

贵州省赫章县妈姑地区 传统炼锌工艺考察

许 笠

(中国科学技术大学)

锌是一种较难冶炼的金属。氧化锌的热还原要求有强烈的还原气氛和高温条件。一般来说,氧化锌的还原反应要在 1000°C 以上才能顺利进行。锌的沸点约为 907°C 。因此,火法炼锌中(炉温在 1000°C 以上)还原得到的金属锌都是气态的。这种存在于炉气中的金属锌蒸气很容易被再氧化。要想得到锌产品,还应对含锌炉气进行有效的冷凝。也就是说,在生产实践中,火法炼锌必须采用相应的蒸馏法。这就增加了炼锌的困难。

中国是世界上采用火法炼锌较早的国家之一。本世纪二十年代,我国学者章鸿钊、王琚等人对我国古代炼锌的起源、发展以及工艺技术等问题进行过系统的考证和研究^①。从那时到现在,已有六十多年了,但有关我国古代炼锌的研究工作并未取得很大进展。主要原因是,迄今为止,所发现的有关我国古代炼锌的史料实在太少。仅靠现有史料,很难对我国古代炼锌的工艺技术进行更深入的了解。因此,要开展这方面的研究工作,除了进一步发掘更多的史料外,还应当对古代流传下来的民间传统炼锌工艺进行考察。

关于民间传统工艺考察在科学技术史研究中的重要意义,早已为学者们所注意。王琚曾指出:“吾国古代对于金属原质既多研究及应用之处,则于采矿冶金必多经验与妙法。惜载籍稀少,非实地调查者不能悉其内容。”^②

黔西山区是我国历史上重要的炼锌基地,传统的炼锌工艺技术一直流传至今,是进行这项考察的理想之地。本文所述,就是对赫章县妈姑地区考察的部分结果。

一、妈姑地区概述

妈姑地区位于贵州省赫章县的西部,地处云贵高原东侧,乌蒙山南麓,海拔一般在两千米左右。这一地区山高坡陡,地势起伏变化很大。

妈姑地区地下资源十分丰富。传统炼锌所需要的各种原料,如氧化锌矿(主要是菱锌矿和异极矿)、煤(包括作燃料与作还原剂用的两种)、各种耐火泥沙等,都有丰富的蕴藏,不需要从外地运入,并且埋藏也不深,适于手工开采。正因为这里具有如此优越的自然条件,所以在历史上逐渐形成了以妈姑镇为中心、以矿冶业为主的经济区。矿冶业的盛衰直接关系到这一地区经济的盛衰。

^① 参见《中国古代金属化学及金丹术》,科学技术出版社,1957年。

^② 王琚:“中国古代金属原质之化学”,载《科学》第5卷第6期(1920年);或见《中国古代金属化学及金丹术》,第7页。

妈姑地区有许多古代炼锌遗址。在这些遗址里,可以看到成堆的炉渣和蒸馏残渣,其堆积层厚度有的挖到好几米深仍不见底,此外还有许多古代炼锌的蒸馏罐及其它一些遗留物。在矿脉处可以看到许多古矿洞,这些古矿洞多呈洞老山空的状况。从这些遗址不仅可以看出昔日开采冶炼的规模,还可推知这里的炼锌业已有相当长的历史。

妈姑地区金属锌的冶炼起源于何时,由于资料缺乏,还不能作出定论。不过,我们在地方志上找到了一些重要线索。

清《道光大定府志》卷四十二载:“《威宁州志》云:天桥银厂沟产黑铅、白铅;长炉、高炉均有。当滇黔两省之冲。父老相传,此厂开自五代汉高祖天福中。”^①“天桥银厂沟”在今赫章县妈姑区砂石乡。“白铅”即指金属锌,“长炉”是土法炼锌的炉子(详见后文)。“黑铅”指金属铅,“高炉”是炼铅的炉子。五代汉高祖“天福”年号只用过一年,即公元947年。

《道光大定府志》卷十六还有这样的记载:“大宝山在城东百五里,银厂沟旁。有银铅厂曰天桥厂,初名莲花厂。开掘起自五代汉天福中,古洞有磨岩石刻纪其事实,滇黔间最古之洞也。”^②

《威宁县志》也有大致相同的记载:“大宝山在城东北一百零五里。天桥,旧名银厂沟,所产镡铅雄矿最旺。镡中提银,成色最佳。羊角、莲花、福来、天元、榨子、窝铅、四堡各厂与之毗连。远者不过五十里,近只十余里。开采时代始于五代汉天福间,古洞上有磨崖石刻纪其事实,西南最古之洞也。”^③文中的“镡”当指锌。“锌矿,贵州俗称镡矿。”^④章鸿钊也提到:“现在云南称锌为‘镡’。”^⑤

从上述文献记载中可以看出,公元十世纪中,贵州妈姑地区的天桥一带很可能已经开始冶炼包括锌在内的多种金属了。在天桥大宝山古洞上还有摩崖石刻“纪其事实”。这些记载不仅为探寻妈姑地区炼锌的起源、炼锌的发展历史提供了一项重要史料,而且也为进一步研究中国炼锌史上的一些问题提供了重要线索。

二、传统蒸馏炼锌的工艺

我们对传统蒸馏炼锌的每道工序进行了仔细的考察和记录,初步了解了传统炼锌的工艺技术。传统炼锌技术属于经验型的技术,是世代相传而保留下来的。通过它,可以了解到古代炼锌的一些情况。

妈姑地区的传统炼锌炉有两种:“高风眼马槽炉”和“铅”^⑥炉。“高风眼马槽炉”是1954年根据赫章铅锌矿工人杨勘的合理化建议,在传统“铅”炉的基础上加以改进而成的^⑦。由于这种炉子可简化操作工序,减轻劳动强度,因此,沿川滇公路很快地传播开来。

① 邹汉勋、傅汝怀:《道光大定府志》卷四十二《经政志》。

② 邹汉勋、傅汝怀:《道光大定府志》卷十六《疆土志》。

③ 苗勃然、王祖突:《威宁县志》卷一《地理志》,1924年。

④ 《贵州矿产纪要》,贵州文通书局,1937年,第77页。

⑤ 章鸿钊:“中国用锌的起源”,见《中国古代金属化学及金丹术》,第26页。

⑥ 妈姑地区至今仍将Zn和Pb都称作铅,但读音不同。称Zn时,“铅”读作yán;称Pb时,“铅”读作qiān。为了区别这两种读音,文中凡读作yán的“铅”字,均加上引号。当地人所说的“铅”(yán),实际上是指锌而言。

⑦ “贵州赫章铅锌矿1955年第一季度半成品冶炼专题总结”(1955年4月15日),油印本,第5页。

从妈姑镇沿公路向东,一直到赫章县城附近的百果乡,都采用这种炉子。“铅”炉的历史较为悠久,更接近古代的炼锌炉。这种“铅”炉在远离公路的山区至今还在使用。我们曾到妈姑区砂石乡的小水井考察过这种“铅”炉。本文所介绍的就是小水井的“铅”炉。

我们对小水井蒸馏炼锌的整个生产过程作了了解,其生产流程如图 1 所示。

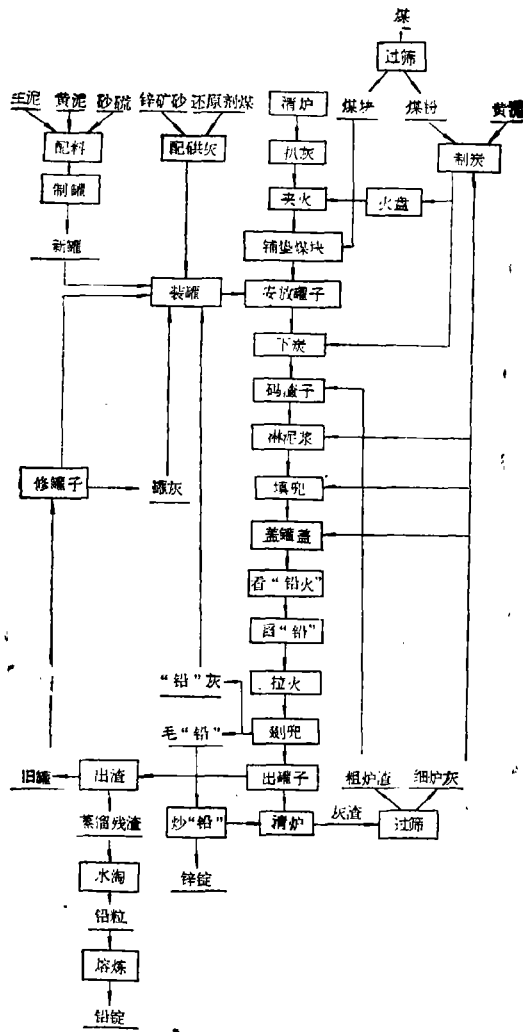


图 1 小水井传统炼锌工艺流程图

下面就小水井传统蒸馏炼锌主要生产工序的技术分别加以叙述。

1. “铅”炉和蒸馏罐 “铅”炉的结构、尺寸,如图 2 所示。

“铅”炉是凭经验建造的,没有统一的规格。每节^①炉子之间总会有一些小的差异,所以图中的尺寸不是绝对的。小水井的“铅”炉每节有 12 个炉桥。每个炉桥安放 3 个蒸馏罐,每个火^②可安放 36 个蒸馏罐。每节炉子由 3 人操作(一个炉师,两个小工)。每 24 小时

① “铅”炉的单位,称为节。

② 每一个冶炼周期,俗称“一个火”。

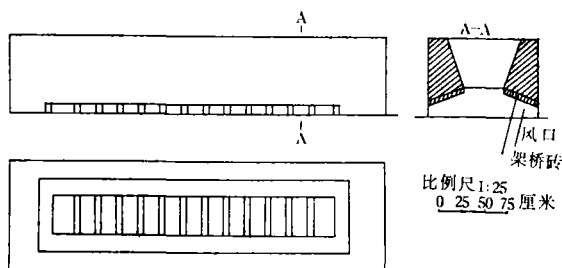


图2 “铅”炉示意图

一个火。

小水井采用的蒸馏罐形状、尺寸,如图3所示。

制作蒸馏罐的主要原料是当地出产的三种耐火泥砂:主泥(当地又叫粘硫)、黄泥和砂硫。主泥产于当地煤层的中层,带粘性;砂硫产于当地煤层的上层,无粘性。这三种制罐原料的一般化学成分,如表1所示。

制罐时这三种原料的比例通常为:

主泥 53% 黄泥 26% 砂硫 21%

罐胚作好后,先要上釉(以防漏气),然后经煅烧后即可使用。

用过的旧罐,如破损不严重,经修补后还可再用。通常一个罐子可用十多次。

2. 制炭 在传统蒸馏炼锌中,不用原煤作为冶炼燃料,而用煤粉加上黄泥、炉灰等配料及水制成不同形状、不同大小的“炭巴”(即煤饼)。这些炭巴不仅用作燃料,而且还作为尖底蒸馏罐的支撑物,使蒸馏罐在炉内能平稳地直立。因此,不同形状、不同大小的炭巴在炉中放置的位置是有一定讲究的。制炭的关键是配炭的比例,即煤粉、黄泥和细炉灰三者的比例。配炭的主要作用有两方面:

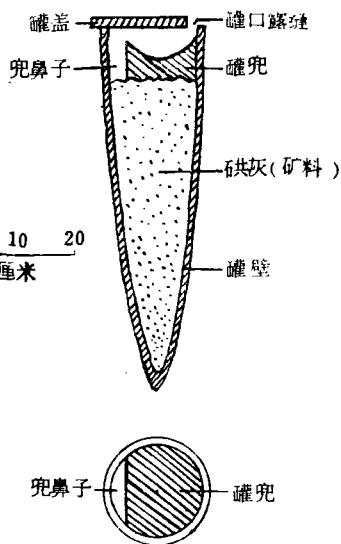


图3 蒸馏罐和罐兜示意图

表1 三种制罐原料的化学成分*

制罐原料	化 学 成 分 (%)							灼烧减量(%)
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	H ₂ O ⁺	
主 泥	40.16	2.77	27.94	0.60	0.60	1.72	9.61	23.94
黄 泥	61.88	7.35	17.49	0.94	0.22	1.58	8.20	7.58
砂 硫	42.64	3.29	21.83	1.00	0.81	1.92	7.16	26.46

* 由安徽省地质矿产局测试中心所作的分析结果。

(1) 在传统炼锌中,燃料是一次性投炉的。炉子点火后,炉师对炉内的燃烧情况、炉温等只能作小范围的调整。如果配炭比例掌握得不好,就会造成火力过强或过弱,或者燃烧时间过长或过短的现象。这一切都会导致整炉冶炼的失败。

(2) 要求炭巴有一定的烧结性能。烧结性能差会造成“垮井”现象。垮井就是炉子下部的炭巴燃烧后支撑不住上部的炭巴,致使炉子上部的炭巴垮到炉子下部来。炉子垮井后,会造成炉子下部火力过猛,炉子上部火力严重不足,以及炉温不能保持均匀等现象。如果炭巴烧结性能过强,就会使炉渣、炉子、罐子粘连在一起,常常造成炉子和罐子出现破损的现象。

小水井采用的配炭比例是:

煤粉 54% 黄泥 32% 细炉灰 14%

这是大致的比例。由于每节炉子的燃烧性能不同,各个炉师的操作方式也不尽相同,因此,有一部分炉子的配炭比例在上述比例的基础上做了调整。

一个火一般需要煤粉 400 公斤左右。

3. 配硃灰 妈姑地区的方言称矿石为“硃”(gǒng)。“配硃灰”的意思就是配矿料。其实,gǒng 正是“矿”字的古音。

配硃灰是按一定比例,将矿砂和还原剂煤加以混合拌匀。由于矿砂的品位和还原剂煤的质量的不同,因此,配硃灰的比例也有所不同。

对小水井使用的部分矿样做了物相分析,其结果如表 2 所示。

表 2 对部分矿样进行物相分析的结果*

矿 样 编 号	矿 砂 含 锌 品 位 (%)	
	ZnO 中的 Zn	ZnS 中的 Zn
1	46.50	2.41
2	43.60	5.16
3	24.82	5.85
4	8.82	2.48
5	8.62	0.24
6	18.76	2.67
7	47.90	6.88

* 由安徽省地质矿产局测试中心所做的分析结果。

可见,传统炼锌所使用的锌矿,其氧化锌中的含锌品位均在 8% 以上,一部分超过 40%,都属于品位较高的氧化锌矿。

蒸馏炼锌法对作为还原剂的煤也有一定的要求。主要是要求煤中的含硫量和灰分愈低愈好。

小水井采用的矿砂和还原剂煤的体积比一般为:

矿砂 60% 还原剂煤 40%

在实际上,这一比例因矿砂品位高低的不同而有所变化。配料时,如果矿砂比例过低,会减少锌的产量。如果矿砂的比例过高,一方面,会造成氧化锌矿不能完全还原,影响锌的回收率;另一方面,会造成蒸馏残渣的焦结,使蒸馏残渣牢固地凝结在罐内而无法倒

出,从而导致蒸馏罐报废(当地人称作“冲渣”)。

一般来说,每个火需要矿砂 220 公斤,还原剂煤 60 公斤。

4. 扒灰 扒灰是传统炼锌工艺中的第一道工序。传统炼锌炉的底部要垫上七、八寸(约 23—27 厘米)厚的细炉灰。炉师要根据炉子的形状、燃烧性能等,将炉底部的细炉灰扒成一定的形状,以此来调整炉子的通风状况。这一工序就叫做扒灰。扒灰作业对后来的整个冶炼蒸馏过程有相当大的影响,它往往要影响炉子燃烧温度的高低和燃烧时间的长短。炉师也非常注意扒灰作业。

如果炉子的架桥砖安放的角度过陡,底灰就要扒成凸形的,当地炉师称为“木梳背”(图 4)。

从图 4 中可以看到,架桥砖倾斜度大,炉子通风性能好,容易使炉内燃烧过猛过速。炉底灰扒成木梳背,实际上是减小了内风口的面积,降低了炉子的通风性能,使炉内燃烧趋于正常。

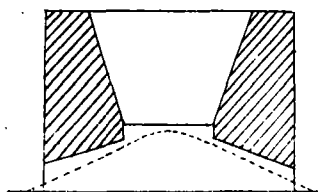


图 4 “木梳背”

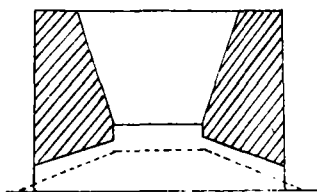


图 5 “四平板”

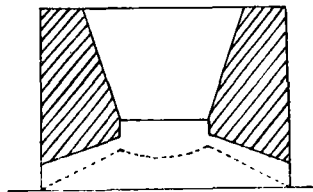


图 6 “船形灰”

如果炉子的架桥砖倾斜角度较为适中,这时应将底灰扒成水平的。水平状的底灰当地称作“四平板”(图 5)。

若是炉子的架桥砖倾斜角度太小(这种炉子一般是不多见的),这时的底灰就要扒成凹形的。这种形状的底灰,当地炉师称为“船形灰”(图 6)。

由此可见,扒灰的目的就是控制适度的通风量,使炉内燃烧正常。由于每个炉子的性能不尽相同,炉子的底灰究竟扒成哪一种形状为最好,这要由炉师经过多次试烧才能确定。

5. 馏前操作 炉子点火后到蒸馏过程开始,这一阶段的操作称为馏前操作。下面将馏前操作的主要工序作一叙述。

(1) 码渣子 蒸馏罐上部约 8 厘米的范围是蒸馏层,锌蒸气就是在这层内冷凝成为液态锌的。控制这一层的温度,使其保持在 800°C 左右,这是传统炼锌的一项重要技术。当地炉师采用炉渣来进行隔离、降温,这一方法既简便又有效。码渣子所使用的渣子,其直径要求大于 3 厘米。渣子太小容易将空隙填满,破坏炉子的通风性能,使火路不畅,甚至造成熄火。因此,要将炉渣筛去细灰和小渣,方可使用。将筛得的大渣均匀地铺堆在煤炭层上,大约 7 厘米厚(渣面与罐口相距约为 1 厘米)。这一作业叫做“码渣子”。码渣子都是由小工操作的。

炉渣具有很好的隔离、降温作用。这一层炉渣紧盖着炭巴层(图 7)。炭巴层(燃烧层)的炉温一般约为 $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$,而一到炉渣层(蒸馏层),炉温骤然降到 800°C 左右,这样,就保证锌的蒸馏过程能够正常进行。

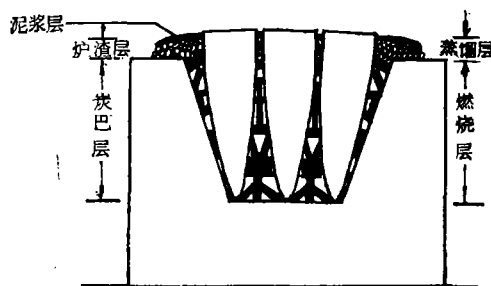


图7 “铅”炉各层示意图

(2) 淋泥浆 为了进一步控制温度,还需要在炉渣层的上面浇上一层约1厘米厚的泥浆,这一工序称作“淋泥浆”。淋泥浆要特别注意掌握时机,淋得迟早都会造成严重后果。淋泥浆是由炉师亲自操作的。

淋泥浆前,首先要配制泥浆。泥浆的配制要求并不高:黄泥配上适量的细炉灰,用水和成稀糊状即可。

淋泥浆时要特别注意炉火燃烧的情况。如果发现炉子火力偏小就要提前淋泥浆。这时泥浆在炉子上形成一层泥浆壳,就象用个大盖子将炉子盖起来一样。这就等于改善了炉子的通风情况,使炉子的火力逐渐增强。如果炉子火力偏大,那么,要推迟淋泥浆。这就等于让炉子敞开多烧一段时间,以分散火力(参见图7)。

泥浆淋得过早,炉温将会升得过高,往往会超过蒸馏罐的耐温能力,使蒸馏罐遭到破坏。另外,冷凝层的温度也会相应升高,使锌蒸气不能正常冷凝,严重影响锌的产量。而且,由于温度过高,延长了炉子的冷却时间,直接影响下一周期的操作。

泥浆淋得过晚,会造成炉温不足,有时还会造成炉子的燃烧时间缩短,这样,就会使氧化锌不能正常还原,大大降低了锌的回收率。

(3) 填兜 氧化锌矿在蒸馏罐内经加热还原后得到的是锌蒸气。锌蒸气还要在冷凝装置内冷凝为液态锌,最后才能得到金属锌。中国古代的炼锌工艺是怎样解决锌蒸气的冷凝问题,在现在已知的文献中没有这方面的记载和说明。妈姑地区所保留的中国古代传统炼锌工艺,使我们能够较为清楚地了解到古代蒸馏炼锌的一些细节。

在妈姑的传统炼锌工艺中,并没有另外装配冷凝装置。锌蒸气的冷凝过程是在蒸馏罐内完成的。填兜就是用泥灰在蒸馏罐的上部约6厘米处作成一兜状隔层,在罐内的上部隔出一冷凝室。锌蒸气就是在此冷凝室内冷凝为液体金属锌的。

兜的使用是一次性的。每炼完一炉锌后,在清理蒸馏罐时都要将原来的兜清除掉。所以,在每一炼锌周期中都要进行填兜作业。

填兜的材料(俗称“兜灰”)是用细炉灰和黄泥浆均匀搅拌而成,以和到能捏成团的程度为宜。兜灰没有严格的比例,只是黄泥的量不能太多。炉灰要筛得很细,而且不能混入杂质。如果兜灰中混入不耐温的杂质,那么,在冶炼过程中就会使兜底形成小孔,产生漏锌现象,而造成不应有的损失。

填兜是在淋泥浆之后进行的,这时蒸馏罐已在炉内敞口预热了三个小时左右。矿料

中的水分和挥发性物质已陆续受热蒸发和挥发,这时用铁钎将蒸馏罐内的矿料捅紧,使蒸馏罐的上部空出 6 厘米左右的空间,接着就开始填兜。兜的形状如图 3 所示。

6. 蒸馏操作 填完兜以后,用罐盖将罐口盖上(但不要盖死,而在兜鼻子相对的一面留出一道出气的狭缝),就可进入蒸馏操作阶段。蒸馏操作的主要目的是调节炉子的燃烧状况,以保证锌的蒸馏过程能正常进行。

(1) “铅”火 在冶炼过程进行到一定的时候,罐盖露缝处会有可燃性气体逸出,用火点燃会发出蓝色的火焰。这是一氧化碳气体。再经过一段时间,火焰颜色渐渐转为绿色,这是锌蒸气燃烧的征象。当地人称这种绿色火焰为“铅”火。

“铅”火在冶炼过程中有很重要的意义。炉师就是凭着观察“铅”火燃烧的情况来了解蒸馏情况的,并据此来调节炉子燃烧的情况。

根据“铅”火出现的早晚,可以判断炉子燃烧的总体情况。“铅”火出现得较早,说明炉子的火力较小,炉子燃烧温度保持在 1000°C 以上的时间不足,使蒸馏罐内的矿料不能完全受热,氧化锌矿不能完全还原,影响锌的回收率。如果“铅”火出得较晚,那么,说明炉子燃烧的火力偏大。遇到这种情况,往往会造成蒸馏罐大量破损,影响锌的产量。

根据“铅”火的大小,可以推知蒸馏的情况。“铅”火过大,说明蒸馏温度偏高,这时就要采取一些降温的措施:将泥浆层的通风眼堵小一些,或用泥浆将炉边盖住。如果“铅”火太小,说明蒸馏温度偏低,这时就要采取升温的措施。

(2) 炉温的情况 在火法炼锌中,要使氧化锌能较快地还原,反应层的炉温应控制在 $1000-1200^{\circ}\text{C}$ 之间(略高于理论值,因为需要把炉壁散热等热量损耗也考虑在内)^①。

锌蒸气是在 $456-850^{\circ}\text{C}$ 的范围内进行冷凝的。温度高于 850°C , 锌蒸气不冷凝;而在低于 419.5°C (锌的熔点)时,锌将冷凝成锌粉。要使锌蒸气很好地进行冷凝,就要将蒸馏层的温度控制在 $450-850^{\circ}\text{C}$ 之间^②。

我们用铂铑合金热电偶对小水井的传统炼锌炉的炉温(在正常冶炼状态下)进行了测量,结果如表 3 所示。

表 3 用铂铑合金热电偶对小水井传统炼锌炉炉温进行测量的结果

炉 层	燃 烧 层 (炭 巴 层)					蒸 馏 层	
炉深(厘米)	30	27	25	20	15	5 (炉渣层)	2 (泥浆层)
测量次数	炉 温 ($^{\circ}\text{C}$)						
1	1180	1000	1000	990	970	810	350
2	1210	1110	—	1050	1030	830	480
3	1195	—	1055	1045	1030	855	445

从上面测得的炉温情况来看,传统炼锌工艺虽然是凭经验来掌握炉温的,但对炉温的控制还是比较准确的。

① 东北工学院有色重金属冶炼教研室等编:《锌冶金》,冶金工业出版社,1978 年,第 123—124 页。

② 《马槽炉炼锌》,冶金工业出版社,1958 年,第 5 页。

7. 后期操作

(1) 舀“铅” 炉子点火后,大约燃烧十六、七个小时,火力渐渐减弱。这时蒸馏罐罐口的“铅”火也逐渐转弱,以至熄灭。这反映蒸馏罐内的反应接近结束,蒸馏过程已进行得差不多。这时就可以进入下一道工序——舀“铅”。

舀“铅”的操作比较简单:先将蒸馏罐的盖子铲开,然后将附着在盖子内表面的锌液用刮刀刮入兜中。舀“铅”时,炉温不能太低或太高。炉温太低,盖子上附着的锌就会凝结,刮不下来;太高则会引起锌的燃烧,俗称“烧兜”。如果遇到烧兜的情况,可浇些水将火淋灭。

舀“铅”结束后,将泥浆层敲开,使炉子逐渐冷却。

(2) 出罐子 兜里的锌冷凝成块后,就可以夹出来,这时的锌块含杂物较多,一般称为毛“铅”块。

毛“铅”块夹出来后,将泥灰做的兜破坏掉,接着将炉渣扒开,把罐子夹出来,将罐子中的蒸馏残渣(俗称“次灰”)倒出来。蒸馏罐经修补后一般还可再用,一个蒸馏罐大约可用十多次。

(3) 炒“铅” 毛“铅”块含杂质较多,还要经过一次熔炼才能浇铸成成品锌锭。熔炼毛“铅”块一般使用普通的铁锅。当毛“铅”块熔化后,杂质漂浮在锌液面上,杂质中多含有一些包有 ZnO 膜的锌粒。为提高锌的回收率,应将这部分锌从 ZnO 膜中解脱出来。当地炉师采用的方法很简单:把一些易燃物质(当地多用废旧的塑料、橡胶制品)放进熔锌锅内让其燃烧,同时用铁勺不断地翻动,这样,就可使锌从 ZnO 膜中解脱出来。当地人称这一操作为炒“铅”。

炒“铅”后,就可将锌液浇铸成锌锭。

一个火一般可炼出五级成品锌 20—25 公斤左右。

(4) 淘铅 蒸馏残渣是炼锌后产生的废物,但里面往往含有炼锌时还原出来的铅粒。当地人有时也从蒸馏残渣中回收铅。回收的方法是用水淘法。铅粒比重较大,用水淘去残渣后,就可得到铅粒。一般来说,每一炉蒸馏残渣可得铅粒 2.5—3 公斤。