

7311

56412·0

669595

中国大百科全书·采矿冶金学

有色金属 条目选辑

(征求意见稿)



40
11
56412·0

1982年

中国大百科全书 采矿冶金学 有色金属条目选辑

(征求意见稿)

审 编

沈 华 生 赵 天 从
孙 倬 陶 恩 瑞
周 立

中国大百科全书出版社

1982年

出版说明

《中国大百科全书·采矿冶金学》是在分编委员会主任陆达同志主持下，组织各方面专家学者合作编写的。截至目前，多数分支学科稿件已陆续审定；其他分支，也正加紧撰写审订中。为提高成书质量，现将有色金属冶炼及合金分支学科中主要条目选辑印出，广泛征求读者对释文、插图等选材和表达形式的意见。此稿尚不成熟，文字、插图、排印版式尚待加工，单位符号尚待统一，请阅后参照附表，提出宝贵意见，函寄我社科技部。

本选辑承中南矿冶学院有关学科教师，以及储慰农、马荫华、陈慎意、马文源、汪有明、隋凤臣、刘慧坚诸同志鼎力协助，特此致谢！

《中国大百科全书·采矿冶金学》编辑组

1982.2.

目 录

有色金属.....	(1)	铋.....	(81)
铜.....	(3)	钼.....	(82)
铅.....	(8)	钨.....	(84)
锌.....	(10)	钨.....	(85)
锡.....	(13)	铼.....	(87)
镍.....	(15)	硼.....	(89)
钴.....	(18)	镓.....	(90)
铈.....	(21)	铟.....	(91)
汞.....	(23)	铊.....	(92)
镉.....	(26)	铋.....	(93)
铋.....	(27)	锗.....	(95)
铬.....	(29)	硒.....	(96)
锰.....	(31)	碲.....	(97)
有色重金属资源的综合利用.....	(33)	砷.....	(98)
有色重金属冶炼烟气中二氧化硫 (SO ₂)		稀土金属 (钪、钇、镧系元素).....	(99)
的利用.....	(31)	镧系元素.....	(106)
有色重金属冶炼过程的余热利用.....	(35)	钪.....	(108)
有色重金属冶炼废水的利用.....	(35)	铀.....	(109)
有色重金属冶炼废渣的利用.....	(36)	钍.....	(111)
铜冶炼过程有价金属的回收.....	(36)	钷.....	(111)
铅冶炼过程有价金属的回收.....	(37)	铈.....	(112)
锌冶炼过程有价金属的回收.....	(37)	铜合金.....	(112)
镍.....	(39)	铜加工.....	(115)
锡.....	(40)	铅加工.....	(117)
铝.....	(41)	锌合金.....	(118)
镁.....	(48)	锡合金.....	(119)
钠.....	(52)	铝合金.....	(120)
钾.....	(54)	铝加工.....	(121)
钙.....	(55)	镁合金.....	(127)
锶.....	(56)	镁加工.....	(128)
钡.....	(57)	钛合金.....	(130)
金.....	(57)	钛加工.....	(128)
银.....	(60)	钛和钛合金加工.....	(131)
铂族金属 (铂、钯、铑、钌、铱、锇).....	(63)	钴合金.....	(133)
锂.....	(68)	镍材及镍合金.....	(131)
铷.....	(69)	难熔金属及其合金.....	(137)
铯.....	(70)	钨合金.....	(138)
铊.....	(71)	钼合金.....	(141)
铋.....	(73)	钨合金.....	(143)
铋.....	(76)	铌合金.....	(145)
铋.....	(76)	贵金属合金.....	(146)
铋.....	(78)	挤压加工.....	(147)
铋.....	(79)		

密切。因此，历史学家曾用器物的材质来标志一定的历史时期，如铜器时代、铁器时代等。继石器时代之后，首先出现的是铜器时代，距今约8000年前人类就已使用铜。中国在商代和西周（16世纪B. C. - 771年B. C.）青铜的冶、铸技术已很发达。殷商遗址中已有锡锭。铅的应用也相当早，公元前即已知有铅，中国古代称铅为“铅”，见《禹贡》：汞是古老金属之一，3000年前中国已有生产；锌在中国古代称“倭铅”，于明代（15世纪）已广泛使用。此外，也早就应用了砷（3世纪）和铋（15或16世纪）。

进入18世纪后，有色金属的的鉴定、采矿、选矿、冶炼等技术在世界各地开始发展，德、英、法、墨西哥等国相继开办冶冶学院，从事培养人材，广泛开展实验研究，推动了有色金属的发展过程。18世纪共发现15种金属元素：钴（1735）、铂（1741）、镍（1751）、铋（1753）、锰（1774）、钼（1778）、钨（1781）、磷（1782）、锆（1789）、铀（1789）、铈（1792）、钇（1794）、钛（1795）、铬（1797）、铍（1798）。到19世纪，在一百年中发现金属元素达41种。上半叶发现的有：铯（1801）、钡（1802）、钨（1803）、铷（1803）、铈（1804）、铉（1804）、钠（1807）、钾（1807）、镁（1808）、钙（1808）、钡（1808）、硼（1808）、锂（1817）、硒（1817）、硅（1824）、铝（1825）、钍（1828）、钒（1830）、镧（1839）、铈（1843）、钇（1843）和钆（1844）。下半叶发现的有：铈（1860）、铷（1861）、铊（1861）、铀（1863）、镱（1875）、铈（1878）、钕（1879）、钷（1879）、钆（1879）、铈（1879）、钆（1880）、镱（1885）、铈（1885）、镱（1886）、铈（1886）、镱（1898）、钆（1898）和镧（1899）。

由于天然放射性元素铀、钍、镭的陆续发现，逐步揭开了原子结构的秘密。进入20世纪后，更由于X射线分析、回旋加速器的发明和中子的发现，进一步分离出包括一系列人工放射性元素在内的24种新金属元素：钷（1901）、镱（1907）、镱（1913）、镱（1917）、钆（1923）、铈（1925）、钆（1937）、钆（1937）、镱（1940）、铈（1940）、镱（1944）、钆（1944）、铈（1947）、镱（1949）、镱（1950）、镱（1952）、镱（1953）、钆（1955）、镱（1958）、镱（1961），以及尚未命名的104号元素（1969）、105号元素（1970）、106号元素（1974）和107号元素（1977）。

在近代社会中，能源和材料占极重要的地位。有色金属是现代材料的重要组成部分，与能源技术关系也十分密切。有色金属的产量虽然不到黑色金属的10%，但与黑色金属相辅相成，共同构成现代金属材料体系，对国民经济十分重要，并且在核能、

宇航、电子等尖端科学及军事技术的发展上起很大的作用。有色金属可以配成各种合金并可进而制成各式各样的型材和部件，在很多功能材料领域中，占有独特的地位。

有色金属工业包括采矿、选矿、冶金和加工。有色金属在矿石中的含量一般都很低，为了得到一吨有色金属，往往要开采成百吨到上万吨的矿石。在有色金属矿物中，经常有其它金属共生，在选矿和冶金过程中，要提取和回收有用组分，以保证合理地综合利用自然资源。许多稀有金属、贵金属以及硫酸等化工产品，都是在综合处理有色金属原料时得到的。

由矿石提取有色金属，一般可分为火法冶金、湿法冶金及电冶金三大类。火法冶金具有以下优点：能利用硫化物中硫的燃烧热；处理精矿的设备能力大，可以经济地回收贵金属；熔融金属与炉渣容易分离。湿法冶金则适于处理多金属矿、低品位难选矿。电冶金则适用于活性大的金属如铝、镁、钠等的生产。在现代有色金属的冶金工艺中，除经常需要考虑综合利用之外，在提取、分离、还原和精炼等过程中，更要采用已发展起来的新技术，如有机溶剂萃取、离子交换、热还原、区域提纯等。过去难于分离的金属如钴和镍、钨和钼、钽和铌以及铜系元素，现在都可以用这些工艺来分离了。区域提纯技术可以把锗、硅等提炼成高纯金属，以满足电子工业的要求。

中国金属资源的特点是复合矿多，有的品位较低，不但多种有色金属常共生在一起，许多铁矿也含有大量的有色金属。如某些大型铁矿中就含有丰富的钒、钛和稀土。因而矿物原料的综合利用，既可充分回收有价值组分，又能避免环境污染，是一个至关重要的课题。对稀有金属来说，一般冶炼工艺流程较长，原材料消耗较大，要采用选冶联合工艺，创造新技术、新方法，以提高金属回收率，降低生产成本。

中国有色金属资源丰富，品种齐全。就目前所知，在铜、铝、锌等11种主要有色金属中，有7种储量居世界第一位；铅、镍、汞、钼、铌5种储量居世界第二位。中国的稀土金属特别丰富，储量也居世界第一位，产量居第二位。

中国有色金属工业自1949年以来，发展较快。1981年的铜、铝、锌、铅、锡、镍、钨、钼、铋、汞等金属的产量是1949年的90倍，中国各种有色金属的冶炼厂和加工厂，都具有相当规模，也接近现代化水平，一个相当完整的有色金属工业体系，已经形成。

（赵天从 周立）

long

铜 (Copper) 元素符号 Cu, 紫红色金属, 在元素周期表中属 IB 族。原子序数 29, 原子量 63.546。

铜是人类最早发现和使用的金属之一。约在公元前第六千纪, 人类已认识了自然铜, 并将它锤打成小的锥、钉等物品。稍后, 又使用了退火和加工硬化工艺。在现今伊朗境内曾发现这类实物。

从出土实物看, 亚洲西部今伊朗东北境内和亚洲东南部今泰国东北境内, 早在公元前第四千纪, 人们已掌握了炼铜技术。美索不达米亚、埃及和印度等地区, 约于公元前第三千纪中期, 也出现了具有较高技术水平的炼铜业。

中国在新石器时代晚期已经开始使用铜。公元前第四千纪的陕西临潼姜寨仰韶文化遗址, 发掘出由铜和锌的合金铸造的铜片。和龙山文化同期的唐山以及稍后的甘肃武威、永靖等地的古文化遗址, 均发现红铜器物。夏代 (21 世纪 B C ~ 16 世纪 B、C) 已进入青铜时代。迄今考古发掘所得最早的炼铜竖炉, 出自湖北大冶铜绿山, 属于春秋时期 (770B、C ~ 476B、C) 的古矿冶遗址。这种竖炉用天然铜和孔雀石等为原料, 木炭作还原剂, 进行鼓风吹炼, 得到纯度较高的铜块。明代 (1368 ~ 1644) 著作《天工开物》叙述了中国古代炼铜技术。中国又是世界上最早使用湿法炼铜 (胆铜法) 的国家。

欧洲在公元前第二千纪中期已采用硫化铜矿炼铜, 到公元初期的罗马帝国, 即已普及。美洲印第安人在公元前第二千纪已用天然铜锻制器件; 南美的印加人在西班牙人进入该地区之前, 已懂得用硫化矿炼铜的技术。

16 世纪法国人阿格里科拉 (G. Agricole) 在《论金属》(见插图 1 图 5) 中叙述了铜的熔炼和精炼工艺, 后来被称作法国炼铜法。17 世纪末, 英国人莱脱 (D. Wright) 用反射炉炼铜, 或称 Walsley 法。1880 年始用转炉吹炼冰铜, 是炼铜技术的重大进步。铜的电解精炼发明于同一时期, 也具有重要意义。

最主要的铜矿床有两种: 一为斑岩铜矿床, 约占全部铜资源的 66%, 美国、智利、秘鲁等国最多, 另一为水成岩中的层状铜矿床, 约占全部铜资源的 25%, 非洲著名的赞比亚-扎伊尔铜矿带属于此类。已发现的铜矿物约 160 多种。原生硫化矿中以黄铜矿 (CuFeS₂) 最多, 其次为斑铜矿 (Cu₅FeS₄) 和辉铜矿 (Cu₂S); 次生氧化矿中主要有孔雀石 [CuCO₃·Cu(OH)₂]、兰铜矿 [2CuCO₃·Cu(OH)₂] 等。

目前, 全世界具有开采价值的铜矿约 5.4 亿吨, 海底锰结核含铜估计约 1 亿吨 1979 年世界各国矿山产铜量和储量如表 1

表 1 世界各国矿山产铜量(千吨)

国 别	矿山产铜量	可开采储量
美 国	1444	92,000
智 利	1061	97,000
苏 联	885	36,000 (估计)
加 拿 大	644	32,000
赞 比 亚	600	34,000
扎 伊 尔	377	24,000
秘 鲁	400	32,000
波 兰	325	13,000
菲 律 宾	298	18,000
澳大利亚	234	8,000
南 非	191	5,000
巴布亚新几内亚	171	14,000
其他国家	977	8,800 (估计)
世界总量	7607	493,000

为了充分利用铜资源, 节省能量消耗, 减少环境污染, 各国都非常重视杂铜的回收。1980 年工业发达国家 (不包括苏联) 杂铜回收量约占总产铜量的 15%, 同年美国杂铜回收量 58 万吨, 占全国铜消费量的 31%。

中国铜矿分布较广, 以斑岩铜矿、含铜黄铁矿、矽卡岩铜矿为主, 但一般品位较低。

铜是优良的导电和导热体, 仅次于银。常温下铜的导电率为银的 94%, 导热率为银的 73.2%。铜的主要物理常数: 比重 (20℃) 8.96; 熔点 1,083.1 ± 0.2℃; 沸点 2,567℃; 比热 (25℃) 0.092 卡/(克·开)。

铜在干燥空气中不氧化, 在含有二氧化碳的湿空气中表面形成一层铜绿; 与碱溶液反应很慢, 但易与氢形成络合物。铜的标准电极电势 (ionization potential) 25℃ 时为 0.337 伏, 铜不能置换酸溶液中的氢, 但溶于有氧化作用的酸中。铜的化合价多为 +2, 其次为 +1, 只有很少几种不稳定的三价化合物。二价铜的电化当量为 0.0003294 克/库伦。

铜和铜合金如青铜、黄铜、白铜等, 广泛用于工器器材、机械、建筑材料和运输工具等的制造。

铜有多种化合物, 主要用于化工、医药、农药等方面。与金属铜相比, 其用铜量很少, 只占总用铜量的 1% 左右。

美国1979年用铜量的比例为：电气工业58%，建筑业18%，机械制造业9%，运输工具9%，其他6%。伦敦市场铜的平均价格为：1978年67美分/英磅，1979年93美分/英磅。

冶炼 炼铜的原料中以硫化矿物为主，品位一般较低，含铜仅1%左右，通常需先经选矿得到含铜15~30%的精矿再行冶炼。炼铜的方法分火法和湿法，目前以火法为主，其产量占世界总产铜量的80%以上。

火法炼铜

主要原料是硫化铜精矿，一般包括焙烧、熔炼、吹炼、精炼等工序。流程如图1：

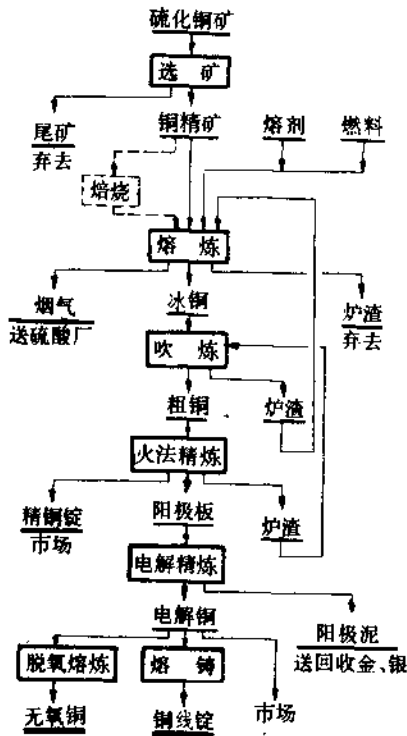


图1 硫化铜矿火法炼铜流程图

焙烧 分半氧化和全氧化焙烧（“死焙烧”），分别脱除精矿中硫的一部或全部，同时除去部分砷、锑等易挥发的杂质。此过程为放热反应，通常不需另加燃料。造锍（冰铜）熔炼一般采用半氧化焙烧，以保持造锍时所需硫量；还原熔炼采用全氧化焙烧；此外，硫化铜精矿湿法冶炼中的焙烧，是把铜转化为可溶性硫酸盐，称硫酸化焙烧。焙烧用流态化焙烧炉（沸腾炉），如图2；焙烧技术条件如表2

熔炼 主要是造锍熔炼。使精矿或焙烧矿中的铜和部分铁形成硫化亚铜和硫化亚铁，二者相互熔

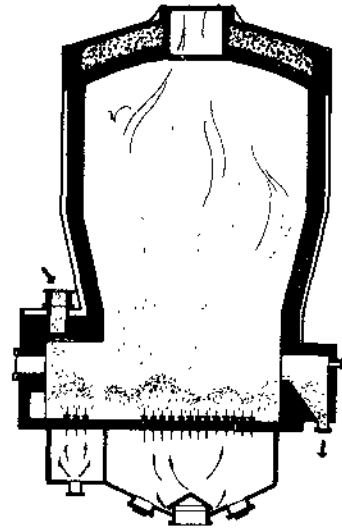


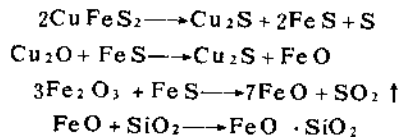
图2 流态化焙烧炉

表2 焙烧的主要技术条件和指标为：

焙烧类别	温度 (°C)	空气直线速度 (m/s)	床能力 (t·m ² ·d)	脱硫率 (%)
全氧化	750~800	0.3~0.4	8.5~9.5	88~93
半氧化	600~700	0.5~1	35~55	50~55
硫酸化	620~700	0.12~0.4	3~5	—

合成一种熔体 $x\text{Cu}_2\text{S} \cdot y\text{FeS}$ ——铜锍或冰铜。其中铜、铁、硫常占冰铜总重量的80~90%，贵金属几乎全部进入冰铜。炉料中的大部分铁被氧化并与熔剂等形成炉渣。

冰铜含铜量取决于精矿品位和焙烧熔炼过程的脱硫率，目前世界冰铜平均含铜为10~55%。生产高品位冰铜，充分利用硫化物反应热，可以减少熔炼的热能消耗，还可缩短下一工序的吹炼时间。熔炼炉弃渣含铜一般在0.4%左右。熔炼过程主要反应为：



造锍熔炼在鼓风机、反射炉、电炉、闪速炉中进行。

鼓风机熔炼 鼓风机是竖式炉，早在公元前1500年，中国就用它直接炼铜。现在，为了提高烟气SO₂浓度，采用密闭炉顶的鼓风机直接处理未经焙烧的

生精矿及部分块料，产出冰铜。中国沈阳冶炼厂和富春江冶炼厂采用这种方法。

鼓风炉熔炼的特点是固体块状炉料由上部加入，熔融产物从底部流出；空气由下部风眼鼓入，烟气从顶部排出。炉料与气流逆向运动有利于传质和传热，热效率较高。熔炼所需热量主要由硫、铁氧化和氧化亚铁造渣等放热反应供给，不足部分由焦炭燃烧补充。由于炉料成分不同，补充热量的多少不等，分为自热熔炼（焦率2~3%）和半自热熔炼（焦率4~12%）。鼓风炉炼铜多采用半自热熔炼。鼓风炉还可用于还原熔炼，焦率在12%以上。

通常鼓风炉为长方形（少数小厂采用圆形或椭圆形），风口区宽1~1.5米，长2~8米，鼓风压力60~100毫米汞柱，密闭鼓风炉床能力40~50吨/（米²·日）。由于这种炼铜炉的烟气SO₂浓度较低，并且炉宽受到限制，生产不易实现大型化，已逐渐为其他熔炼方法代替。

反射炉熔炼 适于处理细磨浮选的精矿和部分脱硫的焙烧矿，生产规模可大型化，对多种原料、燃料的适应性强；但烟气量大，且含SO₂仅1%左右，难以经济地回收。反射炉的热效率仅25~30%，熔炼过程的反应热利用较少，所需热量主要靠外加燃料供给，反射炉熔炼过程脱硫率低，仅20~30%，适于处理含铜品位较高的精矿。因此，当原料含铜低、含硫高时，熔炼前需进行焙烧。

反射炉为长方形（图3），用优质耐火材料砌筑，

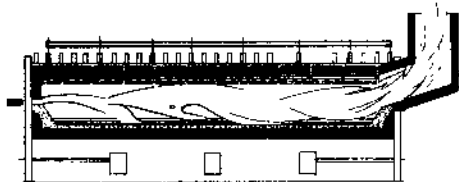


图3 炼铜反射炉

一般宽8~10米，长30~35米，高2.5~4米。燃烧器设在炉头部，烟气从炉尾排出，炉料由炉顶或侧墙上部加入，冰铜和炉渣从侧墙或端墙下部放出。炉头温度1,500~1,550℃，炉尾温度1,250~1,300℃，出炉烟气1,200℃左右。铜精矿直接入炉称生精矿熔炼，燃料率16~25%，床能力2~4吨/（米²·日）。焙烧矿熔炼燃料率10~15%，床能力3~6吨/（米²·日）。使用富氧空气可提高床能力和烟气SO₂浓度。中国白银冶炼厂将反射炉熔炼改为侧墙鼓风的熔池熔炼，使烟气SO₂浓度提高、床能力增加、燃料消耗降低。

电炉熔炼 其功能与反射炉相似，处理干燥精

矿或热焙烧矿，适用于电价低廉的地区和处理含难熔脉石较多的精矿。电炉熔炼的烟量较少，若控制适当，烟气SO₂浓度可达5%左右，有利于硫的回收。

铜熔炼电炉多为长方形，少数为圆形。大型电炉一般长30~35米，宽8~10米，高1~5米，采用六根直径为1.2~1.8米的自熔电极，由三台单相变压器供电。电炉功率3,000~50,000千伏安，单位炉床面积功率100千瓦/米²左右，床能力3~6吨/（米²·日），单位炉料电耗400~500度/吨，电极糊消耗约2~3公斤/吨。

闪速炉熔炼 是将干燥至含水0.5%以下的硫化铜精矿与热风（或氧气、或富氧空气）混合喷入炉内迅速氧化和熔化，生成冰铜与炉渣。其优点是充分利用硫化物氧化反应热，使熔炼过程能耗降低，烟气含SO₂浓度高达8%以上。冰铜品位50%左右，对下一步吹炼有利，但炉渣含铜较高，须进一步处理。

闪速炉按炉型可分为竖式和卧式。竖式炉（图4）是芬兰奥托昆普公司（Outokumpu oy）研究成功的，使用预热空气或富氧空气，燃料消耗仅为反射炉的一半左右，烟气SO₂浓度8~15%。炉渣含铜1%左右，经电炉贫化后弃去。目前世界上已有几十个工厂采用竖式炉。大型闪速炉一年产铜量达10万吨。

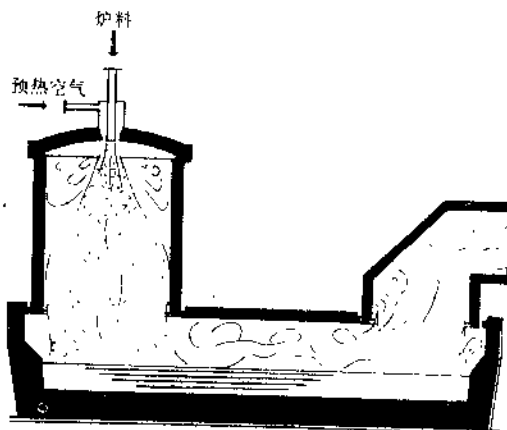


图4 竖式闪速炉

卧式闪速炉（图5）是加拿大国际镍公司（International Nickel Co. of Canada Ltd.）研究成功的，使用氧气自热熔炼，在现有各种炼铜方法中能耗最低，炉渣含铜可低至0.5%，烟气SO₂浓度达75~80%，利于生产液体SO₂。

冰铜吹炼 往熔融的冰铜中鼓入空气，并加入

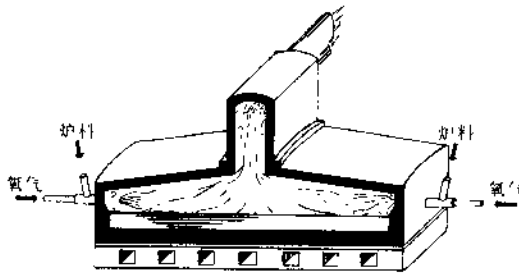
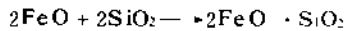
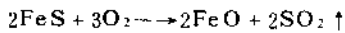


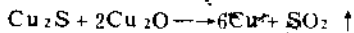
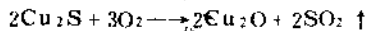
图 5 卧式闪速炉

适量的石英熔剂,使冰铜中的铁氧化造渣除去,同时脱除部分其它杂质,得到含铜98~99%的粗铜,贵金属也进入粗铜中。冰铜中的硫氧化成 SO_2 进入烟气。

一个吹炼周期分为两个阶段。第一阶段,将 FeS 氧化成 FeO 造渣除去,得到白冰铜(Cu_2S),主要反应是:



第二阶段,将白冰铜按以下反应吹炼成粗铜:



冰铜吹炼是放热反应,其过程可自热进行,通常还须加入部分冷料吸收其过剩热量。吹炼后的炉渣含铜较高,一般为2~5%,需返回熔炼炉或以选矿、电炉贫化等方法处理。吹炼烟气含 SO_2 浓度较高,一般为8~12%,可用于制酸。吹炼一般用卧式转炉(见插图2图5)间断操作。压力约1公斤厘米²的空气通过沿转炉长度方向安设的一排风眼鼓入熔体;加料、排渣、出铜和排烟都经由炉体上部的炉口进行。中国工厂所用直径3.66米、长7.1米的转炉,每炉产粗铜50吨。有的国家所用直径4米、长9米的转炉,每炉产粗铜约100吨。

比利时霍勃肯冶金公司(Metallurgique de Hoboken S.A)公布的虹吸式烟道转炉,炉口冒烟较少、喷溅少,烟气 SO_2 浓度高、加料不停风,劳动条件较好。但未广泛使用。

目前还有两种顶吹式吹炼炉。一种是炉气斜吹转炉,一种是日本三菱顶吹固定式吹炼炉。两者均用炉气喷枪吹炼,生产效率高,烟气 SO_2 浓度高。前者为间断作业,后者为连续作业。

精炼 分火法精炼和电解精炼。火法精炼是利用某些杂质对氧的亲合力比铜大,而其氧化物又不溶于铜液等性质,氧化造渣或挥发除去。其过程是将液态或固态铜料加入精炼炉熔化,向铜液中鼓风氧化,使杂质挥发、造渣;扒出炉渣,用插入青木

或用向铜液内注入重油、石油气等方法还原其中的氧化铜。还原后的铜液表面用木炭或焦炭覆盖,以防再氧化。根据需要铸成电解精炼所用的铜阳极或铜锭。精炼炉渣含铜较高,可返回转炉处理。

火法精炼的产品叫精铜,一般含铜99.5%以上。精铜中常含有金、银等贵金属和少量杂质,通常需进一步进行电解精炼。若所含金、银和有害杂质很少,可直接铸成商品铜锭。

电解精炼是以精铜为阳极,以粗铜板片为阴极,在含硫酸铜的酸性溶液中进行。电解产出含铜99.95%以上的电铜,而金、银、硒、碲等富集在阳极泥中,便于提取。电解液一般含铜40~50克/升,温度58~62℃,槽电压0.2~0.3伏,电流密度200~300安/米²,电流效率96~97%,每吨电铜耗直流电220~240千瓦小时。

电解过程中,大部分铁、镍、锌及一部分砷、锑等进入溶液,使电解液中的杂质逐渐积累,铜含量也不断增高,硫酸浓度则逐渐降低。因此,必须定期从循环系统中引出部分溶液进行净化,并补充一定量的硫酸。净液过程如下:直接浓缩、结晶析出硫酸铜;结晶母液用电解法进一步脱铜,析出黑铜,同时除去砷、锑;电解脱铜后的溶液经蒸发浓缩或冷却结晶产出硫酸镍,母液作为部分补充酸返回电解过程;此外,还可向引出液中加入铜,鼓风氧化,以生产更多的硫酸铜。电解脱铜时应注意防止剧毒的砷化氢析出。

其他炼铜方法 目前已应用于工业生产的火法炼铜法还有离析法和连续炼铜法。离析法用于处理难选的结合性氧化铜矿,因回收率低,能耗高,很少采用。连续炼铜法是20世纪70年代初期投入生产的新方法,尚须进一步完善。

离析法 将含铜1~5%的矿石磨细,加热至750~800℃后,混以5%的煤粉和0.2~0.3%的食盐进行离析,矿石中的铜生成气态氯化亚铜(Cu_2Cl_2)并为碳粒吸附的氢还原成金属铜而附着于碳粒表面,经浮选得到含铜50%左右的铜精矿,然后熔炼成粗铜。

连续炼铜 有三菱连续炼铜法(Mitsubishi process)和诺兰达连续炼铜法(Noranda process)。前者是日本三菱金属公司研究发展的,于1974年投入生产。其冶炼过程在熔炼炉、炉渣贫化炉和吹炼炉内连续进行得到合格的粗铜和弃渣。后者是加拿大诺兰达公司研究发展的,于1973年投入生产。精矿制粒后在一座炉内直接炼成粗铜或高品位冰铜。

湿法炼铜

用溶剂浸出铜矿石或精矿中的铜,而后从浸出

液中提取。其主要过程包括浸出、净化、提取等工序。目前世界湿法炼铜的产量约占总产量的12%。20世纪60年代以来，为了消除SO₂烟害，对硫化铜矿进行了许多湿法炼铜新工艺的研究，但经济指标尚不如火法，多停留在试验研究和小规模生产阶段。

湿法炼铜目前主要用于处理氧化矿。有氧化铜矿直接酸浸与氨浸（或还原焙烧后氨浸）。酸浸应用较广，氨浸限于处理含钙镁较高的结合性氧化矿，但成本较高，一般不宜采用。处理硫化矿有硫酸化焙烧后浸出和直接用氨或氨盐（FeCl₃、CuCl₂）溶液浸出等方法。前者系先将精矿中的铜转变为可溶性硫酸铜而后浸出；后者则直接将铜转变为铜氨络合物进入溶液，然后在高压釜内用氢还原，制取铜粉；或者将铜转变为铜与氯的络合物，然后进行隔膜电解得到电铜。贫氧化矿石或废矿石多采用堆浸方法处理，所含硫化铜经细菌氧化作用进入溶液，再从溶液中提取铜。

氧化铜矿酸浸流程 氧化铜矿一般不易用选矿法富集，多采用稀硫酸溶液直接浸出，所得溶液含铜一般为1~5克/升，可用硫化沉淀、中和水解、铁屑置换以及溶剂萃取·电积等方法提取铜。近年来，萃取—电积法发展较快。其主要过程包括：
 (1) 用对铜有选择性的肟类螯合萃取剂（Lix 64 N, N 510, N 530等）的煤油溶液萃取铜，铜进入有机相而与铁、锌等杂质分离；(2) 用浓度较高的H₂SO₄溶液反萃铜，得到含铜约50克/升的溶液，反萃后的有机相经洗涤后返回萃取过程使用；(3) 电解硫酸铜溶液得到电积铜，电解后液返回用作反萃剂。生产流程如图7

硫化铜精矿焙烧浸出流程 硫化铜精矿经硫酸化焙烧后浸出，得到的含铜浸出液用电解法沉积铜。

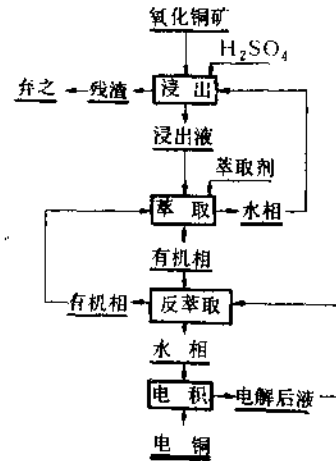


图7 氧化铜矿浸流程图

此法适于处理含有钴、镍、锌等金属的硫化铜精矿，但铜回收率低，回收贵金属较困难，电能消耗大，电解后液的过剩酸量须中和处理，故一般不宜采用。生产流程如图8

从贫矿石和废矿中提取铜 坑内开采后的残留矿、露天矿剥离的废矿石以及铜矿表层的氧化矿，含铜一般较低。近年来，此种铜资源的充分利用进展较快。其方法有堆浸、就地浸出和池浸等，堆浸法应用较广。从浸出液中提取铜可采用一般方法。几种贫、废矿石的浸出条件及其生产规模如表3：

表3 贫、废矿石浸出条件及生产规模

浸出方法	矿物性质	操作条件	工厂实例
就地浸出（崩落法开采后的残留矿）	氧化矿和部分硫化物，含Cu 0.5~1%	浸出剂含硫酸1~5克/升，浸出液含Cu 1~2克/升浸出时间5~25年	美国城市服务公司（Cities Service Co.）迈阿密矿（Miami），年产铜7,000吨
废矿石堆浸（露天矿剥离的低品位废矿）	氧化矿和硫化矿，含Cu 0.2~1%	浸出剂含H ₂ SO ₄ 1~5克/升浸出液含Cu 1~2克/升浸出时间3~20年	巴布亚新几内亚（Papua New Guinea）布干维尔铜公司（Bougainville Copper Ltd.）潘圭那矿（Anguna）年产电铜9,000吨
堆浸（铜矿表层氧化矿）	含铜0.5~1%	浸出剂含H ₂ SO ₄ 2~10克/升浸出液含Cu浸出时间100~180天	美国大牧场开发公司（Ranchero Explorational Development Co.）兰鸟矿（Bluebird），年产电铜7,500吨
池浸	氧化铜矿含Cu 0.5~2%	浸出剂含H ₂ SO ₄ 5~100克/升浸出液含Cu 2.5~40克/升浸出时间5小时~10天	赞比亚恩昌加联合铜矿公司（Nchanga Consolidated-Copper Mines Ltd.）钦戈拉铜矿（Chigola），年产电铜10万吨

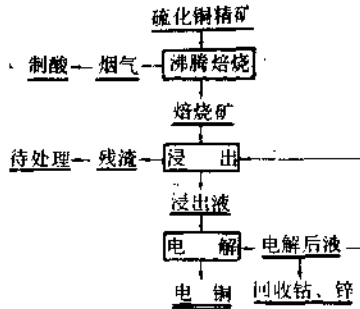


图 8 硫化铜精矿焙烧浸出流程图

参考书目

昆明工学院冶金系有色金属冶炼教研组译《铜提取冶金》，冶金工业出版社，北京，1980

赵天从主编《重金属冶炼学》，冶金工业出版社，北京，1982

gian

铅 (Lead) 元素符号Pb，灰白色金属，在元素周期表中属IV A族，原子序数82，原子量207.2。

铅是人类较早提炼出来的金属之一，炼铅术和炼铜术大致始于同一历史时期。埃及于前王朝时期（早于3,000年B.C.）即有用铅制作的小的人像，美索不达米亚于乌拉克三期（Uruk III, 3,000年B.C.）已用铅制作小容器或铸成薄片，在乌尔（Ur）遗址曾发现残破的铅质水管，但是，直到公元前15世纪之后，铅才较常见于巴勒斯坦一带。

中国古代铅字作“铅”。商代（16~11世纪B.C.）中期在青铜器铸造中已较多地用铅，西周（11世纪—771年B.C.）的铅戈含铅达99.75%。宋应星《天工开物》中列举了铅矿物的种类，有“银矿铅”、“铜山铅”和“草节铅”，并记述了铅的冶炼方法。在古代，铅往往被加入铜中成为合金化金属，并用来制作铅白（ $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ）、铅丹（ Pb_3O_4 ）等。

欧洲于17世纪开始有大规模生产铅的记载。北美人于1621年开始采炼铅矿。1800年欧洲产铅约两万吨，其中一半产于英国。20世纪初，全世界铅的年产量已居有色金属的第四位。

铅的矿物有原生硫化矿和次生氧化矿两种。硫化矿的主要矿物为方铅矿（ PbS ），常和闪锌矿（ ZnS ）、辉银矿（ Ag_2S ）、黄铁矿（ FeS_2 ）等共生。氧化矿主要有白铅矿（ $PbCO_3$ ）和硫酸铅矿（ $PbSO_4$ ）。方铅矿是生产铅的主要矿物。

世界铅矿资源较丰富的国家有美国、加拿大、苏联、澳大利亚和墨西哥等。中国铅矿资源也较多，分布于湖南、广西、广东、江西、辽宁、云南、青海、甘肃等省区，著名的矿山有水口山、凡口、桃林、柴河等。以1979年为例，世界矿山产铅量和储

量如表 1：

表 1 世界矿山产铅量和储量

国 家	产铅量(千吨)	可开采储量(千吨)
美 国	526	42,000
澳大利亚	416	22,000
加 拿 大	316	20,000
墨 西 哥	180	5,000
秘 鲁	185	4,000
南斯拉夫	128	5,000
其他国家	1,762	59,000
总 计	3,513	157,000

铅是最软的重金属，也是比重大的金属之一，延展性良好，易与其他金属形成合金。铅的主要物理常数为：比重（20℃）11.35，熔点307.502℃，沸点1740℃，比热（固态平均）0.038卡（克·开），

铅在空气中表面氧化，生成氧化铅膜。在潮湿并含有二氧化碳的空气中，则生成碳酸铅。这些生成物都能阻止铅继续氧化。铅是两性金属，可形成铅酸盐。铅能和HCl或 H_2SO_4 作用，形成几乎不溶的 $PbCl_2$ 或 $PbSO_4$ ，从而防止铅继续被腐蚀。铅的正常化合价为+2和+4。

铅广泛用于制造铅合金，应用最多的是制造蓄电池极板，此种合金含7~10%的锑和少量锡。其他的铅合金成分如表 2：

表 2 铅 合 金 成 分

合金名称	成 分 (%)					
	铅	锑	锡	铜	砷	镉
轴承合金	60~70 80~90	15~17 10~17	15~17 0~10	1.5~2 0~1		
焊料合金	70~90	1.5~6	4~30			
易熔合金	熔点68℃ 熔点100℃	25 20		12.5 40	50 40	12.5
印刷活字合金	62~94	3~24	3~14			
普通电缆	98	2				
海底电缆		0.5				0.25
榴霰弹	96	4				
榴霰弹丸	99					

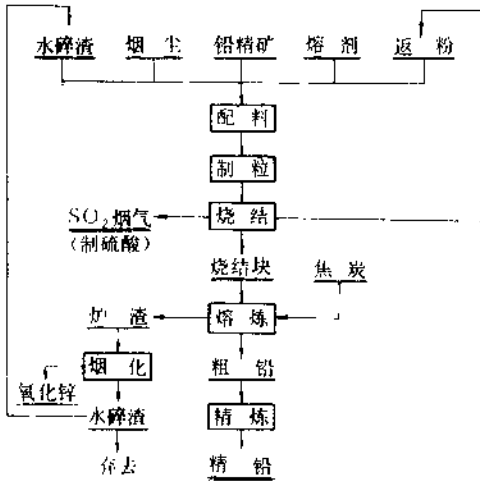
铅管和铅板用作工业的防腐蚀材料。铅对X射线和γ射线有良好的吸收性,故广泛用作X光机及原子能装置的防护材料。汽油内加入四乙基铅($Pb(C_2H_5)_4$)可提高汽油的辛烷值。用作颜料的含铅化合物有铅白($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$)、铅丹(Pb_3O_4)、铅黄($PbCrO_4$)、密陀僧(PbO)等。盐基性硫酸铅、磷酸铅和硬脂酸铅用作聚氯乙烯的稳定剂。

美国1979年用铅量比例为:蓄电池61%,汽油添加剂12%,颜料6%,弹药4%,建筑材料3%,电气2%,其它12%。1979年伦敦市场铅的平均价格为54.7美分磅。

冶炼 目前世界铅产量的80%以上用传统的烧结-鼓风炉流程生产,铅锌鼓风炉生产的铅约占10%。

炼铅的原料主要是硫化矿,采出的矿石品位一般低于3%,须经选矿得到铅精矿再行冶炼。铅精矿一般成分为:铅40~60%,锌5~10%,硫20%左右,还常含有银、铜、铋、砷、锑等。

硫化铅精矿炼铅 主要包括烧结焙烧、鼓风炉熔炼和粗铅精炼。其流程如图:



炼铅流程图

烧结焙烧是使精矿中的PbS氧化为PbO,把粉状精矿和熔剂等烧结成烧结块。烧结块含铅45~50%,含硫低于2%。焙烧生成的SO₂烟气送去生产硫酸。

还原熔炼是将破碎成100毫米左右的烧结块配以约10%的焦炭装入鼓风炉中,从炉的下部鼓入空气或预热空气(250~450℃)或富氧空气(27% O₂),使焦炭燃烧,保持风口区的温度在1,300℃左右,含有CO的高温烟气在炉内向上运动的过程中,

使其中的PbO按下式还原成铅: $PbO - CO \rightarrow Pb + CO_2 \uparrow$ 。得到的液体铅在向下流动过程中捕集金、银、铜、铋等金属,流入炉缸与炉渣分离,得到含铅约98%的粗铅,送往精炼。炉渣经烟化炉处理回收铅、铋。

粗铅精炼 粗铅精炼分火法精炼和电解精炼,中国多用电解精炼。火法精炼包括以下过程:①熔析和加硫除铜。熔析是利用铜在铅中的溶解度随温度的降低而降低的特性,用降低温度的方法除去部分铜,加硫是使铜生成Cu₂S而进一步除去。经此两段作业后,铅中含铜可降至0.001~0.002%。②碱性精炼除砷、锡、锑。使除铜后的铅液不断流经熔融的氢氧化钠和氯化钠,同时加入硝石(NaNO₃)作氧化剂,使砷、锡、锑分别氧化生成砷酸钠(Na₃AsO₄)、锡酸钠(Na₂SnO₃)和锑酸钠(Na₃SbO₄),溶于氢氧化钠和氯化钠的混合熔体中而与铅分离。③加锌除银。加锌于含银的铅液,生成浮于铅液表面的“银锌壳”银锌壳一般比粗铅含银高20倍,是提银的原料。铅液中残存的锌(0.6~0.7%),可用碱性精炼法或氯化精炼法除去。真空蒸馏除锌法已在一些工厂采用:④加钙、镁除铋。在一定温度下铋与钙可生成Bi₂Ca₃和Bi₂Ca,铋与镁可生成Bi₂Mg₃,此法可使铅中的铋降至0.01~0.02%。

火法精炼作业都可在铸铁制的精炼锅内进行。氧化法除锌也可使用反射炉。中国沈阳冶炼厂使用了连续脱铜炉。火法精炼的设备和操作较简单,基本建设投资较少,并可视杂质情况适当地减少或合并精炼工序。

电解精炼 以粗铅为阳极,电解精铅薄板为阴极,在氟硅酸溶液中进行电解。为了除去对电解有害的铜、锡等杂质,先用上述火法除去粗铅中的铜并用鼓风氧化法除锡;但阳极中须含有千分之几的铋,以便使阳极泥致密而不脱落,故在铸造阳极前须调整铅液中的含铋量,电解液成分一般是H₂SiF₆,80~100克/升,Pb²⁺80~120克/升。电解液温度30~45℃,电流密度160~250安/米²,同极中心距75~110毫米,槽电压0.45~0.5伏,电流效率约92~98%,每吨阴极铅的电能消耗为120~160千瓦小时。

电解精炼所需投资较多,成本较高。但铋在电解过程中残留在阳极泥中,便于回收,所以粗铅含铋高时宜用此法。

为了减少对环境的污染和防止铅中毒,目前正在研究各种新的炼铅法,例如氧气闪速熔炼、电热还原法,直接熔炼硫化铅精矿,已投入工业生产。湿法炼铅的试验研究工作也取得了许多进展,但多处于小型试验阶段。

再生铅 蓄电池用铅量在铅的消费中占很大比例,因此废旧蓄电池是再生铅的主要原料。有的国家再生铅量占其总产铅量的一半以上。

再生铅主要用火法生产。例如,处理废电池时,通常配以8~15%的碎焦,5~10%的铁屑和适量的石灰、苏打等熔剂,在反射炉或其他炉中熔炼成粗铅。

铅中毒 铅的蒸气和粉尘对人体有害,吸收一定量就会中毒。其症状为:消化不良,身体疲劳感,贫血,牙龈发紫,尿卟啉增高,皮肤苍白,腹痛,头痛,发生癫痫似的痉挛,知觉丧失,精神容易激动等,甚至会出现麻木以及眼睛和肾受损害的现象。一般说来,只有溶于水的铅才可造成中毒现象。铅多通过呼吸道和食道进入人体,肺叶表面吸收铅非常快,铅蒸汽和氧化铅易溶于血液中。

预防铅中毒办法是通风、除尘,使空气符合卫生标准。加强营养,定期检查身体,发现人体含铅量高时,应立即脱离工作岗位治疗排铅。

参考书目

株洲冶炼厂编《铅的生产》湖南人民出版社,长沙,1973年

赵天从主编《重金属冶金学》下册 冶金工业出版社,北京,1982年

(彭容秋 赵天从)

Xin

锌 (Zinc) 元素符号Zn,灰色金属,断面呈金属光泽,在元素周期表中属II B族。原子序数30,原子量65.38。

人类在古代已使用含锌的铜合金,中国古代称黄铜为“输石”,但分离出单质锌却较晚。中国是最早掌握炼锌技术的国家,明代著作《天工开物》作了记述,称为“倭铅”(见插图1图1)。欧洲人在公元前5世纪曾偶尔得到过小块的锌,但未能识别。约在16世纪,中国的金属锌开始传入欧洲,称为Tutenague,纯度达98%以上。英国布里斯托(Bristol)于1738年开始生产锌。1746年德国化学家马格拉夫将异极矿($H_2Zn_2SiO_5$)与木炭共置于密封器皿中煅烧,提炼出金属锌。19世纪平罐炼锌在法国、比利时得到较大发展。

锌在室温下性脆,加热到100~150℃变软,能压片抽丝。但到200℃以上又变脆,易碎为粉末。锌是活性金属,常温下在空气中表面生成致密的碱式碳酸锌 $[Zn_2(OH)_2CO_3]$ 薄膜,阻止继续氧化。锌加热至225℃后氧化激烈,燃烧时呈蓝绿色火焰。加热时锌同氟、氯、溴、硫作用生成化合物。锌属

负电位金属($E^0 = -0.763$ 伏),易溶于酸,也易从溶液中置换某些金属,如金、银等。锌的化合价为+2,重要化合物有氧化锌(ZnO)、硫酸锌($ZnSO_4$)、氯化锌($ZnCl_2$)。锌的主要物理常数为:比重(25℃)7.133,熔点419.8℃,沸点907℃,比热0.0928卡(克·开)。

锌在自然界常以硫化物状态存在。主要锌矿物是闪锌矿(ZnS)。中国除硫化锌矿外,云南、贵州、青海等省还有大量的氧化锌矿,其中主要矿物是菱锌矿($ZnCO_3$)和异极矿($H_2Zn_2SiO_5$)。1979年世界矿产产锌量和储量如下:

国 别	矿产产量(千吨)	可开采储量(千吨)
加 拿 大	1149	62,000
澳 大 利 亚	530	24,000
秘 鲁	490	7,000
美 国	267	18,000
墨 西 哥	240	3,000
其他国家	3322	96,000
总 计	5998	210,000

锌能和许多有色金属形成合金。其中最主要的是锌与铜、铅等组成的压铸合金,用于制造各种精密铸件。锌能与铁紧密结合,防止铁件腐蚀,所以大部分用于镀锌工业。氧化锌用于医药、橡胶、颜料和油漆工业。目前世界上锌的年耗量约600万吨。美国1979年用锌量的比例是:镀层40%,锌基合金29%,黄铜和青铜14%,氧化锌12%,其他5%。1979年伦敦市场平均价格为33.2美元/磅。

冶炼

硫化铅锌矿浮选出锌精矿,一般成分为:锌50%左右,硫30%左右,铁5~14%,还含有少量铅、镉、铜和贵金属,以及微量的钢、锗、镓、铊等稀散金属。用硫化锌精矿炼锌的方法有火法和湿法。20世纪70年代各种炼锌方法产锌量的比例是:湿法炼锌74%,火法炼锌中的竖罐法5.6%,横罐法2.2%,鼓风炉法11.4%,电热法6.8%。

湿法炼锌

主要包括焙烧、浸出、浸出液净化和电解等工序。锌精矿焙烧后用电解液进行中性浸出,使大部分氧化锌溶解,得到的矿浆分离出上清液和底流矿浆。上清液净化后电解产出金属锌,熔铸成锭。底流矿浆进行酸性浸出以溶解残余的氧化锌,酸性浸出液返回到中性浸出,酸性浸出的残渣,在回转

窑中烟化，回收其中的锌、铅和部份稀散金属。流程如图1：

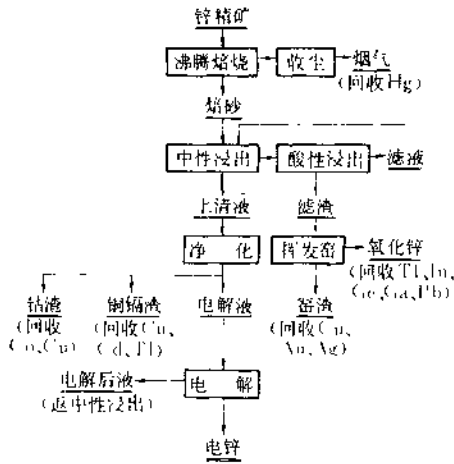


图1 湿法炼锌传统流程

焙烧 使精矿中的硫化锌转变为可溶于稀硫酸的氧化锌，即酸溶锌。焙烧采用流态化焙烧炉，焙烧温度850~900℃，过剩空气系数1.1~1.2。焙烧矿中可溶锌应占全锌量的90%以上，尽量减少不能溶解的铁酸锌($ZnO \cdot Fe_2O_3$)和硫化锌等。

浸出 使焙烧矿中的锌最大限度地溶解。按作业终点控制的酸度可分为中性浸出和酸性浸出。

中性浸出 用电解锌的废液和各种滤过返回液配制的溶液浸出焙烧矿，得到含锌120~170克/升的浸出液，净化后送往电解。浸出作业中通常用鼓入空气和加二氧化锰(MnO_2)或电解返回的阳极泥的方法，将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，控制浸出终点的pH为5.2~5.4，使铁、砷、锑水解沉淀。浸出条件：温度60~70℃，时间60分钟左右，液固比(9~13):1。

酸性浸出 为溶解中性浸出矿浆中残余的氧化锌，常采用1~2段酸性浸出。浸出条件为：终点残酸3~5克/升，温度70~80℃，浸出时间120~150分钟，浸出液固比(7~9):1。

浸出液净化 中性浸出液常含有铁、砷、锑、铜、镉、钴、镍等杂质，电解前必须净化除去。这些杂质的标准电极电位均比锌高，可用锌粉置换净化，一般先除铜、镉，后除钴、镍，其余杂质一般可随之同时除去。为防止氧化，净化设备只能用机械搅拌槽，不能用空气搅拌，中国于1965年试验成功的流态化除铜除镉槽(沸腾槽)，效果很好。作业温度一般在50℃上下，时间不宜太长。除钴、镍时要求温度为70~80℃，并添加 $CuSO_4$ 、 As_2O_3 、

锑粉或锑盐作活化剂。用 As_2O_3 时放出 AsH_3 剧毒气体， As_2O_3 现已逐渐为 Sb_2O_3 和锑粉所代替。少数厂用黄药或 α -亚硝基 β -萘酚除钴。

锌的电积 以净化后的溶液为新液(原料液)，含银0.5~1%的铅板为阳极，压延铝板为阴极，进行电积。阴极析出锌，阳极放出氧。为了提高电流效率，除降低电解液中的杂质含量外，还应降低电解液温度。通常采用空气冷却塔或真空蒸发器冷却电解液。锌电积的技术条件是：电流密度400~600安/米²，温度35~40℃，槽电压3.3~3.6伏，电流效率85~92%，每吨阴极锌消耗直流电3000~3300千瓦小时。阴极锌电积周期一般为24或48小时，锌片可用人工或机械剥离。阴极锌片经洗涤干燥后用感应电炉熔铸成锭。电积锌的品位通常为99.94~99.96%。

热酸浸出和浸出液除铁 焙烧生成的铁酸锌($ZnO \cdot Fe_2O_3$)在中性和酸性浸出中均不溶解，致使大量的锌以铁酸锌形态进入渣中。因此传统流程中锌的总回收率低，一般为87~93%。20世纪60年代以来，发展了热酸浸出的新方法，使锌的总回收率提高到97%左右，并有利于精矿的综合利用。热酸浸出的作业条件是：温度90℃以上，终点残酸30~60克/升，时间3~4小时，为强化作业，有的厂采用终点残酸大于100克/升的超高酸浸出。高酸浸出的金属浸出率(%)为：锌97~99，铜、镉、镍、镓大于90，铁70~85。

热酸浸出后必须除去溶解的大量铁，才能使湿法炼锌得以正常进行。除铁方法有四种：①黄钾铁矾[$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$]法，使溶液中的 Fe^{3+} 在较高的温度和有机碱金属或铵离子存在的条件下，从弱酸性硫酸盐溶液中缓慢形成碱式硫酸铁复盐[$2AF_3(SO_4)_2(OH)_6$]沉淀。式中A是K、Na、 NH_4^+ 等。这种复盐呈黄色或淡黄色斜方结晶，稳定而且溶解度低，易于沉淀、过滤和洗涤，所以除铁的效果好。作业条件是：温度95℃，终点pH1~1.5，时间4~5小时。但此法须加入苏打或氨，部分稀散金属进入铁矾渣。②转化法 此法的特点是热酸浸出和铁矾沉淀同时进行，流程简单，但不能分出铅银渣，不宜处理含银量高的矿。③针铁矿法 先用硫化锌精矿将溶液中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ，其条件是：温度90~95℃，酸度(H_2SO_4)50~60克/升，时间5~7小时，还原后先中和沉淀出稀散金属铟和镓，然后鼓入空气将铁氧化，加晶种使铁成三价铁水合物沉淀，其分子式主要为 $\alpha-FeOOH$ ，呈棕色针状结晶，相当于针铁矿。作业条件是：温度80~90℃，pH3~3.5，时间3~4小时。此法

可较好地提取稀散金属，并进一步除掉砷、氟、硅等杂质。①赤铁矿法 热酸浸出在高压釜内进行，同时通入 SO_2 使铁还原，然后通入硫化氢除铜，再用石灰石中和沉淀镓、铟、铅等。最后在温度为 $200^\circ C$ 、压力为 $18\sim 20$ 公斤/厘米²下向高压釜内通氧，将亚铁离子氧化，以小铁矿(Fe_2O_3)形态沉淀去除。此法铁渣量少，锌回收率高，能综合回收多种有价金属，但需要昂贵的高压设备，操作条件较难控制。

火法炼锌

硫化锌精矿经焙烧使硫化锌转变为氧化锌，然后在高温、强还原气氛中，用碳质还原剂还原产出锌蒸气，经冷凝得到金属锌。

目前，火法炼锌主要为鼓风炉法和竖罐蒸馏法。

竖罐炼锌 主要包括精矿焙烧、压团、焦结、蒸馏等工序。焙烧采用氧化焙烧，使精矿中的硫尽可能全部氧化，同时使大部分铅、镉等杂质挥发。焙烧条件为：温度 $1080\sim 1120^\circ C$ ，空气过剩系数 $1.05\sim 1.1$ ，焙烧设备用流态化焙烧炉。在锌焙烧矿中配入50%优质焦煤和适量的粘合剂经混合、碾压制成团块，送焦结炉加热至 $800^\circ C$ ，形成具有 $500\sim 600$ 公斤/厘米²抗压强度的焦结团矿，间歇地加入密闭蒸馏竖罐内蒸馏。罐体用导热性良好的碳化硅砖砌成，高8米以上，横断面为矩形。气体或液体燃料在罐外燃烧室中燃烧，热量传至罐内，温度维持在 $1100^\circ C$ 左右，炉料从罐的上部加入，连续向下运动。还原出来的锌蒸汽随炉气在罐内上升，经上延部进入冷凝器，用锌雨冷凝成锌液。蒸馏后的罐渣落在水封罐底排出，一般含锌 $3\sim 5\%$ ，含碳 30% 左右。中国竖罐炼锌厂以旋涡炉处理罐渣，从中回收锌、铜、贵金属和稀散金属。竖罐排出的炉气含锌 35% 左右，冷凝产出粗锌，冷凝效率为 $94\sim 97\%$ ，炉气中所余的锌蒸气经湿法收尘得到部分被氧化的锌粉，俗称蓝粉。废气含一氧化碳 80% ，洗涤后返回蒸馏炉作燃料。竖罐的生产率按单位受热面积计，一般为 160 公斤/(米²·H)。中国工厂中，受热面积为 100 米²的大型竖罐日产锌量达 20 吨。锌的总回收率约 $95\sim 96\%$ ，每吨锌耗煤约 1.84 吨。竖罐炼锌流程和竖罐蒸馏炉结构示意图如图2、图3。

鼓风炉炼锌 是英国帝国熔炼公司于1950年发展的方法，原文为“Imperial Smelting Process”，缩写为ISP。这个方法打破了罐式蒸馏法间接加热的传统，将热交换和氧化锌还原过程在同一容器内进行，有利于降低燃料消耗。鼓风炉能处理锌、铅混合硫化矿或铅锌氧化矿，也能处理铅锌烟尘等物料。硫化锌铅精矿经烧结焙烧，产出烧结矿，配以

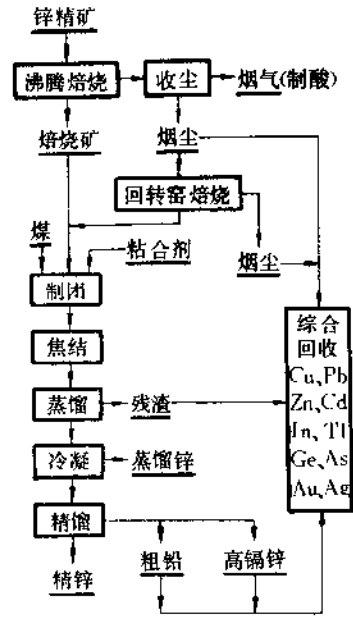


图2 竖罐炼锌流程

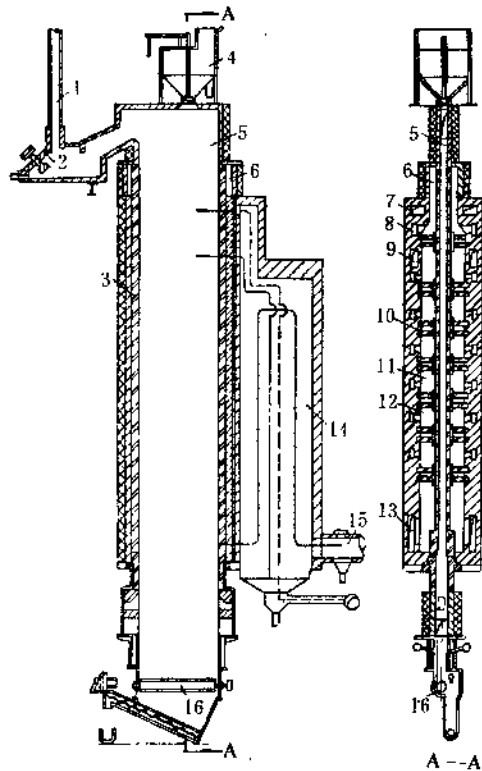


图3 竖罐蒸馏炉结构示意图

- 1—直管；2—冷凝器；3—蒸馏罐头；4—加料斗；
- 5—上延部；6—小燃烧室；7—煤气总道；8—空气道；
- 9—空气总道；10—顶砖；11—燃烧室；12—蒸馏罐；
- 13—燃烧室废气道；14—换热室；15—废气出口；
- 16—排矿靴

焦炭和石灰石熔剂加入炉内，再鼓入预热空气，使焦炭燃烧，在高温及强还原性气氛中进行还原熔炼。还原所得锌蒸气从炉顶排出，经铅雨冷凝得粗锌，同时从炉底排出还原熔炼所产的粗铅。炉身断面为 17.2米^2 (185英尺²)，风口区断面为 11.2米^2 (120英尺²)，配有一套 5.5米^2 铅雨冷凝器的鼓风机，叫作标准炉。鼓风机处理能力以燃烧焦炭量表示，经强化操作，炉的日燃焦炭量已达到200吨。燃烧一吨焦炭可产锌1~1.2吨，焦炭约占生产费用的20%。锌的回收率为90~94%，铅的回收率为93~96%。

粗锌精馏 火法炼锌一般产出97~99%的粗锌，可直接用于镀锌工业，如需取得精锌，须用精馏精馏除去其中含有的铅、铜、镉、铁等杂质。精馏在精馏塔内进行。精馏塔包括两个组成部分：铅塔及其冷凝器和镉塔及其冷凝器。粗锌先从熔化炉流入铅塔，塔内维持约1000℃，高沸点的铅、铜、铁与部分锌共熔，经塔底流入精炼炉得粗锌、硬锌和粗铅。大部分锌和全部镉挥发，经锌雨冷凝器冷凝成液体后导入镉塔，使锌与镉进一步分离。精馏塔由若干个碳化硅塔盘叠加而成。一般两个铅塔配一个镉塔。一座由61块塔盘（长1220×宽610毫米）组成的铅塔，每天可精炼50吨粗锌，精馏可产出99.99%的精锌，回收率可达99%，并可综合提取铅、镉、铜、锗等。

参考书目

O. H. Mathewson: *Zinc*, Reinhold, Pub. Corp. New York, 1959

赵天从:《重金属冶金学》，冶金工业出版社，北京，1982

吾妻洁:《非铁冶炼》，仓书店，1959。

(钟竹青、赵天从)

×1

锡 (Tin) 元素符号Sn，银白色金属，在元素周期表中属ⅣA族，原子序数50，原子量118.69。

公元前第三千纪苏美尔人已能冶炼含锡较高的青铜，用来制造斧、镑等，有的制品含锡达15%。早期青铜可能是用锡石、铜和木炭一起冶炼的。一般认为，用锡石炼锡是公元前第二千纪中期的事情。中国河南安阳小屯曾出土商代晚期的锡块和锡戈，虎面铜盔上已有镀锡层，足证中国至迟在公元前十二世纪左右已掌握炼锡技术。战国时期的著作《周礼·考工记》详述了各种用途的青铜中铜和锡的配比，即所谓“金有六齐”。《山海经·中山经》也有关于“赤锡”的记载。明代著作《天工开物·五金篇》(见插图1图4)提到锡矿石有“山锡”和“水

锡”，开采时用水淘洗，然后和木炭一起在竖炉中鼓风冶炼；通常还加入少量铅以降低熔点，增加流动性，以利于炉内的正常操作和铸锭。中国云南个旧锡矿早已著名于世，有锡都之称。(个旧全景见插图2图1)。

欧洲古代产锡地主要是康沃尔(Cornwall)、波希米亚(Bohemia)、萨克森(Saxony)等。法国的阿格里科拉(G. Agricola)在《论金属》中记述了16世纪所用的鼓风机(见插图1图2)，康沃尔在18世纪初期使用反射炉炼锡。

镀锡薄板和巴氏轴承合金(Babbitt, 1893年制成)的发明，扩大了锡的应用范围。到20世纪研制出了一些具有特殊性能的含锡合金，用于航空、核动力和超导等方面。

炼锡的原料主要是锡石(SnO_2)，其次是少量黝锡矿($\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}\cdot\text{SnS}_2$)。含钼、铈的锡石仅在很少几个矿区有开采价值。

由中国南部经泰国、马来西亚、印度尼西亚到澳大利亚是有名的锡矿带。其他重要锡矿产地为玻利维亚、巴西、苏联、尼日利亚和扎伊尔等国。

中国主要产锡区是云南个旧和广西的河池、南丹一带。1979年世界精锡产量和可采锡矿储量(吨)如表。

国 别	产 量	储 量
马来西亚	64,000	1,200,000
印度尼西亚	26,000	1,550,000
泰 国	35,353	1,200,000
苏 联	35,000	1,000,000
玻利维亚	26,648	980,000
英 国	2,800	260,000
世界总计	256,002	10,000,000

锡在 $13.2\sim 161^\circ\text{C}$ 为 β 锡(白锡)，属四方晶系。 13.2°C 以下为 α 锡(灰锡)，属金刚石型等轴晶系。 β 锡转变成 α 锡时呈粉状，此现象称为“锡疫”。 161°C 以上为 γ 锡(脆锡)，属斜方晶系。常温时，锡表面生成致密的氧化物薄膜，阻止继续氧化。在赤热温度下，锡迅速氧化并挥发。锡的化合价一般为+2和+4。锡的主要物理常数：比重 β 锡7.31(20°C)， α 锡5.75(13.2°C)，熔点 231.968°C ，沸点 $2,270^\circ\text{C}$ ，比热 β 锡 0.0530 (25°C)卡/(克·开) α 锡 0.510 卡/(克·开)。

纯锡与弱有机酸作用缓慢，用于制造镀锡薄板