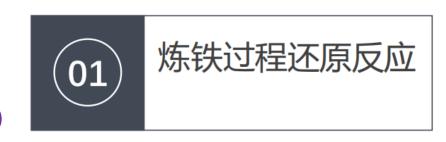


干法冶金 (pyrometallurgy)

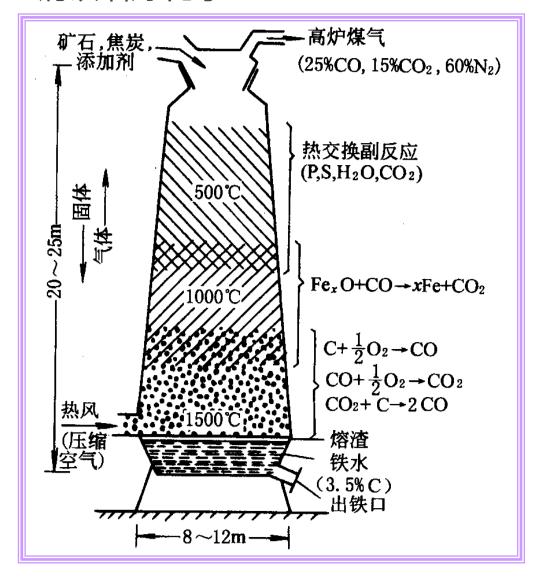
利用炭等燃料或者电加热在高温反应中的还原、冶炼



(02) 炼钢过程氧化反应

湿法冶炼 (hydrometallurgy)

在水溶液或其他的融体中电解的冶炼方法,如铜电解。



铁矿石在高炉中 (1500℃) 氧化铁被焦炭 还原

 $Fe_2O_3+3C\rightarrow 2Fe(液)+3CO(g)\uparrow$ 

FeO+C→Fe(液) +CO(g)↑

矿石中的硅、锰、硫、磷等氧化物, 硫化物也同时被还原。

 $SiO_2+2C\rightarrow Si+2CO(g)\uparrow$ 

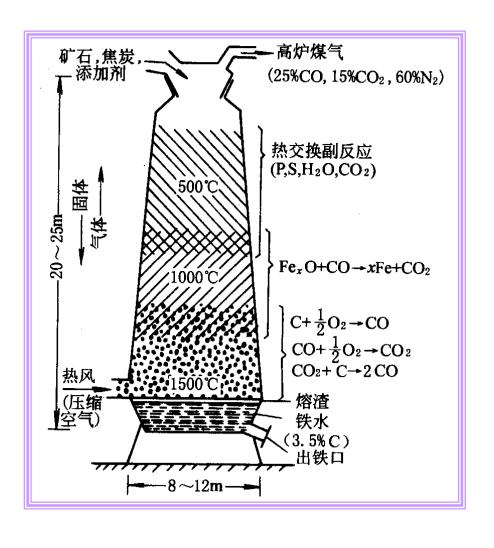
 $MnO+C \rightarrow Mn+CO(g)\uparrow$ 

 $M_y(PO_3)_x + 3xC \rightarrow xP + yM + 3xCO(g) \uparrow$ 

FeS-Fe+S

碳溶解于铁液中

 $C \rightarrow \underline{C}$ 



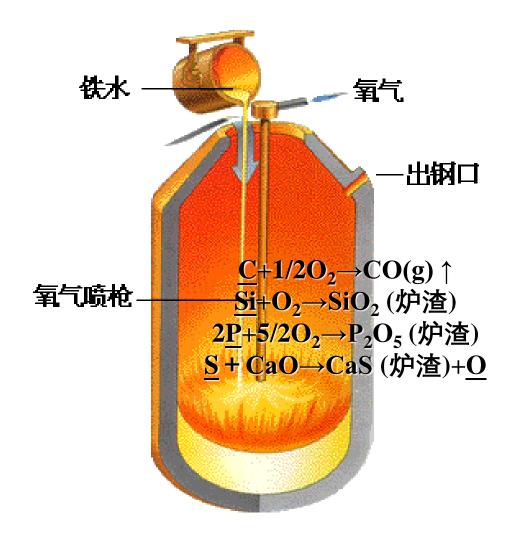
# 高炉中的气-固相反应

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3CO→2Fe (
$$\overline{x}$$
) +3CO<sub>2</sub>(g)↑

$$SiO_2+2CO \rightarrow \underline{Si} +2CO_2(g)\uparrow$$

MnO+CO
$$\rightarrow$$
Mn\_+CO<sub>2</sub>(g) $\uparrow$ 

$$M_y(PO_3)_x + 3xCO \rightarrow xP + yM + 3xCO_2(g)$$



在转炉中吹氧(1600℃),氧化反应,脱去碳、硫、磷、硅、锰等。获得低、中、高碳含量钢,添加合金元素。

$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO(g)$$

$$2\underline{P} + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow P_2O_5(炉渣)$$

$$\underline{S} + CaO \rightarrow CaS(炉渣) + \underline{O}$$

$$\underline{Si} + O_2 \rightarrow SiO_2 (炉渣)$$

$$\underline{Mn} + O_2 \rightarrow MnO_2 (炉渣)$$

在钢水包中加铝锭脱掉多余的氧。

炉外精炼或真空精炼进一步脱氧、脱碳、脱氢去除夹杂物

连续铸造成钢板、钢条、钢筋等, 配合轧制

铸造成钢锭或零部件

## 02.氯化冶金化学

原理:利用煅烧氯化剂(氯气或金属氯化物等)与矿石混合物,根据不同金属的氯化反应顺序,生成的氯化物的熔点、沸点及蒸汽压等物理性质的差异,分离不同金属氯化物(一般金属氯化物的熔点、沸点都较低)进行金属提纯,或将提炼的金属氯化物与其它氧化物的分离,提取液态或气态金属氯化物。

提炼各种难熔金属,如钛、锆、钽、铌、钨等有色金属。

PS:常用的氯化剂有Cl<sub>2</sub>、HCl、NaCl、MgCl<sub>2</sub>等,同时可加入其他添加剂以降低反应自由能

## 02.氯化冶金化学

# 几种金属卤化物的熔点和沸点

| 金属氯化物             | 熔点/ºC           | 沸点/ºC |
|-------------------|-----------------|-------|
| SiCl <sub>4</sub> | <del>-7</del> 0 | 57.6  |
| GeCl <sub>4</sub> | <b>-49.5</b>    | 57.6  |
| SnCl <sub>4</sub> | -33             | 114.1 |
| TiCl <sub>4</sub> | -25             | 136.4 |

# 氯化法制金属钛

$$\frac{1}{2}\text{TiO}_{2}(s) + \text{Cl}_{2}(g) \xrightarrow{409 \sim 1940\text{K}} \frac{1}{2}\text{TiCl}_{4}(g) + \frac{1}{2}\text{O}_{2}(g)$$

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$$

$$\Delta G^{\theta} = -27800 - 20.05T \text{ (kcal/mol)}$$

$$C + \frac{1}{2} \text{TiO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{TiCl}_4(g) + \text{CO}$$

$$\Delta G^{\theta} = -5750 - 26.95T (kcal/mol)$$

故此反应在任何温度下都能进行

## 02.氯化冶金化学

高钛渣+石油焦
$$\xrightarrow{\text{Cl}_2}$$
 TiCl<sub>4</sub>

$$\mathbb{P}: \frac{1}{2} \text{TiO}_2 + Cl_2 + C \xrightarrow{400 \sim 800^{\circ}\text{C}} \xrightarrow{1} \text{TiCl}_4 + CO$$
TiCl<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  Ti+4HCl

也可以采用固体氯化剂如:

CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、NaCl等,<mark>固体氯化剂比氯气安全</mark>

02.氯化冶金化学

# 氯化法提炼锰

$$CaCl_2(I)+MnO(s)=MnCl_2(g)+CaO(s)$$

$$\Delta G^0 = 43550 - 17.7T(cal/mol)$$

T=2460K时, ΔG<sup>0</sup>=0

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln P_{MnCl_2}$$

当分压 $P_{MnCl_3}$ 下降时,自由能 $\Delta$ G降低,

真空状态有利于反应的进行。

# 工业上制备高纯金属

# 反应原理

在一定条件下使不纯金属与一种物质反应,生成气态或者挥发性的化合物,与不纯物质分离,此挥发性金属化合物在另一条件下分解出纯金属与原来的反应物质,后者可以再循环使用。

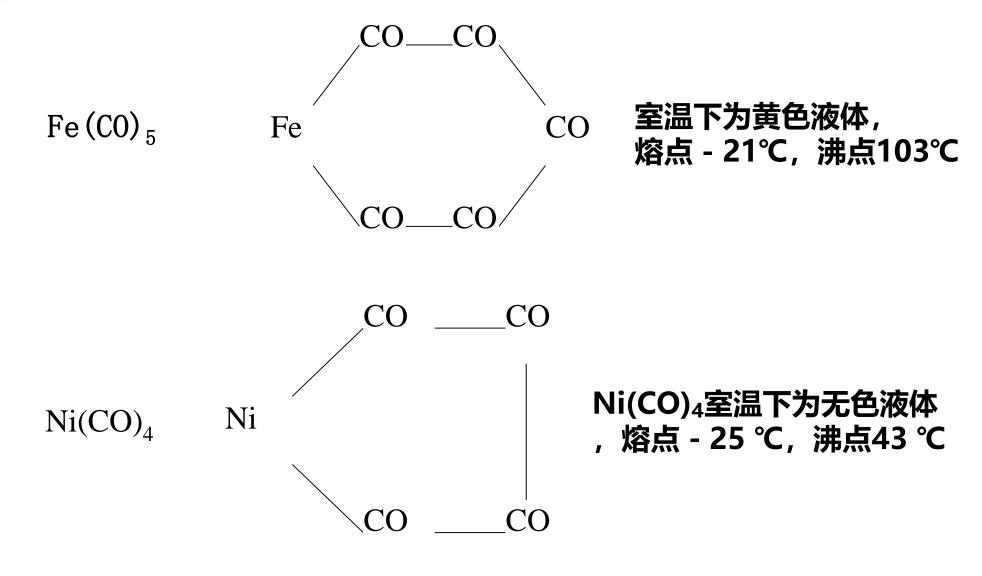
# 分类:

羰基法: CO能与某些金属形成羰基化合物,

如: Fe(CO)<sub>5</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub>

碘化法: 可用于提纯锆

#### 03 化学迁移法冶金



有毒,在空气中可以自燃爆炸

#### 03 化学迁移法冶金

Ni(粗镍) + 
$$4\text{CO}(g)$$
  $\xrightarrow{50\sim80^{\circ}\text{C},常压}$  Ni(CO)<sub>4</sub>(g) Ni(CO)<sub>4</sub>(g)  $\xrightarrow{180\sim200^{\circ}\text{C}}$  Ni(精镍) +  $4\text{CO}(g)$ 

$$\Delta G^0 = -38420 + 99.9T \text{ (cal/mol)}$$

Fe(粗铁)+5CO(g)
$$\xrightarrow{200^{\circ}\text{C},200\text{atm}}$$
Fe(CO)<sub>5</sub>(g)

$$Fe(CO)_5(g) \xrightarrow{200\sim280^{\circ}C, 常压} Fe(精铁) + 5CO(g)$$

$$\Delta G_0 = -53800 + 159.72T \text{ (cal/mol)}$$

# CO可以循环使用

# 碘化法提纯金属锆

$$Zr(s) + 4I(g) \xrightarrow{250^{\circ}C} ZrI_{4}(g)$$

$$\Delta G^{0} = -188700 + 79.3T(cal/mol)$$

$$ZrI_{4}(g) \xrightarrow{1300\sim1500^{\circ}C} Zr(s) + 4I(g)$$

# 碘可以循环使用

#### 04电解法冶金

# Na、Mg、Al等活泼或较活泼金属的化合物在钢铁冶炼的条件下与C、CO或H。等基本不反应,故采用电解法冶炼制备

中国是世界上最大的电冶铝国家之一, 电冶铝的原料是氧化铝, 在加入冰晶石熔融下进行电解冶炼铝的方程式

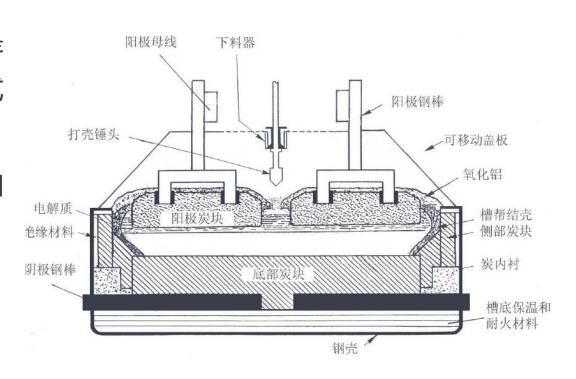
$$2Al_2O_3 = 4Al + 3O_2\uparrow$$

铝用途很广,在电化学中常用于充当电极材料.把铝和 镁用导线连接后,若插入到稀硫酸中,则正极是

$$2H^++2e^-=H_2\uparrow$$

插入氢氧化钠溶液中,负极的电极反应式是

$$Al - 3e^{-} + 4HO^{-} = AlO_{2}^{-} + 2H_{2}O$$



# Mg电解法冶炼制备

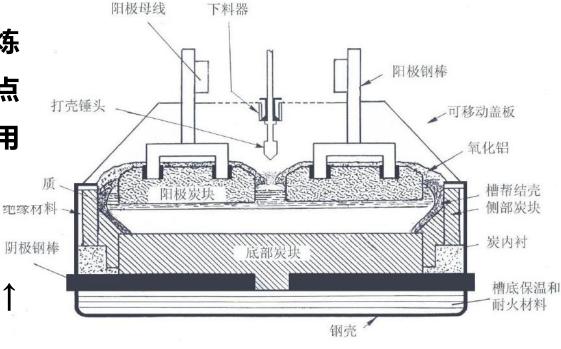
全球镁资源十分丰富,镁在地壳中的含量为2.35%,海水中的镁含量为0.14%。

主要的含镁矿物有: 菱镁矿 (MgCO<sub>3</sub>) , 白云石 (MgCO<sub>3</sub>•CaCO<sub>3</sub>) , 光卤石 (MgCl<sub>2</sub>•KCl•6H<sub>2</sub>O) ,

水氯镁石 (MgCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O) 和蛇纹石 (3MgO•2SiO<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O) 等。

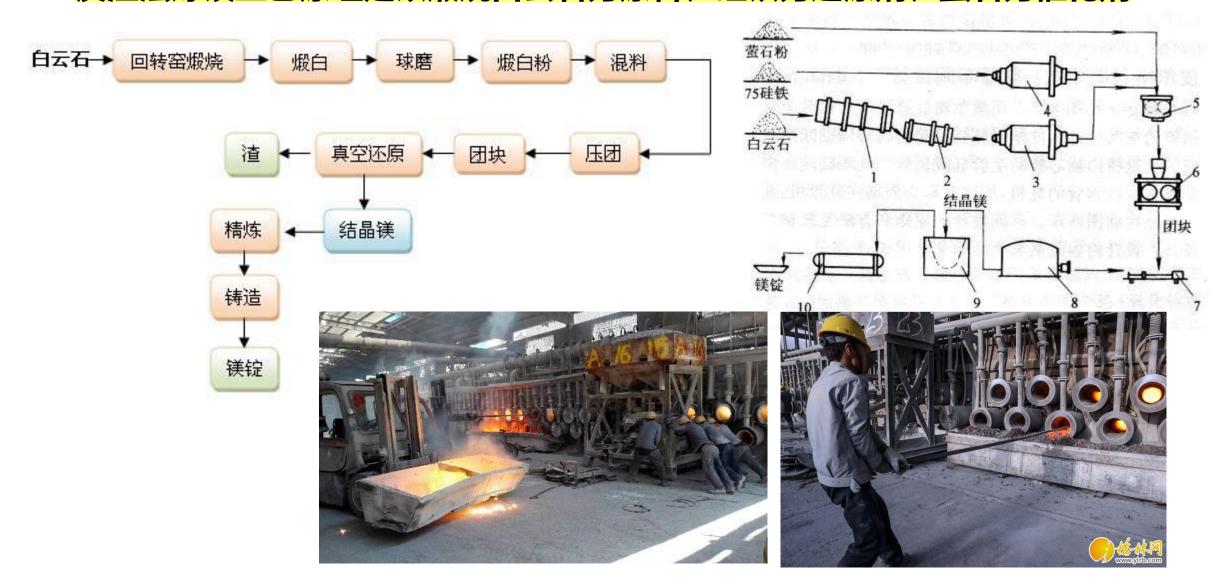
镁为活泼金属,工业上采用电解熔融氯化镁的方法冶炼镁,而不采用电解氧化镁的方法冶炼镁,氯化镁的熔点低于氧化镁,如果电解氧化镁会浪费大量能源,所以用电解熔融氯化镁的方法冶炼镁,

Mg: 电解熔融的MgCl₂: MgCl₂=Mg+Cl₂↑



# 皮江法 (Pidgeon process) Mg冶炼制备

皮江法炼镁工艺原理是以煅烧白云石为原料、硅铁为还原剂、萤石为催化剂



# 金属氧化物还原热力学

金属氧化物的生成

标准生成自由能  $\Delta G_f^0$ 

定义:在给定的温度和一个大气压下,由稳定的单质生成1摩尔氧化物的反应自由能变化,单位是J/mol;

$$\Delta G_f^0 = \mathbf{A} + \mathbf{B}\mathbf{T}$$

其中, A、B: 常数; T: 开尔文温度

# 金属氧化物还原热力学

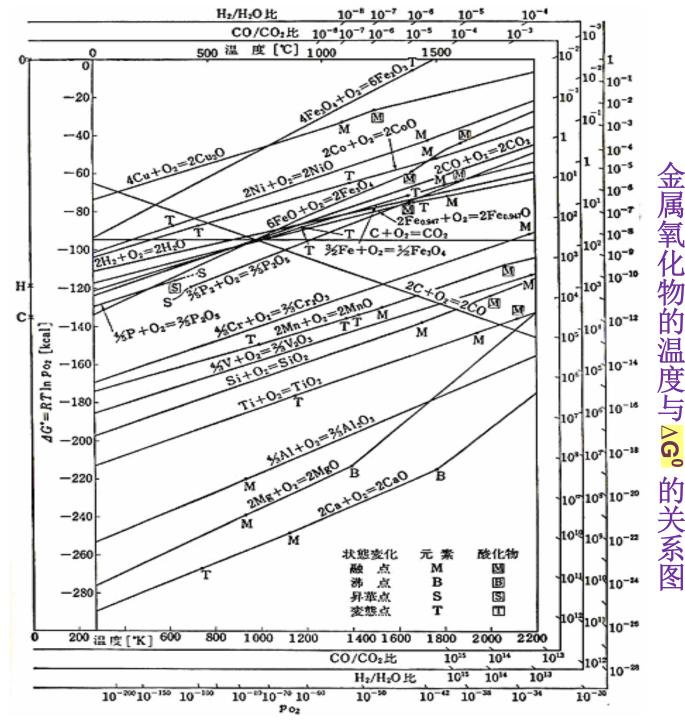
# 金属与1摩尔氧气反应的标准自由能变化

$$\frac{2x}{y}M(s) + O_2 = \frac{2}{y}M_xO_y(s)$$

$$\Delta G^{\theta} = -RT \ln K = RT \ln P_{O_2}$$

 $M_xO_y$  为任意氧化物,R 为气体常数,T 为绝对温度(K),  $P_{O_2}$ 为氧气的分压, K 为平衡常数, $\Delta G^{\theta}$  为标准反应自由能

05金属冶炼热力学



# 对于化学反应:

$$\frac{4}{3}Al + O_2 \Leftrightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3$$

$$\Delta G^{o} = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{Al2O3}^{2/3}}{a_{Al}^{4/3} p_{O_{2}}}$$

# 以纯金属为标准态

$$a_{Al_2O_3} = 1 \qquad a_{Al} = 1$$

## 得到:

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o$$

## 金属与平衡混合气体的反应:

$$\frac{4}{3}Al + 2CO_2 \Leftrightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3 + 2CO$$

$$\Delta G_1^o = \Delta H_1^o - T\Delta S_1^o = -RT \ln(p_{co} / p_{co_2})^2$$

## 上述反应系统存在如下两个平衡:

$$\frac{4}{3}Al + O_2 \Leftrightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3$$

$$O_2 + 2CO \Leftrightarrow 2CO_2$$

$$\Delta G_2^o = \Delta H_2^o - T\Delta S_2^o = RT \ln(p_{o_2})$$

$$\Delta G_3^o = \Delta H_3^o - T \Delta S_3^o = -RT \ln \frac{(p_{co} / p_{co_2})^2}{p_{O_2}}$$

#### 因此:

$$\Delta G_1^o = \Delta H_1^o - T\Delta S_1^o = \Delta G_2^o - \Delta G_3^o = (\Delta H_2^o - \Delta H_3^o) - T(\Delta S_2^o - \Delta S_3^o)$$

$$\Delta G_2^o = \Delta H_2^o - T\Delta S_2^o = \Delta G_1^o + \Delta G_3^o = -RT \ln(\frac{p_{CO}}{P_{CO_2}})^2 + \Delta H_3^o - T\Delta S_3^o$$

$$\frac{p_{CO}}{P_{CO_2}}$$
 标尺 
$$\Delta G_2 = \Delta H_3^o - T(R \ln(\frac{p_{CO}}{P_{CO_2}})^2 + \Delta S_3^o)$$

$$\frac{4}{3}Al + 2H_2O \Leftrightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3 + 2H_2$$

$$rac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$
 标尺

$$\Delta G_2 = \Delta H_3^o - T(R \ln(\frac{p_{H_2}}{P_{H_2O}})^2 + \Delta S_3^o)$$