

第九章 粗金属的火法精炼

9.1 粗金属火法精炼的目的、方法及分类

由矿石经熔炼制取的金属常含有杂质，当杂质超过允许含量时，金属对空气或化学药品的耐蚀性、机械性以及导电性等有所降低，为了满足上述性质的要求，通常需要用一种或几种精炼方法处理粗金属，以便得到尽可能纯的金属。有些精炼是为了提取金属中无害的杂质，因它们有使用价值，如从铅中回收银。

火法精炼常常是根据下列步骤来实现：

第一步，使均匀的熔融粗金属中产生多相体系(如金属—渣，金属—金属，金属—气体)。

第二步，把上述产生的各两相体系用物理方法分离。

因此，可把精炼的产物分为三类：

- (1)金属—渣系；
- (2)金属—金属系；
- (3)金属—气体系。

当然在某种情况下，上述某两类同时存在是可能的。

对于每个体系来说，视这些相的物理性质的不同，都有特殊方法使其分离。

9.2 熔析精炼

所谓熔析是指熔体在熔融状态或其缓慢冷却过程中，使液相或固相分离。在冷却金属合金时，除了共晶组成以外，都会产生熔析现象。

熔析现象在有色金属冶炼过程中却广泛地应用于精炼粗金属，例如粗铅熔析除银、粗锌熔析除铁除铅、粗锡熔析除铁等。

除了精炼粗金属外，也有其他一些冶金过程以熔析现象作为基础的分层冶炼，例如铜镍冰铜的分层熔炼。

熔析精炼过程是由两个步骤组成：

第一步，使在均匀的合金中产生多相体系(液体+液体或液体+固体)。产生多相体系可以用加热、缓冷等方法。

第二步，是由第一步所产生的两相按比重不同而进行分层。如果分层为二液相则分别放出；如果分层为固体和液体，则利用漏勺、捞渣器等使两相分离。

在均匀合金中产生多相的方法有下列两种：

1. **熔化** 将粗金属缓缓加热到一定温度，其中一部分熔化成液体，而另一部分仍为固体，借此将金属与其杂质分离。如图 9-1 所示，A(纯金属)与 B(杂质)形成简单共晶体系，其共晶成分为 a。设将粗金属 b 加热到共晶温度了时，就会出现共晶成分的液相，而杂质 B 则留在固相内。因此经过熔析处理，粗金属 b 内杂质 B 的组成由 b%降到 a%。

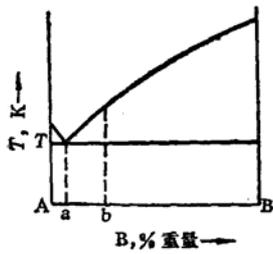


图 9-1 简单共晶体系

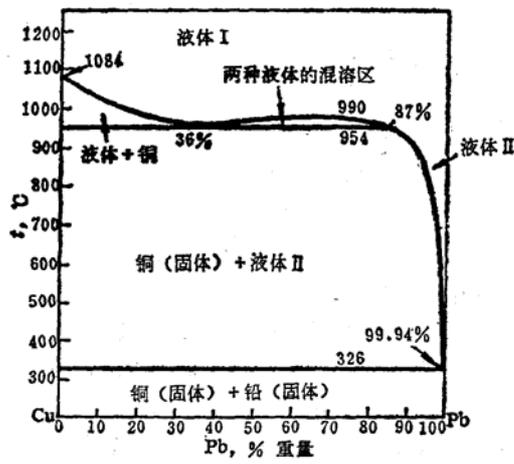
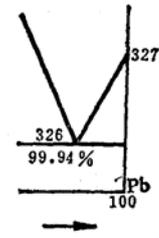


图 9-2 Cu-Pb 二元系的平衡状态图



2 结晶 将粗金属缓缓冷却到一定温度，熔体中某成分由于溶解度减小，因而成固体析出，其余大部分熔体仍保持在液体状态，借此以分离金属及其所含杂质。

也有这种情况，在冷却粗金属熔体时，并不出现固体，而是出现另一独立的液相，它与原来的熔体分层。如粗锌分离铅即是如此。

以上两种方法都是在恒温的情况下进行的。

粗金属的熔析精炼过程是以状态图为基础的。现以粗铅熔析除铜为例说明。

铅精炼的第一步是用精炼锅撇渣法除铜。Cu-Pb 原相图示于图 9-2。该系有一低熔点共晶，此时 99% 以上的铅以液态与固体纯铜相平衡。尽管粗铅含铜少于 1%，但铜的大部分仍可通过缓慢地冷却铅水到 450—350°C，富铜渣便浮于铅水表面而被除去，

9.3 萃取精炼

在熔融粗金属中加入附加物，此附加物与粗金属内杂质生成不溶解于熔体的化合物析出。例如粗铅加锌除银，粗铅加钙除铋精炼等，都是此类方法的应用。

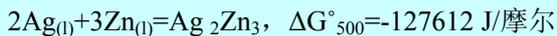
现以铅水加锌除银的帕克斯法来加以阐明。锌极易与银化合而生成不溶于铅水的锌银化合物。该方法在约 500°C 时向粗铅中加入足够量的锌(达 2% 重量)，搅拌铅水并使其稍许冷却则在熔池上形成富银渣壳，该渣壳除含银和锌外，含铅可达 70%。

在实际操作中，常采用分两批加锌的两段脱银法。精炼过程的第一阶段产出含银很高的渣壳，但在第二阶段却为了尽可能多地从铅水中除去银而使渣壳含有过量的锌。在过程第二阶段形成的这种富锌渣壳可以用于新的一锅粗铅作为帕克斯法第一阶段，所需的添加锌料。

为阐明帕克斯法所涉及的热力学，现举出下列例题。但应指出，由于在过程温度下生成的渣壳实际上也可能是由铅、银和锌的三元合金所组成，而不是夹带铅的银锌化合物。因此，在实际操作中，其组成就可能变得更复杂。

例 9-1 一无锌粗铅水，每吨含 7.775 公斤银，在 500°C 时加锌除银。今假设其反应产物纯 Ag_2Zn_3 ，试求除去 98% 银时每吨粗铅所需添加的锌量？

已知： $(\gamma_{Zn})_{Pb}=11$, $(\gamma_{Zn})_{Pb}=2.3$



解 以一吨粗铅为计算基础。

初始组成：

$$\frac{7.775}{107.9} = 0.072 \text{ 公斤摩尔 Ag} \cdot \text{吨粗铅}^{-1}$$

$$\frac{992.225}{207.2} = 4.789 \text{ 公斤摩尔跳} \cdot \text{吨粗铅}^{-1}$$

500℃时平衡常数:

$$\log K = \frac{-\Delta G^0}{19.147T} = \frac{127612}{19.147 \times 773} = 8.62$$

$$K = 4.17 \times 10^8 = \frac{a_{\text{Ag}_2\text{Zn}_3}}{a_{\text{Ag}}^2 \cdot a_{\text{Zn}}^3}$$

取反应产物 Ag_2Zn_3 的活度等于 1。

$$\text{由上式得} \quad a_{\text{Ag}}^2 \cdot a_{\text{Zn}}^3 = 2.4 \times 10^{-9}$$

$$\text{即} \quad x_{\text{Ag}}^2 \cdot \gamma_{\text{Ag}}^0 x_{\text{Zn}}^3 \cdot \gamma_{\text{Zn}}^0 = 2.4 \times 10^{-9}$$

欲除去 98% 的 Ag, 则最终残存于精炼铅中 Ag 量为:

$$(1-0.98) \times 0.072 = 1.44 \times 10^{-3} \text{ 公斤摩尔} \cdot \text{吨精炼铅}^{-1}$$

残存银的摩尔数是:

$$x_{\text{Ag}} = \frac{1.44 \times 10^{-3}}{4.789} = 3.0 \times 10^{-4}$$

与纯 Ag, Zn, 接触的熔体铅中锌的平衡摩尔分数可计算求得:

$$x_{\text{Zn}} = \sqrt[3]{\frac{2.4 \times 10^{-3}}{(3 \times 10^{-4})^2 (2.3)^2 (11)^3}} = 0.0156$$

而乘积 $0.0156 \times 4.789 \times 65 = 4.886$ 公斤锌 \cdot 吨精炼铅⁻¹。组是非常近似的残留锌含量(忽视残存的银量并假设锌浓度较小)。故与银发生反应的锌量为:

$$\frac{0.98 \times 7.775 \times 3 \times 65.4}{2 \times 107.9} = 6.927 \text{ 公斤}$$

则精炼除去 98% 银时所需加入的锌量, 即溶液中的残留锌量和与银反应的锌量之总和为: $4.886 + 6.927 = 11.81$ 公斤锌 \cdot 吨粗铅⁻¹。实践中, 由于达不到平衡以及银锌化合物活度由于渣壳中铅的存在而小于 1, 这些都能使锌的需要量产生差异, 因此实际新的需要量稍大于上述计算的预计值。一般铅中残留的锌含量约为 0.6% (重量) 或大约 5.5 公斤 \cdot 吨精铅⁻¹, 而总的添加锌量则常常接近 18 公斤 \cdot 吨⁻¹。

9.4 区域(带熔)精炼

这个方法的要点, 可用图 9-3 所示的示意图来说明: 用一个可移动的加热器(感应加热线圈)使含有杂质的金属锭加热, 于是, 在金属锭中就有一个长约 2.5—3.0 厘米的相当狭窄的熔化区形成。当熔化区沿着金属锭长度以每小时若干厘米的速度缓慢移动时, 挨次的部分就熔化, 同时杂质在熔化部分中富集, 而基本金属则在再凝固部分中变得更纯, 如果使这个过程重复若干次, 就可以达到使金属高度纯化的目的。例知, 在锗和硅的区域精炼中, 使过程重复五次即可使杂质降低到 1/109 的水平。把含杂质多的金属锭末端切除。

剩下的大部分金属锭就是含杂质极微的高纯金属产品。

可见，区域精炼是基于杂质在固相和液相间的不等量分配原理实现的。

现以有固溶体形成的二元系的一部分状态图(图 9-4)作为例子进行分析。

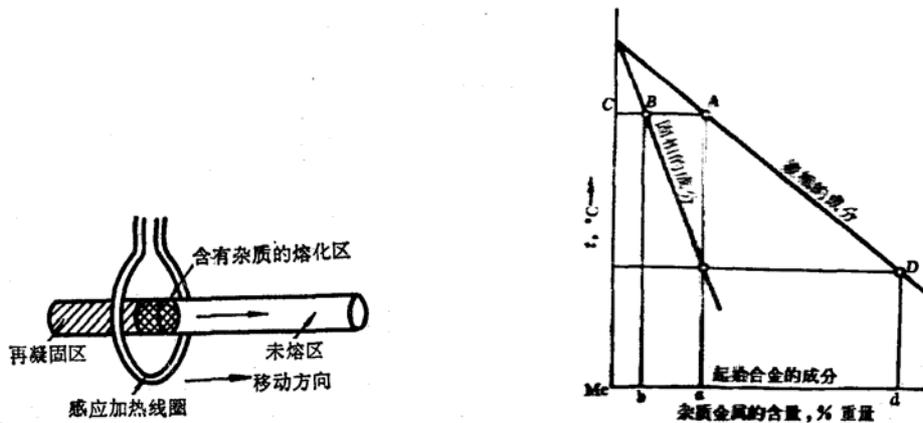


图 9-3 区域精炼示意图(加热线圈向左向右移动) 图 9-4 主金属—杂质金属平衡状态图的一部分

在图 9-4 中，横轴上 a 点表示原始熔体的成分，与 a 熔体处于平衡状态的固溶体成分为 b 点。平衡时结晶的固溶体比原始熔体含杂质少得多。

所谓溶解度差别，是以平衡分配系数 K_0 来衡量的，平衡分配系数定义为杂质在固相中的浓度 C_s 对杂质在液相中的浓度 C_l 之比值。因此，对图 9-4 说，

$$K_0 = \frac{C_s}{C_l} = \frac{CB}{CA} < 1$$

K_0 值愈小，杂质在平衡溶液中的溶解度差别就愈大，结晶过程中除去杂质的程度就愈高，亦即区域精炼的效果就愈好。 $K_0 < 1$ ，这是金属进行区域精炼的一种通常情况。在此情况下，杂质的存在使熔体的凝固点降低。如果固相线与液相线越靠近，分配系数就越接近于 1，此时区域精炼就不能进行。

9.5 金属的蒸馏过程

对于那些具有无最高点和最低点的二元系沸点—组成图的合金，在通常情况下，蒸气相的成分与液相的成分是不相同的，并且蒸气相和与它成平衡的液相相比较，含有更多的沸点较低或蒸气压较高的组元。这便有可能根据它们组成的沸点不同采取精馏方法使溶液的组元分离。因此，精馏法常在火法冶金中得到应用。如含 Pb、Cd 的金属锌在大气压下的蒸馏精炼就是一例。

含有铅、镉等杂质的锌在大气压下进行蒸馏精炼，是基于锌、镉和铅的正常沸点不同，锌的正常沸点为 906°C；镉的为 767°C，而铅则为 1525°C。如果将粗新加热到 1000°C，则含在其中的锌和镉便发生沸腾并呈蒸气状态逸出，而铅以及其他杂质（铁，铜等）差不多完全成液态存在。在 1000°C 的温度下，铅的蒸气压不过是 1 毫米汞柱，而铁和铜的蒸气压则更微小(各约为 10^{-4} 和 10^{-6} 毫米汞柱)，因此，铅的挥发量很小，而铜和铁几乎不挥发。

锌和镉的分馏原理，可以用图 9-5 的 Zn-Cd 二元系的沸点—组成图来说明。由该图可以看到，若把组成为 95%Zn 和 5%Cd 的合金溶液加热，则当它达到温度相当于 890℃的 a 点时便开始沸腾。与此溶液平衡的蒸气的成分为 b(含 12%Cd)。因为 Cd 在蒸气中的含量比在液态合金中的含量更多，所以在蒸发了一些溶液之后，剩下的溶液中含 Zn 更高。因此，使溶液再在较高的温度下蒸发，最后剩下的溶液几乎只含锌，从而可得到

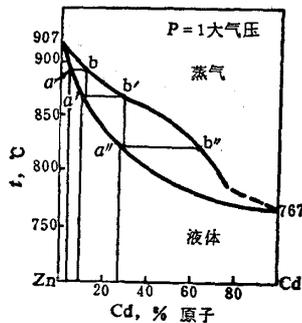


图 9-5 Zn-Cd 二元系的沸点—组成图

纯度很高的精炼锌。

9.6 氧化精炼

氧化精炼的实质是利用空气中的氧通入被精炼的粗金属熔体中，使其中所含的杂质金属氧化除去，该法的基本原理是基于金属对氧亲和力的大小不同，使杂质金属氧化生成不溶于主体金属的氧化物，或以渣的形式聚集于熔体表面，或以气态的形式(如杂质 S)被分离。

氧化精炼过程，通常是把粗金属在氧化气氛中熔化，将空气或富氧鼓入金属熔池或熔池表面，有时也可加入固体氧化剂，如主体金属氧化物或 NaNO_3 等氧化剂。发生的反主要是杂质金属元素 Me 的氧化，生成的杂质金属氧化物 MeO 从熔池中析出气或以金属氧化物挥发(如 As_2O_3 , Sb_2O_3 等)，而与主体金属分离。

显然，如果生成的 MeO 与主体金属 Me 的比重差很小，上浮困难，那么力求用氧化精炼法去除杂质 Me 是不可能的。

氧化精炼的基本反应以下式表示：



$$K_e = \frac{[\text{Me}] \cdot (\text{Me}'\text{O})}{[\text{Me}'] \cdot (\text{MeO})}$$

对反应(6)，为了进行定量计算，可以根据氧化物离解压的概念及氧化精炼过程的特点来确定杂质金属 Me 被除去的程度。

用氧化精炼法去除金属杂质的过程也可以通过研究下列平衡关系来考察：



$$K_C = \frac{a_{\text{Me}} \cdot a_{\text{Me}'\text{O}}}{a_{\text{Me}'} \cdot a_{\text{MeO}}} \quad (9-5)$$

由式(9-6)可知，为得到良好的精炼效果，希望有小的 $\gamma_{\text{Me}'\text{O}}$ 和 $x_{\text{Me}'\text{O}}$ 值及大的 $\gamma_{\text{Me}'}$

与 K_C 值。炉渣的形成及其及时放出, 可使 $x_{Me'}$ 值降低。如铜氧化精炼时添加 SiO_2 以除铅或添加苏打、石灰以除砷、锑及锡等都可使 $\gamma_{Me'}$ 值减小。

氧化精炼时杂质氧化次序: 以铜火法精炼为例来说明这个问题。



$$K = \frac{a_{Cu}^2 \cdot a_{Me'O}}{a_{Cu_2O} \cdot a_{Me'}}$$

1200°C 时, 根据 ΔG° 值把金属可分为三类。

第一类金属, 从金到镉, 具有小的 K 值, 此值意味着用氧化除去它们是困难的。幸而在实践中除去它们是不希望的, 因为这些有价金属可以从阳极泥中回收。第三类金属, 由铁到钙, 具有大的 K 值。将容易地用氧化法除去。余下的第二类金属杂质除去 (由铋到铟), 根据热力学数据, 曾算出 1200°C 时各种二元铜—金属合金中的 γ_{Me} 值, 并列于表 9-1 中, 考虑到 K 及 γ_{Me} 两者的数值, 此类金属氧化顺序可排列如下: Fe、Zn、Co、In、Ni、Sn、Cd、Pb、Bi、Sb、As, 然而这个次序仅适于在熔融铜中金属的摩尔分数 x_{Me} 相等, 以及 a_{MeO} 值相等的情况。因此, 在一般情况下, 显然是不能用简单的氧化法将砷、锑及铋除去。

氧化精炼实例:

1. 粗铜氧化精炼除铁

氧化精炼就是向液体粗铜内鼓入空气来氧化杂质, 精炼的熔体温度通常是在 1200°C 下进行的。由于铜的数量比杂质数量占绝对多数, 故铜先氧化成 Cu_2O , 溶解在熔融铜中的 Cu_2O 和铁按下列反应进行:

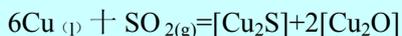


铁的高级氧化物 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 的分解压都大于 Cu_2O 的分解压, 故不可能在铜液内靠 Cu_2O 将铁氧化成 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 , 只是处于熔体表面层中的少量铁, 才有可能被炉气中的氧氧化成高价氧化物。

2. 粗铜氧化除硫

硫在铜水中以 Cu_2S 形态存在, 它可与铜水中少量的 Cu_2O 相互作用生成金属铜和二氧化硫气体, 显然, 降低二氧化硫在炉气氛中的部分压力, 会促使硫较完全除去。如果采用含硫较高的燃料时, 则将在炉气中生成大量的二氧化硫, 它与铜作用, 致使铜液硫除不尽, 影响铜的质量。所以, 对于铜的火法精炼过程以及铜线锭生产来说, 研究铜水中的含硫量具有重要的意义。

二氧化硫与铜的相互作用通常可用下式表示:



或写为:



反应(13)的自由焓变化与温度的关系为:

$$\Delta G_T^0 = -68366.56 - 36.23T \quad J$$

$$\lg Kp = \frac{-3571}{T} + 1.936$$

根据下列关系:

$$[\%S] = \frac{Kp \cdot P_{SO_2}}{[\%O]^2}$$

在给定温度、 P_{SO_2} 以及氧含量的情况下，即可算出铜水中硫的平衡含量。

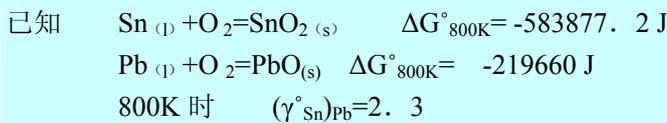
根据测定，当重油含硫为 0.5%、2.0%、4.0% 并完全燃烧时，产物中二氧化硫的分压力 P_{SO_2} 分别为 0.2、0.9、1.5 毫米汞柱。可见，燃料和还原用重油的含硫量愈低，其燃烧时在炉气中生成的二氧化硫的部分压力也低，则平衡时液体铜中硫的浓度也相应降低。

为了保证铜的质量，减少硫的有害作用，在粗铜精炼时要求把铜水中的硫浓度降低到 0.01% 以下。粗铜经氧化精炼之后，阳极铜的含硫量可降低到 0.002—0.008%。实践中指出，应用含硫 2% 的重油作燃料，对精炼铜的质量不会产生多大的影响。

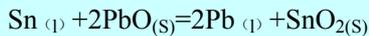
此外，在一定的二氧化硫分压下，若使用含硫较高的重油，在一定范围内调整温度和铜熔体中含氧量这两个因素，也可以达到脱硫所要求的程度。即降低温度和提铜水中氧的含量，也同样能降低铜水中硫含量。为防止铜水中微量杂质的还原和避免铜水中重新吸收某些气体，以改善铜的性质，阳极铜一般保留 0.05—0.1% 左右的氧，而生产铜线锭的精炼铜含氧量为 0.03—0.05%。

3. 粗铅氧化除锡 粗铅氧化精炼主要目的是除去锡、砷和锑。锡、砷和锑较铅更易氧化，因此，采用小反射炉中于 800K 时向液态铅中鼓入压缩空气以氧化含锡的粗铅。

例 9-2 假设反应产物是纯 $PbO_{(s)}$ 和纯 $SnO_{2(s)}$ ，试求用氧化精炼法所能达到的锡的最小含量是多少？



解：对总反应



求得 $\Delta G^\circ_{800K} = -144557.2 \text{ J}$

则 800K 时的平衡常数为：

$$\log K = 9.4378$$

$$k = 2.74 \times 10^9 = \frac{a_{SnO_2} \cdot a_{Pb}^2}{a_{Sn} \cdot a_{PbO}^2}$$

杂质在金属熔体中的浓度很小，因此可将粗铅熔体看作纯铅，所以 $a_{Pb} = 1$ ；假定各氧化物是以纯固态存在而且活度为 1。

$$\text{得} \quad k = 2.74 \times 10^9 = \frac{1}{X_{Sn} \cdot \gamma_{PbO}^2}$$

所以 $x_{Sn} = 1.59 \times 10^{-10}$

或 $\%Sn = 9.1 \times 10^{-9}$

从铅中氧化除锡是很有效的精炼方法。在工厂实践中，锡可除至极微量。当 SnO_2 能与其 它物质形成化合物或氧化物固溶体时，就降低了氧化锡的活度，从而使过程更为有效。搅拌金属以加速整个熔池的反应可使锡除去而铅损失最少。

9.7 硫化精炼

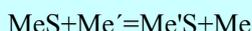
一、概述

用硫除去金属中的杂质是有色金属精炼过程中若干反应的基础。如粗铅中的铜、粗锡中的铜和铁，或粗锑中的铜和铁，都常用加硫方法将铜、铁除去。

熔融粗金属加硫以后，首先形成金属硫化物 MeS ，其反应为：



此金属硫化物与溶解于金属中的杂质—— Me' 、 Me 等发生相互反应， MeS 与 Me' 间的反应可用下式表示：



反应的方向决定于 ΔG° ，而 ΔG° 又决定于 MeS 与 $\text{Me}'\text{S}$ 的标准生成自由焓。亦可通过比较硫化物离解压的大小作出判断，即：

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{Me}'\text{S}} - \Delta G^\circ_{\text{MeS}} = 1/2RT \ln P_{\text{S}_2(\text{Me}'\text{S})} - 1/2RT \ln P_{\text{S}_2(\text{MeS})}$$

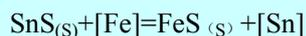
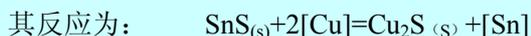
若使反应向右进行，必须要 $P_{\text{S}_2(\text{Me}'\text{S})} < P_{\text{S}_2(\text{MeS})}$ 。即主金属硫化物在给定温度下的离解压大于杂质硫化物的离解压时，杂质硫化物才能形成。如果所形成的各种杂质硫化物在熔体中的溶解度很小，而且比重也比较小，那么，它们便浮到熔体表面而被除去。

三、实例

1. 粗铅加硫除铜精炼 前已述及，粗铅用撇渣法初步除铜，而加硫则可达到完全除铜的目的，此时主要由于铜对硫的亲合力大于铅对硫的亲合力，因而由硫化亚铜构成的二次浮渣浮出熔池而被从表面撇去。这种处理方法能使粗铅中铜含量降至 0.005% (重量) 以下。

2. 粗锡加硫除铜铁 铁和铜对硫的亲合力较锡大，故可利用加硫将其自锡中除去。

加硫后生成的 SnS 在 Sn 内的溶解度不大，很快就达到饱和而析出成独立相。 SnS 与 Fe 及 Cu 反应生成的 FeS 及 Cu_2S 也以独立相析出。



3. 锑中加硫除铁及铜 温度在锑的熔点(630℃)时， Fe 及 Cu 对硫的亲合力比 Sb 大得多，故 Fe 及 Cu 很容易自 Sb 中除去。