

冶金过程 动力学

导论

YEJIN

华一新 编著

GUOCHENG

DONGLIXUE

DAOLUN

冶金工业出版社

冶金过程动力学导论

华一新 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2004

内 容 提 要

本书从化学动力学和传输理论的基础知识出发,结合冶金生产过程的实际,在宏观动力学的层次上阐述了冶金过程动力学的理论、观点和方法。介绍了化学动力学、分子传质、对流传质的基础知识,重点阐述了气-固、液-固、气-液、液-液、固-固多相反应的基本动力学规律,内容涉及火法冶金、湿法冶金和电冶金过程的各个方面。

本书可作为高等学校冶金过程动力学课程的教材和教学参考书,也可供冶金、材料、化工及相关部门从事生产、设计、科研及教学的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金过程动力学导论/华一新编著. —北京:冶金工业出版社,2004.9

ISBN 7-5024-3568-9

I. 冶… II. 华… III. 冶金—反应动力学—概论
IV. TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 065844 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 郭庚辰(手机 13693126653) 美术编辑 王耀忠

责任校对 丁贺兰 李文彦 责任印制 牛晓波

北京市铁成印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2004 年 9 月第 1 版,2004 年 9 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16;21.5 印张;517 千字;326 页;1—2000 册

45.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

冶金过程动力学是用化学动力学原理和宏观动力学方法研究从矿石中提取金属及其化合物的各种冶金过程的一门学科。它和冶金过程热力学一样是冶金基础理论的一个重要分支。冶金过程动力学是冶金工程专业学生必须掌握的专业基础知识,在冶金工程专业本科生和研究生的培养中具有十分重要和不可替代的作用,国内外各高等院校都把冶金过程动力学作为冶金工程专业教学的重要专业技术基础课之一。

随着教育改革的深入和发展,为了适应我国社会、经济和科学技术发展对人才培养提出的新要求,培养基础知识扎实、专业知识面宽、综合素质好、具有创新能力的通用型人才,教育部把原来的“冶金物理化学”、“钢铁冶金”和“有色金属冶金”三个专业合并为“冶金工程”一个专业,使冶金工程专业的知识范围显著拓宽。这就需要对原来的课程体系和教学内容进行调整和优化,以适应宽口径冶金工程专业对人才培养的要求。以前的冶金动力学教材是按过去的专业设置编写的,或者偏重于钢铁冶金,或者偏重于有色金属冶金,均不能满足目前冶金工程专业对冶金动力学教学内容的要求。因此,编写一本同时兼顾有色金属冶金和钢铁冶金的冶金动力学教材,不论对本科生教学还是对研究生教学都是十分必要的。为了适应冶金工程专业对冶金动力学课程教学内容的要求,作者根据多年的教学实践和经验,并结合研究实践与学科发展最新成果和发展趋势,在冶金过程动力学讲稿的基础上,编写出了《冶金过程动力学导论》一书。

全书共有9章,第1章至第4章为基础部分,主要介绍化学动力学、分子传质、对流传质的基础知识;第5章至第9章为应用部分,主要介绍化学动力学原理和传输原理在冶金多相反应过程中的应用,结合有色金属冶金和钢铁冶金的某些实际过程,考虑到火法冶金、湿法冶金和电冶金过程的特点,从宏观动力学的层次上分别阐述了气-固、液-固、气-液、液-液、固-固多相反应的基本动力学规律。通过对这些基础知识的学习,使读者掌握冶金过程动力学的理论、观点和方法。

本书由昆明理工大学后备人才配套经费资助,在此谨表谢意。

由于冶金过程动力学涉及面广,发展迅速,目前的研究还不十分完善和成熟,对某些问题尚缺乏一致的看法,更由于作者学识水平有限,书中不妥之处恳请读者批评指正。

华一新

2004年春于昆明

符 号 表

$A(B, C, P, \dots)$	泛指反应物或产物
A	频率因子或指数前因子, 常数, 面积(m^2)
B_i	组分 i 的淌度($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
C	常数, 总浓度($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
$C_A, C_B, \dots$	组分 $A, B, \dots$ 的浓度($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
D	扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_0	扩散的频率因子
D_i	组分 i 的扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_{AB}	A - B 二元系的互扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_G	气相扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_k	Knudsen 扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_L	液相扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
E	能量(kJ), 活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
E_a	表观活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
E_D	涡流扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
F	作用力, Faraday 常数
F_p	颗粒的形状因素
G	Gibbs 自由能(kJ), 矿石品位
G_0	矿石的平均品位
$\Delta G^\ominus$	标准自由能变化(kJ)
$\Delta G^{\ominus\neq}$	活化自由能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
H'	Henry 系数的倒数
H_A	Henry 系数
H_L	金属的熔化潜热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔH	反应热效应(kJ)
$\Delta H^{\ominus\neq}$	活化焓($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔH_v	蒸发热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
I	电流强度(A), 积分常数, 均相新核生成频率(s^{-1})
I'	异相新核生成频率(s^{-1})
J	相对于摩尔平均速度的总摩尔通量($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
J_i	组分 i 相对于摩尔平均速度的总摩尔通量($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
K	平衡常数, 凝固系数
K^τ	活化络合物平衡常数
K_0	平衡分配系数
K_E	有效分配系数

L	长度(m),薄膜厚度(m)
L_A	杂质 A 在金属与熔渣之间的平衡分配系数
L_m	熔化潜热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
M	金属凝固层的厚度(m)
M_i	组分 i 的分子量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
N	以绝对速度表示的摩尔通量($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),单位体积中的微粒数(m^{-3})
N_i	组分 i 以绝对速度表示的摩尔通量($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
N_0	Avogadro 常数
O	物质的氧化态
p	压力(Pa)
P	方位因子
p_i	组分 i 的分压(Pa)
p_c	临界压力(Pa)
p_r	附加压力(Pa)
P'	渗透性
P^*	渗透性(在 1 个大气压下)
Q	扩散活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),吸附热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Q_p	渗透活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
R	物质的还原态
R	气体常数,气泡半径(cm)
S	面积(m^2),熵(kJ)
$\Delta S^{\ominus \tau}$	活化熵($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
T	温度(K 或 $^{\circ}\text{C}$)
T_{AB}^*	无因次温度
T_c	临界温度(K 或 $^{\circ}\text{C}$)
T_b	沸点(K 或 $^{\circ}\text{C}$)
T_m	熔点(K 或 $^{\circ}\text{C}$)
U	势能(kJ)
V	体积(m^3)
V_c	临界体积($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
V_b	沸点时物质的摩尔体积($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
W	重量(g 或 kg),功
Y_n	当不考虑组分 i 时,组分 n 的摩尔分数
Z	跃迁途径,距离(m)
Z_v	反应物与产物的摩尔体积比,参见式(5-7-21)
$a, b, c, \dots$	化学计量系数
a	Tafel 公式(6-2-34)中的常数,比相面积,晶胞边长(m)
a_i	组分 i 的活度

b	Tafel 公式(6-2-34)中的常数
d	直径(m 或 cm)
e	电子电荷
f	跃迁频率(s^{-1}),液固界面的移动速度($m \cdot s^{-1}$)
g	重力加速度($m \cdot s^{-2}$),活化分子所占的分数
h	Plank 常数,高度(m),传热系数($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)
i	电流密度($A \cdot m^{-2}$)
i_a	阳极电流密度($A \cdot m^{-2}$)
i_c	阴极电流密度($A \cdot m^{-2}$)
i^0	交换电流密度($A \cdot m^{-2}$)
j	以扩散速度表示的质量通量($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
j_i	组分 i 以扩散速度表示的质量通量($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
k	速率常数
k'	传递系数
k_a	吸附速率常数
k_B	Boltzmann 常数
k_d	传质系数($m \cdot s^{-1}$),脱附速率常数
k^c	热传导系数($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)
k_G	气相传质系数($m \cdot s^{-1}$)
k_L	液相传质系数($m \cdot s^{-1}$)
k_m	气体混合物的热传导系数($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)
k_Σ	总的速率常数
l	熔化区域长度(m)
m	质量(g 或 kg),反应指数
n	摩尔数,电荷数,反应级数,操作次数
n_i	组分 i 以绝对速度表示的质量通量($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$),组分 i 的浓度($mol \cdot m^{-3}$ 或 $mol \cdot dm^{-3}$)
q	气体流量($m^3 \cdot s^{-1}$)
q'	液态金属凝固时放出的熔化潜热($kJ \cdot mol^{-1}$)
r	半径(m)
r_A	反应速率
r_R	微粒半径(m)
t	时间(s)
t^*	无因次时间
u	流速($m \cdot s^{-1}$)
v	速度($m \cdot s^{-1}$)
x, y, z	直角坐标
x	转化率
x_i	组分 i 的摩尔分数

z	离子价, 电荷数, 单位体积固体反应物转化成固体反应物的体积
α, β	反应级数
α	几何参数, 按式(7-4-21)定义的常数, 常数
$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$	经验常数
α_B, α_D	单位球体体积中固体 B、D 所占的体积
α_i	半径为 r_{j0} 的颗粒质量占颗粒总质量的分
β	滑动摩擦系数, 按式(5-6-22)、式(7-4-23)或式(7-4-30)定义的参数, 增强系数, 液相传质速率与化学反应速率常数之比, 常数
$\beta_{\dots}$	按式(7-4-10)定义的常数
γ	按式(5-6-21)定义的无因次参数, 按式(5-4-24)定义的常数
γ_i	组分 i 的活度系数
δ	金属薄膜厚度, 边界层厚度, 产物层厚度(m 或 cm)
δ_u	速度边界层厚度(m)
δ_c	浓度边界层厚度(m)
δ'_c	有效浓度边界层厚度(m)
δ_L	层流边界层厚度(m)
δ_{cur}	紊流边界层厚度(m)
δ_{sub}	层流底层厚度(m)
ϵ	能量, 孔隙度, 气体滞留分数, 总反应速率与氧传质速率之比
ϵ_0	初始孔隙度
ϵ_i	分子间能量参数
ϵ_p	微粒的孔隙度
ζ	总反应速度与液相传质速度之比
η	从颗粒中心算起的无因次距离, 反应相内部利用率, 锰的脱除率
η_{B_k}	固体组元 B_k 在球团中的摩尔分数
θ	角度, 吸附量, 无因次时间, 无因次温度
θ_i	组分 i 的吸附量
θ_c	完全反应的无因次时间
λ	迁移途径长度, 导热系数, 后期强化参数, 参数, 熔渣与金属体积比
λ_e	有效导热系数($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)
$\bar{\lambda}$	平均自由程(m)
μ	折合质量, 黏度($Pa \cdot s$), 经验常数, 参数
μ_i	组分 i 的化学位($J \cdot mol^{-1}$)
μ_i^0	组分 i 的标准化学位($J \cdot mol^{-1}$)
μ_m	气体混合物的黏度($Pa \cdot s$), 金属熔体黏度($Pa \cdot s$)
μ_s	熔渣黏度($Pa \cdot s$)
ν	振动频率(s^{-1}), 动黏度系数($m^2 \cdot s^{-1}$)
ξ	参数
ξ_B, ξ_D	按式(5-6-20)定义的无因次参数

ρ	密度($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
ρ_B, ρ_D	固体 B、D 的摩尔密度($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
σ	电导率($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), 颗粒的结构参数, 按式(6-1-18)定义的常数, 表面自由能($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$), 表面张力(Pa)
σ_i	分子 i 的特征直径(nm), 组分 i 的电导率($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
σ_{AB}	碰撞直径(nm)
σ^2	表示化学反应阻力与孔隙扩散阻力之比的无因次参数
σ_0^2	表示气相边界层传质阻力与化学反应阻力之比的无因次参数
σ_c^2	表示内扩散阻力与化学反应阻力之比的无因次参数
σ_g^2	具有普遍意义的反应模数
τ	时间(s), 曲折度
φ	角度, 电位(V)
φ^0	标准电位(V)
φ_c	平衡电位(V)
φ_M	混合电位(V)
ϕ	几何参数, 气泡形状因子, 参数
Φ_{ij}	按式(5-7-15)定义的常数
ψ	无因次浓度, 颗粒的结构参数
ψ_A, ψ_B	组分 A、B 的无因次浓度
ω	角速度
ω_i	组分 i 的质量分数
$\Omega_{D, AB}$	碰撞积分

目 录

符号表	I
1 绪论	1
1.1 冶金过程及其分类	1
1.2 冶金过程动力学及其特点	1
1.3 冶金过程动力学的研究方法	3
1.4 冶金动力学数据库	5
参考文献	5
2 化学反应动力学基础	6
2.1 化学反应速率	6
2.2 化学反应速率方程	8
2.3 基元反应的速率公式	10
2.3.1 零级反应的速率公式	11
2.3.2 一级反应的速率公式	11
2.3.3 二级反应的速率公式	12
2.3.4 三级反应的速率公式	13
2.3.5 n 级反应的速率公式	14
2.4 测定反应级数的一般方法	15
2.4.1 积分法	15
2.4.2 微分法	15
2.4.3 半衰期法	18
2.4.4 孤立法	18
2.5 复杂反应的速率方程	19
2.5.1 串联反应	19
2.5.2 并行反应	21
2.5.3 对峙反应	22
2.6 稳态近似原理	24
2.7 温度对反应速率的影响	27
2.7.1 范特荷夫规则	28
2.7.2 阿仑尼乌斯公式	28
2.7.3 活化能	29
2.8 化学反应速率理论	30
2.8.1 有效碰撞理论	30
2.8.2 过渡状态理论	33
参考文献	37

3 分子传质

3.1 传质的速率与通量	38
3.1.1 传质速度	38
3.1.2 传质通量	39
3.1.3 费克第一定律	41
3.2 传质微分方程	42
3.3 稳态分子传质(扩散)	46
3.3.1 等分子逆扩散	47
3.3.2 组分 A 通过滞止组分 B 的扩散	47
3.3.3 组分 A 通过滞止组分 B 的准稳态扩散	51
3.3.4 气体通过金属膜的扩散	53
3.4 伴有化学反应的稳态分子传质	55
3.4.1 伴有均相化学反应的稳态分子传质	55
3.4.2 伴有非均相化学反应的稳态分子传质	59
3.5 非稳态分子传质	61
3.5.1 在有限厚度平板内的非稳态扩散	62
3.5.2 在半无限大介质中的非稳态扩散	64
3.5.3 几何面源,全无限长的一维非稳态扩散	68
3.5.4 扩散系数与浓度有关的非稳态扩散	69
3.6 科肯道尔效应与达肯公式	71
3.6.1 科肯道尔效应	71
3.6.2 达肯公式	72
3.7 扩散的热力学解释	74
3.8 气体中的扩散	77
3.8.1 二元气体混合物中的扩散	77
3.8.2 气体的扩散系数计算	78
3.9 液体中的扩散	84
3.9.1 液态扩散理论	84
3.9.2 液体中的扩散系数	86
3.10 固体中的扩散	89
3.10.1 固态扩散机理	90
3.10.2 金属晶体的扩散系数	91
3.10.3 离子晶体的扩散系数	94
3.11 气体通过多孔介质的扩散	96
3.11.1 分子扩散	96
3.11.2 克努森扩散	97
3.11.3 表面扩散	99
参考文献	100

4 对流传质 101

4.1	对流传质的速率方程	101
4.2	边界层理论与传质系数	102
4.2.1	速度边界层	102
4.2.2	浓度边界层与传质系数	104
4.2.3	速度边界层与速度边界层的关系	106
4.3	对流传质问题的分析求解	108
4.3.1	沿平壁降落液膜内的稳态传质	108
4.3.2	圆管内的稳态层流传质	111
4.4	量纲分析在对流传质中的应用	116
4.4.1	量纲与量纲分析	116
4.4.2	强制对流传质	117
4.4.3	自然对流传质	118
4.5	动量、热量与质量传递之间的类比	121
4.5.1	雷诺类比	121
4.5.2	普兰特 泰勒类比	123
4.5.3	卡门类比	124
4.5.4	奇尔顿-柯尔本类比	124
4.6	对流传质系数的经验公式	126
4.7	相间传质理论	127
4.7.1	双膜理论	128
4.7.2	渗透理论	131
4.7.3	表面更新理论	132
4.7.4	薄膜-渗透理论	134
	参考文献	135
5	气-固相反应动力学	136
5.1	固体表面的吸附与表面反应速率	137
5.1.1	固体表面的吸附	137
5.1.2	表面单分子反应	139
5.1.3	表面双分子反应	140
5.2	成核限制的界面化学反应	141
5.3	无固体产物层的致密颗粒与气体反应	144
5.4	有固体产物层的致密颗粒与气体反应	148
5.4.1	一般动力学方程的建立	148
5.4.2	几种极端情况下的动力学方程	151
5.4.3	不同颗粒形状的动力学方程	153
5.4.4	颗粒尺寸变化时的动力学方程	154
5.4.5	过程限制步骤的鉴别方法	157
5.5	多孔颗粒与气体反应	158
5.5.1	多孔颗粒的气化反应	158

5.5.2 有固体产物层生成的多孔固体与气体反应	162
5.6 相继发生的气-固相反应	166
5.7 同时发生多个反应的气-固相反应动力学	171
5.7.1 物理模型	171
5.7.2 数学模型	173
5.7.3 模型检验	175
5.8 固体结构变化对气-固相反应动力学的影响	177
5.8.1 化学反应引起的结构变化	177
5.8.2 烧结引起的结构变化	181
5.9 气-固相反应中的非等温过程	182
5.9.1 吸热过程	182
5.9.2 放热过程	184
参考文献	186
6 液-固相反应动力学	188
6.1 浸出过程动力学	188
6.1.1 无固态产物层的浸出反应	188
6.1.2 有固态产物层的浸出反应	191
6.1.3 块矿的浸出反应	195
6.2 电极反应动力学	198
6.2.1 电极反应的速率	199
6.2.2 电极反应的活化能	199
6.2.3 电极反应速率与电极电位	201
6.2.4 扩散控制的电极反应速率	203
6.2.5 电极过程的液相传质系数	205
6.3 金属、硫化矿和氧化矿的浸出动力学	207
6.3.1 混合电位	207
6.3.2 金属的浸出	208
6.3.3 硫化矿的浸出	210
6.3.4 氧化矿的浸出	213
6.4 置换过程动力学	213
6.5 液相结晶动力学	218
6.5.1 均相成核热力学及成核速率	218
6.5.2 异相成核热力学及成核速率	220
6.5.3 晶核的长大	221
6.6 合金的熔解动力学	222
6.7 金属的凝固动力学	226
6.8 合金凝固时的偏析动力学	227
6.8.1 合金凝固过程中溶质的分配系数	228
6.8.2 非平衡凝固时溶质在固相中的浓度分布	228

6.8.3 区域熔炼	230
6.8.4 有效分配系数与伯顿方程	231
参考文献	233
7 气-液相反应动力学	234
7.1 液相中气泡的形成	234
7.1.1 通过气相核心形成气泡	234
7.1.2 通过喷嘴形成气泡	236
7.2 气泡的形状与上浮速度	238
7.2.1 气泡的形状	238
7.2.2 气泡的上浮速度	239
7.3 气泡与液体间的传质	239
7.3.1 传质系数计算	240
7.3.2 传质速率方程	241
7.3.3 速率控制步骤	242
7.4 双膜理论在气-液相反应中的应用	243
7.4.1 反应过程的基础方程式	244
7.4.2 各种情况下的浓度分布及反应速率公式	245
7.4.3 气-液相反应体系中的几个重要参数	249
7.5 液态金属吸收或析出气体的动力学	251
7.5.1 液态金属吸收或析出气体的速率限制环节	251
7.5.2 钢液吸气和脱气的速率方程	254
7.6 有化合物生成的气-液相反应动力学	256
7.6.1 脱碳过程的速率方程	256
7.6.2 速率限制环节的确定	258
7.7 冰铜吹炼动力学	261
7.7.1 造渣期的反应动力学	261
7.7.2 造铜期的反应动力学	263
7.8 真空冶金动力学	265
7.8.1 真空脱气	265
7.8.2 真空条件下元素的挥发	267
7.8.3 元素的分离系数	270
7.9 元素在反应性气氛中的挥发动力学	272
参考文献	274
8 液-液相反应动力学	276
8.1 熔渣与金属间的反应动力学	276
8.1.1 一般情况下的反应动力学方程	276
8.1.2 特殊情况下的反应动力学方程	278
8.1.3 速率方程的应用	279
8.2 熔渣与金属间的界面电化学反应动力学	281

8.2.1 电化学反应机理	281
8.2.2 熔渣中 SiO_2 的还原速率	282
8.3 液滴反应动力学	285
8.3.1 金属或熔硫液滴在渣层的停留时间	285
8.3.2 金属或熔硫液滴的传质	286
8.3.3 金属液滴与熔渣之间的反应速率	287
8.4 不同液-液相接触方式的反应动力学	291
8.4.1 两相分批接触方式操作	291
8.4.2 半分批熔渣流通式操作	294
8.4.3 半分批金属流通接触方式操作	295
8.4.4 逆流接触方式操作	296
参考文献	298
9 固-固相反应动力学	299
9.1 固-固相间的扩散及反应机理	299
9.1.1 加成反应	300
9.1.2 置换反应	302
9.2 固-固相反应动力学模型	304
9.2.1 界面化学反应控制模型	304
9.2.2 扩散控制模型	306
9.2.3 化学反应和扩散混合控制模型	310
9.2.4 其他动力学方程	311
9.3 固-固相反应速率的影响因素	312
9.3.1 粒度分布的影响	312
9.3.2 添加剂的影响	313
9.3.3 气体的影响	313
9.3.4 其他因素的影响	314
9.4 CaO-FeO 体系的固-固相反应动力学	314
9.4.1 实验数据及参数计算	314
9.4.2 机理分析	318
参考文献	322
附录	323

1 绪 论

1.1 冶金过程及其分类

冶金学(metallurgy)是研究从矿石中提取金属或金属化合物,用各种加工方法制成具有一定性能的金属材料的学科^[1]。根据矿石种类和性质的不同,金属的提取需要采用不同的冶金过程来完成。冶金过程可以分为3类:火法冶金(pyrometallurgy)、湿法冶金(hydrometallurgy)和电冶金(electrometallurgy)。火法冶金是在高温条件下进行的冶金过程,包括焙烧、熔炼、还原、吹炼、火法精炼、真空精炼等主要过程,同时也包括某些辅助作业如熔铸和收尘等。湿法冶金是在水溶液中进行的冶金过程,包括浸出、液固分离、溶液净化和从溶液中提取金属等主要过程。电冶金是一种利用电热和电化学反应进行的冶金过程,分为电热冶金(如电弧炉炼钢)和电化冶金(包括水溶液电解和熔盐电解)两类。一般来说,冶金过程都是复杂的多相反应,含有气、液、固三态的多种物质相互作用,其中既有物理过程(如蒸发、升华、熔化、凝固、溶解、结晶、熔析、蒸馏、萃取以及传热、传质、流体流动等),又有化学过程(如焙烧、烧结、还原、氧化、硫化、氯化、浸出、离子交换、沉淀、电解等)。这些多相反应过程相互结合,形成了错综复杂的冶金过程。根据冶金过程中反应物和产物的状态,可以把冶金过程分为气-固、液-固、固-固、气-液和液-液反应几种类型,如表1-1所示。

表 1-1 冶金多相反应的类型和实例^[2]

界面类型	反应类型 ^①	实 例
气-固	$S_1 + G = S_2$	金属氧化
	$S_1 + G_1 = S_2 + G_2$	氧化物气体还原
	$S_1 = S_2 + G$	氧化物、碳酸盐和硫酸盐分解
	$S_1 + G_1 = G_2$	碳燃烧
气-液	$L_1 + G = L_2$	气体吸收
	$L_1 + G_1 = L_2 + G_2$	冰铜吹炼、氧气炼钢
液-液	$L_1 = L_2$	溶剂萃取、渣-金属反应
液-固	$L_1 + S = L_2$	溶剂浸出
	$L_1 + S_1 = L_2 + S_2$	置换沉淀
固-固	$S_1 + S_2 = S_3 + G$	氧化物碳还原
	$S_1 + S_2 = S_3 + S_4$	氧化物或卤化物金属还原
	$S_1 + S_2 = S_3$	合金化、固体渗碳、金属氧化物陶瓷化

①G—气体;S—固体;L—液体。

1.2 冶金过程动力学及其特点

冶金过程动力学(kinetics of process metallurgy)是用化学动力学原理及宏观动力学方法研究从矿石提取金属及其化合物的各种冶金过程的一门学科。它是冶金过程物理化学的

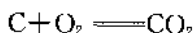
一个重要分支,是冶金学科的重要基础理论之一。

冶金过程通常是有多相存在和有流体流动下的物理化学过程。对于这样一个物理化学过程,通常是从热力学(thermodynamics)和动力学(kinetics)两个方面进行研究的。热力学是研究体系变化过程的可能性(possibility),方向(direction)和限度(extend),它只考虑体系变化过程的起始状态和最终状态,而不考虑过程进行中的瞬时状态。因而,热力学对化学反应的速率和历程不能给予任何回答。动力学则是研究体系变化过程的速率和机理,它不仅考虑过程变化的始末状态,而且还要探讨变化的历程和反应机构。

化学反应动力学(chemical kinetics)从微观角度在分子或原子水平上研究反应过程的具体行径(反应质点的组合细节、转变步序)即反应的机理(mechanism),研究最简单的基元反应(elementary reaction)的真实速率或复杂反应的综合速率(overall reaction rate),但不涉及物质的传输速率,因之称为微观动力学(microscopic kinetics)。冶金反应除了受温度、压力和化学组成及结构等因素影响外,还受反应器的形状、流体流动、热量传递及物质迁移等因素的制约。在微观动力学的基础上,结合流体流动形式、传热、传质及反应器形状研究反应速率及机理,称之为宏观动力学(macroscopic kinetics)。冶金过程动力学即属于宏观动力学的范畴。人类从化学反应速率方面去认识、研究化学反应已有 200 多年历史了,但是化学动力学作为一门独立的学科得以迅速发展,迄今也还不到 100 年^[3]。应用于冶金过程的宏观动力学自 20 世纪 40 年代末期才开始发展。随着氧气顶吹转炉炼钢、连续铸锭、闪速熔炼和喷射冶金等新技术的发展,冶金过程动力学从 20 世纪 70 年代开始得到了迅速的发展。

冶金过程动力学主要探讨冶金反应的速率,阐明反应机理,确定反应速率的限制环节,进而导出动力学方程。由于冶金反应多为高温多相反应,在绝大多数情况下,化学反应速率很快,不会成为过程的限制环节。而扩散与传质则比化学反应慢得多,在这种情况下,扩散与传质往往构成冶金过程的限制环节。同时,冶金过程常常伴有流体流动和传热现象发生,因此,冶金动力学的研究必然要涉及到动量传递、热量传递和质量传递等冶金传输问题。找出这些因素对反应速率的影响,以便在合适的反应条件下,控制反应的进行,使之按照人们所希望的速率进行,这就是冶金动力学研究的目的。

在实际冶金生产过程中,既要考虑热力学问题,又要考虑动力学问题。当然,根据热力学观点认为是不可能发生的反应,也就不存在速率问题,因而也无需进行动力学研究了。而在热力学上认为可能发生的反应,还必须进行动力学研究,创造条件,使热力学上的可能性变为现实。例如,在 298K 及 101.3kPa 下,冶金中的碳-氧反应



的吉布斯自由能(Gibbs free energy)变化 $\Delta G^\ominus = -394.2\text{kJ}$ 。根据热力学第二定律,这一反应发生的可能性非常大。假如在体系中按化学计量装入等摩尔的 C 和 O_2 ,则当反应达到平衡时,体系中的 C 和 O_2 将几乎完全转化成 CO_2 。但在上述条件下,实际观察不到碳的任何氧化。这是因为在常温常压下碳-氧反应的速率太慢,不能达到热力学平衡。这个反应在上述条件下,从热力学来看是有利的,但从动力学来看是很不利的。然而,如果我们创造条件(提高反应温度),反应即可在一定的速率下进行,而且鼓入的空气越多、碳的粒度越小,反应速率越快^[4]。这样就使热力学上的可能性变为现实。

为了把冶金动力学的原理更好地应用到生产实际中去,还要考虑冶金反应的工程学问题。这就是冶金反应工程学(metallurgical reaction engineering)这个新兴学科的研究范