



## 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

01

炼铁过程还原反应

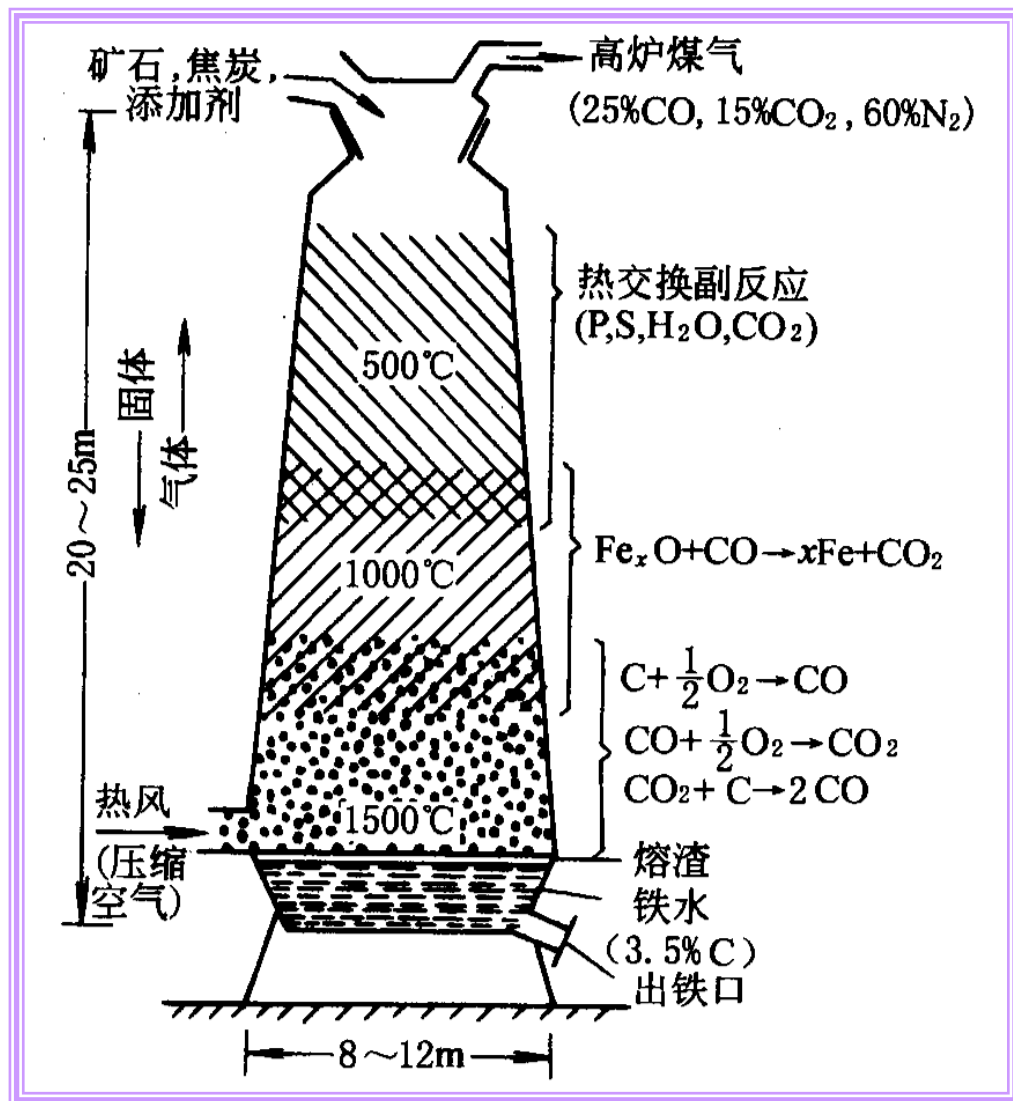
02

炼钢过程氧化反应

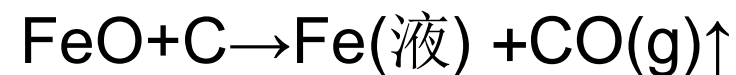
## 湿法冶炼 (hydrometallurgy)

在水溶液或其他的融体中电解的冶炼方法，如铜电解。

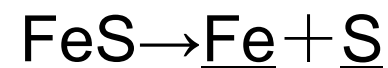
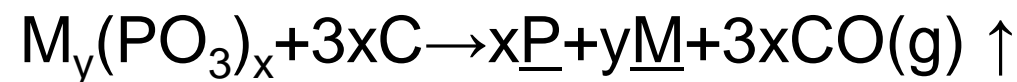
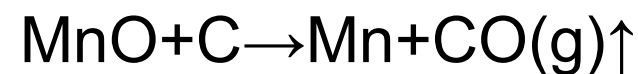
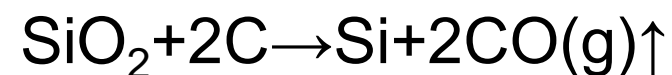
# 01.钢铁冶炼化学



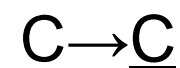
铁矿石在高炉中 (1500°C) 氧化铁被焦炭还原



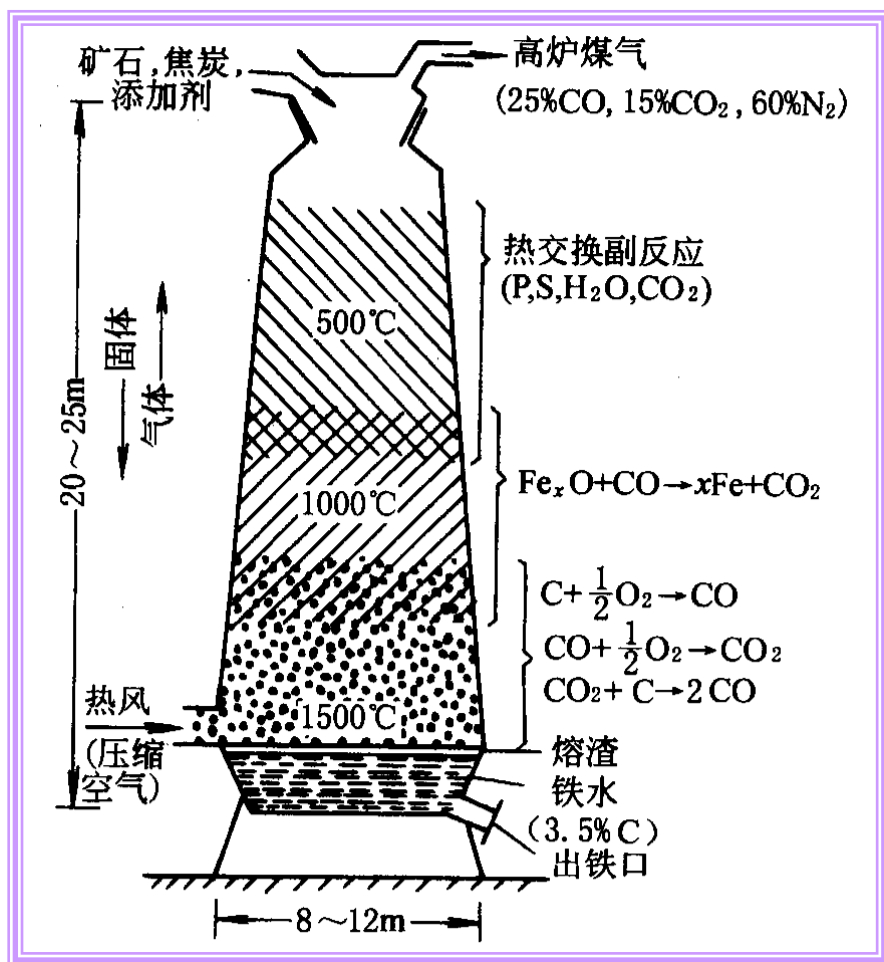
矿石中的硅、锰、硫、磷等氧化物，硫化物也同时被还原。



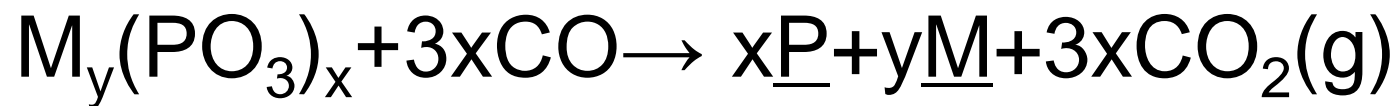
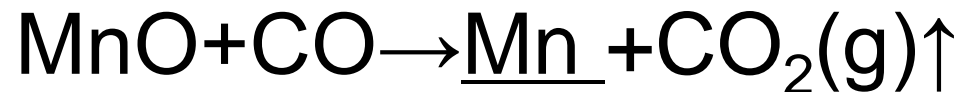
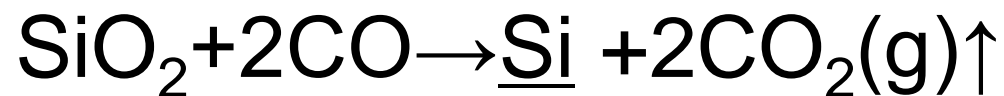
碳溶解于铁液中



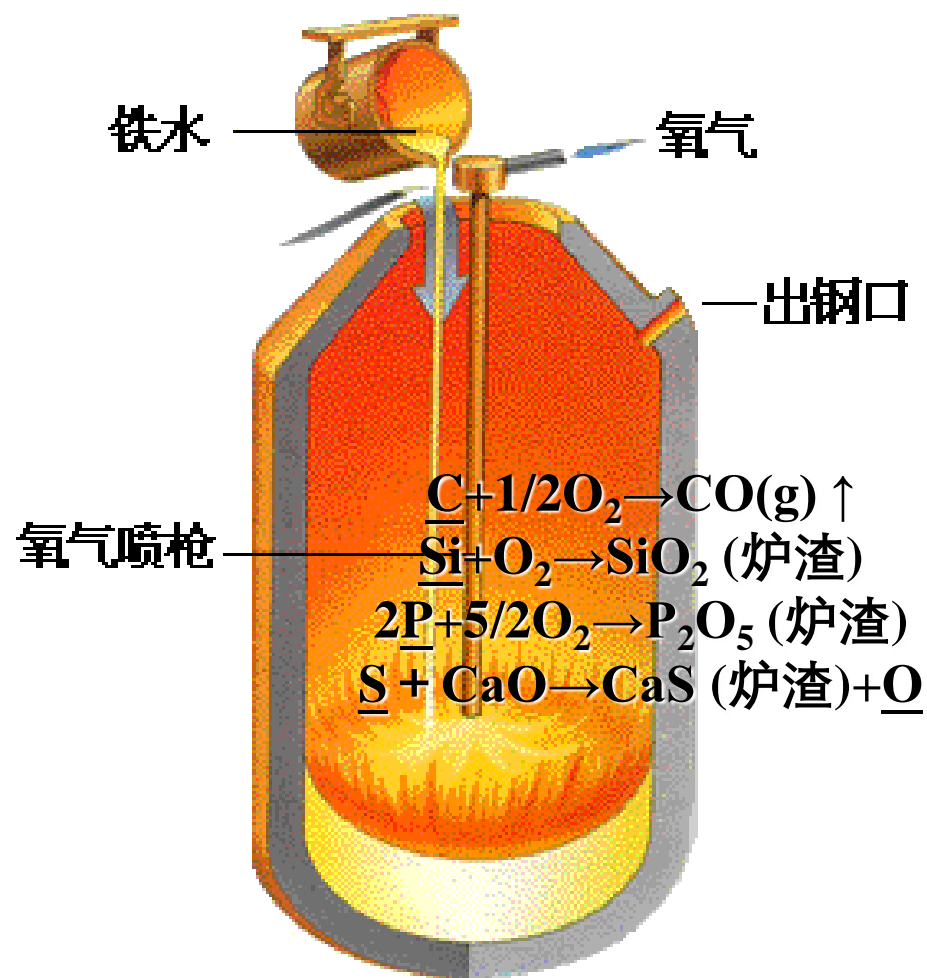
## 01.钢铁冶炼化学



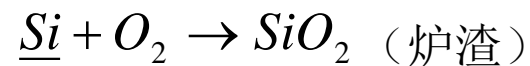
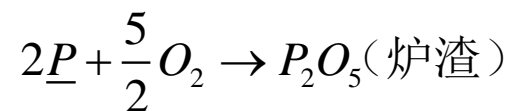
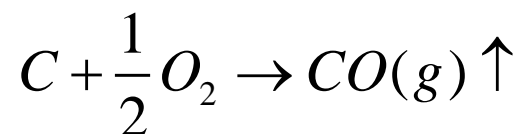
### 高炉中的气-固相反应



## 01.钢铁冶炼化学



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。



在钢水包中加铝锭脱掉多余的氧。

## 01.钢铁冶炼化学

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。

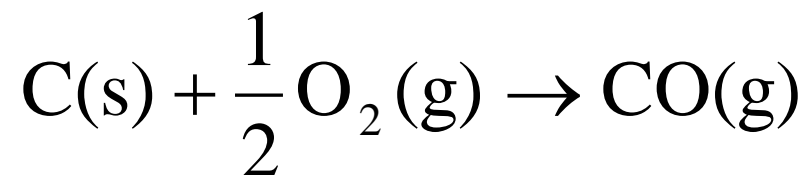
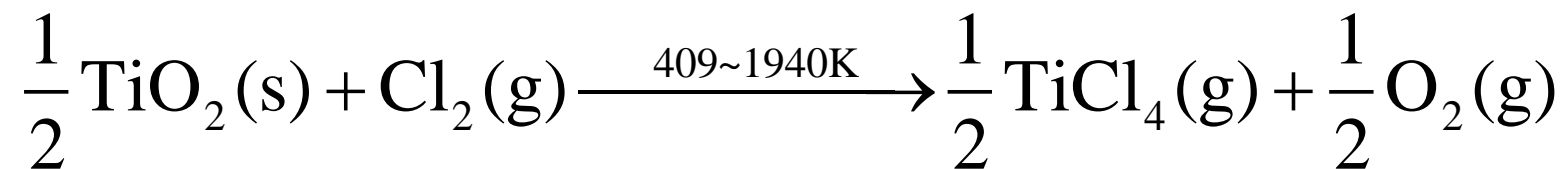
提炼各种难熔金属，如钛、锆、钽、铌、钨等有色金属。

**PS：**常用的氯化剂有 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 等，同时可加入其他添加剂以降低反应自由能

## 几种金属卤化物的熔点和沸点

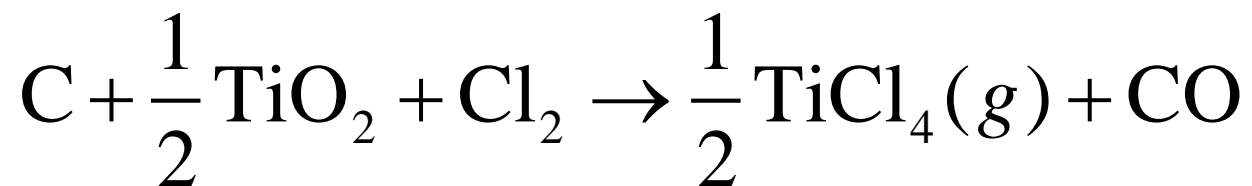
金属氯化物	熔点/°C	沸点/°C
$\text{SiCl}_4$	-70	57.6
$\text{GeCl}_4$	-49.5	57.6
$\text{SnCl}_4$	-33	114.1
$\text{TiCl}_4$	-25	136.4

## 氯化法制金属钛



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

$\therefore$

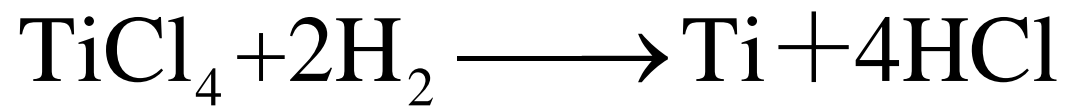
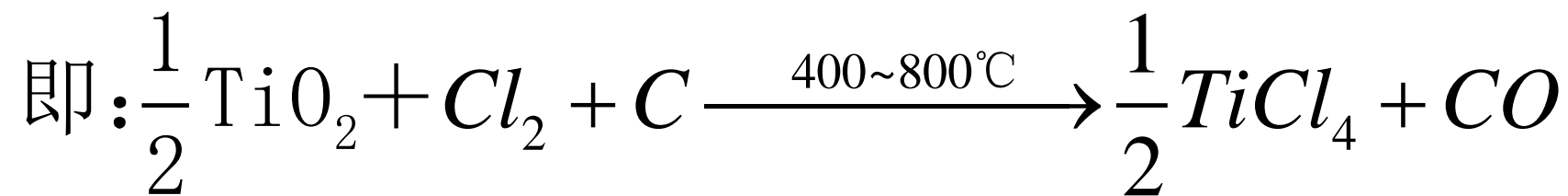


$$\Delta G^\theta = -5750 - 26.95T \text{ (kcal/mol)}$$

故此反应在任何温度下都能进行



## 02.氯化冶金化学

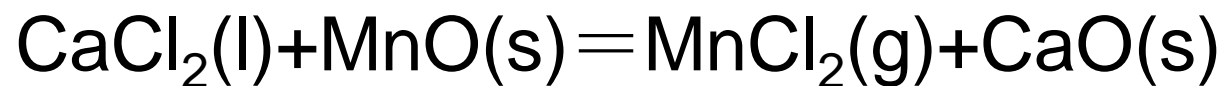


也可以采用固体氯化剂如:

$\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 等, 固体氯化剂比氯气安全

## 02.氯化冶金化学

### 氯化法提炼锰



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

$$T = 2460\text{K} \text{ 时, } \Delta G^0 = 0$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln P_{\text{MnCl}_2}$$

当分压  $P_{\text{MnCl}_2}$  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。

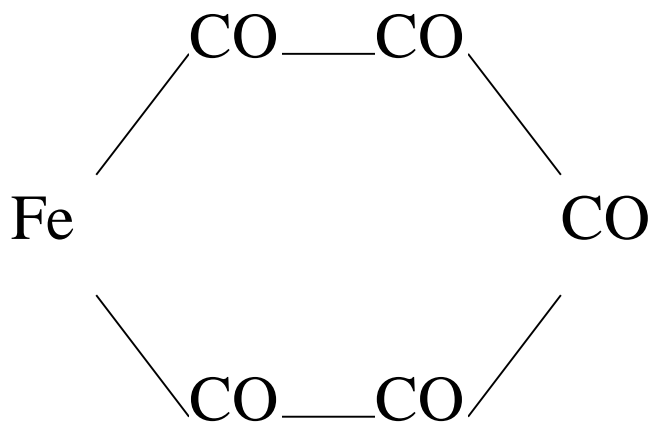
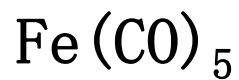
## 分类：

羰基法：CO能与某些金属形成羰基化合物，

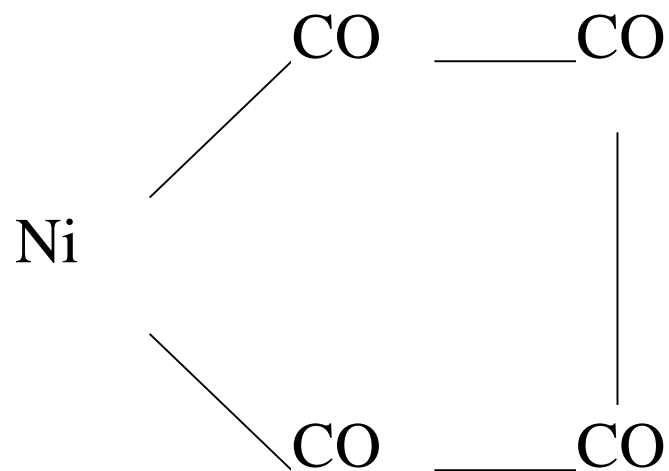
如：Fe(CO)<sub>5</sub>，Ni(CO)<sub>4</sub>

碘化法：可用于提纯锆

### 03 化学迁移法冶金



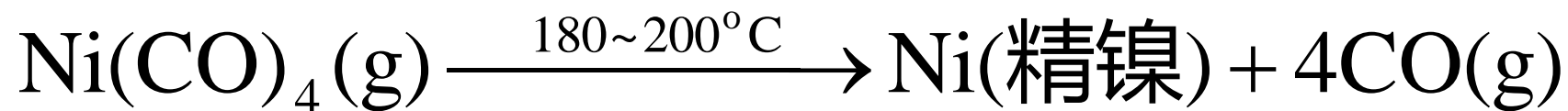
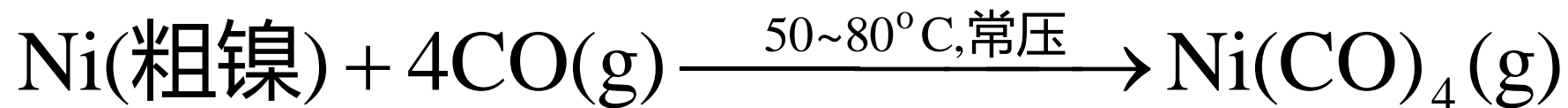
室温下为黄色液体，  
熔点 - 21℃，沸点103℃



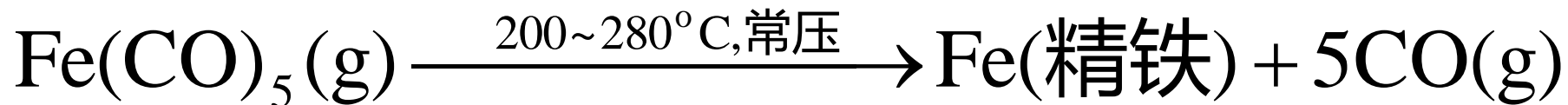
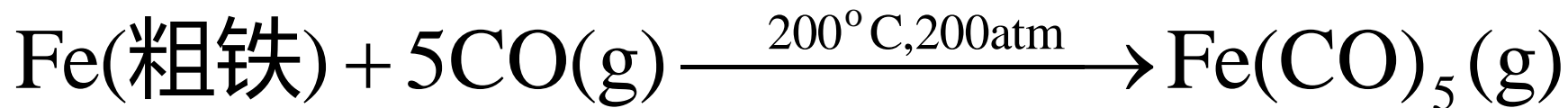
$\text{Ni}(\text{CO})_4$  室温下为无色液体  
， 熔点 - 25 °C， 沸点43 °C

有毒，在空气中可以自燃爆炸

### 03 化学迁移法冶金



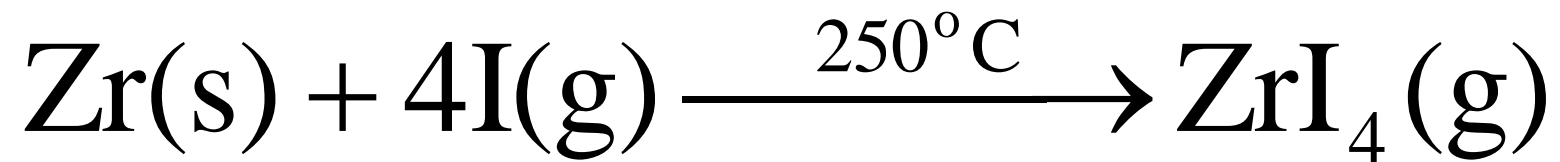
$$\Delta G^0 = -38420 + 99.9T \text{ (cal/mol)}$$



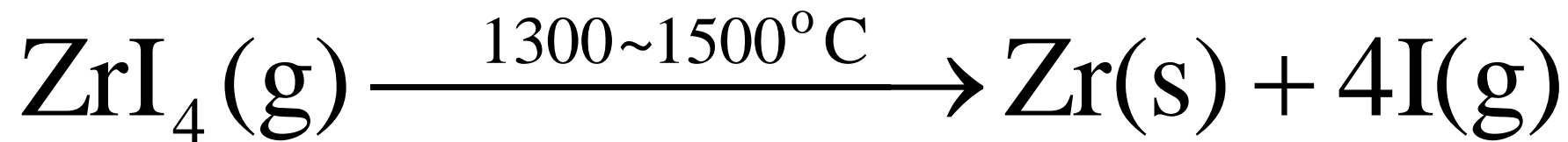
$$\Delta G_0 = -53800 + 159.72T \text{ (cal/mol)}$$

CO可以循环使用

## 碘化法提纯金属锆



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



碘可以循环使用

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<sub>2</sub>等基本不反应，故采用电解法冶炼制备

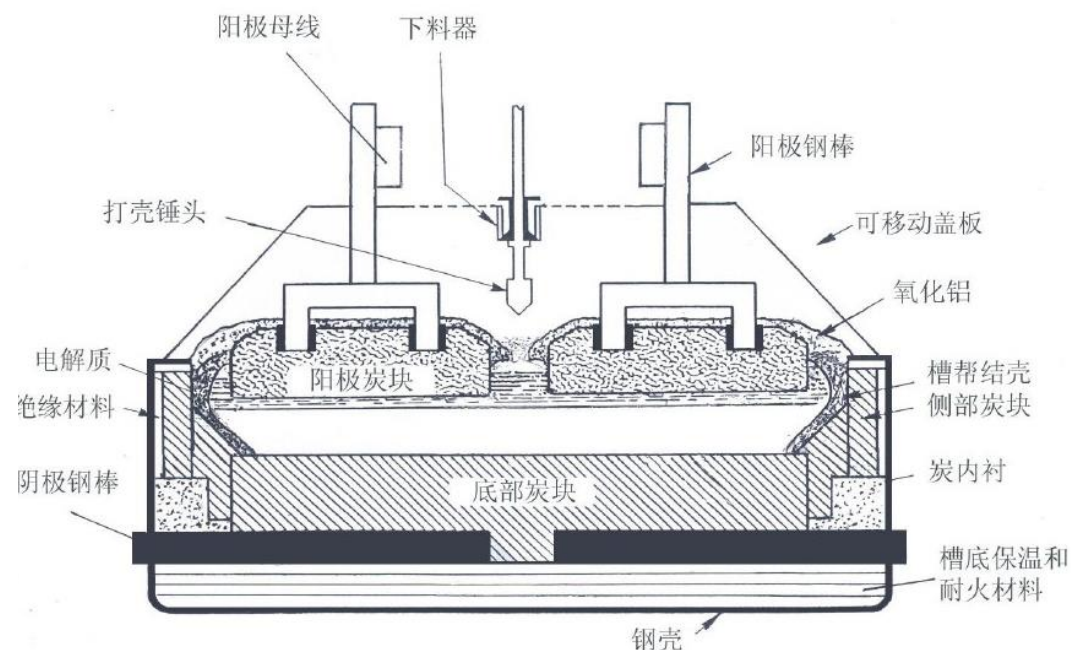
中国是世界上最大的电冶铝国家之一，电冶铝的原料是氧化铝，在加入冰晶石熔融下进行电解冶炼铝的方程式



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



插入氢氧化钠溶液中，负极的电极反应式是



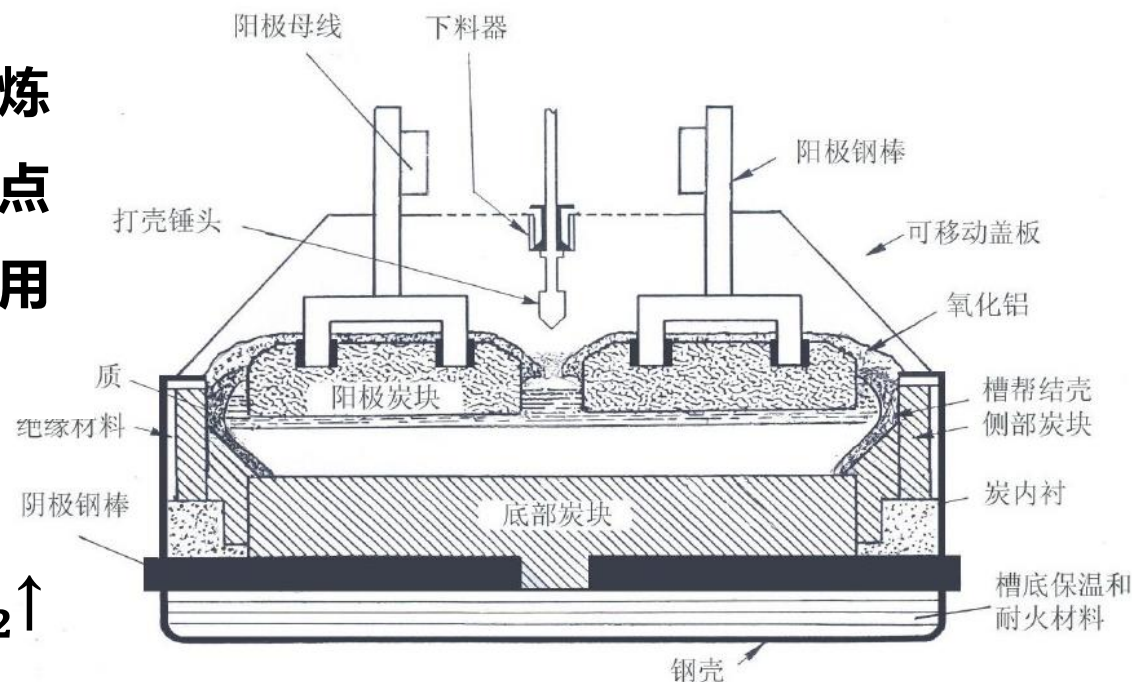
# Mg电解法治炼制备

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 ( $\text{MgCO}_3$ )，白云石 ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ )，光卤石 ( $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )，水氯镁石 ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 和蛇纹石 ( $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 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，

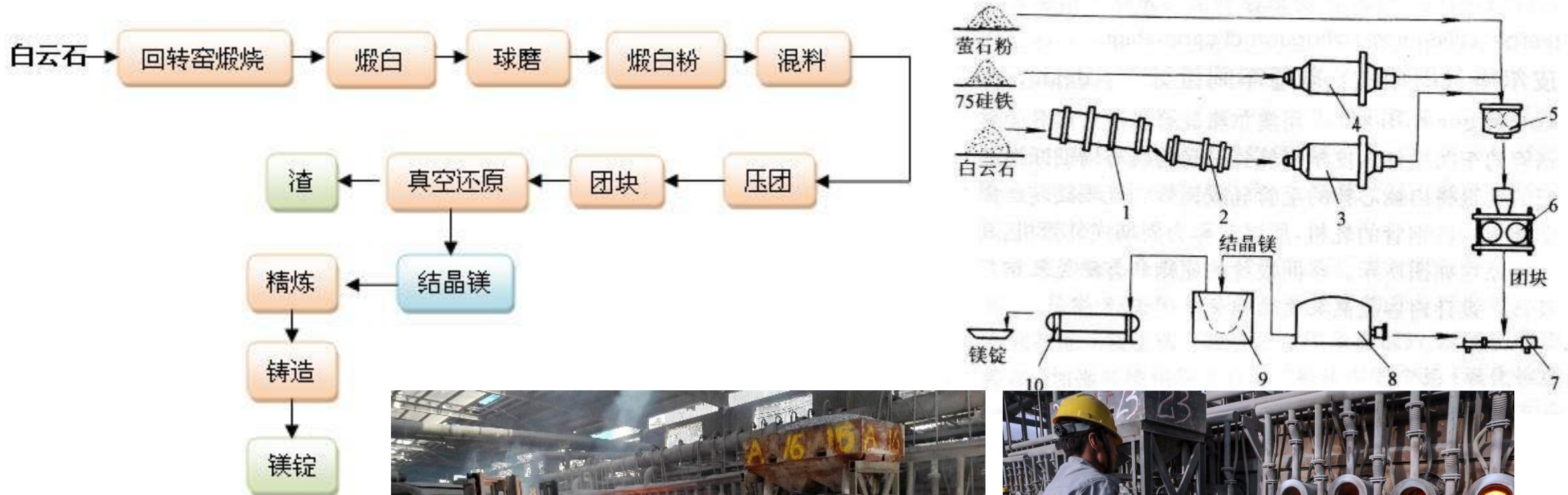
**Mg：电解熔融的 $\text{MgCl}_2$ ：** $\text{MgCl}_2 = \text{Mg} + \text{Cl}_2 \uparrow$





# 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  $\Delta G_f^0$

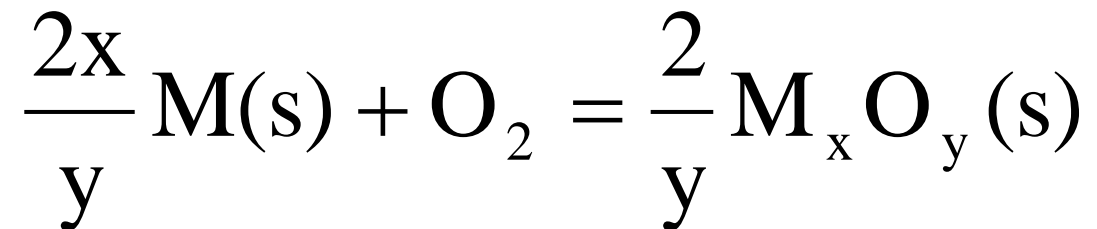
定义：在给定的温度和一个大气压下，由稳定的单质生成1摩尔氧化物的反应自由能变化，单位是J/mol；

$$\Delta G_f^0 = A + BT$$

其中，A、B：常数；T：开尔文温度

# 金属氧化物还原热力学

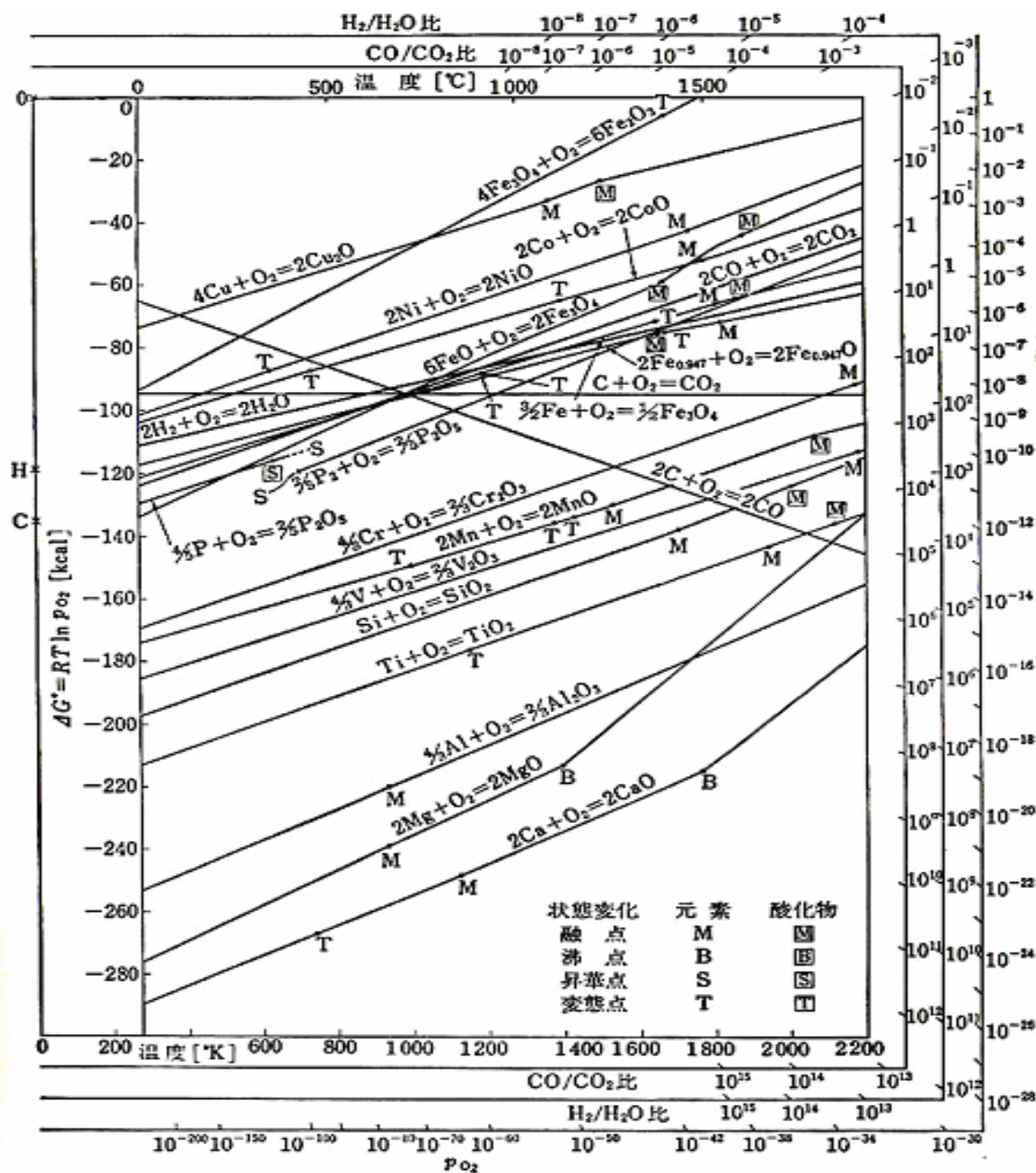
## 金属与1摩尔氧气反应的标准自由能变化



$$\Delta G^\theta = -RT \ln K = RT \ln P_{\text{O}_2}$$

$\text{M}_x\text{O}_y$  为任意氧化物,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度 (K) ,  $P_{\text{O}_2}$  为氧气的分压,

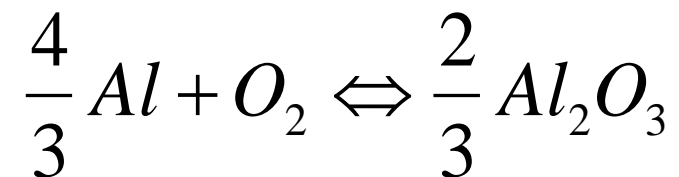
$K$  为平衡常数,  $\Delta G^\theta$  为标准反应自由能



金属氧化物的温度与 $\Delta G^\circ$ 的关系图

## 05金属冶炼热力学

对于化学反应:



$$\Delta G^o = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{Al_2O_3}^{2/3}}{a_{Al}^{4/3} p_{O_2}}$$

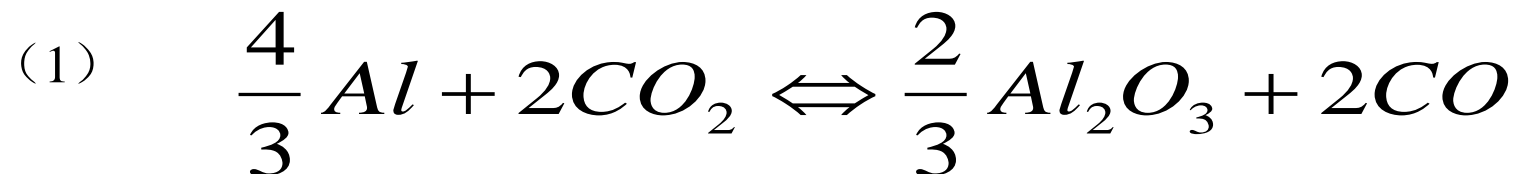
以纯金属为标准态

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

得到:

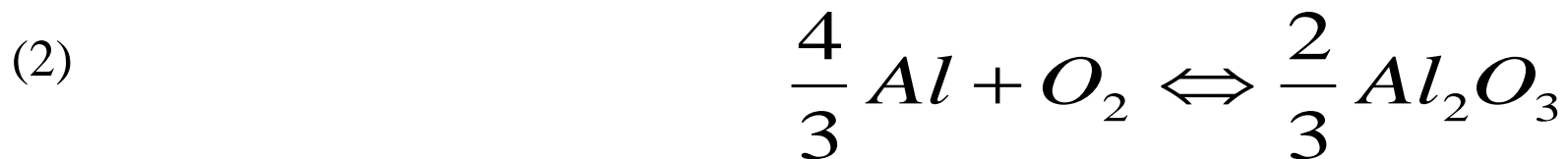
$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

**金属与平衡混合气体的反应：**



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

**上述反应系统存在如下两个平衡：**



## 05金属冶炼热力学

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

$$\Delta G_3^o = \Delta H_3^o - T\Delta S_3^o = -RT \ln \frac{(p_{co} / p_{co_2})^2}{p_{o_2}}$$

因此:

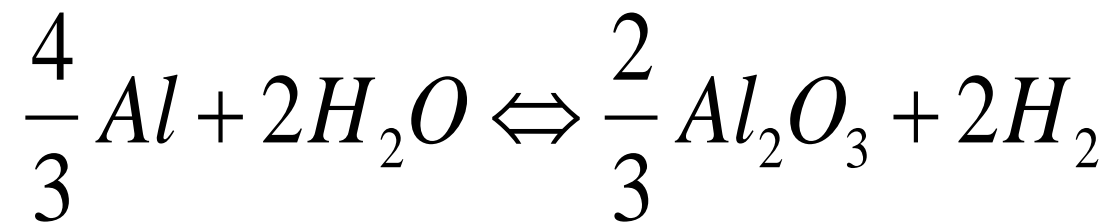
$$\Delta G_1^o = \Delta H_1^o - T\Delta S_1^o = \Delta G_2^o - \Delta G_3^o = (\Delta H_2^o - \Delta H_3^o) - T(\Delta S_2^o - \Delta S_3^o)$$

$$\Delta G_2^o = \Delta H_2^o - T\Delta S_2^o = \Delta G_1^o + \Delta G_3^o = -RT \ln\left(\frac{p_{co}}{P_{co_2}}\right)^2 + \Delta H_3^o - T\Delta S_3^o$$

$\frac{p_{co}}{P_{co_2}}$  标尺

$$\Delta G_2 = \Delta H_3^o - T\left(R \ln\left(\frac{p_{co}}{P_{co_2}}\right)^2 + \Delta S_3^o\right)$$

---



$$\frac{p_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad \text{标尺}$$

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