

现代有色金属
提取冶金技术

丛书

XIANDAI YOUSE JINSHU TIQU YEJIN JISHU CONGSHU

稀散金属提取冶金

周令治 陈少纯 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

现代有色金属 / 丛书
提取冶金技术

稀散金属提取冶金

周令治 陈少纯 编著

冶金工业出版社

北京

100045

电话：(010) 64256666

电邮：zhangliang@冶金工业出版社

网址：http://www.metal-press.com

冶金工业出版社

北京

100045

电话：(010) 64256666

电邮：zhangliang@冶金工业出版社

网址：http://www.metal-press.com

冶金工业出版社

北京

100045

电话：(010) 64256666

电邮：zhangliang@冶金工业出版社

网址：http://www.metal-press.com

冶金工业出版社

2008

内 容 提 要

本书以实用为目的,介绍了国内外稀散金属的工业生产工艺和科研成果。全书共分14章,主要内容包括镓、铟、锗、铋、硒、碲、铼等7种稀散金属的性质、用途、高纯金属的制备以及它们环境中的作用,其中重点介绍了各种稀散金属的综合回收技术。本书特点是内容全面系统,实用性强。

本书可供从事有色金属科研、生产的工程技术人员参考,也适于高等院校本科生和研究生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

稀散金属提取冶金/周令治,陈少纯编著. —北京:
冶金工业出版社, 2008. 11

(现代有色金属提取冶金技术丛书)

ISBN 978-7-5024-4639-0

I. 稀… II. ①周… ②陈… III. 稀散金属—有色
金属冶金 IV. TF843

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 140981 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 张熙莹 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 侯 珺 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4639-0

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2008 年 11 月第 1 版; 2008 年 11 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 27 印张; 654 千字; 415 页; 1—3000 册

79.00 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

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前言

1985年应冶金工业出版社之邀,加上我也想为稀散金属的发展呐喊一声,应命而写出了《稀散金属冶金》,并于1988年出版了。由于该书以稀散金属的综合回收技术为重点,内容较为丰富,具有较好的实用性与参考性,所以很快售罄。

19年过去了,科技的飞速发展,该书的内容有待补充或删改,个别错误需要更正,加上常有人向我索取该书,或向院内同事索取该书个别章节的复印件,因此有人动员我再版该书或重写。1992年我到期退休后仍参加了稀散金属的一些学术活动,关心与收集着稀散金属有关信息,也觉得最好能完善该书。但是,由于多种缘故而没能动手。后来出版社也向我约稿,我也多次建议由其他学者、专家动笔,而自己只想做点稀散金属信息工作以自娱,闲暇时在电脑上敲敲打打,跟踪与探索着稀散金属的点点滴滴罢了。今因广州有色金属研究院答应冶金工业出版社编写该书,只好否定前我而参与写书了。

今《稀散金属提取冶金》较原《稀散金属冶金》有些新进展,在努力添新、甄伪、纠错、补漏、删冗与扩大信息量的编写过程中,有再做学生之感,每当读着专家、学者及从事稀散金属的人们辛勤耕耘的文章时,为增获新知而喜悦,也为我国稀散金属工业的迅速发展而欢欣与自豪,更情不自禁地向为我国稀散金属工业的发展而作出贡献的人们肃然起敬,期望稀散金属工业再造辉煌。

本书力求点出理论,着眼实用,开拓思路,仍以稀散金属的综合回收技术为重点。本书较《稀散金属冶金》新增了稀散金属再生、稀散金属精炼、环境中稀散金属的行为与稀散金属标准等。我们试图着重对近半个世纪以来国内外稀散金属的工业生产工艺、有成效的科研成就做出尽可能全的总结,其中也涵盖了个人涉足稀散金属几十年实践经验的总结。

本书第12章与第13章由陈少纯编写,其余为周令治编写;大部分插图由周凡整理或重新绘制;部分打字及图表整理由周蓉完成;频繁的电脑维护,得力于邹勇与周凡的支援,他们保障了写书能顺利地进行。

衷心感谢宋玉林、褚乃林、仇振琢、康君笃诸位教授及其他专家的专业咨询、赐教与鼓励;深谢全国历届稀散金属学术会议同行专家的论文给予的丰富给养;谢谢众多人们的帮助与关心,使本书更加充实与倍增光彩。

期望此书能陪伴着从事稀散金属的科研、生产、应用、教学与管理工作中的人们,如能从旁给您一点有益的论点、想法与实用信息的支援,我们就欣慰了。更衷心地期望早见到您的创新在发展与繁荣稀散金属学科与工业中的重大贡献!

原《稀散金属冶金》的若干文献,由于个别原因未列入本书中,读者欲深入研究,可查《稀散金属冶金》文献。

热忱地感谢您的一阅,敬请批评和指正。

周令治

2007年6月于广州

3.2.6 医学	53
3.2.7 其他	53
3.3 铟的用途	53
3.3.1 电子及能源工业	54
3.3.2 涂层及防腐合金	55
3.3.3 低熔点合金	55
3.3.4 焊接剂	56
3.3.5 化工	57
3.3.6 其他	57
3.4 铊的用途	58
3.4.1 超导材料	58
3.4.2 医学	58
3.4.3 电子工业	58
3.4.4 玻璃与仪表工业	58
3.4.5 化工	59
3.4.6 其他	59
3.5 铊的用途	60
3.5.1 光学仪器	61
3.5.2 超导体	61
3.5.3 电子工业	61
3.5.4 光纤通讯	62
3.5.5 化工	62
3.5.6 医学	63
3.5.7 其他	64
3.6 硒的用途	64
3.6.1 静电复印	65
3.6.2 电子工业	66
3.6.3 玻璃工业	66
3.6.4 医学与环境	66
3.6.5 化工	67
3.6.6 冶金	68
3.6.7 其他	69
3.7 碲的用途	69
3.7.1 冶金	70
3.7.2 电子工业	70
3.7.3 化工	70
3.7.4 玻璃工业	71

3.7.5 其他	71
3.8 铼的用途	71
3.8.1 催化剂	72
3.8.2 特殊合金	73
3.8.3 涂层	73
3.8.4 电子工业	73
3.8.5 其他	74
4 稀有金属的物理化学性质	75
4.1 镓及其化合物的物理与化学性质	80
4.1.1 金属镓	80
4.1.2 镓的硫化物	82
4.1.3 镓的氧化物	83
4.1.4 镓的氢氧化物	86
4.1.5 镓的卤化物	88
4.1.6 镓酸盐	88
4.1.7 镓的硫酸盐	89
4.1.8 镓的氢化物	91
4.1.9 镓的氮化物	91
4.1.10 镓的有机化合物	91
4.2 铟及其化合物的物理与化学性质	91
4.2.1 金属铟	91
4.2.2 铟的硫化物	93
4.2.3 铟的氧化物	97
4.2.4 铟的氢氧化物	99
4.2.5 铟的卤化物	100
4.2.6 铟酸盐	103
4.2.7 铟的硫酸盐	103
4.2.8 铟的有机化合物	106
4.3 铊及其化合物的物理与化学性质	106
4.3.1 金属铊	106
4.3.2 铊的硫化物	107
4.3.3 铊的氧化物	108
4.3.4 铊的氢氧化物	109
4.3.5 铊的卤化物	110
4.3.6 铊酸盐	112
4.3.7 铊的硫酸盐	112

4.3.8	铊的有机化合物	113
4.4	锗及其化合物的物理与化学性质	113
4.4.1	金属锗	113
4.4.2	锗的硫化物	115
4.4.3	锗的氧化物	119
4.4.4	锗的卤化物	124
4.4.5	锗酸与锗酸盐	126
4.4.6	锗的氢化物	127
4.4.7	锗的有机化合物	127
4.5	硒与碲及其化合物的物理与化学性质	128
4.5.1	金属硒与碲	128
4.5.2	硒与碲的硫化物	132
4.5.3	硒与碲的氧化物	133
4.5.4	硒(碲)酸与硒(碲)酸盐	136
4.5.5	硒化物与碲化物	139
4.5.6	硒与碲的卤化物	140
4.5.7	硒与碲的有机化合物	141
4.6	铋及其化合物的物理与化学性质	141
4.6.1	金属铋	141
4.6.2	铋的硫化物	142
4.6.3	铋的氧化物	143
4.6.4	铋酸与铋酸盐	146
4.6.5	铋的卤化物	148
4.6.6	铋的氢化物	150
4.6.7	铋的有机化合物	150
5	稀散金属的选矿	151
5.1	选矿中 SM 的走向	151
5.2	SM 在选矿中的行为	151
5.2.1	镓在选矿中的行为	151
5.2.2	铟在选矿中的行为	151
5.2.3	铊在选矿中的行为	151
5.2.4	锗在选矿中的行为	155
5.2.5	硒与碲在选矿中的行为	156
5.2.6	铋在选矿中的行为	158
6	镓的综合回收技术	159

6.1 提镓原料	159
6.1.1 铝生产过程中的提镓原料	159
6.1.2 Pb-Zn 生产过程中的提镓原料	162
6.1.3 燃煤发电及炼焦过程中的提镓原料	163
6.1.4 钒钛磁铁矿冶炼过程中的提镓原料	163
6.2 水冶镓	163
6.2.1 P-M 法提镓、铟、锗	163
6.2.2 综合法提镓、铟、锗	164
6.2.3 全萃法提镓、铟、锗	168
6.2.4 高压还原浸出—萃取法提镓和铟	171
6.2.5 合金法提镓、铟、锗	173
6.2.6 Kelex 100 萃镓法	179
6.2.7 萃淋树脂提镓法	181
6.2.8 石灰乳提镓法	181
6.2.9 溶解提镓法	183
6.2.10 碳酸化提镓法	184
6.2.11 汞齐电解镓法	186
6.2.12 直接电解镓法	188
6.2.13 生化法提镓、锗	189
6.2.14 硫酸化焙烧—离子交换提镓法	190
6.2.15 Ga-Al 置换提镓法	190
6.2.16 从铝生产副产物中水冶提镓法	191
6.2.17 液膜法提镓	192
6.3 火冶镓	193
6.3.1 选冶联合法提镓	193
6.3.2 氯化烟化法提镓	194
6.3.3 焙烧—氯化蒸馏分锗提镓法	195
6.3.4 熔炼—萃取提镓法	195
6.3.5 钒钛磁铁矿中镓的回收	197
6.3.6 刚玉中镓的回收	197
7 铟的综合回收技术	199
7.1 提铟原料	199
7.1.1 铅冶炼中提铟原料	199
7.1.2 湿法炼锌中提铟原料	199
7.1.3 火法炼锌中提铟原料	199
7.1.4 铜冶炼中提铟原料	200

7.1.5	锡冶炼中提铟原料	201
7.1.6	其他提铟原料	202
7.2	水冶铟	202
7.2.1	置换铟法	202
7.2.2	硫酸化提铟法	203
7.2.3	电解铟法	205
7.2.4	萃取铟法	207
7.2.5	离子交换提铟法	210
7.2.6	中和溶解提铟法	212
7.2.7	水冶锌新工艺中铟、锗、镓的回收	212
7.2.8	液膜提铟法	223
7.2.9	氧压浸出提铟法	223
7.3	火冶铟	223
7.3.1	氧化造渣提铟法	223
7.3.2	氯化造渣提铟法	224
7.3.3	合金—电解铟法	225
7.3.4	选冶联合提铟法	227
7.3.5	氯化挥铟法	227
7.3.6	烟化提铟法	228
7.3.7	真空蒸馏提铟法	229
7.3.8	碱熔—汞齐法提铟	230
8	铊的综合回收技术	231
8.1	提铊原料	231
8.1.1	铅冶炼中提铊原料	231
8.1.2	水冶锌中提铊原料	231
8.1.3	火法炼锌中提铊原料	231
8.1.4	铜冶炼中提铊原料	232
8.1.5	处理含铊的黄铁矿、砷矿及锑矿等过程中提铊原料	232
8.2	水冶铊	233
8.2.1	置换铊法	233
8.2.2	铬盐沉淀—锌置换提铊法	235
8.2.3	硫酸化—多次沉铊法	236
8.2.4	碱浸—硫化沉铊法	237
8.2.5	氯化沉铊法	239
8.2.6	酸浸—结晶提铊法	240
8.2.7	酸浸—萃取铊法	242

185 8.2.8 离子交换铊法	245
185 8.2.9 电解铊法	246
585 8.2.10 液膜提铊法	246
388.3 火冶铊	246
235 8.3.1 烟化提铊法	246
665 8.3.2 氯化挥发提铊法	246
495 8.3.3 真空蒸馏提铊法	248
295 8.3.4 氧化焙烧提铊法	248
89 9 锆的综合回收技术	249
99.1 提锆原料	249
005 9.1.1 铈、铅冶炼中的提锆原料	249
005 9.1.2 综合利用煤时的提锆原料	250
005 9.1.3 高炉炼铁时的提锆原料	252
109.2 水冶锆	252
102 9.2.1 经典氯化蒸馏锆法	252
102 9.2.2 碱土金属氯化蒸馏锆法	253
102 9.2.3 溶剂萃取锆法	254
102 9.2.4 离子交换锆法	260
012 9.2.5 沉锆法	260
212 9.2.6 Musto 法提铈、锆	263
512 9.2.7 氢氟酸溶解提锆法	263
412 9.2.8 碱浸提锆法	264
212 9.2.9 生化提锆法	267
219.3 火冶锆	267
212 9.3.1 优先挥锆法	267
112 9.3.2 烟化提锆法	270
9.3.3 合金法提锆	273
212 9.3.4 二次挥锆法	274
112 9.3.5 一步挥锆法	276
212 9.3.6 氧化—氯(或硫)化挥锆法	276
212 9.3.7 高炉炼铁提锆法	278
012 9.3.8 碱熔炼铅富集锆法	280
152 9.3.9 中性、还原挥发提锆法	280
512 9.3.10 真空蒸馏提锆法	280
92 10 硒与碲的综合回收技术	281

10.1	提硒、碲原料	281
10.1.1	有色金属冶炼的阳极泥及其他副产物	281
10.1.2	有色冶炼与化工厂的酸泥	283
10.2	水冶硒、碲	285
10.2.1	硫酸化提硒、碲法	285
10.2.2	氧化焙烧—碱浸提硒、碲法	293
10.2.3	氧压浸煮提硒、碲法	294
10.2.4	碲化铜法提碲	295
10.2.5	水溶液氯化提硒、碲法	296
10.2.6	碱土金属氯化硒、碲法	297
10.2.7	选冶提硒、碲法	299
10.2.8	斐济帝国碲化物浸出法	300
10.2.9	萃取硒、碲法	300
10.2.10	离子交换树脂吸附硒、碲法	302
10.2.11	生化法提硒、碲	303
10.2.12	硫化提硒、碲法	303
10.2.13	液膜法提碲	304
10.3	火冶硒、碲	304
10.3.1	苏打法提硒、碲	304
10.3.2	加钙提硒法	310
10.3.3	氯化硒(碲)法	312
10.3.4	热滤脱硫—精馏硒法	312
10.3.5	加铝富集法从锑矿中回收硒	314
10.3.6	真空蒸馏提硒法	315
10.3.7	造冰铜提硒法	315
10.3.8	灰吹提硒法	315
10.3.9	汞灸中硒的回收	316
11	铼的综合回收技术	317
11.1	提铼原料	317
11.2	水冶铼	317
11.2.1	氧化挥发—沉淀铼法	317
11.2.2	挥发—硫化沉淀铼法	321
11.2.3	特效试剂沉淀铼法	321
11.2.4	硫酸化—沉淀铼法	322
11.2.5	萃取铼法	322
11.2.6	离子交换铼法	328

11.2.7 萃淋树脂吸附镱法	330
11.2.8 电渗析提镱法	331
11.2.9 电解镱法	331
11.2.10 碱浸—置换镱法	333
11.2.11 高压浸煮提镱法	335
11.2.12 电溶氧化提镱法	338
11.2.13 液膜提镱法	340
11.3 火冶镱	340
11.3.1 石灰烧结提镱法	340
11.3.2 高温氧化挥镱法	342
12 稀散金属再生资源回收技术	343
12.1 再生镓	343
12.1.1 GaAs 废料硝酸分解—中和沉淀分离	343
12.1.2 GaAs 废料硝酸分解—硫化沉淀分离	344
12.1.3 GaAs 废料氯化分解—蒸馏分离	345
12.1.4 GaAs 真空热分解回收镓和砷	345
12.1.5 从其他废半导体元器件再生回收镓	346
12.1.6 从半导体晶片生产中的切屑、磨料中回收镓、铟、锗	346
12.2 再生铟	346
12.2.1 从 ITO 废靶材中再生铟	346
12.2.2 从其他含铟废料中再生铟	349
12.3 再生铊	351
12.4 再生锗	351
12.4.1 光纤废料中锗的再生回收	351
12.4.2 从半导体生产及废元器件的废料中再生回收锗	352
12.5 再生硒与碲	353
12.5.1 加碱氧化熔炼分离碲、铋	353
12.5.2 氯盐氧化浸出分离碲、铋	355
12.6 再生铋	355
12.6.1 从废铂铋催化剂再生铋	355
12.6.2 从铋铋废料中回收铋	357
13 高纯稀散金属的制备	359
13.1 高纯镓的制备	359
13.1.1 化学处理	359
13.1.2 电解精炼	360

13.1.3	真空精炼	361
13.1.4	结晶提纯	361
13.1.5	其他提纯方法	364
13.2	高纯铟的制备	365
13.2.1	粗铟电解前预除杂精炼	365
13.2.2	电解精炼	366
13.2.3	真空精炼	367
13.2.4	结晶法精炼	368
13.2.5	InCl 提纯法	369
13.2.6	其他提纯方法	372
13.3	高纯铊的制备	372
13.4	高纯锗的制备	372
13.4.1	GeCl ₄ 的制取及初步提纯	372
13.4.2	GeCl ₄ 的提纯	373
13.4.3	GeCl ₄ 水解制取 GeO ₂	375
13.4.4	GeO ₂ 氢还原制取金属锗	375
13.4.5	锗的区域熔炼与定向结晶	376
13.4.6	制取高纯锗的其他方法及研究方向	377
13.4.7	光纤级高纯 GeCl ₄ 的制备	378
13.5	高纯硒的制备	379
13.5.1	粗硒氧化挥发法	379
13.5.2	真空蒸馏法	380
13.5.3	区域熔炼法	381
13.5.4	H ₂ Se 热分解法	381
13.6	高纯碲的制备	382
13.6.1	TeO ₂ 的除杂	382
13.6.2	碲的电解	383
13.6.3	碲的真空蒸馏	384
13.6.4	碲的氢化脱硒	384
13.6.5	磷酸盐熔炼脱除碲中的铅	385
13.6.6	区域熔炼	385
13.7	高纯铯的制备	386
13.7.1	高铯酸铵氢还原法	386
13.7.2	高纯二氧化铯氢还原法	387
13.7.3	氧化铯升华提纯氢还原法	387
13.7.4	铯的卤化物热离解法和化学气相沉积法	387
13.7.5	电子束熔炼和区域熔炼法	387

14 环境中的稀散金属	388
14.1 环境中的 SM	388
14.1.1 SM 在环境中的分布	388
14.1.2 SM 在人体中的分布	388
14.1.3 SM 在动植物中的分布	390
14.2 SM 毒性与中毒事件	392
14.2.1 镓中毒	392
14.2.2 铟中毒	392
14.2.3 铊中毒	393
14.2.4 锗中毒	393
14.2.5 硒中毒	393
14.2.6 碲中毒	394
14.2.7 铯中毒	394
14.3 环境中 SM 的允许量	394
14.3.1 空气中允许 SM 的质量浓度	395
14.3.2 水中 SM 允许量	395
14.3.3 中国需注视铊	396
附录 SM 产品标准	397
参考文献	403

1 稀 散 金 属 概 论

1.1 稀 散 金 属

稀散金属(scattered metals, SM)通常是指镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl)、锗(Ge)、硒(Se)、碲(Te)及铼(Re)等7个元素组成的一组化学元素^[1-12]。有人将钪(Sc)、铷(Rb)、铈(Hf)、钒(V)或镉(Cd)等也包含在SM内,如此,则有12个SM元素见表1-1。

表 1-1 SM 在元素周期表中的位置

族 周期	I _A																0									
	1	H	II _A																III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	He		
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII			I _B	II _B	Al	S	P	S	Cl	Ar								
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118								
119 120 121				154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168								
镧系				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
锕系				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								
超铀元素					122	123	124	125	126	127	128	=		149	150	151	152	153								

注:SM 元素用斜体表示,其中钪、铷、铈、钒、镉用粗斜体表示。

从1782 年发现碲,直到1925 年发现铼为止,SM 才全部被发现,SM 的发现史见表1-2^[1-20]。

表 1-2 SM 的发现史

项 目	Ga	In	Tl	Ge	Se	Te	Re
发现年	1875	1863	1861	1886	1817	1782	1925
发现者	P. E. Lecoq de Boisbaudran	F. Reich 和 H. I. Richter	W. Crookes 和 C. A. Lamy	C. A. Winkler	J. J. Berzelius 和 J. G. Gahn	F. M. Von Reichenstein	V. E. Noddack et. al
发现介质	闪锌矿	闪锌矿	酸泥	硫银锗矿	黄铁矿	金矿	铌铁矿
命 名	Gallia	Indigo	Thallus	Germania	δελινη	Tellus	Rhine
命名意义	法国	蓝靛	开放的绿枝	德国	月亮	地球	莱茵河
世界始产年	1915	1924	1925	1930	1912	1942	1930