

稀有金属冶金

与材料工程 *M* 册

Zr
Hf

锆
铪
冶
金



冶金工业出版社

熊炳昆 温旺光
杨新民 李蕙媛
罗方承 张 伟
郭靖茂
编著

稀有金属冶金与材料工程丛书

锆 钼 冶金

熊炳昆 温旺光

杨新民 李蕙媛

罗方承 张 伟

郭靖茂

编著

北 京

冶金工业出版社

2002

内 容 简 介

锆和钎是重要的战略材料,锆钎及其化合物广泛应用于国民经济、国防建设的许多领域,特别是在核工业和现代陶瓷领域中有十分重要的用途。

本书是《稀有金属冶金与材料工程丛书》之一,由锆钎冶金科研单位、企业等著名专家编写。本书详细阐述了锆钎的生产方法、锆英石精矿的处理、锆钎分离以及四氯化锆提纯,重点对镁热还原法和真空蒸馏制取海绵锆、致密锆的生产、钎冶金以及锆钎分析化学进行了讨论,并介绍了锆钎生产中的环保安全和工业卫生。

本书汇集了国内外最新的先进技术和生产经验,深入浅出地介绍了锆钎冶金原理和生产工艺,注重系统性和实用性,可供锆钎冶金生产技术人员、科研院所人员、大专院校冶金和材料相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

锆钎冶金/熊炳昆等编著. —北京:冶金工业出版社,2002. 12
(稀有金属冶金与材料工程丛书)

ISBN 7-5024-3101-2

I. 锆… II. 熊… III. ① 锆—有色金属冶金 ② 钎—有色金属冶金 IV. TF841.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 078555 号

出 版 人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

选题策划 杨传福 谭学余 责任编辑 李 梅 任崇信 美术编辑 王耀忠

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

北京鑫正大印刷有限公司印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2002 年 12 月第 1 版,2002 年 12 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32;18 印张;481 千字;553 页;1—1500 册

48.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

出版者的话

稀有金属作为具有优异特性和特殊功能的新型材料,广泛应用于工业、农业和第三产业,特别是在高新技术领域中的应用,如在信息技术、生物技术、新能源技术、新材料技术、空间技术、海洋工程技术和超导技术等领域,稀有金属都显示出不可替代的作用。稀有金属材料工业既是高科技产业形成和发展的基础,同时也是国民经济可持续发展的支撑行业。稀有金属材料的生产、储存和应用已经成为一个国家先进性和综合国力的标志。

当前,高技术正处于迅速发展时期,材料是现代社会三大支柱之一,稀有金属的提取冶金与开发利用,作为现代新材料的研发基础,越来越受到人们的关注。我国稀有稀土金属资源丰富,综合利用价值高。有关专家指出,国家将重点发展有自主知识产权的、有明显资源优势和技术优势的、有良好市场前景的新材料,其中稀有稀土材料的丰富资源和优异性能使它成为我国具有优势的战略物资,是国家今后重点发展的新材料。但是,稀有稀土金属材料的基础研究和应用研究还很薄弱,还需要广大冶金、材料工作者做大量的科研和开发工作,并不断进行总结和推广,以提高我国在稀有金属冶金和材料工程方面的科技水平。为此,我社计划出版《稀有金属冶金与材料工程丛书》,组织我国稀有金属冶金与材料专家、学者,有针对性、系统性地对稀有金属的提取制备与分离技术、加工技术与材料应用方面的最新科研进展以及国外相关技

术成果进行归纳总结和评价,拟分别陆续出版《锆铪冶金》、《锆铪及其化合物应用》、《钨钼冶金》、《钽铌冶金》等图书。《稀有金属冶金与材料工程丛书》力求做到技术先进,有实用性和针对性,实例具有代表性,层次结构科学、合理,语言通俗易懂。

本套丛书的组织出版工作,得到了北京有色金属研究总院、中南大学冶金科学与工程学院、中国有色金属学会稀有金属冶金学术委员会等单位的热情帮助,每一位参编人员及他们的同事和领导也给予了大力支持,在此表示衷心感谢。我们期望本丛书的出版发行能为广大读者提供高水平的技术和学术著作,同时也能进一步促进我国稀有金属冶金与材料科研水平的提高及其产业化进程。

序

一

锆铪是国民经济、国防建设重要的战略材料。党和政府历来十分重视锆铪的科研、生产和应用工作。早在建国初期,在周恩来总理主持制定的我国科学技术十二年发展规划纲要中,就包括了锆铪分离、锆铪提取冶金工艺的研究项目;在国民经济第二个五年计划中该项目被列为重点解决的任务。此后,先后由北京有色金属研究总院、北京矿冶研究总院、宝鸡有色金属加工厂和上海有色金属研究所等单位,组成我国第一支锆铪科研队伍,进行了从锆英砂采选—冶炼—合金加工方面的研究工作,完全依靠我国自己的力量和科技人员的智慧,研究成功从锆英砂采选经氯化处理、萃取分离、镁热还原、海绵锆(铪)加工成材到产品应用的锆铪冶炼加工流程。其中不乏有创新性的成就,如萃取分离锆铪工艺可以同时获得原子能级氧化锆和氧化铪,镁热还原法制取海绵锆的过程,可通过氩气分压控制以提高还原效率,以及锆铪的微量检测等。在此基础上,依据我国研究取得的成果,自行设计和建立了上海合利冶炼厂、遵义钛厂、锦州铁合金厂、水口山六厂、焦作化工总厂、宝鸡有色金属加工厂等一批可进行锆铪分离、生产海绵锆、铪和生产锆铪管、板、棒、丝材料的企业,为我国核工业的发展,为锆铪在有关行业中的推广应用,奠定了基础。本书作者亲自参加了我国锆铪材料的研究开发工作,对增强我国国力做出了

贡献。

《锆铅冶金》和《锆铅及其化合物应用》两本书的出版,是我国锆铅事业发展的一个标志。衷心希望我国锆铅的科研、生产和推广应用工作更上一层楼,取得更大的成就。

中国工程院院士

A handwritten signature in black ink, appearing to be '李真' (Li Zhen), written in a cursive style.

2002年7月

序 二

在 2001 年 5 月召开的中国有色金属学会稀有金属冶金学术委员会钛锆铪学术交流会上,参加会议的许多长期从事锆铪研究、生产和推广应用的科技工作者和企业家,共同回顾了我国锆铪工业近半个世纪以来的发展历程,畅谈了在党和政府的领导关怀下,我国锆铪工业取得的成就和发展。大家一致认为,我国从 20 世纪 50 年代开始进行锆铪采选、冶炼、合金加工的研究和推广应用工作以来,经过不懈努力,已经实现了金属锆铪及其化合物的产业化,拥有一支具有一定水平的锆铪科研、设计队伍;建立了一批既可生产原子能级海绵锆、海绵铪和拥有先进加工装备的锆材加工企业,同时还在全国建起了多家锆铪化合物生产厂家,目前除可生产金属锆、铪、锆铪合金、锆铪粉末制品外,还能生产近 50 种锆铪的无机化合物和有机化合物,填补了国内生产的空白。由于加强了锆铪的推广应用工作,这些产品已被广泛用于我国的原子能、航空、航天、电子、轻工、纺织、化工、冶金、建材、生物、医药等行业。我国生产的氧氯化锆、氧化锆、碳酸锆和硝酸锆等产品还大量出口国外,在国际市场上占有较大份额。

有关锆铪冶金方面的学术和信息交流也取得了很多成果,到 2001 年已先后召开了 9 届全国性锆铪冶金学术交流会,交流发表论文报告近 200 篇。全国性的锆铪协作组、锆铪情报网也先后组织了大量活动,促进了我国锆

铅工业的发展。根据冶金工业出版社编辑出版《稀有金属冶金与材料工程丛书》的建议,在北京有色金属研究总院的组织领导下,经过近两年的辛勤工作,《锆铅冶金》、《锆铅及其化合物应用》两本书即将正式出版,书此以誌并表祝贺。

中 国 工 程 院 院 士
中 国 有 色 金 属 学 会
稀有金属冶金学术委员会主任



2002年7月

前 言

《锆铪冶金》和《锆铪及其化合物应用》两本书,在北京有色金属研究总院的组织领导和支持关心下,在广州有色金属研究院、亚洲铪业(宜兴新兴铪业)、江西晶安高科、锦州铁合金集团有色冶炼厂的团结协作和大力支持下,经过一年多的共同努力,即将正式出版。

锆和铪是重要的战略材料。锆铪及其化合物广泛用于国民经济、国防建设的许多领域,特别是在核工业和现代陶瓷领域中具有十分重要的用途。两本书较系统地介绍了锆铪及其化合物的生产方法、基本原理及应用知识,有利于发展我国的锆铪事业,推动锆铪及其化合物的应用。编著者经过近两年的准备,收集、参阅了大量国外文献资料和专利,吸收了许多国外在锆铪及其化合物研究、生产和应用方面的实践经验及基础理论知识,并参考和整理了国内在锆铪冶金、锆铪化合物的制取和应用方面的研究报告、资料和书刊,总结了多年来我国在科研、生产和推广应用方面的成果和经验。其中,温旺光教授对涉及氯化、还原的热力学和动力学及我国首创的还原过程的氩气分压曲线控制法进行了计算;李蕙媛教授系统地概括和比较了国内外锆铪分离的工艺;国内锆铪方面的几位知名企业家——亚洲铪业(宜兴新兴铪业)董事局主席、中国有色金属学会理事、钛锆铪学术委员会委员杨新民高级工程师,江西晶安高科总经理、全国优秀青年企业家、钛锆铪学术委员会委员罗方承博士,锦州铁合金集

团有色冶炼厂厂长、知名青年企业家、钛锆铪学术委员会委员张伟高级工程师,根据他们多年来在生产、研发中积累的经验,为两本书提供了宝贵的资料,并编写了部分章节;同时,还重点参考了国内的一些著作,如申泮文、车云霞先生编著的《无机化学·钛》分册,林振汉先生编著的《有色金属提取冶金·锆铪》分册,张景荣先生等编著的《元素地球化学》等著作,才使得这两本书比较系统、完整。

两本书分别由北京有色金属研究总院副总工程师邬安华教授、黄松涛教授、于金凤高级工程师、高国强高级工程师、张力高级工程师和何芬高级工程师审阅。中国材料协会、中国有色金属工业协会及其钛(锆铪)分会给予了宝贵的支持,谨致深切谢意。

由于两本书涉及的专业和基础知识十分广泛,编著者水平有限,书中漏误,请读者不吝指正。

编著者

2002年7月

目 录

1 概述	(1)
1.1 锆铪的发现和锆铪工业发展沿革	(1)
1.1.1 锆的发现	(1)
1.1.2 锆工业的发展	(3)
1.1.3 铪的发现和铪工业的发展	(13)
1.2 锆的物理性质	(18)
1.2.1 锆的电子结构和价键特性	(18)
1.2.2 锆的核性能	(19)
1.2.3 锆的结晶构造与晶形	(20)
1.2.4 锆的密度	(24)
1.2.5 锆的热性质	(25)
1.2.6 锆的物理性质	(37)
1.2.7 锆的磁学、光学性质	(42)
1.2.8 金属锆的力学性能	(44)
1.3 锆的化学性质	(45)
1.3.1 锆在空气中的作用	(45)
1.3.2 锆与氧的作用	(48)
1.3.3 锆与氮的作用	(48)
1.3.4 锆与氢的作用	(51)
1.3.5 锆与 CO_2 、 CO 和水蒸气的反应	(52)
1.3.6 锆与卤素的反应	(52)
1.3.7 锆与酸、碱和水溶液的反应	(52)
1.4 铪的物理化学性质	(54)
1.4.1 铪的物理性质	(54)

1.4.2 铅的化学性质	(62)
参考文献	(65)
2 锆铅的地球化学特征	(67)
2.1 锆和铅的地球化学特征	(67)
2.1.1 锆铅的“元素对”特征和矿物含量	(67)
2.1.2 异质同象和类质同象置换特性	(69)
2.1.3 锆铅在陨石中的分布和在地壳中的丰度特点	(71)
2.2 内生作用阶段锆铅的地球化学特征	(74)
2.3 表生作用阶段锆铅的地球化学特征	(85)
2.4 变质作用中锆铅的地球化学特征	(90)
2.5 锆铅矿床的成因类型	(91)
2.5.1 内生矿床	(91)
2.5.2 外生矿床	(92)
2.5.3 变质矿床	(92)
2.5.4 中国锆矿床的成因类型	(92)
参考文献	(93)
3 锆铅生产方法概述	(94)
3.1 锆的工业生产方法概述	(94)
3.2 铅的工业生产方法	(107)
参考文献	(108)
4 锆英石精矿的处理	(109)
4.1 苛性钠和苏打烧结法	(110)
4.1.1 原则流程	(110)
4.1.2 主要反应	(111)
4.1.3 工艺过程	(112)
4.1.4 纯碱烧结	(112)
4.2 碳酸钙烧结法	(114)
4.2.1 主要反应	(114)
4.2.2 原则流程	(115)

4.2.3	工艺过程	(115)
4.3	硅氟酸钾烧结法	(117)
4.3.1	热力学分析	(117)
4.3.2	工艺流程	(119)
4.3.3	主要反应	(120)
4.3.4	主要工艺条件	(120)
4.4	等离子法	(121)
4.4.1	概述	(121)
4.4.2	工艺流程	(122)
4.4.3	工艺设备	(123)
4.4.4	工艺条件	(123)
4.4.5	装置与产品	(124)
4.5	碳热法	(125)
4.5.1	热力学	(125)
4.5.2	SiO 的平衡蒸汽压	(126)
4.5.3	ZrO ₂ 与 SiO ₂ 的碳化反应	(127)
4.5.4	ZrN 的生成	(131)
4.5.5	锆英砂碳化的实践	(133)
4.5.6	沸腾床碳化	(139)
4.6	氯化法	(141)
4.7	从盐酸或硫酸溶液中析出锆和铪化合物	(141)
4.7.1	从盐酸溶液中沉淀出碱式氯化锆	(141)
4.7.2	从盐酸或硝酸溶液中水解沉淀出碱式硫酸锆(铪)	(143)
	参考文献	(145)
5	锆与铪的分离	(146)
5.1	分步结晶法	(146)
5.1.1	基本原理	(146)
5.1.2	分步结晶工艺	(149)
5.1.3	分步结晶法的分离效果	(150)

5.2	分级沉淀法	(152)
5.2.1	磷酸盐沉淀法	(152)
5.2.2	铁氰化物沉淀法	(153)
5.3	离子交换法	(153)
5.3.1	阳离子交换法	(154)
5.3.2	阴离子交换法	(157)
5.4	硅胶吸附法	(158)
5.5	液液萃取分离锆铪	(158)
5.5.1	萃取分离的基本原理	(158)
5.5.2	萃取工艺	(160)
5.5.3	锆铪萃取过程中的控制分析	(199)
5.6	精馏法分离锆铪	(204)
5.6.1	高压分馏法	(204)
5.6.2	熔盐精馏法	(206)
5.7	选择性还原法	(208)
5.8	锆铪分离产品成本的比较	(209)
	参考文献	(211)
6	四氯化锆的制备	(215)
6.1	氯化过程的热力学	(217)
6.1.1	没有还原剂存在时 $ZrSiO_4$ 、 ZrC 、 ZrN 和 ZrO_2 的氯化	(217)
6.1.2	$ZrSiO_4$ 、 ZrO_2 加碳氯化	(219)
6.1.3	ZrO_2 加碳氯化过程的平衡气相组成	(223)
6.1.4	锆物料中杂质在加碳氯化过程中的行为	(227)
6.1.5	氯化过程加氧的热力学原理	(229)
6.2	氯化过程的动力学	(230)
6.2.1	影响氯化动力学的因素	(230)
6.2.2	影响锆英砂氯化的因素	(233)
6.2.3	锆英砂的流态化氯化模型	(234)
6.3	金属氯化物的某些性质	(238)

6.4	碳(氮)化锆的氯化	(239)
6.4.1	碳化锆固定床氯化	(240)
6.4.2	碳化锆的流化床氯化	(242)
6.5	锆英石的直接氯化	(243)
6.5.1	锆英石的固定床氯化	(244)
6.5.2	锆英石的流化床氯化	(248)
6.6	二氧化锆的氯化	(251)
6.7	流化床氯化	(257)
6.7.1	流态化过程的基本概念	(258)
6.7.2	临界流态化速度	(261)
6.7.3	国井-Levenspiel 鼓泡床模型	(262)
6.7.4	流化床中的不正常现象	(265)
6.7.5	颗粒状物料的性质	(266)
6.7.6	流化床氯化炉设计	(268)
	参考文献	(283)
7	四氯化锆的提纯	(285)
7.1	还原用 $ZrCl_4$ 的质量要求	(285)
7.2	提纯工艺	(290)
7.2.1	氢气法提纯	(290)
7.2.2	$ZrCl_4$ 的熔盐提纯	(300)
7.2.3	含铅粗 $ZrCl_4$ 的提纯	(310)
	参考文献	(311)
8	镁热还原法及真空蒸馏制取海绵锆	(312)
8.1	锆化合物还原的热力学	(312)
8.1.1	锆冶金中常用的金属还原剂	(312)
8.1.2	还原金属卤化物的热力学	(316)
8.2	镁热还原四氯化锆的热力学	(319)
8.3	镁热还原四氯化锆的动力学	(325)
8.3.1	还原过程的机理	(325)

8.3.2	影响还原速度的因素	(331)
8.4	镁还原四氯化锆工艺流程与设备	(334)
8.4.1	镁还原四氯化锆工艺流程	(334)
8.4.2	美国矿务局的还原设备	(336)
8.4.3	镁还原四氯化锆工业试验	(339)
8.4.4	氯化镁的排放	(343)
8.4.5	日本锆厂的锆还原设备	(347)
8.5	真空蒸馏原理与工艺条件	(349)
8.5.1	真空蒸馏原理	(349)
8.5.2	真空蒸馏的工艺条件	(358)
8.5.3	真空蒸馏设备及产品处理	(359)
8.6	锆还原研究进展及生产技术的改进	(365)
8.6.1	美国锆公司的还原设备	(365)
8.6.2	法国 CEZUS 公司的还原设备	(366)
8.6.3	还原-蒸馏联合法制取海绵锆的装置	(367)
8.6.4	输入 $ZrCl_4$ 气体的还原装置	(369)
8.6.5	输入四氯化锆气体-侧部排 $MgCl_2$ 的还原装置	(372)
8.6.6	输入四氯化锆气体-底部排 $MgCl_2$ 的还原装置	(373)
8.6.7	输入四氯化锆气体-还原-蒸馏联合法装置	(373)
8.6.8	熔盐提纯-还原-蒸馏联合法制取海绵锆	(374)
8.6.9	输入四氯化锆气体-底部排 $MgCl_2$ 的大型还原装置	(376)
8.6.10	冲压式反应法	(377)
	参考文献	(380)
9	致密锆的生产	(382)
9.1	电弧熔炼法	(382)
9.1.1	非自耗电极电弧熔炼法	(382)
9.1.2	自耗电极熔炼法	(384)
9.1.3	结语	(387)
9.2	电子束熔炼法	(390)