

# 高鉛錫銅料 的 轉爐吹煉

上海冶煉廠 編著

冶金工業出版社

PDG

# 高鉛錫銅料的轉爐吹煉

上海冶煉廠 編著

編輯：吳學文 設計：曹普勛 校對：徐文

——\*——

冶金工業出版社出版（北京市燈市口甲45號）

北京市書刊出版業營業許可證出字第092號

中央民族印刷廠印 新華書店發行

——\*——

1959年6月第一版

1959年5月 北京第一次印刷

印數3,000冊

開本 $787 \times 1092 \cdot 1/32$ ·14·000字·印銀

18  
32

——\*——

統一書號15062·1610 定價 0.08 元

PDF

## 出版者的話

在再生銅冶煉廠中，有一部分成分比較複雜而含鉛錫又特別高的銅料：如處理雜銅鼓風爐渣所得的冰銅、用各種廢料煉得的黑銅以及响青銅等，都可以用轉爐來進一步處理以回收各種有價金屬。本書介紹的就是這方面的經驗。

本書內容包括轉爐吹煉的基本原理及反應過程，高鉛錫銅料的分類，轉爐操作實踐等等。本書可作技術工人的學習資料，也可供一般技術人員參考。

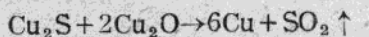
本書由上海冶煉廠楊壽柏同志執筆編寫，田庚錫同志審校。

## 目 录

|                   |    |
|-------------------|----|
| 一、轉爐吹炼的基本原理.....  | 1  |
| 二、原料来源及分类.....    | 2  |
| 三、吹炼过程及主要反应.....  | 4  |
| 四、轉爐构造及其附屬設備..... | 8  |
| 五、轉爐操作实践.....     | 9  |
| 六、轉爐产品.....       | 13 |

## 一 轉爐吹煉的基本原理

一般吹煉冰銅系把熔融的冰銅注入轉爐，經風口向銅液鼓入壓縮空氣，使硫化亞鐵迅速氧化，生成氧化亞鐵，隨後與二氧化矽造渣，這一時期稱為吹煉第一階段。當所有的鐵全部被氧化造渣後，冰銅幾乎全部變為純硫化亞銅或白冰銅。傾出全部鐵質爐渣（ $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ）並繼續吹煉白冰銅（ $\text{Cu}_2\text{S}$ ），所生成的氧化銅（ $\text{Cu}_2\text{O}$ ）立即與未變化的硫化亞銅（ $\text{Cu}_2\text{S}$ ）發生反應，使硫化亞銅（ $\text{Cu}_2\text{S}$ ）中全部銅轉變為金屬狀態，這一階段我們稱它為第二階段。



吹煉過程中所需熱量完全依靠熔融的硫化亞鐵的氧化和氧化亞鐵的造渣時所發生的熱能來供給。在吹煉冰銅時將近有40~70%的冰銅（鐵+硫）氧化和造渣，因此轉爐在吹煉過程中時間較長。當第一階段結束鐵質爐渣被傾出後，在爐內基本上形成三層：下層為金屬銅，中層為白冰銅，上層為薄渣。因此我們在控制吹煉時，必須使鼓入的風穿過冰銅層，不應直接吹在金屬銅液上，否則會使風口處結冷銅，造成風口堵塞。這種吹煉方法對於由硫化銅礦或使用硫化法所得到的冰銅都可應用。此外，轉爐還可用來吹煉含鉛、鋅、錫的銅合金，其整個過程進行的基礎是在於一般雜質元素對氧的亲和力大於銅對氧的亲和力。雜質氧化的先後順序可以按其與氧作用所產生的生成熱，或是按氧化方程式的自由能變化求得。

依照生成熱的值求得各種金屬元素氧化先後的順序是：

Zn, Sn, Fe, Ni, Sb, As, Pb, Cu, Ag.....

从以上的顺序来看, 利用轉爐强烈氧化的性質, 把它应用到处理含鉛、鋅、錫的銅料中是很适合的。

## 二 原料來源及分类

我厂轉爐进料可分三类:

1. 冰銅 采用硫化法从杂銅鼓风爐渣中得到。其成分如表 1 所示。

表 1

冰銅成分

| 元 素 | Cu    | Zn    | Pb    | Sn      | Ni    | S     | Fe    |
|-----|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|
| %   | 34~45 | 2 ~ 4 | 2~3.5 | 1.8~2.5 | 1~1.5 | 22~23 | 24~26 |

2. 次黑銅 主要来自阳极反射爐渣及部分阴极反射爐渣和一部分含銅垃圾 (包括反射爐含銅鎂磚、烟道結块等)。由于进厂的废杂銅 (如銅盆, 脚爐, 銅錢, 机器加工零件等) 中所含金屬成分各有不同, 因此虽經鼓风爐处理, 仅能达較好地回收到鋅, 至于对鉛錫鎳的回收效果就較差。因此在所产黑銅中保留着大量的鉛, 錫, 鎳, 此种金屬在阳极反射爐中一部分在烟尘中得到回收, 大部分則进入銅渣中。銅渣再由鼓风爐用还原熔炼方法得到含有銅, 鋅, 鉛, 錫, 鎳的銅合金, 称为次黑銅。关于次黑銅的一般化学成分如表 2 所列:

3. 响青銅 由于我国民間音乐的发达, 进厂原料有許多

表 2

一般次黑銅化学成分

| 名 称     | 成 分           |             |              |               |               |             | 备 注         |
|---------|---------------|-------------|--------------|---------------|---------------|-------------|-------------|
|         | Cu%           | Zn%         | Pb%          | Sn%           | Ni%           | As%         | Sb          |
| 0 号次黑銅  | 62.7 ~ 71.34  | 0.5 ~ 1.38  | 8.33 ~ 12.3  | 6.11 ~ 9.81   | 1.28 ~ 3.76   |             |             |
| 1~3号次黑銅 | 70.61 ~ 75.3  | 1.23 ~ 3.97 | 9.82 ~ 14.31 | 7.21 ~ 10.11  | 1.08 ~ 2.00   |             |             |
| 4 号次黑銅  | 54.89 ~ 62.78 | 1.00 ~ 4.23 | 3.41 ~ 5.89  | 3.89 ~ 6.23   | 7.85 ~ 11.32  |             |             |
| 5 号次黑銅  | 71.75 ~ 75.80 | 1.48 ~ 2.13 | 0.5 ~ 0.87   | 14.75 ~ 20.82 | 0.32 ~ 1.19   |             |             |
| 6 号次黑銅  | 52.00 ~ 64.38 | 0.23 ~ 0.18 | 1.16 ~ 1.68  | 7.52 ~ 8.46   | 10.08 ~ 14.98 | 1.00 ~ 2.37 | 4.32 ~ 8.03 |

含銅垃圾  
反射爐蒸  
錳,石灰,  
硫粉渣  
反射爐白  
銅渣  
轉爐自产  
响青銅  
渣  
轉爐自产  
並經收縮  
的爐渣

銅制的廢响器（如鑼，鈸，鐘等），其所含成分與一般黃雜銅有顯著差別。它不能像黃雜銅（主要是銅鋅合金）先由鼓風爐處理，而必須直接用轉爐吹煉才能迅速提高銅的品位。此種銅料主要成分是銅錫合金，其一般化學成分如下：

Cu71~75%，Zn4.5~7%，Pb0.8~3%，Sn15~23.5%。

直接把鼓風爐熔煉黃雜銅時所得的黑銅用熱裝注入轉爐吹煉也曾得到滿意的成功，所得粗銅品位一般都在95~98%。自然，在使用此種熱裝熔煉過程中必須對設備的平衡有精確的計算，鼓風爐所產黑銅數量必須能滿足轉爐的要求。此種黑銅化學成分如表3所列。

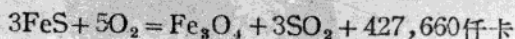
表 3

黑銅的化學成分

| 元素 | Cu      | Zn        | Pb        | Sn    | Ni        |
|----|---------|-----------|-----------|-------|-----------|
| %  | 84.7~88 | 2.34~4.79 | 0.85~1.78 | 0.5~1 | 0.23~0.88 |

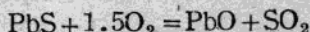
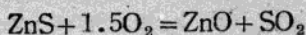
### 三 吹煉過程及主要反應

在吹煉冰銅過程中一般分兩個階段進行。第一階段是造渣階段，硫化亞鐵和大部分雜質氧化燃燒而得到爐渣、煙塵和廢氣，同時得到白冰銅。此種爐渣的得到主要是由於硫化亞鐵與氧和加入的熔劑中二氧化矽起化學作用，同時並放出熱量來供給自身，維持液體的良好流動性，我們從化學反應方程式中看到：



此种硫化亚铁燃烧所得之磁性氧化铁当石英加入炉内后即与铁的硫化物起下列反应：

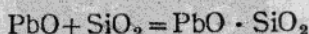
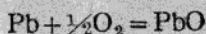
$$\text{FeS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{SiO}_2 = 5(2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{SO}_2 + 5330 \text{ 仟卡}$$
除上述主要的造渣反应外，其它杂质也随着吹炼的时间长短起氧化燃烧作用，如硫化锌、硫化铅的氧化燃烧：



我厂用硫化法处理鼓风炉渣时所得之冰铜，在转炉吹炼时这种杂质的燃烧显得特别重要。

在转炉中吹炼次黑铜和响青铜的生产方法，在我厂被广泛地应用着。这样做，一方面从鼓风炉中回收大量的锌（回收率在82~85%），一方面从转炉中回收大量的铅、锡、镍，从而使得有价金属得以综合利用。

我们知道铅的沸点为1525°C，氧化铅的沸点为1472°C，而在850~900°C时铅即有较显著的挥发，所以在转炉中，无论铅以金属蒸气或以氧化铅状态都能挥发出来。可是氧化铅（PbO）是两性的化合物，而且它的比重较大，不易浮在液体表面，它极易溶解于各种碱性金属及碱性氧化物中，所以虽然铅和氧化铅都是较容易挥发的，但在转炉吹炼过程中仍有一部份铅进入炉渣中。



锌在次黑铜中和响青铜中是呈固溶体存在，因此在吹炼温度下锌就迅速地生成锌蒸气，在炉气带动下从炉口挥发出来。我们知道锌的沸点是较低的，在906°C时即开始挥发，此种挥发出来的锌蒸气在炉口与氧接触，被氧化成氧化锌

( $\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO}$ )，一部分来不及挥发的鋅則被銅水中的氧化亚銅氧化成氧化鋅。氧化鋅不溶解于銅，比重又比銅水輕，因此成渣悬浮在銅水表面。

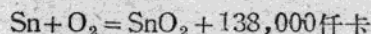
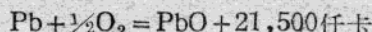
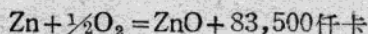
至于錫与鎳这二种金屬較难处理，由于錫的沸点很高（在 $2430^\circ\text{C}$ ），因此它不能像鋅一样，以金屬状态挥发，即使当它被氧化成氧化物（ $\text{SnO}_2$ ）时，氧化錫的沸点仍然很高（高于 $2000^\circ\text{C}$ ），在轉爐的溫度下也不能挥发。但氧化錫可能和錫再作用生成氧化亚錫（ $\text{SnO}_2 + \text{Sn} = 2\text{SnO}$ ），由于氧化亚錫沸点較低（約在 $1340^\circ\text{C}$ ），所以在吹炼时有部分錫挥发出来。

鎳在吹炼时有一部分被氧化为氧化鎳（ $\text{Ni} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO}$ ），氧化鎳部分地进入渣中。但大部分仍然留在銅中，尤其是当銅水中存在大量的銻时（ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ），則极易生成絡合物銅鎳銻云母（ $6\text{Cu}_2\text{O} \cdot 8\text{NiO} \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_3$ ）而溶解于銅水中，从而影响产品（粗銅）质量。

其它如砷、銻，尤其是銻，虽在轉爐中能除去一部分，但随着与鎳生成复杂的絡合物，因此在渣中大部分被保留下来，使轉爐渣在以后的处理中增加了困难。

在吹炼这种次黑銅时，它与吹炼冰銅有显著的不同；冰銅的吹炼主要是硫化亚鉄的燃烧与石英造渣，而在吹炼次黑銅时它的主要特点是金屬杂质的氧化。

在热量的获得方面也有所不同，次黑銅在吹炼时亦是分二个阶段进行：第一阶段是熔化阶段，由于次黑銅从鼓风爐获得的是固体不是液体，因此在轉爐吹炼前必須加入一批焦炭把固体熔化成液体，然后从次黑銅內金屬杂质的强烈氧化过程中获得大量热能。这可以从下列化学反应式中看出：



因此我們在吹煉次黑銅時不需要加入過多的燃料，一般能使固體銅塊熔化成液體即可，燃料量約占總料量的8.0~9.5%，且可採用一般焦炭（俗稱熟焦）。在第二階段主要是雜質強烈的氧化，金屬被從風口處鼓入的空氣細流氧化，產生大量的金屬蒸氣和金屬氧化物，隨着爐氣從爐口揮發出來。同時在爐內逐步有渣形成，此種渣我們不能像處理冰銅那樣事先傾出，應與銅水一起傾出而在澆鑄時把它們分離開。這是由於此種爐渣粘度較大，其中所含金屬氧化物亦較多（銅與渣一起傾出僅限於小型轉爐）。

吹煉响青銅則與吹煉次黑銅有截然不同之處，在上面已述到這種銅錫合金，由於錫的沸點關係，它不像鉛鋅一樣容易蒸發，因此在吹煉過程中有40~50%的錫將入爐渣中。此種大量金屬進入爐渣的結果，促使爐壁粘結。响青銅是否亦可像次黑銅一樣利用鼓風爐來進行熱裝，這一問題主要由燃料的消耗量來決定，由於响青銅在鼓風爐中極難提高產品質量，因此對這種銅料採用聯裝法來處理是不經濟的。應該採用直接用轉爐來吹煉比較經濟適合，其所需燃料為總進料量的11~12.5%。

在轉爐吹煉响青銅的過程中，其主要的特點是有40~50%的錫呈氧化錫（ $\text{SnO}_2$ ）入渣，粘結在風口四周。欲達到順利的吹煉，必須加入熔劑。根據實踐結果，在吹煉時必須加入鐵屑（金屬鐵）和石英，在吹煉後期得到 $\text{SnO} \cdot \text{FeO}$ 。

SiO<sub>2</sub>型爐渣，熔点在990°~1040°C。爐渣成分如表4。

表 4

轉爐吹煉响青銅所得爐渣成分

| SiO <sub>2</sub> | FeO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Cu   | Zn   | Pb   | Sn    | Ni   |
|------------------|------|--------------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 6.07             | 9.06 | 0.48                           | 0.38 | 1.98 | 24.9 | 2.45 | 3.18 | 30.38 | 0.88 |

在吹煉过程第一阶段，我們从爐口可以看到大量的鋅鉛錫等氧化物从爐口随着爐气挥发出来，此时爐口烟气的顏色呈灰白色。随着時間的延长烟气中含氧化物量亦随着增浓，直到第二期吹煉阶段将近結束时浓度逐漸减弱，爐口烟气有点发紅，証明大量杂质基本上氧化完毕。

#### 四 轉爐構造及其附屬設備

在目前生产实践中采用二种型式的轉爐——臥式和立式。臥式轉爐的优点是处理量大，热利用效率高。立式的轉爐热利用效率較差，生产量較低，噴濺損失也較大，仅适用于較小的工厂。我厂采用立式小轉爐来处理次黑銅和响青銅。

此种轉爐外壳是用18公分厚的鋼板制成，其內部衬有鎂砖。在靠近鉄板处留有15~20公分的孔隙，在孔隙內填有鎂砂，以作鎂砖在受热时砖体胀縮用。

轉爐由三部分构成包括：圓柱体爐身、爐帽和爐底（见图1）爐帽部分內砌之耐火材料可用普通火砖砌（在吹煉次

黑銅和响青銅时)。

烟罩是轉爐主要附件之一，可制成圓形或矩形。用8公分厚鋼板制造，內砌耐火砖、或用水冷却，制成水套烟罩。这种水套烟罩在生产上比砖砌烟罩要优越得多，其最大特点：1) 罩壳不易結积；2) 容易清理；3) 使用寿命长；4) 检修費用低。烟罩的尺寸不宜过大，否則吸收冷风过多影响吸风机效率。

沿轉爐一側置有一排风口，轉爐使用风口数量視爐子大小而定，一般不少于五个风口。风口直径作成32~40公分，其位置应处在液体銅水面下，使空气通过銅水（冰銅）。但风口不宜过分处在銅水（冰銅）深处，这样会促使风压增高，一般风口处在銅水液下70~100公分較适宜。风口部分截面图见图2。

## 五 轉爐操作实践

1. 在吹炼过程中欲使爐况正常，必須事前对各項设备进行周密的检查。其中包括：风机，风管，传动設備。轉爐先进行干燥、加热使爐溫逐步升高，切不可急升溫度，否則鎂砖爆裂，影响爐衬寿命，一般修理后需烘烤二天到四天。

2. 轉爐装料：在注入液体銅液或固体銅料前必須检查风口，使其畅通。检查可用鉄钎凿通风口，如装液体銅可直接用行車把它注入爐內，銅液面所处位置应在风口下部，否則会使风口結塞，损坏轉爐。如装固体爐料則应先用木柴升火，加焦等。焦烧紅后加入銅料，把爐子向后轉（与鉛直綫成 $11^{\circ}$ 傾角）。

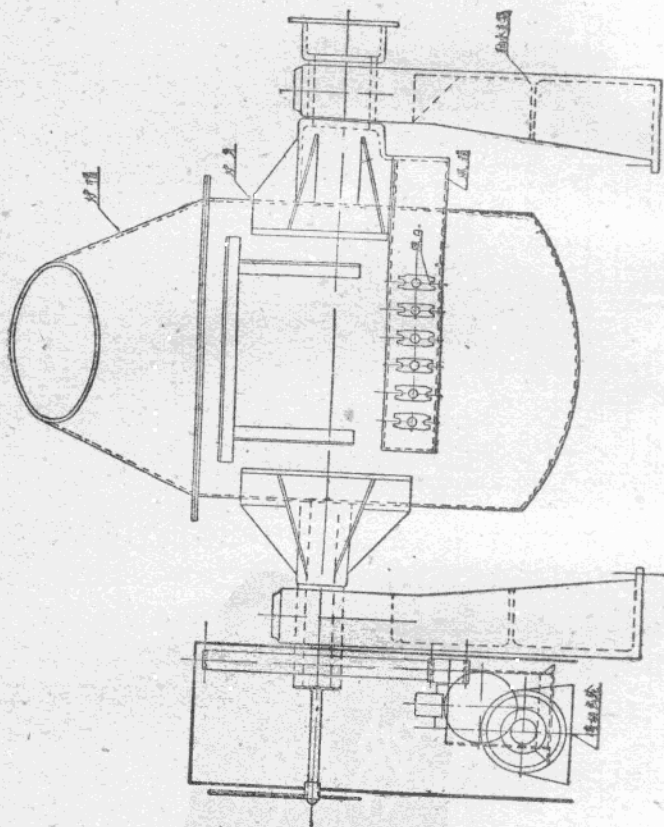


图 1 立式轉爐簡圖

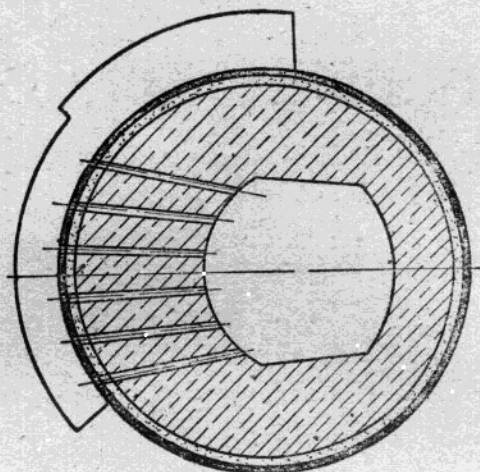


图 2 轉爐风口部分截面图

3. 送风約十五分鐘后，爐內即有大量的金屬氧化物随着爐气从爐口出来，此时爐內压力在 $0.4 \sim 0.5$ 公斤/公分<sup>2</sup>。三十分鐘后金屬氧化物減少，爐口烟发紅，即可准备从爐口取样出銅。此时风口处压力增大，經常需用鋼釵通凿，使风压稳定在 $0.5 \sim 0.7$ 公斤/公分<sup>2</sup>。

4. 出銅前需把盛銅包、浇鑄鉄模烘干烤热，否則易发生爆炸。

5. 第二爐加料时应先把爐內粘結物用鋼釵凿掉，使爐內保持光洁。另外，在加料前需事先通凿风口一次保持风口畅通。

6. 升火加焦时风量不宜过大，一般采用 $17\sim 18$ 公斤<sup>3</sup>/分，銅料熔化后风量可增大到 $19\sim 21$ 公斤<sup>3</sup>/分。

7. 加料时轉爐爐口应向前傾轉（向操作人員前），料加毕后向后傾轉（与鉛直綫成 $11^\circ$ ），使銅块处在风口上部 $150\sim 300$ 公分。吹炼过程中发现风压过高，可把爐子稍向前轉。

8. 吹炼前期风压較低（在 $0.3\sim 0.45$ 公斤/公分<sup>2</sup>）；在后期风压应保持在 $0.5\sim 0.6$ 公斤/公分<sup>2</sup>，如超过规定量，应勤通风口，不使有冷銅或渣粘結在风口旁。

9. 吹炼后期应每隔三分鐘从爐口取样，观察銅口断面以判定其成分。越接近出銅期取样应越勤。否則极易造成过吹现象，引起不必要的銅損失。

10. 轉爐的溫度应控制在 $1200^\circ\text{C}$ 左右。在吹炼次黑銅与响青銅时，熔化固体銅料主要是依靠焦炭的热量。当金屬氧化后溫度迅速升高，此时爐溫可达 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ ，因此对鎂砖爐衬起了迅速侵蝕，此时应采取降溫措施，使轉爐爐砌体溫度保持在 $1200^\circ\text{C}$ 左右。

在轉爐中吹炼次黑銅由于金屬强烈的氧化，热量也迅速增大，因此对控制轉爐爐溫是一个很大的关键。为使爐溫稳定在 $1200^\circ\text{C}$ 左右，必須随时根据实际情况，在吹炼时采取从爐口加冷体碎銅或銅块来达到降溫目的（一般可使溫度下降 $50^\circ\sim 70^\circ\text{C}$ ）；溫度过低时可加入一部分焦炭。

11. 在吹炼响青銅时应在焦炭表面加入3%生鉄屑、0.5%石英。

12. 出銅时应先慢后快，尽量避免在出銅时噴濺。

13. 浇鑄时应注意工作場地四周保持干燥。

#### 14. 特殊操作。

由于吹炼多金属的铜料，爐內溫度較难控制，因此爐壁侵蝕較快，在加料时要机动掌握，否則极易造成吹不出的情况：

(1) 当爐壁爐底侵蝕較深时应采取爐底垫銅法。先在爐底垫一部分銅块，然后加木柴、焦炭、銅块进行吹炼。至于所垫的块数量，依实际情况确定，一般使焦炭处在风口部分較为适宜。

(2) 如爐底結高应使用碱粉混入次黑銅中清洗爐底，使爐底逐步恢复正常。

(3) 在吹炼过程中如突然发生跳电或停电致使风口堵塞时，应立即把风口敲开。如敲不开可采用氧气烧开，再用銅钎敲打一次。

## 六 轉爐產品

轉爐产品是粗銅或次粗銅、轉爐渣和烟尘。

粗銅质量的高低，主要依吹炼过程中杂质被氧化的程度而定。在吹炼过程中直接影响质量提高的，是原料中的錫、鎳含量。这在前面已叙述过。粗銅和次粗銅的化学成分如表5数据所示。

轉爐渣是轉爐在吹炼銅料时所得的爐渣，其成分大部分是銅，部分是鉛錫鎳鋅。一般都是呈氧化銅状态存在爐渣中。此种爐渣經过鼓风爐用还原熔炼得到6号次黑銅，其成分經过周而复始的周轉，把鎳不断地富集，伴随着錫与砷的增高，給轉爐在再吹炼过程中增添了困难。