

氧化銅硫酸化焙燒动力学的研究

(二)

中国科学院化工冶金研究所

1959 年 11 月

氧化銅硫酸化焙燒動力學的研究

II. 焙燒反應生成硫酸銅過程的動力學

摘 要

氧化銅硫酸化焙燒只有在較高的溫度及大量的 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 生成後，反應才開始生成 CuSO_4 。 CuSO_4 的生成速度最初很快，以 $f_c = k_e t$ 進行，嗣後，當 CuSO_4 生成量約有 30% 時，生成的 CuSO_4 形成一硬殼，阻礙氣體向內擴散，反應速度為固相擴散所控制。

在樣品中加入 SiO_2 填料時，生成的 CuSO_4 仍構成一堅硬外殼，阻礙氣體擴散。

在未形成硬殼之前，當 $p_{\text{O}_2} > 0.05$ 大氣壓時，生成 CuSO_4 速度 $R_{\text{Av}} = \frac{k_1 \cdot p_{\text{SO}_2}}{1 + k_2 \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} + k_3 \cdot p_{\text{SO}_2}}$ 。
當氣相中 $p_{\text{O}_2} < 0.05$ 大氣壓時，速度隨 p_{O_2} 降低而降低。

當樣品的孔隙度較低時，實驗證明生成硫酸銅非常困難。

一、導 言

第 I 部份探討了由氧化銅硫酸化焙燒生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 的動力學問題。當焙燒的溫度升高及延長反應時間，最終的產物是 CuSO_4 。

實驗設備、操作及分析方法已在第一部份中敘述。

二、實驗結果

設反應後樣品中 Cu 存在為 CuO 的分數 $f_A = \frac{W_A}{W_0}$

反應後樣品中 Cu 存在為 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 的分數 $f_B = \frac{W_B}{W_0}$

反應後樣品中 Cu 存在為 CuSO_4 的分數 $f_C = \frac{W_C}{W_0}$

實驗表明，由 CuO 生成 CuSO_4 的歷程中，若 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 的生成速度非常快，即反應控制因數為 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 生成 CuSO_4 的速度，而樣品中存在的 CuO 及 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 均可以看作未反應前的物料則生成 CuSO_4 的瞬間反應速度可表示如下：

$$R_i = \frac{dw_c}{(w_A + w_B)dt} = \frac{df_c}{(f_A + f_B)dt} = \frac{df_c}{(1 - f_c)dt} \quad (1)$$

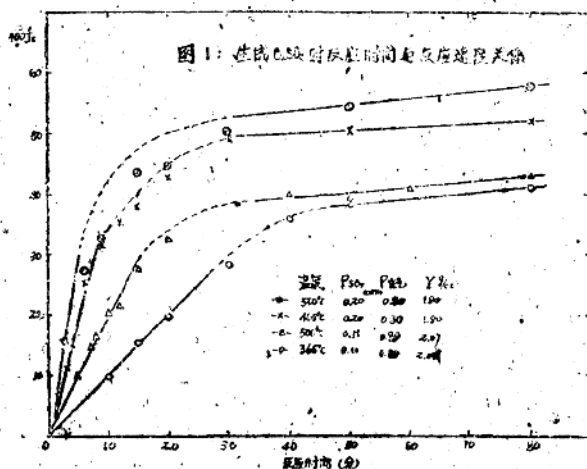
平均反應速度：

$$R_{\text{Av}} = \frac{1}{t} \int_0^t R_i dt = -\frac{1}{t} \ln(1 - f_c) \quad (2)$$

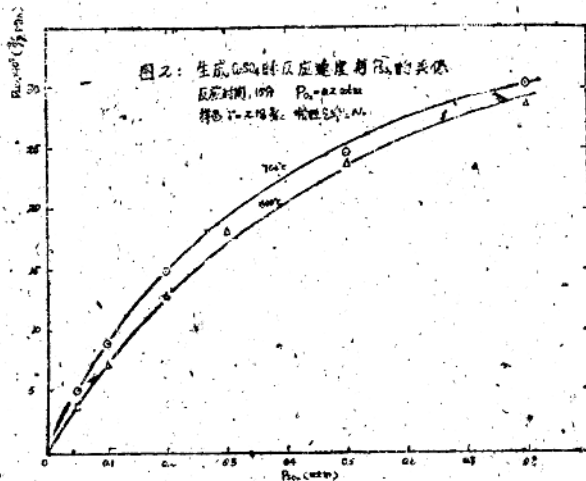
生成 CuSO_4 的實驗結果如下。

1. 反應時間與反應速度的關係：圖 1 表示 CuSO_4 生成量 f_c 與時間 t 的關係。當 $t = 0$

时,显然没有 CuSO_4 存在,即 $f_c = 0$ 。最初反应生成 CuSO_4 速度较快,沿 $f_c = k_c$ 进行,或 $\frac{df_c}{dt} = k_c$ 。随后, CuSO_4 生成量增加,反应速度缓慢而过到另一区域,即 $\frac{df_c}{dt} = k'$ 。此时,由于形成的 CuSO_4 硬壳已成为控制因素,所以反应进行极慢。由化学反应控制已转变到固相扩散控制区。有 SiO_2 填料的实验与上述结果一致,只不过绝对速度较快些。



2. SO_2 分压对反应速度的影响: 图2, 3表示 p_{SO_2} 对反应速度的影响。反应最初随 p_{SO_2} 的增加而增加较快, 俟后就缓慢下来。由 $1/p_{\text{SO}_2}$ 与 $1/R_{\text{VA}}$ 的线性关系表明在沒有硬壳生成前似有吸附特性。

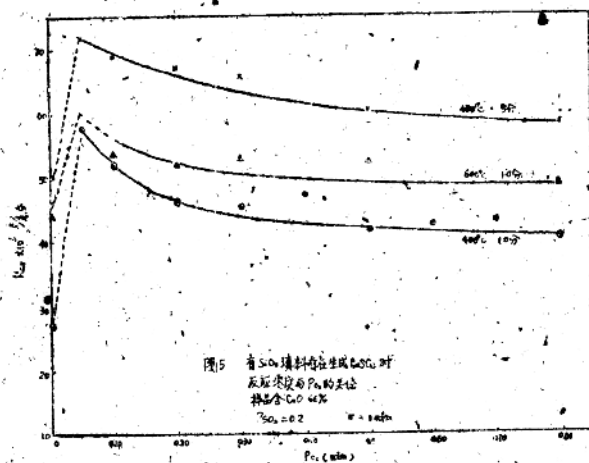
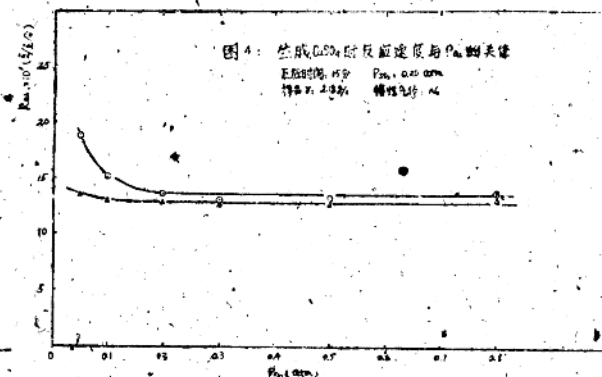
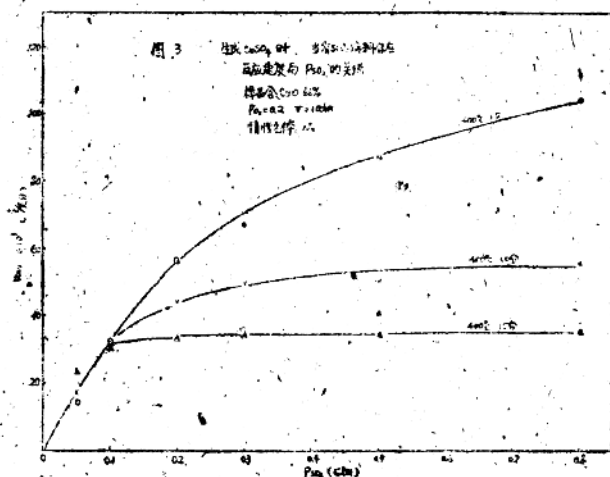


反应速度与 p_{SO_2} 关系表达如下:

$$R_{\text{VA}} = \frac{k_1 \cdot p_{\text{SO}_2}}{1 + k_2 \cdot p_{\text{SO}_2}} \quad (3)$$

上述关系式表明反应与 SO_2 的吸附或表面反应有密切关系。

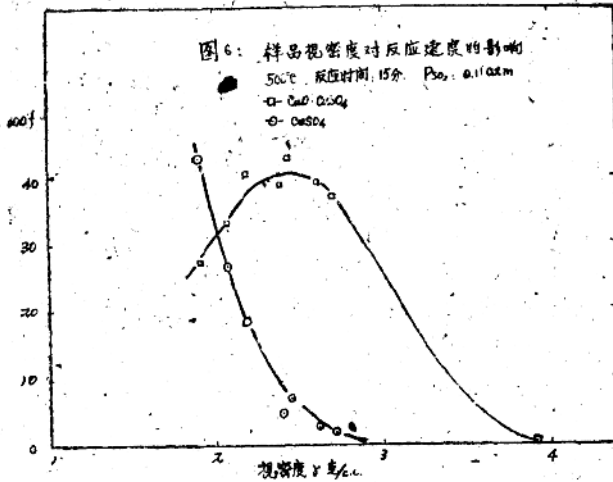
3. O_2 分压对反应速度的影响: 图 4, 5 表示气相中的 p_{O_2} 由 0.05 变化到 0.8 大气压时, 反应速度随 p_{O_2} 增加而下降, 当 p_{O_2} 由零增加到 0.05 atm 时, 反应速度增加, O_2 对生成 $CuSO_4$ 的不利影响与对生成 $CuO \cdot CuSO_4$ 的不利影响相似, 即 O_2 被活性表面的吸附排挤了其他



反应步骤的顺利进行, 当 $p_{O_2} > 0.05 \text{ atm}$ 时其关系式如下:

$$\frac{1}{R_{av}} = k_1 + k_2 \sqrt{p_{O_2}} \quad (4)$$

4. 样品视密度对反应速度的影响: 由于生成大量的 CuSO_4 后, 样品变得特别坚硬, 可推想反应速度与样品视密度有密切关系。图 6 及表 1 表示在 500°C 时用 $P_{SO_2} = 0.11$:



$P_{\text{空气}} = 0.89$ 大气压与不同视密度样品反应 15 分钟后的实验结果。 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 生成较易, 而 CuSO_4 生成量随 γ 增大而下降极快。事实上, CuO 真实密度为 $6.4 \sim 6.45$, 但当视密度大于 2.7 时, CuSO_4 生成已非常困难; 虽然在此视密度下样品的空隙度仍有 57% 左右。表 1 的数据说明比表面积对反应速度影响不大。

表 1 样品视密度与反应速度的关系

$T = 500^\circ\text{C}$, $P_{SO_2} = 0.11 \text{ atm}$, $P_{\text{空气}} = 0.89 \text{ atm}$ 反应时间: 15 分钟

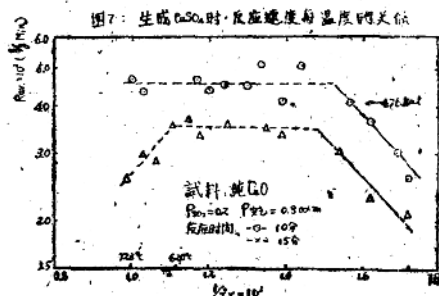
颗粒直径×高度 $\phi \text{mm} \times \text{mm}$	几何体积 mm^3	平均重量 mg	视密度 mg/mm^3	表面积 mm^2	比表面 mm^2/mg	$100 f_c$	$100 f_b$	$100 f_s$
$\phi 3 \times 2.9$	20.2	51.7	2.38	41.5	0.80	4.93	39.0	56.0
$\phi 3 \times 1.35$	10.6	24.7	2.66	26.8	1.085	2.78	39.3	58.0
$\phi 5 \times 3$	55.0	133.7	2.43	86.3	0.646	6.90	42.8	50.3
$\phi 3 \times 3$	21.2	46.3	2.18	42.3	0.915	18.20	40.5	41.3
$\phi 3 \times 1.75$	12.35	25.1	2.07	30.6	1.22	26.8	33.2	40.6
$\phi 3 \times 1.65$	11.65	22.2	1.90	29.6	1.03	43.0	27.4	29.6
$\phi 3 \times 1.5$	10.6	26.4	2.70	29.2	1.14	1.90	3.70	94.4
$\phi 0.7 \times 2^*$	0.77	3.0	3.90	5.17	1.72	0.35	0.4	99.2

* 丝状 CuO ; G. R.; 民丰德国出品。

图 6 中, $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 的曲线出现波峰, 这是因为 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 是 CuO 变成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 的中间产物的缘故。

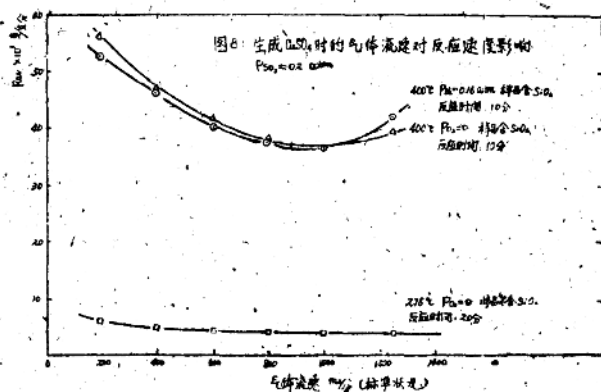
5. 温度对反应速度的影响: 图 7 表示温度对反应速度的影响。在较低温度时, 反应速度随温度增高而增加, 然后趋于一常数。采用不同视密度的情况下 ($\gamma = 2.18$ 及 1.90),

所求得的似活化能是一样的。 f_c 趋于常数乃是 CuSO_4 硬壳阻碍了气体的扩散, 此时 f_c 还在 30% 以上, 因此温度影响极小。再升高温度时, 则因 CuSO_4 热分解成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 而似降低了反应速度。



有 SiO_2 填料的样品 (一为 CuO 占 52%; 一为占 66%) 温度效应实验是在较低的 p_{SO_2} (0.05 atm) 及较短的时间内 (5 分钟) 进行的。目的是在于生成的 f_c 小些, 以求得在硬壳生成前的温度效应。由实验数据求得纯 CuO 样品反应的似活化能为 4.76 Kcal/gmol; 有 SiO_2 填料时为 5.1 ~ 6.7 Kcal/g. mol。

6. 空间速度对反应速度的影响: 图 8 表示变更空间速度对反应速度的影响。当反应速度较低时, 热效应较小, 所需气体扩散到固体表面的量甚少, 所以此时空速对反应速度影响较小 (图中的 275°C 曲线)。当反应速度较快时, 空间速度低, 则反应热量甚大而不易及时散发, 致使表面反应温度与指示的气体温度相差甚大。另一方面, 由于反应需用的气体量多, 加大空速会降低气相扩散阻力, 反应亦会加快。所以图 8 中曲线表明随空速增加而迅速降低, 然后又慢慢升高, 这与生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 的情况一样。



7. 气相中 SO_3 的含量对反应速度的影响: 为了证明前面所拟的假定, 即反应的控制因素为 SO_2 与 O_2 作用生成 SO_3 的反应, 而不是 SO_3 与 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 作用的反应。为此进行了 SO_3 与样品反应实验的比较。实验时, 将含有 20% SO_2 的空气通过 SO_2 转化床, 转化时用钒触媒并混有硅胶。转化温度为 460~475°C, 经分析得知约 85% SO_2 转化为 SO_3 , 将转化后的气体通入反应器与 CuO 样品作用实验结果见表 2。实验表明, 当气相中有 SO_3 存在时, 其反应速度较仅有 SO_2 存在时快得多 (同样的条件下, 仅 SO_2 存在时不生成 CuSO_4 。

而仅生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ (见表 3)。这表明, 通入含有 SO_3 的气体反应的速度控制因数已与含有 SO_2 同 CuO 作用反应时完全不同。估计, 所求得的速度为 SO_3 与 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 作用的速度, 而这个反应速度是比较快的。

表 2 通入含有混合气体时实验结果

气体流速 1000 毫升/分 温度 275°C $p_{\text{SO}_2} = 0.03$ 大气压 $p_{\text{SO}_3} = 0.17$ 大气压
 $p_{\text{空气}} = 0.8$ 大气压 样品特性: $\gamma = 2.3 \text{ g/cc}$, 52% CuO , 43% SiO_2

时 间 (分)	100 f_c	100 f_b	100 f_a
5	27.10	46.50	26.40
6	30.20	43.40	26.40
10	33.50	39.10	22.10
15	41.70	39.20	19.10
20	45.10	37.70	17.20
25	46.00	38.50	15.50
40	49.40	35.80	14.80

表 3 通入不含 SO_3 混合气体时实验结果

气体速度 1000 毫升/分 温度 275°C $p_{\text{SO}_2} = 0.2$ 大气压 $p_{\text{空气}} = 0.8$ 大气压
 样品特性: $\gamma = 2.3 \text{ g/cc}$ 52% CuO ; 43% SiO_2

时 间 (分)	100 f_c	100 f_b	100 f_a
5	0	11.75	88.25
8	0	14.00	86.00
10	0	16.49	83.57
15	0	22.20	77.80
20	0	29.60	70.40
30	0	40.20	59.80

三、实验结果的讨论

在氧化性气氛下, CuO 与 SO_2 作用时, 先生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, 再生成 CuSO_4 。生成 CuSO_4 的速度控制因素为由 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 转化为 CuSO_4 的反应。生成 CuSO_4 的最初速度很快, 以下式进行。

$$\frac{df_c}{dt} = k \cdot \text{或} \quad R_{Av} = -\frac{1}{t} \ln(1 - k_f) \quad (5)$$

由于 CuSO_4 的逐渐增加而构成了极坚硬的外壳, 致使气体在 CuSO_4 层的扩散受到阻碍, 反应以极慢的速度 $\frac{df_c}{dt} = k' (k' \ll k)$ 进行。这种转变表明, 速度控制因素已由化学反应控制转移到气体通过固体层的扩散控制。在所实验的情况下, 虽在样品中加入约 50% 的 SiO_2 , 仍不能避免 CuSO_4 硬壳的形成。

物相显微观察的结果表明, 所生成的外壳是位于样品的外面, 而非处在未作用的 CuO 与 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 的界面上。

图 9 系生成 CuSO_4 后样品的边缘部份。图象说明结构是緻密的, 图 10 系生成 CuSO_4

后样品的中心部份。图系说明结构是松散的(即大量的 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 存在)。物相观察和 X 光分析结果一致。

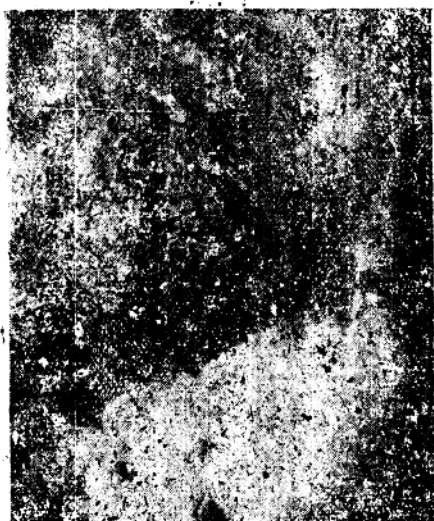


图 9

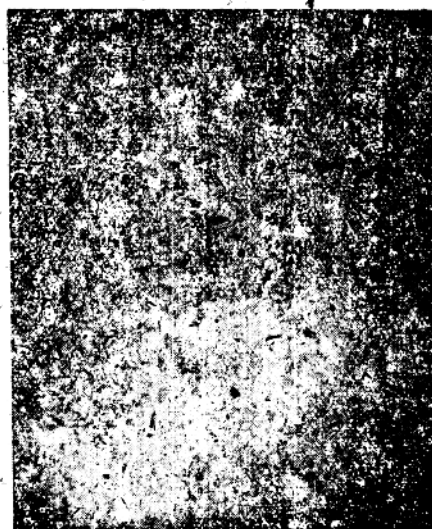
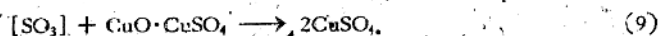
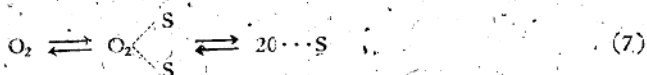


图 10

硬壳生成主要是由于 CuSO_4 的比重较小(约为 CuO 的一半), 体积较大, 致使样品中原有孔隙完全被 CuSO_4 的微粒所堵塞。显然, 当样品的视密度大时, 生成的 CuSO_4 无处扩张, 致使反应难于进行。

当有氧气存在时, 生成 CuSO_4 的机理推测为 SO_2 及 O_2 在 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 表面上被吸附而生成 SO_3 , SO_3 再与 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 作用而生成 CuSO_4 , 即:



过程的反应速度可以下式表示而与上面的假设不完全符合。

$$R_{AV} = \frac{k_1 \cdot p_{\text{SO}_2}}{1 + k_2 \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} + k_3 p_{\text{SO}_2}} \quad (10)$$

由式(10)当 p_{SO_2} 或 p_{O_2} 一定时可推导出式(3)及(4)。

氧气在表面上极易吸附, 占据了活性点, 故对反应不利。当 $p_{\text{O}_2} < 0.05 \text{ atm.}$ 时, 则因 O_2 缺乏而使反应变慢。此时, 反应速度已不适用式(10), 因为在表面上的 SO_2 与 O_2 作用估计为速度控制因数, 则反应可能应由式(11)来表达。

$$R_{AV} = \frac{k_1 \cdot p_{\text{SO}_2} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{(1 + k_2 \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} + k_3 p_{\text{SO}_2})^2} \quad (11)$$

但尚无足够的证据予以证明上式的可靠性。

当 CuSO_4 生成量 $f_c > 30\%$ 左右, 样品外围的 CuSO_4 硬壳对气体扩散的阻力很大, 过程的速度为固相层中的气体扩散控制。

四、結 論

只有在較高的温度及已有大量的 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 生成后, CuSO_4 才能生成。最初速度 $f_c = k_i t$ 进行。 CuSO_4 生成量在 30% 之后, 构成一坚硬的 CuSO_4 硬壳, 气体扩散控制了过程, 虽在样品中加入 $50\% \text{SiO}_2$ 仍不能避免硬壳之生成。

生成硬壳后, 反应以 $f_c = k'_i t$ 进行, 惟反应速度极慢。当采用 SO_3 气体而非 SO_2 及 O_2 的混合气时, 反应速度加快甚多, 估计此时过程的速度控制因数已与仅有 SO_2 气时不同。

硫酸化焙烧用于生产时, 因矿石中常含有氧化铁, 而氧化铁为 SO_2 轉化成 SO_3 的良好触媒, 估计生成 CuSO_4 的速度应較快。

应用硫酸化焙烧处理低品位矿石时, 因无生成 CuSO_4 硬壳的可能, 故其反应速度应較处理精矿时为高。

当处理铜精矿时, 适当降低反应温度, 使焙烧的产品为 CuSO_4 及 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 的混合物, 然后再以稀酸溶液进行浸取, 应較全部焙烧成 CuSO_4 后用水浸取更为适宜。

符 号

W_0 氧化铜样品中铜的重量 克

W_A 反应后样品中剩余 CuO 含铜的重量 克

W_B 反应后样品中生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 含铜的重量 克

W_C 反应后样品中生成 CuSO_4 含铜的重量 克

f_A 反应后样品中剩余 CuO 所含铜占全铜的分数 $= \frac{W_A}{W_0}$

f_B 反应后样品中生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 所含铜占全铜的分数 $= \frac{W_B}{W_0}$

f_C 反应后样品中生成 CuSO_4 所含铜占全铜的分数 $= \frac{W_C}{W_0}$

k_i 重量百分数表示的瞬間反应速度克/克·分

k_{AV} 重量百分数表示的时间平均反应速度克/克·分

p_{SO_2} SO_2 的分压 atm.

p_{O_2} O_2 分压 atm.

γ 视密度 克/毫升

t 时间 分

$a, b, k_1, k_2, k'_1, k'_2 \dots$ 常数

参 考 文 献

- [1] Аветилян, X. K.: 炼铜学, 冀春霖等譯, 高等教育出版社(1955).
- [2] Kellogg, H. H.: J. of Metals, 8, 1105 (1956).
- [3] Ashcraft, E. A.: Trans. Electrochem Soc. 63, 22 (1933).
- [4] Stephens, F. M.: Chem. Eng. Progress 49, 455 (1953).
- [5] Позин, М. Е., Гинзбург, А. М. и Пецковский, В. В.: Ж. П. Х. 27, 273, 376 (1954).

- [6] Peretti, E. A.: *Diss. Faraday Soc.* 4, 174 (1948).
- [7] Ротляйн, А. Л. и Дроздов, Б. В.: *Ж. общ. хим.* 19, 1843 (1949).
- [8] Thornhill, P. G. & Pidgeon, L. M.: *J. of Metals*, 9, 989 (1957).
- [9] Mellor, J. W.: *A Comprehensive Treatise on Inorganic & Theoretical Chemistry* III, 136 (1923).
- [10] Ong, J. N., Wadsworth M. E. & Fossell, W. M.: *J. of Metals*, 8, 257 (1956).
- [11] Печковский, В. В.: *Ж. П. Х.* 30, 825, 1579 (1957); *C. A.* 51, 12782c (1957).
- [12] Длев, Н. П. и Керякин, Ю. В.: *Ж. П. Х.* 11, 7, 1389 (1938); 12, 655 (1939).
- [13] Песин, Я. М. и Щабашова, М. А.: *Ж. П. Х.* 23, 460 (1950).
- [14] Kurin, N. P.: *Izvest Tomskogo Ind. Inst.* 60, No. 3, 79—129 (1940); *C. A.* 37, 2145i (1943).
- [15] McCabe, C. L. & Morgan, J. A.: *Trans., A. I. M. E.* 206, *J. of Metals*, 8, 800A (1956).
- [16] Krsto Sazafara & Bogo Dobovisek: *Rudarski zbornik*, 4, 193—210 (1956); *C. A.* 51, 7982 (1957).
- [17] Cannon, J. K. & Denbigh, K. G.: *Chem. Eng. Sci.* 6, No. 4, 145 (1957).