

从煤中提取锆的方法

王 璋 編 著

V421.9

W846

科技卫生出版社

內 容 提 要

锗是最主要的半导体材料之一，半导体在电工器械与化学工业等方面都有重要的用途，今后将会有飞跃的进展。但锗的分布不广，除从少数锗矿石外，煤却是一个很重要的来源；日本和英国就都从煤及其加工副产物中提锗。我国煤的藏量多、用量大，所以从煤提锗，是当前科学进军中极重要的研究课题之一。

本书分两个部分：第一部分主要讨论煤及其加工副产物中锗的分布，第二部分讨论从煤及其加工副产物中提炼锗的方法，每种方法都附有生产流程图，最后附有有关从煤提锗的文献四十篇。内容简明扼要，做研究工作的可借此明确从煤提锗的正确途径，一般读者亦可借此获得从煤提锗的概念。

从煤中提取锗的方法

編 著 者 王 璋

科 技 出 版 社 出 版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业登记证出093号

上海市印刷五厂印刷 新华书店上海发行所总经售

开本787×1092 1/32 印张7/8 字数19,000

1958年9月第1版 1959年2月第1版第2次印刷

印数2,001—8,000

統一書号: 15119·239

定价: (九)0.10元

从煤中提取鎔的方法

引 言

煤，无疑地是鎔的重要来源。世界上有不少国家，例如英国，已建立起以煤的加工副产物为原料的鎔的工业生产。我国煤的年产量目前已超过一亿吨，如果煤中所含的鎔能全部回收，估計每年至少可生产金属鎔 1000 吨。但是目前煤中的鎔絕大部分都損失了，因此在我国除了研究从矿石和冶炼副产物中提炼鎔以外，如何从煤中回收鎔，是特別值得研究的問題。

正因为如此，我国对煤中的鎔感到兴趣的人是愈来愈多了。但遺憾的是，国内文献对煤中鎔的提取只有过简单的介紹^[1~2]。为了弥补这种不足，故特比較詳細地討論从煤中提鎔的方法。

鎔工业的最重要問題在于原料的寻找，因此本文先用較多的篇幅叙述这个問題。我們的目的是：希望与煤加工有关的同志，能在寻找鎔的原料方面更多地帮助我国鎔工业的建設。

269.2
45
5

目



引言

第一部分：煤及其加工副产物中的锆

一、煤中的锆	1
二、煤加工前提高含锆量的可能性	3
三、煤的气化过程中锆的分布	4
四、煤的焦化过程中锆的分布	6
五、煤在燃烧过程中锆的分布	9
六、煤的加工副产物作为制锆原料的条件	9
小结	10

第二部分：从煤的加工副产物中提锆的过程

一、从煤中直接提锆	10
二、从煤气厂的烟尘中提锆	11
三、从炼焦厂的氨水和煤焦油中提锆	16
四、从煤的其他加工副产物以及燃烧废气中提锆	20
五、四氯化锆的提纯和金属锆的制造	22
結束語	24
参考文献	25

第一部分：煤及其加工副产物中的锆

一、煤中的锆

自从戈尔德什密特(V. M. Goldschmidt)在三十年代初发表第一篇关于煤中锆的论文以后，世界各国都对煤中的锆进行了广泛的研究。戈尔德什密特在这方面的贡献很大，他认为煤中锆的平均含量为0.001%，煤灰中为0.05%。锆的克拉克值为 $7 \cdot 10^{-4}\%$ ，所以煤灰中锆的浓度平均是地壳中所含的70倍。

煤中锆的含量变动范围极大，不过其中有若干规律：

1) 含锆量和灰分含量的关系 煤的灰分愈高，则含锆量愈低。

2) 含锆量和变质程度的关系 年轻的煤含锆量较高，无烟煤含锆量极低。锆主要集中在白垩纪的煤中。

3) 含锆量和煤的组织成分的关系 镜煤中含锆量比暗煤中的高，木质部分含锆量比炭质部分高。

4) 含锆量和煤在煤层中位置的关系 同一煤层的煤，在煤层水平二端和上下盘附近的，含锆量较高，愈近中心，含锆量愈低。

煤中锆的地球化学，至今还没有研究得十分清楚。关于锆在煤中富集的原因，说法很多，综合起来，有下面这几个：

1) 植物生存时期的生物化学作用，使锆在植物中富集。

2) 植物枯死后腐败而使锆富集。

3) 煤形成过程中,植物分解后产生的腐植酸胶体从含锆的循环地下水中吸附锆而富集。

4) 地质变化时含锆岩石的侵入作用(intrusion)。

但一般认为锆是集中在煤的有机成分中,与煤的无机成分无关,这可引用艾德礼^[3] (A. J. W. Headlee) 的数据作为这种说法的根据(见表1)。艾德礼从同一煤层的下盘附近厚75毫米的地带取样做筛分试验,结果发现煤灰中含锆量几乎与灰分成反比;如果换算成“无灰煤”中含量百分数,则煤中含锆量几乎是一不变值。这充分说明锆是集中在有机成分中。不过,这是同一煤层、同一深度的煤样所得的结果,不同煤层不同深度,则“无灰煤”中含锆量不同。艾德礼的研究结果表明,以“无灰煤”计,同一煤层中上下盘附近的煤样,含锆量比中心部分高出几十倍以上。从这种情形看来,锆在煤中富集的原因与吸附作用有很大的关系。

表1 同一煤层、同一深度的煤样中锆的含量^[3]

煤样的粒度,毫米	煤中灰分, %	煤灰中 GeO_2 含量, %	“无灰煤”中 GeO_2 含量, %
+50.8	27.2	0.028	0.00103
+25.4 - 50.8	40.4	0.015	0.00102
+12.7 - 25.4	25.8	0.034	0.00118
+ 6.35 - 12.7	19.7	0.050	0.00123
+ 3.17 - 6.35	18.3	0.050	0.00112
+ 1.58 - 3.17	13.0	0.076	0.00114
-1.58	16.8	0.054	0.00109

苏联在三十年代就开始研究煤中的锆。苏联不同类型的煤中含锆量为 0.001~0.01%, 煤灰中含锆量可高达 1.0~1.1%^[3a, 4]。英国煤中平均含锆 0.002~0.003%^[4]。其他资本主义国家,象美国、日本等,对煤中的锆也作了很多研究。

我国煤中的含锆量还没有系统地调查过。根据北京和撫順两个煤炭科学研究所，在研究锆的分析方法时初步探索的结果，我国某些煤样的含锆量似乎和日本煤相仿，即含锆 $n \cdot 10^{-6} \sim n \cdot 10^{-4} \%$ [5~6]。当然，这些结果绝对不能代表全国那么多的煤田，况且这些煤样并不具有代表性，而研究者的目的也只在于用这些煤样作为分析对象而已。

二、煤加工前提高含锆量的可能性

如何设法在煤加工(气化、炼焦、燃烧等)之前提高含锆量，是一个非常重要的问题。苏联在这方面作出了出色的成绩，已经研究成功有利于提锆的选煤方法 [4]。

正如表 1 所示数据所证实的，煤中的锆主要集中在有机成分中，因而就有可能用洗煤的方法除去无机灰分，而使煤灰中含锆量相对地提高。例如在文献 [7] 中报告，洗煤时使煤灰中锆的含量从 0.132% 增加到 0.212%，而洗煤时锆的损失很小。选煤场中的煤尘和煤泥，因为含灰分低，煤灰中含锆量可能高一些。

从表 1 的数据看来，筛分似乎也能选别含锆量高低的煤。然而正如艾德礼所指出的，筛分并不是令人满意的方法，洗煤才是有效的方法。利用重介质选煤的方法，得到良好的效果。表 2 就是表 1 中的煤，用比重 1.28、1.29、1.34 的 K_2CO_3 溶液作重介质选别以后煤样中的含锆量。洗煤时，“无灰煤”中含锆量并没有提高。

另外有一个英国专利 [8] 用静电选别法从煤本身分离含锆量高的成分，即烟煤中的镜煤和褐煤的木质部分。显然，浮选也是方法之一。

究竟那一种选煤方法特别有利于提锆，而且在经济上最合

算, 这里很值得研究。

表 2 经过重介质选煤后煤样中锆的含量^[3]

煤样的粒度, 毫米	煤样的比重	煤中灰分含量, %	煤灰中 GeO_2 含量, %	“无灰煤”中 GeO_2 含量, %
+50.8	-1.34	9.3	0.10	0.00103
+25.4 -50.8	-1.30	10.0	0.10	0.00111
+12.7 -25.4	-1.34	8.5	0.10	0.00093
+ 6.35-12.7	-1.30	8.6	0.11	0.00104
+ 3.17- 6.35	-1.39	6.8	0.13	0.00095
+ 3.17- 6.35	-1.42	10.2	0.10	0.00114
+ 1.58- 3.17	-1.35	9.6	0.096	0.00102
+50.8	-1.21	5.4	0.15	0.00086
+50.8	-1.29	6.9	0.17	0.00107
+25.4 -50.8	-1.29	6.3	0.18	0.00121

三、煤的气化过程中锆的分布

在煤的气化过程中, 例如生产发生炉煤气时, 煤中大部分锆都和煤气一起逸出, 而大部分无机灰分却留在灰渣中, 因此在煤气生产中可形成含锆量比煤灰高的富集物。在煤的气化过程中, 因为锆是处于还原气氛下, 所以能生成在 700° 以上易挥发的低价化合物 GeO 和 GeS 。这些易挥的锆化合物, 在温度较低之处就和煤气中其他固体物质一起沉积下来, 形成富锆的烟尘 (flue dust, 美国叫 fly ash)。这里应该说明, 所谓烟尘, 不一定是从烟道中取得的沉积物, 应该包括从任何地点取得的, 从煤气及其废气中沉积下来的固体物质, 这种烟尘就是很好的制锆原料。英国烟尘的含锆量甚至可以高到 2%, 所以他们的锆工业主要以烟尘为原料。

根据廖斯纳尔^[9] (O. Rösner) 的研究, 在煤的气化过程中, 原料煤中所含锆的 75% 进入烟尘, 其余 25% 留在煤灰中。根

据另一文献^[7],煤在 1050°C 通 CO₂ 气化时,有 80% 的锆挥发而出。

如果煤气生产中所用原料是焦炭,而不是煤,烟尘中仍然含有较高量的锆,因为在煤的焦化过程中,大部分锆还是留在焦炭中。

烟尘中锆的含量变化范围极大,影响烟尘含锆量的因素有:原料煤的含锆量、灰分的熔点、煤气生产的方法、炉子型式、操作条件、煤气处理过程等。煤灰熔点比较低的,挥发出来的锆就比较少,因为液体炉渣妨碍了锆的昇华。空气煤气和混合发生炉煤气的烟尘,含锆量比较高,水煤气的烟尘含锆量很低。如果煤气在燃烧前冷却,所得烟尘就是含碳较高、含锆較低的黑色烟尘,反之,如果在燃烧前未冷却(热煤气),所得烟尘就是含碳很少、含锆較高的理想的富集物。表 3 是某些发生炉煤气(不是水煤气)烟尘的含锆量。

表 3 发生炉煤气烟尘的含锆量

国 别	样 品 来 源	烟尘颜色	GeO ₂ 含量, %	备 考	引用文献
英国	(代表性样品)	褐色	1.24	平均值	[10]
英国	(代表性样品)	紅色	0.80	平均值	[10]
英国	(代表性样品)	黑色	0.29	平均值	[10]
日本	大阪煤气公司	暗綠色	0.49	} 在煤气燃烧前 的分配支管中 取样	[11]
日本	大阪煤气公司	暗綠色	0.36		[11]
印度	孟买煤气公司	黑色	0.04		[12]
印度	孟买煤气公司	褐色	0.06		[12]

大家知道,热煤气在整个煤气生产中所占比重极小,煤气燃烧前一般都要用水洗滌和冷却。"此时有小部分锆也会被水洗下

(絕大部分还是被煤气带走)，洗滌水中会含有微量鎘，在某些情况下，煤气洗滌水也可作为提鎘的原料。如果洗滌水循环利用，則含鎘量是不低的。在用水洗下的煤焦油中，有可能有微量鎘。

水煤气的烟尘中一般含鎘 $0.0n \sim 0.00n\%$ [13]，提鎘的价值不大。

四、煤的焦化过程中鎘的分布

在煤的焦化或干餾过程中，大部分鎘(約 60% 左右[11])留在焦炭中，其余的鎘分布在焦油、氨水①、焦炉煤气等焦化产物中。另外，最終冷却器出来的洗滌水以及副产物硫酸銨中也含有微量鎘。下图是日本某干餾工場中鎘的分布。

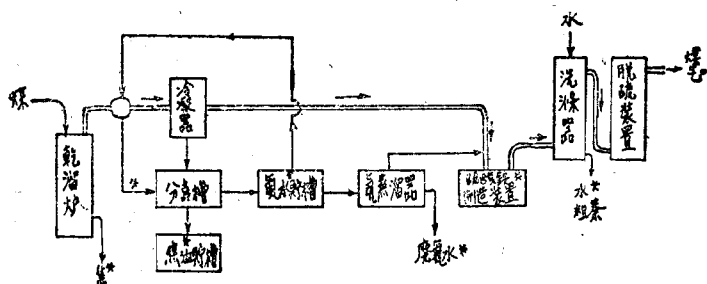


图 1 煤的干餾过程中鎘的分布[13]

(有 * 記号的地方表示有鎘存在)

焦炭中所含的鎘，到目前为止，还没有适当的回收方法。焦炭用于炼铁时，高炉煤气的烟尘中虽然也含有微量鎘，但很少能达到有工业价值的濃度。

①本文中的“氨水”，即指在煤的焦化过程中所得含氨的焦油上层水而言，并非指 NH_3 的水溶液。

引起大家注意的是氨水。氨水就是冷却刚从炼焦炉里出来的挥发分所用的循环上层水（或称为焦油上水）。根据日本文献^[13]，原料煤所含锆的10%以上转入氨水中。在炼焦厂，为了从氨水中回收其中所含的氨，氨水在氨塔中经过蒸馏，用水蒸汽使氨挥发。此时只有极微量的锆随 NH_3 蒸汽挥发。另外，从废氨水中回收酚时，锆的损失也不大。

锆在炼焦过程中所以有一部分进入氨水，大概因为煤在焦化过程中，有一部分可挥发的有机锆化合物逸出，遇到冷却的氨水喷洒时，部分就水解。这些有机锆化合物和水解产物有一些能溶解在氨水中，结果氨水中就富集了锆^[14]。

氨水中锆的含量，变动范围很大，它决定于：原料煤的含锆

表4 某些炼焦厂的氨水的含锆量

国别	样 品 来 源	GeO ₂ 含量, 毫克/升	引用文献
美国	Bethlehem Steel Co. { 生氨水(NH ₃ 蒸馏前)	1.8	[15]
美国	Bethlehem Plant { 废氨水(NH ₃ 蒸馏后)	1.5	[15]
美国	U. S. Steel Co., Pittsburgh plant 生氨水	3.1	[15]
美国	Montrea Coke & Manufacturing Co. 生氨水	2.4	[15]
美国	Koppers Co. Ltd., Pittsburgh plant 生氨水	0.15	[16]
英国	伦敦某公司的生氨水	2.9	[16]
西德	鲁尔某公司的生氨水	1.2	[16]
瑞士	某公司的生氨水	0.26	[16]
日本	富士制铁会社广畑工場 { 生氨水	0.35	[13]
日本		废氨水	0.34
日本	川崎制铁会社千叶工場 { 生氨水	0.28	[13]
日本		废氨水	0.23
日本	日本钢管会社川崎工場废氨水(地下槽中)	1.00~1.03	[13]

量、焦化条件、副产品回收的流程和设备型式等。表 4 是某些炼焦厂中氨水的含锗量。

由表 4 可见，氨水中 GeO_2 的含量大约在 $0.1 \sim 1$ 毫克/升之间。和烟尘中含锗量相比，显然低得多了，然而氨水是液体，比较容易使其中所含的锗富集，例如用沉淀的方法能得到含 GeO_2 0.1% 的沉淀物。如果煤的含锗量较高，在炼焦前经过特殊的选煤处理，而后采取有效的方法从氨水中沉淀锗，在最好的情况下甚至可得到含 GeO_2 达 1% 的富集物。应该肯定，氨水是最好的制锗原料之一。

在苏联，全苏矿物原料研究所在三十年代末就开始研究炼焦副产物中的锗^[17]。苏联的锗主要就是从炼焦副产物中提取的^[4]。显然，从氨水中提锗在苏联占有重要的地位。

最终冷却器中的循环冷却水中也含有锗，例如美国 Bethlehem Steel Co., Bethlehem plant 最终冷却器中出来的洗涤水，经过蒸分离装置后含 GeO_2 0.01 毫克/升^[15]。焦炉煤气虽然经过多次洗涤，还夹带少量锗，所以焦炉煤气烟尘中含锗量最高也可到 0.1% ^[7]。

原料煤中的锗，也有小部分进入煤焦油中，因此煤焦油也可作为锗的原料。焦油渣和沥青也含有锗。

从煤的炼焦副产物中提锗有很重要的意义，首先因为炼焦消耗的煤量很大，其次是炼焦用煤是烟煤，也就是含锗较多的煤，在炼焦前又必须经过洗选，煤灰中含锗量必有提高，如果要采取有利于提锗的选煤方法，也易于实行。在我国，这更有特别重要的意义，因为我国煤气生产极不发达，从煤气烟尘中制得的金属锗，实在是太少了。

根据我们计算，一座每昼夜出焦 1250 吨的近代化炼焦炉，

如果处理含锆 0.001% 的烟煤, 那么每年从炼焦副产品(包括氨水、煤焦油等)中制得的锆, 可以高达 500 公斤。

五、煤在燃烧过程中锆的分布

廖斯納尔^[9] 用含锆 0.009% 的褐煤作研究, 结果确定煤在空气过剩之下燃烧时, 锆的分配情况如下:

炉渣中	51.75%
炉灰中	19%
燃烧废气中	29%
烟尘中	0.25%
合計	100.00%

由此可见, 大部分锆和其他无机灰分一起留在炉渣和炉灰中, 这里的锆很难提出, 因为浓度很低。废气中带来了煤中锆的十分之三, 也难以回收。燃烧废气的烟尘中含锆一般在 0.00n%~0.0n% 之间, 也就是说, 不比煤中含锆量高多少。不过文献上也有报告热电站烟尘含锆在 0.1% 以上的, 当然, 含锆在 0.1% 以上的烟尘就有提锆的价值。

这样看来, 煤燃烧时几乎没有回收锆的可能性。这是很可惜的损失。

六、煤的加工副产物作为制锆原料的条件

煤的加工副产物中含锆量高到什么程度才可作为制锆的原料呢? 对这个问题, 很难作确定的回答, 要根据我们的技术水平、锆的需要量和锆资源的全面情况而定。锆象其他金属的冶炼一样, 一开始总是利用富矿, 只有富矿消耗得差不多时, 才不得不用贫矿。如果我们能够用方便的方法从含锆很高的富集物

中提鎔，而且数量上也滿足了对鎔的需要，那么对含鎔量低的原
料就不会感到兴趣。但是在将来恐怕連今天認為是毫无价值的
廢物，也会設法从其中提鎔，所以，一切要看我們今天的具体情
况。举例說，匈牙利研究了从氧化铝生产的副产物中提鎔（虽然
氧化铝生产中鎔的富集程度并不高），这是和他們国家的具体情
况相适应的，因为匈牙利铝工业很发达。

在我国目前情况下，一些富鎔的固体物质（例如烟尘），一般
含 GeO_2 在 0.1% 以上，就可以考虑回收。一些液体富鎔物（例
如氨水），含 GeO_2 在 1 毫克/升以上，也就有工业价值。

小 結

煤中含有比地壳中多得多的鎔。在煤的加工过程中可使鎔
进一步富集。煤的某些加工副产物，如烟尘、氨水、煤焦油等，可
作为制鎔的原料。

第二部分：从煤的加工副产物中 提鎔的过程

一、从煤中直接提鎔

从煤中直接提鎔，無論从技术上或者經濟上看，都是不合理
的。但如有含鎔特別高的煤（例如含鎔达 0.1% 以上），也可以
考虑利用某种选煤方法降低灰分含量以后，直接用以提鎔。当
然，直接提鎔时应考虑到煤的主要成分碳的利用問題。

从煤中直接提鎔的过程中，主要是使鎔与大部分碳以及无
机灰分分离。在文献^[11]中，用 HCl 和 $\text{HCl} + \text{HF}$ 作煤的脫灰
試驗，結果使灰分减少到 0.5%，不过脫灰时鎔的損失很大。另

外,煤用碱脱灰也是可能的。脱灰煤提锗以后,可作为碳素电极的原料。

在另一文献^[18]中,将褐煤在 700° 以下加热三小时碳化,此时 80% 以上的锗留在碳化产物半焦中。半焦磨细到 60 网目,然后在 600° 时通氯五小时氯化,此时半焦中所含锗的 75% 转化为氯化锗。氯化锗提纯后,可制造金属锗。氯化后的半焦经过用 H_2O 、 HCl 、 H_2SO_4 或 $H_2SO_4 + HF$ 脱灰以后,在 $800 \sim 850^{\circ}$ 通入水蒸汽活化,可制成活性炭。

二、从煤气厂的烟尘中提锗

煤气厂的烟尘,一般含 GeO_2 在 0.1% 左右的就可以用来提锗。烟尘的成分变动很大,除了含锗和镓以外,主要成分有碳以及氧化物和盐类形式存在的 Si 、 Al 、 Fe 、 Ca 、 Mg 、 Na 、 K 、 As 、 P 、 S 等。

从烟尘中提锗的方法如下。

1) 加盐酸直接蒸馏法 这一方法是 1937 年莫尔根 (G. Morgan) 和戴维 (G. R. Davies)^[19] 用来从烟尘中提锗的最早的方法。几年前,印度研究者^[12] 曾重复过他们的实验,结果表明:用盐酸直接蒸馏的方法,锗的实收率不超过 60%。这是因为烟尘中的锗,并非全部都能和无机酸反应。所以,一般在酸处理之前,都须经过预处理,使烟尘中的锗变成可溶状态。

2) 合金法 合金法是将烟尘中的锗,加入熔剂和还原剂熔炼成富锗的合金,然后用氯在 $FeCl_3$ 溶液中氯化成 $GeCl_4$ 。这一方法是英国首先发表的^[10],在许多文献^[1, 2, 20, 21, 21a] 中都有介绍。这里只举出简单的流程图 (见图 2)。不过英国这个方法不仅是用来提锗,且亦用来提镓。在我国实际情况下,似乎不值得 (至少是暂时不值得) 从烟尘中提镓,因为在铝工业中是可以回

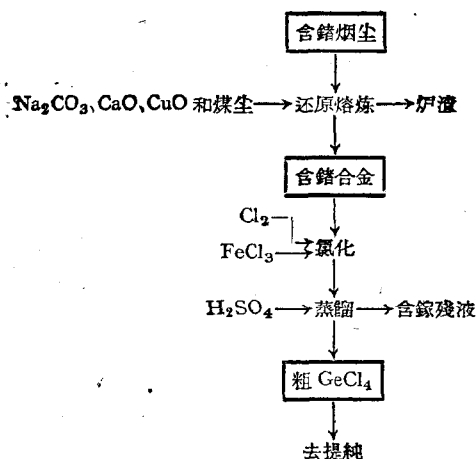


图 2 合金法从烟尘中提锗的流程[10]

收大量的镓的。现在如果我们从烟尘中提锗，那末英国这个合金法流程应该稍加修正。我们知道，英国方法在烟尘还原熔炼的配料中加入 CaO 、 Na_2CO_3 、 CuO 和煤尘 (Coal dust) [10]，该文献中明确地指出，铁是锗的良好收集剂，而铜是镓的良好收集剂。所以，在专门回收锗的情况下，应该根据原料烟尘中氧化铁的含量以及其他成分，确定适当的配料方法。在一篇波兰文献[22]中，烟尘还原熔炼时的添加剂，其中就有氧化铁。合金法的实收率为 90%，(合金中锗量为烟尘中锗量的%)合金中含锗约 3~4%。

3) 苛性钠熔融法[23~24] 流程见图 3。粗磨过的烟尘在铁锅或钢锅中加苛性钠熔融。所得熔融物倒在钢板上压成薄层，冷却后破碎，加入钢制熔器中，加过量的水煮沸，直到完全分解。当液体冷到 80°C 后 (此时无需过滤)，在强烈搅拌下慢慢加入 HCl ，直到碱的浓度降低到 $0.2N$ 左右，此时大部分硅和铝都沉

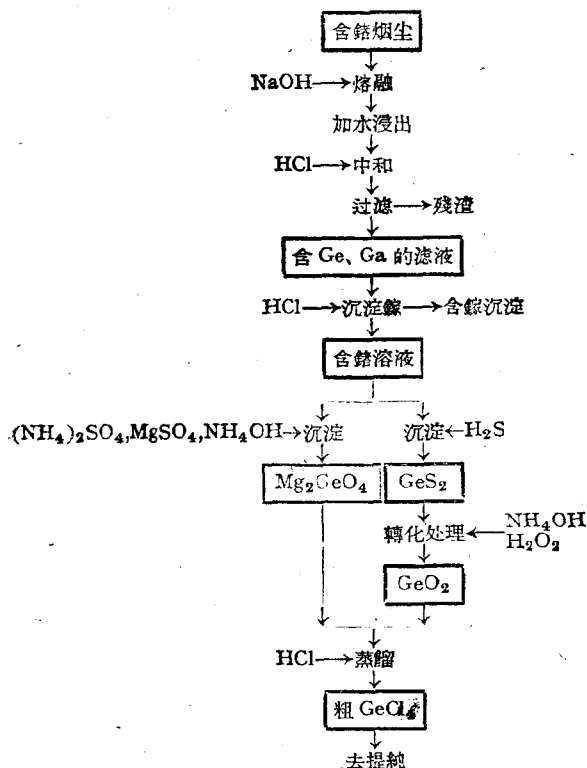


图 3 苛性钠熔融法从烟尘中提锗的流程[23]

淀出来。过滤，滤液加 HCl，把 pH 降到 5 左右，使锗和镓分步沉淀(如果目的只是提锗，可不必沉淀镓)。镓沉淀以后所得滤液中通入 H_2S ，沉淀出硫化锗；或者加硫酸铵、硫酸镁和过量的浓氢氧化铵，沉淀出锗酸镁。硫化锗可转化成氧化锗，然后加 HCl 蒸馏，制造 $GeCl_4$ 。锗酸镁可直接用 HCl 蒸馏出 $GeCl_4$ 。

4) 碳酸钠熔融-盐酸蒸馏法[12] 流程图见图4。烟尘加等量的 Na_2CO_3 在 $900^\circ C$ 熔融。所得熔融物加水溶出，加 H_2SO_4