

An illustration at the top of the cover depicts an industrial landscape with various structures, including tall chimneys and buildings, rendered in a golden-yellow color against a textured background.

工业矿物原料丛书

鋳

魏尔霍蘭尼·耶夫著

地质出版社

工業礦物原料叢書

鋁

蘇聯專家技術顧問

冶煉工业出版社

工业矿物原料叢書

鋇

П.Г. 魏尔霍蘭尼耶夫著

地质出版社

1956·北京

本書系苏联地質部全苏礦物原料研究所主編的“对礦物原料質量方面的工业要求叢書”(Требования промышленности к качеству минерального сырья)(为簡便起見,我們簡称为“工业礦物原料叢書”)的第45册“鎔”(Выпуск 45 “Цирконий”)譯出的。該叢書編輯委员会的成員是:魏謝洛夫斯基(В. С. Веселовский)、古达林(Г. Г. Гудалин)、祖巴列夫(Н. Н. Зубарев)、柳多戈夫斯基(Г. И. Людоговский)、薩河克揚(П. С. Саакян)、斯米尔諾夫(В. И. Смирнов)、車尔諾斯維托夫(Ю. Л. Черноsvитов)、什馬年科夫(И. В. Шманенков)。本册作者是魏尔霍蘭尼耶夫(П. Г. Верхоланнев),苏联國家地質書籍出版社1947年出版。

本書由杜宝毓、周國榮翻譯,王立文校对。

工业礦物原料叢書 第三十三号

鎔

16,000字

著者 П.Г.魏尔霍蘭尼耶夫
譯者 杜宝毓、周國榮
出版者 地質出版社

北京宣武門外永光寺西街3号
北京市書刊出版業營業許可証出字第零伍零号

發行者 新華書店
印刷者 地質印刷厂

北京廣安門内教子胡同甲32号

編輯:王同善 技術編輯:張華元

校对:金伯瑤

印數(京)1—5250册 一九五六年六月北京第一版

定价(10)0.13元 一九五六年六月第一次印刷

开本31"×43¹¹/₃₂ 印張 $\frac{1}{2}$

目 錄

一、总述、性質和用途·····	5
二、含鉛礦物·····	9
三、礦床类型·····	10
四、选礦·····	14
五、精礦的加工·····	16
六、对礦石和精礦的技術要求·····	17
七、鉛礦石的質量試驗·····	18
八、一些最重要的經濟資料·····	19
参考文献·····	23



一、总述、性質和用途

鋯是克拉普罗脫 (Кларрот) 于 1789 年發現的。这个名称來自波斯字“Царгун”，意即金黄色。鋯 (Zr) 的原子序数为 40，位于元素周期表的第四族。原子量 91.22。已發現的金屬鋯有兩種：一种是結晶構造緻密金屬(有展性的鋯)，另一种是細的粉末。地壳上鋯的含量非常之大，因此不能把它列入为稀有金屬。以重量計，鋯的含量达 0.025%，即比銅、鉛和某些其他金屬还要多些。

結晶鋯，因被氮化物薄膜所复，具銅黄色或金黄色；比重为 6.4，熔点 1860°。按摩氏硬度表硬度为 6.5。鋯具延性，易被輾压成薄片。在高温下能于空气中燃燒，并形成二氧化鋯。鋯离子在酸性介質中能產生穩定的陽离子 Zr^{+4} ，在鹼性介質中能產生陰离子 $(ZrO_4)^{-4}$ 。

粉末狀鋯具黑色或深灰色。其比重为 5.85。这种鋯与展性鋯不同，温度为 210—270° 时在空气中容易燃燒。

水、鹽酸、硝酸和稀硫酸甚至經加热后也不与金屬鋯起反应。与王水起強烈的反应。金屬鋯最易溶于氫氟酸，它也溶于熔鹼中，經加热后与氯和氯化氫起反应。加热后鋯与氧起強烈反应，燃燒時間少于 0.001 秒，并放出大量的热(約 1925.7 卡/克)。在 1000°C 时鋯与氮形成很穩定的氮化物。鋯与硫、磷也有很大的化学親和力。

金屬鋯的精礦、初步去鉄后的精礦、二氧化鋯和鋯的其他化合物，以及金屬鋯皆可直接应用。

各种鋯產物的性質不同，这使得它們在电气工业和化学

工業用陶器生產中、耐火材料工業中、黑色和有色冶金業中、玻璃製造業和爆炸業以及其他各部門中能廣泛應用。

鋇產品的現代消費情況可用下列資料（根據美國在1944—1945年）來說明：在這兩年中，鋇產品之34%用于製造陶器，17%用于製造耐火材料，17%用于製造金屬和合金，12%用于制釉，8%用于玻璃工業，12%用于其他方面。在每一個已應用鋇的部門中，其相應制品的性質獲得很大的改善，它的作用是任何其他金屬不能代替的，因而可以大胆地認為：鋇乃是大力促進新技術發展的一種金屬。

陶器和耐火材料 在高頻率設備下使用普通瓷料電氣絕緣器會使大量的能損失。假如使用含鋇金屬制成的絕緣器則能使能的損失大大減少。

把鋇瓷作為制火花塞的材料，能保證其高度的機械強度和絕緣強度。

除了巨大的機械強度和化學抗力以外，低而均勻的熱膨脹系數，決定使用鋇來製造優質的、特別是在溫度急劇變化下使用的化學儀器。

鋇礦物（溫度 1800°C 時變軟、熔度 2200° ）、單斜鋇礦物（具有更高的指數）以及鋇的二氧化物（熔點 2900° ）被廣泛地採用作為耐火材料。必須強調指出，應用於這方面的原材料的純度具有極大的意義，因為像鋁或含鐵物質的雜質會降低軟化點和熔點。用純鋇精礦制成的磚和水泥，在美國冶金工業中得到極廣泛的應用。同時，這些物質所以被應用於冶金爐中，不僅因為它們具有很高的耐火度，而且還因為它們具有不被金屬氧化物、爐滓、鋁所溶蝕的這個特殊性能。這個性質能保證得到最純的金屬，而不為爐底物質所弄髒。這種純金屬能很容易，並且很快地和爐襯分離，因此不

會發生在應用一般耐火材料時所發生的問題。

銻的二氧化物，除具有很高的溶度外，還有對許多酸類、熔融石英和玻璃，以及在相當程度上對熔融鹼的作用具有高度的抗性，所以常用之製造許多各種實驗室設備（坩堝、馬弗爐、試管等）、熔解像鉑（熔度 1755°C ）和銻（溶解溫度 1950° ）一類金屬的儀器，以及熔解石英、玻璃等的儀器。由於二氧化銻在許多氣體——硫化氫、酸性蒸汽等——的作用下非常穩定，故在相應的情形下也直接用它作為染料。

制釉 由於用二氧化銻能制出不透明的白色耐酸無毒釉，故也用它作為釉的組成部分，它可以完全代替氧化錫。美國把許許多多用於這方面的東西，如含有不同氧化物的 *луфакс, треопакс, упаковый состав* 等直接供應市場。對制釉來講，比較便宜和比較常用的材料是銻的真精礦，所謂真精礦是經過化學加工並清除了鐵礦物染色雜質的精礦。美國福特、勃烈斯公司就出產這種產品，統稱為 *Zirconium Silicate*。

黑色冶金 含銻的合金鋼具有各種不同的性能。因此，它的应用普及至極廣泛而重要制品。含銻 $0.15-0.20\%$ 的鋼有高度的機械強度，可用於坦克製造業。銻鋼具有極好的可鍛性和高度的堅固性。故可廣泛地用於船舶業。它也具有高度的可鍛性，故可用於大炮製造業。

用銻作為還原劑或去硫劑時，不但可降低非金屬成分的含量，而且能保證得到細粒結構鋼、因而用少量的銻作為填充料便能大大提高不銹鋼、耐熱鋼、滾珠軸承鋼、鑽機鋼和製造鋼模用鋼的質量。

由此可見，黑色冶金業，除了主要是改善煉鋼爐的設備外，隨着銻的應用也有可能大大增加優質鋼的品種，由於機械和其他性質日益提高有可能減少它們的消費以及用它們來

代替許多種較缺的金屬。

將鋳嘗試地用于冶金業開始于第一次世界大戰期間。而將鋳鋼廣泛地應用於工業則是在第二次世界大戰的年代里。

製造有色金屬合金 有色金屬合金所佔據的地位，是沒有鋳鋼那樣重要。可是二合金和多成分合金的高度的機械性能和抗蝕性保證了它的工業用途。例如，含14—16%鋳的銅合金，能代替鉍青銅（бериллиевая бронза）；含1%鋳的銅合金，除能保持導熱性和導電性外，其強度尚可達到50公斤/平方厘米，這比銅的強度高得多，含鎳與鈷的合金有磁性。就穩定性來看，含6—7%鋳，54%鈷，40%鉍的合金與鉑相媲美。這些合金使用的領域很廣：電氣器材、切削工具、化學儀器、電鎂條等。

其他應用範圍 上已提及，金屬鋳可製成可延性金屬和粉末。

各種金屬鋳變體的性質是各不相同的，因而其應用方向也有所不同。

鋳粉最有價值的性能是其低的可燃溫度和高的燃燒熱量。

這種性能令人考慮是否可用之作為子彈的引火物。鋳所以能在這一方面獲得了很大的應用還因為它不和任何一種一般的引火物的組份起反應，置於水中無妨，其燃燒產物——氧化鋳——對槍（炮）筒毫無損傷。特別是在戰爭的年代里，對鋳的需求急劇增長（製造大炮的導火管）。例如，1938年，德國在十二個月內產鋳500公斤，1939年由於戰爭在三個月內也產了500公斤，而在1943年，竟產了15,000公斤。大炮的雷管和炸彈的定時信管在德國主要是用鋳來製造的。

烟火製造、攝影和無線電工業是粉末狀金屬的次要消費

者。綫狀、棒狀、片狀的展性鋇，由于是諸如氮、碳酸气、氧化碳一类的气体的很好吸附剂，完全不吸附氫、氛和氨，因此可用之分离各种气体以制造电子管。高的耐蝕性和極好的机械可加工性能使我們有可能用之制造很多精密仪器，实驗室設備和热电偶等。

在鋇的化合物中應該指出鋇的氫化物（美國正在大量生產），例如在粉末冶金业中，可用之作为獲取氫的介質。它虽然在一般条件下很穩定，然而在 300°C 时却分解为金屬和氫。还有很多其他的化合物：制潔白釉所需的矽酸鹽、可作为染料的磷酸鹽和碳酸鹽、可作为絲織品加重物的醋酸鹽等。

二、含鋇礦物

鋇的天然化合物可分成三类：

1. 各种二氧化鋇——單斜鋇礦 ZrO_2 。
2. 氧化矽与二氧化鋇的化合物——鋇石 ZrSiO_4 及其各种变种。
3. 含鈦、鈰、鉭和其他复雜分子式（異性石、鈉鋇石、鋇鉭礦）的元素的鋇矽酸鹽。

在表生作用帶，鋇石礦物很穩定，存于砂礦中。复雜的鋇矽酸鹽（異性石、鋇鉭礦）在表生作用帶內破坏，同时如Na、K、Ca一类鹽基也被搬运，鋇和鐵成水化物形态堆積起來，它們在炎热的气候和循环的热液的条件，能生成次生的單斜鋇礦及其不同变种。作为少量雜質的鋇元素常常含在很多的礦物中：鈰鐵礦（ниобаты）和鉭鈰鐵礦（танга-

лс-ниобаты)、鈦酸鹽(титанаты)、稀土矽酸鹽、造岩礦物——輝石、角閃石、云母等等。鋯為其主要組成部分之一的鋯礦物已知有30種左右(其中包括許多鋯的變種)。實際上,一般最常見的礦物只有鋯石礦物。

目前有工業意義的只有兩種含鋯礦物:單斜鋯礦和鋯石。異性石,因其中 ZrO_2 的含量很低,加之鐵和鈦的含量高,為析出二氧化鋯的加工過程造成困難,故沒被工業利用。

單斜鋯礦,由於它含鋯最富且化學成分最簡單,乃是進一步加工的最好的含鋯原料。所以尋找這種礦物礦床應當認為是極其合理的。由於這種礦物是由較複雜的含鋯礦物——異性石等——生成,因此在發現有着這些礦物的礦床的地方進行普查是很有希望的。

茲將單斜鋯礦、鋯石和異性石的主要物理性質和化學性質列入表1。

三、礦床類型

鋯礦床可分成下列幾種類型:

1. 鹼性火成岩中的礦床。
2. 花崗偉晶岩中的礦床。
3. 鹼性偉晶岩中的礦床。
4. 次生礦床。

第一類礦床是霞石侵入岩,有時含鋯礦物甚多,甚至它是主要造岩礦物之一。它們是含單斜鋯礦、鋯石和異性石等岩石。

在巴西聖保羅省(Сан Пауло)發現有含單斜鋯礦的岩

單斜鋯礦、鋯石和異性石的物理性質和化學性質

表 1

礦物	化學分子式	Zr 的理論含量%	晶系	顏色	光澤	硬度	比重	折光率	可熔性和溶解度
單斜鋯礦	ZrO ₂	100	單斜	白色	玻璃	6-7	5.5-6	Np = 2.13	吹管前只是薄邊勉強可熔。僅呈細粉未試時，部分溶于 H ₂ SO ₄ 中
				褐色	脂肪			Nm = 2.19	
				黃色	玻璃			Ng = 2.20	
鋯石	ZrSiO ₄	67	正方	白色	玻璃	7.5	4-4.9	No = 1.92	吹管前不熔
				黃色	玻璃			Ne = 2.01	僅呈粉末狀時溶于 H ₂ SO ₄ 中
				褐色至黑色	玻璃				
異性石	矽酸鹽 Zr, Fe, Ca, Na	12-15	三斜	玫瑰色 紅色 褐色	玻璃	5-5.5	2.9-3	No = 1.60 Ne = 1.61	易熔于玻璃。在稀酸中可分解

石。这里的單斜鋯礦是原生的，呈形成得很好的，褐色單斜板狀晶体，其大小为1—3公厘。它產于一种特殊的岩石——鈦鉄霞輝岩中，就礦物成分和化学成分來看，这种岩石位于霞石正長岩和輝岩之間。这种礦床并无工业意义，这首先是因为在它附近分布着因含異性石的岩石風化而形成的非常富的次生單斜鋯礦礦床。

地壳上廣泛地分布着其中所含的鋯是作为附生礦物而存在的岩石（花崗岩、閃長岩、霞石正長岩、正長岩）。在外國，由于巴西有着很富的單斜鋯礦礦床，其他各國有着巨大的鋯砂礦，故对上述岩石不大注意。皮亞特尼茨基（П.Пятницкий）教授在著作中所發表的65个花崗岩分析中有13个分析表明，花崗岩中氧化鋯的含量超过0.10%，同时其中有6个表明，氧化鋯的含量为0.42—8.10%。42个分析中有8个表明，正長岩中氧化鋯的含量超过0.10%，其中有3个表明，氧化鋯的含量为0.38—1.30%。34个分析中有8个表明，在屬霞石和石榴正長岩中氧化鋯的含量为1.57—4.89%。这里所指的含鋯礦物大部分都是異性石，但在某些情况下亦有鋯石，例如在苏联的馬里烏保尔（Марипольское）礦床就是如此。該礦床的礦石產于富含鋯石的霞石正長岩即当地称为鈉斜正長岩的地段中。

異性石的岩漿礦床發現于許多國家：苏联的科拉半島、挪威、格陵蘭、德蘭士瓦、法屬圭亞那和巴西。这些礦床主要是些屬霞石正長岩一类的岩石，而这种岩石含異性石極富，已是一种造岩礦物。在目前，由于靠开采鋯石和單斜鋯礦砂礦已能滿足对鋯原料需要，故異性石礦床自然也就失去实际意义，但作为原生礦床來看，它們是有意义的，因为它們也能形成極富的次生單斜鋯礦（巴西）。

第二类礦床——偉晶花崗岩——由于其中鋯的含量很低，无工业意义。

第三类礦床——鹼性偉晶岩——是有价值的，这首先是因为它極广泛地分布在霞石正長岩發育的地区，可成为鋯砂礦床形成的源地。但在某些情况下，其中所含的鋯石数量可供直接开采。例如，在美國的北卡罗萊納州在1869—1911年就曾断續地开采过偉晶岩鋯石礦床。只是由于市場上出現了比較廉价的巴西單斜鋯礦石才告停頓。

次生鋯礦类有兩种主要的类型：巴西独有的單斜鋯礦床和广泛分布的鋯砂礦床。

巴西單斜鋯礦位于明納斯吉拉斯（Минас Гераэс）和聖保羅兩州的边界上。礦石有数种：鋯岩（цирцит）或巴西石——这是一种產在岩脈、礦巢和岩石（呈壳狀）中的根生緻密非晶物。鋯岩是开采的对象。其中二氧化鋯含量为40—70%或更多。鋯岩或巴西石一般与鋯石共生，并在后者中形成包体和細脈。鋯的开采是用最原始的方法進行。采來的礦石須經打碎，并須將和它混在一起的粘土洗掉。淘洗后，礦石中鋯的含量可达70—80%。这样材料就可供应市場。

（циркон-фавас）是渾圓的結核体，采自山坡上、河谷以及与鋯岩礦床共生的砂礦。供应市場的 Фавас 中氧化鋯含量要比鋯岩中的多些（80—85% ZrO_2 ）。巴西的海濱單斜鋯礦床長达几十公里，其具工业价值砂子的儲量达 1,790,000 噸。虽然优質礦石的儲量很丰富，但巴西單斜鋯礦的產量目前正在下降，这是因为在开采鈦鐵礦、金紅石和磷鉍礬礦砂礦时可順便得到更廉价的鋯石精礦。

在許多國家里都發現过巨大的鋯石礦床。印度（特拉凡科尔）正开采着沿海的鋯石—磷鉍礬礦—鈦鐵礦砂礦，該礦床

沿阿剌伯海岸斷續伸延 120 公里。在特拉凡科爾的最富的地段上有些砂層含鋇 3—5 %，含鈦鐵礦達 60 %。在澳州烏埃爾謝 (Н.Ю.Уэльсе)，在里奇滿和布倫斯維克的河附近的大洋沿岸即巴林納市附近，有一鋇石—金紅石共生砂礦。由於這裡從五月到十二月有暴風雨，在沿海地帶發生強烈的沉積作用和重砂物質富集的作用。有些地方在 1—2 公里長的距離上砂子的厚度不足一公尺，而重砂物質的富集量竟達 30—35 %。重砂含鋇 45—75 %、含金紅石 10—30 %、含鈦鐵礦 10—20 %；也含有少量磷鉍礬礦、錫石、柘榴子石，有時還有磁鐵礦。在巴西、美國和馬達加斯加也有鋇石砂礦，但規模甚小。

四、選 礦

鋇礦石不適合直接進行技術加工。為了獲得相當富的精礦，經常須對它進行初步的選礦。

在巴西，單斜鋇礦石的選礦是用最原始的方法進行的。將礦石加強熱，然後用水冷卻，這樣就能使鋇岩的殼狀物很容易與脈石分離開。為此目的，常在地面上直接放置大堆的篝火。燒熱的岩石經水浸泡後，就會破裂。用這種方法分離出的鋇岩經過手選後，可得到粗精礦，將粗精礦粉碎和淘洗後，就可得到最終的產品（含 70—75 % 的氧化鋇），可以直接用它做耐火磚的材料，也可再進行化學加工。采自砂礦的 Фавас 可用普通淘洗砂子的方法製取。所得的精礦含 80—85 % 的氧化鋇，可在以後用之製造純氧化鋇和其他產品。

含鋇石的原生礦石可用各種方法選別，視礦石的礦物成

分及其物理性質來決定。例如，馬里烏伯爾礦床的風化原生礦石系一種疏松物質，它不須預先破碎即易用普通轉筒篩選別。含鈳石黃綠石礦石，因其中還有鈳鐵礦，須在搖床上進行選礦。當從所得到的混合精礦中提取黃綠石時，首先用磁分离器將鈳鐵礦剔出，然後再用浮選法讓鈳石加入泡沫產品中。

開采鈳石砂礦床時，首先得到的是混合精礦（在轉筒篩上或用其他比較原始方法淘洗），這種精礦中除鈳石外，還含有許多其他的貴重金屬，如金紅石、鈳鐵礦及磷鉍錒等。以後，重砂混合精礦須經搖床、磁分离器和电分离器处理，而有時也用浮选机進行处理。結果重砂的各種貴重組份便加入至不同的精礦中。在澳洲具有世界意義的巨大鈳石砂礦上，1935年“鈳石—金紅石”公司建立了一個選礦廠，每年可處理礦石30000噸。該公司的選礦方法是保密的；只知道該工廠制取的是混合淨礦，然後讓它經過磁分离和浮選，以便分离其中所含的各種組份。經浮選後所得到的鈳石精礦極純淨；其中氧化鈳的含量已接近鈳石中氧化鈳的理論含量。

昆士蘭公司“礦物礦床新迪加”在精選台上得到了原精礦。

鈳礦的選礦任務，除了由相應的礦物（單斜鈳礦和鈳石）中得到含量尽可能高的精礦外，還要將各種有害雜質剔出，這些雜質首先是鐵、鋁、鈳等。用磁分离的方法可將鈳精礦從含鐵的礦物中析出，同時也能將某些鈳的礦物（鈳鐵礦）析出。含鋁的礦物，由於其比重大大地少於鈳礦物的比重，可用基於比重差的方法進行分离。鈳石砂礦的選礦實踐證明，使用諸如比重精選和磁分离這樣的最簡單的方法，往往不能保證獲得令人滿意的結果。為了取得更好的結果，除用上述