

高等学校教学用书

冶金原理

东北工学院 编著
西安冶金学院



中国工业出版社

76.1
164

高等学校教学用书



冶金原理

东北工学院编著
西安冶金学院

1551 / 11

中国工业出版社

本书对钢铁冶金过程的物理化学作了较系统、全面的阐述。结合各章节还对高温物理化学实验作了说明。书中包括燃烧反应，分解反应，冶金熔体及其性质，还原反应理论基础，氧化熔炼的物理化学基础和去硫去磷反应等六章。本书可供钢铁冶炼各专业作为教学用书，也适于函授，夜大教学之用，并可供冶金工作者参考。

冶金原理

东北工学院 编著
西安冶金学院

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第116号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张14·字数325,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数0001—4,837·定价（10—6）1.70元

统一书号：15165·273（冶金—89）

序 言

冶金过程物理化学是物理化学的一个分支。它是将物理化学原理及实验研究方法和理论研究方法用于研究冶金过程而发展起来并逐渐形成的独立的学科。冶金过程的本质是复杂的多相体系中的一系列物理化学变化。冶金过程物理化学研究阐明了冶金过程的理论基础，从而为改进现有冶金过程，寻找新的冶金过程和合理使用原材料指出了途径。

金属提取的方法一般可分为：

(1) 火法冶金——利用燃料燃烧所放出的热来供给冶金反应所需的能量以进行冶炼。

(2) 水法冶金——用溶剂（水溶液）从原料（矿石精矿，烧结矿）中将金属（或化合物）浸取出来。

(3) 电冶金——利用电能进行冶炼。这里又包括电热法和电解法两类。

从过程进行的温度来看，水法及水溶液中的电解是在常温下进行的，而火法及电热法则是在高温下进行。

黑色金属冶炼主要是高温冶金过程；在这里，物理化学中化学热力学的应用得到了较完整和全面的发展，取得了相当大的成绩。化学动力学的应用就稍落后一步，但在近二十余年来也有不少成就。但总的看来，在对冶金过程的研究和探讨上，还没有能充分利用物理和化学上的现代理论和技术成就，例如从微观结构方面来探讨和解决问题。

火法冶金过程的特点主要是处理高温的、多相的、以金属及其化合物为主要物料的物理——化学体系。这里自然也涉及燃料及其参加的反应。在高温下，精确的实验工作较为困难，例如温度的控制，耐火材料与反应体系相互作用的如何避免或产生，以及高温下高真空（近年来的发展）的获得和维持等等都需要专门的技术。而有关的现象和作用的规律也需要进行专门研究才能深刻和具体化。

这门学科的主要内容是应用物理化学的原理及实验研究方法和理论研究方法去分析和探讨冶金中的物理化学变化；不涉及像炉料运行、热工、金属加工以及冶金上各种设备（如炉子）的构造和原理等问题。

本书是作为黑色冶炼专业教学用书编写的。

本书是在东北工学院物理化学教研室所讲授的冶金原理（冶金过程物理化学原理）课程内容和内部讲义的基础上，进行整理补充而成的。

参加这次编写工作的有东北工学院陈肇友同志（编写第一、二、三、四和第五章一部分）、冀春霖同志（编写第六章）和西安冶金学院陈书元同志（编写第五章一部分）；参加校阅的有丁培塘和冀春霖两同志。在编写过程中刘灵清，王国斌等同志参加了部分工作。

由于受编者政治和业务水平的限制，本书在选材和编写工作上难免有错误和不当之处，深切期望读者提出批评与指正。

一九六一年四月

目 录

序言.....	0
第一章 燃烧反应	7
(一) 气相燃烧反应.....	8
§1 一氧化碳的燃烧.....	8
§2 氢的燃烧.....	11
§3 水煤气反应.....	12
§4 理论燃烧温度的计算.....	14
§5 氢与一氧化碳燃烧的机构和动力学.....	15
(二) 固体碳的燃烧反应.....	20
§6 碳与CO ₂ 的反应.....	21
§7 碳与氧的反应.....	23
§8 碳与水蒸汽的反应.....	24
§9 固体碳和气态氧化剂(O ₂ , CO ₂ 或H ₂ O)反应的一般动力学特征.....	25
§10 碳与CO ₂ 反应的机构以及CO分解为CO ₂ +C的机构.....	27
§11 固体碳的燃烧反应的机构.....	30
第二章 分解反应	33
(一) 分解反应的一般热力学规律.....	33
§1 分解压力.....	33
§2 相变对分解压的影响.....	35
§3 反应物质的分散度对分解压的影响.....	37
§4 在溶液中的分解反应.....	37
§5 当分解物质与其他化合物结合成复杂化合物时的分解反应.....	40
(二) 碳酸盐的分解.....	41
§6 碳酸钙的分解反应.....	42
§7 碳酸镁、白云石的分解反应.....	44
§8 碳酸铁的分解反应.....	45
(三) 氧化物的分解与形成反应.....	46
§9 Fe—O系状态图.....	51
§10 铁的氧化物的分解压与稳定存在区域.....	56
§11 硅、锰、钛及其它金属的氧化物的分解反应.....	60
§12 金属的氧化.....	63
第三章 冶金熔体及其性质	67
(一) 金属熔体.....	67
§1 熔体结构的特征.....	67
§2 各元素在金属铁中的溶解度及其对铁的熔点的影响.....	71
§3 金属熔体的粘度.....	74
§4 金属熔体的表面张力.....	80

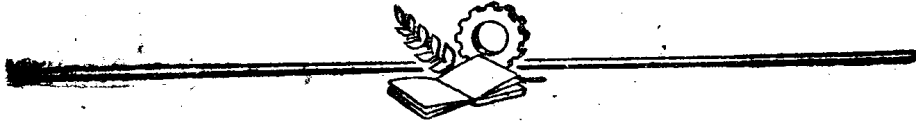
05106

1. 表面张力测定与计算	80
2. 温度和组成对金属熔体表面张力的影响	83
3. 铁熔体中各组分对其表面张力的影响	85
§ 5 金属熔体内各元素存在的形式	87
§ 6 金属熔体中各组分的相互作用	91
(二) 炉渣熔体	97
§ 7 炉渣及其在冶金过程中的作用与分类	97
§ 8 物理化学分析在研究炉渣方面的应用	99
§ 9 炉渣的熔点及状态图	101
1. 炉渣的熔点及其测定方法	101
2. 二元炉渣体系	102
3. 三元系状态图	104
§ 10 炉渣的比重。炉渣的热含量	111
§ 11 熔融炉渣的粘度	112
§ 12 熔融炉渣的表面张力与界面张力	115
1. 熔融炉渣的表面张力及其计算	115
2. 熔融炉渣与金属熔体间的界面张力及测定方法	118
3. 冶金熔体对固体的润湿性和接触角	120
§ 13 熔融炉渣的电化学研究	121
1. 熔渣的导电	122
2. 熔渣的电解	123
3. 高温原电池	123
4. 金属——熔渣系中的电毛细现象	125
§ 14 熔融炉渣的结构理论	125
1. 分子理论	125
2. 离子理论	130
3. 完全离子溶液理论	134
第四章 还原反应的理论基础	140
§ 1 还原反应的一般理论	141
§ 2 金属热还原法	142
§ 3 用固体碳和CO还原金属氧化物	145
§ 4 复杂体系内的还原反应	150
§ 5 铁的各級氧化物用CO及固体碳还原反应的热力学分析	154
§ 6 用H ₂ 还原铁的各級氧化物	159
§ 7 铁的渗碳	160
§ 8 用气体还原剂(CO, H ₂)还原金属氧化物的动力学与机构	163
§ 9 氧化物的混合物及化学化合物还原反应的机构	166
§ 10 用固体碳还原金属氧化物的反应机构	167
第五章 氧化熔炼的物理化学基础	169

§ 1 金属相及熔渣相中的氧	171
1. 氧在铁液中的溶解度	171
2. 熔渣中 FeO 的活度	172
§ 2 炼钢熔池中各元素氧化的一般原理	175
§ 3 锰、硅的氧化反应	177
1. 锰的氧化反应	177
2. 硅的氧化反应	179
§ 4 钢液中碳的氧化反应	180
§ 5 金属熔池中元素氧化过程动力学的一般规律	188
§ 6 碳氧化反应动力学及机构	190
§ 7 金属的脱氧反应	195
第六章 金属的去硫反应和去磷反应	204
(一) 金属去硫反应	204
§ 1 硫在金属——熔渣二相内的平衡	205
§ 2 熔渣组成对金属去硫效果的影响	208
§ 3 金属组成对去硫效果的影响	213
§ 4 用熔渣去硫反应的机构及动力学基础	216
§ 5 硫从气相向金属相的转移	219
(二) 金属的去磷反应	220
§ 6 金属——熔渣二相间磷的平衡	221
§ 7 去磷反应的动力学及机构	223

76.1
164

高等学校教学用书



冶金原理

东北工学院 编著
西安冶金学院

1955

中国工业出版社

66.6104

本书对钢铁冶金过程的物理化学作了较系统、全面的阐述。结合各章节还对高温物理化学实验作了说明。书中包括燃烧反应，分解反应，冶金熔体及其性质，还原反应理论基础，氧化熔炼的物理化学基础和去硫去磷反应等六章。本书可供钢铁冶炼各专业作为教学用书，也适于函授，夜大教学之用，并可供冶金工作者参考。

冶金原理

东北工学院 编著
西安冶金学院

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第116号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张14·字数325,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数0001—4,837·定价（10—6）1.70元

统一书号：15165·273（冶金—89）

目 录

序言.....	0
第一章 燃烧反应	7
(一) 气相燃烧反应.....	8
§1 一氧化碳的燃烧.....	8
§2 氢的燃烧.....	11
§3 水煤气反应.....	12
§4 理论燃烧温度的计算.....	14
§5 氢与一氧化碳燃烧的机构和动力学.....	15
(二) 固体碳的燃烧反应.....	20
§6 碳与CO ₂ 的反应.....	21
§7 碳与氧的反应.....	23
§8 碳与水蒸汽的反应.....	24
§9 固体碳和气态氧化剂(O ₂ , CO ₂ 或H ₂ O)反应的一般动力学特征.....	25
§10 碳与CO ₂ 反应的机构以及CO分解为CO ₂ +C的机构.....	27
§11 固体碳的燃烧反应的机构.....	30
第二章 分解反应	33
(一) 分解反应的一般热力学规律.....	33
§1 分解压力.....	33
§2 相变对分解压的影响.....	35
§3 反应物质的分散度对分解压的影响.....	37
§4 在溶液中的分解反应.....	37
§5 当分解物质与其他化合物结合成复杂化合物时的分解反应.....	40
(二) 碳酸盐的分解.....	41
§6 碳酸钙的分解反应.....	42
§7 碳酸镁、白云石的分解反应.....	44
§8 碳酸铁的分解反应.....	45
(三) 氧化物的分解与形成反应.....	46
§9 Fe—O系状态图.....	51
§10 铁的氧化物的分解压与稳定存在区域.....	56
§11 硅、锰、钛及其它金属的氧化物的分解反应.....	60
§12 金属的氧化.....	63
第三章 冶金熔体及其性质	67
(一) 金属熔体.....	67
§1 熔体结构的特征.....	67
§2 各元素在金属铁中的溶解度及其对铁的熔点的影响.....	71
§3 金属熔体的粘度.....	74
§4 金属熔体的表面张力.....	80

1. 表面张力测定与计算	80
2. 温度和组成对金属熔体表面张力的影响	83
3. 铁熔体中各组分对其表面张力的影响	85
§ 5 金属熔体内各元素存在的形式	87
§ 6 金属熔体中各组分的相互作用	91
(二) 炉渣熔体	97
§ 7 炉渣及其在冶金过程中的作用与分类	97
§ 8 物理化学分析在研究炉渣方面的应用	99
§ 9 炉渣的熔点及状态图	101
1. 炉渣的熔点及其测定方法	101
2. 二元炉渣体系	102
3. 三元系状态图	104
§ 10 炉渣的比重。炉渣的热含量	111
§ 11 熔融炉渣的粘度	112
§ 12 熔融炉渣的表面张力与界面张力	115
1. 熔融炉渣的表面张力及其计算	115
2. 熔融炉渣与金属熔体间的界面张力及测定方法	118
3. 冶金熔体对固体的润湿性和接触角	120
§ 13 熔融炉渣的电化学研究	121
1. 熔渣的导电	122
2. 熔渣的电解	123
3. 高温原电池	123
4. 金属——熔渣系中的电毛细现象	125
§ 14 熔融炉渣的结构理论	125
1. 分子理论	125
2. 离子理论	130
3. 完全离子溶液理论	134
第四章 还原反应的理论基础	140
§ 1 还原反应的一般理论	141
§ 2 金属热还原法	142
§ 3 用固体碳和CO还原金属氧化物	145
§ 4 复杂体系内的还原反应	150
§ 5 铁的各級氧化物用CO及固体碳还原反应的热力学分析	154
§ 6 用H ₂ 还原铁的各級氧化物	159
§ 7 铁的渗碳	160
§ 8 用气体还原剂(CO, H ₂)还原金属氧化物的动力学与机构	163
§ 9 氧化物的混合物及化学化合物还原反应的机构	166
§ 10 用固体碳还原金属氧化物的反应机构	167
第五章 氧化熔炼的物理化学基础	169

20130

§ 1 金属相及熔渣相中的氧	171
1. 氧在铁液中的溶解度	171
2. 熔渣中 FeO 的活度	172
§ 2 炼钢熔池中各元素氧化的一般原理	175
§ 3 锰、硅的氧化反应	177
1. 锰的氧化反应	177
2. 硅的氧化反应	179
§ 4 钢液中碳的氧化反应	180
§ 5 金属熔池中元素氧化过程动力学的一般规律	188
§ 6 碳氧化反应动力学及机构	190
§ 7 金属的脱氧反应	195
第六章 金属的去硫反应和去磷反应	204
(一) 金属去硫反应	204
§ 1 硫在金属——熔渣二相内的平衡	205
§ 2 熔渣组成对金属去硫效果的影响	208
§ 3 金属组成对去硫效果的影响	213
§ 4 用熔渣去硫反应的机构及动力学基础	216
§ 5 硫从气相向金属相的转移	219
(二) 金属的去磷反应	220
§ 6 金属——熔渣二相间磷的平衡	221
§ 7 去磷反应的动力学及机构	223

序 言

冶金过程物理化学是物理化学的一个分支。它是将物理化学原理及实验研究方法和理论研究方法用于研究冶金过程而发展起来并逐渐形成的独立的学科。冶金过程的本质是复杂的多相体系中的一系列物理化学变化。冶金过程物理化学研究阐明了冶金过程的理论基础，从而为改进现有冶金过程，寻找新的冶金过程和合理使用原材料指出了途径。

金属提取的方法一般可分为：

(1) 火法冶金——利用燃料燃烧所放出的热来供给冶金反应所需的能量以进行冶炼。

(2) 水法冶金——用溶剂（水溶液）从原料（矿石精矿，烧结矿）中将金属（或化合物）浸取出来。

(3) 电冶金——利用电能进行冶炼。这里又包括电热法和电解法两类。

从过程进行的温度来看，水法及水溶液中的电解是在常温下进行的，而火法及电热法则是在高温下进行。

黑色金属冶炼主要是高温冶金过程；在这里，物理化学中化学热力学的应用得到了较完整和全面的发展，取得了相当大的成绩。化学动力学的应用就稍落后一步，但在近二十余年来也有不少成就。但总的看来，在对冶金过程的研究和探讨上，还没有能充分利用物理和化学上的现代理论和技术成就，例如从微观结构方面来探讨和解决问题。

火法冶金过程的特点主要是处理高温的、多相的、以金属及其化合物为主要物料的物理——化学体系。这里自然也涉及燃料及其参加的反应。在高温下，精确的实验工作较为困难，例如温度的控制，耐火材料与反应体系相互作用的如何避免或产生，以及高温下高真空（近年来的发展）的获得和维持等等都需要专门的技术。而有关的现象和作用的规律也需要进行专门研究才能深刻和具体化。

这门学科的主要内容是应用物理化学的原理及实验研究方法和理论研究方法去分析和探讨冶金中的物理化学变化；不涉及像炉料运行、热工、金属加工以及冶金上各种设备（如炉子）的构造和原理等问题。

本书是作为黑色冶炼专业教学用书编写的。

本书是在东北工学院物理化学教研室所讲授的冶金原理（冶金过程物理化学原理）课程内容和内部讲义的基础上，进行整理补充而成的。

参加这次编写工作的有东北工学院陈肇友同志（编写第一、二、三、四和第五章一部分）、冀春霖同志（编写第六章）和西安冶金学院陈书元同志（编写第五章一部分）；参加校阅的有丁培塘和冀春霖两同志。在编写过程中刘灵清，王国斌等同志参加了部分工作。

由于受编者政治和业务水平的限制，本书在选材和编写工作上难免有错误和不适当之处，深切期望读者提出批评与指正。

一九六一年四月

第一章 燃 烧 反 应

在冶炼中燃料除燃烧供给热能外，它还直接参与还原或氧化等冶金过程的反应。

在冶金过程中，通常用的固体燃料为焦炭，气体燃料为煤气（主要成分为CO与H₂）。

高炉或鼓风炉用的燃料是焦炭。在高炉中，焦炭不仅是作为燃料，而且也是还原剂。它与从风口鼓入的热空气相遇而燃烧。由于高炉总有过剩的固体碳存在以及高温的条件，根据化学热力学计算可知，燃烧产物中有大量的CO，形成了对铁矿石的还原气氛。由于高炉上部逸出的气体含有大量的CO，所以称之为高炉煤气。高炉煤气可以供给平炉作燃料。因此高炉不仅是燃料的消费者，而且也是燃料的生产者。

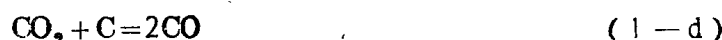
平炉用的燃料是煤气，它与预热的空气一起和平炉腔燃烧以供给平炉所需之热，其燃烧的产物含有CO₂、H₂O，过剩的氧及随空气带入的N₂，这种气体的混合物对平炉渣和钢液来说是氧化气氛。因此，燃烧过程除供给炉渣及金属以热能外（借火焰的辐射），还供给了平炉炼钢过程中所需要的一部份氧，以进行氧化熔炼。

总之，在火法冶金中，燃料的燃烧不仅是供给热能以达高温，而且还直接参加冶金过程的反应。因此，强化燃烧过程也是强化冶金过程的主要途径之一。

近年来，在高炉和平炉熔炼中富氧空气的采用受到了很大的注意。在高炉中，由于采用了富氧鼓风，使燃烧产物中无用的N₂气含量降低，故气相的还原能力增大；其次，燃烧时气相的量减少，在燃烧的区域产生更高温度，因而可以加入水蒸气，发生下列反应：H₂O + C = H₂ + CO（吸热反应），使气相中H₂含量增高，从而又进一步提高了高炉气相的还原能力。

在平炉中，采用富氧空气将使火焰温度升高和使气相氧化能力提高，从而强化了氧化熔炼过程。

固体碳的燃烧过程中，发生以下四个反应：



由于燃烧过程总会有H₂或水蒸气（如蒸气鼓风）参与，所以上面燃烧反应体系应考虑为C—H—O系，在此体系中除上面四个反应外至少还有：



在这里，我们没有考虑反应C + 2H₂ = CH₄等，这是因为在冶炼过程的煤气中CH₄含量很少，和在高温下CH₄不稳定之故。

一般说来，当平衡体系由m元素组成，共形成n个组元时，则此体系内共有n - m个独立反应。例如在上面所述的C—H—O体系中，其m = 3，即C，H，O；n

= 6; 即 $C, CO_2, CO, H_2, H_2O, O_2$ 。故独立反应数为: $n - m = 3$ 。即在上八个反应中, 只有三个是独立的, 其它五个只要由此三个反应相加减就可求得。

在上八个反应中, (1-a), (1-b), (1-g) 与 (1-h) 是很难进行实验研究的 (见本章 § 6, § 7)。而 (1-c), (1-d), (1-e) 与 (1-f) 则可以直接由实验加以研究, 已有甚为可靠的数据, 故在 C—H—O 系, 一般取 (1-c) (1-d) 与 (1-e) 或者 (1-c), (1-d) 与 (1-f) 作为独立反应。

为方便计, 下面将把上述反应按气相燃烧反应和固体碳燃烧反应来分别进行讨论。

(一) 气相燃烧反应

在冶金过程具有重要意义的气相燃烧反应主要是: CO 燃烧成 CO_2 , H_2 燃烧成 H_2O , 以及水煤气反应。

我们先对上述反应进行热力学分析, 然后再讨论动力学上的问题。

§ 1 一氧化碳的燃烧

一氧化碳是气体燃料中主要成分之一。在冶金中它的用途有二, 一是供给热能, 二是作为还原剂。其燃烧反应方程式为:



CO 燃烧反应的反应热与温度的关系式可以由热容量数据和基尔戈夫定律求得。

$$C_{P, CO_2} = 7.0 + 7.1 \times 10^{-3}T - 1.86 \times 10^{-6}T^2$$

$$C_{P, CO} = C_{P, O_2} = 6.5 + 1 \times 10^{-3}T$$

$$\Delta C_P = 2C_{P, CO_2} - 2C_{P, CO} - C_{P, O_2} = -5.50 + 11.2 \times 10^{-3}T - 3.72 \times 10^{-6}T^2$$

将上式代入基尔戈夫定律:

$$d(\Delta H) = \Delta C_P dT$$

积分, 并将上反应在 $298^\circ K$ 时 $\Delta H_{298} = -135300$ 卡之值代入即得:

$$\Delta H = -134156 - 5.50T + 5.6 \times 10^{-3}T^2 - 1.24 \times 10^{-6}T^3 \quad (1-1)$$

按式 (1-1) 计算所得结果如下:

T°K	1000	1500	2000	2500
ΔH , 卡	-135360	-133990	-132680	-132280

由上列计算数据可知, CO 燃烧反应的热效应随温度变化不大。

CO 燃烧反应的平衡常数 K_p 与温度的关系, 可以由热力学数据导出 (即不要任何有关化学平衡实验数据的方法)。从物理化学知道, 由热力学数据推导平衡常数与温度的关系有好些方法, 通常就有化学常数法, 能斯特近似式, 焓法等。由于焓法比按前二法计算所得结果更与实验值接近些, 所以当热力学数据充足时, 现在一般多用焓法, 下面就以近似焓法为例, 来推导 CO 燃烧反应的平衡常数与温度的关系式。

$$\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P dT$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P dT}{T}$$

設 ΔC_P 不隨溫度而變，且近似地可以利用 $\Delta C_{P,298}$ 代之，則得

$$\Delta F^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T\Delta C_{P,298} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right)$$

將 $\Delta C_{P,298} = 2C_{P,CO_2} - 2C_{P,CO} - C_{P,O_2} = 2 \times 8.73 - 2 \times 6.95 - 6.95 = -3.38$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2S_{CO_2,298} - 2S_{CO,298} - S_{O_2,298} = 2 \times 51.08 - 2 \times 47.32 - 49.03 = -41.5$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -135300 \text{ 卡}$$

代入上式，并由 $\Delta F^\circ = -RT \ln K_P$ 得

$$\lg K_P = \frac{29574}{T} - 9.08 - 0.74 \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right)$$

上式中之 $\left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right)$ 常以 $\varphi_{(T)}$ 表之，各溫度時之 $\varphi_{(T)}$ 值可由表查出。

$$\lg K_P = \frac{29574}{T} - 9.08 - 0.74 \varphi_{(T)} \quad (1-2)$$

除由熱力學數據推導 K_P 與溫度的關係式而外，通常還用由實驗數據加以整理而得的二項式：

$$\lg K_P = \frac{29502}{T} - 9.068 \quad (1-3)$$

$$\Delta F^\circ = -135000 + 41.50T \quad (1-4)$$

下表列有根據式 (1-2)，(1-3) 計算和由實驗所得的結果。

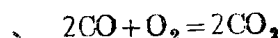
由計算結果可以看出，溫度升高， K_P 值降低；即隨着溫度的升高，氣相平衡組成中 CO 含量也增高。

平衡氣相的組成可

T°K	lgK _P		
	實 驗 值	按式 (1-2)	按式 (1-3)
1000	20.398	20.118	20.42
1600	9.430	8.760	9.37
2000	5.728	4.912	5.58
2600	2.412	1.342	2.28

計算如下。設 CO 燃燒體系中，最初為 1 克分子 CO ， $\frac{1}{2}$ 克分子 O_2 ，無 CO_2 。若平衡時剩下 α 克分子 CO ，則平衡氣相中必然有 $\frac{1}{2}\alpha$ 克分子 O_2 和 $(1-\alpha)$ 克分子的 CO_2 。平衡時總克分子數為：

$$\alpha + \frac{1}{2}\alpha + (1-\alpha) = 1 + 0.5\alpha$$



最初 1 $\frac{1}{2}$ 0

平衡时 $\alpha = \frac{1}{2} \alpha \quad 1 - \alpha$

平衡时的分压: $\frac{\alpha P}{1+0.5\alpha} \quad \frac{0.5\alpha P}{1+0.5\alpha} \quad \frac{(1+\alpha)P}{1+0.5\alpha}$

$$K_p = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}} = \frac{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}{\alpha^3 P}$$

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}{K_p P}} \quad (1-5)$$

若体系中最初只有1克分子CO₂，而无CO与O₂，并设α为CO₂的离解度，则同样可以得出式(1-5)。因此α代表双重意义：即平衡时未反应的CO克分子数或CO燃烧的不完全程度，和CO₂的离解度。

式(1-5)为一三次方程式，其解甚烦，故通常采用尝试法，即在某一给定温度和压力下，假设α值代入上式右边，看右边所得α值是否与所设的α值相符合，若符合则此α值即为所求之值。

由上式可看出，α值是随温度和压力而变的，温度升高，α值增大，即CO燃烧的不完全性随之增大。压力增大时，α值减少，燃烧反应趋于完全。下表与图1-1表示CO₂离解度随温度及压力变化的情形。

T°K	lgK _p	CO ₂ 的离解度, α		
		1气压	10气压	100气压
1000	20.398	2.06 × 10 ⁻⁷	9.27 × 10 ⁻⁸	4.31 × 10 ⁻⁸
2000	5.728	1.55 × 10 ⁻²	0.72 × 10 ⁻³	0.335 × 10 ⁻²
3000	0.95	0.441	0.244	0.131

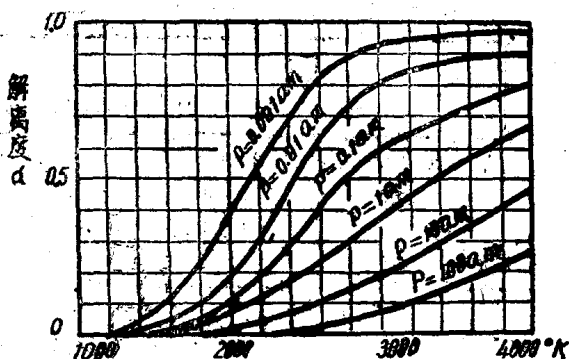


图1-1 CO₂之离解度与温度及压力的关系

当温度低于2000°K时，CO₂的离解度甚小，1-α ≈ 1，2+α ≈ 2，故式(1-5)可简化为：

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{2}{K_p P}} \quad (1-6)$$

若用富氧空气燃烧，则CO₂的α与气相平衡组成可按如下法计算：

以θ表示空气过剩系数，β表示富氧程度。

$$\theta = \frac{\text{实际空气量}}{\text{理论空气量}}, \quad \beta = \frac{\text{空气中含N}_2\text{量}}{\text{空气中含O}_2\text{量}}; \quad (\text{对于一般空气, } \beta = \frac{79}{21} = 3.76)$$

设体系中最初含有1克分子CO与 $\frac{1}{2} \theta$ 克分子O₂， $\frac{1}{2} \theta \beta$ 克分子N₂。燃烧后平衡

气相中显然有：(1-α)克分子的CO₂，α克分子CO， $\frac{1}{2} (\theta + \alpha - 1)$ 克分子