

高等学校教学用书



# 稀有金属冶金概论

(非稀有金属冶炼专业用)

“稀有金属冶金概论”编写小组编

中国工业出版社

本书是高等工业学校冶金系非稀有金属冶炼专业“稀有金属冶金概论”课程教学用书。书中简要地阐述了各种稀有金属（稀有高熔点金属——钨、钼、钽、铌、钛、锆、钽；稀土金属和铈、钍；稀有分散金属——镓、铟、铊、锗、硒、碲和稀有轻金属——铍、锂）冶金的基本原理和主要工艺过程。

本书也可供非稀有金属冶炼的其他工业部门的有关技术人员参考。

## 稀有金属冶金概论

（非稀有金属冶炼专业用）

“稀有金属冶金概论”编写小组编

\*

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本 787×1092 1/32 · 印张 12 · 字数 276,000

1961年8月北京第一版 · 1961年8月北京第一次印刷

印数 0001—1,437 · 定价（10-6）1.45元

统一书号：15165·562（冶金—167）

## 序 言

解放后十多年来,在党的领导下,我国的稀有金属冶金工业已经建立起来,并且得到了迅速的发展。

随着稀有金属在我国国民经济中的作用的日益增长,以及高速度发展科学技术的需要,许多部门的干部和技术人员,都须具备稀有金属冶炼方面的知识,为此,各高等工业学校冶金系的非稀有金属冶炼各专业,也开设了“稀有金属冶金概论”课程。本书就是为了解决这门课程的教材问题而编写的。

本书主要是根据有色重金属、有色轻金属和粉末冶金等专业的教学大纲编写的。在编写中,我们力求简明扼要地阐述各种稀有金属冶金的基本理论和主要工艺过程。同时,在内容的深度和广度方面,具有一定的伸缩性,使不同的专业可以根据自己的需要加以选择。

在编写时,主要参考了下列几本书:

1. A. H. 泽里克曼著,“稀有金属冶金学”冶金工业出版社,1959年。
2. Г. А. 麦耶尔松, A. H. 泽里克曼著,“稀有金属冶金学教程”冶金工业出版社,1960年。
3. A. H. 泽里克曼, Г. В. 薩姆索諾夫等著,“稀有金属冶金学”上、下册,冶金工业出版社,1956年。
4. А. Н. Зеликман, металлургия редкоземельных металлов тория и урана, металлурпвдат 1956。

由于编者水平所限,对许多问题的阐述难免有不充分和错误之处,希读者批评指正,以便再版时修正。

編 者 1961.4

# 目 錄

序言	3
緒論	7
第一節 稀有金屬的概念	7
第二節 稀有金屬的技術分類	9
稀有輕金屬	9
稀有高熔點金屬	10
稀有分散金屬	10
稀土金屬	10
稀有放射性金屬	10
第三節 從礦石原料中提取稀有金屬的工藝特點	11
第四節 稀有金屬在國民經濟中的作用	12

## 第一篇 稀有高熔點金屬冶金

第一章 鎢冶金	13
第一節 概論	13
鎢的性質	13
鎢化合物的性質	14
鎢的用途	15
鎢的礦物原料	16
第二節 鎢精礦的處理方法	16
第三節 黑鎢精礦的蘇打燒結法	17
過程的化學基礎	17
過程的實踐	18
第四節 白鎢礦的分解	19
蘇打水溶液分解法	19
用酸分解白鎢精礦	21
第五節 由鎢酸鈉和鎢酸制取三氧化鎢	22
鎢酸鈉溶液的淨化	22
從鎢酸鈉溶液中析出鎢化合物	23
鎢酸的淨化	24
三氧化鎢的制取	25
第六節 金屬鎢的生產	26
用氫還原三氧化鎢	26
致密鎢的生產	28
第二章 鉍冶金	29
第一節 概論	29
鉍的性質	29
鉍化合物的性質	30
鉍的用途	31
鉍的礦物原料	31
第二節 由標準輝鉍礦精礦生產三	31

氧化鉍	32
輝鉍礦的氧化焙燒	32
純三氧化鉍的生產	34
第三節 金屬鉍的生產	38
用氫還原三氧化鉍	38
致密鉍的生產	39
第三章 鉭鉍冶金	40
第一節 概論	40
鉭和鉍的性質	40
鉭鉍化合物的性質	40
鉭和鉍的用途	42
鉭和鉍的礦物原料	42
第二節 從鉭鉍礦生產鉭鉍化合物	43
從鉭鉍精礦生產鉭鉍化合物	43
從鉭-鉍-錳精礦生產鉭鉍化合物	46
第三節 鉭鉍分離	48
分步精晶法	48
液-液萃取法	52
第四節 鉭和鉍的生產	56
鉭和鉍的生產方法	56
電解法生產鉭粉	56
碳熱還原法生產鉍	57
致密鉭和鉍的生產	58
第四章 鈦冶金	60
第一節 概論	60
鈦的性質	60
鈦化合物的性質	61
鈦的用途	62
鈦的礦物原料	62
第二節 鈦精礦的分解方法	63
第三節 二氧化鈦的生產	64
硫酸法	64
由四氯化鈦制取二氧化鈦	66
第四節 四氯化鈦的生產	66
金紅石及高鈦渣的氯化	67
粗氯化鈦的淨化	69
第五節 金屬鈦的生產	70
四氯化鈦的金屬熱還原	71
鈣或氫化鈣還原二氧化鈦	73
第六節 致密鈦的生產	74
鈦的鹼鹽熱分解	74
熔法	76
粉末冶金法	77
第五章 鈳冶金	78

第一節 概論	78	选择性氧化和选择性还原法	111
鋅的性质	78	离子交换分离法	112
鋅的化合物的性质	79	总的分离流程	113
鋅的用途	80	第七節 稀土金屬的生产	114
鋅的矿物原料	80	第八節 金屬鈦的生产	116
第二節 鋅的化合物生产	80	第八章 鈾冶金	117
热分解法	81	第一節 概論	117
从盐溶液中和硫酸溶液中析出鋅	83	鈾的物理性质	117
紅土浸出燒結法	84	鈾及其化合物的化学性质	117
第三節 鋅鈔分离	85	鈾的用途	119
分步結晶法	86	鈾的矿物原料	119
液一液萃取法	86	第二節 从鈾礦石中提取鈾	119
离子交换法	87	鈾矿石及精矿的分解方法	120
其他方法	88	鈾原料的浸出法	120
第四節 金屬鋅的生产	88	从酸性溶液中析出鈾	121
金属热还原法	89	由浸性溶液中析出鈾的化学沉淀法	121
熔盐电解法	90	由浸性溶液中析出鈾的离子交换法	123
电解鋅的生产	90	由浸性溶液中析出鈾的有机溶剂萃取法	124
第六章 鈳冶金	91	鈾矿石的苏打溶液浸出法	126
第一節 概論	91	由碳酸盐溶液中析出鈾	127
鈳及其化合物的性质	91	第三節 高纯度鈾化合物的制取	129
鈳的用途	92	高纯度 $UO_3$ 的生产	129
鈳的矿物原料	93	四氟化鈾(“藍盐”)的生产	130
第二節 从鉄礦中提取鈳	93	第四節 金屬鈾的生产	130
鈳原料的处理概述	93	以鈣还原四氟化鈾	130
从鈳渣中提取鈳	94	以鉄还原四氟化鈾	131
第三節 金屬鈳的生产	96	鈾的熔化	131
第二篇 稀土金屬和鈳鈾冶金			
第七章 稀土金屬和鈳冶金	98	第三篇 稀散金屬	
第一節 稀土元素的物理化学性质及其用途	98	第九章 鋅冶金	132
稀土金属的性质	98	第一節 概論	132
稀土金属化合物的一般性质	99	鋅的物理化学性质	132
稀土金属的用途	99	鋅的主要化合物及其性质	133
第二節 鈳的物理化学性质及用途	100	鋅的用途	133
鈳的性质	100	第二節 鋅的原料来源	134
鈳化合物的性质	100	鋅在地壳中的分布	134
鈳的用途	101	鋅在鋅生产过程中的分布	134
第三節 稀土金屬及鈳的矿物原料	102	鋅在鋁生产过程中的分布	135
独居石精矿的处理	103	第三節 从 $Al_2O_3$ 生产废料中提取鋅精矿	135
独居石的硫酸分解法	103	分步碳酸化法制取鋅精矿	135
独居石的碱法分解	105	鋁酸鈣沉淀法制取鋅精矿	136
第五節 鈳化合物的制取	106	汞齐电解法制取鋅精矿	137
选择沉淀法或选择溶解法	106	第四節 金屬鋅的制取	138
有机溶剂萃取法	107	第十章 鈾冶金	139
鈳精矿的淨化工艺流程	108	第一節 概論	139
第六節 稀土金屬的分离	108	鈾的物理化学性质	139
分步結晶法	109	鈾的主要化合物及其性质	139
分步沉淀法	109	鈾的用途	140
		第二節 鈾的原料来源	141

錳在地壳中的分布状况.....	141	錳和磷的主要化合物及其性质 .....	165
錳在鋅冶金过程中的分布 .....	141	錳磷的用途 .....	165
錳在鉛冶金过程中的分布 .....	142	<b>第二節 錳磷的原料來源</b> .....	166
<b>第三節 自火法煉鋅的廢料中提取錳</b> .....	142	錳磷在地壳中的分布 .....	166
錳 .....	142	錳磷在某些硫化矿物处理时的分布 .....	166
自高錳鉛中提錳 .....	142	<b>第三節 从銅電解精煉的陽極泥中</b>	
<b>第四節 自濕法煉鋅的廢料中提取錳</b> .....	144	提取錳和磷 .....	166
錳 .....	144	从陽極泥中脫錳和提取錳磷的主要方法...	167
自鑛生產廢料中提取錳 .....	144	陽極泥的焙煉 .....	169
自升華物(維爾茲-氧化物)中提取錳 ..	145	錳的制取 .....	169
汞齊法提取錳 .....	147	磷的提取 .....	171
<b>第五節 粗錳的精煉</b> .....	148	<b>第四節 錳磷的精煉</b> .....	172
選擇置換法精煉錳 .....	148		
電解法精煉錳 .....	148		
<b>第十一章 鈦冶金</b> .....	149		
<b>第一節 概論</b> .....	149		
鈦的物理化學性質 .....	149		
鈦的主要化合物及其性質 .....	149		
鈦的用途 .....	151		
<b>第二節 鈦的原料來源</b> .....	151		
鈦在地壳中的分布 .....	151		
處理某些硫化礦時鈦的分布 .....	151		
<b>第三節 自鋅生產廢料中提取鈦</b> .....	152		
自鋅生產廢料中制取粗氧化鈦 .....	152		
粗氧化鈦的處理 .....	153		
<b>第十二章 鎘冶金</b> .....	154		
<b>第一節 概論</b> .....	154		
鎘的物理化學性質 .....	154		
鎘的主要化合物及其性質 .....	155		
鎘的用途 .....	156		
<b>第二節 鎘的原料來源</b> .....	156		
鎘在地壳中的分布 .....	156		
鎘在鋅冶金過程中的分布 .....	157		
鎘在鉛冶金過程中的分布 .....	157		
鎘在煤處理過程中的分布 .....	157		
<b>第三節 从鋅生產廢料中提取鎘</b> .....	157		
.....	157		
<b>第四節 从煤氣廠烟塵中提取鎘</b> .....	158		
.....	158		
<b>第五節 四氯化鎘的淨化及二氧化鎘的制取</b> .....	160		
四氯化鎘的淨化 .....	160		
二氧化鎘的制取 .....	161		
<b>第六節 金屬鎘的制取</b> .....	161		
<b>第七節 高純度鎘的制取</b> .....	161		
區域熔煉法及定向冷凝法的基本原理 ..	161		
鎘的區域熔煉 .....	162		
<b>第十三章 硒磷冶金</b> .....	164		
<b>第一節 概論</b> .....	164		
硒磷的物理化學性質 .....	164		

#### 第四篇 稀有輕金屬冶金

<b>第十四章 鉍冶金</b> .....	174
<b>第一節 概論</b> .....	174
鉍的性質 .....	174
鉍的化合物及其性質 .....	175
鉍及其化合物的用途 .....	176
鉍及其化合物的中毒防護 .....	176
鉍的礦物原料 .....	176
<b>第二節 鉍化合物的生產</b> .....	177
硫酸鹽法 .....	177
硅氟酸熱燒精法 .....	179
<b>第三節 金屬鉍的生產</b> .....	181
金屬熱還原法 .....	181
熔鹽電解法 .....	183
鉍的精煉 .....	183
<b>第十五章 鋰冶金</b> .....	184
<b>第一節 概論</b> .....	184
鋰的性質 .....	184
鋰的化合物及其性質 .....	185
鋰及其化合物的用途 .....	186
鋰的礦物原料 .....	186
<b>第二節 鋰化合物的生產</b> .....	187
酸法 .....	187
碱法 .....	187
鹽法 .....	188
聯合法 .....	189
<b>第三節 金屬鋰的生產</b> .....	190
金屬熱還原法 .....	190
熔鹽電解法 .....	191
鋰的精煉 .....	192

高等学校教学用书



# 稀有金属冶金概论

(非稀有金属冶炼专业用)

“稀有金属冶金概论”编写小组编

中国工业出版社

本书是高等工业学校冶金系非稀有金属冶炼专业“稀有金属冶金概论”课程教学用书。书中简要地阐述了各种稀有金属（稀有高熔点金属——钨、钼、钽、铌、钛、锆、钽；稀土金属和铈、钍；稀有分散金属——镓、铟、铊、锗、硒、碲和稀有轻金属——铍、锂）冶金的基本原理和主要工艺过程。

本书也可供非稀有金属冶炼的其他工业部门的有关技术人员参考。

## 稀有金属冶金概论

（非稀有金属冶炼专业用）

“稀有金属冶金概论”编写小组编

\*

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本 787×1092 1/32 · 印张 12 · 字数 276,000

1961年8月北京第一版 · 1961年8月北京第一次印刷

印数 0001—1,437 · 定价（10-6）1.45元

统一书号：15165·562（冶金—167）



## 序 言

解放后十多年来,在党的领导下,我国的稀有金属冶金工业已经建立起来,并且得到了迅速的发展。

随着稀有金属在我国国民经济中的作用的日益增长,以及高速度发展科学技术的需要,许多部门的干部和技术人员,都须具备稀有金属冶炼方面的知识,为此,各高等工业学校冶金系的非稀有金属冶炼各专业,也开设了“稀有金属冶金概论”课程。本书就是为了解决这门课程的教材问题而编写的。

本书主要是根据有色重金属、有色轻金属和粉末冶金等专业的教学大纲编写的。在编写中,我们力求简明扼要地阐述各种稀有金属冶金的基本理论和主要工艺过程。同时,在内容的深度和广度方面,具有一定的伸缩性,使不同的专业可以根据自己的需要加以选择。

在编写时,主要参考了下列几本书:

1. A. H. 泽里克曼著,“稀有金属冶金学”冶金工业出版社,1959年。
2. Г. А. 麦耶尔松, A. H. 泽里克曼著,“稀有金属冶金学教程”冶金工业出版社,1960年。
3. A. H. 泽里克曼, Г. В. 薩姆索諾夫等著,“稀有金属冶金学”上、下册,冶金工业出版社,1956年。
4. А. Н. Зеликман, металлургия редкоземельных металлов тория и урана, металлурпвдат 1956。

由于编者水平所限,对许多问题的阐述难免有不充分和错误之处,希读者批评指正,以便再版时修正。

編 者 1961.4

# 目 錄

序言	3
緒論	7
第一節 稀有金屬的概念	7
第二節 稀有金屬的技術分類	9
稀有輕金屬	9
稀有高熔點金屬	10
稀有分散金屬	10
稀土金屬	10
稀有放射性金屬	10
第三節 從礦石原料中提取稀有金屬的工藝特點	11
第四節 稀有金屬在國民經濟中的作用	12

## 第一篇 稀有高熔點金屬冶金

第一章 鎢冶金	13
第一節 概論	13
鎢的性質	13
鎢化合物的性質	14
鎢的用途	15
鎢的礦物原料	16
第二節 鎢精礦的處理方法	16
第三節 黑鎢精礦的蘇打燒結法	17
過程的化學基礎	17
過程的實踐	18
第四節 白鎢礦的分解	19
蘇打水溶液分解法	19
用酸分解白鎢精礦	21
第五節 由鎢酸鈉和鎢酸制取三氧化鎢	22
鎢酸鈉溶液的淨化	22
從仲鎢酸鈉溶液中析出鎢化合物	23
鎢酸的淨化	24
三氧化鎢的制取	25
第六節 金屬鎢的生產	26
用氫還原三氧化鎢	26
致密鎢的生產	28
第二章 鉍冶金	29
第一節 概論	29
鉍的性質	29
鉍化合物的性質	30
鉍的用途	31
鉍的礦物原料	31
第二節 由標準輝鉍礦精礦生產三	

氧化鉍	32
輝鉍礦的氧化焙燒	32
純三氧化鉍的生產	34
第三節 金屬鉍的生產	38
用氫還原三氧化鉍	38
致密鉍的生產	39
第三章 鉭鉍冶金	40
第一節 概論	40
鉭和鉍的性質	40
鉭鉍化合物的性質	40
鉭和鉍的用途	42
鉭和鉍的礦物原料	42
第二節 從鉭鉍礦生產鉭鉍化合物	43
從鉭鉍精礦生產鉭鉍化合物	43
從鈦-鉭-鉍精礦生產鉭鉍化合物	46
第三節 鉭鉍分離	48
分步精晶法	48
液-液萃取法	52
第四節 鉭和鉍的生產	56
鉭和鉍的生產方法	56
電解法生產鉭粉	56
碳熱還原法生產鉍	57
致密鉭和鉍的生產	58
第四章 鈦冶金	60
第一節 概論	60
鈦的性質	60
鈦化合物的性質	61
鈦的用途	62
鈦的礦物原料	62
第二節 鈦精礦的分解方法	63
第三節 二氧化鈦的生產	64
硫酸法	64
由四氯化鈦制取二氧化鈦	66
第四節 四氯化鈦的生產	66
金紅石及高鈦渣的氯化	67
粗氯化鈦的淨化	69
第五節 金屬鈦的生產	70
四氯化鈦的金屬熱還原	71
鈣或氫化鈣還原二氧化鈦	73
第六節 致密鈦的生產	74
鈦的鹽熱離解	74
熔法	76
粉末冶金法	77
第五章 鈳冶金	78

第一節 概論	78	选择性氧化和选择性还原法	111
鋅的性质	78	离子交换分离法	112
鋅的化合物的性质	79	总的分离流程	113
鋅的用途	80	第七節 稀土金屬的生产	114
鋅的矿物原料	80	第八節 金屬鈮的生产	116
第二節 鋅的化合物生产	80	第八章 鈾冶金	117
热分解法	81	第一節 概論	117
从盐 $Ca$ 溶液中中和硫酸溶液中析出鋅	83	鈾的物理性质	117
紅土浸出燒結法	84	鈾及其化合物的化学性质	117
第三節 鋅鈹分离	85	鈾的用途	119
分步結晶法	86	鈾的矿物原料	119
液一液萃取法	86	第二節 从鈾礦石中提取鈾	119
离子交换法	87	鈾矿石及精矿的分解方法	120
其他方法	88	鈾原料的浸出法	120
第四節 金屬鋅的生产	88	从酸性溶液中析出鈾	121
金属热还原法	89	由浸性溶液中析出鈾的化学沉淀法	121
熔盐电解法	90	由碱性溶液中析出鈾的离子交换法	123
电解鋅的生产	90	由浸性溶液中析出鈾的有机溶剂萃取法	124
第六章 鈳冶金	91	鈾矿石的苏打溶液浸出法	126
第一節 概論	91	由碳酸盐溶液中析出鈾	127
鈳及其化合物的性质	91	第三節 高纯度鈾化合物的制取	129
鈳的用途	92	高纯度 $UO_3$ 的生产	129
鈳的矿物原料	93	四氟化鈾(“藍盐”)的生产	130
第二節 从鉄礦中提取鈳	93	第四節 金屬鈾的生产	130
鈳原料的处理概述	93	以鈣还原四氟化鈾	130
从鈳渣中提取鈳	94	以鉄还原四氟化鈾	131
第三節 金屬鈳的生产	96	鈾的熔化	131
第二篇 稀土金屬和鈳鈾冶金		第三篇 稀散金屬	
第七章 稀土金屬和鈳冶金	98	第九章 鋅冶金	132
第一節 稀土元素的物理化学性质及其用途	98	第一節 概論	132
稀土金属的性质	98	鋅的物理化学性质	132
稀土金属化合物的一般性质	99	鋅的主要化合物及其性质	133
稀土金属的用途	99	鋅的用途	133
第二節 鈳的物理化学性质及用途	100	第二節 鋅的原料来源	134
鈳的性质	100	鋅在地壳中的分布	134
鈳化合物的性质	100	鋅在鋅生产过程中的分布	134
鈳的用途	101	鋅在鋁生产过程中的分布	135
第三節 稀土金屬及鈳的矿物原料	102	第三節 从 $Al_2O_3$ 生产废料中提取鋅精礦	135
独居石精礦的处理	103	分步碳酸化法制取鋅精礦	135
独居石的硫酸分解法	103	鋁酸鈣沉淀法制取鋅精礦	136
独居石的碱法分解	105	汞齐电解法制取鋅精礦	137
第五節 鈳鈹化合物的制取	106	第四節 金屬鋅的制取	138
选择沉淀法或选择溶解法	106	第十章 鈾冶金	139
有机溶剂萃取法	107	第一節 概論	139
鈳精礦的淨化工艺流程	108	鈾的物理化学性质	139
第六節 稀土金屬的分离	108	鈾的主要化合物及其性质	139
分步結晶法	109	鈾的用途	140
分步沉淀法	109	第二節 鈾的原料来源	141

錳在地壳中的分布状况.....	141	錳和磷的主要化合物及其性质 .....	165
錳在鋅冶金过程中的分布 .....	141	錳磷的用途 .....	165
錳在鉛冶金过程中的分布 .....	142	<b>第二節 錳磷的原料來源</b> .....	166
<b>第三節 自火法煉鋅的廢料中提取錳</b> .....	142	錳磷在地壳中的分布 .....	166
自高錳鉛中提錳 .....	142	錳磷在某些硫化矿物处理时的分布 .....	166
<b>第四節 自濕法煉鋅的廢料中提取錳</b> .....	144	<b>第三節 从銅電解精煉的陽極泥中     提取錳和磷</b> .....	166
自錳生产廢料中提取錳 .....	144	从陽極泥中脫錳和提取錳磷的主要方法.....	167
自升華物(維爾茲-氧化物)中提取錳 .....	145	陽極泥的煅煉 .....	169
汞齊法提取錳 .....	147	錳的制取 .....	169
<b>第五節 粗錳的精煉</b> .....	148	磷的提取 .....	171
選擇置換法精煉錳 .....	148	<b>第四節 錳磷的精煉</b> .....	172
電解法精煉錳 .....	148	<b>第四篇 稀有輕金屬冶金</b>	
<b>第十一章 鈦冶金</b> .....	149	<b>第十四章 鈹冶金</b> .....	174
<b>第一節 概論</b> .....	149	<b>第一節 概論</b> .....	174
鈦的物理化学性质 .....	149	鈹的性质 .....	174
鈦的主要化合物及其性质 .....	149	鈹的化合物及其性质 .....	175
鈦的用途 .....	151	鈹及其化合物的用途 .....	176
<b>第二節 鈦的原料來源</b> .....	151	鈹及其化合物的中毒防护 .....	176
鈦在地壳中的分布 .....	151	鈹的矿物原料 .....	176
处理某些硫化矿物时鈦的分布 .....	151	<b>第二節 鈹化合物的生产</b> .....	177
<b>第三節 自鋅生产廢料中提取鈦</b> .....	152	硫酸盐法 .....	177
自鋅生产廢料中制取粗氧化鈦 .....	152	硅氟酸燒結法 .....	179
粗氧化鈦的处理 .....	153	<b>第三節 金屬鈹的生产</b> .....	181
<b>第十二章 鋅冶金</b> .....	154	金屬熱还原法 .....	181
<b>第一節 概論</b> .....	154	熔盐電解法 .....	183
鋅的物理化学性质 .....	154	鈹的精煉 .....	183
鋅的主要化合物及其性质 .....	155	<b>第十五章 鋰冶金</b> .....	184
鋅的用途 .....	156	<b>第一節 概論</b> .....	184
<b>第二節 鋅的原料來源</b> .....	156	鋰的性质 .....	184
鋅在地壳中的分布 .....	156	鋰的化合物及其性质 .....	185
鋅在鋅冶金过程中的分布 .....	157	鋰及其化合物的用途 .....	186
鋅在鉛冶金过程中的分布 .....	157	鋰的矿物原料 .....	186
鋅在煤处理过程中的分布 .....	157	<b>第二節 鋰化合物的生产</b> .....	187
<b>第三節 从鋅生产廢料中提取鋅</b> .....	157	酸法 .....	187
.....	157	碱法 .....	187
<b>第四節 从煤气厂烟塵中提取鋅</b> .....	158	盐法 .....	188
.....	158	联合法 .....	189
<b>第五節 四氯化鋅的淨化及二氧化鋅的制取</b> .....	160	<b>第三節 金屬鋰的生产</b> .....	190
四氯化鋅的淨化 .....	160	金屬熱还原法 .....	190
二氧化鋅的制取 .....	161	熔盐電解法 .....	191
<b>第六節 金屬鋅的制取</b> .....	161	鋰的精煉 .....	192
<b>第七節 高純度鋅的制取</b> .....	161		
区域熔煉法及定向冷凝法的基本原理 .....	161		
鋅的区域熔煉 .....	162		
<b>第十三章 錳磷冶金</b> .....	164		
<b>第一節 概論</b> .....	164		
錳磷的物理化学性质 .....	164		

# 緒 論

## 第一節 稀有金屬的概念

在所有已知的 102 种元素中，約有 80 种是金屬，其中有 50 余种被認為是稀有金屬。但是，對於稀有金屬的划分，目前尚無統一的标准。

在周期系(表 0-1)里方格圈着的元素都是稀有元素，它們分布在各个不同的族中，并

門捷列夫元素周期系(用方格圈着的是稀有金屬)

表 0-1

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
								He <sup>2</sup> 氦 4.003
				C <sup>6</sup> 碳 12.01	N <sup>7</sup> 氮 14.008	O <sup>8</sup> 氧 16.00	F <sup>9</sup> 氟 19.00	Ne <sup>10</sup> 氖 20.183
				Si <sup>14</sup> 矽 28.06	P <sup>15</sup> 磷 30.98	S <sup>16</sup> 硫 32.065	Cl <sup>17</sup> 氯 35.457	Ar <sup>18</sup> 氬 39.994
Ni <sup>28</sup> 鎳 58.69	Cu <sup>29</sup> 銅 63.54	Zn <sup>30</sup> 鋅 65.38	Ga <sup>31</sup> 鎵 69.72	Ge <sup>32</sup> 鍮 72.60	As <sup>33</sup> 砷 74.91	Se <sup>34</sup> 硒 78.96	Br <sup>35</sup> 溴 79.916	Kr <sup>36</sup> 氪 83.7
Pd <sup>46</sup> 鈳 106.7	Ag <sup>47</sup> 銀 107.88	Cd <sup>48</sup> 鎘 112.41	In <sup>49</sup> 銦 114.76	Sn <sup>50</sup> 錫 118.70	Pb <sup>51</sup> 鉛 121.76	Te <sup>52</sup> 碲 127.61	I <sup>53</sup> 碘 126.92	Xe <sup>54</sup> 氙 131.3
Pt <sup>78</sup> 鉑 195.23	Au <sup>79</sup> 金 197.2	Hg <sup>80</sup> 汞 200.61	Tl <sup>81</sup> 鉍 204.39	Pb <sup>82</sup> 鉛 207.21	Bi <sup>83</sup> 鉍 209.00	Po <sup>84</sup> 鉈 (208)	At <sup>85</sup> 砹	Rn <sup>86</sup> 氡 222.0

元 素

Tb <sup>65</sup> 釷 159.2	Dy <sup>66</sup> 鐳 162.46	Ho <sup>67</sup> 釷 164.94	Er <sup>68</sup> 鐳 167.2	Tu <sup>69</sup> 釷 169.4	Yb <sup>70</sup> 釷 173.04	Lu <sup>71</sup> 釷 174.99
--------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

元 素

Cm <sup>96</sup> 錒 247	Bk <sup>97</sup> 錒 247	Cf <sup>98</sup> 錒 251	Es <sup>99</sup> 錒 252	Fm <sup>100</sup> 錒 257	Md <sup>101</sup> 錒 288	No <sup>102</sup> 錒 289
------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------

且相应地具有不同的性质。因此,无论是按元素在周期系中的位置或是按其物理化学性质的共同性,都不能划分为一个组。

元素在地壳中的分布情况

表 0-2

十进级	克拉克间距	元素及其重量百分数(克拉克)															
I	>10	O	Si														
		49.13	26.00														
II	1—10	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H									
		7.45	4.20	3.25	2.40	2.35	2.35	1.0									
III	1—10 <sup>-1</sup>	Ti	C	Cl	P	S	Mn										
		0.61	0.35	0.20	0.12	0.10	0.10										
IV	10 <sup>-1</sup> —10 <sup>-2</sup>	F	Ba	N	Sr	Cr	Zr	V	Ni	Zn	Cu	镧系元素					
		0.08	0.05	0.04	0.035	0.03	0.025	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01					
V	10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-3</sup>	Rb	Li	Y	B	Sn	Co	Th	Pb	W	Mo	Br	Cs				
		8×10 <sup>-3</sup>	5×10 <sup>-3</sup>	5×10 <sup>-3</sup>	5×10 <sup>-3</sup>	8×10 <sup>-3</sup>	2×10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	1.6×10 <sup>-3</sup>	7×10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>				
VI	10 <sup>-3</sup> —10 <sup>-4</sup>	Sc	As	U	Be	Ar	Cd	Hf	Ge	Ga	J						
		6×10 <sup>-4</sup>	5×10 <sup>-4</sup>	4×10 <sup>-4</sup>	4×10 <sup>-4</sup>	4×10 <sup>-4</sup>	5×10 <sup>-4</sup>	4×10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>						
VII	10 <sup>-4</sup> —10 <sup>-5</sup>	Se	Sb	Nb	Ta	Pt	Ag	Tb	Bi	In							
		8×10 <sup>-5</sup>	5×10 <sup>-5</sup>	3.2×10 <sup>-5</sup>	2.4×10 <sup>-5</sup>	2×10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>							
VIII	10 <sup>-5</sup> —10 <sup>-6</sup>	Hg	Pd	Ru	Os	Rh	Te	Sr	He								
		5×10 <sup>-6</sup>	5×10 <sup>-6</sup>	5×10 <sup>-6</sup>	5×10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>								
IX	10 <sup>-6</sup> —10 <sup>-7</sup>	Ne	Au	Re													
		5×10 <sup>-7</sup>	5×10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-7</sup>													
X	10 <sup>-7</sup> —10 <sup>-8</sup>	Kr															
		2×10 <sup>-8</sup>															
XI	10 <sup>-8</sup> —10 <sup>-9</sup>	Xe															
		3×10 <sup>-9</sup>															
XII	10 <sup>-9</sup> —10 <sup>-10</sup>	Ra															
		2×10 <sup>-10</sup>															
XIII	<10 <sup>-10</sup>	Pa	Po														
		7×10 <sup>-11</sup>	5×10 <sup>-11</sup>														

稀有金属也不是指在自然界中分布量稀少的金属,这从表 0-2 中可以看出。虽然大多数稀有金属在地壳中的分布量很少,但有許多稀有金属在地壳中的分布量比普通金属多得多,例如,钽占第十位,而它在地壳中多于碳、银、镍及許多其它元素;锆、钒、铈、铍、铈、比铅、砷、锡、汞、银、和金等普通金属还要多;铪和铈也比铅、铈、汞、金、银多。铈和镓在地壳中的含量比铈、银及铋为多,然而,由于它們在地壳中的分散程度大,很少生成单独的矿物和矿床,因而它們就显得非常稀少。因此,在地壳中的分布量很少,这一概念并不是稀有金属的共同特征。

实际上,“稀有金属”的概念,并不是由于科学上分类的结果,而是历史上形成的,它带有相当程度的相对性。稀有元素类所包括的金属,都是由于一系列原因而发现较晚并且都是在十九世纪以后才开始在工业上应用的,这从表 0-3 可以看出。

稀有金属被发现和在工业上应用较晚的原因可概括如下:

1. 多数稀有金属在地壳中分布不广,而且又很分散;
2. 某些稀有金属由于其物理化学性质的关系,难于从原料中提取,以及很难炼成纯金属。

现在,“稀有金属”这个概念对于許多金属来讲已不够确切,不过,根据传统习惯,所谓稀有金属包括那些在工业上已采用了的,以及某些不久前才发现而几乎未被应用或甚至

人类应用化学元素(包括其化合物)数目的增长情况

表 0-3

时 期	元 素	元素总数
古 代	N, Al, Fe, Au, K, Ca, O, Si, Cu, Na, Sn, Hg, S, Pb, Ag, C, Cl, Zn, Sb	19
十 八 世 纪 以 前	除上列元素外,还有 As, Mg, Bi, Co, B, Ni, P	26
十 八 世 纪	除上列元素外,还有 H, Pt, Ir, J	30
十 九 世 纪	除上列元素外,还有 Ba, Br, [V], [W], Cd, Mn, [Mo], Os, Pd, [Ra], Sr, [Ta], F, [Th], [U], Cr, [Zr] 及 镧系元素 (15种元素)	62
二十世紀 1915 年以前	除上列元素外,还有 Ne, [Li], He, [Ti], [Ac], Ru, Rh	69
二十世紀 1932 年以前	除上列元素外,还有 [Be], Ar, [Ga], [Se], [Rb], [Y], [In], [Tc], [Nb], [Hf], [Re], [Tl], [Cs]	82

注: 下面划线的是古代已经应用的金属; 用方格圈着的是稀有金属。

是研究得很少的金属(例如钒、铈及某些超铀元素)。因此稀有金属应该包括下列 52 种金属。

元素在周期系中的族别	元 素	数 量
I	锂、铷、铯、钫	4
II	铍、镭	2
III	钪、钇、镧、铈、铈、铈、铈	7
IV	钛、锆、铪、铪	4
V	钒、铌、钽	3
VI	铬、钨、钨、钨、钨	5
VII	锰、链	2
镧系元素	从钪(58)到镧(71)	14
锕系元素	钍、镤、铀及超铀元素	11
共 计		52

## 第二節 稀有金属的技术分类

根据稀有金属的某些共同特征: 物理化学性质的近似性, 从原料中提取金属的生产方法的相似性和在地壳中的存在特征等, 稀有金属一般分为下列五类。

1. 稀有轻金属: 锂(Li)、铷(Rb)、铯(Cs)、铍(Be);
2. 稀有高熔点金属: 钨(W)、钼(Mo)、钽(Ta)、铌(Nb)、钛(Ti)、锆(Zr)、钒(V);
3. 稀有分散金属: 镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl)、锗(Ge)、硒(Se)、碲(Te)、铼(Re)、铪(Hf);
4. 稀土金属: 钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)和镧系元素(从钪到镧共 14 个元素);
5. 稀有放射性金属: 锕(Ac)及锕系元素(钍、镤、铀及超铀元素)。

稀有分散金属类中的铪和铼有时又列入稀有高熔点金属; 而稀土金属中的钪有时又列入稀有分散金属类。

各类稀有金属的主要特征如下。

### 稀 有 轻 金 属

这类金属位于门捷列夫周期系中的第 I 族和第 II 族。它们的共同特点是比重小

(铯—0.53; 铍—1.85; 铷—1.55; 铈—1.87), 化学活性很强。这类金属的氧化物和氯化物都具有很高的化学稳定性, 很难还原, 它们与铝、镁、钙一样, 是用熔盐电解法或金属热还原法生产的。

### 稀有高熔点金属

这类金属是周期系中第 IV 族、V 族和 VI 族的过渡性元素。这些元素的 d 亚电子层尚未填满, 正在填充电子。

原子结构的这种特点, 就决定了这些金属的晶格极为牢固, 因而这些金属的硬度大、熔点高(自钨的 1660°C 至钨的 3400°C)、抗蚀性强, 以及由于价键中有 d 电子参与而具有多种原子价, 因而生成各种各样的化合物。

这类金属都可与许多原子半径小的非金属生成非常硬和非常难熔的稳定化合物, 如碳化物、氮化物、硅化物和硼化物。这些化合物在工业上是用来生产硬质合金的重要材料。

由于高熔点金属的性质相似, 所以它们的用途也有许多共同性。这些金属除了作合金钢的合金元素外, 都以碳化物应用于硬质合金中。它们的纯金属则用于电气技术和电真空技术。

高熔点金属的熔点很高, 由化合物还原时是获得金属粉末或海绵体, 然后采用粉末冶金法或电弧熔炼法制成致密金属。

### 稀有分散金属

这类金属的共同特征是它们在地壳中很分散。大多数稀有分散金属都不形成单独的矿物(或者非常稀少)和矿床, 各种分散性金属都是以类质同象的杂质形态存在于其他矿物的晶格中。因此这类金属都是由各种冶金工厂和化学工厂的废料中提取的。

例如, 镓存在于铝矾土中, 镓与铟、铊、铋等常常一道存在于铋矿和铅矿中, 铋还常常存在于煤中, 硒和碲分散于黄铁矿、黄铜矿及其他的硫化矿中。铊分散于铅矿中, 铊存在于辉钼矿中。因而这些分散金属可从处理这些矿石原料的中间产品或废料中提取。

提取分散性金属的原料是多种多样的。例如煤气厂的废料, 电解铜厂的阳极泥, 生产铅、铋和铝的废料(炉渣及烟尘等), 硫酸厂的淤泥等都是提取分散性金属的原料。

### 稀土金属

这类元素中的镧和镧系元素的外层电子结构相同, 因而其物理化学性质很近似。钪和钇的性质与镧系元素的亦相近似, 也归并在稀土金属中。

在矿石中各种稀土金属是相互伴生在一起的, 而且在冶炼过程中, 通常首先是以氧化物的混合物或其他化合物的混合物析出, 然后再进行稀土金属的分离。

### 稀有放射性金属

这类金属包括各种天然放射性元素(铀、钍、镭、钋、镤、钷)和人造超铀元素(镎、钷、镅及其他元素)。

天然放射性元素在矿石中常是共同存在的, 并且常常与稀土金属伴生。

放射性能在很大程度上决定着这些金属的生产工艺特点、生产方法和应用范围。镎



系元素在原子能生产方面起着极其重要的作用。

### 第三節 从礦石原料中提取稀有金屬的工藝特点

稀有金屬冶金中所采用的生产方法具有許多特点。这些特点是由稀有金屬的原料的特点、物理化学性质、以及对工业产品的要求决定的。

1. 稀有金屬原料的特点是稀有金屬的含量低和成分复杂。天然产出的和工业生产废料形态的稀有金屬原料,其稀有金屬的含量大多是很低的。例如,被认为最富有的稀有金屬矿石之一的鎢矿石只含鎢 0.2~1%; 鉬矿石含鉬 0.1~1%, 鉬鈮矿石中鉬、鈮含量还更低。由于这一特点,选矿对稀有金屬的冶炼具有特殊的意义。在許多場合下,是先用选矿的方法从稀有金屬含量非常低的矿石选得稀有金屬含量很高的精矿,然后送到冶金工厂加工处理(例如鎢矿、鉬矿、鉬鈮矿等)。

2. 含稀有金屬的原料,其組成大多数是十分复杂的,常常兼含有各种稀有金屬,例如鎢-鉬矿石,鈾-鈾矿石以及含有稀土金屬鈷,甚至还含有鈾的鈷-鉬-鈮矿石等。此外,某些稀有金屬常常以为数量不多的杂质形态存在于有色金屬矿石和黑色金屬矿石中,存在于有色和黑色冶金工业以及化学工业生产的殘料中。例如鉬存在于銅矿中,鎢存在于錫矿和炼錫炉渣中,鈾存在于鉄矿和炼鉄炉渣中,稀散金屬的镓、铟和锗存在于鉛矿石、鋅矿石和处理鉛、鋅矿的烟尘中。由于这一特点,原料的綜合利用在稀有金屬冶金方面具有极其重大的意义。

3. 大多数稀有金屬的化学活性很强,天然产出的和人工制造的化合物大多数都很稳定,难于将其分解和使其中的稀有金屬还原析出。

4. 对极大多数稀有金屬产品的純度要求是极高的。成品中杂质的允許含量为万分之几,十万分之几,甚至百万分之几。而稀有金屬原料的成分却常常很复杂,含有各种各样的杂质。因此,分离杂质和制备高純度化合物的过程在处理稀有金屬原料的工艺上占有极重要的地位。同时,这就使得采用的工艺流程复杂。

由于上述各种特点,現在沒有一种稀有金屬是直接原料熔炼出来的。从原料提取稀有金屬的工艺过程通常包括下列三个主要阶段:

- (1) 矿石精矿的分解;
- (2) 純化合物(氧化物、卤化物等)的制取;
- (3) 从純化合物生产金屬或其合金。

第一阶段的目的在于破坏天然化合物(矿物),使其轉变为另外的一些化合物,以便于将要提取的金屬与伴生的杂质元素分开,使金屬富集于沉淀物或溶液中。这一目的是靠火冶法(焙烧,与适当的反应剂燒結、熔合、升华等)或水冶法(用酸、碱溶液处理等)来达到。

第二阶段的目的是析出和淨制化合物。在此阶段多半是采用在水溶液中进行的物理化学过程(沉淀、結晶、萃取、离子交换等)。有时也用火冶法来提純化合物(氯化物和氧化物的揮发和蒸餾)。

第三阶段是制取純稀有金屬。在此阶段是采用各种各样的方法来还原化合物,主要是采用火冶法(用氫、一氧化碳或碳还原,金屬热还原和熔盐电解),只有镓、铟、铋、錒、铊、铷、铯六种稀散金屬可以从其盐类的水溶液中析出。