

· 高职高专“十二五”规划教材 ·



锒冶金

ZHE YEJIN

雷 霆 王少龙 邹艳梅 卢宇飞 编著



冶 金 工 业 出 版 社
Metallurgical Industry Press

高职高专“十二五”规划教材

锆 冶 金

雷 霆 王少龙 邹艳梅 卢宇飞 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2011

内 容 提 要

本教材系统地介绍了锆产业的发展概况、锆及其化合物的性质、锆的战略地位和用途, 锆的矿物、矿床分类和锆的主要资源及分布, 锆冶金的基本原理和方法; 归纳总结了国内外提取煤中锆和有色金属冶炼副产品中锆的最新研究成果、制备回收和提取四氯化锆的方法以及净化四氯化锆的相关工艺。

本教材可作为高等职业院校冶金专业的教材, 还可作为锆冶金企业技术人员、冶金工程专业的教师、本科生及有关研究人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

锆冶金/雷霆等编著. —北京: 冶金工业出版社, 2011.3

高职高专“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-5469-2

I. ①锆… II. ①雷… III. ①锆—冶金—高等职业教育—教材 IV. ①TN304.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第031430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 yjcbbs@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 李 新 版式设计 葛新霞

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5469-2

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

2011年3月第1版, 2011年3月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 11印张; 266千字; 167页

26.00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(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

锆属于稀有金属。目前，锆和其他稀有金属如镓、铟、铊、铋、碲、铼等，已成为能源、军事、卫生、当代通讯、电子计算机、宇宙开发等领域不可缺少的重要金属。

锆是除硅以外最重要的半导体材料。锆在半导体工业、航空航天工业、高频超高频电子、光纤通讯、电子器件、红外光学、太阳能电池、化学催化剂、生物医学等领域都有广泛的应用。

世界可开采的锆资源比较缺乏，而我国锆资源相对而言较丰富。锆材料具备多方面的特殊性质，具有广泛而重要的用途，已成为一种极为重要的战略资源。随着我国信息化高技术产业等领域的发展以及军事装备水平的不断提高，国内对锆材料的需求必然日趋增长，因此，发展我国的锆产业具有十分重要的意义。

云南省锆资源储量居全国第一，并拥有从有色金属冶炼副产品中提取锆和从褐煤中提取锆的国内重要生产企业，锆产业链涵盖了锆的初级产品、中高级产品和锆器件，具备专门的锆研发机构、创新团队和锆红外光学技术研发基地。在发展锆产业上，云南省具有得天独厚的优势。

为完成云南省经济委员会“云南省锆产业发展研究”课题和云南省“十一五”重点科技攻关课题“光纤用四氯化锆产品开发”，课题组对我国尤其是云南省的锆资源进行了深入调研，查阅了大量中外文资料、翻译了国外近几十年来锆的专利并重点开展了试验研究工作，冶金工业出版社曾出版了作者所编著的《锆的提取方法》一书，该书受到了广大读者的厚爱。在此基础上，我们编著了本书，希望它能对我国的冶金高职和高等教育有所裨益。

参加调研、翻译、试验工作的还有张玉林教授级高工、张家敏高级工程师、方树铭高级工程师、邹平高级工程师、刘志斌高级工程师、李浩工程师、

冯林永博士、杨艳华硕士、周林高级工程师等课题组同仁。云南冶金集团股份有限公司、昆明理工大学、云南省经委重工处、云南省科技厅工业及高新技术处等单位的领导给予了大力支持，在此表示衷心感谢！

本书的编写较为仓促，加之著者学识有限，书中若有不妥之处，恳请读者不吝赐教。

作 者
2010 年 9 月

目 录

1 绪论	1
1.1 锗的发展简史	1
1.2 国外锗产业发展概况	4
1.3 我国锗产业发展概况	5
1.3.1 生产企业概况	5
1.3.2 各企业产能与产量	5
1.3.3 我国锗产业发展状况	7
1.4 我国锗产业的相关政策环境	8
1.4.1 市场准入条件	8
1.4.2 建议开展的重点项目	8
1.4.3 我国发展锗产业的支撑体系	9
2 锗及其化合物的性质	12
2.1 锗的性质	12
2.1.1 锗的物理性质	12
2.1.2 锗的化学性质	14
2.2 锗的硫化物	14
2.2.1 硫化锗(Ⅱ)或一硫化锗(GeS)	14
2.2.2 二硫化锗或硫化锗(GeS_2)	16
2.2.3 锗硫化物(Ge_2S_3)	17
2.3 锗的氧化物	18
2.3.1 一氧化锗或氧化锗(Ⅱ)(GeO)	18
2.3.2 二氧化锗或氧化锗(Ⅳ)(GeO_2)	19
2.4 锗的卤化物	23
2.4.1 四氟化锗或氟化锗(Ⅳ)(GeF_4)	24
2.4.2 二氟化锗或氟化锗(Ⅱ)(GeF_2)	24
2.4.3 四氯化锗或氯化锗(Ⅳ)(GeCl_4)	24
2.4.4 二氯化锗或氯化锗(Ⅱ)(GeCl_2)	25
2.4.5 二氯一氧化锗(GeOCl_2)	26
2.4.6 四溴化锗或溴化锗(Ⅳ)(GeBr_4)	26
2.4.7 二溴化锗或溴化锗(Ⅱ)(GeBr_2)	26
2.4.8 四碘化锗或碘化锗(Ⅳ)(GeI_4)	26

2.4.9 二碘化锗或碘化锗(Ⅱ)(GeI_2)	27
2.4.10 三氯锗烷(HGeCl_3)	27
2.5 锗的氢化物	27
2.6 锗的硒、碲化合物	30
3 锗的战略地位和用途	31
3.1 锗的战略地位	31
3.2 锗在电子工业领域中的应用	33
3.3 锗在红外光学领域中的应用	34
3.4 锗在光纤通讯领域中的应用	35
3.5 锗在化工、轻工领域中的应用	36
3.6 锗在食品领域中的应用	37
3.6.1 有机锗化合物的医疗、保健作用	37
3.6.2 有机锗化合物的毒副作用	38
3.7 锗用于制备锗系合金	38
3.7.1 锗酸铋	38
3.7.2 硅锗(SiGe)晶体管	39
3.8 我国发展锗产业的意义	41
4 锗资源	42
4.1 锗的元素地球化学	42
4.1.1 锗的地球化学性质	42
4.1.2 天体和陨石中锗的丰度	45
4.1.3 不同地质体中锗的分布	45
4.2 锗矿物及锗矿床分类	47
4.2.1 锗矿物	47
4.2.2 锗矿床分类	48
4.3 煤中锗资源	50
4.3.1 煤中锗的分布和含量	50
4.3.2 滇西褐煤中的锗资源	54
4.3.3 内蒙古褐煤中的锗资源	57
4.4 铅锌矿中锗资源	58
4.4.1 云南省会泽铅锌矿	58
4.4.2 贵州省赫章铅锌矿	59
4.4.3 广东省凡口铅锌矿	59
5 锗冶金的基本原理	62
5.1 概述	62
5.2 丹宁沉锗原理	63

5.3 锗精矿的氯化浸出与蒸馏原理	64
5.3.1 简单蒸馏原理	64
5.3.2 锗精矿的氯化浸出原理	65
5.3.3 锗精矿的氯化浸出蒸馏原理	69
5.4 GeCl_4 的水解原理	72
5.5 GeO_2 的还原原理	74
5.6 锗的区域提纯原理	74
5.7 单晶锗的生长原理	76
6 煤中锗的提取	77
6.1 水冶法提取煤中锗	77
6.2 火冶法提取煤中锗	77
6.2.1 合金法	77
6.2.2 再次挥锗法	78
6.2.3 碱熔-中和法	78
6.2.4 加氢氟酸浸出法	79
6.3 萃取法提取煤中锗	79
6.3.1 萃取原理	79
6.3.2 萃取工艺	79
6.3.3 萃取体系	80
6.4 微生物浸出法提取褐煤中的锗	81
6.4.1 试验原料	82
6.4.2 微生物的培养筛选与染色鉴别	83
6.4.3 微生物浸出褐煤中锗的热力学	85
6.4.4 微生物浸取煤中锗的工艺	90
6.5 干馏法提取煤中锗	93
6.5.1 含锗褐煤资源利用现状	93
6.5.2 含锗褐煤锗挥发试验	94
6.6 国外从煤或煤相关产品中回收锗的工艺	101
6.6.1 从煤焦油残渣中回收锗的工艺	101
6.6.2 煤中锗的回收	102
6.6.3 从煤中提取锗的方法	103
6.6.4 从碱性煤灰、烟尘以及类似褐煤燃烧渣中回收锗	108
6.6.5 从水煤气中回收锗的工艺	111
6.6.6 从煤烟尘中回收镓和锗	112
7 有色金属冶炼副产品中锗的提取	116
7.1 锌矿中提取锗	116
7.1.1 锌冶炼中回收锗	116

7.1.2 锌矿中提取和纯化锗	117
7.1.3 从锌精矿富集的锗溶液中提取锗	126
7.2 从铜、铅、锌硫化矿中提取锗	129
7.3 从铜锌硫化矿中提取锗	132
7.4 从闪锌矿中提取锗	133
7.5 从铅锌矿中提取锗	135
7.6 从风化岩石和烟气中回收锗	137
7.7 从含锗废料中回收锗	138
7.7.1 从含锗废料中回收锗的方法	138
7.7.2 从锗生产过程产生的废料中回收锗	138
7.7.3 从锗半导体制造过程产生的废料中回收锗	139
7.7.4 从锗制剂医院排放含锗废水中回收锗	140
7.7.5 从生产光导纤维过程产生的废料中回收锗	141
7.7.6 从锗侵蚀废料中回收锗	141
8 制备和提取四氯化锗的方法	143
8.1 四氯化锗的制备	143
8.2 从含锗的硫化矿中制备四氯化锗	144
8.3 用气态氯化氢从锗酸盐物料中提取四氯化锗的方法	146
8.3.1 基本原理	146
8.3.2 工艺技术	147
9 净化四氯化锗及相关提纯工艺	153
9.1 为满足半导体器件质量要求的四氯化锗提纯工艺	153
9.2 由粗 GeCl_4 提纯 GeCl_4 的方法	154
9.3 用氢氧化铵纯化 GeCl_4 的方法	158
9.4 从光纤母体材料中去除—OH 杂质	159
9.4.1 发明背景	159
9.4.2 工艺技术	159
9.5 去除溶解在 SiCl_4 或 GeCl_4 中氢化物的技术	161
9.5.1 发明背景	161
9.5.2 工艺技术	162
9.6 制备超纯 SiCl_4 或 GeCl_4 的技术	163
参考文献	164



绪 论

锗极分散地存在于多种矿物及岩石中，其含量不足以锗为目的、直接从矿物中提取，因此，锗的生产过程包括锗精矿制备、锗的提取、锗提纯 3 个阶段。

锗的现代工业生产，是以多种金属矿物冶炼主金属过程的副产物、煤燃烧后的灰分、烟尘以及锗深加工过程中的废料为主要原料。目前生产锗的大部分原料，来自重金属冶炼过程的副产物、锗精矿的冶炼残渣，燃烧煤的烟灰、煤灰、工业中加工锗的废料等。无论以何种原料提取锗，其后续主要流程基本相同。

由多种含锗原料中提锗的过程，实际上是一个将锗富集的过程，这种富集的产物只能称为锗精矿，有待进一步处理。1954 年，纳米比亚楚梅布厂用浮选处理金属矿，从优先浮选获得的含 Ge 0.053% 的铜、铅混合精矿中，经碱性浮选产出了锗精矿。近年来，成功开发了应用旋涡熔炼法制备富集锗烟尘，富集升华的锗烟尘用盐酸处理，然后蒸馏出 GeCl_4 ，它可以用煤油萃取，再把锗从有机物中反萃出来，含锗的水溶液进一步发生水解作用，所得水解沉淀物即为富锗精矿。

云南驰宏锌锗股份有限公司（原会泽铅锌矿）是我国原料锗金属的主要生产基地之一，该公司在从铅锌矿中提取锗精矿的工艺方面具有代表性。

1.1 锗的发展简史

锗 (Ge) 是分散金属。所谓分散金属是指由镓 (Ga)、铟 (In)、铊 (Tl)、锗 (Ge)、硒 (Se)、碲 (Te)、铼 (Re) 等 7 个元素组成的一组金属。当然，也有学者将铷 (Rb)、铪 (Hf)、钪 (Sc)、钒 (V)、镉 (Cd) 等包括在分散金属的范围内。在镓 (Ga)、铟 (In)、铊 (Tl)、锗 (Ge)、硒 (Se)、碲 (Te)、铼 (Re) 7 个元素组成的分散金属中，首先发现的是碲，最后发现的是铼。它们的发现情况见表 1-1。

表 1-1 分散金属的发现情况

发现情况	Ga	In	Tl	Ge	Se	Te	Re
发现年代	1875 年	1863 年	1861 年	1886 年	1817 年	1782 年	1925 年
发现者	法国化学家勒科·德·布瓦博德朗 (Lecoq de Boisbaudran)	德国化学家菲迪南·赖希等 (F. Reich, et al)	英国业余地质学家和牧师威廉·格雷戈尔 (William Crookes)	德国化学家克莱门斯·亚历山大·温克勒 (C. A. Winkler)	瑞典化学家贝采里乌斯 (J. J. Berzelius)	德国矿物家米勒·冯·莱玄斯坦 (F. Mueller Reichenstein)	德国化学家瓦尔特·诺达克等 (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
命名意义	法兰西	蓝 色	开发的绿核	日耳曼	月 亮	地 球	莱茵河

虽然锗是 1886 年,由德国化学家温克萊尔 (C. A. Winkler) 在分析由德国弗赖堡矿业学院教授温斯巴哈 (Albin Weisbach) 提供的含银矿石 (硫银锗矿) 中发现的,但实际上,早在 1872 年,俄国著名化学家 Д. И. 门捷列夫,在研究他的元素周期表的特性时,就预感到在硅与锡之间,还存在一个“类硅”的元素。温克萊尔在从该含银矿石中分离出这一类似非金属的元素后,敏捷地认为,这个元素就是门捷列夫所预言的“类硅”,为了纪念他的祖国——德国 (German),温克萊尔将其取名为锗 Germanium。

温克萊尔发现锗,是科学发展过程中极为重要的事件,在人类自然科学发展史上具有深远的意义和影响。因为锗的发现及其后续在各领域的广泛应用,不但证明了锗对人类发展的重要性,而且在当时,锗的发现直接验证了门捷列夫提出的“类硅”元素的存在,证明了元素周期表的准确性和可靠性。表 1-2 是门捷列夫预言的“类硅”性质、温克萊尔 1886 年报告的锗性质和现在的据。

表 1-2 门捷列夫预言的“类硅”与锗的性质对比

性 质	门捷列夫预言的 “类硅” (1871 年)	温克萊尔 1886 年 的报告数据	现在的据
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
比热容/ $\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$	305	318	322
摩尔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	13	13.22	13.5
颜 色	暗灰色	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	不溶于稀盐酸、稀 NaOH,但溶于浓 NaOH	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/ $^{\circ}\text{C}$	100	86	84

1886 年以后,由于硫银锗矿资源非常少且未发现新的锗资源,严重限制了锗的发展,其研究工作几乎停止和瘫痪。直到 1920 年,在西南非洲的楚梅布发现了一种含锗的新矿物——锗石 (含锗约 8%) 后,锗的研究才得以顺利开展。

实际上,锗金属的应用是随着半导体工业的发展而发展起来的。1921 年,制成了锗检波器。

1941 年,第一家生产二氧化锗的工厂——易格皮切工业公司,在美国的迈阿密建立,该公司对从铅、锌冶炼过程中回收锗进行了系统的研究,同年生产出纯度为 99.9% 的二氧化锗。

1948 年,利用电阻率为 $10 \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$ 的高纯金属锗,制备出了世界上第一只非点接触的晶体管放大器——锗晶体管。

1950 年,帝尔和里特用乔赫拉斯基法培育出了世界上第一根锗单晶。

1952 年,美国人浦芳发明了区熔提纯技术,并将该技术首先应用在锗的提纯上。

1954 年, 纳米比亚楚梅布厂用浮选处理金属矿, 从优先浮选获得的含 Ge 0.053% 的铜、铅混合精矿中, 经碱性浮选产出了锗精矿。

煤中提锗始于 20 世纪 60 年代。英国开发了合金法, 从烧煤尘中回收锗, 因不经济而停用。

20 世纪 50 年代末至 60 年代末的 10 年间, 是锗的生产技术、产品质量、用量迅速发展的时期。例如, 在质量上: 1956 年, 还原锗的电阻率为 $7\Omega \cdot \text{cm}$, 区熔锗为 $30 \sim 40\Omega \cdot \text{cm}$, 到了 1958 年, 还原锗的电阻率在 $20\Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 区熔锗达到 $50\Omega \cdot \text{cm}$, 高纯锗单晶的少数载流子寿命突破 $1500\mu\text{s}$, 并且生长出了无位错锗单晶; 在产量上: 美国锗的消耗量, 从 1958 年的 11t 增加到 1965 年的 23t。

20 世纪 60 年代前后, 锗在半导体器件领域占主导地位, 但 20 世纪 70 年代以后, 锗的用量有所下降, 这主要是由于半导体硅生产技术的不断进步以及大规模集成电路的出现, 硅器件逐步代替了锗器件, 使锗器件从 20 世纪 60 年代占总用量的 90% 下降到 20 世纪 80 年代仅占总用量的 20% 左右。尽管如此, 在某些高频和大功率半导体器件中, 仍使用锗, 硅器件不可能完全取代锗器件。

锗是除硅以外最重要的半导体材料, 除在半导体工业外, 锗在红外光学领域、航空航天工业、高频超高频电子、光纤通讯、电子器件、太阳能电池、化学催化剂、生物医学等领域都有广泛的应用, 锗是一种非常有前途的工业材料, 目前全世界锗的平均年增长率仍维持在 4% ~ 6%, 随着锗在其他新领域的应用, 锗的市场将继续扩大, 锗工业前景光明。

长期以来, 锗的主要用途是制造半导体器件和红外光学元件, GeCl_4 则一直作为制备高纯锗的中间产品。1993 ~ 1996 年世界锗产品用途分布见表 1-3。

表 1-3 1993 ~ 1996 年世界锗产品用途分布 (折算为金属锗)

用 途	1993 年		1994 年		1995 年		1996 年	
	用量/t	比率/%	用量/t	比率/%	用量/t	比率/%	用量/t	比率/%
光 纤	20	26.7	21	27.6	23	28.6	27	31
树 脂	17	22.7	19	25	21	26.3	22	25.3
光 学	14	18.7	15	19.7	15	18.6	16	18.4
太阳能电池	5	6.7	5	6.7	5	6.3	5	5.7
荧光体	6	8	6	7.9	6	7.5	6	6.9
医 学	3	4	3	3.9	3	3.8	4	4.6
BGO	2	2.6	1.3	1	1.3	1.3	1	1.1
光学玻璃	2	2.6	2	2.6	2	2.5	2	2.3
γ -探测器	1	1.3	1	1.3	1	1.3	1	1.1
其 他	5	6.7	3	3.9	3	3.8	3	3.4
合 计	75		76		80		87	

由表 1-3 可以看出, 1993 ~ 1996 年世界锗的用量是逐年增加的。锗的供应量与消耗量基本持平。

2002 年, 世界锗供应量为 90t (金属锗, 下同), 比 2001 年减少 2%, 2003 年产量为

80t, 比 2002 年减少 11%, 其中比利时减少 17%, 加拿大减少 25%, 中国减少 11%, 2003 年锗需求为 90t, 与 2002 年持平。近几年世界锗的行业消费见表 1-4。目前, 锗的需求量平稳增长, 未来几年, 锗的供求将逐步趋于平衡, 预计年需求量约为 120 ~ 150t。

表 1-4 近几年世界范围内锗的行业消费 (%)

年份 \ 用途	聚合催化物	红外光学	光 纤	半导体	其 他
2001	25	15	50	5	5
2002	30	25	20	12	13
2003	35	25	20	12	8
2004	35	25	20	12	8

1.2 国外锗产业发展概况

全世界大多数生产锗的企业, 均在冶炼主要金属的过程中回收加工锗。前苏联和美国在重金属冶炼过程中提取锗, 英国首先燃烧煤获得含锗烟尘, 再从烟尘中回收锗。

目前生产锗精矿、二氧化锗、金属锗的主要国家有德国、美国、日本、比利时、法国、意大利、奥地利、扎伊尔、中国和前苏联。

在发达国家和非洲, 从事锗精矿生产的主要公司有 6 家, 生产高纯二氧化锗和区熔锗的公司有 6 家, 表 1-5 和表 1-6 分别列出了部分国家锗精矿、二氧化锗及锗的生产企业。

表 1-5 部分国家从事锗精矿生产的企业

国 名	企业名称	生产能力 /t · a ⁻¹	国 名	企业名称	生产能力 /t · a ⁻¹
美 国	泽西矿业锌公司	15 ~ 40	法 国	潘纳罗英矿业公司	35
美 国	埃格尔皮切尔工业公司	25	意大利	帕特索拉矿冶公司	35
奥地利	布莱墨尔格矿山联合企业	5	扎伊尔	盖卡矿业公司	> 20

表 1-6 部分国家从事锗及二氧化锗生产的企业

国 名	公 司	产品名称	生产能力/t · a ⁻¹	精矿来源
美 国	凯威克彼业公司	高纯锗、GeO ₂	10	泽西矿业锌公司
美 国	埃格尔皮切尔工业公司	高纯锗、GeO ₂	30	本公司、潘纳罗英矿业公司、帕特索拉矿冶公司
德 国	普雷乌隆格金属公司	高纯锗、GeO ₂	25	潘纳罗英矿业公司、帕特索拉矿冶公司、布莱墨尔格矿山联合企业
德 国	奥托维、米林公司	GeO ₂	10	布莱墨尔格矿山联合企业
日 本	佳发金属矿公司	高纯锗、GeO ₂	35	进 口
日 本	日本金属电子公司	GeO ₂		进 口
日 本	东京芝蒲电气公司	高纯锗、GeO ₂		进 口
比利时	霍台肯—奥弗佩尔特冶金公司	高纯锗、GeO ₂	50	盖卡矿业公司

国外锆产业的发展现状和趋势，主要体现在：锆提取工艺的不断完善、注重环境保护和资源综合利用；锆产品的开发和应用领域不断拓宽。

在锆产品的开发和应用领域方面，近几年来应用开发仍然主要集中在电子工业、红外光学、光纤、化工及轻工业等领域，并且消耗比例基本趋于相对稳定。

1.3 我国锆产业发展概况

1.3.1 生产企业概况

我国生产锆产品的企业见表 1-7。从表中可以看出，我国生产锆产品的主要企业，其锆产品基本上是低附加值的初级产品。而国外锆产品生产企业由于锆原料的限制，基本上都是从我国采购粗四氯化锆或二氧化锆，而后进行精加工，制成光纤用四氯化锆、化工用锆催化剂、红外器件等高附加值的产品，其中一部分产品又返销到我国，赚取高额利润。

表 1-7 我国生产锆产品的主要企业

企 业 名 称	主 要 产 品
云南驰宏锌锆股份有限公司	四氯化锆、二氧化锆、还原锆、高纯锆、锆珠、锆粉
上海隆泰公司	四氯化锆、二氧化锆、还原锆、高纯锆
南京锆厂	四氯化锆、二氧化锆、单晶锆、单晶锆片、还原锆、高纯锆、红外光学级锆单晶
北京有色金属研究总院（国晶辉公司）	高纯四氯化锆、锆单晶、还原锆、高纯锆、探测器级锆单晶、红外光学级锆晶体
韶关冶炼厂	二氧化锆
云南临沧鑫园锆业有限责任公司	二氧化锆
贵阳冶炼厂	粗锆
株洲冶炼厂	粗锆
昆明北方红外科技集团	单晶锆，红外光学锆部件
昆明冶金研究院	单晶锆

1.3.2 各企业产能与产量

目前，我国各种锆产品产量见表 1-8。

表 1-8 我国各种锆产品产量

企业名称	锆 产 品	产量/ $t \cdot a^{-1}$	质 量	原 料
云南驰宏锌锆股份有限公司	高纯二氧化锆、还原锆、高纯锆、锆珠、锆粉、单晶锆	10	6N	自 产
上海隆泰公司	高纯二氧化锆、还原锆、高纯锆	5~6	5N	外 购
南京锆厂	高纯二氧化锆、单晶锆、单晶锆片、还原锆、高纯锆、红外光学级锆	15~20	5N	外 购
国晶辉公司	高纯四氯化锆、锆单晶、还原锆、高纯锆、探测器级锆单晶、红外光学级锆晶体	10	—	外 购

续表 1-8

企业名称	锆产品	产量/ $t \cdot a^{-1}$	质 量	原 料
韶关冶炼厂	二氧化锆	1 ~ 3	粗产品	外 购
云南临沧鑫园锆业有限责任公司	二氧化锆	26	粗产品	自 产
贵阳冶炼厂	粗 锆		粗产品	自 产
株洲冶炼厂	粗 锆	1 ~ 3	粗产品	外 购
内蒙古通力锆业公司	二氧化锆	3	粗产品	自 产

从表 1-8 中可以看出：隆泰公司、南京锆厂、国晶辉公司、锆的延伸产品品种多，但是，这些企业所需的原料全部需要外购，一旦发生资源短缺，必然面临危机而失去市场竞争力。韶关冶炼厂、云南临沧鑫园锆业有限责任公司、贵阳冶炼厂、株洲冶炼厂等，目前只能生产加工锆的初级产品。云南驰宏锌锆股份有限公司是既拥有资源，又能生产锆的较深、精产品的企业。

我国从事锆冶炼的企业主要有：云南驰宏锌锆股份有限公司、云南临沧鑫园锆业有限责任公司、上海冶炼厂、株洲冶炼厂、南京锆厂、韶关冶炼厂、内蒙古通力锆业公司等。

目前，我国每年的锆总产量大约 40 ~ 50t，其中 80% 左右都是以四氯化锆和二氧化锆粗原料形式出口，精、深产品数量不多。高附加值的锆单晶材料生产厂家主要有北京有色金属研究总院的国晶辉公司、昆明冶研新材料股份有限公司（昆明冶金研究院）和昆明北方红外科技集团有限公司（昆明物理研究所）。我国主要的锆金属和锆单晶生产企业、产能和产量情况见表 1-9。

表 1-9 我国主要的锆金属和锆单晶生产企业、产能和产量情况

生产企业名称	锆产能/产量/t	锆单晶产能/产量/t
上海隆泰公司	12/3	8/—
韶关冶炼厂	10/4	0.4/—
南京锆厂	10/6	无
云南临沧鑫园锆业有限责任公司	20/10	无
云南驰宏锌锆股份有限公司	20/10	无
国晶辉公司	10/5	3/2
昆明冶研新材料股份有限公司	无	0.5/0.3
昆明北方红外科技集团	1/0.2	2.5/2.5
内蒙古通力锆业公司	2/2	无
合 计	40	5

从表 1-9 中可以看出，云南省在全国锆工业加工链中，无论是粗原材料或精加工成品都居于首位，在历年的发展中已具经营发展规模，初步形成了一定规模的锆加工产业链。

在云南省目前已形成的锆加工产业链中，其上游产品（主要包括锆的粗级产品，如粗二氧化锆、还原锆及区熔锆等的冶炼等），主要由云南冶金集团总公司控股的云南驰宏锌锆股份有限公司，云南临沧鑫园锆业有限责任公司、云南会泽东兴实业有限总公司、昆明

北方红外科技集团的子公司——昆明北方光学材料有限公司以及一批相关的贸易公司组成的企业生产和销售。中游产品（主要包括锗单晶），主要由昆明北方红外科技集团所控股的昆明英富莱科技有限公司和由云南冶金集团总公司控股的昆明冶研新材料股份有限公司生产和销售。下游产品（主要包括锗材料的进一步精、深加工及应用），主要由具有世界同步先进加工工艺及设备的昆明北方红外科技集团下属的北方红外特种工艺技术有限公司开发和应用。

国内从事锗单晶材料研究、开发和生产的企业主要有北京有色金属研究总院所属的国晶辉公司、南京锗厂、昆明冶研新材料股份有限公司和昆明北方红外科技集团有限公司。从锗材料的源头到生产加工再到最终的高端应用整条产业链综合来看，云南省具备了全方位的优势。依托这一优势，凭借昆明北方红外科技集团有限公司先进的红外加工工艺技术，可以形成专业的锗材料生产及精、深加工的红外光学组部件完整产业链的生产基地。

1.3.3 我国锗产业发展状况

1.3.3.1 锗产品的消费情况

中国是世界上最大的锗生产国和出口国。

我国每年锗的总产量大约在 40 ~ 50t，其中约 1/3 为国内消耗，2/3 以上（约 30t）出口。出口的锗产品中，大部分是以较低附加值的初级原材料产品，如粗 GeCl_4 或粗 GeO_2 出口，这些锗粗级产品成为了其他国家的战略储备资源或精、深产品加工的原料。

目前，国内消费的锗主要用于光纤、红外光学和科学研究，还有相当部分是根据国外订单为其加工成锗的产品。

1.3.3.2 锗资源状况

锗资源有限，分布相对分散，世界可开采的锗资源比较缺乏。

中国锗资源的储量居世界首位，分布在全国 12 个省（区），其中云南、内蒙古、广东、山西、四川、广西和贵州的储量较多。

1.3.3.3 生产状况和技术现状

我国锗资源的开发利用，基本上停留在四氯化锗和二氧化锗初级原材料水平，精加工水平较低。虽然从初级原材料到锗单晶甚至到红外光学组部件，附加值可以提高几十倍甚至上百倍，但很显然，材料越往精细方向加工发展，所需要的技术和设备投资也就越高、越大，风险就越大，因此大多数企业只能止步于粗放式的初级生产。

锗产业的整体技术水平不高，主要反映在以下几个方面：

- (1) 应用技术较落后；
- (2) 提炼加工技术较落后，与发达国家相比，我国对锗的总体回收率不高，资源消耗量过大；
- (3) 掌握锗材料精、深加工和高层次应用技术的企业太少，并且规模太小，无法拉动和提高整个行业的技术水平。

1.4 我国锆产业的相关政策环境

尽管目前我国仍未把锆列为战略储备物资,但由于锆的稀缺性和独特的性能,国家对其开发和深加工是极为重视和鼓励的。如2004年,国家科学技术部以国科发计字[2004]151号文件,将“光纤预制棒产业化技术开发”延续项目列入“十五”国家科技攻关计划,作为重点项目组织实施。

兵器集团总公司和云南省政府已签订省部合作协议,共同投资14亿元,建设昆明光电子产业园。该工程中,包括了锆资源的开发及深精加工项目,建成后基本上完善了锆产业链,具备了实施锆资源战略控制性开发利用的基本条件,该工程是一项提高红外光学锆材料生产能力的重大科技工程。

1.4.1 市场准入条件

为促进产业结构升级、规范行业发展、维护市场竞争秩序,在锆产业的适度开发时,要制订明确的准入制度,编制锆行业准入条件,对达不到准入条件的单位和个人,严禁其从事锆的勘查、开采、冶炼、加工、销售和出口等活动。

应根据国土资源部、发改委的有关规定,尽快制订锆勘查开采领域的准入条件、锆生产经营领域的准入条件。提出资金、技术、装备、规模以及能耗、资源综合利用、环境保护和安全生产等方面的要求。

继续实行锆出口供货企业资格认证制度。根据国家产业政策,制订和完善出口经营企业的资质条件,严禁出口供货企业收购无采矿许可证开采企业的矿产品。

继续实行出口配额管理,进一步优化出口产品配额分配结构,严格控制初级产品的配额比例,提高高附加值产品的出口配额比例。要按照国家产业政策的要求,运用经济手段加强对锆及其制品的出口调控。

1.4.2 建议开展的重点项目

建议开展的重点项目主要包括:

- (1) 褐煤含锆资源地质调查和勘探;
- (2) 褐煤含锆资源的开采;
- (3) 褐煤提锆及煤资源综合利用;
- (4) 铅锌资源含锆地质调查和勘探;
- (5) 含锆铅锌资源提锆新工艺研究;
- (6) 光纤用四氯化锆产品开发;
- (7) 大直径锆单晶的制备和加工;
- (8) 红外光学锆器件制备;
- (9) 锆催化剂(含锆酸铋)产品研发和应用;
- (10) 有机锆产品开发和应用;
- (11) 锆系合金产品研制和应用;
- (12) 其他锆产品开发、工艺研究和应用;
- (13) 锆系列产品及开发的新产品在其他领域的应用。