

稀散金属

Scattered Metals



翟秀静 编著
周亚光

中国科学技术大学出版社

当代科学技术基础理论与前沿问题研究丛书

中国科学技术大学

校友文库

稀疏金属

Scattered Metals

翟秀静

编著

周亚光

中国科学技术大学出版社

内 容 提 要

本书按七种稀有金属镓、铟、铊、锗、硒、碲和铼的顺序,共分七章介绍了稀有金属的物理化学性质、资源分布、应用领域、富集走向、提取冶金和稀有金属新材料。针对镓、铟、铊、锗、硒、碲和铼的特点,本书注重它们的共性和特性,考虑到历史的发展和目前高新技术的应用,力求全面介绍稀有金属的地位与现状、稀有金属的富集回收的工艺过程和稀有金属的冶金分离技术,同时介绍稀有金属的发展状况。

本书适用于从事有色金属冶金、新材料制备和相关领域的科研工作者、高校师生和企事业单位的工程技术人员作为参考书。

图书在版编目(CIP)数据

稀有金属/翟秀静,周亚光编著. — 合肥:中国科学技术大学出版社,2009.4
(当代科学技术基础理论与前沿问题研究丛书;中国科学技术大学校友文库)
“十一五”国家重点图书

ISBN 978-7-312-02255-5

I. 稀… II. ① 翟… ② 周… III. 稀有金属 IV. O614

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第034958号

出版 中国科学技术大学出版社

安徽省合肥市金寨路96号,邮编:230026

网址 <http://press.ustc.edu.cn>

印刷 合肥晓星印刷有限责任公司

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 710mm×1000mm 1/16

印张 25

字数 410千

版次 2009年4月第1版

印次 2009年4月第1次印刷

印数 1—2000册

定价 69.00元

总 序

侯建国

(中国科学技术大学校长、中国科学院院士、第三世界科学院院士)

大学最重要的功能是向社会输送人才。大学对于一个国家、民族乃至世界的重要性和贡献度,很大程度上是通过毕业生在社会各领域所取得的成就来体现的。

中国科学技术大学建校只有短短的 50 年,之所以迅速成为享有较高国际声誉的著名大学之一,主要就是因为她培养出了一大批德才兼备的优秀毕业生。他们志向高远、基础扎实、综合素质高、创新能力强,在国内外科技、经济、教育等领域做出了杰出的贡献,为中国科大赢得了“科技英才的摇篮”的美誉。

2008 年 9 月,胡锦涛总书记为中国科大建校五十周年发来贺信,信中称赞说:半个世纪以来,中国科学技术大学依托中国科学院,按照全院办校、所系结合的方针,弘扬红专并进、理实交融的校风,努力推进教学和科研工作的改革创新,为党和国家培养了一大批科技人才,取得了一系列具有世界先进水平的原创性科技成果,为推动我国科教事业发展和社会主义现代化建设做出了重要贡献。

据统计,中国科大迄今已毕业的 5 万人中,已有 42 人当选中国科学院和中国工程院院士,是同期(自 1963 年以来)毕业生中当选院士数最多的高校之一。其中,本科毕业生中平均每 1000 人就产生 1 名院士和 700 多名硕士、博士,比例位居全国高校之首。还有众多的中青年才俊成为我国科技、企业、教育等领域的领军人物和骨干。在历年评选的“中国青年五四奖章”获得者中,作为科技界、科技创新型企业界青年才俊代表,科大毕业生已连续多年榜上有名,获奖总人数位居全国高校前列。

鲜为人知的是,有数千名优秀毕业生踏上国防战线,为科技强军做出了重要贡献,涌现出 20 多名科技将军和一大批国防科技中坚。

为反映中国科大五十年来人才培养成果,展示毕业生在科学研究中的最新进展,学校决定在建校五十周年之际,编辑出版《中国科学技术大学校友文库》,于 2008 年 9 月起陆续出书,校庆年内集中出版 50 种。该《文库》选题经过多轮严格的评审和论证,入选书稿学术水平高,已列为国家“十一五”重点图书出版规划。

入选作者中,有北京初创时期的毕业生,也有意气风发的少年班毕业生;有“两院”院士,也有 IEEE Fellow;有海内外科研院所、大专院校的教授,也有金融、IT 行业的英才;有默默奉献、矢志报国的科技将军,也有在国际前沿奋力拼搏的科研将才;有“文革”后留美学者中第一位担任美国大学系主任的青年教授,也有首批获得新中国博士学位的中年学者;……在母校五十周年华诞之际,他们通过著书立说的独特方式,向母校献礼,其深情厚意,令人感佩!

近年来,学校组织了一系列关于中国科大办学成就、经验、理念和优良传统的总结与讨论。通过总结与讨论,使我们更清醒地认识到,中国科大这所新中国亲手创办的新型理工科大学所肩负的历史使命和责任。我想,中国科大的创办与发展,首要的目标就是围绕国家战略需求,培养造就世界一流科学家和科技领军人才。五十年来,我们一直遵循这一目标定位,有效地探索了科教紧密结合、培养创新人才的成功之路,取得了令人瞩目的成就,也受到社会各界的广泛赞誉。

成绩属于过去,辉煌须待开创。在未来的发展中,我们依然要牢牢把握“育人是大学第一要务”的宗旨,在坚守优良传统的基础上,不断改革创新,提高教育教学质量,早日实现胡锦涛总书记对中国科大的期待:瞄准世界科技前沿,服务国家发展战略,创造性地做好教学和科研工作,努力办成世界一流的研究型大学,培养造就更多更好的创新人才,为夺取全面建设小康社会新胜利、开创中国特色社会主义事业新局面贡献更大力量。

是为序。

2008 年 9 月

前 言

我是中国科学技术大学无机化学专业的毕业生,现在从事的专业是有色金属冶金。化学和冶金本是同根同源,化学是冶金的基础,这些年我对此有深刻体会。

我现在是东北大学有色金属冶金专业的教师,2003年我写文章《我在东大当园丁》纪念东北大学建校80周年,抒发了我从化学到冶金的情感、理念、事业和经历的转化过程……

“还是在孩提时代,我从已不记得名字的大大小小的科普书中了解到至今无法忘怀的信息:大海中蕴藏着无限的宝藏,那称之为元素的东西千百年来散落在大海中;宇宙空间的无数星球中同样蕴藏着无限宝藏,这在宇宙射线中已经得到了证实;地球内部的岩浆和地壳中蕴藏色彩斑斓的矿藏……”

世界上各种知识的信息千千万万条,为什么我会对关于金属的知识情有独钟呢?直到我读了我的导师邱竹贤院士的文章《我的冶炼生涯》后,我真正理解了自然选择的强大威力。邱老师在文章中说,他出生于中医世家,但他始终想着要把泥土中的铝提炼出来。我从化学专业转到有色金属冶金专业,带着幼年时寻找宝藏的天真与纯情,探索之路在脚下伸展。

“儿童时代的幻想在现实中显得幼稚,但它已附上了金色的光泽。元素构筑了晶体、微米与纳米颗粒,我庆幸自己做了正确的选择……”

“我曾经喜欢历史学,也喜欢文学,但如今我已经转移了大部分兴

趣。我构想着奇异的新材料世界,想象原子、分子的排列、运动与现象的关系;我告诉学生们在太平洋底堆积如山的金属资源等待我们去开采;我向学生们描述纳米世界里无穷奥妙和变化莫测。”

我感谢中国科学技术大学给了我实现理想的翅膀。总结和查阅了大量资料,我和同学周亚光编写了这本《稀散金属》以纪念我们的母校中国科学技术大学建校 50 周年,同时感谢母校对我们的培养,感谢老师们对我们的教育。

在《稀散金属》编写过程中,得到我的中国科学技术大学的老师和同学,东北大学的老师、同学、同事和学生们的指导、支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

由于水平有限,《稀散金属》会有错误和缺点,欢迎批评指正。

翟秀静

2008.10

目 次

总序	i
前言	iii
绪论	1
第1章 镓	16
1.1 概述	16
1.1.1 镓的性质	16
1.1.2 镓的资源	19
1.1.3 镓的应用	21
1.1.4 镓的生产	23
1.1.5 镓的市场	23
1.1.6 镓的价格	23
1.1.7 金属镓的纯度	24
1.2 冶金过程中镓的富集与走向	24
1.2.1 湿法冶金过程中镓的富集与走向	25
1.2.2 火法冶金过程中镓的富集与走向	29
1.2.3 煤中镓的富集与走向	31
1.3 镓的提取冶金技术	32
1.3.1 电解法	32
1.3.2 溶剂萃取法	40
1.3.3 吸附法	49
1.3.4 烟化-综合法	50

1.3.5 萃淋树脂法	51
1.3.6 离子交换法	54
1.3.7 乳状液膜法	55
1.3.8 置换法	59
1.4 金属镓的制备	61
1.4.1 镓的提纯方法	61
1.4.2 超纯镓的生产	63
1.5 镓与新材料	66
1.5.1 GaAs 太阳能电池材料	66
1.5.2 镓酸铜电解质材料	70
1.5.3 GaN 半导体材料	71
1.5.4 纳米金属镓	73
1.5.5 硅酸镓铜晶体	74
第2章 铟	78
2.1 概述	78
2.1.1 铟的性质	78
2.1.2 铟的资源	81
2.1.3 铟的用途	86
2.1.4 铟的标准	88
2.2 冶金过程中铟的富集与走向	89
2.2.1 锌冶炼过程中铟的富集与走向	90
2.2.2 铅冶炼过程中铟的富集与走向	93
2.2.3 锡冶炼过程中铟的富集与走向	94
2.2.4 铜冶炼过程中铟的富集与走向	94
2.2.5 铁冶炼过程中铟的富集与走向	95
2.3 铟的提取冶金技术	95
2.3.1 焙烧	96
2.3.2 真空蒸馏	100
2.3.3 高温真空蒸馏	105
2.3.4 浸出	107
2.3.5 净化	111

2.3.6 还原	118
2.3.7 海绵铟熔炼	122
2.3.8 铟的精炼	123
2.3.9 铟冶金新技术新工艺	128
2.4 铟与新材料	133
2.4.1 铟纳米材料	134
2.4.2 InP 系列太阳能电池	136
2.4.3 铟锡氧化物 ITO	137
2.4.4 铟掺杂二氧化锡薄膜	140
2.4.5 硼酸铟基系列发光材料	141
2.4.6 InP 量子点	142
第 3 章 铊	146
3.1 概述	146
3.1.1 铊的性质	146
3.1.2 铊在环境中的释放及危害	149
3.1.3 铊的资源	150
3.1.4 铊的用途	158
3.2 冶金过程中铊的富集与走向	160
3.2.1 火法冶炼过程中铊的富集与走向	160
3.2.2 湿法冶金过程中铊的富集与走向	164
3.3 铊的冶金提取技术	166
3.3.1 沉淀法	166
3.3.2 置换法	174
3.3.3 酸浸-结晶法	176
3.3.4 蒸馏法	176
3.3.5 酸浸-萃取法	179
3.3.6 离子交换法	184
3.3.7 液膜法	185
3.4 铊与新材料	187
3.4.1 高温超导膜材料	187
3.4.2 CsI(Tl) 晶体材料	189

第4章 锗	192
4.1 概述	192
4.1.1 锗的性质	192
4.1.2 锗的资源	195
4.1.3 锗的用途	200
4.1.4 锗的市场	203
4.2 冶金过程中锗的富集与走向	204
4.2.1 火法冶炼过程中锗的富集与走向	204
4.2.2 湿法冶金过程中锗的富集与走向	214
4.2.3 含锗煤中锗的富集与走向	216
4.2.4 其他原料中锗的富集与走向	217
4.3 锗的提取冶金技术	222
4.3.1 锗的火法冶金	222
4.3.2 锗的湿法冶金	229
4.3.3 锗提取过程中的新技术	242
4.4 金属锗的制备	243
4.4.1 GeO_2 的氢还原法制备金属锗	243
4.4.2 锗烷热解法	246
4.5 金属锗的提纯	247
4.6 超高纯锗单晶的制备	253
4.7 重掺杂锗单晶的制备	253
4.8 锗与新材料	254
4.8.1 $\text{ZnSe}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ 高效太阳能电池	254
4.8.2 锗硅($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) 固溶体材料	256
4.8.3 锗的纳米材料	257
4.8.4 ZnGeP_2 多晶材料	260
4.8.5 铋锗铅玻璃	261
4.8.6 掺锗的石英光纤布拉格光栅	262
4.8.7 非晶碳化锗膜	262
4.8.8 砷化锗镉晶体	263
4.8.9 金锗合金	263

第 5 章 硒	266
5.1 概述	266
5.1.1 硒的性质	266
5.1.2 硒的资源	270
5.1.3 硒的用途	275
5.1.4 硒的市场与消费	276
5.1.5 硒与人类	279
5.2 冶金过程中硒的富集与走向	282
5.2.1 火法冶金过程中硒的富集与走向	282
5.2.2 湿法冶金过程中硒的富集与走向	285
5.2.3 制酸过程中硒的富集与走向	286
5.3 硒的冶金提取技术	287
5.3.1 硫酸化焙烧-还原法	287
5.3.2 硫酸化焙烧-蒸馏法	289
5.3.3 两次硫酸化焙烧-综合回收法	289
5.3.4 干式硫酸化焙烧-还原法	290
5.3.5 碳酸钠熔炼-还原法	290
5.3.6 氧化焙烧-碱浸法	293
5.3.7 热过滤-精馏法	294
5.3.8 氯化-综合法	296
5.3.9 水溶液氯化-还原法	298
5.3.10 烧结-还原法	298
5.4 硒的制备	299
5.4.1 硒的化学法提纯	299
5.4.2 硒的物理法提纯	300
5.4.3 其他方法	301
5.5 硒与新材料	301
第 6 章 碲	307
6.1 概述	307
6.1.1 碲的性质	307
6.1.2 碲的资源	309

6.1.3 碲的用途	313
6.2 冶金过程中碲的富集与走向	315
6.2.1 火法冶金过程中碲的富集与走向	315
6.2.2 湿法冶金过程中碲的富集与走向	319
6.3 碲的冶金提取技术	319
6.3.1 硫酸化焙烧-电解法	320
6.3.2 硫酸盐焙烧-还原法	321
6.3.3 碳酸钠熔炼-综合法	322
6.3.4 低温碳酸钠烧结-还原法	323
6.3.5 氧化焙烧-碱液浸出法	324
6.3.6 氯化-萃取法	324
6.3.7 水溶液氯化-电解法	325
6.3.8 烧结-还原法	326
6.3.9 硫酸浸出- Na_2SO_3 还原法	326
6.3.10 水浸-综合回收法	332
6.3.11 液膜技术	334
6.4 铋碲矿的处理研究	337
6.4.1 铋碲精矿的组成	337
6.4.2 氧化浸出-还原法	338
6.4.3 铋碲矿的生物冶金	339
6.5 高纯碲的制备技术	340
6.5.1 真空蒸馏	340
6.5.2 电解精炼	342
6.6 碲与新材料	344
6.6.1 热电材料	344
6.6.2 CdTe 系薄膜太阳能电池	346
第7章 铯	353
7.1 概述	353
7.1.1 铯的性质	353
7.1.2 铯的资源	356
7.1.3 铯的用途	357

7.1.4 铼的市场	360
7.2 冶金过程中铼的富集与走向	361
7.2.1 火法冶金过程中铼的富集与走向	361
7.2.2 湿法冶金过程中铼的富集与走向	365
7.3 铼的冶金提取技术	370
7.3.1 沉淀法	370
7.3.2 溶剂萃取法	373
7.3.3 萃淋树脂吸附法	376
7.3.4 离子交换法	377
7.3.5 置换法	378
7.3.6 联合法	379
7.4 铼与新材料	380

绪 论

分散金属(Scattered metals)包括镓、铟、铊、锗、硒、碲和铋 7 种元素,是当代高新技术的支撑材料,主要应用于计算机、数字通信、宇航、农业、医药、医疗、军工及高科技装备等国民经济的各个部门。

我国是分散金属资源大国,7 种分散金属中,镓、铟、锗和铊的储量居世界首位。我国也是分散金属的生产大国,镓、铟、锗、铊和碲的产量在国际市场上举足轻重。

长期以来,我国生产的分散金属主要是初级产品。目前,分散金属产业面临的主要任务是提升分散金属产业的水平、提高分散金属产品的层次和合理使用分散金属资源。

1. 分散元素的定义

1922 年,著名地球化学家维尔纳茨基首次提出“分散元素”的概念,泛指自然界含量低(一般为 $10^{-9} \sim 10^{-6}$)、以分散状态存在和很少形成独立矿物的一类元素。

维氏当时所指的分散元素为 Cd、Ga、In、Tl、Ge、Se、Te、Re、Hf、Rb 和 Se,共 11 种元素。其后,围绕分散元素的划分争论不断,各种方案层出不穷,到 20 世纪 80 年代以来,主要有两种方案具有一定影响力。

第一种是根据地球化学性质进行分类。刘英俊等按地球化学性质的差异将元素划分为 10 大类别:造岩元素、铁族元素、稀有稀土元素、放射性元素、钨钼族元素、亲铜成矿元素、铂族元素、分散元素、矿化剂及惰性气体元

素等,其中稀散元素包括 Sr、Ba、Cd、Ga、In、Tl、Ge、Se、Te 与 Re 等 10 种元素。牟保磊提出了类似的分类方案,他将稀散元素分为亲石稀散元素(包括 Rb、Ce、Sr 和 Ba)与亲铜稀散元素(包括 Cd、Ga、In、Tl、Ge、Se、Te 等元素)。

第二种是根据元素的丰度及元素形成矿物的种数进行分类。Tischendorf(1985)以元素的地壳丰度(X)为横坐标,以该元素所形成的矿物种数(Y)为纵坐标,它们之间存在线性关系: $\lg Y = 0.214 \lg X + 0.94$, 其相关系数为 0.66。

如果一个元素与回归直线正偏离,则该元素呈聚集趋势;反之,则呈分散趋势。赵振华以每个元素相对于回归直线的距离为横坐标,元素数目为纵坐标,将元素划分为强稀散元素、弱分散元素、弱聚集元素和强聚集元素。这一分类方案包括的稀散元素较多,其中强稀散元素有 Ga、Br、Sc、Hf、Cs 和 In,弱稀散元素有 Ge、I、Re、Zr、La、Cr、Cd、Sr、Th 和 Rb。

以上两种分类方案所确定的稀散元素存在很大的差异。以 Se 和 Te 为例,这两种元素的独立矿物种数较多(Se 的独立矿物有 40 种,Te 的独立矿物达 172 种),故可将其划归聚集元素的范畴。然而,Se 与 Te 尽管各自存在较多的独立矿物,但这些矿物在自然界大量堆积的情况很少。显然,如果划分依据不够全面,则会引起人们对稀散元素认识的混乱。

一般认为,稀散元素的界定应考虑习惯、元素的地球化学性质和地质事实三个因素。本书所说的稀散金属主要包括 Ga、In、Tl、Ge、Se、Te 和 Re 7 种元素。

近十年来,稀散金属大规模的工业利用引发了对稀散金属资源的进一步研究,新的研究成果主要包括:

(1) 稀散金属可以形成独立和共生矿床,可以形成大型甚至超大型矿床,甚至可以形成稀散金属矿集区或成矿域。这一新的研究进展打破了稀散金属不能独立成矿的传统观念,在中国已经发现了许多稀散金属独立矿床。

(2) 稀散金属的富集成矿具有矿床类型和矿物类型的专属性,这意味着注意特定的矿床类型,会增加找到相应的稀散金属矿床的可能性。

(3) 发现和明确了稀散金属的三种主要存在形式:独立矿物、类质同象和吸附,首次在国内矿床中发现了一系列稀散金属矿物和新矿物。

(4) Se 和 Tl(包括 Cd)的释放对环境的危害最主要的方式是通过污染

饮用水进而影响到人类健康,其他 稀 散 金 属 对 环 境 的 作 用 目 前 还 不 十 分 清 楚。

2. 稀 散 金 属 的 应 用 领 域

稀 散 金 属 是 高 科 技 的 重 要 支 柱 , 在 国 防 、 宇 航 、 能 源 和 通 信 等 领 域 发 挥 着 重 要 作 用 (见 表 1)。

表 1 稀 散 金 属 在 当 代 高 新 技 术 领 域 的 应 用

应用领域	元器件或装置	稀 散 金 属 材 料
热成像仪与 夜视仪	红外光学部件 发光管(LED)	Ge, 含 锗 硒 碲 玻 璃 , GaAs, (Zn, Sn)Se GaAs, GaP, InP, GaAlInP, GaAsIn, GaAsP, GaN, Ge, InSb, HgCdTe, PbSnTe
	红外探测器	InAsSb
	微光管	ZnSe
	激光器	GaAlAs/GaAs, GaN, GaInAsSb/InP, ZnSe
	光探测器	Ge, PbSe, InSb, InGaAs, InAsP, InAsSb, HgCdTe, PbSnTe
侦察、预警 与制导	射电探测器	Bi ₄ Ge ₂ O ₁₂ (即 BGO)
	红外光学部件	BGO
	LED	BGO
	激光与红外雷达	Ge, GaAs, InSb, ZnSe, HgCdTe
	非线性光学部件	CdSe
	微波管与微波集成	Ge, GaAs, InP
电子干扰与 反干扰	透明电极	In ₂ O ₃ -SnO ₂ (即 ITO)
	微波管与微波集成	ITO
	宽频带微波管	GaAs, InP
	延尺线	BGO
	光纤	GeCl ₄
	集成电路(IC)	GaAs
	光探测器	GaAs