

76.11
752
31

火法冶金原理

[加] C. B. 奥尔考克 编著
陶少杰 黄务淦 秦民生 译



火法冶金原理

〔加〕 C. B. 奥尔考克 编著
陶少杰 黄务涤 秦民生 译

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 10 1/4 字数 268 千字

1980年8月第一版 1980年8月第一次印刷

印数00,001~3,300册

统一书号: 15062·3551 定价 1.30 元

译者的话

本书是根据美国学术出版社 (Academic Press, 分设在伦敦、纽约和旧金山) 1976年英文版《Principles of Pyrometallurgy》(火法冶金原理) 一书译出的。原书系加拿大多伦多大学 C. B. Alcock 编著, 是一本综合论述火法冶金基本理论的参考书, 可供我国冶金高等院校教师、学生、研究生和有关科研人员阅读。全书分三篇: 第一篇从气-固相反应的角度对冶金原料预处理问题进行了系统的讨论; 第二和第三篇分别论述了金属的提炼和精炼过程。把冶炼过程的氧化、还原、卤化、溶液、金属-炉渣、熔盐电解等物理化学规律, 同有关的工艺流程结合起来, 既涉及到有色金属和钢铁冶炼的广泛领域, 又不流于繁琐和罗列, 内容比较精练, 理论上也具有一定深度。这对我国冶炼工作者提高理论水平和克服专业划分过细的缺点都是有益的。本书在理论阐述方面不够深入浅出, 定量计算较少, 这是不足的地方。对原版中一些明显的差错, 译文尽量作了订正。人名和某些专门术语基本保留原文而未用音译。译文中不当之处希读者批评指正。

前 言

自法拉第学会发表“冶金过程物理化学”这个概念以来，迄今已25年了。在这段时间中，高温科学家们的大量试验成果和理论工作积累起来的丰富资料，形成了为现代高等学校学生讲授这门课程的基础。今天，金属冶炼的工业生产，象矿物精选和能量生产中存在的问题一样，在社会的和经济的压力下，发生着变化。因此，在本书中我准备在火法冶金物理化学方面为未来的高等学校学生提供一些必要的资料，使他们知道今天的生产为什么是这样，并学习在设计新流程时知道应该如何应用这些资料。从这本书中还应懂得，火法冶金流程的设计，需要更多地熟悉范围宽广的高温系统的物理化学原理。作为无机化学的一个分支，由于各种金属反应的复杂性，使各金属在化学上都占有一个专门的领域。冶金工作者只有把一般原理与具体实践结合起来，才能把金属和炉渣分开来。而且这种作业进行起来还常常是比较艰难的。由于上述原因，本书的结构是按实际工业生产流程来叙述的，而对任何专门过程中的问题，则都采用选择一些将来需要应用的范例和定量公式的办法来论述。

同任何其他事业一样，完成这本书既要有作者本人的大量成果和勤奋工作，也要有别人的协助和充实。我要衷心感谢我校的同事们，特别是他们中间的J.M.Toguri博士、A.McLean博士、S.Zador博士和K.T.Jacob博士，感谢他们允许我从他们的论著和教材中自由地选用最新的材料。

良好的学校环境使我能在完成本书时避免了很多不易发现的内在缺陷。

在完成本书过程中，我的秘书I.G.Warnock在非技术性工作方面非常耐心地给了我很多帮助，费了她不少精力，也在这里对她表示谢意。

目 录

绪论	1
----------	---

第一篇 固 态 过 程

第一章 火法冶金原料	4
第二章 焙烧过程热力学	6
第一节 硫化物的氧化	6
第二节 纯氧化物和纯硫化物的生成自由能的测定	9
第三节 硫酸盐的生成自由能	12
第四节 Born-Haber循环和硫化物的氧化	13
第五节 铁-硫-氧凝聚相系统和化学势图	18
第六节 金属氧化物的硫酸盐化	21
第七节 硫化物焙烧过程中的气相组成	24
第三章 固态卤化反应	28
第一节 难熔金属氧化物的氯化	28
第二节 氯化反应平衡	31
第三节 卤化物的挥发分离	33
第四节 高温下蒸气压的测定	36
第五节 化学传输反应	40
第六节 与金属价有关的键能	42
第七节 卤素反应剂的选择	45
第四章 固态反应动力学——固体和气体的运动性	46
第一节 传输现象	46
第二节 纯金属中的扩散	49
第三节 单一化合物中扩散系数的测定	52
第四节 化合物中的扩散系数和点缺陷	56
第五节 氧化物系统的剪切结构	59
第六节 氧化物中的电子传输	59
第七节 气体传输特性	62

第五章	固态过程反应机理	64
第一节	金属粉的烧结——作为驱动力的表面能	64
第二节	金属氧化物粉末的烧结	70
第三节	硫化铁 $FeS_{1+\delta}$ 的氧化——由抛物线速度规律转向直线速度规律	73
第四节	扩散控制反应的抛物线规律	74
第五节	直线速度规律	76
第六节	复合硫化物的氧化——阳离子的竞争氧化	77
第七节	硫酸盐化焙烧动力学——降低化学势，增进扩散	78
第八节	锌的硫化物的氧化动力学——表面吸附控制	80
第九节	铁的氧化物的还原——反应速度扩散控制	83
第六章	气-固相反应中的传热	91
第一节	从固体传热给气体的给热系数	94
第二节	自然对流传热	96
第三节	单粒的传热——固体流化焙烧	97
第四节	辐射热损失	99
第七章	工业焙烧设备	101

第二篇 生成液态或气态金属的提炼反应

第八章	金属提炼反应的热力学	105
引言	105
第一节	平衡时金属-炉渣间的分配	109
第二节	简单渣系的实验研究	113
第三节	液态合金系统的热力学	117
第四节	生成热的测定	128
第九章	金属-炉渣系统的动力学	129
第一节	液态金属与炉渣的分离	129
第二节	粘度的测定	132
第三节	金属同卤化物炉渣的分离	133
第四节	元素从金属向炉渣迁移的动力学	134
第五节	液体系统中的扩散机理	142
第六节	金属-炉渣传输反应机理	144

第十章 硫化物氧化生成金属	146
引言	146
第一节 用辰砂炼汞	146
第二节 生产铅的NEUNHAM 法	148
第三节 铜的熔炼	154
第四节 融熔铈的热力学	154
第五节 三元系实验数据的评价	158
第六节 铜的转炉冶炼	162
第七节 从液体铈中直接提炼镍	167
第十一章 用碳还原金属氧化物	170
引言	170
第一节 高炉中焦炭的燃烧	172
第二节 高炉炼铁	176
第三节 液态铁中稀溶质的热力学	179
第四节 高炉中的脱硫	196
第五节 复合炉渣的热力学计算	198
第六节 鼓风炉生产铅锭	202
第七节 用碳还原锌的氧化物	205
第八节 氧化锡的还原	208
第十二章 用活泼金属还原氧化物和卤化物	212
引言	212
第一节 活泼金属还原反应的热平衡	213
第二节 “绝热系统” 近似法	215
第三节 还原剂的选择	215
第四节 铝热法的热平衡	216
第五节 铝热还原的热力学	218
第六节 用硅还原镁	220
第十三章 熔盐的电解还原	222
引言	222
第一节 金属在熔融氯化物中的溶解度	225
第二节 从混合盐中沉积金属	227
第三节 生产钠的Downes 电解槽	231
第四节 铝的生产	232

第五节 混合阴离子导体	234
-------------------	-----

第三篇 金属精炼过程

第十四章 引言	237
第一节 稀溶液的热力学性质	237
第二节 液态金属中稀散杂质的扩散	243
第三节 气体中稀散组分的扩散	244
第十五章 区域熔炼	246
第十六章 液体蒸馏	251
新Jersey炼锌法	255
第十七章 炼钢	256
第一节 贝斯麦转炉	256
第二节 碱性平炉及氧气顶吹转炉 (L-D法)	259
第三节 碳-氧反应	262
第四节 脱磷模型	264
第五节 脱氧作业	268
第十八章 钢的真空精炼	270
第一节 气体元素的去除	273
第二节 在真空条件下CO的析出	276
第十九章 用惰性气体去除钢中杂质	277
第一节 CO析出动力学	282
第二节 用惰性气体处理脱碳	282
第二十章 铅的精炼	284
第二十一章 锆的精炼	290
第二十二章 电精炼法	295
第一节 电化学精炼	296
第二节 溶盐电解精炼	298
第三节 电渣精炼	300
第四节 电渣精炼的热力学	303
参考文献与推荐读物	308

绪 论

金属冶炼的定量阐述已发展到这样一个阶段，即现在工业上应用的很多流程，均可以在符合逻辑的物理化学体系中加以说明。在这方面的发展步伐，很大程度上取决于我们高温化学实验能力的提高速度。由于冶炼所用的原料常较复杂，用于说明一个过程所需的资料的精确性在理论上又常被估计过高，所以目前在我们的知识宝库中，计算方法对理论的贡献仍不太大。但是，由于几乎对现代工业的每一个状况都进行过实验研究，根据这些研究结果，现在已有可能来评价实际情况。

火法冶金物理化学的研究工作的作用，常常由于那些直接从事金属制造者的兴趣而被放到第二位。这可能是由于下列两种理由造成的：第一个很明显的理由是，由于经济因素与物理化学一样，在决定工业生产中都起着极为重要的作用。那些直接从事工业生产的人，他们在物理化学方面的造诣远不如他们在经济方面所具有的才能。结果，生产的决定主要从经济上考虑，决策者只能简要地听取研究人员的科学意见。因此科学工作者并不经常直接参与从很多方案中选择一个流程的工作。第二个原因是，迄今为止，高温化学家全力从事于现有流程的研究工作，他们过去对知识的贡献似乎常常在操作方面。所以，现在可以确切地说，他们的努力主要是在教授初学的实验人员方面有较大价值，而不是确定可能的新流程。在某种程度上来说，经验的增长造成了这种状况，这些经验近几十年来在被工厂试用中取得了极为丰富的知识。

工业生产的发展状况以及工业生产过程革新的经济限制，或许能说明物理化学迄今对金属冶炼没有真正明显的效果的这一事实。尽管如此，它现在已经提供了评价新流程的手段，发展了思考问题的方法。这些手段和方法，在寻求新的途径时，可根据分

析已有流程来预期新的流程。

现在在实验研究中达到的测量精确性比现代工业生产中达到的水平高。一个生产炉子中的温度波动范围比一个管式试验炉中能达到的控制范围大得很多。想在生产设备上做到象在用代价很高的物料操作的小规模作业中那样精确是不实际的。在可以预见的将来，想在大规模生产中做到象在实验室中研究热力学性能时必须保证的化学组分的均匀性那样是不可能的，同样，想要做到象在实验室中研究动力学时那种简单的几何图形，也是不可能的。工业生产中应用的科学数据不要求达到 $\pm 5\%$ 那样的精确度，而这种精确度在实验室条件下是很容易达到的。因此，想要使大规模生产数据达到小规模研究那样的精确度是很不现实的。然而，作为追求精确度的附带收获，研究人员了解自然规律的范围常常要宽广得多。为了满足当前工业生产的需要，对一些已有生产过程的研究和阐述已足够完善了。在对这些已有过程的精心研究中，也能够出现崭新的前景。或许由于上述理由，现代高温化学研究的进展，好象在很大程度上更趋向于与火法冶金无关的目标，尽管过去火法冶金曾是鼓舞人心的主要动力。但是由于对控制手段方面需要的增加，似乎有可能在研究人员和工业生产者之间提供一条有效接触的新途径。例如，过去五十年中进行的固态电化学方面的研究工作，其极为实际的价值，也只是在最近十年中，当液体金属中含氧量的连续测定第一次表明可以用于工业生产时，才真正被认识到。

在本书中，准备对部分典型的工业生产过程进行物理化学方面的分析。我不想全面描述所有现在使用的高温金属提炼过程，但希望能提供足够数量的例子来帮助提炼冶金人员提高这方面的定量知识水平，以便能用这些物理化学数据来设计新的流程。

所用这些数据中某些数据的近似性，以及教科书中有时采用某些精确数据时的粗略方式，这对实验人员来说似乎是不能谅解的。但他们必须记得，在工业生产的前后联系中，这只是一种有胜于无的值得采取的近似处理办法。

本书在阐明反应过程的同时，也包括提炼冶金研究过程中发展起来的试验技能方面的内容。这表明现在的试验方法已能用来解决高温问题。本书所以包括这些内容，也是想给有关研究工作者提供一些可能的试验技术。每章最后的参考文献指明了这方面的有关读物。

本书分为三个主要部分，它们代表着工业生产的不同作业过程。第一部分（第一篇）是关于气-固相反应方面的内容，它们主要用于金属提炼反应的原料预处理。在这一部分中同时还有一个重要的反应，这就是直接还原成固体金属的还原反应。第二部分（第二篇）谈的是金属的粗炼反应。阐述了涉及到若干金属及其冶炼的特种技术，例如鼓风机或Kroll法。第三部分（第三篇）阐述工业规模的典型金属的精炼方法。

本书适用于那些在进行提炼冶金课程教学之前已经学了经典的基础热力学的几乎所有冶金、材料科学和化工类型的高等学校学生。对于对这方面有兴趣但还不能熟练应用热力学来分析问题的学生，本书也可以作为物理化学标准教科书的简要参考读物。为使本书篇幅能保持适当，以适合于学生阅读，在全书末尾列出了参考书目和原文出处，这对学习提炼冶金的学生是有用的。在学习本书时，同时学习这些参考资料，将能明显提高本书的作用，但作者希望能从本书中得到与提炼冶金过程有密切关系的主要概念。

第一篇 固态过程

第一章 火法冶金原料

引 言

用于生产金属的矿物常是硫化物或氧化物。因此用这些原料制取金属所采用的过程都是围绕着金属硫化物和金属氧化物的高温化学过程。在刚采出来的原料中大部分是一些无用的脉石，必须经过选矿加以清除。因此用于提炼过程的原料常常是很细的粉末。本书不准备谈及矿物精选过程中的粗碎、细碎和浮选等过程，因为这些过程经常是在低温下进行的，它们不发生象火法冶炼过程中那样的原料的化学变化。

表1中列出部分最重要金属的原生矿物，很明显，这些原料在提取金属之前常常要先改变它们的化学成分和化合物的形态，因为象以后将要阐述的那样，仅有很少过程能够直接从硫化物中还原，金属氧化物才常常是最便于提炼金属的原料。

提取金属之前，在进行矿石的预处理过程中常遇到的重要反应是气-固相反应。例如，方铅矿、闪锌矿、辉钼矿都要在空气中进行焙烧，使生成铅、锌、钼的氧化物，而后这些氧化物在下一阶段中被还原成金属。铜的天然矿物，在铜成液态的温度下（铜的熔点为 1083°C ），具有很高的硫的分解压，这些矿石在提取铜以前均进行焙烧以降低其硫含量。由于Cu-O-S三元系统的化学原因，在这种特殊情况下，有可能不必经过铜的氧化物，直接从焙烧产物中生产出纯金属来。这类特种反应将在第二篇中阐述。

有一部分元素，从它们的氯化物中制取要比从它们的天然氧

表 1 部分主要金属的原生矿物

氧 化 矿 物	硫 化 矿 物
菱镁矿 $MgCO_3$	黄铜矿 $CuFeS_2$
白云石 $(Mg, Ca)CO_3$	斑铜矿 Cu_3FeS_3
赤铁矿 Fe_2O_3	辰砂 HgS
菱铁矿 $FeCO_3$	闪锌矿 ZnS
磁铁矿 Fe_3O_4	方铅矿 PbS
铬铁矿 $FeO \cdot Cr_2O_3$	黄铁矿 FeS_2
锡石 SnO_2	镍黄铁矿 $(Ni, Fe)_9S_8$
钛铁矿 $FeO \cdot TiO_2$	辉锑矿 Sb_2S_3
金红石 TiO_2	辉钼矿 MoS_2
锆英石 $ZrSiO_4$	
斜锆石 ZrO_2	
铈钨铁矿 $(Fe, Mn)O \cdot (Nb, Ta)_2O_5$	
白钨矿 $CaWO_4$	
黑钨矿 $(Fe, Mn)WO_4$	
沥青铀矿 UO_2	

化物中制取更为方便一些。这些金属是一些比较新的金属，例如钛、锆、铌、铀等，它们直到本世纪达到生产规模时才得到利用。

在原生金属进行提炼冶炼之前，需要进行某些转变，为满足这种需要，我们首先考虑的方法是焙烧。焙烧这门学科涉及的是硫化物的氧化和氧化物的氯化化的气-固相反应的物理化学。

另一类型的反应，如用氢或一氧化碳还原固体粉末直接生产金属粉，也可以用与焙烧反应相同的基本原理来阐述，因此这些反应的物理化学情况也将于本篇中叙述。

在所有高温固体反应中，随着固体表面积的降低和固体的熔接，固体与气体的接触面积发生变化，这对高温作业的进行和速度是很重要的。同样，固体和气体间热的传递也很重要。这些内容也都将在本篇中加以叙述。

搜集金属冶炼的资料通常按一定的途径进行。热力学资料能够确定在一定温度和压力条件下反应最终达到的程度。至于要了

解反应进行的速度，则要研究反应动力学，它也是温度和压力的函数。反应速度一旦确定之后，就要了解反应过程遵循的途径，即所谓反应机理。研究反应机理的目的在于得到工业生产中应用于这一过程的最佳物理状态。关于固态反应，将在本篇的后一部分中阐述。

第二章 焙烧过程热力学

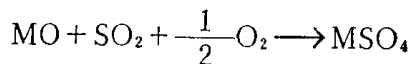
第一节 硫化物的氧化

固态硫化物的焙烧有两个主要目的。第一个目的是使硫化物转化成氧化物，以便进一步提取金属，例如硫化铅的焙烧。第二个目的是使硫化物焙烧成易溶于水的硫酸盐，使能用于水法治金。达到上述某种目的的作业条件取决于焙烧过程的热力学条件的选择。焙烧时间的长短，则决定于气-固相反应的动力学条件。

无论在氧化焙烧或硫酸盐化焙烧中，气相的化学成分最为重要，在精确确定用于进行有关氧化物或硫酸盐生产的操作条件之前，必须知道恰当的金属-硫-氧系统的气固相平衡条件。

阐明某一系统的全部热力学状况的最简单的表示方法，是用若干个示出各相能够单独存在或者与它相处于平衡状态的气相组分范围来表示。这种图叫做状态图。根据相律，在一定温度和一定的气相总压力下，在金属-硫-氧的三元系中最多能有三个凝聚相存在。人们发现，对于在一定温度下的金属-硫-氧三元状态图，用 p_{O_2} 和 p_{SO_2} 的对数坐标来表示最为方便（图1）。在这样的图中，金属硫酸盐和金属氧化物分别存在的区域间的分界线将是一根直线，这些直线的斜率可以简易地计算出来。

现在来研究一下生成单一硫酸盐的反应：



平衡常数 K_{MSO_4} 为：

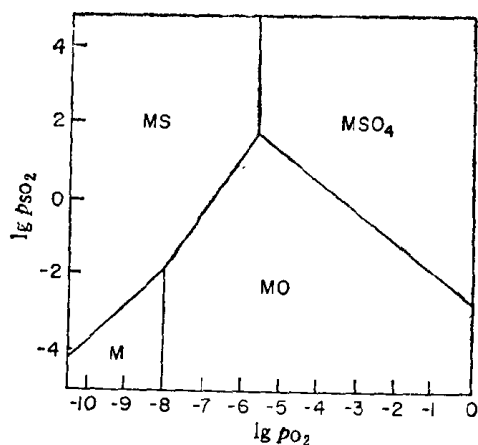


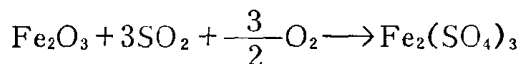
图 1 在一定温度下的金属(M)-硫-氧三元系状态图

$$K_{MSO_4} = \frac{1}{p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2}}$$

当MO和MSO₄都是纯成分相时，它们的热力学活度是一，因此状态图中氧化物和硫酸盐间的分界线可以用下式计算：

$$-\lg p_{SO_2} = \lg K_{MSO_4} + \frac{1}{2} \lg p_{O_2}$$

在状态图中，这个分界线的斜率是 $-\frac{1}{2}$ 。这甚至在由Fe₂O₃生成硫酸铁的显然是很复杂的情况下也是如此。



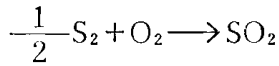
$$K_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{1}{p_{SO_2}^3 p_{O_2}^{3/2}}$$

$$-\lg p_{SO_2} = \frac{1}{3} \lg K_{Fe_2(SO_4)_3} + \frac{1}{2} \lg p_{O_2}$$

其它两相间的分界线也同样可以简单地用下列方式来确定。

纯金属与金属氧化物间的分界线代表常数 p_{O_2} ，这是M-MO的混合物的分解压，因此这条线平行于 $\lg p_{SO_2}$ 坐标。在金属和金

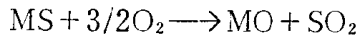
属硫化物间的分界线上， p_{S_2} 是常数，分界线的斜率是 1。由于其反应式为：



$$K_{SO_2} = \frac{p_{SO_2}}{p_{S_2}^{1/2} p_{O_2}}$$

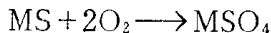
因此 $\lg p_{SO_2} = \lg K + \frac{1}{2} \lg p_{S_2} + \lg p_{O_2}$

最后，金属硫化物和金属氧化物间的分界线的斜率为 3/2，因为其反应式为：



从而 $\lg p_{SO_2} = \lg K + \frac{3}{2} \lg p_{O_2}$

按照下列反应，与金属硫酸盐和金属硫化物间的分界线相应的氧压是个常数。



当一种金属能生成几种硫化物和氧化物，以及有些金属也能生成很稳定的碱性硫酸盐（例如 $Cu_2O \cdot CuSO_4$ ）时，其状态图就比较复杂了。这些特征都能在等温图上表示出来，每个图中的这些区域的分界线的方向都可以根据 SO_2 和 O_2 都出现的反应的恰当平衡常数来推断。很明显，低级和高级氧化物之间的分界线，例如 Cu_2O 和 CuO 之间的分界线，具有与 p_{O_2} 常数相应的斜率；低级和高级硫化物之间的分界线，例如 Cu_2S 和 CuS 之间的分界线，具有与 p_{S_2} 常数一致的斜率。因而这些线将各自平行于 $Cu-Cu_2O$ 和 $Cu-Cu_2S$ 的交界线。 $Cu-S-O$ 和 $Co-S-O$ 系统的状态图并列于图 2 以作比较（温度为 $950^\circ K$ ）。

在很多重要场合，作图所用的数据都是用二项的自由能方程式（如绘制 Ellingham 自由能图时所用的那样）算得的，所用方程式的形式如下：

$$\Delta G^\circ = A + BT$$

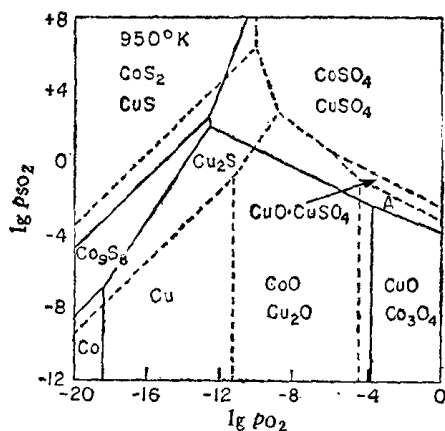


图 2 迭印的Cu-S-O (虚线) 和Co-S-O (实线) 系统在950°K时的状态图

在A域中, 溶于水的CuSO₄ ①相和不溶于水的CuO相都是很稳定的, 因此能实现微量的硫酸盐化(根据所引用的Ingraham的资料)

这些方程式常常是从有关气-固相平衡测得的。原则上, 自由能方程式中至少应有第三项来反映热容变化的精确数值。这时的方程式应列成:

$$\Delta G^{\circ} = A' + B'T + C'T \ln T$$

不过, 只有在试验数据十分精确, 值得如此处理, 或者这一方程式具有非常宽的温度范围时, 第三项才具有实际意义。

第二节 纯氧化物和纯硫化物的生成自由能的测定

由金属和氧生成纯金属氧化物的生成自由能, 原则上可以用热量法测定反应热和各组分的熵来得到, 因为

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

测定一个物质的熵焓, 需要测定在压力保持不变情况下的热和从绝对零度到所需温度的整个温度范围所传递的热量。因此, 除非没有其他方法可用, 这种直接用热量计测定上述两项热量来确定标准自由能的变化方法, 在现有的冶金热力学中不是一种

① 原文误为CoSO₄。——译者