

炉渣分析揭示古代炼铜技术

李延祥 洪彦若

(北京科技大学,北京100083)

摘要 对古代炼铜工艺、熔炼过程及其炉渣进行了分类,建立了以铜和硫的赋存状态与相对含量(Cu/S)鉴别炉渣种类,进而结合其它遗迹遗物来揭示古代炼铜技术的研究方法。

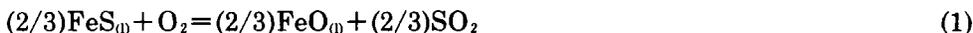
关键词 古代炼铜技术 炉渣 冰铜

我国已发现大批古铜矿冶遗址(简称遗址)。因文献不足,只有靠这些遗址的研究才能揭示古代炼铜技术。遗址上的各种遗迹遗物都可用于研究其冶炼技术,其中最易获得的是作为冶炼废物遗弃的炉渣。炉渣是冶炼产物之一,在冶炼温度下呈熔融状态排放到炉外凝成致密的固体,其中携带的冶炼反应信息被永久封闭,因此,炉渣分析可揭示古代炼铜技术。

1. 古代炼铜工艺的类型

不同种类和品位的矿石冶炼工艺不同。据文献研究及冶铜物理化学可能性,可认定古代长期存在着三种火法炼铜工艺^[1]:(1)氧化矿石还原熔炼成铜,简称“氧化矿-铜”工艺;(2)硫化矿石死焙烧(理论上脱除全部硫)后再还原熔炼成铜,简称“硫化矿-铜”工艺;(3)硫化矿石经多次焙烧(脱除部分硫)、富集熔炼,依次炼成多种中间产物冰铜,最后还原熔炼成铜,简称“硫化矿-冰铜-铜”工艺(图1)。

火法炼铜的主要反应为^[2]:



$$\Delta G_1^\circ = (-72500 + 12.57T) \times 4.1868 \quad (\text{J})$$



$$\Delta G_2^\circ = (-64100 + 19.40T) \times 4.1868 \quad (\text{J})$$



$$\Delta G_3^\circ = (-69060 - 25.64T) \times 4.1868 \quad (\text{J})$$



$$\Delta G_4^\circ = (8600 - 14.07T) \times 4.1868 \quad (\text{J})$$



$$\Delta G_5^\circ = (-31600 + 5.78T) \times 4.1868 \quad (\text{J})$$

氧化矿石或硫化矿石经死焙烧后,大部分铜、铁都为氧化物。熔炼时,铜的氧化矿物按反应(5)、少量的硫化矿物按反应(4)生成铜。即使有少量的FeS,也会按反应(3)被氧化,生成的Cu₂S再按反应(4)生成铜。因此,第一种工艺和第二种工艺在熔炼炉内的反应实质是相同的,产物也都是金属铜。

第三种工艺的硫化矿石含黄铁矿(FeS₂)、黄铜矿(CuFeS₂)、斑铜矿(Cu₅FeS₄)等硫化矿物,这些矿物在焙烧时会分解脱除部分硫,熔炼时仍含较多的硫。在标准状态时,同一熔炼温度下

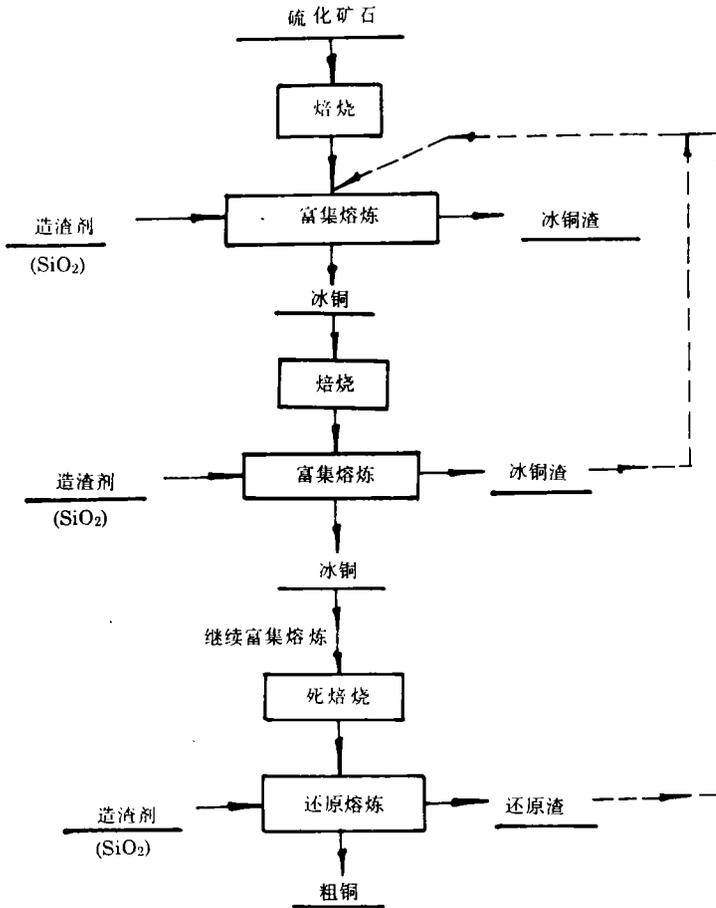


图1 “硫化矿-冰铜-铜”工艺流程

Fig. 1 Process of matte smelting technology

ΔG_1° 远比 ΔG_2° 为负,使反应(1)远比反应(2)优先进行。进一步计算表明,在熔炼温度下,要使反应(2)先于反应(1)进行,即反应(3)的逆反应进行,FeS和Cu₂O的活度要在10⁻⁶以下。只要有FeS存在,Cu₂S就将处于被“保护”、“屏蔽”的状态而不被氧化,熔炼的最终结果是得到一种由FeS和Cu₂S形成的液态下无限互溶的均一产物冰铜(铄),其成分可表示为mCu₂S · nFeS,理论含铜量为0%~80%,含硫量为36%~20%,含铁量为64%~0%。含铜量(品位)低的冰铜需要多次焙烧、熔炼,才能使FeS氧化脱硫造渣,得到品位依次升高的冰铜,直到脱除足够的硫才按反应(4)、(5)炼出铜来。典型的第三种工艺要分别炼出青冰铜(含铜30%~40%)、红冰铜(含铜40%~50%)、蓝冰铜(含铜40%~60%)、白冰铜(含铜70%~80%),最后炼得黑铜、粗铜(含铜85%~97%),有的贫矿石要经过8~9次熔炼才能最后得到铜。宋代《大冶赋》、明代《菽园杂记》所记载的炼铜技术,古老的德国炼铜法(又称大陆炼铜法)都属此种工艺。

三种工艺中,前两种技术简单、流程短、数日可完成,但矿石资源有限。第三种工艺技术复杂、流程长、冶炼时间可达数十日,但矿石资源量大,是炼铜技术的重大进步,这一工艺的长期大规模使用,必然在铜的成本、产量方面产生相应的影响,更进一步地影响社会经济。因此,揭示出这种工艺的起源、发展及使用规模有重要的意义。

2. 炼铜炉渣的分类及特征

炼铜炉渣是由矿石、造渣剂、炉衬等在冶炼温度下相互作用而形成的,主要含 FeO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等氧化物的硅酸盐体系,并含有少量的铜的残余矿物。固态炉渣中,大量的硅酸盐作为基体溶解并包裹着铜的残余矿物。

实质上三种炼铜工艺熔炼过程及炉渣只有两种:(1)还原熔炼,得到铜及还原渣;(2)富集熔炼,得到冰铜及冰铜渣。“氧化矿——铜”、“硫化矿——铜”工艺只排放还原渣;“硫化矿—冰铜—铜”工艺可数次排放冰铜渣,最后排放还原渣。因此,冰铜渣的存在,直接标志着“硫化矿—冰铜—铜”工艺的使用;还原渣的存在则不能独立地证明某种工艺的使用,需借助其它遗迹遗物才能得出结论。

2.1 炉渣基体的成分

炼铜炉渣的基体成分,与采用的造渣剂和矿石种类及工艺类型有关,但不存在对应的关系。只有矿石脉石的成分在不同的冶炼工艺中走向不同,进而表现为炉渣基体成分的不同。矿石直接入炉熔炼产生的炉渣,必然带有矿石脉石的成分。一般情况下,矿石脉石中的 BaO 等成分,不会在造渣剂和耐火材料中出现,可以用来判定炉渣出自那一种熔炼工序。但大多数情况下矿石脉石中不含这些可识别成分,则凭炉渣基体的成分就难以判定炉渣的出处。

2.2 炉渣中铜与硫的赋存状态及相对含量

还原熔炼与富集熔炼的矿石和产品的区别都在于铜与硫的赋存状态及相对含量不同,因此还原渣与冰铜渣的区别也必然是铜与硫的赋存状态及相对含量不同。

2.2.1 炉渣中铜与硫的赋存状态。综合百余年的文献,可认定在熔炼温度下融熔炉渣中,铜的存在方式有溶解的铜、造渣的铜和夹杂的铜。相应地硫只有溶解和夹杂两种存在方式。炉渣凝固后,各种形式存在的铜与硫又发生相应的变化。表1参阅了大量文献并结合古代炼铜炉近似于现代鼓风机且还原性气氛更强的特点,列出了古代炼铜炉渣中铜与硫的赋存状态的特点。由表1可知,还原渣中不存在 FeS ,冰铜渣中不存在 Cu 及 Cu_2O ,这是还原渣与冰铜渣在铜与硫赋存状态方面的区别。

2.2.2 炉渣中铜与硫的相对含量。炼铜学指出,随着冰铜品位的提高,相应的冰铜渣中含铜量升高,含硫量降低,即 Cu/S 升高(见图2、图3)。当冰铜品位达到最大极限时,冰铜渣的 Cu/S 也将达到最大极限。冰铜品位最大为80%,这时炉内已无 FeS 存在,铜与硫的赋存状态都是 Cu_2S ,冰铜渣的 $\text{Cu}/\text{S}=(64 \times 2)/32=4$ 。只要炉内还有 FeS 存在,炼出的冰铜品位低于80%,其冰铜渣的 Cu/S 就小于4。因此,冰铜渣的 Cu/S 不可能大于4。

图3是冰铜品位 $\text{Cu}\%$ 与冰铜渣的 Cu/S 关系曲线。由图3知,冰铜渣的 Cu/S 在低值区间变化引起的冰铜品位变化,要比在高值区间产生相同变化引起的冰铜品位变化大。图2、图3所使用的渣型近于古代炉渣组成,可用图3估算古代冰铜渣所炼冰铜品位。

典型的“硫化矿—冰铜—铜”工艺要经过多次富集熔炼以产生品位由低到高的冰铜,并排放相应次数的冰铜渣。随着冰铜品位逐级升高,这些冰铜渣的 Cu/S 也将由低到高分级变化。在理论上,大量冰铜渣的随机取样分析将呈现 Cu/S 由低到高的分级现象,所分的级数等于富集熔炼的次数。

还原渣中铜与硫的赋存状态大部分为 Cu ,少量为 Cu_2S ,这时的 Cu/S 必然大于4。当矿石

表1 古代炼铜渣中铜、硫的赋存状态

Table 1 Existence forms of copper and sulphur in ancient copper slag

| 渣类 状态 | 还原渣 | | 冰铜渣 | |
|----------|--|---|---|--|
| | 液态 | 固态 | 液态 | 固态 |
| 溶解 | 以Cu和Cu ₂ S溶于渣中,其量与炉渣组成、炉内气氛、炉温有关 | 溶于渣中的一部Cu、Cu ₂ S以微小颗粒析出,弥漫于基体中 | 以FeS、Cu ₂ S形式溶于渣中,二者的比例不同于所炼冰铜中二者的比例,而与炉渣组成、炉温有关 | 溶于渣中的部分FeS、Cu ₂ S析出,形成冰铜颗粒弥漫于基体中,其品位不同于所炼冰铜品位 |
| 造渣 | Cu ₂ O可与Fe ₂ O ₃ 、SiO ₂ 等形成化合物,其量与炉内气氛有关 | 呈Cu ₂ O·Fe ₂ O ₃ 、Cu ₂ O·SiO ₂ 等晶体进入基体 | 无 | 无 |
| 夹杂 | 以Cu液滴和Cu ₂ S液滴夹杂于炉渣中,其量与炉渣的粘度密度及炉内气氛有关 | 以Cu、Cu ₂ S颗粒呈繁星状分布于基体中,大Cu颗粒代表产物成分 | 以与所炼冰铜相同组成的液滴夹杂于炉渣中,其量与炉渣粘度、密度有关 | 以颗粒呈繁星状分布于基体中,属冰铜结构,但品位比所炼冰铜略高,大颗粒品位等于所炼冰铜品位 |

注: ① 一般认为大颗粒粒径至少在50μm; ② 炉渣中夹杂形式存在的铜占较大比例,溶解形式的铜次之。

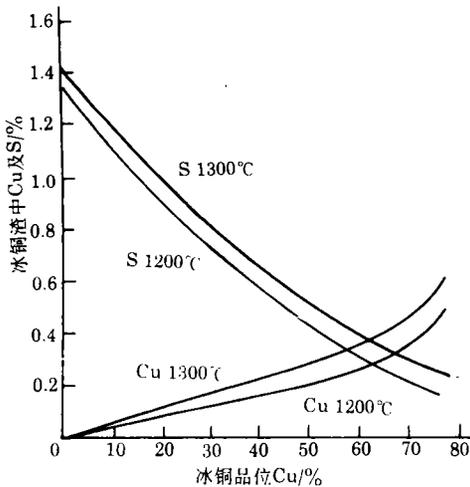


图2 冰铜渣中铜、硫与冰铜品位关系^[4]

Fig. 2 Copper and sulphur of matte slag plotted against matte grade

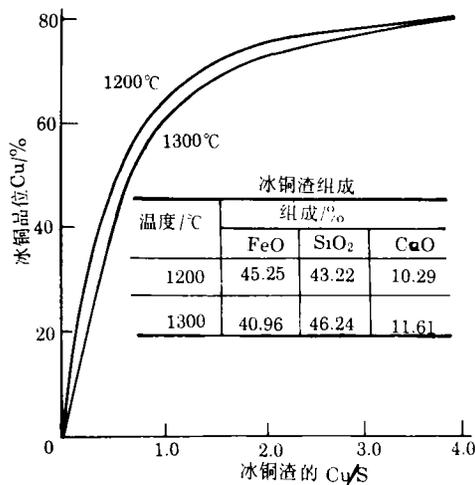


图3 冰铜品位与冰铜渣Cu/S关系

Fig. 3 Matte grade plotted against Cu/S of matte slag

中含硫较多时,还原熔炼可能在炉渣和铜液之间产生一层白冰铜(Cu₂S饱和以Cu),此时还原渣的Cu/S大于、近于4。没有产生白冰铜的还原熔炼的还原渣中Cu/S远大于4。判断出还原熔炼时有无白冰铜层产生对判定冶炼工艺类型无大意义,故不详论。

3. 工艺类型的判定和分析方法的选用

3.1 判定冶炼工艺类型

根据炉渣中的铜与硫的赋存状态、铜与硫的相对含量(Cu/S)及基体的成分,结合地质、考

古等证据,可判定冶炼的工艺类型。表2列出了以炉渣分析为主判定冶炼工艺类型的指标。

表2 炉渣等遗迹遗物与炼铜工艺类型

Table 2 Archaeometallurgical ruins and copper smelting technologies

| 工艺类型 | 炉 渣 | | | | | 可能发现的遗迹遗物 |
|--------------|-----|---|--|--------------|------|--|
| | 种 类 | 基体成分 | 含铜颗粒 | 含铜量 | Cu/S | |
| 硫化矿-冰 铜-铜 | 冰铜渣 | 只有第一次富集熔炼的冰铜渣含矿石脉石中的可识别成分,其余冰铜渣不含矿石脉石中的可识别成分。 | 冰铜颗粒,大颗粒的成分与所炼的冰铜品位相同,可以之判定冰铜品位。 | 一般低于0.8%。 | <4 | 原生硫化矿石(含铜黄铁矿、黄铜矿)、进入原生带的矿洞、焙烧炉、炼炉、焙烧矿石、冰铜锭、铜锭。 |
| | 还原渣 | 不含矿石脉石中的可识别成分。 含有矿石脉石中的可识别成分。 | 铜颗粒为主,少量的白冰铜(Cu ₂ S)颗粒。大颗粒成分与所炼的产品成分相同,可以之判定冶炼产物组成。 | 一般较高,约为1.0%。 | >4 | 次生硫化矿石(辉铜矿等)、进入次生富集带的矿洞、焙烧炉、炼炉、死焙烧矿石、铜锭。 氧化矿石(孔雀石等)、进入氧化带的矿洞、炼炉、铜锭。 |
| 硫化矿-铜 | | | | | | |
| 氧化矿-铜 | | | | | | |

3.2 分析方法的选用

可选的分析方法有多种,如扫描电镜能谱分析、X射线衍射分析、矿相分析等。要准确测定炉渣的Cu/S,应采用化学分析。将一个渣样同时用多种手段鉴定,以相互印证结论的准确性。

表3、表4是中国A遗址古代冶炼氧化矿石的还原渣分析数据。表5、表6是中国B遗址古代冶炼硫化矿石的冰铜渣分析数据。表3~表6所有数据与表2符合得相当好,说明表2中论证出的各项指标可以用来判定冶炼工艺。

根据古炉渣研究的实践可知,(1)由Cu/S分级判定熔炼次数很困难,甚至不可能。各次富集熔炼的冰铜渣在数量上不是平均分布的,而是依次呈近几何级数衰减,导致较后工序排出的高Cu/S冰铜渣在随机取样时出现的几率越来越小;返渣即后段工序的高Cu/S冰铜渣和还原渣作为造渣剂返回了前段工序(如图1虚线所示);一个完整的工艺在不同地点完成,在一处遗址上找不到全部流程的炉渣。上述三点使遗址上难以甚至找不到各次富集熔炼的冰铜渣和

表3 中国A遗址古代还原渣分析

Table 3 Analyses of reduced slag from site A in China

| 试样号 | 基体扫描电镜分析/% | | | | | 化学分析 | | |
|-----|------------|--------|--------|-------|-------|------|-------|------|
| | Fe | Si | Al | Ca | K | Cu/% | S/% | Cu/S |
| 1 | 56.046 | 30.865 | 10.090 | 1.949 | 1.053 | 0.71 | 0.017 | 41.8 |
| 2 | 53.451 | 33.210 | 9.965 | 2.255 | 1.122 | 0.97 | 0.015 | 64.7 |
| 3 | 53.920 | 32.124 | 9.819 | 2.780 | 1.360 | 0.85 | 0.015 | 56.7 |
| 4 | 51.173 | 35.554 | 9.582 | 1.962 | 1.731 | 0.67 | 0.024 | 27.9 |
| 5 | 48.488 | 36.946 | 11.035 | 2.263 | 1.270 | 1.25 | 0.015 | 83.3 |

注:使用“氧化矿-铜”工艺

最后的还原渣,使“硫化矿-冰铜-铜”工艺的全流程难以完整地被揭示。(2)铜矿伴生有铅、锌、砷、镍等亲硫性近于铁铜的元素时,其硫化物可进入产品和炉渣,使炉渣的Cu/S下降。表7是希腊基斯诺斯岛冶炼含铅锌氧化矿石得到的还原渣的分析数据^[4],其中大部分的Cu/S远大于4,但第8、14、15、16、17号样品Cu/S偏低,有的远小于4,应是由铅、锌含量较大引起的(原表中铅锌等计作氧化物,实际上不全是氧化物),第6号样品Cu/S也小于4,原因不明。当铅矿伴生上述元素时,务必使用多种分

表4 中国A遗址古代还原渣含铜颗粒分析
Table 4 SEM analyses of prills in slag of tab.3

| 试样号 | 含铜颗粒扫描电镜分析 | | |
|-----|------------|-------|-------|
| | Cu | Fe | S |
| 1 | 95.140 | 4.511 | 0.345 |
| | 93.894 | 5.187 | 0.224 |
| 2 | 94.507 | 5.187 | 0.301 |
| | 93.816 | 5.646 | 0.536 |
| 3 | 93.242 | 5.297 | 1.470 |
| | 97.199 | 2.089 | 0.750 |
| 4 | 90.051 | 6.830 | 3.122 |
| 5 | 93.016 | 5.956 | 1.049 |
| | 91.826 | 7.563 | 0.607 |

表5 中国B遗址古代冰铜渣分析

Table 5 Analyses of matte slag from site B in China

| 试样号 | 基体扫描电镜分析/% | | | | 化学分析 | | |
|-----|------------|-------|------|-------|------|------|------|
| | Fe | Si | Al | Ca | Cu/% | S/% | Cu/S |
| 1 | 44.10 | 30.80 | 8.91 | 14.67 | 0.33 | 0.45 | 0.73 |
| 2 | 32.42 | 34.46 | 2.39 | 30.13 | 0.14 | 0.58 | 0.24 |
| 3 | 48.83 | 28.56 | 3.40 | 18.57 | 0.19 | 1.20 | 0.16 |
| 4 | 38.28 | 34.18 | 3.77 | 23.67 | 0.20 | 0.60 | 0.33 |
| 5 | 42.39 | 35.39 | 3.33 | 18.57 | 0.16 | 0.64 | 0.25 |

注: 使用“硫化矿-冰铜-铜”工艺

表6 中国B遗址古代冰铜渣中含铜颗粒分析

Table 6 SEM analyses of prills in slag of tab. 5

| 试样号 | 含铜颗粒扫描电镜分析 | | | |
|-----|------------------|-------|-------|-------|
| | D/ μm | Cu/% | Fe/% | S/% |
| 1 | 100 | 43.61 | 19.63 | 36.77 |
| | 20 | 51.39 | 16.71 | 31.91 |
| | 40 | 46.70 | 18.19 | 35.15 |
| 2 | 10 | 12.99 | 50.95 | 36.07 |
| 3 | 10 | 1.03 | 64.56 | 34.42 |
| | 5 | 1.58 | 59.72 | 39.77 |
| 4 | 5 | 12.77 | 47.47 | 39.77 |
| 5 | 5 | 7.14 | 53.65 | 39.22 |
| | 5 | 0.88 | 56.11 | 43.02 |

注: D为表观直径,即试样光面截取的颗粒表面直径, $D <$ 颗粒直径。

析手段,特别是对炉渣中大的含铜颗粒进行分析(可找直径为几个mm的大夹杂颗粒),以认定冶炼的产品,判定冶炼工艺类型。有上述元素存在的冰铜渣,不能用图3判定冰铜的品位。

致谢: 本文在柯俊、韩汝玢教授指导下完成,特此致谢。

表7 希腊基斯诺斯岛(Kythnos Island)古代还原渣分析

Table 7 Analyses of reduced slag from Kythnos Island in Aegean Sea

| 试样号 | FeO/% | SiO ₂ /% | Al ₂ O ₃ /% | CaO/% | MgO/% | CuO/% | PbO/% | ZnO/% | S/% | Cu/S |
|-----|-------|---------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 1 | 39.95 | 32.63 | 4.42 | 5.27 | 3.26 | 7.43 | 2.81 | 0.01 | 0.36 | 16.5 |
| 2 | 27.95 | 43.19 | 3.91 | 16.74 | 1.16 | 1.49 | 1.17 | 1.41 | 0.04 | 29.8 |
| 3 | 23.26 | 50.43 | 6.92 | 7.90 | 1.06 | 4.73 | 0.08 | 0.15 | 0.08 | 47.3 |
| 4 | 32.88 | 38.48 | 1.98 | 8.89 | 0.84 | 11.22 | 0.69 | 0.26 | 0.16 | 56.1 |
| 5 | 32.32 | 44.16 | 6.99 | 8.46 | 2.11 | 0.62 | 0.15 | 0.39 | 0.06 | 8.3 |
| 6 | 31.01 | 40.52 | 3.11 | 8.73 | 3.25 | 0.56 | 0.08 | 0.28 | 0.46 | 0.97 |
| 7 | 41.04 | 32.98 | 4.78 | 7.04 | 2.99 | 1.58 | 4.87 | 0.07 | 0.06 | 21.1 |
| 8 | 32.70 | 43.93 | 6.72 | 8.73 | 2.57 | 0.75 | 0.11 | 0.40 | 0.11 | 5.5 |
| 9 | 22.20 | 42.85 | 6.05 | 8.63 | 1.20 | 12.07 | 0.15 | 0.17 | 0.86 | 11.2 |
| 10 | 13.15 | 74.97 | 2.54 | 2.28 | 0.60 | 2.86 | 0.92 | 0.25 | 0.02 | 114.0 |
| 11 | 8.90 | 64.36 | 14.17 | 2.25 | 3.21 | 0.45 | 0.16 | 0.10 | 0.02 | 18.0 |
| 12 | 25.84 | 44.99 | 9.24 | 6.64 | 1.77 | 4.23 | 0.24 | 0.26 | 0.19 | 17.8 |
| 13 | 24.90 | 39.45 | 6.71 | 11.91 | 2.35 | 8.78 | 0.44 | 0.26 | 0.08 | 87.8 |
| 14 | 31.89 | 41.39 | 3.60 | 8.75 | 1.33 | 0.48 | 0.27 | 8.06 | 0.80 | 0.48 |
| 15 | 28.24 | 44.20 | 6.15 | 12.6 | 1.00 | 1.38 | 0.14 | 1.46 | 0.28 | 3.9 |
| 16 | 56.00 | 29.70 | 5.53 | 3.5 | 0.50 | 1.25 | 0.26 | 0.17 | 0.37 | 2.7 |
| 17 | 44.00 | 34.40 | 4.54 | 6.30 | 0.83 | 3.25 | 2.06 | 0.10 | 0.35 | 7.4 |
| 18 | 30.60 | 43.40 | 9.92 | 7.00 | 0.40 | 3.29 | 0.28 | 0.22 | 0.39 | 6.7 |

注: 使用“氧化矿-铜”工艺。

参 考 文 献

- 1 李延祥. 中国科技史料, 1993, 4: 83
- 2 魏寿昆. 冶金过程热力学, 上海: 科学技术出版社, 1980: 107
- 3 Akira Yazawa, Mistso Kamdea. The Technology Reports of Tohoku University, 1954, 1: 1
4. Gale N.H., A papastametak, Z.A.Stoes-Gale *et al.* British Museum Occasional Paper No48, British Museum, 1985: 81

Slagery of copper smelting in antiquity

Li Yanxiang Hong Yanruo

(Institute of Historical Metallurgy, University of Science and Technolgy Beijing, Beijing 100083)

Abstract

A method has been built to identify the techniques of ancient copper smelting mainly by the analyses of slags. There were two styles of smeltings or slags in ancient copper pyrometallurgy. The existing forms and the relative contents of copper to sulfur (Cu/S) can be used to identify the styles of slags. The special contents in slag can be used to identify the forming of slag. The style of slag can tell which kind of technology was used in antiquity through the analyses of ore and metal.

Key words Ancient copper smelting Slag Matte

1993—11—22 收到