

# 团 体 标 准

T/GSC XXX—XXXX

## 氯化蒸馏法提取煤中锗技术规程

Practice code for germanium extraction from coal by  
chlorination distillation method

(征求意见稿)

XXXX-xx-xx 发布

XXXX-xx-xx 实施

中国地质学会 发布



## T/GSC XXX—XXXX

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。

本标准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、再版或使用本标准及其章节，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 .....	IV
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 基本要求 .....	1
5 工作内容 .....	2
6 技术流程 .....	3
参 考 文 献 .....	6

## 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》、T/CAS 1.1—2017《团体标准的结构和编写指南》的规定起草。

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，中国矿业大学（北京）。

本文件主要起草人：殷飞，冯艳芳，李济泽，李文彬，张丽，金霄，牛露，解雅麟。

考虑到本标准中的某些条款可能涉及专利，中国地质学会不负责对其任何专利的鉴别。

本标准首次制定。

## 引 言

锗(Ge)是具有重要战略意义的稀有元素,在半导体、航空航天、核物理探测、光纤通讯、红外光学、生物医学等关键领域具有不可替代的作用,随着高新技术中锗的需求量不断增长,锗资源供不应求。锗矿物极难富集,全球工业生产的约50%锗提取自含锗煤层中。由于煤层中锗含量极低,因此煤中锗的富集提取技术便尤为关键。目前工业生产中常采取氯化蒸馏法提取煤中锗,但当前缺少统一、科学、可操作的提锗技术标准。本文件旨在解决当前锗煤提取技术的碎片化、指标不统一、资源回收率低等问题,是破解锗煤产业“高消耗、低回收、重污染”困境的关键抓手,兼具战略资源保障、生态环境治理、区域经济升级三重价值和意义。

# 氯化蒸馏法提取煤中锗技术规程

## 1 范围

本文件确立了氯化蒸馏法提取煤中锗技术的程序，规定了基本要求及原料预处理、漩涡熔炼收尘、氯化蒸馏、水解烘干等步骤的要求。

本文件适用于氯化蒸馏法提取煤中锗的生产活动。

## 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—2017 高纯二氧化锗

GB/T 26128—2010 稀缺、特殊煤炭资源划分与利用

YS/T 13—2015 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

**高锗煤 germanium-enriched coal**

锗含量 ( $Ge_d$ ) 大于  $20 \mu\text{g/g}$  的煤炭资源。

[来源：GB/T 26128—2010, 4.3.1, 有修改]

### 3.2

**氯化蒸馏法 chlorination distillation method**

将含锗煤尘与盐酸反应转化为挥发态的四氯化锗 ( $GeCl_4$ )，再经水解反应得到高纯二氧化锗 ( $GeO_2$ ) 的方法。

## 4 基本要求

### 4.1 操作人员应遵守：

- 操作人员应通过相关安全培训和专业技术培训，并考试合格；
- 操作前应检查仪器、管道、阀门、操作系统及安全设施等是否处于正常状态；
- 操作人员作业时应有监护人员在场；
- 操作人员应随时观察设备运行情况，不应擅自离开岗位；
- 操作完成后应确认关闭设备电源及阀门，填写各项记录，完成现场清洁工作。

### 4.2 设备应包括：漩涡熔炉、初蒸釜、复蒸釜、精馏釜、水解釜等。

### 4.3 锗煤应进行燃烧挥发试验，记录含锗煤燃烧挥发试验数据（见表1）。

表1 含锗煤燃烧挥发试验数据记录表

参数		测试结果	单位
燃烧参数	用煤量		t
	煤燃烧强度		$\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$
	炉膛温度		$^{\circ}\text{C}$
烟气参数	烟气量		$\text{Nm}^3/\text{h}$

	CO <sub>2</sub> 含量		%
	O <sub>2</sub> 含量		%
	CO含量		%
	烟气含尘量		g/Nm <sup>3</sup>
	烟尘率		%
布袋尘参数	布袋尘收集量		kg
	布袋尘含锆量		kg
	布袋尘锆品位		%
煤灰、渣参数	煤灰、渣收集量		kg
	煤灰、渣含锆量		kg
	煤灰、渣锆品位		%

## 5 工作内容

氯化蒸馏法提取煤中锆的主要程序包括原料预处理、漩涡熔炼收尘、氯化蒸馏、水解烘干4个步骤，其中：

- a) 原料预处理：对高锆煤进行处理使其可以更充分的燃烧。细分为高锆煤的破碎、干燥 2 个步骤；
- b) 漩涡熔炼收尘：燃烧高锆煤，使锆挥发进入煤灰并搜集产生的富锆烟尘。细分为漩涡熔炼、收尘 2 个步骤；
- c) 氯化蒸馏：富锆烟尘与盐酸反应得到高纯四氯化锆。细分为初蒸、复蒸、精馏 3 个步骤；
- d) 水解烘干：利用水解反应将四氯化锆分解为二氧化锆。细分为水解、洗涤烘干 2 个步骤。

技术流程图如图1所示。

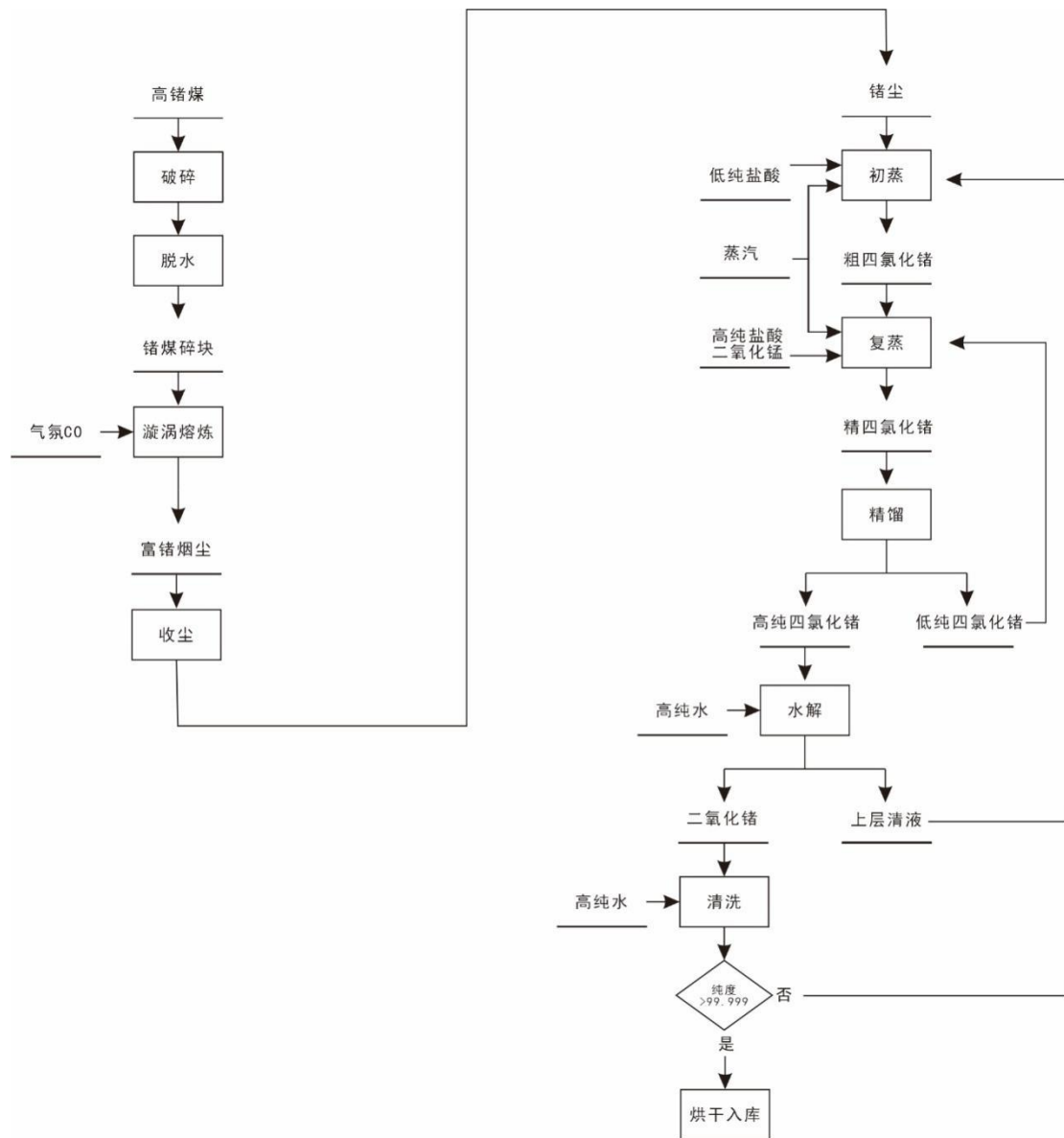


图 1 氯化蒸馏法提取煤中锆技术流程图

## 6 技术流程

### 6.1 原料预处理

6.1.1 原料预处理步骤如下：

- a) 将高锆煤破碎至粒径小于 10 mm；
- b) 用 300 °C 的蒸汽将锆煤碎块干燥至含水量低于 18 wt%。

6.1.2 只准许经处理后粒径小于 10 mm、含水量低于 18 wt% 的锆煤碎块进行漩涡熔炼收尘。

### 6.2 漩涡熔炼收尘

6.2.1 漩涡熔炼收尘步骤如下：

- a) 炉腔的燃烧温度应控制为 1100 °C，燃烧强度应控制为 156 kg/m<sup>2</sup>·h；
- b) 按不低于 100 m/s 的速度，从漩涡熔炉顶部切向加入锆煤碎块；
- c) 加入 0.5% ~ 1.0% 的还原气氛 CO；

- d) 充分烧燃 2 h 后关闭熔炼炉；
- e) 燃烧烟气冷却至 150℃ 以下，搜集燃烧产生的富锆烟尘。

6.2.2 只准许经燃烧产生的富锆烟尘进行氯化蒸馏。

### 6.3 氯化蒸馏

#### 6.3.1 初蒸

6.3.1.1 初蒸步骤如下：

- a) 打开初蒸釜釜盖和釜引风阀门，加入富锆烟尘，结束后关闭釜盖；
- 注：初蒸蒸馏釜上方宜配备布袋用于捕集飞灰。
- b) 打开盐酸管道阀，加入浓度为 2 mol/L 的盐酸，控制液固质量比为 5: 1，结束后关闭加酸管道阀门和釜引风阀门；
- c) 点动式启按搅拌桨，待压力稳定后，搅拌 90 min；
- d) 缓慢打开蒸汽阀门，确认无异常后，通入 100 ℃ 的蒸汽 10 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) 启动搅拌，打开釜底排渣阀排渣，结束后关闭冷却系统，关闭搅拌桨，关闭釜底排渣阀；
- g) 搜集产生的粗四氯化锆。

6.3.1.2 只准许经初蒸产生的粗四氯化锆进行复蒸。

#### 6.3.2 复蒸

6.3.2.1 复蒸步骤如下：

- a) 打开复蒸釜釜盖，加入浓度为 7 mol/L 的高纯盐酸，控制液固质量比为 5: 1，加入适量浓度为 99% 的二氧化锰，结束后关闭釜盖；
- b) 打开四氯化锆管路阀门，投入粗四氯化锆，结束后关闭四氯化锆管路阀门；
- c) 缓慢打开釜蒸汽阀门，确认无异常情况，通入 100 ℃ 的蒸汽 10 min，结束后关闭蒸汽阀门；
- d) 打开冷却系统，将蒸馏釜冷却至室温；
- e) 搜集产生的精四氯化锆。

6.3.2.2 只准许经复蒸产生的精四氯化锆进行精馏。

#### 6.3.3 精馏

6.3.3.1 精馏步骤如下：

- a) 打开四氯化锆管路阀门，投入精四氯化锆，结束后关闭四氯化锆管路阀门；
- b) 打开精馏塔头分流器，通电加热至 100 ℃ 精馏 2 h，保持釜内液面稳定，结束后关闭精馏塔头分流器；
- c) 残余低纯四氯化锆重复 6.3.2；
- d) 搜集产生的高纯四氯化锆。
- e) 按照 YS/T 13—2015 的方法检测四氯化锆纯度。

6.3.3.2 只准许经精馏产生的纯度低于 99% 的低纯四氯化锆重新进行步骤 6.3.2。

6.3.3.3 只准许经精馏产生的纯度高于 99% 的高纯四氯化锆进行水解。

#### 6.3.4 水解烘干

6.3.4.1 水解步骤如下：

- a) 在水解釜中放入适量电阻率大于 18 MΩ · cm 的高纯水；
- b) 启动搅拌，控制搅拌速度为 100-300 rpm；
- c) 加入高纯四氯化锆；
- d) 搅拌 30 min 后关闭搅拌，静置 2 h；
- e) 抽取上层母液至初蒸釜中。

6.3.4.2 重复步骤 a), b), d), e) 一次。

6.3.4.3 按照 GB/T 11069—2017 的方法检测二氧化锆纯度。

6.3.4.4 只准许经水解后纯度低于 99.9% 的二氧化锆重复步骤 6.3。

**T/GSC XXX—XXXX**

6.3.4.5 只准许经水解后纯度不低于 99.9%的二氧化锆，用高纯水洗涤至洗水 Ph 达到 6.8-7.0，烘干后移入仓库。

### 参 考 文 献

- [1] GB/T 26128—2010 稀缺、特殊煤炭资源划分与利用
  - [2] GB/T 41042—2021 煤中有价元素含量分级及应用导则
  - [3] MT/T 967—2005 煤中锆含量分级 标准
  - [4] 锡林郭勒盟乌兰图嘎煤炭有限责任公司, 2024. 内蒙古自治区胜利煤田乌兰图嘎矿区锆煤露天矿(整合)煤炭、锆资源储量核实报告 [R].
  - [5] 王玲. 褐煤中提取锆的工艺研究 [D]. 唐山: 河北理工学院, 2004.
  - [6] 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.
-

# 《氯化蒸馏法提取煤中锗技术规程》

## 编制说明

中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心

2025年9月

## 目 录

一、标准背景、目的意义 .....	1
二、工作简况 .....	2
三、主要内容 .....	4
四、主要试验（验证）的准确度、可靠性、稳定性分析和综述报告等 .....	6
五、与国内同类标准、国际标准和国外先进标准情况及水平对比 .	7
六、重大分歧意见的处理经过和依据 .....	7
七、贯彻团体标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过 渡办法等内容） .....	7
八、涉及专利的有关说明 .....	7
九、其他应予说明的事项 .....	7

# 氯化蒸馏法提取煤中锗技术规程

## 编制说明

### 一、标准背景、目的意义

锗(Ge)是地壳中最分散的稀有元素之一,具有亲石、亲铁、亲硫、亲有机物的多重地球化学性,是除硅以外最重要的半导体材料,在半导体、航空航天、核物理探测、光纤通讯、红外光学、生物医学等关键领域具有不可替代的作用。随着高新技术中锗的需求量不断增长,锗资源供不应求。全球锗保有资源储量近8600t,其中美国3870t,占全球保有资源储量的45%;其次为中国XXXXt,占XX%。中国锗资源主要分布在内蒙古、云南等地,共占全国锗总储量的约XX%。其中,内蒙古储量排名第一,约占全国储量的XX%。

锗极其分散地存在多种矿物及岩石中,品位含量很低,仅为百万分之几,甚至更低,所以极少以锗为目的直接从矿物中提取。锗除赋存在铅锌矿床外,锗煤已成为锗资源的重要来源之一。由于煤层中锗含量极低,因此煤中锗的富集提取技术便尤为关键。目前从煤中提取锗技术可分为直接法和间接法两种。直接法为直接从原煤中提取,包括:1)浸出法,即用盐酸对含锗煤进行浸出萃取;2)高温干馏法,通过对煤进行高温“焖烧”使锗挥发富集;3)微生物浸出法,利用微生物作用破坏锗的结构从而分离锗。间接法为从煤的燃烧产物中回收锗,包括:1)合金法,通过高温熔融还原反应使锗富集在铜铁合金中从而分离锗;2)碱熔法,利用碳酸钠等碱溶剂与煤灰进行反应,使锗浸出到碱浸出液中从而分离锗。上述方法多存在需要消耗大量酸碱液、回收率较低、工艺周期长等问题,因此目前工业中常采用氯化蒸馏法提锗,即先通过燃烧使锗挥发并在煤灰中富集,再将锗的氧化物溶于盐酸生成易挥发的四氯化锗,利用其低沸点特性进行蒸馏提纯,

从而获得高纯度锆。

目前煤中锆提取技术标准仍为空白。国内外涉及锆煤的标准多为煤的分类标准及锆元素含量测定分析类标准，如 GB/T 26128-2010《稀缺、特殊煤炭资源划分与利用》、GB/T 41042-2021《煤中有价元素含量分级及应用导则》、MT/T 967-2005《煤中锆含量分级》，以及 GB/T 8207-2007《煤中锆的测定方法》、GB/T 11069—2017《高纯二氧化锆》、YS/T 13—2015《高纯四氯化锆》、DZ/T 0279.15-2016《区域地球化学样品分析方法 第15部分：锆量测定 氢化物发生—原子荧光光谱法》等。相关技术标准的缺失制约了煤中锆资源高效提取的规范化发展。

本标准研制可为煤中锆提取工艺提供规范，是破解锆煤产业“高消耗、低回收、重污染”困境的关键抓手，兼具战略资源保障、生态环境治理、区域经济升级三重价值和意义。

## **二、工作简况**

### **(一) 任务来源**

该标准任务来源于内蒙古众臻地质工程有限公司，由中国地质调查局项目“地质调查标准化与标准制修订（DD20230114）”资助，于2025年9月11日通过中国地质学会评审正式立项。

中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心牵头研制。

### **(二) 协作单位**

协作单位有内蒙古众臻地质工程有限公司、锡林郭勒盟乌兰图嘎煤炭有限责任公司、中国矿业大学等。

### **(三) 主要工作过程**

#### **1. 预研究阶段**

2024年12月—2025年6月，项目组针对煤中锆提取技术广泛搜

集国内外文献、著作、专利、标准，充分了解该领域现阶段研究进展，及国内外相关标准的起草发布情况。2025年7月14日，起草组召开团体标准立项论证会，得到参会专家的高度认可并一致推荐立项。

## 2. 标准草案形成阶段

2025年6月—8月，起草组按照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》要求编写了草案。起草组多次组织专家进行标准草案研讨，并按照专家意见对标准题目、框架等内容进行了修改与完善，形成了较为成熟的草案，为后续的征求意见工作奠定了坚实基础。

## 3. 征求意见稿形成阶段

2025年9月，起草组针对立项审查专家意见进一步对草案整体结构、工作内容、技术指标进行了修改完善，形成征求意见稿。

### (四) 主要起草人及任务分工

本标准编写组成员由地质矿产标准化专家及锆煤开采选冶技术专家组成。部分编写人员在标准体系建设、标准制修订和标准化管理方面具有多年的实践经验；部分编写人员多年来在内蒙古乌兰图嘎锆煤矿开展锆煤地质勘查、评价、开采工作以及煤中提取锆工艺试验。

标准主要起草人为殷飞、冯艳芳、李济泽、李文彬、张丽、金霄、牛露、解雅麟等。具体分工如下：

冯艳芳，项目负责人，负责标准总体规划与设计、统稿、前言、引言内容编制等工作。

李济泽，项目副负责人，负责前期调研、标准内容编写、意见处理等工作。

金霄、牛露、解雅麟、罗晓玲负责文本标准化、标准校对、编制说明完善、意见汇总等工作。

殷飞、李文彬、张丽、魏迎春负责资料搜集、技术指标厘定等工作。

### 三、主要内容

标准主要内容包括前言、引言、范围、规范性引用文件、术语和定义、基本要求、工作内容，技术流程，参考文献共 9 章：

1. **前言**。介绍标准归口管理单位、主要起草单位和起草人等信息。

2. **引言**。引言部分概述了锆的重要战略意义、锆煤对于锆资源供给的重要性、煤中锆的提取技术的关键性，以及相关技术标准缺失问题的急迫性。本标准通过规范技术流程，旨在提高锆的回收率和产品质量，减少环境污染，为行业提供统一的技术依据。

3. **范围**。本文件确立了氯化蒸馏法提取煤中锆技术的程序，规定了基本要求及原料预处理、漩涡熔炼、氯化蒸馏、水解烘干等步骤的要求。本标准适用于氯化蒸馏法提取煤中锆的生产活动。

4. **规范性引用文件**。本标准在具体编制过程中引用了 GB/T 11069—2017 《高纯二氧化锆》、GB/T 26128—2010 《稀缺、特殊煤炭资源划分与利用》、YS/T 13—2015 《高纯四氯化锆》。

5. **术语和定义**。本标准定义了高锆煤、氯化蒸馏法 2 个术语。

6. **基本要求**。本章从操作人员、设备配置、原料三方面提出了基本要求。提出了对操作全流程及操作人员的严格要求，确保生产活动的安全、规范、可追溯性。操作人员必须持证上岗（通过安全和专业考试），且作业时必须有监护人员在场，严禁单人操作，确保操作受控。强调了作业全流程的规范，作业前要进行检查设备、作业中不得随意离岗，要做到随时观察仪器状态、作业后要关闭电源阀门、清洁现场、填写记录。明确了操作所需的生产设备和原料的要求，确保后续程序可以正常完成。。

7. 工作内容。本章概述了氯化蒸馏法提取煤中锆的整体程序，将流程划分为原料预处理、漩涡熔炼收尘、氯化蒸馏和水解烘干四个主要阶段，并细分为破碎干燥、熔炼收尘、初蒸/复蒸/精馏、水解/洗涤烘干等子步骤。技术流程图（图 1）提供了清晰的工艺路线指引。

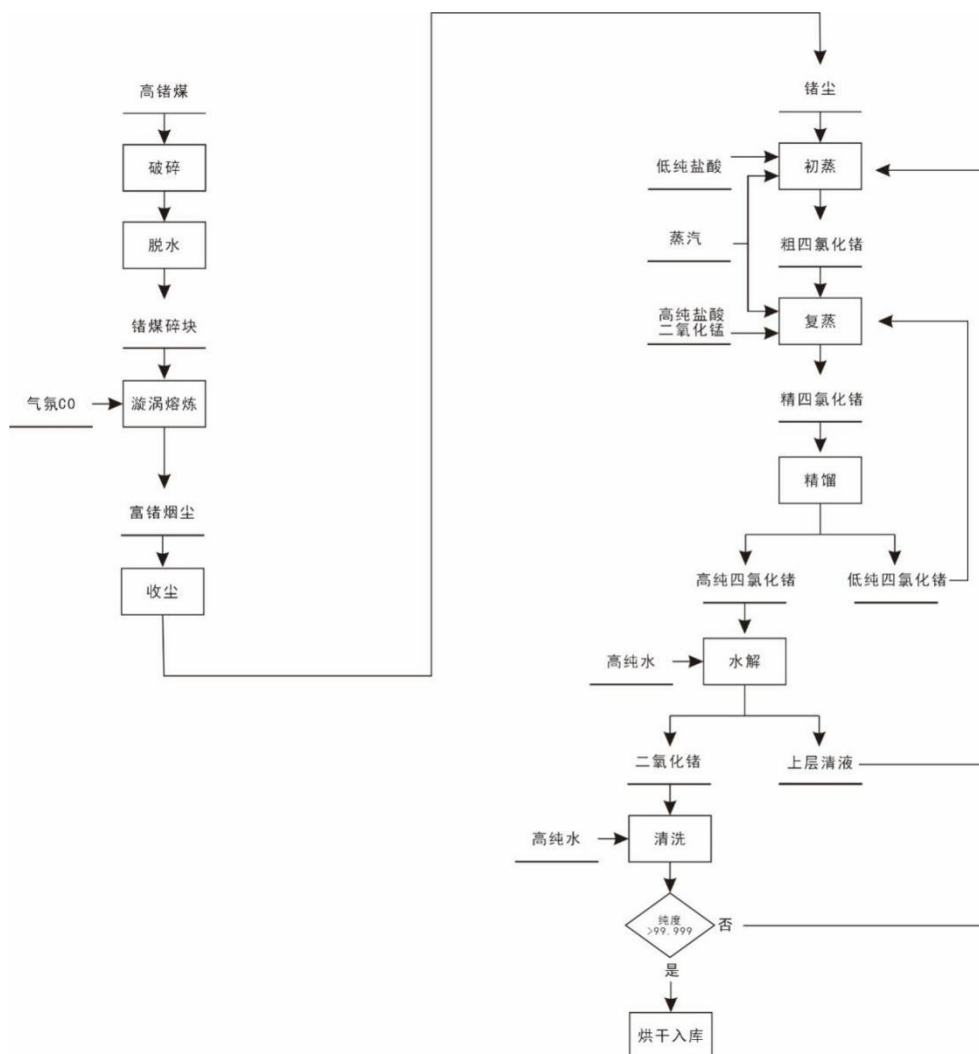


图 1 氯化蒸馏法提取煤中锆技术流程图

原料预处理：对高锆煤样进行破碎、干燥等初步处理；

漩涡熔炼收尘：燃烧锆煤，使锆挥发进入煤灰并搜集产生的富锆烟尘；

氯化蒸馏：富锆烟尘与盐酸反应，经过初蒸、复蒸、精馏，得到高纯四氯化锆；

水解烘干：利用四氯化锗沸点低的特征，通过水解反应得到高纯二氧化锗，并进行洗涤、烘干。

**8. 技术流程。**本章详细规定了各步骤的操作要求、参数控制和质量控制点。

原料预处理：将高锗煤破碎至粒径小于 10 mm，并用 300 °C 蒸汽干燥至含水量低于 18 wt%，确保后续可充分燃烧收尘。

漩涡熔炼收尘：煤料以不低于 100 米/秒的速度从炉顶切向加入，将炉温控制在 1100°C，燃烧强度控制在 156 kg/m<sup>2</sup>·h，并加入 0.5%~1.0% 的一氧化碳作为还原气氛。充分燃烧 2 小时，保证锗充分挥发至煤灰中。待烟气冷却至 150°C 以下收集富锗烟尘，实现锗的初步富集。

氯化蒸馏：初蒸阶段加入富锗烟尘，再加入浓度为 2 mol/L 的盐酸并控制液固比为 5:1，搅拌 90 min 后通入 100°C 蒸汽蒸馏 10 min，冷却后排渣并收集粗四氯化锗。复蒸阶段改用 7 mol/L 的高纯盐酸并加入二氧化锰，同样进行蒸汽蒸馏后收集精四氯化锗。精馏阶段则通过加热精馏塔进行进一步提纯，最终获得高纯四氯化锗。主要涉及到的化学反应式为： $\text{GeO}_2+4\text{HCl}=\text{GeCl}_4+2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{GeS}+4\text{HCl}=\text{GeCl}_4+2\text{H}_2\text{S}$

水解烘干：将高纯四氯化锗加入高纯水中搅拌水解，静置后分离母液并将上层母液重返初蒸工序提纯，经反复洗涤至洗水酸度达标后，烘干得到高纯二氧化锗产品。主要涉及到的化学反应式为： $\text{GeCl}_4+2\text{H}_2\text{O}=\text{GeO}_2+4\text{HCl}$ 。

#### **四、主要试验（验证）的准确度、可靠性、稳定性分析和综述报告等**

乌兰图嘎煤炭有限责任公司与北京有色金属研究总院展开合作，针对氯化蒸馏法提取煤中锗技术开展了大量试验研究，完成了中间试验，并出具了技术研究报告。本规程所规定的技术流程和关键参数均

建立在试验验证基础之上，为工业性试验及正式投产提供了可靠的技术依据。该技术已在工业生产中应用实践多年，进一步证明了其技术流程与参数的稳定性、可靠性。

## **五、与国内同类标准、国际标准和国外先进标准情况及水平对比**

本标准在国内首创，未采用国际标准，国外无同类标准。

## **六、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

## **七、贯彻团体标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）**

本标准发布后，建议在从事锆煤开采以及煤中锆提取选冶的单位企业中贯彻执行。

## **八、涉及专利的有关说明**

本标准不涉及相关专利。

## **九、其他应予说明的事项**

无。

## 中国地质学会团体标准征求意见表

标准项目名称：氯化蒸馏法提取煤中锆技术规程

意见提出人：

所在单位：

联系电话：

邮 箱：

序号	标准章条编号	意见内容及理由	修改建议
1			
2			
3			
4			
5			
.....			

联系人：李济泽

联系电话：18600782506

邮箱：lijize@mail.cgs.gov.cn

意见提出人（签名）：

年 月 日