

锌粉置换镓锗渣高压酸浸的浸出机理

刘付朋, 刘志宏, 李玉虎, 刘智勇, 李启厚

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 研究锌粉置换镓锗渣的高压酸浸过程, 考察硫酸浓度、液固比、浸出时间、浸出温度、助浸剂种类和添加量对 Ga、Ge 浸出率以及浸出渣过滤性能的影响。结果表明: 增加硫酸浓度有利于 Ga、Ge 的浸出, 但硫酸浓度超过 156 g/L 后, 反而不利于 Ge 的浸出。浸出时间和温度对 Ga、Ge 浸出率影响较小, 但增加浸出时间或提高反应温度均有利于改善浸出渣的过滤性能。添加硝酸钠或硝酸钙均可促进 Ga、Ge 的浸出, 且硝酸钙的添加还可改善浸出渣的过滤性能。在硫酸浓度 156 g/L、助浸剂硝酸钙 60 g/L、液固比 8、浸出温度 150 °C 下浸出 3 h, Ga、Ge 浸出率可分别达到 98% 和 94% 以上, 且浸出料浆过滤速度较常压酸浸时的提高近 20 倍。

关键词: 镓; 锗; 高压酸浸; 浸出率; 过滤性能; 助浸

中图分类号: TF803.21

文献标志码: A

Leaching mechanism of zinc powder replacement residue containing gallium and germanium by high pressure acid leaching

LIU Fu-peng, LIU Zhi-hong, LI Yu-hu, LIU Zhi-yong, LI Qi-hou

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The high pressure acid leaching of zinc powder replacement residue containing gallium and germanium was carried out. The effects of sulfuric acid concentration, liquid to solid ratio, time, temperature, as well as the kind and concentration of leaching assistant agents on the leaching rates of gallium and germanium were studied, the filterabilities of the leaching residues were also investigated. The results show that increasing sulfuric acid concentration till 156 g/L benefits the leaching of gallium and germanium. Above this point, the leaching rate of germanium will decrease. The increase of leaching time or temperature has little influence on the leaching rates of gallium and germanium, but the filterabilities of leaching residues are improved obviously. Adding cadmium nitrate or sodium nitrate can improve the leaching of gallium and germanium, moreover, adding cadmium nitrate can also improve the filterability of the leaching residue sharply. The sample of zinc powder replacement residues is leached for 3 h under the conditions of sulfuric acid concentration of 156 g/L, cadmium nitrate concentration of 60 g/L as leaching assistant agent, liquid to solid ratio of 8, temperature of 150 °C, the leaching rates obtained are over 98% for gallium and over 94% for germanium, respectively. Moreover, the filterability of the leaching residue is 20 times more than that of the residue obtained under normal pressure acid leaching condition.

Key words: gallium; germanium; high pressure acid leaching; leaching rate; filterability; leaching assistant

稀散金属 Ga、Ge 因其优异的理化特性, 广泛用于军事、光纤通讯、催化剂、电子和医学等领域, 是支撑高新技术发展的重要原料^[1-2]。

自然界极少存在单一 Ga、Ge 工业矿床, Ga、Ge 主要从其伴生矿和二次资源中回收^[3]。我国某铅锌矿山硫化锌精矿中富含 Ga、Ge, 对其采用高酸氧压浸

出工艺处理^[4], 浸出中 Ga、Ge 与 Zn 一同进入浸出液中。浸出液预中和后用锌粉置换沉淀富集 Ga、Ge, 得到所谓“锌粉置换镓锗渣”, 其中还含有 Zn、Si、Cu、Fe、As、Pb 等成分, 是一种复杂的含 Ga、Ge 中间物料, 目前尚无适当工艺对其进行处理。

从各类冶金渣中回收 Ga、Ge 的关键在于 Ga、Ge 的高效富集。吕伯康等^[5]研究锌浸出渣还原或硫化挥发富集 Ge, 锌浸出渣在 1000 °C 下还原挥发, 约 90% 的 Ge 富集于烟尘中, 在同温度下硫化挥发, Ge 的挥发率可达 95% 以上。但是, 由于 Zn、Pb 与 Ge 同时挥发, 使得烟尘中 Ge 的富集比不高, 此外, 还原或硫化挥发工艺还存在投资大、能耗高、污染重等缺点。因而, 湿法回收技术是当前处理含 Ga、Ge 物料的主要工艺, 且随着 Ga、Ge 萃取技术的完善和成熟, 从 Ga、Ge 物料中高效浸出 Ga、Ge 成为当前的研究热点^[6-11]。由于渣中 Ga、Ge 物相复杂, 除氧化物外, 还有单质金属和硫化物等, 常规酸浸效果较差, Ge 的浸出率通常仅为 60% 左右。KUL 等^[12]研究了锌浸出渣的氧化酸浸, 浸出中加入强氧化剂或通入空气可使 Ge 的浸出率达到 90% 左右, 但浸出料浆过滤性能差。为消除原料中的硅对 Ga、Ge 浸出的影响, HARBUCK^[13]用硫酸与氢氟酸混合酸处理高硅锌浸出渣, Ga、Ge 的浸出率均可达 98% 以上, 但氟离子对设备腐蚀严重, 且含氟废液难以处理。HARBUCK^[14]用两段酸浸处理 Ga、Ge 物料, Ge 的浸出率可达 87% 左右, 但工艺流程较长, 对酸度控制要求较高。

因此, 基于当 Ga、Ge 锗回收工艺的不足, 本文作者开展了“锌粉置换镓锗渣”高压酸浸工艺研究, 考察硫酸浓度、液固比、时间、温度、助浸剂种类和添加量对 Ga、Ge 浸出率以及浸出渣过滤性能的影响。试验结果表明, 采用高压酸浸工艺, 可使 Ga、Ge、Cu、Zn 的浸出率均达到 90% 以上, 利用化学置换、萃取等成熟手段可进一步回收 Ga、Ge、Cu、Zn, 从而实现“锌粉置换镓锗渣”的综合回收。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用“锌粉置换镓锗渣”产自国内某冶炼厂, 经干燥、磨细、混合后用作试验原料, 其化学成分、化学物相分析结果分别列于表 1 和 2。湿筛分析其粒度分布, 其结果如表 3 所列。样品的 XRD 谱如图 1 所示。

表 1 锌粉置换镓锗渣主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of zinc powder replacement residue containing gallium and germanium (mass fraction, %)

Zn	Cu	Fe	Fe ²⁺	SiO ₂
24.45	5.55	7.88	3.74	9.14
Ga	Ge	Pb	As	
0.266	0.362	0.46	0.98	

表 2 锌粉置换镓锗渣中镓锗物相的化学分析结果

Table 2 Gallium and germanium phases in zinc powder replacement residue containing gallium and germanium by chemical analysis

Germanium phase	Mass fraction/%	Distribution/%
MeO·GeO ₂	0.222	61.32
GeO+GeO ₂	0.081	22.38
Ge+GeS ₂ +GeS	0.059	16.30
∑Ge	0.362	100
MeO·Ga ₂ O ₃	0.076	28.58
Ga ₂ O ₃	0.187	70.30
Ga+Ga ₂ S ₃	0.003	1.12
∑Ga	0.266	100

表 3 锌粉置换镓锗渣的粒度分析结果

Table 3 Particle size distribution of zinc powder replacement residue containing gallium and germanium

Particle size/μm	Mass fraction/%
<45	75.81
45-60	4.81
60-93	4.66
93-150	10.83
>150	3.89

由表 1 可知, 实验所用“锌粉置换镓锗渣”主要成分为 Zn、Si、Cu、Fe、As、Pb 等, 其中 Fe²⁺ 含量为 3.74%, 占原料总铁含量的 47.66%; 其 Ga 和 Ge 的含量分别为 0.266% 和 0.362%。由表 2 可知, Ge 主要以 MeO·GeO₂、GeO₂ 形态存在, 少量为 Ge、GeS、GeS₂; 而 Ga 主要以 Ga₂O₃、MeO·Ga₂O₃ 形态存在, 少量为 Ga、Ga₂S₃。图 1 所示 XRD 分析结果表明, “锌粉置换镓锗渣”中主要物相为金属锌、硫酸锌, 也有少量铁酸锌、硅酸锌存在, 由于含量较低, 未见含 Ga、Ge 物相的衍射峰。由表 3 可知, 实验所用“锌粉置换镓锗渣”粒度较细, 75% 以上的粒度小于 45 μm。

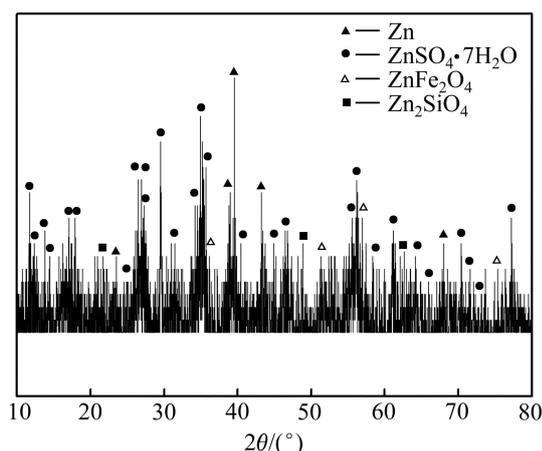


图1 锌粉置换镓锗渣的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of zinc powder replacement residue containing gallium and germanium

1.2 实验方法

称取“锌粉置换镓锗渣”于高压釜中, 按设定液固比加入一定浓度的硫酸溶液后, 密闭高压釜, 开启搅拌, 搅拌速度为 300 r/min, 升温至目标温度, 保温反应一定时间后, 停止加热, 降温至常温。开启反应釜, 取出浸出料浆过滤, 分别取浸出液和浸出渣样品分析。

1.3 分析方法

采用 Rigaku-TTRIII 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, $K_{\alpha 1}=1.5406 \text{ \AA}$)分析锌粉置换镓锗渣中物质的物相组成; 采用 JSM-6360LV 型扫描电镜观察浸出渣形貌; 采用化学物相法分析锌粉置换镓锗渣中 Ga、Ge 的物相组分及含量; 采用 EDTA 直接滴定法分析浸出液中锌的含量(GB/T8151.1—2000); 采用硅钼蓝分光光度法测定浸出液中 SiO_2 的浓度(GB/T8151.4—200); 采用萃取分离苯芴酮分光光度法测定溶液及渣中 Ge 的含量(GB/T8151.13—2000); 采用电感耦合等离子发射光谱法测定溶液及渣中 Ga、Fe、Cu 的含量; 浸出料浆置于 $d 100$ 布氏漏斗中, 用 SHZ-D(III)水环式真空泵在真空度为 0.07 MPa 条件下抽滤, 测定浸出液过滤速率以表征浸出渣的过滤性能。

2 结果与讨论

2.1 硫酸浓度的影响

在液固比为 4、浸出温度为 150 °C、浸出时间为 3 h、搅拌速率为 300 r/min 的条件下, 考察了硫酸浓度

对 Ga、Ge 浸出率及浸出渣过滤性能的影响, 其结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 当硫酸浓度低于 156 g/L 时, Ga、Ge 的浸出率均随硫酸浓度的增加而增加; 当硫酸浓度高于 156 g/L 时, Ga 的浸出率随硫酸浓度的增加而稍有增加, 但 Ge 的浸出率却随之降低。在硫酸浓度为 156 g/L 时, Ga、Ge 的浸出率达到最大值, 分别为 90.83%、65.06%; 硫酸浓度对 Ga、Ge 浸出行为影响不同的原因在于: GeO_2 在硫酸中的溶解度随硫酸浓度的增加而降低, 如图 3 所示, 过高的酸度会使溶解的 Ge 以 GeO_2 形态沉淀。此外, 由图 2 可以看出, 浸出渣的过滤性能随着硫酸浓度的增加而变差, 这可能是过高的硫酸浓度使得大量的 Si 被浸出, 形成硅溶胶, 从而影响了浸出渣的过滤性能, 硅胶对 Ge 的吸附也增加了 Ge 的损失^[15]。

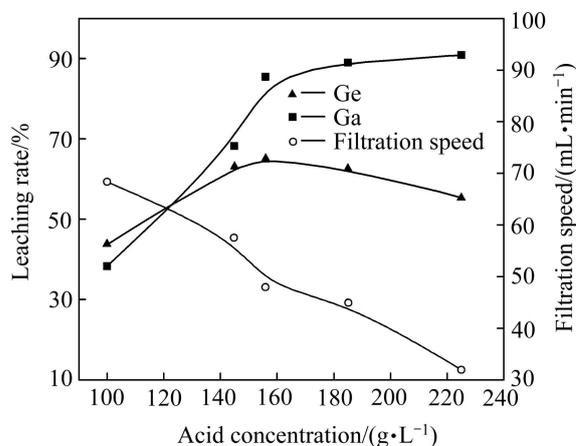


图2 硫酸浓度对 Ga、Ge 浸出率及浸出渣过滤性能的影响
Fig. 2 Effects of sulfuric acid concentration on leaching rates of gallium and germanium and filtration performances of leaching residues

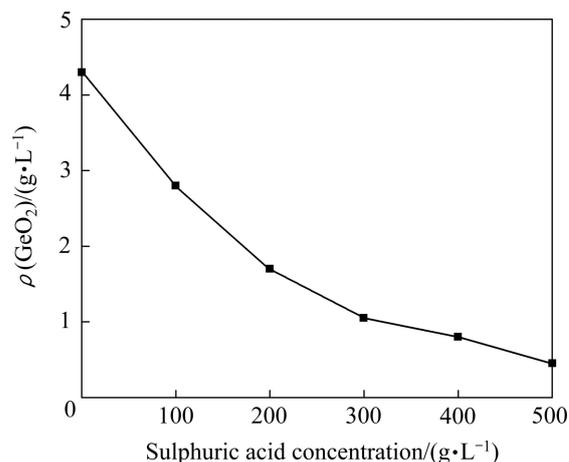


图3 GeO_2 在硫酸水溶液中的溶解度
Fig. 3 Solubilities of GeO_2 in aqueous H_2SO_4 solutions

为验证硅对 Ga、Ge 浸出造成的不利影响,在反应釜中配制 Ga、Ge 浓度均为 200 mg/L,硫酸浓度为 156 g/L 的模拟溶液,添加不同量的硅酸锌后,在 150 °C 浸出 1 h,分析溶液中 Ga、Ge 浓度变化,其结果如表 4 所列。

表 4 不同硅酸锌添加量下 Ga、Ge 的损失率

Table 4 Loss rates of gallium and germanium under different additions of zinc silicate

$\rho(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Loss rate/%	
	Ge	Ga
5	5.30	3.40
10	9.53	5.40
15	14.50	8.30
20	19.20	11.90
30	21.60	12.44

从表 4 可以看出,随着硅酸锌用量的增加,溶液中 Ga、Ge 损失率也越高,且 Si 对 Ge 的影响尤为明显。从实验现象上也可证实硅胶的形成,且随着硅酸锌用量的增加,反应后液的过滤速度也逐步降低。

2.2 液固比的影响

在硫酸浓度 156 g/L、浸出温度 150 °C、浸出时间 3 h、搅拌速率 300 r/min 的条件下,考察了液固比对 Ga、Ge 浸出率及浸出渣过滤性能的影响,如图 4 所示。

从图 4 可以看出, Ga、Ge 的浸出率均随液固比的增加而增加。当液固比由 4 增加至 10 时, Ga、Ge

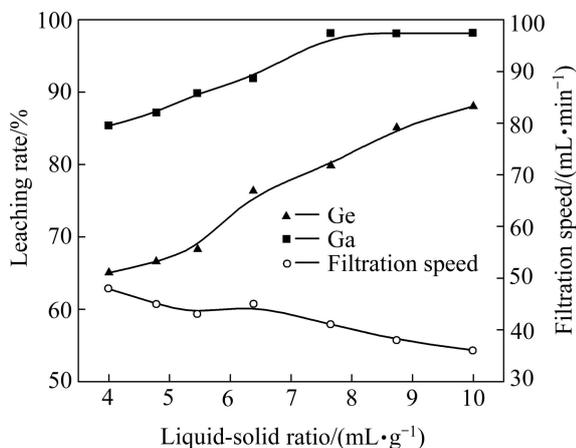


图 4 液固比对 Ga、Ge 浸出率及浸出渣过滤性能的影响

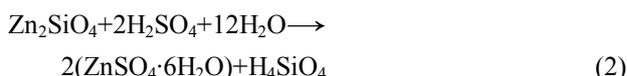
Fig. 4 Effects of liquid-solid ratio on leaching rates of gallium and germanium and filtration performances of leaching residues

的浸出率分别从 85.87%、65.06%增加至 98.37%、86.07%。这可能是由于 Ga、Ge 主要以难溶性的锆酸盐和镓酸盐形态存在,其浸出受制于锆酸盐和镓酸盐的溶解所致。此外,随着液固比的增加,浸出渣的过滤速度逐步降低。尽管液固比的增加不会增加浸出液中 Si 的浓度,但其对浸出液中 Si 的行为影响较大。在高液固比时,浸出液中的 Si 主要以 H_4SiO_4 (硅胶)形式存在,而低液固比时,则可能主要以 SiO_2 形式存在^[16]。具体反应如式(1)~(3)所示。

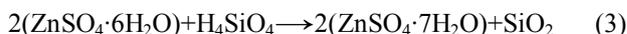
① 高液固比时,



② 低液固比时,



部分水合硫酸锌与硅酸反应:



2.3 浸出时间的影响

在硫酸浓度 156 g/L、液固比 8、浸出温度 150 °C、搅拌速率 300 r/min 的条件下,考察了浸出时间对 Ga、Ge 浸出率及浸出渣过滤性能的影响,如图 5 所示。

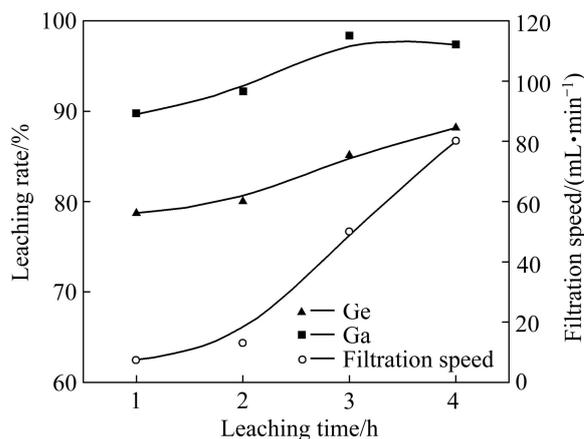
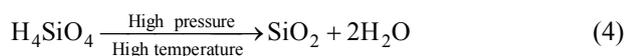


图 5 浸出时间对 Ga、Ge 浸出率及浸出渣过滤性能的影响

Fig. 5 Effects of leaching time on leaching rates of gallium and germanium and filtration performances of leaching residues

由图 5 可知,随着浸出时间的增加, Ga、Ge 浸出率逐步提高,浸出时间达到 3 h, Ga、Ge 的浸出率分别达到 98.37%和 86.07%;进一步增加浸出时间时, Ge 的浸出率继续增加,但 Ga 的浸出率不再变化。同时,随着浸出时间的延长,浸出渣的过滤性能得到显

著改善, 主要是因为高温高压条件下, 随着浸出时间的增加, 会促使浸出液中的 Si 以 SiO_2 形式聚沉, 从而大大改善了浸出渣的过滤性能。



2.4 浸出温度的影响

在硫酸浓度 156 g/L、液固比为 8、浸出时间 3 h、搅拌速率 300 r/min 的条件下浸出温度对 Ga、Ge 浸出率及浸出渣过滤性能的影响如图 6 所示。

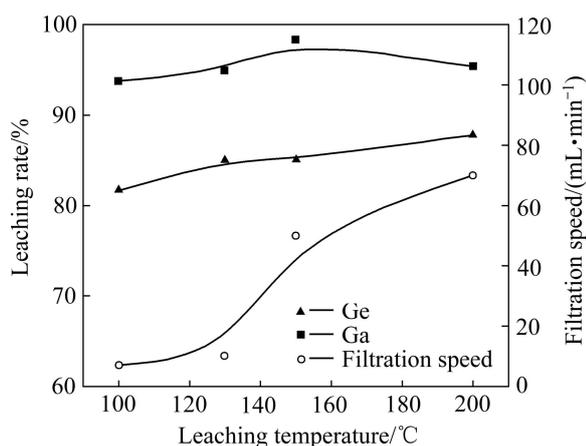


图 6 浸出温度对 Ga、Ge 浸出率及浸出渣过滤性能的影响
Fig. 6 Effects of leaching temperature on leaching rates of gallium and germanium and filtration performances of leaching residues

由图 6 可知, 在实验温度范围内(100~200 °C), 浸出温度对 Ga、Ge 的浸出率影响不大, 但对浸出料浆过滤性能影响较为显著。在 100 °C 时, Ga、Ge 的浸出率分别为 93.74%、81.68%, 浸出液过滤速度为 7 mL/min; 而在 200 °C 时, Ga、Ge 的浸出率分别为 95.33%、87.81%, 但浸出液的过滤速度可达 70 mL/min。浸出温度的增加, 有利于浸出液中硅聚合反应的进行^[17]。从图 7 的浸出渣扫描电镜照片可看出, 在浸出温度 100 °C 时, 浸出渣粒度较细, 为不规则颗粒的团聚体, 结晶较差; 而在浸出温度为 200 °C 时, 浸出渣粒度较粗, 形貌发育较好。从图 8 浸出渣的 XRD 谱可看出, 在浸出温度 100 °C 时, 浸出渣 SiO_2 特征峰强度较弱, 主要以非晶物相为主; 而当浸出温度 200 °C 时, 浸出渣 SiO_2 的特征峰峰形尖锐, 强度较大, 表明其结晶度较好, 这些变化有利于改善浸出渣的过滤性能。

2.5 助浸剂种类和用量的影响

在硫酸浓度 156 g/L、浸出温度 150 °C、浸出时间

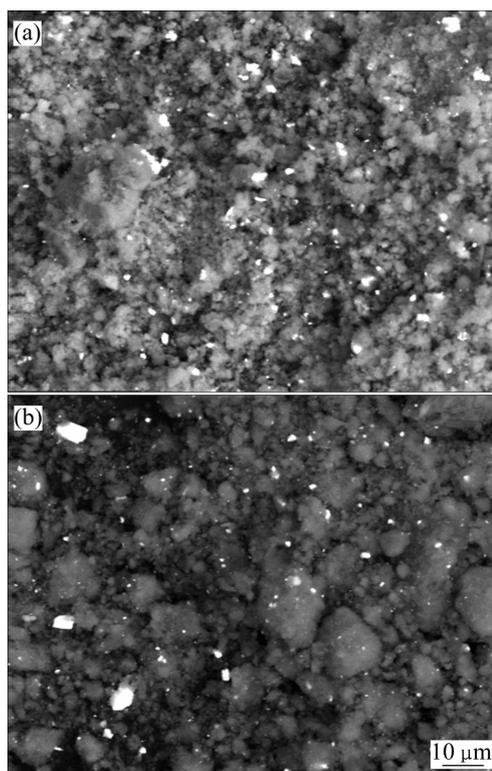


图 7 不同温度下浸出渣的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of leaching residues at different temperatures: (a) 100 °C; (b) 200 °C

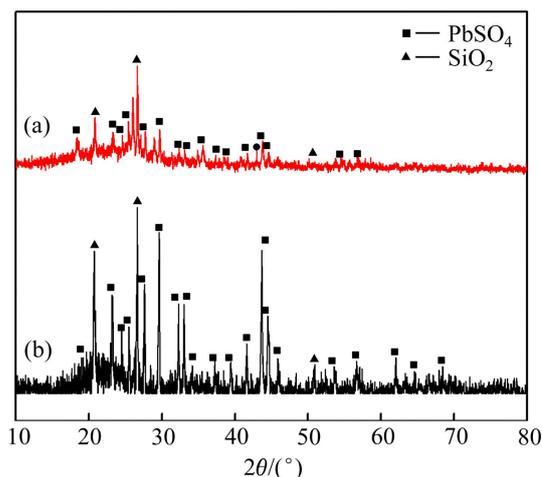


图 8 不同温度下浸出渣的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of leaching residues at different temperatures: (a) 100 °C; (b) 200 °C

3 h、液固比 8、搅拌速率 300 r/min 的条件下助浸剂种类和用量对 Ga、Ge 等浸出率的影响如图 9 所示。

从图 9 可以看出, 在浸出体系中加入少量硝酸钙或硝酸钠均可促进 Ga、Ge 的浸出。随硝酸盐用量的增加, Ga、Ge 的浸出率呈先增加后减小的趋势, 且 Zn、Fe 的浸出率也基本符合这一变化规律。实验结果

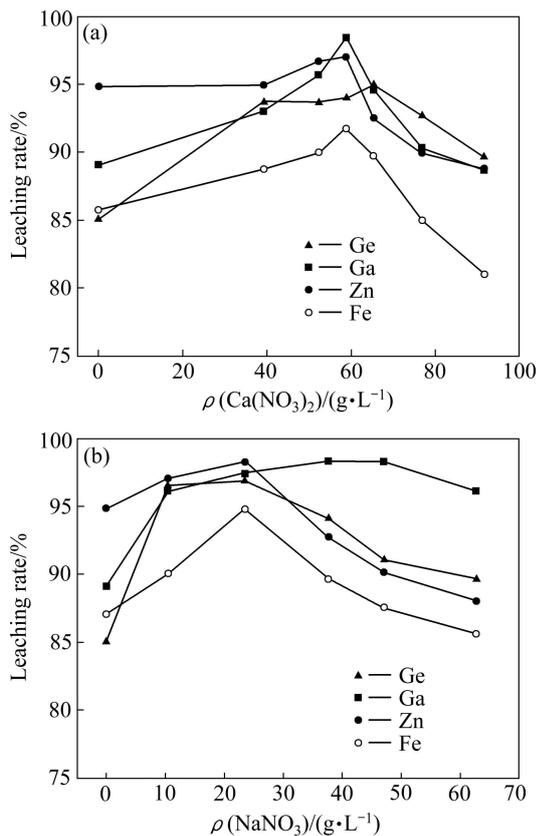
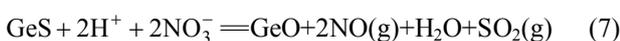
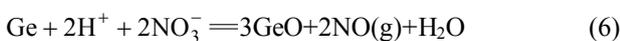
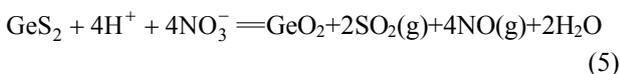


图9 助浸剂种类和用量对 Zn、Fe、Ga、Ge 浸出率的影响
Fig. 9 Effects of leaching assistant agent species and concentration on leaching rates of zinc, iron, gallium and germanium: (a) Calcium nitrate; (b) Sodium nitrate

表明：硝酸钙和硝酸钠最佳添加量分别为 60 g/L 和 25 g/L，在此条件下，Ga、Ge 的浸出率可分别达到 98.50%、94.85% 和 98.24%、96.45%，浸出液的过滤速率分别为 145 mL/min 和 55 mL/min。硝酸盐之所以会促进锌粉置换镓锗渣中 Ga、Ge 的浸出，其原因有如下两点：1) 由表 2 的物相分析结果可知，Ga、Ge 除了以氧化物形式存在外，还有部分以硫化物和金属形式存在，特别对于 Ge 来说，由于单质 Ge 的性质十分稳定，只能溶于热的氢氟酸、王水和浓硫酸^[18]，硝酸盐的加入会使这部分 Ga、Ge 发生氧化，转化为相应的氧化物，从而更加促进 Ga、Ge 的浸出，具体反应见式(5)~(7)。



2) 在反应体系中引入硝酸盐，使得单一的硫酸浸出变为硫酸和硝酸的混合酸浸出过程，硫酸和硝酸的

协同作用不仅促进了 Ga、Ge 浸出，也使得 Zn、Fe 的浸出有所提高。但是，过量的硝酸盐将使得浸出液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后发生沉淀，从图 10 的浸出渣 XRD 谱可知，加入过量硝酸盐后，会导致铁酸锌的形成，而由于 Ga、Ge 本身具有亲铁性，使其以类质同象的形式进入铁酸锌的晶格，从而造成了 Ga、Ge、Zn、Fe 浸出率降低^[19-21]。另外，从图 11 中浸出渣的 SEM 像可以看出，添加硝酸钠所得浸出渣形貌与未添

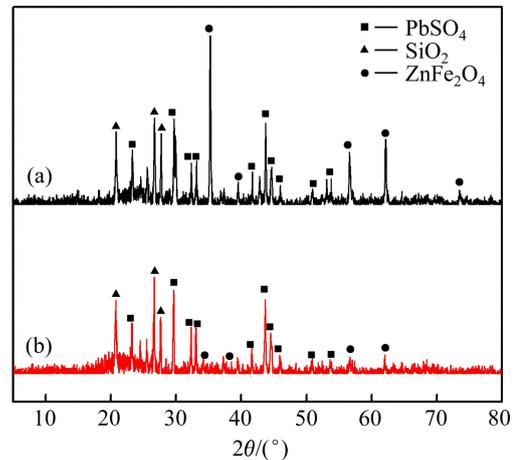


图10 不同硝酸钠浓度下浸出渣 XRD 谱
Fig. 10 XRD patterns of leaching residues under different sodium nitrate concentrations: (a) 45 g/L; (b) 25 g/L

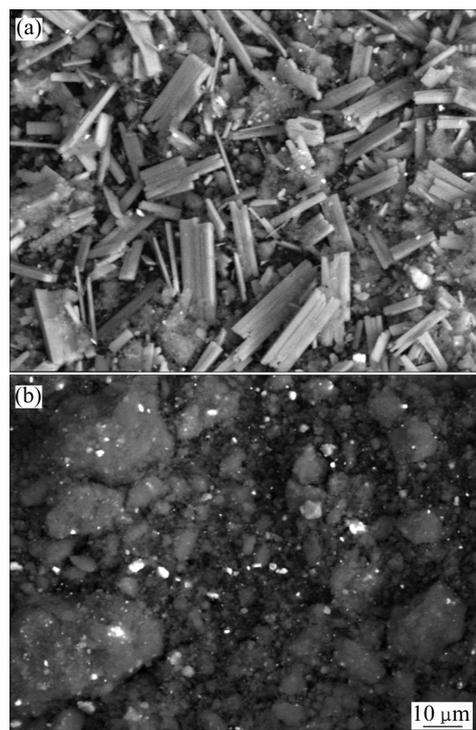


图11 不同浸出体系浸出渣的 SEM 像
Fig. 11 SEM image of leaching residue under different leaching systems: (a) Adding calcium nitrate; (b) Adding sodium nitrate

加时相似, 均为不规则的团聚体, 而在浸出体系中引入硝酸钙后, 在浸出渣中有纤维状的硫酸钙产生, 这一变化有利于改善浸出渣的过滤性能, 其过滤速度较添加硝酸钠浸出体系的提高将近3倍。因而, 在浸出体系中引入适量硝酸钙, 不仅可以促进浸出, 还可改善浸出渣的过滤性能。

3 结论

1) 随着硫酸浓度的增加, Ga的浸出率逐步提高, 但Ge的浸出率呈现出先增加后减小的趋势。在硫酸浓度为156 g/L左右时, Ge的浸出率最高。

2) Ga、Ge浸出率均随液固比的增加而增加, 但浸出渣的过滤性能却随之变差。

3) 在试验所考察的浸出时间(1~4 h)和温度范围(100~200 °C)内, 浸出时间和浸出温度对Ga、Ge浸出率影响不大, 但延长浸出时间或提高浸出温度均有利于改善浸出渣的过滤性能。

4) 在浸出体系中引入硝酸钠或硝酸钙均可提高Ga、Ge的浸出率, 且添加硝酸钙还可改善浸出渣的过滤性能。硝酸钙和硝酸钠最佳添加量分别为60 g/L和25 g/L, 在此条件下, Ga、Ge的浸出率可分别达到98.50%、94.85%和98.24%、96.45%。但当硝酸钠用量超过25 g/L或硝酸钙用量超过60 g/L时, 反而会导致Ga、Ge损失增加。

REFERENCES

- [1] 周令治, 陈少纯. 稀散金属冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 46-68.
ZHOU Ling-zhi, CHEN Shao-chun. Scattered metal metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 46-68.
- [2] BUTTERMAN W C, JORGENSON J D. Germanium[R]. US Department of the Interior & US Geological Survey, 2005.
- [3] 雷霆, 张玉林, 王少龙. 镓的提取方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 66-71.
LEI Ting, ZHANG Yu-lin, WANG Shao-long. The extraction methods of germanium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 66-71.
- [4] 左小红. 硫化锌精矿两段逆流氧压浸出原理及综合回收镓工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2009, 25(1): 26-28.
ZUO Xiao-hong. Zinc sulfide concentrates oxygen pressure leaching two counter-current principle and comprehensive recovery of gallium germanium technology[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2009, 25(1): 26-28.
- [5] 吕伯康, 刘洋. 锌渣浸出渣高温挥发富集镓的试验研究[J]. 南方金属, 2007, 3: 7-9.
LÜ Bo-kang, LIU Yang. An experimental study of the enrichment of indium and germanium via high temperature volatilization of zinc residue[J]. Southern Metals, 2007, 3: 7-9.
- [6] LEE H Y, KIM S G, OH J F. Process for recovery of gallium from zinc residues[J]. Trans Inst Metall, 1994, 103(1/4): 76-79.
- [7] MOSKALYK R R. Review of germanium processing worldwide[J]. Minerals Engineering, 2004, 17: 393-402.
- [8] 陈世明, 李学全, 黄华堂, 刘韬, 张雄飞. 从硫酸锌溶液中萃取镓[J]. 云南冶金, 2002, 31(3): 101-104.
CHEN Shi-ming, LI Xue-quan, HUANG Hua-tang, LIU Tao, ZHANG Xiong-fei. Extraction of germanium from zinc sulphate solution[J]. Yunnan Metallurgy, 2002, 31(3): 101-104.
- [9] DUMORTIER R, WEBER M E, VERA J H. Removal and recovery of gallium from aqueous solution by complexation with sodium di-(n-octyl) phosphinate[J]. Hydrometallurgy, 2005, 76: 207-215.
- [10] 王吉坤, 何蔼平. 现代镓冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 194-215.
WANG Ji-kun, HE Ai-ping. Modern germanium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 194-215.
- [11] 翟秀静, 吕子剑. 镓冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 94-102.
ZHAI Xiu-jing, LÜ Zi-jian. Gallium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 94-102.
- [12] KUL M, TOPKANA Y. Recovery of germanium and other valuable metals from zinc plant residues[J]. Hydrometallurgy, 2008, 92: 87-94.
- [13] HARBUCK D D. Increasing germanium extraction from hydrometallurgical zinc residues[J]. Mineral & Metallurgical Processing, 1993, 10(1): 1-4.
- [14] HARBUCK D D. Gallium and germanium recovery from domestic sources[R]. US: United States Department of the Interior & Bureau Mines, 1992.
- [15] LIANG Duo-qiang, WANG Ji-kun, WANG Yun-hua. Difference in dissolution between germanium and zinc during the oxidative pressure leaching of sphalerite[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95: 5-7.
- [16] 彭容秋. 重金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003: 280-281.
PENG Rong-qiu. Metallurgy of heavy metal[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 280-281.
- [17] 贺山明, 王吉坤, 彭建蓉. 高硅氧化锌矿加压酸浸中硅的行为研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2010, 6: 9-12.

- HE Shan-ming, WANG Ji-kun, PENG Jian-rong. Behavior of silicon in pressure leaching of high silica zinc oxide ores in sulfuric acid medium[J]. *Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy*, 2010, 6: 9-12.
- [18] 王吉坤, 何蔼平. 现代锗冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 66-70.
- WANG Ji-kun, HE Ai-ping. Modern germanium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 66-70.
- [19] HE Jing, TANG Mo-tang, LU Jun-le. Concentrating Ge in zinc hydrometallurgical process with hot acid leaching-halotrichite method[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2003, 10(4): 307-312.
- [20] 李光辉, 董海刚, 姜涛, 黄柱成, 郭宇峰, 杨永峰. 锈蚀法从浸锌渣还原铁粉中分离镓锗的基础和应用[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(11): 1941-1945.
- LI Guang-hui, DONG Hai-gang, JIANG Tao, HUANG Zhu-cheng, GUO Yu-feng, YANG Yong-feng. Fundamentals and applications of separating Ga and Ge from ferrous powder from zinc leach residue by corrosion process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(11): 1941-1945.
- [21] DUTRIZAC J E, CHEN T T, LONGTON J R. The mineralogical department of germanium in the clarksville electrolytic zinc plant of savage zinc inc[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1996, 27: 567-576.

(编辑 李艳红)