

机械活化过程中粒度对硬锌渣浸铟反应活化能的影响

姚金环¹, 李延伟¹, 黎铨海²

(1. 桂林工学院有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 广西 桂林 541004;

2. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘要:通过确定未活化的硬锌渣、活化后的硬锌渣以及失活条件下的硬锌渣在盐酸体系中的浸铟反应的表现活化能来研究机械活化过程中粒度变细对硬锌渣浸铟反应活化能的影响。结果表明:机械活化可强化硬锌渣中铟的浸出,表现为经搅拌磨活化60min的硬锌渣的浸铟反应的表现活化能比未活化时降低了13.14kJ/mol。在机械活化过程中由粒度变细所引起表现活化能降低了7.28kJ/mol,其余主要是由内部的晶体缺陷等所引起的。

关键词:铟; 机械活化; 粒度; 活化能

中图分类号:TD921 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)05-0044-03

1 引言

机械活化是通过机械力的作用使固体物质的晶体结构及物理化学性质发生改变,使部分机械能转变成物质的内能,导致物质的反应活性性提高的过程。目前,国内外将机械活化用于湿法冶金方面所做的研究工作很多,主要是利用机械活化来强化轻金属矿物、贵金属矿物、稀有金属矿物和重金属硫化矿的浸出^[1-4]。人们在研究中发现,机械活化在强化矿物浸出时会产生如下的机械化学效应^[5-6]:(1)粒度变细,比表面积增加,机械活化是比表面积增大的主要因素;(2)表面热力学状态发生改变,表面自由能变大,导致化学平衡和相平衡的变化,能创造更有利于化学反应的热力学条件;(3)使物质内部晶格变形和缺陷增加,引起各种位错,并出现非晶化现象,使物质的能储量增加、内能增大、反应活性增强;(4)机械活化过程中,在冲击的瞬间,固体物料和研磨体接触处将出现局部的温度升高和压力升高,从而将加快反应速度。那么以上这几种机械力化学效应在机械活化强化矿物浸出效果中各自占有

怎样的比重呢?粒度变细、比表面积增加是否是固体颗粒反应活性提高的主要原因呢?目前,还没有关于这方面的系统研究。本文以搅拌磨强化硬锌渣浸铟反应为例,考察了机械活化过程中粒度变细对硬锌渣浸铟反应的影响。

2 实验

2.1 实验原料

本文所用的物料为含铟硬锌渣。该渣由广西某集团提供,它是粗锌精馏过程中形成的硬锌再经真空蒸馏而得的富铟渣,经破碎后筛析成各种窄粒级物料。本文采用的物料的粒级范围是0.175~0.370mm,其主要化学成分见表1。经过XRD分析、EDAX分析,该物料含有以下物相:氧化锌(ZnO)、过氧化锌(ZnO₂)、氧化铅(Pb₃O₄)、铟锡合金(InSb)、铁锌合金(FeZn_{10.98})、铟铝锌氧化物(InAlO₃(ZnO)₁₉)等。浸出剂为分析纯级盐酸。

2.2 实验方案

实验方案如图1所示。

2.3 实验方法

表1 硬锌渣的主要化学组成/%

Zn	Pb	Fe	In	Si	Se	Sb	As	Ca	Cu	Bi	Al	Mg
31.2	28.9	14.0	11.2	1.0	0.5	0.15	0.05	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01

收稿日期:2009-03-09

基金项目:广西科学研究与技术开发计划项目(桂科能0842003-16)

作者简介:姚金环(1980-),女,讲师,硕士,主要从事无机化工与化工冶金方面的研究。

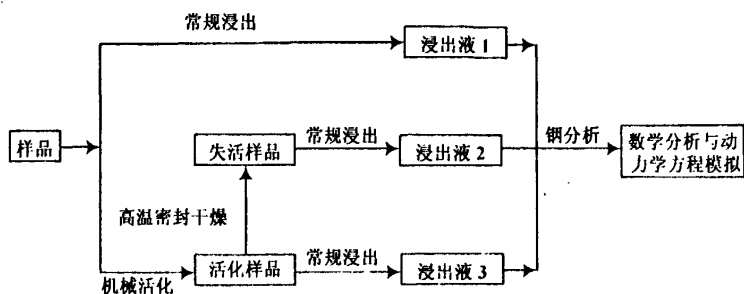


图1 机械活化含钢硬锌渣实验方案

机械活化在可调速的搅拌磨中进行。该活化装置是由普通 $\Phi 16$ 钻床改装而成,磨筒为内径 $\Phi 135\text{mm}$ 、高 170mm 、有效容积 2000mL 的瓷罐,磨球介质为 $\Phi 4 \sim 5\text{mm}$ 的刚玉球。活化时,加入磨球介质 1500mL ,试样 100g ,在搅拌速度为 500r/min 下活化 60min 。

浸出实验在 1000mL 的三口烧瓶中进行,加接冷凝回流装置,避免反应时液体蒸发引起液固比变化的影响。将三口烧瓶置于 LB801 型超级恒温水浴中以控制温度 $(\pm 0.1^\circ\text{C})$,每次试验时往三口烧瓶中加入 1mol/L HCl 500mL ,当溶液温度达到预定值时加入 5.00g 经不同活化时间的硬锌渣,采用上搅拌的方式,控制搅拌速度为 700r/min 。然后计时,每隔一定时间取 2mL 溶液定容至一定刻度。最后在 JP-303B 型极谱仪上分析钢的含量,计算钢的浸出率。

失活样品的制备:用密封瓶装 20g 活化样品放到干燥箱中在 150°C 下干燥 30min 后取出密封保存,该样品即为失活样品。因为对其进行粒度和 DSC 测定后发现,它的粒度分布曲线与活化样品的粒度分布曲线一致(见图2),而其 DSC 图的出峰温度又与未活化样品的 DSC 图基本一致(见图3)

2.4 动力学研究

动力学研究的关键是确定表观活化能。为了确定表观活化能,采用冶金动力学介绍的最经典的方法——等浸出率法^[7]。具体研究步骤如下:首先各取 5g 未活化、活化 60min 及失活样品,然后分别在浸出剂浓度为 1.0mol/L 、搅拌速度为 700r/min 的条件下进行浸出反应,测定各样品在不同浸出温度 T 下的钢的浸出率 x 随反应时间 t 的实验数据,通过实验数据可作出不同温度 T 下,浸出率 x 与反应时

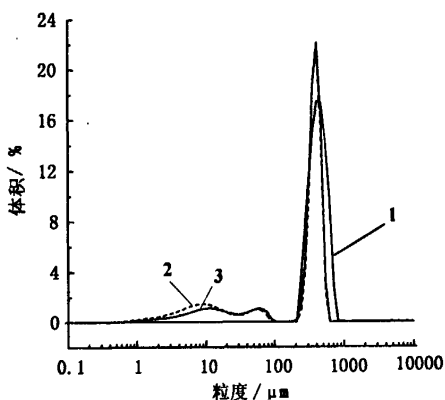


图2 活化前后与失活条件下粒度的变化

1. 未活化;2. 活化;3. 失活

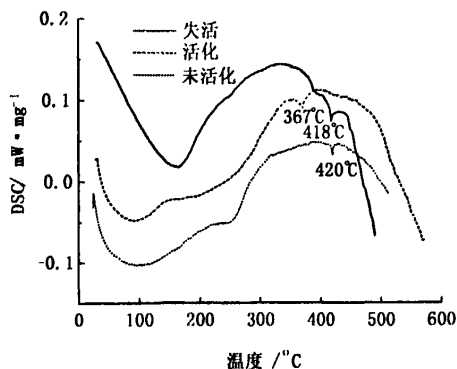


图3 机械活化前后及失活状态下的DSC图

间 t 的变化曲线图。根据所得到的图,可以求出不同温度下达到相同浸出率所需的浸出时间。然后以温度 T 为变量 x ,时间 t 为 y ,用方程 $y = \exp[\alpha/(x + 273.15) + b]$ 拟合,求得 α ,表观活化能 $E_a = 8.314 \times 10^{-3} \alpha (\text{kJ/mol})$ 。

3 结果与讨论

3.1 机械活化及失活后粒度和热稳定性的变化

由图 2 可以看出,经搅拌磨活化 60min 的硬锌渣粒度明显变细,而活化后样品经 150℃ 干燥 30min 失活后粒度未发生改变。

由图 3 可以看出,未活化硬锌渣在 420℃ 有一个吸热峰,经搅拌磨机械活化 1h 后的硬锌渣的吸热峰前移至 367℃,这说明在机械活化过程中物料获得了能量,机械活化后物料内部能量发生了变化,从而使硬锌渣的热稳定性降低,反应活性提高。活化样品放在干燥箱中在 150℃ 下密闭烘烤 30min 以后,其 DSC 曲线与未活化样品的 DSC 曲线的出峰温度基本一致,说明活化样品在高温下会失去活性,使反应活性降低至未活化时的状态。

3.2 机械活化过程中粒度变细对浸钢反应活化能的影响

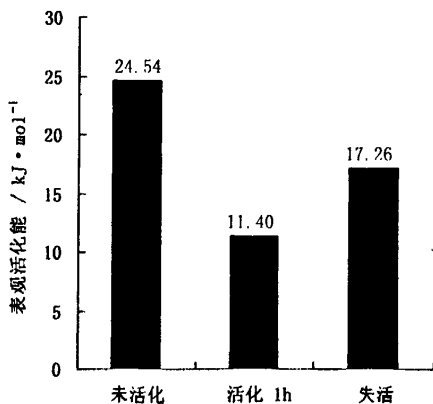


图 4 机械活化前后及失活状态下表观活化能的变化

根据上述介绍的表观活化能的确定方法,分别求出未活化的硬锌渣、活化 60min 的硬锌渣和活化后又失活的硬锌渣的表观活化能,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,搅拌磨机械活化的作用效果表现为表观活化能降低了 13.14kJ/mol,其中粒度变细那部分效果为 7.28kJ/mol,其余主要是由内部的晶体缺陷所引起。

4 结 论

实验表明,经搅拌磨活化 60min 的硬锌渣化学反应活性明显提高,表现为表观活化能由未活化时的 24.54kJ/mol 降至 11.40kJ/mol。在机械活化过程中硬锌渣的粒度变细,其中由粒度变细引起表观活化能降低了 7.28kJ/mol,其余主要是由内部的晶体缺陷等所引起的。

参考文献:

- [1] 刘今,龙志奇. 力化学对铝土矿溶出的作用[J]. 中南大学学报,1999,30(3):266~269.
- [2] P. Baláz. Mechanical activation in hydrometallurgy[J]. Mineral Processing,2003,(72):314~354.
- [3] Amer. A M. Investigation of the direct hydrometallurgical processing of mechanically activated low-grade wolframite concentrate[J]. Hydrometallurgy,2000,58:251~259.
- [4] 黄云峰,王文潜. 机械化学及其在矿物加工中的应用[J]. 金属矿山,1999(5):17~20.
- [5] 陈世琚. 机械活化及其在浸出过程中的应用[J]. 上海有色金属,1998,19(2):91~96.
- [6] 黄祖强,黎铨海,童张法,等. 机械活化及其在湿法炼锌中的应用[J]. 广西大学学报(自然科学版),2002,27(4):288~292.
- [7] 莫鼎成. 冶金动力学[M]. 长沙:中南大学出版社,1987. 283~311.

Effect of Particle Size on the Apparent Activation Energy for Leaching Indium from Hard - zinc During Mechanical Activation

YAO Jin - huan¹, LI Yan - wei¹, LI Xuan - hai²

(1. Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, China;

2. Guangxi University, Nanning, Guangxi, China)

Abstract: The effect of particle size on the apparent activation energy of leaching reaction of indium from hard - zinc with hydrochloric acid is studied in this paper. Three kinds of hard - zinc are selected, i. e. the unactivated hard - zinc, activated hard - zinc, and deactivated hard - zinc. The results show that mechanical activation may enhance the leaching rate of indium with hydrochloric acid. For example, the apparent activation energy was decreased to 13.14kJ/mol after activation for 60min by stirring mill. Among this decreased value of apparent activation energy, the effect of decreasing particle size contributes 7.28kJ/mol and the other is contributed by crystal defect.

Key words: Indium; Mechanical activation; Particle size; Activation energy