

冶金

# 过程理论

火法冶金过程

---

(苏) A. 伏尔斯基 著  
E. 谢尔吉耶夫斯卡娅

科学出版社

---

87  
TF11.1  
3  
3

# 冶金过程理论

火法冶金过程

[苏] A. 伏尔斯基 著  
B. 谢尔吉耶夫斯基 著  
董庆和 译

W/48/15

科学出版社

1987



**B**413235

## 内 容 简 介

本书是一本火法冶金过程热力学原理的简明教程, 可为学习各种金属的提取冶金奠定热力学知识基础。书中除了高析法之外, 论述了几乎所有火法冶金单元过程最基本的热力学原理, 包括: 焙析、蒸馏和精馏、炉渣物理化学性质、还原熔炼、造锡(冰糖)熔炼、氯化熔炼、焙烧、熔盐电解、氯化物氧化。

本书以论述有色金属冶金原理为主, 黑色冶金原理亦占有一定篇幅。

本书可供从事提取冶金的工程技术人员和大专院校师生阅读, 亦可供有关管理部门参考。

A. Volok, E. Sergiyevskaya

### THEORY OF METALLURGICAL PROCESSES

#### *Pyrometallurgical Processes*

MIR Publishers 1978

### 冶金过程理论

#### 火法冶金过程

A. 伏尔斯基 著  
〔苏〕 E. 谢尔吉耶夫斯卡娅

董庆和 译

责任编辑 顾锦楼

科学出版社出版

北京东黄城根内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年8月第一版 开本: 787×1092 1/32

1987年8月第一次印刷 印张: 13 1/8

印数: 0001-1600 字数: 298,000

统一书号: 15033·872

本社书号: 4240·75-2

定价: 3.10 元

## 译者的话

本书是一本火法冶金过程理论的简明教程，主要论述了有色金属的提炼和精炼的热力学原理(黑色冶金占有少量篇幅)。

本书的特点是完全按照冶金方法来讨论其热力学原理。这些冶金方法是熔析、蒸馏、氧化精炼、还原熔炼、金属热还原、熔盐电解、造钎熔炼、焙烧、氯化 and 氟化。对炉渣的物理化学性质的阐述则另辟一章。全书内容简明扼要，便于学习，使读者易于较全面系统地掌握金属提炼的基本原理，为学习各种金属的火法冶金奠定初步理论基础。书中氧化精炼一章占有较大篇幅，而熔盐电解则较简略。

本书作者 A. 伏尔斯基是苏联第一个致力于研究有色金属冶金过程理论的学者，曾任莫斯科有色金属和黄金学院教授和钢和合金学院教授。他的早期著作有：《冶金过程理论》(Theory of Metallurgical Processes, 1935)和《熔炼的基本理论》专著(Basic Theory of Smelting, 1943)。后一著作五十年代曾译成中文。

伏尔斯基生前撰写有 150 篇科学论文和几本关于冶金过程理论的专著。在他最后的二十年里，他还从事新技术的研究和发展工作。他的研究工作获得了列宁奖金和两次国家奖金。

伏尔斯基生前并没有将本书完成，后由他的学生 E. 谢尔吉耶夫斯卡娅(技术科学副博士，钢和合金学院讲师)继续完成。

在翻译过程中，为了与现用物理化学术语一致，将原书中

的热力学位(thermodynamic potential) $\Delta Z$ 一律译作自由焓,并改写为 $\Delta G$ ,对书中个别地方作了勘误,还订正了明显的印刷错误。为了便于读者理解,对少数几处作了改译。

最后,请读者对译文批评指正。

# 目 录

<b>第一章 概论</b> .....	1
§ 1 冶金理论发展的简述 .....	1
§ 2 金属的工业分类 .....	3
§ 3 矿石的分类 .....	5
§ 4 冶金过程的分类 .....	6
§ 5 生产元素金属中的主要反应 .....	11
<b>第二章 金属的熔析精炼和分步结晶精炼的基本理论</b>	
<b>熔析技术</b> .....	14
§ 6 一般概念 .....	14
§ 7 斯托克斯公式 .....	15
§ 8 用 Al-Si 合金制造硅铝明合金 .....	17
§ 9 粗铅的熔析除铜 .....	18
§ 10 粗锡的熔析除铁 .....	20
§ 11 粗锌的熔析除铁 .....	22
§ 12 粗锌的熔析除铅 .....	24
<b>再结晶技术</b> .....	25
§ 13 概论 .....	25
§ 14 拉单晶 .....	26
§ 15 区域熔炼法 .....	28
<b>第三章 蒸发、升华和金属蒸馏精炼的基本理论</b> .....	31
§ 16 蒸汽压和蒸发 .....	31
§ 17 蒸发和升华的热力学 .....	34
§ 18 蒸发速度 .....	38
§ 19 蒸发和升华的耗热量 .....	40
§ 20 混合物的蒸汽压、沸点和蒸汽组成 .....	41
§ 21 溶液的蒸汽压、沸点和蒸汽组成 .....	44
§ 22 具有部分溶解度的二元系的蒸汽压 .....	53

§ 23	冷凝的基本理论 .....	54
§ 24	利用分压计算蒸汽量 .....	57
§ 25	金属重熔时的挥发损失 .....	58
§ 26	分离金属的蒸馏技术 .....	59
§ 27	金属的精馏精炼 .....	67
§ 28	特殊蒸馏技术的理论 .....	73
<b>第四章</b>	<b>炉渣和熔盐的物理性质和化学性质</b> .....	<b>80</b>
§ 29	炉渣的概念及炉渣在冶金中的作用 .....	80
§ 30	炉渣的组成及炉渣中含有的化合物 .....	82
§ 31	炉渣的熔度和过冷现象 .....	84
§ 32	二元氧化物系的平衡图 .....	89
§ 33	三角形图的一般性质 .....	96
§ 34	三元氧化物系的平衡图 .....	99
§ 35	利用三元平衡图计算炉渣和炉料组成的方法 .....	106
§ 36	二元盐和三元盐体系的熔度图 .....	109
§ 37	炉渣和熔盐的粘度 .....	114
§ 38	熔渣的化学性质和结构 .....	126
§ 39	熔盐和熔渣的表面性质 .....	133
§ 40	工业炉渣 .....	140
<b>第五章</b>	<b>金属的氧化和氧化精炼的基本理论</b> .....	<b>143</b>
§ 41	金属对氧的亲力和氧化物的分解压 .....	143
§ 42	金属氧化和氧化物分解的热力学 .....	150
§ 43	金属的氧化热和金属对氧亲和力是 $Me$ 和 $MeO$ 的 聚集状态的函数 .....	161
§ 44	$Me$ 和 $MeO$ 蒸汽压对于金属对氧亲和力的影响 .....	164
§ 45	合金中金属的浓度(活度)和渣中金属氧化物的浓 度(活度)对于金属对氧亲和力的影响 .....	165
§ 46	金属氧化的自由焓(自由能)的计算和氧化物 分解压的计算 .....	168
§ 47	金属在空气和在氧中的氧化速度 .....	171
§ 48	金属氧化精炼的理论 .....	174
§ 49	铜氧化精炼的基本理论 .....	188

§ 50	钢铁生产的理论基础	199
§ 51	铅的氧化精炼	226
§ 52	金属脱氧的基本理论	231
<b>第六章</b>	<b>金属还原的基本理论</b>	<b>241</b>
§ 53	一氧化碳还原金属氧化物的热力学	241
§ 54	一氧化碳对渣中金属氧化物的还原金属同氧的平衡	246
§ 55	碳和二氧化碳之间交互反应的平衡	248
§ 56	金属氧化物的碳还原	251
§ 57	碳在氧中燃烧的平衡	257
§ 58	碳与水蒸汽交互反应的平衡	260
§ 59	氢还原金属氧化物的平衡	261
§ 60	高炉炼铁法的基本理论	264
§ 61	铅还原熔炼的基本理论	270
§ 62	五氧化二铌的真空还原	272
§ 63	钨、铀和锆的氧化物的氢还原	273
<b>第七章</b>	<b>金属热还原法制取金属的基本理论</b>	<b>278</b>
§ 64	制取金属的热还原反应的热力学和平衡	278
§ 65	金属热还原反应的热效应和此法的热平衡	280
§ 66	制取铁合金过程中金属氧化物的金属热还原法	285
§ 67	金属真空热还原的理论	287
§ 68	氧化镁的硅热还原法	293
§ 69	氧化铀的钙热还原法	295
§ 70	二氧化钛用钙的金属热还原法	298
§ 71	金属对氯的亲合力和氯化物的金属热还原法	301
§ 72	四氯化钛的镁还原法	306
§ 73	四氯化硅用锌还原制取硅	308
§ 74	五氯化钼的镁还原法	312
§ 75	金属对氟的亲合力和氟化物的金属热还原法	314
§ 76	用镁或钙还原四氟化铀制取铀	316
§ 77	氟化铍用镁还原制取铍	320



<b>第八章</b>	<b>熔盐电解制取金属的基本理论</b> .....	<b>322</b>
§ 78	一般原理 .....	322
§ 79	电解熔融氯化物和氟化物制取金属 .....	326
<b>第九章</b>	<b>金属对硫的亲力和硫化物熔炼法的 物理化学原理</b> .....	<b>332</b>
§ 80	硫及其性质 .....	332
§ 81	硫化物的分解压及金属硫化物生成的热力学 .....	333
§ 82	硫化物和金属熔体之间的平衡 .....	337
§ 83	金属的加硫精炼 .....	339
§ 84	利用其它金属由金属中除硫 .....	344
§ 85	用金属热还原法由硫化物中制取金属 .....	345
§ 86	硫化物体系平衡图 .....	349
§ 87	不同金属的硫化物和氧化物之间的反应 .....	351
§ 88	硫化铜矿的造锍(冰铜)熔炼 .....	354
§ 89	氧化镍矿的造锍熔炼 .....	357
§ 90	同一金属的硫化物和氧化物的交互作用 .....	359
§ 91	铜氧化精炼时硫的氧化脱除 .....	369
<b>第十章</b>	<b>矿石和精矿焙烧的基本原理</b> .....	<b>371</b>
§ 92	碳酸盐和水合物的分解压及焙烧时的分解条件 .....	371
§ 93	硫化矿石和精矿氧化焙烧的条件 .....	374
§ 94	硫化物的着火点 .....	375
§ 95	金属硫酸盐的生成和分解的条件 .....	376
§ 96	三氧化硫的生成-分解反应的平衡 .....	379
§ 97	焙烧时硫化物、氧化物和硫酸盐之间的固相反应 .....	381
<b>第十一章</b>	<b>金属氧化物的氯化 and 氟化的基本理论</b> .....	<b>383</b>
§ 98	不用还原剂的金属氧化物的氯化 .....	383
§ 99	有还原剂在场的金属氧化物的氯化 .....	385
§ 100	用金属氯化物氯化氧化物、硅酸盐和硫酸盐 .....	389
§ 101	二氧化钛的氯化 .....	391

§ 102	用氯和四氯化碳氯化氧化铍·····	392
§ 103	金属氧化物用氟和氟化氢的氟化·····	394
§ 104	氧化铀和氧化镭用氟化氢的氟化·····	396
汉英名词对照表 ·····		398

# 第一章 概 论

## § 1 冶金理论发展的简述

现代的所谓冶金，从狭义上讲是指从矿石和其它原料中提炼金属(有时为提炼合金)以及精炼粗金属或合金这样一门科学和一种工业。

世界上第一位知名的冶金学家是阿格里科拉(鲍尔)[Agricola (Bauer)\*, 1494—1555]，他在欧洲的某些工厂研究了冶金。他的第一部关于矿冶的著作《De Re Metallica》于1556年出版，但是就科学的标准而言，对冶金的基本理论的论述很不充分。冶金学作为一门科学停滞在这种低下的水平，又持续了200年。

只是在1748年俄国伟大的学者M. 罗蒙诺索夫(1711—1765)发现了化学反应中的物质守恒定律，才为得到较之以往的操作指南中在提炼冶金方面更为科学的方法奠定了坚实的基础。

罗蒙诺索夫是科学冶金的创始人，也是第一部俄国的冶金著作的作者。他著述的矿冶基础(Fundamentals of Metallurgy or Mining, 1763)是冶金史和化学史上的里程

---

\* Agricola 全名是 Georgius Agricola(又名 Georg Bauer)，他是德国人。他有许多著述，其中之一《De Re Metallica》(论金属物)是用他当时的语言(拉丁语)写成的。该书分12章，共1248页，前六章论述地质和采矿，后五章论述化验、矿石破碎和选洗、焙烧、熔炼、两种金属的分离，末章论述苏打、明矾等化学药品的生产。这部巨著被人们作为矿冶参考书沿用了至少两个世纪。——译注

碑。罗蒙诺索夫首次科学地解释了金属的氧化现象。他用实验证明，是空气而不是什么“火的物质”使金属氧化。这样就可以从矿石和燃料同空气交互反应的观点来正确地解释冶金过程。罗蒙诺索夫是首次在大学讲授物理化学的人。

第一个研究硫对熔融金属的作用，以及此作用对金属性质影响的，是 N. 索柯洛夫(1748—1795)。

十八世纪末和十九世纪上半叶是以俄国在有色金属和贵金属提炼冶金方面作出的许多重大发现和有价值的研究为标志的。

对理论冶金的发展有着卓越贡献的是 G. 亥斯院士(1802—1850)所发现的热总量守恒定律。这一热化学的基本定律是现代化学热力学和提炼冶金学基础理论发展的奠基石。普通热力学和化学热力学显然由于吉布斯(Gibbs, 1852—1911)、范霍夫(van't Hoff, 1852—1911)、亥姆霍茨(Helmholtz, 1821—1894)、吕·查德里(Le Châtelier, 1850—1936)所作的研究工作而得到迅速发展。

1834年 M. 法拉第(1791—1867)提出了电解定律，这是电解法提取金属和精炼金属的基础。

1869年 D. 门捷列夫(1834—1907)提出了阐明元素性质对原子量具有周期性依赖关系的周期律，对世界科学作出了重大贡献。

1865年 N. 别凯托夫(1826—1911)在他的著作《金属为其它金属取代现象的研究》(Investigations of the Phenomena of Displacement of Metals by Other Metals)中提出了冶金过程中金属热还原法的基础理论。

冶金的基础理论由于以下这些学者而得到进一步发展。他们是：D. 切尔诺夫，N. 库尔纳柯夫，M. 巴甫洛夫，N. 卡尔纳乌荷夫，A. 巴依科夫，P. 费多齐也夫，G. 乌拉佐夫，V.

莫斯托维奇, V. 瓦组科夫以及其它许多人。

他们的研究导致产生了一门新的科学——冶金过程理论, 它的基础是应用物理化学方法来研究冶金。冶金过程理论最初是在 1908 年由彼得堡工学院的 A. 巴依科夫院士列为高等学校课程的一门独立学科的。A. 巴依科夫从一门包括各种学科的冶金学教程中将冶金过程的物理的和化学的基本原理精选出来, 从而使那些浩繁的资料有了合理的系统性。

由于苏联有色冶金的迅速发展, 有必要建立有色冶金专业化的学院和系科, 并编写出冶金过程理论的最新教程。本教程最初是由 A. 伏尔斯基院士编写的, 他在研究熔体的化学平衡的同时, 提出了有色冶金中所用的主要熔炼技术的物理化学理论。

本教程的内容曾在他的两本书——《冶金过程理论》(The Theory of Metallurgical Processes, 1935) 和《冶金熔炼技术理论纲要》(An Outline of the Theory of Metallurgical Smelting Techniques, 1943) 中得到概括的阐述。

## § 2 金属的工业分类

下述为苏联现用金属的传统工业分类法。此分类法与苏联的工业结构、研究机构和工程技术人员的培养是一致的。

金属分为两大类: 黑色金属和有色金属。

**1. 黑色金属** 这类金属包括铁(及其合金), 也包括锰、钒\*和铬, 因这几种金属的生产与铁和铁合金关系密切。

**2. 有色金属** 这类金属又分为以下几类:

(1) 重有色金属, 又分为主要金属, 如铜、镍、铅、锌、锡,

---

\* 钒一般列为高熔点稀有金属, 本书中将它同时列为黑色金属和稀有金属。  
——译注

这些金属在国民经济中起主导作用,以及次要金属,如镉、钴、砷、锑、铋、汞,其产量比起主要金属要少得多;

(2) 轻有色金属,也分主要金属,即铝、镁、钛、钠,和次要金属,即铍、锂、钡、钙、锶、钾;

(3) 贵金属:金、银、铂和铂族金属如钌、铑、铈、钨、钼;

(4) 稀有金属,又分为几类:

(a) 难熔金属:钨、钼、钽、铌、钨、钒;

(b) 稀散金属:铊、镓、锗、铟、铟、铟、铟、铟及其它;

(c) 稀土金属:镧及镧系元素;

(d) 放射性金属:钋、镭、铀、钍、钷、钷、钷以及其它

超铀金属。

顾名思义,轻有色金属与重有色金属的区别在于其比重。轻金属的比重(克/厘米<sup>3</sup>)范围从0.53(Li)到4.5(Ti),重有色金属的比重由5—6(As、Zn、Sb)到13.6(Hg)。

贵金属(贵重金属)与其它金属的区别在于它们的化学活性很低,例如它们不与氧直接起反应。

至于稀有金属,是指这样一些金属,由于其自然界的储量稀少(真正的稀有金属),与其它金属相比,其工业应用相对地要少些;所发现的这类金属,它们的富集程度极低(稀散金属),而且与其它金属共生,要由其它金属的生产废料中来回回收,因此,其成本非常高(因生产这种金属的花费大),而且到目前为止,对它们的认识还不充分(对稀土金属)。放射性金属因其固有的放射性而自成一类,这类金属专用于原子能工业(铀、钍、钷)。

金属的分类因时而异,这取决于冶金这门科学的发展水平。例如前几年,钍还归类于稀有金属,但由于钍冶金的巨大发展,现在往往把钍列为轻金属。

### §3 矿石的分类

矿石是生产金属的主要原料。岩石当其所含金属的富集程度达到能经济地提取时即称做矿石。岩石中金属的这种界限含量随当时的冶金技术的发展水平而变。例如,不久前,岩石的最低含铜量达1%,才被认为是铜矿石,由于矿石精选技术的进步,已把这一最低标准降低到0.5—0.8%。

根据其化学成分,矿石可分为以下几类:

- (1) 自然矿,其中所含金属呈游离状态(金、银、铜、铂);
- (2) 氧化矿,其中所含金属呈氧化物、碳酸盐或水合物形态( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ );
- (3) 硫化矿,含有金属硫化物,硫化物的晶体面具有特殊的金属光泽。

就其结构而言,矿石为多相成分,由以下矿物组成:

- (1) 居首位的主要金属的造岩矿物;
- (2) 其它主要金属的造岩矿物(多金属矿石),如铅锌矿或铜镍矿;
- (3) 与主要金属矿物共生的矿物(金、银、稀有金属和稀散金属),它们或独立存在,或与主要矿物形成固溶体,例如钴(有时还有铂和铂族金属)总是与镍共生,而镉、铟、铊和其它稀有金属总是与铅和锌共生;

(4) 脉石(矿石的主要组成物,不含有价值的金属)是由石英、硅酸盐、铝硅酸盐及其它复杂矿物所组成。

处理矿石时要尽量做到最大限度地回收其中有价值成分。许多冶金工厂大约可以回收10—15种金属(不仅有主要金属,还有共生金属),此外还可以回收许多其它有价值的组分。

## § 4 冶金过程的分类

冶金过程的目的，归根到底是从矿石或其它原料中提炼金属。

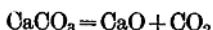
所有冶金过程可以分为截然不同的两类：火法冶金和湿法冶金。

### 火法冶金过程

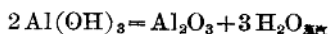
这种冶金过程主要是在高温下进行，往往都是使物料熔化。根据使用的温度和反应物的性质，此法又被分为两大类：焙烧和熔炼。

焙烧是在高温下进行的冶金过程，但在大多数情况下反应物基本上是不熔的。所有焙烧过程是在大约 500—1000—1200°C 温度下的固相与气相间的反应。焙烧过程分以下几种：

1. 分解焙烧(焙解) 其目的在于改变矿石中所含矿物的化学成分，分解反应是其主要反应。这种焙烧方法应用于碳酸盐，在 1000—1200°C 下进行：

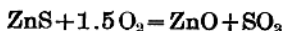


或应用于氧化物的水合物，其温度约 1200°C：



2. 硫化矿和精矿的氧化焙烧 其目的在于使金属硫化物转变成氧化物(氧化焙烧)或硫酸盐(硫酸化焙烧)。

例如，在 900—1100°C 下

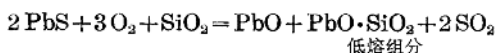


在 500—600°C 下





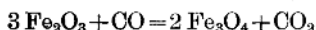
3. 烧结 是将细粒物料转变成块状物料的焙烧。它在物料不产生液相情况下通过再结晶作用完成的，是通过生成一定量的液相，在其固化时将细粒物料粘结(烧结)成块状产物；例如在 800—950°C 下



矿石在鼓风炉内熔炼之前经常需采用此法处理。

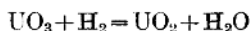
4. 还原焙烧 又分磁化焙烧和还原焙烧：

(a) 铁矿石的磁化焙烧：在 500—700°C 下

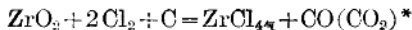


矿石需要进行磁选时事前要应用这种焙烧，其目的是将弱磁性矿变成强磁性矿；

(b) 还原焙烧：例如将  $\text{UO}_3$  和  $\text{U}_3\text{O}_8$  转变成  $\text{UO}_2$ ：在 700—900°C 下



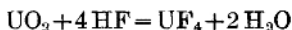
5. 氯化焙烧或氯化 其目的是将金属氧化物和金属硫化物转变成氯化物。例如氧化锆的氯化：



氯化温度为 300—900°C。

气态氯化锆再在冷凝器中冷凝。

6. 氟化焙烧或氟化 其目的是将金属氧化物转变成氟化物。例如在 500—700°C 下



### 冶金熔炼

液相在这一过程中起着主要作用，该过程并非只是熔化，而且是包含有大量化学反应的复杂的交互反应。通常固体物料之间的交互反应以及固体物料与气相之间的反应，导致生

\* 原书如此。——译注