

有色金属总论

有色金属提取冶金

铜镍钴

锌镉铅铋

手册

锡锑汞

A HANDBOOK

铝

FOR EXTRACTIVE METALLURGY

镁

OF NONFERROUS METALS

锂铍

钨钼铋

稀有高熔点金属

钛锆钪

下

钒铌钽

(Zr、Hf、Nb、Ta、V)

稀土金属

贵金属

冶金工业出版社

现代化设备

能源与节能

内 容 提 要

本书为《有色金属提取冶金手册》中的《稀有高熔点金属》卷下册,重点归纳总结了锆、铪、铌、钽、钽共5种金属提取冶金过程的原理、生产流程及工艺、设备、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及用途、矿物资源及近年来的技术经济数据。

本书适用于从事稀有高熔点金属科研、生产、设计、教学人员及高等院校有色金属冶金专业高年级学生、研究生,也可供从事其他金属冶金的科技人员及生产管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有色金属提取冶金手册:稀有高熔点金属(下)
Zr、Hf、Nb、Ta、V/《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,1999.1
ISBN 7-5024-2169-6

I. 有… II. 有… III. ①有色金属冶金-金属提取-手册
②难熔稀有金属-有色金属冶金-金属提取-手册 N. TF803

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 03022 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 刁传仁 美术编辑 熊晓梅 责任校对 侯 珏

北京新兴胶印厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1999 年 1 月第 1 版,1999 年 1 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32:12.75 印张;339 千字;393 页;1-1200 册

33.00 元

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

《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 钟海云 赵天从 赵政平

赵秦生 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，介绍了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 何福熙
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 钛锆钨 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、钽，下册包括锆、铪、铌、钽、钒，本书为下册。

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，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。本卷分工如下：

钨钼铌 李洪桂 主编

钛锆铪 莫似浩 林振汉 主编

铌钽钒 钟海云 赵秦生 主编

参加本卷编写的人员有：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、肖文至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

第五篇 锆铅冶金

第一章 锆铅生产原料及提取方法	3
第一节 锆铅及其化合物的物理化学性质.....	3
第二节 锆铅冶金方法分类	39
第三节 锆铅精矿原料的处理	40
第二章 锆铅分离技术	76
第一节 有机溶剂萃取分离锆铅	76
第二节 络合氟化物分步结晶法分离锆铅	89
第三节 精馏（蒸馏）法分离锆铅	92
第四节 锆铅四氯化物蒸气与碱金属氯化物选择性 反应和复盐离解分离锆铅	96
第五节 锆铅氯化物选择性还原分离锆铅.....	104
第六节 熔融锌和熔盐体系中锆铅的置换分离.....	105
第三章 金属锆铅的制取	110
第一节 二氧化锆氯化制取四氯化锆.....	110
第二节 金属热还原法生产金属锆.....	111
第三节 锆氟酸钾体系熔盐电解法生产金属锆粉.....	121
第四节 金属铅的生产方法.....	128
第四章 致密及高纯锆铅的制取	136
第一节 金属锆的碘化精炼.....	136
第二节 电弧和电子束熔炼锆.....	142
第三节 高纯和致密铅的制取.....	150
主要参考文献.....	153

第六篇 钽铌冶金

第一章 钽铌及其化合物的性质、用途	157
第一节 钽铌的性质.....	157
第二节 钽铌重要化合物的性质.....	161
第三节 钽铌及其化合物的用途.....	165
第二章 钽铌矿物原料及其富集方法	170
第一节 钽铌矿物资源及其分布.....	170
第二节 钽铌精矿的标准.....	172
第三节 钽铌矿石的富集方法.....	174
第三章 钽铌的分离及其化合物的制取	185
第一节 钽铌金属及其化合物的生产工艺.....	185
第二节 酸分解.....	185
第三节 有机溶剂萃取.....	189
第四节 钽铌化合物的制取.....	197
第五节 钽铌化合物制取的湿法冶金工艺.....	203
第六节 钽铌精矿的其他分解方法.....	208
第七节 钽铌分离的其他方法.....	215
第四章 钽铌化合物的还原	222
第一节 钽铌化合物还原方法的分类.....	222
第二节 氟钽酸钾的钠热还原.....	223
第三节 高压高纯钽粉生产工艺.....	239
第四节 碳还原法制取高压高比容钽粉.....	245
第五节 熔盐电解法.....	249
第六节 五氧化二铌的碳热还原.....	251
第七节 钽和铌的碳化物生产.....	255
第八节 铝热还原法生产铌铁合金.....	258
第五章 钽铌的精炼	261
第一节 真空烧结法.....	262

第二节 真空电弧熔炼法·····	265
第三节 电子束熔炼·····	268
第四节 电子束区域熔炼法·····	272
主要参考文献·····	275

第七篇 钒冶金

第一章 钒的物理化学性质及主要化合物·····	276
第一节 钒的物理性质·····	276
第二节 钒的化学性质·····	277
第三节 钒的主要化合物·····	281
第二章 从钒钛磁铁矿中提钒·····	291
第一节 概述·····	291
第二节 从含钒生铁中吹炼钒渣·····	295
第三节 从含钒钢渣中提钒·····	300
第四节 从含钒生铁中生产钠化钒渣·····	305
第五节 国外从钒钛磁铁矿和铁矿提钒的流程·····	306
第三章 钒的湿法冶金·····	313
第一节 概述·····	313
第二节 含钒原料的焙烧·····	313
第三节 钒的浸出·····	321
第四节 含钒浸出液的净化·····	326
第五节 钒的水解沉淀法·····	332
第六节 铵盐沉淀法·····	337
第七节 钒酸钙与钒酸铁沉淀法·····	342
第四章 从石煤(含碳页岩)中提钒·····	345
第一节 概述·····	345
第二节 石煤中钒的赋存状态·····	345
第三节 从石煤中提钒的传统工艺·····	346
第四节 石煤提钒新工艺·····	347

第五节 石煤提钒中的综合利用	350
第五章 从其他含钒原料提取钒	352
第一节 从钒铀矿中提取钒	352
第二节 从含钒磷铁中提取钒	356
第三节 从含钒铅锌矿中提取钒	357
第四节 从氧化铝生产中回收钒	358
第五节 从锅炉灰中回收钒	360
第六节 从废催化剂中回收钒	361
第六章 钒铁和钒合金剂生产	363
第一节 概述	363
第二节 电硅热还原法生产钒铁	366
第三节 钒铝合金剂的生产	371
第七章 金属钒的生产	372
第一节 概述	372
第二节 钙还原法	372
第三节 铝还原法	374
第四节 真空碳还原法	376
第五节 碘化物热离解提纯法	379
第六节 真空熔炼提纯钒	380
第七节 熔盐电解精炼法	387
主要参考文献	392

第五篇 锆铪冶金

锆和铪具有优良的物理化学性质和机械加工性能,它们的抗腐蚀性优于钛。锆和铪具有特殊的核性质,锆的热中子吸收截面只有 $0.18 \times 10^{-28} \text{m}^2$,而铪高达 $115 \times 10^{-28} \text{m}^2$ 。所以,锆在原子能工业上具有重要的用途,还广泛应用于电子、化工、冶金、玻璃和陶瓷等工业部门。铪主要应用于原子能工业反应堆的控制棒,宇航工业的火箭推进器及冶金、化工、电子等工业部门。

锆在地壳中的含量为 $0.025\% \sim 0.028\%$,是一种分布较广的元素,超过常用金属铜、锌和镍等,居第21位。1789年克拉普洛特从锆英石中发现锆,1865年获得结晶锆,1914年用钠还原法制取了少量纯度不高的延性锆,1924年用碘化法制取了纯度稍高的延性金属锆。自1938年克劳尔研制成功了四氯化锆的镁热还原法获得延性金属锆之后,锆的提取冶金有了新的发展。1944年美国矿务局首先应用克劳尔法试制海绵锆,1947年该法大规模应用于生产原子核反应堆所需的延性金属锆。

铪发现于1923年,1949年美国橡树林 Y-12 工厂工业分离锆铪成功。1951年开始应用铪作反应堆的控制材料,同年开始建造锆铪分离厂,1952年投入生产。

工业上有使用价值的矿物主要是锆英石和斜锆矿,其中以锆英石使用最广。锆和铪伴生在一起,各种锆矿石中都含有铪,含量约为锆的 $0.5\% \sim 2.0\%$ 。世界上锆英石资源很丰富,澳大利亚的锆英石资源居世界首位,其次为南非和美国。我国锆储量也很丰富,居世界第9位,铪为锆的 2% 左右,主要分布在广东和广西。

以锆英石为原料提取金属锆工业上主要分三个阶段。第一阶段是分解锆英石,工业上主要采用碳氯化法生产粗四氯化锆或者用碱熔法烧结生产氧氯化锆;第二阶段进行锆铪分离,工业上主要采用液-液萃取分离。现在许多研究者正在研究火法分离技术(如

氯化物提取蒸馏分离,熔融金属-熔盐体系还原分离等);第三阶段是海绵锆生产,由萃取获得的锆铅转化为氧化锆和氧化铅,然后经氯化、镁热还原而获得海绵锆铅。为了制造锆件或铅件,必须通过电弧熔炼或电子束熔炼成锭,然后加工成要求的构件。

近年来发现氧化锆基系材料和它的化合物作为陶瓷结构材料具有特殊性能,已受人们极大重视。因此,氧化锆基系和它的化合物的生产发展很快,并不断开辟新的应用领域,这已成为锆的极其重要的应用前景。而生产这些氧化物和化合物的主要方法是碱熔湿法工艺,在这种情况下,并不要求分离锆铅。

第一章 锆钎生产原料及提取方法

第一节 锆钎及其化合物的物理化学性质

一、金属锆和金属钎的性质

1. 锆和钎的物理性质

纯锆和纯钎是具有可塑性的金属,容易锻压、轧制成板材,拉制成丝。但是锆钎的机械性能与杂质含量,特别是氧、氮、碳和氢的含量有着密切的关系,机械加工和热处理情况的差异同样会影响锆钎的机械性能。金属锆钎系平衡相图见图 5-1-1。锆钎的原子性质、晶体结构、热性质、电性质和机械性能归纳于表 5-1-1。关于高温下锆钎的热性质、电性质和放射性质及加压下锆钎体系的相结构转变可参阅文献[4,5]。

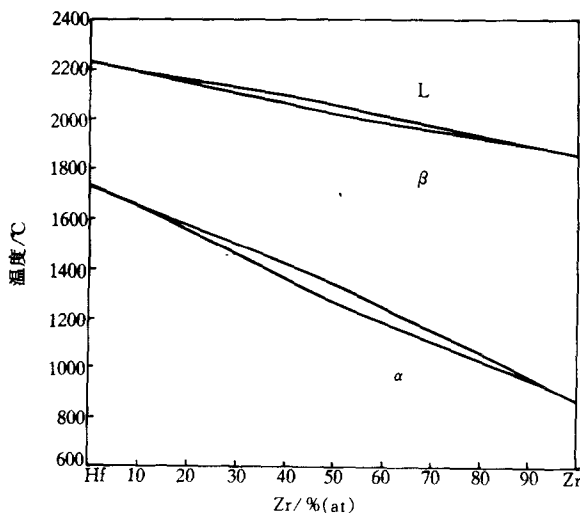


图 5-1-1 Zr-Hf 系平衡相图

表 5-1-1 锆铪原子性质、晶体结构、热性质、
电性质和机械性能^[2,3]

项 目	锆	铪
原子序数	40	72
原子量	91.22	178.6
原子半径/nm	0.1452	0.1442
离子半径(4价)/nm	0.074	0.075
价电子构型	$4d^25s^2$	$5d^26s^2$
密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	6520	13290
热中子捕获截面/ m^2	$(0.18 \pm 0.02) \times 10^{-28}$	$(115 \pm 5) \times 10^{-28}$
同素异态转变温度/℃	865	1760
晶格参数/nm		
α 型密排六方晶系	$a=0.32312, c=0.51477$	$a=0.31883, c=0.50422$
β 型体心立方晶系	$a=0.3609$	$a=0.350$
熔点/℃	1852 ± 10	2222 ± 10
沸点/℃	3577	5400
熔化热/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	252	122
蒸发热/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	6524	3701
比热容/ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		
25~100℃	276	146
1000~1500℃	473	
热导率/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		
24℃	5.86×10^{-3}	6.47×10^{-3}
50℃		
100℃	5.67×10^{-3}	
300℃	5.19×10^{-3}	
线膨胀系数/ K^{-1}	5.8×10^{-6}	5.9×10^{-6}
电化当量(4价)/ $\text{kg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	8.507×10^{-4}	16.65×10^{-4}
电阻率(室温)/ $\Omega \cdot \text{m}$	4.0×10^{-7}	3.5×10^{-7}
电阻率温度系数/ K^{-1}	4.4×10^{-3}	4.4×10^{-3}
超导性状态转变温度/K	0.7	0.35
高纯金属的机械性能(退火棒, 20℃)		
弹性系数/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$	9.82×10^{10}	1.40×10^{11}
硬度 HB	64~67	130
抗拉强度极限/Pa	$(2.3 \sim 2.5) \times 10^8$	4.05×10^8
屈服强度/Pa	2.1×10^8	
杨氏模量/Pa	9.39×10^8	
泊松比	0.34	0.328
剪切模量/Pa	3.48×10^{10}	

2. 锆和铪的化学性质

(1) 锆铪与空气的作用^[1,6]

常温下金属锆铪在空气中极为稳定,加热时则强烈地吸收氧、氮等气体。在空气中锆铪表面上形成的氧化物保护层,在适中温度下其化学性质与贵金属相似,而在较高温度(500~750℃)下,氧化物层便失去保护作用。因此对锆来说,在空气中持久使用的最高温度为400℃。致密金属锆铪在400~600℃时表面生成氧化物薄膜,温度超过800℃时则迅速氧化生成高价氧化物(ZrO_2 , HfO_2)。在静止空气中,750℃时锆铪的氧化速度分别为 $1.08 \times 10^{-2} \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $1.20 \times 10^{-2} \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 950℃时分别为 $7.07 \times 10^{-2} \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $3.85 \times 10^{-2} \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

粉状锆铪是极为活性的物质,在80~350℃(取决于粉末粒度,氢含量及制备方法)时氧化燃烧,有时在室温下都会氧化自燃。

(2) 锆铪与氧气的作用

金属锆铪与氧的亲合力很大。在氧气压力为1.0kPa的气氛中,经过2h氧化,200℃下锆氧化膜的厚度为 $1.50 \times 10^{-8} \text{m}$, 425℃时厚度为 $5.00 \times 10^{-7} \text{m}$ 。氧在锆中的溶解度最高可达60%(at.)。氧气压力1.3~26.7kPa时,按抛物线方程计算的锆氧化活化能为134kJ/mol。

在温度350~1200℃和氧气压力为101.3kPa时,金属铪的氧化反应速度可用对数方程(方程1-2)、抛物线方程(方程1-3)和直线方程(方程1-4)表示。对数方程和抛物线方程适用于生成致密氧化物,而直线方程适用于生成多孔氧化物。

$$\left(\frac{\Delta M}{A} \right)_{\text{致密max}} = 5 \exp \left(-\frac{41400}{RT} \right) \quad (1-1)$$

$$\left(\frac{\Delta M}{A} \right) = 0.2 \exp \left(-\frac{47700}{RT} \right) \ln \left[1 + 7.7 \exp \left(-\frac{22600}{RT} \right) \right] \quad (1-2)$$

$$\left(\frac{\Delta M}{A} \right)^2 = 6t \exp \left(-\frac{150600}{RT} \right) + a(T) \quad (1-3)$$

$$\left(\frac{\Delta M}{A} \right) = 0.6t \exp \left(-\frac{109200}{RT} \right) + b(T) \quad (1-4)$$

式中 $\left(\frac{\Delta M}{A}\right)$ ——单位面积上消耗的氧气量, kg/m^2 ;

t ——氧化时间, min ;

$a(T), b(T)$ ——与温度有关的常数。

(3) 锆钎与氢气的作用^[1,3]

金属锆钎极易吸氢, 溶解氢后的锆钎性质变脆。温度高于 300°C 时锆钎便与氢气反应, 400°C 时反应加快。氢在锆中生成氢的固溶体和氢化物(图 5-1-2)。在高真空中加热至 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 时, 可以完全除去锆中的氢。在温度 $2100\sim 2800\text{K}$ 和氢气压力 13.3kPa 下, 氢在液态锆中溶解度服从西华特定律^[14],

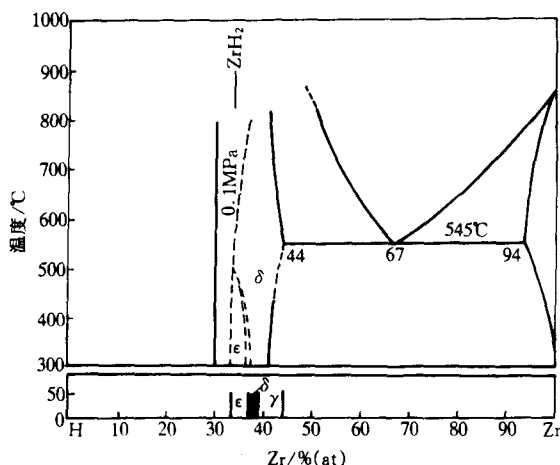


图 5-1-2 Zr-H₂ 系平衡相图

$$c_{\text{H}_2} = k_{\text{Zr}}^{\text{H}} \cdot p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (1-5)$$

$$\lg k_{\text{Zr}}^{\text{H}} = \frac{2387}{T} - 3.163 \quad (1-6)$$

式中 p_{H_2} ——氢气压力, kPa ;

c_{H_2} ——氢气溶解度, $\%(\text{wt})$ 。

钎在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 时开始较快地吸收氢, 700°C 时钎的吸氢速

度极快,生成物为 $\text{HfH}_{1.86}$ 。在高温高真空下同样可以完全除去氢。铪氢体系压力-组成等温线图见图 5-1-3。

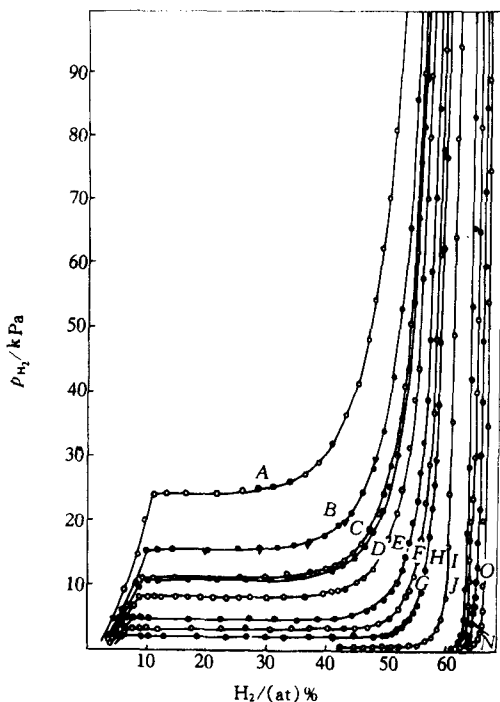


图 5-1-3 Hf-H_2 体系压力-组成等温线图

A—872℃; B—827℃; C—803.5℃; D—798.5℃; E—779℃;
F—745℃; G—718℃; H—683℃; I—595℃; J—396.5℃;
L—322℃; N—272℃; O—251℃

(4) 锆铪与氮气的作用^[3]

在较高温度下金属锆铪可与氮反应,400℃时反应极慢,温度超过 800℃时反应速度迅速增加。锆与氮的反应速度不受压力影响。锆氮系平衡相图见图 5-1-4。真空法不能除去氮。