

稀有金属制取

日本化学会編

董 万 堂 譯

宋 克 复 校

主編：奥野久輝

中井敏夫

執筆人：

稻垣 勝

小穴 進也

大日方一司

鎌田 稔

島 誠

南房 丰

西原清廉

藤田 榮一

宮本 益夫

山寺 秀雄

内田 潤

小野 健二

加瀬 薫

黒田 正

多田 格三

西田 广三

畑 晉

藤原 鎮男

向 正夫

日本化学会編
実験化学講座10
希有金属の制造
丸善株式会社
1957年

稀有金属制取

董万堂 譯

宋克复 校

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊編輯室編輯

(北京市灯市口71号)

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路10号)

(北京市书刊出版事业许可出字第110号)

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $17^{15/16}$ ·插頁1·字数475,000

1963年7月北京第一版·1964年4月北京第二次印刷

印数1,251—2,700·定价(科七)3.00元

統一书号：15165·2042(冶金-299)

本书是根据日本化学会編纂的实驗化学講座第10卷“稀有金属の制造”（丸善株式会社版，1957年）譯出的。內容可分为两大部分：第一部分——概論部分，是从橫的方面对提取稀有金属的几項新技术的一般問題（1—6章）和在这些技术中所需要的惰性气体的提取作了比較全面的介紹。第二部分——各論部分，是从纵的方面对一些重要的稀有金属的矿物資源、提取和提純方法以及几种現代技术所需要的一些高純度普通金属的提純方法，分別进行了闡述。本书除綜述了过去的資料以外，在許多地方，还介紹了一些有关的技术細节。

本书可供与稀有金属和高純度金属提炼工作有关的研究人員和工程技术人員参考。

原 序

誰都知道,过去被称为“稀有金属”的金属中,有許多在今天看来已經名不符实了。但是,由于习惯的关系,“稀有金属”的名称,仍为人们所沿用,本书为了方便起见,也采用了习惯名称。至于本书的内容,并不受书名的限制,主要是从实用观点出发,把“稀有金属”之中实际意义不大的去掉,同时加入了若干有关的普通金属。因此,严格说来,书名和内容并不完全一致。讀者通讀本书之后就可以了解:本书的編輯方針是以“稀有金属”以及“高純金属”为重点的。近年来,工业上对“稀有金属”和“高純金属”的需要有了显著的增加。当然,有关新时代的金属材料的书籍已經應該問世了,但是,直到今天,在我国(日本)还未出現較好的书籍。本书就是为了弥补此項缺陷而編纂的,我們希望它能成为新金属的制取研究上的一个开端。

书中各項目的执笔人都是在該方面富有实际經驗的現場研究人員。其中,企业研究所的人員較多,在大学工作的人較少,这是本书与本讲座其他各卷略有不同的特点,同时,这也在一定程度上反映了我国(日本)在这方面研究工作的实际情况。編者还經常向执笔人提出了对原稿进行毫不客气的大量修改和刪节的請求。各位执笔人在百忙之中,愉快地接受了編者的意見,对原稿做了再三修改,在此,向各位表示衷心的感謝。此外,在本书最后整理阶段,虽然編者个人发生了意外事故,但还是按預定計劃完成了出版工作,这完全是丸善出版部各位付出了重大努力的結果,在此一併表示感謝。

奧野久輝

中井敏夫

1957年6月

目 录

第一章 金属还原	1
1.1 金属还原法的理论基础	1
1.2 金属还原法的操作	10
1.3 金属还原的实例	22
第二章 氢还原和一氧化碳还原	30
2.1 氢还原	30
2.2 一氧化碳还原	44
第三章 水溶液电解	47
3.1 水溶液电解的基础	47
3.2 电解提纯概要	51
3.3 电解提取概要	52
3.4 电解装置及其材料	53
3.5 电解液和电解操作	58
第四章 熔盐电解	60
4.1 直接原料的选择和精制	61
4.2 电解质的组成	61
4.3 电解条件	68
4.4 电解槽	70
4.5 电解操作的实践	71
第五章 气相热解法	72
5.1 气相析出法	72
5.2 密闭式碘化物热解法	74
5.3 流动式碘化物热解	86
第六章 真空冶金	90
6.1 真空冶金的目的	90
6.2 真空装置的設計	92
6.3 金属与气体	118
6.4 金属与蒸气压	127
6.5 真空加热	133

6.6	真空熔炼、回火和蒸馏	141
6.7	电弧熔炼	151
第七章	稀有气体的精制	155
7.1	杂质的去除	155
7.2	稀有气体混合物的分离和提纯	160
第八章	碱金属	162
8.1	锂	162
8.2	钠和钾	173
8.3	铯	175
第九章	碱土金属	187
9.1	铍	187
9.2	镁	194
9.3	钙	201
9.4	钡和锶	211
第十章	钛和锆	214
10.1	钛	214
10.2	锆	245
10.3	锆钎分离	274
第十一章	钒、铌和钽	283
11.1	钒	283
11.2	铌和钽	289
第十二章	铬、钼和钨	299
12.1	铬	299
12.2	钼	305
12.3	钨	310
第十三章	锰	317
13.1	锰	317
第十四章	铁和镍	337
14.1	铁	337
14.2	镍	341
14.3	碳酰法提取铁和镍	345
第十五章	铂族金属	359

15 • 1	鉑族金屬的礦石及其產出狀態	359
15 • 2	鉑族金屬的提取	360
15 • 3	鉑族金屬的提純	367
第十六章	銅、銀和金	378
16 • 1	銅	378
16 • 2	銀和金	381
第十七章	鋅和鎳	383
17 • 1	鋅	383
17 • 2	鎳	385
第十八章	硼、鋁、鈦和鈹	387
18 • 1	硼	387
18 • 2	鋁	395
18 • 3	鈦	402
18 • 4	鈹	413
第十九章	硅、鎳、錫和鉛	419
19 • 1	硅	419
19 • 2	鎳	443
19 • 3	錫	478
19 • 4	鉛	480
第二十章	砷、銻和銻	483
20 • 1	砷	483
20 • 2	銻	484
20 • 3	銻	487
第二十一章	硒和碲	491
21 • 1	硒	491
21 • 2	碲	498
第二十二章	稀土元素、鈳和鈾	500
22 • 1	熔鹽電解法制取稀土金屬	500
22 • 2	鈳	505
22 • 3	鈾	515

第一章 金属还原

烟 晋

在以还原剂还原化合物制取金属的方法中，历史最久的是碳还原法。以后，还有过氢还原法，一氧化碳还原法，等等。这些方法所不能还原的所谓的难还原性金属，近年来由于熔盐电解法的发展和 Al、Mg、Ca、碱金属等金属还原法的进展，这类金属的还原也容易得多了。例如，Kroll法中以Mg还原四氯化钛和四氯化锆，以Ca和Mg还原四氟化铀等难还原性金属的金属还原法已经工业化了。

本章将阐述金属还原法的下列几方面：（1）基础理论；（2）化合物的生成自由能；（3）金属还原法的操作技术；（4）实际应用事例。

1.1 金属还原法的理论基础

1.1.1 反应的进行方向

以金属还原化合物的典型方法是 Goldschmidt 的铝热法（Thermite法，Goldschmidt法）。铝热法是将氧化铁和粉末状金属铝混合，点燃后使其发生下述反应：



这是使难还原性高熔点金属化合物还原的有效方法。此反应是可逆的，其进行方向取决于铁及铝和氧的亲合力的大小。

在常温下氧化铁的生成热为 195Kcal，氧化铝为 378Kcal。由此可以看出，铝和氧的亲合力大于铁和氧的亲合力。但严格的讲，在考虑铁及铝和氧的亲合力时，单依据常温下的生成热是不够的。此反应在1000℃左右才能开始，因此必须从外部加热。当由外部加热时，此反应系统就会发生一系列的复杂的热移动：

如溫度的上升（其上升的程度取决于氧化鉄和鋁的比热）、熵的变化、鋁的熔融以及随之而来的熔融热的吸收。反应开始向右进行时，又会发生鉄及氧化鋁的熔融。因此，对此反应的进行起决定性作用的因素，应该认为是在反应溫度下鉄和氧以及鋁和氧結合时所放出的能量。此能量称为生成自由能。此能量中包括着参与反应的物质的生成热，比热，潛热及熵之变化等。关于計算生成自由能的热力学公式請参考专著^①。下式是求生成自由能的实验式：

$$\Delta F = \Delta H + aT \ln T + bT^2 + cT^{-1} + IT$$

ΔF ：生成自由能

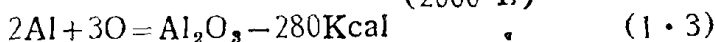
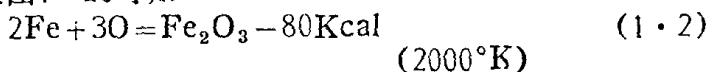
ΔH ：生成热

T ：绝对溫度

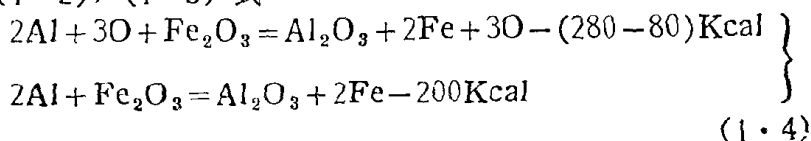
a, b, c, I ：各物质固有的常数

茲以Thermite反应來說明生成自由能的变化如下：

由图1·6及图1·20可知



由(1·2)，(1·3)式



这說明在 2000°K 下，(1·4)式的自由能变化为 200Kcal ，此时反应向自由能减少的方向，也就是向右方进行。一般說来，可以根据反应生成物质各成分的自由能減去反应物质各成分的自由能所得到的差来判断反应的进行方向。此差值为負时，反应向右方进行，反之则向左方进行。

① 例如Lewis-Randall, "Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances" (1923)。

1·1·2 氧化物、卤化物的生成自由能

图 1·1 至图 1·20 的氯化物、氟化物、氧化物的生成自由能值为 Glassner^① 最近求出的。这是他根据 1953 年 5 月以前所发表的各种热化学资料所求得的最新的数据。图中实线表示实验值，虚线表示计算值或推算值^②。

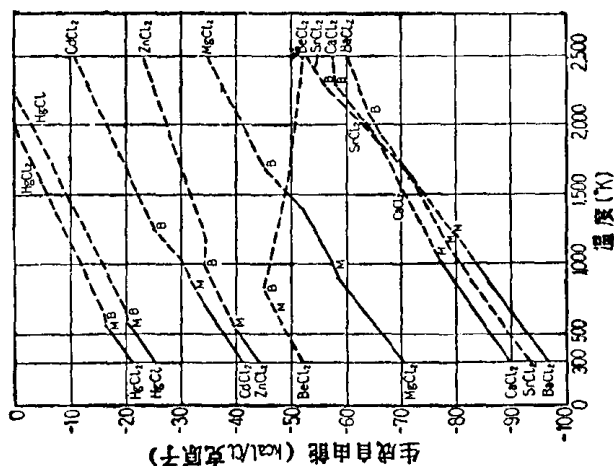


图 1·2 I 族元素氯化物

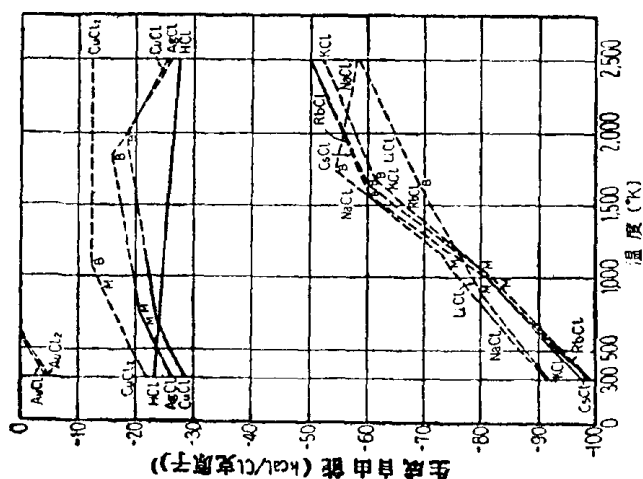


图 1·1 I 族元素氯化物

① Glassner, A., U.S. Atomic Energy Comm., A.N.I., 5197(1953).

② 图中 M、B、S 分别为熔点、沸点和升华点。

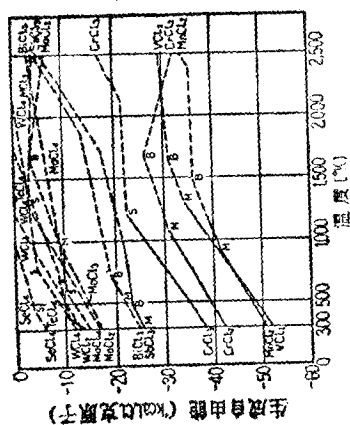


图 1.5 V、VI 族元素及锰氯化物

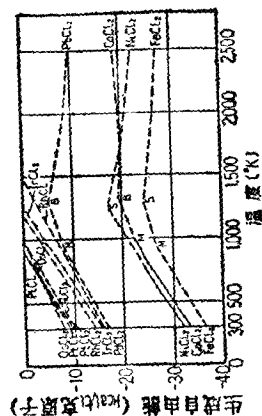


图 1.6 V 族元素氯化物

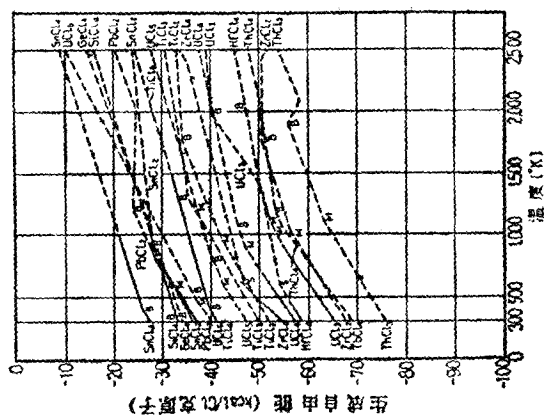
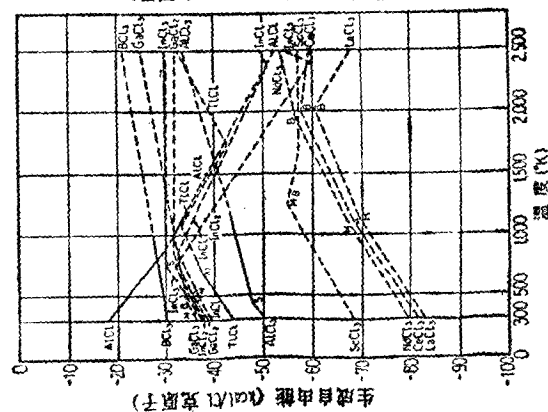


图 1-4 IV族元素及铈氯化物



1.3 卤族元素氯化物

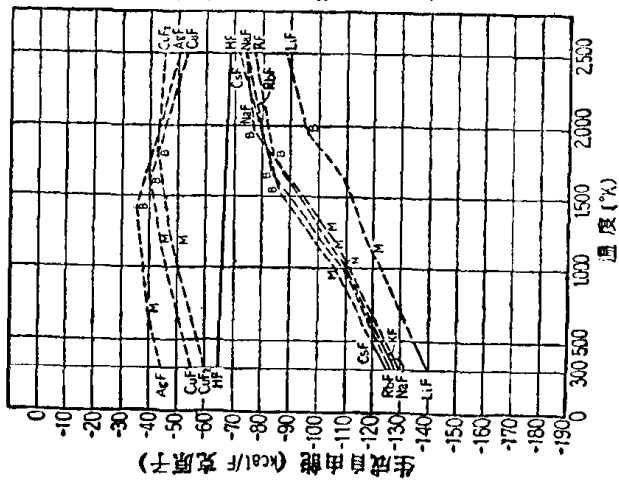


图 1.7 I 族元素氟化物

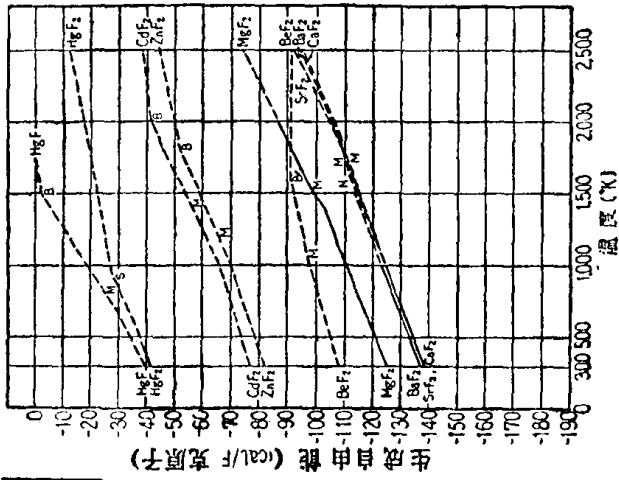


图 1.8 I 族元素氟化物

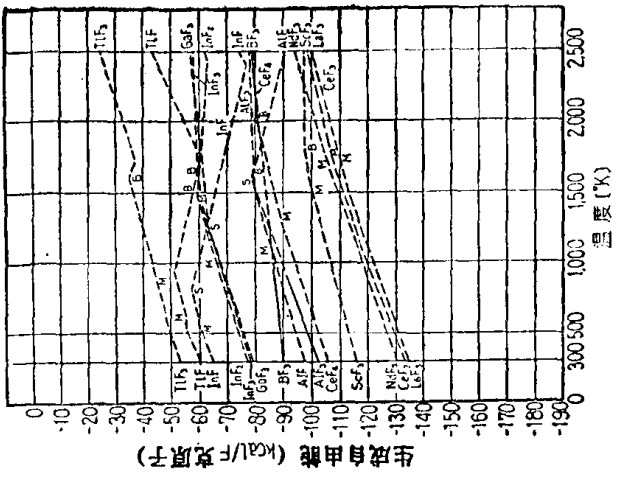


图 1.9 I 族元素氟化物

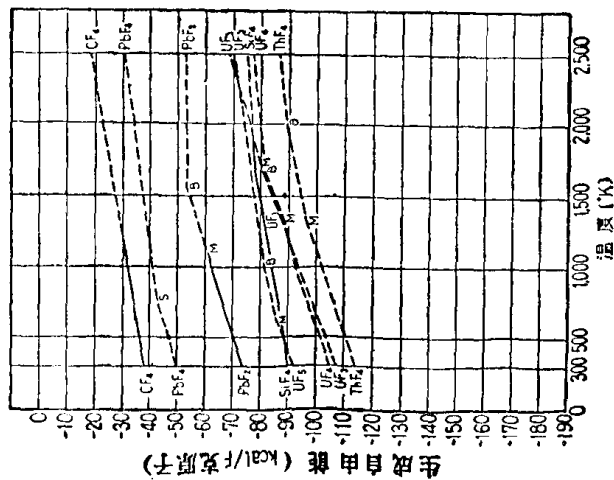


图 1.10 IV族元素及鈾氟化物

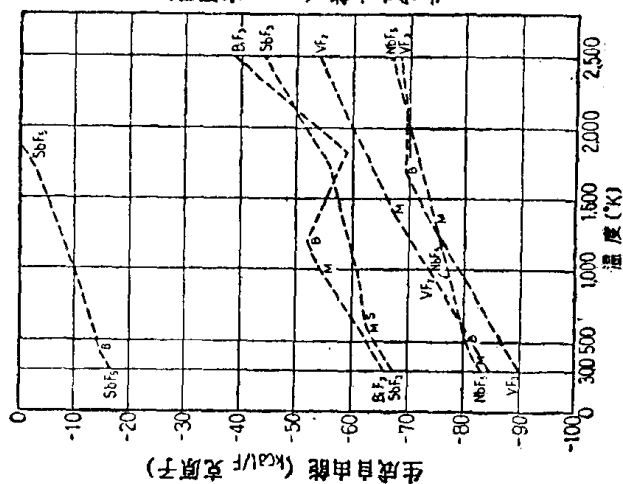


图 1.11 V族元素氟化物

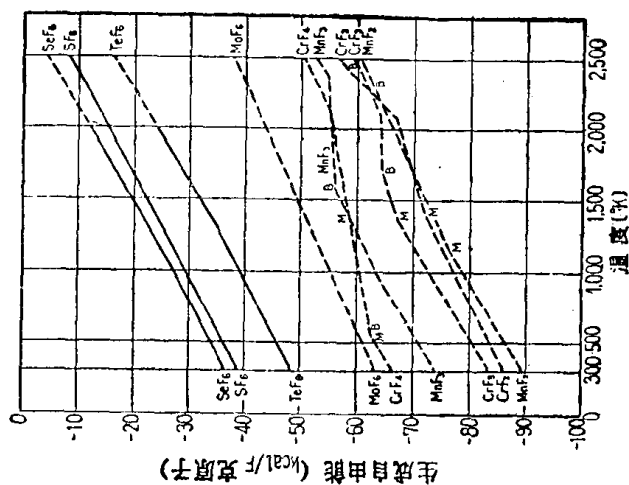


图 1.12 VI族元素及錳氟化物

图 1·13 VI族元素氧化物

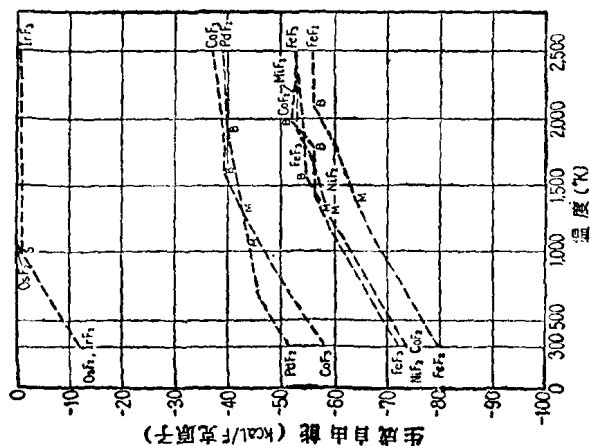


图 1·14 I族元素氧化物

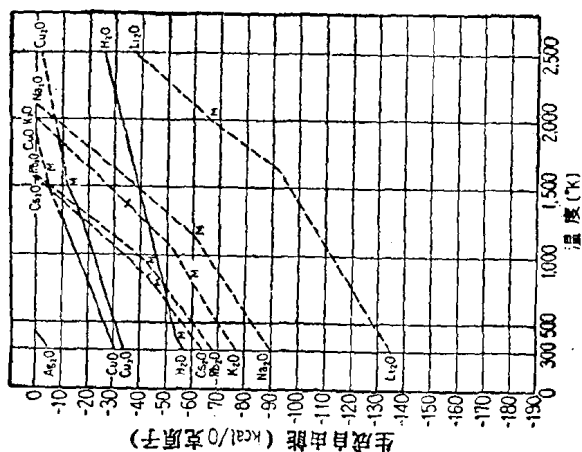
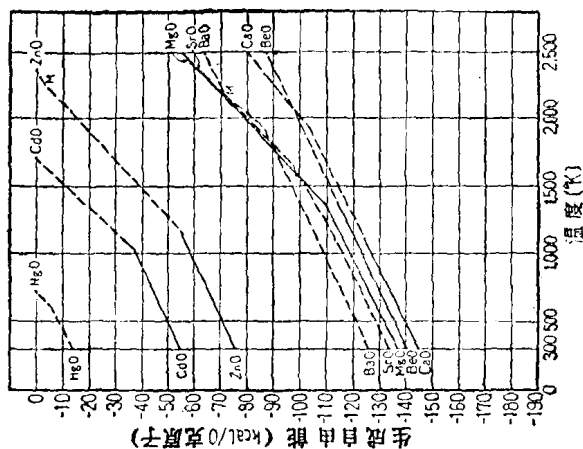


图 1·15 II族元素氧化物



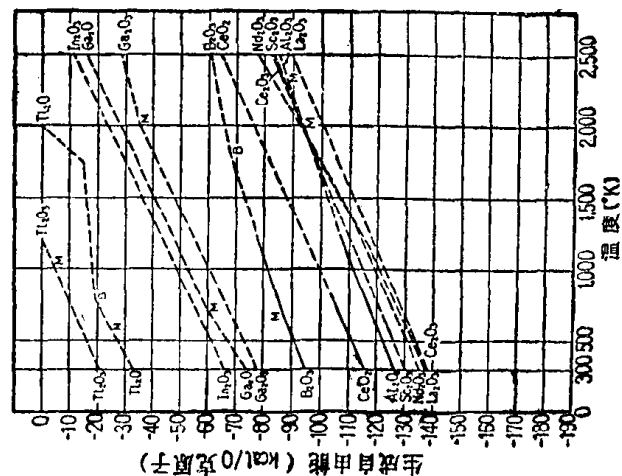


图 1.16 III 族元素氧化物

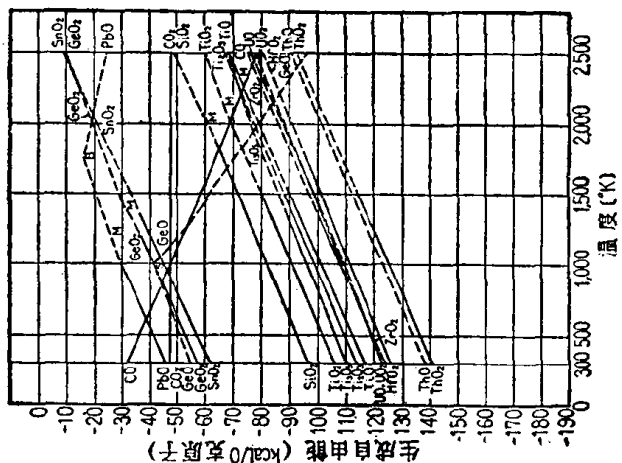


图 1.17 IV 族元素及铈氧化物

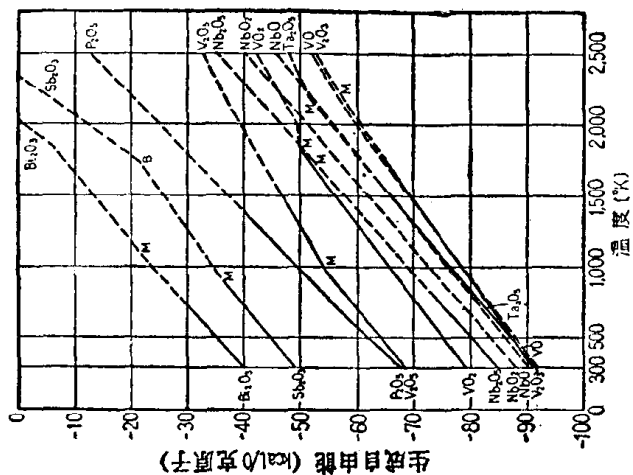


图 1.18 V 族元素氧化物

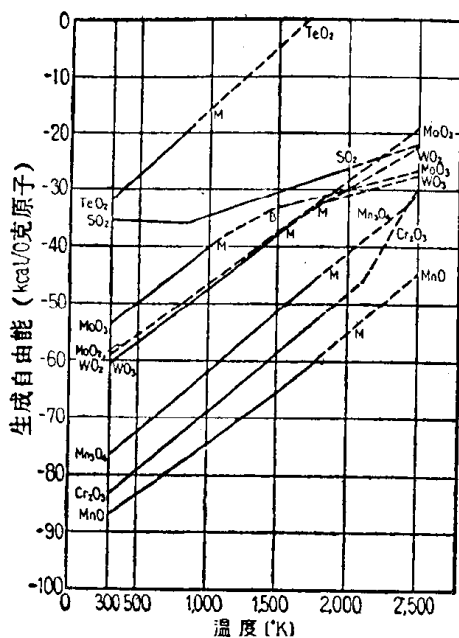


图 1.19 VI族元素及錳氧化物

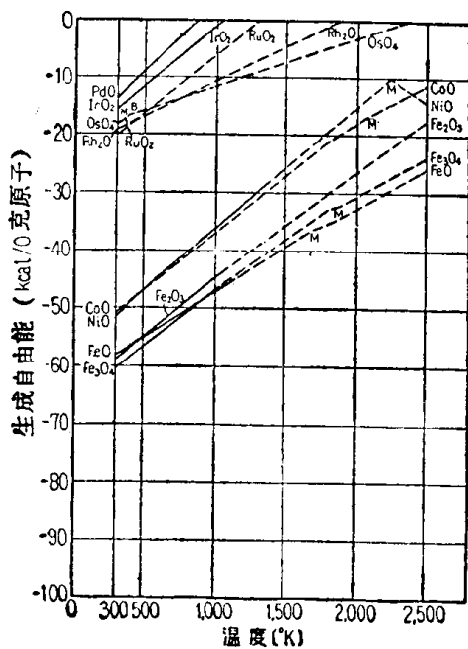


图 1.20 VII族元素氧化物

上文已讲到，生成自由能是表示化合物的稳定性的数值。茲假设A与B二种金属能生成卤化物AX与BX，在某一温度下如果图上AX的位置低于BX时，就表示AX比BX稳定，因此BX能被A所还原。用比较生成自由能的方法来判断反应进行方向时，如果参与反应的物质中在反应过程內有的物质能脱离反应系统，则反应结果就不同，这一点是必须注意的。例如，将氧化钙或氧化镁和金属硅一起在高温加热时，从生成自由能值上看，钙、镁的氧化物要比硅的氧化物稳定，似乎硅并不能还原它们。实际不然，硅是可以把它们还原的，因为钙或镁具有挥发性，在反应过程中它们脱离了反应系统，因而反应向硅与氧结合的方向进行。用钙还原氧化铍从图上看是可能的，但反应时由于钙挥发，而使反应不能进行完全。

在下述反应中，氧化钙比氧化铝稳定：



但是，反应却向右方进行，这是因为化合物 CaOAl_2O_3 和合金 CaAl_3 的生成能量较大，因此上式的能量就成为负值，致使反应向右方进行。

1.2 金属还原法的操作

1.2.1 还原用的金属的选择

关于以金属还原某种化合物的可能性，可以根据前节所述以比较生成自由能的大小来判断。往下再讲一讲当可以用两种以上的金属作为还原剂时，究竟选择那一种金属的问题。

对还原剂的一般要求为：（1）还原力强；（2）容易处理；（3）不和生成金属生成合金；（4）可以得到高纯度的金属；（5）还原产物容易和生成金属分离；（6）成本尽可能低，等等。

通常，用作还原剂的有钠、钙、镁、铝、mischmetal(以50% Ce为主成分的稀土合金)等。从图 1.21, 1.22, 1.23可以看