



高等专科学校教学用书

GAODENG
ZHUANKE
XUEXIAO
JIAOXUE
YONGSHU

铁合金冶金学

冶金工业出版社

TP6

7

3

高等专科学校教学用书

铁合金冶金学

本溪冶金专科学校 李春德 主编

6753/17

冶金工业出版社



B 794252

高等专科学校教学用书

铁合金冶金学

本溪冶金专科学校 李春德 主编

•

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街高碑店北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

•

787×1092 1/16 印张 18 3/4 字数 441 千字

1991年5月第一版 1991年5月第一次印刷

印数00,001~4,000册

ISBN 7-5024-0830-4

TF·190 (课) 定价4.80元

前 言

本书是根据冶金部1991~1995年高等专科学校教材出版规划要求和铁合金冶金学教学大纲编写的。

本书系统阐述了电炉法、转炉吹氧法及炉外法冶炼各种铁合金的基本原理、工艺和基本知识,详细介绍了铁合金冶炼电炉及其计算和铁合金冶炼车间的布置,并对提高合金质量,提高元素回收率以及节能作了较深入的论述。书中还介绍了国内外先进技术和三废处理。

本书经本溪冶金专科学校炼钢及铁合金专业三届教学试用后修改而成。

参加本书编写工作的有本溪冶金专科学校冶金系李春德(第一、二、三、四、六、八、九、二十章),王希康(第五、七、十八、十九章),王凤璞(第十、十一、十二、十三、十四、十五、十六、十七章),全书由李春德主编。

在编写过程中,承蒙一些院校、生产、科研、设计单位的同志提供资料和宝贵意见,本书主要章节由肖洛明副教授审阅修改,在此一并表示衷心的感谢。

本书作为高等专科学校炼钢及铁合金专业教材,亦可供钢铁冶金专业干部培训、职工大学、夜大学、函授大学师生参考,也可供从事铁合金工作的工程技术人员参考。

由于编者水平有限,时间仓促,书中难免有缺点和错误,欢迎读者批评指正。

编 者

一九九〇年三月三十一日

目 录

第一章 概述	1
§ 1-1 我国铁合金工业发展概况	1
§ 1-2 铁合金的分类及用途	2
§ 1-3 铁合金的生产方法	3
第二章 铁合金冶炼的基本原理	6
§ 2-1 铁合金冶炼的一般理论	6
§ 2-2 碳热还原法	7
§ 2-3 精炼法	12
§ 2-4 金属热还原法	12
§ 2-5 转炉吹氧法冶炼中、低碳合金原理	13
第三章 硅铁	15
§ 3-1 硅铁的牌号及用途	15
§ 3-2 硅及其化合物的物理化学性质	16
§ 3-3 冶炼硅铁的原料	18
§ 3-4 硅铁冶炼反应	20
§ 3-5 硅铁冶炼工艺	24
§ 3-6 冶炼硅75的炉料计算、物料平衡及热平衡	29
§ 3-7 硅铁精炼	39
§ 3-8 硅铁工艺技术进展	42
第四章 硅钙合金	45
§ 4-1 硅钙合金的牌号及用途	45
§ 4-2 钙及其化合物的物理化学性质	45
§ 4-3 生产方法及原材料	46
§ 4-4 冶炼过程中的物化反应	47
§ 4-5 冶炼工艺	48
第五章 工业硅	52
§ 5-1 工业硅的牌号及用途	52
§ 5-2 生产工业硅的原料	52
§ 5-3 冶炼原理	54
§ 5-4 冶炼工艺	55
§ 5-5 经济指标、生产问题及能量平衡	59
第六章 锰铁	61
§ 6-1 锰铁的牌号及用途	61
§ 6-2 锰及其化合物的物理化学性质	62
§ 6-3 锰矿	65
§ 6-4 碳素锰铁的冶炼	67
§ 6-5 锰硅合金的冶炼	75
§ 6-6 中、低碳锰铁的冶炼	82

§ 6-7 金属锰	98
第七章 铬铁	104
§ 7-1 铬铁的牌号及用途	104
§ 7-2 铬及其化合物的物理化学性质	106
§ 7-3 铬矿	107
§ 7-4 碳素铬铁及再制铬铁的冶炼	109
§ 7-5 硅铬合金的冶炼	117
§ 7-6 低微碳铬铁的电硅热法冶炼	121
§ 7-7 精炼铬铁的其他生产方法	127
§ 7-8 金属铬	132
第八章 钨铁	138
§ 8-1 钨铁的牌号及用途	138
§ 8-2 钨及其化合物的物理化学性质	138
§ 8-3 钨矿	139
§ 8-4 钨铁的冶炼	140
第九章 钼铁	146
§ 9-1 钼铁的牌号及用途	146
§ 9-2 钼及其化合物的物理化学性质	147
§ 9-3 钼矿及其处理	148
§ 9-4 钼铁的冶炼	151
§ 9-5 硅热法生产钼铁的配料计算	156
第十章 钛铁	160
§ 10-1 钛铁的牌号及用途	160
§ 10-2 钛及其化合物的物理化学性质	160
§ 10-3 冶炼钛铁的原材料	162
§ 10-4 钛铁冶炼原理	163
§ 10-5 铝热法冶炼钛铁	164
§ 10-6 影响钛铁冶炼指标的因素	171
§ 10-7 苏联应用铝热法冶炼钛铁的实例	172
§ 10-8 电炉中炼钛铁及铝粒的雾化制取	173
第十一章 钒铁	176
§ 11-1 钒铁牌号及用途	176
§ 11-2 钒及其化合物的物理化学性质	176
§ 11-3 含钒矿物和钒矿	178
§ 11-4 电硅热法生产钒铁	181
§ 11-5 铝热法生产钒铁及用钒渣直接炼钒铁	188
第十二章 硼铁冶炼	191
§ 12-1 硼铁牌号及用途	191
§ 12-2 硼及其化合物的物理化学性质	191
§ 12-3 冶炼硼铁的原材料	193
§ 12-4 硼铁冶炼原理	194
§ 12-5 铝热法生产硼铁的工艺	194

§ 12-6 电炉冶炼硼铁及积块法冶炼硼铁	195
§ 12-7 镍硼合金冶炼及铬硼合金冶炼	196
第十三章 铌铁	198
§ 13-1 铌铁的牌号及用途	198
§ 13-2 铌及其化合物的物理化学性质	198
§ 13-3 含铌矿物及铌矿	200
§ 13-4 铌铁冶炼工艺	200
第十四章 磷铁	203
§ 14-1 磷铁牌号及用途	203
§ 14-2 磷及其化合物的物理化学性质	203
§ 14-3 磷铁冶炼	204
§ 14-4 黄磷回收与磷酸制取	207
第十五章 锆铁	209
§ 15-1 锆铁牌号及用途	209
§ 15-2 锆及其化合物的物理化学性质	210
§ 15-3 锆铁冶炼原理	211
§ 15-4 锆矿	211
§ 15-5 含锆合金的生产	212
第十六章 稀土铁合金	214
§ 16-1 稀土铁合金牌号及用途	214
§ 16-2 稀土元素及稀土化合物的物理化学性质	214
§ 16-3 冶炼稀土铁合金的主要原料	216
§ 16-4 稀土铁合金冶炼	216
第十七章 三废处理	219
§ 17-1 废渣的综合利用	219
§ 17-2 废气的处理和利用	222
§ 17-3 废水的净化及利用	224
第十八章 电极	225
§ 18-1 电极的分类、性能及其用途	225
§ 18-2 自焙电极的制作	226
§ 18-3 自焙电极的烧结	229
§ 18-4 自焙电极的接长和下放	231
§ 18-5 自焙电极事故及其处理	232
§ 18-6 电极的消耗	233
§ 18-7 空心电极的使用	233
第十九章 铁合金冶炼电炉	236
§ 19-1 铁合金冶炼电炉参数的计算和选择	236
§ 19-2 铁合金电炉炉衬	241
第二十章 铁合金冶炼车间的布置及其技术经济指标	253
§ 20-1 还原电炉车间的布置	253
§ 20-2 精炼电炉车间的布置	263
§ 20-3 电炉铁合金主要技术经济指标	267

附录一 常用物理常数及单位换算.....	274
附录二 铁合金及铁合金炉渣比重及堆比重	275
附录三 常用原材料及辅助材料堆比重	277
附录四 某些反应的标准自由焓变化	280
附录五 铁合金国际标准	282
主要参考文献	289

第一章 概 述

铁合金是指一种或一种以上的金属或非金属元素与铁组成的合金。例如锰铁是锰与铁的合金，硅铁是硅与铁的合金。铁合金还包括有其它非铁质元素组成的合金。例如硅钙合金是硅与钙组成的合金。

铁合金是炼钢和铸钢的重要原料。它能改善钢和铸件的物理化学和机械性能，提高钢和铸件的质量。现代优质合金钢的生产，没有铁合金和这些元素是不可能的。因此，铁合金生产与炼钢有非常密切的关系，并随着炼钢的发展而迅速发展（表1-1）。

表 1-1 二十世纪世界铁合金产量增长情况

项 目 \ 年 份	1900	1910	1920	1930	1940	1950	1960	1970	1975	1990 ^①	2000 ^①
钢产量(百万吨)	28	66	75	96	143	190	341	595	750	(1430)	(2000)
铁合金产量(百万吨)	0.17	0.46	0.68	1.06	1.86	2.85	5.80	11.90	18.75	(81.1)	(110.0)
铁合金的单位消耗量(%)	0.60	0.70	0.90	1.10	1.30	1.50	1.70	2.0	3.0	(5.5)	(5.5)

①预测数据。

优质合金钢的生产水平又决定一些重要工业部门的发展，如机械制造业，国防工业，宇航工业，拖拉机制造业和许多其它别的工业等。

由此可知，铁合金生产是一个重要的工业部门，有着广阔的发展前途。

§ 1-1 我国铁合金工业发展概况

炼钢的发展促进了铁合金的生产。据记载，1894年曾在汉阳铁厂的 28.4m^3 的高炉炼制过锰合金。

三十年代末至四十年代末期，中国曾经进行过多种铁合金的试制和小批量生产。

二十世纪上半叶，中国总共只生产钢760万吨，铁合金耗量不超过15万吨。

解放后，在中国共产党的领导下，钢铁工业得到迅速发展，铁合金工业也相继发展起来了。五十年代初在吉林建成我国第一个大型铁合金厂（吉林铁合金厂）；五十年代还建设了锦州、上海、辽阳、遵义、南京铁合金厂和新余钢铁厂。六十年代建设了横山、湖南、峨嵋、首钢铁合金厂。七十年代初建设西北铁合金厂。为满足钢铁工业发展的需要，各省、自治区、直辖市还建设容量为1800kVA的电炉200多台。八十年代以来，从国外引进了铁合金先进设备和技术，扩建西北、遵义铁合金厂，湖南铁合金厂锰硅合金电炉，筹建宜昌铁合金厂，与此同时，山西、甘肃、四川、宁夏等省、自治区相继建成了大批中小铁合金厂，铁合金产量迅速增长。1978年为93.9万吨，1988年达208.4万吨。

现在，我国铁合金工业已初步形成了独立自主的体系。我国已有重点铁合金厂15个，地方中小铁合金厂400多个，遍及全国，拥有电炉1500多台，年生产能力约290多万吨，是世界上仅次于苏联的第二位铁合金生产大国；已能生产出铁合金产品50多种，规格110多个，基

本满足了当前钢铁工业生产的需要；锰硅合金、硅铁、钼铁、铬铁、钨铁、金属铬、五氧化二钒和电解锰等产品已进入国际市场；铁合金冶炼技术取得了长足的进步，例如，从六十年代末以来实现了铬铁和锰硅合金的电炉封闭，煤气得到利用，出现容量为25000kVA大型电炉，转炉吹氧法生产中碳铬铁和中碳锰铁等，据不完全统计，到1988年底仅重点铁合金厂就完成了科研项目300多项。

§ 1-2 铁合金的分类及用途

根据所含主要元素铁合金的种类主要有硅铁、锰铁、铬铁、钼铁、钨铁、钛铁、钒铁、硼铁、磷铁等等。有的品种按有用元素的含量又分为几种，如硅铁有硅45、硅65、硅75、硅90等。有的品种按含碳量可分为几种，如铬铁有碳素铬铁、中碳铬铁、低碳铬铁、微碳铬铁。

铁合金主要用来作为炼钢的脱氧剂和合金剂。

在炼钢炉冶炼铁液成钢的过程中，吹入熔池中的氧起了积极的作用。但当氧完成了氧化金属中杂质的任务后，如果不将残留在钢中多余的氧去除，就不能浇注成合格的钢锭，得不到机械性能良好的钢材。为此需要添加一些与氧结合能力比较强，并且其氧化产物易于从钢液中迅速排除，进入炉渣而使钢液中的氧含量降低的元素，这个过程叫做脱氧。用于脱氧的元素或合金叫做脱氧剂。炼钢生产中常用的脱氧剂有硅铁、锰铁、硅锰合金、硅钙合金、铝等。

在炼钢过程中，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。常用的合金剂有硅铁、锰铁、铬铁、钨铁、钼铁、钛铁、铌铁、硼铁、镍等。不同合金元素及其含量的钢种具有不同的特性。例如将一定量的硅（达3~5%）作为合金元素加入电工钢中，可以降低磁滞和涡流损失，使电阻明显增加。硅与铬、锰及其他金属配合可以提高钢的强度极限，弹性极限和屈服点，还能提高钢的抗高温氧化性能。

在含Mn12%的钢中和含Cr15%的白口生铁中，分别加入1~3%的Mn，能提高其耐磨性；含Mn1.6%、Mo0.25%和含Nb0.06%的低碳钢具有较高的强度、良好的焊接性能，可被用来制造在北方寒冷地区使用的管道。

铌作为合金元素被加入奥氏体铬镍不锈钢、铬钢、铬锰钢和其他钢种中。铬钢中所形成的铌的碳化物可防止奥氏体的分解，可防止晶界处铬的碳化物析出。在700~910K时就不会引起钢的晶间腐蚀和脆性。铌同镍、钴、铬、钨、钼、钛和铝的合金用来制作喷气发动机、导弹、燃气轮机等零件，用铌及其合金制造核反应堆的铀放热元件的壳体。

含碳0.70~0.80%、钨17.5~19.0%、钒1.0~1.40%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，常用于制造高切削和高生产率的车刀、铣刀、拉刀、丝锥和钻头。

铁合金还广泛应用于铸造工业，以改善铸造工艺和铸件性能。

硅铁还用作生产钼铁、钒铁的还原剂，硅铬合金用作生产中、低、微碳铬铁的还原剂，锰硅合金用作生产中、低碳锰铁的还原剂。

铁合金在其它工业中也得到应用。例如，有色金属的添加剂，硅铁粉在选矿工业上可作为悬浮剂等。

§ 1-3 铁合金的生产方法

铁合金的生产方法很多，主要有以下几种。

根据使用的设备，分为高炉法、电炉法、炉外法、转炉法和真空炉法。

1. 高炉法

高炉法冶炼铁合金和高炉冶炼生铁相同。目前主要是生产碳素锰铁。高炉冶炼碳素锰铁主要原料有锰矿、焦炭和熔剂以及助燃的空气或富氧。把原料（锰矿、焦炭和熔剂）从炉顶装入炉内，高温空气或富氧经风口鼓入炉内，使焦炭燃烧获得高温及还原气体对矿石进行还原反应，熔化了炉渣、金属集聚在炉底通过渣口、铁口定时出渣出铁。随着炉料熔化下降不断加入新料，生产是连续进行的。

用高炉法生产铁合金，劳动生产率高，成本低。但由于高炉炉内温度较低，很多难还原的氧化物在高炉内不能被还原，因此多数铁合金不能用高炉生产，而用电炉生产。

2. 电炉法

电炉法是生产铁合金的主要方法，其产量占全部铁合金产量的70%以上。电炉主要分为矿热炉和电弧炉（又称精炼炉）两种。

（1）矿热炉。用碳作还原剂生产铁合金所用的电炉常用矿石还原炉，简称矿热炉（图1-1）。

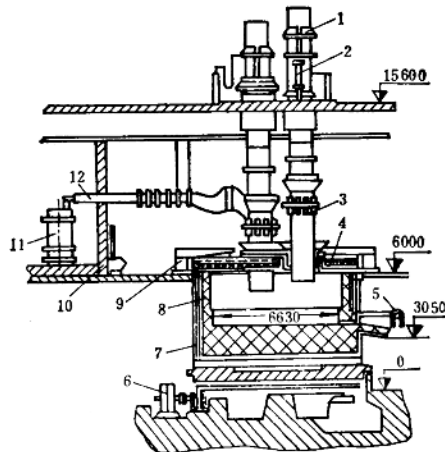


图 1-1 矿热炉

1—液压弹簧机构；2—液压传动装置；3—导电铜瓦；4—水冷炉盖；5—电气烧穿器；6—炉缸旋转机构；7—炉缸；8—炉衬；9—炉气捕集系统；10—水冷系统；11—单相变压器；12—短网

从炉口加入混合好的原料，电极埋在炉料中，依靠电弧和电流通过炉料而产生的电阻加热。熔化的金属和炉渣集聚在炉底通过出铁口定时出铁放渣，生产过程是连续进行的。

用矿热炉生产的品种主要有硅铁、硅钙合金、碳素锰铁、锰硅合金、碳素铬铁、硅铬合金等。

(2) 电弧炉。用硅（主要是硅质合金）作还原剂生产铁合金常采用电弧炉。依靠电弧放热和硅氧反应热进行冶炼。图1-2为带盖的精炼电炉结构。

冶炼时炉料从炉顶或炉门加入炉内，整个冶炼过程分为引弧、加料、熔化、精炼和出铁五个环节。出铁时间根据合金中的含硅量而定，生产是间歇进行的。

主要生产品种有中、低碳锰铁，中、低、微碳铬铁，以及钒铁等。

3. 炉外法

用硅、铝或铝镁合金作还原剂，依靠还原反应产生的化学热来进行冶炼，在筒式炉中进行。图1-3为筒式炉。

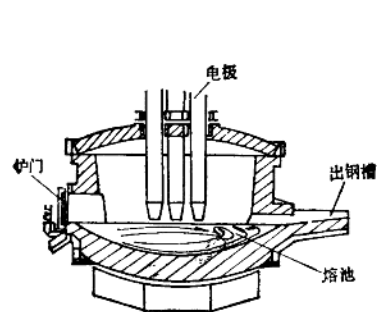


图 1-2 电弧炉结构

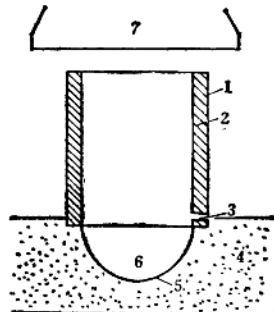


图 1-3 钼铁熔炼炉（筒式炉）

1—炉壳；2—粘土砖衬；3—渣口；4—沙基；5—用新砂做的沙窝表面；6—容纳金属；7—排烟罩

使用的原料有精矿、还原剂、熔剂、发热剂以及钢屑、铁矿石。冶炼前将炉料破碎干燥，按一定顺序配料混匀后装入筒式炉内。用引火剂引火，依靠反应热完成冶炼。

炉外法主要用于生产钼铁、钛铁、硼铁、铌铁、高钒铁、金属铬等。

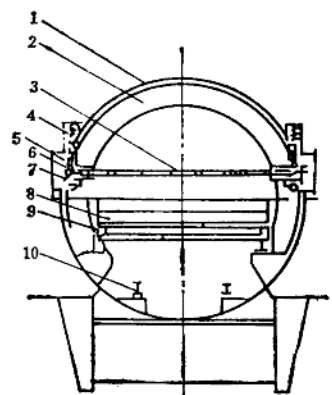


图 1-4 真空电阻炉剖面图

1—炉壳；2—炉衬耐火砖；3—电石墨电极；4—压紧弹簧；5—压紧偏心轮；6—石墨套；7—导电管及铜瓦；8—托盘耐火砖；9—炉料托盘；10—升降车轨

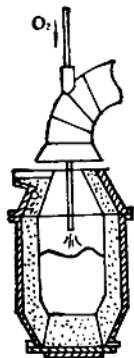


图 1-5 顶吹氧气转炉

4. 真空电阻炉法

生产含氮合金、含碳极低的微碳铬铁可用真空电阻炉生产。图1-4为真空电阻炉。

冶炼时将压制成型块料装入炉内，依靠电流通过电极时的电阻热加热，同时抽气。脱碳反应是在固态下进行的。生产是间歇进行的。

5. 氧气转炉法

氧气转炉法生产铁合金有投资少、成本低、生产率高、电耗低的优点。目前主要生产低碳铬铁和中碳锰铁。

转炉按供氧方式，有侧、底、顶、和顶底复合吹炼，我国现以顶吹为主，积极向顶底复合吹炼发展。图1-5为顶吹氧气转炉示意图。

使用的原料是液态碳素合金、纯氧、冷却剂及造渣料等。将液态碳素合金兑入转炉，高压氧气经氧枪入炉进行吹炼，依靠氧化反应放出的热量脱碳，根据炉口冒出的火焰变化情况，耗氧量等判断终点。生产是间歇进行的。

按照生产操作工艺特点不同可分为连续式和间歇式，无熔剂法和有熔剂法。

连续式冶炼法，一方面根据料面下降情况，不断地加入固体炉料，另一方面将炉子中积聚的合金和炉渣定期排出。冶炼的任何时期，电弧始终为固体炉料层封闭，操作功率几乎是不变的。

冶炼硅铁、碳素锰铁和铬铁、硅锰和硅铬合金等采用连续式冶炼法。

间歇式冶炼法是将炉料集中或分批加入炉内，冶炼过程主要分熔化和精炼两个时期，在熔化期电极是埋入炉料中的；而在精炼期，电弧则是暴露的；精炼完毕，排出金属和炉渣，再装入新料，开始下一次的熔炼。由于熔炼各个时期的工艺特点不同，操作功率也不同。

冶炼中、低碳锰铁，中、低、微碳铬铁等采用间歇式冶炼法。

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节炉渣成分和性质。

熔剂法生产铁合金用碳质材料、硅或其他金属作还原剂，生产时要加造渣材料调节炉渣成分和性质。

根据热量来源不同可分为碳热法，电热法、金属热法和电硅热法。

碳热法其冶炼过程的热量来源主要是焦炭的燃烧热，用焦炭作还原剂还原矿中的氧化物，生产在高炉中进行。

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氧化物，采用连续式在电炉中进行。

电硅热法是用硅（如硅铁或中间产品硅锰或硅铬合金）作还原剂还原矿石中的氧化物，其热量来源一部分为硅氧化时放出的热量，大部分由电能供给。生产时在电炉中进行间歇式作业。

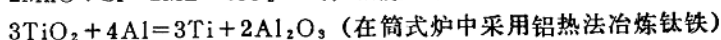
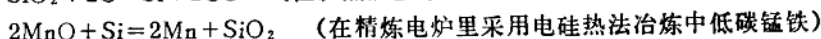
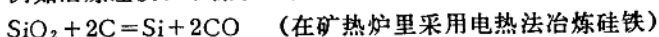
金属热法其热量来源主要是由硅、铝等还原剂还原精矿中氧化物时放出的热量，生产时采用间歇式在熔炉中进行。

第二章 铁合金冶炼的基本原理

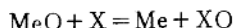
§ 2-1 铁合金冶炼的一般理论

铁合金冶炼就其反应特征来说, 是利用还原剂去还原矿石中的有用氧化物, 得到所需元素的过程。

例如冶炼硅铁、中低碳锰铁和钛铁时, 所进行的基本反应如下:



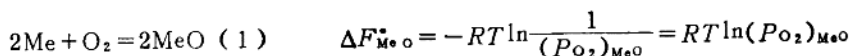
SiO_2 、 MnO 、 TiO_2 为矿石中有用氧化物; C 、 Si 、 Al 为还原剂; Si 、 Mn 、 Ti 是从各自的氧化物中还原出来的元素, 与铁等成分组成合金。上述三种合金, 可用一通式表达:



MeO 为矿石中有用的氧化物, X 为还原剂。

只要 X 对氧的亲合力比 Me 对氧的亲合力大, 或者说, 只要 XO 的分解压小于 MeO 的分解压, 上述还原反应就可以进行。

设上述反应中的各物质都以独立相存在, 将反应分写成下列两个反应:



$$\begin{aligned} \Delta F^{\circ} &= \frac{1}{2} (\Delta F_{\text{XO}}^{\circ} - \Delta F_{\text{MeO}}^{\circ}) \\ &= \frac{1}{2} RT [\ln (P_{\text{O}_2})_{\text{XO}} - \ln (P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}] \end{aligned}$$

根据热力学第二定律, 上述还原反应进行的条件是: $\Delta F^{\circ} < 0$

即

$$\Delta F_{\text{XO}}^{\circ} < \Delta F_{\text{MeO}}^{\circ}$$

或

$$(P_{\text{O}_2})_{\text{XO}} < (P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}$$

因此, 可以根据各种氧化物的分解压的大小或其生成自由能的大小来选择适当的还原剂。

各种氧化物的生成自由能与温度的关系如图2-1a及b所示。

(1) 按元素氧化物稳定性的大小可依次排列为:

CaO , MgO , Al_2O_3 , ZrO_3 , B_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MnO , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , FeO , WO_3 , MoO_3 。

(2) 元素氧化物的稳定性都随温度的升高而降低, 而 Co 则相反, 因此只要在足够

高的温度下任何氧化物都可用碳还原。

(3) 高价氧化物的稳定性较低价氧化物的稳定性小，而元素的还原效果是决定于它的低价氧化物的稳定性，选择还原剂时就要考虑这一点。

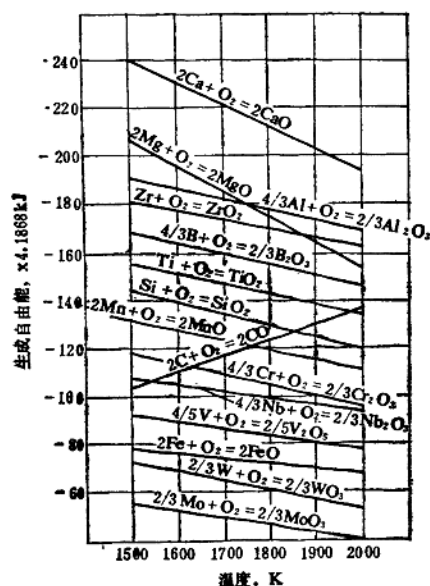


图 2-1a 氧化物生成反应的自由能与温度的关系

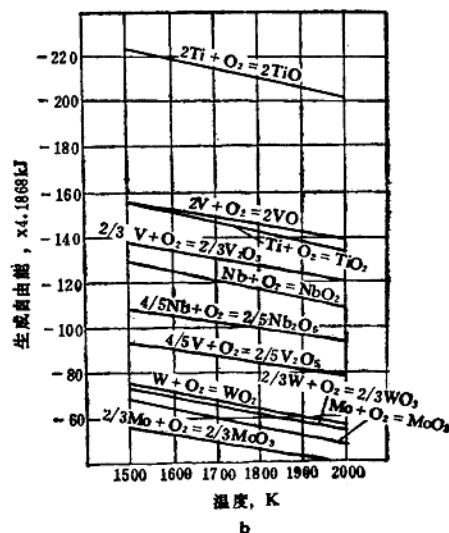


图 2-1b 低价氧化物与高价氧化物生成自由能与温度的关系

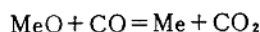
§ 2-2 碳热还原法

2-2-1 用固体碳和CO还原金属氧化物

碳是铁合金冶炼中主要的和广泛使用的还原剂。

用固体碳还原金属氧化物的过程中，碳的还原作用是通过CO来实现的。

用CO还原金属氧化物的反应如下：



当MeO和Me均为独立相存在时，该反应的平衡常数 K_F 为

$$K_F = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{(\% \text{CO}_2)}{(\% \text{CO})}$$

又

$$(\% \text{CO}_2) + (\% \text{CO}) = 100$$

联立解上述二式得

$$\% \text{CO} = \frac{100}{K_F + 1}$$

此式表明：平衡气相组成（%CO）只和温度有关，在每一温度下，有一固定的平衡组成，这平衡的CO浓度即在该温度下还原该MeO所需的最小CO浓度。对于不同的氧化物，平衡时的%CO不同。

例如:

对于 $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$		
T, K	%CO ₂	%CO
1073	34.7	65.3
1273	28.3	71.6
1573	22.9	77.1
对于 $\text{MnO} + \text{CO} = \text{Mn} + \text{CO}_2$		
T, K	%CO ₂	%CO
1400	0.003	99.997
1700	0.015	99.985
2000	0.050	99.950

可以看出, 金属与氧的亲合力愈大, 则还原其氧化物时平衡的%CO就愈高。用CO还原金属氧化物的平衡气相组成(%CO)与温度的关系如图2-2所示, 其变化趋势视还原反应的热效应符号而定。

在一定温度下, 还原反应能否进行决定于气相中%CO是否大于平衡时气相中的%CO, 显然, 如果气相组成相当于曲线上部区域, 即 $(\%CO) > (\%CO)_{\text{平衡}}$ 时, $\text{MeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Me} + \text{CO}_2$, MeO被还原, 如果气相组成相当于曲线下部区域, 即 $(\%CO) < (\%CO)_{\text{平衡}}$ 时, $\text{Me} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MeO} + \text{CO}$, Me被氧化, 故也可称曲线上部区域为Me稳定区, 曲线下部区域为MeO稳定区。

有固体碳存在时, 金属氧化物的还原:

在MeO被CO还原



过程中, 如果有碳存在, 碳将被CO₂氧化



氧化生成的CO又去还原MeO, 总的结果(1)+(2)为:



这些反应中只有两个独立反应, 反应(3)是反应(1)、(2)的综合结果。分别作反应(1)、(2)的平衡组成与温度的关系曲线, 如图2-3所示。

需要指出的是总压力 $P = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$ 对曲线(1)的位置没有影响, 因反应 $\text{MeO} + \text{CO} = \text{Me} + \text{CO}_2$ 反应前后体积没有变化, 但对曲线(2)的位置有影响, 因 $\text{CO}_2 + \text{C} =$

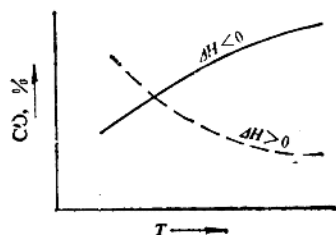


图 2-2 平衡气相组成与温度的关系

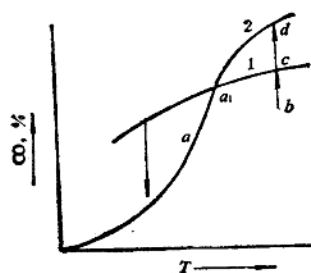


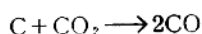
图 2-3 平衡气相组成与温度的关系

2CO反应后体积增加, 当总压力增加时不利于反应向右进行, 即达到平衡时, (%CO) 会相应减少, 图中曲线(2)按 $P = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1$ 气压(101千帕)时作出, 曲线(1)、(2)相交于 a_1 点。 a_1 点所示的成分及温度, 代表体系在1气压(101千帕)下的平衡状态。在 a_1 所示温度以下, 反应(2)的平衡气相组成中的%CO比反应(1)低。故碳实际上不能还原MeO, 相反, 在 a_1 所示温度以上, 反应(2)的平衡气相组成中的%CO较反应(1)的为高, 故MeO被碳还原的反应将进行到底。

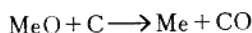
如 b 点所示的条件下, 将进行下列反应



其结果使体系中(%CO)增加, 到达 c 点成分时, 反应(1)处于平衡, 但反应(2)仍继续进行。在 c 及 d 之间同时进行下列反应



其结果是



这个反应将进行到MeO全部还原为止, 最后, 系统在 d 点达到平衡状态。由此可知: a_1 所示温度乃是在该压力下用固体炭还原金属氧化物的理论开始温度。

用固体炭还原氧化物的开始温度可以通过反应自由能的变化进行计算。

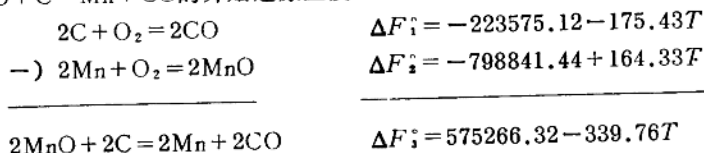
反应 $\text{MeO} + \text{C} = \text{Me} + \text{CO}$ 的标准自由能变化 $\Delta F^\circ = a - bT$

当 $\Delta F^\circ = 0$, 则 $T = \frac{a}{b}$, 此温度 T 即在 $P_{\text{CO}} = 1$ 气压(101千帕)时用炭还原 MeO的开始

始温度。

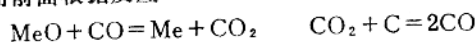
还原反应的标准自由能变化可以根据各氧化物的标准生成自由能求出。

例如: 求 $\text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO}$ 的开始还原温度



$$T_{\text{开始}} = \frac{575266.32}{339.76} = 1693 \text{ K } (1420^\circ\text{C})$$

不难看出: 在各氧化物生成自由能与温度的关系图中 CO 和各 MeO 直线的交点就是 $P_{\text{CO}} = 1$ 气压(101千帕)时的还原开始温度。此法计算得出的是 $P_{\text{CO}} = 1$ 气压(101千帕)时还原的开始温度, 而前面根据反应



以平衡曲线交点决定的开始还原温度是在 $P = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1$ 气压(101千帕)条件下得到的, 对难还原的氧化物, P_{CO_2} 可以忽略, $P = P_{\text{CO}}$, 两种方法所得到的结果将是一样的。

欲求在 P_{CO} 不等于1气压时(101千帕)的还原开始温度就要计及下列过程的自由能变化:

