

有色金属提取
冶金手册
稀有高熔点金属
上
(W、Mo、Re、Ti)

《有色金属提取冶金手册》编辑委员会 编

北 京
冶金工业出版社
1999

《有色金属提取冶金手册》

编辑委员会

主 任	赵天从			
副主任	傅崇说	何福煦	梅 炽	郑蒂基
	张传福	李洪桂	赵政平	
委 员	(依姓氏笔划为序)			
	王立川	龙远志	卢宜源	任鸿九
	李洪桂	杨重愚	杨济民	何福煦
	汪 键	汪锡孝	陈文修	林振汉
	郑蒂基	赵天从	赵政平	赵秦生
	钟海云	莫似浩	夏忠让	徐日瑶
	唐帛铭	宾万达	梅 炽	彭容秋
	傅崇说	潘叶金		
秘 书	任鸿九(兼)卢宜源(兼)江绍策			

总 序 言

《有色金属提取冶金手册》是为有色冶金工作者编写的一套较全面的工具书和参考书。凡从事有色金属提取冶金方面的生产、科研、设计、情报等的科技人员都可从中找到简明扼要的现代资料。这套手册也可作为有色冶金专业教师、研究生及高年级学生的辅助教材,并可供需要了解有色冶金历史、现状及今后发展动向的企业经营管理人员参考。在不大的篇幅内系统介绍各种主要有色金属生产是本手册的特点。

这套手册介绍了10种重金属、2种轻金属、9种稀有高熔点金属、全部稀土金属与金银铂钯等贵金属的发展史略,与提取冶金有关的物理化学、工业矿物原料、冶炼和精炼方法、工艺技术参数、生产设备、有色金属提取冶金的能源及节能等,内容叙述详略适当,数据翔实可靠。

这套手册的编写人员主要为中南工业大学有色冶金系的教授和副教授,各卷的书名及其主编人如下:

有色金属总论	赵天从	何福煦	
铜镍钴	夏忠让		
锌镉铅铋	彭容秋		
锡锑汞	汪 键	赵天从	
铝	杨重愚	龙远志	杨济民
镁	徐日瑶		
锂铍	汪锡孝		
钨钼铌钛锆铪钽铌钒	李洪桂	莫似浩	林振汉
	钟海云	赵秦生	
稀土金属	潘叶金		
贵金属	卢宜源	宾万达	
现代化设备	陈文修	梅 炽	
能源及节能	唐帛铭		

在收集素材的过程中还得到校内外不少同志大力支持,在此一并致谢。

·《有色金属提取冶金手册》编辑委员会

1997年12月

本卷序言

《有色金属提取冶金手册》第七卷为稀有高熔点金属卷,该卷分上、下册出版。上册包括钨、钼、铌、钛,下册包括锆、钪、铈、钽、钒,本书为上册。

全卷重点归纳总结了9种稀有高熔点金属提取冶金过程的原理、生产流程、工艺、设备及二次金属回收等方面的资料,与此同时介绍了上述金属及其与冶金过程密切相关的化合物性质、用途、矿物资源及近年来的技术经济数据。由于稀有高熔点金属中大部分金属生产和应用的时间还不长,因此其生产工艺、设备均不够成熟、不够稳定,现行的生产方法繁多,且在不断发展和变革中,因此本卷侧重介绍其中比较成熟的工艺和设备,同时也介绍了某些有前途的处于试验阶段的工艺和设备。

稀有高熔点金属卷具体分工如下:

钨钼铌 李洪桂 主编

钛锆钪 莫似浩 林振汉 主编

铈钽钒 钟海云 赵秦生 主编

参加本卷编写的人员:李洪桂(第一篇第一、二章及第三章中第三节,第二篇的第一、二章及第三章的第三节,第三篇);郑清远(第一篇第三章中的第一、二节,第二篇第三章的第一、二、四节);李汉广(第一篇第四、五章,第二篇第四、五章);莫似浩(第四篇的第一章及第二章的第一、二节);刘茂盛(第四篇第二章的第三节及第六、七章);李光鳌(第四篇第三、四章);杨宗志、傅颖(第四篇第五章);林振汉(第五篇);钟海云(第六篇);赵秦生(第七篇)。此外姚建明、柴立元、肖文志参加了第六篇的部分编写工作;王成刚、李中军、尹周澜、曹桂芳、余忠清、李维参加了第七篇的部分编写工作。

本卷涉及金属较多,加上作者水平所限,书中的缺点及错误一定不少,恳请读者批评指正。

编 者

1997年12月

目 录

第一篇 钨冶金	1
第一章 概 论	1
第一节 钨冶金发展史略	1
第二节 钨及其化合物的性质	3
第三节 钨及其化合物的用途	17
第四节 钨冶金的原料	18
第五节 钨冶金的原则流程	25
第二章 钨矿物原料的分解及二次金属回收	27
第一节 钨矿物原料的预处理	27
第二节 苛性钠浸出法	29
第三节 苏打高压浸出法	50
第四节 酸分解法	77
第五节 苏打烧结法	88
第六节 分解钨矿物原料的其他方法	95
第七节 由钨精矿直接制取碳化钨	101
第八节 钨的二次金属回收	104
第九节 低品位难选钨中矿及钨浸出渣中有价元素 的综合回收	110
第三章 纯钨化合物的制取	113
第一节 传统的化学法	113
第二节 有机溶剂萃取法	133
第三节 离子交换法	151
第四章 金属钨粉制取	173
第一节 氧化物氢还原法	173

第二节 氯化物氢还原法·····	211
第三节 熔盐电解法·····	216
第四节 碳还原法·····	217
第五节 特殊钨粉制取方法·····	219
第五章 致密金属钨制取 ·····	220
第一节 粉末冶金法·····	220
第二节 熔炼法·····	244
第三节 化学气相沉积法·····	250
主要参考文献·····	255
 第二篇 钼冶金 ·····	 258
 第一章 概 论 ·····	 258
第一节 钼冶金发展史略·····	258
第二节 钼及其化合物的性质·····	259
第三节 钼及其化合物的用途·····	271
第四节 钼冶金的原料·····	274
第五节 钼冶金的原则流程·····	277
第二章 钼矿物原料的分解及二次金属回收 ·····	279
第一节 辉钼矿精矿的氧化焙烧·····	280
第二节 工业二氧化钼的制取·····	302
第三节 辉钼矿精矿的湿法分解·····	304
第四节 从其他物料中回收钼·····	320
第三章 纯钼化合物的制取 ·····	324
第一节 升华法·····	324
第二节 传统的化学法·····	325
第三节 离子交换法·····	335
第四节 萃取法·····	343
第四章 金属钼粉制取 ·····	353
第一节 氧化钼的氢还原法·····	353

第二节 辉钼矿的热离解法.....	360
第五章 致密金属钼制取.....	362
第一节 粉末冶金法.....	362
第二节 熔炼法.....	373
主要参考文献.....	376
 第三篇 铈冶金	378
 第一章 概 论.....	378
第一节 铈及其化合物的性质.....	378
第二节 铈及其化合物的用途.....	385
第三节 铈冶金的原料.....	386
第二章 从辉钼矿提取钼的副产品中回收铈.....	390
第一节 辉钼矿提取钼过程中铈的行为.....	390
第二节 从含铈、钼溶液中回收铈的方法简介	394
第三节 化学沉淀法从含铈、钼溶液中回收铈	395
第四节 离子交换法从含铈、钼溶液中回收铈	396
第五节 萃取法从含铈、钼溶液中回收铈	408
第六节 从含铈、钼溶液中回收铈的其他方法	423
第三章 从其他含铈物料中回收铈.....	426
第一节 从铜冶炼副产品中回收铈.....	426
第二节 金属铈的二次回收.....	432
第四章 金属铈及致密铈的制取.....	437
第一节 金属铈粉的制取.....	437
第二节 致密铈的制取.....	437
第三节 高纯铈的制取.....	438
主要参考文献.....	438

第四篇 钛冶金	439
第一章 提取钛的冶金原料	439
第一节 钛矿物	439
第二节 金红石精矿	442
第三节 钛铁矿精矿	443
第四节 富钛料与人造金红石	451
第二章 高钛渣熔炼	460
第一节 基础理论	461
第二节 熔炼工艺、指标及设备	472
第三章 粗四氯化钛的制取	486
第一节 概述	486
第二节 含钛物料氯化的原理	488
第三节 富钛料的氯化工艺与设备	492
第四节 四氯化钛的冷凝	512
第四章 粗四氯化钛的净化	518
第一节 粗四氯化钛中的杂质与分类	518
第二节 粗四氯化钛的精制方法及原理	522
第三节 四氯化钛净化的工艺流程	524
第四节 粗四氯化钛的精制设备及实践	527
第五章 二氧化钛颜料的制取	531
第一节 性质、产品规格和制备方法	531
第二节 硫酸法	542
第三节 氯化法	560
第四节 后处理	575
第五节 其他制备方法	581
第六节 废副物的处理	585
第六章 海绵钛的制取	589
第一节 概述	589

第二节	四氯化钛与还原剂反应的基本原理·····	591
第三节	生产海绵钛的原材料·····	597
第四节	四氯化钛的镁热还原·····	604
第五节	镁热还原四氯化钛产物的处理·····	616
第六节	镁热法生产海绵钛的主要技术经济指标·····	626
第七节	四氯化钛的钠热还原法·····	627
第八节	熔盐电解法制取金属钛·····	631
第九节	残钛及废钛合金回收·····	640
第十节	制取金属钛的其他方法·····	644
第七章	致密钛与高纯钛的制取·····	649
第一节	真空熔炼制取致密钛·····	649
第二节	粉末冶金法生产钛制品·····	656
第三节	碘化物热离解法生产高纯钛·····	659
主要参考文献	·····	661

第一篇 钨冶金

第一章 概 论

第一节 钨冶金发展史略^[1~5]

钨是 1781 年由瑞典化学家舍勒 (C. W. Scheele) 发现的。到本世纪初期, 由于钨的一系列应用的开发, 如 1900 年在巴黎世界博览会首次展出以钨作为合金元素研制的高速钢及采用钨丝的灯泡、1927~1928 年研制成的碳化钨基烧结硬质合金等, 钨冶金开始得到发展, 钨精矿的产量迅速提高。

历史上钨产量的提高与战争的需要是联系在一起的, 各不同历史时期世界钨精矿的产量 (按金属钨计) 的增长情况见表 1-1-1。1960 年后在和平时期钨精矿的产量和消费量总的说来仍是有所增长, 但进入 80 年代后, 由于涂层硬质合金的应用延长了刀具的寿命。再生钨的利用率逐年增加 (1985 年达 15%) 以及钨代用品的开发, 造成钨精矿的产量和消费量呈下降趋势。1990~1995 年我国钨出口量见表 1-1-2。1949~1995 年我国钨精矿的产量见表 1-1-3^[3~6]。

不同时期钨冶金技术的发展情况大体如下。

本世纪 50 年代以前工业上黑钨精矿的分解方法主要为 NaOH 熔合法及苏打烧结 (或熔合) 法, 白钨精矿的分解方法主要为盐酸分解法, 同时美国联合碳化物公司比晓普 (Bishop) 厂在 1941 年着手建设第一套苏打高压浸出设备。钨化合物提纯的方法主要为氨镁盐沉淀法和 MoS_2 沉淀法。产出的三氧化钨中含 WO_3 品位: 用于硬质合金的约为 99.0%, 用于电器工业的约为 99.9%。

表 1-1-1 1913~1996 年世界钨精矿的产量 (折合为含钨量)

年份/年	1913~ 1914	1915~ 1918	1919~ 1925	1926~ 1929	1930~ 1933	1934~ 1938	1939~ 1945	1946~ 1949
年平均产量/t	3697	10660	4107	5825	5854	12940	21700	13800
年份/年	1950~ 1953	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
年平均产量/t	43300	43850	42895	33260	25620	22455	30815	27290

表 1-1-2 1990~1995 年我国钨出口量 (折合为含钨量)

年份/年	1990	1991	1992	1993	1994	1995
出口量/t	20056	18175	7944	14622	20450	21252

表 1-1-3 1949~1995 年我国精矿产量 (折合为含 WO_3 65%)

年份/年	1949	1950	1960	1970	1975	1980	1985
产量/t	3406	12000	54900	33900	36200	45600	48800
年份/年	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
产量/t	69000	62570	61784	48500	44370	52323	53225

从 50 年代初期到 60 年代, 苏打烧结法由于采用添加返渣的办法解决了炉料熔结问题, 因而实现了生产连续化; 由于大量试验的成功, 用苏打高压浸出法处理白钨精矿和中矿得到迅速推广, 再加上 60 年代发展起来的萃取工艺, 使苏打高压浸出-萃取流程更为完善; 用 NaOH 溶液浸出法处理黑钨精矿亦迅速推广。

70~80 年代钨冶金技术得到更显著的进步。在矿物原料分解方面, 人们从实验室到半生产规模研究了用各种措施 (如机械活化、超声波活化、热活化等) 提高矿物原料的活性, 从而大大提高了浸出速度, 为改善浸出过程各项指标指明了方向; 我国在工业规模下用 NaOH 分解黑钨-白钨混合矿的工业规模试验取得了突破性进展, 特别是热球磨碱分解工艺, 不仅实现了工业规模的白钨矿及黑白钨混合中矿的碱分解, 而且运用机械活化的原理强化了浸出过程。在纯化合物制取方面, 离子交换法先后在我国及

其他国家得到推广，萃取法除钼开始走向工业化，萃取法除磷砷亦展现出较好的前途；在钨粉生产方面，蓝钨工艺表现出比黄钨工艺有明显的优点，因而得到迅速推广，钨粉粒度控制也取得很大进展。

第二节 钨及其化合物的性质

一、金属钨的性质

1. 钨的物理性质及机械性质^[1]

钨的主要物理性质见表 1-1-4，其中应当指出的是钨的熔点、沸点及密度在所有金属中是最高的，其蒸气压是所有金属中最低的。

表 1-1-4 钨的主要物理性质

原子序数	74
稳定同位素及其在总钨中的含量/%	180 (0.14); 182 (26.41); 183 (14.4); 184 (30.64); 186 (28.41)
相对原子质量	183.86
外层电子结构	$5d^4 6s^2$
德拜温度/K	400
晶体结构	α -W, 体心立方, $a = 0.316522 \pm 0.000009 \text{ nm}$ (25℃) β -W, 630℃以下稳定, 立方晶格, $a = 0.5046 \text{ nm}$
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	19.3
熔点/K	3683 ± 20
沸点/K	5973 ± 200
临界温度/K	23000
蒸气压/kPa	$\lg p = \frac{-44000}{T} + 0.5 \lg T + 7.884 \quad (298 \sim 3673)$
熔化潜热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	40.13 ± 6.67
升华热 (25℃) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	847.8

续表 1-1-4

蒸发热 (沸点) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	823.85 ± 20.9
标准熵/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	33.45 ± 0.84
热容/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 与温度的关系式	$c_p = 24.85 - 1.194 \times 10^5 T^{-2} + 1.669 \times 10^{-3} T + 4.234 \times 10^{-10} T^3$ (298~3298)
298K	24.02
1000K	26.82
2000K	31.55
线膨胀系数 (298~2273K)	
粉末冶金棒	$-8.69 \times 10^{-3} + 3.83 \times 10^{-4} t + 7.92 \times 10^{-8} t^2$
粉末冶金板	$-4.58 \times 10^{-3} + 3.65 \times 10^{-4} t + 9.81 \times 10^{-8} t^2$
电弧熔铸板	$-6.76 \times 10^{-3} + 3.91 \times 10^{-4} t + 8.98 \times 10^{-8} t^2$
电阻率/ $(\Omega \cdot \text{m})$ (273K)	4.89×10^{-8}
(300~1240K)	$4.33471 \times 10^{-12} T^2 + 2.19691 \times 10^{-8} T - 1.64011 \times 10^{-6}$
(1240~2570K)	$-4.06012 \times 10^{-12} T^2 + 4.67093 \times 10^{-8} T - 1.9410 \times 10^{-5}$
电子逸出功/eV	4.5
热中子俘获面/ m^2	18×10^{-28}

注：表中 t 表示摄氏温度， T 表示绝对温度，下同。

钨的机械性能与其纯度、生产工艺以及其他条件（如表面状况等）有密切关系，其某些机械性能见表 1-1-5。

表 1-1-5 钨的机械性能

四倍厚度弯曲时塑性脆性转变温度/ $^{\circ}\text{C}$	
电子束熔炼材料 (含 C: 4×10^{-6} ; N: 13×10^{-6} ; O: 2×10^{-6} ; 1927 $^{\circ}\text{C}$ 退火 1h)	399
电子束熔炼材料 (成分同上, 1204 $^{\circ}\text{C}$ 退火 1h)	273

续表 1-1-5

电弧熔炼材料 (含 C: 4×10^{-6} ; N: 9×10^{-6} ; O: 2×10^{-6} ; 2038℃退火 1h)	323
化学气相沉积材料 (含 C: $< 10 \times 10^{-6}$, N: $< 5 \times 10^{-6}$; O: 7×10^{-6} , 1800℃退火 1h)	200
体积模量/Pa	$3.108 \times 10^{11} - 1.759 \times 10^7 t + 0.344 \times 10^3 t^2$
剪切模量/Pa	$1.603 \times 10^{11} - 1.456 \times 10^7 t - 3.28 \times 10^3 t^2$
弹性模量/Pa	$4.103 \times 10^{11} - 3.489 \times 10^7 t - 7.55 \times 10^3 t^2$
显微硬度 (载荷 200g) /Pa	
电子束熔铸钨	3786×10^6
掺硅铝钨多晶钨: 旋锻件退火	3718×10^6
轧制再结晶	3855×10^6
旋锻钨条	4650×10^6

间隙性杂质碳、氮、氧、氢在钨中的溶解度很小 (氧在钨中溶解度小于 10^{-5}), 往往呈相应的化合物在晶界析出, 故严重影响其物理性能和机械性能, 间隙杂质含量对钨的塑性脆性转变温度的影响见表 1-1-6。

表 1-1-6 间隙性杂质对钨塑性脆性转变温度的影响

制 取 方 法	杂质含量/ 10^{-6}				转变温度/℃
	C	O	N	H	
真空垂熔	400	230	20	30	500
电弧真空熔炼	300	40	10	2	200
一次区域熔炼	240	10	10	10	100
二次区域熔炼	200	10	10	10	20
预脱碳后区域熔炼	10	10	10	10	-196

2. 钨的化学性质

致密钨的化学性质稳定,在常温下能耐几乎所有酸碱的侵蚀,高温和有氧化剂存在下能与某些酸碱反应,致密钨与某些化学试剂反应情况见表 1-1-7。

表 1-1-7 致密钨与某些化学试剂反应情况

温度/℃	F_2	Cl_2	$HF+HNO_3$	$HCl+HNO_3$	HNO_3	H_2SO_4+HCl
20	生成 WF_6	生成 WCl_6	可溶解	氧化 可溶解	轻微侵蚀 氧化	轻微侵蚀
100~110						
250~300						
温度/℃	H_3PO_4	KOH	H_2O_2	$KOH+H_2O_2$ (或 O_2)	$NaNO_3+NaNO_2$ (或 O_2)	王水
20	轻微侵蚀 可溶解	轻微侵蚀 可溶解	可溶解	轻微侵蚀 可溶解	可溶解	可溶解
100~110						
250~300						

钨受某些化合物侵蚀的开始温度见表 1-1-8。

表 1-1-8 钨被某些化合物侵蚀的开始温度

化合物	HCl, O_2	NH_3	CO, Br, I, CS_2, H_2O	C_2H_2, N_2+H_2	C, CO	N_2, ZrO_2	MgO, BeO, ThO_2	Al_2O_3
温度/℃	500	800	900	1000	1200	1500	2000	2500

钨在空气中于 500℃ 开始氧化。

钨与某些元素形成的二元系的简单情况见表 1-1-9。

表 1-1-9 钨与某些元素形成的二元系的简单情况

元素	钨与该元素形成的二元系情况	元素	钨与该元素形成的二元系情况
碱金属	1000℃ 以前未发现相互作用	钍	1474℃ 形成低熔共晶, 含钨 9% (原子)
铍	存在 $Be_{22}W, Be_{12}W, Be_2W$ 等化合物	铈、铋	不形成合金