

金属论坛

Metals Forum

第三届冶金过程动力学和反应工程学学术会论文集(下)

1-2
1987

中国金属学会冶金过程物理化学学会

第三届冶金过程动力学和 反应工程学学术会议论文集

(下)

PROCEEDINGS OF THIRD SYMPOSIUM ON
METALLURGICAL KINETICS AND
REACTION ENGINEERING

(I)

1985.5.

成 都

编辑：冶金过程动力学和反应工程学学术委员会
会务：成 都 科 技 大 学

《金属论坛》征稿简则

本刊为重庆市金属学会主办的学报及学术刊物，主要报道有关金属领域（包括采矿、选矿、冶炼、加工、材料、分析测试、质量管理和冶金建筑安装等）各专业的科研成果，水平动态，活动信息、技术市场等内容。本刊一九八五年试刊两期，从一九八六年起出季刊。

本刊欢迎投稿。为了确保稿件质量，请按如下规定来稿：

1. 文稿要求实事求是，数据可靠，论点明确，文字简练。字数一般不超过5000字，图表不宜过多。

2. 论文稿请附英文题目、作者姓名（汉语拼音）和单位英文名称。

3. 来稿必须用方格稿纸书写，字迹要求工整，汉字应规范化，勿使用自造简化字，外文字母、符号等必须分清大、小写和上、下角。容易混淆的字母和符号，可用铅笔标准。

4. 文末若需附参考文献者，请按出现顺序列出，其书写格式应为：作者（姓名在前，名用缩写），刊名或书名（按规定缩写），年，卷，期，起止页数。例如，Michal E. J., 《J. Metals》, 1984, 36, No. 11, 44~46

5. 来稿请附所在单位主管业务部门或学会学术（专业）委员会的推荐意见，并加盖公章证明稿件无保密问题。集体创作的稿件，请以多作者的形式发表，署名由供稿单位或作者自定。

6. 稿件切勿一稿两投。凡未录用的稿件，原则上不退还。凡投稿后三个月内未收到本刊编辑部录用通知者，即可自行处理。

7. 来稿一经刊登，即酌致稿酬，并赠送该刊一本。

8. 来稿请寄四川省重庆市2104信箱谭若斌。

《金属论坛》编辑部

金 属 论 坛

编辑：《金属论坛》编辑部

3、4 期合刊

出版：

重庆市金属学会

发行：

1986年5月出版

印刷：重庆大学印刷厂

第三届冶金过程动力学和反应工程学学术会议论文集

(下)

目 录

一、各种冶金反应动力学的试验研究

1. $Me-SO_4^{2-}-H_2O$ 体系中铁锌分离动力学.....尹光福等(1)
2. Cu_2S 颗粒的氧化动力学研究.....张延安等(6)
3. 含钒钢渣的热分解过程及其动力学.....王 珍等(14)
4. 喷粉处理时钢中氮行为的水模研究.....樊养颐等(22)
5. 高碱度烧结矿高温还原动力学研究.....王希珍等(30)
6. 强化铝土矿溶出的初步研究.....吴若琼等(42)
7. 电解氯化亚铜水溶液时成粉条件的探讨.....陈世瑄等(51)
8. 硅的还原反应中催化作用的研究.....戴 维等(59)

二、冶金过程中的传质现象

9. 熔炼条件对电渣重熔凝固过程的影响.....陈绍隆等(72)
10. CaO 基氧化物熔体的性质及脱硫过程中硫在钢液——熔渣两相间的传输行为.....余 斌等(80)

三、反应工程在研究冶金问题中的应用

11. 熔态还原用转炉中的混合现象.....蒋国昌等(87)
12. QSL_1 反应器过程数学模型初探.....杨增霞等(94)
13. 反应工程在研究复吹转炉脱磷工艺中的应用.....张叔和等(103)

四、冶金过程的数学物理模拟

14. 石球热风炉热工特性的分析.....魏植华等(110)
15. 顶吹转炉熔池搅拌强度的模型实验研究.....李远洲等(115)
16. 转炉顶底复合吹煤水力学模型研究.....刘朝宽等(131)

五、微机在冶金过程控制中的应用

六、试验研究方法及其它

17. 实验测定保护渣吸收氧化物夹杂能力的一种方法.....魏庆成等(144)
18. 气泡最大压力法测定熔体表面张力的改进.....王 弘毅等(149)
19. VOD 过程最优化模型的研究.....马廷湛等(159)
20. 连铸结晶器内熔池流场的物理模型.....张凤祯等(166)
21. 钢包喷射冶金反应器流动特性最优化的模型研究.....朱文龙等(174)
22. 烧结配料的数学模型.....邢树人等(181)
23. 《过程冶金》评介.....王弘毅等(187)

封三：第四届冶金过程动力学和反应工程学学术会议论文集

封四：《金属论坛》征稿简则

Proceedings of third Symposium on Metallurgical
Kinetics and Reaction Engineering (I)

Contents

Section 1 Experimental Research of Kinetics of Metallurgical Reactions

1. The Kinetics of Separating Iron and Zinc in the $Me-SO_4^{2-}-H_2O$ System..... by Yin Guang-Fu etc (1)
2. A study of the Oxidation Kinetics of Cu_2S Particles
..... by Zhang Ting-An etc (6)
3. Thermal Decomposition and its Kinetics of V_2O_5 -bearing
steelmaking Slag by wang Ling (14)
4. A study of Hydraulic Model of Nitrogen Behavior in Molten
Steel During Powder Injection Treatment
..... by Fan Yang-Yi etc (22)
5. Reduction Kinetics of Sinter With High Basicity at High
Temperature by Wang Xi-Zhen etc (30)
6. A Preliminary Study of Intensified Leaching of Bauxite
..... by Wu Ruo-Qiong etc (42)
7. Study on the Condition of Copper Powder Formation in the
Electrolysis of the Cuprous Chloride Solution
..... by Chen Shi-Guan (51)
8. Catalysis in the Reduction of Silicon Oxide
..... by Dai Wei etc (59)

Section 2 Transport Phenomena in Metallurgical Process

9. Influence on the Solidification Processing by Melting
Condition in Electroslag Refining System
..... by Chen Shao-Long (72)
10. The Properties of CaO -based Oxide Fluxes and the Transmissive
Behavior of Sulphur Between Molten Steel and Slag
..... by Yu Cheng (80)

Section 3 Application of Reaction Engineering Research on Metallurgical Problems

11. Mixing Phenomena in Converter for Molten Reduction
..... by Jiang Guo-Chang etc (87)
12. A Mathematical Model for Successive Reactions in QSL Reactor
..... by Yang Jing-Xia (94)
13. The Application of the Principle of Reaction Engineering to the Study of the Dephosphorization of the Combined Blowing Converter Process by Zhang Shu-He (103)

Section 4. Mathematic Physical Model of Metallurgical Process

14. An Investigation on the Thermal Behavior of Pebble Hot-Blast Stoves..... by Wei Zhi-Hua (110)
15. Modelling Experimental Investigation of Bath stirring Strength in Top-Blown Converter by Li Yuan-Zhou etc (115)
16. A Study of Hydrodynamics Model on Top and Bottom Blowing in Converter.....by Lio Chao-Kuan etc (131)

Section 5 Application of Computer in Control of Metallurgical Process

Section 6 Methods of Experimental Research etc

17. An Experimental Method of Determining the Ability Which Mold Fluxes Absorb the Oxide Inclusions
..... by Wei Qing-Cheng etc (144)
18. The Existing Problems Arisen From the Maximum Bubble Pressure Method Which Mearsures the Surface Tension of Melts and their Modified Procedure..... by Wang Hung-Yi (149)
19. A Study of Optim Model for the VOD Process
.....by Ma Ting-Wen etc (159)
20. Physical Modelling of the Flow in the Mold Region in Continuous Casting Systems by Zhang Feng-Lu (166)
21. Model Study on the Flow Character Optimization in Injection Metallurgy Reactor.....by Zhu Wen-Long etc (174)
22. A Mathematical Model of Sinter Burdening
..... by Na Shu-Re n (181)
23. A Survey of « Process Metallurgy »by Wang Hung-Yi (187)

Me—SO₄²⁻—H₂O体系中铁锌分离动力学

尹光福 彭少方 郑墨琼

(成都科技大学)

摘 要

本文针对Me—SO₄²⁻—H₂O体系,对铁锌分离的黄铵铁矾过程进行了较为详细动力学研究,导出了反应的宏观动力学模型。

前 言

在湿法冶金过程中,经常遇到酸性溶液中除铁的问题。锌冶炼中,硫酸浸出锌矿所得的酸性浸出液中铁锌分离就是其典型代表。关于锌浸出液中除铁,国际上已进行了近三十年的研究,至今尚未得到十分令人满意的结果。

由浸出液中将铁除去的方法可以分为两大类^[1],其一是将铁离子直接从溶液中除去,如溶剂萃取法,离子交换法等;另一类是加入某种沉淀剂使铁生成某种难溶的化合物,进而用沉降过滤的方法除去,这类方法目前在工业上应用较广,主要有针铁矿法,赤铁矿法和黄铁矾法,其中又以黄铁矾法较佳。简单地中合使铁生成氢氧化铁的方法是不能采用的。

根据加入的一价阳离子的不同,黄铁矾法又可分为黄钾铁矾法、黄钠铁矾法和黄铵铁矾法。根据产物的综合利用以及我国原料供应的实际情况,黄铵铁矾法较其它两种方法要优越得多^[2, 3]。

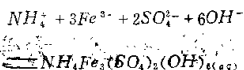
在各种文献报道中,对黄铵铁矾生成的规律很少有人问津。偶而有人提到,其结果也很不完全,很不一致。因此,对Me—SO₄²⁻—H₂O体系中黄铵铁矾除铁进行系统的动力学研究,具有理论价值和现实意义。

动力学影响因素的分析

Me—SO₄²⁻—H₂O体系中黄铵铁矾的生成是一个多相反应,其过程主要包括溶液中各物质发生化学反应生成黄铵铁矾分子;液相中黄铵铁矾分子通过晶核表面附近的液膜扩散到晶核表面;黄铵铁矾分子在晶核表面结晶生成黄铵铁矾晶体。凡是对以上步骤产生影响的因素均会对沉矾总过程产生影响。

1. 化学反应;

黄铵铁矾分子生成的化学反应可表示为：



此反应在液相中完成，其动力学影响因素，主要是温度、酸度、硫酸根离子浓度、三价铁离子浓度及铵离子浓度等。

2. 液膜扩散：

黄铵铁矾分子通过液膜向某粒晶核表面扩散的速度可表示为：

$$\frac{dN}{dt} = 4\pi r^2 \cdot De \cdot \frac{dC}{dr}$$

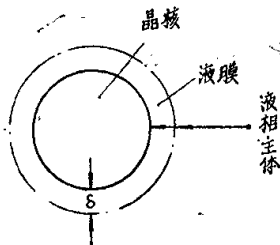


图1 铁矾晶体形成示意图

因此，晶体半径、浓度梯度、温度等都对扩散过程有影响。而液相的湍动程度直接影响液膜的厚度 δ ，从而影响浓度梯度，故也对扩散过程有影响。

3. 结晶：

黄铵铁矾分子在晶核表面结晶生成黄铵铁矾晶体的结晶反应，主要受温度、铁矾分子浓度、晶核表面积等因素的影响。

因此， $\text{Me}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系中黄铵铁矾生成的动力学影响因素主要有各反应物浓度、晶种加入量及晶种粒度、搅拌强度、温度等。

实验结果及讨论

一、影响因素实验：

1. 晶种的影响：

晶种表面积由晶种粒度及晶种个数决定。在粒度分布相同的情况下，晶种表面积直接取决于晶种加入量。

其它条件不变的情况下，不同晶种加入量的实验结果示于图2中。实验结果表明，晶种对黄铵铁矾沉淀速率影响很大。由于黄铵铁矾的生成包括化学反应和晶体生成；晶体生成又包括晶核的形成（成核）和晶体长大（结晶）。未加入晶种时，要沉淀出黄铵铁矾，首先必须形成铁矾晶核。在所研究的范围内，一般成核速率较慢，成核过程成为整个反应的控制步骤。随着晶核的逐渐形成，结晶速度逐渐加快，反应就由结晶动力学控制逐渐向化学反应控制过渡。加入少量晶种时，结晶动力学与化学反应动力学将同时控制总的反应。随着晶种加入量的增加，混合控制中化学反应动力学的分率增加。晶种加入量达一定量后（本研究条件下为150克/升），反应仅由化学反应动力学控制，因为若反应为成核过程或结晶过程速率控制，则其速率必然要随晶种加入量的增加而增加。

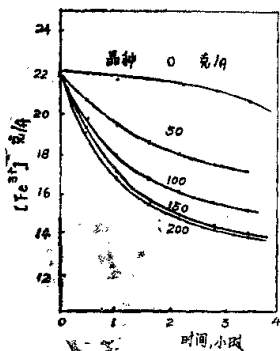


图2. 晶种对沉矾的影响

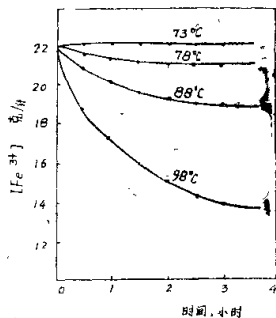


图3. 温度对沉矾的影响

2. 温度影响:

温度对液相中的化学反应, 铁矾分子在液膜中的扩散以及铁矾分子在晶核表面上的结晶均有很大影响。在其它条件不变的情况下, 不同温度下的沉矾实验结果示于图3中。结果表明, 沉矾反应必须在一定温度之上才能进行, 随温度升高, 反应速率迅速增加。

3. 搅拌强度影响:

沉矾反应是一个非均相反应, 反应过程中包括溶液中黄铵铁矾分子向晶种表面的扩散过程。反应物料的湍动状况是直接影扩散过程的因素之一。在动力学方程求取实验中, 都是加入过量晶种, 并选用较大搅拌速度的情况下进行, 这时过程将由化学反应动力学控制, 扩散过程已不影响整个反应的速率, 反应的表现性质与均相反应相似, 故实验中固定使用一较大的搅拌速度。

二、反应的宏观动力学方程

在动力学方程求取实验中, 加入足够量的晶种(250克/升, 过100目), 并采用较强搅拌(400转/分), 可以认为结晶动力学控制与扩散控制均已得到消除, 反应只由化学反应控制。假定黄铵铁矾完全按化学计量生成, 则各物质在时刻 t 的浓度均可表示为此时三价铁离子浓度的函数。反应的宏观动力学方程可以表示的:

$$- \frac{d[Fe(III)]}{dt} = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \cdot [NH_4^+]^a \cdot [Fe(III)]^b \cdot [SO_4]^\nu \cdot [H^+]^\delta$$

其中硫酸根总浓度 $[SO_4]$ 等于硫酸根离子浓度 $[SO_4^{2-}]$ 与硫酸氢根浓度 $[HSO_4^-]$ 之和,

$$[SO_4] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

将方程式求对数, 则可化为多元线性方程组, 采用多元线性回归即可同时确定 k_0 , ΔE_a , a , β , ν , δ 六个参数。先用数值微分⁽⁴⁾求取反应速率, 然后按最小二乘法进行多元线

性回归求取以上参数的正规方程组⁽⁵⁾，以高斯消去法⁽⁶⁾求解方程组，确定参数并进行显著性检验^(4, 5, 6)。

利用计算机对实验数据进行处理，得到实验范围内 $[Fe^{3+}] = 0.12 \sim 0.37M$ ， $[NH_4^+] = 0.08 \sim 0.5M$ ， $[SO_4^{2-}] = 0.53 \sim 1.6M$ ， $[H^+] = 0.01 \sim 0.55M$ 黄铵铁矾生成的宏观动力学方程式为：

$$\ln\left(-\frac{d[Fe(III)]}{dt}\right) = 39.72 - \frac{31104}{RT} + 0.79\ln[NH_4^+] + 2.7\ln[Fe(III)] + 1.3\ln[SO_4^{2-}] - 0.47\ln[H^+]$$

将上述方程进行 F 检验和相关系数检验，计算得到其 F 值和复相关系数 R 值：

$$F = 32.38 > F_{0.01}(5, 57) = 3.34$$

$$R = 0.86 > R_{0.01}(6, 57) = 0.46$$

因此回归方程在 0.01 水平上显著，即可以有 99% 的把握判断 $\ln\left(-\frac{d[Fe(III)]}{dt}\right)$ 与 $\frac{1}{T}$ ， $\ln[NH_4^+]$ ， $\ln[Fe(III)]$ ， $\ln[SO_4^{2-}]$ ， $\ln[H^+]$ 之间有明显的线性关系。

动力学方程也可以写为：

$$-\frac{d[Fe(III)]}{dt} = 1.77 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{31104}{RT}\right) \cdot [NH_4^+]^{0.79} \cdot [Fe(III)]^{2.7} \cdot [SO_4^{2-}]^{1.3} [H^+]^{-0.47}$$

反应对铵离子，高铁离子，硫酸根离子及氢离子的宏观反应级数分别为 0.79，2.7，1.3 及 0.47 级。实验条件下求得的黄铵铁矾生成反应的表现活化能为 31.104 千卡/摩尔。从各反应的非整数级数可以看出，反应的机理比较复杂。

三、计算值与实验值的比较：

以 Y 表示任一时刻溶液中 $Fe(III)$ 的浓度，只要各反应物初始浓度一定，则任一时刻其浓度可以表示为铁浓度的函数，因此反应的动力学方程可以表示为：

$$Y' = f(Y)$$

用改进的尤拉公式⁽⁴⁾求取时刻 t 溶液中高铁的浓度：

$$\begin{cases} Y_p = Y_n + h \cdot f(Y_n) \\ Y_{n+1} = Y_n + h \cdot f(Y_p) \\ Y_{n+1} = (Y_p + Y_n) / 2 \end{cases}$$

将实验值与计算值相比较，两者比较接近，剩余标准差为 $S_e = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{N - K - 1}} = 0.0098$ 。

因此用上述动力学模型来近似描述 $Me - SO_4^{2-} - H_2O$ 体系中黄铵铁矾生成的情况，与实际值的偏差在实验误差范围内。

参 考 文 献

1. 徐采栋等,《铸冶金物理化学》,上海科技出版社,1979。
2. V. Arregui, A. R. Gordon and G. Steitveit, "Jarosite process—pass, present and Future", Lead—Zinc—Tin 180.
3. Е. В. Маргулис, А. С. Ярославцев, М. В. Кравец, Н. А. Запускалова, "Аммиачное Разложение Ярозитовых Кеков", «Комплексное Использование Минерального сырья», 1980.
4. 李庆扬, 王能超:《数值分析》,华中工学院出版社,1981, pp. 210~228
5. 中南矿冶学院有色系重冶教研室,《有色提取冶金试验研究方法》。
6. 中山大学数学力学系,《概率论及数理统计》,下册,人民教育出版社,1980年, pp. 238~272。

THE KINETICS OF SEPERATING IRON AND ZINC
IN THE $Me—SO_4^{2-}—H_2O$ SYSTEM
YIN GUANG—FU PEN SAO—FANG ZHENG CHANG—QIONG
(C. U. S. T.)

ABSTRACT

A kintic study on the seperation of iron and zinc with ammonium jarosite process in the $Me—SO_4^{2-}—H_2O$ system has been carried out in this paper, and the kinetic model has been presented.

Cu₂S颗粒的氧化动力学研究

张廷安

罗宁元

(东北工学院)

摘 要

本文在间歇式流化床中研究了Cu₂S颗粒的氧化过程动力学。分别考查了温度(800~950℃)、空气流速和氧含量(21~100%)对Cu₂S颗粒氧化速度的影响,得到了界面反应速率常数 k_r 与温度 T 的关系:

$$k_r = 1.08 \times 10^8 \exp(-48400/RT) \quad (m/s)$$

硫化物的动力学研究是实现闪速熔炼过程模拟和控制的首要步骤。本文以Cu₂S为研究对象,在间歇式流化床中,在800~950℃下,研究了Cu₂S颗粒的氧化过程动力学。

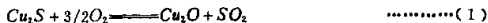
一、数学模型的建立

本文引用未反应核模型描述单个Cu₂S颗粒的氧化过程;用气泡—乳油两相模型O₂在流化床中的分布,以及Cu₂S颗粒在流化床中的大致行为。

1. 单个Cu₂S颗粒的氧化速率方程

为了能用未反应核模型表达Cu₂S颗粒的氧化过程,需作以下几点假设:

1) O₂与Cu₂S的界面化学反应是关于O₂的一级不可逆反应。2) 由于Cu₂S颗粒的粒径小和流化床传热的快速性,可认为整个颗粒是等温的,即忽略颗粒内部的热传递阻力。3) 忽略颗粒表面与气膜间的温差。4) 根据R. I. Razouk^[1]和Ramakrishna, Rao^[2]等人的研究结果认为:



反应(2)比反应(1)快得多, Cu₂O在氧化过程中仅形成很薄的一层。为了数据处理的方便,忽略Cu₂O的生成量,将反应(1)和(2)按如下形式处理:



根据以上假定和未反应核模型得:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{O_2}}{dt} &= 4\pi r_0^2 k_g (C - C_s) \\ &= 4\pi De \frac{r_0 r_i}{r_0 - r_i} (C_s - C_i) \\ &= 4\pi r_i^2 k_c C_i \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (4)$$

整理: $\frac{dn_{O_2}}{dt} = 4\pi r_0^2 k C \quad \dots\dots\dots (5)$

其中: $1/k = 1/k_g + r_0^2/De r_i (1 - r_i/r_0) + 1/k_c + (r_0/r_i)^2 \quad \dots\dots\dots (6)$

2. O_2 在流化床中沿床高的浓度分布

气泡——乳油两相模型认为:流化床由气泡和乳油两相组成,当气体离开分布板后,即分成两部分:一部分气体以临界流速 U_{mf} 通过乳油相,其余的气体以气泡形式通过流化床。

假定:1)同一时刻加入的 Cu_2S 颗粒的反应分率一样;2)气体以活塞流的形式通过各相;3)固体颗粒在流化床中完全混合;4)由于加入量小,忽略由于气——固反应所引起的气体体积沿床高的变化;5)忽略流化床径向的温度和浓度之变化以及流化床壁效应的影响。

以流化床横截面 S 为底面,沿床高取 dz 高度,得微元 $dV = S dz$,根据以上假定和传输原理,在此微元内,分别在气泡和乳油两相内作关于 O_2 的物料衡算得:

$$S\delta \in_B \frac{\partial C_B}{\partial t} - U_B S\delta \frac{\partial C_B}{\partial z} - \frac{N_B}{L_f} 4\pi r_0^2 k_B C_B - \delta K_{BE} (C_B - C_E) S \quad (7)$$

$$\in_{mf} S(1-\delta) \frac{\partial C_E}{\partial t} - S(1-\delta) U_{mf} \frac{\partial C_E}{\partial z} - \frac{N_E}{L_f} 4\pi r_0^2 k_E C_E + S\delta K_{BE} (C_B - C_E)$$

在 dt 间隔足够小的情况下, C_B 和 C_E 可认为不变化。这样上式可整理为: (8)

$$\frac{dC_B}{dz} = -(a+b)C_B + bC_E \quad (9)$$

$$\frac{dC_E}{dz} = -(c+d)C_E + dC_B \quad (10)$$

$$\text{边界条件: } Z = 0 \begin{cases} C_E = C_0 \\ C_B = C_0 \end{cases} \quad (11)$$

其中: $a = \frac{4\pi r_0^2 k_B N_B}{S\delta U_B L_f} \quad b = K_{BE}/U_B$

$$c = \frac{4\pi r_0^2 k_E N_E}{S(1-\delta)U_{mf}L_f} \quad d = \frac{\delta K_{BE}}{(1-\delta)U_{mf}}$$

解之得: $C_B = \frac{C_0}{\alpha - \beta} \left\{ (\alpha + b + c + d) \exp(\alpha z) - (\beta + b + c + d) \exp(\beta z) \right\}$

(12)

$$C_E = \frac{C_0}{\alpha - \beta} \left\{ (\alpha + b + a + d) \exp(\alpha z) - (\alpha + b + \beta + d) \exp(\beta z) \right\} \quad (13)$$

其中, α 和 β 是下式一元二次方程的解:

$$y^2 + (\alpha + b + c + d)y + (ac + ad + bc) = 0 \quad (14)$$

3. 反应分率 x 的计算方程

将 C_B 和 C_E 分别代入(5)式, 即可得在 $0 \sim t$ 时间内 O_2 的消耗量:

$$\text{在气泡相中: } (n_{O_2})_B = \sum_{i=1}^n \left[\int_C^{L_f} \left(\frac{dn_{O_2}}{dt} \right)_i^B (\Delta t_i) \frac{N_B}{T_f} dz \right] \quad (15)$$

$$\text{在乳油相中: } (n_{O_2})_E = \sum_{i=1}^n \left[\int_0^{L_f} \left(\frac{dn_{O_2}}{dt} \right)_i^E (\Delta t_i) \frac{N_E}{L_f} dz \right] \quad (16)$$

$$\text{在整个床中: } n_{O_2} = (n_{O_2})_B + (n_{O_2})_E \quad (17)$$

通过 n_{O_2} , t 时刻的反应分率 x , 可由下式决定:

$$W_{C_{O_2S}} (\% S) x_i / 100 M_S = 1/2 n_{O_2} \quad (18)$$

用以上方程计算反应分率 x 时, 取 $\Delta t_i = 1.5$ 秒, 从 $t = 0$, $x = 0$ 开始。

表 1 第一类参数估算式一览表

变 量	单 位	公 式	参 考
U_{mf}	m/s	$\frac{d_p^2(\rho_p - \rho)g}{115b\mu}$	自 测
δ	/	$1 - L_{mf}/L_f$	自 测
e_f	/	$\left(\frac{18R_* + 0.3bR_*^2}{A_r} \right)^{0.12}$	自 测
L_f	m	$(1 - e_{mf})L_{mf}/(1 - e_f)$	自 测
U_B	m/s	$u_0 - u_{mf} + 0.711(gd_n)^{0.5}$	[3]
d_n	m	$\frac{1}{g} \left(\frac{L_{mf}}{L_f - L_{mf}} \cdot \frac{u_0 - u_{mf}}{0.711} \right)$	[4]
K_{BE}	1/s	$0.11/d_n$	[5]

表2 第二类参数计算式一览表

变 量	单 位	公 式	参 考
k_p^B	m/s	$\frac{k_p^B d_p}{D_M} = 2.0 + 0.6 \left(\frac{V}{D_m} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho_p u_E d_p}{\mu} \right)^{1/4}$	[6]
k_p^E	m/s	$\frac{k_p^E d_p}{D_M} = 0.84 \left(\frac{V}{D} \right)^{0.33} \left(\frac{\rho_p u_E d_p}{b(1-\epsilon_{mf})^n} \right)^{0.40}$	[7]
D_c	m ² /s	$\frac{\epsilon}{(j/D_M + i/D_K)\varphi}$	[8]
kr	m/s	根据实验估算	/

二、模型参数的估算与测定

为了使用上述方程计算Cu₂S颗粒的反应分率，并与实验值相比较，需对式中出现参数给以估算和测定。这些参数基本上分为二类。一类与流态化状态有关，另一类与Cu₂S颗粒的氧化速率有关。见表1和表2。

三、实验及结果

实验材料Cu₂S取自铜冶炼过程的中间产物，即冰铜吹炼第一期产物，其化学组成为：

Cu	S	Fe	Zn	Pb	其它(%)
76.59	19.60	0.83	0.093	1.17	1.72

密度为：5350Kg/m³，粒度范围为：-60目~+120目，其调和平均粒径为0.193mm。惰性物料为刚玉粉，密度为3910Kg/m³，具有与Cu₂S颗粒相同的粒度范围，其调和平均粒径为0.181mm。整个实验测定系统为积分式的，可直接由结果算得Cu₂S颗粒的反应分率。

为了使反应在恒温条件下进行，Cu₂S颗粒的加入量不大于整个流化颗粒总量的0.5%，实验温度波动不大于6℃。空气流速为4~12U_{mf}，在800~950℃下，用电导率仪连续测定了反应生成的SO₂浓度。结果见图1、2、3、4和5。其中实线为理论计算值，不连续点为实测值。从图中可以看到：(1)在实验条件下，当反应分率x<0.7时，计算值与实验值吻合较好；(2)在实验条件下，反应速率很大，整个反应在1分钟的时间内就进行完了；(3)反应速率随温度的升高而增大。

从图1~4还可以看到，在低温下，温度对反应速率的影响比较显著。说明在低温下对于Cu₂S颗粒的氧化过程，界面化学反应起着重要作用。将界面化学反应速率常数k_s与温度T联系，经最小二乘法处理得：

$$k_s = 1.08 \times 10^8 \exp(-48400/RT) \quad (\text{m/s}) \quad (19)$$

活化能E_a为48Kcal，与Ramakrishna, Rao所得的25Kcal和H. Tsukada⁽⁹⁾所得的30Kcal⁽¹⁾比较接近。

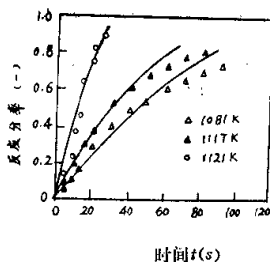


图1. $59 \text{ cm}^3/\text{s}$ 下的实验结果

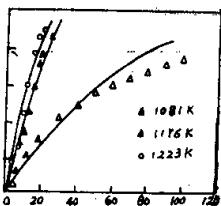


图2. $87 \text{ cm}^3/\text{s}$ 下的实验结果

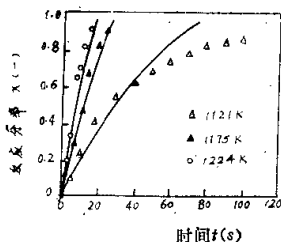


图3. $118 \text{ cm}^3/\text{s}$ 下的实验结果

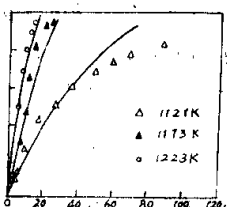


图4. $144 \text{ cm}^3/\text{s}$ 下的实验结果

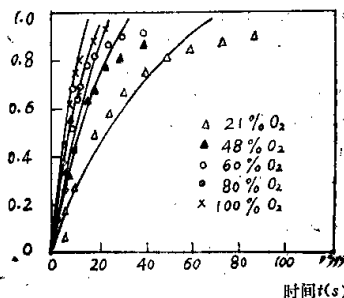


图5. O_2 浓度对反应速率的影响

从图1~4中,还可以粗略地看出:增大空气流速可增大反应速率,但这种影响并不太明显。

从图5可知:反应速率随 O_2 含量的增加而增加,在 O_2 21~48%的范围内, O_2 浓度的变

化对反应速率的影响最为显著。这与文献[10, 11]所报道的结果是一致的。理论计算表明, 在流化床中, 氧化反应主要发生在乳浊相中。为此讨论一下, 在乳浊相中, 在单个 Cu_2S 颗粒的氧化过程中, 气膜传质、内扩散和界面化学反应三步阻力的分布情况。由(6)式可得:

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= k_E/k_o^h \\ n_2 &= k_E r_o^2 (1 - r_i/r_o)/Dc r_i \\ n_3 &= k_E/k_r (r_o/r_i)^2 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

计算结果见表3。从表3可知, 在高温下, 气膜质量传递的阻力较大, 界面化学反应的阻力次之; 在低温下, 界面化学反应的阻力最大。

表3 质量传递和界面化学反应阻力分布

$V_0 = 59 \text{ cm}^3/\text{s}$		$T = 1081 \text{ K}$		$V_0 = 59 \text{ cm}^3/\text{s}$		$T = 1221 \text{ K}$	
x	n_1	n_2	n_3	x	n_1	n_2	n_3
0.101	0.121	0.013	0.866	0.126	0.632	0.036	0.332
0.302	0.102	0.038	0.861	0.308	0.586	0.073	0.340
0.505	0.082	0.062	0.857	0.631	0.413	0.262	0.394
0.805	0.044	0.092	0.864	0.897	0.301	0.271	0.428
$V_0 = 118 \text{ cm}^3/\text{s}$		$T = 1176 \text{ K}$		$V_0 = 118 \text{ cm}^3/\text{s}$		$T = 1176 \text{ K}$	
x	n_1	n_2	n_3	x	n_1	n_2	n_3
0.126	0.460	0.037	0.503	0.076	0.650	0.022	0.329
0.301	0.401	0.092	0.509	0.292	0.569	0.081	0.344
0.640	0.271	0.207	0.546	0.606	0.426	0.194	0.380
0.818	0.186	0.247	0.567	0.805	0.303	0.271	0.426
$V_0 = 144 \text{ cm}^3/\text{s}$		$T = 1121 \text{ K}$		$V_0 = 144 \text{ cm}^3/\text{s}$		$T = 1223 \text{ K}$	
x	n_2	n_2	n_3	x	n_1	n_2	n_3
0.102	0.176	0.015	0.810	0.102	0.730	0.035	0.235
0.316	0.147	0.045	0.808	0.380	0.612	0.136	0.253
0.517	0.116	0.073	0.811	0.618	0.487	0.267	0.288
0.801	0.066	0.108	0.826	0.807	0.356	0.328	0.316

四、结 论

1. 分别考察了温度, 空气流速和富氧空气对 Cu_2S 颗粒氧化速率的影响。结果表明: 升高温度, 增大空气流速和 O_2 含量都加快 Cu_2S 颗粒的氧化速率。其中温度和 O_2 (21~48%) 含量对氧化速率的影响较为显著。

2. 用两相模型和未反应核模型描述了流化床中的气-固行为和 Cu_2S 颗粒的氧化过程。对数学模型中的参数作了估算和测定。反应分率的计算值与实验值吻合较好, 界面化学反应速率常数 k 与温度的关系符合 Arrhenius 方程: