

现代锗冶金

XIANDAI
ZHE YEJIN

王吉坤
何蔼平 编著

Ge

冶金工业出版社

现代锗冶金

王吉坤 何蔼平 编著

北 京

冶金工业出版社

2005

内 容 提 要

本书是锗冶金的专著。全书共八章,包括锗的资源、用途、市场,锗及其主要化合物的性质,锗在某些矿物采、选、冶过程中的行为,锗的提取技术,锗的提纯和深加工技术,以及锗冶金技术的新发展,着重介绍了从铅锌矿、含锗煤以及含锗废料等原料中提取锗的生产技术和研究成果,书末附有锗的有关相图和热力学数据。

本书可供从事稀散金属元素的科研、生产、管理和教学人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代锗冶金/王吉坤,何蔼平编著. —北京:冶金工业出版社,2005.1

ISBN 7-5024-3527-1

I. 现… II. ①王… ②何… III. 锗—冶金
IV. TN304.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 050268 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 杨盈园 美术编辑 王耀忠

责任校对 刘倩 李文彦 责任印制 李玉山

北京市铁成印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销
2005 年 1 月第 1 版,2005 年 1 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 14.125 印张; 379 千字; 439 页; 1—2000 册
48.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

锗属于稀散元素,从 1886 年温克勒(Winkler)首次分离出来,至今已经有 100 多年历史,但真正在工业上应用是 1948 年美国贝尔实验室发明半导体锗晶体管后才开始的。

随着科学技术的发展和人民生活水平的提高,锗已被广泛应用于人们的生活和工农业生产及军事工业中,锗的提取冶金和深加工技术也得到很大发展。

中国锗资源十分丰富,储量为世界首位。由于锗分布过于分散,成矿矿物极少,近年来工业生产主要从铅锌矿中综合回收和从煤中提取。50 多年来,经过中国科技工作者和企业职工的不懈努力,在锗的富集和提取方面取得了一些重大科技成果,在国际上处于先进水平。这些技术的开发和产业化,成为我国稀散金属产业发展的重要标志。目前,中国锗的生产在世界上占有重要地位,是世界主要的产锗大国。为了系统总结锗冶金的科技成果和锗生产经验,我们编著了《现代锗冶金》一书。该书全面阐述了锗的富集、提取的基本原理和工艺技术,突出了时代特点和行业特征,突出了中国锗生产的成就和经验,具有科学性、综合性。本书是一本可读性强的专业书籍,可供从事科研、生产和管理的人员参考,也可供大专院校有关专业师生参考。

本书在编写过程中,得到了云南冶金集团总公司领导的支持、鼓励和帮助,得到了昆明理工大学领导的支持和鼓励,得到了云南驰宏锌锗股份有限公司领导的关心和帮助,得到了临沧鑫圆锗业股份有限公司的关心和帮助,得到了云南冶金集团总公司科技部及技术中心的帮助,得到昆明理工大学

杨显万教授、郭森魁教授、王达建教授,昆明冶金研究院柯金星高工和陈世明高工的帮助,在此真诚地表示感谢。

由于编著者水平有限,书中难免有错误和不妥之处,敬请各位读者赐教。

作 者
2004 年 10 月

目 录

第一章 概论	1
第一节 锆的发现与发展概况	1
一、锆的发现	1
二、锆的发展概况	2
第二节 锆的地球化学	3
一、锆的地球化学性质	4
二、锆的赋存状态	5
第三节 锆的资源	7
一、锆的丰度及主要矿物	7
二、世界锆的资源	8
三、中国锆的资源	9
四、锆的再生资源	10
第四节 锆的提取方法	11
一、锆提取的原则流程	11
二、从几种有代表性的原料中提取锆的方法	12
第五节 世界锆的生产状况	15
第六节 中国锆生产的历史和现状	17
参考文献	24
第二章 锆的用途、市场和价格	26
第一节 锆的用途	26
一、光导纤维用锆	27
二、催化剂用锆	29
三、红外光学材料用锆	29
四、电子工业用锆	33

五、医药用锆	35
六、锆在其他方面的用途	37
第二节 锆的产品及市场	38
一、锆产品分类	38
二、锆的生产及供应	40
三、锆的消费结构	44
四、展望	48
第三节 锆的价格	50
一、锆的价格	50
二、锆的库存	52
三、关税	53
四、市场情况	54
参考文献	55
第三章 锆及其主要化合物的物理化学性质	58
第一节 锆的性质	58
一、锆的同位素	58
二、锆的物理性质	60
三、锆的化学性质	63
四、锆的生物作用	70
第二节 锆的氧化物	70
一、一氧化锆和氢氧化锆	71
二、二氧化锆和锆酸盐	72
第三节 锆的卤化物	82
一、氯化物	82
二、锆的其他卤化物	87
三、锆(IV)的混合卤化物	90
四、卤代锆烷($\text{GeH}_n\text{X}_{4-n}$)	91
第四节 锆的硫化物及硫族化合物	93
一、锆的硫化物	93
二、锆的硫族化合物	104

第五节 锆的氢化物·····	105
一、锆的氢化物·····	105
二、锆烷·····	106
第六节 锆的合金·····	108
一、锆金合金·····	109
二、锆铜合金及其他·····	109
三、锆硅合金·····	113
第七节 锆的配位化合物·····	122
一、卤合锆酸盐·····	122
二、硫代锆(IV)酸及其盐·····	124
三、锆钼酸和锆钨酸·····	124
第八节 锆的有机化合物·····	125
一、某些有机锆化合物的制备·····	126
二、某些有机锆化合物的性质·····	127
参考文献·····	129
第四章 锆在选矿和冶金过程中的行为·····	132
第一节 典型的含锆矿物、矿床及锆在矿石中的含量·····	132
一、锆的矿物·····	132
二、含锆矿物·····	133
三、典型的含锆矿床·····	134
第二节 锆石的选矿·····	135
第三节 锆在铅锌矿选矿中的行为·····	137
一、会泽铅锌矿·····	138
二、凡口铅锌矿·····	140
三、其他铅锌矿锆在选矿过程中的分布·····	142
第四节 锆在多金属矿选矿时的行为·····	143
第五节 锆在锌冶金中的行为·····	145
一、锆在火法炼锌过程中的行为·····	145
二、锆在湿法炼锌过程中的行为·····	145
第六节 锆在其他矿石冶金过程中的行为·····	156

一、锗在铜冶金过程中的行为	156
二、锗在铅冶金过程中的行为	163
三、锗在锡冶金过程中的走向	164
四、锗在铁矿冶炼过程中的行为	165
第七节 锗在煤燃烧时的行为	169
一、概述	169
二、完全燃烧时锗的行为	169
三、煤不完全燃烧时锗的行为	170
参考文献	170
第五章 锗的提取和富集技术	173
第一节 火法冶金富集方法的原理	173
一、还原挥发的热力学基础	173
二、硫化挥发的热力学基础	180
三、氯化蒸馏法和氯化挥发法的原理	182
四、真空蒸馏法的原理	187
第二节 湿法冶金富集锗的原理	188
一、锗—水系的 E - pH 图	188
二、浸出—沉淀法	194
三、萃取法	200
四、离子交换法	216
参考文献	222
第六章 从各种原料中综合回收锗的技术	225
第一节 从密闭鼓风炉炼锌流程中回收锗	225
一、概述	225
二、锗在烧结过程中的分布	225
三、鼓风炉熔炼	226
四、粗锌蒸馏	227
五、从锌渣中富集锗	230
六、从硬锌中回收锗	232
七、次氧化锌烟尘中锗的回收	243

第二节 从铅锌矿中用火—湿法冶金联合工艺回收锗·····	245
一、概述·····	245
二、鼓风炉生产工艺·····	245
三、锗在锌冶炼流程中的分布·····	251
四、锗铁渣和含锗烟尘的处理·····	251
五、从丹宁锗回收锗·····	253
六、锗精矿的处理·····	254
七、火—湿法联合工艺处理锗氯化蒸馏残渣·····	254
八、萃取法提锗的试验研究·····	257
九、对锌系统锗富集工艺的改进·····	264
第三节 国外某些锗工厂的情况·····	270
一、概况·····	270
二、国外著名企业简况·····	271
第四节 一步法从含锗煤中提锗·····	276
一、临沧褐煤的性质·····	276
二、早期的处理方法·····	277
三、一步法从褐煤回收锗·····	279
四、布袋尘盐酸浸出—氯化蒸馏·····	283
五、旋风尘的处理·····	283
第五节 从其他原料中回收锗·····	285
一、从含锗废料中回收锗·····	285
二、从含锗电解铁中提取锗·····	291
参考文献·····	294
第七章 锗的生产、提纯及深加工技术·····	296
第一节 从锗精矿提取锗·····	296
一、锗精矿的典型成分·····	296
二、锗精矿的盐酸浸出—氯化蒸馏·····	297
三、四氯化锗的提纯·····	304
四、从四氯化锗水解制取二氧化锗·····	327
第二节 金属锗的制取和提纯工艺·····	338

一、金属锗的制取	338
二、金属锗的提纯	347
第三节 锗的深加工技术	356
一、锗单晶的制取	356
二、超高纯锗单晶制备	367
三、重掺杂锗单晶的制备	368
四、锗合金的制备	370
五、高纯四氯化锗的制备	371
六、几种有机锗的制备	374
参考文献	378
第八章 锗提取和加工的新技术新动向	380
第一节 锗的细菌冶金	380
一、微生物法提取锗	380
二、从含锗 10^{-6} 级溶液中回收锗	382
第二节 膜技术的应用	383
一、液膜分离技术	383
二、膜技术在冶金中的应用	384
三、液膜技术提取锗的研究	392
第三节 色谱法分离锗	394
第四节 用锗烷制备高纯锗	397
一、锗烷的制备	397
二、锗烷的提纯	398
三、由锗烷热解制高纯锗	399
第五节 锗的深加工新技术	399
一、锗薄膜的制备	399
二、锗单晶制备新技术——球面锗单晶生长方法	402
三、在太空中生产锗硅等合金半导体晶体	403
参考文献	403
附录 1 锗合金相图	405
附图 1 Ag-Ge	405

附图 2 Al-Ge	405
附图 3 As-Ge	406
附图 4 B-Ge	406
附图 5 Ba-Ge	407
附图 6 Bi-Ge	408
附图 7 C-Ge	409
附图 8 Cd-Ge	410
附图 9 Ce-Ge	410
附图 10 Co-Ge	411
附图 11 Cr-Ge	412
附图 12 Fe-Ge	413
附图 13 Ga-Ge	413
附图 14 Ge-Hf	414
附图 15 Ge-In	414
附图 16 Ge-Mg	415
附图 17 Ge-Mn	415
附图 18 Ge-Mo	416
附图 19 Ge-Ni	417
附图 20 Ge-Pb	418
附图 21 Ge-Pd	418
附图 22 Ge-Pt	419
附图 23 Ge-Rh	420
附图 24 Ge-Ru	421
附图 25 Ge-S	421
附图 26 Ge-Sb	422
附图 27 Ge-Se	423
附图 28 Ge-Sn	424
附图 29 Ge-Sr	424
附图 30 Ge-Te	425
附图 31 Ge-Th	426

附图 32 Ge-Ti	427
附图 33 Ge-Tl	428
附图 34 Ge-U	428
附图 35 Ge-Y	429
附图 36 Ge-Zn	429
附图 37 Ge-Zr	430
附图 38 Ag-Au-Ge	430
附图 39 Ag-Ge-Mn	431
附图 40 Ag-Ge-Ni	431
附图 41 Au-Ge-Sb	431
附图 42 Ge-Pd-Te	432
附录 2 锗及其化合物的热力学数据	433
一、一般热力学数据	433
二、水溶液中物种的热力学数据	434
参考文献	439

第一章 概 论

锗(Germanium),元素符号 Ge,原子序数 32,相对原子质量 72.59,属元素周期表第Ⅳ主族,位于硅和锡之间。锗为银灰色脆性金属,光泽美丽。锗具有半导体性质,故又称为半金属。

第一节 锗的发现与发展概况

一、锗的发现

锗的发现是科学史上的重要事件。1871 年俄国化学家 Д.И. 门捷列夫在进行元素周期性研究时,曾经预言第Ⅳ族在硅和锡之间还有一个未知元素“类硅”。1885 年秋,德国弗莱堡矿学院教授 Albin Weisbach 在研究产于德国萨克森州弗莱堡地区的新的含银矿石(argyrodite)时,为了确定新矿物的成分,请德国化学家温克勒(Winkler)做精确的化学分析。温克勒分析出的矿物总含量始终少 7%。他经过反复的试验和验证,1886 年 2 月终于发现了锗。这一发现不但证实了门捷列夫预言的元素,而且其性质也与预言惊人地吻合,证明了元素周期表的准确性和可靠性。Д.И. 门捷列夫预言的“类硅”与锗的性质见表 1-1。

表 1-1 门捷列夫预言的“类硅”与锗的性质比较

性 质	门捷列夫预言的 “类硅”(1871 年)	温克勒 1886 年 的报告	现在的数据
相对原子质量	72	72.32	72.59
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.5	5.47	5.35
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	高		947
比热/ $\text{J}\cdot(\text{g}\cdot\text{K})^{-1}$	0.305	0.318	0.310

续表 1-1

性 质	门捷列夫预言的 “类硅”(1871 年)	温克勒 1886 年 的报告	现在的数据
摩尔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	13	13.22	13.5
颜 色	暗灰	淡灰白	淡灰白
化合价	4	4	4
与酸碱的反应	稍受盐酸侵蚀,能很好地耐碱腐蚀	锗不溶于稀盐酸、稀 NaOH,但溶于浓 NaOH	锗不溶于稀盐酸和稀 NaOH,但溶于浓 NaOH
GeO_2 的密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4.7	4.703	4.228
GeCl_4 的密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.9	1.887	1.8443
GeCl_4 的沸点	100	86	84

从表 1-1 可见,门捷列夫的预言十分准确。因此,锗的发现在当时的科学界引起了轰动。温克勒为了纪念他的祖国——德国(German),将此元素取名为锗 Germanium。此种矿物被命名为硫银锗矿。

二、锗的发展概况

锗发现以后,由于德国硫银锗矿的量很少,很快用完,锗的研究也就几乎停顿下来。直到 1920 年在西南非洲的楚梅布发现了一种新的含锗矿物——锗石,才使锗的供应得到了缓和。此后,许多学者研究了锗的无机化合物和有机化合物的性质和制备方法。

1930 年德国法兰克福的屋太华公司利用楚梅布的锗石,建立了世界上第一个二氧化锗商业性生产的厂家。几乎同时在美国密苏里、威斯康星、俄克拉荷马的闪锌矿中也发现了锗,为锗的研究和开发提供了资源基础。

然而,在锗发现 50 年内,一直未引起人们的重视,因为锗及其

化合物一直没有很大的实际应用价值。直到第二次世界大战期间,无线电高频技术发展到了短波范围,而真空管不适用于超短波,促使人们对晶体管进行研究,需要半导体材料,而采用了锗。从此锗冶金技术得到迅速的发展。锗被广泛应用于国民经济各部门,锗的生产也飞速发展。1938年世界锗的产量为80~120 kg,1958年为100 t,20年内增长了1000倍。

20世纪60年代以来,虽然锗在半导体工业中的统治地位逐渐被性能更佳、价格更低、资源更为丰富的硅取代,但是由于锗的电子迁移率和锗器件的频率比硅高,强度比硅好,所以在高频、远红外和航空、航天领域锗材料仍然占主导地位。此外锗在军事热成像仪、夜视仪及辐射探测器中的应用发展也很快。随着现代科学技术的发展,锗在光导纤维、太阳能电池、荧光粉、医药和催化剂等方面的应用日见广泛。

特别是随着光导纤维的发展,光纤级的 GeCl_4 日益受到重视,成为锗的重要用途。

目前锗的需求较为平稳,有人预计未来几年锗的供求将趋于平衡,年需求量(包括二氧化锗)约为110~130 t左右。

第二节 锗的地球化学

锗在自然界中有5个稳定的同位素,其质量数及丰度为: ^{70}Ge 20.55%、 ^{72}Ge 27.37%、 ^{73}Ge 7.67%、 ^{74}Ge 36.74%、 ^{76}Ge 7.67%。此外,有9个人工同位素: ^{65}Ge 、 ^{66}Ge 、 ^{67}Ge 、 ^{68}Ge 、 ^{69}Ge 、 ^{71}Ge 、 ^{75}Ge 、 ^{77}Ge 、 ^{78}Ge ,其寿命很短。寿命最短的半衰期仅为0.53 s,最长的半衰期也只有280 d。

太阳光球锗的丰度是80(以硅的丰度为 10^6 计),陨石锗丰度为115,宇宙锗丰度为118。据黎彤的数据,锗在地球及各圈层中的丰度:地球为 100×10^{-6} ,地核为 310×10^{-6} ,下地幔为 1×10^{-6} ,上地幔为 1.1×10^{-6} ,地壳为 1.4×10^{-6} 。

一、锗的地球化学性质

(一) 一般性质

锗是典型的分散元素,据 Anderson, Wank 和 Taylor 的研究,从原始地幔(含锗 $1.1 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-6}$)至大洋地壳(含锗 $1.4 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$)至大陆地壳(含锗 $1.4 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-6}$),其丰度几乎没有变化。锗具有亲石、亲铁、亲硫和亲有机物的多重地球化学性质。

锗原子的价电子组态为 $4s^2 4p^2$, 锗与锡和铅一样次外层有 18 个电子,是典型的铜型离子,易失去 4 个电子形成稳定的 GeO_4^{4-} 和 GeO_3^{3-} 。

锗的亲石性主要表现为两个方面。在碱性介质中锗主要以 GeO_4^{4-} 和 GeO_3^{3-} 等形式存在。 GeO_4^{4-} 和 GeO_3^{3-} 与 SiO_4^{4-} 和 SiO_3^{3-} 在化学性质及晶体化学性质上很相似。所以在自然界中 Ge 与 Si 有广泛的类质同象置换关系。研究还证实,锗比较容易进入硅氧四面体聚合能力最小的硅酸盐矿物的晶格中。此外, Ge^{4+} 与氧能形成 4 和 6 两种配位,在晶体化学上与 Al^{3+} 相似,而且,其氧化物同为两性氧化物;与氧结合有相近的电负性($\text{Ge}^{4+} = 1.5$, $\text{Al}^{3+} = 1.7$);具有相近的离子极化性质。故能与 Al^{3+} 存在类质同象置换关系。

锗又具有亲铁性, Ge^{4+} 的离子半径(0.053nm)与亲铁元素 Fe^{3+} (0.067nm)、 Ti^{4+} (0.064 nm)、 Cr^{3+} (0.064 nm)、 Sn^{4+} (0.069nm)、 V^{4+} (0.052 nm)、 Mn^{4+} (0.052 nm)等互相置换并共生。

锗还具有亲硫性,故能富集在某些硫化矿物中。特别是在强还原条件下, Ge^{4+} 易被还原为 Ge^{2+} 。 Ge^{2+} 的离子半径(0.080nm)与 Zn^{2+} (0.083nm)十分接近,使 Ge^{2+} 可以类质同象进入闪锌矿晶格,并在其中富集,而且锗和锌具有明显的正相关趋势。但也有人认为 2 价锗可能是以 GeS_2 形式进入闪锌矿。

按地球化学的理论锗与镓、铟一样均属于亲铜元素,与硫可以形成高度共价性质的化学键。其亲铜性可用元素从原子状态转到