

高等学校教学用书

冶金原理实验

С. П. 费利波夫 著
И. П. 阿鲁森契耶夫

高等教育出版社

高等學校教學用書



冶金原理實驗

С. И. 費利波夫 著
П. П. 阿魯森契耶夫

丁翔高 王 鑑 譯
朱元凱 姜榮耀

高等教育出版社

本書系根据苏联国立黑色与有色冶金科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии) 出版的費利波夫 (С. И. Филиппов) 与阿魯森契耶夫 (П. П. Арсентьев) 合著的“冶金原理实验”(Экспериментальные работы по теории металлургических процессов) 一書 1955 年版譯出。

原書經苏联高等教育部审定作为冶金高等学校的教学参考書。

書內介紹了有关冶金原理的实验, 所提供的实验对于研究黑色金属和有色金属的冶炼过程很有帮助。其中较为复杂的实验能使讀者熟悉冶金过程的物理化学的研究方法, 和进一步掌握实验研究的技巧。

本書可作为高等学校学生的参考書, 也可以供开始进行科学研究的工作者們作为参考。

冶 金 原 理 实 驗

С. И. 費利波夫, П. П. 阿魯森契耶夫著

丁翔高 王鑑 朱元凱 姜榮耀譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇号

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四号)

京華印書局印刷 新华書店总經售

統一書号 15010·332 開本 850×1168 $1/32$ 印張 $3\frac{10}{16}$ 字數 85,000

一九五七年三月北京第一版

一九五七年三月北京第一次印刷

印數 0001—5,000 定價 (10) ¥ 0.55

目 录

前言

实验一	碳的气化反应	5
实验二	有固体碳参加的水煤气反应	12
实验三	碳酸盐和氧化物的分解	18
实验四	铁的氧化物的还原	22
实验五	铁在二氧化碳或水汽气氛中的氧化	29
实验六	硫化物的分解	33
实验七	硫化物的焙烧过程	39
实验八	氧化物还原动力学	42
实验九	铁矿石的还原性	51
实验十	金属氧化的动力学	54
实验十一	金属的蒸发过程	59
实验十二	铁和铜中的氧	63
实验十三	钢的脱氧	68
实验十四	钢中非金属夹杂的研究	73
实验十五	非均匀系统中化学反应平衡的研究	80
实验十六	气体在金属中的溶解度的研究	86
实验十七	熔融炉渣粘度的研究	91
实验十八	铁液中杂质氧化的动力学	99
附录		103
参考书目		114

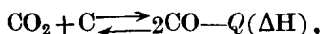
前 言

在本實驗指導書內敘述了研究冶金過程的理論和方法的許多實驗。無論在實驗方法方面或理論方面的材料都是按照由淺入深的順序逐步說明的。

書內開始所敘述的一些實驗中，包括黑色和有色金屬冶金原理課程的主要章節，後部的一些實驗介紹了科學研究的方法。每一個實驗都是一項小型的研究工作，要求實驗完成後得到一定的結果。簡短的敘述向讀者介紹了研究的規律性和一些實際知識。每個實驗所附的研究題目的複雜程度不同，對實驗準確度的要求也不同，這樣便有可能培養學生的獨立工作能力。

实验一 碳的气化反应

当燃料燃烧及制取发生炉煤气时，固体碳的气化反应有很大的实际意义。固体碳转变为一氧化碳气体或一氧化碳分解而析出碳是按下列可逆反应进行：



其平衡常数式如下：

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}.$$

因此，生成一氧化碳的反应进行时，热效应为负值，并且气体产物的克分子数目增加。这一事实就使得平衡将受到外界因素的影响。

按照平衡移动原则，温度升高，则使一氧化碳浓度增加；温度降低，则使平衡向相反的方向移动，即引起一氧化碳分解而生成沉积碳。但应注意，温度降低时反应的速度将减小，为达到平衡就需要较长的时间。

在较低温度(400—600°)下，一氧化碳分解而析出沉积碳的反应是以很小的速度进行，若用接触剂可使过程加快。铁、镍、钴皆可作为接触剂。最活泼的接触剂是从铁的氧化物新还原出来的铁。

在高炉冶炼的条件下，一氧化碳的分解反应，对矿石的强度及耐火材料的强度是有害的，但这个反应也有有利的作用，例如，在铁的渗碳过程中便能起有利的作用。

已经确定，金属盐类对碳和二氧化碳的相互作用的反应也具有活化作用。

当一氧化碳的生成反应进行时，相伴发生气体克分子数的增加。因此，降低反应气体的压力，平衡向一氧化碳含量增加的方向移动，而增加体系内的压力就使一氧化碳浓度减少（圖 1）。

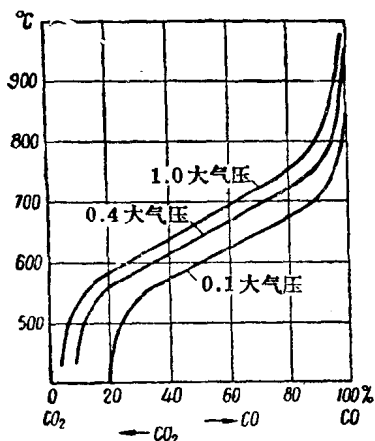


圖 1. 在不同压力下，碳的气化反应平衡曲线。

因此，升高温度和降低压力能促使碳的气化更加完全。反应的热效应和气相组成随着碳的晶形不同而有变动。

大家知道，碳的种类有金刚石和石墨。气化反应最合适的材料是碳黑。碳黑是一种细晶的石墨，高度分散的石墨有附加的表面自由能，因此，在平衡气相中有较高含量的一氧化碳。

当碳以碳化物的结合状态或组成固溶体而存在时，碳的气化反应也有其应当的平衡状态。当然，在这种情况下，固相中碳原子的结合情形对平衡状态也有影响。

按照相律，两相两成分的气化反应的平衡状态有两个自由度。

$$C = 2 + 2 - 2 = 2.$$

温度和压力是独立变量，由独立变量可以确定气相中一氧化碳的平衡浓度。

完备的平衡图形应在空间描绘，空间内某一个平面上任意的点皆表示气相成分与温度及压力的关系：

$$N_{\text{CO}} = f(t^{\circ}, P).$$

通常固定一个变量，则在平面上作图得到碳的气化反应平衡的等压线或等温线。

实验方法与仪器装置

研究非均匀相系统平衡的循环方法是实验研究碳的气化反应平衡的基础。这个方法的实质就是使气相不断地在凝聚相上循环,直到建立平衡状态,然后进行分析反应的产物。

下面提出的装置(以两种实验方案进行的)是根据稍加改变和简化了的循环方法进行操作的。

将原来由纯二氧化碳组成的气相,反复地从一个容器压入另一个容器,这样使气体经过灼热的碳层。按第一种方案实验时,可以用电动气体分析器不断地分析气体的组成,若是按第二种方案进行实验,可以定时收集气体试样在相应的吸收瓶中进行分析。

在一定温度下如气体的组成不再改变,这就表明反应已经达到平衡。

这种循环是依靠与水管或水准瓶相连接的换向阀的作用,使水经由换向阀周期地注满两个容器而进行的。当一个容器正在进水时,另一个容器就在放水。水流出的速度应控制在使体系内的压力保持恒定,按照开口水银压力计的示数读出体系的压力。

大家知道,二氧化碳能部分溶解于水中。为了减少二氧化碳在水中的溶解,可以在容器的水面上用矿物油作成隔绝层。也可以用硫酸或氯化钠溶液代替水管的水,这样就还需要两个辅助瓶;一个盛溶液,另一个放在出口的下方,轮流更换两瓶的位置。

仪器(图2和图3)是由两个相同的容器4和5(容量400—500毫升)及装有活性碳的反应磁管6组成。

为了加速二氧化碳与碳的相应作用,可以在碳上加少量的苏打。装入的碳量应使其对比于气相有过剩。用电阻炉9加热反应管。炉温用附有高温表10的热电偶测量。

容器4和5的上部有安全罩,经三通阀1和2与反应管相连

接, 1 和 2 可以使二氧化碳进入仪器和放出气体到洗瓶中。

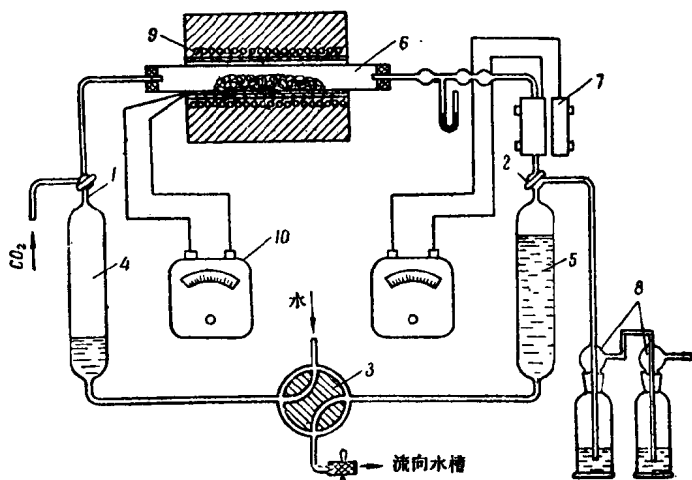


圖 2. 研究气化反应的装置(第一种方案)。

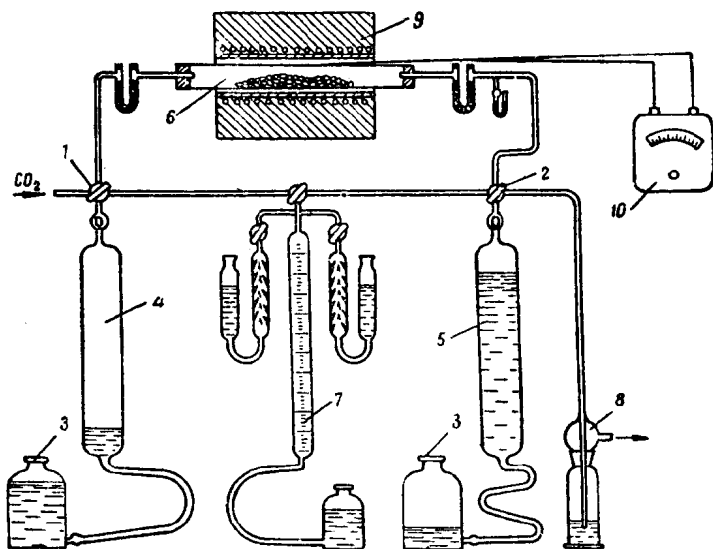


圖 3. 研究气化反应的装置(第二种方案)。

在第一种方案的裝置中，是用直接連接在循環系統上的电动气体分析器 7 来分析气体；在第二种方案的裝置(圖 3)中，是將气体試样吸到 25 毫升的量气管 7 內，首先把气体試样赶到盛有苛性碱溶液的吸收瓶中使之吸收二氧化碳，然后再赶到盛有氯化亞銅氨溶液的吸收瓶中使之吸收一氧化碳。利用四通閥或充滿了水的水位瓶 3 把容器 4 和 5 注滿水。圖上画出的四通閥的截面圖是放大的。在系統上，即紧鄰反应管 6 的兩端各按上一个裝有氯化鈣的干燥管以吸收水汽。

电动气体分析器

电动气体分析器(圖 4)的工作原理是根据各种純气体及其混合物的导热性不同。

在多数情况下，混合气体的导热性与其組成成分的导热性及各成分的濃度之間具有簡單的关系，即可以按加和性法則来决定混合气体的导热性。

测定气体的导热性就是测定在欲测气体中因通电而發热的鉑絲的电阻。

混合气体的导热性愈低，由鉑絲向圓柱形小室的壁散热愈困难，因而鉑絲很快被加热，鉑絲电阻就增加。

在一定的电流强度下，鉑絲的电阻就作为鉑絲周圍气体导热性的量度。

电动气体分析器由两个金屬圓柱体構成，每个圓柱体内又有两个裝有鉑絲的小室。有一对小室其中充滿欲测气体，另一对小

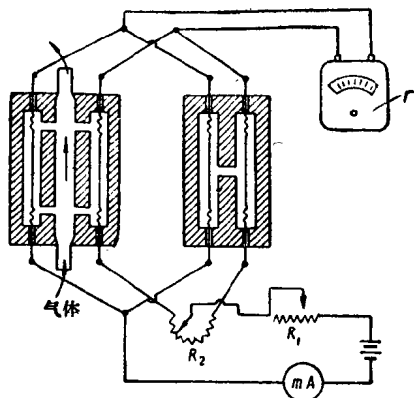


圖 4. 电动气体分析器。

室是空气。把小室内的铂丝连接在电阻桥上，则气体组成的变化，可以由檢流計 I' (圖 4) 指針的偏轉示出。

仪器預先借組成混合物的各成分的純气体加以刻度，在本实验中，就是分別用一氧化碳及二氧化碳通过仪器时而測定其电阻。

为此目的，先讓純一氧化碳通过电动气体分析器，利用可变电阻 R_2 ，使檢流計的指針位置为零。然后通純二氧化碳并記下檢流計指針的最大偏轉。对这两种气体的混合气体，檢流計的示数將按二氧化碳的濃度而成比例地在零和最大偏轉之間变化。当仪器操作时，借助于可变电阻 R_1 維持綫路中恒定的电流强度（等于 335 毫安）。

电动气体分析器仅在測量时才予接通。

实验步骤(第一种方案的裝置)

用螺絲夾关闭出水管（参看圖 2），借助于閥門 1 和 2 使反应管 6 与容器 4 和 5 切断。謹慎地从水管放水，旋轉換向閥 3，輪流地將水注滿 4 和 5 直到容器的上部。

然后利用閥門 1，以不大的速度通入二氧化碳經過整个仪器 15 分鐘。此后，將水自容器 4 排出而用二氧化碳充滿之。

將閥門 1 和 2 轉到这样的位置，使二氧化碳不能进入仪器也不能到洗瓶去，而使两个容器 4 与 5 只与反应管相通。把管式电爐通电，將装有碳的反应管加热到实验所需的溫度，并且在电动气体分析器示数未記錄前，維持此溫度不变。

定时地把換向閥向左或向右旋轉 90° ，使水流入兩容器中的一个，同时水就从另一容器流出，这样保証气体在碳上的循环。

將水注入容器应很緩慢并使其与另一容器水的排出速度相当（以出水管上的螺絲夾控制），維持系統內压力一定。

經過 10 分鐘，使电动气体分析器通电，將气体自容器 5 放出，

由下而上地經過电动气体分析器,观察电动气体分析器示数。

当气体再一次通过气体分析器时,若檢流計 I 的指針位置恒定,就表示在該溫度下已建立平衡;記下指針的位置。把檢流計的示数按校正曲綫換算成气体成分百分数。对各指定溫度都按上述操作步骤作一遍。

应当注意,随着溫度升高气相的体积就要增加,这就使循环困难。因此把过剩的气体經洗瓶自仪器放出,而保留的气体量应使一个容器为水所充滿时另一容器为气体所充滿。在实验开始前应很好地掌握換向閥 3 的操作。

实验步骤(第二种方案的裝置,参看圖 3)

旋轉閥門 1 和 2,使反应管 6 与容器 4 和 5 切断,而使容器与大气相通。利用水位瓶將兩容器注滿水以赶出容器內的空气。

然后利用閥門 1,以不大的速度通入二氧化碳經整个仪器达 15 分鐘。同时必須赶除閥門 1 和 2 之間的連接管內的空气。再以二氧化碳充入容器 4 半瓶使其中的水流到水位瓶去。

除容器 5 外,用二氧化碳充滿整个系統,再把二氧化碳的来源关闭。用閥門 1 使容器 4 与反应管接通,然后,用閥門 2 使反应管与容器 5 接通。

为了測定自系統排除空气的完全程度,应收集气体試样于量气管 7 內,分析其二氧化碳含量。

將管式爐通电,加热反应管至指定溫度。用电阻器或自耦变压器保持爐溫恒定。在沒有达到恒定溫度时,就利用水位瓶,將气相自一个容器压入另一容器,如此保証在灼热的碳上有不断循环的气体。

在到达实验溫度后每隔 10—15 分鐘,自体系采集分析气体試样。

为此目的,經閥門 1 及量气管 7 的閥門收集混合气体于 25 毫升的量气管內。需將量气管內殘气清洗后才能进行分析气体。因此在每次分析前,应先收集兩次气样到量气管,再經閥門 2 及洗瓶 8 將气体从量气管中排到大气去,然后再进行分析。

分析时首先在盛有氯化亞銅氨溶液的吸收瓶中吸收混合气体中的一氧化碳,然后在盛有苛性碱溶液的吸收瓶中吸收二氧化碳。

如在吸收以后尚殘留若干气体,这部分應該是氮气,应自气体試样的总体积內扣除。

气相的組成不随時間而改变,也就是历次分析的气相組成均相同,即可据以判断在实验溫度下,体系已达平衡状态。

实验目的

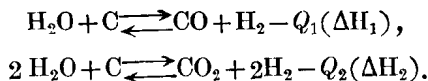
1. 繪制电动气体分析器校正曲綫(按第一种方案进行实验)。
2. 間隔一定時間,測定气相的組成。
3. 繪制气相組成随時間变化的曲綫,并确定在实验指定的溫度下的平衡气相組成。
4. 比較实验数据和碳的气化等压綫(参看圖 1)上的数据。

实验二 有固体碳参加的 水煤气反应

水蒸汽通入煤气發生爐內,便發生碳与水蒸汽的相互作用。这种作用,能够改善煤气成分;同时,在發生爐內能够保持一定的热制度。

当高爐用蒸汽鼓風时,在爐缸內也發生类似的作用。

水蒸汽与碳的相互作用,按下列的兩個可逆反应进行。



反应进行的结果，乃是碳被水蒸汽的氧所氧化，而氢气成为游离状态的氢分子。就碳的气化效率和获得高热值的气体燃料或高度还原性气体而言，第一个反应比第二个反应要好些。第一个反应同时产生一氧化碳和氢气。

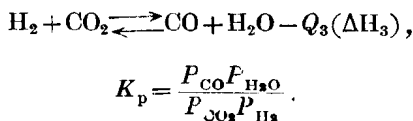
按照平衡移动原则，这两个反应都是负的热效应可证明随着温度的升高，平衡向增加氢含量的方向移动。

从热效应的绝对值来看，第一个反应热效应的绝对值比将碳氧化到二氧化碳反应的热效应的绝对值大些。这一点表明在较高的温度下，更有利于形成一氧化碳和氢的反应。

相反地，在较低的温度下，第二个反应一定得到发展。增加压力显示相反的作用，它会阻碍碳的氧化反应比较完全地发展。

这两个反应同时进行的结果，就得到由 CO 、 CO_2 、 H_2 及 H_2O (气) 所组成的气相。

我们可用水煤气反应平衡的观点来讨论上述混合气体的状态。将上面两个反应相减，我们得到：



水煤气反应的平衡常数在一定温度下为一定数值，它与反应的最終的各种气相成分相符合。

各种气体的浓度或部分压力的变化，由下式决定：

$$K_p \cdot \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}.$$

在平衡气相中，一氧化碳与二氧化碳的部分压力之比，可以有不同的比值；但这些数值皆与混合气体中其他两个气相的部分压

力之比有一定的比例关系。

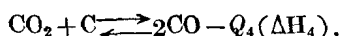
該比例数值的大小，与二氧化碳及水蒸汽的稳定性，有着密切的关系。它可以用水煤气反应的平衡常数的数值表示。

当温度为 820°C 时， $K_p=1$ ；因此，

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}.$$

上述气体部分压力比的等式，是由于在该温度下，氢和一氧化碳对于氧的化学亲和力相等的结果。

应当着重指出，在我们所研究的系统中，会发生水煤气反应平衡受到一定限制的特殊情况。这些限制是由碳所引起的；即有固体碳存在的系统中，又会发生另外一个局部的碳的气化反应的平衡



这个反应的平衡气相成分与反应系统的温度和压力有关，并取决于平衡常数

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}.$$

因此，碳与水蒸汽相互作用的结果，可认为是水煤气反应及碳的气化反应的综合反应。在一定温度及一定压力下，二氧化碳与一氧化碳的部分压力比值是一个常数。因此限制了碳要符合于碳的气化反应规律。二氧化碳与一氧化碳的部分压力比值一定，也就决定了完全符合于水煤气反应的水汽与氢气的部分压力比值。

存在于系统中的碳及其气化反应的进行，引起了压力对水煤气反应平衡的影响。

同时，碳的气化反应加强了温度的影响；当温度增加时，有碳存在时的水煤气反应，其一氧化碳的增加比无碳存在时水煤气反应所增加的一氧化碳量为多。

实验方法及仪器装置

研究平衡的动力学的方法为本实验的研究基础。

將水蒸汽以較小的流速通过灼热的碳層，以保証水蒸汽与碳充分地發生作用。水蒸汽与碳相互作用所获得的气体混合物，使之通过冷凝器；水汽在冷凝器中凝結。再分析剩余气体中的一氧化碳、二氧化碳及氫的含量。

实验仪器装置如图 5 所示。

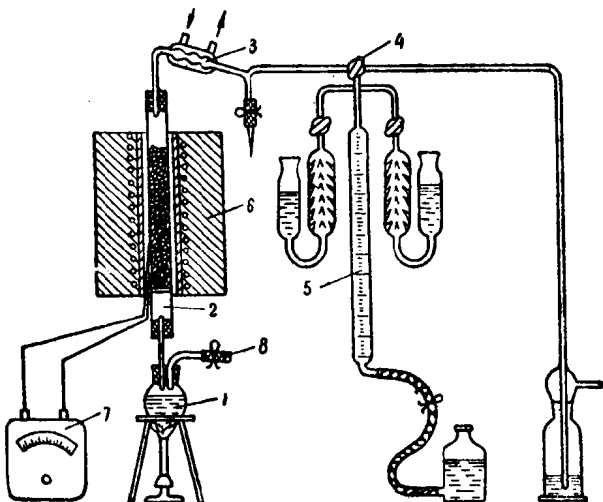


图 5. 有碳参加的水煤气反应的实验仪器装置图。

粗頸燒瓶 1 半盛以水，与反应磁管 2 相連結。在磁管内裝砌耐火材料的格子，在格子上裝入小塊的木炭。磁管的上端連結一小的冷凝器 3，在冷凝器的另一端有排水管及导气体进入分析器的枝管裝置。三通閥門 4 可使气体混合物进入量气管 5 以进行分析或使之經過洗瓶放出。量气管和兩個吸收瓶相連，這兩個吸收瓶中一个盛有苛性鈉溶液、另一个盛氯化亞銅的氨溶液。

用小火焰的噴灯加热燒瓶 1 中的水，使获得連續不断地具有較小速度的水蒸汽。

裝有木炭的磁管，在管式电爐 6 中加热。电爐电路上串接着变阻器。

用热电偶 7 測量溫度，以变阻器或自耦变压器控制溫度的变化。

实验步骤

实验开始前，用螺絲夾关闭安全閥 8。以水准瓶使量气瓶 5 内氯化鈉溶液充滿到最高的刻度。用夾子夾紧量气管下端的橡皮管。將閥門 4 調整到适当的位置，使气体产物能进入量气管或經過洗瓶放出。

当去掉夾子时，用閥門 4 使反应管只与出口处的洗瓶連通。

然后接通管式电爐的电路，加热盛有木炭的磁管，使之达到指定的溫度。

同时用水以較小的流速通入冷凝器。

爐溫达到約 600°C 时，將燒瓶 1 中的水加热到接近沸点，然后在整个实验期間都以小的火焰加热，維持气体通过洗瓶的速度約为每秒 1—2 个气泡。加热时，不可使燒瓶中的水發生沸騰。

將爐溫逐漸升到指定的溫度 ($800-820^{\circ}$)，利用变阻器或自耦变压器控制該溫度在整个实验期間保持不变。

当达到实验指定的稳定溫度及規定的气流流速后，使反应进行 20 分鐘，吸取气体样品。这时，可取去量气瓶下端的夾子，以很慢的速度吸入适当体积的气体，用水准瓶再排出之。这样重复操作 3—4 次。

以后用上述同样的方法吸取 25 毫升的气体进行分析。气体吸入量气瓶后，改变閥門位置 4 使爐内气体只經過洗瓶即放入大气。