

· 魏寿昆院士科技著作选编 ·

冶金过程 —— 物理化学导论

魏寿昆 著

YEJIN GUOCHENG
WULI HUAXUE DAOLUN



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

北京科技大学教育发展基金会、魏寿昆科技教育基金资助出版

魏寿昆院士科技著作选编

冶金过程物理化学导论

魏寿昆 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2015

内 容 简 介

本书是魏寿昆院士关于冶金物理化学的讲授提纲,最初成稿于1984年。当时,魏寿昆院士应中国科学院徐采栋院士之邀赴贵州讲学,亲自整理、编写了关于冶金过程物理化学导论的提纲。这个提纲成为冶金过程物理化学学科进展中的宝贵资料,本书就是根据这个提纲整理、编纂而成的。

本书的主要内容包括:概论、自由能的计算、自由能的运用、多反应的平衡及计算机应用、热力学平衡稳定区图、微观动力学及宏观动力学、冶金过程动力学与冶金反应工程学,共七章。本书语言精练、内涵丰富,对基础理论概念和研究问题的方法具有导向作用。

本书可供冶金等相关专业高校师生、科研人员和生产技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金过程物理化学导论/魏寿昆著;曲英,张建良主编.
—北京:冶金工业出版社,2015.4

ISBN 978-7-5024-6904-7

I. ①冶… II. ①魏… ②曲… ③张… III. ①冶金
过程—物理化学 IV. ①TF01

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第069408号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 任静波 李 梅 李培禄 美术编辑 彭子赫

版式设计 孙跃红 责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6904-7

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

2015年4月第1版,2015年4月第1次印刷

148mm×210mm;4.875印张;125千字;137页

25.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

《魏寿昆院士科技著作选编》

编 纂 组

顾 问 张寿荣 殷瑞钰 徐匡迪

罗维东 徐金梧 张欣欣

组 长 姜 曦 张建良

副组长 曲 英 朱元凯

成 员 林 勤 魏文宁 张立峰

宋 波 张百年 耿小红

于成文 吕朝伟 王广伟

《冶金过程物理化学导论》

编 纂 组

主 编 曲 英 张建良

副主编 姜 曦 林 勤

编 委 朱元凯 魏文宁 王广伟

韩宏亮 刘 芳 吴世磊

序 言 一



近期冶金工业出版社在北京科技大学教育发展基金会和魏寿昆科技教育基金会全额资助下，将30年前魏先生应邀去贵州讲课的油印稿讲义，经北京科技大学张建良教授、曲英先生、林勤教授悉心整理，中国钢铁工业协会姜曦博士精心策划，编纂成《冶金过程物理化学导论》一书，成为《魏寿昆院士科技著作选编》之一付诸出版，并邀我作序。作为晚辈，惶恐万分，实不敢当此重任，但因素仰先生之学养深厚、高风亮节，毕生奉献于杏坛，培育出吾辈数代冶金工作者，作为60年前的学生理应把它作为再一次聆听先生传道、授业的机会，就先捧起书稿一页页地读了起来。通过这本朴实无华、简明扼要的教材，先生严谨的学术风范和讲课时声音洪亮、字字珠玑、循循善诱的音容仿佛又一次浮现在我的眼前。

回忆起 1954 年我刚入北京钢铁学院时，负责迎新工作的高年级同学就告诉我们，学冶金的一定要学好物理化学这门专业基础课，而且从他们的口中得知，受大家敬仰的教务长魏寿昆先生就是这方面的大师。等到二年级下学期学了物理化学课才知道，真正把冶金过程与物理化学联系起来，只有一百年左右的历史，它始于 1925 年英国法拉第学会 (Faraday Society) 召开的炼钢物理化学国际会议。稍后的 1932 年，德国申克 (H. Schenck) 编写的《钢铁冶金过程物理化学导论》出版 (1934 年又出版了第二卷)。20 世纪四五十年代这方面研究工作的重心转移到美国，在麻省理工学院 (MIT) 奇普曼教授带领下集聚了庞大的博士生团队，可谓是群英荟萃，其中包括后来成为日本著名冶金学者的不破祐 (Fuwa) 和瑞典皇家工程学院 (KTH) 冶金系主任艾克托普教授 (Sven Ektorpe) 等，他们为冶金过程的物理化学研究作出了重大的贡献。例如，通过实验室的平衡试验测得了 1600°C 、1 个大气压下碳氧平衡时钢中的“碳氧积”，还对不同脱氧剂 (Si、Mn、Al、Ti 等) 的脱氧常数进行了测定，并进而提出金属溶液中元素的活度及其相互作用系

数。这些成就直到今天都是冶金过程热力学的经典。而冶金过程的反应速度与限制性环节的研究则要到 20 世纪 50 年代后期才渐成研究的重点，到了 70 年代冶金过程动力学的研究，开始从经典的化学反应动力学中分子的扩散传质、反应速度的质量作用定律等“微观”动力学，转向联系冶金实际，进入到在特定的冶金反应容器（转炉、钢包等各种精炼设备）中高温熔体（渣、钢）的热量、动量、质量传递，并导入“化学反应工程学”的概念，把这类“中观”的冶金动力学称之为“冶金反应工程学”，并以此作为冶金过程反应数学模型和冶金反应容器设计的基本判据和“中间体”。

可以毫不夸张地说，是物理化学在冶金过程的应用，或者准确说是冶金工艺因为有了物理化学的理性指导，才从古老的技艺蜕变成一门工程科学。从此冶金不再是师徒相承、口手传授的秘笈和手艺，而是可预测、可控制、可复制的、稳定的、有理论基础的工程科技。在信息化与工业化互相融合，传统制造业走向智能制造的今天，这一点尤其重要。可以说，没有冶金过程物理化学的指导，就不可能实现冶金过程的自动化和智能化。

魏寿昆先生被日本不破祐教授称为“中国冶金物理化学的泰斗级人物”，在学术上十分严谨，以至于在20世纪80年代初中日钢铁学术交流的日方教授都有点“怕”他提问。同时魏先生的治学严谨和俭朴生活却不乏情趣，记得在50年代北京钢铁学院西饭厅的周末舞会上，总能看到先生穿着洗得褪色但熨烫笔挺的中山装，和师母庄重而默契地翩翩起舞。通常是自舞会开始一直跳到结束，曾被当时的师生誉为“钢院一景”。而在周一到周五的晚上，背着书包去教室楼上自习的同学，则都会看到他夹着笔记本去图书馆翻阅国内外资料时那步履矫健的身影。

这本纪念性的专著原本是想在魏寿昆先生108岁生日前出版，作为学生们的寿礼，但先生却于107岁驾鹤西去，没能如愿，使人扼腕。斯人已逝，风范永存。先生的学养与品德永远激励吾辈后侪，做一个像他那样热爱祖国、勤奋治学、严谨求实的中国知识分子。

徐匡迪
二〇一五年元月

序 言 二



魏寿昆院士是我们高山仰止的著名冶金学家，中国科学院资深院士。他是中国冶金科学界的一代宗师、学界泰斗，桃李满天下。我有幸于 1956 年作为一名大学三年级的学生，听过魏先生一学期授课，当时的情景至今仍历历在目。先生严谨的学风、缜密的思路、理论联系实际的风格以及略带天津口音的朗朗之声，各种动人的画面，至今仍记忆犹新。

近日，收到先生所著《冶金过程物理化学导论》样稿，这是《魏寿昆院士科技著作选编》之一，是 20 世纪 80 年代魏先生应徐采栋院士之邀赴贵州的授课提纲，出版此书具有纪念意义。蒙北京科技大学教育发展基金会之厚爱，要求我代为作序。对于我来讲，真是诚惶诚恐，同时又有些矛盾的心理：一方面，我只是受教于先生门下的学生之一，焉能

有此资格!？另一方面，先生今年已是 107 岁高龄，是全国健康在世年龄最长的院士，出版先生的科技著作选编是业界、学界共同之愿望，找些人写些认识也是必要的，因此斗胆尝试讲些体会和感言。

该书取名为《冶金过程物理化学导论》，既有学术价值，又具高级科普的意义，其中引导、指导、导向的意味很重，包括了概念引导，基础理论认知的引导，基本方法的指导，特别是研究问题、思考问题的导向。

我感到作为冶金科技的从业者，应该特别重视学习和体会本书概论的内容。先生以 6 页笔墨撰写了概论，研读之余，我们可以体会到他老人家宽阔的视野，渊博的学识领域，高度睿智的概括能力，颇具大家风范。在概论中，先生从冶金流程开始导入，到冶金过程（物理过程、化学过程），再到冶金过程物理化学，概念清晰、层次分明、循循善诱，引人入胜。概论介绍了自 1925 年英国法拉第学会（Faraday Society）召开炼钢物理化学国际会议开始，冶金物理化学的发展进程以及一些重要的人物，具有厚重的历史感和知识积淀、理论构建的轨迹，并启发人们如何认识和思考学科的发展进程

和方向。今天读来仍有裨益，且引人深思。

先生在该书中强调：“冶金过程物理化学对促进冶金工业发展、提高冶金产品质量、增加冶金产品品种、发展冶金新技术及探索冶金新流程等方面多年来起着重要的作用”，可见先生特别强调理论联系实际的风格，同时又贯穿了从宏观到微观和从微观到宏观的哲思。

本书作为《导论》，其中2~6各章的特点是讲义性的，讲述了各类自由能的计算、自由能的运用、多反应的平衡及计算机应用、热力学平衡稳定区图、微观动力学和宏观动力学。内容极为精炼，简要的理论概述之后，通过应用实例的计算进行讲述，其中渗透着方法与应用的对象。这种言简意赅而又内涵丰富、提纲挈领的阐述方法，堪称精要，此乃知识渊博、学养深厚之学术大师的凝练之作。

本书第7章讨论冶金过程动力学与冶金反应工程学，提出了重要的概念和观点。特别强调冶金过程动力学和冶金反应工程学两者的概念不能混淆；指出冶金过程动力学是一门带有理科性质的应用基础科学，冶金反应工程学则属于工科范畴的工程科学，它必须联系生产实际，注重经济效益；教导我

们必须具有生产观点及经济观点；告诫我们，无目的的、空想不联系实际而又难以验证的数学模型是劳而无功的。

通观全书，足见先生知识渊博、学养深厚，切入问题之精当，解决问题之简约，既有学者之识，又有哲人之思。记得在 1994 年中国工程院成立之初，清华大学张光斗院士曾对我讲：“你的老师魏寿昆先生是北洋大学第一才子，他在北洋大学期间各门考试成绩平均分数在 94 分以上，没人能超过这个纪录”。我为有机会受教于魏先生门下而庆幸、自豪。今读此书，进一步感受到魏先生学识和品格的过人之处。

仁者寿，祝愿先生如兰之馨悠长，百岁高龄康泰。

殷瑞钰

2013 年 12 月 20 日于北京

目 录



1 概论	1
2 自由能的计算	7
2.1 化学反应的自由能	7
2.2 物质的标准生成自由能 $\Delta_f G^\ominus$	17
2.3 相变自由能	28
2.4 溶解自由能	30
3 自由能的运用	33
3.1 活度的影响	34
3.2 温度的影响	36
3.3 压力的影响	47
3.4 添加剂的影响	53
3.5 成核条件的影响	53
4 多反应的平衡及计算机应用	57
4.1 平衡常数法	57

4.2	平衡体系的最小自由能方法—— 计算机的应用	62
4.3	同类型的多反应的顺序及平衡	71
5	热力学平衡稳定区图	81
5.1	化学反应的 $\lg K$ 对 $\frac{1}{T}$ 关系图	81
5.2	化学反应的 $\lg K$ 对 $\lg p_{O_2}$ 关系图	85
5.3	$\lg p_{SO_2}$ 对 $\lg p_{O_2}$ 关系图 (又称 Kellogg 图)	88
5.4	电位 E 对 pH 关系图 (Pourbaix 图)	92
6	微观动力学及宏观动力学	97
6.1	反应速度及反应级数	97
6.2	反应机理	99
6.3	反应速度常数及反应级数的确定	102
6.4	冶金过程动力学	104
6.5	传递现象与边界层	109
6.6	反应的综合速度式	117
7	冶金过程动力学与冶金反应工程学	126
7.1	化学反应工程学	126
7.2	冶金反应工程学	130
	作者致谢	133
	后 记	135

1 概 论

首先介绍一些有关冶金过程物理化学的基本概念与发展。

(1) 冶金流程。任何提炼冶金的流程包括两部分：

- 1) 冶金物料，包括原料、产品、半产品及废品；
- 2) 冶金过程，包括物理过程及化学过程。

硫化铜矿提炼流程图见图 1-1。

(2) 冶金过程。冶金的物理过程主要是由物质相的转变，物质的转移、输运和分离所造成，这些过程可称作单元操作 (unit operation)。冶金的化学过程都伴有化学反应发生，因此可以称为冶金的化学反应过程或简称为单元过程 (unit process)。

1) 物理过程：包括蒸发、蒸馏、升华、凝聚、熔化、凝固、结晶、熔析 (liquation)、溶解、过滤、吸附、去气、溶剂萃取、物质扩散、流体输运以及选矿过程中的破碎、细磨、筛分、重力分选、磁选、浮选、电场分选等。

2) 化学过程：包括燃烧、煅烧 (calcination)、焙烧、烧结、氯化、造钼熔炼、造渣、还原熔炼、氧化吹炼、氧化精炼、浸取、离子交换、沉淀、电解等。炼钢精炼的四脱，即脱硫、脱磷、脱氧以及脱碳都是化学过程。这些反应绝大部分是氧化还原反应，另有合成、分解以及置换反应。

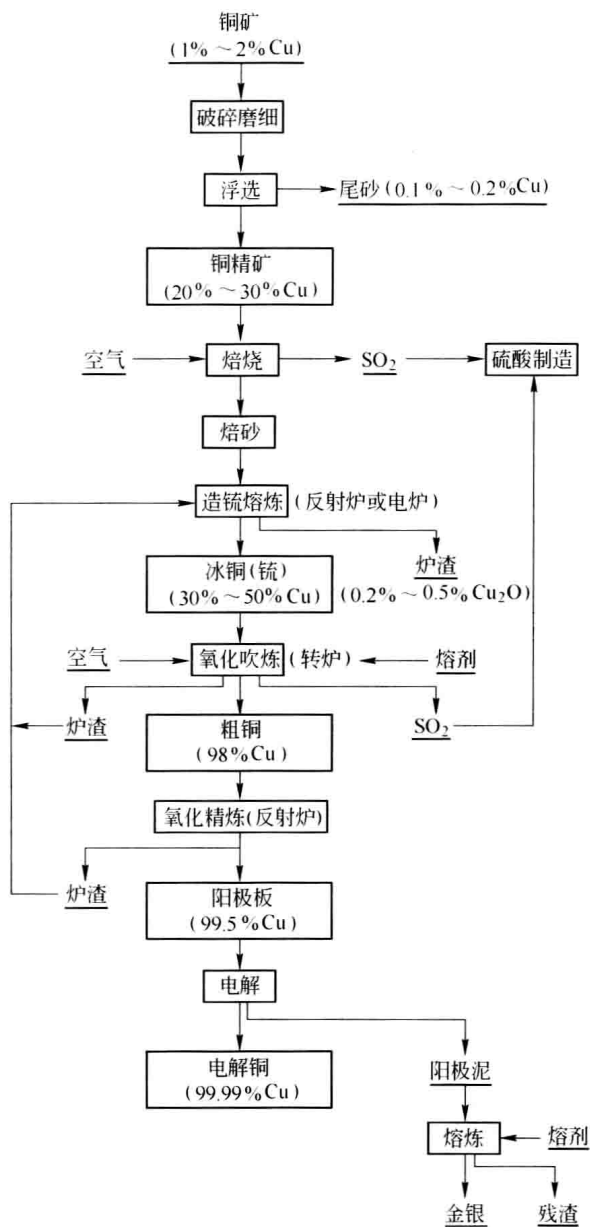


图 1-1 硫化铜矿提炼流程图