

文章编号: 1003-7837(2005)04-0009-04

# 提高高纯 $\text{GeO}_2$ 产品质量的生产实践

吴成春, 韦德球

(中金岭南韶关冶炼厂马坝分厂, 广东 韶关 512100)

**摘要:**对影响高纯  $\text{GeO}_2$  产品质量的原因进行了分析, 并提出相应解决措施. 生产工艺改进之后, 高纯  $\text{GeO}_2$  合格率由原来的 70% 提高到 90% 以上.

**关键词:**高纯  $\text{GeO}_2$ ; 氯化蒸馏; 精馏; 水解

**中图分类号:** TF111.1; TF111.3 **文献标识码:** A

在高纯  $\text{GeO}_2$  产品中, 对 As, Fe, Cu, Ni, Pb, Ca, Mg, Si, Co, In, Zn 和 Al 等杂质的含量有着严格的要求, 且对产品的含氯量及粒度也有特定的要求. 降低高纯  $\text{GeO}_2$  的杂质含量是提高产品质量的关键.

韶关冶炼厂的高纯  $\text{GeO}_2$  车间自 2001 年建成投产后, 产品质量不够稳定, 不合格的指标主要有: 砷含量、氯含量和粒度, 其它杂质元素的含量都合格. 高纯  $\text{GeO}_2$  产品的一次产出合格率在 70%~80% 之间, 返工较多, 影响了产能的扩大及增加了生产成本, 因此, 有必要对造成不合格的原因进行分析, 以改进工艺操作条件, 提高产品质量.

## 1 本厂高纯 $\text{GeO}_2$ 生产工艺基本原理及流程

生产高纯  $\text{GeO}_2$  的原料是真空挥发炉处理硬锌产出的锗渣, 真空炉锗渣具有含 Zn, Pb, As, In 和

Ge 高、合金态渣型及难破碎等特点, 因此, 采用综合回收锌、锗、铜, 富集铅和银的工艺流程. 生产工艺基本过程为: 将真空炉渣先进行球磨破碎, 然后进行中性浸出除锌, 除锌后的锗渣再进行氧化焙烧、破碎, 焙烧好的锗渣直接加入搪瓷反应釜中进行氯化蒸馏, 得到粗四氯化锗后, 再进行复蒸、精馏提纯, 最后用去离子水水解得到高纯氧化锗产品. 工艺流程如图 1 所示.

## 2 高纯 $\text{GeO}_2$ 产品合格率偏低的原因分析

### 2.1 产品含 As 量不合格

#### 2.1.1 原料含 As 过高

本厂提锗的原料是将硬锌用真空炉蒸锌后产出的其中一种残渣, 化学成分见表 1.

表 1 真空炉锗渣及其酸浸除锌后的成分

Table 1 Components of Ge slag in vacuum furnace and after zinc removal by acid leach

锗渣	元素含量 w/%					
	Ge	In	Ag	Zn	Pb	As
真空炉锗渣	1~2	0.8~1.6	0.23~0.27	45~55	15~25	6.5~8.0
除锌后锗渣	2.0~2.5	1.5~2.0	0.3~0.4	8~12	30~45	8.0~11

收稿日期: 2005-01-27

作者简介: 吴成春(1973-), 男, 广西浦北人, 工程师, 本科.

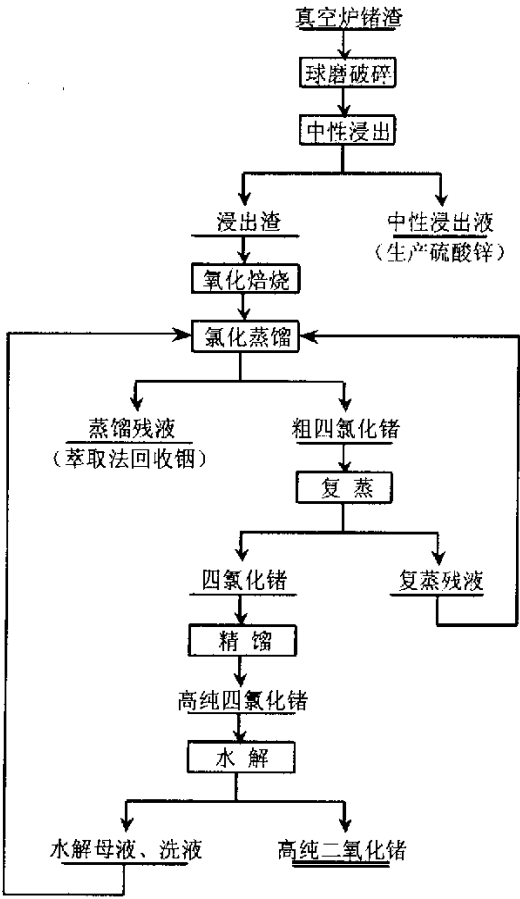
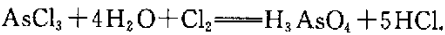


图 1 从真空炉锗渣中提取高纯二氧化锗的工艺流程图  
Fig. 1 Process flow sheet for extracting high-purity GeO<sub>2</sub> from Ge slag in vacuum furnace

2.1.2 除 砷

在锗的生产过程中,主要通过氯化蒸馏、复蒸、精馏等工序分离除砷。绝大部分砷可在氯化蒸馏过程中氧化除去。在氯化蒸馏过程中,杂质钙、铁、铝、镁及重金属氯化物的沸点很高(表 2)<sup>[1]</sup>,在蒸馏温度下大部分保留在盐酸溶液中,只有 AsCl<sub>3</sub> 因与 GeCl<sub>4</sub> 的沸点接近(AsCl<sub>3</sub> 为 130℃,GeCl<sub>4</sub> 为 83℃),两者不易分开,需通入氯气把 AsCl<sub>3</sub> 氧化成高价的砷酸。反应式为



在浸出过程中,有时因通氯量不足,会有部分砷以 AsCl<sub>3</sub> 形式被蒸出,进入粗 GeCl<sub>4</sub>。尤其蒸馏后期,蒸馏温度高达 120℃ 左右,砷更易被蒸出。有时粗 GeCl<sub>4</sub> 中含砷达到 15 g/L,而进入高纯系统粗 GeCl<sub>4</sub> 的砷要求在 5 g/L 以下。

表 2 一些常见氯化物在不同压力下的沸点  
Table 2 Boiling points of some ordinary chlorides at different pressures

氯化物	压力/kPa	沸点/℃	熔点/℃
FeCl <sub>3</sub>	0.133	194.0	304
	1.33	235.5	
	5.32	256.8	
	13.3	272.5	
	53.2	298.0	
AlCl <sub>3</sub>	101.08	319.0	192.4
	0.133	100	
	1.33	123.8	
	5.32	139.9	
	13.3	152.0	
MgCl <sub>2</sub>	53.2	171.6	712
	101.08	180.2	
	0.133	778	
	1.33	930	
	5.32	1050	
ZnCl <sub>2</sub>	13.3	1142	365
	53.2	1316	
	101.08	1418	
	0.133	428	
	1.33	508	
PbCl <sub>2</sub>	5.32	516	501
	13.3	610	
	53.2	689	
	101.08	732	
	0.133	547	
	1.33	648	
	5.32	725	
	13.3	784	
	53.2	893	
	101.08	954	

复蒸除砷的原理与氯化蒸馏是相同的,利用 GeCl<sub>4</sub> 与其它氯化物沸点的差异再次通过蒸馏来初步提纯 GeCl<sub>4</sub>。将氯化蒸馏产出的粗 GeCl<sub>4</sub> 投入反应釜中,加入纯盐酸和纯水,通入氯气进一步氧化除 As 及分离其它杂质。在复蒸工序中,可除去粗 GeCl<sub>4</sub> 中的绝大部分砷,使产出的 GeCl<sub>4</sub> 含砷降至 0.001 g/L 左右,复蒸除砷效率为 98%~99%。

砷的最后达标是在精馏塔中完成的,精馏的原理是利用多层的精馏塔板进行反复的气化和液化,

达到  $\text{GeCl}_4$  与 As 分离的目的,从而使  $\text{GeCl}_4$  得到提纯.在实际操作中 As 的脱除程度,除了与回流比、精馏温度有关外,还与塔釜中高沸点物的抽取有关.每一座塔在精馏时,因  $\text{GeCl}_4$  中的  $\text{AsCl}_3$  含量极少,在沸腾状态下混合物的温度变化不大,相对挥发度

a 接近常数,而精馏塔是密封的,釜内的高沸点抽取物没有及时排放,造成  $\text{AsCl}_3$  在釜内积累.  $\text{AsCl}_3$  在釜内积累变化情况见表 3. 当产品分析含量临界时才抽取一次高沸点物,由于分析滞后的原因,常会因抽取不及时而造成砷超标.

表 3  $\text{AsCl}_3$  在釜内积累变化情况  
Table 3 Accumulation and variation of  $\text{AsCl}_3$  in a still

时间/天	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{AsCl}_3$ 含量/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.001	0.002	0.0025	0.004	0.0055	0.007	0.0095	0.013	0.015	0.019

2.2 产品含氯量不合格

高纯  $\text{GeO}_2$  产品要求含氯量不超过 0.05%,但在生产过程中,经常会超标,主要原因有以下几个方面:(1)水解后  $\text{GeO}_2$  的洗涤水量太少,未能将  $\text{GeO}_2$  中吸附的  $\text{Cl}^-$  完全洗去.(2)空气质量不好.由于水解房空气过滤系统不是很好,经常堵塞,房内常呈负压状态,空气从门缝漏入水解房内,从而污染了  $\text{GeO}_2$  产品.(3)水解操作条件控制不当,产品颗粒偏大,包裹有  $\text{HCl}$ ,洗不干净.(4)真空泵抽力不好.蝶阀式真空泵采用的是油封,抽滤时,常有水进入油中,抽力不够,造成  $\text{GeO}_2$  抽不干,洗不干净.

2.3 产品粒度不合格

产品标准要求高纯  $\text{GeO}_2$  的粒度是 0.074 mm (200 目)以下的占 95%以上,但在生产中,经常出现不合格.主要原因有两个方面:(1)加料速度不均匀.加料速度太快时,由于水解过程来不及反应完全,因而形成了包含有  $\text{GeCl}_4$  液滴的坚硬  $\text{GeO}_2$  外壳的大颗粒;加料速度太慢时,产品起糊状,反而结团.(2)水解冷却效果不好.有机水解槽传热效果不好,影响了水解散热,每槽水解加完料后,槽内温度上升到 45℃左右,当水解温度高时,对晶体长大和聚集有利,易形成较大颗粒.

3 改进措施及生产效果

3.1 改进措施

3.1.1 As 含量不合格的措施

针对 As 含量不合格,于 2003 年 6 月采取以下几个措施:(1)氯化蒸馏工序中,每釜加入 2~3 kg 三氯化铁加强氧化效率,使 As 尽量氧化成高价砷;

控制低温蒸馏,在蒸馏过程中基本控制温度在 90~100℃之间,尽量减少砷的蒸出.(2)提高人员操作技能,准确截取高沸点物和低沸点物.(3)定期取样化验,每 10 天抽取一次高沸点料液,确保精馏釜内  $\text{GeCl}_4$  含砷保持在较低水平.

3.1.2  $\text{Cl}^-$  含量不合格的措施

针对  $\text{Cl}^-$  含量不合格,采取的措施如下:(1)于 2003 年 7 月改进真空抽滤系统,由原来的蝶阀式改为水循环式,解决了水分进入泵中,影响抽力的问题;(2)于 2003 年 8 月安装了一台空气洗涤器,空气经过淋洗除尘后才能鼓入水解房,解决过滤器的堵塞问题,且水解房内保持微正压,确保水解房内空气的清洁;(3)加大洗水量,每槽二氧化锗洗水量由原来水解体积的 3 倍提高到 5 倍,确保  $\text{Cl}^-$  能全部洗净.

3.1.3 粒度不合格的措施

针对粒度不合格,采取的措施如下:(1)2003 年 5 月后加料速度改为 45~55 mL/min,加完料后,搅拌时间为 1 h;(2)为了加强冷却效果,2003 年 6 月底将有机水解槽改进为钛材水解槽,由于钛材传热效果好,每槽四氯化锗水解加完料后的温度由原来的 45℃左右下降至 20℃左右,有效地解决了水解冷却的问题.

3.2 工艺改进后的生产效果

采取上述各项措施后,经过 2003 年 7 月以来的生产实践验证,产品的一次合格率逐步提高,2003 年 9 月份后保持在 92%以上,有效地提高了产品质量,降低了生产成本.2002 年 1 月至 2004 年 9 月高纯  $\text{GeO}_2$  产品质量统计列于表 4.

表 4 2002 年 1 月至 2004 年 9 月高纯  $\text{GeO}_2$  产品一次产出合格率统计表Table 4 Statistics of one-time output qualified rate of high-purity  $\text{GeO}_2$  product from Jan. 2002 to Sep. 2004

时间	产出量 /kg	As 不合格量 /kg	氯不合格量 /kg	粒度不合格量 /kg	不合格量合计 /kg	一次产出合格率 /%
2002 年 1—6 月	2780	140	203	490	833	70.04
2002 年 7—12 月	3050	159	490	102	751	75.38
2003 年 1—6 月	3730	152	468	140	760	79.62
2003 年 7—12 月	3450	84	120	72	276	92.00
2004 年 1—6 月	4410	70	110	0	180	95.92
2004 年 7—9 月	2313	44	46	0	90	96.11

## 4 结 论

(1) 氯化蒸馏加入  $\text{FeCl}_3$ , 基本可确保  $\text{GeCl}_4$  含砷在 5 g/L 以下, 较大程度地减轻了提纯工序的压力。

(2) 定期抽取高沸点物, 保证了塔釜内的产品在较低砷含量下精馏。

(3) 经过改进空气过滤系统和更换抽滤设备、增

加洗水量, 保证了氯离子含量的达标。

(4) 水解槽由有机槽改为钛材槽后, 水解效果更好, 且钛能耐酸蚀。

### 参考文献:

- [1] 吴绪礼. 锗及其冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.

## Production practice for improving quality of high-purity $\text{GeO}_2$

WU Cheng-chun, WEI De-qiu

(Maba Branch of Shaoguan Metallurgical Plant of Zhongjin Lingnan Corporation, Shaoguan 512100, China)

**Abstract:** The reasons for affecting quality of high-purity  $\text{GeO}_2$  product is analysed in this paper. Some solution measures are put forward. After the technology is improved, the qualified rate of high-purity  $\text{GeO}_2$  is raised 70% to 90%.

**Key words:** high-purity  $\text{GeO}_2$ ; chlorinated distillation; rectification; hydrolysis