



现代冶金丛书

# 铜冶金物理化学

刘纯鹏 编著

上海科学技术出版社

TF811.01

1  
3

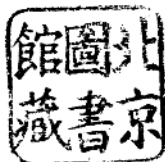
现代冶金丛书

# 铜冶金物理化学

刘纯鹏 编著

Bx57/20

上海科学技术出版社



B699058

## 内 容 提 要

本书是火法炼铜方面的理论专著。

全书内容共计十五章分为两篇。第一篇为火法炼铜的物理化学基础共八章, 主要介绍铜冶金有关高温熔体的基础知识, 如炉渣、熔渣及其合金的相图、组分活度和结构; 此外, 对炉渣和熔渣的表面及动态性质也作了较详细的阐述。第二篇为火法炼铜过程的物理化学共七章, 按传统熔炼、闪速熔炼、吹炼、连续炼铜及火法精炼进行阐述, 比较系统地反映了近 10 余年来国内外对铜冶金的理论研究工作, 并尽可能使理论联系实际, 对生产起到指导作用。

本书可供从事铜冶金的工程技术人员、科研人员以及大专院校有色冶金专业学生、研究生等参考。

现代冶金丛书

铜冶金物理化学

刘纯鹏 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 常熟第七印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 21.75 字数 577,000

1990 年 6 月第 1 版 1990 年 6 月第 1 次印刷

印数 1—1,200

ISBN 7-5323-0407-8/TF·1

定价: 8.25 元

## 前 言

近二十年来,冶金过程物理化学已发展成为一门新兴的学科。它是在现代物理化学的基础上,随着生产的发展,深入到各个金属从原料(矿石)到精炼金属的各种冶炼方法。因此,它不仅丰富了现代物理化学的内容,而且使之衍生形成一门独立的学科,对生产起到极为重要的指导作用。

若干年来,我在从事教学和科学研究的工作中,参阅并积累了大量的有关高温冶金物理化学的资料。这些文献资料,反映了当代提取冶金在理论工作深度和广度的发展方向。面对这些散见于国内外杂志书刊的有用资料,作为一个教学科研人员有责任把它收集整理使之系统化写成专著,作为高等院校有色金属专业学生、研究生和科技工作者进一步学习冶金理论的参考书。这一工作得到了中国科学院学部委员徐采栋教授和其他冶金学者的支持。

本书的结构,系以高温熔体(炉渣及熔铈)物理化学的理论知识为基础,联系铜冶金生产方法及过程进行阐述,尽可能使理论与生产实际相结合。其特点是,采用较多的图表数据进行阐述、分析和讨论,使读者通过图形看出并理解冶金过程相变规律以及主要变量与参变量的定量关系,从中找出规律性的东西。这些规律由数学方程式或者数学模型描述,这是当代冶金过程物理化学发展的新动向。为了使读者易于掌握炉渣和熔铈多组分活度的计算,书中选用了简易实用的“切线截距法”作基础。对炉渣结构的理论计算,则选用推导不复杂而易理解的“Lin. Peltron 法”和“Montecalò 法”进行阐述。上列三种计算方法,均十分实用且也比较可靠。从强化过程和提高生产率出发,书中对各种炼铜工艺,如传统造铈熔炼、闪速熔炼、侧吹炼铜、顶吹炼铜以及火法精炼等的阐述,是把化学反应动力学与冶金反应工程的模型试验研究成

果结合起来,阐明过程的动力学因素及反应机理。这样可使读者对冶金过程物理化学联系生产实际由热力学、化学反应动力学和反应工程学有一个初步的认识。当然,在这方面的的工作还有待于进一步完善并系统化,书中仅部分地作了一些抛砖引玉的阐述。

近年来微波化学、微波冶金以及喷射等离子冶金已逐渐应用在有色冶金领域。可以预料,这种新技术的应用,将促使冶金过程物理化学进一步深化发展,并使冶金工艺将有一个飞跃变革。因此,冶金基础理论工作也将更显得特别重要。

本书所选用的热力学数据,虽有来自不同作者的,但它们都能互相核对、相差不大,对冶金生产的要求完全能够满足。应当指出,本书的热量和压力单位多数仍沿用原作者图形所表示的:即卡(cal)和大气压(atm)。其相应的换算值(焦耳和帕)除部分已在书中作了换算外,对一些常见计量单位一并列于附录。常见的物理化学常数多数都在书中有关章节示出。为方便计也列于附录中。

本书引用了较多的文献资料,企图把这些有用的数据、图表系统地纳入铜冶金物理化学;但由于个人水平的局限,在阐述中有些是个人的体会和理解,难免有错误和不当之处,殷切希望读者批评指正。

在编写内容中,引用了昆明冶金研究所、云南冶炼厂和中南矿冶学院等待发表的资料,特一并表示谢意。

本书承徐采栋教授和其他冶金学者的推荐,特此表示衷心的感谢。

昆明工学院冶金系

刘纯鹏

1988年7月

## 《现代冶金丛书》新版序

近世纪来,涌现出不少新技术和新测试手段,不仅有助于生产的提高,而且丰富了学科的内容。学科本身也在不断发展。一个明显的趋势是学科之间在相互影响和吸收,因而形成了不少跨科学的边缘学科和综合性学科。冶金学自不例外。

冶金学是研究金属及其合金的一门学科。其范围从采选、冶炼到加工处理直至成材。约略言之,可归纳为三个方面。即化学冶金、机械冶金和物理冶金。金属材料与无机非金属材料、高分子材料等结合成为一门新兴的学科——材料科学。冶金科学和材料科学是一脉相通,相辅相成,可以认为它们是有有机联系的孪生学科。

一百多年来,冶金从技术发展成为一门应用的科学是和它的理论与其技术本身的发展分不开的。可以转炉为例:由空气到利用纯氧和氩气等吹炼,利用电子控制整个生产过程,使生产逐步自动化;在产品检测方面,除早期的光学显微镜外,进而至于电子透视扫描显微甚至发展到超声显微镜的应用。为了掌握熔池反应的变化规律利用了物理化学原理从事理论上的探讨和研究。例如利用电化学、固体电池来检测熔池氧活度,有效地进行脱氧。又如利用矿物学和岩石学来研究炉渣和炉衬的组成及变化以提高炉衬的寿命等等。可以说,冶金学正在为冶金生产过程不断提供理论上的科学依据。

近十多年来,现代化的冶金工业生产要求增加品种、提高质量、降低能耗、高效率提炼低品位矿料和综合利用复合矿床等等,推动了冶金学科的科学研究和工艺试验向前发展。因此可以展望,例如:

(一)当前金属及其合金的科研中心任务是寻求超导、超纯、超

硬以及磁流体等金属材料以适应冶金工业的发展和国防、尖端科学技术的需要,为此就必须相应地要求新的冶炼、加工、处理方法,例如利用电子束、等离子等来进行冶炼,此外如连续冶炼、炉外精炼和真空脱气等工艺技术已经或正在扩大投产;控制轧制将受到日益普遍的重视;电子的广泛应用使整个冶金生产过程完全自动化。

(二)在理论方面,由于近年来固体物理、晶体学以及量子化学等基础理论被不断地引入冶金学领域,而数学处理的大量应用又为物理模型的定量化开拓了新的途径。所有这些都使金属和合金中物理化学过程及其变化规律得到进一步阐明,有助于指导生产实践,提高了冶金学的理论水平。

(三)新的测试手段,如:正电子淹没、俄歇谱分析、穆斯保尔谱分析等为理论的研究和生产控制提供了崭新的资料和可靠数据。显然,这一领域随着需要还在继续发展。

(四)在生产方面,冶炼方式,一是由顶吹到底吹的过渡并且趋向顶、底同时吹炼;一是直接还原与电炉的配合。生产过程中的三连,即连炼、连铸、连轧则是一个必然的趋势,将得到进一步的改善。至于炉容量,从高炉到转炉都趋向于大容量生产。

(五)在节约和寻求新能源方面,无疑煤的气化和液化,氢以及原子能等的利用都将被提到研究的日程上来。

(六)此外,如对原材料的节约,配合生产程序以达到提高效率的管理制度,以及文明生产和环保问题等,都将成为冶金生产过程中值得重视的环节。

从上述简单举例,可以看出冶金科学技术的丰富内容和一些重大成就。1962年,上海科学技术出版社约请冶金科学工作者自己编写的这套《现代冶金丛书》,正是根据我国冶金科学发展的需要,有系统地反映现代冶金科学技术的成就和我国冶金工作者的研究成果,以及当前国内、外冶金科学的学术水平。丛书发行后,受到了广大读者的欢迎。现在《现代冶金丛书》决定继续重新出版。这是一项有意义而又艰巨的工作。因此,十分期望全国冶金工作

者继续大力支持和协助,使本丛书内容精益求精,更加符合广大读者的需要。我们深信:《现代冶金丛书》继续重新出版,不仅有助于冶金工作者学术水平的提高,而且也必能为我国的四个现代化作出有益的贡献!

周志宏

1980年5月



## 《现代冶金丛书》编辑委员会

主任委员 周志宏

委 员 (以姓氏笔划为序)

马龙翔	王之玺	王启东	田庚锡	师昌绪
孙珍宝	许顺生	李恒德	汪 显	沈华生
吴自良	陈新民	杜鹤桂	张文奇	张沛霖
邹元炳	邵象华	周行健	周宗祥	周惠久
郁国城	林栋梁	柯 俊	胡为柏	钱临照
徐采栋	徐祖耀	郭可信	顾翼东	黄培云
傅元庆	童光照	葛庭燧	谭庆麟	魏寿昆

# 目 录

## 前言

第一篇 火法炼铜的物理化学基础	1
第一章 铜及其化合物的物理化学性质	2
§ 1-1 火法炼铜概述	2
§ 1-2 铜的物理化学性质	5
§ 1-3 铜化合物的物理化学性质	39
参考文献	60
第二章 炉渣的物理化学性质	63
§ 2-1 引言	63
§ 2-2 铜炉渣组成	64
§ 2-3 炉渣熔度及造渣速率	66
§ 2-4 炉渣的密度	76
§ 2-5 炉渣粘度	79
§ 2-6 炉渣表面张力	87
§ 2-7 炉渣电导	94
§ 2-8 炉气和炉渣的氧势及氧的扩散	98
第三章 炉渣相图	111
§ 3-1 Fe-O 体系	111
§ 3-2 Fe-O-SiO <sub>2</sub> 体系	116
§ 3-3 FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 体系	121
§ 3-4 FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO 体系	127
§ 3-5 CaO-FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 体系	133
§ 3-6 MgO-FeO-SiO <sub>2</sub> 体系	137
§ 3-7 CaO-FeO-SiO <sub>2</sub> 体系	138
§ 3-8 CaO-Cu <sub>2</sub> O-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 体系	139
§ 3-9 CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 体系	141
第四章 炉渣组分活度	143
§ 4-1 活度概念	143

§ 4-2	活度计算基础	144
§ 4-3	吉布斯-杜亥姆方程式的应用	147
§ 4-4	炉渣组分活度的测定	153
§ 4-5	$\text{Fe}-\text{O}-\text{SiO}_2$ 体系活度	157
§ 4-6	$\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系活度	162
§ 4-7	$\text{FeO}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 体系活度	167
§ 4-8	$\text{FeO}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系活度	169
§ 4-9	$\text{MgO}-\text{FeO}$ 、 $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及 $(\text{CaO} + \text{MgO})-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系活度	172
<b>第五章</b>	<b>炉渣结构</b>	<b>176</b>
§ 5-1	硅酸盐晶体结构	176
§ 5-2	硅酸盐渣的分类	178
§ 5-3	炉渣结构的计算	180
§ 5-4	测定炉渣参数推断炉渣结构	196
	第二章至第五章参考文献	207
<b>第六章</b>	<b>熔硫物理化学性质</b>	<b>213</b>
§ 6-1	铜硫的组成	213
§ 6-2	熔硫密度及摩尔比容	216
§ 6-3	熔硫的电导性	225
§ 6-4	熔硫的电极电位和电解性	236
§ 6-5	熔硫组分的扩散	241
§ 6-6	熔硫及其合金表面张力	249
<b>第七章</b>	<b>熔硫的相平衡图</b>	<b>253</b>
§ 7-1	$\text{Cu}-\text{Fe}$ 及 $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{O}$ 合金相图	253
§ 7-2	$\text{Cu}-\text{S}$ 系, $\text{Fe}-\text{S}$ 系及 $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$ 系相平衡图	256
§ 7-3	$\text{Fe}-\text{S}-\text{O}$ 系及 $\text{Fe}-\text{S}-\text{O}-\text{SiO}_2$ 系相图	261
§ 7-4	$\text{Cu}-\text{S}-\text{O}$ 体系及 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{FeO}$ 体系相平衡图	266
§ 7-5	$\text{Cu}-\text{Ni}-\text{S}$ 体系相平衡图	271
§ 7-6	$\text{Cu}-\text{O}-\text{SiO}_2$ 体系及 $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{O}-\text{SiO}_2$ 体系相平衡图	273
<b>第八章</b>	<b>熔硫组分的活度</b>	<b>279</b>
§ 8-1	概述	279
§ 8-2	二元系硫蒸气压	280
§ 8-3	$\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$ 三元系硫蒸气压	285

§ 8-4 Fe-S-O系熔体中硫分压及氧分压的平衡·····	288
§ 8-5 Cu-S-O系熔体中硫分压及氧分压的平衡·····	292
§ 8-6 熔硫组分活度的测定和计算·····	295
§ 8-7 二元系熔硫活度·····	300
§ 8-8 Cu-Fe-S三元系活度及计算·····	322
§ 8-9 Cu-Ni-S三元系活度及计算·····	330
§ 8-10 Fe-S-O及Cu-S-O系组分活度·····	334
§ 8-11 Cu-Fe-S-O体系组分活度的计算·····	338
§ 8-12 熔硫中的氧化铁活度·····	347
第六章至第八章参考文献·····	353
<b>第二篇 火法炼铜过程的物理化学·····</b>	<b>359</b>
<b>第九章 冶炼过程总论·····</b>	<b>360</b>
§ 9-1 火法炼铜的依据·····	360
§ 9-2 熔炼过程中的硫势和氧势·····	363
§ 9-3 熔炼过程中硫和氧的传递·····	372
§ 9-4 熔炼体系状态的自由度·····	375
§ 9-5 铜冶炼过程热力学·····	378
§ 9-6 铜熔炼及精炼热力学和硫、氧传递·····	385
§ 9-7 铜熔炼过程综述·····	402
参考文献·····	403
<b>第十章 传统造钼熔炼·····</b>	<b>405</b>
§ 10-1 概述·····	405
§ 10-2 反射炉及电炉熔池流体运动·····	407
§ 10-3 反射炉及电炉熔池内炉渣温度及浓度的分布·····	411
§ 10-4 造钼熔炼的物理化学反应·····	420
§ 10-5 造钼熔炼中 $Fe_3O_4$ 的分配与还原·····	424
§ 10-6 固态 $Fe_3O_4$ 溶解于熔硫中的机理·····	435
§ 10-7 反射炉熔炼的改革·····	442
参考文献·····	443
<b>第十一章 闪速熔炼·····</b>	<b>445</b>
§ 11-1 闪速炉熔炼概要·····	445
§ 11-2 闪速炉炉料着火和反应的完成·····	447
§ 11-3 闪速炉熔炼的反应热·····	451

§ 11-4 闪速熔炼悬浮体的氧化 .....	455
§ 11-5 熔硫和炉渣生成机理 .....	461
§ 11-6 沉淀池中的还原过程 .....	468
§ 11-7 铜闪速熔炼中间产品物相组成考查 .....	475
参考文献 .....	480
<b>第十二章 转炉吹炼 .....</b>	<b>481</b>
§ 12-1 侧吹转炉作业概要 .....	481
§ 12-2 吹炼过程中 $Fe_3O_4$ 的生成及控制 .....	483
§ 12-3 吹炼作业造铜期物化反应 .....	490
§ 12-4 熔硫吹炼动力学 .....	494
§ 12-5 侧吹转炉流体运动轨迹模型 .....	500
§ 12-6 侧吹转炉气流与液体的传质过程 .....	512
§ 12-7 吹炼过程硫组成变化及氧化速率 .....	517
§ 12-8 炼铜作业顶吹 .....	520
参考文献 .....	523
<b>第十三章 连续炼铜 .....</b>	<b>525</b>
§ 13-1 概述 .....	525
§ 13-2 连续炼铜法类别 .....	526
§ 13-3 连续炼铜的理论基础 .....	528
§ 13-4 连续炼铜的特点 .....	547
§ 13-5 连续炼铜过程物理化学 .....	556
参考文献 .....	571
<b>第十四章 炉渣含铜的问题 .....</b>	<b>573</b>
§ 14-1 概述 .....	573
§ 14-2 夹带损失 .....	575
§ 14-3 溶解损失理论研究概要 .....	582
§ 14-4 影响渣含铜的因素 .....	585
§ 14-5 硫化态及氧化态铜损失 .....	591
§ 14-6 炉渣中夹带损失的形态 .....	602
§ 14-7 炉渣的贫化 .....	610
参考文献 .....	615
<b>第十五章 火法精炼铜 .....</b>	<b>617</b>
§ 15-1 生产工艺概述 .....	617

---

§ 15-2 氧化精炼的基础 .....	622
§ 15-3 Cu-O 系活度及相平衡图 .....	625
§ 15-4 Cu-Fe 系及 Cu-Fe-O 系相图及活度 .....	629
§ 15-5 Cu-Ni-O 系相图及活度 .....	631
§ 15-6 氧化脱铁 .....	634
§ 15-7 氧化脱镍 .....	635
§ 15-8 氧化脱铅 .....	639
§ 15-9 砷、锑、铋、锌(铅)氧化物及贵金属的行为 .....	642
§ 15-10 氧化脱硫 .....	645
§ 15-11 还原精炼的原理 .....	652
§ 15-12 火法精炼动力学 .....	661
§ 15-13 还原动力学 .....	666
参考文献 .....	679
附录 .....	682
附表 1 常见计量单位的换算 .....	682
附表 2 常用物理化学常数 .....	682

# 第 一 篇

## 火法炼铜的物理化学基础

# 第一章 铜及其化合物的物理化学性质

## § 1-1 火法炼铜概述

### 1. 铜矿石及其组成

铜矿石按其所含主要矿物可分为以下三类:

(1) 氧化铜矿: 主要矿物为氧化物, 如赤铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), 蓝铜矿 [ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ], 硅孔雀石 [ $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], 孔雀石 [ $x\text{CuCO}_3 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2$ ], 水胆矾 [ $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ], 铁铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 锰铜矿 ( $\text{CuO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ ) 等。氧化铜矿除含有一种或多种矿物外, 尚有造岩矿物或少量原生或次生硫化矿物。氧化矿原矿品位低, 对难选矿多用湿法处理。

(2) 硫化矿: 主要矿物为硫化物, 如黄铜矿 ( $\text{CuFeS}_2$ ), 斑铜矿 ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), 砷黝铜矿 ( $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ ), 锑黝铜矿 ( $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ), 辉铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), 硒铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ), 铜碲矿 ( $\text{Cu}_4\text{Te}_3$ ) 等。硫化铜矿除一种或多种硫化矿物(包括伴生金属硫化矿物)外, 尚含有造岩矿物或少量氧化矿物。硫化矿原矿品位低, 不宜于直接用火法处理, 经过选矿, 精矿品位可达 10~30% 含铜量。当前生产绝大部分由硫化矿火法冶炼而来。

(3) 混合矿: 含有部分铜的氧化矿物和部分铜的硫化矿物以及造岩矿物。混合矿一般可用浮选富集, 尾矿多用湿法浸出。

常见主要铜矿物的理论含铜量见表 1-1。

### 2. 火法炼铜流程

火法处理硫化铜精矿系一氧化富集的作业过程。首先将铜矿进行造锍熔炼获取锍——高温时铜、铁、硫及氧的熔体(含有少量其他伴生金属)。熔锍经转炉吹炼, 使铁和硫进一步氧化脱除, 获取粗铜。粗铜经过火法精炼和电解精炼含铜量可达 99.98% 左



表 1-1 常见铜矿物的理论含铜量

矿 物	成 分	Cu(%)
硫化矿		
黄铜矿	$\text{CuFeS}_2$	34.5
辉铜矿	$\text{Cu}_2\text{S}$	79.8
铜 蓝	$\text{CuS}$	66.5
斑铜矿	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	55.5
氧化矿		
赤铜矿	$\text{Cu}_2\text{O}$	88.88
孔雀石	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57.5
蓝铜矿	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55.3
硅孔雀石	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.2

右。从铜精矿处理到精铜的过程中,矿中伴生多种有价金属,分别不同的副产品中综合回收。

(1) 铜冶金传统流程:在造锍熔炼中,视不同的矿石和燃料特点,熔炼方法具有多种。按一般习惯可分为传统熔炼法和强化熔炼法。在粗铜生产中转炉吹炼、连续炼铜及闪速炉和旋涡炉熔炼(直接生产粗铜或高品位锍)均系强氧化熔炼。图 1-1 示出铜生产流程及生产中所用各种炉型。

从图中可以看出,在造锍熔炼中具有四种不同的炉型和熔炼方法,即鼓风炉、反射炉、电炉和闪速炉。这几种炉子,从造锍熔炼的基本原理来说是没有区别的;但因加热方式和热工过程的不同,对炉料性质的要求和作业条件则均有显著的差异。鼓风炉要求块料和以焦炭为燃料,热工过程则保持炉料在运行中与高温炉气发生对流和传导的热交换,高温区集中在风口焦点区,炉料熔化集中在此区域。炉渣和锍的分离澄清通过炉缸到前床完成。反射炉要求炉料为粉料,粒度不大于 3~5 mm,燃料以粉煤、油料及气体燃料均可。热工过程则以高温炉气和白热耐火材料的辐射传热为主,炉料的熔化在料坡上进行,由炉头至熔池中心一带为高温区,后半段熔池主要为炉渣和熔锍分离澄清区域。电炉熔炼是以粒料为基础,热工过程的特点在于通过电极输入电能,并在炉渣层