

李永佳 雷 霆 邹艳梅
余宇楠 周 林 杨志鸿 编著

稀散金属冶金

XISAN JINSHU YEJIN



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

稀散金属冶金

李永佳 雷 霆 邹艳梅
余宇楠 周 林 杨志鸿 编著



冶金工业出版社

2018

内 容 提 要

本书系统地介绍了稀有金属的主要性质、国内外稀有金属工业的发展状况、稀有金属资源以及稀有金属矿的采选、生产及相关工艺技术,重点对锗、铟的冶金工艺和相关合金材料的制备进行了介绍。

本书可供从事稀有金属冶金及材料加工的科研单位和生产企业的工程技术人员阅读,也可供大专院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

稀有金属冶金 / 李永佳等编著. —北京: 冶金工业出版社, 2018. 10

ISBN 978-7-5024-7830-8

I. ①稀… II. ①李… III. ①稀有金属—有色金属冶金 IV. ①TF843

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 206557 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 彭子赫 版式设计 禹蕊

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7830-8

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2018 年 10 月第 1 版, 2018 年 10 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 35.75 印张; 695 千字; 547 页

136.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

稀土金属通常是指由镓 (Ga)、铟 (In)、铊 (Tl)、锗 (Ge)、硒 (Se)、碲 (Te) 和铼 (Re) 7 个元素组成的一组金属元素。

稀土金属具有极为重要的用途，是当代高科技新材料的重要组成部分。很多重要的半导体、电子光学材料、特殊合金、新型功能材料及有机金属化合物都是由稀土金属组成的化合物；对于材料工业来说，稀土金属至关重要、不可或缺，它广泛用于当代通信技术、电子计算机、航空航天、医药卫生、感光材料、光电材料、能源材料和催化剂材料等领域。中国稀土金属矿产丰富，为发展现代高科技材料行业提供了较好的资源条件。

作者及团队承担了多项云南省省、市级稀土金属方面的重点研究课题，依托所在的昆明市稀土金属重点实验室，与国内外科研机构及企业开展了良好的合作，本书正是在完成多项课题及收集国内外大量资料基础上编著而成的，期望该书的出版能对我国稀土金属工业的发展有所裨益。

本书写作时间较长，资料及相关数据也进行了不断更新，书中引用了团队部分研发报告和团队中硕士、博士研究生部分毕业论文，翟忠标博士、李红梅博士、范兴祥博士在编撰过程中给予了很多帮助，也得到了天浩稀贵金属股份公司领导的大力支持，在此深表谢意！同时也对团队其他成员和各位同仁对本书出版给予的帮助表示深深的感谢！

由于学识水平有限，书中不妥之处，恳请广大读者不吝赐教。

作 者

2018 年 4 月于昆明

目 录

绪论	1
----------	---

第一篇 铟 冶 金

1 铟及其化合物的主要性质	3
1.1 铟的历史	3
1.2 铟的性质	4
1.2.1 铟的物理性质	4
1.2.2 铟的化学性质	6
1.2.3 铟的放射性和毒性	7
1.3 铟的化合物及其性质	8
1.3.1 氧化物与氢氧化物	8
1.3.2 铟的硫化物和硫酸盐	10
1.3.3 铟的卤化物	13
1.3.4 铟的磷、砷、锑化物及盐	14
2 铟及铟合金的应用	16
2.1 铟的简介	16
2.2 铟的分布	17
2.3 铟的供需情况及未来走势	17
2.4 铟的金属基合金	22
2.5 ITO	22
2.6 纳米级 ITO 粉	24
2.7 半导体铟化合物的用途	24
2.8 焊接剂方面的应用	24
2.9 涂层上的应用	24
2.10 用于低熔点合金	25
2.11 原子能工业方面的应用	25
2.12 化工工业上的应用	25

2.13	光纤通信方面的应用	26
2.14	电池防腐方面的应用	26
2.15	现代军事技术中的应用	26
3	铟的资源及富集	27
3.1	铟的地质资源	27
3.1.1	铟的地球化学性质	27
3.1.2	铟矿物种类	29
3.1.3	含铟的矿物	29
3.1.4	铟矿床	30
3.1.5	铟储量	33
3.2	铟矿物的选矿富集	34
3.2.1	多金属矿选矿过程中铟的分布	34
3.2.2	铟在选矿产品中的分布	35
3.2.3	含铟锌精矿成分	35
4	铟的来源及冶炼原理	37
4.1	铟原料的主要来源	37
4.2	铟在铅冶炼过程中的行为	39
4.3	铟在火法炼锌过程中的行为	41
4.3.1	铟在火法炼锌过程中的走向	41
4.3.2	铟在火法炼锌过程中的分配	42
4.4	铟在湿法炼锌过程中的行为	42
4.4.1	中性浸出过程中铟的走向与富集	42
4.4.2	黄钾铁矾法除铁过程中铟的走向与富集	43
4.4.3	针铁矿法除铁过程中铟的走向与富集	43
4.4.4	赤铁矿法除铁过程中铟的走向与富集	44
4.5	炼锡过程中铟的行为	46
4.6	炼铜过程中铟的行为	47
4.7	高炉炼铁过程中铟的行为	47
4.8	铟的二次资源	48
5	铟的冶炼方法	49
5.1	水冶铟	49
5.1.1	置换铟法	49

5.1.2	水解法	50
5.1.3	选择性溶解及沉淀法	51
5.1.4	硫酸化提铟法	52
5.1.5	电解铟法	54
5.1.6	萃取铟法	56
5.1.7	离子交换提铟法	60
5.1.8	中和溶解提铟法	61
5.1.9	液膜提铟法	61
5.1.10	氧压浸出提铟法	61
5.2	火冶铟	62
5.2.1	氧化造渣提铟法	62
5.2.2	氯化造渣提铟法	63
5.2.3	合金—电解铟法	64
5.2.4	选冶联合提铟法	65
5.2.5	氯化挥铟法	66
5.2.6	烟化提铟法	67
5.2.7	真空蒸馏提铟法	68
5.2.8	碱熔—汞齐法提铟	69
6	电铟生产实例	70
6.1	从铅浮渣反射炉中提取铟	70
6.2	从炼锡反射炉烟尘中提取铟	72
6.3	从火法炼锌的高铟铅中回收铟	73
6.4	从湿法炼锌过程中提取铟	74
6.4.1	用碱洗、净化、置换法提取铟	74
6.4.2	用萃取法提取铟	78
7	高纯铟的制备	106
7.1	概述	106
7.2	除 Cd、Tl 后的二次电解法提取高纯铟	106
7.3	高纯铟和超纯铟	107
7.3.1	产品规格	107
7.3.2	主要用途	107
7.3.3	制取方法	107
7.4	细铟粉	108

7.4.1	产品规格	108
7.4.2	主要用途	109
7.4.3	制备方法	109
7.5	三氧化二铟	109
7.5.1	产品规格	109
7.5.2	主要用途	109
7.5.3	制备方法	110
7.6	氢氧化铟粉	110
7.6.1	产品规格	110
7.6.2	主要用途	110
7.6.3	制备方法	110
7.7	高纯硫酸铟	111
7.7.1	产品规格	111
7.7.2	主要用途	111
7.7.3	制备方法	111
7.8	半导体铟化合物	111
7.8.1	铋化铟单晶	111
7.8.2	砷化铟单晶	112
7.8.3	磷化铟单晶	112
7.8.4	以 InB^{V} 为主的固溶体	113
7.8.5	$\text{A}^{\text{I}}\text{InB}_2^{\text{VI}}$ 型的半导体化合物	113
7.9	ITO(铟锡氧化物)	113
7.9.1	ITO 粉	113
7.9.2	纳米 ITO 粉	115
7.9.3	ITO 靶材(铟靶)	116
7.9.4	ITO 薄膜	118
7.10	TmIn	120
7.10.1	产品规格	120
7.10.2	主要用途	121
7.10.3	制备方法	121
7.11	铟合金	121
8	含铟物料综合利用研究	122
8.1	概述	122
8.1.1	项目的技术原理分析	122

8.1.2 含铟物料提取方法	128
8.2 国内外相关技术比较	129
8.2.1 铅冶炼系统中铟的回收	129
8.2.2 锌冶炼系统中铟的回收	130
8.2.3 ITO 靶材中铟的回收	134
8.3 铟综合回收技术实例分析	135
8.3.1 技术目标	135
8.3.2 试验方案的确定	135
8.3.3 云南省含铟物料工艺矿物学研究	135
8.3.4 含铟物料富集工艺研究	141
8.3.5 铟浸出工艺研究	144
8.3.6 中和沉铟工艺研究	150
8.3.7 铟萃取工艺研究	153
8.3.8 浸出渣综合利用工艺研究	156
8.4 铟冶炼生产的环境保护与安全生产	160
8.4.1 概述	160
8.4.2 主要环境标准	161
8.5 “三废”的治理	162
8.5.1 冶炼烟气的治理	162
8.5.2 含重金属污水的治理	163
参考文献	165

第二篇 锗 冶 金

9 锗产业发展概况	169
9.1 锗的发展简史	169
9.2 国外锗产业发展概况	172
9.3 我国锗产业发展概况	173
9.3.1 生产企业概况	173
9.3.2 各企业产能与产量	174
9.3.3 我国锗产业发展状况	176
10 锗及其化合物的性质	177
10.1 锗的性质	177

10.1.1 锗的物理性质	177
10.1.2 锗的化学性质	179
10.2 锗的硫化物	180
10.2.1 硫化锗 (II) 或一硫化锗 (GeS)	180
10.2.2 二硫化锗或硫化锗 (GeS_2)	181
10.2.3 Ge_2S_3	183
10.3 锗的氧化物	184
10.3.1 一氧化锗或氧化锗 (II) (GeO)	184
10.3.2 二氧化锗或氧化锗 (IV) (GeO_2)	185
10.4 锗的卤化物	189
10.4.1 四氟化锗或氟化锗 (IV) (GeF_4)	190
10.4.2 二氟化锗或氟化锗 (II) (GeF_2)	191
10.4.3 四氯化锗或氯化锗 (IV) (GeCl_4)	191
10.4.4 二氯化锗或氯化锗 (II) (GeCl_2)	192
10.4.5 二氯一氧化锗 (GeOCl_2)	192
10.4.6 四溴化锗或溴化锗 (IV) (GeBr_4)	192
10.4.7 二溴化锗或溴化锗 (II) (GeBr_2)	193
10.4.8 四碘化锗或碘化锗 (IV) (GeI_4)	193
10.4.9 二碘化锗或碘化锗 (II) (GeI_2)	193
10.4.10 三氯锗烷 (HGeCl_3)	193
10.5 锗的氢化物	194
10.6 锗的硒、碲化合物	196
11 锗的战略地位和用途	197
11.1 锗的战略地位	197
11.2 锗在电子工业领域中的应用	200
11.3 锗在红外光学领域中的应用	201
11.4 锗在光纤通信领域中的应用	202
11.5 锗在化工、轻工领域的应用	203
11.6 锗在食品领域中的应用	204
11.6.1 有机锗化合物的医疗、保健作用	204
11.6.2 有机锗化合物的毒副作用	205
11.7 锗用于制备锗系合金	205
11.7.1 锗酸铋	205
11.7.2 硅锗 (SiGe) 晶体管	207

11.8 我国发展锆产业的意义	208
12 锆资源及应用前景	210
12.1 锆元素的地球化学特征	210
12.1.1 锆的地球化学性质	210
12.1.2 天体和陨石中锆的丰度	213
12.1.3 不同地质体中锆的分布	214
12.2 锆矿物及锆矿床分类	216
12.2.1 锆矿物	216
12.2.2 锆矿床分类	217
12.3 煤中锆资源	219
12.3.1 煤中锆的分布和含量	219
12.3.2 滇西褐煤中的锆资源	225
12.3.3 内蒙古褐煤中的锆资源	228
12.4 铅锌矿中锆资源	229
12.4.1 云南省会泽铅锌矿	229
12.4.2 贵州省赫章铅锌矿	230
12.4.3 广东省凡口铅锌矿	231
13 锆冶金的基本原理	234
13.1 概述	234
13.2 丹宁沉锆原理	236
13.3 锆精矿的氯化浸出与蒸馏原理	236
13.3.1 简单蒸馏原理	237
13.3.2 锆精矿的氯化浸出原理	237
13.3.3 锆精矿的氯化浸出蒸馏原理	242
13.4 GeCl_4 的水解原理	245
13.5 GeO_2 的还原原理	247
13.6 锆的区域提纯原理	248
13.7 单晶锆的生长原理	249
14 煤中锆的提取	251
14.1 水冶法提取煤中锆	251
14.2 火冶法提取煤中锆	251
14.2.1 合金法	251

14.2.2	再次挥锗法	252
14.2.3	碱熔—中和法	252
14.2.4	加氢氟酸浸出法	253
14.3	萃取法提取煤中锗	253
14.3.1	萃取原理	253
14.3.2	萃取工艺	254
14.3.3	萃取体系	254
14.4	微生物浸出法提取褐煤中的锗	256
14.4.1	试验原料	256
14.4.2	微生物的培养筛选与染色鉴别	257
14.4.3	微生物浸出褐煤中锗的热力学	260
14.4.4	微生物浸取煤中锗的工艺	265
14.5	干馏法提取煤中锗	269
14.5.1	含锗褐煤资源利用现状	269
14.5.2	含锗褐煤锗挥发试验	270
14.6	国外从煤或煤相关产品中回收锗的工艺	278
14.6.1	从煤焦油残渣中回收锗的工艺	278
14.6.2	煤中锗的回收	279
14.6.3	从煤中提取锗的方法	280
14.6.4	从碱性煤灰、烟尘以及类似褐煤燃烧渣中回收锗	282
14.6.5	从水煤气中回收锗的工艺	285
14.6.6	从煤烟尘中回收镓和锗	286
15	有色冶炼副产品中锗的提取	291
15.1	锌矿中提取锗	291
15.1.1	锌冶炼中回收锗	291
15.1.2	锌矿中提取和纯化锗	292
15.1.3	从锌精矿富集的锗溶液中提取锗	303
15.2	从铜、铅、锌硫化矿中提取锗	306
15.3	从铜锌硫化矿中提取锗	309
15.4	从闪锌矿中提取锗	311
15.5	从铅锌矿中提取锗	314
15.6	从风化岩石和烟气中回收锗	315
15.7	从含锗废料中回收锗	316
15.7.1	从含锗废料中回收锗的方法	317

15.7.2 从锗生产过程产生的废料中回收锗	317
15.7.3 从锗半导体废料中回收锗	318
15.7.4 从含锗废水中回收锗	319
15.7.5 从生产光导纤维的废料中回收锗	320
15.7.6 从锗浸蚀废料中回收锗	320
16 制备和提取四氯化锗的方法	322
16.1 四氯化锗的制备	322
16.2 从含锗的硫化矿中制备四氯化锗	323
16.3 用气态氯化氢从锗酸盐物料中提取四氯化锗的方法	325
16.3.1 基本原理	325
16.3.2 工艺技术	326
17 净化四氯化锗及相关提纯工艺	334
17.1 可满足半导体器件质量要求的四氯化锗提纯工艺	334
17.2 由粗 GeCl_4 提纯 GeCl_4 的方法	336
17.3 用氢氧化铵纯化 GeCl_4 的方法	340
17.4 从光纤母体材料中去除—OH 杂质	341
17.4.1 发明背景	341
17.4.2 工艺技术	342
17.5 去除溶解在 SiCl_4 或 GeCl_4 中氯化物的技术	344
17.5.1 发明背景	344
17.5.2 工艺技术	344
17.6 制备超纯 SiCl_4 或 GeCl_4 的技术	346
参考文献	348

第三篇 镓 冶 金

18 镓的主要性质、资源及用途	353
18.1 镓的性质	353
18.1.1 镓的物理性质	353
18.1.2 镓的化学性质	354
18.2 镓的资源	356
18.2.1 镓的丰度	356

18.2.2 镓的地球化学性质	356
18.2.3 镓的储量	357
18.3 镓的用途	357
18.4 镓的生产	359
18.5 镓的价格	359
18.6 高纯镓	359
18.7 镓的市场概况	360
19 冶金过程中镓的富集与走向	361
19.1 湿法冶金过程中镓的富集与走向	361
19.1.1 铝土矿溶出过程中镓的富集	361
19.1.2 湿法炼锌过程中镓的富集和走向	364
19.1.3 湿法提锗过程中镓的富集和走向	365
19.2 火法冶金过程中镓的富集与走向	365
19.2.1 火法炼锌过程中镓的富集与走向	365
19.2.2 处理铁矿过程中镓的富集与走向	366
19.3 煤中镓的富集与走向	367
20 镓的提取冶金技术	368
20.1 电解法	368
20.1.1 石灰乳—电解法	368
20.1.2 碳酸化—电解法	369
20.1.3 中和溶解—电解法	370
20.1.4 汞齐电解法	371
20.1.5 直接用铝酸钠溶液电解法提取镓	373
20.1.6 电解合金法	374
20.1.7 选—冶联合法回收镓和锗	375
20.2 溶剂萃取法	376
20.2.1 Kelex-100 萃取镓	376
20.2.2 碳酸化—萃取法	378
20.2.3 中性挥发—萃取法	379
20.2.4 中和—萃取法	380
20.2.5 氯化—萃取法	380
20.2.6 酸、碱处理—萃取镓	380
20.2.7 电溶阳极合金—萃取法	383

20.2.8 煅烧—萃取法	383
20.2.9 高压还原—萃取法提镓和铟	383
20.2.10 P-M 法提镓	385
20.2.11 合金—萃镓法	386
20.3 吸附法	388
20.3.1 树脂吸附法	388
20.3.2 固体吸附法	388
20.4 烟化—综合法提镓	388
20.5 萃淋树脂法	391
20.6 离子交换法	392
20.6.1 设备	392
20.6.2 工艺过程	392
20.6.3 工艺流程	393
20.7 乳状液膜法	394
20.8 置换法	394
20.8.1 反应机理	394
20.8.2 操作过程	395
20.8.3 置换法优缺点	395
20.9 生化法提镓	395
21 镓的制备及再生镓资源回收	397
21.1 镓的提纯方法	397
21.1.1 间接提纯法	397
21.1.2 直接提纯法	397
21.2 高纯镓的生产	398
21.2.1 化学处理法	399
21.2.2 电解精炼法	399
21.2.3 真空精炼法	400
21.2.4 结晶提纯法	400
21.2.5 其他提纯方法	401
21.3 再生镓资源回收技术	402
21.3.1 砷化镓废料硝酸分解—中和沉淀分离	402
21.3.2 砷化镓废料硝酸分解—硫化沉淀分离	404
21.3.3 砷化镓废料氯化分解—蒸馏分离	404
21.3.4 砷化镓废料氯化分解—蒸馏分离	404

21.3.5 从其他废半导体元器件再生回收镓	405
21.3.6 从半导体晶片生产中的切屑、磨料回收镓、铟、锗	405
21.4 镓与新材料	406
21.4.1 GaAs 太阳能电池材料	406
21.4.2 GaN 半导体材料	407
21.4.3 硅酸镓铜晶体	407
21.4.4 $\text{CuIn}_{(2-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) 太阳能薄膜材料	408
21.4.5 Fe-Ga 合金磁致伸缩材料	408
21.4.6 Ga 基液态金属	408
参考文献	410

第四篇 铊 冶 金

22 铊的主要性质、资源及用途	415
22.1 铊的性质	415
22.1.1 铊的物理性质	415
22.1.2 铊的化学性质	415
22.1.3 铊的资源	418
22.1.4 铊的毒性	422
22.1.5 铊的环境污染与迁移转化	423
22.2 铊的用途	424
22.2.1 医学	424
22.2.2 工业应用	424
22.2.3 高温超导	425
22.2.4 电子仪表工业	425
22.2.5 光学应用	425
22.2.6 地质工作应用	426
22.2.7 其他用途	426
23 铊冶金提取技术	427
23.1 火法冶炼过程中铊的富集与走向	427
23.1.1 铅冶炼过程中铊的富集与走向	427
23.1.2 锌冶炼过程中铊的富集与走向	428
23.1.3 ISP 工艺过程中铊的富集与走向	428

23.1.4	铜冶炼过程中铈的富集与走向	428
23.1.5	黄铁矿生产硫酸过程中铈的富集与走向	429
23.1.6	炼锰中铈的富集与走向	430
23.2	湿法冶金过程中铈的富集与走向	430
23.2.1	锌湿法冶金过程中铈的富集与走向	430
23.2.2	砷精矿和砷渣处理过程中铈的富集与走向	430
23.2.3	含铈锑精矿处理过程中铈的富集与走向	431
23.3	铈的冶金提取技术	431
23.3.1	沉淀法	431
23.3.2	置换法	439
23.3.3	酸浸—结晶法	441
23.3.4	真空蒸馏法	441
23.3.5	酸浸—萃取法	443
23.3.6	离子交换法	446
23.3.7	液膜法	447
23.3.8	高纯铈的制备	448
23.4	铈材料与应用市场	449
23.4.1	高温超导膜材料	449
23.4.2	CsI (Tl) 晶体材料	449
23.4.3	铈的市场概况	450
参考文献		451

第五篇 硒 碲 冶 金

24	硒、碲的性质、资源及用途	453
24.1	硒的主要性质	453
24.1.1	物理性质	453
24.1.2	化学性质	453
24.1.3	发展历史	454
24.2	硒资源概况	454
24.3	硒的用途	455
24.3.1	静电复印	456
24.3.2	电子工业	457
24.3.3	玻璃工业	457