

稀 散 金 属 冶 金

周 令 治 编著

内 容 简 介

本书重点论述了稀散金属镓、铟、铊、锗、硒、碲及铼的综合回收技术，并介绍了稀散金属的物理、化学及地球化学性质，以及它们在选择矿中的行为及重要用途。

本书可供从事稀散金属科研、生产、设计的工程技术人员、管理人员及大专院校有关专业的教师和高年级学生参考。

稀 散 金 属 冶 金

周令治 编著

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街 嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金测绘印刷厂印刷

*

850 × 1168 1/32 印张 $14\frac{1}{8}$ 字数 369 千字

1988年3月第一版 1988年3月第一次印刷

印数 00,001 ~ 1,600 册

ISBN 7-5024-0138-5
TF·45 定价 4.10 元

前 言

有色金属工业是我国优势产业之一，而与有色金属工业紧密相关的我国稀散金属工业也具有一定的优势。目前，稀散金属已成为当代通讯、电子计算机、宇宙开发、能源及卫生部门必不可少的新材料。国内外稀散金属工业的发展无不与各国军事工业发展息息相关。因此，发展我国的稀散金属工业，对早日实现四化，特别是对增强我国的国防力量具有重要的意义。

国外稀散金属工业始于第二次世界大战期间。旧中国没有稀散金属工业。新中国成立后于1954年揭开了我国稀散金属工业的帷幕，在中国共产党和人民政府的领导和关怀下，我国稀散工业得到了较快的发展，在综合利用研究及生产技术方面取得了可喜的成就，有些项目已达到世界先进水平。为适应我国稀散金属工业发展的需要，编写了这本《稀散金属冶金》，供有关同志参考。本书以综合回收稀散金属技术为重点，在编写过程中，力求具体，讲求实用。但由于业务水平有限，书中缺点错误在所难免，敬请指正。

书中所涉及的技术思想及研究成果，毕竟是国内外广大稀散金属工作者长期的劳动结晶，恐难准确及全部囊括本书内，期望大家去进一步琢磨与发展，以加速我国稀散金属工业的发展。

在编写此书过程中承蒙稀散金属工业战线上的许多行家，在这里需特别提出的是广州有色金属研究院稀散金属组的同志们的帮助与支持，并提供宝贵的资料和意见，在此深表感谢。

编 者

一九八五年八月

目 录

第一章 概论	1
第一节 概述	1
第二节 分散金属的地质资源	4
一、分散金属的地球化学行为及其分布	4
二、分散金属的储量	16
三、主要的含分散金属矿与再生资源	17
第三节 分散金属的生产	25
一、世界的分散金属生产情况	25
二、我国的分散金属生产态势	25
第四节 分散金属的用途	30
第五节 分散金属的供需	34
第六节 分散金属的商情	38
第二章 分散金属的物理与化学性质	40
第一节 镓及其化合物的物理与化学性质	40
一、金属镓	40
二、镓的硫化物	42
三、镓的氧化物	44
四、镓的氢氧化物	48
五、镓的卤化物	50
六、镓酸盐	51
七、镓的硫酸盐	51
八、镓的氢化物	54
第二节 铟及其化合物的物理与化学性质	54
一、金属铟	54
二、铟的硫化物	56
三、铟的氧化物	63
四、铟的氢氧化物	66

五、铟的硫酸盐·····	68
六、铟的卤化物·····	69
第三节 铊及其化合物的物理与化学性质·····	74
一、金属铊·····	74
二、铊的硫化物·····	78
三、铊的氧化物·····	79
四、铊的氢氧化物·····	80
五、铊的硫酸盐·····	82
六、铊的卤化物·····	83
七、铊的其它化合物·····	86
第四节 铋及其化合物的物理与化学性质·····	86
一、金属铋·····	86
二、铋的硫化物·····	88
三、铋的氧化物·····	95
四、铋的卤化物·····	103
五、铋的氢化物·····	107
第五节 碲与硒及其化合物的物理与化学性质·····	108
一、金属硒与碲·····	108
二、硒与碲的硫化物·····	114
三、硒与碲的氧化物·····	115
四、硒与碲的酸与盐·····	119
五、硒化物与碲化物·····	123
六、硒与碲的卤化物·····	124
第六节 铯及其化合物的物理与化学性质·····	126
一、金属铯·····	126
二、铯的硫化物·····	127
三、铯的氧化物·····	129
四、铯的酸与盐·····	133
五、铯的卤化物·····	137
第三章 分散金属的用途·····	141

第一节 镓的用途·····	141
第二节 铟的用途·····	145
第三节 铊的用途·····	149
第四节 锗的用途·····	151
第五节 硒的用途·····	157
第六节 碲的用途·····	161
第七节 铋的用途·····	163
第四章 稀散金属的选矿·····	166
第一节 选矿中稀散金属的走向·····	166
第二节 稀散金属在选矿中的行为·····	170
一、镓在选矿中的行为·····	170
二、铟在选矿中的行为·····	170
三、铊在选矿中的行为·····	170
四、锗在选矿中的行为·····	171
五、硒与碲在选矿中的行为·····	174
六、铋在选矿中的行为·····	174
第五章 镓的综合回收技术·····	177
第一节 从铝土矿中回收镓·····	177
一、石灰乳-电解法·····	178
二、碳酸化法·····	183
三、中和溶解法·····	184
四、直接电解法·····	186
五、直接萃取法·····	188
六、碳酸化-萃取法·····	190
七、汞齐电解法·····	191
八、碳酸化-汞齐电解法·····	194
九、镓-铝置换法·····	194
十、溶解阳极合金-萃取提镓法·····	196
十一、电溶阳极合金提镓法·····	198
十二、碱浸煤沫提镓法·····	198

十三、溶解烟尘-电解提镓法	198
第二节 从铅锌矿中回收镓	199
一、Porto-Marghera 法	199
二、综合法	202
三、选冶联合法	209
四、赤铁矿-萃取法	211
五、熔炼-萃取法	214
六、氯化烟化法	216
七、合金法	218
八、硫酸化焙烧-离子交换法	219
第三节 从煤中回收镓	219
一、还原熔炼-萃取法	220
二、碱熔炼-碳酸化法	225
第四节 从锗石中回收镓	225
一、中性挥发-萃取法	225
二、氯化分锗-萃取法	225
三、氧化焙烧-萃取法	226
第五节 从铁矿中提镓	227
第六章 铟的综合回收技术	228
第一节 从铅矿中回收铟	228
一、合金吸收法	228
二、氧化造渣法	230
三、电解富集法	232
四、其它提铟法	233
第二节 从锌矿中回收铟	233
一、选冶联合法	234
二、氯化挥铟法	237
三、中和溶解法	238
四、萃取法	239
五、烟化法	241

六、多次置换水解法·····	242
七、离子交换法·····	243
第三节 从铜矿中回收铟·····	244
一、酸浸-萃取法·····	247
二、烟化法·····	248
三、硫酸化焙烧法·····	248
第四节 从其它矿中回收铟·····	251
第七章 铊的综合回收技术·····	254
第一节 从铅锌矿中回收铊·····	254
一、硫酸化-多次沉铊法·····	255
二、置换法·····	257
三、酸浸-结晶法·····	259
四、酸浸-萃取法·····	261
五、氯化沉铊法·····	266
六、碱浸-硫化沉铊法·····	268
七、挥发法·····	269
第二节 从铜矿中回收铊·····	270
一、烟化法·····	272
二、挥发-硫化沉铊法·····	272
三、氯化沉铊法·····	273
四、酸浸-离子交换法·····	273
第三节 从其它矿中回收铊·····	274
一、从黄铁矿中提取铊·····	274
二、从锰矿中提取铊·····	275
三、从砷矿中提取铊·····	276
四、从锑矿中提取铊·····	276
五、从铊的富集物中提取铊·····	276
第八章 锗的综合回收技术·····	278
第一节 从锗石中回收锗·····	278
一、优先挥锗法·····	278

二、碱浸-中和沉锆法	281
三、硫酸化-中和沉锆法	283
第二节 从铅锌矿中回收锆	285
一、氧化-还原焙烧提锆法	287
二、氧化-氯化挥锆法	295
三、烟化法	297
四、碱浸法	303
五、碱土金属氯化挥锆法	307
六、氯化法	310
七、挥发-丹宁沉锆法	310
第三节 从煤中回收锆	311
一、合金法	312
二、再次挥锆法	314
三、碱熔-中和法	316
四、加氢氟酸浸出法	316
五、萃取法	318
六、离子交换法	326
第四节 从铁矿中回收锆	327
一、高炉炼铁提锆法	327
二、鼓风炉挥锆法	328
第五节 从其它矿石中回收锆	329
一、碱熔炼铅富集法	329
二、鼓风炉炼铜挥锆法	330
三、从废料中再生锆	331
第九章 硒与碲的综合回收技术	332
第一节 从阳极泥中回收硒与碲	332
一、硫酸化焙烧法	333
二、苏打熔炼法	347
三、其它回收硒和碲的方法	354
第二节 从酸泥中回收硒与碲	362

一、选冶联合法	363
二、苏打烧结法	363
三、硫化法	364
四、碱土金属氯化法	364
第三节 从其它矿物中回收硒与碲	365
一、从金矿中回收硒与碲	365
二、从铅锌矿中回收硒与碲	366
三、从汞矿中回收硒	370
四、萃取或离子交换法提取硒和碲	371
第十章 铈的综合回收技术	375
第一节 从辉钼矿中回收铈	375
一、氧化焙烧-沉铈法	378
二、石灰烧结法	380
三、氧化焙烧-萃取法	384
四、电解提铈法	390
五、氧化焙烧-离子交换法	392
六、电溶氧化法	396
七、高压浸煮法	399
八、特效剂沉铈法	403
第二节 从铜矿中回收铈	405
一、挥发-硫化沉铈法	405
二、碱浸-置换法	405
三、硫酸化-沉铈法	408
四、高温氧化挥铈法	408
第三节 从其它物料中回收铈	408
附录 1 稀散金属的主要物理及化学性质	410
附录 2 稀散金属矿物	414
参考文献	422

第一章 概 论

第一节 概 述

稀散金属通常是指由镓 (Ga)、铟 (In)、铊 (Tl)、锗 (Ge)、硒 (Se)、碲 (Te) 及铼 (Re) 七个元素组成的一组化学元素。但也有人将铷、铯、钷、钷和镅等包括在内^[1-3]。从1782年发现碲以来,直到1925年它们才全部被发现。表1—1列出了稀散金属的发现情况。

表1—1 稀散金属的发现史与命名意义

	Ga	In	Tl	Ge	Se	Te	Re
发现年代	1875	1863	1861	1886	1817	1782	1925
发 现 者	Lecoq de Boisbau- dran	F.Reich et al	William Crookes	C. A. Winkler	J. J. Berzei- lius	F.Mueller Reichen- stein	Walter Noddack et al
发现介质	闪锌矿	闪锌矿	酸 泥	硫银锗矿	黄铜矿	金 矿	铂族残渣
命 名	Gallia	Indigo	Thallus	Germania	σεληνη	Tellus	Rhine
命名意义	法兰西	蓝 色	开放的绿核	日尔曼	月 亮	地 球	莱茵河

稀散金属在元素周期表中的位置示于表1—2^[4],以黑体字表示。

这一组元素之所以被命名为稀散金属,其主要原因有三:(1)它们之间的物理及化学性质,如原子及离子半径(见图1—1)、原子容积(见图1—2)及负电性等相近似^[1, 2, 15~29],稀散金属的主要物理及化学性质见附录1。(2)现查明有195种稀散金属矿物,其中铼有2种,镓有3种,铟有5种,锗有11种和铊有19种,而硒与碲分别有64与91种^[1, 5~7, 11~16, 25~36],由于稀散元素与某些造岩元素的地球化学性质近似,导致前者以类质同象进入后者的结晶

表 1—2 稀散金属在元素周期表中的位置

族 周期		一	二	三	四	五	六	七	八				一	二	三	四	五	六	七	零
		A	A	B	B	B	B	B					B	B	A	A		A	A	
1	I	H																		2
																				He
2		3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3		11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4		19 K	20 Ca	(Sc)	21 Ti	22 (V)	23 Cr	24 Mn	25 Fe	26 Co	27 Ni	28	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5		37 (Rb)	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 (Cd)	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6		55 Cs	56 Ba	57 La	72 (Hf)	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7		87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha														

镧系元素	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

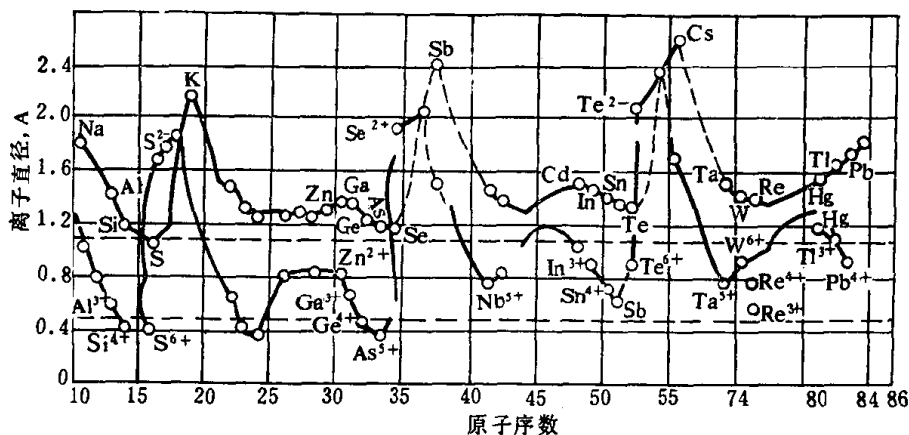


图 1—1 稀散金属的离子半径图

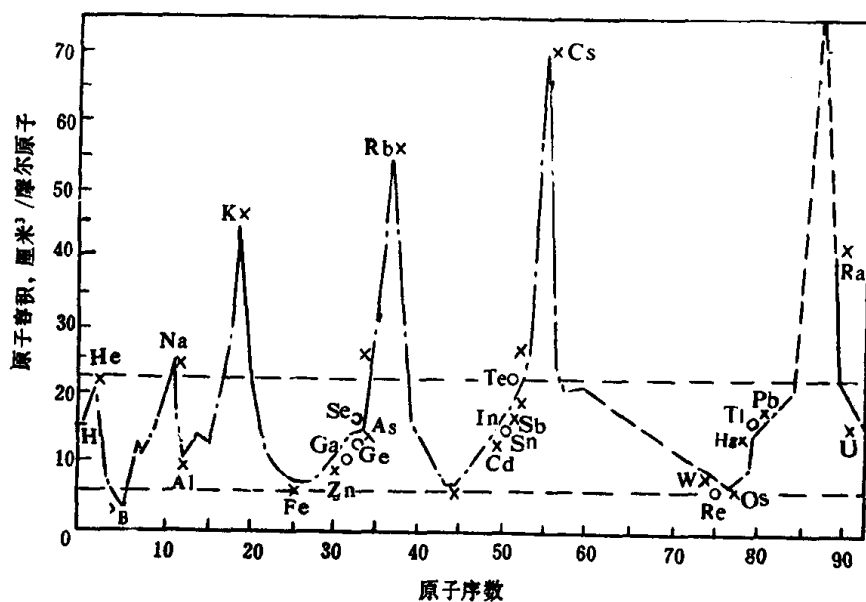


图 1—2 稀散金属的原子容积图

表 1—3 稀散金属的克拉克值 (重量, %)

来 源	Ga	In	Tl	Ge	Se	Te	Re
1924 F.W.Clarke	$n \times 10^{-9}$	$n \times 10^{-9}$	$n \times 10^{-8}$	$n \times 10^{-9}$	$n \times 10^{-6}$	$n \times 10^{-7}$	—
1935 A.Е.Ферсман	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	4×10^{-4}	8×10^{-5}	1×10^{-6}	1×10^{-7}
1962 A.П.Виноградов	1.9×10^{-3}	2.5×10^{-5}	1×10^{-4}	1.4×10^{-4}	5×10^{-6}	1×10^{-7}	7×10^{-8}
1964 Taylor	1.5×10^{-3}	1×10^{-5}	4.3×10^{-5}	1.5×10^{-4}	5×10^{-6}	—	—
1975 A. A. Бейс	1.7×10^{-3}	2.3×10^{-5}	7×10^{-5}	1.3×10^{-4}	5×10^{-6}	1×10^{-7}	7×10^{-8}

格子，故在自然界中极少遇见单一的、具有工业开采价值的稀散金属矿床。稀散金属的矿物见附录 2。(3) 稀散金属的克拉克值（在地壳中的重量百分数）较低，多伴生在其它矿物之中，只能在生产主金属或处理含稀散元素的煤、磷灰石或锰结核等有用矿物的同时将其综合回收。稀散金属的克拉克值列于表 1—3^[37~43]。

第二节 稀散金属的地质资源

由于稀散金属多伴生在其它矿物之中，很少有独立的，可资工业开采的矿床，故其资源也就随其它含稀散金属的矿物的储量增加而扩大。

一、稀散金属的地球化学行为及其分布

自然界中的元素是按一定的规律组合共生的，这些组合共生是各元素在自然界中不断迁移运动的结果，由此造成了自然界元素的分散和集中。各种矿产资源，就是元素经历了各种迁移运动而达到相对富集的结果。元素迁移运动，除与各种地质作用的温度、压力、组分浓度、氧化还原电位及 pH 值等有关外，主要决定因素是元素本身的物理化学性质，如离子与原子半径、电价、配位数、电负性及能量系数等。稀散金属的这些地球化学参数列于表 1—4^[44~47]。

这些地化参数的综合作用，不仅决定了元素在自然界中的分布，也揭示了稀散金属在自然界中的共生关系与存在形式。

1. 镓、铟、锗组

镓、铟与锗均属亲铜元素，其亲铜性用元素从原子状态转到离子状态的转换能 K 值大小表示^[45]。元素的亲铜性次序的转换能 K 值列于表 1—5。

从表可见， Ga^{3+} 、 In^{3+} 及 Tl^{3+} 的亲铜性介于 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 之间，而 Ge^{4+} 与 Tl^{+} 有形成单体的特性，靠近 In^{3+} 而具有较小 K 值的离子就数 Cd^{2+} 与 Tl^{3+} 了。

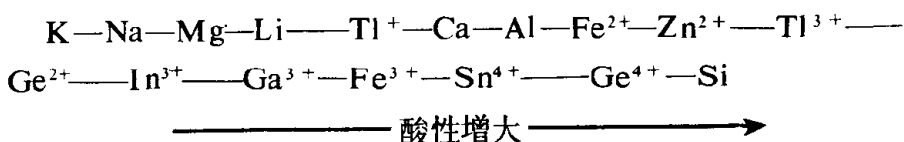
表 1—4 稀散金属的地球化学参数

分 组	元 素	电价	离子半径, Å	电离势	电负性	配位数	能量系数 E_R	克拉克值
镓铟锑组	Ga	+ 3	0.62	5.98 ~ 6.00	1.6	4; 6	5.41	1.7×10^{-3}
	In	+ 3	0.81	5.79	1.7	4; 6	4.35	2.5×10^{-3}
	Ge	+ 2	0.73		1.6	4; 6		1.3×10^{-4}
		+ 4	0.53	7.88	1.8	4; 6	10.53	
	Fe	+ 2	0.83		1.65	4; 6	2.12	
		+ 3	0.64	7.90	1.9	4; 6	5.15	
	Zn	+ 2	0.83	9.39	1.6	4; 6	2.20	
	Sn	+ 4	0.74	7.33	1.8	6	7.90	
	Al	+ 3	0.57	5.98	1.5	4; 6	4.95	
	Si	+ 4	0.39	8.15	1.8		8.60	
	Ti	+ 3	0.69		1.3		4.65	
		+ 4	0.64	6.83	1.5	6	8.40	
	Cr	+ 3	0.64	6.76	1.6	6	4.75	
铊 组	Tl	+ 1	1.47	6.11	1.8	12	0.42	7×10^{-5}
		+ 3	0.95				3.45	
	K	+ 1	1.33	4.34	0.8	12	0.36	
	Rb	+ 1	1.49	4.18	0.8	12	0.33	
	Cs	+ 1	1.65				0.30	
铼 组	Re	+ 4	0.72	7.87	1.9	6	8.90	7×10^{-8}
		+ 7	0.56				28.10	
	Mo	+ 4	0.68	7.31	1.8	6	8.50	
	W	+ 4	0.68	7.98	1.7			
	Cu	+ 2	0.70	7.72	2.0	4; 6		
硒碲组	Se	- 2	1.91	9.75	2.4	4; 6	1.10	5×10^{-6}
		+ 3	0.83					
		+ 4	0.50					
		+ 6	0.42					
	Te	- 2	2.12	9.01	2.1	4; 6	0.95	1×10^{-7}
		+ 4	0.70					
		+ 6	0.56					
	S	- 2	1.74	10.36	2.5	4; 6	1.15	
		+ 6	0.34					

表 1—5 亲铜性次序的转换能 K 值

离子	Ge^{4+}	Sn^{4+}	Ge^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	In^{3+}	Co^{2+}	Tl^{3+}	Ga^{3+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Tl^{+}
K 值	7.3	6.8	6.0	5.1	4.8	4.0	3.9	3.6	3.6	3.2	3.1	2.3	1.3

镓、铟与锗具有高的电离势与电负性，表现出较强的极化能力和容易形成原子键，故与硫有较强的亲和力^[45]。从周期表中的位置可看出，它们是亲铜元素中最强的亲氧元素。亲铜元素的亲氧性增强方向示于图 1—3。箭头所向，表示亲氧性增强。参考表 1—4 可知，镓、铟和锗可与同组元素形成一个沿水平方向的异价类质同象，垂直方向等价类质同象替换的元素组，从而在自然界中因类质同象而共生。从地球化学的角度来看，随着元素亲氧性的增加，趋向富集于酸性岩浆与氧结合而形成氧化物。而稀散元素的酸碱性，系由其离子电势所决定。元素的酸性增大方向如下：



			Al	Si	P
Fe Co Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Ru Rh Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Os Ir Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

图 1—3 亲铜元素的亲氧性增强的方向

铊为碱性，接近于锂；镓、铟与 Ge^{2+} 为两性而介于 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间； Ge^{4+} 为酸性而靠近硅^[45]。因而镓与锗绝大部分分散于造岩矿物，只有少量成热液的硫化物。

在岩浆的早期结晶作用中， Ga^{3+} 与 In^{3+} 主要代替 Al^{3+} ，部分替代 Fe^{3+} ； Ge^{4+} 主要代替 Si^{4+} ，形成 $[\text{GeO}_4]^{4-}$ 络阴离子与 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 置

换而分散于各种岩浆岩，特别是酸性岩的硅酸盐和硅铝酸盐矿物（如云母、长石、辉石、闪石、电气石、柘榴石及绿帘石）等中。如云浮硫铁矿中90%以上的镓都赋存于云母中。

在晚期岩浆矿床中， Ga^{3+} 可代替 Ti^{3+} 、 Fe^{3+} 与 Cr^{3+} 而进入钛磁铁矿。

在伟晶化作用中，镓与锗可进入硅酸盐和铝硅酸盐（如霞石、锂辉石、铯榴石、电气石、锂云母及黄玉）等中。当开采这类碱性伟晶岩或富含氟的云英岩时，可能获得有工业价值的镓与锗矿物^[46]。

在岩浆作用后期的热液阶段，大量硅酸盐、硅铝酸盐矿物已经结晶析出，残余熔浆中缺乏硅与铝，但相对却富含硫。此时镓、铟和还原成二价的锗就具有明显的亲硫性，当介质的pH小于7而溶液中镓、铟与锗的富集度又足够高的时候，它们便可能形成独立矿物，如 CuGaS_2 、 $\text{Cu}_3(\text{Ge}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ga})(\text{SAs})_4$ 与 FeIn_2S_4 等。但除极个别的，如楚梅布（Tsumeb）的锗石外，其它的均难形成具有单独开采价值的工业矿床。

在岩浆期后成矿的热液中，大部分的镓、铟及锗均以类质同象形式进入含有 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 的而在强烈还原介质里形成的硫化矿物中，如闪锌矿、黄铜矿、斑铜矿或黄锡矿等。由于其结晶构造与共价键的相似性，尤其容易进入闪锌矿晶格，致使某些闪锌矿含镓。达0.001~0.1%，含铟0.005%且低温形成的闪锌矿含镓更富的特征^[11-48]。低温热液矿床的闪锌矿含锗量高达0.005%，个别最高达0.3%；而高温热液矿床中含锗量通常只有0.0005%，很少达到0.005%；矽卡岩矿床一般含锗极微，甚至不含锗^[46]。锗含量与成矿温度成反比的特征列入表1—6。

此外，据统计查明，闪锌矿中锗含量也与铁密切相关，一般含铁低的闪锌矿含锗较高。闪锌矿中含铟可达0.004~0.01%，且有与闪锌矿中铁锰含量成正比的规律，高者含铟可达0.05~1%^[44]。在岩浆期后气化热液矿床的氧化物中，镓、铟及锗可以类质同象进入锡石晶格，其中 Ge^{4+} 由于与 Sn^{4+} 的地球化学参数极为吻合，便以类