

高等学校教学用书



稀有金属冶金学

A·H·澤里克曼著

中南矿冶学院稀有金属冶金教研组 译

冶金工业出版社

高等学校教学用书

稀有金属冶金学

(苏联专家讲稿)

技术科学博士、教授 A. H. 澤里克曼著
中南矿冶学院稀有金属冶金教研组译

冶金工业出版社

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。書中述叙了有关稀有高熔点金屬(鎢、鉬、鉭、鈮、鈦、鋳)、稀有分散金屬(鎳、鈷、鉍、鎳、鎳)、稀土金屬及鈷等的性質、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發展方向亦作了探討。

本書适用于高等学校冶金系师生，对有关工程技術人員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、凌安榮兩同志譯校，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

A. H. 澤里克曼著

中南矿冶学院稀有金屬冶金教研組譯

冶金工業出版社出版(北京市市口甲45号)

北京市書刊出版登記證出字第093号

中国人民大学印刷厂印 新华書店发行

1959年9月第一版

1959年9月北京第一次印刷

印数3,512册

开本 850×1168·1/32·430,000字·印张17·插页2

統一書号 15062·1827 定价 2.10 元

前 言

1957—1958年期间在中国中南矿冶学院为教师及研究生授课用的这本讲义包括了稀有高熔点金属（钨、钼、钽、铌、钛、锆）冶金、稀散金属（镓、铟、铊、锗、铼）冶金及稀土金属与钍的冶金。

授课时，考虑到听课者都阅读过现有的教材（包括一些原版及中译本的苏联书籍），对稀有金属冶金已具有一定的素养。因此讲义中着重对稀有金属的各种生产过程进行评述而省略了一些细节。所以在使用本讲义时当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书，而只是一本讲义。对于某些过程叙述得比较详尽，而对另外一些则甚为简略，未详加论述。

笔者力图根据现有文献资料尽可能全面地阐明各种金属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。讲义的每一章均附有参考文献目录，以便于读者对自己需要较详细了解的一些问题参阅原著。

A. H. 澤里克曼

1959年1月

目 录

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

第一篇 高熔点金屬

第一章 鎢	12
第1节 概論	12
鎢的性質及用途	12
鎢原料的概述	15
第2节 鎢精矿处理方法的概述	16
第3节 处理鎢精矿的工业过程	18
黑鎢矿精矿的分解	18
鎢酸鈉溶液的淨化	22
从鎢酸鈉溶液中析出鎢	25
处理白鎢矿精矿的工业过程	27
粗鎢酸的淨化	29
三氧化鎢的生产与产品质量的檢驗	31
在三氧化鎢生产中提高回收率的方法	34
第4节 鎢粉的生产	34
氫气还原三氧化鎢的物理化学基础	34
氫气还原的实践	39
用碳还原三氧化鎢	41
鎢粉粒度組成的檢驗	43
第5节 致密鎢的生产	44
金屬的粉末状态	44
压塑过程	45
燒結过程	46

第二章 鋇	49
第1节 概論	49
鋇的性質及用途	49
鋇原料的概述	52
第2节 由标准輝鋇矿精矿生产三氧化鋇	53
輝鋇矿精矿的氧化焙燒	53
焙燒精矿时的副反应	55
輝鋇矿精矿焙燒的实践	57
純三氧化鋇的生产	60
处理焙砂的湿治法	63
第3节 不合格鋇精矿的处理	68
第4节 金屬鋇的生产	70
鋇粉的制取	70
致密鋇的生产	71
第三章 鋇和銲	79
第1节 概論	79
鋇銲的性質及用途	79
鋇銲原料的概述	83
第2节 矿石精矿产品的处理	85
第3节 鋇鉄矿(銲鉄矿)精矿的分解方法	86
第4节 鋇銲分离的方法	88
分步結晶法	89
液-液萃取法	95
离子交換法	101
第5节 鉄-鋇-銲精矿的处理	104
氫氟酸分解法	105
硫酸分解法	106
氯化法	108
第6节 金屬鋇和金屬銲的生产	112
金屬热还原法	113
电解法制取鋇粉	117
碳热还原法制取銲	120

第7节 致密型和铈的生产	123
致密铈的制取	124
致密铈的制取	126
第四章 鈦	132
第1节 概論	132
鈦的性質及用途	132
鈦原料的概述	136
第2节 处理鈦精矿所得的产品	137
第3节 二氧化鈦的生产	138
硫酸法	138
由四氯化鈦制取二氧化鈦	141
第4节 四氯化鈦的生产	143
直接氯化鈦铁矿的困难	143
还原熔炼法除去鈦铁矿中的鉄以制取高鈦渣	144
还原熔炼制取碳化鈦	146
熔炼出鈦銻的除鉄法	147
金紅石及高鈦渣的氯化	147
氯化的实践	149
粗氯化鈦的淨化	156
第5节 金属鈦的各种生产方法的概述	160
第6节 以鎂还原四氯化鈦	163
过程的物理化学基础	163
鎂热还原法所用間歇作業反应器的类型	167
鎂热还原过程的技术条件及自动調节	171
海绵鈦的淨化	173
鎂热还原法生产海绵鈦的技术經濟指标	178
連續鎂热还原法	181
第7节 以鈉还原四氯化鈦	182
第8节 四氯化鈦的汞齐还原法	185
第9节 二氧化鈦的还原	187
以鈣还原二氧化鈦	187
以氫化鈣还原二氧化鈦	190

第 10 节 电解法制取铈	191
铈的氧化物的电解	192
卤盐的电解	192
使用可溶阳极的电解	195
工业电解槽的构造	198
第 11 节 卤盐的热离解	200
碘化铈的热离解	200
二氯化铈的热离解	206
第 12 节 致密铈的生产	208
铈的熔化法	208
铈合金的熔炼	214
生产致密铈的粉末冶金法	214
第五章 铈	218
第 1 节 概論	218
铈的性质及用途	218
铈原料的概述	223
第 2 节 处理铈英石精矿所得铈化合物的一般特性	224
第 3 节 铈英石精矿的鹼性分解法	225
碱熔合法	226
铈英石的石灰燒結法	227
第 4 节 从鹽酸溶液和硫酸溶液中析出铈	230
铈呈氧氯化铈形态析出	230
碱式硫酸鹽的水解析出	231
以铈鹽基硫酸的水合結晶形态析出铈	233
第 5 节 硅氟酸鉀燒結法处理铈英石	234
第 6 节 还原熔煉以得碳化物或碳氮化物的铈英石	
分解法	237
第 7 节 四氯化铈的生产	239
碳氯化铈的氯化	240
二氧化铈的氯化	242
四氯化铈的淨化	244
第 8 节 铈盐的分离方法	246

絡合氟化物的分步結晶法	247
分步蒸餾法	248
萃取分离法	251
离子交換法	255
硅膠吸附法	256
以四氯化物选择性还原法分离鋳鉛	257
第9节 金屬鋳的生产	258
氯化鋳的鎂热还原法	259
鋳氟酸鉀的鈉热还原法	264
氟化鋳的鈣还原法	265
二氧化鋳的鈣和氫化鈣还原法	267
鋳的电解生产法	268
热离解法	270
第10节 致密鋳的生产	273

第二篇 稀土金屬和鈰

第六章 概論	275
第1节 鐳系元素的性質及用途	277
物理性質	277
化学性質	281
鐳系元素化合物的一般性質	285
用途	286
第2节 鈰的性質和用途	291
物理性質	291
化学性質	292
鈰化合物的一般性質	298
用途	300
第3节 稀土金屬及鈰的矿石原料	302
第七章 独居石精矿的处理	309
第1节 独居石的硫酸分解法	309
第2节 由硫酸鹽溶液中提取鈰和稀土元素	311
第3节 独居石的碱分解法	319

第八章 純鈦化合物的制取	323
第1节 選擇沉淀法及溶解法.....	324
中和法.....	324
水合硫酸鈦的析出.....	325
草酸鹽淨化法.....	327
碳酸鹽淨化法.....	328
氟化鈦的沉淀.....	329
第2节 萃取淨化法.....	330
第九章 稀土金屬的分離方法	336
第1节 分步結晶法.....	337
第2节 分步沉淀法.....	341
第3节 選擇的氧化或還原法.....	350
第4节 鹽類的分步熱分解法.....	356
第5节 離子交換法.....	356
第6节 萃取法.....	361
第7节 鑷系元素的全分離流程.....	365
第十章 稀土金屬的生產	372
第1节 生產金屬的原始化合物.....	372
無水氯化物.....	373
無水氟化物.....	375
第2节 熔煉稀土金屬所用的耐火材料.....	376
第3节 稀土金屬的電解制取.....	377
第4节 制取鑷系金屬的金屬熱還原法.....	380
第十一章 金屬鈦的生產	386
第1节 二氧化鈦的還原.....	386
第2节 氟化鈦的還原.....	389
第3节 鈦的電解生產.....	391
氟化鈦的電解.....	391
氯化鈦的電解.....	393
第4节 鈦的碘化物精煉法.....	396
第5节 致密鈦的制取.....	398
鈦的熔化.....	398

钽的粉末冶金	400
--------	-----

第三篇 稀有分散金属

第十二章 镱	403
第1节 镱的性质及用途	403
第2节 镱的原料来源	405
第3节 从氧化铝生产的残料中提取镱	406
第4节 从铝电解精炼的残料中提取镱	412
第5节 从锌生产的残料中提取镱	413
第6节 纯镱化合物的制取	414
第7节 金属镱的制取	415
第8节 高纯镱的制取	416
第9节 镱的贮藏	418
第十三章 铟	419
第1节 铟的性质及用途	419
第2节 铟的原料来源	421
铟在锌生产中的行为	423
铟在铅生产中的行为	424
第3节 由一些富铟产品中提取铟的方法	426
铟精矿的制取	426
由溶液中析出粗铟	429
第4节 由各种类型的原料中提取铟的工艺流程的实例	430
第5节 粗铟的精炼方法	435
选择置换法	435
电化学法	436
铟的化学精炼法	438
真空蒸馏法	441
区域熔炼及从融体中“拉”锭法	441
第十四章 铊	442
第1节 铊的性质及用途	442
第2节 铊的原料来源	444
第3节 由一些生产残料中提取铊的各种方法的评述	447

火冶富集法	447
水冶法	448
第4节 由生产废料中提取铈的工艺流程	450
包括火冶富集作业及氯化铈析出作业的流程	450
包括 $Tl(OH)_3$ 析出作业的水冶流程	453
汞齐法提取铈	454
包括以重铬酸盐形态析出铈的水冶流程	459
第十五章 铈	461
第1节 铈的性质及用途	461
物理性质	461
铈及其化合物的化学性质	461
铈的氧化物及氢氧化物	463
铈的硫化物	464
氯化铈	465
铈的用途	465
第2节 铈的原料来源	467
在处理硫化物原料时铈的行为	468
在处理煤的过程中铈的行为	470
第3节 从各种类型的原料中提取铈	471
各种方法的一般评述	471
由各类原料中提取铈的各种工艺流程的实例	472
第4节 四氯化铈的净化及二氧化铈的制取	481
化学净化法	482
精馏净化法	483
铈的盐酸萃取净化法	483
二氧化铈的制取	485
第5节 金属铈的制取	486
用氢还原 GeO_2	487
第6节 用于半导体电子学中的特纯铈及单晶铈的制取	487
用分步再结晶法净化铈	488
区域再结晶(区域熔炼)法	491
单晶铈的制取	496

鍺質量的檢驗方法	499
第十六章 銻	501
第1节 銻的性質及用途	501
物理性質及化學性質	501
銻的化合物	502
銻的用途	505
第2节 銻的原料來源	506
銻在處理輝鉍精礦過程中的行為	507
銻在銅生產中的行為	503
第3节 由煙塵及其他生產廢料中提取銻	509
由亞利桑那(美國)輝鉍礦精礦的焙燒煙塵中提取銻	510
由生產鉍酸鈣的母液中提取銻	512
曼斯菲爾德聯合企業從煉銅鼓風爐煙塵中提取銻	515
第4节 金屬銻的制取	519
用氫氣還原高銻酸鉀	519
高銻酸鉍的還原	520
由氯化銻獲得的高純二氧化銻的還原	523
電解法制取銻	524
鹵化物的熱離解法	525
致密銻的制取	525
參考文獻	527

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 金属数
I	(Li), Na, K, (Rb), (Cs), Cu, Ag, Au	8	3
II	(Fe), Mg, Ca, Sr, Ba, (Ra), Zn, Cd, Hg	9	2
III	B, Al, (Se), (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
錒系元素	(Th), (U), (Pu)	3	3
共 計		72	41

* 系指呈金屬、合金或化合物形态的产品而言。

稀有金屬冶金在战后最近 10~12 年來發展特別迅速，這并非偶然，而是由于目前工業上，特別是新兴工業部門：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，由于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；

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。如特种鋼的生产；各种超硬質、耐热、抗蝕材料的生产；电灯泡、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，在發展国民經济的第六个五年計划中規定，为保証进一步發展电子工业、無線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試驗工作。

“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，大约出现于本世纪二十年代[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、鉀、銨、鈹、鎳、全部稀土元素，釷及錒、鐳、錒、鈾、
鏷、鈦、鉛、銻、釷、錕、鋁、鎢、鎘、碲、砷、銻及放
射性元素。鎂族金屬未包括在“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（十九世紀末叶與二十世紀）比較晚[3,4]。這就很清楚了，為什麼沒有把像鈷、銀、金、汞、銻這些金屬包括到稀有組中，因為這些金屬遠在古代及中世紀已為人們所熟知和應用。

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. 多數稀有金屬在地殼中分佈不廣，而且往往又是很分散的（見表2）。

表 2

元素在地殼中的分佈

十進級	重量百分數	元 素
I	>10	O Si 49.13, 26.00 總數: 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 總數: 98.13
III	1~10 ⁻¹	Ti C Cl P S Mn 0.61, 0.35, 0.20, 0.12, 0.10, 0.10 總數: 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, 總數: 0.01 V Ni Zn Cu 0.02, 0.02, 0.02, 0.01
V	10 ⁻² ~10 ⁻³	Rb Li Y B Sb 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

續表 2

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}
Ⅷ	$10^{-6} \sim 10^{-7}$	Ne Au Re $5 \times 10^{-7}, 5 \times 10^{-7}, 10^{-7}$
Ⅸ	$10^{-7} \sim 10^{-8}$	Kr 2×10^{-8}
X	$10^{-8} \sim 10^{-9}$	Xe 3×10^{-9}
XI	$10^{-9} \sim 10^{-10}$	Ra 2×10^{-10}
Ⅻ	$< 10^{-10}$	Pa Po $7 \times 10^{-11}, 5 \times 10^{-11}$

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；銻、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，銻和鎳在地壳中之含量比銻、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