

稀有金属冶金

与材料工程 *M* 书

Nb

Ta

现代铌钽冶金

郭青蔚 王肇信 编著

肖文至 王向东 主审



冶金工业出版社

稀有金属冶金与材料工程丛书

现代铌钽冶金

郭青蔚 王肇信 编著
肖文至 王向东 主审

北 京
冶金工业出版社
2009

内 容 简 介

本书汇集了国内外铌钽冶金最新的先进工艺技术和生产经验,系统阐述了铌钽冶金的理论基础和生产实践。书中以铌钽冶炼工艺为主,同时还包括铌钽矿物资源及资源再生、工业卫生、环境保护、污染治理、分析测试技术、在国民经济中的应用以及世界铌钽工业经济分析等方面的内容,此外还介绍了铌钽冶金中间产品的制取和高纯化合物的制取;为求知识全面性,还简要介绍了历史上曾使用过的工艺方法。

本书注重理论与生产工艺实际相结合,在详细介绍工艺过程和工艺参数的同时,做了冶金基础理论的论证、冶炼机理的阐释。本书在一定程度上具有工具书性质。

本书可供从事稀有金属冶金生产技术人员、科研人员和设计工程技术人员参考,也可供高等院校相关专业师生以及稀有金属产品应用单位的决策、管理部门人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代铌钽冶金/郭青蔚,王肇信编著. —北京:冶金工业出版社,2009. 1

(稀有金属冶金与材料工程丛书)

ISBN 978-7-5024-4552-2

I. 现… II. ①郭… ②王… III. ①铌—有色金属冶金 ②钽—有色金属冶金 IV. TF841. 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 114322 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 李 梅 王 楠 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 978-7-5024-4552-2

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009 年 1 月第 1 版;2009 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 44.75 印张; 875 千字; 693 页; 1—2500 册

128.00 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)

出版者的话

稀有金属作为具有优异特性和特殊功能的新型材料,广泛应用于工业、农业和第三产业,特别是在高新技术领域中的应用,如在信息技术、生物技术、新能源技术、新材料技术、空间技术、海洋工程技术和超导技术等领域,稀有金属都显示出不可替代的作用。稀有金属材料工业既是高科技产业形成和发展的基础,同时也是国民经济可持续发展的支撑行业。稀有金属材料的生产、储存和应用已经成为一个国家先进性和综合国力的标志。

当前,高技术正处于迅速发展时期,材料是现代社会三大支柱之一,稀有金属的提取冶金与开发利用,作为现代新材料的研发基础,越来越受到人们的关注。我国稀有稀土金属资源丰富,综合利用价值高。有关专家指出,国家将重点发展有自主知识产权的、有明显资源优势和优势的、有良好市场前景的新材料,其中稀有稀土材料的丰富资源和优异性能使它成为我国具有优势的战略物资,是国家今后重点发展的新材料。但是,稀有稀土金属材料的基础研究和应用研究还很薄弱,还需要广大冶金、材料工作者做大量的科研和开发工作,并不断进行总结和推广,以提高我国在稀有金属冶金和材料工程方面的科技水平。为此,我社计划出版《稀有金属冶金与材料工程丛书》,组织我国稀有金属冶金与材料专家、学者,有针对性、系统性地对稀有金属的提取制备与分离技术、加工技术与材料应用方面的最新科研进展以及国外相关技术成果进行归纳总结和评价,拟分别陆续出版《锆铪冶金》、《锆铪及其化合物应用》、《钨钼冶金》、《现代铌钽冶金》等图书。《稀有金属冶金与材料工程丛书》力求做到技术先进,有实用性和针对性,实例具有代表性,层次结构科学合理,语言通俗易懂。

本套丛书的组织出版工作,得到了北京有色金属研究总院、中南大学冶金科学与工程学院、中国有色金属学会稀有金属冶金学术委员会等单位的热情帮助,每一位参编人员及他们的同事和领导也给予了大力支持,在此表示衷心感谢。我们期望本丛书的出版发行能为广大读者提供高水平的技术和学术著作,同时也能进一步促进我国稀有金属冶金与材料科研水平的提高及其产业化进程。

前 言

铌和钽既是重要的结构材料,又是性能优异的特殊功能材料。铌和钽属于稀有高熔点金属,它们和钨、钼一起被称为四大空间金属。

虽然铌和钽的发现已经有近 200 年的历史,但是作为工业材料使用只是近 50 年的事情。在这段时间里,铌和钽因其本身所特有的技术特性,帮助人类解决了很多的工程技术和军工技术难题。这些工程包括飞机和火箭发动机、油气输送管道、汽车工业、高层建筑、电子工业器件、超导技术、化学工业和医疗设备等。目前世界铌年产量和消费量已达到 5 万~6 万 t 水平(按氧化物计),在稀有金属工业中已属于大工业。2005 年世界生产和消费钽电容器 480 亿支,人均消费约 6~7 支,其应用不仅遍及国防军工和高新技术,同时也深入到家用电器,达到平常百姓日常生活的各个角落。

中国铌钽工业已取得令世界铌钽业界瞩目的成就。中国铌钽工业于 20 世纪 50 年代中期开始起步,经过近 50 年的发展,特别是改革开放以来的高速推进,铌钽工业不仅实现了“从无到有,从小到大,从军到民,从内到外”的全部工业化转变,而且形成了世界唯一的从采矿、选矿、冶炼、加工到应用的较完整的工业体系,铌钽产品除满足国内经济发展的需要外,高、中、低端产品已全方位批量地进入国际市场。中国已成为世界铌钽冶炼加工的三大强国之一。我国铌钽冶金技术和工艺水平已逐步赶上世界水平,同时还开发了一些创新技术,如仲辛醇和乙酰胺新型萃取剂及相关分离工艺的应用、草酸体系提取无氟氧化铌新工艺等。

随着改革开放,中国铌钽工业企业结构发生了变化,计划经济时代国营企业一统天下的局面已经改观。目前,我国铌钽工业已形成国有企业、集体企业、民营工厂多种成分争雄的局面,从事铌钽冶炼加工的

企业已从改革开放前的 5 家增长到 20 多家。中国铌钽工业面临持续发展、提高产品质量档次、开发适合中国资源特点的新工艺方法、提高国际市场的竞争能力、解决铌钽资源不足等课题。在新的形势下,我们收集和参阅了国内外大量的文献资料和专利技术,综合整理编写出了本书。书中汇集了近 30 年来铌钽冶金的最新技术,较详尽总结了国内外各种铌钽冶金工艺方法;密切结合生产实际,叙述了铌钽冶金过程的理论基础;在侧重介绍冶炼生产有关工艺的同时,还充分注意到了二次资源再生、低品位资源的利用、工业卫生和污染治理、铌钽在国民经济中的应用和消费市场以及世界铌钽工业经济概况和发展趋势。本书可供从事铌钽工业生产的工程技术人员、大专院校、科研单位研究人员和设计人员参考,也可作为各级领导、管理人员、商贸人员、市场分析人员等冶金和非冶金人士的参考工具书。

全书共 18 章,其中郭青蔚教授撰写了第 1~9 章和第 12~16 章,王肇信高级工程师撰写了第 10 章和第 11 章,肖文至教授和王向东教授对书稿进行了总审。

编著者衷心感谢北京有色金属研究总院院长屠海令院士、副院长熊柏青教授、研究发展部主任卢世刚教授和广东江门新会富祥电子材料有限公司郑祥云董事长对本书写作和出版的关怀和大力赞助。

在完稿过程中汪有明教授、刘余久教授、卢忠效教授、王桂生教授、陈惠芳教授、胡子龙高级工程师、吴辛友教授和顾金山高级工程师、韩建设厂长审阅书稿并提出宝贵意见,谨致深切的谢忱。

本书涉及的行业和基础知识面十分广泛。由于编著者水平有限,书中漏误之处,敬请读者批评指正。

编著者
2008 年 6 月



1 概论	1
1.1 铌和钽的元素发现简史	1
1.2 铌钽工业发展简史	2
1.2.1 世界铌钽工业发展简史	2
1.2.2 中国铌钽工业发展历程	4
1.3 中国铌钽工业	6
1.4 世界铌钽工业	10
1.4.1 总体情况和特点	10
1.4.2 国外铌钽工业企业	12
1.4.3 世界铌钽工业经济概况	13
1.5 未来发展趋势	23
参考文献	24
2 铌和钽的物理性质、力学性质和加工性能	27
2.1 铌和钽的物理性质	27
2.1.1 铌和钽的原子性质和晶体学性质	27
2.1.2 铌和钽的核性质	28
2.1.3 铌和钽的热学性质和热力学性质	31
2.1.4 铌和钽的电学和磁学性质	35
2.1.5 铌和钽的电子学性质、热离子性质和光学性质	36
2.2 铌和钽的力学性能	38
2.2.1 铌和钽的弹性模量	40
2.2.2 铌和钽的拉伸性能	41
2.2.3 铌和钽的蠕变性能和断裂应力	46
2.2.4 铌和钽的应变硬化和再结晶	48

2.3 铌和钽的加工性能	50
2.3.1 铌和钽的车削	51
2.3.2 钻	52
2.3.3 车螺纹	52
2.3.4 冲压	52
2.3.5 焊接	52
参考文献	53
3 铌和钽的化学性质	57
3.1 元素的相似性	57
3.2 铌和钽的价态(氧化态)和标准还原电位	58
3.2.1 铌和钽的标准还原电位	60
3.2.2 铌和钽的化学性质的特点	60
3.3 铌、钽和其他化学元素的相互作用	61
3.3.1 生成价键型化合物	62
3.3.2 生成金属间化合物	71
3.4 铌和钽的耐蚀性能	91
3.4.1 对无机酸的耐蚀性	91
3.4.2 对碱性溶液的耐蚀性	93
3.4.3 对各种盐溶液的耐蚀性	94
3.4.4 对有机酸的耐蚀性	95
3.4.5 对液态金属的抗蚀能力	95
3.4.6 铌和钽对气体环境的耐蚀性	96
参考文献	97
4 铌和钽的化合物	102
4.1 铌和钽的五价氧化物	102
4.1.1 五氧化二铌	102
4.1.2 五氧化二钽	104
4.2 铌和钽的水合氧化物	105
4.3 铌酸盐和钽酸盐	107

4.3.1 碱金属铌、钽酸盐	108
4.3.2 II-VIII族元素的简单和复杂铌酸盐和钽酸盐	112
4.4 铌和钽的卤素化合物	114
4.4.1 铌(V)和钽(V)的卤化物和卤氧化物	114
4.4.2 铌(V)和钽(V)的卤配合物	121
4.4.3 铌和钽的原子簇化合物	121
4.5 铌和钽的硫酸盐	122
4.6 铌和钽的硝酸盐	123
4.7 铌和钽的磷酸盐和砷酸盐	124
4.8 铌和钽的氰化物和硫氰化物	125
4.9 铌和钽的过氧化物	125
4.10 铌和钽的有机酸化合物	126
4.10.1 草酸配合物	126
4.10.2 酒石酸配合物	127
4.10.3 其他羟基酸配合物	127
4.11 铌和钽的胺配合物	128
4.12 铌和钽的二醇类配合物	129
4.13 铌和钽的醇盐	130
4.14 铌和钽的金属有机化合物	131
4.14.1 铌和钽的烷基化合物	131
4.14.2 铌和钽的次烷基化合物	131
4.14.3 铌和钽的环戊二烯衍生物	132
4.14.4 铌和钽的羰基衍生物	132
4.15 铌超导化合物	132
4.15.1 铌三锡($\beta\text{-Nb}_3\text{Sn}$)	134
4.15.2 铌三铝(Nb_3Al)	134
4.15.3 铌三镓(Nb_3Ga)	134
4.15.4 铌三锗(Nb_3Ge)	134
4.15.5 铌铝锗($\text{Nb}_3\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$)	135
4.15.6 NbN 超导薄膜	135
4.15.7 铌钛(NbTi)	135

4. 15. 8 铌锆 (NbZr)	135
4. 15. 9 铌钛钽 (NbTiTa)	136
参考文献	136
5 铌和钽的矿物资源和选矿	141
5. 1 铌和钽的矿物	142
5. 1. 1 铌和钽矿物的特征	152
5. 1. 2 具有工业价值的钽铌矿物	152
5. 1. 3 铌和钽的矿物储量	158
5. 2 铌钽矿床	159
5. 2. 1 矿床类型	159
5. 2. 2 我国铌和钽的成矿区带	164
5. 2. 3 铌钽矿床工业指标	165
5. 2. 4 国内外大型铌钽矿床	166
5. 2. 5 锡矿中的钽铌资源	169
5. 3 铌钽矿采矿	169
5. 3. 1 露天开采	170
5. 3. 2 地下开采	170
5. 4 铌钽矿选矿	171
5. 4. 1 铌钽选矿工艺矿物学	171
5. 4. 2 铌钽矿的选矿方法	172
5. 4. 3 国内外大型铌钽矿选矿实例	177
5. 4. 4 各国铌和钽的精矿成分	183
参考文献	184
6 低品位原料富集和二次资源再生	186
6. 1 概述	186
6. 2 包头铌资源综合利用——钢铁流程富集提取铌	187
6. 2. 1 大高炉炼铁提取铌	188
6. 2. 2 高炉铁水炼钢富集铌	188
6. 2. 3 小高炉炼铁富集铌	190

6.2.4	转炉吹炼铈渣	191
6.2.5	国外钢铁流程富集铈	193
6.3	栗木锡矿钽铌钨锡资源综合利用	194
6.3.1	碳酸钠焙烧	194
6.3.2	水浸	195
6.3.3	稀酸浸脱硅	195
6.3.4	高酸浸出	195
6.4	铈铌钙钛矿的综合利用	196
6.4.1	氯化法	196
6.4.2	硫酸焙烧法	196
6.4.3	硫酸-硫酸铵焙烧法	198
6.5	锡渣富集铈钽	199
6.5.1	酸-碱洗涤法	200
6.5.2	还原-氧化富集法	200
6.6	从钨废料中回收铈钽	201
6.6.1	钨渣高压釜碱浸出	201
6.6.2	从仲钨酸铵结晶母液中回收铈和钽	202
6.7	选矿中间产品富集铈和钽	203
6.7.1	选择性氯化法	203
6.7.2	硫酸-过氧化氢浸出法	203
6.7.3	硫酸焙烧-胺浸法	203
6.7.4	高压釜盐酸处理	204
6.7.5	铁合金法	204
6.7.6	选冶富集法	206
6.8	金属形态的铈和钽废料的再生	206
6.8.1	氢化法回收	206
6.8.2	电子束真空熔炼	206
6.9	硬质合金废料回收铈钽	207
6.9.1	锌处理法	207
6.9.2	硝酸钠熔融富集法	208
6.10	钽电容器废料回收	208

6.10.1 固体电解质废钽电容器的再生利用	209
6.10.2 液体电解质废钽电容器的再生利用	210
6.10.3 废钽块的处理	210
6.11 从合金中回收铌和钽	211
6.12 从玻璃、陶瓷质废料中回收铌钽	212
6.13 铌(钽)化合物晶体废料的处理	212
6.14 超导材料废料的处理	213
参考文献	213
7 铌钽提取冶金和元素分离	216
7.1 铌钽精矿的分解	216
7.1.1 碱法分解	216
7.1.2 酸分解法	222
7.2 溶剂萃取分离铌和钽	226
7.2.1 氢氟酸体系分离和提取铌和钽	226
7.2.2 MIBK-HF-H ₂ SO ₄ -H ₂ O 萃取体系	232
7.2.3 仲辛醇(辛醇-2)-HF-H ₂ SO ₄ -H ₂ O 萃取体系	238
7.2.4 辛醇-1-HF-H ₂ SO ₄ -H ₂ O 萃取体系	243
7.2.5 乙酰胺(A101)-HF-H ₂ SO ₄ -H ₂ O 萃取体系	245
7.2.6 TBP-HF-H ₂ SO ₄ -H ₂ O 萃取体系	247
7.2.7 草酸体系萃取铌(N-235-H ₂ C ₂ O ₄ -H ₂ O 体系)	248
7.2.8 硫酸体系萃取铌和钽	252
7.3 离子交换法分离铌和钽	253
7.3.1 ЭДЭ-10П-HF-HCl 体系	253
7.3.2 草酸-HCl 体系	254
7.4 氟化物分步结晶法分离铌和钽	254
7.4.1 分离原理	255
7.4.2 分离工艺	257
参考文献	258
8 铌和钽的氯化冶金工艺	264
8.1 铌钽氯化冶金基础	264

8.2 氯化过程热力学	266
8.3 铌钽氯化过程动力学	275
8.4 铌和钽的五氯化物的性质	276
8.5 氯化工艺方法及设备	276
8.5.1 团块氯化	276
8.5.2 熔盐氯化	278
8.5.3 金属铌和钽的氯化	283
8.6 铌钽氯化物的分离和提纯	284
8.6.1 氯化物的冷凝	284
8.6.2 铌钽氯化物的净化提纯	287
8.7 由氯化物制取氧化铌和氧化钽	290
8.7.1 混合氯化物水解	290
8.7.2 单一铌或钽氯化物水解	291
8.8 氯化物还原制取金属铌和金属钽	291
8.8.1 在加热载体上氢还原五氯化铌(钽)	291
8.8.2 五氯化铌(钽)金属热还原	293
8.8.3 等离子体还原	294
8.9 铌和钽的氟化冶金	295
8.9.1 在加热载体上氢还原五氟化钽	295
8.9.2 铌(钽)氟配合物高温分离	298
8.10 碘化物精炼	299
参考文献	300
9 冶金中间产品制取	304
9.1 氧化物的制取	304
9.1.1 由反萃取液制取五氧化二铌(钽)	304
9.1.2 由氯化物制取五氧化二铌(钽)	307
9.2 氟铌(钽)酸钾制取	313
9.2.1 结晶原理和晶体性质	314
9.2.2 结晶工艺及影响因素	317
9.3 铌(钽)卤化物制取	319

9.4 铌(钽)化合物晶体材料和电子陶瓷前驱体材料制备	319
9.4.1 铌(钽)氧化物单晶前驱体	319
9.4.2 铌(钽)氧化物晶体前驱体合成方法	321
9.4.3 铌(钽)电子陶瓷材料	322
9.5 铌和钽的醇盐制取和溶胶-凝胶法	323
9.5.1 铌(钽)醇盐的合成方法	324
9.5.2 溶胶-凝胶法	326
9.6 草酸铌制取和草酸铌铵晶体	329
9.6.1 草酸铌配合物的性质	329
9.6.2 结晶-重结晶纯化工工艺制取草酸铌晶体和高纯氧化铌	330
9.6.3 草酸盐法合成碱金属铌酸盐和碱土金属铌酸盐	333
9.7 铌铁和镍铌母合金制取	334
9.7.1 铝热还原基础	334
9.7.2 母合金生产方法	337
9.7.3 高纯铌铁和镍铌生产设备	339
9.8 氮化物制取	340
参考文献	342
10 钠还原法制取金属钽粉	346
10.1 物料准备	346
10.1.1 氟钽酸钾备料	346
10.1.2 金属钠	347
10.1.3 稀释剂的选择	353
10.2 搅拌钠还原	354
10.2.1 搅拌方式	354
10.2.2 钠还原装置	356
10.2.3 生产工艺过程与实例(中压中低比电容钽粉)	358
10.3 还原产物的湿法处理	359
10.3.1 水洗	359
10.3.2 酸洗	361
10.4 氢化制粉	364

10.4.1	粗粉氢化	365
10.4.2	脱氢	367
10.5	真空热处理	367
10.5.1	真空热处理的作用	367
10.5.2	真空热处理的装置	368
10.5.3	真空热处理工艺过程	369
10.5.4	影响真空热处理的主要因素	369
10.5.5	抽真空系统	370
10.6	影响电容器级钽粉质量的主要因素	370
10.6.1	钽粉纯度	371
10.6.2	钽粉的粒度和粒形	373
10.7	提高钽粉质量的主要方法	375
10.7.1	热处理方法	375
10.7.2	电容器钽粉的掺杂	376
10.7.3	提纯和制粉方法	379
	参考文献	384
11	碳还原法制取金属铌	385
11.1	碳还原过程的机理	385
11.1.1	碳还原五氧化二铌的热力学	385
11.1.2	碳还原五氧化二铌的动力学	390
11.2	碳化	396
11.2.1	原料及配料	397
11.2.2	碳化设备及工艺过程	399
11.3	真空还原	402
11.3.1	原料与配料	402
11.3.2	还原料的压制成型	404
11.3.3	碳还原装备与工艺过程	408
11.4	氢化制粉	412
11.4.1	铌条的氢化	412
11.4.2	脱氢	414