

中国金属学会
冶金过程物理化学
学术委员会

第二届冶金反应动力学学术会议 论文集

〈上册〉

PROCEEDINGS OF THE SECOND SYMPOSIUM ON
KINETICS OF METALLURGICAL REACTIONS

〈I〉

May 1984

中国
CHINA

鞍山
ANSHAN

中国金属学会冶金过程物理化学学术委员会

第二届冶金反应动力学学术会议

日期: 1984年5月5日——5月7日
地点: 辽宁省 鞍山市
主持: 中国金属学会冶金过程物理化学学术委员会,
冶金反应动力学学组
会务: 鞍山市金属学会
东北工学院
编辑印刷: 东北工学院冶金传输原理教研室
东北工学院印刷厂

前 言

中国金属学会冶金过程物理化学学术委员会冶金动力学学组自成立以来，学术活动比较活跃。1982年4月第一次冶金反应动力学学术讨论会于重庆大学召开，宣读论文42篇。今年5月即将举行第二次学术讨论会。本论文集就是待读的论文资料。

此次论文42篇，内容比较广泛，包括火法及湿法反应动力学、喷射冶金动力学、冶金传输现象及反应工程学、冶金过程的物理和数学模拟以及实验研究方法等等。既有专门性研究和论文，又有总结性的评述论著。它显示了我国冶金工作者近年来在冶金过程动力学研究方面的成果。

我国现代化建设的大好形势对冶金工业提出日益严格的要求。冶金工业必须进一步提高产品质量，降低其成本；扩大产品品种，增加其产量；节省原料及能源消耗，提高经济效益；发展新型材料，以满足国民经济的迫切需要。而冶金过程动力学的研究，正是在提高冶炼强度，缩短冶炼时间，加强自动控制，降低原材料及能源消耗，改进产品质量等方面提供理论的依据和探索改革的途径。随着新产业革命的到来，在推广计算机的广泛应用上，冶金过程动力学之研究将起着先驱的作用。相信本论文集的出版将对本学科学术水平的提高，对促进冶金工业的发展作出积极的贡献。

冶金反应动力学学组论文评审小组

1984年2月

目 录

(上 册)

冶金过程动力学和冶金反应工程学——对其学科内容及研究方法的某些意见的
商榷(代序)..... 魏寿昆(1)

I. 冶金反应的动力学(一)

1. 固体碳还原二氧化锡的机理
.....(昆明工学院)黄治家 张韵华* 何 芬 李振家(10)
2. 攀枝花高镁钛铁矿球团选择氯化动力学研究
.....(有色研究总院)虞宝煜 叶尚云(19)
3. 含铬钒钛磁铁矿——碳酸钠系氧化焙烧过程的研究
.....(东北工学院)马 志 梁宁元(29)
4. 钼精矿焙砂氨浸固——液反应动力学数学模型研究
.....(中科院化冶所)陈劲松 柯家骏(37)
5. 铝土矿浸出动力学研究
.....(中南矿冶学院)刘 今 吴若琼 李晋尧(51)
6. 铜、镍、铁与硫蒸气在 600°C 以下的硫化动力学
.....(昆明贵金属研究所)刘纯鹏 谢宁涛 倪明新(62)
7. 镁及其合金在 SF₆ 气氛中氧化动力学研究
.....(西北工业大学)高宝录 李华伦(79)
8. Cu(I)—CH₃CN—H₂SO₄—H₂O 系中阴极过程的某些动力学问题
.....(上海工业大学)陈世瑞 余仲兴(96)
9. 菱镁矿氯化过程的研究.....(郑州轻金属研究所)于益人(108)
10. 高硅含硫氧化铜矿用 H₂+CaO 还原动力学的研究
.....(昆明工学院)刘纯鹏 华一新(119)

II. 冶金反应的动力学(二)

1. 氧气顶吹转炉前期脱磷的动力学探讨.....(包头钢铁学院)吴宗良(133)
2. 稀土在 35CrNi3MoV 钢中作用的动力学研究
.....(北京钢铁学院)李文超 林 勤 叶 文(145)
3. GH132 合金真空电弧重熔过程中锰挥发动力学
.....(北京钢铁学院)傅 杰 胡尧和 赵俊华(154)
.....(上钢五厂)赵玉才 诸建忠

4. 试论钒钛磁铁矿竖炉还原动力学.....(成都钢铁厂) 谌灿伦 (164)
5. 含有碱金属的铁氧化物热还原动力学和机理
.....(北京钢铁学院) 周取定 郭春泰 (176)
6. 氢还原攀枝花铁矿球团动力学研究(II)
.....(成都科技大学) 史建福 谢 嘉 张无限 (183)
7. 用钠盐处理含钒铁水时氧位的研究
.....(东北工学院) 许允元 詹庆林 王国祥 吴克胜 (194)

III. 冶金传输现象及反应工程

1. 交流电渣重熔过程中的成分变化, 第二部分《实验室试验结果及分析》
.....(西安冶金建筑学院) 魏季和(不列颠哥伦比亚大学) A. 米切尔 (203)
2. 连铸中间包钢水停留时间分布的研究
.....(北京钢铁学院) 蔡开科 李绍舜 黎学马 林小明 (217)
3. 传输过程原理在移动床中的应用
.....(中国科学院化冶所) 谢裕生 车秀珍 李 琪 (229)
4. 非水冷金属模浇注过程传热模型研究
.....(武汉钢铁学院) 王希珍 李宪文 (244)
5. 高炉炉顶温度场分析.....(重庆大学) 张丙怀 陈主成 (252)
6. 化学反应及传质模型对工业规模电渣重熔过程的应用
.....魏季和 A. 米切尔 (261)

冶金过程动力学与冶金反应工程学

——对其学科内容及研究方法的某些意见的商榷

魏 寿 昆

(北京钢铁学院)

近二十余年来国内对冶金过程动力学及冶金反应工程学二领域的研究工作比较活跃。但文献上对二领域在学科内容及研究方法上存有分歧,或有不同程度的混淆。下列各点说明此问题。

1. 冶金过程动力学与冶金反应工程学在学科内容上视为等同。例如常用的矿石还原的未反应核模型本应属于冶金过程动力学的范畴,而在同一书^[1]内竟在反应动力学及反应工程学二章同时加以叙述。又如《冶金过程中的速度现象》^[2]及《提取冶金过程中的速度》^[3]二书似应属于阐明冶金过程动力学的专门书籍,但有人认为是冶金反应工程学的成就。

2. 将化学反应工程学的设计要求及研究方法无条件加之于冶金反应工程学。自计算机广泛应用于科学技术及工业之后,在化学反应工程学领域内,可以利用计算机基本上不经过中间工厂的工业试验设计有机化合物制备车间,决定反应器的尺寸及几何形状,确定最佳化操作条件,设计自动化控制的措施。由于冶金,特别是火法冶金,是多相的复杂反应,各种冶金反应设备(冶金炉)的设计多采用经验数据,化学反应工程学一系列的研究方法尚不能完全应用于冶金过程。冶金反应工程学尚未发展到化学反应工程学现有的成熟阶段。但现有一趋势,即将化学反应工程学的设计要求及研究方法无条件地加诸于冶金过程而称之为冶金反应工程学,因而造成一定程度的混淆。

基于上列原因,本文对冶金过程动力学及冶金反应工程学的学科内容及研究方法提出一些不成熟的意见,提请商榷并讨论二学科的交插及其不同点,以期更全面地发展此二学科。

冶 金 过 程

冶金过程包括湿法冶金过程及高温的火法冶金过程。电冶金过程既有低温的水溶解电解过程,又包括高温的熔盐电解及电热的电弧冶炼过程。一般来讲,冶金过程是极其复杂的多物质的多相反应,含有气—液—固三态的物质,而且其中的液态或固态物质,经常以两个或更多的相出现。气态物质包括 O_2 、 N_2 、 H_2 、 Cl_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 SO_2 、 SO_3 , 碳氢化合物气体, HCl 或 H_2SO_4 的蒸汽以及各种金属及其化合物的蒸汽

或混合气体。液态物质包括金属液，熔渣，熔盐，熔硫(冰铜，冰镍，冰钴及黄渣等)，水溶液及有机液等。固态物质包括矿石(烧结块，球团或精矿粉)，熔剂，固体燃料，耐火材料固体金属合金及其化合物等。这些多相的物质相互结合，造成错综复杂的冶金过程。冶金过程有属于物理性质的，如蒸发，升华，凝聚，熔化，凝固，溶解，结晶，熔析，蒸馏，过滤，吸附，萃取等，以及传输现象中的物质扩散，热量传递，流体输运等物理过程。这些物理过程仿照化学工程学可称为单元操作(unit operation)。当然。选矿过程中的破碎，细磨，筛分，重力分选，磁选，浮选，电场分离等也可称为属于物理性质的冶金过程。属于化学性质的冶金过程有：燃烧，焙解(锻烧)，焙烧，烧结，氯化，造钼熔炼，造渣，还原冶炼，氧化吹炼，氧化精炼，浸取，离子交换，沉淀，电解等。对炼钢的精炼，经常有四脱二去，即脱硫、脱磷、脱碳及脱氧的化学过程及去气及去非金属夹杂物的物理过程。这些化学的冶金过程可称之为单元反应或单元过程(unit Process)。它们和化学工程中的硝化，磺化，卤化，酯化，烃化，聚合，分解等单元过程相似。可以看出，冶金的物理过程主要是由于相的转变，转移或分离而造成。冶金的化学过程都伴有化学反应发生，因之它们也可称为冶金的化学反应过程〔4〕〔5〕。

冶金过程动力学

冶金过程动力学是冶金过程物理化学学科的一个重要组成部分。如所周知，冶金过程热力学研究分析冶金过程进行的可能性及其进行的方向，以及反应产物得到最大收得率的热力学条件。冶金过程动力学则研究分析冶金过程进行的速度及机理，求出其限制速度的环节，分析提高反应强度，缩短反应时间的途径。带有化学反应的冶金过程，其反应速度除受温度、压力和化学组成及结构等因素的影响外，还受冶金反应的设备(各种冶金炉)内的物体流动、热量传递及物质扩散等因素的影响。当反应的条件变化时，反应进行的途径(步骤)即反应机理也要发生变化。1957年 Van Krevelen〔6〕将单纯从分子理论微观地研究化学反应的速度及机理称为微观动力学(microkinetics)，也即通常在物理化学中讲授的化学动力学，而对在伴有传质、传热及物质流动情况下研究化学反应的速度及机理则称为宏观动力学(macrokintics)。冶金过程动力学属于宏观动力学的范畴。

化学动力学研究分析不同类型的化学反应，如单向反应，可逆反应，并行反应，连续反应，自动催化反应，键锁反应(包括直链及支链)等等。绝大部分的反应是属于均相的气相或水溶液反应，一部分是多相反应，类如有催化剂参加的气—固相反应。

化学反应的速度方程式与反应机理有关。

下表是化学动力学常用的分析方法。可以看出，不同的反应机理给出不同的反应速度。

冶金过程动力学比较复杂，和化学动力学相比，有下列不同各点：

1. 反应速度有不同而更多的表示方法。

$$\frac{dC_i}{dt}, \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s} \text{ 或 } \text{g/cm}^3 \cdot \text{s}$$

化学 反 应	反 应 机 理	反 应 速 度	文 献
$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$	$Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2Cl$ $Cl + H_2 \xrightarrow{k_2} HCl + H$ $H + Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl + Cl$ $2Cl \xrightarrow{k_4} Cl_2$	$\frac{dC_{HCl}}{dt} = kC_{H_2} C_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}$	[7]
$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$	$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br$ $Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$ $H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$ $H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br$ $2Br \xrightarrow{k_5} Br_2$	$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{kC_{H_2} C_{Br_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + k \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}}$	[8]
$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$	$I_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2I$ $H_2 + 2I \xrightarrow{k_3} 2HI$	$\frac{dC_{HI}}{dt} = kC_{H_2} C_{I_2}$	[9]
	$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$	$\frac{dC_{HI}}{dt} = kC_{H_2} C_{I_2}$	[10]

$$\frac{dn_i}{dt}, \text{ mol/s}$$

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}; \quad V \text{ — 流体体积; 均相反应}$$

$$\frac{1}{W} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \text{ mol/g} \cdot \text{s}; \quad W \text{ — 固体重量; 气—固或液固反应}$$

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}; \quad S \text{ — 界面面积; 气液或液固的界面反应}$$

$$\frac{1}{V_s} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}; \quad V_s \text{ — 固体体积; 气固反应}$$

$$\frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}; \quad V_R \text{ — 反应器体积}$$

$$\frac{d[\%_i]}{dt}, \text{ 1/s}; \quad \text{炼钢过程中的液液反应}$$

2. 由于冶金过程动力学涉及到多相反应, 它不研究均相内部的反应速度 (称为 intrinsic rate of reaction) 而更多地研究全过程的综合反应速度 (global 或 overall rate of reaction)。

3. 冶金过程动力学不着重研究反应的机理, 而着重研究整个多相反应的过程中控制速度的环节。研究方法常用的有:

(1) 准稳态处理法。

化学动力学常用的稳态处理法始于本世纪二十年代^[11], 它作出中间产物浓度不变的假设。冶金过程动力学进一步认为各个反应步骤的速度近似地相等, 发展为准稳态处理法^[12]。液-液相反应的双膜理论模型:

$$\dot{n} = \frac{dn}{dt} = \frac{A \left(C^I - \frac{C^I}{K} \right)}{\frac{1}{\beta^I} + \frac{1}{k_*} + \frac{1}{K\beta^A}}$$

及气-固相反应的未反应核模型 (或称退缩核模型):

$$\dot{n} = \frac{dn}{dt} = \frac{4\pi r_0^2 (C_0 - C^*)}{\frac{1}{\beta_g} + \frac{r_0(r_0 - r)}{D_{\text{有效}} \cdot r} + \frac{K}{k(1+K)} \cdot \frac{r_0^2}{r^2}}$$

均是典型例子。界面的化学反应经常按一级反应处理。二式中分母的各项代表各步骤的阻力, 阻力最大的步骤即是控制速度的环节。

(2) 虚设的最大速度处理法 (virtual maximum rate method)^[13]

对液-液相反应, 例如 $(\text{FeO}) + [\text{Mn}] = (\text{MnO}) + \text{Fe}$, 可假定在界面上只有一个元素 i 的 C_i 浓度等于平衡浓度 C_i^* , 其余元素的浓度均等于溶液内部的浓度, 则元素 i 由金属相向熔渣转移的最大速度为:

$$\dot{n} = A \cdot \frac{D_i}{\delta_i} C_i (1 - Q/K)$$

而元素 i 由渣相向金属相转移的最大速度为:

$$\dot{n} = A \cdot \frac{D_i}{\delta_i} C_i \left(\frac{K}{Q} - 1 \right)$$

通过每个元素的计算, 即可求出最慢步骤, 也即速度的控制环节。

(3) 魏季和—Mitchell 法^{[14][15]}

利用费克第二定律处理物质的扩散, 肯定熔体内部浓度随时间而变化, 即

$$C_i(x, 0) = C_{i, a}$$

$$C_i(x, t) = C_{i, b}$$

而

$$C_{i, b} \approx C_{i, o}$$

本法可以求出熔体中不同时间的浓度分布

4. 上列几种研究方法可在恒温条件下进行研究。但可以看出, 平衡常数 K , 比反应速度 k , 扩散系数 D , 传质系数 β , 等等都与温度有关。同时, 一个反应进行时经常有热效应发生。所以更准确的分析必须在温度变化条件或传热条件下进行。

5. 冶金反应动力学研究有化学反应发生的冶金过程的动力学。但物理过程如连铸中的凝固现象,其冷却速度对金属锭的表面质量及内部结构产生决定性作用。因之研究凝固动力学有重要意义。这种物理过程的动力学不能称为冶金反应动力学。但可称为冶金过程动力学。因之,“冶金过程动力学”是比“冶金反应动力学”更广泛更适宜的名词。

6. 结合流体力学,冶金过程动力学有更广泛的研究课题^[16]。诸如:冶金熔体的自然对流及强制对流对传质的作用,冶金系统搅拌的作用,气泡、液滴及固体颗粒在熔体中运动的规律及其对传质和各种物质交换的影响,乳状液及泡沫渣生成机理及对传质的影响,喷射气流(包括加入的固体颗粒)与熔体间的作用,非金属夹杂物上浮规律及影响因素,凝固过程中晶核成长动力学,凝固过程中冷却速度的影响,以及结合流体力学各种低温及高温研究温度、浓度及速度场的模型实验等等。

化学反应工程学

化学反应工程学的定名始于1957年在荷兰首都召开的第一次欧洲化学反应工程会议^{[17][18]}。载在各专门书籍中该学科的定义例举于后:

以化学反应器的成功的设计及操作为目的的工业规模的化学反应的应用研究的工程学科(Levenspiel^[19])。

关于各种类型反应器的设计及最优化的学科(Roberts et al^[20])。

确定生产一定量化学产品的反应器的形状及尺寸,并对现有各种反应器的操作进行评价的学科(Cooper & Jeffrey^[21])。

将反应器内部发生的化学反应速度和热量、质量及动量等物理变化的速度分别按反应速度理论和传输现象理论进行分析的工程学科,其重要课题则为设计反应器,分析其特性,确定反应条件和控制反应过程(鞭岩、森山昭^[22])。

有关化学反应过程的设计及操作的工程学科(森山昭^[23])。

看来,化学反应工程学包括的内容为:(1)研究分析化学反应动力学;(2)设计反应器;(3)求出最优化操作条件;(4)寻求自动控制的措施。

化学反应工程学的研究方法主要分下列步骤:

1. 化学反应动力学方程的建立

对均相反应通过实验或小型装置的研究求出反应速度与浓度(对溶液则应用活度)的关系式,即所谓的内部反应速度式(intrinsic rate equation)。对多相反应,结合传质、传热及动量传递现象进行分析,作出必要的假定,求出反应的综合动力学方程式(global或overall rate equation)。为便于计算,动力学方程式内经常以转化率代替产物的浓度。

2. 反应器的过程分析及数学模型的建立

根据反应器内物料流动、混合、停留时间及分布状况等以及传热、传质及动量传递等理论,利用物料衡算、热量衡算及动量衡算在一系列近似的假定下,对反应器内所发生的过程进行数学的描述,即列出一组或几组代数方程、微分方程、偏微分方程或差分

方程。这些方程统称为数学模型。

3. 模拟反应器的数学实验

按照数学模型在电子计算机上进行数值计算，或改变各种参数作模拟反应器（或实验装置）的“数学实验”（也称模拟实验）。用计算结果与中小型实验在相同条件下测得的结果核对，以验证数学模型建立得是否正确。如果不符，则需要重新调整数学模型或某些原始数据，直至理论模型与实验结果相符合为止。通过此数学模拟，可决定出反应器的尺寸，几何形状和求出产物能达到的转化率。

4. 最优化操作条件之研究

在给定原料、产品规格，设计决定的反应器尺寸及工艺条件等所谓限制性条件下，考虑到经济效益、安全生产、环境保护及劳动舒适等因素进行综合分析，运用最优化数学方法求出最优的操作条件。

5. 反应器的动态分析及自动控制

研究反应器及整个过程受到外界条件波动或干扰时反应器的稳定性及对控制操作的灵敏性，寻求效率高效果好的调节控制方法，以维持在给定条件下进行的检测和调节，建立自动控制。

进行上列研究需用大量参数的数据，例如物质的密度、热容、自由能、平衡常数、焓、比速度常数、粘度、扩散系数、传质系数、导热率、传热系数等等。有些数据可查自文献，有的则需要自行测定，例如某些反应的比速度常数，一定流动条件下的传质系数，某些多孔物体的迷宫率等等。

对绝大多数的化学反应过程，通常只进行物料衡算及热量衡算，动量衡算则应用的很少。物料流动的形式对好多参数如扩散系数、传质系数、传热系数、物料分布及停留时间等有显著影响。不可逆过程热力学的“熵平衡”则在化学反应工程学尚未见采用。

在计算机未被广泛应用之前，中间试验厂研究被誉为工业化的摇篮。当时一个产品制备的过程在工业化之前，必须经过一段中间试验厂的试验研究，求得必要的工艺参数，进行逐步放大，最后达到工业化生产。但有了计算机之后，运用数学实验模拟，可以不经过中间试验厂的过程开发及工程放大，即可得到设计反应器资料，直接建厂生产。这在一些现象比较明确的设备如固定床反应器、搅拌金属已有成功的实例^[24]。

Levenspiel^[19]一书是以“化学反应工程学”命名，但有化学反应工程学的内容而用其他命名的书籍很多。例如 Smith^[25]一书则以“化学工程动力学”命名，已发行到第三版。Hill^[26]一书则称为“化学工程动力学及反应器设计”，Cooper 及 Jeffreys^[21]一书则名为“化学动力学及反应器设计”，等等。总之，化学反应工程学是一门涉及反应器设计的工程科学。

冶金反应工程学

将化学反应工程学的研究方法应用于冶金即形成冶金反应工程学。但在英美冶金界迄未起用冶金反应工程学的名称，只在 1971 年在日本有 鞭岩等^[4]冶金反应工程学一书问世。在英美其所以尚未起用该命名的原因，即在于冶金反应工程学作为一学科尚很

不成熟，尚难说已达到成立该学科的阶段。从上面化学反应工程学的置略叙述看出，化学反应工程学的特点是(1)以反应动力学为基础；(2)利用数学实验，进行反应器设计并求得最优化操作及自动控制。而其关键在于反应器的设计。

从上面研究化学反应工程的五个步骤来看，第一步动力学方程式的建立属于冶金过程动力学的范畴，已作过不少工作。而第二到第五步，如果全面地加诸于冶金反应过程，便很难达到化学反应工程学能达到的要求。当然对某些湿法冶金过程例如浸取，或某些火法冶金过程例如焙烧，可以利用化学反应工程学的方法对浸取釜或焙烧炉进行设计研究，但对绝大多数火法冶金过程，如高炉炼铁、转炉、或电弧炉炼钢等等，全盘采用化学反应工程学的数学模拟方法对冶金炉进行设计或进行过程分析，则为时尚早。此乃因：

1. 冶金过程所用原料比化工所用的原料既成分复杂而且又多种多样。化工合成制备所用的原料基本上是单一的较纯的化学物品。

2. 冶金产品绝大部分不是纯净的物质。钢铁、有色金属锭都含有杂质。在金属凝固过程中往往伴有化学反应发生，如 CO 、 SO_2 气泡及非金属夹杂物的生成，又有晶体偏析、杂质偏析、相变过程等等。这些都影响过程的分析。

3. 炉型设计基本上依靠经验数据。欲扩大高炉产量，主要扩大其直径，其高度受到焦炭强度的限制，不能任意加高。高炉炉身部分都按经验数据设计。对高炉只能作局部炉料的衡算，局部炉身的热量衡算，和上升气体局部的动量衡算。对转炉炉型，如高度与直径之比，基本上按经验数据的放大决定。水力模型难以模拟高温的生产操作。

4. 高温测试手段颇不完备，所得信息既不稳定又欠准确，对复杂的多相反应难以进行准确的数学模拟。

纵然如此，冶金反应工程学在逐步发展中。特别是作为它的基础的冶金过程动力学的研究，近二十年来非常活跃，研究成果也很显著。喷射冶金开始采用动量衡算以分析射入气流或颗粒的运动规律。以 Szekely 为首的学派大量研究不同流动场中流动速度、温度及浓度场的分布规律。局部自动控制在不同的冶金过程和阶段已加以应用，例如高炉布料，转炉终点控制，连铸钢流在结晶器内流速及温度的自动控制等等，对提高产品质量、降低产品成本等均收到显著的成效。

作为一门工程学，研究冶金反应工程学时必须考虑到工程学的意义。工程是利用先进技术改造自然造福人民大众的事业，例如水利工程、铁道工程、市政工程等等。另一方面，工程又是开发运用先进技术以取得最高经济效益的事业。而工程学则是研究这些工程事业系统的科学。冶金过程动力学，和反应工程学不同，是一门带有理科性质的应用科学，它可以从理论上研究某些脱离反应器实际的反应动力学规律。但冶金反应工程学则属于工科性质的工程科学，它必须联系实际，联系生产，注重经济效益。所以进行冶金反应工程学的研究必须有生产观点和经济观点，必须结合反应器研究其中发生的过程，提出数学模型进行数学实验。为此，我们必须熟悉冶金生产过程，进行合理分析，准确地用数学语言对冶金过程加以描述，求出答案，然后在实践或中大型实验加以验证，反复修改以探明冶金过程的规律性，从而提出改进操作的措施，逐步作到最优化的

自动控制。无目的的、空想不联系实际而又难以在实践中取得检证的数学模型是劳而无功的。

结 束 语

冶金过程动力学是冶金反应工程学的基础。建立数学模型开展数学实验是冶金反应工程学的关键。

必须熟悉冶金过程，根据生产实际，运用数学工具，建立冶金炉内各种反应过程的数学模型，进行数学模拟的实验。

无目的的不结合生产实际的数学模型是劳而无功的。

冶金反应工程学尚很不成熟，有待于创造性的开发。

文 献

- [1] 盛利贞等(陈襄武等译):《钢铁冶炼基础》,冶金工业出版社1980, p.78及 p.106。
- [2] J.Szekely & N.J.Themlis: Rate Phenomena in Process Metallurgy, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [3] H.Y.Sohn & M.E.Wadsworth: Rate Processes of Extractive Metallurgy, Plenum Press, New York, 1979.
- [4] 鞞岩、森山昭(蔡志鹏、谢裕生译)、《冶金反应工程学》,科学出版社1981, p.1。
- [5] 唐有祺:《化学动力学和反应器原理》,科学出版社,1974, p.80。
- [6] D.W.Van Krevelen: "Chemical Reaction Engineering", 1st European Symposium of Chemical Engineering, Pergamon 1957, p.8; 另见文献[4], p.3。
- [7] 文献[5], p.51。
- [8] K.J.Laidler: Reaction Kinetics, Pergamon, 1963, Vol I, p.163。
- [9] 文献[5], p.57。
- [10] 文献[8], p.43。
- [11] 见文献[8], p.163。
- [12] 韩其勇主编:冶金过程动力学,冶金工业出版社,1983, p.152。
- [13] C.Wagner: Kinetics problems in Steelmaking, Physical Chemistry of Steelmaking, M.I.T.Technology Press, 1958, p.237。
- [14] 魏季和及A. Mitchell: 冶金反应动力学学术讨论会论文集(下),中国金属学会冶金过程物理化学学术委员会冶金动力学小组,重庆1981, p.159。
- [15] 魏季和及A. Mitchell! 见本论文集。
- [16] W.Dahl, K.W.Lange & D.Papamanfellos: Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung, Verlag Stahleisen 1972。

- [17] 李启兴、唐玉华等：化学反应工程学基础—数学模拟法，人民出版社 1981，p.2.
- [18] K. Rietema: Chemical Reaction Engineering, Pergamon 1957; 分见陈敏恒、翁元垣等：化学反应工程基本原理，化学工业出版社 1982，p.1.
- [19] O. Levenspiel: Chemical Reaction Engineering, Wiley & Sons, 2nd Ed. 1972 (1st Ed. 1962)
- [20] F. Roberts, R. F. Taylor & T. R. Jenkins: High Temperature Chemical Reaction Engineering, Institution of Chemical Engineers London 1971, p. XIII.
- [21] A. R. Cooper & G. V. Jeffreys: Chemical kinetics and Reactor Design, Prentice-Hall 1973, p.1.
- [22] 文献[4], p.2.
- [23] 森山昭：金属 47 №.11 (1977) — 48 №.4 (1978).
- [24] 文献[17], p.6.
- [25] J. M. Smith: Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw Hill, 1st Ed, 1956, 2nd Ed. 1970, 3rd Ed. 1981.
- [26] C. G. Hill: Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design, Wiley & Sons 1977.

(完)

1984年2月

固体碳还原二氧化锡的机理

Mechanism of the Reduction of SnO₂ by Solid Carbon

黄治家 张韵华 何芬 李振家

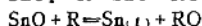
(昆明工学院)

Huang Zhijia, Zhang Yinghua, He Feng, Li Zhenjia

(Kumin University of Technology)

摘 要

用热分析法研究了 SnO_(s) 在不同气氛及条件下的热稳定性, 并利用 SnO_(s) 热分解产物 Sn 在约 231°C 发生相变的特征, 采用逐步逼近法确定了 SnO_(s) 的开始热分解温度为: 383°C(Ar), 400°C(真空), 476°C(真空有 C 存在), 399—410°C(H₂)。认为在 383—1100°C 的温度范围内 SnO_{2(s)}, Sn_(l) 和 SnO_(g) 是稳定的, 而单独的 SnO_(s) 和 SnO_(l) 则是不稳定的。用热分析法确定了 SnO₂ 的还原为二步还原机理, 要经过 SnO 中间产物的阶段, 即



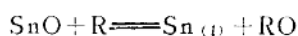
在 950°C 左右于 Ar 或真空中, 用固体碳还原 SnO₂ + SiO₂ 混合物, 成功地制得了“硅酸亚锡”熔体。这对锡冶金的工艺技术革新和冶金理论的发展提供了实验的依据, 实验中发现 SnO₂ 在约 720°C 有一个可逆转变发生。在 SnO₂ 转变温度时, 有利于用 H₂ 还原 SnO₂。

Abstract

The thermal stability of SnO_(s) under different atmospheres and other conditions was investigated by means of DTA and TG technics. On the fact that metallic tin, the thermal decomposition product of SnO_(s), melts at about 231°C, we have applied an "approaching method" in determining the decomposition (disproportionation) temperature of SnO_(s). The decomposition temperatures determined under various conditions are: 383°C (in Ar); 400°C (in vacuum); 476°C (with C in vacuum); 399—410°C (in H₂). It is believed that SnO₂, Sn_(l) and SnO_(g) can exist stably within the temperature range from 383 to 1100°C, while SnO_(s) or SnO_(l) alone can't present within the same temperature range.

It was determined by means of DTA and TG that the reduction of SnO₂ by reducing agent possesses the characteristic of a two-stage reduction mechanism, with SnO as its intermediate product. The reduc-

tion reaction may be written as



where, R is the reducing agent.

A melt of "stannous oxide—silicate" was obtained experimently during the reduction of $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ mixture with solid carbon, at about 950°C , in vacuum or Ar atmosphere. This may be the expermental basis leading to the technical advances and theoretical progress in the metallurgy of tin.

It was found in our study that a reversible transformation often appeared in SnO_2 at about 270°C . At this transformation temperature, the rate of reduction of SnO_2 with hydrogen was found to increase significantly.

前 言

二氧化锡还原的动力学及机理研究很少,一些本质问题仍不清楚。这方面的研究对锡冶金工艺革新和冶金理论的发展具有重要意义。

H. H. Myрач〔1〕在总结锡精矿还原过程的特点时指出,二氧化锡的还原分两阶段进行: $\text{SnO}_2 \longrightarrow \text{SnO} \longrightarrow \text{Sn}$ 。较近的文献中,一般都根据 A. A. Байков〔2〕的顺序转变原则,从热力学上认为金属氧化物的还原是逐级进行的,当然 SnO_2 也不例外。Colin G. Fink〔3〕根据固态氧化亚锡 SnO 在 385°C 以上不稳定,认为二氧化锡在 385°C 以上为一步还原,在 385°C 以下为二步还原。1974年 Baimakov〔4〕在 $600\text{—}1000^\circ\text{C}$ 范围内用 CO 还原 SnO_2 , 发现 SnO_2 还原成 Sn, 无中间产物凝聚相 SnO, 但产生气态 SnO。1979年 Rafael Padilla 和 H. Y. Sohn〔5〕系统地研究了固体碳还原二氧化锡的动力学及其机理,他们用热重法测定碳质还原剂于 $800\text{—}1000^\circ\text{C}$ 还原 SnO_2 的速率时,发现还原 SnO_2 的过程直接得到金属 Sn, 没有氧化亚锡的中间产物。本文就 SnO_2 还原的机理进行了研究,以期察明二氧化锡还原过程所具有的规律性。要认识二氧化锡还原的机理,必定涉及氧化亚锡在各种气氛等条件下的热稳定性问题。

关于固态氧化亚锡的热稳定性研究,在文献中已有不少报导。根据不同作者研究的结果,固体氧化亚锡热分解的报导资料如下: 510°C (1922〔6〕); 385°C (1928〔3〕); Weiser 等 (1932〔7〕)认为在真空中于 550°C 时 $\text{SnO}_{(s)} \longrightarrow \beta\text{-SnO}$; 400°C (1933〔8〕); 370°C (1936〔9〕); Spandau 等 (1947〔10〕)认为 400°C 以上, $\text{SnO}_{(s)} \longrightarrow \text{Sn}_{(l)} + \text{Sn}_3\text{O}_4$, 并说明 Sn_3O_4 在 1040°C 稳定; 377°C (1953〔11〕); 377°C (1956〔12〕); Humphrey 等 (1953〔13〕)认为在所有的温度范围内 $\text{SnO}_{(s)}$ 均不稳定; Niwa (1958〔14〕)用高温 ($400\text{—}550^\circ\text{C}$) x 光衍射和急冷,发现在真空中 550°C 时 $\text{SnO}_{(s)}$ 分解迅速, 400°C 时于相当长时期后仍有小部份剩余的 $\text{SnO}_{(s)}$, 逆反应不发生; Z. P. Titova (1964〔15〕)

认为 $\text{SnO}_{(s)}$ 在 410—780°C 范围内分解；代永年等(1977)[16]发现 1000°C 时 $\text{SnO}_{(s)}$ 开始分解，其中有酸不溶物。关于 $\text{SnO}_{(s)}$ 的熔点报导各异，除了 1000°C 以外，还有 1040°C，1075°C，1080°C 和 1100°C。我们于 1978 年用 DTA 测定的熔点为 1070°C [17]。我们认为 Carbo-Nover(1972)[18] 的数据 1100°C 较好，因为真正观察到 $\text{SnO}_{(l)}$ 相在 1100°C 以上存在。看来， $\text{SnO}_{(s)}$ 在低温稳定，而在高温则不稳定； $\text{SnO}_{(l)}$ 相在更高的温度下才是稳定的。

实 验

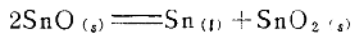
本研究使用的原料为： $\text{SnO}_{(s)}$ （英国产，经 x 光衍射分析确证是 $\text{SnO}_{(s)}$ ）； SnO_2 （分析纯，其含量不少于 99.8%）；活性碳（德国产，分析纯）；核桃壳（炭化，未分析）。以上原料均通过 200 目并经干燥脱水。Ar 系瓶装高纯度(99.999%)； H_2 系氢气发生器（SQF—200A 型）产生。以上气体均经净化脱氧脱水后以 20—40 毫升/分的流量供用。

实验主体设备：北京光学仪器厂产 PCT—1 型热分析仪。据实验标定(SiO_2 、Sn)，其精确度在国际允许的误差范围内。待测试样重约 50 毫克；参比物为经过灼烧的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，升温速度通常为 10°C/分；差热量程 100 微伏（镍铬—镍硅热电偶）；热重量程为 50 毫克；走纸速度 4 毫米/分。

试样入炉以后，进行密封。将体系抽成真空，并用净化过的 Ar 气冲洗。待充 Ar 到与大气相平衡时，将冲洗用过的 Ar 气用真空泵抽出。这样进行 1—2 次冲洗之后，便可以正常进行可控气氛（Ar、真空、 H_2 等）操作。在可控气氛条件下既可进行静态操作，也可进行动态操作。在进行动态操作时，要严防空气扩散到体系内，同时气体流量又不要影响热天平的称重。实验完毕之后，试样在保护气氛下自然冷却到室温，取出试样进行 x 光衍射分析。

实验结果和讨论

一、关于歧化反应：



固态的氧化亚锡分别在 Ar，真空， H_2 以及有 C 存在的真空中进行热分析。其差热曲线上除了在 100°C 以下出现吸附水的脱水峰以外，没有发现任何峰或转变，仅基线逐渐有些漂移，这可能是固态氧化亚锡歧化反应的热效应很小所致。其次固态氧化亚锡发生歧化反应是逐渐进行的，随着温度的升高和时间的延长，反应逐渐发展，故差热曲线上看不出任何转变。当温度达到 800—1000°C 时，固态氧化亚锡歧化反应的产物自然冷却到室温经 x 光衍射分析确定仅为 $\beta\text{-Sn}$ 和 SnO_2 ，与前人[12][19][5]的观察一致。为确定固体氧化亚锡热分解的开始温度，我们利用固体氧化亚锡热分解产物 Sn 在约 231°C 发生固 \rightleftharpoons 液转变的特征来检验固体氧化亚锡是否已开始热分解及分解的程