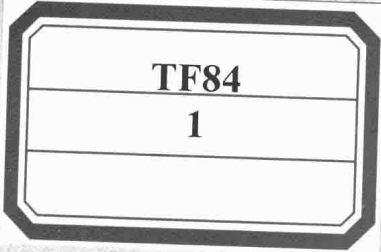


稀有金属
冶金原理及工艺





TF84

高等学校教学用书

稀有金属冶金原理及工艺

中南矿冶学院 李洪桂 主编



中国科学院图书馆



00628982

2000年清

样本书

冶金工业出版社

307216

4308-87
0

工 业 冶 金 学 教 学 用 书
稀 有 金 属 冶 金 原 理 及 工 艺

主 编 李 洪 桂 中 南 矿 冶 学 院

高等学校教学用书

稀有金属冶金原理及工艺

中南矿冶学院 李洪桂 主编

(限国内发行)

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 30 1/4 字数 723 千字

1981年1月第一版 1981年1月第一次印刷

印数 00,001~4,000 册

统一书号: 15062·3652 定价 3.10 元

301578

前 言

本书是根据冶金部1977年教材工作会议订的稀有金属冶金专业教学计划编写的,作为稀有金属冶金专业和有色金属冶金专业的专业课教材,也可供本专业研究生和从事提取冶金的工程技术人员参考。

本书重点阐述了稀有金属精矿分解、稀有金属纯化合物制取、稀有金属生产、高纯及致密稀有金属生产等主要过程的原理,并结合典型工艺介绍了这些原理的应用。在第五篇对主要稀有金属冶金流程进行了分析,使读者懂得如何结合各稀有金属及其矿物原料特点,运用上述理论和工艺知识组合适当的生产流程。

参加本书编写的有中南矿冶学院李洪桂(绪论、第五章、第十一章、第十三章一、三节)、张启修(第四章)、周良益(第二章)、钟海云(第六章、第八章),北京钢铁学院段淑贞(第九章)、顾学范(第十章)、陈燕生(第十四章),江西冶金学院吴炳乾(第七章、第五篇),上海工业大学张月英(第三章)、隋永江(第十二章),成都科技大学彭少方(第一章),北京有色金属研究院张善政(第十三章第二节)。全书由李洪桂审查定稿,在审查定稿过程中张启修、周良益作了大量的工作。

在编写和定稿过程中得到各兄弟院校、研究设计单位和工厂等同志们的大力协助,特表示衷心感谢。

由于我们水平有限,书中错误难免,故请广大读者提出宝贵意见。

编者

一九七九年十二月

目 录

绪论	1
一、稀有金属的概念	1
二、稀有金属的技术分类	1
三、稀有金属在国民经济中的地位	3
四、稀有金属生产的主要阶段	4
五、稀有金属冶金过程的特点	4
第一篇 稀有金属精矿分解	7
概述	7
第一章 稀有金属精矿的湿法分解	11
第一节 稀有金属精矿湿法分解的意义	11
第二节 精矿湿法分解的热力学分析	12
第三节 精矿湿法分解的动力学分析	19
第四节 精矿湿法分解的工艺操作过程	28
第五节 稀有金属精矿湿法分解的实例	30
第二章 稀有金属精矿的氯化法分解	35
第一节 稀有金属精矿氯化法分解的意义	35
第二节 氯化过程的热力学分析	37
第三节 氯化过程的动力学分析	44
第四节 金红石或富钛料的氯化	48
第五节 氯化法在其它稀有金属冶金中的应用	58
第二篇 稀有金属纯化合物制取	65
概述	65
第三章 离子交换法制取稀有金属纯化合物	67
第一节 离子交换法的基本概念	67
第二节 简单离子交换的基本原理	73
第三节 离子交换色层分离稀土元素的基本原理	81
第四节 影响稀土元素离子交换色层分离的因素	86
第五节 稀土元素离子交换色层分离的实践	90
第六节 各种淋洗剂在稀土分离中的应用	93
第四章 有机溶剂液-液萃取法制取稀有金属纯化合物	98
第一节 溶剂萃取的基本知识	98
第二节 中性络合物萃取体系	110
第三节 阳离子交换萃取体系	117
第四节 离子缔合萃取体系	130
第五节 协同萃取体系	144
第六节 溶剂萃取化学原理小结	147
第七节 溶剂萃取过程的乳化、泡沫与三相	151
第八节 萃取工程技术	158

第三篇 稀有金属生产	169
概述	169
第五章 还原法生产稀有金属的理论基础	171
第一节 金属氧化物还原的热力学基础	171
第二节 金属卤化物还原的热力学基础	189
第三节 还原产品分离的基本原理	192
第六章 氢还原法生产稀有金属	202
第一节 氢还原法生产金属钨	202
第二节 稀有金属氯化物的氢还原	216
第七章 金属热还原法生产稀有金属	220
第一节 稀有金属冶金中常用的金属还原剂及其提纯	220
第二节 金属热还原法生产金属钛	223
第三节 金属热还原法生产金属钽与铌	238
第四节 金属热还原法生产稀土金属及其合金	245
第八章 碳还原法生产稀有金属	251
第一节 碳的燃烧反应的热力学分析	251
第二节 五氧化二铌碳还原法生产金属铌	254
第三节 碳还原法制取其它稀有金属	268
第九章 熔盐电解法生产稀有金属的理论基础	271
第一节 熔盐电解法的基本概念	271
第二节 熔盐的物理化学性质	272
第三节 熔盐电化学的基本原理	289
第十章 熔盐电解法生产稀有金属	309
第一节 熔盐电解法生产稀土金属	309
第二节 熔盐电解四氯化钛生产金属钛	327
第三节 熔盐电解法精炼稀有金属	345
第四篇 高纯及致密稀有金属生产	349
概述	349
第十一章 高温真空精炼的理论基础	352
第一节 高温真空精炼的热力学基础	352
第二节 高温真空精炼的动力学基础	363
第十二章 粉末冶金法制取致密高熔点稀有金属	373
第一节 粉末冶金法的基本概念	373
第二节 金属粉末	374
第三节 金属粉末的压制	376
第四节 金属粉末烧结的基本原理	382
第五节 粉末冶金法制取致密金属的实践	390
第十三章 稀有金属的真空熔炼	396
第一节 稀有高熔点金属的电弧熔炼	396
第二节 稀有高熔点金属的电子束熔炼	409
第三节 稀有高熔点金属的其它熔炼方法	426

第十四章 区域熔炼法制取高纯稀有金属	429
第一节 区域熔炼的基本原理	429
第二节 稀有金属区域熔炼的工艺	441
第五篇 稀有金属冶金流程分析	447
概述	447
第十五章 钽、铌、钛冶金流程分析	448
第一节 钽、铌冶金流程分析	448
第二节 钛冶金流程分析	462

绪 论

一、稀有金属的概念

“稀有金属”包括的范围，目前在学术上尚没有统一的划分标准，根据我国惯例，一般认为它包括周期表中约55个元素。称这55个金属为稀有金属，并没有严格的科学标准，一般人们容易理解为它们具有的共同特点是其在地壳中含量很少，这种理解是没有科学根据的。各种元素在地壳中（指深度达16公里的岩层）的含量（丰度）如表1所示。从表1可知，大部分稀有金属在地壳中的含量的确较少，但有些稀有金属并不少，如钛的含量占第九位，比常见的氢、碳等要多数倍到数十倍，稀有金属锆、钒在地壳中的含量比常见的锌、铜、铅等都要高数倍，因此，在地壳中含量的多少并不是称它们为稀有金属的主要原因。

将它们称为“稀有金属”是历史的原因造成的，某些稀有金属由于在地壳中比较分散，或其矿物没有特别引人注目的特征，因而被人们发现较迟，研究较少；某些稀有金属则由于制取较困难，因而其制取和应用都较迟，如稀有金属中发现最早的钼，也是1788年才发现，其它稀有金属绝大部分是十九世纪和二十世纪初才发现，铌则在1924年才发现；至于它们的应用则比有色金属更迟得多，许多稀有金属到二十世纪中期才大量应用，有些直到目前还没有找到广泛的用途，这些在历史上就给人们形成“稀有”的概念，故当时称为“稀有金属”。但随着科学技术的发展，人们对稀有金属的研究、生产、应用日益增加，对某些稀有金属而言，“稀有”二字已失去了其原有的涵义，也有许多稀有金属被划入普通金属之列，如某些国家将钛、钨就不列为稀有金属，也有的将镍、钴等列为稀有金属。总之，“稀有金属”这个概念主要是历史上的原因形成的，而且包括的范围也常随具体条件而变。

二、稀有金属的技术分类

稀有金属根据其物理化学性质或其矿物原料中的共生状况，可分为五类：

1) 稀有轻金属：包括化学元素周期表第Ⅰ族主族的锂、铷、铯和第Ⅱ族主族的铍。其共同特点是比重轻，锂、铷、铯、铍的比重分别为0.53、1.55、1.87、1.85；化学活性强，其氧化物、氯化物都很稳定，难以还原成金属，一般都用熔盐电解法或金属热还原法制取。

2) 稀有高熔点金属：包括化学元素周期表中第Ⅳ族副族的钛、锆、铪，第五族副族的钒、铌、钽，第Ⅵ族副族的钼、钨，第Ⅶ族副族的铼。它们的共同特点是熔点高，其中熔点最低的钛也达1660℃，而钨熔点达3380℃，抗腐蚀性强，且具有多种原子价。钛由于比重轻，某些国家也划归轻金属。

在生产工艺上，一般都是先制取其纯氧化物或卤化物，再通过还原法或熔盐电解法制得金属粉末或海绵体，然后用粉末冶金法或高温真空熔炼法制得致密金属。

3) 稀土金属：它包括化学元素周期表第Ⅲ族副族的钪、钇、镧及镧系元素（从原子序数为58的铈到原子序数为71的镱）。镧系元素的共同特点是外层及次外层电子结构相同，钪及钇也大体与之相似，因而这些元素的物理化学性质非常相似，而且在矿物中共生在一

表 1 元素在地壳中的丰度

十进位序列	重量百分数区间	元 素 及 其 丰 度, (重量) %						
I	>10	O 47.0	Si 29.5					
II	1~10	Al 8.05	Fe 4.65	Ca 2.96	Na 2.5	K 2.5	Mg 1.87	
III	$10^{-1} \sim 1$	Ti 0.45	H 0.15	Mn 0.1				
IV	$10^{-2} \sim 10^{-1}$	P 0.093	F 0.066	Ba 0.065	S 0.047	Sr 0.034	C 0.02	Zr 0.017
		Cl 0.017	Rb 0.015					
V	$10^{-3} \sim 10^{-2}$	V 9×10^{-3}	Zn 8.3×10^{-3}	Cr 8×10^{-3}	Ce 7×10^{-3}	Ni 5.8×10^{-3}	Cu 4.7×10^{-3}	
		Nd 3.7×10^{-3}	Li 3.2×10^{-3}	La 2.9×10^{-3}	Y 2.9×10^{-3}	Nb 2×10^{-3}	Ga 1.9×10^{-3}	
		Co 1.8×10^{-3}	Pb 1.6×10^{-3}	Th 1.3×10^{-3}	B 1.2×10^{-3}	Sc 1×10^{-3}		
VI	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	Pr 9×10^{-4}	Gd 8×10^{-4}	Sm 8×10^{-4}	Dy 5×10^{-4}	Tb 4.3×10^{-4}	Ar 4×10^{-4}	
		Be 3.8×10^{-4}	Cs 3.7×10^{-4}	Er 3.3×10^{-4}	Sn 2.5×10^{-4}	Ta 2.5×10^{-4}	U 2.5×10^{-4}	
		Br 2.1×10^{-4}	As 1.7×10^{-4}	Ho 1.7×10^{-4}	Ge 1.4×10^{-4}	Eu 1.3×10^{-4}	W 1.3×10^{-4}	
		Mo 1.1×10^{-4}	Hf 1×10^{-4}	Tl 1×10^{-4}				
VII	$10^{-5} \sim 10^{-4}$	Lu 8×10^{-5}	Sb 5×10^{-5}	I 4×10^{-5}	Yb 3.3×10^{-5}	Tm 2.7×10^{-5}	In 2.5×10^{-5}	
		Cd 1.3×10^{-5}						
VIII	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	Hg 8.3×10^{-6}	Ag 7×10^{-6}	Se 5×10^{-6}	Os 5×10^{-6}	Pd 1.3×10^{-6}	He 1×10^{-6}	
IX	$10^{-7} \sim 10^{-6}$	Bi 9×10^{-7}	Pt 5×10^{-7}	Ru 5×10^{-7}	Ne 5×10^{-7}	Au 4.3×10^{-7}	Ir 1×10^{-7}	
		Te 1×10^{-7}	Rh 1×10^{-7}					
X—XVIII	< 10^{-7}	Re 2×10^{-8}	Kr 2×10^{-8}	Xe 3×10^{-9}	Ra 1×10^{-10}	Pa 1×10^{-10}	Ac 6×10^{-14}	
		Po 6×10^{-14}	Rn 7×10^{-16}					

起,在冶炼过程中的行为也大体相似,因此其相互分离是生产工艺中困难问题之一。

4) 稀有分散性金属:它包括化学元素周期表第Ⅲ族主族的镓、铟、铊,第Ⅳ族主族的锗,第Ⅵ族主族的硒、碲。其共同特点是只有极稀少的独立矿物,一般都是成类质同相的形态存在于其它矿物中,如镓往往以类质同相形态存在于铝矾土中,铟往往以类质同相的形态存在于有色重金属的硫化矿中,锗往往存在于煤或有色金属硫化矿中,因此不可能直接得到这些金属的精矿,而在处理上述含分散金属的物料以提取有色金属的过程中,分散金属往往富集在某一种副产品中(如处理闪锌矿时,其中的铟一部分富集到沸腾焙烧的烟尘中),因此一般都是以这些副产品作为提取分散金属的原料。另外由于这种副产品中分散金属含量仍然很低,故进一步富集是生产分散金属的关键环节之一。

铪和铼一般也是呈类质同相形态存在于其他矿物中,如铪存在于锆矿中,铼常存在于辉钼矿及铜的硫化矿中,从这方面来说与分散金属相近,但其性质与稀有高熔点金属相近,故常列入稀有高熔点金属。铼有时列入分散金属。

5) 稀有放射性金属:包括各种放射性金属钍、镤、钋、镭、锕及锕系元素(钍、铀和超铀元素)。

天然放射性金属由于彼此性质相近,因此在矿物中往往共生(在稀土矿中也往往含有天然放射性金属)。其生产方法,与稀土金属生产有许多类似之处。

三、稀有金属在国民经济中的地位

随着近代科学技术的发展,对材料提出了日益严格的各式各样的要求,而稀有金属由于其具有各种优良性质,因而在国民经济各部门及近代科学技术各领域中(如航天、能源、电子、化工等)都占有日益重要的地位,在有些领域中,稀有金属材料的应用甚至成为促进该领域在某一个阶段发展的主要因素之一。在航空及航天技术中,由于比重轻、高温强度大的钛材的应用,才使制造宇宙飞行器及马赫数较大的超音速飞机成为可能。

在能源方面稀有金属钍、铀是重要核燃料;稀有金属锆由于其同时具备有耐高温、耐腐蚀、热中子俘获面小等优良性质,因此是原子能反应堆不可缺少的结构材料;稀有金属铪则由于热中子俘获面大而用作反应堆的控制棒。

在化学工业中,由于稀有金属钛材、钽材、铌材都同时具有耐高温高压、耐腐蚀等一系列优良性质,因此广泛用以制造在高温、高压、强腐蚀性条件下工作的化工设备,用它们代替不锈钢使设备寿命成十倍地提高。优质钛材在化工设备上的应用,给某些化工过程带来了重大的变革,也使某些过去被认为不可能实现的化工过程成为可能。

在电子工业中,高纯度稀有金属锗是主要的半导体材料之一。此外铌、钨、钼、钽、钍、铟、镓都是电子工业的重要材料;稀有金属钽用以制造比容大、性能稳定的优质电容器,成为航空及航天设备中的重要电子元件。

在钢铁工业中,稀土金属及稀有高熔点金属都是冶炼优质钢的重要添加剂,少量(0.2%左右)稀土或钼或钒加入钢中,都能大大改善钢的结构,从而大大提高其强度和耐冲击性能,故大量用以炼制各种低合金钢。钨用以炼制高速切削钢。

稀有高熔点金属的碳化物都具有很高的硬度和耐磨性能,因此广泛用作硬质合金。

此外在医疗、激光、超导、航海、农业等各个领域无不要使用稀有金属材料。

应当指出,由于稀有金属的发现和应用比较迟,对其应用的研究远远不够,因此随着科学技术的发展,随着人们对稀有金属认识的日益深化,其在国民经济及科学技术中的地

位将越来越重要。

我国具有丰富的稀有金属资源，许多稀有金属的藏量占世界第一位，解放后在党的领导下，稀有金属冶金工业从无到有，现已能成批地生产各种主要稀有金属及其材料，但由于历史原因，我国稀有金属冶金工业在技术水平、生产规模、生产成本等方面都与世界先进水平有相当大的差距，因此大力发展稀有金属冶金工业，加强科学研究工作，尽快赶上世界先进水平，为实现四个现代化作出贡献，是我们的光荣任务。

四、稀有金属生产的主要阶段

稀有金属生产流程各不相同，但一般说来，其生产过程都经历以下四个阶段：

1) 精矿分解：在精矿中稀有金属往往与其伴生元素形成结构牢固的化合物，如白钨矿中的钨就是以稳定的 CaWO_4 形态存在。精矿分解的任务就是利用化学试剂将这种稳定化合物破坏，并使稀有金属化合物与伴生元素初步分离，如白钨矿盐酸分解时发生下列反应：



生成的 CaCl_2 溶于水进入水相， H_2WO_4 为沉淀，达到分解和初步分离的目的。

2) 稀有金属纯化合物制取：由于稀有金属性质活泼，其化合物都较稳定，将稀有金属化合物还原成稀有金属往往需很强的还原气氛，在这样强的还原气氛下，如果其中杂有其他元素化合物，则它们也会被还原，成杂质一道进入稀有金属，故在制取金属以前一定要将稀有金属化合物提纯，预先除去其中的杂质，以保证产出金属的纯度，同时也有利于有价元素的综合回收。

纯化合制取一方面包括除去有害杂质，另一方面包括将共生的各种性质相近的稀有金属彼此分离。

3) 金属生产：即利用还原或电解的方法从上述纯化合物中制取金属。对熔点高的稀有金属而言，往往得到金属粉末或海绵体。

4) 高纯致密稀有金属生产：即根据用户要求，将上述金属生产过程中得到的金属粉末或海绵体加工成高纯致密金属。

上述各个阶段都要根据原料情况，所处理的具体金属及其化合物的物理化学性质以采取适当的工艺方法，组合适当的流程。对不同的金属、不同的原料、在不同的具体情况下（如原材料供应情况、用户要求、生产规模等）采用的流程将不同。

五、稀有金属冶金过程的特点

稀有金属由于其原料、物理化学性质及产品应用等方面的特点，导致其冶金过程相对黑色及有色金属冶金而言，有许多特点，主要有：

1) 稀有金属冶金处理的原料一般品位较低，且成分复杂。一般稀有金属冶金原料有两种来源，即精矿（如黑钨精矿、钛精矿等）和其他生产过程中的废料或副产品（如从炼锡渣中提钼铌，从铅鼓风炉烟尘提铈等），这两种原料相对有色冶金原料而言，品位都较低，如钨精矿中含金属钨一般都在50%以上，而稀有金属精矿以品位较高的钨精矿而言，其中金属钨含量也很少超过50%。另外由于稀有金属矿往往是多金属复合矿，因此其成份往往非常复杂，如钨精矿中就常含有钨、钼、钽、铌、锡等许多有价元素以及其它伴生元素。

2) 稀有金属冶金流程一般较复杂，且生产过程中往往需采用许多学科领域中的先进

技术，互相配合。由于下述一系列原因：稀有金属冶金原料复杂，含有多种元素；许多稀有金属性质十分相似，难以分离提纯；稀有金属性质活泼易与碳、氧、氮等作用，而这些杂质将严重影响稀有金属的使用性能；用户对产品不论在化学成分或物理形态上都有着严格要求；因此，在现有技术条件下，为使产品质量和数量上达到要求，并综合回收有价值元素，一般需经过较多工序，即一般流程较长。同时无论在工艺方法上和设备上都有着较高的要求，需综合采用选矿、化工、有色冶金、物理冶金等多方面的新技术和新设备，如在金属生产及致密金属生产中往往需采用高温真空设备等。

3) 由于原料复杂，含多种有价值元素以及流程长的特点，再加上许多共生的稀有金属性质相近而难分离，以及生产过程中消耗化工原料多等原因，导致相似元素分离、综合利用、三废防治问题在稀有金属冶金流程中占有十分重要的地位。

4) 用户对稀有金属材料的要求是各式各样的，不仅在化学成分上，而且在物理结构上也往往有各种特殊要求，如有时要求有一定的粒度和形状、有时要求为多孔的烧结体、有时要求为合金、镀层等等。这些要求单纯依靠物理冶金的方法（压力加工等）是不能满足的，因而在稀有金属冶金中出现一个新的倾向，即在化学冶金法制取纯金属的同时，就控制各种技术参数使产生的金属不仅具有一定的化学纯度，同时具有一定的符合用户要求的物理特性（如粉末、镀层、一定形状的材料等），故正在逐步打破化学冶金与物理冶金的界线，直接制取合格的材料。

5) 由于稀有金属发现较晚，其生产方面和应用方面的研究都很不够，因此生产方法和生产流程都不成熟、不定型，正处于不断变革不断发展的过程中。

第一篇 稀有金属精矿分解

概 述

一、稀有金属精矿分解的主要方法

在稀有金属精矿中，稀有金属是与某些伴生元素一道形成稳定矿物。精矿分解的任务就是利用某些化学试剂与其作用，将矿物的化学结构破坏，使其中稀有金属与伴生元素初步分离，或为它们的分离创造条件。为此，常采用以下方法：

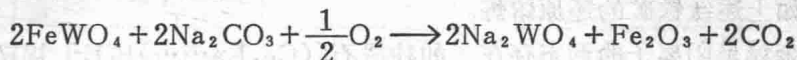
1. 湿法分解

湿法分解是利用试剂（浸出剂）在水溶液中分解精矿，根据试剂的不同又可分为酸分解或硷分解等。

2. 火法分解

某些分解反应在低温下不可能进行或速度极慢，故应在高温下进行，以达到精矿分解的目的。火法分解的方法甚多，主要有：

（1）烧结法 即分解过程在物料的熔点以下进行，物料基本上保持固态，但也可能料中某些组份局部熔化，出现少许液相，而使物料局部烧结。如黑钨矿精矿的苏打烧结法，系将精矿与苏打和空气中的氧在 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 下进行下列反应。



从而使钨转化为易溶于水的 Na_2WO_4 ，在下一步水浸出时与 Fe_2O_3 分离。

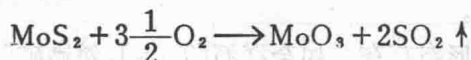
（2）还原熔炼法或还原焙烧法 精矿中某些伴生元素的氧化物容易被还原成金属，而一般稀有金属氧化物都难还原，因此在高温下控制一定的气氛，可使某些伴生元素优先还原成金属，稀有金属保持氧化物形态，再利用此金属与稀有金属氧化物性质上的差别进行分离。例如处理钛铁矿精矿（主要成份为 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ）时，可将精矿与碳在 2000°C 左右进行还原熔炼，此时发生下列主要还原反应



在熔炼温度下，生成的铁成为液态铁，钛的氧化物成为液态渣（高钛渣），两者因比重不同而分层，从而达到分解钛铁矿和钛铁初步分离的目的。

如果还原温度较低，以致生成的铁和钛的氧化物均为固相，则称还原焙烧法。还原焙烧得到的产品为金属铁与钛氧化物的混合物，可根据它们性质上的差异，利用磁选或酸浸等方法进行分离。

（3）氧化焙烧法 主要处理某些硫化矿，如处理辉钼矿精矿时，是将精矿在 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 焙烧，此时进行下列反应使辉钼矿脱硫并转化成氧化物：



（4）氯化法 即在高温和有碳存在的情况下，使稀有金属氧化物与氯作用而转化成稀有金属氯化物。

在实际生产中,应根据具体矿物及稀有金属本身的特点选用适当的精矿分解方法。

二、稀有金属矿物的分类及其适用的分解方法分析

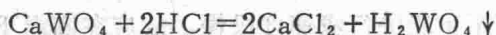
为了对不同精矿选择适当的分解方法,就要了解稀有金属在各种矿物中的形态及此矿物的有关性质。根据稀有金属在矿物中的形态,稀有金属矿物可分为以下四类:

(1) 稀有金属呈含氧阴离子形态存在 如白钨矿中的钨就是呈 WO_4^{2-} ,类似的有黑钨矿 $[(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4]$ 、钼酸钙矿 $[\text{CaMoO}_4]$ 、钽铌铁矿 $[(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6]$ 、褐钨钨(钨)矿 $[(\text{Y}, \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Nd})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4]$ 、烧绿石 $[(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})]$ 、钛铁矿 $[\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2]$ 、钛铌钙铈矿 $[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce} \cdots) (\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6]$ 等。

对含这类矿物为主的精矿的处理,可能有下列方案:

1) 用碱处理使稀有金属转化为可溶于水的含氧盐,而其伴生元素成不溶性化合物。碱分解根据具体情况可在高温下进行(如上述黑钨矿的烧结)或在水溶液(如黑钨矿的碱浸)中进行。

2) 用酸处理使其中的阳离子成溶于水的盐类溶解进入溶液,而稀有金属成含水氧化物沉淀,如白钨精矿的酸分解



用酸处理时,亦可能使稀有金属及其伴生元素同时转入溶液,如钽铌铁矿用氢氟酸处理时,在铁溶解的同时,钽铌就成氟络离子转入溶液



3) 对伴生元素主要为铁的精矿,如黑钨精矿,钽铌铁矿等就可考虑用还原熔炼或还原焙烧法分解,如上述钛铁矿的还原熔炼。

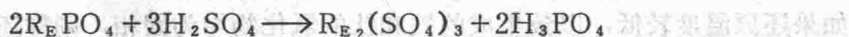
(2) 稀有金属呈阳离子的形态存在 如独居石 $[(\text{Ce}, \text{La} \cdots)\text{PO}_4]$ 、褐钨钨(钨)矿 $[(\text{Y}, \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Nd})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4]$ 、氟碳铈矿 $[(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr} \cdots)\text{FCO}_3]$ 、钛铌钙铈矿 $[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce} \cdots)_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6]$ 、黑稀金矿 $[(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{U}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6]$ 、磷钨矿 $[\text{YPO}_4]$ 、锆英石 $[\text{ZrSiO}_4]$ 等(褐钨钨(钨)矿等矿物中某些稀有金属如钽、铈等为阳离子,某些稀有金属如钽、铌等为含氧阴离子)。

对其中以磷酸盐或碳酸盐型矿物为主的精矿,可能有下列处理方案:

1) 用碱处理 使其中磷酸根成可溶性磷酸盐进入水相,而稀有金属成氢氧化物进入沉淀,达到初步分离的目的。如独居石的碱分解



2) 用酸处理 使稀有金属形成易溶于水的盐,如用硫酸分解独居石精矿时



对其中硅酸盐型矿,在稀有金属矿物中,只有锆英石具有工业价值,根据锆、硅及其化合物的性质,可用还原碳化法(反应见附表)或硅氟酸钾烧结法。

(3) 稀有金属呈硫化物形态存在 如辉钼矿 $[\text{MoS}_2]$ 、硫钨铜矿 $[3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{V}_2\text{S}_5]$ 等。在稀有金属冶金中有工业价值的只有辉钼矿。对硫化物类型精矿的处理主要方案是进行氧化焙烧或高压氧浸,以便去硫。

(4) 稀有金属呈氧化物形态存在 如金红石 $[\text{TiO}_2]$ 、斜锆矿 $[\text{ZrO}_2]$ 、方钍石 $[\text{ThO}_2]$ 等。目前有工业价值的为金红石,其处理方法主要为氯化法。

氯化法除直接分解氧化物矿外,对上述除了硫化物矿物外的其它矿物的分解都能取得

一定的效果。

(5) 稀有金属不形成单独矿物而在其它矿物中呈类质同相形态存在 如铼常存在于辉钼矿中, 锗常存在于有色金属硫化矿及煤中, 钨常存在于钨英石和斜钨矿中, 它们常从处理上述精矿的副产品中回收。

以上介绍了稀有金属矿物的类型及可能处理的一般方法, 但是在工业上对具体精矿而言, 还应根据该矿物的具体性质、品位、伴生元素的种类、含量、原材料价格等一系列因素确定其具体方法。目前在工业上分解某些稀有金属精矿的主要方法如下表。

某些稀有金属精矿的工业分解方法表

精矿名称	分解方法及基本条件	化学方程式	稀有金属分离情况
黑钨精矿 (Fe,Mn)WO ₄	1. 105℃ 以上, 用盐酸分解	$(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{WO}_4 + \text{FeCl}_2$ (或 MnCl_2)	钨留在固相产物中
	2. 在加压条件下, 用苛性钠溶液分解	$(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{WO}_4 + (\text{Fe,Mn})(\text{OH})_2$	钨进入液相与铁锰分离
	3. 850℃ 左右用苏打烧结, 然后用水浸出	$2(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Mn}_2\text{O}_3) + 2\text{CO}_2$	烧结物水浸出后钨进入溶液与铁锰分离
白钨精矿 CaWO ₄	1. 105℃ 以上用盐酸分解	$\text{CaWO}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{WO}_4 + \text{CaCl}_2$	钨留在固相产物中与钙分离
	2. 加压(200~250℃)条件下, 用苏打溶液分解	$\text{CaWO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CaCO}_3$	钨进入液相与钙分离
	3. 850℃ 以上加石英用苏打烧结, 然后用水浸出	$\text{CaWO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$	烧结物水浸后, 钨进入溶液, 与钙、硅分离
辉钼精矿 MoS ₂	1. 在450~550℃氧化焙烧, 再用氨水浸出	$\text{MoS}_2 + \frac{7}{2}\text{O}_2 = \text{MoO}_3 + 2\text{SO}_2$ $\text{MoO}_3 + 2\text{NH}_4\text{OH} = (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	钼留在焙砂中与硫分离, 氨溶后钼进入溶液与其它杂质分离
	2. 在高压(氧分压10~15大气压以上)高温(150℃)下水浸	$\text{MoS}_2 + \frac{9}{2}\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	钼留在固相产物中与硫分离
钽铌铁矿 (Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	沸腾的情况下, 用浓氢氟酸分解	$(\text{Fe,Mn})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6 + 16\text{HF} = 2\text{H}_2(\text{Ta,Nb})\text{F}_7 + \text{FeF}_2(\text{MnF}_2) + 6\text{H}_2\text{O}$	钽、铌、铁、锰等都进入溶液
褐钨钼矿 (Y,Yb,Dy,Nd)(Nb,Ta,Ti)O ₄	沸腾情况下用浓氢氟酸分解	$(\text{Yb,Y,Dy,Nd})(\text{Nb,Ta,Ti})\text{O}_4 + 10\text{HF} = (\text{Yb,Y,Dy,Nd})\text{F}_3 + \text{H}_2(\text{Ta,Nb})\text{F}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ 矿物中的钛亦生成 H_2TiF_6	铌、钽、钛以氟络酸形态进入溶液, 稀土金属以氟化物的形态留在固相残渣中
钛铁矿 FeTiO ₃	1. 在200~250℃温度下用浓 H ₂ SO ₄ 分解, 然后用水稀释分解产物, 使 Ti(SO ₄) ₂ 水解成含水二氧化钛沉淀	$\text{FeTiO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + \text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{TiO})\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $(\text{TiO})\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	钛铁都进入硫酸分解液, 水解过程中钛成含水氧化物沉淀, 与铁分离
	2. 首先在2000℃左右用碳还原熔炼制取高钛渣, 然后将高钛渣氯化分解	$\text{FeTiO}_3 + \text{C} = \text{Fe} + \text{TiO}_2 + \text{CO}$ $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{C} = \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2$ $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} = \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$	还原熔炼后, 钛进入渣中与铁分离。高钛渣氯化生成 TiCl ₄ , 在一定温度下冷凝收集与其它杂质初步分离

续表

精矿名称	分解方法及基本条件	化学方程式	稀有金属分离情况
锆英石 ZrSiO_4	首先在2000~2200℃下用碳还原熔炼,然后氯化分解ZrC	$\text{ZrSiO}_4 + 4\text{C} = \text{ZrC} + 3\text{CO} + \text{SiO}$ $\text{ZrC} + 2\text{Cl}_2 = \text{ZrCl}_4 + \text{C}$	在还原熔炼时,硅以SiO形态挥发除去,锆富集在熔炼产物中。氯化ZrC生成 ZrCl_4 ,在一定温度下冷凝收集
独居石 REPO_4	1. 在135~140℃温度下用浓苛性钠溶液分解	$\text{REPO}_4 + 3\text{NaOH} = \text{RE}(\text{OH})_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$	稀土富集在固相产物中,磷进入溶液与稀土分离
	2. 在230~250℃温度下用浓硫酸分解	$2\text{REPO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$	稀土、磷都进入硫酸分解液
氟碳铈矿 REFCO_3	1. 在600~700℃温度下用苏打烧结然后用水浸出	$2\text{REFCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 + 2\text{NaF}$ $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 = \text{RE}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$	烧结物水浸出后稀土富集在固相浸出物中而与氟等分离
	2. 在230~250℃温度下,用硫酸分解	$2\text{REFCO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{HF} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	稀土进入硫酸分解液中
离子型稀土矿	常温下,用NaCl溶液浸出		稀土进入氯化钠浸出液中

从表可知,目前工业上分解精矿的方法甚多,但在原理及工艺上大同小异。本篇将以湿法分解及氯化法为代表,介绍其原理及工艺。