

第一章

金属冶炼中的化学





- 😊 1.1 金属还原热力学
- 😊 1.2 钢铁冶炼
- 😊 1.3 氯化冶金
- 😊 1.4 化学迁移反应

自然界中最常见的化合物形式： 氧化物、氟化物、硫化物、氯化物



1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Nh	108 Hs	109 Mt	110 Uun								

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

金属冶炼

- 还原纯金属
- 合金化



金属的冶炼



A. 炭还原

- $\text{SiO}_2 (\text{s}) + 2\text{C} (\text{s}) = \text{Si} (\text{l}) + 2\text{CO} (\text{g})$
- $\text{MgO} (\text{s}) + \text{C} (\text{s}) = \text{Mg} (\text{g}) + \text{CO} (\text{g})$
- $\text{TiO}_2 (\text{s}) + \text{C} (\text{s}) + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

式中：**S**代表固体，**g**代表气体，**l**代表液体。

金属的冶炼



B. 气体还原（如CO、H₂、CH₃等）

- $\text{FeO (s)} + \text{CO (g)} = \text{Fe (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$
- $\text{PbO (s)} + \text{CO (g)} = \text{Pb (l)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$
- $\text{WO}_2 \text{ (s)} + 2\text{H}_2 \text{ (g)} = \text{W (s)} + 2\text{H}_2\text{O (g)}$
- $\text{MoO}_2 \text{ (s)} + 2\text{H}_2 \text{ (g)} = \text{Mo (s)} + 2\text{H}_2\text{O (g)}$
- $\text{ZrO (s)} + \text{CH}_4 \text{ (g)} = \text{Zr (l)} + \text{CO (g)} + 2\text{H}_2 \text{ (g)}$

金属的冶炼



C. 利用与X结合力更大的金属 Me_2 , 还原出化合物 Me_1X 中的金属 Me_1

- $\text{PbS (l)} + \text{Fe (s)} = \text{Pb (l)} + \text{FeS (l)}$
- $3\text{SiO}_2 \text{ (s)} + 4\text{Al (l)} = 3\text{Si (s)} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$
- $2\text{MgO (s)} + \text{Si (s)} = 2\text{Mg (g)} + \text{SiO}_2 \text{ (s)}$
- $\text{TiCl}_4 \text{ (g)} + 2\text{Mg (l)} = \text{Ti (s)} + 2\text{MgCl}_2 \text{ (l)}$

金属的冶炼

D. 电解

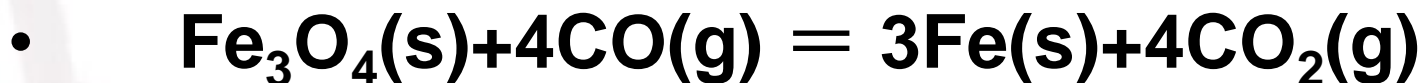
铝电解，铜电解，锌电解等



金属的冶炼

➤ 材料的还原反应形态

I. 固-气反应



金属冶炼过程反应特征



II. 固-液反应

- $3\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Al}(\text{l}) = 3\text{Si}(\text{s}) + 2\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{l}) + 3\text{Fe}(\text{s}) = 2\text{Sb}(\text{l}) + 3\text{FeS}(\text{l})$
- $\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{l}) + 3\text{Fe}(\text{s}) = 2\text{Bi}(\text{l}) + 3\text{FeS}(\text{l})$

III. 液-气反应

- $\text{Cu}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) = 2\text{Cu}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- $\text{O}(\text{溶于金属中}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$

金属冶炼过程反应特征

IV. 液-液反应

- $\text{SiO}_2(\text{炉渣}) + 2\text{Fe(l)} = \underline{\text{Si}} + 2\text{FeO}$
- $3\text{PbO(l)} + 2\text{As(l)} = 3\text{Pb(l)} + \text{As}_2\text{O}_3$

V. 气-气反应

- $\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{Zn(g)} = \text{Si(s)} + \text{ZnCl}_2(\text{g})$



1.1 金属还原热力学

*为什么金属化合物可被还原？

——金属还原热力学

- 金属氧化物的生成
- 标准生成自由能 $\Delta_f G^\theta$

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；

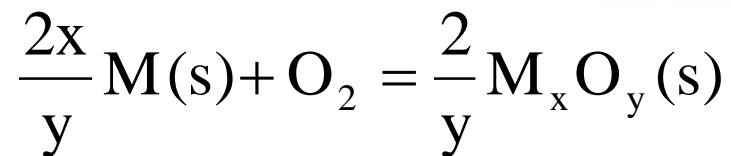
$$\Delta_f G^\theta = A + BT$$

其中，A、B：常数；T：开尔文温度

*同一个反应在不同的温度区间的 $\Delta_f G^\theta$ 的表达式会不同

1.1 金属还原热力学

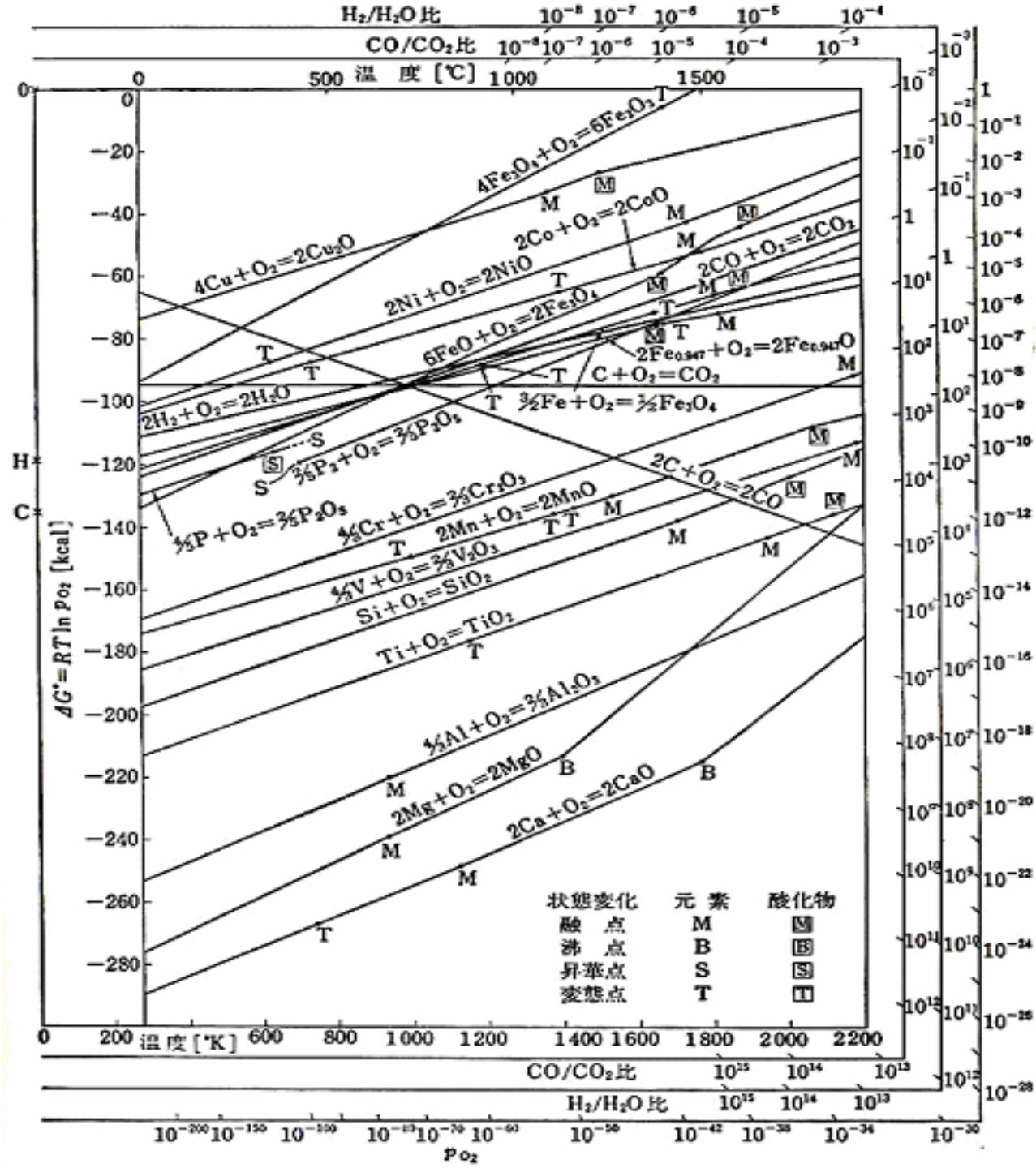
- 金属与一摩尔氧气反应的自由能变化



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

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, ΔG^θ 为标准反应自由能

——Ellingham图 

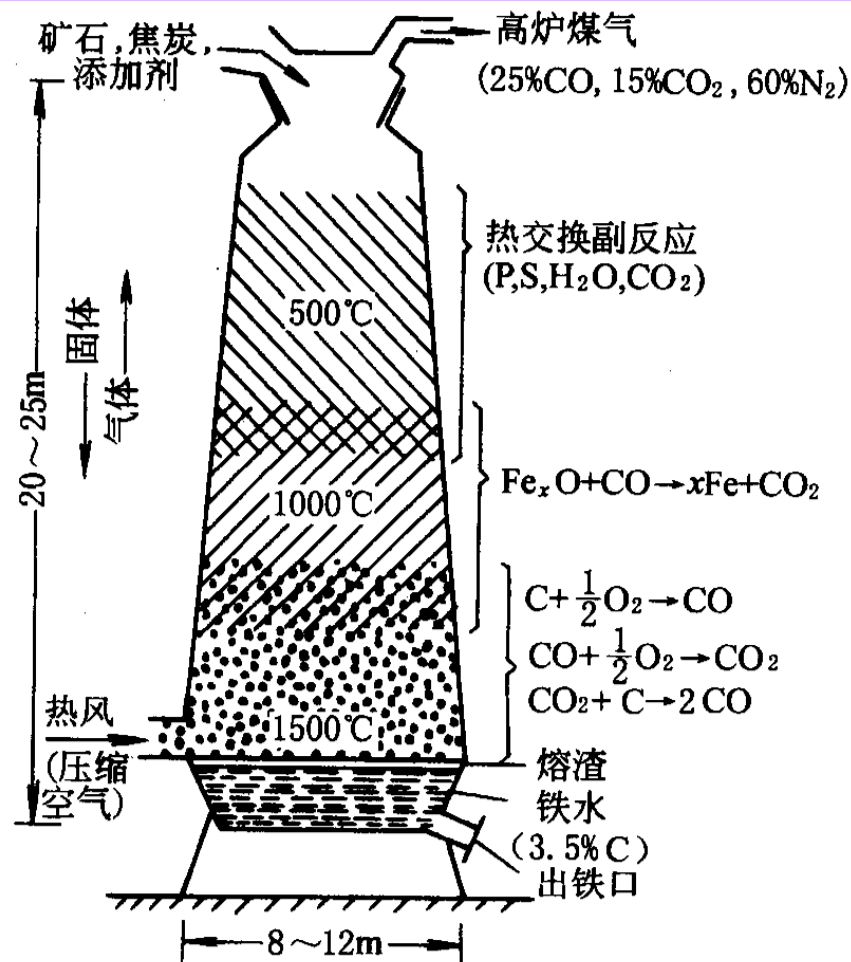


金属氧化物的温度与 ΔG° 的关系图



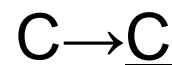
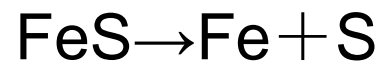
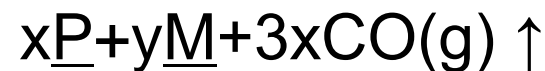
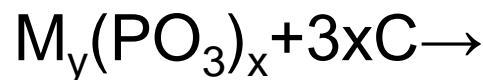
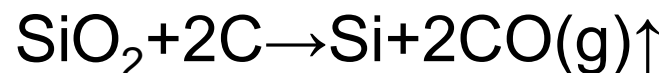
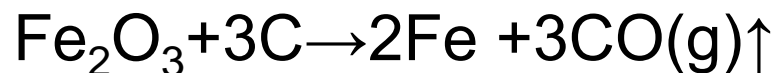


1.2 钢铁冶炼



➤ 步骤1:

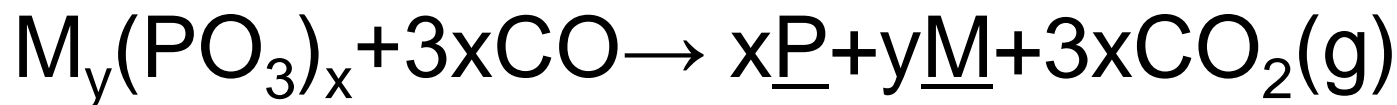
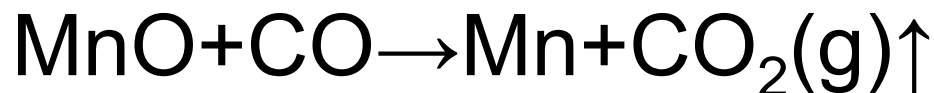
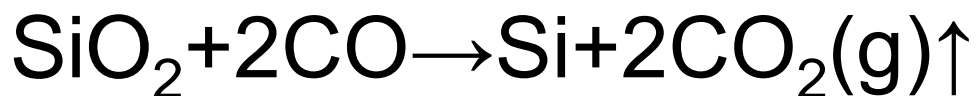
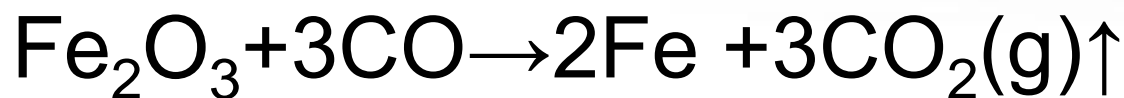
铁矿石在高炉中（1400℃）被碳还原，同时脱去部分硅、锰、硫、磷、碳元素。



*P的溶入有一定的好处

1.2 钢铁冶炼

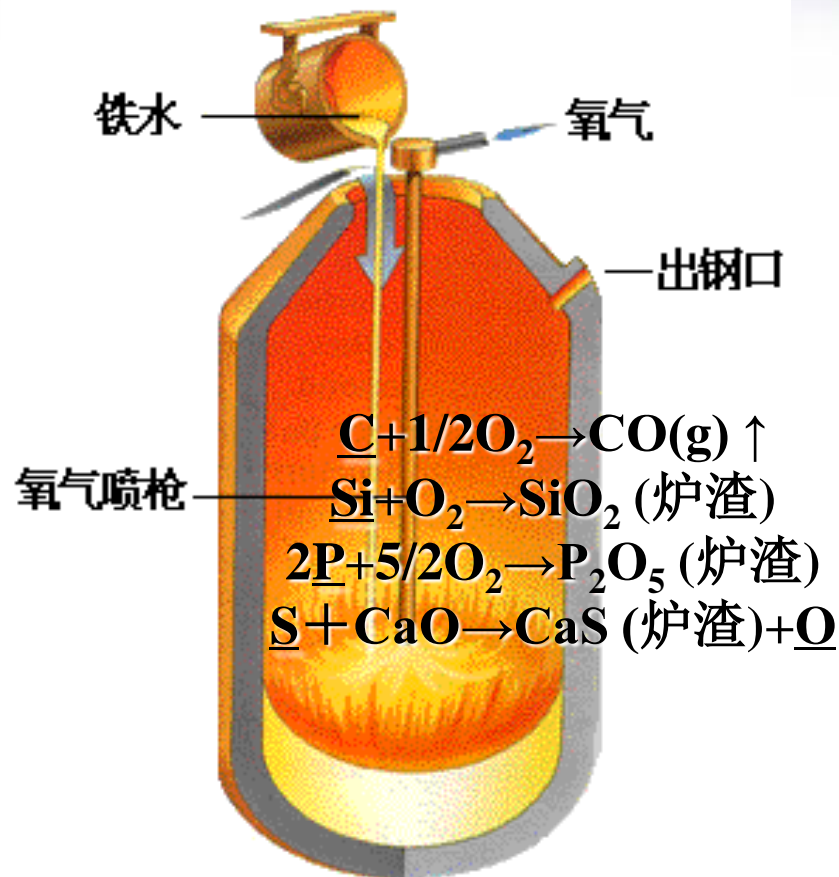
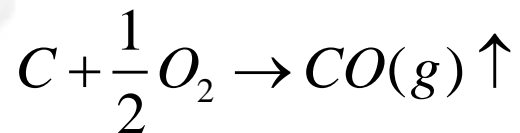
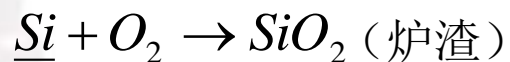
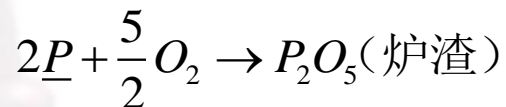
- 气-固相反应



1.2 钢铁冶炼

➤ 步骤2:

在转炉或平炉中（1600℃）氧化，合金化的同时，进一步脱去碳、硫、磷等。



*如何除去钢水中多余的氧？

1.2 钢铁冶炼

➤ 步骤3:

炉外精炼或真空精炼 (RH)

➤ 步骤4:

轧制

➤ 步骤5:

铸造成钢锭

1.3 氯化冶金



◆相关原理：

利用氯化剂(氯气或金属氯化物等) 焙烧矿石。

根据不同金属的氯化反应顺序，以及生成的氯化物的熔点、沸点及蒸汽压等物理性质的差异，以达到金属相互间的分离提纯（一般金属氯化物的熔点、沸点都较低），或金属与其它氧化物的分离，制备液态或气态金属氯化物。

◆主要应用：

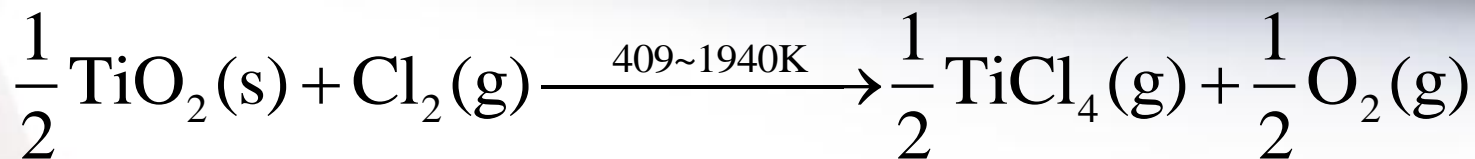
提炼各种难熔金属，如钛、锆、钽、铌、钨等有色金属。

- **PS**：常用的氯化剂有 Cl_2 、 HCl 、 NaCl 、 MgCl_2 等，同时可加入添加剂以降低反应自由能。

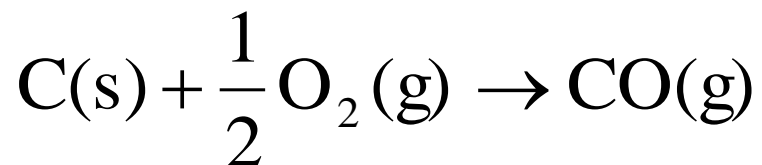
几种金属卤化物的熔点和沸点

金属氯化物	熔点/°C	沸点/°C
SiCl_4	-70	57.6
GeCl_4	-49.5	57.6
SnCl_4	-33	114.1
TiCl_4	-25	136.4

氯化法制金属钛

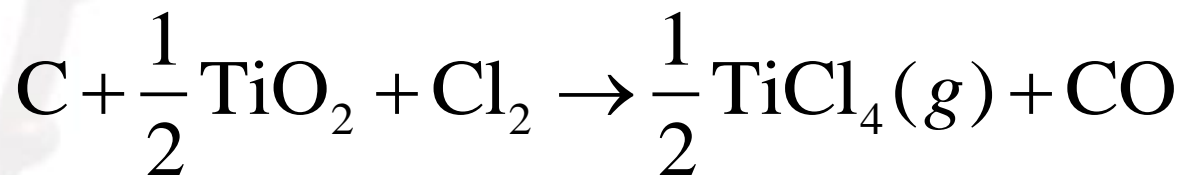


$$\Delta G^\theta = 22050 - 6.9T \text{ (kcal/mol)} \quad T=3195\text{K} \quad \Delta G^\theta=0$$



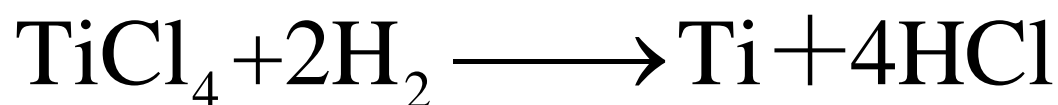
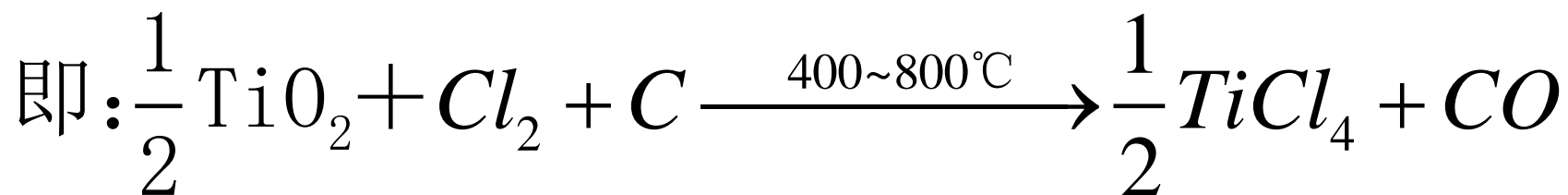
$$\Delta G^\theta = -27800 - 20.05T \text{ (kcal/mol)}$$

∴



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

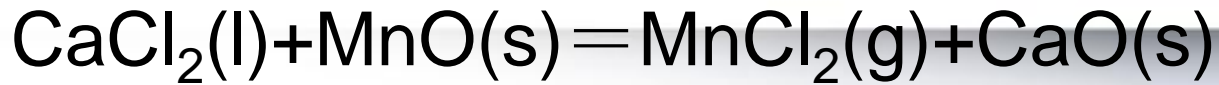
故此反应在任何温度下都能进行



也可以采用固体氯化剂如:

CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 等, 固体氯化剂比氯气安全

氯化法提炼锰



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

T=2460K时, $\Delta G^0=0$

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

当分压 P_{MnCl_2} 下降时, 自由能 ΔG 降低,

真空状态有利于反应的进行。

1.4 化学迁移反应

◆ 用于工业上提纯高纯金属。

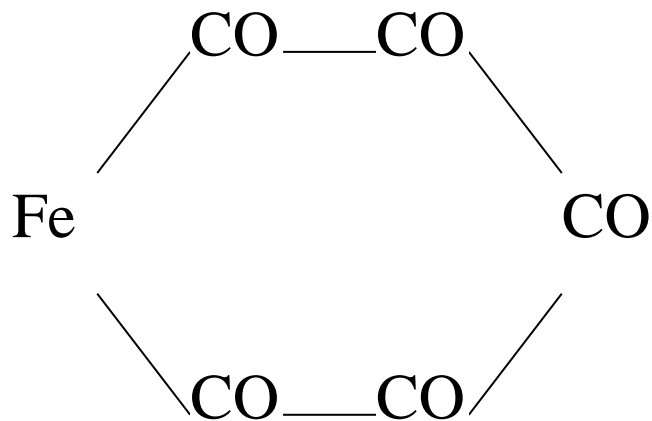
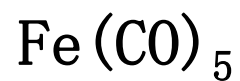
✓ 反应过程：

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。

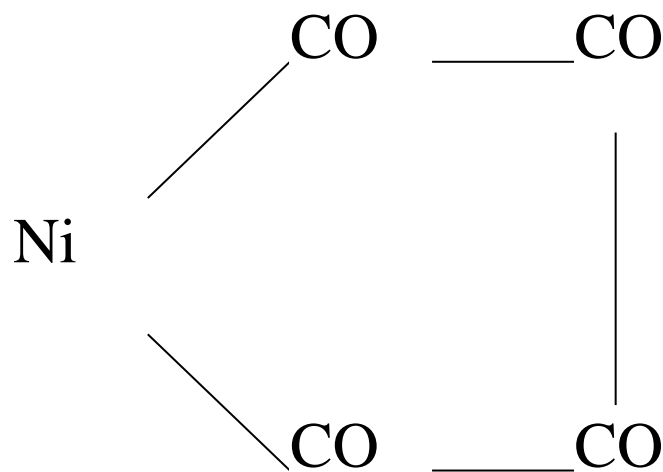
✓ 分类：

✓ 羰基法：CO能与某些金属形成羰基化合物，
如： $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ， $\text{Ni}(\text{CO})_4$

✓ 碘化法：可用于提纯锆

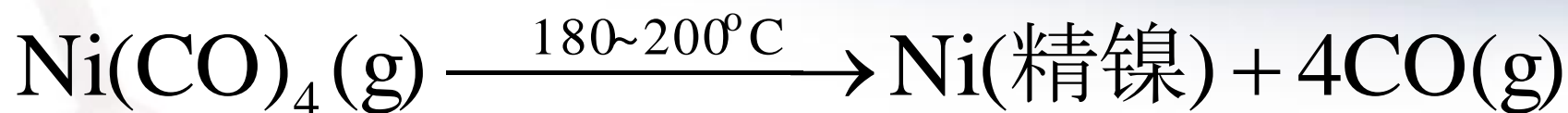
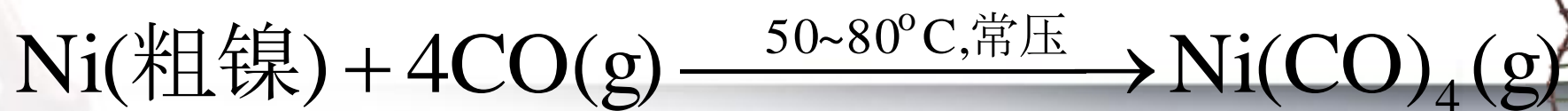


室温下为黄色液体，
熔点 -21°C ，沸点 103°C

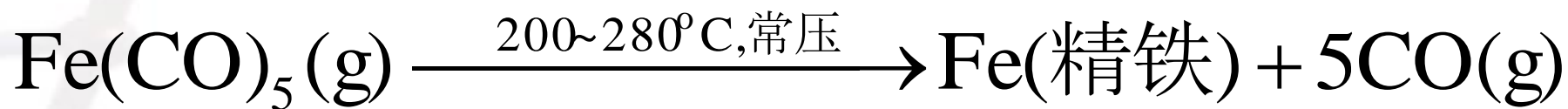
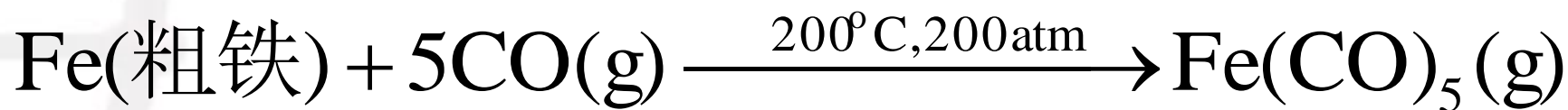


$\text{Ni}(\text{CO})_4$ 室温下为无色液体，
熔点 -25°C ，沸点 43°C

有毒，在空气中可以自燃爆炸

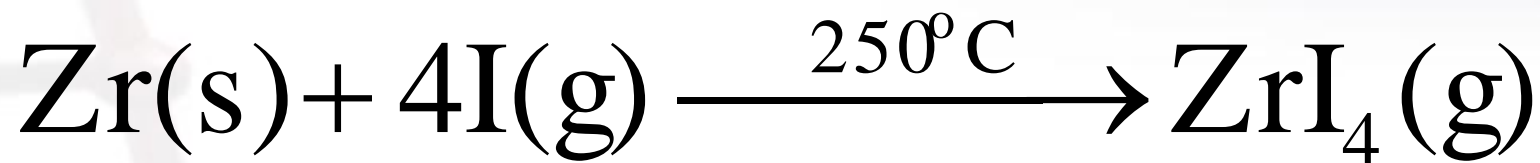


$$\Delta G^0 = -38420 + 99.9T \text{ (cal/mol)}$$



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

碘化法：可用于提纯锆



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

