



国家精品课程主干教材

冶金原理

(第二版)

李洪桂 主编



科学出版社

国家精品课程主干教材

冶金原理

(第二版)

李洪桂 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是根据全日制高等教育冶金工程专业教学计划的要求编写的,作为其专业基础课“冶金原理”或“冶金物理化学”的教材。全书分为三篇,共17章,全面介绍冶金过程的物理化学原理,包括冶金熔体、冶金过程的热力学基础、冶金过程的动力学基础。本书注重打破过去人为的“钢铁冶金原理”与“有色冶金原理”的界线,将冶金过程作为一个整体,抽象出共同的理论基础作为主线,结合典型的工艺过程进行阐述。书中精选了丰富的例题与习题,帮助学生加深对理论知识的理解与掌握。此外,为了配合双语教学的要求,编写了主要术语的中英文对照索引。

本书可作为冶金工程专业和相近专业本科生的专业基础课教材,亦可作为化学工程、材料科学与工程等相关专业研究生及科技人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

冶金原理/李洪桂主编. —2版. —北京:科学出版社,2018.8

国家精品课程主干教材

ISBN 978-7-03-056277-7

I. ①冶… II. ①李… III. ①冶金—高等学校—教材 IV. ①TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 007508 号

责任编辑:任 俊/责任校对:郭瑞芝

责任印制:吴兆东/封面设计:迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年6月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2018年8月第 二 版 印张:21 1/4

2018年8月第15次印刷 字数:566 000

定价:69.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第二版前言

本书是 2005 年 6 月由科学出版社出版发行的《冶金原理》教材的第二版。自第一版发行以来,中南大学等多个院校已选用作教材。在使用过程中,有关师生在予以肯定的同时亦提出了宝贵的意见和建议。根据上述建议,同时考虑到近年来本学科的发展,我们对第一版教材进行了修订。修订过程中特别注意了本课程与物理、化学等基础课程之间的衔接,注重体现学科的科学性、系统性、先进性和实用性,力求做到内容精练、逻辑性强、简明易懂、便于自学。为此,对原书的章节和内容进行了适当的调整与增减,其中重点修订的有以下几点。

1. 考虑到熔体相图对于高温冶金过程具有重要指导作用的同时,水盐体系相图为湿法冶金过程的重要理论基础,为此将原第二章“冶金熔体的相平衡图”扩充为“相图及其在冶金中应用”,重点增加了三元水盐体系相图的基本原理及其在湿法冶金中的应用,并作为第 7 章调整到第二篇“冶金过程的热力学基础”部分,从而将化学平衡与相平衡这两个化学热力学的重要内容整合到一起。

2. 将原书附录一“溶液的热力学性质”、第三章中“熔渣的热力学模型”和第五章中“冶金熔体中组元的活度”三部分内容进行了整合和补充,组成了新的第 5 章“冶金熔体热力学”,主要增加了正规溶液模型的内容。

3. 原第五章“冶金熔体的化学性质与热力学性质”调整为新的第 3 章“冶金熔体的化学性质”,增加了目前应用较广的熔渣光学碱度的内容。

4. 考虑到高温电势-pH 图对于湿法冶金过程热力学分析的重要性,第 9 章中增加了高温水溶液体系热力学计算和高温金属-水系电势-pH 图绘制的内容。

5. 动力学部分增加了“等反应率法研究冶金过程动力学”一节。

本次修订稿的第 1~7 章由周雍茂负责,第 8~12 章由李洪桂和石西昌负责,第 13~17 章由赵中伟和陈星宇负责共同完成。

由于编者水平有限,书中疏漏及不妥之处在所难免,敬请同行专家和广大读者批评指正。

编 者

2017 年 12 月于长沙

第一版前言

本书是根据冶金工程专业(本科)教育计划中“冶金原理”课的要求编写的,主要阐述冶金过程的物理化学基础。全书共分三篇:第一篇为冶金熔体,全面地介绍熔渣、金属熔体、熔盐、熔硫等熔体与冶金过程密切相关的物理化学性质;第二篇介绍冶金过程的热力学基础;第三篇介绍冶金过程的动力学基础。

根据原钢铁冶金专业、有色金属冶金专业、冶金过程物理化学专业合并成冶金工程专业后新形势的需要,根据学科的发展及多年的教学实践经验,作为改革的一种尝试,本书在内容的组织及取舍方面较国内已有的各种版本的冶金原理教材有较大的调整,主要包括:

1. 以全面介绍冶金过程的共同理论为主线,结合分析各具体冶金过程的原理。综观国内多种版本的冶金原理教材,其共同特点是以冶金过程或主要冶金反应为主线,介绍其热力学和动力学原理。考虑到许多冶金过程在工艺技术和处理对象方面尽管千差万别,但它们的物理化学原理均大同小异。孤立地、逐一地介绍各冶金过程的原理,虽能使學生掌握具体冶金过程的理论,但不利于其举一反三,不利于启迪思维,同时在教学过程中亦存在严重重复、脱节。为此本书力图打破火法冶金、湿法冶金或钢铁冶金、有色金属冶金在工艺技术、工艺过程上的界限,按照冶金过程理论的体系,力争在深入介绍共同理论的基础上,适当介绍其在有关冶金过程中的应用,使學生能掌握理论的要领,灵活运用。同样在介绍冶金熔体时,摒弃了过去分别介绍熔渣、金属熔体等的物理化学性质的体系,而是充分注意到它们都为熔体的不同种类,性质上有着共同的规律性,因此将各种熔体组合在一起,着重介绍其与冶金过程密切相关的共性,兼顾其特性。

2. 根据近年来冶金动力学研究十分活跃并卓有成效的形势,以及生产实践中强化冶金过程、提高冶金过程效率的需要,适当增加了有关冶金过程动力学基础的内容所占的比例。

3. 为了适应当前用提取冶金方法直接制取无机非金属材料的前驱体发展动向,本书的内容选择适当地兼顾这方面的要求。

4. 为了便于检索及便于进行双语教学,本书编有中英文对照的索引,作为附录列在书后。

参加本书编写的有周雍茂(第一篇)、李洪桂、霍广生(第二篇第六章~第十章、第十一章第一节)、郑清远(第二篇第十一章第二节)、肖连生(第二篇第十一章第三节)、赵中伟(第三篇),全书由李洪桂统一修改定稿。

本书在编写过程中充分参阅了国内多种版本的冶金原理教材。这些教材中对有关问题的精辟分析,使我们受益匪浅,特此表示感谢。在本书的框架设计和具体编写过程中,中南大学冶金科学与工程学院的有关老师提出了很好的建议,一并表示感谢。

由于编者水平有限,书中错误在所难免,恳请广大读者予以指正。

编 者

2004年12月

目 录

绪言	1
----------	---

第一篇 冶金熔体

第 1 章 概述	4
1.1 金属熔体	4
1.2 熔渣	4
1.3 熔盐	6
1.4 熔铈	7
习题与思考题	8
第 2 章 冶金熔体的结构	9
2.1 金属熔体的结构	9
2.2 熔盐的结构	12
2.3 熔渣的结构	13
习题与思考题	23
第 3 章 冶金熔体的化学性质	24
3.1 熔渣的酸碱性	24
3.2 熔渣的氧化还原性	28
3.3 熔渣的容量性质	30
3.4 熔渣与液态金属的反应	35
习题与思考题	36
第 4 章 冶金熔体的物理性质	37
4.1 熔化温度	37
4.2 密度	39
4.3 黏度	42
4.4 导电性	46
4.5 熔体组分的扩散系数	50
4.6 表面性质与界面性质	52
习题与思考题	59
第 5 章 冶金熔体热力学	61
5.1 溶液热力学基础	61
5.2 溶液中反应的热力学计算	75
5.3 冶金熔体的热力学模型	82
5.4 冶金熔体中组分的活度	90
习题与思考题	95

第一篇主要参考资料	97
-----------------	----

第二篇 冶金过程的热力学基础

第6章 概述	99
第7章 相图及其在冶金中应用	102
7.1 三元系相图基础知识	102
7.2 熔渣相图及其在火法冶金中的应用	120
7.3 熔盐相图及其在铝电解中的应用	130
7.4 熔铈相图及其在铜冶金中的应用	132
7.5 水盐体系相图及其在氧化铝生产中的应用	136
习题与思考题	145
第8章 化合物的生成-分解反应	148
8.1 基本概念	148
8.2 化合物生成反应的热力学分析	148
8.3 化合物分解反应的热力学分析	157
习题与思考题	165
第9章 热力学平衡图原理及其在冶金中的应用	166
9.1 基本概念	166
9.2 绘制热力学平衡图的理论基础	167
9.3 热力学平衡图的绘制与应用(I)——二组分体系, Fe-O系及多价金属-氧系的热力学平衡图	170
9.4 热力学平衡图的绘制与应用(II)——三组分体系, 金属-硫-氧系及金属-氯-氧系的热力学平衡图	173
9.5 热力学平衡图的叠加	181
9.6 电势-pH图(φ -pH图)及其在冶金中的应用	183
9.7 浓度对数($\lg[\text{Me}]$ 或 $\lg C$)-pH图及其在湿法冶金中的应用	200
习题与思考题	203
第10章 还原过程	205
10.1 基本概念	205
10.2 金属氧化物的碳还原及氢还原	207
10.3 金属热还原	224
10.4 真空还原	225
习题与思考题	227
第11章 高温分离提纯过程	228
11.1 基本概念	228
11.2 氧化精炼	229
11.3 硫化精炼	238
11.4 熔析(或凝析)精炼	239
11.5 区域精炼(区域熔炼、区域提纯)法及定向凝固法	240
11.6 蒸馏(升华)精炼	243

习题与思考题	246
第 12 章 湿法分离提纯过程	247
12.1 沉淀法	248
12.2 离子交换法	256
12.3 有机溶剂萃取法	262
习题与思考题	274
第二篇主要参考资料	275

第三篇 冶金过程的动力学基础

第 13 章 概述	277
第 14 章 冶金过程的气(液)/固相反应动力学	279
14.1 气(液)/固相反应的动力学基础(收缩核模型)	279
14.2 化学反应控制	282
14.3 外扩散控制	285
14.4 内扩散控制	286
14.5 混合控制	288
14.6 影响气(液)/固相反应速率的因素	289
14.7 等反应率法研究冶金过程动力学	294
14.8 液(气)/固反应过程的强化	296
习题与思考题	299
第 15 章 冶金过程的液(气)/液相反应动力学	301
习题与思考题	303
第 16 章 结晶过程	304
16.1 新相成核	304
16.2 晶粒的长大	307
16.3 结晶过程的综合速率	307
16.4 影响产物化学组成、粒度和形貌的因素	309
习题与思考题	310
第 17 章 电极过程动力学	311
17.1 扩散动力学	311
17.2 电化学过程动力学	313
17.3 全极化	318
17.4 阴极过程	319
17.5 阳极过程	324
习题与思考题	327
第三篇主要参考资料	329

绪 言

按照传统的概念,提取冶金主要是由原料(含矿物原料和二次原料)产出化学成分合格的金属锭或化合物,提供给金属加工部门或材料制造部门进一步加工成合格的材料,因而它仅是一个提供中间原料的部门。但是随着科学技术的发展,提取冶金的领域得到大幅度的扩展,一方面,由于技术的发展对金属及其化合物制品品种的要求越来越多样化,其结构要求越来越复杂化,如有的要求为形状各异的坯锭,有的要求为具有特定化学成分和粒度组成的粉末体,有的要求具有特定成分和性能的镀膜等。这些仅依靠材料加工的现有技术是难以实现(甚至是不可能)的,而发挥提取冶金技术的优势,在冶炼过程中直接制取,则能收到事半功倍的效果。另一方面,为适应高科技发展的需要,许多以金属或其化合物为基的新材料,如能源材料、功能材料、生物材料等应运而生。但在研制这些材料的过程中,人们发现采用发展了的提取冶金技术更容易保证这些材料在成分、结构、性能方面的严格要求。例如,在制备某些复合材料时,采用湿法冶金中的共沉淀技术就能实现各组分在分子水平上的均匀混合,因此提取冶金技术也扩展到上述新材料的研制与开发。另外,在提取冶金过程中设置适当的条件,以直接得到上述合格材料或其前驱体,较之先制成传统的冶金产品后,再加工成有关材料而言,无论在技术上或经济上都将带来显著的效益。综上所述,现代提取冶金已不仅是由原料制备化学成分合格的金属锭或化合物,也包括用提取冶金的方法在冶金过程中直接制备某些合格的材料或其前驱体。

在提取冶金过程中,为实现将原料中的有价金属与伴生物质分离、同时转化成为符合用户要求的金属或其化合物产品,应将一系列物理的和化学的手段有机结合,但最主要是采用化学的手段,通过各种化学反应,如氧化、还原、焙烧、萃取等实现,因此提取冶金又称化学冶金。

冶金原理是提取冶金的主要基础学科,它主要是应用物理化学的理论和研究方法研究提取冶金过程,为解决有关技术问题、开拓新的冶金工艺、探索最佳工艺条件、推进冶金技术的发展指明方向,它对提取冶金的发展起着关键性的作用。纵观冶金发展史,三四千年以前人们已经先后掌握了制备青铜技术、炼铁技术,根据考古的发现,当时某些冶金技术的水平令当代的冶金学家赞叹不已。但到19世纪末以前的3000多年中,它每一个小的进步和发展都是在实践中经过长期的摸索,遭受到无数次失败而取得的。整个3000多年中,冶金还仅是一种技艺而不是科学,知其然而不知其所以然,因而发展十分缓慢。经过人们数千年的共同努力,到19世纪末才摸索成功转炉炼钢技术和电解精炼铜技术。一直到20世纪20年代,人们认识到冶金过程实质上是物理化学原理和方法在提取金属中的应用,开始用物理化学理论研究冶金过程,冶金原理学科得以诞生,从而使提取冶金正式成为科学,冶金技术才得到较迅速的发展,可见冶金原理对提取冶金的快速发展起着关键性的作用。

冶金原理研究的主要内容如下。

1. 冶金过程热力学

冶金过程热力学主要是应用化学热力学的理论研究冶金反应进行的可能性、进行的限度、以及各种参数[如温度、压强、浓度(活度)等]对反应进行的影响,从而查明促使反应向有利方向进行、提高理论转化率的可能途径;与此同时,热力学研究的成果往往能启迪思维,为进一步开拓新的冶金工艺指明方向。

2. 冶金过程动力学

冶金过程动力学主要运用宏观化学动力学原理研究冶金反应进行的机理,揭示其控制性步骤,研究各种参数(如比表面积、温度、传质及传热速率等)对冶金反应速率的影响,找出提高冶金过程的速率、充分提高反应器效率的有效措施,同时从反应动力学的角度为改进反应器的结构、开发新型的高产量、低能耗、清洁环保的反应器指明方向。

3. 冶金溶液

冶金溶液包括各种冶金熔体和水溶液,它是许多冶金反应进行的介质,同时许多冶金熔体(如熔渣、熔锬)本身又是冶金过程的产物,因此其成分、结构和性能将直接影响冶金过程的平衡情况、金属的产出率以及原材料和能源消耗,进而直接影响冶金过程的效果。因此,对冶金溶液的物理化学性质、相平衡条件进行深入研究,将为正确选择冶炼过程的参数、有关设备的结构和材质指明方向。

冶金原理涉及所有 68 种自然界存在的金属和半金属的诸多冶金方法的理论基础,按所研究的具体冶金过程的工作条件往往分为火法冶金原理、湿法冶金原理、电化冶金原理;按具体的冶金对象分为钢铁冶金原理及有色金属冶金原理,但是其核心内容是一致的,都是应用物理化学的理论和方法去研究冶金过程,仅所研究的具体对象或其所处的工作条件不同而已,尽管各自有其某些特殊性,但其应用的基础理论、方法和手段是一致的。

本书将打破上述界限,将有关内容融合为一个整体,从冶金过程热力学、冶金过程动力学及冶金熔体三方面介绍冶金过程的原理。在具体内容选择方面,根据本科专业教育计划,学生在学习本课程之前,已修完物理化学、无机化学等基础课程,并通过冶金概论课及认识实习对专业过程有初步了解,因此本书主要是应用上述课程的理论分析和相关知识研究冶金过程的理论问题,对上述基础课的内容,除了某些必要的加深和补充,一般不予重复。

第一篇 冶金熔体

第 1 章 概 述

许多高温冶金过程，如炼钢、铝电解、粗铜的火法精炼等，都是在熔融的反应介质中进行的。另外，在诸如高炉炼铁、硫化铜精矿的造钼熔炼、铅烧结块的鼓风炉熔炼等众多冶炼过程中，人们得到的是熔融状态的产物或中间产品。这些在火法冶金过程中处于熔融状态的反应介质和反应产物(或中间产品)称为**冶金熔体**。根据组成熔体的主要成分的不同，一般将冶金熔体分为四种类型：①金属熔体；②熔渣；③熔盐；④熔钼。

由于熔渣、熔盐和熔钼的主要成分均为各种金属化合物，因此通常又将这三类熔体统称为**非金属熔体**。

冶金熔体的性质直接影响到冶炼过程的进行、冶炼工艺的指标以及冶金产品的质量等诸多方面。因此，了解冶金熔体的物理化学性质及其与温度、压力和组成等因素之间的关系，对于有效地控制和调节冶金过程、提高冶金产品的质量都具有十分重要的意义。

本篇主要介绍冶金熔体的基本知识、熔体结构理论、熔体的化学性质和物理性质以及冶金熔体的热力学基础。

1.1 金 属 熔 体

金属熔体指的是液态的金属和合金，如高炉炼铁中的铁水、各种炼钢工艺中的钢水、火法炼铜中的粗铜液、铝电解得到的铝液等。金属熔体不仅是火法冶金过程的主要产品，而且是冶炼过程中多相反应的直接参加者，例如，炼钢中的许多物理过程和化学反应都是在钢液与熔渣之间进行的。因此，金属熔体的物理化学性质对相关冶炼过程的工艺指标有着非常重要的影响。

1.2 熔 渣

熔渣是指主要由各种氧化物熔合而成的熔体。在许多火法冶炼过程中，矿物原料中的主金属往往以金属、合金或熔钼的形态产出，而其中的脉石成分及伴生的杂质金属则与熔剂一起熔合成一种主要成分为氧化物的熔体，即熔渣。实际上，熔渣通常是一种非常复杂的多组分体系，除了含有 CaO 、 FeO 、 MnO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 等氧化物，还可能含有少量的氟化物(如 CaF_2)、氯化物(如 NaCl)、硫化物(如 CaS 、 MnS)等其他类型的化合物，甚至还夹带少量的金属。钢铁冶金及有色冶金中常见炉渣的主要化学成分如表 1-1 所示。

表 1-1 常见冶金炉渣的主要化学成分 ($w_B/\%$)

炉渣	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	FeO	其他
高炉炼铁渣	30~42	6~18	35~50	4~13	< 3	< 1	$\text{CaS} < 2.5$
转炉炼钢渣	18~25	1.5~2.0	35~55	12	2~8	7~30	P_2O_5 1~6
电炉炼钢渣	10~25	3~5	40~50	5~10	5~10	10~25	—

续表

炉渣	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	其他
电渣重熔渣	0.7~3	25~30	4~5	—	—	—	CaF ₂ ~70
闪速炼铜炉渣	27~34	3~5	5~15	1~3	—	Fe 37~44	Fe ₃ O ₄ 12~15
澳斯麦特炼铜炉渣	31	7.5	5.0	—	—	Fe 34	Fe ₃ O ₄ 7.5, S 2.8
鼓风炉炼铅炉渣	20~35	1~8	8~22	0~3	—	28~40	Pb 1.5~3.5
反射炉炼锡炉渣	19~31	7~14	3~14	—	—	26~45	Sn 4~12
高钛渣	0.9~3.9	0.5~2.2	0.3~1.5	0.4~7.4	1~3.5	2.7~4.5	TiO ₂ 82~94

熔渣是金属提炼和精炼过程的重要产物之一，而且大多数冶炼过程中产出的熔渣数量相当大。例如，高炉生产 1t 生铁会产生 0.3~0.6t 高炉渣，有色金属冶炼过程中产出的熔渣则常常达到粗金属(或熔铕)产量的 1~3 倍。熔渣不仅产量大，在冶炼过程中也起着非常重要的作用。然而，不同的熔渣所起的冶金作用往往是不一样的。根据熔渣在冶炼过程中的作用，一般可将其分成熔炼渣、精炼渣、富集渣和合成渣四大类。

1) 熔炼渣

这种炉渣是在以矿石或精矿为原料、以粗金属或熔铕为冶炼产物的熔炼过程中生成的，其主要作用在于汇集炉料(矿石或精矿、燃料、熔剂等)中的全部脉石成分、灰分以及大部分杂质，从而使其与熔融的主要冶炼产物(金属、熔铕等)分离。例如，高炉炼铁的铁矿石中含有大量的脉石，在冶炼过程中，脉石成分(如 Al₂O₃、CaO、SiO₂ 等)与燃料(焦炭)中的灰分以及为改善熔渣物理化学性能而加入的熔剂(石灰石、白云石、硅石等)反应，形成炉渣，从而与金属铁分离。在硫化矿的造铕熔炼中，铜、镍等的硫化物与炉料中铁的硫化物熔融在一起，形成熔铕；铁的氧化物(FeO、Fe₃O₄) 则与造渣熔剂(主要成分 SiO₂) 及其他脉石成分形成熔渣；二者由于密度不同而实现分离。

实际上，冶炼过程中生成的金属或铕的液滴最初都是分散在熔渣中的，这些分散的微小液滴的汇集、长大和沉降等过程都是在熔渣中进行的。因此熔渣的物理化学性质(如黏度、密度等)对金属或熔铕与脉石成分的分离程度有着决定性的影响。

此外，在竖炉(如鼓风炉)冶炼过程中，炉渣的熔化温度(或化学组成)直接决定了炉缸的最高温度。因为对于熔化温度低的炉渣，增加燃料消耗量只能增大炉料的熔化量而不能进一步提高炉子的最高温度。因此，若要提高冶炼过程的最高温度，必须选择熔化温度适当的渣型。

2) 精炼渣

精炼渣是粗金属精炼过程的产物，其主要作用是捕集粗金属中杂质元素的氧化产物，使之与主金属分离。例如，在炼钢时，原料(生铁或废钢)中杂质元素的氧化产物(FeO、Fe₂O₃、SiO₂、MnO、TiO₂、P₂O₅ 等)与加入的造渣熔剂(主要成分 CaO、MgO)融合成炉渣，从而除去钢液中的硅、锰、磷等有害杂质，同时吸收钢液中的非金属夹杂物。

另外，在金属和合金的精炼时，熔渣覆盖在金属熔体表面，可以防止金属熔体被氧化性气体氧化，减小有害气体(如 H₂、N₂)在金属熔体中的溶解。

3) 富集渣

富集渣的作用在于使原料中的某些有用成分富集于炉渣中，以便在后续工序中将它们回收利用。例如，以钛铁精矿为原料提取金属钛时，精矿中主要伴生物质为氧化铁(占 40%~80%)；

为了将钛与铁分离并使钛富集,生产上一般先将钛铁精矿在电弧炉中进行还原熔炼,使氧化铁还原成生铁而除去, TiO_2 则进入渣相,得到含 TiO_2 80%~85%的高钛渣,然后从高钛渣中进一步提取金属钛。

4) 合成渣

合成渣是由为达到一定冶炼目的、按一定成分预先配制的渣料熔合而成的炉渣,如铸钢用保护渣、电渣重熔用渣等。这些炉渣所起的冶金作用差别很大。例如,保护渣的主要作用是覆盖在熔融金属表面,将其与大气隔离开来,防止其二次氧化,从而使金属免受污染。而电渣重熔渣一方面作为发热体,为精炼提供所需要的热量;另一方面能脱除钢液中的杂质、吸收非金属夹杂物。例如,在电渣重熔法炼钢时,常以 $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ 系渣为熔剂,一方面作为电阻发热体,另一方面钢液中的夹杂物(如 FeO 等)熔入渣中而被除去;同时,此熔渣亦具有保护钢液不被空气氧化的作用。

当然,熔渣对冶炼过程及生态环境也会有一些不利的影响。例如,熔渣对炉衬的化学侵蚀和机械冲刷,显著缩短了炉子的使用寿命;产量很大的炉渣带走了大量热量,因而明显地增加了燃料消耗;渣中含有各种有价金属,降低了金属的直收率;此外,炉渣中常含有重金属,甚至含有砷、镉、铬等有害元素,因此炉渣属于有害固体废弃物,如果不合理处置,容易成为环境污染源。

综上所述,熔渣在冶炼过程中起着非常重要的作用,俗话说“冶炼在于炼渣”,生动地说明了熔渣对于冶炼过程的重要性。冶金过程的正常进行及技术经济指标在很大程度上取决于熔渣的物理化学性质,而熔渣的物理化学性质主要是由熔渣的组成决定的。在生产实践中,必须根据各种冶炼过程的特点,合理地选择熔渣成分,使之具有符合冶炼要求的物理化学性质,如适当的熔化温度和酸碱性、较低的黏度和密度等。例如,在造钎熔炼过程中,为了使钎的液滴在熔渣中更好地沉降、降低主金属在渣中的损失,要求熔渣具有较低的黏度、密度和合适的渣-钎界面张力。

1.3 熔 盐

熔盐是盐的熔融态液体,通常说的熔盐是指无机盐的熔融体。最常见的熔盐是由碱金属或碱土金属的卤化物、碳酸盐、硝酸盐以及磷酸盐等组成的。熔盐一般不含水,具有许多不同于水溶液的性质。例如,熔盐的高温稳定性好、蒸气压低、黏度低、导电性能良好、离子迁移和扩散速度较快、热容量高,具有溶解各种不同物质的能力等。

在冶金领域,熔盐主要用于金属及其合金的电解生产与精炼。以熔盐为介质的熔盐电解法已广泛应用于铝、镁、钠、锂等轻金属和稀土金属的电解提取或精炼。这些金属都属于负电性很大的金属,不能从水溶液中电解沉积出来,熔盐电解往往成为唯一的或占主导地位的生产方法。例如,铝的熔盐电解是目前工业上生产金属铝的唯一方法。其他的碱金属、碱土金属以及钛、铌、钽等高熔点金属也适合用熔盐电解法生产。利用熔盐电解法也可制取某些合金或化合物,如铝锂合金、铅钙合金、稀土铝合金、 WC 、 TiB_2 等。

除了主要应用于金属的电解与精炼,熔盐也可用于一些氧化物料(如 TiO_2 、 MgO)的熔盐氯化工艺。例如,熔盐氯化法生产四氯化钛就是将细料富钛物料(钛渣或金红石)与石油焦(或石墨)一起放在氯化炉内的熔盐中与氯气作用生成四氯化钛的过程。所用熔盐由碱金属及碱土金属氯化物(NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2)组成。这种氯化方法的最大优点是对炉料的要求不高,适宜

处理各种富钛料，尤其适合处理钙镁含量高的钛渣。

熔盐在一些金属或非金属(如铝、镁、硅等)的熔剂精炼提纯过程中也获得了广泛的应用。熔盐熔剂在精炼过程中起着多方面的作用，例如，熔盐改变了金属熔体对氧化物的润湿性，使金属熔体易于与氧化物分离，降低金属熔体中的氧化物含量；改变金属熔体表面氧化膜的状态，有利于熔体中气体杂质的逸出；隔绝大气中水蒸气与金属熔体的接触，阻止氢溶解进入金属熔体，同时减少金属熔体的氧化烧损；吸收金属熔体中的氧化物等非金属夹杂物，使熔体得以净化。

表 1-2 列举了应用于冶金工业的一些冶金熔盐体系的主要化学组成。

表 1-2 一些冶金熔盐体系的主要化学组成 ($w_B / \%$)

熔盐	化学组成
铝电解的电解质	Na_3AlF_6 82~90, AlF_3 5~6, Al_2O_3 3~7, 添加剂(CaF_2 、 MgF_2 或 LiF) 3~5
镁电解的电解质 (电解氯化镁)	MgCl_2 10, CaCl_2 30~40, NaCl 50~60, KCl 10~6
锂电解的电解质	LiCl 60, KCl 40
铝电解精炼的电解质 (氟氯化物体系)	AlF_3 25~27, NaF 13~15, BaCl_2 50~60, NaCl 5~8
铝熔剂精炼熔剂	NaCl 36~45, KCl 50~55, Na_3AlF_6 3~7, CaF_2 1.5~4(适用于一般铝合金)
镁熔剂精炼熔剂	MgCl_2 32~38, KCl 31~37, NaCl 4~10, CaCl_2 4~10, BaCl_2 5~11, CaF_2 6~10

总之，熔盐在冶金工业上获得了非常广泛的应用，不同的冶金过程对熔盐的物理化学性能有着显著不同的要求。为了有效地选择所需性能的熔盐体系，除了需要大量的实验测定各种熔盐体系的物理化学性质，还必须深入研究各种熔盐的微观结构及其与物理化学性质的关系，以便人们能从理论上掌握和预测未知熔盐体系的性质。

1.4 熔 铋

熔铋是多种金属硫化物(如 FeS 、 Cu_2S 、 Ni_3S_2 、 CoS 、 Sb_2S_3 、 PbS 等)的共熔体，同时往往熔有少量金属氧化物及金属，工业上习惯称为冰铜。

熔铋是铜、镍、钴等重金属硫化矿火法冶金过程的重要中间产物。例如，在火法处理硫化铜精矿时，常常先进行所谓的造铋熔炼，使 Cu_2S 、 FeS 等金属硫化物熔合形成铋相，而脉石成分与造渣熔剂熔合成渣相，从而实现主金属与脉石的分离，同时也使贵金属富集于铋相以便进一步回收。

工厂实际生产的铜铋常含有 2%~4% 的氧，其中 Cu 、 Fe 、 S 及 O 四者总量可达 90% 以上。表 1-3 给出了几种工业熔铋的主要化学成分。

熔铋的性质对于有价金属与杂质及脉石成分的分离、冶炼过程的能耗等都有重要的影响。为了提高有价金属的回收率、降低冶炼过程的能耗，必须使熔铋具有合适的物理化学性质，如熔化温度、密度、黏度等。

表 1-3 几种工业熔铈的主要化学成分 ($w_B / \%$)

熔铈	Cu	Fe	Ni	S	Pb	Zn
闪速熔炼铜铈	52~70	8~20	—	21~23.5	0.2~0.8	0.3~1.8
诺兰达炉铜铈	65~70	6~8	—	21~23	0.6~2.8	0.3~1.2
澳斯麦特法铜铈	44~67	12~29	—	21~24	—	—
三菱法铜铈	65.7	9.2	—	21.9	—	—
瓦纽科夫炉铜铈	41~55	14~25	4.5~5.2	23~24	—	—
低镍铈	6~8	47~49	13~16	23~28	—	—
高镍铈	22~24	2~3	49~54	22~23	—	—

习题与思考题

- 1-1 什么是冶金熔体？它分为哪几种类型？
- 1-2 何为熔渣？简述冶炼渣和精炼渣的主要作用。
- 1-3 什么是富集渣？它与冶炼渣的根本区别在哪里？
- 1-4 试说明熔盐在冶金中的主要应用。
- 1-5 熔铈的主要成分是什么？
- 1-6 为什么熔盐电解是铝、镁、钠、锂等金属的唯一的或占主导地位的生产方法？

第2章 冶金熔体的结构

冶金熔体的结构是指冶金熔体中各种质点(分子、原子或离子)的排列状态,它主要取决于质点间的相互作用能。由于冶金熔体的物理化学性质与其结构密切相关,因此可以利用熔体结构的知识来说明或预测熔体的性质,并据此合理地选择熔体的组成,使之具有合适的物理化学性质,从而有效地控制冶金过程的进行。

液态是介于固态和气态之间的一种物质状态。人们对固态和气态结构的认识比较完善,已经建立了比较成熟的结构理论用于说明其微观结构与宏观性质之间的关系。而对于液态结构,尤其是冶金熔体结构的认识还很不夠,至今仍没有一个比较全面、完善的液体结构理论,这主要是由液体的结构特点决定的。

理想晶体中的质点有规律地排列在晶格结点上并围绕着结点位置做微小振动;实际晶体中虽然存在着各种缺陷,但可以理想晶体中质点排列的规律性作为实际晶体的参考态,进而得出实际晶体的有关性质。气体中的质点做无规则的运动,当质点间的相互作用力不大时,可以理想气体为参考态。对于液体而言,一般认为其结构在几个原子间距的范围内与晶体相似,质点的排列是有序的,但超出这个范围,质点排列的有序性就被破坏了。这样的结构没有一个明确的、可供比较的参考态,因此其理论处理的难度很大。

大多数冶金熔体只是在高温下才能稳定存在,而高温条件下实验测试技术的难度较大,如高温熔体与其容器间的相互作用、高温熔体本身的氧化和挥发等,这些都是高温实验测试中经常遇到的困难。因此,冶金熔体的一些性质难以准确测定,其微观结构的直接测定则更加困难,这些都阻碍了冶金熔体结构理论的发展。

液体(包括熔体)的性质和结构究竟是更接近于固态,还是更接近于气态,主要取决于液体所处的条件,主要是温度。在接近临界温度时,液态的结构是接近于气态的。而在接近熔点范围时,液态的结构则与固态更加接近。在冶金生产中,冶金熔体的温度一般都在略高于其熔化温度的范围内,例如,钢水温度为1600℃左右,铁水温度约为1450℃,都只比它们各自的熔化温度高出100~200℃。而它们的临界温度如果按照经验关系式 $T_c = 6.6T_m$ 来估算,则比它们的实际温度高出很多。由此可以认为,在通常情况下,冶金熔体的结构和性质应更接近于它们的固态。因此,本章将从各种冶金熔体在固态下的结构出发来介绍其液态的结构。

目前,人们对熔体结构的认识还很肤浅,一般认为其结构比较接近于合金熔体或熔融半导体。鉴于此,本章将主要讨论金属熔体、熔渣和熔盐的结构理论。

2.1 金属熔体的结构

当金属熔体的过热度不大时,其结构和某些性质接近于固态。因此,为了认识金属熔体的结构,需要先了解固体金属的结构。

2.1.1 金属晶体的结构

固体金属及其合金都是晶体。晶体是由占有晶体整个体积的、在三维方向上以一定距离呈