

METALLURGY TECHNOLOGY OF CUPPER



铜冶炼工艺

许并社 李明照 编著



化学工业出版社

铜冶炼工艺

许并社 李明照 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

铜冶炼工艺/许并社, 李明照编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 11

ISBN 978-7-5025-9677-4

I. 铜… II. ①许…②李… III. 炼铜-工艺 IV. TF811

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 132836 号

铜 冶 炼 工 艺

许并社 李明照 编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 陈 喆

责任校对: 李 林

封面设计: 张 辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010)64518888

购书传真: (010)64519686

售后服务: (010)64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市振南印刷有限责任公司印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 9 $\frac{3}{4}$ 字数 256 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9677-4

定 价: 22.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

铜是人类最早发现的古老金属之一，早在三千多年前就开始冶炼并使用铜，历史上曾创造过灿烂的青铜文化。在史前时代，人们开始采掘露天铜矿，并用获取的铜制造武器、工具和其他器皿，铜的使用对早期人类文明的进步影响深远。

铜具有许多优良的性能，不但为人类社会进步做出了不可磨灭的贡献，而且随着人类文明的发展不断开发出新的用途。铜既是一个古老的金属，又是一个充满生机和活力的现代工程材料。铜以品种繁多的金属、合金和化合物形式被人们利用，已深深地渗入了生产和生活的各个方面，成为 21 世纪人类飞速发展不可缺少的重要金属。

作者及其课题组成员多年从事铜冶炼的生产和研究，做了大量工作，取得了一定的实践经验。本书结合我国实际情况编著而成，旨在促进我国的铜工业发展。本书可供从事铜冶炼工艺研究和铜生产一线的工程技术人员参考，也可作为企业培训用书。

作者在编著本书的过程中参考大量相关文献资料，同时也得到了新材料课题组其他成员的鼎力协助，在此一并表示衷心的感谢。

由于水平有限，书中不足之处，恳请读者能够提出宝贵意见。

许并社

2007 年 1 月

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 铜的概况	1
1.2 铜的性质	1
1.2.1 铜的物理性质	1
1.2.2 铜的化学性质	2
1.2.3 铜的主要化合物及性质	2
1.3 铜的用途	4
1.4 炼铜原料	6
1.4.1 铜的矿物	6
1.4.2 铜矿石	6
1.4.3 铜精矿	7
1.4.4 铜矿资源及储量	8
1.5 铜的生产方法	9
1.5.1 火法炼铜	9
1.5.2 湿法炼铜	10
第 2 章 冰铜熔炼	11
2.1 概述	11
2.2 冰铜熔炼的基本原理	11
2.2.1 熔炼过程的化学反应	12
2.2.2 Fe_3O_4 在熔炼过程中的行为	14
2.2.3 熔炼过程中杂质的行为	16
2.3 冰铜的形成与性质	16
2.3.1 冰铜的形成	16
2.3.2 冰铜的性质	18

2.3.3	冰铜的组成	20
2.3.4	冰铜品位的选择	22
2.4	炉渣的形成与性质	23
2.4.1	炉渣的形成	23
2.4.2	炉渣的性质	24
2.4.3	炉渣的组成	28
2.4.4	渣型的选择	29
2.5	冰铜与炉渣的分离及渣含铜	29
2.5.1	冰铜与炉渣的分离条件	29
2.5.2	渣含铜及铜在渣中的损失	30
2.6	冰铜熔炼的热化学及脱硫	32
2.6.1	冰铜熔炼的热化学	32
2.6.2	冰铜熔炼的脱硫	32
第3章	密闭鼓风炉熔炼冰铜	33
3.1	概述	33
3.1.1	鼓风炉熔炼的特点	33
3.1.2	密闭鼓风炉的优缺点	34
3.2	密闭鼓风炉的熔炼原理	34
3.2.1	密闭鼓风炉熔炼的工艺流程	34
3.2.2	密闭鼓风炉内炉料、炉气、温度的分布	35
3.2.3	密闭鼓风炉熔炼过程中的物理化学变化	37
3.3	密闭鼓风炉	41
3.3.1	密闭鼓风炉的构造	41
3.3.2	密闭鼓风炉的配套设备	45
3.4	密闭鼓风炉的熔炼工艺	46
3.5	密闭鼓风炉熔炼的产物及主要技术经济指标	49
3.5.1	熔炼产物	49
3.5.2	技术经济指标	50
第4章	反射炉熔炼冰铜	53
4.1	概述	53
4.2	反射炉熔炼的基本原理	55

4.2.1	反射炉熔炼的工艺流程	55
4.2.2	炉料的加热和熔化	56
4.2.3	影响反射炉炉料熔化速度的因素	57
4.2.4	炉料在熔炼过程中的物理化学变化	60
4.2.5	转炉渣在反射炉内的脱铜	65
4.3	反射炉	66
4.3.1	反射炉的构造	66
4.3.2	反射炉的配套设备	69
4.4	反射炉的操作工艺	71
4.4.1	炉料的准备	71
4.4.2	燃料及其燃烧	71
4.4.3	正常作业	72
4.5	反射炉熔炼的产物	81
4.6	反射炉熔炼的主要技术经济指标	82
第5章	电炉熔炼冰铜	86
5.1	概述	86
5.2	电炉熔炼的基本原理	87
5.2.1	电炉熔炼的工艺流程	87
5.2.2	热能的产生	87
5.2.3	熔炼过程中炉料物理化学变化的特点	89
5.3	电炉	90
5.3.1	电炉的构造	90
5.3.2	电极	91
5.3.3	电炉供电系统	92
5.4	电炉熔炼工艺	92
5.4.1	炉料的制备	92
5.4.2	电炉熔炼工艺	93
5.5	电炉熔炼的产物及主要技术经济指标	95
5.5.1	电炉熔炼的产物	95
5.5.2	主要技术经济指标	97
第6章	铜精矿的闪速熔炼	98

6.1	概述	98
6.2	闪速熔炼的基本原理	99
6.2.1	闪速熔炼工艺流程	99
6.2.2	闪速熔炼的基本原理	99
6.2.3	闪速熔炼时伴生元素的行为	101
6.3	闪速炉	103
6.3.1	闪速炉的构造	103
6.3.2	闪速炉的配套设备	108
6.4	闪速熔炼工艺	111
6.4.1	炉料的配料与干燥	111
6.4.2	熔炼	114
6.5	闪速熔炼的产物及主要技术经济指标	117
6.5.1	闪速熔炼的产物	117
6.5.2	闪速熔炼的主要技术经济指标	118
6.6	闪速炉渣的处理	119
6.6.1	电炉贫化法	119
6.6.2	选矿法	121
6.7	闪速熔炼的优缺点	122
第7章 冰铜的吹炼		123
7.1	概述	123
7.2	冰铜吹炼的基本原理	125
7.2.1	冰铜吹炼的工艺流程	125
7.2.2	冰铜吹炼的热力学	126
7.2.3	冰铜吹炼的第一阶段	127
7.2.4	冰铜吹炼的第二阶段	128
7.2.5	冰铜中其他组分在吹炼过程中的行为	129
7.2.6	冰铜吹炼过程的鼓风制度和热制度	132
7.2.7	冰铜吹炼过程中炉气成分的变化	132
7.3	转炉	133
7.3.1	转炉的构造	133
7.3.2	转炉的配套设备	135

7.4	转炉吹炼工艺	137
7.4.1	烘炉	137
7.4.2	挂炉	137
7.4.3	吹炼操作	138
7.4.4	吹炼过程的故障及处理	141
7.5	冰铜吹炼的产物及主要技术经济指标	142
7.5.1	冰铜吹炼的产物	142
7.5.2	主要技术经济指标	144
第8章	粗铜的火法精炼	148
8.1	概述	148
8.2	粗铜火法精炼的工艺流程及基本原理	149
8.2.1	粗铜火法精炼的工艺流程	149
8.2.2	粗铜火法精炼的基本原理	149
8.3	粗铜火法精炼的设备	158
8.3.1	固定式精炼反射炉	158
8.3.2	回转式精炼炉	178
8.3.3	倾动式精炼炉	182
8.4	粗铜火法精炼的工艺	183
8.4.1	反射炉的精炼工艺	183
8.4.2	回转炉的精炼工艺	189
8.5	火法精炼的产物及主要经济技术指标	191
8.5.1	精炼炉的产物	191
8.5.2	主要技术经济指标	193
8.6	降低精炼渣含铜的措施及其处理工艺	195
8.6.1	降低精炼渣含铜的措施	195
8.6.2	精炼渣的处理工艺	197
第9章	铜的电解精炼	199
9.1	概述	199
9.2	铜电解精炼的工艺流程及基本原理	199
9.2.1	铜电解精炼的工艺流程	199
9.2.2	铜电解精炼的基本原理	200

9.3	铜电解精炼的设备	205
9.3.1	电解槽	205
9.3.2	电解液的加热设备	208
9.3.3	电解液循环系统设备	209
9.3.4	电解精炼的配套设备	211
9.4	电解液	211
9.4.1	电解液的选择	211
9.4.2	电解液的组成与性质	212
9.4.3	电解液的温度	213
9.4.4	电解液的循环	214
9.4.5	电解液的净化	216
9.5	电解精炼工艺	220
9.5.1	阳极加工及始极片的制作	220
9.5.2	电铜的精炼工艺	222
9.5.3	添加剂的加入	229
9.5.4	电流密度的选择	233
9.6	电解精炼的主要经济技术指标及计算方法	236
9.6.1	电流效率	236
9.6.2	槽电压	237
9.6.3	电能消耗	238
9.6.4	其他指标	238
9.7	电解精炼的产物	239
9.7.1	电铜	239
9.7.2	阳极泥	240
9.7.3	CuSO_4 、 NiSO_4 、再生硫酸	240
第 10 章	湿法炼铜	242
10.1	概述	242
10.2	硫化铜精矿的焙烧-浸出-电积法	243
10.2.1	硫化铜精矿焙烧-浸出-电积法的工艺流程	243
10.2.2	硫化铜精矿的硫酸化焙烧	243
10.2.3	焙砂的浸出	246

10.2.4	浸出液的净化	248
10.2.5	电积	249
10.2.6	废液及废渣的处理	251
10.3	浸出-萃取-电积法	253
10.3.1	浸出-萃取-电积法工艺流程	253
10.3.2	氧化铜矿堆浸	254
10.3.3	硫化铜矿细菌堆浸	255
10.3.4	萃取与反萃取	255
10.3.5	萃取设备	256
10.3.6	电解沉积	256
10.4	铜矿氨浸-萃取-电积	257
10.5	高压氨浸法	257
第 11 章	再生铜的熔炼	259
11.1	概述	259
11.2	废杂铜的分类及管理	259
11.2.1	废杂铜的分类	259
11.2.2	废杂铜的管理	260
11.3	再生铜的生产方法	261
11.3.1	杂铜的直接利用法	261
11.3.2	杂铜的间接利用法	263
11.4	鼓风炉熔炼再生铜	266
11.4.1	鼓风炉熔炼的基本原理	266
11.4.2	鼓风炉	271
11.4.3	鼓风炉的熔炼工艺	273
11.4.4	鼓风炉熔炼的产物及主要技术经济指标	275
11.4.5	鼓风炉熔炼的配料计算	279
11.5	转炉吹炼高铅、锡杂铜	282
11.5.1	转炉吹炼的基本原理	282
11.5.2	吹炼高铅、锡杂铜的转炉	283
11.5.3	转炉吹炼工艺	284
11.5.4	吹炼产物及主要技术经济指标	284

11.6 反射炉精炼再生铜	285
11.6.1 概述	285
11.6.2 黑铜的火法精炼工艺	286
11.6.3 次粗铜的火法精炼工艺	288
11.6.4 残极、铜粒和紫杂铜的火法精炼	289
11.6.5 精炼产物及主要技术经济指标	289
11.7 再生铜的湿法冶金	291
参考文献	294

第 1 章 概 论

1.1 铜的概况

铜是一种存在于地壳和海洋中的金属，在地壳中的含量约为 0.01%，在个别铜矿床中，铜的含量可以达到 3%~5%。自然界中的铜，多数以化合物即铜矿物存在。铜矿物与其他矿物聚合成铜矿石，开采出来的铜矿石，经过选矿而成为含铜品位较高的铜精矿。

铜具有许多优良的性能，不但为人类社会进步做出了不可磨灭的贡献，且随着人类文明的发展不断开发出新的用途。铜既是一个古老的金属，又是一个充满生机和活力的现代工程材料。铜以品种繁多的金属、合金和化合物形式被人们利用，已深深地渗入了生产和生活的各个方面，成为人类 21 世纪飞速发展不可缺少的重要金属。

自然界中的铜分为自然铜、氧化铜矿和硫化铜矿。自然铜及氧化铜的储量少，世界上 80% 以上的铜是从硫化铜矿精熔炼，这种矿石含铜量极低，一般在 2%~3% 左右。

1.2 铜的性质

1.2.1 铜的物理性质

纯铜呈玫瑰红色，有金属光泽，表面形成氧化铜膜后，外观呈紫红色，故常称紫铜。

铜的延性和展性好，易于成形和加工，能拉成极细的铜丝，压

成极薄的片，具有好的导电和导热性能，仅次于银居第二位。铜在元素周期表中属第一副族元素，原子系数 29，原子量 63.57，有两种原子价，形成一价和二价化合物。

液态铜能溶解某些气体，如 H_2 、 O_2 、 SO_2 、 CO_2 、 CO 和水蒸气等。气体的溶解不仅包括物理溶解，也包括气体与铜及铜中杂质发生化学作用。气体的溶解使铜的力学性能和导电性能受到影响，当熔融铜凝固时气体从铜中溢出，造成铜铸件的气孔。

铜的合金性能好，能与锌、锡、铅、镍、铍等多种金属制成各种不同特性的合金，如铜锌合金有很好的延展性，铜锡合金耐磨性好，铜镍合金抗腐蚀和耐磨性能好。

铜的物理性质见表 1-1。

表 1-1 铜的物理性质

密度 /g · cm ⁻³	熔点 /K	沸点 /K	标准电位 /V	熔化热 /J · g ⁻¹	汽化热 /J · g ⁻¹	比热容 /J · g ⁻¹ · K ⁻¹
8.96(293K)	1256	2583	+0.34	204.7	4800	0.3843(293K)

1.2.2 铜的化学性质

常温下，铜在干燥空气中稳定，加热时生成黑色 CuO 。在含有 CO_2 的潮湿空气中，铜的表面会慢慢生成有毒的铜绿即 $Cu(OH)_2CO_3$ 。这种薄膜能保护铜不被腐蚀。铜绿有毒，因而纯铜不能用作食具。使用铜制器皿时，须镀锡。

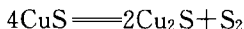
高温下，铜不与氢、氮或碳作用。铜与含有 H_2S 的空气接触时，表面生成硫化物黑色薄膜。

铜在电位序中位于氢后，属正电性金属，不能从酸中置换出氢，因此不能溶解于盐酸和未溶解氧的硫酸。只有在具有氧化作用的酸中铜才能溶解，并生成相应的盐，如铜能溶于硝酸和有氧化剂存在的硫酸。铜能溶于 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液和 $FeCl_3$ 溶液，并与氧、硫、卤素等元素直接化合。

1.2.3 铜的主要化合物及性质

(1) 硫化铜

CuS 在自然界中呈铜蓝矿物形态存在，颜色为黑绿色或棕色。纯固体硫化铜的密度为 $4.66\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点为 1383K 。硫化铜不稳定，在中性或还原性气氛中加热时按下式分解



熔炼过程中，炉料受热时，其中的硫化铜可完全分解，得到的 Cu_2S 进入冰铜中。

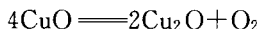
(2) 硫化亚铜

Cu_2S 是一种蓝黑色物质，在自然界中呈辉铜矿的矿物形态存在。固体 Cu_2S 密度为 $5.785\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点为 1408K 。常温下 Cu_2S 稳定，几乎不被空气氧化，加热到 $473\sim 573\text{K}$ 时，可氧化成 CuO 和 CuSO_4 ，加热到 603K 以上氧化成 Cu_2O 。

Cu_2S 不溶于水，几乎不溶于弱酸，能溶于硝酸。与浓盐酸作用时，逐渐溶解释放出 H_2S 。

(3) 氧化铜

CuO 在自然界中以黑铜矿形态存在。 CuO 是黑色无光泽的物质。固体 CuO 的密度为 $6.30\sim 6.48\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点为 1720K 。 CuO 是不稳定的化合物，加热时按下式分解

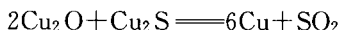


高温下 CuO 易被 H_2 、 C 、 CO 等还原成 Cu_2O 或 Cu 。

(4) 氧化亚铜

Cu_2O 在自然界中呈赤铜矿的矿物形态存在。高温下 Cu_2O 是稳定的化合物。致密的 Cu_2O 呈樱红色，有金属光泽；粉末 Cu_2O 呈泽红色。固体 Cu_2O 密度为 $5.71\sim 6.10\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点为 1503K 。

高温下， Cu_2O 与 FeS 及 Cu_2S 可按下式反应



这两个反应是铜火法冶金中的主要反应。

(5) 硫酸铜

CuSO_4 在自然界中呈胆矾即 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的矿物形态存在。纯胆矾为天蓝色三斜晶系结晶，失去结晶水后为白色粉末。

CuSO_4 易溶于水。用 Fe、Zn 等比铜负电性的元素可从 CuSO_4 水溶液中置换出金属铜。

(6) 铜的硅酸盐

在自然界中，铜的硅酸盐呈硅孔雀石即 $\text{CuSiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和透视石即 $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的矿物形态存在。这两种矿物在高温下分解放出水分和氧，形成高温稳定的硅酸亚铜即 $2\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 。碎块状的 $2\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 呈绿黑色，粉末状的呈浅褐色。 $2\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 易被 H_2 、CO 及 C 还原，也易被较强的碱性氧化物如 FeO、CaO 及硫化物如 FeS、 Cu_2S 分解。

(7) 铜的碳酸盐

在自然界中，铜的碳酸盐呈孔雀石即 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 和蓝铜矿即 $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 的矿物形态存在。这两种化合物高温下不稳定，加热至 493K 以上时分解为 CuO 、 CO_2 和 H_2O 。

(8) 铜的铁酸盐

铜的铁酸盐有铁酸铜即 $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和铁酸亚铜即 $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。湿法冶金中，铜的铁酸盐不溶于水、氨水及一般溶剂，它们易被强碱性氧化物及硫化物分解，也易被 SO_2 还原。

(9) 铜的氯化物

铜的氯化物有氯化铜即 CuCl_2 和氯化亚铜即 CuCl 或 Cu_2Cl_2 。 CuCl_2 无天然矿物，人造 CuCl_2 为褐色粉末，熔点为 762K，易溶于水。 CuCl_2 很不稳定，加热至 613K 即分解，生成白色的 Cu_2Cl_2 粉末。

Cu_2Cl_2 为白色粉末，受日光的作用迅速变为黑色，易挥发。其熔点为 693~713K，密度为 $3.53\text{g}/\text{cm}^3$ 。

1.3 铜的用途

铜具有优良的导电和导热性，居所有工程金属材料之冠；铜还有许多优异的综合性能，如对大气、海水、土壤及许多化学介质有很强的耐蚀性；铜具有弹性，耐摩擦，抗磨损，还有多彩的外观；

此外还有一系列良好的加工、铸造、焊接、易切削等工艺性能，从而得到广泛的应用，主要用途如下。

(1) 电气工业

主要用于电力输送、电机制造、通信电缆、住宅电气线路等方面。

(2) 电子工业

铜的应用已从电真空器件和印刷电路，发展到微电子和半导体集成电路。

国际知名计算机公司采用铜代替硅芯片中的铝，这标志着人类最古老的金属在半导体技术应用方面的最新突破。

铜在电气、电子工业中应用最广、用量最大，占总消费量一半以上。

(3) 能源及石化工业

主要用于能源、石化和海洋工业等。

(4) 交通工业

船舶、汽车、铁路和飞机均使用铜及铜合金作为零部件。

(5) 机械和冶金工业

主要用于机械工程、冶金设备的部件，并可作为合金添加剂，改善合金的性能。

(6) 轻工业

用于空调、冷冻机、钟表、造纸、印刷、酿酒、医药等方面。

(7) 建筑和艺术用铜

管道系统、房屋装修，此外，屋内的装修，如门把手、锁、百叶、灯具、墙饰以及厨房用具等。

(8) 高科技上的应用

计算机、超导和低温材料、航天技术。

(9) 铜化合物的应用

铜的化合物种类繁多，主要用于农牧业、工业和医疗卫生等领域。