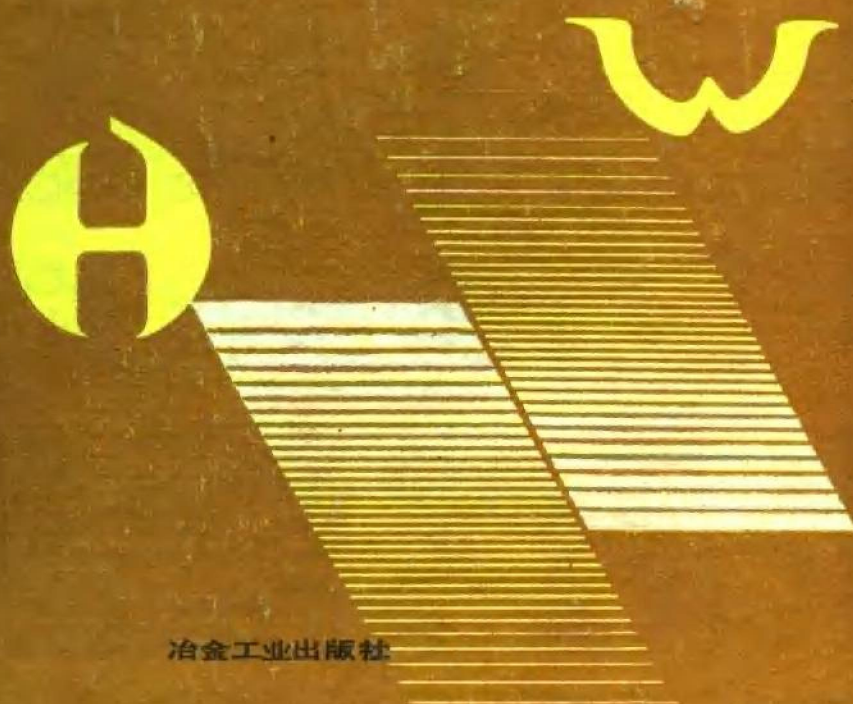


高温工艺物理化学

E·T·特克道根 著
魏季和 傅杰 译



冶金工业出版社

高温工艺物理化学

E.T. 特克道根 著

魏季和 傅 杰 译

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书系根据著名冶金学家E·T·特克道根 (Turkdogan) 所著《Physical Chemistry of High Temperature Technology》(Academic Press, 1980) 一书译出。全书由基本原理和实际应用两篇组成。第一篇主要论述高温体系的物理化学性质, 包括金属和合金、熔融玻璃、熔渣、冰铜和熔盐的物理化学性质和数据。第二篇论述物理化学理论在高温工艺过程中的实际应用, 包括煅烧、还原、焙烧及烧结过程, 钢铁冶炼和能量转化过程中的反应及热腐蚀等。本书对高温工艺学领域, 包括冶金、玻璃工业、陶瓷、耐火材料、化工、核能及新能源开发和能量利用等等方面的科研及工程技术人员、高等院校师生都有参考价值。

高温工艺物理化学

E·T·特克道根 著

魏季和 傅 杰 译

责任编辑 王华宗

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 18 1/2 字数 492 千字

1988年2月第一版 1988年2月第一次印刷

印数 00,001~2,200册

ISBN7-5024-0300-0

TF·79 定价: 6.25元

译 序

随着科学技术, 包括核能、宇航、能量转化技术等等的发展, 高温工艺学所涉及的范围愈来愈广泛, 研究高温下化学和物理现象的途径也愈来愈多。高温工艺学已经而且正在进一步发展成为一门集数学、物理、化学、力学及化工等许多科目于一体, 包括应用科学多种领域的综合性学科, 它需要比以往任何时候更多、更深厚的理论基础。

著名冶金学家E·T·特克道根(Turkdogan)所著《高温工艺物理化学》(Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, 1980)一书, 是近年来国外有关高温工艺学理论基础及实践的一本有影响的著作。该书是适应科技发展的新形势, 为材料及其加工的高温工艺学领域内的研究生、科研及工程技术人员编写的。全书分基本原理和实际应用两篇, 共十章; 搜集了大量文献资料, 全面、系统而简洁地介绍了高温高压下材料及体系的物理化学知识。与目前同类型的书相比, 本书具有如下明显的特点:

1) 围绕高温工艺学各有关的方面, 分析和讨论有关的物理化学原理, 并提供了大量具有实际意义的数据;

2) 紧密结合高温工艺的有实际意义的典型过程, 讨论有关的物理化学理论和概念的实际应用, 其中包括作者本人三十余年间在钢铁工业界的研究工作中所积累的丰富的实践经验和研究成果;

3) 把包括传质、传热和动量传递的传输理论与有关的物理化学理论较好地结合在一起, 应用于一些实际典型过程;

4) 全书结构紧凑, 叙述简明扼要, 篇幅不大而内容极为丰富;

5) 避免了繁琐而冗长的数学推导, 但又不失其必要的严密性, 从而更适于生产实际的需要和科研及工程技术人员阅读。

对于高温工艺学领域内，包括冶金、玻璃工业、陶瓷、耐火材料、化工、核能及新能源开发和能量利用等方面的科研及工程技术人员，高等院校学生、研究生和教师，本书都很有参考价值，它既是一本很有用的科技参考书，也是一本很好的教学参考书。

有鉴于此，我们翻译了这本书，其中第一篇(一至六章)和内容索引由傅杰翻译，目录、前言和第二篇(七至十章)由魏季和翻译。

中国科学院学部委员邵象华老师极力推荐在我国翻译出版本书，在翻译过程中又给予关怀和指导，我们在此谨致深切谢意。

本书所涉及的理论基础面较广，由于水平所限，译文中的缺点和错误在所难免，热切希望广大读者不吝指正。

魏季和

傅 杰

一九八四年五月

前 言

高温工艺学是一门包括应用科学多种领域的综合性学科，它集数学、物理、化学、力学以及化工等许多科目于一体。在本世纪前半期，关于高温工艺的研究，人们主要致力于冶金、玻璃工艺学、陶瓷学和耐火材料等方面。从五十年代起，核能的出现、用于从固体电子元件到宇宙火箭各种场合的特种材料的研制以及对新的能量转化技术日益增长的需求，使高温工艺学的范畴大为扩展，对一些稀有材料和加工技术与日俱增的需要，开辟了研究高温下化学和物理现象的新途径。例如，热化学、固体原电池、质谱分析、光谱测定、分子束、激光束以及等离子电弧，等等。

本书系为材料及其加工的高温工艺学领域内的研究生、科研及工程技术人员所写，力求简洁而全面地介绍在高的温度和压力下在材料及体系的物理化学方面所积累的知识。全书分两篇，即基本原理篇和实际应用篇。

第一篇主要系材料及体系的热力学性能和物理化学性能评述以及数据汇编。对于理论方法，仅限于阐述那些作为基本的研究工具和确定体系各物理化学性能的相互关系及预测这些性能时特别有用者。第一章中给出了某些热力学函数简表，应当切记的是，所给出的这些数据仅适用于高温下的体系和反应。为便于热力学计算，在第一章末尾以二项式的形式列出了一些反应的标准自由能方程。鉴于我们所涉及的主要为多相反应，第二章中讨论了多相平衡，阐明温度、化学位和压力对相关性的影响，包括基于电子—原子比的相关性及介稳相平衡。

第三至五章中给出了有关(1)金属和合金、(2)熔融玻璃、熔渣和冰铜以及(3)熔盐的物理化学性能的理论 and 数据汇编，讨论了相应的热力学、密度和临界现象、表面张力、粘度、扩散、热导性和电导性等项性能。第六章则讨论了气体的传输性能，包括多孔介质中气体的扩散。

第二篇的主题是上述这些物理化学理论和概念在高温工艺学中的实际应用。第七章中所介绍的速率现象意在为理解过程的进行提供指南，其最终目的在于研究更好的过程控制方法。在一章的篇幅内，要想全部包括速率现象的各个方面是不可能的，因此仅选定速率现象中的几个论题加以阐述：界面反应动力学，生核和长大，传热和传质，多孔介质中的反应以及液体中的气泡等。

因为所论主题的范围很广，不得不把对高温过程的讨论限于几个特意选择的方面，目的在于说明如何应用这些基本知识来理解高温下过程的进行及材料的行为。我们并不是引述高温工艺学各领域内的大量过程，而是通过对某些典型过程的技术概况加以简要说明来深入讨论它们的反应状态。但是，第八至十章所选定的论题亦与其它一些高温过程有关。

第八章中所述煅烧、还原、焙烧及烧结乃是原材料，首先是化工以及在熔炼和金属精炼过程中用的原材料加工过程的一些典型例子。

第九章讨论了钢铁冶炼过程中各反应的物理化学。选择这个论题，部分是出于私人原因，作者本人与钢铁工业界的研究工作有三十年的密切联系。但是，选择这个论题的根本原因在于它可对如何利用科学技术各学科理解一些复杂的高温过程中的反应状态提供一极好的方法。此外，应当记住，现有的高温体系和反应的物理化学知识，有许多是通过对黑色冶金一些重要材料和体系的研究，直接或间接建立起来的。

在第十章中讨论了能量转化过程中的反应，尤其着重讨论了水的热化学分解和煤的转化。许多这类过程，目前或处于初步设计阶段，或处于中间试验阶段；因此，详细的技术资料不易得到。第十章的后半部分讨论有关煤气化器、炼油厂、喷气发动机和核反应堆过程环境中的热腐蚀问题，考察了热腐蚀的如下典型例子：碳的沉积，合金的氧化和硫化及碱的影响，快中子增殖反应堆中熔融氟化物和钠液对合金的腐蚀。

本书引用了900多种参考文献，其中包括原始研究、综述论

文、书及数据汇编等等。没有这些文献,本书是很难得以写成的,特别是瓦格纳(Wagner)、启普曼(Chipman)、达肯(Darken)、理查森(Richardson)和库巴休斯基(Kubaschewski)等人的卓越贡献,对作者撰写本书有很大的参考价值。

本书中所有的物理量均以厘米·克·秒制、卡和大气压给出,而不是采用国际单位制,因为文献中可以得到的关于热力学性能和物理化学性能的数据几乎均以传统的单位制列成表格或作成图。为方便读者起见,书中给出了由传统的单位制转换成国际单位制的换算表。

传统的单位制与国际单位制换算表

物 理 量	传 统 单 位	国 际 单 位 制
电子伏特	eV	$1.602 \times 10^{-19} \text{J}$
能, 功	cal·mol ⁻¹	4.184J·mol ⁻¹
热量	(热化学的)	
熵	cal·mol ⁻¹ ·deg ⁻¹	4.184J·mol ⁻¹ ·deg ⁻¹
力	dyn(g·cm·s ⁻²)	$10^{-5} \text{N} = 10^{-5} \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
功 率	erg·s ⁻¹	$10^{-7} \text{W} = 10^{-7} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$
压 力	atm	101.325kPa
	bar	$10^5 \text{Pa} = 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$
	torr=mmHg	133.322Pa
表面张力	dyn·cm ⁻¹	$10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} = \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
表 面 能	erg·cm ⁻¹	$10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-2} = \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
导热系数	cal·cm ⁻¹ ·s ⁻¹ ·deg ⁻¹	$4.184 \times 10^2 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
动力粘度	P(g·cm ⁻¹ ·s ⁻¹)	$10^{-1} \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = 10^{-1} \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
运动粘度	St(cm ² ·s ⁻¹)	$10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

目 录

前言

传统的单位制与国际单位制换算表

第一篇 基本原理

第一章 某些热力学函数	1
1-1 引言	1
1-2 标准自由能数据	1
参考文献	70

第二章 多相平衡	73
2-1 相律	73
2-2 单变量曲线在无变量点的相交	76
2-3 恒压下的单变量平衡	80
2-4 相图和热力学函数的相互关系	86
2-5 压力对相平衡的影响	94
2-6 基于电子—原子比的相关性	98
2-7 亚稳相平衡	104
参考文献	107

第三章 金属和合金的物理化学性能	111
3-1 热力学性能	111
3-2 密度和临界现象	141
3-3 表面张力	145
3-4 液态金属的粘度	162
3-5 金属和合金中的扩散	169
3-6 金属的导热系数与电导	178
参考文献	180

第四章 熔融玻璃、熔渣及冰铜的物理化学性能	187
4-1 热力学性能	187

4-2 熔融玻璃、熔渣及冰铜的表面张力	220
4-3 聚合物熔体的传输性能	225
参考文献	240
第五章 熔盐的物理化学性能	246
5-1 结构和热力学性能	246
5-2 表面张力	260
5-3 传输性能	265
参考文献	269
第六章 气体的传输性能	272
6-1 稀薄气体	272
6-2 稠密气体	282
6-3 多孔介质中气体的扩散	285
参考文献	301

第二篇 实际应用

第七章 速率现象	304
7-1 引言	304
7-2 界面反应动力学	305
7-3 生核和长大	323
7-4 流体薄膜层中的传热和传质	326
7-5 辐射传热	335
7-6 反应产物层中的传热和传质	336
7-7 气体与多孔介质的反应	342
7-8 越过搅动液体界面的传质	352
7-9 液体中的气泡	354
参考文献	371
第八章 煅烧、还原、焙烧和烧结	376
8-1 引言	376
8-2 煅烧	376
8-3 氧化铁的气态还原剂还原	391

8-4 焙烧	416
8-5 烧结	429
参考文献.....	433
第九章 钢铁冶炼物理化学	437
9-1 引言	437
9-2 炼铁反应	439
9-3 炼钢反应	457
9-4 钢液的钢包处理	478
9-5 钢液凝固过程中的反应	488
参考文献.....	495
第十章 能量转化过程中的反应和热腐蚀	499
10-1 引言.....	499
10-2 能量转化的热力学限度——水的分解.....	499
10-3 煤的转化.....	502
10-4 能量转化过程环境中的热腐蚀.....	517
参考文献.....	547
内容索引	552

第一篇 基本原理

第一章 某些热力学函数

1-1 引言

本书的主题在于应用我们的物理化学和热力学知识去更好地理解高温工艺过程的操作。考虑到这一目的，本章以浓缩的形式介绍了某些热力学函数而未详细地论述其由来。在许多教科书中，对于热力学函数及概念的详细推导已作过很好的论证，在这里没有必要、也不希望再予罗列。为了深入地探讨热力学问题，可以参考某些文献，例如吉布斯 (Gibbs) 的原著^[1]，刘易斯 (Lewis) 和兰达尔 (Randall)^[2] (后由皮特泽 (Pitzer) 和布鲁尔 (Brewer)^[3] 重写) 以及格根希姆 (Guggenheim)^[4] 的经典教材，达肯和格尔里 (Gurry)^[5] 有关金属的物理化学方面的教科书，以及其它许多参考资料。

某些热力学函数列于表1-1。

1-2 标准自由能数据

继比乔斯基 (Bichowsky) 和罗辛尼 (Rossini)^[6] 以及凯利 (Kelley)^[7] 的早期开拓性工作之后，在热化学数据汇编的修订方面继续做了不少努力。目前通用的是 JANAF 热化学数据表^[8~11]，其中包括许多气、液、固态物质的经严格评价的 C_p° ， S° ， $(F^\circ - H^\circ_{98})/T$ 和 $(H^\circ - H^\circ_{98})$ 数据，还以 100K 的温度间隔列出了一些物质的标准生成自由能及焓。

在巴林 (Barin) 等^[12,13] 撰写的另一个热化学数据汇编中，

表 1-1 某些热力学函数

函 数	表 达 式
1. 用状态变量压力 P 、容积 V 及绝对温度 T 表示的均相系统能量 E 的变化	$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_P dV$ $dE = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P dT$ $dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT$
2. 恒容热容 C_V 或恒压热容 C_P	$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$ $C_P = \left(\frac{\partial (E + PV)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$
3. 恒容或恒压条件下等温可逆过程的熵变	$dS = (C_V / T) dT = C_V d(\ln T)$ $dS = (C_P / T) dT = C_P d(\ln T)$
4. 亥姆霍兹(Helmholtz)自由能 A 和吉布斯自由能 F	$A = E - TS$ $F = H - TS$
5. 用以综合描述热力学第一定律和第二定律的麦克斯韦(Maxwell)关系式	$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V, \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P, \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$
6. 恒压条件下任一组成固定的均相系统热力学第三定律表达式	$\frac{F - H_0}{T} = \int_0^T (H - H_0) d\left(\frac{1}{T}\right)$
7. 用标准焓、熵及热容变化表示的标准自由能与温度的关系式	$\Delta F^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P^\circ dT - T \Delta S_{298}^\circ$ $- T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{T} dT$
8. C_P° 和 ΔF° 与 T 的关系的经验关系式	$C_P^\circ = a + bT - T^{-2}$ $\Delta F^\circ = A + BT \log T + CT$
9. 恒温恒压条件下一摩尔溶液中摩尔量 G 与偏摩尔量 $\bar{G}_i$ 间的关系式	$G = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 + x_3 \bar{G}_3 + \dots$ $x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 + x_3 d\bar{G}_3 + \dots = 0$
10. 多元系统中除组元 1 外所有组元的相对量不变时偏摩尔量的关系	$\bar{G}_1 = G + (1 - x_1) \left(\frac{\partial G}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3, x_4, \dots}$

续表 1-1

函 数	表 达 式
11. 以纯组元 i 的摩尔量为基准的相对偏摩尔量	$\Delta \bar{G}_i = \bar{G}_i - G_i^\circ$
12. 用逸度 p_i^* 、活度 a_i 或溶液的焓 $\bar{L}_i$ 和溶液的熵变 $\Delta \bar{S}_i$ 表示的化学位或偏摩尔自由能函数	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i^*$ $F_i = F^\circ + RT \ln p_i^*$ $\Delta \bar{F}_i = \bar{F}_i - F_i^\circ = RT \ln a_i = \bar{L}_i - T \Delta \bar{S}_i$
13. 理想溶液的摩尔量	$\Delta F^{M,ld} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3 + \dots)$ $\Delta S^{M,ld} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3 + \dots)$
14. 以理想溶液的偏摩尔量为基准的剩余相对偏摩尔量 $\bar{G}_i^{rs}$	$\bar{G}_i^{rs} = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ld}$
15. 溶液中组元 i 的活度系数及剩余自由能	$\gamma_i = a_i / x_i$ $\bar{F}_i^{rs} = RT \ln \gamma_i$ $\ln \gamma_i = (\bar{L}_i / RT) - (S_i^{rs} / R)$
16. 溶质 i 从状态(1)等温转变至状态(2)时自由能的变化(对于1%的溶液 ^①)	$\Delta F = F^\circ_{(1)} - F^\circ_{(2)} = RT \ln [(a_i)_{(2)} / (a_i)_{(1)}]$ $\Delta F = RT \ln [(M_s / M_i) 0.01 \gamma_i^\circ]$
17. 二元系1-2的吉布斯-杜亥姆(Duhem)积分	$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2' - \int_{\gamma_1'}^{\gamma_1} \frac{x_1}{x_2} d(\ln \gamma_1)$
18. 当摩尔分数比 $\frac{x_2}{x_3}$ 不变时, 三元系1-2-3的吉布斯-杜亥姆积分	$\left[\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2' - \int_{\gamma_1'}^{\gamma_1} \frac{x_1}{x_2} d(\ln \gamma_1) \right]_{x_2/x_3}$
19. 反应的平衡常数及其与标准自由能变化的关系	$K = \frac{\prod a_i^{\nu_i} (\text{产物})}{\prod a_i^{\nu_i} (\text{反应物})}$ $\Delta F^\circ = -RT \ln K$
20. 表征温度与平衡常数关系的范托夫(Van't Hoff)方程	$d(\ln K) / d(1/T) = -\Delta H^\circ / R$
21. 原电池反应的自由能变化 ^②	$\Delta F = -n \mathcal{F} \epsilon$

① γ_i° 表示 % i = 0 时的活度系数; M_s 和 M_i 分别为溶剂和溶质的原子量。
 ② 公式中 ϵ 是以伏为单位的电动势; $\mathcal{F}$ 为法拉第常数, $23061 \text{ cal} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}$ ^③, n 为当量数/mol(原子)。当原电池反应为自发反应时, 电动势 ϵ 为正值。
 ③ 原文 $\mathcal{F}$ 单位为 $\text{cal} \cdot \text{V} \cdot \text{eq}$, 恐系笔误。——译者

对于焓采用了一种非常规的标准态。对此，按照本书所用符号，他们的焓相当于

$$H = \Delta H_{f,98}^{\circ} + (H^{\circ} - H_{f,98}^{\circ}) \quad (1-1)$$

在他们的标准状态下，温度 T 时物质的生成热应由纯物质的焓值 H 减生成该物质的诸元素的焓值总和算出，即

$$\Delta H^{\circ} = H(\text{产物}) - \sum H(\text{元素}) \quad (1-2)$$

类似地，对于标准生成自由能，

$$\Delta F^{\circ} = G(\text{产物}) - \sum G(\text{元素}) \quad (1-3)$$

在应用热力学数据研究高温反应时，使用自由能公式要比列数据表方便得多。表 1-1 中公式 7 或 8 乃是在很宽的温度范围内标准自由能与温度关系的精确表达式。但是，由于对大多数反应来说， ΔC_p° 值很小，大多数情况下 ΔF° 和 ΔH° 及 ΔS° 平均值的线性公式已足够精确。

即使当 ΔC_p° 不能小到可忽略不计时，也还是可以采用线性公式，因为对于许多反应， ΔH° 和 ΔS° 随温度的变化是类似的，能相互抵销，以致 ΔF° 随温度变化的非线性很小。所以，自由能数据与由线性回归分析得到的一个线性公式的最佳拟合，适用于大多数热力学计算：

$$\Delta F^{\circ} = \Delta \widetilde{H}^{\circ} - T \Delta \widetilde{S}^{\circ} \quad (1-4)$$

其中代字号“ $\sim$ ”表示一定的温度范围（通常取为反应物或生成物转变温度之间的温度间距）内的平均值。

用式 1-4 计算产生的误差值低于 200 卡，它比表列数据的精度小得多。

表 1-2 给出了许多与高温工艺密切相关的反应的标准自由能公式。这不是对热化学数据的严格评价。 $\Delta \widetilde{H}^{\circ}$ 和 $\Delta \widetilde{S}^{\circ}$ 值是通过表列 ΔF° 数据进行线性回归分析导出的， ΔF° 数据主要取自 JANAF 热化学数据表以及由巴林等^[12,13]，库巴休斯基等^[14] 和 赫尔特格伦 (Hultgren) 等^[15] 所搜集的热化学数据。在某些汇编中，对自由能数据给定的不确定性限比高温下直接测定结果的波动范围要大得多。在这种情况下，最好给出直接测定结果，为

此，表1-2中给出了有关的参考文献。

括号用来指示在所示温度范围内纯反应物和生成物的标准状态：〈 〉——固态，{ }——液态和 ()——气态。为简练起见，仅给出最具实际意义和实验意义的温度范围内的自由能公式。通过加入或减掉适当的相变自由能公式，这些公式可以推广到其它温度范围。

同素异形体相变过程中焓变不大，在反应的自由能公式中未予指出。例如，对于反应 $\langle \text{FeO} \rangle = \langle \text{Fe} \rangle + \frac{1}{2}(\text{O}_2)$ ，给出的 $\Delta \tilde{H}^\circ$ 和 $\Delta \tilde{S}^\circ$ 值在未对铁的 α - γ 和 γ - δ 相变作小的校正的情况下，适用于 25~1371°C 温度范围，由此得到的 ΔF° 的最终误差比热化学数据不确定性限低得多。碳的标准状态是 β -石墨。在大多数情况下，选取物质的高温晶型作为其标准状态，例如，对于 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 分别为 α - Al_2O_3 和 α - Fe_2O_3 ，对于 SiO_2 为 β -方石英。仅在特殊情况下，才用下标指出相变。在可能情况下，用直接测量结果作为多元反应，例如碳酸盐、硫酸盐等反应的自由能。在这种情况下，不把热化学计算作为实验数据的严格评价。对于多元反应，例如硅酸盐、铝酸盐和硼酸盐等的反应，自由能公式可由包含其组分氧化物的反应来计算。