

中等专业学校教学用书

重 金 属 冶 炼

下 册

湖南冶金学院 辽宁冶金学院合編



中国工业出版社

目 录

第四篇 锡 冶 金

第一章 概論.....	1
§ 1 锡工业发展概况.....	1
1. 锡冶金发展简史.....	1
2. 锡矿的主要产地.....	3
§ 2 锡及其主要化合物的性质与用途.....	3
1. 金属锡的性质与用途.....	3
2. 锡的主要化合物的性质.....	7
§ 3 炼锡原料和锡的生产方法.....	10
1. 锡的矿物、矿床、矿石和精矿.....	10
2. 锡生产方法的一般概述.....	12
第二章 锡精矿的还原熔炼.....	17
§ 1 还原熔炼的理论基础.....	17
§ 2 锡精矿还原熔炼的速度.....	18
1. 锡精矿还原熔炼的特点.....	20
2. 焙烧过程的实践.....	24
§ 3 锡精矿的磁选.....	25
§ 4 锡精矿的浸出.....	28
1. 浸出过程的实质.....	28
2. 浸出过程的设备与实践.....	31
第三章 锡精矿的还原熔炼.....	33
§ 1 概述.....	33
§ 2 还原熔炼的理论基础.....	34
1. 用碳还原金属氧化物的理论.....	34
2. 锡及其伴生金属氧化物在熔炼条件下的还原.....	36
3. 锡精矿还原熔炼的速度.....	42
4. 锡精矿还原熔炼的特点.....	45

§ 3	炼锡炉渣	46
1.	炼锡炉渣的組成	46
2.	炼锡炉渣的性质	49
3.	锡在炉渣中的形态和炉渣的选择	52
§ 4	锡精矿还原熔炼的实践	55
1.	反射炉熔炼	55
2.	鼓风炉熔炼	62
3.	电炉熔炼	64
4.	对各种炼锡设备的評價	67
第四章	返回炉渣及硬头的处理	70
§ 1	概述	70
§ 2	炉渣的再熔炼	72
1.	炉渣再熔炼的几种方法	72
2.	炉渣再熔炼的实践	75
§ 3	炉渣的硫化挥发处理	79
1.	硫化挥发的基本概念	79
2.	炉渣硫化挥发法的实践	82
§ 4	炉渣处理流程的选择	87
§ 5	硬头的一般处理方法	88
第五章	粗锡的精炼	91
§ 1	概述	91
§ 2	锡的火法精炼	92
1.	除铁及除铜	92
2.	除砷及除铋	97
3.	除铅	102
4.	除铟	105
5.	精炼浮渣的处理	106
6.	火法精炼的设备	109
§ 3	粗锡精炼的新途径	112
1.	真空精炼除铅	112

2.	锡的区域熔炼	115
§ 4	锡的电解精炼	117
1.	酸性电解液的电解	118
2.	碱性电解液的电解	120

第五篇 銻 冶 金

第一章	概論	123
§ 1	发展簡史	123
§ 2	銻及其主要化合物的性质	124
§ 3	銻及其主要化合物的用途	127
§ 4	銻的矿物、矿石及矿床	129
§ 5	銻矿石的精选	130
§ 6	炼銻方法概述	130
第二章	硫化銻矿石及精矿的焙烧	136
§ 1	硫化銻矿石及精矿焙烧的理論基础	136
§ 2	硫化銻矿石及精矿焙烧的实践	141
第三章	氧化銻矿石及銻氧的还原熔炼	151
§ 1	氧化銻矿石及銻氧还原熔炼的理論基础	151
§ 2	銻氧还原熔炼的实践	153
1.	銻氧的反射炉还原熔炼	153
2.	銻焙烧矿的电炉还原熔炼	158
第四章	銻矿石的鼓风炉熔炼	160
§ 1	氧化銻矿石的鼓风炉熔炼	160
§ 2	硫化銻矿石的鼓风炉熔炼	163
第五章	銻矿石及精矿的水冶	164
§ 1	銻矿石及精矿的溶解(浸出)	164
§ 2	含銻水溶液的置换	166
§ 3	含銻水溶液的电积	167
第六章	粗銻的精炼	170
§ 1	杂质的来源和精炼方法	170

§ 2	銻的火法精煉.....	172
§ 3	銻的電解精煉.....	176

第六篇 汞 冶 金

第一章	概論.....	179
-----	---------	-----

§ 1	汞生產發展簡史.....	179
§ 2	汞及其主要化合物的性質.....	180
1.	汞的物理性質和化學性質.....	180
2.	汞齊.....	182
3.	汞化合物的性質.....	184
§ 3	汞及其化合物的用途.....	186
§ 4	汞的礦物和礦石 汞礦的分布.....	188
§ 5	汞礦的處理方法.....	190
1.	火法.....	190
2.	濕法.....	190

第二章	汞礦石的焙燒.....	190
-----	-------------	-----

§ 1	汞礦石焙燒前的準備作業.....	191
1.	破碎及分級.....	191
2.	手選.....	193
3.	汞礦石的選礦.....	194
4.	汞礦石的干燥.....	195
§ 2	汞礦石焙燒過程的理論基礎.....	196
1.	辰砂的焙燒反應.....	196
2.	礦石中其他組成物在焙燒過程中的行為.....	199
§ 3	汞礦石焙燒過程的實踐.....	203
1.	汞礦石焙燒爐類型.....	203
2.	直井型爐（諾瓦卡型）.....	203
3.	迴轉窯.....	207
§ 4	汞蒸氣的冷凝與冷凝設備.....	220
1.	概述.....	220

2.	炉气的收尘.....	222
3.	汞蒸气冷凝过程的理论基础.....	223
4.	冷凝过程的实践.....	226
第三章	汞良的处理.....	232
§ 1	汞良的性质及其組成分.....	232
§ 2	汞良脫汞原理及其实践.....	236
1.	汞良的浓缩.....	237
2.	人工处理汞良.....	238
3.	用机械处理汞良.....	239
第四章	汞的湿法冶金.....	241
§ 1	浸出.....	242
§ 2	置换沉淀.....	244
§ 3	电解沉积.....	245
第五章	汞的淨化.....	246
第六章	汞生产的劳动保护与安全技术.....	248

第七篇 镍 冶 金

第一章	概論.....	251
§ 1	镍及其化合物.....	251
1.	镍的性质和用途.....	251
2.	镍的主要化合物及其性质.....	252
§ 2	镍的矿石.....	257
§ 3	镍矿石的处理及其生产流程.....	260
1.	氧化镍矿的处理.....	260
2.	铜镍硫化矿的处理.....	262
第二章	从氧化镍矿提取镍.....	263
§ 1	氧化镍矿鼓风炉熔炼前的炉料准备.....	263
§ 2	氧化镍矿鼓风炉熔炼的理論与实践.....	265
1.	概述.....	265
2.	熔炼过程的反应.....	266

3.	氧化镍矿鼓风炉熔炼实践.....	271
§ 3	镍铈的吹炼.....	274
1.	镍铈吹炼过程的反应.....	274
2.	镍铈吹炼实践.....	276
§ 4	镍高铈的焙烧.....	277
§ 5	氧化亚镍的还原.....	230
§ 6	从氧化镍矿中提取镍的其他方法.....	282
1.	在电炉内熔炼得镍铁.....	282
2.	氧化镍矿直接还原焙烧成镍铁煅块.....	283
3.	氧化镍矿的湿法冶金.....	284
第三章	从铜镍硫化矿中提取镍.....	284
§ 1	铜镍硫化矿及其精矿的氧化焙烧.....	284
§ 2	铜镍硫化矿及其精矿的熔炼.....	286
1.	铜镍硫化矿的鼓风炉熔炼.....	286
2.	铜镍硫化矿及其精矿的反射炉熔炼.....	289
3.	铜镍硫化矿及其精矿的电炉熔炼.....	290
§ 3	铜镍铈的吹炼.....	292
§ 4	铜镍高铈的处理.....	294
1.	分层熔炼法.....	294
2.	优先溶解法.....	297
3.	炭化法.....	299
4.	浮选法.....	302
5.	炼制镍铜合金(蒙乃尔合金).....	305
§ 5	铜镍硫化矿及其精矿的高压水冶.....	306
第四章	镍的电解精炼.....	310
§ 1	镍电解特点.....	310
§ 2	粗镍阳极的电解精炼过程.....	312
1.	阳极反应.....	312
2.	阴极反应.....	312

§ 3	电解实践	314
§ 4	废电解液(阳极电解液)的净化	317

第八篇 钴 冶 金

第一章	概論	320
§ 1	钴的性质与用途	320
§ 2	生产钴的原料	321
§ 3	提取钴的方法	323
第二章	含钴原料的火法处理及浸出	323
§ 1	砷化钴矿和精矿的处理及浸出	323
§ 2	含钴铜矿、镍铜矿和精矿的处理及浸出	326
§ 3	钴土矿的处理及浸出	330
§ 4	其他含钴原料的处理	330
第三章	金属钴的制取	332
§ 1	含钴溶液的净化	332
§ 2	氧化钴的还原	336
§ 3	钴的电解沉积和电解精炼	337

第九篇 铜 冶 金

第一章	概論	340
§ 1	铜的性质及用途	340
§ 2	提取铜的原料及生产铜的方法	342
第二章	从铜辉渣中提铜	344
§ 1	概述	344
§ 2	铜辉渣的浸出	346
§ 3	置换沉淀及海绵铜的溶解	348
§ 4	铜溶液的电积	350
§ 5	阴极铜的熔化和精炼	353
第三章	从铜烟尘中提铜	354
	主要参考文献	356

第四篇 錫冶金

第一章 概 論

§ 1 錫工業發展概況

1. 錫冶金發展簡史

錫是人類最早發現並應用的金屬之一。在遠古時，人類就知道使用錫與銅的合金——青銅器具，例如，在埃及尼羅河畔的古墓中曾發掘出青銅祭物，據考古學家鑑定，這些祭物是公元六千年前的制品。

古代希臘地理學家斯特拉邦（公元25年）指出，最初開采錫礦和生產錫精礦的地區是伊朗北部的霍羅桑省。

公元三世紀的文獻對錫的精煉方法和錫銅合金，錫銀合金的生產方法有過詳細的記載。

八至九世紀，英國、波斯、西班牙和南亞細亞已經進行錫的熔煉。在十至十三世紀，英國康瓦爾區成為世界主要的錫產地，該地在1337年的產量已達600噸。

十八世紀以前，鼓風爐是通用的煉錫設備。自然，當時的鼓風爐是比較簡陋的。經過長時期的不斷改進，才發展成為現代化的水套鼓風爐。

十八世紀時，英國康瓦爾開始採用反射爐煉錫。此後反射爐便逐漸代替了鼓風爐。最近二十年來，個別地方採用電爐煉錫。

現在很難找到關於我國古代煉錫的詳細記載。原因是在

古代鉛和錫的名称是混杂不明的，但是我們仍然有根据說明我国是制造青銅器具和产錫最早的国家之一。

根据判断，“尚书”的“禹貢”中所記載的鉛大概也包括了錫。因此可以认为我国錫的冶炼当不晚于“禹貢”所代表的年代（公元前2200年左右）。从商代（公元前1766～1122年）許多大型青銅鑄件的精巧程度来看，当时已經发明了脫胎蜡模浇鑄法。焊接法和鍍錫法大概是商代末年或周代（公元前1122～770年）初年发明的。此时出現了两个与錫有关的字——“釒”和“鎔”，可作考証。

秦代（公元前221～206年）以后，由于秦始皇銷毀民間銅器，同时大量书籍也被焚毀，使得以后冶炼技术漸趋停滯和衰落达千余年之久。

两汉南北朝时期（公元前206～589年），湘州（現在的湖南和广西东北部）成为重要的錫产地，当时的錫被用来制造錢币。云南产錫，一說始于汉武帝（公元前141～87年），一說則在隋唐（公元589～907年）以后。

明永乐宣德年間（公元1403～1435年），我国冶金工业大有发展，西起云南，东至江西广东，包括当时广西西北的交通閉塞地区南丹、河池在內，都兴起了錫的采选冶工业；并且依地区而定，建立了各种各样的采选冶体系。

清初（公元1662～1911年），云南錫和銅的生产均居我国首位，年产錫达5000吨以上。清末，两广和湖南的錫生产开始衰落；云南錫业由私人分散經營，也无发展，年产錫仅維持2000至6000吨。

近代，由于帝国主义的侵入和国民党的腐敗統治，我国錫工业只是在全国解放后才得到迅速的发展。錫的产量和质量都大大提高。

2. 錫矿的主要产地

我国最主要的錫矿产地集中在云南南部和广西北部及西北部。湖南，江西南部 and 广东北部也都是重要的錫矿产地。

苏联的重要錫矿产地分布在外貝加尔，远东边区和科里馬河一带。

其它各国的主要錫矿产地如下：

亚洲 重要的錫产地分布于馬來亞半島和印度尼西亚。日本的薩摩和但馬也有原生矿床。

美洲 南美玻利維亞有重要的錫矿床。北美仅阿拉斯加有少量冲积矿床。

非洲 尼日利亚和刚果是这一地区重要的錫产地。南非联邦的卡普朗德和德兰士瓦有許多小的錫矿床。

澳洲 澳大利亚大陆上的新南威尔士、昆士兰、北澳大利亚、西澳大利亚以及塔斯馬尼亞、新西兰等島都发现有貧錫矿床。

欧洲 英国康瓦尔是欧洲最重要的錫矿产地。欧洲大陆上的撒克逊尼亞和波希米亞也有錫矿区。但上述这些錫矿床大都开采殆尽。西班牙和葡萄牙边区发现有錫矿床，但其工业意义不大。

§ 2 錫及其主要化合物的性質与用途

1. 金属錫的性质与用途

物理性质 錫属周期表中第四族元素，天然錫有10种同位素。

純錫是銀白而略帶藍色的金属，其表面光泽与鑄造溫度 and 杂质含量有关。鑄造溫度愈低，則錫的表面愈暗；鑄造溫

度高于 500°C 时,鑄錫表面呈現珍珠光澤。少量鉛、砷和銻的杂质能改变錫的表面形状并使其变暗。迅速冷却鑄成(例如倒在鋼板上)的錫形成粗大的树枝状結晶。

条状或块状錫被屈折时,由于結晶体的摩擦和被破坏,发出輕微的响声,称为“錫鳴”。但这样加工以后的錫有再結晶的傾向,当在 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的溫度下回火时,被加工破坏的粗大結晶結構很容易又重新恢复。

錫的磨光面有很高的反光能力。

錫有 α 、 β 和 γ 三种变体,其轉变界限和轉变速度与溫度有关。普通形状的錫属正方晶系在 $132\sim 161^{\circ}\text{C}$ 溫度范围内稳定的 β 变体。在溫度低于 13.2°C 时 β 变体(白錫)便再結晶成为等軸晶系的 α 变体(灰錫)。此时錫松散成細小的灰色粉末,这种現象叫做“錫疫”。由 β 变体(密度为 7.298克/厘米^3)轉变成 α 变体(密度为 5.846克/厘米^3)最大的轉变速度发生在零下 50°C 。

用灰錫晶体感染白錫,或用酸、酸根以及其他使金属表面疏松的气体(HCl 、 Cl_2 、 SO_2 、 CO_2 等)侵蝕白錫表面,都能加速“錫疫”的发展。

压力加工能加速白錫轉变为灰錫。

为了防止“錫疫”的发生,儲錫场所的溫度应不低于 10°C 。在寒冷地区,不宜在冬季沿鉄路运送錫。

加入透明松香或氯化鉍再熔化灰錫可使其回复为白錫。这时,金属的损失很少。

当錫含有杂质,如鋅、鎳、銅、銀、鉛、鉍及銻等时,可降低錫由 β 变体轉变为 α 变体的速度。例如在 99.95% 的精錫中,加入 $0.1\sim 0.5\%$ 的鉍或銻,会使轉变速度大大降低。

在161°C到錫的熔点之間,属于斜方晶系的 γ 变体存在,性脆,极易磨成粉末。

錫(白錫)的展性很大,容易輾压成厚度为0.04毫米以下的錫箔。极薄的錫箔在透光时呈現褐色。

根据斯米梁津的資料,錫的比重7.3(20°C);熔点231.96°C;沸点2270°C;熔化潛热14.4卡/克;蒸发潛热721卡/克;20°C时的导热率0.157卡/厘米·秒·°C;比电阻0.115欧·毫米²/米;标准电极电位-0.136伏;布氏硬度4.9~5.2公斤/毫米²。

格拉諾夫斯卡亚和列比莫夫很准确的測量了錫蒸气的压力,当溫度在1950°C~2270°C的範圍內,他們提出錫的蒸气压力与溫度的关系如下式所示:

$$\lg P = -\frac{1713.144}{T} + 9.463$$

在較低溫度下,按同作者的数据,錫的蒸气压力与溫度的关系如表1。

表 1 錫的蒸气压力与溫度的关系

溫度, °C	730	880	940	1312	1407	1704	1830
蒸气压力, 毫米汞柱	1.42×10^{-6}	1.73×10^{-4}	3.10×10^{-4}	2.6	5.3	40.6	81.7

熔融状态下的錫,粘度很小,在240°C时为0.0191泊,400°C时仅为0.0138泊,使在冶炼上造成相当大的困难。

化学性质 錫的原子序数为50,原子量为118.7。在常溫下錫几乎不受空气的影响。长时期与潮湿空气接触,其表面生成一种极薄的氧化膜而防止内部繼續氧化。因此錫常被用来制造錫箔和用来鍍錫,但是,在高溫下,特别是其本身

为蒸气时，錫的氧化速度很大。

錫与大多数其他金属比較，具有較大的抗蝕能力，而且錫被腐蝕后所生成的化合物无毒。

錫不易与稀盐酸作用，但易溶于浓盐酸生成氯化亚錫并放出氢；溶解系按下式进行：

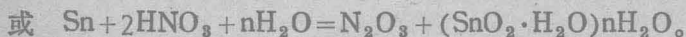
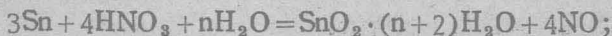


通氯气于此溶液中則生成氯化錫。

稀硫酸对錫几乎无作用，热浓硫酸使錫氧化为硫酸錫。



在极稀的硝酸中，錫緩慢的溶解而生成硝酸亚錫。浓硝酸則使錫激烈氧化而成偏錫酸（ β -錫酸）：



当錫中含有更負电性的金属（如鋁及鋅）时，能大大的降低錫的抗蝕性。

錫的用途 錫的用途极为广泛。由于錫的化学稳定性及其盐类无毒，大量錫制成的馬口鉄和錫箔作为包裹材料应用在食品工业中。純錫箔也用在电气工业上。

由于錫与其他金属能很好地熔合，并且可以改进合金的抗蝕性和机械性质，所以各种錫合金在机械制造工业上得到广泛应用。其中以焊錫、青銅和耐磨合金为主。

作为特殊焊接材料和电气中保險絲用的易熔合金都含有錫。

錫也是印刷合金（活字金）的組成元素之一。

近来，錫与鋅的合金在原子能工业上用作包裹材料以代替鋅，可以避免鋅被迅速腐蝕。

錫的化合物在陶瓷工业上用来制造珐瑯（氧化錫）；在

玻璃工业上用来制造宝石玻璃（氧化亚锡）；在絲染織工业上应用氯化锡。

锡被大量地积聚在战略储备中。例如，1952年美国锡的战略储备就达14万吨。

2. 锡的主要化合物的性质

1) 锡的氧化物

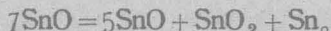
锡有两种氧化物：氧化亚锡和氧化锡。

氧化亚锡 自然界中尚未发现游离的氧化亚锡，目前只能用人工方法制得。

氧化亚锡的比重为5.95~6.9；导电率 150×10^{-9} 姆欧；生成热66.8仟卡。在空气中加热至235℃时开始离解；而在中性气流中则于385℃时开始离解：



另有人认为，从540℃开始，离解不完全，而按下式进行：



在受热时，氧化亚锡具有碱性，易溶于酸生成氧化亚锡的可溶性盐，氧化亚锡可与酸性氧化物（如 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 ）化合而形成盐类化合物；但氧化亚锡又可呈酸性而与碱性氧化物（如 BeO 、 MgO ）化合。

氧化亚锡在高温下易挥发；在1260℃时，氧化亚锡的蒸气压将达到一个大气压。

氧化锡 氧化锡是锡的主要化合物，天然的氧化锡称为锡石，是自然界中锡的主要形态。

锡石呈结晶形，比重6.8~7.6，莫氏硬度6~7，熔点2000℃。

锡石实际上不溶于各种无机酸和强碱等化学试剂，仅知

在100°C时能溶于氢碘酸(HI)，在400°C时能溶于硫化锡与硫($\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$)的溶液中。因此锡的水冶法一直未获成功。

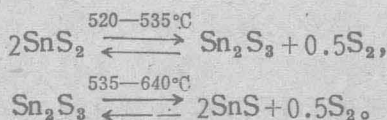
人造氧化锡可用下列方法制得：1) 在高温下直接氧化金属锡；2) 用硝酸处理金属锡；3) 氧化氧化亚锡；4) 焙烧硫化亚锡等等。人造氧化锡的颜色由雪白到浅灰色或黄色。

人造氧化锡的比重6.6~6.9；生成热138.2仟卡。 SnO_2 对浓酸和浓碱的作用表现出极大的惰性。 SnO_2 在300°C时开始少量蒸发，即使在1400~1500°C的温度下也不能顺利地使其熔化。

SnO_2 也是两性氧化物，但比 SnO 更有酸性特征。

2) 锡的硫化物

锡有三种硫化物： SnS_2 、 Sn_2S_3 和 SnS 。各硫化物的相互转变温度如下：



硫化亚锡 熔化硫和锡或者氧化亚锡与锌、铅、砷和锑的硫化物起交互作用可以得到硫化亚锡。

硫化亚锡呈铅灰色或蓝黑色；比重5.27；熔点865~870°C；沸点1280°C。温度低于727°C时，硫化亚锡的蒸气压和温度的关系如下：

$$\lg P = -\frac{10460}{T} + 9.97.$$

硫化亚锡在空气中受热即氧化为氧化锡。过热的水蒸汽亦能使其氧化。氯气则可使硫化亚锡变为氯化锡和四氯化

硫。它易溶于碱金属的硫化物中。

三硫化二锡 在中性气流中加热硫化锡可得三硫化二锡，但其中混杂有少量硫化锡和硫化亚锡。

三硫化二锡比重4.6~4.9，无挥发性，在640°C时即离解为SnS。

硫化锡 硫化锡为无定形的黄色粉末、结晶形的硫化锡是金黄色的柔软薄片。

通硫化氢于氯化亚锡溶液后，将所得的硫化亚锡与硫混合，在中性气流中于450~500°C的温度下受热一小时即可制得硫化锡。通硫化氢于氯化锡溶液中可得到金黄色的片状硫化锡。

硫化锡的比重4.51，不挥发，在520°C时离解为Sn₂S₃。硫化锡可与氯气作用；焙烧硫化锡可得到氧化锡。

所有锡的硫化物实际上都不溶于水；与盐酸作用可缓慢地溶解生成同价的氯盐。各种锡的硫化物遇热浓硝酸很易生成β-锡酸沉淀。

3) 锡的氯化物

锡的氯化物在锡冶金中对粗锡的精炼和生产再生金属有重要的意义。

锡的氯化物有两种，氯化亚锡和氯化锡。

使锡溶于盐酸或用元素氯作用于金属锡均可制得锡的氯化物。锡的氯化物通常以SnCl₂·2H₂O和SnCl₄·5H₂O的形态从其水溶液中析出。

锡的氯化物的某些性质见表2。

在各种温度下，锡的氯化物的蒸气压可按下列式计算：

$$\lg P_{\text{SnCl}_4} = -\frac{3000}{T} - 7.1 \lg T + 28.76;$$