



高等专科学校教学用书

972121
GAODENG
ZHUANKE
XUEXIAO
JIAOXUE
YONGSHU

TF8
4491

有色冶金原理

冶金工业出版社

高等专科学校教学用书

有色冶金原理

长沙工业高等专科学校 黄兴无 主编

冶金工业出版社

(京)新登字036号

里京金

高等专科学校教学用书

有色冶金原理

长沙工业高等专科学校 贲兴无 主编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行

航天工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/16 印张 13.25 字数 309 千字

1993年10月第一版 1993年10月第一次印刷

印数1~1800册

ISBN 7-5024-1237-9

TF·292 (课) 定价 6.30 元

绪 言

随着生产的发展、社会需求的增加和科学技术水平的提高,对有色金属及其化合物、合金等的质量和数量都提出了更高和更多的要求。为此,有色金属冶炼工艺就要探索新的愈益完善的方法,而有色冶金原理则是它的理论基础。

一、“有色冶金原理”课程的任务与方法

“有色冶金原理”课程的任务,是研究和确定各种元素与其化合物等在冶炼过程中所遵循的具有普遍意义的物理化学规律,从而为有效地控制现有生产工艺、改造旧工艺和发展新工艺提供理论根据。其方法是物理化学方法。它可以归结为,研究和确定反应的方向、限度和速度。

首先,是要确定反应在标准状态下究竟向哪个方向进行。这要应用化学热力学方法,即借助于有关手册中的热力学数据,计算出化学反应在标准状态下进行的吉布斯自由能变化,从而作出反应在标准状态下向哪个方向进行的结论,这是不够的,还要根据反应过程所处的实际情况对参与反应的物质的温度和活度进行相应的校正,使得有可能判断反应过程,在给定条件下进行的可能性。判断反应进行的可能性需要知道参与反应的物质的热力学函数和活度系数与温度变化的关系。现在的情况是,往往由于数据缺乏而大大地限制了计算的可能性。

其次,是要知道反应进行到何种程度达到平衡,即确定反应的限度。这要利用热力学方法计算出反应的平衡常数,借助于平衡常数和质量作用定律来确定参与反应的各种物质的最终数量。

第三,要了解反应过程以什么速度进行。这是过程的动力学问题,这个问题有两种解决方法:其一,限于研究和确定已知的级数(如一级、二级等)的各种反应速度方程,据此对一定的转变程度来计算过程持续的时间。其二,揭示过程的机理,确定总速度的最缓慢反应阶段,并在对机理有具体概念的基础上推导出速度方程。

后一种方法难度较大,但它可以深入地揭示所发生转变的实质,从而有可能对控制各具体过程提出更为合理的处理方法。

二、有色金属冶炼方法与其基本单元过程

为了便于学习有色金属冶金原理,在此有必要对有色金属冶炼方法与其主要单元过程作些简要说明。

有色金属冶金的广泛含义包括有色金属矿物的勘探、开采、选矿、冶炼和有色金属及其合金、化合物的加工等过程。有色金属冶炼是指从含有有色金属的物料,如有色金属矿石、精矿或冶炼过程中间产物中提取纯金属或制取金属化合物,乃至生产合金的过程。在习惯上又常将冶炼称之为冶金。

有色金属的冶炼方法基本上分为两大类:火法冶炼与湿法冶炼。火法冶炼是指在高温条

件下（几百度到一千多度，甚至更高），参与反应的物质一般呈熔融状态的冶炼过程。湿法冶炼是在较低温度下（常温到几百度），参与反应的物质一般是在水溶液中进行的冶炼过程。例如焙烧、熔炼、吹炼、熔盐电解等过程便是火法冶炼。浸出、净化、水溶液电解则是湿法冶炼过程。

某一具体有色金属的冶炼，一般由火法和湿法冶炼的某些过程所组成。例如，铜的冶炼是将铜精矿依次经过造钼熔炼、吹炼、火法精炼和水溶液电解等过程而得到纯铜。又如锌的冶炼可以将锌精矿经过焙烧、制团、蒸馏、精馏等过程而得到纯锌，也可以经过焙烧、浸出、净化和水溶液电解沉积等过程而得到纯锌。

由上述可知，有色金属的冶炼方法是很复杂的，本书不可能对各种金属的冶炼方法一一列举，仅就最常用的冶炼单元过程作些简要说明。

1. 焙烧 焙烧是指在一定的气氛中，将矿石（或精矿或冶炼过程的伴生物）加热到一定温度，使之发生物理化学变化，所产物料能适应下一冶炼过程的要求。它一般是熔炼或浸出过程的准备作业。

根据焙烧过程中主要物理化学变化的不同，可将焙烧分为煅烧、氧化焙烧、硫酸化焙烧，还原焙烧、氯化焙烧等。按照焙烧后产物的物理形态的不同，又分为粉末焙烧与烧结焙烧，前者产物是粉末状，称为焙砂，后者呈块状产物，叫做烧结块。

2. 熔炼 熔炼是将矿石（或精矿或烧结块）与造渣剂一起进行高温熔化，使物料中的各组分发生一系列物理化学变化，结果得到两种以上互不相溶的熔体产物——钼或粗金属与炉渣。由于它们的密度不同而分离。

按照熔炼过程中化学反应的特点，熔炼可分为造钼熔炼、还原熔炼、氧化熔炼、沉淀熔炼和氯化熔炼等。

3. 吹炼 吹炼的实质是氧化熔炼，就是将造钼熔炼所得到的钼的熔体，一般在转炉中借助鼓入空气中的氧（或富氧空气），使钼中的铁、硫和其它杂质元素氧化，或造渣或挥发与主体金属分离而得到粗金属。

4. 蒸馏 蒸馏是指将冶炼的物料在间接加热的条件下，利用在某一温度下各种物质挥发度不同的特点，使冶炼物料中某些组分分离的方法。

5. 火法精炼 火法精炼是根据主体金属与其中杂质元素的物理化学性质，如互溶度、对某一元素反应的吉布斯自由能、沸点等的不同，采用如熔析法、加剂法、精馏法等不同的方法，以除去粗金属中的杂质元素。

6. 浸出 所谓浸出（有的也叫溶出）就是将固体物料（例如矿石、精矿等）加到液体溶剂中，使固体物料中的一种或几种有价金属溶解于溶液中，而脉石和某些非主体金属入渣，使提取金属与脉石和某些杂质分离。

7. 净化 净化是用于处理浸出溶液或其它含有杂质超标的溶液，以除去溶液中杂质至合标的过程。净化过程也是综合利用资源，提高经济效益，防止污染环境的有效方法。

由于溶液中各种元素的性质不同，采用的净化方法也不同，这样就不能试图采用一种一次方法将所有的杂质除去，而是采用不同方法，多次才能完成。一般常用的净化方法有：离子沉淀法、置换沉淀法和共沉淀法等。

8. 水溶液电解 水溶液电解是在水溶液电解质中，插入两个电极——阴极与阳极，通入直流电，使水溶液电解质发生氧化—还原反应，这个过程，叫做水溶液电解。

水溶液电解时，因使用的阳极不同，有可溶阳极与不可溶阳极之分，前者称为电解精炼，后者叫做电解沉积。

9. 熔盐电解 熔盐电解是用熔融盐作为电解质的电解过程。熔盐电解主要用于提取轻金属，如铝、镁等。这是由于这些金属的化学活性很大，电解这些金属的水溶液，得不到金属。为了使固态电解质成为熔融体，所以过程是在高温条件下进行的。

前 言

本书是根据冶金工业部和中国有色金属工业总公司“1991年~1995年冶金高等专科学校教材出版规划”编写的。本书作为冶金高等专科学校有色金属冶炼专业的专业基础课教材，按照有色金属提取冶金过程的特点，全书共分为十一章，第一至六章为火法冶金过程，第七至十章为湿法冶金过程，第十一章为熔盐电解。溶液萃取和离子交换理应属于本书湿法冶金过程的内容，由于新的教学计划已将其列为选修课内容，故此本书未作安排。

本书是根据高等专科学校有色金属冶金专业“有色冶金原理”课程现行的教学大纲要求编写的，各校在使用时可以根据各校的实际情况适当删减或补充。

本书初稿完成后，由沈阳黄金学院、昆明冶金高等专科学校、长沙工业高等专科学校的部分教师共同审定。在审定过程中，参审同志提出了许多宝贵意见，特此表示感谢。

本书由昆明冶金高等专科学校史新生（一至五章）和长沙工业高等专科学校黄兴无（绪言、六至十一章）编写，黄兴无任主编。

由于编者水平所限，书中的错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

编者

1992年8月

3A-56(10)

目 录

绪言

- 一、“有色冶金原理”课程的任务与方法..... VI
- 二、有色金属冶炼方法与其基本单元过程..... VI

第一章 冶金炉渣..... 1

- 第一节 概述..... 1
- 第二节 炉渣的组成..... 2
- 第三节 炉渣系二、三元状态图..... 3
 - 一、 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 二元系..... 3
 - 二、 FeO-SiO_2 二元系..... 4
 - 三、 CaO-FeO-SiO_2 三元系..... 5
 - 四、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元系..... 6
 - 五、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 二元系..... 7
 - 六、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系..... 8
- 第四节 熔融炉渣的结构..... 8
 - 一、分子理论..... 9
 - 二、离子理论..... 10
- 第五节 熔渣的物理化学性质..... 12
 - 一、炉渣的熔化温度..... 13
 - 二、熔渣的粘度..... 13
 - 三、熔渣的密度和金属微粒在渣中的沉降..... 16
 - 四、熔渣的电导..... 17
 - 五、熔渣的热含量..... 18
 - 六、熔渣的表面性质..... 18
- 习题与思考题..... 23

第二章 化合物的离解—生成反应..... 24

- 第一节 概述..... 24
- 第二节 离解—生成反应的 $\Delta G^\circ\text{-}T$ 关系式..... 25
 - 一、基本公式..... 25
 - 二、由 $\Delta G^\circ\text{-}T$ 的多项式求二顶式..... 26
 - 三、求给定温度时的 ΔG° 27
- 第三节 氧化物的吉布斯自由能图..... 28
 - 一、单位和标准状态..... 28
 - 二、 $\Delta G^\circ\text{-}T$ 直线式的截距和斜率..... 28

三、吉布斯自由能图的应用	31
第四节 氧化物的离解和金属的氧化	34
一、离解—生成反应的热力学	34
二、铁氧化物的离解—生成反应	37
三、金属氧化的动力学	39
第五节 碳酸盐的离解	42
一、碳酸盐离解的热力学	42
二、碳酸盐离解动力学	43
习题与思考题	44
第三章 氧化物的还原	45
第一节 概述	45
第二节 燃烧反应	45
一、C-O 系燃烧反应热力学	45
二、H-O 系和 C-H-O 系燃烧反应	48
第三节 氧化物用气体还原剂 (CO、H ₂) 还原	49
一、氧化物用 CO 还原	49
二、氧化物用 H ₂ 还原	51
第四节 氧化物用固体还原剂 (C) 还原	53
第五节 复杂化合物的还原	54
一、复杂化合物中氧化物的还原	54
二、还原产物形成复杂化合物	54
第六节 金属热还原	55
一、金属热还原过程中物料的发热量	55
二、常压下的金属热还原	56
三、真空热还原	58
第七节 氧化物还原实例	60
一、铁氧化物的还原	60
二、锌氧化物的还原	62
第八节 氧化物还原动力学	64
一、氧化物还原反应的机理	64
二、还原反应的速度方程	66
三、氧化铅还原动力学实例	67
习题与思考题	68
第四章 硫化矿的火法冶金	70
第一节 概述	70
第二节 金属硫化物的热力学性质	71
一、硫化物的热离解	71
二、金属硫化物的离解—生成反应	72
第三节 硫化物焙烧过程的热力学	74

一、硫化物的氧化焙烧	74
二、硫酸化焙烧	75
第四节 硫化物焙烧的动力学	77
一、硫化物的氧化机理	78
二、硫酸化焙烧的动力学	79
三、硫化物的着火温度	79
第五节 硫化矿的造钨熔炼	80
一、金属硫化物氧化的吉布斯自由能图	80
二、钨的形成	82
三、Cu-Fe-S 三元系状态图	82
四、Cu-Fe-S 三元系状态图在熔炼冰铜时的应用	85
五、冰铜的主要性质	85
第六节 钨的吹炼过程	87
习题与思考题	88
第五章 氧化物和硫化物的火法氯化	90
第一节 概述	90
第二节 氯化反应的热力学	90
一、金属与氯的反应	90
二、金属氧化物与氯的反应	92
三、金属氧化物的加碳氯化反应	92
四、金属硫化物与氯的反应	93
五、金属氧化物与氯化氢的反应	95
六、金属氧化物与固体氯化剂的反应	96
第三节 氯化反应的动力学	99
习题与思考题	101
第六章 粗金属的火法精炼	102
第一节 熔析精炼	102
第二节 精馏精炼	103
第三节 氧化精炼	104
第四节 硫化精炼	108
第五节 区域(带熔)精炼	110
习题与思考题	112
第七章 物质在水溶液中的稳定性	113
第一节 影响物质稳定性的主要因素	113
一、pH 值对反应的作用	114
二、电位对反应的作用	116
三、形成配合物对反应的作用	117
第二节 水的热力学稳定区	119
第三节 电位-pH 图的绘制方法与分析	120

一、电位-pH图的绘制方法	121
二、电位-pH图的分析	123
习题与思考题	124
第八章 矿物浸出	125
第一节 概述	125
第二节 浸出反应的热力学	127
一、锌焙砂酸浸出	128
二、硫化矿酸浸出	130
三、金银配合浸出	133
第三节 浸出反应的动力学	136
一、简单溶解反应的动力学方程	136
二、化学溶解反应的动力学方程	137
三、电化学溶解反应的动力学方程	138
第四节 影响浸出速度的因素	141
习题与思考题	142
第九章 浸出液净化	144
第一节 离子沉淀法净化	144
一、氢氧化物及碱式盐的沉淀	144
二、硫化物的沉淀	146
第二节 置换沉淀法净化	148
一、置换沉淀过程的热力学	148
二、置换沉淀过程的动力学	150
第三节 共沉淀法净化	151
一、分散体系的概念	151
二、胶体的基本特性	152
三、胶体的凝聚与吸附	153
习题与思考题	155
第十章 水溶液电解质电解	156
第一节 概述	156
一、电解过程	156
二、分解电压	157
第二节 极化现象	157
第三节 阴极过程	160
一、氢在阴极上的析出	161
二、金属离子的阴极还原	164
三、阳离子在阴极上的共同放电	164
四、电结晶过程	166
第四节 阳极过程	167
一、金属的阳极溶解	167

二、阳极钝化	167
三、合金阳极的溶解	169
四、不溶性阳极及在其上进行的过程	170
第五节 槽电压、电流效率和电能效率	172
一、槽电压	172
二、电流效率	173
三、电能效率	174
习题与思考题	175
第十一章 熔盐电解	176
第一节 熔盐的基本结构和性质	176
一、熔盐的基本结构	176
二、熔盐电解质及其物理化学性质	176
第二节 熔盐中质点的迁移	186
一、熔盐中的扩散	186
二、熔盐的电导	188
三、熔盐中的离子迁移数	191
第三节 熔盐电解过程中的特殊现象	192
一、阳极效应	192
二、去极化	194
三、熔盐与金属的相互作用	195
四、电流效率	196
习题与思考题	198
主要参考文献	198

第一章 冶金炉渣

第一节 概 述

炉渣熔化后称为熔渣，是火法冶金的必然产物，其组成主要来自矿石、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。但总的说来，炉渣主要是由各种氧化物组成的熔体，这些氧化物在不同的组成和温度条件下可以形成化合物、固熔体、溶液以及共晶体等。除了氧化物以外，炉渣还可能含有其它盐，如氟化钙、氯化钠、硫酸盐等。这些盐有的来自原料，有的是作为助熔剂加入的。

冶金炉渣的主要作用是使矿石和熔剂中的脉石、燃料中的灰分集中，并在高温下与主要的冶炼产物金属、铀等分离。

在有色冶金中，炉渣的产出量按质量计，特别是按体积计时都超出金属或铀许多倍，一般说来，按质量计为3~5倍，按体积计为8~10倍。因此炉渣在很大程度上决定着冶炼过程中的各项技术经济指标。

冶金炉渣除了使脉石集中与金属或铀分离外，还起着以下的作用：

(1) 炉渣是一种介质，进行着许多冶金反应。例如，在铅还原熔炼时，溶解在炉渣中的硅酸铅便可直接从炉渣中被还原剂(CO或C等)还原。金属在炉渣中的损失主要决定于这些反应的完全程度。

(2) 在炉渣中发生金属液滴或铀液滴的沉降分离，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。

(3) 对鼓风炉这一类竖炉来说，炉内可能达到的最高冶炼温度取决于炉渣的熔化温度。最高冶炼温度大致为炉渣熔化温度加上一定的过热度(423~523K)。在炉渣组成一定的情况下，企图用向炉子增加热量的办法来提高炉温是不可能的，因为多供应的热量只能促使更多的炉料熔化。

(4) 在金属和合金的熔炼和精炼时，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。在某些情况下，熔渣可用来覆盖在金属或合金之上，作为一种保护层，以防止金属熔体受炉气的饱和和氧化。

(5) 在某些情况下，炉渣不是冶炼厂的废弃物，而是一种中间产物。例如，钛铁矿常用电炉冶炼成高钛渣，再进而提取钛。又如对含铜、铅、砷和其它杂质很多的锡矿，常先进行造渣熔炼使90%的锡成渣，只产出少量集中了大部分杂质的金属锡，然后再冶炼含锡渣提取金属锡。

(6) 用矿热式电炉冶炼时，炉渣是电阻发热体，可用调节电极插入渣中深度的方法来调节电炉的功率。用反射炉熔炼时，炉渣是传热介质，通过它把热量传递给金属熔体。

要使炉渣在冶炼过程中发挥其有利的作用而尽量抑制其不利的作用，就必须根据各种有色金属冶炼过程的特点，合理地选择炉渣成分，使之具有适合要求的物理化学性质，如

适当的熔化温度和酸碱性、较低的粘度和密度等。

第二节 炉渣的组成

冶金炉渣是极为复杂的体系，常由五、六种或更多的氧化物组成，并含有如氟化物、硫化物等化合物。炉渣中含量最多的氧化物通常只有三个，其总含量可达80%以上。对有色冶金中的大多数炉渣来说，这三种氧化物是SiO₂、FeO、CaO，而另一些有色冶金炉渣则为SiO₂、CaO、Al₂O₃。

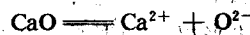
现将一些主要火法冶金过程所产炉渣的组成范围列于表1-1中。

表 1-1 某些有色冶金炉渣的成分 (%质量)

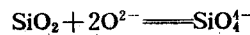
炉渣成分	铜反射炉 造钨熔炼	冰铜转炉 吹炼	硫化镍矿电 炉造钨熔炼	铅鼓风炉 还原熔炼	锌鼓风炉 还原熔炼	镍精矿电炉熔炼
SiO ₂	35~47	22~28	35~45	20~30	14~22	26~32
CaO	5~13	—	2~5	9~28	16~30	30~36
FeO	40~54	FeO+Fe ₃ O ₄ 60~70	30~50	25~35	30~42	3~5
Al ₂ O ₃	4~10	1~5	5~10	1~4	5~9	10~20
MgO	—	0.3~0.5	5~20	—	—	—
ZnO	—	—	—	5~30	4~10	—
Ni	—	—	0.1~0.25	—	—	—
Cu	0.2~0.4	1.5~2.5	—	—	—	—
Pb	—	—	0.5~1.3	—	0.4~0.6	—
Sn	—	—	—	—	—	0.25~0.9
S	0.7~1.6	1~2	—	—	—	—

组成炉渣的各种氧化物可分为三类：

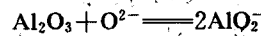
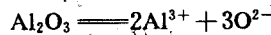
(1) 碱性氧化物：CaO、MnO、FeO、MgO等，这类氧化物能供给氧离子O²⁻，如：



(2) 酸性氧化物：SiO₂、P₂O₅等，这类氧化物能吸收氧离子而形成配合阴离子，如：



(3) 两性氧化物：Al₂O₃、ZnO、Fe₂O₃、PbO等，这类氧化物在酸性氧化物过剩时可供氧离子而呈碱性，而在碱性氧化物过剩时则会吸收氧离子形成配合阴离子而呈酸性，如：



熔渣的酸性或碱性取决于其中占优势的氧化物是酸性或碱性。对于有色冶金炉渣，习惯上常用硅酸度表明渣的酸、碱性，有时也用碱度表示：

$$\text{硅酸度} = \frac{\text{酸性氧化物中氧的含量之和}}{\text{碱性氧化物中氧的含量之和}}$$

$$\text{碱度} = \frac{\text{CaO} (\% \text{含量})}{\text{SiO}_2 (\% \text{含量})}$$

例题 某炼铜厂所产炉渣的成分为：SiO₂37.9%、Al₂O₃8.5%、FeO46.7%、CaO1.7%、MgO1.9%，求其硅酸度。

解 按 100kg 炉渣计算，渣中酸性氧化物为 SiO₂、碱性氧化物为 CaO、MgO、FeO，两性氧化物 Al₂O₃ 在渣中 SiO₂ 含量高时可将其看成碱性氧化物，该炉渣的硅酸度为：

$$\text{硅酸度} = \frac{37.9 \times \frac{32}{60}}{8.5 \times \frac{48}{102} + 46.7 \times \frac{16}{71.8} + 1.7 \times \frac{16}{56} + 1.9 \times \frac{16}{40.3}} = 1.29$$

例题 某高炉炼铁渣中含 CaO44%、SiO₂40%，求其碱度？

解 按 100kg 渣量计算，该炉渣的碱度为：

$$\text{碱度} = 44/40 = 1.1$$

硅酸度这个概念并不十分科学，它不能全面地表示出炉渣的本质，但它在很大程度上确实表明了炉渣的酸碱性，对有色冶金炉选择耐火材料来说，炉渣的硅酸度是必须考虑的重要因素之一。

第三节 炉渣系二、三元状态图

有色冶金炉渣的组成和物理化学性质在很大程度上与 CaO-FeO-SiO₂ 三元系状态图和 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系状态图有关。为了深入分析三元系状态图，则应了解构成这种三元系的二元状态图。通过对炉渣系二、三元状态图的研究，可以了解炉渣的熔化温度与组成之间的关系以及一定温度与组成下的相结构。

状态图又称相图，是用几何图形表示一个平衡体系的温度、压力和组成的关系。对于炉渣的研究，常用的状态图是温度和组成的平衡图。

一、SiO₂-CaO 二元系

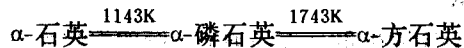
图 1-1 是 CaO-SiO₂ 系的状态图，这个体系内有下列化合物生成：

- (1) CaO · SiO₂ 即 CaSiO₃，称偏硅酸钙。它有 α 和 β 两种晶体，1817K 熔化。
- (2) 3CaO · 2SiO₂ 即 Ca₃Si₂O₇，称焦硅酸钙 1737K 分解。
- (3) 2CaO · SiO₂ 即 Ca₂SiO₄，称正硅酸钙，有 γ、β 和 α 三种晶型，2403K 熔化。
- (4) 3CaO · SiO₂ 即 Ca₃SiO₅，在 1523K 形成，2173K 分解。

体系内形成三种共晶：

- (1) SiO₂ 与 CaO · SiO₂ 组成的共晶，共晶温度为 1709K。
- (2) CaO · SiO₂ 与 3CaO · 2SiO₂ 组成的共晶，共晶温度为 1733K。
- (3) 2CaO · SiO₂ 与 CaO 组成的共晶，共晶温度为 2338K。

纯 CaO 的熔点为 2843K，纯 SiO₂ 的熔点为 2001K。SiO₂ 在下列温度下发生晶型转变：



此外，体系内还存在液相分层区，大约在 1973K 以上二液相平衡共存，它们的组成由二边界线（虚线）表示。

从图 1-1 可见，各种硅酸钙盐的熔化温度都很高，熔点低于 1873K 的硅酸钙位于含 CaO32~59% 的狭窄组成范围内，而且如在含 CaO59% 时再增加 CaO，则熔点将急剧升高。所以纯石灰质的硅酸盐在熔化温度上就不适于用作有色金属冶炼渣。但 CaO 能使炉渣的密度

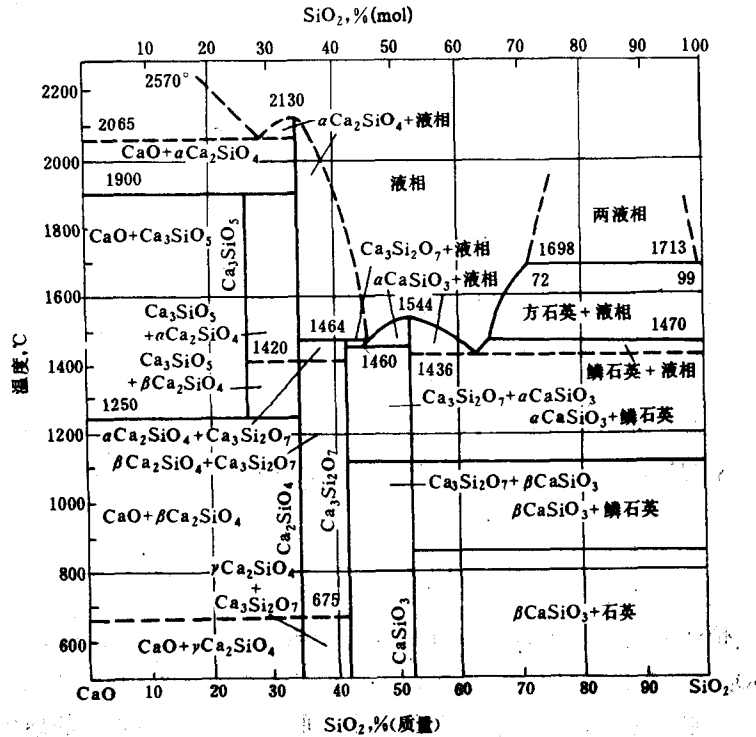


图 1-1 CaO-SiO₂ 系状态图

降低，且石灰质硅酸盐溶解重金属硫化物的能力比较小，所以作为一个造渣成分，还是有其有利的一面。

二、FeO-SiO₂ 二元系

图 1-2 是 FeO-SiO₂ 二元系状态图。严格说来，这不是一个真正的二元系。因为 FeO 并不是一个固定组成的化合物，而是溶解有 Fe₃O₄ 的固溶体，将 Fe₃O₄ 看成 FeO · Fe₂O₃，因而有一部分 Fe 系以 Fe₂O₃ 形态存在。此外，FeO 的硅酸盐在熔化后易分解，FeO 也容易被氧化成高价氧化物。在作该二元系状态图时已将各种含铁氧化物皆折算为 FeO，因而此图实际上是一个假二元系状态图。在图上部算出了液相中 Fe₂O₃ 含量随 SiO₂ 含量而改变的曲线。当无 SiO₂ 时，液体中 Fe₂O₃ 含量为 11.5%，随着 SiO₂ 含量的增加、液相中 Fe₂O₃ 含量降低，当液相成分接近于铁橄榄石 (2FeO · SiO₂) 时，Fe₂O₃ 含量为 2.25%。

如图 1-2 所示，这个二元系只有一个稳定的化合物，叫做铁橄榄石，其熔点为 1478K，它的液相线是平滑的，说明它熔化后易分解。此外，这个二元系有两个共晶，其共晶温度几乎相等 (1450K 和 1451K)。

由图 1-2 可见，当 SiO₂ 含量在 30% 左右时，系统的熔化温度最低 (1460K 左右)，与有色冶炼炉渣的熔化温度相近。因此，单就熔点来说，理论上用熔化温度为 1473K，而成分接近于纯 2FeO · SiO₂ 的炉渣进行造钎或还原熔炼是可行的。但是，这种熔渣的缺点是密度较大 (含 FeO 高达 70%)，因而与钎或金属的分离效果不好。又因硅酸盐中的 FeO 含量愈高，其对硫化物的溶解能力愈大，导致金属损失增大。因此，在实践中不能单独用氧化亚铁硅酸盐作炉渣，而必须加入 CaO 以改善炉渣的性能。

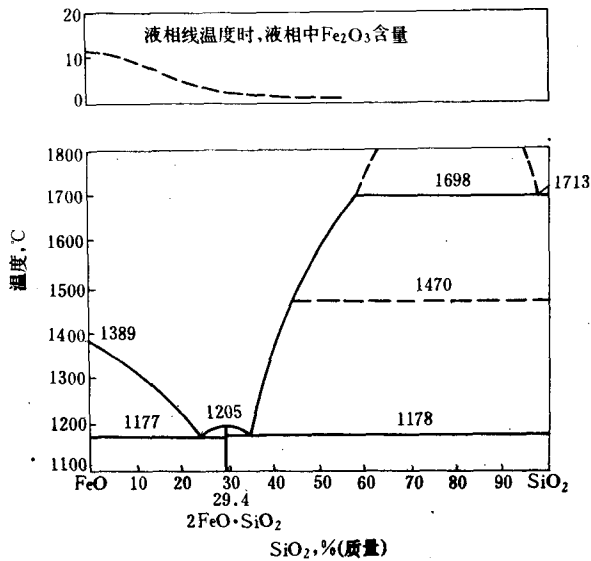


图 1-2 FeO-SiO₂ 系状态图

三、CaO-FeO-SiO₂ 三元系

以上分析说明纯氧化亚铁硅酸盐或纯氧化钙硅酸盐都不适宜于单独用作有色冶炼炉渣。在实践中，能符合有色冶金过程要求的炉渣是铁钙硅酸盐的熔合体，其中基本组成部分为 FeO、CaO 和 SiO₂。因此，CaO-FeO-SiO₂ 三元系是有色冶金炉渣的主要造渣系。

与 FeO-SiO₂ 二元系相同，由于存在氧化铁分解、氧化等原因，给 CaO-FeO-SiO₂ 三元系平衡状态图的研究带来一定困难，研究结果亦互有差异。

三元系内有三个组分，如再考虑温度的影响，则用等边三角形平面表示组分浓度的变化，再在此三角形平面上竖立垂直纵轴以表示温度，这样就构成了三棱柱体的空间相图。由于三元系的立体状态图比较复杂，实践中运用较少，常将立体图中的面、线及点的关系投影到浓度三角形平面上，使空间的相图平衡关系简化成水平投影图。利用这种投影图就易于分析炉渣的组成与温度之间的关系。

图 1-3 为 CaO-FeO-SiO₂ 三元系水平投影状态图，简称三元系相图，这个系统的特点是其中有许多固溶体，而且在固相内进行着复杂的变化。图中靠近 SiO₂ 顶角有较大范围的硅酸盐的液相分层区，而在偏 CaO 顶角则是高熔点的 CaO 存在区。在此两区之间为 1673K 以下的单一液相区。其等温线由 CaO-SiO₂ 边倾斜横越全图，直达 FeO-SiO₂ 边，呈狭谷形状，其熔度最低的成分位于 45%FeO、20%CaO 和 35%SiO₂ 附近，其最低温度约为 1273K，这个组成与铅鼓风炉还原熔炼的炉渣成分大致相同。在这个系统内有一个三元化合物 CaO·FeO·SiO₂（钙铁橄榄石）。

由图 1-3 看出，在成分接近于 2FeO·SiO₂（铁橄榄石）的炉渣中加入一定量的 CaO，可以造出熔化温度在 1323~1423K 且适合于有色冶炼要求的炉渣。此外，加入 CaO 还可以使炉渣的密度及硫化物在炉渣中的溶解度都有所降低。

图 1-4 示出了各种冶炼炉渣在三元系中的组成范围。