

76
952

冶金过程理论

C.T. 罗斯托夫采夫 著

北京钢铁工业学院物理化学及冶金原理教研组 译

冶金工业出版社

С. Т. Ростовцев
ТЕОРИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ
Металлургиздат (Москва—1956)
冶金过程理論

— * —

冶金工业出版社出版 (北京市灯市口甲 45 号)
北京市書刊出版業營業許可証出字第 093 号
冶金工业出版社印刷厂印 新华書店发行

— * —

1959 年 9 月第一版
1959 年 9 月北京第一次印刷

印数 2,010 册

开本 850×1168·1/32·560,000 字·印张 21 $\frac{18}{32}$ 。

— * —

統一書号 15062·1756 定价 2.60 元

本书系根据苏联冶金工业出版社出版的C.T. 罗斯托夫采夫著“冶金过程理论”1956年版译出。

本书叙述了冶金过程的物理化学原理。本书材料是根据黑色金属冶炼和加工用炉内所进行的重要过程写成以下各篇：碳酸盐、氧化物和硫化物的分解及形成；燃烧过程；铁碳熔体和冶金炉渣；还原过程；炼钢熔池中杂质的氧化；金属的去硫和去磷过程。

本书系从反应的热力学，相的组织 and 反应机构，过程的动力学等观点进行讨论的。

本书供冶金工程师用，亦可供冶金工业学院教学及学生作参考书用。

阅读本书需要具备物理化学的基础知识。

本书系由北京钢铁学院冶金原理及物理化学教研组丁翔高、王贻、王鑑、朱元凱、罗涇源、姜榮耀、高銘善和清华大学趙慕愚等同志翻譯。全书經丁翔高、王鑑、朱元凱、趙慕愚等同志初校；东北工学院陈紫友和梁英教等同志复校。

01680

01637

345571-0

目 录

序言	1
第一篇 碳酸盐、氧化物和硫化物的分解及形成过程	
第一章 碳酸盐、氧化物和硫化物的分解及形成过程热力学	3
§ 1 过程的一般理论基础	3
分解压力	4
热力势的变化	15
相变的影响	19
结晶相分散度的影响	24
溶液和溶液内各成分的活度	26
溶液中的分解反应	37
§ 2 碳酸化合物的分解	47
碳酸钙	47
碳酸镁	60
白云石	65
碳酸铁	69
§ 3 氧化物的分解	73
氧化物分解的可能程序	73
铁的氧化物	81
铁—氧系状态图	110
硅、锰及其他金属的氧化物	125
§ 4 硫化物的分解	175
第二章 碳酸盐及氧化物的分解与形成过程的	
动力学机构和基础	184
§ 5 过程的一般动力学特征	184
过程的机构	184
新相的生成	197
§ 6 碳酸盐形成及分解反应的机构	213
§ 7 碳酸盐分解过程的热力学	231

§ 8. 铁—氧系相变的机构和动力学	261
--------------------------	-----

第二篇 燃烧的理论基础

第三章 燃烧过程的一般特性	289
---------------------	-----

§ 9. 燃烧过程在冶金中的意义、特性和类型	289
------------------------------	-----

§ 10 碳—氧系燃烧反应的一般热力学规律	294
-----------------------------	-----

§ 11 氢—氧系和碳—氢—氧系中燃烧反应的一般热力学规律	301
-------------------------------------	-----

第四章 气体燃烧反应热力学	305
---------------------	-----

§ 12 一氧化碳的燃烧	305
--------------------	-----

§ 13 氢的燃烧	309
-----------------	-----

§ 14 水煤气反应	311
------------------	-----

§ 15 CO_2 (H_2O) 的分解度和理论燃烧温度的计算	315
--	-----

第五章 气体混合物燃烧反应的机构和动力学基础	319
------------------------------	-----

§ 16 气体混合物燃烧反应的链式机构	319
---------------------------	-----

§ 17 氢的燃烧	324
-----------------	-----

§ 18 一氧化碳的燃烧	330
--------------------	-----

§ 19 火焰内的燃烧反应	332
---------------------	-----

第六章 固体碳燃烧反应热力学	340
----------------------	-----

§ 20 碳的完全和不完全燃烧反应	340
-------------------------	-----

§ 21 碳与二氧化碳的反应	341
----------------------	-----

§ 22 碳与水蒸汽的反应	349
---------------------	-----

§ 23 固体碳燃烧反应的热力学计算	352
--------------------------	-----

第七章 固体碳燃烧的机构及动力学基础	359
--------------------------	-----

§ 24 碳与氧的相互作用	359
---------------------	-----

煤的着火	359
------------	-----

碳燃烧时的基本化学过程	363
-------------------	-----

碳燃烧的基本动力学规律	371
-------------------	-----

§ 25 碳与二氧化碳的相互作用	380
------------------------	-----

§ 26 一氧化碳的分解反应	389
----------------------	-----

第三篇 冶金熔体及其性质

第八章 冶金熔渣	395
----------------	-----

§ 27 爐渣在冶金过程中的作用	395
§ 28 爐渣的一般性質	397
§ 29 熔渣的結構与性質	406
液体状态的特征	409
熔渣的电化学研究	413
§ 30 測定熔渣中氧化物活度的理論	428
§ 31 爐渣粘度	436
§ 32 物理化学分析在研究爐渣上的应用	448
§ 33 二元系熔度图的主要类型	453
§ 34 二元爐渣体系	459
§ 35 三元爐渣体系	467
第九章 鉄碳熔体	475
§ 36 鉄碳熔体的一般特性	475
§ 37 鉄碳熔体的粘度	482
§ 38 鉄碳熔体的表面张力	484
第四篇 还原理論基础	
第十章 还原的一般理論和还原反应的基本类型	491
§ 39 对氧的化学亲和力——物質还原能力的尺度	491
§ 40 金屬热还原法	494
§ 41 用碳和 CO 的还原	499
§ 42 用氢的还原反应	511
§ 43 复杂系內的还原过程	514
第十一章 鉄氧化物的还原反应热力学	527
§ 44 用一氧化碳还原鉄的氧化物	527
§ 45 用固体碳还原鉄的氧化物	538
§ 46 鉄还原时的渗碳作用	541
§ 47 用氢还原鉄的氧化物	545
第十二章 鉄氧化物还原的机构和动力学基础	549
§ 48 用气体还原鉄氧化物反应的机构的一般特性	549
§ 49 鉄氧化物的各个还原反应的特性	559
一氧化碳的还原	559

磁性氧化铁的还原	562
三氧化二铁的还原	567
§ 50 铁氧化物还原的动力学基础	569
第五篇 氧化熔炼的理论基础	
第十三章 炼钢过程的一般特征	579
§ 51 炼钢过程的若干特点	579
§ 52 金属相和熔渣相中的氧	587
§ 53 炼钢熔池内杂质氧化的一般原理	594
第十四章 炼钢熔池内反应的热力学	603
§ 54 锰、硅及其他元素的氧化	603
§ 55 碳的氧化	612
第十五章 炼钢熔池内元素氧化的动力学原理	621
§ 56 一般动力学规律	621
§ 57 碳氧化的动力学	630
第十六章 钢的脱氧和去气	636
§ 58 钢的脱氧	636
扩散脱氧	636
沉淀脱氧	638
§ 59 非金属夹杂物的形成与去除	646
§ 60 钢中气体(氢和氮)	650
第十七章 金属的脱硫和脱磷	657
§ 61 金属的脱硫	657
§ 62 金属的脱磷	668
参考文献	672

序 言

任何冶金过程都是复杂的物理化学变化。这些变化应该在速度最快、材料和人力的消耗最少的前提下得到质量合乎要求的金属的条件下进行。

为解决上述问题，必须了解冶金炉内一些现象的本质，过程参数之间的内在联系及其规律性。

具有这些知识才可能有意識地控制过程，預见其結果，从而改进生产。

长期以来，各技术部門停留在手工（艺术）阶段。工艺課程的講解是叙述性的。工艺范围狹隘，局限于单纯由經驗得出的实际操作方法，缺乏对过程理論的新的理解。

自上世纪中叶，才开始广泛地应用理論知識上的成就来解决技术問題，在科学的基础上制訂新的操作方法。

在此变革中，我国工程师和科学家們領先。特别是在冶金科学的发展中，他們發揮了重大的作用。

按科学范围來說，冶金原理（其奠基者为A.A. 巴依科夫）可以定义为制取和加工金属过程的物理化学。

冶金过程的规律性可从物理和物理化学的一般规律中得出。但是，这些规律不经过专门的研究是不深刻和不具体的。所以，冶金原理是在物理化学的基础上发展起来的，另一方面，它具有本身独特的任务和內容。其中应用化学热力学来研究冶金反应的問題得到最为完整和全面的分析。最近二十余年来，在冶金过程机构和动力学方面的研究有很大成就。

本書的任务是闡明作为一門科学課程的冶金原理的現况。

在某些章节內，討論具体过程之前，对一般物理化学理論进行了适当的叙述，因为作者認為有必要提出非经过专门准备不易掌握的文献資料。

— 1 —

有关尚未得到一致见解的仍屬爭論的問題，作者認為有必要叙述对此問題較有理論根据的观点。

当然，本書尚有缺点，欢迎批評指教。

C.T. 罗斯托夫采夫

第一篇

碳酸盐、氧化物和硫化物的分解及形成过程

第一章 碳酸盐、氧化物和硫化物的分解及形成过程热力学

§ 1. 过程的一般理论基础

大家知道，当加热化合物时，它们的分子分解为更简单的分子或原子。

这种过程称为热分解。热分解过程，除极少数例外，既可以向正方向进行也可以向逆方向进行。

如果加热时化合物分解，则当降低温度时，其分解产物又形成化合物。

当温度升高时，化合物分解，这证明化合物内原子或原子团的热振动动能超过其原子之间的键能。因之研究分解反应可以确定化合物稳定性的标准，阐明化合物分解及形成的条件，比较各种化合物的稳定性，并在这个基础上评定它们在冶金过程中的行为。

主要的冶金过程是建立在金属的氧化与还原反应基础之上，因之用各种方法表示金属与氧亲和力是理论冶金中最重要特点之一。可以用热力学的方法研究这些氧化物分解反应来确定这些特点。研究硫化物的分解反应可以导出确定金属与硫分离条件的标

准。

因此，化合物的分解反应，特别是碳酸盐，氧化物和硫化物的分解反应就如同是冶金过程的热力学研究之基石。

各种类型化合物的分解过程具有同样的理论规律性。在所有情况下，无论是研究方法或是研究所得到的分解压力，热力势变化或自由能等等的基本特点都是一致的。

所以最好首先研究分解反应的一般理论，然后再研究各种反应的具体特点和定量特征。

分解压力

我们首先选择碳酸盐来说明化合物分解过程的一般热力学规律，以下用碳酸钙 CaCO_3 为实例进行讨论。

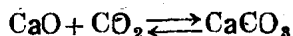
在自然界常见的各种 CaCO_3 中，以石灰石最为重要，它广泛应用于冶金工业中作为熔剂。

在含有 0.03% CO_2 的空气中，加热石灰石到高于 530°C 时，进行下列反应：



当温度低于 530°C 时，石灰与大气中的二氧化碳相互作用生成碳酸钙。所以在自然界没有游离状态的氧化钙，它以碳酸化合物的形态存在。

碳酸钙分解时， CO_2 是唯一的气态产物。若碳酸盐和金属氧化物不互相形成固溶体而以纯结晶相存在，则反应



的平衡常数仅决定于二氧化碳的分压力

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{CO}_2}}。 \quad (\text{I}-1) *$$

在我们研究的例子里，体系有二个组分，当存在三个相（二

* 在号码中第一个罗马数字表示“篇”，第二个阿拉伯数字表示该篇中的顺序号数。

个凝聚相和一个气相) 时, 则自由度等于 1

$$f = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1.$$

自由度为 1 的意义是, 当各相保持不变, CO_2 平衡分压力 (如果没有别的气体存在时, 就等于总压) 仅决定于温度,

$$P_{\text{CO}_2} = \varphi(T).$$

碳酸盐形成反应进行时放出热量,



根据平衡移动原则 (俄罗斯学者勃德里琴 [1] 首先在温度因素的影响方面提出该原则, 以后, 为范特荷夫所发展), 当温度升高, CO_2 的平衡分压力增大。

此 P_{CO_2} 值通常称作碳酸盐分解压力。利用它不仅可以作为鑑定实际存在的体系的平衡状态, 而且还可以作为碳酸盐稳定性的标准, 而与平衡能否实现无关。

由于各种碳酸盐其化学本性不同, 因此它们各有不同的分解压力。

所有反应皆向达到体系的平衡状态的方向进行。因此碳酸盐的分解或形成就取决于在气相中 CO_2 的实际分压力 p_{CO_2} 与分解压力 P_{CO_2} 之间的对比关系。

当 $p_{\text{CO}_2} < P_{\text{CO}_2}$ 时, 碳酸盐进行分解。

当 $p_{\text{CO}_2} > P_{\text{CO}_2}$ 时, 金属氧化物与二氧化碳气体形成碳酸盐。

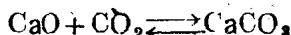
当 $p_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2}$ 时达到平衡。

在冶金文献中分解压力常常由金属氧化物与它的碳酸盐平衡时体系中 CO_2 的压力 (或当没有其他气体存在时的总压) 来确定。这与上面规律是一致的。

易新和格尔德 [2、3、4] 指出, 分解压力作为压力来解释, 只有当这个热力学参数值相当大时才有其意义。

压力是存在于体系中的气体分子冲击器壁的平均统计的结果, 因此必须有大量气体分子存在。若不具备这个条件, 则被称作压力的这个实际物理量是没有意义的。

假如我們在1000°K，容器体积为1立升的平衡体系



为例。

在此溫度下碳酸鈣的分解压力等于~0.035大气压。

不难計算出容器中CO₂气体分子数目。在1立升中压力与克分子数的关系如下式所示：

$$p = cRT \text{ 或 } c = \frac{p}{RT};$$

式中 P ——压力，大气压； R ——气体常数； c ——1立升中的气体克分子数； T ——绝对溫度。

气体的分子总数与克分子数的关系如下：

$$n = c \cdot N,$$

式中 $N = 6.02 \times 10^{23}$ (亚佛伽德罗常数)。

在所研究的平衡体系中，CO₂分子总数是：

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot N}{RT} = \frac{0.035 \times 6.02 \times 10^{23}}{0.082 \times 1000} = 2.57 \times 10^{20}.$$

計算指出，气体的分子数目相当大，如此方可以应用統計的规律并对分解压力这个概念引用压力的物理意义。

在室溫下 (298°K) CaCO₃ 分解压力是很小的，約等于 7×10^{-24} 大气压，在此情况下

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{7 \times 10^{-24} \times 6.02 \times 10^{23}}{0.082 \times 298} = 0.17.$$

CO₂ 分子数目小于1，所得到的数值 n_{CO_2} 沒有直接的物理意义，它只能作为有一个CO₂分子周期性出现的数字表示而已。

0.17 这个数值表示在气相中一个 CO₂ 分子存在的可能性。CO₂ 分子变为气体状态的机会較小。有83%時間，全部二氧化碳气体分子都結合在碳酸盐內，仅在短促的时间內，有某个CO₂分子与CaO脱离化学鍵的联系而成为气体状态。

在体系中实际上沒有二氧化碳气体，所以它的分压值 7×10^{-24} 大气压就失去了真实意义。

可以指出，增大体系的体积常常可使分子数 n_{CO_2} 由小数变为整数，甚至达相当大数值。利用这种办法分解压力就好像重新具有了压力的物理意义。在对许多过程作理论研究时和应用理想的形态(如应用极限状态)时，应当注意到类似的从量变到质变的转变。

当分解压力很小时，不存在这个“分解压力”，因就其实质来说没有一个相应平衡的状态存在。

不管上述理由怎样，在所有情况下，分解压力仍然是化合物的有用的热力学特性和作为化合物稳定程度的标准。

冶金过程的热力学分析，常常是利用测量恒压下的热力学势的标准变化得出的标准化学亲和力的大小来进行。

$$\Delta Z^\circ = -A_p = -RT \ln K_p^*, \quad (\text{I}-2)$$

式中 A_p — 恒压下，反应的最大功。

将 (I-1) 式中 K_p 值代入上式，得到

$$\Delta Z^\circ = RT \ln P_{\text{CO}_2} = 4.576 T \lg P_{\text{CO}_2}. \quad (\text{I}-3)$$

从这个观点来看，无论分解压是如何的小，比较其数值的大小，不仅有定性的意义，而且有定量的意义。

假设当温度 T 时，两种碳酸盐 $(M_1\text{CO}_3)_x$ 和 $(M_2\text{CO}_3)_x$ 的分解压力为：

$$(P_{\text{CO}_2})_1 = 10^{-24} \text{ 大气压和 } (P_{\text{CO}_2})_2 = 10^{-36} \text{ 大气压。}$$

对于任何一个规定的体积来说，不难计算出 CO_2 的分子数；但是根据前面所讲的，不用计算就可看出，若假设体积为 1 立升，则在这两个体系中都没有 CO_2 分子存在。在这种情况下，两个分解压力值 (10^{-24} 与 10^{-36} 大气压) 是相同的。只可以说，一个 CO_2 分子在气相中存在的或然率在第二种碳酸盐比在第一种小 10^{12} 倍。

同时在这两个体系中 P_{CO_2} 值相差很大，这就证明了两种碳酸盐的稳定程度相差很大。

* 在冶金过程中，压力是很小的，以致于在技术计算上可以认为逸度就等于分压，並以分压来表示常数。

事实上，第一种情况

$$A_{p_I} = 4.576T \cdot 24;$$

第二种情况

$$A_{p_{II}} = 4.576T \cdot 36;$$

因此第二种碳酸盐的稳定性比第一种大半倍。

分解压力的温度曲线如图 1, a 所示。

利用化学热力学方程式可以进行分解压力的理论计算，直接利用以表上数据为基础的方程式来计算分解压力是比较方便的。这个基本方程式如下：

$$\Delta Z^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} - \int_{298}^T dT \int_{298}^T \frac{\Delta C_p \cdot dT}{T}, \quad (I-4)$$

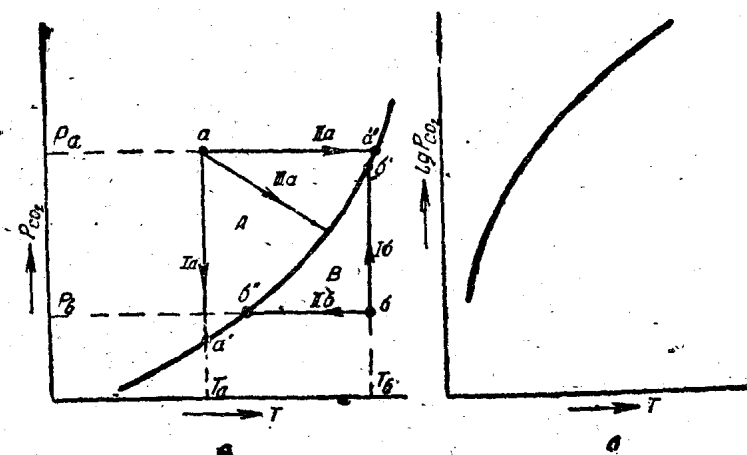


图 1 分解压力与温度的关系

热容量与温度的函数关系如下：

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (I-5)$$

或

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \quad (I-6)$$

如此可得：

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots + \Delta c'T^{-2} \quad (\text{I}-7)$$

当热容量方程式缺少某些项时, 则方程式 (I-7) 可以简化。

解二重积分 $\int_{298}^T dT \int_{298}^T \frac{\Delta C_p \cdot dT}{T}$ 可得不同形式的函数关系。

为了计算方便, 可以将方程式 (I-4) 中最后一项加以整理, 写成按 $(T-298)$ 的幂而排列的多项式。这样得到下式:

$$\begin{aligned} \Delta Z^\circ = & \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - \Delta aT \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) \\ & - \frac{\Delta b + 298\Delta c}{2} (T-298)^2 - \frac{\Delta c'}{6} (T-298)^3 \\ & - \frac{\Delta c'}{2} \times \frac{(T-298)^2}{298^2 \cdot T} \end{aligned} \quad (\text{I}-8)$$

按下式计算分解压力:

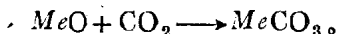
$$\begin{aligned} \lg P_{\text{CO}_2} = -\lg K_p = & \frac{\Delta Z^\circ}{4.576T} = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{4.576T} - \frac{\Delta S_{298}^\circ}{4.576} \\ & - \frac{\Delta a}{4.576} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta b + 298\Delta c}{9.152} \cdot \\ & \frac{(T-298)^2}{T} - \frac{\Delta c}{27.456} \cdot \frac{(T-298)^3}{T} - \frac{\Delta c'}{9.152} \cdot \\ & \frac{(T-298)^2}{298^2 T^2} \end{aligned} \quad (\text{I}-9)$$

温度对于分解压力有很大的影响。因此用图解来表示 $P_{\text{CO}_2} = \varphi(T)$ 的关系时, 在相当大的温度范围内可以用半对数标尺来表示 (图 1, 6)。

碳酸盐的变化 (分解或生成) 决定于碳酸盐所在的环境条件和体系的平衡状态之间的关系, 而体系的平衡状态在 $\text{MeCO}_3 - \text{MeO}$ 不生成固溶体的条件下, 分解压力单值地决定于每一个温度。

设体系的开始状态如图 1 a, a 点所示, a 点的温度为 T_a , 二氧化碳的分压力为 p_a 。

碳酸盐分解压力曲线将图分为两个区域：A和B。在A区域内所有各点，包括a点在内，都高于 $P_{\text{CO}_2} = \varphi(T)$ 曲线。即此处各点所示的 CO_2 分压皆高于分解压力。在这样情况下碳酸盐是稳定的。反应的总方向如下式所示：



碳酸盐形成反应进行时放出热量。将体系放在恒温槽内使之在维持温度不变下放热，即保持是一个恒温过程。若在这个条件下再加上一个恒容的条件，则体系的状态变化如图中箭头Ia所示。这个过程将进行降低 CO_2 分压力，若没有其他气体存在，这就使总压力降低。当有过剩的 MeO 时， CO_2 一直消耗到达到平衡时为止，此时 CO_2 分压力降低到 MeCO_3 的分解压力值。图1a'点就是最后的平衡状态。在a'点和在曲线 $P_{\text{CO}_2} = \varphi(T)$ 上的任何一点一样，是一个单变数系，要求有三个相存在：

$$f = 1 = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - \Phi,$$

$$\text{即 } \Phi = 4 - 1 = 3.$$

平衡时， MeCO_3 ， MeO 和 CO_2 三相共存。当 MeO 的量不足时， CO_2 分压力的减小将不受反应的平衡特性所限制，而是受在该过程中唯一消耗 CO_2 的 MeO 存在的量的限制。

当氧化物完全转变为碳酸盐以后，体系成为稳定状态，这时体系的状态将是在图中aa'直线上面的某一点。在此情况下，体系由 MeCO_3 和 CO_2 两相组成，成为双变数系，即允许二个变量—— T 和 P_{CO_2} 变化而体系中相的数目维持不变。

在孤立体系中，与环境没有热交换，过程就沿另一条道路进行。形成碳酸盐反应所放出的热量使温度升高。体系的状态变化如图1a，中a点向右方位移所示。

若保持压力不变，譬如使过程在汽缸内进行。汽缸的活塞上加一个恒定的重量，则此等压过程按图中箭头IIa所示进行。在有充足的金属氧化物存在的条件下，体系自行加热而达到a''点，在此处建立了平衡。由于温度升高，碳酸盐的分解压力 P_{CO_2} 增