

冶金资源

Efficient Utilization of Metallurgical Resources

高效利用

郭培民 赵沛 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

冶金资源高效利用

郭培民 赵 沛 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2012

内 容 提 要

本书分为两篇,上篇为理论篇,主要介绍在冶金资源高效利用过程中相关的系统理论,包括矿物热力学性质估算方法与熔体活度计算方法等。下篇是技术篇,主要介绍作者多年来在冶金资源高效利用方面取得的新技术成果,包括白钨矿、氧化钼矿、氧化钒矿、含钛铁矿、铜渣与铜精矿、钢厂含锌和含铅粉尘高效利用理论与技术以及新一代钼冶金工艺、氧化钼冶炼非晶母合金、红土矿冶炼镍铁合金、金属镁冶炼等新技术。

本书可供冶金和资源领域的科研、生产、管理、教学人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金资源高效利用/郭培民,赵沛著. —北京:冶金工业出版社,2012.9

ISBN 978-7-5024-6050-1

I. ①冶… II. ①郭… ②赵… III. ①冶金工业—矿产资源—资源利用 IV. ①TF

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 219269 号

出 版 人 谭学余

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 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 刘小峰 谢冠伦 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6050-1

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2012 年 9 月第 1 版,2012 年 9 月第 1 次印刷

169mm×239mm;17.5 印张;342 千字;266 页

56.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

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(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

资源是国民经济与国防的基础。近十年来，各国都十分重视资源的开发利用，低碳、环保与提高资源的回收率无疑是研究的新方向。

冶金资源开发利用分为两种情况：一种是对已知高品位矿的开发利用，重点是实现低碳、环保；另一种是低品位难选矿的开发利用，这是研究的难点，其核心是提高低品位矿的资源回收效率、环保与经济性。

作者从事冶金资源高效利用科研工作十余年，参与了十几个科研项目，发表了近百篇学术论文，发明专利十余项；研究的资源也很多，有钨精矿、氧化钼矿、钼精矿、含铼钼精矿、镍钼矿、钢厂含锌粉尘、红土矿、铜渣、黄铜矿、工业用 V_2O_5 、钒渣、铌矿、铬矿、硼矿、钒钛磁铁矿、钛铁矿、含钛高炉渣、镁矿、低品位钨矿等；开发了一系列冶炼新技术，如新一代钼冶金流程及技术、钢厂含锌粉尘提锌和生产优质海绵铁流程及技术、氧化物矿低成本直接冶炼合金钢技术、低温还原生产镍铁合金流程及技术、含铼钼精矿提铼技术、氧化硼直接冶炼 FeSiB 非晶母合金技术、金属镁冶炼新技术、铜铁冶炼新技术、钒渣冶炼技术等；还开发了一批新产品，如炼钢钼产品、高纯超细 MoO_3 、高纯金属钼粉、高纯超细 MoS_2 、镍钼铁合金、铜铁等。这些研究与技术开发将有助于推进我国冶金资源的高效利用。

本书对上述研究与技术开发工作进行了总结。全书分为两篇，上篇为理论篇，主要是作者在冶金资源高效利用过程中研究得到的系统理论，包括热力学性质的计算方法与含有色元素的炉渣活度计算方法等；其他理论，如钼精矿真空分解理论、红土矿的低温还原理论等，

分别放在技术篇进行介绍。下篇是技术篇，主要介绍作者多年来在冶金资源高效利用方面取得的新技术成果。本书第1~2章、第5~7章由赵沛撰写，其余章节由郭培民撰写。

在我们的研究和新技术开发过程中，得到了许多单位和同仁的帮助。首先感谢钢铁研究总院李正邦院士及其课题组和钢铁研究总院低温冶金与资源高效利用中心所做的研究工作；重庆特殊钢公司、嵩县开拓者钼业有限公司、浙江华光冶炼集团有限公司、武汉北湖胜达制铁有限公司、五矿营口中板有限公司、安泰科技股份有限公司是我们中间试验和工业实践的基地，有许多同仁参加了研究工作，在此一并致谢！感谢国家科技部科技支撑及“863”课题、国家自然科学基金、环保部社会公益课题、钢铁研究总院科技创新基金以及各个合作单位开发基金等的大力资助。

由于作者水平所限，书中不妥之处，欢迎读者批评指正。

郭培民 赵 沛

2012年6月于钢铁研究总院

目 录

上篇 冶金资源高效利用理论

1 矿物热力学性质估算方法	1
1.1 概述	1
1.2 复合氧化物标准熵的估算	2
1.2.1 二元复合氧化物标准熵的双参数模型建立	2
1.2.2 三元复合氧化物标准熵的估算	5
1.3 复合氧化物标准生成焓的估算	7
1.3.1 二元复合氧化物标准生成焓的双参数模型	7
1.3.2 三元复合氧化物标准生成焓的估算	11
1.4 复合氧化物比热容的估算	12
1.4.1 二元复合氧化物的比热容模型	12
1.4.2 三元复合氧化物比热容值的估算	14
1.5 复合氧化物熔化焓的估算	16
1.5.1 电离能与复杂化合物结构的关系	16
1.5.2 CaWO_4 熔化焓的预测	18
1.5.3 CaMoO_4 熔化焓的预测	18
1.6 金属间化合物标准熵的估算	19
1.6.1 标准熵的双参数模型	19
1.6.2 不同估算模型的对比	21
1.7 金属间化合物比热容的估算	23
1.7.1 比热容的双参数模型	23
1.7.2 不同估算模型的对比	24
1.8 金属间化合物标准生成焓的估算	28
1.8.1 标准生成焓的双参数模型	28
1.8.2 不同估算模型的对比	29
1.9 典型离子化合物标准熵的估算模型	32
1.9.1 标准熵的双参数模型	32
1.9.2 标准熵的计算结果与分析	32
1.10 典型离子化合物比热容的估算模型	36

1.11 典型离子化合物标准生成焓的估算模型	37
2 矿物熔体活度计算	40
2.1 分子离子共存模型及改进	40
2.2 $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$ 四元渣系熔渣活度计算模型	41
2.2.1 组分确定	41
2.2.2 $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$ 四元渣系活度模型	42
2.2.3 熔渣中组分活度分析	43
2.3 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-MoO}_3$ 熔渣活度计算模型	45
2.3.1 模型建立	45
2.3.2 熔渣中组分活度分析	46
2.4 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-WO}_3$ 熔渣活度计算模型	48
2.4.1 模型建立	48
2.4.2 炉渣活度分析	49
2.5 $\text{CaO-FeO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 渣系活度模型	50
2.5.1 模型的建立	50
2.5.2 炉渣活度分析	52
2.6 $\text{CaO-MgO-FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 渣系活度模型	53
2.6.1 组分的确定	53
2.6.2 模型的建立	54
2.6.3 活度规律分析	56
2.7 $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 活度模型	58
2.7.1 炉渣构成的确定	58
2.7.2 $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 三元活度模型	60
2.7.3 熔渣组分活度的分析	60
2.8 FeSiB 熔体中合金元素活度的计算	62
2.8.1 熔体组分的确定	62
2.8.2 Fe-Si-B 三元活度模型	62
2.8.3 熔体组分活度的分析	65
2.8.4 硅、硼等活度图的研究	66

下篇 冶金资源高效利用技术

3 白钨矿高效利用理论与技术	69
3.1 白钨矿冶炼钨铁典型流程及存在的问题	69
3.1.1 钨铁生产工艺	69
3.1.2 钨铁工艺流程存在的问题	71

3.2 白钨矿还原热力学	71
3.2.1 ΔG 和钨分配比 L_w	71
3.2.2 炉渣碱度对白钨矿还原的影响	72
3.2.3 钢液成分对白钨矿还原的影响	73
3.2.4 炉渣氧化性对白钨矿还原率的影响	73
3.3 白钨矿还原动力学研究	74
3.3.1 固态白钨矿还原动力学	74
3.3.2 白钨矿粉的铁浴还原	78
3.3.3 高温下白钨矿的还原反应	81
3.4 白钨矿炼钢的技术基础研究	85
3.4.1 硅铁粉还原白钨矿	85
3.4.2 炭粉还原白钨矿	86
3.4.3 硅碳混合还原白钨矿	87
3.4.4 碳化硅还原白钨矿	88
3.5 白钨矿直接炼钢过程中渣量控制	89
3.5.1 白钨矿直接还原工艺渣量计算	89
3.5.2 渣量计算与分析	91
3.6 白钨矿直接炼钢工业实践	93
3.6.1 用铁合金冶炼 W6Mo5Cr4V 高速钢	93
3.6.2 用白钨矿冶炼 W6Mo5Cr4V 高速钢	94
3.7 白钨矿粉直接还原制备新技术	96
3.7.1 碳与白钨矿之间的反应	96
3.7.2 碳与氧化钨之间的反应	96
3.7.3 新流程构思	97
4 氧化钼矿高效利用理论与技术	100
4.1 钼铁块的生产	100
4.2 氧化钼还原热力学	100
4.2.1 ΔG 和钼分配比 L_{Mo}	101
4.2.2 炉渣碱度对氧化钼还原的影响	101
4.2.3 钢液成分对氧化钼还原的影响	102
4.2.4 炉渣氧化性对氧化钼还原率的影响	102
4.3 氧化钼低温还原动力学研究	103
4.3.1 碳还原氧化钼动力学	103
4.3.2 碳化硅还原氧化钼	104
4.3.3 氧化钼高温还原动力学研究	106
4.4 抑制氧化钼挥发的研究	109

4.4.1	空气中氧化钼挥发的热力学	109
4.4.2	空气中氧化钼挥发的动力学	109
4.4.3	抑制氧化钼挥发的方法	111
4.5	氧化钼炼钢过程工艺参数对收得率的影响试验	113
4.5.1	氧化钼形式对还原率的影响	113
4.5.2	氧化钙配入量对还原率的影响	113
4.5.3	氧化钼加入量对还原率的影响	114
4.6	氧化钼直接还原工艺渣量计算	114
4.6.1	硅铁还原氧化钼	115
4.6.2	碳化硅还原氧化钼	115
4.6.3	炭粉还原氧化钼	116
4.6.4	渣量计算与分析	116
4.7	用氧化钼冶炼 W6Mo5Cr4V 高速钢工业实践	118
4.7.1	不采用抑制氧化钼挥发技术的工业试验	118
4.7.2	采用抑制氧化钼挥发技术的工业试验	119
4.8	氧化钼矿直接还原制备新技术	120
5	新一代钼冶金工艺理论与技术	121
5.1	传统钼冶金流程与新一代钼冶金流程	121
5.1.1	传统钼冶金流程	121
5.1.2	新一代高效绿色钼冶金流程提出与特点	122
5.2	钼精矿真空分解理论	123
5.2.1	MoS ₂ 分解理论真空度	123
5.2.2	液-气硫黄转换关系	123
5.2.3	钼精矿中杂质去除	125
5.2.4	深脱硫的问题	127
5.2.5	真空分解对粒度的要求	128
5.2.6	真空分解能耗估算	131
5.2.7	真空分级分离	132
5.3	钼精矿真空分解技术实践	133
5.3.1	50kg 级真空分解系统与实践	133
5.3.2	千吨级真空分解系统与实践	135
5.4	高纯超细 MoO ₃ 粉体制备	136
5.4.1	高纯 MoO ₃ 新工艺流程	136
5.4.2	高纯 MoO ₃ 制备原理	138
5.5	超纯 MoS ₂ 粉体制备	140
5.5.1	MoS ₂ 制备现状	140

5.5.2	超纯 MoS_2 制备新技术的路线选择	140
5.5.3	超纯 MoS_2 制备中开发的高效浸出技术	141
5.5.4	超纯 MoS_2 粉体的制备技术应用	142
5.6	含铋钼精矿的高效利用	143
5.6.1	含铋钼精矿利用现状	143
5.6.2	含铋钼精矿高效利用理论	144
5.6.3	含铋钼精矿高效利用方法	145
5.7	镍钼矿的高效利用	145
5.7.1	镍钼矿利用现状	145
5.7.2	镍钼矿真空冶炼理论	147
5.7.3	镍钼矿高效利用途径	148
6	氧化硼冶炼非晶母合金理论与技术	149
6.1	氧化硼直接冶炼的热力学研究	149
6.1.1	碱度对分配比的影响	151
6.1.2	氧化硼含量对分配比的影响	152
6.1.3	硅含量对分配比的影响	152
6.1.4	硼含量对分配比的影响	153
6.1.5	温度对分配比的影响	153
6.1.6	硼酐还原的收得率分析	154
6.2	氧化硼还原过程动力学分析与试验研究	155
6.2.1	炉渣低温还原反应动力学研究	155
6.2.2	铁浴还原反应动力学研究	156
6.2.3	硼酐直接还原冶炼动力学实验研究	157
6.2.4	动力学过程综合分析	158
6.3	氧化硼冶炼非晶母合金实践	159
6.3.1	硼收得率影响因素分析	159
6.3.2	非晶母合金的质量分析	162
7	红土矿冶炼镍铁合金理论与技术	164
7.1	红土矿资源与开发现状	164
7.1.1	红土矿资源现状	164
7.1.2	红土矿资源开发现状	165
7.2	红土矿高炉法冶炼关键理论	167
7.2.1	合理造渣制度的选择	167
7.2.2	高炉下部的渣量剧增导致铁水温度变低	168
7.2.3	炉渣中含 Cr_2O_3 对炉渣流动性以及铁水温度的影响	169

7.2.4	高炉的软熔带位置发生变化	169
7.2.5	高炉镍铁合金的产品标准与资源化问题	170
7.2.6	含镍铁水能耗的高低问题	170
7.3	红土矿冶炼含镍钢	170
7.3.1	氧化镍还原热力学	170
7.3.2	氧化镍矿冶炼含镍钢的可行性分析	171
7.4	氧化镍矿低温还原与晶粒长大冶炼镍铁合金新技术	172
7.4.1	红土矿低温还原理论基础	173
7.4.2	试验过程与主要结果	175
7.4.3	工艺流程及预期特点	175
7.4.4	中间放大试验	177
8	氧化钒高效利用理论与技术	179
8.1	氧化钒的还原热力学	179
8.1.1	V_2O_3 与 VO 还原热力学数据	179
8.1.2	高温下氧化钒还原的实际自由能计算分析	180
8.2	高温还原动力学	184
8.2.1	V_2O_3 还原动力学理论	184
8.2.2	还原试验	185
8.3	氧化钒冶炼合金钢过程的渣量计算	187
8.3.1	以工业 V_2O_5 为原料	187
8.3.2	以钒渣为原料	188
8.4	钒氧化物冶炼合金钢路线	192
8.4.1	用工业 V_2O_5 冶炼微钒合金钢	192
8.4.2	用工业 V_2O_5 冶炼高钒钢	192
8.4.3	用钒渣冶炼微钒合金钢	193
8.5	氧化钒还原新技术	193
8.5.1	V_2O_5 高效利用新技术	193
8.5.2	钒渣高效利用新技术	194
9	含钛铁矿高效利用理论与技术	196
9.1	含钛铁矿利用现状分析	196
9.1.1	钒钛磁铁矿	196
9.1.2	钛铁矿	197
9.2	低温还原钛铁矿生产钛渣的新工艺理论与技术	197
9.2.1	钛铁矿还原热力学研究	197
9.2.2	还原动力学研究	199

9.2.3 还原产物中铁低温聚集与晶粒长大	200
9.2.4 钛铁矿低温还原与晶粒长大流程	201
9.2.5 放大试验	203
9.3 钒钛磁铁矿的低温还原冶炼新技术	204
9.3.1 还原理论	204
9.3.2 钒钛磁铁矿的低温还原冶炼	205
9.4 含钛高炉渣选择性分离富集技术	206
9.4.1 CaO 系分离富集路线	207
9.4.2 CaO 系选择性分离富集路线评估	209
9.4.3 Na ₂ O 系分离富集 TiO ₂ 方法	209
10 金属镁冶炼新技术	213
10.1 皮江法冶炼金属镁存在的问题	213
10.2 镁真空冶炼理论	214
10.2.1 碳热还原	214
10.2.2 硅热还原	216
10.3 微波冶炼特点	217
10.3.1 微波加热基本原理	217
10.3.2 微波加热特点	218
10.4 金属镁冶炼新技术与实践	219
10.4.1 金属镁冶炼新技术	219
10.4.2 金属镁冶炼新技术实践	221
11 铜渣与铜精矿高效利用理论与技术	223
11.1 铜渣现状分析	223
11.2 铜渣还原理论与技术	224
11.2.1 铜渣还原理论	224
11.2.2 铜渣低温还原技术	226
11.3 铜精矿真空分解理论与技术	227
11.3.1 主物相真空分解	228
11.3.2 微量物相真空分解	230
11.3.3 铜精矿真空分解流程	232
11.4 铜精矿直接冶炼铜铁合金理论与技术	233
11.4.1 氢还原	233
11.4.2 碳还原	234
11.4.3 中间试验	235

12 钢厂含锌、含铅粉尘高效利用理论与技术	236
12.1 钢厂粉尘处理现状分析	236
12.1.1 粉尘成分分析	236
12.1.2 目前的处理方法	236
12.2 钢厂粉尘中含锌化合物分离理论	237
12.2.1 含锌化合物的物理性质	237
12.2.2 ZnO 的间接还原	238
12.2.3 ZnO 的直接还原	240
12.2.4 氧化锌分离与氧化铁还原难度比较	242
12.2.5 ZnFe_2O_4 的还原热力学	242
12.2.6 ZnS 还原热力学	244
12.3 钢厂粉尘中含铅化合物分离理论	246
12.3.1 含铅化合物的物理性质	246
12.3.2 PbO 的间接还原	246
12.3.3 Pb、PbO、PbS 挥发分离顺序	247
12.3.4 PbO 的直接还原	247
12.3.5 PbS 还原或挥发	248
12.4 钢厂粉尘中氧化铁的还原	249
12.4.1 铁氧化物充分还原的热力学条件	249
12.4.2 反应器形式	250
12.5 金属铁与炉渣的分离	251
12.6 钢厂含锌粉尘综合利用新技术与工业实践	251
12.6.1 钢厂含锌粉尘综合利用新技术	251
12.6.2 钢厂含锌粉尘综合利用新技术工业实践	253
12.6.3 经济效益与社会效益分析	254
附录 作者在资源高效利用领域的研究成果	255
附录一 承担的研究课题	255
一、纵向课题	255
二、横向课题	255
附录二 发明专利	256
附录三 已出版著作	257
附录四 发表论文	257
参考文献	263

冶金资源高效利用理论

1 矿物热力学性质估算方法

1.1 概述

在资源综合利用领域，经常涉及化学反应发生的可能性以及反应进行的程度。为了计算反应的可能性与反应进行程度就需要物性的热力学数据，它不仅决定了化学反应进行的可能性和程度，而且还可以计算反应的能量变化、物相平衡等。化合物的热力学性质主要包括焓、熵、热容、吉布斯自由能等。

热力学数据可以查阅各种热力学数据手册，如伊赫·桑巴伦编著的《纯物质热化学数据手册》、J. A. 迪安编著的《兰氏化学手册》等。随着计算机技术与网络的发展，各种电子数据库也是热力学数据库的重要来源，如芬兰的 HSC、瑞典的 Thermo-Calc、加拿大的 FACT 等，这些热力学数据库给进行物相平衡计算、反应可行性判断等提供了方便。

然而，要获得化合物物性数据的一个精确测量值，往往要付出高昂的代价。同时，某些化合物的物理化学性质不稳定，其物性数据是很难用实验方法测定的。在现有的数万种无机化合物中，大部分物相的物性是未知的或不确定的。各种热力学数据手册及电子数据库也仅针对已知数据，更多的热力学数据却无从得到，这给从事冶金、材料、化工、地质、矿业等方面的研究、工程设计、生产带来了极大的不便，因此，通过理论分析和实验规律建立的物性估算方法是非常重要的。

作者根据研究实践，在复合氧化物、金属间化合物、典型离子化合物的热力学性质估算领域提出了双参数法模型，可以比较好地估算它们的热力学性质。

1.2 复合氧化物标准熵的估算

对于复合氧化物的标准熵估算,最简单的估算方法是“简单氧化物熵加和法”,用氧化物的标准熵之和作为复合氧化物的标准熵,这种方法误差较大。张衡中等提出了“修正简单氧化物熵加和法”,用以估算复合物的标准熵,此法的估算精度比“简单氧化物熵加和法”要高,但是由于在建立模型中,使用的复合氧化物的数据较少,“修正简单氧化物熵加和法”的精度难以保证,比如 $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 的标准熵只有 $175.56\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (298K),但是用此模型的估算值却为 $200.86\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,误差达到 $25.2\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。国外也有一些关于复合氧化物的标准熵的估算方法,如拉蒂默(Latimer)的“离子加和法”和雅斯米尔斯基法(Yatsimirskii),但精度也不高。离子束缚模型可用来估算硅酸盐的标准熵,它属于半理论半经验模型,估算二元硅酸盐的标准熵的精度较高,对于三元硅酸盐的标准熵的精度已不容易保证。上述各种估算方法中,简单氧化物都属于固态,因此无法估算由气体氧化物(如 CO_2 、 SO_3 等)和固体氧化物之间形成的复合氧化物(如硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐等)的标准熵。

作者建立的双参数模型,可用来估算各种体系的二元复合氧化物的标准熵,其估算精度要明显高于前述各种方法。同时,用本模型还可估算三元复合氧化物的标准熵。

1.2.1 二元复合氧化物标准熵的双参数模型建立

对于复合氧化物, $a\text{M}_m\text{O}_x \cdot b\text{N}_n\text{O}_y$, M_mO_x 和 N_nO_y 为简单氧化物, a 和 b 分别为它们的系数。假定 $a\text{M}_m\text{O}_x \cdot b\text{N}_n\text{O}_y$ 的标准熵 $S_{298}^\ominus$ 由两部分组成,一部分为简单氧化物的贡献熵,另一部分为简单氧化物间的相互作用熵,其表达式如下:

$$S_{298}^\ominus = aA + bB + \frac{ab}{a+b}(A' + B') + D \quad (1-1)$$

式中 A, A' —— M_mO_x 的参数;

B, B' —— N_nO_y 的参数;

D ——常数。

由于每个氧化物均含有两个参数,因此将此模型称为“标准熵的双参数模型”。模型中的参数需要利用已知二元复合氧化物的标准熵通过回归方法求得。

双参数模型中参数的求解需要利用已知二元复合氧化物的标准熵,因此二元复合氧化物标准熵的数据是否全面、准确、充分直接关系到模型的可靠性。作者

在多种无机物热力学数据手册中查得 253 个二元复合氧化物的标准熵数据, 涉及 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 CO_2 、 B_2O_3 、 SO_3 等 39 种简单氧化物, 相当于每个氧化物拥有 12.97 个数据, 因此从统计学角度来看, 足够的数据可使回归统计更具有可靠性。在这些二元复合氧化物中, 硅酸盐占 46 个、钛酸盐占 25 个、铝酸盐占 25 个、硼酸盐占 19 个、磷酸盐占 12 个、碳酸盐占 19 个、硫酸盐占 25 个、钨酸盐占 16 个、钼酸盐占 11 个、铁酸盐占 13 个、钒酸盐占 9 个。而已知数据过少的氧化物, 如 Ga_2O_3 、 Cu_2O 、 V_2O_3 、稀土氧化物等, 均未包括在本模型中。在回归统计中, 需要计算平均标准差 S 和相关系数 R , 用以考察模型的可靠性和估算误差。 S 愈小, 表明估算误差愈小; R 愈接近 1, 表明模型的可信度愈高。 S 和 R 的计算公式分别为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 1}} \quad (1-2)$$

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (1-3)$$

式中 y_i 、 $\hat{y}_i$ ——分别为某个二元复合氧化物的标准熵和估算熵;

$\bar{y}$ ——所有二元复合氧化物的标准熵平均值。

通过上述求解, 能够得到 39 种氧化物的 A 和 A' (见表 1-1) 及常数 D ($-8.932\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 298K)。利用这些数据可以估算出 253 个二元化合物的标准熵, 估算的平均误差为 $4.35\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 相关系数为 0.998。可见, 从统计学角度来看, 双参数模型是非常可信的。253 个数据的标准差 $S = 5.55\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 其中误差大于 $3S$ ($16.65\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 的数据只有 1 个 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 的误差为 $19.46\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 占总数据的 0.40%; 大于 $2S$ ($11.1\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 只有 13 个, 占总数据的 5.18%; 大于 $1S$ ($5.55\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 的有 81 个, 占总数据的 32.27%。数据的误差符合正态分布。简单加和法的平均误差为 $9.90\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 看起来不高, 但是此方法的标准差 S 却达到 $20.32\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。修正简单加和法的平均误差为 $6.20\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 标准差为 $8.48\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 因此, 它的估算精度要高于简单加和法, 但是标准差 S 要比双参数模型高得多。从误差的正态分布图 (见图 1-1) 可直观地看到, 双参数模型的误差最为集中, 而简单加和法的误差最为分散。离子束缚模型可估算二元硅酸盐的标准熵, 标准差为 $7.84\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 简单加和法的估算误差的标准差为 $12.15\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。双参数模型估算时, 标准差仅为 $4.40\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 这一指标远优于离子束缚模型和简单加和法 (见表 1-2)。

表 1-1 简单氧化物的 A 和 A' (298K) ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

氧化物	A	A'	氧化物	A	A'
Ag_2O	132.80	0	MoO_3	78.799	15.067
Al_2O_3	52.414	31.285	N_2O_5	148.518	0
B_2O_3	39.039	34.581	Na_2O	77.255	21.972
BaO	73.195	6.739	Nb_2O_5	134.628	0
BeO	19.579	-21.056	NiO	25.756	35.944
CO_2	13.112	67.976	P_2O_5	120.659	-17.386
CaO	40.282	13.967	PbO	70.169	21.605
CdO	65.835	0	Rb_2O	126.773	6.384
CoO	75.359	-42.999	SO_2	68.461	0
Cr_2O_3	109.911	-40.25	SO_3	54.678	33.288
CrO_3	96.656	0	SeO_2	60.400	0
Cs_2O	157.916	0	SiO_2	36.089	11.159
CuO	28.36	49.29	SrO	55.987	3.452
FeO	66.106	-22.446	TiO_2	46.434	11.478
Fe_2O_3	68.036	69.989	UO_3	99.535	0
HfO_2	59.360	0	V_2O_5	132.684	20.448
K_2O	103.44	20.01	WO_3	97.732	-22.719
Li_2O	31.845	37.304	ZnO	45.252	11.556
MgO	27.861	8.106	ZrO_2	55.077	0
MnO	80.347	-51.354			

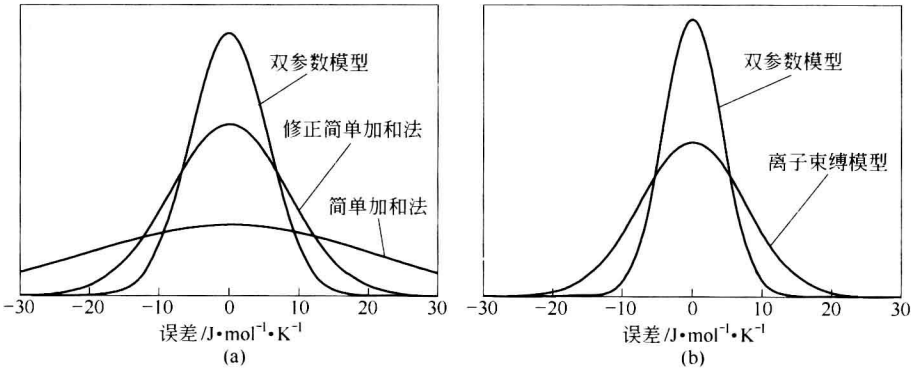


图 1-1 各种方法估算的标准熵误差的正态分布

(a) 双参数模型与修正简单加和法、简单加和法的比较；(b) 双参数模型与离子束缚模型的比较