



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION



FINE METALLURGY

精细冶金

唐谟堂 杨建广
等著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION



精细 冶金

唐谟堂 杨建广
等著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

图书在版编目 (C I P) 数据

精细冶金 / 唐谟堂, 杨建广等著. --长沙: 中南大学出版社,
2017.9

ISBN 978 - 7 - 5487 - 2958 - 7

I. ①精… II. ①唐… ②杨… III. ①冶金学 IV. ①TF

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 242237 号

精细冶金

JINGXI YEJIN

唐谟堂 杨建广 等著

☐责任编辑 史海燕

☐责任印制 易红卫

☐出版发行 中南大学出版社

社址: 长沙市麓山南路

邮编: 410083

发行科电话: 0731 - 88876770

传真: 0731 - 88710482

☐印 装 长沙超峰印刷有限公司

☐开 本 720 × 1000 1/16 ☐印张 45.25 ☐字数 910 千字

☐版 次 2017 年 9 月第 1 版 ☐2017 年 9 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978 - 7 - 5487 - 2958 - 7

☐定 价 195.00 元

图书出现印装问题, 请与经销商调换

前言



Preface

20 世纪 80 年代中叶,作者针对传统方法制取有色金属高值精细产品需经过金属阶段不足的问题,将精细冶金概念从特种钢冶炼领域引入到有色金属精细材料产品制备领域,并赋予其全新的内涵,直接由矿物原料或再生资源制取高值精细产品,从而达到短流程、低消耗、高效益的目的。编写《精细冶金》专著是作者几十年来的夙愿,目的在于总结作者及其合作者 30 多年来在精细冶金学科方向上的学术成就和研究成果,向世人介绍“精细冶金”的新思想,发展精细冶金新技术,对金属资源的高效利用和精细材料制备将发挥重要作用。

全书分为六篇。第一篇精细冶金过程,介绍制取纯金属离子液继而制取精细无机材料的基本理论和工艺方法。第二篇化工材料冶金,重点介绍铜、镍、钴、铅、锌、锡、锑、铋、汞等重金属化工产品直接制取的工艺和理论。第三篇高纯材料冶金,重点介绍直接制取高纯锌、高纯锑品、高纯钽醇盐的工艺和理论。第四篇超细、纳米材料冶金,重点介绍制取纳米 Sb_2O_3 、纳米 $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_5$ 和纳米 $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 复合粉体、胶态 Sb_2O_5 、纳米 Bi_2O_5 、纳米超细 Ta_2O_5 以及纳米超细铜粉、金粉、银粉和钴粉的工艺和理论。第五篇功能材料冶金,重点介绍直接制取钼-铋催化剂、氯化锑阻燃剂、锰锌软磁铁氧体材料、锂离子正极材料、四针状氧化锌晶须、高强耐磨导电材料、粉体导电材料的工艺和理论。第六篇多元材料冶金,在系统叙述多元材料冶金的原理和依据的同时,重点介绍直接法制取软磁共沉淀粉、无铁渣湿法炼锌、钛白粉废酸利用、二元软磁粉体制取的工艺和理论。

本书涵盖了全部重金属、金、银及钽的精细冶金新领域,内容全面、丰富、系统,创新性强,反映了作者及其合作者 30 多年来在精细冶金学科方向上的学术成

就和研究成果。所介绍的新技术与研究成果有的已实现产业化,有的正在建示范性生产厂,有的是实验室研究成果。这些都证明精细冶金技术正在快速发展,其学术地位和重要作用日益显现。

本书在以作者团队学术成就和研究成果的内容为主体的前提下,还收集整理成熟的、有工业应用前景的其他研究者在精细冶金方面的研究成果,比如,氧化铜矿碳酸氨法制取氧化铜,由矿物原料或二次物料直接制取镍盐、钴盐、锡酸钠、氧化亚锡、四氯化锡以及共沉淀法制取高磁导率软磁材料等。

全书由唐谟堂策划,确定编著范围和结构,收集整理入编材料,然后分工编写初稿。具体情况是:唐谟堂编绪论,各篇绪言及参考文献,第一篇,第二篇第1章(1.1.2小节除外)、第2章2.2.3小节、第3章(3.1.3小节、3.2节及3.3.2小节除外),第三篇第2章,第四篇第1章(1.4节除外)、第2章、第3章,第六篇第1章、第2章(2.4节及2.5节除外);习小明编第五篇第4章;阳卫军编第五篇第2章;何静编第六篇第2章2.4节;金胜明编第四篇第4章、第五篇第1章;杨声海编第二篇第2章2.2节(2.2.3小节除外),第三篇第1章,第四篇第5章、第7章,第五篇第3章3.1节、3.2节;唐朝波编第二篇第2章2.1节、第3章3.2节,第六篇第2章2.5节;彭长宏编第五篇第3章3.4节;陈艺锋编第五篇第5章;张保平编第五篇第3章3.3节;杨建广编第二篇第3章3.1.3小节,第四篇第1章1.4节、第6章,第五篇第6章6.2节;陈永明编第二篇第3章3.3.2小节、第五篇第3章3.5节;莫思国编第五篇第6章(6.2节除外);刘维编第二篇第1章1.1.2小节;杨海平编第三篇第3章。之后由唐谟堂统一对初稿进行整理、修改和初步定稿,再由杨建广对全书详细校阅和格式化处理,最后由唐谟堂审阅定稿。

从作者学术团队离休的建校元老汪键,退休的老教师鲁君乐、袁延胜、晏德生、贺青蒲、姚维义对本书的问世做出了重要贡献,对此作者深表谢意。

赵天从教授的博士研究生殷群生、段学臣和郑国渠,张文海院士的博士研究生王瑞祥,本书作者的博士研究生习小明、阳卫军、金胜明、杨声海、彭长宏、陈艺锋、张保平、李仕庆、杨建广、夏纪勇、陈永明、莫思国、刘维和杨海平等,硕士研究生唐明成、欧阳民、黄小忠、陈进中、王玲、程华月、夏志华、李诚国、夏志美、陈萃、郑时路、王亦男、周存、张家靓、吴胜男和蒋叶等的学位论文研究成果为本书编写提供了全面、充足的实质性素材。对他们的贡献表示谢意,并以此书缅怀我们最崇敬的赵天从老师。

值得指出的是,有多家合作单位参与了本书部分研究成果的中试、工试和试生产,这些单位是:广西华锡集团股份有限公司及其旗下柳州冶炼厂和金城江冶炼厂、广西宜山锑品厂、水口山有色金属集团有限公司、会泽铅锌矿、重庆超思信息材料股份有限公司、湖南南县经济开发区管委会、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、湖南广义科技有限公司。对上述单位关心和支持合作研究的领导及具体参与现场试验、试产的所有人员的付出与贡献表示衷心感谢。

另外,本书还引用了以下作者及其合作者(或导师)已公开发表的有关论文的内容,他们是宋志鹏、陈国民、严忠床、侬健夫、潘宝头、莫家祉、徐鑫坤、张光平、张毓、吴正芬、石玉霞、丁秀芳、吴修贵、谢勤等;廖新仁为第六篇第2章2.5节提供编写素材;唐朝浪完成第二篇大部分电子版的录入。对他们的贡献表示衷心感谢。

该书可作为冶金、化工、材料类硕士生的教材,也可供冶金、化工、材料科研和生产的有关人员以及相关专业的大学院校师生参考。

由于本书作者学识水平有限,书中错误在所难免,敬请各位同行和读者批评指正,以便在本书再版时修正。对本书存在的问题和建议请发邮箱 tmtang@126.com,作者将不胜感谢。

目 录

Contents

绪 论	1
1 定义	1
2 形成背景	1
3 所处地位	2
4 任务和意义	2

第一篇 精细冶金过程

绪 言	3
第 1 章 金属离子粗液制取	4
1.1 概述	4
1.2 氧化浸出	4
1.3 还原浸出	5
1.4 非氧化还原浸出	5
1.4.1 中和浸出	5
1.4.2 配合浸出	6
1.4.3 交换浸出	6
1.5 火法预处理－水浸出	7
1.5.1 硫酸化焙烧－水浸出	7
1.5.2 氯化焙烧－水浸出	7
1.5.3 碱熔融－水浸出	8
1.5.4 苏打烧结－水浸出	8

第2章 离子液提纯	9
2.1 蒸馏法	9
2.1.1 概述	9
2.1.2 平衡蒸馏	9
2.1.3 微分蒸馏	9
2.1.4 逐批蒸馏	10
2.1.5 精馏	10
2.2 化合物沉淀法	10
2.2.1 水解沉淀法	10
2.2.2 硫化沉淀法	12
2.2.3 难溶盐沉淀法	13
2.3 金属沉淀法	16
2.3.1 还原沉淀法	16
2.3.2 置换沉淀法	17
2.3.3 电解沉积法	18
2.4 溶剂萃取法	18
2.4.1 概述	18
2.4.2 萃取	19
2.4.3 反萃	19
2.4.4 萃取等温线	19
2.4.5 萃取工艺	20
2.5 离子交换法	23
2.5.1 基本原理与应用	23
2.5.2 离子交换剂材料	24
2.5.3 离子交换剂的性能与影响交换的因素	24
第3章 材料制备	26
3.1 离子沉积与材料制备	26
3.1.1 结晶	26
3.1.2 沉淀	27
3.2 化合物热分解与材料制备	29
3.2.1 碳酸盐热分解	29
3.2.2 草酸盐热分解	29
3.2.3 铵盐热分解	30

3.2.4 氢氧化物和含氧酸热分解	30
3.2.5 柠檬酸盐热分解	30
3.3 化合物水解与材料制备	30
3.3.1 水解反应的理论基础与影响因素	30
3.3.2 无机盐直接水解制备氧化物微粒	31
3.3.3 强制水解制备无机材料	31
3.3.4 金属醇盐水解制备氧化物纳米材料	32
3.4 粉体材料表面改性	32
3.5 功能材料的掺杂复合	33
参考文献	34

第二篇 化工材料冶金

绪 言	35
第1章 铜镍钴化工材料冶金	36
1.1 铜化工产品的直接制取	36
1.1.1 硫酸铜的制取	36
1.1.2 氧化铜的制取	42
1.2 镍化工产品的直接制取	50
1.2.1 由镍电解净化液制取镍盐	50
1.2.2 由废镍铬刨花制取硫酸镍	52
1.3 钴化工产品的直接制取	54
1.3.1 由钴硫精矿制取多种钴盐	54
1.3.2 由钴镍混合硫化物制取多种钴盐和镍盐	57
1.3.3 由钴渣废料制取环烷酸钴	61
第2章 铅锌化工材料冶金	65
2.1 铅化工产品的直接制取	65
2.1.1 氧化铅物料制取铅品	65
2.1.2 硫酸铅物料制取铅品	68
2.1.3 氯化铅渣制取铅品	75
2.2 锌化工产品的直接制取	82
2.2.1 碳酸铵法制取氧化锌	82

2.2.2	硫酸铵法制取等级氧化锌	101
2.2.3	锌物料酸法制取锌品	106
2.2.4	硫酸铵法制取磷酸锌	113
第3章	锡锑铋汞化工材料冶金	121
3.1	锡化工产品的直接制取	121
3.1.1	概述	121
3.1.2	锡物料制取锡化工产品	121
3.1.3	锡阳极泥制取 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ 和 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$	130
3.2	锑化工产品的直接制取	138
3.2.1	酸性湿法制取氧化锑	138
3.2.2	碱性湿法制取锑酸钠	147
3.3	铋化工产品的直接制取	153
3.3.1	概述	153
3.3.2	硫化铋精矿制取三氯化铋	153
3.3.3	低温氧化法制取氧化铋及其深度加工	157
3.4	汞化工产品的直接制取	187
3.4.1	概述	187
3.4.2	由汞精矿制取汞品	188
	参考文献	195

第三篇 高纯材料冶金

绪 言	200
第 1 章 氯化铵-氨-水体系中制取高纯锌	203
1.1 概述	203
1.2 基本原理	204
1.2.1 浸出过程	204
1.2.2 净化过程	205
1.2.3 电积过程	205
1.3 氧化锌烟尘制取高纯锌	206
1.3.1 原料	206
1.3.2 单过程工艺条件确定	206

1.3.3 全流程运行结果	213
1.4 锌焙砂制取高纯锌	215
1.4.1 实验室实验	215
1.4.2 半工业实验	218
1.5 氧化锌矿制取高纯锌	228
1.5.1 云南兰坪氧化锌矿制取高纯锌	228
1.5.2 湖南花垣氧化锌矿制取高纯锌	232
第2章 氯化-干馏(AC)法制取高纯铋品	239
2.1 概述	239
2.2 原料与工艺流程	239
2.3 基本原理	240
2.4 实验设备与方法	242
2.4.1 实验设备	242
2.4.2 实验方法	242
2.5 结果与讨论	245
2.5.1 氯化-浸出实验	245
2.5.2 干馏实验	248
2.5.3 高纯三氯化铋制取	252
2.5.4 高纯三氧化二铋制取	253
第3章 电化学合成-精馏法制取高纯铟醇盐	256
3.1 概述	256
3.2 电化学合成铟醇盐	256
3.2.1 实验材料与方法	256
3.2.2 基本原理	257
3.2.3 结果与讨论	258
3.2.4 小结	266
3.3 乙醇铟的精馏提纯	267
3.3.1 基本原理	267
3.3.2 实验方法与操作	269
3.3.3 结果与讨论	271
3.3.4 小结	278
参考文献	279

第四篇 超细、纳米材料冶金

绪 言	281
第 1 章 粉体工程学和纳米技术	283
1.1 粉体技术	283
1.2 纳米粉体的特性与应用	284
1.2.1 纳米粉体的特性	284
1.2.2 纳米粉体的应用	284
1.3 超细、纳米材料的制取方法	285
1.3.1 固相法制取超微粉体	285
1.3.2 液相法制取超微粉体	287
1.3.3 气相法制取超微粉体	289
1.4 超细、纳米粉体防团聚	291
1.4.1 团聚形成机理	291
1.4.2 防止团聚的方法	292
第 2 章 醇盐水解法制取纳米氧化锑和纳米复合粉	295
2.1 概述	295
2.2 量子化学计算筛选醇化试剂	295
2.2.1 量子化学计算方法	295
2.2.2 量子化学计算模型与计算结果	296
2.2.3 三氯化锑与醇的反应机理	298
2.2.4 醇化试剂的筛选规律	298
2.3 实验研究方法	300
2.3.1 实验原料与试剂	300
2.3.2 实验装置	300
2.3.3 实验方法	301
2.4 醇化试剂选择实验	302
2.5 纳米 Sb_2O_3 粉体的制取	303
2.5.1 条件实验	303
2.5.2 综合实验	307
2.6 纳米 $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_5$ 复合粉体的制取	309

2.6.1 实验条件与流程	309
2.6.2 结果与讨论	310
2.7 纳米 $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 复合粉体的制取	313
2.7.1 实验条件与流程	313
2.7.2 结果与讨论	314
2.8 醇与苯的回收与循环使用	317
2.8.1 实验条件与流程	317
2.8.2 结果与讨论	317
第3章 胶态 Sb_2O_5 的制取	320
3.1 概述	320
3.2 氯化法制取胶态 Sb_2O_5	320
3.3 锑粉回流氧化法制取胶态 Sb_2O_5	322
3.3.1 原料与工艺流程	322
3.3.2 基本原理与方法	322
3.3.3 结果与讨论	323
第4章 纳米氧化铋的制取	327
4.1 概述	327
4.2 溶胶-凝胶法制取纳米氧化铋粉体	327
4.3 相转化法制取纳米氧化铋纤维	330
4.3.1 搅拌速度的影响	330
4.3.2 温度的影响	331
4.3.3 时间的影响	331
4.3.4 纳米氧化铋纤维的表征	331
第5章 纳米氧化钽的制取	334
5.1 概述	334
5.2 基本原理	334
5.3 实验与检测	335
5.3.1 水解实验	335
5.3.2 煅烧实验	335
5.3.3 分析检测	335
5.4 结果与讨论	336
5.4.1 水解实验	336

5.4.2 煅烧实验	337
5.5 结论	339
第6章 纳米超细铜粉的制取	340
6.1 概述	340
6.2 工艺流程、基本原理与方法	341
6.2.1 工艺流程	341
6.2.2 基本原理与方法	341
6.3 结果与讨论	343
6.3.1 两步还原法制取超细铜粉	343
6.3.2 两步还原法制取纳米铜粉及铜浆料	356
第7章 超细金、银、钴粉的制取	359
7.1 概述	359
7.2 超细金粉制取	359
7.2.1 原料与工艺流程	360
7.2.2 基本原理	360
7.2.3 结果与讨论	361
7.3 超细银粉制取	367
7.3.1 原料与工艺流程	367
7.3.2 基本原理	367
7.3.3 结果与讨论	367
7.4 超细球状钴粉制取	371
7.4.1 概述	371
7.4.2 实验方法	371
7.4.3 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的制取	372
7.4.4 多元醇还原	372
7.4.5 超细钴粉的表征	374
7.4.6 结论	375
参考文献	376

第五篇 功能材料冶金

绪 言	378
第 1 章 催化剂的直接制取	379
1.1 概述	379
1.2 C_3 烃氨氧化钼-铋催化剂的制取	379
1.2.1 实验背景	379
1.2.2 实验方法	380
1.2.3 海泡石载体的处理	381
1.2.4 钼-铋催化剂的合成	383
1.2.5 活性组分的筛选	390
1.2.6 在丙烷氨氧化反应中的应用	392
1.2.7 小结	393
第 2 章 阻燃剂的直接制取	394
2.1 概述	394
2.2 由脆硫锑铅精矿制取锑系阻燃剂	395
2.2.1 前言	395
2.2.2 原料与工艺流程	395
2.2.3 三氧化二锑阻燃剂的制取	396
2.2.4 $Sb_4O_5Cl_2$ 阻燃剂的制取	396
2.2.5 $SbOCl$ 阻燃剂的制取	400
第 3 章 磁性材料冶金	403
3.1 概述	403
3.1.1 磁性材料的分类和组成	403
3.1.2 软磁铁氧体的发展史、性质及用途	405
3.1.3 软磁铁氧体磁性材料的制备	409
3.1.4 软磁铁氧体磁性材料的国内外动态及发展趋势	410
3.2 软磁铁氧体生产工艺	411
3.2.1 概述	411
3.2.2 配料	411

3.2.3	球磨与掺杂	413
3.2.4	预烧	414
3.2.5	喷雾制粒	414
3.2.6	压坯	414
3.2.7	烧结	415
3.3	共沉淀法制取软磁铁氧体材料	416
3.3.1	概述	416
3.3.2	共沉淀法的原则工艺流程	416
3.3.3	Me(Ⅱ)碳酸盐共沉淀过程的基本原理	417
3.3.4	制液	420
3.3.5	共沉淀	420
3.3.6	共沉淀法制取高磁导率软磁粉料	434
3.4	直接法制取软磁铁氧体材料	435
3.4.1	概述	435
3.4.2	直接法的原则工艺流程	437
3.4.3	直接法的理论基础	437
3.4.4	直接法制取锰锌软磁粉料小型实验	443
3.4.5	直接法制取锰锌软磁粉料扩大实验	455
3.5	铁酸锌的直接制取	466
3.5.1	概述	466
3.5.2	实验原料与工艺流程	467
3.5.3	基本原理	468
3.5.4	中浸渣处理工艺研究	472
3.5.5	铁酸锌制备工艺研究	476
第4章	能源材料冶金	479
4.1	概述	479
4.2	多相氧化还原法制取锂离子正极材料	479
4.2.1	前言	479
4.2.2	多相氧化还原法的理论基础	480
4.2.3	钴酸锂制备	485
4.2.4	锰酸锂制备	507
第5章	气相氧化法制取四针状氧化锌晶须	535
5.1	概述	535

5.1.1	四针状氧化锌晶须的制取方法	535
5.1.2	四针状氧化锌晶须的结构特征与性能	536
5.1.3	四针状氧化锌晶须的应用	537
5.1.4	研究趋势	538
5.1.5	课题研究内容及意义	539
5.2	气相氧化法制取四针状氧化锌晶须的基础理论	539
5.2.1	概述	539
5.2.2	锌蒸气气相氧化结晶过程的热力学	540
5.2.3	气相氧化法制取氧化锌的结晶形貌	542
5.2.4	锌蒸气氧化动力学和四针状氧化锌晶须生长机理	548
5.2.5	热镀锌渣氧化过程中杂质元素行为	558
5.3	热镀锌渣制取 ZnO_w 小型实验研究	567
5.3.1	概述	567
5.3.2	实验	568
5.3.3	结果与讨论	569
5.3.4	小结	579
5.4	连续逆流法制取 ZnO_w 半工业实验研究	579
5.4.1	概述	579
5.4.2	实验	580
5.4.3	结果与讨论	582
5.4.4	技术经济指标及经济效益分析	587
5.4.5	结论	588
第 6 章	导电材料冶金	590
6.1	概述	590
6.2	ATO 制备	591
6.2.1	前言	591
6.2.2	配合-共沉淀 ATO 前驱体条件实验	592
6.2.3	综合条件实验	592
6.3	高强耐磨导电材料冶金	594
6.3.1	概述	594
6.3.2	基础理论	595
6.3.3	Cu-Cr-Zr 合金微观组织演变	606
6.3.4	Cu-Cr-Zr 系合金制备	615
	参考文献	626