

冶金工人技术丛书

# 土法煉銅教材

辽宁省冶金工业局  
兴城土法炼铜训练班編

冶金工业出版社

PDG

冶金工人技术丛书

# 土法炼铜教材

辽宁省冶金工业局兴城土法炼铜训练班 編

冶金工业出版社

土法煉銅教材

辽宁省冶金工业局兴城土法煉銅訓練班 編

編輯：刘文启 王忠义 設計：韓晶石 校對：佟尙杰

---

1958年12月第一版

1958年12月北京第一次印刷 10,000 册

开本 787×1092·1/32·14,000字·印张 5

定价 0.10 元

北京市通州区印刷厂印

新华書店发行

書号 146

---

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市書刊出版业营业許可証出字第093号

# 目 录

|                    |    |
|--------------------|----|
| 概 論 銅矿及其分类         | 1  |
| 第一章 火法煉銅的基本理論      | 3  |
| 第一节 銅及其化合物         | 3  |
| 第二节 鉄化合物的反应        | 4  |
| 第三节 鉄的氧化物和鉄的硫化物的作用 | 5  |
| 第四节 火法煉銅的基本原理和方法   | 5  |
| 第五节 鼓風爐熔煉的产物       | 7  |
| 第二章 銅矿的鼓風爐直接熔煉法    | 11 |
| 第一节 鼓風爐熔煉的特点       | 11 |
| 第二节 鼓風爐的半自热熔煉      | 12 |
| 第三节 土鼓風爐的构造        | 13 |
| 第四节 熔煉前爐料的准备       | 14 |
| 第五节 鼓風爐的开爐和故障      | 16 |
| 第三章 冰銅的吹煉和精煉       | 18 |
| 第一节 吹煉的原料和熔剂       | 18 |
| 第二节 吹煉原理和化学反应      | 19 |
| 第三节 精 煉            | 20 |

# 概論 銅矿及其分类

## 一、銅 矿

人們从地下采得的銅，絕大部份都是和其他种元素成为化合物状态存在的，只有在个别矿区产自然銅。自然界中的銅矿到現在已发现有200多种，但是其中大多数都儲量极小，能够大量供冶炼用的銅矿石至今还是很有限的。

因为銅和硫的亲合力很大，所以銅矿石几乎有80%是以硫化銅矿的形态存在，其次是氧化矿、碳酸盐、硫酸盐和矽酸盐等。

在銅矿中也常含有其他金属化合物，使其成为复杂的銅矿。硫化矿中与銅共生的主要有硫化鉄，如黃鉄矿，也有鉛、鋅、鎳等硫化物。除此之外还有一些脉石，脉石的主要成份为石英、氧化鋁及其他矽酸盐等。因此在工业中所用的銅矿，含銅量是較低的，平均常介于1—2%，只有少数的富矿含銅高些。

## 二、銅矿的分类

銅矿的分类大致有以下几种方法：

### 1. 按矿物成因来分：

可以分为原生矿物和次生矿物，原生矿物是由火山爆发、地心熔漿噴出地面而生成的。次生矿物則由原生矿物受緩慢的、繼續不断的物理化学过程的影响而形成的。

## 2. 按含脉石量多少不同来分:

自然界中的铜矿含脉石量的多少, 都各不相同, 故铜矿因含脉石的多少不同又分为酸性和碱性的。含矽酸高的称为酸性矿石, 含盐基性化合物高的称为碱性矿石。

## 3. 按矿物的成份及含铜量来分:

### 1) 硫化矿

①富硫化矿: 含铜高于3%, 含其他金属杂质不多, 这样的矿石可以送来直接熔炼。

②含铜量中等的铜矿石, 一般含铜为1—2%, 含其他金属杂质较多, 如铅、锌、镍等, 这类矿石的处理方法是最好先经过选矿, 然后将选得的精矿加以焙烧, 再行熔炼。

③贫矿: 含铜低于1%, 这类矿石直接熔炼是不合算的, 一定要先经过选矿后再进行熔炼。

### 2) 氧化矿

①富矿: 含铜为3—5%以上, 这类矿石可以与硫化矿配合起来直接熔炼或浸出。

②贫矿: 含铜低于1—2%, 也可以与硫化矿配合起来直接熔炼, 最好用水冶法处理。

### 3) 自然铜

经过简单的选择后就可以直接熔炼。

几种主要矿石列举于下

|        |                                                                                  |        |                                               |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------------------|
| 1. 自然铜 | Cu                                                                               | 3. 氧化铜 |                                               |
| 2. 硫化铜 |                                                                                  | 赤铜矿    | $\text{Cu}_2\text{O}$                         |
| 辉铜矿    | $\text{Cu}_2\text{S}$                                                            | 黑铜矿    | CuO                                           |
| 铜兰     | CuS                                                                              | 孔雀石    | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  |
| 黄铜矿    | $\text{CuFeS}_2$ 或 $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}_2$                      | 石青     | $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| 斑铜矿    | $\text{Cu}_3\text{FeS}_2 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ | 矽孔雀石   | $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$    |

# 第一章 火法煉銅的基本理論

## 第一节 銅及其化合物

**金屬銅：**純銅呈玫瑰紅色，化學符號為Cu，銅的展延性非常好，不但可以拉成很細的絲，還可以壓成紙一樣的薄板。當加熱到 $1083^{\circ}\text{C}$ 時，就能熔化成液體；加熱到 $2310^{\circ}\text{C}$ 時就變成了氣體。銅的原子量為63.57，比重視純度及溫度不同而定，約介於8.73—8.94。

銅有兩種化合價，故能形成一價和兩價的化合物，即氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )和氧化銅( $\text{CuO}$ )。

**氧化亞銅：**分子量143.5；比重視溫度不同而定，約介於5.8—6.11，熔化溫度為 $2235^{\circ}\text{C}$ ，加熱到 $2208^{\circ}\text{C}$ 時完全分解。約在 $232-248^{\circ}\text{C}$ 時開始被氫氣還元。

**氧化銅：**分子量79.75，比重6.3—6.5，易被氫氣、一氧化碳和碳還元。在熔煉過程中也能被其他硫化物及較活潑的金屬如：鐵、鋅、鎳等還元。

**硫酸銅：**有天然產的硫酸銅和人造的硫酸銅，受熱時水分就不斷的被蒸發，溫度升高到 $150^{\circ}\text{C}$ 時，水份就全部被脫去。成為無水硫酸銅，如再繼續加熱時，就會分解為氧化銅和二氧化硫氣體。硫酸銅的分子量159.635，比重3.5—3.6。

**碳酸銅：**天然產的碳酸銅——孔雀石 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 和無水碳酸銅( $\text{CuCO}_3$ )。當加熱到 $200^{\circ}\text{C}$ 時，就能分解為氧化銅和二氧化碳氣體。

**硫化銅：**銅和硫能生成兩種化合物，一種是硫化亞銅，



如天然产的輝銅矿( $\text{Cu}_2\text{S}$ )；另一种是硫化銅( $\text{CuS}$ )，如天然产的銅兰。

硫化亚銅的原子量159.205，比重5.7—5.8，熔化温度为1127—1135°C。

硫化銅原子量95.635，比重4.66—4.68，硫化銅在中性和还原性气氛中受热时不稳定，在400—500°C易分解成硫化亚銅和硫。而硫化亚銅在熔炼温度时是较为稳定的。

## 第二节 鉄化合物的反应

在銅矿中常含有大量的鉄，特别是硫化矿中含鉄更要多些。所以在銅冶炼的过程中，鉄化合物的作用是很重要的。

硫化鉄：在自然界中鉄的硫化物是非常多的，但是最常见的还是黄鉄矿( $\text{FeS}_2$ )。純黄鉄矿呈金黄色，断面有金属光泽，比重4.8—5.2。其次是天然产的磁硫鉄矿（也叫針鉄矿），比重4.5—4.7，含硫量39.5%。

黄鉄矿在中性或还原性气氛中受热时，就分解成硫化鉄和硫。硫化鉄的熔点为1171°C。

氧化鉄：金属鉄在自然界中生成三种氧化物，即氧化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、磁鉄( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )和氧化亚鉄( $\text{FeO}$ )。

氧化亚鉄在低温（即低于570°C）时很不稳定，易分解成磁鉄和金属鉄。当温度高于570°C时：

氧化鉄→磁鉄→氧化亚鉄→金属鉄。

相反在温度低于570°C时，則：

氧化鉄→磁鉄→金属鉄。

磁鉄是个很稳定的化合物，当温度升高到熔化时也很难分解。氧化亚鉄在較低温度时稳定，但是在高温就易分解放

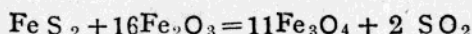
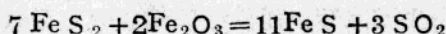


出氧气而形成磁鉄。

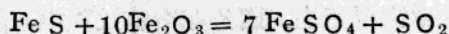
### 第三节 鉄的氧化物和鉄的硫化物的作用

因为銅矿石中含有大量鉄的化合物，所以在炼銅中，高鉄氧化物与其硫化物的作用是有重大意义的。

氧化鉄在500—600°C时就与二硫化鉄发生强烈的作用，生成一种新的物質，反应如下：



氧化鉄和硫化鉄作用如下：



此反应在550—560°C时开始，850—900°C时完成。磁鉄与硫化物的作用不如氧化鉄那样强烈：



此反应在中性气氛中当温度高于1100°C时，以显著的速度进行，如有二氧化矽存在，会使反应加快；如有氧化鈣存在，会使反应停滞。

### 第四节 火法炼銅的基本原理和方法

简单地叙述火法炼銅的原理，就是炼銅原料经过适当的准备后，送去熔炼成冰銅(硫化銅和硫化鉄的合金)，而脉石和一部份鉄变成了爐渣(矽酸盐)。

在熔炼过程中是利用高温将原料熔化成液体，从而加速所有的化学反应：使銅提炼出来留于冰銅中，使脉石成渣。冰銅和爐渣在液态时便依比重不同而分离。

因为矽酸盐爐渣在液态温度时，对硫化銅的溶解能力很

小，而硫化銅和硫化鐵的合金(冰銅)对爐渣的溶解能力也很小，根据爐渣和冰銅有这样的关系，实际上就能使銅留存于冰銅中，而能与脉石及其他氧化物分开。

在熔炼过程中有一定量的硫。硫将銅硫化成冰銅，同时使鐵氧化成氧化亚鐵而与所有的脉石造渣。

銅在熔炼过程中所以能成为冰銅，是因为銅与硫的亲合力大于鐵与硫的亲合力，又因鐵与氧的亲合力大于銅与氧的亲合力，所以能使銅变成冰銅，而鐵被氧化成氧化亚鐵并与脉石造成爐渣。

在爐內的各项反应是在爐料間的接触面上进行的，所以接触面越大，反应就越快而完全。因此在冶炼过程中，除爐料本身运动和受高溫的作用外，也与物理条件有关。在鼓风爐熔炼过程中，由于爐料具有块状的特点，故不能完全理想地接触，同时爐內的气体 and 固体以及液体也不能绝对理想地接触。这些因素都会减慢爐內反应的进行，严重时妨碍反应的进行和反应完全。

在冶炼过程中，爐內的物理和化学变化可以归納为以下几点：

**第一类变化：**在爐內的高溫作用下，进行各种化合物的分解和熔化，冰銅和爐渣的形成和溶化，以及金属鋅等的揮发过程。也有硫酸盐、碳酸盐和高价硫化物的分解过程；

**第二类变化：**主要是气体对液体及固体作用所引起的变化。

1. 氧化性气氛是含有大量游离氧和二氧化硫的爐气，能使固体和液体中的硫化物氧化和碳燃烧。

2. 还原性气氛中含有大量的一氧化碳，能使金属氧化

物、硫酸盐等还原。

3. 中性气氛中不含大量的二氧化硫和一氧化碳，基本上是由二氧化碳和氮所组成的，对熔体和固体均没有作用。

**第三类变化：**是液体和固体之间发生的作用，主要是炉渣的形成和冰铜的形成等反应，如氧化物和硫化物之间、硫化物和氧化物之间的反应等。

由于炉料的物理状态不同，有的是粉末状的，有的是成块状的，因此在熔炼时，分别采用反射炉或鼓风炉熔炼。

鼓风炉熔炼使用块状炉料，所产出的冰铜在现阶段是用吹炼法处理，即用真吹炉或转炉来处理。

火法炼铜在目前主要分为两大类：还原熔炼及氧化熔炼。氧化熔炼又分为自热熔炼、半自热熔炼和改良自热熔炼三种方法。现今一般都采用半自热熔炼，因为适用于自热熔炼和改良自热熔炼的矿石是很少的。我们认为现阶段的小土炉炼铜，采用半自热熔炼是较为恰当的。

## 第五节 鼓风炉熔炼的产物

鼓风炉熔炼铜矿，主要产物是冰铜和炉渣。此外尚有一部份炉气，但在目前使用土炉炼铜炉气都不做处理，直接逸入大气中。

一、炉渣：炼铜炉渣与炉料的成份有关，含铁和二氧化矽多时，产出的炉渣就会多些，反之就会少些。总之平均约占炉料重量的50—100%。

炉渣的性质，对熔炼的经济指标有很大的影响，因此对炉渣应提出以下几点要求：

1. 熔点：炉渣的熔点是确定炉温（一般 $1100^{\circ}\text{C}$ ）的因素，

但是爐渣的熔點不等於爐溫，一般較爐溫低 $200^{\circ}\text{C}$ 左右。

2. 比重：冰銅的比重和渣子的比重差別越大，二者就越容易分開，一般兩者之差大於1—2。

3. 粘度：渣的粘度不應太大，以便更好的與冰銅分離。

4. 對硫化物的溶解度：爐渣對冰銅的溶解度越小越好。最好不溶解，但是實際上絕對不溶解的情況是沒有的。

5. 造渣所消耗的熔劑量：越少越好，使用熔劑量大，一方面成本高，另一方面渣量增加也使銅的損失增大。

實際上，工廠中產出的爐渣，基本上是由氧化亞鐵、氧化鈣、二氧化矽和一部份鹽基性矽酸鹽及少量的四氧化三鐵和硫化物構成的。而氧化亞鐵、氧化鈣和二氧化矽三者之和約等於80—90%。

銅在爐渣中的損失：鼓風爐熔煉爐渣常含0.2—0.4%的銅，因為爐渣量很大，所以渣含銅的損失也就大些。

銅在爐渣中的損失可分為物理損失和化學損失。

#### (一)物理損失：

1. 爐溫不足和過熱不夠，使熔體產物變粘而分離不好。

2. 與爐渣的性質有關，鹼性爐渣中含有大量的氧化鐵（于是就含有大量的四氧化三鐵），使爐渣的比重增加，對硫化物的溶解度也增大。

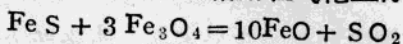
3. 配料不當，當裝料太粗，並且混合不佳時，氧化物和硫化物的相互作用在爐內預備區和爐子中部進行不完，而到達本床熔體中發生作用，於是所產生的大量氣體攪亂了熔體而妨礙爐渣和冰銅的分离。

4. 熔劑質量不佳，尤其是石英質量不佳，熔劑中如含自由氧化矽不足，則化學活性弱，減低造渣速度，小部份未反

应的熔剂，有时使爐渣成細粒而难以和冰銅分离。

5. 爐料中含大量硫化鋅，进入爐渣及冰銅中就大大增加熔炼产物的粘度，結果妨碍它們的分离。

6. 冰銅中的硫化物与渣中的四氧化三鉄作用，生成二氧化硫气体，会使冰銅粘附在气泡上浮游。



## (二)化学损失:

由于爐料中含硫不足，就可能有极少一部份銅成氧化亚銅而造成了爐渣，另外有一部份則以硫化物的形式溶解于爐渣中。因为渣的性質不同，因而对硫化物的溶解度大小亦有所不同。碱性爐渣比酸性爐渣对硫化物的溶解度大些。为了避免銅在渣中的損失，在选择渣成份时，应适当的考虑。最好是采用酸性爐渣。

二、冰銅：除品位相当高的氧化銅矿經過还原熔炼而得到粗銅外，熔炼其余所有的銅矿石和銅精矿，产出的都是冰銅，而貴金属如金、銀等也全部富集在冰銅中。冰銅是很复杂的合金，基本上是由銅、鉄、硫組成的，并含有少量的金属硫化物、磁性氧化鉄及少部分爐渣等。其中銅鉄硫之和常占冰銅总重量的80—90%。

冰銅中的氧主要是以四氧化三鉄和氧化亚鉄的形式存在，在工厂的冰銅中含机械混合的和溶解的爐渣并不多，因为爐渣在冰銅中的溶解度很小，視熔体产物过热程度而定，平常冰銅中含4—5%的渣子。

冰銅中还含有較多的有色金属——鉛、鋅、鎳等的硫化物。其主要原因是銅和鎳的硫化物及鉄和鎳的硫化物在液体时能完全互溶。

冰銅中含有多量的鋅(6—8%以上)。硫化亞銅和硫化鋅兩種化合物在液體狀態時，僅在相當高的溫度下才能溶解，在固態時完全不能溶解。

鋅在冰銅中存在太多時，能使冰銅的熔點提高，引起冶煉過程惡化。

鉛的硫化物如在冰銅中存在的數量不多，能降低冰銅的熔點。

冰銅中除以上幾種主要雜質之外，還有少量的鈷、鎳、銻、鉍、碲等的化合物。

冰銅的熔點視成份而定，一般介於 $900-1050^{\circ}\text{C}$ 之間，在個別情況下，如含銅、鋅高時，熔點可能高些。而比重根據含量不同，由4.7變動到5.5之間。

在熔煉過程中，貴金屬金、銀全部富集到冰銅中，其原因：①金屬銅和它的硫化物在固態和液態時均能溶解金和銀。②銅和銀的硫化物在液態和固態時能互相溶解。③硫化鐵很容易溶解金，並且在液態時能溶解硫化銀，④金屬鐵也是貴金屬和硫化銀的溶劑。

## 第二章 銅矿的鼓风炉直接熔煉法

### 第一节 鼓风爐熔煉的特点

鼓风爐是一种具有立式工作空間的冶金設備。鼓风爐熔煉有以下特点:

1. 要求爐料成块, 最好20—80公厘, 最大不能超过100公厘(小土爐), 因为太小的粉料会阻碍鼓风順利通过, 影响风量均匀分配, 并且有部分粉料被风带走造成銅的损失。

2. 爐料和燃料均由爐子的上部加入, 随着爐料熔化而漸漸下落, 但鼓风是由下部风口鼓入, 与爐料成相反的方向运动, 从而使爐料达到預热的目的。

3. 鼓风爐所用的燃料, 主要是焦炭和含銅黃鉄矿。

4. 鼓风爐中最高的高温区是风口稍上的区域(焦点), 也就是焦炭和硫化物燃烧最强烈的区域, 爐料从加料口进入爐內逐渐达到焦点1250—1300°C的高温, 从而达到爐料熔化的目的。

5. 爐焦点区的高温是由爐渣的熔点和一定的过热程度来决定的, 如渣成份一定, 增加焦炭的消耗量只能增大爐料的熔化量, 而不能提高爐內的高温。

6. 爐內的吸热反应主要是在爐的上部进行, 而放热反应是在爐子下部进行。这样对熔煉有好处, 不致使熔煉区拉长。



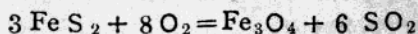
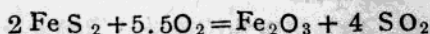
## 第二节 鼓风爐的半自热熔炼

在自然界中所发现的銅矿，絕大多数都含有較多的脉石，而适用于純自热熔炼的含銅黃鉄矿是很少的，因此大多数都采用半自热熔炼的方法，补加焦炭来进行熔炼。

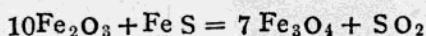
半自热熔炼的热量，主要是靠燃料中碳的燃烧和鉄的硫化物的氧化及下一步的造渣反应放热。因此在半自热熔炼中不足的热量是用焦炭来补充的。一般半自热熔炼焦炭消耗量（焦比）占爐料重量的 3—12%。

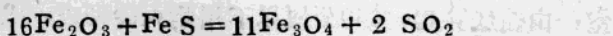
在半自热熔炼中要想达到规定的脫硫率，鼓风爐內空气应超过焦炭燃烧和硫化物氧化所需量的一倍多。因为有大量的空气鼓入爐內，使爐內的預备区形成氧化性气氛，并使焙烧反应在此区域进行，由于这些反应及通过爐料的大量气体，使爐料达到一定程度的預热。在半自热熔炼中，預备区气体呈氧化性質，从而使固体硫化物氧化，并完成一定程度的脫硫。

在預备区中各种硫化物优先氧化的是黃鉄矿和磁硫鉄矿，因为它们們的着火点低，并且存在的数量大些。此三种化合物在爐內不但可以被氧所氧化，而且可以被水蒸气，二氧化硫及被900°C时的二氧化碳所氧化。因此在預备区中主要的反应为：

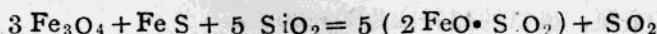


鉄的硫化物在預备区氧化的产物，主要是磁性氧化鉄，当有硫化物存在时，氧化鉄是不稳定的，很易轉变成磁性氧化鉄。其反应如下：





当温度低于1000—1100°C时，四氧化三铁是始终不变的，在更高的温度下磁性氧化铁按下式反应，被二氧化矽和硫化物分解：



因爐料不能理想地接触，所以此反应不能进行到底，而有一部份仍旧不变而进入冰銅和爐渣中。

矿石在預备区中受热时，也有一部份高价硫化物分解而放出一部份硫来。

因此半自热熔炼的脫硫，主要是靠以下几种因素：

1. 高价硫化物在預备区的分解；
2. 料中固体硫化物在預备区的氧化；
3. 料中的硫化物和氧化物在預备区和风口上方的相互作用；
4. 熔融硫化物在风口上方的氧化。

爐料中高价硫化物很少，因此当焦炭較多时，硫化物分解的程度不大，因此在半自热熔炼中总的脫硫率一般为50—60%。

### 第三节 土鼓风爐的构造

**炉基：**用普通紅砖由地面开始平砌6块，高为400公厘，长、寬各为1500公厘，砖縫間用黃土抹之，并找平。約鋪10公厘厚度。

**炉底：**系建筑在用紅砖砌的爐基上面，在上面鋪20公厘厚的黃土，找平后鋪耐火砖两层，平鋪一层，立鋪一层，两层間以黃土抹之，厚度約170—180公厘。