锌精矿氧压浸出渣中锗的氧压酸浸回收工艺研究

何贵香[1,2],龙永智[1],蒋学先[2],李嘉欣[2],周街荣[2],谢幸秦[2],
王益昭[2],吴　军[3],王传建[3]

(1.桂林理工大学 材料科学与工程学院,广西 桂林　541004;
2.桂林理工大学南宁分校 冶金与资源工程学院,广西 南宁　530001;
3.广西誉升锗业高新技术有限公司,广西 河池　547000)

摘要:针对锌精矿氧压浸出渣中的锗,采用火法或常压湿法回收存在的能耗高或锗浸出率低等问题,研究了在高温高压硫酸体系中,以氧气为氧化剂、木质素磺酸钠为活化剂浸出锗,并考察了浸出温度和时间、硫酸质量浓度、氧压、液固体积质量比及木质素磺酸钠添加量等关键参数对锗浸出率的影响。结果表明:氧压浸出法可强化锌精矿氧压浸出渣中闪锌矿等难溶硫化物的氧化分解,破坏晶格结构,使类质同象态锗解离浸出;在浸出温度为 150 ℃、浸出时间为 3 h、硫酸质量浓度为 180 g/L、氧压为 1.0 MPa、液固体积质量比为 8 mL/1 g、木质素磺酸钠添加量为锌精矿氧压浸出渣质量的 3%优化条件下,锗浸出率为 72.17%,相较常压酸浸法有明显提升,锌浸出率为 89.39%。该研究可为氧压浸出渣中锗的绿色高效回收提供技术参考,对保障锗资源可持续供给具有重要意义。

关键词:锌精矿氧压浸出渣;锗;锌;浸出;氧压酸浸

中图分类号:TF803.21　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)05-0691-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.05.009

锗作为一种重要的稀散元素,极少形成独立矿床,自然界中主要以伴生形式赋存于褐煤矿床与铅锌硫化物矿床中。随着制造业升级及市场需求的持续增长,锗及其化合物的应用范围不断拓展,已广泛应用于光纤通信、红外光学、催化剂、太阳能电池等多个关键领域[1-5]。全球已探明的锗储量约为 8 600 t,其中中国约 3 500 t,锗资源主要与褐煤共生,其余大部分赋存于铅锌矿。我国湿法炼锌产业年产出锌浸出渣达数百万吨,其中伴生锗的渣料品位通常为 100～500 g/t;受提取技术水平与企业配套设施限制,目前国内锌冶炼全流程从浸渣、烟尘等各类副产物中年回收锗金属 60～70 t,占我国年原生锗总产量的 55%以上,是我国锗资源供给的核心来源之一。与此同时,我国锗产业呈现“初级产品充足、高端产品依赖”的结构性特征,光纤级、半导体级等高纯锗产品仍存在较高的对外依存度。因此,从锌冶炼渣、烟尘等副产物为原料回收锗,已成为当前锗生产的重要途径[6-9]。开发高效、环保的回收锗工艺,对于保障我国锗产业可持续发展具有重要意义。

锗在闪锌矿中主要以晶格类质同象和纳米包裹体 2 种形式赋存:在晶质闪锌矿中,锗以 Ge^{4+} 类质同象形式占据 Zn^{2+} 晶格位点,通过耦合置换方式替代锌,并由 Cu^{+} 维持电荷平衡;在胶状、快速结晶的闪锌矿中,锗主要赋存于 Zn-Ge-Pb-S 纳米硫化物包裹体颗粒中[10-11]。

目前,从锌浸出渣回收锗主要分为火法和湿法[12-14]。火法存在能耗较高、设备维护成本高、作业环境差等问题,回收过程中还会产生 SO_2 气体,造成环境污染[15-18]。相较于火法工

收稿日期:2026-05-06;**修订日期**:2026-06-05

基金项目:广西自然科学基金(2025GXNSFAA069249);中央引导地方科技发展资金项目(桂科 ZY24212040)。

第一作者简介:何贵香(1973—),女,博士,教授,主要研究方向为有色金属冶金与资源循环利。

通信作者简介:吴军(1981—),男,大专,工程师,主要研究方向为有色金属冶金。E-mail:957011449@qq.com。

艺，湿法工艺无须使用碳质还原剂，避免了挥发过程中锌、锗等有价金属的损失，且过程更为绿色环保[19]。传统的常压酸浸法以常温常压下的酸浸反应为核心，用单一硫酸浸出锗，浸出率最高仅为57.3%。有研究发现，在300 ℃下低温焙烧可破坏铅锗酸盐矿物结构，生成可溶性GeO_2，是提升Ge浸出率的核心方法[20]。高压酸浸法也能凭借对矿物结构的强效破坏能力及对反应动力学的显著强化，获得比常压酸浸出法更高的锗浸出率[21]。目前已有学者开展了锌冶炼渣高温高压酸浸提锗的相关研究，但大多针对回转窑烟尘，而关于锌精矿氧压浸出渣的研究较为匮乏，且普遍未涉及浸出过程中单质硫生成对有价金属的包裹抑制作用，对工艺参数的优化研究也不够全面。因此，试验研究了在高温高压条件下，以硫酸为浸出剂、氧气为氧化剂、木质素磺酸钠为活化剂，从广西某锌精矿氧压浸出渣中回收锗。考察了浸出温度、时间、硫酸质量浓度、氧压、液固体积质量比及木质素磺酸钠添加量等关键参数对锗浸出率的影响，并确定了优化条件，以期为锌浸出渣中锗的绿色回收提供一种可选择的方法。

1 试验部分

1.1 试验原料

锌精矿氧压浸出渣(以下简称锌浸出渣)：来自广西河池某公司，研磨至粒度≤74 μm(过200目筛)，置于105 ℃烘箱中干燥2 h，密封保存，备用。

用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定渣中化学元素含量，结果见表1。可知，渣中含有一定量有价元素，其中含Zn 3.90%，含Ge 98 g/t。

表1 锌浸出渣的化学成分

Table 1 Chemical composition of zinc leaching residue %

Ca	Pb	Fe	S	Si	Zn	Ge*
4.39	2.79	4.73	57.83	5.23	3.90	98

*.单位为g/t。

采用XRD对锌浸出渣的物相组成进行表征，结果如图1所示。氧压浸出渣的主要物相为单质硫(S^0)、石英(SiO_2)、硫酸钙($CaSO_4$)，同时存在少量闪锌矿(ZnS)与硫酸铅($PbSO_4$)。氧压浸出渣中锗含量属于痕量级别，且锗易以类质同象形式赋存于闪锌矿等硫化物晶格中，因此未在XRD谱中形成独立特征衍射峰[22]。为实现渣中锌与锗的高效浸出，须破坏ZnS、$PbSO_4$等难溶化合物的晶体结构。常压酸浸条件下，此类硫化物与硫酸盐的分解效率极低，难以有效解离其中的有价金属。因此，试验采用氧压浸出工艺，通过强化氧化与酸浸协同作用，破坏难溶物相结构，以提升锌、锗及伴生有价金属的浸出率。

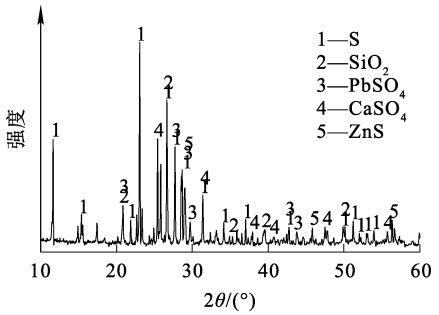


图1 锌浸出渣的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of zinc leaching residue

采用扫描电子显微镜(SEM)及能谱仪(EDS)对氧压浸出渣的微观形貌与元素分布进行表征，结果如图2、3所示。

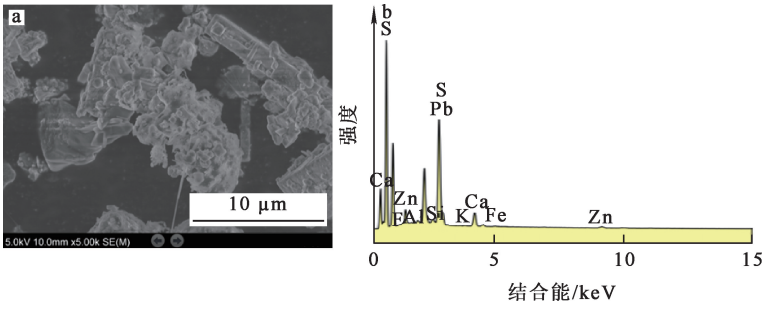


图2 锌浸出渣的SEM图像(a)及EDS分析结果(b)

Fig. 2 SEM image (a) and EDS analysis result (b) of zinc leaching residue

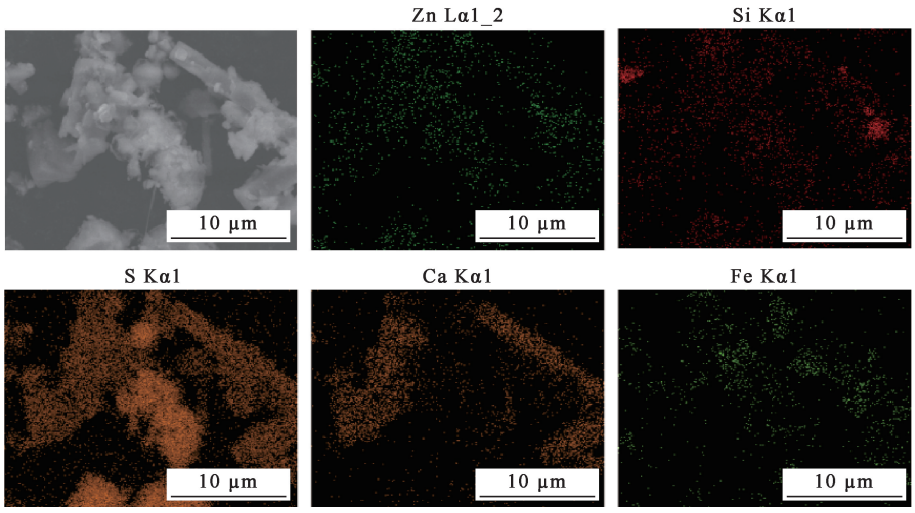


图 3　锌浸出渣的面扫区域及元素面扫结果

Fig. 3　Surface scanning area and elemental mapping results of zinc leaching residue

从图 2(a)看出，氧压浸出渣颗粒以微米级细小团聚体为主，形貌呈不规则团块状、棒状及粒状，颗粒间存在明显聚集现象，结合 XRD 结果推断，其中嵌布着 ZnS 等硫化物微晶粒，这与渣中较高的硫含量相吻合。从图 2(b)的能谱定量及图 3 的面扫元素分布结果可知，浸出渣表面主要富集 S、Ca、Fe、Zn、Si 等元素：S 元素分布最为广泛且信号强度最高，结合 XRD 分析可确认其主要以 S^0 形式存在；Ca 元素与 S 元素分布高度重叠，对应物相为 $CaSO_4$；Zn 元素的局部富集区则与 ZnS 微颗粒相对应；Fe、Si 元素呈弥散分布，分别对应含铁氧化物及 SiO_2 相。SEM-EDS 分析结果进一步表明，锌、锗等有价金属主要赋存于 ZnS 等难溶硫化物及硫酸盐晶格中，常规酸浸条件难以破坏其稳定结构，因此需采用强化浸出工艺(如氧压浸出)以实现有价金属的高效解离与浸出。

1.2　主要试剂及仪器

主要试剂：浓硫酸(H_2SO_4，分析纯，98%)；工业瓶装氧气(O_2，纯度≥99.9%)；木质素磺酸钠($C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2$，分析纯)。

主要仪器：1 L 电动升降机械搅拌反应釜(1-SV-R)，球磨机(YXQM-4L)，循环水式多用真空泵(SHZ-DII)，优越超纯水机(CMPL-HP-200L)，干燥箱(101-3)，ICP 光谱仪(HKYT-899)，X 射线荧光光谱仪(GS-2000)，扫描电子显微镜(GeminiSEM300)。

1.3　试验原理及方法

氧压浸出锌浸出渣过程涉及的主要反应如下[23]：

$$2ZnS+2H_2SO_4+O_2=\!=\!=2ZnSO_4+2H_2O+2S \quad (1)$$

$$GeS_2+3O_2+H_2O=\!=\!=H_2GeO_3+2SO_2 \quad (2)$$

$$2GeS+5O_2+2H_2SO_4=\!=\!=2Ge(SO_4)_2+2H_2O \quad (3)$$

$$GeS_2+4O_2+2H_2O=\!=\!=GeO_2+2H_2SO_4 \quad (4)$$

$$GeO_2+2H_2SO_4=\!=\!=Ge(SO_4)_2+2H_2O \quad (5)$$

氧压浸出在电动升降机械搅拌反应釜内进行。按照预设液固体积质量比，将浸出渣和稀硫酸加入釜胆中，设置浸出时间、温度、搅拌转速；待釜内温度达到设定温度时，通入氧气，调整氧压至预设值。反应结束后，待温度、压力降至安全范围，排气，固液分离，滤渣烘干研磨后用 X 射线荧光光谱仪测定其中锗含量，按式(6)计算浸出率。

$$\eta=\left(1-\frac{m_1w_1}{m_2w_2}\right)\times 100\% \quad (6)$$

式中：η—浸出率，%；m_1—浸出干渣质量，g；w_1—浸出干渣中锗质量分数，%；m_2—原料渣干质量，g；w_2—原料渣中锗质量分数，%。

2　试验结果与讨论

2.1　浸出影响因素分析

2.1.1　浸出温度对有价元素浸出率的影响

在硫酸质量浓度为 150 g/L、浸出时间为 2 h、氧压为 0.5 MPa、搅拌转速为 400 r/min、液

固体积质量比为 8/1(mL/g,下同)条件下,探究浸出温度对有价元素浸出率的影响,结果如图 4(a)所示。不同温度下浸出渣的 XRD 图谱如图 4(b)所示。

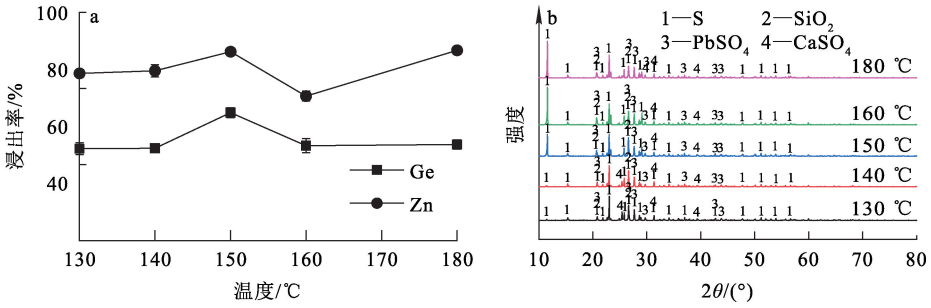


图 4 浸出温度对有价元素浸出率的影响(a)及不同温度下所得浸出渣的 XRD 图谱(b)

Fig. 4 Effect of leaching temperature on leaching rate of valuable elements (a) and XRD patterns of leaching residues obtained at different temperatures (b)

由图 4(a)可知:温度从 130 ℃升至 150 ℃时,锗、锌浸出率均升高,并在 150 ℃时达最大值,分别为 72.88%和 88.93%,这是由于温度升高能加快化学反应速率,有利于浸出反应的进行,从而提高锌、锗浸出率;温度由 150 ℃升至 160 ℃时,锗浸出率明显下降,而锌浸出率略有下降;之后继续升温至 180 ℃,锗浸出率仅略有回升,锌浸出率明显升高,但仍低于 150 ℃的锌浸出率。

由图 4(b)可知:在 130～180 ℃条件下所得浸出渣中没有检测到 ZnS 的特征峰,而 $PbSO_4$ 的特征峰型基本不变,说明硫酸铅在酸性氧压体系中极难溶,铅元素富集在氧压浸出渣中;单质 S 的特征峰强度随温度升高呈现持续、显著的递减趋势,是整个图谱中变化最显著的物相,也是调控浸出率的核心变量;温度达 160 ℃时,硫完全熔融并形成致密硫膜,重新包裹在未反应的矿物颗粒表面,增大浸出剂传质阻力,导致锗和锌浸出率下降;温度达 180 ℃时,熔融硫的黏度从 160 ℃的 9.3 mPa·s降至 1.2 mPa·s,硫膜的附着力降低,使得锗浸出率略有回升。考虑到高温会增加能耗和生产成本,因此确定后续试验的浸出温度以 150 ℃左右为宜[24]。

2.1.2 浸出时间对有价元素浸出率的影响

在硫酸质量浓度为 150 g/L、浸出温度为 150 ℃、氧压为 0.8 MPa、搅拌转速为 400 r/min、液固体积质量比为 8/1 条件下,探究浸出时间对有价元素浸出率的影响,结果如图 5 所示。可知,浸出时间从 1 h 延长至 3 h 时,锗浸出率由 33.37%升至 59.37%,锌浸出率由 58.55%升至 91.43%;继续延长浸出时间,锗浸出率略有下降,变化不大,锌浸出率趋于稳定。这是由于在反应初期,反应物浓度较高,反应速率较快,锗浸出率随浸出时间延长显著上升;但随反应进行,反应物浓度降低,反应速率减缓,之后趋于平衡。因此,确定后续试验的浸出时间以 3 h 为宜[24]。

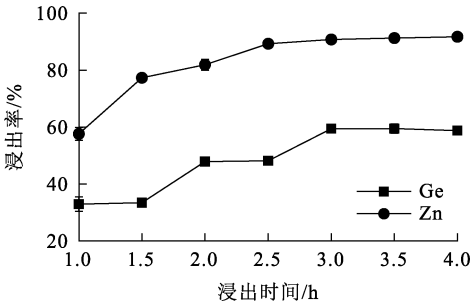


图 5 浸出时间对有价元素浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching time on leaching rate of valuable elements

2.1.3 硫酸质量浓度对有价元素浸出率的影响

硫酸质量浓度直接影响浸出反应驱动力。随硫酸质量浓度升高,溶液中氢离子浓度升高,对渣中锗、锌化合物的溶解能力增强。在温度因素试验中发现,试验设备耐腐蚀性较低,若硫酸质量浓度过高可能会对设备造成腐蚀;此外,硫酸质量浓度过高会导致铁、铝等杂质浸出,这些杂质在后续溶液提纯过程中难以分离,可能影响锗产品纯度[22],因此,将硫酸质量浓度最

大值设定为180 g/L。在浸出温度为150 ℃、浸出时间为 3 h、氧压为 0.8 MPa、搅拌转速为400 r/min、液固体积质量比为 8/1 条件下，探究硫酸质量浓度对有价元素浸出率的影响，结果如图 6 所示。

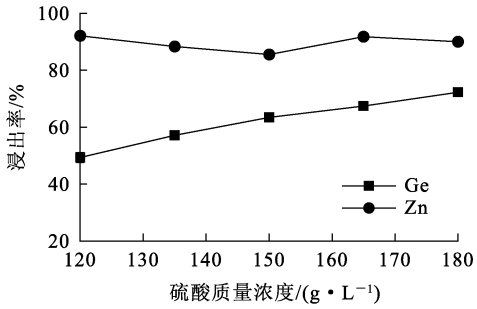


图 6　硫酸质量浓度对有价元素浸出率的影响

Fig. 6　Effect of sulfuric acid mass concentration on leaching rate of valuable elements

由图 6 可知：硫酸质量浓度从 120 g/L 增至 180 g/L 时，锗浸出率由 48.85%升至 71.31%，锌浸出率则呈先下降后上升再下降趋势，但总体波动不大。综合考虑设备使用寿命及后续杂质分离难度，确定后续试验的硫酸质量浓度以 180 g/L 为宜。

2.1.4　氧压对有价元素浸出率的影响

氧气作为氧化剂参与反应时，适当升高氧压可增加其溶解度，从而提供更多的氧化活性物质，进而促进锗从低价态氧化为高价态，使其更易溶解进入溶液；同时，升高氧压还能加速其他金属杂质的氧化进程，使其更易与锗分离。在浸出温度为 150 ℃、硫酸质量浓度为 180 g/L、浸出时间为 3 h、搅拌转速为400 r/min、液固体积质量比为 8/1 条件下，探究氧压对锗浸出率的影响，结果如图 7(a)所示。不同氧压下所得浸出渣的 XRD 图谱如图 7(b)所示。

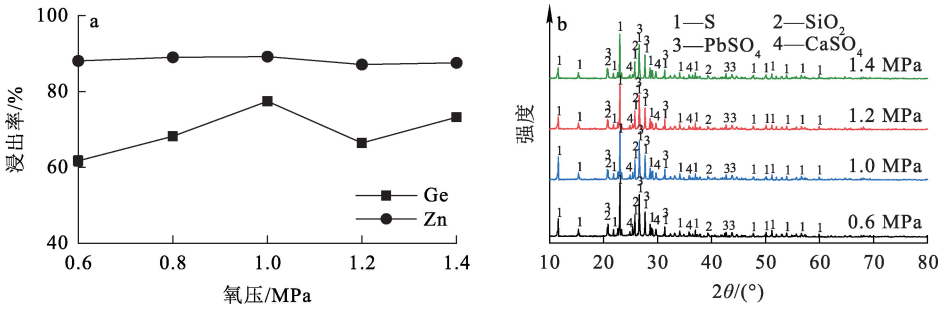


图 7　氧压对有价元素浸出率的影响(a)及不同氧压下所得浸出渣的 XRD 图谱(b)

Fig. 7　Effect of oxygen pressure on leaching rate of valuable elements (a) and XRD patterns of leaching residues obtained at different oxygen pressures (b)

由图 7(a)可知，氧压从 0.6 MPa 升至 1.4 MPa时，锗浸出率呈先上升后下降再上升趋势，氧压升至 1.0 MPa 时达最大值，为 77.81%；随氧压升高，锌浸出率变化较小。

对比图 7(b)和图 1 可知：原料出现了 ZnS 特征衍射峰，但在不同氧压条件下所得浸出渣 XRD 图谱中均完全消失，说明在氧压酸浸体系下，原料中 ZnS 被氧气充分氧化分解，锌元素高效溶出进入液相，实现了锌的稳定高效浸出；不同氧压下所得浸出渣中均出现了 $PbSO_4$、$CaSO_4$ 与 SiO_2 的特征衍射峰，且各物相的峰形、峰强未随氧压变化出现明显波动，表明这 3 种物质始终残留于浸出渣中未被浸出；氧压升高至 1.0 MPa 时，单质 S 的特征峰强度显著降低，表明此时体系的氧化能力恰好匹配硫化矿物的氧化浸出需求，锗浸出率最高。综合考虑，确定后续试验的氧压以 1.0 MPa 为宜。

2.1.5　液固体积质量比对有价元素浸出率的影响

适宜的液固体积质量比能够保证浸出剂与锌浸出渣充分接触，有利于传质，提升锗浸出率。在浸出温度为 150 ℃、硫酸质量浓度为 180 g/L、浸出时间为 3 h、氧压为 1.0 MPa、搅拌转速为400 r/min 条件下，探究液固体积质量比对有价元素浸出率的影响，结果如图 8(a)所示。不同液固体积质量比下所的浸出渣的 XRD 图谱如图 8(b)所示。

由图 8(a)可知：随液固体积质量比增大，锗、锌浸出率先上升后下降；液固体积质量比增至8/1 时，锗浸出率达最大值，为 72.34%，锌浸出率为 89.16%。

由图 8(b)可知，液固体积质量比增至 8/1 时，浸出渣中单质 S 的特征峰强度降至最低。该液固体积质量比恰好匹配浸出反应的传质与反应需求，液固体积质量比过高，可能使更多的杂质溶出，这些杂质可能与目标金属竞争，干扰浸出，还会增加后续处理难度和成本。综合考虑，确定后续试验的液固体积质量比以 8/1 为宜。

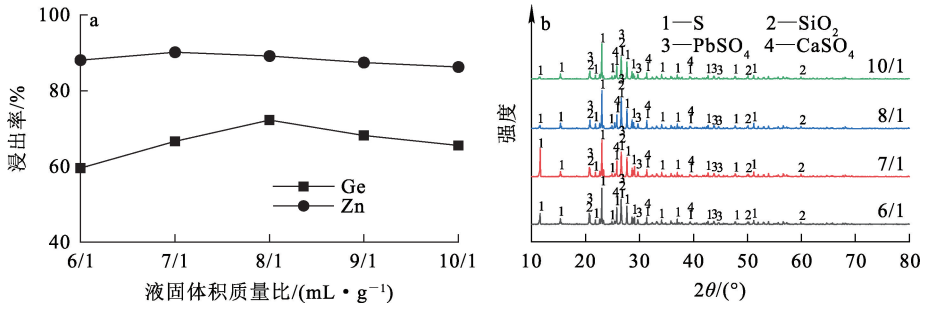


图 8 液固体积质量比对有价元素浸出率的影响(a)及不同液固体积质量比下所得浸出渣的 XRD 图谱(b)

Fig. 8 Effect of liquid volume to solid mass ratio on leaching rate of valuable elements (a) and XRD patterns of leaching residues obtained at different liquid volume to solid mass ratios (b)

2.1.6 木质素磺酸钠添加量对有价元素浸出率的影响

在锌浸出渣氧压浸出过程中，未反应的闪锌矿与反应生成的液态硫润湿效果较强，会出现液态硫包裹矿物现象，使浸出反应减缓直至停止。通常使用木质素磺酸钠作为活性剂，以消除此包裹现象[25]。在浸出温度为 150 ℃、硫酸质量浓度为 180 g/L、浸出时间为 3 h、氧压为 1.0 MPa、液固体积质量比为 8/1、搅拌转速为 400 r/min 条件下，探究木质素磺酸钠添加量(相对锌精矿氧压浸出渣质量)对有价元素浸出率的影响，结果如图 9 所示。

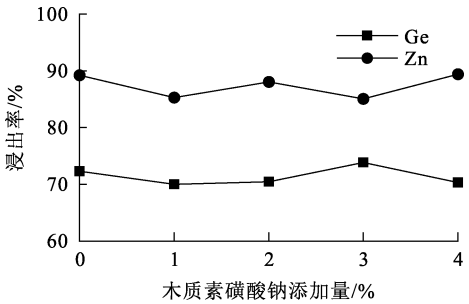


图 9 木质素磺酸钠添加量对有价元素浸出率的影响

Fig. 9 Effect of sodium lignosulfonate dosage on leaching rate of valuable elements

由图 9 可知：随木质素磺酸钠添加量增加，锌浸出率始终维持在 80%～90%的较高水平，整体呈现小幅波动特征，这是由于木质素在锌矿物表面形成吸附层，阻碍锌离子扩散，影响固液传质，导致浸出率出现小幅下降[26]；锗浸出率随木质素磺酸钠添加量增加呈先下降后上升再下降趋势，说明添加适量的木质素磺酸钠可在一定程度上提高锗浸出率。综合考虑，确定木质素磺酸钠添加量以锌精矿氧压浸出渣质量的 3%为宜。

2.2 综合条件试验

根据单因素条件试验结果确定了最优试验条件：浸出温度为 150 ℃，硫酸质量浓度为 180 g/L，浸出时间为 3 h，氧压为 1.0 MPa，液固体积质量比为 8/1，搅拌转速为 400 r/min，木质素磺酸钠添加量为锌精矿氧压浸出渣质量的 3%。在该条件下进行 3 组平行试验，结果见表 2。可以看出，3 组试验的锌、锗浸出率相近，且平均浸出率分别为 89.39%、72.17%，说明试验重复性良好。

表 2 最优条件的试验结果

Table 2 Experimental resluts for optimal conditions

试验序号	Ge 浸出率/%	Zn 浸出率/%
1	72.88	88.93
2	71.31	90.09
3	72.34	89.16
平均	72.17	89.39

3 结论

某锌精矿氧压浸出渣的主要物相为单质硫、

石英、硫酸钙，以及少量的闪锌矿，锗主要以类质同象形式赋存于闪锌矿晶格中。在高温高压条件下，以硫酸为浸出剂、氧气为氧化剂、木质素磺酸钠为活化剂浸出该浸出渣，能强化渣中硫化物的氧化溶解反应，促进硫化物氧化溶解，抑制硫膜包裹，实现锗的高效浸出。在浸出温度 150 ℃、浸出时间 3 h、硫酸质量浓度180 g/L、氧压 1.0 MPa、液固体积质量比 8/1、搅拌转速 400 r/min、木质素磺酸钠添加量为锌精矿氧压浸出渣质量的 3% 最优条件下，锗浸出率为 72.17%，相比常压酸浸有大幅提升，锌浸出率为 89.39%。该工艺为锌浸出渣的资源化利用提供了一条可行途径，可降低固废堆存环境风险，同时拓宽锗资源回收来源，兼具环保与经济效益，符合绿色冶金发展要求。

参考文献：

[1] Höll R，Kling M，Schroll E. Metallogenesis of germanium：a review[J]. Ore Geology Reviews，2007，30(3/4)：145-180.

[2] 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.

[3] 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.

[4] Ordu M，Basu S N. Recent progress in germanium-core optical fibers for mid-infrared optics[J]. Infrared Physics & Technology，2020，111：103507.

[5] 刘浩，薛玉明，乔在祥，等. 铜锌锡硫薄膜材料及其器件应用研究进展[J]. 物理学报，2015，64(6)：22-33.
Liu Hao，Xue Yuming，Qiao Zaixiang，et al. Progress of application research on Cu_2ZnSnS_4 thin film and its devices[J]. Acta Physica Sinica，2015，64(6)：22-33.

[6] You Jinxiang，Wei Zhao，Xing Yaowen，et al. Thermodynamic analysis and extraction and recovery of germanium from germanium-containing materials：a review[J]. Journal of Environmental Management，2025，396：128125.

[7] 赵汀，王登红，刘超，等. 中国锗矿成矿规律与开发利用现状[J]. 地质学报，2019，93(6)：1245-1251.
Zhao Ting，Wang Denghong，Liu Chao，et al. Metallogenic and utilization status of Ge deposit in China[J]. Acta Geologica Sinica，2019，93(6)：1245-1251.

[8] 张苏江，张新智，邓文兵. 全球锗资源分布供需与产业链发展现状思考[J]. 矿产综合利用，2024，45(4)：11-20.
Zhang Sujiang，Zhang Xinzhi，Deng Wenbing，et al. Distribution and supply of germanium resources in China and abroad and development status of antimony industry China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources，2024，45(4)：11-20.

[9] 马奎，洛桑才仁，陈超，等. 全球锗资源分布，供需及消费趋势研究[J]. 矿产保护与利用，2019，39(5)：16-25.
Ma Kui，Luosang Cairen，Chen Chao，et al. Global germanium resource distribution，supply and demand and consumption trends[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources，2019，39(5)：16-25.

[10] Belissont R，Boiron M C，Luais B，et al. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac-Saint-Salvy deposit (France)：insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2014，126：518-540.

[11] Sun Guotao，Zhou Jiaxi，Cugerone A，et al. Germanium-rich nanoparticles in Cu-poor sphalerite：a new mechanism for Ge enrichment[J]. Geological Society of America Bulletin，2024，136(7/8)：2891-2905.

[12] Comel J，Meux E，Leclerc N，et al. Use of phytic acid for the removal of iron in hot acidic leachate from zinc Hydrometallurgy[J]. JOM，2021，73(6)：1652-1660.

[13] 徐万刚，李文龙，王鹏飞. 顶吹炉处理锌浸出渣工艺技术产业化实践[J]. 中国有色冶金，2018，47(5)：6-9.
Xu Wangang，Li Wenlong，Wang Pengfei. Commercial production practice of zinc leaching residue treatment process by top-blowing furnace[J]. China Nonferrous Metallurgy，2018，47(5)：6-9.

[14] 徐璐，何兰军，史光大，等. 从锌浸出渣中强化浸出锌锗的试验研究[J]. 矿产综合利用，2017，38(5)：85-87.
Xu Lu，He Lanjun，Shi Guangda，et al. Experimental research on intensified leaching of zinc and germanium from zinc leaching residue[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources，2017，38(5)：85-87.

[15] 顾丝雨，刘维，韩俊伟，等. 含锌冶炼渣综合利用现状及发展趋势[J]. 矿产综合利用，2022，43(5)：1-8.
Gu Siyu，Liu Wei，Han Junwei，et al. Current situation and development trend of comprehensive utilization of zinc smelting slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources，2022，43(5)：1-8.

[16] 赵红梅，张殿彬，张得伟，等. 降低烟化炉炉渣含锌[J]. 世界有色金属，2021(24)：14-17.
Zhao Hongmei，Zhang Dianbin，Zhang Dewei，et al. Reduce zinc content in slag of fumigating furnace[J]. World Nonferrous Metals，2021(24)：14-17.

[17] 王云燕，罗永健，张李敏，等. 铁酸锌类渣尘处理技术现状与绿色浸出新工艺应用潜力分析[J]. 中国有色金属学报，2025，35(5)：1674-1699.
Wang Yunyan，Luo Yongjian，Zhang Limin，et al. Treat-

ment technology status of zinc ferrite residues and application potential analysis of a new green leaching process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2025,35(5):1674-1699.

[18] 徐华军,徐万刚,蔡广博,等. 锌浸出渣顶吹处理工程与生产实践[J]. 有色冶金节能,2018,34(2):11-13.
Xu Huajun,Xu Wangang,Cai Guangbo,et al. Engineering and production of zinc leaching residue treating by top blowing process furnace[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy,2018,34(2):11-13.

[19] Srivastava R R, Ilyas S. Harnessing germanium from industrial residues and electronic waste for a sustainable energy future[J]. Green Chemistry, 2025, 27(46): 14744-14768.

[20] Wardell M P,Davidson C F. Acid leaching extraction of Ga and Ge[J]. JOM,1987,39(6):39-41.

[21] Alguacil F J,Robla J I. Some recent advances in germanium recovery from various resources[J]. Metals,2024,14(5):559.

[22] 张兆闫,李存兄,戴兴征,等. 含锗锌浸出渣加压强化浸出及铁沉淀行为[J]. 中国有色金属学报,2022,32(11):3456-3469.
Zhang Zhaoyan,Li Cunxiong,Dai Xingzheng,et al. Pressure enhanced leaching and iron precipitation behavior of germanium containing zinc leaching residue[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2022,32(11):3456-3469.

[23] 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.

[24] 王振银,高文成,温建康,等. 锌浸出渣有价金属回收及全质化利用研究进展[J]. 工程科学学报,2020,42(11):1400-1410.
Wang Zhenyin, Gao Wencheng, Wen Jiankang, et al. Research progress in the recovery of valuable metals from zinc leaching residue and its total material utilization[J]. Chinese Journal of Engineering,2020,42(11):1400-1410.

[25] Tong L,Dreisinger D. The adsorption of sulfur dispersing agents on sulfur and nickel sulfide concentrate surfaces [J]. Minerals Engineering,2009,22(5):445-450.

[26] 杨思杰,李玉虎,杨裕东,等. 锌精矿氧压浸出用新型添加剂的开发[J]. 中南大学学报(自然科学版),2023,54(10):3819-3828.
Yang Sijie,Li Yuhu,Yang Yudong,et al. Development of new additives for oxygen pressure leaching process of zinc concentrate[J]. Journal of Central South University:Science and Technology,2023,54(10):3819-3828.

Recovery Process of Germanium from Zinc Concentrate Oxygen Pressure Leaching Residue by Oxygen Pressure Acid Leaching

HE Guixiang[1,2],LONG Yongzhi[1],JIANG Xuexian[2],LI Jiaxin[2],ZHOU Jierong[2],XIE Xingqin[2],WANG Yizhao[2],WU Jun[3],WANG Chuanjian[3]

(1. *College of Materials Science and Engineering,Guilin University of Technology,Guilin* 541004,*China*;
2. *College of Metallurgical and Resources Engineering,Guilin University of Technology at Nanning,Nanning* 530001,*China*;
3. *Guangxi Yusheng Germanium Industry High-tech Co.,Ltd.,Hechi* 547000,*China*)

Abstract: To address the problems of high energy consumption in pyrometallurgical recovery and low germanium leaching rate in atmospheric hydrometallurgical recovery of germanium from oxygen pressure leaching residues of zinc concentrates, the leaching of germanium in a high-temperature and high-pressure sulfuric acid system, using oxygen as the oxidant and sodium lignosulfonate as the activating agent was investigated. The effects of key parameters, including leaching temperature and time, mass concentration of sulfuric acid, oxygen pressure, liquid volume to solid mass ratio, and sodium lignosulfonate dosage on the leaching rate of germanium were examined. The results show that the oxygen pressure leaching process can enhance the oxidative decomposition of refractory sulfides such as sphalerite in the oxygen pressure leaching residue of zinc concentrates, destroy their

crystal lattice structures, and enable the dissociation and leaching of isomorphous germanium. Under the optimized conditions of leaching temperature of 150 ℃, leaching time of 3 h, mass concentration of sulfuric acid of 180 g/L, oxygen pressure of 1.0 MPa, and liquid volume to solid mass ratio of 8 mL/1 g, and sodium lignosulfonate dosage of 3% by mass of the oxygen pressure leaching residue of zinc concentrates, the leaching rate of germanium reaches 72.17%, which is significantly improved compared with the atmospheric acid leaching method, and the leaching rate of zinc reaches 89.39%. This study provides technical reference for the green and efficient recovery of germanium from oxygen pressure leaching residue and is of great significance for ensuring the sustainable supply of germanium resources.

Key words: oxygen pressure leaching residue of zinc concentrates; germanium; zinc; leaching; oxygen pressure acid leaching

本刊声明

本刊已加入《中国期刊全文数据库》(中国知网)、《中文科技期刊数据库》(维普网)、《中国核心期刊(遴选)数据库》(万方网)、《超星期刊数据库》(超星移动“域出版”平台)、钛学术智慧平台、博看网、荷兰 Scopus 数据库、美国化学文摘(CAS)、美国 EBSCO 数据库(EBSCO Information Services)、日本科学技术振兴数据库(JST)、科技核心评价数据库(CSCIED),许可在其网站及其系列数据库产品中以数字化方式复制、发行、信息网络传播本刊全文。本刊所付稿酬包括上述各项目。作者向本刊投稿即视为同意我刊上述声明,如有异议请在投稿时声明。