



教育部高等学校材料类专业教学
指导委员会规划教材 2022 年度建设项目



冶金工业出版社

普通高等教育“十四五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “14-5” GUIHUA JIAOCAI

冶金原理简明教程

An Introductory Textbook on Principles of Metallurgy

主编 刘长友



融媒体教材



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

内 容 提 要

本书共分9章, 主要内容包括绪论、湿法分离提纯过程、冶金熔体、化合物的生成-分解反应、还原过程、氧化过程、高温分离提纯过程、冶金过程动力学及电化学冶金等。为提高学习效果, 本书配有视频、课件、试题等资料, 读者可扫描二维码阅读。

本书可作为高等院校冶金专业的短学时(32~48学时)核心课程教材, 也可作为材料和机械等相关专业的少学时(24~32学时)选修课程教材, 并可供冶金工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金原理简明教程/刘长友主编. —北京: 冶金工业出版社, 2022. 12
普通高等教育“十四五”规划教材
ISBN 978-7-5024-9337-0

I. ①冶… II. ①刘… III. ①冶金—高等学校—教材 IV. ①TF

中国版本图书馆CIP数据核字(2022)第236595号

冶金原理简明教程

| | | | |
|------|-----------------|------|---------------------|
| 出版发行 | 冶金工业出版社 | 电 话 | (010)64027926 |
| 地 址 | 北京市东城区嵩祝院北巷39号 | 邮 编 | 100009 |
| 网 址 | www.mip1953.com | 电子信箱 | service@mip1953.com |

责任编辑 王 颖 美术编辑 吕欣童 版式设计 郑小利

责任校对 梁江凤 责任印制 窦 唯

北京虎彩文化传播有限公司印刷

2022年12月第1版, 2022年12月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 14.25印张; 345千字; 217页

定价 49.90元

投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmip.com.cn

营销中心电话 (010)64044283

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

目 录

| | |
|---|----|
| 1 绪论 | 1 |
| 1.1 课程介绍 | 1 |
| 1.2 冶金原理的研究对象与研究内容 | 1 |
| 1.3 冶金的概念与分类 | 1 |
| 1.4 冶金发展史 | 2 |
| 1.5 冶金技术的分类与工艺流程 | 2 |
| 1.5.1 矿石 | 2 |
| 1.5.2 选矿 | 3 |
| 1.5.3 冶金技术 | 4 |
| 1.5.4 现代冶金生产工艺流程 | 5 |
| 1.6 现代冶金工业 | 6 |
| 复习思考题..... | 6 |
| 2 湿法分离提纯过程 | 7 |
| 2.1 湿法冶金及其主要过程 | 7 |
| 2.1.1 湿法冶金技术与应用 | 7 |
| 2.1.2 湿法冶金技术的实现 | 7 |
| 2.2 水溶液中物质稳定性的影响因素 | 8 |
| 2.2.1 pH 值对反应的影响 | 8 |
| 2.2.2 电位对反应的作用 | 9 |
| 2.2.3 形成配合物对反应的作用..... | 10 |
| 2.3 水的热力学稳定区..... | 11 |
| 2.4 电位-pH 图的绘制与分析 | 13 |
| 2.4.1 电位-pH 图..... | 13 |
| 2.4.2 电位-pH 图一般绘制步骤..... | 14 |
| 2.4.3 Fe-H ₂ O 系电位-pH 图的绘制 | 14 |
| 2.4.4 电位-pH 图的分析..... | 19 |
| 2.5 绘制热力学平衡图的理论基础..... | 19 |
| 2.5.1 绘制与分析热力学平衡图的基本定律..... | 19 |
| 2.5.2 高温水溶液热力学和电位-pH 图..... | 20 |
| 2.6 矿物浸出..... | 20 |
| 2.6.1 浸出的概念..... | 21 |

| | | |
|-------|---------------|----|
| 2.6.2 | 浸出的分类 | 21 |
| 2.6.3 | 电位-pH 图的实例分析 | 22 |
| 2.7 | 浸出液的净化 | 31 |
| 2.7.1 | 离子沉淀法 | 31 |
| 2.7.2 | 置换沉淀法 | 34 |
| 2.7.3 | 共沉淀法 | 35 |
| 2.7.4 | 离子交换法 | 37 |
| 2.7.5 | 溶剂萃取法 | 37 |
| | 复习思考题 | 38 |
| 3 | 冶金熔体 | 39 |
| 3.1 | 冶金熔体的概念、分类与作用 | 39 |
| 3.1.1 | 金属熔体 | 39 |
| 3.1.2 | 冶金熔渣 | 39 |
| 3.1.3 | 熔盐 | 40 |
| 3.1.4 | 熔铈 | 41 |
| 3.2 | 冶金熔体的相平衡图 | 41 |
| 3.2.1 | 二元相图简单回顾 | 42 |
| 3.2.2 | 三元相图基础 | 42 |
| 3.2.3 | 熔渣的相平衡图 | 51 |
| 3.2.4 | 熔盐的相平衡图 | 61 |
| 3.2.5 | 熔铈的相平衡图 | 63 |
| 3.3 | 冶金熔体的结构 | 67 |
| 3.3.1 | 金属熔体的结构 | 68 |
| 3.3.2 | 熔盐的结构 | 69 |
| 3.3.3 | 熔铈的结构 | 69 |
| 3.3.4 | 熔渣的结构 | 70 |
| 3.4 | 冶金熔体的化学性质 | 74 |
| 3.4.1 | 酸度与碱度 | 74 |
| 3.4.2 | 氧化性 | 75 |
| 3.4.3 | 组元活度 | 76 |
| 3.4.4 | 溶解性 | 78 |
| 3.5 | 冶金熔体的物理性质 | 79 |
| 3.5.1 | 熔化温度 | 79 |
| 3.5.2 | 密度 | 80 |
| 3.5.3 | 黏度 | 81 |
| 3.5.4 | 热容和热导率 | 84 |
| 3.5.5 | 电导率 | 85 |
| 3.5.6 | 扩散系数 | 85 |

| | |
|--|-----|
| 3.5.7 表面张力 | 87 |
| 复习思考题 | 93 |
| 4 化合物的生成-分解反应 | 95 |
| 4.1 生成与分解反应的概念 | 95 |
| 4.2 化合物生成反应的热力学分析 | 96 |
| 4.2.1 气势图 | 96 |
| 4.2.2 $\Delta_r G^\circ - T$ 图的应用 | 98 |
| 4.2.3 气势图、硫势图及其应用 | 102 |
| 4.3 化合物分解反应的热力学分析 | 103 |
| 4.3.1 氧化物的分解 | 103 |
| 4.3.2 铁-氧系状态图 | 108 |
| 4.3.3 碳酸盐的分解反应 | 109 |
| 4.3.4 金属硫化物的热分解 | 110 |
| 复习思考题 | 112 |
| 5 还原过程 | 113 |
| 5.1 钢铁冶炼简介 | 113 |
| 5.1.1 高炉的系统与结构 | 113 |
| 5.1.2 高炉的铁前系统 | 115 |
| 5.1.3 高炉冶炼过程 | 116 |
| 5.1.4 生铁精炼过程 | 117 |
| 5.1.5 炉外精炼与连铸过程 | 118 |
| 5.2 燃烧反应 | 119 |
| 5.2.1 还原剂 | 119 |
| 5.2.2 碳-氧系、氢-氧系和碳-氢-氧系的主要反应 | 120 |
| △ 5.3 氧化物的间接还原 | 123 |
| 5.3.1 简单金属氧化物的 CO 还原 | 123 |
| 5.3.2 铁氧化物的间接还原 (CO 还原) | 124 |
| 5.3.3 简单金属氧化物的氢还原 | 124 |
| 5.3.4 金属-氧固溶体的 CO 还原 | 125 |
| 5.3.5 金属复杂化合物 $\text{MeO} \cdot \text{AO}$ 的间接还原 | 126 |
| 5.3.6 金属生成化合物或合金的间接还原 | 126 |
| △ 5.4 氧化物的直接还原 | 127 |
| 5.4.1 简单金属氧化物的碳还原 | 127 |
| 5.4.2 铁氧化物固体碳还原 | 128 |
| 5.5 熔渣中氧化物的还原 | 129 |
| 5.5.1 熔渣中氧化物的间接还原 | 129 |
| 5.5.2 熔渣中氧化物的直接还原 | 131 |

| | |
|-------------------------------|------------|
| 5.5.3 还原产物为溶液的还原过程 | 132 |
| 5.5.4 熔渣中氧化物的还原机制 | 132 |
| 5.6 金属热还原 | 132 |
| 5.6.1 金属热还原法 | 133 |
| 5.6.2 真空还原 | 133 |
| 5.7 选择性还原 | 134 |
| 复习思考题 | 135 |
| 6 氧化过程 | 136 |
| 6.1 杂质氧化概述 | 136 |
| 6.1.1 杂质的来源 | 136 |
| 6.1.2 杂质的氧化反应机制 | 137 |
| 6.1.3 溶液氧势图 | 137 |
| 6.2 脱碳反应 | 138 |
| 6.3 Si 和 Mn 的氧化 | 140 |
| 6.3.1 Si 的氧化 | 140 |
| 6.3.2 Mn 的氧化 | 140 |
| 6.4 脱磷反应 | 141 |
| 6.5 脱硫反应 | 142 |
| 6.6 脱氧反应 | 144 |
| 6.6.1 沉淀脱氧 | 144 |
| 6.6.2 扩散脱氧 | 145 |
| 6.6.3 真空脱氧 | 145 |
| 6.7 去气与去夹杂 | 146 |
| 6.7.1 去气 | 146 |
| 6.7.2 去夹杂 | 146 |
| 6.8 选择性氧化 | 146 |
| 6.9 二次精炼 | 147 |
| 复习思考题 | 148 |
| 7 高温分离提纯过程 | 149 |
| 7.1 硫化物的焙烧 | 149 |
| 7.1.1 焙烧的概念和分类 | 149 |
| 7.1.2 Me-S-O 三元系常用平衡状态图 | 150 |
| 7.2 造钨熔炼 | 153 |
| 7.2.1 造钨熔炼设备 | 153 |
| 7.2.2 硫化矿的造钨熔炼 | 154 |
| 7.3 卤化冶金 | 159 |
| 7.3.1 卤化冶金的观念 | 159 |

| | |
|---------------------------|------------|
| 7.3.2 氯化过程的分类 | 159 |
| 7.3.3 氯化焙烧 | 160 |
| 复习思考题..... | 164 |
| 8 冶金过程动力学 | 165 |
| 8.1 概述 | 165 |
| 8.1.1 动力学的研究对象 | 165 |
| 8.1.2 冶金反应的类型 | 165 |
| 8.2 化学反应动力学基础 | 165 |
| 8.2.1 化学反应速率 | 165 |
| 8.2.2 质量作用定律 | 167 |
| 8.2.3 温度对反应速率的影响 | 167 |
| 8.2.4 多相反应 | 167 |
| 8.3 扩散理论基础 | 169 |
| 8.3.1 扩散定律 | 169 |
| 8.3.2 流体流动状态与速度边界层 | 170 |
| 8.3.3 扩散边界层 (浓度边界层) | 170 |
| 8.4 气 (液)/固反应动力学 | 171 |
| 8.4.1 未反应核模型 | 171 |
| 8.4.2 化学反应控制 | 177 |
| 8.4.3 外扩散控制 | 177 |
| 8.4.4 内扩散控制 | 178 |
| 8.4.5 混合控制 | 180 |
| 8.5 液 (气)/液反应动力学 | 180 |
| 8.5.1 双膜理论模型 | 180 |
| 8.5.2 速率表达式 | 181 |
| 复习思考题..... | 181 |
| 9 电化学冶金 | 182 |
| 9.1 电解池和原电池 | 182 |
| 9.2 电动势与电极电势 | 183 |
| 9.2.1 电动势 | 183 |
| 9.2.2 能斯特方程 | 184 |
| 9.2.3 电极电势 | 184 |
| 9.3 电极过程 | 186 |
| 9.3.1 电极过程的概念 | 186 |
| 9.3.2 双电层模型 | 186 |
| 9.4 电极过程扩散动力学 | 188 |
| 9.4.1 扩散电流密度 | 188 |

| | |
|-------------------------------|-----|
| 9.4.2 浓差极化 | 189 |
| 9.5 电化学过程动力学 | 190 |
| 9.5.1 交换电流 i_0 | 190 |
| 9.5.2 零电荷电势 φ_0 | 190 |
| 9.5.3 电化学极化 | 190 |
| 9.6 全极化 | 192 |
| 9.7 阴极过程 | 192 |
| 9.7.1 极化的作用 | 193 |
| 9.7.2 阴极上可能发生的反应 | 194 |
| 9.7.3 氢在阴极上的析出 | 194 |
| 9.7.4 金属离子的阴极还原 | 195 |
| 9.7.5 金属阳离子同时放电 | 196 |
| 9.7.6 金属离子与氢离子同时放电 | 196 |
| 9.7.7 电结晶过程 | 197 |
| 9.8 阳极过程 | 197 |
| 9.8.1 金属的阳极溶解 | 198 |
| 9.8.2 合金阳极的溶解 | 198 |
| 9.8.3 不溶性阳极及在其上进行的过程 | 199 |
| 9.9 水溶液电解质电解 | 199 |
| 9.9.1 电解设备简介 | 199 |
| 9.9.2 电解工艺参数 | 201 |
| 9.9.3 电解过程与实例分析 | 202 |
| 9.10 熔盐电解 | 206 |
| 9.10.1 熔盐电解概况 | 207 |
| 9.10.2 熔盐电解质的性质 | 207 |
| 9.10.3 熔盐中质点的迁移 | 211 |
| 9.10.4 熔盐电解过程中的特殊现象 | 211 |
| 复习思考题 | 214 |
| 附录 历年试题 | 215 |
| 参考文献 | 216 |

5.3 氧化物的间接还原

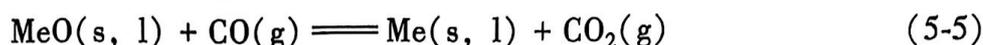


氧化物
间接还原

通常称氧化物用 C 还原为直接还原，而氧化物用 CO 和 H₂ 还原称为间接还原。

5.3.1 简单金属氧化物的 CO 还原

金属氧化物的 CO 还原反应通式如下：



对于大多数金属（如 Fe、Cu、Pb、Ni、Co 等），在还原温度下 MeO 和 Me 均为凝聚态，系统的自由度 $f = C - \Phi + 2 = 3 - 3 + 2 = 2$ 。忽略总压力对反应的影响，系统的平衡状态可用 $\varphi_{\text{CO}}-T$ 曲线描述。还原反应式 (5-5) 的平衡常数写为：

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_p^\ominus} &= \frac{p_{\text{CO}}/p^\ominus}{p_{\text{CO}_2}/p^\ominus} = \frac{\varphi_{\text{CO}}}{\varphi_{\text{CO}_2}} = \frac{\varphi_{\text{CO}}}{100 - \varphi_{\text{CO}}} \\ K_p^\ominus \cdot \varphi_{\text{CO}} &= 100 - \varphi_{\text{CO}} \\ \varphi_{\text{CO}} &= \frac{100}{K_p^\ominus + 1} \end{aligned}$$

平衡常数是温度的函数，具有如下关系：

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= A + BT = -RT \ln K_p^\ominus \\ \lg K_p^\ominus &= A'/T + B' \\ K_p^\ominus &= 10^{(A'/T+B')} \end{aligned}$$

所以：

$$\varphi_{\text{CO}} = \frac{100}{10^{A'/T+B'} + 1} \quad (5-6)$$

式中， A 和 A' 为与反应焓变化相关的量，可以认为是常数。CO 还原氧化物反应，有的是吸热的，有的是放热的。了解了还原反应的性质，有助于分析温度变化对反应平衡移动的影响。例如，针对放热反应， $A < 0$ ， $A' > 0$ ， T 增大， $1/T$ 减小， A'/T 减小，指数项数值减小，整个分式数值增大，即温度升高时 φ_{CO} 增大，曲线如图 5-13 所示。

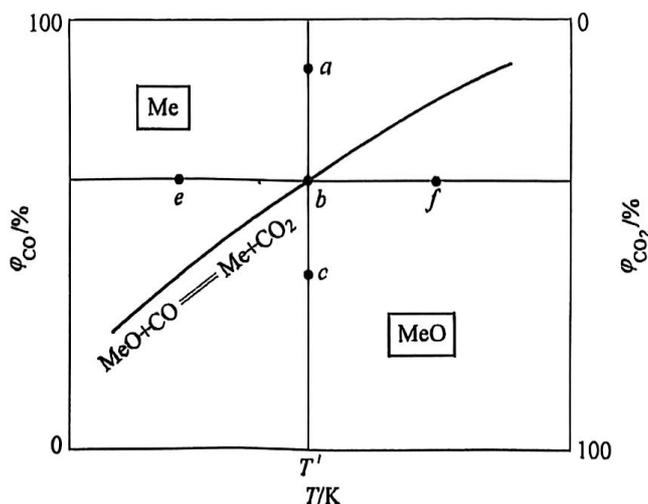
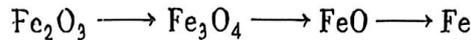


图 5-13 金属氧化物 CO 还原的平衡图

图 5-13 中的曲线将整个区域分成两部分，算上曲线本身，图中的状态点具有 3 种不同的性质：线上是中性气氛（例如 b 点），曲线的斜上方是还原性气氛（例如 a 与 e 点），曲线的斜下方是氧化性气氛（例如 c 与 f 点）。对于初始状态在 b 点的体系，若增加 CO 体积分数，则反应式 (5-5) 平衡向右移动，有 Me 生成，所以曲线的斜上方是 Me 的稳定区域。同理，曲线的斜下方是 MeO 的稳定区域。降低温度时，对于放热反应，反应要向着升温的方向进行，即放热使体系温度升高（阻止体系降温），此时有 Me 被还原出来，如体系由最初的 b 点移动到 e 点对应的温度。

5.3.2 铁氧化物的间接还原 (CO 还原)

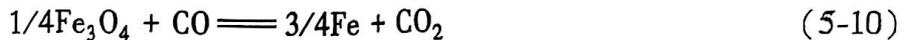
作为简单金属氧化物 CO 还原的例子，这里分析一下铁氧化物的间接还原。铁氧化物的还原是逐级进行的、当温度高于 843K 时，分 3 阶段完成：



温度低于 843K 时，FeO 不能存在，还原分两个阶段完成：



用 CO 还原铁氧化物的反应如下：



反应 (5-7) 为放热反应， K_p^\ominus 为较大的正值，平衡气相中 φ_{CO} 远低于 φ_{CO_2} ，如图 5-14 中曲线 (1) 所示，在通常的 CO-CO₂ 气氛中，Fe₂O₃ 会被 CO 还原为 Fe₃O₄。反应式 (5-8) 为吸热反应，随温度升高， K_p^\ominus 值增加，平衡气相 φ_{CO} 减小。反应式 (5-9) 为放热反应，随温度升高， K_p^\ominus 值减小，平衡气相 φ_{CO} 增大。1200℃ 时由布多尔反应可知， φ_{CO} 分数接近 100%，大于图中曲线 (3) 所示的 φ_{CO} 平衡值，所以 CO 可以还原出单质 Fe。反应式 (5-10) 为放热反应，随温度升高， K_p^\ominus 值减小，平衡气相 φ_{CO} 增大。

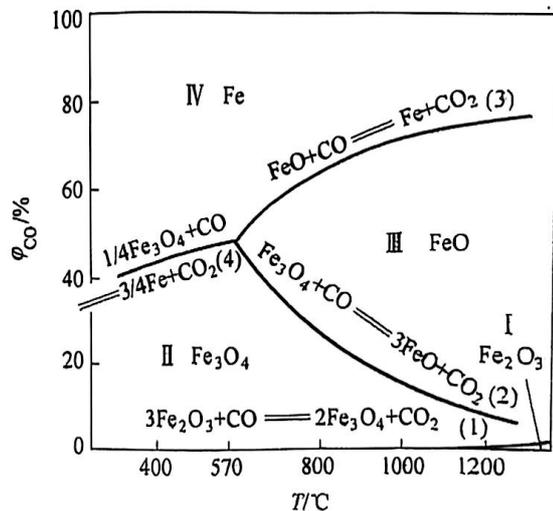


图 5-14 铁氧化物 CO 还原的平衡图

5.3.3 简单金属氧化物的氢还原

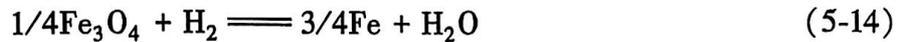
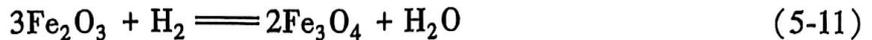
间接还原除了用 CO 之外，还可用 H₂ 还原金属氧化物。H₂ 还原成本较高，作为金属氧化物的还原在冶金生产中的应用不如 C 和 CO 广泛。

冶金炉气中含有 H₂ 和 H₂O，因此 H₂ 在不同程度上参与了还原反应。在某些特殊情况下，例如 W、Mo 等氧化物的还原，只有用 H₂ 作还原剂，才会得到纯度高、不含 C 的 W 和 Mo 粉末。

在 1083K (810℃) 以上, H_2 的还原能力较 CO 强; 在 1083K 以下, CO 的还原能力较 H_2 强。MeO 的 CO 还原反应, 有些是吸热的, 有些是放热的; MeO 的 H_2 还原反应几乎都是吸热反应。 H_2 在高温下具有较强的还原能力, 且生成的 H_2O 较易除去; 应用经过仔细干燥后的 H_2 可以实现那些用 CO 所不能完成的还原过程——1590℃时, H_2 可以缓慢地还原 SiO_2 。 H_2 的扩散速率大于 CO [$D \propto (M)^{-1/2}$]; 用 H_2 代替 CO 作还原剂可以提高还原反应的速率。用 H_2 作还原剂可以得到不含 C 的金属产品; 而用 CO 作还原剂常因渗碳反应而使金属含 C, 如:



H_2 还原与 CO 还原在热力学规律上是类似的, 也是逐级还原的。 H_2 还原铁氧化物的反应如下:



H_2 还原反应都是吸热反应, 曲线皆向下倾斜, 如图 5-15 所示, 温度升高, H_2 平衡浓度降低。

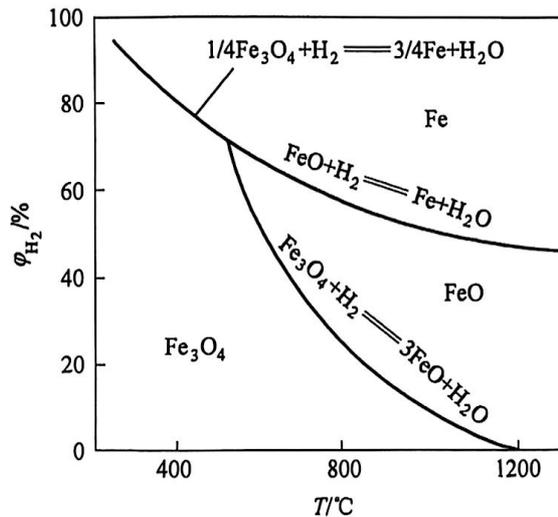


图 5-15 铁氧化物 H_2 还原的平衡图

5.3.4 金属-氧固溶体的 CO 还原

固溶体的 CO 还原反应可以描述为:



式中, $[O]$ 为溶解在金属中的氧。从平衡移动的角度, 可以分析还原的难易程度。 $[O]$ 浓度增大, 反应式 (5-15) 向右进行, 再次平衡时 φ_{CO} 分数比先前要低, 即用较低的 φ_{CO} 就可还原高浓度的金属-氧固溶体。还原反应式 (5-15) 的平衡常数可表示为如下关系:

$$\lg K^\ominus = \lg \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot a_{[O]}} = \lg \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot C_{[O]} \cdot f_{[O]}} = \frac{A}{T} + B$$

$$\lg \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{A}{T} + B + \lg(C_{[\text{O}]}f_{[\text{O}]}) \quad (5-16)$$

式中, A 和 B 分别为与反应焓和反应熵相关的常数, 因此平衡时气相成分决定于温度和氧的活度 (浓度) 两个因素。当温度一定时, 氧的活度越大, 则平衡时 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 值越大。当氧的活度一定, 则可求出平衡时气相 φ_{CO} 与温度关系的方程, 绘出系统的热力学平衡图, 如图 5-16 所示。

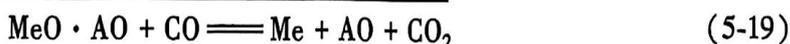
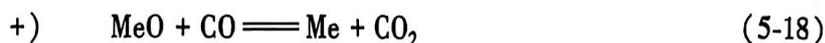
FeO-O 固溶体常被称为浮氏体, 其被 CO 还原过程中, 气相平衡成分与温度及氧浓度的关系服从式 (5-16)。如图 5-16 所示, 图中 Fe_xO 区即浮氏体还原区, 其中标明了浮氏体中含不同氧量时平衡 φ_{CO} 值与温度的关系。从此曲线簇可知, 随着浮氏体中氧含量的降低, 平衡气相中 φ_{CO} 增加, 即越难以还原。

对氢还原而言, 也有类似的规律性。

5.3.5 金属复杂化合物 $\text{MeO} \cdot \text{AO}$ 的间接还原

实践中被还原的化合物有时是以复杂化合物的形态存在, 如硅酸盐、铁酸盐、铝酸盐 (以通式 $\text{MeO} \cdot \text{AO}$ 表示) 等, 因此使还原过程复杂化。

复杂化合物 $\text{MeO} \cdot \text{AO}$ 的还原反应可视为两反应之合, 即



$$\Delta_r G_{(5-19)}^\ominus = \Delta_r G_{(5-17)}^\ominus + \Delta_r G_{(5-18)}^\ominus$$

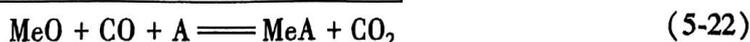
$$\Delta_r G_{(5-17)}^\ominus > 0, \Delta_r G_{(5-19)}^\ominus > \Delta_r G_{(5-18)}^\ominus$$

$$K_p^\ominus(5-19) < K_p^\ominus(5-18) \Rightarrow \left(\frac{\varphi_{\text{CO}}}{\varphi_{\text{CO}_2}} \right)_{(5-19)} > \left(\frac{\varphi_{\text{CO}}}{\varphi_{\text{CO}_2}} \right)_{(5-18)}$$

由此可见, 复杂化合物比简单化合物难以被还原。

5.3.6 金属生成化合物或合金的间接还原

冶金过程中有时要求还原产品不是单质金属, 而是其合金 (如生产铁合金) 或某种化合物, 因此, 有必要研究生成合金或某种化合物时的还原条件。还原生成化合物 (或合金) 的反应可视为两反应之合:



$$\Delta_r G_{(5-22)}^\ominus = \Delta_r G_{(5-20)}^\ominus + \Delta_r G_{(5-21)}^\ominus$$

$$\Delta_r G_{(5-21)}^\ominus < 0, \Delta_r G_{(5-22)}^\ominus < \Delta_r G_{(5-20)}^\ominus$$

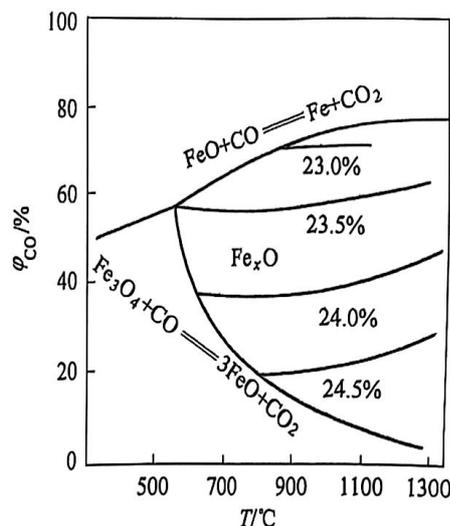


图 5-16 浮氏体 CO 还原的平衡图

$$K_{p(5-22)}^{\ominus} > K_{p(5-20)}^{\ominus} \Rightarrow \left(\frac{\varphi_{\text{CO}}}{\varphi_{\text{CO}_2}} \right)_{(5-22)} < \left(\frac{\varphi_{\text{CO}}}{\varphi_{\text{CO}_2}} \right)_{(5-20)}$$

由此可见，形成化合物（合金）的还原反应容易进行。

5.4 氧化物的直接还原

5.4.1 简单金属氧化物的碳还原

直接还原是指用 C 还原氧化物；相对地，间接还原是指用 CO 或 H₂ 还原氧化物。简单氧化物的固体 C 还原反应可以有两个：



当有固体 C 存在时，直接还原反应可以认为是分两步进行的：



所以分析直接还原时，是将间接还原平衡图和布多尔反应的平衡图叠加在一起分析的，如图 5-17 所示。根据碳气化反应的平衡特点，讨论 MeO 被 C 还原的反应，应区分温度高低（针对不同 MeO 大致以 1000℃ 为界）。

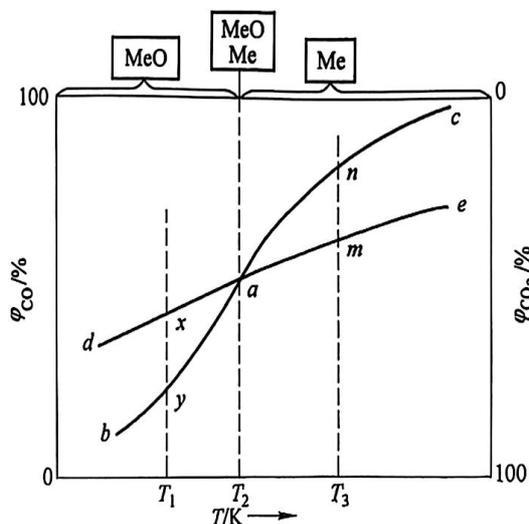
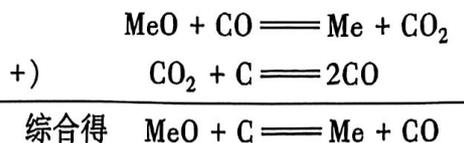


图 5-17 MeO 直接碳还原的热力学平衡图

5.4.1.1 高温直接碳还原

温度高于 1000℃ 时，根据布多尔反应可知气相中 CO₂ 平衡浓度很低，所以不存在反应式 (5-24)，还原以反应式 (5-23) 为主，还原反应可表示为：



扫一扫查看
课件 13



氧化物
直接还原

若金属和氧化物都以纯凝聚态存在，体系的自由度 $f=(4-1)-4+2=1$ ，平衡温度仅随压力而变，压力一定，平衡温度也一定。

5.4.1.2 低温直接碳还原

当温度低于 1000°C 时，C 的气化反应平衡成分中 CO 和 CO_2 共存，还原反应式 (5-24) 和式 (5-23) 共存，MeO 的还原取决于反应式 (5-25) 和式 (5-26) 的同时平衡。这两反应同时平衡时， $f=(5-2)-4+2=1$ ，总压一定时，两反应同时平衡的平衡温度和 φ_{CO} 也一定；总压改变，平衡温度和 φ_{CO} 也相应改变。

以还原反应式 (5-23) 为主来分析固体 C 还原过程。若体系的实际温度低于点 a 的温度 T_2 (如 T_1)，反应式 (5-26) 的平衡气相组成 φ_{CO} (y 点) 低于反应式 (5-25) 的平衡气相组成的 φ_{CO} (x 点)。所以，温度低于 T_2 时，金属氧化物 MeO 稳定。若实际温度高于 T_2 (如 T_3)，金属氧化物 MeO 被还原成为金属。温度高于 T_2 时，金属 Me 稳定。 T_2 为在给定压力下，用固体 C 还原金属氧化物的开始还原温度。氧化物稳定性越强，图 5-17 中反应式 (5-25) 线 dae 位置向上移，开始还原温度升高。体系压力降低时，布多尔反应线 bac 位置左移，开始还原温度下降。

5.4.1.3 压强对还原反应的影响

布多尔反应的平衡曲线与压强有关。将不同压强下布多尔反应的平衡曲线与 MeO 间接还原曲线绘制在一张图上，如图 5-18 所示。当压强分别为 10^5Pa 和 10^4Pa 时，交点分别为 a 和 a' ，对应的温度分别为 T_2 和 T_1 ，因此压强降低则平衡温度降低，或者说降低压强有利于还原反应的进行。这一点也可直接从直接还原反应式 (5-23) 和式 (5-24) 中看出，固体 C 还原产生气体 CO 和 CO_2 是增压 (定容) 过程，降低压强有利其进行。

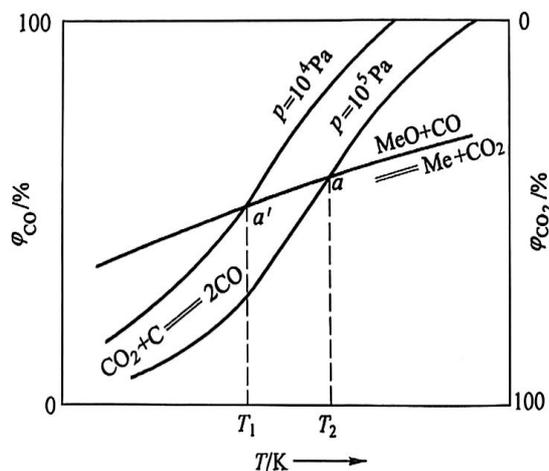


图 5-18 压强对直接碳还原影响的示意图

5.4.2 铁氧化物固体碳还原

这里以铁氧化物用 C 直接还原为例，具体说明直接还原的条件。

图 5-19 是叠加了布多尔曲线的铁氧化物固体 C 还原的热力学平衡图。从图 5-19 中可知，当 $p=p^{\ominus}$ 时，布多尔反应的平衡曲线与 Fe_3O_4 间接还原平衡线交于 b 点， b 点对应的温度约为 675°C ， φ_{CO} 为 42.4%。当温度低于 675°C 时， Fe_3O_4 稳定，高于 675°C 则 Fe_xO 稳定。

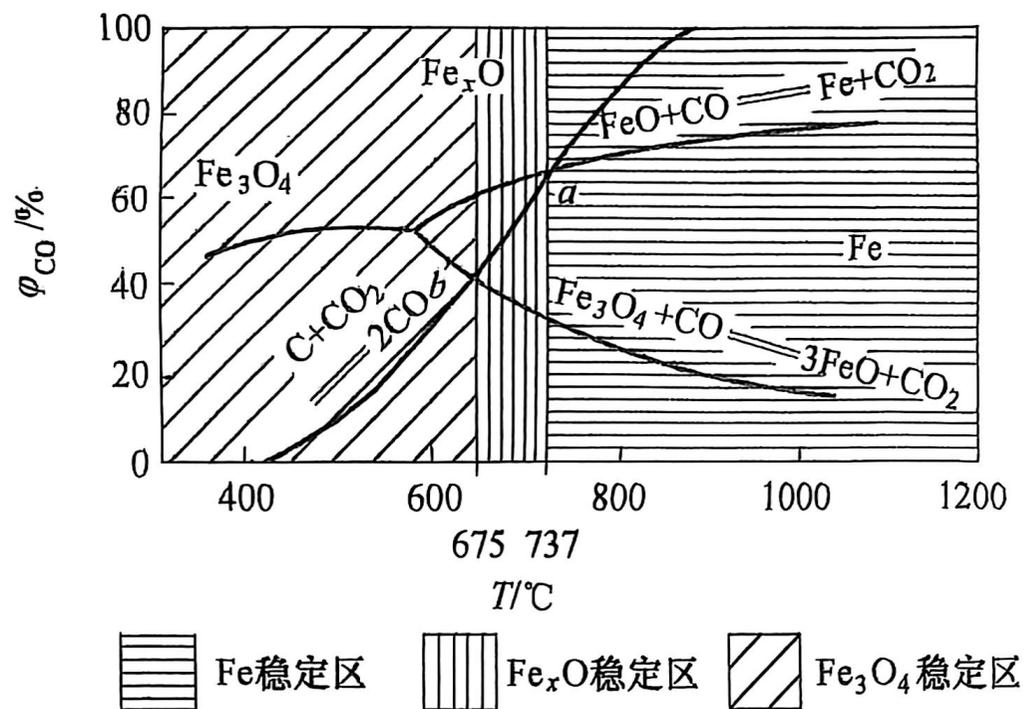


图 5-19 铁氧化物固体碳还原的热力学平衡图

进一步升高温度，布多尔反应的平衡曲线与 Fe_xO 间接还原反应的平衡线交于 a 点， a 点对应的温度为 737°C ， φ_{CO} 为 60% 。温度低于 737°C 为 Fe_xO 稳定，高于 737°C 则为 Fe 稳定。

因此根据图 5-19 即可掌握直接还原时为得到某种铁产品所需的热力学条件。