Vol. 1, No. 2 Jun. 2007

t

文章编号:1673-9981(2007)02-0081-05

稀散金属当前态势

周令治,陈少纯

(广州有色金属研究院,广东 广州 510650)

摘 要: 简述了近年稀散金属的生产、商情及发展态势.

关键词:稀散金属;生产;消耗;现状;矿床

中图分类号: F461; F462

文献标识码: A

1 世界稀散金属(SM)的生产与消耗

1.1 世界 SM 生产量

近年来,世界 SM 的年产量[1-7]列于表 1.

表 1 世界 SM 年生产量11

Table 1 World' annual production of scarttered metals

年份	Ga	In	Tl	Ge	Se	Te	Re
2000	187	345~450	15	70	1450~2215	137.69~110.7	28.2~35.9
2001	212	349~408	15	110	$1580\sim 2248$	141.01~109.1	33.0∼33.1
2002	81	341~366	15	80	1510~2207	114~89.3	31.6
2003	80~90	370~356	15	80~60.2	1433~2317	140~95.2	32.2~32.4
2004	69	405~406	12	87~65	1502~2433	93~220	33~36.7
2005	$154 \sim 167$	455	10	88~90	1350~2555	113	43. 2

注:1)除 In 外,其它稀散金属均不含中国 SM 年产量,表中 In 产量未含再生 In.

1.2 世界年耗 SM 量

量[1-7]逐年增长,详见表 2.

自 20 世纪 90 年代以来,全世界对 SM 的需求

表 2 世界年耗 SM 量

Table 2 World' annual consumption of scarttered metals

年份		Ga		In		Tl		Ge		Se		Te			Re				
+ 0	世界	美国	日本	世界	美国	日本	世界	美国	世界	美国	日本	世界	美国	日本	世界	美国	日本	世界	美国
2000	212	39. 9	140	345	55	337	15	0.3	90	28	47	2104	476	162	_	52.3	55.0	28. 4	23. 5
2001	201	27.7	142	349	65	325	15	0.8		28		2360	483	170	_	28	49.6	26	28.9
2002	175.9	18.6	129.7	341	85	355	15	0.5		28	_	2318	422	195	_	28. 1	43. 9	31	20.9
2003	184.3	20. 1	142.5	370	90~112	419	15	0.2		20	_	2434	367	186	220	48.9	103. 1	32	18. 4
2004	175.1	21.5	144. 2	405	100~123	541	12	0.9	88	25	34	2700	412	150	220	62.8	56.5	33	26. 1
2005	149.3	18.7	118. 1	455	115	674	10	0.3	_			2532		_				_	35.8

收稿日期:2006-11-05

作者简介:周令治(1935-),男,重庆人,教授高工,博士.

由表 2 可见,美、日两国年消耗镓、铟和铼占全世界年消耗的 $80\%\sim90\%$,年消耗锗占世界年消耗锗的 70%以上,这种态势与两国高新技术位居世界前列有关.

1.3 SM 的价格

历年来国外的 SM 价格[1-7]列于表 3.

表 3 国外 SM 价格

Table 3 Price of scarttered metals over the world

美元/kg

年份	Ga ¹⁾	In(99.97)	Tl(99.999)	Ge(50Ω • cm)	Se(99.5)	Te ²	Re(99.99)
2000	50~1300	110~188	1295	1250	5.2~7.0	11.0~30.1	940
2001	640~1800	65~120	1295	890	8.4~7.8	15.4~33.0	910
2002	530~180	97	1250	620	9.4~8.3	15.4~35.2	1030
2003	411~220	170~189	1300	380	12.5~11.1	22.0~37.4	1090~1110
2004	494~240	600~660	1300~1600	600~640	19.8~45.2	26.4~28.6	985~1350
2005	512~350	810~1063	1900	610	114.5	115~211.5	1170

注:1)纯度不低于 99.999% Ga 的价格;2)纯度 99.95%~99.99% Te 的价格.

2 SM 的态势简评

2.1 Ga

全球消耗镓的 $80\% \sim 88\%$ 主要是纯度 99.999%镓. 美、日两国用于制备 GaAs 或 GaN 的 Ga 分别占其耗镓总量的 99% 和 95%。日本的 GaAs 主要用于手机电子器件和 LED,而美国的 GaAs 主要用于激光二极管、LED、IC、光电探测器 及太阳能电池等,美国的 GaN 主要用于激光二极管 及太阳能电池等 GaN 包含

20 世纪末纯度 99.999%镓的价格为 250~450 美元/kg,2001 年 8 月 Ga 的价格涨到 $1050\sim1700$ 美元/kg.日本住友找中国长城铝业合作、美国 AXT 找山西铝业合作,为其提供镓,AXT 还在北京近郊建成 GaAs 基片厂.中国各铝厂生产的镓增至 $50\sim80t/a$,不到一年 Ga 供过于求,镓的价格跌至 180 美元/kg. 2002 年 7 月中国各铝厂不得不停产,后来哈萨克斯坦、德国与澳大利亚的镓也大幅减产.直到 2005 年镓市场才稍好转,Ga 价格涨到 $300\sim350$ 美元/kg,促使美、日、英与德进行再生镓的生产[7].

目前,中国的镓产能约为 200t/a. 镓的资源绝大部分来自氧化铝的生产,我国年产氧化铝超过 600万吨,镓量是十分巨大的,因此,提高综合回收水平仍有很大的发展空间. 我国从镓废料中回收镓取得了较大进展,南京金美镓业从废砷化镓晶片中回收5-6N 镓达到 15~20t/a 的水平.

目前,各国纷纷开发 GaN 固态发光源. 美国于 2007 年和 2010 年每个财政年度拨款 5000 万美元

来开发新一代光源^[2],日本也已规划并付诸实施,我国已于 2003 年 6 月由科技部等部门启动了"国家半导体照明工程".三层面结的 GaInP/GaAs/Ge 太阳能电池,其吸收太阳光的波段为 300~1700nm,容许卫星发电 18 kW(初期)~15.5 kW(末期),设计寿命为 15 年^[2].具有 12mW 的 GaN 基蓝色 LED 已用于汽车电话和户外显像.在 GaAs 和 GaN 基础上发展的新型 LED 具有亮度高的特性,可用于公路、文艺演出、装饰与广告照明及紧急事件场所的带灯显示.

自欧洲 Sharp 实验室研制出世界第一件 InGaN 多量子阱激光器^[2]后,美国 Los Alamos 国家实验室研制出以量子点材为基的全无机多色 LED. 美国 Raytheon Co. 获得 5.8 亿美元合同订单,为海军战机生产以 GaAs 为基的现役电子扫描阵列 AGP-79 雷达系统. 该系统可用于无人战机、跟踪远程敌机、高分辨合成孔径雷达测绘图及可模拟空对空或空对地偏航显示等^[2].

2. 2 In

由于 ITO 的发展,1995~1996 年世界铟价为540 美元/kg. ITO 的主产国日本用于 ITO 的 In 量占其总铟耗量的 $80\% \sim 90\%^{[3]}$,1985 年铟耗量为28. 6t,1999 年铟耗量增加至 221t,2004 年增加到470t,而2005 年达 590t. 美国用于 ITO 的 In 量占其总铟耗量的 $70\%^{[1]}$. 2003 年 1 月铟价为 $85\sim 95$ 美元/kg,同年 10 月铟价为 225 美元/kg. 2004 年 1 月铟价为 $357\sim 376$ 美元/kg,同年 10 月涨到 $856\sim 899$ 美元/kg. 2005 年 2 月铟价升至 $1021\sim 1063$ 美

元/kg,同年7月后降至870~950美元/kg.

国外报道 ITO 靶材的世界市场规模为:2003 年 180t,2004 年 300t,2005 年 600t,2006 年扩大到 $900t^{[3-7]}$. 株冶于 2003 年 8 月完成 30t/a ITO 设计,中国铟集团公司已建成投产 10t/a ITO $\Gamma^{[2]}$.

目前,铟市场主要由中国的供应来决定,2004年我国铟产量为 200t,2005年达 250t^[1].除广西大厂外,云南有望成为另一个高产铟地区,但供应不足已成定局并将持续 5~10年. 铟的二次回收和各种低品位的铟资源将会得到高度重视,日本已加强再生铟的生产,由 2001年 127t/a 再生 In 升至 2005年 300t/a^[3-7].

日本近年消耗铟的情况如下: 2001 年 325 t、 2002年355t,2003年419t,2004年541t,2005年 674 t[3-7]. 液晶显示器、等离子显示器、超大薄型电 视、笔记本电脑及手提电脑显视器对ITO的需求较 旺,而替代 ITO 的氧化锌系透明导电膜——ZAO 发展快速(ZAO 指 ZnO-Ga₂O₃ 与 ZnO-MgO/Al 的 靶材),近年产出对角 1m、膜厚 100nm、电阻率 10-4 $\Omega \cdot cm$ 的 ZAO, $2 \sim 3$ 年后有望用于液晶显示器的 透明可塑薄膜晶体三极管 TFT 的像素电极、超/螺 状向列(STN/TN)型液晶以及太阳能电池[7]. 用非 晶 InGaZnO 制成的 TFT,除用于平板显示(FPD) 外,还用作 390~3200nm 光学透明材料(在室温下 涂在塑料衬底^[2]上,可用于制备透明电路(TC)等). 这些虽然对 ITO 市场有一定影响,但 ITO 的市场前 景还是很好[1.2.7]. 因环保要求无铅化,导致铟用量 增加[3-7].

美国 1989 年 6 月 1 日将 In 纳入战略储备,计划储备 41.99t. 1999 财政年度美国宣布储备铟为零,但事实上美国储备铟超过 343t^[1].

2.3 TI

美国是唯一公告用铊状况的国家. 近年来, 铊的主要应用已从电子工业转为高温超导材料. 1985 年用于超导材料的铊量为零, 1993 年用于超导材料的铊占用铊总量的 50%以上, 其后每年用铊量为 80%以上. 纯度 99. 999% Tl 价在 2003 年为 1300 美元/kg, 2005 年涨至 1900 美元/kg.

2.4 Ge

由于锗在热成像仪、夜视仪、红外与光纤等军工方面的用途,美国国家安全委员会在给军方的报告中称储备146 t 锗意味着只够支持3 年常规战争之

用^[6],美联邦应急管理局(FEMA)提请国会将战略储备锗由原来 30 t提高到 146 t,1991~2004 年美国储备 48.718t 锗^[1-2]. 在美国锗多用于电子与红外、监测与预警的热成像仪,近年还用于汽车内扩装^[1].

欧美光纤生产低迷是由于世界光纤产能/需求量为 14500km/(6360~7650)km. 未来光纤到户(FTTH)与光纤到办公台(FTTD)将给光纤带来活力,日本、韩国、美国及西欧各国纷纷开展光纤生产且发展迅速,2004年6月我国 FTTH 在武汉进行试点.

用作 DVD-RAM 记忆介质的 TeGeSb 靶材、代替 GaAs 的 SiGe、红外光敏元件用的窗口材料(军用为主,日本将它用于民居与办公建筑物的防盗监测器等[3-7])、太阳能电池等的用量一直增长.日本的用锗量几乎占世界用锗量的一半,主要用于 PET,其次用于保健锗药.近三年来,锗增产主要来自中国:云南驰宏将锗扩产到 20 t/a,在中国占居首位;云南临沧与内蒙锡林浩特两地的煤锗产量估计增产10 t/a 以上.由于目前锗市场不稳定、光纤处于饱和、红外器件和 PET 催化剂正分别被新一代的TeCdHg和 TiO₂ 所替代,所以抑制锗产能膨胀是必要的.

2.5 Se

2004 年初 Se 价为 19.8~23.1 美元/kg,2004 年末 涨至 61.7~66.1 美元/kg,而 2005 年 涨至 114.5 美元/kg^[1].导致硒涨价的原因:(1) 钢铁工业增产需要锰;(2)红色马赛克大量用于房地产;(3)美国规定饮水管道的黄铜管不得含 Pb,导致 Se 用量增加。硒涨价使再生硒的生产规模扩大^[6-7].

从 2001 年开始,中国用 Se 量占全球用 Se 量的一半,主要用于电解锰.由于美国禁止进口高硒锰,使硒的用量及价格下滑,硒的价格回复合理的水平. 江西铜业的硒产量在我国居首位,中国硒产量很低,依靠进口硒的局面将会维持较长一段时间.

2.6 Te

近几十年来,Te 产量与消耗量一直持平. 日本消耗 Te 量约占世界消耗 Te 量的 $50\% \sim 60\%$,美国居第二位. 纯度 99. 95% Te 的价格多年波动不大 (15~35 美元/kg),2005 年初 Te 价格为 $20\sim 25$ 美元/kg,而到 2005 年 6 月突涨至 $95\sim 115$ 美元/kg^[1]. 这显示了 Te 在 Cd-Te 太阳能电池、小型电冰

箱热电材料、快速钢添加剂及用于 DVD 的 TeGeSb 靶材等方面的市场活力. 中国 Te-Bi 系半导体致冷器件的年产量已达 1800 万片,净耗碲 80~90t/a,成为当前耗碲大户. 中国碲产量最高的是江西铜业公司,前几年传闻的四川石棉碲独立矿床未见开发. 如果没有碲的替代品,碲的供需矛盾将日益加剧.

2.7 Re

铼主要用于镍基超耐热合金与石油重整,二者分别占全球耗铼量约70%与20%.近年,美国年消耗 Re 占全球年消耗 Re 的58%~83%,用于超耐热合金与石油重整的铼分别占其耗铼总量的50%~60%与40%.美国国家航空航天局与通用电子飞机发动机公司等开发出第四代含铼3%~6%、低铬、高钴与含钌的单晶超耐热合金.该合金既改善了显微结构的稳定性,也提高了高温蠕变强度,已用于欧美各类喷气战机、客机及航天器等方面[1-2].我国要发展航天、航空事业,必须加大力度开发镍基超耐热

合金. 铼在石油重整与汽车尾气净化等方面的催化作用仍然有很大市场.

3 我国新发现的 SM 矿物与矿床

3.1 SM 矿物

综合《稀散金属冶金》与有关文献^[8],统计出 SM 矿物(有名称、分子式、含量等)总计 290 种.

3.2 SM 矿床

我国有一些特大特富 SM 矿床^[9],在我国内蒙古准格尔旗发现一煤矿,其镓的储量达 8.75× 10⁵ t^[2]。经勘探查明,我国 SM 储量十分丰富,其中镓、铟、铊及锗的储量均居世界首位,碲居第三位,这将对我国经济建设发挥重要作用。我国新发现的一些独立 SM 矿床^[8],详见表 4.

表 4 中国 SM 独立矿床

Table 4 China's separate deposits of scarttered metals

->->-		规模划分标准/t							
矿床名	规模	大型 中型		小型	富集系数1)	主要共生元素	成矿类型	地理位置	
大厂铟锡	超大型				4070	Sn,Zn,Pb,	后期热液	**+0	
多金属铟	6000	<2000	_	_	4370	Sb, Ag	叠加改造	广西南丹	
孟恩陶勒盖	-1					Cu, Pb, Zn,	***	内蒙古科	
富多金属铟	中型				1470~600	Ag,Ga,Sn	热液充填交代	右中旗	
云锡铟锡	中型			-			后期热液	云南个旧	
多金属	2000					Sn	叠加改造		
南华砷铊	中型	>500	100~500	<100	3334~4223	As	低温沉积改造	云南南华	
滥木厂汞铊	大型				4445~6223	Hg	层控型沉	贵州兴仁	
血小,水化							积改造		
临沧锗	超大型	>200	50~200	<50	519	褐煤,铀	热水沉积	云南临沧	
拉尔玛硒金	中型	>500	100~500	<100	1716	Au, Hg, Ba	热水沉积	西秦岭川	
1.201.1-21.11.20	138		100 - 300		1710	Au, lig, Da	后期改造	甘交界处	
渔塘坝硒	小型				25160~100740	_	层控型沉积	湖北恩施	
					20200 100710		改造	明儿心心心	
大水沟碲	中型	>500	100~500	<100	$8.5 \sim 1.5 \times 10^6$	Bi, Au, Ag, Cu, Pb	深成中高	四川石棉-	
	1 25	<i>-</i> 300			0.0 1.0×10	Diffiu, rig, Cui i	温热液充填	九龙	
东坪碲金	小型				6710	Au		河北崇礼	

注:1)富集系数= <u>矿石中 SM 的含量</u> SM 的地壳丰度

在我国古陆边缘及西南地区发现一些"独立矿床"^[8],还有待商榷. 因在 1992 年 4 月原中国有色金

属工业总公司 SM 科技协作组与湖北省科协等召开的鄂西硒资源开发利用会上,湖北省地质局专家指

出,该矿床在沙地、红土、双河、杉坨及竹山 6.2km×1.5km 范围内,储有硒:D级 39t,E级 8t,共 47t,同钼伴生硒 31t,总计 78t. 对此,可能任何厂家也不会依此开矿与建厂提硒,故此"独立矿床"仅有理论意义.

4 结 论

全球 SM 的生产与消耗均上升,售价普遍上涨。 SM 用于高新技术与军工的势头持续强劲与扩大, 我国出口的 SM 产品多为资源性粗产品,开发高纯 与高新技术产品仍是我们努力的方向。

参考文献:

- [1] U. S. Geological Survey. Mineral Commdity Summaries [EB/OL]. http://minerals. usgs. gov/minerals/pubs/mcs/index.html,2006-09-14.
- [2] U. S. Geological Survey. Minerals Yearbook [EB/OL]. http://minerals. usgs. gov/minerals/pubs/myb. html,

2006-09-14.

- [3] 米光郁文・松坂裕治・西田康郎・等. ゲルマニウム・ガリウム・インジウム・セしン・テルル[J]. 工业しアメタル・2001・117・23-121.
- [4] 米光郁文,松坂裕治,西田康郎,等.ゲルマニウム,ガリウム,インジウム,セしン,テルル[J]. 工业しアメタル,2002,118,20-121.
- [5] 米光郁文,松坂裕治,西田康郎,等.ゲルマニウム,ガリウム,インジウム,セしン,テルル[J]. 工业しアメタル,2003,119,24-115.
- [6] 米光郁文,松坂裕治,西田康郎,等. ゲルマニウム,ガリウム,インジウム,セしン,テルル[J]. 工业しアメタル,2004,120,22-113.
- [7] 米光郁文,松坂裕治,西田康郎,等.ゲルマニウム,ガリウム,インジウム,セしン,テルル[J]. 工业しアメタル,2005,121:13-113.
- [8] 涂光炽,高振敏,胡瑞忠,等. 分散元素地球化学及成矿 机制[M]. 北京:地质出版社,2004:12-20.
- [9] 周令治,邹家炎. 稀有金属与硬质合金[M]. 北京: 冶金工业出版社,1994,35-41.

Recent situation of scarttered metals

ZHOU Ling-zhi, CHEN Shao-chun

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous metals, Guangzhou 510650, China)

Abstracts: This essay gives a summarized account of commercial situation of scarttered metals during the past decades.

Key words: scarttered metals; production; consumption; recent situation; deposit