

硫化矿冶炼的进展

(上册)

基本原理

ADVANCES IN

H. Y. 索恩

D. B. 乔治

A. D. 曾凯尔 编

包晓波

邓文基 等 译

*Sulfide
Smelting*

冶金工业出版社

硫化矿冶炼的进展

(上 册)

基 本 原 理

H.Y.索恩 D.B.乔治 A.D.曾凯尔 编

包晓波 邓文基 等译

赵天从 校

冶金工业出版社

内 容 简 介

本书译自美国采矿冶金石油工程师学会所属冶金学会1983年出版的论文集《ADVANCES INSULFIDE SMELTING》。全书分两卷。I卷为硫化矿冶炼的基础理论, II卷为生产技术和实践。本书(上册)为第I卷, 主要包括铜、镍、铅、锡等重金属冶炼过程的化学、热学和传递原理、冶炼过程中间产物和杂质行为的热力学、动力学及有关机理、控制等。并给出有关参考文献。

本书可供大专院校冶金专业师生, 从事有色金属冶金、科研、设计、生产和管理等人员参考。

硫化矿冶炼的进展

(上 册)

基 本 原 理

H. Y. 索恩 D. B. 乔治 A. D. 曾凯尔 编

包晓波 邓文基 等译

赵天从 校

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 12 5/8 字数 334 千字

1990年12月第一版 1990年12月第一次印刷

印数00,001~6000册

ISBN 7-5024-0736-7

TF·162 定价9.50元

译 言 的 话

《硫化矿冶炼的进展》译自H.Y.索恩、D.B.乔治和A.D.曾凯尔合编、由美国采矿冶金石油工程师学会所属冶金学会1983年出版的《Advances in Sulfide Smelting》。原书分两卷。第I卷为硫化矿冶炼的基础理论，共收集论文21篇；第II卷为生产技术和实践，共收集论文35篇。

全书着重讨论了硫化矿冶炼的科学研究、工艺技术和工业生产，并通过世界16个有名的冶炼厂实例，全面系统地介绍了以铜、镍、铅、锡为主的重金属火法冶炼的科学研究、工厂设计、生产方法和操作、经济和环境保护等内容，反映了本世纪80年代世界硫化矿冶炼的科研成果和生产技术现状及发展。

本书翻译出版的目的在于帮助我国广大冶金工作者了解国外硫化矿提取和生产的主要理论研究、科研成果、新技术和生产操作，针对我国有色金属工业的科研和生产现状，借鉴国外的经验，促进我国有色冶金工业的发展。

全书根据原书两卷的内容，分别译成上、下两册出版，本书为上册。

参加全书翻译工作的有包晓波（1、10、14、20、22、25、27、28、33、35、39、40、43、48篇）、邓文基（4、6、19、23、24、36、37、38、42、44、45篇）、陈素秋（3、5、7、13、18、31、34、52篇）、徐传华（8、21、41、46、54篇）、李织云（12、17、30、53篇）、马赛骏（22、47、55篇）、章伯垠（29、41篇）、张友余（9、26篇）、梁瑞珠（15、32篇）、邹一德（16、50篇）、罗庆文（2、49篇）、马跃华（11篇）、黄汉年（51篇）、覃国定（56篇）。上册由中南工业大学赵天从教授审校，下册由北京有色冶金设计研究总院黄其兴高级工程师审校。全书的翻译

组织工作和书写格式，计量单位技术名词及公司、工厂名称等的统一工作由包晓波、邓文基负责。

本书的翻译出版得到了中国有色金属工业总公司，特别是科技部副主任黄恩兆同志的鼎力支持，谨致谢意。

由于译者水平所限，书中难免有错误和不妥之处，在此恳请读者批评指正。

1989年8月

中 译 本 序

英文版《硫化矿冶炼的进展》是1983年11月6~9日美国采矿冶金石油工程师学会所属冶金学会在加利福尼亚州旧金山举行的提取和生产冶金会议及同年国际硫化矿冶炼专题讨论会的论文集。

全书分两卷。第Ⅰ卷为硫化矿冶炼基础理论，收录论文21篇，第Ⅱ卷为生产技术和实践，收录论文35篇。第Ⅰ卷内容包括铜、镍、铅、锡等重金属火法冶炼过程的化学、热学和传递原理、冶炼过程中间产物和杂质金属行为的热力学、动力学及有关机理。第Ⅱ卷内容包括硫化矿火法冶炼的通用技术及新的或发展中的方法、16个世界有名的冶炼厂的生产实践现状、冶炼厂环境控制、烟气净化和处理以及建厂生产的经济问题。这56篇论文都是各国知名专家的科研成果或经验总结，在一定时期内，对国内外具有参考价值。

世界重金属资源向以硫化矿物占绝大比例，而对国民经济和四化建设有重大关系的铜、镍、铅、锡等金属仍以火法冶炼工艺为主。因此，如何通过火法冶炼充分利用金属硫化矿，提高金属回收率、节约能源、降低生产成本，是摆在有色冶金工作者面前的一个重要课题。

现国内外每年都出版与有色冶金有关的专题论文集，有的以某些金属命名，有的标以某种冶金方法或个别生产过程，而象《硫化矿冶炼的进展》这样具有广泛的研究对象，又有丰富的理论内容的论文集，尚付缺如。本书的译者大都从事火法冶金多年，具有丰富理论和实践经验。中译本的问世，将帮助国内广大冶金工作者从中看到在由硫化矿提取主要金属和分离伴生杂质方面，国外已有哪些科研成果和工厂生产经验，已作过哪些理论探讨和

引证计算，又对发展前景有什么启示和依据。这些资料都是很宝贵的，可以认为，这不仅是颇具参考价值的专题科研和生产报道，也可作为有一定系统性和全面性并且理论结合实际的火法冶金教学参考书。

赵天从

英文版前言

国际硫化矿冶炼专题讨论会是美国采矿冶金石油工程师学会所属冶金学会为出版提取和生产冶金专题论文集而召开的一次重要会议。会议论文集收集有硫化矿冶金领域的数十篇重要文章，因而有助于进一步了解硫化矿冶炼的科学研究、工艺技术和工业生产。这次会议的论题是硫化矿冶炼的进展。目前虽然世界范围内的金属市场价格暴跌，但是各国与会代表和本学会会员都以积极的态度探讨了有关的问题。由于会员的积极合作和努力，使这次专题讨论会取得了圆满成功。这次研讨会的内容包括硫化矿冶炼的科学研究、设计、操作、经济和环境保护等，涉及范围很广。

这次专题讨论会的全部论文均由一些有权威的专家撰写的。这些论文全面系统地反映了硫化矿冶炼的工艺技术概况和发展趋势，有助于有色冶金工业的发展。

编者在此仅向各位学者、各学会和公司给予的踊跃投稿和支持，使这次专题讨论会顺利召开表示衷心的感谢。另外，还要对前任的金属学会会长K.R.理查兹(Richards)先生、W.J.施利特(Schlitt)先生及许多其他金属学会会员为这次会议提供的积极支持表示致意。

编者对为本论文集征集论文和组织技术会议的Y.A.张(Chang)先生、T.D.查特温(Chatwin)先生和J.C.艾加沃尔(Agarwal)先生以及参加会议筹备工作的A.R.斯科特(Scott)先生、M.扎贝尔(Zabel)先生和金属学会总会的全体人员表示感谢，对审阅论文手稿的J.E.霍夫曼(Hoffman)

先生、修正手稿和提供其他帮助的犹他大学的E.奥基 (Aoki)
先生及其秘书和全体工作人员一并致谢。

犹他州盐湖城犹他大学

H.Y.索恩

犹他州盐湖城肯尼柯特铜公司

D.B.乔治

得克萨斯州休斯敦埃克森矿物公司

A.D.曾凯尔

1983年7月

目 录

1. 硫化矿冶炼的原理.....	1
2. 铜-硫熔体中氧的活度系数	33
3. 硫在铁、钴、镍及其合金中的热力学性质.....	39
4. 铜精矿直接熔炼的研究.....	56
5. 三元系Cu-Ni-S和Fe-Ni-S的热力学分析.....	74
6. 关于芒特·艾萨铜精矿悬浮熔炼的研究	80
7. 各种元素在炼铜系统中的分配特性.....	100
8. 铜冶炼中砷、锑、铋分配行为的热力学评价.....	119
9. 硅酸盐炉渣中砷的分子形态分析.....	143
10. 高品位铋中PbS和Ag ₂ S _{0.5} 的活度.....	170
11. 硫化物冶炼相中砷蒸发化学的研究.....	196
12. 金属在铋和粗铜相间分布的热力学研究.....	213
13. CaF ₂ 和CaCl ₂ 对硫在熔融铜和CaO熔剂间分配的 影响.....	223
14. 铜熔炼的热力学.....	232
15. 金属硫化矿旋涡熔炼的热力学和动力学.....	248
16. 铜熔炼中铋-渣平衡的一些新见解	259
17. 在铜冶炼作业中平衡计算的应用.....	273
18. 不产生SO ₂ 的黄铜矿还原焙烧.....	296
19. 从工业炼铜反射炉炉渣中回收铜.....	308
20. 低铜高钠硫的吹炼.....	328
21. 金属硫化矿的石灰强化还原.....	340
参考文献.....	360

1. 硫化矿冶炼的原理

美国哥伦比亚大学 亨利·克鲁姆矿业学院
N.J. 锡梅利斯 (Themelis) H.H. 凯洛格 (Kellogg)

摘 要

本文评述了构成铜、镍、铅硫化矿熔炼理论基础的化学原理、热原理和传递原理。现代熔炼方法可区分为闪速熔炼和熔池熔炼两种基本类型。前者的主要反应发生于含氧气体与精矿颗粒之间，后者的反应是精矿在铕、渣和炉气湍动的熔池包裹下进行的。本文讨论了传热和传质现象的控制，提出了两者相互间的关系。

引 言

硫化矿熔炼可划分为有色金属硫化矿精矿的直接熔炼和吹炼，其目的之一是把有价金属富集在铕相内，或者进而把铕中不希望的组分优先氧化掉，从而产出粗金属。硫化矿熔炼法不仅现在而且在可预见的未来仍是从硫化矿精矿中生产铜和镍的主要方法^[1]。过去，这种方法也用于反射炉和膛式炉处理硫化铅精矿^[2]，现在几种有前途的由硫化铅精矿产出粗铅的直接熔炼新工艺正在发展中^[3, 4, 5, 6]。

最近十年，硫化矿熔炼的工艺设计有两种准则具有特别重要的意义，即必须节约能源和改善环境控制。这些准则已促进许多新工艺的开发并迫使人们作出相应的努力来提高硫化矿熔炼的技术水平。一般说来，这些新工艺和老的熔炼工艺一样，是基于同

样的化学的和热的现象。然而，这些新方法通过加快反应速度、充分利用各种硫化矿的热能和利用富氧等设计原理，在节能、环境控制和其他操作指标方面具有显著的优越性。

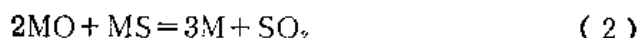
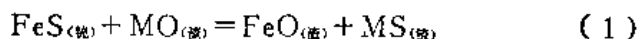
本文是一篇关于化学原理、热原理和质传递原理的述评。这些原理是硫化矿熔炼工艺设计的基础。第一部分研究硫化矿熔炼方法所依据的化学的和热的基本原理，并说明对不同金属之间存在的差别及现有认识上的分歧，但限于篇幅不能对每一金属作出详细评论。

第二部分分析如何控制各种熔炼反应器中熔炼和吹炼速度的传递现象。为此，作者将熔炼方法分为闪速熔炼和熔池熔炼两大类。前者系精矿在氧化性气流中的悬浮和反应；后者是精矿在与渣、铕熔体的接触中进行加热和反应。

化学原理和热原理

优先氧化

硫化矿熔炼的最大的价值归因于可利用以下两个反应的热力学平衡：



上述反应式中，符号M表示金属铜、铅或镍。在一定的温度和成分条件下，会促使（1）和（2）两反应向右进行，并实际接近完成。反应（1）能使含有铁和其他金属硫化物的铕优先氧化掉其中的FeS。反应（2）表示MS形态中的S能够作为金属氧化物的还原剂，从而为采用有色金属硫化矿优先氧化生产粗金属提供了依据。

表1-1所列是在典型的熔炼温度1500K下，反应（1）的热力学效应。假设所有物质在标准状态下都是液体（即使纯物质可能是结晶体），目的是使它们的行为更加接近液态渣和铕中各组分的行为。表1-1中所有反应在标准状态下都是放热的，并且可自发地从左向右进行；这些特性多半是由于FeO的热力学稳定性

表 1-1 硫化物、氯化物在1500K时交互反应的热化学性质

反 应	1500K			
	ΔH°		ΔG°	
	焦/摩	(卡/摩)	焦/摩	(卡/摩)
$\text{FeS}_{(\text{液})} + \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{液})} = \text{Cu}_2\text{S}_{(\text{液})} + \text{FeO}_{(\text{液})}$	-138081	(-32980)	-132763	(-31710)
$\text{FeS}_{(\text{液})} + \text{PbO}_{(\text{液})} = \text{PbS}_{(\text{液})} + \text{FeO}_{(\text{液})}$	-76828	(-18350)	-58741	(-14030)
$\text{FeS}_{(\text{液})} + \text{NiO}_{(\text{液})} = \text{NiS}_{(\text{液})} + \text{FeO}_{(\text{液})}$	-48441	(-11570)	-54638	(-13050)
				41800
				111
				79.6

注：表中除 $\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{液})}$ 数据来自(美国)国际铜研究协会(INCRA)⁽³⁾外，其余数据均来自(美国)陆海军和国家航空与航天局联合管理局(JANAF)⁽⁷⁾， $\text{NiO}_{(\text{液})}$ 的熔化焓(25焦/(摩·K))是作者根据 $\text{NiO}_{(\text{固})}$ 的熔点(2257K)估算的， $\text{NiO}_{(\text{固})}$ 的数据来自美国矿业局通报672号(U.S.B.M.Bull672)⁽³⁾。

表 1-2 反应 $\text{MO} + \text{MS}$ 的热化学性质

反 应	焦/摩(卡/摩), 1500K		焦/摩(卡/摩), 1800K	
	ΔH°	ΔG°	ΔH°	ΔG°
$\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{液})} + 2\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{液})} = 6\text{Cu}_{(\text{液})} + \text{SO}_2$	30438 (7270)	-53926 (-12880)	—	—
$\text{PbS}_{(\text{液})} + 2\text{PbO}_{(\text{液})} = 3\text{Pb}_{(\text{液})} + \text{SO}_2$	145282 (34700)	-60792 (-14520)	—	—
$1/2\text{NiS}_{2(\text{液})} + 2\text{NiO}_{(\text{固})} = 7/2\text{Ni}_{(\text{固})} + \text{SO}_2$	218467 (52180)	33201 (7930)	289839 (64450)	-5510 (-1340)
$\text{ZnS}_{(\text{固})} + 2\text{ZnO}_{(\text{固})} = 3\text{Zn}_{(\text{气})} + \text{SO}_2$	940960 (224730)	168477 (40240)	—	—

注：表中除 $\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{液})}$ 数据来自(美国)国际铜研究协会⁽³⁾， $\text{ZnO}_{(\text{固})}$ 和 $\text{NiO}_{(\text{固})}$ 的数据来自美国矿业局通报672号⁽³⁾， $\text{ZnS}_{(\text{固})}$ 数据来自H.H.凯洛格(Kellogg)⁽¹⁰⁾外，其余均来自(美国)陆海军和国家航空与航天局联合管理局⁽⁷⁾。

比FeS大得多的缘故。

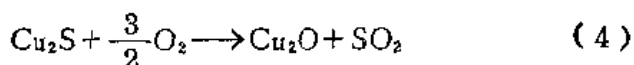
在铕的熔炼过程中，表1-1中各反应的每种成分溶解在铕或渣中，其活度小于1。MO在渣中的活度应尽可能小，以使其在渣中损失达到最小。MO的活度可用下式表示：

$$\alpha_{MO(渣)} = \frac{\alpha_{MS(铕)}}{\alpha_{FeS(铕)}} \cdot \frac{FeO(渣)}{K_{平衡}} \quad (3)$$

式(3)表明，可从以下几方面使渣中溶解的MO的损失减到最小： $K_{平衡}$ （例如Cu与Pb比较）值要大；铕中FeS要富，而MS要贫，以便使 $\frac{\alpha_{MS}}{\alpha_{FeS}}$ 的比值减到最小；要造FeO活度小的渣。铕和渣，尤其是渣是非理想溶液，如果利用这些平衡数据来预测金属在铕、渣之间的定量分配均须考虑这种非理想溶液的性质。

表1-2总结了反应(2)对几种有色金属的热化学性质。这些反应都是吸热反应，因此，当温度升高时，平衡向右移动。在1500K时，反应对铜或铅的生成是非常有利的，但是，当SO₂的分压接近101325帕（1大气压）时，硫化镍还原氧化镍之前，反应(2)要求的温度为1800K或更高。

为了使MS优先氧化生成金属(M)而不是氧化物(MO)，特别重要的是必须把反应(2)的平衡推向右边。这可以铜为例说明如下：如果在1500K条件下，向熔融的硫化铜鼓入空气，反应(4)和(5)都将强烈自发地从左向右进行，因而可以产生Cu₂O和Cu两种产物：



然而，根据反应(2)，生成的Cu₂O总能与Cu₂S反应产出Cu。只要残留在该系统中的Cu₂S有明显的活度，按照反应(4)和(2)的先后顺序，可产出铜。应当指出，反应(2)所提供的是一个

极简化的优先氧化产生金属的化学概念。为了作较全面的叙述,必须研究M-S-O三元系以及熔融硫化物、氧化物和铋相中各成分的非理想特性。

图1-1表示在理想状态下熔炼纯黄铜矿精矿时,如何才能通过由反应(1)和(2)控制的优先氧化来决定铋的熔炼和吹炼进程。在铋的熔炼期间,通常只有铁和硫大部分被氧化,因为反应(1)能使 Cu_2S 的氧化减至最低程度。因此,在反射炉熔炼生精矿时(图1-1中的A段), CuFeS_2 中不稳定的硫解离出来($2\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + 1/2\text{S}_2$),连同少量的FeS被氧化,而产出品位为40%的铋。现代的闪速熔炼和熔池熔炼法都可氧化更多的FeS,产出品位较高的铋。根据目前的实践,INCO(加拿大国际镍公司)氧气闪速熔炼产出品位为50%的铋(图1-1中的B段);奥托昆普闪速熔炼和三菱连续熔炼两种方法,都可产出品位约65%的铋(图1-1中的C段);诺兰达法现产的铋品位已达75%(图1-1中的D段),仍有可能一直氧化为高硫金属铜(图1-1中的F点)。

任何品位的铋的吹炼,在造渣期都是沿着A-B-C-D-E的轨迹进行的。这是FeS优先氧化成硅酸铁渣型的轨迹,而且是由反应(1)的自发性促成的。只有当残留在铋中的FeS的活度变得相当小,熔体接近白铋成分时(图1-1中的E点),铜才开始氧化,而且在渣中的损失变得显著。造铜期按照图1-1中的E-F轨迹进行,这是 Cu_2S 中的硫优先氧化的轨迹,是由反应(2)的自发性促成的。

铋的硫化矿熔炼

直到现在还没有研究出硫化锌精矿直接熔炼的方法。人们对这种金属硫化矿的直接熔炼能否提供一种工业的方法存在着相当大的怀疑。究其原因可能有两点:即与铜、镍或铅比较,锌容易挥发和它的氧化物有很大的稳定性。表1-2表明, ZnO-ZnS 的还原反应不同于其他金属之处是,在1500K时,其 ΔG° 为一很大的

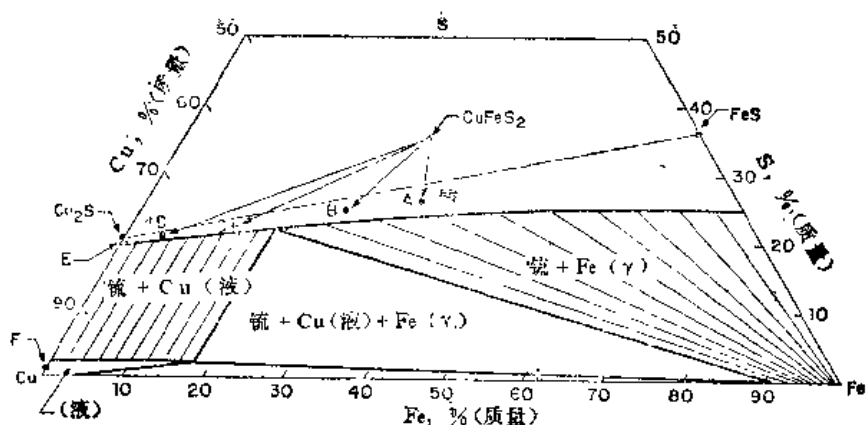


图 1-1 在1200°C下Cu-Fe-S系中硫熔炼过程显示的轨迹
 反射炉熔炼 (A) 铜含Cu40%，Inco法 (B) 铜含Cu50%，(C)
 铜含Cu65%，奥托昆普法、三菱法，诺兰达法 (D) 铜含Cu75%。
 吹炼轨迹：造渣期由A、B、C或D到E(白铜)；造铜期：由E到F
 (高硫金属铜)

正值，而且金属产物是气态。

尽管这个 ΔG° 值对硫化锌精矿直接熔炼是明显的不利，T.R.A.戴维 (Davey)、A.G.特纳尔 (Turnnull)^[11] 和A.矢泽 (Yazawa)^[12] 已经指出，在约1600K条件下，用闪速熔炼法处理锌精矿、碳质燃料和空气的混合物，应可能产出含锌高于90%的气体。这个推荐的方法有待解决的困难是，锌从含有大量 CO_2 和 SO_2 的气体中冷凝，由于不可避免地形成 ZnO 和 ZnS 而受到明显的损失。表1-2中铜、镍和铅吸热反应的逆向问题，通过在熔炼温度下气体和液体金属的分离可以防止。然而，此时由于金属锌在反应中也是气体，两种产物必须一起冷凝，从而发生可逆反应，其进行的程度决定于反应动力学和冷凝速度。

需要的热量

如前所述，硫化矿的熔炼是由一步或几步氧化过程组成。首

先是精矿中的硫化铁（以及硫化锌和其他次要成分）优先氧化，接着MS中的硫优先氧化，以产出粗金属。这些氧化阶段都是强烈的放热反应。硫化矿熔炼的最大价值就在于，精矿中各元素的优先氧化能提供熔炼作业所需的大部或全部热能，从而大大减少其他燃料的需要量。

表1-3是几种典型硫化物精矿的发热值（燃烧值）与普通燃料发热值的比较。表1-3表明，典型的黄铜矿精矿的燃烧值与采用的氧化程度有关：如果氧化受到限制，以致产出含大量未反应的FeS（含Cu51%的硫），其精矿的燃烧值仅有1 674 720焦/公斤（720英热量单位/磅）；如果全部的FeS被氧化，产出白钨（含Cu80%的硫），则精矿发热值升高到2 791 200焦/公斤（1200英热量单位/磅）；如果FeS一直氧化到产出高硫金属铜，精矿发热值可升高到3 302 920焦/公斤（1420英热量单位/磅）。

表 1-3 各种燃料发热值的比较

名 称	10 ⁶ 焦/公斤	英热量单位/磅
烟煤	27.9	1200
残油	43.0	18500
高炉煤气 (CO23% + H ₂)	2.67	1150
铜精矿 (Cu29.5, Fe26.0, S31.0)		
产物是含Cu51%的硫、渣、SO ₂	1.67	720
产物是含Cu80%的硫、渣、SO ₂	2.79	1200
产物是粗铜、渣、SO ₂	3.29	1420
镍精矿 (Ni17.5, Fe41.0, S27.8)		
产物是含Ni34%的硫、渣、SO ₂	3.03	1300
铅精矿 (Pb70.0, Zn2.0, Fe4.5, Si4.4)		
产物是金属铅、渣、SO ₂	1.19	515

注：在基准温度25°C下计算的反应物和产物；精矿的燃烧值包括熔剂（SiO₂）反应形成（FeO）、SiO₂渣的热效应。

表1-3中镍精矿含FeS很高，即使氧化作用仅限于产出一硫（含Ni 34%）含有大量未反应的FeS，这种镍精矿的发热值高达3 023 800焦/公斤（1300英热量单位/磅）。高品位铅精矿含