

铁冶金学

TIE YEJINXUE

文光远 编著 重庆大学出版社



前 言

近十几年来我国的炼铁工业迅速发展，炼铁理论有了重大突破，技术上取得了长足进步。为反映这一情况和适应经济建设及教材更新的需要编写了此书。本书是编者根据本人长期从事生产、教学、科研的经验和在原自编讲义的基础上编写的，初稿于1988年写成，作为重庆大学钢铁冶金专业本科生的教材已试用了四届。这次正式出版，对原稿进行了部分修改。

为便于教学和工程技术人员参阅，本书本着系统性、完整性和先进性的原则，对高炉冶炼过程、高炉冶炼的强化、炼铁新技术、非高炉炼铁和高炉炼铁工艺计算作了系统而全面的介绍和论述，对于高炉软熔带结构、操作线、钒钛磁铁矿冶炼、富氧喷煤、生铁炉外脱硫、低硅生铁的冶炼、碱金属在高炉内的行为、高炉的大型化与自动化、原子能和等离子体在炼铁中的运用等新的理论和重大技术课题进行了较详细的探讨。

本书可作为高等院校钢铁冶金专业的教材；对从事钢铁冶金方面生产、科研、设计和管理工作的工程技术人员也有重要的参考价值。

本书在编写和使用过程中得到重庆大学炼铁教研室同志们的大力支持和帮助，最后由教研室主任、裴鹤年教授亲自审定。对此，编者表示深切谢意。

由于编者水平有限，因此本书难免存在缺点和错误，恳切希望读者给予批评指正。

编 者

一九九一年八月

目 录

第一篇 高炉冶炼过程

第一章 炉料的挥发和分解	(2)
§ 1 炉料的挥发.....	(2)
§ 2 碳酸盐的分解.....	(3)
第二章 还原过程	(7)
§ 1 氧化物还原的热力学.....	(7)
§ 2 铁氧化物还原的热力学.....	(9)
§ 3 非铁元素的还原.....	(18)
§ 4 直接还原与间接还原的比较.....	(27)
§ 5 铁矿石还原的机理与速度.....	(34)
§ 6 影响铁矿石还原速度的主要因素.....	(41)
§ 7 高炉内铁矿石的还原过程.....	(49)
第三章 炉渣和生铁的形成	(53)
§ 1 高炉造渣过程概述.....	(53)
§ 2 液态炉渣结构的理论.....	(59)
§ 3 高炉渣相图.....	(65)
§ 4 高炉渣的物理性质.....	(71)
§ 5 生铁在高炉内的脱硫.....	(87)
§ 6 生铁炉外脱硫.....	(97)
§ 7 高炉渣成分和渣量的选择.....	(104)
§ 8 生铁的形成.....	(106)
第四章 高炉炉缸反应	(110)
§ 1 燃料燃烧.....	(110)
§ 2 燃烧带.....	(111)
§ 3 元素在炉缸的再氧化与再还原.....	(117)
§ 4 影响燃烧带大小的因素.....	(119)
第五章 高炉能量利用	(126)
§ 1 高炉热交换.....	(126)
§ 2 配料、物料平衡和热平衡计算.....	(133)
§ 3 区域热平衡.....	(143)
§ 4 高炉操作线图.....	(146)
§ 5 炼铁节能.....	(158)
第六章 高炉内炉料和煤气的运动	(163)
§ 1 炉料运动.....	(163)

§ 2	煤气运动及影响 ΔP 的因素	(169)
§ 3	煤气的分布	(177)
§ 4	炉料在炉喉的分布	(181)
§ 5	炉料和煤气运动的失常	(190)

第二篇 炼铁的技术进步和工艺计算

第七章	高炉冶炼的强化	(194)
§ 1	高压操作	(196)
§ 2	提高风温	(201)
§ 3	富氧鼓风	(205)
§ 4	加湿与脱湿鼓风	(210)
§ 5	喷吹燃料	(213)
第八章	炼铁新技术	(232)
§ 1	高炉冶炼低硅生铁	(232)
§ 2	高炉内碱金属的行为	(238)
§ 3	高炉大型化和自动化	(243)
§ 4	高炉喷吹还原气体	(256)
§ 5	高炉使用金属化炉料	(261)
§ 6	原子能在炼铁中的运用	(263)
§ 7	等离子体炼铁	(271)
第九章	非高炉炼铁	(277)
§ 1	电炉炼铁	(277)
§ 2	直接还原炼铁	(283)
§ 3	熔融还原	(296)
第十章	炼铁工艺计算	(303)
§ 1	配料、物料平衡及热平衡计算实例	(303)
§ 2	焦比及某些有关指标的计算	(313)
§ 3	高炉现场操作常用的一些工艺计算	(327)
§ 4	开炉配料计算	(333)
	参考文献	(337)

第一篇 高炉冶炼过程

高炉冶炼过程是一系列复杂的物理化学过程的总和。燃料在炉缸风口前燃烧形成高温还原煤气，煤气不停地向上运动，与不断下降的炉料相互作用，其温度、数量和化学成分逐渐发生变化，最后从炉顶逸出炉外；炉料在不断下降过程中，由于受到高温还原煤气的加热和化学作用，其物理形态和化学成分逐渐发生变化，最后在炉缸里形成液态渣铁，从渣铁口排出炉外。

高炉内进行的主要物理化学过程有炉料的挥发与分解、铁氧化物和其他物质的还原、生铁与炉渣的形成、燃料燃烧、热交换和炉料与煤气的运动等。这些过程不是单独进行的，而是在相互制约下数个过程同时进行的。为了叙述和分析讨论的方便起见，现将这些过程分别加以论述。

第一章 炉料的挥发和分解

§1 炉料的挥发

一、水分的蒸发与水化物的分解

炉料中除热烧结矿和热球团矿外，均含有一定的水分。炉料中的水分有两种：一种是吸附水（也称为游离水或自由水），存在于炉料颗粒的表面及孔隙表面上，靠微弱的表面张力维系着；一种是结晶水（又称为化合水），这种水与其他成分结合，以水化物状态存在于炉料中。高炉最上部煤气的温度一般在100~200℃以上，因此炉料一旦加入炉内，由于受到煤气的加热作用就发生吸附水的剧烈蒸发，而后发生水化物的分解。

1. 吸附水的蒸发

焦炭疏松多孔，因此含吸附水较多，主要来自焦炭消火和雨水，一般含量为1.5~5%。矿石和熔剂含吸附水较少，主要来自开采、运输和选矿过程中的工业用水和雨水，含量通常小于5%。

吸附水在100℃左右时剧烈蒸发，但要到较高的温度区域内才能蒸发完毕。这一方面是由于炉内煤气压力高，另一方面是由于料块导热差，只有当料块内部的温度达到水的沸腾温度时，料块内部的吸附水才能大量蒸发出来。

吸附水的蒸发在炉子的最上部就进行完毕，它仅仅利用煤气的余热，不会增加焦炭的消耗量，因此对高炉冶炼没有什么害处。相反，还会带来某些益处：水分的蒸发降低了炉顶煤气温度，使煤气体积缩小，流速降低，从而减少了煤气带走的炉尘量；炉顶煤气温度的降低，对保护炉顶设备与结构有利。所以，在实际生产中当炉顶煤气温度过高时，往往采用人

工加湿炉料的办法来降低炉顶煤气温度。例如，重钢高炉在六十年代使用热烧结矿，炉顶煤气温度很高，常常发生炉顶着火，因此经常在料车中打水加湿焦炭，甚至从炉喉料面上打水，来降低炉顶煤气温度，避免和熄灭炉顶着火。

虽然水分的蒸发不会增加燃料的消耗量，但炉料水分含量的波动将会引起炉况失常和生铁含硅量的变化。这是由于高炉炉料是按重量进行配加的，因此水分的波动势必导致炉料真实配比的变化。图1-1为苏联契

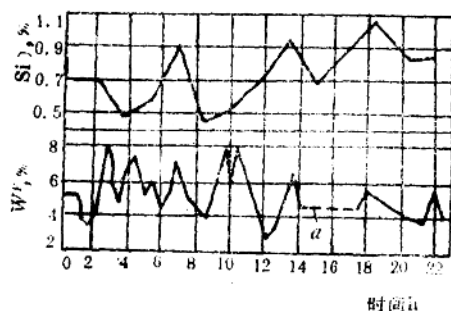


图1-1 焦炭水分 W (用中子湿度计测定) 和生铁含硅量的变化(Si) (a—检查仪器)

列波维茨钢铁厂高炉焦炭水分和生铁含硅量的变化情况。由图可见，焦炭水分的波动2.5~8%，生铁硅含量为0.45~1.05%，并且生铁含硅量的变化是在焦炭水分变化6~7小时后才显示出来，这个时间与炉料在炉内的停留时间相一致。

为了减轻和消除焦炭水分波动对高炉热状况和生铁含硅量的不良影响，在现代的先进高

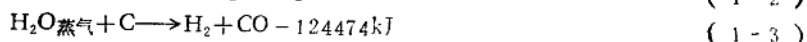
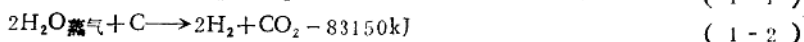
炉上采用了焦炭自动测水和根据焦炭水分含量自动调整焦炭量的系统。

2. 水化物的分解

结晶水一般以褐铁矿($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等水化物状态存在于炉料中。这种水要待水化物分解才能脱除。褐铁矿在 $200 \sim 230^\circ\text{C}$ 时开始分解,在 $500 \sim 570^\circ\text{C}$ 时分解完毕。高岭土在 400°C 时开始分解,但在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 时分解才能剧烈进行,在 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 时分解才能结束。

水化物分解速度取决于温度和炉料粒度,温度愈高和粒度愈小,分解速度愈快。

一部分在高温条件下分解出来的水蒸气将与煤气中的一氧化碳和燃料中的固体碳发生下列反应,



反应(1-1)在温度为 500°C 时进行,而反应(1-2)只有在温度高于 500°C 时才能进行。这两个反应发生在炉子上部,反应的热效应也较小,因此对冶炼过程影响不大。反应(1-3)只有当温度高于 1000°C 时才能进行,且吸热较多,因此对冶炼过程的影响较大。

以上反应均使煤气中氢含量增加,从而改变煤气成分。因此在计算煤气成分时,尤其是当炉料中结晶水含量较多时,应加以考虑。有的文献认为结晶水的分解度约为 $20 \sim 50\%$ 。

从上述讨论不难看出,减小天然铁矿石和熔剂(石灰石和白云石)的粒度以及褐铁矿入炉前的焙烧,对减少热量消耗有利。现代先进高炉的熟料率很高,天然铁矿石和熔剂用量很少,因而炉料中结晶水的含量很少,对冶炼过程的影响可以忽略不计。

二、燃料挥发物的挥发

高炉燃料(焦炭、土焦和无烟煤)均含有一定的挥发物。焦炭的挥发物最少,约为 $1 \sim 2\%$;土焦次之, 2% 以上;无烟煤最多, 5% 左右。燃料挥发物主要为 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 O_2 和各种碳氢化合物 C_nH_m 等物质。焦炭挥发物的成分一般为: H_2 $35 \sim 40\%$, CO $20 \sim 30\%$, N_2 $20 \sim 30\%$, CO_2 $10 \sim 15\%$, CH_4 $10 \sim 20\%$, O_2 $0 \sim 1\%$ 。

燃料挥发物在炉子上部区域、温度为 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 时挥发进入煤气中。焦炭挥发物含量少,因此焦炭挥发物对高炉煤气数量与成分的影响很小,通常可以忽略不计。当小高炉使用土焦和无烟煤时,就必须考虑这些燃料的挥发物对高炉煤气数量与成分的影响。

三、其他物质的挥发

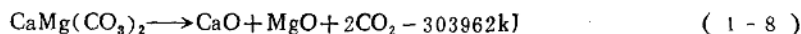
除水分和燃料的挥发物外,炉料的许多其他化合物和元素都有或多或少的挥发。挥发量比较多的有 K_2O 、 Na_2O 、 Pb 、 Zn 、 Si 、 Mn 、 F 、 S 等物质。这些物质的挥发过程及其对高炉冶炼的影响此处不详述,留到后面相关章节去讨论。

§2 碳酸盐的分解

当高炉使用天然铁矿石和熔剂时,炉料中总含有一定的碳酸盐。主要的碳酸盐有 CaCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 MnCO_3 和 FeCO_3 。这些碳酸盐在高炉内随着炉料的下降,将逐渐被加热而分解。

一、热力学分析

各种碳酸盐的分解反应式如下:



碳酸盐的分解反应是可逆的, 平衡时 CO_2 的压力 p_{CO_2} (即分解压力)大小取决于温度和碳酸盐本身的性质。在一定的温度下, 分解压力愈小的碳酸盐愈稳定而不易分解。碳酸盐的分解压力 p_{CO_2} 与温度 T 的关系式(热力学)为:

$$\lg(p_{\text{CO}_2})_{\text{CaCO}_3} = -\frac{8920}{T} + 7.54 \quad (1-4')$$

$$\lg(p_{\text{CO}_2})_{\text{MgCO}_3} = -\frac{5710}{T} + 1.75\lg T + 1.07 \quad (1-5')$$

$$\lg(p_{\text{CO}_2})_{\text{FeCO}_3} = -\frac{5470}{T} + 1.75\lg T + 3.2 \quad (1-6')$$

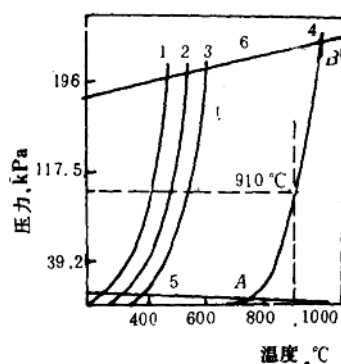


图1-2 碳酸盐的分解压力与温度的关系
1— FeCO_3 , 2— MnCO_3 , 3— MgCO_3 , 4— CaCO_3 , 5—炉内 CO_2 分压 6—炉内煤气总压

图1-2为碳酸盐的分解压力与温度的关系。图中曲线4与曲线5的交点A, 表示 CaCO_3 的分解压力 p_{CO_2} 与炉内 CO_2 的分压 p'_{CO_2} 相等, CaCO_3 开始分解, 相应的温度称为 CaCO_3 开始分解温度。曲线4与6的交点B, 表示 CaCO_3 的分解压力 p_{CO_2} 与炉内煤气总压力 P 相等, CaCO_3 激烈分解, CO_2 呈沸腾状高速析出, 相应的温度称为 CaCO_3 的化学沸腾温度。由图不难看出: 炉内煤气中 CO_2 的分压 p'_{CO_2} 愈低, 碳酸盐的开始分解温度就愈低; 炉内煤气总压力 P 愈低, 碳酸盐化学沸腾温度亦愈低。

当气相中 CO_2 的分压为1atm(101kPa)时, 一些碳酸盐的开始分解温度引入表1-1。

碳酸盐在高温(1000℃左右)下分解放出的 CO_2 , 将与C发生强烈的吸热反应——包都阿尔反应(Boudouard Reaction):



这个反应又简称碳的气化反应或溶损反应。碳酸盐分解放出的 CO_2 参加该反应的数量取决于冶炼条件, 一般熔剂的 CO_2 约有50%参加反应。

表1-1 碳酸盐的分解温度

碳酸盐种类	CaCO_3	MgCO_3	MnCO_3	FeCO_3	BaCO_3	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	$\text{MgFe}(\text{CO}_3)_2$
分解温度, °C	900~920	640~668	525	380~400	约1360	735~905	525~550

二、动力学分析

对于含碳酸盐的块状炉料（熔剂和铁矿石），碳酸盐的分解过程如图1-3所示。碳酸盐的分解从料块表面开始，然后逐渐向内部发展，直到中心处最后一点 CO_2 排除时才结束。表面的碳酸盐分解排除 CO_2 后，逐渐形成 CaO 覆盖层。里面一层碳酸盐分解放出的 CO_2 要通过表面的 CaO 层孔隙才能进入气相。当这些孔隙被 CO_2 充满时，孔隙气相中的 CO_2 为100%。若料块的温度未继续升高到 CaCO_3 的分解压力大于孔隙中 CO_2 的压力，那么 CaCO_3 的分解不可能再进行。同时，随着 CaCO_3 分解反应向内进行，表面形成的 CaO 层愈来愈厚，因而内部的 CO_2 向外扩散和热量向内传导愈来愈困难，这也需要进一步提高温度，内部的 CaCO_3 才能分解。根据

测定，高炉内石灰石的分解往往要到风口区域才能结束

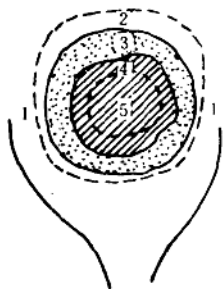


图1-3 石灰石块分解过程示意图
1—气流 2—一层状气体薄膜 3— CaO 覆盖层 4—反应区 5—未分解的碳酸盐

从以上分析不难看出，碳酸盐的分解反应处于内扩散范围，扩散是分解反应的限制环节。影响内扩散速度，也即影响碳酸盐分解速度的主要因素为：

1. 粒度

含碳酸盐的料块粒度对碳酸盐的分解速度影响很大。显然，粒度愈大，内扩散速度愈慢，料块中心部分温度的升高速度亦愈慢，因而碳酸盐的分解速度就愈低。这样，碳酸盐在高炉下部高温区分解出的

CO_2 就愈多，参加碳的气化反应的 CO_2 也就愈多。

2. 气孔率

含碳酸盐料块的气孔率愈高，则内扩散愈容易，其扩散速度愈大，同时反应面也愈多，因而分解速度就愈大。

3. 温度

温度愈高，分解产物 CO_2 向外扩散和热量向内传导的速度愈快，因而碳酸盐的分解速度愈快。

4. 气流速度

一般说来，外界气流速度增加，分解速度也增快。但当气流速度增加到一定限度后，分解速度就不再变化。这是由于初期外界气流速度增大时，能使 CO_2 带走加快，因而能加速碳酸盐的分解；当气流速度增加到一定限度后，分解速度已决定于 CO_2 的内扩散速度，与气流的洗刷作用无关。高炉内的煤气流速很高，因而煤气流速的变化实际上对碳酸盐的分解速度没有什么影响。

三、对高炉冶炼的影响

由以上分析不难理解，碳酸盐分解对高炉冶炼是十分有害的：

- (1) 分解反应本身要消耗一部分热量；
- (2) 分解放出的 CO_2 冲淡了还原气体的浓度；

(3) 在高温区分解放出的 CO_2 与 C 发生碳的气化反应, 不仅消耗了热量, 而且消耗了碳;

(4) 碳酸盐分解后, CaO 和 MgO 才能参加助熔造渣, 因而造渣过程不均匀。

因此, 高炉生产应尽可能减轻或消除碳酸盐分解的危害, 才能改善冶炼过程, 降低燃料消耗和提高产量。采取的具体措施是:

(1) 使用自熔性烧结矿、自熔性球团矿和熔剂性(高碱度)烧结矿, 使高炉尽量少加或不加熔剂;

(2) 用生石灰(CaO)代替石灰石, 这对于小高炉是行之有效的;

(3) 适当减小熔剂的粒度;

(4) 使用菱铁矿时, 入炉前对菱铁矿进行焙烧处理, 使其 FeCO_3 分解; 或将菱铁矿加工为烧结矿, 使其 FeCO_3 在烧结时分解。

第二章 还原过程

炉料中的铁氧化物还原为金属铁，是高炉内主要的化学反应之一。除铁的还原外，还有Si、Mn、P、Ti、V、Cr、Cu、Pb和Zn等非铁元素的还原。

研究铁及非铁元素的还原过程的目的，着重在于考查还原反应的平衡状态和影响还原速度的因素。前者属热力学范畴，后者属动力学范畴。从生产技术的角度来看，无论是还原过程热力学的研究，还是动力学的研究，都具有重要的意义。

§1 氧化物还原的热力学

铁及非铁元素的还原反应，是利用某种还原剂夺取该元素氧化物中的氧，使之变为元素或该元素的低价氧化物的过程。还原反应可用如下的通式来表示：



式中Me——铁及非铁元素；

B——还原剂。

很显然，用作还原剂的物质B与氧的化学亲和力必须大于元素Me与氧的化学亲和力，也即还原剂的氧化物BO必须比被还原元素的氧化物MeO更稳定。

由热力学可知，衡量各种元素与氧的化学亲和力的大小，即衡量各种氧化物稳定性的尺度有两个：①元素与氧化合生成氧化物时，系统自由焓的变化 $\Delta G_{\text{M}\cdot\text{O}}$ ，自由焓减少得愈多，即 $\Delta G_{\text{M}\cdot\text{O}}$ 负的绝对值愈大时，则该元素与氧的亲和力愈大，该氧化物愈稳定；②氧化物的分解压力 $(P_{\text{O}_2})_{\text{M}\cdot\text{O}}$ ， $(P_{\text{O}_2})_{\text{M}\cdot\text{O}}$ 愈大，则该元素与氧的亲和力愈小，该氧化物就愈不稳定。

在氧化物的生成反应中，自由焓的变化 $\Delta G_{\text{M}\cdot\text{O}}$ 和该氧化物的分解压力 $(P_{\text{O}_2})_{\text{M}\cdot\text{O}}$ 的关系如下：



$$\Delta G_{\text{M}\cdot\text{O}}^* = -RT \ln K_P = -RT \ln \frac{1}{(P_{\text{O}_2})_{\text{M}\cdot\text{O}}} = 4.575T \lg (P_{\text{O}_2})_{\text{M}\cdot\text{O}} \quad (2-3)$$

$$\Delta G_{\text{M}\cdot\text{O}} = RT \ln \frac{J}{K_P} = 4.575T \lg (P_{\text{O}_2})_{\text{M}\cdot\text{O}} + 4.575T \lg J \quad (2-4)$$

式中 $\Delta G_{\text{M}\cdot\text{O}}^*$ ——氧化物的标准生成自由焓，即由标准状态下的Me和 O_2 生成标准状态下的MeO时，系统自由焓的变化；

$\Delta G_{\text{M}\cdot\text{O}}$ ——实际条件下MeO生成反应的自由焓变化。

图2-1为高炉内主要元素氧化物的标准生成自由焓与温度的关系。由图中可见，某氧化物的 ΔG^* 曲线位置愈高，其 ΔG^* 值越大，说明该元素与氧的化学亲和力愈小，该氧化物的分解压力愈大，该氧化物就愈容易分解；反之亦然。因此，从图2-1可以判断在一定温度下，各种氧化物被还原的难易程度：某氧化物的 ΔG^* 曲线位置愈高，则该氧化物愈容易被还原，反之亦然。例如，在1200K时，各种氧化物被还原的易难顺序是： MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Cu_2O 、

由图 2-1 还可看出：除 CO 外，几乎所有其他氧化物的标准生成自由焓均随着温度的升高而增加，故其稳定性均随着温度的升高而降低；CO 的标准生成自由焓随着温度的升高而降低，表明其稳定性随着温度的升高而提高；CO 的 ΔG° 曲线同几乎所有其他氧化物的 ΔG° 曲线相交，也即在足够的温度下，碳可以作为几乎所有其他氧化物的还原剂。但是，在高炉内还原区域的温度一般不超过 1773~1873K (1500~1600℃)，在这样的温度条件下，CO 标准生成自由焓大大高于 Al_2O_3 、 MgO 和 CaO 的标准生成自由焓，因此 Al_2O_3 、 MgO 和 CaO 在高炉内不可能被还原，而只能形成炉渣排除炉外。

高炉中主要的还原剂为CO和C，其次还有H₂。从图2-1中CO₂、CO和H₂O的 ΔG° 曲线与其他氧化物的 ΔG° 曲线相交时的温度的高低情况，可以大概地判断各种氧化物被CO、C和H₂还原的先后顺序，同时也可以大概地判断在不同的温度条件下，CO、C和H₂还原能力的强弱。

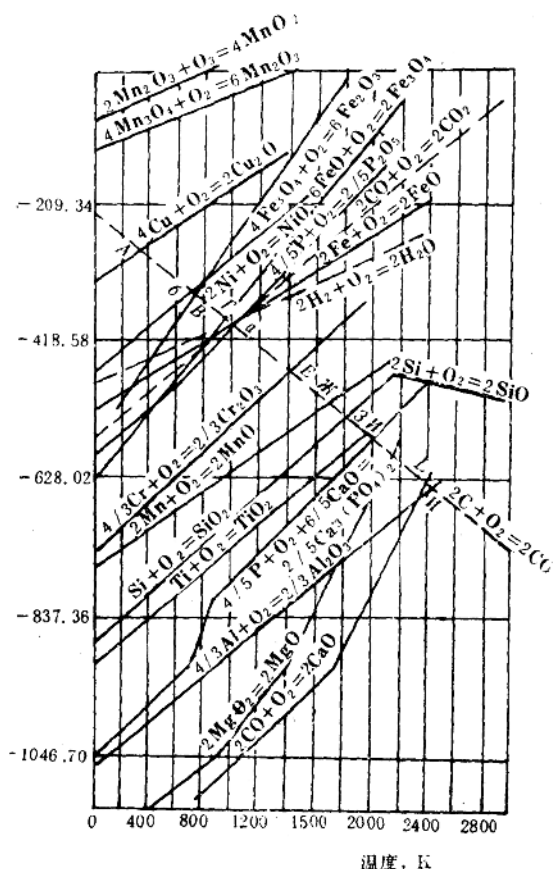


图2-1 氧化物标准生成自由焓与温度的关系

上述根据氧化物的标准自由焓分析还原的情况，是指在标准状态下发生的还原反应的情况，即由标准状态下的反应物变为标准状态下的生成物的情况。高炉内实际进行的还原反应要比这复杂得多。现在以MnO的还原为例作一简略分析。高炉中，MnO在被还原前几乎已全部溶于炉渣中，又因为Fe比Mn先还原，故Mn被还原后总是立即溶解于已还原形成的液态铁中，并与生铁中的C生成 Mn_3C 。用 (MnO) 表示炉渣中的MnO， $[Mn]$ 表示铁中的Mn，则反应为：



根据化学反应等温方程式(2-4), 可以得出反应(2-5)的自由焓变化, 即

$$\Delta G_{(2-5)} = \Delta G_{M_{20}}^* + RT \ln \frac{a_{(M_{20})}^*}{a_{[M_{20}]} p_{O_2}} \quad (2-6)$$

式中 $\Delta G_{\text{MnO}}^\circ$ ——MnO的标准生成自由焓；

$a_{(\text{MnO})} \cdot a_{[\text{Mn}]}$ ——分别为炉渣中MnO的活度和铁中Mn的活度；

p_{O_2} ——气相中 O_2 的分压。

由式(2-6)可见： $a_{(\text{MnO})}$ 愈大，则 $\Delta G_{(2-5)}$ 愈大，表示[Mn]愈难氧化，(MnO)愈容易还原；相反， $a_{[\text{Mn}]}$ 和 p_{O_2} 愈大，则 $\Delta G_{(2-5)}$ 愈小，表示[Mn]愈容易氧化，(MnO)愈难还原。

其他氧化物的还原均有类似的规律。由此可以得出结论：高炉中氧化物如果与其他物质形成熔体或结合成化合物，则该氧化物更难还原；还原出来的元素如果溶于铁液中，或与其他元素结合成化合物，则该元素氧化物更易还原。

§2 铁氧化物还原的热力学

炉料中的铁主要以铁的氧化物 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeO 形态存在。使这些铁氧化物还原为铁是高炉冶炼的根本目的，因为普通炼钢生铁和铸造生铁中铁的含量为92~95%。

Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeO 中的氧含量分别为30.06%、27.64%和22.28%。

严格地说，最低价铁氧化物的晶格中，由于铁离子有缺空，故其铁与氧的比值小于1，这称之为浮氏体，用 Fe_xO ($x < 1$)表示。铁离子缺空的数量是变化的，因此浮氏体中氧的含量也是变化的，为23.1~25.6%。浮氏体实际上是溶解有铁的氧化亚铁。但是，为了简化起见，在以后的讨论中将浮氏体视作

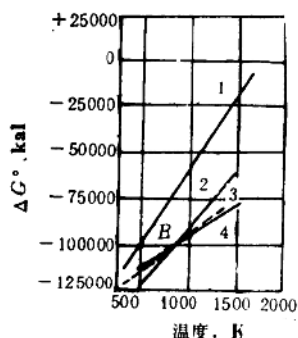


图2-2 铁氧化物的 ΔG° 与温度的关系

- 1— $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
 2— $6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$
 3— $1\frac{1}{2}\text{Fe} + \text{O}_2 = \frac{1}{2}\text{Fe}_3\text{O}_4$
 4— $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$

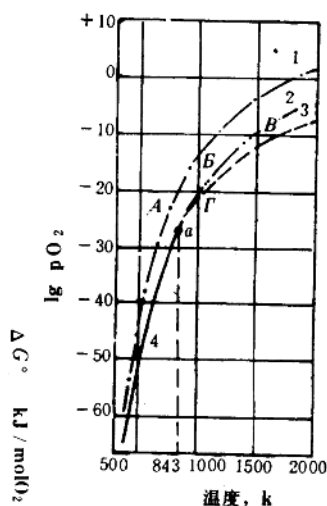


图2-3 铁氧化物的分解压力与温度的关系

- 1— Fe_2O_3 2— Fe_3O_4 ($2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{FeO} + \text{O}_2$) 3— FeO
 4— Fe_3O_4 ($\frac{1}{2}\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \frac{3}{2}\text{Fe} + \text{O}_2$)

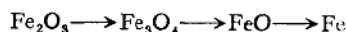
氧化亚铁，即将 Fe_xO 视作 FeO 。

由图2-2和图2-3可见，铁的各级氧化物的标准生成自由焓和分解压力均随着温度的升高而增加，表明铁的各级氧化物随着温度的升高其稳定性逐渐降低。最不稳定的是 Fe_2O_3 ，当温度为1383K (1110℃)时，在空气中和没有还原剂存在的条件下， Fe_2O_3 能够转变成 Fe_3O_4 ；当温度高于843K (570℃)时，由 FeO 与 O_2 化合合成的 Fe_3O_4 ，其稳定性不如由 Fe 与 O_2 化

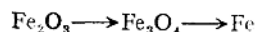
合成的FeO和Fe₃O₄；当温度低于843K (570℃) 时，由FeO和O₂化合成的Fe₃O₄最稳定，而由Fe与O₂化合成的FeO不稳定。

由此可以得出结论，当温度高于570℃时，铁的各级氧化物的稳定性顺序为Fe₂O₃ < Fe₃O₄ < FeO；而当温度低于570℃时，稳定性的顺序为Fe₃O₄ < FeO < Fe₂O₃。

因此，当温度高于570℃时，铁氧化物的还原顺序为：



当温度低于570℃时，还原顺序为：



即在温度低于570℃时，FeO不能独立存在，生成的FeO立即发生以下反应：

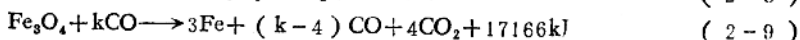
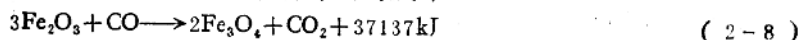


综上所述，铁氧化物的还原是由高价到低价，按顺序逐级进行的。

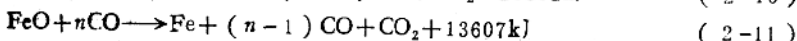
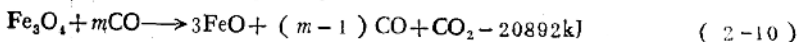
用CO和H₂作为还原剂，形成CO₂和H₂O的还原，习惯上称之为间接还原；用C作还原剂，形成CO的还原，称为直接还原。

一、用CO还原铁氧化物

当温度低于570℃时，用CO还原铁氧化物的反应如下：



当温度高于570℃



上述反应中，除Fe₂O₃还原为Fe₃O₄的反应外，其他反应对CO的需要量均比反应本身所需要的更多。这是因为将Fe₂O₃还原到Fe₃O₄的反应几乎是不可逆的，如当温度为1000K时，Fe₂O₃甚至能被99%CO₂和1%CO组成的气体还原；而其他铁氧化物的还原反应为可逆反应，为了防止逆反应（氧化反应）的进行，就必须用过量的CO来冲淡产物CO₂。

由反应式(2-8)~(2-11)可见，用CO还原铁氧化物不生成气相体积的变化。因此，外界的压力对反应没有影响，反应的平衡常数只与温度有关。即当温度一定时，平衡常数是一个定值；当温度改变时，平衡常数也随之变化。这些反应式的平衡常数K_p可用下式表示：

$$K_p = f(T) = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{\text{CO}_2\%}{\text{CO}\%} \quad (2-12)$$

式中 p_{CO_2} 、 p_{CO} ——反应平衡时CO₂和CO的分压；

CO₂%、CO%——反应平衡时CO₂和CO的浓度。

这些反应的K_p的经验公式为：

$$\lg K_{p(2-9)} = \frac{170}{T} - 0.22 \quad (2-9')$$

$$\lg K_{p(2-10)} = \frac{1560}{T} + 2.00 \quad (2-10')$$

$$\lg K_{p(2-11)} = \frac{1190}{T} - 1.26 \quad (2-11')$$

因为 $\text{CO}_2\% + \text{CO}\% = 100\%$

$$K_p = f(T) = \frac{\text{CO}_2\%}{\text{CO}\%}$$

所以 $\text{CO}\% = f(T) = \frac{100\%}{1 + K_p} \quad (2-13)$

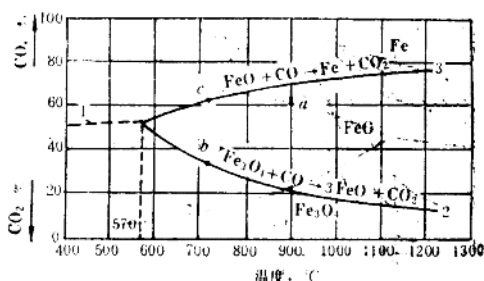


图2-4 Fe-O-C体系气相平衡成分

因此，按照上述公式，可以计算在不同的温度条件下(2-8)~(2-11)各反应平衡时的气相成分，从而作出各反应的(CO%) - t关系曲线(见图2-4)。

分析图2-4和图2-2可见，二者有相同之处，图中曲线均相交于570℃。

由图2-4可以看出，平衡曲线将图面划分为Fe₃O₄、FeO和Fe三个稳定存在的区域，而每条曲线表示两种物质平衡共存状态。

每一区域只有该种物质才能稳存在，其他物质在该区域将被还原或氧化。

例如，若在气相成分为60%CO和40%CO₂，温度为900℃处(a点)，置入Fe、FeO和Fe₃O₄，那么只有FeO不发生变化；Fe₃O₄将被还原为FeO，反应一直进行到气相达到平衡成分(22%CO、78%CO₂)，或Fe₃O₄消失为止；Fe将被氧化为FeO，反应一直进行到气相达到平衡成分(68%CO、32%CO₂)，或Fe消失为止。

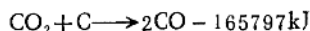
同理，在Fe₃O₄区域内只有Fe₃O₄能稳定存在，在Fe区域内只有Fe能稳定存在。

从图2-4中还明显可见，曲线1和3向上倾斜，曲线2向下倾斜。用化学平衡移动原理——吕·查得瑟原则能很好解释这一现象：当还原反应为放热反应时，随着温度的升高，反应力求朝着吸热的方向移动，为了达到新的平衡，就要求气相中CO浓度升高，因此平衡曲线就向上倾斜；与此相反，当还原反应是吸热反应时，平衡曲线就向下倾斜。

利用图2-4可以确定反应式(2-9)~(2-11)中的系数k、m和n的值。例如，当温度为700℃时，对反应(2-10)曲线上的b点，气相成分为86%CO₂和14%CO，也即CO:CO₂≈0.5，而该反应式中CO:CO₂=(m-1):1，那么(m-1):1=0.5，因而m=1.5。

在同样的温度(700℃)下，反应(2-11)曲线上的c点，其气相成分约为60%CO和40%CO₂，即CO:CO₂=1.5，那么(n-1):1=1.5，因而n=2.5。

高炉内充满了焦炭，上述铁氧化物的还原反应是在有碳素存在的情况下进行的。因此，在一定温度条件下，还原产生的CO₂将与固体碳发生碳的气化反应：



这个反应不仅是强吸热反应，而且体系的体积发生了变化，因此外界压力对反应的平衡状态有影响。根据化学平衡移动原理，在一定的压力条件下，当温度升高时，反应向右进行，当温度降低时反应向左进行；在一定的温度条件下，当压力增高时反应向左进行，当压力降低时反应向右进行。

这样, 对于每一个压力, 在 $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} - t$ 坐标系中都可以作出一条曲线; 当压力变化时, 就可以作出一簇曲线 (见图 2-5)。当压力为 1 atm (101 kPa), 碳以石墨状态存在时, 则此反应的平衡常数的经验式为:

$$\lg K_p = -\frac{8918}{T} + 9.1 \quad (2-14)$$

图 2-5 中每条曲线将图面分成两部分: 右侧为碳的气化反应区; 左侧为此反应的逆反

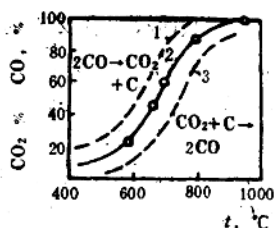


图2-5 C-CO-CO₂平衡图
(压力单位: kPa)

1—49 2—98 3—147

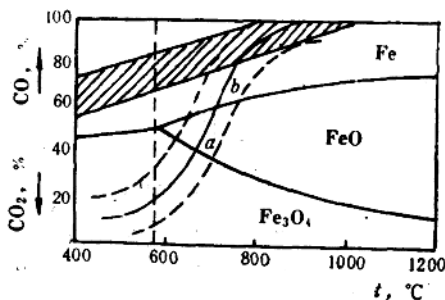


图2-6 Fe-O-C和C-CO-CO₂平衡图

应区, 即CO分解为活性碳和CO₂的反应区。当温度升高时, 碳的气化反应进行得非常快, 达到平衡所需要的时间很短。相反, CO的分解反应进行得很缓慢, 在低温时为达到平衡, 有时需要几十小时。在400~600℃的温度条件下, 新还原出来的海绵铁对CO的分解反应有触媒作用, 因而可以加速此反应的进行。

在高炉内, 煤气只停留数秒钟。这样的时间在高温下为了达到平衡状态是足够的。但在低温下, 在这样短的时间内反应不可能达到平衡。通常, 高炉炉顶煤气温度为100~300℃, 含12~18% CO₂和22~28% CO, 换算为CO₂+CO=100%时, 则CO₂为30~45%, CO为55~70%。将图2-4、图2-5和高炉实际煤气成分画在一个坐标系中得图2-6, 图中阴影部分表示高炉内实际煤气成分。

由图2-6可见, 当温度低于700~800℃时, 实际成分与碳气化反应的平衡成分相差甚大; 当温度高于700~800℃时, 二者相近。若高炉内煤气已达到碳气化反应的平衡成分, 那么在压力为98kPa和温度低于647℃(a点)时, 不可能从Fe₃O₄中还原出FeO; 在温度低于685℃(b点)时, 不可能从FeO中还原出Fe。因此, 温度低于647℃的区域为Fe₃O₄稳定存在区, 647~685℃的区域为FeO稳定存在区, 高于685℃的区域为Fe稳定存在区。但是, 在低温时, 高炉煤气成分不可能达到平衡, 所以当低于647℃和685℃时, FeO和Fe是可能出现的。

从图2-6中还可以看出, 高炉内无论是低温区还是高温区, 煤气中的CO/CO₂比值均比还原铁氧化物所需的CO/CO₂比值大。因此, 可以认为整个高炉内的气氛对铁氧化物都是还原性气氛。

综上所述, 高炉内的实际煤气成分不仅取决于反应的热力学, 而且与动力学因素有关。

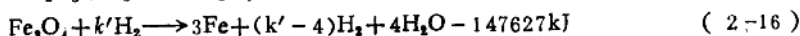
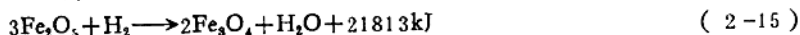
当温度低于700~800℃时,铁氧化物间接还原产生的CO₂来不及与碳作用而被排出炉外;当温度高于900~1000℃时,铁氧化物间接还原产生的CO₂,将很快与固体碳作用变为CO,因而CO₂几乎完全消失。

国内外高炉生产实践表明,提高煤气的利用程度,使之趋近于其平衡成分的潜力还很大。而且燃料比和煤气量越高的高炉,其潜力越大。

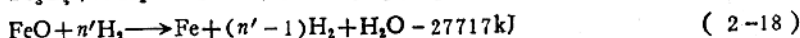
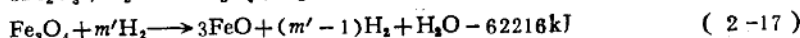
二、用H₂还原铁氧化物

铁氧化物被H₂还原的反应与被CO还原的反应很类似。其还原反应如下。

当温度低于570℃时:



当温度高于570℃时:



反应(2-15)为不可逆反应。(2-16)~(2-18)为可逆反应,因此为防止逆反应的进行,需要过量的H₂。

上述各反应没有气相体积的变化,因此其平衡常数与压力无关,只取决于温度。(2-16)~(2-18)反应的平衡常数的经验公式为:

$$\lg K_{p(2-16)} = -\frac{1500}{T} + 1.29 \quad (2-16')$$

$$\lg K_{p(2-17)} = -\frac{3440}{T} + 3.67 \quad (2-17')$$

$$\lg K_{p(2-18)} = -\frac{690}{T} + 0.405 \quad (2-18')$$

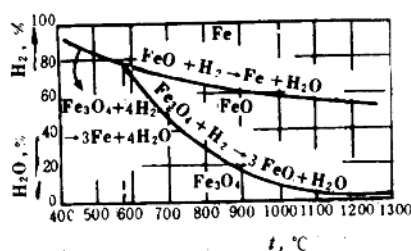


图2-7 Fe-O-H体系气相平衡成分

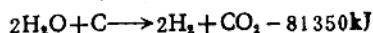
按照以上公式,可以计算在不同温度条件下,各反应平衡时的气相成分,从而可作出与Fe-O-C平衡图相似的Fe-O-H平衡图(图2-7)。

与图2-4所不同的是,图2-7中曲线1'和3'是向下倾斜。很显然这是由于该两个反应均为吸热反应所致。

H₂还原铁氧化物产生的H₂O,象炉料水化物分解出的H₂O一样,在一定温度下将与

C发生以下反应。

低温时可能发生反应(1-2):



在高温时,可能发生反应(1-3):

