

钢冶金

王树楷 编著



In

冶金工业出版社

钢 冶 金

王树楷 编著

北 京
冶金工业出版社
2006

内 容 简 介

本书共有 9 章。第 1 章概论；第 2 章铟产品及其用途和市场；第 3 章铟资源；第 4 章提铟原料及其来源；第 5 章铟提取冶金的单元过程；第 6 章铟的提取工艺及实践；第 7 章铟冶金过程的综合回收；第 8 章铟的深加工和主要铟制品；第 9 章铟冶炼生产的环境保护与安全生产，并附有二元及三元铟合金相图摘编若干。本书适合从事铟冶金科研、教学与生产或对之感兴趣的读者参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

铟冶金 / 王树楷编著. —北京：冶金工业出版社，
2006. 4

ISBN 7-5024-3926-9

I . 铟 … II . 王 … III . 铟 — 有色金属冶金
IV . TF843. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 011563 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩离祝院北巷 39 号，邮编 100009)

责任编辑 杨盈园 策划编辑 谭学余 美术编辑 李 心

责任校对 刘倩 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷；冶金工业出版社发行；各地新华书店经销

2006 年 4 月第 1 版，2006 年 4 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 15 印张; 399 千字; 461 页; 1—2500 册

56.00 元

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(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

序

铟是一种性质优良、用途广泛的金属。近年来信息技术的快速发展，使全球经济技术发展出现了新面貌，铟的巨大作用之一是使显示屏幕由电子管改变为平板成为可能，全球大量的电视机、电脑和手机等产品都已经使用或将要使用含铟的显示屏。因此，铟成为信息技术中的一种重要材料。

中国是重要的产铟地，有关铟的性质、提取和应用等经验和理论阐述就成为我国重要的技术、生产的信息资源。

作者长期从事有色金属的生产和研究，有丰富的学识和实践经验，撰写此书必定能使书的内容丰富、实用，使与铟产业相关的学习、研究人员受益，对现实铟的循环经济和可持续发展起到积极的作用。

此书的出版是对我国铟产业发展的贡献。

中国工程院院士

彭士禄

2006年3月6日

前　　言

铟是一种稀散金属，自 1863 年由德国人赖赫和李希特首次发现以来，已有 140 多年历史，但真正获得工业应用则是 20 世纪二次大战时的事。近年来，随着电子工业的日新月异发展，作为液晶显示器主材的 ITO（铟锡氧化物）日益受到推广，其耗用量占了全球铟产量的 $3/4$ ，推动了铟的产销两旺，价格飙升，2005 年初铟价更创下了超 1000 美元/kg 的历史最高水平。

中国铟资源在世界首屈一指，铟的产量和出口量均居世界首位。中国铟的技术动态、生产和供应量，牵动业内人士眼球，对世界铟市场影响巨大。由于铟分布极分散，少见独立铟矿物，多伴生在锌等重有色金属矿之中，原生铟的提取主要皆是从各种主金属生产过程中综合回收。经过五十余年的不懈努力和奋斗，中国的铟提取技术和水平已居世界前列，有多项独创的技术及设备成功应用于工厂生产，形成了系统、完整的符合我国资源特点的独特工艺流程。

本书共分 9 章，较全面介绍了铟的性质、用途及市场，铟资源及其在主金属生产过程中的富集，铟冶金单元过程，提取工艺及实践，过程综合利用，深加工，环境保护与安全生产。在书中着重介绍了中国铟提取的科技成果与实践经验，简要介绍了国外一些较成功的技术

实例，还述及铟提取的新技术动态，其中也包括作者多年实践的一些经验总结与看法。希望本书的出版能对从事铟冶金科研、教学与生产或对之感兴趣的读者有所裨益。

本书在编写过程中，承蒙云南省红河洲人民政府和苏维凡常务副州长，红河锌联工贸有限公司和王浩洋、蔡旭松经理，个旧市科技局，个旧市冶金研究所等的大力支持，昆明理工大学何蔼平教授、朱祖泽教授的帮助，得到了杨树文、吴建明、张鹤龄、李曼娥、熊秦等的关心与帮助，谨在此致以真挚谢忱！

中国工程院院士、昆明理工大学教授戴永年先生在百忙中抽暇审阅了本书，并为之作序，特致衷心谢意！

由于作者水平所限。书中不妥之处在所难免，敬请读者不吝指教、斧正！

作　者

2005年11月

冶金工业出版社部分图书推荐

书名	作者	定价(元)
锡	黄位森 主编	65.00
有色金属材料的真空冶金	戴永年 等编著	42.00
有色冶金原理	黄兴无 主编	25.00
有色金属冶金动力学及新 工艺(英文版)	刘纯鹏 著	28.00
湿法冶金	杨显万 等著	38.00
固液分离	杨守志 等编著	33.00
有色金属熔池熔炼	任鸿九 等编著	32.00
有色金属熔炼与铸造	陈存中 主编	23.00
微生物湿法冶金	杨显万 等编著	33.00
电磁冶金学	韩至成 著	35.00
轻金属冶金学	杨重愚 主编	39.80
稀有金属冶金学	李洪桂 主编	34.80
稀土(上、中、下册)	徐光宪 主编	88.00
冶金物理化学教程	郭汉杰 编著	30.00
预焙槽炼铝(第3版)	邱竹贤 编著	79.00
铝加工技术实用手册	肖亚庆 主编	248.00
有色冶金分析手册	符斌 主编	149.00
有色金属压力加工	白星良 主编	38.00
矿浆电解	邱定蕃 编著	20.00
矿浆电解原理	张英杰 等编著	22.00
现代锗冶金	王吉坤 等编著	48.00
湿法冶金污染控制技术	赵由才 等编著	36.00
锆铪冶金	熊炳昆 等编著	36.00

目 录

1 概论	1
1.1 钨的发展简史	1
1.2 钨的性质	2
1.2.1 钨的物理性质	2
1.2.2 钨的化学性质	5
1.2.3 钨的核性质	6
1.2.4 钨的毒性	7
1.3 钨的重要化合物、合金及其性质	7
1.3.1 钨的氧化物和氢氧化物	7
1.3.2 钨的硫化物和硫酸盐	11
1.3.3 钨的卤化物	21
1.3.4 钨的磷化物、砷化物、锑化物及磷酸盐、 砷酸盐	24
1.3.5 钨的氯化物和硝酸盐	26
1.3.6 钨的硒化物和碲化物	26
1.3.7 钨的氢化物	27
1.3.8 钨的有机酸盐及其衍生物	27
1.3.9 钨的有机化合物	28
1.3.10 钨合金	29
1.4 钨的提取方法	30
1.4.1 钨提取的原则流程	31
1.4.2 从几种代表性原料中提取钨的方法	32

2 钨产品及其用途和市场	36
2.1 钨产品标准	36
2.2 钨及其化合物的主要用途	37
2.2.1 钨锡氧化物(ITO)的用途	38
2.2.2 半导体钨化合物的用途	39
2.2.3 焊接剂方面的应用	40
2.2.4 涂层上的应用	41
2.2.5 用于低熔点合金	41
2.2.6 其他钨合金	43
2.2.7 硒钨铜(CuInSe ₂)	44
2.2.8 原子能工业方面的应用	44
2.2.9 化工工业上的应用	44
2.2.10 电视机方面的其他应用	45
2.2.11 光纤通讯方面的应用	45
2.2.12 电池防腐方面的应用	45
2.2.13 现代军事技术中的应用	46
2.3 钨的生产及供应	46
2.4 钨的消费与需求	49
2.5 钨及其化合物的消费结构	51
2.6 钨的价格	53
2.7 钨的关税	56
2.8 展望	56
3 钨资源	59
3.1 钨的地质资源	59
3.1.1 钨的地球化学性质	59
3.1.2 钨矿物种类	61
3.1.3 含钨的矿物	63
3.1.4 钨矿床	63

3.1.5 钨储量.....	67
3.2 钨矿物的选矿富集.....	68
3.2.1 多金属矿选矿过程中钨的走向.....	68
3.2.2 钨在选矿中的行为.....	69
3.2.3 含钨锌精矿成分.....	70
4 提钨原料及其来源.....	72
4.1 概述.....	72
4.2 火法炼锌过程中钨的走向与富集.....	73
4.2.1 竖罐炼锌过程中钨的走向与富集.....	73
4.2.2 鼓风炉炼锌过程中钨的走向与富集.....	77
4.3 湿法炼锌过程中钨的走向与富集.....	80
4.3.1 中性浸出过程中钨的走向与富集.....	80
4.3.2 热酸浸出—黄钾铁矾法除铁过程中钨 的走向与富集.....	82
4.3.3 热酸浸出—针铁矿法除铁过程中钨 的走向与富集.....	86
4.3.4 赤铁矿法过程中钨的走向与富集.....	89
4.4 炼铅、锑过程中钨的走向与富集.....	90
4.4.1 硫化铅精矿冶炼过程中钨的走向与富集.....	90
4.4.2 氧化铅矿冶炼过程中钨的走向与富集.....	92
4.4.3 铅锑精矿冶炼过程中钨的走向与富集.....	94
4.5 炼锡过程中钨的走向与富集.....	95
4.6 炼铜过程中钨的走向与富集.....	98
4.7 高炉炼铁过程中钨的走向与富集	103
4.8 钨的二次资源	105
5 钨提取冶金的单元过程	107
5.1 概述	107
5.2 还原挥发及焙烧	108

5.2.1 还原挥发(烟化)法	108
5.2.2 硫酸化焙烧	134
5.2.3 氯化焙烧(挥发)	137
5.2.4 真空蒸馏	143
5.3 浸出	147
5.3.1 浸出反应机理	147
5.3.2 浸出剂	155
5.3.3 钨物料的硫酸浸出	155
5.3.4 浸出设备	156
5.3.5 液固分离设备	161
5.4 含钨溶液的沉淀与金属还原过程	166
5.4.1 概述	166
5.4.2 水解沉淀法	167
5.4.3 硫化沉淀法	171
5.4.4 弱酸盐沉淀法	175
5.5 溶液金属还原	177
5.5.1 置换沉积法	177
5.5.2 变价化合物还原法	184
5.6 汞齐法	186
5.7 溶剂萃取	188
5.7.1 概述	188
5.7.2 萃取过程中的化学原理	190
5.7.3 萃取剂、稀释剂和添加剂	192
5.7.4 萃取体系	196
5.7.5 影响萃取平衡的因素	197
5.7.6 萃取方式与计算	198
5.7.7 萃取设备	205
5.7.8 萃取过程中的乳化及泡沫问题	210

5.7.9 钨的萃取	212
5.8 离子交换	223
5.8.1 概述	223
5.8.2 离子交换剂	224
5.8.3 离子交换基本原理	226
5.8.4 离子交换工艺和设备	229
5.8.5 离子交换法应用于钨回收的工业实践	232
5.9 海绵钨的熔炼过程	235
5.10 钨的精炼	236
5.10.1 概述	236
5.10.2 粗钨预先除铌、镉	238
5.10.3 粗钨电解精炼的理论基础	241
5.10.4 钨电解精炼的技术条件	243
5.10.5 钨电解精炼的生产实践	245
5.10.6 钨电解精炼的技术动向	247
5.10.7 其他钨精炼方法	248
5.11 钨提取技术的发展动向	250
5.11.1 氧压酸浸	250
5.11.2 液膜萃取	253
5.11.3 CL-P ₂₀₄ 萃淋树脂吸萃法的研究	269
5.11.4 活性炭与腐殖酸吸附钨的研究	272
5.11.5 无铁渣湿法炼锌提钨新工艺	275
6 钨的提取工艺及实践	278
6.1 概述	278
6.2 由火法炼锌副产品提取钨	278
6.2.1 由竖罐炼锌副产品焦结烟尘提取钨	278
6.2.2 由火法精馏锌副产品粗铅提取钨	283
6.2.3 由火法精馏锌副产品硬锌提取钨	286

6.3 由湿法炼锌的含铟渣提取铟	291
6.3.1 由常规法湿法炼锌浸出渣提取锌	291
6.3.2 由高酸浸出的铁矾渣提取铟	315
6.3.3 由高酸浸出的针铁矿渣提取铟	320
6.3.4 由湿法炼锌的赤铁矿渣提取铟	320
6.4 由硫化铅炼铅过程提取铟	323
6.4.1 粗铅浮渣反射炉熔炼、烟尘酸浸 —萃取回收铟	323
6.4.2 粗铅碱性精炼渣回收铟	327
6.4.3 粗铅浮渣还原合金的氯化法提铟	327
6.4.4 粗铅浮渣还原合金的电解法提铟	329
6.5 由氧化铅矿炼铅过程提取铟	331
6.6 由炼锡过程提取铟	333
6.6.1 从焊锡氟硅酸电解液提铟	333
6.6.2 从锡冶炼二次尘和烟化炉尘提铟	335
6.6.3 从金属锡中提铟	336
6.6.4 粗锡真空蒸馏炉冷凝物提铟	337
6.7 从铅锑精矿提铟	338
6.7.1 从铅锑精矿的鼓风炉烟尘提铟	338
6.7.2 从复杂锑铅精矿直接提铟	340
6.8 从炼铜过程提铟	342
6.8.1 铜陵有色金属公司的铜烟尘提铟	342
6.8.2 加拿大鹰桥公司的铜烟尘提铟工艺	345
6.9 高炉炼铁烟尘提铟	346
6.10 由再生资源回收铟	349
6.10.1 由ITO废靶材合金回收铟	349
6.10.2 由含铟废合金料回收铟	352
6.10.3 由含铟废液回收铟	356

7 钨冶金过程的综合回收	358
7.1 还原挥发窑窑渣的综合回收	358
7.1.1 窑渣回收炭	358
7.1.2 窑渣回收铁	359
7.1.3 窑渣回收镓	360
7.2 挥发声浸出渣的综合回收	362
7.2.1 浸出渣回收铅和银	362
7.2.2 浸出渣回收铅、铋	366
7.2.3 浸出渣用选矿法回收铅和锌	371
7.3 萃铜余液的综合回收	372
7.3.1 萃铜余液回收锌、镉	372
7.3.2 萃铜余液回收锗	374
7.3.3 萃铜余液回收镓	375
7.3.4 萃铜余液回收萃取剂	376
7.4 钨置换后液的综合回收	378
7.4.1 铝板置换钨后液回收铝和锌	378
7.4.2 锌板置换钨后液回收氯化锌	379
8 钨的深加工和主要钨制品	382
8.1 高纯钨和超纯钨	382
8.1.1 产品规格	382
8.1.2 主要用途	383
8.1.3 制取方法	383
8.2 细钨粉	385
8.2.1 产品规格	385
8.2.2 主要用途	385
8.2.3 制备方法	385
8.3 三氧化二钨	386
8.3.1 产品规格	386

8.3.2 主要用途	386
8.3.3 制备方法	386
8.4 氢氧化铟粉	387
8.4.1 产品规格	387
8.4.2 主要用途	387
8.4.3 制备方法	387
8.5 高纯硫酸铟	388
8.5.1 产品规格	388
8.5.2 主要用途	388
8.5.3 制备方法	388
8.6 半导体铟化合物	388
8.6.1 锑化铟单晶	388
8.6.2 砷化铟单晶	389
8.6.3 磷化铟单晶	390
8.6.4 以 InB^V 为主的固溶体	391
8.6.5 $A^I InB_2^W$ 型的半导体化合物	392
8.7 ITO (铟锡氧化物)	392
8.7.1 ITO 粉	392
8.7.2 纳米 ITO 粉	395
8.7.3 ITO 靶材 (铟靶)	396
8.7.4 ITO 薄膜	399
8.8 三甲基铟 (TMIn)	401
8.8.1 产品规格	401
8.8.2 主要用途	402
8.8.3 制备方法	402
8.9 铟合金	402
8.9.1 铟的二元及多元合金	403
8.9.2 铟的焊料合金	404

8.9.3 钨合金制备	406
9 钨冶炼生产的环境保护与安全生产	407
9.1 概述	407
9.2 主要环境标准	408
9.2.1 大气环境质量标准	408
9.2.2 水质标准	412
9.2.3 废渣控制标准	414
9.3 “三废”的治理	416
9.3.1 冶炼烟气的治理	416
9.3.2 含重金属污水的治理	418
9.4 钨冶炼厂的职业卫生与安全防护	425
9.4.1 钨冶炼厂火法车间尘毒危害和劳动保护	425
9.4.2 钨生产湿法车间的职业中毒与安全生产	426
附 录	432
部分二元及三元钨合金相图摘编	432
参考文献	457

1 概 论

1.1 钕的发展简史

铟元素的发现与化学及物理学科的发展密不可分。1860年德国化学家本生（K. W. Bunsen）和物理学家克希荷夫（G. R. Kirchoff）创建了灵敏度高很多的光谱分析，使一些在地壳中含量极少而化学分析法无法发现的元素，如铯、铷、铊和铟等陆续被发现出来。

在呈绿色谱线的铊于1862年被发现后，德国物理学家赖赫（F. Reich）对之颇感兴趣，他于1863年试验从一种硫化锌矿中提炼铊，花费了不少精力，最终得到一种草绿色沉淀物，他认为这是一种新元素的硫化物，当时只有靠光谱分析来证明这一种假设。由于赖赫是一位色盲，只得请求他的助手李希特（H. T. Richter）进行光谱分析试验。李希特实验时就成功了，他把样品置于本生灯中加热时观察到一条明亮的靛蓝色谱线，其位置和铯的两条蓝色明线不相吻合，他确定是一种新元素，并从它的特征谱线出发，以希腊文“靛蓝”（indikon）一词命名它为indium（铟）。赖赫与李希特两人随后分离出了铟的氯化物和氢氧化物，利用吹管在炭上还原出金属铟，并于1867年在法国科学院展出。

铟在地壳中的分布量小且很分散，迄今未发现它的富矿，只是在锌、铅等金属矿中作为杂质存在，因此把铟与类似特征的镓、铊、锗、硒、碲、铼等元素一起划入稀散金属。

铟从其被发现又过了60年，到1923年才开始有少量产出，且局限用于实验室。1933年，首次出现商业应用，有人将铟添加进某种合金之中。首次大批量应用铟则是二次大战时的事，铟