

工業礦物原料叢書

鈷

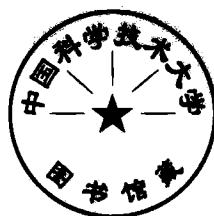
古季瑪 克魯托夫合著

地質出版社

402

鈷

古 季 瑪 合 著
克 魯 托 夫



地 質 出 版 社

本書係蘇聯地質部全蘇礦物原料研究所主編的“對礦物原料之質量方面的工業要求叢書”(Требования промышленности к качеству минерального сырья)的第五十五冊“鈷”(Выпуск 55, кобальт)，爲簡便起見，我們簡稱“工業礦物原料叢書”。係古季瑪(Н. В. Гудима)、克魯托夫(Г. А. Крутов)合著。蘇聯國立地質書籍出版社(Госгеолиздат)1948年出版。由地質部翻譯室翻譯，經譯室審校。

書號0035 工業礦物原料叢書 第八號

鈷

原著者	古季瑪、克魯托夫
翻譯者	地質部翻譯室
審校者	地質部編譯室
出版者	地質出版社
	北京安定門外六鋪炕
經售者	新華書店
印刷者	北京市印刷一廠

印數1—6000冊 一九五四年三月北京第一版
定價3600元 43千字 一九五四年三月第一次印刷

原 序

這套叢書的任務，是爲了幫助地質工作者對於礦物原料質量進行評價。針對這個任務，本叢書主要是敘述各個工業部門對本礦物原料及其加工產品所提出來的技術要求。

書中所列述的技術定額均附有說明及技術的根據，這就大大地便於了解各種指標的作用及意義。

本書對地質學、礦物學、技術樣品的取樣、加工、選礦、經濟學以及野外試驗及實驗室試驗等問題，也都約略談到。

這樣，野外地質工作者就有可能從一本小冊子中來找到他們在勘探某種礦產時，有關工業評價上的許多極重要的實際問題的答案。

本叢書擬分冊出版，共分六十冊；其中有五十冊敘述最重要的礦產，其餘十冊是對於根據工業上不同的用途而分類的各種礦物原料的綜合性的敘述，例如磨料、填料、陶瓷原料、光學礦物等。

這樣的小冊子還是初次編印出版，無論在國內或國外的文獻中，都沒有類似的出版物。書中可能有遺漏、錯誤、含混及其它疏忽的地方。編輯部要求所有的讀者對於每一冊書都提出自己的批評和希望。我們將非常感謝，並在再版時很好地考慮這些意見。

本手冊是由蘇聯地質部委託全蘇礦物原料研究所編寫而成。

目 錄

原 序

一、概述、性質和用途·····	(1)
二、鈷礦物·····	(10)
三、礦床的成因類型·····	(16)
岩漿礦床·····	(18)
晚期岩漿高溫礦床·····	(19)
晚期岩漿中溫和低溫礦床·····	(24)
地表風化礦床·····	(28)
四、工業礦石的類型·····	(32)
五、鈷和含鈷礦石的加工·····	(34)
選礦過程·····	(38)
含鈷礦石和精礦的冶金提煉·····	(42)
六、對礦石和精礦的工業要求·····	(54)
七、礦石質量試驗·····	(58)
八、最重要的經濟資料·····	(62)

參 考 文 獻

一、概述、性質和用途

雖然遠在古代人們就已經曉得，並且利用了鈷的化合物（埃及、伊朗的琺瑯和玻璃等），但鈷元素却還是1735年發現的。

鈷 (Co) 在門得雷耶夫 (Менделеев) 的週期表上是第八族的元素，並且是鐵、鈷、鎳三元素組當中的一個元素。

這三元素組的最主要特性如表 1 所示。

鐵鈷鎳三元素組金屬的特性

表 1

	Fe	Co	Ni
原子序數	26	27	28
原子量	55.85	58.94	58.69
原子半徑 (Å)	1.27	1.24	1.37
標準原子價	2-3	2-3	2
氧化還原反應的潛能 (потенциал):			
(1) 在酸性的介質中 $Me \rightleftharpoons Me'' + 2e$	0.44	0.38	0.25
在鹼性介質中同上	0.88	0.73	0.66
(3) 在酸性介質中 $Me'' \rightleftharpoons Me''' + e$	-0.77	-1.84	—
在鹼性介質中同上	0.56	-0.3	-0.49
同位數 (координационное число)	6	6 和 4	6
在六格內二價離子的半徑 (Å)	0.83	0.83	0.78
比重	7.87	8.89	8.90
硬度 (按摩氏硬度表)	4.5	5.5	3.8
硬度 (按布里茲爾硬度表)	65-90	125	65-70
融點	1530°	1490°	1450°
沸點	2880°	3185°	3080°
居里氏點	768°	1150°	366°

鈷按其外表來說，它是一種淺灰白色的金屬，其磨光面上微呈淺紅色。

鈷的原子半徑不大，這說明鈷是一種硬的金屬，並說明用鈷可以製造具有很堅固的結晶格子的硬合金。其熔點和沸點很高，是由於結晶格子的堅固性。

這組的三元素中的各個元素都具有一個非常突出的特點，就是它們都有很强的磁性，在週期表中除了它們之外，沒有任何一種元素具有此種特點。值得注意的是在這組的三元素中鈷具有很高的居里氏點，此點是 1150° （即在這種溫度下就會失掉磁性），這也就說明用鈷製成的永久磁鐵是非常穩定的。

由於有數種不同的原子價和同位數，就可能造出具有各種不同顏色的鈷、鐵、鎳的化合物，從而得出在自然條件下和冶煉過程中區別這些元素的方法。

在濕法治煉過程中，或高溫下熔煉礦石時，在酸性和鹼性介質中，鐵的氧化作用比鈷和鎳要強。這是一般的主要規律。如果是溶液，則氧化還原潛能的大小可以證明這一點（見表1）。

由於兩價離子氧化潛能的懸殊，所以可很順利地把鈷、鎳和鐵分開，因為鐵氧化後當 pH 為 2—3 時很容易成基性鹽和水化物而沉澱；而當 pH 為 6—7 時則成氫氧化低鈷而沉澱。

鈷和它的化合物主要是用來生產下列產品：

(1) 硬合金；

(2)耐熱合金;

(3)磁性合金;

(4)耐酸合金;

(5)接觸劑;

(6)顏料和珐瑯。

在蘇聯爲了生產上述產品而製造金屬鈷或氧化鈷。

金屬鈷的質量由蘇聯國家標準 (ГОСТ) 123—41 規定 (表 2)。

工業用金屬鈷的化學成分 (%)

表 2

標 號	鈷 的 最 低 含 量	雜 質 的 最 大 含 量					
		鎳	鐵	銅	硫	碳	磷
K-1	99.0	0.3	0.3	0.10	0.01	0.9	0.01
K-3	98.0	0.8	0.5	0.15	0.05	0.4	0.01
K-5	97.0	1.5	0.7	0.15	0.05	0.5	0.01

氧化鈷的化學成分在有色冶金工業部的技術條件 №988—41和2020—47中有所規定，如表 3 所示。

下面就來簡短地敘述一下鈷在製作上述最重要的幾種產品時所起的作用。

硬合金 還在二十世紀之初，人們就已經知道在普通的碳素鋼中加鈷可以增加其對磨損的抵抗力，並且具有耐高溫的特性。後來製出許多合金鋼，如鎢鋼、鉬鋼、鉻鋼和鈦鋼，但這些合金按其性質來說都比鈷鋼稍有遜色。但是後來

知道：如果把鈷加到上述的各種鋼中，可以提高它們的切削性能，當鈷的含量在13%以下時，這種切削性能的提高大致和所加的鈷量是成正比的。

工業用氧化鈷的化學成分 (%)

表 3

元 素	氧 化 物 的 標 號			
	ТС	КГ-1	КГ-3	КГ-5
鈷的最低含量	53	60	60	60
鎳的最高含量	0.5	0.5	0.8	0.9
鐵的最高含量	0.4	0.25	0.35	0.40
錳的最高含量	0.05	0.08	0.09	0.09
硫的最高含量	0.20	0.05	0.15	0.30
磷的最高含量	0.005	0.005	0.005	0.005
鉛的最高含量	0.003	0.006	0.01	0.04
錳的最高含量	0.05	0.05	0.90	0.60
鈾的最高含量	0.10	不定	不定	不定

鋒鋼(быстрорежущая сталь)中的合金混合物(其中包括鈷)在常溫下並不能增加鋼的硬度，但當溫度達到600°時，其硬度才會顯著變小，而對於普通的鋼說來，則從 200° 開始，其硬度便會逐漸變小。

1907年由海涅斯(Хайнес)首倡的所謂“司太立”合金(стеллит)是最好的硬質合金之一，該合金含 50% 以上的鈷。現在已經出產40種以上的“司太立”式合金，其中質量最好的就是含鉬的合金。

鈷有一種特殊而且非常主要的用途，就是用鎢和鈷的碳化物製造超級堅硬(спеченные)合金。這種合金廣泛地應用

於金屬加工工業和鑽進堅硬岩石的礦山工作中。

鈷硬合金的標準成分如表 4 所示。

鈷合金的成分和硬度

表 4

鋼 的 名 稱	含 量 (%)							硬 度 (根據 布氏硬 度表)
	Co	W	Fe	C	Cr	Mo	V	
鉻鋼 1	5.0	18.0	60.5	0.7	4.0	0.5	1.3	600
鉻鋼 2	13.0	17.0	54.0	0.8	4.0	0.5	1.0	600
美國的司太立合金	50	10	5	1.5	30	—	—	600
德國的司太立合金	41	25	5	5	26	—	—	550
美國的司太立合金	50	10	0.5	1.5	20	18	—	600
維的尼羅級堅硬 合金	15	82.0	0.4	5.0	—	—	—	2500
BK-6 〃 〃	6	88.0	1以下	5.3	—	—	—	2500
BK-8 〃 〃	8	84.0	1以下	5.3	—	—	—	2500
BK-15 〃 〃	15	78.0	1以下	5.3	—	—	—	2500

用特種鋼的切削速度可比用普通的碳素工具鋼的切削速度超過十倍。

鈷還用來生產鉚條以鉚接易受磨損的機械零件。用硬合金薄片來鉚接，既可節省合金，又可延長零件使用期限到四至八倍。

根據美國的材料，只有鋇才能真正代替硬合金和鋼中的鈷。

耐熱合金 加鈷以後可大大地提高鋼對熱的穩定性，使之更能耐熱。

美國和德國的一些公司出產許多用鈷和鎢所作的耐熱合

金。人們想用鎳來代替這些合金中的鈷，但現在還沒完全試驗成功。

最好的耐熱合金的成分如表 5 所示。

耐熱合金的成分 (%)

表 5

名 稱	Co	Cr	Mo	Ni	W	Nb	C
合 金 1	65	30	5	—	—	—	0.05
合 金 2	45	20	20	4—5	4—5	4—5	0.05

在研究耐熱合金的過程當中，已經肯定鐵的雜質是非常有害的，由於它形成氧化鐵的薄膜而使合金變得不堅固。

與鈷的耐熱合金相媲美的有含鈣、鎳、鉻合金。

磁性合金 永久磁鐵的質量是根據剩餘感應（磁力綫的數目）高斯數目的大小和保磁力（對失磁的抵抗性）（以奧斯特（эрстед）為單位）來決定的。除了這些而外，磁鐵在高溫的情況下和機械的影響下（振動）也應當是穩定的，並且應當進行磁化。

在1932年以前都認為含鈷量高的合金是最好的，因為它可以保證得到 9,000 高斯的剩餘感應，而保磁力則達260奧斯特，磁能可達900,000爾格/立方厘米；從而最基本的問題就是如何提高保磁力的問題，因為所有不含鈷的合金的保磁力都低於 100 個奧斯特。1932年造出了鎳、鋁、鐵三元合金，它的保磁力達到 650 奧斯特，剩餘感應可達 6,500 高斯和能量可達1,250,000爾格/立方厘米。

由於在三元合金中加了鈷和銅，使得永久磁鐵的性質得到了進一步的改善。特別當製造塊狀磁鐵的時候，鈷就顯得格外有用，因為當淬火的時候，鈷大大地降低了合金冷卻的臨界速度。除此而外，鈷在任何情況下都能提高合金的居里氏點，並且為在合金還未完全固化的溫度下進行最有效的磁化工作創造了條件。

現代含鈷的磁性合金中最好者其剩餘感應可達13,000高斯，保磁力有600奧斯特，磁能達4,500,000爾格/立方厘米。在個別的材料中，可以看到有的保磁力竟達900奧斯特。

各種磁性合金的成分如表6所示。

磁性合金的成分和規格

表 6

合金名稱	成 分 (%)								剩餘 感應 (高斯)	奧斯 特保 磁力	磁 能 (百萬 爾格/ 立方厘米)
	Ni	Al	Fe	Co	Cr	W	Cu	Mo			
鉻鋼	—	—	95.5	—	5.5	—	—	—	9,000	65	0.295
鎢鋼	—	—	94.0	—	—	5.0	—	—	10,300	70	0.32
合金 2	20	—	20	—	—	—	60	—	5,300	450	1.07
Комол	—	—	71	13	—	—	—	17	10,300	245	1.10
Алникo 1	17	10	54.5	12.5	—	—	6.0	—	7,300	540	1.65
Алникo 2	14	8	51	24.0	—	—	3.0	—	12,000	535	4.00
含有2.4%鈹 的合金	14	7.1	49.5	24.0	—	—	3.0	—	11,050	660	3.78

註：前兩種合金中含1%以下的碳，其餘的合金中碳的含量不超過0.15%。

經專門的研究證明：鈷合金的磁能是最便宜的。

耐酸合金 含銅、鉻和錫的耐酸鈷合金中有許多都是很

有名的。

鍍上鈷皮（鍍鈷〔кобальтирование〕）可使其他金屬免受腐蝕，鈷皮或由鈷和鎳所製成的電解合金非常穩定。磨光以後則非常美觀。但是這裏的鈷可以用一些更便宜的金屬如鎳或鉻來代替。

接觸劑 目前鈷被日益廣泛地用作許多氧化還原的接觸劑，下列作用中運用鈷是極為有效的：

（1）當爲了製造硝酸和硝酸氨而使氨氧化時，鈷接觸劑要比一般採用的白金接觸劑更好；

（2）使強烈的毒物如氰酸和一氧化碳氧化時；

（3）用乾餾煤的產物與天然氣合成汽油時，

（4）乾燥劑迅速變乾時；

（5）植物油的氫化、油類的裂化（крекингование）和加工製造時。

顏料和珞瑯 用鈷的化合物可製成下列幾種顏色的顏料和珞瑯：

（1）深藍色——大家都知道含鈷大青（кобальтовая смальта）是含鈷矽酸鉀（深青色顏料）；

（2）藍色——鈷藍——鋁酸鈷；

（3）綠色——鈷、鉻、鋁、鋅的氧化物的各種混合物；

（4）紅色和玫瑰色——鈷和鎂的氧化物的混合物；

（5）黃色的——含鉀複合亞硝酸鈷；

(6) 紫色——焦磷酸鈷和焦磷酸鈉。

除了上面所講的外，還有許多利用鈷和其化合物所製成的生產品。但是它們對鈷工業的發展並沒有太大的意義，原因是製造這些東西的時候僅利用很少量的鈷，如陶瓷、玻璃、寶石以及其它一些工業部門便是。

二、鈷礦物

目前已經曉得的鈷礦物約有30種，在這些礦物當中鈷元素是主要的組成部分。除此之外尚有將近一百種含鈷礦物。在這一百種礦物的成分中鈷和其它金屬來比，僅佔少量，或者是在這些礦物當中鈷僅作為一個次要品和不固定的雜質而存在，但無論是前者或是後者，它們都有其實際價值。

按化合物的類型來說，最重要的組是種類最多的砷礦物和硫礦物；而氧化礦物主要是次生化合物，它們的分佈則比較狹，而這些次生化合物原來屬於氫氧化物類的各種不同的組，有時也屬於砷酸鹽類、碳酸鹽類或者其它礦物類。

最主要的鈷礦物和含鈷礦物如表7所示。

砷化鈷礦物和硫化鈷礦物中間分佈最廣的是鈷的砷硫化物——輝砷鈷礦和鐵砷鈷礦；有時也可見到鈷的砷化物——方鈷礦、砷鈷礦、斜方砷鈷礦，而現在僅僅是在北羅得西亞(Северная Родзия)和比屬剛果(Бельгийское Конго)的鈷銅礦床才有具有工業價值的鈷的砷化物(砷鈷礦和砷銅鈷礦)的富集。在這些礦床的礦石成分當中也有表中列舉的各種鈷礦物中最後的一個鈷礦物——輝鈷礦。該表是在1945年根據比屬剛果的申科洛布維(Шинколобве)礦山的標本而作的。按構造和性質來說這個新的天然產出的二硫化鈷和黃鐵礦非常近似。

在許多礦床中，含鈷的鎳和鐵的砷化和硫化礦物也分佈得很廣。它們都是和上列的鈷的礦物有着極其緊密的聯繫，儘管它們在鈷的含量上有很大的差異，但是按結晶化學的構造和物理性質方面來說，它們彼此是非常相似的。其中有一部分是一些全部混合或部分混合的典型類質同像混合物，其構造和物理常數有規律地變化着；而在另外一些情形下，則可能是一些漸變性和變為機械混合物比較複雜的礦物系統。

至於表上所未列入的一些其它含鈷的鎳和鐵的礦物等則

主要的鈷礦物和含鈷的礦物

表 7

名 稱	分 子 式	鈷的含量(%)
1. 砷化礦物和硫化礦物		
一 般 鈷 礦 物		
輝砷鈷礦	CoAsS	25—34
鐵砷鈷礦	$(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$	8—18
方鈷礦	CoAs_3	16—20
砷鈷礦	CoAs_{3-2}	15—24
斜方砷鈷礦	CoAs_2	13—26
硫鈷礦	Co_3S_4	48—53
硫鎳鈷礦	$(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni})_3\text{S}_4$	35—48
輝鈷礦(каттиорит)	CoS_2	約40.
鐵和鎳的含鈷礦物		
輝砷鎳礦	NiAsS	微量—15
砷鎳礦	NiAs_{3-2}	微量—15
斜方砷鎳礦 (раммельсбергит)	NiAs_2	微量—8
硫鎳鈷礦(зигонит)	$(\text{NiCo})_3\text{S}_4$	20以下
輝鎳礦	Ni_3S_4	0.6—4

名 稱	分 子 式	鈷的含量(%)
粒狀輝鎳鐵礦	$(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co})\text{S}_2$	微量—3.5
硫鎳礦 (вазчит)	NiS_2	3 以下
硫鐵鎳礦	$(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$	5 以下
紅砷鎳礦	NiAs	2 以下
針硫鎳礦	NiS	0.6以下
鈷毒砂	$(\text{Fe}, \text{Co})\text{AsS}$	3—8
含鈷毒砂	FeAsS	3 以下
含鈷斜方砷鐵礦	FeAs_2	6 以下
含鈷黃鐵礦	FeS_2	5 以下
2. 氧 化 礦 物		
一般鈷礦物		
鈷華	$(\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$	50以下
水鈷礦 (гетерогенит)	$2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	60以下
菱鈷礦	CoCO_3	50—55
含 鈷 礦 物		
土狀鈷礦	含鈷氫氧化錳	25以下

比較少見，這裏面包括砷鎳鈷礦 (маухерит) Ni_3As_2 、鎳鎳礦 NiSb 、鎳鎳砷礦 $\text{Ni}(\text{As}, \text{Sb})$ 、輝鎳鎳礦 NiSbS 、輝鎳鐵礦 FeSbS 和其它的一些礦物，甚至還有一些瞭解得還不夠的礦物，它們有的不能確定，有的很明顯是機械雜質。

除了毒砂和黃鐵礦之外還應當指出一些有時含鈷並具有相當實際價值的礦物：如含鈷達0.10%的磁黃鐵礦，含鈷達0.34%的閃鋅礦，含鈷達0.2—0.5%的黝銅礦（有時因有雜質而含鈷約4%）和含鈷達0.35%的白鐵礦。

所有含鈷的砷化礦物和硫化礦物都有一個突出的特點，