



高职高专冶金技术专业
“十二五”规划教材

重金属 冶金技术

主 编 徐迎春
副主编 李亮星 何启贤 吴文明

ZHONGJINSHU
YEJINJISHU



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

重金属冶金技术

主 编 徐迎春

副主编 李亮星 何启贤 吴文明



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

图书在版编目(CIP)数据

重金属冶金技术/徐迎春主编. —长沙:中南大学出版社,2011
ISBN 978-7-5487-0362-4

I. 重... II. 徐... III. 重金属冶金 IV. TF81

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第157184号

重金属冶金技术

主编 徐迎春

-
- 责任编辑 史海燕
 责任印制 文桂武
 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 国防科技大学印刷厂

-
- 开 本 787×1092 1/16 印张 16.25 字数 400千字
 版 次 2011年8月第1版 2011年8月第1次印刷
 书 号 ISBN 978-7-5487-0362-4
 定 价 35.00元
-

前 言

进入 21 世纪,我国重有色金属工业迅速发展,一大批新技术、新工艺、新设备在冶金企业广泛应用,冶金工业面貌焕然一新。为适应当前冶金工业发展需要和人才培养要求,结合高等院校教学改革的情况,按照“厚基础、宽专业”及精简课时的原则,根据《重金属冶金技术》课程教学大纲编写了本书。该书选取了重金属中有代表性的五种金属铜、铅、锌、镍、锡进行介绍。内容主要是重金属冶金过程的基本原理、工艺设备及生产实践,同时考虑到教材的时效性,对当今较为先进的工艺如闪速熔炼、闪速吹炼、PC 电解、奥斯麦特技术等也作了介绍。

为了精简内容,本书的基本理论强调够用为度,力争浅显易懂。考虑到教材的整体性,书中相同的冶金过程只在某一金属中重点叙述,如闪速熔炼放在铜冶金、电炉熔炼放在镍冶金,流态化焙烧放在锌冶金、奥斯麦特技术放在锡冶金等,教学过程中注意引导。

本书第 1 章由江西理工大学徐迎春、李亮星、金隆铜业公司吴文明共同编写,第 2 章由江西理工大学李亮星和梁勇共同编写,第 3 章由广西现代职业技术学院何启贤编写,第 4 章由徐迎春编写,第 5 章由徐迎春和梁勇共同编写。全书最后由徐迎春统编定稿,担任主编。

本书可作为本科少学时[如冶金工程(非有色方向)、软件工程(冶金方向)]和高职高专的教材,也可作为冶金企业的培训和工程技术人员的参考书。

由于水平有限,书中难免存在不少缺点和错误,恳请读者批评指正。

编 者

2011 年 5 月于南昌

目 录

第 1 章 铜冶金	(1)
1.1 铜冶金的一般知识	(1)
1.1.1 铜及其主要化合物的性质和用途	(1)
1.1.2 炼铜原料	(4)
1.1.3 铜的生产方法	(5)
1.2 铜铕熔炼	(7)
1.2.1 铜铕熔炼的基本原理	(7)
1.2.2 铜铕的形成与性质	(10)
1.2.3 炉渣的形成与性质	(14)
1.2.4 铜铕与炉渣的分离及渣含铜	(16)
1.3 铜精矿的闪速炉熔炼	(17)
1.3.1 概述	(17)
1.3.2 闪速炉熔炼的基本原理	(18)
1.3.3 闪速炉的熔炼工艺实践	(20)
1.4 铜精矿熔炼的其他方法	(28)
1.4.1 密闭鼓风炉熔炼	(28)
1.4.2 反射炉熔炼	(31)
1.4.3 熔池熔炼	(38)
1.5 铜铕的吹炼	(42)
1.5.1 铜铕吹炼的基本原理	(42)
1.5.2 转炉吹炼工艺	(46)
1.5.3 闪速炉吹炼工艺	(47)
1.5.4 转炉吹炼的主要技术经济指标	(49)
1.6 粗铜的火法精炼	(50)
1.6.1 概述	(50)
1.6.2 粗铜火法精炼的基本原理	(50)
1.6.3 粗铜火法精炼的工艺及设备	(54)
1.6.4 火法精炼的产物及主要技术经济指标	(55)
1.7 铜的电解精炼	(58)
1.7.1 铜电解精炼的基本原理	(58)
1.7.2 铜电解精炼工艺及设备	(61)
1.7.3 电解精炼的产物及主要技术经济指标	(66)

1.7.4	永久性阴极电解	(67)
1.8	铜的湿法冶金	(68)
1.8.1	焙烧-浸出-电积法	(68)
1.8.2	高压氨浸法	(70)
1.8.3	常压浸出法	(72)
1.8.4	细菌浸出法	(72)
	思考题	(73)
第2章	铅冶金	(75)
2.1	铅冶金的一般知识	(75)
2.1.1	铅及其主要化合物的性质和用途	(75)
2.1.2	炼铅的原料	(77)
2.1.3	铅的生产方法	(79)
2.2	铅烧结矿的鼓风炉熔炼	(80)
2.2.1	硫化铅精矿的烧结焙烧	(80)
2.2.2	铅鼓风炉还原熔炼的基本原理	(82)
2.2.3	鼓风炉炼铅的生产实践	(87)
2.2.4	铅鼓风炉的熔炼产物	(90)
2.2.5	铅鼓风炉渣的烟化处理	(92)
2.3	硫化铅精矿的直接熔炼	(96)
2.3.1	概述	(96)
2.3.2	硫化铅精矿直接熔炼的基本原理	(96)
2.3.3	基夫赛特法炼铅	(96)
2.3.4	QSL法炼铅	(99)
2.3.5	艾萨法炼铅	(101)
2.3.6	水口山法炼铅	(104)
2.4	粗铅的精炼	(106)
2.4.1	概述	(106)
2.4.2	粗铅的火法精炼	(106)
2.4.3	粗铅的电解精炼	(111)
2.5	湿法炼铅	(114)
2.5.1	概述	(114)
2.5.2	湿法炼铅方法	(115)
	思考题	(117)
第3章	锌冶金	(118)
3.1	锌冶金的一般知识	(118)
3.1.1	锌及其主要化合物的性质与用途	(118)
3.1.2	炼锌的原料	(119)

3.1.3 锌的冶炼方法	(120)
3.2 湿法炼锌	(123)
3.2.1 硫化锌精矿的焙烧	(123)
3.2.2 锌焙烧矿的浸出	(128)
3.2.3 硫化锌精矿的直接浸出	(135)
3.2.4 硫酸锌溶液的净化	(137)
3.2.5 硫酸锌溶液的电解沉积	(146)
3.3 火法炼锌	(153)
3.3.1 火法炼锌的理论基础	(153)
3.3.2 火法炼锌的生产实践	(159)
3.4 粗锌精馏精炼	(170)
3.4.1 精馏法精炼的基本原理	(171)
3.4.2 锌精馏的生产工艺	(172)
思考题	(174)
第4章 镍冶金	(175)
4.1 镍冶金一般知识	(175)
4.1.1 镍及其主要化合物的性质和用途	(175)
4.1.2 炼镍的原料	(176)
4.1.3 镍的生产方法	(177)
4.2 镍的火法冶金	(178)
4.2.1 硫化镍矿的火法冶金	(178)
4.2.2 氧化镍矿的火法冶金	(187)
4.3 镍的湿法冶金	(195)
4.3.1 氧化镍矿的湿法冶金	(195)
4.3.2 硫化镍矿的湿法冶金	(204)
4.4 镍的精炼	(206)
4.4.1 电解精炼	(207)
4.4.2 羰基法生产镍粉	(215)
思考题	(218)
第5章 锡冶金	(219)
5.1 锡冶金一般知识	(219)
5.1.1 锡及其主要化合物的性质和用途	(219)
5.1.2 炼锡原料	(221)
5.1.3 锡的生产方法	(223)
5.2 锡精矿的炼前处理	(224)
5.2.1 锡精矿的精选	(224)
5.2.2 锡精矿的焙烧	(225)

5.2.3	锡精矿的浸出	(226)
5.3	锡精矿的还原熔炼	(227)
5.3.1	还原熔炼的基本原理	(227)
5.3.2	反射炉炼锡	(232)
5.3.3	电炉炼锡	(235)
5.3.4	奥斯麦特炉炼锡	(236)
5.4	锡炉渣的处理	(240)
5.4.1	石灰石(石灰)再熔炼法	(240)
5.4.2	硅铁(硅)再熔炼法	(241)
5.4.3	烟化炉硫化挥发法	(241)
5.5	粗锡的精炼	(243)
5.5.1	粗锡的火法精炼	(243)
5.5.2	粗锡的电解精炼	(247)
5.5.3	焊锡的电解	(249)
	思考题	(250)
	参考文献	(251)

第1章 铜冶金

1.1 铜冶金的一般知识

1.1.1 铜及其主要化合物的性质和用途

1.1.1.1 金属铜

(1) 物理性质

铜的元素符号 Cu, 是元素周期表第一副族金属元素, 原子序数 29, 相对原子质量 63.57, 熔点 1083℃, 沸点 2310℃, 密度 20℃ 时 8.89 g/cm³; 比热 (25℃) 384.3 J/(kg·K); 电阻率 (20℃) $1.673 \times 10^{-8} \Omega/m$; 铜是一种紫红色、柔软、具有展性的金属, 易于锻造和压延。在导电性和导热性方面, 铜仅次于银而居第二位, 由于导热率高, 铜的局部不易加热至高温, 所以铜的焊接比较困难。熔点时铜的蒸气压很小, 仅为 0.012 mmHg^①, 因而在冶金过程温度下, 铜实际上不会挥发。液体铜能溶解某些气体, 如 H₂、O₂、SO₂、CO₂、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。溶解的气体对铜的机械性质和电工性质均有影响, 当铜液凝固时, 溶解的气体又能从铜中逸出, 造成铜铸件的多孔性结构。

(2) 化学性质

铜的标准电位 +0.34 V, 具有两个价电子, 可形成一价和二价铜的化合物。铜在干燥空气中不起变化, 但在含有 CO₂ 的潮湿空气中, 表面氧化而生成一薄层碱式碳酸铜(铜绿), 这种薄膜能保护铜不再被腐蚀。

铜绿有毒, 因而纯铜不宜用作食具。当使用铜制器皿时必须镀锡。

铜在空气中加热至 185℃ 即开始与氧作用, 表面生成一层暗红色的铜氧化物; 当温度高于 350℃ 时, 铜的颜色逐渐从紫红色变成黄铜色, 最后变为黑色。黑色层为 CuO, 中间层为 Cu₂O, 内层为金属铜。

铜的电位次序位于氢的后面, 属正电性元素, 不能从酸中置换出氢, 因此不能溶解于盐酸和没有溶解氧的硫酸中, 只有在具有氧化作用的酸中铜才能溶解, 例如, 铜能溶于硝酸和有氧化剂存在的硫酸中。铜能溶于氨水中。铜能与氧、硫、卤素等元素直接化合。

表 1-1 所列为我国铜分类的国家标准。

① 1 mmHg = 133.3 Pa。

表 1-1 铜分类的国家标准 (GB 466—64)

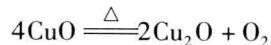
牌号	代号	化学成分 (%)		用途
		铜不小于	杂质总和不大于	
一号铜	Cu-1	99.95	0.05	导电器材
二号铜	Cu-2	99.90	0.10	高级铜合金
三号铜	Cu-3	99.70	0.30	铜基合金
四号铜	Cu-4	99.50	0.50	普通铜合金

代号	杂质含量 (%) 不大于										
	铋	锑	砷	铁	镍	铅	锡	硫	氧	锌	磷
Cu-1	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.02	0.005	0.001
Cu-2	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.06	0.005	0.001
Cu-3	0.002	0.005	0.01	0.05	0.20	0.01	0.05	0.01	0.10		
Cu-4	0.003	0.05	0.05	0.05	0.20	0.05	0.05	0.01	0.10		

1.1.1.2 铜的主要化合物及其性质

(1) 氧化铜 (CuO)

在自然界中呈黑铜矿的矿物形态存在，黑色无光泽。氧化铜是不稳定的化合物，加热时依下式分解：



氧化铜易被 H_2 、 C 、 CO 、 C_xH_y 等还原为金属。在冶金过程中， CuO 还可被其他硫化物和较负电性的金属如锌、铁、镍等还原。

氧化铜不溶于水，但溶于 FeCl_2 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NH_4OH 及 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中，且易与各种稀酸起作用。

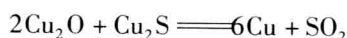
(2) 氧化亚铜 (Cu_2O)

在自然界中呈赤铜矿的矿物形态存在。氧化亚铜依晶粒大小不同，呈现的颜色也各异。组织致密的 Cu_2O 呈樱红色，并有金属光泽，粉末状的 Cu_2O 则为洋红色。

氧化亚铜的相对分子量为 143.5，固体密度为 6.11 g/cm^3 ，熔点为 1235°C ，生成热为 179.83 kJ/mol 。 Cu_2O 只有在空气中加热高于 1060°C 时才稳定，低于这个温度时，部分氧化成 CuO ，当在 800°C 和长时间加热时可以使 Cu_2O 几乎全部变成 CuO 。

Cu_2O 也像 CuO 一样容易被 H_2 、 CO 、 C_xH_y 和 C 等还原成金属，其他如铁、锌或对氧亲和力强的元素，在赤热时也可使 Cu_2O 还原成金属。

当 Cu_2O 和 Cu_2S 共热时发生以下反应：



该反应于 450°C 开始， 1100°C 完成，这是铜钼吹炼成粗铜的基本反应。

Cu_2O 与 FeS 共热时发生以下反应：



据研究, FeS 把 Cu_2O 硫化的能力很强, 所以该反应向右进行的趋势很大。

与 CuO 一样, Cu_2O 不溶于水, 能溶于 HCl 、 H_2SO_4 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NH_4OH 等溶剂之中。这些反应在铜湿法冶金中很重要。

(3) 铜的铁酸盐

铜的铁酸盐有两种, 即铁酸铜($\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)和铁酸亚铜($\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)。铁酸铜在低温下稳定, 而铁酸亚铜则在 1100°C 以上稳定。

在湿法冶金过程中, 铜的铁酸盐不易溶解于水、氨水及一般溶剂。但在火法冶金过程中, 它们易被强碱性氧化物如 FeO 、 CaO 等及硫化物所分解, 也易于被 SO_2 所还原。铜的铁酸盐属于易还原的化合物。

(4) 铜的碳酸盐

在自然界中呈孔雀石 [$\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$] 和蓝铜矿 [$2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$] 的矿物形态存在。这两种化合物在高温下不稳定, 加热至 220°C 以上时完全分解为 CuO 、 CO_2 和 H_2O 。

在湿法冶金过程中, 铜的碳酸盐与各种溶剂发生类似于铜的氧化物与各种溶剂所发生的反应, 不过有 CO_2 放出。

(5) 铜的硅酸盐

在自然界中呈硅孔雀石 ($\text{CuSiO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和透视石 ($\text{CuSiO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) 的矿物形态存在。这些矿物在高温时分解放出水分和氧, 形成在高温下稳定的硅酸亚铜 ($2\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$)。

碎块的硅酸亚铜为绿黑色, 呈结晶形; 粉状的则为褐红色或浅褐色。硅酸亚铜是脆性物质。硅酸亚铜的生成温度为 $600\sim 700^\circ\text{C}$, 900°C 时烧结, $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 时熔化。硅酸亚铜容易被 H_2 、 CO 及 C 还原, 也易被较强碱性的氧化物如 FeO 、 CaO 等及铁和铜的硫化物所分解。硅酸亚铜可溶于浓 HNO_3 及稀 CH_3COOH 中, 微溶于 H_2SO_4 及易溶于 HCl 中。

(6) 硫化铜 (CuS)

为绿黑色或棕黑色无定形物, 在自然界中呈铜蓝的矿物形态存在。CuS 是不稳定的化合物, 在中性或还原性气氛中加热时, 依下式离解: $4\text{CuS} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}_2$

当该反应在 400°C 时, 硫的蒸气压约为 1 mmHg , 而在 500°C 时即达 500 mmHg 以上, 所以在熔炼过程中 CuS 只是一种过渡产物, 在熔化以前即已分解。CuS 不溶于水, 溶于热硝酸和 KCN 溶液中。稀 H_2SO_4 和苛性钠对硫化铜不发生作用。

(7) 硫化亚铜 (Cu_2S)

是蓝黑色无定形或结晶形物质, 在自然界中呈辉铜矿的矿物形态存在。Cu₂S 的分子量为 159.2, 固体下的密度为 5.76 g/cm^3 , 熔点 1135°C 。Cu₂S 的离解反应如下:



该反应的离解压很低, 所以它在高温下是相当稳定的。常温时 Cu₂S 不被空气氧化, 加热到 $430\sim 680^\circ\text{C}$ 时氧化而放出 SO_2 , 氧化温度的高低依颗粒大小而定。在高温下, 使空气通过熔融 Cu₂S 时, Cu₂S 依下式氧化:



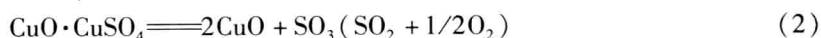
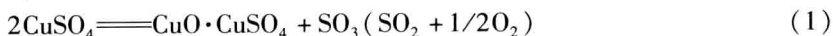
由于铜对硫的亲合力大, 在有足够硫存在的情况下, 铜均以 Cu₂S 形态存在。在铜钼吹炼过程中正是利用这一特性使铁先氧化造渣, 然后再把 Cu₂S 吹炼成粗铜。Cu₂S 若与 FeS 及其他金属硫化物共熔, 即结合成铜钼。Cu₂S 不溶于水, 而溶于 NH_4OH 和 HNO_3 中。与浓 HCl 作用时, 逐渐溶解放出 H_2S , 与浓硫酸作用时则生成 CuS 、 CuSO_4 和 SO_2 , 稀硫酸对 Cu₂S 几乎

没有作用。在湿法冶金中，利用了 Cu_2S 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 、 CuCl_2 的溶解反应。

(8) 硫酸铜(CuSO_4)

在自然界中呈胆矾($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)的矿物形态存在。纯净胆矾呈天蓝色三斜晶系结晶，长久暴露于空气中，即逐渐风化，失去结晶水而变为白色粉末。

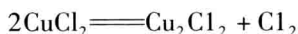
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在干燥空气中加热时，所含的结晶水逐渐减少，颜色也逐渐变化。在 $27 \sim 30^\circ\text{C}$ 之间变为蔚蓝色的 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，在 $93 \sim 99^\circ\text{C}$ 时转变成臧蓝色的 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，而于 150°C 时变为白色的 CuSO_4 。当温度继续升高时，无水硫酸铜即发生下列离解反应：



硫酸铜易溶于水，用铁和锌可从 CuSO_4 溶液中置换出金属铜。

(9) 氯化铜(CuCl_2)

自然界无氯化铜矿物存在。人工造的 CuCl_2 为褐色粉末，其熔点为 498°C 。 CuCl_2 很不稳定，隔绝空气加热至 340°C 时依下式离解：



CuCl_2 的沸点较低，仅为 655°C ，易于挥发。它易于潮解并变为绿色。

(10) 氯化亚铜(Cu_2Cl_2)

为白色粉末，受日光的作用即迅速变为暗黑色。其熔点各研究者所得数据不一，在 $420 \sim 440^\circ\text{C}$ 范围内，密度为 35.3 g/cm^3 。 Cu_2Cl_2 在 390°C 即显著挥发。 Cu_2Cl_2 的挥发性在氯化冶金中很有用，离析法处理难选氧化铜矿，就是利用这一特性使挥发出来的 Cu_2Cl_2 被氢还原，从而与铁及其他杂质分离。

氯化亚铜几乎不溶于水，但溶于盐酸及金属氯化物的溶液中。 Cu_2Cl_2 的食盐溶液，可使铅、锌、镉、铁、钴、铋、锡等金属硫化物分解，形成有关金属的氯化物和 CuS 。含于 Cu_2Cl_2 中的铜能用铁沉淀析出，也可以直流电通过溶液，使铜在阴极上析出。

1.1.2 炼铜原料

1.1.2.1 铜的矿物

根据地球化学的研究，地壳中铜的含量仅占 0.01% ，这个含量并不比分散性稀有金属在地壳中的含量多。但是，铜常成为分布较广而富集的矿床，因此，有利于人类的开采和利用。根据铜化合物的性质，铜矿物分为自然铜、硫化矿和氧化矿三种类型。不过，自然铜在自然界存在量较少，意义不大。主要是硫化矿和氧化矿，特别是硫化矿分布最广，目前世界铜产量的 90% 左右来自硫化矿。自然界分布最广的含铜矿物见表 1-2。

在硫化矿中，分布最广的铜矿物是黄铜矿，其中铜、铁、硫的含量约各占矿物质量的 $1/3$ 。黄铜矿有似黄铜的黄色，有金属光泽，硬度不大，易为小刀刻伤。

分布较少的斑铜矿，与黄铜矿相比，铜的含量大得多，铁与硫的含量相对减少。颜色复杂(从铜红色至暗蓝色)是斑铜矿的特征。斑铜矿在含铜砂岩中尤为常见。

辉铜矿为铜与硫的化合物，由于它不含铁，所以铜的含量几乎占矿物质量的 $4/5$ 。某些矿石含铜量很高与辉铜矿的存在有关。辉铜矿常见于铜矿床的上部氧化带。

在氧化铜矿中，孔雀石分布最广，呈翠绿色，有时为暗绿色，大块的孔雀石可用作贵重的装饰石料。

与孔雀石成分相似,并具有鲜蓝色至暗蓝色的矿物称为蓝铜矿(石膏)。蓝铜矿亦常见于铜矿床的上部氧化带。

赤铜矿为铜的氧化物,比较少见。与其他氧化铜矿物不同,赤铜矿为红色,硬度中等,具有金刚石光泽。

表 1-2 铜的矿物

矿石类别	矿物名称	化学分子式	理论成分(%)				
			Cu	Fe	S	As	Sb
自然铜	自然铜	Cu	100.0	—	—	—	—
硫化矿	辉铜矿	Cu ₂ S	79.8	—	20.2	—	—
	铜蓝	CuS	66.4	—	33.6	—	—
	斑铜矿	Cu ₃ FeS ₃	55.5	16.4	28.1	—	—
	黄铜矿	CuFeS ₂	34.5	30.5	35.0	—	—
	黝铜矿	Cu ₃ SbS ₃	46.7	—	23.5	—	29.8
	砷黝铜矿	Cu ₃ AsS ₃	52.7	—	26.6	20.7	—
氧化矿	赤铜矿	Cu ₂ O	88.8	—	—	—	—
	黑铜矿	CuO	79.9	—	—	—	—
	蓝铜矿	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	69.2	—	—	—	—
	孔雀石	CuSiO ₃ ·Cu(OH) ₂	57.5	—	—	—	—
	硅孔雀石	CuSiO ₃ ·2H ₂ O	36.2	—	—	—	—
	胆矾	CuSO ₄ ·5H ₂ O	25.5	—	—	—	—
	水胆矾	CuSO ₄ ·3Cu(OH) ₂	56.2	—	—	—	—
	氯铜矿	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	59.5	—	—	—	—

1.1.2.2 铜精矿

由铜矿床开采出来的铜矿石,在送入炼铜厂以前需预先进行浮选富集,以分离各种矿物,并使铜富集成精矿。经选矿所得的铜精矿粒度很小,一般小于0.074 mm的占90%,含铜为10%~30%。

1.1.3 铜的生产方法

由铜矿石或精矿提取铜,有火法冶金和湿法冶金两种方法。采用哪一种方法决定于矿石的化学成分和矿物组成、矿石中铜的含量、当地的条件(燃料、水、电力、耐火材料等的价格)等因素。目前,对硫化铜矿主要是用火法冶金,这种方法适应性较强。当前世界上用火法冶金获得的铜占大多数,湿法冶金获得的铜只有15%左右。

图1-1所示为火法炼铜的主要流程。

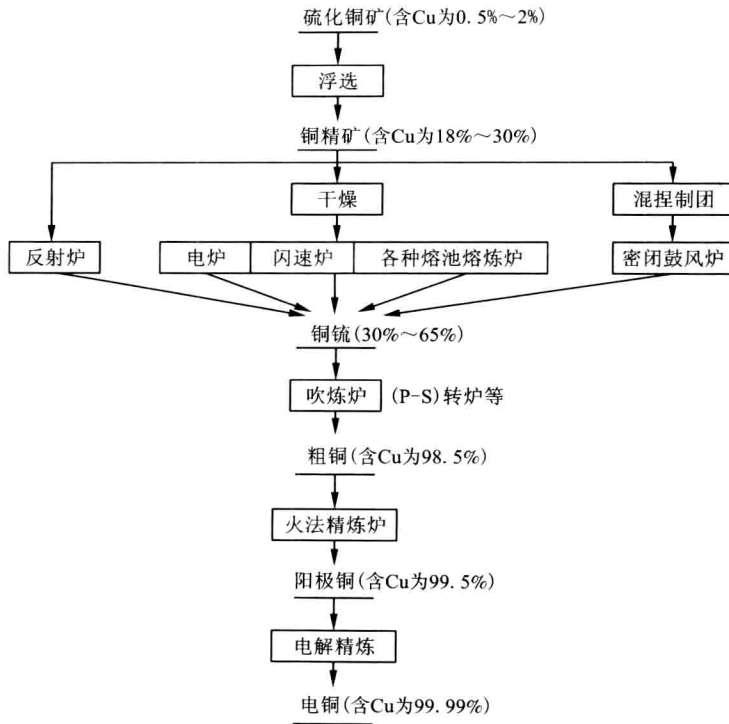


图 1-1 火法炼铜主要流程

在处理硫化铜矿石和精矿的实践中，一般采用鼓风炉熔炼、反射炉熔炼、电炉熔炼和闪速熔炼四种熔炼方法。此外，也有采用连续炼铜的。

从火法处理硫化矿的历史不难看出，冶金方法逐步向节能、高效、少污染发展。20 世纪 30 年代前，鼓风炉熔炼是主要的炼铜方法；30 年代后，反射炉熔炼取代了鼓风炉熔炼；70 年代，闪速熔炼迅速发展，成为当前能替代反射炉的成熟方法。近年来，连续炼铜的三菱法和诺兰达法已实现工业生产。在一些电力便宜的地区和国家也可采用电炉熔炼。电炉熔炼将在镍冶金中详细叙述。

图 1-2 所示为湿法炼铜的主要流程。

湿法冶金是从处理氧化矿、选矿尾矿和铜矿山废矿石发展起来的。此法是用硫

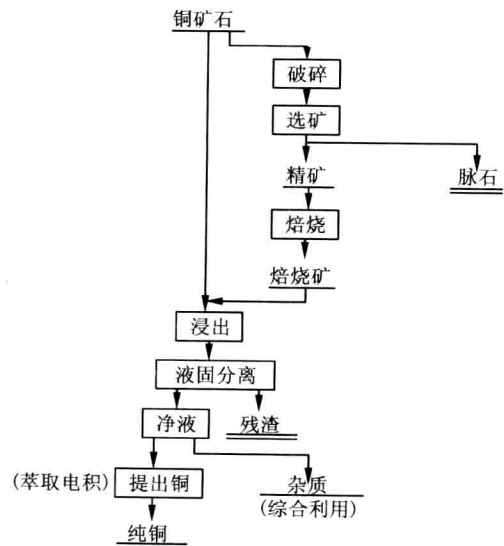


图 1-2 湿法炼铜主要流程

酸、氨的水溶液以及其他溶剂来浸出矿石，铜进入溶液中，并在下一步以金属、氧化物或硫酸铜(胆矾)的形式从溶液中析出。目前，湿法冶金已发展到处理硫化精矿、复合矿等，直接处理硫化精矿是湿法的一个主要发展方向。目前，火法处理硫化矿仍然是现代铜冶金的主流。湿法处理硫化矿在效率和能耗方面尚不如闪速熔炼和三菱连续炼铜等火法优越。从今后铜资源变化情况来看，铜矿日益贫化，低品位硫化矿、氧化矿、复合矿及尾矿将成为主要来源，同时，湿法不产出 SO_2 ，无大气污染问题，故湿法将是今后处理这些原料的好方法。

1.2 铜硫熔炼

铜硫熔炼是在高温和氧化气氛条件下将硫化铜精矿熔化生成 MeS 共融体的方法，又称造硫熔炼。铜硫熔炼将精矿中的铜富集于铜硫中，而大部分铁的氧化物与加入的熔剂造渣。铜硫和炉渣由于性质差别极大而分离。

根据炉料受热方式、热源、炉料所处状态、气氛氧化程度，铜硫熔炼有鼓风炉熔炼、反射炉熔炼、电炉熔炼、闪速熔炼、白银炼铜及一步炼铜等。尽管设备不同，冶炼过程的实质是相同的，都属于氧化熔炼。铜精矿首先熔炼获得铜硫，然后将铜硫吹炼成粗铜，要获得纯度较高的精铜，可将粗铜进行精炼，即火法精炼和电解精炼。

1.2.1 铜硫熔炼的基本原理

铜硫熔炼所用炉料主要是硫化铜精矿和含铜的返料，除含有 Cu 、 Fe 、 S 等元素外，还含有一定量的脉石。如用一般冶炼方法如反射炉处理 S/Cu 比值高的精矿，得到的铜硫品位低。此时，要先进行氧化焙烧，脱去部分硫然后熔炼，才能获得要求品位的铜硫。如采用闪速炉或一步炼铜法则不受 S/Cu 比限制。硫含量大，自热能力好。

炉料中的化合物有如下几种：

(1) 硫化物。熔炼生精矿以 CuS 、 FeS_2 、 FeS 为主；焙砂以 Cu_2S 、 FeS 为主，还有少量 ZnS 、 NiS 、 PbS 等。

(2) 氧化物。 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cu_2O 、 CuO 、 ZnO 等，如炉料为焙砂，则氧化物较多，生精矿中氧化物较少。

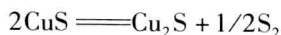
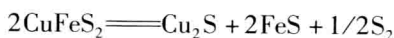
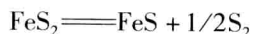
(3) 脉石。 CaCO_3 、 MgCO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等。其中硫化物和氧化物数量占 80% 以上。熔炼过程实质上是铁和铜的化合物及脉石在高温和氧化气氛条件下进行的一系列化学反应，并生成 MeS 相和 MeO 相，即铜硫和炉渣，二者因性质和密度的不同而分离。

熔炼炉料还包括加入的熔剂如石英、石灰石等，与精矿中部分铁和脉石形成炉渣。

1.2.1.1 熔炼过程的化学反应

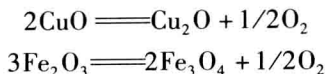
(1) 热分解反应

① 高价硫化物的热分解

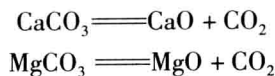


上述反应分解所得的 Cu_2S 、 FeS 高温下稳定，不再进行分解。

②高价氧化物的分解



③碳酸盐的分解

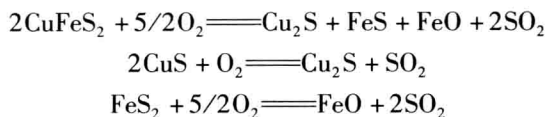


以上分解反应产物是 Cu_2S 、 FeS 、 Cu_2O 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等。

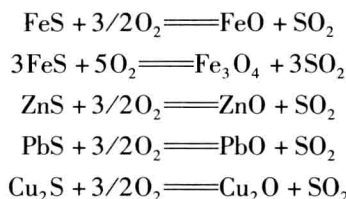
(2) 氧化反应

精矿或焙砂的熔炼在氧化气氛中进行。虽然方法不同，氧化气氛有强弱之别，但都能使 Fe 、 Cu 的硫化物被氧化。

①高价硫化物的氧化



②低价硫化物的氧化



熔炼过程中，低价硫化物的氧化可使 FeS 氧化成 FeO 。当 p_{O_2} 气氛较强时，可生成 Fe_3O_4 。

上述反应中，硫化物反应的顺序是 FeS 、 ZnS 、 PbS 、 Cu_2S 。炉料中主要成分是 FeS 和 Cu_2S ，故 FeS 优先氧化， Cu_2S 后氧化，这是铜钼熔炼的基础。

(3) 交互反应

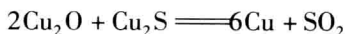
热分解和氧化反应生成的 FeS 、 Cu_2S 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Cu_2O 、 ZnO 等以及炉料中的 SiO_2 由于相互接触，将进行相互反应。

① Cu_2O - FeS 反应

高温下，由于 Cu 对硫的亲合力大于铁，而铁对氧的亲合力大于铜，故能产生如下反应：

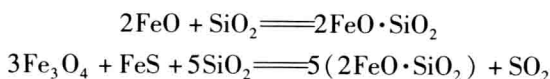


此反应是铜钼熔炼的基础。1300℃、 $K_p = 7300$ 时，反应进行非常彻底。

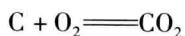
② Cu_2S - Cu_2O 反应

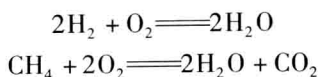
熔炼温度下，反应易进行，此反应是铜钼中有金属铜的原因。当 FeS 含量高时，首先将 Cu_2O 硫化为 Cu_2S ，故铜钼品位不高时， Cu 不可能存在。

(4) 铁的氧化物与脉石的造渣反应



(5) 燃料的燃烧反应





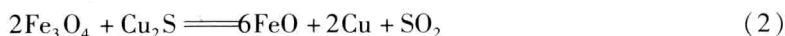
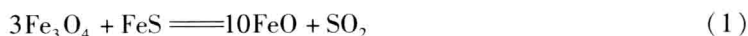
硫化物氧化和造渣反应是放热反应，如能很好利用这些热量，可降低熔炼过程燃料的消耗，甚至实现自热熔炼。

上述反应生成了 FeS、Cu₂S、FeO、Fe₃O₄ 及少量 Cu、Cu₂O 等。氧化物与熔剂中的 SiO₂、CaO、Al₂O₃ 作用生成炉渣，全部硫化物形成铜锍。

1.2.1.2 Fe₃O₄ 在熔炼过程中的行为

熔炼过程中生成的 Fe₃O₄ 分配于炉渣和铜锍中。在较高氧位和较低温度下，固体 Fe₃O₄ 便会从炉渣中析出，生成难熔结垢物，使转炉口和闪速炉上升烟道结疤，炉渣黏度增大，熔点升高，渣含铜升高等。

Fe₃O₄ 与 MeS 间的反应如下：



反应的 ΔG^\ominus 和 K_p 与温度关系值见表 1-3。

表 1-3 Fe₃O₄ - MeS 系反应的 ΔG^\ominus 和 K_p 值

温度/℃	反应(1)		反应(2)		反应(3)	
	ΔG^\ominus	K_p	ΔG^\ominus	K_p	ΔG^\ominus	K_p
1200	21760	5.9×10^{-4}	30072	3.02×10^{-5}	27031	9.78×10^{-5}
1300	10890	3.17×10^{-3}	22965	5.9×10^{-4}	16273	5.6×10^{-3}
1400	-120	9.8×10^{-1}	15828	8.13×10^{-3}	95431	0.174
1500	-8850	123	8691	8.32×10^{-2}	-5669	5.62

可见，Fe₃O₄ 与 MeS 之间的反应在熔炼温度即 1300 ~ 1400℃ 下基本不能进行，当温度高于 1400℃ 时才能进行。

上述反应表明，只有降低 FeO 活度及 SO₂ 分压，Fe₃O₄ 才可能被还原造渣。而 FeO 的活度一般靠加入 SiO₂ 来调整。当有 SiO₂ 存在时，一方面降低了体系反应的温度并增大 K_p 值，另一方面 SiO₂ 与 FeO 造渣，从而减小 FeO 的活度，促进 Fe₃O₄ 分解。反应如下：



当有 SiO₂ 存在时，Fe₃O₄ - FeS 系反应的 ΔG^\ominus 和 K_p 值见表 1-4。

表 1-4 SiO₂ 存在时 Fe₃O₄ - FeS 系反应的 ΔG^\ominus 和 K_p 值

温度/K	1273	1373	1473	1573	1673
ΔG^\ominus	2625	-1350	-6525	-15970	-27545
K_p	0.347	2.08	9.12	224	4080