

文章编号: 1674-9669(2017)01-0046-05
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2017.01.008

CuO 氯化过程动力学研究

汤卫东, 朱伟伟, 姜平国, 靖青秀

(江西理工大学 冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 铜渣中含有 30 % ~ 40 % 的 Fe, 对铜渣中的 Fe 进行回收, 有利于缓解中国依赖进口铁矿石的压力. 基于热力学分析氯化除铜的可行性, 在 823 K、873 K、923 K、973 K 温度下, 通过热重分析研究 CuO-FeCl₂ 体系的氯化过程动力学, 并考察反应温度和 Ar 气流量对反应的影响; CuO-FeCl₂ 体系的氯化率随温度的升高而增大, 当 Ar 流量为 50 mL/min 时, 氯化率达到最大值为 62.46 %. 通过推导氯化反应动力学公式, 确定 CuO-FeCl₂ 体系的氯化反应为 0 级反应, 并且在 873 K 时由氯化过程动力学区过渡到扩散区, 动力学区的反应速率取决于 CuCl₂ 的挥发速率, 扩散区的反应速率取决于 FeCl₂ 向 CuO 表面扩散的速率.

关键词: 铜渣; 氯化挥发; 动力学; 氯化率

中图分类号: TF811; TF111.173 **文献标志码:** A

Kinetics of chlorination process of copper oxide

TANG Weidong, ZHU Weiwei, JIANG Pingguo, JING Qingxiu

(School of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Recycling Fe elements from copper slag is beneficial to decrease the pressure on Chinese dependence on imported iron ore for the content of iron element in copper slag is as high as 30 % ~ 40 %. The feasibility of copper chlorination was analyzed by performing thermogravimetric analysis on the chlorination process of CuO-FeCl₂ system at temperatures of 823 K, 873 K, 923 K and 973 K respectively. The influences of temperature and flow rate of argon gas in CuO-FeCl₂ system on the reaction were discussed. The results show that chlorination rate increases with rising temperature. At the condition of 50 mL/min of argon flow rate, chlorination rate reaches a maximum of 62.46 % in CuO-FeCl₂ system. The chlorination reaction of the system is determined to be zero order reaction by deriving kinetic equation of chlorination, and the system transited from chlorination kinetic region to diffusion region at 873 K. The reaction rate in kinetic region depends on CuCl₂ evaporation rate, and the reaction rate of diffusion region depends on the rate of surface diffusion from FeCl₂ to CuO.

Keywords: copper slag; chloride volatilization; kinetics; chlorination ratio

全球炼铜工业发展迅速, 其中 80 % 的铜是通过火法冶炼制备, 而中国 97 % 的铜通过火法冶炼. 火法炼铜的弊端是每生产 1 t 铜会产生 2.2 t 的铜渣^[1-2], 导致世界铜渣产量巨大. 一些铜渣含有 30 % ~ 40 %

铁^[3-4]元素, 需要被开发利用, 这样既减少铜渣资源浪费和对环境的污染^[5], 又有利于缓解我国依赖进口铁矿石的压力. 但是, 铜渣中约含有 2 % 的 Cu, 这对作为炼铁资源的铜渣来说, 限制了 Fe 的回收利用, 因此

收稿日期: 2016-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51564016); 江西省自然科学基金资助项目(20151BAB206029)

通信作者: 姜平国(1976-), 男, 副教授, 主要从事冶金物理化学理论研究, E-mail: Pingguo_jiang@163.com.

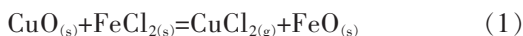
对铜渣中的铜元素进行分离和去除成为铜渣资源二次利用的重要任务。

铜渣中的成分^[6-9]主要是 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 Fe_3O_4 及脉石,铜元素主要以 Cu 、 CuO 和 Cu_2S 形式存在. 文中结合课题组前期的成果^[10-14],以 FeCl_2 做氯化剂,研究 $\text{CuO}-\text{FeCl}_2$ 体系反应的热力学和动力学,并讨论 $\text{CuO}-\text{FeCl}_2$ 体系氯化反应过程以及在不同反应温度和氩气载气流量下 CuO 的氯化效果。

1 $\text{CuO}-\text{FeCl}_2$ 体系的热力学分析

考虑到实际铜渣中含有不同价态的 Cu ,用 Factsage7.0 计算 Cu_2O 和 CuO 与 1 mol FeCl_2 反应的吉布斯自由能变化,如图 1 所示. 可以发现: CuO 氯化反应的吉布斯自由能变化在 800~1 500 K 的范围内,低于 Cu_2O 氯化反应的吉布斯自由能变化,因此,对 $\text{CuO}-\text{FeCl}_2$ 体系的氯化反应进行重点研究。

考虑 800 K 以上 FeCl_2 氯化 CuO 的反应为:



$$\Delta_r G_m^\theta = 140\,023 - 120.8T (\text{J/mol}) \quad (2)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln(P_{\text{CuCl}_2}) (\text{J/mol}) \quad (3)$$

经对式(3)计算,温度低于 873 K 时, $\Delta_r G_m^\theta > 0$, 反应不能进行,当温度为 873 K 时,采取降低 CuCl_2 分压的操作,即当反应式(1) $P_{\text{CuCl}_2} < 4.25 \text{ Pa}$ 时, $\Delta_r G < 0$, 式(1)可以进行. 在 CuO 氯化挥发焙烧实验中,全程通入氩气进行保护,可以保证体系内有极低的 CuCl_2 分压,因此使用固体氯化剂 FeCl_2 对 CuO 进行氯化是完全可能的。

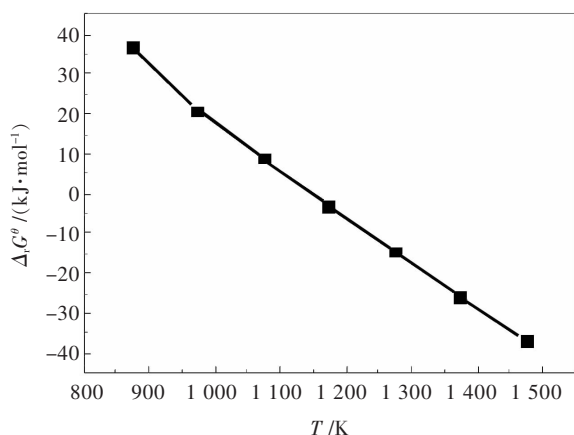


图 1 Cu 与 FeCl_2 反应的图 $\Delta_r G^\theta-T$ 关系曲线

Fig. 1 Gibbs free energy graph of Cu reacted with FeCl_2

图 2 所示为 Cu 和 Fe 氯化物的蒸汽压^[15],可见 CuCl_2 的蒸汽压在 800 ~ 1 500 K 间均低于 FeCl_2 、 Cu_3Cl_3 和 CuCl_2 的蒸汽压,因此,控制上述反应的条

件使 CuO 氯化生成 CuCl_2 , 并降低 CuCl_2 的分压,使 CuCl_2 挥发是可行的。

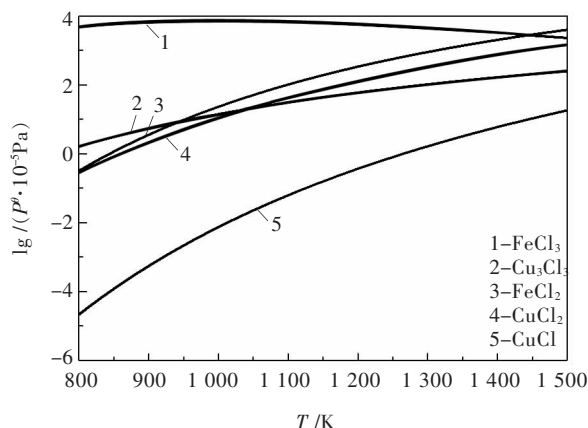


图 2 Cu 、 Fe 氯化物的蒸汽压

Fig. 2 Vapor pressures of chloride of Cu and Fe

$$\lg(P_{\text{CuCl}_2}/P^\theta) = 7.42 - \frac{6\,378}{T} \quad (800 \sim 1\,400 \text{ K}) \quad (4)$$

$$\lg(P_{\text{CuCl}}/P^\theta) = 5.18 - \frac{10\,074}{T} \quad (800 \sim 1\,400 \text{ K}) \quad (5)$$

$$\lg(P_{\text{FeCl}_2}/P^\theta) = 5.14 - \frac{6\,794}{T} \quad (800 \sim 1\,400 \text{ K}) \quad (6)$$

$$\Delta_r G = -97\,061 - 322T \quad (7)$$

从式(2)计算出的标准吉布斯自由能变化表明 CuO 在温度低于 1 159 K 时比 FeO 更稳定. 但是,如果 CuCl_2 和 FeCl_2 的蒸汽压由式(4)和式(6)表示,式(2)的吉布斯自由能变为式(7),在任何温度下, FeO 比 CuO 稳定,并且气态产物 CuCl_2 或 Cu_3Cl_3 的分压降低到足够低时式(1)将会发生,又实验过程中通入氩气,保证 CuCl_2 较低的蒸汽压,可以认为,在一定条件下 Cu 可以从 $\text{CuO}-\text{FeCl}_2$ 体系中被氯化除去。

2 实验方法

通过 TG-DTA 法研究 $\text{CuO}-\text{FeCl}_2$ 体系在升温 and 保温过程中的失重和吸热/放热规律,进而分析 CuO 氯化过程动力学. 热分析仪型号为 HCT-3,温度范围从室温至 1 723 K,用微机控制并采集数据,可同时测得 TG(热重)和 DTA(差热)曲线。

考虑 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 试剂遇空气易氧化,样品称量后避免放置过久影响实验效果. 称取 AR 级 CuO 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 粉状试剂,混合配制成反应的渣系,每次实验取样 10 mg 左右,放入热重用刚玉坩埚内进行热重实验。

实验过程中,改变不同实验条件,得到一系列的 TG-DTA 曲线,通过分析和对比,考察氩气载气流量、

保温温度等条件对 CuO 氯化过程的影响, 并对 CuO 氯化过程动力学进行研究.

3 结果分析

3.1 TG-DTA 分析

图 3 和图 4 所示为以升温速率为 20 °C/min 升温至 873 K 保温, 氩气流量分别为 30 mL/min、50 mL/min 测定的 TG-DTA 曲线.

图 5 所示为以升温速率 20 °C/min 至 973 K 保温, 氩气流量为 50 mL/min 测定的 TG-DTA 曲线.

从不同反应条件下的 TG 曲线可以看出, CuO-FeCl₂·4H₂O 体系在 458 K 之前有 3 段明显的失重, DTA 曲线在对应位置有 3 段明显的吸热峰, 原因是 FeCl₂·4H₂O 首先在 346 ~ 355 K 温度范围内失去 2 个结晶水变为 FeCl₂·2H₂O, 然后在 391 ~ 409 K 温度范围内失去 1 个结晶水变为 FeCl₂·H₂O, 最后在 433 ~ 455 K 温度范围内失去 1 个结晶水变为 FeCl₂^[16].

在 583 ~ 673 K 之间的 TG 曲线较为平坦, 对应的 DTA 曲线出现第 4 个吸热峰, 认为体系内有熔体产生或者吸热反应, 通过查找纯物质数据库可知 CuCl₂ 的熔点为 771 K, FeCl₂ 熔点为 950 K, 判断第 4 个吸热峰是反应产物 CuCl₂ 发生熔化. 又由反应过程的焓变可知 CuO-FeCl₂ 体系在反应的过程中发生多次焓变, 每次焓变都伴随着物质的相变, 在 703 K 时, CuCl₂ 发生相变, 因此可以确定热重图中在 583 ~ 673 K 之间的吸热峰为 CuCl₂ 的熔化导致.

在温度 773 K 以后体系的失重速率开始增加, 可以认为通入的氩气降低了 CuCl₂ 的体系分压, 再加上温度升高, 生成的 CuCl₂ 发生相变, 由液相变为气相挥发导致.

在 950 K 左右时 FeCl₂ 开始熔化, 而对应的 DTA 曲线并没有出现明显的吸热峰, 这是因为在 873 ~ 973 K 温度范围内, CuO 和 FeCl₂ 之间的化学反应十分剧烈并放出大量的热, 远远超过 FeCl₂ 的熔化和 CuCl₂ 的挥发所需的热量.

在 DTA 曲线出现第 4 个吸热峰后, TG 曲线出现第 4 段明显的失重, 这一段失重是由于 CuO-FeCl₂ 体系发生反应, 由反应产物 CuCl₂ 的挥发所致, 从图 3、图 4 和图 5 中可以发现随着反应温度的升高, TG 曲线的斜率增加, 失重速率加快, 在 773 ~ 923 K 达到最大值, 并保持稳定的速率失重, 在保温阶段, 体系失重速率缓慢降低, 在 30 ~ 40 min 后, 试样重量恒定, 反应完全, 973 K 保温的 TG 曲线斜率变化特征更明显.

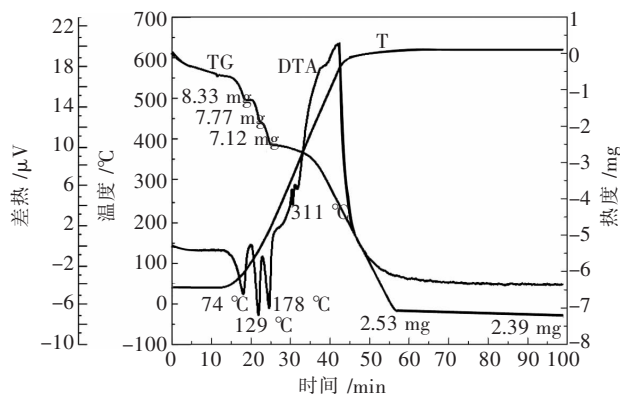


图 3 以升温速率为 20 °C/min 升温至 873 K 保温, 氩气流量为 30 mL/min 的 TG-DTA 曲线

Fig. 3 Curves of TG-DTA with heating rate of 20 °C/min, preserve heat at 873 K and argon gas flow rate is 30 mL/min

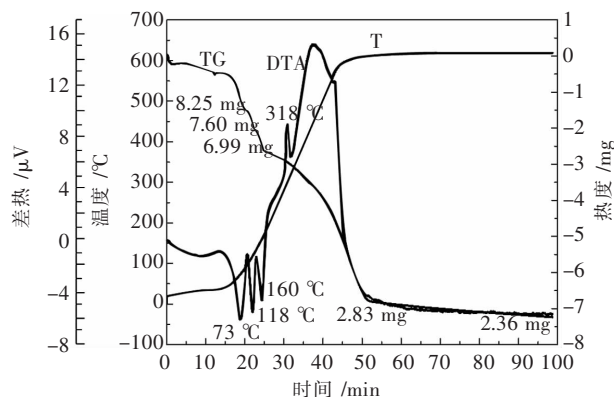


图 4 以升温速率为 20 °C/min 升温至 873 K 保温, 氩气流量为 50 mL/min 的 TG-DTA 曲线

Fig. 4 Curves of TG-DTA with heating rate of 20 °C/min, preserve heat at 873 K and argon gas flow rate is 50 mL/min

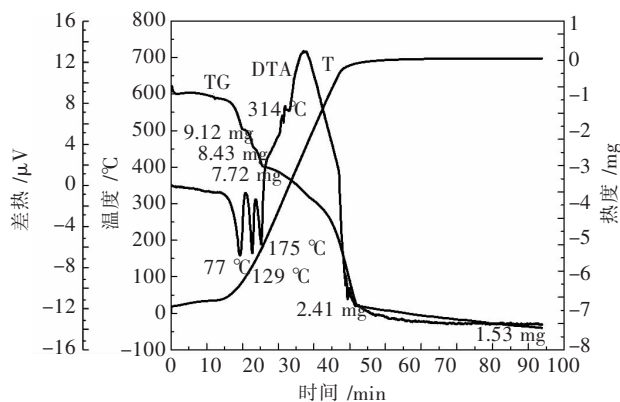


图 5 以升温速率为 20 °C/min 升温至 973 K 保温, 氩气流量为 50 mL/min 的 TG-DTA 曲线

Fig. 5 Curves of TG-DTA with heating rate of 20 °C/min, preserve heat at 973 K and argon gas flow rate is 50 mL/min

3.2 CuO 氯化反应动力学分析

3.2.1 动力学方程的建立

CuO-FeCl₂ 体系的氯化反应是一个复杂的反应过程,反应中的氯化速率受很多因素的影响,比如氯化产物 CuCl₂ 的熔化和挥发、反应过程中的限制阶段等都影响体系的氯化反应速率,根据实验数据和理论计算,初步认为第 1 阶段主要为氯化挥发反应控制,第 2 阶段主要为扩散反应控制。

根据实验数据和化学分析结果,CuO-FeCl₂ 反应体系的重量减少由气态 CuCl₂ 的挥发造成,因此运用式(11)分析体系 Cu 的氯化反应速率。



在温度对反应影响的试验中,图 6 表明 Cu 的浓度与时间呈线性关系,所以判定该反应为 0 级反应,其反应速率为:

$$-\frac{dC_{\text{Cu}}}{dt} = k \quad (12)$$

式(12)中的 C_{Cu} 表示体系中 Cu 的浓度, k 表示反应的速率常数。

实验结果表明,坩埚内的物质完全互溶,并且体系的挥发率很大,很短时间内渣系中的 Cu 含量降到很低.因此,在推导氯化反应动力学公式过程中,假设体系为均一相,计算体系中 CuCl 的质量分数.若 CuO-FeCl₂ 体系完全由 CuCl₂ 的挥发所致,根据质量守恒定律各体系 Cu 浓度和体系总失重量的关系如下:

$$C_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu},0} - \varepsilon \cdot (w_0 - \Delta w)}{m_{\text{Cu},0}} \quad (13)$$

式(13)中: $m_{\text{Cu},0}$ 表示体系中 Cu 的初始质量分数, ε 为一常数,是 CuO-FeCl₂ 体系反应挥发物中 Cu 元素所占比例, w_0 为试样脱水后开始反应的质量, Δw 为体系失重量。

3.2.2 温度的影响

用 FeCl₂·4H₂O 氯化 CuO,将实验测定不同温度下对应各时间反应物的浓度代入速率的各积分式中,发现只有 0 级反应的积分式所求出的 k 不随时间变化.如图 6 所示,用 C_{Cu} 对时间 t 作图。

将不同温度下 FeCl₂·4H₂O 氯化 CuO 的氯化速度转化为对数与绝对温度的倒数作图,得到如图 7 所示的结果.由图 7 可见,实验数据并不是一条直线,而是在某一温度发生转折.即存在一个拐点,相当于氯化过程动力学区(a 线段)过渡到扩散区(b 线段)的转变点.各区的活化能可由相应线段的斜率求出.在扩散区的活化能为 15.33 kJ/mol,受 FeCl₂ 向 CuO 表面扩散的限制.而在动力学区的活化能至少为 165.61 kJ/mol,接近于利用 Factsage7.0 计算的 CuCl₂

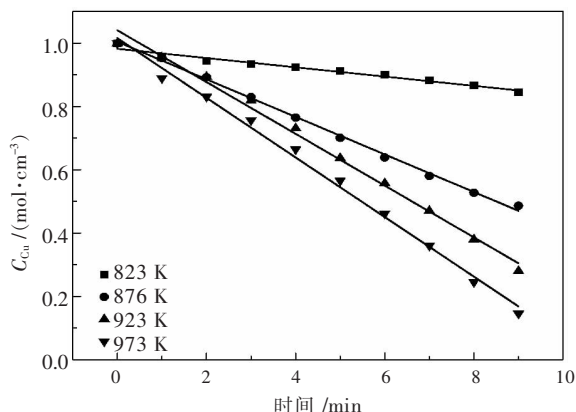


图 6 不同温度下 CuO-FeCl₂ 体系中 Cu 浓度随时间变化关系
Fig. 6 Curves of $C(\text{Cu})$ vs t with different temperature in CuO-FeCl₂ system.

的蒸发热 146.80 kJ/mol,因而可以认为化学反应过程的速度取决于 CuCl₂ 的挥发速度。

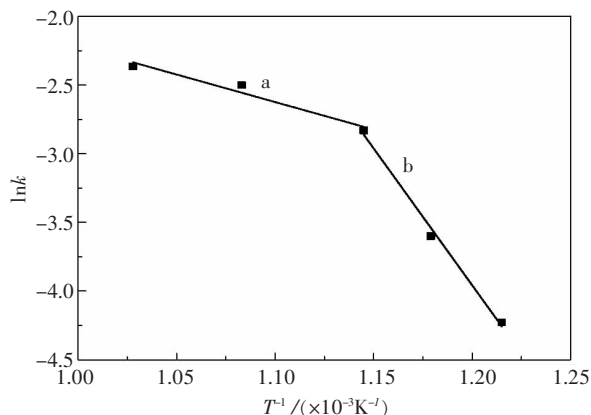


图 7 $\ln k-1/T$ 关系曲线
Fig. 7 Curve of $\ln k$ vs $1/T$

如图 8 所示,820 ~ 880 K, CuO 的氯化率变化不大,但随着温度的升高,氯化率逐渐增加,所以在对铜渣氯化处理的时候,适当提高温度有利于提高铜渣除铜的氯化效率。

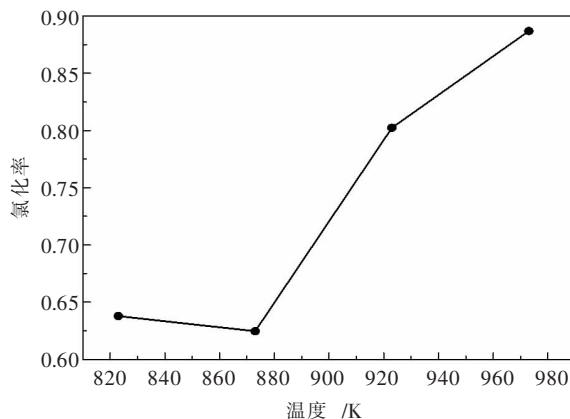


图 8 温度对氯化率的影响
Fig. 8 Effect of temperature on chlorination rate

3.2.3 载气流量的影响

在整个氯化的过程中通入氩气进行保护,实验发现,保护性气体氩的流量对CuO的氯化率也有影响,图9为不同氩气流速对CuO氯化率的影响。

由图9可见,载气流量在30~50 mL/min范围内时,CuO的氯化率随载气流量的增加而增大,此时氯化反应处于化学反应控制区域,CuCl₂分压的降低有利于反应的增速,促进CuO氯化反应正向进行.而载气流量在50~90 mL/min范围内时,CuO的氯化率随载气流量的增大而减小,原因是随着载气流量的增大,FeCl₂的挥发量增加,降低了CuO的氯化率,所以在相同的实验条件下,CuO的氯化率在氩气流量为50 mL/min时达到最高,为62.46%。

在较高的温度条件下,化学反应速度是足够快的,影响速度的主要因素是扩散环节,当CuCl₂的气体分压降低时,单位时间内扩散到单位面积Cu₂O或CuO表面的FeCl₂增加,同时单位体积内的活化分子增加,促进反应正向进行.当CuO的氯化反应在扩散区时,继续降低CuCl₂分压,CuO的氯化率继续下降,因此CuO-FeCl₂体系最佳的载气流量为50 mL/min。

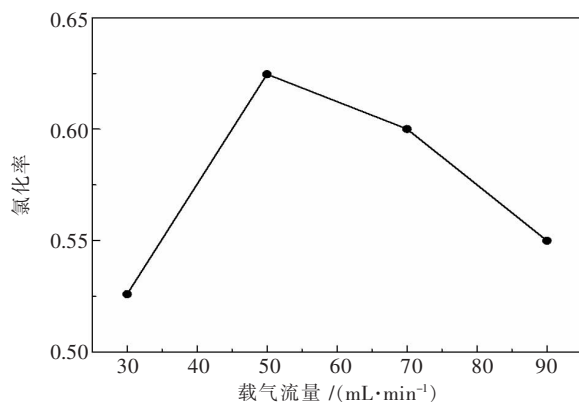


图9 载气流量对氯化率的影响

Fig. 9 Effect of gas flow rate on chlorination rate

4 结论

1) CuO-FeCl₂体系在氯化反应过程中,当温度为873 K时,反应的限制性环节由化学反应控制转变为扩散控制。

2) CuO-FeCl₂体系扩散区的活化能为15.33 kJ/mol,反应速度受FeCl₂向CuO表面扩散的限制.动力学区的活化能至少为165.61 kJ/mol,反应速度取决于化学反应过程中CuCl₂的挥发速度。

3) CuO-FeCl₂体系的氯化率随温度的升高而增大,而氩气流量为50 mL/min时氯化率达到最大值,为62.46%。因此,在对铜渣进行氯化除铜时,在保证载气流量不变的条件下,应当提高温度来提高铜渣中铜的氯化率。

参考文献:

- [1] 李博, 王华, 胡建杭, 等. 从铜渣中回收有价金属技术的研究进展[J]. 矿冶, 2009(1): 44-48.
- [2] 杨慧芬, 袁运波, 张露, 等. 铜渣中铁铜组分回收利用现状及建议[J]. 金属矿山, 2012(5): 165-168.
- [3] WANG C, TETSUYA N, MITSUTAKA H, et al. Copper distribution between molten FeS-Na₂S₂O₃ flux and carbon saturated iron Melt[J]. ISIJ International, 1991, 31(11):1300-1308.
- [4] 雀部实, 沈宗斌. 用FeCl₂脱除碳饱和铁水中的铜[J]. 国外钢铁, 1997, 22(10): 22-27.
- [5] 刘纲, 朱荣. 当前我国铜渣资源利用现状研究[J]. 矿冶, 2008(3): 59-63.
- [6] 李磊, 胡建杭, 王华. 铜渣熔融还原炼铁过程研究[J]. 过程工程学报, 2011(1): 65-71.
- [7] 王琛, 田庆华, 王亲猛, 等. 铜渣有价金属综合回收研究进展[J]. 金属材料与冶金工程, 2014(6): 50-56.
- [8] 李磊, 胡建杭, 王华. 铜渣熔融还原炼铁过程反应热力学分析[J]. 材料导报, 2011(14): 114-117.
- [9] 刘瑜, 吴彩斌, 雷存友, 等. 从冶炼渣选铜尾矿中综合回收铁新工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(5): 141-144.
- [10] 姜平国, 吴朋飞, 胡晓军, 等. 铜渣综合利用研究现状及其新技术的提出[J]. 中国矿业, 2016(2): 76-79.
- [11] HU X J, JIANG P G, YAN Z, et al. Selective chlorination reaction of Cu₂O and FeO mixture by CaCl₂[J]. ISIJ International 2013, 53 (3): 541-543.
- [12] HU X J, YAN Z, JIANG P G, et al. Removal of copper from molten steel using FeO-SiO₂-CaCl₂ flux[J]. ISIJ International 2013, 53(5): 920-922.
- [13] 姜平国, 廖春发, 焦芸芬. 转炉铜渣脱铜新技术: 中国, 201010564859[P]. 2012-05-23.
- [14] 朱立全, 胡晓军, 姜平国, 等. 钢铁冶金过程脱铜方法研究的发展和现状[J]. 钢铁研究学报, 2014(8): 1-7.
- [15] 中南矿冶学院冶金研究室编. 氯化冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.
- [16] 胡照恩, 汤晓明, 戴为智. FeCl₂·2H₂O焙烧过程动力学研究[J]. 化工学报, 1993(1): 19-25.