

共生矿产与尾矿综合利用

煤系锆的赋存与分离研究进展

张致远¹, 滕道光^{1,2}, 曹亦俊^{1,2}, 李鹏^{1,2}

1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450000;
2. 郑州大学 中原关键金属实验室, 河南 郑州 450000

中图分类号: TD849 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)06-0010-11
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.06.002

摘要 锆是典型的稀散金属和战略性金属, 我国的煤系含锆矿产资源具有典型的资源优势, 但在锆的超常富集和提取方面依然面临诸多挑战。概述了煤中锆的分布特征、含量与赋存状态, 证明阐述了煤系锆的典型浸出方法, 如水冶法、微生物浸出法等从原煤直接浸出锆, 以及水浸出法、无机酸浸出法、有机酸浸出法等从粉煤灰中浸出锆, 以及煤系浸出液中锆的富集分离方法, 包括溶剂萃取法、离子交换树脂法、支撑液膜法、离子浮选法等。此外, 干馏挥锆法、碱熔—中和法、合金法、 $AlCl_3$ 熔炼法、锌粉还原提锆法等也能实现煤系锆的分离。最后总结分析了锆分离提取存在的问题, 并展望了发展方向。

关键词 煤中锆; 锆; 赋存状态; 浸出; 富集; 分离

引言

煤是一种具有吸附障和还原障的特殊有机岩矿产, 在特定地质条件下可对多种关键金属元素产生富集作用, 演变成为“煤型关键金属矿床”^[1-2]。煤系关键金属的勘查、开发与提取, 对保障关键材料供需安全、促进国家经济和社会高质量发展具有重要意义^[3-5]。世界上工业用锆主要来源于煤型锆矿床, 煤型锆矿床的理论研究及工业开发具有重大意义^[6-7]。

锆作为战略资源被日趋广泛地应用于现代工业中, 例如半导体、光纤通信、红外光学、太阳能电池、医学及催化等高新技术领域^[8]。锆资源分散分布于多种矿产及岩石中, 主要伴生分布于褐煤及铅锌矿中。自然界中存在为数不多的锆矿物, 如硫银锆矿、灰锆矿、硫锆铁铜矿及硫锆铜矿, 然而均不具有开采价值^[9]。由于世界工业用锆很大程度上依赖富锆煤, 对富锆煤的合理开发是锆安全供给的重要保障。世界上正在开采的大型煤型锆矿床有中国的云南临沧煤型锆矿床、中国内蒙古乌兰图嘎煤型锆矿床、俄罗斯远东 Spetzugli 煤型锆矿床等。上述三个大型煤型锆矿床, 锆储量丰富, 锆品位高于世界煤中锆的背景值几百倍甚至上千倍, 其中位于我国的两个大型煤型锆矿床,

现已成为全球工业用锆的最主要来源。我国的云南临沧煤型锆矿床由于锆含量很高, 出于保护战略资源锆的需要, 国家出台了相关政策推动云南临沧煤矿退出, 例如云南锆业在产矿山为大寨锆矿及韭菜坝锆矿, 梅子菁煤矿在 2014 年后不再开采, 与其他煤矿均作为战略储备。研究煤中锆的赋存状态与提取分离工艺, 不仅有助于扩大锆资源战略储备的物质基础、突破核心技术的瓶颈, 对于促进我国光电转化材料产业的长足发展大有裨益; 而且可延伸煤炭企业的产业链, 促进煤炭的多元化、高值化循环利用, 显著提高经济性。

1 煤中锆的分布及赋存状态

全球已探明的锆资源储量为 8 600 t, 主要分布于北美、亚洲和欧洲, 涉及到的国家包括美国、中国和俄罗斯。其中, 美国的锆资源储量为 3 870 t, 占全球储量的 45%, 居于首位; 中国次之, 储量为 3 526 t, 占全球储量的 41%; 俄罗斯储量 860 t, 占全球储量的 10%。全球的锆生产特征鲜明: 一是生产较集中, 中国、美国及俄罗斯占全球产量的 75%, 其中中国在 2019 年产量占全球的 65.4%; 二是自 2004 年起, 中国超越美国成为最大锆生产国, 并在近十年间供给全球近七成的锆消费量。世界上工业用锆主要来源于煤型锆矿床, 全

收稿日期: 2022-11-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2902604)

作者简介: 张致远(1999—), 男, 河南安阳人, 在读博士, 主要从事煤系关键金属的富集与分离研究。E-mail: 1452357065@qq.com。

通信作者: 李鹏(1987—), 男, 安徽淮北人, 副教授, 博士, 主要研究煤基固体碳资源的分离与材料化利用、褐煤解聚及煤基复合炭材料、煤系关键金属的富集与分离。E-mail: zdhglipeng@zzu.edu.cn。

球范围内正在开采的三个大型/超大型锗矿床为中国云南临沧煤型锗矿床、中国内蒙古乌兰图嘎煤型锗矿床、俄罗斯远东 Spetzugli 煤型锗矿床, 其锗品位远高于世界煤中锗的背景值, 总储量约为 4 000 t, 总产量占全球一半以上。此外, 我国伊敏煤田的五牧场煤矿是一个极具开发潜力的煤型锗矿床^[10]。位于俄罗斯的 Bikinsk 煤型锗矿床和 Shkotovo 煤型锗矿床拥有数量可观的锗储量, 同样是开发潜力巨大的锗煤源^[11]。我国工业开发最成功的煤型锗矿床中, 乌兰图嘎煤型锗矿床的锗储量达 1 700 t, 临沧大寨煤型锗矿床的锗储量为 860 t, 临沧中寨煤型锗矿床的锗储量为 760 t。迄今为止, 全球工业锗主要依赖我国云南临沧、内蒙古乌兰图嘎两大煤型锗矿床。

煤中锗含量一般为 0.5~10.0 μg/g, 全球范围内煤中锗的平均含量为 2.2 μg/g, 全球范围内煤灰中的锗平均含量为 15 μg/g。我国煤中锗的平均含量为 2.78 μg/g, 但在某些区域存在异常富集的现象, 常形成大型或超大型矿床。如云南临沧煤型锗矿床中锗含量平均值为 1 294 μg/g, 在其燃烧副产物粉煤灰中, 锗的质量分数可达 3.9%; 内蒙古乌兰图嘎煤中锗含量的均值为 274 μg/g, 在其燃烧副产物粉煤灰中, 锗的质量分数为 1.5%^[12]; 新疆准东煤田大井矿煤中锗的平均含量为 121 μg/g; 伊敏煤田五牧场煤中锗含量的均值为 43 μg/g。

除此之外, 俄罗斯远东滨海地区 Spetzugli 煤田中锗的平均含量达到 514 μg/g。对煤型锗矿床中锗的提取利用难点在于: 煤中锗的低丰度和锗赋存状态无法精确定。因此研究煤系锗的赋存状态对开发新型分离方法、提高锗的分离精度和回收效率具有重要的意义。

1.1 煤系锗矿床的地质成因

煤系锗矿床的主要锗源是盆地边缘或基底的花岗岩, 富锗煤中的锗主要由热液从盆地边缘或基底的富锗花岗岩中淋滤出来, 以锗酸溶液的形式溶于水, 并随水运移到成煤盆地中被有机质吸附从而最终富集成矿^[13-14]。

如图 1 所示, 以我国云南临沧、内蒙古乌兰图嘎和俄罗斯远东 Spetzugli 煤系锗矿床为例进行分析。如图 1(a) 所示, 在含煤盆地周边存在富锗花岗岩及断裂构造发育时, 含锗热液以侧向运移的方式进入含煤盆地并在盆地边缘形成富锗矿体, 如我国内蒙古乌兰图嘎煤型锗矿床。如图 1(b) 所示, 在含煤盆地内部存在富锗花岗岩及断裂构造发育时, 含锗热液沿断裂构造以向上运移的方式进入含煤盆地, 在盆地底部形成富锗矿体, 如我国云南临沧、俄罗斯远东 Spetzugli 煤系锗矿床。

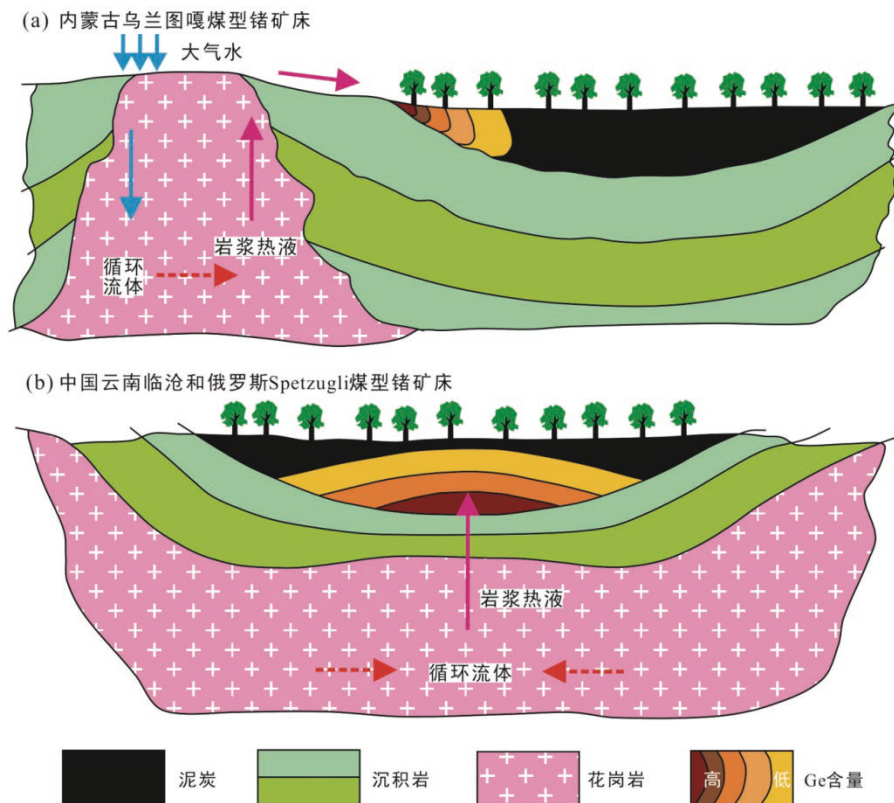


图 1 煤系锗矿床成矿模式^[11]
Fig. 1 Formation models of coal-hosted Ge ore deposits

1.2 煤系锗的赋存形态

1.2.1 原煤中锗的赋存状态

煤中锗的赋存模式是煤的形成及明晰煤的地球化学信息的重要指标,同时也是确定从煤中高效提取锗的相关工艺的的必要因素。煤中锗的赋存状态已有相关研究报道,结论大致分为三种:一是以 Ge-C 形式结合,二是以 O-Ge-O 的形式结合,三是以硅锗酸盐或锗的硫化物形式赋存,但均存在一定程度的争议^[15]。Pokrovski 等^[16]认为腐殖酸的羧酸和酚类官能团可以很大程度上影响水溶锗的形态,羧酸和酚类中的氧可与 Ge⁴⁺形成较为稳定的有机配合物,类似反应很可能也存在于富锗褐煤的锗富集过程中,该过程可同时具备丰富的腐殖酸和富锗溶液。受限于现代分析仪器的表征能力,锗的赋存形态无法直接检测,但可以借助灰分产率与锗含量的负相关性或其他间接手段。Wei 等^[17]利用 HCl-HF 酸洗处理微粉化之后的高锗煤,发现 95%~98% 的锗被脱除,推测锗与有机质之间仅存在弱联结(可能以螯合物的形式赋存);Etschmann 等^[18]从元素间成键的微观角度探究,发现锗在有机质中普遍以四价氧化态、变形八面体的 Ge-O 配位结构形式存在;Wei 等^[19]通过核磁共振和红外谱图半定量分析,认为富锗煤中酚羟基结构是与锗富集相关的官能团的可能性最大;为了研究煤结构中羟基官能团与锗之间的相互作用,借助密度泛函理论(DFT)计算,如图 2 所示,选择了 5 种酸性含羟基模型化合物(邻苯二酚、苯酚、乙醇、乙酸和苯甲酸)以分析 Ge-O 络合物的稳定结构和结合能,所选的典型化合物均对应于典型低阶煤结构中常见的含氧结构片段。结果表明,酚羟基相对于其他基团具有更高的反应活性,这是形成 Ge-O 络合物的关键步骤,因为酚羟基更容易通过氢

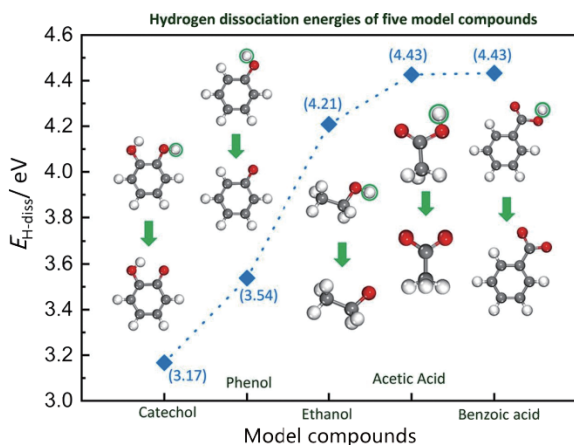


图 2 五种模型化合物氢解离能^[19](C, O, H 分别为灰色、红色、白色)

Fig. 2 Hydrogen dissociation energies of five model compounds (Carbon in grey, oxygen in red, and hydrogen in white)

解离暴露氧,因而试验和计算结果均支持酚羟基在试验所选取沉积物中固锗的重要性。煤中还有少部分锗以吸附态赋存,包括可能被有机质或黏土矿物吸附。尽管 Zhuang 等^[20]曾在内蒙古乌兰图嘎煤中检测到微细粒的锗的氧化物矿物,但被证明属于次生氧化产物。截至目前,“与有机质结合是锗在煤中的主要赋存状态”已成为领域内主流学说,锗已在宏观上被证明更倾向存在于煤的腐殖组中^[6]。褐煤分子结构的侧链与官能团发达,有机络合位点多,因而可供工业利用的富锗煤几乎均属褐煤^[21-22]。

1.2.2 粉煤灰中锗的赋存状态

粉煤灰中的某些有价金属(如锗)会较原煤中更加富集,故粉煤灰在关键金属提取方面具有极高的资源价值。回收粉煤灰中的关键金属,可变废为宝,实现粉煤灰的再利用,减轻环境压力,同时提升经济效益^[23-24]。锗在粉煤灰中的赋存状态直接影响提取方法的选择,对锗在煤燃烧时迁移至粉煤灰过程中赋存状态改变的分析,可在一定程度上推测锗在煤中的赋存形式及成因机理。粉煤灰中锗的存在形式主要为锗的氧化物(GeO₂ 晶体),其中可能含有钨、砷、锑等元素,形成(Ge, As)_xO_x、(Ge, As, Sb)_xO_x、(Ge, As, W)_xO_x、(Ge, W)_xO_x 等晶体化合物;除上述赋存形式外,锗还可存在于粉煤灰的玻璃体、含钙铁酸盐、SiO₂ 的固溶体中^[12, 25]。

1.2.3 煤矸石中锗的赋存状态

煤矸石是煤矿地层中的脉石,是煤炭开采及洗选过程中的固体废弃物。某些区域的煤矸石中拥有含量可观的锗(如云南),研究煤矸石中锗的赋存状态对充分利用有限的锗资源是十分必要的。邹平等^[26]利用逐级化学提取法对煤矸石中锗的赋存状态进行了探究,发现煤矸石中的锗的赋存状态与富锗原煤相比有很大差异:煤矸石中绝大多数锗(99.45%)以晶格锗或单矿物形式存在,而有机锗的含量仅占总锗量的不足 0.5%。

2 煤系锗的浸出

目前世界上锗需求量增加、供应危机的矛盾愈发凸显。究其原因,并非因为锗资源储量稀缺,而是缺乏行之有效、经济环保的回收工艺。从锗的载体(含锗原料)出发,主要从富锗原煤和煤的衍生物中浸出锗,其中煤的衍生物主要指粉煤灰。

2.1 富锗原煤直接浸出

2.1.1 水冶法

采用湿法冶金的方法可将煤中锗直接浸出。具

体是将原煤粉碎至一定粒度, 用浓度不低于 7 mol/L 的浓盐酸对其进行浸出蒸馏提取锗的方法, 称作水冶法^[27]。该方法锗的回收率可达 90% 以上, 然而由于盐酸的消耗量过大、成本高昂等原因尚不适合工业化生产, 若要实现较为经济的工业化生产, 还需进行相应

的试验探索。根据煤中锗与有机质结合的赋存特征, 若在应用水冶法浸出前对煤进行洗选, 去除煤中大部分的矸石, 可大幅降低从原煤中直接浸出锗的成本, 然而目前我国在该领域的研究较少。水冶法提取煤中锗的流程如图 3 所示。



图 3 水冶法提取煤中锗工艺流程(据文献 [6] 绘制)

Fig. 3 The flow chart of distilling Ge from coal in hydro-metallurgy method

2.1.2 微生物浸出法

微生物浸出法基于煤中锗通常以有机结合的形式赋存的学术共识^[1,22,28-29], 利用球菌的作用将大分子有机锗的结构破坏, 形成易溶解的游离锗或小分子结合的锗。游离锗由锗酸根离子和锗离子组成, 能溶解于酸、碱中, 将浸出液与煤分离, 可进一步回收锗。经过微生物分解后的煤产生孔隙, 其比表面较原煤增大 40 余倍, 易吸附溶液中的小分子结合的锗; 因此, 为了提高锗的浸出率, 必须将吸附在煤孔隙表面的简单锗化合物解吸脱离下来, 该过程为解吸浸出^[30-33]。综上, 微生物浸出法包含在微生物的作用下分解煤中的有机锗络合物及从煤中解吸浸出锗这两个步骤。微生物浸取煤中锗的工艺原则流程如图 4 所示。朱云等人^[34]采用微生物浸出法回收煤中锗, 浸出率高达 85%, 耗酸量远低于水冶法, 且不破坏煤的燃烧性能。该方法目前处于技术研究阶段, 应用前景良好。

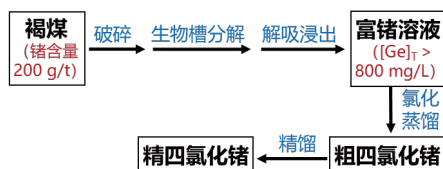


图 4 微生物浸取煤中锗的工艺原则流程(据文献 [34] 绘制)

Fig. 4 Flow sheet of leaching germanium from lignite with microorganism aid

2.2 粉煤灰浸出

煤中锗的开发利用品位为 300 $\mu\text{g/g}$ (灰基)^[1]。相较于原煤, 在富锗煤经高温燃烧产生的粉煤灰中, 锗的富集程度显著提高, 且粉煤灰的粒度较细, 易于深度溶解, 故工业中锗一般从富锗粉煤灰中浸出^[35-36]。褐煤在富氧条件下燃烧时, 煤中锗主要以 GeO_2 与硅酸盐的形式进入渣中, 少量以 GeO 挥发进入烟气, 且燃烧温度越低, 渣中锗含量越高, 因而富氧条件及较低的燃烧温度有利于锗在渣中的富集; 而在氧气不足的弱还原性气氛中高温燃烧时, 锗主要以 GeO 的形式挥发进入烟气, 富集锗的主要设备为链条炉。因此, 富锗煤燃烧条件对后续锗提取有显著影响, 为了控制燃

烧条件, 强化锗在粉煤灰中的富集, 提高锗的回收率, 通常会牺牲部分燃烧产生的热能以兼顾粉煤灰中锗的品位, 且煤的燃烧也会引发一定的环境问题, 如增加了碳排放等; 此外, 作为富含腐殖质的褐煤, 直接燃烧也损失了大量高附加值的腐殖酸。燃烧能快速除去有机质, 将锗从煤的有机结构中释放; 同时, 因煤中有机质含量较高, 燃烧除去有机质的过程实现了锗在粉煤灰中的高度富集, 因而迄今为止, 煤中锗的工业化提取均来源于粉煤灰^[37]。从粉煤灰中浸出锗一般包括水浸出法、无机酸浸出法、有机酸浸出法三种。

2.2.1 水浸出法

富锗粉煤灰中有高含量的水溶性锗物相, 如 GeO_2 、 GeS 、 GeS_2 等, 在适宜的条件下用水浸出, 可以获得较高的浸出效率。Arroyo 等^[38]在 50 $^\circ\text{C}$ 和液固比 5 L/kg 的条件下, 用水对粉煤灰进行浸出, 在不同浸出时间下 (0.5~2.5 h), 锗浸出率为 70%~90%。Chimenos 等^[39]将空气或纯氧通入水中, 对粉煤灰进行氧化水浸, 改进了浸出流程, 使锗释放的选择性得到提高。水浸出法成本低且环境友好, 但该方法存在耗水量大、浸出体系锗含量低等问题, 为降低耗水量、净化溶液体系, 应在浸出前或浸出后添加有机酸。

2.2.2 无机酸浸出法

氯化浸出法是锗工业生产中的常用方法, 用高浓度盐酸浸出含锗煤灰得到 GeCl_4 ^[28]。目前工业上主要是将含锗原料经过富集成为锗精矿后, 采用盐酸浸出处理, 并蒸馏出 GeCl_4 , 通过冷凝、精馏提取高纯 GeCl_4 , 再用超纯水水解可得 GeO_2 。从褐煤燃烧后的粉煤灰中通过氯化蒸馏法提取锗已工业化应用五十余年, 技术较成熟、设备复杂度低, 锗回收率一般在 60% 左右。然而作为提取流程中的第一步, 浸出步骤需要使用高浓度盐酸实现选择性溶解和强化溶解过程, 存在体系酸性强、盐酸消耗量大、废酸产生量大、残渣无害化处置难等技术及成本问题。且褐煤燃烧热值低, 产生的污染较大, 不利于生态环境的保护^[40-41]。曹洪杨等^[42]对含锗煤灰进行二次富集, 提供了一种有效解决氯化

浸出时锗品位低的方法。煤烟尘氯化浸出试验装置如图 5 所示,用高浓度盐酸浸出含锗煤灰,形成沸点低于大部分可溶性杂质的 GeCl_4 ,在氯化蒸馏温度条件下被优先蒸出,冷凝后进入接收装置中。Arroyo 等^[38]用 0.1 mol/L 的硫酸浸出粉煤灰 24 h,锗浸出率高达 82%。但该方法浸出时间较长,杂质的共溶性较高^[43]。在采用传统的氯化浸出法时,煤灰中的锗酸盐和硅锗

固溶体难以被酸浸出,导致锗的回收率不高,在酸浸时加入氟化合物,能促进锗酸盐及 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 的固溶体分解,分解后的锗转变为锗-氟络合物进入酸浸液^[27]。Arnorrsson 等^[44]用氢氟酸深度浸出粉煤灰中的锗,流程简单且浸出率高,但面临设备防腐要求高、废液需除氟才能回用等问题。

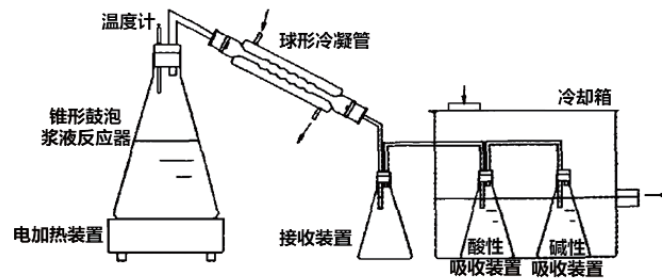


图 5 煤烟尘氯化浸出实验装置(根据文献 [45] 绘制)
Fig. 5 Experimental device for chlorination leaching of coal dust

2.2.3 有机酸浸出法

锗可与某些有机酸作用形成稳定的络合物,加速了锗的浸出过程^[16]。研究表明,在有机酸(如柠檬酸、草酸、邻苯二酚或酒石酸)存在条件下,锗氧化物和硫化物溶解度显著提升^[46]。Fátima 等^[38]使用 0.16 mol/L 的草酸浸出粉煤灰中的锗,反应 1~2 h,锗浸出率达到 75%~91%,且耗酸量低,对锗具有高选择性;相同条件下用邻苯二酚浸出粉煤灰中的锗,反应 2 h,浸出率为 30%~60%,反应 6 h,浸出率为 33%~65%,效果明显弱于草酸。有机酸浸出法具有显著的效果,但面临成本高的挑战。

3 浸出液中锗的富集与分离

锗精矿浸出液中除含有部分锗外,还含有大量硅、铝、镁、铁、钙、锌、铜等杂质离子,以及少量砷、磷、锑、硼、钴、镍等杂质离子。一般而言,浸出液中杂质硅、硼、砷、镍、锑等较难分离。

3.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法发展于 20 世纪 70~80 年代,该方法适用于稀溶液中目标组分的提取,主要包括萃取、洗涤、反萃三个工序,可用于锗的大规模回收,具有高效性、高选择性、高通量、试剂消耗少等优点^[35]。溶剂萃取法近年来发展迅猛,萃取剂种类繁多,主要有 Kelex 100(7-烷基-8-羟基喹啉)、Lix 63(α -羟肟)、DHYA(二酰异羟肟酸)、二乙醚、H106(十三烷基叔碳氧羟肟酸)、甲基异丁基酮、P204(单烷基磷酸)等。

依据锗萃取的不同机制类型,萃取剂可大致分为酸性萃取剂、碱性萃取剂、中性萃取剂和螯合萃取剂。其中,酸性萃取剂通过阳离子交换从水相分离锗;碱

性萃取剂通过阴离子交换从水相分离锗;中性萃取剂通过溶剂化作用分离锗;螯合萃取剂通过自身与锗物种的螯合分离锗。对于酸度高或 pH 值可调范围宽的含锗溶液,适宜选择螯合萃取剂、酸性萃取剂和中性萃取剂;对于低酸度、多种目标金属的含锗溶液,碱性萃取剂显示出一定的优越性。如图 6 所示,从 6 个维度对螯合萃取剂 Lix 63(α -羟肟)和 Kelex 100(7-烷基-8-羟基喹啉)、碱性萃取剂 N235(三辛烷基叔胺)、酸性萃取剂 P204(单烷基磷酸)等 4 种典型萃取剂进行了比较,涉及价格、水相的酸性要求、有机相中萃取剂的体积分数、剥离温度、Fe(III) 萃取率、Ge(IV) 萃取

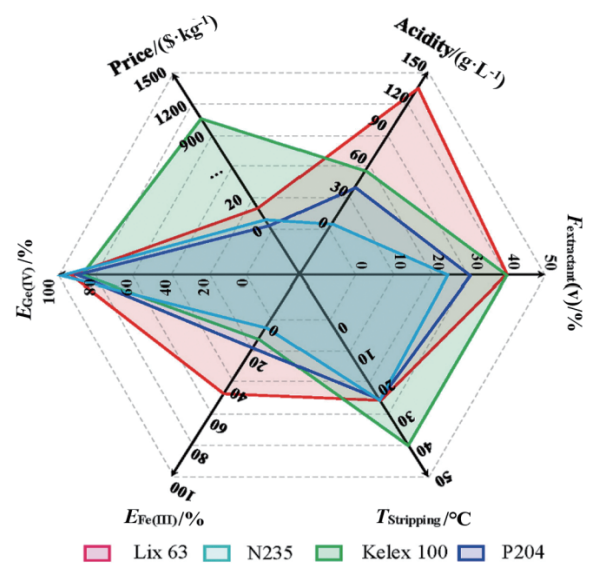


图 6 典型锗萃取剂评估图^[35] ($E_{\text{Ge(IV)}}$: Ge(IV) 的萃取; $E_{\text{Fe(III)}}$: Fe(III) 的萃取; $F_{\text{extractant}}$: 有机相中相对萃取剂的体积分数)
Fig. 6 Evaluation chart of typical germanium extractants ($E_{\text{Ge(IV)}}$: Extraction of Ge(IV); $E_{\text{Fe(III)}}$: Extraction of Fe(III); $F_{\text{extractant}}$: Fraction of relative extractant in organic phase)

率等。

某些性能优良的萃取剂, 如 Lix 63(α -羟肟)、Kelex 100(7-烷基-8-羟基喹啉), 因国内原料缺乏, 主要依赖进口, 并且高昂的价格也限制了其在我国的广泛应用。我国研究人员已合成了高效螯合萃取剂(二酰异羟肟酸), 被证明萃取效果良好。时文中等^[47]利用氯化铵氯化—二酰异羟肟酸萃取法从粉煤灰中提取锗, 提取率达到 99.5%。考虑到循环经济和绿色可持续发展的要求, 必须精准高效地控制溶剂萃取回收锗过程中的环境风险, 有机物、酸碱、金属离子和有毒气体的污染是溶剂萃取法回收锗的主要环境挑战; 同时, 杂质元素的共萃取、高萃取温度和高萃取剂浓度是发展溶剂萃取技术亟待解决的问题。在我国锗相关行业中, 工业规模的锗溶剂萃取应用较少, 与国外仍有较大差距。未来可从缩短萃取流程、开发更加高效经济的萃取剂、减少污染物和降低环境影响等方向进行改进。萃取法从含锗煤灰中提取锗的流程如图 7 所示。

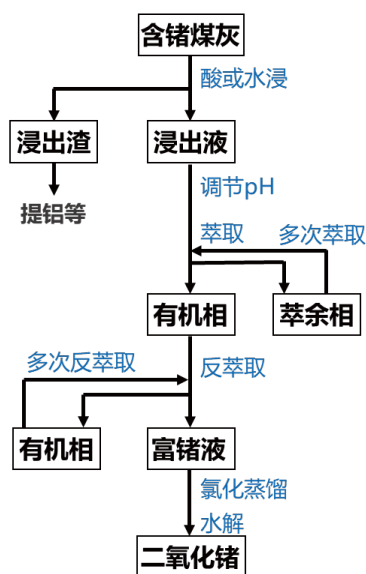


图 7 萃取法从煤灰中提取锗的流程(根据文献 [6] 绘制)
Fig. 7 Process flowsheet of germanium extraction from coal fly ash by using solvent extraction

3.2 离子交换树脂法/固相萃取法

离子交换树脂法是利用锗与有机配体形成阴离子锗络合物, 然后使用阴离子交换树脂选择性吸附溶液中的锗; 或利用螯合树脂/功能化配体吸附剂通过螯合作用直接吸附溶液中的锗。近年来, 离子交换树脂法发展迅速, 已出现多种实验室规模的离子交换树脂, 如螯合树脂 Amberlite IRA-743、WP-2 和 Lewatit TP-260, 阴离子交换树脂 Amberlite IRA-900 和 IRA-958。Torralvo 等^[46]用酒石酸浸出粉煤灰, IRA-900 树脂选择性吸附浸出液中的锗, 然后用盐酸从树脂中剥离锗, 最后通过添加单宁酸从剥离液中沉淀锗。然而, 该工

艺对锗的总回收率不高, 仅为 70%。

离子交换树脂法已应用于从浸出液中吸附和回收锗, 相较于溶剂萃取法, 离子交换树脂法拥有介质固定(树脂/吸附剂)、易于操作、吸附剂可重复利用等优点, 可以更高效、经济地从溶液中回收锗。截至目前, 有关锗的离子交换树脂法的研究很有限, 虽然该方法锗的吸附效率较高, 但受限于树脂容量较低等不利因素, 仅应用于小规模回收锗。未来, 须重点提高离子交换树脂的容量, 早日实现大规模应用。

此外, 近年来吸附分离领域的进展迅猛, 例如介孔二氧化硅、介孔碳和金属有机框架(MOF)等具有高比表面积的新材料^[48], 离子印迹聚合物(IIPs)和磁性纳米材料吸附剂^[49]等新型吸附剂, 然而上述新材料在锗的提取中尚未得到深入研究。

3.3 支撑型液膜法

在溶剂萃取中, 降低萃取剂的黏度需要消耗大量稀释剂, 因此离子液体被建议用作稀释剂的替代品^[50]。为了克服离子液体高成本、低性能的缺陷, 离子液体被涂敷到固体载体上, 即支撑离子液体膜(SILM), 用于提取金属。支撑型液膜是浸渍有萃取剂的多孔膜, 通过毛细管力稳定在孔隙中, 膜夹在进料和剥离溶液隔室之间, 其中萃取剂充当载体, 将目标物种从进料相转移到剥离相^[51]。其常见结构有两种: 平板支撑型液膜和中空纤维支撑型液膜。支撑型液膜法有效解决了溶剂萃取过程中稀释剂的价格昂贵及黏度大的问题, 具有高选择性、操作简便、低能耗和低萃取剂用量等优势。然而, 支撑型液膜法在工业上的应用面临挑战, 例如膜的维护问题。

Haghighi 等^[52]研究发现, 浸渍了 Aliquat 336 的聚四氟乙烯膜可以有效地从粉煤灰的模拟水浸出液中选择性支撑锗, 在 Aliquat 336 的体积分数为 5%、酒石酸与锗的摩尔比为 5、剥离溶液中 HCl 浓度为 1 mol/L 的条件下, 超过 98% 的锗在其他杂质离子存在的条件下选择性传输; 于上述条件下, 在用 NaOH 中和的模拟酸性锌浸出液上进行锗的选择性运输。所得结果表明, 锗可以在硫酸介质中选择性传输, 传输效率较高(>98%), 大多数杂质仍保留在溶液中。显然, 只要能长期保持膜的稳定性, 含有 Aliquat 336 的支撑型液膜有望实现工业规模的从粉煤灰提锗。未来, 应加快对锗通过膜的传输过程的研究, 力求保障膜的长期稳定性, 推动支撑型液膜法的工业化。使用支撑离子液相从富铁溶液中选择性回收锗的流程如图 8 所示, 在吸附前, 先向含锗的富铁水溶液中添加柠檬酸根阴离子, 以形成柠檬酸锗络合物, 然后将该溶液与支撑型液膜接触一段时间完成吸附, 最后用合适的试剂剥离支撑型液膜上的锗, 使浓缩后的锗转入水相中进行回收。

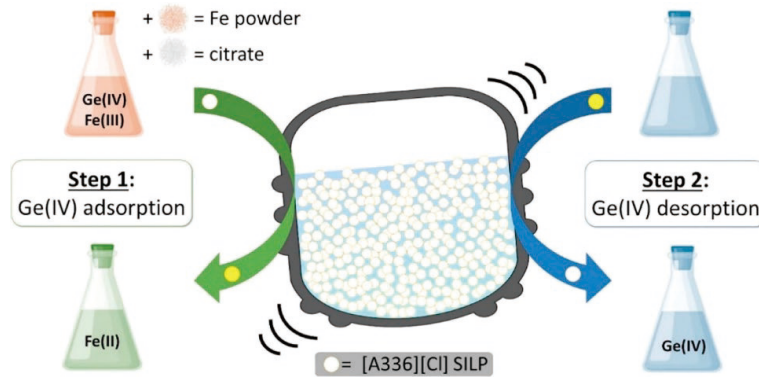


图 8 使用支撑离子液相(SILP)从富铁溶液中选择性回收锗^[53]
 Fig. 8 Selective recovery of Ge from iron-rich solutions using a supported ionic liquid phase

3.4 离子浮选法

在离子浮选中,将离子表面活性剂(即捕收剂)添加到溶液中以吸附非表面活性的目标离子,然后将气泡引入溶液中,可以添加络合剂以形成特定的目标离子络合物,这些络合物比目标离子更容易与表面活性剂结合^[54]。气泡从携带表面活性剂络合物的溶液中上浮,使目标离子分离。离子浮选回收锗主要适用于稀溶液,这是因为它需要化学计量当量的表面活性剂^[55]。离子浮选法具有试剂易得且廉价、锗回收率高的优点;然而,离子浮选法通常需要消耗较长的处理时间及较大的药剂用量。

以邻苯三酚作为络合剂,与碳链长度不同(碳原子数 8~16)的脂肪胺(溶解在乙醇中)一起用作表面活性剂,可用于离子浮选回收锗^[56],回收率超过 90%;使用十二胺作为捕收剂,以邻苯三酚、邻苯二酚作为络合剂,从粉煤灰中回收锗,可实现 100% 的锗回收,但在 pH 值为 4~5 时,杂质的共回收现象明显^[57]。未来,离子浮选法的研究方向主要在于提高处理效率、降低药剂消耗及扩大处理规模,力求早日实现工业化应用。

3.5 浸出液中锗的深度分离

从锗的分离角度看,使用单宁沉锗的湿法冶金工艺从富锗煤灰提锗流程中分离锗是切实可行的,可用于从含锗浸出液中大规模回收锗,现有针对锗终端回收的分离工艺中,相当一部分是通过单宁沉淀的方式进行的^[58-59]。使用酸、碱联合处理含锗烟尘,通过单宁

沉淀,使锗的回收率提高到 95%,但单宁锗沉淀在高酸度和温度下会溶解,且 Fe³⁺、Zn²⁺会影响锗的纯度。缩合单宁具有活泼的化学性质,表现之一就是对多价金属离子的螯合作用,而单宁最主要的活性基团是酚羟基。对于单宁沉锗的机理,有种理论认为是单宁的酚羟基结构与锗反应生成了“单宁-锗”络合物而沉淀^[60]。单宁沉淀法具有操作简单、适应性广、效率高的优点,已实现工业化应用,但现行单宁沉锗工艺存在如单宁消耗量大、反应过程不明确、锗产品矿品位低等问题^[61-62]。

4 其他回收锗的方法

4.1 干馏挥锗法

干馏挥锗法是在隔绝空气的条件下,加热使富锗褐煤发生热解,煤中锗挥发至焦油、煤气中,再经适当工艺进行回收的方法^[63-64]。该方法在回收锗的同时得到热解半焦、焦油、煤气等多种化学品,实现了褐煤的高值化利用^[65]。荣令坤等^[66]研究富锗褐煤干馏过程中锗的配分行为,表明干馏法能有效挥发褐煤中的锗,该过程中锗主要配分至煤气中;在干馏终温 650 °C、保温 30 min 的条件下,若采用适当方法可完全回收煤气中的锗,锗的回收率为 95.12%,焦油产率为 5.13%。干馏挥锗法锗的挥发率很高,且能得到如冶金级焦炭等高附加值产品,是一种极具潜力的方法^[67]。然而目前还没有从干馏所得含锗煤气中成功提取锗的例子,具体工艺有待进一步完善。干馏挥锗的流程如图 9

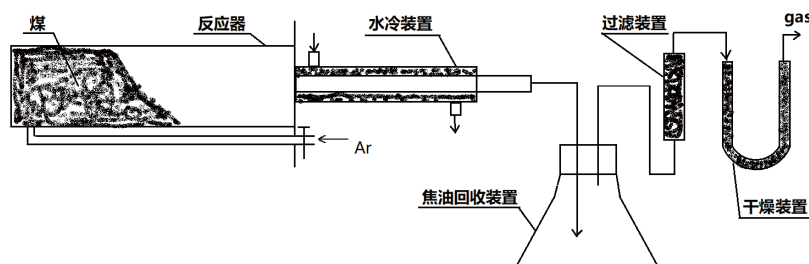


图 9 干馏流程(根据文献 [65] 绘制)
 Fig. 9 Flowchart of carbonization

所示。

4.2 碱熔中和法

碱熔中和法适合于从有较高锗含量的富锗粉煤灰中提取锗。将碳酸钠或氢氧化钠与富锗粉煤灰按一定比例混合, 高温焙烧活化粉煤灰, 使锗转化为锗酸盐形式, 之后用水浸的方式浸出锗。溶液的 pH 通过加入盐酸进行调节, 从而使锗以 $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的形式在合适的 pH 下沉淀, 最后借助传统氯化蒸馏后水解的方法制得高纯度二氧化锗^[68]。该工艺锗的回收率可达 80%, 但过程中多次使用中和及固液分离操作, 酸碱消耗量大, 废液处理难。

4.3 合金法

合金法利用锗与铁/铜的亲性和, 通过将富锗粉煤灰和炭黑等加入反射炉中发生高温还原熔炼反应, 使锗富集进入铜铁合金中, 再从铜铁合金中经过浸出和氯化蒸馏的方法回收锗。该方法流程简短, 然而锗的回收率较低, 仅为 50% 左右^[69]。合金法提取煤中锗的流程如图 10 所示。



图 10 合金法提取煤中锗的流程^[7]

Fig. 10 The flow chart of distilling Ge from coal in alloy method

4.4 AlCl_3 熔炼法

AlCl_3 熔炼法适用于从有较高锗含量的富锗粉煤灰中提取锗。在熔融的卤化碱中, AlCl_3 与富锗粉煤灰接触发生反应, 生成含硅铝酸盐的残渣和锗的可溶性化合物, 之后通过电解的方式获得金属锗^[70]。该方法适用于锗含量较高的富锗粉煤灰, 局限性大, 提取率不高, 且受限于高昂的电解成本, 不适用于工业化生产。

4.5 锌粉还原提锗法

锌粉还原提锗法是用硫酸溶液浸出富锗粉煤灰, 而后加入锌粉进行置换, 将料液进行过滤、蒸发、烘干、粉碎、煅烧、过筛, 氯化蒸馏, 之后经过水解、过滤、烘干后制得 GeO_2 , 通氢气加热还原后得到金属锗^[70]。该方法工艺简单、对环境危害较小, 然而大量锌粉的消耗提高了生产成本, 且锗提取率较低, 经济效益不高。

5 结论

(1) 煤中锗主要以螯合物的形式赋存于有机质中, 且更倾向于存在煤的腐殖组中; 粉煤灰中锗的存在形式主要为锗的氧化物 (GeO_2 晶体), 还可存在于粉煤灰中的玻璃体、含钙铁酸盐、 SiO_2 的固溶体中; 煤矸石

中绝大多数锗 (99.45%) 以晶格或单矿物形式存在, 而有机锗的含量仅占总锗量的不足 0.5%。

(2) 煤中锗的浸出一般来源于粉煤灰。浸出方法中, 水浸出法成本低且环境友好, 但该方法存在耗水量大、浸出体系锗含量低等问题; 无机酸浸出法以氯化浸出法为主, 已实现工业化, 技术成熟, 锗回收率一般在 60% 左右。然而存在废酸产生量大等问题; 有机酸浸出法效果显著、选择性强, 但面临成本高昂的挑战。

(3) 浸出液中锗的回收方法有溶剂萃取法、离子交换树脂法、支撑型液膜法、离子浮选法、单宁沉淀法等。其中溶剂萃取法可用于大规模富集溶液中的锗, 但我国此领域相关行业水平相较国外仍有较大差距; 单宁沉淀法是锗的终端回收步骤, 具有操作简单、适应性强等优点, 已实现工业化应用, 但也存在单宁消耗量大、锗产品矿品位低等问题。

(4) 除常见的锗回收方法外, 还有干馏挥锗法、碱熔中和法、合金法、 AlCl_3 熔炼法、锌粉还原提锗法等也可实现锗的分离。

(5) 针对国内褐煤提锗的现状, 应探索开发温和析锗的技术, 实现褐煤有机质与锗的协同分离, 促成锗的有序溶出, 力求在实现煤中锗的非燃烧途径浸出、富集、分离的同时, 获得高附加值的煤系含碳有机质。

参考文献:

- [1] 代世峰, 刘池洋, 赵蕾, 等. 煤系中战略性金属矿产资源: 意义和挑战[J]. 煤炭学报, 2022, 47(5): 1743-1749.
DAI S F, LIU C Y, ZHAO L, et al. Strategic metal resources in coal-bearing strata: Significance and challenges[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(5): 1743-1749.
- [2] 代世峰, 任德贻, 周义平, 等. 煤型稀有金属矿床: 成因类型、赋存状态和利用评价[J]. 煤炭学报, 2014, 39(8): 1707-1715.
DAI S F, REN D Y, ZHOU Y P, et al. Coal-hosted rare metal deposits: Genetic types, modes of occurrence, and utilization evaluation[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(8): 1707-1715.
- [3] DAI S, YAN X, WARD C R, et al. Valuable elements in Chinese coals: A review[J]. International Geology Review, 2018, 60(5/6): 590-620.
- [4] DAI S, REN D, CHOU C, et al. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 3-21.
- [5] 徐硕, 杨金林, 马少健. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 104-111.
XU S, YANG J L, MA S J. Research progress in the comprehensive utilization of fly ash[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(3): 104-111.
- [6] 秦身钧, 徐飞, 崔莉, 等. 煤型战略关键微量元素的地球化学特征及资源化利用[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(3): 1-38.
QIN S J, XU F, CUI L, et al. Geochemistry characteristics and resource utilization of strategically critical trace elements from coal-related resources[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(3): 1-38.
- [7] DAI S, FINKELMAN R B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects[J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 186: 155-164.

- [8] ROSENBERG E. Germanium: Environmental occurrence, importance and speciation[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2009, 8(1): 29–57.
- [9] HÖLL R, KLING M, SCHROLL E. Metallogenesis of germanium-A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 30(3/4): 145–180.
- [10] 代世峰, 赵蕾, 魏强, 等. 中国煤系中关键金属资源: 富集类型与分布[J]. *科学通报*, 2020, 65(33): 3715–3729.
DAI S F, ZHAO L, WEI Q, et al. Resources of critical metals in coal-bearing sequences in China: Enrichment types and distribution[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(33): 3715–3729.
- [11] 代俊峰, 李增华, 许德如, 等. 煤型关键金属矿产研究进展[J]. 大地构造与成矿学, 2021, 45(5): 963–982.
DAI J F, LI Z H, XU D R, et al. Coal-hosted critical metal deposits: A review[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2021, 45(5): 963–982.
- [12] DAI S, WANG X, SEREDIN V V, et al. Petrology, mineralogy, and geochemistry of the Ge-rich coal from the Wulantuga Ge ore deposit, Inner Mongolia, China: New data and genetic implications[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 105: 141.
- [13] 王婷灏, 黄文辉, 闫德宇, 等. 中国大型煤-锗矿床成矿模式研究进展: 以云南临沧和内蒙古乌兰图嘎煤-锗矿床为例[J]. *地学前缘*, 2016, 23(3): 113–123.
WANG T H, HUANG W H, YAN D Y, et al. Progress of research on mineralization mode of large coal-Ge deposits in China: Coal-Ge deposit in Wulantuga of Inner Mongolia and Lincang of Yunnan[J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(3): 113–123.
- [14] DAI S, WANG P, WARD C R, et al. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: Key role of N₂-CO₂-mixed hydrothermal solutions[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 152: 19–46.
- [15] 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 R Z, SU W C, QI H W, et al. The geochemistry, occurrence and mineralization of germanium[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2000(4): 215–217.
- [16] POKROVSKI G S, MARTIN F, HAZEMANN J-L, et al. An X-ray absorption fine structure spectroscopy study of germanium-organic ligand complexes in aqueous solution[J]. *Chemical Geology*, 2000, 163(1/2/3/4): 151–165.
- [17] WEI Q, RIMMER S M. Acid solubility and affinities of trace elements in the high-Ge coals from Wulantuga (Inner Mongolia) and Lincang (Yunnan Province), China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 178: 39–55.
- [18] ETSCHMANN B, LIU W, LI K, et al. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front U deposits[J]. *Chemical Geology*, 2017, 463: 29–49.
- [19] WEI Q, CUI C, DAI S. Organic-association of Ge in the coal-hosted ore deposits: An experimental and theoretical approach[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 117: 103291.
- [20] ZHUANG X, QUEROL X, ALASTUEY A, et al. Geochemistry and mineralogy of the Cretaceous Wulantuga high-germanium coal deposit in Shengli coal field, Inner Mongolia, Northeastern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 66(1/2): 119–136.
- [21] 魏强. 煤型锗矿床中异常富集微量元素的亲和性研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2018.
WEI Q. Study on the affinity of abnormally enriched trace elements in the coal-hosted germanium ore deposits[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2018.
- [22] HUCULAK-MACZKA M, HOFFMANN J, HOFFMANN K. Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in the production of commercial fertilizers[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18: 2868–2880.
- [23] 王建新, 李晶, 赵仕宝, 等. 中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(12): 3833–3841.
WANG J X, LI J, ZHAO S B, et al. Research progress and prospect of resource utilization of fly ash in China[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(12): 3833–3841.
- [24] 刘丽霞, 李文挺, 彭军, 等. 粉煤灰中锗的赋存状态研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2017, 45(5): 27–30.
LIU L X, LI W T, PENG J, et al. Study on occurrence state of germanium in the coal ash[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2017, 45(5): 27–30.
- [25] DAI S, SEREDIN V V, WARD C R, et al. Composition and modes of occurrence of minerals and elements in coal combustion products derived from high-Ge coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 121: 79–97.
- [26] 邹平, 雷霆, 张玉林, 等. 煤矸石中锗的挥发试验[J]. *金属矿山*, 2006(8): 79–81.
ZOU P, LEI T, ZHANG Y L, et al. Experimental study on germanium volatilization from coal gangue[J]. *Metal Mine*, 2006(8): 79–81.
- [27] 王玲. 褐煤中提取锗的工艺研究[D]. 唐山: 河北理工学院, 2004.
WANG L. The study about distilling Ge's technics from lignite[D]. Tangshan: Hebei Institute of Technology, 2004.
- [28] 钞晓光, 李依帆, 张云峰, 等. 煤中锗的资源分布及其提取工艺研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(4): 21–25.
CHAO X G, LI Y F, ZHANG Y F, et al. Research progress on resource distribution and extraction technology of germanium in coal[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4): 21–25.
- [29] 庄汉平, 卢家烂, 傅家谟, 等. 临沧超大型锗矿床锗赋存状态研究[J]. *中国科学(地球科学)*, 1998(S2): 37–42.
ZHUANG H P, LU J L, FU J M, et al. Study on occurrence state of germanium in lincang super large germanium deposit[J]. *Scientia Sinica(Terrae)*, 1998(S2): 37–42.
- [30] 朱云, 胡汉, 苏云生. 微生物从煤中浸出锗的基础热力学[J]. *云南冶金*, 2002(3): 106–108.
ZHU Y, HU H, SU Y S. Basic thermodynamics on germanium recovery from lignite by microorganism[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2002(3): 106–108.
- [31] 罗道成. 低品位含锗褐煤中锗的微生物浸出研究[J]. *煤化工*, 2007(4): 44–47.
LUO D C. Leaching germanium from low-grade lignite containing germanium with microorganism[J]. *Coal Chemical Industry*, 2007(4): 44–47.
- [32] 邹本东, 李晓燕, 陈圆圆, 等. 褐煤中锗的连续化学提取及形态分布研究[J]. *中国检验检疫*, 2017, 25(1): 20–22.
ZOU B D, LI X Y, CHEN Y Y, et al. Study on continuous chemical extraction and speciation distribution of germanium from lignite[J]. *China Inspection Body and Laboratory*, 2017, 25(1): 20–22.
- [33] 徐冬, 陈毅伟, 郭桦, 等. 煤中锗的资源分布及煤伴锗提取工艺的研究进展[J]. *煤化工*, 2013, 41(4): 53–57.
XU D, CHEN Y W, GUO H, et al. Resource distribution of germanium in coal and study progress on the germanium recovery from coal[J]. *Coal Chemical Industry*, 2013, 41(4): 53–57.
- [34] 朱云, 胡汉, 郭淑仙. 微生物浸出煤中锗的工艺[J]. *稀有金属*, 2003(2): 310–313.
ZHU Y, HU H, GUO S X. Technology of leaching germanium from lignite by means of microorganism aided[J]. *Chinese Journal of Rare*

- Metals, 2003(2): 310–313.
- [35] JIANG T, ZHANG T, LIU Z. 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.
- [36] ROBERTZ B, VERHELLE J, SCHURMANS M. The Primary and secondary production of germanium: A life-cycle assessment of different process alternatives[J]. *JOM*, 2015, 67: 412–424.
- [37] ZHANG L, XU Z. One-pot synthesis of Ge as ultrafine particles from coal fly ash by vacuum dynamic flash reduction and inert gas condensation. [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 3461.
- [38] ARROYO F, FONT O, CHIMENOS J M, et al. IGCC fly ash valorisation. Optimisation of Ge and Ga recovery for an industrial application[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 124: 222–227.
- [39] CHIMENOS J M, FERNANDEZ A I, DEL VALLE-ZERMENO R, et al. Arsenic and antimony removal by oxidative aqueous leaching of IGCC fly ash during germanium extraction[J]. *Fuel*, 2013, 112: 450–458.
- [40] XU D, CHEN Y W, GUO H, et al. Review of germanium recovery technologies from coal[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 2746: 423–426.
- [41] ZHANG L, XU Z. Application of vacuum reduction and chlorinated distillation to enrich and prepare pure germanium from coal fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 18–27.
- [42] 曹洪杨, 陈冬冬, 饶帅, 等. 低品位含锗褐煤烟尘二次富集提锗工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(12): 29–32.
- CAO H Y, CHEN D D, RAO S, et al. Study on secondary enrichment and extraction of germanium from low grade germanium-bearing dust of cyclone furnace[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2019(12): 29–32.
- [43] 普世坤. 热还原—真空挥发富集提取锗研究[D]. 上海: 上海大学, 2016.
- PU S K. Extraction of germanium by thermal reduction vacuum evaporation[D]. Shanghai: Shanghai University, 2016.
- [44] ARNORSSON S. Germanium in Icelandic geothermal systems[J]. *Geochimica ET Cosmochimica Acta*, 1984, 48(12): 2489–2502.
- [45] 刘福财, 袁琴, 王艳艳. 煤烟尘制取四氯化锗的研究[J]. *稀有金属*, 2011, 35(4): 623–626.
- LIU F C, YUAN Q, WANG T Y. Preparation of germanium tetrachloride with soot[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2011, 35(4): 623–626.
- [46] TORRALVO F A, FERNANDEZ-PEREIRA C, VILLARD E G, et al. Low environmental impact process for germanium recovery from an industrial residue[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 128: 106–114.
- [47] 时文中, 朱国才. 氯化铵氯化—二酰异羟酸萃取法从粉煤灰中提取锗的研究[J]. *河南大学学报(自然科学版)*, 2007(2): 147–151.
- SHI W Z, ZHU G C. Study on extracting germanium from coal ash by chlorination with ammonium chloride and extraction with dihydroxamic acid as extractant[J]. *Journal of Henan University(Natural Science)*, 2007(2): 147–151.
- [48] SAFAEI M, FOROUGHI M M, EBRAHIMPOOR N, et al. A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 118: 401–425.
- [49] SARMA G K, SEN GUPTA S, BHATTACHARYYA K G. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26: 6245–6278.
- [50] LIU B, JIN N. The applications of ionic liquid as functional material: A review[J]. *Current Organic Chemistry*, 2016, 20: 2109–2116.
- [51] CHEN L, WU Y, DONG H, et al. An overview on membrane strategies for rare earths extraction and separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 197: 70–85.
- [52] HAGHIGHI H K, IRANNAJAD M, FORTUNY A, et al. Non-dispersive selective extraction of germanium from fly ash leachates using membrane-based processes[J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 54: 2879–2894.
- [53] VAN ROOSENDAEL S, ROOSEN J, BANERJEE D, et al. Selective recovery of germanium from iron-rich solutions using a supported ionic liquid phase (SILP)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 221: 83–92.
- [54] CHANG L, CAO Y, FAN G, et al. A review of the applications of ion flotation: Wastewater treatment, mineral beneficiation and hydrometallurgy[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 20226–20239.
- [55] PATEL M, KARAMALIDIS A K. Germanium: A review of its US demand, uses, resources, chemistry, and separation technologies[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 118981.
- [56] MATIS K A, STALIDIS G A, ZOUMBOULIS A I. Flotation of germanium from dilute solutions[J]. *Separation Science and Technology*, 1988, 23: 347–362.
- [57] HERNÁNDEZ-EXPÓSITO A, CHIMENOS J M, FERNÁNDEZ A I, et al. Ion flotation of germanium from fly ash aqueous leachates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 118: 69–75.
- [58] BAYAT S, AGHAZADEH S, NOAPARAST M, et al. Germanium separation and purification by leaching and precipitation[J]. *Journal of Central South University*, 2016, 23: 2214–2222.
- [59] NGUYEN T H, LEE M S. A review on germanium resources and its extraction by hydrometallurgical method[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2020, 42: 406–426.
- [60] LIANG D, WANG J, WANG Y, et al. Behavior of tannins in germanium recovery by tannin process[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 93: 140–142.
- [61] 杨芳芳. 含锗浸出液单宁沉淀法提取锗的超声强化技术研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- YANG F F. Study on ultrasonic intensification of germanium extraction by tannin precipitation from germanium containing leaching solution[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [62] 王斌. 锗铁渣在含锗烟尘中性浸出时富集锗的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2002(4): 37–39.
- WANG B. Study on germanium enrichment on neuter leaching Ge-containing dust by adding Ge-Fe slag[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2002(4): 37–39.
- [63] 张家敏, 雷霆, 张玉林, 等. 从含锗褐煤中干馏提锗和制取焦炭的试验研究[J]. *稀有金属*, 2007(3): 371–376.
- ZHANG J M, LEI T, ZHANG Y L, et al. Distilling of germanium and preparation of coke from lignite containing germanium[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007(3): 371–376.
- [64] 唐建文, 黄伟兵, 姜鹏飞, 等. 含锗褐煤灰高温还原挥发试验研究[J]. *有色冶金节能*, 2020, 36(6): 30–33.
- TANG J W, HUANG W B, XIAN P F, et al. Experimental study on the reductive volatilization of germanium from lignite soot at high temperature[J]. *Energy Saving of Nonferrous Metallurgy*, 2020, 36(6): 30–33.
- [65] 冯林永, 雷霆, 张家敏, 等. 含锗褐煤综合利用新工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2008(5): 35–37.
- FENG L Y, LEI T, ZHANG J M, et al. A new utilization process for

- germanium-bearing lignite coal[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2008(5): 35-37.
- [66] 荣令坤, 崔保禄, 曹钊, 等. 富锗褐煤干馏过程中锗的配分行为研究[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(3): 8-14.
- RONG L K, CUI B L, CAO Z, et al. Study on the partition behaviors of germanium during the carbonization of germanium-rich lignite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(3): 8-14.
- [67] 张家敏, 雷霆, 张玉林, 等. 用干馏方法提取褐煤中锗并制备焦炭的研究[J]. *煤炭科学技术*, 2006(12): 69-72.
- ZHANG J M, LEI T, ZHANG Y L, et al. Research on dry distilling method applied to germanium(Ge) from lignite and to prepare coke[J]. *Coal Science and Technology*, 2006(12): 69-72.
- [68] 李国娟, 曹洪杨. 褐煤中伴生低品位锗资源化利用研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(2): 52-57.
- LI G J, CAO H Y. Resource utilization of associated low-grade germanium in lignite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2): 52-57.
- [69] 许凯. 链条炉炉膛结构对热锗联产锗富集条件影响的CFD模拟[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- XU K. CFD simulation on enrichment of germanium of chain boiler structure[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [70] 张小东, 赵飞燕, 郭昭华, 等. 煤中稀有金属锗的提取技术研究进展[J]. *无机盐工业*, 2018, 50(2): 16-19.
- ZHANG X D, ZHAO F Y, GUO Z H, et al. Research progress in extraction technology of rare metal germanium in coal[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2018, 50(2): 16-19.

Research Progress on the Occurrence and Separation of Germanium from Coal

ZHANG Zhiyuan¹, TENG Daoguang^{1,2}, CAO Yijun^{1,2}, LI Peng^{1,2}

1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China;

2. Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China

Abstract: Germanium is a typical dispersive and strategic metal. Coal related germanium mineral resources in China have typical resource advantages, however there are still many challenges in the supernormal enrichment and extraction of germanium. The distribution characteristics, content and occurrence of germanium in coal were described, and the typical leaching methods of germanium in coal measures were summarized, such as direct leaching of germanium from raw coal by water metallurgy and microbial leaching, and leaching of germanium from fly ash by water leaching, inorganic acid leaching and organic acid leaching. Furthermore, the enrichment and separation methods of germanium from coal leaching liquid were summarized, including solvent extraction, ion exchange resin, supported liquid membranes and ion flotation. In addition, germanium could be separated from coal by dry distillation and volatilization, alkali melting neutralization, alloy process, AlCl₃ smelting, zinc powder reduction for germanium extraction, the existing problems of germanium separation were analyzed, and the development direction was prospected.

Keywords: germanium in coal; germanium; occurrence; leaching; enrichment; separation

引用格式: 张致远, 滕道光, 曹亦俊, 李鹏. 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, LI Peng. Research progress on the occurrence and separation of germanium from coal[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(6): 10-20.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn