

硫化铜精矿焙烧的非等温动力学研究

蔡超君, 华一新, 梁铎强

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 采用 DTA, TG 结合 X-射线衍射分析, 对硫化铜精矿的焙烧的动力学进行了研究. 发现硫化铜精矿焙烧可以分成两个阶段. 在第一个阶段(673~857 K), 铜的硫化物被氧化成硫酸盐; 在第二个阶段(857~1073 K), 生成的硫酸盐将分解为氧化物. 其两个阶段都受界面化学反应所控制, 表观活化能分别为 159.5 kJ/mol 和 242.2 kJ/mol.

关键词: 硫化铜精矿; 差热差重; 非等温动力学

中图分类号: TF046.2 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2004)06-0022-05

Studies on Non-Isothermal Kinetics of Reaction of Copper Sulfide Concentrate

CAI Chao-jun, HUA Yi-xin, LIANG Duo-qiang

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The roasting kinetics of copper sulfide concentrate is investigated with the differential thermal analysis (DTA), thermo-gravimetry (TG) and X-ray diffraction (XRD). The results indicate that the roasting process may be divided into two stages. In the first stage, i. e., between 656 and 881 K, the copper sulfide is transformed into the sulfate. In the second stage, i. e., between 881 and 1101 K, the sulfate formed will decompose into the oxide. The apparent activation energies are found respectively to be 159.5 kJ/mol for the first stage and 242.2 kJ/mol for the second stage.

Key words: copper sulfide concentrate; DTA/TG; non-isothermal kinetics

0 引言

湿法冶金在处理硫化铜矿中占有较大的比重. 其中用溶剂直接处理硫化铜精矿有高压浸出和常压浸出两种方法. 常压浸出在工业上虽有应用, 但存在浸出速度较小, 浸出率较低等缺点. 高压浸出虽然浸出速度大, 但是设备复杂昂贵. 细菌浸出是近 30 年发展起来的新技术, 主要用于处理含铜很低的难选的复合矿石或废矿石, 但由于处理周期较长等缺点也未能成为工业上处理硫化铜矿的主要方法. 而焙烧—浸出—电积法由于产率高, 能耗低等优点, 已成为目前世界上应用最广的一种成熟的方法, 其生产流程包括硫酸化焙烧、焙砂的浸出和浸出液的净化及净化液的电积. 其中焙烧使硫化铜转变为易浸出的氧化铜或硫酸铜, 提高了浸出率, 直接影响了铜的产率. 因而, 焙烧是其中的一个非常重要的过程. 为此, 就必须对这个过程的反应机理进行研究, 以便为生产实际提供最优化的控制条件.

目前对黄铜矿氧化机理及动力学研究的温度都是围绕在 973 K 以下进行的, 并认为在 773 K 左右的最终产物是硫酸铜和氧化铁; 而在 923 K 左右, 则主要生成氧化铜和氧化亚铜^[1~4]. Yazawa^[5] 和 Rosenqvist^[6] 则在热力学上也用势图证明了以上的结论. 与此同时, 其他许多人也曾对黄铜矿焙烧的反应机理进行过研究, 如 Leung^[7] 已经证明在工业化焙烧炉中所发生的黄铜矿的氧化反应通过两种途径完成——黄铜矿直接氧化以及黄铜矿先分解为磁黄铁矿然后再氧化. 其他有些研究者^[1,3] 认为先形成斑铜矿然后再转化为磁铁矿. Razouk 等^[8] 认为在 673 K 以下首先形成铜蓝, 然后再氧化成氧化物和硫酸盐, 当温度再进一步升高时, 由于 CuO 和 Fe₂(SO)₄ 的相互作用而生成 CuSO₄. 当温度升到 873 K 以上时, CuSO₄ 和 Fe₂(SO)₄ 都将

收稿日期: 2003-09-16. 基金项目: 云南省自然科学基金项目(项目编号: 2002E0024M).

第一作者简介: 蔡超君(1978~), 女, 硕士研究生. 主要研究方向: 微波冶金. E-mail: cai_chj_student@sina.com.

分解,最后在 1 173 K 以上生成的氧化物将反应生成铜蓝。另外也有一些研究者对这个过程的基本动力学作过一些相关研究。例如, Bumazhnov 和 Lenchev 曾使用粒度在 50~ 250 μm 的颗粒进行过研究, 他们认为这个过程受形核长大的动力学模型所控制; 而 Agarwal 和 Gupta^[9] 则用收缩核模型描述这个过程的动力学控制模型。本文则在他们研究的基础上, 对含 Cu23%、Fe30%、S31% 的硫化铜精矿进行了研究, 得出了与前者所不同的结论。

1 实验

1.1 实验原料

本研究使用的硫化矿来自于某冶炼厂的硫化铜精矿。它的主要化学成分见表 1。根据表 1 可以看出, 硫化铜精矿主要由 Cu、Fe、S 三者组成, 占 84%, 同时还含有少量的其他杂质。由图

2 中 A 的 X- 射线衍射证实, 精矿中的主要矿物为黄铜矿 (CuFeS₂), 硫铁矿 (FeS₂) 等。实验时矿样粒度为 8.4×10^{-5} m 以下。

1.2 实验设备

硫化铜精矿焙烧实验分别在国产 ZRY- 2P 型差热差重分析仪和硅碳棒管式加热炉中进行。

1.3 实验方法

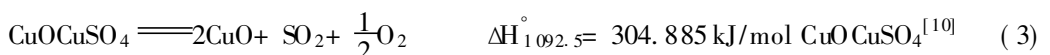
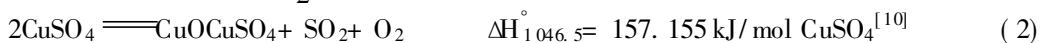
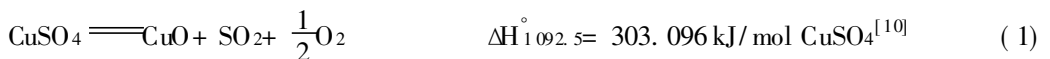
取 13.99 mg 铜精矿进行差热差重实验, 升温速率为 15 K/min。同时分别再取 5 g 物料按照大约 15 K/min 的升温速率在硅碳棒管式炉中加热到 873 K 和 1 073 K。管式炉的不锈钢管一端通入空气, 另一端则与装有一定量碘液的容器相连, 用以对 SO₂ 进行定量回收。最后将其产物送去 X- 衍射分析。

2 结果

硫化铜精矿氧化焙烧的差热差重曲线, 如图 1 所示。从图中我们可以看到它的重量变化经历了两个过程: 在 656~ 881 K 间是一个增重过程, 在 881~ 1 101 K 间是一个急剧失重过程。在增重过程出现较强的放热峰; 在失重过程则出现较弱的吸热谷。

从图 2 中 B 的 X- 衍射结果

知道, 当温度为 1 073 K 时, 反应产物主要为 CuO 和 Fe₂O₃, 表明在增重过程中生成的硫酸铜在高温下分解成 CuO, 故在失重过程主要为 CuSO₄ 的分解, 其反应可以分别表示为:



以上反应均为吸热反应, 因吸收的热量比增重过程放出的热量小, 故在 DTA 曲线上出现了较弱的吸热谷。

3 讨论

3.1 速率方程

根据非等温动力学理论, 线性升温条件下的气固相反应动力学方程为^[11]:

表 1 硫化铜精矿的质量组成 (%)

Tab. 1 The components of copper sulfide concentrate

Cu	Fe	S	SiO ₂	As	Bi	CaO
23	31	30	2	0.008	0.024	0.1

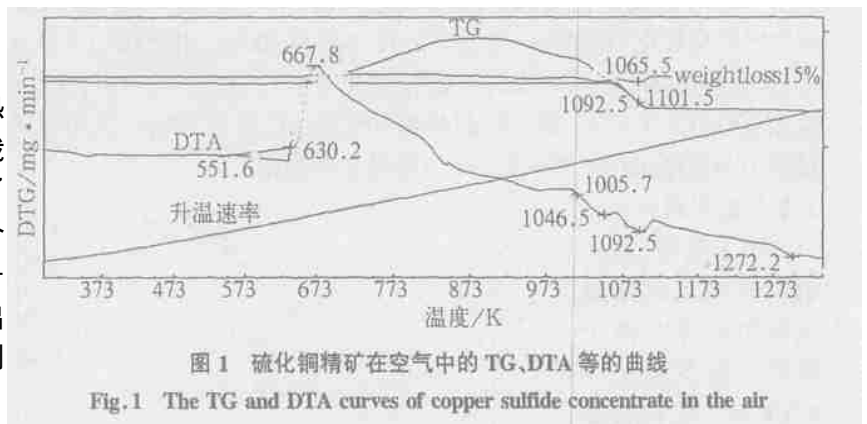
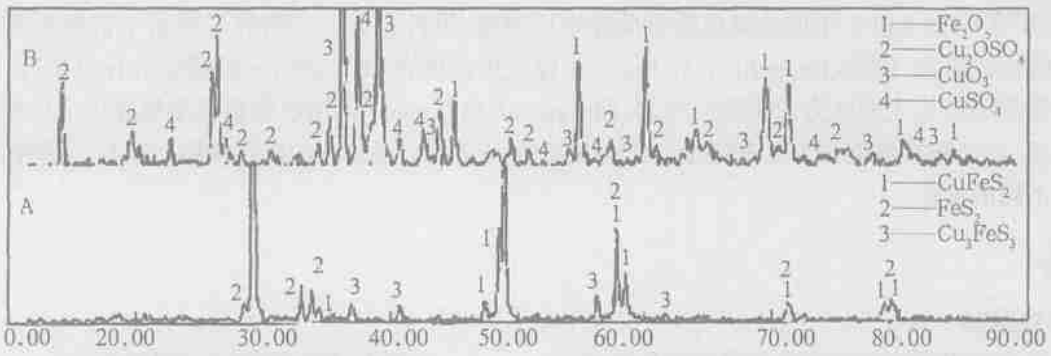


图 1 硫化铜精矿在空气中的 TG、DTA 等的曲线

Fig. 1 The TG and DTA curves of copper sulfide concentrate in the air



A:原来的未经处理的铜精矿 X 射线衍射图; B:1 073 K 时的铜精矿焙烧产物 X 射线衍射图

图2 铜精矿在不同条件下的 X 射线衍射图

Fig.2 The X diffraction curves of copper concentrate under different conditions

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \tag{4}$$

式中, α —温度 T 时的反应转化率; $f(\alpha)$ —反应的动力学机制函数; A —表观频率因子 (s^{-1}); E —表观活化能 (kJ/mol); T —反应温度 (K); β —线性升温速度 (K/s).

采用 Doyle 近似计算^[12], 上式可表示为:

$$\ln F\alpha = \ln \frac{AE}{R\beta} - 5.3305 - 1.052 \frac{E}{RT} \tag{5}$$

式中 $F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$. 由上式可知, $\ln F(\alpha)$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图应是一条直线.

其中转化率是根据差热重图计算出来的. 在第一阶段的增重过程, 我们把热重曲线中的最高峰认为是硫化物已完全转化为硫酸盐, 即此时的转化率为 100%, 由此我们可以在此热重曲线的增重段上取无数个点, 从而得出每个点所对应的转化率. 在第二阶段的失重过程中, 我们将热重曲线的最低点认为是硫酸盐完全分解时的状态, 即此时的分解百分数已达到了 100%. 采用前述同样的方法, 我们可以得到在失重过程中与温度相对应的一系列的分解转化率数据.

3.2 反应机理分析

图 1 表明, 硫化铜精矿的氧化焙烧过程可以分为两个阶段. 当在 656 ~ 881 K 时, 硫化物被氧化成硫酸盐, 样品表现为增重; 当 881 ~ 1101 K 时, 硫酸盐会发生分解, 样品表现为失重. 图 3 和图 4 分别为硫化铜精矿在增重和失重阶段转化率与温度的关系^[12].

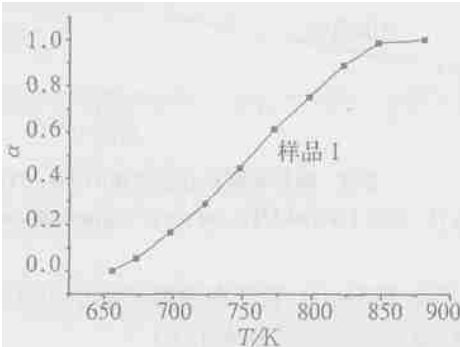


图3 铜精矿的增重过程 α -T 图

Fig.3 The α -T curve of copper sulfide concentrate's weightadding process

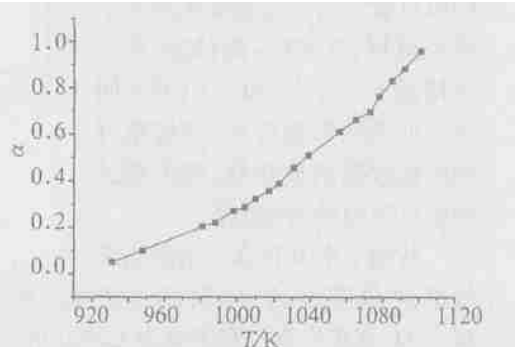


图4 精矿的失重过程 α -T 图

Fig.4 The α -T curve of copper sulfide concentrate's weightlessness process

根据实验结果, 我们推出如下反应机理:

- (1) 初生硫酸铜及氧化铁的形成: ①氧向硫化铜精矿反应界面的传递及氧分子的化学吸附; ②吸附的氧与硫化铜精矿发生化学反应; ③生成的 SO_2 气体离开反应界面向外扩散.
- (2) 硫酸铜的分解: ①硫酸铜的热分解化学反应; ②分解的气体产物向外扩散.

在硫酸铜及氧化铁的形成过程中, 由于所生成的产物的摩尔体积小于反应物的摩尔体积, 因而产物层相对反应核而言是多孔的. 所以我们推测反应速率的限制步骤为界面化学反应.

同理, 在硫酸铜的分解过程中所生成的产物的摩尔体积也小于反应物的摩尔体积, 因而我们也认为分解过程的速率限制环节也为界面化学反应。

当化学反应成为反应过程的控制性环节时, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ 或 $F(\alpha) = \frac{1}{1 - \alpha} - 1^{(13)}$, 故:

$$\ln F(\alpha) = \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha} - 1\right) = \ln\frac{AE}{R\beta} - 5.3305 - 1.052\frac{E}{RT} \quad (6)$$

代入转化率数据于(6) 式, 将 $\ln F(\alpha)$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 如下所示。

由图 5 和 6, 我们可以看出图中各点基本上都在一条直线上, 由此证明了化学反应是这个过程的控制性环节。从而根据图 5 我们算得在增重过程中的反应表观活化能为

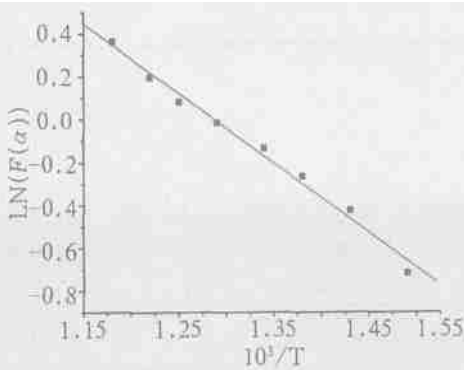


图 5 由化学反应模型处理的铜精矿的增重数据
Fig.5 The weightadding data of copper concentrate treated by chemical reaction mode

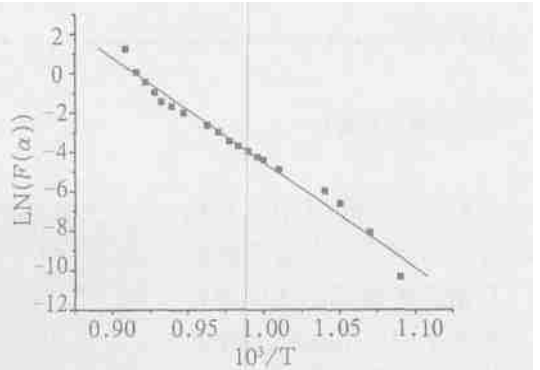


图 6 由化学反应模型所处理的铜精矿的失重数据
Fig.6 The weightlessness data of copperconcentrate treated by chemical reaction model

159.5 kJ/mol, 表观频率因子 $A = 1.41 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, 非等温动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = 5.644 \times 10^9 \cdot e^{-\frac{159.505}{RT}} \cdot (1 - \alpha)^2 \quad (7)$$

根据图 6 我们算得失重过程中的反应表观活化能为 242.2 kJ/mol, 表观频率因子 $A = 1.52 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, 非等温动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = 6.064 \times 10^{10} \cdot e^{-\frac{242.194}{RT}} \cdot (1 - \alpha)^2 \quad (8)$$

4 结论

(1) 在 656~ 881 K 时, 硫化铜精矿被氧化成硫酸铜和赤铁矿, 样品表现为增重; 当 881~ 1101 K 时, 硫酸盐会发生分解, 样品表现为失重;

(2) 硫化铜精矿的氧化过程和硫酸盐的分解过程均为界面化学反应控制, 其表观活化能分别为 159.5 kJ/mol 和 242.2 kJ/mol, 频率因子分别为 $1.41 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 和 $1.52 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$;

(3) 硫化铜精矿氧化的最终产物为 CuO 和 Fe₂O₃。

参考文献:

[1] Margulis E V, Ponomarev V D. Chemistry of the oxidation of bornite[J]. J. Zh. Prikl. Khim., 1962, 35:970.
 [2] Bumazhnov FT, Lenchev A. Sulfatizing roasting of cobalt sulfide[J]. J. Metallurgiya (Sofia), 1972, 8:32.
 [3] Lenchev A. Chemistry of thermal conversion of chalcopyrite to bornite[J]. J. Rudy Met. Niezlaz, 1976, 21:334.
 [4] Maurel C. Types of transformations of metal sulfides obtained by hydrothermal means[J]. J. Bull. Soc. Franc. Min. Crist, 1964, 87:337.
 [5] Yazawa A. Trends of technology in nonferrous pyrometallurgy[J]. J. Met. Trans. B, 1979, 10B:307.
 [6] Rosenqvist T. Gas equilibriums for the reduction of magnetite and commercial iron ore pellets with carbon monoxide at 700~900°C[J]. J. Met. Trans. B, 1978, 9B:337.
 [7] Leung L S. Overall kinetics of roasting of chalcopyrite[J]. J. Met. Trans. B, 1975, 6B:341.
 [8] Razouk R I, Kolta G A, Mikhail R Sh. Roasting of Cu sulfides (II) natural Cu sulfides[J]. J. Appl. Chem. (London),

1965. 15.

- [9] Agarwal G S, Gupta S K. Oxidation kinetic study of chalcopyrite concentrate in a fluidized bed reactor[J]. J. Chem. Era., 1976, 12: 108.
- [10] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 冶金工业出版社, 2002.
- [11] 沈兴. 差热差重分析与非等温固相反应动力学[M]. 冶金工业出版社, 1995.
- [12] 宋宁. 黄铜矿硫化焙烧相变反应动力学研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2002, 27(2).
- [13] 陈镜鸿, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 科学出版社, 1985.

(上接第18页)

达到定位预测的目的. 模糊综合评判模型在会泽麒麟厂铅锌矿深部隐伏矿定位预测中的应用表明, 预期的结果与工程验证相吻合. 因此, 通过高异常确定找矿靶区是充分可信的.

参考文献:

- [1] 刘承主. 中国数学地质进展[M]. 北京: 地质出版社, 1994. 3~4.
- [2] 於崇文. 数学地质的方法与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980. 2~3.
- [3] 许强, 黄润秋. 基于神经网络理论的工程地质数据处理与量化分析方法初探[J]. 地质灾害, 1995, 6(2): 18~20.
- [4] 胡继才, 万福钧等. 应用模糊数学[M]. 武汉: 武汉测绘科技大学出版社, 1998. 45~52.
- [5] 韩润生, 李元. 会泽麒麟厂铅锌矿床找矿预测研究(校企合作资助项目)[R], 2001.

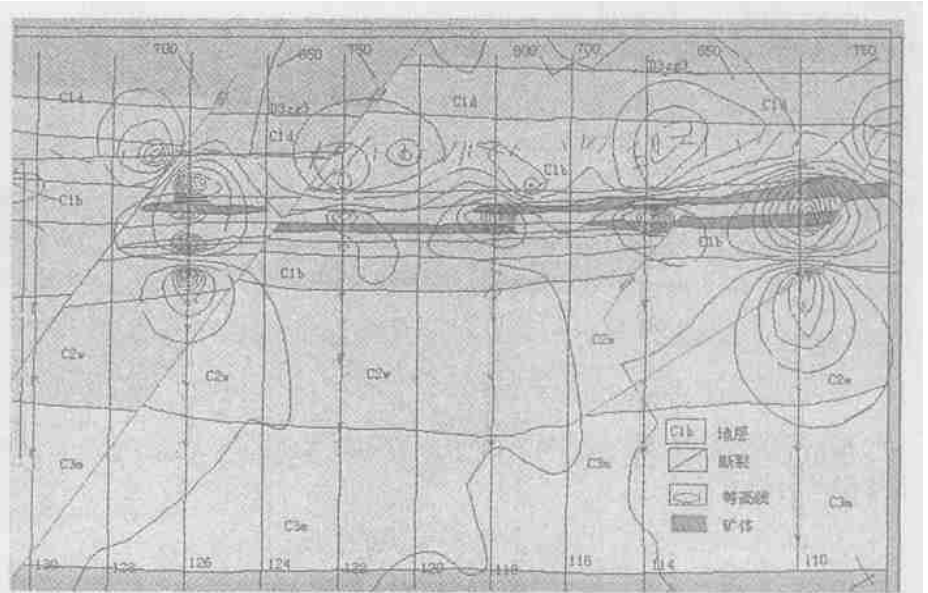


图3 会泽麒麟厂铅锌矿深部1571中段图异常预测与实际比较图
Fig.3 Comparing map of forecast and actual of 1571 middle segment
in Huize Qiling Factory Pb-Zn mine deep part