



Zirconium
Hafnium

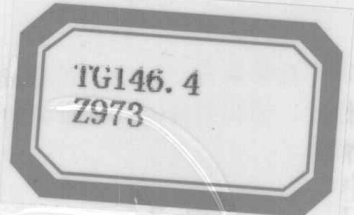
锆·铪手册

■ 邹武装 主编

Zirconium
and
Hafnium
Handbook



化学工业出版社



郑州大学 *04010856715.*

锆·钪手册

■ 邹武装 主编

Zirconium and Hafnium Handbook



化学工业出版社

· 北京 ·

TG146.4
Z973

本书详细介绍了锆和铪的矿产资源储备与开采、锆英砂的分选、氯化锆制备与应用、碳酸锆和硫酸锆的制备和应用、海绵锆和海绵铪的制备与提纯、锆和铪合金的金属性质、锆和铪铸锭和板带材的生产与加工、锆制设备的制造。同时，简单介绍了国内外锆、铪生产企业的情况。

本书适宜从事锆、铪生产和应用的技术人员使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

锆·铪手册/邹武装主编. —北京: 化学工业出版社,
2012.11

ISBN 978-7-122-15488-0

I. ① 锆… II. ① 邹… III. ① 锆-金属材料-技术手册
② 铪-金属材料-技术手册 IV. ① TG146.4-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 236297 号

责任编辑: 邢 涛
责任校对: 宋 玮

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 35½ 字数 944 千字 2012 年 12 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 180.00 元

版权所有 违者必究

《锆·钎手册》编委会

编委会主任：邹武装

编委会副主任：王向东 陈潮钿 袁改焕 蒋东民 董文 冯会壮 逯福生
熊炳昆 林振汉 贾翔 郝斌

编委：邹武装 王向东 陈潮钿 袁改焕 蒋东民 董文 冯会壮
逯福生 熊炳昆 林振汉 贾翔 郝斌 王力军 冯立明
叶旦旺 刘柳根 孙亚光 苏安静 张红 张委佗 张晶
吴延科 余鑫萌 罗方承 罗新文 姚兰 姜益军 唐支翔
凌守云 康蓉 虞平

编写人员

顾问：张国成

主编：邹武装

副主编：王向东 陈潮钿 袁改焕 蒋东民 董文 冯会壮 逯福生

编写人员具体分工

章	名 称	编 写 人	审 稿 人
1	概 述	逯福生、贾翔、郝斌	王向东
2	金属锆钎的性质和用途	贾翔、逯福生、郝斌、齐春生、熊炳昆	贾翔
3	锆钎矿物和资源	董文、罗顺风、钟金根、沈兵、康蓉、郭东升、熊炳昆	刘柳根
4	锆英砂的采选和用途	董文、罗顺风、钟金根、沈兵、刘柳根、康蓉、郭东升、熊炳昆	孙亚光
5	硅酸锆和锆英粉的生产和装备	郝小勇、范盘华、张红	熊炳昆
6	锆化学制品生产	蒋东民、王力军、陈卫东、罗远辉、张建东、罗方承、熊炳昆	罗新文
7	氧化锆现代陶瓷技术和设备	林振汉、王国营、李燕杰、孙亚光、蒋东民	林振汉
8	电熔氧化锆生产和装备	张思维、余鑫萌、孙亚光、叶旦旺、	熊炳昆
9	锆 冶 炼	王力军、车小奎、吴延科、张力、陈松、熊炳昆、袁改焕、岳强	林振汉

| 前言 |

| FOREWORD |

锆和铪同是元素周期表中第四副族元素，它们具有很多相同的性能。它们首先是稀有高熔点金属，锆的熔点为 1852℃，而铪则高达 2222℃。

锆和铪的氧化物极为稳定，不易与酸、碱反应，而且熔点高，挥发性低，白度好，在一定条件下，氧化锆还具有导电的功能。

由于锆和铪金属表面易形成致密的连续氧化膜，因此，金属锆和铪还具有很好的耐腐蚀性能，在大部分酸、碱、盐浴中，可长期稳定使用。

金属锆的热中子吸收截面很小，仅为 0.18b，而铪的热中子截面很大，达 105b。两者之间相差 500 多倍。再考虑到锆和铪均具有很高的熔点和耐腐蚀性能，因此，锆和铪是很好的核材料。

经过锆铪分离的核级金属锆大量用作核反应堆中的核燃料包壳，核级金属铪则用作核反应堆的控制组件。

锆和铪的优异性能，使锆铪具有广泛的用途。作为氧化物及其衍生的化学锆产品，被大量地用于陶瓷行业、耐火材料行业，化学行业、冶金行业、轻纺和化妆品行业、医疗行业、电子行业、工程陶瓷行业和人造宝石行业等。

金属锆产品则大量地用于各种高温合金、耐腐蚀设备、军事工业等。

中国锆、铪工业起步于 20 世纪 50 年代，在建国初期国家编制的十二年发展规划中，明确提出了发展和建立包括金属锆、铪产品生产体系的目标。北京有色金属研究总院据此开始对锆英砂矿的烧结、浸出、沉淀结晶等工艺进行研究，制备出氯氧化锆；然后采用萃取法、离子交换法和重结晶法研究分离锆和铪，于 1958 年制备出核级锆和铪；随后研制成功核反应堆用的 Zr-2 合金管。

随着国民经济的快速发展，中国对氧化锆、化学锆、金属锆和核级锆、铪的需求越来越大，中国的锆、铪工业也得到飞速的发展。

2011 年，中国对标准锆英砂的需求约 63 万吨，约占世界总需求的 50%。生产了硅酸锆约 31.9 万吨，氯氧化锆约 22.3 万吨，电熔氧化锆约 5 万吨，金属锆（主要是工业级）约 1160t，并已建成新型的核级金属锆、铪生产线。中国已是锆、铪制品的生产大国。

随着中国社会的进步，随着城市化和工业化的进一步发展，特别是随着核电等高新技术的发展，我们有理由相信，中国对锆、铪制品的需求会进一步增长，中国锆、铪工业还有很大的发展空间。

为了向全社会深入介绍中国的锆、铪工业，为了让公众更好地了解锆和铪的优异性能，进一步推动锆、铪的应用，中国有色金属工业协会钛锆铪分会组织行业内有影响的企业和专家，共同编写了本手册。希望籍此让锆、铪制品更好地贴近公众，为社会的发展作出更大的贡献。

本书是中国第一本具有系统性、权威性和科学性的反应中国锆、铪工业全貌的手册，概括了锆和铪应用、资源、锆英砂的采选、硅酸锆、电熔脱硅氧化锆、化学锆、现代陶瓷用二氧化锆的制备工艺与装备，锆冶炼、铪冶炼、锆和铪加工技术与装备，产品标准和国内外重要企业等内容，适合每一位正在从事和将要从事锆和铪制品生产、科研、经营工作的人士阅读，也可作为高等院校的教学参考书。

第五节 锆、铪化学制品应用情况

参考文献

邹武装

2012 年 10 月

| 目录 |

| CONTENTS |

第一章 概述

第一节 锆和铪的发现历史

一、锆的发现

二、铪的发现

第二节 锆铪产业的发展历史

一、锆产业的发展历史

二、铪产业的发展历史

第三节 锆铪产业现状

一、世界锆铪产业现状

二、中国锆铪产业现状

三、锆铪产业发展的预期

第四节 锆英砂采选和化学锆产业发展概况

一、锆英砂采选产业发展概况

二、其他含锆化学制品的产业发展概况

参考文献

第二章 金属锆铪的性质和用途

第一节 金属锆的性质

第二节 金属铪的性质

第三节 金属锆的应用

一、核级锆的应用

二、工业级金属锆的应用

第四节 金属铪的用途

第五节 含锆、铪化学制品应用概况

参考文献

第三章 锆铪的矿物和资源

第一节 概述 32

一、锆和铪的丰度 32

二、锆铪矿物共生的地质特征 32

第二节 锆、铪矿物的地球化学和矿物成因 33

一、内生作用的锆、铪矿物地球化学和矿物成因分类 33

二、表生作用的锆、铪矿物的地球化学和矿物成因分类 33

三、变质作用的锆、铪矿物地球化学参数和矿物成因分类 34

四、中国锆矿床的成因类型 34

五、锆、铪矿物在岩石中的分布和矿物特性 35

第三节 锆铪的主要矿物和矿物特征 36

一、锆铪的主要矿物 36

二、主要锆铪矿物的特性 36

第四节 有工业开采价值的锆矿物和性质 42

一、锆英石 43

二、斜锆矿 44

三、铪的矿物 44

第五节 世界锆铪矿物的储量和分布 45

一、世界锆矿物的储量和分布 45

二、中国的锆储量及分布概况 46

第六节 世界和中国的铪资源 48

一、世界铪资源概况 48

二、中国铪资源概况 48

参考文献 49

第四章 锆英砂的采选生产和应用

第一节 锆英砂的采选和生产 50

一、锆钛砂矿的特点和采选的基本原理 50

二、锆英砂的采选生产工艺 52

三、钛锆砂矿采选生产的主要设备 68

四、钛锆砂矿精选的产品和主要消耗 69

五、锆精矿的质量和标准 69

六、全球锆砂产量 71

第二节 锆英砂的应用 72

一、锆英砂的应用领域	72
二、锆砂的应用领域和结构	73
三、中国锆英砂的来源和需求量	73
四、锆砂用量的预期	75
五、锆砂的主要生产厂商	75
参考文献	77

第五章 硅酸锆和锆英粉生产技术与设备

第一节 硅酸锆与锆英粉	78
一、硅酸锆	78
二、锆英粉	80
第二节 国内外硅酸锆与锆英粉的生产与应用	80
一、国内概况	80
二、国外概况	82
第三节 硅酸锆与锆英粉的生产工艺与生产设备	82
一、硅酸锆	82
二、锆英粉	90
第四节 硅酸锆与锆英粉的清洁生产	92
一、硅酸锆的清洁生产	92
二、锆英粉的清洁生产	93
第五节 硅酸锆和锆英粉生产的主要技术经济指标	94
一、硅酸锆生产的成本项目	94
二、锆英粉生产的物料成本组成项目	95
参考文献	96

第六章 锆化学制品生产

第一节 概述	97
第二节 氢氧化钠烧结法制取氯氧化锆	99
一、氯氧化锆制取工艺概述	99
二、主要原材料	100
三、烧结料的制备	101
四、烧结料水洗除硅	114
五、水洗料的处理	118

六、盐酸分解和结晶	120
七、水溶、浓缩	124
八、氯化水解法制备氯氧化锆	126
九、氯氧化锆产品	126
第三节 用氯氧化锆制取二氧化锆	129
一、基本原理	129
二、工艺流程	129
三、主要设备	129
四、工艺技术条件	130
五、近年产量、出口量、产品标准、产品分析实例	130
六、用途简介	131
第四节 用氯氧化锆制备碳酸锆	131
一、基本原理	131
二、工艺流程和创新成果	131
三、工艺技术条件	132
四、产品标准和产品分析实例	132
五、碳酸锆的应用实例	133
六、近年产量和市场预期	134
第五节 用氯氧化锆制备硫酸锆	134
一、基本原理	134
二、工艺流程和创新成果	136
三、工艺技术条件	137
四、产品标准和产品分析实例	139
五、硫酸锆的应用	139
第六节 用氯氧化锆制备硝酸锆	139
一、硝酸锆制备工艺	139
二、硝酸锆的用途	140
第七节 物料综合回收利用和“三废”处理	140
一、概述	140
二、用硅渣制白炭黑	140
三、含碱废水制五水偏硅酸钠	143
四、钽、铀的回收	144
五、废酸、废水、废气的回收和处理	145
参考文献	146

第七章 二氧化锆及现代陶瓷生产技术与装备

第一节 二氧化锆的基本性质	148
一、概述	148

二、氧化锆的相结构变化和特征	149
三、氧化锆复合体的固溶性能和稳定化作用	150
四、立方 ZrO_2 的离子传导性质	151
五、氧化锆的分类和应用领域	153
第二节 制备氧化锆的主要原料和方法	153
第三节 纳米氧化锆的性能、制备和生产工艺	154
一、纳米氧化锆粉体的性能	154
二、纳米氧化锆粉体的制备方法	154
三、纳米 ZrO_2 粉体的制备方法	155
第四节 稳定氧化锆的制备方法、基本原理和生产工艺	162
一、概述	162
二、共沉淀法制备稳定 ZrO_2 粉末	162
三、非等温合成草酸盐法制备稳定 ZrO_2 (Y-PSZ) 粉末	164
四、溶胶-凝胶法制备稳定 ZrO_2 (YSZ) 粉末	166
五、添加柠檬酸的溶胶-凝胶法工艺制备 8YSZ 粉末	168
六、喷雾热分解制备稳定 ZrO_2 粉末	168
七、用喷雾干燥-喷雾热分解制备稳定 ZrO_2 粉末	170
八、水热分解法制备稳定 ZrO_2 粉末	173
九、用不同的方法制备的 YSZ 粉末的性能	174
十、稳定 ZrO_2 粉末的制粒	174
第五节 稳定氧化锆的性能和其在陶瓷材料中的应用	178
一、氧化锆在陶瓷应用中的特性	178
二、氧化锆陶瓷的力学性能	179
三、氧化锆在陶瓷材料中的应用	187
四、氧化锆基固体电解质材料	190
五、氧化锆陶瓷发热体	193
六、立方氧化锆晶体宝石	194
第六节 氧化锆陶瓷的成型技术和设备	194
一、氧化锆陶瓷的成型	194
二、干压成型	195
三、等静压成型	197
四、注浆成型	197
五、热压铸成型	198
六、挤压成型	199
七、轧膜成型	199
八、注射成型	200
九、流延成型	202
十、凝胶注模成型	204
十一、快速无模成型技术	205
十二、各种成型方法的比较	208
十三、氧化锆陶瓷的加工	209
十四、氧化锆及现代陶瓷的发展趋势	210
参考文献	210

第八章 电熔氧化锆生产技术与装备

第一节 电熔氧化锆生产技术的发展概况	212
第二节 电熔氧化锆产品种类、规格	212
第三节 生产工艺原理及条件	213
一、电熔脱硅氧化锆（脱硅锆）	213
二、稳定型电熔氧化锆	215
第四节 工艺设备和参数	216
一、熔炼	216
二、造粒和粉体加工	216
第五节 影响产品质量的主要技术条件	220
第六节 主要技术经济指标	221
第七节 电熔锆的主要应用范围	221
第八节 电熔氧化锆的市场分析	222
第九节 硅微粉（硅灰）的利用	224
第十节 电熔氧化锆行业技术发展趋势	226
参考文献	227

第九章 锆冶炼

第一节 概述	228
一、锆冶炼产品的分类与定义	228
二、锆冶炼工艺简介	229
第二节 工业级海绵锆的制备	232
一、概述	232
二、氯化法制取四氯化锆	232
三、二氧化锆的氯化	239
四、粗 $ZrCl_4$ 提纯	240
五、镁热还原法制取工业级海绵锆	250
六、工业级海绵锆的产品质量	263
第三节 核级海绵锆的制备	264
一、锆铪分离	264
二、锆铪分离方法比较	291
三、核级 ZrO_2 的质量	291
四、核级 ZrO_2 制备核级海绵锆	291
第四节 锆粉的生产工艺	293

一、概述	293
二、钙（氢化钙）还原制取锆粉	293
三、钠还原锆氟酸钾制取锆粉	295
四、锆氟酸钾熔盐体系电解制取锆粉	296
五、氢化法制取锆粉	300
第五节 金属锆的提纯	301
一、电子束熔炼提纯	301
二、熔盐电解精炼	304
三、碘化提纯	306
参考文献	316

第十章 钎冶炼

第一节 概述	317
第二节 钎冶炼的工艺流程	317
第三节 镁还原法制取海绵钎	318
第四节 钎的精制	337
第五节 钎的熔炼	343
第六节 钎的其他冶炼方法	346
第七节 钎冶炼的环保	347
参考文献	347

第十一章 锆及锆合金与钎及钎合金加工技术、装备与产品

第一节 锆及锆合金加工技术概述	348
第二节 锆及锆合金铸锭熔炼	353
第三节 锆及锆合金铸件	360
第四节 锆及锆合金锻造	363
第五节 锆及锆合金管材	367
一、管材挤压	367
二、管材轧制	373
三、管材拉伸	375
四、锆及锆合金管材试验和检验	375
第六节 锆及锆合金棒材	377
第七节 锆及锆合金板、带、箔材	381

第八节	锆复合材料	385
第九节	锆及锆合金残料回收	388
第十节	锆及锆合金生产的辅助工序	390
第十一节	锆及锆合金加工	396
参考文献		400

第十二章 锆质设备制造与应用

第一节	锆制设备设计	401
第二节	强度计算	401
第三节	结构设计	403
一、	锆容器的设计特点	403
二、	全厚度锆容器的设计	404
三、	锆衬里容器的设计	407
四、	锆复合板容器的设计	409
五、	锆换热器的设计	411
第四节	锆制设备制造的主要工序与方法	418
一、	备料、划线、下料	418
二、	机械加工	418
三、	变形加工	421
四、	锆及锆合金的焊接	426
第五节	锆制设备的试验与检验	437
一、	外观检验	437
二、	表面检验	437
三、	无损检测	437
四、	耐压试验	438
五、	铁污染试验	440
六、	热气循环试验	440

第十三章 含锆废料的综合回收利用

第一节	含锆废料综合回收利用的目的和意义	442
第二节	含锆废料的种类、来源和形态概况	442
一、	含锆废料的种类，来源形态和存量	442
二、	含锆废料的锆含量和存量概况	442

第三节 用化学法从含锆废料回收 ZrO_2 的工艺和设备	444
一、从人工合成宝石及复合 ZrO_2 废料中综合回收 ZrO_2 和 Y_2O_3 的工艺	444
二、从人工合成宝石废料回收 ZrO_2 和 Y_2O_3 的主要设备和技术指标	446
三、从含锆耐火物料中回收 ZrO_2 的工艺	447
第四节 用电熔法从含锆废料回收 ZrO_2 的工艺和设备	449
一、人工合成宝石废料及复合氧化锆废料电熔法综合回收利用的工艺和设备	449
二、废弃含锆耐火物料电熔法综合回收利用的工艺和设备	450
第五节 回收成本分析	452
一、含锆废料化学法回收 ZrO_2 的产品成本分析	452
二、含锆废料电熔法回收利用的成本分析	452
参考文献	452

第十四章 资本运作

第一节 资本运作概论	453
第二节 资本运作案例	459
第三节 国内锆行业资本运作的启示	464

第十五章 锆钨行业标准

第一节 化学锆钨标准	466
第二节 金属锆标准	470
第三节 金属钨的标准	486
第四节 锆粉的相关标准	487

第十六章 中国主要生产商

第一节 宝钛集团有限公司	489
第二节 国核宝钛锆业股份公司	495
第三节 广东东方锆业科技股份有限公司	499

第四节	浙江锆谷科技有限公司	501
第五节	海南文盛新材料科技有限公司	506
第六节	江西晶安高科技股份有限公司	507
第七节	淄博广通化工有限责任公司	511
第八节	郑州振中电熔新材料有限公司	513
第九节	江苏豚诺甫纳米材料有限公司	515
第十节	东营瑞海新材料有限公司	516
第十一节	耐弛尔新材料(营口)有限公司	517
第十二节	三祥新材股份有限公司	519
第十三节	营口阿斯创矿产资源有限公司	522
第十四节	河南佰利联化学股份有限公司	524
第十五节	中国龙新能源控股有限公司	528
第十六节	南京宝泰特种材料股份有限公司	531
第十七节	福建远光锆业有限公司	537
第十八节	山东金太阳锆业有限公司	537
第十九节	淄博永邦锆业有限公司	539
第二十节	兆泰集团(福建)有限公司	540

第十七章 国外主要锆制品生产商

第一节	澳大利亚艾璐卡资源有限公司	543
第二节	美国特诺公司	543
第三节	南非理查得湾矿业有限公司	544
第四节	意大利比托西公司	544
第五节	安达科陶瓷有限公司	545
第六节	圣戈班西普公司	545
第七节	旭硝子工业陶瓷有限公司	546
第八节	美国 ATI 华昌公司	547
第九节	法国赛佐司公司	547
第十节	西屋电气公司	548
第十一节	日本第一稀有元素化学工业株式会社	549
第十二节	日本京瓷公司	549
第十三节	日本东曹株式会社	550

第一章

概述

第一节

锆和铪的发现历史

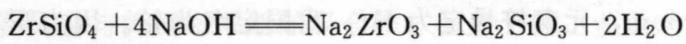
一、锆的发现

锆和铪同属元素周期表的第Ⅳ族，因地质成因的同象置换作用使其性质相似且在矿物中共生。

1. 含锆矿物的研究和发现

含锆的天然硅酸盐 $ZrSiO_4$ 称为锆石 (Zircon) 或风信子石 (Hyacinth)，它们广泛分布于自然界中。锆石、风信子石具有从橙色到红色的各种美丽颜色，常被认为属于宝石一类。据说 Zircon 一词来自阿拉伯文 zargun，即朱砂；也有说是来自波斯文 zargun，是金子的颜色；或说来自希腊文 hyacinth (百合花) 一词。亚洲的斯里兰卡和非洲的塞内加尔就是出产各种含锆矿石有名的地区。

1789 年，马丁·克拉普罗特 (M. Klaproth) 对锆石进行了研究。他把锆石和氢氧化钠共熔，用盐酸溶解冷却物，在溶液中添加碳酸钾，沉淀过滤，并清洗沉淀物，再将沉淀物加硫酸煮沸，所得溶液蒸干，将残渣再与硫酸煮沸，然后滤去硅氧化物。在滤液中检查钙、镁、铝的氧化物，均未发现锆。而在溶液中添加碳酸钾后出现沉淀，这一沉淀物不像氧化铝那样溶于碱液，也不像镁的氧化物那样和酸作用。克拉普罗特认为这个沉淀物和以前所得到的氧化物都不一样，因此他认为自己有理由作出结论，这个沉淀物中含有一种未知的独特而简单的土。克拉普罗特提议称它为 Zirconerde (锆土)——直到可能在其他矿物中发现，或者在拥有其他的性质后再提出适合的名称。克拉普罗特又分析了柏格曼曾经分析过的斯里兰卡产出的风信子石，得出含 Zirconerde 70%，其余是氧化硅 25.0% 和铁的氧化物 0.5% 及其他，这是由于柏格曼把 Zirconerde 当作氧化铝和氧化钙计算。克拉普罗特的发现随后又为其他一些化学家所证实。在 1897 年法国化学家德毛沃 (Dermouval) 和伏克林 (Vauquelin) 在研究另一种新矿石时，也证实了克拉普罗特的分析是正确的，他们把得到的物质称为氧化锆 (Zirconia)，并叙述了一些制备方法和化合物的性质，于是 Zirconerde 的存在被肯定下来，元素被命名为 Zirconium，符号被正式定为 Zr，我国后来将其称为锆。克拉普罗特从锆的硅酸盐中发现它的化学分析操作方法。继而用硅石与氢氧化钠一起共熔，生成锆酸盐：



2. 金属锆的早期研究和制取

最初发现锆，仅是含锆的矿物和化合物，真正制得锆是在 30 年之后。当时由于锆的提取十分困难，所以从它被发现起，很长时间都未制得金属锆。1808 年，美国化学家戴维 (Daiver) 用电流分解锆的化合物制取锆未获成功。1924 年瑞典化学家贝齐里乌斯 (Berzeli-