

高等学校教学用书

稀有金属冶金学

上 册

A·H·澤里克曼著

中南矿冶学院稀有金属冶金教研組 譯

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.泽里克曼著
中南矿冶学院稀有金属冶金教研组译

(上册)

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(鈾、鋇、鋇、銻、鋳)、稀有分散金屬(鎳、錳、鈦、鎢、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產工艺过程及其原理，并对这些金屬冶金最重要的新的發展方向亦作了探討。

本書适于高等学校冶金系师生使用，对有关工程技術人員以及科学研究的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

冶金工业出版社出版(北京市东厂子甲45号)

北京市書刊出版業登記許可證出字第033号

崇文印刷厂印刷 新华書店发行

1959年9月第一版

1960年8月北京第二次印刷

印数3,410册(累計6,922册)

開本350×1168 1/32 430,000字 印张17 28/32 插圖2

統一書号15062·1827 上下册共价2.10元

前 言

1957—1958年期間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稀有高熔点金屬（鎢、鉬、鉭、鈮、鈳、鎳）冶金、稀散金屬（镓、銦、鉍、銻、鏷）冶金及稀土金屬与釷的冶金。

授課时，考虑到听課者都閱讀过现有的教材（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。

笔者力圖根据现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. 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 处理鎢精矿的工業过程	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業过程	27
粗鎢酸的淨化	29
三氧化鎢的生产与产品質量的檢驗	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
处理焙砂的湿冶法	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 鋇和銻	79
第1节 概論	79
鋇銻的性質及用途	79
鋇銻原料的概述	83
第2节 矿石精矿产品的处理	85
第3节 鋇鉄矿(銻鉄矿)精矿的分解方法	86
第4节 鋇銻分离的方法	88
分步結晶法	89
液-液萃取法	95
离子交換法	101
第5节 鉄-鋇-銻精矿的处理	104
氢氟酸分解法	105
硫酸分解法	106
氯化法	108
第6节 金屬鋇和金屬銻的生产	112
金屬热还原法	113
电解法制取鋇粉	117
碳热还原法制取銻	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
钛的性質及用途	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
熔炼出钛渣的除铁法	147
金红石及高钛渣的氯化	147
氯化的实践	149
粗氯化钛的淨化	156
第5节 金属钛的各种生产方法的概述	160
第6节 以镁还原四氯化钛	163
过程的物理化学基础	163
镁热还原法所用間歇作業反应器的类型	167
镁热还原过程的技术条件及自动調节	171
海绵钛的淨化	173
镁热还原法生产海绵钛的技术經濟指标	178
連續镁热还原法	181
第7节 以鈉还原四氯化钛	182
第8节 四氯化钛的汞齐还原法	185
第9节 二氧化钛的还原	187
以鈣还原二氧化钛	187
以氯化鈣还原二氧化钛	190

第 10 节 电解法制取鈦	191
鈦的氧化物的电解	192
鹵鹽的电解	192
使用可溶陽極的电解	195
工業电解槽的構造	198
第 11 节 鹵鹽的热离解	200
碘化鈦的热离解	200
二氯化鈦的热离解	206
第 12 节 致密鈦的生产	208
鈦的熔化法	208
鈦合金的熔煉	214
生产致密鈦的粉末冶金法	214
第五章 鋇	218
第 1 节 概論	218
鋇的性質及用途	218
鋇原料的概述	223
第 2 节 处理鋇英石精矿所得鋇化合物的一般特性	224
第 3 节 鋇英石精矿的鹼性分解法	225
碱熔合法	226
鋇英石的石灰燒結法	227
第 4 节 从鹽酸溶液和硫酸溶液中析出鋇	230
鋇呈氧氯化鋇形态析出	230
碱式硫酸鹽的水解析出	231
以鋇鹽基硫酸的水合結晶形态析出鋇	233
第 5 节 硅氟酸鉀燒結法处理鋇英石	234
第 6 节 还原熔煉以得碳化物或碳氮化物的鋇英石	
分解法	237
第 7 节 四氯化鋇的生产	239
碳氮化鋇的氯化	240
二氧化鋇的氯化	242
四氯化鋇的淨化	244
第 8 节 鋇鉛的分离方法	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
以四氯化物選擇性还原法分离鋇鉛	257
第9节 金屬鋇的生产	258
氯化鋇的鎂热还原法	259
鋇氟酸鉀的鈉热还原法	264
氟化鋇的鈣还原法	265
二氧化鋇的鈣和氫化鈣还原法	267
鋇的电解生产法	268
热离解法	270
第10节 致密鋇的生产	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 稀土金屬的分离方法	336
第1节 分步結晶法	337
第2节 分步沉淀法	341
第3节 選擇的氧化或还原法	350
第4节 鹽类的分步热分解法	356
第5节 离子交換法	356
第6节 萃取法	361
第7节 鑷系元素的全分离流程	365
第十章 稀土金屬的生产	372
第1节 生产金屬的原始化合物	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 稀土金屬的电解制取	377
第4节 制取鑷系金屬的金屬热还原法	380
第十一章 金屬鈦的生产	386
第1节 二氧化鈦的还原	386
第2节 氟化鈦的还原	389
第3节 鈦的电解生产	391
氟化鈦的电解	391
氯化鈦的电解	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

鈇的粉末冶金	400
--------	-----

第三篇 稀有分散金屬

第十二章 鎳	403
第1节 鎳的性質及用途	403
第2节 鎳的原料来源	405
第3节 从氧化铝生产的殘料中提取鎳	406
第4节 从铝电解精煉的殘料中提取鎳	412
第5节 从鋅生产的殘料中提取鎳	413
第6节 純鎳化合物的制取	414
第7节 金屬鎳的制取	415
第8节 高純鎳的制取	416
第9节 鎳的貯藏	418
第十三章 鈳	419
第1节 鈳的性質及用途	419
第2节 鈳的原料来源	421
鈳在鋅生产中的行为	423
鈳在鉛生产中的行为	424
第3节 由一些富鈳产品中提取鈳的方法	426
鈳精矿的制取	426
由溶液中析出粗鈳	429
第4节 由各种类型的原料中提取鈳的工艺流程的实例	430
第5节 粗鈳的精煉方法	435
选择置换法	435
电化学法	436
鈳的化学精煉法	438
真空蒸馏法	441
区域熔煉及从融体中“拉”錠法	441
第十四章 鈇	442
第1节 鈇的性質及用途	442
第2节 鈇的原料来源	444
第3节 由一些生产殘料中提取鈇的各种方法的評述	447

火冶富集法	447
水冶法	448
第4节 由生产殘料中提取鉍的工艺流程	450
包括火冶富集作業及氯化鉍析出作業的流程	450
包括 $Tl(OH)_3$ 析出作業的水冶流程	453
汞齐法提取鉍	454
包括以重鉍酸鹽形态析出鉍的水冶流程	459
第十五章 鍺	461
第1节 鍺的性質及用途	461
物理性質	461
鍺及其化合物的化学性質	461
鍺的氧化物及氫氧化物	463
鍺的硫化物	464
氯化鍺	465
鍺的用途	465
第2节 鍺的原料来源	467
在处理硫化物原料时鍺的行为	468
在处理煤的过程中鍺的行为	470
第3节 从各种类型的原料中提取鍺	471
各种方法的一般評述	471
由各类原料中提取鍺的各种工艺流程的实例	472
第4节 四氯化鍺的淨化及二氧化鍺的制取	481
化学淨化法	482
精餾淨化法	483
鍺的鹽酸萃取淨化法	483
二氧化鍺的制取	485
第5节 金屬鍺的制取	486
用氫还原 GeO_2	487
第6节 用于半导体电子学中的特純鍺及單晶鍺的制取	487
用分步再結晶法淨化鍺	488
区域再結晶(区域熔煉)法	491
單晶鍺的制取	496

鎂質量的檢驗方法.....	499
第十六章 鎂.....	501
第1节 鎂的性質及用途.....	501
物理性質及化学性質.....	501
鎂的化合物.....	502
鎂的用途.....	505
第2节 鎂的原料来源.....	506
鎂在处理輝鉍精矿过程中的行为.....	507
鎂在銅生产中的行为.....	503
第3节 由烟塵及其他生产廢料中提取鎂.....	509
由亞利桑那(美国)輝鉍矿精矿的焙燒烟塵中提取鎂.....	510
由生产鉍酸鈣的母液中提取鎂.....	512
曼斯菲尔联合企业从煉銅鼓風爐烟尘中提取鎂.....	515
第4节 金屬鎂的制取.....	519
用氫气还原高鎂酸鉀.....	519
高鎂酸鉍的还原.....	520
由氯化鎂获得的高純二氧化鎂的还原.....	523
电解法制取鎂.....	524
鹵化物的热离解法.....	525
致密鎂的制取.....	525

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 金屬數
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、鈹、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、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。

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:
鋁、鈷、鉍、鉍、鎳、全部稀土元素、銦及銱、鐳、錒、釷、鏷、銻、鈾、鉛、銻、銻、釷、鈾、鈾、鎢、鎢、碲、碲、鐳及放射性元素。鈾族金屬未包括在“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，为什么沒有把像站、銀、金、汞、銻这些金屬包括到稀有組中，因为这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 G 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, V Ni Zn Cu 总数: 0.01 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

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}
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}
XIII	$< 10^{-10}$	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，鎳和鎳在地壳中之含量比鎳、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