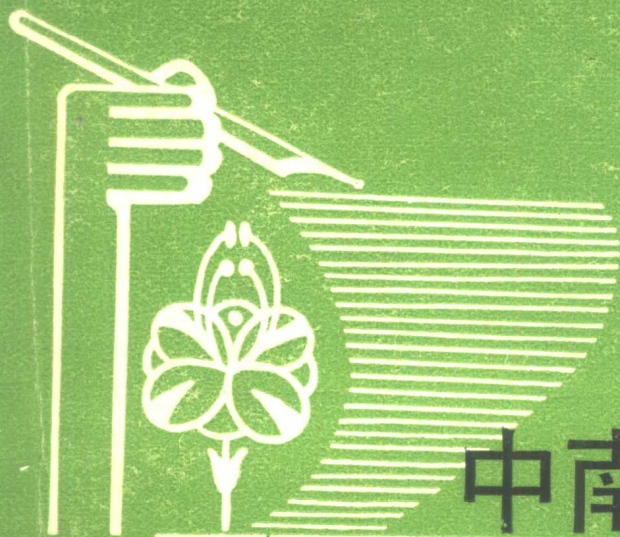




中南工业大学

硕士论文摘要汇编

1988届·下册

中南工业大学出版社

中南工业大学 硕士学位论文摘要汇编

1988届·下册

中南工业大学出版社

中南工业大学硕士论文摘要汇编
(1988届)

*

中南工业大学出版社 出版 发行
中南工业大学出版社印刷厂印装

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 38.5 字数: 960 千字
1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷
印数: 001—500

*

ISBN 7-81020-301-0/Z·004

上下册共定价: 16.00元

前 言

我校学位评定委员会1988年度共授予269名毕业硕士生硕士学位，其中工学硕士241名、理学硕士18名、哲学硕士10名。

为了不断总结经验和进行学术交流，使我校授予学位的质量得到同行的监督，搞好硕士学位质量的检查与评估，我们根据国务院学位委员会有关文件的规定，现将我校一九八八年毕业硕士生的学位论文详细摘要汇编成册，分上下册出版，上册有地质勘探与城乡建设系、资源开发工程系、矿物工程系、有色金属冶金系的研究生硕士论文摘要；下册有化学系、材料科学与工程系、粉末冶金研究所、机械工程系、计算机科学系、自动控制工程系、数学力学系、管理工程系、社会科学系的研究生硕士论文摘要。它是《中南工业大学硕士论文摘要汇编》总第八集，共90多万字。这些硕士生的学位论文均存中国科学院情报所国内文献馆和本校科技档案科，有关各系的学位论文同时分存各系资料室，可以借阅。

我们恳请有关学科的专家提出宝贵意见，评议意见请寄中南工业大学学位办公室。

中南工业大学学位办

1989年5月25日

目 录

化 学 系

冶金物理化学专业

纯水铝石溶出过程的非等温反应动力学研究.....	尹爱君 (1)
微机水溶液热力学数据库 MATDB.....	黄天笑 (4)
Ni_3S_2 与软锰矿共同浸出的动力学研究	吴华初 (6)
FeS 阳极溶解动力学研究	徐洪辉 (9)
微机控制的电化学测试系统的研制与金属硫化矿 腐蚀的电化学机理的研究.....	夏信德 (11)
碱性溶液中铁基贱金属节能阳极的研究.....	刘 勇 (12)
乳状液膜传质数学模型.....	蔡新兵 (14)
固体 PbO_2 电极在 KOH 溶液中的阳极还原动力学.....	谭美军 (16)
亚硫酸盐抑制毒砂的机理.....	李友芳 (18)
硫酸铜活化黄铁矿的机理研究.....	宁顺明 (19)

应用化学专业

杂多化合物的电子结构与催化性能的研究.....	欧阳东华 (21)
以亚矾为载体液膜法提取金的研究.....	吴文伟 (23)
羧酸萃取动力学研究.....	曾冬铭 (25)
辛基羟肪酸浮选锡石机理研究.....	朱 丹 (27)
$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的合成及其性质的研究	邓群洲 (29)
$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的化学插入锂及其组成与性质的研究	李 权 (31)
二氢茉莉酮的合成.....	许春生 (33)
全芳香性环状硫羧碳酸酯螺环正碳酸酯的合成及其紧合研究.....	曹晨忠 (37)
紧合物粘结剂的化学结构与热稳定性的研究.....	柳丽娅 (41)
新颖芳醚合成法拓展研究.....	刘满红 (44)
羟(氧)肟酸(盐)浮选氧化铜矿作用机理研究.....	胡显智 (45)
α -氯化羧酸工业制法及其对某些稀土的萃取分离研究	洪 勇 (47)
从低品位金矿中提取金的研究.....	罗春艳 (49)
镁水泥的凝固过程及其显微结构的研究.....	刘志全 (52)
非晶态 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的制备及其性能研究	谷艳君 (54)
新型乳胶 IPN 的研究.....	徐声波 (56)
硅氟酸性系中酸性磷酸脂萃取铀的研究.....	黄 波 (59)

冶金化学分析专业

通用标准加入法与因子分析联用在分光光度法多组

- 分同时测定中的应用研究.....陈 述 (62)
- 微机电感耦合等离子体发射光谱分析智能信息系统.....张惠湘 (65)
- 紫外分光光度法用于水溶液中金属离子的价态分析.....何多嘉 (67)
- 铝合金中镁的示波极谱滴定研究.....陈各添 (69)
- 新显色剂安替比林偶氮连苯三酚的合成及其分析
- 性能的研究.....马万培 (71)
- 大量氟离子存在下微量铝的分光光度测定的研究.....姜 旭 (73)
- 铍试剂Ⅲ与无机离子极谱络合吸收波的研究.....邓水平 (74)
- 闪锌矿、黄铜矿、单矿物的 α 射线荧光光谱分析
- 方法的研究.....贺慧明 (76)

材料科学与工程系

金属材料及热处理专业

- 扩散四及其在Fe-Co-Ni-Cr四元系相图测定中的应用.....赵续成 (77)
- Co-TiC-ZrC 三元系相图计算及其硬质合金材料设计.....潘溪森 (78)
- Al-Mn-Si 合金系准晶的研究.....王 平 (80)
- 微量铋对Al-Cu-Mg-Zr合金组织和机械性相的影响.....刘学志 (82)
- Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr (Corona5) 两相钛合金的
- 热加工模拟及形变组织变化规律.....周 宏 (84)
- 有序度变化对Cu-11.46Al-2.86Ni合金马氏体相
- 变的影响及该合金的韧化初探.....谢诗芳 (86)
- Zn-Al合金的相变与尺寸稳定性研究.....王志远 (88)
- Fe-Mn-Si 多晶体的 SME.....赵清华 (90)
- Cu-Ni-Al-Ti合金不连续脱溶的特征.....尹莉蕾 (93)
- Fe-W-C系统扩散通道的研究及GCr-Ni系统相图计算.....黄 华 (96)
- 铸造铝阻尼合金的研究.....杨 康 (98)
- 高强韧性奥氏体——贝氏体球墨铸铁试验研究.....周海燕 (102)

金属塑性加工专业

- 掺杂钨丝再结晶机理的研究.....陈中春 (104)
- 掺杂钨中原料钨粉粒度对钨丝性能影响的研究.....尹德艳 (106)
- 侧向挤压时变形规律的研究及其变形力的上限分析.....任福萍 (108)
- 钇-钽-铜氧化物陶瓷超导线材的研究.....戴振华 (110)
- 冷轧铝板表面粗糙及表面形貌的实验研究.....黄朝强 (112)

材料物理专业

- YBa₂Cu₃O_{7- δ} 相的合成及其稳定性研究.....姚 犁 (113)
- 硬质合金热处理的微观结构研究.....黄钧声 (115)
- 爆炸复合材料界面层组织结构与特征的研究.....苏玉长 (117)
- 二元置换式固溶体综合理论-Cu-Ni, Au-Cu
合金价电子结构.....邹 平 (119)

粉末冶金研究所

粉末冶金专业

- 人造金刚石表面真空包渗金属处理研究.....彭希林 (120)
- 添加元素对Ag-Sn合金粉末内氧化动力学过程及其
组织结构的影响.....林文松 (122)
- 气体雾化—旋转圆盘离心雾法制造快速凝固铝合金
粉末及其微观结构的研究.....王 云 (124)
- WC 含量和工艺参数对粉末冶金铁基阀座材料性能的影响.....方宁象 (126)
- 浸铜量对铁基阀座材料性能的影响.....谢建秋 (128)
- AW 合金组织形貌与烧蚀表面研究.....丁华东 (130)
- 预测脆性陶瓷抗热震性的研究.....邓秋元 (132)
- 硬质合金导温系数及其测试技术的研究.....张 立 (134)

自动工程控制系

工业自动化专业

- 热交换器自动控制系统——智能仪表仿真.....陈 灿 (136)
- 森吉米尔轧机微机 AGC 系统.....彭 玲 (138)
- 模糊自适应控制系统的研究及其在锤炼炉控制中的应用.....陈 伟 (142)
- 微机能源检测及管理系统.....高向东 (144)
- 光纤在计算机通信中的应用.....赵望达 (147)
- 两级计算机能源管理系统.....成珍健 (151)
- 西南铝加工厂1400四辊铝带轧机计算机控制系统研究.....鲁孟雄 (153)
- 微机控制热膨胀仪.....李 名 (155)
- 850mm热轧机计算机控制系统及8031单片机在其中的应用.....王 珩 (157)
- 1400轧机微机控制系统.....陈中云 (159)

1250可逆冷轧机计算机控制系统的分析研究.....	封其华 (162)
水平连铸机列微机控制与管理系统.....	刘 磅 (165)
炉温微型计算机控制系统.....	卿济民 (168)
分布式计算机铝电解过程控制与管理系统.....	贺剑锋 (170)
CONFORM机电气传动计算机控制系统的分析研究及	
国产化设计.....	周 勇 (173)
700mm/20 辊可逆冷轧机计算机厚度控制系统.....	邓 欣 (175)

计算机科学与工程系

计算机应用专业

中英文字处理软件CEWP的研究与设计.....	林耀泉 (177)
医学专家系统开发工具.....	李 萍 (179)
中南工业大学管理信息系统 CSuT 的研究与设计.....	李志平 (181)
Trul BASIC 的分析与汉化.....	陈 晖 (183)
中文操作系统 CHDOS 的设计.....	杨长兴 (185)
计算机图形处理系统.....	胡志刚 (188)
分布式数据库的研究 DDSX 分布式学生分配管理系统.....	肖学英 (190)
BASK 语言中文数据类型及扩充处理.....	肖晓丽 (195)

机械工程系

冶金机械专业

2000热轧机液压微调系统的动态分析.....	廖能武 (197)
初轧机机架强度与疲劳寿命研究——兼论2000热	
轧机强化轧机架强度的可行性.....	李范坤 (200)
现代轧机垂向系统振动性能及稳定性研究.....	马 燕 (202)
2800冷轧卷取机弓形板频繁断裂故障诊断.....	成焕成 (203)
CS492-2A 汽油发动机配气机构的动力性能研究	
及其改进设计.....	黄明辉 (206)
附着式轧机压力传感器的研究.....	王应生 (208)
2800热轧机机架辊系的动态特性研究.....	黄晓林 (210)
高铬铸铁预珠光体化及其对热处理的影响机制.....	李国锋 (212)
常用机械零件微机参数绘图系统 FUCCAD	季 光 (214)
双辊式连续铸轧机的计算机控制.....	肖湘杰 (215)

矿山机械工程专业

轻型液压凿岩机机构设计及主要参数优化设计.....	余克芳 (217)
花岗岩风动凿岩系统匹配研究.....	张仕铁 (219)
多绳摩擦提升机主导轮强度研究及主轴装置的 计算机辅助设计.....	何亚刚 (222)
多绳摩擦式提升机轮壳强度非线性问题的研究 及有限元分析.....	杨益民 (226)
环锤式破碎机的动力学研究及参数设计.....	张国旺 (228)
液压凿岩机防空打缓冲装置的理论与实验研究.....	廖义德 (230)
矿山电动轮汽车使用可靠性的评价及其经济使 用寿命估算方法的研究.....	雷群安 (234)

数学力学系

应用数学专业

许定理的进一步讨论.....	魏正红 (237)
正态过程均值函数估计之容许性和二项分布离散参数 N 的容许估计.....	张永勤 (239)
一类广义极大函数及其某些应用.....	王会强 (242)
半线性椭圆组的有界和无界正整体改.....	王乐宏 (244)
控制系统的绝对稳定性.....	王 梅 (248)
分布函数理论中的几个特征问题.....	武 坤 (250)
乘子算子与Calderon-Zygmund 型算子理论中的若干问题.....	顾 明 (252)
超幂零根环类.....	刘金旺 (255)
D-根一类超幂零根.....	陈小松 (258)
约束线性模型中的主要成分估计及决策理论中 矩阵参数估计的最优性问题.....	谭 钢 (260)
线性模型的方差估计.....	王志忠 (263)
非光滑分析的几个应用.....	王宪福 (267)
圆锥近似的信赖域和曲线信赖域方法.....	刘海林 (270)
非线性不等式约束规划的信赖域方法.....	袁 沅 (273)
齐型空间上奇异积分算子的性态及其它.....	朱月萍 (275)
微分方程定性理论和部分变元理论.....	唐榜华 (277)
拟线性与非线性方程(组)的广义解及整体解.....	邹自德 (279)

固体力学专业

大理岩动态断裂的实验和理论研究.....	林国湘 (282)
----------------------	-----------

管理工程系

工业管理工程专业

系统动态学模型及其有效性、灵敏度分析·····	胡筱红 (285)
能源经济系统模糊决策模型及其应用·····	马爱霞 (286)
半杠杆价格模型及其应用·····	罗金铭 (288)
静态价值投入产出模型及应用软件的研究·····	向文光 (290)
中国铜工业基本问题研究——关于中国铜的供 需矛盾及对策研究·····	张根明 (292)
铝工业投入产出分析和发展研究·····	张明星 (295)
GLGP 模型理论及应用研究·····	林京源 (297)
矿山企业质量管理初步研究·····	何友存 (299)
固定资产投资分析·····	肖晓玲 (301)
铜矿峪矿矿块崩落法科学管理研究·····	肖元太 (303)

社会科学系

自然辩证法专业

论科学原理向技术原理的转化·····	雷少军 (305)
论社会技术·····	马 敢 (307)
论技术的物质生产价值·····	郭 辉 (309)
论自然物质系统的可认识性·····	周碧松 (311)
学科交叉现象的理论研究·····	李昌佳 (313)
论四川省的科学技术潜力·····	鲁若愚 (316)
论技术评价·····	单晓光 (318)
埃吕尔技术自主性思想述评·····	朱志宏 (321)
拉兹洛系统认识论思想述评·····	钱兆华 (323)
论经济系统模型·····	李 昌 (325)

纯三水铝石溶出过程的非等温反应动力学研究

研究生 尹爱君

导师 陈新民

一、前言

自从十九世纪末拜耳法提出以来,铝工业在冶金工业中已占据越来越重要的位置,优先发展铝工业也是我国冶金工业的重要方针。铝土矿的溶出是一多相反应过程,许多研究者已对此进行了大量的研究,这对于最佳溶出工艺条件的选择以及溶出反应器的设计等都是具有重要的意义的。但是,由于影响溶出过程的因素较多,其中主要包括矿石的种类、粒度、溶出温度、溶出液浓度和成分以及杂质、搅拌等等,因此,动力学的研究一般比较困难,使其难以得到比较统一的观点。江岛、辰彦及 Roach 等提出了化学反应为控制步骤的观点;Glastonfurg 也提出了同样的观点,并得出了二级反应的动力学模型;顾松青、Wahnisiedler 等提出了混合控制的观点,并在稳态的条件下建立了动力学模型;K.Solymar 等则提出了扩散控制的观点。

本文利用合成的三水铝石对溶出过程的机理作进一步的研究,这样可以排除杂质等因素的影响,以期揭示溶出过程的机理,得出较可靠的动力学参数。在实验方法上,本文试图采用非等温反应分析的方法,该方法简便、快速,文献中还不曾报道此方法在铝土矿溶出过程中的应用,为了探讨此方法的应用,我们拟从易溶解的人造三水铝石的研究开始。

二、理论

1. 实验方法及其原理:

本研究采用的是非等温反应分析的方法 也就是在温度连续变化时,测定体系的热效应,所用的仪器为 DSC-111 型差示扫描量热器。该方法中所采用的非等温反应动力学方法是以下述方程为基础的:

$$\frac{dH}{dt} = K \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \quad (1)$$

式中: $\frac{dH}{dt}$ 为热量发生速度; $\frac{d\alpha}{dt}$ 表示反应速度; K 为常数; ρ 为样品密度。通常所用的动力学方程都依赖于反应机制,一般地可表述为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = F(\alpha, T) \quad (2)$$

其中 $F(\alpha, T)$ 表示 t 时刻绝对温度 T 和反应度 α 的函数。对于不同的反应机制, $F(\alpha, T)$ 有各种具体的表达形式。

2. 本实验溶出反应动力学的理论模型:

按照一般的动力学规律,针对本实验 DSC 法所用的溶出坩埚,推导了下述非等温反应动力学模型(即(2)式的具体表达式):

1) 化学反应控制:

$$\text{反应为一级时: } \frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) \cdot S \cdot \frac{1}{V} \cdot (K_0 - \alpha) \quad (3)$$

$$\text{反应为二级时: } \frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp(-E/RT) \cdot S \cdot \frac{w_0}{M_1 V} \cdot (K_0 - \alpha)^2 \quad (4)$$

式中 $\beta = dT/dt$ 为升温速度; A 为频率因子, E 为活化能; S 为反应表面积; V 为溶出液体积; K_0 为溶出前液固摩尔比; W_0 为加入的固体量; M_1 为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的分子量。

2) 扩散控制:

假设: 1° 溶液内部浓度梯度均匀;

2° 化学反应速度很快。

由此,可推导扩散控制的动力学方程如下:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{D}{\beta} \cdot S \cdot \frac{1}{2l(h_2 m + n)} \cdot (K_0 - \alpha) \quad (5)$$

式中 D 为扩散系数, l 为坩埚长度; h_2 、 m 、 n 均为反应度 α 的函数。

3) 混合控制:

假设: 1° 同上1°

2° 化学反应速度与扩散速度相当。

若化学反应为一级,得:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\lambda}{\beta} \cdot S \cdot \frac{(K_0 - \alpha)}{h_1 + h_2 \left[\left(h_1 + h_2 - \frac{h_1}{1 + K_1} \right) m + \frac{1}{1 + K_1} n \right]} \quad (6)$$

若化学反应为二级,得:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{D}{\beta(h_1 + h_2)} \cdot S \cdot \frac{M_1}{W_0} \cdot \left(C^\circ - \frac{-K_1 + \sqrt{K_1^2 + 4K_1 C^\circ}}{2} \right) \quad (7)$$

式中 $\lambda = 1 / \left(\frac{h_1 + h_2}{D} + \frac{1}{k} \right)$; $k = A \exp(-E/RT)$ 为化学反应速度常数; $K_1 = \frac{D}{h_1 + h_2} / K$; h_1 为常数; C° 为液相表面浓度,其他符号同前。

三、实 验

合成的试样经仔细筛分后,取360~400目(粒径 $0.0393 \pm 0.001 \text{mm}$);称取 $15 \pm 0.2 \text{mg}$,加入浓度为 $7.96N$ 的 NaOH 溶液(相当含 Na_2O 246g/l) 0.10ml 。溶出反应在密封式的不锈

钢坩埚中进行, DSC 仪器经校正和长时间稳定后, 连续完成扫描速度为 0.5, 0.8, 1.2, 2, 3 和 5 °C/min 六次试验, 实验温度范围为 30~200 °C, 实验数据由 HP-85A 微型计算机在线采集数据。各次实验数据点在 2000~3000 个点。

四、数据处理及结果

实验测得的曲线经基线校正后, 利用 (1)、(2) 式可计算得出实验的 α - T 曲线, 然后根据 (3)~(7) 式, 通过参数估计后, 可进行理论上的计算。根据计算结果与实验结果的吻合情况, 进一步可以推断多相反应的机理和建立其动力学模型。

处理结果表明, 溶出过程符合一般的动力学规律: 在低温下 ($T < 83^\circ\text{C}$) (表观活化能为 77 KJ/mol), 化学反应的速率决定溶出过程的速率; 而在温度较高时 ($T > 115^\circ\text{C}$) (表观活化能 15 KJ/mol), 则是扩散速率起决定作用; 当温度介于此两者之间时 (表观活化能为 49 KJ/mol), 则属化学反应—扩散混合控制。

应用非线性最小二乘方法对动力学参数进行了估计, 结果表明, 化学反应符合一级反应, 其速率常数表达式为 $k = 5.32 \times 10^8 \times \exp(-76410/8.314T)$; 氢氧化钠的扩散系数表达式为 $D = 2.7 \times 10^{-8} \times \exp(-14420/8.314T)$ 。

五、结 论

1. 应用非等温反应分析的方法, 研究合成三水铝石溶出过程的动力学, 能很好地揭示反应机理, 方法简便、快速。

2. 合成三水铝石的溶出机理随温度而变化: 温度达 56 °C 左右时, 三水铝石开始明显溶解, 温度达 83 °C 以下时, 化学反应速率决定着溶出过程的速率, 化学反应符合一级反应, 反应的活化能为 77.40 KJ/mol; 温度高于 115 °C 后, 扩散速率决定着溶出速率, NaOH 的扩散活化能为 14.42 KJ/mol; 温度介于此二者之间时, 化学反应和扩散共同决定着溶出速率。

3. 通过理论分析和计算, 得出了整个过程的非等温反应动力学模型:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\lambda}{\beta} \cdot S \cdot \frac{(K_0 - \alpha)}{\frac{2l}{h_1 + h_2} \left[\left(h_1 + h_2 - \frac{h_1}{1 + K_1} \right) m + \frac{1}{1 + K_1 n} \right]}$$

对第一阶段, 即化学反应控制区, 可简化为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} \cdot S \cdot \frac{1}{V} \cdot (K_0 - \alpha)$$

对第三阶段, 即扩散控制区, 可简化为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{D}{\beta} \cdot S \cdot \frac{1}{2l(h_2 m + n)} \cdot (K_0 - \alpha)$$

式中 S , h_2 及 m , n 皆为 α 的函数, 其他符号意义同前。

上述动力学模型在反应度 0.06~1.00 很宽的范围内都能适合。

答辩日期: 1988年6月22日

微机水溶液热力学数据库MATDB

研究生 黄天笑

导师 陈新民

科学数据的管理和科学数据的处理是科研和生产中的两大问题。数据库技术的出现并得到应用,把数据管理自动化推进到一个崭新的阶段,科学数据库便是实现各领域科学数据管理和科学数据处理的具体产物。

本文利用具有强管理能力的汉字 CDBASE-III 数据库管理系统与多种计算机高级语言相结合各取所长的新的建库方法,在规范化理论的支持下,选取 1BM Pc/XT 作为建库硬件,建立了微机水溶液热力学数据库系统[Micro-Computer Aqueous Solution Thermodynamic Data Base 简称 MATDB]。该系统选取美国国家标准局出版的 NBS Technical-Note 系列的数据:“Selected values of chemical Thermodynamics Properties”作为库中数据主要来源,目前已收集该系列 270~3/8 六本数据手册中的所有的水溶液中离子和分子的基本热力学数据,除此之外,又收集了离子晶体半径 R_x 、电负性 X_x 、 R_{x-0} 键长等物性参数,并进行了应用功能的开发研究工作。MATDB 数据库系统的建立,以期在湿法冶金领域内引进和应用计算机技术方面作出贡献。

MATDB 包括以下六个功能子系统

1) 数据管理系统——提供了四种检索物质及数据和文献说明的方式,并且,对于特定用户,又提供了较完善的修改、删除、增加库中数据记录的功能,十分便于库内数据信息的管理维护和进一步更新。其中准备数据功能可为特定的用户应用程序服务,生成符合用户要求的数据文件。此功能系统是 MATDB 系统中最基本也是最重要的一个部分。

2) 热力学性质计算系统——实现单一离子、分子、混合物、化学反应体系的热力学性质计算(不同方式),热力学性质方程回归,热力学性质之间关系图绘制等功能。

3) 水溶液中离子分子 S°_{298} 估算系统——对于水溶液体系中部分缺乏 S°_{298} 数据的离子分子, S°_{298} 估算系统根据误差分析比较,选取最佳估算模型入库进行估算,满足用户对这部分数据的需求。

4) 反应式解析、配平及计算系统——可自动解析任意离子、分子式,自动配平有离子、电子参加的任一形式反应式,并可计算平衡常数 $\text{LOG}(K)$ 或标准电极电位 E° 之值。

5) 热力学状态图绘图系统——目前,可完成 $\text{Me-H}_2\text{O}$ 、 $\text{X-H}_2\text{O}$ 简单体系 EH-pH、EH-LOG(a)、LOG(a)-pH 等热力学状态图的绘制,绘图的方式、图形的类别、大小、范围等选择均十分方便。

6) 实验数据处理应用程序软件包系统——向数据库用户提供化学各分支领域内不同实验方法实验数据的计算机处理途径。目前,暂列络合实验中电动势法数据处理方法。由实验

数据处理直接得络合体系最大配位数及各级积累稳定常数，并可绘制离子浓度分布图。此部分从物理上作为一个独立的系统，在今后的数据库开发过程中，针对不同的实验方法和不同的应用条件可以得到不断的扩充，具有很大的灵活性和好的开发前景。

MATDB 各个功能均以示例作了验证。

本文所采用的建库方法具有建库方便且性能良好的特点。**MATDB** 提供两种调用方式使用数据库，适用于 **IBM pc/xT** 及其兼容机，系统整个运行过程中均以简单方式通过中文信息交流进行人机对话，性能好，使用灵活、方便，具有好的推广应用前景，适合我国国情。

答辩日期：1988年6月22日

Ni_3S_2 与软锰矿共同浸出的动力学研究

研究生 吴华初

导师 叶大陆

一、前言

Ni_3S_2 是铜镍冰铜中主要镍的硫化物,关于它的非氧化性酸性及氧化性酸性已有不少报道。但以软锰矿作氧化剂直接使两种矿石同时浸出的报导甚少。

目前,世界大多数镍冶炼厂都是火法炼镍。火法炼镍存在以下缺点:①熔炼烟气中 SO_2 含量低,难于回收,造成环境污染;②采用不溶阳极电解精炼,施于阳极上的电能白白地浪费掉,且酸雾大。另一方面,处理软锰矿采用还原焙烧→浸出→电解流放。它的缺点是:①还原焙烧温度高,消耗大量优质煤,②采用惰性阴极电解,施于阴极的电能白白地浪费掉,酸雾也大。

为了大幅度降低电能与燃料的消耗,减少电解酸雾,本作者考虑将 Ni_3S_2 与软锰矿同时浸出。本论文是对它们同时浸出的动力学研究,以便搞清反应机理。这对发展镍的湿法冶金有着重要意义。

二、文献综述

金川镍矿的高镁硫化铜镍矿,这种精矿焙烧后经电炉熔炼产出低冰镍,低冰镍经转炉吹炼为高冰镍最后提取镍。目前,在镍的湿法冶金中,广泛使用的是可溶阳极电解法,我国金川公司也采用此法。这种方法工艺流程成熟,设备投资少,金属回收率也较高。然而它需要有一个阳极溶铸过程,磨浮分离复杂,流程长,且在电解过程中阳极表面生成一层硫层易造成钝化。北京矿冶总院的黄振华等人对金川金属化高冰镍也作了两段常压和一段高温高压氧化浸出的研究。此法与可溶阳极电解法相比具有如下优点:省去了麻烦的磨浮分离和阳极熔铸,缩短了流程,提高了金属回收率,不需要单独收取阳极上的元素硫和特殊的镍粉来脱铜。

用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{FeCl}_2\text{-O}_2$ 、 HNO_3 、 FeCl_3 、 CuCl_2 、 $\text{NH}_3\text{-O}_2$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Na_2CrO_7 等作氧化剂浸出硫化镍精矿的研究已有不少报道。美国矿务局提出氧化硫酸浸出镍冰铜的方法(即用 MnO_2 作氧化剂,常压下浸出镍冰铜)。由于许多对高冰镍的研究都是以合成 Ni_3S_2 为研究对象,所以有的学者专门就 Ni_3S_2 的非化学计量对其在 HNO_3 溶液中氧化浸出反应的影响作了研究。

关于 Ni_3S_2 的反应机理,不同学者有不同的研究结果。但大多数学者都认为: Ni_3S_2 的浸出是分步进行的, $\beta\text{-NiS}$ 作为一种中间产物是存在的。1920年, Gerlach 研究了合成 NiS

和 Ni_3S_2 在 H_2SO_4 介质中的氧化浸出。他们发现浸出 Ni_3S_2 时, 作为中间产物在表层生成了 $\beta\text{-NiS}$ 和 S^0 ; 1975年, Sinter 等研究 90°C 、 1atm 下 Ni_3S_2 在 H_2SO_4 、 HCl 两种介质中的机理时, 在该两种溶液中也发现了 $\beta\text{-NiS}$ 这种中间产物; 1978年, Ghali 和 Girand 在研究用 FeCl_3 溶液浸出铜冰镍时, 也发现了 $\beta\text{-NiS}$ 中间产物。

三、基础理论

1. 热力学分析

在湿法冶金中, 一般利用 $\phi\text{-pH}$ 图从热力学方面来研究各种金属硫化物在水溶液中浸出过程的可能条件。为了阐明 Ni_3S_2 与软锰矿同时浸出的电化平衡及热力学上的可行性和高温下各种物料在浸出过程中的热力学行为, 作者作出了 $\text{Ni-S-H}_2\text{O}$ 系、 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 系在常温及高温下的 $\phi\text{-pH}$ 图。从图 1 可看出 Fe^{3+} 和软锰矿都是很好的氧化剂, 能将 Ni_3S_2 氧化为 Ni^{2+} 和 S^0 ; 从图 2 可看出, 随着温度上升, ⑨⑦⑤线下降, 而图 1 中的⑦线却稍有上升, 这表明高温下 MnO_2 氧化 Ni_3S_2 的热力学趋势是下降的, 高温浸出只是出于动力学的需要。

2. 反应模型

对一般的比较简单的反应体系来说, 浸出模型可从下三式中选取:

①通过产物层的扩散控制模型, $1 - \frac{\alpha}{3} - (1 - \alpha)^2/3 = k_p t$

②固体颗粒表面上的化学反应控制模型, $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_c t$

③界面化学反应与扩散过程的混合控制模型:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} + \frac{K r_p}{2De} \left[1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^2/3 \right] = K_c t$$

四、实验方法、仪器及设备

1. 原材料与试剂

所用试剂和原材料为: 合成 Ni_3S_2 , 某矿山软锰矿以及分析纯的 H_2SO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,

2. 实验方法及步骤

试验在常压下进行, 用超级恒温槽控制反应温度, 温度波动 $\pm 0.5^\circ\text{C}$, 用四颈球形玻璃反应器 (其中一颈插入甘汞电极和玻璃电极, 一颈放电动搅拌桨, 一颈放冷凝管, 一颈放温度计, 兼加样, 取样), 在进行反应的同时用函数记录仪记下体系的 $\phi\text{-}t$ 曲线以观察反应过程中的电位变化。试验开始时, 首先将所需量的软锰矿、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 H_2SO_4 一起加入反应器中升温, 升到指定温度后待其稳定数分钟, 迅速加入 Ni_3S_2 , 同时计时, 在各不同时刻取样分析 Ni^{2+} 的浓度。

五、实验结果及讨论

图 8 是四种不同转速下的浸出实验, 实验结果表明, 搅拌速度对浸出速率几乎没有影响; 图 11、12 是三种不同温度下按不同模型的拟合曲线, 表明化学反应模型对体系比较合适; 图 18 是四种不同粒径的溶出实验, 由图看出随着粒径的减小, 浸出速率增加; 图 14-1、