

镍钨选择性氧化热的力学及动力学*

冶金物化教研室 魏寿昆 洪彦若**

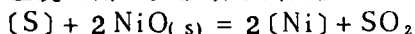
摘 要

利用氧气吹炼镍钨直接得金属镍,其关键在于去钨保镍。本文利用选择性氧化原理,提出氧化转化温度的概念。热力学分析指出,去硫保镍的条件是:

1、镍钨熔体用 O_2 开吹的温度必须超过该组成硫、镍氧化的转化温度;对含硅20—25%的镍硫,其开吹温度不能低于1350—1400℃。

2、随着熔体中硫含量的减少,相应地硫、镍氧化的转化温度随之增高。吹炼操作必须迅速进行,以保证熔池温度上升的速度永远高于转化温度增高的速度。

硫、镍氧化的转化温度可用一步法按下列反应



进行计算。

热力学分析又指出:

1. 镍钨内含铜全部留在熔体之内,在吹炼过程中不被氧化。

2. 镍钨中的铁最易被氧化,但当降低到0.8—1.0%后即不能被氧化而以残铁留在熔体之内。

3. 镍钨含钴如小于1%也将留在熔体之内。

通过在卡尔多斜吹旋转炉进行的半工业吹炼实验,在采用上列热力学推论得出的去硫保镍条件下,硫能顺利地降到1—2%,充分地证明了理论成功地指导了实践,克服在初期探索性试验中遇到大量镍氧化的困难。在吹炼末期,由于熔体中硫的扩散速度减慢,熔池表面逐渐有NiO层累积。采用不吹氧空转还原,可进一步去硫而提高镍的回收率。镍的直接回收率大于90%,而总回收率大于95%。镍的主要损失来自高温下镍及其氧化物的挥发。

熔体中残铜、残铁及残钴的存在也通过实验予以证实。

动力学分析指出,熔体中硫的扩散是脱硫反应的控制性环节。硫的传质系数 β 及扩散系数 D 与温度 T 的关系式分别为:

$$\beta = 8.30e \times p \left(\frac{-25000}{RT} \right)$$

$$D = 8.30 \times 10^{-2} e \times P \left(\frac{-25000}{R} \right)$$

* 本论文曾在中国金学会冶金过程物理化学1980年度广州学术会议上宣读。

** 参加此工作的还有王俭、张千象、张家芝、王鉴等。

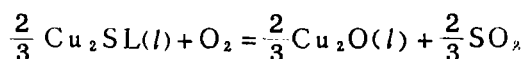
镍铈是火法冶金提镍的中间产物。从镍铈提制金属镍通常采用两种方法：（1）直接电解；（2）焙烧成为氧化镍再进行还原。为提高镍的回收率及简化冶炼工艺，最近采用镍铈用氧吹炼直接制取金属镍法^{[1][2]}。

用氧吹炼镍铈，其冶炼机理和吹炼铜铈有较大的不同。初次小型探索性试验^[3]证明：在一200公斤氧气斜吹旋转炉吹炼镍铈，发现在吹炼后期大量的NiO（熔点1964℃）结成硬壳，逐渐堵塞炉口，有时迫使吹炼中断，而熔体含铈量降到4—5%以下比较困难，同时镍的回收率最高只能达到75—80%。从的镍铈吹炼直接得金属镍，必须使硫降低到最低值，并同时防止镍被氧化，所以实质上是如何创造条件进行选择氧化，使硫优先氧化而镍不动，也即作到去硫保镍。因之，在进一步开展小规模半工业试验之前，先对镍、硫的选择性氧化进行热力学的理论分析^[4]。

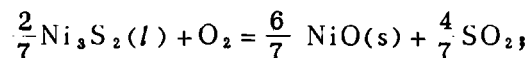
热 力 学 分 析

1. 各种硫化物的氧化顺序

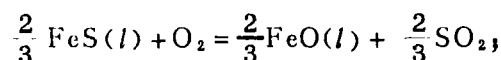
镍铈除含Ni₃S₂外，尚有FeS、Cu₂S及硫化钴等。采用表1的热力学数据可以分析它们的氧化顺序。由于钴硫化物在吹炼温度的热力学数据不全，其计算从略。采用纯氧气三种硫化物的标准自由能ΔF°数据如下：



$$\Delta F^\circ = -64100 + 19.40T \quad (1)$$



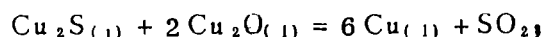
$$\Delta F^\circ = -80600 + 22.48T \quad (2)$$



$$\Delta F^\circ = -72500 + 12.59T \quad (3)$$

图1绘出式（1）、（2）及（3）的ΔF°和T关系图。可以看出，式（3）的自由负值最大，它的位置最低，而式（1）的自由能负值最小，它的位置最高。因此在吹炼过程中，FeS最容易被氧化，氧化的顺序为FeS、Ni₃S₂及Cu₂S。硫化钴的氧化顺序FeS及Ni₃S₂之间。

生成的氧化物又可与硫化物相互作用，其反应式如下：



$$\Delta F^\circ = 8600 - 14.07T$$

（4）

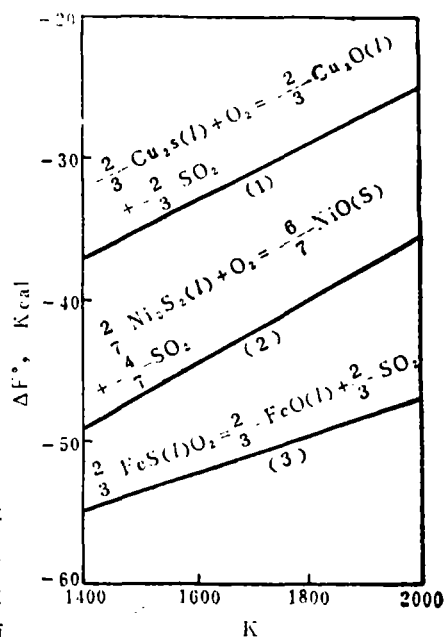
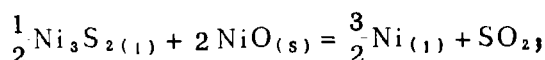
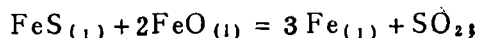
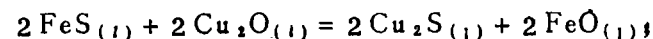


图1 不同硫化物的氧化

$$\Delta F^{\circ} = 70230 - 39.80T \quad (5)$$



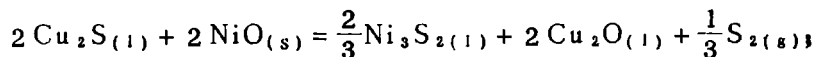
$$\Delta F^{\circ} = 61870 - 16.57T \quad (6)$$



$$\Delta F^{\circ} = -69060 - 25.64T \quad (7)$$



$$F^{\circ} = 62900 - 58.26T \quad (8)$$



$$\Delta F^{\circ} = 164800 - 45.72T \quad (9)$$

为相互比较, 式(4)到式(9)均折合到2个氧原子计算, 其 ΔF° 与T的关系图见图2

从图2看出, 式(7)的 ΔF° 线远远低于式(4)的 ΔF° 线, 说明在有FeS存在条件下, FeS将与 Cu_2O 起反应, 使之成为 Cu_2S 及FeO, 而让 Cu_2O 没有任何可能进行 Cu_2O 和 Cu_2S 相互作用生成Cu的反应。这就是在理论上阐明, 为什么吹炼铜铈(冰铜)必须分两个阶段完成: 第一阶段去Fe, 而第二阶段吹炼成Cu。

由于式(8)的 ΔF° 线低于式(5)的 ΔF° 线, 为吹炼镍铈时, 必须先行去Fe。

在吹炼镍铈时, 如果生成NiO, 它是高熔点的固体, 根据式(5)只能在一定温度之上才能使 Ni_3S_2 和NiO起反应生成金属镍。同时液固反应也不如式(4)的液液反应容易进行。因之, 应创造条件避免镍铈吹炼过程中生成NiO, 应使S氧化而保留Ni在熔体之中。

表1: 有关化合物的生成自由能

化 学 反 应	$\Delta F^{\circ}, \text{Cal}$	文 献
$2\text{Cu}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{S}_{2(g)} = \text{Cu}_2\text{S}_{(l)}$	$-24830 + 2.54T$	(5)
$\text{Fe}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{S}_{2(g)} = \text{FeS}_{(l)}$	$-34200 + 10.20T$	(5)
$\frac{3}{2}\text{Ni}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{S}_{2(g)} = \frac{1}{2}\text{Ni}_3\text{S}_{2(l)}$	$-28960 + 7.95T$	(6)
$4\text{Cu}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CuO}_{(l)}$	$-69900 + 28.80T$	(7)
$2\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{FeO}_{(l)}$	$-109700 + 20.94T$	(7)
$2\text{Fe}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{FeO}_{(l)}$	$-113800 + 23.64T$	(7)
$2\text{Ni}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NiO}_{(s)}$	$-111800 + 40.02T$	(7)
$2\text{Ni}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NiO}_{(s)}$	$-120700 + 45.22T$	(7)
$2\text{Co}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CoO}_{(s)}$	$-121000 + 39.06T$	(7)
$\frac{1}{2}\text{S}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = \text{SO}_{2(g)}$	$-86130 + 17.27T$	(7)
$2\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$	$-56400 + 40.32T$	(7)
$\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$	$-66550 + 20.18T$	(7)
$(\text{S})_{\text{Ni}} + 2\text{NiO}_{(s)} = 2\text{Ni}_{(l)} + \text{SO}_{2(l)}$	$-70910 - 34.36T$	(7)
$\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = (\text{O})_{\text{Ni}}$	$-23200 + 3.93T$	(8)

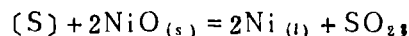
根据图2 NiO不能氧化Cu₂S, 说明Cu₂S比Ni₃S₂更较稳定。(图2线(9)是反应式(9)的逆式)。

2. 去硫保镍条件的分析

为了确定去硫保镍的条件,我们提出下列求S、Ni氧化的转化温度的方法。

镍硫可认为是含Cu、Fe、Co及S的镍基熔体。在吹炼过程中随着S的氧化, 熔体中的含Ni量逐渐提高。

文献⁽¹⁾给出下列反应的平衡常数:

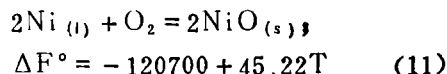


$$\lg k = \frac{15500}{T} + 7.51$$

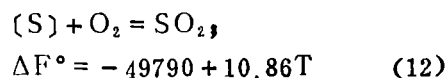
因之, 该式的自由能为

$$\Delta F^\circ = 70910 - 34.36T \quad (10)$$

由于(7)



二式相加, 得:



式(10)及(12) [S] 的活度均按重量1%浓度的标准计算。

以纯物质为标准态镍硫中[Ni]、[Cu]、[Fe]及[Co]的氧化标准自由能见表1。

试采用表2列出的镍硫组成进行计算。

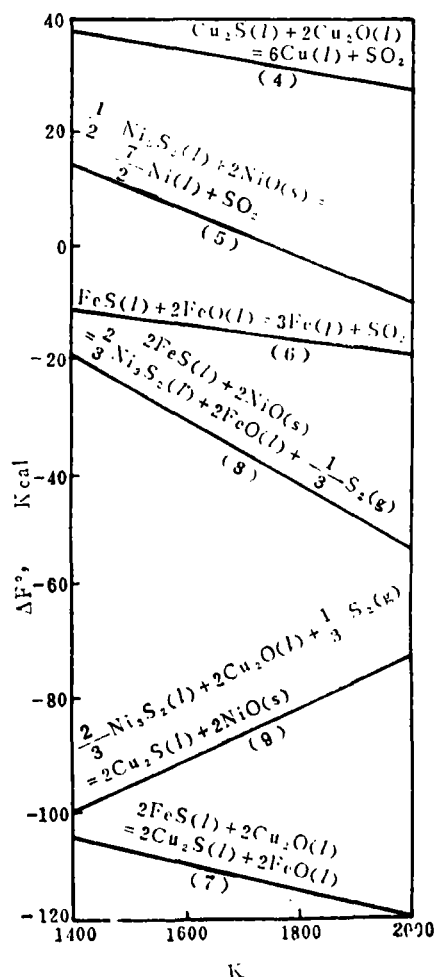


图2 硫化物与氧化物的相互作用

表2 镍硫的组成

元素	重量%	克分子数 n	克分子分数 N
Ni	70	0.190	0.595
Cu	5	0.079	0.039
Fe	3	0.054	0.027
Co	0.7	0.012	0.006
S	21.3	0.666	0.333
	100.0	2.001	1.000

关于硫的活度系数, 文献⁽⁹⁾提供镍基熔液中一部分的 e_s^I 值, 但其适用范围限于 [S] 最高达0.7%。另一文献⁽¹⁰⁾指出, 镍基金属液的 $f_s = 1$, 其适用范围为 $7\% \leq (\%S) < 0$ 。设假定 $f_s = 1$ 。用纯 O₂ 顶吹, $p_{O_2} = 1$ 大气压, 炉气根据实验数据含70% SO₂⁽⁸⁾, 则:



$$\Delta F = \Delta F^0 + RS \ln \frac{p_{SO_2}}{F(\%S) \cdot p_{O_2}}$$

$$\Delta F = -19790 + 10.86T + 4.575T \lg \frac{0.7}{21.3}$$

$$= -49790 + 4.07T$$

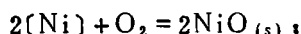
(13-1)

在镍基金属液中Ni占绝大部分，因之可以认为 $\gamma_{Ni} = 1$ 。其他金属元素的活度系数 γ_i 见表3。

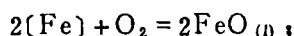
表3 镍基金属液中其他金属元素的 γ_i

元 素	γ_i	
Ni	1	镍基金属液, $\gamma_i = 1$
Cu	2	$N_{Cu} = 0 - 0.18^{(11)}$
Fe	0.42当 $N_{Fe} = 0.02 - 0.03$ 0.41当 $N_{Fe} = 0.01 - 0.015$	内插值 ⁽¹²⁾
Co	1	缺乏资料, 假定 $\gamma_{Co} = 1$

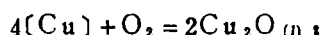
对[Ni]、[Fe]、[Cu]及[Co]计算出的氧化反应，其 ΔF 值如下：



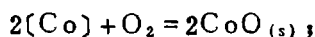
$$\Delta F = -120700 + 47.28T \quad (14-1)$$



$$\Delta F = -113800 + 41.44T \quad (15-1)$$



$$\Delta F = -69900 + 49.07T \quad (16-1)$$



$$\Delta F = 121000 + 59.39T \quad (17-1)$$

式(13-1)到(17-1)的 ΔF 对T关系图见图3，相应的线用 $S_{(I)}$ 、 $Ni_{(I)}$ 、 $Fe_{(I)}$ 、 $Cu_{(I)}$ 及 $Co_{(I)}$ 表示。

从图3看出， $Cu_{(I)}$ 及 $Co_{(I)}$ 线均在 $Ni_{(I)}$ 线之上，这说明在大量Ni存在条件下，Cu及Co均被Ni保护而免于被氧化。 $Fe_{(I)}$ 线最低，说明在此吹炼过程中，Fe首先被氧化。 $Fe_{(I)}$ 线和 $S_{(I)}$ 线相交于点“b”，其温度为1440℃，说明超过1440℃即被氧化，而Fe被保护。此1440℃温度可称为Fe、S氧化的转化温度。 $Ni_{(I)}$ 线高于 $Fe_{(I)}$ 线不多，实际操作中Ni很可能与此低量的Fe同时氧化。 $Ni_{(I)}$ 与 $S_{(I)}$ 线相交点“a”，其温度为1368℃，此温度是Ni、S氧化的转化温度。所以欲保护Ni不被氧化，对我们的镍铈成分来说，开吹温度不能低于1368℃。

随着吹炼过程的进行，熔体内含S量逐渐减少。我们再分析一下当S降到10%而Fe降到

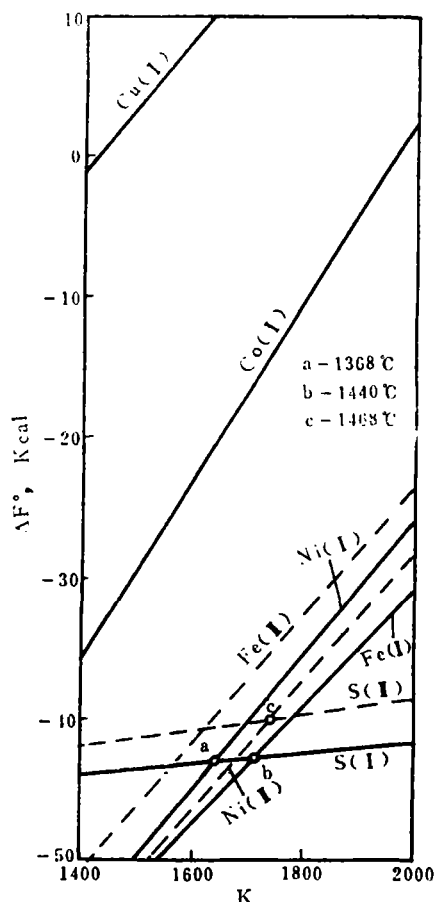


图3 Cu、Co、Ni、Fe及S的选择性氧化
a-1368℃；b-1440℃；c-1468℃

1.3%时, 熔体温度应提高到多少, 才能保证Ni不被氧化? 镍硫内因Ni、Cu及Co不被氧化, 该三元素保持表2所列的比例。因之, 此时镍硫的成分为:

Ni82.0%, Cu5.9%, Fe1.3%, Co0.8%, S10%。计算的 ΔF 的结果为:

$$[S] + O_2 = SO_2; \Delta F = -49790 + 5.58T \quad (13-2)$$

$$2[Ni] + O_2 = 2NiO_{(s)}; \Delta F = -120700 + 46.30T \quad (14-2)$$

$$2[Fe] + O_2 = 2FeO_{(l)}; \Delta F = -113800 + 44.76T \quad (15-2)$$

由于Cu、Co不被氧化, 对它们氧化的反应不再进行计算。式(13-2)到(15-2)的 ΔF° 对T关系也绘在图3之内, 用 $S_{(x)}$ 、 $Ni_{(x)}$ 及 $Fe_{(x)}$ 三条虚线表示。

从图3看到, $Fe_{(x)}$ 线已在 $Ni_{(x)}$ 线之上说明在此成分的镍硫, Fe已被Ni保护而不能被氧化了。因之, 在吹炼过程中, 一旦镍中的Fe降到一定量(约为0.8~1.5%)之下, Fe即不能再被氧化, 而以残Fe存在于金属镍之中。 $Ni_{(x)}$ 和 $S_{(x)}$ 二线相交于“C”点, 其温度为1468℃, 说明为了保证Ni不被氧化, 此时熔体的温度必须提高到1468℃之上。

下面再作熔体内S下降到3.8%、1.0%及0.1%同样的计算。由于Fe此时已不能再氧化, 故Fe的氧化反应也不进行计算。以前两种成分的计算结果和现在三种成分的计算结果合并见表4。

从表4的理论分析结果, 可以得到下列启示:

1. 欲作到去硫保镍, 必须保证:

(1) 镍硫熔体的开吹温度不能低于1350~1400℃。

(2) 吹炼操作必须迅速进行, 使熔体温度上升的速度永远高于熔体组成变化带来的转化温度上升的速度。例如当S下降到4%时, 炉温必须在1550~1600℃之上。

2. 例V指出, 如果使S降低到0.1%之下, 则炉温必须大于2026℃。这样的高温炉衬已不能适应。采用低 p_{SO_2} 或在真空下吹炼, 例如使 $p_{SO_2} = 0.01$ 大气压, 则镍、硫氧化的转化温度可降低到1532℃(例VI)。

3. 镍硫内的全部Cu留在金属镍之内。Fe也只能脱掉到0.8~1.5%。如低于1%也将留在金属镍之内。

再进一步阐述一下选择性氧化的转化温度的意义。转化温度是一个热力学概念。它可以用两步法求出。例如式(13-1)的 ΔF 线和式(14-1)的 ΔF 线相交, 相交点的 ΔF 相等, 也即:

$$-49790 + 4.07T = -120700 + 47.28T$$

$$T = 1368^\circ C$$

合并式(13-1)及(14-1), 则:

$$[S] + 2NiO_{(s)} = 2[Ni] + SO_2; \Delta F = 70910 - 43.21T \quad (18)$$

令式(18)的 $\Delta F = 0$

$$70910 - 43.21T = 0$$

$$T = 1368^\circ C$$

这是用一步法求转化温度。利用图4可更好地理解两种求法的关系。从式(18)可看出, 氧化的转化温度与氧气的分压 p_{O_2} 或氧的存在形式(O_2 、 $[O]$ (或) FeO)无关。明显地, 在转化温度, 式(18)是处于平衡状态:

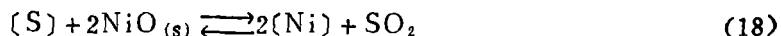


表 4

镍硫吹炼的热力学分析

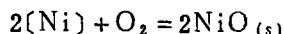
例	镍 硫 成 分		条 件	$\Delta F, \text{cal}$	转化温度 $^{\circ}\text{C}$
	%	N			
I	Ni 70	0.595	$p_{\text{O}_2} = 1$ 大气压	$S: -49790 + 4.07T$	Ni、S:1368 Fe、S:1440
	Cu 5	0.039	$p_{\text{SO}_2} = 0.7$ 大气压	$\text{Ni}: -120700 + 47.28S$	
	Fe 3	0.027	$f_s = 1$	$\text{Fe}: -113800 + 41.44T$	
	Co 0.7	0.006	$\gamma_{\text{Ni}} = 1$	$\text{Co}: -121000 + 59.39T$	
	S 21.3	0.333	$\gamma_{\text{Cu}} = 2$ $\gamma_{\text{Fe}} = 0.42$ $\gamma_{\text{Co}} = 1$	$\text{Cu}: -69900 + 49.07T$	
II	Ni 82.0	0.761	$\gamma_{\text{Fe}} = 0.41$	$S: -49790 + 5.58T$	Ni、S:1468
	Co 5.9	0.050	其它数值同 I	$\text{Ni}: -120700 + 46.30T$	
	Fe 1.3	0.012		$\text{Fe}: -113800 + 44.76T$	
	Co 0.8	0.007			
	S 10.0	0.170			
III	Ni 87.6	0.852	$p_{\text{O}_2} = 1$ 大气压	$S: -49790 + 7.50T$	Ni、S:1580
	Cu 6.3	0.057	$p_{\text{SO}_2} = 0.7$ 大气压	$\text{Ni}: -120700 + 45.86T$	
	Fe 1.4	0.014	$f_s = 1$		
	Co 0.9	0.009	$\gamma_{\text{N}} = 1$		
	S 3.8	0.068			
IV	Ni 90.3	0.900	同 III	$S: -49790 + 10.15T$	Ni、S:1725
	Cu 6.4	0.059		$\text{Ni}: -120700 + 45.64T$	
	Fe 1.4	0.014			
	Co 0.9	0.009			
	S 1.0	0.018			
V	Ni 91.1	0.915	同 III	$S: -49790 + 14.73T$	Ni、S:2026
	Cu 6.5	0.060		$\text{Ni}: -120700 + 45.57T$	
	Fe 1.4	0.014			
	Co 0.9	0.009			
	S 0.1	0.002			
VI	同 V	同 V	$p_{\text{SO}_2} = 0.01$ 大气压 其它数据同 III	$S: -49790 + 6.29T$ $\text{Ni}: -120700 + 45.57T$	Ni、S:1532

由于转化温度只决定于熔体的物质及其组成，而后者在吹炼过程中经常地在变化着，所以在某一转化温度下该组成只处于一个极短暂的瞬间平衡。

实验结果的分析 and 讨论

半工业实验是在 1.5 吨卡尔多纯氧斜吹旋转炉进行的*。镍铈先用喷油付枪熔化, 提温到 1400℃ 即开始用纯氧吹炼。氧压 6~8 kg/cm², 氧流量 5~6 N米³/分, 炉子转速 20 转/分。由于(S)的氧化是放热反应, 温度迅速上升, (S)迅速下降。在炉衬能允许的温度下, (S)可顺利地去掉到 1~2%。表 5 说明熔池温度一直高于理论计算得出的转化温度。在镍铈熔化过程中, (Fe)即被空气氧化, 此时加入石英粉, 更有助于 (Fe)的氧化, 硅酸铁渣在用 O₂开吹之前扒净。在镍铈全部熔化后, (Fe)即降到 3~4%, 而在吹炼过程中, (Fe)降到约 1% 即不再下降。镍铈含 (Cu)全部留在熔体之内, (Co)也残余在熔体内约 1%。以上各点事实都符合上一节理论的分析。

在超过 Ni、S 氧化的转化温度时 S 先于 Ni 氧化。这是从热力学角度, 按在熔池表面 Ni、S 原子同时和 O₂相遇的条件时考虑的。从动力学角度出发, 由于熔池 Ni 原子最多, 很可能在表面的 Ni 原子先与 O₂结合:

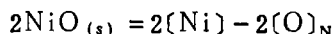
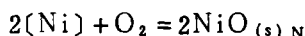


但由于温度超过 Ni、S 氧化的转化温度, (S) 可将 NiO 还原成 (Ni) 而将 O₂最后夺去生成 SO₂:



最终结果仍是 (S) + O₂ = SO₂ 的反应。

但在当熔池含 S 量降到 3~4% 以下时, 熔池内部 (S) 原子扩散到表面的速度减慢, 在表面上只可能有 (Ni) 的氧化反应发生, 生成的 NiO 分解, 形成 (O) 溶于金属镍液中:



当 (O)_N 达到饱和后, 熔池表面即有不熔解的固态 NiO 薄膜存在。所以在吹炼末期, 随着 (S) 的大量减少, 生成的 NiO 薄膜特别是当温度不能继续维持超过转化温度时, 可能越聚越多, 终至炉口被堵塞, 如同在最初小型实验所遇到的困难那样。同时, 小型实验所用炉子太小, 在吹炼后期, 熔体温度上升的速度难以超过转化温度增高的速度, 这样便造成困难。因之, 在半工业试验中在 (S) 降到 2~4% 之后, 加入一个空转还原步骤, 其目的即在于消灭生成的 NiO 而进一步脱 S, 也即在无 O₂ 的条件下, 使式 (18) 继续进行。由于式 (18) 是吸热

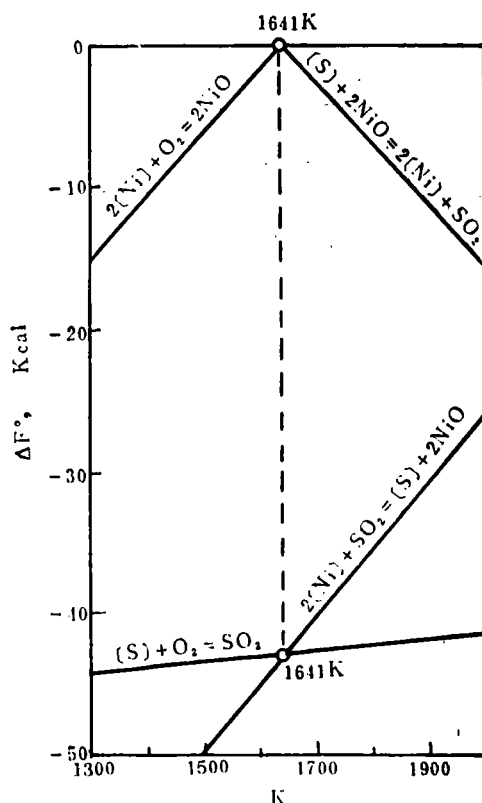


图 4 Ni、S 氧化的转化温度

* 散热损失太大, 实验于 1973—1974 年由金川有色公司负责进行。

反应，在此空转还原阶段熔池温度下降，如表 5 所示。最后的实测温度可能高于或低于理论计算的转化温度如图 5 所示。当转化温度低于实测温度时，式 (18) 的反应仍可进行，其原因是转化温度按 $p_{\text{SO}_2} = 0.7$ 大气压计算的。实际上当空转还原时，冷空气吸入炉内，炉气内 SO_2 含量下降，实测数值指出最低可达 1.5%，也即 p_{SO_2} 可降低到 0.015 大气压。因之实际上转化温度要大为降低，熔池温度仍高于转化温度，反应 (18) 仍可继续进行（例如表 5 样号 44-8 按 $p_{\text{SO}_2} = 0.1$ 大气压计算的转化温度为 1503℃）。为了保证温度不致下降太甚，在空转还原期可在熔池内用付枪燃油提高温度，并可维持还原气氛，以利于 NiO 的还原。

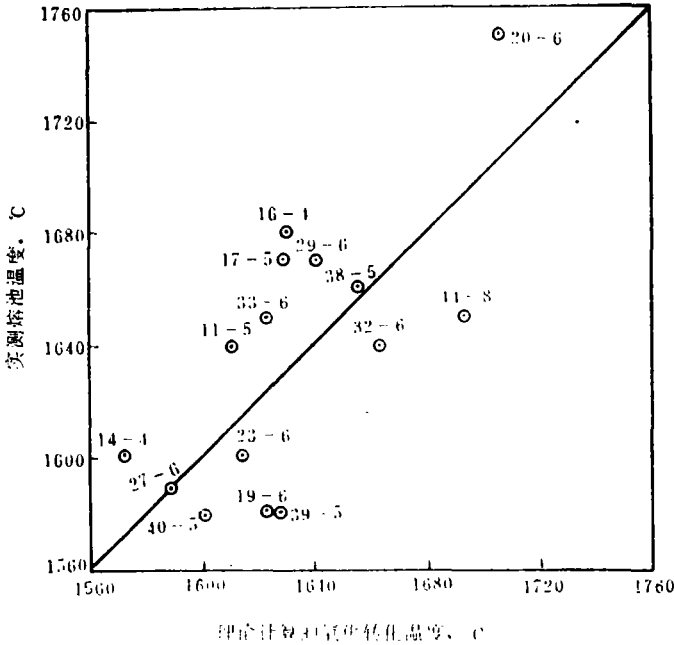
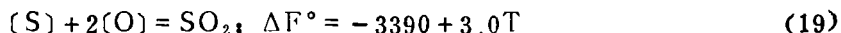


图 5 理论计算的氧化转化温度与实测熔池温度，℃

表 5 镍钨吹炼的过程分析

炉次样号	情 况	Ni	Cu	Co	Fe	S	熔池温度 %	按式(18)计 算的转化温 度 ℃	Δt
		%							
44-3	熔化后提温样	69.76	5.27	0.93	1.69	20.27	1420	1373	47
44-5	吹 O ₂ 10' 后	79.04	5.85	0.93	1.74	10.57	1640	1459	181
44-6	吹 O ₂ 15' 后	83.55	6.14	0.81	1.57	5.09	1730	1542	188
44-7	吹 O ₂ 29' 后	84.61	6.82	0.76	0.87	2.48	1760	1622	138
44-8	空转还原20' 后	89.65	6.91	0.79	1.06	1.31	1650	1693	- 43
17-1	熔 化 样	66.25	4.73	0.87	1.41	11.53	1340	—	—
17-2	提温后吹O ₂ 15' 后	72.00	5.24	0.76	1.33	12.91	1690	1433	257
17-3	吹O ₂ 25' 后	76.25	5.24	0.78	4.42	8.02	1760	1485	275
17-4	吹O ₂ 32' 后	78.38	5.95	0.74	3.31	3.05	1800	1593	207
17-5	空转还原后15' 后	85.38	5.60	0.89	1.64	2.35	1670	1629	41

熔池在吹炼末期也可能有式 (19) 发生:

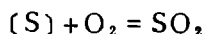


当炉气 SO_2 含量较少时该反应更易发生。卡尔多炉的转动引起熔池一定的搅动, 更对反应式 (18) 及 (19) 的进行有利。

在吹氧时, 维持温度永远高于 Ni、S 氧化的转化温度, 这需提高氧流速度及供氧强度, 在一定转速范围内提高炉子转速以加速 [S] 的氧化, 使炉壁损失之热量远远小于化学反应发生的热量而保证温度继续上升, 使炉温上升的速度超过转化温度增高的速度。在 [S] 下降到一定量之下 (2~4%) 以后, 为避免 NiO 薄膜继续累积, 采用空转还原方法, 以消灭不溶解的 NiO 及溶于金属镍液中的 [O], 进一步使 [S] 下降并脱 [O], 而避免在浇铸阳极板时产生 SO_2 气泡。这些步骤使得 Ni 的回收率提高, 直接回收率达 90~91%, 而总回收率超过 95%, 主要损失是高温下 Ni 及 NiO 的挥发。半工业试验的成功, 充足说明选择性氧化和转化温度的理论在指导生产实验上起着显著的作用。

动力学分析

[S] 的氧化是界面反应。熔池内 S 原子由内部向表面扩散, 在接近表面时有一浓度边界层, δ_N , 在熔池表面之上有 O_2 及 SO_2 气体。由于炉气经常处于氧气流吹动之下, 气相的浓度边界层很薄, 不会是过程的限制性环节, 因此可不考虑在气相方面存有浓度边界层。高温时化学反应在界面进行很快, 达到平衡。图 6 示 S 氧化反应—维模型的示意图。



$$-\frac{d[S]}{dt} \cdot \frac{1}{A} = \beta(C_{[S]} - C_{[S]}^*) \quad (20)$$

式 (20) 中,

$$-\frac{d[S]}{dt} \text{——熔池的脱硫速度, mol/sec}$$

A——池熔表面面积, cm^2

$C_{[S]}$ ——熔池内部 [S] 浓度, mol/cm^3

$C_{[S]}^*$ ——熔池表面与 SO_2 及 O_2 平衡时 [S] 的浓度, mol/cm^3

β ——传质系数, cm/sec

如 [S] 的浓度改用重量%, 则:

$$-\frac{d(\%S)}{dt} \cdot \frac{1}{A} = \beta\{(\%S) - (\%S)^*\}/V$$

(21)

或改写为:

$$-\frac{d(\%S)}{dt} = \frac{A\beta\rho}{W}\{(\%S) - (\%S)^*\} \quad (22)$$

式 (21) 及 (22) 中,

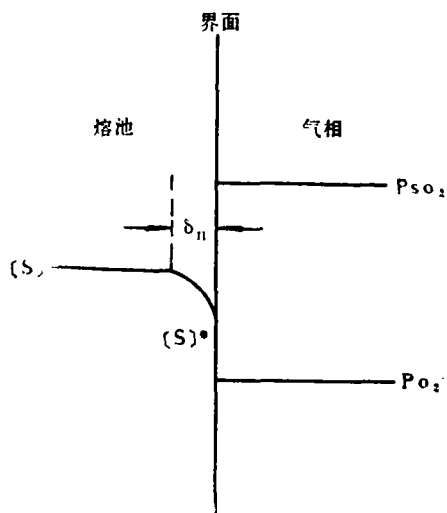


图 6 [S] 氧化的一维动力学模型示意图

$-\frac{d(\%S)}{dt}$ ——熔池的脱硫速度, %/sec

$(\%S)$ ——熔池内部 (S) 的浓度, %

$(\%S)^*$ ——熔池表面与 SO_2 及 O_2 平衡时 (S) 的浓度, 度, %

V ——熔池 (也即镍钨) 的体积, cm^3

ρ ——镍钨的密度, g/cm^3

W ——镍钨的重量, g

A 和 β 的意义同式 (20)。

通过计算可以得知 $(\%S)^*$ 的值很小, 可忽略不计 (见表 6)。

表 6 不同温度 $(\%S)^*$ 的计算值

条件:	$p_{O_2} = 1,$	$p_{SO_2} = 0.7,$	$f_s = 1$	
温度, K	1673	1773	1873	1973
平衡常数 $K,$	13532	5814	2734	1387
$(\%S)^*, \%$	5×10^{-5}	1.2×10^{-4}	2.6×10^{-4}	5×10^{-4}

$$\therefore -\frac{d(\%S)}{dt} = \frac{A\beta\rho}{W}(\%S) \quad (23)$$

从式 (23) 可看出, 脱硫反应是一级反应。作定积分,

$$\int_{(\%S)_1}^{(\%S)_2} \frac{d(\%S)}{(\%S)} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{A\beta\rho}{W} dt$$

$$\therefore \beta = \frac{2.3W}{A\rho} \cdot \frac{1}{t_2 - t_1} \lg \frac{(\%S)_1}{(\%S)_2} \quad (24)$$

吹炼分两个炉役进行。第一炉役装入量 1 吨, 而第二炉役装入量为 1.5 吨。由于炉子倾斜角可以倾动 ($17 \sim 23^\circ$), 熔池面积基本上不变, A 估计为 $1.5 m^2$ 。 $\rho = 5 \text{ 克/厘米}^3$ 。

表 7 炉次 22 的实验数据及计算出的传质系数 β 值。 β 值应系恒温下的数值, 但吹炼过程中温度一直在升高, 故采用平均温度。

表 7 炉次 22 的实验数据及 β 的计算值

阶段	$^\circ C$	$(\%S)$	t , 分	β	平均温度 T , K	$\frac{1}{T}$
I	1400	19.40	0	4.09×10^{-3}	1783	5.61×10^{-4}
II	1580	16.14	10	1.47×10^{-2}	1938	5.16×10^{-4}
III	1750	8.31	20	2.32×10^{-2}	2048	4.88×10^{-4}
IV	1800	3.59	28			

用回归分析求出装入量为 1 吨的 13 个炉次及装入量为 1.5 吨的 8 个炉次的 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 的关系 (图 7) 为:

$$\lg \beta = 0.919 - \frac{5.46 \times 10^3}{T} \quad (25)$$

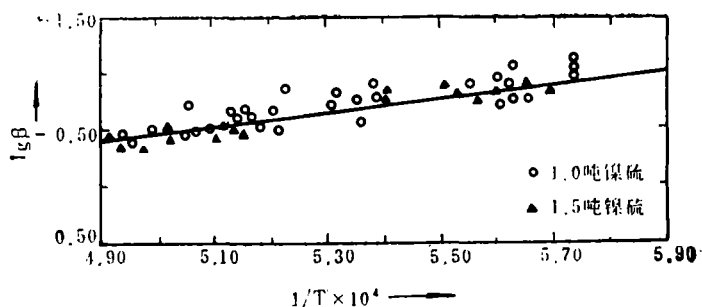


图7 β 与温度 T 的关系

直线式 (25) 的相关系数 n 为 0.887, 其置信概率 $>99.9\%$ 。

式 (25) 可换写为

$$\beta = 8.30 \times e^{\frac{-25000}{RT}} \quad (26)$$

在 1650~1950K 的温度范围内, β 值为 $4 \times 10^{-3} - 1.3 \times 10^{-2}$ 厘米/秒。

$$\text{由于} \quad \beta = \frac{D}{\delta_N} \quad (27)$$

式 (27) 中, D ——扩散系数, 厘米²/秒。设 $\delta_N = 10^{-2}$ 厘米, 则

$$D = 8.3 \times 10^{-2} e^{\frac{-25000}{RT}} \quad (28)$$

从式 (26) 及 (28) 得知, 传质扩散的活化能为 25000cal。

此数值较高, 可能由于镍硫的粘度较大所致。

结合式 (24) 及式 (26),

$$\Delta t = t_2 - t_1 = 3.69W e^{\frac{25000}{RT}} (\lg(\%S_1) - \lg(\%S_2)) \quad (29)$$

式 (29) 中, W ——熔体重量, 吨。

由于在空转还原期之前, 熔池温度基本上稳定在一范围 (例如 1730~1800℃), 可采取温度平均值 T 利用式 (29) 估算由某原始含 S 量 ($\%S_1$) 降低到 ($\%S_2$) 的时间 Δt , 这样对整个吹炼过程可以进行控制。

在空转还原阶段脱硫速度降低, 其反应速度较复杂, 不再作动力学分析。

结 束 语

利用选择性氧化的转化温度理论作指导可以将镍硫中的 (S) 在一般的操作条件下顺利地脱到 1~2%。动力学分析指出熔池中 (S) 的扩散是决定脱硫反应速度的控制性环节、

参 考 文 献

- (1) P.Queneau, C.E.O'Neill, A.Illis and J.S.Warner, J.Mltaes, 21, No.7 (1969), 35。
- (2) L.S.Renzoni, G.O.Machum, J.B.Mc Connell and A.C.Magee, Symposium Nickel, Gesellschaft Deutscher Metllhütten-und Bergleute, Clausthal-Zellerfeld 1970. P49-63
- (3) 转炉氧气斜吹硫化镍探索性试验总结, 内部资料, 1971年7月; 韩其勇; 个人通讯, 1973。
- (4) 魏寿昆: 回转炉氧气吹炼冰镍的物理化学, 未发表资料, 1973年10月; 另见, 魏寿昆编著: 冶金过程热力学第三章 (1980), P 99-125, 上海科学技术出版社。
- (5) R.W.Ruddle著, 丁培庸编译: 火法炼铜的物理化学, 1957年中译本, 第141页。
- (6) M.Nagamori & T.R.Ingraham, Met.Trans., 1 (1970), 1821.
- (7) C.E.Sims, Eletric Furnace Steelmaking, vol III (1963), P.134-7, Interscience.
- (8) W.A.Fischer & W.Ackermann, Archiv Eisenh.37 (1966), 43.
- (9) W.V.Venal & G.H.Geiger, Met.Trans., 4 (1973), 2567.
- (10) C.B.Alcock & L.L.Cheng, J.Iron steel Inst., 195 (1960), 169.
- (11) A.D.Kulkarni et al, Met.Trans., 4 (1973), 1723.
- (12) R.Hultgren et al, Selected Values of Thermodynamic Proporties of Metals and Alloys, (1963), P.732, Wiley No Sons.