

炼铜学



76.4
71.23
高等學校教學用書



煉 銅 學

粗銅生產的理論基礎及實際操作

X. R. 阿維濟祥 著

冀	春	霖	譯
王	彭	年	
劉	德	育	

高 等 教 育 出 版 社



本書係根據蘇聯國立黑色及有色冶金科學技術書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии) 出版的技術科學博士 X. K. 阿維濟祥 (Аветисян) 教授所著“煉銅學” (Металлургия меди) 1943 年版譯出。原書經蘇聯人民委員會議全蘇高等教育委員會審定為有色冶金高等學校教學參考書。

本書詳細闡明了煉銅的理論與實際的問題，列有冶煉計算及設備計算，且敘述了冶煉過程的控制方法。書中蒐集了許多寶貴的數據，可為高等工業學校冶金系有色冶煉專業教學參考書，也可供煉銅工廠工程技術人員作為參考。

本書共八篇。參加本書翻譯和校訂工作的為東北工學院劉德育 (緒論、第二、六、八篇)、冀春霖 (第一、三、七篇)、王彭年 (第四及第五篇)。

煉 銅 學

書號317 (課294)

阿 維 濟 祥 著
冀 春 霖 等 譯
高 等 教 育 出 版 社 出 版

北 京 琉 璃 廠 一 七 〇 號

[北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號]

新 華 書 店 總 經 售
大 業 印 刷 公 司 印 刷

上 海 平 涼 路 福 祿 街 210 號

開本350×1168 1/32 印張11 8/16 插頁4-10 字數253,000

一九五五年五月上海第一版

印數 1-1,500

一九五五年五月上海第一次印刷

定價 (3) 洋1.80

目 錄

緒論 處理銅礦石的生產程序之選擇	1
第一篇 銅精礦焙燒的理論基礎	8
第一章 氧化焙燒及硫酸鹽化焙燒	8
第二章 銅和鐵的氧化物與其硫化物的作用	16
第三章 焙燒硫化物的磁性變化	27
第四章 焙燒時礦料之物理的及化學的準備處理	33
第二篇 焙燒銅精礦的實際操作	35
第一章 處理銅精礦時對焙燒的選擇	35
第二章 近代的焙燒爐	40
第三章 焙燒爐的生產率	50
第四章 焙燒銅精礦的技術操作	60
第三篇 銅冰銅熔煉的理論基礎	65
第一章 金屬硫化物與 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ 體系	65
第二章 冰銅形成過程的化學親和力	73
第三章 冰銅成份	77
第四章 銅熔煉爐渣之化學性質及物理性質	84
第五章 銅熔煉爐渣之成份及黏度	92
第六章 爐渣中銅的化合物的形式及其澄清	96
第四篇 銅精礦的反射爐熔煉	102
第一章 近代反射爐的構造及其設備	102
第二章 生料及已焙燒料的熔煉	126
第三章 反射爐的熱制度	132
第四章 反射爐熔煉的技術操作過程	141
第五章 在反射爐內處理轉爐渣	149
第六章 反射爐的生產率、操作的控制、蘇聯的反射爐熔煉	155
第七章 反射爐熔煉的其他形式	164
第五篇 鼓風爐熔煉銅礦石的理論基礎	172
第一章 鼓風爐熔煉的物料準備	172
第二章 在鼓風爐內硫化礦石的熔煉	176

第三章	自熱熔煉	181
第四章	自熱熔煉的化學過程	189
第五章	自熱熔煉的熱制度	197
第六章	自熱熔煉過程中的硫	205
第七章	半自熱熔煉與富集熔煉的化學反應機構	213
第八章	氧化礦石或已焙燒礦石還原熔煉的化學反應機構	217
第六篇	鼓風爐熔煉銅的硫化礦石之實際操作	225
第一章	鼓風爐的構造及其設備	225
第二章	鼓風爐熔煉銅的硫化礦石的技術操作	237
第三章	鼓風爐前床的技術操作	245
第四章	鼓風爐的生產率	251
第五章	銅的實收率及鼓風爐熔煉銅礦石操作過程的控制。蘇聯的鼓風爐熔煉	258
第六章	鼓風爐應用的其他形式。烟化法	264
第七篇	銅冰銅吹煉的理論基礎	268
第一章	轉爐吹煉冰銅	268
第二章	參與吹煉過程的氧	273
第三章	金屬氧化物及二氧化硫的分解壓力在冰銅吹煉過程中的作用	275
第四章	吹煉冰銅過程中銅及鐵的硫化物之氧化反應	280
第五章	吹煉過程中鐵的氧化物與成渣作用。其他硫化物的氧化反應	290
第六章	吹煉過程的風制度與熱制度	301
第七章	冰銅及吹煉過程產物的成分的改變	305
第八篇	吹煉銅冰銅的實際操作	311
第一章	現代轉爐的構造	311
第二章	直立式轉爐與平臥式轉爐的零件及設備	316
第三章	各種含銅量的冰銅的吹煉	327
第四章	銅冰銅吹煉的技術操作	335
第五章	轉爐的生產率。吹煉產品的成分。蘇聯銅冰銅吹煉的發展	350
第六章	轉爐在煉銅上應用的其他形式	354
參考書目		358

緒論 處理銅礦石的生產程序之選擇

在斯大林五年計劃年代裏，特別是在戰爭期中，蘇聯銅冶金工業無論在數量方面或技術操作質量的改進方面均已獲得高速度的增長。實行了原有銅廠的完全改造，並按照最新的技術成就建立了新的冶煉工廠和選礦工廠。

提取銅及其伴生金屬的生產程序，對各個礦床而言，要由礦床的大小、礦石的化學成分與礦物成分及礦石的物理性質來決定，同時也取決於該地區的自然特點和經濟條件。

銅在自然界分佈於不同成分和不同性質的各種礦石中；大多數礦物中亦含有銅。自然界中已知的含銅礦物超過 240 種，但工業上的礦石常局限於二十餘種最普遍的礦物，其中包括最主要的銅與硫、氧、銻、砷、碳酸及水的化合物。同時，這裏也當提到極為常見的自然銅。

按礦物中銅的化合物之特性，可將銅礦石分為主要三類：硫化礦石、氧化礦石及自然銅。不僅礦石中銅的礦化作用（минерализация）決定着處理礦石的生產程序，且脈石的成分及性質也同樣起着決定的作用。但任何一個銅的礦床並非由一種含銅的礦物構成，每個礦床均為若干種銅礦物的極不一致的聚合（комбинация）。

在大多數礦床中，我們常會見到礦石礦化作用的程度是按某種次序隨地殼的深度而逐漸變化的，此等現象由於風化作用（氧化、溶浸、再結晶、分裂等等）所引起。風化作用就使許多由熔融岩漿造成的原生礦物——硫化物或砷銅化合物及砷鐵化合物，此等礦物基本上為黃銅礦、斑銅礦、輝銅礦、斜方硫砷銅礦、砷黝銅礦及其他等——發生變化。地殼上層的原生硫化礦物乃轉變為氧化礦

物，即變為氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽及矽酸鹽（礦物：赤銅礦、黑銅礦、石青、孔雀石、胆礬、矽孔雀石等）。在若干深度上，原生礦物因受滲透入內之硫酸銅及硫酸鐵溶液的作用而變為次生硫化物——輝銅礦、銅藍、斑銅礦等。由於上述各種變化的結果，乃形成一種由含銅礦物與脈石礦物所構成的複雜綜合銅礦床。

極常見於硫化礦礦床中的黃鐵礦，亦經受氧化、硫酸鹽化及溶浸的作用。由於黃鐵礦被氧化，以及銅的各種硫酸鹽被溶浸。礦床的上層往往為氧化鐵及氫氧化鐵（鐵帽 железная шляпа）所組成。處理銅礦石的生產程序，對礦床的各礦層而言，並非一成不變，而是隨着坑道開採的深度而改變，以便適應被採掘礦石的特點。同時，處理礦石的生產程序本身也影響到礦山工作方法的選擇：或循序漸進的採出各種礦石，或同時開採礦床中所有主要類型的銅礦石。

因此，對每個銅礦床就需要做周詳的計算，以便確定交互相關的採礦方法及處理礦石的生產程序。為此，每個礦床無論在成分方面或處理礦石方法的選擇方面，都要事先全面地研究。

在現代實際操作中，由礦石煉出金屬銅的主要生產過程可作分工如下：選礦、火法冶金及濕法冶金。

選礦是一些技術操作的總合，此等操作係利用礦物的物理性質及化學性質[比重、浮游能力（флотиримость）、透磁性等]，以達到礦物由天然混合物中機械分開之目的。

藉礦石熔化，從伴有脈石的金屬化合物中提出各種金屬的操作過程，稱為火法冶金。即熔煉時利用各種元素形成均質化合物不相混合的性質及在熔煉過程中各體系比重的不同，而使金屬與脈石分開。

將礦石溶解於特備的溶劑中（酸、碱、某些鹽類、水），隨後用化學或電解的方法使金屬由溶液中析出，此種將金屬、金屬化合物及

脈石三者相互分離的操作過程，稱為濕法冶金。

當選擇處理某種礦石的任一方法時，應精確地弄清選礦、火法冶金及濕法冶金的條件。近代的選礦方法，從重力選礦開始，直到最後應用多次浮選程序，給予了我們多種多樣選擇的可能，但這些方法還遠遠沒有概括所有銅礦石的性質。凡選礦不能保證經濟上有利的處理礦石的方法，或不能保證技術上可行的方法時，則利用水、酸、鹼及鹽類（在礦石適當的預先處理或不須預先處理的情況下）溶浸金屬化合物的現代濕法冶金能補選礦之不足。選礦及濕法冶金主要地均在含銅低的銅礦床基礎上發展起來的。由於選礦及濕法冶金的不斷發展，以致越來越貧乏的銅礦床能獲得利用，因而擴大了煉銅的工業基地。

火法煉銅是成本最貴但又不可避免的熔煉作業，因此必須根據選礦或濕法冶金方面業已研究成功或久已廢棄的（由於不合算或不能應用）方法來加以選擇。選礦的產品通常為含銅量高的細精礦，此等精礦不論預先焙燒與否，基本上在反射爐中熔煉。

由礦石或精礦中提取銅的火法冶金，在目前為最老而又最普遍的方法。二十世紀開始之前，含銅高（7—10% Cu）的富礦才做為火法冶金的主要基地，但目前由於浮游選礦的發展，即使含0.6—0.8% Cu的礦石，亦算是工業礦石了。

全世界80%的銅得自硫化礦石。在二十世紀開始之前，這些礦石先經焙燒和燒結或不實行此等作業，即直接在（帶水套的）鼓風爐中熔煉為冰銅。鼓風爐熔煉銅礦石的方法幾乎各地均普遍應用。含硫高的大塊銅礦石，其中除含銅的硫化礦物外，又含有大量黃鐵礦或磁黃鐵礦，此等塊礦則實行自熱熔煉。為了除去大量過剩的硫，必須強烈地氧化硫化鐵，而氧化時又發出多量的熱，因此，硫化鐵的氧化反應僅消耗最少量的碳素燃料（為爐料重的2—4%）在鼓風爐中進行。這樣一來，就使得自熱熔煉法較之過去的德國

法和英國法經濟得多。後兩法係將礦石預先焙燒，然後在鼓風爐（德國法）或反射爐（英國法）中進行熔煉，其燃料之消耗量均甚高。

大型的碱性（鎂磚的）轉爐吹煉法，隨着代替最初的小型酸性轉爐而不斷地發展，因而促使自熱熔煉的普遍應用。碱性轉爐吹煉法，能夠處理由含銅低而硫分高的硫化鐵礦煉出的冰銅。礦石過篩以後，將細的部份在燒結機上燒結，所得燒結塊再與略為多量（為爐料重的4—8%）的燃料在鼓風爐中熔煉之（半自熱熔煉）。

在上述熔煉方法中，與銅礦物件生的貴金屬（金、銀）幾全部轉入到冰銅內，而吹煉時又聚集於粗銅中。銅的電解精煉法能保證銅與貴金屬完全分開。貴金屬進入陽極泥中，隨後再用各種操作將其提出。

自熱熔煉和半自熱熔煉，在所述各項優點的情況下，尚存在許多極為重要的缺點，其中主要者如下：

1. 硫與鐵的完全損失。在適於此法熔煉的礦石中，硫與鐵的數量不少於75—80%。而 SO_2 隨廢氣排出，雖然可能製得硫酸。但由於爐氣的成分急劇改變，特別是其中 SO_2 的成分改變甚大，以致使製酸增加困難。從此種熔煉所產生的爐氣中製得元素硫，又僅是近年來才獲得實現之事。

鐵以矽酸鹽的形式進入渣中，由矽酸鹽中提取鐵，目前在經濟上為無利可獲之舉。

2. 熔煉過程的不穩定、細礦存在時的敏感性、時常發生故障及生成爐結。

3. 產生大量含銅甚高的爐渣，致減少銅的實收率。

煉銅的生產程序，隨着浮游選礦法的發展而改變。當浮游選礦時，由含大量黃鐵礦的硫化礦石中分出黃鐵礦的精礦（為礦石重的70—85%），其中幾乎沒有銅的成分。這種黃鐵礦的精礦可供硫酸廠製造硫酸，硫酸廠將此種精礦焙燒而獲得硫；鐵則可用高爐

煉鐵法從殘留的燒礦中煉得之。

浮選硫化礦石時，銅富集於銅精礦中，其實收率為 90—98%。因此只有較少量適合熔煉要求的礦料進入冶金工廠。其量雖少，但含銅甚高（15—35%），在處理上遠遠比未經富集的礦石經濟得多。

但是，在浮游選礦的情況下，獲得顆粒直徑不大於 0.15 毫米的細精礦。為適合鼓風爐熔煉，此種礦料必須先行燒結；但燒結後，因其中大部分硫在燒結時除去，故又不能實行自熱熔煉。更有利的方法，莫過於細精礦在反射爐中熔煉，礦石預先焙燒或不須焙燒（視銅和硫在精礦中的含量而定），又因為在此種熔煉的情況下，爐渣的成分變動甚大，故熔劑的消耗量以最少為佳。

浮游選礦時，貴金屬往往在不同程度上被帶入銅精礦內，當熔煉時，則幾乎全部轉入冰銅，而後進入粗銅中。

在美國，銅的硫化礦石採用浮游選礦，且銅精礦在反射爐中熔煉，幾乎完全代替了鼓風爐熔煉。隨着浮游選礦的成就，在反射爐熔煉銅精礦的技術上，也進行了一系列的改進。熔煉銅精礦為冰銅所用的反射爐，在其最新的構造上，無論用粉煤，石油（重油）或天然氣體加熱，均獲得同樣的成效。

最完善的浮游選礦，由於能選得含銅更高的（銅和硫有高的對比）富精礦，致使得未經焙燒且含水分 9—10% 的濕銅精礦，可以免除預先焙燒而直接進行熔煉。當熔煉時，由於省去了中間的焙燒作業，故簡化了生產程序，減少煉銅的開支。但因精礦的乾燥是在爐內進行，故同時亦降低了反射爐的熔化能力。

用平臥式（具有大生產率的工廠）其直立式（小型工廠）的碱性轉爐吹煉冰銅，乃是現已確定的方法。

吹煉時，全部材料均能利用，而無廢棄產品。蓋轉爐渣以液體狀態返回反射爐中處理，而爐氣經精細的電氣除塵後，則能利用製

造濃的 SO_2 或硫酸。

含 98.5—99.5% Cu 的轉爐粗銅，再精煉之。

火法精煉在以粉煤、重油或煤氣加熱的固定式（很少用轉動式）精煉爐中進行。

用火法精煉時，將銅的含量提高到 99.6%，在經濟上是有利的；而高純度的銅（99.7—99.99%）僅電解精煉才能保證獲得。電解法除了清除雜質外，並從銅中分出貴金屬。貴金屬進到陽極泥中，再做適當的處理。

以上就是從硫化礦石煉得銅之近代最普遍的方法。

銅與貴金屬——金與銀——用火法冶金的處理方法由銅的硫化礦石中提出。礦石中硫的含量為 30—45%，硫氧化後以 SO_2 的形式排於大氣中。許多工廠將這些含 SO_2 的爐氣送往化學工廠以製造硫酸，或者進行提高 SO_2 濃度的操作。

在本世紀二十年代，列納結爾（Ленандер）在挪威實行了鼓風爐焙煉銅的硫化礦石為冰銅的新法。該爐具有封閉式爐頂，在還原氣氛下獲得元素硫，其實收率很高。在蘇聯，隨着列納結爾法的應用，在硫化礦石產地進行生產的煉銅廠，均相繼改為銅硫工廠。

銅的氧化礦石為硫化礦石氧化後之產物，很少有其獨立的工業意義，通常與硫化礦石混合，按同一生產程序用同樣的熔煉設備進行處理。在這種情況下，氧化礦石或精礦中的銅，則有賴於硫化礦石或精礦所含的硫來起硫化作用，氧化礦石本身則作為硫化礦石的脫硫劑。

氧化礦石實行浮選大抵是可能的，但提取的完備程度各有不同。在蘇聯，具有工業規模的氧化礦石的浮游選礦，初次實施於巴爾哈什工廠（Балхаский завод）。不經選礦的濕法冶金可算是處理貧氧化礦石最根本的方法。

富的氧化礦石（或已氧化的精礦）可以進行還原熔煉，將其煉

成粗銅，此種還原熔煉主要是在鼓風爐內進行，至於因地區的條件（焦炭價高，礦石中缺少黃鐵礦及其他等）關係而應用反射爐的還原熔煉，並不多見（卡塔加）。

對沒有硫化礦石或黃鐵礦（作硫化作用之需）的地區，則應重視在波列阿（Болео）曾驗證過的方法。該法是用炭來還原石膏或重晶石（若有足夠的數量時），得出硫化物，然後氧化礦石或精礦與其相互作用，使銅硫化。二氧化矽含量高的銅的氧化礦石，則可按照著者所研究的方法順利地處理。此法用炭來還原硫酸鈉，最後得到銅鈉冰銅（меднонатриевый штейн）和含多量氧化鈉的廢棄渣。

對自然銅礦石，則應用由手選到浮游選礦（依銅粒的大小而定）的各種選礦方法。選出的精礦隨後在反射爐中熔煉為粗銅，並得到渣。

凡是在規模上沒有獨立工業意義的自然銅礦床，其礦石應隨硫化礦石進行處理，因為自然銅之精礦在吹煉冰銅時可以作為冷料加入順利地處理。

第一篇 銅精礦焙燒的理論基礎

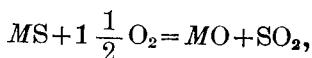
第一章 氧化焙燒及硫酸鹽化焙燒

焙燒為火法煉銅的一個技術操作過程，應用於銅的硫化礦石或精礦，即在熔煉之前，藉硫的氧化使部分硫化銅和硫化鐵變為氧化物，而除去過剩的硫。金屬硫化物的氧化反應（燃燒）是焙燒的基礎。硫化物的氧化反應是在低於所焙燒的礦料中各組成物的焙化溫度以下進行的，故硫化礦或精礦在鼓風爐或反射爐中熔煉時、從開始裝料到熔化，也不可避免地有焙燒的反應發生。

含金屬硫化物的礦石和精礦的焙燒，在下述情況下作為獨立的操作過程：僅氧化硫化物以除去一部份或全部硫，或為獲得 SO_2 氣體（主要為製造硫酸）或二者同時兼而有之。

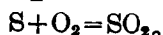
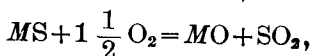
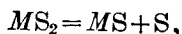
根據焙燒的溫度、氣相的成分及操作過程的時間長短，可達到部分焙燒或完全焙燒，而與去硫之數量相適應。由於硫化銅和硫化鐵經氧化後有形成氧化物及硫酸鹽的可能，故焙燒可以進行氧化焙燒，也可以進行硫酸鹽化焙燒。後者在濕法冶金過程中處理銅礦石及精礦石時使用之。

簡單的金屬硫化物在空氣中加熱時即被氧化，一般情況下其反應式如下：

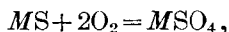


此處 M 代表金屬。

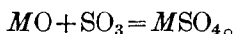
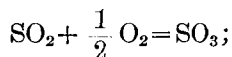
複雜的硫化物同時分解為簡單的硫化物：



硫化物按上列反應式進行氧化，產生金屬氧化物和二氧化硫氣體。但氧化反應進行時，亦可以生成硫酸鹽——硫酸銅和硫酸鐵。硫酸鹽的形成，或為硫化物直接氧化成硫酸鹽：



或 SO_2 被氧化後，所形成的 SO_3 與金屬氧化物作用而成：



硫化物的氧化反應服從反應動力學的定律。硫化物若在供給空氣的情況下，即使低溫時亦在極緩慢地進行氧化反應。關於這點，由礦山廢石堆形成的硫酸鹽及二氧化硫的氣味可資證實。利用天然的氧化過程來氧化礦山的舊廢石堆或人砌的礦石堆，即基於硫化物的此種性質。此種天然的氧化過程就是我們所熟悉的風化過程。對比較粗大的材料言，風化過程延續數月或數年；而細粒或粉末狀的硫化物礦堆，如黃鐵礦（選礦廠的黃鐵礦尾砂），在乾燥的情況下，由於天然氧化作用進行較快，可能迅速地發熱，甚至發生自燃。

焙燒時，我們將硫化物在特殊冶金設備（即焙燒爐——譯者）中之氧化氣氛下加熱，即供給空氣以氧化硫化物。此時金屬硫化物（ FeS_2 、 $CuFeS_2$ 、 CuS 、 Cu_2S 、 PbS 、 ZnS 及其他等）即將着火進行燃燒，而產生 SO_2 氣體及各相應金屬的氧化物或硫酸鹽。硫化物的着火溫度，亦即硫化物在空氣中開始燃燒的溫度，如實驗證明，對一種材料言，並不是一個嚴格地一定的獨立的數值，而是與焙燒礦料的顆粒大小有關；亦即與顆粒單位重量的表面積有關。顆粒愈小，其單位重量之表面積愈大，則硫化物的着火溫度就愈低。有關顆粒大小與着火溫度之數據見表 1 中（取自哥伏曼氏 Гофман[1]）。

很多著者的研究指出，當顆粒的直徑減少一半時，則硫化物的着火溫度平均降低 $150—250^{\circ}$ 。硫化物從着火時起，即開始猛烈的氧化作用，並放出大量足夠的熱，大多數硫化物的這種放出的熱量，不但能抵償操作時的熱量損失，而且也能加熱焙燒的礦料、爐內氣體以及爐子的本身到較高的溫度。

針對黃鐵礦“自燃問題”的較近的研究，業已證實了表 1 中黃鐵礦的數據。阿吉也夫斯基 (Огневский) 及卡梁克 (Карякин) [2] 曾確定粒度為 60 篩孔的多硫黃鐵礦的着火溫度在 $400—450^{\circ}$ 之間，含硫 15—20% 的少硫黃鐵礦 (малосернистые колчеданы) 在 500° 以下不着火。里斯 (Рисс)、汝拉夫列夫 (Журавлев) 及其他 [3] 等人曾研究過中烏拉爾的黃銅礦的着火溫度，確定粒度為 0.15—0.22 毫米的顆粒之着火溫度在 $400—450^{\circ}$ 之間；小於 0.07

表 1 在空氣中加熱的金屬硫化物的着火溫度

硫 化 物	在不同顆粒大小情況下的溫度 ($^{\circ}\text{C}$)		
	0.1 毫米	0.1—0.2 毫米	大於 0.2 毫米
黃 鐵 礦	325	405	472
磁 黃 鐵 礦	430	525	590
FeS	—	626	—
Ni ₂ S (73.3% Ni; 26.7% S)	700	802	886
Co ₂ S (66.37% Co; 33.63% S)	574	684	859
Co ₂ S (70.20% Co; 29.80% S)	514	751	1019
輝 鉍 礦	290	—	340
輝 鉛 礦	240	—	508
朱 砂 (硫 化 汞)	338	—	420
輝 銅 礦	430	—	679
Bi ₂ S (83.3% Bi; 16.7% S)	500	—	626
含 FeS 的 MnS (61.01% Mn; 33.98% S; 2.02% Fe)	355	—	700
輝 銀 礦	605	—	875
閃 鋅 礦	647	—	810
方 鉛 礦 (在 氧 氣 中)	554	—	847
針 硫 鋅 礦	573	—	616

毫米之粉礦在很低(330°)的溫度下即着火。此外,他們還指出,當銅的含量增加及脈石的數量減少時,則着火溫度將降低;在實驗的氣氛中有水蒸汽存在時,也同樣降低黃鐵礦的着火溫度。浦聯汶斯基的銅礦石的着火溫度,當顆粒粉碎到 0.15—0.22 毫米時,他們[3]確定為 364° 。

紀英(Dean)氏[4]認為,加熱硫化物時,在其着火之前即有微量之 SO_2 氣體出現。因為硫化物對 SO_2 氣體具有很強吸附能力,而在加熱時將吸附表面之 SO_2 氣體放出。

巴汝里昂(Bajouliau)曾研究過各種硫化物的表面在低溫時吸附二氧化硫的現象。根據他的數據,粉碎到 80 篩孔的礦物,每立方厘米吸附氣體的數量見表 2 中。

表 2. 礦物所吸附的氣體,立方厘米

氣 體	方 鉛 礦	閃 鋅 礦	輝 銅 礦	金 屬 銅
空 氣	0.016	—	—	—
H_2S	0.889	0.814	1.624	0.699
H_2	0.234	0.036	0.108	—
CH_4	—	0.122	—	—
SO_2	—	1.139	1.082	4.254

圖 1 上的曲線表示輝銅礦吸附 SO_2 的等溫線,即表明輝銅礦吸附 SO_2 與壓力的關係;並由此看出,氣體並未溶解,而被礦物表面所吸附。

圖 1 之曲線係依照下列數據做成,

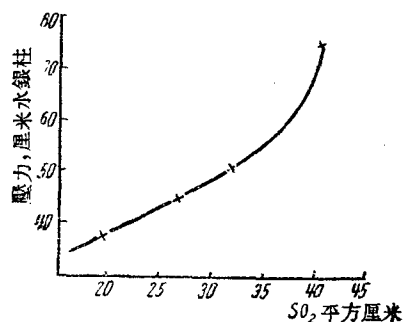


圖 1. 輝銅礦吸附 SO_2 的等溫線。

壓力, 厘米水銀柱

SO₂ 的數量, 立方厘米

76.0

40.15

50.6

32.02

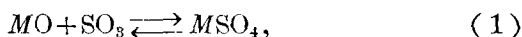
45.5

26.78

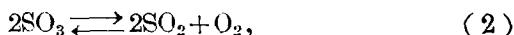
37.8

19.42

上面已經指出, 當焙燒時, 硫化物經氧化後有兩種可能的結果, 即形成金屬氧化物或硫酸鹽。形成金屬氧化物或硫酸鹽的條件決定於焙燒的溫度和氣相的成分。生成硫酸鹽的可逆反應:



其方向係根據各個溫度下 SO₃ 的一定的平衡壓力來決定。SO₃ 也按以下的可逆反應進行分解:



因此, 硫酸鹽的生成反應及分解反應的方向取決於反應 (1) 和 (2) 的平衡條件。

各種金屬的硫酸鹽在各個溫度下均有它一定的 SO₃ 的平衡壓力, 故反應 (1) 的平衡常數為:

$$K_1 = P'_{SO_3}, \quad (3)$$

SO₂ 的氧化反應已很詳細地研究過, 茲根據包頓什坦恩 (Bodenstein) 及波爾 (Pohl) 的數據, 而將此反應的平衡常數列於表 3 中。

$$K_2 = \frac{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{SO_3}^2}, \quad (4)$$

表 3. $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$ 反應式的平衡常數

溫 度		lg K	K	氣體平衡時的成分 % (按著者的計算)		
°C	°K			SO ₂	O ₂	SO ₃
528	801	-3.99	0.00102	2.7	1.3	96.0
627	900	-1.63	—	—	—	—
727	1000	-0.532	—	—	—	—
832	1105	+0.405	2.54	—	—	—
897	1170	+0.895	7.85	34	17	49