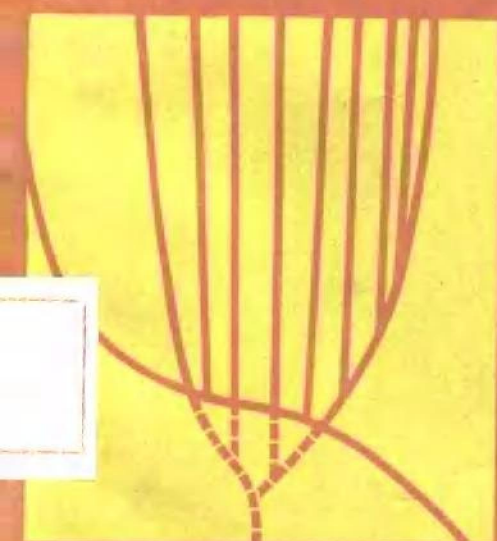


GANGTIE
YEJIN
FANYING
DONGLIXUE

[日] 川合保治 著
徐同晏 戴嘉惠 译

钢铁冶金反应动力学



冶金工业出版社

钢铁冶金反应动力学

〔日〕川合保治 著

徐同晏 戴嘉惠 译

范显玉 校

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书是根据日本“日刊工業新聞社”1973年出版的川合保治著《鉄冶金反応速度論》一书翻译的。原书于1978年进行了第三次印刷。书中分四章介绍了：化学反应速度、物质移动、化学反应和物质移动、钢铁冶炼的基本反应动力学等内容，并附有关于熔融铁合金和炉渣的密度、粘度、扩散系数的两个附录。

钢铁冶金反应动力学

〔日〕川合保治 著

徐同晏 戴嘉惠 译

范显玉 校

*

冶金工业出版社出版

（北京市灯市口74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5 字数129千字

1982年4月第一版 1982年4月第一次印刷

印数00,001~3,000册

统一书号：15062·3782 定价0.65元

译 者 的 话

现代生产技术的进步，是同基础理论的研究分不开的。要加速发展我国的钢铁工业，以适应建设社会主义强国的需要，就要求冶金工作者在为钢铁冶金技术打基础的科研领域作出更大的贡献。

化学反应热力学和化学反应动力学等领域是奠定现代钢铁冶炼技术基础的学术领域。热力学研究化学反应能否进行，进行的方向和限度，反映在工业生产上，是解决反应的可能性和最大可能的产量问题；而动力学则研究反应进行的速度，研究外界条件（温度、压力、物质迁移以及反应容器的形状等）对反应速度的影响和反应机理。用于工业生产上是为了解决反应的现实性和提高生产率的问题。不言而喻，动力学的研究，对于促进现行钢铁冶炼作业的合理化和开拓新的冶炼技术，具有十分重要的意义。

热力学的研究，在过去几十年的时间内已经积累了丰富的资料，取得了显著的进展。然而，有关动力学的研究则处于开始阶段。钢铁冶炼是在高温、多相体系中进行的，难以模拟和实验，使得有关动力学的研究资料既少，又比较零散。过去，在有关动力学的著作中也只有片断的叙述。

鉴于上述，日本冶金学家川合保治教授编著了本书，意在系统地总结以往关于钢铁冶炼反应动力学的研究成果，以便于今后进一步的研究。本书内容比较丰富，从有关基础理论到实际钢铁冶炼反应中有关动力学的问题，都做了必要的阐述，对学习和研究这一领域知识的工程技术人员和大专院校有关专业的师生是一本有益的书籍。

原书在翻译过程中，李衍同志对译稿提出了许多宝贵意见，在此特致谢意。

目 录

绪言	1
第一章 化学反应速度	3
第一节 反应的分类	3
第二节 反应速度公式	5
一、一级反应	5
二、二级反应	6
三、逐步的一级反应	7
四、 n 级反应	9
五、同时反应	9
六、界面反应	10
第三节 速度公式、确定反应级数的方法	13
第四节 反应速度的测定	16
第五节 反应速度和温度	16
第六节 碰撞、频率因子	19
第七节 过渡状态理论、绝对反应动力学	21
第八节 晶核生成	24
第九节 电化学反应 (电极反应)	29
第二章 物质移动	33
第一节 移动现象	33
一、牛顿粘度定律	33
二、菲克扩散定律	34
三、傅立叶热传导定律	35
第二节 流体的流动	36
第三节 边界层	37
第四节 流体运动的基本公式	38
一、连续方程式	38
二、运动方程式 (动量的平衡)	40
第五节 扩散	50

第六节 扩散的基本公式	52
第七节 非稳定状态	57
第八节 层流边界层理论	60
一、边界层的速度方程式	60
二、边界层的浓度方程式	62
第九节 紊流的基础理论	64
第三章 化学反应和物质移动	68
第一节 化学反应和物质移动	68
一、稳定状态的情况	69
二、非稳定状态的情况	71
三、多孔质粒子内的反应	75
第二节 流动系的化学反应和物质移动	78
第四章 钢铁冶炼的基本反应动力学	82
第一节 控制环节	83
第二节 气体-固体的反应	87
一、铁矿石被气体还原的速度	87
二、模型分析	92
三、还原速度和气体压力、温度	96
第三节 气体-液体的反应	97
一、钢液的气体吸收和放出	98
二、脱碳反应	102
三、钢液的蒸发	109
第四节 液体-液体的反应	113
一、物质移动 (锰的反应)	113
二、二氧化硅的还原和脱硫 (电化学反应)	115
第五节 液体-固体的反应	122
一、钢液的凝固速度	122
二、钢液中固体的溶解速度	128
附录 熔融铁合金和炉渣的密度、粘度、扩散系数	132
一、液体结构	132
二、熔融铁合金和炉渣的密度、粘度、扩散系数	134
图A1~A26的参考文献	150

绪 言

一般所说的化学反应都是可逆反应。因此随着反应的进行必然会达到化学平衡。其平衡状态依据热力学的知识是可以确定的。当反应系统处于不平衡状态时，反应向哪个方向进行的问题，也可以用热力学的知识解决——即反应向整个反应系统自由能减少的方向进行，其值达到最小值时的状态，就是平衡状态。但是，用热力学的知识不能讨论反应的速度问题。虽然可以直观地认为随着反应而产生的自由能变化的大小（往往与反应热的大小相对应）和反应速度的快慢有关，然而未必都是那样。例如 $\text{H}_2(\text{气}) + \text{O}_2(\text{气}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{气})$ 的反应自由能的变化是相当大的（约 110 大卡/克分子 H_2O ），但是将 $\text{H}_2(\text{气})$ 和 $\text{O}_2(\text{气})$ 的混合气体放在室温下，几乎不能进行反应。与此相反， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{气})$ 到 $\text{NO}_2(\text{气})$ 的分解反应，尽管自由能的变化极小（近似于零），但几乎立即可以发生反应。

从这些例子看出，根据反应物质间的亲和力数值不能说明反应速度。从这些例子可知，不仅应研究反应的始末状态，而且对反应的中间状态，即对反应机理也必须进行研究。反应速度，当然与参与反应的分子或原子的性质有关，因此如能根据分子或原子的性质，预测反应速度，那是非常方便的。根据分子、原子的性质，可以用统计力学、量子力学等知识来研究反应速度。并且，对比较简单的反应是能够预测反应速度的。这样在与反应有关的物质性质相关的基础上，说明反应机理和速度的就是化学反应动力学，或称微观动力学。另一方面，当反应进行时，因为反应物质必须向发生反应的区域移动，所以反应速度除了化学反应的速度外，还要考虑受反应物质的移动、传热以及容器形状等物理因素的影响。即使化学反应的详细机理暂不清楚，若能知道这些物理因素对反应速度的影响程度，往往也有利于解决实际问题。

题。所以研究反应速度和物质移动的关系是非常重要的问题。基于这种观点的动力学——工业反应动力学，即所谓宏观动力学。

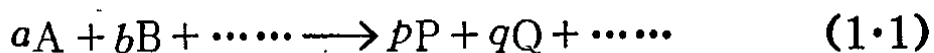
在研究钢铁冶炼中处理属于高温复杂不均匀体系的反应时，既应从微观上弄清反应机理，也应从宏观方面分析反应速度。为此目的，还必须弄清楚参与反应的有关液态合金和炉渣的性质，明确反应速度的推动力与平衡浓度的距离，亦需要化学平衡的知识。

钢铁冶炼过程中的反应速度的研究，由于实验困难，影响反应速度的因素又很多，研究是很不充分的。虽然如此，近年来从不同的角度，不断地进行广泛研究，弄清了许多过去不了解的现象。但是，为了使钢铁冶炼工艺更加合理，探讨新的冶炼方法，对钢铁冶炼过程中的反应速度是需要进一步加强研究的。

第一章 化学反应速度

对反应体系进行充分搅拌，在参与反应的成分移动的速度很快时，就涉及到化学本身的速度问题。首先叙述这种情况下的反应速度。

在一定的温度和压力下，发生的下述化学反应的速度，可以用反应物或生成物中的任何一种成分的浓度在单位时间内的变化量来表示。



根据质量作用定律，化学反应速度和反应成分的浓度之乘积成正比。因此上述的反应速度 r 为：

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b \cdots \quad (1.2)$$

严格地说不是浓度积，应该是活度积。为了简单起见采用了浓度积。式中 k 为速度常数或反应比速。当温度、压力一定时，它是反应的固有常数。研究这个常数随温度和压力等变化的规律，是反应动力学中的一项重要内容。速度式中浓度项的指数之和 $a + b + \cdots \equiv n$ 称为反应级数。 $n=1$ 时为一级反应， $n=2$ 时为二级反应。 a 、 b 为反应成分的分子数。大多数情况下，单分子反应为一级反应，双分子反应为二级反应。但也不都是如此。在实际反应中，反应级数亦有为零的，也有为分数的。这是由于化学反应式不能表示反应机理的缘故。因此，对反应的详细情况，必须予以深入地研究。

第一节 · 反应的分类

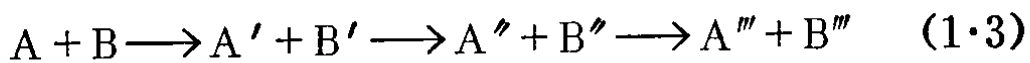
反应速度不服从上述1.2式：

$$r = k C_A^a C_B^b \cdots \quad (1.2)$$

公式1.2所代表的质量作用定律的情况是常有的。这是由于反

应方程式中的物质不是一步反应就变成生成物之故。反应以一步完成的称为简单反应；反应过程中经过几个步骤的称为复杂反应。复杂反应可看作是由许多简单反应组成的。此时各简单反应称为基元反应或反应阶段。

构成复杂反应的基元反应数目是各不相同的，其组成情况亦是复杂的，所以复杂反应有各种各样的形式。其中之一是许多基元反应串连构成的反应，这种反应称为逐级反应(或连续反应)。



用CO或H₂还原铁矿石时，是按 $Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_3O_4 \longrightarrow FeO \longrightarrow Fe$ 进行的逐级反应，与此相反的是，至少两种基元反应同时发生，即：



称这种反应为同时反应或联立反应。用氧氧化含有C、Si、Mn的铁水的反应，就是一种同时反应。在钢铁冶炼反应中，经常出现同时反应。

构成某一逐级反应的各基元反应速度，一般未必一定相等。基元反应中若是某一个反应的反应速度慢时，这个基元反应速度就将控制总的反应速度。即总的反应速度不仅等于那个基元反应速度，而且反应级数亦相等。称这个基元反应为该反应速度的控制环节。如在



的反应中 $B \longrightarrow C$ 反应若为控制环节，在反应进行中 $A \rightleftharpoons B$ 和 $C \rightleftharpoons D$ 的反应则应该是平衡的，称这种平衡为部分平衡。这里必须注意，即使是同样的反应，根据条件，速度的控制环节是可以变化的，而且速度的控制环节经常不限于一个，亦有两个以上的基元反应在速度大致相同的条件下发生。这时要理解反应速度，必须知道反应的过程是怎样的，基元反应中的那一个是速度的控制环节。这些知识的总体称为反应机理。

第二节 反应速度公式

一、一级反应



与式1.6反应类似的不可逆反应（或者可以忽略逆反应时）的速度公式为：

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (1.7)$$

$$\ln C_A = k_1 t + C_0 \quad (1.8)$$

在反应的开始时刻A的浓度为 a ，经 t 时间后浓度变为 $a-x$ 时，上式亦可用生成物质的增加率来表示。

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) \quad (1.9)$$

$$\ln \frac{a-x}{a} = -k_1 t \quad (1.10)$$

$$\therefore k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (1.11)$$

k_1 的因次是时间的倒数（ t^{-1} ）。

由公式1.8、1.9看出，若反应是不可逆的一级反应，如图1-1

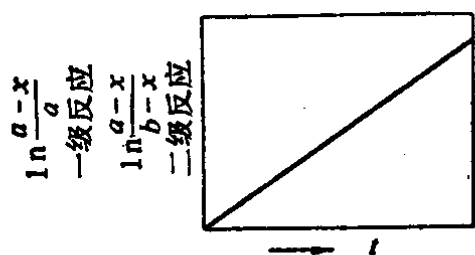


图 1-1 一、二级反应的浓度变化

所示，时间 t 和浓度的对数成直线关系，由斜率能求出速度常数。作为判断反应速度方便的量是反应物质的初始浓度减少到一半的时间，即半衰期 τ 。对于上述反应，半衰期 τ 与初始浓度无关。

$$\tau = \frac{1}{k_1} \ln 2 \quad (1.12)$$

这个关系可以用来作为一级反应的判断方法。



当逆反应不能忽视，A、A' 的初始浓度为 a 、 b 时，其速度公式是：

$$\begin{aligned} -\frac{d(a-x)}{dt} &= \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x) \\ &= (k_1 + k_{-1}) \left\{ \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} - x \right\} \end{aligned} \quad (1.14)$$

这里设 $p = (k_1 a - k_{-1} b) / (k_1 + k_{-1})$ 则

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(p - x) \quad (1.15)$$

积分得：

$$\ln \frac{p}{p-x} = (k_1 + k_{-1})t \quad (1.16)$$

要求 k_1 、 k_{-1} 必须知道 p 。令反应达到平衡时的浓度变化量为 x_∞ ，则

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x_\infty) - k_{-1}(b + x_\infty) = 0 \quad (1.17)$$

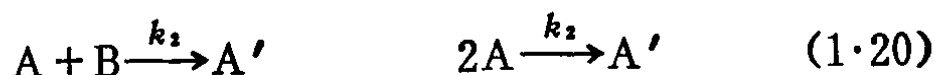
故平衡常数 K 为：

$$K = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (1.18)$$

$$\therefore p = \frac{aK - b}{K + 1} \quad (1.19)$$

若能求出平衡常数 K ，即可求出 p ，进一步可以求出 k_1 、 k_{-1} 。

二、二级反应



不可逆时的反应速度公式采用和一级反应时同样的符号。

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x), \quad \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \quad (1.21)$$

积分得：

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{a(b-x)} = k_2 t, \quad \frac{x}{a(a-x)} = k_2 t \quad (1.22)$$

二级反应时， $\ln \{(a-x)/(b-x)\}$ 和 t 成直线关系（图1-1）。这时半衰期 τ 为：

$$\tau = \frac{1}{k_2(a-b)} \ln \frac{b}{2b-a}, \quad \tau = \frac{1}{k_2 a} \quad (1.23)$$

与一级反应不同，半衰期与初始浓度有关。



可逆反应时：

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) - k_{-2}(c+x)(d+x) \quad (1.25)$$

用平衡常数 $K \equiv k_2/k_{-2}$ ，并改写成：

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_{-2}[K(a-x)(b-x) - (c+x)(d+x)] \\ &= k_{-2}(K-1)(p-x)(q-x) \end{aligned} \quad (1.26)$$

而且

$$p+q \equiv \frac{K(a+b) + (c+d)}{K-1}$$

$$pq \equiv \frac{Kab - cd}{K-1}$$

将上式积分：

$$(k_2 - k_{-2})t = \frac{1}{p-q} \ln \frac{q(p-x)}{p(q-x)} \quad (1.27)$$

此时若能知道平衡常数，就可以求出速度常数。

三、逐步的一级反应



研究上述逐步的一级反应。最初A的浓度是 a ，经 t 时间后只反应了 x ，C只生成了 y ，经 t 时间后A、B的浓度是 $(a-x)$ 、 $(x-y)$ ，因此：

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \quad (1.29)$$

$$\frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x-y) \quad (1.30)$$

由公式1.29得：

$$a-x = a \exp(-k_1 t) \quad x = a - a \exp(-k_1 t) \quad (1.31)$$

将该式代入公式1.30中：

$$\frac{d(x-y)}{dt} = k_1 a \exp(-k_1 t) - k_2(x-y) \quad (1.32)$$

解此微分方程，可求得B的浓度。在初始条件 $t=0$ ，B浓度 $x-y=0$ 时的解为：

$$x-y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1.33)$$

C的浓度 y 为：

$$y = a \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) \quad (1.34)$$

图1-2为 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 反应中浓度的变化。B的浓度有最大值，C的浓度随着A浓度的减少而急剧增大。B的浓度出现最大值的时间 t_m 为：

$$\frac{d(x-y)}{dt} = 0$$

$$k_2 e^{-k_1 t_m} = k_1 e^{-k_2 t_m} \quad (1.35)$$

k_2/k_1 愈大， t_m 就愈小。若 $k_2 > k_1$ ，则经过长时间后由于 $e^{-k_1 t} \gg e^{-k_2 t}$ ，所以

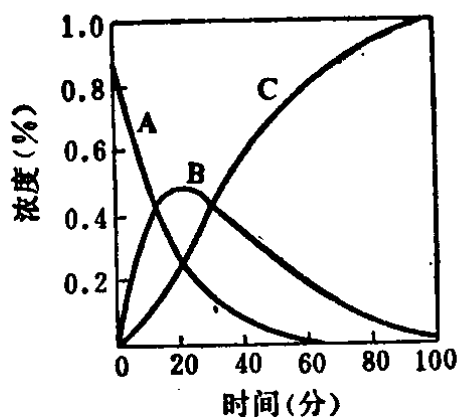


图 1-2 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 反应中的浓度变化 ($k_1 = 0.1$, $k_2 = 0.05$)

$$x - y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \quad (1.36)$$

$$\therefore \frac{x - y}{a - x} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \quad (1.37)$$

B 和 A 的浓度比为一定状态，即 A、B 以同一速度减少的状态持续某时间，称这种状态为过渡的平衡状态。

四、 n 级反应

处理二级以上的多级反应可以说是没有的。下面举出简单的 n 级不可逆反应的速度式。



$$\frac{dx}{dt} = k_n (a - x)^n \quad (1.39)$$

$$k_n t = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] \quad (1.40)$$

$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) a^{n-1}} \quad (1.41)$$

五、同时反应

分析这样简单的同时反应：



$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a-x) \quad (1.43)$$

积分得：

$$a - x = a e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (1.44)$$

t 时间后 Y、Z 的浓度为 y 、 z ：

$$\frac{dy}{dt} = k_1 (a - x), \quad \frac{dz}{dt} = k_2 (a - x) \quad (1.45)$$

将公式1.44代入这些式中，并进行积分：

$$y = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (1.46)$$

$$z = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (1.47)$$

再取1.45的两式之比，则：

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2} \quad (1.48)$$

积分得：

$$\frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2} \quad (1.49)$$

根据实验数据，应用这些式子可以确定 k_1 和 k_2 。

六、界面反应

钢铁冶炼反应包括反应物质向反应面的移动过程，几乎都是不均匀系反应，关于这一点将在以后详细叙述。这里叙述的是在反应界面处的化学反应，特别叙述了气体、固体间的界面存在着吸附问题的现象。气体的吸附可以分为低温下的物理吸附和高温下发生的化学吸附。物理吸附是多分子层吸附，其活化能是10千卡/克分子以下或较小的值，相反化学吸附是单分子膜吸附，活化能是数10千卡/克分子。化学吸附可以看作是一种化学反应。正是这种化学吸附影响着反应速度。化学吸附和脱附的过程，根据兰米尔（Langmuir）的单分子层吸附理论，可以表示如下：



脱附时：



式中 S 是被利用吸附的场所， A_s 表示吸附后的 A 物质。

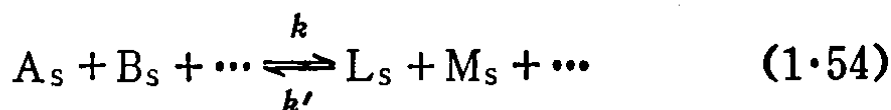
若整个吸附面积中，吸附物质占吸附面积的比率为 θ ， A 占据的吸附面积为 θ_A ，则吸附的反应速度：

$$r = k_1 C_A (1 - \theta) - k_2 \theta_A \quad (1.52)$$

$$r = k_1 C_{A_2} (1 - \theta)^2 - k_2 \theta_A^2 \quad (1.53)$$

式中 C_A 、 C_{A_2} 是反应界面 A 上的浓度。

一般界面反应：



其反应速度为：

$$r = k \theta_A \theta_B \cdots - k' \theta_L \theta_M \cdots \quad (1.55)$$

此外，如

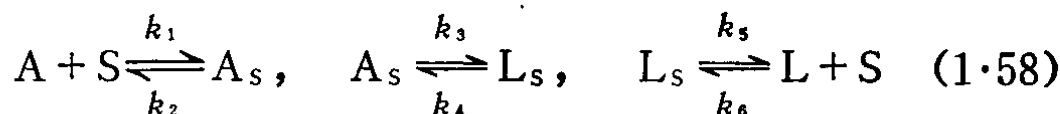


中还有没吸附的物质和吸附物质的直接反应。这种情况下的反应速度公式为：

$$r = k_2 \theta_A C_B \quad (1.57)$$

假定在反应面上吸附平衡，阐明反应速度的理论被称为兰米尔—欣谢尔伍德 (Langmuir-Hinshelwood) 理论。

如 $A \rightleftharpoons L$ 的反应认为是以



的过程进行的。则

$$\text{吸附速度} \quad r_a = k_1 C_A (1 - \theta) - k_2 \theta_A \quad (1.52)$$

$$\text{化学反应速度} \quad r_c = k_3 \theta_A - k_4 \theta_L \quad (1.59)$$

$$\text{脱附速度} \quad r_d = k_5 \theta_L - k_6 C_L (1 - \theta) \quad (1.60)$$

当吸附过程处于控制环节的条件下，化学反应、脱附可看作是达到了平衡。因此：

$$\theta_A = \frac{k_4}{k_3} \theta_L, \quad \theta_L = \frac{k_6}{k_5} C_L (1 - \theta) \quad (1.61)$$

假定反应体系只是 A 和 L，因为 $\theta = \theta_A + \theta_L$ ，则

$$\theta = \frac{(k_6/k_5)(1 + k_4/k_3)C_L}{1 + (k_6/k_5)(1 + k_4/k_3)C_L} \quad (1.62)$$

$$\theta_A = \frac{(k_4 k_6/k_3 k_5)C_L}{1 + (k_6/k_5)(1 + k_4/k_3)C_L} \quad (1.63)$$