

文章编号: 1004-0609(2006)02-0357-06

微波作用下铝酸钙炉渣非等温浸出动力学^①

佟志芳¹, 毕诗文², 于海燕², 吴玉胜²

(1. 江西理工大学 材料与化学工程学院, 赣州 341000;

2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 研究了微波作用下铝酸钙炉渣非等温浸出动力学, 考察了不同微波辐射功率对炉渣中氧化铝浸出率的影响以及相应微波功率下反应体系温度随时间的变化规律。结果表明: 该浸出动力学过程的控制步骤为界面化学反应控制, 表观反应活化能为 40 kJ/mol 左右; 微波作用可改变反应的频率因子, 对反应活化能影响不明显; 随着微波辐射功率的增大, 频率因子增加, 宏观表现出微波功率的增加对反应有促进作用。

关键词: 铝酸钙炉渣; 浸出; 动力学; 活化能

中图分类号: TF 821.03

文献标识码: A

Leaching kinetics of non-constant temperature process of calcium aluminate slag under microwave radiation

TONG Zhi-fang¹, BI Shi-wen², YU Hai-yan², WU Yu-sheng²

(1. School of Materials and Chemical Engineering,

Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. School of Materials and Metallurgy,

Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The non-constant temperature leaching kinetics of calcium aluminate slag under microwave radiation was studied. The effects of microwave radiation power on the leaching rate of alumina and temperature of reaction system were determined. The results show that under the action of the microwave radiation heating, the leaching rate of alumina and the temperature of systems increase with increasing power of microwave radiation. Below solution boiling point, reacting system is a non-constant temperature process. The leaching ratio is controlled by chemical reaction. The apparent activation energy is about 40 kJ/mol. Microwave increases the frequency factor of reaction with the microwave power increasing, while the apparent activation energy of reaction has hardly been changed, which macroscopically demonstrates that the increase of the microwave power promotes the reaction.

Key words: calcium aluminate slag; leaching; kinetics; activation energy

关于广西贵港三水铝石型铝土矿通过烧结、高炉冶炼得到的铝酸钙炉渣浸出的研究已有报道^[1]。佟志芳等^[2]曾在此基础上研究了在微波辐射加热条件下炉渣的浸出性能, 并与传统加热方式下炉渣浸出效果进行了比较, 发现在相同的氧化铝浸出率的情况下, 微波浸出可以缩短炉渣的浸出时间, 降低

调整液中碳钠浓度。

微波加热在冶金中的应用是近年来发展起来的一种冶金新技术, 国内外学者对微波加热强化浸出过程进行了大量的研究^[3-10], 但对在微波作用下铝酸钙炉渣浸出机理的研究却未见报道。

为了探究微波加热可以加快浸出反应速度的原

① 收稿日期: 2005-07-04; 修订日期: 2005-11-09

作者简介: 佟志芳 (1972-), 男, 副教授, 博士

通讯作者: 佟志芳, 副教授; 电话: ; E-mail: tongzhifang1998@126.com

因, 揭示微波化学非等温反应过程的规律, 本文作者在恒定微波功率场作用下, 对铝酸钙炉渣浸出反应体系的非恒温反应动力学进行研究, 探讨恒定微波功率下促进炉渣浸出反应的机理。

1 实验

1.1 原料

高炉铝酸钙炉渣: 由广西高铁铝土矿经烧结入高炉炼铁制得, 炉渣经一定的冷却速度冷却, 通过 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 由 β 型向 γ 型晶型转变产生体积膨胀而自粉碎获得。

铝酸钙炉渣用筛分的方法, 筛取粒径小于 $45 \mu\text{m}$ 的炉渣作动力学研究实验。铝酸钙炉渣的化学成分见表 1。

表 1 炉渣的化学成分

Table 1 Chemical composition of slag
(mass fraction, %)

Al_2O_3	SiO_2	CaO	FeO	Other
22.01	16.47	52.40	0.32	8.80

经 X 光衍射进行物相分析, 炉渣主要由 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 组成。

浸出用液的配制: 用工业氢氧化钠, 氢氧化铝及化学纯纯碱配置而成。其组分^[1]为: Na_2O_K 浓度为 7 g/L , Al_2O_3 浓度为 7 g/L , Na_2O_C 浓度为 120 g/L 。

1.2 实验过程

实验在改造后的微波炉中进行。首先量取 200 mL 调整液倒入三颈瓶中, 并在水浴中预热至 30°C , 然后置于微波炉中, 放入 10 g 铝酸钙炉渣(粒径小于 $45 \mu\text{m}$), 调节微波辐射功率, 启动搅拌桨和微波炉并开始计时。为了消除液相外扩散的影响, 选择搅拌速度为 500 r/min 。微波辐射停止后迅速插入温度计测量反应温度。然后将浸出浆液迅速通过真空过滤系统进行固液分离, 分析滤液中的 Al_2O_3 浓度并准确计量其体积, 计算炉渣中氧化铝的浸出率。

2 结果与讨论

2.1 搅拌速度对炉渣中氧化铝浸出率的影响

在微波功率 117 W 、浸出时间 30 min 、炉渣粒

径小于 $45 \mu\text{m}$ 、液固比(L/S) 20 、 Na_2O_C 浓度 120 g/L 的条件下改变搅拌强度(转速), 得到相应的氧化铝浸出率, 考察机械搅拌强度对浸出率的影响规律。实验表明, 当搅拌速度在 400 r/min 以下时, 提高搅拌速度, 炉渣氧化铝浸出率逐渐增加, 浸出率由 200 r/min 的 69.98% 提高到 400 r/min 的 78.11% ; 当搅拌速度提高到 400 r/min 以上时, 浸出率不发生明显变化; 700 r/min 时浸出率为 78.73% 。这表明此时反应过程已消除外扩散对浸出过程的限制作用, 过程只可能受固相产物层内扩散控制或炉渣内未反应核界面化学反应控制。因此动力学实验中搅拌速度确定为 500 r/min 。

2.2 微波辐射功率对铝酸钙炉渣浸出过程的影响

在调整液碳钠浓度为 120 g/L , 液固比为 20 , 搅拌速度为 500 r/min 的条件下, 分别考察了 117 、 140 和 234 W 等 3 种不同微波辐射功率对炉渣中氧化铝浸出率的影响以及相应微波功率下反应体系温度随时间的变化规律, 结果如图 1 和 2 所示。

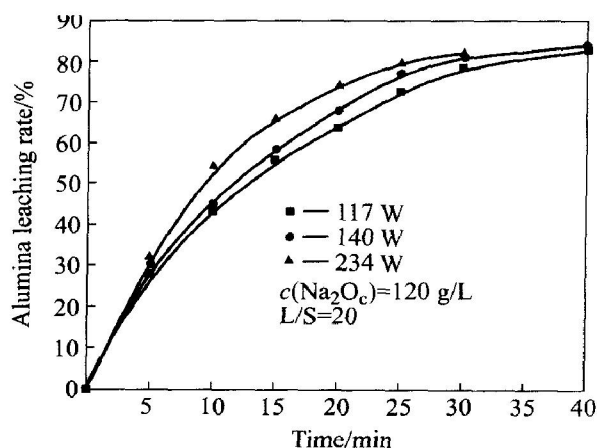


图 1 功率对氧化铝浸出率的影响

Fig. 1 Influence of microwave power on alumina leaching rate

从图 1 和图 2 可以看出, 随着微波辐射功率的提高, 氧化铝浸出率和反应体系的温度都在增加。随着浸出时间的延长, 氧化铝浸出率逐渐增加。在不同微波功率下, 反应体系的升温速率皆不是常数, 而是时间的函数。在到达沸点之前, 反应体系为非恒温反应过程。

2.3 铝酸钙炉渣浸出反应动力学模型

2.3.1 铝酸钙炉渣浸出过程的主要反应

铝酸钙炉渣中的主要矿物是七铝十二钙

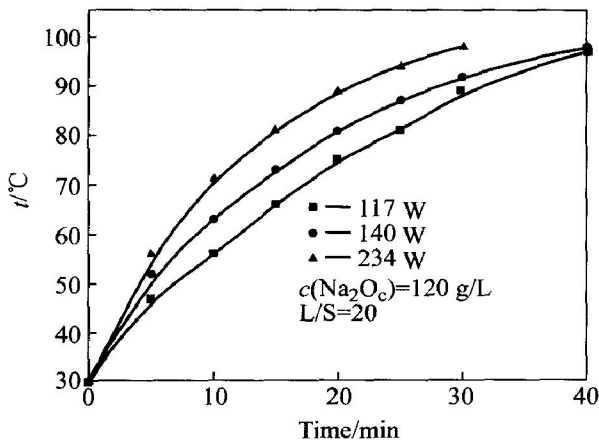
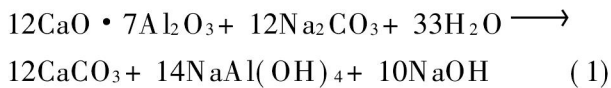


图 2 功率对反应体系温度的影响

Fig. 2 Influence of microwave power on temperature

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (简写 C_{12}A_7) 和惰性物质 γ 型正硅酸钙 $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (简写 $\gamma\text{-}\text{C}_2\text{S}$)。其中 C_{12}A_7 与碳酸钠溶液的反应是典型的液/固反应, 其反应方程式为^[11]:



由反应式(1)可知, C_{12}A_7 与碳酸钠溶液的反应有 CaCO_3 固相产物生成。图 3 所示为在 117 W 的微波辐射功率作用下, 浸出时间为 40 min 时得到的浸出渣的 X 射线衍射谱。从图 3 可以看出, 浸出渣主要物相组成为 CaCO_3 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。在图中 1 代表 CaCO_3 , 2 代表 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。因此可以认为, 在微波作用下炉渣浸出过程中得到的反应固相产物为 CaCO_3 。

2.3.2 模型的推导

在本实验条件下, 溶液中碳酸钠大大过量, 本文作者选择液固比为 20, 按这一液固比数值由式(1)可计算出, 炉渣完全反应完毕后溶液中的碳酸钠浓度仅下降 10%, 在浸出过程中可认为浓度近似不变; 在高速搅拌条件下, 液膜阻力已被消除; 固体反应物炉渣可视为实心球形颗粒体。在浸出反应过程中, 碳酸钙固体产物覆盖在未反应的炉渣颗粒表面。因此, 可假定该液固反应过程经历以下 3 个步骤:

- 1) 溶解的碳酸钠通过碳酸钙固态产物膜扩散到未反应核炉渣表面;
- 2) 溶解的碳酸钠在未反应核表面与炉渣颗粒进行反应并生成碳酸钙固态产物;
- 3) 液相产物通过碳酸钙固态产物层扩散到固态颗粒表面。

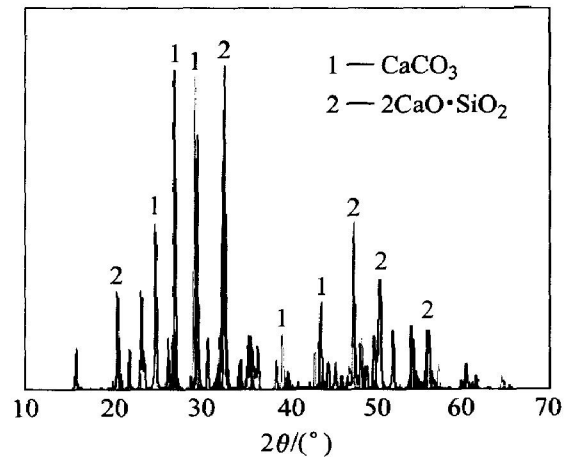


图 3 微波作用下铝酸钙炉渣的浸出渣的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of leaching slag under microwave

在微波场作用下, 极性分子迅速改变方向进行高速振动, 不仅产生热量促使溶液温度升高, 而且增加了物质间的相互碰撞, 强化了反应速度, 同时颗粒的局部受热, 会使颗粒周围的流体产生较强的热对流, 使流体中的传质速率加快。因此, 本文作者采用有反应固相产物生成的粒径不变的收缩未反应核模型来描述炉渣的浸出过程, 并假设浸出反应为化学反应控制。

对于等温 m 级不可逆反应, 可推出单个颗粒反应率与反应时间的关系式, 液相反应物碳酸钠与固体反应物铝酸钙炉渣的化学反应速率^[12]:

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi R_c^2 k c_{Ac}^m \quad (2)$$

$$x = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{\frac{4}{3}\pi R_s^3 \rho_B - \frac{4}{3}\pi R_c^3 \rho_B}{\frac{4}{3}\pi R_s^3 \rho_B} = 1 - \left(\frac{R_c}{R_s}\right)^3 \quad (3)$$

$$-\frac{dn_B}{dt} = -\frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3}\pi R_c^3 \right) = -\frac{4\pi R_c^2 \rho_B}{M_B} \cdot \frac{dR_c}{dt} \quad (4)$$

式中 R_s 为未反应颗粒原始半径; R_c 未反应核半径; M_B 为固体反应物的分子量; ρ_B 为固体反应物的颗粒密度; n_A 、 n_B 分别为液体、固体反应物的反应量; c_{Ac} 为液体反应物碳酸钠溶液在未反应核表面处的浓度; x 为氧化铝浸出率。

由式(3)移项并对 t 求导得

$$\frac{dR_c}{dt} = -\frac{1}{3}(1-x)^{-2/3} R_s \cdot \frac{dx}{dt} \quad (5)$$

根据反应的化学计量系数关系有

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dn_B}{dt} \quad (6)$$

式中 q 为化学反应计量系数。

联立方程式(2)、(4)、(5)和(6)，化简得

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3qM_B k C_{A_0}^m}{R_s \beta_0} (1-x)^{2/3} \quad (7)$$

假设在无限小的时间间隔内，非等温过程可视为等温过程^[13]，这样，在一微小的时间段内，反应速率方程式就可用等温过程的通式来表示：

$$dx/dt = (dx/dT) \cdot (dT/dt) \quad (8)$$

将式(8)代入式(7)得到

$$dx/dT = Dk \cdot (1-x)^{2/3} \cdot \beta^{-1} \quad (9)$$

其中 $\beta = dT/dt$ ，为体系升温速率，K/min，且 $\beta \neq 0$ ； $D = \frac{3qM_B C_{A_0}^m}{R_s \beta_0}$ 。

根据 Arrhenius 方程^[14]得

$$dx/dT = Dk_0 \cdot \exp[-E/(RT)] \cdot (1-x)^{2/3} \cdot \beta^{-1} \quad (10)$$

设 $Q = Dk_0$ 代入式(10)整理，得

$$dx/(1-x)^{2/3} = Q \cdot \exp[-E/(RT)] \cdot \beta^{-1} dT \quad (11)$$

由于 Q 包含频率因子、液相反应物浓度、固相颗粒直径和密度等参数，在这些因数不变的情况下，可将 Q 视为常数。 β^{-1} 是体系升温速率的倒数，随温度的变化而改变。

设升温速率 $\beta = \exp[a/(T+b)]$ (a, b 常数)，代入式(11)中，在反应转化率 $[x, 0]$ 和 $[T, T_0]$ 范围内积分，令 $n = 2/3$ ，得

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{1}{(1-x)^n} dx &= \frac{Q}{\beta_0} \int_{T_0}^T Q \cdot \exp[-E/(RT)] dT \\ &= \frac{QE'}{\beta_0 R} P(z) \end{aligned} \quad (12)$$

积分式(12)，得

$$\begin{aligned} [(1-x)^{1-n} - 1]/(n-1) &= (Q/\beta_0) \cdot (E'/R) \cdot \\ &P(z) \quad (n \neq 1) \end{aligned} \quad (13)$$

式中 $\beta_0 = e^b$ ， $E' = E + aR$ 。

对式(13)两边取对数，并由 Doyle 对 $P(z)$ 函数的近似表达式^[13]：

$$\ln P(z) = -2.315 + 0.4567z, \quad z = -E'/RT \quad (14)$$

得到：

$$\begin{aligned} \ln\{[(1-x)^{1-n} - 1]/(n-1)\} &= \ln[(Q/\beta_0) \cdot \\ &(E'/R)] - 2.315 - 0.4567[E'/(RT)] \end{aligned} \quad (15)$$

根据转化率 x 与时间 t 的关系，作 $\ln\{[(1-x)^{1-n} - 1]/(n-1)\}$ 对 $1/t$ 的关系直线，其斜率应等于 $-0.4567[E'/(RT)]$ ，可得到表观活化能 E ；由截距应等于 $\ln[(Q/\beta_0) \cdot (E'/R)] - 2.315$ ，即可求得包含频率因子的参数 Q 。由此得到非等温反应动力学模型。

2.4 实验数据的拟合

由图 2 不同微波辐射功率下反应体系的温度与时间的变化关系，可以看到两者不成直线关系，即体系升温速率 β 不为常数。对图 2 的数据进行曲线拟合，并对曲线求导得到不同时间的体系升温速率。根据推导非等温反应动力学模型时对 β 与 $1/T$ 关系的假设，本文作者对 $\ln\beta$ 与 $1/T$ 进行线性回归，得到不同微波辐射功率下升温速率 β 与体系反应温度之间的解析式：

$$\beta = \exp[a/(T+b)]$$

式中 T 为反应体系温度，K； a, b 为常数。 a, b 具体数值列于表 2。

表 2 a 和 b 数值表

Microwave power/W	a	b	Correlation coefficient
117	2.058	-7.989	0.985
140	3.235	-8.952	0.959
234	3.171	-8.530	0.942

针对不同微波功率下相关系数进行相关系数检验，由表 1 可以看出，不同微波功率下相关系数均大于 $r_{0.01}^4 = 0.917$ 。因此可知，不同功率下 $\beta = \exp[a/(T+b)]$ 在 0.01 水平上均显著。

将各微波功率下的实验数据(见图 1、图 2)分别按式(15)对 $\ln\{[(1-x)^{1-n} - 1]/(n-1)\}$ 与 $1/T$ 进行线性拟合，如图 4~6 所示。

把各功率下的 a, b 值和其它参数带入相应功率回归直线的截距和斜率表达式中，得到各功率下的包含频率因子的参数 Q 和反应活化能 E 的数值，如表 3 所示。

从表 3 可以看出，不同功率下的数据拟合相关系数都较高，表明前述理论假设及模型都较符合实验情况，由活化能 E 可以看出，整个浸出过程的反应速率受界面化学反应控制。由于不同微波功率作用下的数据拟合均为独立进行，因此所得到的拟合参数反映了不同微波功率作用下的反应内在规律。

在实验的微波功率范围内，随着微波功率的增

表 3 非等温动力学实验参数

Table 3 Non-constant temperature kinetic experiment parameter			
Microwave power/ W	Q	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Correlation coefficient
117	4.16	41.36	0.983
140	5.26	40.71	0.994
234	6.79	40.43	0.993

加, 含频率因子参数 A 呈增加趋势; 反应活化能 E 则随微波功率的增加变化不明显。

2.5 微波作用下铝酸钙炉渣浸出反应机理的探讨

在微波场作用下, 反应物极性分子在吸收微波后, 分子运动速度加快, 并迫使其按照电磁场作用, 每秒变化 2.45×10^9 次, 致使分子“搅拌”加剧, 而使体系温度升高。在固相产物 CaCO_3 的结晶生长过程中, 由于微波场的作用, 所有分子都各自趋向于沿电场方向的取向运动, 使得晶体生长具有较为一致的生长条件, 避免了不同粒度的颗粒间的相互嵌套, 从而降低了固态膜的致密性; 同时液体极性分子在微波场中的取向运动, 也阻碍着致密性高、更厚实的固态膜的形成。佟志芳等^[2]曾对传统加热方式下的铝酸钙炉渣浸出动力学进行了研究, 发现在传统加热方式下浸出反应速率控制步骤为内扩散控制。而在微波辐射作用下, 浸出过程所形成的固相产物层的致密程度较传统加热条件下的程度差, 固相产物层较为疏松, 有利于液相反应物向未反应炉渣表面进行扩散, 增大了液固相的接触几率, 加快了反应速率。从而使浸出反应过程由传统加热方式下的内扩散控制转变为界面化学反应控制。

按照反应速率的碰撞理论^[15], 任何反应的发生都要通过反应物分子间的碰撞才能得以实现, 但是实际上并非所有发生的碰撞都有效, 只有当少数能量较大的分子(活化分子)相碰撞后才能引起反应发生。在微波作用下, 由于微波电磁场对液相反应物分子介质中的偶极子产生极化取向作用, 当微波电磁场以 $2.45 \times 10^9 \text{ Hz}$ 的频率变换方向时, 偶极子也以同样速率进行转变。随着微波辐射功率的增加, 微波提供的能量也增加致使活化分子数增多, 其碰撞频率也相应随之提高, 且由于是取向一致的碰撞, 因此反应物分子间的有效碰撞频率也增加, 最终体现为在相应的反应时间内随着微波辐射功率的增加浸出反应速率增加。

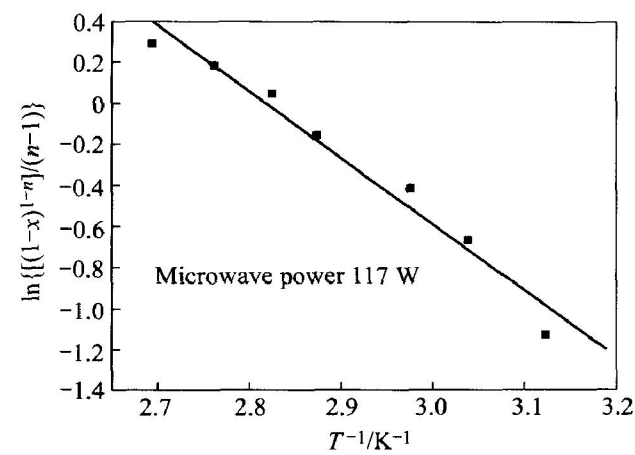


图 4 $\ln\{[(1-x)^{1-n}-1]/(n-1)\}$ 与 $1/T$ 的关系
Fig. 4 Relation between $\ln\{[(1-x)^{1-n}-1]/(n-1)\}$ and $1/T$ under microwave power 117 W

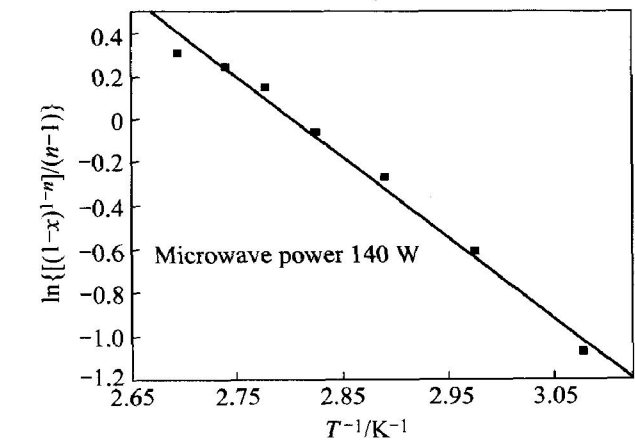


图 5 $\ln\{[(1-x)^{1-n}-1]/(n-1)\}$ 与 $1/T$ 的关系
Fig. 5 Relation between $\ln\{[(1-x)^{1-n}-1]/(n-1)\}$ and $1/T$ under microwave power 140 W

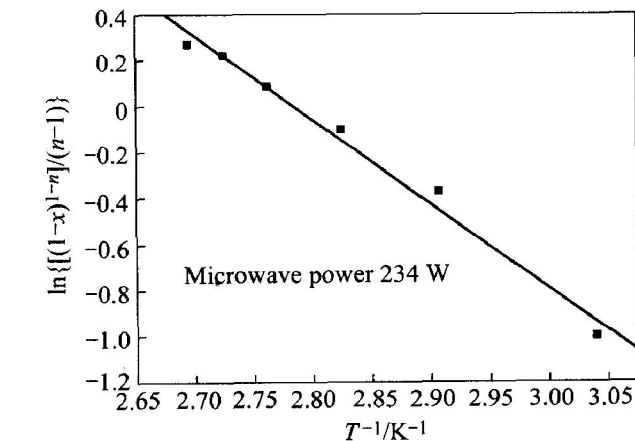


图 6 $\ln\{[(1-x)^{1-n}-1]/(n-1)\}$ 与 $1/T$ 的关系
Fig. 6 Relation between $\ln\{[(1-x)^{1-n}-1]/(n-1)\}$ and $1/T$ under microwave power 234 W

3 结论

1) 随着微波辐射功率的提高或浸出时间的延长, 氧化铝浸出率和反应体系的温度都在增加。在不同微波功率下, 反应体系的升温速率皆不是常数。在到达沸点之前, 反应体系为非恒温反应过程。

2) 在实验的微波辐射功率范围内, 浸出反应速率受化学反应控制, 表观反应活化能为 40 kJ/mol 左右。微波非等温过程的反应动力学方程为:

$$\ln\{[(1-x)^{1-n}-1]/(n-1)\} = \ln[(Q/R_0) \cdot (E'/R)] - 2.315 - 0.4567[E'/(RT)]$$

式中 x 为炉渣中氧化铝浸出率; T 为反应体系温度, K; E 为表观反应活化能, kJ/mol; $R_0 = e^b$; $E' = E + aR$; $n = 2/3$ 。

3) 微波作用可改变反应的频率因子, 对反应活化能影响不明显。随着微波辐射功率的增大, 频率因子增加, 宏观表现出微波功率的增加对反应有促进作用。

REFERENCES

- [1] 毕诗文, 杨毅宏, 李殷泰, 等. 从高炉铝酸钙渣提取氧化铝的研究[J]. 轻金属, 1992(6): 10-15.
BI Shiwen, YANG Yihong, LI Yintai, et al. Study on distilling alumina from calcium aluminate slag[J]. Light Metals, 1992(6): 10-15.
- [2] 佟志芳, 毕诗文, 杨毅宏. 微波辐射加热下高炉铝酸钙炉渣的浸出性能[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2005, 26(2): 148-151.
TONG Zhifang, BI Shiwen, YANG Yihong. Leaching behavior of calcium aluminate slag from blast furnace under microwave radiation heating[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2005, 26(2): 148-151.
- [3] Hua Y. Application of microwave irradiation to quick leach of zinc silicate ore[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(6): 451-456.
- [4] Al-Harashsheh M, Kingman S W. Microwave assisted leaching—view[J]. Hydrometallurgy, 2004, 73(34): 189-203.
- [5] Link D D, Walter P J. Development and validation of the new EPA microwave assisted leach method 3051A [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(22): 3628-3632.
- [6] Sheets R W, Turpen S L, Hill P. Effect of microwave heating on leaching of lead from old ceramic dinner ware[J]. Science of the Total Environment, 1996, 182(13): 187-190.
- [7] Xia D K, Pickles C A. Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(1): 79-94.
- [8] Peng Jirhui, Liu Chunpeng. Kinetics of leaching sphalerite with pyrolusite simultaneously by microwave irradiation[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(3): 152-154.
- [9] 苏永庆, 刘纯鹏. 微波加热下硫酸浸出黄铜矿的浸出动力学[J]. 有色金属, 2000, 52(1): 63-65.
SU Yongqing, LIU Chunpeng. Kinetics of sulfuric acid leaching chalcopryrite by microwave heating[J]. Nonferrous Metals, 2000, 52(1): 63-65.
- [10] Peng Jirhui, Liu Chunpeng. Kinetics of ferric chloride leaching of sphalerite in the microwave field[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1992, 2(1): 52-56.
- [11] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 187.
YANG Zhongyu. Alumina Production Technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 187.
- [12] Sohn H Y, Wadsworth M E. Distilling Metallurgical Rate Equation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984. 35-50.
- [13] 沈兴. 差热, 热重分析与非等温固相反应动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 168-170.
SHEN Xing. Differential Thermal, Thermogravimetric Analysis and Kinetics of Solid Phase Reaction Under Non-constant Temperature[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 168-170.
- [14] 莫鼎成. 冶金动力学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987. 93.
MO Dingcheng. Metallurgical Kinetics[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987. 93.
- [15] 梁英教. 物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 255-257.
LIANG Yingjiao. Physical Chemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983. 255-257.

(编辑 何学锋)