



普通高等教育“十三五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “13·5” GUIHUA JIAOCAI

# 常用有色金属冶炼方法概论

方钊 杜金晶 主编



冶金工业出版社  
www.cnmp.com.cn

Fe

Mg

Ni

Sn

Ti

Zn

Cu

Zn

Cu



普通高等教育“十三五”规划教材

# 常用有色金属冶炼方法概论

方钊 杜金晶 主编

北京

冶金工业出版社

2016

## 内 容 提 要

本书共7章,介绍了常用有色金属的冶炼原理、工艺流程及生成实践,包括铜的造锍熔炼、铜锍吹炼、粗铜火法精炼、阳极铜电解精炼、铜的湿法冶金、硫化铅精矿焙烧、铅的鼓风炉熔炼、粗铅的火法精炼、铅的电解精炼、硫化锌精矿焙烧、湿法炼锌、火法炼锌、再生锌工艺、镍的造锍熔炼、镍锍吹炼、硫化镍电解、钛铁矿还原、四氯化钛制备、镁热还原钛、钛的精炼、铝电解原料、铝电解槽、电解法炼镁、热还原法炼镁等内容。

本书可作为高等院校冶金及相关专业的教材,也可作为行业职业技能培训教材或供工程技术人员和管理人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

常用有色金属冶炼方法概论/方钊,杜金晶主编. —北京:  
冶金工业出版社, 2016. 10  
普通高等教育“十三五”规划教材  
ISBN 978-7-5024-7402-7

I. ①常… II. ①方… ②杜… III. ①有色金属冶金—  
高等学校—教材 IV. ①TF8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 260856 号

出版人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 唐晶晶 张熙莹 美术编辑 吕欣童 版式设计 彭子赫

责任校对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7402-7

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2016年10月第1版,2016年10月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 14.75印张; 355千字; 225页

42.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

# 前 言

有色金属是国民经济发展的基础材料，航空、航天、汽车、机械制造、电力、通信、建筑、家电等绝大部分行业都以有色金属材料为生产基础。随着现代科学技术的迅猛发展，有色金属在人类社会中的地位越来越重要。我国是有色金属大国，发展我国有色金属产业，科研和生产一线高技能人才的培养是关键。对于高等院校冶金技术专业学生而言，了解并掌握常用有色金属冶炼工艺方法非常重要。

编者从高等院校冶金技术专业人才培养计划着手，结合有色金属冶金基础知识、企业的生产实际和岗位技能要求，参阅大量资料，较为系统地阐述了铜、铅、锌、镍、钛、铝和镁等常用有色金属冶炼方法和生产工艺过程。在阐述冶炼方法的基本原理、设备结构特点以及冶炼工艺的基础上，还介绍了金属的性质、特点及应用领域，并列举了部分典型生产环节的生产实践，将理论和实践有机地结合起来。为便于读者自学，加深理解和学用结合，各章均配有复习思考题。

本书可作为高等院校冶金及相关专业的教材，也可作为行业职业技能培训教材或供工程技术人员和管理人员参考。

本书在编写过程中，参考了国内外公开出版的有关文献和相关著作，在此谨对诸位作者致以深深的谢意。全书共7章，其中第1~3章由杜金晶编写，第4章由李倩编写，第5章由王斌编写，第6章由方钊编写，第7章由方钊和武小雷编写。全书由方钊、杜金晶负责统稿，方钊主审。

由于编者水平所限，书中不足之处，敬请读者批评指正。

编 者

2016年9月

# 目 录

1 铜冶炼 .....	1
1.1 概述 .....	1
1.1.1 铜的物理化学性质 .....	1
1.1.2 铜的用途 .....	1
1.1.3 铜的资源 .....	2
1.1.4 铜的冶炼方法 .....	2
1.2 铜的火法冶金 .....	3
1.2.1 造钼熔炼 .....	3
1.2.2 钼的吹炼 .....	14
1.2.3 粗铜的火法精炼 .....	17
1.2.4 铜的电解精炼 .....	19
1.3 铜的湿法冶金 .....	22
1.3.1 焙烧—浸出—电沉积法 .....	22
1.3.2 细菌浸出法 .....	23
1.3.3 高压氨浸法 .....	24
复习思考题 .....	24
2 铅冶炼 .....	25
2.1 概述 .....	25
2.1.1 铅的物理化学性质 .....	25
2.1.2 铅的用途 .....	26
2.1.3 铅的资源 .....	26
2.1.4 铅的冶炼方法 .....	26
2.2 硫化铅精矿的烧结焙烧 .....	27
2.2.1 硫化铅精矿的焙烧过程和烧结过程 .....	28
2.2.2 烧结焙烧的实践 .....	28
2.3 铅烧结块的鼓风炉熔炼 .....	30
2.3.1 还原熔炼各组分为 .....	30
2.3.2 铅鼓风炉熔炼的实践 .....	32
2.4 粗铅的精炼 .....	33
2.4.1 粗铅的火法精炼 .....	33
2.4.2 铅的电解精炼 .....	35

复习思考题 .....	36
<b>3 锌冶炼</b> .....	<b>37</b>
3.1 概述 .....	37
3.1.1 锌的物理化学性质 .....	37
3.1.2 锌的用途 .....	37
3.1.3 锌的资源 .....	38
3.1.4 锌的冶炼方法 .....	38
3.2 硫化锌精矿的焙烧 .....	40
3.2.1 硫化锌精矿焙烧时各成分的行为 .....	40
3.2.2 硫化锌精矿的沸腾焙烧 .....	42
3.2.3 硫化锌精矿的烧结焙烧 .....	43
3.3 湿法炼锌 .....	44
3.3.1 锌焙砂的浸出 .....	44
3.3.2 硫酸锌浸出液的净化 .....	50
3.3.3 硫酸锌溶液的电沉积 .....	53
3.3.4 湿法炼锌新技术 .....	57
3.4 火法炼锌 .....	57
3.4.1 火法炼锌的理论基础 .....	58
3.4.2 火法炼锌的生产实践 .....	59
3.4.3 锌的火法精炼 .....	61
3.5 再生锌 .....	61
复习思考题 .....	62
<b>4 镍冶炼</b> .....	<b>63</b>
4.1 概述 .....	63
4.1.1 镍的性质 .....	63
4.1.2 镍的主要用途 .....	63
4.1.3 镍的生产与消费 .....	64
4.1.4 镍的资源 .....	64
4.1.5 镍的生产方法 .....	66
4.2 镍的造钼熔炼 .....	67
4.2.1 镍造钼熔炼的基本原理 .....	67
4.2.2 硫化铜镍的闪速熔炼 .....	68
4.2.3 镍的鼓风炉熔炼 .....	70
4.3 镍钼的吹炼 .....	71
4.3.1 各元素在吹炼过程中的行为 .....	72
4.3.2 镍钼旋转转炉氧气顶吹吹炼 .....	72
4.4 硫化镍阳极电解精炼 .....	73

4.4.1 硫化镍阳极电解精炼的电极反应	73
4.4.2 硫化镍电解槽的结构	74
4.4.3 硫化镍阳极电解精炼生产技术操作条件控制	75
4.4.4 硫化镍电解的主要产物	76
4.5 镍冶金中钴的回收	76
复习思考题	77
<b>5 钛冶炼</b>	<b>78</b>
5.1 概述	78
5.1.1 钛的物理化学性质	78
5.1.2 钛的用途	80
5.1.3 钛的资源	81
5.1.4 钛的冶炼方法	81
5.2 钛铁矿精矿的还原熔炼	82
5.2.1 理论基础	82
5.2.2 生产实践	83
5.3 人造金红石生产简介	84
5.4 氯化制取四氯化钛	84
5.4.1 氯化理论基础	85
5.4.2 影响氯化速度的因素	85
5.4.3 生产实践	86
5.5 四氯化钛精制	88
5.5.1 除钒	88
5.5.2 精馏法净化	89
5.6 镁还原法制取海绵钛	89
5.6.1 理论基础	90
5.6.2 还原—蒸馏装置	91
5.6.3 生产实践	92
5.7 钛的精炼	93
5.7.1 电解精炼	93
5.7.2 碘化法精炼	94
5.8 致密钛生产	94
5.8.1 真空电弧熔炼法生产致密钛	94
5.8.2 粉末冶金法生产致密钛	95
5.9 其他方法制备金属钛	96
5.9.1 钠还原法	96
5.9.2 $TiCl_4$ 电解法	97
5.9.3 熔盐电脱氧固态二氧化钛制取钛	97
5.9.4 熔盐电解制取液态金属钛	98

5.9.5 预成型还原 .....	98
5.10 钛白粉生产简介 .....	98
5.10.1 硫酸法 .....	99
5.10.2 氯化法 .....	99
5.10.3 盐酸法 .....	100
复习思考题 .....	101
<b>6 铝冶炼</b> .....	<b>102</b>
6.1 现代铝电解的发展 .....	102
6.2 铝电解过程描述 .....	103
6.3 铝电解用原料与辅助原材料 .....	104
6.3.1 氧化铝 .....	104
6.3.2 辅助原料——氟化盐 .....	107
6.3.3 炭阳极 .....	109
6.4 现代预焙铝电解槽的基本结构 .....	111
6.4.1 阴极结构 .....	112
6.4.2 上部结构 .....	126
6.4.3 母线结构 .....	133
6.4.4 电解槽电气绝缘 .....	134
6.5 铝电解的生产管理 .....	134
6.5.1 现代预焙槽管理的思想与方法 .....	135
6.5.2 电解槽工艺标准(槽基准)的制定与管理 .....	141
6.5.3 电解质组成管理 .....	150
6.5.4 电压管理 .....	153
6.5.5 下料管理 .....	156
6.5.6 铝水高度和出铝量管理 .....	158
6.5.7 电解质高度管理 .....	161
6.5.8 阳极更换进度管理 .....	161
6.5.9 阳极上覆盖料管理 .....	163
6.5.10 原铝质量(铝液纯度)管理 .....	164
6.5.11 效应管理 .....	165
6.5.12 异常槽况(病槽)及事故的防治与管理 .....	167
6.5.13 系列通电、停电与停槽作业的管理 .....	184
6.5.14 设备与工具管理 .....	186
复习思考题 .....	187
<b>7 镁冶炼</b> .....	<b>188</b>
7.1 概述 .....	188
7.1.1 近代镁冶金发展概况 .....	188



7.1.2	世界镁工业	189
7.1.3	中国镁工业	189
7.1.4	镁及其主要化合物的性质	189
7.1.5	镁及镁合金的应用	190
7.1.6	镁矿资源	192
7.2	电解法炼镁	194
7.2.1	无水氯化镁的制备工艺	194
7.2.2	熔盐电解氯化镁制镁工艺	196
7.3	真空热还原法制取金属镁	198
7.3.1	真空热还原基本原理	198
7.3.2	硅热还原氧化镁制取金属镁的基本原理	200
7.3.3	$\text{CaC}_2$ 热还原制取金属镁的基本理论	201
7.3.4	铝热还原制取金属镁的基本原理	202
7.3.5	金属镁蒸气的冷凝与结晶	203
7.3.6	真空热还原法工艺	204
7.3.7	几种炼镁方法的比较	207
7.4	煅烧白云石	209
7.4.1	白云石的性质	210
7.4.2	白云石的煅烧	211
7.4.3	白云石煅烧后活性测定方法	212
7.4.4	煅烧白云石的设备	214
7.5	还原剂和添加剂的选择	215
7.5.1	还原剂	215
7.5.2	添加剂	215
7.6	配料磨细制团	216
7.6.1	磨细	216
7.6.2	配料	216
7.6.3	制团	217
7.7	真空热还原	218
7.7.1	真空热还原设备	218
7.7.2	热还原过程	220
7.8	精炼	221
7.8.1	粗镁中的杂质	221
7.8.2	熔炼剂	221
7.8.3	精炼工艺	222
	复习思考题	223
	参考文献	224

### 学习目标:

- (1) 了解铜的冶炼方法和火法工艺流程,掌握造钼熔炼的基本原理。
- (2) 掌握铜钼吹炼原理和粗铜火法精炼原理,了解吹炼和火法精炼的工艺过程。
- (3) 熟悉铜的电解精炼工艺流程,掌握电极反应过程,了解铜电解精炼设备。
- (4) 了解铜的湿法冶金工序及各工序的目的,熟悉常见的浸出方法。

## 1.1 概 述

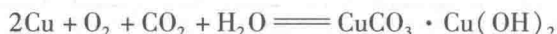
### 1.1.1 铜的物理化学性质

铜(Cu),在元素周期表中位于第四周期 I<sub>B</sub> 族元素,原子序数 29,相对原子质量为 63.546。纯铜磨光时呈红色,有金属光泽,质地较软,强度和塑性的比值范围大,可锻性非常好。铜的纯度越高,强度值越低,温度升高时,强度降低,塑性增加。

铜是电和热的良好导体。其导电性仅次于银,随温度升高,铜的电阻会逐渐增加,合金元素或杂质元素的引入也会增加铜的电阻。铜的导热性也会因为其他元素的引入而降低,纯铜的导热性仅次于金和银。

铜在其熔点温度(1083℃)的蒸气压仅为 1.5996Pa,因此在冶炼时,基本不挥发。

铜在干燥的空气中不发生反应,但在含有 CO<sub>2</sub> 的潮湿空气中会发生反应,在其表面会生成碱式碳酸铜膜层,俗称铜绿,其反应式为:



铜在空气中加热到 185℃ 以上时便开始氧化,表面生出一层暗红色的铜氧化物,继续升温到 350℃ 时,铜的颜色逐渐由玫瑰色变为黄铜色,最后变成黑色(CuO)外层。铜能与锌、锡、铝、铍、镍、铁、锰等多种元素形成合金,根据成分不同,可分为青铜、白铜和黄铜。各合金性能不同,用途也不一样。

### 1.1.2 铜的用途

铜是人类最早发现的有色金属之一,在国民经济的发展中起着举足轻重的作用。由于铜及其合金具有高韧性、耐磨损、抗腐蚀及高延展性等优良特性,在电力、电子电气、建筑工业、机械制造业和国防工业等各个领域得到了广泛应用。

铜的导电和导热性能好,因此常用来制造电器、电子设备、电动机、加热器、冷凝器和热交换器等。铜的延展性很好,易于成型和加工,因此在飞机、船舶、汽车等制造业中

常用来制造各种零部件。铜的耐蚀性强，盐酸和稀硫酸对它不起作用，因此常用来制造阀门、管道、轴承、蒸汽设备等。铜的一些化合物是电镀、电池、农药、燃料等工农业生产的重要原料。

### 1.1.3 铜的资源

铜在自然界中分布十分广泛，在组成地壳的全部元素中，储量居第 22 位。它存在于多种矿物中，已发现的就有 200 多种，其中重要的有 20 余种。除少见的自然铜外，铜资源主要存在于硫化铜矿物中，其次是次生的氧化铜矿物。

世界铜矿工业类型分为 9 类，即斑岩型、砂页岩型、铜镍硫化物型、黄铁矿型、铜-铀-金型、自然铜型、脉型、碳酸岩型、硅卡岩型。最重要的是前四类，占世界铜总储量的 96%，其中，斑岩型和砂页岩型铜矿各占 55% 和 29%。斑岩型铜矿是一种储量大、品位低、可用大规模机械化露采的铜矿床，矿石储量往往几亿吨，而品位通常小于 1%。砂页岩型铜矿泛指不同时代沉积岩中的层控铜矿，矿床在沉积岩或沉积变质岩中，是世界上铜矿的主要工业类型之一，具有矿床规模大、品位高、伴生组分丰富的特点，因而经济价值巨大。

我国可供开采的铜矿资源很少，目前大的铜矿主要有江西德兴铜矿、西藏驱龙铜矿和玉龙铜矿以及新疆阿舍勒铜矿。硅卡岩型铜矿占我国铜总储量的 28%。

### 1.1.4 铜的冶炼方法

目前世界上原生铜产量中约 80% 用火法冶炼生产，20% 用湿法冶炼生产。火法炼铜主要用于处理硫化铜的各种铜精矿、废杂铜。湿法炼铜主要用于处理氧化铜矿、低品位废矿、坑内残矿和难选复合矿。图 1-1 和图 1-2 所示分别为火法炼铜和湿法炼铜的工艺流程图。

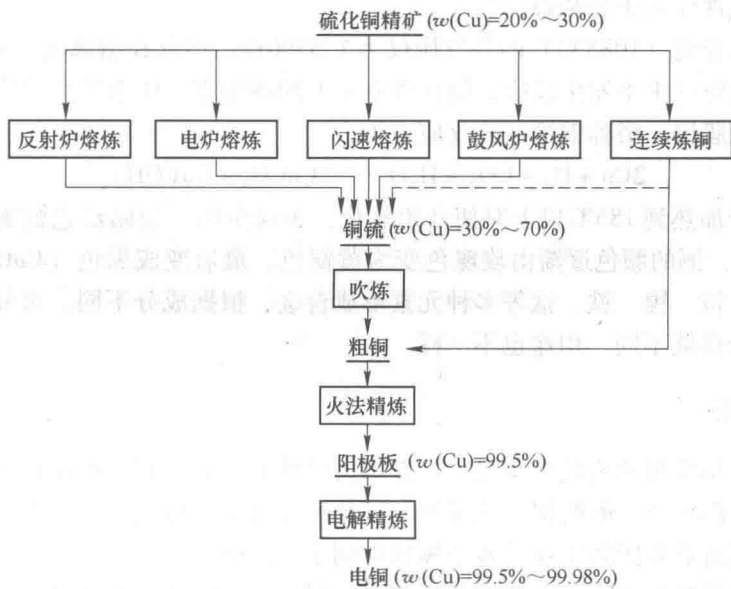


图 1-1 火法炼铜工艺流程图

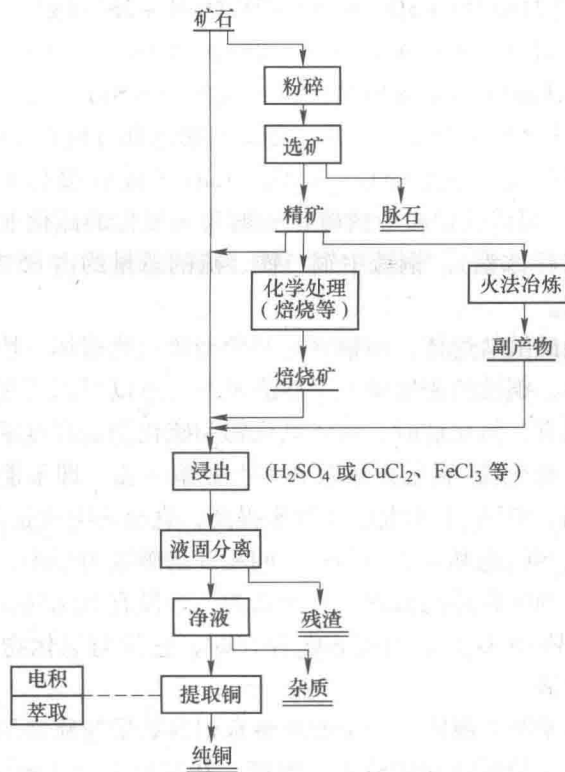


图 1-2 湿法炼铜工艺流程图

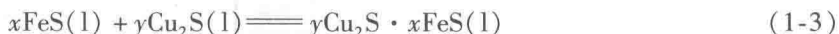
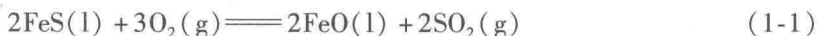
## 1.2 铜的火法冶金

### 1.2.1 造钼熔炼

#### 1.2.1.1 基本原理

硫化铜精矿含铜一般为 10%~30%，除脉石外，常伴生有大量铁的硫化物，其量超过主金属铜，所以用火法由精矿直接炼出粗金属，在技术上存在一定困难，在冶炼时金属回收率和金属产品质量不容易达到要求。因此，世界上普遍采用造钼熔炼+铜钼吹炼的工艺来处理硫化铜精矿。这种工艺的原理是：利用铜对硫的亲合力大于铁和一些杂质金属，而铁对氧的亲合力大于铜的特性，在高温及控制氧化气氛条件下，使铁等杂质金属逐步氧化后进入炉渣或烟尘而被除去，而金属铜则富集在各种中间产物中，并逐步得到提纯。

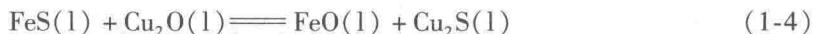
在铜的冶炼富集过程中，造钼熔炼是一个重要的单元过程，即将硫化铜精矿、部分氧化物焙砂、返料和适量的熔剂等炉料，在 1423~1523K 的高温下进行熔炼，产出两种互不相容的液相（熔钼和熔渣）的过程。所谓熔钼是指硫化亚铁与重金属硫化物互熔在一起形成的硫化物熔体；熔渣是指矿石中的脉石、炉料中的熔剂和其他造渣组分在熔炼过程中形成的金属硅酸盐、铁酸盐和铝酸盐等混合物的熔体。造钼熔炼主要包括两个过程，即造渣和造钼过程，其主要反应如下：



反应式 (1-1) 为 FeS 的氧化反应, 可以使炉料脱除部分硫; 反应式 (1-2) 为造渣反应, 可以使炉料脱除部分铁, 并使  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  等成分和杂质通过造渣除去; 反应式 (1-3) 为造锍反应, 可以使炉料中的硫化亚铜与未氧化的硫化亚铁相互溶解, 产出含铜较高的液态铜锍 (又称冰铜)。铜锍中铜、铁、硫的总量约占 85%~95%, 炉料中的贵金属几乎全部进入铜锍。

因为炉渣是离子型硅酸盐熔体, 而铜锍是共价型硫化物熔体, 所以二者互不相溶, 又因为两者密度存在差异, 铜锍的密度要大于熔渣密度, 所以可以实现相互分离。但对炉渣性质的研究表明, 当没有二氧化硅时, 液体氧化物和硫化物是高度混溶的。实验表明, 当体系中不存在  $\text{SiO}_2$  时, 硫化物-氧化物体系基本上是单一相, 即不能使渣与锍分离。随着体系中  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 渣-锍不相混溶性逐步提高, 直至  $\text{SiO}_2$  含量高于 5%, 铜锍与炉渣才开始分层。当炉渣被  $\text{SiO}_2$  饱和时, 渣与锍之间相互溶解度为最小, 铜锍与炉渣之间发生最大限度的分离。对于  $\text{SiO}_2$  作用的机理, 一般认为, 当没有  $\text{SiO}_2$  时, 氧化物和硫化物结合成共价键的半导体 Cu-Fe-S-O 相。当有  $\text{SiO}_2$  存在时, 它便与氧化物化合而形成硅氧阴离子, 从而形成离子型炉渣。

造锍熔炼过程要遵循两个原则, 一是使炉料有相当数量的硫来形成铜锍, 二是使炉渣含二氧化硅接近饱和, 以使铜锍和炉渣不致混溶。在高温下由于铜对硫的亲合力大于铁, 而铁对氧的亲合力大于铜, 故 FeS 能按反应式 (1-4) 将铜硫化, 在熔炼温度为  $1200^\circ\text{C}$  时, 该反应的平衡常数为 15850, 这说明  $\text{Cu}_2\text{O}$  几乎全被 FeS 硫化。



### 1.2.1.2 铜锍及炉渣

#### A 铜锍

铜锍是由  $\text{Cu}_2\text{S}$  和 FeS 组成的合金, 其中还含 Ni、Co、Pb、Zn、As、Sb、Bi、Ag、Au、Se 和微量脉石成分, 此外还含有 2%~4% 的氧。一般认为, 铜锍中的 Cu、Pb、Zn、Ni 等重金属分别是以  $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{Ni}_3\text{S}_2$  形态存在。Fe 除以 FeS 形态存在外, 还有少部分以 FeO 或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  形态存在。

铜锍的理论组成范围可以从纯  $\text{Cu}_2\text{S}$  变化到纯 FeS, 铜含量从 79.8% 降到零, 含硫量从 20.2% 增至 36.4%。实际上工业铜锍含铜在 30%~70%, 含硫为 20%~25%。铜锍中铜的质量分数称为铜锍品位。铜锍品位并不是越高越好。铜锍品位选择是生产中的一个重要问题, 铜锍品位太低, 会使铜锍吹炼时间拉长, 费用增加, 太高则会增加熔炼炉渣中的铜含量。在反射炉和密闭鼓风炉等传统冶炼方法中, 铜锍品位较低, 一般为 25%~45%。为了减少熔炼的能耗, 现代强化造锍熔炼中使用富氧操作的工厂越来越多, 所产的铜锍品位有越来越高的趋势, 一般达 50%~70%, 有的甚至高达 75%。

铜锍成分不同, 熔点也不一样, 一般为 1173~1323K。其密度与含铜量有关, 含铜越高, 密度越大, 固体铜锍的密度比液体大一些。对于含铜 30%~40% 的液体铜锍, 其密度为  $4.8 \sim 5.3 \text{ g/cm}^3$ 。铜锍是贵金属的良好捕集剂。据测定, 1t  $\text{Cu}_2\text{S}$  可溶解 74kg 金, 而

1t FeS 能溶解 52kg 金。铜硫也能溶解铁，因此钢钎常常被侵蚀，用于装运铜硫的钢包和溜槽需要衬耐火砖加以保护。

液体铜硫遇水容易发生爆炸，这是因为铜硫中的  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{FeS}$  遇水分解产生氢气和硫化氢气体，它们与空气反应而引起爆炸。因此，生产中要绝对防止冰铜与水接触，所有工具和钢包必须保持干燥。

铜硫具有良好的导电性，其电导率为  $3 \sim 10\text{S/m}$ 。铜硫的电导率远远大于离子导电的熔盐，这表明铜硫是电子导电，而不是离子导电，它是共价键结合的。

### B 炉渣

炉渣主要由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{FeO}$  组成，其次是  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  等，并含有少量的铜和硫。

组成炉渣的氧化物可以分为酸性的和碱性的，酸性氧化物为  $\text{SiO}_2$ ，这类氧化物能与氧离子反应形成络合阴离子；碱性氧化物有  $\text{FeO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{BaO}$  等，这类氧化物能提供阳离子； $\text{Al}_2\text{O}_3$  是中性氧化物，它在酸性渣中呈碱性，在碱性渣中呈酸性。酸性渣含  $\text{SiO}_2$  高于 40%，碱性渣含  $\text{SiO}_2$  低于 35%。

炉渣的主要性质包括熔点、黏度、密度、电导率等，炉渣性质的好坏，对熔炼过程的顺利进行起着极为重要的作用。

炉渣的熔点是最重要的性质，它在很大程度上影响着炉料的熔化速度和燃料消耗。组成炉渣的各种氧化物都有很高的熔点。但是，当各种氧化物混合加热时，由于相互作用形成低熔点共晶、化合物和固溶体，因此炉渣的熔点比组成炉渣的各种氧化物的熔点低得多，一般只有  $1323 \sim 1373\text{K}$ 。

黏度也是炉渣的一个重要性质，它影响炉渣与铜硫的分离和炉渣的流动性，因而会影响炉渣的排放性质、化学反应速度和传热效果。黏度是由流体分子之间吸引力所引起，当速度不同的两层流体流动时，彼此间会产生内摩擦力。在单位速度梯度下，作用在单位面积上的内摩擦力称为黏度。黏度的单位为  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ，其大小取决于炉渣的温度和成分，随温度升高而降低，含  $\text{SiO}_2$  高的酸性炉渣，黏度随温度升高而缓慢降低，而碱性渣的黏度则随温度升高而剧烈降低。铜熔炼炉渣的黏度小于  $0.5\text{Pa} \cdot \text{s}$  时极易流动， $0.5 \sim 1\text{Pa} \cdot \text{s}$  时流动性较好，而  $1 \sim 2\text{Pa} \cdot \text{s}$  为黏稠炉渣，大于  $2\text{Pa} \cdot \text{s}$  为极黏稠炉渣。

炉渣的密度直接影响炉渣和铜硫的分离。由于炉渣凝固时体积变化不大，因此实用中通常以固体炉渣密度近似代替熔融炉渣密度。在缺乏固体炉渣密度数据时，也可以由纯氧化物密度，按加和规则近似计算熔渣密度，即：

$$\rho_s = \sum [\varphi(\text{MeO}) \times \rho_{\text{MeO}}]$$

式中， $\rho_s$  为熔渣密度； $\rho_{\text{MeO}}$  为纯固体氧化物  $\text{MeO}$  的密度； $\varphi(\text{MeO})$  为渣中  $\text{MeO}$  的体积分数。

在组成炉渣的各组分中， $\text{SiO}_2$  密度最小，而铁的氧化物  $\text{FeO}$  密度最大，因此含  $\text{SiO}_2$  高的炉渣密度小，而含铁高的炉渣密度大。炉渣的密度通常为  $3.3 \sim 3.6\text{g/cm}^3$ 。铜硫和熔渣的密度差应大于  $1\text{g/cm}^3$ 。

炉渣的电导率对电炉熔炼有很重要的影响，因为输入的电功率和熔炼炉料之间的热平衡与它有关。电导率大则输入电功率不足，因此温度降低，生产率下降。熔融炉渣的电导率为  $0.001 \sim 0.05\text{S/m}$ ，与标准的熔盐离子导体相差不多，故一般认为炉渣是离子导电。温度升高时，炉渣黏度降低，离子容易迁移，所以电导率增加。当炉渣含铁高时，因  $\text{Fe}^{2+}$

半径小，易导电，故碱性渣电导率比酸性渣要高得多。

### 1.2.1.3 造钼熔炼方法

20世纪50年代尤其是70年代以来，铜冶炼技术有了很大发展。为了满足环境保护、降低能耗、减少投资和降低生产成本的要求。原有炼铜工厂都进行了一系列技术改造，并导致许多新熔炼方法的出现与应用。造钼熔炼方法一般可分为熔池熔炼、漂浮状态熔炼和鼓风炉熔炼。

#### A 熔池熔炼

熔池熔炼是将氧气或富氧空气经设于侧墙、埋于熔池中的风口或经设于反应器顶部的喷枪直接鼓进钼层或炉渣层，炉料未经干燥直接加到受鼓风强烈搅动的炉池表面，实现气-液-固三相反应。工业上已应用的有反射炉法、诺兰达法、瓦纽科夫法、三菱法、白银法、艾萨法及氧气顶吹回转转炉法等。

##### a 反射炉熔炼

1879年，第一台反射炉投入工业生产，成功地取代了鼓风炉熔炼。目前世界上还有许多铜冶炼厂应用反射炉实现造钼熔炼。反射炉熔炼的生产过程是连续进行的。炉内连续供热，间断地加在料坡上的固体炉料在高温下发生一系列反应，产出钼和炉渣两种熔体，经澄清分离后间断地从炉内放出，在正常情况下维持炉内0.6~0.8m深的钼层和0.5m深的炉渣层。钼送往下一工序吹炼，炉渣经水淬后弃去或做建筑材料。

熔炼过程及维持熔体温度(1423~1523K)所需的热量是靠装在炉子前端墙上的烧嘴燃烧燃料供给。所用燃料可以是重油、天然气和粉煤等。燃烧的高温火焰沿整个炉长方向运动，将热量传递给炉料和熔池。烟气离炉时的温度为1523~1573K。

加入反射炉的物料主要有精矿(或焙砂)和石英石熔剂等。多数工厂还处理转炉渣以及返回的烟尘。反射炉产出的烟气中 $\text{SO}_2$ 体积分数较低(0.5%~2%)，难以利用。这是反射炉造钼熔炼造成环境污染的主要根源。收尘过程得到的烟尘经配料后返回炉内熔炼，反射炉熔炼烟尘率约1%。

造钼熔炼反射炉结构如图1-3所示。其尺寸变化很大，现代典型反射炉长30~36m，宽8~11m，炉膛高3.5~4m。这种尺寸的炉子每天可生产铜钼(其中铜的质量分数为

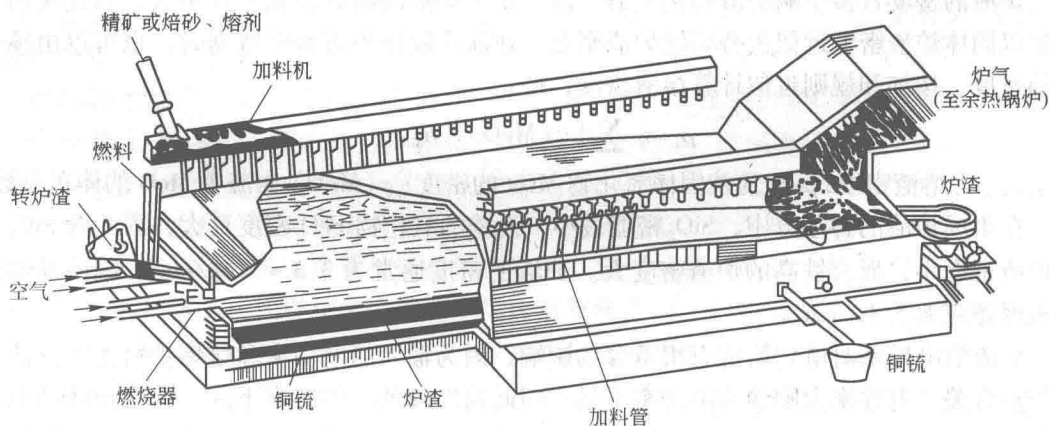


图1-3 造钼熔炼反射炉

35%~40%) 500~800t, 弃渣 500~900t (渣中铜的质量分数为 0.3%~0.4%)。一个冶炼厂拥有 1~3 台炉子, 不需要备用炉子。每 2~3 年计划检修一次。

反射炉内是中性或弱氧化性气氛, 氧位较低。因此脱硫率仅为 25% 左右, 主要反应在固体与熔体之间进行。概括起来, 反射炉内进行以下过程: 燃料燃烧及燃气的运动, 气体与炉墙、炉料、熔体面之间进行热交换, 炉料受热并发生物理化学变化, 熔体产物的运动与澄清分离。

反射炉熔炼所需热量来自两个方面, 即燃料燃烧及冶金反应放出的热。燃料燃烧是主要热源, 它供给的热量约为熔炼过程总需热量的 70%~90%。反射炉的热效率很低, 仅 25% 左右。大量的热量由炉体散失或被烟气带走。

为了改善反射炉造钼熔炼的各项技术指标, 近年来主要进行了如下改进:

(1) 改生精矿熔炼为焙烧矿熔炼。降低燃料消耗, 提高硫的回收率。

(2) 采用预热空气或富氧空气燃烧。采用预热空气, 既提高空气的物理热, 又提高炉子的热效率。空气温度为 298K 时, 炉子热效率为 40%, 当空气温度为 723K 时, 热效率为 53%。采用富氧空气可以提高床能率, 提高烟气中  $\text{SO}_2$  体积分数, 降低能耗, 降低炼铜成本。

(3) 强化熔炼过程的气-固反应和气-液反应。在反射炉造钼熔炼过程中,  $\text{FeS}$  几乎全部进入钼中, 故钼品位低。采用向熔池内鼓风加强气-液反应是降低能耗、提高烟气中  $\text{SO}_2$  体积分数的的重要途径。

#### b 诺兰达法

诺兰达法是加拿大诺兰达矿业公司发明的一种熔池熔炼法, 最初是以生产粗铜为目的, 但产出的粗铜含硫高达 2%, 其他杂质如砷、锑、铋等含量也较高, 给下一步精炼作业带来困难, 因此于 1975 年改为生产高品位铜钼。

诺兰达炉是一台水平圆柱形反应炉, 如图 1-4 所示。用高速抛料机将含铜物料和熔剂加入炉内, 通过侧边风口喷入富氧空气以保持熔池内铜钼和熔渣处于搅动状态, 精矿中的铁和硫与氧发生氧化放热反应, 提供熔炼所需的主要热量, 不足的热量由配入炉料中的煤或碎焦补充, 或者用燃烧装置烧煤或烧油补充。熔炼产生的铜钼含铜 55%~75%, 由铜钼口间断地放入铜钼包中送转炉吹炼。炉渣从端墙渣口放出, 直接流到渣贫化电炉进行炉渣贫化处理, 贫化炉铜钼也送转炉吹炼回收铜。或者炉渣放入渣包中, 经缓冷, 然后送选矿

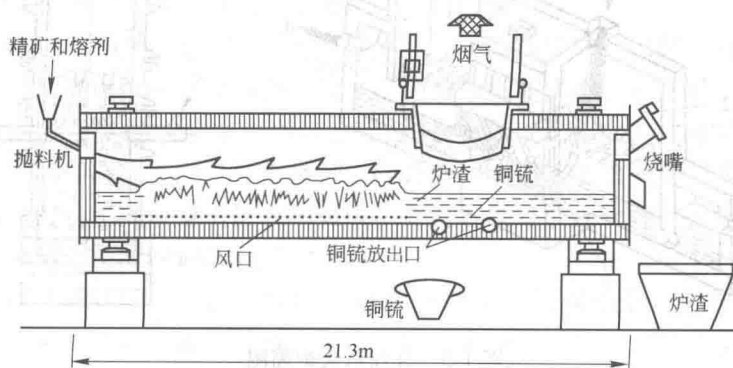


图 1-4 诺兰达炉



厂，选出渣精矿，渣精矿返回诺兰达炉回收渣中的铜。反应炉烟气经水冷密封烟罩到余热锅炉将烟气降温并回收余热，或者用其他冷却方式将烟气降温，然后经电除尘器净化后送硫酸厂制酸。

诺兰达炉具有以下优点：对原料适应性比较强，既可以处理高硫精矿，又可以处理低硫含铜物料；既可以处理粉矿，又可以处理块矿；对入炉物料没有严格要求，不需要复杂的备料过程，原料含水8%可以直接入炉，烟尘率低；辅助燃料适应性大。诺兰达富氧熔炼是一个自热熔炼过程，一般补充燃料率仅2%~3%，而且可以用煤、焦粉、石油焦等低值燃料配到炉料里作辅助燃料；熔炼过程热效率高、能耗低、生产能力大；炉衬没有水冷设施，炉体散热损失小；炉体可以转动，操作比较灵活，开炉停炉容易掌握，劳动条件好。

主要缺点是：炉渣中含铜较高，直收率较低，炉渣需采用选矿处理或电炉贫化处理。

### c 瓦纽科夫法

瓦纽科夫法是前苏联莫斯科钢铁与合金研究院 A. V. 瓦纽科夫教授于 20 世纪 50 年代发明的一种炼铜方法，其工作原理如图 1-5 所示。主体是熔炼室，熔炼室的一端是铜铈虹吸池，另一端是渣虹吸池，炉缸用镁熔砖砌筑，其上部均为水套，熔池总深度 2~2.5m，渣层厚度 1.6~1.8m，侧墙上有上下两排风口，冶炼用的富氧空气通过风口鼓入渣层，风口以上渣层由于鼓入富氧空气的强烈搅动产生泡沫层，使从炉顶加入的炉料迅速熔化，并发生剧烈的氧化和造渣反应，生成铜铈和炉渣。熔炼生成的铜铈和炉渣在风口以下 1m 深的静止渣层中澄清分离，到达炉缸后分成铜铈和炉渣两层，分别从两端的虹吸池连续放出。铜铈先流入铜铈保温炉，然后再送转炉吹炼。炉渣流到贮渣炉，在贮渣炉内，渣中的铜铈颗粒进一步从渣中沉淀下来，定期放出送转炉吹炼，弃渣间断地放入渣罐送到渣场。冶炼烟气通过熔炼室后上方的上升烟道进入余热锅炉，经降温回收余热后送烟气除尘系统，净化后的烟气送硫酸厂制酸或回收硫。

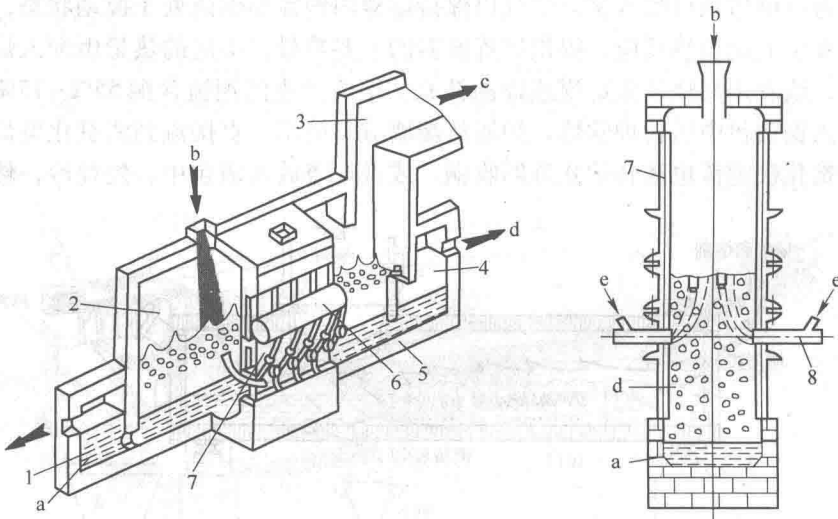


图 1-5 瓦纽科夫炉简图

1—冰铜池；2—熔池；3—直升烟道；4—渣池；5—耐火砖砌体；6—总风管；7—侧墙水套；8—风口；  
a—冰铜层；b—加料口；c—烟气；d—炉渣；e—富氧空气