

高纯 GeCl_4 水解工艺的改进

陆 跃 武

(云南驰宏锌锗股份公司, 云南 会泽 654211)

摘 要 : 云南驰宏锌锗股份有限公司对生产锗的水解工序进行改进, 用搪玻璃反应釜代替原有机玻璃桶作为水解容器, 改进卸料阀的结构及用可控硅无级调速代替原皮带传动等, 采用新工艺设备后每年增产锗 1500 kg, 且提高了“ GeO_2-06 ”牌号品级率 11.18%, 为我国大规模进行高纯 GeCl_4 水解生产闯出了一条新路。

关键词 : 四氯化锗 ; 二氧化锗 ; 水解 ; 反应器

云南驰宏锌锗股份有限公司是我国生产锗的主要基地, 水解工序是保证锗产品质量的关键工序。原有的水解生产, 自 1988 年改建扩大后, 已连续运行了 8 年, 在 GeCl_4 、 HCl 和 Cl_2 等强腐蚀性气体的长期腐蚀下, 各种设备受腐蚀严重, 特别是电机皮带传动机械装置已腐蚀生锈, 转速不匀, 振动很大, 噪声震耳, 粉尘等杂质易抖入产品中影响质量, 水解专用有机玻璃桶市场多年无货源, 而且原设备不配套, 产量受限, 员工劳动强度大, 生产操作难。所以, 水解工序的工艺和设备都急需进行技术改造。

1 改造前的工艺设备

改造前的水解生产, 是先有机玻璃水解桶内装 12 L 电导水, 用纱布圈封好桶口, 放入长方形的冰盐水铁槽里, 用塑料板和胶管捆扎压紧固定牢靠, 然后, 安装好搅拌桨启动, 缓慢加入 1.7 L GeCl_4 溶液, 注入冰盐水冷却, 进行水解生产, 60 min 水解完毕, 取出水解桶, 并用水冲洗桶底、桶边沾附的冰盐水, 静置。生产前后的准备工作和冲洗需 1 个多小时, 每桶都照此步骤进行水解生产, 每天要从冰盐水铁槽中取出或放入 24 桶贵重的 GeO_2 溶液, 这样既劳动强度大又易发生质量和人身安全事事故, 造成出废品和锗直收率指标低。

该水解桶是用有机玻璃粘结成直径 336 mm, 高 420 mm 的 37 L 桶, 不但订购运输困难, 而且还易老化。曾发生过脱落、裂纹和破损, 造成 GeO_2 跑、冒、渗、漏, 年损失锗约 4 kg, 且每年需更换 10 个水解桶。

2 新工艺及设备

高纯 GeCl_4 水解的生产原理是 $n\text{GeCl}_4 + (2+n)\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl} + \text{Q}$ 。由于高纯 GeCl_4 与电导水混合,能生成溶解度很低的水合 GeO_2 和 HCl ,并放出大量的热,所以水解过程需用冰盐水进行冷却,反应才能进行得完全彻底,以获取较高的水解直收率。

通过试验,我们选用耐酸、耐碱、耐温急变,并附有冷却夹套装置的“搪玻璃反应釜”(简称搪瓷釜),作为水解容器,并证明它不受腐蚀。根据水解生产原理、搪瓷釜性能和生产实际情况,对水解工序提出了如下的技术改进:(1)用4个50 L搪瓷釜取代36个37 L有机玻璃桶,作为水解容器;(2)精心设计、制作卸料阀,解决密封卸料的难题;(3)用可控硅无级调速电机取代原皮带轮传动,作为传动装置;(4)根据新设备的应用和产品质量的要求,重新制定相应的生产工艺技术操作规程。

我厂于1995年5月20日拆除旧的水解过滤的全部设施,于1995年6月1日装修好新的水解室,于1995年6月20日自行安装好搪瓷釜及其附属设备,并进行了工艺设备调试。单体试车中,发现卸料阀渗漏溶液,并有溶液从釜内飞溅出,于是进一步改进卸料阀的结构,并改变搅拌桨叶的方向和角度。工艺设备联动调试之初,又发现产出的水合 GeO_2 溶液难卸出,且过滤性能差、产品粒度粗、杂质高和气味难闻呛人。于是我们再次完善了卸料阀的构造,调整生产工艺技术条件,冰盐水的冷却方式由串联改为并联,并增设了塑料抽气罩。

由于搪瓷釜的规格、性能和容量与原有机玻璃桶截然不同,所以,必需重新制定水解的技术条件和操作方法,通过调试、测定和修订,终于制定出“ GeCl_4 水解生产的技术操作规程”,并制定了新的操作方法。于1995年7月20日生产出合格产品,8月份就连续生产出11批,共660 kg 优质 GeO_2-06 牌号高纯二氧化锗,至此 GeCl_4 水解采用新技术改造成功。

3 生产效果

通过一年多的生产证明:(1)“高纯 GeCl_4 水解采用新技术生产”是成功的。既更新配套了设备,每年可增产锗1500 kg,新增产值1500万元,又提高了“ GeO_2-06 ”牌号品级率 $43.02\% - 31.85\% = 11.18\%$;(2)既减轻工人劳动强度,避免发生安全事故,每年又可减少损失锗4 kg,价值4万余元;3. 每年可节省十多个有机玻璃桶的损耗,节约1万多元的开支。 GeCl_4 水解的新技术改造,用去自筹资金6万元,不到一年时间便可收回投资费用。

4 结 论

国内外 GeCl_4 水解所用的设备,都是采用有机玻璃桶,尽管有的厂家也曾试图采用搪瓷釜取代,但都因卸料阀密封不严和产品质量低等问题难以解决而失败。我厂精心设计,选用特殊材料,采用精密加工、巧妙组装,突破了“卸料阀密封”技术难关,并应用新的技术操作规程,连续产出高纯二氧化锗,攻克了产品质量关,终于取得成功,为我国高纯 GeCl_4 水解大规模生产高纯二氧化锗闯出了一条新路。该项科技成果属国内先进水平,值得借鉴、推广和应用。

Improvement of hydrolytic process of high-purity GeCl_4

LU Yue-wu

(Yunnan Chihong Zinc and Germanium Share Holding Co., Ltd., Huize 654211, China)

Abstract : By replacing the original plexiglass barrel with the enameled reactor still as hydrolysis container, the hydrolytic process for producing Ge had been improved by Chihong Zinc & Germanium Stock Company. Besides the construction of discharge valve is improved and the former belt driving device had been replaced by the thyristor stepless speed governing device. After new technology & equipment were used, 1500kg germanium could be increased in each year and the grade rate of the Brand—"GeO₂-06" could be increased by 11.18%. Therefore a new path had been broken for the hydrolytic production of high-purity GeCl_4 in a large scale in China.

Key words : germanium tetrachloride ; germanium dioxide ; hydrolysis ; reactors



广州有色金属研究院的钛阳极产品

广州有色金属研究院于 1973 年开始从事钛阳极的研究和生产,研究过适用于多种水溶液电解的涂层配方,并形成钛阳极的系列产品.对此,我们从实践到理论都进行了深入研究,先后取得省部级科研成果 13 项,发表论文 30 多篇,并出版专著《钛电极工学》.目前,我院的涂层钛阳极产品已用于全国 20 多个省市,广泛应用于化工、冶金、电镀、水处理、环保、海洋、阴极保护等领域.

- 氯碱、氯酸盐生产用钛阳极.
- 钴、镍、铜、锌、镉冶金用钛阳极(该阳极可提高电解效率和产品的品级);银电解用钛阳极.
- 离子水生成器用钛阳极,电解产生 $\text{pH} \geq 9$ 的碱性离子水,长期饮用对人体有保健作用.
- 次氯酸钠发生器、二氧化氯发生器用钛阳极,本产品已出口到亚洲、美洲国家.
- 镀金、铽、钇、铬用钛阳极.
- 生活污水、工业废水、海洋石油废水、发电厂循环冷却水处理用钛阳极.在南海油田的南山基地上使用该钛阳极后,COD 值由 1600 mg/L 降至国家一级排放标准 100 mg/L 以下.
- 电解铜箔、铝电解化成箔用钛阳极,在 7000~10000 A/m^2 电流密度条件下和强酸性介质中应用,阳极的使用寿命达到 40000 kAh/m^2 .