

高等学校教学用书

金属冶金学

下册

中南矿冶学院等编

库存



中国工业出版社

目 录

第四篇 鉛 冶 金

第一章 緒論 7

§ 1 鉛生产发展概况 7

1. 鉛生产发展簡史 7

2. 我国鉛生产的发展 7

§ 2 世界鉛矿资源、生产和消費 8

1. 鉛矿资源 8

2. 世界鉛的生产和消費 8

§ 3 鉛及其主要化合物的性质 8

1. 金属鉛的性质 8

2. 鉛的主要化合物的性质 9

§ 4 鉛的用途 10

§ 5 鉛的矿物、矿石和精矿 10

§ 6 生产鉛的方法 12

第二章 硫化鉛精矿的燒結焙燒 13

§ 1 概述 13

§ 2 焙燒的理論基础 15

1. 影响焙燒速度的主要因素 15

2. 焙燒时精矿中各組分的行为 18

§ 3 焙燒前炉料的准备 21

1. 炉料的組成及对炉料准备的要求 21

2. 炉料准备的实践 23

§ 4 焙燒的方法 26

§ 5 在燒結鍋或燒結盘内进行燒結焙燒 27

§ 6 在带式燒結机上进行燒結焙燒 27

第三章 鉛鼓风炉还原熔炼 32

§ 1 概述 32

§ 2 鉛鼓风炉还原熔炼的理論基础 33

1. 氧化鉛还原的动力学 33

2. 还原熔炼时燒結块中各主要組分的行为 34

3. 鉛鼓风炉內的炭质燃料燃燒

和炉內的还原能力 39

§ 3 鉛熔炼产物 42

§ 4 鉛鼓风炉的构造 46

§ 5 鉛鼓风炉熔炼的实践 50

1. 燃料、炉料、鼓风及其要求 50

2. 鼓风炉熔炼的作业 52

3. 鼓风炉熔炼的技术經济指标 54

§ 6 熔炼产物的处理 54

1. 概述 54

2. 鉛炉渣在烟化炉中的处理 55

3. 鉛炉渣在回轉窑中处理 56

4. 鉛冰銅的处理 56

5. 黄渣的处理 57

§ 7 鉛鼓风炉熔炼的新发展 57

§ 8 燒結焙燒与鼓风炉熔炼的計算 57

第四章 膛式熔炼 67

§ 1 概述 67

§ 2 膛式熔炼的理論基础 67

§ 3 膛式熔炼的实践 68

第五章 电炉熔炼 71

§ 1 概述 71

§ 2 电炉反应熔炼 71

§ 3 电炉沉淀熔炼 72

§ 4 电炉还原熔炼 72

第六章 粗鉛的火法精炼 73

§ 1 概述 73

§ 2 粗鉛除銅精炼 74

§ 3 粗鉛除砷、銻和錫的精炼 77

§ 4 粗鉛除銀精炼 80

§ 5 除銀鉛的精炼除銻 85

§ 6 鉛的連續精炼 87

§ 7 鉛的除銻精炼 89

§ 8 粗鉛火法精炼的計算 91

第七章 鉛的电解精炼 97

§ 1 概述 97

§ 2 鉛电解精炼的理論基础 98

§ 3 电解液制备 99

§ 4 电解槽 100

§ 5 阴极与阳极 100

§ 6 电解液的成分、温度和循环流通 101

§ 7 槽电压、电流密度和电流效率 103

§ 8 电解液成分的控制与脫鉛 104

§ 9 用氨基磺酸电解液的铅电解精炼	105
§ 10 电解精炼的新发展——熔盐电解 从铅中除铋	105
§ 11 阴极铅的熔化和铸锭	105
第八章 湿法提铅	105
§ 1 概述	105
§ 2 氯化溶浸法提铅	105
§ 3 湿法提铅新方案	108

第五篇 铋 冶 金

第一章 绪论	109
§ 1 铋工业发展简史	109
§ 2 铋及其主要化合物的性质和用途	109
1. 金属铋	109
2. 三硫化铋	110
3. 三氧化铋	111
4. 三氯化铋	111
5. 其它工业化合物	111
§ 3 提铋的原料	111
§ 4 提铋方法简述	111
第二章 粗铋的提炼	112
§ 1 焙烧—还原熔炼法	112
§ 2 沉淀熔炼法	113
第三章 铋的精炼	115
§ 1 概述	115
§ 2 铋的电解精炼	116
§ 3 电铋的火法精炼	117

第六篇 锌 冶 金

第一章 绪论	118
§ 1 锌生产简史	118
§ 2 锌及其主要化合物的性质和用途	118
§ 3 锌的矿物、矿石和精矿	120
§ 4 锌的生产方法	121
1. 锌的火冶法	121
2. 锌的水冶法	122
第二章 锌精矿的焙烧	123
§ 1 概述	123
§ 2 锌精矿焙烧过程的理论基础	123
§ 3 锌精矿焙烧的实践	126

1. 锌精矿焙烧前的干燥	126
2. 多膛炉焙烧	127
3. 飘悬焙烧	128
4. 沸腾焙烧	128
5. 燒結焙燒	135
§ 4 锌精矿的焙烧计算	138
第三章 蒸馏法炼锌	148
§ 1 概述	148
§ 2 蒸馏法炼锌的理论基础	149
1. 炉料各主要成分在蒸馏过程中的行为	149
2. 锌蒸汽的冷凝	154
§ 3 蒸馏法炼锌的实践	156
1. 平罐炼锌	156
2. 竖罐炼锌	162
3. 电炉炼锌	170
§ 4 蒸馏法炼锌半产品的处理	174
第四章 鼓风炉炼锌	175
§ 1 概述	175
§ 2 鼓风炉炼锌的理论基础	175
§ 3 鼓风炉炼锌的实践及其技术经济指标	177
§ 4 鼓风炉炼锌的优缺点及其发展方向	180
第五章 粗锌精炼	181
§ 1 概述	181
§ 2 熔析法精炼	182
§ 3 蒸馏法精炼	183
§ 4 高纯度锌的提炼	186
第六章 锌焙砂的浸出与硫酸溶液的 净化	187
§ 1 概述	187
§ 2 浸出过程的理论基础	188
1. 浸出过程的驱动力	188
2. 浸出速度及影响浸出速度的因素	190
3. 锌焙砂各组分在浸出时的行为	192
§ 3 硫酸锌溶液的净化	197
1. pH值对硫酸锌溶液净化过程的意义	197
2. 水解净化法除铁	197
3. 溶液净化除砷和锑	197
4. 溶液净化除铜和镉	197
5. 溶液净化除铅	197
6. 溶液净化除氯和氟	198

§ 4 浸出及淨化的实践	199
1. 連續浸出	199
2. 周期浸出	201
3. 浸出和淨化的副产品及其处理	202
§ 5 鋅焙砂浸出过程的計算	203
第七章 硫酸鋅水溶液的电积	207
§ 1 概述	207
§ 2 鋅电积的理論基础	208
1. 氫的超电压与影响超电压的因素	208
2. 影响电流效率的因素	209
3. 槽电压和电能消耗	212
4. 阴极鋅的质量和添加剂的作用	213
§ 3 电解車間的主要設備	214
1. 电解槽的构造	214
2. 阳极	215
3. 阴极	217
§ 4 鋅电积的作业	220
§ 5 鋅电积过程的技术經济指标	220
§ 6 阴极鋅的熔鑄和浮渣的处理	222
1. 阴极鋅的熔鑄	222
2. 鋅浮渣的处理	223
§ 7 提取鋅的其他方法	224
1. 高电流密度法	224
2. 硫酸化法	225
3. 氯化法	225
§ 8 鋅电解計算	226

第七篇 錫 冶 金

第一章 緒論	231
§ 1 錫的性质和用途	231
§ 2 生产錫的原料	231
§ 3 生产錫的方法	232
第二章 从銅錫渣中提錫	232
§ 1 概述	232
§ 2 銅錫渣的浸出	234
§ 3 置換沉淀海綿錫	234
§ 4 海綿錫的溶解	235
§ 5 錫溶液的电积	235
§ 6 阴极錫的熔化和精炼	236
第三章 从錫烟尘中提錫	237

第八篇 錫 冶 金

第一章 緒論	239
§ 1 錫工业发展概况	239
§ 2 錫及其主要化合物的性质	240
1. 金屬錫	240
2. 錫的氧化物	242
3. 錫的硫化物	243
4. 錫的氯化物	243
§ 3 錫的用途及消費	244
§ 4 錫的矿物、矿床、矿石及精矿	245
§ 5 錫的生产方法	246
1. 还原熔炼法	246
2. 生产錫的其他方法	246
第二章 錫精矿还原熔炼前的准备	248
§ 1 概述	248
§ 2 錫精矿的焙燒	249
§ 3 錫精矿的浸出	252
§ 4 精选(低品位錫精矿的富集)	254
第三章 錫精矿的还原熔炼	255
§ 1 概述	255
§ 2 还原熔炼的理論基础	255
§ 3 炼錫炉渣	258
1. 炼錫炉渣的組成	258
2. 炼錫炉渣的性质	259
3. 錫在炉渣中的形态和炉渣的选择	261
§ 4 錫精矿还原熔炼的实践	263
1. 反射炉熔炼	263
2. 鼓风炉熔炼	266
3. 电炉熔炼	267
4. 炉型的选择	268
第四章 返回炉渣及硬头的处理	269
§ 1 概述	269
§ 2 炉渣的再熔炼	270
§ 3 炉渣的硫化挥发处理	272
§ 4 炉渣处理流程的选择	274
§ 5 硬头的一般处理方法	275
第五章 粗錫的精炼	276
§ 1 概述	276

§ 2 錫的火法精炼	278	2. 銻精矿及含銻、金毒砂精矿的提炼	313
1. 除鉄及除銅	278	3. 含銀黝銅矿精矿的提炼	314
2. 除砷及除銻	281	第八章 銻的精炼	315
3. 除鉛	283	§ 1 概述	315
4. 除鉍	284	§ 2 銻的火法精炼	316
§ 3 錫的电解精炼	285	§ 3 銻的电解精炼	317
1. 酸性电解液的电解	285	第十篇 汞 冶 金	
2. 碱性电解液的电解	287	第一章 緒論	319
第九篇 銻 冶 金		§ 1 汞工业发展簡史	319
第一章 緒論	288	§ 2 汞及其主要化合物的性质和用途	319
§ 1 銻工业发展簡史	288	§ 3 汞的矿物、矿石及矿床, 汞的重要产地	322
§ 2 銻及其主要化合物的性质和用途	288	1. 汞的矿物、矿石及矿床	322
1. 金屬銻的性质和用途	288	2. 汞的重要产地	322
2. 銻的主要化合物的性质和用途	290	§ 4 炼汞方法簡述	322
§ 3 銻的矿物、矿石、矿床及重要产地	293	第二章 汞矿石的焙燒	323
§ 4 炼銻方法簡述	294	§ 1 汞矿石焙燒过程的理論基础	323
第二章 硫化銻矿石及精矿的挥发焙燒	295	1. 硫化汞的氧化分解及影响因素	323
§ 1 硫化銻矿石及精矿焙燒过程的理論基础	295	2. 矿石中其他組成物在焙燒过程中的行为	325
§ 2 硫化銻矿石及精矿焙燒过程的实践	297	§ 2 汞矿石焙燒过程的实践	326
第三章 銻氧的还原熔炼	301	1. 汞矿石焙燒前的准备	326
§ 1 氧化銻还原熔炼的理論基础	301	2. 汞矿焙燒炉的类型	327
§ 2 銻氧还原熔炼的实践	302	3. 直井炉	328
第四章 硫化銻精矿的沉淀熔炼	306	4. 廻轉窑	328
§ 1 硫化銻精矿沉淀熔炼的理論基础	306	第三章 汞蒸气的冷凝及汞良的处理	338
§ 2 硫化銻精矿沉淀熔炼的实践	306	§ 1 概述	338
第五章 銻矿石的鼓风炉熔炼	307	§ 2 炉气的除尘	340
§ 1 硫化銻矿石的鼓风炉熔炼	307	§ 3 汞蒸气的冷凝	341
§ 2 氧化銻矿石的鼓风炉熔炼	308	1. 汞蒸气冷凝过程的理論基础	341
第六章 銻矿石及精矿的水冶	309	2. 汞良的形成	342
§ 1 銻矿石及精矿的浸出	309	3. 汞蒸气冷凝过程的实践—冷凝器、沉淀塔及淋洗塔	343
§ 2 含銻水溶液的置換	310	§ 4 汞良的处理(打汞良)	347
§ 3 含銻水溶液的电积	310	第四章 汞毒及安全技术	349
第七章 复杂銻矿石及精矿的提炼	312	§ 1 汞毒	349
1. 硫汞銻精矿的提炼	312	§ 2 汞毒的防护及安全措施	350
		主要参考文献	351

第四篇 鉛 冶 金

第一章 緒 論

§1 鉛生产发展概况

1. 鉛 生 产 发 展 簡 史

鉛为史前金屬之一。在紀元前7000—5000年前人們就知道有鉛。据历史資料記載，最初鉛是与金和銀同时在埃及得到的，現保存在不列顛博物館的一个鉛象，公认是最古老的鉛标本之一。这座鉛象是属于紀元前3800年的产物。

处理鉛矿最早的国家是西班牙与希腊，羅馬人在紀元前三世紀已經会熔炼金屬鉛和制造鉛的水管，鉛板及鉛币。

在古代和中世紀，除了金屬鉛外，人們还知道某些鉛化合物，例如，密陀僧（ PbO ）和鉛白 $[\text{2PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ 曾应用在医药上。

从矿石中生产鉛的技术发展史，現在知道的还是很少。可以推测，开始熔炼鉛是很偶然的。在用氧化鉛矿砌筑的火炉的通风沟处，人們发现了白色金屬；这种金屬可以割切、鍛打、熔化和鑄成各种形状。开始是在简单的火炉內熔炼鉛。逐漸便挖地坑来代替火炉，这种地坑用石头砌成一个很小的竖井形式。开始是自然通风，后来便采用鼓风。这种具有两个风口的小鼓风炉約在6000年前使用过，以木炭作为燃料。

很早就知道从处理含銀鉛矿得到鉛銀合金作为生产純銀的原料。到19世紀和20世紀鉛才得到广泛的应用。

2. 我 国 鉛 生 产 的 发 展

我国发现鉛很早，約在紀元前2000年已用鉛鑄造貨幣，名“鉛刀”。按古書記載，商朝以前已生产鉛。远在欧洲之前，我国就用鉛制造鉛白及鉛丹，作医药及化粧之用。从粗鉛中用灰吹法提銀是我国从古就采用的方法。

由于几千年封建統治，近百年来，又遭帝国主义的侵略与掠夺，加上国民党反动政府的腐敗，使我国的冶金工业和科学技术处于极落后的状态。解放前，我国鉛的最高年产量仅达9000吨左右，炼鉛厂仅有一处。該厂系日帝国主义为掠夺我国資源而建立的，設備陈旧，抗战胜利后又遭国民党破坏。水口山炼鉛厂建厂虽較早（1910年），但生产时开时停，且在1938年又被日帝国主义所破坏。

解放后，在党的领导下，有色金屬工业发生了根本变化。在1950—1952年的三年恢复时期，已被破坏的炼鉛厂迅速得到恢复与发展，并着手改进生产技术。

在1953年—1957年，第一个五年計劃期間，上述二厂的生产有很大发展，并筹建了一系列新炼鉛厂和車間。第一个五年計劃完成后，我国的鉛产量大大超过了解放前最高年产量。

量。在大跃进的1958年，鉛产量飞跃增长，达1952年的10.46倍，在产品質量上也有很大提高。

在生产技术水平上已有显著提高，各主要技术经济指标已达到或超过先进水平。在原料綜合利用方面，也有很大成就。

§2 世界鉛矿資源、生产和消費

1. 鉛 矿 資 源

根据近年資料，資本主义国家鉛的儲量是28,000千吨，其中加拿大的儲量占第一位，其次是美国和澳大利亚。

解放以前，我国的鉛鋅矿資源未着手勘探，儲量不明。解放后，鉛鋅矿的普查和勘探工作获得了巨大成就。矿床分布区域极广，全国大部分省（区）已經探明儲量的矿产地很多。

我国鉛鋅矿床的工业类型主要属于前震旦紀变质矿床及碳酸岩类中矿床，其次是碳酸岩与硅酸盐岩接触带內含硅卡岩的矿体。

2. 世界鉛的生产和消費

鉛的发现虽很早，但生产发展却很迟。19世紀初期，年产量不超过22千吨，到20世紀获得很大发展，1901年达835千吨，以后成倍增长。

在資本主义国家中，生产鉛最多的有美国、加拿大、墨西哥、澳大利亚和西德，消費量最大的国家是美国，几乎占整个資本主义国家消費量的一半。

社会主义国家与資本主义国家完全不同，生产是不断地、而且迅速地增长着。

苏联在十月革命以前的沙俄时代，几乎是沒有炼鉛工业，鉛生产只能满足国内需要的1.5%，但在十月革命以后，在苏联共产党的领导下，炼鉛工业得到了迅速发展。1936年鉛的生产为1926年的38倍，而到1955年鉛的生产为二次大战前的2.8倍。

最近苏联通过了发展国民經济的七年計划（1959—1965）；計划的指数表明，鉛鋅工业的基本建設投資超过1952—1958年投資的1.15倍，到1965年，鉛的生产将为1958年的1.4倍。

从这里我們不难看出，社会主义制度比資本主义制度有着无比的优越性。

§3 鉛及其主要化合物的性质

1. 金属鉛的性质

物理性质 鉛为藍灰色的金属，新鮮断面具有强烈的金属光泽，很柔軟，能用指甲刻划。它是所有重金属中最軟的金属，其莫氏硬度为1.5，鉛中含有少量的砷、銻、碱金属和碱土金属，都会使其硬度增加。其展性良好，但延性甚小。

鉛为最重的金属之一，固体鉛的比重为11.34，液体鉛的比重为10.667（327°C）。

鉛的熔点很低，沸点为1525°C (根据不同的研究，沸点的数值殊不一致)。在500—550°C 时，鉛便显著的挥发。鉛的蒸汽压与温度的关系如下：

温度，°C	620	710	820	960	1130	1290	1360	1415	1525
蒸汽压，毫米汞柱	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1.0	10	50	100	289	760

从上列数据可以看出，温度升高到900°C 以后，鉛的蒸汽压便显著的增加。由于鉛及其化合物的挥发性能，增加了鉛在生产过程中的损失，引起工人中毒现象。所以必须采取一系列收集鉛蒸汽的措施。

鉛的熔化潜热为6.26卡/克，气化潜热为201卡/克。

鉛的平均热容：固体鉛0.0327(18—300°C)，液体鉛0.0335卡/克·度。鉛为热和电的不良导体，如果取銀的导热度和导电度为100，則鉛的导热度仅为8.5，而导电度仅为10.7。

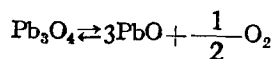
鉛与其它許多金屬組成一系列的合金。許多鉛基合金都比純鉛硬；某些鉛的合金具有很低的熔点。液体鉛的粘度很小，故在修砌熔炼和精炼鉛的炉子时应注意防止漏鉛。鉛的粘度随温度的变化是：

温度，°C	340	376	419	470	550
粘度，泊	0.0189	0.0167	0.0160	0.0144	0.0142

化学性质 鉛是門德列夫元素周期表第四周期的元素，原子序数为82，原子量为207.21，原子价为2和4。

鉛在完全干燥的空气中，或在不含空气的水中，不会发生任何化学变化，在潮湿和含有CO₂的空气中，鉛便失去光泽，被PbO₂薄膜所复盖；此薄膜慢慢变成硷性碳酸鉛3PbCO₃，Pb(OH)₂。熔化的鉛在有空气存在时，慢慢氧化成氧化鉛。

在空气中熔化的鉛继续加热到330—450°C 时，生成的氧化鉛 PbO 转变成为三氧化二鉛 Pb₂O₃；当温度升高至450—470°C 时，形成 Pb₃O₄，无论是 Pb₂O₃ 或 Pb₃O₄，在高温下都不稳定，离解为PbO和O₂，如：



鉛的最好溶剂是稀硝酸。盐酸和硫酸仅仅作用于鉛的表面；形成几乎不溶的 PbCl₂ 和 PbSO₄ 的膜，这种膜便保护表面层內的鉛不再受酸作用，濃硫酸溶解鉛要在 200°C 以上。此外，鉛对于下列物质也是稳定的：如硫酸和硝酸的混合酸，亚硝酸、碱、氨和氨盐，氯和含氯的溶液，氟氢酸和其盐类，五氧化二磷，熔融的硼，大多数的有机酸及氰化鉀等。

鉛也能溶于H₂SiF₆，HBF₄，CH₃COOH和硝酸銀等试剂中。

2. 鉛的主要化合物的性质

1) 硫化鉛 在自然界中硫化鉛呈矿物形态方鉛矿存在，色黑，結晶形态呈灰色，有金屬光泽。比重为7.23—7.59。熔点1120°C，熔化后具有很好的流动性，能渗入磚縫中，故在拆修炉子时，在炉牆縫隙中发现有硫化鉛的結晶。

硫化鉛是易挥发的化合物，600°C 时就开始挥发。其蒸汽压与温度的关系如下：

温度，°C	850	940	980	995
P，毫米汞柱	2.0	6.0	12.9	17.0

硫化鉛是不稳定的化合物。当某种对硫亲和力大于鉛的金屬与 PbS 作用时，鉛便被置

换出来。在空气中加热时，被氧化生成 PbSO_4 和 PbO 。

2) 鉛的氧化物

氧化鉛 (PbO) 又名密陀僧；熔点为 883°C ，沸点 1470°C ，有两种結晶变体：紅密陀僧和黄密陀僧。

氧化鉛是容易揮发的化合物，在低于 800°C 下，便显著的揮发，当温度高于 900°C 时，揮发大大增加。其蒸汽压与温度之关系如图1曲线所示。

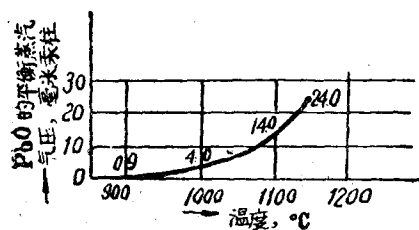


图1 PbO 的平衡蒸汽压与温度的关系

PbO 离解为 Pb 和 O_2 所需要的温度很高 ($>2000^\circ\text{C}$)。实际上不溶解于鉛。 PbO 是强氧化剂，能使 S ， Fe ， Sb ， As ， Sn ， Zn 等部分或全部氧化，所形成的氧化物或渣或揮发。此性质应用于鉛精炼过程中。

氧化鉛是良好的助熔剂，可与許多金属氧化物形成易熔的共晶或化合物等。这种作用在提銀的灰吹过程及試金的渣化过程中有重要意义。

氧化鉛易为 CO 及固体炭所还原。

氧化鉛为两性化合物，与 SiO_2 或 Fe_2O_3 作用生成硅酸盐或亚铁酸盐，与金属氧化物 (CaO ， MgO 等) 則形成鉛酸盐 ($\text{Me} \cdot \text{PbO}_2$) 及亚鉛酸盐 ($\text{Me} \cdot \text{PbO}$)。

PbO 形成硅酸盐及亚铁酸盐后，蒸汽压降低，减少了冶炼时鉛的揮发损失。

硫酸鉛 (PbSO_4) 在高温下是不稳定的化合物。霍夫曼曾經确定， PbSO_4 在空气中加热至 670°C 时，便开始分解，在 705°C 时，分解为 PbO 。

PbO 和 PbSO_4 均能与 PbS 相互作用生成金属鉛。

§4 鉛的用途

由于鉛具有上述一些特性，所以它被广泛地用在各个国民经济部門中。

金属鉛在电气工业部門得到了非常广泛的应用，大量鉛用来制造蓄電池、電纜包皮和熔断保險絲。

由于鉛不溶于盐酸和硫酸，在化学工业上，鉛以鉛板和鉛管的形态用于制酸工业中。鉛板也用于有色冶金工业中，作为衬里来保护设备不受酸侵蝕。

鉛能与許多金属形成合金，应用于各个部門。例如印刷活字是含有錫和銻的鉛合金；耐磨合金或軸承合金也是鉛、錫、銻的合金；榴霰彈彈丸系用含砷1%的鉛合金制成；易熔鉛焊条乃是鉛与錫的合金。

鉛能吸收放射性綫，用于原子能工业及X光工业。鉛的化合物主要用在顏料工业 (鉛白，鉛丹)、玻璃工业 (密陀僧)、及医药部門 (醋酸鉛)。加四乙鉛 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 于汽油內，可以防止其在汽車发动机內燃燒时爆炸。

§5 鉛的矿物、矿石和精矿

自然鉛在自然界中未曾发现，在矿石中鉛主要呈硫化物或氧化物的形态存在。鉛的主

要矿物列于表1中。

表1 鉛 的 主 要 矿 物

矿物名称	化 学 分 子 式	含鉛量, %	硬 度	比 重, 克/厘米 ³	顏 色
方 鉛 矿	PbS	86.6	2.5	7.4—7.6	暗灰色, 金属光泽
錫 鉛 矿	3PbS·Sb ₂ S ₃	58.8			
車 輪 矿	2PbS·Cu ₂ S·Sb ₂ S ₃	42:40			
脆 硫 錫 鉛 矿	2PbS·Sb ₂ S ₃	50.65			
白 鉛 矿	PbCO ₃	77.55	3—3.5	4.66—6.57	白灰
硫 酸 鉛 矿	PbSO ₄	68.30	3.0	6.2—6.35	白色

根据矿物形态, 鉛矿分为两大类: 即硫化矿与氧化矿。鉛的硫化矿物和氧化矿物若同时存在于一种矿石中, 则这种矿石称为复合矿。

在硫化矿石中, 鉛主要是呈方鉛矿 (PbS) 的形态存在 (原生矿物)。在氧化矿石中, 鉛一般为白鉛矿 PbCO₃ (次生矿物)。硫化矿分布最广, 全世界所产的鉛大都从硫化矿炼出。氧化矿是硫化矿长期风化的结果, 常出现在鉛矿床的上层, 其儲量远比硫化矿少, 现在几乎全部采尽, 故意义较小。

只含鉛矿物的单金属矿在自然界很少遇见。硫化矿中通常共生的有輝銀矿及閃鋅矿, 其含銀高者名銀鉛矿, 含鋅高者名鉛鋅矿。此外, 常伴生有黃鉄矿, 黃銅矿和其它硫化矿物, 以及石灰石, 石英, 重晶石等脉石矿物。銀鉛矿是我国古代提銀的原料, 鉛鋅矿在炼鉛工业上意义最大。

苏联烏斯基·卡敏諾哥尔斯克鉛鋅联合工厂可以从鉛鋅矿石中回收12种有价金属, 許多工厂能收回9—11种。

由于富矿逐渐采完, 必須逐渐降低矿石中鉛的最低含量。现在所开采的鉛矿, 一般含鉛量不高而且成分复杂, 不能直接冶炼, 都須預先经过选矿。选矿结果得到的較富与較純的鉛精矿再送炼鉛厂处理。表2所示是几种鉛精矿的成分。

表2 鉛 精 矿 的 成 分

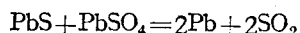
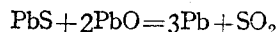
精 矿	化 学 成 分, %										
	Pb	Zn	Cu	Fe	S	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Ag 克/吨	Cd
1	40.0	13.0	4.1	9.75	18.0	1.2	0.7	6.8	1.6		
2	66.0	2.0	1.3	4.0	16.0	1.6	0.9	2.8	1.5	68	
3	78.0	2.6	0.8	1.8	14.9	0.3	0.1	0.8	0.1		

从表2看出, 鉛精矿成分变化范围很大, 从含鉛量貧的到富的, 从含銅鋅較少的到含銅鋅較高的。鉛精矿质量对冶炼技术经济指标有很大影响。例如鉛精矿愈富, 則生产1吨鉛所消耗的精矿量愈少, 总回收率愈高, 而生产成本愈低。精矿含銅高时, 不仅增大熔炼时的损失, 还引起一些故障。若含銅鋅都高, 則熔炼时困难更大。

炉渣时，在炉内的强还原气氛下被还原得到的金属铁能很有效的置换硫化铅中的铅。

由于这个方法具有上述的一些缺点和困难，现在已没有任何地方用以生产铅。但是鼓风炉还原熔炼时还利用这个反应，在炉内加入少量的铁屑以置换出PbS中的铅，提高金属铅的回收率。

反应熔炼 反应熔炼的得名，即由于采用此法所得到的铅，是铅的硫化物与其焙烧所得到的氧化物相互反应的结果：



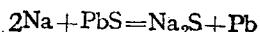
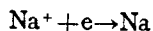
从硫化铅中生产铅的反应熔炼基本上包括两个过程，即部分硫化铅的氧化和铅的氧化物与其硫化物相互反应。

反应熔炼可以在反射炉及膛式炉内进行，由此，反应熔炼又分为反射熔炼及膛式熔炼。反应熔炼只能处理富铅（65—70%Pb以上）矿石或精矿。

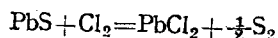
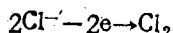
湿法提铅 这是利用适当的溶剂使铅化合物溶解，而与脉石分离，然后从溶液中提取铅。此法尚未在工业上应用，仅小规模地用来处理各种铅锌生产的废料和半产品。

电热法炼铅 将精矿先进行焙烧或烧结，之后在电炉内进行反应熔炼，沉淀熔炼或还原熔炼以获得粗铅。电热法已为瑞典和日本使用，苏联近年来也进行了工业规模的试验。在燃料昂贵而电能便宜的地区，电热法对含铜锌高的复杂含铅原料或富铅矿是有前途的。苏联正研究加苛性钠于铅精矿直接在电炉熔炼以提炼铅的方法获得了良好的技术经济指标^①。

也可用熔盐电解法从富铅（75—80%Pb）精矿中直接提铅。此时将铅精矿熔铸成或压制成阴极，并用石墨作阳极。电解质则采用NaCl与KCl的混合熔体并加少量方铅矿与Na₂S。电解时在阴极发生的反应是：



在阳极的反应是：



结果得到金属铅，元素硫与阳极泥。熔盐电解法仅仅开始采用。

第二章 硫化铅精矿的烧结焙烧

§1 概述

焙烧目的 硫化铅精矿粒度极细，大部分小于200目，其中除PbS外，还含有其他各种硫化物及脉石。焙烧的目的是适当地除去精矿中的硫、砷和锑，并使细料结成疏松多孔的

① Цветные Металлы 1959, № 9.

块，以利于鼓风炉熔炼。燒結块若殘硫过多，則熔炼时产生大量冰銅，使很多鉛进入其中，降低了粗鉛产量。燒結块殘留有砷和銻，則在熔炼时将部分还原为金屬状态，与其它金屬（主要是鐵）形成砷化物和銻化物的合金，名黃渣。黃渣中溶有鉛及貴金屬，因而使鉛及貴金屬的回收率降低。細粒物料在鼓风炉处理时，将大量被气流带至炉外，同时透气性太差，对熔炼过程有极坏影响。

若精矿中含有鎳和鈷，則須殘留部分砷和銻，以便在熔炼时形成黃渣，将鎳鈷富集其中。

这种同时进行焙燒与燒結的过程，称为燒結焙燒，燒結得到的块状产物称燒結块。

焙燒程度 焙燒程度即殘存在焙燒产品中的硫量。必要的焙燒程度取决于所处理精矿的成分，例如，精矿中有大量的硫化鋅，而銅的含量很少时，必須进行完全焙燒，使燒結块中硫含量达到最少；这样在鼓风炉熔炼过程中便不会形成冰銅，从而提高鉛的直接回收率。因为ZnS在熔炼过程中，部分溶于冰銅，部分溶于炉渣，使冰銅与炉渣的性质变坏。而ZnO可溶于适当成分的炉渣中，对炉渣的性质影响不大。

如果精矿中含銅較多（大于1%），則在燒結块中殘余一部分硫，以便在熔炼过程中形成冰銅，燒結块中殘硫愈多，銅以 Cu_2S 的形态进入冰銅也愈完全（80—90%），但是得到的貧冰銅（10—15%Cu）也愈多。含銅高的精矿进行死燒，則銅的氧化物在熔炼时还原为金屬銅溶解于鉛中，这样，不但降低鉛的质量，还给熔炼带来困难，同时随炉渣損失的銅也增加。

如果在鉛精矿中同时含有許多銅和鋅时，适当的脫硫程度应以工厂的实践来确定。

苏联某煉鉛厂处理一种含銅鋅很高的鉛精矿，是采用如下的方法。在精矿燒結焙燒时，使金屬硫化物完全氧化，得到含硫很少的燒結块。在鼓风炉熔炼时加入黃鉄矿（ FeS_2 ），使銅的氧化物与FeS（由 FeS_2 离解而得到的）相互作用，变为 Cu_2S 进入冰銅。鋅的氧化物与FeS的作用是不大的，基本上进入炉渣。

近来对含銅高而含鋅不过高的鉛精矿的处理，有进行死燒而在熔炼时使銅集中到粗鉛內的趋势。若在熔炼时不发生困难，这种措施是有利的：节省了处理冰銅的費用，免除了ZnS的危害，提高了鉛的回收率。但也有其缺点，例如：1)粗鉛熔点提高，熔炼的溫度相应增高，这不仅增大燃料消耗，而且鉛的揮发增多，劳动条件恶化；2)損失于渣中的銅較多。

我国煉鉛厂采用这一操作法。在熔炼含銅較高的燒結块时，采用一系列有效措施，产出含銅相当高的粗鉛，操作上没有发生困难。而銅在粗鉛中的回收率也不低。

在生产实践中，燒結块含硫一般在1.5—2.5%范围内。

不应将焙燒程度与脫硫率混淆，后者是指燒去的硫量与焙燒前炉料含硫总量之比，以百分率表示。

焙燒发展簡史 在古代硫化鉛块矿采用堆燒法进行焙燒，碎矿則用灶或窖来燒。十九世紀及二十世紀初多采用反射炉焙煉。用調节炉溫的办法，在反射炉內可进行粉末焙燒、燒結焙燒或渣燒。反射炉焙燒的缺点是产量少，燃料消耗多，劳动强度大，劳动条件不好，故为鼓风燒結式的燒結鍋所代替。燒結鍋克服了以前各种焙燒法的缺点，但还存在許多严重缺点，因此除了少数中型冶煉厂外，大型厂現在广泛采用近代化的帶式燒結机。此外，有些工厂还采用燒結盘。

§2 焙燒的理論基礎

1. 影响焙燒速度的主要因素

硫化鉛精矿的焙燒与其他金屬硫化物的氧化焙燒一样，都是固相与气相的多相反应过程。当反应开始进行的一瞬间，反应进行的速度决定于氧分子間硫化物表面运动的速度，也就是决定于在外扩散区内进行的速度。随着反应发生以后，在硫化物的表面形成了一些金屬氧化物；同时反应的气相产物解吸以后，没有被气流带走，在固相外面又形成一层气体产物薄膜。这样硫化物繼續氧化所需的氧必須通过气体薄膜和氧化物层，此时反应的进行，則取决于內扩散。

根据許多关于气体反应剂从气流中向固体物质表面扩散的研究指出，当系統內气体运动为紊流时，对加速扩散过程的进行有很大的意义。由水力学原理知道，流体运动有两种方式：层流和紊流。

当气体以层流方式运动时，其分子是按一个方向运动，而以气流中心的速度最大，靠器壁处的速度最小，甚至等于零。

而气体分子的橫向运动只能靠濃度差和溫度差的扩散而发生。

如果气流是紊流运动，則气体分子不但按纵向，而且也按橫向运动。

气体运动的特性可以用雷諾数表示：

$$Re = \frac{wd\gamma}{\mu}$$

式中 Re ——雷諾数；

w ——气流速度；

d ——固体粒子的平均大小；

γ ——气体的比重；

μ ——气体的粘度。

从式中可以看出，气流速度 w 愈大， Re 也愈大；也就是气流的紊流度愈大，則固体表面的气体膜愈薄，气体反应剂从气流中向固体表面的扩散愈快，反应的气体产物从固体表面排除也愈快。因此如果多相反应的速度取决于在扩散区进行的扩散过程时，那么提高气流的紊流度，将会加速整个反应速度。

如果在外扩散区进行的扩散过程不限制反应过程，有足够的气体反应剂能扩散到固体物质的表面，則反应速度改变的規律决定于气体反应剂在固体粒子内部进展的条件。

根据多相反应化学动力学的一般原理以及在多孔的固体物质內进行的化学过程与扩散过程之間互相关系的研究結果，可以用下式来解釋各种因素对焙燒过程的影响。

$$C = C_0 e^{-\sqrt{\frac{K'}{D'}} x}$$

式中 C ——反应带气体反应剂，即氧的濃度；

C_0 ——固体粒子外表面氧的濃度；

K' ——反应速度常数；

D' ——气体反应剂在固体内部的有效扩散系数;

x ——从固体粒子外表面至反应带的距离;

e ——自然对数的底。

反应带氧的浓度 C 愈大, 硫化物氧化过程进行愈快。从上式得知, 气流中氧的浓度 C_0 愈大及 $\frac{K'}{D'}$ 和 x 愈小, 反应带浓度便愈大。 x 表示固体粒子表面至反应带的距离, 即是固体粒度大小的特征; 而 D' 为扩散系数, 与固体的孔隙度有关。颗粒愈小, 则固体外表面至反应带的距离 x 小; 孔隙度大时, 也就是 D' 大, 则 $\frac{K'}{D'}$ 就小。因此硫化物颗粒愈小及孔隙度愈大可以加速氧化反应的进行。

多相反应过程发生在两相接触的界面处, 因此颗粒小, 即比表面大, 有利于反应的进行。

硫化物本身的性质对焙烧速度有很大的影响, 某些金属硫化物, 如黄铁矿及黄铜矿, 在焙烧时发生离解和崩裂, 使粒度变小, 孔隙度增加, 所以较易焙烧。而方铅矿, 闪锌矿是致密矿物, 焙烧时不离解也不崩裂, 所以较难焙烧。

温度对反应的影响, 由过程进行的条件来决定。如果反应是在外扩散区进行, 则温度对扩散过程速度的影响是有限的。可用下式来表示:

$$D_m = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \quad (1)$$

式中 D_m ——在温度 $T^\circ\text{K}$ 下气体反应剂的扩散系数;

D_0 ——在温度为 $T_0^\circ\text{K}$ 下气体反应剂的扩散系数;

n ——系数, 变化在 1.8—2 之间。

如果过程在动力学区域进行, 则反应速度与温度的关系可用下式表示:

$$K = S e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

式中 K ——反应的比总速度;

S ——比例系数;

e ——自然对数底;

E ——活化能;

R ——气体常数;

T ——绝对温度。

从 (1) 式及 (2) 式可以看出, 温度对外扩散的影响, 与温度对化学反应速度的影响比较是不大的。

气流中 SO_2 及 SO_3 的浓度对于焙烧过程有很大影响。在过程进行初期, 阻碍过程进行, 防止料层过早烧结。但 SO_2 及 SO_3 的存在会促进硫酸盐的生成, 不利于过程的脱硫作用。包围硫化物矿粒的氧化物薄膜, 对焙烧过程也具有好的和坏的影响。它阻碍空气进入矿粒内部, 延缓过程速度。但能提高过程的自动催化性能, 加快过程的进行。

铅的硫化物被空气中的氧所氧化的动力学, 在近来已经有了一些研究[●], 这些研究结

● В. Д. Пономарев, И. Р. Полюняный, Кинетика окисления сульфида свинца кислородом воздуха, Известия АН КазССР, 1956, №9.

果是与上述基本原理相一致的。

温度增加，硫化铅的氧化速度增加，但增加程度是不一样的，在高于700°C时，其反应速度随温度升高的变化是不大的；在700°C以下时，随温度的升高反应速度增加则是很大的。从实验结果得出，反应速度与温度的关系如下式：

$$\text{在 } 700^{\circ}\text{C} \text{ 以下, } \lg V_{\text{最大}} = 4.22 - \frac{2440}{T},$$

$$\text{活化能 } E_1 = 11160 \text{ 卡/克分子}$$

$$\text{在 } -700^{\circ}\text{C} \text{ 以上, } \lg V_{\text{最大}} = 2.65 - \frac{728}{T},$$

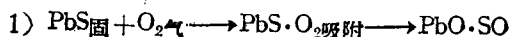
$$\text{活化能 } E_2 = 3330 \text{ 卡/克分子}$$

在700°C以上，活化能的急剧降低是反应由动力学区域转向扩散区域。为了加速硫化铅氧化反应的进行，应该维持在700°C以上所容许的最高温度以下，以保持焙烧物料成固体状态。

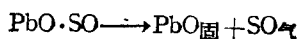
硫化物氧化的完全程度和焙烧速度取决于过剩空气量；过剩空气愈大，气流速度愈大，硫化物的氧化愈快。对硫化铅的氧化而言，增加过剩空气以加速氧化过程必须在700°C以上进行。因为在这样的高温下，硫化铅的氧化才是在扩散区域进行。另外也应指出，过剩空气愈多，焙烧气体中的SO₂的含量愈低，这对SO₂的利用是不利的。

铅的硫化物在高温（700°—900°C）焙烧的条件下，其氧化的结果将主要生成金属氧化物，在低于700°C的温度下，则主要生成硫酸盐。关于这一点近来有人曾作了如下的解释。

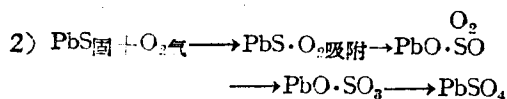
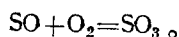
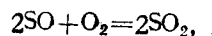
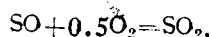
由于温度不同，铅的硫化物与氧相互作用的机理是不同的，它可以按下面两种方式进行：



然后复合物破坏：



生成的一氧化硫在氧化气氛中继续氧化：



在高温下出现的最大速度是按第一种方式进行，生成铅的氧化物。在这样的温度下，硫化物结晶格子里的硫原子能被氧代替，而生成PbO的晶格。气体产物能够与氧化物作用，或者被解吸排于气流中。

在低温时吸附的复合物 PbO·SO 的破坏速度很小，能顺利的完成与下一个氧分子的化合作用，生成硫酸盐。