

超声波强化 HCl-NaCl 浸出高铅锑吹渣

唐淑贞, 张荣良, 丘克强

(中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 对高铅锑吹渣进行 HCl-NaCl 常规浸出, 并在其最佳工艺条件下引入超声波强化浸出. 实验表明, 超声波强化浸出 15 min, Sb 的浸出率可达到常规浸出 45 min 的值. 超声波强化浸出高铅锑吹渣可大大提高 Sb, Pb 的浸出速率, 缩短浸出时间. 超声波功率增大, 浸出率提高. 在浸出率相同时, 高功率比低功率的超声波强化浸出所需的时间少. 但由于 Sb, Pb 的最大浸出率是由其物相组成决定的, 超声的能量并没有为常规下不能发生的反应开辟新的化学反应通道, 因而 Sb, Pb 的最大浸出率与超声场的引入几乎无关.

关键词: 超声波; 高铅锑; 吹渣; 浸出

中图分类号: TF111.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)02-0210-05

1 前言

在湿法冶金浸出过程中引入超声波已引起众多科学工作者的重视. 范兴祥等^[1]研究了超声波强化草酸浸出氧化锌精矿过程. 在实验条件下, 用超声波辐射浸出氧化锌精矿比机械搅拌的浸出率提高了 32.12%. 孙家寿等^[2]的研究表明, FeCl₃ 浸出经超声波处理 30 min 后的硫化铜精矿矿浆, 铜的浸出率可达 80.2%, 比未用超声波处理提高 5%~10%. Sukla 等^[3]和 Swamy 等^[4]对超声波预处理红土矿后镍的生物浸出研究表明, 生物浸出 20 d 后 Ni 的最大浸出率为 92%, 而用超声波预处理后生物浸出仅 14 d 后 Ni 的最大浸出率可达 95%. 并同时指出 Ni 浸出率的提高可能是由于超声波对固体表面的侵蚀、对边界层和产物层的削弱和局部温度的提高以及黑曲霉(一种微生物)的生长能力的提高所致. 超声波能通过“声空化”对反应介质产生机械效应和化学效应, 从而加速或引发化学反应^[5]. 超声空化是指超声产生的空化泡在声压达到一定值时, 气泡迅速膨胀, 然后在极短的时间(约为 0.1 μs)和极小的空间内突然闭合、崩溃, 产生 5000 K 以上的高温, 约 50 MPa 的高压, 形成所谓的“热点”^[6,7]. 它可以广辟化学反应通道, 骤增化学反应速度, 并产生速度约为 400 km/h、具有强烈冲击力的微射流, 使固体表面发生局部侵蚀, 达到对颗粒的粉碎作用, 从而加速化学反应^[8].

吹渣是火法冶炼脆硫铅锑矿的一种中间产品, 其主要成分是 Sb 和 Pb, 冶炼厂或返回还原熔炼, 或堆存. 这些处理方法影响了冶炼技术的经济指标, 特别是造成锑的直收率低^[9,10]. 若吹渣开路处理, 综合回收铅、锑, 不但可以提高锑的直收率, 而且可以达到提高企业综合利用水平和经济效益的目的. 本工作对这种吹渣采用

HCl-NaCl 浸出, 以湿法为主工艺回收铅、锑, 重点研究超声波作用下 HCl-NaCl 浸出高铅锑吹渣.

2 实验

2.1 实验原料

实验原料来自广西某冶炼厂高铅锑吹渣. 吹渣经粉碎机粉碎、筛分处理. 除粒度条件实验外, 其他实验所用吹渣粒度均为小于 0.280 mm 的占 85.45%(平均粒度 0.167 mm), 其主要化学成分和物相组成分别见表 1 和 2.

表 1 吹渣主要成分

Table 1 The elemental composition of slag (%)

| Element | Sb | Pb | Sn | Fe | As | S |
|---------|-------|-------|-----|------|------|------|
| Content | 43.07 | 36.58 | 0.9 | 0.40 | 0.97 | 0.13 |

表 2 吹渣物相分析

Table 2 Phase analysis of slag (%)

| Sb | | | | Pb | | |
|--------------------------------|--------------------------------|---|--------|--|--|--------|
| Sb ₂ O ₃ | Sb ₂ O ₄ | Sb ₂ O ₅ + Sb ₆ O ₁₃ | Others | PbO+ Pb ₃ O ₄ | PbO ₂ + Pb ₂ O ₃ | Others |
| 54.33 | 32.80 | 7.87 | 5.0 | 78.0 | 20.30 | 1.70 |

物相分析表明, Sb, Pb 主要都由多种复杂的氧化物组成, 其中 Sb 物相组成中的 Sb₂O₃, Sb₂O₄ 可溶于盐酸^[9], 这部分 Sb 占 87.13%; 而 Sb₂O₅, Sb₆O₁₃ 不溶于盐酸^[9], 这部分 Sb 占 7.87%. Pb 物相组成中的 PbO, Pb₃O₄ 可溶于盐酸^[11], 这部分 Pb 占 78.0%; 而 PbO₂, Pb₂O₃ 不溶于盐酸^[11], 这部分 Pb 占 20.30%.

2.2 实验仪器

实验所用主要仪器有 78HW-3 恒温磁力搅拌器, JY-92DII 型超声波仪(工作频率 20~25 kHz, 输出功率 20~900 W, 连续可调, 探头直径 2 mm), 真空干燥箱及 SHZ-3 水循环真空泵.

收稿日期: 2005-05-24, 修回日期: 2005-06-28

作者简介: 唐淑贞(1981-), 女, 湖南省永州市人, 硕士研究生, 物理化学专业, Tel: 0731-8877364, E-mail: laizhe1105@126.com.

2.3 实验方法

浸出实验在 200 mL 的烧杯中进行，磁力搅拌。每次称取 20 g 高铅锑吹渣放入烧杯中，加入配制好的不同浓度的 HCl-NaCl 溶液，然后置于恒温磁力搅拌器上。超声波强化浸出时，磁力搅拌的同时启动超声波。在不同条件下浸出至一定时间后，真空抽滤进行固液分离。浸出渣充分洗涤，烘干后称重，取样，并分别用 Ce(SO₄)₂ 容量法和 EDTA 容量法测定浸出渣的 Sb 和 Pb 含量，再按下式计算 Sb, Pb 的浸出率：

$$\text{浸出率} = \frac{1 - \text{浸出渣中的锑(铅)金属的质量}}{\text{吹渣中的锑(铅)金属质量}} \times 100\%$$

3 结果和讨论

3.1 HCl-NaCl 常规浸出高铅锑吹渣实验

HCl-NaCl 浸出高铅锑吹渣的目的是最大限度地浸出其中的 Sb, Pb，从而为后序回收 Sb, Pb 等有价值金属创造条件。采用单因素条件实验法，分别考察了粒度、浸出时间、浸出温度、HCl 浓度、NaCl 浓度及液固比对浸

出效果的影响，从而确定最佳浸出工艺条件。

各因素对吹渣浸出效果的影响实验条件如下：

(1) 粒度条件实验：盐酸浓度 6.0 mol/L, NaCl 280 g/L, 温度 95 °C, 时间 2 h, 液固比 L/S 6:1, 考察粒度对浸出率的影响。

(2) 温度条件实验：盐酸浓度 5.17 mol/L, NaCl 240 g/L, 时间 2 h, L/S 5:1, 考察温度对浸出率的影响。

(3) 时间条件实验：盐酸浓度 5.17 mol/L, NaCl 240 g/L, 温度 95 °C, L/S 5:1, 考察时间对浸出率的影响。

(4) HCl 及 NaCl 加入量条件实验：时间 2 h, L/S 5:1, 温度 95 °C, 考察 HCl 及 NaCl 加入量对浸出率的影响。

(5) 液固比条件实验：盐酸浓度 5.17 mol/L, NaCl 240 g/L, 温度 95 °C, 时间 2 h, 考察液固比对浸出率的影响。

各因素对吹渣浸出效果的影响如图 1~6 所示。实验结果表明，在所选取的实验条件范围内，粒度、浸出时间、浸出温度、盐酸浓度、NaCl 浓度和液固比对 Sb, Pb 的浸出效果均有不同程度的影响。随着粒度的减小，Sb,

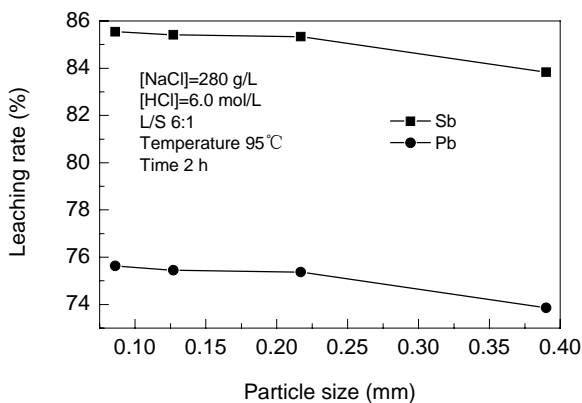


图 1 粒度对浸出率的影响
Fig.1 Effect of particle size on leaching rate

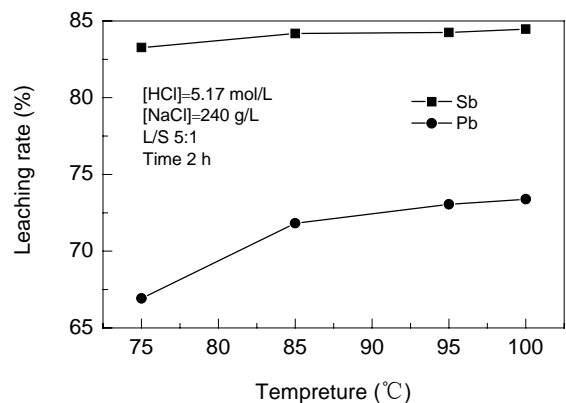


图 2 温度对浸出率的影响
Fig.2 Effect of reaction temperature on leaching rate

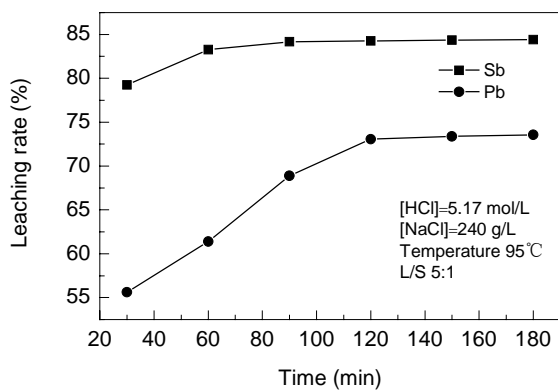


图 3 时间对浸出率的影响
Fig.3 Effect of reaction time on leaching rate

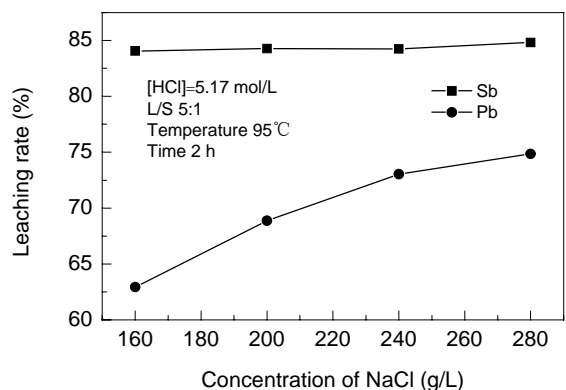


图 4 NaCl 浓度对浸出率的影响
Fig.4 Effect of concentration of NaCl on leaching rate

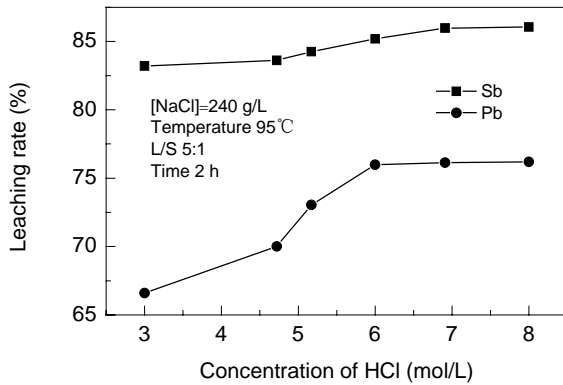


图5 盐酸浓度对浸出率的影响
Fig.5 Effect of concentration of HCl on leaching rate

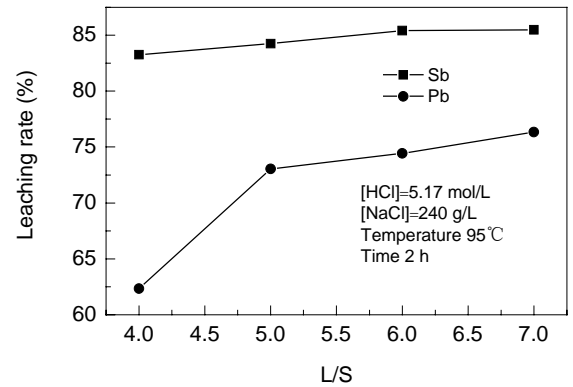


图6 液固比对浸出率的影响
Fig.6 Effect of L/S on leaching rate

Pb 浸出率均逐渐提高, 当粒度小于 0.217 mm 后提高缓慢, 故实验用吹渣粒度为小于 0.280 mm 的占 85.45% (平均粒度 0.167 mm) 比较合适. 延长浸出时间、提高浸出温度、增大盐酸和 NaCl 浓度及液固比时, Sb, Pb 浸出率均有所提高, 但提高幅度不同. 各因素的变化对 Pb 浸出率的影响较大, 对 Sb 浸出率的影响相对较小. 其中, 浸出温度、盐酸浓度和 NaCl 浓度对 Pb 的浸出率影响较大, 而浸出温度和盐酸浓度对 Sb 的浸出率影响较大, NaCl 浓度对 Sb 的浸出率几乎没有影响. 这主要是因为 Pb 是以 Pb^{2+} 和 Cl⁻ 形成配位数不同的各种配合物形式浸出, 而配合物的溶解度随温度的升高和 Cl⁻ 浓度的增大而迅速提高^[12,13]. Sb 的浸出率则取决于吹渣中 Sb_2O_3 和 Sb_2O_4 与盐酸的反应量, 它不但与浸出温度有关, 而且与盐酸浓度有关.

综合考虑生产实际及操作成本等因素, 选取粒度小于 0.280 mm 的占 85.45% 的吹渣常规浸出的最佳条件是: 温度 95 °C, 盐酸浓度 6 mol/L, NaCl 浓度 280 g/L, 时间 2 h, 液固比 6:1. 在此浸出条件下 Sb, Pb 的浸出率分别为 85.21% 和 75.25%. 由铅锑的物相组成可知, Sb, Pb 的理论可溶出率分别为 87.13% 和 78.0%. 因此, 常规浸出最佳条件下 Sb, Pb 的浸出率可分别达到其理论可溶出率的 97.79% 和 96.47%.

3.2 超声波强化浸出实验

在常规浸出的最佳工艺条件下引入超声波, 以考察超声波强化浸出吹渣的效果. 在与常规浸出相同的条件下增加间歇式超声装置, 磁力搅拌器搅拌的同时启动超声波.

3.2.1 超声波对浸出效果的影响

超声波对浸出效果的影响见图 7. 从图可以看出, 在相同的浸出条件下, 常规浸出 15 min 的 Sb, Pb 浸出率分别为 76.43% 和 55.76%, 而引入超声波 15 min 后,

Sb, Pb 的浸出率可分别达到 83.41% 和 61.76%, Sb, Pb 的浸出率分别提高了 6.98% 和 6.0%; 超声波强化浸出 Sb 只需 15 min 便可达到常规浸出 45 min 的浸出率, 可见超声波可以显著提高 Sb, Pb 的浸出速率. 这是由于超声波的强烈搅动使扩散层厚度相对减小, 扩散速率相应增大, 因此, 在相同的浸出时间内, 超声波强化浸出时 Sb, Pb 浸出率比常规浸出高. 浸出 60 min 时, 常规浸出的 Sb, Pb 浸出率分别仅为 83.9% 和 72.81%, 而超声波强化浸出的 Sb, Pb 浸出率则分别为 86.15% 和 74.5%, Sb, Pb 浸出率分别提高了 2.25% 和 1.69%, 原料中易溶于盐酸的 Sb, Pb 浸出较完全. 这说明超声波空化作用产生的微射流消除或减弱了液固界面边界层, 并对固体表面产生侵蚀作用, 造成表面创伤, 对颗粒有粉碎作用, 从而达到增大参与酸浸反应的颗粒表面积、提高传质速率及增大扩散速率的目的. 因此, 在相同的浸出时间内, 超声波强化浸出时可提高 Sb, Pb 浸出率, 而在浸出率相同的情况下, 超声波强化浸出时可缩短浸出时间.

扩散边界层的扩散速率为^[14]:

$$\frac{dn}{dt} = -A \frac{D}{\Delta x} (C - C_s),$$

式中, A 为固体表面积(m^2), Δx 为边界层厚度(m), C 为溶剂(反应物)本体浓度(mol/L), C_s 为溶剂(反应物)在固体(反应物)界面处的浓度(mol/L), D 为扩散系数(m^2/s). 其中, D 与物质的本性、溶液温度、浓度及溶剂性质等有关, 其表达式如下:

$$D = \frac{RT}{N^{\circ} 2\pi r \eta},$$

式中, R 为摩尔气体常数 [$J/(mol \cdot K)$], N° 为阿伏加德罗常数 (mol^{-1}), r 为扩散质点的半径 (m), η 为流体粘度 ($Pa \cdot s$).

可见, 扩散速率与浸出剂浓度、温度、扩散边界层

厚度、颗粒粒径及溶液粘度等因素有关。

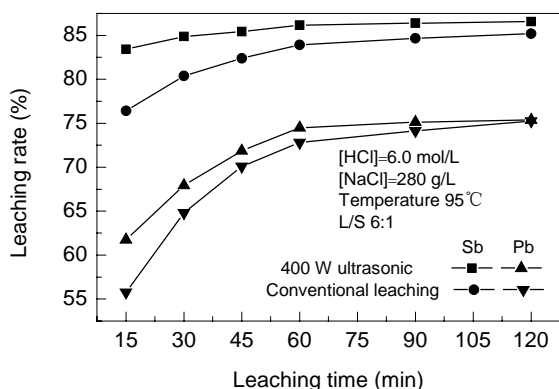


图 7 超声波对浸出率的影响

Fig.7 Effect of ultrasonic on leaching rate

从图 7 还可以看出,随着超声时间的继续延长(>60 min), Sb, Pb 的浸出率没有大的提高,超声浸出 120 min, Sb, Pb 的浸出率分别为 86.56%和 75.37%,比常规浸出 120 min 的浸出率(Sb, Pb 分别为 85.21%和 75.25%)分别只提高 1.35%和 0.12%,提高幅度极小。

超声浸出 120 min, Sb, Pb 的浸出率分别为 86.56%和 75.37%,是理论可溶出率的 99.34%和 96.63%。由此可知,引入超声波后, Sb, Pb 的最大浸出率几乎没有提高,说明超声波的引入并未使那些难溶氧化物发生反应而溶出,亦即超声的能量并不能为常规下不能发生的反应开辟新的化学反应通道,所以 Sb, Pb 的最大浸出率是由吹渣中可溶于盐酸中的 Sb, Pb 的物相组成所决定的,而与超声场的引入几乎无关。

在 HCl-NaCl 浸出体系中,吹渣中以 Sb_2O_5 , Sb_6O_{13} 等形式存在的 Sb 及以 PbO_2 , Pb_2O_3 等形式存在的 Pb 不被浸出,留在浸出渣中,需采用其他方法从浸出渣中回收。

3.2.2 超声波功率对浸出的影响

在常规浸出最佳条件下,考察超声波功率为 200 和 400 W 时的浸出效果,实验结果如图 8 所示。从图可知,超声波功率对吹渣浸出有影响。强化浸出时 400 W 的超声波比 200 W 的浸出率高。浸出时间为 15 min 时, Sb, Pb 浸出率在 200 W 超声波强化浸出时为 80.52%和 58.84%,而 400 W 时分别为 83.41%和 61.76%,各提高了 2.89%和 2.92%。这说明高功率的超声波搅动强烈程度、对固体表面的冲洗作用以及超声空化产生的微射流对固体表面的侵蚀作用等均大于低功率的超声波,从而使高功率的超声波在降低扩散层厚度、增大颗粒表面积等方面均优于低功率的超声波,最终使高功率的超声波浸出速率大于低功率的超声波。因此,在相同的浸出时

间内,高功率超声波的浸出率大于低功率超声波,而在浸出率相同时,高功率超声波的浸出时间相对较短。

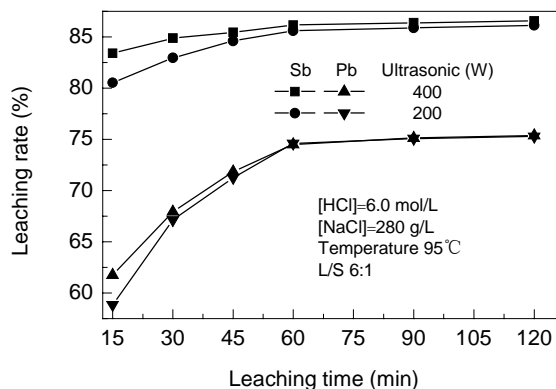


图 8 超声波功率对浸出率的影响

Fig.8 Effect of ultrasonic power on leaching rate

4 结论

(1) 超声波的引入能够强化浸出过程,大大提高 Sb, Pb 浸出速率,在达到与常规浸出相同的浸出率时所需的浸出时间大大缩短。

(2) 超声波的引入几乎不能提高 Sb, Pb 的最大浸出率。这是因为 Sb, Pb 的最大浸出率是由原料中的物相组成所决定的,超声波的能量并不能为常规条件下不能发生的反应开辟新的化学反应通道。

(3) 高功率超声波强化浸出的浸出率高于低功率的超声波。在浸出率相同时,高功率比低功率的超声波强化浸出所需的时间少。

参考文献:

- [1] 范兴祥,彭金辉,张利波,等. 超声强化草酸浸出氧化锌精矿 [J]. 有色金属, 2003, 55(1): 51-53.
- [2] 孙家寿,罗惠华,齐振龙. 超声波作用下 $FeCl_3$ 浸出硫化铜精矿的研究 [J]. 湿法冶金, 1999, 69(1): 22-24.
- [3] Sukla L B, Swamy K M, Narayana K L, et al. Bioleaching of Sukinda Laterite Using Ultrasonics [J]. Hydrometallurgy, 1995, 37(3): 387-391.
- [4] Swamy K M, Sukla L B, Narayana K L, et al. Use of Ultrasound in Microbial Leaching of Nickel from Laterites [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1995, 2(1): 5-9.
- [5] Sayan E, Bayramoglu M. Statistical Modeling and Optimization of Ultrasonic-assisted Sulfuric Acid Leaching of TiO_2 from Red Mud [J]. Hydrometallurgy, 2004, 71(3-4): 397-401.
- [6] Suslick K S, Hyeon T, Fang M, et al. Sonochemical Synthesis of Nanostructured Catalysts [J]. Mater. Sci. Eng., 1995, 204(1-2): 186-192.
- [7] 赵逸云,鲍慈光,冯若,等. 声化学应用研究的新进展 [J]. 化学通报, 1994, (8): 26-29.
- [8] 贾卫国,张鹏,刘振荣,等. 超声化学的研究与应用 [J]. 辽宁大学学报, 2002, 29(3): 198-202.
- [9] 赵天从. 锑 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986. 16-21.

- [10] 刘福峰. 反射炉还原炼锑的工艺改进 [J]. 有色冶炼, 1999, 28(1): 16.
- [11] 郑蒂基. 铅氯络合离子生成反应的平衡常数 [J]. 中南矿冶学院学报, 1981, (12): 10-14.
- [12] 郑蒂基, 傅崇说. 关于铅-氯离子-水系在高离子强度及升温条件下的平衡研究 [J]. 中南矿冶学院学报, 1981, (12): 1-9.
- [13] 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 162-168.
- [14] 郝润蓉, 方锡义, 钮少冲. 无机化学丛书, 第3卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 477-482.

HCl-NaCl Leaching of Slag Containing Antimony with High Lead Content under Ultrasonic

TAGN Shu-zhen, ZHANG Rong-liang, QIU Ke-qiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: The process for conventional leaching of slag containing antimony and lead in HCl-NaCl solution was investigated. Under the optimum conditions of the leaching process, ultrasonic was used to strengthen the process. The results showed that the leaching rate of antimony was strengthened by ultrasonic for 15 min, equal to that of the conventional leaching for 45 min. Ultrasonic could increase the leaching speed of antimony and lead evidently, and the leaching time was decreased. The leaching rate of antimony and lead was increased with the increase of ultrasonic power. When the leaching rate reached the same value, the leaching time of the process strengthened by high power ultrasonic was shorter than that of low power ultrasonic. The maximum leaching rate of antimony and lead was limited by the fixed phase composition of the slag, and the energy of ultrasonic can not produce a new pathway for the reaction which can not occur under the conventional conditions. However the maximum leaching rate of Sb and Pb has nothing to do with the using of ultrasonic.

Key words: ultrasonic; antimony with high lead content; slag; leaching