

HCl-NaCl 浸出铅锑合金氧化吹炼渣过程中锑的浸出动力学

张荣良¹, 唐淑贞¹, 余媛媛¹, 丘克强¹, 胡汉祥^{1,2}

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2. 湖南建材高等专科学校化学化工系, 湖南 衡阳 421008)

摘要: 用液-固多相反应的收缩未反应核模型研究了在 HCl-NaCl 浸出铅锑合金氧化吹炼渣过程中锑的浸出动力学。详细考察了浸出温度、盐酸浓度、颗粒粒度对锑的反应速率的影响。研究表明, 从铅锑合金氧化吹炼渣中浸出锑过程的控制步骤为固膜扩散, 表观反应级数为 0.2775。在实验选取的温度范围内, 反应的表现活化能为 7.656 kJ/mol。根据研究结果, 建立了浸出锑的宏观动力学方程。

关键词: 铅锑合金; 氧化吹炼渣; 盐酸; 浸出; 活化能; 动力学

中图分类号: TF111.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)04-0544-04

1 前言

铅锑合金氧化吹炼渣(以下简称吹渣)是火法冶炼脆硫铅锑矿的一种中间物料, 其主要成分是以氧化物存在形式为主的锑和铅。冶炼厂对这种吹渣的处理采用返回还原熔炼或堆存的方法。这些处理方法影响了冶炼技术经济指标, 尤其是造成锑的直收率低^[1,2]。如果吹渣开路处理, 综合回收铅和锑, 则不但可以提高锑的直收率, 而且可以提高企业的综合利用水平和经济效益, 推动企业循环经济的发展。本研究对这种吹渣采用 HCl-NaCl 浸出以湿法为主工艺回收铅和锑, 为考察影响从吹渣中浸出锑的各因素, 寻求强化浸出过程的措施, 进行了系统的动力学研究。

2 实验

2.1 实验原料

实验原料为来自广西某冶炼厂的吹渣, 经粉碎机粉碎、筛分后, 得到不同粒度的吹渣。除粒度影响实验外, 其他实验所用吹渣的粒度为小于 0.280 mm 占 85.45%, 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 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 (%)

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

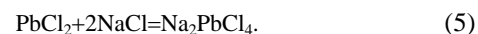
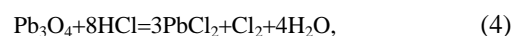
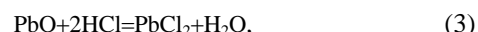
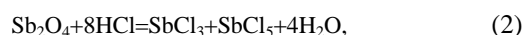
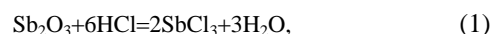
物相分析表明, Sb 的物相主要由可溶于盐酸溶液的 Sb₂O₃, Sb₂O₄ 和不溶于盐酸溶液的 Sb₂O₅, Sb₆O₁₃ 两部分组成, 分别占 87.13% 和 7.87%。

2.2 实验方法

实验在 1000 mL 平底烧瓶中进行, 用集热式恒温加热磁力搅拌器搅拌。将 600 mL 含一定浓度 NaCl 和一定浓度盐酸的溶液加热到规定温度后, 再投入 20 g 吹渣, 浸出开始计时。定时取样分析, 用 Ce(SO₄)₂ 容量法测定溶液中的 Sb 含量^[3], 并计算 Sb 的浸出率和反应速率。浸出体系液固比足够大, 以确保浸出过程中盐酸浓度近似不变。

3 结果与讨论

HCl-NaCl 浸出吹渣的反应式主要有^[1,4]:



可见, 吹渣浸出是一个复杂的液-固多相反应过程。本动力学研究过程是以可溶于盐酸的氧化锑为对象, 残留的惰性物质对其浸出有影响。HCl-NaCl 浸出吹渣反应在固体颗粒表面进行。随浸出过程的进行, 未反应核不断缩小, 同时固体颗粒表面会形成一种包含不溶于 HCl 或 NaCl 的残留的惰性物质或称之为“灰层”^[5], HCl 或 NaCl 分子必须穿过这种“灰层”才能与吹渣颗粒继续反应。因此, HCl-NaCl 浸出吹渣过程可由未反应核缩减模型来描述^[6]。浸出过程主要由液相传质、固膜扩

收稿日期: 2005-08-25, 修回日期: 2005-10-08

作者简介: 张荣良(1968-), 男, 江西省南昌市人, 博士研究生, 工程师, 冶金物理化学专业, Tel: 0731-8877364-203, E-mail: zhangrljx19201@163.com.

散及表面化学反应 3 个步骤组成. 在控制高速搅拌的条件下, 可忽略液相传质对浸出速率的影响^[7,8], 故浸出速率取决于固膜扩散和(或)化学反应^[7,9].

3.1 温度对反应速率的影响

温度对吹渣浸出过程反应速率常数的影响实验条件为固定 NaCl 浓度 280 g/L、盐酸浓度 6.0 mol/L, 分别选取温度 55, 75, 95 °C 进行. 温度 T 对吹渣中 Sb 浸出率 α 的影响实验结果如图 1 所示.

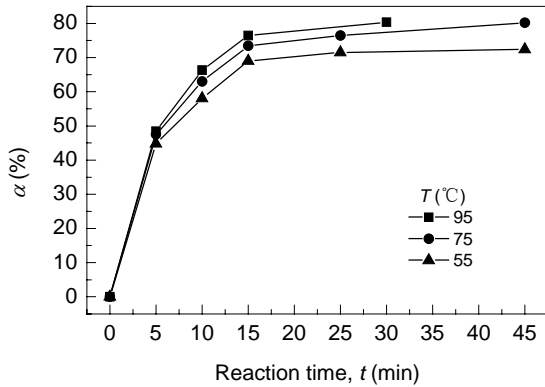


图 1 温度 T 对吹渣中 Sb 浸出率 α 的影响
Fig.1 Effect of reaction temperature on leaching rate of antimony

由图可知, 在浸出前 15 min 内, Sb 的浸出率 α 随时间延长明显增大, 随后趋于平缓; 在同一时间内, 温度 T 越高, Sb 浸出率 α 越大. 将上述实验数据用未反应核缩减模型进行处理^[10], 发现 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ 与时间 t 呈较好的直线关系, 说明浸出 Sb 过程符合固膜扩散控制规律, 结果如图 2 所示, 用线性回归可以得到不同温度的反应速率常数 $k(s^{-1})$, 按 Arrhenius 方程:

$$k = A \exp[-E_a / (RT)], \quad (1)$$

式中 A 为频率因子(s^{-1}), E_a 为活化能(J/mol), R 为理想气

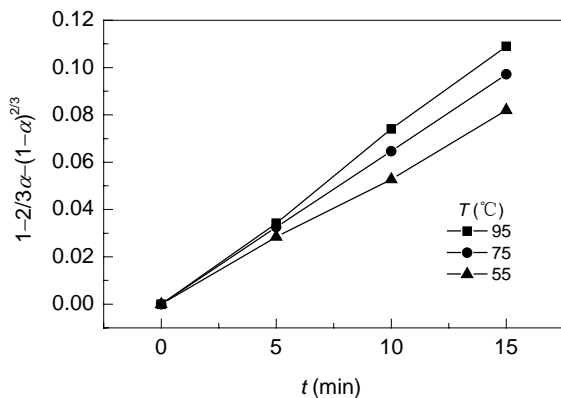


图 2 不同温度下 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ 与时间 t 的关系
Fig.2 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ vs. time at different temperatures

体常数[J/(mol·K)], T 为绝对温度(K).

以 $\ln k$ 对 T^{-1} 作图(图 3)得到一条直线, 从该直线方程中求出其表观活化能 $E_a=7.656$ kJ/mol, 活化能较低, 进一步证实浸出 Sb 过程为固膜扩散控制过程^[11].

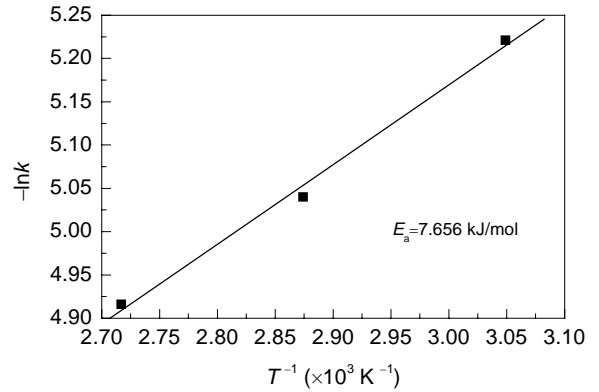


图 3 浸出 Sb 的 Arrhenius 图
Fig.3 Plot of Arrhenius equation for antimony leaching

事实上 HCl-NaCl 浸出吹渣反应是很快的, 反应物和产物在溶液中的扩散也是很快的, 不存在液相传质控制. 因此, 从吹渣中浸出 Sb 过程由固膜扩散控制是合理的.

3.2 盐酸浓度对反应速率的影响

NaCl 在浸出过程中起溶解 $PbCl_2$ 、使其进入溶液以增大 Pb 浸出率的作用^[12-14]. 而盐酸是从吹渣中浸出 Sb 的反应剂, 因此盐酸浓度直接影响反应速率. 在 NaCl 浓度 280 g/L、温度 95 °C 的条件下, 分别选取盐酸浓度 (c_{HCl}) 为 3.0, 5.17, 6.0, 6.91 mol/L 进行实验. 将所得实验结果用 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ 对 t 作图(见图 4), 可见 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ 与 t 呈直线关系, 再次证明浸出 Sb 过程为固膜扩散控制. 用线性回归求出各直线的斜率即反应速率常数 k , 并以 $\ln k$ 对 $\ln c_{HCl}$ 作图, 结果如图 5 所示. 从直线的斜率得到表观反应级数 $n=0.2775$.

3.3 粒度对反应速率的影响

浸出过程是溶液与固体颗粒之间的多相反应过程, 因而颗粒粒度是影响浸出率的主要因素之一. 图 6 是在 NaCl 浓度 280 g/L、盐酸浓度 6.0 mol/L、温度 95 °C 及不同粒度条件下从吹渣中浸出 Sb 的 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ 与时间 t 的关系, 可见 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ 与 t 呈直线关系. 再用线性回归求出各直线的斜率, 即反应速率常数 k , 并以 k 对 d^{-2} 作图(d 为颗粒初始平均粒度), 结果如图 7 所示. 从图可知, k 对 d^{-2} 作图为一一直线, 进一步说明浸出 Sb 过程是固膜扩散控制过程.

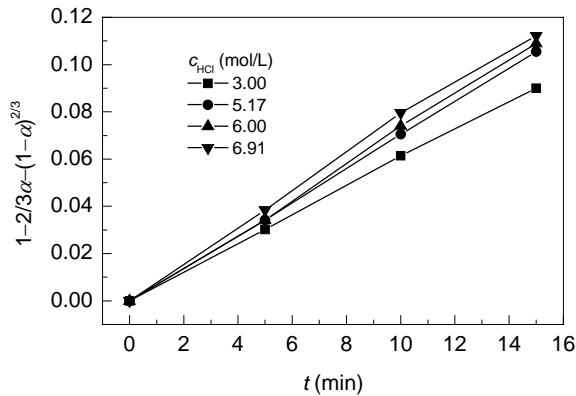


图4 不同盐酸浓度下 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ 与时间 t 的关系
Fig.4 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ vs. time at different hydrochloric acid concentrations

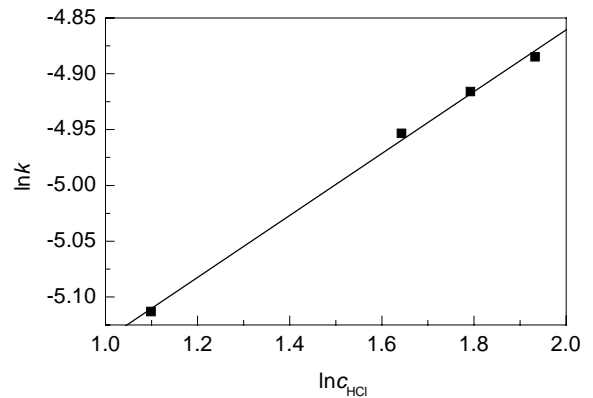


图5 $\ln k$ 与 $\ln c_{\text{HCl}}$ 的关系
Fig.5 $\ln k$ vs. $\ln c_{\text{HCl}}$

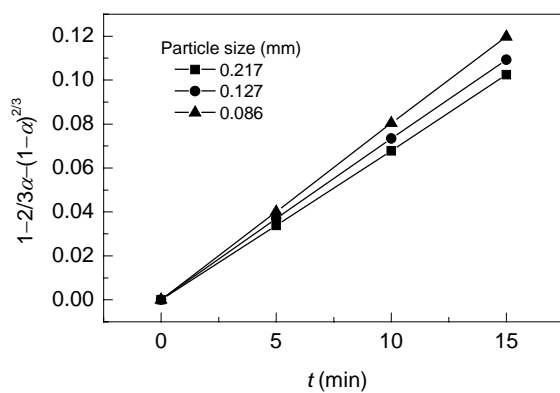


图6 不同粒度下 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ 与时间 t 的关系
Fig.6 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ vs. time at different particle sizes

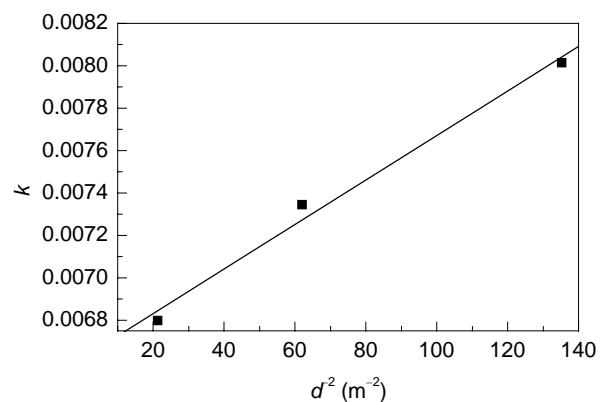


图7 k 与 d^{-2} 的关系
Fig.7 k vs. d^{-2}

4 宏观动力学方程的建立

根据上述各影响因素的研究结果,对于所研究的体系,从吹渣中浸出 Sb 动力学方程可以表示如下:

$$k = k_0 d^{-2} c_{\text{HCl}}^{0.2775} \exp[-E_a/(RT)] \quad (2)$$

式中 k_0 为常数项 [$\text{m}^2 \cdot (\text{mol/L})^{-0.2775} \cdot \text{s}^{-1}$].

将上述各实验所得数据分别代入式(2),得到 $k_0 = 6.7583 \times 10^{-12}$ (平均值). 根据研究结果,从吹渣中浸出 Sb 的宏观动力学方程可描述为 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = 6.7583 \times 10^{-12} d^{-2} c_{\text{HCl}}^{0.2775} \exp[-7656/(RT)]t$.

5 结论

(1) HCl-NaCl 浸出吹渣过程符合液-固多相反应的收缩未反应核模型,浸出 Sb 的过程为固膜扩散控制过程. 浸出温度、盐酸浓度、颗粒粒度对反应速率都有一定影响,反应速率与 d^{-2} 呈线型关系,表现反应级数为 0.2775. 在实验选取的温度范围内,反应的表观活化能

为 7.656 kJ/mol.

(2) 从吹渣中浸出 Sb 的宏观动力学方程可以描述为 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = 6.7583 \times 10^{-12} d^{-2} c_{\text{HCl}}^{0.2775} \exp[-7656/(RT)]t$.

参考文献:

- [1] 赵天. 铋 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986. 16-21, 518.
- [2] 刘福峰. 反射炉还原炼铋的工艺改进 [J]. 有色冶炼, 1999, 28(1): 16.
- [3] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册, 第3版 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 85.
- [4] 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.
- [5] 陈家镛, 杨守志, 柯家骏, 等. 湿法冶金的研究与发展 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 298.
- [6] 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 171-172.
- [7] 朱炳辰. 化学反应工程, 第3版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 360-364.
- [8] 庞思明, 陶东平, 文明芬, 等. 一水硬铝石型铝土矿盐酸浸出脱铁过程表观动力学 [J]. 有色金属, 1999, 51(3): 49-53.
- [9] Fuerstenau M C, Chen C C, Han K N, et al. Kinetics of Galena Dissolution in Ferric Chloride Solutions [J]. Metall. Trans., 1986,

- 17B(3): 415-423.
- [10] Sohn H Y, Wadsworth M E. 提取冶金速率过程 [M]. 郑蒂基, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 145.
- [11] 莫鼎成. 冶金动力学 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987. 293-295.
- [12] 杨喜云, 龚竹青, 李义兵. 铅阳极泥湿法提铅工艺浅述 [J]. 矿冶工程, 2002, 22(4): 73-75.
- [13] 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.
- [14] 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.

Kinetics of Antimony Leaching from Oxidizing-Converting Slag of Pb-Sb Alloy by HCl-NaCl

ZHANG Rong-liang¹, TANG Shu-zhen¹, SHE Yuan-yuan¹, QIU Ke-qiang¹, HU Han-xiang^{1,2}

(1. College of Chem. & Chem. Eng., Central South University, Changsha, Hunan 410083, China;

2. Dept. Chem. & Chem. Eng., Hunan College of Building Materials, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: The kinetics of antimony leaching from oxidizing-converting slag of Pb-Sb alloy by HCl-NaCl was approached using the shrinking unreacted core model for the reaction of liquid-solid. The influences of temperature, hydrochloric acid concentration and particle size on the reaction rate of antimony were investigated in detail. The results show that the diffusion through the solid film is the rate limiting step in the process of antimony leaching from oxidizing-converting slag. The apparent reaction progression is 0.2775, and the apparent activation energy is calculated to be 7.656 kJ/mol within the selected temperature range from 55 °C to 95 °C, which is characteristic of diffusion controlled leaching process. Based on the experimental data, the kinetic equation of reaction is given by $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=6.7583\times 10^{-12}d^2c_{\text{HCl}}^{0.2775}\exp[-7.656/(RT)]t$.

Key words: Pb-Sb alloy; oxidizing-converting slag; hydrochloric acid; leaching; activation energy; kinetics