

高等学校教学用书

普通冶金学

下册

重、轻、稀有金属冶金

东北工学院 中南矿冶学院 西安冶金学院合编



中国工业出版社

目 录

第四篇 有色重金属冶金

第一章 有色重金属的性质及应用	153
第二章 铜 冶 金	155
§ 1 原料与生产方法	155
§ 2 硫化铜精矿的焙烧	157
§ 3 冰铜的熔炼	165
§ 4 冰铜的吹炼	177
§ 5 从废件中提炼铜	181
§ 6 铜的精炼	182
§ 7 湿法冶铜	188
第三章 铅 冶 金	192
§ 1 原料与生产方法	192
§ 2 铅精矿的烧结焙烧	195
§ 3 粗铅的熔炼	198
§ 4 粗铅的精炼	204
第四章 锌 冶 金	212
§ 1 原料与生产方法	212
§ 2 湿法炼锌	213
§ 3 火法炼锌	220
§ 4 粗锌的精炼	236

第五篇 轻金属冶金

第一章 轻金属概述	240
§ 1 轻金属及其合金的性质与用途	240
§ 2 我国轻金属冶金工业的概况	241
第二章 铝 冶 金	242
§ 1 现代炼铝方法及铝的资源	242
§ 2 氧化铝及其生产	243
§ 3 电解制铝	253
§ 4 热法制取铝合金	259
§ 5 铝的精炼	261
第三章 镁 冶 金	263
§ 1 炼镁方法和镁的资源	263
§ 2 无水氯化镁的生产	264
§ 3 电解制镁	266
§ 4 热法制取镁的概念	271

第六篇 稀有金属冶金

第一章 稀有金属冶金概述	273
§ 1 稀有金属在国民经济中的意义.....	273
§ 2 稀有金属的概念及其分类.....	273
§ 3 稀有金属冶金工艺的特点.....	274
第二章 铋 冶 金	275
§ 1 铋的性质及用途.....	275
§ 2 铋原料概述.....	275
§ 3 铋精矿的处理方法.....	276
§ 4 金属铋的生产.....	279
第三章 钼 冶 金	281
§ 1 钼的性质及用途.....	281
§ 2 钼原料概述.....	281
§ 3 钼精矿的处理方法.....	281

第 四 篇 有色重金屬冶金

第一章 有色重金屬的性质及应用

現代工业和农业蓬勃发展,对金属材料的数量和质量提出了更高的要求。有色重金屬——銅、鎳、鈷、鉛、鋅、錫等广泛地应用于国民經济的各个部門。例如,50%以上的銅用于电气工业,50%以上的鎳用于炼特殊鋼。

工业、农业、交通运输业、国防工业以及尖端技术的发展都与有色重金屬的生产有着密切的关系。每种有色重金屬根据其特性,在国民經济中都具有特殊的应用范围和用途。以銅为例,它或以純金属形式应用于电气工业,或以合金形式应用于机械制造业及汽車、拖拉机工业,或以化合物形式应用于医药、輕工业等方面。在日常生活中也有用銅及其合金来制造日用品或裝飾品。由此可见,随着工业、农业以及科学技术的发展,有色重金屬的应用将愈益广泛,在我国社会主义建設事业中将發揮更大的作用。

为了学习金属的冶炼过程有必要先熟悉它們的主要化学及物理性质和机械性能。

有色重金屬的某些物理性质和机械性能以及其应用范围分別列于表4—1及表4—2。

表 4—1 有色重金屬的某些物理性质和机械性能

金 属 的 性 质	銅	鉛	鋅
密度(鑄成的),在15°,克/厘米 ³	8.93	11.37	7.1
熔点,°C	1084.3	327.4	419.4
沸点,°C	2360	1755	906
硬度按H _B ,公斤/毫米 ²	36.8	3	35
抗拉强度,公斤/毫米 ²	22	1.6	12.8
电阻率,在18°时,10 ⁻⁶ 欧姆	1.78	20.8	6.1
相对导电率($\sigma_{Cu}=1$)	1.0	0.08	0.27
导热率,卡/厘米·秒·度	0.94	0.08	0.27
在25°C时氧化物生成的标准自由能($-\Delta F^\circ$),大卡/克分子O ₂	$\frac{Cu_2O}{70.6}$	$\frac{PbO}{89.8}$	$\frac{ZnO}{151.8}$

表 4—2 1950 年英、美的有色重金屬消費量(以該国总消費量的百分数表示)

金属及国家	以純的形式和做为其他金属的保护层①	以合金形式	以化学化合物形式——盐及氧化物	其 他
銅(英)	36.8	61.5	1.7	—
鉛(英)	62.1	8.5	27.2	2.2
鉛(美)	55.6	15.1	18.1	11.2
鋅(英)	41.2	40.4	14.2	4.2

① 包括含有 95% 以上基体金属的合金。

銅比鉄及其他許多金属具有更高的导电性和导热性。它已成为电綫、电纜、导电板、接触器及其他电气设备导电部分的基本材料。約占整个产量50%以上的銅消耗在电气工业方面。

由于銅具有良好导热性,故广泛应用于制造加热器、冷却器、散热器及其他类似装置。

鉛的可貴,在于它有电化学的氧化与还原的可逆性,这种性质在广泛应用的鉛蓄电池方面得到了应用。鉛蓄电池在工作上是可靠的,因而在一系列的工业和运输部門里,开动风力发动机时都应用它。

鉛对硫酸溶液的耐蚀性决定了它在化学工业方面对于制造或被复器械及管道有着广泛的应用。由于鉛具有易加工性及延展性,加上它在湿润的气氛中或淡水及海水里的耐蚀性,所以它还用于制造电纜外皮。

鋅多用于作鉄的防腐层。为此目的而消耗的鋅占生产所得鋅的40%以上。鍍鋅的鉄已广泛地应用在工业方面和生活当中。鋅的复盖层仅在低温下对淡水和空气中的氧才是充分稳定的,因此它不能在任何场合下都代替鋁、鉛、錫的复盖层,但鋅的价格却更低廉。

由于鑄造质量高、熔点低及价格較廉,純鋅能在加压之下,用来鑄造細小的配件。

某些有色重金属在工业上还以盐类和氧化物形式生产出来,因为它们具有独自的应用范围。

銅的盐类,主要是硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,应用在化学、制革、毛皮工业、农业(杀虫剂)以及染料业与人造絲业方面。

鉛的氧化物——密陀僧 PbO 及鉛丹 Pb_2O_3 ——应用在电纜、玻璃、陶器、顏料、橡胶及其他工业部門。

鋅的盐类——硫酸鋅 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和氯化鋅 ZnCl_2 ——有各种工业上的应用。氯化鋅用于浸透木质,可使之防止腐敗菌在其中生殖。硫酸鋅可以作浮选剂或作綿織品的媒染剂使用,在医药及火柴生产上也消耗硫酸鋅。

氧化鋅是油漆—顏料工业的基本原料,許多顏料和珎瑯中亦含有氧化鋅。此外,氧化鋅是生产橡胶、胶氈、胶布、賽璐珞、研磨材料及其他許多重要工业产品所必需的。

有色重金属的合金,是现代技术上单独使用的重要材料。許多合金中还添加有鉄、輕金属、及稀有金属。

銅鋅合金包括有大宗黃銅,其中有頓巴黃銅(90%Cu和10%Zn)、蒙茨黃銅(60%Cu, 40%Zn,)及其他許多含有60~90%Cu的合金。所有黃銅的特点,是比銅有更高的机械强度;此外还有良好的压力加工性和切削性、高度的耐蚀性、相当的导电性等。黃銅比純銅更为廉价,因为作为成分之一的鋅,比銅低廉。黃銅常应用在机械制造方面。

銅錫合金叫做青銅,它含有达20%的錫;青銅比銅堅硬,并能够很好地进行切削加工,而且具有高度的鑄造性。青銅的高度耐蚀性,使它能够用做管道器材,以及用于化学机械制造方面。青銅的摩擦系数小,能够用来制造軸瓦、蝸杆、蝸輪、減速器的齿輪及其他零件。

含有鋁、銅、錒和鎳的鉛錫合金具有小的摩擦系数和低的熔点;它以巴比特之名而著称。用于軸承制造上。

焊錫是鉛-錫合金,其中鉛錫比为3:1或2:1;焊錫用于焊接中。

鉛字合金除了鉛、錫之外,還含有錫和銅,例如: 72%Pb, 18%Sn, 9%Sb和1%Cu。

鉛-錫和鉛-砷合金, 比鉛堅硬。含到25%Sb的鉛合金叫做錫鉛; 它用在化學工業方面。包電纜的鉛皮添加達3%的Sn和1%的Sb, 能使強度和耐蝕性增加。

第二章 銅 冶 金

§1 原料与生产方法

1. 提炼铜的原料

提炼銅的原料有銅矿石以及工業和生活上的銅及其合金的廢件。后者常称为次生原料, 利用它生产的銅, 約占銅总产量的30%。

自然界中, 銅多以化合物存在, 天然的銅很少。銅矿物計有 240 多种, 但在工業上有意义的目前还只认为是表4—3中所列的十种:

在所列举的矿物中, 仅有黃銅矿和其他部分硫化矿物是原生矿, 即由岩漿生成的; 其余都属次生矿, 即由地质作用的结果而形成。

銅矿石是一种含有足够数量的銅可供工業提炼的矿石, 現時由銅矿床开采出来的銅矿石主要是硫化銅矿, 其中除銅矿物以外还含有其他金属矿物和脉石。

表 4—3 重要的銅 矿 物

矿 物	化 学 式	含 銅 量, %
自然銅矿	Cu	99.9
硫化矿 輝銅矿	Cu ₂ S	79.9
銅 藍	CuS	68.5
黃銅矿	CuFeS ₂	34.6
斑銅矿	Cu ₂ FeS ₃	55.6
氧化矿 赤銅矿	Cu ₂ O	88.8
黑銅矿	CuO	79.9
藍銅矿	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	55.1
孔雀石	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	57.4
硅孔雀石	CuSiO ₃ ·2H ₂ O	36.2

硫化銅矿中最常見的其他金属矿物是黃鉄矿, 此外尚有鉛、鋅和其他各种有价值元素的硫化矿物。应特別指出的是, 硫化銅矿中常含有少量的貴金属和稀有金属, 如金、銀、鈮、鎢、硒、碲等等。

銅矿石中的脉石矿物, 最普通的为石英, 次为方解石, 长石, 云母, 重晶石等。

矿石含銅一般很少超过 5%, 目前开采的煉銅矿石含銅多在 1~2%, 或更低些, 有的甚至为 0.5%。

如上所述, 从矿床开采出来的銅矿石系多金属矿, 而且品位往往較低。为了提高品位及綜合利用原料, 硫化銅矿多半須預先經過选矿处理。在所有已知的各种选矿方法中, 浮游选矿法应用最广。通过选矿, 可以获得含銅 8~35% 的銅精矿, 同时可将原矿石中所含各种有用金属矿, 如鉛、鋅、鎳等矿石以相应的精矿形式提取出来。由选矿得到的銅精矿視矿石的物理化学性质和选矿条件的不同, 其矿物組成和化学組成(見表 4—4) 可能有显著的差別。

表 4-4 銅精矿的組成

原 矿	所 得 精 矿 的 組 成, %							
	Cu	Zn	S	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CuO	MgO
含銅黃鉄矿	8—20	1—2	35—43	32—37	3—5	3—7	0.5—2.0	0.5—1
銅鋅矿	8—15	2—4	30—35	25—30	3—5	3—7	0.5—2.0	0.5—1
含銅砂岩	20—25	—	30	25—27	5—10	5—8	0.5—2.0	0.5—1
斑岩銅矿	28—35	—	15—20	16—20	20—29	5—8	1—2	1

2. 由矿石和精矿提炼銅的方法

从銅矿石和精矿中提炼銅的方法有火法和湿法两类。目前火法采用較广，适于处理硫化矿、氧化矿及其混合矿，且能順便提取矿石中的貴金属。而湿法仅对氧化矿和自然銅矿的处理有利，特别是貧氧化矿。在世界炼銅实践中，火冶法炼得到的銅約占銅总产量的85~90%，而湿法炼得的約为10~15%。

火法炼銅的实质是在高溫下使銅矿石或其他含銅原料（精矿、焙砂或燒結块）先熔炼成冰銅，再将其吹炼成粗銅。在某些情况下也有将物料（主要是較富的氧化矿石）直接熔炼成粗銅。熔炼时銅富集于冰銅或粗銅中，而矿石所含的脉石則与配料中的熔剂（如石英、石灰石等）形成炉渣。炉渣和冰銅或粗銅均呈液态产出，两者由于比重不同，且互不溶解或溶解度極小，因而可以分层使冰銅（或粗銅）与脉石分离开来。湿法冶銅是用溶剂使銅从矿石中浸出，然后从所得浸出溶液中将金属銅析出。这两类方法的最大差别在于火法必須将銅矿整体熔化，才可使銅与脉石分离。而湿法則仅使銅的化合物单独溶出，脉石仍然保持原来的状态。

冶炼方法的选择决定于矿石的化学組成和矿物組成、矿石中銅的含量、当时的政治经济形势以及当地的經濟条件（燃料、水、电力等的价格）等等。

自然銅矿可先經选矿获得精矿后，在反射炉中熔炼成粗銅，再精炼成相当純淨的精銅。但是，这种矿石較少，故一般很少将它单独处理，而往往与硫化矿一道进行熔炼。

富氧化銅矿（含Cu 3~5%以上）可直接在鼓风炉中熔炼成粗銅（又称黑銅），然后再精炼成純銅。在苏联是将此种矿石与硫化矿混合处理，炼成冰銅。

貧氧化矿（含Cu 1~2%以下）多用湿法处理。

富硫化銅矿（含Cu 3%以上）常直接在鼓风炉中熔炼成冰銅。貧硫化矿（含Cu 1~2%以下），則先經浮选，所得精矿先經焙燒或直接在反射炉中炼成冰銅，或将所得精矿經燒結成块后在鼓风炉中炼成冰銅。

冰銅是一种成分复杂的合金，其基本組成是Cu₂S及FeS，其中还含有貴金属、稀有金属及其他重金属的硫化物，此外还夹杂少量炉渣及某些氧化物。

冰銅的形成一方面是基于銅比其他金属对硫具有較大的亲和力而优先与硫結合成Cu₂S，另一方面鉄比銅对氧有較大的亲和力，故只有当全部銅硫化后所剩余的硫才与鉄結合而成FeS。因此矿石中的鉄将大部分氧化进入炉渣。所产生的硫化亚銅与硫化亚鉄在高溫下相互溶解而形成冰銅。

所得冰銅送至吹炉吹炼成粗銅，粗銅再送至反射炉进行火精炼或电解精炼。为了获

得較純的銅，通常是先經火精煉，再接着進行電解精煉。

銅礦或銅精礦用火冶法處理時，通常都經過一個“煉製冰銅”的階段，而不直接煉成粗銅。這是由於直接煉成粗銅時有大量的銅和貴金屬隨爐渣損失，同時有大量雜質進入粗銅，而精煉時除去這些雜質占時間較長，並且費用較多。因此，經過“煉製冰銅”的階段，不僅經濟上較為有利，而且在技術上也較完善。

火法煉銅的一般流程，包括焙燒、熔煉、吹煉和精煉等四個主要步驟（如圖4-1）。

濕法煉銅可分為兩個主要階段，即銅礦的浸出和從浸出液中沉澱出銅。其一般流程將在本章第7節中論述。

§2 硫化銅精礦的焙燒

焙燒是煉銅原料在熔煉前的準備過程。其

實質是在適當氣氛中將物料加熱到低於其熔點的溫度，而使其發生一系列物理—化學變化，以得到符合下一步處理所要求的产品。依下一步處理方法（火法和濕法）的不同可分為三種焙燒：（1）氧化焙燒；（2）硫酸化焙燒；（3）氯化焙燒。

氧化焙燒依下一步處理的方式不同又可分為：（1）粉末焙燒；（2）燒結焙燒。前者得到粉末狀的产品——焙砂，後者得到粒徑較大的燒結塊。粉末焙燒是反射爐熔煉前的準備工序。燒結焙燒是鼓風爐熔煉前的準備工序。

氧化焙燒的目的在於：（1）使部分硫從物料中除去，並使部分鐵的硫化物變為氧化物，而在下一步處理時造渣，這樣便能獲得含銅較高的冰銅。顯然，如果使硫全部除去（死燒）是不適當的，所以這種為了造冰銅而只脫去部分硫的焙燒又叫部分焙燒；（2）除去部分雜質如As、Sb等，它們在焙燒時大部分氧化成 As_2O_3 和 Sb_2O_3 揮發進入爐氣。

硫酸化焙燒是氧化焙燒的一種，其目的在於使硫化物變為可溶性的硫酸銅而適于濕法冶銅的要求。

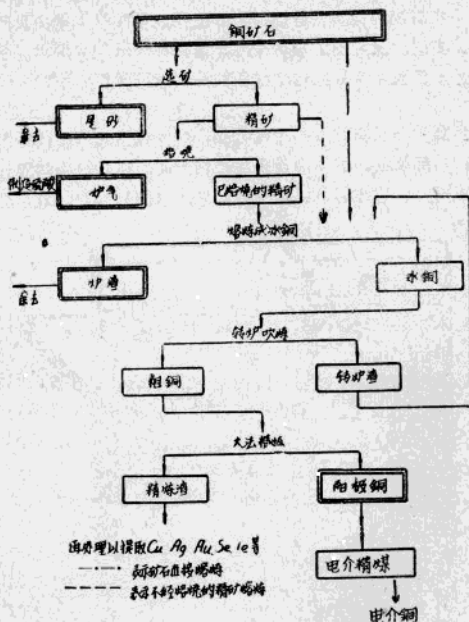


圖 4-1 銅冶金的一般流程圖

氯化焙烧是用氯化剂与含铜物料混合加热至一定温度以使铜的化合物转变为易溶性的氯化物的工艺方法，此法应用在湿法冶铜中。

1. 氯化焙烧及硫酸化焙烧

1) 焙烧的实践：焙烧所用的主要设备按照其结构及形式不同有竖炉、反射炉、迴轉窑、多膛炉及沸腾炉等若干种。前两种现已很少采用。多膛炉在国外应用较广，但在我国基本上被作为最新焙烧设备的沸腾炉所代替。现就多膛炉与沸腾炉的构造简述如下：

多膛炉是垂直建立的钢板圆筒，它的厚度为12~16毫米，直径约6.5米；炉墙用粘土砖由内部砌成。炉体沿着高度被粘土砖的拱式炉床间隔开来，而且相互之间保有0.5米的距离；一般建有8、10或12层炉床（图4-2）。最上部的敞开的炉床，叫做干燥炉床。

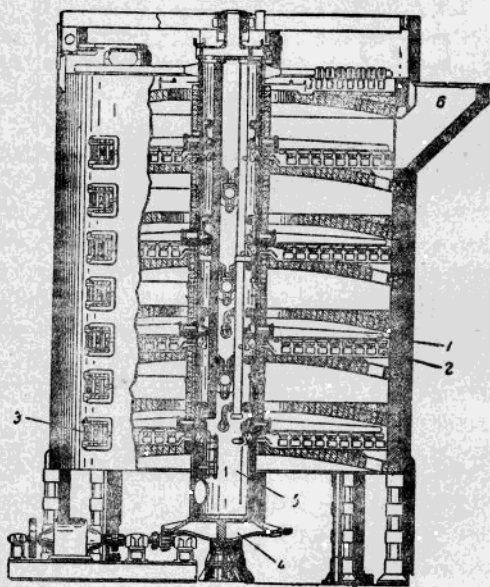


图 4-2 多膛焙烧炉

1—耙臂；2—耙齿；3—安有小门的操作口；4—传动齿轮；5—空心轴；6—烟道

通过炉子中心设有垂直的空心轴，它带有耙臂，在耙臂上，装有簪状耙齿。这个装置在焙烧时供作耙动炉内精矿之用，轴的下端安置在底座轴承上。在稍稍高于轴承的地方，有带齿的轮子安装在轴上，它以2~3转/分的速度通过减速器借电动机带动。转速可借电动机转速来调节。

每层炉床各安装两个耙臂。耙齿对耙臂轴线装成一定角度，因此，当耙臂随空心轴一道移动时，耙齿不仅混合着原料而且也翻动它。由于耙齿对耙臂轴线不同的安装，所以当空心轴迴转时在偶数的炉床上，炉料便由中心向周边移动，而在奇数的炉床上则向相反的方向移动。

精矿用机械装料器连续地装在干燥炉床的中心部分，并由于耙齿的耙动，不断地落到第一层炉床上。精矿沿着第一层炉床向轴附近的下料孔移动，并经过下料孔落到第二层炉床上。这样在耙齿的耙动之下，在每层炉床上改变其移动方向的精矿，经过整个炉子之后便被排出炉外。

氧化硫化物所需的空气，通常带有带门的小门吸入到炉内，在每层炉床上都设有几个小门。炉气和空气迎着精矿，沿着弯曲的路径自下而上地流动。炉气经过安装在第一

层炉床上的烟道而排出（如图4-2所示）。

敞开的干燥层炉床作为驱除水分之用。在生精矿中水分的含量有时达到12~15%。

在开炉时，中下层炉床用喷嘴或临时设置的火箱进行加热，其加热操作在精矿着火之后便可停止。

焙烧时最高温度（850℃）是在中层的炉床上。由于精矿常有部分熔化和烧结的可能，所以更高的温度是不适宜的。因为烧结和熔化将减少硫化物同空气互相作用的面，因而延缓焙烧作用，同时还可能引起耙臂的折断。

为了防止在高温下受 SO_2 的侵蚀耙臂通常用空气冷却。

一般应用在铜精矿焙烧上的焙烧炉具有10层工作炉床和一层干燥炉床。这种炉子的外径是6.55米高9.65米。

精矿在焙烧炉内自上而下的移动过程中，逐渐被加热到硫化物着火或焙烧的温度而发生各种反应。

应用多膛炉焙烧存在许多缺点，主要是精矿与空气接触面小，反应较慢，生产率低，炉子结构复杂易坏，炉温及炉气成分等条件难以控制。现代最新的焙烧设备是沸腾层焙烧炉。

在沸腾层焙烧炉内进行沸腾焙烧的实质是将一定量的空气，鼓入炉内，使所有物料颗粒在料层内发生类似沸腾现象的连续不断的跳动而实现强烈氧化的工艺过程。

空气通过松散的料层时，物料所处的状态将随气体的流动速度、炉料粒度及其重度不同而不同，当气体流速较小时，气体只沿料层的颗粒间空隙通过，不致引起物料翻腾，料层的体积也不会增大，如同气体通过过滤器一样。如果气体的速度逐渐增大，则物料颗粒将由静止状态开始在原来的位置发生振动，炉料层的体积也将增加（因沸腾炉底面积已定，故表现为高度增加）。当气体流速增大到某一定值时，颗粒就被上升的气流带动，以致能彼此分离且不停地运动。若流速不超过某一限度，固体颗粒的运动也不会超过某一高度，仅仅使固体颗粒处于悬浮状态，儼如煮沸的水，翻腾不已。

气体向上流动通过料层时，必须以一定的压力克服料层的阻力。图4-3表示气体通过松散料层时的压力差 ΔP 与气体流速 ω 的关系。在AB段内表示 $\lg \Delta P$ 随 $\lg \omega$ 成正比地增加，在此段内，表明料层不动；在B点时，炉料颗粒开始不稳定，有了运动的可能。在BC段内，颗粒仅在原来位置振动，而不彼此分离。压力差的增加率减小，这种现象与料层的膨胀有关，达C点时，压力差增至最大值，固体颗粒被气流完全分开，开始“沸腾”，D点表示“沸腾”业已形成。DE为一水平直线段，表示沸腾层内的压力差与气体流速无关，料层仍处于沸腾状态。

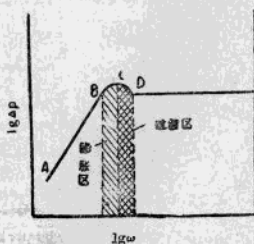


图4-3 直线速度与床层
压力降的关系图

沸腾焙烧具有许多优点：炉料颗粒呈沸腾状态不断跳跃，与空气接触良好，因而焙烧反应较快，生产率相应提高，一般比多膛炉大10倍以上；可以用较少量的过剩空气，因而炉气中 SO_2 浓度较高，为生产硫酸创造了良好条件；同时，设备构造简单，投资少，炉内温度波动不超过10℃左右，炉温可用水套调节（这是硫酸化焙烧时必需严格控制的

条件)。沸腾炉的主要缺点是烟尘率高，但是与优点比较，这毕竟是次要的，所以冶金工厂采用沸腾炉焙烧愈来愈广泛。

目前在有色重金属冶金的沸腾焙烧实践中，有圆形和方形两种炉子。它们都由下列主要部分组成：炉顶、炉身、炉底、加料和卸料装置、排气管道、冷却装置等。

炉顶及炉身均以耐火砖砌成，外面围以钢板。砌砖与钢板之间填以石棉板或硅藻土作隔热之用。炉身上部或炉顶设有炉气排出孔，排出的炉气经收尘系统后送往硫酸厂制造硫酸。

炉身下部在沸腾区域内设有工作门，以供修理用，但当炉子工作时，须将此门加以密封。与沸腾层表面大致同一水平的地方，设有卸料口，卸料口的溜料板系用耐热合金制成，并与水平成60°倾角。

一般在炉身下部侧面设有加料前室，供加料用。加料前室的顶部，装有加料管，炉料由给料机经装料管加入炉内。

炉底以厚16毫米的钢板为基础，上敷耐热钢筋水泥或砌筑耐火砖，钢板上钻有小孔，以便装设风帽。炉底下面接有风箱，空气由鼓风机鼓入风箱，再经风帽均匀地进入炉内。

图4—4为铜精矿沸腾层焙烧的设备联接图。

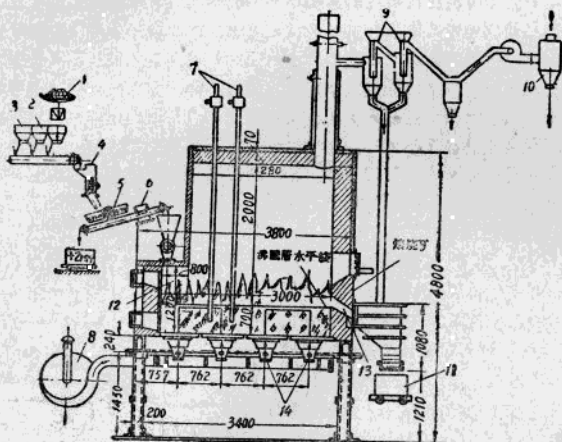


图 4—4 沸腾焙烧设备联接图

- 1—精矿；2—石灰石；3—石英石；4—破碎机；5—筛；6—磅秤；7—冷却管；8—鼓风机；9—旋风收尘器；10—静电收尘器；11—运送焙砂和烟生的矿车；12—加料前室；13—卸料口；14—风箱

沸腾层焙烧炉的生产率以每昼夜每单位面积炉床上所处理的炉料量来表示，它取决于炉料的含硫量、所要求的脱硫率（脱硫率% = $\frac{\text{炉料含硫量} - \text{焙砂含硫量}}{\text{炉料含硫量}} \times 100$ ）和炉温等因素。若炉料含硫高和要求脱硫率高，则生产率低；炉温低，其生产率亦低。沸

騰层焙烧炉的生产率也可用每昼夜每米²面积上烧去的硫表示,一般为1600公斤/米²昼夜。

2) 氧化焙烧及硫酸化焙烧的条件

銅精矿的主要成分是黄鉄矿和銅及其他金属的硫化物。在焙烧过程中,各种硫化物因其本身性质、炉内温度和气氛等条件的不同而发生各种不同的变化,但其主要反应是按下列一般反应式进行氧化:



(式中 Me—金属)

此反应是放热的,其热量往往能够使焙烧过程自发地进行,而不需任何外加燃料。实践证明,当硫化矿含硫达20~25%时就可能进行自发焙烧。因而只需在焙烧开始时加入少量燃料使硫化物加热到着火温度即可。

在某一温度下,炉料颗粒燃烧的速度,若能保证邻近颗粒进行燃烧时,则该温度称为着火温度。它与硫化物的性质及其颗粒的大小有关。

硫化物氧化时,氧化物或硫酸盐的形成依下列反应进行:



(1)式是不可逆反应。(2)式平衡常数为

$$K_P = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2},$$

或

$$P_{\text{SO}_3} = P_{\text{SO}_2} \cdot \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{K_P}}.$$

(3)式平衡常数为

$$K'_P = P'_{\text{SO}_3}.$$

当炉气中的三氧化硫分压 (P_{SO_3}) 大于硫酸盐的分解压力 (P'_{SO_3}) 时,即若

$$P_{\text{SO}_2} \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{K_P}} > P'_{\text{SO}_3},$$

则硫化物氧化为硫酸盐,其焙烧过程属于硫酸化焙烧。反之,当炉气中三氧化硫的分压小于硫酸盐的分解压力时,即若

$$P_{\text{SO}_2} \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{K_P}} < P'_{\text{SO}_3},$$

则硫化物氧化成氧化物,而焙烧过程属于氧化焙烧。

综上所述,可知氧化焙烧和硫酸化焙烧的基本条件是:(1)硫酸化焙烧时,温度不宜过高,一般不超过580~600°C(多膛炉),过高时则硫酸盐发生离解。氧化焙烧时温度可达850°C;(2)硫酸化焙烧时不能使用大量过剩空气,否则将使炉气中 SO_2 的浓度降低,失去硫酸盐生成的条件。氧化焙烧时,则需大量过剩空气,生产实践中往往超过理论空气量的3~4倍;(3)无论是氧化焙烧或者是硫酸化焙烧都必须使固体炉料与炉气接触良好,特别是对硫酸化焙烧更应如此。因而焙烧时必需不断地搅动炉料。

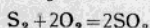
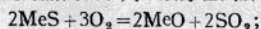
在用湿法处理銅精矿时,建立硫酸化焙烧条件具有重大的意义。在多膛炉内不如沸

臍炉那样有效地保证所要求的温度和二氧化硫及氧的浓度。目前沸腾层焙烧炉在工业条件下用于进行硫酸化焙烧已获得成功,这是技术上的重大成就。

3) 焙烧的化学反应及其产物

精矿中含有各种硫化物(黄铁矿、黄铜矿、辉铜矿、闪锌矿等)、碳酸盐和氧化物(SiO_2 、 Al_2O_3 等)。现就炉料的主要组成物在焙烧时的行为进行讨论。

当炉料被加热到一定温度时,硫化物开始着火并和高级硫化物开始分解为简单硫化物的两个过程互相交错。黄铁矿、磁硫铁矿、黄铜矿、斑铜矿、铜兰等分解为 FeS 、 CuS 及硫蒸汽。简单的硫化物和硫的蒸汽以下列一般方程式所表示的反应进行氧化:



或:

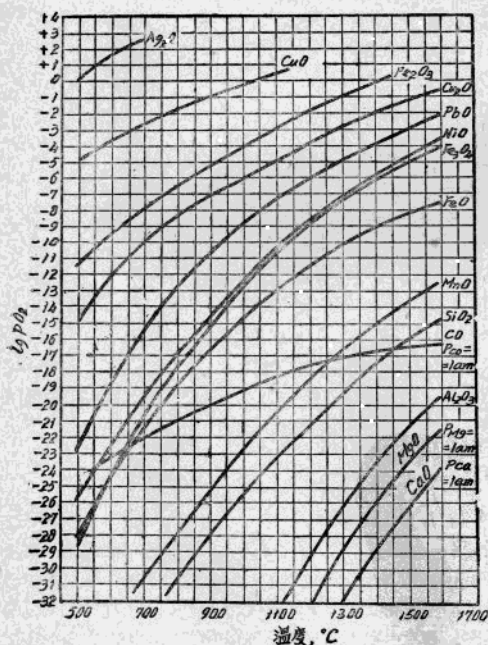
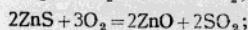
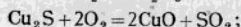
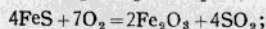


图 4—5 某些氧化物离解压与温度关系图(按A.H.沃里斯基)

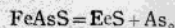
在焙烧中形成的铁的氧化物,作为催化剂而促进这个反应的进行。

进行焙烧的精矿固体组分彼此相互作用。从很多可能的化学反应当中,必须指出的最

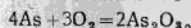
硫的分离促进硫化物的着火。

铜、铁硫化物氧化的结果有高级氧化物形成,而不是生成 Cu_2O 和 FeO 。这正像以前我们所认为的那样。从图4—5可以看出, CuO 和 Fe_2O_3 的离解压力在 800°C 之下不超过 10^{-2} 和 $10^{-6.8}$ 大气压,而氧的分压在焙烧炉气中只有十分之几的大气压;因此铜、铁的高级氧化物在焙烧条件下总是稳定的。

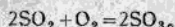
砷的硫化物——硫砷铁矿的氧化却有些特殊。如同高级硫化物那样,硫砷铁矿能够离解:



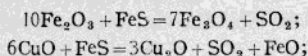
金属砷容易挥发,它气化并在炉气中氧化为 As_2O_3 。



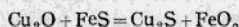
二氧化硫部分地被过剩的氧氧化为 SO_3 :



主要的反应是：

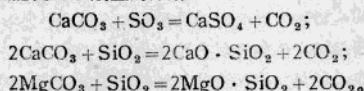


按照这些反应，铁和铜的高级氧化物被还原成为低级氧化物。氧化亚铜还部分地变为硫化物：



酸性氧化物 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 SO_3 和碱性氧化物 FeO 、 MgO 、 CaO 、 Cu_2O 等发生相互反应，并生成盐类形式的化合物：铁酸盐 $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、硅酸盐 $\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ ，硫酸盐 $\text{MeO} \cdot \text{SO}_3$ 。

SO_3 和 SiO_2 的存在能促进碳酸盐的分解：



固体物质之间的反应往往由于彼此接触的破坏而不能进行到底。因此，在焙烧过的精矿中我们经常找到相当量的原矿和这些反应的最后产物。

砷和锑的化合物的行为有如下的特点：这些元素的低级氧化物能够显著地挥发，其中特别是 As_2O_3 ；砷和锑的高级氧化物在焙烧时实际上是不挥发的。砷和锑部分地随着焙烧炉气一道被排出；它们的五价氧化物残留在焙烧过的精矿中，并与金属的硷性氧化物形成砷酸盐和锑酸盐。

焙烧炉中的温度视精矿中的含硫量、单位时间装入的精矿量、进入炉内的空气量而定。随着温度的提高，炉子的生产率便增加起来。温度制度的选择决定于焙烧原矿的成分，主要取决于其中存在的易熔成分。焙烧时这些物质的熔化会引起精矿的结团和烧结，从而降低精矿和空气的接触表面，并由于精矿粘在耙齿上致使炉子操作复杂起来。铜精矿的烧结可能是由于 Cu_2S 、 FeS 合金的生成而引起的，它们的最低熔化温度在 $960 \sim 1000^\circ\text{C}$ 之间。

必须注意，在个别的燃烧地方，例如移动的耙齿附近，温度可能超过精矿中的平均温度很多。因此，在焙烧铜精矿时，一般温度保持在不高 850°C 。为了防止精矿的烧结，在焙烧之前需要混合一些在以后熔炼过程中所必须的熔剂，它们主要是含有石英和石灰石的物质。为了同一目的，还向焙烧炉中加入各种返料。

炉内吸入的空气量被需要获得的含 SO_2 不少于5%的炉气所限制。因为这种炉气适合于硫酸的生产。此外，提高空气的用量会增加烟尘量。采用多膛炉焙烧时从炉内被炉气带去的烟尘约占全部炉料的5~15%。烟尘用旋涡收尘器和电收尘器回收。因此，焙

表4—5 氧化焙烧产物的化学成分，%

名 称	成				分			
	Cu	Zn	Fe	S	SiO_2	Al_2O_3	$\text{CaO} + \text{MgO}$	其 他
焙 砂	17—18	—	36—46.0	10—13.7	2.5	—	—	—
烟 尘	8—10.5	5.5—8.5	19—26.0	8.5—10.5	8—11.0	8.5—12.5	1.6—4	0.5以下

烧过程中的永久损失不超过 0.5%。采用 沸腾层焙烧时，烟尘率较高，往往为多膛炉焙烧的若干倍。但是，苏联的先进操作方法可使这种焙烧的烟尘率降低到最低限度。

焙烧的产物有：焙砂、烟尘及气体。焙砂是氧化物和硫化物的混合物。在硫酸化焙烧时，焙砂中主要提取的金属绝大部分为硫酸盐。

多膛炉焙烧产物的主要成分大致如表 4—5 所列。

多膛焙烧炉气体中通常含有 4~7% 的二氧化硫，沸腾炉焙烧炉气中则可达 10~14%。

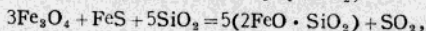
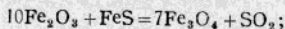
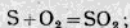
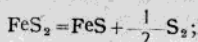
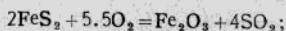
2. 烧结焙烧

烧结焙烧是鼓风炉熔炼前的准备工序。由于从浮选所获得的精矿粒度较小，而鼓风炉熔炼要求采用块状炉料，因此精矿必须先进行烧结。

烧结焙烧的实质是当空气通过已加热至着火温度的硫化物物料时，焙烧强烈地进行，并使温度升高到 1100~1150°C。此时部分炉料发生熔化，而使其余物料胶结成块。

烧结焙烧的化学机理包括硫化物的氧化及硅酸铁的强烈形成，此硅酸铁为磁性氧化铁及其他各种造岩物形成低熔点共晶，这些共晶便是烧结过程的胶结剂，而使炉料胶块。应该指出的是，其他各种硫化物的低熔点共晶也同样起着胶结作用。

烧结焙烧时，当温度依靠各种放热反应达到 1100~1150°C 时，便有硅酸铁形成，一般反应如下：



同时也有 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 及 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等形成。

铜精矿的烧结焙烧可在烧结锅或带式烧结机中进行，带式烧结机的构造及作业与烧结铁矿石所用者相似（可参看第二篇）

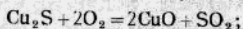
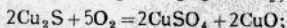
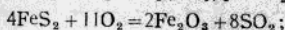
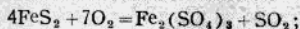
烧结机的主要技术经济指标如下：

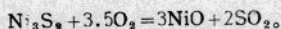
- (1) 烧结机的单位生产率每昼夜每平方米抽风箱面积 18~25 吨炉料；
- (2) 有用烧结块的生产率占炉料重量的 80~85%；
- (3) 烧结焙烧时的脱硫率平均为 50~70%；
- (4) 随废气逸出不可回收的铜损失为炉料含铜量的 0.3~1%。

3. 氯化焙烧

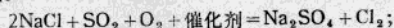
氯化焙烧时，通常用氯化钠作为氯化剂。氯化焙烧的化学过程极为复杂，但可认为在氧化气氛下，最初是硫化物氧化生成硫酸盐，它在较高的温度下离解放出 SO_2 和 SO_3 ，此气体与氯化钠作用放出 Cl_2 ， Cl_2 又与金属化合物交互反应而使金属氯化，生成氯化物。

金属硫化物的氧化反应如下：

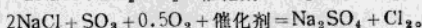




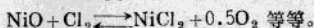
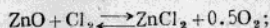
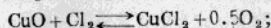
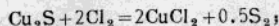
在有氧气以及有催化剂（如 Fe_2O_3 、 NiO 等）存在的情况下，二氧化硫与氯化钠发生下列反应而放出氯：



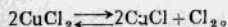
或



所放出的氯能将金属及其化合物氯化：



在氯化焙烧时，若炉温高于 450°C ，氯化铜便分解而生成不溶于水的氧氯化铜 $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$ 和氧化铜。此外氯化铜还会发生直接热分解作用，产生不溶于水的氯化亚铜 CuCl ：



虽然通常在 $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 的温度下进行氯化焙烧，不可避免地将生成一部分不溶于水的铜的化合物，但这种焙砂用水浸出后，再用稀酸浸出时，仍能得到良好的浸出率。同时，在较高温度下进行焙烧，可提高焙烧炉的生产率，而且能利用焙烧炉气制造稀硫酸，所以在较高的温度下进行铜矿石的氯化焙烧是合理的。

氯化焙烧所用的设备，目前用得较多的是反射炉、迴轉窑、多膛炉及沸腾焙烧炉等。

氯化焙烧的作业与氧化焙烧基本相似，此不重述。

从上列反应式可知，进行氯化焙烧时，对焙烧结果影响较大的是原料中的含硫量。通常矿石中含有单位重量的铜时，必须含有不少于 $1 \sim 2$ 单位重量的硫，或含硫量不低于矿石重量的 3.5% 。但若含硫过多则使食盐消耗过大，又将使焙烧温度过于升高。所以当矿石含硫过多时，应先将矿石进行氧化焙烧，将硫脱至一定含量，然后进行氯化焙烧。

当矿石含硫量在上述范围内变化时，食盐消耗量常为矿石重量的 $7 \sim 15\%$ 很少低于 5% 。焙烧时燃料消耗量为矿石重量的 $1 \sim 2\%$ 。

4. 焙烧方法的发展趋向

焙烧过程发展的历史表明，近五六十年來，在强化焙烧过程，提高炉子生产率 and 改进炉子结构方面均不断地在发展。

从强化焙烧过程和简化焙烧炉结构方面来说，沸腾炉焙烧较多，多膛炉焙烧有许多优点，然而研究和改善焙烧过程进一步合理性的工作仍在许多方面进行，其中包括：（1）飘悬焙烧；（2）富氧空气的利用；（3）预热空气的利用，（4）焙烧与熔炼相结合等方面的研究工作。

§3 冰铜的熔炼

在火法炼铜中，用鼓风炉、反射炉或电炉熔炼铜矿石、铜精矿或其他含铜物料的目的一般是炼得冰铜，并使一部分存在于物料中的铁及全部脉石造成炉渣。在个别情况

下，也有將較富的氧化銅礦石或含銅物料利用上述設備直接熔煉成粗銅和爐渣的，但畢竟是极少数，本节只着重叙述有关冰銅的熔煉問題。

1. 銅冶金中的冰銅和爐渣

1) 冰銅

冰銅是由礦石和精礦提取銅的過程中的一種半成品。它主要是由 Cu_2S 和 FeS 所組成的合金。在生產實際所獲得的冰銅中， Cu_2S 和 FeS 的總含量很少超過80—90%，其餘部分是鋅、鉛和鎳等金屬的硫化物及其他雜質，同時還有鐵、硅、鋁、鈣等氧化物。後者是部分地溶解在冰銅中的爐渣成分（但鐵的氧化物能大量地溶解於冰銅中）。

冰銅有很好溶解貴金屬的能力，這是它極其重要的性質。此外，由於金、銀在爐渣中的溶解度較小，所以在銅熔煉時，金、銀幾乎全部進入冰銅中）。

銅在冰銅中的最大含量是79.9%。含銅10%以下的冰銅却很少制取。通常在冰銅中含有30~40% Cu。

在硫化亞鐵中含有36.4% S，而在硫化亞銅中大約含有20% S。很明顯，冰銅中的硫含量，應該存在於兩者之間，常常是24~26%。因此，B. Я. 莫斯托維奇提出了一個規則：當冶金計算時，在任何冰銅中硫的含量都可以作為25%來採用。

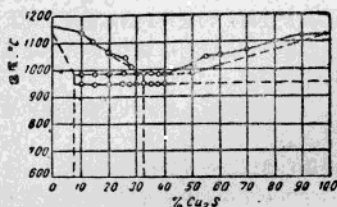


圖 4—6 Cu_2S — FeS 系狀態圖

冰銅的熔化溫度與其成分有關係。 Cu_2S — FeS 系的狀態圖迄今仍研究得不够充分。它的方案之一示於圖4—6。從圖上可以看到一個具有溫度985°C的共晶點和熔融硫化物之間的無限相互溶解度。但工廠的冰銅正像我們所看到的那樣，乃是成分更為複雜的，其熔化溫度在900~1050°C之間。貧冰銅比富冰銅更為難熔。某些雜質（例如硫化鋅）會提高冰銅的熔化溫度。

Cu_2S 的比重是5.7， FeS 的比重是4.6，冰銅的比重則處在這個範圍之間。冰銅越富則其比重越大。

2) 爐渣

銅熔煉時爐渣的產出率很大：每煉出1單位重量冰銅，常獲得含銅0.1~0.5%左右的爐渣10單位重量之多。如果冰銅中的含銅量為50%，則不難看到爐渣本身所帶走的將達到全部金屬的10%。因此銅熔煉的經濟性在頗大程度上是與爐渣的產量及其中所含的銅量有關係。

爐渣的產量主要決定於所處理的原礦成分，但同時也決定於所加入的熔劑量。爐渣中的含銅量與爐渣成分及熔煉性質有關。

在爐渣中的銅損失是：

(1) 化學的損失——是由於 Cu_2O 與 FeS 之間的相互作用不完全而引起的。因此，部分的銅以溶解的 Cu_2O 形式殘留在爐渣中，這種損失不大，沒有重大意義。

(2) 物理的損失——是由於 Cu_2S 在爐渣中的溶解。硫化物的溶解度與爐渣成分及溫度有關，但最大不超過0.2~0.3%；