



中国科学技术
经·典·文·库

冶金过程热力学

魏寿昆 编著



科学出版社
www.sciencep.com

中国科学技术经典文库

冶金过程热力学

魏寿昆 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是冶金过程物理化学的热力学部分。总计 12 章。第 1~10 章,从冶金热力学的角度出发,讨论氧化、还原、熔硫吹炼、氯化、化学迁移、炉渣与钢液反应(脱硫与脱磷)、钢液凝固(包括脱氧、晶核成长、去气及偏析)等冶金过程的物理化学原理。全书贯彻自由能的运用,广泛地利用等温方程式及活度,分析解决冶金反应的方向性及平衡态问题。第 11 章,阐明各种热力学参数状态图的应用;第 12 章,总结自由能的计算方法,除对一般冶金反应的自由能计算进行小结外,对相变自由能、溶解自由能以及各种标准态及参考态的活度计算都进行了讨论,以期对带有溶液(即冶金熔体的金属液、炉渣、熔硫等等)参加的冶金反应能进行一定的定量分析。

本书可供冶金及有关专业的工程技术人员、科研工作者和大专院校师生参考阅读;亦可作为冶金物理化学专业部分内容的教材。

图书在版编目(CIP)数据

冶金过程热力学/魏寿昆编著. —北京:科学出版社, 2010
(中国科学技术经典文库)
ISBN 978-7-03-028999-5

I. ①冶… II. ①魏… III. ①冶金-热力学 IV. ①TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 182113 号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:赵 博 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新华印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2010 年 10 月第 一 版 开本: B5(720×1000)
2010 年 10 月第一次印刷 印张: 22
印数: 1—2 500 字数: 423 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

冶金过程热力学是冶金过程物理化学的一个组成部分。

对学习冶金(特别是化学冶金)的人来说,物理化学一向被认为是一门重要的课程;但如何运用物理化学原理解决冶金过程问题,有相当一部分人是不够熟悉的。长期以来,在高等冶金院校进行物理化学教学时,教师不善于联系冶金过程讲授,而担任冶金专业课程的教师,也较少地将物理化学理论运用到冶金过程中去。作者多年来通过与冶金工厂及研究部门的科技、工程人员接触,深深感到:一方面应用物理化学解决冶金实际问题非常迫切,但另一方面又遇到不少人在解决冶金实际问题时,苦于不知如何下手运用物理化学这一得力的理论工具。产生这种现象的原因之一,在于缺乏专门书籍阐述物理化学在冶金过程中的运用。作者编写本书的目的,即在于填补这一空白区,为物理化学工作者和冶金工作者搭筑桥梁,使达到相互促进。

本书的范围只涉及冶金过程热力学这一部分。

冶金过程中的化学反应是错综复杂的。这由于:①矿石中有用金属和大量杂质(脉石)共同存在;②矿石有时含有多种有用金属,对每一种金属我们都希望尽可能分别提取出来加以综合利用;③冶炼过程中所用的燃料、熔剂及耐火材料所含的某些元素也会参加一些反应。

这里,有的反应我们需要它进行,有的反应我们不希望它进行;有的反应我们想提前进行,有的反应我们想推迟进行;某一时期希望进行某一反应,而在另一时期又希望进行另一反应;有时某些反应本来是不能够进行的,而我们则力图创造条件使它从不可能进行变为能够进行等等。面对这些错综复杂的过程,我们要利用什么手段,进行什么样的分析,才能判断化学反应发生的趋势、方向及平衡态呢?我们又要掌握哪些影响这种手段的因素,才能使我们可以按自己的意图来变更或控制反应进行的方向及平衡态,以达到预期的结果呢?

热力学分析,特别是自由能的运算,是判别、变更或控制化学反应发生的趋势、方向和达到的平衡态的手段。影响运用自由能这个手段的因素是:

- (1) 温度;
- (2) 浓度(活度);
- (3) 压力;
- (4) 添加剂。

在温度方面作者提出“转化温度”这一名词,并强调它的意义和运用。活度是

研究含有溶液参加的化学反应不可缺少的工具,在本书内予以广泛的应用。真空冶金的原理即在于利用很低的压力完成必要的冶金过程。某些化学反应需要加用添加剂以促进反应向有利的一方进行。这四种因素在本书各章节中一再运用,希望读者予以注意。为了符合实际,本书不限于引用标准自由能 ΔF° ,而更多、更广泛地运用由等温方程式求出任何其他条件下的自由能 ΔF ,便于解决实际条件下的问题。

本书涉及的内容,钢铁及有色冶金均有。涉及的冶金过程,偏重于火法冶金。对于湿法冶金的若干领域,例如萃取、离子交换等,由于它们更多地与分析化学有关,涉及自由能的运用不多,故付阙如。

欲使任何化学反应能够顺利地进行,首先必须满足热力学的条件,这是根本的条件,但不是充足的条件。因为有的反应虽然在热力学上成立,但其速度太慢,不能收到实际效果,因而在工业上不能应用。另一方面热力学只从化学反应始末态得出结论,反应有无中间步骤,有无速度的控制性环节,热力学无法解决。反应速度及反应机理两部分内容属于冶金动力学的范畴,冶金物理化学工作者也必须熟悉掌握。冶金过程动力学一书的编写任务,将有待于日后来完成。

本书引用了必要的参考文献,但作者并不意图举出全部的有关文献。限于个人的学识领域,钢铁冶金方面论证得多一些。为了较好地说明问题,某些地方也选用了较旧的数据。书内有些地方渗入作者个人的观点及理解,是否得当,殷切希望读者提出批评性的意见。

本书的编写,曾多方面受到各冶金工厂及科研部门的科技工作者,以及北京钢铁学院有关教师的启发和鼓舞,特在此向他们表示衷心的感谢。

魏寿昆

北京钢铁学院冶金物化教研室

1979年10月

本书采用符号表

A	固态纯组元		质 i 的克分子自由能($E_i^\circ = F_{iH}^\circ$)
a	热容 C_p 与温度 T 无关的系数	\bar{F}_i	物质 i 在溶液中的偏克分子自由能(即化学位)
a	活度	ΔF	自由能(吉氏自由能也即自由焓)
a_R	按拉乌尔定律计算的活度	ΔF°	标准自由能
a_H	按亨利定律计算的活度	ΔF_T°	温度 T 时的标准自由能
B	固态纯组元	$\Delta F_{\text{生}}^\circ$	1 克分子物质生成的自由能
B	元素沸点	$\Delta F_{\text{分}}^\circ$	1 克分子物质分解的自由能
B°	化合物沸点	ΔF_V	晶核生成的单位体积自由能
b	热容 C_p 与温度 T 有关的系数	ΔF^*	晶核成长最大自由能
C	组元的数目	ΔF_A	1 克分子物质在界面由母体向新相转移的活化自由能
C_i	物质 i 在溶液中的浓度	$\Delta F_{\%}$	以重量 1% 溶液为标准态的标准溶解自由能
C_0	未凝固前溶液中溶质原有的浓度	$\Delta F_{\%(\text{克})}$	以克分子 1% 溶液为标准态的标准溶解自由能
C_S	凝固过程中析出的固溶体内溶质的浓度	$\Delta F_{\%(\text{克})(x \rightarrow 0)}$	以无限稀溶液为参考态(浓度标准为重量%)的溶解自由能
C_L	凝固过程中溶液内溶质的浓度	$\Delta F_{\%(\text{克})(x \rightarrow 0)}$	以无限稀溶液为参考态(浓度标准为克分子%)的溶解自由能
C_L^{H}	凝固面上溶液内溶质的浓度	$\Delta F_{H(N \rightarrow 0)}$	以无限稀溶液为参考态(浓度标准为克分子分数)的溶解自由能
C_p	恒压热容	\mathcal{F}	法拉第常数
C_S	硫化物容量	f	自由度的数目
c	热容 C_p 与 T^2 有关的系数	f_i	物质 i 在溶液中的活度系数, 1% 溶液标准态或无限稀参考态(溶液除溶剂及溶质 i 外, 尚有其他溶质, 即溶液由三个或更多的物质组成)
c'	热容 C_p 与 T^{-2} 有关的系数	f_i'	同上定义, 但溶液只由溶剂及溶质 i 组
D	扩散系数		
E	电动势		
E°	标准电动势		
e_i^j	第三元素 j 对溶质 i 的活度相互作用系数(1% 溶液标准态或无限稀参考态)		
F_i°	纯物质 i 的克分子自由能		
F_{iR}°	按拉乌尔定律计算物质 i 的标准自由能[即浓度为 1($N_i=1$)的纯物质的克分子自由能, $F_{iR}^\circ = F_i^\circ$]		
F_{iH}°	按亨利定律计算物质 i 的标准自由能(即浓度为 1% 溶液中溶质 i 的克分子自由能)		
$F_{\%}$	按亨利定律计算浓度为 1% 溶液中溶		

	成,是一个二元系溶液	n	参加电化学反应的电子数
f_i	溶液中第三元素 j 对溶质 i 的活度系数的影响,1%溶液标准态或无限稀参考态	n	每单位体积母体的克分子数
g	气态	n_i	物质 i 的克分子数
g	凝固率	$\sum n_+$	正克离子的总数
H_T	温度 T 时的焓	$\sum n_-$	负克离子的总数
ΔH°	标准焓,标准状态下的生成热或反应热	P	相的数目
ΔH_T°	温度 T 时的标准焓,温度 T 时标准状态下的生成热或反应热	p	产物
ΔH_0	积分常数	p	压力
ΔH_0°	物质在绝对零温度的标准焓	p°	碳氧反应平衡时 CO 的分压力
h	Planck 常数	p_R°	纯溶质 ($N=1$) 时的蒸汽压
I	新相出现的频率,即每单位时间单位体积母液中出现的晶核数	p_H°	在 1% 溶液中溶质的蒸汽压
I	积分常数	p_H	纯溶质符合亨利定律时假想的蒸汽压
K	平衡常数	R	气体常数
k	Boltzmann 常数	r	反应物
k	偏析系数即平衡分配比	r	相关系数
k'	实际分配比	r	半径
L	液态溶液	r_j^*	不稳定晶核的最大半径
$L_{\text{熔}}$	熔化热	r_i	二级的活度相互作用系数(亨利定律)
$L_{\text{蒸}}$	蒸发热	$r_i^{i'}$	二级交插的相互作用系数(亨利定律)
$L_{\text{转}}$	相变热	S	面积
l	液态	S	溶液中溶质量
M	克分子量	S_0	未凝固前溶液中原有的溶质量
M	溶质元素	S°	标准绝对熵
M	组元结合生成的化合物	ΔS_T°	温度 T 时的熵
M	元素熔点	s	固态
M°	化合物熔点	T	绝对温度
M_1	溶剂的克分子量	T	元素相变点
M_2	溶质的克分子量	T°	化合物相变点
m	脱氧常数,即氧及脱氧元素的平衡活度积	V	体积
m'	氧及脱氧元素的实际活度积	V_M	克分子体积即 1 克分子物质的体积
N_i	物质 i 的克分子分数	v	凝固速度
N_{i+}	离子 i 的克离子分数	W_s	固相物质的重量
		W_l	液相物质的重量
		W_i	不同相物质的总重量
		x	浓度百分数
		x	距凝固面的距离
		$[i]$	溶于金属液中的物质 i
		(i)	溶于炉渣中的物质 i

α	过饱和度	ρ_i^j	二级的活度相互作用系数(拉乌尔定律)
α	固溶体	$\rho_i^{j,k}$	二级交插的活度相互作用系数(拉乌尔定律)
β	固溶体	σ	表面或界面张力
γ	固溶体	θ	接触角
γ_i	物质 i 在溶液中的活度系数, 纯物质标准态	ν	离子的电荷数目
γ_i°	溶质 i 在 1% 浓度溶液或无限稀溶液中按拉乌尔定律计算的活度系数	ν	化学反应方程式中物质的系数, 即参加化学反应的物质的克分子数
δ	边界层厚度	ν_p	化学反应式中产物的克分子数
ϵ_i^j	第三元素 j 对溶质 i 的活度相互作用系数(纯物质标准态)	ν_r	化学反应式中反应物的克分子数
ρ	密度		

目 录

前言

本书采用符号表

第一章 氧化还原的基本规律	1
§ 1-1 研究氧化还原规律的必要性和重要性	1
§ 1-2 氧化还原是矛盾的对立统一	3
§ 1-3 氧化物标准生成自由能 ΔF° 与温度 T 关系图及其运用	4
§ 1-4 分解压与氧位	10
§ 1-5 直接还原与间接还原	11
§ 1-6 溶于铁液中的元素氧化的标准自由能 ΔF° 图	12
§ 1-7 直接氧化和间接氧化	18
§ 1-8 绘制 ΔF° 与 T 关系图应注意的问题	22
§ 1-9 ΔF° 作为判断化学反应方向性依据的局限性	25
§ 1-10 等温方程式与活度	27
一、等温方程式的推导	27
二、元素的活度相互作用系数	29
三、炉渣氧化物的活度	30
§ 1-11 等温方程式的具体运用	39
一、高炉内 CO 还原 FeO 问题	39
二、Si 还原 MgO 问题	41
三、Mn 还原 SiO ₂ 问题	43
第二章 选择性氧化与还原	47
§ 2-1 选择性还原——从红土矿提取钴和镍	47
§ 2-2 铬的选择性氧化——含铬铁水吹炼的去铬保碳	54
一、铬的氧化物	54
二、含铬铁水的吹炼	57
§ 2-3 碳的选择性氧化——奥氏体不锈钢冶炼的去碳保铬	62
一、奥氏体不锈钢冶炼发展史的三个阶段	62
二、理论计算	63
三、分析讨论	65
四、各种高碳真空吹炼法简介	68

§ 2-4 钒的选择性氧化——含钒铁水的吹炼	70
一、钒的选择性氧化	70
二、提钒工艺简介	73
§ 2-5 铌的选择性氧化——含铌铁水的吹炼	74
§ 2-6 硅、锰的氧化还原	76
一、硅、锰、碳的氧化顺序	76
二、冶炼过程中硅、锰的还原	77
第三章 铜、镍冶金的熔铈吹炼	82
§ 3-1 热力学基本数据	82
§ 3-2 铜、镍火法冶金简介	86
一、铜、镍火法冶炼现行流程	86
二、铜、镍熔铈吹炼的基本区别	86
§ 3-3 熔铈吹炼的热力学分析	89
§ 3-4 吹炼冰镍的若干问题	98
一、热源问题	98
二、炉子转速问题	99
三、供氧制度	100
四、开吹与停吹温度	100
五、还原 NiO 问题	101
六、脱氧即减少溶于镍液中的氧含量问题	101
第四章 氯化冶金	105
§ 4-1 氯化冶金原理	105
§ 4-2 固体氯化剂	117
§ 4-3 添加剂的作用	121
§ 4-4 氯化冶金应用的实例	122
一、自高钛渣提取金属钛	123
二、自黄铁矿烧渣回收有色金属并造球为炼铁原料	125
第五章 化学迁移反应	129
§ 5-1 羰基法的热力学分析	129
§ 5-2 工业上的羰基法	133
§ 5-3 碘化法	136
第六章 相图	140
§ 6-1 二元相图小结	140
§ 6-2 组成规则及杠杆规则	145
一、组成规则	145

二、杠杆规则·····	146
§ 6-3 晶体偏析及化学偏析·····	147
§ 6-4 三元体系浓度三角形的性质·····	148
§ 6-5 直线规则与重心规则·····	149
一、直线规则·····	149
二、重心规则·····	150
§ 6-6 简单的共晶型三元相图·····	152
一、立体图及平面投影图·····	152
二、冷却组织及相对量·····	153
三、等温线及等温截面·····	154
§ 6-7 简单的带有包晶反应及固溶体的三元相图·····	155
§ 6-8 CaO-FeO-SiO ₂ 三元相图·····	159
第七章 炉渣 ·····	164
§ 7-1 炉渣在冶炼过程中的作用·····	164
§ 7-2 炉渣的结构·····	164
一、液体炉渣结构的分子理论·····	165
二、液体炉渣结构的离子理论·····	165
§ 7-3 炉渣的碱度·····	168
§ 7-4 炉渣的氧化性·····	171
§ 7-5 成渣及快速造渣的理论分析·····	173
一、成渣的条件·····	173
二、石灰的熔化溶解过程·····	175
三、快速造渣途径的理论分析·····	178
四、炉渣返干的分析·····	180
§ 7-6 造渣实践·····	181
一、石灰加入量的计算·····	181
二、炉渣量的计算·····	182
三、造渣工艺——三种操作方法·····	183
四、快速造渣的措施·····	185
第八章 脱硫反应 ·····	187
§ 8-1 钢铁中硫的来源及其危害性·····	187
§ 8-2 炼钢型炉渣分子理论的脱硫·····	189
§ 8-3 炼钢型炉渣离子理论的脱硫·····	191
一、计算硫分配比公式的推导·····	191
二、硫分配比的计算实例·····	194

三、分析讨论·····	197
§ 8-4 高炉型炉渣的脱硫·····	199
§ 8-5 从硫化物容量计算硫分配比·····	202
§ 8-6 提高炉渣脱硫效率的措施·····	203
一、硫分配比和脱硫率·····	203
二、影响脱硫效率的因素·····	204
三、回硫问题·····	205
§ 8-7 沉淀脱硫·····	206
一、钙、镁、锆、稀土等金属的沉淀脱硫·····	206
二、锰能否沉淀脱硫问题·····	206
§ 8-8 炉外脱硫·····	208
§ 8-9 气化脱硫·····	210
第九章 脱磷反应 ·····	214
§ 9-1 钢铁中磷的来源及其危害性·····	214
一、磷的来源及去除·····	214
二、磷对钢铁性能的影响·····	214
三、磷在铁液中和液态炉渣中存在的形式·····	215
§ 9-2 脱磷反应热力学·····	216
一、气化脱磷能不能进行·····	216
二、脱磷是钢水与炉渣间的界面反应·····	217
三、脱磷反应的热力学分析·····	218
四、脱磷反应达到平衡时钢水含[P]量的计算·····	220
§ 9-3 关于磷分配比·····	221
§ 9-4 提高脱磷效率的措施·····	222
一、从磷分配比看影响脱磷效率的因素·····	222
二、脱磷率和磷分配比·····	226
三、提高脱磷效率的小结·····	227
§ 9-5 回磷问题·····	228
§ 9-6 炼钢实践中脱磷和脱碳的相互关系·····	230
第十章 钢水凝固过程 ·····	236
§ 10-1 沉淀脱氧·····	236
一、脱氧常数·····	236
二、重量%脱氧平衡曲线最低值的理论分析·····	239
三、复合脱氧剂·····	242
§ 10-2 无非金属夹杂物的脱氧·····	244

一、扩散脱氧·····	244
二、真空下气相脱氧·····	245
§ 10-3 凝聚相晶核生成理论·····	245
一、均相成核·····	245
二、异相成核·····	248
三、脱氧产物的成核·····	249
§ 10-4 气泡成核理论·····	252
一、气泡承受的压力·····	252
二、CO 气泡生成是异相成核反应·····	254
§ 10-5 偏析现象·····	256
一、偏析公式·····	256
二、微区偏析与宏区偏析·····	261
§ 10-6 钢锭凝固过程中的综合分析·····	262
一、温度的影响·····	262
二、偏析的影响·····	265
三、凝固过程中气孔生成的分析·····	267
四、半镇静钢生成条件的分析·····	270
第十一章 热力学参数状态图·····	280
§ 11-1 化合物生成自由能 ΔF° 对 T 关系图·····	280
§ 11-2 化学反应的自由能 ΔF 对 T 关系图·····	282
§ 11-3 化学反应的自由能 ΔF 对 $R \ln J$ 关系图·····	286
§ 11-4 化学反应的 $\lg K$ 对 $1/T$ 关系图·····	289
§ 11-5 化学反应的 $\lg K$ 对 $\lg p_{O_2}$ 关系图·····	291
§ 11-6 焙烧反应的 $\lg p_{SO_2}$ 对 $\lg p_{O_2}$ 关系图·····	293
§ 11-7 电化学反应的电位 E 对 pH 关系图·····	297
第十二章 自由能计算·····	304
§ 12-1 化合物标准生成自由能·····	304
一、用定积分法求化合物的标准生成自由能·····	304
二、带有相变过程的化合物的标准生成自由能·····	306
三、用不定积分法求化合物的标准生成自由能·····	309
四、由 ΔF° 与 T 的多项式求二项式·····	310
§ 12-2 化学反应的标准自由能·····	312
一、由物质的标准生成自由能及溶解自由能求化学反应的标准自由能·····	312
二、由化学反应的平衡常数 K 求标准自由能·····	313
三、由电化学反应的电动势求标准自由能·····	314

四、由自由能函数求化学反应的标准自由能	315
§ 12-3 相变自由能	317
§ 12-4 溶解自由能	318
一、活度的两种标准态	318
二、标准溶解自由能	319
三、两种标准态的活度比	320
四、两种标准态的活度系数 γ 与 f 的相互关系	322
五、参考态和标准态	324
六、活度的相互作用系数	327
七、活度采用两种标准态的意义	330
§ 12-5 离子的标准自由能	331
附录 单位转换表及有用常数表	335

第一章 氧化还原的基本规律

§ 1-1 研究氧化还原规律的必要性和重要性

金属元素在自然界很少以单质的形式存在。有色金属的矿石大多数是硫化物,而铁矿石则是氧化物或碳酸物。金属元素在矿石中都和其他元素结合为化合物。欲从矿石中提取金属,无论是采用火法冶炼,还是用湿法提取,氧化还原反应都起很重要的作用。

现以炼铁炼钢为例,分析阐明研究氧化还原规律的必要性和重要性。

众所周知,炼铁采用铁矿、焦炭、石灰石及大量的热空气,在高炉内从氧化铁中把铁还原出来,它主要的化学反应是还原反应。炼钢采用高炉生产的生铁,配合废钢,用氧把生铁中的杂质氧化掉,通过合金化,得到不同规格的钢水,它主要的化学反应是氧化反应。

但是,高炉产品“生铁”不是纯铁,而是含有碳、硅、锰、硫、磷等杂质元素的铁合金。这些杂质影响了生铁的性能,而又决定了下一步炼钢所采取的工艺流程。这些杂质是从哪里来的,它们是怎样进入生铁的呢?

因为自然界绝对纯的物质是不存在的,我们炼铁用的铁矿都不是纯化合物。赤铁矿不是纯 Fe_2O_3 ,磁铁矿不是纯 Fe_3O_4 ,褐铁矿不是纯 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,而菱铁矿也不是纯 FeCO_3 。它们都和不同量的“脉石”或其他矿物共生,在化学成分上含有不同量的 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 S。炼铁用的焦炭也不是纯碳,它含有无机的硫化物如 FeS 、 CaSO_4 ,或有机的硫化物;它的灰分主要含有 Al_2O_3 及 SiO_2 。炼铁所用的石灰石也不是纯 CaCO_3 ,在化学成分上除 CaO 外,还含有 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 及 S 等。有的铁矿含有氧化锰,或者人们有意识地在高炉内加入一定量的锰矿。在高炉的冶炼条件下,碳由于高温易在固态或液态铁内溶解,从而进入生铁。硫经常以 FeS 形式溶于生铁。我们的主观愿望是把 Fe_2O_3 或其他形式的氧化铁还原成铁, MnO 也还原成锰进入生铁,而其他五种杂质氧化物 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 及 P_2O_5 尽可能都熔化成炉渣,在一定时期内从高炉中放出。但工人同志的实践经验告诉我们:(1)炉料中所含的 P_2O_5 将全部被还原,所有的磷都进入生铁;(2)炉料中所含的 MnO 一般有三分之二被还原成锰进入生铁,其余三分之一的 MnO 则进入炉渣;(3)少量的 SiO_2 被还原,绝大部分的 SiO_2 进入炉渣,进入生铁的硅决定于高炉的操作条件,在高焦比、高风温、大风量的情况下,则能得到高硅生铁;(4) CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 在高炉冶炼条件下不被还原而进

入炉渣。这样,生产实践迫使我们有必要对元素氧化物的还原规律进行研究和探讨。

上面谈到的高炉冶炼所用的铁矿是一般常见的铁矿,它的杂质也是经常共有的杂质。但是自然界有不少多金属的铁矿,或者叫做“共生铁矿”,它除了铁以外还含有其他金属,而这些金属基本上是以氧化物或复杂氧化物存在的。我国就有很多这样的共生铁矿。例如大冶铁矿含铜,承德及攀枝花铁矿含钒、钛,马鞍山铁矿含钒,包头铁矿含铌、锰及稀土金属,中南及西南各省的不少铁矿含砷、锡等等。世界上不少地区,例如希腊、古巴、阿尔巴尼亚等地的红土矿除含铁外,尚含有镍、钴和铬。我国某地也发现类似的红土矿。这些多金属的共生铁矿在高炉冶炼过程中,哪些金属被还原入铁,哪些金属氧化物不被还原而进入炉渣,这是我们从理论上必须回答的问题。共生铁矿里不少金属是炼合金钢或其他合金的宝贵原料,我们应当高效率地将它们提取出来,经济地合理利用。这样就产生共生矿综合冶炼和多金属分别提取的问题。

对炼钢过程来说,同样地存在着元素氧化基本规律的探讨问题。

人所共知,用生铁在转炉中炼钢,铁水中的硅、锰先被氧化,吹炼几分钟后碳才大量地被氧化,形成特别显著的 CO 燃烧的火焰。碳焰上来之后,如果铁水内还含有硅、锰,它们将以“余硅”、“余锰”存在于钢水之中很难再进一步被氧化。进入生铁的铌、钒、铬可以在适当的温度下,在碳被大量氧化之前先被氧化而进入炉渣,然后再从渣中将它们这些合金元素提取出来,这就叫做“选择性氧化”。但进入生铁的铜、镍、钴在炼钢过程中不能被氧化,它们将始终留在钢内。人们都熟知,如果所炼钢种不应含铜,则炼钢原料绝不允许选用含铜的废钢。在冶炼合金钢时,电炉工人都熟悉合理的装料顺序。通常总是把在炼钢温度下不被氧化的铁合金装在炉底,例如镍板、钨铁、钼铁等,而把容易氧化的合金如硼铁、钛铁等在出钢前加入炉内或在出钢时投入钢包。钒铁在还原期加入炉内,而铬铁则随着所炼钢种的不同在还原期或在氧化期末加入炉内。以上都说明由于合金元素氧化的难易程度不同,经过相互比较则有元素氧化顺序问题。熟悉并掌握元素氧化规律,我们就能够将有用合金元素从生铁中提取出来,在炼钢时则能合理地加入铁合金以提高脱氧及合金化效率。

在酸性平炉炼钢时,钢水中的碳可将炉衬的 SiO_2 还原,使硅进入钢水,而碱性炼钢炉(平炉、电炉或转炉)炉衬的 CaO 、 MgO 却丝毫不能被碳还原。但在真空条件下,发生所谓的“坩塌反应”,钢水中的碳则能够还原坩塌材料中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 或 MgO 。这说明改变条件或创造新的条件能使原来不能进行的反应改变为可能进行。

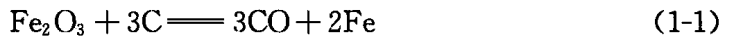
脱磷是炼钢中的一项重要任务。但如何提高脱磷效率,使钢中的磷降低到最小量,同时又如何防止钢水回磷,这些都需要分析研究磷的氧化还原规律。

上面关于炼铁炼钢过程的简单分析,明显地提出:无论是氧化物的还原,或者是元素的氧化,对元素氧化还原的规律性我们必须从理论上研究掌握,找出它们的内在联系。从而促使我国钢铁工业的蓬勃发展,迅速赶超世界先进水平。

§ 1-2 氧化还原是矛盾的对立统一

上面谈到高炉炼铁主要是还原反应,而炼钢主要是氧化反应。但是必须明确,无论是还原反应或者是氧化反应都不是单独地孤立地进行的。任何化学反应既然有了氧化反应,同时必然地有还原反应。一个元素被氧化了,同时必然有另一个元素的氧化物的氧被剥掉,亦即这个原先是氧化物的元素被还原了。同一化学反应里,一个元素被还原了,则另一个元素必然被氧化。氧化还原同时存在一个统一体即该化学反应之中,它们是相互联系、相互排斥的,它们是矛盾的对立统一。由氧化还原不同的定义来阐明,将能更清楚地理解上述事实。

1. 和氧结合:一个元素和氧结合成氧化物,它就被氧化。同时另一个元素的氧化物的氧被剥掉,这个元素就被还原。例如式(1-1)中的 C 被氧化了,而 Fe 则被还原了。

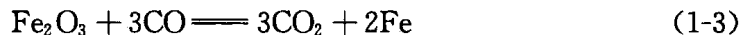


2. 化合价的增减:在一个化学反应中,一个元素的化合价增加了,它就被氧化;而另一元素的化合价减少了,它就被还原。例如式(1-2)中:



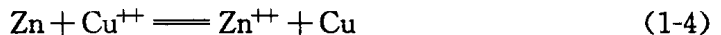
Si 的化合价由零增加到+4, Si 被氧化了;而 O 的化合价由零减到-2,则 O 就被还原了。所以 Si 用 O₂ 氧化的简单反应也存在着氧化还原的矛盾。

又如式(1-3)中:

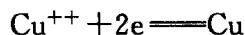


Fe₂O₃ 被 CO 还原,后者则被氧化为 CO₂。这里被氧化的 CO 是个化合物,不是元素。但因为 O 的化合价氧化前是+2,而氧化后则是+4,由+2 增加到+4,所以也可以说,C 是被氧化了。

3. 电子的得失:在一个化学反应中,失电子的元素是被氧化,而得电子的元素则是被还原。例如式(1-4):



如写成两步,即:



Zn 失去两个电子被氧化为 Zn⁺⁺,而 Cu⁺⁺ 得到两个电子即被还原为 Cu。

式(1-4)如写成:

