

稀有金属冶金学

A. H. 泽列克曼 O. E. 克列茵 著

Г. B. 萨姆索诺夫

宋晨光 陆雨泽 译

高玉璞 黎育如 校

稀有金属冶金学

A.H.泽列克曼 O.E.克列茵 著

Г.В.萨姆索诺夫

宋晨光 陆雨泽 译

高玉璞 黎育如 校

冶金工业出版社出版

(北京市市口14号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 16 字数 496 千字

1982年9月第一版 1982年9月第一次印刷

印数00,001~2,750册

统一书号: 15062·3787 定价2.00元

译 者 的 话

《稀有金属冶金学》是A.H.泽列克曼、O.E.克列茵和Г.В.萨姆索诺夫所著。这是经过作者修改补充后的第三次再版。

书中扼要地阐述了各种重要的稀有金属。钨、钼、钽、铌、钛、锆、稀土金属、锕、镓、铟、铊、铼的生产过程；此外还论述了各种稀有金属的物理、化学性质，应用范围，原料来源，主要原料的处理方法以及生产纯金属的主要工艺流程。

这本书分三篇共十一章。第一到第四章是由宋晨光翻译，高玉璞校对，“钛”的一章特请宋小忠同志作了技术校对；本书其余各章由陆雨泽、王振纲、王迺琦翻译，黎青如校对。

前 言

稀有金属在很大程度上，决定着这样一些工业部门，如电真空技术、半导体电子工业、原子能工业、火箭技术以及特种钢、硬质合金、耐热合金和耐腐蚀合金等生产的发展。所以，苏联在发展国民经济的各个五年计划期间都很重视稀有金属生产的发展和完善，为此苏联特别强调生产高纯化合物和高纯金属，提高原料的综合利用和掌握新的、先进的稀有金属加工工艺。

本书第三版，作为冶金中等专科学校学生参考教材，着重阐述重要稀有金属：高熔点金属（W、Mo、Ta、Nb、Ti、Zr）、稀散金属（Re、Ge、Ga、In、Tl）和稀土金属的生产原理。修改1964年出版的第二版时，考虑到过去12年中，在生产工艺方面的改变以及对稀有金属产品名称和产品质量要求等方面的变化，书中作了相应修改。

在分别论述各种金属的冶金学时，特别着重介绍从矿石原料制取稀有金属化合物及生产纯金属的一些最通用的工艺流程和它们的物理-化学原理及其实际操作。

鉴于读者已经学过《冶金的物理-化学原理》、《选矿学》、《冶金炉》、《湿法冶金过程与设备》。故可以根据读者已有的知识阐述本书的内容，这样可以避免重复。本书每章后面都附有参考文献目录，其中多数是专论或文摘，只是在必要时才附以原文。

为换算书中使用的公制和公制以外的各种单位为国际单位（SI），下面给出换算系数。

目 录

译者的话

前言

绪论 1

第一第 高熔点稀有金属 11

第一章 钨 11

第一节 钨的概论 11

钨的简史 11

钨的性质 11

钨化合物的性质 14

钨的应用范围 18

第二节 矿物、矿石和精矿 21

钨的矿物 21

钨矿石和钨矿床 21

钨矿石的选矿 22

第三节 钨精矿的处理方法 24

第四节 用碱性药剂分解钨精矿 25

苏打烧结法 25

加压碱分解钨酸钙精矿 30

钨锰铁矿精矿碱分解 34

第五节 钨酸钠溶液的处理 36

溶液去除杂质的净化 37

从钨酸钠溶液制取钨酸 40

钨酸钠溶液的萃取处理 43

第六节 钨酸钙精矿的酸分解 47

第七节 钨酸净化 49

第八节 三氧化钨的制备和它的质量检验 52

第九节 三氧化钨生产的技术经济指标 53

第十节 致密金属钨的生产 55

第十一节 氢还原三氧化钨 56

氢还原三氧化钨的物理-化学条件.....	56
还原炉.....	58
还原制度.....	63
影响钨粉粒度的各种因素.....	64
钨粉粒度的检验.....	66
第十二节 粉末冶金法生产致密钨.....	67
由钨粉压成毛坯(坯条).....	68
烧结.....	69
烧结机理.....	72
烧结钨条的质量检验.....	75
大型钨条和制品的成形与烧结.....	76
第十三节 钨的熔炼.....	77
第十四节 钨的压力加工.....	80
不垂细钨丝.....	84
第二章 钼.....	88
第一节 钼的概述.....	86
钼的简史.....	86
钼的性质.....	86
钼化合物的性质.....	89
钼的用途.....	93
第二节 钼的矿物、矿石和精矿.....	96
钼矿石和钼矿床.....	98
钼矿石的富集.....	98
第三节 标准钼精矿的处理方法.....	99
第四节 辉钼矿精矿的氧化焙烧.....	100
氧化焙烧的理论基础.....	100
焙烧实例.....	103
第五节 纯三氧化钼的生产.....	109
升华法.....	109
钼焙烧矿的湿法处理.....	112
从焙烧矿尾矿中提取钼.....	117
从母液中用离子交换法提取钼.....	118
仲钼酸铵热分解.....	119

	钼的回收率和它的生产成本.....	120
第六节	将低品位辉钼矿精矿加工成钼酸钙.....	120
第七节	辉钼矿精矿的湿法处理.....	123
第八节	金属钼的生产.....	127
第九节	致密金属钼的生产.....	129
	粉末冶金法.....	129
	钼的熔炼.....	131
第十节	钼的压力加工.....	138
第三章	钽和铌.....	139
第一节	钽和铌的概述.....	139
	钽和铌的性质.....	139
	钽和铌化合物的性质.....	141
	钽和铌的用途.....	144
第二节	矿物、矿石和精矿.....	147
第三节	钽铁矿、铌铁矿精矿的处理.....	150
	氢氟酸分解.....	150
	与苛性碱熔合分解.....	152
第四节	钽铌精矿的处理.....	154
	氯化法.....	154
	钽铌酸钠钽矿精矿的硫酸法处理.....	158
第五节	分离钽和铌及从它们的化合物中除去其它元素杂质.....	159
	氟络盐分步结晶.....	159
	萃取.....	162
	精馏氯化物分离钽和铌.....	167
	氯化物选择还原.....	169
第六节	金属钽和金属铌的生产.....	169
第七节	钠热法生产钽粉和铌粉.....	170
第八节	碳热法生产钽和铌.....	172
第九节	铝热法生产钽和铌.....	174
第十节	还原氯化物制取钽和铌.....	175
第十一节	电解法生产钽和铌.....	178
	电解法制取钽粉.....	179
	电解槽构造和电解制度.....	180

钽和铌的电解精炼	185
第十二节 致密金属钽和铌的生产	186
粉末冶金法	186
钽和铌的熔炼	190
第十三节 钽和铌的压力加工	191
第十四节 钽和铌金属废料的回收利用	191
第四章 钛	193
第一节 钛的概述	193
钛的简史	193
钛的性质	193
钛化合物的性质	196
钛的用途	200
第二节 钛的矿物、矿石和精矿	203
第三节 处理钛精矿得到的产品	206
第四节 钛铁矿还原熔炼	207
第五节 从钛铁矿精矿制取人造金红石	211
第六节 四氯化钛的生产	213
反应过程的物理-化学理论基础	213
氯化实例	216
氯化物的收尘和冷凝	223
第七节 四氯化钛的净化	225
第八节 四氯化钛生产的技术经济指标	230
第九节 四氯化钛生产中的安全技术和劳动保护	231
对生产设备和车间通风的要求	232
对操作人员的技术安全规定	233
第十节 钛的生产方法	233
第十一节 镁还原四氯化钛	235
镁还原四氯化钛的物理-化学理论基础	235
镁热还原设备和工艺制度	238
反应生成物的真空分离	242
海绵钛的提取和加工	245
镁热法生产钛的技术经济指标	248
第十二节 钠热法还原四氯化钛	247

第十三节	二氧化钛的还原	251
	钙还原二氧化钛	252
	氢化钙还原二氧化钛	254
第十四节	钛和钛合金的电解精炼	255
第十五节	钛的热法精炼	259
第十六节	钛的碘化精炼	261
第十七节	致密金属钛的生产	265
	电弧熔炼法	266
	粉末冶金法	268
第五章	锆与铪	271
第一节	锆与铪的概述	271
	锆和铪的性质	271
	化合物的性质	273
	锆的用途	278
	铪的用途	281
第二节	矿物、矿石和精矿	282
第三节	锆英石精矿加工的产品	284
第四节	锆英石精矿的分解方法	284
第五节	苏打烧结法分解锆英石	285
第六节	用碳酸钙烧结法分解锆英石	287
第七节	从盐酸和硫酸溶液中分离出锆	290
	氟氧化锆的分离	290
	碱式硫酸盐的水解析出	291
	从硫酸锆的含水结晶中析出锆	292
第八节	硅氟酸钾烧结法处理锆英石	293
第九节	用碳热法分解锆英石制取锆的碳化物及碳氮化物	295
第十节	四氯化锆的生产	298
第十一节	铪和锆的分离方法	300
	络合氟化物的分步结晶法	300
	萃取分离法	303
	离子交换法	306
	精馏法	307
	氟化物的选择还原法	308

第十二节	铈的生产方法	309
第十三节	氯化铈的镁热还原法	310
第十四节	铈氟酸钾的钠热还原法	314
第十五节	电解法生产铈	314
第十六节	铈的碘化精炼	316
第十七节	致密铈的生产工艺	318
	电弧和电子束熔炼法	318
	铈的粉末冶金法	318
第十八节	金属铈的生产	319
第二篇	稀有分散金属	321
第六章	铈	321
第一节	铈的概述	321
	发现史	321
	铈的性质	321
	铈化合物的性质	323
	铈的用途	325
第二节	原料来源	327
	铈在处理铈钼矿精矿时的行为	328
	铈在铜生产中的行为	329
第三节	从处理铈钼矿精矿的各种废料中提取铈	330
	由烟道灰尘和电收尘器泥渣中提取铈	330
	吸附法和离子交换法富集铈	332
	提取和富集铈的萃取法	335
第四节	铈的制取	337
	高铈酸钾的氢还原法	337
	高铈酸铵的氢还原法	337
	电解法制取铈粉	340
	卤化物的热离解	341
第五节	致密铈的制取	341
第七章	铈	343
第一节	铈的概述	343
	铈的性质	343

	锗化合物的性质	345
	锗的用途	348
第二节	原料来源	349
	在处理硫化矿物时锗的行为	350
	在生铁和钢生产过程中锗的行为	352
	在处理煤炭过程中锗的行为	352
第三节	从不同种类原料中提取锗	353
	含锗物料处理的方法	353
	锗精矿的制取	355
第四节	从原料中提取锗的工艺流程实例	355
	从锗浮选精矿中提取锗	355
	从处理铜精矿的烟尘中提取锗	356
	从锌精矿焙烧烟尘中提取锗	358
	从处理煤炭的产品中提取锗	358
第五节	从精矿中制取工业四氯化锗	361
第六节	从含锗废料中制取工业四氯化物	362
第七节	四氯化锗的净化和二氧化锗的制取	363
	盐酸萃取净化	364
	蒸馏法和精馏法净化	364
	二氧化锗的制取	366
	生产中保证二氧化锗纯度的措施	367
第八节	锗的制取	368
第九节	锗的净化和单晶锗的制取	368
	分凝结晶法净化	369
	制取锗单晶	375
	锗质量的检验	380
第八章	镓	381
第一节	镓的概述	381
	镓的性质	381
	镓化合物的性质	383
	镓的用途	384
第二节	原料来源	386
第三节	镓在铝氧及铝生产过程中的行为	387

第四节	从铝酸盐溶液中制取镓精矿	389
	苏打-石灰溶液法	389
	拜耳过程溶液	391
第五节	镓的制取	394
	镓的电解析出	394
	镓的置换沉淀	395
第六节	高纯镓的制取	397
第九章	铟	402
第一节	铟的概述	402
	铟的性质	402
	铟化合物的性质	403
	铟的用途	405
第二节	原料来源	407
第三节	铟在锌、铅和锡生产中的行为	407
	锌的火法冶炼	407
	锌的湿法冶炼	408
	铅的生产	409
	锡的生产	411
第四节	从富集铟的产物中提取铟	411
	铟精矿的制取	411
	铟的萃取	414
	优先置换沉淀法	415
第五节	粗铟的制取	416
第六节	生产粗铟的工艺流程举例	417
第七节	粗铟的精炼	421
	化学法	421
	电化学法	423
	真空蒸馏	425
	区域熔炼和从熔体中拉制铸锭	426
第十章	铊	427
第一节	铊的概述	427
	铊的性质	427
	铊化合物的性质	427

铈的用途.....	430
第二节 原料来源.....	431
第三节 从生产废残料中提取铈.....	432
第四节 铈精矿的制取.....	433
第五节 工业铈的制取.....	436
第六节 工艺流程举例.....	437
第七节 高纯金属铈的制取.....	441
第三篇 稀土金属	445
第十一章 稀土金属 (钕系元素)	445
第一节 稀土金属概述.....	445
稀土元素在元素周期表中的位置及其电子结构.....	445
钕系元素发现的简史.....	446
物理性质.....	447
化学性质.....	449
从溶液中分离出的稀土元素化合物的性质.....	451
稀土元素的用途.....	452
第二节 原料来源.....	455
第三节 独居石精矿的处理.....	458
硫酸分解法.....	458
碱溶液分解法.....	460
第四节 氟碳铈矿的处理.....	462
第五节 稀土元素的分离.....	463
分步沉淀和分步结晶法.....	463
选择氧化法.....	465
选择还原法.....	465
稀土元素萃取分离法.....	466
用离子交换树脂分离.....	471
第六节 稀土金属的制取.....	476
生产金属的原始化合物.....	476
冶炼稀土金属的材料.....	478
用电解法制取稀土金属.....	478
制取钕系元素的金属热还原法.....	481
第七节 稀土金属的蒸馏净化.....	485
参考文献	487

绪 论

从二十世纪开始，一些从前找不到用途的化学元素，在工业中开始起重要作用。这些元素统称为稀有元素或者称为稀有金属。

从表1可看到（表中稀有金属框在方格中）在门捷列夫元素周期系中，每族金属中都有稀有金属。当然，按它们各自的物理-化学性质，彼此之间差异是很大的。

究竟是什么原因，使这些性质如此不同的金属归结在一起成为一类稀有金属呢？其实很简单，因为它们都是由于种种原因，在工业上应用较迟的金属。

首先，因为大多数稀有金属是在十八世纪末和十九世纪初才被发现；此外，许多稀有金属在地壳中分布很少而且极为分散；同时，某些稀有元素很难提取和制备成纯金属。因而稀有金属在工业上的应用较其它常用金属为迟。

所以，稀有金属最初的概念是和那些在技术方面不用或少用的金属联系在一起的。但是，目前稀有金属中的许多金属，早已成为现代技术中很普通的金属。许多工业部门，如果不使用稀有金属，它们根本无法存在。表2列举了现代工业生产的金属（共70种），其中有41种属于稀有金属。

如上所述，稀有金属成为一类，并非是对元素进行某种科学研究分类的结果，而是历史形成的。

有时容易将稀有金属的概念与金属在地壳中分布量少相混淆。为区分这一概念，我们应探讨关于各种元素在地壳中分布情况的数据。地球物理学家在综合各种岩石的大量分析结果的基础上，经过计算得出厚度16公里内地壳的组成。按重量百分比计算的地壳组成表，最初是由美国科学家克拉克于1889年编制的，后来经过充实和修正，表中数据便更加准确了。各种元素在地壳中

表 1 化 学 元

元 素

	IA	IIA	IIIA	IVB	VB	VIB	VII	VIII	
1	H ¹ 氢 1.00797								
2	Li ³ 锂 6.939	Be ⁴ 铍 9.0122							
3	Na ¹¹ 钠 22.9898	Mg ¹² 镁 24.305							
4	K ¹⁹ 钾 39.102	Ca ²⁰ 钙 40.08	Sc ²¹ 钪 44.956	Ti ²² 钛 47.87	V ²³ 钒 50.942	Cr ²⁴ 铬 51.996	Mn ²⁵ 锰 54.938	Fe ²⁶ 铁 55.847	Co ²⁷ 钴 58.9332
5	Rb ³⁷ 铷 85.47	Sr ³⁸ 锶 87.62	Y ³⁹ 钇 88.905	Zr ⁴⁰ 锆 91.22	Nb ⁴¹ 铌 92.906	Mo ⁴² 钼 95.94	Tc ⁴³ 锝 [98]	Ru ⁴⁴ 钌 101.07	Rh ⁴⁵ 铑 102.905
6	Cs ⁵⁵ 铯 132.905	Ba ⁵⁶ 钡 137.36	La ⁵⁷ 镧 138.91	Hf ⁷² 铪 178.49	Ta ⁷³ 钽 180.948	W ⁷⁴ 钨 183.85	Re ⁷⁵ 铼 186.2	Os ⁷⁶ 锇 190.2	Ir ⁷⁷ 铱 192.2
7	Fr ⁸⁷ 钫 [223]	Ra ⁸⁸ 镭 [226]	Ac ⁸⁹ 锕 [227]	Ru ¹⁰⁴ (镭) [261]					

镧系元素

Ce ⁵⁸ 铈 140.12	Pr ⁵⁹ 镨 140.907	Nd ⁶⁰ 钕 144.24	Pm ⁶¹ 钷 [147]	Sm ⁶² 钐 150.35	Eu ⁶³ 铕 151.96	Gd ⁶⁴ 钆 157.25
---------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

锕系元素

Th ⁹⁰ 钍 232.038	Pa ⁹¹ 镤 [231]	U ⁹² 铀 238.03	Np ⁹³ 镎 [237]	Pu ⁹⁴ 钚 [244]	Am ⁹⁵ 镅* [243]	Cm ⁹⁶ 锔* [247]
----------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

素 周 期 表

周 期 表

	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
								He ² 氦 4.0026
			B ⁵ 硼 10.811	C ⁶ 碳 12.01115	N ⁷ 氮 14.0067	O ⁸ 氧 15.9994	F ⁹ 氟 18.9984	Ne ¹⁰ 氖 20.179
			Al ¹³ 铝 26.9815	Si ¹⁴ 硅 28.086	P ¹⁵ 磷 30.9738	S ¹⁶ 硫 32.064	Cl ¹⁷ 氯 35.453	Ar ¹⁸ 氩 39.948
Ni ²⁸ 镍 58.71	Cu ²⁹ 铜 63.546	Zn ³⁰ 锌 65.37	Ga ³¹ 镓 69.72	Ge ³² 锗 72.59	As ³³ 砷 74.9216	Se ³⁴ 硒 78.96	Br ³⁵ 溴 79.906	Kr ³⁶ 氪 83.80
Pd ⁴⁶ 钯 106.4	Ag ⁴⁷ 银 107.868	Cd ⁴⁸ 镉 112.40	In ⁴⁹ 铟 114.82	Sn ⁵⁰ 锡 118.69	Sb ⁵¹ 锑 121.75	Te ⁵² 碲 127.60	I ⁵³ 碘 126.9044	Xe ⁵⁴ 氙 131.30
Pt ⁷⁸ 铂 195.08	Au ⁷⁹ 金 196.967	Hg ⁸⁰ 汞 200.59	Tl ⁸¹ 铊 204.37	Pb ⁸² 铅 207.19	Bi ⁸³ 铋 208.980	Po ⁸⁴ 钋 [210]	At ⁸⁵ 砹 [210]	Rn ⁸⁶ 氡 [222]

Tb ⁶⁵ 铽 158.924	Dy ⁶⁶ 镝 162.50	Ho ⁶⁷ 钬 164.930	Er ⁶⁸ 铒 167.26	Tm ⁶⁹ 铥 168.934	Yb ⁷⁰ 镱 173.04	Lu ⁷¹ 镥 174.967
----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------

Bk ⁹⁷ 锫 [247]	Cf ⁹⁸ 锎 [252]	Es ⁹⁹ 锿 [254]	Fm ¹⁰⁰ 镆 [257]	Md ¹⁰¹ 镅 [257]	(No) ¹⁰² 锘 [259]	(Lr) ¹⁰³ 镥 [260]
--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

含量的平均值，称为克拉克值。

表 3 列出了各种元素的克拉克值。

各种元素在表中按十进制分组：排在第一个十进级的是克拉克值大于10的元素；排在第二个十进级的是10至1之间的元素；第三个十进级是1到0.1之间的元素，依次类推。由此可见，元素在地壳中的分布极不均衡，分布最广的8种元素共占地壳成分的99.6%。从表中还可以看到，大多数稀有金属在地壳中含量很少，但是，其中许多金属的分布量却比过去人们熟知的一些金属多得多。比如，钛在分布表中占第九位；锆、钒、锂、铈以及许多其它稀有金属的分布量都多于铅、砷、锡、汞、银、金等普通金属。

此外，有些金属由于它们的分散性，不能或很难形成独立的矿物和矿床，而被列为地壳中极稀有的金属。比如，镓在地壳中的含量多于锡、砷和汞。但是，镓不能形成独立的矿物，而以分散状态存在于其它矿物晶格之中。可是锡、汞和砷却能形成矿物和矿床，因而在地壳中反而分布较广。可见，在地壳中分布量少是一些稀有金属的特征，但并非是全体稀有金属的共同特点。

表 2 现代冶金工业生产的金属^①（划杠的系稀有金属）

元素周期系中的族	元 素 符 号	总 数	其中稀有金属数量
I	<u>Li</u> , Na, K, Rb, <u>Cs</u> , Cu, Ag, Au	8	3
II	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, <u>Ra</u> , Zn, Cd, Hg	9	2
III	Al, <u>Sc</u> , <u>Y</u> , <u>La</u> , <u>Ga</u> , <u>In</u> , <u>Tl</u>	7	6
IV	<u>Ti</u> , <u>Zr</u> , <u>Hf</u> , <u>Ge</u> , <u>Sn</u> , Pb	6	4
V	<u>V</u> , <u>Nb</u> , <u>Ta</u> , As, Sb, Bi	6	3
VI	Cr, <u>Mo</u> , <u>W</u> , <u>Se</u> , <u>Te</u> , <u>Po</u>	6	5
VII	Mn, <u>Re</u>	2	1
VIII	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	9	—
镧系元素	从№58(<u>Ce</u>)~№71(<u>Lu</u>)	14	14
锕系元素	<u>Th</u> , <u>U</u> , <u>Pu</u>	3	3
合 计		70	41

① 产品包括金属、合金、化合物。