

高炉铝酸钙炉渣浸出过程动力学

佟志芳, 毕诗文, 李慧莉, 杨毅宏

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 研究了高炉铝酸钙炉渣的浸出动力学, 考察了搅拌强度、浸出反应温度、浸出剂初始浓度及炉渣粒度对浸出速率的影响. 结果表明, 浸出过程符合一级反应的收缩未反应核模型, 宏观动力学方程为 $1+2(1-x_B)-3(1-x_B)^2=1.108\exp(-1906/T)t$, 表观活化能为 15.84 kJ/mol, 过程速率为固膜内扩散速率控制. 通过实验数据验证, 表明所得模型能较好地描述炉渣的浸出过程.

关键词: 铝酸钙炉渣; 浸出; 动力学; 活化能

中图分类号: TF821.03

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2005)04-0399-04

1 前言

1987年, 在广西贵县(现贵港市)发现了我国最大的三水铝石型铝土矿. 该铝土矿属高铁、低品位三水铝土矿, 氧化铝和氧化铁含量均不高, 不能用传统的方法生产氧化铝或铁, 但矿石中有益组分总含量却较高, 有用矿物主要为三水铝石、针铁矿、赤铁矿, 三者占矿石的70%~80%, 此外, 尚有钒、镓、铊、镍等金属可综合利用, 因而是一种很有利用价值的矿产资源^[1]. 我国的铝矿资源主要是一水硬铝石型铝土矿, 因此, 发现了储量很大的三水铝石型铝土矿引起了我国铝业界, 尤其是氧化铝界的极大兴趣和关注. 据资料表明^[2-4], 随着电解铝产量的增加, 我国氧化铝的消费量快速增长, 现已探明的用于生产氧化铝的铝土矿资源到 2050 年前后将全部用完, 亟需采取新的提取工艺, 开发新的铝矿石资源, 扩大铝矿石的可用资源范围. 随着我国钢铁工业规模的不断扩大和铁矿山生产的萎缩, 出现了国产铁矿石供求缺口越来越大、进口铁矿石连年大幅度增加的局面. 综合我国铝土矿、铁矿资源的开发利用情况, 广西贵港高铁铝土矿的开发综合利用意义重大.

“烧结-高炉冶炼-提取氧化铝”工艺是较好的高铁铝土矿综合利用方案. 国内外有关的文献报道很少. 近年来, 只有东北大学曾对该工艺做了较为细致、深入的研究^[5], 结果表明该工艺是可行的. 以碳酸钠溶液浸出铝酸钙炉渣中氧化铝是该工艺中最为关键的环节之一, 关于炉渣浸出机理即浸出过程动力学方面的研究却未见报道. 本工作研究了铝酸钙炉渣的浸出动力学, 以便认识和了解浸出过程的行为及速度控制步骤, 并探讨其浸出机理.

2 实验

2.1 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, 炉渣按一定的冷却速度冷却, 在 300℃左右由 2CaO·SiO₂ 从β型向γ型晶型转变, 体积膨胀而自粉碎.

炉渣的粒度由 IAS-4 图像分析仪测定, 结果见表 1. 由粒度分布可知, 炉渣较细, <74 μm 的颗粒达 97% 以上, <45 μm 的颗粒占 85%.

表 1 炉渣粒度组成

Table 1 Size distribution of calcium aluminate slag

Size distribution (μm)	Mass fraction (%)
>100	0.742
88~100	1.038
74~88	1.632
63~74	2.078
53~63	5.192
45~53	4.452
<45	84.866

由于炉渣是自粉碎形成的, 为便于动力学研究, 用筛分的方法分别筛取 45 μm 以下、55~63 和 74~88 μm 粒级范围炉渣进行化学分析, 其主要化学成分见表 2. 由表可知, 由高炉制得的炉渣混合较充分, 各粒级的化学成分与混合粒级的分析结果都比较接近, 可按同一成分处理. 在以后的浸出率计算中, 皆按混合粒级化学成分处理.

表 2 炉渣的化学成分

Table 2 Chemical composition of slag (%)

Component	Admixture granularity	<45 μm	55~63 μm	74~88 μm
Al ₂ O ₃	22.01	22.13	21.94	22.28
SiO ₂	16.47	16.31	16.68	16.50
CaO	52.40	52.58	52.22	52.46

由高炉炼铁生成的铝酸钙炉渣中的钙铝化合物除了 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 外, 还可能生成 $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 此外, 也可能生成 $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ 三元化合物, 如生成 $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (钙斜长石) 和 $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (铝方柱石). 其中, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 最易被碳酸钠溶液分解, 使 Al_2O_3 进入溶液中, 而 $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 在碳酸钠溶液中溶解速度很慢, $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ 的三元化合物则很难溶解, 因此高炉冶炼中要力求避免这类不溶化合物的生成, 使炉渣中的氧化铝以 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 形式存在^[5]. 本实验炉渣物相成分的 X 光衍射分析结果(见图 1)表明, 炉渣主要由 $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ 和 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 组成.

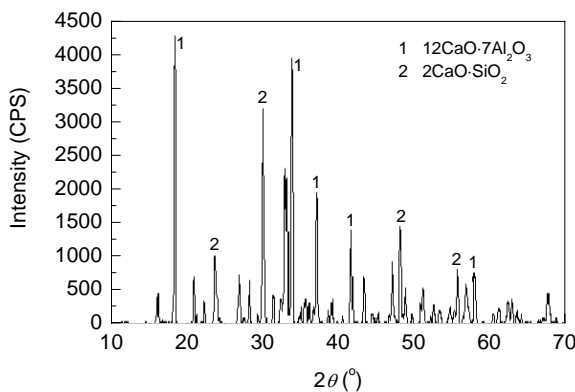


图1 高炉铝酸钙炉渣 X 光衍射物相分析结果
Fig.1 Results of XRD analysis of calcium aluminate slag

浸出液由工业氢氧化钠、氢氧化铝及化学纯纯碱配制而成, 成分为(g/L)^[6]: Na_2O_K 7, Al_2O_3 7, Na_2O_C 60, 80, 100, 120. (Na_2O_K 指铝酸钠溶液中苛性碱, 包括与氧化铝反应生成铝酸钠的 Na_2O 和以 NaOH 形态存在的游离 Na_2O ; Na_2O_C 指以 Na_2CO_3 形态存在的 Na_2O).

2.2 实验过程

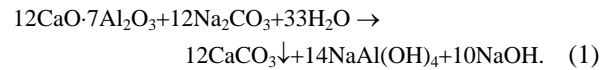
实验在 LB-78 型多孔磁力搅拌器中进行, 用 250 mL 锥形瓶作为浸出容器, 磁力搅拌, 水浴加热. 除粒度对浸出动力学的影响实验外, 其他实验均采用 $-45\ \mu\text{m}$ (平均直径 $14.8\ \mu\text{m}$) 粒级的铝酸钙炉渣. 实验开始时将配好的 Na_2CO_3 溶液 200 mL 倒入锥形瓶, 在水浴中加热至反应温度, 加入 10 g 铝酸钙炉渣开始计时并搅拌, 为防止水分蒸发, 锥形瓶口接有冷凝装置, 待到达指定时间后取样, 迅速进行液固分离, 分析浸出液中 Al_2O_3 含量, 计算 Al_2O_3 的浸出率.

3 结果与讨论

3.1 浸出动力学模型的选择

铝酸钙炉渣中的主要矿物是七铝十二钙

$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_{12}\text{A}_7)$ 和惰性物质 γ 型正硅酸钙 $\gamma\text{--}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2(\gamma\text{--}\text{C}_2\text{S})$. 其中 C_{12}A_7 与碳酸钠溶液的反应是典型的液-固反应, 反应方程式为^[5]



由式(1)可知, C_{12}A_7 与碳酸钠溶液反应有 CaCO_3 固相产物生成. 对浸出前炉渣及氧化铝浸出率为 89.86% 的浸出渣的粒度进行检测, 结果表明, 浸出渣平均直径为 $13.5\ \mu\text{m}$. 可以看出, 炉渣粒径在反应前后变化很小, 炉渣颗粒平均粒径可近似按常数处理. 本实验浸出反应液固比为 20, 由式(1)可以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%, 碳酸钠大大过量, 在浸出过程中可认为浓度近似不变.

由此可知, 该浸出过程动力学模型可以用有固相产物生成的粒径不变的收缩未反应核模型来描述. 收缩未反应核模型按不同控制步骤可分为外扩散控制、固膜扩散控制、表面化学反应控制及化学反应与固膜扩散混合控制^[7]. 炉渣浸出过程的控制步骤符合以上哪种类型, 还需要用实验数据证实.

3.2 搅拌速度对炉渣中氧化铝浸出率的影响

在浸出时间 60 min、反应温度 $85\ ^\circ\text{C}$ 、炉渣粒度 $-45\ \mu\text{m}$ 、液固比 20 及 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. 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 时的 67.98% 提高到 400 r/min 时的 76.51%. 当搅拌速度提高到 400 r/min 以上时, 浸出率未发生明显变化, 800 r/min 时浸出率为 76.73%. 表明此时反应过程已消除外扩散对浸出过程的限制作用. 因此, 实验采用搅拌速度为 500 r/min.

3.3 Na_2O_C 浓度对炉渣中氧化铝浸出率的影响

在浸出温度 $75\ ^\circ\text{C}$ 、液固比 20、炉渣粒度 $-45\ \mu\text{m}$ 、搅拌速度 500 r/min 的条件下, 进行不同 Na_2O_C 浓度的浸出实验. 采用尝试法将实验数据代入不同控制步骤表达式并作动力学关系图, 结果见图 2, 发现内扩散动力学曲线为直线, 且过原点, 表明该浸出过程属内扩散步骤控制类型^[8], 并可表达为

$$k_1 t = 1 + 2(1 - x_B) - 3(1 - x_B)^{2/3}, \quad (2)$$

$$\text{其中} \quad k_1 = 6bD_e M_B C_{Ab}^n / (r_0^2 \rho_B). \quad (3)$$

式中, k_1 为表观速率常数, t 为反应时间, x_B 为炉渣氧化铝浸出率, b 为 12 (即 1 mol 炉渣与 12 mol 碳钠反应), D_e 为扩散系数, M_B 为 C_{12}A_7 分子量, C_{Ab} 为 Na_2O_C 溶液初始浓度, n 为反应级数, r_0 为炉渣初始平均半径 (7.4

μm), ρ_B 为 C₁₂A₇ 比重(2.7 g/cm³).

根据不同浓度下浸出动力学曲线, 可得其相应的表观速率常数 k₁ 值.

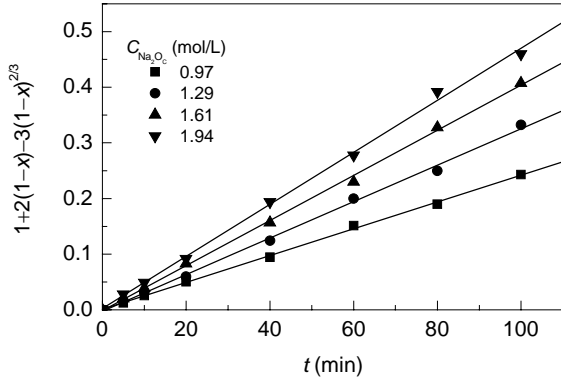


图 2 不同 Na₂O_C 浓度下浸出动力学曲线
Fig.2 Plot of leaching kinetics under different Na₂O_C concentrations

按式(3), 用 logk₁ 对 logC 作图, 如图 3 所示. 经线性回归得到的直线斜率为 0.963, 因此, 炉渣浸出过程的反应级数可视为一级反应.

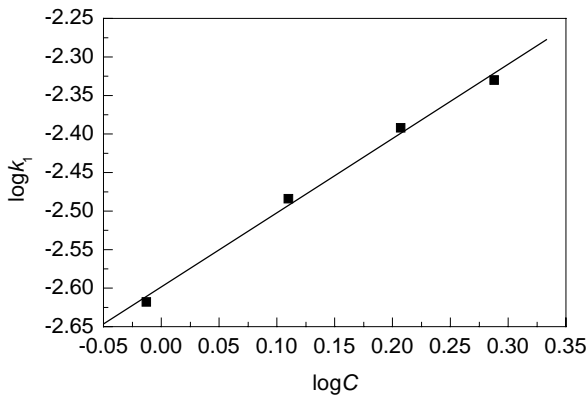


图 3 炉渣浸出的 logk₁-logC 图
Fig.3 The logk₁-logC plot for slag leaching

3.4 温度对炉渣中氧化铝浸出率的影响

在 Na₂O_C 浓度 120 g/L、液固比 20、炉渣粒度 45 μm、搅拌速度 500 r/min 的条件下, 考察了在 55, 65, 75 和 85 °C 等温度下的氧化铝浸出率. 将实验数据代入式(2), 得到 1+2(1-x_B)-3(1-x_B)^{2/3} 与时间 t 的关系, 见图 4.

从图可以看出, 所得图形均为过原点的近似直线, 表明炉渣浸出反应速率受固膜扩散控制. 由图可得不同温度下的 k₁ 值, 再根据式(3)可计算出不同温度下的扩散系数 D_e 值(表 3), 其中, r₀=7.4 μm.

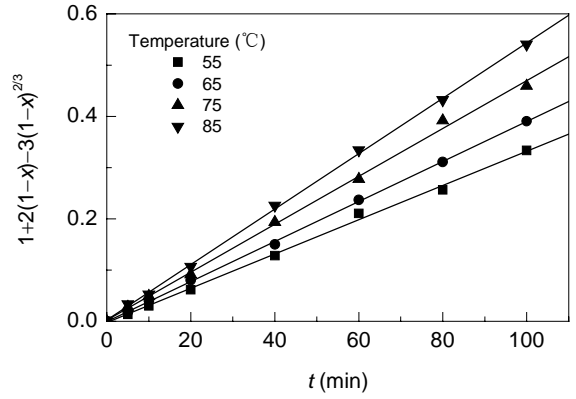


图 4 不同温度下浸出动力学曲线
Fig.4 Plot of leaching kinetics under different temperatures

表 3 不同温度下氧化铝浸出的速率常数

Table 3 Rate constant under different temperatures				
T (K)	328	338	348	358
k ₁ (×10 ⁻³ s ⁻¹)	3.34	3.91	4.68	5.41
D _e (×10 ⁻¹¹ cm ² /s)	2.55	2.99	3.58	4.13

根据阿累尼乌斯(Arrhenius)公式:

$$D_e = D_0 e^{-E_a/RT}, \tag{4}$$

式中 D₀ 为频率因子, E_a 为表观活化能, R 为气体常数, T 为热力学温度. 将表 3 中的 D_e 和 T 值带入式(4), 进行一次回归, 可得 E_a=15.84×10³ J/mol, D₀=8.46×10⁻⁹. 由此可以看出, 表观活化能在典型的内扩散活化能范围内, 进一步证明了炉渣浸出反应速率受固膜扩散控制.

把所得活化能和其他参数代入式(2), 得:

$$1+2(1-x_B)-3(1-x_B)^{2/3}=1.108\exp(-1906/T)t. \tag{5}$$

用 60, 70 °C 下浸出的实验数据对式(5)进行验证, 结果如图 5 所示. 由检验结果看出, 式(5)的计算结果与实验值吻合较好.

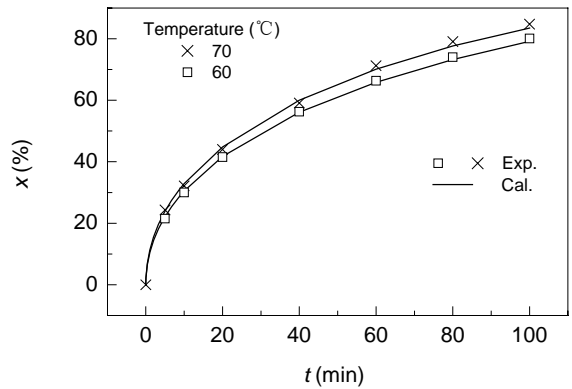


图 5 浸出率与时间的关系
Fig.5 Relationship between leaching rate and time

3.5 粒度对炉渣中氧化铝浸出率的影响

用筛分方法分别筛取 63~74 μm (平均直径 70.34 μm), 55~63 μm (平均直径 59.62 μm)炉渣. 在 75 $^{\circ}\text{C}$ 及 $\text{Na}_2\text{O}_\text{C}$ 溶液浓度 120 g/L、液固比 20、搅拌速度 500 r/min 的条件下进行浸出实验, 将实验数据代入式(2), 得到 $1+2(1-x_\text{B})-3(1-x_\text{B})^{2/3}$ 与时间的关系, 并与-45 μm (平均直径 14.8 μm)炉渣的浸出结果进行对比, 如图6所示. 可以看出, 所得图形皆呈直线. 在相同浸出时间, 粒度越小, 氧化铝浸出率越高. 这是由于在总质量一定的前提下, 粒度越小, 粒数越多, 反应总面积就越大, 浸出速率越快.

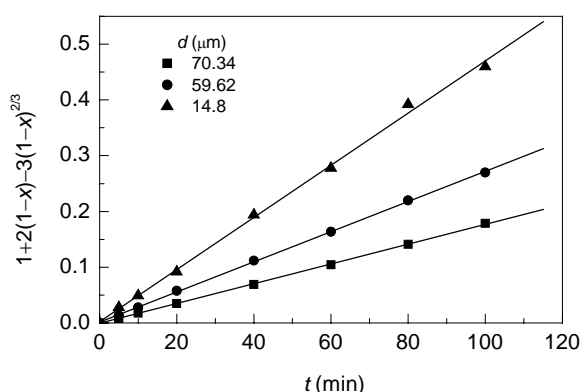


图6 不同粒度下浸出动力学曲线

Fig.6 Plot of leaching kinetics for different particle sizes

4 结论

(1) 对粒度-45 μm 的炉渣, 在浸出过程中, 当搅拌速度提高到 500 r/min 以上时, 可以消除外扩散阻力对浸出过程的影响.

(2) 在 55~85 $^{\circ}\text{C}$ 、浸出液固比 20、搅拌速度 500 r/min 的条件下, -45 μm 炉渣浸出过程较好地符合固膜扩散控制的一级反应的收缩未反应核模型.

(3) 实验获得的浸出反应动力学方程式为 $1+2(1-x_\text{B})-3(1-x_\text{B})^{2/3}=1.108\exp(-1906/T)t$, 活化能为 15.85 kJ/mol. 该模型可较好地说明浸出机理. 经实验验证, 模型能较好地描述实际反应过程.

参考文献:

- [1] 李殿泰, 毕诗文, 段振瀛, 等. 关于广西贵港铝土矿综合利用工艺方案的探讨 [J]. 轻金属, 1992, (9): 6-15.
- [2] 李旺兴, 刘业翔, 尹中林. 中国氧化铝工业面临的机遇和挑战 [A]. 中国有色金属学会. 中国有色金属学会第五届学术年会论文集 [C]. 北京: 中国有色金属学会, 2003. 43-45.
- [3] 司晓悦. 我国铁矿石进口的战略和对策 [J]. 东北大学学报(社会科学版), 2003, 5(5): 355-356.
- [4] 李新创. 对利用两种铁矿资源的思考 [J]. 炼铁, 2004, (2): 25-28.
- [5] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 203-204.
- [6] 毕诗文, 杨毅宏, 李殿泰, 等. 从高炉铝酸钙渣提取氧化铝的研究 [J]. 轻金属, 1992, (6): 10-15.
- [7] 莫鼎成. 冶金动力学 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987. 93.
- [8] Sohn H Y, Wadsworth M E. 提取冶金速率方程 [M]. 郑蒂基, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 35-50.

Leaching Kinetics of Calcium Aluminate Slag

TONG Zhi-fang, BI Shi-wen, LI Hui-li, YANG Yi-hong

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract: Leaching calcium aluminate slag by Na_2CO_3 solution is solid-liquid reaction generating solid product. A study on the leaching kinetics of calcium aluminate slag was carried out. The effects of reaction temperature, concentration of reagents, particle size and agitation rate on the leaching rate were determined. The results show that the leaching process can be modeled with the shrinking core model of the first order reaction. An empirical equation for the leaching kinetics was established as $1+2(1-x_\text{B})-3(1-x_\text{B})^{2/3}=1.108\exp(-1906/T)t$. The apparent activation energy is 15.84 kJ/mol. The leaching rate is controlled by diffusion of reacting reagents in a porous solid product layer. The leaching mechanism is fairly explained by the model. A higher leaching rate of calcium aluminate slag is obtained by higher leaching temperature and/or with smaller particle size.

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