

氧化銅硫酸化焙燒动力学的研究

(一)

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

I. 焙燒反應生成鹽基性硫酸銅過程的動力學

摘 要

在不同的溫度及氣相組成條件下，曾對 CuO 硫酸化焙燒生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 過程的動力學進行了研究。

焙燒反應生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 的數量 $F_b = a + b_f$ ， F_b 為生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 的分數， a 及 b 為常數， f 為反應時間。

焙燒反應生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 的平均反應速度， $R_{AV} = \frac{k_1 \cdot P_{\text{SO}_2}}{1 + k_2 \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}} + k_3 P_{\text{SO}_2}}$ ；吸附後的 SO_2

與 CuO 之間的化學作用為反應過程的控制因素。當沒有 O_2 存在時，反應速度反而較快。

當用純 CuO 作焙燒樣品時，生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 反應的似活化能為 6.9 千卡/克分子；當樣品中有 SiO_2 存在時，似活化能為 19 千卡/克分子。

一、導 言

焙燒是將原礦或精礦置於一定的溫度和氣氛條件下，發生物理及化學變化，以使礦中的有用金屬便於熔煉或浸取。

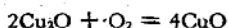
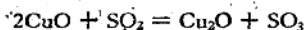
有色金屬礦物的硫酸化焙燒，系將金屬礦物成為水溶性的硫酸鹽便於以後浸取，這種生產方法很早就用於冶金過程。近十餘年來，由於流態化技術的迅速發展，在溫度易於控制、氣相成分均勻、高的生產強度等方面的優越性充分顯示之下，硫酸化沸騰焙燒技術就愈來愈廣泛地應用在冶金領域中。

由金屬的氧化物焙燒成硫酸鹽，必須依據著一定的熱力學條件^[1]。Kellogg^[2]曾以不同礦物成分而計算出生成 MeSO_4 所必須的熱力學條件。Ashcraft^[3]曾探討由礦物變成水溶性 CuSO_4 時最理想的操作條件；Stephens^[4]等人曾在流態化床進行礦物的硫酸化焙燒。這些作者及其他研究工作者們^[5]都指出，在硫酸化焙燒時，溫度及硫酸鹽的物化特性是個極重要的問題。焙燒產物為硫酸銅時，隨著硫酸銅的增加，焙燒樣品的多孔性及松散性就逐漸消失，而形成了堅硬的外殼^[6]。當生成了孔隙少的外殼時，氣固兩相間的反應速度則主要取決於透過外殼層的擴散速度^[7]。Thornhill^[8]等人依據自己的工作經驗曾指出，在一定的情况下，內反應面新生固相的膨脹亦可引起外表面的破裂，而使氣固兩相間的反應得以順利進行。

涉及到氧化銅硫酸化焙燒動力學時，以前，還沒有集中地、全面地研究過，而僅是從屬性地涉及到這個問題的某些方面。Briegleb^[9]等人曾發覺並注意到， CuO 在 SO_2 與 O_2 作用生成 SO_3 時，有催化作用。Keppeler^[9]發現在 450°C 時， CuO 與 SO_2 作用生成 CuSO_4 ， $3\text{CuO} + \text{SO}_2 = \text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O}$ 。硫酸鹽生成的速度，與 SO_2 — O_2 — SO_3 系統中的 SO_3 含量緊密有關^[10]。在氧化性氣氛下，金屬氧化物與 SO_2 作用方面、硫化物焙燒方面，蘇聯的學者

們^[5,11,12]曾做了一系列的工作,并得出許多重要的結論。Песну^[13]曾研究过在水及 CuSO_4 水溶液的介质內,悬浮态的粉末状 CuO 与含 SO_2 空气作用而形成 CuSO_4 过程的动力学。生成 CuSO_4 及其他硫酸盐的研究成果表明,在反应过程中催化起到极大的作用。

在反应的机理方面, Kurin^[14] 研究了以氧化鉄——氧化銅作 SO_2 氧化的混合触媒时,指出有如下反应:



步骤 1 是氧化速度的控制因素,因为 SO_2 被吸附而复盖在触媒的表面上,占据了反应的活性区域。McCabe^[15]、Cazafura^[16] 等人研究 Cu_2S 硫酸化焙烧的机理时指出: Cu_2S 与 O_2 作用先生成 Cu_2O 及 SO_2 , 所生成的 SO_2 透过多孔性的 Cu_2O 层朝外扩散。这时, SO_2 、 SO_3 、 O_2 与 Cu_2O 反应而生成 CuSO_4 , 嗣后, CuSO_4 分解而生成 SO_3 (或 SO_2 及 O_2) 和 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 。

我国拥有大量的氧化銅矿及含銅的鉄矿资源。应用硫酸化焙烧使其成为水溶性的硫酸銅是处理这些矿石的一个可能途径,本研究工作的目的就是为此而创造条件。

二、实验部分

实验方法 为了便于处理数据,实验采用微分反应器。实验时,将粉末状 CuO 压制成不同空隙度及大小的颗粒放于一托盘上,然后将托盘置入能控制温度的焙烧炉中,不同成分的气体通过焙烧炉与样品作用后逸出,由于样品量极少,因此气体组成通过焙烧炉后几不改变。焙烧后的样品进行化学方法的物相分析,从而得知反应速度。个别的样品曾进行了 X 光分析及显微镜的观察,以验证实验的結論。

实验流程:

焙烧采用 O_2 、 N_2 及 SO_2 的混合气体。压缩氮气由针形控制閥到 CO_2 淨制塔及干燥塔,用固体 NaOH 除 CO_2 ; 用 CaCl_2 及硅胶作干燥剂。经过干燥后的气体流入除 O_2 炉中,以除去稍量的 O_2 气,嗣后进入一玻璃冷却器。除 O_2 炉系用黑鉄管做成的,炉內放置处理过的活性較高的銅絲,正常操作炉温为 450°C 。冷却到室温后的 N_2 气,经过毛细管流量计再进入气体混合預热炉。混合預热炉是用不銹鋼管做成的,炉內填充玻璃球,一般操作温度在 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 左右。

O_2 气系統除不經除 O_2 炉及冷却器之外,其余与 N_2 一样而进入混合預热炉。

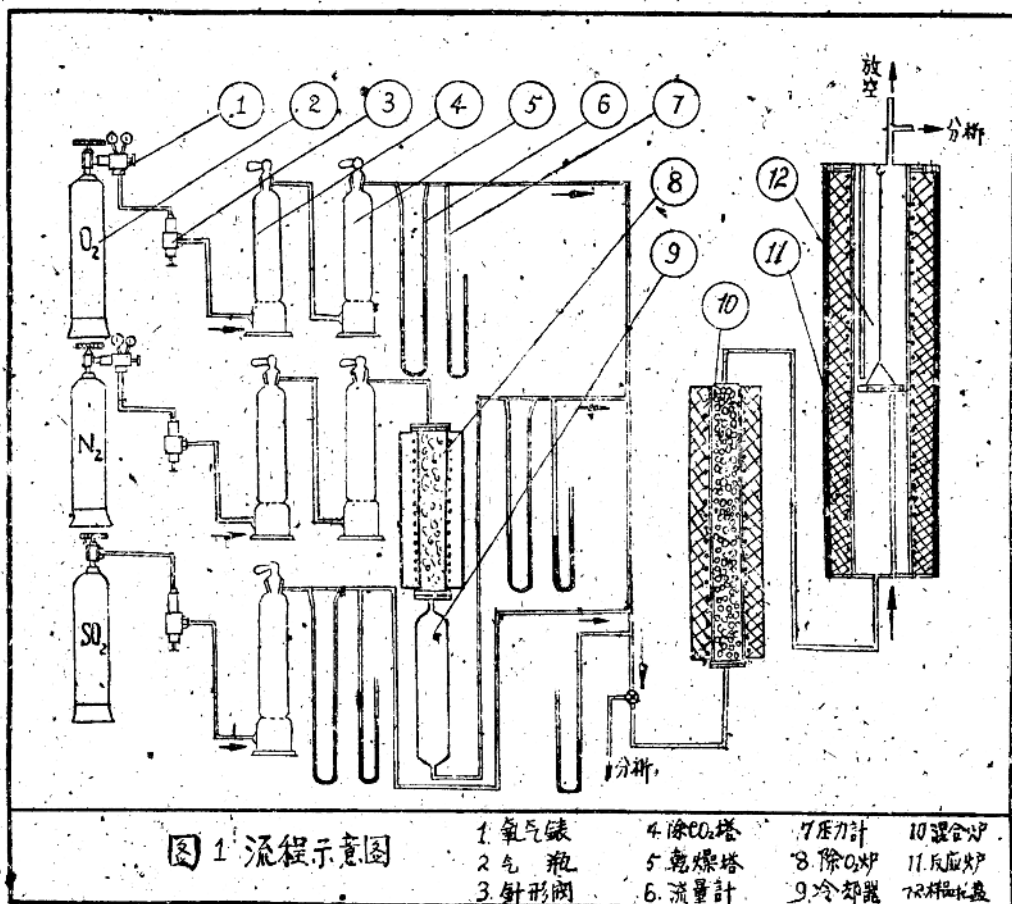
SO_2 气系統除干燥剂为浓硫酸之外,其他与 O_2 系統一样而进入混合預热炉。

在混合預热炉中, N_2 、 O_2 及 SO_2 得到充分混合和适当加热后再通入焙烧炉中。由炉底通入而朝上流动的混合气体,在炉子中心处与置于托盘上的样品发生反应。嗣后,废气进入气体分析系統及毒气柜。实验流程见图 1。

焙烧炉系用直径为 2 吋不銹鋼管制成。炉身經传动装置而可上下移动,以便装卸样品。炉子分三段加热,以保持整个炉身温度的均匀。温度系自动控制。

样品托盘是用鍍铬网做成,篩孔为 200 网目。托盘用銅絲悬挂在炉頂法兰盘的中心,使焙烧样品恰处在炉子的中央。

全部实验是在常压下进行。实验时,先把焙烧炉加热到所需要温度。用一定成分的 O_2 - N_2 混合气通过焙烧炉,进行排气工作,使炉中的 N_2 、 O_2 比例符合实验需要。嗣后扭动三通活塞,气流导向排空处。此时即将 SO_2 控制閥打开,調配好混合气体成分。同时,把



样品置于托盘中(每次用10粒),托盘挂好后,尽快地升起炉身(约10秒钟),扭动活塞,使混合气通入焙烧炉,并记取反应时间,紧接着进行反应炉的密封工作。反应完毕后,关闭SO₂阀门,此时,O₂及N₂混合气仍继续流动以排除含SO₂的混合气。稍停片刻即迅速地使炉身下降,取出样品,进行分析。

实验样品: 所用CuO系G. R. 粉末状。微粒最大的直径为36 μ , 最小为1.5 μ , 一般地处于3~9 μ 之间。把粉末状的CuO置于呈型机中,压制成圆柱形的焙烧样品。颗粒的大小及空隙度可以调剂。

一部分实验曾加入SiO₂惰性填料,把SiO₂放在电动的玛瑙研钵里,研磨成细粉。用水把CuO及SiO₂细粉和成泥浆,经长期搅拌使其均匀混合,把混和好的浆状物烘干,粉碎而压制成圆柱形的颗粒。

个别实验曾采用丝状的CuO作焙烧样品。

实验分析方法: 焙烧后的样品进行化学分析。样品先经过研碎(否则溶解困难),再在电磁玻璃搅拌器中用热水溶解,不溶性残渣过滤后,加入稀盐酸,使其溶解。所得的两种溶液皆分别测定Cu⁺⁺及SO₄⁻,定铜用碘量法及光电比色法;定SO₄⁻用联苯胺法。水溶液

部分訛作 CuSO_4 及少量 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, 酸溶液部分訛作 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 及 CuO ; 由分析結果可計算出三種成分的相對含量。

氣體中的 SO_2 及 O_2 分析儀器是奧氏分析器, 平衡罐中儲放水銀, 吸收劑為焦性沒食子酸及鹼液。

三、實驗結果

實驗系將樣品放於反應爐中與一定成分的氣體作用。由於氣體通過反應器成分幾不改變, 故反應器對氣相組成為微分反應器。但根據實驗後樣品分析求出的反應速度, 是全部反應時間內的平均速度。

假定反應前樣品內含銅量為 W_0 ; 反應後剩下的 CuO 含銅量為 W_A ; 生成的 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 內含銅量為 W_B ; 則

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

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

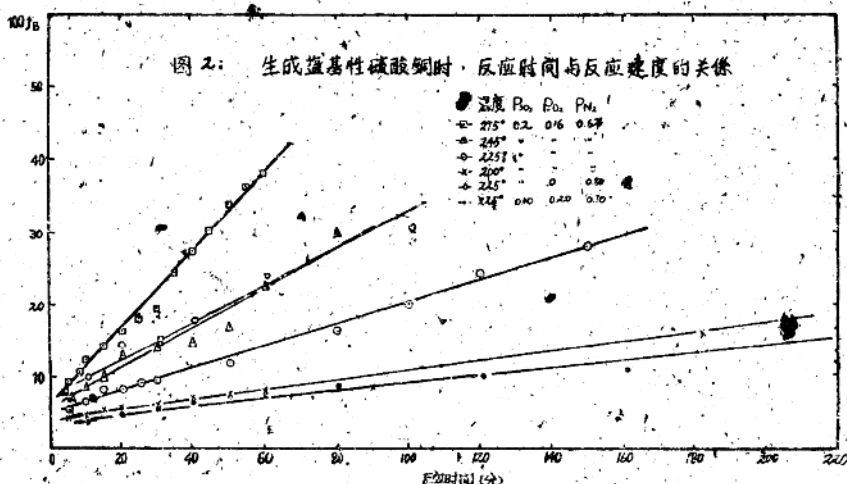
硫酸化焙燒時, 由 CuO 先生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ (化學分析、顯微鏡物相觀察及 X 光分析皆證實) 其瞬間反應速度, 以單位重量的反應速度表示 $\left(\frac{\text{克銅}}{\text{克銅} \cdot \text{分}} \right)$

$$R_t = -\frac{dW_A}{W_A \cdot dt} = -\frac{df_A}{f_A \cdot dt} = \frac{df_B}{(1-f_B) \cdot dt} = -\frac{d \ln(1-f_B)}{dt} \quad (1)$$

平均反應速度系自 $f_B = 0$ 到 $f_B = f$ 時瞬間反應速度的時間平均值。

$$R_{av} = \frac{1}{t} \int_0^t R_t \cdot dt = \frac{1}{t} \int_0^{f_B} \frac{df_B}{(1-f_B)} = -\frac{1}{t} \ln(1-f_B) \quad (2)$$

1. 反應時間對反應速度的影響: 圖 2 表示 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 生成量與時間的關係。全部實驗在空間速度為 1000 毫升/分的情況下進行的, 在沒有氧氣存在的情況下, 反應仍能進



行。

由所得的实验数据而外推到反应时间为零时的情况,可以推论,开始反应的速度是很快,即以很快速度先生成稍量的 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, 然后再以较慢的速度继续进行。这种现象的原因可能是由于氧化铜颗粒的边缘上,有稍量的粉末,呈疏松状态存在而易于反应。这种现象在前人类似的工作中也曾发现过^[17]。

反应进行情况可以下式表示:

$$f_B = a + bt \quad (3)$$

式中 f_B ——时间为 t 时生成的 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 中含 Cu 量占全部 Cu 量的分数。

a ——外推到时间 $t=0$ 时反应已生成的 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 中含铜量占全部 Cu 量的分数。

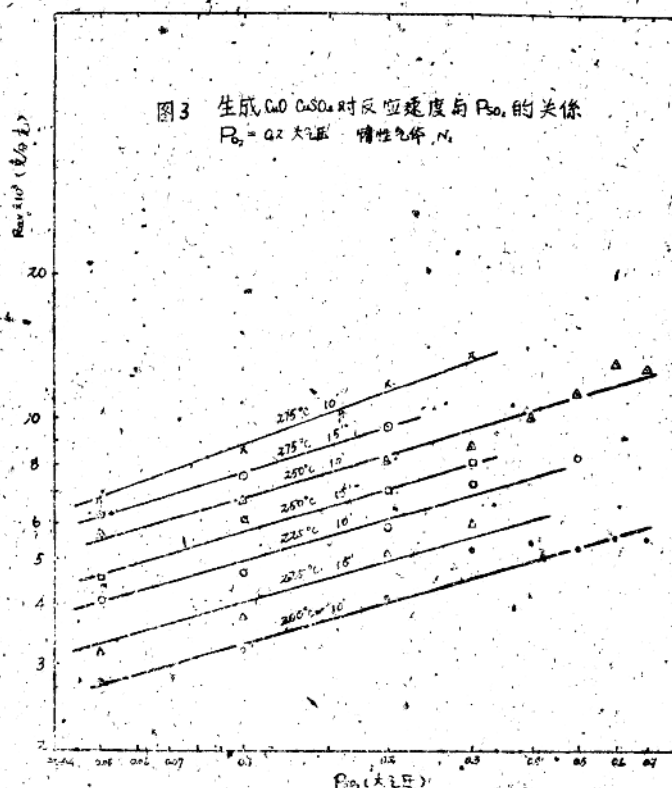
b ——直线的斜率,即 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 生成的速度。

由式(3)而推得

$$R_{AV} = -\frac{1}{t} \ln[(1-a) - bt] \quad (4)$$

许多的资料表明, a, b 与温度、气相组成及颗粒特性等因数有关。式(4)表明 R_{AV} 随反应时间的增加而降低。

2. SO_2 分压对反应速度的影响:图3表示变更 SO_2 的分压时对反应速度的效应。它意味着增加 SO_2 的分压时,反应速度最初增加较快,以后就缓慢下来。图3表明,当反应时



間長于 10 分鐘后, 反应速度与 p_{SO_2} 的关系可近似表示如下:

$$R_{AV} = k' \cdot p_{SO_2}^{0.3} \quad (5)$$

当反应时间短时, p_{SO_2} 的影响远较上式为大, 这是由于 f_B 较小, p_{SO_2} 对最初反应常数“a”影响较大。此时反应速度可用 $R_{AV} = k' \cdot p_{SO_2}^n$ 表示; 而 $n > 0.3$ 。

当把许多数据校正到相同的 f_B 而比较 p_{SO_2} 对 R_{AV} 的影响时, 发现存有明显的吸附特性。图 4 表示反应速度亦可用下式来表达:

$$R_{AV} = \frac{k'' \cdot p_{SO_2}}{1 + k''' \cdot p_{SO_2}} \quad (6)$$

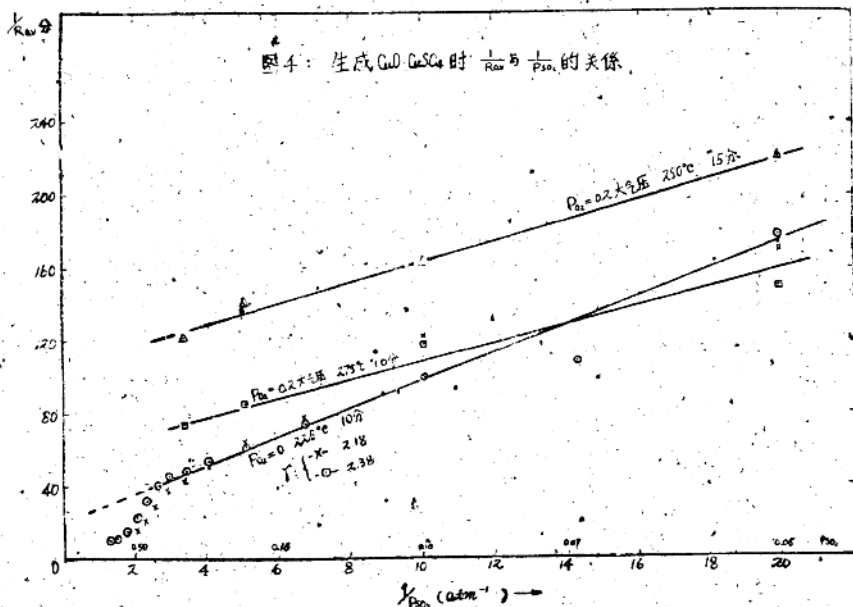


图 4: 生成 $CuO \cdot CuSO_4$ 时 $\frac{1}{R_{AV}}$ 与 $\frac{1}{p_{SO_2}}$ 的关系

图 4 及未列入的实验结果表明, 当反应时间短、 SO_2 分压较高时, 反应速度较式 6 表示为高; 没有氧气存在时则差别更大, 这估计由于反应速度过快, 因热效应而致反应区温度较气相所指示的为高, 这种现象在气固相反应中常见^{[10][8]}。

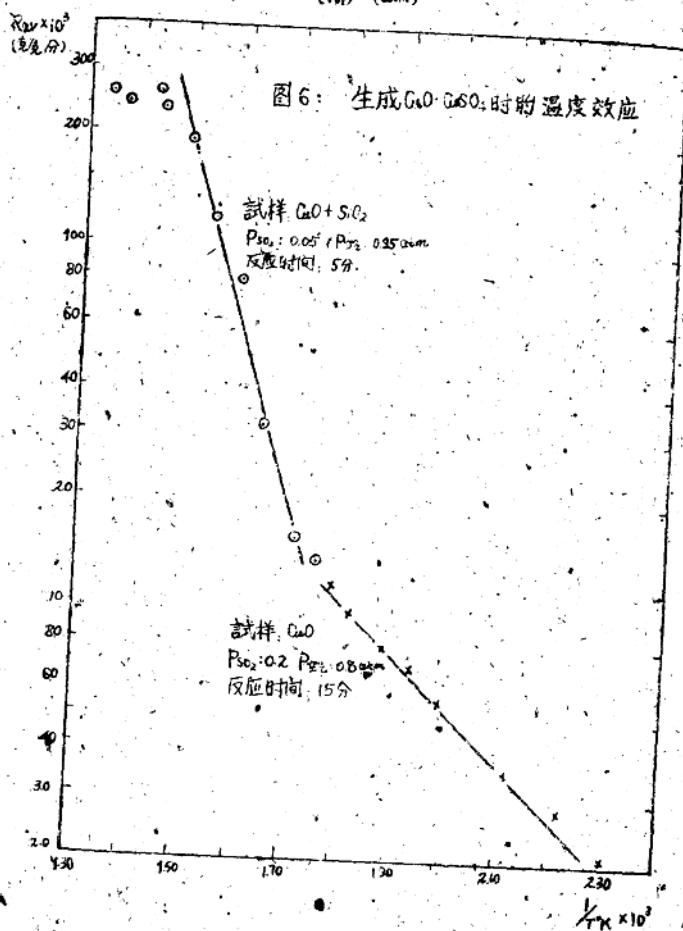
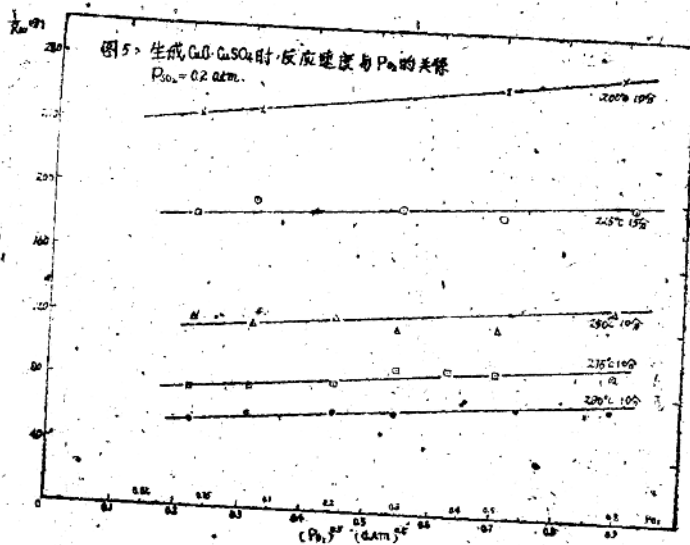
3. O_2 分压对反应的影响: 图 5 表示变更 O_2 的分压对反应速度的影响。

由图 5 直线的斜率可看出, 氧分压的变化对反应影响不大。但是, 当气相中没有 O_2 时, (即 $p_{O_2} = 0$ 时) 反应的速度特别快; 有 O_2 存在时, 反应速度剧烈下降, 然后再逐渐下降。(当反应继续进行, 到一定程度后, O_2 的存在将是有利的; 并将是过程的控制因数。因为没有 O_2 存在, CuO 与 SO_2 作用转化成 $CuO \cdot CuSO_4$ 的最高限度仅为 50%)。

图 5 表示当 $p_{O_2} > 0.05$ 大气压时; 当反应时间、温度及 p_{SO_2} 保持不变时, 反应速度可表示如下:

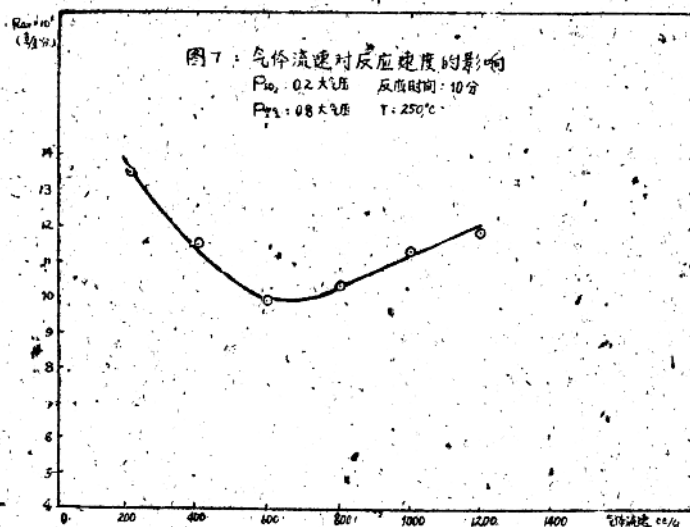
$$\frac{1}{R_{AV}} = k_a + k_b \cdot \sqrt{p_{O_2}} \quad (7)$$

当在 $p_{O_2} = 0$ 时 (不论其他变数如何), 反应速度比式 10 所表示为高。这估计由于 SO_2 极易被活性表面所吸附, 而没有 O_2 的排挤, 因而反应剧烈以致反应区温度升高所致。



4. 温度对反应速度影响: $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 开始生成的温度是不固定的, 它随气相条件及样品的特性而转移。图 6 表示温度对速度的影响, 其关系服从 Arrhenius 公式, 由直线的斜率可求得反应似活化能约为 6.9 千卡/克分子。

5. 气体流速对反应速度的影响: 气流速度对反应速度的影响表示于图 7。当流速由 200 毫升增加到 600 毫升/分时, 反应速度剧烈地下降, 然后再随气流速度加大而慢慢增加。这表明反应的热效应是重要问题。当流速较低时, 由于放热反应, 热量不易散发而使样品温度升高, 反应速度增加。当流速逐渐增加, 热量易于散发, 而使反应速度下降; 至到一定程度, 由于强烈地降低了气相的扩散阻力亦使反应速度增加。实验范围大部分是在 1000 毫升/分下进行的。由图 7 可知, 当把流速增加到 1200 毫升/分以上时, 反应速度不再增加, 而趋于一常数, 即气相扩散阻力已接近于零。



6. 在样品中加添 SiO_2 惰性填料对反应速度的影响: 为了更接近于实际情况, 曾在粉末状的 CuO 中加入粉末状的 SiO_2 , 使其均匀混合后, 再在成型机中压制成颗粒作为试料 (其中 CuO 占重量 52%)。

实验资料表明, 反应进行的情况仍可用式 (3) $y = a + bt$ 来表达; 唯有“a”的数值较没有 SiO_2 时小些。显然, 这种现象可能是松散的样品外表面不全是 CuO 微粒的缘故。有 SiO_2 存在时, 过程反应速度较快些, 这可能是当没有填料时, 反应的部分阻力在于固相内的扩散所致。温度效应的实验资料表明, 当有惰性填料存在时, 反应似活化能增至 19.0 / 克分子。关于 SO_2 分压及 O_2 分压的效应仍与无惰性填料时一致。

四、实验结果的讨论

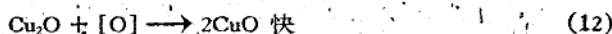
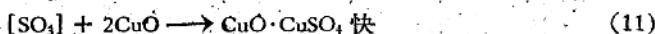
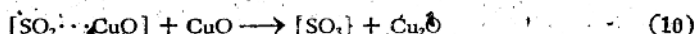
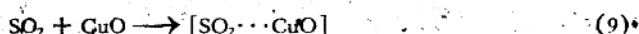
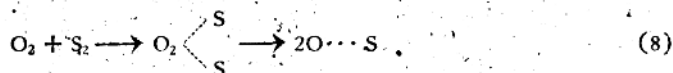
由实验结果可以论证: CuO 硫酸化焙烧生成 CuSO_4 的过程首先是生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 。

物相显微观察的结果充分地说明了反应的历程及反应动力学的特性。生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 时, 由于 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 形成粗大的晶粒, 使得样品成松散状态, 致反应能继续进行, 即形成的 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 外壳层并不影响反应动力学的特性, 固相内的扩散不是控制因数。

焙烧后样品的X光分析表明有大量的 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 及 Cu_2O 存在。(当焙烧时气相中不含氧气)

反应机理可假定如下,依据 O_2 存在对反应不利这一事实,可推论 O_2 易于被吸附在表面活性点上而阻挠了反应的进行。由式7可推论氧分子吸附后在表面双活性点上解离为原子状态。与 O_2 吸附同时,吸附在 CuO 表面上的 SO_2 与邻近的活性点反应而生成 SO_3 及 Cu_2O 。新生成的 SO_3 能很快地与 CuO 反应生成 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, 当有 O_2 存在时,所生成的 Cu_2O 也很快地重新氧化成 CuO 。

由化学分析,物相分析及X光分析,反应的历程可推断如下:



上述历程表明了氧气存在时,占据了活性点,影响了吸附后的 SO_2 在表面上的扩散或空白活性点的存在。

当吸附的 SO_2 在表面上的作用为速度控制因素时(即反应式10速度最慢),反应速度可用下式表示:

$$R_{AV} = \frac{k_1 \cdot p_{\text{SO}_2}}{1 + k_2 \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} + k_3 \cdot p_{\text{SO}_2}} \quad (13)$$

式中 k_1 ——反应速度常数

k_2 ——氧气吸附平衡常数

k_3 ——常数包括反应速度常数及平衡常数

当 p_{SO_2} 或 p_{O_2} 为常数时,则可由式(13)分别推导出式(6)及式(7)。由于实验数据不够多,推导出的式(13)各常数数值精确度不高;但式(13)所表示的各影响因素定性地与实验结果一致。

由于 $f = a + bt$, 所以式(13)中各常数随反应时间而变化,因为这些常数体现着气相成分对式3中常数 a 及常数 b 的影响。常数 a 随 p_{SO_2} 变化显著;常数 b 随温度变化大。当反应时间短时,所得的结果标志着对 a 的影响;反应时间长时,主要地标志着对 b 的影响。

当联合式(5)及(7)时,可得下式:

$$R_{AV} = \frac{k_1 \cdot p_{\text{SO}_2}^2}{1 + k_2 \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}} \quad (14)$$

当反应时间大于10分钟后,则用下式表示

$$R_{AV} = \frac{k_1 \cdot p_{\text{SO}_2}^{0.3}}{1 + k_2 \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = k P_{\text{SO}_2}^{0.3} \quad (15)$$

由图5内推而得 k_1 及 k_2 , 然后将 k_1 及 k_2 代入(15)所计算出来的 k 与实验数值如图

3所示相符(表1及表2)

表1 由图5.推得的反应速度常数 k_1 及 k_2

反应时间(分)	温度(°C)	$k_1 \times 10^3 (\text{分}^{-1}, \text{大气压}^{-0.5})$	$k_2 (\text{大气压}^{-0.5})$
10	200	6.29	0.204
15	225	8.60	0.174
10	250	13.5	0.37
15	250	13.1	0.226
10	275	19.4	0.46
15	275	21.6	0.40

表2 由表1计算 k 与由图3推得的 k 之比较

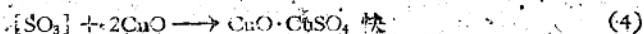
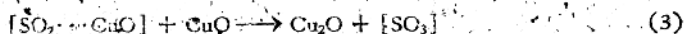
反应时间(分)	温度(°C)	由表1计算所得 $k \times 10^3 (\text{分}^{-1}, \text{大气压}^{-0.5})$	由实验结果图3得到 $k \times 10^3 (\text{分}^{-1}, \text{大气压}^{-0.5})$
10	200	6.29	6.45
10	225	9.6	10.0
10	250	13.5	13.6
10	275	19.4	20.2
15	225	8.6	7.95
15	250	11.9	11.3
15	275	18.3	15.0

由表2比较的结果可知,公式(15)可代表反应速度其可靠性是相当令人满意的,但难给予一定的物理意义。如积累更多的数据而导出公式(13)中的各常数,则其物理意义较大。

由 k_1 及 k_2 与温度的关系而得到 k_1 的活化能为8.34千卡/克分子, k_2 为5.46千卡/克分子。

五、结 论

当CuO与SO₂及空气作用时,生成CuO·CuSO₄反应速度可以下式表示: $f_0 = a + bt$,其反应机理如下:



反应为第三步速度所控制。

当无氧气存在时,生成CuO·CuSO₄的速度较有氧气存在时为快,此时反应后样品中有大量Cu₂O存在,X光分析曾予以证实。当焙烧纯CuO样品时,生成CuO·CuSO₄似活化能为6.9千卡/克分子;当样品中有SiO₂溶性填料存在时,似活化能为19千卡/克分子。