

# 熔融镍渣等温氧化动力学研究

李彬<sup>1</sup>, 申莹莹<sup>1</sup>, 冯琼<sup>2</sup>, 王晟<sup>1</sup>, 杜雪岩<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 土木工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 研究了富铁熔融镍渣在空气气氛下的等温氧化动力学行为。利用高温激光共聚焦显微镜 (HT-CLSM) 确定三元碱度 0.6 调质镍渣的实际熔融温度 (液相线温度) 为 1488 °C。通过管式炉等温氧化试验, 获取温度 1500~1575 °C 下熔融镍渣氧化过程  $Fe^{2+}$  浓度-时间曲线, 采用微分法和 Arrhenius 方程计算出熔渣中  $Fe^{2+}$  的氧化反应级数为 1.45~1.26, 表观活化能为 286.83 kJ/mol, 明确熔融镍渣氧化动力学主要受扩散传质控速。基于双膜理论和渗透理论, 估算出 1500~1575 °C 熔渣中氧的扩散系数分别为  $2.02 \times 10^{-9} \sim 4.42 \times 10^{-9} m^2/s$  和  $0.50 \times 10^{-9} \sim 2.19 \times 10^{-9} m^2/s$ , 双膜理论估算出的氧扩散系数更具参考意义。

**关键词:** 熔融镍渣; 氧化动力学; 反应级数; 表观活化能; 扩散系数

**中图分类号:** TG146.1\*5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)06-2189-07

镍渣是镍冶炼过程中排放的固体废弃物, 每生产 1 吨镍可产生约 6~16 吨镍渣<sup>[1]</sup>。据世界金属统计局 (WBMS) 的统计数据显示, 2021 年 1~9 月全球精炼镍产量总计为 204.32 万吨, 据此估算 2021 年全球镍渣排放量超过 2000 万吨/年。甘肃金川集团是我国最大的镍生产基地, 目前镍渣排放量接近 200 万吨/年, 累计堆存量已超过 4000 万吨<sup>[2]</sup>。金川镍渣主要来自硫化镍矿冶炼过程, 渣中全铁含量 35%~40%, 同时还赋存镍、钴、铜等有价元素。从资源化角度讲, 金川镍渣可以视为一种极具价值的“矿产资源”, 但其综合利用率目前不到 10%。大量镍渣被闲置堆存在渣场, 造成有价金属资源浪费、土地占用、地下水污染等一系列问题。如果能将渣中铁、镍、钴等有价金属资源高效回收再利用, 不仅能获得巨大的经济收益, 还将产生积极的社会、环境效应。因此, 如何将镍渣中的有价金属高效回收是镍渣综合利用研究的热点, 也是企业和区域可持续发展亟待解决的瓶颈问题。

镍渣熔融氧化提铁工艺是一种冶金渣绿色处理技术<sup>[3-4]</sup>, 该方法通过熔融氧化使镍渣高温矿相重构, 将渣中的铁组元由铁橄榄石相 ( $Fe_2SiO_4$ ) 富集转变为磁铁矿相 ( $Fe_3O_4$ ) 富集, 然后将磁铁矿磁选回收, 实现铁-硅分离目的。氧化法工艺简单, 经济性高, 且不会产生温室气体造成环境污染。同时, 熔融氧化工艺还

可以与现有镍冶炼工艺无缝衔接, 将镍冶炼排放的高温熔渣直接氧化处理, 不仅有效利用排渣潜热, 还可以形成镍渣的源头减排。因此, 镍渣熔融氧化提铁技术具有很强的工业应用价值, 在国家“碳达峰, 碳中和”的双碳政策背景下, 越来越多的研究者开始关注和研究镍渣熔融氧化提铁技术。本课题组前期研究证实, 镍渣经调质、熔融氧化处理后, 渣中铁橄榄石相可全部转化为磁铁矿相, 而不会过氧化为赤铁矿相<sup>[5-6]</sup>, 但熔渣中铁组元的氧化过程机制及动力学机制尚未明确。目前关于富铁熔渣氧化行为研究的文献报道多与铜渣、钢渣、钛渣相关<sup>[7-10]</sup>, 针对富铁镍渣熔体氧化动力学研究却鲜有报道。同时, 高温熔体结构复杂, 熔渣氧化过程中的原位表征数据难以采集, 氧在熔渣中的扩散传质还未形成成熟的理论体系<sup>[11-12]</sup>。因此, 对熔融镍渣氧化动力学行为开展深入研究具有理论探索意义和实践参考价值。

本工作在前继研究的基础上, 针对富铁熔融镍渣在空气气氛下等温氧化动力学行为进行研究。首先通过热力学理论计算与试验原位观察相结合的手段, 明确镍渣的实际熔融温度 (液相线温度)。然后通过管式炉等温氧化试验研究了不同温度下熔融镍渣氧化过程中  $Fe^{2+}$  浓度变化规律, 计算了熔融镍渣等温氧化过程的反应级数和表观活化能, 构建了熔渣中  $Fe^{2+}$  氧化动

收稿日期: 2022-06-20

基金项目: 国家自然科学基金 (52164034, 52008196); 甘肃省科技重大专项计划 (19ZD2GD001); 甘肃省自然科学基金 (21JR7RA222, 21JR7RA231, 21JR7RA241)

作者简介: 李彬, 男, 1980 年生, 博士生, 讲师, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973563, E-mail: libin@lut.edu.cn

力学方程，明确了其氧化动力学控速因素。最后基于双膜理论和渗透理论估算了氧在熔融镍渣中的扩散系数。本结论可为富铁冶金渣熔融氧化提铁工艺研究提供理论依据及实践参考。

### 1 实 验

实验原渣采用金川集团镍冶厂的闪速炉水淬镍渣，其主要化学成分如表 1 所示，属酸性氧化性渣。渣中全铁(TFe)含量 36.74%，其中， $Fe^{2+}$ 含量为 33.42%。图 1 为原渣的 XRD 图谱，表明原渣中主要结晶相为铁橄榄石相( $Fe_2SiO_4$ )，次结晶相为铁镁橄榄石相( $(Fe,Mg)_2SiO_4$ )。试验前先将原渣破碎至粉末粒径  $<74 \mu m$ ，然后加入适量分析纯级氧化钙(CaO)调整渣的三元碱度 ( $R$ ) 为 0.6,  $R=(CaO\%+MgO\%)/SiO_2\%$ 。调质后镍渣化学成分如表 1 所示，全铁(TFe)含量 33.47%，其中， $Fe^{2+}$ 含量为 30.45%。本工作采用碱度 0.6 的调质镍渣进行试验，后文镍渣均指调质渣。

基于镍渣成分组成，利用 Factsage 热力学软件模拟计算其理论熔融温度（液相线温度）。以理论温度区间为参考，采用高温激光共聚焦显微镜(HT-CLSM, VL2000DX-SVF17SP, Yonekura, Japan)对镍渣升温熔融过程进行原位观察，明确镍渣在升温过程中的真实熔融温度。试验过程如下：将装有调质镍渣的铂金坩埚置于 CLSM 的观察仓平台上，观察仓抽真空后用 200 mL/min 的高纯氩气吹扫 20 min，在 300 °C/min 的升温速率下迅速升温至 1200 °C，然后以 5 °C/min 继续匀速升温，观察镍渣表面状态变化，直至镍渣完全熔融。试验前采用双热电偶对仪器温度进行标定，坩埚支架安装的热电偶监测试验设定温度，在靠近铂金坩埚底部位置安装第二热电偶，用于检测样品实际温度，通过 2 个热电偶采集温度的偏差来校准试验温度。

确定镍渣真实熔融温度后，在卧式管式炉 (GSL-1700X, 合肥科晶, 中国) 中进行熔渣等温氧化试验。试验过程如下：将装有适量调质渣样的刚玉方舟置于卧式管式炉中，抽真空后充入高纯氩气，在保护性气氛下运行管式炉。以 5 °C/min 的升温速度匀速加热至目标氧化温度 (1500、1525、1550、1575 °C)，达到目标温度后开始保温，并立即向管式炉中通入空气，空气流量为 600 mL/min，通空气 3 min 后流量降至 200 mL/min。等温氧化一定时间 (5~60 min) 后开始以 10 °C/min 速率降温，同时立即切换为高纯氩气，以 500 mL/min 流量吹扫炉膛 30 min 后关闭进气阀。样品随炉冷却至室温后取出，破碎为粒度小于 74  $\mu m$  的粉末用于物相和成分分析。

分别采用三氯化钛还原法和重铬酸钾滴定法测定

表 1 镍渣的化学成分

**Table 1 Chemical composition of nickel slag (wt%)**

Component	TFe/( $Fe^{2+}$ )	Si	Mg	Ca	Others
Raw slag	36.74/(33.42)	16.23	5.96	0.84	40.23
Mixing slag	33.47/(30.45)	14.79	5.43	7.12	39.19

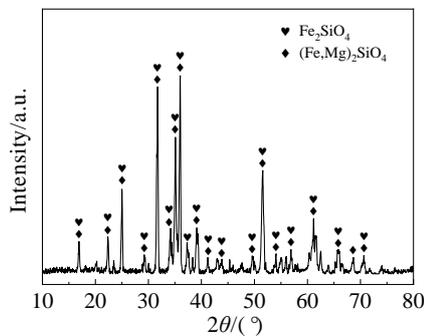


图 1 镍渣的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of nickel slag

全铁(TFe)含量和亚铁( $Fe^{2+}$ )含量，电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-OES, 赛默飞 ICAP-7400, 美国) 用于分析样品其它元素含量；X 射线衍射仪 (XRD, RIGAKU D/Max 2400, 日本) 用于表征样品的物相， $2\theta$  角扫描范围 10 °~80 °，扫描速度 2 °/min。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 镍渣理论液相线温度

镍渣属 CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>-MgO 四元渣系，依据调质镍渣中相应组分含量采用 Factsage 热力学软件进行模拟计算，得到四元渣系在不同温度下的液相含量曲线，如图 2 所示。由图可知，镍渣理论液相线温度为 1466 °C，比铁橄榄石物理熔点(1205 °C)<sup>[13]</sup>高出 261 °C。

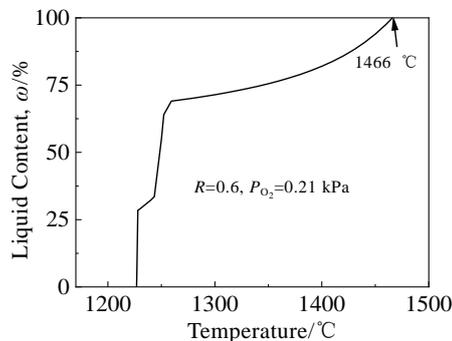


图 2 CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-MgO 四元渣系液相含量随温度的变化曲线

Fig.2 Variation of the liquid content with temperature for CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-MgO system

### 2.2 镍渣升温熔融 HT-CLSM 原位观察

采用 HT-CLSM 对镍渣的匀速升温熔融过程进行原位观察，其原位观察图像如图 3 所示。可以看出，固态镍渣升温至 1453 °C 时开始观察到大量液相，样品呈固液混合态。当温度升至 1466 °C（理论液相线温度）时，绝大部分固相镍渣已熔融，但熔体中仍可观察到少量固体颗粒，这可能是镍渣中存在的少量高熔点物质。继续升温至 1488 °C 时，镍渣完全熔融为液相。由 HT-CLSM 原位观察可知，镍渣的实际液相线温度为 1488 °C，比理论温度高出 22 °C。依据以上结果，确定熔融镍渣等温氧化试验的设计试验温度区间为 1500~1575 °C。

### 2.3 物相分析

图 4 为熔融镍渣在不同温度下恒温氧化 60 min 后的 XRD 图谱。可以看出，4 个氧化温度下样品的 XRD 衍射特征峰分布非常相似，说明 4 个氧化样品的物相结构相同。对比标准卡片可知，氧化渣样品主要由磁铁矿相 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PDF#19-0629) 和辉石相 (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, PDF#75-1577) 组成，说明原渣中的铁组元经高温熔融氧化后已全部转变为磁铁矿相，而渣中 Si、Ca、Mg 等元素则富集于辉石相中。

### 2.4 等温氧化动力学分析

镍渣氧化过程可能发生的化学反应如下：

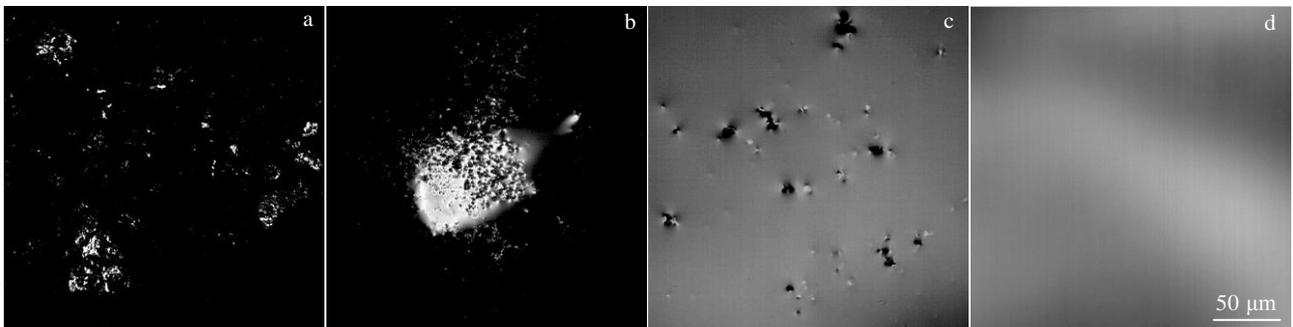
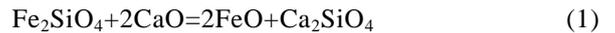


图 3 镍渣熔融过程的 HT-CLSM 图像

Fig.3 HT-CLSM images of nickel slag during the melting process: (a) 20 °C, (b) 1453 °C, (c) 1466 °C, and (d) 1488 °C

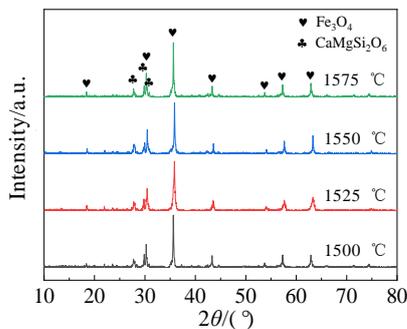


图 4 不同温度下熔融氧化 60 min 镍渣的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of oxidized nickel slag melted at different temperatures for 60 min

反应式 (1)、(2) 可以看作是式 (3) 的分步反应。由熔渣分子、离子共存理论<sup>[14-15]</sup>可知，在熔渣反应过程中的分子和离子之间服从动态平衡。氧化熔融镍渣中的磁铁矿晶体没有析出之前，Fe 元素并不是以 FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 这种严格的化学计量组元存在，而是以非计量的浮氏体 (FeO<sub>(1+x)</sub>) 形式存在于渣中<sup>[16]</sup>。为了便于

动力学过程的讨论，将熔融镍渣氧化过程简化为离子反应方程形式，即：



式 (4) 反应过程的表现反应速率(*r*)可表示为：

$$r = -\frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = kC_{\text{Fe}^{2+}}^n \quad (5)$$

式中，*t* 为反应时间 (min)，*C*<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> 为反应 *t* 时刻熔体中 Fe<sup>2+</sup> 的质量浓度，*k* 是表现反应速率常数，*n* 为反应级数。采用微分法计算镍渣熔体中 Fe<sup>2+</sup> 的氧化反应级数 *n*，对式 (5) 两边进行积分变换得：

$$\ln r = \ln k + n \ln C_{\text{Fe}^{2+}} \quad (6)$$

由式 (6) 可知，通过 ln*r* 对 ln*C*<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> 的线性拟合，其斜率和截距分别为 *n* 和 ln*k*，可求得精确 *n* 值。而根据式 (5)，不同时刻的 *r* 值可通过 Fe<sup>2+</sup> 浓度与时间 *t* 曲线的微分获得。

图 5 为不同温度下熔融镍渣等温氧化过程 Fe<sup>2+</sup> 浓度随时间的变化曲线。可以看出，熔渣中的 Fe<sup>2+</sup> 随着氧化时间 *t* 的增加急剧降低，等温氧化 20 min 后熔渣

中的  $Fe^{2+}$  浓度已趋于稳定, 继续反应熔体中的  $Fe^{2+}$  浓度不再明显降低, 说明氧化反应已达到终点。此时熔渣中的  $Fe^{2+}$  含量约在 11%。根据  $Fe_3O_4$  的化学式, 其所含  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  的摩尔比为  $n(Fe^{2+})/n(Fe^{3+})=0.5$ , 而调质渣中 TFe 含量 33.47%, 可计算出熔融氧化渣中  $n(Fe^{2+})/n(Fe^{3+})=0.48$ , 证明熔渣中生成的铁氧化物为  $Fe_3O_4$ 。

利用 Oringe 软件对图 5 中的  $Fe^{2+}$  浓度-时间  $t$  曲线做微分处理, 得到不同反应时刻的瞬时反应速率  $r$ , 如图 6 所示。由图 6 可知, 瞬时反应速率随着氧化反应进行急剧降低, 在氧化反应 20 min 后已经接近于 0。根据公式 (6), 将 0~20 min 氧化阶段不同时刻的  $\ln r$  对  $\ln C_{Fe^{2+}}$  做线性拟合, 其结果如图 7 和表 2 所示。拟合计算得出, 熔渣中  $Fe^{2+}$  在 1500~1575 °C 等温氧化反应级数  $n$  为 1.45~1.26, 这与文献报道溶液中  $Fe^{2+}$  在空气气氛下氧化反应级数在 1~2 之间的研究结论相符<sup>[17-18]</sup>。不同温度下的线性拟合相关系数  $R^2$  均大于 0.95, 证明其数据线性相关性良好, 拟合数据可靠。

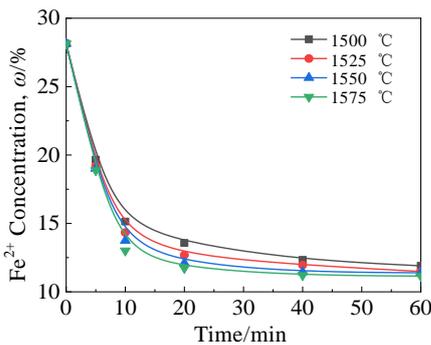


图 5 不同温度下熔融镍渣等温氧化过程  $Fe^{2+}$  浓度随时间的变化曲线

Fig.5 Variations of  $Fe^{2+}$  concentration with time during isothermal oxidation of molten

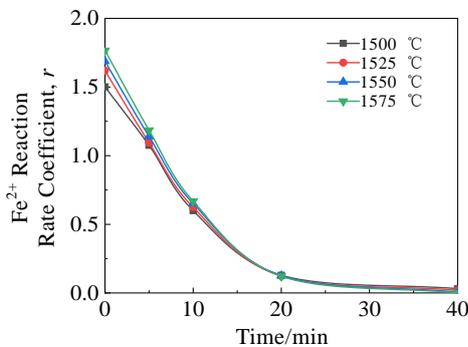


图 6 不同温度  $Fe^{2+}$  氧化速率随时间的变化曲线

Fig.6 Variations of  $Fe^{2+}$  reaction rate coefficient with time at different temperatures

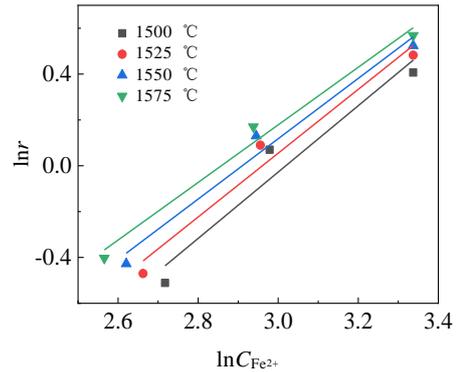


图 7 不同温度下  $\ln r$  对  $\ln C_{Fe^{2+}}$  的线性拟合曲线

Fig.7 Linear fittings of  $\ln r$  vs  $\ln C_{Fe^{2+}}$  at different temperatures

表 2 不同温度下  $\ln r$  对  $\ln C_{Fe^{2+}}$  的线性拟合参数

Table 2 Linear fitting parameters of  $\ln r$  vs  $\ln C_{Fe^{2+}}$

Parameter	1500 °C	1525 °C	1550 °C	1575 °C
Slope, $n$	1.45	1.39	1.32	1.26
Intercept ( $\ln k$ )	-4.37	-4.12	-3.83	-3.59
$R^2$	0.9502	0.9691	0.9766	0.9849

根据 Arrhenius 公式:

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \tag{7}$$

式中,  $E_a$  为反应的表观活化能 (kJ/mol),  $R$  为气体常数, 取值 8.314 J/(mol K),  $T$  为热力学温度 (K),  $A$  为指前因子。由  $\ln k$  对  $10000/T$  做线性拟合 ( $\ln k$  值及其对应温度取自表 2), 计算可得熔融氧化镍渣中  $Fe^{2+}$  等温氧化表观活化能为 286.83 kJ/mol, 线性相关系数  $R^2$  为 0.9988, 如图 8 所示。计算表观活化能结果略低于文献报道的富铁渣熔体中  $Fe^{2+}$  氧化的表观活化能数值 (315~340 kJ/mol)<sup>[19-20]</sup>。最终得到熔融氧化镍渣中  $Fe^{2+}$  等温氧化动力学方程为:

$$\ln k_{Fe^{2+}} = \frac{-286833}{RT} + 15.06 \tag{8}$$

在冶金过程中通过活化能数值预测动力学限制环节是一种常用研究手段, 对于冶金熔渣反应活化能在 170~400 kJ/mol 之间通常认为反应过程受组元扩散传质控速<sup>[21]</sup>。因此, 镍渣熔体中的组元传质可能是表观反应过程的主要控速因素。

### 2.5 扩散系数

通常认为, 气液反应传质过程主要由气-液边界层的传质速率控制, 传质速率 ( $dM/dt$ ) 可表示为:

$$\frac{dM}{dt} = Ak_d(C_m^n - C_{ms}^n) \tag{9}$$

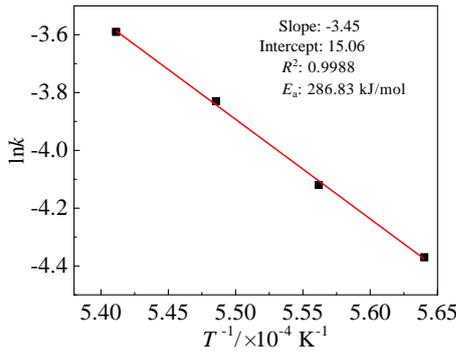


图 8  $\ln k$  与  $10000/T$  的线性拟合曲线  
Fig.8 Linear fitting of  $\ln k$  vs  $10000/T$

式中,  $A$  为气液反应接触表面积 ( $\text{m}^2$ ),  $k_d$  为传质系数 ( $\text{m/s}$ ),  $C_m$  和  $C_{ms}$  分别为熔体内部和熔体表面反应物质量浓度,  $n$  为反应级数, 此式中反应时间  $t$  的单位为  $\text{s}$ 。传质速率等于熔渣中  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化反应速率, 由反应体系的物质平衡可得:

$$\frac{dM}{dt} = -V \frac{dC_m}{dt} \quad (10)$$

式中,  $V$  为熔渣体积 ( $\text{m}^3$ )。将式 (9) 和式 (10) 联立可得:

$$\frac{dC_m}{dt} = -\frac{A}{V} k_d (C_m^n - C_{ms}^n) \quad (11)$$

气液反应主要发生在气-液边界层, 假设边界层内的反应物完全反应, 则  $C_{ms}$  可忽略。对于熔渣中  $\text{Fe}^{2+}$  氧化过程:

$$\frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = -\frac{A}{V} k_{d\text{Fe}^{2+}} C_{\text{Fe}^{2+}}^n \quad (12)$$

将式 (5) 和式 (12) 联立, 统一时间量纲后可得到  $\text{Fe}^{2+}$  氧化表观反应速率常数 ( $k$ ) 与传质系数 ( $k_{d\text{Fe}^{2+}}$ ) 之间的关系为:

$$\frac{A}{V} k_{d\text{Fe}^{2+}} = \frac{k}{60} \quad (13)$$

本试验中采用坩埚内部尺寸为  $21 \text{ mm} \times 53 \text{ mm}$ , 熔渣厚度为  $8 \text{ mm}$ 。由表 2 中所得  $\ln k$  计算  $k$  和  $k_{d\text{Fe}^{2+}}$  值, 列于表 3。在  $1500 \sim 1575 \text{ }^\circ\text{C}$ , 熔融镍渣氧化过程中  $\text{Fe}^{2+}$  传质系数 ( $k_{d\text{Fe}^{2+}}$ ) 在  $1.69 \times 10^{-6} \sim 3.68 \times 10^{-6} \text{ m/s}$  之间。

当熔渣中含有过渡金属氧化物时, 存在自由电子或空穴, 气相中的氧与过渡金属之间直接进行电子交换, 通过化学溶解进入熔渣, 并以离子形式在熔渣中传递<sup>[22-23]</sup>。氧的化学溶解反应式如下:



式中,  $\text{p}$  为熔渣中的空位,  $\text{M}^{2+}$ 、 $\text{M}^{3+}$  为二价和三价金

属阳离子。熔渣中可变价氧化物的扩散可等效表征氧的迁移<sup>[6]</sup>, 因此  $\text{Fe}^{2+}$  的传质系数 ( $k_{d\text{Fe}^{2+}}$ ) 与  $\text{O}_2$  的传质系数 ( $k_{d\text{O}}$ ) 在本质上并无差异, 皆可视为氧的表现传质系数。根据经典传质模型<sup>[11]</sup>: 双膜理论 (Whitman 模型) 和渗透理论 (Higbie 模型), 氧在熔渣中的传质系数与扩散系数有如下关系:

$$k_{\text{O}} = \frac{D_{\text{O}}}{\delta} \quad (\text{双膜理论}) \quad (16)$$

$$k_{\text{O}} = 2 \sqrt{\frac{D_{\text{O}}}{\pi t_e}} \quad (\text{渗透理论}) \quad (17)$$

式中,  $k_{\text{O}}$  为氧的传质系数 ( $\text{m/s}$ ),  $D_{\text{O}}$  为氧的扩散系数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $\delta$  为气-液有效边界层厚度 ( $\text{m}$ ),  $t_e$  为反应物微元在界面边界层平均接触时间 ( $\text{s}$ )。双膜理论认为气液两相均为静态体系且边界层传质不受流体流动的影响; 渗透理论认为气液两相做相对流动, 边界层内反应物微元传质受流体流动影响而不断均匀地交替更新。采用双膜理论模型和渗透理论模型对氧在熔融镍渣中的扩散系数进行估算。双膜理论模型取熔渣有效边界层厚度经验值  $\delta = 0.12 \text{ mm}$ <sup>[11]</sup>, 代入式 (16) 计算出  $1500 \sim 1575 \text{ }^\circ\text{C}$  时氧在熔融镍渣中的扩散系数  $D_{\text{O}}$  在  $2.02 \times 10^{-9} \sim 4.42 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  之间, 如表 3 所示。在渗透理论模型中, 利用 Kraus 推导的传质系数计算方程<sup>[24]</sup>:

$$k_{\text{O}} = 2 \left( \frac{D_{\text{O}}}{\pi t_e} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{8 D_{\text{O}}^2 q \gamma g}{\pi^2 \eta C_p} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (18)$$

式中,  $\gamma$  是熔体热膨胀系数, 取值  $2 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $g$  为重力加速度,  $9.8 \text{ m/s}^2$ ;  $\eta$  为黏度,  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  镍渣黏度为  $0.1 \text{ Pa s}$ <sup>[25]</sup>;  $C_p$  为比热容, 取  $0.2 \text{ cal}/(\text{g} \cdot \text{ }^\circ\text{C})$ ;  $q$  为单位时间单位面积的散热量, 与温度  $T$  有关,  $q = \epsilon \zeta T^4$ , 参考钢渣熔体的计算取值<sup>[24]</sup>: 黑度  $\epsilon$  为  $0.3$ , 黑体辐射常数  $\zeta$  为  $1.37 \times 10^{-12} \text{ cal}/(\text{cm}^2 \text{ s} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^4)$ ,  $T$  为热力学温度。估算出的  $1500 \sim 1575 \text{ }^\circ\text{C}$  氧在熔融镍渣中的扩散系数  $D_{\text{O}}$  为  $0.50 \times 10^{-9} \sim 2.19 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  之间, 如表 3 所示。可以看出, 氧在熔渣中的扩散系数随温度的升高而增大, 由渗透理论估算出的氧扩散系数小于双膜理论。虽然渗透理论考虑了传质流动的影响, 更符合实际传质过程, 但其计算参数难以直接获取, 估算过程复杂, 增大了估算结果的误差性。而基于静态体系下的双膜理论, 影响因素较少, 估算参数的取值也简单、可靠, 因此应用更广泛。本试验为准静态反应体系, 等温氧化反应过程中空气流量很小, 气相流动对于传质过程的影响可忽略, 因此基于双膜理论估算出的氧扩散系数更具参考意义。利用氧示踪剂测量氧在  $\text{CaO-SiO}_2$  系熔渣中自扩散系数的研究报道中<sup>[26]</sup>, 静态体系氧自扩散系数在  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  数量级; 也有学者基于双膜理论, 对边界层 (膜) 厚度取经验值后估算出氧在  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$ -

表 3 不同温度下熔渣中 Fe<sup>2+</sup>氧化的表现反应速率常数(k)、传质系数(k<sub>d</sub>)和氧扩散系数(D<sub>O</sub>)

**Table 3 Apparent reaction rate constants (k), mass transfer coefficient (k<sub>d</sub>) of Fe<sup>2+</sup> oxidation, and diffusion coefficient (D<sub>O</sub>) of oxygen in slag at different temperatures**

Parameter	1500 °C	1525 °C	1550 °C	1575 °C
k	0.0127	0.0162	0.0217	0.0276
k <sub>d</sub> /×10 <sup>-6</sup> m s <sup>-1</sup>	1.69	2.17	2.89	3.68
D <sub>O</sub> (Whitman theory)/×10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	2.02	2.60	3.47	4.42
D <sub>O</sub> (Higbie theory)/×10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	0.50	0.80	1.47	2.19

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系熔渣中的扩散系数为 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s 数量级<sup>[27]</sup>, 这些已有的研究结论与本研究估算值相符, 证明本研究估算方法及结论可靠。

### 3 结 论

1) 三元碱度 0.6 调质镍渣 (即镍渣主要组分 FeO 43.04%、SiO<sub>2</sub> 31.69%、CaO 9.97%、MgO 9.05%) 的真实熔融温度 (液相线温度) 为 1488 °C, 比理论计算值 (1466 °C) 略高。

2) 在 1500~1575 °C 空气气氛下, 熔融镍渣等温氧化过程中 Fe<sup>2+</sup>的氧化反应级数为 1.45~1.26, 反应表现活化能为 286.83 kJ/mol, 熔渣氧化动力学主要受扩散传质控速。

3) 基于双膜理论和渗透理论, 1500~1575 °C 熔渣中氧的扩散系数分别为 2.02×10<sup>-9</sup>~4.42×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s 和 0.50×10<sup>-9</sup>~2.19×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s。基于双膜理论估算出的氧扩散系数更具参考意义。

#### 参考文献 References

[1] He Huanhua(何焕华), Cai Qiaofang(蔡乔方). *Nickel and Cobalt Metallurgy in China*(中国镍钴冶金)[M]. Beijing: China Metallurgical Press, 2000: 648

[2] Li B, Du X Y, Shen Y Y *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2022, 53(3): 1816

[3] Ma Y B, Du X Y, Shen Y Y *et al. Metals*[J], 2017, 7(8): 321

[4] Li B, Rong T L, Du X Y *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(13): 18 848

[5] Ma Y B, Du X Y. *International Journal of Materials Research*[J], 2020, 111(4): 290

[6] Shen Y Y, Chen M, Zhang Y Y *et al. Steel Research International*[J], 2018, 89(3): 1 700 300

[7] Zhang Linnan(张林楠). *Study on Selective Precipitation*

*Valuable Constituent in Copper Smelting Slags*(铜渣中有价组分的选择性析出研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2005

[8] Semykina Anna, Shatokha Volodymyr, Iwase Masanori *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2010, 41B(6): 1230

[9] Guo Xianjian(郭先健). *Nonferrous Metals*(有色金属)[J], 1993, 45(2): 63

[10] Li Liaosha(李辽沙), Li Guangqiang(李光强), Lou Taiping(娄太平) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2000, 36(6): 642

[11] Li Wenchao(李文超). *Physical Chemistry of Metallurgy and Materials*(冶金与材料物理化学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 183

[12] Gao Yunming(高运明), Guo Xingmin(郭兴敏), Zhou Guozhi(周国治). *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2004, 16(4): 1

[13] Ren Yunfu(任允芙). *Metallurgical Process Mineralogy*(冶金工艺矿物学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996: 197

[14] Zhang Jian(张 鉴). *Computational Thermodynamics of Metallurgical Melts*(冶金熔体的计算热力学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 167

[15] Qu Wei(瞿 伟), Ren Huiping(任慧平), Dong Fang(董 方) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2019, 48(7): 2338

[16] Goel R P, Kellogg H H, Rrain J L. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1980, 11: 107

[17] Xu Peihua(许佩华), Liu Bochao(刘波潮), Liu Yuwen(刘雨文) *et al. Chemical Research*(化学研究)[J], 2019, 30(1): 76

[18] Sun Weiyi(孙维义), Zhu Ergang(朱二刚), Su Shijun(苏仕军) *et al. Advanced Engineering Sciences*(工程科学与技术)[J], 2011, 43: 213

[19] Ma Y B, Du X Y. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*[J], 2020, 61(1): 1

[20] Zhang Linnan(张林楠), Zhang Li(张 力), Wang Mingyu(王明玉) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2006, 20(1): 79

[21] Liang Lianke(梁连科), Che Yinchang(车荫昌). *Thermodynamics and Kinetics of Metallurgy*(冶金热力学及动力学)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1990: 231

[22] Li Y, Lucas J A, Fruehan R J *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2000, 31(5): 1059

[23] Sayadyaghoubi Y, Sun S, Jahanshahi S. *Metallurgical and*

- Materials Transactions B*[J], 1995, 26(8): 795  
12(16): 2562
- [24] Han Qiyong(韩其勇). *Kinetics of Metallurgical Process* (冶金过程动力学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 191
- [26] Shiraishi Y, Nagahama H, Ohta H *et al.* *Canadian Metallurgical Quarterly*[J], 1983, 22(1): 37
- [25] Shen Y Y, Chong J K, Huang Z N *et al.* *Materials*[J], 2019, B[J], 1999, 30: 465
- [27] Xie D, Belton G R. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1999, 30: 465

## Oxidation Kinetics of Molten Nickel Slags Under Isothermal Conditions

Li Bin<sup>1</sup>, Shen Yingying<sup>1</sup>, Feng Qiong<sup>2</sup>, Wang Sheng<sup>1</sup>, Du Xueyan<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The isothermal oxidation kinetics of iron-rich molten nickel slag in air atmosphere was studied. The actual melting temperature (liquidus temperature) of modified nickel slag was determined to be 1488 °C by high temperature confocal laser scanning microscope (HT-CLSM). Variation of Fe<sup>2+</sup> concentration with time during isothermal oxidation of molten nickel slag was obtained by isothermal oxidation experiment of tubular furnace. The oxidation reaction order of Fe<sup>2+</sup> in molten nickel slag is 1.45-1.26 and the apparent activation energy is 286.83 kJ/mol by differential method and Arrhenius equation. The oxidation kinetics of molten nickel slag is dominated by diffusion control. Based on the Whitman theory and Higbie theory, the diffusion coefficients of oxygen in the melt are estimated to be  $2.02 \times 10^{-9}$ - $4.42 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s and  $0.50 \times 10^{-9}$ - $2.19 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. The oxygen diffusion coefficient estimated by Whitman theory is of greater reference value.

**Key words:** molten nickel slag; oxidation kinetics; reaction order; apparent activation energy; diffusion coefficient

---

Corresponding author: Du Xueyan, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973563, E-mail: Duxy@lut.edu.cn