

基于高速喷淋法的粗四氯化锗萃取提纯工艺的研究

赵纯权¹, 汪洋²

(1. 广西南丹南方金属有限公司, 广西 河池 547000; 2. 南京金美镓业有限公司, 江苏 南京 211111)

[摘要] 本研究开发了粗四氯化锗的高速喷淋萃取提纯工艺,并设计了专用的萃取试验装置,考察了萃取剂酸度、萃取相比和萃取温度对萃取效果的影响。结果表明:在萃取剂酸度为 12 N,四氯化锗和萃取剂的体积比为 1:2.5,萃取夹层循环液控温 5 ℃,萃取喷淋萃取时间为 10 min,萃后静置时间为 4 h 的条件下,除砷率高达 99.4%,锗损失率仅为 0.17%;且采用萃取工艺生产出的高纯二氧化锗的品质显著高于同批次粗四氯化锗采用复蒸工艺生产的产品。

[关键词] 四氯化锗; 高速喷淋; 萃取; 砷

[中图分类号] TF84

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2021)02-0019-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.02.005

0 前言

锗是地球含量极稀少的高值稀散金属,重要的半导体材料,全球保有量约 8 600 t^[1]。20 世纪 90 年代,我国紧随欧美发达国家把锗列为战略金属。中国是锗生产最大的国家,占全球锗产量的 72%。锗主要用于红外材料生产、光伏产业、光纤产业、PET 催化产业、食品及药品生产等领域。锗在新能源、红外光学、光导纤维、催化剂及电子和太阳能等高新技术领域应用广泛,是中国战略性新兴产业发展的重要资源^[2]。

传统锗的生产工艺为蒸馏-加氯复蒸-精馏-水解等,其中复蒸目的是将蒸馏产出的粗四氯化锗进行氧化除砷预提纯,将砷降到 100 μg/mL 以下后再进行精馏的深度提纯;复蒸工序存在工艺复杂、高能耗且涉氯不环保等缺点;并且,在粗四氯化锗高砷的情况下,复蒸后精馏工序通常需以提高回流比及高沸点截取率的方式,才能确保后续高纯二氧化锗产品达标合格^[3-4],这样会牺牲效率和直收率。

本研究基于 AsCl₃ 在浓盐酸中溶解度很大,而

GeCl₄ 几乎不溶于浓盐酸的特性,以盐酸作为萃取剂,可选择性的去除粗 GeCl₄ 中的 AsCl₃,达到充分预提纯的目的^[5]。同时开发了高速喷淋萃取工艺并设计了专用的萃取试验装置,研究了萃取剂酸度、萃取相比和萃取温度对萃取效果的影响规律,以期达到最佳工艺条件指导实际生产。

1 基于高速喷淋法的四氯化锗萃取提纯的试验原理

1.1 四氯化锗的盐酸萃取提纯原理

因锗原料复杂且蒸馏工序并不具备精细除杂的能力,蒸馏产出的粗四氯化锗一般都会含有一定量的砷,有时会高达 3 000 μg/mL 以上;对后序的复蒸和精馏工序造成了很大的压力^[6]。本方法以对粗四氯化锗中的砷进行高效的预处理为目的,基于 AsCl₃ 在浓盐酸中溶解度很大,而 GeCl₄ 几乎不溶于浓盐酸的特性,采用高速雾状淋洗的萃取方式进行除砷提纯,并通过了强化四氯化锗与盐酸的混合接触来增强萃取效果。

四氯化锗在浓盐酸中的溶解度较小,当达到饱和后与盐酸相分层,萃取过程锗损较小。氯化砷在浓盐酸中的溶解度大,萃取过程中大部分进入盐酸相,仅少量残留在四氯化锗,达到锗砷分离的目的。两种物质在浓盐酸中的溶解度情况,如图 1 所示^[7]。

并且,AsCl₃ 在盐酸中的浓度小于 0.1 mol/L 时,分配系数随着 AsCl₃ 在盐酸中浓度的增加而减小;在浓度等于或大于 0.1 mol/L 时分配系数等于或接近

[收稿日期] 2020-12-06

[作者简介] 赵纯权(1977-),男,新疆昌吉人,工程师,大学本科,主要从事锡、铅、锌、铋、铜等有色金属冶金、资源再生及稀贵金属综合回收工作。

[通信作者] 汪洋(1978-),男,安徽全椒人,高级工程师,硕士,主要从事稀散金属的资源再生、提纯和高值化工作。

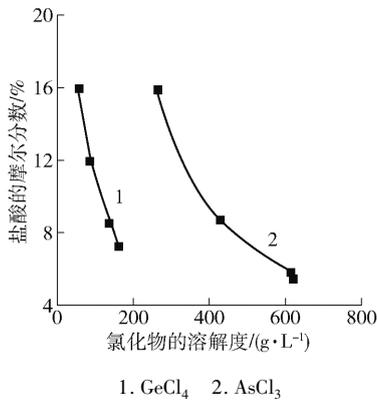


图1 GeCl₄和AsCl₃溶解度随盐酸浓度的变化情况

1。所以在生产过程中应尽可能降低AsCl₃在浓盐酸中的浓度,有利于萃取的效果^[8-9]。

为了保证淋洗萃取更好地进行,该过程在0℃左右进行为宜。

该淋洗萃取工艺的化学过程为:



$$K = C_{\text{I}} / C_{\text{II}} \quad (2)$$

式中 K —分配系数;

C_{I} —盐酸中的AsCl₃的浓度, mol/L;

C_{II} —GeCl₄中的AsCl₃的浓度, mol/L。

物料平衡可表示为:

$$V_{\text{I}} C_{\text{I}} + V_{\text{II}} C_{\text{II}} = V_{\text{II}} C_0 \quad (3)$$

式中 C_0 —初始GeCl₄中的AsCl₃的浓度, mol/L;

V_{I} —盐酸体积, L;

V_{II} —GeCl₄体积, L。

对多级萃取,可用以下公式表示:

$$C_n / C_0 = (1 / Kr + 1)^{-n} \quad (4)$$

式中 r — V_{I} 变为 V_{II} 的速度,(设 r 为常数,则在每次萃取都能建立平衡);

C_n — n 次萃取后AsCl₃在GeCl₄的浓度, mol/L。

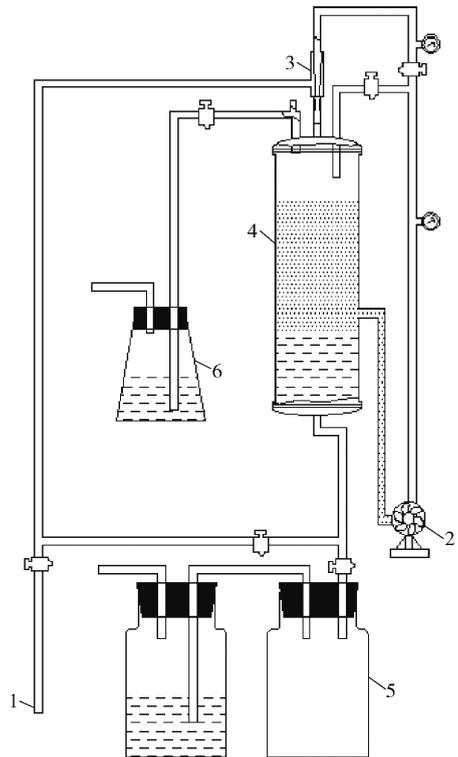
可见 C_n 随着萃取次数的增加会减小,即增加萃取级数,可提升萃取除砷的效果。

1.2 高速喷淋萃取法设备原理

高速喷淋萃取专用装置图如图2所示。

1.3 基于高速喷淋法的萃取提纯原理

喷淋萃取工艺装置的主体部分主要原理是动力喷嘴以高速喷射出配所需辅材的浓盐酸萃取剂带动和加速周围的气体,在喷嘴周围形成负压状态,以将粗四氯化锆吸至动力喷嘴处与浓盐酸迅速雾化或乳



1. 进口口 2. 循环耐酸泵 3. 高速喷嘴 4. 喷淋萃取柱 5. 收料瓶 6. 尾气吸收瓶

图2 高速喷淋萃取装置图

化并充分混匀。在过程中浓盐酸成为了驱动质,待提纯四氯化锆为被动质,两者在高速喷嘴处迅速混匀后进入萃取室进行重量沉降并分相。

萃取室中因比重差,浓盐酸在上层,其通过循环耐酸泵被反复循环泵至高速喷嘴处,连续吸入粗四氯化锆并持续混匀。在连续多轮的乳化混合的作用下,强化了萃取效果。

2 试验部分

2.1 试验原料

试验用四氯化锆为氯化蒸馏铅锌冶金过程中的锆富集物所得的高砷粗四氯化锆,此批次粗四氯化锆中主要杂质含量如表1所示,盐酸为工业纯。

根据锆的生产工艺特点和实际生产经验,铜、铅、锌、铁等杂质在后续的精馏工序会被极限的去除,故即使萃取对其有较高的去除能力,但在本次研究中不需进行考察和分析,本次萃取研究重点考察的是高速喷淋萃取法对砷的去除效果。

2.2 试验步骤

将一定量的工业盐酸和本批次四氯化锆泵入专

表1 试验用 GeCl_4 中的主要杂质含量

表1 试验用 GeCl_4 中的主要杂质含量							$\mu\text{g/mL}$
As	Cu	Pb	Zn	Fe	Al	Ni	Co
3 456.0	385.6	54.2	262.7	97.4	13.2	3.9	1.4

用高速喷淋设备中,开启高速喷淋装置,让四氯化锆和盐酸在高速喷嘴处充分混合并发生萃取作用,萃取柱夹层中有循环冷媒对萃取温度进行控制。萃取结束并静置一段时间后可对四氯化锆和盐酸进行取样分析,考察试验的除砷率和锆损失率等情况。

2.3 分析方法

粗四氯化锆中砷含量的分析采用碘化钾滴定法进行测定;盐酸酸度的测定采用酸碱滴定法进行;粗四氯化锆中杂质元素的分析采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)进行测定^[10-12];高纯二氧化锆中的杂质含量的分析采用电感耦合等离子体质谱仪进行测定^[13-14]。

3 试验结果与讨论

送样分析萃取前粗四氯化锆中砷浓度为 $3\,456.0\ \mu\text{g/mL}$;高速喷淋萃取后四氯化锆中的砷浓度送分析检测确定;锆的损失量可通过对萃取后的盐酸和尾气吸收装置中的锆含量进行检测和计算而得。

3.1 萃取剂盐酸酸度对除砷效果的影响

考虑到四氯化锆提纯在生产中实际条件的易满足性,首先选取萃取柱控温夹层中循环液温为 $25\ ^\circ\text{C}$,四氯化锆与萃取剂盐酸的体积比为 1:3(四氯化

锆加入量固定为 $1\,000\ \text{mL}$),喷淋萃取时间为 $10\ \text{min}$,萃后静置时间为 $4\ \text{h}$ 等为固定条件。理论上四氯化锆在较低盐酸酸度下锆的溶解度较大,为了保证除砷率的同时降低锆的损失率,将萃取剂盐酸酸度控制在 $7\sim 12\ \text{N}$ 之间,以 $1\ \text{N}$ 为间隔区间进行温度递增,对得到 6 组不同盐酸酸度下的结果进行对比,试验结果详见表 2 所示。表中除砷率和锆损失率是通过分析萃后四氯化锆中砷浓度和盐酸、尾气吸收液中锆浓度,并与萃取前的浓度比对和计算所得。

由表 2 可以看出,在 $7\sim 12\ \text{N}$ 的范围内,随着酸度的下降,除砷率增加,但增加幅度很少, $7\ \text{N}$ 比 $12\ \text{N}$ 的条件下的除砷率仅高 0.2% 。因为四氯化锆后续提纯还有精馏工序,所以萃取除砷率达到 99% 左右就已完全足够,所以 99.8% 相对 99.6% 的提升,在生产上没有太大的实际意义。从锆的收率指标来看,酸度的上升,锆的损失减少; $7\ \text{N}$ 比 $12\ \text{N}$ 的条件下锆的损率升高 1.38% ,所以选择高酸度为宜;又因生产上采用的工业盐酸酸度一般只能达到 $12\ \text{N}$ 左右,所以未进行 $12.5\ \text{N}$ 或者 $13\ \text{N}$ 盐酸试验。综合来看,在酸度 $12\ \text{N}$ 的条件下,除砷率为 99.6% ,达到并超出生产需求,锆损失率 0.45% ,在可接受的范围内。后续可继续做不同体积比的试验。

表2 不同酸度条件下萃取除砷试验结果

试验序号	盐酸酸度/ N	萃后四氯化锆中砷浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	萃后盐酸中锆浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	除砷率/%	锆损率/%
1-1	7	8.6	3 865.5	99.8	1.83
1-2	8	9.5	2 208.1	99.7	1.04
1-3	9	11.1	1 289.1	99.7	0.61
1-4	10	11.8	1 045.6	99.7	0.49
1-5	11	13.7	1 022.2	99.6	0.48
1-6	12	15.3	952.4	99.6	0.45

3.2 萃取剂用量对除砷效果的影响

根据表 2 试验结果,选取萃取柱控温夹层中循环水温为 $25\ ^\circ\text{C}$,萃取剂酸度为 $12\ \text{N}$,喷淋萃取时间为 $10\ \text{min}$,萃后静置时间为 $4\ \text{h}$ 等为固定条件。理论上萃取剂用量越大,除砷率越大,但是锆损也将增

加,综合考虑将四氯化锆和盐酸体积比控制在 1:1-4 之间,以 0.5 为间隔区间进行倍数递增,对得到 7 组不同盐酸使用倍数下的结果进行对比,试验结果详见表 3 所示。表中除砷率和锆损失率是通过分析萃取后四氯化锆中砷浓度和盐酸、尾气吸收液

中锆浓度,并与萃取前的浓度比对和计算所得。

由表3可以看出,在1-4倍萃取剂的范围内,随着倍数的增加除砷率增加,试验2-4相对2-1到2-3除砷率增幅显著,但是2-5到2-7相对2-4,除砷率的增幅很小,仅有0.1~0.2个百分点。从锆的收率指标来看,萃取剂用量的上升,锆的损失必将大幅上

升;2-4试验的0.38%的损失率可以接受。将萃取剂倍数由2.5到2倍,锆损率为0.31%和0.38%差距很小,且除砷率由99.5%降低到了98%,故综合两项指标,表3试验2-4的2.5倍指标较为理想。后续可继续进行不同循环液温度下的试验(注试验2-5和试验1-6为同一试验)。

表3 不同萃取剂用量下的萃取除砷试验结果

试验序号	四氯化锆和盐酸 体积比	萃后四氯化锆中砷 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	萃后盐酸中锆 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	除砷率/%	锆损率/%
2-1	1:1	225.3	1022.3	93.5	0.16
2-2	1:1.5	162.5	976.5	95.3	0.23
2-3	1:2	68.2	978.4	98.0	0.31
2-4	1:2.5	15.6	960.8	99.5	0.38
2-5	1:3	15.3	952.4	99.6	0.45
2-6	1:3.5	12.6	950.1	99.6	0.52
2-7	1:4	9.2	952.2	99.7	0.60

3.3 温度对除砷效果的影响

根据表2和表3的试验结果,选取萃取剂酸度为12N,四氯化锆和萃取剂的体积比为1:2.5,喷淋萃取时间为10min,萃后静置时间为4h等为固定条件。从理论上说,萃取的温度越高,除砷率可能越高,但锆的损失也将增加,考虑现有生产所能达到的控制条件,采用控制萃取柱夹层循环液温度的方法进行萃取溶液和萃取剂的间接近似控温。选取25℃至-5℃范围,以5℃为间隔区间进行温度递减,对得到7组不同循环液温度下的结果进行对比,试验结果详见表4所示。表中除砷率和锆损失率是通过分析萃后四氯化锆中砷浓度和盐酸、尾气吸收液中锆浓度,并与萃取前的浓度比对和计算所得。

由表4可以看出,在25℃至-5℃范围内,除砷

率的变化不显著,99.5%~98.8%,极值仅为0.6%,可不作为主要考虑点。但是锆的损失是一个相对重要的指标,试验3-5和3-6的锆损率都为0.17%,且和3-7试验仅仅差0.01%,从节能上考虑,应选择5℃为宜;且温度在达到10℃后锆损率有增速加快趋势。故综合考虑各项指标,试验3-5的5℃指标较为理想(注试验3-1和试验2-4为同一试验。)

3.4 产品高纯二氧化锆的品质

对本试验所用的粗四氯化锆,在采用喷淋萃取工艺(萃取剂酸度为12N,四氯化锆和萃取剂的体积比为1:2.5,萃取夹层循环液控温5℃,萃取喷淋萃取时间为10min,萃后静置时间为4h)提纯四氯化锆后进行精馏和水解的后续生产,所得高纯二

表4 不同夹层循环液温度下的萃取除砷试验结果

试验序号	夹层循环液 控温/℃	萃后四氯化锆中砷 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	萃后盐酸中锆 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	除砷率/%	锆损率/%
3-1	25	15.6	960.8	99.5	0.38
3-2	20	15.7	836.7	99.5	0.33
3-3	15	17.2	732.8	99.5	0.29
3-4	10	18.1	564.7	99.5	0.22
3-5	5	21.1	435.2	99.4	0.17
3-6	0	26.5	428.2	99.2	0.17
3-7	-5	38.5	416.2	98.9	0.16

氧化锗编号为 C1。同批次的粗四氯化锗在应用非萃取法的传统复蒸提纯工艺后经精馏和水解所得高纯二氧化锗编号为 F1。两种工艺生产的产品都达到了 GB/T 11069—2017 中规定的 GeO_2-05 的质量要求^[15-16]，其中 C1 的砷检测结果小于检测限，且其他部分杂质含量也显著低于 F1，如表 5 所示。

表 5 产品品质对比表

杂质元素	国标规定杂质含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	F1 产品中杂质含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	C1 产品中杂质含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
As	≤ 0.5	0.12	未检出
Fe	≤ 1	0.18	0.11
Cu	≤ 0.2	未检出	未检出
Ni	≤ 0.2	0.02	未检出
Pb	≤ 0.1	未检出	未检出
Ca	≤ 1	0.13	0.09
Mg	≤ 1	0.08	0.05
Si	≤ 1	0.21	0.19
Co	≤ 0.2	未检出	未检出
In	≤ 0.5	未检出	未检出
Zn	≤ 1.5	0.21	0.20
Al	≤ 1	0.33	0.25

4 结语

采用专用高速喷淋萃取装置对粗四氯化锗进行喷淋萃取提纯试验，在萃取剂酸度为 12 N，四氯化锗和萃取剂的体积比为 1:2.5，萃取夹层循环液控温 5℃，萃取喷淋萃取时间为 10 min，萃后静置时间为 4 h 的条件下，除砷率高达 99.4%，锗损失率仅为 0.17%。

采用高速喷淋萃取法替代复蒸工艺，可显著的降本增效，且采用萃取法生产出的高纯二氧化锗杂质含量显著低于非萃取法生产的同批次产品。

萃取残液中含有少量的锗和 12 N 左右的盐酸，可返回蒸馏工序进行锗和盐酸的再利用^[17]。

本次试验采用了一级间歇式萃取工艺，未考虑分级萃取或连续萃取技术，后续可在本试验的基础上进行继续的升级试验和研究。

[参考文献]

[1] 张苏江,季根源,王楠,等.中国锗矿资源现状及其可持续发展对策研究[J].矿产保护与利用,2017(2):6-12.

[2] 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,2019,39(5):16-25.

[3] 陈少纯.稀散金属冶金手册[M].长沙:中南大学出版社,2019.

[4] 苏小平,王铁艳,袁琴.国产光纤用四氯化锗质量新进展[A].中国电子材料行业协会.光纤材料产业技术创新战略联盟(试点)推进暨学术研讨会论文集[C].中国电子材料行业协会:中国电子材料行业协会,2012:12.

[5] 翟秀静,周亚光.稀散金属[M].北京:中国科学技术大学出版社,2010.

[6] 王少龙,雷霆,张玉林,等.四氯化锗提纯工艺研究进展[J].材料导报,2006(7):35-37.

[7] 吴绪礼.锗及其冶金[M].北京:冶金工业出版社,1988.

[8] 雷霆,王少龙,邹艳梅,等.锗冶金[M].北京:冶金工业出版社,2011.

[9] O. P. Prat, T. Cloitre, R. - L. Aulombard. Thermal and Mechanical Properties of Silicon Tetrachloride (SiCl_4) and Germanium Tetrachloride (GeCl_4) in Their Vapor and Liquid Phases[J]. Chemical Vapor Deposition, 2007, 13(5): 199-203.

[10] 普世坤,林作亮,吴王昌,等.高纯四氯化锗测试样品的采集和制备方法研究[J].中国无机分析化学,2020,10(1):16-19,24.

[11] YS/T 13—2015,高纯四氯化锗[S].

[12] 辛仁轩.等离子体发射光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2018.

[13] YS/T 37.4—2018,高纯二氧化锗化学分析方法电感耦合等离子体质谱法测定镁、铝、钴、镍、铜、锌、钢、铅、钙、铁和砷量[S].

[14] 刘红,刘英,赵春华,等.高纯二氧化锗化学分析方法[Z].北京:北京有色金属研究总院,2012.

[15] GB/T 11069—2017,高纯二氧化锗[S].

[16] 李素青.高纯二氧化锗产品及方法标准解读[J].中国金属通报,2020(6):120-121.

[17] 李俊,田庆华,李栋,等.从二次资源中回收锗的研究进展[J].有色金属工程,2020,10(1):47-54.

[18] 王子辛,侯明,李换利.高纯 GeCl_4 中负压抽真空除氢杂质的工艺研究[J].设备管理与维修,2019(4):135-137.

[19] Ragesh Kumar T. P., B. Brynjarsson, B. Ómarsson, et al. Negative ion formation through dissociative electron attachment to the group IV tetrachlorides: Carbon tetrachloride, silicon tetrachloride and germanium tetrachloride[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2018, 426: 12-28.

(下转第 27 页)

胶内衬防腐技术结合使用, 可以确保承压件的强度要求, 又避免强腐蚀性浆体对金属件的腐蚀性影响, 起到很好的耐腐蚀效果。

(2) 为满足防腐内衬工艺要求, 将进出料缓冲装置结构改为分体结构, 方便了内衬施工, 实现了缓冲装置的防腐功能。

(3) 将软质、硬质橡胶结合使用, 充分发挥其性能优势, 同时满足防腐和装配要求。

[参考文献]

- [1] 黄健中, 左禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 郁永章. 容积式压缩机[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [3] 成大先. 机械设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

Research on the Structure of the Inlet and Outlet Buffer Device of the Rubber-lined Anticorrosive Diaphragm Pump

YANG Li-ye

Abstract: As the key equipment of slurry transportation, diaphragm pump plays an important role in the production process. For the transportation of corrosive slurry, it is necessary to carry out anti-corrosion treatment for the overflow part of diaphragm pump or select anti-corrosion materials, especially for the medium with strong corrosiveness. For hydrochloric acid and other strong acid pastes with strong corrosivity to metal materials, the general metal can not meet the corrosion resistance requirements, and the metal that can meet the corrosion resistance requirements has high cost, which is not suitable for diaphragm pump equipment. In this paper, the rubber lining anti-corrosion technology with outstanding anti-corrosion performance is combined with the traditional diaphragm pump buffer structure, and a kind of anti-corrosion lining diaphragm pump inlet and outlet buffer structure is developed, which can solve the problem of corrosive slurry transportation with strong acid.

Key words: diaphragm pump; buffer structure; lining; anti-corrosive

▲

(上接第 23 页)

Study on Extraction and Purification Process of Crude Germanium Tetrachloride based on High Speed Spray Method

ZHAO Chun-quan, WANG Yang

Abstract: In this study, a high-speed spray extraction and purification process for crude germanium tetrachloride was developed, and a special extraction device was designed. The effects of extractant acidity, extraction ratio and extraction temperature on the extraction efficiency were investigated. The results show that the arsenic removal rate is 99.4% and germanium loss rate is only 0.17% under the conditions of extractant acidity of 12n, volume ratio of germanium tetrachloride to extractant of 1:2.5, temperature control of extraction interlayer circulating liquid of 5 °C, extraction spray extraction time of 10min and standing time of 4 h after extraction; And the quality of high-purity germanium dioxide produced by extraction process is significantly higher than that of crude germanium tetrachloride produced by re steaming process in the same batch.

Key words: germanium tetrachloride; high speed spray; extraction; arsenic

▲