

966385

● 高等学校教学用书 ●

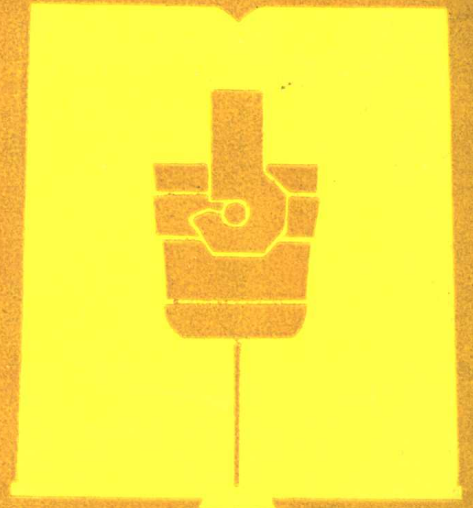
TF8

2323E2

有色冶金原理

(修订版)

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

高等学校教学用书

有色冶金原理

(修订版)

中南工业大学 傅崇说 主编

冶金工业出版社

(京)新登字036号

高等学校教学用书
有色冶金原理
(修订版)

中南工业大学 傅崇说 主编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街崇文门北巷33号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 18.75 字数 446 千字

1993年4月第一版 1993年4月第一次印刷

印数 00,001~4,500册

ISBN 7-5024-1150-X

TF·274 (课) 定价4.90元

再版前言

本书自一九八四年发行第一版以来，全国大多数高等学校的有色冶金专业采用作为有色冶金原理课程的教材，有关教师对本教材提出了宝贵的意见。一九八七年，根据“八五”冶金教材规划和有色冶金专业教学大纲的要求，编者对本书进行了修订，全书内容作了适当的增减，补充了一些新的图表数据和习题思考题，单位、符号一律采用法定计量单位制；删去第一版中的第九章熔盐电化学部分，建议这部分内容放在电冶铝课程中讲授；增加了离子交换和溶剂萃取的内容，作为第八章；原第八章改为第九章。

本书由中南工业大学傅崇说主编，由郭逵(第一、二、三章)、蔡传算(第四、五、六章)、傅崇说(绪言及第七、八、九章)编写。

本书初稿完成后，由昆明工学院、东北工学院、北京科技大学、南方冶金学院部分教师共同审定，在审定中提出了宝贵的意见，特此表示感谢。

殷切希望读者继续对本书提出批评指正。

编者

一九九二年三月

前 言

本书是根据冶金部教材工作会议所制订的教材出版计划编写的。本书作为专业基础课的教材，将就有色冶金原理已有的研究成果，按照有色提取冶金过程的特点分成九章加以系统的综合和论述。一至六章属于火法冶金过程，七和八章属于湿法冶金过程，第九章关于熔盐的基本原理，本应属于火法冶金的范围，但考虑到熔盐电解与水溶液电解在原理上相类似，为了便于说明问题，故将其编排在湿法冶金过程之后。

此外，鉴于冶金反应工程学、溶剂萃取和离子交换等方面的内容，在新的教学计划中已列入选修课开出，因此，本书对这些方面的内容均未作介绍，以免重复。

考虑到目前各院校执行的教学计划和教学大纲略有差别，在使用本书时可根据实际情况适当删节或补充。

本书由中南矿冶学院傅崇说（绪言及第七、八、九章）、郭逵（第一、二、三章）、蔡传算（第四、五、六章）编写，由傅崇说主编。

本书初稿完成后由东北工学院、西安冶金建筑学院、昆明工学院部分教师共同审定，在审定中提出了宝贵意见，特此表示感谢。

殷切希望读者对本书提出批评指正。

编 者

一九八三年六月

绪 言

有色金属包括除铁、锰、铬以外的近七十种金属，分为重、轻、稀、贵四个大类。各类有色金属自然资源分布状况不一，冶炼历史长短悬殊，提取方法也多种多样。从冶炼方法来说，有火法和湿法之分。在现阶段，火法冶金仍占优势。为了提高产量，增多品种、改善质量、节约能源、降低原材料消耗、提高劳动生产率和合理地综合利用矿产资源，必须革新冶金工艺及发展新技术，强化冶金过程及解决三废处理。随着社会的需要以及科学技术的进步，对金属的质和量都有新的要求，要求寻找新的愈益完善的冶金方法。于是冶金逐渐发展成为一门学科，其内容日益丰富和广泛，而冶金原则则为其理论基础。

有色冶金原理的任务，在于研究和确定各种有色冶金过程所遵循的具有普遍意义的内在规律，从而为发展新工艺和改造老工艺以及为有预见性地控制现有生产提供理论依据。

有色冶金原理，基本上可归结为回答三个问题。第一，过程的进行在原则上是否可能；第二，过程以什么速度进行；第三，过程何时停止进行或达到平衡。

回答第一个问题采用化学热力学的方法。借助于有关手册中的热力学标准数据，可以计算化学反应在标准条件下进行的吉布斯自由能变化，从而可以作出反应在这些条件下能否进行的结论。

进一步对反应物质的温度和活度进行相应的校正，使得我们有可能判断过程在给定具体条件下进行的限度。

这个任务是相当艰巨的，因为要求知道反应物质及其混合物的热力学函数及活度系数随温度变化的关系。这种情况往往由于数据缺乏而大大限制了计算的可能性，从而要求科学工作者不断地进行基础研究和提供新的有关数据。

第二个问题的回答由过程的动力学作出。解决这个问题有两种方法：

(1) 限于研究和确定已知级数（如一级、二级或分数级等）的各种反应的速度方程，从而据此对一定的转变程度计算过程持续的时间。

(2) 揭示过程的机理，确定决定总速度的最缓慢的反应阶段，并在对机理有具体概念的基础上推导速度方程。

显然，第二种方法难度较大，然而它可以深入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途径。

为了回答第三个问题，显然要采用热力学的方法。

热力学给出了计算反应平衡常数的可能性，借助于平衡常数和质量作用定律就可以确定参与反应的各种物质的最终浓度。

有色冶金体系属于多元多相复杂体系，其基础理论及应用课题将随着检测手段的现代化继续在冶金热力学、冶金动力学和物质结构三个主要领域开创新的研究途径，不断积累各项基本数据，深化对内在规律的认识，使科学预见性更进一步符合客观实际。各种现代分析检测手段以及电子计算机的应用，无疑将使有色冶金过程的数学模拟及最佳化不断得到发展。

本书将就上述内容已积累的资料和科研成果按照有色冶金过程的特点加以系统的综合和论述，为高等院校有色金属冶金专业及相关专业“有色冶金原理”课程提供教学用书。

目 录

绪言

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、 $Al_2O_3-SiO_2$ 二元系	3
二、 $CaO-Al_2O_3$ 二元系	4
三、 $CaO-SiO_2$ 二元系	4
四、 $FeO-SiO_2$ 二元系	5
五、 $FeO-CaO$ 二元系	6
六、 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系	6
七、 $CaO-FeO-SiO_2$ 三元系	14
第四节 熔融炉渣的结构	18
一、熔渣结构的分子理论	18
二、熔渣结构的离子理论	19
第五节 熔融炉渣的物理化学性质	23
一、熔渣的粘度	24
二、熔渣的密度	26
三、熔渣的表面张力	27
四、熔渣的热含量	28
第六节 熔渣的活度	29
习题、思考题	31
第二章 化合物的离解-生成反应	33
第一节 概述	33
第二节 离解-生成反应的 $\Delta C^{\ominus}-T$ 关系式	33
第三节 氧化物的吉布斯自由能图	37
一、单位和标准状态	37
二、 $\Delta C^{\ominus}-T$ 直线的截距和斜率	39
三、吉布斯自由能图的应用	40
第四节 氧化物的离解和金属的氧化	41
一、氧化物离解-生成反应的热力学	41
二、铁氧化物的离解-生成反应	45
三、碳酸盐离解的热力学	48
习题、思考题	49
第三章 氧化物的还原	51
第一节 概述	51
第二节 燃烧反应	51

一、C-O系燃烧反应热力学	51
二、H-O系和C-H-O系燃烧反应	56
第三节 氧化物用CO、H ₂ 气体还原剂还原	57
一、氧化物用CO还原	57
二、氧化物吉布斯自由能图中 $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ 专用标尺	58
三、氧化物用H ₂ 还原	61
第四节 氧化物用固体还原剂C还原	62
一、高温下用C还原MeO	62
二、温度低于1000°C时用C还原MeO	63
第五节 复杂化合物和溶液中氧化物的还原	65
一、复杂化合物中氧化物的还原	65
二、还原产物形成复杂化合物	65
三、熔体中的还原	66
第六节 金属热还原	68
一、常压下的金属热还原	68
二、真空热还原	68
第七节 氧化物还原实例	70
一、铁氧化物的还原	70
二、锌氧化物的还原	72
第八节 多相反应动力学	75
一、气-固反应动力学的一般规律	75
二、金属氧化动力学	77
三、碳酸盐分解动力学	81
四、氧化物还原动力学	83
习题、思考题	87
第四章 硫化矿的火法冶金	88
第一节 概述	88
第二节 金属硫化物的热力学性质	89
一、硫化物的热分解	89
二、金属硫化物的分解-生成反应	90
第三节 焙烧过程热力学	92
一、硫化物的氧化	92
二、硫酸化焙烧	97
第四节 焙烧过程中的气相组成	100
一、S-O系	100
二、氧位和硫位	101
三、焙烧过程炉气平衡成分计算	102
第五节 硫化物焙烧动力学	102
一、硫化物的氧化机理	103
二、硫酸化焙烧的动力学	104
三、硫化物的着火温度	105
第六节 硫化物氧化生成金属	105
一、硫化汞的挥发焙烧	106
二、铅的反应熔炼	107

第七节 硫化矿的氧化富集造钼过程	109
一、金属硫化物氧化的吉布斯自由能图	110
二、钼的形成	111
三、Cu-Fe-S三元系状态图	111
四、冰铜的主要性质	115
五、钼内组分的活度及其测定	116
六、钼的吹炼过程	117
习题、思考题	125
第五章 氧化物和硫化物的火法氯化	127
第一节 概述	127
第二节 氯化反应的热力学	127
一、金属与氯的反应	127
二、金属氧化物与氯的反应	129
三、金属氧化物的加碳氯化反应	129
四、金属硫化物与氯的反应	130
五、金属氧化物与氯化氢的反应	132
六、金属氧化物与固体氯化剂的反应	133
第三节 氯化反应的动力学	137
习题、思考题	138
第六章 粗金属的火法精炼	140
第一节 粗金属火法精炼的目的、方法及分类	140
第二节 熔析精炼	140
第三节 萃取精炼	142
第四节 区域(带熔)精炼	143
第五节 金属的蒸馏过程	144
第六节 氧化精炼	145
第七节 硫化精炼	150
习题、思考题	152
第七章 湿法冶金浸出、净化和沉积	154
第一节 湿法冶金反应热力学基础	154
一、离子焓的对应原理及其应用	154
二、半电池反应及电子的热力学性质	156
三、在有离子参与时反应的 ΔG_{R} 的求法	158
四、水的热力学稳定区	158
五、电位-pH图的结构原理和方法	160
六、Cu-H ₂ O系的电位-pH图	161
第二节 浸出过程	164
一、概述	164
二、浸出反应的分类	165
三、浸出反应的热力学分析	167
四、浸出反应的动力学分析	173
五、影响浸出速度的因素	179
第三节 离子沉淀	183
一、概述	183

二、氢氧化物及碱式盐的沉淀	184
三、硫化物的沉淀	190
第四节 金属从水溶液中的沉积	193
一、金属从水溶液中沉积的方法	193
二、金属从水溶液中的置换沉积	193
三、加压氢还原	197
习题、思考题	200
第八章 溶剂萃取和离子交换	202
第一节 溶剂萃取	202
一、概述	202
二、分配常数、分配比、萃取率、分离系数之间的关系	202
三、萃取剂、稀释剂及盐析剂	203
四、萃取剂的分类、结构及萃取机理	206
五、用各类萃取剂进行萃取的平衡	217
六、协同萃取	225
七、萃取过程的动力学	227
第二节 离子交换	229
一、概述	229
二、离子交换树脂的组成和合成	230
三、离子交换平衡	234
四、作为膜平衡的离子交换	237
五、离子交换的选择性	240
六、离子交换的动力学	242
习题、思考题	246
第九章 湿法冶金电解过程	247
第一节 概述	247
第二节 电极过程的动力学	247
一、电化学动力学	248
二、扩散动力学	253
第三节 阴极过程	258
一、氢在阴极上的析出	258
二、金属在阴极上的析出	261
三、阳离子在阴极上的共同放电	265
第四节 阳极过程	276
一、金属的阳极溶解	277
二、合金的阳极溶解	277
三、不溶性阳极及在其上进行的过过程	279
四、硫化物的阳极行为	281
第五节 电解过程	282
第六节 槽电压、电流效率和电能效率	285
一、槽电压	285
二、电流效率	287
三、电能效率	287
习题、思考题	288
主要参考文献	290

第一章 冶金炉渣

第一节 概 述

炉渣，熔化后称为熔渣，是火法冶金的一种产物，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，炉渣是各种氧化物的熔体，这些氧化物在不同的组成和温度条件下可以形成化合物、固溶体、溶液以及共晶体等。除了氧化物以外，炉渣还可能含有少量硫化物、氟化物、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和燃料中的灰分集中，并在高温下与主要的冶炼产物金属、铕等分离。

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铕许多倍，一般说来，按质量计约为3~5倍、按体积计约为8~10倍。因而冶炼过程的技术经济指标在很大程度上与炉渣有关。

冶金炉渣除了使脉石集中与金属或铕分离外，还起着下面这些作用：

(1) 熔渣是一种介质，其中进行着许多极为重要的冶金反应。在某些冶炼过程中，提取金属的主要反应就是在炉渣介质中进行的。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、C)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。

(3) 对鼓风炉这一类竖炉说来，炉内可能达到的最高冶炼温度决定于炉渣的熔化温度，最高冶炼温度大致为炉渣熔化温度加上一定的过热温度(150~250℃)。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渣熔化。

(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。同时保护性炉渣，即使是很薄的一层亦能保护金属熔体不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、砷和其他杂质很多的锡矿，常先进行造渣熔炼使90%的锡造渣，只产出少量集中大部分杂质的金属锡，然后再冶炼含锡渣提取金属锡。

(6) 在用矿热式电炉冶炼时，炉渣以及电极周围的气膜起着电阻作用，并可用调节电极插入渣中深度的方法来调节电炉的功率。

要使炉渣起到上述的各项作用，就必须根据各冶炼过程的特点，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，并含有其他化合物，如氟化物、硫化物等。然而炉渣中含量最多的氧化物通常只有三种，其总含量可达80%以上。对有色冶金中的大多数炉渣和钢渣这三种氧化物是FeO、CaO、SiO₂，对高炉和某些有色冶金炉渣则为CaO、Al₂O₃、SiO₂。

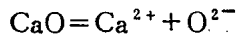
现将一些有色冶金炉渣的成分列于表1-1中。

表 1-1 某些炉渣的成分 (%质量)

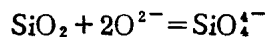
炉渣成分	铜反射炉造 硫熔炼	冰铜转炉吹炼	硫化镍矿电炉 造硫熔炼	铅鼓风炉还 原熔炼	锌鼓风炉还 原熔炼	锡精矿电炉 熔炼	钢渣	高炉渣
SiO ₂	34~49	22~28	35~45	20~27	14~22	26~32	10~20	30~40
CaO	5~13	—	2~5	9~20	16~30	32~36	35~55	36~44
FeO	38~50	FeO + Fe ₃ O ₄ 60~70	30~50	25~35	30~42	3~5	10~40	0.3~0.9
Al ₂ O ₃	3~7	1~5	5~10	1~4	5~9	10~20	1~3	8~13
MgO	—	0.3~0.5	5~20	—	—	—	5~10	5~10
ZnO	—	—	—	5~30	4~10	—	—	—
Cu	0.2~0.4	1.5~2.5	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	0.1~0.25	—	—	—	—	—
Pb	—	—	0.5~1.3	—	0.4~0.6	—	—	—
Sn	—	—	—	—	—	0.25~0.9	—	—
S	0.7~1.6	1~2	—	—	—	—	0.1~0.5	0.7~1.5

组成炉渣的各种氧化物可分为三类：

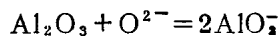
(1) 碱性氧化物：CaO、MnO、FeO、MgO等，这类氧化物能供给氧离子O²⁻，如：



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



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



对于有色冶金炉渣的酸碱性，习惯上常用硅酸度表示，有时也用碱度表示。硅酸度和碱度的计算方法为：

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

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

如某铅鼓风炉还原熔炼炉渣成分为SiO₂36%、CaO10%、FeO40%、ZnO8%。渣中酸性氧化物为SiO₂、碱性氧化物为CaO、FeO，两性氧化物ZnO在渣中SiO₂含量高时可将

其看成碱性氧化物，则以1kg炉渣计算时，该炉渣的硅酸度为：

$$\frac{0.36 \times \frac{32}{60}}{0.10 \times \frac{16}{56} + 0.40 \times \frac{16}{71.8} + 0.08 \times \frac{16}{81.4}} = 1.44$$

第三节 炉渣系二、三元状态图

由于有色冶金炉渣和钢渣主要由FeO、CaO、SiO₂三种氧化物组成，高炉渣和电炉炼锡炉渣及与有色冶金有关的物料如铝土矿石灰烧结法的熟料等则主要由CaO、Al₂O₃、SiO₂三种氧化物组成，因而冶金炉渣的组成和物理化学性质在很大程度上与CaO-FeO-SiO₂三元系和CaO-Al₂O₃-SiO₂三元系状态图有关。为了深入分析这两个三元系状态图，有必要先了解构成这两个三元系的Al₂O₃-SiO₂、CaO-SiO₂、CaO-Al₂O₃、FeO-SiO₂、CaO-FeO等几个二元系状态图。

在以下对状态图的分析中，为了简便起见，以A、S、C、F分别代表Al₂O₃、SiO₂、CaO、FeO等氧化物，化合物的分子数标于右下角，如以C₂S代表2CaO·SiO₂。对不稳定化合物则加括号。

一、Al₂O₃-SiO₂二元系

Al₂O₃-SiO₂二元系是硅铝质耐火材料的基本状态图，研究较充分，已先后提出八种状态图，主要分歧在于图中3Al₂O₃·2SiO₂（莫来石）是稳定化合物还是不稳定化合物，是化合物还是固溶体。为了与三元状态图相一致，采用了图1-1所示的状态图。由图1-1可以看出，3Al₂O₃·2SiO₂为不稳定化合物，在1810℃存在包晶反应L_P + S_A = S_(A₃S₂)。1545℃时存在共晶反应L_E ⇌ S_S + S_(A₃S₂)。1470℃为SiO₂的晶型转变温度，高于1470℃为鳞石英，低于1470℃为方石英。

由图1-1可以看出，整个体系的熔化温度（液相线温度）都很高，最低温度（E点）仍达1545℃，因而适合耐火材料的需要。图1-1上部列出了常见的铝、硅质耐火材料的组

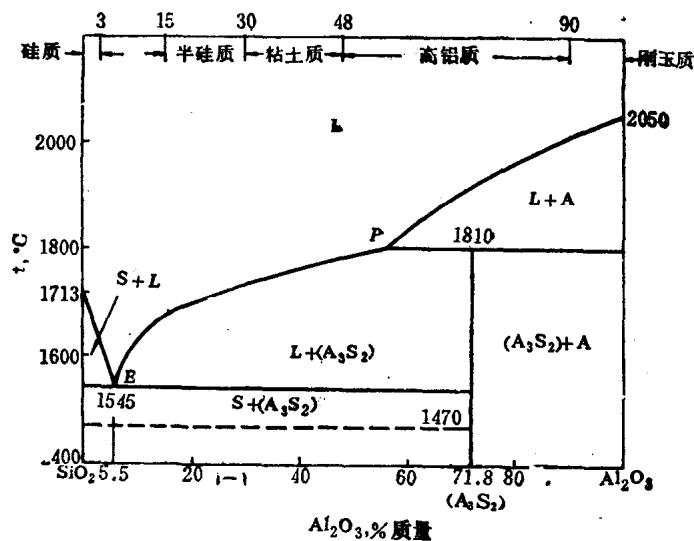


图 1-1 Al₂O₃-SiO₂系状态图

成范围，由图上可相应地查出其熔化温度。

二、CaO-Al₂O₃二元系

CaO-Al₂O₃二元系已发表的状态图主要有两种，对于CaO、Al₂O₃间形成不稳定化合物(C₃A)、稳定化合物C₅A₃、CA是一致的，不同点在于一种状态图中存在不稳定化合物(C₃A₅)，而另一种状态图则为稳定化合物CA₂和不稳定化合物(CA₆)。为与C-A-S三元系状态图相配合，图1-2采用后一种状态图。

图1-2中由于存在三个稳定化合物C₅A₃、CA、CA₂，因而可分解为四个二元系来分析。C₅A₃-CA和CA-CA₂为生成共晶的二元系，在C-C₅A₃和CA₂-A二元系中，由于包含一不稳定化合物，因而系一既有共晶也有包晶反应的二元系。各化合物的组成、熔点、共晶温度、包晶温度已在图中标明。该体系的熔化温度均高于1395℃。

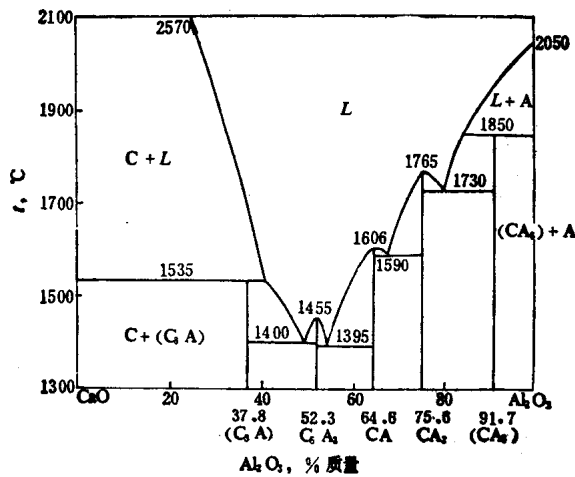


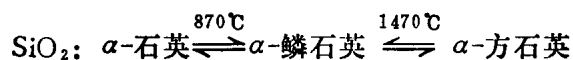
图 1-2 CaO-Al₂O₃系状态图

三、CaO-SiO₂二元系

CaO-SiO₂二元系已发表的状态图主要有两种，对于CaO、SiO₂间形成稳定化合物CS(硅灰石)、C₂S和不稳定的化合物(C₃S₂)、(C₃S)是一致的，不同点仅在于(C₃S)在高温下的变化，一种观点认为(C₃S)在1900℃存在包析反应 $S_{(C_3S)} \rightleftharpoons S_c + S_{C_2S}$ ，另一种观点认为(C₃S)在2070℃存在包晶反应 $S_c + L_P \rightleftharpoons S_{(C_3S)}$ 。图1-3采用后一种状态图。

图1-3中由于存在两个稳定化合物CS、C₂S，故可分解为三个二元系来分析，C₂S-CS二元系包含有一不稳定化合物(C₃S₂)，故有共晶反应、也有包晶反应。C-C₂S二元系与C₂S-CS二元系为同一类型，但不稳定化合物(C₃S)在1250℃以下温度不存在，1250℃时进行共析反应 $S_{(C_3S)} \rightleftharpoons S_c + S_{C_2S}$ 。CS-S二元系除在1436℃进行共晶反应外，由于存在液相分层区，因而在1705℃时进行偏晶反应 $L_2 \rightleftharpoons L_1 + S_s$ 。

图1-3中化合物SiO₂、CS、C₂S在不同温度时具有不同的结晶形态。为了使图形简明，在图中未绘出晶型转变温度的水平线，仅标出各化合物晶型转变的温度点。各化合物的晶型转变温度为：



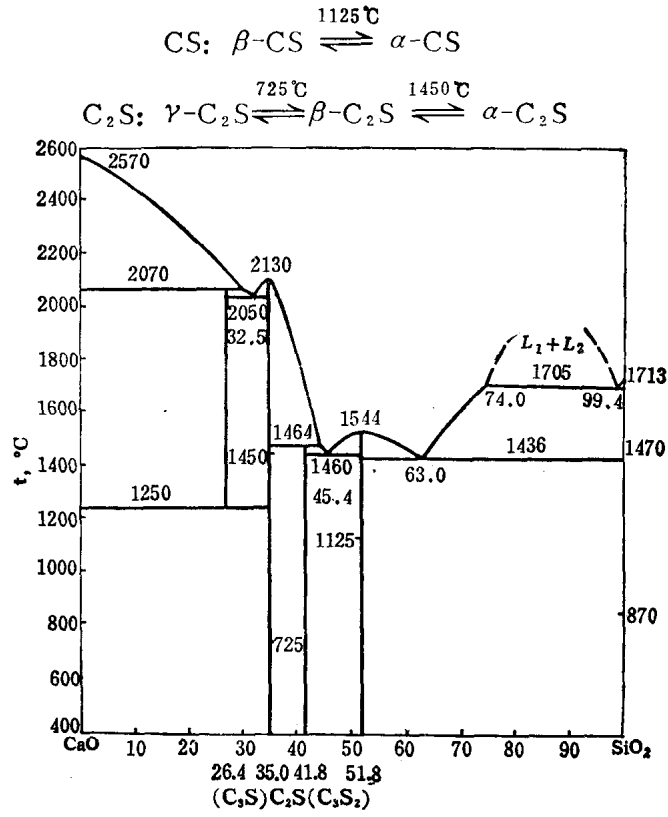


图 1-3 CaO-SiO₂系状态图

由图1-3可以看出，该二元系的熔化温度都很高，但当CaO、SiO₂含量大致相等时，熔化温度最低，存在两个低熔共晶，共晶温度分别为1436℃和1460℃，因而对于CaO-Al₂O₃-SiO₂型炉渣，其CaO和SiO₂含量应大致相等才能具有较低的熔化温度。

四、FeO-SiO₂二元系

图1-4为FeO-SiO₂二元系状态图，严格说来，这不是一个真二元系。因为FeO并不是一个定组成化合物，而是溶解有Fe₃O₄的固体，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3FeO=Fe₂O₃+Fe，FeO也容易氧化为高价氧化物。在作该二元系状态图时，系将各种含铁氧化物皆折算为FeO，因而实际上是一假二元系状态图。在图上部标出了液相（在液相线温度下）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F₂S（29.4%SiO₂）时，Fe₂O₃含量为2.25%。

如图1-4所示，FeO-SiO₂二元系存在一稳定化合物F₂S（铁橄榄石），因而可分成两个二元系。F₂S-S二元系有一低熔共晶（1177℃），并存在有液相分层区及偏晶反应。F₂S-F二元系为一简单共晶（1178℃）二元系。

2FeO·SiO₂的熔点为1205℃，其液相线曲线是平滑的，说明熔化后易分解。此外FeO、SiO₂之间还可生成FeO·SiO₂，但该化合物易分解2(FeO·SiO₂)=2FeO·SiO₂+SiO₂，故未出现在状态图中。

由图1-4可看出, 在 F_2S 附近熔化温度最低 (1180~1200°C), 就熔化温度而言, 能满足有色冶金炉渣的要求。然而由于 FeO 高达70%, 密度大, 将使炉渣与硫和金属的分离效果不好, 对硫化物的溶解度也很大。因而需配入 CaO , 以改善炉渣性能。

五、 $FeO-CaO$ 二元系

图1-5为体系含有饱和铁的条件下测出的 FeO_n-CaO 二元系状态图。与图1-4相似, 体系中含有 Fe_2O_3 , 图上部标出了1623K时 Fe_2O_3 含量随组成变化的曲线。

如图1-5所示, 在 FeO 和 CaO 高含量时存在局部固溶体。体系内存在三个不稳定化合物, $(CaO \cdot 3FeO \cdot Fe_2O_3)-CW_3F$ 只能在898~1113K存在, $(CaO \cdot FeO \cdot Fe_2O_3)-CWF$ 963K分解, $(C_2F)-2CaO \cdot Fe_2O_3$ 1432K分解, 三个不稳定化合物在一定温度范围皆可形成

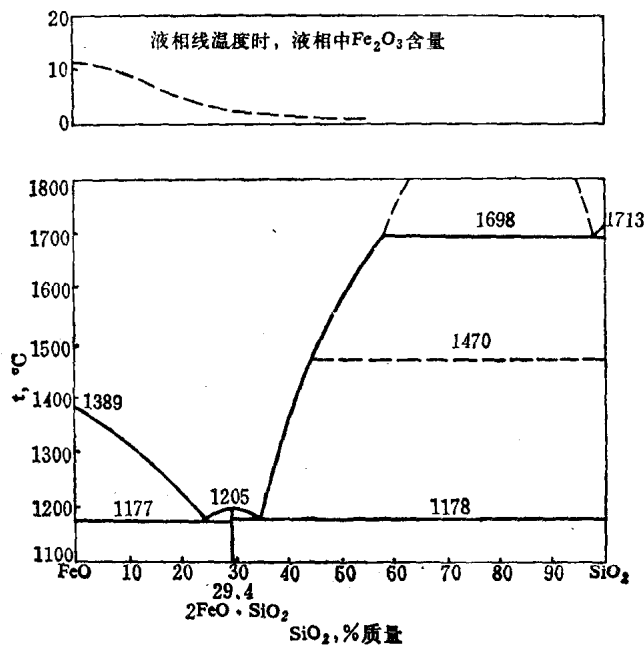


图 1-4 $FeO-SiO_2$ 二元系

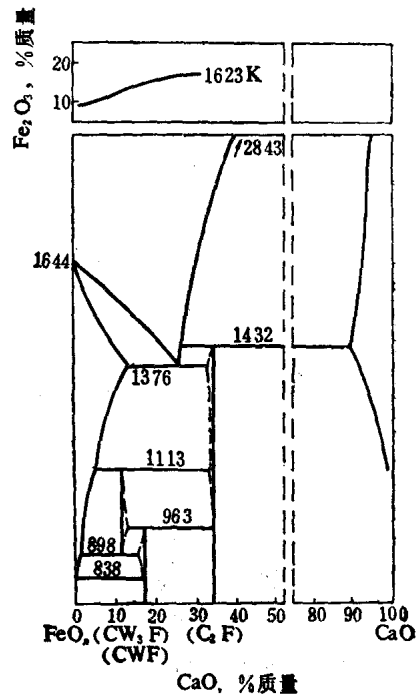


图 1-5 $FeO-CaO$ 二元系

组成范围很窄的局部固溶体。体系内存在一低熔共晶 (1376K)。

六、 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系状态图是锡冶金、铝冶金的基本状态图之一, 也是高炉炉渣和各种硅酸盐材料, 如水泥、耐火材料、玻璃、陶瓷等的基本状态图。因而, 该状态图研究得很细致, 且具有广泛的实用价值。

图1-6中标明了C-A-S三元系应用于炉渣和各种硅酸盐材料的组成范围, 并绘出了等熔化温度曲线。

图1-7为C-A-S三元系状态图, 该体系基本情况为:

简单化合物三个: S、C、A。

二元化合物十个: 其中稳定化合物五个—— CS 、 C_2S 、 C_3A_3 、 CA 、 CA_2 ; 不稳定化合物五个—— (C_3S_2) 、 (C_3S) 、 (C_3A) 、 (CA_6) 、 (A_3S_2) 。

三元化合物两个: 稳定化合物 CAS_2 (20.1% C, 36.7% A, 43.2% S, 钙长石)和 C_2AS

(40.9%C、37.2%A、21.9%S, 钙铝黄长石)。

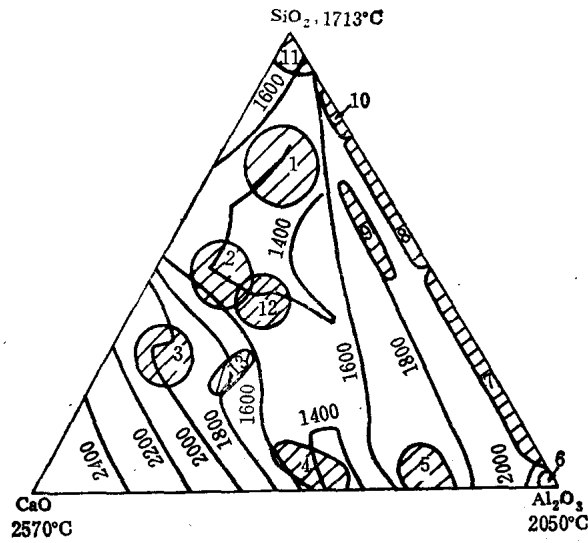


图 1-6 C-A-S三元系中各种材料和炉渣的组成范围 (各组分为质量百分数)

- 1—玻璃；2—高炉渣；3—硅酸盐水泥；4—高铝水泥；5—低钙铝酸盐水泥；6—刚玉；7—高铝质耐火材料；8—粘土质耐火材料；9—陶瓷；10—半硅质耐火材料；11—硅质耐火材料；12—锡电炉炉渣；13—石灰烧结法生产氧化铝熟料

由于一共有15个化合物，每一化合物都有首先结晶析出的初晶液相面，故图中共有15个初晶液相面。各化合物的初晶液相面，用在该化合物的分子式外加圆圈标出。各液相面上的相平衡关系为 $L \rightleftharpoons S$ ，各液相面间的边界是二元共晶线或二元包晶线。

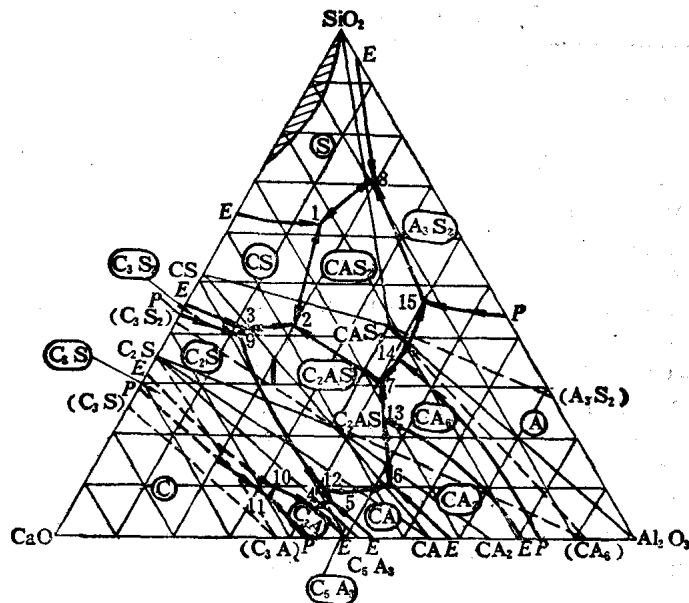


图 1-7 CaO-Al₂O₃-SiO₂三元系状态图 (各组份含量为质量百分数)