



冶金丛书

冶金过程热力学

魏寿昆 编著

上海科学技术出版社

现代冶金丛书

冶金过程热力学

魏寿昆 编著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书是冶金过程物理化学的热力学部分。总计12章。第1~10章,从冶金热力学的角度出发,讨论氧化、还原、熔铸吹炼、氯化、化学迁移、炉渣与钢液反应(脱硫与脱磷)、钢液凝固(包括脱氧、晶核成长、去气及偏析)等冶金过程的物理化学原理。全书贯彻自由能的运用,广泛地利用等温方程式及活度,分析解决冶金反应的方向性及平衡态问题。第11章,阐明各种热力学参数状态图的应用;第12章,总结自由能的计算方法,除对一般冶金反应的自由能计算进行小结外,对相变自由能、溶解自由能以及各种标准态及参考态的活度计算都进行了讨论,以期对带有溶液(即冶金熔体的金属液、炉渣、熔盐等等)参加的冶金反应能进行一定的定量分析。

本书可供冶金及有关专业的工程技术人员、科研工作者和大专院校师生参考阅读;亦可作为冶金物理化学专业课部分内容的教材。

现代冶金丛书

冶 金 过 程 热 力 学

魏 寿 昆 编 著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海中华印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 13.25 字数 344,000

1980年10月第1版 1980年10月第1次印刷

印数 1—4,500

书号: 15119·2070 定价:(科四) 1.50 元

《现代冶金丛书》新版序

近世纪来，涌现出不少新技术和新测试手段，不仅有助于生产的提高，而且丰富了学科的内容。学科本身也在不断发展。一个明显的趋势是学科之间在相互影响和吸收，因而形成了不少跨学科的边缘学科和综合性学科。冶金学自不例外。

冶金学是研究金属及其合金的一门学科。其范围从采选、冶炼到加工处理直至成材。约略言之，可归纳为三个方面。即化学冶金、机械冶金和物理冶金。金属材料与无机非金属材料、高分子材料等结合成为一门新兴的学科——材料科学。冶金科学和材料科学是一脉相通，相辅相成，可以认为它们是有有机联系的孪生学科。

一百多年来，冶金从技术发展成为一门应用的科学是和它的理论与其技术本身的发展分不开的。可以转炉为例：由空气到利用纯氧和氩气等吹炼，利用电子控制整个生产过程，使生产逐步自动化；在产品检测方面，除早期的光学显微镜外，进而至于电子透视扫描显微甚至发展到超声显微镜的应用。为了掌握熔池反应的变化规律利用了物理化学原理从事理论上的探讨和研究。例如利用电化学、固体电池来检测熔池氧活度，有效地进行脱氧。又如利用矿物学和岩石学来研究炉渣和炉村的组成及变化以提高炉村的寿命等等。可以说，冶金学正在为冶金生产过程不断提供理论上的科学依据。

近十多年来，现代化的冶金工业生产要求增加品种、提高质量、降低能耗、高效率提炼低品位矿料和综合利用复合矿床等等，推动了冶金学科的科学研究和工艺试验向前发展。因此可以展望，例如：

(一) 当前金属及其合金的科研中心任务是寻求超导、超纯、

超硬以及磁流体等金属材料以适应冶金工业的发展和国防、尖端科学技术的需要，为此就必须相应地要求新的冶炼、加工、处理方法，例如利用电子束、等离子等来进行冶炼，此外如连续冶炼、炉外精炼和真空脱气等工艺技术已经或正在扩大投产；控制轧制将受到日益普遍的重视；电子的广泛应用使整个冶金生产过程完全自动化。

(二) 在理论方面，由于近年来固体物理、晶体学以及量子化学等基础理论被不断地引入冶金学领域，而数学处理的大量应用又为物理模型的量化开拓了新的途径。所有这些都使金属和合金中物理化学过程及其变化规律得到进一步阐明，有助于指导生产实践，提高了冶金学的理论水平。

(三) 新的测试手段，如：正电子淹没、俄歇谱分析、穆斯保尔谱分析等为理论的研究和生产控制提供了崭新的资料和可靠数据。显然，这一领域随着需要还在继续发展。

(四) 在生产方面，冶炼方式，一是由顶吹到底吹的过渡并且趋向顶、底同时吹炼；一是直接还原与电炉的配合。生产过程中的三连，即连炼、连铸、连轧则是一个必然的趋势，将得到进一步的改善。至于炉容量，从高炉到转炉都趋向于大容量生产。

(五) 在节约和寻求新能源方面，无疑煤的气化和液化，氢以及原子能等的利用都将被提到研究的日程上来。

(六) 此外，如对原材料的节约，配合生产程序以达到提高效率的管理制度，以及文明生产和环保问题等，都将成为冶金生产过程中值得重视的环节。

从上述简单举例，可以看出冶金科学技术的丰富内容和一些重大成就。1962年，上海科学技术出版社约请冶金科学工作者自己编写的这套《现代冶金丛书》，正是根据我国冶金科学发展的需要，有系统地反映现代冶金科学技术的成就和我国冶金工作者的研究成果，以及当前国内、外冶金科学的学术水平。丛书发行后，受到了广大读者的欢迎。现在《现代冶金丛书》决定继续重新出版。这是一项有意义而又艰巨的工作。因此，十分期望全国冶金工作

者继续大力支持和协助,使本丛书内容精益求精,更加符合广大读者的需要。我们深信:《现代冶金丛书》继续重新出版,不仅有助于冶金工作者学术水平的提高,而且也必能为我国的四个现代化作出有益的贡献!

周志宏

1980年5月

《现代冶金丛书》编辑委员会

主任委员 周志宏

委 员 (以姓氏笔划为序)

马龙翔	王之玺	王启东	田庚锡	师昌绪	孙珍宝
孙德和	许顺生	李薰	李恒德	汪显	沈华生
吴自良	杨尚灼	陈新民	杜鹤桂	张文奇	张沛霖
邹元熾	邵象华	周行健	周宗祥	周惠久	郁国城
林栋梁	柯俊	胡为柏	钱临照	徐采栋	徐祖耀
郭可信	顾翼东	黄培云	傅元庆	蒋导江	童光煦
葛庭燧	谭庆麟	魏寿昆			

3/2071/29

前 言

冶金过程热力学是冶金过程物理化学的一个组成部分。

对学习冶金(特别是化学冶金)的人来说,物理化学一向被认为是一门重要的课程;但如何运用物理化学原理解决冶金过程问题,有相当一部分人是不够熟悉的。长期以来,在高等冶金院校进行物理化学教学时,教师不善于联系冶金过程讲授,而担任冶金专业课的教师,也较少地将物理化学理论运用到冶金过程中去。作者多年来通过与冶金工厂及研究部门的科技、工程人员接触,深深感到:一方面应用物理化学解决冶金实际问题非常迫切,但另一方面又遇到不少人在解决冶金实际问题时,苦于不知如何下手运用物理化学这一得力的理论工具。产生这种现象的原因之一,在于缺乏专门书籍阐述物理化学在冶金过程中的运用。作者编写本书的目的,即在于填补这一空白区,为物理化学工作者和冶金工作者搭筑桥梁,使达到相互促进。

本书的范围只涉及到冶金过程热力学这一部分。

冶金过程中的化学反应是错综复杂的。这由于:(1)矿石中 有用金属和大量杂质(脉石)共同存在;(2)矿石有时含有多种有用金属,对每一种金属我们都希望尽可能分别提取出来加以综合利用;(3)冶炼过程中所用的燃料、熔剂及耐火材料所含的某些元素也会参加一些反应。

这里,有的反应我们需要它进行,有的反应我们不希望它进行;有的反应我们想提前进行,有的反应我们想推迟进行;某一时期希望进行某一反应,而在另一时期又希望进行另一反应;有时某些反应本来是不能够进行的,而我们则力图创造条件使它从不可能进行变为能够进行等等。面对这些错综复杂的过程,我们要利用什么手段,进行什么样的分析,才能判断化学反应发生的趋势、

方向及平衡态呢？我们又要掌握那些影响这种手段的因素，才能使我们可以按自己的意图来变更或控制反应进行的方向及平衡态，以达到预期的结果呢？

热力学分析——特别是自由能的运算——是判别、变更或控制化学反应发生的趋势、方向和达到的平衡态的手段。影响运用自由能这个手段的因素是：

1. 温度；
2. 浓度(活度)；
3. 压力；
4. 添加剂。

在温度方面作者提出“转化温度”这一名词，并强调它的意义和运用。活度是研究含有溶液参加的化学反应不可缺少的工具，在本书内予以广泛地应用。真空冶金的原理即在于利用很低的压力完成必要的冶金过程。某些化学反应需要加用添加剂以促进反应向有利的一方进行。这四种因素在本书各章节中一再运用，希望读者予以注意。为了符合实际，本书不限于引用标准自由能 ΔF° ，而更多、更广泛地运用由等温方程式求出任何其他条件下的自由能 ΔF ，便于解决实际条件下的问题。

本书涉及的内容，钢铁及有色冶金均有。涉及的冶金过程，偏重于火法冶金。对于湿法冶金的若干领域，例如萃取、离子交换等，由于它们更多地与分析化学有关，涉及到自由能的运用不多，故付阙如。

欲使任何化学反应能够顺利地进行，首先必须满足热力学的条件，这是根本的条件，但不是充足的条件。因为有的反应虽然在热力学上成立，但其速度太慢，不能收到实际效果，因而在工业上不能应用。另一方面热力学只从化学反应始末态得出结论，反应有无中间步骤，有无速度的控制性环节，热力学无法解决。反应速度及反应机理两部分内容属于冶金动力学的范畴，冶金物理化学工作者也必须熟悉掌握。冶金过程动力学一书的编写任务，将有待于日后来完成。

本书引用了必要的参考文献，但作者并不意图举出全部的有关文献。限于个人的学识领域，钢铁冶金方面论证得多一些。为了较好地说明问题，某些地方也选用了较旧的数据。书内有些地方渗入作者个人的观点及理解，是否得当，殷切希望读者提出批评性的意见。

本书的编写，曾多方面受到各冶金工厂及科研部门的科技工作者，以及北京钢铁学院有关教师的启发和鼓舞，特在此向他们表示衷心的感谢。

魏 寿 昆

北京钢铁学院冶金物化教研室

1979年10月

本书采用符号表

A	固态纯组元	F_i°	纯物质 i 的克分子自由能
a	热容 C_p 与温度 T 无关的系数	$F_{i,n}^\circ$	按拉乌尔定律计算物质 i 的标准自由能 [即浓度为 1 ($N_i=1$) 的纯物质的克分子自由能, $F_{i,n}^\circ = F_i^\circ$]
a	活度	$F_{i,m}^\circ$	按亨利定律计算物质 i 的标准自由能 (即浓度为 1% 溶液中溶质 i 的克分子自由能)
a_R	按拉乌尔定律计算的活度	$F^\circ_{\%}$	按亨利定律计算浓度为 1% 溶液中溶质 i 的克分子自由能 ($E^\circ_{\%} = F^\circ_{i,m}$)
a_H	按亨利定律计算的活度	\bar{F}_i	物质 i 在溶液中的偏克分子自由能 (即化学位)
B	固态纯组元	ΔF	自由能 (吉氏自由能也即自由焓)
B	元素沸点	ΔF°	标准自由能
B°	化合物沸点	ΔF_T°	温度 T 时的标准自由能
b	热容 C_p 与温度 T 有关的系数	$\Delta F_{\%}^\circ$	1 克分子物质生成的自由能
C	组元的数目	$\Delta F_{\%}^\circ$	1 克分子物质分解的自由能
C_i	物质 i 在溶液中的浓度	ΔF_v	晶核生成的单位体积自由能
C_0	未凝固前溶液中溶质原有的浓度	ΔF^*	晶核成长最大自由能
C_s	凝固过程中析出的固溶体内溶质的浓度	ΔF_{Δ}	1 克分子物质在界面由母体向新相转移的活化自由能
C_L	凝固过程中溶液内溶质的浓度	$\Delta F_{\%}^\circ$	以重量 1% 溶液为标准态的标准溶解自由能
$C_L^{\%}$	凝固面上溶液内溶质的浓度	$\Delta H_{\%}^\circ$	以克分子 1% 溶液为标准态的标准溶解自由能
C_p	恒压热容		
C_s	硫化物容量		
c	热容 C_p 与 T^2 有关的系数		
c'	热容 C_p 与 T^{-2} 有关的系数		
D	扩散系数		
E	电动势		
E°	标准电动势		
e_j^i	第三元素 j 对溶质 i 的活度相互作用系数 (1% 溶液标准态或无限稀参考态)		

$\Delta F_{\%}(x \rightarrow 0)$	以无限稀溶液为参考态(浓度标准为重量%)的溶解自由能	ΔH_0°	物质在绝对零温度的标准焓
$\Delta F_{\%}(克)(x \rightarrow 0)$	以无限稀溶液为参考态(浓度标准为克分子%)的溶解自由能	h	Planck 常数
$\Delta F_{H(N \rightarrow 0)}$	以无限稀溶液为参考态(浓度标准为克分子分数)的溶解自由能	I	新相出现的频率,即每单位时间单位体积母液中出现
\mathcal{F}	法拉第常数	I	的晶核数
f	自由度的数目	I	积分常数
f_i	物质 i 在溶液中的活度系数, 1% 溶液标准态或无限稀参考态(溶液除溶剂及溶质 i 外, 尚有其他溶质, 即溶液由三个或更多的物质组成)	K	平衡常数
f'_i	同上定义, 但溶液只由溶剂及溶质 i 组成, 是一个二元系溶液	k	Boltzmann 常数
f''_i	溶液中第三元素 j 对溶质 i 的活度系数的影响, 1% 溶液标准态或无限稀参考态	k	偏析系数即平衡分配比
g	气态	k'	实际分配比
g	凝固率	L	液态溶液
H_T	温度 T 时的焓	$L_{熔}$	熔化热
ΔH°	标准焓, 标准状态下的生成热或反应热	$L_{蒸}$	蒸发热
ΔH_T°	温度 T 时的标准焓, 温度 T 时标准状态下的生成热或反应热	$L_{转}$	相变热
ΔH_0	积分常数	l	液态
		M	克分子量
		M	溶质元素
		M	组元结合生成的化合物
		M	元素熔点
		M°	化合物熔点
		M_1	溶剂的克分子量
		M_2	溶质的克分子量
		m	脱氧常数, 即氧及脱氧元素的平衡活度积
		m'	氧及脱氧元素的实际活度积
		N_i	物质 i 的克分子分数
		N_{i+}	离子 i 的克离子分数
		n	参加电化学反应的电子数
		n	每单位体积母体的克分子数
		n_i	物质 i 的克分子数
		Σn_+	正克离子的总数
		Σn_-	负克离子的总数

P	相的数目	W	液相物质的重量
p	产物	W	不同相物质的总重量
p	压力	x	浓度百分数
p°	碳氧反应平衡时 CO 的分压力	x	距凝固面的距离
p_R°	纯溶质 ($N=1$) 时的蒸汽压	$[i]$	溶于金属液中的物质 i
p_H	在 1% 溶液中溶质的蒸汽压	(i)	溶于炉渣中的物质 i
p_H	纯溶质符合亨利定律时假想的蒸汽压	α	过饱和度
R	气体常数	α	固溶体
r	反应物	β	固溶体
r	相关系数	γ	固溶体
r	半径	γ_i	物质 i 在溶液中的活度系数, 纯物质标准态
r_j^*	不稳定晶核的最大半径	γ_i°	溶质 i 在 1% 浓度溶液或无限稀溶液中按拉乌尔定律计算的活度系数
r_i	二级的活度相互作用系数 (亨利定律)	δ	边界层厚度
$r_i^{i,h}$	二级交插的相互作用系数 (亨利定律)	e_j^i	第三元素 j 对溶质 i 的活度相互作用系数 (纯物质标准态)
S	面积	ρ	密度
S	溶液中溶质量	ρ_i^i	二级的活度相互作用系数 (拉乌尔定律)
S_0	未凝固前溶液中原有的溶质量	$\rho_i^{i,h}$	二级交插的活度相互作用系数 (拉乌尔定律)
S°	标准绝对熵	σ	表面或界面张力
ΔS_T°	温度 T 时的熵	θ	接触角
s	固态	ν	离子的电荷数目
T	绝对温度	ν	化学反应方程式中物质的系数, 即参加化学反应的物质的克分子数
T°	元素相变点	ν_p	化学反应式中产物的克分子数
T°	化合物相变点	ν_r	化学反应式中反应物的克分子数
V	体积		
V_M	克分子体积即 1 克分子物质的体积		
v	凝固速度		
W_s	固相物质的重量		

目 录

前 言

本书采用符号表

第一章 氧化还原的基本规律	1
§ 1-1 研究氧化还原规律的必要性和重要性	1
§ 1-2 氧化还原是矛盾的对立统一	4
§ 1-3 氧化物标准生成自由能 ΔF° 与温度 T 关系图及其运用	5
§ 1-4 分解压与氧位	13
§ 1-5 直接还原与间接还原	14
§ 1-6 溶于铁液中的元素氧化的标准自由能 ΔF° 图	15
§ 1-7 直接氧化和间接氧化	22
§ 1-8 绘制 ΔF° 与 T 关系图应注意的问题	27
§ 1-9 ΔF° 作为判断化学反应方向性依据的局限性	30
§ 1-10 等温方程式与活度	32
一、等温方程式的推导	32
二、元素的活度相互作用系数	35
三、炉渣氧化物的活度	41
§ 1-11 等温方程式的具体运用	46
一、高炉内 CO 还原 FeO 问题	46
二、Si 还原 MgO 问题	49
三、Mn 还原 SiO ₂ 问题	51
第二章 选择性氧化与还原	56
§ 2-1 选择性还原——从红土矿提取钴和镍	56
§ 2-2 铬的选择性氧化——含铬铁水吹炼的去铬保碳	64
一、铬的氧化物	64
二、含铬铁水的吹炼	68
§ 2-3 碳的选择性氧化——奥氏体不锈钢冶炼的去碳保铬	73
一、奥氏体不锈钢冶炼发展史的三个阶段	73
二、理论计算	75

三、分析讨论	78
四、各种高碳真空吹炼法简介	83
§ 2-4 钒的选择性氧化——含钒铁水的吹炼	85
一、钒的选择性氧化	85
二、提钒工艺简介	88
§ 2-5 铌的选择性氧化——含铌铁水的吹炼	89
§ 2-6 硅、锰的氧化还原	92
一、硅、锰、碳的氧化顺序	92
二、冶炼过程中硅、锰的还原	93
第三章 铜、镍冶金的熔铈吹炼	100
§ 3-1 热力学基本数据	100
§ 3-2 铜、镍火法冶金简介	103
一、铜、镍火法冶炼现行流程	103
二、铜、镍熔铈吹炼的基本区别	105
§ 3-3 熔铈吹炼的热力学分析	107
§ 3-4 吹炼冰镍的若干问题	118
一、热源问题	118
二、炉子转速问题	118
三、供氧制度	120
四、开吹与停吹温度	120
五、还原 NiO 问题	121
六、脱氧即减少溶于镍液中的氧含量问题	122
第四章 氯化冶金	126
§ 4-1 氯化冶金原理	126
§ 4-2 固体氯化剂	139
§ 4-3 添加剂的作用	143
§ 4-4 氯化冶金应用的实例	145
一、自高钛渣提取金属钛	146
二、自黄铁矿烧渣回收有色金属并造球为炼铁原料	148
第五章 化学迁移反应	153
§ 5-1 羰基法的热力学分析	153
§ 5-2 工业上的羰基法	158
§ 5-3 碘化法	162
第六章 相图	165
§ 6-1 二元相图小结	165

§ 6-2	组成规则及杠杆规则	172
一、	组成规则	172
二、	杠杆规则	173
§ 6-3	晶体偏析及化学偏析	175
§ 6-4	三元体系浓度三角形的性质	176
§ 6-5	直线规则与重心规则	178
一、	直线规则	178
二、	重心规则	179
§ 6-6	简单的共晶型三元相图	181
一、	立体图及平面投影图	181
二、	冷却组织及相对量	183
三、	等温线及等温截面	184
§ 6-7	简单的带有包晶反应及固溶体的三元相图	186
§ 6-8	CaO-FeO-SiO ₂ 三元相图	191
第七章	炉渣	196
§ 7-1	炉渣在冶炼过程中的作用	196
§ 7-2	炉渣的结构	197
一、	液体炉渣结构的分子理论	197
二、	液体炉渣结构的离子理论	198
§ 7-3	炉渣的碱度	201
§ 7-4	炉渣的氧化性	205
§ 7-5	成渣及快速造渣的理论分析	207
一、	成渣的条件	207
二、	石灰的熔化溶解过程	209
三、	快速造渣途径的理论分析	213
四、	炉渣返干的分析	216
§ 7-6	造渣实践	218
一、	石灰加入量的计算	218
二、	炉渣量的计算	219
三、	造渣工艺——三种操作方法	219
四、	快速造渣的措施	222
第八章	脱硫反应	226
§ 8-1	钢铁中硫的来源及其危害性	226
§ 8-2	炼钢型炉渣分子理论的脱硫	227
§ 8-3	炼钢型炉渣离子理论的脱硫	230
一、	计算硫分配比公式的推导	230

二、硫分配比的计算实例	233
三、分析讨论	237
§ 8-4 高炉型炉渣的脱硫	239
§ 8-5 从硫化物容量计算硫分配比	241
§ 8-6 提高炉渣脱硫效率的措施	243
一、硫分配比和脱硫率	243
二、影响脱硫效率的因素	244
三、回硫问题	246
§ 8-7 沉淀脱硫	247
一、钙、镁、锶、稀土等金属的沉淀脱硫	247
二、锰能否沉淀脱硫问题	248
§ 8-8 炉外脱硫	249
§ 8-9 气化脱硫	253
第九章 脱磷反应	257
§ 9-1 钢铁中磷的来源及其危害性	257
一、磷的来源及去除	257
二、磷对钢铁性能的影响	257
三、磷在铁液中和液态炉渣中存在的形式	258
§ 9-2 脱磷反应热力学	260
一、气化脱磷能不能进行	260
二、脱磷是钢水与炉渣间的界面反应	261
三、脱磷反应的热力学分析	262
四、脱磷反应达到平衡时钢水含 [P] 量的计算	264
§ 9-3 关于磷分配比	266
§ 9-4 提高脱磷效率的措施	267
一、从磷分配比看影响脱磷效率的因素	267
二、脱磷率和磷分配比	272
三、提高脱磷效率的小结	272
§ 9-5 回磷问题	273
§ 9-6 炼钢实践中脱磷和脱碳的相互关系	276
第十章 钢水凝固过程	284
§ 10-1 沉淀脱氧	285
一、脱氧常数	285
二、重量 % 脱氧平衡曲线最低值的理论分析	288
三、复合脱氧剂	291
§ 10-2 无非金属夹杂物的脱氧	293