doi: 10.3969/j. issn. 1005 - 3026. 2017. 01. 011

碱熔融焙烧 SiO₂ 和 Zn₂SiO₄ 反应过程分析

申晓毅1,2, 贾超航1,2, 李 豪1,2, 武康龙1,2

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 辽宁省冶金传感器及技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要:以自制 SiO₂ 和分析纯 Zn_2SiO_4 为研究对象,NaOH 为反应介质,考察了反应温度、物料配比和反应时间对硅提取率的影响. 碱熔融焙烧 SiO₂ 的合适反应条件:反应温度 450 $^{\circ}$ C,NaOH 与 SiO₂ 物质的量比 2.4:1,反应时间 60 min. 二氧化硅与 NaOH 反应先生成 Na₂SiO₃,随温度升高逐步转化为 Na₄SiO₄. 碱熔融焙烧 Zn_2SiO_4 的合适反应条件为反应温度 500 $^{\circ}$ C,NaOH 与 Zn_2SiO_4 物质的量比 20:1,反应时间 150 min. Zn_2SiO_4 与 NaOH 反应生成 Na₂ZnSiO₄ 和 Na₂ZnO₂,在 350 $^{\circ}$ C硅氧四面体反应得到 Na₂SiO₃,随升温转化为 Na₄SiO₄.

关键词:氧化锌矿;二氧化硅;硅酸锌;碱熔融焙烧;反应过程

中图分类号: TF 813 文献标志码: A 文章编号: 1005 - 3026(2017)01 - 0051 - 06

Reaction Process Analysis of SiO₂ and Zn₂ SiO₄ Roasting with Molten NaOH

SHEN Xiao-yi^{1,2}, JIA Chao-hang^{1,2}, LI Hao^{1,2}, WU Kang-long^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Liaoning Key Laboratory for Metallurgical Sensor & Technology, Shenyang 110819, China. Corresponding author: SHEN Xiao-yi, E-mail: shenxy@ smm. neu. edu.cn)

Abstract: Employing homemade SiO_2 and analytic Zn_2SiO_4 as raw materials and NaOH as reaction medium, the influences of reaction temperature, molar ratio of NaOH to SiO_2 and reaction time on the extraction ratio of silica were investigated. The appropriate reaction conditions were obtained as reaction temperature of 450 °C, molar ratio of NaOH to SiO_2 of 2.4:1 and reaction time of 60 min. Silica reacted with NaOH to form Na_2SiO_3 at first and then was transformed into Na_4SiO_4 along with temperature rising. The appropriate reaction conditions of Zn_2SiO_4 roasting were reaction temperature of 500 °C, molar ratio of NaOH to Zn_2SiO_4 of 20:1 and reaction time of 150 min. Na_2ZnSiO_4 and Na_2ZnO_2 were formed when Zn_2SiO_4 reacted with NaOH. Silicon oxygen tetrahedron reacted with NaOH to form Na_2SiO_3 when the roasting temperature reached 350 °C, and then Na_2SiO_3 was transformed into Na_4SiO_4 .

Key words: zinc oxide ore; SiO₂; Zn₂SiO₄; molten NaOH roasting; reaction process

氧化锌矿是锌的二次资源,随着高品位锌矿资源的日渐枯竭,中低品位氧化锌矿的开发利用势在必行 $^{[1-2]}$.氧化锌矿是硫化矿长期风化的产物,其中有利用价值的主要有硅锌矿 $[\mathbf{Zn_2SiO_4}]$ 、菱锌矿 $[\mathbf{ZnCO_3}]$ 、异极矿 $[\mathbf{Zn_4}(\mathbf{Si_2O_7})(\mathbf{OH})_2$ ·H₂O]等 $^{[1-2]}$.氧化锌矿中的SiO₂主要以硅酸盐、石英及无定形SiO₂形式存在 $^{[3-4]}$.其处理方法主要分火法和湿法两类.因锌品位低,传统的火法工

艺因能耗高、环境污染严重逐步被取代. 湿法工艺有酸法和碱法,碱法又分 NaOH 法和氨法^[3-4]. 酸法工艺是目前研究最多、应用也最为广泛的方法,在处理过程中需严格控制以免生成 SiO₂ 胶体影响物料过滤性能^[1-2,5]. 碱浸工艺可同时提取氧化锌矿中的 Zn,Pb 和 Si,是一种高效的方法^[3,6-7]. 氨法利用锌与氨形成配合物的性质提取 Zn,在浸出过程中容器须密封,避免氨挥发^[8-9]. 目前,研

收稿日期: 2016-02-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51204054); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N150204009); 东北大学创新创业训练计划项目(151056).

作者简介: 申晓毅(1980 -),男,河北邢台人,东北大学副教授.

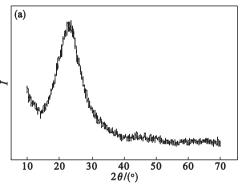
究人员通过改进方法和反应介质来处理氧化锌 矿,如(NH4),SO4 焙烧、NaOH 焙烧、生物浸出 等[8]. 其中 NaOH 焙烧法结合火湿法工艺的优 点,经焙烧、水溶处理综合提取氧化锌矿中的 Zn. Pb 和 Si. 该方法操作简单,反应温度低. 作为提取 反应的关键步骤,本文主要考察焙烧过程各因素 对硅提取率的影响及焙烧过程中硅的物相转化过 程,为碱熔融焙烧中低品位氧化锌矿提供参考.

实验部分

1.1 实验材料和实验方法

实验原料: SiO₂(自制), Zn₂SiO₄(AR), NaOH (AR),蒸馏水(自制).

焙烧试验:将 NaOH 与 SiO,/Zn,SiO, 按比例 混合均匀后置于坩埚中,将坩埚放入焙烧炉. 启动 程序,在一定的温度制度下焙烧,反应结束后随炉



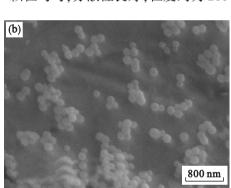


图 1 SiO。的 XRD 图谱和 SEM 照片 XRD pattern and SEM image of homemade SiO₂ powde (a)—XRD 图谱; (b)—SEM 照片.

表 1 为自制二氧化硅干燥和煅烧样品的成分 分析结果. 可见, 自制二氧化硅主要含 Fe,O, 和 Al,O, 杂质,但含量很低. 干燥样品中 SiO, 质量 分数仅为91.51%,其余主要是吸附水,煅烧后 SiO, 质量分数可达 99. 90%, 纯度高.

二氧化硅样品成分分析(质量分数) 表 1 Table 1 Composition analysis of SiO₂ powder

	%0			
样品	SiO ₂	Fe_2O_3	Al_2O_3	质量损失
干燥样品	91. 51	0.001	0.002	8. 47
煅烧样品	99. 90	0.001	0.002	_

碱熔融焙烧 SiO。各因素对硅提取率的影 2. 2

图 2 为碱熔融焙烧 SiO₂ 各因素与硅提取率 的关系. 由图可见,随焙烧温度的升高,硅提取率

干. 检测滤渣和溶液中 SiO, 的含量,计算提取率. 将 NaOH 与 SiO, 按物质的量比 2.4:1 混料, 分别选取 250,300,350,400,450 和 500 ℃焙烧 60 min, 随炉冷取样, 分析物相结构. 将 NaOH 与

冷取样,趁热80℃溶出1h后过滤.滤饼淋洗烘

Zn,SiO₄ 按物质的量比 20:1 混料,分别选取 350, 400,450 和 500 ℃焙烧 150 min, 随炉冷取样, 分析 物相结构.

采用 D/MAX - RA 型 X 射线衍射仪表征样 品的物相结构.

结果讨论 2

自制 SiO。的物相和形貌分析

图 1 为自制二氧化硅的 XRD 图谱和 SEM 照 片. 由图可见, 自制二氧化硅为非晶态球形颗粒, 颗粒均匀,分散性良好,粒度约为 200 nm.

升高. 在 450 ℃提取率趋于平缓. 这是因为升高温 度后,NaOH 转变为液相,固固相反应转化为液固 相反应,升温促进分子活化和传热传质的进行.随 物料配比的增加,硅提取率升高,这是因为 NaOH 用量增加,物料充分接触,促进反应进行.硅提取 率随反应时间增加而增加,反应时间超过60 min, 硅提取率基本不变.

碱熔融焙烧 Zn。SiO4 各因素与硅提取率的 关系

图 3 为碱熔融焙烧 Zn₂SiO₄ 各因素与硅提取 率的关系. 硅的提取率为经水溶进入溶液中硅的 量相对硅酸锌中硅总量的比值. 随焙烧温度的增 加,硅提取率增加,在400 ℃以上提取率增加缓 慢,温度达500 ℃,提取率基本不变. 这是因为提 高反应温度改善了反应条件,促进了液固相反应 间的传质. 随物料配比增加, 硅提取率增加, 这是 因为增加 NaOH 的用量,有助于 Zn_2SiO_4 与反应介质的充分接触. 增加碱熔融焙烧时间,硅提取率增加,焙烧时间达到 150 min 后,硅提取率变化不大.

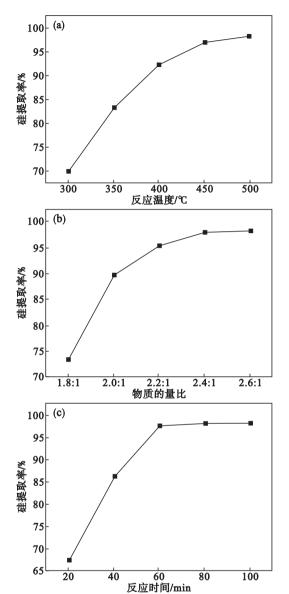


图 2 碱熔融焙烧 SiO₂ 反应温度、物料配比、反应时间 与硅提取率的关系

Fig. 2 Relationships of Si extraction ratio with reaction temperature, molar ratio and time for ${\rm SiO_2}$ roasting with molten NaOH

- (a)—物质的量比 2.4:1,反应时间 60 min;
- (b)—反应温度 450 ℃,反应时间 60 min;
- (c)—反应温度 450 ℃,物质的量比 2.4:1.

2.4 碱熔融焙烧 SiO₂ 反应过程分析

图 4 为 NaOH 与 SiO₂ 物质的量比 2. 4: 1、反应时间 60 min 条件下,不同焙烧温度下物料的 XRD 图谱. 由图可见,250 ℃ NaOH 与 SiO₂ 已经反应生成了 Na₂SiO₃,但反应率较低. 300 ℃焙烧物料与 250 ℃焙烧物料物相结构基本相同. 350 ℃焙烧物料 XRD 图谱中出现了 Na₄SiO₄,表

明 Na_2SiO_3 已向 Na_4SiO_4 转化. 随着焙烧温度的 升高, Na_4SiO_4 衍射峰增强. 450 $^{\circ}$ XRD 图谱与 500 $^{\circ}$ XRD 图谱基本相同, 主要物相为 Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 和 NaOH, Na_2SiO_3 向 Na_4SiO_4 的转化尚 未完全. $NaOH \cdot H_2O$ 归因于 NaOH 在空气中的强 吸水能力.

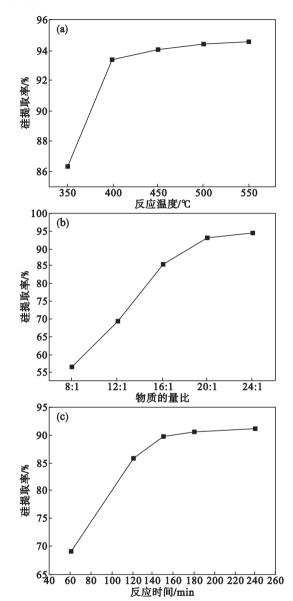


图 3 碱熔融焙烧 Zn₂SiO₄ 反应温度、物料配比、反应 时间与硅提取率的关系

Fig. 3 Relationships of Si extraction ratio with reaction temperature, molar ratio and time for $\rm Zn_2\,SiO_4$ roasting with molten NaOH

- (a) 物质的量比 20:1, 反应时间 150 min;
- (b)—反应温度 500 ℃,反应时间 150 min;
- (c)—反应温度 500 ℃,物质的量比 20:1.

2.5 碱熔融焙烧 Zn_2SiO_4 反应过程分析

图 5 为 NaOH 与 Zn_2SiO_4 在物质的量比 20:1,反应时间 150 min 条件下,不同温度焙烧物料的 XRD 图谱. 由图可见,在 250 $^{\circ}$ C,NaOH 已与 Zn_2SiO_4 发生反应,得到新的物相 Na_2ZnSiO_4 和

 Na₂ZnSiO₄,表明 Na₂SiO₃逐步向 Na₄SiO₄转化, 而其本身衍射峰被掩蔽. 550℃反应最终物相为 Na₂ZnO₂,Na₄SiO₄,NaOH·H₂O 和 Na₂ZnSiO₄,可 见,Zn₂SiO₄与 NaOH 反应不完全,即 Na₂ZnSiO₄ 在碱介质中比 Zn₂SiO₄稳定,要破坏 Na₂ZnSiO₄ 需更强的反应条件.

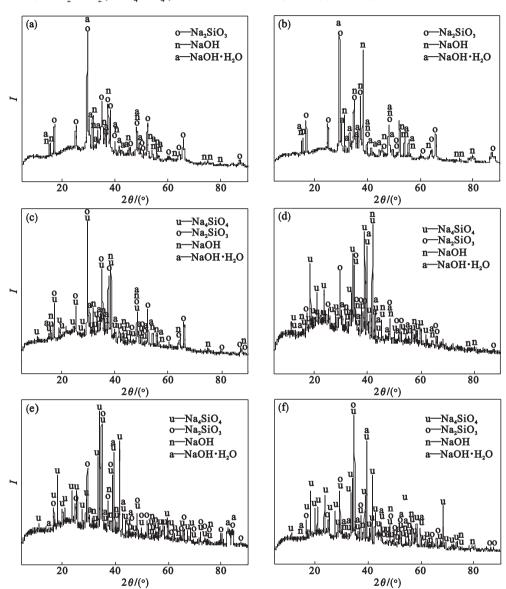


图 4 SiO₂ 与 NaOH 在不同温度下熔融焙烧熟料的 XRD 图谱 Fig. 4 XRD patterns of SiO₂ roasting products with molten NaOH (a)—250 $^{\circ}$ C; (b)—300 $^{\circ}$ C; (c)—350 $^{\circ}$ C; (d)—400 $^{\circ}$ C; (e)—450 $^{\circ}$ C; (f)—500 $^{\circ}$ C.

综上,碱熔融焙烧 SiO_2 和分析纯 Zn_2SiO_4 的 化学反应可以归纳为

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O \uparrow$$
, (1)

$$SiO_2 + 4NaOH = Na_4SiO_4 + 2H_2O \uparrow , \qquad (2)$$

$$Na_2SiO_3 + 2NaOH = Na_4SiO_4 + H_2O \uparrow$$
, (3)

$$Zn_2SiO_4 + 4NaOH = Na_2ZnSiO_4 + Na_2ZnO_2 + 2H_2O \uparrow$$
, (4)

 $2Zn_2SiO_4 + 10NaOH = Na_2ZnSiO_4 + 3Na_2ZnO_2 +$

$$Na_2SiO_3 + 5H_2O \uparrow$$
. (5)

 $Zn_2SiO_4 + 8NaOH = Na_4SiO_4 + 2Na_2ZnO_2 + 4H_2O.$

(6)

2.6 焙烧过程热力学分析

对于化学反应, $\Delta G = \Delta G^{\Theta} + RT \ln J$. 对于固相 SiO_2 , Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4 及 Zn_2SiO_4 , Na_2ZnSiO_4 等以纯固相为标态, 液态 NaOH 以纯液相为标态,则 $\Delta G = \Delta G^{\Theta} + RT \ln J = \Delta G^{\Theta} + RT \ln (p_{HoO}/p^{\Theta})$

(式(6))能否进行.

 $\leq \Delta G^{\Theta}$. 故可通过简单计算 ΔG^{Θ} 来考察化学反应

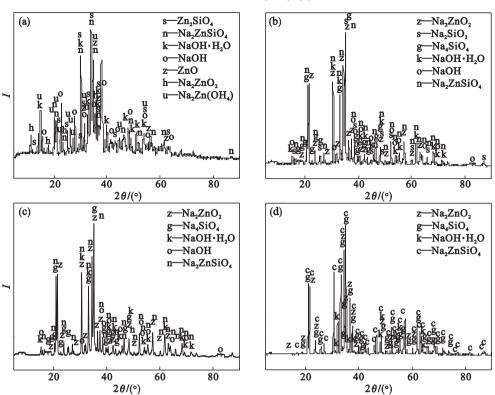


图 5 Zn_2SiO_4 与 NaOH 在不同温度下熔融焙烧熟料的 XRD 图谱 Fig. 5 XRD patterns of Zn_2SiO_4 roasting products with molten NaOH (a)-250 \mathbb{C} ; (b)-350 \mathbb{C} ; (c)-450 \mathbb{C} ; (d)-550 \mathbb{C} .

图 6 给出了化学反应(1),(2),(3)和(6)的 $\Delta G^{\rm e}$ 与温度的关系^[10].可见,反应式(1)和(2)的 $\Delta G^{\rm e}$ <0,在 500 ℃以上反应式(3)的 $\Delta G^{\rm e}$ 亦小于 0,故反应可进行.而反应(6)的 $\Delta G^{\rm e}$ 始终大于 0,说明 ${\rm Zn_2SiO_4}$ 与 NaOH 反应生成 ${\rm Na_4SiO_4}$ 和 ${\rm Na_2ZnO_2}$ 不能直接进行.而在样品中检测出了 ${\rm Na_2ZnO_2}$, ${\rm Na_2ZnSiO_4}$, ${\rm Na_2SiO_3}$ 和 ${\rm Na_4SiO_4}$,表明 ${\rm Zn_2SiO_4}$ 和 NaOH 能反应,但非一步完成.故反应 (4),(5)是可能反应,因未查到 ${\rm Na_2ZnSiO_4}$ 的热力学数据,该部分工作尚待深入.

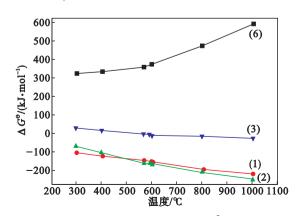


图 6 化学反应(1),(2),(3)和(6)的 G° 与温度的关系 Fig. 6 Relationships of ΔG° of reactions (1), (2), (3) and (6) with temperature

3 结 论

- 1) 碱熔融焙烧 SiO_2 的合适反应条件为焙烧温度 450 ℃ , NaOH 与 SiO_2 物质的量比 2. 4:1 , 反应时间 60 min. 碱熔融焙烧 Zn_2SiO_4 的合适反应条件为焙烧温度 500 ℃ , NaOH 与 Zn_2SiO_4 物质的量比 20:1 , 反应时间 150 min.
- 2) 焙烧过程中硅化合物与 NaOH 反应先生成 Na,SiO₃,升温转化为 Na₄SiO₄.

参考文献:

- [1] Li C X, Xu H S, Deng Z G, et al. Pressure leaching of zinc silicate ore in sulfuric acid medium [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(5):918-923.
- [2] 邵鸿媚,申晓毅,张彬彬,等. 氧化锌矿溶出液的净化 [J]. 东北大学学报(自然科学版),2015,36(6):811-814. (Shao Hong-mei, Shen Xiao-yi, Zhang Bin-bin, et al. Purification of the digestion solution of zinc oxide ores [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science),2015,36(6):811-814.)
- [3] Chen A L, Zhao Z W, Jia X J, et al. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 97 (3/4):228 –232.
- [4] Safari V, Arzpeyma G, Rashchi F, et al. A shrinking particle-

- shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009,93(1):79-83.
- [5] Xu H S, Wei C, Li C X, et al. Sulfuric acid leaching of zinc silicate ore under pressure [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105 (1/2):186-190.
- [6] Feng L Y, Yang X W, Shen Q F, et al. Pelletizing and alkaline leaching of powdery low grade zinc oxide ores [J]. Hydrometallurgy, 2007, 89 (3/4):305-310.
- [7] Babu M N, Sahu K K, Pandey B D. Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 64(2):119-129.
- [8] Sun Y, Shen X Y, Zhai Y C. Thermodynamics and kinetics of extracting zinc from zinc oxide ore by ammonium sulfate

- roasting method [J]. *International Journal of Minerals*, *Metallurgy and Materials*, 2015, 22(5):467 475.
- [9] Chen Q Y, Li L A, Bai L, et al. Synergistic extraction of zinc from ammoniacal ammonia sulfate solution by a mixture of a sterically hindered beta-diketone and tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 105 (3/4): 201-206.
- [10] 王志猛,谢宏伟,张 懿,等. 电动势法测量 Na₂PbO₂ 和 Na₂ZnO₂ 生成自由能 [J]. 中国有色金属学报,2015,25 (11):3216-3222. (Wang Zhi-meng,Xie Hong-wei,Zhang Yi,et al. Formation
 - (Wang Zhi-meng, Xie Hong-wei, Zhang Yi, et al. Formation free energy of Na₂PbO₂ and Na₂ZnO₂ measured by electromotive force method [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(11):3216 3222.)

(上接第30页)

表 2 轨迹误差率对照表 Table 2 Comparison table of trajectory error rate %

Table 2 Compani	oon table	oajoot	0., 0	1 410 /0
识别方法	X 轴	Y轴	Z轴	均值
TRM	8. 42	7. 49	9. 37	8. 43
时域积分方法	18. 47	21. 16	17. 87	19. 17

实验结果表明,本文提出的 TRM 轨迹识别 方法无论在单个轴向上的位移误差,还是 3 个轴 向位移误差的均值,误差率都比使用时域积分的 轨迹识别方法小,并且 TRM 轨迹识别误差均值 在 10% 以内,低于现有方法均值水平.

5 结 论

本文针对羽毛球拍具体应用,结合羽毛球拍挥拍动作运动特点,提出一种多传感器融合的羽毛球拍挥拍轨迹识别方法.该方法通过加速度计和磁力计对陀螺仪进行修正,改进现有姿态解算方法.通过频域积分计算挥拍位移,经过典型挥拍动作测试结果表明,挥拍偏航角姿态角精度在1°以内,轨迹误差均值控制在10%以内.羽毛球拍挥拍轨迹识别精度得到明显的提高,为羽毛球动作识别技术的改进提供了高效的解决方案.

参考文献:

[1] 张博,杨志平. 羽毛球男子头顶突击杀球技术动作的运动学分析[J]. 沈阳体育学院学报,2013,32(2):102-106.
(Zhang bo, Yang Zhi-ping. Kinematical analysis on the skills of surprising scores overhead in men's badminton[J].

Journal of Shenyang Sport University, 2013,32(2):102-

106.)

- [2] Wang Z, Shi Q, Shen C, et al. Bilinear programming for human activity recognition with unknown MRF graphs [C]// Proceeding of IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR). Portland, 2013;1690 – 1697.
- [3] Ahmadi M, Khayatian A, Karimaghaee P. Attitude estimation by divided difference filter in quaternion space [J]. *Acta Astronautica*, 2012, 75 (6/7):95 107.
- [4] Faber G S, Chang C C, Rizun P, et al. A novel method for assessing the 3-D orientation accuracy of inertial/magnetic sensors [J]. *Journal of Biomechanics*, 2013, 46(15):2745 – 2751.
- [5] Stenum J, Bruijn S M, Jensen B R. The effect of walking speed on local dynamic stability is sensitive to calculation methods [J]. *Journal of Biomechanics*, 2014, 47 (15): 3776 3779.
- [6] Ibata Y, Kitamura S, Motoi K, et al. Measurement of three dimensional posture and trajectory of lower body during standing long jump utilizing body-mounted sensors [C]// Proceeding of 35th Annual International Conference of the IEEE EMBS. Osaka, 2013;4891 – 4894.
- [7] Jahanchahi C, Mandic D P. A class of quaternion Kalman filters [J]. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*, 2014, 25(3);533-544.
- [8] Rodriguez-Martin D, Samà A, Perez-Lopez C, et al. SVM-based posture identification with a single waist-located triaxial accelerometer [J]. Expert Systems with Applications, 2013, 40 (18):7203 7211.
- [9] Rezvanian S, Lockhart T E. Towards real-time detection of freezing of gait using wavelet transform on wireless accelerometer data[J]. Sensors, 2016, 16(4):475-480.
- [10] Gangsig S, Ohseop S. A time-domain method to generate artificial time history from a given reference response spectrum [J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2016, 48(3):831-839.