

有色金属技术手册系列

# 稀散金属冶金 手册

陈少纯 主 编  
臧树良 副主编

**HANDBOOK  
OF SCATTERED  
METALS METALLURGY**



中南大学出版社  
www.csupress.com.cn

# 稀散金属冶金手册

主 编 陈少纯

副 主 编 臧树良

编写人员 何 静 熊 英 王学文

房大维 刘大春 朱 刘



中南大学出版社  
[www.csupress.com.cn](http://www.csupress.com.cn)

· 长 沙 ·

---

图书在版编目 ( C I P ) 数据

稀有金属冶金手册 / 陈少纯主编. --长沙: 中南  
大学出版社, 2018. 12

ISBN 978 - 7 - 5487 - 3477 - 2

I. ①稀… II. ①陈… III. ①稀有金属—有色金属冶  
金—手册 IV. ①TF843 - 62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 253096 号

---

稀有金属冶金手册

XISAN JINSHU YEJIN SHOUCHE

陈少纯 主编

- 
- 责任编辑 胡 炜  
责任印制 易红卫  
出版发行 中南大学出版社  
社址: 长沙市麓山南路 邮编: 410083  
发行科电话: 0731 - 88876770 传真: 0731 - 88710482  
印 装 长沙市宏发印刷有限公司

- 
- 开 本 710 × 1000 1/16 印张 42 字数 842 千字  
版 次 2018 年 12 月第 1 版 2018 年 12 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978 - 7 - 5487 - 3477 - 2  
定 价 265.00 元
- 

图书出现印装问题, 请与经销商调换

# 内容简介

Introduction

全书分七篇，对镓、铟、铊、锗、硒、碲、铼这七种分散金属的提取冶金技术或方法作了全面系统的总结，重点突出了近 20 年来的新技术、新成果，包括分散金属提取冶金的基本原理、工艺流程、技术参数和技术经济数据以及分散金属的性质、应用、资源、环保等方面的内容，另外，还适当介绍了专业发展的技术动向。本书作为工具书，实用性强，可供分散金属冶金专业的科研人员、高校师生、企业工程技术人员和管理人员参考。

## 作者简介

About the Authors

**陈少纯**，广东人，1954年生，中南大学有色冶金专业硕士，原广州有色金属研究院教授级高工。主要从事稀有金属冶金技术的研究工作，曾多次主持国家级、省级、市级科技项目并获得省部级的科技奖励，1993年获国务院政府特殊津贴，1996年入选国家“百千万人才工程”第一、二层次人选，论著有：《稀散金属提取冶金》（2008年版，第二作者）、《有色金属进展：1996—2005》（全十三卷）2006年版，稀有金属和贵金属卷）、《有色金属冶金工程技术学科发展报告（2011—2012）（稀有金属篇）》。曾任中国有色金属学会稀有金属冶金学术委员会副主任委员、稀散金属专业委员会主任委员。

**臧树良**，辽宁沈阳人，1951年生，博士，辽宁大学教授，长期从事稀散元素化学研究。主持完成国家科技支撑计划1项、国家自然科学基金项目5项，中德国际合作交流项目4项、教育部重点支持项目1项、省部级项目10余项，在国内外学术刊物上发表论文200余篇，出版《稀散元素化学与应用》等学术著作3部，获辽宁省自然科学奖二等奖1项、辽宁省技术发明二等奖1项、辽宁省科技进步二等奖4项及其他学术奖励。

# 前言

Foreword

稀有金属是指在自然界聚集度低、没有可经济开采的独立矿床的稀有金属，是金属学科体系的一个分类，本身并无严格的科学定义，更多的是一种约定俗成的称呼。通常所说的稀有金属是镓、铟、铊、锗、硒、碲和铼七种，但广义上并不限于此，例如还有镉、铋、铅、钒等。

稀有金属大多是半导体元素，可以说稀有金属产业与电子信息技术发展是息息相关的。20世纪90年代初，我国镓、铟、锗三者的产量不过是二三十吨。那时，企业还在为产品寻求出路而煞费苦心，后来以电脑、互联网、移动通信为代表的电子信息时代飞速发展造就了稀有金属广泛应用的新局面。

在当今的半导体芯片、光电器件、网络光纤、平板显示、太阳能电池、LED照明、高温超合金等高新技术领域，稀有金属的支撑作用不言而喻。不过是短短的20年时间，电脑、手机、电视、网络、LED照明已经普及到个人和家庭，这些产品中包含的稀有金属每个人都“触手可及”。这种应用“平民化”的转变，极大地促进了稀有金属产业的繁荣和发展。2000年，手机还是稀有产品，然而一人一手机的预期，推演出砷化镓芯片未来巨大的需求量，令镓的价格暴涨了10倍。遗憾的是，我国的一些镓厂并未能分享到价格暴涨的红利，这是因为当时的镓产量实在是太小了，最大镓生产厂也仅数吨产量而已。后来，随着先进的树脂法提镓新技术出现，使得我国的粗镓产能迅速增加到600 t/a(占世界总量的80%)，且提取镓变得容易起来，原来每提取1 kg镓要产出7~10 t废渣，现在是废渣零产出。

我国稀散金属资源丰富,产量占世界总产量的50%以上,回收和加工的企业数百家,其中不少稀散金属高新企业不乏国际影响力。特别是2014年国家稀散金属工程技术研究中心在广东先导稀材股份有限公司设立,这表明了稀散金属的地位开始凸显。产业在发展,更多项目在攻关,产学研结合,科技进步,不仅解决许多复杂物料提取稀散金属的难题,保持了产量的优势,而且使高纯镓、光纤级四氯化锗、溅镀靶材、MO源等稀散金属高端材料实现了国产化和进入国际市场,这是由量向质的转折。

本书是由中国有色金属学会稀有金属冶金学术委员会下属的稀散金属专业委员会组织编写。本书吸取了近十年来稀散金属冶金的技术发展取得的一些研究成果。在内容组织上,本书对稀散金属的基本分离技术和应用特点着重作了归纳整理并且按每个金属独立成篇的结构编写,企望读者能以最小阅读量获取到最大信息量或选择性阅读。

全书由陈少纯(原广州有色金属研究院教授级高工)、臧树良(辽宁大学教授)、何静(中南大学教授)、熊英(辽宁大学教授)、王学文(中南大学教授)、房大维(辽宁大学研究员)、刘大春(昆明理工大学教授)、朱刘(广东先导稀材股份有限公司及国家稀散金属工程技术研究中心高级工程师)共同编写,其中陈少纯任主编,臧树良任副主编和审稿人,由陈少纯对全书作最终修订。

全书各篇写作人员及其分工为:

镓冶金:陈少纯(主笔)、房大维(第1章和7.3节、7.4节)、熊英(第6章)。

锗冶金:何静(主笔)、房大维(第1章和8.7节)、陈少纯(2.7节)、熊英(第7章)、朱刘(6.3.3节、8.6节)。

铊冶金:刘大春(主笔)、房大维(第1章)、熊英(第4章)。

锑冶金:陈少纯(主笔)、房大维(第1章)、熊英(第3章)、朱刘(7.1节、第8章)。

硒冶金：王学文(主笔)、陈少纯(第1章和2.3.4节、2.4.4节)、熊英(第3章)、朱刘(4.1节、4.2节)。

镉冶金：王学文(主笔)、房大维(第1章)、陈少纯(第3章)、熊英(第5章)、朱刘(6.2节、6.3节、6.5节)。

铼冶金：房大维(主笔)、陈少纯(第2、7、8章)、熊英(第4、5、6章)。

鲁东大学刘军深教授和辽宁大学刘晓智教授给予了支持并撰写有关内容，辽宁大学熊英教授和广东省稀有金属研究所张魁芳校阅了部分书稿并给予了宝贵意见。在此向所有参与编写的人员和提供帮助的人士表示感谢。由于编者水平有限，书中疏漏在所难免，敬请读者批评指正。

本书的出版得到了广东先导稀材股份有限公司及国家稀散金属工程技术研究中心、昆明理工大学国家真空冶金实验室、广东省稀有金属研究所的大力资助，这是他们对稀散金属科学技术传播的贡献和对社会责任的担当，谨此致以深切的敬意和感谢。

陈少纯

2018年3月于广州

## 第一篇 镓冶金

第 1 章 概述 .....	(3)
1.1 镓及其化合物的性质 .....	(3)
1.2 镓及其化合物的用途 .....	(13)
1.3 镓对环境的影响 .....	(14)
1.4 镓的资源与生产 .....	(15)
1.5 金属镓产品质量标准 .....	(16)
第 2 章 从氧化铝生产中提取镓 .....	(18)
2.1 树脂吸附法 .....	(18)
2.2 中和沉淀法(碳酸化法) .....	(25)
2.3 溶剂萃取法 .....	(28)
2.4 电解法与置换法 .....	(29)
第 3 章 从锌冶炼中提取镓 .....	(32)
3.1 锌冶炼中镓、铟、锗的走向与富集物 .....	(32)
3.2 从锌精矿氧压浸出工艺的锌置换渣中回收镓、铟、锗、铜 .....	(36)
3.3 锌冶金溶液中萃取镓的主要方法 .....	(41)
3.4 锌冶金渣还原炼铁法富集回收镓 .....	(45)
3.5 从密闭鼓风炉熔炼铅锌工艺(ISP)中回收镓 .....	(49)
第 4 章 从钒钛磁铁矿冶炼渣中提取镓 .....	(53)
4.1 钒渣高温氯化焙烧挥发提镓 .....	(53)
4.2 浸钒余渣高压碱浸提镓 .....	(54)
4.3 浸钒余渣还原焙烧—HCl 浸出—TBP 萃取提镓 .....	(54)

4.4	浸钒余渣还原熔炼—电解法提取镓	(58)
<b>第5章</b>	<b>从其他含镓物料中提取镓</b>	<b>(59)</b>
5.1	从砷化镓晶片废料中回收镓	(59)
5.2	从煤灰中提取镓	(63)
5.3	从锗氯化蒸馏残液中提取镓	(69)
5.4	从电炉熔炼磷灰石生产黄磷的烟尘中提取镓	(70)
5.5	从石煤提钒余渣中提取镓	(70)
5.6	微生物浸出提取镓	(71)
<b>第6章</b>	<b>镓的萃取剂与萃取体系</b>	<b>(72)</b>
6.1	镓萃取剂的主要种类	(72)
6.2	中性磷类萃取剂	(73)
6.3	酸性磷类萃取剂	(77)
6.4	羧酸类萃取剂	(81)
6.5	胺类萃取剂	(82)
6.6	肟类萃取剂	(83)
6.7	喹啉类萃取剂	(85)
6.8	醚、酮类萃取剂	(87)
6.9	协同萃取体系	(89)
6.10	几种新型萃取剂	(90)
<b>第7章</b>	<b>金属镓与高纯镓及镓 MO 源制取</b>	<b>(95)</b>
7.1	电解制取金属镓	(95)
7.2	高纯镓的制取	(96)
7.3	三甲基镓(TMG)的制备	(107)
7.4	三乙基镓的制备	(108)

## 第二篇 钢冶金

<b>第1章</b>	<b>概述</b>	<b>(119)</b>
1.1	钢及其化合物的物理化学性质	(119)
1.2	钢及其化合物的用途	(129)
1.3	钢对环境及人体的影响	(132)
1.4	钢的资源 and 冶金原料	(133)

1.5 钢工业品的质量标准 .....	(140)
<b>第2章 从湿法炼锌生产中提取钢 .....</b>	<b>(142)</b>
2.1 湿法炼锌过程中钢的走向与富集 .....	(142)
2.2 置换法提取钢 .....	(153)
2.3 萃取法富集提取钢 .....	(156)
2.4 从浸出渣高温挥发的氧化锌烟尘中提取钢的工艺 .....	(157)
2.5 从置换渣及富钢渣中提取钢的工艺 .....	(161)
2.6 从黄钾铁矾渣中提取钢的工艺 .....	(163)
2.7 其他富集钢的方法及研究 .....	(166)
<b>第3章 从火法炼锌生产中回收钢 .....</b>	<b>(171)</b>
3.1 火法炼锌过程中钢的走向与富集 .....	(171)
3.2 硬锌蒸馏分离富集回收钢 .....	(176)
<b>第4章 从铅冶炼中回收钢 .....</b>	<b>(179)</b>
4.1 铅冶炼过程中钢的走向与富集 .....	(179)
4.2 从粗铅中回收钢 .....	(183)
4.3 从含铋的钢阳极泥中回收钢 .....	(189)
<b>第5章 从锡冶炼中回收钢 .....</b>	<b>(193)</b>
5.1 锡冶炼过程中钢的走向与富集 .....	(193)
5.2 从焊锡电解液中提取钢 .....	(195)
5.3 锡烟尘硫酸氧压浸出回收钢 .....	(201)
5.4 从钢锡合金中真空蒸馏分离回收钢 .....	(203)
5.5 氯化法从金属锡中提钢 .....	(203)
<b>第6章 从其他物料中回收钢 .....</b>	<b>(204)</b>
6.1 从铜冶炼中回收钢 .....	(204)
6.2 高炉炼铁过程中钢的走向与富集 .....	(211)
6.3 从 ITO 废靶材中再生回收钢 .....	(212)
6.4 从其他含钢二次资源中回收钢 .....	(218)
<b>第7章 钢的萃取体系及应用 .....</b>	<b>(220)</b>
7.1 钢萃取剂的主要种类 .....	(220)

7.2	酸性磷酸类萃取剂 .....	(222)
7.3	中性磷类萃取剂萃取铟 .....	(230)
7.4	其他萃取剂 .....	(232)
7.5	液膜萃取法 .....	(235)
7.6	吸附法 .....	(237)
<b>第8章</b>	<b>铟精炼与高纯铟及铟化合物的制取 .....</b>	<b>(242)</b>
8.1	海绵铟的熔炼 .....	(242)
8.2	粗铟精炼除镉、铊 .....	(242)
8.3	铟电解精炼 .....	(245)
8.4	铟区域熔炼 .....	(250)
8.5	InCl 歧化制取高纯铟 .....	(252)
8.6	粗铟 InCl 熔盐电解精炼 .....	(252)
8.7	铟有机化合物(MO 源)的制取 .....	(255)

### 第三篇 铊冶金

<b>第1章</b>	<b>概述 .....</b>	<b>(269)</b>
1.1	铊及其化合物的性质 .....	(269)
1.2	铊及其化合物的用途 .....	(279)
1.3	铊的毒性及对环境的影响 .....	(280)
1.4	铊的资源 and 冶金原料 .....	(283)
<b>第2章</b>	<b>有色金属冶炼及硫铁矿制酸工艺中铊的走向 .....</b>	<b>(287)</b>
2.1	铅冶炼中铊的行为与走向 .....	(287)
2.2	湿法炼锌中铊的走向 .....	(288)
2.3	火法炼锌中铊的走向 .....	(288)
2.4	铜冶炼中铊的走向 .....	(290)
2.5	硫铁矿焙烧制酸中铊的走向 .....	(291)
<b>第3章</b>	<b>铊冶金分离方法 .....</b>	<b>(292)</b>
3.1	置换法分离铊 .....	(292)
3.2	沉淀法分离铊 .....	(294)
3.3	冶金物料挥发脱除铊的方法 .....	(298)

第 4 章 铊的萃取与吸附分离 .....	(301)
4.1 三价铊的溶剂萃取 .....	(304)
4.2 三价铊的吸附 .....	(310)
4.3 一价铊的溶剂萃取 .....	(313)
4.4 一价铊的吸附 .....	(315)
第 5 章 铊化合物及金属铊的制取 .....	(321)
5.1 常见铊化合物的制取方法 .....	(321)
5.2 金属铊的制取 .....	(322)
第 6 章 铊污染与治理 .....	(323)
6.1 铊对环境的污染 .....	(323)
6.2 铊污染的预防对策 .....	(325)
6.3 水体铊污染治理 .....	(325)
6.4 土壤铊污染治理 .....	(326)

## 第四篇 锆冶金

第 1 章 概述 .....	(333)
1.1 锆及其化合物的性质 .....	(333)
1.2 锆及其化合物的应用 .....	(348)
1.3 锆对生态环境的影响 .....	(350)
1.4 锆的资源 and 冶金原料 .....	(351)
1.5 锆工业产品质量标准 .....	(352)
第 2 章 锆的基本分离方法 .....	(355)
2.1 单宁沉淀锆 .....	(355)
2.2 镁盐沉淀锆 .....	(356)
2.3 氢氧化铁共沉淀锆 .....	(357)
2.4 氯化蒸馏和碱土金属氯化蒸馏分离锆 .....	(358)
第 3 章 锆的萃取与萃取剂 .....	(361)
3.1 脲类萃取剂 .....	(362)
3.2 喹啉类萃取剂 Kelex100 .....	(365)

3.3	氧肟酸类及羟肟酸类萃取剂 .....	(367)
3.4	酮类萃取剂 .....	(372)
3.5	胺类萃取剂及络合萃取 .....	(373)
3.6	磷类萃取剂 .....	(378)
3.7	协同萃取锗 .....	(380)
3.8	其他萃取方法 .....	(383)
<b>第4章</b>	<b>从湿法炼锌工艺中回收锗 .....</b>	<b>(384)</b>
4.1	锗在湿法炼锌工艺流程中的走向 .....	(384)
4.2	从锌粉置换渣中回收锗 .....	(385)
4.3	从锌浸出渣中回收锗 .....	(387)
4.4	从锌浸出渣挥发窑渣中富集回收锗、镓 .....	(394)
4.5	碱浸出法从氧化铅锌精矿中回收锗 .....	(396)
<b>第5章</b>	<b>从火法炼锌工艺中回收锗 .....</b>	<b>(397)</b>
5.1	从硬锌中回收锗 .....	(397)
5.2	从火法炼锌浮渣中回收锗 .....	(403)
5.3	从ISP的烟化炉渣中富集锗 .....	(406)
<b>第6章</b>	<b>从含锗煤中提取锗 .....</b>	<b>(407)</b>
6.1	褐煤燃烧提锗的燃烧制度与富集方式 .....	(407)
6.2	还原挥发一步法从锗煤中提取锗 .....	(408)
6.3	低品位锗煤灰二次还原富集锗 .....	(411)
6.4	锗煤干馏法提取锗 .....	(417)
6.5	微生物浸出煤中锗 .....	(417)
<b>第7章</b>	<b>其他含锗物料的提锗方法 .....</b>	<b>(419)</b>
7.1	光纤废料中锗的回收 .....	(419)
7.2	锗氯化蒸馏残渣中锗的回收 .....	(421)
7.3	锗氯化蒸馏残液中锗的回收及残液环保处理 .....	(424)
7.4	其他含锗物料的提锗方法 .....	(425)
<b>第8章</b>	<b>锗化合物提纯与金属锗制取 .....</b>	<b>(430)</b>
8.1	GeCl <sub>4</sub> 的精馏提纯 .....	(430)
8.2	光纤级 GeCl <sub>4</sub> 的制备 .....	(432)

- 8.3  $\text{GeCl}_4$ 水解制备  $\text{GeO}_2$  ..... (433)
- 8.4 金属锗的制取 ..... (434)

## 第五篇 硒冶金

- 第1章 概述 ..... (445)
- 1.1 硒及其化合物的性质 ..... (445)
- 1.2 硒及其化合物的用途 ..... (450)
- 1.3 硒对环境的影响 ..... (452)
- 1.4 硒的资源和生产 ..... (453)
- 1.5 硒工业品的质量标准 ..... (455)
- 第2章 硒的提取冶金方法 ..... (457)
- 2.1 硒的主要冶金原料 ..... (457)
- 2.2 铜阳极泥火法处理工艺中分离提取硒 ..... (459)
- 2.3 铜阳极泥湿法处理工艺中分离提取硒 ..... (471)
- 2.4 从其他物料中回收硒的方法 ..... (480)
- 第3章 硒的萃取与吸附 ..... (486)
- 3.1 含氮萃取剂萃取硒 ..... (486)
- 3.2 中性磷类萃取剂萃取硒 ..... (488)
- 3.3 其他萃取剂萃取硒 ..... (489)
- 3.4 吸附法提取硒 ..... (490)
- 第4章 硒精炼及硒化合物的制取 ..... (496)
- 4.1 硒的蒸馏精炼 ..... (496)
- 4.2 硒的化学法精炼 ..... (498)
- 4.3 二氧化硒的制取 ..... (501)
- 4.4 硒烷的制取 ..... (501)

## 第六篇 碲冶金

- 第1章 概述 ..... (509)
- 1.1 碲及其化合物的性质 ..... (509)
- 1.2 碲及其化合物的用途 ..... (513)

1.3	碲对环境的影响 .....	(514)
1.4	碲的资源和生产 .....	(514)
1.5	碲工业品的质量标准 .....	(517)
<b>第2章</b>	<b>从铜阳极泥中分离回收碲 .....</b>	<b>(519)</b>
2.1	硫酸化焙烧渣酸浸分离碲 .....	(519)
2.2	硫酸化焙烧渣碱浸分离碲 .....	(524)
2.3	从铜阳极泥熔炼贵铅的苏打渣中分离回收碲 .....	(528)
2.4	阳极泥氧化焙烧碱浸分离回收碲 .....	(531)
2.5	阳极泥氧压酸浸分离回收碲 .....	(531)
2.6	阳极泥水溶液氯化浸出分离回收碲 .....	(533)
2.7	阳极泥苏打烧结—水浸分离回收碲 .....	(534)
<b>第3章</b>	<b>从水溶液中沉淀分离碲和处理沉碲渣的方法 .....</b>	<b>(538)</b>
3.1	从水溶液中沉淀分离碲的方法 .....	(538)
3.2	从沉碲渣回收碲的工艺 .....	(543)
<b>第4章</b>	<b>从其他物料中回收碲 .....</b>	<b>(548)</b>
4.1	从铋碲精矿中回收碲 .....	(548)
4.2	从废碲热电器件中回收碲 .....	(551)
4.3	从酸泥中回收碲 .....	(553)
4.4	在铅冶炼中回收碲 .....	(553)
<b>第5章</b>	<b>碲的溶剂萃取及吸附 .....</b>	<b>(555)</b>
5.1	萃取剂的主要种类 .....	(555)
5.2	中性磷类萃取剂萃取碲 .....	(556)
5.3	含氮萃取剂萃取碲 .....	(558)
5.4	其他萃取剂萃取碲 .....	(562)
5.5	吸附法分离碲 .....	(562)
<b>第6章</b>	<b>碲精炼及碲化合物的制取 .....</b>	<b>(564)</b>
6.1	以 $\text{TeO}_2$ 为原料制取金属碲 .....	(564)
6.2	碲真空蒸馏精炼 .....	(567)
6.3	硒化氢法脱除硒 .....	(568)
6.4	磷酸盐熔炼除铅 .....	(569)

- 6.5 碲区域熔炼 ..... (569)
- 6.6 高纯二氧化碲的制取 ..... (571)

## 第七篇 铼冶金

- 第1章 概述 ..... (579)
- 1.1 铼及其化合物的性质 ..... (579)
- 1.2 铼及其化合物的用途 ..... (585)
- 1.3 铼的资源与生产 ..... (586)
- 1.4 铼工业产品质量标准 ..... (589)
- 第2章 铼的冶炼富集方法 ..... (590)
- 2.1 钼精矿氧化焙烧工艺中铼的富集回收 ..... (590)
- 2.2 钼精矿石灰烧结—浸出工艺中铼的富集回收 ..... (594)
- 2.3 钼精矿湿法浸出工艺中铼的富集回收 ..... (597)
- 第3章 铼的沉淀分离方法 ..... (601)
- 3.1 高铼酸钾(铵)沉淀法 ..... (601)
- 3.2 甲基紫沉淀法 ..... (601)
- 3.3 硫化沉淀法 ..... (602)
- 3.4 置换沉淀法 ..... (602)
- 第4章 铼的溶剂萃取与萃取剂 ..... (604)
- 4.1 胺类萃取剂 ..... (604)
- 4.2 中性磷类萃取剂 ..... (607)
- 4.3 酮类萃取剂 ..... (609)
- 4.4 醇类萃取剂 ..... (609)
- 4.5 乙酰胺萃取剂(N503、A101) ..... (611)
- 4.6 协同萃取 ..... (611)
- 第5章 树脂吸附法分离提取铼 ..... (614)
- 5.1 离子交换树脂提取铼的工艺 ..... (614)
- 5.2 铼的离子交换树脂与吸附性能 ..... (616)
- 5.3 萃淋树脂 ..... (623)