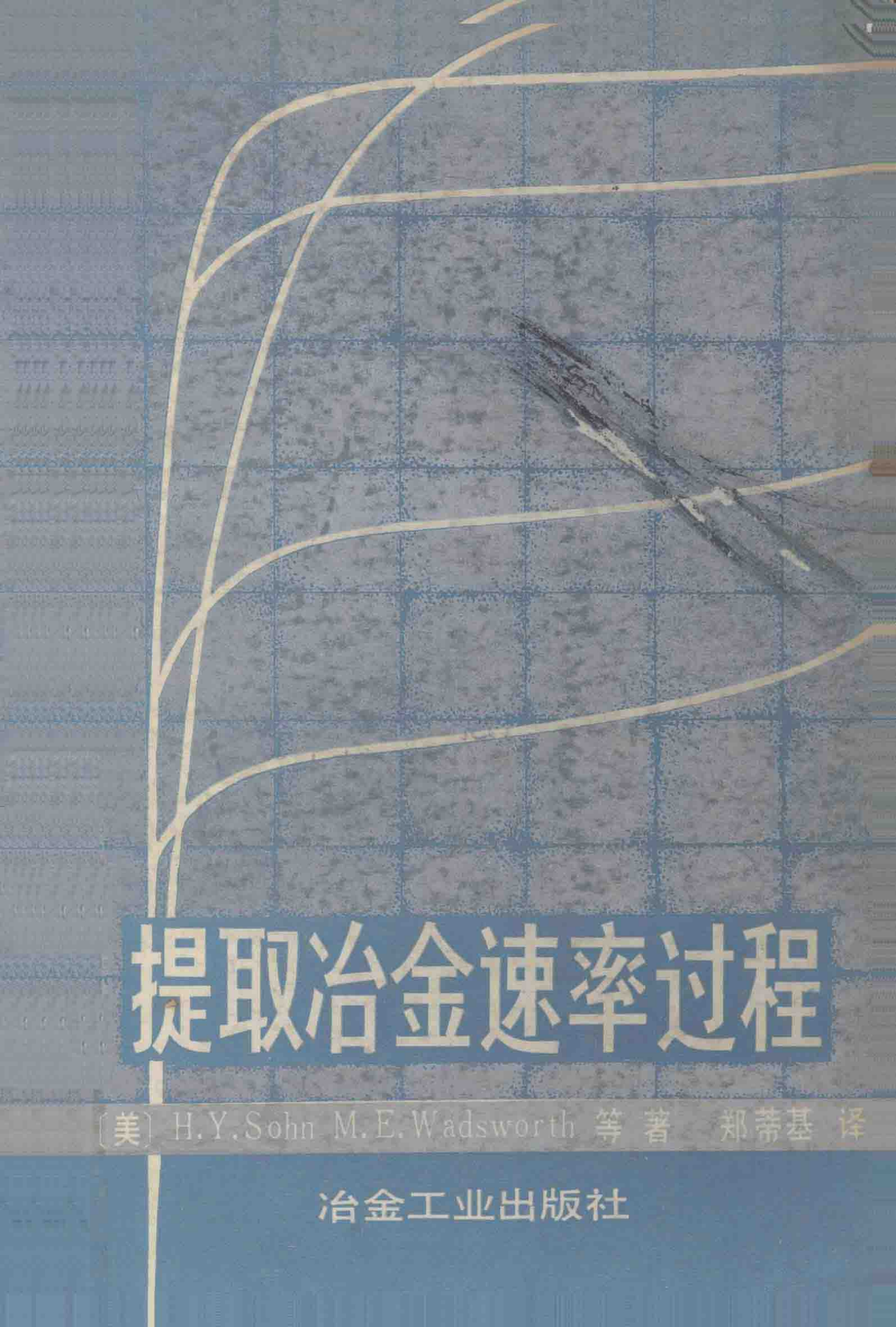




提取冶金速率过程

[美] H.Y.Sohn M.E.Wadsworth 等著 郑蒂基 译

冶金工业出版社

提取冶金速率过程

[美] H.Y.Sohn M.E.Wadsworth 等著

郑蒂基 译 傅崇说 校

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书根据美国 Plenum 出版社 1979 年出版的 Hong Yong Sohn 和 Milton E. Wadsworth 等著《Rate Processes of Extractive Metallurgy》译出。全书分五章，全面而系统地论述了提取冶金多相反应动力学的各重要领域。理论联系实际，可认为是提取冶金速率过程方面很有参考价值的专著。本书适于冶金工厂、科研单位的专业人员和高等院校冶金专业的师生作为参考和自学用书。

提取冶金速率过程

〔美〕 H.Y.Sohn M.E.Wadsworth 等著

郑蒂基 译 傅崇说 校

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口 74 号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 15 1/8 字数 402 千字

1984年12月第一版 1984年12月第一次印刷

印数00,001~2,000册

统一书号：15062·4028 定价3.15元

原 序

近十五年来, 计算机技术已使工程教育发生了根本变化。涉及传质与流动结合在一起的复杂体系, 甚至比较复杂的几何形状, 都能进行数值分析。这种技术的运用, 以及应用物理化学方面的进展, 势必促使提取冶金多相反应动力学领域得以全面更新。本书力求从多相反应动力学观点出发, 论述提取冶金各重要领域。

动力学研究的目的, 在于阐明反应的基本机理, 并为工程应用提供数据, 其中包括把过程从实验室扩大到半工业工厂生产规模的能力, 本书的主题就是后者, 即按比例扩大生产规模。有实际经验的工程师面临的问题是改变反应器尺寸的数量级。我们希望多相反应动力学的基础知识有助于增强放大规模的能力。虽然热力学在确定可能的反应途径和最终产物方面很重要, 但动力学的限度(包括分子反应、传质或热流)常常会影响生产的最终速率。因此, 本书的重点为论述提取冶金领域中的速率过程。

本书系根据1975年在犹他大学举办的同一专题短期讲座记录稿编纂而成。关于氧化物还原一节是后来加进去的。虽然各章节作者不同, 但我们对课题加以选择和组织, 尽可能保持相互间的条理性和连贯性。各章节中的符号稍有不同, 但各种符号在有关章节首次出现的地方均给出了定义。

我们向在编著本书过程中给予帮助的人们表示感谢。虽然不可能一一举出所有人的名字, 但我们仍要提及以下情况: 我们非常感谢 Kennecott 铜公司、美国钢铁公司和美国矿务局的支持, 以及 Kennecott 研究中心 K.J. Richards 博士的鼓励与协助。化学动力学的先驱者、犹他大学的 Henry Eyring 教授曾就“反应速率理论以及某些应用”这个题目作过重点讲座。应当感谢麻省理工学院的 Julian Szekely 教授, 因为他引导我们之中的 H.Y. Sohn 从事提取与生产冶金的研究, 并通过他的许多讲座和讨论

会使Sohn体会到认为这类讲座是一种轻易尝试的看法是错误的。R.D.Pehlke 教授（密执安大学）和T.J.O'Keefe教授（密苏里大学罗拉分校）对我们的工作给予鼓励与支持，并对本书的内容提出许多宝贵建议。

短期讲座的举办是我们犹他大学冶金学与冶金工程系的同事们共同努力的结果。我们还应该感谢讲座的参加者，他们在讲座期间对有关问题进行了热烈讨论，随后又提出了许多有益的评论。我们衷心感谢秘书人员打印了许多手稿，并在本书准备出版过程中给予我们多方面帮助。

H. Y. Sohn
M.E.Wadsworth

目 录

1. 提取冶金多相反应体系动力学基础	1
1.1. 基本步骤	1
1.1.1. 固体表面与流体之间的传质	2
1.1.2. 流体物质通过固体孔隙的扩散	4
1.1.3. 固体表面上多相反应的内在动力学	5
1.1.4. 固体表面与流动流体之间的传热	6
1.1.5. 多孔固体中的热传导	6
1.1.6. 小结	7
1.2. 单个致密颗粒的反应	7
1.2.1. 无固体生成物层的反应	8
1.2.2. 有固体生成物层的反应	10
1.2.3. 未反应的收缩核体系中的非等温反应	16
1.2.4. 小结与评述	22
1.3. 单个多孔颗粒的反应	22
1.3.1. 无固体生成物层的反应	23
1.3.2. 有固体生成物层的反应	29
1.3.3. 结论要点	36
1.4. 通过气体介质进行的两种固体之间的反应	37
1.4.1. 模型的数学式	39
1.4.2. 结果	42
1.4.3. 讨论	46
1.5. 符号	46
2. 多颗粒冶金体系的速率过程	50
2.1. 描述多颗粒冶金体系速率过程的一般探讨	50
2.1.1. 引言	50
2.1.2. 启示	51
2.1.3. 颗粒的表征特性	58
2.1.4. 性质分布的表示方法	59
2.1.5. 总体平衡结构	71
2.1.6. 总体平衡在提取冶金体系中的应用	80

2.1.7. 小结与结论.....	113
2A. 化学过程分析和多颗粒体系的设计.....	115
2A.1. 引言	115
2A.2. 一般反应器按比例放大标准的概念	116
2A.2.1. 颗粒表象动力学	117
2A.2.2. 颗粒反应中速率控制步骤	118
2A.2.3. 颗粒粒度分布	120
2A.2.4. 反应器内停留时间的分布	121
2A.3. 计算得到的无量纲设计曲线	122
2A.4. F曲线在过程设计中的应用	129
2A.4.1. 确定动力学数据	129
2A.4.2. 按比例放大	130
2A.4.3 讨论.....	130
2A.5. 应用实例	131
3. 湿法冶金过程	135
3.1. 浸出的原理	135
3.1.1. 引言	135
3.1.2. 湿法冶金中具有重要意义的多相反应动力学	138
3.1.3. 金属的浸出	175
3.1.4. 硫化物的浸出	182
3.1.5. 氧化物的浸出	186
3.2. 堆浸和就地浸出实践	190
3.2.1. 引言	190
3.2.2. 浸出体系	191
3.2.3. 速率过程	193
3.3. 置换	202
3.3.1. 电化学反应	203
3.3.2. 传质——流体动力学	216
3.3.3. 表面沉积物影响	232
4. 火法冶金过程	248
4.1. 一个单元过程的焙烧.....	248
4.1.1 引言	248
4.1.2. 焙烧作业与焙烧炉.....	250

4.1.3.	焙烧反应热力学	253
4.1.4.	焙烧过程的气-固反应	256
4.1.5.	焙烧反应动力学	257
4.1.6.	焙烧过程的某些实例	265
4.2.	金属氧化物的还原	290
4.2.1.	引言	290
4.2.2.	铁矿石的还原	291
4.2.3.	氧化镍的还原	308
4.2.4.	氧化铝的还原	319
4.2.5.	其它氧化物的气体还原	320
4.2.6.	氧化物被固体碳质物料的还原	320
4.2.7.	直接还原法	320
4.3.	煅烧	325
4.4.	烧结	333
4.4.1.	引言	333
4.4.2.	烧结的推动力	333
4.4.3.	烧结的阶段	334
4.4.4.	改变物质烧结特点的变量	340
4.4.5.	晶粒长大与致密化之间的相互作用	343
4.4.6.	强度与烧结(致密化)的关系	343
4.4.7.	烧结原理在提取冶金生产中的应用	344
4.5.	熔炼与精炼	345
4.5.1.	引言	345
4.5.2.	关于气体、液体金属、铕和炉渣的某些性质	345
4.5.3.	界面反应动力学	362
4.5.4.	气体的鼓入与逸出对金属精炼速率的影响	383
4.5.5.	金属的真空精炼	399
4.5.6.	钢包精炼和凝固过程中的反应	405
4.5.7.	结语	414
4.6.	区域精炼	415
4.6.1.	背景	415
4.6.2.	平衡凝固	416
4.6.3.	分步凝固过程中的传质	418

4.6.4. 区域熔化理论.....	422
4.6.5. 区域精炼过程中物质的迁移.....	425
4.6.6. 结语.....	426
5. 金属加工过程中的熔化与凝固	427
5.1 引言.....	427
5.2 单元体系的熔化与凝固问题.....	428
5.2.1. 凝固问题的公式化	428
5.2.2. 球体与圆柱体坐标系中的凝固问题.....	434
5.2.3. 熔化问题的公式化.....	437
5.3. 多元体系的熔化与凝固.....	441
5.3.1. 引言.....	441
5.3.2. 利用有效比热使凝固问题公式化.....	442
5.3.3. 连续浇铸体系的模型化.....	444
5.3.4. 废钢在氧气顶吹转炉中的熔化.....	447
5.4. 求解熔化与凝固问题的若干方法和计算结果.....	449
5.4.1. 引言.....	449
5.4.2. 熔化与凝固问题的分析解.....	450
5.4.3. 求解熔化与凝固问题的数值方法.....	453
5.5. 结语.....	459
参考文献.....	460

1. 提取冶金多相反应体系动力学基础

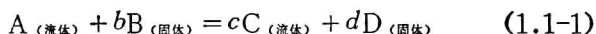
H. Y. Sohn

从矿石中提取有价金属必须实现的种种变化，一般是通过多相过程发生的。虽然大多数反应包含一系列比较复杂的步骤，可能需要分别加以处理，但总反应的某些基本方面，对多数反应来说都是共同的，这些基本方面可以分类分析。在本章，我们考察一些基本反应步骤及其在许多个别反应体系中的应用，着重研究非催化流体-固体反应。了解这些个别体系，对于分析比较复杂的体系是必不可少的。因此，本章为分析以后各章所讨论的提取冶金各种实际过程的速率问题打下基础。

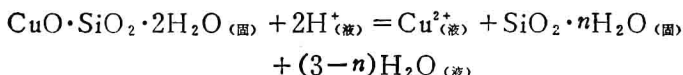
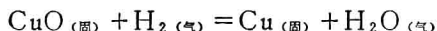
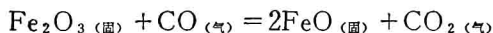
下面的讨论包括流体-固体反应体系的基本步骤，单个致密固体颗粒的反应，单个多孔固体颗粒的反应，以及借助于气体介质进行的固体之间的反应。

1.1. 基本步骤

现研究一下下列类型的流体-固体反应：



属于这类反应的例子有：



总反应过程，可能包括如图1.1-1所示的下述几个步骤：

1. 反应物和生成物在流体主体与固体颗粒外表面之间的质量传递；
2. 反应物和生成物在固体孔隙内部的扩散；
3. 流体中的反应物与固体中的反应物之间的化学反应。

不过近来人们已经认识到，速度控制步骤可随反应条件而改变，因而在规定的条件下得到的那些反应速率数据，在另一些条件下也许并不适用。而且，往往不可能是一种速率控制步骤，因为可能有几个步骤对总反应速率有大体相同的影响。随着反应的进行，这些步骤的相对重要性也可能发生变化。因此，了解各反应步骤之间的相互关系，不仅对确定规定条件下的速率控制步骤是重要的，而且对于是否必须考虑一个以上的控制步骤来表达总反应速率也是重要的。

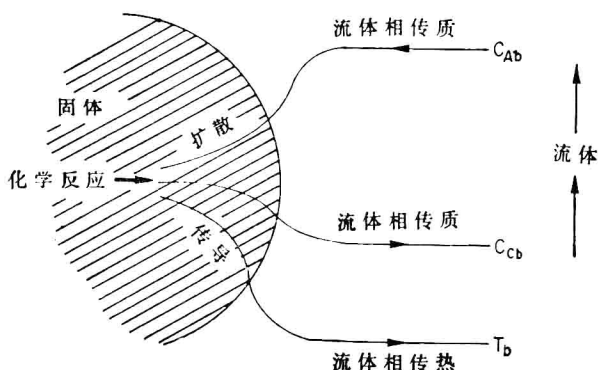


图 1.1-1 总反应过程示意图

除了包括物质化学变化在内的上述反应步骤之外，还有两种过程对总反应速率具有重要影响，即热传递和反应中固体结构的变化。许多流体-固体反应，不是放热就是吸热。反应热必须从外界向反应发生的区域传递，或者相反。传热方式包括：(1) 外界与固体表面之间的对流和辐射，(2) 固体内部的传导。化学反应和反应热可能引起结块或孔隙结构方面的其它变化，而这些变化又可能对总反应速率有显著影响。

下面综述一下构成流体-固体反应体系的基本步骤。讨论比较简要，因为许多步骤并非流体-固体反应所独有的，而且一些文献^[1~5]已有较详尽的论述，可供参考。

1.1.1. 固体表面与流体之间的传质

这个“外部”传质步骤已得到广泛的研究，从而也许是总反应顺序中了解得最为充分的一个步骤。虽然在某些情况下通过求解适当的流动与扩散方程式^[1,6]能算出流动的流体与固体表面之间的传质速率，但这里我们是根据一些经验关系式采用一种实用的近似解法求出平均传质系数。

现研究物质 A 从固体表面向流动的流体中迁移的情况。设靠近固体表面处和流体主体中 A 的浓度分别为 C_{As} 和 C_{Ab} ，那么固体每单位面积的传质速率可表示为：

$$n_A = k_m (C_{Ab} - C_{As}) \quad (1.1-2)$$

式中 k_m 为传质系数； n_A 为 A 的通量。

通常利用 Sherwood 数与诸如 Reynolds 数和 Schmidt 数等一些无量纲数群的函数关系表示 k_m 的估算式。根据流体-固体接触方式的不同，例如大量流体中一个颗粒、固定床或流态化床等，有许多关系式。读者可参考有关文献^[3,5,7]，这些文献提供了各种实际关系式，并对这一课题做了详尽讨论。

下面列举了最常用于估算传质系数的实例，然而选用关系式时必须考虑到每种体系的特点。

大量流体中一个颗粒的情况

$$Sh = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (1.1-3)$$

式中 $Sh \equiv \frac{k_m d_p}{D}$;

$$Re \equiv \frac{d_p \rho u}{\mu};$$

$$Sc \equiv \frac{\mu}{\rho D}。$$

固定床中一个颗粒的情况^[64,65]：

$$\epsilon jD = \frac{0.357}{Re^{0.359}} \quad \text{气体：} 3 < Re < 2000 \quad (1.1-4a)$$

$$\epsilon jD = \frac{0.250}{Re^{0.31}} \quad \text{液体：} 55 < Re < 1500 \quad (1.1-4b)$$

$$\varepsilon jD = \frac{1.09}{Re^{2/3}} \quad \text{液体: } 0.0016 < Re < 55 \quad (1.1-4c)$$

$$\text{式中 } jD \equiv \frac{k_m \rho}{G} Sc^{2/3};$$

$$Re \equiv \frac{d_p G}{\mu}.$$

为了用上列关系式计算传质系数, 需要知道有关流体的扩散系数和粘度。关于计算这两种数据的方法, 读者可参阅其它文献^[1,8]。

1.1.2. 流体物质通过固体孔隙的扩散

如果固体反应物为多孔体, 那么通过孔隙的扩散很重要, 这时对反应起重要作用的不再是固体的外表面, 而固体大部分都在起作用。在形成多孔产物的致密固体的反应中, 孔隙扩散也很重要, 因为通过孔隙的扩散比通过固相的扩散要快得多。

孔隙扩散比流体相中的扩散复杂得多。如此复杂是由于多孔固体中扩散通道不是笔直的, 而是弯曲的, 而与孔隙结构有关的弯曲度, 很难估算。此外, 孔隙小于不同物质的平均自由程时, 分子扩散定律便不再适用, 但Knudsen扩散却很重要。在某些情况下, 固体内部会建立明显的压力梯度, 这时还必须考虑因压力梯度而引起的传质过程。

孔隙扩散在多相催化、同位素分离与干燥等许多科学与工程领域中都十分重要。关于这个问题, 有关文献^[3,5,9~11]提供了一些十分有用的论述。

多孔介质中的扩散, 可根据Fick定律用下式表示:

$$n_A = -D_e \nabla C_A \quad (1.1-5)$$

式中: D_e 是物质A在多孔介质中的有效扩散系数, 估算 D_e 时考虑了被固体占有而扩散无效的那一部分横截面积, 而且还考虑了孔隙不是笔直的从而使扩散距离增大这一事实。 ∇C_A 表示A在孔隙空间内的真实浓度为 C_A 时的浓度梯度。通常, 物质A在多孔介质中的有效扩散系数用Bosanquet公式估算:

$$\frac{1}{D_{Ae}} = \frac{\tau}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{AK}} + \frac{1}{D_{AB}} \right) \quad (1.1-6)$$

式中 D_{Ae} 是A的有效扩散系数；

D_{AK} 是Knudsen扩散系数（单个毛细管作用系数）；

D_{AB} 是混合物中A的分子扩散系数；

τ 是固体的弯曲度；

ε 是固体的孔隙度。

弯曲度这个因素是多孔介质中扩散距离增大的一种量度，不可能满意地事先推算出来，只能通过实验测定，其值通常在2~10范围内。上列方程中的孔隙度 ε ，考虑了充满固体从而不能扩散的那一部分横截面积。

1.1.3. 固体表面上多相反应的内在动力学

如上所述，对于流体物质的传质和孔隙扩散，可以归纳出某些共同的规律。然而，吸附和化学反应则随反应物质的性质各异。在多数有关流体-固体反应的著作中，相对地来说很少注意内在动力学的详细反应机理（尤其是浓度关系）。为了数学简化（并非由于正当理由），往往假设一个简单的--级反应式来表述反应速率。在许多实际情况中，的确可以将流体-固体反应近似地看作为一级反应，但一般说来，反应速率与浓度的关系是比较复杂的。

流体物质在固体表面上的吸附有两类，即物理吸附和化学吸附。化学吸附发生的相互作用比物理吸附强，因而也就成为流体-固体反应和催化反应的主要原因。关于这个问题的详细讨论，超出本章范围，读者可以查阅有关文献^[5, 12~14]。这里只需指出的是，流体-固体反应的化学动力学，可以分成若干步骤，即反应物的吸附、在表面上吸附物与固体之间的反应、生成物的解吸等。研究每个步骤的动力学而得出的速率表达式，常常可用稳态近似法和对反应平衡情况的了解将其简化。得出的速率表达式一般为下列形式，式中的常数由控制速率的反应步骤来确定：

$$\text{速率} = \frac{k(C_R^n - C_P^m/K_E)}{1 + K_R C_R + K_P C_P} \quad (1.1-7)$$

式中： C_R 表示反应物的浓度， C_P 表示流体相中生成物的浓度。当浓度低而且 $n=m=1$ 时，速率成为一级反应式，这一点说明了一级反应动力学式除了数学简化外常用于各种流体-固体反应的原因。

1.1.4. 固体表面与流动流体之间的传热

外部传热过程实际上类似上面讨论的外部传质过程。固体表面与其周围流过的流体之间的传热速率可用下式表示：

$$q = h(T_s - T_b) \quad (1.1-8)$$

式中： q 是单位面积的传热速率； h 是传热系数； T_s 与 T_b 分别为表面与流体主体的温度。显而易见，此式与外部传质方程十分相似。就象估算传质系数那样，通常也是借助某些经验关系式来估算传热系数。在大多数实际体系中，可根据上述的估算传质系数的关系式求得估算传热系数的关系式，只要用Nusselt数和Prandtl数分别代替上式中的Sherwood数和Schmidt数即可^[1,5]。

在高温下，热辐射成为固体颗粒与其周围环境之间重要的传热机理。下式表示一个颗粒所受的净辐射通量：

$$q_r = \sigma(\varepsilon_a T_a^4 - \varepsilon_s T_s^4) \quad (1.1-9)$$

式中 ε 是表面的热辐射系数；

σ 是 Boltzmann 常数；

T_a 是环境的温度。

1.1.5. 多孔固体中的热传导

根据Fourier定律，多孔介质中的热传导可用下式表示：

$$q = -\lambda_e \nabla T \quad (1.1-10)$$

式中： λ_e 为有效热传导系数； ∇T 为温度梯度。这里假设孔隙空间内的气体与固体处于热平衡状态。

具有封闭孔隙的固体的热传导系数可由下式估算：

$$\lambda_e = \lambda_s (1 - \varepsilon) \quad (1.1-11)$$

式中： λ_s 是固体本身的热传导系数。如果多孔介质是许多微细颗粒的集合体，则其有效热传导系数较难估算。关于这个问题的详尽讨论，可参阅有关文献^[3,16]。

1.1.6. 小结

在本节中，我们讨论了流体与固体颗粒之间反应所涉及的一些基本问题。可以看出，在许多实例中就连个别步骤本身也都相当复杂，而且不够充分了解，从而适用于流体-固体反应的通式迟迟不能推导出来。

已经充分了解的反应往往由上述的某个基本步骤所控制，从而能比较简单地进行分析。然而，重要的是，必须了解构成总反应的主要机理，因为在不同条件下不同步骤可能成为速率控制步骤。

1.2. 单个致密颗粒的反应

如果固体反应物开始反应时是致密的，则反应发生在明显的两相界面上，这两种相或是流体与固体，或是固体与固体，要看是否形成固体生成物而定。如果有固体生成物产生，就要看生成物是多孔的还是致密的。

如果像气化或溶解过程那样，没有固体生成物生成，或固体生成物一旦生成就从表面移去，那么固体反应物就始终与流体保持接触，而且粒度随着反应的进行而减小。另一方面，假如在固体反应物周围生成粘着性固体生成物层，那么反应就在未反应的和完全反应的区域之间的界面上进行。如果固体生成物多孔，则流体反应物就能通过扩散作用经固体生成物的孔隙到达反应界面。如果生成物是致密的，那么或是流体物质靠固态扩散进入固体内部，或是固体反应物的一种组分扩散到表面与流体反应物反应。固体的总粒度取决于固体生成物的体积大于还是小于固体反应物的体积。

在致密固体与流体的反应中，化学反应与传质过程串联进行，比多孔固体的情况容易分析。

在某些流体-固体反应中，成核过程是一个重要步骤。晶核的长大是相当复杂的现象。随着固体粒度增大，或随着反应温度升高，成核过程起重要作用的那一段时间仅占总反应时间内的一小

部分，因而就成为次要的了。本节仅讨论发生在平行于固体外表面的明显界面上的反应。

1.2.1. 无固体生成物层的反应

这类反应的例子，有金属在酸中的溶解、羰基镍的生成、金属的氯化物和辰砂 (HgS) 的焙烧等。这类反应一般可用下式表示：



式中： b 、 c 、 d 为化学计量系数。

现研究一下与流体反应而不形成固体生成物的球形致密固体颗粒，如图 1.2-1 所示。流体物质 A 在固体表面反应消耗的速率可表示如下：

$$n_A = kf(C_{As}) \quad (1.2-2)$$

式中： n_A 为单位面积的消耗速率； k 为反应速率常数； f 表示速率与浓度的函数关系。假如忽略固体周围边界层的积聚现象，

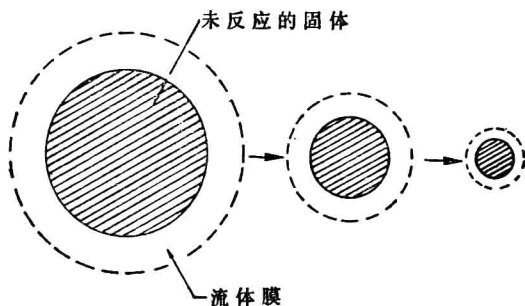


图 1.2-1 颗粒与周围流体反应时收缩示意图

那么化学反应速率应等于流体物质在表面和流体主体之间的迁移速率。如前所述，外部传质速率可用下式表示：

$$n_A = k_m(C_{Ab} - C_{As}) \quad (1.2-3)$$

这样，将方程式 (1.2-2) 与 (1.2-3) 合并，得出：

$$kf(C_{As}) = k_{ri}(C_{Ab} - C_{As}) \quad (1.2-4)$$

解此方程可求得未知的 C_{As} ，将它代回方程 (1.2-2) 或 (1.2-3)，便可以确定总反应速率。在求得包括化学反应动力学和外部传质