

梁伯高 主編

治金譯叢

黑色冶金物理化学

第一輯

第 1 版

化学工业出版社

黑巴石全新理化学

第一版

冶金譯丛
黑色冶金物理化学
第一輯

梁伯高 主編

*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印張 3 5/8 字數 110,000

1963年6月第1版 1963年6月第1次印刷

印数 1-1,400

編 号：6036·90

定 价：0.65 元

目 录

一、冶金过程物理化学原理方面的研究,.....	(1)
二、用 CO 、 H_2 及其混合气体还原铁的氧化物	(4)
三、氧化铁还原过程的动力学	(18)
四、铁液中元素的热力学相互作用参数	(29)
五、液态铁-碳合金内成分的活度	(50)
六、 $1,600^{\circ}\text{C}$ 到 $2,100^{\circ}\text{C}$ 間石灰-氧化铝-氧化硅熔体 的粘度	(57)
七、碳-氧在液态铁里的反应速度	(75)
八、金属脱氧过程动力学	(92)
九、鋼液脱硫热力学	(103)

一、冶金过程物理化学原理方面的研究

A. M. Самарин

由于苏联各工业企业和科学研究机关的試驗室研究工作普遍展开，目前已获得足够可靠的有关金属与炉渣熔体組份热力学活度的資料，并創制出很完善的方法来实验测定这种熔体的结构以及量度其表面能。

研究工作的結果为进一步改善从天然原料提取金属、精炼金属与合金及提高冶金过程产物的质量，并为认真地改进技术经济指标开辟出新的途径。

规定冶金过程物理化学方面的基本研究时，必須注意到冶金工作者現在拥有的新工具以及冶金工业所面临的新任务。

氧和天然气是在冶金工作者支配下的新工具。合理而有效地利用氧化剂、燃料和还原剂保証高炉与炼鋼设备生产率的显著提高，同时，降低物料的消耗，首先是焦炭的消耗，并能生产有害杂质含量更低的鋼。

冶金工作者面临的主要新任务，首先是要获得超純金属与合金，然后，以此为基础，根本上改进鋼与合金的性能。

缺乏超純金属，既会妨碍順利地发展現代科学技术，又不能测定金属本身的真实物理化学常数。

为了根本改变在以非常高速运转的、在高和超高温与压力下操作的机器构造和各种结构的建筑，必須創制超高强度鋼与具有特殊性能的合金。要完成此項任务必須提高鋼与合金的耐用*性；而且目前只有如此，才能解决若干現代的重大科学問題，最后方能保証在国民經济中节约大量資金。

* 原文 *стойкости* 似应为 *стойкости*——譯者注。

探寻进一步强化运用中的冶金方法和創造新的、更完善的冶金方法的途徑，以及根本改进金属、鋼与合金的质量的途徑，必須規定在工业实践中运用完全沒有采用过的或仅在有限範圍內采用过的新方法。

此外，还討論过，在冶金实践中，采用所謂“中間設備”的合理性。許多人认为鋼鉄生产方法的强化，只能靠扩大高炉和炼鋼设备来保証。无疑地，这是有效的，但是并无一种可以解决一切問題的方法。例如，在高炉內可以用克里沃洛格鉄石英岩炼出生鉄，但此时，决不能保証冶煉炉的高度生产率，而且只能在消耗大量焦炭和补加熔剂时炼出生鉄。

苏联冶金工作者的功績在于毫不顧慮地使用采矿——选矿联合工厂以及燒結工厂等“中間設備”。克里沃洛格鉄石英依然充当起初的原料，但是由于富选与从精矿粉制成熔剂性燒結矿的結果，即能在同样的高炉內以外国冶金工作者尚未达到的技术經濟指标炼出生鉄。

現代冶金需要能用最少的热量、能量和材料的消耗保証获得規定性能产品的成套設備。可能把冶金过程分开来，以便在个别設備中，以极高的速度实现个别冶金过程。每一阶段的决定应考虑到最完全和最快地实现它的物理化学条件。

在工业实践中扩大采用低的和超高的压力与低氧化性气氛具有重大意义。这意味着在冶金工厂中广泛运用真空处理鋼液、真空中或惰性气氛中澆注鋼与合金、真空炉內(感应炉、电弧炉、电子轰击炉)熔炼和澆注鋼与合金、真空中还原金属氧化物与其他化合物的方法获得金属与鉄合金、真空中金属与合金的脫碳、真空中各种化合物的分解以及杂质的蒸发。

扩大采用各种連續澆鋼的方法和炼鋼生产中依靠改进鋼錠結構，减少廢品，保証显著地改善技术經濟指标和提高鋼的质量。

合理地运用補助中間設備，首先是在炼鋼設備內进行精炼以前，处理鉄液。炼鉄时，进行炉外脫硫使高炉的生产率得到提高，焦炭和熔剂的消耗有所降低。無論是炉外脫硫抑或是預行精炼生鉄以脫硅与部分脫碳，均能增进炼鋼設備的生产率与降低材料和燃料的消耗。

显然，为了預先轉化用于高炉和炼鋼炉內的天然气体，需要一些補助設備。

确定冶金反应热力学函数和研究它们的动力学，肯定金属与炉渣熔体组元活度变化的真实原因，以及探明炼钢过程中表面能的意义和作用，均属研究者的重要任务。

没有真空反应动力学的研究决不能保证真空冶金的迅速发展，而且应当特别注意碳氧間相互作用的反应。

其次，必须寻求方法以消除真空炉內和鋼液的真空处理设备內金属与炉衬的相互作用。

金属熔体中“低氧化物”[субокислов]的存在已經得到公认。因此研究阐明“低氧化物”在真空炉內精炼金属与合金过程中的作用具有重要意义。所得結果成为确定这些过程主要参数的原始根据。

最后，应当寻求在真空中分解各种化合物，而后进行蒸馏，以获得金属的新操作方法。

为了进一步改善連續澆注和軋制，研究金属熔体的結構和寻求改变它的方法实属重要。規定最适当的控制鋼与合金結晶結構的方法亦有不小的作用。

在拟定的方向上，发展研究工作有助于提高苏联冶金科学达到更高的水平，并将促使科学技术加速发展。

[逸 之譯自 Вестник академии наук СССР 2, 35~37 (1962)]

二、用 CO 、 H_2 及其混合气体 还原铁的氧化物

Л. Н. Руденко, С. Т. Ростовцев

关于用 CO 和 H_2 还原铁氧化物还原速度的比较研究,人们已经进行过不止一次了,但是,所得的结果还未能一致。这种情况是由于在某些阶段上进行的以及由一系列环节所构成的还原过程的复杂性所造成的。

当温度改变时,过程阶段的更迭,以及当过程从动力学范围过渡到扩散范围时,不仅会使氢还原速度(v_{H_2})与一氧化碳还原速度(v_{CO})之间的对比关系发生数量上的改变,而且会使上述关系起着质的变化。

启发洛夫(Г. И. Чуфаров)和达基夫斯卡娅(Е. П. Татиевская)^[1]在研究低压下还原小立方块的天然磁铁矿和赤铁矿时指出:氢保证了过程很大的还原速度,还原磁铁矿时 $v_{\text{H}_2}/v_{\text{CO}}$ 在 500°C 为 20, 800°C 为 10; 而在还原赤铁矿时, 500°C 为 15, 800°C 为 6。当 H_2 加入到 CO 中时,则在从纯 CO 到纯 H_2 的整个组成范围内,还原速度随之而单值的增大。

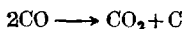
卡尔马索(В. И. Кармашин)^[2]曾经确定,还原 Fe_2O_3 到 Fe_3O_4 , $v_{\text{CO}}/v_{\text{H}_2}$ 在 450°C 为 1.5, 500°C 为 1.0 和 550°C 为 0.7~0.5。

洛伊傑(В. А. Ройтер)及其同事们^[3]曾观察到,在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 温度范围用一氧化碳还原 Fe_2O_3 有很大的还原速度,莫斯科维契娃(А. И. Москвичева)和启发洛夫^[4]也得到过类似的结果。但是,同是还原 Fe_3O_4 , 根据这些研究者的数据,在 275°C 时以用氢还原进行得快些。

本文说明用一氧化碳、氢以及其混合气体还原铁的氧化物的研究结果。本文中采用我们以前研究还原铁矿石料柱所用的方法之一^[5]。试验装置经过部份的改变,以合乎用氢和用一氧化碳的还原。装入反

应套管中的矿石料柱,高 80 毫米, $\phi 20$ 毫米,分成 10 节。

在氢还原試驗中,为了进行动力学的測量,用两个流量計就够了。分別設在气体通入反应空間之前和水蒸汽冷凝之后。但是,在用一氧化碳还原的情况下,使过程的控制复杂起来,因为一氧化碳不仅消耗于还原之中,而且还按反应分解:

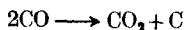


我們分別考虑了这两个过程的情况,采用了三个流量計,以便根据气相体积的改变来測定 CO 的分解和可以从收集的二氧化碳总量以及由 CO 分解的 CO_2 量之間的差值来确定 CO 的还原。

实验装置示于图 1。試驗是用粒度为 0.5~1.0 毫米的克里沃罗格的富矿。气体还原剂用量大体上为 430 标准厘米³/分钟,还原时间为 40 分钟。

研究鉄氧化物还原的温度为 400°C、600°C 和 800°C。由于矿石料柱很高,因此无法在整个料柱高度上达到一致的温度,炉子中部温度高一些。根据試驗,在 800°C 下最大的温差达 30°C。以上所指的是平均温度。此外,应该着重指出,所有試驗中,在給定的平均温度下,改变还原剂气相成分时,矿石料柱的每个反应节的温度仍旧不变。还原的进行,用純 CO、純 H_2 和用下列組成的混合气体时一样。混合气体組成为: 2, 4, 10, 20, 40, 60, 80, 90, 96, 98% H_2 (体积百分数)。

图 2 所示是在 400°C 时进行的一系列实验的結果之一。图 2-a 是指 4 种不同情况下 (100% CO 、100% H_2 和两种混合气体) 試驗 40 分钟后还原度随矿石料柱高度的变化。图 2-b 是还原度与第一(按气流的方向)分层(曲綫 I)以及整个矿石料柱(曲綫 III)的气相成分的关系;曲綫 II 表示在第 I 层中由于 CO 按反应



分解而沉析的碳黑数量。

从图 2 看出,在 400°C 下还原 Fe_2O_3 的第一阶段,采用一氧化碳比氢有更快的还原速度。但是,用 CO 还原时由于过早的使 Fe_2O_3 轉变为 Fe_3O_4 , 限制了过程保持更高的总还原度,并且使下一步的还原只能

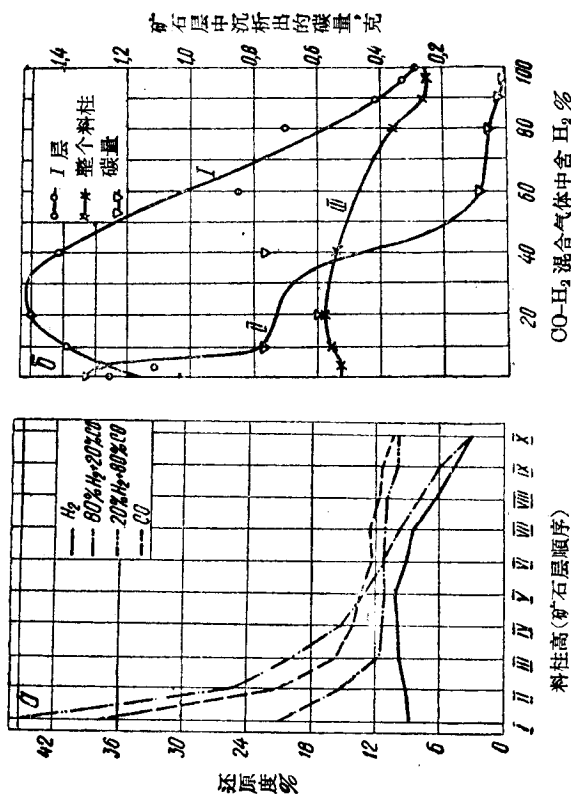


图2 400°C时成层还原氧化铁过程的变化与 $CO-H_2$ 混合气体组成的关系
a—还原度与料柱高的关系; b—还原度与混合气体中氢含量的关系

达到 35~45% 的还原度范围。

加入氢对一氧化碳低温还原速度的影响,表现出某些特殊性。例如,在最初加入 H_2 时,极显著的加速还原,而后逐步减慢(图 2-6, 曲线 II)。在 20~35% H_2 处,出现速度最大值。

还原速度与 $CO-H_2$ 混合物组成关系所显示出的奇特性,我们认为是由于如下两种因素的相反作用所造成的。一方面,氢的加入使一氧化碳的分解减弱了(特别明显的是在加入 H_2 的开始阶段,如当加入 10% H_2 时,碳的沉析量几乎降低了 1/2),气体还原剂的能力相对的提高了;另一方面,氢的引入伴随着生成水蒸汽,后者在 400°C 下剧烈的阻碍 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 。当氢的浓度不是十分高时,能有效的进行反应



而 H_2 多半是起着好的影响。但是,在富含氢的混合气体中,水蒸汽吸附阻碍的因素对还原 Fe_2O_3 过程起着主导作用。因而,在氢与一氧化碳的混合物中,有一个最适当的 H_2 浓度值。

图 2-a 指出,富集水蒸汽的气体减慢了氢还原 Fe_2O_3 的反应。如在第一和第十层中,过程处于同一温度条件下,而气相中 H_2O 的含量不同,进入第一层的是纯净的氢气,所含的水蒸汽最高不过 1.0~1.5%,但是,在废气中,水蒸汽浓度达 ~9%,大致上可以代表第十层气相的成分。这时,第一层中还原度达到 9%,而在第十层中的还原度共计为 3%。

在用一氧化碳还原时,虽然废气中含有多量的二氧化碳(40~60%),但是 Fe_2O_3 的还原度仍然可以达到 10%,即 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 转变几乎能完成。

从而我们可以看出,在 400°C 把 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 时,水蒸汽起着强烈的减慢作用,而二氧化碳影响要小些。这个结果与启发洛夫及其同事们用完全不同的方法研究所得的结论相符^[6]。

当温度从 400°C 转变到 600°C 时,可以看得出,过程的动力学起了本质的改变。有关这方面的一系列实验的主要结果,见图 3。

在 600°C 下往一氧化碳中加入氢时,出现了与低温还原时相反的

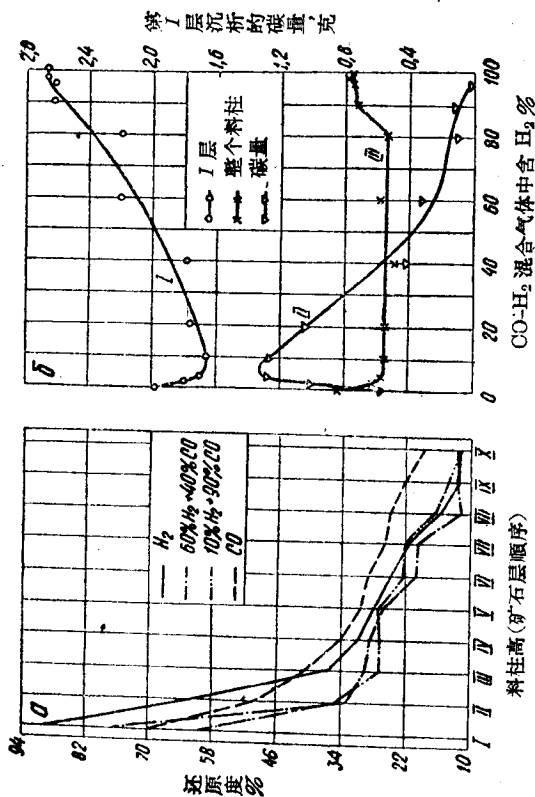


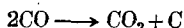
图 3 600°C 下成层还原铁氧化物过程的变化与 CO-H₂ 混合气体组成的关系

a, b—同图 2

情况,試驗指出,氫对 CO 的分解起着强化的作用。当含 10% H_2 时, 沉析出的碳量比原来的增大了 2 倍以上 (图 3-6, 曲线 II)。此后, 随着往 CO 中加入 H_2 , 相应的还原作用要减慢。在相应于混合气体中含 90% CO 和 10% H_2 处, 还原度与气相組成关系的曲线上出现最低点。

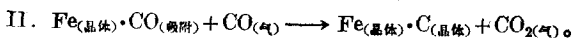
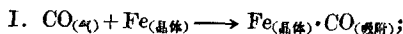
用 CO 和 H_2 还原矿石速度之间的对比关系是饶有趣味的。譬如, 在第 1 层中用一氧化碳还原时还原度 (69%) 要比用 H_2 还原时低得多 (90%); 而在第 10 层中, 正好相反, 用 CO 时还原度为 18.5%, 用 H_2 时为 12.5%, 都处于比較低的水平。这些数据說明, 在动力学范围内, 不論在 $400^\circ C$ 下还是 $600^\circ C$ 下, CO 都要比 H_2 更快地将 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 。其次, 还可以看到, 甚至是加入少量的氫也会显著的减慢这个过程的还原程度, 例如, 加入 4% H_2 时, 使第 1 层的还原度从 69.3% 降低到 61.0%, 使第十层的还原度从 18.5% 降低到 13.9%, 这是因为 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 转变更緩慢的緣故。

但是, 应该看到, 过程的如下阶段则在氫气流中进行得快些。因为加入少量的氫对一氧化碳还原氧化鉄的阻碍作用同时还与强化反应



有关。温度 $400^\circ C$ 时, 发生相反的影响。这可以用如下的机理来解釋。

我們认为, 在鉄的催化作用下, CO 的分解是由两个环节来达成的, 即 CO 活性吸附在催化剂的表面上以及其他的 CO 分子夺取吸附絡合物的氧:

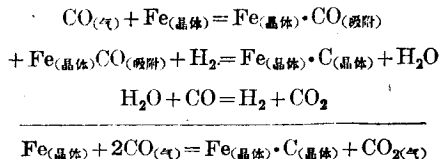


低温下 ($400^\circ C$), 在有氫参加的还原时, 过程所产生的水蒸汽吸附得是如此的强烈, 以致可以把一氧化碳从吸附表面上排挤出来, 同时氫很少参加从吸附絡合物 $Fe_{(晶体)} \cdot CO_{(吸附)}$ 中除去氧的反应。

当温度較高时 ($600^\circ C$), 水蒸汽的吸附作用减弱了, 也就减低了第 I 环节的阻碍, 同时氫从吸附表面除去氧的作用随之增大, 因而加速

了过程的第 II 环节。

低温下加入少量的 H_2 对 CO 分解有减慢作用,而当温度升高时,则 H_2 促进 CO 的分解,这可以认为有如下步骤:



800°C 下还原铁氧化物的試驗結果,列举在图 4 中。从图 4 可以看到,在还原的动力学关系上,与低温下所得的結果比較起来,有着进一步的发展。当进入过程的第三阶段($FeO \rightarrow Fe$)时,在很寬的还原范圍內,增加混合气体的含氢量,在从純一氧化碳到純氢的整个成分范圍內,会单值地强化还原作用。图 4-6 曲綫 I 表示在第一分层中还原的进程与 CO 、 H_2 濃度比的关系;曲綫 II 表示第 III 层中过程发展的情况;曲綫 III 代表整个矿石料柱的情况。在 800°C 时实际上沒有发生 CO 分解出碳黑的反应。

当相应于过程进入 $FeO \rightarrow Fe$ 的轉变阶段时,我們从第 III 层中可以看到,加入氢对还原有特別大的加速作用,而这时还原剂气流中反应的气体产物(H_2O 、 CO_2)濃度的影响已經不大了。此外,在矿石料柱上部的 4~5 层中,在靠近气流出口的那面,还原度的大小在一定程度上保持不变,大致接近于第 II 阶段轉变($Fe_3O_4 \rightarrow FeO$)的水平。这种情况,相当于实验經过 10~15 分钟以后,气相含有 CO_2 、 H_2O 为 30~50% 时即接近于第 III 阶段反应的平衡时的情况。

氢还原速度(v_H)与一氧化碳还原速度(v_{CO})之間的比例关系,一般地說,可认为是受着扩散能力所决定的。在扩散范圍內, H_2 比 CO 具有更高的还原速度。然而,在所述的实验条件下,过程的动力学甚至在 800°C 时基本上也未必是由扩散环节所决定。根据我們过去的研究,在合理的矿石孔隙度的条件下,当矿石的粒度达到 2~3 毫米时,在 800°C 下过程的动力学开始明晰的表现出扩散范围的本性,而在这次实验中,我們采用的矿石粒度为 0.5~1.0 毫米。

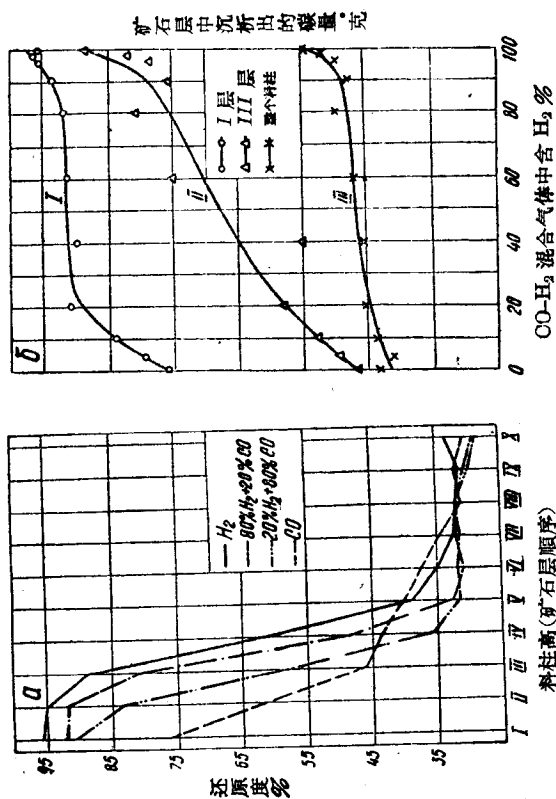


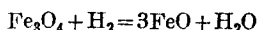
图 4 800°C 下成层还原铁氧化物过程的变化与 CO- H_2 混合气体组成的关系
a, b—同图 2

應該补充說明的, v_{H_2} 和 v_{CO} 数值之間的关系可以从观测廢气的成分求得。例如, 在 800°C 用一氧化碳还原氧化鉄时, 我們可以用 CO_2 含量来表示反应的平衡: 第一阶段 100%, 第二阶段 71.9%, 第三阶段 34.7%。在相应于这个試驗类型的条件下, 廢气組成如*: 在第一时期內(試驗 0~7 分钟)——94~92% CO_2 ; 第二期(7~27 分) CO_2 从 92% 降低到 30%; 第三期(27~40 分钟) CO_2 为 30~27.5%。

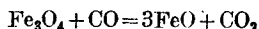
用氫还原时, 平衡气相中 H_2O 的濃度依据过程的阶段有: I—100%; II—71.3%; III—34%。在进行的实验中, H_2O 从第一时期的 97~93% 变到第三时期的 ~34%。

$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ 反应和 $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ 反应比較起来, 能更完全的接近于平衡, 这是間接的証明 $v_{H_2} > v_{CO}$ 的关系。

类似的分析 600°C 实验的結果指出, 氫具有动力学上的有利条件同时还表現在还原 Fe_2O_3 的第二阶段上。当反应



和



在 600°C 平衡时, 相应的气相中含 H_2O —30.1% 和 CO_2 —55.2%**。从实验研究中可以看到廢气成分随時間改变的曲綫有如下的情况: 用氫还原第一期, 廢气含 86~83% H_2O , 后一期为 30%; 用 CO 还原时, 第一期含 97~92% CO_2 , 后一期为 39~37% CO_2 。

由此, 我們可以得出結論: 600°C 下还原 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, 以用 CO 为快; 而还原 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 則以用 H_2 为快。

在 400°C 試驗中, 可以看到一些有趣的情况。这时, 用氫还原 Fe_2O_3 进行得很慢, 速度几乎不变, 而且經過 40 分钟, 第一阶段的轉变 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$) 还没有完成。在整个試驗時間內, 廢气中的 H_2O 濃度一直保持在 ~9% 左右。

* 用 CO 还原 Fe_2O_3 时, 由于 CO 按反应 $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ 分解, 带来了动力学过程的复杂性。例如, 試驗 20 分钟, 还原度达到 ~15% 后, 以后还原度就很少变化。在最初試驗的 4 分钟內, 当 Fe_2O_3 失去

* 由这个类型实验得到的。

** 原文为 47.2%, 可能是 55.2% 之誤。——譯者