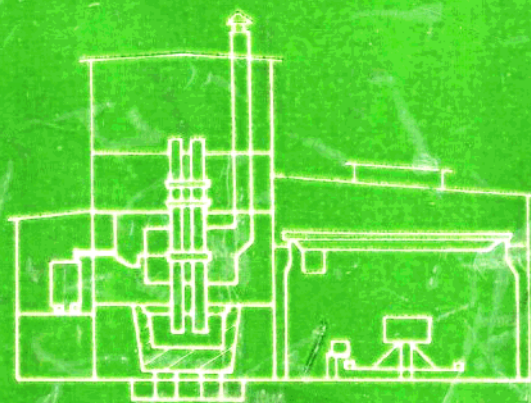


铁合金冶炼工艺学

许传才 主编



Fe Si Mn Cr Mo Ti W Co V Ca Ni Al B Nb Mg Ba Ta Sc Y La Ce Pr Nd Sm Eu

西北大学出版社

前 言

根据《铁合金冶炼工艺学》教学大纲,结合多年教学、科研和生产实践,我们编写了《铁合金冶炼工艺学》这本教材。可作为钢铁冶金专业、铁合金大专班、函授班、职工大学、铁合金进修班教学使用,也可作为铁合金厂、钢铁企业管理人员读本。各类学校根据学时和程度,内容可作适当增减。

本书在编写过程中力求理论联系实际,文字图表并茂,内容齐全丰富。本书对各种铁合金冶炼工艺技术进行了较详尽的论述,对提高铁合金的产量质量、品种改炼、降低电耗、提高企业经济效益均有启益。

参加本书编写的有:许传才(第一、二、三、四、五、十五、十六章),顾叔武(第六章),杨洪祥(第十一、十二、十四章),陈永高(第四章),尹国才、马长锁(第九章),吴建民(第十七章),姚景崇(第七章),刘万吉(第十三章),张百川(第十章),金成功(第八章),全书由西安冶金建筑学院许传才主编。

在编写过程中,得到许多兄弟单位大力支持,引用了一些同志的资料,并由鲁开疑、俞景录教授、陈永高工程师和李成云厂长审阅修改,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,加之时间仓促,谬误在所难免,诚望读者批评指正。

编 者

1993年12月

目 录

第一章 铁合金概述	(1)
√第一节 铁合金的简史、用途、分类和发展.....	(1)
√第二节 铁合金生产方法.....	(4)
第三节 铁合金冶炼的基本原理.....	(7)
第四节 铁合金车间及主要设备.....	(17)
第二章 矿热炉熔池及炉衬砌筑	(23)
第一节 矿热炉概述.....	(23)
第二节 矿热炉的电气工作参数.....	(24)
第三节 反应区几何尺寸.....	(25)
第四节 熔池主要参数及其计算.....	(29)
第五节 炉衬及其砌筑.....	(35)
第六节 铁合金电炉的烘炉和开炉冶炼.....	(39)
第三章 电极及其使用	(42)
第一节 电极的作用、分类及其性能.....	(42)
第二节 自熔电极的制作.....	(45)
第三节 自熔电极的烧结.....	(48)
第四节 自熔电极的接长和下放.....	(50)
第五节 自熔电极的事故及其处理.....	(52)
第六节 空心电极的使用.....	(56)
√ 第四章 硅系铁合金	(57)
第一节 硅的主要物理化学性质.....	(57)
第二节 硅铁.....	(59)
第三节 工业硅.....	(78)
第四节 硅钙合金.....	(83)
第五节 硅铝合金.....	(93)
√ 第五章 锰系铁合金	(97)
第一节 锰的主要物理化学性质.....	(97)
第二节 锰铁的牌号和用途.....	(98)
第三节 锰矿及其冶炼前的准备.....	(101)
第四节 富锰渣.....	(105)
第五节 高碳锰铁.....	(112)
第六节 锰硅合金.....	(123)

第七节	中低碳锰铁	(132)
第八节	金属锰	(142)
第九节	氮化锰铁	(145)
第六章	铬系铁合金	(147)
第一节	铬的主要物理化学性质	(147)
第二节	铬铁的牌号和用途	(148)
第三节	铬矿	(150)
第四节	高碳铬铁	(153)
第五节	硅铬合金	(161)
第六节	中低碳铬铁	(167)
第七节	微碳铬铁	(173)
第八节	金属铬	(186)
第七章	钼铁	(194)
第一节	钼的主要物理化学性质	(194)
第二节	钼铁的简史、牌号和用途	(195)
第三节	钼矿及采选	(196)
第四节	钼精矿的氧化焙烧	(197)
第五节	钼铁的生产方法	(203)
第六节	钼铁冶炼原理	(203)
第七节	炉外法生产钼铁	(204)
第八节	钼粒的生产	(213)
第八章	钛铁	(217)
第一节	钛的主要物理化学性质	(217)
第二节	钛铁的牌号和用途	(218)
第三节	钛的主要矿物	(219)
第四节	钛铁的生产方法及其原理	(220)
第五节	铝热法生产钛铁	(222)
第九章	钨铁	(234)
第一节	钨的主要物理化学性质	(234)
第二节	钨铁的牌号和用途	(235)
第三节	钨矿	(236)
第四节	生产方法	(237)
第五节	冶炼基本原理	(238)
第六节	取铁法生产钨铁	(239)
第十章	钒铁	(252)
第一节	钒的主要物理化学性质	(252)
第二节	钒铁的牌号和用途	(253)
第三节	钒矿	(254)

第四节	五氧化二钒的制取·····	(255)
第五节	钒铁的生产方法及冶炼基本原理·····	(261)
第六节	电硅热法生产钒铁·····	(263)
第七节	铝热法生产钒铁·····	(270)
第十一章	磷铁 ·····	(272)
第一节	磷和磷铁的主要物理化学性质·····	(272)
第二节	磷铁的牌号和用途·····	(272)
第三节	含磷原料·····	(273)
第四节	磷铁的生产方法·····	(274)
第五节	冶炼基本原理·····	(275)
第六节	冶炼操作·····	(275)
第七节	黄磷回收与用磷泥制取磷酸·····	(277)
第八节	配料计算·····	(277)
第十二章	硼铁 ·····	(279)
第一节	硼的主要物理化学性质·····	(279)
第二节	硼铁的牌号和用途·····	(280)
第三节	原料及其要求·····	(280)
第四节	硼铁冶炼方法及其基本原理·····	(281)
第五节	炉外铝热法生产硼铁·····	(282)
第六节	电铝热法生产硼铁·····	(286)
第七节	碳还原法生产硼铁·····	(286)
第十三章	铌铁 ·····	(288)
第一节	铌的主要物理化学性质·····	(288)
第二节	铌铁的牌号和用途·····	(289)
第三节	铌矿物和含铌原料·····	(290)
第四节	生产方法及冶炼基本原理·····	(290)
第五节	铝热法生产铌铁·····	(291)
第十四章	稀土硅铁合金 ·····	(293)
第一节	稀土元素的主要物理化学性质·····	(293)
第二节	稀土铁合金的牌号和用途·····	(295)
第三节	稀土矿物和含稀土原料·····	(296)
第四节	稀土合金生产方法·····	(296)
第五节	冶炼基本原理·····	(297)
第六节	电硅热法冶炼稀土硅铁合金·····	(298)
第七节	碳还原法生产稀土硅铁合金·····	(300)
第八节	稀土硅铁镁合金·····	(301)
第十五章	钴铁和金属钴 ·····	(302)
第一节	钴的主要物理化学性质·····	(302)

第二节	钴铁的简史、牌号和用途	(303)
第三节	含钴原料	(304)
第四节	钴铁和金属钴的冶炼	(305)
第十六章	镍铁和金属镍	(309)
第一节	镍的主要物理化学性质	(309)
第二节	镍铁的简史、牌号和用途	(310)
第三节	含镍原料	(311)
第四节	镍铁和镍的生产	(313)
第十七章	铁合金生产中的三废和综合利用	(316)
第一节	废气	(316)
第二节	废水	(318)
第三节	废渣	(319)
附录	物理化学数据表	(322)

第一章 铁合金概述

第一节 铁合金的简史、用途、分类和发展

一、铁合金工业的简单历史

1774年，舍勒及其合作者在实验室对由软锰矿制取金属锰进行了首次研究，但在工业上很久没有推广应用。

1810年，伯齐利厄斯等人把石英、木炭和钢屑放在坩埚炉中冶炼，第一次得到了含硅2.2~9.3%的五种低品位硅铁。

1860年，法国普尔塞尔等人把铬铁矿、还原剂碳和熔剂CaO混合后在坩埚炉中冶炼，得到低品位疏松的高碳铬铁。

1895年，普尔塞尔等人将锰铁矿装入高炉中进行冶炼，生产出含锰8%左右的高炉锰铁。后来用锰矿石在高炉中冶炼出较高品位的高炉锰铁，至今仍有许多国家沿用此法生产。

1890年，发明了发电机和随后建立了电力工业，从那时起穆瓦桑等人在电炉中进行了系统的试验，分别生产出和现在相似的高品位硅铁、锰铁、铬铁等铁合金。后来又在电炉中用电硅热法炼得低碳锰铁和低碳铬铁。

19世纪末20世纪初，戈尔德等用铝热法制取了含碳很低的金属锰和金属铬等。

由上述可以看出，铁合金的发展是由低品位到高品位，设备由简单到复杂，由小批量到大规模生产。今天已能生产出各种不同品种的铁合金，满足了钢铁等工业的需要。

二、铁合金的用途

铁合金是一种或两种以上的金属或非金属元素融合在一起的合金。它不是可以直接使用的金属材料，而是主要作为钢铁生产的脱氧剂和合金剂的中间原料。下面分别介绍它们的用途。

1. 用作脱氧剂 炼钢是用氧化方法去除铁液中的碳、磷等杂质。在完成这些氧化的任务后，同时钢液中也吸收了氧，如果这些氧存在钢中就会大大地降低钢的性能。因此需要添加一些与氧结合力比较强，且其脱氧产物又能顺利从钢液中排除，从而使钢液中的氧含量降低的元素。这个过程叫做钢的脱氧。用于脱氧的元素或合金叫做脱氧剂，常用的脱氧剂有锰、硅、铝等。这些元素多以铁合金Fe-Mn、Fe-Si和Al等形式加入钢液中。元素与氧的结合能力越强，在钢中含量愈高，其脱氧效果也就越好。

2. 用作合金剂 合金元素不但能降低钢中杂质的含量，而且还能调整钢的化学成分。用于调整钢的化学成分使钢合金化的元素或合金叫做合金剂，常用的合金元素有硅、锰、铬、钼、钒、钛、钨、钴、硼、铌等。不同的合金元素和不同的合金元素含量的钢种具有不同的特性和用途。例如：

(1) 低合金高强钢 16Mn: 是在普通 A₃ 碳钢成分基础上, 增加点锰的含量, 即得含锰 1.2~1.6%、碳 0.12~0.2%、硅 0.2~0.6% 的 16Mn 低合金高强度钢。其强度和综合性能都比碳钢好, 1t 能顶 1.2~1.3t 碳钢使用。广泛地用于国民经济各个部门, 例如南京长江大桥用 16Mn 钢后强度增大, 重量减轻; 各种吊车梁用 16Mn 钢后强度增加, 重量减轻近 1/3。

(2) 轴承钢: 含碳 0.95~1.05%、铬 1.3~1.65%、硅 0.15~0.35%、锰 0.2~0.4% 的轴承钢, 具有高而均匀的硬度、好的耐磨性和高的强度极限, 用作车辆、机床等轴承的钢球、滚子和轴套。

(3) 硅钢: 含硅 2.0~4.5%、含碳 0.1% 以下的各类硅钢具有良好的电磁性能, 用于制造电机和变压器的硅钢片。

(4) 高速工具钢: 含钨 17.5~19.0%、含碳 0.7~0.8%、钒 1.0~1.4%、铬 3.8~4.40% 的高速工具钢, 具有高的红硬性, 在高速切削条件下, 温度高达 500~600℃ 时硬度也不降低, 常用于制造车刀、铣刀、板牙和钻头。

(5) 不锈钢: 含铬 13% 以上、碳小于 0.45% 的各类不锈钢, 在空气, 在酸、碱性溶液等介质中和在高温下使用都不易生锈。现在, 不锈钢已广泛应用在医疗刀具、化工、石油、仪器、仪表、航空、航海以及生活用的餐具等领域中。

3. 改善铸造工艺和铸件性能 铁合金也可作为添加剂应用在铸造工业上, 从而改善铸造工艺和铸件性能。

4. 作为还原剂 硅铁可以作为生产钨铁、钒铁等铁合金的还原剂, 硅铬合金和硅锰合金可以分别作为精炼铬铁和精炼锰铁的还原剂。

5. 其他方面用途 铁合金在其他工业中也得到广泛应用。例如, 硅铁粉在焊接工业上可作为焊条涂料的填充剂, 在选矿工业上硅铁粉可作为悬浮剂, 在电子工业上高纯工业硅经过一些工艺处理后可作为硅晶体管, 两种合金元素熔合在一起可以制成 Cr₂₀Ni₈₀ 高温电阻丝等。

因此工业发达的国家都非常重视铁合金的生产, 把铁合金作为战略物资来对待。

三、铁合金的分类

1. 单一铁合金 只含一种合金元素的合金叫做单一铁合金。其主要品种有硅铁、钨铁、铬铁、钼铁、钽铁、钨铁、工业硅、硼铁、钒铁、金属锰等。

2. 复合铁合金 含有两种或两种以上合金元素的合金叫做复合铁合金。其主要品种有硅锰合金、硅钙合金、硅铝合金、硅锰铝合金、硅钙铝合金、硅钙铁合金等。

3. 氮化制品 用锰铁或铬铁粉末, 在高温条件下经渗氮等方法生产的氮化产品。其主要品种有氮化锰铁、氮化铬铁等。

4. 氧化物团块 易被铁还原的氧化物团块也可以作为合金剂直接加入钢液中, 例如氧化钼团块等。

各国根据炼钢上的要求, 对各种产品还分若干个牌号。我国由国家颁发的铁合金标准(叫国颁标准)有几百个牌号。在铁合金品种中, 硅、锰、铬三大系统铁合金的生产量最大, 约占铁合金总产量的 90% 以上。

四、铁合金工业发展和对策

根据我国钢铁等工业发展的需要，到2000年要建立完整的铁合金生产体系，主要发展方向和对策如下。

1. 增加生产能力，调整布局 我国现在铁合金的产量还不能满足国内外市场的需要，因此有条件的地区还应增加生产能力，增加铁合金的产量。工业布局上要向原料和电力资源丰富的西北和西南地区发展。

2. 提高质量，增加品种 所谓提高质量就是提高合金元素的含量，降低磷、铝、硫等杂质和夹渣物含量。增加钒、钛、稀土合金，复合脱氧剂等品种。

3. 提高工艺和装备水平 “七五”期间主要铁合金厂生产设备从配料、加料、冶炼、浇注到成品包装整个工艺流程将实现机械化，并建立一些25000~45000kVA大型电炉。到本世纪末主要铁合金厂将达到国际水平，并实现电子计算机闭环控制。

4. 达到先进的技术经济指标 我国现在一些铁合金厂的主要技术经济指标如表1-1

表 1-1 铁合金主要技术经济指标

品 种	厂 家	变压器容量 kVA	实际产量 t/月	平均日产 t	合格率 %	回收率 %	电耗, kW·h·t ⁻¹	
							现在	2000年
硅 铁	汉中铁合金厂	1800	154.6	6.0	100	93.2	9000	8350
	新疆铁合金厂	1800	111.6	4.9	99.9	88.4	9290	8350
	镇江冶炼厂	1800	89.2	3.9	100	88.2	9100	8350
	兰州碳素厂	1800	153	5.8	99.8	89.0	8630	8350
	丹东铁合金厂	1800	138.6	5.1	99.8	94.1	9035	8350
	江阴铁合金厂	3200	246	8.7	100	99.4	8661	8350
	北京铁合金厂	5000	248.4	8.9	100	99.0	8760	8350
	枣庄铁合金厂	9000	424	15.6	99.3	93.5	8837	8350
	西北铁合金厂	12500	849	33.2	99.5	97.2	8870	8350
	前苏联库兹涅茨克厂	14000	980	36.9	100	92.3	8580	8350
高碳 锰铁	日本铁合金厂	24000	1312	32.5	99.0	93.0	8606	
	挪威布雷曼杰厂	85000	2562	102	100	92.7	8750	
	云南建水锰矿	1800	260	8.7	97.7	61.7	4003	2750
	陕西安康铁合金厂	2300	276	9.2	97.2	68.7	4191	2750
	昆明钢铁厂	1800	291	9.9	100	68.7	3639	2750
硅 锰 合金	广西八一锰矿	3600	311	13.0	97.6	62.5	4194	2750
	日本新泻厂	9000	812	32.5	100	92.0		
	北京铁合金厂	1800	177.5	5.9	100	76.1	4813	4250
	辽阳铁合金厂	6000	612	24	100	82.0	4541	4250
中低 碳 锰铁	湖南铁合金厂	9000	1114	37.1	100	93.2	4724	4250
	日本富山厂	40000	5250	175	100	92.0	4600	
高碳 铬铁	湖南铁合金厂	2750	672	42.9	99.7	60.7	1031	750
	上海铁合金厂	3000	680	43.0	49.8	61.0	1030	750
微碳 铬铁	北京铁合金厂	2800	579	19.5	100	87.2	3665	2500
	吉林铁合金厂	12500	2640	86.7	100	93.2	2846	2500
硅 钙 合金	吉林铁合金厂	3000	800	27.0	100	74.7	2266	1500
	杭州铁合金厂	3000	585	19.5	98.9	83.0	1911	1500
工业 硅	山西忻州铁合金厂	560	17.6	0.58	99.7	80.0	16191	12000
	北京铁合金厂	1000	127	4.2	99.8	89.1	14581	12000
高炉 锰铁	南京铁合金厂	1800	59.8	2.18	98.1	81.0	13941	12000
	丹江电管局铁合金厂	1800	58.6	2.09	95.0	79.8	15450	12000
	广西灵川铁合金厂	1500 ¹	1672	35.4	100	81.3	1920	1200
	阳泉钢铁厂		2660	88.5	99.5	79.8	1350	(kg/t)

所示。其中综合指标电耗 2000 年要求达到表中先进指标。即硅铁电耗达到 $8350\text{kW}\cdot\text{h}$ ，高碳锰铁达到 $2750\text{kW}\cdot\text{h}$ ，高碳铬铁达到 $2500\text{kW}\cdot\text{h}$ ，工业硅达到 $12000\text{kW}\cdot\text{h}$ 。

5. 粉剂生产 定点完善硅钙粉剂的生产设备，增加粉剂产量，满足喷射冶金等需要。

第二节 铁合金生产方法

一、铁合金生产过程

铁合金生产过程就是炉料、还原剂、渣料、成分调节剂在高温下经过物理化学变化生成合金、炉渣、炉气的过程。要保证其变化按需要的方向进行，必需要有一定的冶炼设备、正确的操作和提供必要的热量。铁合金的品种多，原料复杂，所提取的合金元素物理化学性质差别大，因此采用的生产方法也各异。

二、铁合金的生产方法

1. 按使用的设备不同可分为：高炉法、矿热炉法、电弧炉法、炉外法、真空法和氧气转炉法等。下面分别予以介绍。

(1) 高炉法 高炉法是工业上大规模生产铁合金最早采用的方法。用高炉法冶炼铁合金产量高、成本低。用焦炭燃烧产生的热量进行冶炼。焦炭不但是燃料同时也是还原剂。

锰铁高炉炉体结构如图 1-1 所示。冶炼时把锰矿、焦炭和熔剂从炉顶分别装入炉内，高温空气或富氧经风口鼓入，使焦炭燃烧获得高温进行还原反应，熔化的金属和炉渣集在炉缸中，通过渣口、铁口定时放渣、出铁，随着炉料熔化下沉从炉顶不断地加入新料，生产是连续进行的。

由于炉缸温度低，合金渗碳较多，目前主要用于生产高碳锰铁。近年来采用富氧高温等工艺，在高炉内冶炼低牌号硅锰合金获得成功，在电力不足的地区可采用此工艺方法。

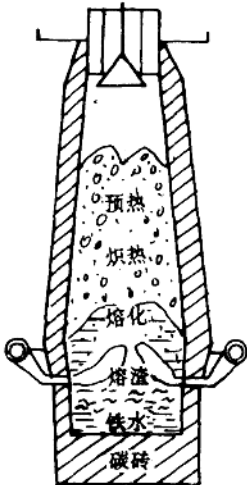


图 1-1 锰铁高炉炉体结构

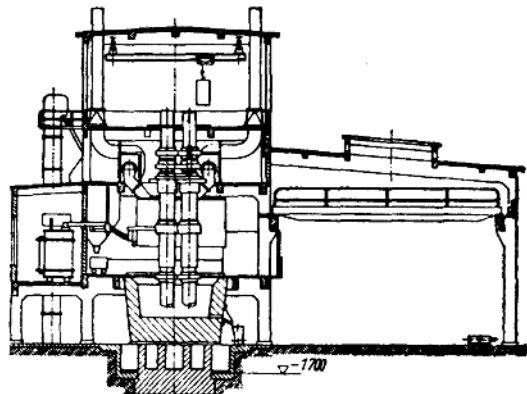


图 1-2 矿热炉剖面图

(2) 矿热炉法 用碳作还原剂生产铁合金所用电炉常用矿石还原炉(简称矿热炉)。矿热炉法是铁合金生产的主要方法。铁合金产量中的约72%是用此法生产的。冶炼过程中热量的来源为电能,用碳作还原剂。图1-2为矿热炉剖面图。

冶炼时从炉口加入混合好的原料,三根电极埋在炉料中,依靠电弧和电流通过炉料而产生的电阻热进行加热,通过出铁口定时出铁放渣。随着炉料下沉从炉口不断加入新料,生产是连续进行的。

根据冶炼的品种不同,使用的炉料也不相同。例如,冶炼硅铁所用的原料主要有硅石、焦炭和钢屑;冶炼高碳锰铁等为有渣法冶炼,所用的原料除矿石和还原剂焦炭外,还需要添加熔剂CaO等。冶炼的品种有硅铁、硅钙合金、工业硅、高碳锰铁、高碳铬铁、硅锰合金等。

(3) 电弧炉法 用硅(主要是硅质合金)作还原剂生产铁合金通常采用电弧炉,热量来源为电能和化学反应热。

图1-3为可倾式精炼炉简图。炉料从炉顶或炉门装入炉内,整个冶炼过程可分为引弧、加料、熔化、精炼和出铁五个阶段。依靠电弧放热和硅氧化的反应热完成冶炼过程。冶炼完成后把合金和炉渣一起倒入包中,生产是间断进行的。

电弧炉生产所用的主要原料有矿石(包括精矿或较纯的氧化物)、硅质还原剂和熔剂等。目前生产的主要品种有稀土硅铁合金、中低碳锰铁、中低碳铬铁、钒铁和铌铁等。

(4) 炉外法 炉外法一般生产高熔点、难还原、含碳极低的合金或纯金属。所用冶炼设备为筒式炉,热量来源为化学反应热,生产是间歇式。图1-4为炉外法筒式炉简图。

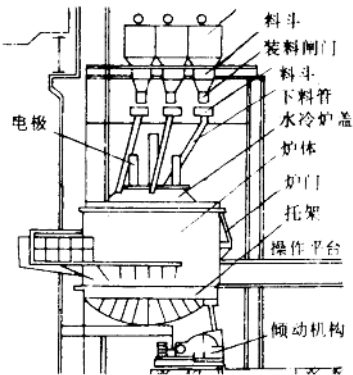


图 1-3 可倾式精炼炉

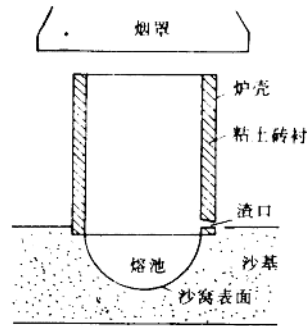


图 1-4 筒式炉示意图

冶炼所用的原料有精矿或纯氧化物、还原剂(硅铁、铝)、熔剂(石灰、萤石)、钢屑、铁矿石和发热剂等。冶炼前先将炉料破碎、干燥,按一定比例和顺序配料混匀后装入炉内。用引火剂(由硝石、镁屑、铝粒组成)引火,依靠反应热获得高温完成还原过程。因此必须达到一定的发热量,以保证还原过程要求的高温。

炉外法生产的品种主要有钼铁、钛铁、金属铬、硼铁、铌铁、高钒铁等。

(5) 真空电阻炉法 冶炼是在真空电阻炉中进行的,热量来源主要是电阻热,生产是间歇式的。真空电阻炉横截面图如图1-5所示。

冶炼时将高碳铬铁粉的混合物压制成药料型装入炉内，依靠电流通过电极时的电阻热加热炉料，同时抽气，脱碳反应是在 1300℃ 左右真空固态下进行的，冶炼时炉内压力一般为 700~900Pa。冶炼完毕后，合金由横卧式的圆筒电阻炉端部炉门取出。

真空电阻炉生产的品种主要是含碳极低的微碳铬铁 ($C < 0.03\%$)，还可以生产含氮铁合金等。

(6) 氧气转炉法 这是新发展的一种铁合金生产方法，生产率很高。氧气转炉按供氧方式有侧吹、顶吹和炉底复合吹转炉，生产是间歇式的。氧气顶吹转炉是内衬耐火材料的圆筒形可倾动式炉子，其结构如图 1-6 所示。

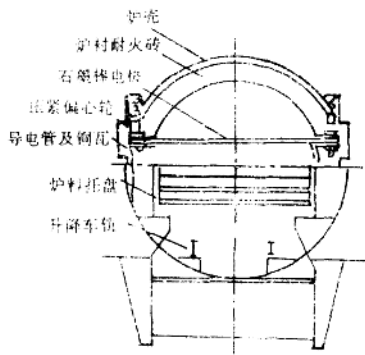


图 1-5 真空炉剖面图

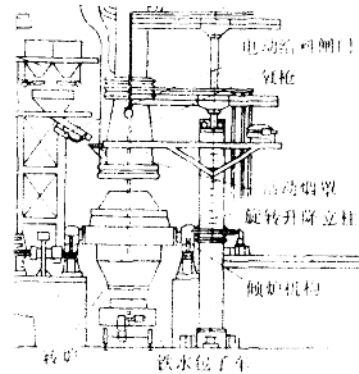


图 1-6 顶吹氧气转炉示意图

转炉所用的原料是液态高碳铬铁或高碳锰铁和少量熔剂。冶炼时将液态高碳合金兑入转炉内，高纯氧气经氧枪吹入炉内进行冶炼，依靠硅碳氧化反应放出的热量进行脱碳，根据炉冒出的火焰变化情况判断吹炼终点，冶炼完成后，将合金和炉渣一起倒入包中，冶炼是间歇式进行的。

目前生产的品种有：中低碳铬铁、中低碳锰铁等。

2. 按工艺特点分类

按生产过程操作工艺特点不同可分为无熔剂法和熔剂法。

无熔剂法生产铁合金一般多用碳质材料作还原剂，生产时不加造渣材料调整炉渣成分和性质，例如硅铁、硅钙合金、工业硅等用无渣法冶炼。熔剂法生产铁合金所用的还原剂既可是碳质材料也可以是硅或其他金属，生产时要加熔剂造渣调节炉渣成分和性质，由于生产品种不同，常用的熔剂有：石灰、白云石、萤石等。铬铁、锰铁等常用此法冶炼。有时也可根据生产中所产生炉渣数量的多少不同又分为有渣法和微渣法。

3. 按热量来源分类

按热量来源不同可分为碳热法、电热法、电硅热法和金属热法。

碳热法其冶炼过程的热量来源主要是焦炭的燃烧热，一部分焦炭也作为还原剂还原矿石中氧化物，生产时采用连续式在高炉中进行的。

电热法其冶炼过程的热量来源主要是电能，使用碳质材料作还原剂还原矿石中的氧化物，生产时主要采用连续式在矿热炉中进行，如硅铁、锰铁等。

电硅热法是用硅或所需要提取的合金元素的硅化物作还原剂还原矿石中的氧化物，其热量来源一部分是硅氧化时放出的化学热，而不足的大部分热由电能供给。采用此法生产铁合金是在电弧炉中进行的，采用间歇式操作，如中低碳锰、稀土合金等。

金属热法经常选用强还原剂铝粒和 75% 硅铁粉作还原剂，也有时用硅、铝混合物。用硅为主要还原剂的称为硅热法，以铝为主要还原剂的称为铝热法。

第三节 铁合金冶炼的基本原理

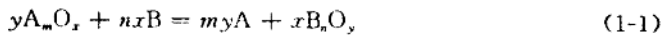
一、铁合金生产的任务

铁合金生产的基本任务就是把合金元素从矿石或氧化物中提取出来。理论上可以通过热分解、还原剂还原和电解等方法生产，在这三种方法中，后一种方法属于湿法冶金范畴，本书不予讨论。

第一种方法在实际生产中会带来很多困难，因为组成铁合金的备类元素与氧的亲合力很大，除少数元素的高价氧化物外，其余的氧化物都很稳定，通常要在 2000℃ 以上才能分解，这样高的温度在实际生产中会带来很多困难，因此目前没有一种铁合金是用热分解法制取的。绝大多数铁合金都是通过用还原剂还原的第二种方法来制取。下面我们着重研究用还原剂还原法制取铁合金的基本原理。

二、还原剂还原法制取铁合金反应的通式

通常用还原剂还原法制取铁合金反应的通式为：



式中 A_mO_x ——表示矿石中含合金元素的氧化物；

B——表示所用的还原剂；

A——表示提取的合金元素；

B_nO_y ——表示还原剂被氧化后生成的氧化物。

这个式子意味着，还原剂 B 对氧的亲合力大于被还原的金属对氧的亲合力，这就是金属氧化物还原的热力学条件。这个式子也规定了还原剂的条件是：作为还原剂，它对氧的亲合力必须大于被还原金属对氧的亲合力。

三、反应的热效应

1. 反应热效应的意义

反应的热效应是一个重要的热力学函数，当物质进行化学反应和物理变化时，放出和吸收的热叫这个过程的热效应，热效应用 ΔH 表示。热效应在冶金中得到了广泛的应用。例如在铁合金生产中，使用的主要物质和炉内各相的主要成分如图 1-7 所示。炉内各相是互相联系的，彼此进行着物质、热量和能量的交换，因此用热效应研究和分析反应进行的可能性和金属氧化物可还原性的顺序，对铁合金的生产具有重要的意义。

物质名称	主要成分	炉内的相
空气、氧气	O ₂ 、CO、N ₂ 、H ₂ O	炉气
熔剂、氧化物	CaO、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、MnO	炉渣
铁合金液	Fe、C、Si、Mn、Cr、P	金属
耐火材料	C、MgO	固体

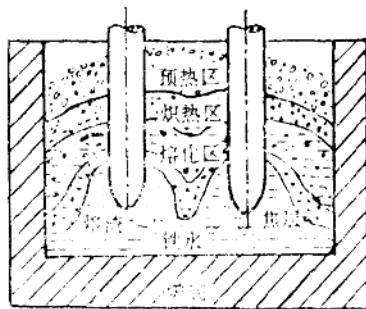


图 1-7 铁合金电炉炉内主要物质和各相的主要成分

2. 热效应的计算

实验和统计分析表明, 反应的热效应可以通过标准生成热计算, 对于 (1-1) 反应式在温度为 298K (25°C) 时, 反应的热效应可以用下式计算:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum n_2 \Delta H_{298}^{\circ}(\text{生成物}) - \sum n_1 \Delta H_{298}^{\circ}(\text{反应物}) \quad (1-2)$$

式中 $\sum n_2 \Delta H_{298}^{\circ}(\text{生成物})$ —— 生成物标准生成热代数和;

$\sum n_1 \Delta H_{298}^{\circ}(\text{反应物})$ —— 反应物标准生成热代数和。

即在标准状态下反应的热效应等于生成物的标准生成热代数和反应物的标准生成热代数和之差。

若 A 和 B 都是稳定单质, 它们的标准生成热等于零, 则上式可简化为:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = x \Delta H_{298}^{\circ}(\text{A}_x\text{O}_y) - y \Delta H_{298}^{\circ}(\text{A}_m\text{O}_n) \quad (1-3)$$

在任意温度下反应的热效应, 可以利用基尔霍夫公式的积分式计算:

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT + \Delta H_{\text{相}} + \int_{T_{\text{相}}}^T \Delta C_p dT \quad (1-4)$$

式中 ΔC_p —— 表示生成物和反应物相变前的等压热容之差;

$\Delta H_{\text{相}}$ —— 反应过程的相变热;

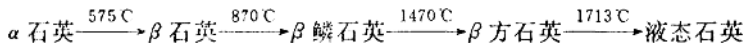
ΔC_p —— 表示生成物和反应物相变后的等压热容之差。

各种物质的标准生成热, 热容和相变热可以通过有关的物理化学数据表查得。将查得的数据代入上式即可算出反应的热效应。

例 1-1 计算并分析冶炼 75% 硅铁理论单位电耗

一、计算条件

1. 室温时硅石以 α 石英存在, 温度升高时, 石英发生一系列晶型转变:



2. 石英发生晶型转变时的相变热忽略不计,

3. 计算中只考虑碳还原二氧化硅的热效应,

4. 硅及氧化硅的熔点和熔化热为:

Si 熔点	1413°C	Si 熔化热	50.63J · mol ⁻¹
SiO ₂ 熔点	1713°C	SiO ₂ 熔化热	10.88J · mol ⁻¹

5. 有关物质的热容和标准生成焓为:

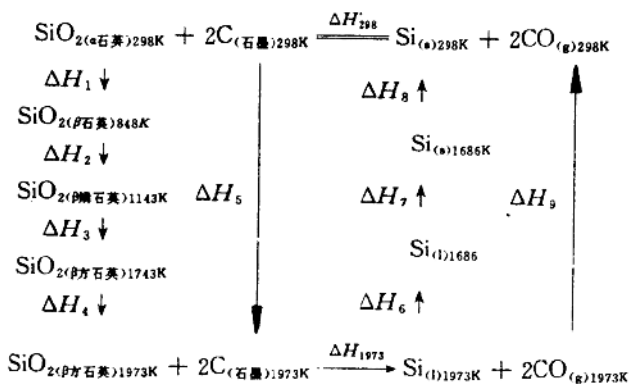
$$C_{p(\text{C})} = 17.16 + 4.27 \times 10^{-3} T - 8.79 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\begin{aligned}
C_{p(\text{CO})} &= 28.41 + 4.10 \times 10^{-3}T - 0.46 \times 10^5 T^{-2} \\
C_{p(\text{Si})} &= 22.82 + 3.86 \times 10^{-3}T - 3.54 \times 10^5 T^{-2} \\
C_{p(\text{Si})} &= 25.62 \\
C_{p(\alpha\text{石英})} &= 43.92 + 38.81 \times 10^{-3}T - 9.68 \times 10^5 T^{-2} \\
C_{p(\beta\text{石英})} &= 58.91 + 10.04 \times 10^{-3}T \\
C_{p(\beta\text{磷石英})} &= 57.10 + 11.05 \times 10^{-3}T \\
C_{p(\beta\text{方石英})} &= 60.28 + 8.54 \times 10^{-3}T \\
\Delta H_{298(\text{FeSi})}^{\circ} &= -78660 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
\Delta H_{298(\text{SiO}_2)}^{\circ} &= -910860 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
\Delta H_{298(\text{CO})}^{\circ} &= -110500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

6. 假定反应在 1700°C 条件下进行。

二、计算过程

1. 先用图示法表示还原过程：



2. 根据盖斯定律有：

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_{1973} + \Delta H_7 + \Delta H_8 + \Delta H_9 = \Delta H_{298}^{\circ}$$

$$\text{其中 } \Delta H_1 = \int_{298}^{848} C_{p(\alpha\text{石英})} dT = \int_{298}^{848} (43.92 + 38.81 \times 10^{-3}T - 9.68 \times 10^5 T^{-2}) dT \\
= 39105 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = \int_{848}^{1143} C_{p(\beta\text{石英})} dT = \int_{848}^{1143} (58.91 + 10.04 \times 10^{-3}T) dT = 20176 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = \int_{1143}^{1743} C_{p(\beta\text{磷石英})} dT = \int_{1143}^{1743} (57.10 + 11.05 \times 10^{-3}T) dT = 43823 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = \int_{1743}^{1973} C_{p(\beta\text{方石英})} dT = \int_{1743}^{1973} (60.28 + 8.54 \times 10^{-3}T) dT = 17514 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_5 = \int_{1680}^{1973} C_{p(\text{C})} dT = 2 \int_{298}^{1973} (17.1 + 4.77 \times 10^{-3}T - 8.54 \times 10^5 T^{-2}) dT \\
= 79529 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_6 = \int_{1580}^{1973} C_{p(\text{Si}, l)} dT = - \int_{1686}^{1973} (25.62) dT = -7329 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_7 = -50692 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \int_{298}^{1688} C_{p(\text{Si}_2)} dT = \int_{298}^{1688} (25.86 + 2.93 \times 10^{-3}T - 4.35 \times 10^{-5}T^{-2}) dT \\ &= -38356 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_9 &= -2 \int_{289}^{1973} C_{p(\text{CO})} dT = -2 \int_{289}^{1973} (28.41 + 4.10 \times 10^{-3}T - 0.46 \times 10^{-5}T^{-2}) dT \\ &= -111251 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{1973} &= \Delta H_{298} - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 \\ &\quad + \Delta H_8 + \Delta H_9) \\ &= 2\Delta H_{298}(\text{CO}) + \Delta H_{298}(\text{Si}) - (\Delta H_{298}(\text{SiO}_2) + \Delta H_{298}(\text{C}) - (\sum \Delta H)) \\ &= 689860 - 7438 = 682422 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

3. 还原生成 1t 硅铁所需热量:

上值为还原生成 1mol 纯硅所需热量。还原生成 1kg 的纯硅所需热量为:

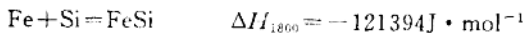
$$1000/28 \times 682422 = 24372 \text{ (kJ)}$$

1t 硅 75 中实际含硅 750kg, 其用于硅的热量消耗为:

$$750 \times 24372 = 18279160 \text{ (kJ)}$$

4. 生成 FeSi 放出热量:

生产硅 75 时还要发生硅与铁的化合反应:



硅 75 中 Fe=23%, 合金中 FeSi 的摩尔数为:

$$23000/56 = 410.7$$

所以铁与硅结合可以放热:

$$410.7 \times 121394 = 49857 \text{ (kJ)}$$

生产 1t 硅 75 铁时, 仅考虑还原二氧化硅吸热和生成 FeSi 放热时, 应消耗热量为:

$$18279160 - 49857 = 18229303 \text{ (kJ)}$$

5. 冶炼 1t75% 硅铁的理论单位电耗:

$$18229303/3600 = 4832 \text{ (kW} \cdot \text{h)}$$

此值是生产 75 硅的理论单位电耗量, 而实生产电耗量为 9000kW·h 左右, 这个数值也表明剩余约一半热量被损耗掉, 因此应采用一切措施减少和回收电能的损耗。

四、反应的标准自由焓变化 ΔG°

反应的标准自由焓变化 ΔG° 是一个重要的热力学函数, 用它可以判断过程自动进行的方向, 在铁合金生产中得到广泛的应用。我们可以创造条件使反应沿着预期的方向进行, 达到预期的目的。

欲使上述 (1-1) 反应向冶炼需要的方向进行, 即向生成物 A 的方向进行, 则反应的标准自由焓变化必须是负值, 即 $\Delta G^\circ < 0$, 反应的标准自由焓变化 ΔG° 可以根据标准生成自由焓数据算得, 即:

$$\Delta G^\circ = \sum n_i \Delta G_{f,i}^\circ(\text{生成物}) - \sum n_j \Delta G_{f,j}^\circ(\text{反应物}) \quad (1-5)$$

式中 $\sum n_j \Delta G_{(生成物)}^\circ$ —— 表示生成物标准生成自由焓之和；
 $\sum n_i \Delta G_{(反应物)}^\circ$ —— 表示反应物标准生成自由焓之和。

同时还规定了稳定单质的标准生成自由焓等于零，因此，可将上式计算反应的标准自由焓变化 ΔG° 的公式简化为：

$$\Delta G^\circ = x \Delta G_{\text{B}_x\text{O}_y}^\circ - y \Delta G_{\text{A}_m\text{O}_r}^\circ \quad (1-6)$$

各种氧化物的标准生成自由焓 ΔG° 可以通过有关的物理化学数据表和附录中查得。将查得的数据代入上式就可以计算出反应的标准自由焓变化的数值。根据这个数值就可以判断任意氧化物还原反应在一定温度下进行的方向。

当 ΔG° 为负值时，还原反应能自发进行；当 ΔG° 为正值时，还原反应不能自发进行；当 $\Delta G^\circ = 0$ 时，则反应处于正逆反应相对平衡状态。

例 1-2 冶炼硅铁时，用碳作还原剂，求温度分别为 1940K 和 1970K 时反应的标准自由焓变化 ΔG° 。

还原反应式： $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$

由表查得： $\Delta G_{(\text{SiO}_2)}^\circ = -947676 + 198.74T$

$$\Delta G_{(\text{CO})}^\circ = -111720 - 87.78T$$

在 1940K 时反应的标准自由焓变化为：

$$\begin{aligned} \Delta G_{1940} &= x \Delta G_{(\text{CO})}^\circ - y \Delta G_{(\text{SiO}_2)}^\circ \\ &= 2 \times (-111720 - 87.78 \times 1940) - (-947676 + 198.74 \times 1940) \\ &= -564026 - (-562120) \\ &= -1906 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

在 1970K 下反应的标准自由焓变化为：

$$\begin{aligned} \Delta G_{2000} &= x \Delta G_{(\text{CO})}^\circ - y \Delta G_{(\text{SiO}_2)}^\circ \\ &= 2 \times (-111720 - 87.78 \times 1970) - (-947676 + 198.74 \times 1970) \\ &= -569293 - (-556158) \\ &= -13135 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

由以上计算的反应的标准自由焓变化数值可以看出，反应能够进行，因为反应的标准自由焓变化数值为负值。温度高时反应的标准自由焓变化负值大，反应更容易进行。

五、氧化物的稳定性

氧化物的稳定性在火法冶金和湿法冶金中进行了广泛地研究。氧化物的稳定性可用氧化物分解压大小表示。在一定温度下，分解压越小，该氧化物越稳定，越不易分解和被还原，分解压越大，该氧化物越不稳定，易分解和被还原。例如，氧化物 CaO 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 ，在 1600℃ 时它们的分解压分别为 $p_{\text{O}_2}^{\text{CaO}} = 5.830 \times 10^{-19} \text{Pa}$ 、 $p_{\text{O}_2}^{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1.570 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 、 $p_{\text{O}_2}^{\text{SiO}_2} = 2.166 \times 10^{-11} \text{Pa}$ 、 $p_{\text{O}_2}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2.730 \times 10^{-15} \text{Pa}$ ，因此它们的稳定性由大到小的次序为 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 。

氧化物的稳定性也可用标准生成自由焓表示，1mol 氧与某单质化合的生成自由焓负值越大，则该氧化物就越稳定。为了使用方便，把冶金过程中常见的以消耗 1mol O_2 作为基准标准氧化物的标准自由焓变化 ΔG° 与温度 T 的关系作成 $\Delta G^\circ - T$ 图，如图 1-8 所示，