

自编实验指导书（2019-2020-2~2020-2021-1 学期）

2017 级冶金工程专业

# 《实 验 指 导 书》

编写人：朱奎松、张树立（排名不分先后）

编 辑：杨 成

钒钛学院实验教学中心

2020 年 9 月

## 目录

有色冶金综合实验 .....	3
实验 1 电积与电解 .....	4
实验 2 锡精矿的还原熔炼.....	8
实验 4 有机溶剂萃取分离镍、钴 .....	14
实验 5 配掺法制备铝硅合金.....	17
实验 6 高炉瓦斯泥自还原提取锌和铁的实验 .....	19
冶金物化实验 .....	21
实验 1 碳酸钙分解动力学参数的测定 .....	22
实验 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 碳还原反应历程分析 .....	26
实验 3 高炉瓦斯灰加热过程中平衡物相分析 .....	30
实验 4 普通铁矿石高炉冶炼渣溶化性分析.....	33
实验 5 铁精矿碳还原中真空度影响分析.....	36
实验 6 钛矿酸解试验 .....	39
实验 7 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛光催化性能测试.....	42
冶金工程虚拟仿真 .....	44
实验 1 非高炉炼铁数值模拟仿真 .....	45
实验 2 二维圆管流动 .....	54
实验 3 混合器数值模拟仿真.....	69

# 有色冶金综合实验

# 实验 1 电积与电解

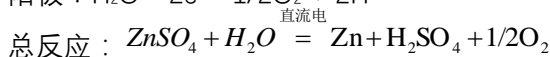
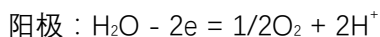
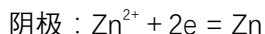
## (8 学时)

### 一、实验目的

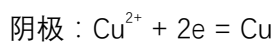
- 1、通过硫酸锌溶液电积实验过程，了解与电积过程有关的仪器设备及操作。
- 2、掌握稳压稳流电源的应用以及电流效率、电能消耗的测试与计算。
- 3、理解电积与电解的区别。

### 二、实验原理

硫酸锌溶液通过不溶阳极电解的方法从中提取锌。采用的阳极板为铅银（1%Ag）合金板，阴极板为铝板，以酸性硫酸锌溶液作电解液。当通以直流电时，阴、阳极发生以下电化学反应：电积：



电解提铜的电极反应：阳极： $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{2+}$



### 三、仪器和药品

仪器：电子天平，恒温水浴锅，直流稳压稳流电源，烧杯，玻璃棒，电解槽等，铝阴极，石墨阳极，铜阳极，砂纸（180目~1200目各20张），塑料夹子（50个），水银温度计。

药品：硫酸锌、硫酸、硫酸铜

### 四、实验方法和步骤

#### （一）锌的电积过程

##### 1、电解液的配制

首先配制 300mL 电解液，其电解液是按照含硫酸锌 0.75-0.8mol/L，硫酸 1.0mol/L 的比例配制，然后放入恒温水浴锅中加热到 35-40℃。

##### 2、计算电流强度

先将铝阴极置于天平称重并记下重量，然后将铝阴极放入电解槽内，取出测量其浸入溶液的实际尺寸并计算面积，再根据已确定的阴极电流密度  $D_k=300-400\text{A}/\text{m}^2$  计算出所需电流强度。

##### 3、接线

将直流稳压稳流电源、电解槽、阴、阳极等仪器联结好，阴极接稳压稳流电源黑旋钮，

阳极接红色旋钮，极距 4-6cm。

#### 4、数据记录

待电解液加热到 35-40℃时，通电，迅速调节电流，使其与计算的电流相接近，并记下通电起始时间、电流强度及槽电压。

#### 5、电积

电解进行 50 分钟实验结束，关闭所有电源，同时取铝阴极置于蒸馏水中浸泡 5 分钟，以除去硫酸盐结晶，然后放入烘箱烘干（20min）再取出称量，记下电解后阴极的重量。

### **（二）铜的电解过程**

#### 1、电解液的配制

配制 300mL 电解液，其电解液是按照含铜 40-50g/L，硫酸 160-200g/L 的比例配制，然后放入恒温水浴锅中加热到 50-60℃。

#### 2、计算电流强度

先将铜阳极、铝阴极置于天平称重并记下重量，然后将铝阴极放入电解槽内，取出测量其浸入溶液的实际尺寸并计算面积，再根据已确定的阴极电流密度  $D_K=220-260A/m^2$  计算出所需电流强度。

#### 3、接线

将直流稳压稳流电源、电解槽、阴、阳极等仪器联结好，阴极接稳压稳流电源黑旋钮，阳极接红色旋钮，极距 4-6cm。

#### 4、数据记录

待电解液加热到 50-60℃时，通电，迅速调节电流，使其与计算的电流相接近，并记下通电起始时间、电流强度及槽电压。

#### 5、电解

电解进行 20 分钟实验结束，关闭所有电源，同时取铜阳极、铝阴极置于蒸馏水中浸泡 5 分钟，以除去硫酸盐结晶，然后放入烘箱烘干（20min）再取出称量，记下电解后阳极、阴极的重量。

### 五、实验注意事项及安全操作规程

1、线路联结必须严格按操作步骤进行，经检查后方可通电。

2、实验过程中，不得任意摆弄仪器开关、旋钮以及各接触点，以免造成接触不良影响实验。

3、如遇仪器设备发生故障或因接触不良而引起断电，应立即报告老师，认真检查原因及时处理。

### 六、实验结果的处理

(一) 锌的电积

1、技术条件

温度\_\_\_\_\_C° ;阴极面积\_\_\_\_\_m<sup>2</sup> ;阴极电流密度\_\_\_\_\_A/m<sup>2</sup> 极间距\_\_\_\_\_cm ;

电解液配制：七水硫酸锌\_\_\_\_\_g, 1+1 硫酸\_\_\_\_\_mL。

2、电解前后铝阴极重量变化

	电解前重 (g)	电解后重 (g)	增重 (g)
铝阴极			

3、电解过程记录

时间	电流 (A)	槽电压 (V)	现象

(二) 铜的电解

1、技术条件

温度\_\_\_\_\_C° ;阴极面积\_\_\_\_\_m<sup>2</sup> ;阴极电流密度\_\_\_\_\_A/m<sup>2</sup> 极间距\_\_\_\_\_cm ;

电解液配制：五水硫酸铜\_\_\_\_\_g, 1+1 硫酸\_\_\_\_\_mL。

2、电解前后极板重量变化

	电解前重 (g)	电解后重 (g)	重量变化 (g)
铜阳极			
铝阴极			

3、电解过程记录

时间	电流 (A)	槽电压 (V)	现象

(三) 计算

按下列公式计算电流效率与电能消耗 W：

电流效率  $\eta$  = 实际析出金属量 / 理论析出金属量 × 100%

式中：理论析出金属量 = 电流强度 (A) × 电积时间 (h) × 电化当量 (g/A·h)

(已知锌的电化当量  $q$  为 1.2195g·A<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>，铜 (II) 的电化当量  $q$  为 1.186g·A<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)

$$\text{电能消耗 } W = \frac{\text{实际消耗的电量}}{\text{析出锌产量}} = \frac{E}{q \cdot \eta} \times 1000 = 820 \frac{E}{\eta} \quad \text{kWh/t}$$

七、实验报告要求

1. 写出实验目的、实验仪器药品、实验原理、实验步骤及实验注意事项。
2. 计算出硫酸锌电积的电流效率和电能消耗，粗铜电解的电流效率和电能消耗（须包含详细的计算过程）。
3. 分析实验误差的原因及提高实验准确度改进措施。
4. 完成思考题。
5. 装订顺序：
  - (1) 实验目的、实验仪器药品、实验原理、实验步骤及实验注意事项
  - (2) 原始记录
  - (3) 数据处理及误差分析
  - (4) 思考题

#### 八、思考题

- 1、在湿法冶金中，电积与电解在概念上有何不同，如何区别，指出它们之间的不同处？
- 2、影响电锌质量的关键元素是什么？其主要来源是什么？怎么减小其影响？

## 实验2 锡精矿的还原熔炼

(8 学时)

### 一、实验目的

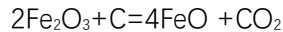
- 1、通过实验验证锡精矿还原熔炼的基本原理。
- 2、掌握在高温箱式电阻炉中坩埚进行熔炼的操作。
- 3、掌握熔炼的简易配料计算。

### 二、实验原理

锡精矿中的锡主要呈  $\text{SnO}_2$  形态存在，加入还原剂进行熔炼时， $\text{SnO}_2$  按下列反应还原生成金属锡：



锡精矿中所含杂质（如 Cu、Pb、As、Sb、Bi 等）的氧化物较  $\text{SnO}_2$  易于还原，在较低温度和较弱的还原气氛下，便被还原而入粗锡中，这些杂质在精矿中的含量不高时，所需的还原剂数量也不多。锡精矿中含铁较高，呈  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形态存在，还原熔炼时多数变成  $\text{FeO}$  入渣，也有部分被还原入粗锡。还原强度大，熔炼温度高，炉渣酸度低时，还原出来的铁量就增多，为避免大量的铁被还原出来，必须控制还原剂的用量不要太多少（一般过量系数不大于理论量的 30%），同时还根据需要添加石英作溶剂，使  $\text{FeO}$  和  $\text{SiO}_2$  结合成较稳定的  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ，难于还原而保留在炉渣中。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的还原反应：



生产实践证明，炉渣酸度过低，不仅铁易还原，而且锡会和渣中碱性组分形成锡酸盐（ $\text{MeOSnO}_2$ ）使渣含锡升高，反之，若渣的酸度过高，则锡又会和  $\text{SiO}_2$  形成  $\text{SnOSiO}_2$  入渣，造成锡的损失。因此，配料时渣的酸度就选择适应，以利熔炼的正常进行，获得较高的回收率。

### 三、仪器和药品

仪器：箱式电阻炉（最高温度大于  $1200\text{C}^\circ$ ）、坩埚、研钵、天平等

药品：锡精矿、 $\text{SnO}_2$ 、石墨粉、石英砂、三氧化二铁等

### 四、实验方法和步骤

- 1、配料计算（锡精矿含  $\text{SnO}_2$  75%， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  20%， $\text{SiO}_2$  5%）

配料取锡精矿 50g，为简化计算，设精矿中铁全部入渣，还原剂（炭粉）用量按总还原反应式进行计算，各组分别按过量 10%、20%、30%称取还原剂。石英加入量按硅酸度  $K=1$  计算。



3、热力学计算和配碳量计算；

4、称量

按配料计算结果，分别称取锡精矿、石英砂、炭粉量及坩埚重量，记入实验记录表中。  
将试料倒入瓷碾钵中混合均匀，装入坩埚内，作好标识，加盖。

5、还原熔炼

待电炉温度升达 800C°时可进炉，记下进炉时间和温度，并关闭炉门通电继续升温。待炉温达 1200C°时，记下时间，保温 30 分钟，到时记下终温、时间，停电。

6、取样称重

待炉温自然降到 900C°以下时，开启炉门，取出坩埚，温度降低后慢慢用水冷却，全冷后称重记下总重。打碎坩埚，取出粗锡称重，观察炉渣断面颜色，将全部数据记入实验记录表中。

### 五、实验注意事项及安全操作规程

1、本实验为高温实验，在实验过程中一定要注意安全，特别时开炉门放取炉料时一定要注意离炉门不能太近，且夹取坩埚时一定要小心。

2、电炉升温时间较长，应在上课前提前开始升温。

3、实验完成后，应打扫实验室卫生，整理实验室，经老师同意后方可离开。

### 六、实验结果的处理

(一) 原始记录

1、SnO<sub>2</sub>\_\_\_\_\_g；炭粉过量\_\_\_\_\_%，\_\_\_\_\_g；Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_\_\_\_\_g；  
石英砂\_\_\_\_\_g；坩埚\_\_\_\_\_g，总重\_\_\_\_\_g。

2、还原熔炼

时间 (min)			
温度 (C°)			

3、还原后坩埚总重\_\_\_\_\_g，粗锡\_\_\_\_\_g。

(二) 计算

设锡精矿中铁全部入渣，试计算粗锡得率。

$$\text{锡}\% = \frac{m_{\text{粗Sn}}}{m_{\text{理Sn}}} = \frac{m_{\text{粗Sn}} \times 150.69}{m_{\text{SnO}_2} \times 118.71} \times 100\%$$

$m_{\text{粗Sn}}$ ——还原后获得的粗Sn量(g)

$m_{\text{理Sn}}$ ——锡精矿中的理论Sn量(g)

$m_{\text{SnO}_2}$ ——锡精矿中的SnO<sub>2</sub>量(g)

2、设锡精矿中铁全部被还原成 FeO 入渣，炭粉全部参与反应，试根据还原前后的质量差计算锡精矿的还原度。

$$m_o = m_1 - m_2 - m_c$$

$$\text{锡精矿的还原度} = \frac{m'_{\text{实Sn}}}{m_{\text{理Sn}}} = \frac{m_o - m_3}{m_{\text{理O}}} = \frac{m_o - m_3}{m_{\text{SnO}_2} - m_{\text{理Sn}}}$$

$m_o$ ——反应后减少的氧质量(g)

$m_1$ ——反应前的总质量 (g)

$m_2$ ——反应后的总质量 (g)

$m_c$ ——反应前称量的炭粉质量 (g)

$m'_{\text{实Sn}}$ ——实际还原后得到的Sn量(g)

$m_{\text{理Sn}}$ ——锡精矿中的理论Sn量(g)

$m_3$ ——锡精矿中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 还原成 $\text{FeO}$ 减少的氧质量 (g)

$m_{\text{理O}}$ ——锡精矿中的理论氧量(g)

$m_{\text{SnO}_2}$ ——锡精矿中的 $\text{SnO}_2$ 量(g)

## 七、实验报告要求

1. 写出实验目的、实验仪器药品、实验原理、实验步骤及实验注意事项。
2. 设锡精矿中铁全部入渣，试计算粗锡得率和锡精矿的还原度。(须包含详细的计算过程)。
3. 分析实验误差的原因及提高实验准确度改进措施。
4. 完成思考题。
5. 装订顺序：(1) 实验目的、实验仪器药品、实验原理、实验步骤及实验注意事项  
(2) 原始记录  
(3) 数据处理及误差分析  
(4) 思考题

## 八、思考题

- 1、还原强度对锡精矿的还原有什么影响？
- 2、传统的锡冶炼为二段熔炼法，为什么要进行二段熔炼？
- 3、目前锡铁分离较好的方法是什么？

### 实验3 锌焙砂制备硫酸锌 (8学时)

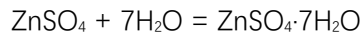
#### 一、实验目的

- 1、了解从粗硫酸锌溶液中，除去铁、铜、镍、和镉等杂质离子的原理和方法。
- 2、进一步提高分离、纯和制备无机物的实验技能。

#### 二、实验原理

硫酸锌是合成锌钡白的主要原料之一。它是由锌精矿焙烧后的锌焙砂或其它含锌原料，经过酸浸、氧化、置换和再次氧化等化学反应，除去杂质后得到的。

本实验以锌焙砂为原料，除了含 65%(m)左右的 ZnO 外还含有铁、铜、镉、钴、砷、锑和镍等杂质。在用稀硫酸浸取过程中，锌的化合物和上述一些杂质都溶入溶液中。在微酸性条件下，用 KMnO<sub>4</sub> 将 Fe<sup>2+</sup> 氧化为 Fe<sup>3+</sup>，其中 As<sup>3+</sup> 和 Sb<sup>3+</sup> 随同 Fe<sup>3+</sup> 的水解而被除去。Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 等杂质用锌粉置换除去（除 Co<sup>2+</sup> 和二次氧化步骤本实验省略）。经净化后的溶液蒸发浓缩，制得硫酸锌晶体。



#### 三、仪器和药品

仪器：天平、温度计、电炉、镊子、刷子、广口瓶、烧杯、精密 pH 试纸、抽滤瓶、蒸发皿等

药品：

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(3mol/L)：180mL 浓硫酸稀至 1000mL

KMnO<sub>4</sub> (0.1mol/L)：100mL

KSCN (20%(m))：100mL

Na<sub>2</sub>S (5%(m))：100mL

NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O(2mol/L)：13.5mL 浓氨水稀至 100mL

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3%(m))：3mL 溶于约 100mL 水中

丁二酮肟(1%(m))：1g 溶于约 100mL 水中

锌焙砂，ZnO，NaBiO<sub>3</sub>(s)，锌粉，

HCl：0.3 mol/L

#### 四、实验方法和步骤

1、浸出：称取 10.0g 锌焙砂于烧杯中，加入约 15mL 水，再加入所需量的 3mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(比理论量多加 3mL)。加热反应 40min，分离除去不溶物。

2、净化：加热上述溶液至近沸，用少量 ZnO 调节溶液的酸度到应控制得 pH 值(用精密 pH 试纸检查)，滴加 0.1mol/LKMnO<sub>4</sub>使溶液呈现浅红色。取清液检验 Fe<sup>3+</sup>除尽后，再加热溶液至沸数分钟(如果 KMnO<sub>4</sub> 过量太多，可滴加 3%(m)的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 至溶液刚褪色)。取清液检验 Mn<sup>2+</sup>除尽后，过滤。溶液加热至 333-343K，加入少量锌粉，搅拌 7-8min，取清液检验 Ni<sup>2+</sup>除尽后，再取几滴清液，滴加到 0.5mL0.3mol/L 的 HCl 溶液中，再滴加 Na<sub>2</sub>S 水，若无黄色沉淀说明 Cd<sup>2+</sup>也除尽，过滤。

3、浓缩结晶：将溶液蒸发浓缩，冷至室温，抽干，称重。

4、产品质量检验：定性检验：取约 1g 产品溶于 5mL 水中，分别检验 Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>是否存在，说明产品的纯度。

## 五、实验注意事项及安全操作规程

- 1、ZnO 及锌粉的加入要控制好速度及量。
- 2、用 ZnO 调节 pH 值至 5-5.4 (约需 30min、用精密 pH 试纸测量)。
- 3、浸出与净化过程中注意适当补充少量水。
- 4、除 Fe<sup>2+</sup>时要严格控制 KMnO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的用量。
- 5、所有过滤可用抽滤；除最后一步冷却后再抽滤外，其余各步都趁热抽滤。
- 6、第 2 步过滤时可能有 Fe(OH)<sub>3</sub>透滤，透滤的 Fe(OH)<sub>3</sub>可在后继步骤再除。

## 六、实验结果的处理

### 1、原始记录

(1) 锌焙砂 \_\_\_\_\_g, 3mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> \_\_\_\_\_mL

(2) 检验

检验	试剂	现象
Fe		
Mn		
Ni		
Cd		

(3) 产品 ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O \_\_\_\_\_g。

### 2、计算

七水合硫酸锌理论产量和产率。

## 七、实验报告要求

1. 写出实验目的、实验仪器药品、实验原理、实验步骤及实验注意事项。
2. 计算七水合硫酸锌理论产量和产率（须包含详细的计算过程）。
3. 分析实验误差的原因及提高实验准确度改进措施。
4. 完成思考题。
5. 装订顺序：
  - (1) 实验目的、实验仪器药品、实验原理、实验步骤及实验注意事项
  - (2) 原始记录
  - (3) 数据处理及误差分析
  - (4) 思考题

#### 八、思考题

- 1、用上述稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸取锌焙砂后的溶液，若含  $\text{Zn}^{2+}$  140g/L，试计算  $\text{Zn}^{2+}$  开始沉淀时的 pH？并拟定本实验除  $\text{Fe}^{3+}$  时最合适的 pH 值（已知  $K_{\text{sp}} \text{Zn}(\text{OH})_2$   $3.0 \times 10^{-17}$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$   $2.79 \times 10^{-39}$ ）。
- 2、用  $\text{KMnO}_4$  氧化  $\text{Fe}^{2+}$  为  $\text{Fe}^{3+}$  时，在酸性和微酸性条件下，反应产物是否一样？试写出它们的反应式。
- 3、用锌粉置换法除去硫酸锌溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  时，如果检验  $\text{Ni}^{2+}$  已除尽，是否可以认为  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  也已除尽？

#### 参 考 文 献

1. 株洲冶炼厂《冶金读本》编写组，《锌的湿法冶炼》，湖南人民出版社，1973，73
2. 徐金法，《有色金属》，1981.1，8

## 实验4 有机溶剂萃取分离镍、钴 (8学时)

### 一、实验目的

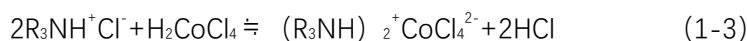
1. 掌握用 N235 萃取剂从氯化物介质中分离镍和钴的基本原理；
2. 加深对溶剂萃取基本概念的理解；
3. 掌握实验室溶剂萃取的基本操作。

### 二、实验原理

N235 萃取剂系烷基为 C8-C10 的三烷基胺，是多种叔胺的混合物；它的通式大致为 (C8-10H17-21) 3N。其性能与组成相当于国外产品 Alamine336。它们的工业产品为淡黄色油状液，见光变成黄色，它们在工业产品纯度一般都在 95%以上。在萃取过程中易产生第三相。因此，稀释剂最好选用含芳烃较多的碳氢化合物，用煤油作稀释剂时，应加入 TBP 或二甲苯以抑制第三相。

用 N235 萃取剂从氯化物介质中萃取分离镍钴的基本原理是：钴在氯化物介质中易形成  $\text{CoCl}_4^{2-}$  络阴离子，能被胺类萃取剂萃取；而镍则不能形成这种络阴离子，即使氯离子浓度达到 12 克当量/升亦不形成，故镍不能被胺类萃取而仍留在水溶液中，从而实现镍和钴的分离。

溶于有机相中的胺盐能与水溶液中的络阴离子发生交换反应。从盐酸溶液中萃取钴的过程可用下式表示。



用水反萃钴的反应为：



式中 R——代表烷基 (Ca-10H17-21)

### 三、实验仪器设备及消耗材料

1. 仪器：恒温水浴振荡器或康氏振荡机、分液漏斗、滴定台、酸式滴定管、移液管、锥型瓶、分液漏斗架、量筒、烧杯、pH 试纸等。
2. 试剂：氯化镍、氯化钴、N235、TBP、磺化煤油（或二甲苯）、盐酸、六次甲基四胺、甲基百里酚蓝指示剂、EDTA、氯化钠等。

### 四、实验步骤

1. 配制萃取剂：N235:磺化煤油:TBP = 3:6:1，配制 250ml。
2. 氯化镍钴溶液配制： $\text{Ni}^{2+}$  15-20g/L， $\text{Co}^{2+}$  1-3g/L， $\text{Cl}^- > 250\text{g/L}$ ，配制 50mL。

3. 用量筒准确量取 100ml 萃取剂，倒入同一个 250ml 的分液漏斗中，加入氯化镍钴溶液，盖好塞子，关好阀门；

4. 将其固定在恒温水浴振荡器上，温度 25C°，开启振荡器进行振荡，15 分钟后停止并取出；

5. 将分液漏斗静止 10~30 分钟，分层，放出萃余液；

6. 采取二级错流萃取方式进行，向已经萃取了钴的萃余液中重新注入新鲜的萃取剂 100ml，重复 4、5 两个步骤；

7. 将萃取液用水为反萃剂，反萃相比 O/A=2:1，重复 4、5 两个步骤；

8. 测定反萃后反萃液中钴的含量，并计算出钴的萃取率。

## 五、实验注意事项及安全操作规程

1. 严格按照指导老师的要求进行操作，严禁乱动仪器设备。

2. 严禁将实验室的物品带出实验室，不经指导老师允许，不得使用化学药品，特别是盐酸的使用。

3. 爱惜实验设施，保持实验场所的清洁卫生，注意：有机物不要放到桌上，会溶化油漆。

4. 遵守课堂纪律，实验操作中有问题和指导老师探讨，确保实验设备的安全使用及个人安全。

5. 实验完成后，清理实验场地，所有用过的实验仪器用洗涤剂清洗干净，桌面收拾整洁，经指导人员检查同意后方可离开。

## 六、实验结果处理

1. 原始记录

溶液配制：N235\_\_\_\_\_mL；煤油\_\_\_\_\_mL；TBP\_\_\_\_\_mL；氯化镍\_\_\_\_\_g；氯化钴\_\_\_\_\_g；盐酸\_\_\_\_\_mL。

萃取技术条件：萃取时间\_\_\_\_\_min；澄清时间\_\_\_\_\_min；相比 O/A\_\_\_\_\_；萃取级数

\_\_\_\_\_级 萃取方式\_\_\_\_\_；有机相配比\_\_\_\_\_；稀释剂\_\_\_\_\_；改质剂\_\_\_\_\_；反萃剂\_\_\_\_\_；反萃液体积\_\_\_\_\_mL。

2. 计算出钴的回收率。

$$\text{钴的萃取率} = \frac{\text{被萃取到有机相中钴的总量}g}{\text{原料中钴的总量}g} \times 100\%$$

(钴的分析：常量时采用 EDTA 络合滴定法，微量时采用分光光度法)

## 七、实验报告要求

1. 写出实验目的、实验仪器药品、实验原理、实验步骤及实验注意事项。

2. 计算出钴的回收率（须包含详细的计算过程）。

$$\text{钴的萃取率} = \frac{\text{被萃取到有机相中钴的总量}g}{\text{原料中钴的总量}g} \times 100\%$$

（钴的分析：常量时采用 EDTA 络合滴定法，微量时采用分光光度法）

3. 分析实验误差的原因及提高实验准确度改进措施。

4. 完成思考题。

5. 装订顺序：（1）实验目的、实验仪器药品、实验原理、实验步骤及实验注意事项

（2）原始记录

（3）数据处理及误差分析

（4）思考题

## 八、思考题

1. 钴镍分离常用的方法有哪些？

2. 萃取时为什么要重复 3、4 步骤？



## 实验 5 配掺法制备铝硅合金

(8 学时)

### 一、实验目的

- 1、理解配掺法制备铝硅合金的原理及过程。
- 2、掌握铝硅合金组织相显微分析。
- 3、通过配掺法制备铝硅合金实验过程，了解金相显微分析用仪器、铝硅二元相图，

### 二、实验内容及原理

铝硅合金是一种以铝、硅为主成分的锻造和铸造合金，一般含硅量为 11%。Al-Si 合金由于质量轻、导热性能好，又具有一定强度、硬度以及耐蚀性能，因此，在汽车工业及机器制造业中广泛用来制作一些滑动摩擦条件下使用的零件。为了解此铝硅合金物相，采用配掺法制备铝硅合金，即铝与硅按一定比例混合，再经高温熔融后冷却至室温过程中制备铝硅合金。借助铝硅元系相图(图 1 所示)以及金相显微分析仪观察分析判断铝硅合金中各个物相及其形貌。

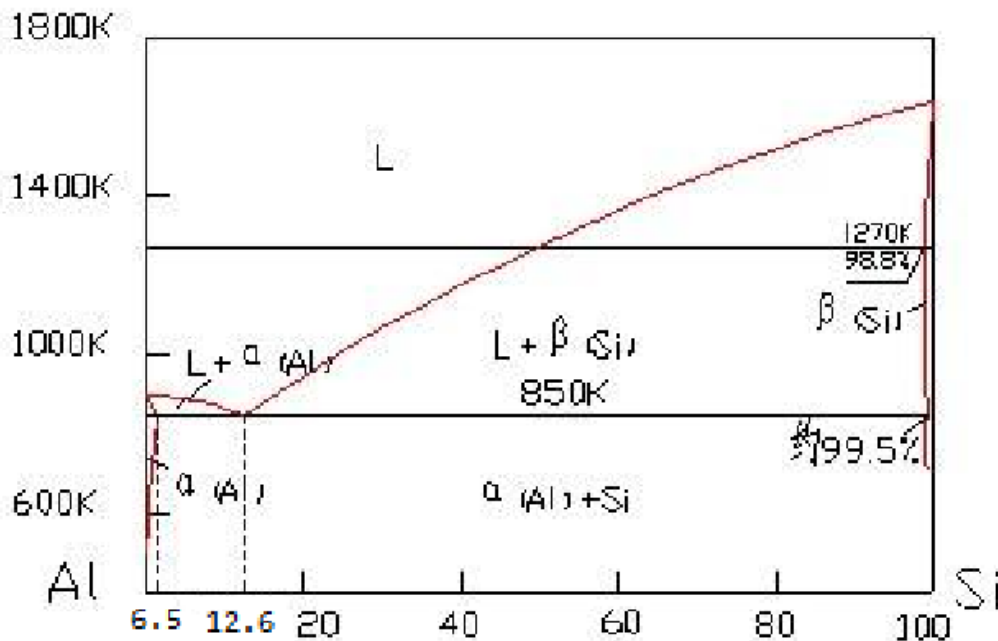


图 1 Al-Si 二元系相图

### 三、仪器、材料

仪器：1700C°真空加热炉、线切割机、金相显微镜、大夹钳、耐高温手套、防高温眼镜、电子天平，铁榔头，研钵，10mm 钢板，高纯石墨坩埚 10 个，刚玉坩埚 10 个

材料：铝粒（1000g）、工业硅粉（1000g）。

#### 四、实验方法和步骤

##### 1、配料

配置不同比例的 Al-Si 合金成分。

##### 2、加热熔融

混合物置于刚玉坩埚中，坩埚盖上盖子，再置于加热炉内。加热炉按炉子升温速率要求设置升温程序进行升温，炉子最高升温设定为硅熔化温度以上（本实验温度最高高为 1550C°）。在最高温度下恒温 2 小时，以保证铝硅混合物充分熔化。

##### 3、取样、熔体冷却

在最高温度下铝硅混合物熔融成为熔体，恒温 2 小时后同时炉子按设置程序降温，铝硅熔体随炉起降温。待炉温降至 100C°以下停止送电。铝硅熔体完全凝固冷却后将其与坩埚起从炉内取出。

##### 4、合金显微结构分析

铝硅合金上层样去掉，切割取中间层样，按金相显微分析要求进行制样，然后在显微镜下进行合金物相及其形貌分析。

#### 五、实验注意事项及安全操作规程

1、铝、硅原始物料应达到一定粒度要求，以易于熔化。

2、加热炉升温必须按升温程序进行升温，300C°下升温速率不能超过 8C°/min, 900C°下升温速率不能超过 10C°/min, 1700C°下升温速率不能超过 15C°/min。

3、取样时要注意戴耐高温手套、高温眼镜，其他人员离开炉门前，避免高温灼伤人。且取样要稳当，避免坩埚滑落造成事故发生。

4、严格按显微分析要求合理制备合金观察样。

5、实验室里设备较多，不得随意触动其他设备。

6、实验完成后，应打扫实验室卫生，整理实验室，经老师同意后方可离开。

#### 六、实验结果的处理与分析

(一)原始记录：铝粉\_\_\_\_g：工业硅粉\_\_\_\_g。

(二)观察得到的合金物相形貌图

(三)合金形貌观察结果分析

#### 七、思考题

铝硅合金缓冷可能得到什么物相？铝硅合金快速冷可能得到什么物相？依据是什么？

## 实验 6 高炉瓦斯泥自还原提取锌和铁的实验

### 8 学时

#### 一、实验目的

- 1、了解瓦斯灰球团制备用装置以及加热还原用高温马弗炉装置构成、工作原理。
- 2、能熟练利用高温马弗炉加热瓦斯灰球团。
- 3、培养实验结果分析能力。

#### 二、实验内容及原理

瓦斯灰粉料添加一定量 2%PVA 粘结剂，置于样模中，借助液压产生压力作用压制成球团：球团加入按再放入按设置的升温程序进行升温达到一定温度时的高温马弗炉中，使球团加热一定时间，然后将球团取出自然冷却，分析还原产品中的 TFe、MFe、ZnO 含量。按下式计算铁的金属化率  $R_1$ 、锌的还原率  $R_2$ ， $R_1$  作为瓦斯灰球团中铁锌还原难易评价指标。

$$R_1 = \text{MFe} \times 100\% / \text{TFe}$$

$$R_2 = (m_{\text{ZnO}} - m_{\text{Zn}}) \times 100\% / m_{\text{ZnO}}$$

式中， $m_{\text{ZnO}}$  为原始瓦斯灰球团中 ZnO 质量， $m_{\text{Zn}}$  为还原后的瓦斯灰球团中 Zn 质量。

#### 三、实验设备、材料

主要设备：压球机、高温马弗炉、烧杯、量筒、玻璃棒、平口大铁夹钳、刚玉坩埚（带盖）等。

材料：瓦斯灰、PVA、水

#### 四、实验方法及步骤

- 1、制备 2%PVA 粘结剂。
- 2、称取 25g 瓦斯灰添加一定量 2%PVA 粘结剂，混匀后置于压球样模中，再放入压球机中，启动压球机在 9MPa 下将瓦斯灰压成球团。
- 3、瓦斯灰球团放置于干燥箱中 120°C 下干燥 2 小时。
- 4、检查马弗炉装置，然后设置一定升温程序对马弗炉进行升温，当升温到实验温度后，将干燥的瓦斯灰球团放入马弗炉中，对瓦斯灰球团进行计时加热。达到一定加热时间后，取出球团，自然冷却，同时让马弗炉按设置的程序降温。对冷却后的球团进行 TFe、MFe、ZnO 含量分析，计算球团中铁的金属化率  $R_1$ 、锌的还原率  $R_2$ 。

#### 五、实验注意事项

- 1、注意按规程进行球团制备、记录好球团前后质量。
- 2、注意按规程操作对马弗炉进行程序升温。升温速率：炉内温度低于 300C°时不高于 15C°/min、炉内温度低于 900C°时不高于 10C°/min、炉内温度高于 900C°时不高于 8C°/min。
- 3、从炉内取高温球团时注意稳当操作，避免高温烫伤伤人。
- 4、实验完毕后，等炉内温度低于 300C°停炉、关电。

## 六、实验结果处理与分析

### 1、原始数据

瓦斯灰球团制备中，瓦斯灰重量\_\_\_\_g、2%PVA 用量\_\_\_\_g、水用量\_\_\_\_g。湿球重量\_\_\_\_g，干球重量\_\_\_\_g

还原后的瓦斯灰球团重量\_\_\_\_g、TFe 含量\_\_\_\_g、MFe\_\_\_\_g、ZnO 含量\_\_\_\_g。

### 2、结果分析

计算瓦斯灰球团中铁的金属化率 R1、锌的还原率 R2。分析瓦斯灰球团还原性。

## 七、思考题

- 1、瓦斯灰制成球团加热有何益处？
- 2、温度上如何控制才能实现铁与锌通过还原良好分离？

# 冶金物化实验

# 实验 1 碳酸钙分解动力学参数的测定

(6 学时)

## 一、实验目的

(1) 掌握热分析法 (TG、DSC) 研究气固相反应 (碳酸钙热分解) 动力学的原理和方法。

(2) 掌握测定反应活化能的方法。

## 二、实验原理和设备

碳酸钙高温分解, 并吸收一定热量:  $\text{CaCO}_{3(s)} = \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

根据动力学质量作用定律和阿累尼乌斯公式, 可以导出动力学的基本方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n \text{ (等温)} \quad (22-1)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\phi}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n \text{ (非等温)} \quad (22-2)$$

式中:  $\alpha$  - 反应分数

A - 前因子

E - 反应活化能

n - 反应级数

$\phi$  - 升温速率

T - 热力学温度

t - 时间

R - 气体常数

为了求出上述动力学方程解, 有微分法如二元线性回归法、微分差减法、多个升温速率法等。还有积分法, 如 T·奥赞瓦 (Ozawa)、A·W·科茨 (Coats) 的指数积分法等, 下面各介绍一种微分法和积分法:

(1) 二元线性回归法。

对式 (22-1) 和式 (22-2) 两边取对数, 得到下列公式:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A - \frac{E}{RT} + n \ln(1-\alpha) \quad (22-3)$$

$$\ln \frac{d\alpha}{dT} = \ln \frac{A}{\phi} - \frac{E}{RT} + n \ln(1-\alpha)$$

(22-4)

只要实验测得一条反应分数  $\alpha$  和温度 T (或时间 t) 的关系曲线, 就可得到一系列不同温度下 (或时间) 的  $\alpha$  和  $\frac{d\alpha}{dt}$  值。应用二元线性回归, 即可将各项系数求出, 从而求的 A、

E 和 n 值。

(2) 指数微分法。

将式 (22-1) 分离变量积分, 得到

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

(22-5)

左边积分得：

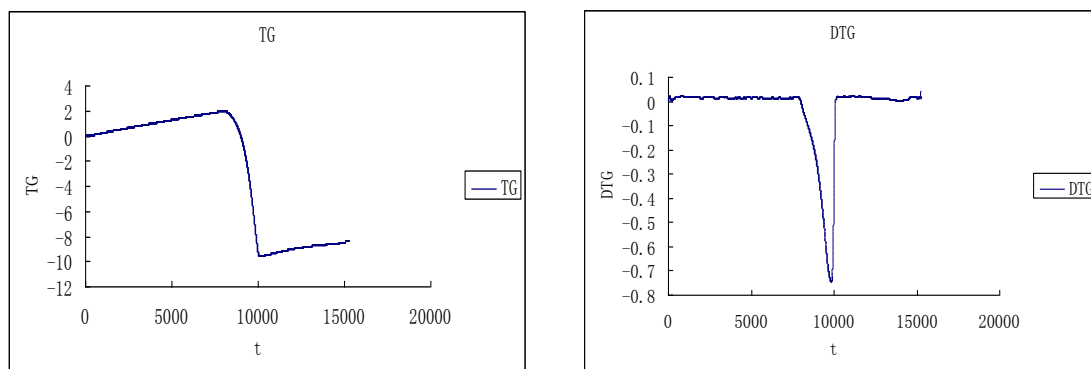
$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \begin{cases} -\ln(1-\alpha) & (n=1) \\ \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} & (n \neq 1) \end{cases} \quad (22-6)$$

右边积分为一指数积分, 其结果不能用解析式精确地直接表示出, 常用各种近似处理方法。如采用近似表达式可得下式：

$$\ln g(\alpha) = \ln \frac{AE}{R\phi} - 5.3305 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (22-7)$$

结合式 (22-6), 设定 n 值, 通过线性回归, 由截距求出指前因子 A, 由斜率求出活化能 E。

实验设备采用热重分析仪。热重法是在程序控温条件下, 测量物质质量与温度或时间关系的一种技术。热重法有等温热重法和非等温热重法两类, 前者是在恒温下测定物质质量变化与时间的关系, 后者是在程序升温下测定物质质量变化与温度的关系。热重曲线常用两种表示方法: TG 曲线和 DTG 曲线 (图 22-1)。前者表示过程的失重累积量, 属于积分型; 后者是 TG 曲线对时间或温度一阶微商, 即质量变化率与时间或温度的关系曲线。DTG 曲线上出现的各种峰值对应着 TG 曲线上的各个质量变化阶段, 峰下的面积与失重成正比。TG 或



DTG 曲线上出现的水平阶段, 即“平台”, 表明此阶段试样的质量不随时间而变化。因此只要物质受热发生物理或化学变化, 伴随有质量变化, 就可以用热重法来研究其过程。

a

b

图 22-1 碳酸钙分解反应的 TG 和 DTG 曲线

## 三、实验步骤

- (1) 依次接通热重分析仪、接口及计算机电源，预热 30min 以上。
- (2) 天平室和样品室分别通入流量为 40mL/min 和 30mL/min 的高纯氮气和空气。
- (3) 将氧化铝坩锅用铂丝吊架挂入天平铂丝吊钩上。气动提升加热炉至工作位置，待天平读数稳定后，读零。
- (4) 降下加热炉，装入 10mg 分析纯碳酸钙粉末，并使其均匀平铺在坩锅底部。提升加热炉至工作位置，待读数稳定后，读出样品质量。
- (5) 用直接控制键操作使加热炉以 40C°/min 快速升至 500C°。升温过程中计算机键盘输入实验条件，包括实验温度范围 500~850C°，加热速率 10C°/min 及总坐标量程等。
- (6) 待加热炉温度稳定在 500C°后，按下开始运用键，开始实验测定碳酸钙热分解 TG 曲线。
- (7) 实验结束后，加热炉自动下降并转至冷却位置。用样品托架将坩锅缓缓托起，用镊子取出吊架及装有样品的坩锅。
- (8) 将实验结果存入计算机内，优化曲线和处理数据并获得 DTG 曲线。由 TG, DTG 曲线读取 20 组温度 T、质量 W 和质量变化率  $\frac{dW}{dt}$ ，并读取碳酸钙分解总失重量 ( $W_0 - W_\infty$ ) 和碳酸钙分解开始和结束温度。
- (9) 应用下式计算反应分数  $\alpha$  和  $\frac{d\alpha}{dt}$ ：

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty}$$

(22-8)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{dW}{dt}}{(W_0 - W_\infty)}$$

(22-9)

根据式 (22-8) 和式 (22-9) 及 20 组 ( $T, \alpha$  和  $\frac{d\alpha}{dt}$ ) 实验数据，即可计算出反应活化能。

## 四、实验设备、材料

主要设备：



差示扫描量热仪仪器技术参数 :温度范围: 室温 20C°至 1600C°,升降温速率 :20C°/min ;  
控温精确度 : $\pm 0.05\text{C}^\circ$  ; 量热精确度 : $\pm 0.1\%$ 。

耗材 : 专用刚玉坩埚、镊子, 碳酸钙 500g, 无烟煤、氮气 (纯度 99.99%)

### 五、实验报告要求

- (1) 简要介绍非等温动力学的原理及方法, 并列表给出实验条件及全部实验数据。
- (2) 简要介绍热分析仪的工作原理。
- (3) 计算碳酸钙分解的表观活化能。

### 六、思考题

- (1) 如何获得碳酸钙分解反应的最快反应速度时的温度? 本次实验最快反应速度时的温度是多少?
- (2) 升温速度对非等温法研究动力学及动力学参数有何影响?

## 实验 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 碳还原反应历程分析

(6 学时)

### 一、实验目的

- 1、了解钒钛磁铁精矿组成。
- 2、了解钒钛磁铁精矿配碳体系可能的还原反应热力学温度条件。
- 3、熟悉钒钛磁铁精矿碳直接还原速率实验装置及其基本工作原理。
- 4、熟悉使用热重分析仪，学会计算钒钛磁铁精矿碳在直接还原过程中的失重率及其反应速率。

### 二、实验内容

#### 1、利用 HSC 软件计算钒钛磁铁精矿碳直接还原热力学

利用 HSC 软件中的“Reaction Equation”模块首先计算若干一定温度钒钛磁铁精矿碳直接还原主要反应的吉布斯自由能，进一步拟合反应的吉布斯自由能与温度关系式，由关系式计算出各反应的热力学温度条件。

#### 2、热重分析 (DSC、TG 分析) 原理

对反应体系加热，受热过程中，当化学反应伴随有蒸发、挥发、或者的气体参与、有效应（放热或者吸热）等现象时，体系温度、反应体系质量也将随之改变。测定体系温度、物质质量的变化就可研究化学变化过程。本实验采用 DSC（差示扫描量热法）法、热重（TG）分析法测定此类反应变化过程，其工作原理见图 1。

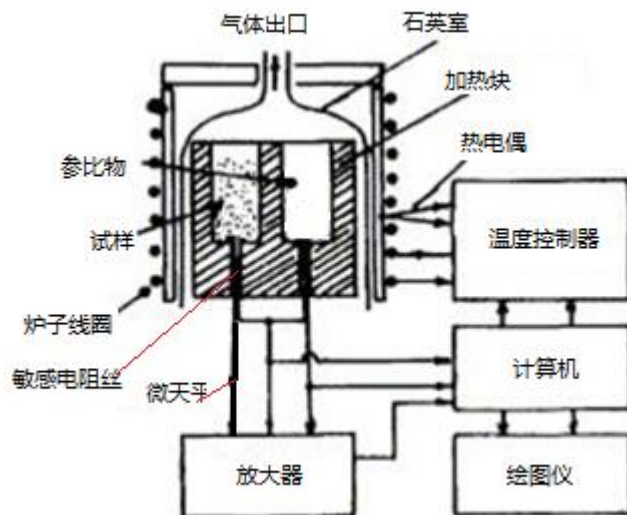


图 1 热分析仪原理图

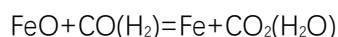
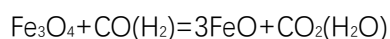
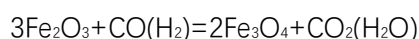
在试样和参比物容器下装有两组补偿加热丝，当试样在加热过程中由于热效应与参比物之间出现温差  $\Delta T$  时，通过放大器，使流入补偿电热丝的电流发生变化。当试样吸热时，补偿放大器使试样一边的电流立即增大；反之，当试样放热时则使参比物一边的电流增大，直

到两边热量平衡，温差  $\Delta T$  消失为止。试样在热反应时发生的热量变化，电流的补偿由及时输入电功率而实现。实验实际记录的是试样和参比物下面两只电热补偿加热丝的热功率之差随时间  $t$  的变化关系。如果升温速率恒定，记录的也可以是热功率之差随温度  $T$  的变化关系。

热重 (TG) 分析在程序控制温度下，测量物质质量与温度关系的一种技术，热重法实验得到的曲线称为热重曲线 (TG 曲线)。TG 曲线以质量作纵坐标，从上向下表示质量减少；以温度(或时间)为横坐标，自左至右表示温度(或时间)增加。

### 三、实验原理

现代高炉生产中，铁矿石的还原是高炉冶炼要完成基本任务，还原过程包括两部分，既间接还原和直接还原。间接还原是指还原剂是气体为即  $\text{CO}$  或  $\text{H}_2$  的还原过程；直接还原是指用固体  $\text{C}$  完成的还原。间接还原是高炉上部最主要的反应，在目前高炉冶炼技术条件下，尽量发展间接还原。充分利用高炉煤气中的  $\text{CO}(\text{H}_2)$ ，对于改善高炉冶炼过程的能量利用，降低焦比具有重要的意义。铁矿石中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的还原历程是分步进行，具体如下：



所谓铁矿石的还原性，是指铁矿石中的氧化铁被  $\text{CO}(\text{H}_2)$  还原的难易程度。高炉工作者力求铁矿石具有良好的还原性，因此需要通过实验测定铁矿石的还原性。还原性是评价铁矿石冶炼价值的重要指标。

### 四、实验设备、材料

主要设备：HSC 热力学分析软件、差示扫描量热仪；信号及数据在线处理用计算机。

差示扫描量热仪仪器技术参数：温度范围：室温  $20\text{C}^\circ$  至  $1600\text{C}^\circ$ ，升降温速率： $20\text{C}^\circ/\text{min}$ ；控温精确度： $\pm 0.05\text{C}^\circ$ ；量热精确度： $\pm 0.1\%$ 。

耗材：专用刚玉坩埚、镊子，钒钛磁铁精矿 500g，无烟煤、氮气（纯度 99.99%）

### 五、实验方法及步骤

1、利用 HSC 软件计算反应热力学

(1) 打开 HSC 软件。

(2) 输入反应式，设定反应条件。

(3) 计算钒钛磁铁精矿碳直接还原反应在系列一定温度下的标准吉布斯能，进一步线性拟合得到标准吉布斯能反应与温度函数关系式。

(4) 利用标准吉布斯能反应与温度函数关系式计算钒钛磁铁精矿碳直接还原过程中主要还原反应的热力学温度条件。

2、热重分析仪 (DSC、TG) 操作步骤

(1) 根据钒钛磁铁精矿中铁氧化物全部还原为金属铁所需碳的 1.3 倍进行配碳，在此基础上计算出 50g 钒钛磁铁精矿所需无烟煤量  $m_1$  (8.5g)

(2) 调整天平的空称零位分别称取 50g 钒钛磁铁精矿和  $m_2$ g 无烟煤，然后两者放在一起充分混合。用天平称取 10mg 混合物，置入刚玉坩埚（即为样品坩埚）中。

(3) 将样品坩埚放入热重分析仪的加热炉的右边支架中，同时左边支架上放置一个同样的空白刚玉坩埚（参比坩埚）。

(4) 调整炉温，选择好升温速率（若为自动记录，应同时选择好走纸速度，开启记录仪）；

(5) 开启冷却水，通入惰性气体；

(6) 启动加热炉电源，使电源按给定速率升温；

(7) 观察自动记录、TG 曲线、DSC 曲线，并标记质量和温度值；

(8) 测试完毕，切断电源，待炉温降至 100C°时切断冷却水。

## 六、实验注意事项

- 1、不能测试强氧化性或还原性材料；
- 2、实验前应检查好仪器连接系统是否正常，样品支架上是否清洁无任何杂质；
- 3、实验中应严格控制加热速率，测试温度不能超过仪器规定范围；
- 4、实验中试样周围不能有扰动气流。

## 七、实验结果的处理与分析

1. 根据 HSC 软件计算  $\text{CaCO}_3$  分解反应  $\Delta G_m^\ominus$  与温度关系式、温度条件。

2. 根据得到的 TG 曲线，读出试验试样 TG 发生变化前后的值及其所对应的温度，计算出其变化值，列入表 1 中。表 1 中，试样失重率按下式

$$\text{失重率}(\%) = \frac{\text{样品质量的变化值}}{\text{样品原来的质量}} \times 100\%$$

进一步按下式计算钒钛磁铁精矿碳还原速率：

$$\text{还原速率}(\%) = \frac{\text{样品失重}}{\text{反应时间}} \times 100\%$$

表 1 试验试样质量变化

温度/K				
时间/min				
试样质量/mg				
试样失重率/%				
试样还原速率				

3、分析钒钛磁铁精矿碳直接还原过程中 TG、DSC 曲线上质量变化的原因。根据钒钛磁铁精矿碳直接还原过程的热重曲线图，推断钒钛磁铁精矿碳直接还原反应机理。

## 八、思考题

1、钛磁铁精矿碳体系在加热过程中可能有哪些变化？在热分析曲线上如何反映出来的？

附：

表 1 钒钛磁铁精矿粉成分/wt%

TFe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
56.5	54.39	23.45	12.53	0.4	1.25	2.65	2.36	2.41	0.095

表 2 试验中所用煤分成分含量/wt%

固定碳	灰分	挥发物
78.26	11.76	9.98

## 实验 3 高炉瓦斯灰加热过程中平衡物相分析

(6 学时)

### 一、实验目的

- 1、了解高炉瓦斯灰的组成。
- 2、了解高炉瓦斯灰自还原过程。
- 3、能够利用 HSC 或 Factsage 软件计算不同还原温度下高炉瓦斯灰的平衡物相组成。

### 二、实验内容

#### 1、实验原理

根据热力学原理,体系在恒温恒压下达达到平衡时的一般条件是体系的总自由能达到最小值。相图的计算是从吉布斯自由能得到当体系达到平衡状态,再用吉布斯方程确定渣系各组分的性质和联系,最后完成相图的绘制。总之,相图的计算是利用整个体系的化学反应自由能最小原理。当所有体系达到液相平衡时,通过热力学数据库进行数学上的最优化理论计算,确定相图中的液相线、固相线、相变线等。

相图是体系相平衡关系的几何关系图示,利用几何关系表达具体的影响关系。其无论实验测定还是理论计算,其根本任务都是求出各个温度条件下,体系达到平衡后各相的平衡成分。对于冶金体系的压力,在不考虑真空度的前提下通常是 1atm。

由于冶金的压强一般不变,在恒定温条件下,目标体系达到相平衡体系的吉布斯自由能达到最小值。

$$G_{\text{total}} = \sum_{\varphi=\alpha}^{\psi} n^{\varphi} G^{\varphi} = G_{\text{min}} \quad (1-1)$$

式中： $\varphi$  为体系中平衡共存的任意相， $\varphi=\alpha, \beta, \dots, \psi$ 。分别为  $\varphi$  相的摩尔吉布斯自由能和  $\varphi$  向量。可以推出：

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} = \dots = \mu_1^{\psi} \quad (1-2)$$

由上述原理及式 (1-1)、(1-2) 及通过以下两条途径来确定各个温度条件下不同相的平衡体系成分：

(1) 在不同温度下自由能组成曲线,然后确定公切线即可求出切点的组成成分,也就是该点温度下的平衡成分。此处的公切线为等温线的切线；

(2) 在不同的温度条件下自由能函数,通过电子计算机以及分析计算方法,可求出体系自由能达到的最小时各相的成分,此成分即是该温度下各相的平衡成分。

2、利用 HSC 软件计算高炉瓦斯灰平衡物相组成

3、热重分析 (DSC、TG 分析)

对高炉瓦斯灰加热,受热过程中,当化学反应伴随有蒸发、挥发、或者的气体参与、有

效应（放热或者吸热）等现象时，体系温度、反应体系质量也将随之改变。测定体系温度、物质质量的变化就可研究化学变化过程。本实验采用 DSC（差示扫描量热法）法、热重（TG）分析法测定此类反应变化过程。

### 三、实验设备、材料

主要设备：HSC 分析软件、热重分析仪；信号及数据在线处理用计算机。

热重分析仪技术参数：

温度范围：室温 20℃至 1600℃，升降温速率：20℃/min；控温精确度：±0.05℃；量热精确度：±0.1%。

耗材：专用刚玉坩埚、镊子，高炉瓦斯灰，氮气（纯度 99.99%）

### 四、实验方法及步骤

1、利用 HSC 软件计算平衡物相组成

- (1) 打开 HSC 软件。
- (2) 输入反应式，设定反应条件。
- (3) 根据高炉瓦斯灰成分，初步确定加热过程中可能发生的自反应。
- (4) 利用标准吉布斯能反应与温度函数关系式计算高炉瓦斯灰自还原过程中主要还原反应的热力学温度条件。
- (5) 通过系列温度条件下计算，分析各温度条件下渣的组成变化情况。

2、热重分析仪（DSC、TG）操作步骤

- (1) 调整天平的空称零位分别称取 50mg 高炉瓦斯灰置入刚玉坩埚（即为样品坩埚）中。
- (2) 将样品坩埚放入热重分析仪的加热炉的右边支架中，同时左边支架上放置一个同样的空白刚玉坩埚（参比坩埚）。
- (3) 调整炉温，选择好升温速率（若为自动记录，应同时选择好走纸速度，开启记录仪）；
- (4) 开启冷却水，通入惰性气体；
- (5) 启动加热炉电源，使电源按给定速率升温；
- (6) 观察自动记录、TG 曲线、DSC 曲线，并标记质量和温度值；
- (7) 测试完毕，切断电源，待炉温降至 100℃时切断冷却水。

### 五、实验注意事项

- 1、不能测试强氧化性或还原性材料；
- 2、实验前应检查好仪器连接系统是否正常，样品支架上是否清洁无任何杂质；
- 3、实验中应严格控制加热速率，测试温度不能超过仪器规定范围；
- 4、实验中试样周围不能有扰动气流。

### 六、实验结果的处理与分析

1.根据 factsage 软件计算一定温度下的 FeO-SiO<sub>2</sub>-ZnO 和 SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元相图。

2. 根据得到的 TG 曲线，读出试验试样 TG 发生变化前后的值及其所对应的温度，计算出其变化值，列入表 1 中。表 1 中，试样失重率按下式

$$\text{失重率}(\%) = \frac{\text{样品质量的变化值}}{\text{样品原来的质量}} \times 100\%$$

表 1 试验试样质量变化

温度/K				
时间/min				
试样质量/mg				
试样失重率/%				
试样还原速率				

3、分析高炉瓦斯泥直接还原过程中 TG、DSC 曲线上质量变化的原因，推断高炉瓦斯泥的熔点。

附：

表 1 攀钢某高炉瓦斯泥主要化学成分(%)

TFe	MFe	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca	Mg	C	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Zn	Mn	TiO <sub>2</sub>
		O			O	O			O	O	
28.6	0.83	30	10.18	4.26	5.60	4.43	24	0.23	8.46	0.28	5.40



## 实验 4 普通铁矿石高炉冶炼渣溶化性分析

(6 学时)

### 一、实验目的

炉渣的熔化温度（熔化区间）和粘度是冶金熔体的重要物理性质，对冶金过程的传热、传质及反应速率均有明显的影响，在生产中，熔渣与金属的分离，有害元素的去除，能否由炉内顺利排出以及对炉衬的侵蚀等问题均与其密切相关。

冶金生产所用的渣系（如高炉渣，转炉渣，保护渣，电渣等），无论是自然形成的还是人工配制的，其成分都很复杂，因此很难从理论上确定其熔化温度，经常需要由实验测定，以便对冶金生产提供一个参考依据。

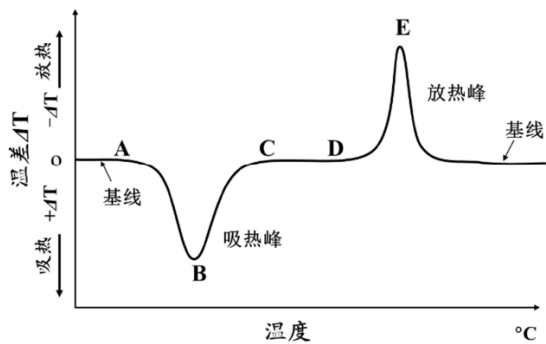
- (1) 掌握测定熔体熔化温度的原理及方法；
- (2) 熟悉实验设备（综合热分析仪）的使用方法和适用范围及操作技术；

### 二、实验原理

按照热力学理论，熔点通常是指标准大气压下固-液二相平衡共存时的平衡温度。炉渣是复杂多元系，其平衡温度随固-液二相成分的改变而改变，实际上多元渣的熔化温度是一个温度范围，因此无确定的熔点。在升温过程中液相刚刚出现时的温度叫开始熔化温度，固相完全变成液相时的温度叫完全熔化温度，这两个温度之间称为炉渣的熔化区间。由于实际渣系的复杂性，一般没有适合的相图供查阅，生产中为了粗略地比较炉渣的熔化性质，采用一种半经验的简单方法，即试样变形法来测定炉渣的熔化温度区间。在实验研究中，采用更为精确的综合热分析法来研究炉渣的熔化过程，从而确定其熔化区间。

热分析是测量在程序控制温度下，物质的物理性质与温度依赖关系的一类技术。根据测定的物理参数又分为多种方法，最常用的热分析方法包括差热分析法、热重量法、差示扫描量热法等。对于有逸出气体存在的过程，还可在热分析的同时进行逸出气体的检测，所采用的方法主要是气相质谱和红外光谱等。差热分析法是一种重要的热分析方法，是指在程序控温下测量物质和参比物的温度差与温度或者时间的关系的一种测试技术，数学表达式为： $\Delta T = T_s - T_r$ ，其中  $T_s$ 、 $T_r$  分别代表试样及参比物温度。由差热分析得到的实验曲线简称 DTA 曲线，纵坐标为试样与参比物的温度差( $\Delta T$ )，向上表示放热，向下表示吸热，横坐标为  $T$  或  $t$ ，从左向右为增长方向，如图 1 所示。

在多元渣的差热分析过程中，达到熔化温度以后，出现吸热效应，在 DTA 曲线上表现为一个向下的吸热峰，如图 1 中的 B 峰所示。吸热峰与左右两侧基线的交点处（切线交点）分别代表开始熔化温度和完全熔化温度。



典型的DTA曲线

图 1 典型的差热 (DTA) 曲线

### 三、实验设备及试样

主要设备：HSC 分析软件、热重分析仪；信号及数据在线处理用计算机、综合热分析仪。

热重分析仪技术参数：

温度范围：室温 20°C 至 1600°C，升降温速率：20°C/min；控温精确度：±0.05°C；量热精确度：±0.1%。

耗材：专用刚玉坩埚、镊子，冶金炉渣（转炉渣、高炉渣、保护渣皆可），氮气（纯度 99.99%）

试样：有色冶金渣（高炉渣、转炉渣、保护渣等）

### 三、热重分析仪（DSC、TG）操作步骤

- 1、调整天平的空称零位分别称取 50mg 高炉瓦斯灰置入刚玉坩埚（即为样品坩埚）中。
- 2、将样品坩埚放入热重分析仪的加热炉的右边支架中，同时左边支架上放置一个同样的空白刚玉坩埚（参比坩埚）。
- 3、调整炉温，选择好升温速率（若为自动记录，应同时选择好走纸速度，开启记录仪）；
- 4、开启冷却水，通入惰性气体；
- 5、启动加热炉电源，使电源按给定速率升温；
- 6、观察自动记录、TG 曲线、DSC 曲线，并标记质量和温度值；
- 7、测试完毕，切断电源，待炉温降至 100°C 时切断冷却水。

### 六、实验注意事项

- 1、不能测试强氧化性或还原性材料；
- 2、实验前应检查好仪器连接系统是否正常，样品支架上是否清洁无任何杂质；
- 3、实验中应严格控制加热速率，测试温度不能超过仪器规定范围；
- 4、实验中试样周围不能有扰动气流。

### 七、实验结果的处理与分析

1. 根据 HSC 软件计算一定温度下的冶金炉渣的三元相图。

2.根据热综合分析仪所拍摄的照片确定最终熔化温度，以及体积变化率。

3. 根据得到的 TG 曲线，读出试验试样 TG 发生变化前后的值及其所对应的温度，计算出其变化值，列入表 1 中。表 1 中，试样失重率按下式

$$\text{失重率}(\%) = \frac{\text{样品质量的变化值}}{\text{样品原来的质量}} \times 100\%$$

表 1 试验试样质量变化

温度/K				
时间/min				
试样质量/mg				
试样失重率/%				
试样还原速率				

3、分析冶金渣 TG、DSC 曲线上质量变化的原因，推断冶金渣的熔点。

## 实验 5 铁精矿碳还原中真空度影响分析

(6 学时)

### 一、实验目的

- 1、通过实验验证铁精矿熔炼的基本原理。
- 2、了解真空炉、真空计、真空泵等设备的简单结构、原理及使用方法。
- 3、掌握利用 HSC 或者 Factsage 等软件计算熔点的方法。

### 二、实验内容

- 1、利用 HSC 软件计算钒钛磁铁精矿碳直接还原热力学

利用 HSC 软件中的“Reaction Equation”模块首先计算若干一定温度钒钛磁铁精矿碳直接还原主要反应的吉布斯自由能，进一步拟合反应的吉布斯自由能与温度关系式，由关系式计算出各反应的热力学温度条件。

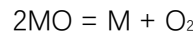
- 2、利用 factsage 软件计算高炉瓦斯灰平衡物相组成

利用 factsage 软件中的“Phase Diagram”模块首先计算若干一定温度铁精矿碳还原反应的相图，并预测真空度对铁精矿碳还原的影响规律。

- 3、利用高温真空炉在真空条件下进行铁精矿碳还原，与理论计算进行验证。

### 三、实验原理

- 1、金属氧化物在真空中的稳定性



反应的自由能变值 ( $\Delta G$ ) 为： $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln P_{O_2}$

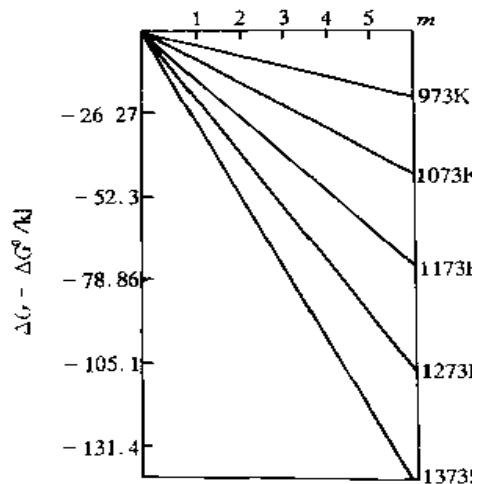
用  $10^{-m}$  atm 表示  $P_{O_2}$ ，则  $\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln 10^{-m} = -19.144mT \text{ /J}$

$P_{O_2}/(\text{atm})$	$10^0$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
$\Delta G - \Delta G^\circ$	298K	19.144T	38.288T	57.432T	76.576T
	1273K	24.37	48.74	73.12	97.49

氧化物还原的  $\Delta G - \Delta G^\circ - m$  关系图如右图所示。随着系统的真空度提高， $P_{O_2}$  减小， $\Delta G$  减小，金属氧化物的稳定性降低了，即氧化物易于分解。

当真空度一定，温度升高， $\Delta G$  也减小，也使 MO 易于分解。

因此，真空环境使氧化物的稳定性变差。氧化物在低压强和较高温度易于分解，压强越低，分解愈容易，反应物中气体摩尔数多，分解的容易度随之而增加。



## 2、真空条件下金属氧化物的还原反应



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln P_{\text{XO}} = \Delta G^\circ + 19.144T \log P_{\text{XO}}$$

在真空环境中  $P_{\text{XO}}$  小于系统测出的压强  $P_{\text{系}}$  (实践中称为残压)。

$$P_{\text{XO}} < P_{\text{系}} < 1 \text{ atm},$$

抽空效果很好时,  $P_{\text{XO}}$  接近于  $P_{\text{系}}$ , 用  $P_{\text{系}} = 10^{-m} \text{ atm} \approx P_{\text{XO}}$ ,

$$\Delta G - \Delta G^\circ = 19.144T \log P_{\text{XO}} = 19.144T \log 10^{-m} = -19.144mT$$

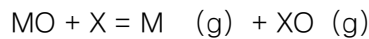
若反应的标准吉布斯自由能近似用  $\Delta G^\circ = A + CT$  表示, 则有:

$$A + CT = 19.144mT$$

从而反应的平衡温度为:  $T = A / (19.144m - C)$

可见: 提高真空真空度 (降低  $P_{\text{XO}}$ ), 可使平衡温度  $T$  降低。

若反应产生的金属也为气态



则  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (P_{\text{M}} \cdot P_{\text{XO}})$

反应式表明, 产物的摩尔数都是 1, 故  $P_{\text{M}} = P_{\text{XO}}$ ,

上式成为:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln P_{\text{M}}^2 \quad \text{或} \quad = \Delta G^\circ + RT \ln P_{\text{XO}}^2$$

如果系统中气体只有  $\text{M}$  气和  $\text{XO}$  气, 其他残余气体可以

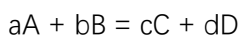
忽略不计, 则系统的压强  $P_{\text{系}} = P_{\text{M}} + P_{\text{XO}} = 2P_{\text{M}} = 2P_{\text{XO}}$ 。

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln (P_{\text{系}}/2)^2 = 2RT (\ln P - \ln 2) = -38.288mT - 11.526T$$

当反应达到平衡, 即  $\Delta G = 0$ , 由  $\Delta G^\circ = A + CT$  可计算出

反应的平衡温度为:  $T = A / (38.288m + 11.526 - C)$

实践中由于各种情况不同, 应考虑较一般的还原反应:



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

其中 A、B、C、D 四种物质可能的状态是气态还是凝聚态, 以及 a、b、c、d 的具体数值, 由于“真空”对反应的“增容”有影响, 对反应的  $\Delta G$  肯定也会有一定的作用。

## 四、实验仪器及药品

### 1、实验仪器:

真空蒸馏炉 1 台;                      配套石墨坩埚 1 个;                      磁铁 2 个  
研钵  $\phi 12\text{cm}$  1 套;                      电子天平 1 台。

### 2、实验药品:

铁精矿 250g;                                      炭粉 250g。

## 五、实验步骤

1、在石墨坩埚内装入称量好的试料 30g，将它放入石墨发热件中心，并注意保持石墨坩埚与热电偶的接触。

2、合上电源开关，触摸屏上设置蒸馏温度  $700\text{C}^{\circ}$ - $1000\text{C}^{\circ}$ 和恒温时间 20 分钟，启动真空泵、同时设定升温时间（参考升温时间  $15\text{C}^{\circ}/\text{min}$ ）、恒温时间、停炉等实验程序。

3、真空系统密封好后开始抽真空，达到一定的真空度（小于 30Pa）。

4、打开冷却水，调节控电设备，使设备逐渐升到实验规定的温度。

5、达到恒温时间，把电压、电流调整到零，断开电源开关让真空泵继续工作。

6、待温度降低到  $100\text{C}^{\circ}$ 以下，停止供冷却水和抽真空，打开真空炉取出冷凝物和残渣，并分别称重。

## 六、数据处理

### （一）原始记录

1、原料重量。

2、还原熔炼

时间 (min)			
温度 ( $\text{C}^{\circ}$ )			

3、还原后产物重量，磁选后的重量。

## 七、实验注意事项

1、本实验为高温实验，在实验过程中一定要注意安全，特别时开炉门放取炉料时一定要离炉门不能太近，且夹取坩埚时一定要小心。

2、电炉升温时间较长，应在上课前提前开始升温。

3、实验完成后，应打扫实验室卫生，整理实验室，经老师同意后方可离开。

## 八、思考题

1、从理论计算上来看，真空度对铁精矿的还原有什么影响？

2、铁精矿碳还原过程中，系统的真空度如何变化？

## 九、实验报告要求

1. 写出实验目的、实验仪器药品、实验原理、实验步骤及实验注意事项。

2. 根据磁选结果，计算铁还原率。（须包含详细的计算过程）。

3. 分析实验误差的原因及提高实验准确度改进措施。

4. 完成思考题。

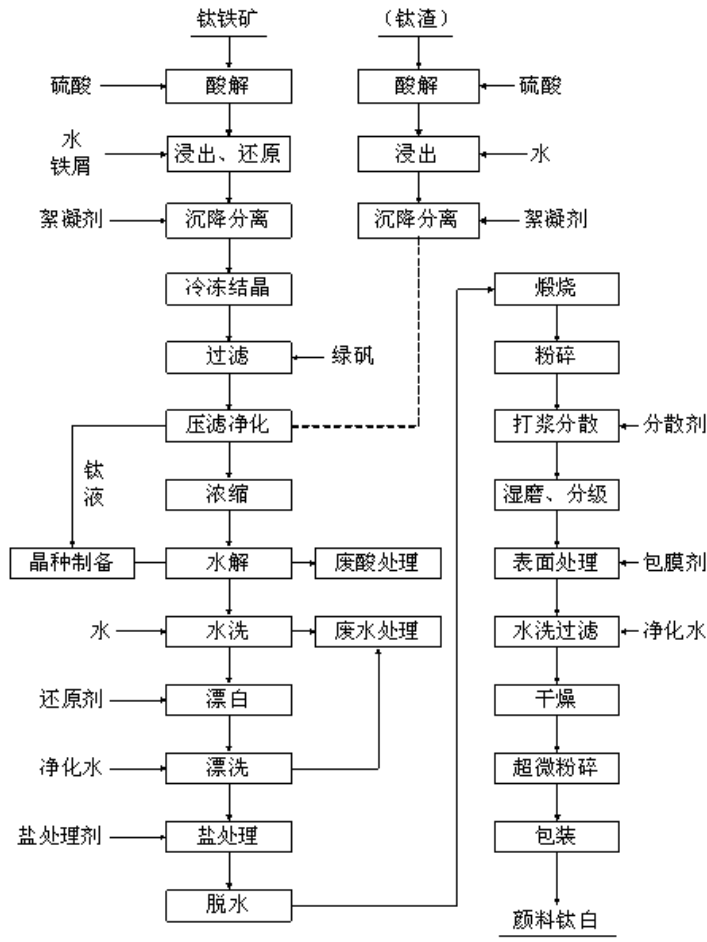
## 实验 6 钛矿酸解试验

(6 学时)

### 一、实验目的

1. 了解钛矿硫酸法制备钛白的工艺过程；浸出过程的主要影响因素；
2. 了解钛矿酸解原理；
3. 比较钛精矿与钛渣酸解的差异；
4. 掌握钛矿酸解的具体操作。

### 二、实验内容及原理



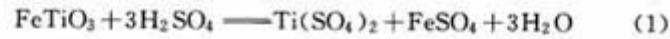
钛白生产方法包括如下三种：①硫酸法，可生产金红石型和锐钛型钛白；②氯化法，国内仅中信锦州钛业、云南新立、洛阳万基、漯河兴茂、攀钢在生产或在建，国外 55%企业采用，只能生产金红石型钛白；③盐酸法，尚未产业化，新西兰曾进行试生产，国内不少学者也开展过实验研究。

硫酸法生产钛白是成熟的生产方法，使用的原料为钛精矿或钛渣，以及矿渣混合物。硫酸法钛白生产，实际上是一个通过分离、提纯等化学和物理方法，去除钛精矿（钛渣）中的杂质，只保留 90%以上  $\text{TiO}_2$  的一个化工过程。

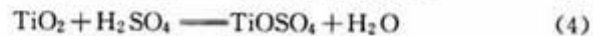
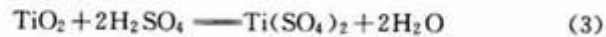
硫酸法钛白生产的主要环节包括：

①酸解；②钛液水解；③偏钛酸盐处理；④偏钛酸煅烧；⑤钛白后处理。工艺流程如图所示。

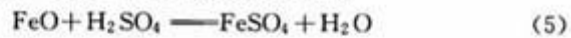
钛铁矿的化学组成是偏钛酸亚铁( $\text{FeTiO}_3$ )，它是一种弱酸弱碱盐，能与强酸反应，并能进行得比较完全。硫酸分解钛铁矿的反应一般认为是按下列反应式进行：



也可以把  $\text{TiO}_2$  视作是钛铁矿  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  的一种单独成分，则上列反应式可写成：



钛铁矿中的铁，则按下列反应式进行反应：



从上述反应式可知，反应结果得到的是硫酸钛  $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2]$ 、硫酸氧钛 ( $\text{TiOSO}_4$ )、硫酸亚铁 ( $\text{FeSO}_4$ )、硫酸高铁  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$  和水。

硫酸氧钛的生成，也可视为硫酸钛初步水解的产物：



酸解后生成的硫酸钛和硫酸氧钛之间的比例，由酸解条件而定，从反应式(1)、反应式(2)可以看出，每生成 1mol 的硫酸钛，需要 2mol 的硫酸，而每生成 1mol 的硫酸氧钛，只需要 1 mol 的硫酸。由此可见，硫酸过量得越多，越有利于反应的进行，且生成硫酸钛。

#### 有效酸

在酸解产物浸取所得的钛液中，硫酸主要以三种形式存在：①与钛结合的硫酸；②与其他金属（主要是铁）结合的硫酸；③未被结合，过剩的游离酸。由于无法单独测定与钛结合的酸和游离酸，只能测定这二者的总和，因此就把这两者的总和称为有效酸。

有效酸=与铁结合的酸+游离酸

钛液中有效酸与总钛含量之比值称为酸比值，酸比值又称酸度系数，通常用 F 来表示：

F 值的高低，除了能显示钛液中钛的组成、能评价酸的效果与质量外，还会影响水解速

$$F = \frac{\text{有效酸浓度}}{\text{总 TiO}_2 \text{ 浓度}} = \frac{\text{与钛结合酸} + \text{游离酸}}{\text{总 TiO}_2 \text{ 含量}}$$

率、水解率和水解产物偏钛酸的结构。

#### 酸解率

$$\text{酸解率}(\%) = \frac{\text{溶液中总钛含量}}{\text{矿粉中总钛含量}} \times 100$$

溶液中可溶钛总量（以  $\text{TiO}_2$  计）占所投钛铁矿中所含钛总量（以  $\text{TiO}_2$  计）的百分比，称为酸解率。

### 三、试验用材料



药品及试剂：钛精矿 500g，酸溶性钛渣 500g， $H_2SO_4$  2500ml。

仪器：榔头，球磨机，筛子，棒磨机，烘烤箱，500ml 烧杯（10 个），250ml 烧瓶（10 个），漏斗（5 个），滤纸，分析天平（1 台）；

#### 四、实验步骤

- 1、矿石的预处理：破碎、磨矿、筛分、物料混匀等工序；
- 2、根据磨矿粒度选择不同粒度进行实验
- 3、将 20g 钛矿倒入 500ml 烧杯中，按照配比加入硫酸和稀释水；
- 5、在电炉上将矿浆加热到，使反应进行，观察现象，并记录；
- 6、反应结束后，用漏斗和滤纸对浸出矿浆进行液固分离。

#### 五、实验结果的处理与分析

##### 1、实验记录

- (1) 原料质量。
- (2) 各次实验中的 pH 值及反应时间的记录。
- (3) 实验中观察到的现象，并分析。

##### 2、绘图及分析

利用 HSC 软件，计算出实验条件下的热力学结果。

#### 六、思考题

- 1、酸溶性钛渣与钛精矿酸解的差异性。
- 2、影响钛矿酸解的因素有哪些？

## 实验7 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛光催化性能测试

(12 学时)

纳米  $\text{TiO}_2$  具有许多特殊功能, 如良好的抗紫外线性能、耐化学腐蚀性能和耐热性、白度好、可见光透射性好以及化学活性高等。 $\text{TiO}_2$  纳米材料还具有净化空气、杀菌、除臭、超亲水性等功能, 已广泛应用于抗菌陶瓷、空气净化器、不用擦拭的汽车后视镜等领域。

研究表明: 紫外线过量照射人体, 会使人的记忆力减退、反应迟钝、视力下降、易失眠等影响。在玻璃上负载  $\text{TiO}_2$  膜可以有效地吸收紫外线。本次实验利用溶胶凝胶法制备  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜材料, 在一定程度上是对  $\text{TiO}_2$  在实际生活中应用的尝试。

### 一、实验目的

- 1、了解溶胶-凝胶法制备纳米氧化物方法的基本原理。
- 2、理解溶胶-凝胶法制备纳米氧化物方法的工艺过程。
- 3、掌握溶胶-凝胶法纳米氧化物的制备烧制过程。
- 4、掌握纳米氧化物粒径的测量方法。

### 二、实验原理

溶胶-凝胶法是金属有机物或无机化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化, 再经过热处理而成氧化物或其它化合物固体的方法, 是湿化学反应方法之一。其主要反应步骤是前驱物溶于溶剂(水或有机溶剂)中形成均一的溶液, 溶质与溶剂产生水解或醇解反应聚集成 1nm 左右的粒子并组成溶胶, 经蒸发干燥转化为凝胶。

产生溶胶-凝胶的机制主要有三种:

(1) 通过控制溶液中金属离子的沉淀过程, 使形成的颗粒不团聚成大颗粒而沉淀, 得到稳定均匀的溶胶, 再经过蒸发溶剂脱水得到凝胶。

(2) 通过可溶性聚合物在水或有机相中的 Sol-gel 过程, 使金属离子均匀地分散在其凝胶中。常用的聚合物有聚乙烯醇、硬脂酸、聚丙烯酰胺、柠檬酸等。

(3) 利用络合剂将金属离子形成络合物, 再经过溶胶-凝胶过程形成络合物凝胶。

溶胶-凝胶法的优点是能够保证严格控制化学计量比, 以实现高纯化, 原料容易获得, 工艺简单, 反应周期短, 反应温度和烧结温度低, 产物粒径小, 分布均匀。由于凝胶中含有大量的液相或气孔, 在热处理过程中不易使颗粒团聚, 得到的产物分散性好。因此, 近年颇受人们的关注。

溶胶-凝胶法的缺点是粉体在烧结时出现团聚。目前对溶液转变为溶胶以及溶胶转变为凝胶机理缺乏深入的了解, 难以有效地通过控制溶胶凝胶工艺参数来控制其结构和性能。

### 三、实验仪器设备及材料

#### 1、实验设备/仪器/装置

磁力搅拌器(带加热, 通用型) 5 套, 磁力搅拌子 (B350/Ø8×35mm, 15 个), 热处理炉 1 台, 500 ml、200mL、100mL 容量烧杯各 5 只, 电子天平(精确到 0.1mg) 1 台, 称量

纸 1 包, 中号塑料药勺 20 把, 玻璃棒 5 根, pH 试纸若干, 50 mL 陶瓷坩埚 (带盖, 15 只), 50 mL 量筒或量杯 (5 只), 一次性移液管 (5 mL, 一包), 一次性手套 (2 包), 称量纸 (1 包), 100 mL 容量瓶 (5 只), 紫外分光光度计 (1 台), 光化学反应仪 (1 台)。

## 2、实验试样/材料

主要试剂均为分析纯, 包括钛酸四丁酯、无水乙醇、浓氨水、聚乙二醇、异丙醇、冰醋酸 (各 2 瓶)、蒸馏水 (5L)、三乙醇胺 (2 瓶)、甲基红指示剂 (1 瓶)。

## 四、实验步骤及方法

### 1、纳米二氧化钛颗粒的制备

(1) 洗净反应容器, 按计算的结果配料, 准确称量或量取钛酸四丁酯、聚乙二醇、异丙醇、冰醋酸、蒸馏水、无水乙醇并混合于容器中。

(2) 用氨水将混合溶液的 pH 值调整为 5~6。

(3) 然后将混合溶液置于恒温水浴中加热至 80°C, 搅拌 2h。

(4) 当溶胶失去流动性时形成凝胶。

(5) 凝胶形成后, 将形成的凝胶放入 120°C 的烘箱中烘干 0.5h。

(6) 将干凝胶在 600°C 温度下热处理, 保温 0.5h。

### 2、纳米二氧化钛粉体光催化性能测试

(1) 配制初始浓度分别为  $C_0=10、20、30、40$  和  $50\text{ mg/L}$  的甲基红溶液作为光催化降解的有机污水。

(2) 称量好的一定量的  $\text{TiO}_2$  粉体加入盛有甲基红溶液的比色皿中。

(3) 用波长为 370nm 紫外线灯作为光源, 经照射 30min 后, 静止沉淀。用紫外分光光度计测量甲基红溶液的吸光度, 以确定光催化后的甲基红溶液浓度  $C_1$ 。

纳米  $\text{TiO}_2$  粉体光催化甲基红溶液的降解率的计算公式:  $(C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$

## 五、实验报告要求

(1) 实验名称、学生姓名、班号和实验日期。

(2) 实验目的和要求。

(3) 实验仪器、设备与材料。

(4) 实验原理。

(5) 实验步骤及烧结工艺。

(6) 实验原始记录。

(7) 实验结果及分析。

## 六、思考题

1、反应器皿在使用前为什么要清洗干净? 若清洗不净会带来什么后果?

2、实验过程中加入聚乙二醇有什么作用?

3、如何分析实验所获得纳米粉体的结构? 有哪些表征技术和手段?

# 冶金工程虚拟仿真

# 实验 1 非高炉炼铁数值模拟仿真

(4 学时)

## 1 数值模拟理论计算

### 1.1 初始流化速度

当流化床反应器内达到初始流化时,床层固体颗粒产生的曳力等于颗粒的重力的时候。在不考虑流体和颗粒与壁面之间的摩擦力,根据静力平衡分析可以得到:

$$\Delta p A_c = W_b = H_{mf} A_c \{ (1 - \varepsilon_{mf}) \rho_p + \varepsilon_{mf} \rho_f \} g \quad (1)$$

临界流化条件为:

$$\Delta p = H_{mf} \{ (1 - \varepsilon_{mf}) \rho_p + \varepsilon_{mf} \rho_f \} g \quad (2)$$

联立 2-1 和 2-2 可以求得出有关初始流化速度:  $u_{mf}$  的表达式:

$$\frac{1.75}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \left( \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \left( \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (3)$$

其中 Wen 和 Yu<sup>[6]</sup>发现,对于不同的系统颗粒球形度与初始流化速度下的床层孔隙率存在以下近似关系:

$$\frac{1}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \approx 14 \quad \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \approx 11 \quad (4)$$

联立 2-3 和 2-4 得到适合全部雷诺数范围的初始流化速度计算公式:

$$\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu_g} = [C_1^2 + C_2 \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2}]^{1/2} - C_1 \quad (5)$$

式中  $C_1=33.7$ ,  $C_2=0.0408$ 。该式适用与全部雷诺数的范围。

Grace(1982)<sup>[7]</sup>在总结前人的基础上对 Wen-Yu 提出的初始流化速度公式进行修认为式中的  $C_1=27.2$ ,  $C_2=0.0408$  对于气固相的系统更为合适。

### 1.2 完全流化速度

完全流化速度是指我们研究的气固流化床,在流体的作用下进入充分流态化状态时所对应的表观气体速度。即当钛渣床层的压降基本保持不变且整个床层进

入稳定的、完全的流态化的状态。根据 Sen Gupta 和 Vaid<sup>[8]</sup>所提出的完全流化速度计算公式, 基于多组分颗粒系统重颗粒和大颗粒开始流化的颗粒系统完全流化速度的计算公式, 由此可得出相应的理论计算值。其计算公式为:

$$\frac{1.75}{\phi_s \varepsilon_{tf}^3} \text{Re}_{tf}^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{tf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{tf}^3} \text{Re}_{tf} = Ar \quad (6)$$

$$\text{其中: } A = \frac{1.75}{\phi_s \varepsilon_{tf}^3}, \quad B = \frac{150(1-\varepsilon_{tf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{tf}^3} \quad (7)$$

根据颗粒性质和床层膨胀率, 由上式及 wen-yu 经验统计的关于颗粒球形度和床层空隙率关系图<sup>[6]</sup>, 在进入稳定流化阶段床层空隙率<sup>[9]</sup>为 0.633, 常数 A 和 B 的值为:

$$A = \frac{1.75}{\phi_s \varepsilon_{tf}^3} = 15.33, \quad B = \frac{150(1-\varepsilon_{tf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{tf}^3} = 1071.8 \quad (8)$$

钛渣的完全流化速度计算的修正公式为:

$$15.33\text{Re}_{tf}^2 + 1071.8\text{Re}_{tf} = Ar \quad (9)$$

根据相关经验公式, 结合钛渣的物性参数计算出了相关的临界流化速度。钛渣主要物性参数和临界流化速度的计算结果如表 1 所示。

表 1 钛渣物性参数和临界流化速度计算结果

参数	值
钛渣密度/kg/m <sup>3</sup>	3820
钛渣直径/m	6×10 <sup>-4</sup>
氯气密度/g/L	3.17
气体粘度/Pas	1.8×10 <sup>-5</sup>
Wen-yu 公式预测初始流化速度/m/s	0.314
Grace 公式预测初始流化速度/m/s	0.360
Gupta 公式预测完全流化速度/m/s	0.425

## 2 数值模拟模型研究

本文采用 fluent 商业软件对钛渣氯化过程进行数值模拟仿真, 数值模拟模型

主要包括流态化过程数学模型、反应器几何模型和边界条件。

## 2.1 钛渣流态化数学模型

钛渣流态化数学模型采用双流体模型，将颗粒作为拟流体，认为固相和流体相共同存在且互相渗透的连续介质模型<sup>[10]</sup>。Fluent 软件提供的描述气-固两相流的流体连续和动量控制方程如下：

连续方程：

气相：

$$\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \vec{u}_g) = 0 \quad (10)$$

固相：

$$\frac{\partial((1-\varepsilon_g) \rho_p)}{\partial t} + \nabla \cdot ((1-\varepsilon_g) \rho_p \vec{u}_p) = 0 \quad (11)$$

动量方程：

气相：

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g \vec{u}_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \vec{u}_g \vec{u}_g) \\ & = \nabla \cdot (\varepsilon_g \tau_g) + \varepsilon_g \rho_g g - \varepsilon_g \nabla P - \beta(\vec{u}_g - \vec{u}_p) \end{aligned} \quad (12)$$

固相：

$$\begin{aligned} & \frac{\partial((1-\varepsilon_g) \rho_p \vec{u}_p)}{\partial t} + \nabla \cdot ((1-\varepsilon_g) \rho_p \vec{u}_p \vec{u}_p) = \\ & \nabla \cdot ((1-\varepsilon_g) \tau_p) + (1-\varepsilon_g) \rho_p g - (1-\varepsilon_g) \nabla P + \beta(\vec{u}_g - \vec{u}_p) + \nabla P_p \end{aligned} \quad (13)$$

固相：

$$\begin{aligned} & \frac{\partial((1-\varepsilon_g) \rho_p \vec{u}_p)}{\partial t} + \nabla \cdot ((1-\varepsilon_g) \rho_p \vec{u}_p \vec{u}_p) = \\ & \nabla \cdot ((1-\varepsilon_g) \tau_p) + (1-\varepsilon_g) \rho_p g - (1-\varepsilon_g) \nabla P + \beta(\vec{u}_g - \vec{u}_p) + \nabla P_p \end{aligned} \quad (14)$$

## 3.2 几何模型和边界条件

按照文献<sup>[11]</sup>所提供的参数，同时为了方便我们对气泡进行观察，数值模拟设计为准三维流化床冷态模型，具体的模型尺寸为，长为 200mm，宽为 20mm，高为 600mm。数值模拟的几何模型图和网格划分图如图（3-1）所示。

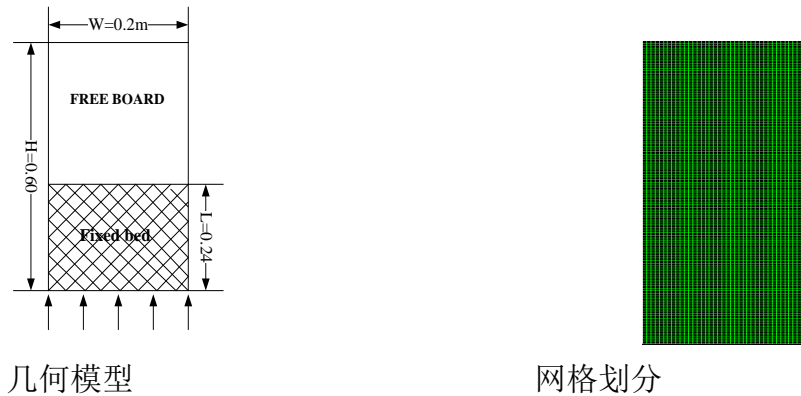


图 1 几何模型和网格

关于云南钛渣的相关物性参数和计算机模拟的边界条件和模拟参数如表 2 所示。

表 2 边界条件和模拟参数

参数	值	参数	值
钛渣密度/kg/m <sup>3</sup>	3800	网格数	400*1200
钛渣直径/m	$6 \times 10^{-4}$	曳力模型	Gidaspow
钛渣初始体积分数	0.612	湍流模型	RNG $k - \varepsilon$
氯气密度/g/L	3.17	求解算法	Simple
初始静床高/m	0.24	计算残差	$10^{-4}$
Wen-yu 公式预测初始 流化速度/m/s	0.314	碰撞恢复系数	0.9
Grace 公式预测初始 流化速度/m/s	0.360	时间步长	$10^{-5}$
Gupta 公式预测完全 流化速度/m/s	0.425	计算步数	200000

#### 4 数值模拟结果分析

本文基于 Fluent6.3.26 计算流体力学软件包的数值模拟，即是综合式(11)至式(14)的求解。模型方程采用有限容积法进行离散，计算方式为压力基隐式非稳态求解，具体应用 simple 算法，粘性模型选择  $RNGk - \varepsilon$ ，壁面处气固两相采用



无滑移边界条件。动量差分格式为二阶迎风格式，为了使相间界面更加清晰和提高计算精度，体积分数差分格式采用 QUICK 格式。计算时连续性方程 X 和 Y 两个方向的动量方程残差精度为  $10^{-4}$ ，湍动能  $k$  和湍动能耗散率  $\varepsilon$  残差精度为  $10^{-3}$ ，其他参数取值见表 2。

#### 4.1 初始流化速度模拟结果分析

数值模拟对象为 B 类颗粒的，其流动特性为：当表观气速达到初始流化速度时，气泡会在分布板位置形成。图 4-1a 和 4-1b 为不同经验公式预测得到的初始流化速度下数值模拟床层固体颗粒云图。

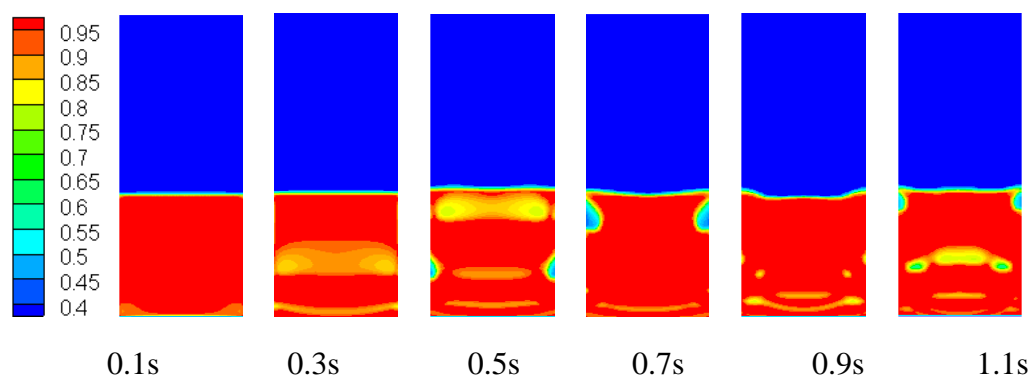


图 4-1a Grace 预测初始流化速度下钛渣体积分数数值模拟结果

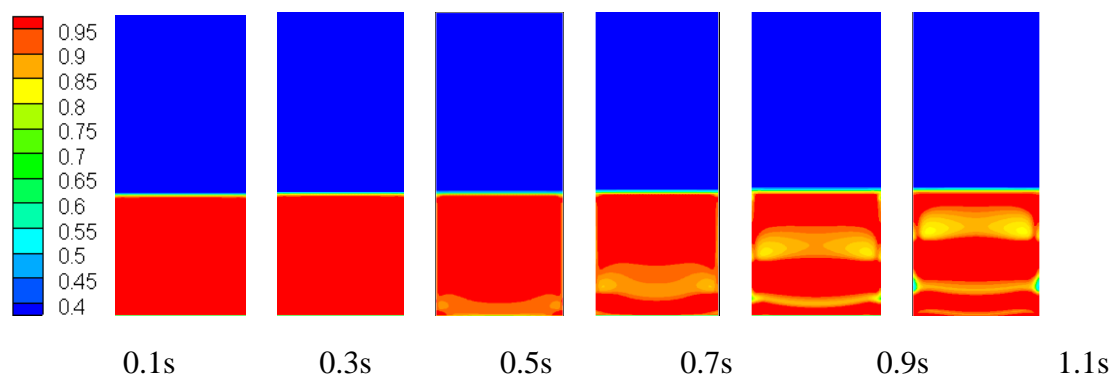


图 4-1b wen-yu 预测初始流化速度下钛渣体积分数数值模拟结果

根据 wen-yu 预测的初始流化速度下的数值模拟云图分析可知：床层在 0.5s 时床层有乳相产生，乳相最开始形成于靠近分布板的位置。随着流化时间的延长，由于钛渣氯化流态化初期沿着床层轴向存在着速度梯度导致床层在高度方向上出现了流态化不均匀现象。这样就出现了在流速较低的地方床层均匀膨胀，在流速较高的地方出现乳相，直到 0.9s 过后床层在壁面位置开始产生细小的气泡，1.1s 时有明显的气泡。Grace 对 wen-yu 修正公式预测的初始流化速度下数值模拟云图分析可知：开始阶段就有明显乳相出现，在 0.5s 左右，床层的乳相在壁面

位置转换为小气泡。wen-yu 方程预测初始流化速度下数值模拟结果出现乳相或者气泡相比于 Grace 方程预测初始流化速度下数值模拟结果时间推迟了。结合 B 类颗粒流态化特征，Grace 方程预测的初始流化速度较 wen-yu 方程预测的初始流化速度更符合 B 类颗粒的高钛渣流态化氯化初始流化速度的预测。

#### 4.2 完全流化速度下数值模拟结果分析

本文采用 fluent 软件模拟了 Gupta 方程预测得到的完全流化速度下钛渣氯化流态化的床层行为图如图 4-2 所示。在完全流化速度下数值模拟结果主要分析钛渣进入充分流化后的气泡对床层流动特性的影响。

根据图 4-2 分析可知，在完全流化速度下，床层在 0.3s 左右乳相和气泡开始形成，随着流化的进行开始形成的乳相开始上升，在上升的过程中不断聚集下部来流，使得固体体积分数逐渐减少，气泡相明显，在 0.5s 时床层分布板位置开始有气泡形成，同时初始两个小气泡在逐渐上升，在上升的过程中发生合并长大，并以单一的气泡形式逐渐达到床层上部，床层明显膨胀，此时床层连续出现气泡相。床层连续气泡相的出现其规律是：气泡在分布板上方位位置开始形成，随着流化的进行初始气泡在上升过程中发生合并，同时气泡周围的空隙率的变化，气泡的合并是下面的气泡运动到高空隙率区时，在此区域内的气体进入了气泡，导致了气泡比聚并前体积要大。数值模拟结果与 Clift and Grace<sup>[12]</sup>预测的结果中所说的两个气泡聚并后的气泡体积要大于这两个气泡体积之和有一致的结论。

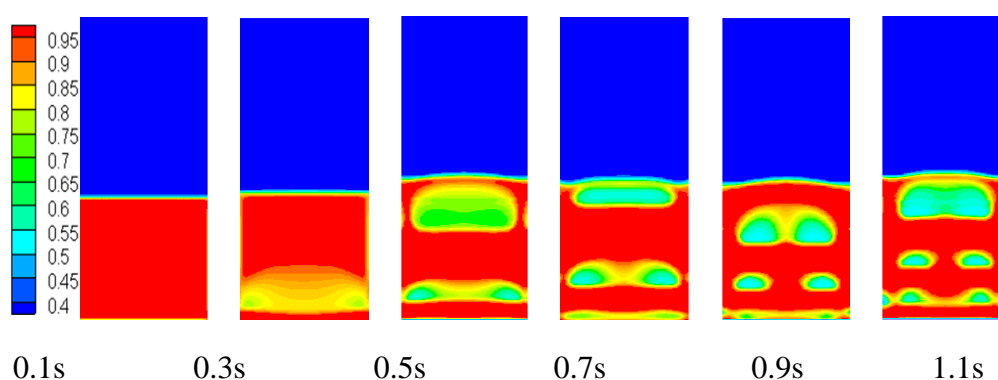
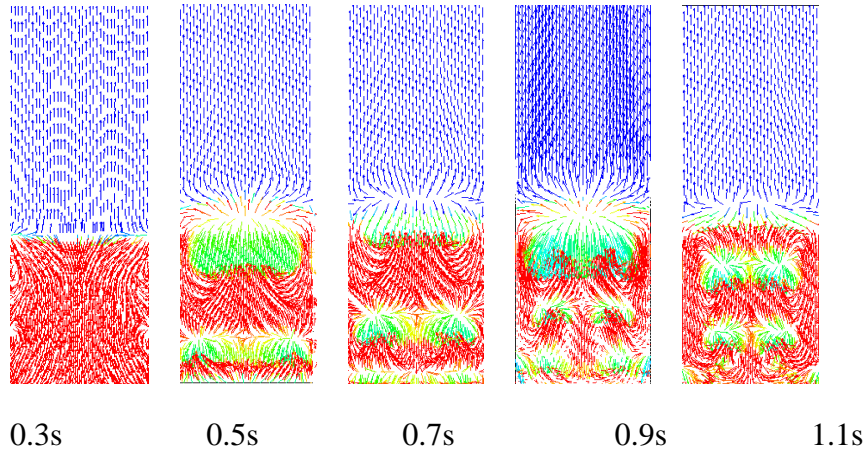


图 4-2 Gupta 方程预测的完全流化速度下钛渣体积分数数值模拟结果

#### 4.3 完全流化速度下固体矢量图分析

为了进一步研究床层气泡相运动行为对床内气固两相流的扰动影响，图 4-3 为本文选择完全流化速度下 0.3s~1.1s 内气固两相流的固体矢量图。



完全流化速度下钛渣矢量图中对单个气泡分析：在整个床层钛渣的运动特征以气泡作为分界，明显分为两个循环区域，气泡上部区域：气泡上升赋予钛渣颗粒一定的动量，气泡破裂后在该动量的作用下，钛渣继续上升，由于受到下部气流的影响，导致单个钛渣颗粒受力偏析，使钛渣颗粒向气流速度较小的壁面附近回落至气泡下部；气泡下部区域：小气泡或者气流上升进一步去填充之前生成的气泡，导致床层中小气泡向大气泡合并促使气泡进一步的长大，在合并过程中气泡上部回落的钛渣在小气泡或者气流上升的影响下逐渐改变原来运动方向，随着小气泡或者气流一同上升，最终钛渣颗粒在以一个气泡的边界作为循环路径，随着气泡上升钛渣颗粒不断的循环运动。在小气泡位置固体颗粒循环扰动情况明显要低于大气泡位置，在床层中不同直径的气泡导致气泡周围固体颗粒循环速度差异性，由于这些差异性导致床层内部气固相的非线性，气泡并且在图 0.7s 中可以看出，靠近上部料层气泡破裂后空床区域气流速度明显增加，突然增加的气流会造成表观气速脉动，同时会导致床层压差波动较大，不利于流态化过程控制和操作；

完全流化速度下钛渣钛渣适量图中对整个床层分析：钛渣的体积分数和速度矢量分布明显受到气泡位置和大小影响，在进入完全流态化后床层大部分地方在气泡的扰动下进行循环，从速度矢量图中可知，靠近两壁面区域的固体颗粒呈回落的趋势，中心区域、上下气泡之间、气泡上方的固体颗粒出现向上运动趋势，而水平方向两气泡之间的颗粒呈向下运动的趋势。本文数值模拟得到的钛渣流态化氯化在完全流化速度下的固体颗粒速度矢量图与相关文献研究结果相同<sup>[13-15]</sup>。

#### 4.4 完全流化速度下气泡分析

根据适量图分析可知，气泡在床层内部是产生颗粒循环导致床层扰动的主要

原因，同时气泡大小和气泡上升速度（气泡均匀性）对床层扰动有明显的影响，因此研究气泡大小对预测整个床层的流动特征有重要意义。在气泡认定时，一般认为在气体孔隙率大于 85% 的区域认定为气泡，气泡当量直径的计算公式如下 [16]：

$$d_p = \sqrt{\frac{S}{(1/4)\pi}} \quad (6.1)$$

从图 4-5 为通过气泡直径和气泡到分布板的距离做出的近似线性图，通过该图可以直观的看出，钛渣床层中形成的气泡的直径随着气泡距离分布板越远气泡的直径不断的增加，从作出的图可以分析出气泡尺寸与它距分布板距离呈近似线性函数关系。可以求得钛渣拟合的线性函数关系为  $d_b = 0.211h + 1.794$ ，其线性拟合度达到 95.22%。这与前研究者 Wachenm<sup>[17]</sup> 的研究结论一致。同时，Price<sup>[18]</sup> 等和 Fan<sup>[19]</sup> 等研究者，也做了相近的研究，本文得出的研究结果和他们的研究结果取得了近似的结论。

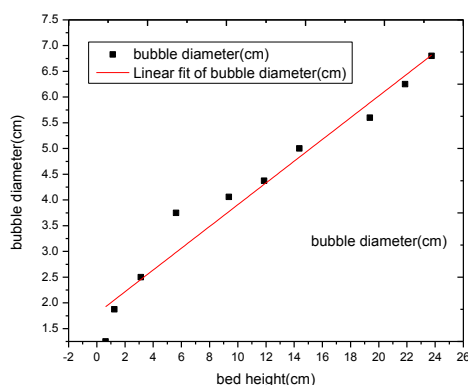


图 4-5 完全流化速度下气泡直径随分布板距离关系

Fig.4-5 relationship bubble diameter of High-Titanium Slag of Yunnan bed with vertical distance along the distributor at complete fluidization

## 5 结论

本文以云南钛渣为例，研究 B 类颗粒窄粒径范围内钛渣流态化特征，以相关经验公式预测的初始流化速度和完全流化速度为基础，结合商业软件 fluent 计算了相关临界流化速度下床层的流体动力特征。研究结果表明：

1) B 类颗粒窄粒径的钛渣进行流态化氯化时，运用 Grace 方程预测的初始流化速度在开始有乳相产生，然后又乳相在壁面位置转换为气泡； wen-yu 方程

预测的初始流化速度其乳相和气泡出现时间延后，不符合 B 类颗粒流态化的特征。

2) B 类颗粒窄粒径的钛渣进行流态化氯化时，完全流化速度下数值模拟结果表明：气泡在分布板位置形成，随着流化推进，气泡经历了：上升、合并长大、破裂；

3) 根据完全流化速度下钛渣固体矢量图分析：在整个床层以气泡作为分界，明显分为两个区域即气泡上部区域，气泡上升过程分别对气泡上固体颗粒和下部的固体的流动影响，造成对整个床层的固体颗粒扰动导致床层出现明显的两个区域，导致整个床层不均匀性。

4) 以数值模拟为基础研究了气泡直径和气泡到分布板的距离的关系，做出了气泡尺寸与它距分布板距离的关系图，可以求得钛渣拟合的线性函数关系为  $d_b = 0.211h + 1.794$ ，其线性拟合度达到 95.22%。

## 实验 2 二维圆管流动 (4 学时)

### 数值模拟

#### 1、CFD 方法简介

利用 CFD 方法，采用流体力学分析软件 Fluent 对三相分离器的流场进行了研究和分析，为实验研究提供理论支持。

流体机械的研究中多用 CFD 方法对分离器进行仿真模拟，其基本应用步骤如下：

- 1) 利用 Gimbit 进行前处理
  - a. 根据分离的形状、结构及尺寸建立几何模型；
  - b. 对所建立的几何模型进行网格划分；
- 2) 利用 Fluent 进行求解
  - a. 确定计算模型及材料属性；
  - b. 对研究模型设置边界条件；
  - c. 对前期设置进行初始化，选择监视器，进行迭代计算；
- 3) 利用 Fluent 进行后续处理，实现计算结果可视化及动画处理。

#### 2、控制方程

流体流动要受物理定律的支配，基本的守恒定律包括：质量守恒定律，动量守恒定律、能量守恒定律。如果流动处于湍流状态，系统还应要遵守附加的湍流输运方程。

##### 1、基本假设

- (1) 鉴于我国各主力油田采出液含水已达到 80% 以上，故以水代替采出液进行分析计算；天然气的主要成分为甲烷，故采用甲烷的替代天然气的性质；
- (2) 在工作状态下，流动不随时间变化，流动为稳态；
- (3) 水在管内的流动可以简化成二维流动；
- (4) 不考虑温度的影响，服从绝热流动基本方程。

##### 2、基本控制方程

###### (1) 连续性方程

在直角坐标系下的质量守恒方程又称连续性方程：

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1-1)$$

###### (2) 动量方程：

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\mu \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \overline{\rho u_i' u_j'}) \quad (1-2)$$

式 (1-1, 1-2) 中  $u$  为流体速度, 下标  $i$  表示方向, 上标“'”表示脉动值, 上标“-”代表对时间的平均,  $\mu$  为动力粘度,  $p$  为流体微元体上的压力。

由于  $RNG k-\varepsilon$  模型在工程流场计算中具有诸多优势, 故对结构内部的数值模拟采用  $RNG k-\varepsilon$  模型进行。 $RNG k-\varepsilon$  模型是改进的标准  $k-\varepsilon$  模型, 其原理是用紊动能  $k$  和紊动能耗散率  $\varepsilon$  来表示流体湍流粘性系数, 而流体的有效粘性系数即是流体分子粘性系数和湍流粘性系数之和。

$k$  方程和  $\varepsilon$  方程分别为:

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j}[\alpha_k u_{eff} \frac{\partial k}{\partial x_j}] + G_k + \rho \varepsilon \quad (1-3)$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \varepsilon u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j}[\alpha_\varepsilon u_{eff} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}] + \frac{C_{1\varepsilon}^* \varepsilon}{k} G_k - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (1-4)$$

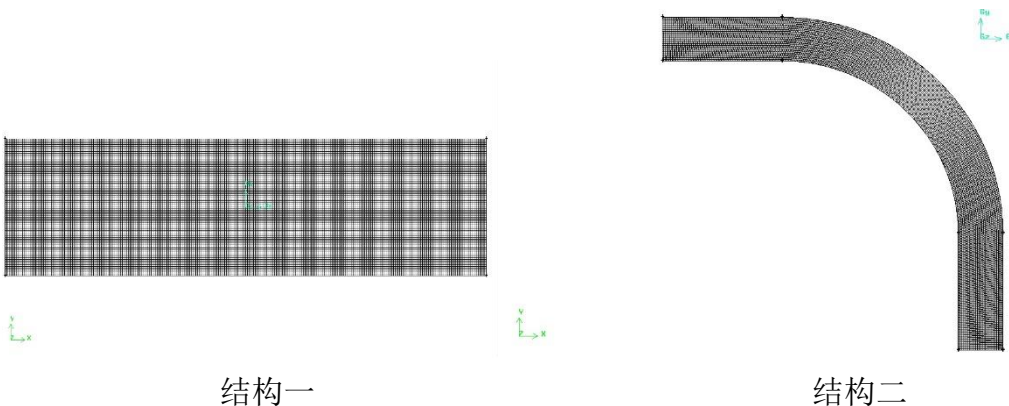
其中:

$$\left. \begin{aligned} \mu_{eff} &= \mu + \mu_t, \mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}, C_\mu = 0.0854, \alpha_k = \alpha_\varepsilon = 1.39 \\ C_{1\varepsilon}^* &= C_{1\varepsilon} - \frac{\eta(1 - \eta/\eta_0)}{1 + \beta\mu^3}, C_{1\varepsilon} = 1.42, C_{2\varepsilon} = 1.68 \\ \eta &= (2E_{ij} \cdot E_{ij})^{1/2} \frac{k}{\varepsilon}, E_{ij} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}), \mu_0 = 4.377, \beta = 0.012 \end{aligned} \right\} \quad (1-5)$$

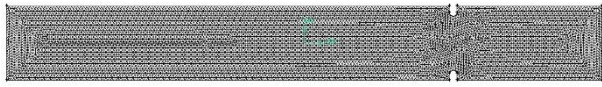
$RNG k-\varepsilon$  模型通过修正湍流粘度, 考虑了平均流动中的旋转和旋流流动情况, 在  $\varepsilon$  方程中增加了一项, 从而反映了主流的时均应变率  $E_{ij}$ , 这样,  $RNG k-\varepsilon$  模型中产生项不仅与流动有关, 而且在同一问题中也还是空间坐标的函数。故  $RNG k-\varepsilon$  模型可以更好的处理高应变率及流线弯曲程度较大的流动。

### 3、网格划分

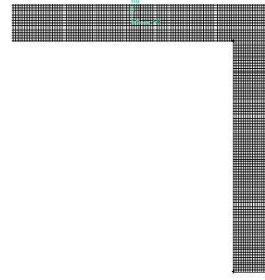
借助  $gambit$  软件对直管段划分结构网格, 对非直管段划分非结构网格。四种结构的网格划分如图所示:







结构三



结构四

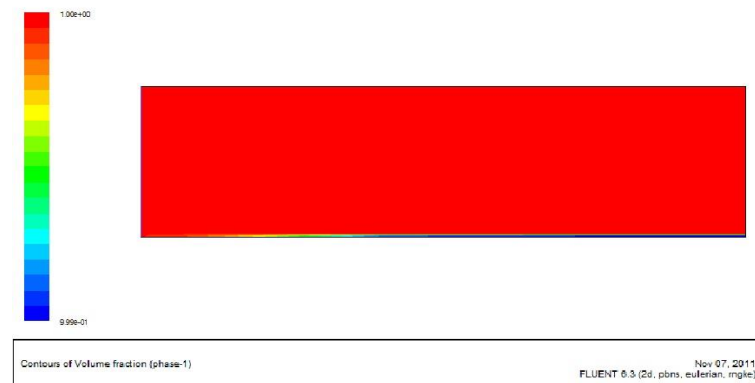
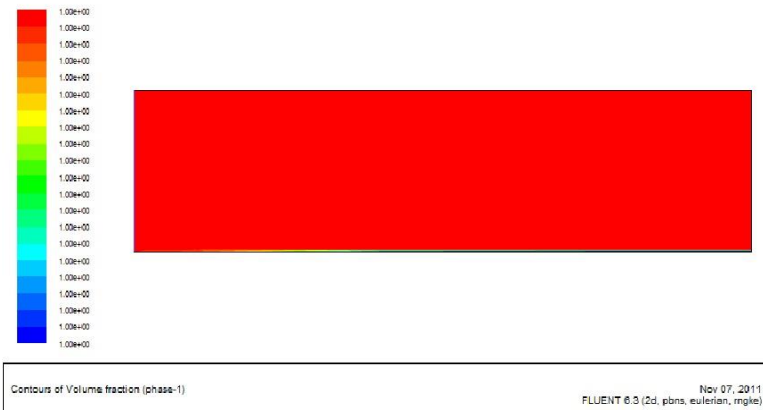
## 5、模型的选择及边界条件的确定

应用多相流中的欧拉模型；控制方程采用  $RNG\ k-\varepsilon$  模型；入口边界条件设置为速度入口，出口边界条件设置为自由出流；由于入口两相中含液体积分数极小，湍动粘度影响远大于重力，固忽略重力的影响；湍流强度设置为 10%，水力直径为圆管内流道截面直径。

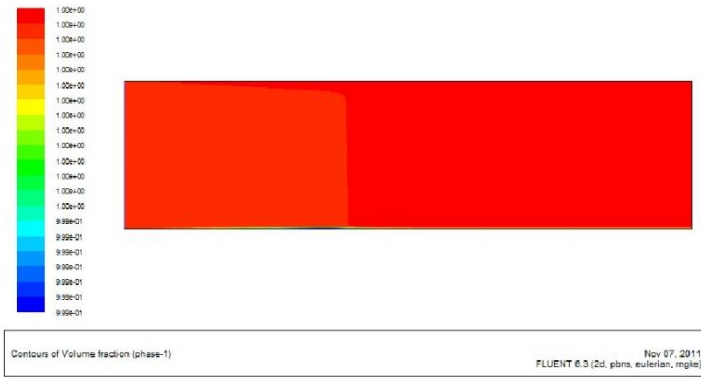
## 6 模拟结果分析

### 6.1 结构一的模拟

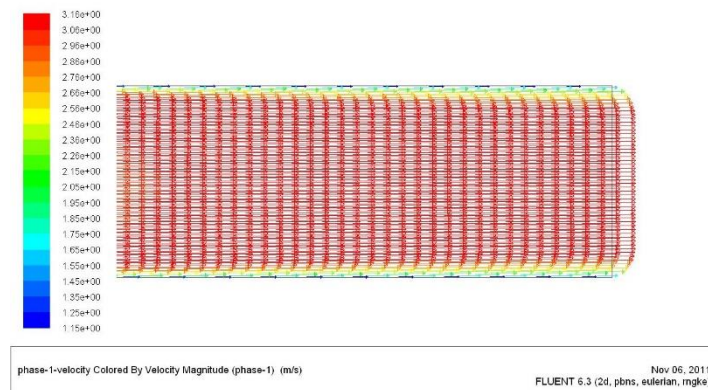
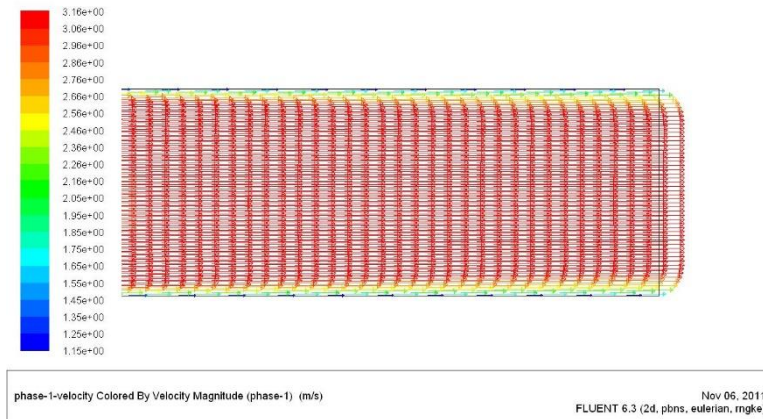
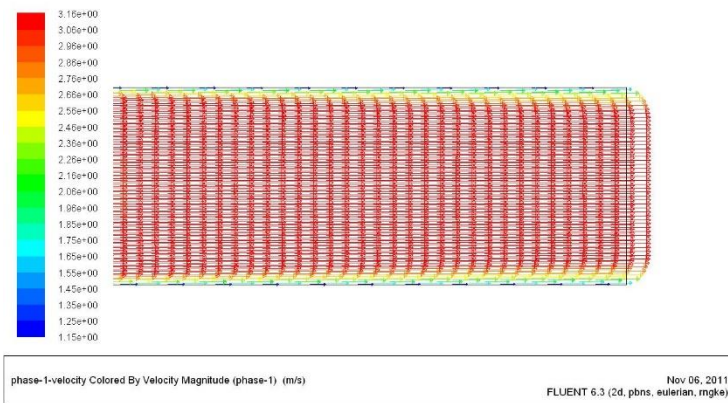
1) 入口流速 3m/s,液相体积分数分别为：0.001%、0.003%、0.005% 三种情况气相浓度场分布如图所示：





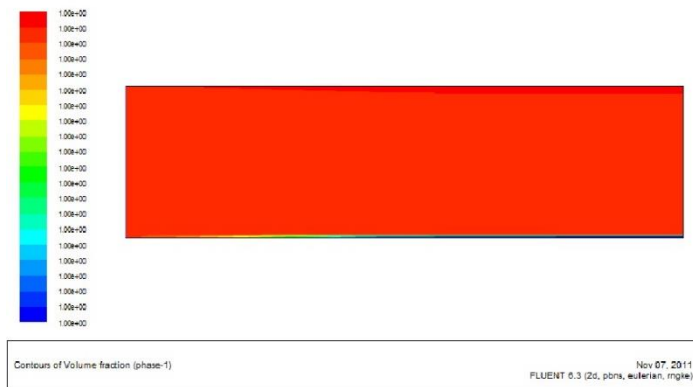
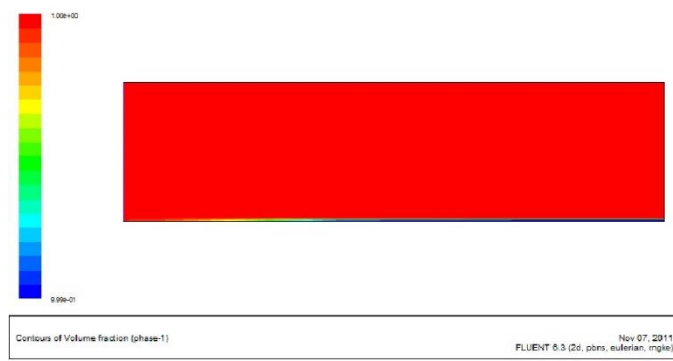
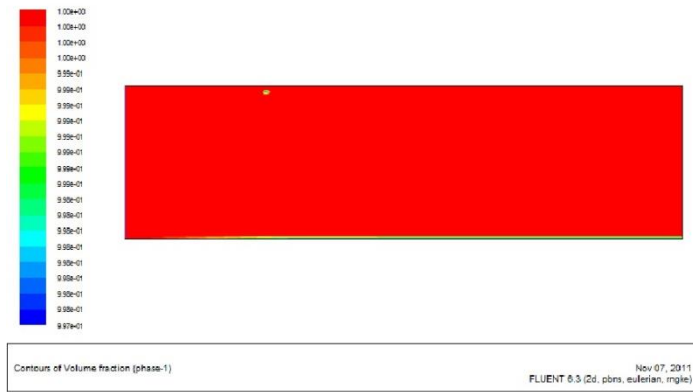


三种情况速度场分布如图所示：

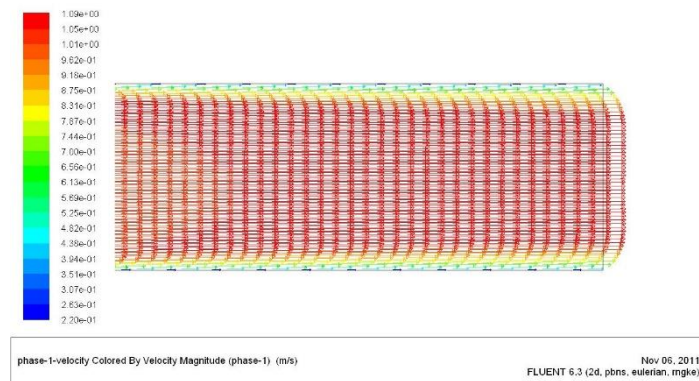


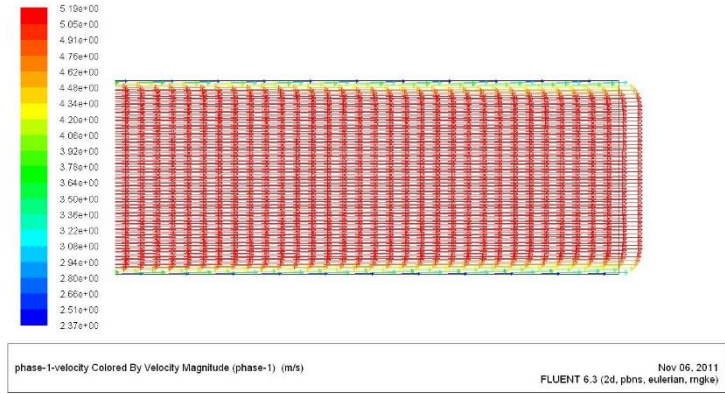
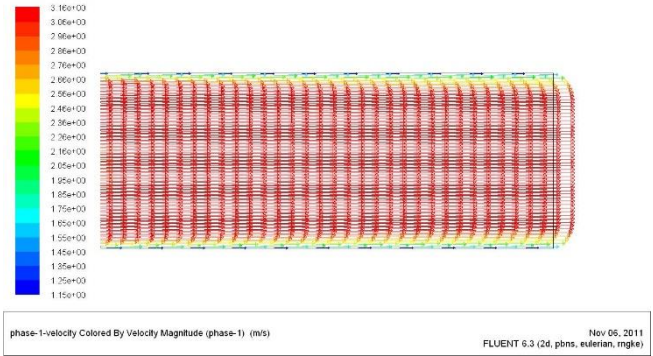
2) 固定液相浓度为 0.003%,变入口速度分别为：1m/s、3m/s、5m/s。气相浓度场分布如图

所示:



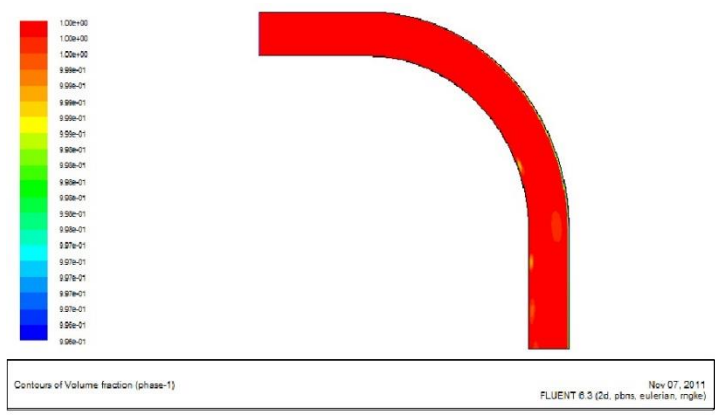
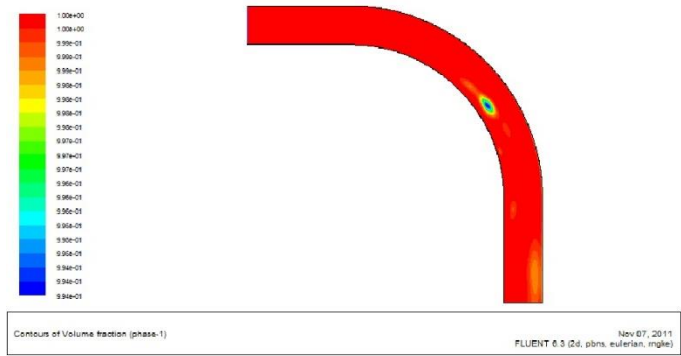
三种情况速度场分布如图所示

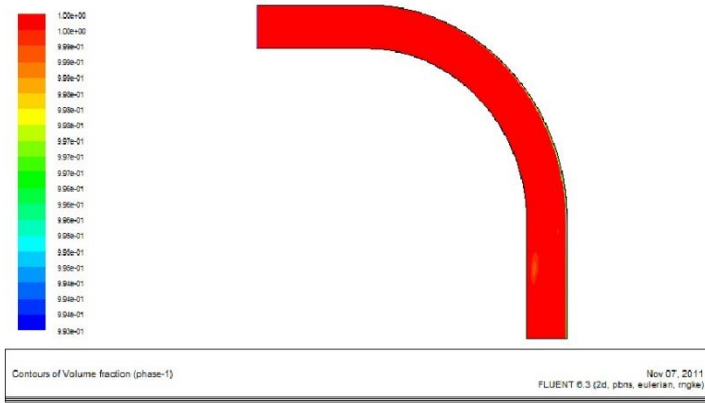




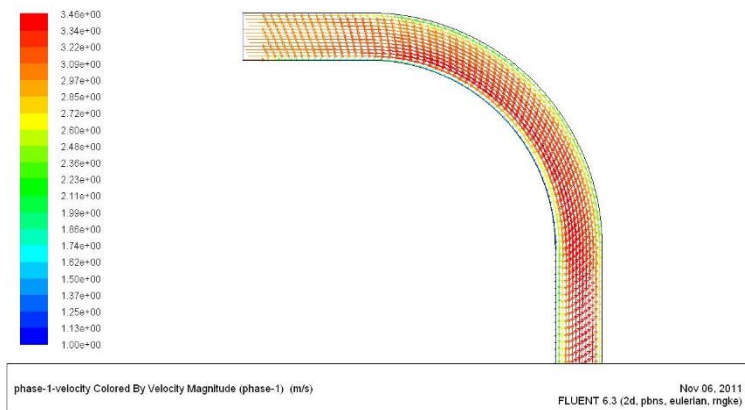
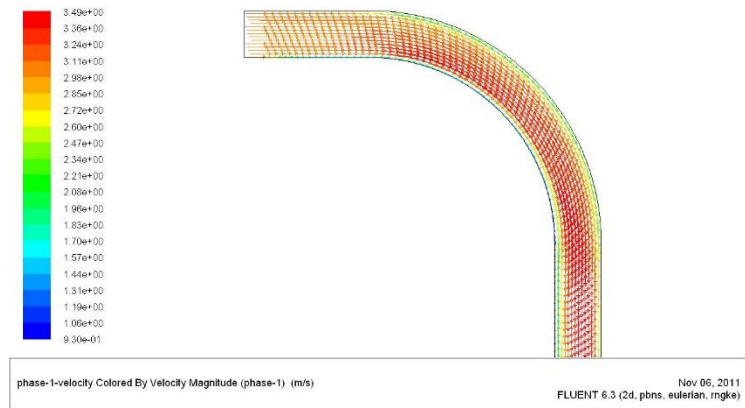
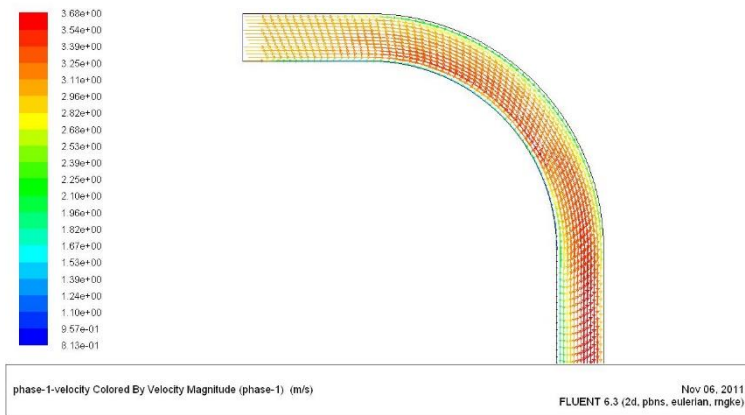
## 6.2 结构二

入口流速 3m/s,液相体积分数分别为: 0.001%、0.003%、0.005%。三种情况气相浓度场分布如图所示:

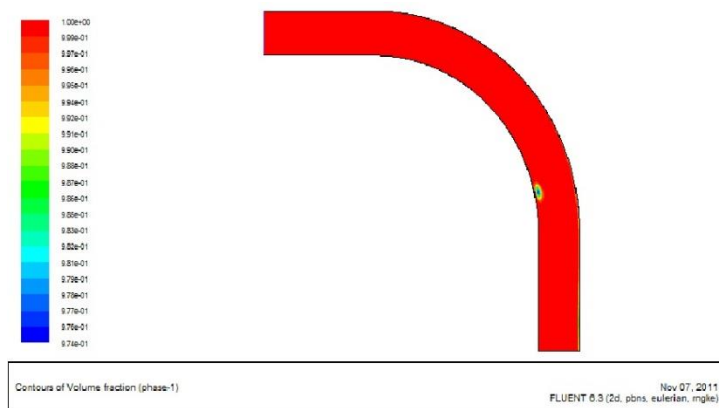
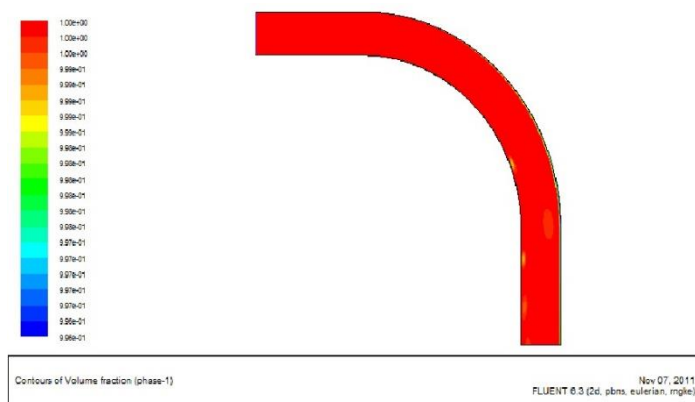
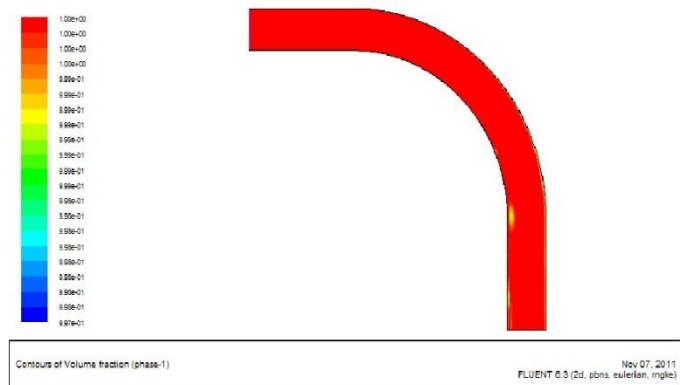




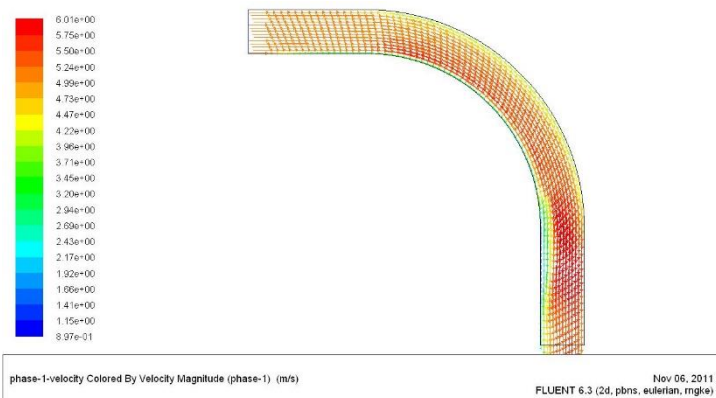
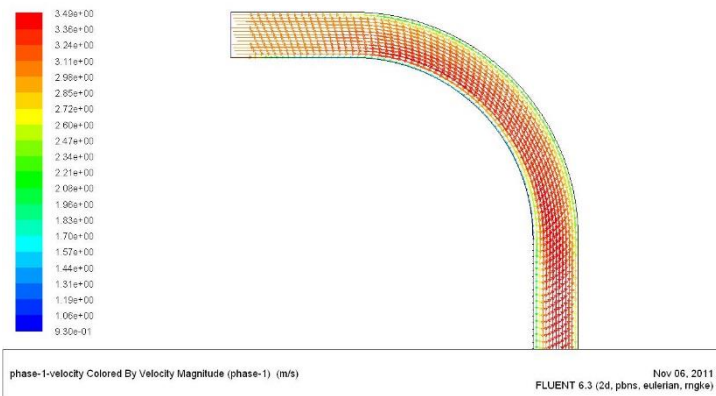
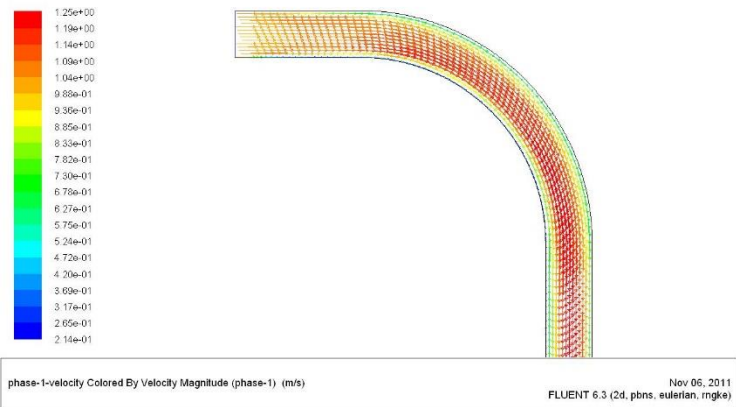
三种情况速度场分布如图所示



2) 固定液相浓度为 0.003%,变入口速度分别为: 1m/s、3m/s、5m/s。气相浓度场分布如图所示:

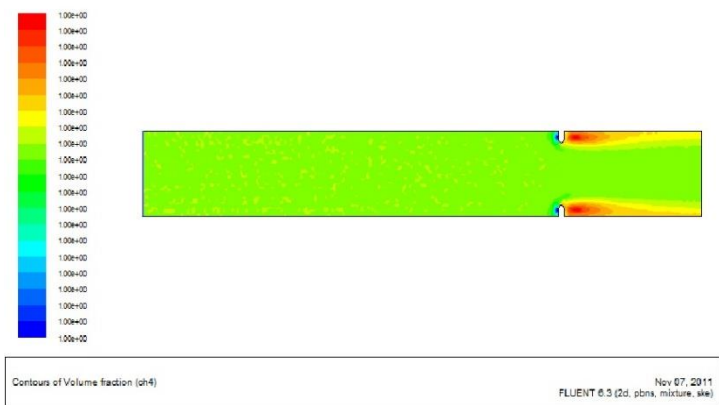


三种情况速度场分布如图所示

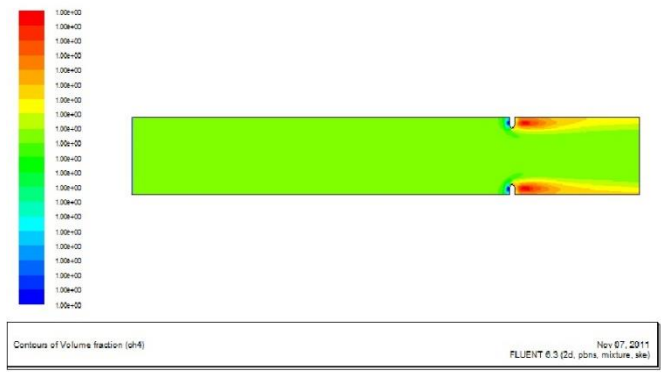
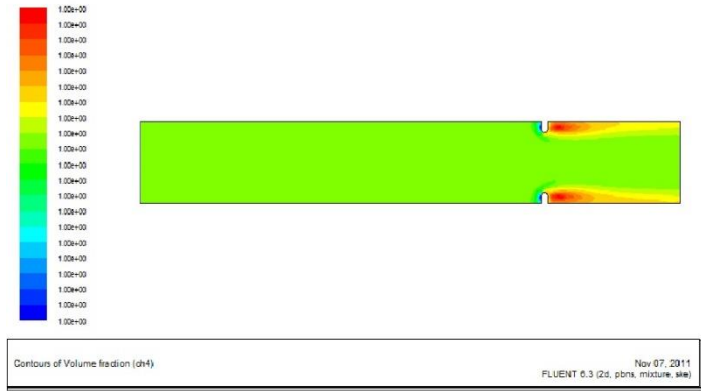


### 6.3 结构三

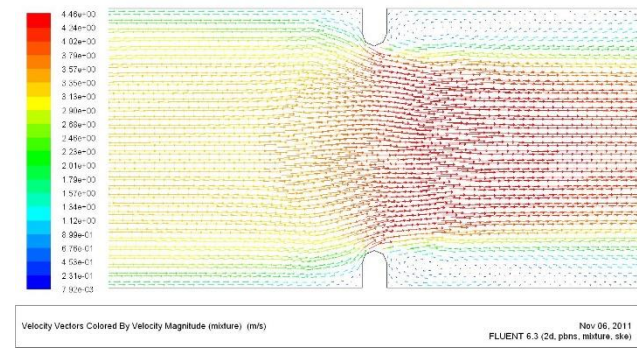
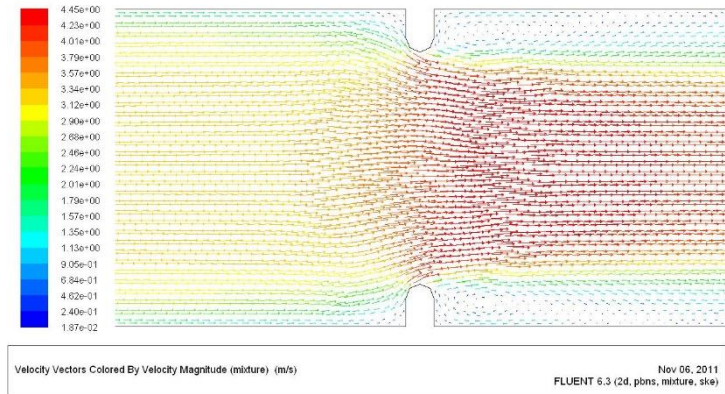
1) 入口流速 3m/s,液相体积分数分别为: 0.001%、0.003%、0.005%。三种情况气相浓度场分布如图所示: :

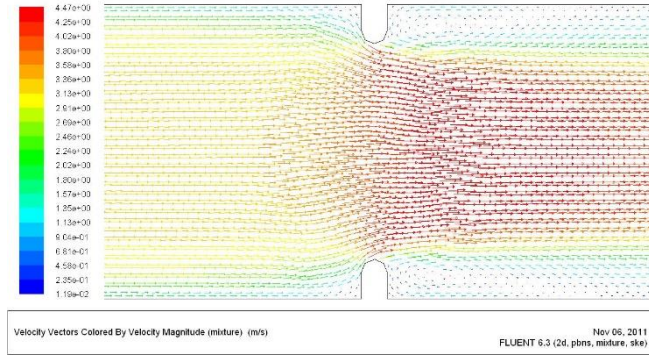




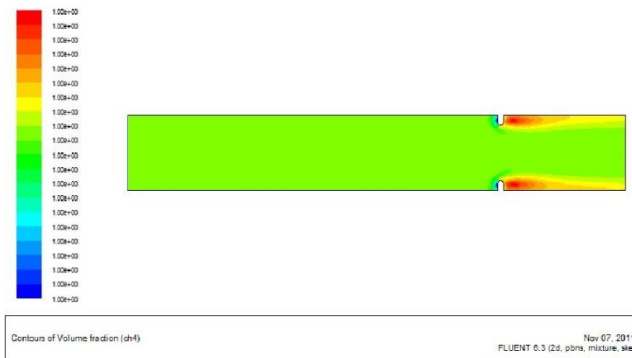
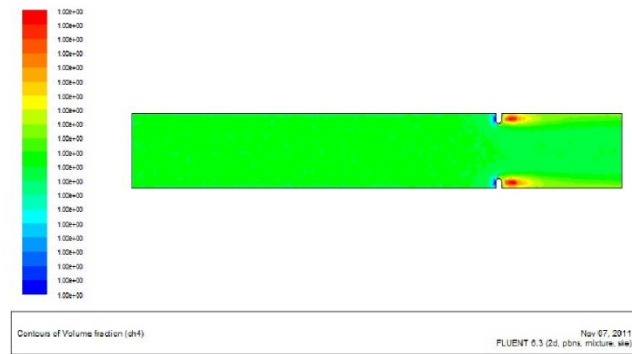


三种情况速度场分布如图所示



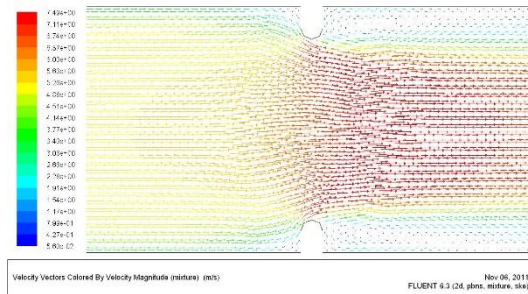
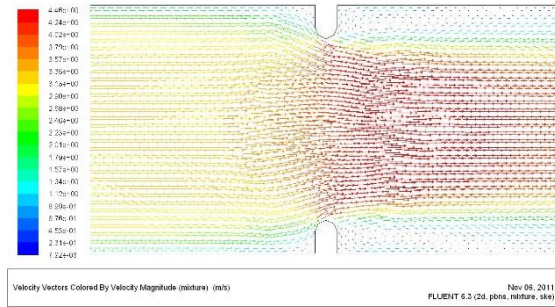
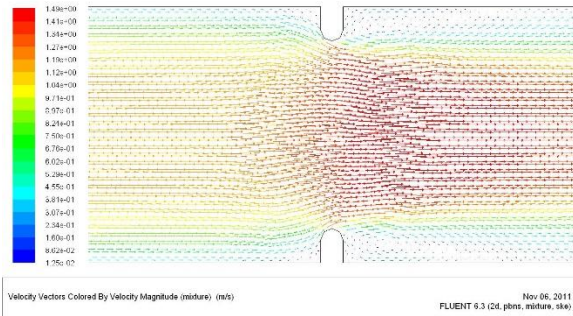


2) 固定液相浓度为 0.003%,变入口速度分别为: 1m/s、3m/s、5m/s。气相浓度场分布如图所示:



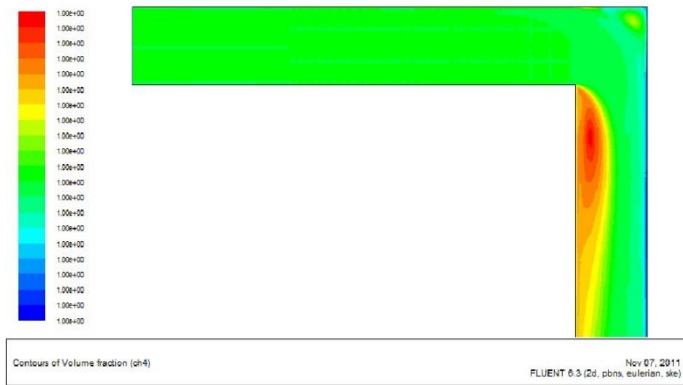
三种情况速度场分布如图所示:

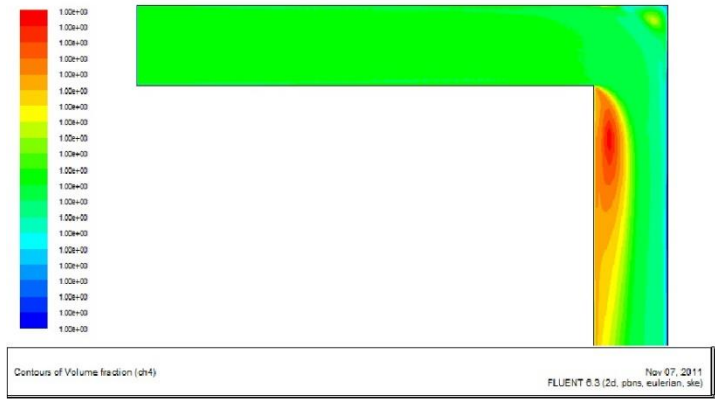




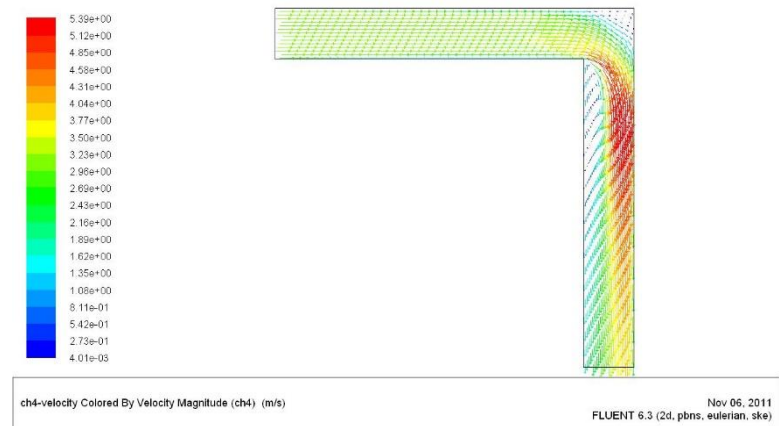
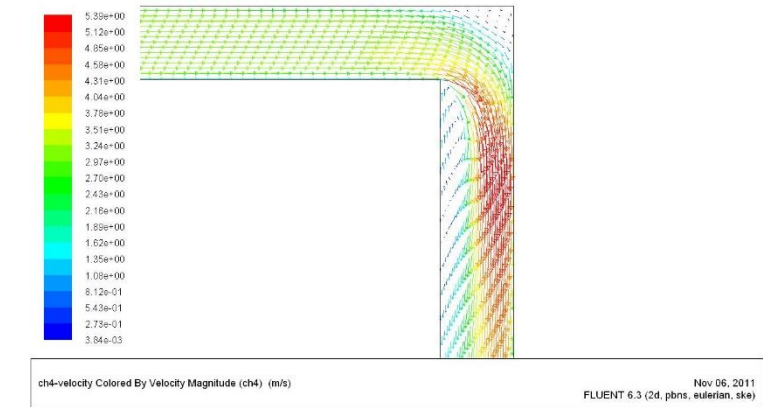
#### 6.4 结构四

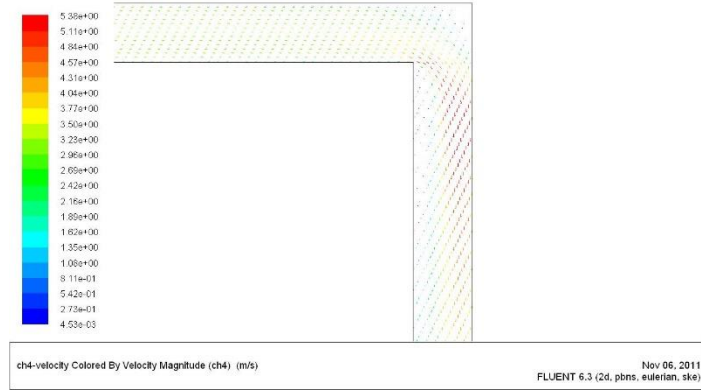
1) 入口流速 3m/s,液相体积分数分别为: 0.001%、0.003%、0.005%。三种情况气相浓度场分布如图所示:



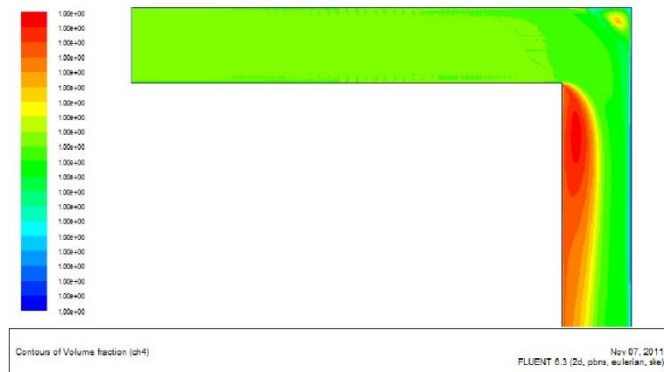
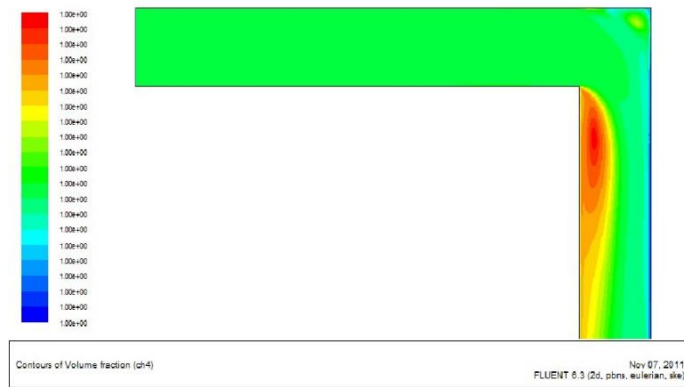
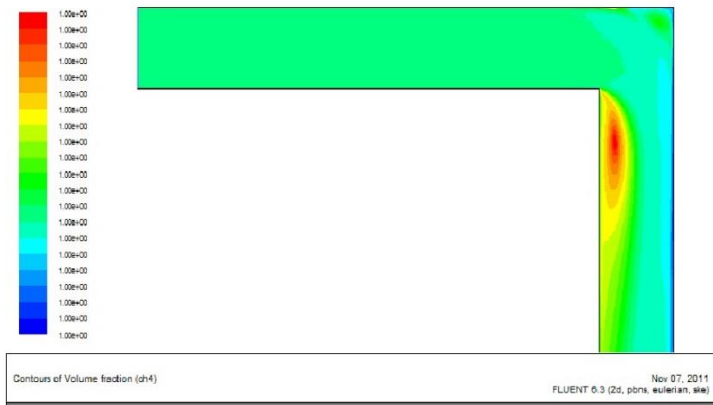


三种情况速度场分布如图所示：

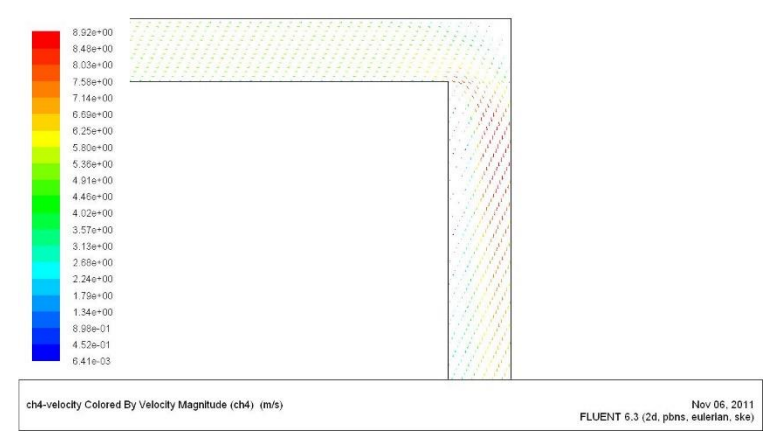
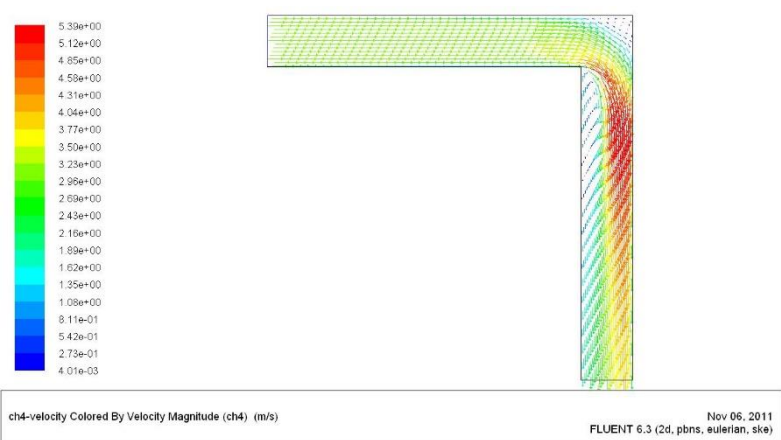
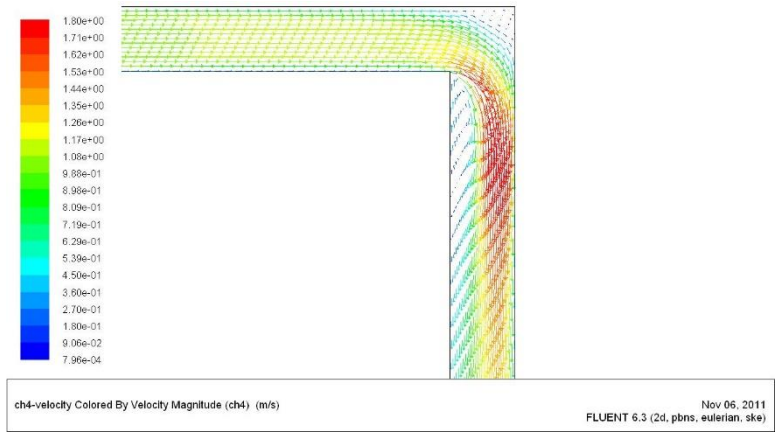




2) 固定液相浓度为 0.003%,变入口速度分别为: 1m/s、3m/s、5m/s。气相浓度场分布如图所示:



三种情况速度场分布如图所示



## 实验3 混合器数值模拟仿真

FLUENT 是美国 FLUENT 公司开发的集流场、燃烧和热、质量传输以及化学反应于一体的商业 CFD 软件，也是目前国内外使用最多、最流行的商业软件之一。FLUENT 软件的最大特点是具有专门的几何模型制作软件 Gambit 模块，并可以与 CAD 连接使用，同时备用很多附加方程添加接口，使用了目前较先进的离散技术和计算精度控制技术，如多层网络法、快速收敛准则以及光滑残差法等，数学模型的离散化软件计算方法处理较为得当。实际应用中发现，该软件在模拟单相流动或进出口同向或方向流动时，可以得到较好的模拟结果，且具有一定的计算精度。FLUENT 软件包主要具有常用的 6 种湍流数学模型、辐射数学模型、化学物质反应和传递流动模型、污染物质形成模型、相变模型、多相模型、流团移动模型、多孔介质、多孔泵模型等。

FLUENT 软件的核心部分是纳维—斯托克斯 (Navier-Stokes) 方程的求解模块。用压力校正法作为低速不可压流动的计算方法，包括 SIMPLE、SIMPLEC、PISO 三种算法，采用有限体积法离散方程，其计算精度和稳定性都要优于传统编程中使用的有限差分法。而对于可压流动采用耦合法，即将连续性方程、动量方程以及能量联立求解。FLUENT 软件主要由前处理、求解器以及后处理 3 大模块组成。采用自行研发的 GAMBIT 前处理软件来建立几何形状及生成网格，然后由 FLUENT 进行求解。

### 2. 控制方程和数值模拟

#### 2.1 控制方程与标准 $k-\varepsilon$ 湍流模型

本文主要分析冷水和热水分别在混合器的两侧沿水平切线方向流入，在容器混合后经过下部渐缩管道流入等径的出流管，然后流入大气。

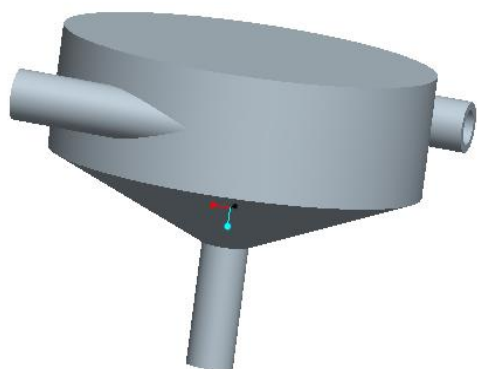


图 1 用 PRO-E 建立的混合器模型

不可压缩流体的连续方程在空间直角坐标系中的表达式为：

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

对于不可压缩黏性流体的 N-S 方程，在空间直角坐标系中的表达式为：

$$\begin{aligned} x - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \eta \left\{ \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right\} &= \frac{dv_x}{dt} \\ y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \eta \left\{ \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right\} &= \frac{dv_y}{dt} \\ z - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \eta \left\{ \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right\} &= \frac{dv_z}{dt} \end{aligned} \quad (2)$$

上述方程 (2) 再加上连续性方程 (1) 原则上就可以求得不可压缩黏性流体流场的解。但由于 N-S 方程中出现了速度的二阶导数，它的普遍解在数学上还有困难，只有某些特殊情况才能使方程得到充分简化，求出近似解。

由于此流场处于湍流状态，因此采用标准 k- $\varepsilon$  方程模型。标准 k- $\varepsilon$  方程模型的湍动能 k 和耗散率  $\varepsilon$  方程如下：

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k v_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{u_i}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_m + S_k \quad (3)$$

$$\sigma_g \frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \varepsilon v_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \left( \mu + \frac{u_i}{\sigma_g} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1e} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3e} G_b) - C_{2e} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_e \quad (4)$$

式中： $G_k$  为由于平均速度梯度引起的湍动能， $G_b$  为由于浮力引起的湍动能， $Y_m$  为可压缩湍流脉动膨胀对中耗散率的影响。

$$\text{湍流黏性系数:} \quad \mu_\tau = \rho C_u \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (5)$$

在 FLUENT 中，作为默认值常数， $C_{1e}=1.44$ ， $C_{2e}=1.92$ ， $C_{3e}=0.09$ ，湍动能 k 与耗散率  $\varepsilon$  的湍流普朗特数分别为  $\sigma_k=1.0$ ， $\sigma_g=1.3$ 。

## 2.2 几何模型和网格划分

计算网格生成时计算流体力学和其他数值模拟技术的一个重要组成部分，是促进 CFD 工程使用化的一个重要因素。网格生成过程就是把一个给定的区域 (或几何体) 分解成有限单元，以便是偏微分方程有较好的数值解，网格生成时进行数值计算的第一步，有着极其重要的地位。

本文是以进、出水口管径分别为 2mm，混合器直径为 20mm，高度为 8mm 的混合器模型为例模拟的。利用 GAMBIT 建立混合器的几何模型，利用 TGrid 方法对整体进行网格划分（采用四面体网格）。划分好网格后，检查网格的划分情况。

图 2 为利用 GAMBIT 软件对混合器网格划分后的图。



图 2 表面网格划分图

### 2.3 设置边界条件

入口边界：混合器入口速度可以认为是均匀分布的，分析的流体是稳态不可压缩的水。冷水入口速度大小 1m/s，温度 280K，热水口速度大小 1m/s，温度 320K，冷水入水口的湍动能  $k$  和湍动能耗散率  $\epsilon$  分别按 5% 的湍流强度和 2mm 水力直径计算确定。

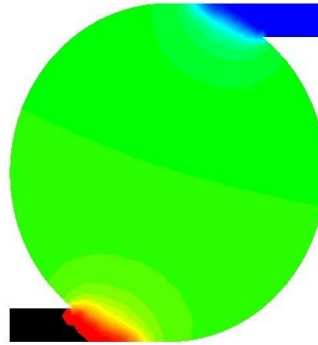
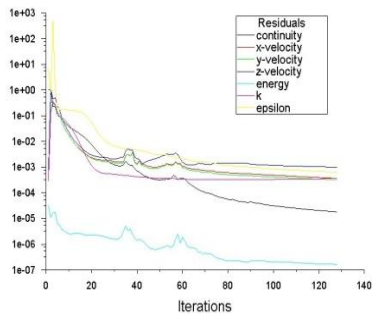
出口边界：由于系统背压的存在，对于流出区域，采用压力形式边界。压力边界值设置为  $P=1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，即表压为 0Pa。

壁面条件：固体壁面上采用无滑移条件。

### 3. 计算结果和分析

本文采用标准壁面函数、分离隐式求解器进行模拟。进口条件湍流模型  $k$  和  $\epsilon$  的指定采用湍流强度与水力直径。在求解中分别选用标准  $k-\epsilon$  模型，模拟计算三维冷热水混合器内部液体流动状况。计算残差如图 3 所示。





Scaled Residuals Jun 22, 2012  
FLUENT 6.2 (3d, segregated, ske)

图 3 残差图

图 4 水平面上的温度分布图

### 3.1 温度分布

图 4 是水平面上的温度分布图，图 5 是壁面上的温度分布，图 6 是竖直面上的温度分布图。

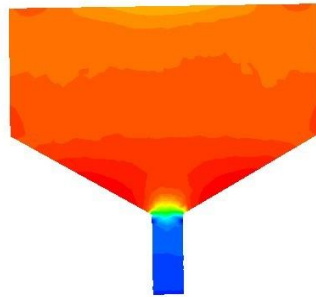
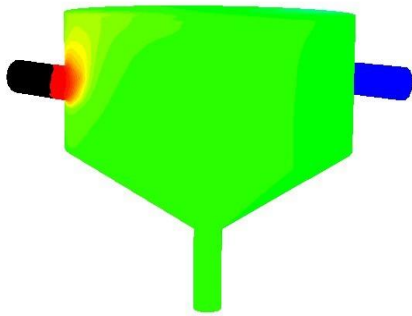


图 5 壁面上的温度分布图

图 6 竖直面上的温度分布图

### 3.2 速度矢量图

图 7 是水平面上的速度矢量图，图 8 是竖直面上的速度矢量图。

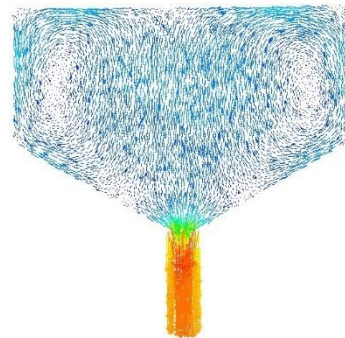
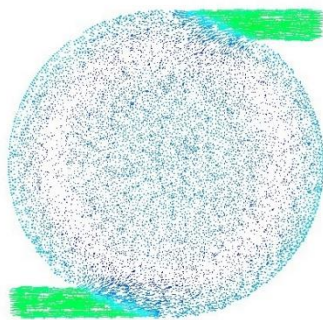


图 7 水平面上的速度矢量图

图 8 竖直面上的速度矢量图



### 3.3 绘制流体质点的迹线

迹线是流体质点在运动过程中所走过的曲线，对于观察和研究复杂的三维流动来说，绘制流体质点的迹线是一个很有用的方法。图 9 是流体质点的迹线图。

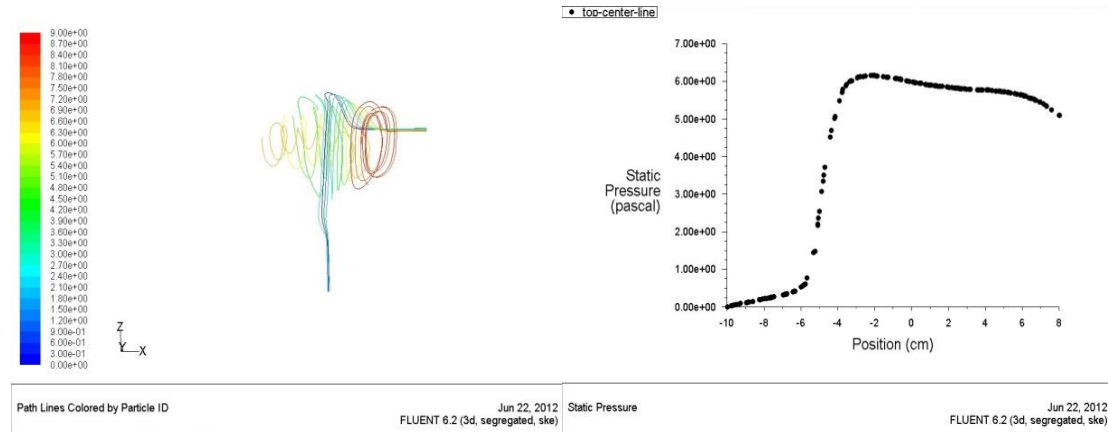


图 9 自入口到出口的迹线图

图 10 沿 Z 轴的压强分布图

### 3.4 沿 Z 轴的压力分布图和温度分布图

图 10 是 z 轴上的压强分布图，图 11 是沿 Z 轴的温度分布图。图 12 是混合器总体压力图。

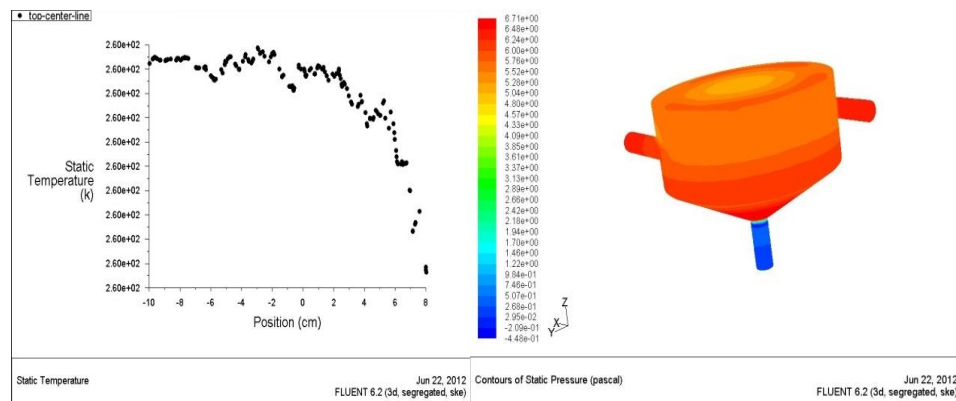


图 11 沿 Z 轴的温度分布图

图 12 混合器整体压力分布图

## 4. 结论

(1) 本文举例说明了 FLUENT 软件在冷热水混合器中的应用。采用 FLUENT 中的标准  $k-\epsilon$  湍流模型进行计算，对液体分布器内部流场进行了分析，准确反映混合器内部温度、速度流场，对混合器的设计有很好的指导作用。

(2) CFD 可以很容易实现变结构的流动计算，并提供大量详细的流动信息，省时省力，具有实验研究无法比拟的优点，其结构具有很强的知道意义。

## 5. 参考文献:

[1] 王福军.计算流体力学分析-----CFD 软件原理与应用[M].北京: 清华大学出版社, 2004.  
[2] 陶文栓.数值传热学[M].西安: 西安交通大学出版社, 2001.

- [3] 金文, 张魏.静态混合器结构数值分析[J].西安: 西安航空技术高等专科学校学报[J],2008
- [4]JB4732-95,《钢制压力容器-分析设计标准》[S].
- [5]余伟炜, 高炳军.ANSYS 在机械化工装备中的应用[M].北京: 中国水利电出版社, 2007
- [6]ANSYS Inc. FLUENT 612 UDF manual [M].South2pointe, US-A:FLUENT Inc. 2005.
- [7]马艺, 金有海, 王振波.FLUENT 软件在液-液漩流器中的应用[J].过滤与分离, 2008,18(2)
- [8]韩占忠, 王敬, 兰小平.FLUENT 流体工程仿真计算实例与应用[M].北京: 北京理工大学出版社, 2004.
- [9]孟庆龙, 王元, 闫秀英.冷热水混合器温度控制系统参数估计法[J].西安交通大学报, 2008,42(11)