

钢的应用与提取进展

王树楷

(红河锌联工贸有限公司, 云南个旧 661011)

[摘要] 钢是现代高新技术产业的重要支撑材料, 中国的钢资源和钢生产量为全球之冠, 原生钢的提取技术和水平居世界前列; 论述了钢提取冶金的新工艺技术及钢产业的发展。

[关键词] 钢; 钢资源; 钢提取技术

[中图分类号] TF843.1 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2008)05-0085-10

1 前言

钢在地壳中的分布量小且很分散, 只是在锌、铅等金属矿中作为杂质存在, 因此把钢与类似特征的镓、铊、锗、硒、碲、铼等元素一起划入稀散金属。

1933年首次出现钢的商业应用。大批量应用钢则是在第二次世界大战时期, 钢被作为涂层而使用在飞机发动机齿轮上。二战后, 随着钢在易熔合金、焊料和电子工业方面新用途的开发, 其供需量逐渐增加, 1964年的钢产量达到近50 t, 1988年突破100 t。1985年钢锡氧化物(ITO)和磷化钢半导体的开发及在电子通信等工业上的应用, 是钢发展史上的一件大事, 从此钢的产需逐渐进入快速增长期; 2000年开始, 钢的世界产需量超过了300 t, 2005年, 钢价创下了1 060美元/kg的历史最高记录。

随着对钢各种性质认识的深入、钢用途的扩大, 伴随着有色金属冶金和化工技术的发展, 钢的提取冶金也取得了长足的进步, 钢的提取原料范围扩宽, 原料品位下延, 各种钢提取工艺和设备日趋成熟, 一些最新的技术得到重视和尝试, 钢冶金已逐渐发展为一门独立的学科。

中国的钢资源丰富, 其储量在世界首屈一指, 从1955年开始生产钢以来, 发展态势一直与世界同步, 从20世纪90年代后, 生产突飞猛进, 2006年创下年产537 t的最高记录, 产量和出口量均居世界首

位, 产量占世界总产量的60%以上, 而且产量增长趋势还会长期保持下去, 对世界钢的发展举足轻重。近几年来, 中国加速开发钢的应用, 随着几条ITO生产线的建成投产, 产品逐渐成熟, 中国将成为钢的消费大国。

2 钢及其化合物的主要用途

2.1 钢锡氧化物(ITO)的用途

2.1.1 ITO 透明导电薄膜

ITO中 In_2O_3 , SnO_2 的质量分数分别为90%~95%和10%~5%, 是一种n型半导体陶瓷薄膜, 其电子密度 $N \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $15 \sim 450 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 电阻率为 $7 \times 10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光的透过率大于70%, 微波衰减率不小于85%, 导电和加工性能良好, 膜层既耐磨又耐化学腐蚀, 是钢的最大宗消费, 占总消费量的70%以上。

ITO薄膜的主要用途归结为如下4方面:

1) 用于平面显示屏。由于ITO薄膜既导电又透明, 具有良好的刻蚀性, 因此ITO导电玻璃被大量用作平面显示器, 液晶显示(LCD)技术是目前最成功的平面显示技术, 与以往的显像管(CRT)相比, 具有轻薄、功耗小、辐射低、没有闪烁等优点。近年来得到迅速发展, 被广泛应用在台式PC显示器、电视、笔记本电脑和手机屏中。从2004年起, 全球显示器市场已进入“液晶时代”。

[收稿日期] 2007-06-06; 修回日期 2007-09-15

[作者简介] 王树楷(1942-), 男, 云南个旧市人, 高级工程师

2)用于太阳能电池。ITO 薄膜用作异质结型(SIS)太阳能电池的顶部氧化物层时,可以使太阳能电池得到高的能量转换效率,例如 ITO/SiO₂/P-Si 太阳能电池可产生 13%~16% 的转换效率。

3)用于热镜。ITO 薄膜对光波的选择性(即对可见光透明和对红外线光反射)使其大量用于热镜,可使寒冷环境下的视窗或太阳能收集器的视窗能将热量保持在一封闭的空间里而起到热屏蔽作用。ITO 透明玻璃是用于热镜的典型实例,用来制作寒冷地区大型建筑幕墙玻璃,采用这种幕墙玻璃可大幅降低高层建筑的能耗。

4)用于表面发热。ITO 薄膜既导电又透明,是一种典型的透明表面发热器。这种透明表面发热器可以用于汽车、火车、电车、航天器等交通工具的玻璃以及陈列窗、滑冰眼镜等,以防雾防霜,还可以用在烹调上作为加热板的发热体。

2.1.2 纳米级 ITO 粉

合成纳米级 ITO 粉,不仅可改善靶材烧结性能,为高性能靶材提供原材料,而且可制成电子浆料,喷涂在阴极射线管上,充当一有效的电磁干扰隔离屏。ITO 纳米粉还可制成隐身材料,实现可见光、红外线及微波等波段隐身的一体化,已引起人们关注。

2.2 半导体碲化合物的用途

半导体碲化合物是指氧化物以外的由两种或两种以上的元素构成的半导体,包括合金,重要的有 III-V 族的半导体,其中 InP、InAs、InSb 及三元 GaInAs 和四元 In_{1-x}Ga_xPrAs_y 等,含碲半导体化合物具有一系列其他半导体所没有的显著特性,如很窄的禁带宽度、很低的电阻率、很高的电子迁移率、很低的霍尔系数,这使它们在某些方面的应用是其他半导体材料无可替代的。它们的基础研究和开发,将是新世纪材料信息工程技术的内容之一。

英特尔公司已经发布了下一代半导体晶体管的标准——锑化碲晶体管。与普通硅晶体相比,锑化碲晶体管运算速度能提高 50%,消耗功率也将明显下降,英特尔公司希望能够在 2010 年至 2015 年生产出包含锑化碲晶体管在内的实际工作芯片成品,以替代当前的硅半导体芯片。

2.3 碲合金的应用

碲与银、铋等金属可形成一系列熔点在 47~234℃ 的“软合金”,可用作金属焊接剂。因为碲焊料具有较好的润湿玻璃性能,且对某些贵金属基片的渗透较弱,主要用于电子元件等,如在高真空系统

中作焊接玻璃-玻璃、玻璃-金属及电子器件的焊接剂。在钢基焊料合金中,20.0In/2.8Ag/77.2Sn 被认为是最可能取代现在广泛使用的 63Sn/37Pb 焊锡合金。由于从 2006 年 7 月 1 日起,欧美、日本等地区将禁用含铅汞的焊料,因此研究常规焊锡代用品日显迫切,推出合适的钢基焊料合金恰逢其时。

此外,钢基合金还常用于制造耐蚀耐磨的高速发动机轴承而广泛应用于航空及汽车行业,钢基合金也用于制造铁磁合金、低熔点合金、牙科宝石用合金、装饰用合金及记忆合金等。

2.4 碲铜(CuInSe₂)的用途

碲铜(简称 CIS)多晶薄膜太阳能电池属于技术集成度很高的化合物半导体光伏器件,是在玻璃或廉价的衬底上沉积多层薄膜构成的。薄膜总厚度约为 2~3 μm,具有高转换效率、低成本、无衰退等综合性能。这种电池是未来的太阳能电池主流产品之一,可广泛应用于大型太阳能电站、节能楼宇玻璃及航空航天等,有着巨大的市场需求。另外,高速传感器与光伏电池有可能是未来钢应用的最主要增长点之一。

2.5 电池防腐方面的应用

日本三井金属矿业公司在减少电池中汞的研究过程中发现了钢对防腐蚀有很好的效果。从 1984 年开始以实现无汞为目的而进行负极材料的开发,为钢开辟了新的用途,日本的锰电池和碱性锰电池在 1992 年实现了无汞化,其中,钢的添加量约为 1×10⁻⁴。

2.6 现代军事技术中的应用

钢是现代高技术武器装备不可缺少的重要基础材料之一,美国国防后勤局(DLA)从 20 世纪 80 年代起即将钢纳入国防储备。在现代军事高技术中,主要用于电子和信息装备方面,从军事指挥到武器制导,从电视到电子对抗均使用了含钢等稀散金属的元器件。

红外线成像仪(靠目标与背景的不同热辐射而成像)为红外线光电系统,与其他器件相结合成为多传感器的智能系统,是一种全天候、全天时作战工具。美国用 100 多种热成像仪装备了军队。红外热成像仪的“眼睛”是红外探测器,主要使用的材料有 CdSb, InSb, InAsSb/Si 等。更新一代的使用 InSb 的元器件,具有更高灵敏度和分辨率、更远的使用距离,正在研发之中。

3 钢的生产及供应

钢真正成规模的工业生产及应用至今时间尚不

长,可将其市场的成长划分为4个阶段:第一阶段,小市场阶段,时间为20世纪80年代初以前,钢的用量及生产量少,提取成本高,价格昂贵,供需矛盾不突出;第二阶段,市场平稳发展阶段,时间为20世纪90年代,这一时期钢的应用领域得到拓宽,稍显供不应求,原生钢的生产量和需求量大幅提高,提取成本有所下降,市场价格较高;第三阶段,市场成长阶段,时间为进入21世纪以来,这一时期钢的供需矛盾突出,供过于求,原生钢的生产能力大幅提高,远大于市场对钢的需求,造成市场上钢生产过剩,钢价格大幅下滑,2001年跌至最低价位,低价格一方面刺激了钢消费,一方面压缩原生钢生产规模,通过钢价格的调节,钢市场供需双方发生着内部调整;第四阶段,市场快速成长阶段,始于2004年下半年,由于中国南丹矿难事故,日本和法国两大钢厂宣布关闭,而钢消费日趋旺盛,导致钢价攀升至创记录的每千克1 000美元,钢市场进入一个新的快速成长时期。

世界各国及相关企业的钢年生产能力见表1,其近几年的产量见表2。由两表可见,中国现已成为世界最主要的产钢国,其产量占世界总产量的1/3以上(实际可达60%以上)。

表1 世界主要钢生产企业的年生产能力

Table 1 Annual capacity of indium – producing enterprises in the world

国家	企业名称	钢生产能力 / t·a ⁻¹	企业主产品
1 澳大利亚	帕斯明科有限公司	20	Cu Zn
2 阿塞拜疆	铝精炼公司		Zn Al
3 比利时	优美科公司		Cu Zn Ga Ge
4 加拿大	特克科明科公司	30	Zn Cu Pb Cd
	鹰桥有限公司	30	Ni Cu Zn Co
5 玻璃维亚	科米波尔矿业公司		Sn Pb
6 中国	辽宁、湖南、广东、广西、云南等的数十家企业	~ 700	Zn Pb Cu Sn
7 英国	卡帕·帕斯公司		Sn
	约翰逊·马塞公司		贵金属
8 法国	贝纳曼亚矿冶公司	20	Zn
9 德国	普罗伊萨克金属公司		Zn Pb
	杜依斯堡铜厂(V、E、B)	20	Zn Cu
	五金公司所属贝泽采留斯冶金公司		Cu
10 意大利	佩尔图索拉矿冶公司		Zn

国家	企业名称	钢生产能力 / t·a ⁻¹	企业主产品
11 日本	同和矿业公司 三菱物料公司 三井矿冶有限公司 日本矿冶有限公司 住友金属矿业有限公司	40 ~ 80	Pb Bi Cu Cd Zn Pb Cd Zn Pb Cd Bi Zn Cu Zn Cu Co
12 哈萨克斯坦	哈萨克锌业公司		Zn Cu Cd
13 瑞典	比利登公司	3 ~ 5	贵金属
14 秘鲁	秘鲁中部矿业股份公司	6 ~ 8	Zn Pb Cu
15 俄罗斯	齐良宾斯克电锌厂 克拉斯诺雅斯克有色金属公司 诺沃斯比斯克锡冶炼厂	15 ~ 30	Zn Pb Cd 贵金属 Sn Bi Sn Ga Tl
16 乌克兰	波多尔斯克冶金厂		Pb Sn Cu
17 美国	康斯坦丁诺夫卡厂 美国钢公司		In In
18 乌兹别克	阿科宁特种合金公司 阿尔马雷克矿冶联合企业	20	Zn Sn Cd

表2 主要产钢国的原生钢产量

Table 2 Primary indium output in the main indium – producing countries

年份	1999	2000	2001	2003	2004	2006
美国	—	—	—	—	—	—
比利时	15	40	40	40	40	
加拿大	40	45	45	50	50	
中国	55	95	85	100	110	537
法国	50	65	65	65	65	
日本	35	50	60	50	60	
秘鲁	4	5	5	5	5	
俄罗斯	25	15	15	15	15	
其他国家	16	20	20	20	20	
世界总量	240	335	335	335	335	

4 钢的消费与需求

4.1 钢的消费与需求量

近几年的世界钢消费量见表3。2000年至2006年间,年均递增14.4%,2006年全球钢消费量为1 056 t。预计2006年至2010年期间,世界钢需求量年均递增将超过10%,2010年将达到1 800 t左右。

表3 世界精钢消费量

Table 3 Refined indium consumption in the world

年份	t					
	2000	2001	2002	2003	2004	2006
世界消费量	470	504	530	619	751	1 056
日本	335	354	355	419	541	
美国	55	55	65	85	90	
韩国、 中国台湾	60	70	80	80	80	
中国	20	25	30	35	40	40

日本和美国是世界上的钢消费大户,日本的年需钢量已占世界的60%以上,有左右市场的能力。美国现已不再生产金属钢,其消费完全靠进口。

中国的钢消费量2006年在40 t左右,其中平板显示器行业占50%(主要以进口ITO的形式消耗),碱性锌锰电池用钢量约11 t,低熔合金和焊料等行业消耗10 t左右。到目前为止,中国使用的ITO导电玻璃、液晶材料都已经基本国产化,ITO导电玻璃的生产能力超过 $500 \times 10^4 \text{ m}^2$ 。从目前平板显示器的发展估计,该行业钢的消耗量在20 t左右,但由于钢靶材主要靠进口,国内钢直接在ITO的消费极少。未来中国碱性电池、光伏电池和ITO制造领域对钢的需求将保持增长,预计2010年国内钢用量将接近100 t。中国低端ITO如果能替代进口,每年可增加20 t以上的需求。随着世界液晶显示行业的竞争加剧,西方液晶面板和导电玻璃的制造有向中国转移的趋势,国内对ITO的需求将增长。

中国的精钢绝大部分出口,2001年、2002年、2003年的出口量分别为140 t、129 t、175 t,2004年出口量达420 t的创纪录水平,其中出口日本229 t,出口美国80 t,出口量超过当年的产量。

迄今为止,世界钢产业格局的形成,原生钢生产以中国为中心,再生钢生产及消费以日本为中心,西方国家的钢生产相对稳定,但在欧洲萎缩,亚洲和加拿大缓慢增长,这样的格局将会维持相当时间。

中国大量出口钢初级原料不符合国家的根本利益,不但支持了国外相关高技术产业发展,且造成大量二次钢原料在国外循环,相当于增加了国外的钢资源。钢是现代高新技术产业的重要支撑材料,关系到国力的增强。如果中国大量出口钢初级原料的局面长期不能得到扭转,势必影响到国家资源安全。为维护国家资源安全,近年来国家加强了对钢产品的出口管理。从2007年7月开始,国家开始对钢产品出口实行配额管理和许可证管理制度,禁止加工

贸易,限制钢产品出口企业范围,其目的是逐渐减少,直至完全禁止钢初级原料产品出口。这符合国家长远的根本利益。

4.2 钢的消费结构及钢的价格

国外钢的消费结构为:ITO薄膜占79%,合金、化合物占5%,半导体占3%,其他占2%;日本的消费结构见表4。可看出,电子工业ITO薄膜已占了钢用途的3/4以上,成为左右钢消费和价格的主要因素。

表4 日本的钢消费结构

Table 4 Indium consumption pattern in Japan

项目	2000年		2002年		2004年		2005年	
	用量 / t	比例 / %	用量 / t	比例 / %	用量 / t	比例 / %	用量 / t	比例 / %
透明导电板	282	84.2	307	83.6	470	86.9	590	87.5
原生钢	112		153					
再生钢	170		154					
焊料	18	5.4	24	6.5	35	6.5	44	6.5
化合物 半导体	9	2.6	7	1.9	7	1.3	7	1.0
原生钢	6		5					
再生钢	3		2					
荧光体	8	2.4	8	2.2	8	1.5	8	1.2
低熔点合金	6	1.8	8	2.2	8	1.5	12	1.8
轴承合金	1	0.3	1	0.3	1	0.2	1	0.1
接点材料	4	1.2	5	1.4	5	0.8	5	0.7
牙科合金	3	0.9	3	0.8	3	0.6	3	0.4
其他	4	1.2	4	1.1	4	0.7	4	0.6
合计	335	100	367	100	541	100	674	100

钢的价格随钢的用途和供应情况的变化而变化,波动较大。钢的市场价是极不稳定的,20世纪历经几次高峰和低谷,2002年达到近二十年的最低价97美元/kg;从2004年第四季度起,随钢的供应减少和消费量大幅强劲上升,导致钢价急剧攀高,2005年最高达1 060美元/kg;但从2006年下半年,钢价又开始一路下跌,直至2007年上半年的680~740美元/kg,钢价进入新的调整期。

5 钢资源

5.1 钢的地质资源

5.1.1 钢的地球化学性质

对于钢的地球化学性质来说,认为性质最为相近的元素首先是锡(II)、镉,其次是铁、镓、铊,再次为锌、铜和铅。这种近似性可以用图1来表示。

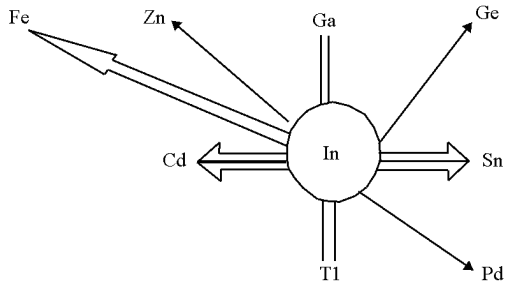


图1 铟与某些相近元素的关系示意图
Fig.1 Relation between indium and certain similar elements

铟的独立矿物虽有自然铟(In)、硫铟铁矿($FeIn_2S_4$)、硫铟铜矿($CuInS_2$)、硫铟铜锌矿($CuZn-Fe)_3(InSn)_4$ 及水铟矿 $In(OH)_3$,但这些矿物在自然界中很少遇见,铟的基本量是以杂质成分分散在其他元素的矿物中。由于具有相当大的与硫的亲性和性,故铟主要富集在硫化物中,同时也存在于某些氧化物及硅酸盐矿物中。在含氧化合物和硫化物中受不同元素的控制。

5.1.2 铟矿床

铟矿床的特征如下:

1)分散元素成矿域和矿床密集区主要分布于克拉通周边的沉积区,位于地壳盖层较厚的地域,如中亚成矿域、中国江南古陆周边、西秦岭地域等。

铟在中国分布的一个显著特点是较为集中,集中分布在云南、广西、内蒙古、青海等4省区的铅锌矿床和铟多金属矿床中。国家储委稀散金属储量统计报告表明,铟矿59处,分布在15个省区,已探明的铟资源主要集中于西部地区的广西、云南和青海,这3省储量约占全国的80%。其中广西储量居全国第一位,广西南丹大厂矿区多金属矿山铟含量高,储量大,是世界罕见的特大特富铟矿床,被世界誉为“铟都”。铟元素在中国还未发现独立矿床,仅在俄罗斯和法国有独立矿床的报道。

2)铟、碲、铼与其他分散元素(镉、铊、硒等,成矿温度100~200℃)相比成矿温度偏高(200~300℃)。

3)铟元素在表生作用下,在矿床氧化带内以氢氧化物(氢氧化铟)、氧化物(水铟石)等形式富集,以胶体吸附(褐铁矿吸附铟、硒等)形成超常富集。

4)铟的富集常常与Sn,Zn,Pb,Sb等元素有关,常与Cu,Ge,Se,Te,Cd等元素共生为特征。需要指出的是,在含多个分散元素的矿床中,这种情况是普遍的,往往是少数而不是全部的分散元素都有很高

的富集程度。

长期以来,分散元素多被作为其他矿床的伴生组成进行研究。近些年来,随着中国一批批分散元素独立矿床的发现,以及镓、铟等元素应用领域的拓宽,需求量的增加,利用价值的提高,分散元素成矿、特别是分散元素独立成矿这一问题,才逐渐引起矿床学家的重视。他们不仅提出了分散元素独立矿床和分散元素的成矿机制和找矿方向,并在生产实践中得到了充分的印证,打破了长期以来“分散元素不能形成独立矿床,只能以伴生元素存在”的论断,认为“在一定地质地球化学条件下,分散元素不仅能发生富集而且能超常富集,并可以独立成矿,而且,分散元素可以通过非独立矿物形成富集成独立矿床”,按此理论划分,表5列出了铟的矿床类型及成矿特点。

表5 铟的矿床类型及成矿特点

Table 5 Deposit form and metallogenetic characteristics of indium

矿床类型	产出特点	矿物种类	产地	独立/伴生
铟锌矿床	晚三叠纪侏罗纪砂岩、页岩、凝灰岩内	硫铟铜锌矿、硫铟铁矿、硫铟铜矿、黄铟矿、锡石铁闪锌矿	俄罗斯雅库特、法国阿利	独立矿床
铟铅铟矿床	钠长石化、云英岩化花岗岩(中生代)	自然铟、黑铟矿、锡石、铁闪锌矿	俄罗斯外贝加尔	独立矿床
原生铟矿床	白云质灰岩、白云岩、灰岩与花岗岩接触带	含铟锡石、含铟铁闪锌矿、黄铟矿	云南个旧、都龙、广西南丹	伴生矿床
次生铟矿床	原生铟、多金属矿床氧化带	赤铁矿、水赤铁矿、褐铁矿、氢氧化铟石	云南个旧	伴生矿床

5.1.3 铟储量

据美国地质局的调查统计,2000年的世界铟储量(以锌矿床为基础)统计结果见表6。

如果将铜、锌和铟锡含铟量计入在内,目前有经济价值的铟总储量已超过10000t。由于资料掌握不准,表6的储量对中国铟储量计算明显偏低。中国铟资源拥有量居世界第一,已探明的铅储量为 3573×10^4 t,锌储量为 9379×10^4 t,与铅锌矿共生的铟储量为8000t左右。我国铅锌矿床中含铟率高于国外,随资源勘探工作的深入,可开发的铟资源

将继续增加。

表 6 世界的钢储量

Table 6 Indium reserves in the world

国家(地区)	工业储量	综合储量
美国	300	600
加拿大	700	2 000
中国	400	1 000
俄罗斯	200	300
秘鲁	100	150
日本	100	150
其他国家(含欧盟)	800	1 500
合计	2 600	5 700

表 7 原生钢的生产原料汇总

Table 7 Raw material for the production of primary indium

序号	主金属	主产品	主金属冶炼工艺	富钢物生产工序	钢富集物
1	硫化锌精矿	精锌	火法炼锌	焦结工序 精馏工序	焦结尘① 硬锌②、粗铅③
2	铅锌混合矿	精锌、铅		鼓风炉熔炼 精馏工序	粗锌②、粗铅③ 硬锌②、粗铅③
3	硫化锌精矿	电解锌	密闭鼓风炉 湿法炼锌	常规浸出法 黄钾铁矾法 针铁矿法	中性浸出渣④ 黄钾铁矾渣⑤ 针铁矿渣⑥
4	硫化铅精矿	精铅	还原熔炼	鼓风炉熔炼 火法精炼	炉渣烟化尘⑦ 铜浮渣反射炉尘⑧
5	氧化铅矿	精锡		鼓风炉熔炼 火法精炼	烟尘⑦、炉渣烟化尘⑦、铜浮渣 反射炉尘⑧
6	锡精矿	精锡	还原熔炼	粗锡熔炼 火法精炼	锡二次尘⑨、炉渣烟化尘⑦ 焊锡⑩
7	硫化铜精矿	电解铜	火法炼铜	冰铜熔炼 吹炼	铜烟尘⑪ 铜转炉尘⑪
8	脆硫锑铅矿	精锑	火法炼锑	鼓风炉原料 反射炉熔炼	精矿②、锑鼓风炉尘⑫ 铜浮渣②、反射炉尘⑧
9	铁矿石	生铁	高炉冶炼	煤气净化	瓦斯泥(灰)⑬
10	锰矿石	锰铁	高炉冶炼	煤气净化	布袋尘⑬

注:表示①~⑬种钢富集物。

5.3 钢的二次资源

钢的二次资源主要是在钢制品的生产过程和使用过程中产生的下脚料、废品、旧品、元器件等。在发达国家,对钢二次资源的回收利用皆十分重视,以日本为例,再生钢的产量已占到钢总消费量的约 45%。中国迄今对钢的使用量仍不够大,钢的二次资源不多,再生钢的生产尚不完善。

6 钢提取技术及其进展

6.1 钢的提取方法

由于钢是地壳中含量极少、分布极散的稀散元

5.2 原生钢的生产原料

钢矿物多伴生在有色金属硫化矿物中,特别是硫化锌矿,其次是方铅矿、氧化铅矿、锡矿、硫化铜矿、硫化锑矿等,铁矿石中也能找到。在有色金属精矿冶炼和高炉炼铁过程中,钢依其行为与走向不同,会在某些生产工序和中间产品或副产品中达到相当程度的富集,成为提钢的主要原料,如炉渣、浸出渣、溶液、烟尘、合金、阳极泥等。

按主金属原料来源和生产工艺的不同,将供提取原生钢的原料初步归结为 10 类主金属(原料),13 种钢富集物,如表 7 所示。

素,含钢高的矿物难觅,这就决定了钢的提取原料杂,提取过程较长,方法很多。

钢的提取过程中,无论采用何种工艺,均应全面考虑如下几个因素:

- 1) 钢的提取应与主产品的生产工艺相适应,相互衔接、配合;
- 2) 采用尽可能简短而有效的提取工艺,并做到物料全面综合利用;
- 3) 经济、适用、可靠;
- 4) 满足安全和环保节能要求,不造成二次污染。

钢的提取过程一般可以分为4个阶段:在其他主金属提取过程中的富集;制取钢富集物;通过一些化学冶金过程而制得粗钢;粗钢电解得精钢。提取钢的原则流程如图2所示。

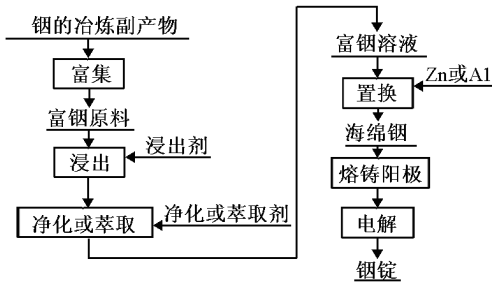


图2 提取钢的原则流程

Fig. 2 Basic flowsheet for indium extraction

6.2 从几种代表性原料中提取钢的方法与工艺

6.2.1 从湿法炼锌的浸出残渣提取钢

在湿法炼锌工艺中,对锌精矿的焙砂进行中性浸出时,所产中性浸出液经净化后供电解提锌,而中性残渣(或铁矾渣)则富集了锌焙砂中的钢,是综合提取钢的最主要原料。其处理的原则流程如图3所示,这是提取钢的主要工艺。

6.2.2 从火法炼锌的副产品——硬锌中提取钢

对火法炼锌(ISP法、竖罐蒸馏、电炉法等)产出的粗锌进行火法精炼时,所产出的副产品如硬锌往往富集了铅、钢、锗等,应予综合提取回收。中国戴永年院士等研发成功的真空蒸馏法,利用金属蒸汽压的差别,在真空状态下通过电加热使锌挥发,而铅、钢、锗残留达到分离和进一步富集的目的。其原则流程如图4所示。

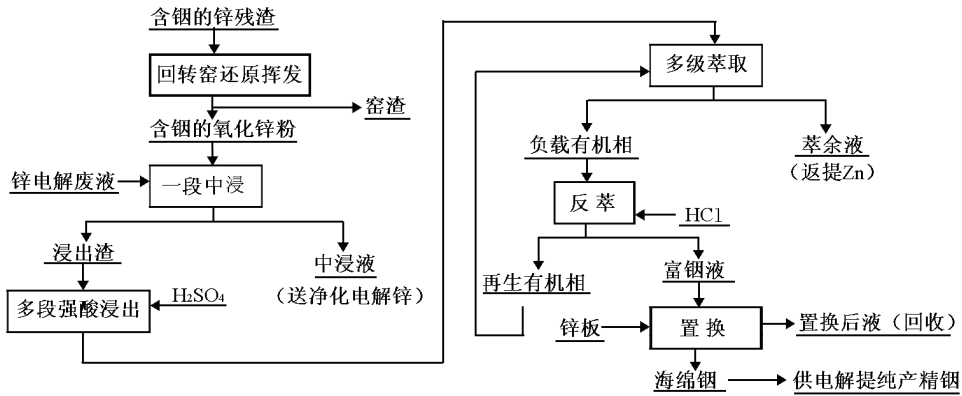


图3 锌残渣中回收钢的原则流程

Fig. 3 Basic process for recovering indium from zinc residue

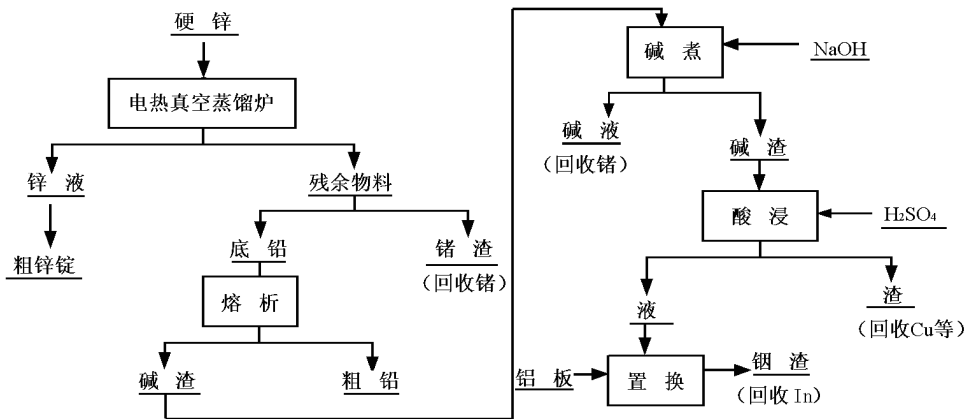


图4 从硬锌中回收钢的真空蒸馏流程

Fig. 4 Vacuum distillation process for recovering indium from hard zinc

6.2.3 从粗铅浮渣和铜吹炉尘中提取铜

铅矿还原熔炼所产生的粗铅,在进行火法氧化精炼时,铜富集在氧化浮渣中,浮渣用反射炉等熔炼后产

生的烟灰是综合提取铜的重要原料。火法炼铜所得到的冰铜,在进行吹炼产生粗铜时,所产生的烟尘也会富集铜,由这二种原料中提取铜的原则流程见图5所示。

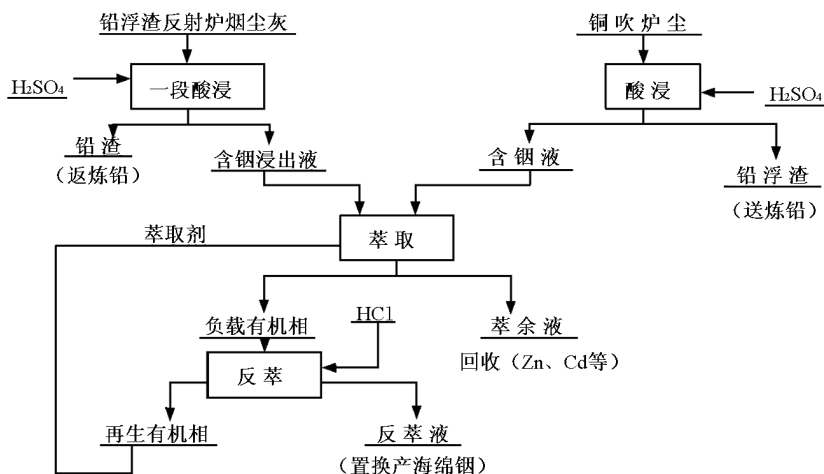


图5 从烟灰中提取铜的原则流程

Fig. 5 Basic progress for recovering indium from dust

6.2.4 从焊锡电解液中提取铜

焊锡(锡铅合金)采用氟硅酸电解液进行精炼时,铜会逐步富集于电解液中,可适时抽出以提取铜,其提取工艺原则流程如图6所示。

的烟尘俗称瓦斯泥(湿尘泥)或瓦斯灰(布袋尘),它除含Fe、C等外,还会含有相当量的铜、锌、铅、铋等有价值金属,其成分如表8所示。

表8 炼铁高炉瓦斯泥(灰)中各组分的质量分数

Table 8 Quality percent of each component in the blast furnace gas (ash) %

工厂	Zn	Pb	In	Bi	Fe	C	S	Cl	SiO ₂
1	7.0	1.7	0.02	1.32	32.5	18.5	0.6	0.1	9.8
2	18.5	2.66	0.048	微	25	15	0.2	1.2	8.7
3	2.0	0.5	0.006		9.0	10	0.4	0.6	12
4	11.5	0.5	0.02	3.6	9.3	23.5			
5	20	0.5	0.015		23	20	0.6	1.5	10.3

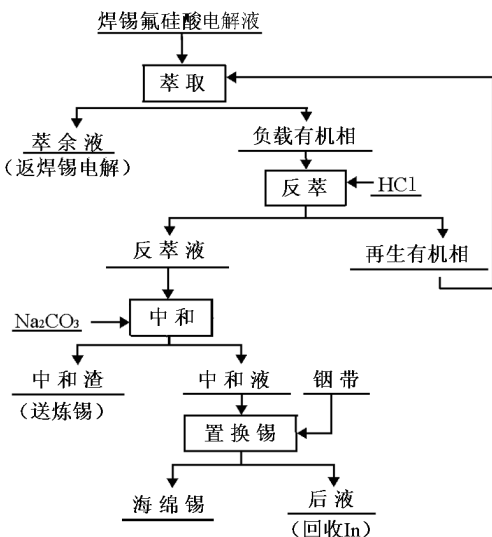


图6 由焊锡电解液提取铜的原则流程

Fig. 6 Basic progress for recovering indium from solder tin electrolyte

6.2.5 高炉炼铁烟尘提铜

高炉冶炼生铁过程中,对高炉烟气净化所得到

瓦斯泥(灰)这一高炉副产品,一向被钢铁厂作废物丢弃,而由表8可见,该高炉瓦斯泥(灰)含有价元素多,含有害元素少,综合利用意义很大。一般而言,年产百万吨的一座钢铁厂年产出瓦斯泥(灰)达6 000~9 000 t,全世界的钢铁产量已突破1 × 10⁹ t,中国达4.3 × 10⁸ t,其中可供利用的瓦斯泥(灰)确实不是一笔小数目。

由笔者研发并在个旧市红河锌联公司成功应用的工艺流程(如图7),成熟而实用,物料中铜、锌等金属综合利用较全面,做到了物尽其用(已申报专利),很具推广价值。

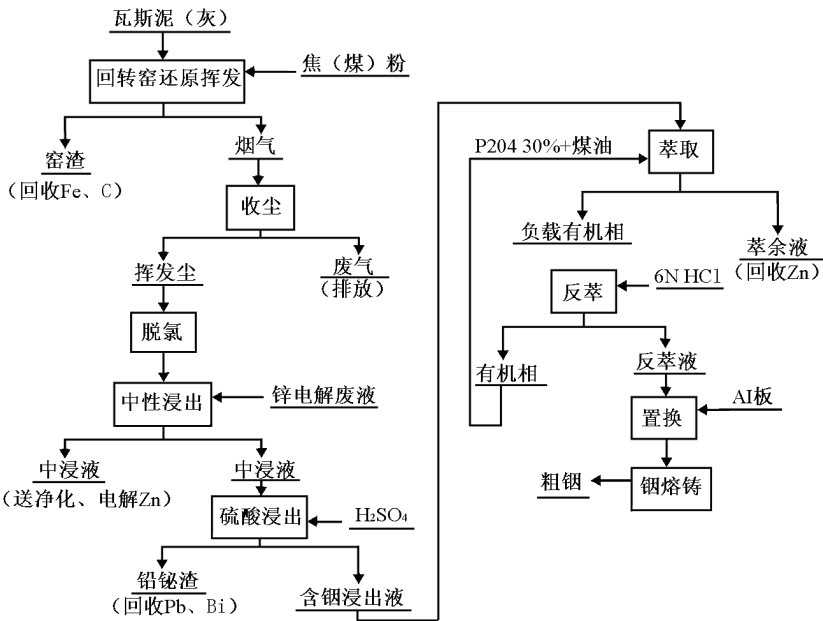


图7 从高炉炼铁烟尘中提区锌、钢的工艺流程

Fig. 7 Flowsheet for recovering zinc and indium from the dust of blast furnace ironmaking

6.2.6 由再生资源回收钢

ITO 靶材是由 In_2O_3 和 SnO_2 组成的氧化物烧固体,要有效回收其废料中的钢,可利用钢与锡性质的差异,使钢与锡分离。可供选择的分离方案有电解、水解沉淀、碱法分离、置换等方法,但均有一定缺陷。笔者研发成功的“酸浸-硫化沉淀联合工艺”(如图8),具有简便、高效、先进、合理的特点,已申报专利,并已向中国台湾转让,在台湾新竹建设投产。

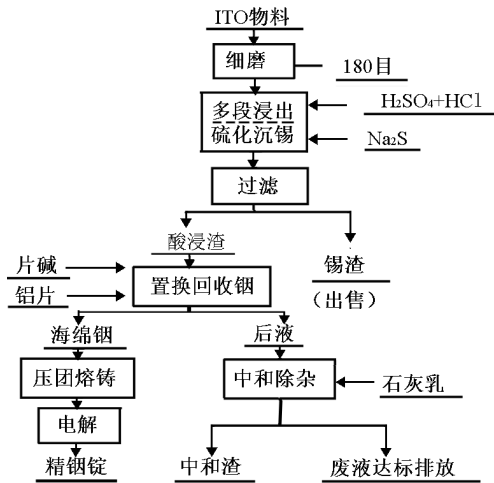


图8 酸浸-硫化沉淀法从 ITO 废料回收钢的工艺流程

Fig. 8 Recovery of indium from ITO waste by acid leaching - sulphiding precipitation progress

6.3 提取技术的进展

1) 经过 50 余年不懈努力和奋斗,中国的钢提取技术和水平已居世界前列,有多项独创的技术及设备成功应用于工厂生产,形成了系统、完整的符合中国资源特点的独特工艺流程。其中,与湿法炼锌相匹配的综合回收钢工艺与设备,火法炼锌副产品真空蒸馏法富集钢的工艺与设备,由高炉炼铁烟尘提取钢的工艺等颇具特色,先进适用,是对世界提钢技术的贡献。

2) 对于从含钢废液中富集和纯化钢,普遍采用了有机溶剂技术,萃取剂均采用 P204 (2(乙基己基)磷酸),该技术的推广对促进中国钢产业的迅猛发展,居功甚伟。P204 使用方便,价格低,单耗少,但它不是钢的特效萃取剂,带来提取钢工艺的诸多问题。因此,研制新型、特效钢萃取剂,乃至使用液膜萃取等,以简化提钢工艺、提升钢产品等级,将成为今后发展方向。

3) 伴随液晶显示器国内生产的发展,ITO 的需求相应增长;对钢产品的结构形式及再生钢的提取技术,必然提出要求,产研界须对此及早回应。

7 结语

近 30 年来,钢被广泛应用于半导体材料、工厂材料、新能源材料和精细化工材料。液晶显示器及镀膜玻璃对钢制品的强烈需求,更是推动钢产业延续发展的主要动力。钢及其制品已成为世界最重要

的先进材料和战略储备物资之一,全球钢消费量已突破 1 000 t,为 10 年前的 5 倍。

中国独具钢资源优势,仅与锌、铅所共生的钢储量就达 10 000 t 左右。广西、云南是钢资源拥有量最多的地区,两者合计超过 8 000 t;目前,中国已成为钢生产大国和粗钢出口大国,成为钢出口大国虽然值得骄傲,但不容乐观,因为这不符合国家的根本利益。

建议主管部门严格控制钢初级产品的出口配额管理和许可证管理制度,以保证国家长远的根本利益。

参考文献

- [1] 王树楷. 钢冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2006
- [2] 赵武壮. 我国钢产业的发展值得关注[J]. 世界有色金属, 2007, 7:1-2

Progress of extraction and application of indium

Wang Shukai

(Honghe Zinc Complex Industry and Trad Co., Ltd., Gejiu, Yunnan 661011, China)

[Abstract] Indium is an important supporting material for modern hi-tech industry. The resource and output of indium in China ranks first in the world, and its extraction technology reaches the international advanced level as well. The new technology for extractive metallurgy of indium and the development of indium industry are discussed.

[Key words] indium; indium resource; the technology for extractive metallurgy of indium