

粉煤灰中锗的资源赋存与分离提取研究进展

张苏江, 周毅, 邓文兵, 张新智, 张志伟

(中国地质调查局自然资源实物地质资料中心, 河北 廊坊 065201)

摘要: 锗已成为信息通讯、现代航空、现代军事与新能源等诸多高新技术领域不可或缺的战略性的稀有金属资源。加快粉煤灰中锗的分离提取, 一方面能够提高国内锗资源现有生产与供给能力、扩大全国锗战略物资储备基础, 另一方面能够减轻粉煤灰堆存造成的生态环保压力、促进煤及其副产品的多元高值化绿色循环回收利用。综述了粉煤灰中锗的资源赋存形式、浸出工艺和锗分离提取方法的最新研究进展, 重点介绍了沉淀法、挥发法与萃取法用于粉煤灰中锗资源回收的现状, 梳理分析了各种方法存在的优势和不足, 同时对粉煤灰中锗的高效利用进行了展望。

关键词: 锗; 粉煤灰; 资源赋存; 浸出; 分离提取

doi:10.12476/kczhly.202312160659

中图分类号: TD954 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 05-0001-10

引用格式: 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 Sujang, 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.

锗(Ge)是化学元素周期表第4周期IVA族中呈明显非金属性质的高价值稀有分散族元素, 1886年由德国化学家克莱门斯·温克勒在分析硫银锗矿时发现^[1-2]。因具有仅次于硅的良好半导体属性、玻璃锗氧四面体的扩展三维网络形成器、红外电磁光谱的部分透明性、低色散度与高红外折射率等多种优异的物化性能, 享有“半导体工业粮食”美誉的金属锗及其化合物广泛应用于红外光学、超导材料、生物医学、信息通讯、太阳能光伏电池、核物理探测与航空航天测控等民用工业、高科技和军工领域^[3-6]。世界锗资源较为匮乏, 全球已探明且具开发利用价值的储量仅约8 600 t^[7]。近年来, 随着电子行业的快速发展、重点产业结构高质量转型升级速率的提高, 以及中美日欧与联合国环保署等国家和组织为保证其境

内锗资源安全供给而相继出台的多项政策, 使得全球对锗的需求量日益增长^[8]。预计到2035年, 世界与中国的锗需求将分别达到308 t与180 t^[3]。

自然界中的锗独立富集成矿较难, 往往以化合物的形式呈分散状态赋存伴生于煤或其他有色金属矿中^[4,9]。目前, 全球多数锗企业均从铅锌冶炼过程中提锗, 约有1/3的锗在铅锌冶炼中富集回收^[5]。因此, 世界锗的生产增长多受铅锌产能与铅锌精矿中锗的品位共同制约^[5]。而受绿色低碳发展理念与新能源战略金属投资的双重影响, 全球铅锌资源的勘探投入与开发热度有所降温, 世界铅锌资源储量和产量徘徊不前, 铅蓄电池锌压铸件已在部分领域分别被锂铝关键金属取代, 高效储能低成本铅锌新材料新产品研发不足与进程缓慢, 致使铅锌总体消费增长较为乏力^[10]。

收稿日期: 2023-12-16

基金项目: 中国地质调查局科研项目“实物地质资料采集更新与数字化应用”(DD20230138)

作者简介: 张苏江(1984-), 男, 高级工程师, 主要从事矿产勘查及全国实物地质资料汇交监管与筛选采集研究。

通信作者: 张志伟(1986-), 男, 高级工程师, 主要从事实物地质资料管理服务、地质科普产品研发等研究。

煤是中国的主导能源亦是重要的工业原料, 2021 年煤在全国一次能源生产与消费总量中的占比分别达 67% 与 56%, 表明短期内以煤为基础的主体能源结构暂时不变, 富煤贫油少气仍是国内能源的基本禀赋特征^[11]。而煤是一种具有还原障与吸附障性能的有机沉积岩和矿产资源, 在特殊的地质与地球化学作用下可富集镓锗铊铍铷钬铈铟钽稀土等关键元素, 并在规模与丰度上形成与传统矿床类型不同且对保障关键材料供需安全和促进国家经济社会高质量发展具有重要意义的“煤型关键金属矿床”^[11-14]。作为煤中较为典型的一类能源矿产, 国内褐煤保有储量达 1 300 亿吨, 约占全国已发现煤资源总量的 13%^[7]。据报道, 褐煤中锗的含量可达 200 mg/kg, 在其燃烧后形成的粉煤灰中, 锗的富集程度较原褐煤中高出 10 倍左右^[6]。与此同时, 国内粉煤灰长期累计堆存已达 30 多亿吨, 不仅大量占用土地增加灰场容量且对周边环境造成严重污染^[15]。因此, 在面临世界锗资源短缺的严峻背景下, 加强对粉煤灰中锗的资源赋存与分离提取技术研究, 一方面可扩大国内锗战略物资储备基础、缓解全球锗供需失衡现状、突破富集提锗核心技术瓶颈; 另一方面可延伸煤企产业链、拓宽粉煤灰固废再利用途径、促进煤及其副产品的多元高值化绿色循环回收利用^[6,14]。本文系统概述了粉煤灰中锗的浸出与分离提取技术方法, 并对各自优势和不足进行梳理分析, 以期对粉煤灰中锗的综合回收与开发利用提供参考。

1 粉煤灰的物化性质与分类

作为一种潜在的新型“城市矿产”, 粉煤灰是燃煤电厂与煤泥煤矸石资源综合利用电厂锅炉烟气经除尘器收集后获取的呈黑灰或白等颜色的球状固体颗粒“飞灰”或炉底渣, 同时也是一种由玻璃体结晶体和少量未燃炭组成、碱性含量颇高的氧化物以及结构致密化学性质相对稳定的硅铝酸盐矿物质^[15-17]。其物化性质与分类由燃煤成分、燃烧条件和排灰收集处理方法等因素共同决定^[15-17]。粉煤灰的化学组成包括 SiO_2 与 Al_2O_3 , 二者含量约占其总重量的 70%~80%, 其中 Al_2O_3 含量约 33.7 % 左右, 此外还含有少量的 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 MnO 、 SO_3 等氧化物, 以及微量的 Ge、Ga、Li、V、Se、U 等

有价元素^[15-17]。粉煤灰的矿物组成波动较大, 晶体矿物以石英、莫来石、生石灰、无水石膏、磁铁矿等为主, 非晶体矿物则为玻璃体、无定型碳与次生褐铁矿^[18]。粉煤灰的空隙率为 60%~75%, 而表观密度与比表面积则分别为 $0.55\sim 0.80\text{ g/cm}^3$ 和 $2\,900\sim 4\,000\text{ cm}^3/\text{g}$ ^[15-17]。

粉煤灰的分类主要有以下几种^[17]: 依据燃煤化学成分的不同分为增钙、高钙与低钙等 3 种粉煤灰; 依据收集与排放方式的不同分为干灰、湿灰、调湿灰、脱水灰与细粉煤灰等 5 种粉煤灰; 依据燃烧方式的不同分为温度在 $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的煤粉炉和温度在 $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的循环硫化床等两种粉煤灰。

2 锗的理化性质及其在粉煤灰中的赋存状态

德国科学家 Goldschmidt 于 1930 年首次在煤中发现锗, 三年后在英国达勒姆烟煤矿区会同 Peters 从煤灰中检测出品位高达 1.1% 的锗^[19]。锗是一种质硬有光泽呈灰白的金属, 其莫氏硬度 6.25, 密度 5.35 g/cm^3 , 熔点 $1\,210\text{ K}$, 沸点 $3\,103\text{ K}$, 化学性质与同族的锡硅相近, 具有从金属到非金属过渡的特征。常温下的金属锗不与水、空气或氧气发生反应, 在稀硫酸与浓盐酸中也较稳定, 但易被硝酸氧化并可溶于热的浓硫酸、氢氟酸和王水^[6,20]。

锗在粉煤灰中的赋存状态直接影响其分离提取工艺的选择^[14]。通过燃煤生成粉煤灰过程中金属锗的含量和赋存状态改变分析, 可在一定程度上对粉煤灰中锗的赋存形式与成因机理进行推测^[14]。锗在自然界中暂未发现游离态, 其多以稳定的 Ge^{2+} 和极稳定的 Ge^{4+} 两种氧化态形式出现^[6]。与锗在煤中主要以 Ge-C、O-Ge-O 及锗的硫化物 (或硅锗酸盐) 等 3 种结合形式不一样的是, 粉煤灰中锗的存在形式多以可能富含钨铋砷等元素、类似 GeO_2 晶体形式的锗的氧化物为主, 形成诸如 $(\text{Ge}, \text{W})\text{O}_x$ 、 $(\text{Ge}, \text{As})\text{O}_x$ 、 $(\text{Ge}, \text{As}, \text{Sb})\text{O}_x$ 和 $(\text{Ge}, \text{As}, \text{W})\text{O}_x$ 等类型的晶体化合物; 其余锗还可赋存于粉煤灰的玻璃体、 SiO_2 的固溶体及含钙铁酸盐中^[5-14]。

3 粉煤灰中锗的浸出方法

浸出是回收固相中金属元素常用的方法之一^[21]。

由富锗煤经高温燃烧生成的粉煤灰与原煤相比，其粒度较细且富集与深度溶解锗的能力和程度显著增强，因此工业用锗多从富锗粉煤灰中浸出^[14]。含锗粉煤灰经预处理、煅烧活化与富集后，需对其进行浸出处理，使溶液中的锗以离子

态存在，便于下一步的过滤分离和提取^[21]。其中，对目标金属影响较大的因素主要有活化方式、浸出剂种类与溶液浓度等^[21]。从粉煤灰中浸出锗，一般包括水浸出法、无机/有机酸浸出法、微生物浸出法 3 种^[14]（表 1）。

表 1 粉煤灰中锗的浸出技术特点^[14,21-27]
Table 1 Characteristics of germanium leaching technology in fly ash^[14,21-27]

技术方案	优势	不足	解决方法
水浸出法	低成本无污染	耗水多、浸出体系锗含量低	浸出锗前后添加有机酸
无机酸浸出法	设备简单技术较成熟，锗回收率60%左右	易污染酸耗大、无害化残渣处置较难	酸浸时加入氟化合物，促使硅锗固溶体与锗酸盐分解，分散后的锗转变为Ge-F络合物进入酸浸液
有机酸浸出法	锗浸出效果明显	高成本	提升工艺降低成本
微生物浸出法	工艺简单低能耗低成本，绿色高收率	微生物辅助浸出脱除反应较慢	需着重解决微生物动力学不佳这一问题

3.1 水浸出法

在适宜条件下可将富锗粉煤灰中诸如 GeS、GeS₂ 与 GeO₂ 等高含量水溶性锗物相用水浸出，从而获取较高的浸出率^[14]。

Arroyo 等^[22] 在 0.5~2.5 h 不同浸出时间、固液比 1/5 L/kg 与温度 50 ℃ 的同等条件下，用水对粉煤灰进行浸出，锗的浸出率为 70%~90%。Chimenos 等^[23] 开展了粉煤灰氧化水浸试验，通过将空气或纯氧通入水中更改浸出流程，提升了释放锗的选择性。

3.2 无机/有机酸浸出法

既可采用高浓度 HCl 等无机酸浸出经富集成锗精矿的含锗粉煤灰，通过冷凝、精馏与超纯水水解流程依次获取高纯 GeCl₄ 与 GeO₂^[14]；也可利用锗与诸如草酸、酒石酸、柠檬酸及邻苯二酚等某些有机酸稳定生成络合物提升锗氧化物和硫化物溶解度的性质，加速锗的浸出效率^[14]。

在无机酸浸出方面，普世坤等^[24] 采用 NaOH 溶液对含锗烟尘预处理，通过难溶性四面体型 GeS、GeO 与 GeO₂ 向可溶性 Na₂GeO₃（溶于盐酸）的转化，进一步提升了锗的浸出率。锡林郭

勒通力锗业公司^[25] 曾在小规模含锗粉煤灰氯化浸出实验探索中发现，锗浸出率较高达 96.9%。曹洪杨等^[26] 通过煤烟尘氯化浸出实验装置，依托高浓度 HCl 二次富集含锗粉煤灰，在氯化蒸馏温度条件下优先蒸出沸点低于大部分可溶性杂质的 GeCl₄，后经冷凝进入接收装置，该工艺提供了一种有效解决氯化浸出低品位锗的技术方法。Arnorsson 等^[27]、Arroyo 等^[22] 分别用 HF 与 H₂SO₄ 浸出粉煤灰中的锗，流程简单且浸出率高（其中 24 h 内利用 0.1 mol/L 的 H₂SO₄ 浸出含锗粉煤灰，锗浸出率达 82%），但分别面临防腐设备要求较高、使用废液需先除氟与共溶性杂质含量较高的问题。

3.3 微生物浸出法

将煤中大分子有机物通过微生物作用分解为小分子游离锗与有机锗，再利用酸或碱溶液溶解生成的锗酸聚合物与小分子有机锗后浸出锗，主要发生反应如下：大分子有机 Ge+H₂O→H_nGeO_x^{4-2x-n}+CO₂+小分子有机锗+有机物^[14]。微生物浸出法包括在微生物作用下分解煤中有机锗络合物与从煤中解吸浸出锗两个步骤，具体工艺流程见图 1^[14]。

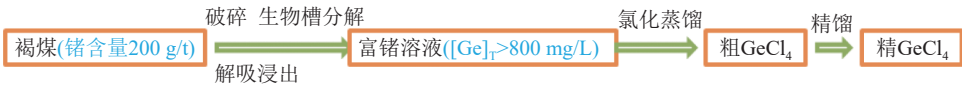


图 1 微生物浸取煤或粉煤灰中锗的工艺流程

Fig.1 Schematic of the process flow for microbial leaching of germanium from coal or fly ash

4 粉煤灰中锗的分离提取方法

粉煤灰中提锗，多是在水或酸浸出粉煤灰中的锗后，使用沉淀、蒸馏、萃取、离子浮选和树脂或活性炭吸附等方法进行分离提取^[12]（表 2）。

4.1 沉淀法

锗的沉淀分离主要包括利用锗与相应杂质水解 pH 值差异实现分离富集的中和沉淀法，以及利用锗与丹宁酸生成丹宁锗络合物沉淀实现锗提纯

表 2 粉煤灰中锗的分离提取技术特点^[5-7,12,14,24,28-40]
Table 2 Technical characteristics of separation and extraction of germanium in fly ash^[5-7,12,14,24,28-40]

技术方案		优势	不足
沉淀法	碱熔中和法	金属锗回收率达80%	酸碱消耗过大且固液分离操作较多，不适宜大规模生产
	丹宁沉淀法	方法简单选择性好可较好富集锗	丹宁酸易与溶液离子形成沉淀影响锗纯度
	氯化蒸馏法	工艺成熟流程经典可靠，锗回收率较高	酸性渣液两废问题依然存在
	氯化焙烧法	可循环使用部分物料，较经济环保	最终回收率较低
	还原挥发法	可对粉煤灰批量处理，锗回收率较高	能耗较高
	再次挥锗法	简单易行可快速富集更高含量的金属锗	高能耗低环保且锗总体回收率<70%
	高温真空还原法	工艺简单流程高效，后续废料排放减少	需高温真空环境，条件较严
	真空硫化除砷法	实现元素锗的再次显著富集与有毒砷的去除	需高温真空环境，工艺有待进一步提高
	溶剂萃取法	可用于锗的大规模回收，具高效高选择高通量、试剂消耗少等优点	工业化生产成本较高，流程周期较长
	离子交换树脂法	树脂/吸附剂介质固定、易操作、吸附剂可重复利用	可小规模回收锗
树脂法	萃淋树脂法	同时具备萃取的高选择性与离子交换的简单高效性	当前仍处于实验探索阶段
	离子浮选法	锗回收率高试剂价廉易得	药剂量大处理时间较长杂质含量较高产品纯度较低
其他方法	合金法	简单易操作	锗回收率仅50%左右
	锌粉还原法	工艺简单环境污染小	成本较高金属锗提取率较低
	AlCl ₃ 熔炼法	适用于从有较高锗含量的富锗粉煤灰中提锗	电解成本较高锗提取率较低
	HF浸出法	工艺流程短成本较低	具毒性与腐蚀性的HF易对设备严重腐蚀污染环境
	支撑型液膜法	对稀释剂价格昂贵与黏度大可有效解决，具有高选择性、操作简便、低能耗和低萃取剂用量等优势	面临膜的维护等工业应用挑战

的丹宁沉淀法两种^[28-29]。

(1) 中和沉淀法

高温情况下在富锗粉煤灰中添加活化剂 NaOH 或 Na₂CO₃ 生成锗酸盐，随后水浸溶出加酸并调节 pH 值为 5 时，先除去 Al₂O₃ 与 SiO₂ 沉淀，再对 GeO₂·nH₂O 沉淀氯化蒸馏提锗，该法回收金属锗可达 80%，但固液分离操作流程较多耗酸碱，不宜大批量工业化生产^[28]。

赵立奎等^[30]用盐酸与 5 mol/L 的 NaOH 溶液依次对在 250~300 ℃ 条件下经低温焙烧的含锗烟尘蒸馏残渣进行湿法浸出，后用丹宁沉淀，锗的回收率可提高至 95%。雷霆等在 900 ℃ 条件下先用碱溶剂 Na₂CO₃ 与粉煤灰或烟尘反应后使 Ge、SiO₂ 和 Al₂O₃ 在碱浸液中富集浸出；后用中和剂盐酸调节溶液 pH 值使 GeO₂、SiO₂ 和 Al₂O₃ 三者分离。此法成本较高耗碱大固液分离困难，但优势是锗的回收率可进一步提高。

(2) 丹宁沉淀法

通过丹宁沉淀经酸碱联合处理过的含锗烟尘，使锗回收率达 95%，但高温低 pH 值条件下丹宁锗沉淀会溶解，且锗的纯度易受溶液中 Zn²⁺、Fe³⁺等离子影响^[28]。

Arroyo 等^[31]以 Puertollano IGCC 电厂排放的飞灰为原料开展硫化沉锗研究，将煤气脱硫净化环节生成的 H₂S 气体通入含锗浸出液中，过滤收集酸性环境下锗与 H₂S 反应形成的 GeS₂ 沉淀，于 700 ℃ 下氧化焙烧 4 h 制取 GeO₂，因前期较低的锗浸出率（86%）与焙烧收集过程中的锗损耗，最终飞灰中锗回收率仅 50%~62%。葛启明等^[29]采用 H₂SO₄ 溶液、NaCl 与 NH₄F 对破碎至+0.074 mm 的湿法粉煤灰 2 次氧化浸出，将浸出渣用热水洗至中性破碎至 0.037~0.074 mm 后浸出。控制丹宁酸质量分数 80%~99%、时间 2 h、温度 60~65 ℃ 的条件下，沉淀用氨水调节 pH 值至 2.0~2.5 的第一次浸出液中的锗，于 500~600 ℃ 焙烧烘干锗的沉淀物 3~4 h 后制得锗精矿，经 HCl 常规蒸馏得 GeCl₄，锗精矿氯化回收率达 96%~99%。对 GeCl₄ 复蒸馏提纯水解后获取高纯 GeO₂^[6]。

4.2 氯化蒸馏法

该工艺采用不低于 7 mol/L 的高浓度盐酸浸出含锗粉煤灰，将浸出液中生成的低沸点 GeCl₄（约 83 ℃）先蒸馏冷凝后精馏提纯得到高纯 GeCl₄，再用超纯水水解制取 GeO₂^[7]（图 2）。该方法设备简单工艺成熟，为目前使用 HCl 浸出粉煤灰中锗实现快速蒸馏分离工业化应用最为广泛的方法^[28]。但 HCl 较难与部分呈四面体形态的

GeO_2 反应，多数含锗粉煤灰直接使用氯化蒸馏回收率仅为 60%~88%^[28]。普世坤等^[32]发现，经 NaOH 加热预处理烧失量较大的粉煤灰后再采用氯

化蒸馏回收锗，锗的回收率可提高 5.39%~33.18%。此工艺流程简便低成本高回收，辅料消耗少可操作性强，适于大规模工业化生产。

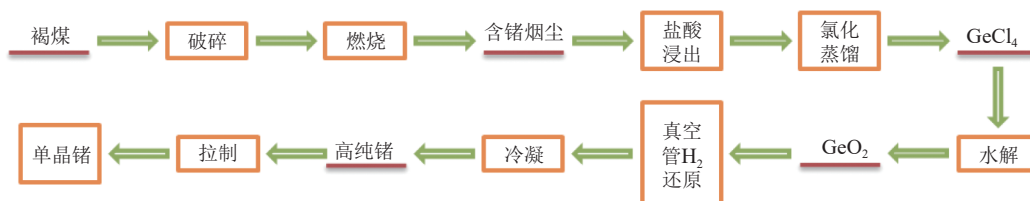


图2 氯化蒸馏法从褐煤及粉煤灰中提锗生产流程^[7]

Fig.2 Schematic of the production process for extracting germanium from lignite and fly ash using chlorination distillation method^[7]

4.3 氯化焙烧法

ZHU 等^[33]开展了含锗粉煤灰氯化焙烧提取锗的探索：在 400 °C 下将粉煤灰与 NH_4Cl 按 1 : 0.15 比例混合后于石英管中焙烧 1.5 h，通入 N_2 将

反应生成的气态 GeCl_4 排出，将 NH_4Cl 、 GeCl_4 高温分解产生的 NH_3 与过量 NH_4Cl 用稀盐酸吸收后过滤收集 GeO_2 沉淀，最终锗回收率达 80.2% 且滤液中 NH_4Cl 可循环使用，工艺流程见图 3。



图3 氯化焙烧法从粉煤灰中提锗生产流程^[7]

Fig.3 Schematic of the production process for extracting germanium from fly ash using chloride roasting method^[7]

4.4 还原挥发法

依据不同价态锗化合物沸点的差异，优先将锗挥发进气相达到锗与粉煤灰分离的目的。此法维持高温需消耗大量能量，但仅需少许还原剂加入即可大批量处理且锗的回收率与精矿品位均较高^[29]。

金明亚^[34]采用还原挥发法在 1 000 °C 焙烧粉煤灰与碳组成的混合料 2 h，可使锗挥发率达 99.3%，最终获取含锗品位 24.52% 的锗精矿。葛启明、李巴克^[29]将由优质褐煤与粉煤灰组成的混合物料从旋涡炉顶部加入到温度达 1 200~1 350 °C 的炉内部燃烧（混合标准：质量比 0.3 : 1~0.5 : 1、粒度 -0.425 mm、水分质量百分比 <20%、发热值 >20 300 kJ/kg），控制 CO、C 与 O_2 的质量百分比分别为 3%~6%、4%~6% 和 2%~3%，使粉煤灰中的锗能够先还原成 GeO 、 GaO 后在 1 250~1 350 °C 的条件下挥发进入烟气，通过静电除尘器收集运行到炉尾时先被空气氧化后富集于烟尘颗粒中的 GeO_2 、 Ga_2O_3 ，得到锗镓精矿。

此工艺粉煤灰中锗的挥发率达 85.4%~90.3%，镓的挥发率达 81.1%~89.7%，锗镓分别富集了 100~120 倍和 40~60 倍^[29]。

4.5 再次挥锗法

该方法又称为粉煤灰中锗的二次富集，其主要工艺是将加入黏结剂制团、放入烟化炉鼓风机或竖炉内含锗褐煤燃烧后再挥发的二次烟尘进行收集，采用氯化蒸馏与水解还原依次得到 GeCl_4 和制备金属锗^[28]。此工艺高能耗环保较差，经二次挥发后锗的总体回收率 <70%，但该法简单易行，可达到更高含量金属锗快速富集的目的^[28]。

4.6 高温真空还原法

因大气压状态下的固体沸点高于真空状态，故可将固体物质挥发为气相实现分离（如金属锗沸点在大气压下为 3 103 K，而在 1~10 Pa 真空时锗于 1 100~1 300 K 即可挥发）^[7]。此方法可作为氯化蒸馏等湿法技术的补充工艺，于湿法处理前进一步浓缩富集锗^[7]。

ZHANG 等^[35]在真空管炉中选取焦炭与 5 g 粉

煤灰一起开展实验室规模实验,通过高温加热使 GeO_2 还原为金属 Ge 和更易挥发的 GeO , 研究表明, 在 10 Pa 真空度、1 173 K 高温下加热 2/3 h, 在真空管炉冷凝区域收集到的含锌铅砷等杂质挥发分中锗的回收率达 93.96%; 其他条件不变, 开展原 10% 焦炭量、500 g 粉煤灰与 1 473 K 高温的中试实验, 锗的回收率达 94.64%。

为对上述粗锗产品湿法提纯, ZHANG 等^[36] 还创新性提出“高温真空还原—氯化蒸馏”一体化流程。具体步骤是^[36]: 采用浓度 30% 的 H_2O_2 将 Ge 与 GeO 氧化为更易溶于酸的 GeO_2 , 利用 GeCl_4 沸点较低这一特性, 以 8 mol/L 的盐酸作氯化剂经氯化蒸馏流程首先实现锌铅元素与锗的分离, 而与 GeCl_4 沸点相近的 AsCl_4 , 则用催化剂 MnO_2 将其转化为 H_3AsO_4 , 既防止砷元素的挥发又实现了锗的纯化以及锌铅等杂质元素的脱除, 这一联合工艺最终回收率达 $91.88\% \pm 0.75\%$, 砷脱除率达 $95.65\% \pm 0.83\%$ 。与传统湿法在环保经济层面相比, 上述联合工艺能耗与真空设备成本虽然较高, 但因锗浓缩富集使后续酸耗与三废处理成本显著降低, 分离效率和产品纯度较传统湿法更优^[36]。

4.7 真空硫化除砷法

有毒金属砷在锗经高温燃煤挥发至粉煤灰完成富集的同时, 会以氧化物 As_2O_3 与 As_2O_5 的形式进入粉煤灰^[7]。诸如柠檬酸与硫酸等某些试剂, 可先络合提取浸出液中的有价金属和有毒砷化物后经离子交换或膜分离等技术实现砷脱除^[7]。

ZHANG 等^[37] 在高温真空还原法的基础上开展了硫化除砷改进实验, 具体步骤是, 在石英管炉中放置 50% 硫磺粉与粉煤灰, 将混合样品在

1 Pa 真空度以 20 °C/min 的升温速率加热至 550 °C 并维持 4 h, As_2O_3 与 As_2O_5 在 200~480 °C 时发生硫化反应生成沸点分别为 527 °C 的 As_2S_3 与 427 °C 的 As_4S_4 , 而锗及其氧化物发生硫化反应并挥发温度需在 850 °C 以上, 因锗元素的挥发与冷凝较砷元素晚从而实现砷的脱除和锗的富集。与粉煤灰原料相比, 此时冷凝产物中砷脱除率达 $96.00\% \pm 1.00\%$, 而锗则比之前被富集了 17.2 倍^[37]。

4.8 溶剂萃取法

包括萃取、洗涤与反萃三个工序, 适用于稀释溶液中锗的提取回收, 具有高效高通量、广选择和试剂低消耗等优势^[12,14,28]。萃取剂主要有 DHYA (二酰异羟肟酸)、MiBK (甲基异丁基酮)、P204 (单烷基磷酸)、H106 (十三烷基叔碳异羟肟酸)、Kelex100 (7-烷基-8-羟基喹啉)、Lix63 (α -羟肟)、YW100 ($\text{C}_{7,9}$ 异羟肟酸)、甲基异丁基酮、 CCl_4 和二乙醚等^[12,14,28]。其中, 成本高需进口但萃取效果较佳的萃取剂主要是 Kelex100 与 Lix63^[12,14,28]。溶剂萃取法从粉煤灰中提锗一般流程见图 4。

苏立峰等^[38] 采用新型镓锗萃取剂 G3815, 通过水相酸度调节, 在高低酸度下分别萃取镓、锗, 两者萃取率分别达 92% 和 98%。该工艺低酸耗低废水排放, 镓锗浸出一分步萃取分离实现闭路循环^[38]。通过粉煤灰浸出液中锗分别与一种膦酸类 (Cyanex923) 和两种胺类 (Aliquat336、Alamine-336) 萃取剂提取效果模拟, Haghighi 等^[39] 指出 Aliquat336 是一种绿色经济可行的商业萃取剂, 锗萃取率达 99%。采用磷酸三丁酯, 普世坤等^[40] 从含锗烟尘盐酸蒸馏残液中萃取得到 86% 以上的锗。

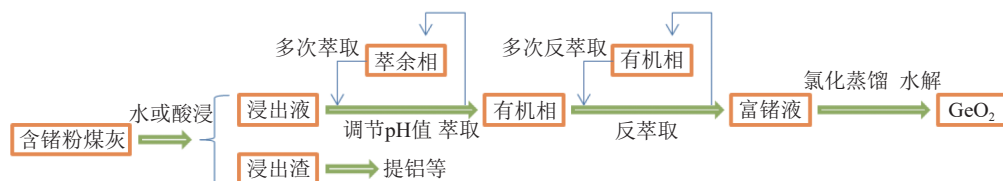


图 4 溶剂萃取法从粉煤灰中提锗生产流程

Fig.4 Schematic of the production process for extracting germanium from fly ash using solvent extraction method

4.9 其他分离提取方法

(1) 合金法

通过高温还原熔融, 利用锗与铁/铜的亲性和使其进入铁铜合金先富集后回收^[14,28] (图 5)。该工艺操作简单但锗回收率仅 50% 左右。采用合金法提锗常需加入一定量的捕集剂 Fe_2O_3 、溶解剂

CuO 和 Na_2CO_3 , Na_2CO_3 除可降低煤渣熔点外, 还可置换硅酸锗中的锗, 从而进一步提高锗的回收率^[14,28]。

(2) 锌粉还原法

利用一定浓度的硫酸浸出富锗粉煤灰后加入锌粉进行置换反应, 经过滤蒸发、烘干粉碎与煅



图5 合金法从粉煤灰中提锗生产流程^[14]

Fig.5 Schematic of the production process for extracting germanium from fly ash using the alloy method^[14]

烧过筛后的料液依次加入 HCl 与 H_2 制得金属锗^[14,28]。此工艺流程简便低污染，但金属锗产品中锗杂质较多成本较高经济性较差^[14,28]。

(3) $AlCl_3$ 熔炼法

$AlCl_3$ 与粉煤灰中的锗在熔融的卤化碱中反应生成含铝的硅铝酸盐和可溶化合物，随后通过电解即可得到金属锗^[14,28]。该方法电解成本较高且局限于粉煤灰中的高锗含量，不宜大规模工业化应用^[14,28]。

(4) HF 浸出法

普世坤等^[41]采取硫酸—氟化铵浸出法对粉煤灰中的锗进行提取：以 HF (H_2SO_4 与 NH_4F 反应生成) 和 H_2SO_4 分别作破坏粉煤灰中 MgO 与 SiO_2+CaO 的溶解剂，以 $NaClO_3$ 将 Ge^{2+} 氧化为 Ge^{4+} 后被 H_2SO_4 溶解浸出，最后以丹宁酸沉淀焙烧得到锗。该工艺低成本高回收，锗在最优工艺条件下 ($NaClO_3$ 、 NH_4F 、 H_2SO_4 的用量分别为粉煤灰质量的 1.0%、1.5% 与 20.0%，丹宁酸用量为溶液中 Ge 的 25 倍) 回收率达 80.12%，其对应精矿品位为 4.69%。但 HF 有较强毒性与腐蚀性，对设备和生态环境易腐蚀与造成污染，大规模工业化应用较不适宜。

(5) 支撑型液膜法

支撑型液膜是借助毛细管力稳定在孔隙中、夹于进料与剥离液隔室间且浸渍有萃取剂的多孔膜^[14]。通常采用萃取剂作为目标物种从进料相转移到剥离相的载体，其常见中空纤维与平板两类支撑型液体膜结构^[14]。

Haghighi 等^[39]在锗与酒石酸的摩尔比为 1 : 5、剥离溶液中 HCl 浓度为 1 mol/L 的条件下，运用浸渍体积分数为 5% 的 Aliquat336 的聚四氟乙烯膜开展粉煤灰中锗的选择性运输，结果表明，锗传输效率较高 (>98%)，其他杂质离子多保留于溶液中。

5 粉煤灰中锗的浸出与分离提取工艺面临的不足和建议

(1) 煤中锗的浸出多来源于富锗粉煤灰^[14]。3 种浸出方法中，水浸出法低成本无污染但水耗大

且浸出体系中含锗较低^[14]；无机酸浸出法以有效解决低品位锗浸出的氯化浸出法为主，该方法技术成熟设备简单回收锗均在 60% 左右，然而酸耗较大易污染无害化残渣处置较难^[14]；有机酸浸出法成本较高但选择性较强效果较显著^[14]；微生物浸出法成本能耗较低且绿色高收率，后期微生物动力学不佳这一主要问题若能顺利解决，其将成为未来锗资源浸出回收领域的重要方法之一。

(2) 针对粉煤灰中锗的分离提取开发利用技术^[7]，沉淀法易操作回收锗较高但酸耗较大锗品位较低^[14]；氯化蒸馏法工艺成熟流程经典可靠，可通过对褐煤、锗分别预先抛废和预先富集等相关研究的攻关，有效减少酸性渣液两废排放降低后期中成本^[7]；还原挥发法与再次挥锗法的不足在于能耗较大，但拥有批量处理粉煤灰与快速富集高品位金属锗的优点^[28-29]；以上两种方法为基础的高温真空还原法高效绿色无污染，但因应用时间较短该技术目前暂未工业生产普及，后期设备与技术研究仍需不断加强；溶剂萃取法具有高效高通量高选择少试剂消耗等优势，可用于富锗溶液的大规模回收，然而此领域国内相关行业水平与国外相比仍有不少差距^[14]；酸耗与废物排放显著优于传统技术的树脂法、离子浮选法等绿色新型工艺环境友好且对低浓度富锗溶液针对性强但多处于实验研究阶段，大规模集约化工业化应用仍需进一步探索^[7]。

(3) 除常见的锗回收工艺外，氯化焙烧法、合金法、锌粉还原法和 $AlCl_3$ 熔炼法等 4 种方法提锗率较低，通常情况下不宜优先使用^[14]；剩余 HF 浸出法与支撑型液膜法两种方法中，前者低成本短流程易操作，但对设备环境易造成腐蚀污染的 HF 的安全监管不容忽视^[41]；后者在溶剂萃取过程中有效解决了稀释剂黏度大价格高的难题，然而却面临膜的维护等工业应用挑战^[14]。

(4) 加强粉煤灰在回收锗过程中的综合利用理念^[28]，在评估各元素独立提纯方法的基础上，全面优选建立与开发科学高效合理的粉煤灰中锗镓锂稀土等“三稀”元素的综合分离提取工艺路线，探索合适的浸出分离方法将残渣中的各种有价元素协同提取利用^[15]；同时，尽可能实施“三

废”零排放^[28]；此外，利用新的工艺、技术与方法等提高粉煤灰中各元素的活性^[15]，加大无机非金属材料改性研发减少设备成本解决设备腐蚀等问题。

6 结论与展望

总体而言，煤在相当长一段时间内仍是中国能源资源安全稳定供应的根本保障，加快粉煤灰中有价元素的浸出分离与综合回收是实现煤清洁燃烧和“双碳”目标的重要途径。从粉煤灰中提锗，既能提高国内锗资源现有生产与供给能力、拓宽全国锗战略物资储备渠道，又能减轻粉煤灰堆存造成的生态环保压力、实现煤及其副产品的多元绿色高值化循环利用。未来新的技术、工艺与设备将是其良性发展不可或缺的重要组成部分，建议从以下 4 个方面重点开展：

(1) 借助现代高科技测试方法与实验仪器，补充完善不同时代、不同区域和燃煤电厂等来源粉煤灰的矿物组成、物化性质及赋存其中锗的分析，构建基于粉煤灰物质组成、稀散金属锗的种类与含量的全国粉煤灰中锗的样本属性库，为深度资源化分级分质利用提供科学依据^[6]。

(2) 加强锗镓锂稀土等“三稀”元素从煤到粉煤灰的物相转化过程、燃烧迁移规律和元素强化分离技术机理研究，深入查明它们与硅铝铁等常量元素以及关键微量元素彼此间的微观构相耦合和化学形态细节，为进一步筛选合适的浸出方法、寻求更便捷的浸取剂活化剂与后期分离提纯关键技术提供理论支撑^[6,12]。

(3) 聚焦提升复杂粉煤灰浸出液中目标元素挥发富集与提纯的选择性，深入开展粉煤灰高值化利用研究，积极探索和研发绿色环保浸出试剂与多元素协同综合利用工艺，合理搭配沉淀、蒸馏、焙烧、萃取、离子交换和浮选等手段，从浸出液中高效梯度分离锗镓锂稀土等煤型关键元素^[12]。

(4) 重点关注酸碱对设备的腐蚀、有害共存元素的二次污染和“三废”超标排放等问题并提出解决措施^[12]；同时，依据相关政策采取就近处理处置与回收利用原则（例如：《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》），调动各方对粉煤灰消纳的积极性，通过粉煤灰低成本高效益利用率的不断提高，从而促使粉煤灰产业更加绿色健康和可持续发展。

参考文献：

- [1] 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(5):16-25.
- MA K, LUO S C R, CHEN C, et al. Global germanium resource distribution, supply and demand and consumption trends[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019(5):16-25.
- [2] 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. Research process in resource utilization of associated low-grade germanium in lignite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2):52-57.
- [3] 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 H, LIN Z X, BAI W C, 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.
- [4] 林博磊,郭娟,徐桂芬. 新形势下锗的应用前景及开发利用建议[J]. 国土资源情报, 2020(10):61-66.
- LIN B L, GUO J, XU G F. Application prospect and development suggestions of germanium in the new situation[J]. Natural Resources Information, 2020(10):61-66.
- [5] 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.
- [6] 王丽萍,李超,李世春. 粉煤灰中稀散金属锗的富集回收技术研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(6):27-32.
- WANG L P, LI C, LI S C. Research progress of enrichment and recovery technology of scattered metal germanium in coal fly ash[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2022, 50(6):27-32.
- [7] 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 H H, LIU B J, WANG C, et al. Review on extraction and utilization of germanium in coal and its by-products[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2023(8):60-71.
- [8] 雷华志,崔丁方,李雨耕,等. 国内外锗回收研究进展[J]. 云南冶金, 2023, 52(S1):194-198.
- LEI H Z, CUI D F, LI Y G, et al. Research progress on germanium recovery in China and abroad[J]. Yunnan Metallurgy, 2023, 52(S1):194-198.
- [9] 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, 22(1):82-87.
- ZHANG M, GU X X, FU S H, et al. A review of disperse element germanium[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003, 22(1):82-87.

- [10] 徐璐,何兰军,杨耀辉,等. 从云南某锌浸出渣中回收锌锗的试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):116-119.
- XU L, HE L J, YANG Y H, et al. Experimental research on recovery of zinc and germanium from a zinc leaching residue in Yunnan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):116-119.
- [11] 冯佳伟,代世峰,腾凯炎. 来自煤系的关键金属[EB/OL]. <https://mp.weixin.qq.com/s/hEU4BHot74U8DA3v6YgRmA>.
- FENG J W, DAI S F, TENG K Y. Key metals from coal measures [EB/OL]. <https://mp.weixin.qq.com/s/heu4bhot74u8da3v6ygrma>.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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 Z Y, TENG D G, CAO Y J, 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.
- [15] 袁春华. 粉煤灰的特性及多种元素提取方法研究[J]. *广东化工*, 2009, 36(11):101-103.
- YUAN C H. Study on characteristics of coal fly ash and extraction methods of a variety of elements[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2009, 36(11):101-103.
- [16] 高志娟,王相人. 粉煤灰中稀土元素提取技术研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2023, 44(5):15-19.
- GAO Z J, WANG X R. Research progress on extraction technology of rare earth elements from coal ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023, 44(5):15-19.
- [17] 张强,梁杰,石玉桥,等. 粉煤灰综合利用现状[J]. *广州化工*, 2013, 41(14):6-8.
- ZHANG Q, LIANG J, SHI Y Q, et al. Comprehensive utilization of fly ash[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2013, 41(14):6-8.
- [18] 李昌伟,梁杰,张强,等. 六盘水发耳电厂粉煤灰精细化资源综合利用研究[J]. *广州化工*, 2014, 42(18):57-59.
- LI C W, LIANG J, ZHANG Q, et al. The Comprehensive utilization of liupanshui faer thermal power plant fly ash[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2014, 42(18):57-59.
- [19] 黄文辉,赵继尧. 中国煤中的锗和镓[J]. *中国煤田地质*, 2002, 14(S1):64-69.
- HUANG W H, ZHAO J Y. Germanium and gallium in coal of China[J]. *Coal Geology of China*, 2002, 14(S1):64-69.
- [20] 张灵恩. 固体废弃物中稀散金属锗、镓和铟的富集、真空分离提取机制与工艺研究[D]. 上海:上海交通大学,2018.
- ZHANG L E. Extraction mechanism of enrichment and vacuum separation, and technology of scattered metal germanium, gallium and indium from solid wastes[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018.
- [21] 赵泽森,崔莉,郭彦霞,等. 粉煤灰中战略金属镓的提取与回收研究进展[J]. *化工学报*, 2021, 72(6):3239-3251.
- ZHAO Z S, CUI L, GUO Y X, et al. Research progress on extraction and recovery of strategic metal gallium from coal fly ash[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(6):3239-3251.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 普世坤,兰尧中,靳林,等. 提高含锗煤烟尘氯化蒸馏回收率的工艺研究[J]. *稀有金属*, 2012, 36(5):817-821.
- PU S K, LAN Y Z, JIN L, et al. Study on the process of improving the recovery of coal dust containing germanium by chlorination[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2012, 36(5):817-821.
- [25] 王晓华,陶龙政,郑永萍. 燃煤飞灰氯化浸出液蒸馏提取锗的研究[J]. *内蒙古石油化工*, 2007(12):161-162.
- WANG X H, TAO L Z, ZHENG Y P. Study on extraction of germanium by distillation of chlorinated leaching liquor of coal-burning fly ash[J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 2007(12):161-162.
- [26] 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.
- [27] ARNORSSON S. Germanium in Icelandic geothermal systems[J]. *Geochimica ET Cosmochimica Acta*, 1984, 48(12):2489-2502.
- [28] 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.
- [29] 葛启明,李巴克,谢迅,等. 湿法从粉煤灰中回收锗的方法: CN201010250820.8[P]. CN101906542A [2025-08-21]
- GE Q M, LI B K, XIE X, et al. Method for recovering

germanium from fly ash using a wet process: CN201010250820.8[P]. CN101906542A [2025-08-21]

[30] 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(30):112-113.

ZHAO L K,HUANG H M. Discussion on extraction technology of germanium from smoke dust containing germanium[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2006(30):112-113.

[31] ARROYO F,FONT O,FERNANDEZ-PEREIRA C,et al. Germanium recovery from gasification fly ash: evaluation of end-products obtained by precipitation methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3):582-588.

[32] 普世坤,严云南,兰尧中. 氢氧化钠预处理-盐酸蒸馏法回收锗的工艺研究[J]. 昆明理工大学学报:自然科学版, 2012, 37(2):19-22.

PU S K,YAN Y N,LAN Y Z. Recovery of germanium with sodium hydroxide pretreatment-hydrochloric acid distillation method[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2012, 37(2):19-22.

[33] ZHU G C,SHI W Z,TIAN J. Recovering germanium from coal ash by chlorination with ammonium chloride[J]. *Rare Metals*, 2002, 21(4):38-41.

[34] 金明亚,陈少纯,曹洪杨,等. 还原挥发法从低品位含锗煤灰中提取锗[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(3):50-53.

JIN M Y,CHEN S C,CAO H Y,et al. Extraction germanium from low-grade germanium-bearing coal ash by reduction volatilization[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2015(3):50-53.

[35] ZHANG L G,XU Z M. An environmentally-friendly vacuum reduction metallurgical process to recover germanium from coal fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,

312:28-36.

[36] ZHANG L G,XU Z M. 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.

[37] ZHANG L G,SONG Q M,XU Z M. Arsenic removal and recovery of germanium and tungsten in toxic coal fly ash from lignite by vacuum distillation with a sulfurizing reagent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6):4027-4036.

[38] 苏立峰,林江顺,李相良. 稀散金属镓锗提取新工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2013, 31(10):7-9.

SU L F,LIN J S,LI X L. Study on a new process for extraction of gallium and germanium[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2013, 31(10):7-9.

[39] HAGHIGHI H K,IRANNAIAD M,FORTUNY A,et al. Nondispersive selective extraction of germanium from fly ash leachates using membrane-based processes[J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 54(17):2879-2894.

[40] 普世坤,兰尧中,刀才付. 盐酸蒸馏-磷酸三丁脂萃取法从锗煤烟尘中综合回收锗和镓[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(3):752-756.

PU S K,LAN Y Z,DAO C F. Comprehensive recovery of germanium and gallium from germanium coal dust through hydrochloric acid distillation-tributyl phosphate extraction process[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(3):752-756.

[41] 普世坤,兰尧中. 从粉煤灰中回收锗的湿法工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2012, 40(5):15-17,62.

PU S K,LAN Y Z. Research on hydrometallurgical process of germanium recovery from fly ash[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2012, 40(5):15-17,62.

Research Progress on Resource Occurrence and Separation Extraction of Germanium in Fly Ash

ZHANG Sujiang, ZHOU Yi, DENG Wenbing, ZHANG Xinzhi, ZHANG Zhiwei
(Cores and Samples Centre of Natural Resources, China Geological Survey, Langfang,
Hebei 065201, China)

Abstract: Germanium is an indispensable strategic rare metal resource in the fields of information and communication, modern aviation, military, new energy and many other high-tech fields. Accelerating the separation and extraction of germanium from fly ash can not only improve the existing production and supply capacity of domestic germanium resources, expand the national germanium strategic material reserve base, but also alleviate the ecological and environmental pressure caused by fly ash storage and promote the diversified high-value green recycling and utilization of coal and its by-products. This article reviews the latest research progress on the resource occurrence forms, leaching processes, and separation and extraction methods of germanium in fly ash. The current status of precipitation, volatilization, and extraction methods for the recovery of germanium resources in fly ash is emphasized, and the advantages and disadvantages of various methods are analyzed. At the same time, the efficient utilization of germanium in fly ash is discussed.

Keywords: germanium; fly ash; resource allocation; leaching; separate extraction