

ICS 73.040

CCS D43

团 体 标 准

T/GSC 015—2026

氯化蒸馏法提取煤中锗技术规程

Code of practice for germanium extraction from coal by
chlorination distillation method

2026-04-20 发布

2026-05-01 实施

中国地质学会 发布

中国地质学会（GSC）是组织开展国内、国际标准化活动的全国性社会团体。制定中国地质学会团体标准，满足市场需要，增加标准的有效供给，促进科技创新，是中国地质学会的工作内容之一。中国境内的团体和个人，均可提出制、修订中国地质学会团体标准的建议并参与有关工作。

中国地质学会团体标准按《中国地质学会团体标准管理办法》进行制定和管理。

中国地质学会团体标准草案经向社会公开征求意见，并得到参加审定会议的 3/4 以上的专家、成员的投票赞同，方可作为中国地质学会团体标准予以发布。

在本文件实施过程中，如发现需要修改或补充之处，请将意见和有关资料寄给中国地质学会团体标准秘书处，以便修订时参考。

本文件版权为中国地质学会所有，除了用于国家法律或事先得到中国地质学会的许可外，不得以任何形式或任何手段复制、再版或使用本文件及其章节，包括电子版、影印件，或发布在互联网及内部网络等。

目 次

前 言	III
引 言	1
1 范围	2
2 规范性引用文件	2
3 术语和定义	2
4 基本要求	2
5 主要工艺流程及技术要求	3
附 录 A （资料性） 锆煤燃烧挥发试验数据记录表	3
参 考 文 献	4

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国地质学会提出并归口。

本文件起草单位：锡林郭勒盟乌兰图嘎煤炭有限责任公司、内蒙古众臻地质工程有限公司、中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心、内蒙古第七地质矿产勘查开发有限责任公司、内蒙古煤勘新能源开发有限公司、内蒙古第一水文地质工程地质勘查有限责任公司、核工业（天津）工程勘察院有限公司、内蒙古自治区地质调查研究院、内蒙古地质工程有限责任公司、内蒙古第二地质矿产勘查开发有限责任公司、中化明达（内蒙古）控股有限公司、内蒙古地质矿产集团地矿生态环境科技有限公司、四川宏达（集团）有限公司、内蒙古海子塔矿业有限责任公司。

本文件主要起草人：殷飞、王琦、袁伟、李济泽、冯艳芳、卜日古德、力智、于鹏、马瑞娟、王任远、王金伟、王晨光、云苏和、牛露、白冰、安静、李文彬、李志成、李宏、李明、李洋、李海宝、何齐迪、张丽、苗玉江、岳志刚、金霄、贾嘉、黄成、曹飞、遆晓刚、解雅麟。

引 言

锗（Ge）作为战略性稀缺资源，广泛用于半导体、航空航天、核物理探测、光纤通讯、红外光学、生物医学等关键核心领域。全球工业用锗约50%来源于含锗煤层，因此从煤中提取锗的技术具有重要意义。氯化蒸馏法作为当前较为经济、高效的煤中锗提取常用方法，其技术标准仍为空白。为规范煤中锗提取的技术工艺、提高提取效率并提升资源综合利用率，制定本文件。

氯化蒸馏法提取煤中锗技术规程

警示：使用本文件的相关方应具备相应的实践经验。氯化蒸馏法提取煤中锗的过程可能存在危险，若不采取适当防护，可能导致人身伤害或财产损失。本文件并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全与健康措施，并保证符合国家危险化学品管理、重金属污染防治、职业病防治和防火防爆等有关法律、法规所规定的条件。

注意：使用本文件规定的程序有可能涉及一些物质的使用或产生，有可能导致本地环境危害，应在使用后参照相应的文件进行安全处理和处置。

1 范围

本文件确立了氯化蒸馏法提取煤中锗的操作程序，规定了氯化蒸馏法提取煤中锗的基本要求、工艺流程和技术参数。

本文件适用于通过漩涡熔炼燃煤收尘从含锗煤灰中提取锗的生产活动，富锗炭质泥岩、富锗顶底板等提锗生产活动可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 11069 高纯二氧化锗

YS/T 13 高纯四氯化锗

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

氯化蒸馏法 chlorination distillation method

含锗煤灰与盐酸反应形成挥发态的四氯化锗（ GeCl_4 ），再经蒸馏提纯、水解反应得到高纯二氧化锗（ GeO_2 ）的方法。

3.2

漩涡熔炼 cyclone smelting

在漩涡熔炉中，将锗煤切向加入并使其在高速旋转气流中燃烧，实现锗高效挥发富集于含锗煤灰中的过程。

4 基本要求

4.1 操作设备及车间的设计布局应遵循安全、防腐、环保、高效的原则。

4.2 操作人员应取得国家或行业规定的相应安全及专业技术资格证书，并持证上岗。

4.3 车间应配备漩涡熔炉、初蒸釜、复蒸釜、精馏釜、水解釜、烘干炉等设备。

4.4 燃烧后煤灰中锗含量应不低于 0.5%，为保障锗提取效率及后续工艺可行性，原料煤中锗含量宜高于 100 $\mu\text{g/g}$ 。

4.5 氯化蒸馏法提取煤中锗的程序包括原料预处理、漩涡熔炼收尘、氯化蒸馏、水解、烘干入库 5 个步骤。其中，氯化蒸馏可细分为初蒸、复蒸与精馏 3 个步骤。工艺流程如图 1 所示。

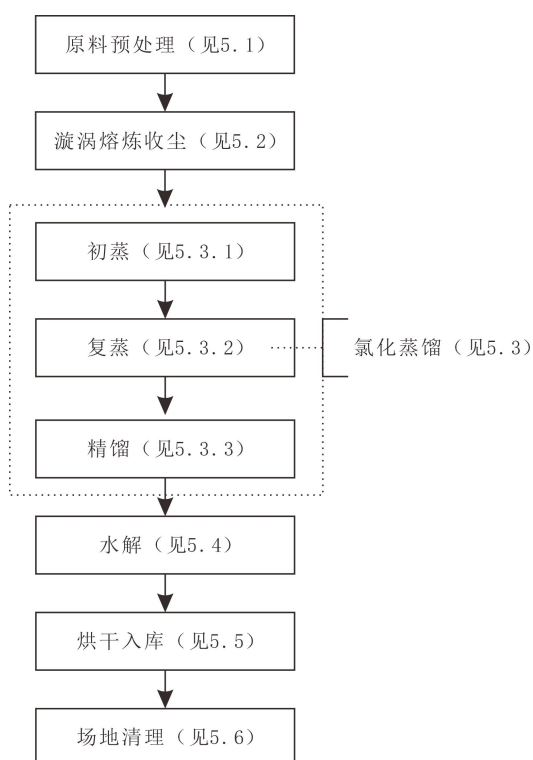


图1 氯化蒸馏法提取煤中铬工艺流程图

5 主要工艺流程及技术要求

5.1 原料预处理

5.1.1 原料预处理工艺要求和步骤如下：

- a) 将铬煤破碎至粒径不大于 5 mm；
- b) 将铬煤碎块干燥至含水量不高于 5%。

5.1.2 只准许经处理后粒径不大于 5 mm、含水量不高于 5%的铬煤碎块进行漩涡熔炼收尘。

5.2 漩涡熔炼收尘

5.2.1 漩涡熔炼收尘工艺要求和步骤如下：

- a) 从漩涡熔炉顶部切向加入铬煤碎块，加煤速度为 5 t/h；
- b) 漩涡炉腔的燃烧温度应控制为 $1350\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，燃烧强度应控制为 $156\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \pm 4\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；
- c) 加入还原气氛 CO 使其含量保持在 0.5% ~ 1.0%；
- d) 加料完成后，充分燃烧 2 h 后关闭熔炼炉；
- e) 燃烧烟气冷却至 150 $^{\circ}\text{C}$ 以下，收集布袋中燃烧产生的含铬煤灰。

5.2.2 只准许经燃烧产生的含铬煤灰进行氯化蒸馏。

5.3 氯化蒸馏

5.3.1 初蒸

5.3.1.1 初蒸工艺要求和步骤如下：

- a) 打开初蒸釜釜盖和釜引风阀门，加入含铬煤灰，结束后关闭釜盖；

注：初蒸釜上方宜配备布袋用于捕集飞灰。

- b) 打开盐酸入料阀门，按照表 1 加入盐酸，结束后关闭盐酸入料阀门和釜引风阀门；

- c) 点动式启按搅拌桨，待压力稳定后，搅拌速度 200 r/min ~ 260 r/min 持续搅拌 20 min，关闭搅拌桨；
 - d) 缓慢打开蒸汽阀门，确认无异常后通入 120° C ± 15° C 蒸汽，蒸汽压力应维持在 0.3 MPa ± 0.1 MPa，蒸馏持续 40 min ~ 60 min，结束后关闭蒸汽阀门；
 - e) 打开冷却系统，将蒸馏釜冷却至室温；
 - f) 开启抽滤系统搜集产出的四氯化锆；
 - g) 启动搅拌，打开釜底排渣阀门排渣，结束后关闭冷却系统，关闭搅拌桨，关闭釜底排渣阀门。
- 5.3.1.2 只准许经初蒸产出的四氯化锆进入复蒸。

表 1 氯化蒸馏法盐酸配比表

煤灰含锆量 %	固液比	酸度 mol/L
0.5% ~ 1%	1: 4 ~ 1: 8	≥ 10
1% ~ 5%	1: 6 ~ 1: 10	≥ 10
5% ~ 10%	1: 8 ~ 1: 12	≥ 10
10% ~ 60%	1: 10 ~ 1: 15	≥ 10
≥ 60%	1: 15 ~ 1: 25	≥ 10

5.3.2 复蒸

5.3.2.1 复蒸工艺要求和步骤如下：

- a) 打开复蒸釜釜盖，加入 10 mol/L 的盐酸，控制四氯化锆与盐酸比为 1: 1.5。加入高纯水，控制高纯水与盐酸的比例为 1: 20。加入二氧化锰，控制二氧化锰与四氯化锆中锆含量比为 2: 1 ~ 5: 1。加料结束后关闭釜盖；

注：按照现有的经验值 10000 ml 四氯化锆宜加入 500 g 二氧化锰粉。

- b) 打开四氯化锆入料阀门，投入四氯化锆，结束后关闭四氯化锆入料阀门；
- c) 点动式启按搅拌桨，待压力稳定后，搅拌速度 200 r/min ~ 260 r/min 持续搅拌 20 min，关闭搅拌桨；
- d) 缓慢打开釜蒸汽阀门，确认无异常情况，通入 120° C ± 15° C 蒸汽 40 min ~ 60 min，结束后关闭蒸汽阀门；
- e) 打开冷却系统，将蒸馏釜冷却至室温；
- f) 开启抽滤系统搜集产生的四氯化锆；
- g) 启动搅拌，打开釜底排渣阀门排渣，结束后关闭冷却系统，关闭搅拌桨，关闭釜底排渣阀门。

5.3.2.2 只准许经复蒸产生的四氯化锆进行精馏。

5.3.3 精馏

5.3.3.1 精馏工艺要求和步骤如下：

- a) 打开四氯化锆入料阀门，投入四氯化锆，结束后关闭四氯化锆入料阀门；
- b) 打开精馏塔头分流器，通电缓慢加热至 80 °C ~ 85 °C 并达到全回流状态，截取总投料量 5% ~ 10% 的四氯化锆，移至复蒸釜中重复步骤 5.3.2；
- c) 保持釜内液面稳定，收集精馏提纯后的四氯化锆；
- d) 剩余物料量为总投料量的 5% ~ 10% 时，断电停止加热，截取四氯化锆，移至复蒸釜中重复步骤 5.3.2；
- e) 关闭精馏塔头分流器。

5.3.3.2 将纯度不符合 YS/T 13 规定的四氯化锆移至复蒸釜中重复步骤 5.3.2。

5.3.3.3 只准许经精馏产生的纯度符合 YS/T 13 规定的四氯化锆进行水解。

5.4 水解

5.4.1 水解工艺要求和步骤如下：

a) 在水解釜中加入电阻率大于 $8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的高纯水，启动搅拌 30 min；

注：高纯水宜现用现放，不宜长时间储存。

b) 加入四氯化锆，四氯化锆与高纯水的体积比应达到 1: 6.5 ~ 1: 7.5，搅拌 30 min；

c) 静置 2 h；

d) 抽取水解釜中的上层母液并移至初蒸釜中按照 5.3.1 的方式初蒸；

e) 二次加入高纯水，启动搅拌 30 min；

f) 搜集产生的二氧化锆。

5.4.2 将纯度不符合 GB/T 11069 规定的二氧化锆移至初蒸釜中重复步骤 5.3.1。

5.4.3 只准许经水解后纯度符合 GB/T 11069 规定的二氧化锆进行烘干入库。

5.5 烘干入库

烘干入库工艺要求和步骤如下：

a) 将二氧化锆移至漏斗；

b) 用高纯水多次洗涤二氧化锆至洗涤后的高纯水 pH 值为 5.5 ± 1.0 ；

c) 将二氧化锆移至烘干炉中烘干至含水率低于 0.15%，烘干温度应大于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ，烘干时间应不少于 8 h；

d) 从烘干炉中取出二氧化锆，温度降低后进行包装，入库保存。

5.6 场地清理

关闭设备电源及阀门，完成现场清洁工作。

附录 A

(资料性)

锆煤燃烧挥发试验数据记录表

表A.1给出了锆煤燃烧挥发试验所需记录的参数、单位、测试结果。

表 A.1 锆煤燃烧挥发试验数据记录表

试验日期:		记录员:	
参数		单位	测试结果
燃烧参数	用煤量	吨 (t)	
	煤燃烧强度	千克每平方米小时 (kg/m ² · h)	
	炉膛温度	摄氏度 (°C)	
烟气参数	烟气量	标立方米每小时 (Nm ³ /h)	
	CO ₂ 含量	百分数 (%)	
	O ₂ 含量	百分数 (%)	
	CO含量	百分数 (%)	
	烟气含尘量	克每标立方米 (g/Nm ³)	
	烟尘率	百分数 (%)	
煤灰参数	煤灰收集量	千克 (kg)	
	煤灰中锆收集量	千克 (kg)	
	煤灰中锆含量	百分数 (%)	
	煤灰中砷含量	百分数 (%)	

参 考 文 献

- [1] GB/T 41042—2021 煤中有价元素含量分级及应用导则
 - [2] MT/T 967—2005 煤中锆含量分级 标准
 - [3] 王玲. 褐煤中提取锆的工艺研究 [D]. 唐山: 河北理工学院, 2004.
 - [4] 雷霆, 张玉林, 王少龙. 锆的提取方法 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
-