

高等学校教学用书

重金屬冶金學

上 冊

中南矿冶学院等編

庫存



中日工业出版社

如此淨化后
燒掉过程

34 35 36 37

9 6

重金屬冶金學（上冊）勘課表

頁行	原為	應為	頁行	原為	應為				
3 9 15 16 19 倒5 20 20 20 20 20 24 27 30 31 34 36 37 38 38 43 52 5	自燃性燒結之獲得 純銅的比重……為8.89% ……可得 $Cu(OH)_2$ 或硫酸銅 天然銅……天然銅礦物 但在我們國…… 以前硫銅矿 或者是燒煉精銹硫化銅矿 但本法對矿石 所用銅精矿 就不能應用自然銅 由於燒煉 正確配合材料精細混合……處理 為燒結時 硫礦與硫化物 $2CuSO_4 + Cu_2S \rightleftharpoons Cu_2O + 3SO_2$ 存在硫化銅精矿的砷和銻的化合物 溫度及質交換將引起流體的粘度、 這面因流速大 如此淨化后 焙燒過程……容易加以調節 $4FeS_2 + 7O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2$ $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ 消耗于炉料點火的燃料的每噸爐 料2—4公斤 還必須從研究 $Cu - Fe - S$ 三元系 (圖17) 精矿或熔砂	自燃性燒結之獲得 純銅的比重……為8.89% ……可得 $Cu(OH)_2$ 或硫酸銅 自然銅……自然銅礦物 但在我國 以前硫化銅矿 或者是燒煉精銹硫化銅矿 但此法對矿石 所用銅精矿 就不能應用自然銅 由於燒煉 正確配合材料精細混合……處理 為燒結時 硫礦與硫化物 $2CuSO_4 + Cu_2S \rightleftharpoons Cu_2O + 3SO_2$ 存在硫化銅精矿的砷和銻的化合物 溫度及質交換將影響流體的粘度、 這是因流速大 如此淨化后 焙燒過程……來加以調節 $2FeS_2 + 7O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2$ $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ 消耗于炉料點火的燃料的每噸爐 料2—4公斤 還必須研究 $Cu - Fe - S$ 三元系 (圖 17) 精矿或熔砂	55 58 60 60 61 66 73 66 4 倒12 上部接有烟道部 上部接有烟道管 鼓風炉工作的故障及其防止方法 一段的最後，還漏一小段：防止 爐結生成的方法是：正常配制料 柱，集中爐區，發現爐結處早處 理。處理方法一般是停止加料， 人工打掉或脈返料黑炭使之燃 化。我國生產實踐證明：不停 料，不返料，仔細觀察，及早打 掉，效果較好。 冰銅顆粒 其中75%Ca	但又應力求不還原為金屬鐵 硫化物及石灰石的離解反應 爐子向风口区較大的收縮 例如穩定的碳鋼的離解 低溫下主要是進行第三個反應， 而當溫度升高時，主要是進行 第二個反應 電力燒煉 硫酸鹽與硫化物 ……處理為燒結時 硫酸鹽與硫化物 $2CuSO_4 + Cu_2S \rightleftharpoons Cu_2O + 3SO_2$ 存在硫化銅精矿的砷和銻的化合物 溫度及質交換將影響流體的粘度、 這是因流速大 如此淨化后 焙燒過程……來加以調節 $2FeS_2 + 7O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2$ $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ 消耗于炉料點火的燃料的每噸爐 料2—4公斤 還必須研究 $Cu - Fe - S$ 三元系 (圖 17) 精矿或熔砂	但又應力求不還原為金屬鐵 硫化物及石灰石的離解反應 爐子向风口区較大的收縮 例如穩定的碳鋼的離解 低溫下主要是進行第二個反應， 而當溫度升高時，主要是進行 第二個反應 電力燒煉 硫酸鹽與硫化物 ……處理為燒結時 硫酸鹽與硫化物 $2CuSO_4 + Cu_2S \rightleftharpoons Cu_2O + 3SO_2$ 存在硫化銅精矿的砷和銻的化合物 溫度及質交換將影響流體的粘度、 這是因流速大 如此淨化后 焙燒過程……來加以調節 $2FeS_2 + 7O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2$ $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ 消耗于炉料點火的燃料的每噸爐 料2—4公斤 還必須研究 $Cu - Fe - S$ 三元系 (圖 17) 精矿或熔砂	但又應力求不還原為金屬鐵 硫化物及石灰石的離解反應 爐子向风口区較大的收縮 例如穩定的碳鋼的離解 低溫下主要是進行第二個反應， 而當溫度升高時，主要是進行 第二個反應 電力燒煉 硫酸鹽與硫化物 ……處理為燒結時 硫酸鹽與硫化物 $2CuSO_4 + Cu_2S \rightleftharpoons Cu_2O + 3SO_2$ 存在硫化銅精矿的砷和銻的化合物 溫度及質交換將影響流體的粘度、 這是因流速大 如此淨化后 焙燒過程……來加以調節 $2FeS_2 + 7O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2$ $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ 消耗于炉料點火的燃料的每噸爐 料2—4公斤 還必須研究 $Cu - Fe - S$ 三元系 (圖 17) 精矿或熔砂	5 4 倒8 12 倒3 16 倒12 上部接有烟道部 上部接有烟道管 鼓風炉工作的故障及其防止方法 一段的最後，還漏一小段：防止 爐結生成的方法是：正常配制料 柱，集中爐區，發現爐結處早處 理。處理方法一般是停止加料， 人工打掉或脈返料黑炭使之燃 化。我國生產實踐證明：不停 料，不返料，仔細觀察，及早打 掉，效果較好。 冰銅顆粒 其中75%Ca	55 58 60 60 61 66 73 66 4 倒12 上部接有烟道部 上部接有烟道管 鼓風炉工作的故障及其防止方法 一段的最後，還漏一小段：防止 爐結生成的方法是：正常配制料 柱，集中爐區，發現爐結處早處 理。處理方法一般是停止加料， 人工打掉或脈返料黑炭使之燃 化。我國生產實踐證明：不停 料，不返料，仔細觀察，及早打 掉，效果較好。 冰銅顆粒 其中75%Ca	55 58 60 60 61 66 73 66 4 倒12 上部接有烟道部 上部接有烟道管 鼓風炉工作的故障及其防止方法 一段的最後，還漏一小段：防止 爐結生成的方法是：正常配制料 柱，集中爐區，發現爐結處早處 理。處理方法一般是停止加料， 人工打掉或脈返料黑炭使之燃 化。我國生產實踐證明：不停 料，不返料，仔細觀察，及早打 掉，效果較好。 冰銅顆粒 其中75%Ca

目 录

第一篇 銅冶金

緒論	7	2.冰銅的工业成分	45
§ 1 銅在国民经济中的作用	7	3.冰銅的重要性质	46
§ 2 世界銅生产的一些历史資料	7	4.冰銅的品位	46
§ 3 我国銅工业的发展簡史及目前概况	9	§ 2 炉渣	47
第一章 銅及其化合物	9	1.炉渣的組成及性质	47
§ 1 銅的物理化学性质	9	2.銅在炉渣中的损失	51
1.物理性质	9	3.选择炉渣成分的原则	52
2.化学性质	10		
§ 2 銅的重要化合物及其性质	11		
第二章 銅的矿物、矿石、矿床及精矿	15		
§ 1 概述	15		
§ 2 銅的矿物	16		
§ 3 銅的矿石	16		
§ 4 銅的矿床	17		
§ 5 銅精矿	18		
第三章 銅矿的处理方法及炼銅			
原料的貯存和制备	19		
§ 1 銅矿的处理方法	19		
1.火法炼銅	19		
2.湿法冶銅	21		
§ 2 炼銅原料的貯存和制备	23		
第四章 硫化銅矿和精矿的焙燒	25		
§ 1 概述	25		
§ 2 焙燒過程的理論基础	26		
1.焙燒的物理化学因素	26		
2.氧化焙燒及硫酸化焙燒的条件	27		
3.炉料組成物在焙燒過程中的行为	28		
§ 3 焙燒的实践	32		
1.銅矿及銅精矿焙燒方法的发展簡史	32		
2.沸腾焙燒	32		
3.氯化焙燒	38		
4.硫化銅精矿的焙燒焙燒	40		
第五章 銅冶金中的冰銅和炉渣	43		
§ 1 冰銅	43		
1.冰銅的理論成分	43		
2.冰銅的工业成分	43		
3.冰銅的重要性质	46		
4.冰銅的品位	46		
§ 2 炉渣	47		
1.炉渣的組成及性质	47		
2.銅在炉渣中的损失	51		
3.选择炉渣成分的原则	52		
第六章 銅矿及銅精矿的鼓风炉熔炼	53		
§ 1 概述	53		
§ 2 鼓风炉熔炼的理論基础	54		
1.还原熔炼	54		
2.还原硫化熔炼	55		
3.純自热熔炼	57		
4.改良自热熔炼	58		
5.半自热熔炼	63		
§ 3 鼓风炉熔炼的实践	65		
1.鼓风炉的发展簡史	65		
2.现代鼓风炉的构造及其主要尺寸	65		
3.鼓风炉正常作业的基本条件	68		
4.鼓风炉作业的实践	72		
5.鼓风炉熔炼的技术控制	74		
6.鼓风炉熔炼的技术經濟指标	74		
7.鼓风炉熔炼的产物	75		
§ 4 现有鼓风炉熔炼的优缺点及其发展方向	76		
§ 5 鼓风炉熔炼燒結块的配料計算和热平衡計算	78		
1.精矿合理成分計算	78		
2.冰銅成分及数量的确定	78		
3.自熔性燒結之获得	79		
熔剂及返粉数量的确定	79		
4.燒結块合理成分計算	82		
5.鼓风炉熔炼計算	83		
6.鼓风炉熔炼空气量計算	84		
7.鼓风炉半自热熔炼热平衡	84		
焦率的确定	85		
8.鼓风炉物料总平衡	85		

9. 炉气成分計算	88	行为	139
第七章 銅矿及銅精矿的反射炉		2. 冰銅吹炼时的造渣过程	142
熔炼	88	3. 吹炉的其他吹炼方式	143
§ 1 概述	88	§ 3 冰銅吹炼的实践	145
§ 2 反射炉熔炼的理論基础	90	1. 冰銅吹炼的发展簡史	145
1. 炉料的受热和熔化过程	90	2. 現代吹炉的构造及其主要尺寸	146
2. 炉料各組分的物理化学变化过程	92	3. 冰銅吹炼正常作业的基本条件	150
3. 炉渣和冰銅的形成和分离过程	94	4. 冰銅吹炼作业的实践	151
§ 3 反射炉熔炼的实践	96	5. 吹炼过程的技术控制	153
1. 反射炉熔炼的发展簡史	96	6. 冰銅吹炼的技术經濟指标	155
2. 現代化反射炉的构造及主要尺寸	96	7. 冰銅吹炼的产物	156
3. 反射炉正常作业的基本条件	100	§ 4 現有吹炼方法的优缺点及其发展方向	158
4. 反射炉熔炼作业的实践	104	§ 5 冰銅吹炼过程的計算	159
5. 反射炉熔炼的技术控制	106	1. 原始計算	159
6. 反射炉熔炼的技术經濟指标	106	2. 吹炼过程的物料平衡	161
7. 反射炉熔炼的产物	108	3. 吹炉的热平衡	166
§ 4 現有反射炉熔炼的优缺点及其发展方向	109	第十章 銅的火法精炼	172
§ 5 反射炉熔炼的配料計算和热平衡計算	109	§ 1 概述	172
1. 矿石和精矿物相組成的計算	110	1. 杂质对銅性质的影响	172
2. 焙砂的物相組成的計算	112	2. 銅火法精炼的目的及方法	172
3. 配料計算和冰銅組成的計算	116	§ 2 銅火法精炼的理論基础	173
4. 燃料燃燒的計算	121	1. 銅火法精炼中氧化過程的理論基础	173
5. 反射炉熔炼未焙燒炉料的热平衡計算	124	2. 銅火法精炼插樹過程的理論基础	177
第八章 銅矿及銅精矿的电炉熔炼		3. 熔化阴极銅成銅錢銨的理論基础	178
及其它熔炼方式	127	§ 3 銅火法精炼的实践	179
§ 1 电炉熔炼	127	1. 銅火法精炼的发展簡史	179
1. 概述	127	2. 現代銅火法精炼炉的构造及其	
2. 电炉熔炼的理論基础	128	主要尺寸	179
3. 电炉熔炼的实践	130	3. 銅火法精炼正常作业的基本条件	180
4. 电炉熔炼的物料平衡, 热平衡和		4. 銅火法精炼的作业实践	183
电平衡	132	5. 再生銅的生产	185
5. 电炉熔炼的生产率及技术經濟指标	134	6. 銅火法精炼的技术控制	187
6. 現有电炉熔炼的优缺点	134	7. 銅火法精炼的物料平衡及热平衡	187
§ 2 銅矿及銅精矿的悬浮熔炼	134	8. 銅火法精炼的技术經濟指标	188
1. 概述	134	9. 銅火法精炼的产物	190
2. 预热空气悬浮熔炼	135	§ 4 現有銅火法精炼方法的优缺点及其	
3. 富氧空气悬浮熔炼	136	发展方向	191
§ 3 旋渦熔炼	137	第十一章 銅的电解精炼	192
第九章 冰銅的吹炼	138	§ 1 概述	192
§ 1 概述	138	§ 2 銅电解精炼的理論基础	192
§ 2 冰銅吹炼的理論基础	139	1. 銅电解时的电极反应	192
1. 冰銅吹炼时各种硫化物及氧化物的		2. 銅电解精炼时阴极沉积物的构造	195

3.銅电解时各种杂质的行为	195	§ 2 浸出	215
§ 3 銅电解精炼的实践	197	1.工业溶剂的种类及其特性	215
1.銅精炼电解槽的构造和尺寸	197	2.浸出过程的物理化学因素	217
2.阳极和阴极	198	3.溶液的净化	219
3.电解液及其成分、温度和循环流通	199	§ 3 沉积过程	220
4.电解槽中的电位降和电流密度	203	1.电解沉积法	220
5.废电解液的处理	205	2.置换沉淀法	221
6.复联电解法和串联电解法的比較	207	3.加热蒸发法	224
7.銅电解精炼的物料平衡和技术經濟 指标	208	§ 4 水法冶銅的作业实例	225
8.阳极泥的处理	209	1.硫酸鐵溶液渗透浸出法提銅实例	225
§ 4 銅电解精炼的发展方向	210	2.硫酸攪拌浸出法提銅实例	227
§ 5 銅电解精炼計算	210	3.氨液渗透浸出法提銅实例	228
第十二章 銅的水冶	213	§ 5 水法冶銅的技术經濟指标	229
§ 1 概述	213	§ 6 水法冶銅的发展方向	230
		§ 7 銅水冶冶金計算	230

第二篇 鎳冶金

第一章 緒論	232	§ 5 氧化亚鎳的还原	250
§ 1 鎳在国民经济中的作用	232	1.熔炼得金属鎳	250
§ 2 鎳生产的簡史及統計資料	232	2.固体状态还原氧化亚鎳	250
第二章 鎳及其化合物	233	§ 6 氧化鎳矿直接还原得鎳鐵	250
§ 1 鎳的物理化学性质	233	1.在高炉内还原熔炼得鎳鐵	250
§ 2 鎳的主要化合物及其性质	234	2.在电炉内熔炼得鎳鐵	251
第三章 鎳的矿石	238	§ 7 氧化鎳矿直接还原焙燒成鎳鐵塊	251
§ 1 氧化矿石	238	§ 8 氧化鎳矿的水法冶金	254 *
§ 2 硫化矿石	239	§ 9 氧化鎳矿处理的新发展	254
§ 3 砷化矿石	240	第五章 从銅鎳硫化矿中提鎳	255
§ 4 硫化矿的选矿	240	§ 1 概述	255
第四章 从氧化鎳矿中提鎳	241	§ 2 从銅鎳硫化矿熔炼得銅鎳锍的冶炼 过程	256
§ 1 氧化鎳矿的处理	241	1.銅鎳硫化矿的鼓风炉熔炼	256
§ 2 氧化鎳矿的还原硫化熔炼	241	2.銅鎳硫化矿及其精矿的反射炉熔炼	256
1.熔炼前的炉料准备	241	3.銅鎳硫化矿及其精矿的电炉熔炼	257
2.熔炼的理論与实践	242	§ 3 銅鎳锍的吹炼	258
§ 3 鎳锍的吹炼	247	§ 4 銅鎳高锍的处理	259
1.鎳锍吹炼过程的反应	247	1.分层熔炼法	259
2.鉛在吹炼时的行为	247	2.优先溶解法	260
3.鎳锍吹炼的实践	247	3.碳化法	262
§ 4 鎳高锍的焙燒	248	4.浮选法	265
1.鎳高锍处理的一般特点	248	5.炼制鎳銅合金（蒙乃尔合金）	267
2.鎳高锍焙燒的理論基础	248	§ 5 銅鎳硫化矿及其精矿的高压水冶	268
3.鎳高锍焙燒的实践	249		

1. 概述	2. 鎳精矿的高压氯氨浸出处理	3. 銅鎳硫化矿處理的新发展	4. 鎳的电解精炼	5. 鎳阳极的电解精炼过程	6. 阳极反应	7. 阴极反应	8. 电解液	9. 鎳电解液淨化	10. 鎳电极反应
268	268	270	271	271	271	271	272	274	274

第三篇 鉻 治 金

第一 章 結論	276	第二 章 鉻的矿物，矿石，精矿及 其他提鉻原料	278	第三 章 从含鉻原料中提取鉻	281
§ 1 鉻的用途	276	§ 1 鉻的矿物与矿石	278	§ 1 提取鉻的方法	281
§ 2 鉻的性质	276	§ 2 鉻矿的选矿及精矿	279	§ 2 原料的火法制鉻及浸出	281
§ 3 鉻的重要化合物及其性质	276	§ 3 其他提鉻原料	281		
				1. 从砷化鉻矿、精矿和黃渣制得含鉻溶液	282
				2. 从含鉻銅矿和精矿制得含鉻溶液	283
				3. 从含鉻硫化銅鎳矿和氧化鎳矿制得含鉻溶液	284
				4. 从鉻土矿制得含鉻溶液	284
				5. 从含鉻黃鐵矿精矿制得含鉻溶液	284
				6. 从半产品中制得含鉻溶液	285
				§ 3 含鉻溶液的淨化	286
				§ 4 氧化鉻的还原	288
				§ 5 鉻的电解沉积和电解精炼	289
				上冊主要參考文献	290

第一篇 銅冶金

緒論

§ 1 銅在国民经济中的作用

銅是一種重要的金屬，在应用上仅次于鐵。

由于銅有延展性好和导电率高的特性，在电器、船只、飞机、汽車制造、輸电、无线电、器械和家常用具的生产以及其他各种工业部門都需要銅。例如：制造一部3,000千瓦的发电机約需要580公斤銅，一条100公里长的150毫米²的輸电綫約需銅400吨。

銅能与鋅、錫、鋁、鎳等許多金屬組成各種重要合金。如黃銅和青銅广泛地在各种工业部門、尤其是在机械制造业中被用来制造各种軸承、活塞、开关、油管、热交换器等。

以銅为主的鋁合金叫鋁青銅。抗震力很强，且比黃銅或錫青銅要輕10—15%。

在銅鎳合金中，最著名的是含鎳67%及銅33%的蒙乃尔合金，此合金抗蝕性特強，而且即使把它加热至高溫，其强度仍可保留至极大限度。故比任何其他銅基合金或普通鋼都更优良。該合金主要用在閥、泵、高压蒸汽设备及其他器具的制造上。

含鉻銅合金，其机械性能超过高級优质鋼，导电性良好，广泛地用于制造各种零件、工具和无线电设备。

銅鎘合金最耐摩擦、銅鉬合金是世界上最耐腐蝕合金之一。

此外，銅的硫酸盐还广泛应用于农业及紡織等部门。

随着科学技术的发展，有色金属有了許多新的用途，因而銅的需要也随之增大。銅在发展我国社会主义国民经济建設事业中将起着极其重要的作用。

§ 2 世界銅生产的一些历史資料

銅屬於“史前”的金屬之一。紀元前五一七千年人类就已使用銅。紀元前2000年是青銅时代，青銅已广泛用来制造各种工具和家常器皿。

羅馬帝国时代，曾大量开采西班牙、日耳曼及其他国家的銅矿。例如：西班牙有名的里奧廷托銅矿在紀元前100年就已經开采。

在十七、十八和十九世紀，欧洲是銅的主要供給地，如西班牙、日耳曼以及較晚的英、俄等国，产銅較著。十九世紀末美国开始开采巨大的銅矿，从此以后，美国的炼銅工业很快地发展起来。

近十年来，在苏联、智利、非洲和加拿大都兴起了許多炼銅工业中心，特別是苏联在各个五年計劃时期炼銅工业都得到大規模的发展。

表1表明：在資本主义国家中，炼銅工业的发展速度很慢，且不稳定，隨着經濟危机的发生，产量就要下降。社会主义国家中的經濟則逐年增长，蒸蒸日上。如我国炼銅工业

解放后一直迅速发展，1958年的产量比1957年增加了一倍，这充分說明社会主义社会制度的无比优越性。

表1 某些国家銅的年产量，千吨

国 家	1913	1929	1932	1937	1946	1947	1948	1949	1950	1951
澳大利亚				17.7	23.1	19.8	11.6	10.0	13.8	12.7
西 德				121.7	6.0	18.3	39.6	103.1	133.7	141.1
加 纳 大	34.9	112.5	112.3	210.0	151.4	180.0	193.1	203.6	217.8	223.2
刚 果	7.5	137.0	54.0	150.6	143.9	150.8	155.5	141.5	175.9	184.0
墨 西 哥	52.3	86.8	35.3	45.8	52.4	58.5	48.8	49.4	48.5	55.0
挪 威				8.3	7.8	7.9	8.9	9.3	9.3	8.6
秘 鲁	27.8	55.6	21.5	34.2	19.6	17.8	12.8	21.1	20.3	23.2
北罗德西亚		6.5	69.0	211.5	185.2	195.6	217.0	263.5	280.0	314.4
美 国	555.4	931.0	216.0	787.2	592.2	857.0	771.6	788.6	853.2	874.8
土 耳 其				0.7	10.0	10.0	11.0	11.3	11.7	17.5
智 利	42.3	320.0	103.2	396.4	358.6	468.4	424.9	351.5	345.6	360.0
瑞 典				9.1	14.5	14.3	17.2	14.4	16.7	15.0
南非联邦				11.1	26.7	29.0	29.0	29.6	33.0	33.1
日 本				86.8	23.3	368	54.3	74.6	84.7	90.8

(續)

国 家	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960
澳大利亚	22.9	35.7	39.5	38.0	54				
西 德	142.0	154.8	164.9	260	251				
加 纳 大	209.7	194.9	237.9	288.0	290				
刚 果	206.0	214.1	223.8	235.0	250				
墨 西 哥	58.0	57.5	53.5	55.9	55				
挪 威	10.0	12.1	12.8	13.5	15				
秘 鲁	21.0	23.4	26.5	32.2	33				
北罗德西亚	318.0	345.7	351.3	315.0	360				
美 国	939.8	963.3	861.7	977.0	1,123		1,312	1,110	1,450
土 耳 其	23.0	23.3	24.4	23.9	24				
智 利	583.0	337.2	339.1	396.0	460				
瑞 典	14.9	18.3	17.6	18.4	16				
南非联邦	35.0	35.70	41.0	42.8	43				
日 本	35.0	63.7	68.9	81.1	90				

§ 3 我国铜工业的发展简史及目前概况

我們偉大的祖國是世界上最古老的國家之一，有着悠久的历史和光輝的文化，对于人類社会的发展作出了重大的貢獻。傳說“黃帝采銅首山”“禹鑄九鼎”，說明我們的祖先很早就已知道应用金屬。从許多商代及殷代的銅器以及在河南安陽挖掘到的炼銅遺迹看來，足証明我国在公元前2000—1400年就大量应用青銅，現北京故宮博物館有公元前1700年鑄成的青銅鑄件，也可以証明這一點。到了殷代，炼銅和鑄造技术已經相当进步，銅器已有礼器觚和爵，兵器矛和鎗，用具小刀和裝飾品等类了。

据历史記載，云南东川一带在西汉就已成为重要产銅地。后汉馬援傳有銅鼓的記載，說明当时广西一带已有高度的銅合金鑄造技术。唐天宝年間仅用作鑄錢每年就約需銅一千吨和鋅两百吨。北宋时代的胆銅法，即用熟鐵片从矿坑水中置换銅的方法，为世界发明最早的湿法冶銅方法。

在公元31年，东汉的杜詩創造出一种名叫水排的水力鼓风設備，大大地促进了冶金工业的发展。欧洲在十一、二世紀才发明水力鼓风机，比我們要晚一千年。

我国在使用水排以后，又发明了利用活塞的风箱，这种风箱到現在还在土法炼銅中使用。

到了清乾隆、嘉庆年代，我国炼銅工业更加发达，仅云南一省每年产銅即达一万多吨。

在解放以前的近几十年中，由于反动政府的統治和帝国主义的掠夺，我国炼銅工业日益衰落，这种状况直至中华人民共和国成立以后，才得到根本的轉变。

解放后，由于党中央和毛主席的正确領導，全国人民的巨大努力，以及苏联和各兄弟国家的支援，旧的粗杂銅冶炼厂迅速得到恢复、改进和扩建。在第二个五年計劃时期內有好几个大的銅矿和新型冶炼厂已建立或正在建立。此外还对銅矿資源进行了普遍的勘探，結果証明我国銅矿資源遍布全国，十分丰富。

第一章 銅及其化合物

§ 1 銅的物理化学性质

1. 物理性质

銅屬於周期系第一族元素，原子量是63.57，原子序数29，电子的分布： $1S^2$ ， $2S^2$
 $2P^6$ ， $3S^2 3P^6 3d^{10}$ ， $4S^1$ 。

固体銅的結晶构造具有边长 3.608 \AA 的面心立方体晶格，原子半徑及离子半徑各为 1.284 \AA 及 0.964 \AA 。

純銅的比重在 20°C 时为8.89%，熔融銅的比重为8.22。

組織密致的銅显有金属光泽，呈橘紅色或玫瑰色，而由溶液沉淀者則暗淡，呈褐紅

色，液体銅為綠色。銅的莫氏硬度為3.0。

鑄造銅或冷拉銅的抗張強度為42—50公斤/毫米²；經退火處理後則減至21—28公斤/毫米²。

純銅可壓延成厚度只有百分之几毫米的薄片，也可拉成細的銅絲。

銅的熔點為1083°C，熔化熱為3110卡/克原子或49卡/克。

銅的沸點通常為2310°C，液体蒸氣壓可以下式表示：

$$\lg P_{at} = -\frac{23600}{T} + 9.20$$

故銅在普通熔煉爐中很難揮發。當用氫氧吹管或電弧加熱時，銅便呈綠焰而燃燒，所生成的蒸氣有毒性。

從0°C到1083°C內，固体銅的克原子熱容可用下式計算：

$$C_p = 5.44 + 1.462 \times 10^{-3} T$$

液体銅的熱容為7.50卡/°K·克原子或0.108卡/°K·克。

若把銀的導熱率作為1，則銅的導熱率等於0.736。導熱率與銅本身的組織、純度和溫度有關；經延展處理的銅導熱性較鑄造銅更良好，但雜質的存在及溫度的增加可使導熱率減低。

熔融銅能吸收SO₂、H₂和CO₂，但不吸收C_xH_y。凝固時，大部分被吸收的氣體又重新放出；小部分氣體則仍殘留在銅中，造成多孔，銅對氣體的吸收能力，隨溫度而增高；但當有Cu₂O、P、AS、及Sb存在時，吸收能力便受干擾。

純銅是電的良導體，下例各種金屬導電率的比較數值（設銅的導電率為100%）：

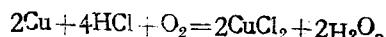
銀	109.5	鋅	30.0
銅	100.0	鎳	23.2
金	74.4	鐵	21.1
鋁	52.4	鉑	10.3
鎂	37.1		

凡短、粗、晶粒大、品質純淨並且溫度又低的銅件，其導電率最高，反之則低。熔融銅的導電率沒有固体銅那樣高。按測得長1米重1克並經過退火的銅線在20°C時的電阻為0.15328歐姆。鑄造銅的導電率比退火的銅線約低3.5%。微量的雜質，對於銅的導電率有決定性的影响，如0.0013%的AS或0.0071%的Sb，可使銅的導電率降低1%（詳見第十章）。

2. 化 學 性 質

銅在干燥大氣中不氧化，但在CO₂存在的濕空气中，其表面便形成一層有毒的銅綠[CuCO₃·Cu(OH)₂]。銅在空气中熱至185°C以上時，即開始氧化，並於200°C變為玫瑰色，300°C變黃銅色，350°C變藍綠色，在350°C以上則顯暗色。銅在赤熱時會生成一層黑垢蓋復其上，垢的外部由CuO組成，內部則為Cu₂O。

在電位次序中，銅位於氫的後面。鹽酸及稀硫酸與銅不起作用；但有氧在場時，銅則溶解並生成相應的鹽：



这个反应可假設为：首先銅氧化成氧化銅，然后氧化銅与盐酸作用而生成盐和水。在此情况下，甚至最弱的酸也能逐漸將銅溶解。銅在硝酸及热濃硫酸中极易溶解。

銅能与氧、硫、卤素等元素直接化合。

§ 2 銅的重要化合物及其性质

在炼銅原料及产物中，銅常呈下列化合物形态存在：

1. 氧化亚銅 (Cu_2O) 含銅88.81%。天然成赤銅矿产出。若将固体的銅在空气中加热至1060°C以上，生成的CuO即在此溫度离解而成 Cu_2O ，或使熔融銅在空气中保持在1200°C或将硫化銅进行焙燒，也都有 Cu_2O 生成。 $Cu-O$ 系状态图如图1示。

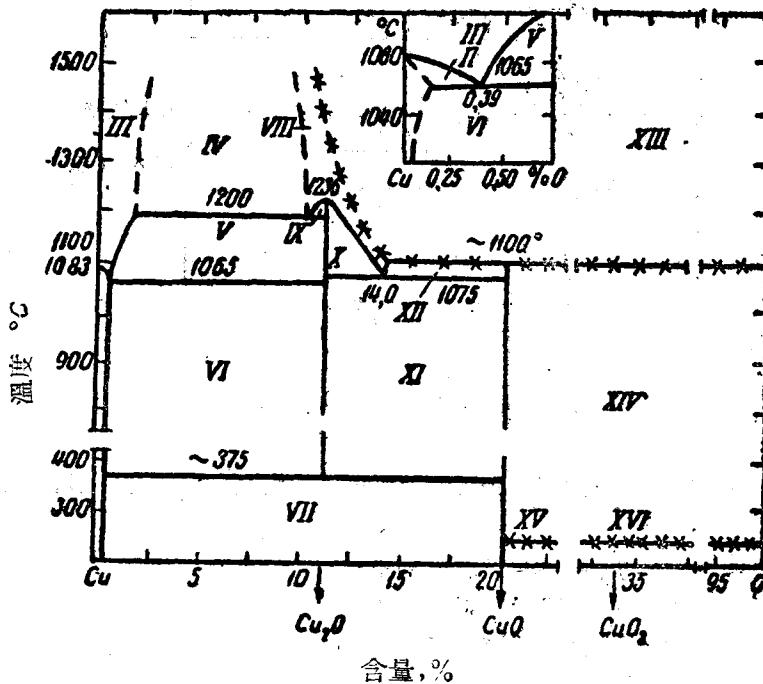


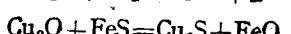
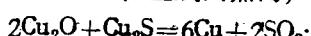
图 1 $Cu-O$ 系状态图

Cu_2O 为櫻紅色，有金屬光泽；粉状物为洋紅色。一般呈等軸結晶。固体的比重为6.11。25°C时的真克分子热容为15.3卡/克分子。克分子熔化热为18400卡。

其离解压在1427°C时等于 8.9×10^{-4} 大气压，1727°C时才达到 4.4×10^{-1} 大气压。图2为各种氧化物离解压与溫度的关系。

氧化亚銅易被 H_2CO 、 C_xH_y 和C还原为金屬銅，其他如鐵鋅等对氧亲和力强的元素，在赤热下也都可使 Cu_2O 还原。

当氧化亚銅与硫化亚銅及硫化亚鐵共热时，便依下式而反应：



第一个反应始于450°C，并于1100°C完成，第二个反应实际上不可逆的，在加热时即向

右进行。

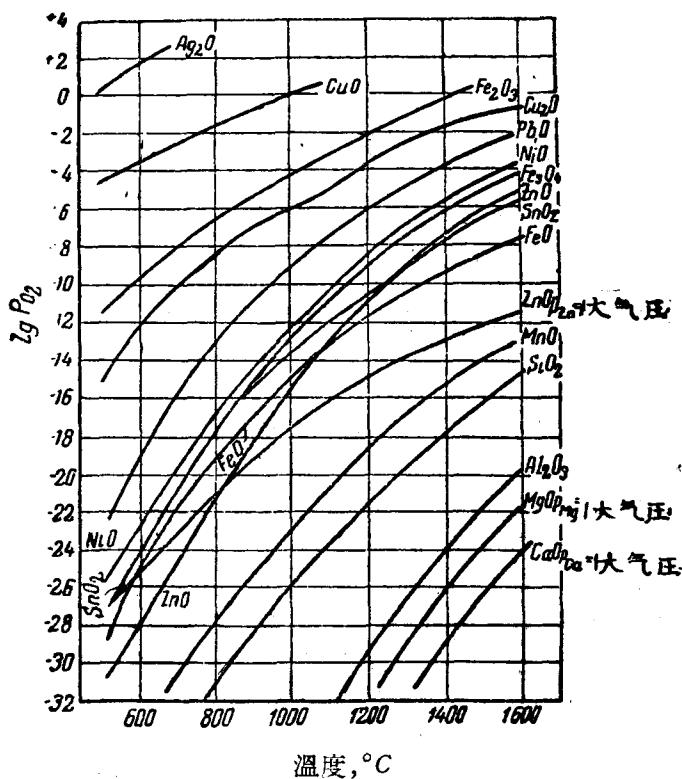
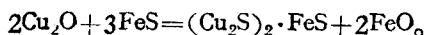
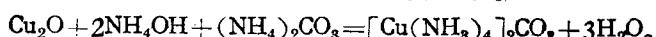
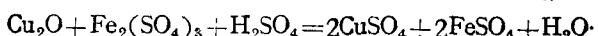
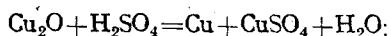
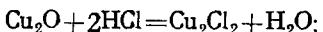


图 2 各种氧化物离解压与温度的关系

当温度低于1000°C时，上述第二个反应即不可逆地由左向右进行，形成复式硫化物：

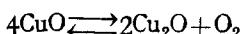


氧化亚铜不溶于水；与不同溶剂的反应如下：



2. 氧化铜(CuO) 天然成黑铜矿产出。使硫化铜进行死烧，或加热 CuCO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuSO_4 及 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，均有 CuO 生成。 CuO 为黑色无光泽的物质，可成等轴结晶。比重为6.4。25°C时的真实克分子热容为10.3卡/克分子。

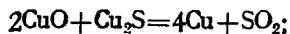
氧化铜可按下列反应发生离解：



其离解压在1023°C时为143毫米汞柱，1080°C时为388—400毫米汞柱，1105°C时达到760毫米汞柱。故氧化铜只在低于1000°C的温度下稳定。

氧化铜也易被 H_2 、C、 CO 、 C_2H_2 等还原为金属； H_2 的还原反应开始于250°C， CO 的还

原反应开始于160°C并于325°C趋于完全, CH_4 对于 CuO 的还原则须在赤热时才有反应发生。 CuO 尚可被其他硫化物和较负电性的金属锌、铁、镍等还原。当与 Cu_2S 及 FeS 共热时, 便分别依下式而反应:



其温度范围与 Cu_2O 的情况相同。

CuO 不溶于水, 但溶于 NH_4OH 及 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中; 部分溶解于热的 NH_4Cl ; 易溶于各种酸及高价铁盐中。与 FeCl_2 作用反应如下:



3. 亚铁酸铜及亚铁酸亚铜 ($\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 亚铁酸铜在低于 1000—1100°C 的温度下稳定, 在更高的温度下亚铁酸亚铜稳定。

在火冶过程中, 铜的亚铁酸盐, 易为碱性较强的氧化物如 FeO 、 CaO 等所分解。铜的亚铁酸盐属于易还原的化合物。

在湿法冶金中, 铜的亚铁酸盐属于所谓“顽固的”化合物, 因它不受(或仅稍受)大多数工业溶剂的作用。

4. 碳酸铜(CuCO_3) 碳酸铜的中性盐尚未发现。硷性盐块类则呈孔雀石和兰铜矿(石青)在自然界产出, 可在溶液中由铜与钾或钠的碳酸盐作用沉淀而得, 但受热即迅速离解为 CuO 、 CO_2 及 H_2O 。

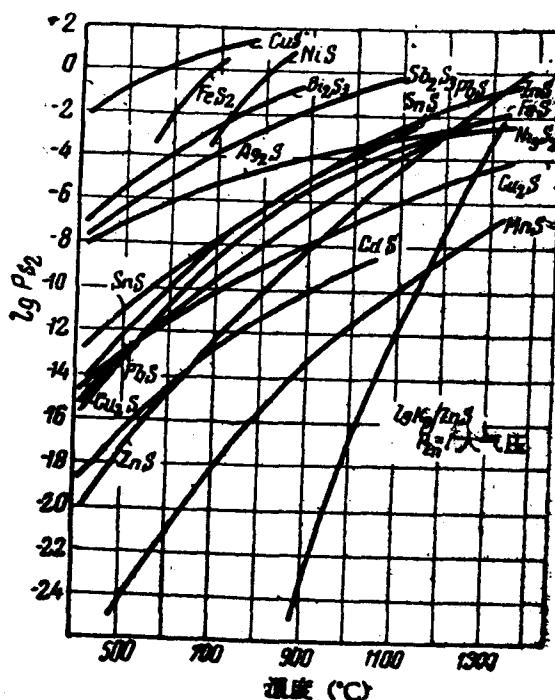


图 3 硫化物离解压与温度的关系

在湿法冶炼中，碳酸铜可与各种溶剂发生类似氧化铜与各种溶剂所发生的反应。不过，在此情况下有二氧化碳放出。

5. 硅酸铜 以硅孔雀石及透視石之矿物形态存在于自然界中，在高温时这些矿物分解形成高温稳定的氧化亚铜硅酸盐，在 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系中，已肯定只生成一个化合物（ $2\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ），其比重为5，生成温度为600—700°C，熔点约为1100°C。 $2\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 溶解于浓的 HNO_3 及稀的 CH_3COOH 中；易溶于 HCl ；渐溶于 H_2SO_4 。易为 H_2 、 CO 还原，并易受 FeO 、 CaO 、 Fe 、 FeS 及 Cu_2S 等分解。

6. 硫化亚铜（ Cu_2S ） 天然呈辉铜矿产出。它是蓝黑色无定形或结晶形物质。固体比重为5.76，25°C时的真克分子热容为18.3卡/克分子。

硫化亚铜稳定性如图3所示。 Cu_2S 在空气中，低温稳定；加热到430—680°C范围内放出 SO_2 。焙烧时， Cu_2S 是先通过 CuSO_4 及 Cu_2O 两阶段最后才变为 CuO 。若使空气强迫通过熔融的 Cu_2S ，它便在1150°C左右变为 Cu 和 SO_2 （吹炼反应）。 CO_2 于赤热时渐使 Cu_2S 氧化，但 CO 对它无影响。赤热时 H_2 对 Cu_2S 的分解速度虽慢，但作用却完全。若与 FeS 及其他金属硫化物共熔，便与他们结合形成冰铜。

Cu_2S 实际上不溶于水，但可渐溶于浓的 HCl 中，放出 H_2S ；若与浓硫酸作用，便有 CuS 、 CuSO_4 及 SO_2 生成；稀的 H_2SO_4 对于 Cu_2S 须有空气存在下才发生反应，且反应速度很慢。

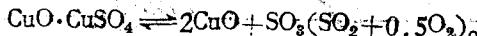
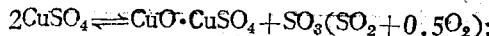
7. 硫化铜（ CuS ） 天然成铜蓝矿产出。通 H_2S 于铜盐溶液中可得 CuS ，为绿黑色或棕黑色的无定形物质。固体比重为4.68。

硫化铜在中性或还原性气氛中受热时便易离解。在500°C时即达到500毫米汞柱以上。故在火冶过程中，因热离解而变为 Cu_2S 。

硫化铜不溶于水，但易溶于热的硝酸而得到硝酸铜、硫和一氧化氮；稀 H_2SO_4 及苛性钠对 CuS 不发生作用；可溶于KCN溶液中。

8. 硫酸铜（ CuSO_4 ） 带有五个结晶水的硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）称为胆矾，自然界有此铜矿产出。纯净的胆矾呈天蓝色三斜晶系结晶；若与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 相混则呈混晶。如长久暴露于空气中，即渐次失去其结晶水，而变为白色。

在干燥空气中，将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加热，于27—30°C之间变成蔚兰色的 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，此物于93—99°C之间再变为蔚兰色的 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，于150°C时失去最后一个结晶水。当继续加热时，无水硫酸铜就发生下列离解反应：



胆矾可溶于水，表2所列为其在不同温度下的溶解度。

金属铜可以从硫酸铜溶液中以铁或其他较负电性金属沉淀出来。 NaOH 、 Na_2CO_3 或

表2 胆矾在水中的溶解度

100克水于某°C溶解	0°	15°	25°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°C
CuSO_4 （克）	14.9	19.3	22.3	25.5	29.5	33.6	39.0	45.7	53.5	62.7	73.5
$\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （克）	23.2	30.2	34.9	39.9	46.2	52.6	61.1	71.6	83.8	98.2	115.0

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液与 CuSO_4 作用时可得 Cu(OH)_2 碱或硫酸铜。若通 H_2S 或加碱或碱土硫化物于其中，则有 CuS 生成。 CuSO_4 电积时，若以不溶性硬铅为阳极，则所需分解电压为 1.19 伏。

9. 氯化亚铜 (Cu_2Cl_2) 纯净的 Cu_2Cl_2 ，含铜 64.16%。自然界有此矿物发现，但不重要。在常温下导氯于铜上，即有 Cu_2Cl_2 伴随，一部分 CuCl_2 产出；或使 HCl 作用于铜上，或将铜加于 CuCl_2 的酸性溶液中煮沸，或将 CuO 与 FeCl_2 相混而反应，皆有 Cu_2Cl_2 生成。

氯化亚铜为白色粉末，受日光作用，即迅速变为暗色，熔于 434°C 并于 340°C 挥发。

熔融的氯化亚铜是电的良导体，其导电率（倒欧姆/厘米³）为： $44^\circ\text{C} - 0.2084$ 及 $490^\circ\text{C} - 0.3960$ 。

氯化亚铜不溶于水，但溶于 HCl 及金属氯化物的溶液中。表 3 所列为氯化亚铜在食盐溶液中的溶解度。

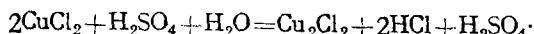
表 3 氯化亚铜在食盐溶液中的溶解度

NaCl 溶液	被溶解的 Cu_2Cl_2 的百分数		
	90°C 时	40°C 时	
饱和成分	16.9	11.9	11°C 时 8.9
15%	10.3	6.0	14°C 时 3.6
5%	2.6	1.1	

10. 氯化铜 (CuCl_2) 自然界无此矿物产出。人工造的氯化铜是褐色粉末，在 498°C 熔化。若隔绝空气而加热至 340°C ，它便变为 Cu_2Cl_2 及 Cl_2 ；有空气通入时，则部分成 Cu_2Cl_2 和 Cl_2 及部分成 CuO 和 Cl_2 。富于潮解性，一經潮解便变为绿色。

氯化铜可溶于水。100克的水于 0°C 时能溶解 70.6 克的 CuCl_2 ； 17°C 时可溶 75.6 克； 31.5°C 时可溶 80.8 克； 91°C 时则能溶 104 克。

若将铜溶解于王水，或将 CuO 溶解于 HCl 中，则得含水氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。若与 H_2SO_4 作用，或与金属铜相混而煮沸， CuCl_2 便依下列各反应还原为 Cu_2Cl_2 ：



11. 絡合物 二价铜盐能与氨作用，生成含有 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 絡离子的深蓝色溶液；一价铜盐则与氨作用，生成含有 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 絡离子的无色溶液。

前已指出，铜的氧化物及碳酸盐与氨液作用生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ 及 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{CO}_3$ 絡合物溶液的反应，在湿法冶金中很重要。

第二章 铜的矿物、矿石、矿床及精矿

§ 1 概 述

地壳中铜的含量总计为 0.01%，在个别铜矿床中含铜量可达 3—5%。但只要大于 0.46% 即认为是现时可开采的铜矿床。在 20—30 年前，含铜在 1.2—1.5% 的岩石才被认为是铜矿石。

含铜岩石是否可以作为铜矿开采，除了与其中的含铜量有关以外，还与矿石中其他有用元素的含量、科学技术发展的水平、矿床的位置以及其他因素有关。

§2 銅的矿物

天然銅存在的較少，表4所列為所常見的工业銅矿石中天然銅矿物。

表4 銅的矿物

編 号	矿石名稱	化学分子式	理論成分，%					矿石类别
			Cu	Fe	S	As	Sb	
1	自然銅	Cu	100.0					自然銅矿
2	輝銅矿	Cu ₂ S	79.8		20.2			硫化銅矿
3	銅藍	CuS	66.4		33.6			同上
4	斑銅矿	Cu ₃ FeS ₃	55.5	16.4	28.1			同上
5	黃銅矿	CuFeS ₂	34.5	30.5	35.0			同上
6	黝銅矿	Cu ₃ SbS ₃	46.7		23.5			同上
7	砷黝銅矿	Cu ₃ AsS ₃	52.7		26.6	20.7	29.8	同上
8	赤銅矿	Cu ₂ O	88.8					氧化銅矿
9	黑銅矿	CuO	79.9					同上
10	藍銅矿	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	69.2					同上
11	孔雀石	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	57.5					同上
12	硅孔雀石	CuSiO ₃ ·2H ₂ O	36.2					同上
13	胆矾	CuSO ₄ ·5H ₂ O	25.5					同上
14	水胆矾	CuSO ₄ ·3Cu(OH) ₂	56.2					同上
15	氯銅矿	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	59.5					同上

自然銅在我国云南等地有发现。識别的标志是：銅紅色、硬度低、有延展性。产状为銅粒集聚成堆。

在硫化矿中，分布最广的銅矿物是黃銅矿。黃銅矿有似黃銅的黃色，金屬光泽，硬度不大，易为小刀刻伤，如将矿石在无釉瓷板上刻划，其条痕呈綠黑色。

其次分布很广的是斑銅矿。它顏色复杂（从銅紅色至暗藍色），其条痕为灰黑色。斑銅矿在含銅砂岩中特別常见。再次为輝銅矿，有金屬光泽，呈暗色或鉛灰色，硬度不大。常见于銅矿床的上部氧化带。

在氧化銅矿中，孔雀石分布最广。呈翠綠色，有时为暗綠色，玻璃或絲絹光泽，淡綠色条痕。纖維或貝壳状构造是孔雀石的特征，在其断口或磨光面上显有美丽的花紋。

与孔雀石成分相似，并具有鮮蓝色至暗藍色的矿物称为藍銅矿（石青）。藍銅矿亦常见于銅矿床的上部氧化带。

赤銅矿为銅的氧化物，較少見。色紅，金剛石光泽，硬度中等，棕紅色条痕。

§3 銅的矿石

含銅量高到足可供工业提炼时的岩石曰銅矿石。其中除銅矿物以外，还有其他金屬矿物和脉石矿物。其他金屬矿物最常见的是黃鐵矿，呈淡黃色，金屬光泽。具有較大的硬度，不易为小刀刻伤。此外，硫化銅矿中还带有閃鋅矿和方鉛矿，有时有鍊黃鐵矿等硫化矿物存在。