

中等专业学校  
教学用书

ZHONGDENG

ZHUANYE

XUEXIAO

JIAOXUE

YONGSHU

# 冶金原理

冶金工业出版社

中等专业学校教学用书

# 冶金原理

山东冶金工业学校 张振威 主编

冶金工业出版社

### 图书在版编目 (CIP) 数据

冶金原理/张振威主编. —北京: 冶金工业出版社,  
1996

中等专业学校教学用书

ISBN 7-5024-1847-4

I. 冶… II. 张… III. 冶金-理论-专业学校-教材  
IV. TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 06876 号

1996

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

北京警官大学印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1996 年 10 月第 1 版, 1996 年 10 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 21.5 印张; 495 千字; 334 页; 1-2000 册

20.20 元

## 前 言

本书是根据 1991~1995 年冶金、有色中等专业学校教材出版规划编写的。

本书为冶炼专业的专业基础课教材，按照提取冶金过程的特点分十一章论述，一至六章属于火法冶金过程，七至十章属于湿法冶金过程，第十一章熔盐电解过程也属火法冶金过程，但考虑到熔盐电解与水溶液电解在原理上相类似，故放在湿法冶金过程之后。

本书由山东冶金工业学校张振威（绪言及第五、九、十、十一章）、长沙工业高等专科学校王钧扬（第一、二、三章）和昆明冶金高等专科学校陈敏如（第四、六、七、八章）编写，由张振威主编。

本书初稿完成后，由株洲冶金工业学校肖英贤、山东铝业公司职工大学岳吉娜和河南冶金工业学校张孝周进行了审阅，提出了许多宝贵意见，特此感谢。

殷切希望读者对本书批评指正。

编 者

一九九三年九月

# 目 录

绪言	1
<b>第一章 冶金炉渣</b>	5
第一节 炉渣在冶金过程中的作用	5
第二节 炉渣的组成	6
第三节 炉渣系二、三元状态图	8
第四节 熔融炉渣的结构	15
第五节 熔融炉渣的物理化学性质	20
第六节 金属在熔渣中的损失	31
<b>第二章 化合物的离解-生成反应</b>	33
第一节 概述	33
第二节 离解-生成反应的 $\Delta G^\ominus-T$ 关系式	34
第三节 氧化物的吉布斯自由能图	39
第四节 氧化物的离解和金属的氧化	47
第五节 碳酸盐的离解	62
<b>第三章 氧化物的还原</b>	68
第一节 氧化物还原反应的一般理论	68
第二节 燃烧反应	70
第三节 氧化物用 CO 和 H <sub>2</sub> 的还原	79
第四节 氧化物用固体碳的还原	84
第五节 复杂化合物和熔体中 MeO 的还原	88
第六节 金属热还原	92
第七节 氧化物还原实例	97
第八节 氧化物还原动力学	104
<b>第四章 硫化矿的火法冶金</b>	107
第一节 概述	107
第二节 硫化物焙烧的热力学	111
第三节 焙烧过程中的气相组成	118
第四节 硫化物焙烧的动力学	122
第五节 造钼熔炼	124
<b>第五章 氯化冶金过程</b>	136
第一节 概述	136
第二节 氧化物和硫化物的氯化	142
第三节 氯化反应的动力学	151
第四节 氯化物的还原	153
<b>第六章 粗金属的火法精炼</b>	158

第一节	粗金属火法精炼的目的、方法及分类	158
第二节	熔析精炼	158
第三节	区域精炼	160
第四节	硫化精炼	164
第五节	氧化精炼	166
第六节	蒸馏精炼	170
第七节	真空精炼	173
<b>第七章</b>	<b>湿法冶金的热力学基础</b>	178
第一节	概述	178
第二节	影响物质在水溶液中稳定性的因素	179
第三节	Me-H <sub>2</sub> O 系的 $\phi$ -pH 图	184
<b>第八章</b>	<b>浸出过程</b>	192
第一节	概述	192
第二节	浸出反应的动力学	196
第三节	氧化矿的酸浸出	199
第四节	金属矿物的配合浸出	204
第五节	硫化矿的浸出	210
<b>第九章</b>	<b>净化与沉积过程</b>	221
第一节	概述	221
第二节	离子沉淀净化	221
第三节	置换净化和置换沉积	232
第四节	有机溶剂萃取	237
第五节	离子交换法	246
第六节	加压氢还原	254
<b>第十章</b>	<b>水溶液电解过程</b>	257
第一节	概述	257
第二节	电极过程电化学动力学	260
第三节	电极过程扩散动力学	266
第四节	电极过程的全极化曲线方程	274
第五节	阴极过程	278
第六节	阳极过程	288
第七节	电流效率和电能效率	292
<b>第十一章</b>	<b>熔盐电解过程</b>	296
第一节	概述	296
第二节	熔盐的结构	297
第三节	熔盐的物理性质	300
第四节	熔盐的迁移性质	308
第五节	熔盐电解时的表面现象	317
第六节	熔盐与金属的相互作用	320

第七节 熔盐电池.....	322
第八节 熔盐电解的电流效率.....	330
参考文献.....	334

# 绪 言

冶金过程包括许多复杂的物理化学变化。冶金原理的任务，就是将物理化学的基本原理应用于冶金过程，以研究和确定冶金过程所遵循的具有普遍意义的物理化学规律，从而为发展新工艺和改造旧工艺以及为有预见性地控制现有生产提供理论根据；同时，将物理化学的实验方法和技术应用于冶金反应的研究。所以，冶金原理又称冶金过程的物理化学，是冶金学的理论基础。

研究冶金反应和研究其它反应一样，首先要研究在给定条件下，反应进行的可能性、方向和限度；如何创造条件使反应沿着预期的方向进行，以达到预期的效果，也就是要研究冶金反应的热力学规律。

热力学的研究只能表明反应进行的可能性，而不能回答实现这种可能性所需要的时间，即不涉及反应的速度问题。热力学只注意反应的始态和末态，而不管过程经历的具体步骤，即不涉及反应的机理问题。而冶金过程还需要研究冶金反应的机理、速度以及怎样创造条件加速反应的问题，因此冶金原理要研究冶金反应的动力学规律。

要了解冶金反应的内在原因，必须从根本上研究参加反应各物质的结构。本书主要研究熔渣和熔盐电解质的结构。

以上三方面，就是冶金原理的基本内容。

由于冶金反应多在高温下进行，而研究高温下的反应存在不少困难，所以冶金原理至今还没有发展成为一门完整的、成熟的学科，并远远落后于物理化学已经达到的水平，不少物理化学方面的成就还不能应用到冶金反应的研究上。目前，不少高温下反应的热力学数据尚不完全，特别是有色金属冶炼过程中的反应；相界面的热力学研究不多；用动力学方法来讨论冶金反应更显得不够。

因此，冶金原理今后的任务是：进一步充实热力学资料；更详细地研究重要冶金反应的机构；深入研究相界面的分子结构，特别是熔融炉渣或熔融电解质与金属相互作用的详细情况。

金属的种类繁多，每一种金属又往往有多种不同的冶炼方法。因此，冶金方法是多种多样的。为了便于学习和研究各种冶金方法的基本原理和工艺过程，一般根据物理化学变化和工艺条件的不同，将每一种冶金方法的工艺过程分解为数个分过程，并且将物理化学变化及工艺条件相似的分过程归为一类，冠以一定的名称。这些分过程称之为单元过程。这样，每一种冶金方法的工艺过程就可以描述为由数个单元过程组成，而用单元过程描述的冶金工艺过程称为冶金原则流程。

常见的单元过程有下列种类：

(1) 焙烧 焙烧就是在适当的气氛中，将矿石、精矿或半成品加热到低于熔点的温度，使其发生物理化学变化，改变成分以适应下一步冶金过程的要求。它是熔炼或湿法冶金前的准备过程。

根据过程中主要物理化学反应性质的不同，可将焙烧分为溶解、氧化焙烧、硫酸化焙烧、氯化焙烧、还原焙烧等类别；根据焙烧后产物物理状态的不同，又可将焙烧分为粉末



焙烧和烧结焙烧两种。前者产物称焙砂，后者产物称烧结块。

(2) 熔炼 熔炼是将矿石或者焙砂、烧结块与熔剂一道进行高温加热熔化，使物料中各组分发生一系列物理化学变化，结果得到粗金属或中间产物（如铕——金属硫化物的互熔体）。

按照熔炼过程物理化学反应的特点，熔炼可分为还原熔炼、造铕熔炼、沉淀熔炼、氧化熔炼、氯化熔炼等类别。

为了强化熔炼过程或适应特殊要求，现在采用了一些新的冶炼方法，如旋涡熔炼、闪速熔炼、真空熔炼、热还原熔炼、富氧熔炼、飘浮熔炼等。

(3) 吹炼 吹炼实质上就是氧化熔炼，即将造铕熔炼所得到的各种铕熔体，在转炉中借助鼓入空气中的氧，使铕中的铁、硫或其它杂质氧化除去，最后获得金属。

吹炼主要用于铜和镍的冶炼。

(4) 蒸馏 蒸馏是利用在某一温度下各种物质挥发性不同的特点，分离出液体混合物中某些组分或从矿石、中间产物中提取易挥发金属或金属化合物的方法。例如蒸馏法炼锌，就是在高于锌的沸点（906℃）的温度和还原气氛下，将锌从其氧化物中还原出来，并成蒸气状态挥发，进入冷凝器后即得到粗锌。而脉石和其它杂质氧化物则留在蒸馏残渣中。

(5) 火法精炼 用各种方法（电解精炼除外）除去熔融粗金属中杂质的精炼过程称为火法精炼。根据金属和杂质的不同特性，常用的精炼法有加剂法、熔析法、精馏法和带熔法等。

(6) 浸出 将固体物料（矿石、精矿或其它中间产品）加入液体溶剂内，使固体物料中的一种或几种有用成分溶入溶剂中，以便下一步从溶液中提取金属。这种工艺过程便称为浸出，它是湿法冶金的主要过程。

(7) 净化 在浸出过程中，除了所要提取的金属进入溶液外，还有一些杂质也或多或少进入溶液中。有的杂质对下一步提取金属没有妨碍，有的杂质则有干扰作用，必须设法除去。在提取金属之前，从浸出液中除去有害杂质的过程便称为净化。净化是湿法冶金的第二个主要过程。

(8) 沉积 从净化后的溶液中使有价成分呈纯态析出的过程称为沉积。它是湿法冶金最后一个重要过程。

(9) 水溶液电解 水溶液电解就是在电解质水溶液中，插入两个电极并通以直流电，使其发生电化学反应的工艺过程。重金属电解过程多采用水溶液电解。

电解过程因使用阳极不同，又分为不溶性阳极电解和可溶性阳极电解。前者用于金属的电解沉积，后者用于金属的电解精炼。

(10) 熔盐电解 熔盐电解是用熔融盐类作电解质的电解过程。

熔盐电解主要用于制取轻金属和稀有金属，因为这些金属负电性很大，不能采用水溶液电解制取。重金属也有采用熔盐电解的，如在熔融氯化物中用其硫化物进行电解以制取铅和锌。

熔盐电解也有电解沉积和电解精炼之分。

以上所说的单元过程可分为火法冶金过程和湿法冶金过程两大类。所有在高温下进行的冶金过程都属于火法冶金过程；而在普通温度下各种溶液中进行的冶金过程都属于湿法冶金过程。例如焙烧、熔炼、熔盐电解等单元过程都是火法冶金过程；而浸出、净化、沉

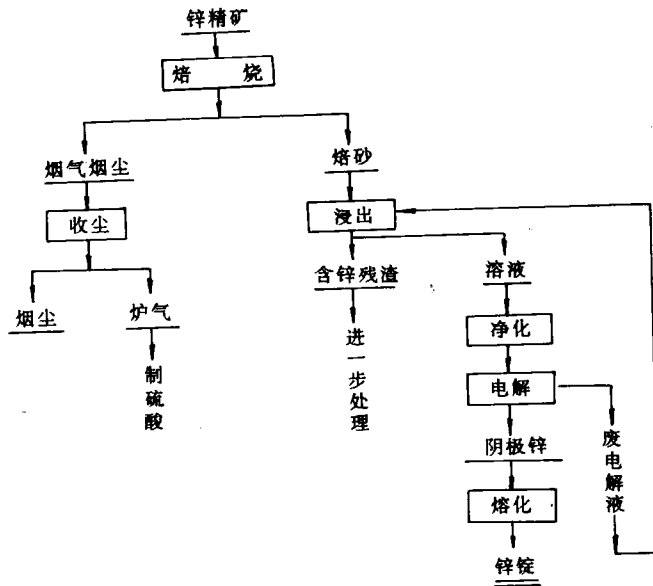


图 0-1 湿法炼锌原则流程图

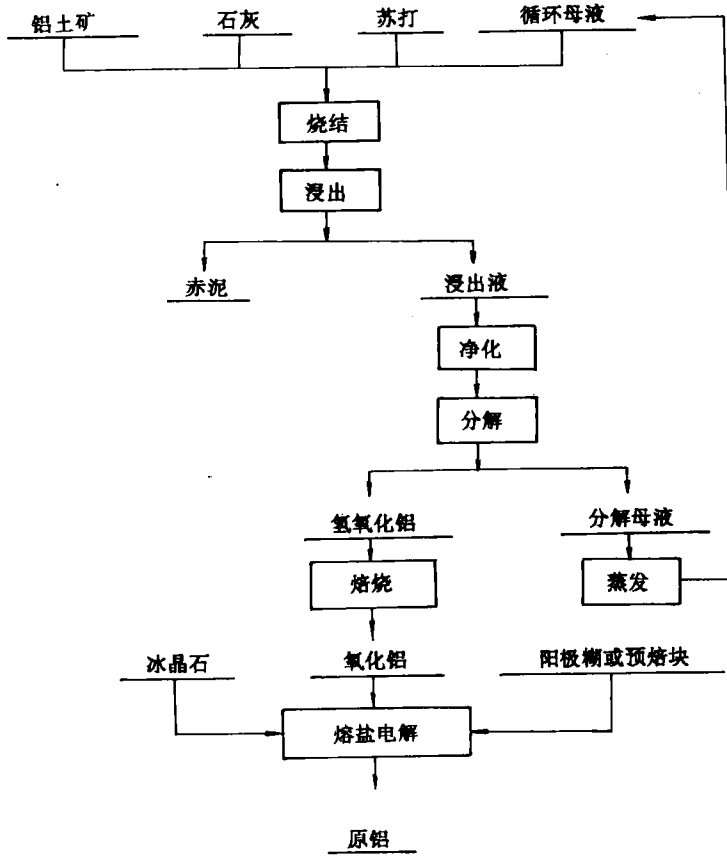


图 0-2 炼铝原则流程图

积、水溶液电解等单元过程都是湿法冶金过程。

有的金属的冶炼采用火法冶金过程；有的金属的冶炼采用湿法冶金过程；有的则是两种过程兼用或两种过程并用。例如铜的冶炼简单原则流程是依次将铜的硫化精矿进行焙烧、造钼熔炼、吹炼、火法精炼和水溶液电解精炼等单元过程，最终制得纯铜。又如锌的冶炼可以将硫化矿经过焙烧，然后混入还原剂进行蒸馏得到粗锌，最后经过精馏制得纯锌；也可以经过焙烧后进行浸出、净化和水溶液电解制得纯锌。

为了加强直观性和便于表达，多采用原则流程图来表达冶金过程。图 0-1 和图 0-2 分别为炼锌和炼铝的原则流程图。

## 习 题

1. 冶金原理的性质、任务是什么？
2. 冶金原理研究的内容主要有哪几方面？
3. 何谓单元过程和冶金原则流程？
4. 主要的单元过程有哪些？其定义如何？

# 第一章 冶金炉渣

## 第一节 炉渣在冶金过程中的作用

炉渣是火法冶金的必然产物，是熔炼过程中各种氧化物的熔合体。炉渣的组成主要来自矿石、熔剂和燃料灰分中的造渣成分。由于火法冶金的原料和冶炼方法种类繁多，因而炉渣的类型很多，成分非常复杂，除氧化物之外，炉渣还可能含有氟化钙、氯化钠、硫酸盐等盐类。

炉渣在冶金过程中的主要作用是使矿石中的脉石、熔剂和燃料中的灰分集中，并在高温下与主要的熔炼产物（金属、铕等）分离。

一般来说，矿石中的废石量多于有价金属量，所以，熔炼过程中产出的炉渣量多于提取的金属量。在有色冶金中，炉渣的产出量一般为所提取的金属或铕的倍数是：按重量计为3~5倍，按体积计为8~10倍。矿石的品位越低，这个倍数越大。炉渣数量之大，不仅造成了金属的损失，而且熔化时也要消耗大量的燃料，致使生产成本增高。但是，炉渣的产出除了前述主要作用外，它在冶金过程中还具有如下积极作用：

1) 炉渣是一种介质。在炉渣中进行着许多极为重要的冶金反应。例如，在铅鼓风炉还原熔炼过程中，溶解在炉渣中的硅酸铅便可直接从炉渣中被还原剂（CO、C、Fe等）还原。金属在渣中的损失主要决定于这类反应的完全程度。另外，在炉渣中进行着金属液滴或铕液滴的沉降分离，沉降分离的完全程度对金属在炉渣中的机械夹杂损失起着决定性的作用。

2) 对熔炼竖炉来说（如鼓风炉），炉渣的熔点决定着炉内可能达到的最高温度。选用易熔的炉渣，炉内不可能得到高温。增加燃料的消耗量，只会加快炉料的熔化速度，而达不到提高炉温的目的。要想提高炉温，只有选用熔点更高的炉渣。这一理由，我们可以用类似的例子来理解。例如加热水时，当温度已达到沸点后，继续加热不能使水温升高，只能加强水的汽化作用。

3) 在金属和合金的熔炼与精炼时，炉渣与金属熔体的组分相互进行反应，从而可以通过炉渣对杂质的脱除和浓度加以控制。同时，在某些冶炼过程中，覆盖在金属或合金表面的炉渣，可以作为保护层，以防止金属或合金受到炉气的危害或空气的氧化。

4) 在某些情况下，炉渣是提取主金属的中间产物。例如，对铜、铅、砷和其他杂质较多的锡矿，一般采用造渣熔炼，使90%的锡入渣，然后再从锡渣中提取金属锡。又如，用钛铁矿炼钛，常先用电炉熔炼成高钛渣，再进而提取钛。

5) 在某些情况下，炉渣能起到电热体、传热介质的作用。例如，在电炉熔炼中，可用调节电极插入渣中深度的方法来调节电炉的功率。故此，炉渣起到了电阻发热体的作用。对从上部加热熔池（如反射炉、电炉等）的熔炼过程来说，炉渣可把热量传递给金属熔体，起到了传热介质的作用。

炉渣在冶金过程中也有不利的一面，即：

1) 炉渣能侵蚀炉衬，缩短炉衬寿命。

2) 炉渣不但夹杂有金属小珠粒及未还原的金属氧化物，而且炉渣对某些有色金属有微

量的溶解。这些都将导致金属在渣中的损失而降低金属的回收率。

为使炉渣在冶金过程中发挥其有利的作用，尽量抑制其不利的作用，必须根据各种有色金属冶炼过程的特点，合理选择炉渣成分，使其物理化学性质符合冶金过程要求。

## 第二节 炉渣的组成

冶金炉渣的组成十分复杂，除含有数种以上的氧化物之外，还有氟化物、硫化物等其他化合物。不过，就有色冶金炉渣而言，含量最多的是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{FeO}$ ，这三种氧化物通常占炉渣总量的 80% 以上。

部分有色冶金炉渣的组成列于表 1-1 中。

炉渣中的氧化物，按其酸碱性可分为以下三类：

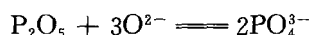
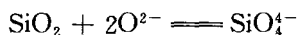
1) 碱性氧化物，主要有  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$  等。这类氧化物在熔渣中能离解为正离子和氧离子。如：



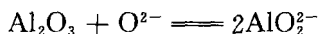
表 1-1 部分有色冶金炉渣的组成 ( $W_b \times 100$ )

炉渣成分	铜反射炉 造钨熔炼	冰铜转炉 吹 炼	硫化镍矿电 炉造钨熔炼	铅鼓风炉 还原熔炼	锌鼓风炉 还原熔炼	锡 精 矿 电炉熔炼
$\text{SiO}_2$	34~49	22~28	35~45	20~27	14~22	26~32
$\text{CaO}$	5~13	—	2~5	9~20	16~30	32~36
$\text{FeO}$	38~50	$\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 60~70	30~50	25~35	30~42	3~5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3~7	1~5	5~10	1~4	5~9	10~20
$\text{MgO}$	—	0.3~0.5	5~20	—	—	—
$\text{ZnO}$	—	—	—	5~30	4~10	—
$\text{Cu}$	0.2~0.4	1.5~2.5	—	—	—	—
$\text{Ni}$	—	—	0.1~0.25	—	—	—
$\text{Pb}$	—	—	0.5~1.3	—	0.4~0.6	—
$\text{Sn}$	—	—	—	—	—	0.25~0.9
$\text{S}$	0.7~1.6	1~2	—	—	—	—

2) 酸性氧化物，主要有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  等。这类氧化物在熔渣中能吸收渣中的氧离子而形成配合阴离子。如：



3) 两性氧化物，如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等。这类氧化物在强碱性炉渣中呈酸性，与氧离子结合形成配合阴离子；在强酸性炉渣中呈碱性，离解出氧离子。如：



在生产实践中，通常用硅酸度来表示炉渣的酸碱度。所谓硅酸度就是炉渣中酸性氧化物的氧量与碱性氧化物的氧量之比，即

$$\text{硅酸度} = \frac{\text{酸性氧化物中氧物质的量之和}}{\text{碱性氧化物中氧物质的量之和}}$$

炉渣中的酸性氧化物实际上只有  $\text{SiO}_2$ ，而炉渣中其他氧化物大都列为碱性氧化物， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  按  $\text{FeO}$  计算， $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  因为是两性氧化物，可以忽略不计，但当炉渣中含  $\text{SiO}_2$  高时可将其列入碱性氧化物。因此，硅酸度可用下列公式表示：

$$K = \frac{O_{\text{SiO}_2}}{\Sigma O_{\text{MeO}}} \quad (1-1)$$

式中  $K$  —— 硅酸度；

$O_{\text{SiO}_2}$  —— 炉渣中  $\text{SiO}_2$  的氧含量；

$\Sigma O_{\text{MeO}}$  —— 炉渣中碱性氧化物的总含氧量。

**例 1-1** 某炼铜厂所产炉渣成分为 ( $W_B \times 100$ ):  $37.9\text{SiO}_2$ 、 $8.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $46.7\text{FeO}$ 、 $1.7\text{CaO}$ 、 $1.9\text{MgO}$ ，试求硅酸度。

**解** 按 100kg 炉渣计算。

$$\begin{aligned} K &= \frac{37.9 \times \frac{32}{60}}{8.5 \times \frac{48}{102} + 46.7 \times \frac{16}{71.8} + 1.7 \times \frac{16}{56} + 1.9 \times \frac{16}{40.3}} \\ &= 1.29 \end{aligned}$$

对于含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  较多，而其他酸性氧化物和碱性氧化物较少的炉渣，其酸碱性可用碱度来表示。所谓碱度，就是碱性氧化物和酸性氧化物浓度的比值。若以质量分数 ( $W_B$ ) 表示浓度，则

$$\text{碱度} = \frac{W_{\text{CaO}}}{W_{\text{SiO}_2}} \quad (1-2)$$

根据硅酸度 ( $K$ ) 值的大小，习惯上将炉渣分为酸性渣和碱性渣。一般认为， $K \geq 1.5$  的为酸性渣， $K \leq 1$  的为碱性渣。

工业炉渣也可按生成方式和在熔炼过程中的作用分为三种：熔炼渣、精炼渣和合成渣。熔炼渣是在熔炼矿石过程中产生的渣，即在有色冶金熔炼炉中，矿石中的脉石与熔剂及燃料中的灰分互相熔融而形成的炉渣。这种渣具有一定的除去金属中杂质的能力。粗金属在氧化气氛中精炼时，杂质氧化形成的渣，称为精炼渣。例如，粗铜在火法精炼时鼓入空气使铜水内形成  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，而后  $\text{Cu}_2\text{O}$  使其中的杂质氧化造成精炼渣而被除掉。这种渣往往含有大量的金属及其氧化物，因而必须再处理。合成渣系按精炼的需要配制而成。例如，粗铅碱性精炼是以  $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  配成的低熔点熔体，将熔融粗铅在其中循环，从而使粗铅中的  $\text{As}$ 、 $\text{Sb}$  和  $\text{Sn}$  三种杂质氧化而溶于其中，这种渣称合成渣。

炉渣成分（或称渣型）的选择极为重要，选择得当，在很大程度上可以保证冶炼作业顺利进行，降低生产费用，减少金属在渣中损失。选择炉渣成分时应遵循下列原则：

1) 应能满足冶金过程的要求。所选渣型应能最大限度地集中溶解炉料中有害的或无价值的成分，以达到金属与杂质分离的目的。同时，所选渣型又要尽可能少地溶解和夹带炉料中的有价金属。

2) 最低的造渣费用。一般而言，熔炼矿石时，其中的脉石成分很少能单独满足造渣要求，在大多数情况下需要添加熔剂，以便与脉石组成合理的炉渣。但其用量过大，不仅增加费用，也因造成渣量大而使燃料消耗增高、金属损失增大。熔剂品种的选择系根据原料中脉石性质而定。熔炼含碱性脉石多的矿石时，需配入酸性熔剂石英石，此时选用的炉渣

碱性愈强，配入的石英石就愈少。熔炼含酸性脉石高的矿石时，则需配入碱性熔剂石灰石，选用的炉渣酸性愈高，配入的碱性熔剂可以愈少。总之，熔炼酸性矿石时，尽可能选用酸性炉渣；而熔炼碱性矿石时，应选用碱性炉渣。

如果矿石中所含的  $\text{SiO}_2$  和碱性氧化物的量与造成炉渣的成分大体上相符合，则熔炼这种矿石或精矿时就不需配入熔剂。这种矿称为自熔矿；

3) 粘度、密度要小。通常液态炉渣与金属在熔炼完成以后的分离是靠重力沉降与分层，炉渣浮于液态金属之上，由渣口放出。稠而粘、密度大的炉渣，影响渣与金属的分离，导致渣含金属增高，金属回收率降低；

4) 炉渣的熔点要适当。也就是说，炉渣的熔点要与冶炼过程的条件相适应。例如，锑还原熔炼过程要求炉渣尽可能地易熔；相反地，对于鼓风炉熔炼过程，则要求炉渣有较高的熔化温度。

5) 腐蚀性要小。筑炉耐火材料的成分与渣成分相似，也是由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  等氧化物组成，因此必须选择与液态炉渣相接近的耐火材料。为了不使耐火材料遭受过度的腐蚀，渣型的选择也就受到一定的限制。

### 第三节 炉渣系二、三元状态图

前已述及，有色冶金炉渣主要由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{CaO}$  三种氧化物组成，因而有色冶金炉渣的组成和物理化学性质在很大程度上与  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  三元系状态图有关。为了深入分析这个三元系状态图，有必要先了解构成这个三元系的  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  等两个二元系。

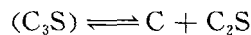
有的炉渣则与有色冶金的某些物料，如铝土矿石灰烧结法的熟料，密闭鼓风炉炼铜的代用熔剂高炉渣等有关，主要由  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  三种氧化物组成，因此，将  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  三元系状态图及与之有关的  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  二元系状态图一并进行分析。

为了简便起见，在对以下状态图的分析中，以 A、S、C、F 分别代表  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{FeO}$  等氧化物，化合物物质的量标于右下角，如以  $\text{C}_2\text{S}$  代表  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ， $\text{C}_2\text{AS}$  代表  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 。对不稳定化合物则加括号，如  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  为不稳定化合物，表示为  $(\text{C}_3\text{S})$ 。

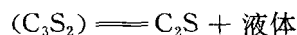
#### 一、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 二元系

图 1-1 为  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  二元系状态图。图中有四条垂直线，表示有四种化合物：两种稳定化合物正硅酸钙  $\text{C}_2\text{S}$  和偏硅酸钙  $\text{CS}$ ；两种不稳定化合物硅酸三钙  $(\text{C}_3\text{S})$  和二偏硅酸三钙  $(\text{C}_3\text{S}_2)$ 。通过这两种稳定化合物可把相图分为三部分，亦即  $\text{C}-\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}-\text{CS}$  和  $\text{CS}-\text{S}$  三部分相图。

$\text{C}-\text{C}_2\text{S}$  部分：这是一个具有共晶体的相图，其共晶温度为  $2050^\circ\text{C}$ 。但其内部存在一个不稳定化合物  $(\text{C}_3\text{S})$ ， $2150^\circ\text{C}$  分解， $1250^\circ\text{C}$  以下不存在， $1250^\circ\text{C}$  时进行共析反应：



$\text{C}_2\text{S}-\text{CS}$  部分：这一部分和  $\text{C}-\text{C}_2\text{S}$  部分一样，也是一个具有共晶体的二元相图。共晶温度为  $1460^\circ\text{C}$ 。该二元系有一不稳定化合物  $(\text{C}_3\text{S}_2)$ ，它是由包晶反应形成的，在  $1464^\circ\text{C}$  发生分解：



CS—S 部分：该二元系除在 1436℃ 进行共晶反应外，在 CaO 含量  $W_{CaO} \times 100 = 0.6 \sim 28$  的组成范围内 (A、B 两点之间)，还存在液相分层区，1705℃ 以上互为饱和的二液相平衡共存，温度升高，两液相饱和浓度相互接近，据资料表明，当温度达到 2100℃，CaO 的质量分数  $W_{CaO} \times 100 = 10$  左右时，两液相区消失，成为单一相。1705℃ 时进行偏晶反应：

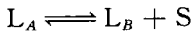
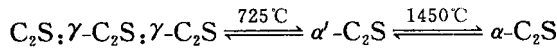
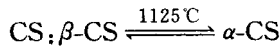
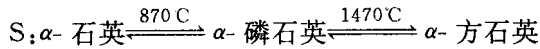


图 1-1 中化合物 S、CS、 $C_2S$  在不同温度时有不同的结晶形态。在相图中所有的晶型转变线都是用注明温度的横轴平行线表示的。各化合物的晶型转变温度为：



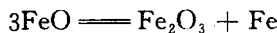
$SiO_2$  发生晶型转变时，都要发生体积膨胀，在 870℃ 时由  $\alpha$  石英转变为磷石英，体积膨胀 12.7%。当温度升至 1470℃ 时， $\alpha$  磷石英转变为  $\alpha$  白硅石，体积也膨胀 4.7%。在使用  $SiO_2$  作耐火材料（硅砖）时，应特别注意这个问题。

当  $Ca_2SiO_4$ （即  $C_2S$ ）发生晶型转变时，由  $\alpha'$  晶型转变为  $\gamma$  晶型， $\gamma$  晶型的体积比  $\alpha'$  晶型的大，在发生晶型转变时，体积膨胀约 10%，使  $Ca_2SiO_4$  在冷却过程中发生粉碎现象。有的电炉在冷却过程中发生粉碎现象就是这个原因。

从图 1-1 还可以看出，只有在 CaO 的质量分数  $W_{CaO} \times 100 = 32 \sim 59$  的狭窄范围内，其熔点才不高于 1600℃，其中熔点最低的两个共晶点  $E_1$  和  $E_2$ ，熔化温度也分别高达 1436℃ 和 1460℃。若 CaO 的含量超出上述范围，熔点都显著地升高，尤其是向 CaO 增加的方向，熔点的升高更加显著。可见使用这种二元系作有色冶炼的炉渣时，其熔点就不太适合。不过，CaO 能降低炉渣的密度，并且纯石灰质的硅酸盐溶解重金属硫化物的能力比较小，所以作为造渣的一个组分，还是比较有利的。

## 二、FeO— $SiO_2$ 二元系

图 1-2 为 FeO— $SiO_2$  系状态图。FeO 在低温下不稳定，在高温下易氧化为高价氧化物，另外，FeO 的硅酸盐熔化后，其中的 FeO 也易分解为  $Fe_2O_3$  并析出 Fe：



可见，FeO 并不是一个定组成化合物，而是一个溶解有高价铁氧化物的固溶体。因此，图 1-2 并不是一个真正的二元系状态图。这个图是把熔体内的铁氧化物全部换算成 FeO 而绘

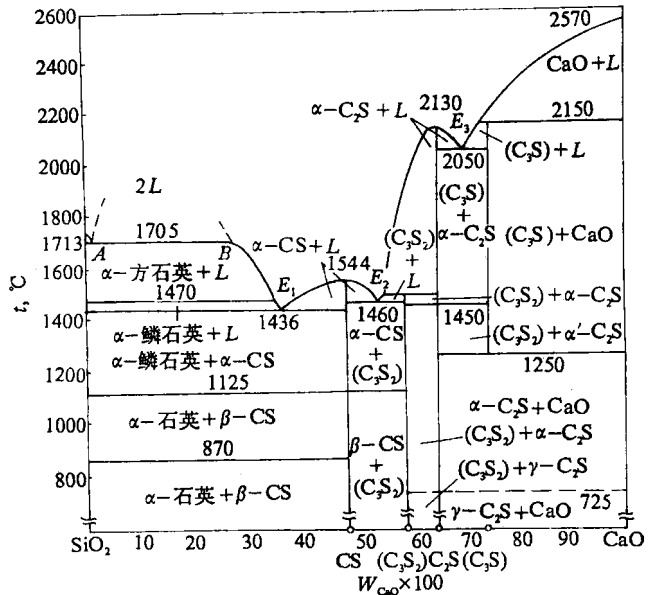


图 1-1 CaO— $SiO_2$  系状态图



制出来的。

由图 1-2 可见,该体系存在一稳定化合物铁橄榄石  $F_2S$ , 熔化温度为  $1205^{\circ}C$ , 其液相曲线是平滑的, 说明该化合物熔化时易分解。此外,  $FeO$  与  $SiO_2$  还可生成另一种不稳定化合物偏硅酸亚铁  $FeO \cdot SiO_2$ , 易分解为铁橄榄石和二氧化硅:  $2(FeO \cdot SiO_2) = 2FeO \cdot SiO_2 + SiO_2$ , 故未出现在状态图中。图 1-2 中有两种共晶, 其共晶温度几乎相等, 分别为  $1177^{\circ}C$  和  $1178^{\circ}C$ 。

图 1-2 上部的曲线表示在液相线温度时熔体中  $Fe_2O_3$  含量随  $SiO_2$  含量的变化情况。从此曲线可以看出, 当没有  $SiO_2$  存在时, 液体中  $Fe_2O_3$  含量  $W_{Fe_2O_3} \times 100 = 11.56$ , 随着  $SiO_2$  含量的增加, 液相中  $Fe_2O_3$  含量降低, 当液相成分接近铁橄榄石 ( $W_{SiO_2} \times 100 = 29.4$ ) 时, 熔体中  $Fe_2O_3$  的含量为  $W_{Fe_2O_3} \times 100 = 2.25$ 。

由图 1-2 还可以看出, 当  $SiO_2$  含量  $W_{SiO_2} \times 100 = 30$  左右时, 体系的熔化温度最低, 约为  $1200^{\circ}C$ 。因此, 就熔化温度而言, 该炉渣能完全满足有色冶炼过程的要求。然而, 这类炉渣含  $FeO$  高, 不但密度大, 与金属和铈的分离不好, 而且溶解硫化物的能力强, 金属在炉渣中的损失大。

另外, 用高铁质的强碱性炉渣进行还原熔炼时,  $FeO$  可能部分地还原成金属铁。金属铁沉积于炉缸, 形成所谓“铁质底结”, 给熔炼操作造成困难。

综上所述, 纯氧化亚铁的硅酸盐也不能单独用作有色冶炼炉渣。如果往炉渣中加入  $CaO$ , 即可改善炉渣的上述性能。

### 三、 $CaO-FeO-SiO_2$ 三元系

前已述及, 纯氧化钙硅酸盐或纯氧化亚铁硅酸盐都不适合于作有色冶金炉渣。在生产实践中, 能符合有色冶炼过程要求的炉渣是铁钙硅酸盐的熔合体, 它的基本组成为  $FeO$ 、 $CaO$ 、 $SiO_2$ 。图 1-3 为  $CaO-FeO-SiO_2$  三元系状态图。

与  $FeO-SiO_2$  二元系一样, 由于存在  $FeO$  分解、氧化等原因, 所以图 1-3 也不是一个真正的三元系状态图。

由该图可以看出, 该体系中有:

二元化合物六个。其中稳定二元化合物有  $CS$ 、 $C_2S$  和  $F_2S$ ; 不稳定二元化合物有  $(C_3S)$ 、 $(C_3S_2)$  和  $(FS)$ 。另有一个三元化合物钙铁橄榄石  $CFS$ , 这是一组成及熔点皆不固定的固熔体。

二元共晶点六个, 二元包晶点二个, 在边线上分别用  $E$ 、 $P$  表示。

初晶区十三个。图中 I ~ XIII 区域为化合物的结晶析出初晶区。各标号所表示的析出物分别为: I、II、III —  $\alpha$ -方石英; IV —  $\alpha$ -鳞石英; V —  $\alpha$ -CS; VI —  $\beta$ -CS; VII —

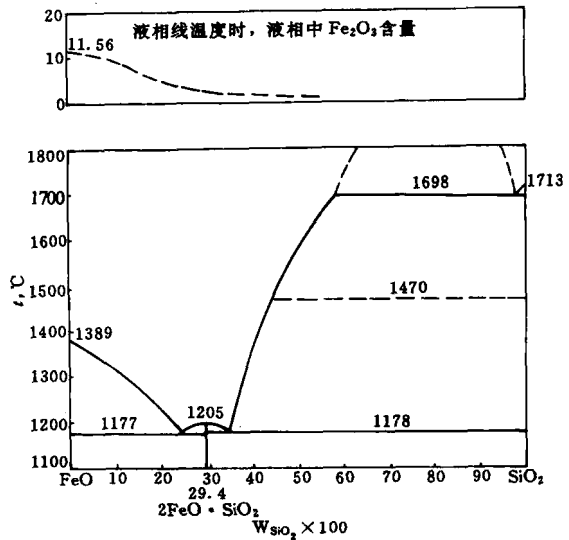


图 1-2  $FeO-SiO_2$  系状态图