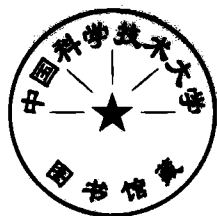


鋁冶金技術講義

杭科文等 編著



冶金工業出版社

出版者的話

鈹是一种重要的有色金屬，它可以制成各种易熔合金，电气工业、輕工业以至原子能工业等都要用到鈹。本書介紹了有关鈹的一般知識，着重叙述了反射爐沉淀熔煉——电解精煉——火法精煉过程。可供有关部門一般技術人員参考，也可作技工学校教材。

本書由杭科文执笔編写，葛濤审校。

01734

目 录

第一章 概 述	3
1. 鋇的性質	3
2. 鋇的用途	3
3. 煉鋇原料	4
4. 鋇的几种火冶方法	5
第二章 反射爐沉淀熔煉	8
1. 反射爐沉淀熔煉的原理	8
2. 各种爐料的作用和反应	8
3. 反射爐沉淀熔煉的操作实践和技术条件	11
4. 沉淀熔煉的配料計算	16
5. 反射爐熔煉的設備	19
6. 沉淀熔煉的产品	22
第三章 电解精煉	26
1. 电解精煉的特点	26
2. 造液	27
3. 电解条件的控制	29
4. 电解精煉的設備	33
5. 鋇电解的实践	34
6. 阳極泥的处理	35
第四章 火法精煉	36
1. 火法精煉的理論基础	36
2. 火法精煉的操作实践	39

出版者的話

鈹是一种重要的有色金属，它可以制成各种易熔合金，电气工业、輕工业以至原子能工业等都要用到鈹。本書介紹了有关鈹的一般知識，着重叙述了反射爐沉淀熔煉——电解精煉——火法精煉过程。可供有关部門一般技術人員参考，也可作技工学校教材。

本書由杭科文执笔編写，葛濤审校。

01734

目 录

第一章 概 述	3
1. 鋇的性質	3
2. 鋇的用途	3
3. 煉鋇原料	4
4. 鋇的几种火冶方法	5
第二章 反射爐沉淀熔煉	8
1. 反射爐沉淀熔煉的原理	8
2. 各种爐料的作用和反应	8
3. 反射爐沉淀熔煉的操作实践和技术条件	11
4. 沉淀熔煉的配料計算	16
5. 反射爐熔煉的設備	19
6. 沉淀熔煉的产品	22
第三章 电解精煉	26
1. 电解精煉的特点	26
2. 造液	27
3. 电解条件的控制	29
4. 电解精煉的設備	33
5. 鋇电解的实践	34
6. 阳極泥的处理	35
第四章 火法精煉	36
1. 火法精煉的理論基础	36
2. 火法精煉的操作实践	39

第一章 概 述

1. 鉍的性質

鉍的化学符号是 Bi，原子量为 209，比重为 9.8，純鉍的熔点是 271°C ，沸点为 1506°C ，常用的原子价是三价。

鉍是銀白色而略带玫瑰紅的金属，性質硬且特別脆，在常温时不受空气氧化，但在加热發紅时（約 $500-600^{\circ}\text{C}$ ）能被空气和水蒸气氧化，形成一層氧化鉍的薄膜，好像豆腐衣一样；攪拌后就变成粉末状的渣子。

加热熔化至 1300°C 以上时，鉍变成气体大量揮發。

鉍与其他金属相反，由液体冷凝成固体时，体积不是收縮而是膨脹，体积膨脹約三十二分之一吋。

2. 鉍的用途

1. 由于鉍冷凝时体积膨脹，和其他金属混合成合金时也不失去这个性質，所以常用鉍和錫、鉛等作成合金，鑄造印刷上所用的鉛字，冷凝时可以充滿鑄模，使鉛字中很細的笔划也能完整齐全。

2. 鉍和鉛、錫、鎢組成熔点低于 100°C 的易熔合金，用这种合金作成电气保險器，消防信号器，自动灭火器等。

3. 由鉍、鉛、錫各三分之一制成的焊錫，熔点只有 155°C ，可以焊补各种金属用器。

4. 高純度鉍（含 Bi99.99% 以上），可以制造医药，香料，玻璃等，如制造次硝酸鉍，次碳酸鉍，次沒食子酸鉍等等。

5. 超高純度鉍 (99.999% 以上), 可用于原子能工业上。

3. 煉鉍原料

煉鉍原料有鉍矿砂及其他金屬廢料。

鉍矿大体上分为氧化鉍矿与硫化鉍矿两大类, 其中硫化矿占大多数, 氧化矿則較少。

氧化矿中的鉍, 大部分是以 Bi_2O_3 (三氧化二鉍) 的形态存在于矿石中, 而硫化矿中的鉍則大部分以 Bi_2S_3 (三硫化二鉍) 的形态存在于矿石中。矿石中除了鉍的化合物以外, 还有銅、鉄、鉛、砷等金屬和非金屬的杂质, 以及脉石如 SiO_2 (二氧化矽)、 CaO (氧化鈣)、 Al_2O_3 (氧化鋁) 等等。

自然界中大部分鉍矿是与銅、鉛、銻、鎢、鉬、錫等共生的, 鉍在这些矿里含量并不高, 需經過选矿才能提高鉍的含量; 但也有一小部分矿床, 鉍矿在其內以天然鉍砂存在, 不需要經過选矿含鉍量即已很高。

有些矿石 (如鉛矿中) 若含鉍量过低时, 选矿也很难富集, 这时即送去先提取別的金屬, 然后再从这些金屬的下脚泥和廢料中来提取鉍。如鉛矿中含有少量鉍, 往往是先送到煉鉛厂去提取鉛, 然后再从鉛渣和鉛阳极泥中回收鉍, 錫厂的爐渣也是回收鉍的原料, 这些原料都属于“其他金屬的廢料”。

鉍砂成分举例如表 1。

銻 砂 成 分

表 1

編 号	含 量 %						
	Bi	Cu	S	Te	As	Pb	SiO ₂
1	51.1	0.3	8.48	6.31	0.89	2.04	—
2	58.04	0.36	7.68	7.40	0.60	2.8	1.80
3	45.88	0.48	12.56	16.65	1.04	2.11	3.50
4	54.1	0.12	10.1	7.98	1.05	1.51	2.96
5	30.88	1.2	21.5	22.25	2.44	2.33	3.25
6	38.4	0.26	17.7	16.64	1.59	1.32	4.94

4. 銻的几种火冶方法

銻矿的处理一般是根据矿砂的种类不同而采用不同的冶炼方法。

氧化矿的处理方法比較簡單，一般先在反射爐内进行还原熔煉，获得粗銻后，将粗銻鑄成阳極进行电解除去金、銀、鉛，然后再进行火法精煉除去残余的銅、鉛等杂质，获得品位在 99.99% 以上的高纯度銻。

硫化矿的处理方法比較复杂，亦需經過反射爐粗煉，电解精煉和火法精煉等步骤。硫化矿的粗煉有三种方法，即熔析熔煉，还原熔煉和沉淀熔煉等，现将这几种方法介紹和比較于后。

熔析熔煉 熔析熔煉的目的，是从硫化矿石中分离出較純的硫化銻。过程比較簡單，将硫化銻矿装在坩堝内或反射爐中加热至硫化銻的熔点 800°C 左右，这时矿石中的硫化銻及其它熔点低的金屬硫化物熔化而流出来，其他杂质和脉石

因熔点高不熔化，結果能使硫化鉍与其他脉石分开。

这个方法得到的产品不是金属鉍而是硫化鉍，要获得金属鉍，还需经过焙烧成氧化物后再还原成金属鉍。

这个方法的缺点是不能直接获得金属鉍，另外，渣里面含的硫化鉍还较高，需进一步回收，所以熔析熔炼应用不广。

还原熔炼 还原熔炼是将氧化鉍矿或者是经过氧化焙烧的硫化矿还原为金属鉍的方法。将矿砂加入还原剂(粉煤)、助熔剂(碱粉)在反射爐或坩埚爐中加热熔化，这时氧化鉍和其他金属氧化物被碳及一氧化碳气体还原为粗鉍，矿石中的脉石如二氧化矽、氧化鈣、氧化鉄等成分与加入的熔剂造渣。如果矿石中含有銅，則在配料中加入一些硫化鉄矿，使銅成为硫化亞銅(Cu_2S)与硫化鉄(FeS)組成冰銅。由于爐渣、冰銅、粗鉍的比重不同，在爐内分为三層，将渣和冰銅除去后即得到粗鉍。

还原熔炼的冰銅，一般含鉍5—8%，这种冰銅需经过焙烧去硫后再回爐处理，含鉍高的爐渣亦回爐处理。

还原熔炼必須是用氧化矿，如果是硫化矿則要先經焙烧去硫，使硫化矿变成氧化矿以后才能用还原熔炼的方法处理。因此，对硫化矿來說，采用还原熔炼需经过两个步驟，且需增加一套焙烧設備。在焙烧过程中有部分鉍易損失，产生含二氧化硫較高的廢气，这些廢气对人的健康有很大害处，处理这种廢气又較困难，故采用这个方法的也不普遍。

沉淀熔炼 沉淀熔炼又叫作加鉄还原法。用鉄还原硫化鉍成金属鉍，得到的粗鉍再經火法精煉或电解精煉得到純度較高的鉍。某厂采用的即为此法，其流程如圖1所示。

本書重點介紹的就是這種方法，詳細情形將在以下各章中討論。

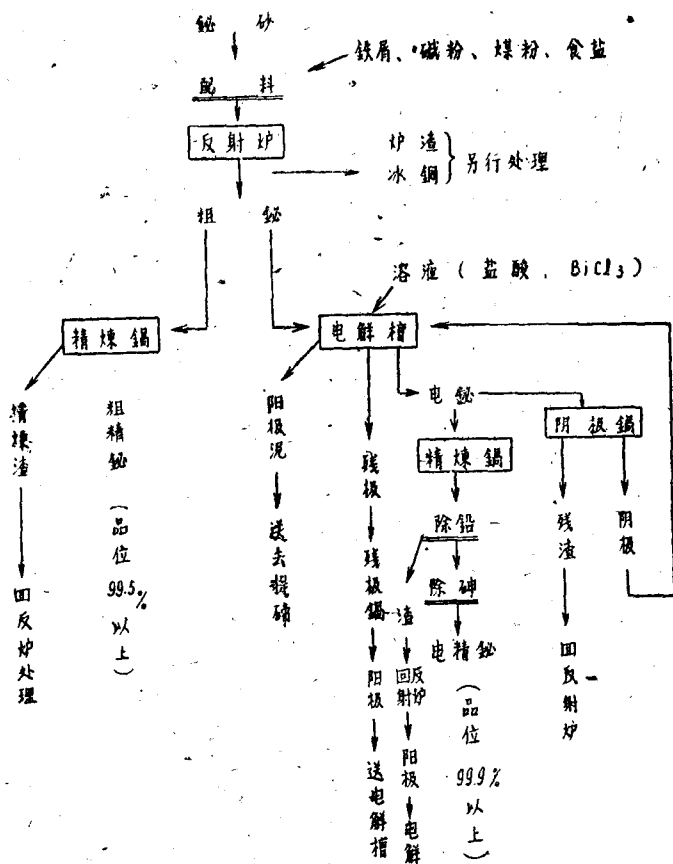


圖 1 用沉淀熔煉法煉鉍的流程圖

第二章 反射爐沉淀熔煉

1. 反射爐沉淀熔煉的原理

沉淀熔煉是直接從硫化鉍礦提取金屬鉍的冶煉方法。這方法的實質是利用各種對硫的亲和力比鉍大的金屬來從硫化鉍中取代出金屬鉍。

我們知道，大部分金屬都能夠和硫結合生成硫化物，但有的金屬生成硫化物比較容易，有的金屬則比較困難。凡是生成硫化物容易的我們叫作該金屬對硫的亲和力大，我們根據金屬生成硫化物的難易程度排隊如下：

鎢、錳、銅、鐵、鎳、錫、鉛、銻、鉍、汞。

在前面的金屬都比較后面的金屬容易生成硫化物，前面的金屬都能夠將后面的金屬硫化物還原為金屬，例如鐵排在鉍、銻、鉛、錫的前面，所以鐵可以將硫化鉍、硫化銻、硫化鉛還原為金屬鉍、銻、鉛，而鐵和硫則結合生成硫化鐵；但銅排在鐵的前面，所以鐵不能還原銅，銅則生成硫化銅。

因此我們知道，沉淀熔煉就是利用金屬鐵比鉍、銻、鉛、錫等金屬容易生成硫化物的性質，用鐵去還原礦石中硫化鉍為金屬鉍的冶煉方法。

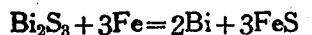
2. 各種爐料的作用和反應

在反射爐內進行沉淀熔煉，要加入熔劑和還原劑，主要是加入鐵屑、煤粉、鹼粉和食鹽等，它們的作用分述於后：

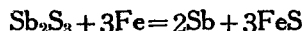
鐵屑 前面已經講過，加鐵屑主要是使硫化鉍和其他金屬硫化物還原成金屬，它們的反應如下：



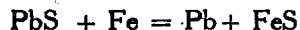
“Me”代表各种不同的金属，MeS 即各种金属的硫化物，遇到铁以后即被还原成金属，例如：



硫化铋 铁屑 金属铋 硫化铁



硫化锑 铁屑 金属锑 硫化铁

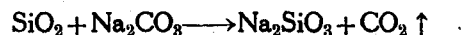


硫化铅 铁屑 金属铅 硫化铁

这些被还原出来的金属，都与铋一起组成合金（我们叫作粗铋），由于比重的关系它们沉在炉底；生成的硫化铁与硫化亚铜和其他未还原的硫化物一起，组成冰铜，它们的比重较粗铋小，因此附在粗铋上面。这就是铁屑的作用。

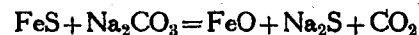
碱粉 碱粉即碳酸钠（ Na_2CO_3 ），加入碱粉的目的，是为了降低矿石中的脉石，如二氧化矽、氧化钙、氧化铝等的熔点；使其很快的熔化造渣，并使渣变稀，降低炉渣的比重，因此碱粉被叫作助熔剂。

碱粉为什么能起助熔剂的作用？因碱粉加入后，与炉料中的脉石发生作用，使它们变成新的化合物，改变了它们原来的性质，例如：二氧化矽（ SiO_2 ）本身的熔点很高，粘度很大，加入碱粉后，碳酸钠即与二氧化矽起作用生成矽酸钠。



矽酸钠的熔点很低，流动性很大，比重轻。

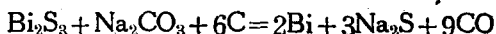
此外，碱粉还可以使硫化铁氧化，而以硫化钠进入冰铜中去，降低了冰铜的熔点和比重：



碱粉也可以将硫化铋氧化，

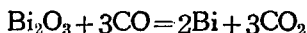
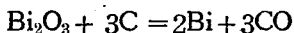


这个反应是我们不希望的，因为所生成的氧化铋很可能到爐渣里去，造成铋的损失。因此在加入碱粉的同时，也应加入一些烟煤粉，保持微还原气氛，防止铋的氧化。另外碱粉和烟煤粉也可以起一部分脫硫作用：



碱粉还可以把 As、Sb 等氧化，使其造渣或揮發。

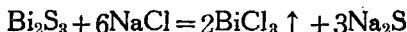
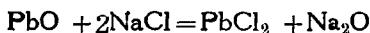
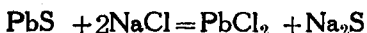
煤粉 煤粉的成分主要是含碳 (C)，碳可以用作还原剂，因此加入煤粉主要是起还原作用，如：



所以，如果含氧化铋很多，加入煤粉亦多，如果爐料硫化铋多，为了防止铋的氧化入渣，也应保持爐内还原气氛，加入少量煤粉。

如果爐料中加入的铁屑很多，则不能加入太多的煤粉，以免把氧化铁还原成金属铁，造成爐内积铁现象。

食盐 加入食盐能使爐料熔化快，同时渣很稀，但不能多加，否则钠要变成氧化钠揮發損失，此外食盐还可以除去一部分鉛，如：



由上面的分析可知，在沉淀熔煉过程中，在爐内同时进行着四个主要作用，即：

(1) 铁屑还原硫化铋成粗铋 (这是最主要的反应)。

(2) 生成的硫化铁、硫化铜組成冰銅。

(3) 脉石和熔剂造渣。

(4) 粗铋、冰銅、爐渣按着它們的比重不同在爐內分成三層，我們按着層次將爐渣、冰銅放出，最后就可以得到粗铋。

沉淀熔煉的主要反應是鐵還原硫化鉍的反應，這個反應溫度越高，反應就越完全。鐵和硫化鉍都是固體，它們的接觸很難完全，所以礦砂中的硫化鉍很難能全部被鐵還原，總有一些硫化鉍進入冰銅或爐渣中。為了提高鉍的突收率，要求作到下面幾點：

(1) 熔化溫度要高，反應時間要足夠，但爐溫不能超過 1300°C ，熔化時間不能太長，不然鉍的揮發損失多。

(2) 鐵屑的粒度要細，要乾淨。

(3) 硫化鉍砂的品位要高，最好沒有脉石，不然防碍硫化鉍和鐵的接觸，影響鉍的回收率。

(4) 鐵屑和硫化鉍砂的接觸均勻，拌料工作要做好。

如果鉍砂中有大量脉石，應加入足夠的熔劑，使它們在熔化期迅速造渣和硫化鉍分開。為了提高鉍的回收率，不希望加入大量的反回渣，渣多了影響硫化鉍和鐵的接觸。

沉淀熔煉雖然消耗部分鐵屑，但可以省去氧化焙燒的過程，在熔煉時硫基本進入了冰銅，爐氣中二氧化硫 (SO_2) 的有害氣體量很低；因為硫化銅可以與硫化鐵中形成冰銅而與粗鉍分開，所以粗鉍含銅雜質比較低。因此這個方法有它的優越性。

3. 反射爐沉淀熔煉的操作實踐和技術條件

鉍反射爐操作共分為下面幾個步驟：

升温→封口→拌料→加料→熔化→扒渣→放冰鋼→降温
→出鉍→清爐→升温。

升温 爐温由低逐漸升高，升到 1250°C — 1300°C 即可加料，在升温中，必須掌握好进度，要求均匀上升。如果是新爐子，从 0°C 升到 1300°C 就需要四天以上的時間，在这些時間中必須按計劃掌握好每一个小时所升的温度，这样作就能避免耐火材料的爆裂。

封口 在封口之前，需作好一些准备工作。首先是拌焦炭粉，其比例按 60%—70% 的焦炭粉中掺入 40%—30% 的火泥。先将焦炭粉和火泥拌均匀，然后洒水，拌得不要太潮，如拌得太潮，封好爐子后，在高温下容易裂开；并且要敲得紧，因为爐料熔化后压力很大，容易冲出来。

拌料 拌料就是将鉍砂与熔剂（鉄屑、碱粉、煤粉、食盐）均匀混合，数量要按比例称取准确。拌好后用蒲包装好放在加料台上，到一定温度就开始加料。

加料 在加料之前要与燒火同志联系好，将烟道閘門閘住，关好風，拉开爐門就开始加料。加料时，从火桥到爐口逐步加进去，加料的高度要低于火桥的 $\frac{1}{3}$ ；在加到靠近火桥的爐門时逐漸加高，在加到靠近直烟道的爐門时再逐漸降低，最后要低于直烟道，不可把直烟道堵塞，否則烟气抽不出去，影响抽力。如果加料时不将閘門閘好，則爐料要从烟囱处被抽跑了，这样对金屬和熔剂会造成浪费。

熔化 爐料加好后即是熔化阶段，这时主要是控制燒火，一开始时閘門微开，主風开小。燒到 15—30 分鐘后，把扒渣口爐門当中一塊火磚拿掉，檢查爐料的表面熔化状态，如表面开始有液体流出，即表示爐料开始熔化，这时閘門可

拉开，主風也同时开大，这是正常的情况。

为了使反应正常，爐温要保持 1300°C 左右，火焰不能間断，此时燒火特別重要，火焰要燒得發白而不發紅，煤層要燒得厚些而不能太薄。

爐內从剧烈的翻泡到慢慢的翻泡，直到不翻泡，这种情形表示爐料反应已完全，即可以开始扒渣出鉍了，但为了准确起見，还必须用搗棒檢查爐料分層情况，分層好了可出，分不好还要再等一等，但这时不可攪动料層，以免影响分層。

扒渣、放冰銅 扒渣和放冰銅差不多是在同一个阶段上，这时所要特別注意的是要扒得輕，不要攪动鉍水，以免把鉍水帶到渣中造成損失。

冰銅的流动性較好，渣扒完后即可将冰銅自动放出。但需經常檢查爐內冰銅数量，如果接近放完时，要用勺子将流出的冰銅接下倒到鉄板上，檢查看是否有鉍水帶出。如果發現帶鉍，則应立即停止放冰銅，准备出鉍。

出鉍 出鉍时将温度降低到大約 $700-800^{\circ}\text{C}$ ，工具和鑄阳極的膜子均需整理好烘干，以免發生爆炸和阳極断裂。

沉淀熔煉的各个阶段所应控制的条件大致如下：

温度 在不同的阶段应控制不同的温度。

(1) 熔化阶段：温度要高，使硫化鉍和鉄屑的反应完全，避免鉍的損失，同时有些脉石的熔点很高，若温度不高則不能很快造渣，但温度不能超过 1350°C 以上，超过此温度时鉍的揮發損失很大，因此，为了保持熔化期爐温能到 1350°C ，必須在加料前将爐液升高，避免冷爐加料，因爐料是冷的，如果爐子温度不高，就容易造成爐子結塊，夹生料等事故。