中锆浸出的影响

在碱熔温度为 600 °C、碱熔时间为 3 h 条件下,考察料碱质量比对锆浸出率的影响,结果如图 5 所示。

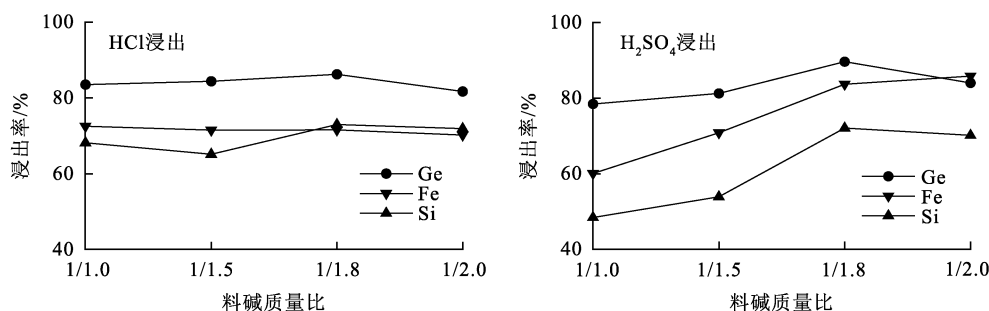


图 5 不同料碱质量比下所得碱熔产物在不同酸浸体系下的浸出效果

Fig. 5 Leaching effects of alkaline fusion products obtained under different alkali-to-slag mass ratios in different acid leaching systems

由图 5 可知:随氢氧化钠用量增加,盐酸、硫酸 2 种酸浸体系下锆浸出率均升高,并在料碱质量比为 1/1.8 时均达最高值;之后继续加入氢氧化钠,2 种酸浸体系的锆浸出率均开始下降。说明氢氧化钠用量增加能促进褐煤灰成分与碱剂的固-固反应,提升成分转化率,而氢氧化钠过量时,

则会消耗酸浸出剂,使酸度降低,增大溶液中三价铁水解的概率,而三价铁水解沉淀后会在一定程度上与锆发生共沉淀,致使锆浸出率降低。

2.2.3 碱熔时间对褐煤灰中锆浸出的影响

在料碱质量比为 1/1.8、碱熔温度 600 °C 条件下,考察碱熔时间对锆浸出率的影响,结果如图 6 所示。

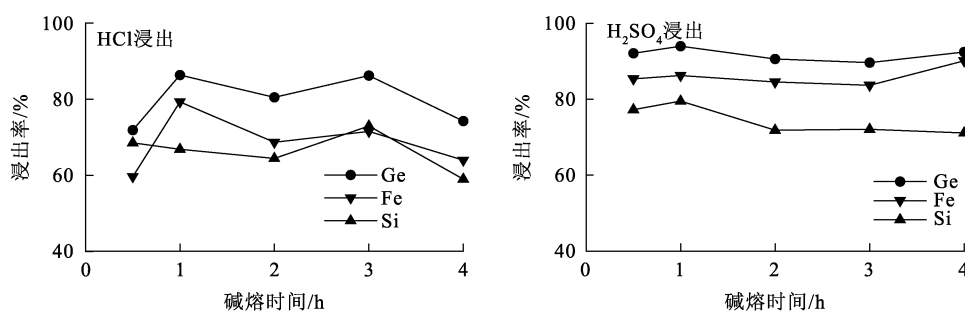


图 6 不同碱熔时间下所得碱熔产物在不同酸浸体系下的浸出效果

Fig. 6 Leaching effects of alkaline fusion products obtained under different alkaline fusion times in different acid leaching systems

由图 6 可知:碱熔 1 h 时,盐酸、硫酸 2 种酸浸体系的锗浸出率分别达 86.37%、93.98%;之后继续碱熔,2 种酸浸体系的锗浸出率均开始下降。说明碱熔 1 h 可使褐煤灰成分发生充分转化,碱熔时间过长反而会使内部成分紧密团聚、物质结块,不利于锗浸出。

2.2.4 碱熔—酸浸过程物相变化分析

为确定碱熔—酸浸过程物相微观形态破坏程度,对褐煤灰、碱熔产物及盐酸浸出渣和硫酸浸出渣进行 SEM 形貌分析,结果如图 7 所示。

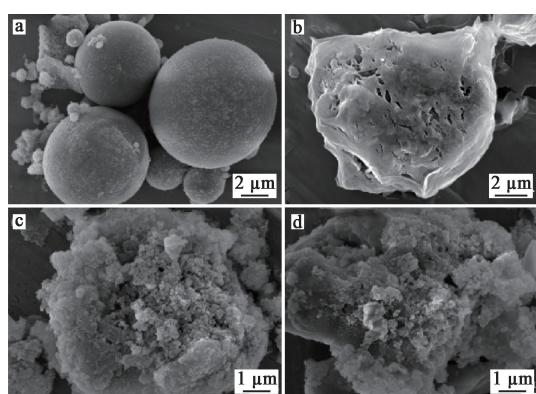


图 7 褐煤灰(a)、碱熔产物(b)、盐酸浸出渣(c)、硫酸浸出渣(d)的 SEM 形貌

Fig. 7 SEM morphologies of lignite ash (a), alkali fusion product (b), hydrochloric acid leaching residue (c), and sulfuric acid leaching residue (d)

结合图 1、2 和图 7 可知:褐煤灰原料经碱熔—酸浸,主要球形颗粒发生明显变化,由光滑球体结构转变为不规则片状结构堆积,说明难溶的球形结构被破坏,这使得包裹于内部的锗物相和表面的锗物相浸出概率极大增加,原有晶格之间稳定的晶键断裂,使得镶嵌在晶体内部的锗与钠结合,形成可溶态锗酸钠,通过酸浸能进入溶液中。

2.3 不同工艺提锗效果对比

为确定在不同处理工艺条件下,褐煤灰中的锗及杂质的浸出行为,对比了直接酸浸、焙烧—酸浸、碱熔活化—酸浸(料碱质量比 1/2)3 种工艺的浸出效果。统一试验条件为:焙烧温度 600 ℃,焙烧时间 3 h,液固体积质量比 6 mL/1 g,浸出温度 80 ℃,搅拌转速 600 r/min,浸出时间 3 h。浸出分别在盐酸、硫酸 2 种浸出体系中进行,盐酸、硫酸初始质量浓度分别为 100、120 g/L。试验结果见表 2。

表 2 不同工艺的提锗效果对比

Table 2 Comparison of germanium extraction effects by different processes

工艺	浸出剂	渣中 $w(\text{锗})/(\text{g} \cdot \text{t}^{-1})$	浸出率/%			渣率/%
			锗	铁	硅	
直接	盐酸	5 896.4	34.88	40.25	20.17	72.40
酸浸法	硫酸	4 016.5	44.49	38.27	15.89	90.60
焙烧—	盐酸	3 036.56	73.65	67.42	44.17	67.50
酸浸	硫酸	2 164.33	78.50	65.17	22.14	75.56
碱熔—	盐酸	4 946.54	86.37	70.52	59.87	11.00
酸浸	硫酸	1 198.21	93.98	86.25	90.60	7.50

由表 2 可知:直接浸出工艺的锗浸出率较低,渣率较高,说明大部分物质浸出受限,硅及铁浸出率也较低,说明难溶相复杂硅酸盐类及铁硅固溶体结构稳定,难以直接浸出;当褐煤灰经焙烧或碱熔预处理后,锗浸出率明显得到提升,碱熔后再酸浸的锗浸出效果更佳,锗主要以四氯化锗及硫酸锗态溶于酸液中,使渣率大幅下降,渣得以减量化,锗浸出率提升显著;经焙烧或碱熔预处理后,铁、硅浸出率也得到明显提升,这是因为焙烧或碱熔可使褐煤灰内部成分活化,相应的物相能转变为可溶性钠盐相,在酸浸时,铁、硅可与锗一同从稳定晶格结构中释放并浸出至溶液中。

3 结论

采用碱熔活化—酸浸法可从褐煤灰中有效提取锗。在碱熔温度为 600 ℃、料碱质量比为 1/1.8、碱熔时间为 1 h 的条件下进行预处理,可将难溶硅酸盐、二氧化硅及玻璃态物质转化为易溶性硅酸钠等物质,使得锗变得易于释放并浸出。碱熔产物在盐酸初始质量浓度 100 g/L、液固体积质量比 6 mL/1 g、浸出温度 80 ℃、搅拌转速 600 r/min、浸出时间 3 h 条件下浸出,锗浸出率可达 86.37%;碱熔产物在硫酸初始质量浓度 120 g/L、液固体积质量比 6 mL/1 g、浸出温度 80 ℃、搅拌转速 600 r/min、浸出时间 3 h 条件下浸出,锗浸出率可提高至 93.98%。

该工艺通过优化反应条件显著提升了能效,同时简化了工艺流程,实现了煤灰中锗的高效浸出,为高硅含锗二次物料的资源化利用和战略金属锗的高效回收提供了一种新的技术途径。后续可采用氯化挥发—置换沉淀—溶剂萃取等方式将酸浸液中的锗进行分离富集。

参考文献:

- [1] 唐鸿鹄,刘丙建,王翠,等.煤及其副产物中锗的提取利用研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2023(8):60-71.
TANG Honghu,LIU Bingjian,WANG Cui,et al. Review on extraction and utilization of germanium in coal and its by-products[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(8):60-71.
- [2] 付维琴,张候文,刘俊场,等.单宁锗渣酸洗制备高品位锗精矿试验研究[J].湿法冶金,2024,43(5):538-542.
FU Weiqin,ZHANG Houwen,LIU Junchang,et al. Preparation of high-grade germanium concentrate by acid pickling of tannic germanium residue[J]. Hydrometallurgy of China, 2024,43(5):538-542.
- [3] 韦洁,裴启飞,陆占清,等.响应曲面法优化超声协同活化剂浸出高硅低锗氧化锌烟尘研究[J].湿法冶金,2024,43(5):573-582.
WEI Jie, PEI Qifei, LU Zhanqing, et al. Optimization of ultrasound-assisted activator leaching technology of high-silicon and low-germanium zinc oxide dust by response surface method[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(5): 573-582.
- [4] 俸智超,庞沛彦,蒋学先,等.富锗锌精矿协同浸出锌锗工艺研究[J].湿法冶金,2026,45(1):31-38.
FENG Zhichao,PANG Peiyan,JIANG Xuexian,et al. Synergistic leaching of zinc and germanium from germanium-rich zinc concentrate[J]. Hydrometallurgy of China, 2026, 45(1):31-38.
- [5] 张苏江,周毅,邓文兵,等.粉煤灰中锗的资源赋存与分离提取研究进展[J].矿产综合利用,2025,46(5):1-10.
ZHANG Sujiang, ZHOU Yi, DENG Wenbing, et al. Research progress on resource occurrence and separation extraction of germanium in fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(5): 1-10.
- [6] 任辉,林中湘,白维灿,等.我国锗矿资源供应现状及可持续发展对策建议[J].中国煤炭地质,2023,35(5):1-5.
REN Hui, LIN Zhongxiang, BAI Weican, et al. Current situation of germanium mineral resource supply and suggestions for sustainable development in China[J]. Coal Geology of China, 2023, 35(5): 1-5.
- [7] 王禹昊,董众兵.粉煤灰中有价战略性关键金属活化提取研究进展[J].煤田地质与勘探,2025,53(8):121-130.
WANG Yuhao, DONG Zhongbing. Advances in research on the activation and recovery of strategic and critical valuable metals from coal fly ash[J]. Coal Geology & Exploration, 2025, 53(8): 121-130.
- [8] 张致远,滕道光,曹亦俊,等.煤系锗的赋存与分离研究进展[J].矿产保护与利用,2022,42(6):10-20.
ZHANG Zhiyuan, TENG Daoguang, CAO Yijun, et al. Research progress on the occurrence and separation of germanium from coal[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(6): 10-20.
- [9] 熊浩,普世坤,邵雨萌,等.从含锗烟尘中富集提取锗的工艺研究[J].稀有金属与硬质合金,2023,51(5):22-27.
XIONG Hao, PU Shikun, SHAO Yumeng, et al. Study on the enrichment and extraction process of germanium from germanium-containing dust[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2023, 51(5): 22-27.
- [10] 汪洋,杨桂芳,张庆金,等.锗冶金技术创新的研究进展[J].有色设备,2026,40(1):40-45.
WANG Yang, YANG Guifang, ZHANG Qingjin, et al. Research progress of germanium metallurgical technology innovation[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2026, 40(1): 40-45.
- [11] REZAEI H, SHAFAEI S Z, ABDOLLAHI H, et al. A sustainable method for germanium, vanadium and lithium extraction from coal fly ash: sodium salts roasting and organic acids leaching[J]. Fuel, 2022, 312: 122844.
- [12] 叶鑫.焙烧活化对粉煤灰酸浸性能的影响研究[D].太原:太原科技大学,2023.
- [13] LI A, YOU J X, LU H, et al. Extraction of germanium from coal measure germanium-containing dust by reductive sulfidation volatilization [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(5): 118170.
- [14] 刘丽霞,李文挺,彭军,等.粉煤灰中锗的高温火法二次富集工艺[J].中国有色金属学报,2018,28(1):183-188.
LIU Lixia, LI Wenting, PENG Jun, et al. Germanium enrichment from ash by second enrichment process at high temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(1): 183-188.

Extraction of Germanium from Lignite Ash by a New Process of Alkali Fusion Activation—Acid Leaching

ZHANG Te^{1,2}, DU Zeyu¹, DENG Zhigan¹, WANG Weicheng¹, LEI Linxin¹,
ZHANG Chaobo², FU Guang²

(1. *Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;*

2. *Yunnan Chihong Zn&Ge Co., Ltd., Qujing 655011, China*)

Abstract: Germanium in lignite ash mainly exists in Ge—O—Si bonded state, vitreous encapsulated state and iron oxide adsorbed state. The traditional acid leaching method is difficult to destroy the structure of highly stable Ge—O—Si bond and dense encapsulated vitreous body, resulting in less than 50% germanium leaching rate and low resource recovery rate. Based on the comparison of three process routes of lignite ash direct acid leaching, roasting—acid leaching, alkali fusion activation—acid leaching and two leaching systems of sulfuric acid or hydrochloric acid, the process route of extracting germanium from lignite ash by high temperature alkali fusion pretreatment—acid leaching process was proposed and studied. The effects of alkali fusion temperature, mass ratio of material to alkali and alkali fusion holding time on the leaching rate of germanium in lignite ash were investigated, and the leaching effects of sulfuric acid and hydrochloric acid on alkali fusion activation products were compared. The results show that the leaching performance of germanium can be significantly improved by breaking the Ge—O—Si bond by alkali fusion and converting insoluble silicate into soluble sodium salt, and then the efficient leaching of germanium can be realized by conventional acid leaching. Under the conditions of alkali fusion temperature of 600 °C, mass ratio of material to alkali of 1/1.8 and alkali fusion time of 1 h, the main spherical structure of lignite ash is destroyed, and the encapsulated substances in alkali fusion products are released. When hydrochloric acid or sulfuric acid leaching systems are used, the leaching rates of germanium are 86.37% and 93.98%, respectively. This technology can realize the efficient leaching of germanium in lignite ash, which can provide a new technical approach for the resource utilization of high-silicon germanium-containing secondary materials and the efficient recovery of strategic metal germanium.

Key words: lignite ash; alkali fusion; activation; acid leaching; germanium