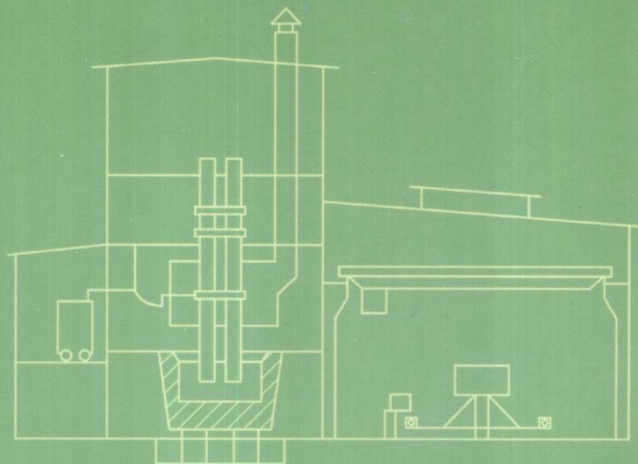


• 高等学校教学用书 •

铁合金冶炼工艺学

许传才 主编



冶金工业出版社

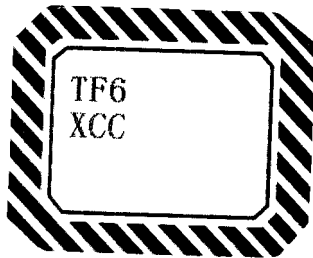
<http://www.cnmp.com.cn>

776
XCC

高等学校教学用书

铁合金冶炼工艺学

许传才 主编



北京
冶金工业出版社
2008

内 容 简 介

本书是根据“铁合金冶炼工艺学”教学大纲,结合多年教学、科研和生产实践编写的,主要介绍了铁合金的发展、冶炼基本原理和铁合金生产设备;详尽地论述了各种铁合金冶炼工艺,同时还介绍了铁合金生产中的“三废”处理。

图书在版编目(CIP)数据

铁合金冶炼工艺学/许传才主编. —北京:冶金工业出版社,2008.6

高等学校教学用书

ISBN 978-7-5024-4553-9

I. 铁… II. 许… III. 铁合金(炼钢原料)—熔炼—
专业学校—教材 IV. TF6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 077499 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 李 梅 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 王贺兰 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4553-9

北京鑫正大印刷有限公司印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008 年 6 月第 1 版,2008 年 6 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 22.5 印张;597 千字;348 页;1-3000 册

42.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

根据“铁合金冶炼工艺学”教学大纲,结合多年教学、科研和生产实践,我们编写了《铁合金冶炼工艺学》这本教材。本书可供钢铁冶金专业、铁合金大专班、函授班、职工大学、铁合金进修班教学使用,也可作为铁合金厂、钢铁企业管理人员读本。各类学校根据教学要求,内容可作适当增减。

本书在编写过程中力求理论联系实际,内容丰富、系统。书中对铁合金冶炼原理和各种铁合金冶炼工艺进行了较详细的论述,希望能对企业提高铁合金的产量、质量、品种改炼、降低电耗等方面有所帮助。

参加本书编写的有:许传才(第1、2、3、5、15、16章)、陈永高(第4章)、顾叔武(第6章)、姚景崇(第7章)、金成功(第8章)、尹国才、马长锁(第9章)、张百川(第10章)、杨洪祥(第11、12、14章)、刘万吉(第13章)、许军德(第17章)、吴建民(第18章),全书由西安建筑科技大学冶金工程学院许传才主编。

在编写过程中,得到了许多兄弟单位大力支持,引用了一些同志的资料;鲁开疑、俞景录教授、陈永高工程师和李成云厂长对书稿进行了审阅修改,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,加之时间仓促,书中不当之处,诚望读者批评指正。

编 者
2007年12月

目 录

1 铁合金概述	1
1.1 铁合金的简史、用途、分类和发展	1
1.2 铁合金生产方法	3
1.3 铁合金冶炼的基本原理	6
1.4 铁合金车间及主要设备	16
2 矿热炉熔池及炉衬砌筑	30
2.1 矿热炉概述	30
2.2 矿热炉的电气工作参数	31
2.3 反应区几何尺寸	34
2.4 熔池主要参数及其计算	36
2.5 炉衬及其砌筑	42
2.6 铁合金电炉的烘炉和开炉冶炼	46
3 电极及其使用	50
3.1 电极的作用、分类及其性能	50
3.2 自焙电极的制作	53
3.3 自焙电极的烧结	56
3.4 自焙电极的接长和下放	58
3.5 自焙电极的事故及其处理	60
3.6 空心电极的使用	63
4 硅系铁合金	65
4.1 硅的主要物理化学性质	65
4.2 硅铁	68
4.3 工业硅	85
4.4 硅钙合金	89
4.5 硅铝合金	99
4.6 硅铝钡合金	102
4.7 硅钙钡合金	108
4.8 硅钡铁合金	113
5 锰系铁合金	120
5.1 锰的主要物理化学性质	120

5.2	锰铁的牌号和用途	122
5.3	锰矿及其冶炼前的准备	123
5.4	富锰渣	127
5.5	高碳锰铁	134
5.6	锰硅合金	145
5.7	中低碳锰铁	154
5.8	金属锰	164
5.9	氮化锰铁	167
6	铬系铁合金	169
6.1	铬的主要物理化学性质	169
6.2	铬铁的牌号和用途	170
6.3	铬矿	172
6.4	高碳铬铁	175
6.5	硅铬合金	183
6.6	中低碳铬铁	189
6.7	微碳铬铁	194
6.8	金属铬	207
7	钼铁	215
7.1	钼的主要物理化学性质	215
7.2	钼铁的简史、牌号和用途	216
7.3	钼矿及采选	217
7.4	钼精矿的氧化焙烧	218
7.5	钼铁的生产方法	223
7.6	钼铁冶炼原理	223
7.7	炉外法生产钼铁	225
7.8	钼粒的生产	233
8	钛铁	236
8.1	钛的主要物理化学性质	236
8.2	钛铁的牌号和用途	237
8.3	钛的主要矿物	238
8.4	钛铁的生产方法及其原理	238
8.5	铝热法生产钛铁	241
9	钨铁	251
9.1	钨的主要物理化学性质	251
9.2	钨铁的牌号和用途	252
9.3	钨矿	253

9.4	生产方法	254
9.5	冶炼基本原理	254
9.6	取铁法生产钨铁	256
10	钒铁	267
10.1	钒的主要物理化学性质	267
10.2	钒铁的牌号和用途	268
10.3	钒矿	269
10.4	五氧化二钒的制取	270
10.5	钒铁的生产方法及冶炼基本原理	276
10.6	电硅热法生产钒铁	277
10.7	铝热法生产钒铁	284
11	磷铁	286
11.1	磷和磷铁的主要物理化学性质	286
11.2	磷铁的牌号和用途	287
11.3	含磷原料	287
11.4	磷铁的生产方法	288
11.5	冶炼基本原理	288
11.6	冶炼操作	289
11.7	黄磷回收与用磷泥制取磷酸	291
11.8	配料计算	291
12	硼铁	293
12.1	硼的主要物理化学性质	293
12.2	硼铁的牌号和用途	294
12.3	原料及其要求	294
12.4	硼铁冶炼方法及其基本原理	295
12.5	炉外铝热法生产硼铁	296
12.6	电铝热法生产硼铁	300
12.7	碳还原法生产硼铁	301
13	铌铁	302
13.1	铌的主要物理化学性质	302
13.2	铌铁的牌号和用途	303
13.3	铌矿物和含铌原料	303
13.4	生产方法及冶炼基本原理	304
13.5	铝热法生产铌铁	305
14	稀土硅铁合金	307
14.1	稀土元素的主要物理化学性质	307

14.2	稀土铁合金的牌号和用途	308
14.3	稀土矿物和含稀土原料	310
14.4	稀土合金生产方法	310
14.5	冶炼基本原理	311
14.6	电硅热法冶炼稀土硅铁合金	312
14.7	碳还原法生产稀土硅铁合金	314
14.8	稀土硅铁镁合金	314
15	钴铁和金属钴	315
15.1	钴的主要物理化学性质	315
15.2	钴铁的简史、牌号和用途	316
15.3	含钴原料	317
15.4	钴铁和金属钴的冶炼	319
16	镍铁和金属镍	322
16.1	镍的主要物理化学性质	322
16.2	镍铁的简史、牌号和用途	323
16.3	含镍原料	324
16.4	镍铁和镍的生产	326
17	铝铁	329
17.1	铝的主要物理化学性质	329
17.2	铝铁的生产方法	330
17.3	铝和铝铁的用途	330
18	铁合金生产中的“三废”和综合利用	331
18.1	废气	331
18.2	废水	333
18.3	废渣	334
附录	物理化学数据表	337
附表 1	某些物质的基本热力学数据	337
附表 2	一些物质的熔点、熔化热、沸点、蒸发热、转变点、转变热	342
附表 3	某些反应的标准自由能变化	343

1 铁合金概述

1.1 铁合金的简史、用途、分类和发展

1.1.1 铁合金工业的简单历史

1774年,舍勒及其合作者在实验室对由软锰矿制取金属锰进行了首次研究。1810年,伯齐利厄斯等人把石英、木炭和钢屑放在煅工炉中冶炼,第一次得到了含硅2.2%~9.3%的五种低品位硅铁。

1860年,法国普尔塞尔等人把铬铁矿、还原剂碳和熔剂CaO混合后在坩埚炉中冶炼,得到低品位疏松的高碳铬铁。

1895年,普尔塞尔等人将锰铁矿装入高炉中进行冶炼,生产出含锰8%左右的高炉锰铁。后来用锰矿石在高炉中冶炼出较高品位的高炉锰铁,至今仍有许多国家沿用此法生产。

1890年,发明了发电机和随后建立了电力工业,从那时起穆瓦桑等人在电炉中进行了系统的试验,分别生产出和现在相似的高品位硅铁、锰铁、铬铁等铁合金。后来又在电炉中用电硅热法炼得低碳锰铁和低碳铬铁。

19世纪末20世纪初,戈尔德等用铝热法制取了含碳很低的金属锰和金属铬等。

由上述可以看出,铁合金的发展是由低品位到高品位,设备由简单到复杂,由小批量到大规模生产。今天已能生产出各种不同品种的铁合金,满足了钢铁等工业的需要。

1.1.2 铁合金的用途

铁合金是一种或两种以上的金属或非金属元素融合在一起的合金。它不是可以直接使用的金属材料,而是主要作为钢铁生产的脱氧剂和合金剂的中间原料。

(1) 用作脱氧剂。炼钢是用氧化方法去除铁液中的碳、磷等杂质。在完成这些氧化的任务后,同时钢液中也吸收了氧,如果这些氧存在钢中就会大大地降低钢的性能。因此需要添加一些与氧结合力比较强,且其脱氧产物又能顺利从钢液中排除,从而使钢液中的氧含量降低的元素。这个过程叫做钢的脱氧。用于脱氧的元素或合金叫做脱氧剂,常用的脱氧剂有锰、硅、铝等。这些元素多以铁合金Fe-Mn、Fe-Si和Al等形式加入钢液中。元素与氧的结合能力越强,在钢中含量越高,其脱氧效果也就越好。

(2) 用作合金剂。合金元素不但能降低钢中杂质的含量,而且还能调整钢的化学成分。用于调整钢的化学成分使钢合金化的元素或合金叫做合金剂,常用的合金元素有硅、锰、铬、钼、钒、钛、钨、钴、硼、铌等。不同的合金元素和不同的合金元素含量的钢种具有不同的特性和用途。例如:

1) 低合金高强度钢16Mn。是在普通A₃碳钢成分基础上,增加锰的含量,即得含Mn1.2%~1.6%、C0.12%~0.2%、Si0.2%~0.6%的16Mn低合金高强度钢。其强度和综合性能都比碳钢好,1t能顶1.2~1.3t碳钢使用。广泛地用于国民经济各个部门,例如南京长江大桥用16Mn钢后强度增大,重量减轻;各种吊车梁用16Mn钢后强度增加,重量减轻近1/3。

2) 轴承钢。含 C 0.95%~1.05%、Cr 1.3%~1.65%、Si 0.15%~0.35%、Mn 0.2%~0.4% 的轴承钢,具有高而均匀的硬度、好的耐磨性和高的强度极限,用作车辆、机床等轴承的钢球、滚子和轴套。

3) 硅钢。含 Si 2.0%~4.5%、含 C 0.1% 以下的各类硅钢具有良好的电磁性能,用于制造电机和变压器的硅钢片。

4) 高速工具钢。含 W 17.5%~19.0%、含 C 0.7%~0.8%、V 1.0%~1.4%、Cr 3.8%~4.40% 的高速工具钢,具有高的红硬性,在高速切削条件下温度高达 500~600℃ 时硬度也不降低,常用于制造车刀、铣刀、板牙和钻头。

5) 不锈钢。含 Cr 13% 以上、C 小于 0.45% 的各类不锈钢,在空气、酸、碱性溶液等介质中和在高温下使用都不易生锈。现在,不锈钢已广泛应用在医疗刀具、化工、石油、仪器、仪表、航空、航海以及生活用的餐具等领域中。

(3) 改善铸造工艺和铸件性能。铁合金也可作为添加剂应用在铸造工业上,从而改善铸造工艺和铸件性能。

(4) 作为还原剂。硅铁可以作为生产钨铁、钒铁等铁合金的还原剂,硅铬合金和硅锰合金可以分别作为精炼铬铁和精炼锰铁的还原剂。

(5) 其他方面用途。铁合金在其他工业中也得到广泛应用。例如,硅铁粉在焊接工业上可作为焊条涂料的添加剂,在选矿工业上硅铁粉可作为悬浮剂,在电子工业上高纯工业硅经过一些工艺处理后可作为硅晶体管,两种合金元素熔合在一起可以制成 Cr₂₀Ni₈₀ 高温电阻丝等。

因此工业发达的国家都非常重视铁合金的生产,把铁合金作为战略物资来对待。

1.1.3 铁合金的分类

(1) 单一铁合金。只含一种合金元素的合金叫做单一铁合金。其主要品种有硅铁、锰铁、铬铁、钨铁、钽铁、钨铁、工业硅、硼铁、钒铁、金属锰等。

(2) 复合铁合金。含有两种或两种以上合金元素的合金叫做复合铁合金。其主要品种有硅锰合金、硅钙合金、硅铝合金、硅锰铝合金、硅钙铝合金、硅钙钛合金等。

(3) 氮化制品。用锰铁或铬铁粉末,在高温条件下经渗氮等方法生产的氮化产品。其主要品种有氮化锰铁、氮化铬铁等。

(4) 氧化物团块。易被铁还原的氧化物团块也可以作为合金剂直接加入钢液中,例如氧化钨团块等。

各国根据炼钢上的要求,对各种产品还分若干个牌号。我国由国家颁发的铁合金标准(国颁标准)有几百个牌号。在铁合金品种中,硅、锰、铬三大系统铁合金的生产量最大,约占铁合金总产量的 90% 以上。

1.1.4 铁合金工业发展和对策

根据我国钢铁等工业发展的需要,到 2100 年要建立完整的铁合金生产体系,主要发展方向和对策如下:

(1) 增加生产能力,调整布局。我国现在铁合金的产量还不能满足国内外市场的需要,因此有条件的地区还应增加生产能力,增加铁合金的产量。工业布局上要向原料和电力资源丰富的西北和西南地区发展。

(2) 提高质量,增加品种。所谓提高质量就是提高合金元素的含量,降低磷、铝、硫等杂质和夹渣物含量。增加钒、钽、稀土合金、复合脱氧剂等品种。

(3) 提高工艺和装备水平。“十一五”期间主要铁合金厂生产设备从配料、加料、冶炼、浇注到成品包装整个工艺流程将实现机械化,并建立一些 12500~45000 kV·A 大型电炉。

(4) 达到先进的技术经济指标。我国现在一些铁合金厂的主要技术经济指标如表 1-1 所示。其中综合指标电耗要求达到表中先进指标,即硅铁电耗达到 8350 kW·h,高碳锰铁达到 2750 kW·h,高碳铬铁达到 2500 kW·h,工业硅达到 12000 kW·h。

表 1-1 铁合金生产主要技术经济指标

品 种	电炉额定容量 /kV·A	平均日产量 /t	单位产品电耗 /kW·h·t ⁻¹	产品合格率 /%	元素回收率 /%	入炉料品位 /%	功率因数 cosφ
硅铁 75%	50000	78~80	8700	>99	90~92	98	0.7
	25000	48~50	8700	>99	90~92	98	0.77
	16500	34~36	8700	>99	90~92	97	0.82~0.84
	12500	26~28	8700	>99	90~92	97	0.84~0.87
	9000	18~20	8700	>99	90~92	97	0.84~0.87
	6000	14~15	8700	>99	90~92	97	0.85~0.88
高碳锰铁	12500	75~80	2600	>99.5	73~75	31~33	0.8~0.82
	6000	35~38	2600	>99.5	73~75	31~33	0.82~0.85
	3200	16~18	2500	>99.5	70~75	31~33	0.84~0.88
硅锰合金	31500	95~100	4500	99.5	>78	29~32	0.63
	30000	90~95	4500	99.5	>78	29~32	0.65
	25000	80~85	4500	99.5	>78	29~32	0.73~0.78
	16500	60~62	4500	99.5	>78	29~32	0.77~0.80
	12500	52~55	4500	99.5	75~78	29~32	0.82~0.85
	6000	25~30	4400	99.5	76~78	29~32	0.85~0.88
中低碳 锰铁	3500	65~75	680	95~99	65~70	>36	
	3000	50~60	650	94~98	65~70	>36	
	1500	14~16	1500	>98	68~73	>36	
高碳铬铁	25000	145~150	3200	>99.5	91	40~42	0.80
	12500	74~76	3200	>99.5	91	40~42	0.86
	9000	56~58	3000	>99.5	91	40~42	0.84
	6000	35~40	3100	>99.5	91	40~42	0.86
硅铬合金	12500	48~50	5000	>99.5	94	55	0.86
	9000	35~38	4900	>99.5	94	55	0.84
	6000	22~25	4900	>99.5	90	55	0.86
硅钙合金	1200	1.5	13500	>97	35	85	
	1000	1.2	13500	>96	35	85	
工业硅	6300	9~11	13000	>98	80	>99	0.85
	5000	7~9	13500	>98	80	>99	0.85
	7000	4~6	13500	>98	80	>99	0.86
高炉锰铁	100m ³	56	1930	100	81.3	31~33	
	140m ³	89	1550	99.5	79.8	31~33	

(5) 粉剂生产。定点完善硅钙粉剂的生产设备,增加粉剂产量,满足喷射冶金等需要。

1.2 铁合金生产方法

1.2.1 铁合金生产过程

铁合金生产过程就是炉料、还原剂、渣料、成分调节剂在高温下经过物理化学变化生成合金、炉渣、炉气的过程。要保证其变化按需要的方向进行,必须要有一定的冶炼设备、正确的操作和

提供必要的热量。铁合金的品种多,原料复杂,所提取的合金元素物理化学性质差别大,因此采用的生产方法也各异。

1.2.2 铁合金的生产方法

1.2.2.1 按使用的设备分类

按使用的设备不同可分为高炉法、矿热炉法、电弧炉法、炉外法、真空电阻炉法和氧气转炉法等。

(1) 高炉法。高炉法是工业上大规模生产铁合金最早采用的方法。用高炉法冶炼铁合金产量高、成本低。用焦炭燃烧产生的热量进行冶炼。焦炭不但是燃料同时也是还原剂。

锰铁高炉炉体结构如图 1-1 所示。冶炼时把锰矿、焦炭和熔剂从炉顶分别装入炉内,高温空气或富氧经风口鼓入,使焦炭燃烧获得高温进行还原反应,熔化的金属和炉渣集在炉缸中,通过渣口、铁口定时放渣、出铁,随着炉料熔化下沉从炉顶不断地加入新料,生产是连续进行的。

由于炉缸温度低,合金渗碳较多,高炉法主要用于生产高碳锰铁。近年来采用富氧高温等工艺,在高炉内冶炼低牌号硅锰合金获得成功,在电力不足的地区可采用此工艺方法。

(2) 矿热炉法。用炭作还原剂生产铁合金所用电炉常用矿石还原炉(简称矿热炉)。矿热炉法是铁合金生产的主要方法。铁合金产量中约 72%是用此法生产的。冶炼过程中热量的来源为电能,用炭作还原剂。图 1-2 为矿热炉剖面图。

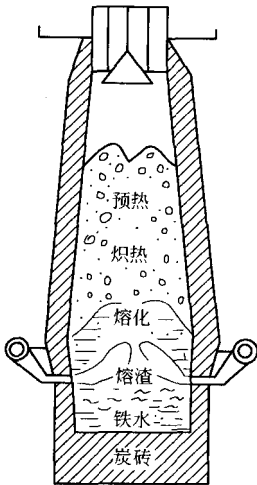


图 1-1 锰铁高炉炉体结构

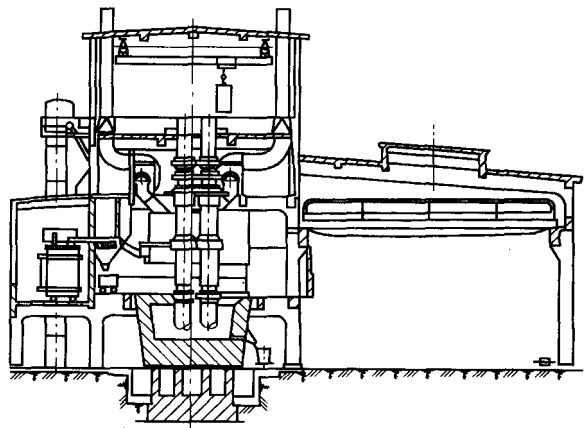


图 1-2 矿热炉剖面图

冶炼时从炉口加入混合好的原料,三根电极埋在炉料中,依靠电弧和电流通过炉料而产生的电阻热进行加热,通过出铁口定时出铁放渣。随着炉料下沉从炉口不断加入新料,生产是连续进行的。

根据冶炼的品种不同,使用的炉料也不相同。例如,冶炼硅铁所用的原料主要有硅石、焦炭和钢屑;冶炼高碳锰铁等有渣法冶炼,所用的原料除矿石和还原剂焦炭外,还需要添加熔剂 CaO 等。冶炼的品种有硅铁、硅钙合金、工业硅、高碳锰铁、高碳铬铁、硅锰合金等。

(3) 电弧炉法。用硅(主要是硅质合金)作还原剂生产铁合金通常采用电弧炉,热量来源为电能和化学反应热。

图 1-3 为可倾式精炼炉简图。炉料从炉顶或炉门装入炉内,整个冶炼过程可分为引弧、加料、熔化、精炼和出铁五个阶段。依靠电弧放热和硅氧化的反应热完成冶炼过程。冶炼完成后把合金和炉渣一起倒入包中,生产是间断进行的。

电弧炉生产所用的主要原料有矿石(包括精矿或较纯的氧化物)、硅质还原剂和熔剂等。目

前生产的主要品种有稀土硅铁合金、中低碳锰铁、中低碳铬铁、钒铁和铌铁等。

(4) 炉外法。炉外法一般生产高熔点、难还原、含碳极低的合金或纯金属。所用冶炼设备为筒式炉，热量来源为化学反应热，生产是间歇式的。图 1-4 为炉外法筒式炉简图。

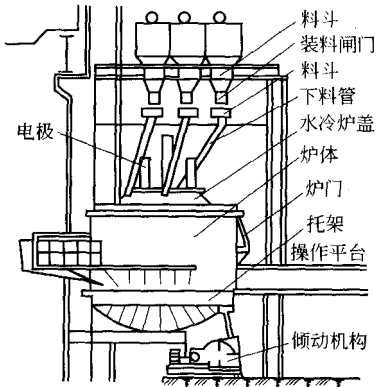


图 1-3 可倾式精炼炉

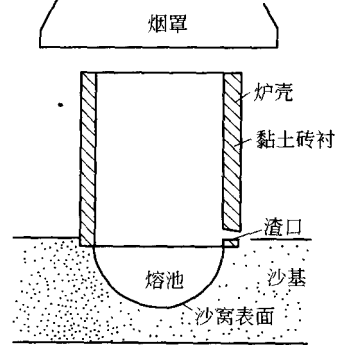


图 1-4 筒式炉示意图

冶炼所用的原料有精矿或纯氧化物、还原剂(硅铁、铝)、熔剂(石灰、萤石)、钢屑、铁矿石和发热剂等。冶炼前先将炉料破碎、干燥，按一定比例和顺序配料混匀后装入炉内。用引火剂(由硝石、镁屑、铝粒组成)引火，依靠反应热获得高温完成还原过程。因此必须达到一定的发热量，以保证还原过程要求的高温。

炉外法生产的品种主要有钼铁、钛铁、金属铬、硼铁、铌铁、高钒铁等。

(5) 真空电阻炉法。冶炼是在真空电阻炉中进行的，热量来源主要是电阻热，生产是间歇式的。真空电阻炉横剖面图如图 1-5 所示。

冶炼时将高碳铬铁粉的混合物压制成块料型装入炉内，依靠电流通过电极时的电阻热加热炉料，同时抽气，脱碳反应是在 1300°C 左右真空固态下进行的，冶炼时炉内压力一般为 $700\sim 900\text{ Pa}$ 。冶炼完毕后，合金由横卧式的圆筒电阻炉端部炉门取出。

真空电阻炉生产的品种主要是含碳极低的微碳铬铁(C 含量小于 0.03%)，还可以生产含氮铁合金等。

(6) 氧气转炉法。这是新发展的一种铁合金生产方法，生产率很高。氧气转炉按供氧方式有侧吹、顶吹和顶底复合吹转炉，生产是间歇式的。氧气顶吹转炉是内衬耐火材料的圆筒形可倾动式炉子，其结构如图 1-6 所示。转炉所用的原料是液态高碳铬铁或高碳锰铁和少量熔剂。冶

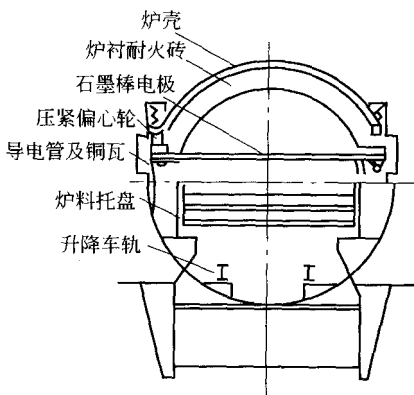


图 1-5 真空电阻炉剖面图

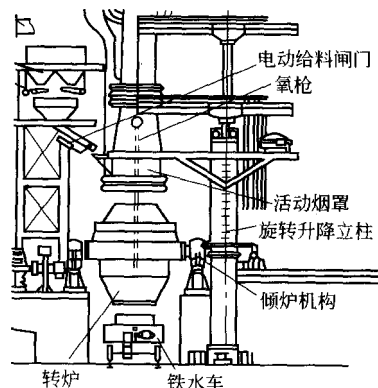


图 1-6 氧气顶吹转炉示意图

炼时将液态高碳合金兑入转炉内,高纯氧气经氧枪吹入炉内进行冶炼,依靠硅碳氧化反应放出的热量进行脱碳,根据炉冒出的火焰变化情况判断吹炼终点,冶炼完成后,将合金和炉渣一起倒入包中,冶炼是间歇式的。

生产的品种有:中低碳铬铁、中低碳锰铁等。

1.2.2.2 按工艺特点分类

按生产过程操作工艺特点不同可分为无熔剂法和熔剂法。

无熔剂法生产铁合金一般多用碳质材料作还原剂,生产时不加造渣材料调整炉渣成分和性质,例如硅铁、硅钙合金、工业硅等用无渣法冶炼。熔剂法生产铁合金所用的还原剂既可是碳质材料也可以是硅或其他金属,生产时要加熔剂造渣调节炉渣成分和性质,由于生产品种不同,常用的熔剂有石灰、白云石、萤石等。铬铁、锰铁等常用此法冶炼。有时也可根据生产中所产生炉渣数量的多少又分为有渣法和微渣法。

1.2.2.3 按热量来源分类

按热量来源不同可分为碳热法、电热法、电硅热法和金属热法。

碳热法其冶炼过程的热量来源主要是焦炭的燃烧热,一部分焦炭也作为还原剂还原矿石中氧化物,生产是在高炉中进行的。

电热法其冶炼过程的热量来源主要是电能,使用碳质材料作还原剂还原矿石中的氧化物,生产时主要采用连续式在矿热炉中进行,如硅铁、锰铁等。

电硅热法是用硅或所需要提取的合金元素的硅化物作还原剂还原矿石中的氧化物,其热量来源一部分是硅氧化时放出的化学热,而不足的大部分热由电能供给。采用此法生产铁合金是在电弧炉中进行的,采用间歇式操作,如中低碳锰、稀土合金等。

金属热法经常选用强还原剂铝粒和75%硅铁粉作还原剂,也有时用硅、铝混合物。用硅为主要还原剂的称为硅热法,以铝为主要还原剂的称为铝热法。

1.3 铁合金冶炼的基本原理

1.3.1 铁合金生产的任务

铁合金生产的基本任务就是把合金元素从矿石或氧化物中提取出来。理论上可以通过热分解、还原剂还原和电解等方法生产,在这三种方法中,后一种方法属于湿法冶金范畴,本书不予讨论。

第一种方法在实际生产中会带来很多困难,因为组成铁合金的各类元素与氧的亲合力很大,除少数元素的高价氧化物外,其余的氧化物都很稳定,通常要在2000℃以上才能分解,这样高的温度在实际生产中会带来很多困难,因此目前没有一种铁合金是用热分解方法制取的。绝大多数铁合金都是通过用还原剂还原的第二种方法来制取。下面我们着重研究用还原剂还原法制取铁合金的基本原理。

1.3.2 还原剂还原法制取铁合金反应的通式

通常用还原剂还原法制取铁合金反应的通式为:



式中 A_mO_x ——矿石中含合金元素的氧化物;

B——所用的还原剂;

A——提取的合金元素;

$B_n O_y$ ——还原剂被氧化后生成的氧化物。

这个式子意味着,还原剂 B 对氧的亲合力大于被还原的金属对氧的亲合力,这就是金属氧化物还原的热力学条件。这个式子也规定了还原剂的条件:作为还原剂,它对氧的亲合力必须大于被还原金属对氧的亲合力。

1.3.3 反应的热效应

1.3.3.1 反应热效应的意义

反应的热效应是一个重要的热力学函数,当物质进行化学反应和物理变化时,放出和吸收的热称为这个过程的热效应,热效应用 ΔH 表示。热效应在冶金中得到了广泛的应用。例如在铁合金生产中,使用的主要物质和炉内各相的主要成分如图 1-7 所示。炉内各相是互相联系的,彼此进行着物质、热量和能量的交换,因此用热效应研究和分析反应进行的可能性和金属氧化物可还原性的顺序,对铁合金的生产具有重要的意义。

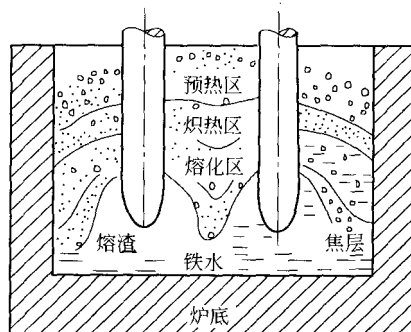


图 1-7 铁合金电炉炉内主要物质和各相的主要成分

物质名称	主要成分	炉内的相
空气、氧气	O_2, CO, N_2, H_2O	炉气
熔剂、氧化物	CaO, SiO_2, Al_2O_3, MnO	炉渣
铁合金液	Fe, C, Si, Mn, Cr, P	金属
耐火材料	C, MgO	固体

1.3.3.2 热效应的计算

实验和统计分析表明,反应的热效应可以通过标准生成热计算,对于反应式(1-1)在温度为 298 K(25°C)时,反应的热效应可以用下式计算:

$$\Delta H_{298}^{\ominus} = \sum n_j \Delta H_{298}^{\ominus}(\text{生成物}) - \sum n_i \Delta H_{298}^{\ominus}(\text{反应物}) \quad (1-2)$$

式中 $\sum n_j \Delta H_{298}^{\ominus}(\text{生成物})$ ——生成物标准生成热代数和;

$\sum n_i \Delta H_{298}^{\ominus}(\text{反应物})$ ——反应物标准生成热代数和。

即在标准状态下反应的热效应等于生成物的标准生成热代数和与反应物的标准生成热代数和之差。

若 A 和 B 都是稳定单质,它们的标准生成热等于零,则上式可简化为:

$$\Delta H_{298}^{\ominus} = x \Delta H_{298}^{\ominus}(B_n O_y) - y \Delta H_{298}^{\ominus}(A_m O_x) \quad (1-3)$$

在任意温度下反应的热效应,可以利用基尔霍夫公式的积分式计算:

$$\Delta H_T^{\ominus} = \Delta H_{298}^{\ominus} + \int_{298}^{T_{\text{相}}} \Delta C_p dT + \Delta H_{\text{相}}^{\ominus} + \int_{T_{\text{相}}}^T \Delta C'_p dT \quad (1-4)$$

式中 ΔC_p ——生成物和反应物相变前的等压热容之差;

$\Delta H_{\text{相}}^{\ominus}$ ——反应过程的相变热;

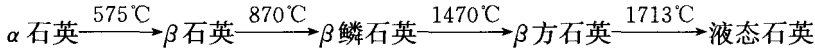
$\Delta C'_p$ ——生成物和反应物相变后的等压热容之差。

各种物质的标准生成热,热容和相变热可以从有关的物理化学数据表查得。将查得的数据代入上式即可算出反应的热效应。

例 1-1 计算并分析冶炼 75% 硅铁理论单位电耗。

(1) 计算条件:

1) 室温时硅石以 α 石英存在, 温度升高时, 石英发生一系列晶型转变:



2) 石英发生晶型转变时的相变热忽略不计。

3) 计算中只考虑碳还原二氧化硅的热效应。

4) 硅及氧化硅的熔点和熔化热为:

Si 熔点	1413°C	Si 熔化热	50.63 J/mol
SiO ₂ 熔点	1713°C	SiO ₂ 熔化热	10.88 J/mol

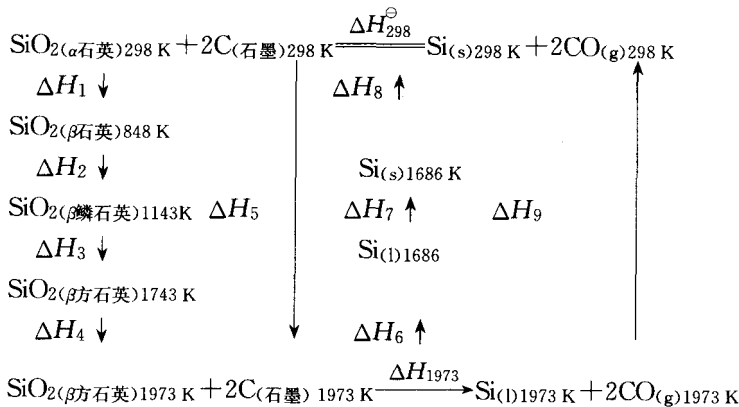
5) 有关物质的热容和标准生成焓为:

$$\begin{aligned} C_{p(\text{C})} &= 17.16 + 4.27 \times 10^{-3} T - 8.79 \times 10^5 T^{-2} \\ C_{p(\text{CO})} &= 28.41 + 4.10 \times 10^{-3} T - 0.46 \times 10^5 T^{-2} \\ C_{p(\text{Si})} &= 22.82 + 3.86 \times 10^{-3} T - 3.54 \times 10^5 T^{-2} \\ C_{p(\text{Si})} &= 25.62 \\ C_{p(\alpha\text{石英})} &= 43.92 + 38.81 \times 10^{-3} T - 9.68 \times 10^5 T^{-2} \\ C_{p(\beta\text{石英})} &= 58.91 + 10.04 \times 10^{-3} T \\ C_{p(\beta\text{鳞石英})} &= 57.10 + 11.05 \times 10^{-3} T \\ C_{p(\beta\text{方石英})} &= 60.28 + 8.54 \times 10^{-3} T \\ \Delta H_{298}^\ominus(\text{FeSi}) &= -78660 \text{ J/mol} \\ \Delta H_{298}^\ominus(\text{SiO}_2) &= -910860 \text{ J/mol} \\ \Delta H_{298}^\ominus(\text{CO}) &= -110500 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

6) 假定反应在 1700°C 条件下进行。

(2) 计算过程:

1) 先用图示法表示还原过程:



2) 根据盖斯定律有:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_{1973} + \Delta H_7 + \Delta H_8 + \Delta H_9 = \Delta H_{298}^\ominus$$

其中:

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \int_{298}^{848} C_{p(\alpha\text{石英})} dT = \int_{298}^{848} (43.92 + 38.81 \times 10^{-3} T - 9.68 \times 10^5 T^{-2}) dT \\ &= 39105 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H_2 = \int_{848}^{1143} C_{p(\beta\text{石英})} dT = \int_{848}^{1143} (58.91 + 10.04 \times 10^{-3} T) dT = 20176 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_3 = \int_{1143}^{1743} C_{p(\beta\text{磷石英})} dT = \int_{1143}^{1743} (57.10 + 11.05 \times 10^{-3} T) dT = 43823 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_4 = \int_{1743}^{1973} C_{p(\beta\text{方石英})} dT = \int_{1743}^{1973} (60.28 + 8.54 \times 10^{-3} T) dT = 17514 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_5 = \int_{1680}^{1973} C_{p(\text{C})} dT = 2 \int_{298}^{1973} (17.1 + 4.77 \times 10^{-3} T - 8.54 \times 10^5 T^{-2}) dT \\ = 79529 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_6 = \int_{1680}^{1973} C_{p(\text{Si, l})} dT = - \int_{1686}^{1973} (25.62) dT = -7329 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_7 = -50692 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_8 = \int_{298}^{1686} C_{p(\text{Si, s})} dT = \int_{298}^{1686} (25.86 + 2.93 \times 10^{-3} T - 4.35 \times 10^5 T^{-2}) dT \\ = -38356 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_9 = -2 \int_{289}^{1973} C_{p(\text{CO})} dT = -2 \int_{289}^{1973} (28.41 + 4.10 \times 10^{-3} T - 0.46 \times 10^5 T^{-2}) dT \\ = -111251 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{1973} = \Delta H_{298} - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8 + \Delta H_9) \\ = 2\Delta H_{298(\text{CO})} + \Delta H_{298(\text{Si})} - (\Delta H_{298(\text{SiO}_2)} + \Delta H_{298(\text{C})} - \Sigma\Delta H) \\ = 689860 - 7438 = 682422 \text{ J/mol}$$

3) 还原生成 1 t 硅铁所需热量:

上值为还原生成 1 mol 纯硅所需热量。还原生成 1 kg 的纯硅所需热量为:

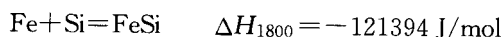
$$1000/28 \times 682422 = 24372 \text{ kJ}$$

1 t 硅 75 中实际含硅 750 kg, 其用于硅的热量消耗为:

$$750 \times 24372 = 18279160 \text{ kJ}$$

4) 生成 FeSi 放出热量:

生产硅 75 时还要发生硅与铁的化合反应:



硅 75 中 Fe=23%, 合金中 FeSi 的物质的量为:

$$23000/56 = 410.7 \text{ mol}$$

所以铁与硅结合可以放热:

$$410.7 \times 121394 = 49857 \text{ kJ}$$

生产 1 t 硅 75 铁时, 仅考虑还原二氧化硅吸热和生成 FeSi 放热时, 应消耗热量为:

$$18279160 - 49857 = 18229303 \text{ kJ}$$

5) 冶炼 1 t 75% 硅铁的理论单位电耗:

$$18229303/3600 = 4832 \text{ kW} \cdot \text{h}$$