

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2021.06.011

含锗氧化锌烟尘中有价金属回收利用研究进展

辛椿福^{1,2,3}, 夏洪应^{1,2,3}, 张利波^{1,2,3}, 张 奇^{1,2,3}, 严 恒^{1,2,3},
张 威^{1,2,3}, 曾抗庆^{1,2,3}

- (1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;
2. 云南省特种冶金重点实验室, 昆明 650093;
3. 非常规冶金教育部重点实验室, 昆明 650093)

摘 要: 锗在半导体、航空航天测控、核物理探测等许多高科技领域都有广泛而重要的应用。氧化锌烟尘是铅、锌冶炼企业产生的工业固体废渣, 其中的锗具有很高的回收利用潜力, 是国内外的研究热点。概述了锗在氧化锌烟尘中的赋存状态与提取现状。系统综述了国内外氧化锌烟尘中锗提取回收方法的研究进展, 阐述了常压酸浸法、加压酸浸法、超声波强化酸浸法和微波预处理法的基本原理, 并从工艺路线的适用性、反应条件的控制、锗回收提取效率以及能耗与成本等角度, 分析了不同方法存在的优点和缺点。提出在氧化锌烟尘的浸出过程中, 同时实现浸出烟尘中的难溶物质, 高效浸出烟尘中的锌、锗并同步控制溶液中铁的价态, 深入研究强化浸出机理、简化生产工艺、降低生产成本, 是未来锗回收的发展方向。

关键词: 氧化锌烟尘; 锗; 回收利用; 研究进展

中图分类号: TF813 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1744(2021)06-0066-09

Research Progress on Recovery and Utilization of Valuable Metals from Zinc Oxide Dust Containing Germanium

XIN Chunfu^{1,2,3}, XIA Hongying^{1,2,3}, ZHANG Libo^{1,2,3}, ZHANG Qi^{1,2,3}, YAN Heng^{1,2,3},
ZHANG Wei^{1,2,3}, ZENG Kangqing^{1,2,3}

- (1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Yunnan Provincial Key Laboratory of Intensification Metallurgy Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming 650093, China;
3. The Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming 650093, China)

Abstract: Germanium, an important metal, is widely used in many high-tech fields, such as semiconductor, aerospace measurement and control, nuclear physical detection, etc. Zinc oxide dust is an industrial solid waste produced by lead-zinc smelting enterprises. Germanium in zinc oxide dust has considerable recycling potential and is a research focus at home and abroad. In this paper, the occurrence state and extraction status of germanium in zinc

收稿日期: 2020-10-04

基金项目: 云南省基础研究专项重点项目(202001AS070009); 云南省万人计划产业技术领军人才(云发改人事[2019]1096号); 云南省万人计划青年拔尖人才计划(云人社发[2018]73号)

Fund: Supported by the Key Projects of Yunnan Province Basic Research Special Key Project(202001AS070009); Yunnan Ten Thousand Talents Plan Industrial Technology Talents Project(2019-1096); Yunnan Ten Thousand Talents Plan Young & Elite Talents Project(2018-73)

作者简介: 辛椿福(1997—), 男, 硕士, 研究方向为有色金属二次资源回收。

通信作者: 夏洪应(1981—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为资源综合利用, 废水处理等。

引用格式: 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.

oxide dust are reviewed. The research progress of germanium extraction and recovery methods from zinc oxide dust at home and abroad was systematically reviewed. The basic principles of atmospheric pressure acid leaching, pressure acid leaching, ultrasonic strengthening acid leaching and microwave pretreatment were described. The advantages and disadvantages of different methods were pointed out from the applicability of process routes, control of reaction conditions, recovery and extraction efficiency of germanium, energy consumption and cost. It is suggested that in the leaching process of zinc oxide dust, the refractory substances in the dust can be leach at the same time, so that the zinc and germanium can be leached efficiently and the iron valence state in the solution can be controlled synchronously. Further study on the mechanism of strengthening leaching, simplifying the production process and reducing the production cost are the development direction of zinc and germanium recovery in the future.

Key words: zinc oxide dust; germanium; recycling; research progress

锗是一种重要和稀缺的伴生资源,在半导体、航空航天测控、光纤通讯、红外光学、太阳能电池等领域都具有广泛且重要的应用,中国、美国、日本等国家均将其列为战略储备资源^[1-3],所以锗产业对国家的经济、军事、科技的发展具有重要的意义^[4,5]。因此,锗在中国及全球的需求日益增加。

锗在自然界中主要以 Ge^{2+} 和 Ge^{4+} 形式呈分散状态赋存于硫化铅锌矿、硫化铜矿以及含锗煤矿,上述矿中锗的含量为十万分之几至万分之几,且分布分散,常与其他金属嵌布紧密,难以富集成独立矿床,提取比较困难^[6]。我国提取锗的主要原料是铅锌冶炼过程的副产品如含锗氧化锌烟尘^[7]以及褐煤燃烧后的烟道灰^[8]。在铅锌矿床中,锗主要赋存于闪锌矿中^[9-16],少部分锗富集在方铅矿以及 $(\text{Fe}, \text{Ge})_2\text{O}_4$ 等铁酸盐类难溶固溶体中^[6,17-21]。硫化锌精矿提取锌的最为典型工艺为焙烧—浸出—电积工艺,在中性浸出以及弱酸浸出阶段,闪锌矿和铁酸锌难以有效浸出,锗基本不被浸出^[22,23],几乎全部富集进入锌浸出渣。锌浸出渣中锗含量在 200~300 g/t,因此工业提锗首先要考虑将锗富集。还原挥发法是目前广泛应用的锌浸出渣富锗处理方法^[24]。该方法将锗富集于氧化锌烟尘中,富集后锗含量高达 500~1 000 g/t,具有很高的回收价值^[25-28]。因此,氧化锌烟尘是回收锗的重要二次资源。伴随着市场对锗需求量的显著增加及锗资源短缺的现状,并且锌浸出渣产量巨大^[29-32],若不加以有效利用,不但会造成资源浪费,还会严重污染环境^[33,34]。

因此,从含锗氧化锌烟尘回收锗对缓解我国锗资源供求矛盾问题有重要意义。本文从含锗氧化锌烟尘中锗的提取回收利用角度,综述国内外常用的工艺路线与研究现状,以期对未来锗资源的规模化回收利用提供参考。

1 氧化锌烟尘中锗的赋存状态及提取现状

由于不同铅锌冶炼企业生产工艺和原料的差异,产生的氧化锌烟尘性质也有所差异,但氧化锌烟尘主要物相为 ZnO 、 ZnS (闪锌矿)、 ZnFe_2O_4 (铁酸锌)、 PbSO_4 、 PbS 、 GeO 、 MeGeO_3 、 GeO_2 和 $(\text{Fe}, \text{Ge})_2\text{O}_4$ 等铁酸盐^[35]。锗在闪锌矿中更加普遍的存在形式是类质同象,其次以含锗的独立矿物形式存在于闪锌矿包裹体中^[36,37]。目前,在烟化炉还原吹炼时,在高温下将锌浸出渣中的大部分 ZnS 氧化为 ZnO ,部分铁酸锌被还原为 ZnO 和 FeO ,锗被暴露出来,但仍存在部分 ZnS 和铁酸锌,导致部分锗仍被包裹。在硫酸体系中,闪锌矿不溶于水和硫酸,加入氧化剂或使用强化手段才能使其可能发生部分浸出。铁酸锌具有尖晶石结构,结构稳定,需要在高温、高酸或者存在还原剂条件下才能使其发生部分浸出,这是目前导致在规模化生产中锗的损失以及浸出率低的主要原因之一^[38]。

在烟尘的酸性浸出条件下, GeO 易溶于酸和强碱溶液。 GeO_2 是一种酸酐,在浸出过程中,它易溶于水,难溶于酸,易与碱性氧化物反应生成 MeGeO_3 ,在烟尘酸浸过程中部分 GeO_2 以固体的形式进入渣,降低了烟尘中 Ge 的浸出率,且碱性条件与后续电解锌系统难以匹配。对于 GeO_2 浸出困难问题,可能需要增加一道专门对氧化锌烟尘的预处理工序或对烟尘浸出渣的后续处理工序^[39,40]。

2 从氧化锌烟尘回收锗的方法

目前,氧化锌烟尘提锗最为成熟的工艺是常规处理工艺常压酸浸法。由于锗的分布分散,常与其他金属嵌布紧密,赋存状态复杂,冶炼企业在考虑经济成本的控制反应条件下,企业采用的常压浸出工艺所得锗的浸出率一般在 60%~80%^[41]。研

究人员开发了多种强化浸出提高锗浸出率的方法,例如加压酸浸、超声波强化酸浸、微波预处理法等^[42,43]。

2.1 常压酸浸法

目前,氧化锌烟尘普遍采用的是常规处理工艺,该工艺为两段浸出,分别是一段中性浸出和二段酸性浸出,浸出终渣送火法回收铅和银,浸出液进行单宁酸沉锗,产出的锗渣经过灼烧得到锗精矿,沉锗后液进行中和除铁之后送净化和电解提取锌^[44,45]。该法技术成熟、操作简单,可浸出大部分含锌锗矿物,达到回收锌、锗的目的,是目前在工业上应用最为广泛的方法。

吴慧等^[46]研究表明,在两段逆流浸出的基础上增加二次空氧净化除杂质工艺,并且通过提高二段浸出温度到 95℃,增加浸出时间至 3~4 h,该工艺的沉锗后液各杂质元素指标完全达到湿法炼锌中上清液的要求,大部分含锌锗物质得到浸出,锌、锗的回收率分别为 95%、88%,但工艺较复杂、温度高、浸出时间长,仍有 12% 的锗未浸出。郑东升等^[47]采用一段常压浸出工艺对氧化锌烟尘中的锗回收。其试验条件为浸出温度 90℃、初始酸度 120 g/L、液固比 8 mL/g、浸出时间 2.5 h、终酸 34.80 g/L 时,锗浸出率为 87.61%。改变浸出条件可提高可溶锗的浸出,难溶锗仍难以浸出。该工艺液固比高,且终酸酸度高,如果采用中和法降低浸出液酸度,进入溶液的二氧化硅和锗将发生共沉淀,使锗实际浸出率下降。

为了解决硅酸盐和锗共沉淀难以分离和后期调节矿浆 pH 值时部分锗和二氧化硅发生共沉淀的问题,刘克洋等^[48]将氧化锌烟尘用水浆化后,通过加入酸液分段控制浸出浆液 pH 值,使一段浸出液 pH 值为 4.0~4.5,锌优先浸出;控制二段浸出液 pH 值为 3.5~4.0,使硅酸盐被浸出,进入溶液的二氧化硅随即水解入渣;控制三段浸出液 pH 值为 2.5~3.0,锗最后被浸出,对锌、硅酸盐和锗进行选择先后浸出,使烟尘中的大部分硅酸盐先于锗之前浸出并沉淀,使锗浸出率提高 15%~22%,锗浸出率达到 86.82%。

路永锁等^[49]采用两段逆流浸出氧化锌烟尘,通过提高液固比至 (10~20):1,有效提高了锌浸出率,可达 90.8%,并对浸出液使用锌粉净化溶液以及将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,有助于后续锗萃取,但该工艺过高液固比在工业生产中难以实施。在浸出过程中三价铁离子浓度过高会发生水解沉淀进入渣中,

出现部分锗和铁离子的水解发生共沉淀问题,导致锗损失。而且,高浓度三价铁对后序从浸出液回收锗的影响较大,需增加专门还原工艺以确保浸出液中的铁大部分为二价铁,增加了工序和生产成本。邓志敢等^[50]通过单段连续梯级浸出,分阶段逐级控制锌、锗的浸出率、铁离子的还原、浸出液终点酸度。该工艺将锗的氧化锌烟尘与硫分散剂混合,加入水进行细磨,得到细磨矿浆;将细磨矿浆进行一段高酸浸出,分解铁氧化物,提供一定的三价铁离子,作为硫化物氧化所需的氧化剂载体;通过通入氧气进行二段富氧强化浸出,氧气可将铁氧化为三价铁,同时三价铁将烟尘中的硫化物氧化,因此在硫化物氧化的同时将大部分三价铁还原二价铁;在三段中和浸出中,通过添加细磨矿浆调节 pH 值在 2.5~3.5,进行浸出,将溶液中未被还原的三价铁以类针铁矿的形式沉淀,保证产出的溶液酸度和离子浓度满足后序分离回收锗的要求,锌浸出率 94.1%,锗浸出率 93.3%。该工艺解决了常规浸出过程中锌、锗的高效浸出和浸出液中三价铁的控制等问题。该工艺的操控是关键、各阶段控制要求较高,仍然有部分硫化锌和二氧化锗未能浸出。

目前,采用常压酸浸法从含锗烟尘中提取锗,工艺简单,设备材质容易解决,但长期的生产实践表明,氧化锌烟尘中锗的赋存形态有多种,化学成分复杂,常压酸浸法浸出不了锌、锗的某些难溶形态,导致锗的损失,通过加入氧化剂或还原剂,可以提高浸出率,部分解决当前生产中遇到的问题,但仍有部分闪锌矿和二氧化锗尚未浸出,有待于进一步的研究。

2.2 加压酸浸法

由于常压酸浸法工艺简单,锌、锗的难溶形态在常压下难以浸出,为此,研究人员采用了多种方法强化浸出,加压酸浸法就是其中的一种。加压湿法冶金的过程化学强化,在近半个世纪的时间内发展迅速^[51,52]。加压浸出能使氧化锌烟尘中某些在常压条件下不溶性的物质得以浸出,从而提高浸出率,是高效提取矿物中有价金属的方法。

付维琴等^[53]研究了常压—加压联合浸出工艺。该工艺的加压浸出试验条件为硫酸浓度 300 g/L、液固比 3:1、浸出温度 80℃、浸出时间 3 h、氧气压力 0.8 MPa,锌、锗浸出率分别可达 96.92%、89.72%。李衍林等^[54]采用一段常压低温低酸浸出、二段氧压低温高酸浸出的两段逆流浸出工艺回收氧化锌烟尘中的锌锗。二段氧压浸出的试验条件为硫酸浓度为硫酸理论消耗量的 1.8 倍,温

度 60 ℃、液固比 4 : 1、浸出时间 2 h、氧压 0.8 MPa, 锌、锗浸出率分别可达 99.40%、87.01%。从实验结果看, 相比目前常压浸出工艺实际生产中锗的浸出率一般在 60%~80% 而言, 上述两个常压—加压联合工艺的锌、锗浸出率得到明显提高, 说明加压浸出有助于氧化锌烟尘中的某些难溶性物质浸出, 从而提高锗浸出率, 解决了常规氧化锌烟尘处理技术的锗浸出率低的问题。两种工艺相对比, 付维琴等^[53]通过提高浸出温度和延长浸出时间, 锗的浸出率有所提高, 但锌的浸出率有所下降, 说明在加压条件下, 适当提高浸出温度和延长浸出时间有利于提高锗的浸出率。由于上述两工艺所需硫酸浓度均较高, 说明提高硫酸浓度并不能使锗完全浸出。

加压酸浸可以浸出氧化锌烟尘中的部分某些难溶物质, 提高锌的浸出率, 但相比常压浸出工艺, 加压酸浸需采用高压釜, 酸性条件下对设备要求高, 设备和维护成本较高, 且加压过程中浸出液中三价铁浓度难以控制, 以及氧化锌烟尘加压浸出过程的机理仍有待深入研究。

2.3 超声波强化酸浸法

超声波在传播过程中会引起超声“空化作用”, 在空化作用下, 微气泡破裂时形成的冲击波和微射流对固相表层具有冲击破坏作用, 有利于孔裂隙的发展和反应新界面的形成, 常规条件下固相物反应前及反应过程中生成的覆盖物在超声作用下被破坏, 露出新鲜表面^[55-60]。近年来, 超声波作为外场强化浸出过程也越来越受到冶金工作者的重视。

彭金辉等^[61]利用超声波直接强化氧化锌烟尘的中性浸出, 在液固比(5~25) : 1、萃余液温度 30~40 ℃ 条件下进行超声波中性浸出 10~100 min, 锌的浸出率 >75%。与现有技术同等条件下的中性浸出浸出率仅为 70% 相比, 该工艺利用超声强化浸出的同时, 降低了浸出温度, 缩短了浸出时间, 锌的浸出率提高了 5% 以上, 说明超声波的空化作用可以对反应物表面产生强烈的冲击和高速的微射流冲蚀, 加速浸出反应, 提高锌的浸出率, 但该工艺液固比过高。

ZHANG 等^[62]采用 HCl-CaCl₂ 混合溶液为反应体系, Ca(ClO)₂ 为氧化剂, 对比研究了超声强化和常规浸出两种方式下锗的浸出情况。结果表明, 超声强化浸出的最佳条件为浸出温度 80 ℃、浸出时间 40 min, 该条件下的锗回收率可达 92.7%, 而在常规浸出的最佳浸出条件下, Ge 的浸出率仅为

83.35%, 并且常规浸出的浸出时间长(100 min)。实验表明, 使用超声波可将浸出时间减少 60%, 并将 Ge 的浸出率提高 9%, 这主要是由于超声波的空化作用。此外, 研究还表明, 在浸出过程中, 功率过高或过低都不利于锗的浸出。陈建国等^[63]在超声振动下将氧化锌烟尘洗涤 2 h 进行初步浸出, 之后采用硫酸对超声水洗滤渣进行二段浸出, 锗的浸出率高达 91.2%, 说明超声强化浸出有助于提高锗的浸出。

通过超声波强化浸出回收氧化锌烟尘中的锌和锗取得了较好的效果, 采用超声波强化浸出工艺处理氧化锌烟尘具有一定的优势。目前关于超声强化机理, 仅仅提到了空化作用, 需要进一步的深入研究, 从而揭示超声强化浸出过程的机理。此外, 功率超声波的工程化应用也值得关注。

2.4 微波预处理法

微波作为一种新型、高效的加热方式, 不仅具有非接触加热、选择加热、加热速度快等特点, 还具有高效、节能、环保等优点, 对固废综合利用过程中实现环境友好和节能减排意义重大^[64-68]。

氧化锌烟尘中的锗主要以 GeO、MeGeO₃、GeO₂ 以及 (Fe, Ge)₂O₄ 等铁酸盐类难溶固溶体形式存在, 造成锗的浸出率通常低于 60%, 难以高效回收。因此, (Fe, Ge)₂O₄ 等铁酸盐类难溶固溶体晶体结构的破坏分离是提高锗浸出率、实现高效利用的关键技术^[40]。王万坤^[40]采用微波煅烧—硫酸浸出和微波碱性焙烧—水溶两种工艺处理含锗氧化锌烟尘, 得到锗的浸出率分别为 84.37% 和 97.38%, 而相同条件下, 未经微波煅烧处理的锗浸出率为 62.38%。研究发现, 在适当的温度范围里, 微波煅烧可以使含锗氧化锌烟尘中大颗粒产生碎裂, 降低含锗氧化锌烟尘的粒度, 提高尺寸的均匀性, 难溶的 Fe₄Ge₃O₁₂ 物相消失, 从而有利于锗的浸出。微波碱性焙烧—水溶工艺处理含锗氧化锌烟尘所得浸出渣的主要成分为 PbS 和 ZnO, ZnS、Fe₄Ge₃O₁₂ 难溶物相消失, 说明微波碱性焙烧有助于破坏分离某些难溶物相的晶体结构, 从而提高锗浸出率, 但氧化锌烟尘的主要含锌物质 ZnO 未得到充分的浸出, 造成资源浪费。CHANG 等^[69]开展了在浓硫酸存在下微波焙烧氧化锌烟尘, 以加速焙烧反应过程, 再经水浸回收锌的研究, 发现锌的最大回收率可达到 94%。与常压浸出工艺相比, 锌的浸出率得到了明显提高, 说明微波焙烧可以有效提高锌的浸出率。

采用微波煅烧技术对氧化锌烟尘进行预处理,

可以改善物料的微观结构,为从氧化锌烟尘中高效回收锗提供了一种思路,但如何与当前工业生产进行衔接,有待于研究人员的下一步探索。

2.5 其他方法

锗的氧化物可以溶解在碱液中,锌、铁、铜等可以生成相应氢氧化物沉淀,从而实现锗与其余金属的分离,该法具有选择性强的特点,常用浸出剂主要为氢氧化钠。顾利坤^[41]采用碱洗—两段酸浸处理氧化锌烟尘,通过向烟尘分别加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 KOH 和 H_2O 进行浆化对比,发现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以有效将烟尘中的 GeO_2 转化为 MeGeO_3 ,再通过酸浸便可以将难溶于酸的 GeO_2 溶解在酸中,提高了烟尘中锗的浸出率,浸出率可以提高到 70.09%。但是,酸碱联合法在处理高硅物料时,浸出后液固分离困难问题,以及与现有工艺的衔接问题尚需进一步研究解决。

为了提高氧化锌烟尘中锗的浸出率,国内外学者对氧化锌烟尘进行了大量研究,采用了多种强化浸出手段提取锗,为从氧化锌烟尘中高效回收锗提供了多种可供选择的思路,并为高效利用氧化锌烟尘奠定了研究基础,有助于从二次资源回收锗等有价金属,但目前关于难溶锗的浸出、浸出机理和工程应用等问题有待深入研究。

3 结语及展望

含氧化锌烟尘锗含量高,具有很高的回收利用价值,从氧化锌烟尘分离提取锗具有重要意义。常压酸浸法是目前工业应用最为广泛的方法,但该方法锗浸出率偏低,采用多段浸出控制过程,流程复杂,控制方法不好把控,可以作为初步浸出的方法与其他强化方法联合浸出。加压浸出工艺可提高锗浸出率,但存在能耗高、对设备要求高、三价铁浓度难以控制等问题,并且浸出机理有待深入研究。超声强化浸出拥有独特的空化作用,操作简单,具有一定的优势。采用微波预处理法回收氧化锌烟尘可以实现锗浸出率的进一步提高,是一种有前途的工艺路线。目前,超声强化浸出和微波预处理法仍处于起步阶段,需要在工艺参数的优化、浸出机理的研究、工程化应用等方面进行深入研究,推进产业化应用。

当前氧化锌烟尘的处理工艺存在锗及其他有价金属综合回收率较低、过程长、废渣产生量大、浸出过程中三价铁浓度控制、水解控制难度大等问题。因此,如何在浸出过程中实现浸出烟尘中的难溶物质,在烟尘高效浸出锌、锗的同时同步控制溶液中铁

的价态,深入研究强化浸出机理、简化生产工艺、降低生产成本是未来锌锗回收的发展方向。

参考文献:

- [1] 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 Xiuqing, ZHOU Yaguang. Scattered metals[M]. Hefei: China University of Science and Technology Press, 2009.
- [2] 涂光炽,高振敏,胡瑞忠. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京:地质出版社,2004.
TU Guangchi, GAO Zhenmin, HU Ruizhong. Geochemistry of dispersed elements and metallogenic mechanism [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004.
- [3] NIGEL C, BARBARA E, CRISTIANA C, et al. Distribution and substitution mechanism of Ge in a Ge-(Fe)-bearing sphalerite[J]. Minerals, 2015, 5(2): 117-132.
- [4] 李辉,史辉,朱永刚,等. 基于 5G 应用的新型光纤[J]. 现代传输, 2018, 186(6): 13-15.
LI Hui, SHI Hui, ZHU Yonggang, et al. New optical fibers based on 5G applications [J]. Modern Transmission, 2018, 186(6): 13-15.
- [5] 茹丘旭,马滋蔓. 锗的应用趋向及预测分析[J]. 科技创新导报, 2018, 15(22): 68-69.
RU Qiuxu, MA Ziman. Application trend and prediction analysis of germanium [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2018, 15(22): 68-69.
- [6] 章明,顾雪祥,付绍洪,等. 锗的地球化学性质与锗矿床[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003(1): 82-87.
ZHANG Ming, GU Xuexiang, FU Shaohong, et al. A review of disperse element germanium[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003(1): 82-87.
- [7] 王昌. 从锌厂滤渣中回收锗和其它有价金属[J]. 世界有色金属, 2009(10): 26-29.
WANG Chang. Recovery of germanium and other valuable metals from zinc plant filter residue[J]. World Nonferrous Metals, 2009(10): 26-29.
- [8] 邓明国,秦德先,雷振,等. 滇西褐煤中锗富集规律及远景评价[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2003, 28(1): 1-3.
DENG Mingguo, QIN Dexian, LEI Zhen, et al. Germanium resources evaluation in hydrogenous coal in the West of Yunnan and formation ore geologic condition[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science), 2003, 28(1): 1-3.

- [9] YE L, COOK N J, CIOBANU C L, et al. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 39(4): 188-217.
- [10] HÖLL R, KLING M, SCHROLL E. Metallogenesis of germanium—A review [J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 30(3/4): 145-180.
- [11] COOK N J, CIOBANU C L, PRING A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2009, 73 (16): 4761-4791.
- [12] HAN R S, XUE C D, HU Y Z, et al. Enrichment features and significances of Ag and dispersed elements in the ores in the Huize carbonate-hosted Zn-Pb-(Ag-Ge) district, Yunnan, China [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18): A544-A544.
- [13] RÉMI BELISSONT, BOIRON M C, BÉATRICE LUIS, et al. Germanium distribution and isotopic study in sulphides from MVT-related and VMS-remobilised ore deposits [C]//13th SGA Biennial Meeting, Nancy, France, 2015.
- [14] 刘峰. 云南会泽大型铅锌矿床成矿机制及锗的赋存状态[D]. 北京: 中国地质科学院, 2005.
LIU Feng. The metallogenetic mechanism of the huize lead-zinc ore deposit and the occurrence of germanium, Yunnan Province, China[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2005.
- [15] 余大良, 王静纯. 铅锌矿床中稀散金属赋存状态研究[J]. *矿物学报*, 2011, 31(增刊1): 314-315.
YU Daliang, WANG Jingchun. Occurrence of rare and scattered metals in lead zinc deposits [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011, 31(S1): 314-315.
- [16] 张羽旭, 朱传威, 付绍洪, 等. 川滇黔地区铅锌矿床中锗的富集规律研究[J]. *矿物学报*, 2012, 32(1): 60-64.
ZHANG Yuxu, ZHU Chuanwei, FU Shaohong, et al. A study on the enrichment regularity of ispersed elements Ge in Pb-Zn deposits in Sichuan, Yunnan and Guizhou Provinces, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2012, 32(1): 60-64.
- [17] 刘中清, 唐谟唐, 鲁君乐, 等. 湿法炼锌中性浸出过程中锗的行为研究[J]. *湿法冶金*, 2000, 19(2): 43-47.
LIU Zhongqing, TANG Motang, LU Junle, et al. Study on behavior of germanium during neutral leaching of zinc hydrometallurgy[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2000, 19(2): 43-47.
- [18] 张茂富, 周宗桂, 熊索菲, 等. 云南会泽铅锌矿床闪锌矿化学成分特征及其指示意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 2016, 35(1): 111-123.
ZHANG Maofu, ZHOU Zonggui, XIONG Suofei, et al. A typomorphic study of sphalerite from the Huize leadzinc deposit, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2016, 35(1): 111-123.
- [19] 王干. 云南会泽铅锌矿床分散元素分布特征研究[J]. *矿物学报*, 2013, 33(增刊2): 252.
WANG Gan. Distribution characteristics of dispersed elements in Huize Pb-Zn deposit, Yunnan Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2013, 33(S2): 252.
- [20] 王乾, 顾雪祥, 付绍洪, 等. 云南会泽铅锌矿床分散元素镉锗铋的富集规律[J]. *沉积与特提斯地质*, 2008, 28(4): 69-73.
WANG Qian, GU Xuexiang, FU Shaohong, et al. Enrichment of the dispersed elements Cd, Ge and Ga in the Huize lead-zinc deposit, Yunnan[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2008, 28(4): 69-73.
- [21] 李朝阳, 刘玉平, 张乾, 等. 会泽铅锌矿床中自然锑的发现及伴生元素的分布特征[J]. *矿床地质*, 2005, 24(1): 52-60.
LI Chaoyang, LIU Yuping, ZHANG Qian, et al. Discovery of antimony and distribution characteristics of associated elements in Huize Pb-Zn deposit [J]. *Mineral Deposits*, 2005, 24(1): 52-60.
- [22] 徐璐, 何兰军, 史光大, 等. 从锌浸出渣中强化浸出锗、镉的试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(5): 85-91.
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(5): 85-91.
- [23] 李小英, 李永刚, 彭建蓉, 等. 含锗冶炼渣富集锗的试验研究[J]. *矿冶*, 2013, 22(3): 95-98.
LI Xiaoying, LI Yonggang, PENG Jianrong, et al. Study on enrichment of germanium from germanium-containing smelting slag [J]. *Mining and Metallurgy*, 2013, 22(3): 95-98.
- [24] 李哲雄, 王成彦, 尹锡矛, 等. 从含锗氧化锌烟尘中提取锗镉[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2017(9): 45-47, 53.
LI Zhexiong, WANG Chengyan, YIN Ximao, et al. Etraction of germanium and zinc from germanium-bearing zinc oxide dust [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2017(9): 45-47, 53.
- [25] GUO X Y, YI Y, SHI J, et al. Leaching behavior of metals from high-arsenic dust by NaOH-Na₂S alkaline leaching [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26: 575-580.
- [26] LUTANDULA M S, KASHALA G N. Zinc oxide production through reprocessing of the electric arc furnace flue dusts [J]. *Journal of Environmental*

- Chemical Engineering, 2013, 1: 600-603.
- [27] 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: 1172-1179.
- [28] KUL M, OSKAY K O, ŞİMŞİR M, et al. Optimization of selective leaching of Zn from electric arc furnace steelmaking dust using response surface methodology[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25: 2753-2762.
- [29] 刘红召, 杨卉芃, 冯安生. 全球锌矿资源分布及开发利用[J]. 矿产保护与利用, 2017, 37(1): 113-118.
LIU Hongzhao, YANG Huipeng, FENG Ansheng. The distribution and utilization of global zinc resource[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017, 37(1): 113-118.
- [30] 蒋绍平, 李星, 陈子聪. 中国锌资源供应形势及投资选区分析[J]. 云南冶金, 2019, 48(1): 9-13.
JIANG Shaoping, LI Xing, CHEN Zicong. The supply situation and investment selection analysis of zinc resources in China [J]. Yunnan Metallurgy, 2019, 48(1): 9-13.
- [31] 贾兆霖. 锌的冶炼与资源再生[J]. 世界有色金属, 2018(14): 13-14.
JIA Zhaolin. Zinc smelting and resource regeneration[J]. World Nonferrous Metals, 2018(14): 13-14.
- [32] 杨荣林. 浅析我国铅锌矿资源开发现状及可持续发展建议[J]. 世界有色金属, 2018(1): 148-150.
YANG Ronglin. Analysis of current situation of lead and zinc mine resources development and suggestions for sustainable development in China [J]. World Nonferrous Metals, 2018(1): 148-150.
- [33] ZHANG F, WEI C, DENG Z G, et al. Reductive leaching of indium-bearing zinc residue in sulfuric acid using sphalerite concentrate as reductant [J]. Hydrometallurgy, 2016, 161: 102-106.
- [34] FATTAHI A, RASHCHI F, ABKHOSHK E. Reductive leaching of zinc, cobalt and manganese from zinc plant residue[J]. Hydrometallurgy, 2016, 161: 185-192.
- [35] 王万坤, 王福春, 尹雨悦, 等. 氧化锌烟尘工艺矿物学研究[J]. 矿产保护与利用, 2018, 38(4): 79-82, 88.
WANG Wankun, WANG Fuchun, YIN Yuyue, et al. Study on the mineralogy of zinc oxide dust [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018, 38(4): 79-82, 88.
- [36] 胡瑞忠, 苏文超, 戚华文, 等. 锗的地球化学、赋存状态和成矿作用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000(4): 215-217.
HU Ruizhong, SU Wenchao, QI Huawen, et al. Geochemistry, occurrence and mineralization of germanium[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2000(4): 215-217.
- [37] JOHAN Z. Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of coupled substitution with copper[J]. Mineralogy & Petrology, 1988, 39(3): 211-229.
- [38] 张帆, 魏昶, 邓志敢, 等. 锌中浸渣-硫化锌精矿协同浸出锌和镉[J]. 有色金属工程, 2016, 6(3): 40-44.
ZHANG Fan, WEI Chang, DENG Zhigan, et al. Simultaneous leaching of zinc and indium from zinc neutral-leaching residue and zinc concentrate [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2016, 6(3): 40-44.
- [39] 赵立奎, 黄和明. 含锗烟尘中锗的提取工艺方法探讨[J]. 稀有金属, 2006(增刊 1): 111-113.
ZHAO Likui, HUANG Heming. Discussion on extraction technology of germanium from smoke dust containing germanium [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006(S1): 111-113.
- [40] 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. Recovery of germanium from zinc oxide dust containing germanium by microwave roasting[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [41] 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, 424.
GU Likun. Experimental study on increasing germanium leaching rate from zinc oxide dust[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(S1): 419-421, 424.
- [42] 郑顺德, 陈世民, 林兴铭, 等. 从锌渣浸渣中综合回收铜、锗、铅、银的试验研究[J]. 有色冶金, 2001, 30(2): 34-38.
ZHENG Shunde, CHEN Shimin, LIN Xingming, et al. Test and research on comprehensive recovery of indium, germanium, lead and silver from residue of zinc dross leaching[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2001, 30(2): 34-38.
- [43] WARDELL M P, DAVIDSON C F. Acid leaching extraction of Ga and Ge [J]. The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 1987, 39(6): 39-41.
- [44] 张元福, 陈家蓉. 贵州含锗氧化铅锌矿资源的开发状况及前景[J]. 有色冶金, 1997, 26(3): 17-20.
ZHANG Yuanfu, CHEN Jiarong. Development status and prospect of germanium bearing lead zinc oxide ore resources in Guizhou [J]. China Nonferrous

- Metallurgy, 1997, 26(3):17-20.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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:CN110607453A[P]. 2019-12-24.
LIU Keyang, ZHANG Mei, JIN Jiaqiang, et al. A method to improve germanium leaching rate of germanium rich secondary zinc oxide dust: CN110607453A[P]. 2019-12-24.
- [49] 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.
- [50] 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 step leaching process of zinc oxide dust rich in germanium: CN110079676B[P]. 2020-10-09.
- [51] 邱定蕃. 加压湿法冶金过程化学与工业实践[J]. 矿冶, 1994, 3(4):55-67.
QIU Dingfan. Process chemistry and industrial practice of pressurized hydrometallurgy [J]. Mining and Metallurgy, 1994, 3(4):55-67.
- [52] 王玉芳, 蒋开喜, 王海北, 等. 铜冶炼加压浸出研究进展[J]. 矿冶, 2017, 26(4):53-58.
WANG Yufang, JIANG Kaixi, WANG Haibei, et al. The research development of pressure leaching in copper extraction [J]. Mining and Metallurgy, 2017, 26(4):53-58.
- [53] 付维琴, 杨大锦, 邹维, 等. 常压—加压联合浸出工艺从含锗氧化锌烟尘中高效浸出锌锗[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(8):48-51.
FU Weiqin, YANG Dajin, ZOU Wei, et al. Study on high-efficient leaching of zinc and germanium from zinc oxide dust bearing germanium with atmospheric-pressure leaching process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(8):48-51.
- [54] 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. An efficient method for extracting zinc and germanium from zinc oxide dust:CN108486383A[P]. 2018-09-04.
- [55] GÜNGÖR H, ELIK A. Comparison of ultrasound-assisted leaching with conventional and acid bomb digestion for determination of metals in sediment samples [J]. Microchemical Journal, 2007, 86(1):65-70.
- [56] JORDENS J, DECOKER N, GIELEN B, et al. Ultrasound precipitation of manganese carbonate: The effect of power and frequency on particle properties [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 26:64-72.
- [57] ŞAYAN E, BAYRAMOĞLU M. Statistical modeling and optimization of ultrasound-assisted sulfuric acid leaching of TiO₂ from red mud[J]. Hydrometallurgy, 2004, 71(3/4):397-401.
- [58] LI L, ZHAI L, ZHANG X, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process [J]. Journal of Power Sources, 2014, 262:380-385.
- [59] LUQUE-GARCIA J L, CASTRO M D L D. Ultrasound, a powerful tool for leaching[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(1):41-47.
- [60] 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.
- [61] 彭金辉, 郑雪梅, 李静, 等. 一种超声波中性浸出氧化锌烟尘回收锌的方法:CN104131176A[P]. 2014-11-05.
PENG Jinhui, ZHENG Xuemei, LI Jing, et al. A method of recovering zinc from zinc oxide dust by ultrasonic neutral leaching: CN104131176A [P]. 2014-11-05.
- [62] 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.
- [63] 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 of recovering

- germanium from zinc oxide dust containing germanium;CN109321764A[P], 2019-02-12.
- [64] 彭金辉,杨显万.微波能技术新应用[M].昆明:云南科技出版社,1997.
- PENG Jinhui, YANG Xianwan. New application of microwave energy technology[M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1997.
- [65] 彭金辉,刘秉国,张利波,等.高温微波冶金反应器的研究现状及发展趋势[J].中国有色金属学报,2011,21(10):2607-2615.
- PENG Jinhui, LIU Bingguo, ZHANG Libo, et al. Research status and trend of high-temperature microwave metallurgy reactor[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2607-2615.
- [66] 高琦,庞建明,马永宁,等.微波处理低品位锰矿冶炼硅锰合金试验研究[J].有色金属(冶炼部分),2019(8): 81-84.
- GAO Qi, PANG Jianming, MA Yongning, et al. Experimental study on smelting Si-Mn alloy by microwave heating of low-grade manganese ore [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(8): 81-84.
- [67] EL KHALED D, NOVAS N, GAZQUEZ J A, et al. Microwave dielectric heating: Applications on metals processing[J]. Renewable Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 2880-2892.
- [68] 胡兵,黄柱成,王兆才,等.氧化团微波加热煤基直接还原过程微观机制[J].钢铁研究学报,2016(10):43-49.
- HU Bing, HUANG Zhucheng, WANG Zhaocai, et al. Microscopic mechanism of oxidized pellets during coal-based direct reduction by microwave heating [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2016(10): 43-49.
- [69] 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, 2015, 97: 75-83.