

镍硫选择性氧化的热力学及动力学

魏寿昆 洪彦若

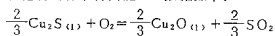
(北京钢铁学院)

镍硫是火法冶金提镍的中间产物。从镍硫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，最近采用镍硫用氧吹炼直接制取金属镍法^[1,2]。

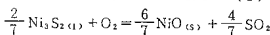
用氧吹炼镍硫，其冶炼机理和吹炼铜镍有较大不同。初次小型试验证明：在~200 kg氧气的斜吹旋转炉吹炼镍硫，发现在吹炼后期大量的NiO（熔点1964°C）结成硬壳，逐渐堵塞炉口，有时迫使吹炼中断，而熔体含硫量降到4~5%以下比较困难，同时镍的回收率最高只能达到75~80%。从镍硫吹炼直接得金属镍，必须使硫降低到最低值，并同时防止镍被氧化，所以实质上是如何创造条件进行选择性氧化，使硫优先氧化而镍不氧化，也即作到去硫保镍。因之在进一步开展小规模半工业试验之前，先对镍、硫的选择性氧化进行热力学分析^[3]。

一、热力学分析

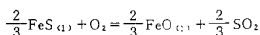
(一) 各种硫化物的氧化顺序 镍硫除含Ni₃S₂外，尚含有FeS、Cu₂S及硫化钴等。采用表1的热力学数据可以分析它们的氧化顺序。由于钴硫化物在吹炼温度的热力学数据不全，其计算从略。采用纯氧气三种硫化物的标准自由能 ΔF° 数据如下：



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



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



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

图1绘出式(1)、(2)及(3)的 ΔF° 和T关系图。可以看出，式(3)的自由能负值最大，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最易被氧化，氧化的顺序为FeS、Ni₃S₂及Cu₂S。硫化钴的氧化顺序估计在FeS及Ni₃S₂之间。

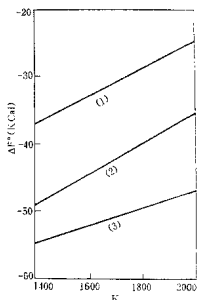


图1 Cu₂S、Ni₃S₂及FeS氧化反应的 ΔF° 与T的关系

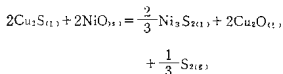
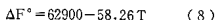
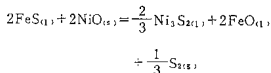
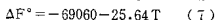
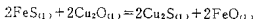
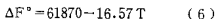
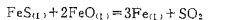
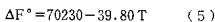
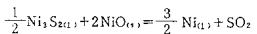
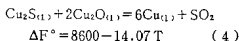
参加此工作的还有王俊、张千敏、张家莹、王豪等。

有关化合物的生成自由能

表 1

化 学 反 应	$\Delta F^\circ (\text{cal})$	文 献
$2\text{Cu}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{S}_{2(g)} = \text{Cu}_2\text{S}_{(l)}$	$-24839 + 2.54 T$	[4]
$\text{Fe}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{S}_{2(g)} = \text{FeS}_{(l)}$	$-34200 + 10.20 T$	[4]
$\frac{3}{2}\text{Ni}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{S}_{2(g)} = \frac{1}{2}\text{Ni}_3\text{S}_{2(l)}$	$-28960 + 7.95 T$	[5]
$4\text{Cu}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{Cu}_2\text{O}_{(l)}$	$-69900 + 28.80 T$	[6]
$2\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{FeO}_{(l)}$	$-109700 + 20.94 T$	[6]
$2\text{Fe}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{FeO}_{(l)}$	$-113800 + 23.64 T$	[6]
$2\text{Ni}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NiO}_{(s)}$	$-118000 + 40.02 T$	[6]
$2\text{Ni}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NiO}_{(s)}$	$-120700 + 45.22 T$	[6]
$2\text{Co}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CoO}_{(s)}$	$-121000 + 39.06 T$	[6]
$\frac{1}{2}\text{S}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = \text{SO}_{2(g)}$	$-86130 + 17.27 T$	[6]
$2\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$	$-56400 + 40.32 T$	[6]
$\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$	$-66550 - 20.18 T$	[6]
$\text{CS}_{(s)} + 2\text{NiO}_{(s)} = 2\text{Ni}_{(l)} + \text{SO}_{2(g)}$	$-70910 - 34.36 T$	[1]
$\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(l)}$	$-23200 + 3.93 T$	[7]

生成的氧化物又可与硫化物相互作用，其反应式如下：



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

为相互比较，式(4)到式(9)均酌合成2个氧原子计算，其 ΔF° 与T的关系见图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，为什么吹炼铜锍(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_2S 。

由于式(8)的 ΔF° 线低于式(5)的 ΔF° 线，在吹炼镍锍时，也须先行去Fe。

在吹炼镍锍时，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，应创造条件避免镍锍吹炼过程中生成NiO，应使S氧化而保留Ni在熔体之中。图2中(9)应为(9')[(9)'是(9)的

逆式), 因之, NiO 不能氧化 Cu_2S , 说明 Cu_2S 比 Ni_3S_2 更较稳定。

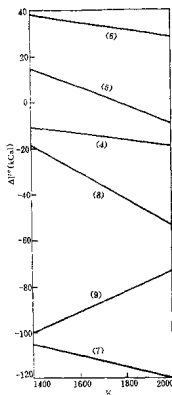


图2 反应(4)~(9)的 ΔF° 与T的关系

(二) 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。

镍锭可认为是含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:

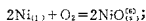
$$[\text{S}] + 2\text{NiO}_{(s)} = 2\text{Ni}_{(l)} + \text{SO}_2;$$

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

因之, 该式的自由能为

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

由于



$$\Delta F^\circ = -120700 + 45.22T \quad (11)$$

二式相加, 得:

$$[\text{S}] + \text{O}_2 = \text{SO}_2; \Delta F^\circ = -49790 + 10.86T \quad (12)$$

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锭中 [Ni]、[Cu]、[Fe] 及 [Co] 的氧化标准自由能见表1。

试采用表2列出的镍锭组成进行计算。

镍锭的组成 表2

元素	重量(%)	克分子数(n)	克分子分数(N)
Ni	70	1.190	0.595
Cu	5	0.079	0.039
Fe	3	0.054	0.027
Co	0.7	0.012	0.006
S	21.3 100.0	0.666 2.601	0.333 1.000

关于硫的活度系数, 文献[8]提供镍基熔液中一部分的 γ_i 值, 但其适用范围限于 [S] 最高达0.7%。另一文献[9]指出, 镍基金属液的 $f_i = 1$, 其适用范围为 $7\% \leq [\%S] < 0$ 。设假定 $f_i = 1$ 。用纯 O_2 顶吹, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, 炉气根据实验数据含70% SO_2 , 则:

$$[\text{S}] + \text{O}_2 = \text{SO}_2; \Delta F^\circ = -49790 + 10.86T$$

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{SO}_2}}{f_i [\%S] \cdot p_{\text{O}_2}}$$

$$\Delta F = -49790 + 10.86T + 4.575T \lg \frac{0.7}{21.3}$$

$$= -49790 + 4.07T \quad (13-1)$$

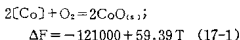
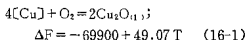
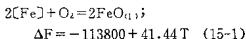
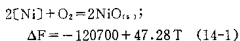
镍基金属液中其他金属元素的 γ_i

表3

元素	γ_i	备注
Ni	1	镍基金属液, $\gamma_i = 1$
Cu	2	$N_{\text{Cu}} = 0 \sim 0.18^{(10)}$
Fe	0.42 当 $N_{\text{Fe}} = 0.02 \sim 0.03$ 0.41 当 $N_{\text{Fe}} = 0.01 \sim 0.015$	内插值 ⁽¹¹⁾
Co	1	缺乏资料, 假定 $\gamma_{\text{Co}} = 1$

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

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



式(13-1)到(17-1)的 ΔF 对 T 关系图见图3,相应的线用 $S_{(X)}$ 、 $\text{Ni}_{(X)}$ 、 $\text{Fe}_{(X)}$ 、 $\text{Cu}_{(X)}$ 及 $\text{Co}_{(X)}$ 表示。

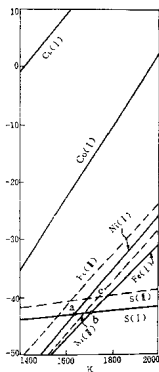


图3 ΔF 与 T 的关系图

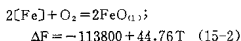
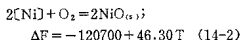
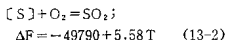
a—1368°C; b—1440°C; c—1468°C

图中纵坐标为 ΔF , (Kcal.)。

从图3看出, $\text{Cu}_{(X)}$ 及 $\text{Co}_{(X)}$ 线均在 $\text{Ni}_{(X)}$ 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。 $\text{Fe}_{(X)}$ 线最

低,说明在吹炼过程中, Fe首先被氧化。 $\text{Fe}_{(X)}$ 线和 $S_{(X)}$ 线相交于点“b”,其温度为1440°C,说明超过1440°C时, S即被氧化,而Fe被保护。此1440°C温度可称为Fe、S氧化的转化温度。 $\text{Ni}_{(X)}$ 线高于 $\text{Fe}_{(X)}$ 线不多,实际操作中Ni很可能与此低量的Fe同时氧化。 $\text{Ni}_{(X)}$ 与 $S_{(X)}$ 线相交点“a”,其温度为1368°C,此温度是Ni、S氧化的转化温度。所以欲保护Ni不被氧化,对我们的镍硫成分来说,开吹温度不能低于1368°C。

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:



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 的关系也绘在图3之内,用 $S_{(X)}$ 、 $\text{Ni}_{(X)}$ 及 $\text{Fe}_{(X)}$ 三条虚线表示。

从图3看到, $\text{Fe}_{(X)}$ 线已在 $\text{Ni}_{(X)}$ 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,一旦镍硫中的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。 $\text{Ni}_{(X)}$ 和 $S_{(X)}$ 二线相交于“c”点,其温度为1468°C,说明为了保证Ni不被氧化,此时熔体的温度必须提高到1468°C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。从表4的理论分析结果,可以得到下列前两种成分的计算结果和现在三种成分的计 启示:
算结果合并见表4。

镍钴吹炼的热力学分析

表 4

例	镍钴成分		条 件	ΔF (cal)	转化温度 (°C)
	(%)	(N)			
I	Ni 70	0.595	$P_{O_2} = 1 \text{ atm.}$	$S_1 = -49790 + 4.07 T$	Ni, S_1 1368
	Cu 5	0.039	$P_{SO_2} = 0.7 \text{ atm.}$	$Ni_2 = -120700 + 47.28 T$	Fe, S_1 1440
	Fe 3	0.027	$f_s = 1$	$Fe_1 = -113800 + 41.44 T$	
	Co 0.7	0.006	$\gamma_{Ni} = 1$	$Co_2 = -121000 + 59.39 T$	
	S 21.3	0.333	$\gamma_{Cu} = 2$	$Cu_2 = -69900 + 48.07 T$	
			$\gamma_{Fe} = 0.42$		
II	Ni 82.0	0.761	$\gamma_{Fe} = 0.41$	$S_2 = -49790 + 5.58 T$	Ni, S_1 1468
	Cu 5.9	0.050	其他数值同 I	$Ni_2 = -120700 + 46.30 T$	
	Fe 1.5	0.012		$Fe_2 = -113800 + 44.76 T$	
	Co 0.8	0.007			
	S 10.0	0.170			
III	Ni 87.6	0.852	$P_{O_2} = 1 \text{ atm.}$	$S_2 = -49790 + 7.50 T$	Ni, S_1 1580
	Cu 6.3	0.057	$P_{SO_2} = 0.7 \text{ atm.}$	$Ni_2 = -120700 + 45.86 T$	
	Fe 1.4	0.014	$f_s = 1$		
	Co 0.9	0.009	$\gamma_{Ni} = 1$		
	S 3.8	0.068			
IV	Ni 90.3	0.900	同 III	$S_2 = -49790 + 10.15 T$	Ni, S_1 1725
	Cu 6.4	0.059		$Ni_2 = -120700 + 45.64 T$	
	Fe 1.4	0.014			
	Co 0.9	0.009			
	S 1.0	0.018			
V	Ni 91.1	0.915	同 III	$S_2 = -49790 + 14.73 T$	Ni, S_1 2026
	Cu 6.5	0.060		$Ni_2 = -120700 + 45.57 T$	
	Fe 1.4	0.014			
	Co 0.9	0.009			
	S 0.1	0.002			
VI	同 V	同 V	$P_{SO_2} = 0.01 \text{ atm.}$ 其他数据同 III	$S_2 = -49790 + 6.29 T$ $Ni_2 = -120700 + 45.57 T$	Ni, S_1 1532

1) 欲作到去硫保镍,必须保证:

(1) 镍钴熔体的开吹温度不能低于 1350~1400°C。

(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°C 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°C。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 $p_{SO_2} = 0.01 \text{ atm.}$,则镍、硫氧化的转化温度可降低到 1532°C (例 VI)。

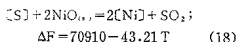
3) 镍钴内的全部 Cu 留在金属镍之内。Fe 也只能脱掉到 0.8~1.5%。Co 如低于 1% 也将留在金属镍之内。

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, 即:

$$\begin{aligned} -49790 + 4.07 T &= -120700 + 47.28 T \\ T &= 1368^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

合并式 (13-1) 及 (14-1), 则:



令式 (18) 的 $\Delta F = 0$

$$\begin{aligned} 70910 - 43.21 T &= 0 \\ T &= 1368^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

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 、 $[\text{O}]$ 或 FeO) 无关。很明显, 在转化温度, 式 (18) 是处于平衡状

态:

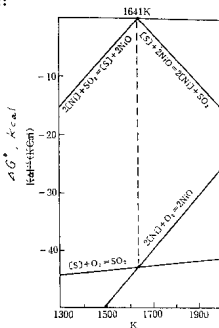
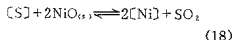


图 4 选择性氧化的转化温度

镍钨冶炼的过程分析

表 5

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	189
44—7	次O ₂ 29'后	84.61	6.82	0.76	0.87	2.46	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	21.58	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15'后	85.38	5.80	0.89	1.64	2.35	1670	1629	41



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。

二、实验结果的分析 and 讨论

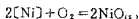
半工业实验是在1.5吨卡尔多 纯 氧斜吹

旋转炉进行的*。镍钨先用喷油副枪 熔 化, 提温到1400 $^{\circ}\text{C}$ 即开始用纯氧吹炼。氧压6~8 kg/cm^2 , 氧流量5~6 Nm^3/min , 炉子转速20 rpm 。由于 $[\text{S}]$ 的氧化是放热反应, 温度迅速上升, $[\text{S}]$ 迅速下降。在炉衬能允许的温度下, $[\text{S}]$ 可顺利地脱到1~2%。表5说明熔池温度一直高于理论计算得出的转化温

* 实验于1973~1974年由金川有色金属公司 负责进行。

度。在镍钨熔化过程中, $[\text{Fe}]$ 即被空气氧化, 此时加入石灰粉, 更有助于 $[\text{Fe}]$ 的氧化, 硅酸铁渣在用 O_2 开吹之前扒净。在镍钨全部熔化后, $[\text{Fe}]$ 即降到 3~4%, 而在吹炼过程中, $[\text{Fe}]$ 降到约 1.5% 即不再下降。镍钨含 $[\text{Cu}]$ 全部留在熔体之内, $[\text{Co}]$ 也残余在熔体内约 1%。以上诸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 原子同时与 O_2 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 O_2 结合:

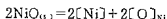
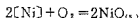


但由于温度超过 Ni、S 氧化的转化温度, $[\text{S}]$ 可将 NiO 还原成 $[\text{Ni}]$ 而将 O_2 最后夺去生成 SO_2 :



最终结果仍是 $[\text{S}] + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ 的反应。

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



当 $[\text{O}]_{\text{Ni}}$ 达到饱和后, 熔池表面即有不溶解的固态 NiO 薄膜存在。所以在吹炼末期, 随着 $[\text{S}]$ 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, 散热损失太大; 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 $[\text{S}]$ 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 O_2 的条件下, 使式 (18) 继续进行。由于式 (18) 是吸热反应, 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

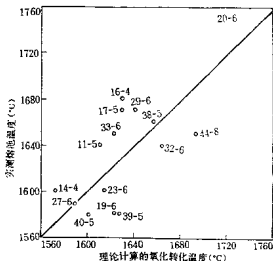


图 5 理论计算的氧化转化温度

原因是转化温度按 $P_{\text{SO}_2} = 0.7 \text{ atm}$ 计算的。实际上当空转还原时, 冷空气吸入炉内, 炉气中 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 atm。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 $P_{\text{SO}_2} = 0.1 \text{ atm}$ 计算的转化温度为 1503°C)。为了保证温度不致下降太甚, 在空转还原期可在熔池内用副枪燃油提高温度, 并可维持还原气氛, 以利于 NiO 的还原。

熔池在吹炼末期也可能有式 (19) 发生:



$$\Delta F^\circ = -3390 + 3.0 T \quad (19)$$

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SO₂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,充分说明选择性氧化和转化温度的理论在指导生产实践上起着显著的作用。

三、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O₂及SO₂气体。由于炉气经常处于气流吹动之下,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为S氧化反应一维模型的示意图。

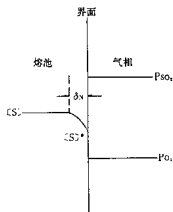


图6 硫氧化反应一维模型示意图

$$[S] + O_2 = SO_2$$

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

式(20)中:

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

A——熔池表面面积(cm²);

$c_{s,1}$ ——熔池内部[S]浓度(mol/cm³);

$c_{s,1}^*$ ——熔池表面与SO₂及O₂平衡时[S]的浓度(mol/cm³);

β ——传质系数(cm/sec)。

如[S]的浓度改用重量%,则:

$$-\frac{d[\%S]}{dt} \cdot \frac{1}{A} = \beta\{[\%S] - [\%S]^*\} / V \quad (21)$$

或改写为:

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

式(21)及(22)中,

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

[%S]——熔池内部[S]的浓度(%);

[%S]*——熔池表面与SO₂及O₂平衡时[S]的浓度(%);

V——熔池(也即镍钎)的体积(cm³);

ρ ——镍钎的密度(g/cm³);

W——镍钎的重量(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)。

不同温度[%S]*的计算值 表6

温度(K)	1673	1773	1873	1973
计算值				
平衡常数K	13532	5814	2734	1387
$c[\%S]^*$ (%)	5×10^{-5}	1.2×10^{-4}	2.6×10^{-4}	5×10^{-4}

条件: $P_{O_2} = 1$, $P_{SO_2} = 0.7$, $f_s = 1$

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

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变动(17~23°), 熔池面积基本上不变, A估计为1.5m², ρ=5g/cm³。

表7列出炉次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。

炉次22的实验数据及β的计算值

表 7

炉次	温度(°C)	[%S]	t(min.)	β	平均温度 T(K)	$\frac{1}{T}$
I	1440	19.40	0		1783	5.61×10^{-4}
II	1589	16.14	10	4.09×10^{-3}	1838	5.16×10^{-4}
III	1750	8.31	20	1.47×10^{-3}	1938	5.16×10^{-4}
IV	1800	3.59	28	3.32×10^{-3}	2048	4.88×10^{-4}

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lgβ对 $\frac{1}{T}$ 的关系(图7)为:

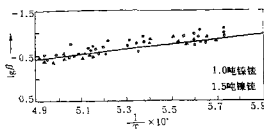


图 7 $\lg\beta$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系图

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

直线式(25)的相关系数γ为0.887, 其置信概率>99.9%。

式(25)可换写为:

$$\beta = 8.30 \times e^{-\frac{25801}{RT}} \quad (26)$$

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

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

式(27)中, D——扩散系数, (cm²/sec)。设 $\delta_N = 10^{-2}$ cm,

$$\text{则} \quad D = 8.3 \times 10^{-2} e^{-\frac{25801}{RT}} \quad (28)$$

从式(26)及(28)得知, 传质扩散的活化能为25000cal。此数值较高, 可能由于镍铁的粘度较大所致。

结合式(24)及式(26),

$$\Delta t = t_2 - t_1 = 3.69W e^{\frac{25801}{RT}} (\lg [\%S]_1 - \lg [\%S]_2) \quad (29)$$

其中, W——熔体重量(T)。

由于在空转还原期之前, 熔池温度基本上稳定在一定范围(例如1730~1800°C), 可采用温度平均值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, 可以将镍铁中的[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 et al., *J. Metals* 1969, 21, 7, 35.
 [2] L.S. Renzoni et al., *Symposium Nickel*, Gesellschaft Deutscher Metallhütten und Bergleute, 1970, 49~63.
 [3] 魏寿昆, 《冶金过程热力学》, 99~125, 1980.
 [4] R.W. Ruddle 著, 丁培庸译, 《火法炼钢的物理化学》, 141, 1957.
 [5] M. Nagamori et al., *Met. Trans.*, 1970, 1, 1821.
 [6] C.E. Sims, *Electric Furnace Steel-making*, vol. II, 134~7, 1963, Interscience.
 [7] W.A. Fischer et al., *Archiv Eisenh.*, 1966, 37, 43.
 [8] W.V. Venal et al., *Met. Trans.*, 1973, 4, 2567.
 [9] C.B. Alcock et al., *J. Iron Steel Inst.*, 1960, 195, 169.
 [10] A.D. Kulkarni et al., *Met. Trans.*, 1973, 4, 1723.
 [11] R. Hultgren et al., *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, 732, 1963, Wiley & Sons.

THERMODYNAMICS AND KINETICS OF THE SELECTIVE

OXIDATION OF NICKEL MATTE

Wei Shoukun and Hong Yanruo

(Beijing University of Iron and Steel Technology)

ABSTRACT

During direct winning of metallic nickel by blowing nickel matte with oxygen, the key lies in removing sulphur and preserving nickel. In this paper, based on the principle of selective oxidation a concept of transition temperature of oxidation was introduced. Thermodynamic analysis showed that the condition for removing sulphur while preserving nickel were:

1. The temperature of starting oxygen-blowing of nickel matte must be higher than the transition temperatures of oxidation for sulphur and nickel at the specific compositions of the nickel matte; and for the nickel matte with 20-25% S the starting temperature should never be lower than 1350-1400°C.

2. With the decrease of sulphur content in nickel matte melt during blowing, the transition temperatures of oxidation for sulphur and nickel increased correspondingly. The blowing operation should be run fast enough, so as to ensure that the rate of increase in temperature of the melt would always be higher than the rate of increase of the transition temperature of oxidation.

The transition temperatures of oxidation for sulphur and nickel could be calculated in one step according to the reaction:



Moreover, thermodynamic analysis showed that:

1. The copper in the nickel matte remained entirely in the melt and was not oxidized during blowing.

2. The iron in the nickel matte was oxidized most easily, but as soon as its content dropped down to about 0.8-1.0%, it could not be oxidized further, and would remain as residual iron in the melt.

3. Any cobalt in the nickel matte would remain as residual cobalt if its original content was below 1%.

By maintaining the optimum conditions for removing sulphur while preserving nickel as deduced thermodynamically above, semicommercial experiments in a Kaldo converter were conducted, with the result that sulphur in the matte could be successfully reduced down to 1-2%. During the last stage of blowing, owing to the slowing-down in diffusion of sulphur to the surface of the bath, a layer of NiO was seen accumulating on the surface. Running the converter without oxygen-blowing was taken to eliminate the NiO-layer and promote further lowering in sulphur. The direct recovery of nickel was above 90%, while the total recovery of nickel was higher than 95%. The loss of nickel was found mainly due to volatilization of the oxide or metal. Thermodynamic prediction of residual copper, iron and cobalt in the metal melt was also experimentally confirmed.

Kinetics analysis showed that the diffusion of sulphur in the melt was the rate-controlling step for the desulphurization of nickel matte. The mass-transfer and diffusion coefficients (β and D) have following relations regarding temperature (T) respectively:

$$\beta = 8.30 \exp\left(\frac{-25000}{RT}\right) \quad D = 8.30 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-25000}{RT}\right)$$

瑞典尼特罗诺贝尔集团代表团来华进行技术交流

应中国冶金进出口公司的邀请,瑞典尼特罗诺贝尔集团(The Nitro Nobel Group)代表团于1981年3月到达北京。与中国有关科技人员进行了技术交流。瑞方代表团成员有Hertil Hedberg(合柏)先生, Björn Monsén(蒙森)先生和Per-Anders Persson(柏森)博士。

瑞典尼特罗诺贝尔集团生产的炸药、起爆器材、装药车及爆炸技术在全世界享有盛名。该集团的第一家生产企业—Alfred Nobel建立于1864年,它是今天尼特罗诺贝尔AB公司的前身。公司的技术中心以及欧洲和美国分公司的总机构设在瑞典的基托布(Gyttorp)。

技术座谈是由冶金工业部矿冶研究院副院长朱定军主持的。主要内容:

一、乳化油炸药—水基乳化油炸药 目前被称为下一代炸药,是将通常两种不互溶的液体,用乳化工艺的方法处理成为均匀的混合物。一种是无机硝酸盐水溶液;另一种是液体燃料油,如:石油、微晶蜡、矿物油。乳化油炸药与水胶炸药相比,有以下

下优点:(1)极好的防水性能;(2)可根据爆破需要变更其能量和敏感度;(3)由于用非爆炸性物质为原料,故十分安全;(4)因不含硝化甘油,所以爆炸后生成毒气量小,不会引起头痛;(5)直径小于32毫米的药卷放置二年仍不改变其爆轰性能。

二、雷尼耳非电起爆系统 是由内径为1.5毫米的软塑料管,管内涂有HMX(奥克托金)和铝粉混合物构成。引爆后产生一种自持冲击波,其速度为2000(米/秒)。其优点是:(1)不受外界电(如:雷电、静电、杂散电流)的影响;(2)操作简单,不需训练操作人员;(3)使用安全。在交流中,柏森博士放映了幻灯和电影。讲解了上述两种产品的特点。柏森博士还在中国科学院力学研究所示范表演了乳化油炸药的混料、装药操作,并测试了药卷直径18、25、32毫米的爆炸性能。

通过技术交流有助于我们了解该公司的产品,增进了双方科技人员的友谊。

(余超芬)