

974605

TF8  
8023

● 高等学校教学用书 ●

# 有色冶金原理 例题及习题

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社



有色冶金原理例题及习题

TF8  
802

ISBN 7-5024-1344-8

TF·311(课) 定价3.00元

业  
出  
版  
社

高等学校教学用书

# 有色冶金原理例题及习题

昆明工学院 曾崇泗 主编

冶金工业出版社

(京)新登字 030 号

高等学校教学用书  
**有色冶金原理例题及习题**  
昆明工学院 曾崇泗 主编

冶金工业出版社出版

(北京北海沿大街德胜门内大街39号)

新华书店总店科技发行所发行

河北省三河市印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张6.125 字数160千字

1994年5月第一版 1994年5月第一次印刷

印数 1~1600册

ISBN 7-5024-1344-8

TF·311 (课) 定价3.00元

## 前 言

本书是根据冶金工业部“八五”教材出版规划及有色金属冶金专业教学计划和参考了有色冶金原理教学大纲编写的，为《有色冶金原理》教材配套使用的习题课教学用书。本书共分九章，主要内容包括：冶金炉渣；化合物的离解-生成反应；氧化物的还原；硫化矿的火法冶金；氧化物和硫化物的火法氯化；粗金属的火法精炼；湿法冶金的浸出、净化和沉积；溶剂萃取与离子交换；湿法冶金电解过程。书中各章简要介绍了与解题有关的基本理论、概念、定律和公式。为了帮助学生掌握解题的思路和规律，列举了大量的有一定代表性的例题及习题。在书的最后附有习题的参考答案。

本书由南方冶金学院唐冠中（第四、五、六、七、八章），昆明工学院曾崇泗（第一、二、三、九章）编写，由曾崇泗主编。

本书初稿写成后，由东北大学贺家齐、中南工业大学郭遼、南方冶金学院杨新生、昆明工学院刘飞鹏等教师共同审定，在审定中提出了宝贵意见，特此表示衷心感谢。

由于我们水平有限，书中难免有缺点和错误，恳请读者批评指正。

编 者

1993年2月

## 目 录

第一章	冶金炉渣	1
第二章	化合物的离解-生成反应	13
第三章	氧化物的还原	33
第四章	硫化矿的火法冶金	65
第五章	氧化物和硫化物的火法氯化	82
第六章	粗金属的火法精炼	99
第七章	湿法冶金浸出、净化和沉积	115
第八章	溶剂萃取与离子交换	156
第九章	湿法冶金电解过程	161
参考答案		179
参考文献		189

# 第一章 冶金炉渣

炉渣是一个组成复杂的体系，通常由多种氧化物组成，并含有其他化合物，如硫酸盐、氟化物、氯化物、硫化物等。组成炉渣的氧化物可分为三类：

碱性氧化物：CaO、MnO、FeO、MgO等；

酸性氧化物：SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等；

两性氧化物：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO等。

炉渣有酸碱性之分。有色冶金炉渣的酸碱性常用硅酸度(K)表示，有时也用碱度表示：

$$\text{硅酸度}(K) = \frac{\text{酸性氧化物中氧的质量之和}}{\text{碱性氧化物中氧的质量之和}} \quad (1-1)$$

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

硅酸度 $K=1$ 为中性渣， $K>1$ 为酸性渣， $K<1$ 为碱性渣。

炉渣从高温熔融状态冷却过程中，其相态及组成的变化是研究熔渣状态图的基本内容。熔渣的性质又与熔渣的结构有密切关系。熔融炉渣的结构有分子结构和离子结构两种理论。

分子结构理论认为熔渣属理想溶液，固态、液态炉渣结构质点是简单和复杂化合物分子，并存在着生成-离解反应平衡，而且只有自由氧化物才能参加化学反应。

离子结构理论认为熔渣结构质点是荷电的阳离子和阴离子，阴、阳离子荷电总量相等，所以熔渣是电中性的。硅酸盐熔渣的结构质点主要是金属阳离子、自由氧阴离子以及Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>聚合阴离子。

炉渣的重要物理化学性质，如电导、密度、粘度、表面张力和热含量等与熔渣的组成和结构有关，这些性质对冶炼有明显影

响。

熔渣的比电导 $\kappa$ 与温度 $T$ 的关系有：

$$\kappa = A \cdot e^{-\frac{W_K}{RT}} \quad (1-3)$$

式中  $A$ ——常数；

$W_K$ ——电导活化能。

比电导的单位是 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，即截面积 $1\text{cm}^2$ ，长 $1\text{cm}$ 的熔渣所具有的电导。

熔渣的粘度是指在流动液体中相邻两层流体，一层流速为 $V$ ，另一层为 $V + dV$ ，如果两层接触面为 $F$ ，距离为 $dS$ ，则内摩擦力 $P$ 有如下关系：

$$P = \eta \cdot F \frac{dV}{dS} \quad (1-4)$$

可见， $P$ 与 $F \cdot \frac{dV}{dS}$ 成正比。比例系数 $\eta$ 称为粘度系数通称为粘度，其单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。炉渣的粘度与温度的关系是：

$$\eta = B_0 e^{-\frac{W_\eta}{RT}} \quad (1-5)$$

式中  $B_0$ ——与粘度有关的常数；

$W_\eta$ ——粘度活化能。

对于酸性渣，由于温度升高， $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ 复合阴离子发生部分离解，结构变得更简单，故上式需要校正，校正式为：

$$\lg \eta = A - BT \quad (1-6)$$

粘度与电导之间的关系如下式：

$$\kappa^n \cdot \eta = K \quad (1-7)$$

式中  $K$ ——常数；

$n$ ——粘度活化能与电导活化能之比，也是一个常数。

熔渣的表面张力 $\sigma_{\text{渣}}$ 可以近似地按下式计算：

$$\sigma_{\text{渣}} = \sum \sigma_i \cdot x_i \quad (1-8)$$

式中  $\sigma_i$ ——熔渣中某组元 $i$ 的表面张力因数，可以查表获得；

$x_i$ ——熔渣中某组元 $i$ 的摩尔百分数。

$\sigma_{\text{渣}}$ ——熔渣表面张力，单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。



熔渣的热含量是指将单位质量的炉渣由25℃ (298 K) 加热到熔化并过热到指定温度所需的热量, 理论上由下式计算:

$$Q = \int_{298}^{T_{\#}} C_{p(s)} \cdot dT + \lambda_{\#} + \int_{T_{\#}}^T C_{p(l)} \cdot dT \quad (1-9)$$

式中  $Q$ ——熔渣热含量, 单位是  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;

$C_{p(s)}$ 、 $C_{p(l)}$ ——炉渣在固态、液态时的等压热容, 单位是  $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;

$\lambda_{\#}$ ——炉渣熔化热, 单位是  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

炉渣密度  $\rho$  的计算式是:

$$\rho = \Sigma (\% \text{MO} \times \rho_{\text{MO}}) \quad (1-10)$$

式中  $\rho_{\text{MO}}$ ——某纯氧化物的密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;

$\% \text{MO}$ ——某金属氧化物在炉渣中的百分含量。

熔渣中某一组份的活度可以用实验方法来测定, 也可用热力学计算确定。捷姆金法就是用热力学计算来确定熔渣中某一组份的活度的。

例1 某炼铜厂炉渣成份 (%):  $\text{SiO}_2$  37.90,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8.50,  $\text{FeO}$  46.70,  $\text{CaO}$  1.70,  $\text{MgO}$  1.90, 求这一炉渣的硅酸度。

解 按1kg炉渣计算:

$$\text{SiO}_2 \text{ 中含氧量} = 0.379 \times \frac{32}{60} = 0.202 \text{kg}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 中含氧量} = 0.085 \times \frac{48}{102} = 0.04 \text{kg}$$

$$\text{FeO 中含氧量} = 0.467 \times \frac{16}{71.8} = 0.104 \text{kg}$$

$$\text{CaO 中的氧量} = 0.017 \times \frac{16}{56} = 0.005 \text{kg}$$

$$\text{MgO 中的氧量} = 0.019 \times \frac{16}{40.3} = 0.008 \text{kg}$$

按炉渣硅酸度的定义, 可以计算出该炉渣的硅酸度:

$$\text{所以 硅酸度 } K = \frac{0.202}{0.04 + 0.104 + 0.005 + 0.008} = 1.29$$

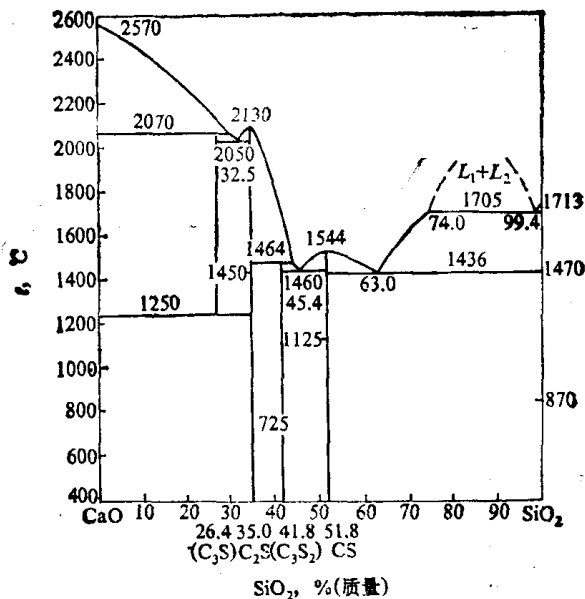


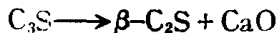
图 1-1 CaO-SiO<sub>2</sub>系状态图

**例2** 从CaO-SiO<sub>2</sub>二元系相图(图1-1)说明SiO<sub>2</sub>浓度为15%的体系在冷却过程中相成份的变化。

**解** SiO<sub>2</sub>浓度为15%的CaO-SiO<sub>2</sub>熔体被冷却时,当温度冷却到液相线就开始析出CaO晶体,温度下降到2070℃时,有二元共晶体(CaO-α-C<sub>2</sub>S)生成及析出,温度再下降到1900℃时α-C<sub>2</sub>S发生分解:



固相由C<sub>3</sub>S和CaO组成。当温度下降到1250℃时, C<sub>3</sub>S又发生分解



固相由β-C<sub>2</sub>S+CaO组成。当温度下降到675℃时, α'-C<sub>2</sub>S发生晶型转变,变为γ-C<sub>2</sub>S。在常温下体系由CaO+γ-C<sub>2</sub>S组成,其数量为:

$$CaO = \frac{19}{34} \times 100 = 56\%$$

$$\gamma\text{-C}_2\text{S} = \frac{15}{34} \times 100 = 44\%$$

上面 $\text{C}_2\text{S}$ 是 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ， $\text{C}_3\text{S}$ 是 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的简化写法。

例3 图1-2为 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2\text{-2CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 三元系(简写为 $\text{CS-CAS}_2\text{-C}_2\text{AS}$ )，今有一组成为 $x$ 点的熔渣由熔化状态冷却时，相态和组成如何变化？

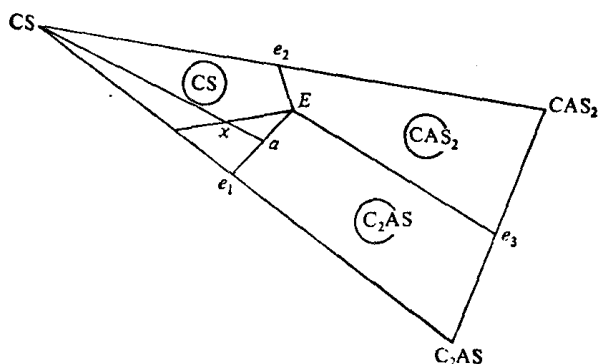
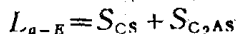


图 1-2  $\text{CS-C}_2\text{AS-CAS}_2$ 三元系状态图

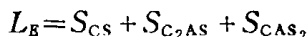
解 当组成为 $x$ 的熔渣冷却到液相面温度时，由于 $x$ 组成处于 $\text{CS}$ 初晶液相面 $\text{CS}e_1Ee_2\text{CS}$ 内，首先析出固相 $\text{CS}$ 。当温度继续冷却时，析出的固相仍为 $\text{CS}$ 。根据三元系等比例规则，分角线 $\text{CS-a}$ 上任何一点的 $\text{CAS}_2$ 和 $\text{C}_2\text{AS}$ 的质量比皆相等，故 $\text{CS}$ 虽然由液相中析出，而液相中的 $\text{C}_2\text{AS}$ 和 $\text{CAS}_2$ 的量之比却不变。因此，液相组成应沿 $x\text{-a}$ 方向变化。冷却过程中固、液相的相对数量可用杠杆规则求出，即液相组成达 $a$ 点时，固相相对数量为 $xa/\text{CS-a}$ ，液相相对数量为 $\text{CS-x}/\text{CS-a}$ 。

液相组成达 $a$ 点后，将沿二元共晶线 $a\text{-E}$ 冷却，并发生二元共晶反应：



除了继续析出 $\text{CS}$ 外，还新析出 $\text{C}_2\text{AS}$ 。冷却过程中由于 $\text{CS}$ 中不断增加 $\text{C}_2\text{AS}$ ，固相组成将沿 $\text{CS-C}_2\text{AS}$ 由 $\text{CS}$ 变化到 $b$ 点。此时液相相对量为 $bx/bE$ ，固相相对量为 $xE/bE$ 。继续冷却，当液相组成达 $E$ 点

后，发生三元共晶反应：



固相中开始增加CAS<sub>2</sub>。当温度降低到三元共晶点以下时，固相组成由b点变化到x点，根据杠杆规则，液相已消失，熔体冷却过程结束，组成全部成为x的固相。

用文字叙述这一冷却过程太繁琐，可以采用列表分析法，如表1-1所示。

表 1-1 组成为x的熔渣冷却过程

液相组成	平衡反应	固相物质	固相组成
$x \rightarrow a$	$L_{x-a} \rightleftharpoons S_{CS}$	CS	CS点
$a \rightarrow E$	$L_{a-E} \rightleftharpoons S_{CS} + S_{C_2AS}$	CS + C <sub>2</sub> AS	$C_g \rightarrow b$
E	$L_E \rightleftharpoons S_{CS} + S_{C_2AS} + S_{CAS_2}$	CS + C <sub>2</sub> AS + CAS <sub>2</sub>	b
液相消失		CS + C <sub>2</sub> AS + CAS <sub>2</sub>	$b \rightarrow x$

例4 试分别用熔渣分子理论和离子理论分析比较2FeO·SiO<sub>2</sub>和2CaO·SiO<sub>2</sub>的稳定性。已知离子半径为： $r_{Fe^{2+}} = 0.83 \text{ \AA}$ ， $r_{Ca^{2+}} = 1.04 \text{ \AA}$ ， $r_{O^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$ ， $r_{SiO_4^{4-}} = 2.76 \text{ \AA}$ 。

解 按熔渣结构的分子理论，强碱性氧化物可以置换复杂硅酸盐中碱性较弱的氧化物，由于CaO的碱性比FeO强，所以下面反应可以发生，即反应  $2FeO \cdot SiO_2 + 2CaO = 2CaO \cdot SiO_2 + 2FeO$  可以自动进行，或者说2CaO·SiO<sub>2</sub>比2FeO·SiO<sub>2</sub>更稳定。

又按熔渣结构的离子理论，结构的稳定性可用离子间静电引力的大小来衡量，即用：

$$I = \frac{z^+ \cdot z^-}{(r_+ + r_-)^2}$$

式中  $z^+$ 、 $z^-$ ——阳、阴离子的价数；

$r_+$ 、 $r_-$ ——阳、阴离子半径。

根据给定的数据计算出金属阳离子对O<sup>2-</sup>的吸引力：

$$I_{Ca^{2+}} = \frac{2 \times 2}{(1.04 + 1.32)^2} = 0.72$$

$$I_{Fe^{2+}} = \frac{2 \times 2}{(0.83 + 1.32)^2} = 0.87$$

金属阳离子对  $SiO_4^{4-}$  的吸引力:

$$I_{Ca^{2+}} = \frac{2 \times 4}{(1.04 + 2.76)^2} = 0.55$$

$$I_{Fe^{2+}} = \frac{2 \times 4}{(0.83 + 2.76)^2} = 0.62$$

可见, 当有  $O^{2-}$ 、 $SiO_4^{4-}$ 、 $Fe^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  存在时,  $O^{2-}$  将优先聚集在  $Fe^{2+}$  周围, 而  $SiO_4^{4-}$  被排挤到  $Ca^{2+}$  周围, 出现微观不均匀性, 表观上体现出来的结果是  $2CaO \cdot SiO_2$  比  $2FeO \cdot SiO_2$  更为稳定。

例5 应用分子理论计算组成为 31.52% CaO, 43.6% MgO, 8.14%  $SiO_2$ , 40.25% FeO, 8.78%  $Fe_2O_3$ , 5.24%  $Cr_2O_3$  的熔渣内 FeO 的活度。

假定渣中存在 CaO (自由), FeO (自由),  $4CaO \cdot 2SiO_2$ ,  $CaO \cdot Fe_2O_3$ ,  $FeO \cdot Cr_2O_3$ 。

解

$$a_{FeO} = \frac{n_{FeO}}{\Sigma n}$$

根据组成,  $\Sigma n$  为:

$$\Sigma n = n_{CaO(自由)} + n_{FeO(自由)} + n_{4CaO \cdot 2SiO_2} + n_{CaO \cdot Fe_2O_3} + n_{FeO \cdot Cr_2O_3}$$

FeO 与  $Cr_2O_3$  形成了复杂化合物  $FeO \cdot Cr_2O_3$ , 根据此化合物分子式知, 1 mol  $Cr_2O_3$  与 1 mol FeO 结合, 故渣中自由氧化亚铁摩尔数为

$$n_{FeO(自由)} = n_{FeO} - n_{Cr_2O_3}$$

结合成  $4CaO \cdot 2SiO_2$  的 CaO 摩尔数为  $2n_{SiO_2}$ , 结合成  $CaO \cdot Fe_2O_3$  的 CaO 摩尔数为  $n_{Fe_2O_3}$ , 因此, 自由 CaO 摩尔数为:

$$\begin{aligned} n_{CaO(自由)} &= \Sigma n_{CaO} - 2n_{SiO_2} - n_{Fe_2O_3} \\ &= n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO} - 2n_{SiO_2} - n_{Fe_2O_3} \end{aligned}$$

$4CaO \cdot 2SiO_2$  的摩尔数等于渣中  $SiO_2$  摩尔数的二分之一, 因为在  $4CaO \cdot 2SiO_2$  分子中有:

$$n_{CaO \cdot SiO_2} = \frac{1}{2} n_{SiO_2}$$

$$n_{CaO \cdot Fe_2O_3} = n_{Fe_2O_3}$$

$$n_{FeO \cdot Cr_2O_3} = n_{Cr_2O_3}$$

故

$$\begin{aligned} \Sigma n &= n_{FeO} - n_{Cr_2O_3} + n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO} - 2n_{SiO_2} \\ &\quad - n_{Fe_2O_3} + \frac{1}{2} n_{SiO_2} + n_{Fe_2O_3} + n_{Cr_2O_3} \\ &= n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO} + n_{FeO} - \frac{3}{2} n_{SiO_2} \\ &= \Sigma n_{CaO} - \frac{3}{2} n_{SiO_2} \end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned} a_{FeO} &= \frac{n_{FeO} - n_{Cr_2O_3}}{\Sigma n_{CaO} - \frac{3}{2} n_{SiO_2}} \\ &= \frac{0.560 - 0.035}{0.671 + 0.560 - \frac{3}{2} \times 0.136} = 0.511 \end{aligned}$$

例6 组成 (%) 为  $CaO 35$ ,  $Al_2O_3 5$ ,  $SiO_2 60$  的熔渣的比电导值列于下:

温度, °C	1350	1400	1450	1500	1550
比电导, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	0.035	0.051	0.071	0.095	0.119

试求出比电导与温度的关系式。

解 由公式  $\kappa = Ae^{-\frac{W}{RT}}$  或  $\log \kappa = -\frac{A}{T} + B$

按所给数据计算结果列于下:

T, K	1623	1673	1723	1773	1823
$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	6.16	5.98	5.80	5.64	5.49
$\log \kappa$	-1.45	-1.23	-1.15	-1.02	-0.92

以  $\log \kappa - \frac{1}{T}$  作图, 直线斜率  $\text{tg} \theta$ :

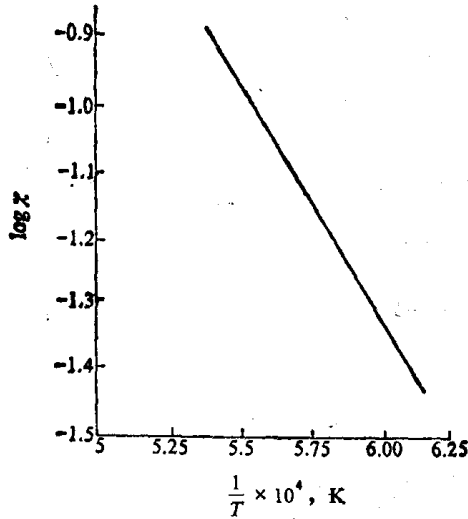


图 1-3 炉渣的比电导和温度的关系

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{-1.31 - (0.94)}{6 - 5.55} \times 10^4 = -8200$$

所以 
$$\operatorname{tg} \kappa = -\frac{8200}{T} + B$$

代入各温度的  $\log K$  值, 求得  $B = +3.601$ , 得:

$$\log \kappa = -\frac{8200}{T} + 3.601$$

## 习 题

1-1 炼铅厂炉渣成份为  $\text{SiO}_2 28\%$ ,  $\text{FeO} 34\%$ ,  $\text{CaO} 14\%$ ,  $\text{ZnO} 10\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 6\%$ ,  $\text{MgO} 4\%$ . 求这一炉渣的硅酸度。

1-2 如图 1-4 所示, 在  $\text{CS}-\text{C}_2\text{AS}-\text{C}_3\text{S}$  三元系中, 有组成为  $M$  和  $M'$  的熔体, 试分析其冷却结晶过程。

1-3 如图 1-5 所示, 在  $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}_3-\text{CA}-\text{C}_2\text{AS}$  四边形中有组成为  $M$ 、 $M'$  和  $M''$ 。试分析各个的冷却结晶过程。

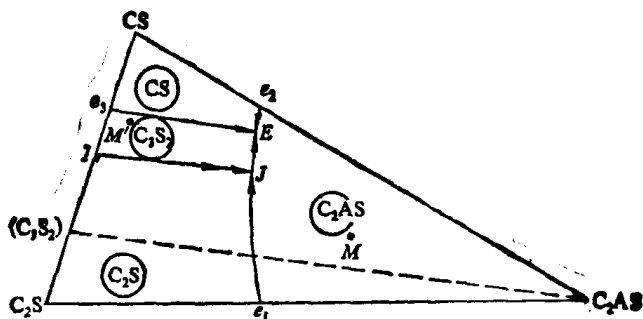


图 1-4 CS-C<sub>2</sub>AS-C<sub>2</sub>S三元系状态图

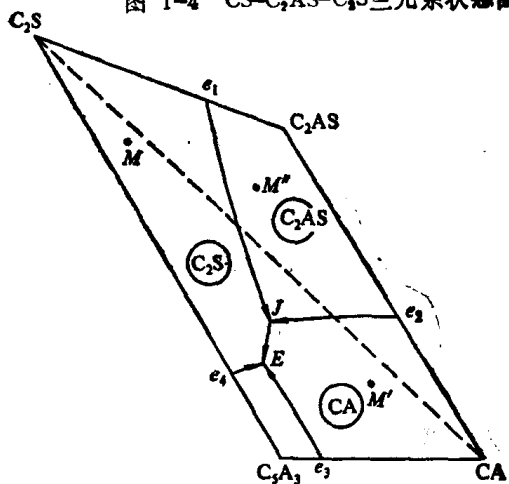


图 1-5 C<sub>2</sub>S-C<sub>6</sub>A<sub>3</sub>-CA-C<sub>2</sub>AS系状态图

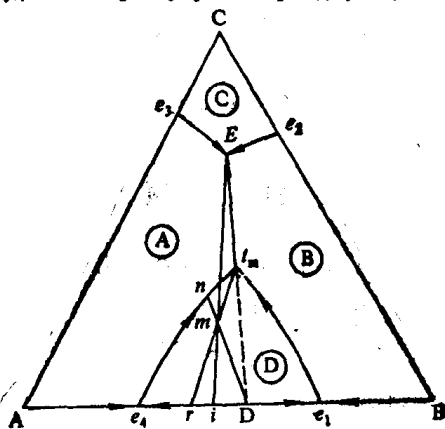


图 1-6 具有一个高温稳定、低温分解的二元化合物的三元系相图



1-4 试用列表法描述图 1-6 中的  $m$  点熔体的冷却结晶过程。

1-5 试列表分析三元系相图中组成点  $x$ 、 $y$  的冷却过程，并作温度  $t$  的等温截面图。示意图如图 1-7 所示。

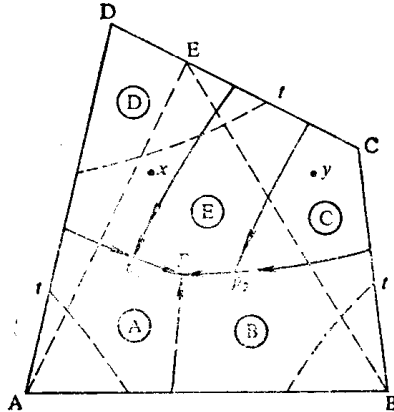


图 1-7 三元系局部示意图

1-6 试计算直径  $0.005\text{mm}$  的铅微粒在  $1350^\circ\text{C}$  时的下列组成熔渣中的沉降速度，渣的组成为  $\text{SiO}_2 30\%$ ， $\text{FeO} 45\%$ ， $\text{CaO} 20\%$  和  $\text{ZnO} 5\%$ 。

1-7 有一冶金炉渣，在温度为  $1473\text{K}$  时的比电导为  $0.12\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ， $1623\text{K}$  时为  $0.16\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，试求该炉渣的电导活化能。假定电导活化能不随温度而变化。

1-8 已知炉渣的电导活化能为  $40.4075\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，其值并不随温度而变化。该熔渣在  $1400\text{K}$  时的电导为  $0.106\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，求温度再升高  $200\text{K}$  的电导为何值？

1-9 有  $1\text{cm}^3$  熔渣，测得其电阻为  $5.714$ ，试计算  $1623\text{K}$  时的电导活化能。已知电导与温度关系的比例常数为  $2.4$ 。

1-10 某有色冶炼熔渣的电导活化能为  $29151.30\text{J}$ ，测得该熔渣  $1400\text{K}$  的电导为  $0.14\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ， $1673\text{K}$  时为  $0.2\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，试求出电阻随温度变化的关系表达式。

1-11 某有色冶炼炉渣的电导活化能不随温度而变化，测得该熔渣  $1\text{cm}^3$  的电阻在  $1473\text{K}$  时为  $7.1428\ \Omega$ ， $1673\text{K}$  时为  $5\ \Omega$ ，试求电阻随温度变化的关系式。

1-12 有一酸性炉渣，在  $1350^\circ\text{C}$  时其粘度为  $3.2\text{Pa}\cdot\text{s}$ ， $1500^\circ\text{C}$  时为