

梁伯高 主編

治 金 譯叢

黑色冶金物理化学

第一輯

76.2
507
1:2

目 录

- 一、冶金过程物理化学原理方面的研究 (1)
- 二、用 CO、H₂ 及其混合气体还原鐵的氧化物 (4)
- 三、氧化鐵还原过程的动力学 (18)
- 四、鐵液中元素的热力学相互作用参数 (29)
- 五、液态鐵-碳合金內成分的活度 (50)
- 六、1,600°C 到 2,100°C 間石灰-氧化鋁-氧化硅熔体
的粘度 (57)
- 七、碳-氧在液态鐵里的反应速度 (75)
- 八、金属脱氧过程动力学 (92)
- 九、鋼液脱硫热力学 (103)

32432/25



一、冶金过程物理化学原理方面的研究

A. M. Самарин

由于苏联各工业企业和科学研究机关的試驗室研究工作普遍展开，目前已获得足够可靠的有关金属与炉渣熔体組份热力学活度的資料，并創制出很完善的方法来实验測定这种熔体的結構以及量度其表面能。

研究工作的結果为进一步改善从天然原料提取金属、精炼金属与合金及提高冶金过程产物的质量，并为认真地改进技术經濟指标开辟出新的途径。

規定冶金过程物理化学方面的基本研究时，必須注意到冶金工作者現在拥有的新工具以及冶金工业所面临的新任务。

氧和天然气是在冶金工作者支配下的新工具。合理而有效地利用氧化剂、燃料和还原剂保証高炉与炼鋼设备生产率的显著提高，同时，降低物料的消耗，首先是焦炭的消耗，并能生产有害杂质含量更低的鋼。

冶金工作者面临的主要新任务，首先是要获得超純金属与合金，然后，以此为基础，根本上改进鋼与合金的性能。

缺乏超純金属，既会妨碍順利地发展現代科学技术，又不能测定金属本身的真实物理化学常数。

为了根本改变在以非常高速旋转的、在高和超高温度与压力下操作的机器构造和各种结构的建筑，必須創制超高强度鋼与具有特殊性能的合金。要完成此項任务必須提高鋼与合金的耐用^{*}性；而且目前只有如此，才能解决若干現代的重大科学問題，最后方能保証在国民經濟中节约大量資金。

* 原文 *стоимости* 似应为 *стоимости*——譯者注。

探寻进一步强化运用中的冶金方法和創造新的、更完善的冶金方法的途径,以及根本改进金属、钢与合金的质量的途径,必須規定在工业实践中运用完全沒有采用过的或仅在有限范围内采用过的新方法。

此外,还討論过,在冶金实践 中,采用所謂“中間設備”的合理性。许多人认为鋼鐵生产方法的强化,只能靠扩大高炉和炼鋼设备來保証。无疑地,这是有效的,但是并无一种可以解决一切問題的方法。例如,在高炉內可以用克里沃洛格鐵石英岩炼出生鐵,但此时,决不能保証冶炼炉的高度生产率,而且只能在消耗大量焦炭和补加熔剂时炼出生鐵。

苏联冶金工作者的功績在于毫不顾虑地使用采矿——选矿联合工厂以及燒結工厂等“中間設備”。克里沃洛格鐵石英依然充当起初的原料,但是由于富选与从精矿粉制成熔剂性燒結矿的結果,即能在同样的高炉內以外国冶金工作者尚未达到的技术經濟指标炼出生鐵。

現代冶金需要能用最少的热量、能量和材料的消耗保証获得規定性能产品的成套设备。可能把冶金过程分开来,以便在个别设备中,以极高的速度实现个别冶金过程。每一阶段的决定应考虑到最完全和最快地实现它的物理化学条件。

在工业实践中扩大采用低的和超高的压力与低氧化性气氛具有重大意义。这意味着在冶金工厂中广泛运用真空处理鋼液、真空中或惰性气氛中浇注鋼与合金、真空炉内(感应炉、电弧炉、电子轰击炉)熔炼和浇注鋼与合金、真空中还原金属氧化物与其他化合物的方法获得金属与铁合金、真空中金属与合金的脱碳、真空中各种化合物的分解以及杂质的蒸发。

扩大采用各种連續澆鋼的方法和炼鋼生产中依靠改进鋼錠結構,减少廢品,保証显著地改善技术經濟指标和提高鋼的质量。

合理地运用补助中間設備,首先是在炼鋼设备內进行精炼以前,处理鐵液。炼鐵时,进行炉外脱硫使高炉的生产率得到提高,焦炭和熔剂的消耗有所降低。无论是炉外脱硫抑或是預行精炼生鐵以脱硅与部分脱碳,均能增进炼鋼设备的生产率与降低材料和燃料的消耗。

显然,为了預先轉化用于高炉和炼鋼炉內的天然气体,需要一些补助设备。

确定冶金反应热力学函数和研究它们的动力学，肯定金属与炉渣熔体组元活度变化的真实原因，以及探明炼钢过程中表面能的意义和作用，均属研究者的重要任务。

没有真空反应动力学的研究决不能保证真空冶金的迅速发展，而且应当特别注意碳氧间相互作用的反应。

其次，必须寻求方法以消除真空炉内和钢液的真空处理设备内金属与炉衬的相互作用。

金属熔体中“低氧化物”[субокислов] 的存在已经得到公认。因此研究阐明“低氧化物”在真空炉内精炼金属与合金过程中的作用具有重要意义。所得结果成为确定这些过程主要参数的原始根据。

最后，应当寻求在真空中分解各种化合物，而后进行蒸馏，以获得金属的新操作方法。

为了进一步改善连续浇注和轧制，研究金属熔体的结构和寻求改变它的方法实属重要。规定最适当的控制钢与合金结晶结构的方法亦有不小的作用。

在拟定的方向上，发展研究工作有助于提高苏联冶金科学达到更高的水平，并将促使科学技术加速发展。

[译 之译自 Вестник академии наук СССР 2, 35~37 (1962)]

二、用 CO、H₂ 及其混合气体 还原鐵的氧化物

Л. Н. Руденко, С. Т. Ростовцев

关于用 CO 和 H₂ 还原鐵氧化物还原速度的比較研究，人們已經進行过不止一次了，但是，所得的結果還未能一致。这种情况是由于在某些阶段上进行的以及由一系列环节所构成的还原过程的复杂性所造成的。

当温度改变时，过程阶段的更迭，以及当过程从动力学范围过渡到扩散范围时，不仅会使氢还原速度(v_{H_2})与一氧化碳还原速度(v_{CO})之間的对比关系发生数量上的改变，而且会使上述关系起着质的变化。

启发洛夫(Г. И. Чуфаров)和达基夫斯卡娅(Е. П. Тагиевская)^[1]在研究低压下还原小立方块的天然磁铁矿和赤铁矿时指出：氢保证了过程很大的还原速度，还原磁铁矿时 v_{H_2}/v_{CO} 在 500°C 为 20, 800°C 为 10；而在还原赤铁矿时，500°C 为 15, 800°C 为 6。当 H₂ 加入到 CO 中时，则在从純 CO 到純 H₂ 的整个組成範圍內，还原速度隨之而單值的增大。

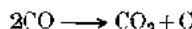
卡尔馬秦(В. И. Кармазин)^[2]曾經确定，还原 Fe₂O₃ 到 Fe₃O₄， v_{CO}/v_{H_2} 在 450°C 为 1.5, 500°C 为 1.0 和 550°C 为 0.7~0.5。

洛伊傑(В. А. Ройгер)及其同事們^[3]曾觀察到，在 200~300°C 温度范围内用一氧化碳还原 Fe₂O₃ 有很大的还原速度，莫斯科維契娃(А. И. Москвичева)和启发洛夫^[4]也得到过类似的結果。但是，同是还原 Fe₃O₄，根据这些研究者的数据，在 275°C 时以用氢还原进行得快些。

本文說明用一氧化碳、氢以及其混合气体还原鐵的氧化物的研究結果。本文中采用我們以前研究还原鐵矿石料柱所用的方法之一^[5]。試驗裝置經過部份的改变，以合乎用氢和用一氧化碳的还原。裝入反

应套管中的矿石料柱，高 80 毫米， $\phi 20$ 毫米，分成 10 节。

在氧还原试验中，为了进行动力学的测量，用两个流量计就够了。分别设在气体通入反应空间之前和水蒸汽冷凝之后。但是，在用一氧化碳还原的情况下，使过程的控制复杂起来，因为一氧化碳不仅消耗于还原之中，而且还按反应分解：



我们分别考虑了这两个过程的情况，采用了三个流量计，以便根据气相体积的改变来测定 CO 的分解和可以从收集的二氧化碳总量以及由 CO 分解的 CO₂ 量之间的差值来确定 CO 的还原。

实验装置示于图 1。试验是用粒度为 0.5~1.0 毫米的克里沃罗格的富矿。² 气体还原剂用量大体上为 430 标准厘米³/分钟，还原时间为 40 分钟。

研究铁氧化物还原的温度为 400°C、600°C 和 800°C。由于矿石料柱很高，因此无法在整个料柱高度上达到一致的温度，炉子中部温度高一些。根据试验，在 800°C 下最大的温差达 30°C。以上所指的是平均温度。此外，应该着重指出，所有试验中，在给定的平均温度下，改变还原剂气相成分时，矿石料柱的每个反应节的温度仍旧不变。还原的进行，用纯 CO、纯 H₂ 和用下列组成的混合气体时一样。混合气体组成为：2, 4, 10, 20, 40, 60, 80, 90, 96, 98% H₂（体积百分数）。

图 2 所示是在 400°C 时进行的一系列试验的结果之一。图 2-a 是指 5 种不同情况下（100% CO、100% H₂ 和两种混合气体）试验 40 分钟后还原度随矿石料柱高度的变化。图 2-b 是还原度与第一（按气流的方向）分层（曲线 I）以及整个矿石料柱（曲线 III）的气相成分的关系；曲线 II 表示在第 I 层中由于 CO 按反应



分解而沉积的碳黑数量。

从图 2 看出，在 400°C 下还原 Fe₂O₃ 的第一阶段，采用一氧化碳比氢有更快的还原速度。但是，用 CO 还原时由于过早的使 Fe₂O₃ 转变为 Fe₃O₄，限制了过程保持更高的总还原度，并且使下一步的还原只能

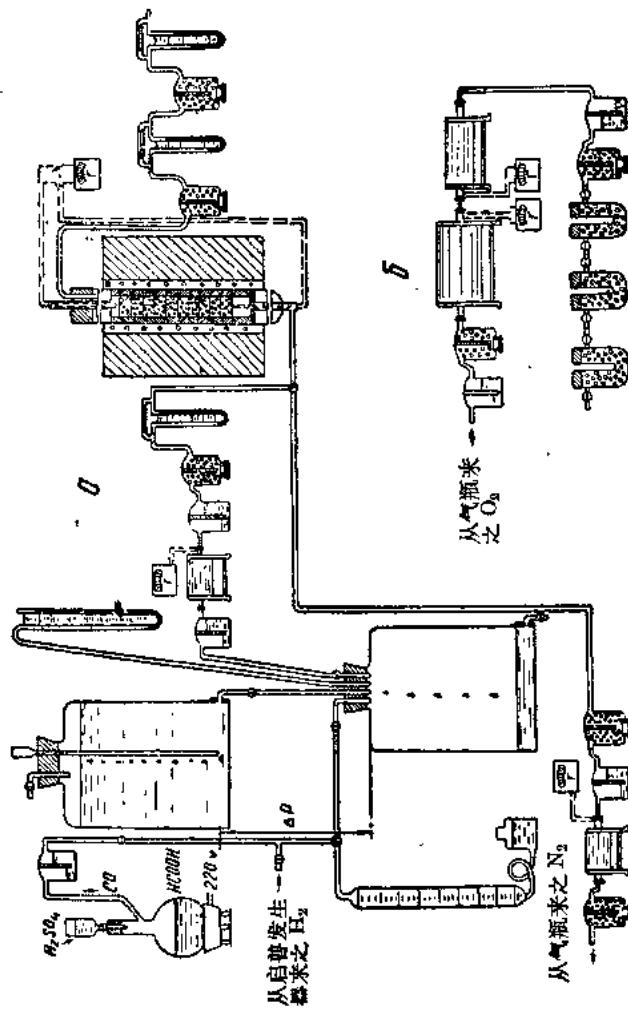


图 1 試驗裝置圖

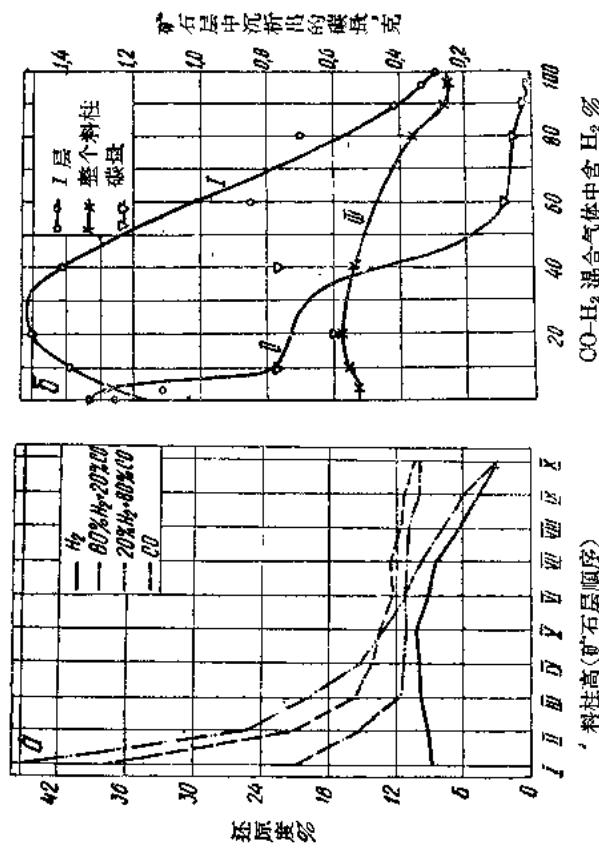


图 2 400°C 时成层还原氧化铁过程的变化与 CO-H₂ 混合气体组成的关系
a—还原度与料柱高的关系; b—还原度与混合气体中氧含量的关系

达到 35~45% 的还原度范围。

加入氢对一氧化碳低温还原速度的影响，表现出某些特殊性。例如，在最初加入 H_2 时，极显著的加速还原，而后逐步减慢（图 2-6，曲线 II）。在 20~35% H_2 处，出现速度最大值。

还原速度与 $CO-H_2$ 混合物组成关系所显示出的奇特性，我们认为是由于如下两种因素的相反作用所造成的。一方面，氢的加入使一氧化碳的分解减弱了（特别明显的是在加入 H_2 的开始阶段，如当加入 10% H_2 时，碳的沉积量几乎降低了 $1/2$ ），气体还原剂的能力相对的提高了；另一方面，氢的引入伴随着生成水蒸气，后者在 $400^\circ C$ 下剧烈的阻碍 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 。当氢的浓度不是十分高时，能有效的进行反应：



而 H_2 多半是起着好的影响。但是，在富含氢的混合气体中，水蒸气吸附阻碍的因素对还原 Fe_2O_3 过程起着主导作用。因而，在氢与一氧化碳的混合物中，有一个最适当的 H_2 浓度值。

图 2-a 指出，富集水蒸气的气体减慢了氢还原 Fe_2O_3 的反应。如在第一和第十层中，过程处于同一温度条件下，而气相中 H_2O 的含量不同，进入第一层的是纯净的氢气，所含的水蒸气最高不过 1.0~1.5%，但是，在废气中，水蒸气浓度达 ~9%，大致上可以代表第十层气相的成分。这时，第一层中还原度达到 9%，而在第十层中的还原度共计为 3%。

在用一氧化碳还原时，虽然废气中含有多量的二氧化碳（40~60%），但是 Fe_2O_3 的还原度仍然可以达到 10%，即 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 转变几乎能完成。

从而我们可以看出，在 $400^\circ C$ 把 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 时，水蒸气起着强烈的减慢作用，而二氧化碳影响要小些。这个结果与启发洛夫及其同事用完全不同的方法研究所得的结论相符^[6]。

当温度从 $400^\circ C$ 转变到 $600^\circ C$ 时，可以看得出，过程的动力学起了本质的改变。有关这方面的一系列实验的主要结果，见图 3。

在 $600^\circ C$ 下往一氧化碳中加入氢时，出现了与低温还原时相反的

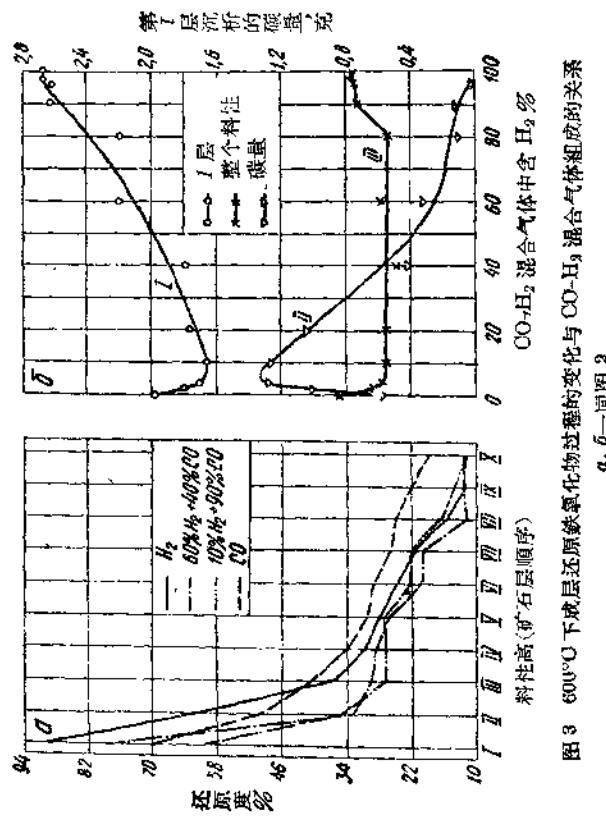


图 3 600°C 下成层还原铁氧化物过程的变化与 CO-H₂ 混合气体组成的关系

a, b—同图 2

情况，試驗指出，氬对 CO 的分解起着强化的作用。当含 10% H₂ 时，沉析出的碳量比原来的增大了 2 倍以上（图 3-6，曲綫 II）。此后，随着往 CO 中加入 H₂，相应的还原作用要減慢。在相應于混合气体中含 90% CO 和 10% H₂ 处，还原度与气相組成关系的曲綫上出現最低点。

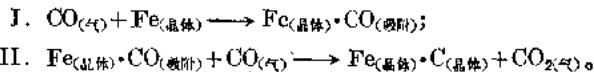
用 CO 和 H₂ 还原矿石速度之間的对比关系是饒有趣味的。譬如，在第 1 层中用一氧化碳还原时还原度（69%）要比用 H₂ 还原时低得多（90%）；而在第 10 层中，正好相反，用 CO 时还原度为 18.5%，用 H₂ 时为 12.5%，都处于比較低的水平。这些数据說明，在动力学范围内，不論在 400°C 下还是 600°C 下，CO 都要比 H₂ 更快地将 Fe₂O₃ 还原或 Fe₃O₄。其次，还可以看到，甚至是加入少量的氬也会显著的減慢这个过程的还原程度，例如，加入 4% H₂ 时，使第 1 层的还原度从 69.3% 降低到 61.0%，使第十层的还原度从 18.5% 降低到 13.9%，这是因为 Fe₂O₃ → Fe₃O₄ 轉變更緩慢的缘故。

但是，應該看到，过程的如下阶段則在氢气流中进行得快些。因为加入少量的氬对一氧化碳还原氧化鐵的阻碍作用同时还与强化反应



有关。温度 400°C 时，发生相反的影响。这可以用如下的机理来解釋。

我們认为，在鐵的催化作用下，CO 的分解是由两个环节来达成的，即 CO 活性吸附在催化剂的表面上以及其他 CO 分子夺取吸附合物的氧：

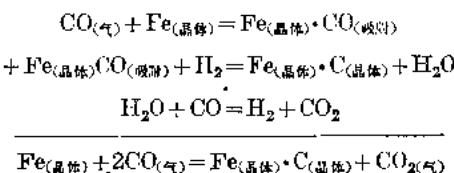


低温下（400°C），在有氬参加的还原时，过程所产生的水蒸气吸附得是如此的强烈，以致可以把一氧化碳从吸附表面上排挤出来，同时氬很少参加从吸附合物 Fe_(晶体) · CO_(吸附) 中除去氧的反应。

当温度較高时（600°C），水蒸氣的吸附作用減弱了，也就減低了对第 I 环节的阻碍，同时氬从吸附表面除去氧的作用随之增大，因而加速

了过程的第 II 环节。

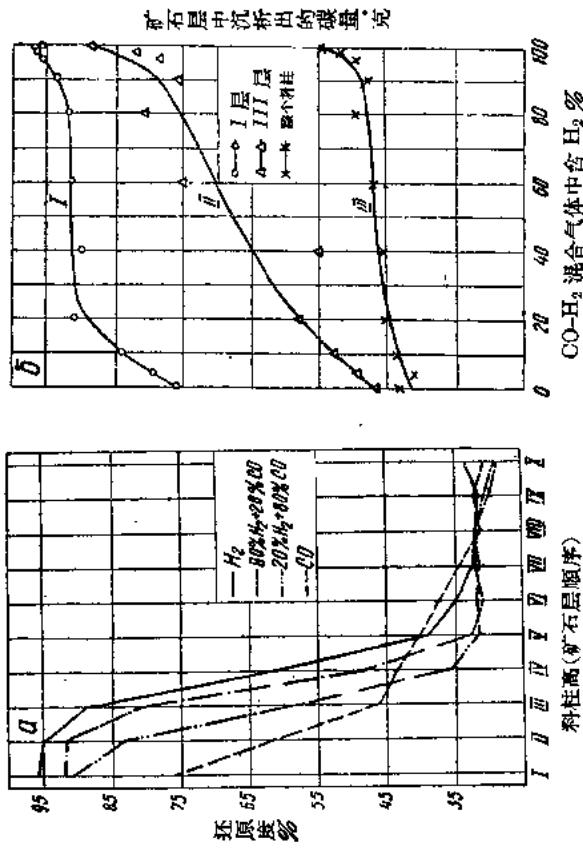
低温下加入少量的 H_2 对 CO 分解有减慢作用，而当温度升高时，则 H_2 促进 CO 的分解，这可以认为有如下步骤：



800°C 下还原铁氧化物的试验结果，列举在图 4 中。从图 4 可以看到，在还原的动力学关系上，与低温下所得的结果比较起来，有着进一步的发展。当进入过程的第三阶段 ($FeO \rightarrow Fe$) 时，在很宽的还原范围内，增加混合气体的含氢量，在从纯一氧化碳到纯氢的整个成分范围内，会单独地强化还原作用。图 4-6 曲线 I 表示在第一分层中还原的进程与 CO 、 H_2 浓度比的关系；曲线 II 表示第 III 层中过程发展的情况；曲线 III 代表整个矿石料柱的情况。在 800°C 时实际上没有发生 CO 分解出碳黑的反应。

当相当于过程进入 $FeO \rightarrow Fe$ 的转变阶段时，我们从第 III 层中可以看到，加入氢对还原有特别大的加速作用，而这时还原剂气流中反应的气体产物 (H_2O 、 CO_2) 浓度的影响已经不大了。此外，在矿石料柱上部的 4~5 层中，在靠近气流出口的那面，还原度的大小在一定程度上保持不变，大致接近于第 II 阶段转变 ($Fe_3O_4 \rightarrow FeO$) 的水平。这种情况，相当于实验经过 10~15 分钟以后，气相含有 CO_2 、 H_2O 为 30~50% 时即接近于第 III 阶段反应的平衡时的情况。

氢还原速度 (v_{H_2}) 与一氧化碳还原速度 (v_{CO}) 之间的比例关系，一般地说，可认为是受着扩散能力所决定的。在扩散范围内， H_2 比 CO 具有更高的还原速度。然而，在所述的实验条件下，过程的动力学甚至在 800°C 时基本上也未必是由扩散环节所决定。根据我们过去的研究，在合理的矿石孔隙度的条件下，当矿石的粒度达到 2~3 毫米时，在 800°C 下过程的动力学开始明晰的表现出现扩散范围的本性，而在本次实验中，我们采用的矿石粒度为 0.5~1.0 毫米。

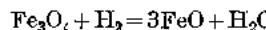


應該补充說明的， v_{H_2} 和 v_{CO} 數值之間的關係可以从觀測廢氣的成分求得。例如，在 800°C 用一氧化碳還原氧化鐵時，我們可以用 CO₂ 含量來表示反應的平衡：第一階段 100%，第二階段 71.9%，第三階段 34.7%。在相應於這個試驗類型的條件下，廢氣組成如*：在第一時期內（試驗 0~7 分鐘）——94~92% CO₂；第二期（7~27 分）CO₂ 从 92% 降低到 30%；第三期（27~40 分鐘）CO₂ 为 30~27.5%。

用氫還原時，平衡氣相中 H₂O 的濃度依據過程的階段有：I—100%；II—71.3%；III—34%。在進行的試驗中，H₂O 从第一時期的 97~93% 變到第三時期的 ~34%。

FeO + H₂ = Fe + H₂O 反應和 FeO + CO = Fe + CO₂ 反應比較起來，能更完全的接近於平衡，這是間接的證明 $v_{H_2} > v_{CO}$ 的關係。

類似的分析 600°C 試驗的結果指出，氫具有動力學上的有利條件同時還表現在還原 Fe₂O₃ 的第二階段上。當反應



和



在 600°C 平衡時，相應的氣相中含 H₂O—30.1% 和 CO₂—55.2%**。從試驗研究中可以看到廢氣成分隨時間改變的曲線有如下的情況：用氫還原第一期，廢氣含 86~83% H₂O，後一期為 30%；用 CO 還原時，第一期含 97~92% CO₂，後一期為 39~37% CO₂。

由此，我們可以得出結論：600°C 下還原 Fe₂O₃ → Fe₃O₄，以用 CO 為快；而還原 Fe₃O₄ → FeO 則以用 H₂ 為快。

在 400°C 試驗中，可以看到一些有趣的情況。這時，用氫還原 Fe₂O₃ 進行得很慢，速度几乎不變，而且經過 40 分鐘，第一階段的轉變 (Fe₂O₃ → Fe₃O₄) 還沒有完成。在整個試驗時間內，廢氣中的 H₂O 濃度一直保持在 ~9% 左右。

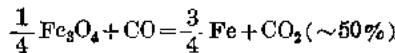
用 CO 還原 Fe₂O₃ 時，由於 CO 按反應 2CO → CO₂ + C 分解，帶來了動力學過程的複雜性。例如，試驗 20 分鐘，還原度達到 ~15% 後，以後還原度就很少變化。在最初試驗的 4 分鐘內，當 Fe₂O₃ 失去

* 由這個類型試驗得到的。

** 原文為 47.2%，可能是 55.2% 之誤。——譯者

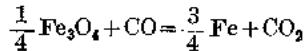
2.5% 氧后(指整个矿石料柱)，废气中的 CO_2 含量升高到 38~40%，之后，在 10~11 分钟内，从矿石料柱出来的气流，其 CO_2 浓度一直保持在 38~40% 左右；实验 15~30 分钟时， CO_2 浓度重新升高到 63%，最后，在后 10 分钟内， CO_2 浓度则有规律的降低到 56%。在 400°C 下用一氧化碳还原 Fe_2O_3 成 Fe_3O_4 时，还原速度每分钟为 0.8% (指还原度的变化)，较之用纯氢时的还原速度大 4 倍。

400°C 和 800°C 时的情况一样，只是在出现金属铁之后，才可以观察到一氧化碳的分解。这又一次证明了，对反应 $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ 而言，铁的氧化物没有催化的能力。在 400°C 还原时，由于 Fe_2O_3 按二阶段还原，使这个反应获得较早的发展，当矿石料柱的下节出现金属铁时，总的还原度即达到 9%。而后，在第一节中，CO 分解进行得特别剧烈，那里聚集了大量的铁。这时，气流中的 CO_2 浓度富集到超出下述反应平衡的范围

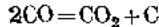


使得矿石料柱上层的部份先还原出来的铁受到氧化。

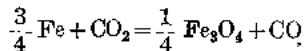
根据过程进行的程序，在下部的一些节中发生：



和



而在最后的几节中，与 CO 继续分解的同时，开始了铁的氧化：



结果，总的还原度没有增大，而废气中 CO_2 含量却降低了。

为了从消除 Fe_2O_3 (还原)过程的阶段来直接比较 CO、H₂ 还原 Fe_3O_4 与 FeO 的还原速度，我们曾经用直接转化方法制得的中间铁氧化物进行了实验，来研究还原过程(实验没有间断)。磁性氧化铁是通过二氧化碳氧化过还原的产物来制得的，氧化亚铁是用 CO—CO₂ 混合气体控制在一定范围内还原 Fe_2O_3 来制得的。

一些试验的数据列举于下表。

矿石 料柱 节	还原 Fe_3O_4				还原 FeO			
	600°C		800°C		600°C		800°C	
	CO	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂
I	73.7	103.0*	100	120.0*	22.7	26.2	48.3	72.3
II	52.8	39.5	56.4	71.4	11.7	21.7	28.6	49.7
III	21.4	26.4	35.5	49.1	9.3	20.5	12.3	15.6
IV	23.2	22.7	26.8	22.3	6.1	13.4	8.5	7.2
V	22.3	19.1	23.2	16.8	5.4	10.6	7.6	4.8
VI	20.0	14.6	13.6	9.1	3.5	6.2	6.1	4.2
	試驗時間 7 分鐘		試驗時間 3 分鐘		試驗時間 30 分鐘		試驗時間 15 分鐘	

譯者注：表中数字系取 Fe_3O_4 全部还原成 FeO 时为 100，超过 100 的数字意味着 Fe_3O_4 部份的过还原成 Fe 。

表中所列的数字，表示矿石料柱 I~VI 节，在所指的时间内 Fe_3O_4 全部还原成 FeO 和 FeO 全部还原成 Fe 所达到的。在最后 4 节中，一般的說，随节次增加还原度下降，仅个别的数据有大的偏差。后面的 4 节由于还原度数值不大，在测量上的不准确性，使得到的数据不够可靠。

上表指出，在用氢还原的情况下，600°C 和 800°C 一样，还原氧化铁的第二和第三阶段进行得快。

从这里，我们可以看出这样一种趋势，在 600°C 和 800°C 还原 Fe_3O_4 为 FeO 时，就气流中反应产物 CO_2 或 H_2O 的积集程度而論，水蒸汽对过程的延缓作用，比 CO_2 剧烈一些。这个結論与达基夫斯卡娅和启发洛夫得到的在 500°C 下 H_2O 和 CO 阻碍 Fe_3O_4 还原大体上一样的結論相符，而在 900°C 下则 H_2O 的延缓作用比較强烈。

在 600°C 下从 FeO 还原 Fe 时，二氧化碳的阻碍作用比水蒸汽較大，800°C 下 CO_2 和 H_2O 的影响看不出有明显的差別。

如果轉到还原物质的本身影响上，则会看到，与 Fe_3O_4 相比， FeO 的还原速度要緩慢得多。如，矿石料柱第 1 分层中的平均还原速度(每