

高等学校教学用书

稀有金属冶金学

上册

A. H. 泽里克曼著



中国工业出版社

高等学~~校~~教~~学~~用~~书~~



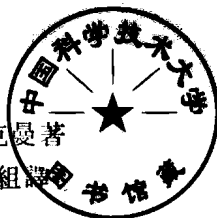
稀有金属冶金学

上册

(苏联专家讲稿)

技术科学博士、教授A. H. 泽里克曼著

中南矿冶学院稀有金属冶金教研组编



中国工业出版社

本書系根据苏联技术科学博士、教授A·H·澤里克曼同志在华期間为中南矿冶学院教师及研究生授課所編写的講稿譯出。

本書共分十六章。書中敘述了有关高熔点稀有金屬(鎢、鉬、鉭、鈮、鈦、鋳)、稀有分散金屬(鎳、銅、鉍、鎳、銻)、稀土金屬及鈷等的性质、用途和資源；着重闡述了上述各种金屬的生产工艺过程及其原理，并对这些金屬冶金最重要的新的发展方向亦作了探討。

本書适于高等学校冶金系师生使用，对有关工程技术人员以及科学研究人員也有很大参考价值。

本書是由中南矿冶学院稀有金屬冶金教研組莫似浩、凌安荣两同志譯校，并經余思明、吳炳乾、郭以軍、李声海、陈日新、曾昭明、刘松圃、李洪桂、陈紹衣等同志分別校閱。

稀有金屬冶金学

上册

A·H·澤里克曼著

中南矿冶学院稀有金屬冶金教研組譯

(根据冶金工業出版社重印)

*

中国工业出版社出版(北京佟麟閣路10号)

(北京市書刊出版事業許可証出字第110号)

地质出版社印刷厂印刷

新华書店科技发行所发行·各地新华書店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $8^{20/32}$ ·字数410,000

1959年9月第一版

1961年7月北京新一版·1961年7月北京第一次印刷

印数0001—530·定价1.00元

統一書号: 15165 750 (13)

前 言

1957—1958年期间在中国中南矿冶学院为教师及研究生講課用的这本講义包括了高熔点稀有金屬(鎢、鉬、鉭、鈮、鈳、鈹)冶金、稀散金屬(鎵、銦、鉍、銻、銨)冶金及稀土金屬与鈷的冶金。

授課时,考虑到听課者都閱讀过現有的教材(包括一些原版及中譯本的苏联書籍),对稀有金屬冶金已具有一定的素养。因此講义中着重对稀有金屬的各种生产过程进行評述而省略了一些細节。所以在使用本講义时,当希参考有关教材中之相应章节。

应当提出的是,这并非一本完整的教科書,而只是一本講义。对于某些过程叙述得比較詳尽,而对另外一些則甚为簡略,未詳加論述。

笔者力图根据現有文献資料尽可能全面地闡明各种金屬冶金的最重要的新方向,因而参考了1958年初以前出版的主要文献。講义的每一章均附有参考文献目录,以便于讀者对自己需要較詳細了解的一些問題參閱原著。

A·H·泽里克曼

1959年1月

目 录

緒論	1
第1节 稀有金属的定义	2
第2节 稀有金属的技术分类	6
第3节 由矿石原料中提取稀有金属的生产工艺上的一些特点	9

第一篇 高熔点金属

第一章 鈳	12
第1节 概論	12
鈳的性质及用途 (12) 鈳原料的概述 (15)	
第2节 鈳精矿处理方法的概述	16
第3节 处理鈳精矿的工业过程	18
黑鈳矿精矿的分解 (18) 鈳酸钠溶液的净化 (22) 从鈳酸钠溶液中析出鈳 (25) 处理白鈳矿精矿的工业过程 (27) 粗鈳酸的净化 (29) 三氧化鈳的生产与产品质量的检验 (31) 在三氧化鈳生产中提高回收率的方法 (34)	
第4节 鈳粉的生产	34
氢气还原三氧化鈳的物理化学基础 (34) 氢气还原的实践 (39)	
用碳还原三氧化鈳 (41) 鈳粉粒度组成的检验 (43)	
第5节 致密鈳的生产	44
金属的粉末状态 (44) 压塑过程 (45) 烧结过程 (46)	
第二章 鈹	49
第1节 概論	49
鈹的性质及用途 (49) 鈹原料的概述 (52)	
第2节 由标准輝鈹矿精矿生产三氧化鈹	53
輝鈹矿精矿的氧化焙烧 (53) 焙烧精矿时的副反应 (55) 輝鈹矿精矿焙烧的实践 (57) 純三氧化鈹的生产 (60) 处理焙砂的湿冶法 (63)	
第3节 不合格鈹精矿的处理	68

第4节 金属钨的生产	70
钨粉的制取 (70) 致密钨的生产 (71)	
第三章 钼和铌	79
第1节 概論	79
钼铌的性质及用途 (79) 钼铌原料的概述 (83)	
第2节 矿石精矿产品的处理	85
第3节 钼铁矿 (钼铁矿) 精矿的分解方法	86
第4节 钼铌分离的方法	88
分步结晶法 (89) 液-液萃取法 (95) 离子交换法 (101)	
第5节 钨-钼-铌精矿的处理	104
氢氟酸分解法 (105) 硫酸分解法 (106) 氯化法 (108)	
第6节 金属钼和金属铌的生产	112
金属热还原法 (113) 电解法制取钼粉 (117) 碳热还原法制取铌 (120)	
第7节 致密钼和铌的生产	123
致密钼的制取 (124) 致密铌的制取 (126)	
第四章 钛	132
第1节 概論	132
钛的性质及用途 (132) 钛原料的概述 (136)	
第2节 处理钛精矿所得的产品	137
第3节 二氧化钛的生产	138
硫酸法 (138) 由四氯化钛制取二氧化钛 (141)	
第4节 四氯化钛的生产	143
直接氯化钛铁矿的困难 (143) 还原熔炼法除去钛铁矿中的铁以制取高钛渣 (144) 还原熔炼制取碳化钛 (146) 熔炼出钛硫的除铁法 (147) 金红石及高钛渣的氯化 (147) 氯化的实践 (149) 粗氯化钛的净化 (156)	
第5节 金属钛的各种生产方法的概述	160
第6节 以钛还原四氯化钛	163
过程的物理化学基础 (163) 镁热还原法所用间歇作业反应器的类型 (167) 镁热还原过程的技术条件及自动调节 (171) 海绵钛的净化 (173) 镁热还原法生产海绵钛的技术经济指标	

(178) 連續鎂熱還原法 (181)

第7节 以鎢還原四氯化鈦	182
第8节 四氯化鈦的汞齊還原法	185
第9节 二氧化鈦的還原	187
以鈣還原二氧化鈦 (187) 以氫化鈣還原二氧化鈦 (190)	
第10节 電解法制取鈦	191
鈦的氧化物的電解 (192) 鹵鹽的電解 (192) 使用可溶陽極 的電解 (195) 工業電解槽的構造 (198)	
第11节 鹵鹽的熱離解	200
碘化鈦的熱離解 (200) 二氯化鈦的熱離解 (206)	
第12节 致密鈦的生產	208
鈦的熔合法 (208) 鈦合金的熔煉 (214) 生產致密鈦的粉末冶 金法 (214)	

第五章 鈷

第1节 概論	218
鈷的性質及用途 (218) 鈷原料的概述 (223)	
第2节 處理鈷英石精礦所得鈷化合物的一般特性	224
第3节 鈷英石精礦的鹼性分解法	225
碱熔合法 (226) 鈷英石的石灰燒結法 (227)	
第4节 从鹽酸溶液和硫酸溶液中析出鈷	230
鈷呈氧氯化鈷形狀析出 (230) 碱式硫酸鹽的水解析出 (231) 以 鈷鹽基硫酸的水合結晶形態析出鈷 (233)	
第5节 硅氟酸鈉燒結法處理鈷英石	234
第6节 還原熔煉以得碳化物或碳氮化物的鈷英石分解法	237
第7节 四氯化鈷的生產	239
碳氮化鈷的氯化 (240) 二氧化鈷的氯化 (242) 四氯化鈷的淨 化 (244)	
第8节 鈷鉛的分离方法	246
絡合氯化物的分步結晶法 (247) 分步蒸餾法 (248) 萃取分 離法 (251) 离子交換法 (255) 硅胶吸附法 (256) 以四氯化 物选择性還原法分离鈷鉛 (257)	
第9节 金屬鈷的生產	258

氯化锆的镁热还原法 (259)	锆氟酸钾的钠热还原法 (264)
氟化锆的钙还原法 (265)	二氧化锆的钙和氢化钙还原法 (267)
锆的电解生产法 (268)	热离解法 (270)
第10节 致密锆的生产	273

緒 論

在現代冶金工業中，為滿足各種工業技術部門的需要，生產近 72 種金屬；其中半數以上（約 41 種）屬於所謂稀有金屬組（見表 1）。

表 1

現代冶金工業中生產的金屬*（有括號者為稀有金屬）

在周期系 中的族別	元 素 符 号	总数	其中 稀 有 金屬数
I	(Li), Na, K, (Rb), (Cs), Cu, Ag, Au	8	3
II	(Be), Mg, Ca, Sr, Ba, (Ra), Zn, Cd, Hg	9	2
III	B, Al, (Sc), (Y), (La), (Ga), (In), (Tl)	8	6
IV	(Ti), (Zr), (Hf), Si, (Ge), Sn, Pb	7	4
V	(V), (Nb), (Ta), As, Sb, Bi	6	3
VI	Cr, (Mo), (W), (Se), (Te), (Po)	6	5
VII	Mn, (Re)	2	1
VIII	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	9	—
鑄系元素	自 №58(Ce)至 №71(Lu)	14	14
鋼系元素	(Th), (U), (Pu)	3	3
共 計		72	41

* 系指呈金屬、合金或化合物形態的產品而言。

稀有金屬冶金在戰後最近 10~12 年來發展特別迅速；這並非偶然，而是由於目前工業上，特別是新興工業部門：如高速高空航空工業；電器真空技術；半導體電子學以及原子能生產上對材料的物理化學性能有着各種各樣的要求所引起的。

例如，由於航空工業對耐熱輕合金的需要就導致必須掌握和大規模地組織十年前在實驗室中尚屬少見的鈦金屬的生產，

由于半导体电子学这一新技术部門的迅速发展就出现了锗的生产；原子能工业的出现要求組織鈾和鈾——主要的原子燃料——的大量生产以及原子反应堆所用的許多其他材料，特别是稀有金屬鎢、鉍、鋰的生产。

稀有金屬对于进一步發展下列各工業部門具有極其重大的意义。如对于特种鋼的生产；各种超硬質、耐热、抗蝕材料的生产；电灯炮、电子管、X光設備、雷达和光电仪表的生产以及汽車制造工業、拖拉机制造工業和仪器制造工業上的各种零件的生产等等。

所有这些都说明了近年来各国之所以重视组织及扩大稀有金属生产的原因。尤其是苏联，在發展国民经济的第六个五年计划中规定：为保证进一步發展电子工业、无线电工业及耐热合金生产，要大力扩展稀有金属生产，增加稀有金属产品，加强为进一步地掌握稀有金属生产工艺，全面地研究其性能及应用范围等方面的科学研究及试验工作。

第 1 节 稀有金属的定义

“稀有金屬”組之分出，并非元素的某种科学分类的結果，而是历史上形成的。

“稀有金屬”或更广泛一点“稀有元素”这个术语，大約出現于本世紀二十年代[1,2]。稀有金屬組中包括很多在工業中尚未得以广泛应用或在技術上尚未被应用的元素。

И. Я. 巴什洛夫在其所著“稀有元素工艺概論”一書中(該書是本領域內的最早著作之一),曾將下列金屬列于稀有組內:
鋰、鉷、銨、鈹、鎳、全部稀土元素,釷及鈾、鐳、錒、釷、鏷、
鍍、鈦、鈷、鉛、釩、鎢、鋁、鋇、鎘、鎘、碲、碲及放
射性元素。鉕族金屬未包括在“稀有”組內,而是將它們划為單
獨的一組。

把所有上述金屬合併成一組的唯一共同特征，是它們在工業上開始應用之時間（十九世紀末叶与二十世紀）比較晚[3,4]。这就很清楚了，为什么沒有把像鈷、銀、金、汞、銻這些金屬包括到稀有組中，因为這些金屬远在古代及中世紀已为人們所熟知和应用。

造成稀有金屬在發現、研究和技术掌握上較晚的原因值得指出的有：

1. 多数稀有金屬在地壳中分佈不广，而且往往又是很分散的（見表2）。

表 2

元素在地壳中的分佈

十进級	重量百分数	元 素
I	>10	O Si 49.13, 26.00 总数: 75.13
II	1~10	Al Fe Ca Na K Mg H 7.45, 4.20, 3.25, 2.40, 2.35, 2.35, 1.00 总数: 98.13
III	1~10 ⁻¹	Ti C Cl P S Mn 0.61, 0.35, 0.20, 0.12, 0.10, 0.10 总数: 99.61
IV	10 ⁻¹ ~10 ⁻²	F Ba N Sr Cr Zr 0.08, 0.05, 0.04, 0.035, 0.03, 0.025, 总数: 0.01 V Ni Zn Cu 镧系元素 0.02, 0.02, 0.02, 0.01
V	10 ⁻² ~10 ⁻³	Rb Li Y B Sn Co 8×10 ⁻³ , 5×10 ⁻³ , 5×10 ⁻³ , 5×10 ⁻³ , 8×10 ⁻³ , 2×10 ⁻³ Th Pb W Mo Br Cs 10 ⁻³ , 1.6×10 ⁻³ , 7×10 ⁻³ , 10 ⁻³ , 10 ⁻³ , 10 ⁻³
VI	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	Sc As U Be Ar Cd 6×10 ⁻⁴ , 5×10 ⁻⁴ , 4×10 ⁻⁴ , 4×10 ⁻⁴ , 4×10 ⁻⁴ , 5×10 ⁻⁴ Hf Ge Ga I 4×10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁴
VII	10 ⁻⁴ ~10 ⁻⁵	Se Sb Nb Ta Pt 8×10 ⁻⁵ , 5×10 ⁻⁵ , 3.2×10 ⁻⁵ , 2.4×10 ⁻⁵ , 2×10 ⁻⁵ , Ag Tl Bi In 10 ⁻⁵ , 10 ⁻⁵ , 10 ⁻⁵ , 10 ⁻⁵

十進級	重量百分數	元 素
Ⅶ	$10^{-5} \sim 10^{-6}$	Hg, Pd, Ru, Os, Rh, Te, Sr $5 \times 10^{-6}, 5 \times 10^{-6}, 5 \times 10^{-6}, 5 \times 10^{-6}, 10^{-6}, 10^{-6}, 10^{-6}$ He 10^{-6}
Ⅸ	$10^{-6} \sim 10^{-7}$	Ne, Au, Re $5 \times 10^{-7}, 5 \times 10^{-7}, 10^{-7}$
X	$10^{-7} \sim 10^{-8}$	Kr 2×10^{-8}
XI	$10^{-8} \sim 10^{-9}$	Xe 3×10^{-9}
XII	$10^{-9} \sim 10^{-10}$	Ra 2×10^{-10}
Ⅻ	$< 10^{-10}$	Pa, Po $7 \times 10^{-11}, 5 \times 10^{-14}$

2. 某些稀有金屬，由于其物理化学性質的关系，当从原料中提取以及在生产純金屬时产生很多工艺上的困难。

一种常見的錯誤是將稀有金屬的概念与元素在地壳中分佈很少（即指地球化学方面之稀有）的概念混为一談。从元素分佈中可以很明显地看出，在地壳中分佈不广这一点并不是稀有金屬組的共同特征。例如，鈦在分佈次序中佔第十位，鋳、釩、鋰、鉍、銻及其他等許多金屬，比起鉛、砷、錫、汞、銀及金等一般金屬要多。除分佈程度（在地壳中的含量百分數）而外，还需考虑元素的分散程度，也就是它在矿床中之富集能力。例如，鋳和銻在地壳中之含量比鋰、銀及鉍为多，然而，由于它們生成独立矿物和矿床的能力有限，所以也就显得似乎非常之稀少。

究竟那些金屬应划为稀有金屬这一問題，目前尚無統一的意見。根据不同的观点划分到本組来的金屬亦各有不同。如美国不久前出版的一本稀有金屬手冊[5]，提到 49 种金屬（其

中 15 种是鐳系元素)。其中包括了一般不列入稀有組的錳、鈷、鎳、鈣及鉀族金屬。手冊的編者把每磅價格約高于 1.5 美元的所有金屬均列為稀有金屬（錳例外，其價格較低）。較貴的金屬中未被包括進去的僅有銀、汞及金。該書前言中指出，“價格本身是划分普通金屬或稀有金屬的一個值得注意的依據……因為價格系衡量金屬是否合用與應用規模的最好標準”。

И. С. 斯捷潘諾夫發揮了另一種觀點[6]。他把“生產上不常用和用量很少的化學元素……對其性質、天然資源、提取方法和可能的應用範圍雖有足夠研究，但在工業上并非缺其大量應用而不可的，即非急需的化學元素”劃為稀有金屬。他的意思可以這樣來概括：在稀有金屬組中應包括那些尚未廣泛應用（與可能性比較而言）的金屬；而那些完全未加應用的和以前劃入稀有組而現在已獲得相當廣泛應用的金屬均不應包括在內。基於此論點，作者就把一般劃為稀有金屬的鈦、鎢、鉬和鈾都不列在稀有金屬內。

不過，究竟那種金屬已獲得相當廣泛的應用，而那種金屬尚未獲得廣泛應用的問題是很難回答的。特別是，被 И. С. 斯捷潘諾夫從稀有金屬組中刪去的鈦與其資源相比較還是應用得很少的。

我們認為，不应当形式主義地來對待“稀有金屬”這樣一個術語，隨便地就把當初因為在技術上少用或者完全不用而列入稀有組的，但現在已失去其原來含義的金屬刪去。

現今，“稀有”這個概念對於許多金屬來講當然已不夠確切。不過，根據傳統習慣，在稀有組中最好包括那些在技術中業已採用了的金屬，以及某些不久前才發現而幾乎未應用到或甚至是研究得很少的金屬（例如，鈦，鎢或某些超鈾元素）。

所以我們提出的稀有組中包括下列金屬：

表 3

在周期系中的族別	元 素	数 量
I	鋰、銣、鉍、鈉	4
II	鈹、鎳	2
III	鋁、鉍、鐳、銅、鎳、銻、鉍	7
IV	鈦、鈷、鉛、銻	4
V	鈮、鈳、鉭	3
VI	鉬、鉍、硒、碲、鉛	5
VII	錳、銻	2
鐳系元素	从鈾(58)到鐳(71)	14
錒系元素	鈾、鐳、鈾及超鈾元素	11
共 計		52

第 2 节 稀有金屬的技术分类

根据其物理化学性質的近似性，从原料中提取金屬之生产方法的相似性以及某些其它特征，稀有金屬一般划分为以下五类：

- I. 稀有輕金屬：Li、Rb、Cs、Be；
 - II. 稀有高熔点金屬：Ti、Zr(Hf)、V、Nb、Ta、Mo、W；
 - III. 稀有分散金屬：Ga、In、Tl、Ge、Se、Te、Re、(Hf、Sc)；
 - IV. 稀土金屬：Sc、Y、La 和鐳系元素 (从 Ce 到 Lu 共 14 个稀土元素)；
 - V. 稀有放射性金屬：
錒及錒系元素(Th、Pa、U、Np、Pu 及其它) Po、Ra。
- 茲將以上各类金屬的特征簡述如下。

稀有輕金屬

根据許多物理化学性質，特別是生产方法，稀有輕金屬可合併到有色輕金屬——鎂、鋁、鈣、鈉——中去。与有色輕金屬一样，它們的比重很小（鋰——0.53，鉍——1.85，鉀——1.55，銣——1.87），化学活性很强。稀有輕金屬和鋁、鎂、鈣一样是用熔鹽电解或金屬热还原法生产的。近来这些金屬的冶金已开始在輕金屬冶金課中講授。

稀有高熔点金屬

稀有高熔点金屬的許多共同物理化学性質可由其在周期系中所处的位置而得出。它們是过渡性元素，其尚未填滿的 d —亞电子層正在填充。

这就决定了本类金屬的一系列的物理化学性質。它們比其他純金屬具有更高的熔点（其熔点范围自鈦的熔点 1660°C 至鈳的熔点 3400°C ）、更高的硬度以及很强的抗蚀性能。

在化学性質方面应当指出，由于在价鍵中有 d 电子的参与就使得原子价具有可变性。

所有高熔点金屬都能和一些非金属生成熔点很高的、坚硬的和化学稳定的化合物，其中包括具有重要实际应用价值的碳化物，氮化物，硼化物和硅化物。

由于高熔点金屬的熔点高，在其生产工艺中广泛地应用粉末冶金法，而近来对其中某些金屬还采用电弧熔煉法。

高熔点金屬在性質上的近似决定了其許多用途上的共同性。譬如，所有高熔点金屬都可作为鋼的合金元素，都以碳化物形态应用于硬質合金中，其中很多以純金屬形态应用于电气技术和电真空技术中。

稀有分散金屬

本类金屬的共同特征，是其在地壳中的分散性。本类多数元素都不形成独立的矿物（或者这样的矿物很稀少）。分散元素常以类质同像的杂质形态存在于其他矿物的晶格中，而由冶金工业及化学工业的各种废料中顺便提取。

例如，镓产于铝土矿和铁矿中，而且与铟、铊和锗一道产于閃鋅矿及其它硫化矿物中；铟分散于鉛矿中；碲与碲在各种硫化矿中取代其中的硫；铯产于輝鉬矿中。

焙燒爐的烟塵，銅精煉厂的陽極泥，鉛鋅生产的烟塵及渣餅，硫酸厂的淤泥渣以及煤灰等等都是提煉分散元素的来源。这些元素的生产工艺是和普通有色金屬冶金密切关联的。

稀 土 金 屬

鐳系元素（从 No_{88} 鐳到 No_{11} 鐳）的物理化学性質之所以相似，是由于其原子的外电子層結構相同；因为鐳系元素中由一个元素过渡到另一个元素是在未填滿的内电子層（4f）中进行填充。一般列入稀土金屬类的第三族元素：鐳、銩、釷，根据其性質也可合併到鐳系元素中。

在矿石原料中，稀土金屬总是伴生的，并且在处理原料的头数个阶段中，都呈氧化物或其他化合物的混合物形态一起析出。近来很注意提取各种單独的稀土金屬。分离稀土元素的复杂任务目前正在順利地解决中。

稀有放射性金屬

归入本类內的有天然放射性元素（鈾、釷、鐳、針、鐳、錒）和人造超鈾元素（鐳、釷及其他）。放射性能在頗大的程度上决定着这些金屬的生产工艺特点，使用它們的作業方式及应用范围。

第 3 节 由矿石原料中提取稀有金属 的生产工艺上的一些特点

稀有金属冶金中所采用的工艺方法具有一系列的特点。这些特点取决于原料的特性，金属的物理化学性质及对工业产品提出的要求。

1. 稀有金属的矿石原料一般是贫矿，所以在稀有金属冶金中选矿具有特殊的意义。

许多稀有金属矿石的特点在于其成分的复杂性与综合性。钨-钼矿石，含有稀土金属、钍、甚至铀的钨-钼-钽矿石，钽钽矿石，铌钽矿石，钨锡矿石，锆铌矿石以及其他许多矿石都可作为例子。

此外，如上所述，某些稀有金属常以小量杂质形态存在于矿石、有色与黑色冶金工业的废料以及化学工业的某些废料中。因此，原料的综合处理就具有极其重要的意义。

2. 在原料成分复杂的情况下，工业上对金属的纯度提出了极高的要求。成品中杂质的允许量在万分之几，十万分之几，有时甚至到百万分之几。在很多情况下，复杂的任务在于必须将性质极其相近的一些元素分离（例如，锆铪的分离、钽铌的分离、提取各种单独的纯稀土金属）。

为此，在处理原料的生产工艺中，起着特殊作用的是各种杂质的分离过程与高纯度化合物的制取。

3. 没有一种稀有金属是由原料直接熔炼得到的，而是首先由矿石精矿获得作为生产金属的原料的纯化合物。矿石精矿的处理过程通常分为三个主要阶段。

- (1) 精矿的分解；
- (2) 纯化合物（氧化物、盐类）的制取；
- (3) 从化合物中提取金属。