

冶金工程系列教材

火法冶金过程物理化学

冶金工业出版社

前 言

本书是根据冶金工业部1982年教材工作会议制订的教材计划，按照高等学校冶金物理化学专业火法冶金过程物理化学课程教学大纲的要求编写的。

本书除绪论外，共分八章。第一、二章扼要介绍热力学及动力学基础知识，并着重于冶金过程物理化学需要的内容。第三、四章分别对生成-溶解和氧化-还原反应作了详细的论述。第五章研究冶金炉渣的本质及其各种物理化学性质。第六章讨论氧化物的火法冶金过程，包括焙烧和造锍熔炼过程。第七章介绍了卤化和碳基化冶金过程。第八章讨论了常用的包括蒸馏在内的各种火法精炼过程。各章均着重基本理论的论述，不多涉及设备及操作过程。每章之末均附有一定数量的习题，供教学选用。书末附录包括部分常用数据。

本书采用国际单位(SI)制。书中很多数据系由其它单位换算而来，换算中的错误，当由编者负责，并希望读者指正。少数单位，如大气压、克、厘米等，在某些场合，仍保留使用。

作为专业教材，除本书外，另编有《冶金电化学》和《湿法冶金过程物理化学》两书，已分别出版。本书除作为教材外，也可以供冶金及化学类各专业以及冶金工业技术人员参考。

冶金过程物理化学作为一门专业课程，在中南矿冶学院自1963年起逐年开设，并编有教材。本书系在历年积累资料的基础上加以整理改编而成。和一切教材一样，本书是在广大科学工作者多年累积的科研成果的基础上编写的。在编写时曾广泛地参考了有关专著及文献。书末表列了参考较多的文献目录，对引用较多的部分已注明出处，但仍未能一一详细列举，在此敬表歉意。

全书由陈新民主编，由下列同志分别执笔编写：绪论由陈新

民执笔；一、七章由黄克雄执笔；二、五、六、八章由梅显芝执笔；三、四章由赖传介执笔。

在本书编写过程中，曾庆衡和莫鼎成同志曾提出了宝贵意见，在此谨致谢忱。

本书系集体工作成果，虽经努力争取做到体例统一，前后衔接，使其适合于教学需要，但由于水平所限，仍难免存在不少错误和缺点，敬请读者指正。

编 者

1983. 3

目 录

绪论	1
第一章 冶金溶液	3
第一节 液体金属的性质与结构	3
一、液体金属与固体金属性质的比较	3
二、液体金属的X射线衍射研究	5
三、液体金属的结构	7
第二节 理想溶液	8
一、溶液的概念	8
二、溶液的浓度	9
三、理想溶液与稀溶液	10
第三节 真实溶液	15
一、活度与活度系数	15
二、活度的标准状态	17
三、不同标准状态时活度值的换算	20
四、超额函数	23
五、正规溶液	24
第四节 活度的测定与计算	27
一、蒸气压法求活度	27
二、化学平衡法求活度	28
三、分配平衡法求活度	31
四、由二元相图求活度	34
五、由相对偏摩尔性质求活度	39
六、电动势法求活度	40
七、用二元吉布斯-杜亥姆方程计算活度	41
八、用三元吉布斯-杜亥姆方程计算活度	47
九、三元等活度曲线的几何关系	50
第五节 多元金属熔体中组元的活度及其相互影响	53
一、多元金属熔体中溶质的活度及其相互影响参数	53
二、 e_i^1 与 e_i^2 的关系及 e_i^1 与 e_i^3 的关系	56

三、稀溶液中溶剂的活度	57
第二章 多相反应过程动力学	63
第一节 概述	63
一、冶金反应过程动力学	63
二、化学反应速率	64
三、传热速率对反应温度的影响	66
四、单相反应和多相反应	67
第二节 传质过程原理	68
一、传质过程的基本概念	68
二、菲克第一定律	69
三、扩散系数	71
四、通过“静止”介质层的稳态扩散传质	75
五、非稳态扩散传质——菲克第二定律	77
六、对流传质	79
七、浓度界面层	81
八、综合传质问题	82
九、稳态和准稳态过程	85
第三节 多相反应过程动力学特征及其速率方程	88
一、相界面对多相反应过程的影响	88
二、扩散控制和化学反应控制	95
三、某些多相化学反应过程中的自动催化现象	101
四、固体产物层的致密程度对多相化学反应过程速率的影响	104
第四节 新相生成的理论基础	110
一、凝聚相晶核的生成和长大	110
二、液相中气泡的生成和上浮	118
三、上浮速度	121
第五节 多相化学反应过程控制步骤分析	123
一、假定控制步骤并导出速率方程	124
二、实验部分	128
第三章 化合物的生成-离解反应	133
第一节 热力学一般规律	133
一、离解压、生成自由焓变量及反应方向	133
二、溶液中化合物生成-离解反应的离解压和自由焓变量	135

II

三、影响离解压的其它因素	137
第二节 碳酸盐的生成-离解反应	139
一、概述	139
二、碳酸钙的生成-离解反应	140
三、几种碳酸盐稳定性的比较	144
第三节 氧化物的生成-离解反应	145
一、概述	145
二、氧化物的 ΔG° - T 图	146
三、铁氧化物和其他多价金属氧化物的生成-离解反应	151
四、铁氧化物分解析出金属的反应	157
第四节 硫化物的生成-离解反应	159
一、概述	159
二、铁硫化物的生成-离解反应	162
第五节 氯化物的生成-离解反应	162
第四章 氧化-还原过程	167
第一节 概述	167
第二节 金属热还原	168
一、金属热还原的一般特点	168
二、金属氧化物在常压下的热还原	169
三、金属氧化物在真空条件下的热还原	171
第三节 燃烧反应	176
一、碳-氧系燃烧反应	176
二、氢-氧系和碳-氢-氧系燃烧反应	180
第四节 一氧化碳和固体碳还原金属氧化物	181
一、热力学一般规律	181
二、铁氧化物的还原	187
三、铅氧化物的还原	191
四、氧化锌的还原	191
第五节 氢还原金属氧化物	196
一、氢还原金属氧化物的热力学特点	196
二、氢还原三氧化钨	197
第六节 氧化铅间接还原过程动力学	202
第五章 冶金炉渣	212

第一节 概述	212
一、炉渣的化学组成	212
二、炉渣在冶炼过程中的作用	214
第二节 炉渣相图	215
一、相律	215
二、二元系相图的基本类型	216
三、CaO-SiO ₂ 二元系	218
四、Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 二元系	221
五、FeO-SiO ₂ 二元系	223
六、CaO-Al ₂ O ₃ 和CaF ₂ -Al ₂ O ₃ 二元系	225
七、三元系相图基础知识	226
八、三元系相图的基本类型及三角形划分法	234
九、温度降低方向的判断	238
十、共晶线和包晶线的判别方法	239
十一、熔体冷却过程分析	239
十二、CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 三元系	241
十三、CaO-FeO-SiO ₂ 三元系	247
第三节 熔渣的结构理论	248
一、分子理论	249
二、离子理论	251
第四节 熔渣中离子间相互作用	259
一、熔渣-金属间的化学反应平衡	259
二、完全离子溶液理论	261
三、实际熔渣的微观不均匀性	263
四、炉渣的氧化性和酸碱性	265
第五节 熔渣的物理化学性质	266
一、粘度	266
二、密度	273
三、熔渣的表面现象和界面现象	275
第六章 硫化物的火法冶金	287
第一节 硫化物焙烧	287
一、焙烧反应类型	287
二、M-S-O系平衡图	289

三、硫酸化焙烧及硫酸盐的稳定性	296
四、硫化物的氧化还原焙烧	300
五、焙烧过程动力学	303
第二节 铊及造铊熔炼	307
一、熔 铊	308
二、熔 渣	312
三、造铊熔炼过程热力学分析	315
四、杂质在熔炼过程中的行为	323
第三节 熔铊吹炼	327
一、熔铊吹炼的热力学分析	327
二、镍铊实际吹炼温度的确定	331
第七章 卤化冶金与羰基化冶金	339
第一节 氯化冶金	339
一、氯化冶金的分类	339
二、金属氯化物的挥发性	340
三、金属氯化物的稳定性	342
四、金属氧化物用氯及氯化氢进行氯化	343
五、金属硫化物用氯气及氯化氢进行氯化	352
六、复杂金属化合物的氯化	354
七、金属化合物用固体氯化剂进行氯化	357
八、金属氧化物用氯气氯化的动力学	362
第二节 氟化冶金	364
一、金属氟化物的稳定性	364
二、金属氧化物用氟进行氟化	364
三、金属氧化物用氟化氢气体进行氟化	366
第三节 碘化冶金	368
第四节 羰基化冶金	370
一、羰基化合物的一般性质	371
二、金属羰化物生成和分解反应的热力学	373
第八章 粗金属的火法精炼	380
第一节 概述	380
第二节 熔析精炼	381
第三节 氧化精炼	385

一、氧化精炼过程的热力学分析	385
二、粗铜的氧化精炼	388
第四节 硫化精炼	392
一、硫化精炼过程的热力学分析	392
二、粗铅加硫除铜精炼	393
第五节 蒸馏精炼	394
一、金属蒸气压	394
二、二元溶液的蒸气压	398
三、化合物的挥发现象	407
四、与挥发-凝聚现象有关的火法冶金过程	407
五、金属的蒸发和凝聚速率	411
六、真空蒸馏过程	416
第六节 区域提纯	422
一、化学偏析和平衡分配系数	422
二、区域熔化	423
三、区域提纯	424
附表1 基本单位及导出单位表	435
附表2 具有专门名称的单位表及转换关系式	436
附表3 某些常数表	438
附表4 元素在液态金属中极稀溶液时的活度系数	439
附表5 铁液中溶质相互影响参数 e_i^f (1600°C)	442
附表6 铁液中溶质相互影响参数 $e_i^f \times 10^2$ (1600°C)	443
附表7 有色金属相互影响参数	444
附表8 反应标准自由焓变量	449
附表9 氯化物蒸气压常数表	460
附表10 金属蒸气压常数表	465

绪 论

从矿石中冶炼金属，在人类历史上，是一门古老的技术。就我国来说，早在三千多年前的殷商时代，已能冶炼并铸造出相当大量的精美青铜器。战国时代，更进一步能冶炼包括钢铁在内的多种金属器皿和武器。我国各地出土的大量金属制品，特别是西安秦始皇兵马俑的兵器，有力地证明了我国古代的高度文明和高超的冶金技术。但是，几千年来，对冶金过程，只是知其然而不知其所以然，长期停留在“是技术而不是科学”的境地。任何一点进步，都必须经过长期摸索实验和偶然发现，因而进展缓慢。近代自然科学的迅速发展，为冶金技术的科学化，提供了基础。本世纪以来，在现代化学和工程科学的基础上，对冶金过程进行了广泛的、有成效的科学研究和分析，建立了“冶金过程物理化学”这一门学科，对各种冶金过程，提出了科学的说明和论证，同时积累了大量的数据和资料，才使冶金技术逐渐成为一门科学，促使其得到较迅速的发展。为了提高经济效益，为了革新原有冶金技术、为了创立新的流程，我们都必须对各种冶金过程具有不断深化的科学的理解，因此就需要迅速发展冶金过程物理化学这一学科。

如所周知，金属冶炼主要是在高温下进行的。在电解过程出现以前，几乎可以说全部金属都必须通过高温过程才能取得。就是现代，电的应用极为广泛，但很多金属，如钢铁、如铜铅、如锡汞等等仍然以火法冶金为主要流程，就是在一些采取湿法流程的过程中，也仍然要经过一些如焙烧等的高温过程。正如有些冶金学家所指出的，火法冶金过去是，现在是，将来也仍然是金属冶炼中的主要方法。一般来说，火法冶金的特点是反应快，设备少，占地小，因而投资省，见效快。它的缺点则是不能有效地提取复杂矿或贫矿中的金属。

火法冶金过程包括冶金中经常使用的一切高温下进行的物理

和化学反应过程，包括焙烧(焙解)、熔炼、精炼、高温蒸馏、离析等过程。其中进行的反应包括还原、氧化、分解、硫化、卤化、蒸馏、分配等反应。熔盐和熔盐电解也是高温过程，但由于与电性质关系密切，通常不作为火法冶金过程。这些高温反应都是物理化学反应，都适用一切物理化学规律，所以也就是高温物理化学。但由于所讨论的主要是冶金流程中常见的反应，而不涉及其他高温过程(如水泥、陶瓷、玻璃、焦化等)，故本书称为“火法冶金过程物理化学”。

研究这些反应的主要目的是研究这些反应在哪些客观条件下可能实现；如能实现，利用哪些条件的改变来控制其反应速度。在此基础上，可以选择反应条件以实现我们希望进行的反应，同时阻止或减少其它不希望进行的反应。热力学和动力学是解决这些问题的基础。冶金过程物理化学实际上也就是热力学和动力学在冶金过程中的应用。火法冶金研究的对象是高温多相反应，因此火法冶金过程物理化学重点研究温度变化以及界面存在对多相反应过程的反应倾向和速度的影响。冶金反应中，熔体(包括金属熔体、熔渣、熔铋等)起着重要的作用，这也是本学科讨论的对象。

第一章 冶金溶液

第一节 液体金属的性质与结构

在火法冶金过程中，经常要遇到熔融金属及熔融炉渣等冶金熔体。因此，对其性质和结构的了解很有必要。由于熔体结构的复杂性，以及研究熔体结构在实验方面的困难性，致使到目前为止，对于熔体的结构尚无很成熟的理论。

液态是介于固态和气态之间的一种中间状态。液体的性质因具体的研究对象与条件不同而不同。例如，在临界温度附近，液体的性质与气体十分相似，但在接近熔点时，液体的性质却与固体很相似。在火法冶金中所遇到的熔体，主要是熔点附近的液态金属与液态炉渣等。

一、液体金属与固体金属性质的比较

固体金属在熔化时，除铋、锑、锆等少数金属外，一般体积都将增大。其体积的变化率一般为3%左右，最大不超过6%。这表明在熔点附近，液体金属的密度与固体金属相差不大。金属熔化时体积增大是由于原子之间的距离发生变化，以及在金属原子之间出现了孔洞的结果。在研究液体的体积变化时，引入了自由体积的概念。所谓自由体积 (V_f)，是指在该温度下物质的摩尔体积 (V_0) 与一摩尔该物质的原子 (或分子) 紧密排列时所占有的体积 (V_c) 之差值，即：

$$V_f = V_0 - V_c \quad (1-1)$$

因此，可以认为固体熔化时其体积的增加是物质自由体积的增大。液体的自由体积也随温度的升高而增大。

金属熔化时的焓变量或熔化热只有其蒸发热的百分之几，这说明液体金属原子之间作用力的大小与固体相近，其作用力的性质基本相同。

金属熔化时的熵变不大，一般约为 $8\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。而一般

低沸点金属的蒸发焓约为 $88\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，比其熔化焓要大十倍左右。因为焓是体系紊乱程度的量度，故就体系的紊乱程度而言，液体与固体相近而与气体相差较远。或者说，在熔点附近液体的有序程度接近于固体。

在熔点附近，液体金属的热容与固体金属的热容相近，其比值约为1，这说明液体金属原子热运动的形式与固体金属原子热运动的形式相近。

金属熔化前后的热导率与电导率约改变 $0.5\sim 2$ 倍，变化不显著。虽然铋、锑、锗等金属在熔化后电导率增加，但其差值仍然不大。这说明液体金属与固体金属的导电机理及导热机理相近。

液体金属的热膨胀系数稍大于固体金属的膨胀系数，说明液体金属原子运动的特点与固体金属接近。

液体金属和固体金属一样具有很小的可压缩性。虽然液体金属的自由体积稍大于固体金属，但其数值仍不大。随着压力增大，液体的自由体积减小。当压力增大到使液体的自由体积接近于固体金属时，液体金属原子之间的距离与固体接近。由于原子之间的排斥力使得液体金属进一步被压缩变得相当困难，因而，液体金属的压缩系数随压力增大而逐渐减小，最后接近于固体金属的压缩系数。

液体金属除了上述与固体金属相近的性质以外，还有一些性质与固体金属相差较远，例如，液体金属的流动性比固体金属要大得多。固体金属能经受较大的压力或拉力，具有较高的强度。不过，其强度随着温度升高而降低，当温度升高到金属的熔点时发生突变，使其强度降至很低的数值。液体金属之间相互扩散的速率远大于固体金属之间的扩散速率。这除了由于固体与固体之间的接触没有液体与液体之间接触紧密之外，还由于液体金属原子之间有较大的间隙和较多的孔洞，以及液体具有较大的流动性等原因，使得其原子之间的扩散阻力较小。

由上述熔点附近液体金属与固体金属性质的比较可以看出，它们的密度、热容、可压缩性、电导率与热导率等都相差不多，

熔化焓和熔化熵都较小。这说明液体金属的性质接近固体金属，而与气体的性质相差较远。又由于液体金属的流动性及扩散系数与固体金属差别较大。因而，若根据性质来推断结构，则液体金属的结构应与固体金属相近，但又有明显的差别。然而，对液体金属结构的了解，主要还是靠对其进行X射线衍射及中子衍射等实验结果的研究。

二、液体金属的X射线衍射研究

用X射线衍射法研究液体金属的实验技术与用X射线衍射法研究多晶体固体在原则上是相似的，都是使用单一波长的X射线照射被研究的物体。由于原子之间的距离与X射线的波长在数量级上相同，从而产生衍射X射线。由于所产生的衍射X射线互相干涉的结果，使感光片上产生一系列与原子间距和排列方式有关的线条，即X射线衍射图，从而可以根据对被研究物质X射线衍射图的分析，确定该物质的结构。这种方法在晶体研究中已经得到广泛应用。

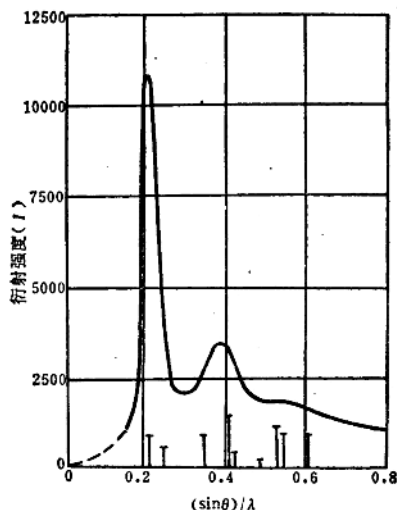


图 1-1 液态金的X射线衍射图 (1100°C) (3)

图1-1为1100°C液态金的X射线衍射图。纵坐标为衍射强度 I ，横坐标为 $(\sin\theta)/\lambda$ ， θ 为散射角， λ 为X射线的波长。图中的垂直线段表示固体金粉末的衍射谱线，其高度表示衍射强度。

将液体金属的X射线衍射图与固体金属的X射线衍射图进行比较，可以发现，在相当于晶体X射线的谱线位置处，衍射强度曲线上有极大值。在衍射强度曲线的左边有一个主要的峰，向右则为一系列低矮峰，随着 $(\sin\theta)/\lambda$ 增大，峰的高度逐渐降低。图的左边部分与晶体X射线衍射图相近。曲线上极大值处反映了液体金属中的原子可能存在着有序排列的小单元。

在多晶体X射线衍射图上，不象大晶体衍射图那样具有明显清晰的谱线，而是随着晶体粒度变小，谱线逐渐加宽。若谱线加宽到一定的程度时，将互相连接或者重叠起来，形成类似图1-1中液体金属的谱图。因此，液体金属的谱图与高度分散的晶体谱图相似。

由于在谱图上衍射线条的强度与原子的分布有关，从而可以根据X射线衍射强度图（参见图1-2）导出原子径向密度分布图（参见图1-3）。原子径向密度分布图的意义是，假设任意一个特定的原子，研究在相距此特定原子距离为 r 的 dr 厚度的球形壳层里的原子数。令在任意 r 处单位体积内平均原子数为径向密度 $\rho(r)$ ，因而，在球形壳层中的原子数为 $4\pi r^2 \rho(r) dr$ 。如果以 $4\pi r^2 \rho(r)$ 对 r 作图（如图1-3），则在任何两个 r 值之间曲线下的面积，在数值上就等于包含在相应球形壳层中的原子数。所计算出的特定原子周围紧邻原子壳层内的原子数，即为该特定原子的配位数。

在图1-3中绘出的抛物线表示理想单原子气体完全紊乱分布的特征线。由图1-3可以明显地看出，液体金属中特定参考原子附近，具有类似晶体中原子所具有的有规律分布的特征。当距离增大时，这种有规律分布的特征逐渐消失，变得和气体原子完全紊乱分布的特征相近。因此，可以得出结论：液体金属原子的排列不象晶体中金属原子那样具有远程有序，而只是近程有序。且随

着温度升高，其近程有序程度逐渐减小。

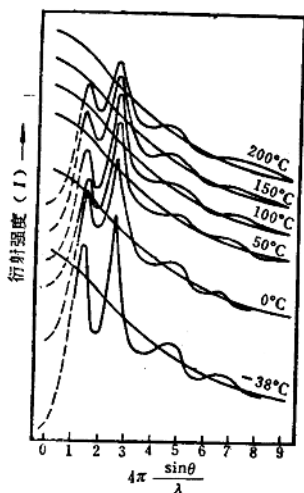


图 1-2 液态汞的X射线衍射图⁽¹⁾

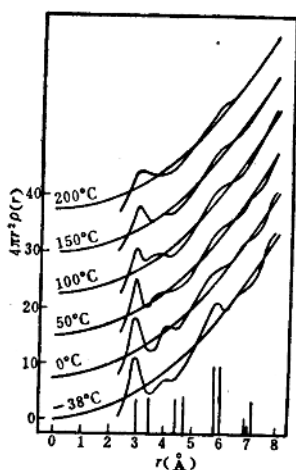


图 1-3 液态汞的原子径向密度分布图⁽¹⁾，垂直线为晶体汞的分布线

三、液体金属的结构

根据液体金属与固体金属性质的比较，并在液体金属X射线衍射研究结果的基础上，许多学者提出了一些液体金属的结构模型。但是这些模型都不能象气体或晶体结构理论那样为大量实验所证实，也不能根据这些模型精确计算液体的性质。因而，关于液体金属结构理论的研究还是很不成熟的。下面仅就其中的两种模型作一简单的介绍。

1. 准晶体结构模型 准晶体结构模型（又称为孔隙理论）认为，液体具有类似晶体的结构。由于温度升高，质点运动加剧，使晶格发生膨胀，因而由晶格结点转移到晶格间隙中去的原子数增多，同时晶体中的空位数也相应增加，使晶格发生歪扭。物体受热膨胀的原因，不单纯是由于质点间距离增大，而且还由

于同时产生附加点阵空位的结果。在接近熔点时，空位数不超过结点总数的10%。当物体中空位数大于某一临界数值时，固体便发生熔化，远程有序结构的晶体便变成只具有近程有序的液体。准晶体结构模型在一定程度上可以解释液体比固体有较大的流动性和扩散系数，比固体有稍大的可压缩性及热膨胀系数等性质。

2. 流动集团模型 流动集团模型认为，在液体中存在有质点数目不等的各种流动集团。在这些流动集团中，质点间保留着接近于晶体所具有的有序排列。在紧邻的流动集团之间存在着无序的表面层。“流动集团”是随时间变化的，它们不断地聚集，又不断地被破坏。即先前是属于某一个流动集团的原子，在过了一些时刻以后，又可以转移到另一个流动集团。各流动集团中的质点在不断地更换，其数量也在不断地变化，相互之间的分布情况也在不断地改变。也就是说，所谓的“流动集团”具有动的特性。此模型还认为，液体中除了近程有序以外，还存在更大的流动集团有序区域。即液体中质点的有序分布不仅局限于近邻，而且其周期性亦可延伸到更大的体积中去。固体的熔化是晶体分解为许多流动集团的过程。随着温度升高，流动集团的平均直径变小，在沸点时其直径相当于分子的直径。流动集团模型可以定性解释液体的流动性等性质，但也还是一种假说。

第二节 理想溶液

一、溶液的概念

由两种或两种以上的物质所构成，其浓度在一定范围内可以连续改变的单相均匀体系，称为溶液。广义的溶液包括气体混合物、液体溶液和固溶体。通常所谓的溶液是指液体溶液。

组成溶液的物质，习惯上常将量多的称为溶剂，将其它物质称为溶质。对于固体或气体溶于液体中所形成的溶液，一般皆将液体称为溶剂，而将固体或气体称为溶质。但从热力学的观点来看，它们之间并没有本质上的差异。因此，无论是溶剂还是溶质，统称为组元。