



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

# 有色冶金概论

YOUSE YEJIN GAILUN

(第3版)

华一新 主编



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press

014043077

TF801  
02-3



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

# 有色冶金概论

(第3版)

华一新 主编



北京

冶金工业出版社

2014



北航

C1729312

TF801  
02-3

## 内 容 提 要

本书主要论述了铜、镍、铅、锌、锡、铝、钨、钛八种典型有色金属冶炼及其再生技术的基本原理、工艺流程、基本设备和生产实践，并以其为代表介绍了有色金属矿产资源中常见伴生金属（金、银、铂、钯、锗、铟、钽、铌、镓等）的主要综合回收工艺。书中内容涉及有色金属冶金中的火法冶金、湿法冶金、电冶金三种主要冶金方法，阐述了有色金属冶金过程中的焙烧、烧结、挥发与蒸馏、还原熔炼、氧化吹炼、氧化精炼、电热冶金、真空蒸馏、造钽熔炼、金属热还原、熔析精炼、浸取、溶液净化、水解沉淀、置换沉淀、溶剂萃取、水溶液电解精炼、电解沉积、熔盐电解等基本冶金过程的原理及设备。

本书内容简明扼要，取材新颖，涉猎广泛，注重理论联系实践，除可作为冶金工程及相关专业的教材和教学参考书外，亦可供有色金属冶金领域从事生产、技术、管理等工作的人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

有色冶金概论/华一新主编. —3版. —北京: 冶金工业出版社, 2014. 5

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

ISBN 978-7-5024-6481-3

I. ①有… II. ①华… III. ①有色金属冶金—高等学校—教材 IV. ①TF8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 068013 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 王 优 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6481-3

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷  
1986 年 4 月第 1 版, 2007 年 8 月第 2 版,

2014 年 5 月第 3 版, 2014 年 5 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 22.5 印张; 543 千字; 344 页

49.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

## 第3版前言

《有色冶金概论》(第2版)自2007年出版以来,被许多院校选作学习有色金属冶金知识的教材或教学参考书,受到广大教师和学生的欢迎。经过6年的教学实践,同时考虑到有色金属冶金科学技术在近几年取得的长足进步,有必要对该书进行修订,使之更全面地反映有色金属冶金工业的发展现状,以便更好地适应教学的需要。本次修订,在第1章中增加了冶金简史、有色金属的地位、有色金属的资源、有色金属的选矿、有色金属的循环;在第2章中增加了铜统闪速吹炼、澳斯麦特炉吹炼、富氧底吹熔炼法;在第3章中对镍冶金的内容进行了适当扩充;在第4章中增加了硫化铅精矿的直接熔炼;在第6章中增加了澳斯麦特炉炼锡;在第7章中增加了原铝的精炼;为适应有色金属行业发展循环经济的需要,在第2~9章中分别增加了铜、镍、铅、锌、锡、铝、钨、钛八种有色金属二次资源再生的相关知识;为了便于学生复习,在每章增加了复习思考题。

本书由昆明理工大学华一新(第1、2、8、9章)、李坚(第3章)、张旭(第4、6、10章)、陈为亮(第5章)、朱云(第7章)编写,全书由华一新修改定稿。

由于编者水平所限,书中不妥之处,敬请读者批评指正。

编者  
2014年1月

## 第2版前言

“有色冶金概论”一直是冶金工程专业和其他相关专业的重要专业基础课程之一，特别是把原来的“冶金物理化学”、“钢铁冶金”和“有色金属冶金”三个专业合并成“冶金工程”一个专业以后，一些高校把《有色冶金概论》（第1版）作为冶金工程专业学生学习有色金属冶金课程的教材和教学参考书，在培养专业知识面宽、综合素质好、具有创新能力的通用型人才方面，起到了积极的作用。本书第1版自1986年出版以来，深受读者欢迎，取得了较好的社会效益。但由于出版时间较早，书中的一些内容已经不能完全反映有色金属冶金工业的现状和发展趋势，因此，在征得原作者同意的基础上，我们对该书重新进行编写和修订，以便使其在冶金工程及相关专业的人才培养中发挥更好的作用。

本书由昆明理工大学华一新（第1、2、8、9章）、张旭（第4、6、10章）、朱云（第7章）、李坚（第3章）、陈为亮（第5章）编写和修订，由华一新统一修改定稿。

由于水平所限，书中可能存在不足，敬请读者批评指正。

编者  
2007年3月

## 第 1 版前言

本书是根据冶金工业部 1982 年教材工作会议制定的教材计划编写的，为冶金部高等学校非有色冶金专业用书。其内容包括有代表性的八种有色金属，主要论述了它们冶金过程的原理和实践，此外书中还介绍了有色冶金中主要的综合回收工艺。

本书除用作非有色冶金专业教学用书外，亦可供从事有色冶金工作的科技人员参考。

本书由昆明工学院刘飞鹏（第一、四、五、七章）、罗庆文（第二、三、六章）、曾崇泗（第八、九、十章）编写，由罗庆文统一修改定稿。在编写过程中参考了各院校的有关教材，征求了有关教师的意见，特此表示感谢。

由于水平所限，书中一定存在不少缺点和错误，请读者批评指正。

编者  
1985 年 2 月

# 目 录

1 绪论 .....	1
1.1 冶金简史 .....	1
1.1.1 铜石并用时代 .....	1
1.1.2 青铜时代 .....	1
1.1.3 铁器时代 .....	2
1.1.4 近代冶金技术 .....	3
1.2 有色金属的分类 .....	4
1.3 有色金属的地位 .....	6
1.4 有色金属的资源 .....	7
1.4.1 矿产资源 .....	7
1.4.2 二次资源 .....	8
1.5 有色金属的选矿 .....	8
1.5.1 矿物和矿石 .....	8
1.5.2 选矿 .....	9
1.6 有色金属的冶炼 .....	11
1.6.1 火法冶金 .....	11
1.6.2 湿法冶金 .....	16
1.6.3 电冶金 .....	17
1.6.4 各种冶金方法的应用 .....	17
1.7 有色金属的循环 .....	18
1.7.1 有色金属循环的意义 .....	18
1.7.2 发展有色金属循环经济的原则 .....	19
1.7.3 发展有色金属循环经济的模式 .....	20
复习思考题 .....	21
2 铜冶金 .....	22
2.1 概述 .....	22
2.1.1 铜的性质和用途 .....	22
2.1.2 炼铜原料 .....	23
2.1.3 铜的生产方法 .....	24
2.2 造钼熔炼 .....	25
2.2.1 造钼熔炼的基本原理 .....	25

2.2.2	造钼熔炼的铜钼	27
2.2.3	造钼熔炼的炉渣	28
2.2.4	造钼熔炼方法	31
2.3	铜精矿的密闭鼓风炉熔炼	31
2.3.1	密闭鼓风炉熔炼的原理	32
2.3.2	密闭鼓风炉熔炼的实践	33
2.4	铜精矿的反射炉熔炼	34
2.4.1	反射炉熔炼的原理	34
2.4.2	反射炉熔炼的实践	37
2.5	铜精矿的电炉熔炼	38
2.5.1	电炉熔炼的原理	38
2.5.2	电炉熔炼的实践	40
2.6	铜精矿的闪速炉熔炼	41
2.6.1	闪速熔炼的原理	41
2.6.2	奥托昆普闪速炉熔炼	42
2.6.3	国际镍公司氧气闪速炉熔炼	49
2.6.4	闪速熔炼的优缺点	50
2.6.5	闪速熔炼的发展趋势	51
2.7	铜精矿的艾萨/澳斯麦特熔炼	51
2.7.1	艾萨/澳斯麦特熔炼炉的原理	52
2.7.2	艾萨/澳斯麦特熔炼的实践	52
2.8	铜钼的吹炼	54
2.8.1	P-S 转炉吹炼的原理	54
2.8.2	P-S 转炉吹炼的实践	56
2.8.3	闪速吹炼	58
2.8.4	艾萨/澳斯麦特炉吹炼	60
2.9	其他炼铜方法	60
2.9.1	诺兰达炼铜法	60
2.9.2	三菱连续炼铜法	62
2.9.3	白银炼铜法	63
2.9.4	瓦纽柯夫炼铜法	64
2.9.5	基夫塞特熔炼法	65
2.9.6	卡尔多转炉熔炼法	66
2.9.7	特尼恩特熔炼法	67
2.9.8	富氧底吹熔炼法	69
2.9.9	离析法炼铜	70
2.10	粗铜的火法精炼	70
2.10.1	粗铜火法精炼的原理	71
2.10.2	粗铜火法精炼的实践	72



2.11 铜的电解精炼 .....	73
2.11.1 电解精炼的电极反应 .....	73
2.11.2 铜电解精炼的条件控制 .....	74
2.11.3 铜电解精炼的设备和指标 .....	75
2.12 湿法炼铜 .....	76
2.12.1 湿法炼铜的浸出剂 .....	76
2.12.2 湿法炼铜的浸出方法 .....	78
2.12.3 湿法炼铜的实践 .....	79
2.13 铜再生 .....	81
2.13.1 再生铜生产原料的分类及预处理 .....	81
2.13.2 再生铜生产的工艺流程 .....	83
复习思考题 .....	87
<b>3 镍冶金</b> .....	<b>88</b>
3.1 概述 .....	88
3.1.1 镍的性质和用途 .....	88
3.1.2 炼镍原料 .....	89
3.1.3 镍的生产方法 .....	90
3.2 硫化镍精矿造钼熔炼 .....	91
3.2.1 闪速炉熔炼 .....	91
3.2.2 鼓风炉熔炼 .....	97
3.2.3 电炉熔炼 .....	99
3.3 镍钼吹炼 .....	103
3.3.1 镍钼吹炼的原理 .....	103
3.3.2 镍钼吹炼的实践 .....	105
3.4 高镍钼处理 .....	106
3.4.1 高镍钼磨浮分离法 .....	107
3.4.2 高镍钼选择性浸出法 .....	108
3.5 硫化镍阳极电解 .....	115
3.5.1 电解精炼的电极过程 .....	116
3.5.2 硫化镍阳极电解的条件控制 .....	118
3.5.3 阳极液的净化 .....	121
3.6 羰基法生产镍 .....	122
3.6.1 羰基法的原理 .....	122
3.6.2 羰基法的实践 .....	123
3.7 氧化镍矿火法冶炼 .....	126
3.7.1 氧化镍矿还原熔炼镍铁 .....	126
3.7.2 氧化镍矿还原硫化造钼熔炼 .....	129
3.8 氧化镍矿湿法冶炼 .....	132



3.8.1	红土镍矿的还原焙烧-氨浸	132
3.8.2	红土镍矿的加压酸浸	135
3.9	镍再生	137
3.9.1	含镍废料的分类及其处理方法	137
3.9.2	含镍合金的回收与再生	139
3.9.3	废旧电池中镍的回收与再生	140
3.9.4	废催化剂中镍的回收与再生	141
	复习思考题	142
<b>4</b>	<b>铅冶金</b>	<b>144</b>
4.1	概述	144
4.1.1	铅的性质和用途	144
4.1.2	炼铅原料	145
4.1.3	铅的生产方法	145
4.2	铅精矿的烧结焙烧	147
4.2.1	烧结焙烧的目的和方法	147
4.2.2	硫化铅精矿的焙烧过程和烧结过程	147
4.2.3	烧结焙烧的实践	149
4.3	铅烧结块的鼓风炉熔炼	151
4.3.1	还原熔炼时烧结块中各组分的行为	152
4.3.2	铅鼓风炉熔炼的实践	154
4.4	硫化铅精矿的直接熔炼	157
4.4.1	氧气底吹熔炼法	157
4.4.2	氧气顶吹熔炼法	160
4.4.3	基夫塞特法	162
4.5	粗铅的精炼	163
4.5.1	粗铅的火法精炼	164
4.5.2	粗铅的电解精炼	167
4.6	铅再生	170
4.6.1	铅再生原料	170
4.6.2	铅再生方法	170
4.6.3	蓄电池废料处理	171
	复习思考题	172
<b>5</b>	<b>锌冶金</b>	<b>173</b>
5.1	概述	173
5.1.1	锌的性质和用途	173
5.1.2	锌的资源 and 炼锌原料	174
5.1.3	锌的生产方法	174

5.1.4 锌的牌号和化学成分 .....	175
5.2 硫化锌精矿的焙烧 .....	176
5.2.1 焙烧的目的和要求 .....	176
5.2.2 焙烧时硫化锌精矿中各组分的行为 .....	176
5.2.3 硫化锌精矿的沸腾焙烧 .....	178
5.3 火法炼锌 .....	180
5.3.1 火法炼锌的基本理论 .....	180
5.3.2 密闭鼓风炉炼锌 .....	182
5.3.3 粗锌的精炼 .....	186
5.3.4 火法炼锌新技术 .....	188
5.4 湿法炼锌 .....	189
5.4.1 锌焙砂的浸出 .....	189
5.4.2 硫酸锌溶液的净化 .....	197
5.4.3 硫酸锌溶液的电解沉积 .....	200
5.4.4 湿法炼锌新技术 .....	205
5.5 锌再生 .....	206
5.5.1 锌再生的火法工艺 .....	206
5.5.2 锌再生的湿法工艺 .....	207
复习思考题 .....	207
<b>6 锡冶金</b> .....	<b>208</b>
6.1 概述 .....	208
6.1.1 锡的性质和用途 .....	208
6.1.2 炼锡原料 .....	209
6.1.3 锡的生产方法 .....	210
6.2 锡精矿的炼前处理 .....	210
6.2.1 锡精矿的精选 .....	211
6.2.2 锡精矿的焙烧 .....	212
6.3 锡精矿的还原熔炼 .....	214
6.3.1 还原熔炼的理论基础 .....	214
6.3.2 锡精矿的反射炉熔炼 .....	217
6.3.3 锡精矿的电炉熔炼 .....	219
6.3.4 澳斯麦特炉炼锡 .....	220
6.4 锡炉渣的熔炼 .....	224
6.4.1 加石灰石(石灰)熔炼法 .....	224
6.4.2 加硅铁熔炼法 .....	224
6.4.3 烟化炉硫化挥发法 .....	225
6.5 粗锡的精炼 .....	226
6.5.1 粗锡的火法精炼 .....	227

6.5.2	粗锡的电解精炼	231
6.6	锡再生	232
6.6.1	马口铁废料再生锡	233
6.6.2	含锡合金废料再生锡	233
6.6.3	热镀锡残渣再生锡	234
	复习思考题	235
7	铝冶金	236
7.1	概述	236
7.1.1	铝的性质和用途	236
7.1.2	炼铝原料	237
7.1.3	铝的生产方法	237
7.2	铝土矿的选矿	238
7.2.1	高硅铝土矿选矿	238
7.2.2	铝土矿脱硫和除铁	240
7.3	氧化铝的生产	241
7.3.1	电解炼铝对氧化铝质量的要求	241
7.3.2	氧化铝生产的特点	242
7.3.3	拜耳法生产氧化铝	242
7.3.4	碱石灰烧结法生产氧化铝	250
7.3.5	拜耳-烧结联合法生产氧化铝	255
7.4	金属铝的生产	257
7.4.1	概述	257
7.4.2	铝电解质的某些性质	257
7.4.3	电解槽的结构	260
7.4.4	铝电解槽中的电极过程	261
7.4.5	电解槽的操作	264
7.4.6	原铝液的净化	265
7.4.7	铝电解的主要指标及发展方向	265
7.4.8	原铝的精炼	266
7.5	铝再生	271
7.5.1	再生铝的原材料组成	271
7.5.2	再生铝锭生产工艺流程	272
7.5.3	再生铝生产的设备	275
	复习思考题	278
8	钨冶金	279
8.1	概述	279
8.1.1	钨的性质和用途	279

8.1.2 钨的原料 .....	280
8.1.3 钨的生产方法 .....	280
8.2 钨精矿的分解 .....	281
8.2.1 苏打烧结分解 .....	281
8.2.2 黑钨精矿的碱分解 .....	284
8.2.3 白钨精矿的苏打水溶液分解 .....	284
8.2.4 白钨精矿的盐酸分解 .....	286
8.2.5 非标准钨矿原料的分解 .....	287
8.3 钨酸钠溶液的净化和钨酸的生产 .....	287
8.3.1 钨酸钠溶液的净化 .....	287
8.3.2 钨酸钠溶液中钨酸的析出 .....	288
8.3.3 钨酸的净化 .....	290
8.4 三氧化钨的生产 .....	291
8.5 金属钨的生产 .....	292
8.5.1 钨粉的生产 .....	292
8.5.2 致密钨的生产 .....	295
8.6 钨再生 .....	296
8.6.1 氧化法 .....	297
8.6.2 电解法 .....	298
8.6.3 锌熔法 .....	298
复习思考题 .....	298
<b>9 钛冶金 .....</b>	<b>299</b>
9.1 概述 .....	299
9.1.1 钛的性质和用途 .....	299
9.1.2 钛的原料 .....	300
9.1.3 钛精矿的处理流程 .....	301
9.2 钛渣的生产 .....	301
9.2.1 钛渣生产的原理 .....	302
9.2.2 钛渣生产的实践 .....	302
9.3 人造金红石的生产 .....	304
9.3.1 选择氯化法 .....	305
9.3.2 锈蚀法 .....	305
9.3.3 硫酸浸出法 .....	307
9.3.4 循环盐酸浸出法 .....	307
9.4 四氯化钛的生产 .....	308
9.4.1 氯化过程的理论基础 .....	309
9.4.2 金红石及高钛渣的氯化 .....	310
9.4.3 四氯化钛的净化 .....	314

9.5 海绵钛的生产 .....	315
9.5.1 镁热还原法生产海绵钛 .....	315
9.5.2 钠热还原法生产海绵钛 .....	319
9.6 致密钛的生产 .....	320
9.6.1 真空电弧熔炼法生产致密钛 .....	320
9.6.2 粉末冶金法生产致密钛 .....	322
9.7 残钛的回收 .....	323
9.7.1 电解精炼 .....	323
9.7.2 热法精炼 .....	325
9.7.3 碘化精炼 .....	325
9.8 钛白的生产 .....	326
9.8.1 硫酸法生产钛白 .....	326
9.8.2 氯化法生产钛白 .....	329
复习思考题 .....	329
<b>10 有色冶金中的综合回收 .....</b>	<b>330</b>
10.1 从铜、铅、镍电解阳极泥中回收贵金属 .....	330
10.1.1 从铜、铅电解阳极泥中回收金、银 .....	330
10.1.2 从镍电解阳极泥中回收铂、钯 .....	332
10.1.3 从金电解废液中回收铂、钯 .....	333
10.2 从铅、锌生产中回收锗和铟 .....	334
10.2.1 从铅锌氧化矿冶炼中回收锗 .....	334
10.2.2 从硫化锌、硫化铅精矿冶炼中回收铟 .....	337
10.3 从锡生产炉渣中回收钨、钼、铌 .....	338
10.3.1 苏打焙烧和水浸回收钨 .....	338
10.3.2 稀酸脱硅和脱锡 .....	338
10.3.3 氢氟酸分解 .....	339
10.3.4 钼、铌的萃取分离 .....	340
10.3.5 还原和熔炼 .....	340
10.3.6 锡的回收 .....	340
10.4 从氧化铝生产中回收镓 .....	340
10.4.1 一次深度碳分 .....	341
10.4.2 石灰乳脱铝 .....	341
10.4.3 二次深度碳分 .....	341
10.4.4 镓的制取 .....	341
复习思考题 .....	342
参考文献 .....	343

# 1 绪 论

## 1.1 冶金简史

冶金作为一门生产技术,起源十分古老,其历史可以追溯到人类开始使用天然金属(主要是天然铜)的8000多年前。冶金生产技术在源远流长的发展过程中先后经历了铜石并用时代、青铜时代和铁器时代,直到18世纪末,才从近代自然科学中汲取营养,逐渐发展成为近代的科学门类。

### 1.1.1 铜石并用时代

铜石并用时代又称铜器时代,是指在新石器时代和青铜时代之间人类物质文化发展的过渡性阶段。此时原始农牧业和手工业达到较高水平,人类开始利用天然金属,此后逐渐以矿石为原料冶铸铜器。其显著特征是:主要工具和武器仍然是石器,在生产和社会生活领域石器继续发挥主导作用;同时出现了数量不等的以红铜(天然铜)器为主体的金属器,采用冷锻和冶铸两种技术成器,多属小型工具和饰物;也有因自然共生矿资源比较丰富而产生的合金铜。

考古研究结果表明,中亚、西亚、北非和欧洲已确定有过铜石并用时代,最早的铜石并用时代文化起始于公元前第六千纪。具有代表性的铜石并用时代文化有中亚的安诺文化,西亚的哈拉夫文化、乌鲁克文化、欧贝德文化、杰姆代特奈斯尔文化,埃及的拜达里文化、阿姆拉文化、格尔塞文化,东欧的特里波利耶-库库泰尼文化等。许多文化往往伴有发达的彩陶。其中如欧贝德文化时期,居民已掌握灌溉技术,种植小麦、大麦和亚麻,以神庙为中心开始出现初期的小城镇。而乌鲁克文化和杰姆代特奈斯尔文化时期,已产生奴隶制城邦国家,发明了文字,进入文明初期阶段。距今6600~4600年,在我国黄河流域以粟作农业、彩陶为重要内涵的原始文化中,开始出现零星的铜器和冶铸铜器遗物,如仰韶文化的黄铜片、铜笄和红铜炼渣,红山文化钩形饰物的陶质双合范,马家窑文化马家窑类型的青铜刀,大汶口文化的一件骨凿上附着有铜绿。

### 1.1.2 青铜时代

青铜时代指主要以青铜为材料制造工具、用具、武器的人类物质文化发展阶段,处于新石器时代和铁器时代之间,是继铜石并用时代之后的又一个历史时期。

青铜是红铜与锡或铅形成的合金,熔点在973~1173K之间,具有优良的铸造性、很高的耐磨性和较好的化学稳定性。铸造青铜器必须解决采矿、熔炼、制模、翻范、铜锡铅合金成分的比例配制、熔炉和坩埚的制造等一系列技术问题。从使用石器到铸造青铜器是人类技术发展史上的飞跃,是社会变革和进步的巨大动力。人类进入青铜时代后,农业和手工业的生产力水平不断提高,物质生活条件也逐渐丰富。

最早的锡青铜在公元前 3000 ~ 前 2500 年出现于两河流域。在公元前两千纪,铜及青铜冶炼技术达到了全盛时代。埃及的青铜时代约开始于公元前 2600 年。欧洲则在公元前 1800 ~ 前 1500 年经历过砷铜时代后才出现锡青铜。在公元前 2000 年左右,我国进入青铜器时代,经夏、商、西周、春秋、战国,大约发展了 15 个世纪。在商代之前和商代初期,黄河流域已经出现了一些铜器,包括红铜、锡青铜和铅青铜。根据最新的发掘成果,我国南方也在商朝前期进入了青铜时代,最有代表性的是湖北武汉盘龙城遗址、湖南长沙炭河里遗址、江西新干大洋洲商代大墓等的出土青铜器,证实了长江流域也有发达的青铜文明。商周是我国青铜器的鼎盛时期,在技术上达到了当时世界的高峰。出土的大批商周铸造铜器包括生产工具(斧、铤、钻、刀、削、锯、锥等)、农具(锄、铲、耒)、武器(戈、矛、钺、镞等)以及大量的礼器和生活用器。我国商周青铜器大都采用经过焙烧的泥范铸造,晚期则和世界其他国家一样使用少量铜范。春秋战国之交(公元前 6 ~ 前 5 世纪)利用泥范铸成的编钟,不仅是声学、律学上的光辉创造,也是青铜铸造工艺的卓越成就。在公元前 3000 年以前,铅、银、金极为少见;但在公元前三千纪的早期青铜时代,从希腊到我国的各类文化中,它们已在广大地区的窖藏或墓葬中常常出现。在两河流域出现了含铜 27.5% 的银合金匕首,当时已能够从铅中用灰吹法提银。

在青铜时代使用的铜矿石主要是氧化铜矿,后来也有使用硫化铜矿的。我国古代使用的铜矿石主要是氧化铜。湖北大冶铜绿山矿冶遗址采用了木结构支护和排水提升设备。矿石在矿区用竖炉冶炼,附近遗留有流动性很好、铜渣分离良好的玻璃质炉渣约 40 万吨,渣中铜含量平均为 0.7%。根据炉渣成分和炉旁的赤铁矿推测,冶炼时使用了熔剂,以调整炉渣成分,提高渣的流动性。冶铜的一个重要发展是硫化铜矿的使用,在阿尔卑斯山区,最迟在公元前 1200 年已经使用硫化铜矿,并生产了重达 40kg 的铜锭。在冶炼设备方面,最早使用了陶质容器,从外面加热或将其直接埋入木炭中,通过燃烧加热获得高温和还原气氛,后来发展成为带有风嘴的直径约为  $\phi 60\text{cm}$  的地炉。在我国,早期使用陶尊作为熔炉,外部涂有草拌泥,起到隔热保温的作用,内面涂有耐火泥层,铜矿和木炭直接放入炉内。这一装置不同于从外部加热的“坩埚”熔炼,可使炉内温度提高。这种内热式陶尊炉发展成为泥砌或预制陶圈叠成的竖炉,下部有可以直接出渣、出铜的孔,如山西侯马春秋冶铸遗址的炉子。

### 1.1.3 铁器时代

铁器时代是继青铜时代之后的一个人类社会发展时代。人们最早知道的铁来自于陨石,古代埃及人称之为神物。铁的冶炼和铁器的制造经历了一个很长的时期,当人们在冶炼青铜的基础上逐渐掌握了冶炼铁的技术之后,铁器时代就到来了。

最先使用铁器的是古埃及与苏美,在公元前 4000 年已出现极少量的使用,但大多是在陨石中得到铁,而非由铁矿中提取。公元前 3000 ~ 前 2000 年,在小亚细亚、埃及与美索不达米亚越来越多地由陨石矿中提炼铁,但大多用在礼仪上。而且当时铁是极昂贵的金属,比金还要昂贵。有些考古证据指出,当时铁是在提炼铜时生成的副产品,称为海绵铁,其冶炼技术还不能大量生产铁。最早大量生产铁并将其应用的是西台帝国,其于公元前 1400 年已掌握了冶铁技术。而到了公元前 1200 年,铁已在中东各地广泛使用,但在当时并未取代青铜在应用上的主要地位。北非、欧洲在公元前 8 ~ 前 7 世纪相继进入铁器时



代。当时使用的炼铁炉主要是地炉和竖炉。地炉直径约为 $\phi 40\text{cm}$ ，深 $20\text{cm}$ ，用于冶炼海绵铁。冶炼后取出全部炉料，经过锤打分离炼渣，或者先行破碎，分选后烧结锻造成锭，这种方法称为块炼铁法。在底格里斯河上游豪尔萨巴德王宫出土的铁锭长 $30\sim 50\text{cm}$ ，厚 $6\sim 14\text{cm}$ ，重 $4\sim 20\text{kg}$ 。这个时期的铁剑有的较软，有的则经过渗碳和反复叠打，并经过快冷或淬火而变得更硬。不受我国文化影响的地区，一直到14世纪后期都将这种方法作为重要的炼铁方法，并发展了一些卓越的工艺，如印度在公元300年左右锻造出德里铁柱，高 $7.2\text{m}$ ，重达 $6\text{t}$ 。在制钢技术上，逐渐发展出用坩埚冶炼超高碳钢（含碳 $1.5\%\sim 2\%$ ）或渗碳的高碳钢和低碳钢叠打，经淬火后获得硬的刀刃，或用植物酸腐蚀得到各种花样的大马士革钢。

我国在公元前6世纪已出现了生铁制品。考古发现最早的铁器属于春秋时代，其中多数发现于湖南省长沙地区。战国中期以后，出土的铁器遍及当时的七国地区，应用到社会生产和生活的各个方面，并已在农业、手工业部门中占据主要地位，楚、燕等地区军队的装备基本上也以铁制武器为主。西汉时期，应用铁器的地域更为辽阔，器类、数量显著增加，质量又有提高。东汉时期，铁器最终取代了青铜器。根据早期铁器的金相检验，我国的块炼铁和生铁可能是同时产生的。从春秋末期到战国初期，是战国冶铁史上的一个重要发展阶段。此时，早期的块炼铁已提高到块炼渗碳钢，白口生铁已发展为展性铸铁。最迟到西汉中叶，灰口铁、铸铁脱碳钢兴起，随后又出现生铁炒钢（包括熟铁）的新工艺。东汉时期，炒钢、百炼钢继续发展，到南北朝灌钢工艺问世。至此，具有我国特色的古代冶炼技术体系已基本建立，并在世界上长期处于领先地位。

#### 1.1.4 近代冶金技术

18世纪以来，欧洲出现近代高炉技术以及包括转炉、平炉、电炉在内的近代炼钢技术，蒸汽机带动的轧钢机和各种有色金属的电解技术，使金属的产量和质量都有很大提高，古代传统冶金技术相形见绌。1828年，英国人尼尔森依据热工原理对高炉采用预热空气鼓风，虽然当时所用的预热温度不过 $623\text{K}$ ，但可使焦比显著降低，炼铁效率成倍提高。炼铁效率提高后，坩埚炼钢、炒钢法等旧的炼钢方法不再适应炼铁技术的发展。1850年英国生铁产量为250万吨，钢产量却只有6万吨。显然，炼钢能力大大落后于炼铁。换句话说，只有很小一部分生铁能被炼制成钢。1856年，贝塞麦发明了转炉炼钢法，向转炉中的铁水吹空气，使铁水中硅、锰、碳等元素含量迅速降低，同时产生大量的热能，使液态生铁炼成液态钢。转炉炼钢是冶金史上最杰出的成就之一，是创造性地将物理化学的热力学和动力学理论应用于冶金生产工艺的典范，从此开始了炼钢的新纪元。西门子和马丁发明的平炉炼钢法在1864年投产，这种方法能用废钢作原料。平炉采用蓄热室使炉温显著提高，在冶金炉热工方面是继高炉采用热风之后的又一项重大突破。为了扩大炼钢原料来源，托马斯和吉尔克里斯特依据磷在渣和钢中平衡分配这一物理化学原理，采用碱性炉衬、碱性造渣，并根据具体情况进行多次扒渣以促进脱磷，成功地解决了用高磷生铁冶炼优质钢的问题。1850年欧洲钢的总产量约6.6万吨，1900年仅低碳钢就达2800万吨，1955年全世界钢产量为2.6亿吨。以1850年的钢产量为基数，50年增长400多倍，100年增长4000倍，这样快的增长速度是以往不敢想象的。20世纪下半叶以来，钢铁冶金又有新的发展。炼铁高炉采用温度高达 $1470\text{K}$ 的热风和 $2.5\text{atm}$ （ $253.3\text{kPa}$ ）的高压炉顶操