

国家标准《再生锗原料》

编制说明（征求意见稿）

一、工作简况

1、立项目的及意义

锗是典型的稀有分散金属，在地壳中含量约百万分之七，是重要的战略资源。我国是世界锗系列产品的主要生产及贸易大国，锗产量位居世界第一，且出口到美国、日本、比利时、德国等国家。目前，锗资源在全球分布较为集中，美国、中国、俄罗斯的锗资源储量分别约为 3870 吨、3500 吨与 860 吨，占全球储量分别为 45%、41%和 10%，3 个国家约占全球总储量的 96%，其余已知储量则零散分布于加拿大、德国、比利时等国家；同时，全球锗产量主要分布为中国 71%、俄罗斯 4%、美国 3%、其他 22%。我国主要的锗矿资源位于云南省及内蒙古两地，二者合计占比超过 80%，其中内蒙古储量占 46%，云南占 34%。

锗在电子信息、航空航天、核物理探测、光纤通讯、太阳能电池、生物医药、新能源等领域都有着广泛而不可替代的应用，生产锗用的原料主要来源于褐煤锗矿及铅锌锗矿，以及锗生产加工使用过程中产生的各类型再生锗原料（二次资源），如区熔锗废料、锗单晶废料、硅-锗、锗靶材废料、太阳能电池用锗单晶生长及加工废料等，此类废料量约占到提锗原料的 30%-35%。我国自上世纪 50 年代开始研发生产锗产品以来，每年都会产生大量的再生锗原料，此外国外每年也产生大量的再生锗原料。我国作为锗资源储量和产销量大国，已建立了相对完善的锗产业链，近年我国生产的锗系列产品高纯二氧化锗、光纤级四氯化锗、红外锗单晶、太阳能电池用锗单晶片等数量已达 100 吨以上。随着锗在红外光学、化学催化剂、锗酸铋晶体和光纤通讯等领域的应用越来越广泛，在锗系列产品的生产、加工、使用过程都会产生大量的再生锗原料，每年都有 20-35 吨的不同种类的再生锗原料需重新回收利用。

随着锗用途的不断拓展，锗用量不断增大，锗矿开采的成本越来越高，再生锗原料种类不断增多，其所占提锗原料的比例也逐年在增加。GB/T 23522《再生锗原料》标准颁布实施 12 年来，再生锗原料的种类发生了较大变化，随着提锗技术的进步，对再生锗原料的质量、分类、采样方法及检测方法也提出了新的要

求，文件的部分条款已不适应当前技术及市场发展需求，需要进行修订完善。

GB/T 23522 -2009《再生锗原料》、GB/T 23523-2009《再生锗原料中锗含量的测定 碘酸钾滴定法》均发布于 2009 年，根据标准整合精简结论，本次特根据行业目前情况进行整合并修订。

2、任务来源

根据《国家标准委关于下达 2021 年第二批国家标准制修订计划的通知》（国标委发[2021]19 号）的要求，《再生锗原料》由云南临沧鑫圆锗业股份有限公司等负责编制，计划编号为 20211951-T-469，计划 2023 年 1 月完成。本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会、全国有色金属标准化技术委员会归口，全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会负责具体组织标准编制。

3、主要承研单位及起草人所做的工作

3.1 主要承研单位概况

《再生锗原料》标准修订的牵头单位为云南临沧鑫圆锗业股份有限公司[简称：云南锗业]。云南锗业是集锗矿开采、锗高效提取、锗产品精深加工及锗新材料研发生产为一体的世界知名企业，是中国第一、亚洲最大的锗系列产品生产商和供应商。公司拥有丰富的锗矿资源，资源储量占到了全国的 27%以上，是国内锗资源保有储量最大的企业。公司主要经营区熔锗锭、高纯二氧化锗、有机锗、红外光学锗单晶及元器件、太阳能电池用锗单晶片、光纤级四氯化锗、砷化镓单晶及晶片等高新技术产品，是中国锗行业的龙头企业。云南锗业具有强大的自主开发和技术创新能力，公司建有“企业技术中心”、“分析测试中心”和“云南省锗材料工程技术研究中心”等多个研发机构，配备有先进的仪器设备和专业的技术人才，研发新产品、新工艺。通过自主创新，先后承担国家科技支撑计划项目课题 2 项、国家 863 计划项目课题 1 项、云南省重点新产品等省市级科技计划项目 10 余项。2010 年公司被科技部认定为国家火炬计划重点高新技术企业，云南临沧国家锗材料基地骨干企业，公司技术中心于 2015 年 12 月被认定为国家级企业技术中心，技术中心配备了国内外各种大型的检测实验设备，有以 30 余名专业技术人员组成的省级锗材料创新团队，先后承担了 40 余项的国家标

准和国家标准样品的研制项目，具有丰富的标准制修订经验和很强的标准制修订能力，2014年被云南省科技厅认定为科技型企业，公司分析测试中心于2017年3月通过了中国合格评定国家认可委员会（CNAS）的认可，范围涵盖了锆系列产品的分析检测技术领域，在锆的检测方面跨入了国内先进行列。

3.2 主要起草人及其所做的工作

本标准主要起草人及其所在的单位和工作职责见表1。

表1 主要起草人及其所做的工作

起草人	起草人单位	工作职责
普世坤	云南临沧鑫圆锆业股份有限公司	组织实施、负责再生锆原料的数据调研、分析、技术方案确定、检测方法选择、实验指导、标准稿审核
李正美	云南临沧鑫圆锆业股份有限公司	负责再生锆原料的数据调研、分析检测方法的实验验证、标准稿编制
尹国文	云南东昌金属加工有限公司	负责标准稿件的完善，参与数据的调研、分析方法确定、标准稿编制
吴王昌	云南临沧鑫圆锆业股份有限公司	参与标准稿件的完善，参与数据的调研、分析方法、标准稿的编制
杨志美	云南临沧鑫圆锆业股份有限公司	负责锆测定试验方法的试验验证、试验报告初稿
林作亮	云南东昌金属加工有限公司	参与标准稿的讨论、意见征求

4、主要工作过程

再生锆原料标准修定立项申请得到批复后，在全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会的组织下，云南临沧鑫圆锆业股份有限公司成立了标准修订工作小组，落实验证样品的制取样、检测和与参与单位沟通等工作。标准工作组在总结多年再生锆原料生产使用及再生锆原料中锆含量的测定的基础上，收集整理与本标准项目相关的标准、论文、专著等文献资料，并基于前期开展研究的实验结果，完善了标准讨论稿。

2021年9月，在安徽芜湖召开的标准工作会上就《再生锆原料》标准进行了任务落实，会上确定了标准的编制原则、成立了标准编制组，讨论了大致修订的内容和进度安排等。

二、编制原则和确定主要内容的依据

1、编制原则

本标准的起草过程中遵循以下原则：

1) 本标准是根据 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》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写；

2) 标准应符合国家有关法律法规、强制性标准及相关产业政策要求；

3) 标准要具有科学性、先进性、经济性，并切实可行。

本标准中的技术指标的规定结合使用实际和满足生产要求的原则，考虑了具体情况，尽量简化操作、缩短时间，提高效率，力求做到标准的适用性。

2、标准主要内容的确定依据

2.1 标准适用范围说明

随着现代锆材料产业的不断发展，锆用途的不断拓展，锆用量不断增大，锆矿开采的成本越来越高，再生锆原料种类不断增多，其所占提锆原料的比例也逐年在增加。GB/T 23522《再生锆原料》标准颁布实施12年来，再生锆原料的种类发生了较大变化，随着提锆技术的进步，对再生锆原料的质量、分类、采样方法及检测方法也提出了新的要求，使用的范围也进一步延伸。

2009版标准中再生锆原料限定作为生产四氯化锆的原料，但随着再生锆原料的种类变化，采用不同的回收方法和处理工艺仍可将再生锆原料用于锆的其他产品生产的原料。

2.2 规范性引用文件

在规范性引用文件中，对2009版标准中的部分规范性引用文件进行删除及增加：

a) 删除了规范性引用文件 GB 20664 有色金属矿产品的天然放射性限值；

b) 删除了规范性引用文件 YS/T 422 碳化铬化学分析方法 铬量的测定；

c) 增加了规范性引用文件 GB/T 1480 金属粉末 干筛分法测定粒度；

d) 删除了规范性引用文件 GB/T 23523 再生锆原料中锆含量的测定 碘酸钾滴定法；

2.3 术语和定义

新增对修订标准采用了相关术语并进行了定义：

a) 再生锗原料:在锗的生产、加工和使用过程中产生的含锗原料,可再次提取来生产锗产品。

b) 原生固态再生锗原料:锗以单质或合金等形式存在的固态再生锗原料,锗主要以金属态存在。

c) 加工的再生锗原料:锗以离子或化合态等液态形式存在与溶液中,经过加工处理后得到的固态加工再生锗原料。

2.4 分类

将再生锗原料的分类作为单独的章节进行叙述,增加对原生固态再生锗原料及加工的再生锗原料的主要来源情况的描述。

a) 原生固态再生锗原料的主要来源为:锗区熔提纯过程中产生的不合格废料;锗单晶生长过程中产生的不合格废料;太阳能电池用锗单晶、锗晶片加工过程中产生的含油锯屑锗泥、含锗金刚砂粉;红外锗晶片、锗镜片加工过程中产生的含锗废料;锗合金;电器靶材、锗衬底砷化镓废料等。

b)加工的再生锗原料的主要来源为:在锗产品生产过程中产生的含锗腐蚀液、含锗废液,在光纤预制棒生产回收的含锗废料等,经采用沉淀法、离子交换法、蒸馏法、萃取法等方式回收得到的固态的再生锗原料。

2.5 技术内容的确定依据

本文件是对 GB/T 23522-2009《再生锗原料》的修订,本文件与 GB/T 23522-2009 相比,除了结构调整和编辑性改动外,主要技术变动如下:

1) 因已对原生固态再生锗原料有等级的分类,牌号的分类对原料未起到实质性作用,删除了 2009 版 3.1.1 表 1 中对牌号的要求;

2) 因 2009 版标准实施 12 年以来,行业内各单位无含铬的相关物料,铬合金靶材因其中的铬对环境的影响,基本不再使用,故去除了原生固态再生锗原料中对铬含量的要求;

3) 因再生锗原料均为提纯后产生的物料,放射性核素的放射性比活度远低于规定指标,可以忽略不计,故删除了对再生锗原料的放射性物质的要求及检测;(原因描述?)

4) 因再生锗原料种类繁多较杂,对其相关的外观质量及粒度做了要求。a) 外观质量:特级再生锗原料中的区熔不合格废料、锗单晶不合格废料的外观颜色

呈银灰色；红外锆废料、锆合金废料等再生锆原料的颜色呈银灰或偏黑色。一级到四级的再生锆原料颜色呈银灰色、灰黑色或黑色等，要求同一批产品的颜色均匀一致。再生锆原料中不应混入明显的夹杂物，若含有夹杂物时，应先剔除夹杂物。外观质量采用目视法检查。b) 粒度：特级再生锆原料中的区熔不合格废料、锆单晶不合格废料的粒度可不作要求；红外锆废料、锆合金废料等再生锆原料要求粒度小于0.25 mm。一级到四级的再生锆原料呈自然松散状态，且全部通过0.25 mm的筛孔。再生锆原料的粒度检验按照GB/T 1480的规定进行；

5) 删除了水分在化学成分中的表述，单独列要素进行规定。

6) 更改了需方对收到产品后检验结果与标准不符合时向供方提出的时间。考虑到及时性及便于追溯的原因，时间由原来的收到产品之日起2个月变为1个月向供方提出。

7) 增加了组批的细分规定；

8) 鉴于再生锆原料的种类发生了较大变化，随着提锆技术的进步，对再生锆原料的取样、制样也提出了新的要求。（详见7.4）

9) 更改了检验结果的判定（见7.5）；将粒度、外观质量与规定不相符时，改为降一级使用。

10) 更改质量证明书为随行文件；

11) 为了配套GB/T 23522《再生锆原料》产品标准的质量检验项目要求，本文件将GB/T 23523《再生锆原料中锆含量的测定 碘酸钾滴定法》作为规范性附录进行合并，并对再生锆原料中锆含量的测定方法进行修订，主要变动如下：

将方法原理修改为：试料以NaOH溶液溶解和H₂O₂氧化分解锆，使锆金属形成锆离子进入溶液中，再用盐酸中和并过量形成四氯化锆，经蒸馏分离出锆，用3mol/L磷酸和4.5mol/L盐酸介质吸收，以次亚磷酸钠把Ge⁴⁺还原为Ge²⁺，用淀粉溶液为指示剂，在20℃用碘酸钾标准溶液滴定。

a) 增加浓度为c(1/6KIO₃)为0.01378 mol/L碘酸钾标准溶液；

b) 方法选择依据：选用FeCl₃作为氧化剂进行样品处理时，不能将所有类型的再生锆原料试样氧化分解，致使锆不能被蒸馏分离完全，而试样选用NaOH、H₂O₂氧化处理后，样品可充分被氧化，锆能被蒸馏分离完全，方法精密度好，易于完成，故去除GB/T 23523-2009中的方法I；

d) 根据实验过程对实验步骤进行更清晰的描述;

e) 蛇形玻璃冷凝管蒸馏装置在检测过程中因操作过于繁杂,清洗不便,容易造成结果偏低,不同时能满足大批量样品的检测,而玻璃蒸馏导管蒸馏装置操作简单,安全方便,效率高。经过比对试验,结果说明2种蒸馏装置对蒸馏效果无明显差异,是可互相取代的,故选用操作简便、易于完成的玻璃蒸馏导管蒸馏装置。

f) 增加新方法 A.5.2方法II,适用于锆区熔不合格废料、锆单晶废料、红外锆废料等杂质含量较少、锆含量较高的试料中锆含量的测定。方法精密度好、结果准确、操做简便,易于完成。

2.6 主要试验(或验证)情况的分析数据

试验验证报告、复验报告见附件。

三、标准水平分析

本标准作为推荐性国家标准,经本次修定后,标准水平达到国内先进,国内未查询到相关标准。

四、与现行法律法规、强制性标准的关系

本标准与国家现行的法律、法规以及相关标准相协调,无冲突。

五、重大分歧意见的处理经过和依据

本文件整合修订过程中无重大分歧意见。

六、贯彻标准的要求和措施建议

本标准是再生锆的国家推荐性标准,该标准未涉及到专利等知识产权问题,建议经过本次修定后尽快颁布实施。

六、预期效果

标准实施后能为再生锆原料的生产企业、再生锆原料的用户单位提供质量和技术方面的要求,对于再生锆原料检测技术手段的提升等有很好的促进作用,通过再生锆原料的生产加工技术含量的提升,促进锆行业的技术进步具有促进作用和指导意义,具有良好的经济、社会效益和生态环境效益。

标准编制组

2022年06月