

金屬熱還原

H. H. 穆拉契 V. П. 維梁津 著

昆明工學院冶金系
有色重金屬冶煉教研組 譯

內部資料·注意保密

冶金工業出版社

金屬熱還原

H. H. 穆拉契 Y. Л. 維梁津 著

昆明工學院冶金系

有色重金屬冶煉教研組 譯

內 部 資 料
注 意 保 密

冶 金 工 業 出 版 社

Н.Н. Мурач, У.Д. Верягин
ВНЕПЕЧНАЯ МЕТАЛЛОТЕРМИЯ
Металлургиядат (Москва 1956)

— * —
金属热还原

昆明工学院冶金系有色重金属冶炼教研组 译
(冶金工业出版社出版 (地址: 北京市灯市口甲 45 号)
北京市书刊出版业营业许可证出字第 093 号
冶金工业出版社印刷厂 内部发行

— * —
1960年1月第一版
1960年1月北京第一次印刷
印数3,120册

开本 850×1168 • 1/32 • 46,500字 • 印张 3 $\frac{4}{32}$ •

— * —
统一书号 15062 • 2060 定价 0.50 元

本小冊子系譯自蘇聯有色冶金部中央情報研究所1956年內部印發的專題小冊子。

書中較為詳細的介紹了金屬熱還原法的發展情況及其過程、理論、計算、設備等有關問題。

金屬熱還原法具有許多優點，因而除以其提取鐵合金之外，在制取有色及稀有金屬合金和生產錳、鉻、鈮等工業純金屬方面獲得了愈來愈廣泛的應用。同樣我國有關科研部門和生產單位對這方面資料的需求也就愈來愈迫切，故而組織翻譯出版和內部發行這本小冊子以滿足讀者在這方面的部分要求。

書中錯、漏之處請讀者隨時批評指正。

目 录

一、緒言.....	5
二、在金屬热还原方面的研究工作簡述.....	8
金屬热还原的发展史.....	8
外国学者的研究工作.....	9
祖国学者的研究工作.....	14
三、影响金屬热还原过程的因素.....	19
单位热效应.....	19
金屬热还原过程的温度.....	21
金屬热还原过程的速度.....	25
爐料成分的細碎程度.....	28
金屬还原剂的数量.....	29
熔炼产品的特性.....	31
四、金屬热还原反应的热力学.....	33
五、爐料的成分.....	53
金屬-还原剂.....	53
加热添加剂.....	55
熔剂.....	58
导火混合物.....	59
六、計算爐料的分析法与图解法.....	62
七、氧化物铝热还原的单位热效应.....	79
八、金屬热还原法間断熔炼及連續熔炼的設備.....	87
参考文献.....	99

金屬熱還原

H. H. 穆拉契 Y. Л. 維梁津 著

昆明工學院冶金系

有色重金屬冶煉教研組 譯

內 部 資 料
注 意 保 密

冶 金 工 業 出 版 社

Н.Н. Мурач, У.Д. Верягин
ВНЕПЕЧНАЯ МЕТАЛЛОТЕРМИЯ
Металлургиздат (Москва 1956)

— * —
金属热还原

昆明工学院冶金系有色重金属冶炼教研组 译
(冶金工业出版社出版 (地址: 北京市灯市口甲 45 号)
北京市书刊出版业营业许可证出字第 093 号
冶金工业出版社印刷厂 内部发行

— * —
1960年1月第一版
1960年1月北京第一次印刷
印数3,120册

开本 850×1168 • 1/32 • 46,500字 • 印张 3 $\frac{4}{32}$ •

— * —
统一书号 15062 • 2060 定价 0.50 元

本小冊子系譯自蘇聯有色冶金部中央情報研究所1956年內部印發的專題小冊子。

書中較為詳細的介紹了金屬熱還原法的發展情況及其過程、理論、計算、設備等有關問題。

金屬熱還原法具有許多優點，因而除以其提取鐵合金之外，在制取有色及稀有金屬合金和生產錳、鉻、鋁等工業純金屬方面獲得了愈來愈廣泛的應用。同樣我國有關科研部門和生產單位對這方面資料的需求也就愈來愈迫切，故而組織翻譯出版和內部發行這本小冊子以滿足讀者在這方面的部分要求。

書中錯、漏之處請讀者隨時批評指正。

目 录

一、緒言.....	5
二、在金屬热还原方面的研究工作簡述.....	8
金屬热还原的发展史	8
外国学者的研究工作	9
祖国学者的研究工作	14
三、影响金屬热还原过程的因素.....	19
单位热效应	19
金屬热还原过程的温度	21
金屬热还原过程的速度	25
爐料成分的細碎程度	28
金屬还原剂的数量	29
熔炼产品的特性	31
四、金屬热还原反应的热力学.....	33
五、爐料的成分.....	53
金屬-还原剂	53
加热添加剂	55
熔剂	58
导火混合物	59
六、計算爐料的分析法与图解法.....	62
七、氧化物铝热还原的单位热效应.....	79
八、金屬热还原法間断熔炼及連續熔炼的設備.....	87
参考文献.....	99

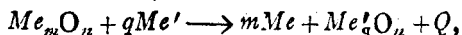
一、緒 言

活性大的金屬能在活性小的金屬化合物中把活性小的金屬換置出來，利用這種性質可以煉制純金屬和合金。

某些活性特別大的金屬進行還原反應時放出大量熱量，能將所有的金屬和爐渣全部熔化。沒有任何外部供熱而進行的這種類型的过程全屬於金屬熱還原过程。

爐料是由被還原的化合物粉末和活性金屬粉末——還原劑的混合物組成的，並于一處加熱至開始反應的溫度，因而在很短時間內全部進行反應。在反應的進行中將所生成的金屬和爐渣熔化和過熱到很高的溫度，在此溫度下，金屬實際上完全與爐渣分開。

在某些情況下，按照反應



析出的熱量不足，不能熔化所有被還原出來的金屬和爐渣，在個別情況下甚至完全還原到低級氧化物和其他化合物也不夠。這時要用電流加熱爐料或者加入所謂《加熱添加劑》來補充熱量。

本書中僅討論不需要外面加熱的金屬熱還原的情形^①。

金屬熱還原法^②在最近半世紀在所有工業國家中都獲得了巨大的發展。

鋼的生產，特別是特种鋼的生產是與鐵合金的獲取有緊密聯系的，而大部份鐵合金，就是用金屬熱還原法獲得的。

在蘇維埃政權年代，我們已制定和應用了生產下列鐵合金的方法，硅鐵合金，錳鐵合金，鉻鐵合金，鉍鐵，硅鉍鐵合金，鎢鐵合金，鈦鐵合金，鈮鐵合金，鉕鐵合金，和鉬鐵合金。最後四

① 爐內金屬熱還原的設備和過程在 В. П. 叶留琴 (Елютин) 和其他人著的《鐵合金》中有詳細的討論 [1]。

② 本書所討論的過程，直譯應為爐外金屬熱還原法，但按一般習慣來看，簡譯成金屬熱還原就可以了——譯注。

种合金既可用爐內金屬热还原法也可用金屬还原法来获得。

除获得鉄合金外，金屬热还原法在获得有色金属和稀有金属的合金方面以及生产工业純的金属：錳、鉻、鈮、鈇、鉬等方面全得到了广泛的应用。

根据文献資料〔2〕，德国的比特捷尔費利德（Биттерфельд）厂利用鋁热还原法生产下列合金：鈇鉄合金、鉬鉄合金、鈦鉄合金、硼鉄合金、鈮鉄合金、鉬鉄合金、硅鉄合金、硅鈇鉄合金、鉻硼合金、鉻鋁合金、鋁錳合金、鈦鋁合金。

該厂也产生純的工业鉻、錳和鈮。

在英国已获得純工业鉻和錳、鉄鈮合金和其他合金〔3〕。

根据广告上的資料，美国工厂用金屬热还原法生产很多品种的合金，中間合金和工业金屬。

金屬热还原法的简单和效率高使其获得愈来愈广泛的应用。因此已能发表广泛累积起来的实验資料和作出初步总结。

金屬热还原法的显著优点如下：

- （1）設備简单而且外形尺寸小；
- （2）过程的速度高；
- （3）实际上，冶炼在被还原金屬和爐渣間沒有二次反应；
- （4）可以制取一些块状的金屬，甚至能制得块状的难熔金屬；
- （5）可以制取各种不同成分的合金；
- （6）可以制得不含碳的金屬甚至当被还原金屬很易形成碳化物的情况下，也可以得到无碳質的金屬；
- （7）成錠的金屬提取率高，并能获得貧渣；
- （8）可以在生产精矿的地方制取金屬錠，因而大大地减少了精矿在长距离运输中的損失。

这个方法的主要缺点如下：

- 1）所还原的金屬中可能混入金屬还原剂；
- 2）选择金屬热还原过程所用容器的物料受到限制；

- 3) 由于耐火材料的迅速磨損，熔炼設備要常常修理；
 - 4) 金屬还原剂的价格較高；
 - 5) 部份爐料被帶走，因而在采用昂貴的金屬还原剂时必需收尘；
 - 6) 反应溫度很高，因而不允許应用金屬热还原法制取易揮发的金屬。
-

二、在金屬热还原方面的研究工作簡述

金屬热还原的发展史

十九世紀前半叶，在實驗室規模中实现了用鉀和鈉自鋁盐和鎂盐中还原鋁和鎂的过程。在十九世紀后半叶，用金屬鈉来还原鋁和鎂的氯化物的方法已經有了工业上的意义，但是后来在1880年被价廉的电解法所排挤。

于上世紀六十年代，俄国学者 H.H. 別凱托夫对金屬热还原过程进行了最初的有系統的研究。他研究了用另些金屬自某一些金屬的氧化物或盐类中置換这些金屬的規律〔4〕。

在1859年，H.H. 別凱托夫报导了关于可能用鋅来还原氯化鋇和氯化硅蒸汽的問題（5）。后来，他加入氯化鋇熔剂用鋁还原氧化鋇，而获得含鋇量达33%的鋁鋇合金。在同一年中，他利用鋁对氢氧化鉀的作用成功地获得了金屬鉀。

在1889年，別凱托夫获得了金屬銣，金屬提取率約为理論可能达到的66%。

在1893年，格林和瓦利获得用鋁热还原法制取不含碳的錳和錳合金的专利权〔6〕。

在1894年，沃金也获得了用鋁热还原法自氧化物和硫化物中制取金屬鉻、鉄和其他金屬的专利权〔7〕。

在这一年，法烏琴获得了在外部供热情况下用鋁还原鋇、鉄和其他金屬的氧化物和硫化物的专利权〔8〕。

在1896年，穆阿森报导了关于他借熔融的鋁对于鋁粉和氧化鈳混合物的相互作用而获得鋁鈳合金的情况。按照他的資料，一份鋁在熔池表面大气的氧中燃烧产生大量的热，甚至能使最难熔的氧化物也得到还原。穆阿森成功地获得了含鋁、鋇、鎢、鈾和鈦的鋁合金〔7、9〕，又过两年，他报导了他用金屬鈉还原碘化

鈣的方法获得大量的金屬鈣〔9〕。在这一年中葛尔德什米德特指出，在很多情况下可以用工业鋁和某些其他金屬代替純鋁。

基于这些意見，穆特曼、瓦伊斯和阿伊海爾在1904年采用了含鈾的火石合金作为还原剂〔9、32頁〕。按照作者們的論断，他們用鋁热还原法第一次成功地得到了純的鈾和鈷，而这是以前很多研究者未获成功的。

在1908年，葛尔德什米德特曾用金屬鈣作为还原剂〔9〕。然而，他指出由于生成的石灰非常难熔而不能获得被还原的金屬球，因此，他建議采用鈣和硅或鋁的混合物作还原剂。在这种情况下所获得最易熔的爐渣其成份为 $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

在1913年，曾研究过由氧化鋇获得鋇的硅热过程(10)。获得的金屬含 98.5% Ba。在这同时也确定了可以用鋁热还原法在真空中制取鋇。

在1914年，进行了用鈣还原氟化鈾的試驗，但仅获得含12% Ca的鈾鈣合金〔11〕。

金屬热还原法一边发展一边在鋼軌的焊接方面〔9、86頁，12〕，在鉄錳合金和金屬錳生产中以及在制取有色金屬和稀有金屬的合金中〔13〕，得到了广泛的应用。用这些方法也获得了如鈾、鈷和鋇等高活性的金屬〔14、15、16、17〕。

必須指出，所有这些研究的結果，尽管有巨大的实际意义，但在很大的程度上是經驗方面的东西，並沒有确定出这些过程的一般規律。当时，这些研究並沒有得到实际的应用。但是有些研究工作者，他們的目的在于煉制用一般冶金方法不能制得的合金和金屬，却越来越多地重視这种方法。

外国学者的研究工作

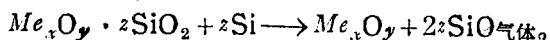
我国在发现和研究金屬热还原冶金方面的优先地位为很多外国学者所承認，誠然，他們也企图把很晚才开始研究金屬热还原的維尔列尔，文克列尔，法烏琴，加尔利松和其他研究金屬热

还原的学者，提到与 H.H. 别凯托夫院士同样的地位 [18]。

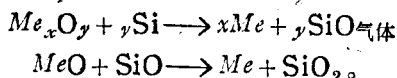
在这个问题中，某些德国学者过去和现在都抱有特殊的态度，他们认为葛尔德什米德特在德国电化学会上的报告是金属热还原法的《基础》[19]。所以应该顺便提一下，Г. 葛尔德什米德特在金属热还原发展中的作用。

在某种程度上 Г. 葛尔德什米德特以专利限制了金属热还原冶金方面的发展，他在 Г. 葛尔德什米德特公司企业中和在许多国家的机构《Термит》中都取得了工业专利权，并且用这种垄断的专利权在很多年内阻碍了这方面研究工作的发展。他的弟弟 К. 葛尔德什米德特发行的《铝热还原法》(1925 年) 一书，几乎不包括有金属热还原法科学基础的任何材料，实质上是通俗的刊物。

随着葛尔德什米德特主要专利权有效期的结束，美国和其他一些资本主义国家效仿他的范例，以专利权加紧把持着金属热还原的领域。例如，奈特列及其同事 [20] 在研究了硅和硅酸盐的相互作用之后，获得了按下式进行的矿石脱硅方法的专利权。



不久他们获得了按下面反应进行的两种方法专利权：一种是用硅还原金属氧化物，同时除去生成的一氧化硅；另一种是利用一氧化硅作用从金属氧化物中获取金属。



在资本主义国家中，专利权的障碍和铁合金、有色金属和稀有金属及其合金生产的垄断组织使得那里不能研究出金属热还原过程的科学原理，或者使之闭锁在外国公司不让外人看见的技术资料室中。个别专利权包括二十项之多的条例，用以排除竞争者渗入其专利范围，例如，别克特的专利权 [21] 就是这样。虽然葛尔德什米德特早已知道了利用金属硅作为还原剂的问题，但是在 1935 年才比较广泛的应用。那时，美国研究者别克特发表了由

含鋁、鋇和鈦的氧化物中制取鋁合金的第一个专利权。

对此問題还应补充說明一点，即外国的研究者虽然在一定范围中有选择工作的自由，但是其著作发表的权利却受到严格的限制。对一些公司研究机关的工作人员就更加受到限制。在二次世界大战前，《某些德国研究者。例如硬質合金方面的研究人員，在10—20年內沒能发表过任何一个自己研究出的有显著意义的論文，而且类似的情况还不是个别的》〔22〕。

近年来，外国对金屬热还原方面所进行的研究，对于确定热反应过程的可能性來說，沒有提出任何理論的，甚至是經驗的基础，特别是对热还原反应的特性更沒提出任何論据。在最近几年內，仅仅发表了少数几篇論文，簡略而且貧乏地闡述了热还原理論和实践上的某几个問題。

美国学者薩克拉特瓦拉〔18〕，德国学者达烏特青別尔格〔19〕，法国学者在巴奧洛尼〔23〕和溫图利尼〔24〕的論文即屬此例。

薩克拉特瓦拉在自己的《鉄合金冶金中的热反应》論文中，得出下面的主要理論結論：

1. 氧化物的生成热是冶金反应放热性的衡量标准，并且当按各元素的还原能力，把它們排成热化学順序时，則会看到，在鳩尔特列尔〔25〕图表中（橫軸是元素的原子价，縱軸是相应氧化物的生成热）直線的傾斜度决定着各元素在热化学行列中的順序。

因为后来指示出生成热是变量，它們与反应溫度，反应物的物态，氧化物的分解程度等有关，并且也沒有評價这些因素作用的具体指标，所以这一个基本論点的价值等于零。

2. 开始反应溫度必須是很高的，为了开始还原，必須自外部加入大量的热。

这条論点的第一部分已被薩克拉特瓦拉根据本人实验所举出的数字（410—1050°）推翻，第二部分的不正确性同样是很明显的，因为大家都知道1—2克导火混合物能使大量的放热爐料燃

烧起来。

3. 反应的自动扩展作用是依靠由重的反应产物传热給爐料来实现的，如果《反应結果所得产物的比重小于爐料的比重，則在爐料数量不多时反应开始进行，然后，加入新的爐料，这部份爐料在穿过反应后的热产物时获得开始反应的必要温度》。

这一論述的第二部份当然是不正确的，因为未反应爐料的重部份照例是氧化物，当他們通过反应过的爐料时将不会形成任何的热反应。

論述的第一部份也不完全正确，因为最普遍的《散填料》的熔炼方法是以新爐料和过热爐渣层直接接触为根据的，而且，还原出来的重的金屬球并不經過新的爐料，而是經過熔化的爐渣。

4. 铝热还原的爐料数量和熔剂数量的計算很复杂，并且当炼多成分矿石时这个計算很不合实用，其适当的比例是以試驗来确定的；由于爐渣生成成分計算的复杂性，故其数量不是由理論上来确定；而是用实验方法确定。

正如以后所要指出的，苏联学者的研究完全推翻了薩克拉特瓦拉的这个結論，并証明了計算成分非常复杂的爐料的可能性。

达烏特青別尔格在《利用金屬热还原熔炼进行的冶金》論文中把自己的理論观点，表述如下：

1. 用金屬还原剂还原氧化物的可能性，决不能建立在亲和率（金屬和氧的）的基础上，当进行純金屬热还原反应时，必須选择生成热差值大的不同金屬。

2. 提高反应的发热能力，可以依靠加入爐料中的加热添加剂（高价氧化物，含氧多的盐类过氧化物或依靠外面的电加热来实现。

3. 必須力求获得易熔的爐渣以增加金屬产量。

4. 《能量密度》随着被熔化爐料量的增加而增大。

第一論点完全是消极論点，并且对所研究的任何一个方案，都沒提出任何的指示来说明金屬热还原过程的是否可能。