

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0514-04

高硅硫化锌精矿氧化焙烧中硅酸锌生成 反应的动力学^①

刘风林, 金作美, 王励生
(四川大学 化工学院, 成都 610065)

[摘 要] 研究了高硅硫化锌精矿氧化焙烧过程中硅酸锌生成反应的动力学。确定了温度、粒度对硅酸锌反应速率的影响, 结果指出: 硅酸锌生成反应的动力学符合收缩核模型, 其过程为固膜扩散控制。测定了各反应条件下的反应速率常数并测得其活化能为 406 kJ/mol。提出了硅酸锌生成反应的总动力学方程。限制硅酸锌反应速率的有效方法是适当提高精矿粒度和降低焙烧温度至 860 ℃ 左右。

[关键词] 硅酸锌; 焙烧; 动力学

[中图分类号] TF 792

[文献标识码] A

目前国内外在锌冶炼中 80% 采用焙烧-浸出-电积的湿法流程^[1,2]。该流程存在的问题之一是在焙烧高硅硫化锌精矿时, SiO₂ 将与焙烧产物氧化锌反应生成硅酸锌^[3]。在浸出锌焙砂时硅酸锌溶解, 产生难以浓缩和过滤的硅胶, 使生产不能顺利进行。解决此问题的途径之一是控制焙烧条件, 降低焙砂中硅酸锌的含量。为此, 首先研究了硅酸锌生成反应的动力学。文献中关于锌的硅酸盐氧化矿的加工方法有不少报道^[4~8], 但对高硅硫化锌矿中硅酸锌的形成和生成速率的文献很少。作者通过对硅酸锌生成反应的动力学研究, 了解在焙烧高硅硫化锌精矿时硅酸锌的形成机理, 找出硅酸锌形成的限制环节, 为高硅硫化锌精矿焙烧工艺的改进提供理论依据。

1 实验

1.1 试验方法

焙烧所用装置为高温管式电阻炉、WZK-1 可控硅温度控制器及空气压缩机和自制的 SO₂ 发生器系统。温度波动为 ±3 ℃。焙烧气氛由一定流量的空气和 SO₂ 气配制而成。通入配制好的空气和 SO₂ 气, 将管式电炉升温到指定温度后, 将装有一定量高硅锌精矿(SiO₂ 为 10%, Zn 为 50.0%) 的磁舟推入炉内预测好的升温带, 达指定时间后, 迅速

取出磁舟浸于冷水中, 以中止反应, 经过滤、烘干后进行化学成分分析。

1.2 分析方法

为了确定高硅锌精矿焙砂中 ZnSO₄, ZnO 和 Zn₂SiO₄ 的含量, 首先用不同浸出剂进行物相分离, 然后从 3 种浸出液中测出锌含量。

1) 物相分离^[9]

首先将锌焙砂用水搅拌浸出 1 h, 其浸出液 1 测 ZnSO₄, 残渣 1 用氯化铵-氢氧化铵混合液在 90 ℃ 搅拌浸出 1 h, 其浸出液 2 测 ZnO, 残渣 2 继续用 30% 乙酸煮沸 1 h, 其浸出液 3 测 Zn₂SiO₄。

2) 化学分析^[9]

由物相分离中得到的浸出液 1, 2 和 3 分别测定 Zn 含量, 再由 Zn 含量分别计算出焙砂中所含 ZnSO₄, ZnO 和 Zn₂SiO₄ 含量。为测定浸出液中的 Zn, 首先将其中的 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺, 加入 NH₄F 掩蔽 Fe³⁺, 然后调节 pH = 5, 加入醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 在二甲酚橙指示剂下用标准 EDTA 滴定之。

2 结果与讨论

2.1 焙烧过程数学模型和速率方程

在焙烧高硅硫化锌精矿过程中, 硅酸锌的形成

① [基金项目] 四川省科学基金资助项目 [收稿日期] 2000-07-25; [修订日期] 2000-11-02
[作者简介] 刘风林(1967-), 男, 硕士研究生

主要由 SiO₂ 与焙烧产物 ZnO 反应生成 Zn₂SiO₄, 属固固多相反应。反应通常在氧化锌和二氧化硅两相的交界面上进行, 最初依靠原子的热振动, 使两者晶格松散并提供较多的活化分子。可假定 ZnO 为球形颗粒, SiO₂ 通过反应产物层向 ZnO 内部扩散, 在 ZnO 表面反应生成 Zn₂SiO₄ 层, 随着反应的进行, 反应物层逐渐扩大, ZnO 核不断缩小, 可用收缩核模型描述。

根据收缩核(Shrinking core)模型^[10], 当硅酸锌的生成反应为固膜扩散控制时, 其速率方程为

$$1 - \frac{2}{3}R - (1 - R)^{2/3} = kt \tag{1}$$

式中 R —Zn₂SiO₄ 的生成率; k —反应速率常数; t —反应时间, min。

2.2 温度对硅酸锌形成的影响

2.2.1 数学模型和速率控制方程

使用粒度为 0.55 mm 左右的精矿时, 在温度 810, 860, 880 和 900 ℃下分别考察了温度对硅酸锌生成的影响。将各温度下 ZnSiO₄ 的生成率与反应时间的关系绘成图 1。由图可知 $[1 - \frac{2}{3}R - (1 - R)^{2/3}]$ 与 t 在各温度下皆成直线关系, 这表明 Zn₂SiO₄ 的生成反应符合收缩核模型, 同时也符合固膜扩散控制速率方程。

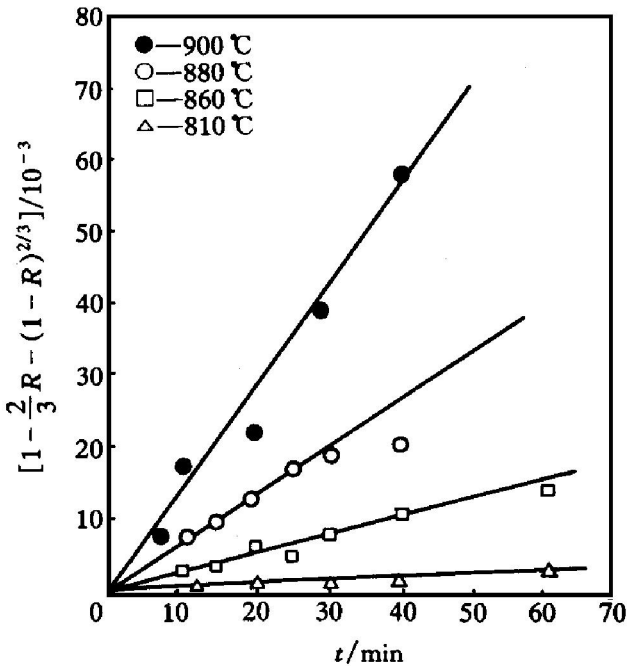


图 1 Zn₂SiO₄ 在不同温度焙烧中的生成速率

Fig. 1 Rate of Zn₂SiO₄ formation during roasting at different temperature

从图 1 可以看出 Zn₂SiO₄ 的生成速率随着温度的上升而急剧提高。反应 40 min, 810 ℃时 Zn₂SiO₄ 的生成率在 2% 以下, 860 ℃时在 10% 以下, 880 ℃

时约 20% 左右, 当温度为 900 ℃时 Zn₂SiO₄ 的生成率已高达 60%, 且随时间的延长迅速增加。

2.2.2 不同温度下的速率常数

由图 1 中的各直线斜率计算出 Zn₂SiO₄ 的生成速率常数, 如表 1 所示。

表 1 Zn₂SiO₄ 的生成速率常数 k

Table 1 Rate constant k of Zn₂SiO₄ formation

Temperature/ ℃	$k/(10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$
810	0.43
860	2.83
880	6.80
900	14.00

从表 1 可以看出 900 ℃时之速率常数比 810, 860 和 880 ℃大 32 倍, 4.95 倍和 2.06 倍。

2.2.3 活化能

根据 Arrhenius 公式

$$\ln k = - \frac{E}{T} + B \tag{2}$$

以 $\ln k$ 和 $1/T$ 作图见图 2。由图 2 得出该直线的斜率, 由此即可计算出硅酸锌生成的表观活化能 E 为 406 kJ/mol。一般液固多相反应固膜扩散控制的活化能多在 13 kJ/mol 以下。由于固固多相反应最初还需依靠原子的强烈热振动才能使其晶格松散再进行扩散, 且扩散系数随温度的指数方程而变化, 如 $D = D_0 e^{-E/RT}$, 因此固固反应具有高活化能值。

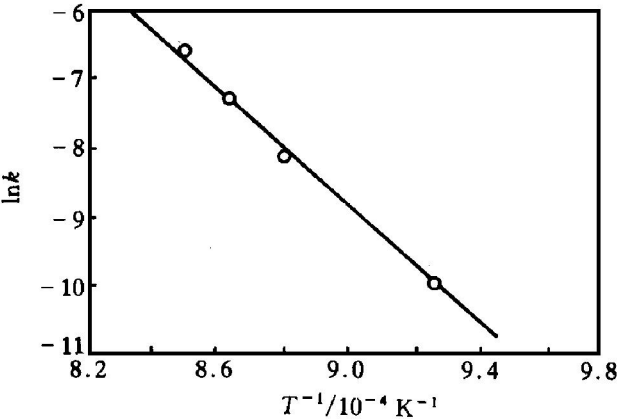
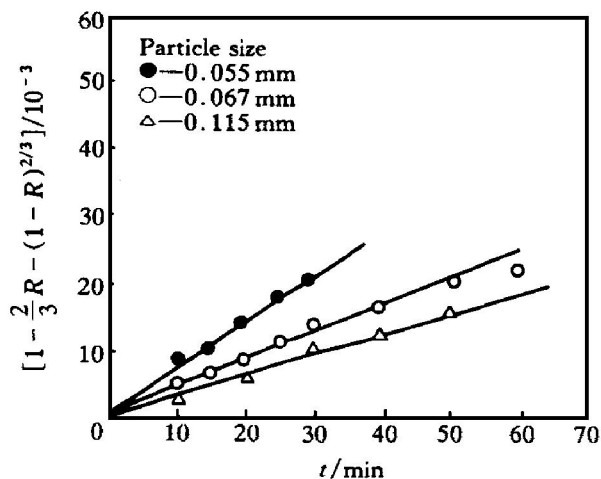


图 2 Arrhenius 图

Fig. 2 Arrhenius plot

2.3 粒径对硅酸锌生成速率的影响

固定温度于 880 ℃, 考察其平均粒径为 0.115, 0.067 及 0.055 mm 的 3 种粒度对硅酸锌生成反应动力学的影响, 将各粒度下 Zn₂SiO₄ 的生成率与反应时间绘图如图 3 所示。由图 3 可知 $[1 - \frac{2}{3}R - (1 - R)^{2/3}]$ 与 t 在各粒度下皆成直线关系, 进一步

图3 Zn_2SiO_4 在不同粒径下的生成速率Fig. 3 Influence of particle size on rate of Zn_2SiO_4 formation

证明 Zn_2SiO_4 的生成反应动力学符合收缩核模型和固膜扩散控制速率方程。

2.4 硅酸锌生成反应动力学总方程

综上所述硅酸锌生成反应动力学的总方程符合固膜扩散控制速率方程(1):

$$1 - \frac{2}{3}R - (1 - R)^{2/3} = kt$$

式中 k 又可表示为

$$k = k_0 \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

求得

$$k_0 = 1.285 \times 10^6$$

则总的固膜扩散控制动力学方程可描述为

$$1 - \frac{2}{3}R - (1 - R)^{2/3} = 1.285 \times 10^6 \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{406000}{RT}\right) \cdot t \quad (2)$$

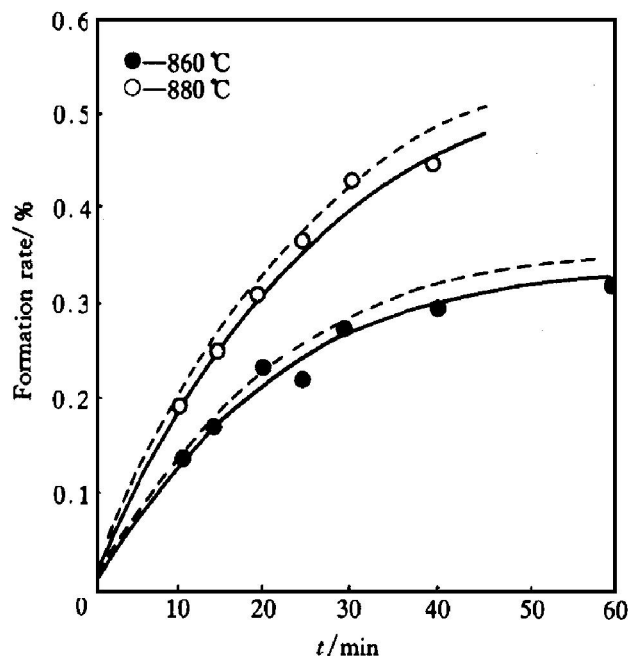
2.5 硅酸锌的生成速率方程的适应性

为了判断固膜扩散控制方程的适应性和反应速率常数 k 的准确性。将 k 代入固膜扩散速率控制方程(2), 计算出不同时间的生成率, 并与实测的生成率进行比较。图4中的虚线是速率方程式计算值, 实线是实测值。

由图4可见, 在实验的时间范围内计算值和实验值基本吻合。可见用收缩核模型描述 Zn_2SiO_4 的生成反应是可行的。

3 结论

1) 建立了硅酸锌生成反应动力学的模型, 硅

图4 Zn_2SiO_4 的生成率与时间的关系Fig. 4 Relationship between formation rate of Zn_2SiO_4 and reaction time

(Solid line—Experimental curve;
Dotted line—Calculated curve by general kinetic Eqn. (2) of diffusion control)

酸锌的生成反应符合收缩核模型。

2) 找出了过程的限制环节, 硅酸锌的生成反应受固膜扩散所控制, 即固固扩散是硅酸锌形成的限制环节, 因此在焙烧过程中控制粒度不能过细是限制硅酸锌生成速率的有效方法。

3) 温度对硅酸锌的速率常数 k 有较大的影响, 比较各温度下其相应的速率常数, 发现900 °C时的速率常数相应为810, 860和880 °C速率常数的32.04, 4.95和2.06倍。因此高硅硫化锌精矿焙烧过程中在不影响正常操作的条件下, 为限制硅酸锌的生成速率, 应适当降低焙烧温度(至860 °C左右)。

4) 建立了硅酸锌生成反应总动力学方程。硅酸锌在生成反应中的表观活化能为406 kJ/mol。

[REFERENCES]

- [1] Group of Heavy Nonferrous Metals, Northeast Institute of Technology (东北工学院有色重金属冶炼教研室). Zinc Metallurgy (锌冶金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978. 424.
- [2] ZHAO Tiancong (赵天从). Metallurgy of Heavy Nonferrous Metals (重金属冶金学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981. 2-7.

- [3] XU Cai-dong (徐采栋), LIN Rong (林蓉), WANG Da-cheng (王大成). Physico-Chemistry of Zinc Metallurgy (锌冶金物理化学) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1979. 160–163.
- [4] Kumar R, Biswas A K. Zinc recovery from Zawar ancient siliceous slag [J]. Hydrometallurgy, 1986, 15: 267–280.
- [5] Ralph E D. Quick leach of siliceous zinc ores [J]. J of Metals, 1988, 2: 8–13.
- [6] Maltheu I G, Elsner O. The hydrometallurgical treatment of zinc silicate ores [J]. Metall Trans B, 1977, 8: 73–83.
- [7] DU Shu-zhi. The practice of a new process for direct acid leaching of siliceous zinc ore [A]. CHEN Jia-yong. ICHM'92 [C]. Beijing: International Academic Publishers Ltd, 1992. 403–408.
- [8] Terry B. The acid decomposition of silicate minerals [J]. Hydrometallurgy, 1983, 10: 135–148.
- [9] Beijing General Research Institute of Mineral and Metallurgy (北京矿冶研究总院). Cu, Pb, Zn Metallurgical Analysis (Cu, Pb, Zn 冶金分析) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980. 202–208.
- [10] Habashi F. Principles of Extractive Metallurgy (萃取冶金原理) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1979. 129–131.

Kinetics of formation reaction of Zn_2SiO_4 during roasting high silica-containing sphalerite concentrate

LIU Feng-lin, JIN Zuo-mei, WANG Li-sheng

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China)

[Abstract] The kinetics of formation reaction of Zn_2SiO_4 during roasting the sphalerite concentrate with high silica was investigated. The effects of temperature, particle size on the formation rate of Zn_2SiO_4 were also studied. The results show that the kinetics of formation reaction of Zn_2SiO_4 fits a shrinking core model, and the control step is solid film diffusion. The activation energy was calculated to be 406 kJ/mol and the rate constants were determined. Thus a general kinetic rate equation was developed. The effective method of controlling rate formation of Zn_2SiO_4 is to increase properly the particle size and lower the temperature to 860 °C or so.

[Key words] Zn_2SiO_4 ; roasting; kinetics

(编辑 朱忠国)