

高等学校教学用书

重金属冶金学

(上册)

冶金工业出版社

高等学校教学用书

重 金 属 冶 金 学

上 册

中南矿冶学院 赵天从 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书
重 金 属 冶 金 学
上 册
中南矿冶学院 赵天从 主编

冶 金 工 业 出 版 社 出 版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 16 字数 379 千字

1981年12月第一版 1981年12月第一次印刷

印数00,001~5,000册

统一书号: 15062·3773 定价1.65元

前 言

本书是根据一九七七年冶金工业部教材工作会议制订的教学计划编写的，定名为《有色金属冶金学》，内容包括重金属和轻金属冶金两部分，后来由于教学计划变动，改为重金属和轻金属冶金分别出版。本书是《重金属冶金学》，分上下两册，包括十种金属，上册为铜、镍、钴冶金，下册为锌、铅、锡、镉、铋、锑、汞冶金，内容主要是提取冶金过程的基本原理和比较成熟的工艺，介绍一些国内外有关的新技术及发展动态。

考虑到当前各校执行的教学计划略有差别，本书在使用时可根据实际情况适当删节或补充。

为了精简内容，书中类似的冶金过程只在某一金属中作重点叙述，在教学中应注意教材的整体内容，引导学生参见有关部分。如电炉熔炼放在镍冶金部分，沸腾焙烧则放在锌冶金部分等等。

参加本书编写工作的有：西安冶金建筑学院关宗仪（第1~7章），昆明工学院李星龄（第8章和第10章第6节）、张天禄（第9章和第10章第1~5节）、罗庆文（第35~41章），东北工学院叶国瑞（第11~16章）、李喜文（第17~21章）、单维林（第29~34章），中南矿冶学院彭容秋（第22~25，27~28章）、濮思珊（第26、42、43章）、赵天从（第44章）、吕证华（第45章）；由赵天从担任主编。

由于水平所限，书中肯定存在不少缺点和错误，恳请读者批评指正。

编 者

1981年2月

目 录

第一篇 铜冶金	1
第一章 概论	1
第一节 铜及其主要化合物的性质和用途	1
第二节 炼铜原料	5
第三节 铜的生产方法	7
第二章 铜精矿的反射炉熔炼	9
第一节 概述	9
第二节 反射炉熔炼的理论基础	11
第三节 反射炉的构造	21
第四节 反射炉的生产实践	25
第五节 反射炉熔炼的产物	32
第六节 反射炉熔炼的主要技术经济指标	39
第七节 反射炉的计算	41
第三章 铜精矿的密闭鼓风炉熔炼	43
第一节 概述	43
第二节 铜精矿密闭鼓风炉熔炼的基本原理	44
第三节 密闭鼓风炉的构造	46
第四节 密闭鼓风炉熔炼的主要技术经济指标	47
第四章 铜精矿的闪速熔炼	49
第一节 概述	49
第二节 配料与干燥	51
第三节 闪速熔炼的基本原理	53
第四节 闪速炉的构造	57
第五节 闪速熔炼工艺	63
第六节 闪速熔炼的余热锅炉	66
第七节 空气预热器	71
第八节 闪速炉渣的处理	73
第九节 闪速熔炼的优缺点及发展趋势	77
第五章 连续炼铜	78
第一节 连续炼铜的发展	78
第二节 连续炼铜的热力学分析	78
第三节 诺兰达连续炼铜法	81
第四节 三菱连续炼铜法	82
第六章 离析法炼铜	84
第一节 概述	84
第二节 离析法的化学反应	85
第三节 离析法炼铜的实践	86

第七章	冰铜的吹炼	88
第一节	概述	88
第二节	冰铜吹炼的理论基础	89
第三节	转炉的构造	103
第四节	转炉的操作	106
第五节	冰铜吹炼的产物	107
第六节	冰铜吹炼的技术经济指标	108
第七节	其它转炉吹炼法	111
第八章	粗铜的火法精炼	112
第一节	概述	112
第二节	铜火法精炼的理论基础	113
第三节	火法精炼炉的结构和供热	120
第四节	铜火法精炼的作业实践	123
第五节	铜火法精炼的产物	125
第六节	铜火法精炼的技术经济指标	126
第七节	粗铜火法精炼的技术动向	127
第九章	铜的电解精炼	129
第一节	概述	129
第二节	铜电解精炼的原理	130
第三节	铜电解精炼的实践	134
第四节	电解液的净化	143
第五节	铜电解精炼的技术经济指标	146
第六节	铜电解精炼技术的发展动向	146
第十章	铜的湿法冶金	148
第一节	概述	148
第二节	硫化铜精矿的焙烧-浸出-电积法	149
第三节	高压氨浸出法	160
第四节	常压氨浸法(阿比特法)	164
第五节	细菌浸出法	165
第六节	铜湿法冶金中的发展动态	170
第二篇	镍冶金	176
第十一章	概论	176
第一节	镍及其主要化合物的性质和用途	176
第二节	炼镍原料	177
第三节	镍的生产方法	179
第十二章	氧化镍矿的火法冶金	179
第一节	鼓风炉熔炼前的炉料准备	179
第二节	鼓风炉熔炼	181
第三节	冰镍的吹炼	184
第四节	高冰镍的焙烧, 氧化亚镍的还原	185
第五节	氧化镍矿直接制取镍铁	188
第十三章	硫化镍矿的火法冶金	191

第一节	概述	191
第二节	炉料熔炼前的准备	192
第三节	电炉熔炼的理论基础	193
第四节	电炉熔炼的设备和产物	196
第五节	铜冰镍的吹炼和产物的分离	199
第六节	氧气顶吹旋转炉吹炼	201
第十四章	氧化镍矿的湿法冶金	203
第一节	概述	203
第二节	炉料的准备和选择性还原焙烧	203
第三节	氨浸	206
第四节	浸出渣的洗涤和成品液的蒸氨	209
第五节	碱式碳酸镍的溶解和溶液的净化	210
第六节	镍的氢还原	212
第七节	氧化镍矿的高压酸浸	214
第十五章	硫化镍矿的湿法冶金	215
第一节	硫化镍矿的加压氨浸	215
第二节	硫化镍矿的硫酸化焙烧-浸出	217
第三节	高铜冰镍的浓盐酸浸出	218
第十六章	镍的精炼	220
第一节	概述	220
第二节	镍的电解精炼	220
第三节	阳极液的净化	226
第四节	羧基法生产高纯镍	230
第三篇	钴冶金	233
第十七章	概论	233
第一节	钴及其主要化合物的性质和用途	233
第二节	炼钴原料	234
第三节	炼钴方法	234
第十八章	由铜钴矿提钴	235
第一节	铜钴氧化矿还原熔炼	235
第二节	铜钴矿的湿法处理	236
第十九章	由含钴黄铁矿提钴	238
第一节	含钴黄铁矿的硫酸化焙烧	238
第二节	含钴黄铁矿烧渣的氯化焙烧	240
第二十章	由砷化矿提钴	243
第一节	砷钴矿的火法冶金	243
第二节	砷钴矿的湿法冶金	243
第二十一章	由含钴副产品提钴	245
第一节	由转炉渣提钴	245
第二节	由氢氧化钴渣提钴	246
第三节	由镍钴硫化物提钴	247

第一篇 铜 冶 金

第一章 概 论

第一节 铜及其主要化合物的性质和用途

一、金属铜

1. 物理性质 铜是一种玫瑰红色、柔软、具有展性的金属，易于锻造和压延。在导电性和导热性方面，铜仅次于银而居第二位，如果把银的导电率和导热率作为100%，则铜的导电率和导热率分别为93%和73.2%。由于导热率高，铜的局部不易加热至高温，所以铜的焊接比较困难。在元素周期表中，铜属于第一副族，原子序数29，具有两个价电子，形成一价和二价铜的化合物。铜原子内电子的排布为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 。铜及其化合物无磁性。铜的主要物理性质如下：原子量63.57；原子半径1.29Å；离子半径0.96Å；熔点1083°C；沸点2310°C；比重：20°C时8.89；比热（25°C）0.0918卡/克；熔化潜热48.9卡/克；电阻（20°C）0.017241欧姆·毫米²/米；标准电位+0.34伏特；莫氏硬度42~50公斤/毫米²；粘度（1145°C）0.0341泊。

熔点时铜的蒸气压很小，仅为0.012毫米汞柱，因而在冶金过程温度下，铜实际上不会挥发。

液体铜能溶解某些气体，如H₂、O₂、SO₂、CO₂、CO和水蒸气等。气体的溶解不仅包括物理溶解，也包括气体与铜及铜中杂质发生化学作用。溶解的气体对铜的机械性质和电工性质均有影响，当铜液凝固时，溶解的气体又能从铜中逸出，造成铜铸件的多孔性结构。

2. 化学性质 铜在干燥空气中不起变化，但在含有CO₂的潮湿空气中，则表面氧化而生成一薄层碱性碳酸铜（铜绿），这种薄膜能保护铜不再被腐蚀。

铜绿有毒，因而纯铜不宜用作食具。当使用铜制器皿时必须镀锡。

铜在空气中加热至185°C即开始与氧作用，表面生成一层暗红色的铜氧化物；当温度高于350°C时，铜的颜色逐渐从玫瑰变成黄铜色，最后变为黑色。黑色层为CuO，中间层为Cu₂O，内层为金属铜。

铜的电位次序位于氢的下面，属正电性元素，不能从酸中置换出氢，因此，不能溶解于盐酸和没有溶解氧的硫酸中，只有在具有氧化作用的酸中铜才能溶解，例如，铜能溶于硝酸和有氧化剂存在的硫酸中。铜能溶于氨水中。铜能与氧、硫、卤素等元素直接化合。

表1-1所列为我国铜品号的国家标准。

二、铜的主要化合物及其性质

1. 氧化铜（CuO） 在自然界中呈黑铜矿的矿物形态存在，黑色无光泽。氧化铜的分子量为79.75，固态下的比重为6.3~6.4，生成热33020卡。

氧化铜是不稳定的化合物，加热时依下式分解：



表 1-1 铜分类的国家标准 (GB466—64)

牌 号	代 号	化 学 成 分 (%)		用 途
		铜不小于	杂质总和不大于	
一 号 铜	Cu-1	99.95	0.05	导 电 器 材
二 号 铜	Cu-2	99.90	0.10	高 级 铜 合 金
三 号 铜	Cu-3	99.70	0.30	铜 基 合 金
四 号 铜	Cu-4	99.50	0.50	普 通 铜 合 金

代 号	杂 质 含 量 (%) 不 大 于									
	铋	锑	砷	铁	镍	铅	锡	硫	氧	磷
Cu-1	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.02	0.005
Cu-2	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.06	0.005
Cu-3	0.002	0.005	0.01	0.05	0.20	0.01	0.05	0.01	0.10	
Cu-4	0.003	0.05	0.05	0.05	0.20	0.05	0.05	0.01	0.10	

这一反应的氧的压力如下:

温度 (°C) 845 900 960 1000 1060 1105

压力 (毫米汞柱) 12.2~12.9 12.6 50 118 380 760

由此可看出,在大气压力下,当温度高于 1060°C 时,氧化铜完全转变成氧化亚铜。这是因为,在该温度下氧化铜的离解压力高于空气中氧的分压。

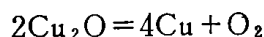
氧化铜易被 H_2 、C、CO、 C_xH_y 等还原为金属。在冶金过程中, CuO 尚可被其它硫化物和较负电性的金属如锌、铁、镍等还原。

氧化铜不溶于水,但溶于 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 NH_4OH 及 $(NH_4)_2 \cdot CO_3$ 中,且易与各种稀酸起作用。

2. 氧化亚铜 (Cu_2O) 在自然界中呈赤铜矿的矿物形态存在。氧化亚铜依晶粒大小不同,呈现的颜色也各异。组织致密的 Cu_2O 呈樱红色,并有金属光泽,粉末状的 Cu_2O 则为洋红色。

氧化亚铜的分子量为 143.5, 固体比重为 6.11, 熔点 1235°C, 生成热 43000 卡/克分子。 Cu_2O 只有在空气中加热高于 1060°C 时才稳定, 低于这个温度时, 部分氧化成 CuO , 当在 800°C 和长久加热时可以使 Cu_2O 几乎全部变成 CuO 。

氧化亚铜的离解反应如下:



根据在金属铜与氧化亚铜的两层熔体上测得的这个反应的氧压如下:

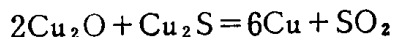
温度 (°C) 1205 1240 1260 1324 1727 2208

压力 (毫米汞柱) 4 10 12 25 334.4 760

由此可看出,在空气中加热到 1727°C 时,反应仍向生成 Cu_2O 方向进行,只有到 2208°C 以上, Cu_2O 才能完全离解。因此,可以认为 Cu_2O 是高温下唯一稳定的氧化物。

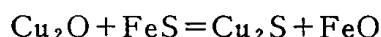
Cu_2O 也像 CuO 一样容易被 H_2 、CO、 C_xH_y 和 C 等还原成金属, 其它如铁、锌或对氧亲和力和强的元素, 在赤热时也可使 Cu_2O 还原成金属。

当 Cu_2O 和 Cu_2S 共热时发生下反应:



该反应于450°C开始, 1100°C完成, 这是冰铜吹炼成粗铜的基本反应。

Cu_2O 与 FeS 共热时发生下列反应:



据研究, FeS 把 Cu_2O 硫化的能力很强, 所以该反应向右进行的趋势很大。

与 CuO 一样, Cu_2O 不溶于水, 能溶于 HCl 、 H_2SO_4 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NH_4OH 等溶剂之中。这些反应在铜湿法冶金中很重要。

3. 铜的铁酸盐 铜的铁酸盐有两种, 即铁酸铜($\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)和铁酸亚铜($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)。铁酸铜在低温下稳定, 而铁酸亚铜则在1100°C以上稳定。

在湿法冶金过程中, 铜的铁酸盐不易溶解于水、氨水及一般溶剂。但在火法冶金过程中, 它们易被强碱性氧化物如 FeO 、 CaO 等及硫化物所分解, 也易于被 SO_2 所还原。铜的铁酸盐属于易还原的化合物。

4. 铜的碳酸盐 在自然界中呈孔雀石 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 和蓝铜矿 $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 的矿物形态存在。这两种化合物在高温下不稳定, 加热至220°C以上时完全分解为 CuO 、 CO_2 和 H_2O 。

在湿法冶金过程中, 铜的碳酸盐与各种溶剂发生类似于铜的氧化物与各种溶剂所发生的反应, 不过有 CO_2 放出。

5. 铜的硅酸盐 在自然界中呈硅孔雀石($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和透视石($\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的矿物形态存在。这些矿物在高温时分解放出水分和氧, 形成在高温下稳定的硅酸亚铜($2\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)。

碎块的硅酸亚铜为绿黑色, 呈结晶形; 粉状的则为褐红色或浅褐色。它是脆性物质。硅酸亚铜的生成温度为600~700°C, 900°C时烧结, 1100~1200°C时熔化。硅酸亚铜容易被 H_2 、 CO 及 C 所还原, 也易被较强碱性的氧化物如 FeO 、 CaO 等及铁和铜的硫化物所分解。硅酸亚铜可溶于浓 HNO_3 及稀 CH_3COOH 中, 微溶于 H_2SO_4 及易溶于 HCl 中。

6. 硫化铜(CuS) 为绿黑色或棕黑色无定形物。在自然界中呈铜蓝的矿物形态存在。 CuS 的分子量为95.64, 比重4.68。

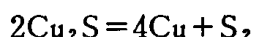
CuS 是不稳定的化合物, 在中性或还原性气氛中加热时, 依下式离解:



当该反应在400°C时, 硫的蒸气压约为1毫米汞柱, 而在500°C时即达500毫米汞柱以上, 所以在熔炼过程中 CuS 只是一种过渡产物, 在熔化以前即已分解。

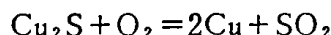
CuS 不溶于水, 溶于热硝酸和 KCN 溶液中。稀 H_2SO_4 和苛性钠对硫化铜不发生作用。

7. 硫化亚铜(Cu_2S) 是蓝黑色无定形或结晶形物质。在自然界中呈辉铜矿的矿物形态存在。 Cu_2S 的分子量为159.2, 固体下的比重为5.76, 熔点1135°C。 Cu_2S 的离解反应如下:



该反应的离解压很低, 在1400°C时仅等于 3.16×10^{-4} 大气压, 所以它在高温下是相当稳定的。

常温时 Cu_2S 不被空气氧化, 加热到430~680°C时氧化而放出 SO_2 , 氧化温度的高低依颗粒大小而定。在高温下, 使空气通过熔融 Cu_2S 时, Cu_2S 依下式氧化:



由于铜对硫的亲合力大，在有足够硫存在的情况下，铜均以 Cu_2S 形态存在。在冰铜吹炼过程中正是利用这一特性使铁先氧化造渣，然后再把 Cu_2S 吹炼成粗铜。

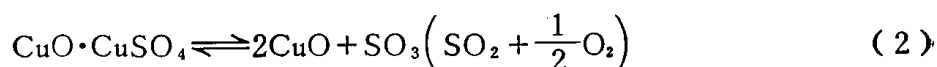
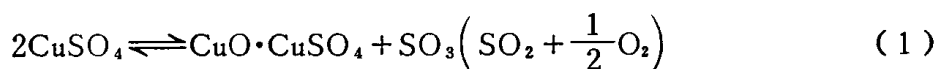
赤热的 Cu_2S 可被 CO_2 逐渐氧化，但 CO 对其无影响。 H_2 对赤热 Cu_2S 的分解虽慢，但作用完全。 Cu_2S 若与 FeS 及其它金属硫化物共熔，即结合成冰铜。

Cu_2S 不溶于水，而溶于 NH_4OH 和 HNO_3 中。与浓 HCl 作用时，逐渐溶解放出 H_2S 。与浓硫酸作用时则生成 CuS 、 CuSO_4 和 SO_2 ，稀硫酸对 Cu_2S 几乎没有作用，需有空气存在，方能缓慢地发生反应。

在湿法冶金中，利用了 Cu_2S 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 、 CuCl_2 的溶解反应。

8. 硫酸铜 (CuSO_4) 在自然界中呈胆矾 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 的矿物形态存在。纯净胆矾呈天蓝色三斜晶系结晶，长久暴露于空气中，即逐渐风化，失去结晶水而变为白色粉末。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在干燥空气中加热时，所含的结晶水逐渐减少，颜色也逐渐变化。在 $27 \sim 30^\circ\text{C}$ 之间变为蔚蓝色的 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，在 $93 \sim 99^\circ\text{C}$ 时转变成藏蓝色的 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，而于 150°C 时变为白色的 CuSO_4 。当温度继续升高时，无水硫酸铜即发生下列离解反应：



CuSO_4 离解时混合气体 ($\text{SO}_2 + \text{O}_2$) 的压力与温度的关系如下：

反应 1：温度 (°C)	680	710	740	760	780	
压力 (毫米汞柱)	34	76	169	287	442	
反应 2：温度 (°C)	740	760	780	800	810	820
压力 (毫米汞柱)	61	84	144	224	284	354

硫酸铜易溶于水，其溶解度 (按 100 克水中计) 与温度的关系为：

温度 ($^\circ\text{C}$)	0	15	25	35	40	50	60	70	80	90	100
CuSO_4 (克)	14.9	19.3	22.3	25.5	29.5	33.6	39.0	45.7	53.5	62.7	73.5
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (克)	23.2	30.2	34.9	39.9	46.2	52.6	61.1	71.6	83.8	98.2	115.0

用铁和锌可从 CuSO_4 溶液中置换出金属铜。

9. 氯化铜 (CuCl_2) 自然界无氯化铜矿物存在。人工造的 CuCl_2 为褐色粉末，根据一些研究者测定，其熔点为 498°C 。 CuCl_2 很不稳定，隔绝空气加热至 340°C 时依下式离解：



氯化铜易于挥发，其蒸气压与温度的关系如下：

温度 ($^\circ\text{C}$)	309.7	401.4	510	516.7	523.6
蒸气压 (毫米汞柱)	20.2	30.0	485.9	685.3	849

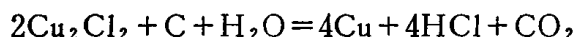
CuCl_2 的沸点较低，仅为 655°C 。它易于潮解并变为绿色。 CuCl_2 可溶于水，其在水中的溶解度 (按 100 克水中计) 为：

温度 (°C)	0	17	31.5	91
CuCl ₂ (克)	70.6	75.6	80.8	104

10. 氯化亚铜 (Cu₂Cl₂) 为白色粉末, 受日光的作用即迅速变为暗黑色。其熔点各研究者所得数据不一, 在 420~440°C 范围内, 比重为 35.3。Cu₂Cl₂ 在 390°C 即显著挥发, 其蒸气压与温度的关系如下:

温度 (°C)	878	907	1045	1115	1335	1367
蒸气压 (毫米汞柱)	61.5	75.6	178.8	258	675.9	760

Cu₂Cl₂ 的挥发性在氯化冶金中很有用。离析法处理难选氧化铜矿, 就是利用这一特性使挥发出来的 Cu₂Cl₂ 被氢还原, 从而与铁及其它杂质分离, 其反应如下:



熔融的氯化亚铜是电的良导体, 其导电率为 (姆欧/厘米³): 440°C 时为 0.2084, 490°C 时为 0.3960。

氯化亚铜几乎不溶于水, 但溶于盐酸及金属氯化物的溶液中。氯化亚铜在食盐溶液中的溶解度如表 1-2 所示。

表 1-2 Cu₂Cl₂ 在食盐溶液中的溶解度

NaCl 溶液	被溶解的 Cu ₂ Cl ₂ (%)			
	90°C	40°C	14°C	11°C
饱和成分	16.9	11.9	—	8.9
15%	10.3	6.0	3.6	—
5%	2.6	1.1	—	—

Cu₂Cl₂ 的食盐溶液, 可使铅、锌、镉、铁、钴、铋、锡等金属硫化物分解, 形成有关金属的氯化物和 CuS。含于 Cu₂Cl₂ 中的铜能用铁沉淀析出, 也可以直流电通过溶液, 使铜在阴极上析出。

第二节 炼铜原料

一、铜的矿物

根据地球化学的研究, 地壳中铜的含量仅占 0.01%, 这个含量并不比分散性稀有金属在地壳中的含量多。但是, 铜常成为分布较广而富集的矿床, 因此, 有利于人类的开采和利用。

铜在地壳中大多与其它元素形成化合物, 只在个别情况下呈自然铜形态存在。自然界中的含铜矿物有 240 种, 但其中有许多种很少遇到。兹将自然界分布最广的含铜矿物列表如下。

矿物按成因可分为原生矿物和次生矿物。原生矿物是由于火山活动, 岩浆喷出地面而生成的矿床。次生矿物则由原生矿物在矿床中受缓慢的物理化学作用而生成。属于原生的铜矿物有黄铜矿、斜方硫砷铜矿、砷黝铜矿和黝铜矿。辉铜矿和铜蓝可能是原生的, 也可能是次生的。其余的铜矿物都是次生的。

根据铜化合物的性质, 铜矿物分为自然铜、硫化矿和氧化矿三种类型。不过, 自然铜在自然界存在量较少, 意义不大。主要是硫化矿和氧化矿, 特别是硫化矿分布最广, 目前

世界铜产量的90%左右来自硫化矿。

表 1-3 铜 的 矿 物

矿石类别	矿物名称	化学分子式	理论成分 (%)				
			Cu	Fe	S	As	Sb
自然铜	自然铜	Cu	100.0	—	—	—	—
硫化矿	辉铜矿	Cu_2S	79.8	—	20.2	—	—
	铜蓝	CuS	66.4	—	33.6	—	—
	斑铜矿	Cu_3FeS_3	55.5	16.4	28.1	—	—
	黄铜矿	CuFeS_2	34.5	30.5	35.0	—	—
	黝铜矿	Cu_3SbS_3	46.7	—	23.5	—	29.8
	砷黝铜矿	Cu_3AsS_3	52.7	—	26.6	20.7	—
氧化矿	赤铜矿	Cu_2O	88.8	—	—	—	—
	黑铜矿	CuO	79.9	—	—	—	—
	蓝铜矿	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	69.2	—	—	—	—
	孔雀石	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57.5	—	—	—	—
	硅孔雀石	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.2	—	—	—	—
	胆矾	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.5	—	—	—	—
	水胆矾	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56.2	—	—	—	—
	氯铜矿	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	59.5	—	—	—	—

在硫化矿中，分布最广的铜矿物是黄铜矿，其中铜、铁、硫的含量约各占矿物重量的1/3。黄铜矿有似黄铜的黄色，有金属光泽，硬度不大，易为小刀刻伤，如将矿石在无釉瓷板上刻划，其条痕呈绿黑色。

分布较少的斑铜矿，与黄铜矿相比，铜的含量大得多，铁与硫的含量相对减少。颜色复杂（从铜红色至暗蓝色）是斑铜矿的特征，其条痕为灰黑色。斑铜矿在含铜砂岩中尤为常见。

辉铜矿为铜与硫的化合物，由于它不含铁，所以铜的含量几乎占矿物重量的4/5。某些矿石含铜量很高与辉铜矿的存在有关。辉铜矿具有金属光泽，呈暗色或铅灰色，硬度不大，极易为小刀刻伤。辉铜矿常见于铜矿床的上部氧化带。

在氧化铜矿中，孔雀石分布最广，呈翠绿色，有时为暗绿色，具有玻璃或丝绢光泽，条痕为淡绿色。纤维或贝壳状构造是孔雀石的特征，在其断口或磨光面上显有美丽的花纹，因此，大块的孔雀石可用作贵重的装饰石料。

与孔雀石成分相似，并具有鲜蓝色至暗蓝色的矿物称为蓝铜矿（石青）。蓝铜矿亦常见于铜矿床的上部氧化带。

赤铜矿为铜的氧化物，比较少见。与其它氧化铜矿物不同，赤铜矿为红色，硬度中等，具有金刚石光泽，条痕为棕红色。

二、铜的矿石

目前工业生产上开采的铜矿石，其最低品位为0.4~0.5%Cu。

硫化铜矿石中最常见的其它金属矿物是黄铁矿。此外，还常含有闪锌矿、方铅矿，有时含有镍黄铁矿等硫化矿物，这些复合矿石叫做铜锌矿、铜铅矿和铜镍矿，等等。

氧化矿中除铜矿物以外，常含有褐铁矿、赤铁矿、菱铁矿以及其它金属的氧化物。

铜矿石中的脉石矿物，最普通的是石英，次为方解石、云母、绿泥石、重晶石等。脉

石矿物中的主要成分是 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 。

铜矿石多数不是单金属的，在硫化铜矿中主要矿物是黄铁矿，铜矿物仅占少量。铜矿石中常含有少量其他矿物（杂质），常见的杂质有：砷、锑、铋、硒、碲、钴、锰、钼等。此外，铜矿石通常还含有金、银等贵金属和稀散金属。

为了便于选择工艺流程，铜矿石可按含铜量分为富矿（ $\text{Cu} > 2\%$ ）、中等矿（ $\text{Cu} = 1 \sim 2\%$ ）、贫矿（ $\text{Cu} < 1\%$ ）三类。按矿物性质，铜矿石可分为硫化矿、氧化矿和自然铜矿；但也有混合成分的矿石，其中既有硫化矿物，也有氧化矿物，这种混合矿石的处理，要比成分简单的更为复杂。就脉石的成分而言，铜矿石可分为酸性矿石、碱性矿石和中性矿石。酸性矿石含有多量的石英（ SiO_2 ），碱性矿石含有多量的碱性氧化物（ CaO 、 MgO 等）。如果铜矿石中脉石所含的二氧化硅和碱性氧化物在数量上符合于造渣所需要的比例，则此种矿石称为中性矿石（或自熔矿），中性矿石实际上很少见。

此外，按矿石的构造，铜矿石又可分为致密矿石和浸染矿石两类。在致密矿石中，硫化物占70%以上；在浸染矿石中，脉石矿物常占90%以上，其中硫化物呈细小颗粒嵌布于脉石主体之中。这类矿石属于贫矿，但由于选矿效果良好，故此种矿石也是炼铜的主要原料。

三、铜精矿

由铜矿床开采出来的铜矿石，在送入炼铜厂以前需预先进行浮选富集，以分离各种矿物，并使铜富集成精矿。经选矿所得的铜精矿粒度很小，一般小于0.074毫米的占90%，约含铜10~30%。某些铜精矿的成分列于表1-4。

表 1-4 某些铜精矿成分

名 称		精 矿 成 分 (%)								
		Cu	Fe	Pb	Zn	S	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
国 内	一 矿	11.26 ~12.66	31.04 ~32.85	—	—	30.82 ~32.57	8.73 ~11.09	0.57 ~1.05	—	0.65 ~2.68
	二 矿	18.60 ~18.87	21.39 ~22.47	—	0.18	20.55	15.43 ~18.40	2.34 ~2.02	—	0.75 ~1.12
	三 矿	15.00 ~17.00	34.55	—	—	27.00 ~30.00	12.98	1.286	—	—
	四 矿	16.44	32.04	0.19	0.56	39.10	7.84	0.48	0.67	—
国 外	犹 他 厂 (美)	29.20	24.90	—	—	31.00	7.50	—	—	—
	佐 贺 关 厂 (日)	25.60	24.80	0.25	0.62	24.00	10.80	—	—	—
	哈里亚瓦尔塔厂 (芬)	20.70	31.80	—	3.22	33.20	4.80	—	—	—
	诺 兰 达 厂 (加)	23.70	28.60	0.90	0.40	27.60	8.20	—	—	—

第三节 铜的生产方法

由铜矿石或精矿提取铜，有火法冶金和湿法冶金两种方法。采用哪一种方法决定于矿

石的化学成分和矿物组成、矿石中铜的含量、当地的条件（燃料、水、电力、耐火材料等的价格）等因素。目前，对硫化铜矿主要是用火法冶金，这种方法适应性较强。当前世界上以火法冶金获得的铜占大多数，湿法冶金获得的铜只有15%左右。

图1-1所示为火法炼铜的主要流程。

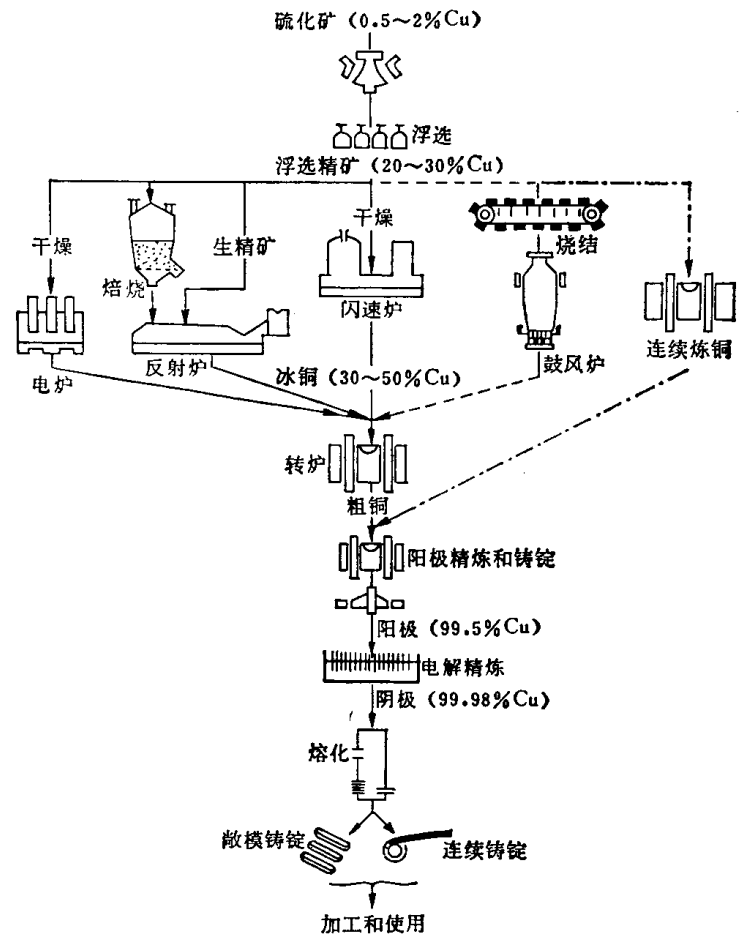


图 1-1 火法炼铜主要流程

图中点线表示较少用，点划线表示应用正在增加。在处理硫化铜矿石和精矿的实践中，一般采用鼓风炉熔炼、反射炉熔炼、电炉熔炼和闪速熔炼四种熔炼方法。此外，也有采用连续炼铜的。

从火法处理硫化矿的历史不难看出，冶金方法逐步向节能、高效、少污染发展。二十世纪三十年代前，鼓风炉熔炼是主要的炼铜方法；三十年代后，反射炉熔炼取代了鼓风炉；七十年代，闪速熔炼迅速发展，成为当前能替代反射炉的成熟方法。近年来，连续炼铜的三菱法和诺兰达法已实现工业生产。在一些电力便宜的地区和国家采用电炉熔炼还是适当的，电炉熔炼将在镍冶金中详细叙述。

图1-2所示为湿法炼铜的主要流程。

湿法冶金是从处理氧化矿、选矿尾矿和铜矿山废矿石发展起来的。此法是用硫酸、氨的水溶液以及其它溶剂来浸出矿石，铜进入溶液中，并在下一步以金属、氧化物或硫酸铜（胆矾）的形式从溶液中析出。目前，湿法冶金已发展到处理硫化精矿、复合矿等，直接处理硫化精矿是湿法的一个主要发展方向。但从目前来看，火法处理硫化矿仍然是现代铜

冶金的主流。湿法处理硫化矿在效率和能耗方面尚不如闪速熔炼和三菱连续炼铜等火法优越。从今后铜资源变化情况看，铜矿日益贫化，低品位硫化矿、氧化矿、复合矿及尾矿将成为主要来源，同时，湿法不产出 SO_2 ，无大气污染问题，故湿法将是今后处理这些原料的好方法。

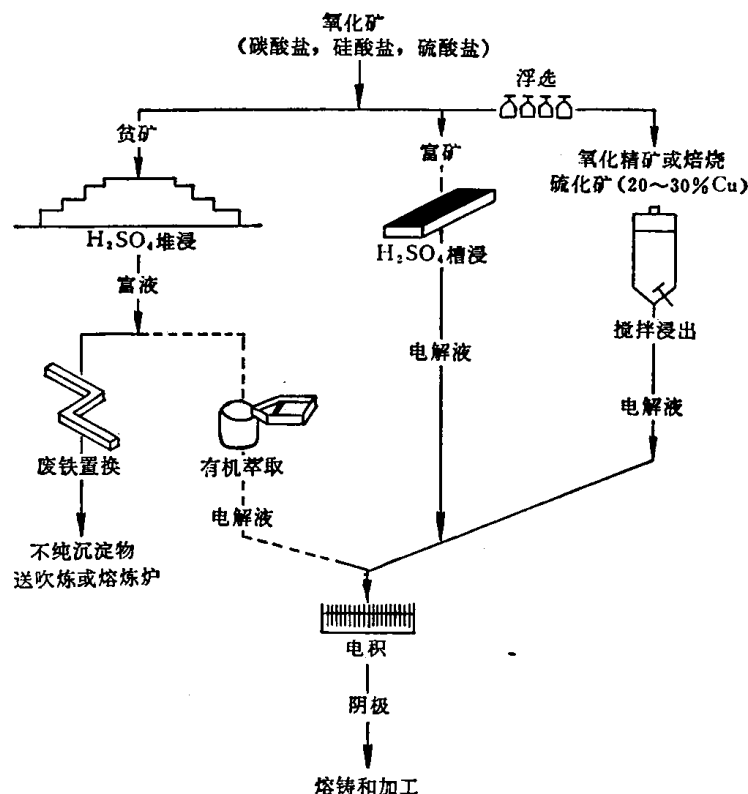


图 1-2 湿法炼铜主要流程 (----表示应用较少但正在增加)

第二章 铜精矿的反射炉熔炼

第一节 概 述

现代炼铜的主要原料是浮选精矿，这种颗粒很细的精矿适于用反射炉来处理，因而，随着浮选法的发展，反射炉得到了广泛的应用。现代资本主义国家铜冶炼总生产能力中，反射炉熔炼占50~56%。

当硫化铜精矿直接在反射炉内熔炼时，熔炼的基本过程是硫化物的熔析和脉石的造渣，这种熔炼方式称为生精矿熔炼。熔炼生精矿的优点是：取消了焙烧系统，基建费可减少10~15%；烟尘量较少；渣含铜低，金属回收率可提高3~3.5%。但生精矿熔炼由于精矿中含有水分，故消耗燃料较多，熔化速度较慢，生产率较低。

反射炉熔炼时，除了进行硫化物熔析和脉石造渣外，尚有硫化物和氧化物之间的相互反应，这种熔炼方式称为焙砂熔炼。预先焙烧对冶炼过程来说，除了起脱硫作用回收硫及除去部分杂质外，还能使炉料在焙烧炉中很好地混合，水分也可全部蒸发，炉料被预热，焙砂能趁热加入反射炉中。这一切改善了反射炉的熔炼条件，因而，熔炼焙砂的炉子生产率比熔炼生精矿高。

反射炉熔炼由下列主要过程组成：（1）燃料的燃烧；（2）气体的流动；（3）气体、炉料、炉墙、炉顶、熔池之间的热交换；（4）炉料的加热、熔化和物理化学变化；（5）固体物料和熔融物料的运动。所有这些过程是互相紧密联系和互相制约的，最终决定着反射炉的熔炼性质和各项指标。

反射炉内各主要过程的相互关系，可叙述如下：由精矿或焙砂、返料、熔剂等组成的混合炉料，从炉顶两侧加料孔装入，在炉子两侧墙处形成料坡（图2-1）。料坡浸入熔池中，并紧靠在炉墙和炉底的内表面上。

反射炉熔炼的燃料在由炉顶、炉墙、料坡和熔池表面所围成的炉子空间中燃烧，产生的大量高温气体，是主要的载热体，能把热传给炉内各工作面。由于燃烧过程是连续进行的，所以燃烧产生的气体也不断地从炉子的加热端流向炉子的尾部；同时，气体、炉料、炉墙、炉顶和熔池之间发生热交换过程。传热的主要方法是辐射和对流，而辐射起主导作用。炉料和熔池表面直接从气流获得热，也从高温炉顶和上部炉墙的辐射获得热。炉料的导热性小，热量从炉料表面向料层深处传导得很慢。于是，料层表面迅速地被加热到熔点，熔化后沿着料坡流入熔池中，于是露出了下面的料层。它们又从气流、炉顶和上部炉墙获得所需的热，变为液态并连续不断地流入熔池中。因此，反射炉内炉料的熔化过程是在相当薄的料坡表面层中进行的，薄层物料不断地依次熔化和流入熔池中。

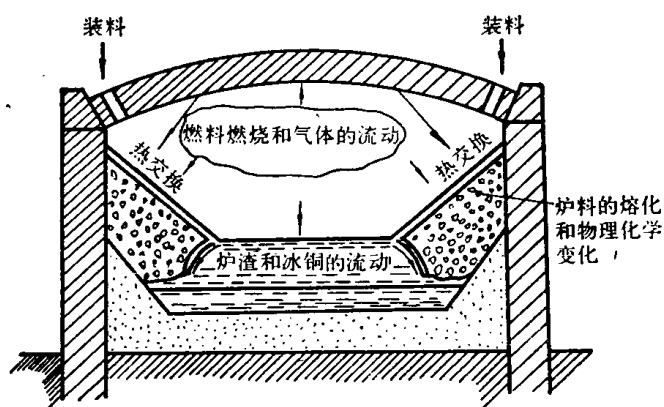


图 2-1 反射炉内熔炼过程简图

随着物料温度的升高到熔点，在炉料表面层发生物料的物理化学变化，如脱水、离解、形成冰铜、造渣等等。由于这些过程的结果，所形成的主要熔炼产物——冰铜和炉渣，从料坡表面流入熔池中，在熔池中分层和澄清。冰铜在熔池内与炉渣分离以后，就被上层炉渣所覆盖，不再与炉气直接接触。由于上层炉渣的导热性不良，冰铜的加热就几乎停止进行，所以熔池下层的冰铜温度就要比炉子熔炼空间的温度至少低 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。这样，冰铜和炉渣之间的相互溶解度减小。

在反射炉熔炼时，由于固体炉料的受热和熔化，形成的液体产物，在料坡上或熔池中均不断地流动。在料坡上有冰铜和炉渣的熔融混合物细流，它们沿着料坡向下流动时还带走细粒的固体物料。在熔池中有炉渣从炉子中心向料坡的流动，还有在料坡近旁向熔池深处的流动。后者是由于炉渣在熔池中心处的过热和在料坡附近处的冷却所引起的。炉渣这样流动的结果，料坡从下面发生熔化。此外，在熔池中还有炉渣流向放出口以及冰铜滴通过渣层的流动等等。

反射炉熔炼的某些特点如下：

（1）炉料立即进入 $1500\sim 1550^{\circ}\text{C}$ 的高温区，迅速熔化，因此，炉料应是预先混合良好的小于 $3\sim 5$ 毫米的细粒物料，才能得到好的熔炼技术经济指标。

（2）为了在炉内获得最高的温度，燃料燃烧在有限过量空气（ $10\sim 15\%$ ）下进行，