

现代金属学讲座

冶炼篇 II

有色金属冶金

日本金属学会 编

徐秀芝 单维林等 译
杨洪有 梁宁元 校

现代金属学讲座
冶炼篇 I
有色金属冶金
日本金属学会 编
徐秀芝 单维林等 译
杨洪有 梁宁元 校

冶金工业出版社出版
(北京北河沿大街满祝院北巷39号)
新华书店北京发行所发行
山西新华印刷厂排版
河北省阜城县印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张: $12\frac{1}{4}$ 字数: 322千字

1988年8月第一版 1988年8月第一次印刷

印数 00,001~2,920册

ISBN 7-5024-0324-8

TF·81 定价 3.60元

译者序

本书译自1980年日本金属学会出版的东北大学选矿冶炼研究所教授、工学博士矢沢彬等人所著《非鉄金属製錬》（講座・現代の金属学製錬篇2）一书。

原书由日本金属学会的权威人士执笔撰写，它概括了多年来有色金属冶金生产和理论的发展情况，对世界上已发表的文献进行了综合分析和评介。书中重视基础知识，并运用已有的知识阐述新出现的问题，以利于开拓新技术。此书可供冶金、材料工程技术人员、科研和教学人员参考。

全书分为六章，第一、二章由杨洪有译，第三章中的1、2、3、4、7节由单维林译，第三章中的5、6节和第四、五章由徐秀芝译，序言、发刊词、第六章、附表由梁宁元译，并由杨洪有、梁宁元校，最后由徐秀芝整理、复审。

发 刊 词

1954年日本金属学会出版了新编“金属讲座”。当时能编出如此简明扼要的书籍实属少见。这套书对学习金属学的人起到了很大的教育作用。为此，谨向组织编写的各位先生及在有限的篇幅中，能抓住要领撰写这套讲座的执笔人员表示由衷的敬意和感谢。

随着科学及工业的发展，曾于1960年修订过这套讲座。但由于科学的长足进步和生产的迅猛发展，迫切要求再次修订原书，为此出版了这套“现代金属学讲座”。

冶炼篇共分为《钢铁冶金》、《有色金属冶金》、《冶金热工学》、《冶金物理化学》四册。此书并非仅仅追随工业发展的步伐，尽管了解工业生产实际状况是必要的，但出版本书的宗旨在于发展上述各项技术，加强对作为新开拓基础的主要问题的理解，并运用所获得的知识阐述新出现的问题，从而挖掘出开发新技术的潜在能力。

因此，本讲座重视金属学的基础知识，由金属学会内的权威人士执笔撰写。此外，尽量列举参考文献，力图使读者更深刻理解原著。我们确信，本书对冶金、材料工程技术人员、研究人员以及学生等是一本很好的参考书。

最后，谨对各位执笔者和各位编委付出的劳动表示深深的感谢。

日本金属学会会长 不破 祐

1979年10月

序 言

有色金属中，除铝、铜、锌、铅等常用金属和早就为人熟知的贵金属外，近年来钛、硅、铀等许多所谓新的金属或特殊金属在实用方面的重要性也日益明显，而它们的冶炼方法复杂多样。

以前的有色金属冶炼教科书，多是按金属的类别以分论的方式编写的。近年来为了便于学习各种冶炼方法，以适应新的进展与开发，采用按方法进行汇编，使其全部系统化，这种方式受到了欢迎。日本金属学会1956年、1964年出版的现代金属讲座《有色金属冶炼》就是这种编写方式的前驱，迄今对这一领域的教学、研究以及技术的发展仍起着重大作用。

但是自该书出版至今已历多年，随着这一领域的科学与技术的发展，现在有必要重新修订此书。本编辑委员会经反复讨论，决定予以修订再版。其大纲与旧版一样，仍以过半篇幅按方法阐述，相应地在最后的章节中将这些方法综合在一起构成各种金属冶炼方法的分论。根据近年来的发展，各章充实了一些新内容，此书与旧版相比有很大改变。为了避免把有色金属冶金写成难以记忆的纯理论叙述，本书增添了一些初步应用热力学的例子，并在书末收集了为发展这一领域所必须的热力学数据。

本书内容以初学有色金属冶金的三年级学生的水平为基准，亦可供研究生或现场技术人员参考。其他读者如欲更深入了解本书某些未能充分讲解的内容，可查阅书中各章后面所列的参考文献。此外，冶金基础部分的许多内容编在本套书的《钢铁冶金》和《冶金物理化学》、《冶金热工学》等中，可供参考。

由于目前工程单位正处于从以往的单位制向SI单位制过渡的时期，因而本书基本上以SI单位为基础，但在工程上认为必要时，仍旧使用以往的单位或并用SI单位。以往工程上用的各种单位与SI单位的换算可参照书末的附表。

所列入的本书作者均为日本有色金属冶金界第一线的人士。

矢沢 彬、戸沢一光、阿座上竹四三位教授按编辑方针和出版要求对全稿进行了长时间的审查修改。对于这三位教授的辛劳表示深切的谢意，同时对尽力协作的各位执笔者付出的辛勤劳动深表感谢。

现代金属学讲座
委员长 不破 祐
冶炼篇编辑委员会

1980年9月

责任编辑

东北大学选矿冶炼研究所教授工学博士 矢沢 彬

执 笔 人

东京大学工学部	教授	工学博士	明石 和夫
东北大学工学部	教授	工学博士	阿座上 竹四
东北大学工学部	教授	工学博士	江島 辰彦
东北大学选矿冶炼研究所	副教授	工学博士	板垣 乙未生
大阪大学工学部	教授	工学博士	幸塚 善作
京都大学工学部	教授	工学博士	真嶋 宏
东京大学生产技术研究所	教授	工学博士	増子 昇
北海道大学工学部	教授	工学博士	田中 時昭
东北大学选矿冶炼研究所	教授	工学博士	戸沢 一光
九州大学综合理工学研究	教授	工学博士	柳ヶ瀬 勉
东北大学选矿冶炼研究所	教授	工学博士	矢沢 彬

目 录

第一章 绪 论.....	(矢沢 彬) (1)
第一节 金属冶炼概述.....	(1)
第二节 冶炼反应热力学评价.....	(6)
参考文献.....	(13)
第二章 矿石预处理.....	(15)
第一节 矿石与选矿.....	(真嶋 宏) (15)
一、矿石.....	(15)
二、选矿.....	(15)
第二节 干燥与煅烧.....	(阿座上竹四) (26)
一、干燥.....	(26)
二、煅烧.....	(27)
第三节 焙烧.....	(29)
一、氧化焙烧.....	(30)
二、硫酸化焙烧.....	(37)
三、其他焙烧.....	(41)
四、焙烧炉.....	(41)
第四节 制团和烧结.....	(48)
一、制团.....	(48)
二、制粒.....	(49)
三、烧结.....	(50)
参考文献.....	(53)
第三章 火法冶金.....	(54)
第一节 熔融冶炼.....	(柳ヶ瀬 勉) (54)
一、前言.....	(54)
二、生成相.....	(55)
第二节 氧化矿的还原熔炼.....	(矢沢 彬) (80)
一、还原熔炼原理与反应.....	(80)

二、还原熔炼实例·····	(85)
第三节 硫化矿熔炼 ·····	(86)
一、利用硫位-氧位图的解释·····	(87)
二、冰铜熔炼·····	(90)
三、冰铜氧化除铁与粗金属生成·····	(96)
四、直接或连续熔炼法·····	(104)
第四节 熔炼炉与操作 ····· (柳ヶ瀬 勉)	(106)
一、炉子与操作·····	(106)
二、配料计算及热平衡计算·····	(115)
第五节 还原及挥发冶炼 ····· (阿座上竹四)	(120)
一、还原冶炼·····	(120)
二、挥发冶炼·····	(124)
第六节 火法精炼 ····· (幸塚善作)	(138)
一、熔析精炼·····	(139)
二、蒸馏精炼·····	(147)
三、添加第三种金属的精炼·····	(154)
四、利用氧、硫、氯等的精炼·····	(158)
五、添加碱金属、碱土金属化合物的精炼·····	(163)
六、利用热分解、歧化反应等特殊反应的精炼·····	(164)
第七节 烟气处理 ····· (矢沢 彬)	(166)
一、烟尘的回收·····	(167)
二、烟气的利用与消除烟害·····	(175)
三、防止大气污染·····	(178)
参考文献 ·····	(181)
第四章 湿法冶金 ·····	(183)
第一节 前 言····· (戸沢一光)	(183)
第二节 湿法冶金反应的理论基础·····	(185)
一、离子活度-pH图·····	(186)
二、电位-pH图·····	(190)
第三节 浸出·····	(195)

一、浸出过程	(196)
二、浸出反应	(199)
三、浸出设备及方法	(211)
第四节 液固分离	(真嶋 宏) (217)
一、沉降分离	(217)
二、过滤与洗涤	(221)
第五节 净液	(226)
一、利用水解沉积氢氧化物	(226)
二、共沉淀	(228)
三、添加特殊沉淀剂生成化合物	(229)
四、还原生成金属或金属化合物	(230)
五、其他沉淀净化法	(231)
六、湿法炼锌的净液	(231)
第六节 离子交换与溶剂萃取	(232)
一、离子交换法	(232)
二、溶剂萃取	(239)
第七节 金属提取与化合物提取	(245)
一、置换提取	(245)
二、气体还原	(247)
三、结晶化	(249)
四、汞齐冶炼	(252)
第八节 废水处理	(253)
一、废水处理概要	(253)
二、物理法处理	(255)
三、化学法处理	(256)
四、生物学处理法	(257)
参考文献	(258)
第五章 电解冶金	(259)
第一节 前言	(增子 昇) (259)
第二节 电解精炼	(262)

一、电解精炼的理论基础	(262)
二、电解精炼的操作	(268)
第三节 电解提取	(江島辰彦) (276)
一、电解提取的理论基础	(276)
二、操作	(283)
第四节 熔盐电解	(288)
一、熔盐电解的理论基础	(288)
二、操作	(294)
参考文献	(304)
第六章 主要有色金属的冶炼方法	(305)
第一节 铜冶炼	(戸沢一光) (305)
一、火法冶炼	(305)
二、湿法冶炼	(310)
第二节 铅和锡	(313)
一、火法炼铅	(313)
二、粗铅的精炼	(315)
三、锡冶炼	(316)
第三节 锌和镉	(318)
一、火法炼锌	(318)
二、火法精炼	(322)
三、湿法冶炼	(322)
四、从渣中回收锌	(323)
五、镉的回收	(324)
第四节 镍和钴	(田中時昭) (326)
一、硫化镍矿的火法冶炼	(326)
二、硫化镍矿的湿法冶炼	(329)
三、氧化镍矿的火法冶炼	(329)
四、氧化镍矿的湿法冶炼	(331)
五、钴的冶炼	(332)
第五节 金、银、铂	(335)

一、金、银冶炼法	(335)
二、铂族元素的回收	(338)
第六节 铀和钍	(339)
一、铀	(339)
二、钍	(343)
第七节 钨和钼	(明石和夫) (345)
一、钨冶炼	(345)
二、钼冶炼	(348)
第八节 铝和镁	(350)
一、铝的冶炼	(350)
二、镁的冶炼	(354)
第九节 钛和硅	(358)
一、钛冶炼	(358)
二、硅冶炼	(363)
参考文献	(365)

附录

附表 1	标准自由能变化	(板垣乙未生) (367)
附表 2	水溶液系的热力学数据	(戸沢一光) (374)
附表 3	符号、术语及单位的说明	(376)
	1. 符号、术语的说明	(376)
	2. 单位符号及与以往的单位的换算	(377)
	3. SI 词头	(379)

第一章 绪 论

第一节 金属冶炼概述

在自然界中已有90余种元素为人们所知晓^①，而且其中相当多的元素已经作为金属应用。众所周知，铁的产量特别大，而有色金属中的铝、铜、锌、铅等次之。以主要金属的世界总产量与其单价为坐标轴加以表示时，则如图 1-1 所示。二者的关系大体上可用一圆滑的曲线表示，其中，铂、金、银等除其稀少外，还具有作为贵金属的特殊价值。

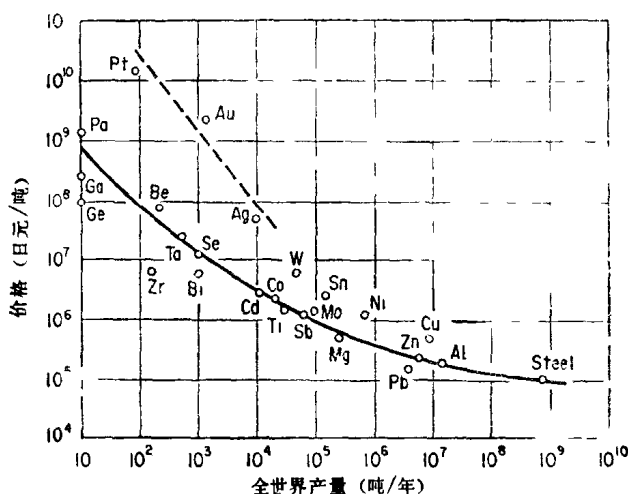


图 1-1 主要金属的产量与价格 (1974年)

表 1-1 所示的是按元素的冶炼性质排列的周期表。左侧的虚线所包围的 I A ~ III B 族元素，是金属中化学活性强的贱金属群，这些贱金属用普通的还原手段难以提取，只有采用熔盐电解等方法才能获得。其次，IV B ~ VII 族为过渡金属群，一般熔点较高，

① 指到该书出版的年代为止。

表 7-1 按冶炼性质划分的周期表

[illegible]

处在中间部位的Mo、W等尤其如此。位于下部的第7周期，有并列的核燃料金属。而在过渡金属群的右下侧，列出了用虚线围绕着并以IB族的Au、Ag为中心的贵金属群。另外，由ⅡB~ⅤA族以实线围绕的部分，是熔点低于700K的低熔点金属群，一般来说，这些金属或化合物的蒸气压都较高，特别是Zn、Ca、Hg等须用蒸馏法来提取。这一群同其右端用虚线围绕起来的非金属之间，则是所谓类金属和半导体。在表1-1中难以冶炼的金属元素，分别用符号标出，其说明示于该表的下部。由此可以了解到元素冶炼上的特性及其重要程度。

冶炼过程是利用各个金属及其化合物的各种性质而组合起来的。其基本反应，通常是用某种方法将电子给予原料中的以正电荷形态存在的金属元素，使其成为电中性的金属而游离。这就是广义的还原。此外，往往利用液-固、液-液等异相之间的分配关系，以使其同伴生的无用物质分离。为了实现所需要的化学反应或异相分离，一般需要供入相当大的能量，将这些总合起来协调地进行金属生产的过程称为提取冶金。

按照金属的种类或状态，可以采用各种还原方法。即：(1) 利用碳作还原剂制取金属的方法，如 $MO + C \longrightarrow M + CO$, $MO \cdot CO \longrightarrow M + CO_2$ 此法对于氧化矿或经过预处理已转变为氧化物的矿石是广为适用的，锡和铅的冶炼就是其例。(2) 使用氢气作还原剂，多数适用于钨或钼冶炼等经预处理而得到精制的化合物。

(3) 如 $MX + Y \longrightarrow M + XY$ 反应，也可使用对元素X亲和力强的物质Y。利用铝还原 Cr_2O_3 以制取铬，或以镁还原 $TiCl_4$ 制取钛冶炼等，就是使用金属作还原剂的例子。(4) 热分解制取金属。从镍的羰基化合物制取镍，即： $Ni(CO)_4 \longrightarrow Ni + 4CO$ 便是其例。(5) 也有很多在水溶液中进行还原的例子，如电解还原、氢气还原以及金属(置换)还原等。具体实例有 $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$, $Cu^{2+} + H_2 \longrightarrow Cu + 2H^+$, $Cu^{2+} + Fe \longrightarrow Cu + Fe^{2+}$ 等。

(6) 比氢电位更负的金属，利用水溶液电解进行还原是困难的，但在熔盐中可以进行还原。其典型的例子是氧化铝(Al_2O_3)

溶解于冰晶石 (Na_3AlF_6) 中, 并通过电解以制取铝。

实际上, 在制取金属的还原阶段以前, 原料大多数经过高温或水溶液等各种预处理。表 1-2 概括地示出了主要金属的冶炼方法。冶炼操作一般多在利用燃料燃烧或电热等高温状态下进行, 因而称为火法冶炼或者火法冶金。与此相反, 在常温附近利用水溶液之类的溶剂进行提取、置换以及还原等方法, 称为湿法冶炼或者湿法冶金。在以上二者之中, 利用电热或电解进行的冶炼, 又总称为电冶金

有色冶炼的有关参考书示于本章末文献 [1]~[13]。

表 1-2 金属冶炼方法概要

金属	原 料	预 处 理	金 属 还 原	金属精炼
Na	氯化物	化学分离 (NaCl)	熔盐电解	
Mg	海水、氯化物 碳酸盐矿	化学分离 (MgCl_2) 煅烧 ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$)	熔盐电解 在减压下用 Fe-Si 还原	
Al	氧化矿	碱浸、化学分离 (Al_2O_3)	熔盐电解	三层液熔盐电解
Ti	氧化矿	氯化处理、化学分离 (TiCl_4) 化学分离 (TiO_2)	镁还原 铝还原 (Fe-Ti)	
Th	磷酸盐矿	硫酸处理、化学分离 (ThF_4)	钙还原	真空溶解 碘化法
Cr	氧化矿	精矿 碱焙烧、化学分离 (Cr_2O_3) 化学分离 ($\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	铁-硅还原 (Fe-Cr) 铝还原 电解	氢处理 碘化法
Mo	硫化矿	氧化焙烧、化学分离 (MoO_3)	碳还原 (Fe-Mo) 氢还原	

续表1-2

金属	原 料	预 处 理	金 属 还 原	金属精炼
W	氧 化 矿	精矿 加碱焙烧、化学分离 (WO_3)	碳还原 (Fe-W) 氢还原	
U	氧 化 矿	碱浸、硫酸浸出 硫酸处理、化学分离 (UF_4)	镁还原、钙还原	
Mn	氧 化 矿	精矿 硫酸处理、化学分离 (MnSO_4)	碳还原 (Fe-Mn) 电解	
Ni	硫 化 矿	焙烧、冰铜熔炼、焙烧 (NiO)	碳还原 (Ni, Fe-Ni)	电解
	氧 化 矿	同硫化矿熔炼、还原焙烧-浸出	电解	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的分解
	混合硫化矿	加压氨浸	高压氢还原	
Co	伴生于镍、铜矿中	除上述外，硫酸化焙烧、沉淀 溶解分离、溶剂萃取	高压氢还原	电解
Cu	硫 化 矿	焙烧、冰铜熔炼 ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$)	转炉炼铜	电解
	氧 化 矿	硫酸浸出 (CuSO_4)	用铁置换，电解	
Ag	自然银，硫化	氰化法 ($\text{NaAg}(\text{CN})_2$)	用锌置换	电解
	银电解阳极泥	化学分离	灰吹	
	粗 铅	利用锌的熔融分离 (Zn-Ag)	蒸馏、灰吹	
Au	自 然 金	氰化法 ($\text{NaAu}(\text{CN})_2$)	用锌置换	电解
	银阳极泥	化学分离		
Zn	硫 化 矿	焙烧、烧结 (ZnO)	碳还原 (蒸馏)	精馏
		焙烧、硫酸浸出 (ZnSO_4)	电解	
Cd	烟尘，净液渣	化学分离 (CdSO_4 , CdO)	用锌置换	电解，蒸馏

续表1-2

金属	原 料	预 处 理	金 属 还 原	金属精炼
Hg	硫化矿		蒸馏(脱硫)	再蒸馏
Si	氧化矿	化学分离 (SiHCl_3) 化学分离 (SiH_4)	碳还原 (Fe-Si) 氢还原 热分解	区域熔炼
Ge	冶炼中间产品	盐酸处理、化学分离 (GeO_2)	氢还原	区域熔炼
Sn	氧化矿	焙 烧	碳还原	电 解
Pb	硫化矿	焙烧、烧结 (PbO)	碳还原 利用相互反应还原	电解 熔析, 选择性 氧化, 添加 第三种元素
Sb	硫化矿	熔析 (Sb_2S_3) 挥发焙烧 (Sb_2O_3)	用铁还原 碳还原	熔剂处理 电 解
Bi	硫化矿 冶炼中间产品	焙烧 (Bi_2O_3) 化学分离 (BiOCl)	碳还原	熔剂处理、 电解
Se	烟尘, 电解 阳 极 泥	化学分离 (SeO_2) 挥发焙烧 (SeO_2)	用 SO_2 还原	蒸 馏

第二节 冶炼反应热力学评价

从动力学的观点评价冶金反应虽然很重要,但是要从根本上理解有色金属冶金反应,定量地掌握达到平衡时的状态则更为重要。以氧化物的生成反应为例,自由能变化 ΔG 同参与反应各组分的活度之间,在温度 $T(\text{K})$ 时存在下式关系:

