

287358

中等专业学校教学用书

重 金 属 冶 炼

中 册

湖南冶金学院 辽宁冶金学院合编



中国工业出版社

中等专业学校教学用书



重金屬冶煉

中 冊

湖南冶金學院 遼寧冶金學院合編

中國工業出版社

本书根据冶金工业部工业教育司1959年制定的中等专业学校指导性教育计划及湖南冶金学院制订的重金属冶炼专业教学大纲(教学时数282)编写而成。编写时采用中南矿冶学院编“有色重金属冶金学”(1959年出版)作为蓝本。

全书包括铜、铅、锌、锡、锑、汞、镍、钴、钨等九种金属的冶金,分上、中、下三册出版。上册为铜冶金,中册为铅锌冶金,下册为其它六种金属的冶金。

本书供中等专业学校重有色金属冶炼专业学生使用,有关厂矿的工程技术人員也可用作学习与工作参考。

参加前两册编写工作的有湖南冶金学院唐艺华(第一篇第二、五章), 蔣厚屏(第一篇第九、十一章), 桂毓霖(第二篇), 黎盛群(第三篇第六、八章), 刘炎顶(第三篇第九章), 梁迪臻(第三篇第七、十、十一章), 孙宗全(第一篇一部分), 辽宁冶金学院曾广礼(第一篇第一、六、七、八、十章)。全稿最后由梁迪臻、曾广礼作总校订。

重金屬冶炼

中 册

湖南冶金学院 辽宁冶金学院合編

*

中国工业出版社出版(北京登朝胡同10号)

(北京市書刊出版事業許可證出字第110號)

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ ·印张 11 $\frac{1}{2}$ ·字数229,000

1961年9月北京第一版·1961年9月北京第一次印刷

印数0001—937·定价(9—4) 1.05元

统一书号: 15165·692(冶金—187)

目 录

第二篇 铅冶金

第一章 概 论.....	8
§ 1 铅生产发展概况.....	8
§ 2 铅及其主要化合物的性质和用途.....	9
1. 金属铅的性质.....	9
2. 铅的主要化合物的性质.....	11
3. 铅的用途.....	13
§ 3 铅的矿物、矿石和精矿.....	13
§ 4 生产铅的方法.....	16
1. 铅的活法冶金.....	16
2. 铅的湿法冶金.....	21
第二章 硫化铅精矿的烧结焙烧.....	23
§ 1 概述.....	23
§ 2 焙烧的理论基础.....	26
1. 硫化矿物及硫化铅氧化的基本原理.....	26
2. 焙烧时精矿中各组分的行为.....	28
§ 3 烧结焙烧的实践.....	33
1. 焙烧前炉料的准备.....	33
2. 在烧结锅内进行烧结焙烧.....	39
3. 在带式烧结机上进行烧结焙烧.....	41
§ 4 铅烧结焙烧的新发展.....	50
1. 制粒烧结焙烧.....	50
2. 鼓风烧结焙烧.....	51
3. 沸腾焙烧.....	51
第三章 铅鼓风炉还原熔炼.....	52
§ 1 概述.....	52

§ 2 铅鼓风炉还原熔炼的理论基础	53
1. 金属氧化物还原的基本原理	53
2. 还原熔炼时烧结块中各主要组份的行为	56
3. 铅鼓风炉内的炭质燃料燃烧条件和还原能力	61
4. 铅鼓风炉熔炼产物	66
§ 3 铅鼓风炉熔炼的实践	71
1. 鼓风炉的构造及其主要尺寸	71
2. 鼓风炉熔炼的作业	76
3. 鼓风炉熔炼技术过程的控制	81
4. 鼓风炉熔炼的熔炼制度及技术经济指标	81
§ 4 铅熔炼含铋炉渣的处理	83
1. 概述	83
2. 铅炉渣在烟化炉中的处理	83
§ 5 火法炼铅的新发展	88
1. 铅鼓风炉熔炼的新发展	88
2. 碱性熔炼法	88
第四章 粗铅的精炼	91
§ 1 概述	91
§ 2 粗铅除铜精炼	95
1. 除铜精炼的基本原理	96
2. 除铜精炼的实践	99
3. 铜浮渣的处理	102
§ 3 粗铅除砷、锑和锡的精炼	105
1. 氧化精炼	105
2. 碱性精炼及碱性浮渣的处理	106
§ 4 粗铅除银精炼	109
1. 加锌除银的理论基础	110
2. 加锌除银精炼的实践	112
3. 银锌壳的处理	115

§5 除银铅的精炼除锌	120
1. 氯化精炼	120
2. 氯化精炼	122
3. 真空精炼	124
§6 铅的连续精炼	126
§7 铅的除铋精炼	130
§8 铅的电解精炼	135
§9 电解精炼的发展	140
§10 精炼铅的簿记	142
第五章 铅的湿法冶金	144

第三篇 锌冶金

第六章 概論	148
§1 锌的历史及我国炼锌事业的发展	148
§2 锌的性质和用途	149
§3 锌的主要化合物	151
§4 锌的矿物, 矿石和精矿	153
§5 锌的冶金方法	155
第七章 锌精矿的焙烧	159
§1 焙烧的分类及其一般特征	159
§2 硫化锌精矿的焙烧	162
1. 焙烧的目的及要求	162
2. 硫化锌精矿的氧化焙烧过程	163
3. 硫酸盐形成的条件	165
4. 铁酸盐的形成	167
5. 硅酸盐的形成	168
§3 锌精矿焙烧的实践	169
1. 焙烧前精矿的干燥	169
2. 在机械耙动的圆形多层焙烧炉内焙烧	169
3. 在悬浮焙烧设备中焙烧	172

4. 在沸腾层焙烧炉中焙烧	177
5. 沸腾层焙烧的实践	186
6. 强化沸腾焙烧的途径	196
第八章 火法蒸馏炼锌	199
§1 蒸馏炼锌概述	199
§2 焙烧矿中各个成分在蒸馏时的行为	200
§3 横罐蒸馏法炼锌	213
1. 蒸馏罐, 冷凝器及延伸器	216
2. 横罐炼锌的实践	220
3. 横罐蒸馏炉的构造	223
4. 蒸馏法炼锌产品的处理	229
§4 竖罐蒸馏炼锌	232
§5 电热法炼锌	243
§6 土法炼锌	247
第九章 锌的精炼	250
§1 熔析法精炼	250
§2 精馏法精炼	253
1. 精馏的理论基础	253
2. 精馏法精炼实践	253
第十章 锌精矿的湿法冶炼	261
§1 锌焙砂的浸出与硫酸锌溶液的净化	261
1. 过程的一般概述	261
2. 浸出的理论基础	263
3. 锌焙砂各成分在浸出时的行为	268
4. 硫酸锌溶液的净化	273
§2 湿法炼锌浸出与净液的工艺流程	286
§3 浸出车间的主要设备及构造	292
§4 锌的电解沉积	305
1. 电解沉积锌的理论基础	306

2. 电流效率与影响电流效率的因素.....	313
3. 槽电压和电能消耗.....	319
4. 阴极锌的质量和添加剂的作用.....	322
5. 电解车间的主要设备.....	325
6. 电解过程的实际操作.....	334
7. 阴极锌的熔铸.....	340
8. 锌浮渣的处理.....	343
§ 5 铅锌生产的各种产品在迴转窑中处理.....	344
§ 6 锌的其他冶金方法.....	347
1. 高酸高电流密度法.....	347
2. 硫酸盐化法.....	348
3. 通入氧气的情况下在压煮器中浸出精矿法.....	349
第十一章 鼓风炉炼锌	351

第二篇 鉛 冶 金

第一章 概 論

§1 鉛生產發展概況

鉛為史前金屬之一。紀元前7000~5000年人們就知道有鉛。最初鉛是與金和銀同時在埃及得到的。西班牙與希臘在紀元前3000~2000年就開采鉛礦或銀鉛礦以熔煉鉛。當時的羅馬人已經會熔煉金屬鉛和制造鉛的水管、鉛板及鉛幣。此外古代人們還會應用鉛的某些化合物，如密陀僧 (PbO) 和鉛白 [$2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$] 曾用在醫藥上。

我國在紀元前206年就有了鉛的生產。19世紀初，鉛皮便用來作為茶葉箱的村里，1910年以湖南水口山的鉛鋅礦為基地，建立了煉鉛廠，這是我國現代煉鉛工業的萌芽。但在國民黨反動政權的統治和帝國主義的侵略下，煉鉛工業根本沒有得到發展。

新中國成立以後，在1950~1952三年恢復時期中，被國民黨破壞的煉鉛廠很快得到恢復並投入生產。在第一個五年計劃期間，我國原有煉鉛廠的生產過程及設備均有了很大的改進；生產規模也擴大了，並籌建和新建了一批冶煉廠，從根本上改變了我國煉鉛工業的面貌。1958年大躍進以來，全國建立了許多中小型煉鉛廠，使我國的煉鉛工業得到了更快的發展。

§ 2 鉛及其主要化合物的性質和用途

1. 金屬鉛的性質

物理性質 鉛為藍灰色的金屬，它的新鮮斷面具有強烈的金屬光澤，很柔軟，能用指甲刻划，其展性良好，它是所有重金屬中最軟的金屬，莫氏硬度為1.5。鉛中含有少量的砷、銻、鹼金屬和鹼土金屬，都會使其硬度增加，並顯著降低其展性。鉛的延性很小，不能拉成鉛絲。

鉛為最重的金屬之一，固體鉛的比重為11.34，而液體鉛的比重隨著加熱的溫度不同而變化：

溫度，°C	327	356	528	650	731	850
比重	10.667	10.632	10.423	10.265	10.188	10.078

鉛是放射性元素鈾、釷和釷分裂的最後產物。

鉛的熔點很低，為327.4°C，沸點為1525°C（這個數值根據不同的研究，其波動範圍是很大的）。但是在500~550°C時，鉛便顯著的揮發。

溫度升高到900°C以後，鉛的蒸氣壓便顯著的增加。由於鉛及其化合物的揮發性，增加了鉛在生產過程中的損失。鉛中存在砷和銻更增加其揮發性。

鉛的溶化潛熱為5.26卡/克，氣化潛熱為201卡/克。鉛的平均熱容：

固體鉛：

°C	18—100	18—200	18—300
卡/克·度	0.0305	0.0318	0.0327

液體鉛：

°C	365	378	418	459
卡/克·度	0.0335	0.0338	0.0335	0.0335

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。

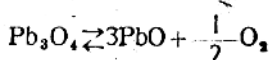
鉛与其他許多金属組成一系列的合金。許多鉛基合金都比純鉛硬；某些鉛的合金具有很低的熔点。

化学性质 鉛是門捷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 CO_2 的空气中，鉛便失去光泽，被 PbO_2 薄膜所复盖；此薄膜慢慢变为碱性碳酸鉛 $3\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 。熔化的鉛在有空气存在时，慢慢氧化为氧化亚鉛 (Pb_2O)。当溫度升高时，它便轉变为氧化鉛 PbO 。

在空气中熔化的鉛繼續加热到 $330 \sim 450^\circ\text{C}$ 时，生成的氧化鉛 PbO 轉变为三氧化二鉛 Pb_2O_3 ，当溫度升高至 $450 \sim 470^\circ\text{C}$ 时形成 Pb_3O_4 ，無論是 Pb_2O_3 或 Pb_3O_4 在高温下都被离解。

Pb_3O_4 按下式离解：



其离解压与溫度的关系如下：

溫度, $^\circ\text{C}$	450	500	550	600
离解压, 毫米汞柱.....	10.5	52	223	850

所有鉛的氧化物，除 PbO 外，在高温下都不穩定，而离解为 PbO 和 O_2 。

CO_2 对鉛的氧化作用是不大的。只有氧存在下，水才与鉛作用，当其繼續与水作用时，将形成疏松的鉛的氢氧化物。

鉛的最好溶剂是稀硝酸。盐酸和硫酸仅仅作用于鉛的表面；因为其表面与盐酸或硫酸作用后，便形成几乎不溶解的

PbCl_2 或 PbSO_4 的膜, 这种膜便保护表面层内的铅不再与酸作用。浓硫酸溶解铅要在 200°C 以上。除此以外, 铅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、大多数的有机酸及氟化钾等。

铅也能溶于 H_2SiF_6 、 HBF_4 、 CH_3COOH 和硝酸银等试剂中。

2. 铅的主要化合物的性质

1) 铅的硫化物

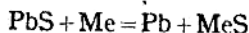
硫化铅在自然界中呈矿物形态存在, 称为方铅矿, 结晶状态呈暗灰色, 具有金属光泽。比重为 $7.23 \sim 7.59$ 。熔点 1120°C 。在熔化状态下具有很好的流动性, 能渗入砖缝中, 故在拆修炉子时, 在炉墙缝隙中发现有硫化铅的结晶。

硫化铅是易挥发的化合物, 温度大大低于其熔点的 600°C 时, 就开始挥发, 其蒸气压与温度的关系列于表中。

表 1 不同温度下硫化铅的平衡蒸气压

温度, $^\circ\text{C}$	850	940	980	995
P_{PbS} , 毫米汞柱	2.0	6.0	12.9	17.0

硫化铅是不稳定的化合物。当有某种对硫亲和力大于铅的金属与 PbS 作用时, 硫化铅中的铅便被这种金属置换出来; 置换反应一般可用下式表示:



硫化铅能与金属硫化物, 例如 FeS 形成络。

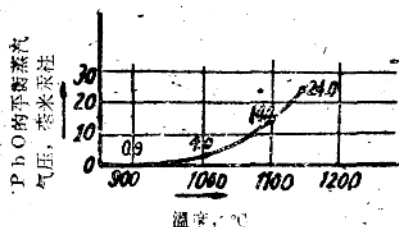
硫化铅能溶解于浓 HNO_3 、 HCl 和 H_2SO_4 中, 也能溶解于

FeCl_3 的水溶液中。

PbS 与炭和 CO 的作用是非常缓慢的，实际上没有什么意义。在空气中加热时，被氧化生成 PbSO_4 和 PbO 。

2) 鉛的氧化物

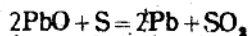
氧化鉛 又名密陀僧；純氧化鉛的熔点为 883°C ，其中



纵然只含有少量杂质，也能促使其熔点显著降低。它有两种结晶变体：紅密陀僧和黄密陀僧。

氧化鉛 是容易揮发的化合物，其沸点为 1470°C ； 800°C 时在空气中便显著的揮发；当温度高于 900°C 时揮发大大增加。其蒸气压与温度之关系如图 1 曲线所示。

PbO 离解为 Pb 和 O_2 ，所需要的温度很高 ($>2000^\circ\text{C}$)。它实际上不溶解于鉛。 PbO 是强氧化剂，能氧化 S 、 Fe 、 Sb 、 As 、 Sn 、 Zn 等，其反应如下：



氧化鉛能为 CO 及固体炭所还原。

氧化鉛为两性化合物，能与 SiO_2 作用形成硅酸盐，与金属氧化物 (CaO 、 MgO 等) 则形成鉛酸盐 ($\text{Me} \cdot \text{PbO}_2$) 及亚鉛酸盐 ($\text{Me} \cdot \text{PbO}$)。

PbO 与 SiO_2 和 Fe_2O_3 作用形成硅酸盐及亚鉄酸盐；由于这种盐类的蒸气压较游离的 PbO 低，可减少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

經确定, PbSO_4 在空气中加热至 637°C 时, 便开始分解, 在 705°C 时, 分解已很强烈, 而形成 $6\text{PbO} \cdot 5\text{SO}_3$, 而在更高的温度下再分解为 PbO 。

硫酸鉛的比重为 6.37。由于硫酸鉛在熔点温度前便容易离解, 所以精确的测定其熔点是很困难的。

PbO 和 PbSO_4 均能与 PbS 相互作用生成金属鉛。

3. 鉛的用途

由于鉛具有上述一些特性且价格較廉, 产量很大, 故在各个国民經济部門中有广泛的用途。

金属鉛在电气工业部門得到了非常广泛的应用, 主要是用来制造蓄電池, 电纜和熔断保險絲。

由于鉛不溶于盐酸和硫酸, 故在化学和有色冶金等工业中, 鉛的用途很大, 如鉛管可用来輸送酸性液体; 鉛板可作为衬里来保护设备不受酸侵蝕。

鉛能与許多金属組成合金, 工业上常用的有: 印刷活字是含有錫、銻的鉛合金; 軸承合金 (含鉛、銻、錫、銅); 榴霰彈彈丸用含砷 0.2% 的鉛基合金等。

鉛能吸收放射性綫, 故用于原子能工业及 x 光工业。

鉛的化合物用于顏料、磁器、玻璃及橡胶等工业部門及医药部門。加四乙鉛 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ 于汽油內, 可防止其在机車內燃烧时爆炸。

§ 3 鉛的矿物、矿石和精矿

金属鉛在自然界中未曾发现过, 在矿石中鉛主要是呈硫化物或者氧化物的形态存在。鉛的矿物列于表 2 中。

根据矿物形态, 鉛矿可以分为两大类: 即硫化矿物与氧化

表 2 鉛 的 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	$\bullet \text{PbS}$	86.6	2.5	7.4—7.6	暗灰色, 金屬光澤
錫 鉛 矿	$3\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	58.8	—	—	—
車 輪 矿	$2\text{PbS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	42.40	—	—	—
脆硫錫鉛矿	$2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	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
角 鉛 矿	$\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3$	76.0	—	—	—
磷氯鉛矿	$3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$	76.37	3.5—4.0	6.9—7.0	褐、綠、黃
砷 鉛 矿	$3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$	69.61	3.5—4.0	7.2	黃、綠
鉻 鉛 矿	PbCrO_4	64.10	—	—	—
鉬 鉛 矿	PbMoO_4	58.38	3.0	6.7—7.0	黃、白、灰
钒 鉛 矿	$3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$	73.15	—	—	—
鐳 鉛 矿	PbWO_4	45.50	—	—	—

矿物。鉛的硫化矿物和氧化矿物若同时存在于一种矿石中, 則这种矿石称为复合矿。

从自然界中开采的鉛矿石最多的是硫化矿石, 而在硫化矿石中, 鉛主要是呈方鉛矿 PbS (原生矿物) 的形态存在。在氧化矿石中, 鉛一般为白鉛矿 PbCO_3 (次生矿物)。

次生矿床带的次生矿物 (PbCO_3) 是鉛的硫化矿长期风化的結果。因此氧化矿物經常是在矿床的上部氧化带首先发现。到現在矿床的这部分差不多已被全部采尽, 所以在鉛冶金工业上所处理的原料几乎全都是硫化矿石。

在自然界中鉛矿成单一的矿床存在是很少的, 最多的是鉛鋅矿。某些鉛鋅矿除了含有鉛和鋅外, 还存在有銅、金、銀、钨等其他金属, 这种矿石称为多金属矿。

鉛矿石中一般伴生有輝銀矿 Ag_2S 。在鉛鋅矿石中除了

含有上述金属外，一般还含有铋、镉等稀有金属，因此在铅冶炼厂所得到的一些副产品，往往是生产这些金属的原料。

我国有着丰富的铅锌矿资源，大中型的铅锌矿原料基地多分布在华中、华南、西南及西北广大地区。除储量较大的铅锌及多金属硫化矿以外，还有丰富的氧化矿及硫化矿与氧化矿的复合矿床。

铅锌矿石的成分列于表 3 中。

表 3 铅锌矿石的成分

矿石实例	化 学 成 分, %					
	Pb	Zn	Fe	Cu	SiO ₂	S
1	5.5	13.0	9.4	—	—	18.0
2	8.5	13.8	1.8	1.0	20.0	—
3	9.0	13.0	8.5	0.5	19.0	16.0

铅矿石金属铅的含量一般是不高的，因此这种矿石通常不能直接送冶炼厂处理，而须预先经过选矿。由于选矿技术的发展，铅锌矿及多金属矿，一般可以采用优先浮选的方法，得到单一的金属精矿。这种优先浮选的结果，无论是从金属的回收率及产出的精矿品位来说，都获得了很好的成就。因此炼铅厂一般是处理这种铅含量高、比较纯的铅精矿。

铅精矿的成分列于表 4 中。

从表 4 可看出：铅精矿的成分变化范围很大，其中含铜、锌量的变化也很大。

图 2 所示为铅精矿中铅的含量对冶炼结果的影响。铅精矿中铅的含量愈高，铅的回收率也愈高，而生产一吨铅所处理的炉料量也愈少，按金属计的生产率也大大的提高。

表 4 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
1	40.0	13.0	1.1	0.75	18.0	1.2	0.7	6.2	1.6	—
2	63.0	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	—
4	46	8.3	3.2	0.4	20	—	—	—	—	0.11
5	57.7	8.9	0.5	5.2	18.5	1.88	—	2.8	2.0	—
6	55	3	0.3	—	13	—	—	8	—	—

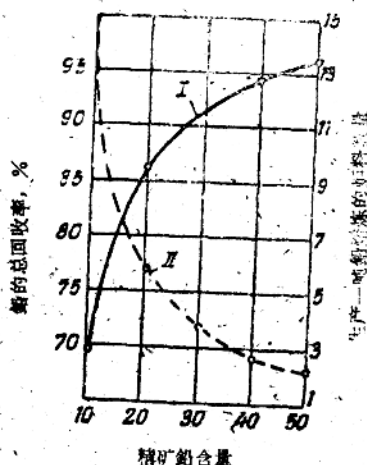


图 2 鉛精矿中鉛的含量对其冶炼过程指标的影响

1—回收率; II—处理炉料量

鉛精矿中如果銅的含量很高时,不但增加熔炼时鉛的损失,还会使熔炼发生一些故障,特别是处理含鋅大于5%,含銅大于2%的鉛精矿时,将会产生一些困难。

§ 4 生产鉛的方法

从矿石或精矿中生产金属鉛的方法,可以分为火法冶金与湿法冶金。

1. 鉛的火法冶金

鉛的火法冶金是最古老,而又是現在流行最广的方法。用火冶法从精矿中生产鉛可分为下列三种主要方法: 1) 預