

# 微波场中 $\text{FeCl}_3$ 溶液浸出闪锌矿动力学<sup>①</sup>

彭金辉<sup>②</sup>刘纯鹏<sup>③</sup>

(昆明工学院)

## 摘 要

该文研究微波场中 $\text{FeCl}_3$ 溶液常压浸出闪锌矿动力学。考查了微波场中温度、 $\text{FeCl}_3$ 浓度及粒度对Zn浸出率的影响,得到了非恒温动力学方程,并且证明微波辐照加热方式较传统加热方式的Zn浸出速率快。

**关键词:** 微波场,  $\text{FeCl}_3$ , 闪锌矿, 浸出动力学

文献<sup>[1~4]</sup>报导过用传统方式加热 $\text{FeCl}_3$ 溶液浸出闪锌矿的动力学研究结果。本文则率先利用微波加热,研究 $\text{FeCl}_3$ 溶液浸出闪锌矿动力学,旨在为改革传统方法、探求湿法冶金新工艺进行基础研究。

## 1 实验方法

在改装过的常用微波炉中进行实验,最大功率650 W,频率2 450 MHz。溶液温度是在微波辐照停止后,用迅速从测温孔中插入的温度计进行测定的,经空白实验证实,其温差范围不超过 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。升温速率则由微波功率调节。

闪锌矿的主要化学成份(wt.-%)为Zn 48.40, S 25.18, Fe 6.49, Pb 1.03;粒度为 $-98 \sim +76 \mu\text{m}$ 。浸出实验所用溶液用化学纯三氯化铁、盐酸及蒸馏水配制。实验中盐酸浓度固定为 $0.1 \text{ M}$ <sup>[1]</sup>。

## 2 实验结果与评论

### 2.1 Zn的浸出速率

由图1可见,在相同温度、浓度和粒度条件下,微波辐照下的Zn浸出速率较传统加热方式快。加热约30分钟后,微波辐照下的Zn浸出率达59.3%,而传统方式加热下只有28.4%。这一对比显示了微波辐照加热方式的优越性。

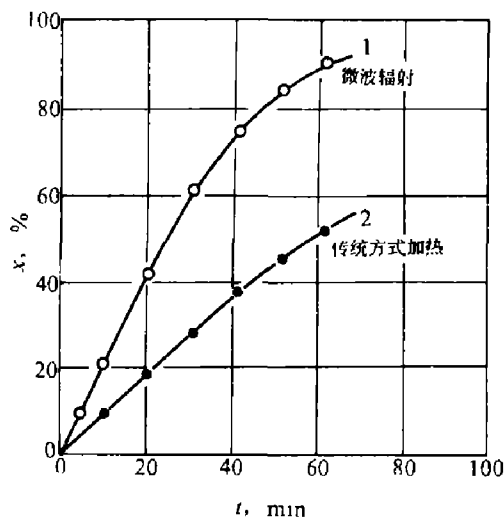


图1 微波辐照与传统加热方式下的Zn浸出率 $x$ 与加热时间 $t$ 的关系

(实验条件:  $T=368 \text{ K}$ ;  $\text{FeCl}_3=1.0 \text{ M}$ )

①本文属国家自然科学基金资助项目,于1991年9月9日收到

②博士; ③教授

### 2.2 温度的影响

微波场中 Zn 浸出率  $x$  与加热时间  $t$  的关系见图 2 曲线 1, 溶液温度  $T$  与加热时间  $t$  的关系见同图曲线 2。

微波场中 Zn 浸出率  $x$  与温度  $T$  的关系见图 3。

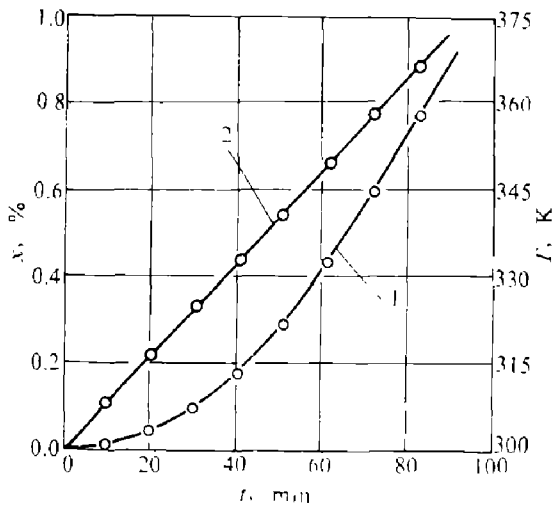


图 2 非恒温过程的  $x/t$  及  $T/t$  关系  
(实验条件: FeCl<sub>3</sub>-0.1 M)

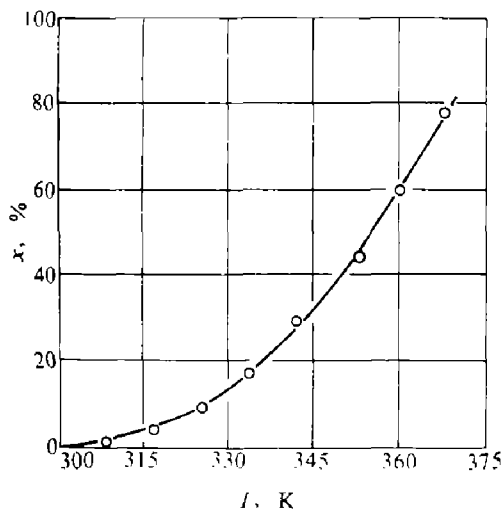


图 3 Zn 浸出率  $x$  与温度  $T$  的关系  
(实验条件: FeCl<sub>3</sub>-0.1 M)

图 2 和图 3 表明, 随着微波辐照加热, 溶液温度逐渐升高, 反应速率明显加快; 微波场中的液固反应在达到溶液沸点以前系非恒温过程。

微波辐照加热的特性为:

1 在外加电场作用下, 极性分子迅速改变方向进行高速振动, 不仅产生了热量和促使溶液温度升高, 而且增加了物质间的相互碰撞, 强化了反应速度。

2 微波辐照加热为内部加热, 可避免传统加热方式中固相的“冷中心”现象<sup>[5]</sup>。

3 微波辐照加热促使固体微粒破裂和暴露出新鲜表面, 有利于液固反应的进行<sup>[6]</sup>。

根据微波辐照加热的上述特性, 可以认为液固反应为化学控制, 其反应速率  $v$  可表示为

$$v = -\frac{dW}{dt} = -\frac{d(4\pi r^3 \rho / 3)}{dt} \quad (1)$$

式中  $W$ —颗粒质量;  $r$ —未反应核半径;  $\rho$ —颗粒密度

$$\text{而} \quad v = kc^n \quad (2)$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

式中  $k$ —表观速率常数;  $C$ —浓度;  $n$ —反应级数;  $A$ —频率因子;  $E$ —活化能

由 (1) - (3) 式得

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{MC^n A}{\rho} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

因为

$$-\frac{dr}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = -\frac{dr}{dt} = \frac{MC^n A}{\rho} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

式中  $M$ —常数

令  $dT/dt = B$  (由图 2 中曲线 2 求得  $B=0.8371$ ,  $B$  称升温速率常数), 则

$$dr = \frac{Mc^n A}{B\rho} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (6)$$

令  $r_0$  表示初始颗粒半径,  $T_0$  表示初始温度。在  $[r_0, r]$   $[T_0, T]$  上积分, 并把  $x = 1 - (r/r_0)^3$  代入式中得

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = \frac{MC^n AE}{B\rho R} P(\theta) \quad (7)$$

式中  $P(\theta) = (e^\theta / \theta^2)(1 + 2! / \theta + 3! / \theta^2 + \dots)$ ;

$$\theta = -E / RT$$

取  $P(\theta)$  的前两项, 并取对数, 即得动力学数学模型:

$$\ln\left[\frac{1-(1-x)^{\frac{1}{3}}}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{MC^n AR}{B\rho E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

以  $\ln[1-(1-x)^{1/3}/T^2]$  对  $1/T$  作图<sup>[7]</sup>, 得图 4 及

$$\ln\left[\frac{1-(1-x)^{\frac{1}{3}}}{T^2}\right] = 4.1865 - \frac{6186.8470}{T} \quad (9)$$

其线性回归相关系数为 0.9973, 由此求得  $E=51.41 \text{ kJ/mol}$ ,  $A=1.52 \times 10^4$ .

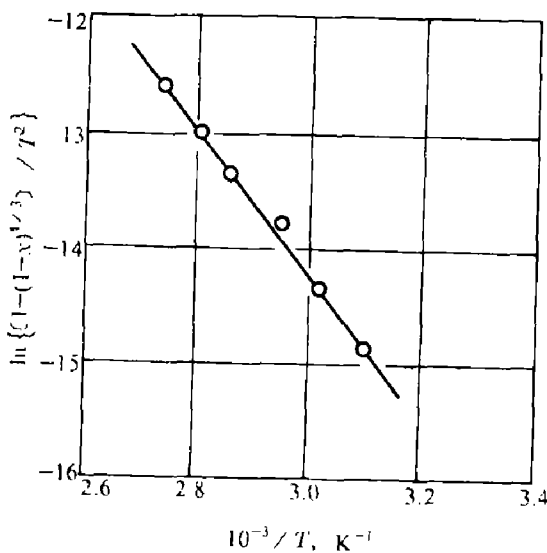


图 4  $\ln\{1-(1-x)^{1/3}/T^2\}$  与  $1/T$  的关系

### 2.3 FeCl<sub>3</sub> 浓度的影响

不同 FeCl<sub>3</sub> 浓度下 Zn 浸出率与时间的关系见图 5。

图 5 表明, 随着 FeCl<sub>3</sub> 浓度的增加, 浸出反应速率也增加。根据图 5 的数据, 以  $1-(1-x)^{1/3}$  对  $t$  作图, 得图 6, 其直线过原点。由此可得 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 M 时的表观速率常数  $k$  分别为  $8.7755 \times 10^{-3}$ ,  $5.4299 \times 10^{-3}$ ,  $3.9006 \times 10^{-3}$ ,  $2.8756 \times 10^{-3}$ ; 其线性相关系数分别为 0.9991, 0.9994, 0.9978, 0.9995。再以  $\ln k$  对  $\ln(\text{FeCl}_3 \text{ 浓度})$  或者说  $\ln(M_{\text{FeCl}_3})$  作图, 得图 7, 由此得反应级数为 0.69, 其线性相关系数为 0.9997。

### 2.4 粒度的影响

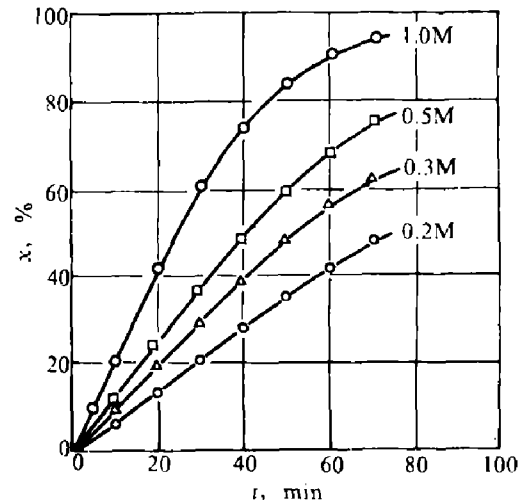


图 5 不同 FeCl<sub>3</sub> 浓度下 Zn 浸出率与时间的关系

(实验条件:  $T=386 \text{ K}$ )

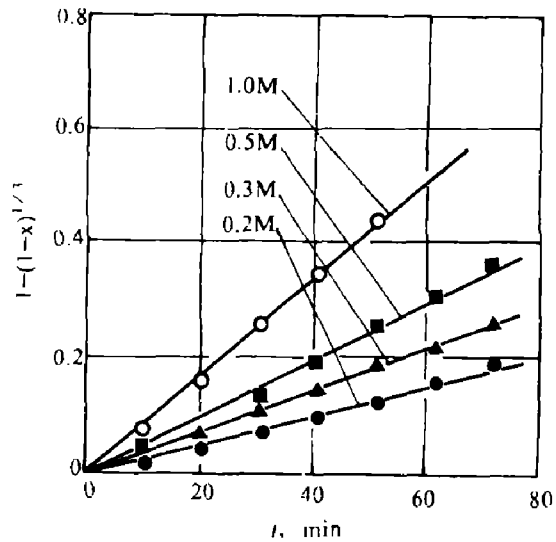


图 6 不同 FeCl<sub>3</sub> 浓度下  $1-(1-x)^{1/3}$  与  $t$  的关系

(实验条件:  $T=368 \text{ K}$ )

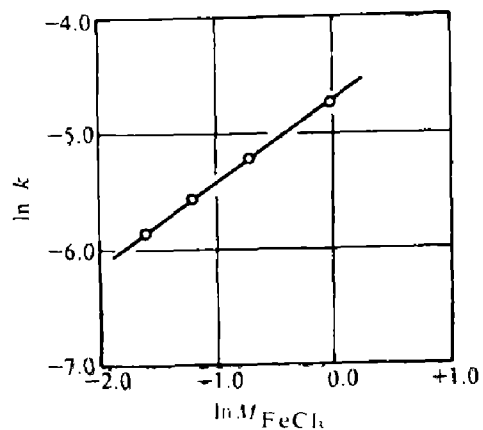


图 7  $\ln k$  与  $\ln M_{\text{FeCl}_3}$  浓度的关系

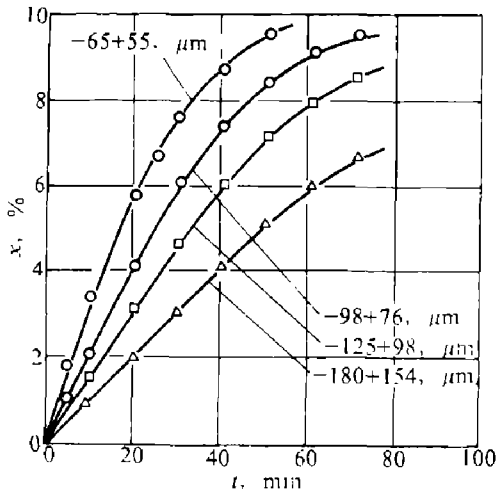


图 8 不同粒度下的 Zn 浸出率  $x$  与时间  $t$  的关系  
(实验条件:  $T=368\text{ K}$ ;  $\text{FeCl}_3=1.0\text{ M}$ )

不同粒度下的 Zn 浸出率与反应时间的关系见图 8。

图 8 表明, 随着闪锌矿的粒径减小, 浸出反应速率增加且与化学控制模型符合良好, 见图 9。以图 9 中所求得的  $k$  对  $1/r_0$  作图, 得图 10。图 10 表明,  $k$  与  $1/r_0$  成线性关系。图 10 的结果进一步证实了浸出反应受化学控制。

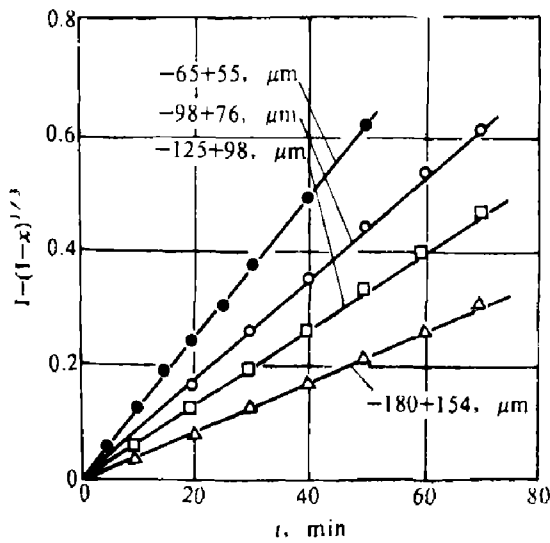


图 9 不同粒度下  $1 - (1-x)^{1/3}$  与  $t$  的关系  
(实验条件:  $T=368\text{ K}$ ;  $\text{FeCl}_3=1.0\text{ M}$ )

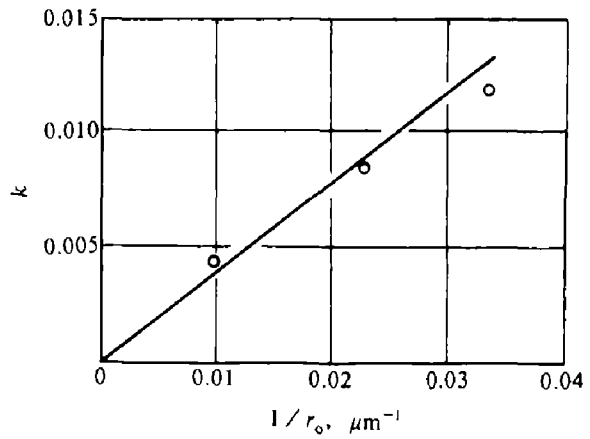


图 10  $k$  与  $1/r_0$  关系

### 3 结论

1 微波场中 FeCl<sub>3</sub> 溶液浸出闪锌矿的行为, 在所实验的范围内, 遵从化学控制动力学模型, 其表观总反应速率  $\phi$  可表示为

$$\phi = 1.52 \times 10^4 C_{\text{FeCl}_3}^{0.69} \cdot r_0^{-1} \cdot e^{-\frac{5.14 \times 10^4}{RT}} \cdot t$$

2 FeCl<sub>3</sub> 溶液浸出闪锌矿时, 用微波辐照加热能较传统的加热方式获得高的浸出速率。它表明微波辐照加热有利于强化浸出过程, 且在湿法冶金领域中颇具应用前景。

### 参考文献

- 1 Jin Zuo-Mei, Warren G W, Henein H. Metall Trans. B, 1984, 15B: 5~12
- 2 Dutrizac J E, MacDonald R J C. Metall. Trans. B, 1978, 9B: 543~551
- 3 Venkataswamy Y, Khangaonkr R P. Hydrometallurgy, 1981, 7: 1~5
- 4 Rath P C, Paramguru R K, Jena P K. Hydrometallurgy, 1981, 6: 219~225
- 5 Standish N, Worner H. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1990, 25 (3): 177~180
- 6 Nadkarni R A, And. chem., 1984, 56 (12): 2233~2237
- 7 Doyle C D. J. Appl. Polym. Sci., 1961, (5): 285