

超声波强化锌浮渣浸出的研究

范兴祥, 彭金辉, 张利波, 张世敏, 樊希安, 郭胜惠, 秦文峰
(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 研究了超声波强化草酸浸出锌浮渣的工艺, 并分析和讨论了超声波辐射强度、辐射时间和液固比对锌浮渣浸出率的影响, 揭示了超声波辐射浸出锌浮渣浸出率的影响规律. 试验表明利用超声波强化浸出锌浮渣可大大提高了锌浮渣的浸出率, 缩短了浸出时间.

关键词: 超声波; 强化; 辐射; 浸出; 锌浮渣

中图分类号: TF111.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)01-0008-04

Research on Ultrasonic Strengthening Oxalic Acid Leaching Zinc Dross

FAN Xing-xiang, PENG Jin-hui, ZHANG Li-bo, ZHANG Shi-min,
FAN Xi-an, GUO Sheng-hui, QING Wen-feng

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: A technological process on ultrasonic strengthening oxalic acid leaching zinc dross is studied in this paper. The effects of radiation intensity and time of ultrasonic wave, and the ratio of liquid to solid on the rate of zinc dross extraction are also analyzed and discussed to reveal the law of the leaching rates of zinc dross under ultrasonic radiation. Experiment manifests that the leaching rates of zinc dross are elaborately enhanced and the leaching time of zinc oxide finished ore is shortened by means of ultrasonic strengthening.

Key words: ultrasonic; strengthening; radiation; leaching; zinc dross

0 引言

所谓声化学,是指利用超声来加速化学反应,提高化学产率的一门新兴的交叉学科^[1].通常把频率为 $2 \times 10^4 \text{ Hz} \sim 2 \times 10^9 \text{ Hz}$ 的声波叫超声波.近几年来,超声波的应用范围越来越广泛,作为外场强化浸出过程也越来越受到冶金工作者的重视,而大功率超声波的产生,更为超声波在冶金领域的应用打下了基础^[2].在浸出过程中引入超声波已引起世界各国科学工作者的广泛兴趣^[3].超声波已成功地应用于氰化堆浸提金中,使浸出时间由24 h缩短到12 h,金浸出率提高5%~20%^[4].孙家寿^[3]等人研究应用超声波作用下 FeCl_3 浸出硫化铜精矿的试验,由于超声波空化作用产生的微射流削除或减弱了边界层,加大了传质速率,破坏或溶解了铜粒表面的钝化膜和元素硫阻力膜,使铜粒表面裸露出来,因而大大加速了铜的溶解过程,使铜的浸出率提高到80.2%,时间缩短4 h,浸出率提高了8.7%.赵文焕^[5]等人利用超声波的作用,进行了银精矿中金银的氰化浸出小型试验、扩大试验和半工业试验研究,其结果表明:超声波浸出法具有金银浸出率高、浸出时间短、氰化钠单耗低等优点,且在最佳试验条件下,金银浸出率分别为97%~99%和95%~96%,浸出时间仅是常规氰化浸出时间的1/2,氰化钠单耗降低10 kg/t.众所周知,声化学反应是通过声空化过程进行的.声空化把声场能量集中起来,然后伴随空化泡崩溃而极小空间内将其释放出来,使之在正常温度与压力的液体环境中产生异乎寻常的高温(高于5 000 K)和高压(高于 $5 \times 10^7 \text{ Pa}$),形成所谓“热点”,可以广泛开辟化学反应通道,骤增化学反应速度^[7].超声空化是指液体中的微小泡核在超声波作用下被激活,它表现为泡核的振荡、生长、收缩及崩溃等一系列动力学过程,并伴生强烈的冲击波和(或)时

收稿日期:2002-07-09.

第一作者简介:范兴祥(1974.8~),男,博士研究生;主要研究方向:冶金新技术.

速达400 km的射流,这就为在一般条件下难以实现或不可能实现的化学反应,提供了一种新的非常特殊的物理环境,开启了新的化学反应通道^[1].从超声波空化作用的具体效果来说,超声空化作用的影响可以分为物理作用和化学作用.物理作用指的是对颗粒的粉碎作用和表面改性作用,以及对体系的搅拌作用,化学作用指的是空化产生的高温高压促使或加速化学反应,或改变了化学反应途径^[6].作者在用硫酸浸出锌浮渣制备超细活性氧化锌时,需要大量的水来洗硫酸根离子,但是很难洗干净,从而影响了超细活性氧化锌的质量,而用草酸浸出锌浮渣制备超细活性氧化锌,通过净化除杂,可以制得纯净的草酸锌,在用草酸锌制备超细活性氧化锌时,可以大大简化洗涤工序.本文根据超声波空化原理,着重对超声波强化草酸浸出锌浮渣的工艺进行了研究,并分析和讨论了影响锌浮渣浸出率的各种因素,并初步探讨了超声波对浸出过程的影响.

1 试验部分

1.1 试验原料和仪器

试验原料来自云南省某锌厂,其粒度为100目,其主要成分见表1.

表1 锌浮渣主要成分

成份	Zn	Fe	S _全	Cd	Pb	SiO ₂	As	Sb	Co	Mn	Cl
含量/%	78.00	0.64	1.88	微量	0.087	0.31	0.088	0.0023	0.0006	0.84	1.86

试验用的草酸为工业级.试验仪器:本试验采用上海产SCQ250超声波仪,工作频率为 33 ± 2 kHz,输出超声电功率 250 ± 70 W,分强弱两档;QD-1电子天平(上海),D25-1电动搅拌机,鼓风恒温干燥箱(沈阳).

1.2 试验方法

分别称取一定量的锌浮渣,放入烧杯中,加入适量的草酸,然后置于盛有适量水的超声波槽里,在不同的条件下进行浸出试验,最后采用容量法测定浸出液的锌含量,从而计算出锌浮渣的浸出率.在试验中,随浸出时间延长而导致水温度升高;而为了保持浸出温度稳定,试验采用在超声波槽里加冷水循环的方式确保温度恒定.

2 结果和讨论

2.1 传统机械搅拌与超声波强化浸出对锌浮渣浸出率的比较

试验称取重量相同的锌浮渣各5份, $m_{液}/m_{固} = 9$,浸出温度微室温,加入过量20%的草酸溶液,其中5份分别用机械搅拌(80 r/min)和超声波辐射20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min,其试验浸出结果见表2.

表2 机械搅拌和超声波辐射锌浮渣浸出试验结果

浸出率/%	浸出时间/min				
	20	30	40	50	60
超声波辐射	92.96	94.61	96.73	97.52	99.06
机械搅拌	60.82	68.14	84.83	90.12	95.27

从表2可以看出,锌浮渣浸出率随机械搅拌和超声波辐射时间的延长而增大.实际上,锌浮渣的浸出过程是属于固-液相之间的多相反应.浸出速度主要取决于表面化学反应速度和扩散速度.生产实践证明,在水溶液中的湿法冶金反应,往往进行得非常快,而反应物质的扩散则很慢,成为浸出速度的限制环节^[7].要提高浸出速度,必须提高扩散速度.锌浮渣的酸溶过程如图1所示.扩散速度用下式表示^[7]:

$$\frac{dM}{dt} = DS \frac{C - C_s}{\delta} \quad (1)$$

式中: dM/dt —扩散速度,即单位时间物质扩散的摩尔数; C 、 C_s —分别为溶液本体及反应表面处酸的浓度; S —反应表面积.对球形颗粒 $S = 4\pi r^2$; δ —扩散层厚度,取决于搅拌强度; D —扩散系数,由下式决定^[7]:

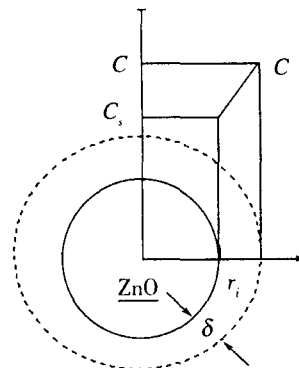


图1 锌浮渣酸溶过程

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1_s}{2\pi\mu d} \quad (2)$$

式中 R 为气体常数, T 为绝对温度, N 为阿佛加德罗常数, μ 为矿浆粘度, d 为颗粒直径.

浸出速度与温度、浸出剂浓度、搅拌强度、矿的粒度等因素有关. 在本试验条件下, 浸出速度只与浸出搅拌强度和浸出时间有关. 一般而言, 为了加快浸出速度, 要充分磨细矿物(增大 S), 提高温度(增大 D), 提高溶剂浓度(增大 $C - C_s$), 加强搅拌(使 δ 减小)等. 为了减小 δ , 而在一定限度内, 搅拌速度越大, 扩散层越薄, 其关系式如下^[8]:

$$\delta = \frac{KD^{\frac{1}{3}}\mu^{\frac{1}{3}}\chi^{\frac{1}{2}}}{W^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

式中: K —常数; D —扩散系数; μ —动力粘度; χ —常数, 与固体物料的条件大小形状有关. W —矿浆搅拌速度; δ —扩散层厚薄.

锌浮渣的浸出率与浸出速度有关, 当浸出速度大, 在一定的浸出时间内, 浸出率就高, 而当浸出的时间一定, 浸出回收率随浸出速度的增大而增大. 在本试验条件下, 浸出率只与搅拌强度和浸出时间有关. 同机械搅拌浸出相比, 超声波辐射锌浮渣浸出, 其浸出率有了很大的提高. 机械搅拌 20 min, 锌浮渣浸出率仅达 60.82%, 超声波辐射 20 min, 锌浮渣浸出率就达 92.96%, 提高了 32.14%, 说明了超声波辐射搅拌强烈, 搅拌速度(W)相对大一些, 从式(3)可知扩散层厚薄(δ)就相对减小一些, 由式(1)知扩散速度(dM/dt)就加快, 化学反应速率快一些, 而在机械下, 搅拌相对要弱一些, 化学反应相对慢一些, 浸出速度就慢一些, 因此在浸出时间相同条件下, 超声波辐射比机械搅拌浸出率要高. 同样用机械搅拌 60 min, 锌浮渣浸出率仅达 95.27%, 锌浮渣浸出还没有完全, 而用超声波辐射 60 min, 锌浮渣浸出率就达 99.06%, 锌浮渣已基本浸出完全, 这说明了超声波空化作用产生的微小射流削除或减弱了边界层, 使 δ 大大减小, 扩散速度(dM/dt)大大增大, 从而加大了传质速率, 破坏或溶解了锌浮渣微粒的钝化膜^[3], 同时也加速化学反应, 使锌浮渣表面裸露出来, 因而大大加速了锌浮渣的溶解过程. 从表 2 可见, 超声波辐射和机械搅拌浸出相比, 在浸出时间相同时, 超声波辐射的浸出率大大提高, 而在浸出率基本相同, 超声波浸出时间大大缩短.

2.2 超声波辐射时间对锌浮渣浸出率的影响

称取重量相同的锌浮渣 6 份, $m_{液}/m_{固} = 9$, 浸出温度为室温, 加入过量 20% 的草酸, 用超声波在高强度下(功率为 280 W)分别辐射 15 min, 25 min, 35 min, 45 min, 55 min, 65 min, 其试验浸出结果图 2 所示.

从图 2 可以见, 锌浮渣的浸出率随辐射时间的延长而增大, 但浸出率的增加不显著, 这是因为在辐射强度相同, 超声波空化作用也相同, 即搅拌速度(W)相同, 从式(3)可知扩散层厚薄(δ)相同, 由式(1)知扩散速度(dM/dt)相同, 因此锌浮渣的浸出率高低只与浸出时间有关, 即浸出时间越长, 锌浮渣浸出率越高. 在此条件下, 超声波辐射 55 min 以上, 浸出率可超过 98%, 浸出已基本完全, 再增加辐射时间, 反而会增加浸出能耗.

2.3 超声波功率对锌浮渣浸出率的影响

试验称取重量相同的锌浮渣各 5 份, $m_{液}/m_{固} = 9$, 浸出温度微室温, 加入过量 20% 的草酸溶液, 用超声波功率为 280 W 和 220 W 分别辐射 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 其试验浸出结果见图 3 所示.

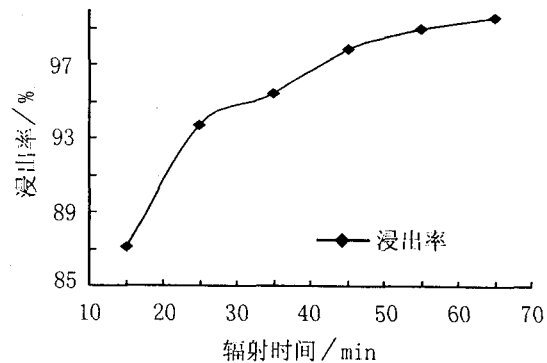


图 2 超声波辐射时间对锌浮渣浸出率的影响

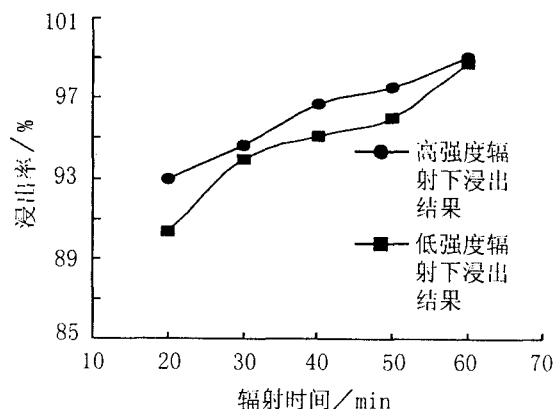


图 3 超声波功率对锌浮渣浸出率的影响

从图3可见,在加入过量20%的草酸, $m_{固}/m_{液} = 9$, 浸出温度为室温, 重量相同的条件下, 用超声波在高强度和低强度下辐射锌浮渣, 得出的锌浸出率不同. 同样辐射20 min, 高强度辐射的浸出率为92.96%, 而低强度辐射的浸出率为90.35%, 说明了高强度辐射下, 搅拌强烈, 搅拌速度(W)相对大一些, 从式(3)可知扩散层厚薄(δ)就相对小一些, 由式(1)知扩散速度(dM/dt)就加快, 化学反应速率快一些, 而在低强度辐射下, 搅拌相对要弱一些, 化学反应也相对慢一些. 所以浸出率也就不同. 用超声波在高强度下辐射60 min, 锌的浸出率为99.06%, 而在低强度下辐射60 min, 锌的浸出率仅为98.76%, 说明了高强度辐射下, 搅拌强烈, 减少了锌浮渣微粒表面液体的扩散层(δ), 提高了扩散速度, 加快了反应化学速度, 所以浸出率也提高了. 从图3可见, 用高强度和低强度辐射浸出氧化锌矿, 在浸出时间相同时, 浸出率提高了, 而在浸出率相同时, 浸出时间又缩短了.

2.4 固液比对锌浮渣浸出率的影响

试验称取重量相同的锌浮渣5份, 浸出温度为室温, 加入过量理论值20%的草酸, 并保持液固比分别为6, 7, 8, 9, 10, 用超声波在高强度下(280 W)辐射一段时间, 其试验浸出结果见图4所示.

从图4见, 液固比对锌浮渣浸出率有着重要的影响. 当液固比等于6时, 浸出率仅达到65.42%, 而当液固比等于9时, 浸出率达到99.48%, 浸出率提高了34.06%, 其原因在于: 液固比过小, 浸出液粘度过大, 难以搅拌, 削弱了超声波空化作用, 也就很难破坏锌浮渣微粒表面的钝化膜, 减弱了传质速率, 根据(2)式可知扩散系数(D)减小, 根据(1)式可知扩散速度(dM/dt)也减小, 浸出速率减小, 浸出率低, 浸出不完全; 液固比增大, 浸出液粘度减小, 超声波空化作用产生的冲击波和微小射流也就容易破坏锌浮渣微粒表面的钝化膜, 增强了传质速率, 扩散系数(D)增大, 扩散速度(dM/dt)也增大, 浸出速度提高, 浸出率提高, 浸出完全. 但是液固比过大, 草酸浓度过稀, pH值升高, 也会降低化学反应速度, 浸出率低, 而且给后续工序带来困难, 如草酸铵的回收、除杂、试验装置容量要求. 在此条件下, 液固比等于8~9, 浸出率都超过99%, 浸出已基本完全.

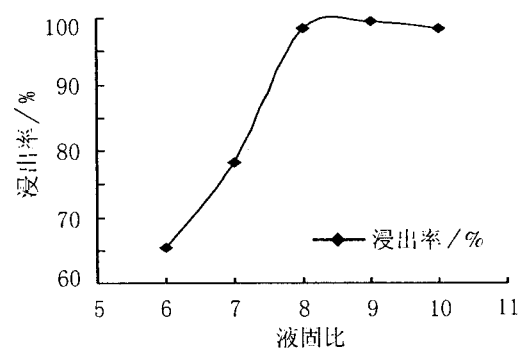


图4 液固比对锌浮渣浸出率的影响

3 结论

(1) 在本试验的同等条件下, 超声波辐射锌的浸出率高于机械(80 r/min)搅拌;

(2) 在辐射功率不变条件下, 超声波辐射锌的浸出率只与辐射时间有关, 且浸出率随着辐射时间的延长而增高;

(3) 用不同的强度超声波辐射, 在辐射时间一定, 浸出率也不同, 高强度辐射的浸出率高于低强度辐射的浸出率; 在浸出率相同时, 浸出时间也不同, 高强度(280 W)辐射所需要的时间比低强度(220 W)辐射所需要的时间要短一些;

(4) 液固比对浸出率有影响. 液固比过小, 浸出不完全, 浸出率过低, 而液固比过大, 浸出率也会降低, 也给后续工序带来困难, 因此选择合适的液固比对浸出率非常重要.

参考文献:

- [1] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用[M]. 安徽: 科学技术出版社, 1992. 1, 3, 68.
- [2] 张斌, 陈启元. 超声波在湿法冶金中的应用进展[J]. 湿法冶金, 2001, 20(3): 113.
- [3] 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, (1): 22~24.
- [4] 赵逸云, 冯若, 鲍慈光, 张雪萍. 我国声化学的研究现状[J]. 化学通报, 1996, (9): 1~5.
- [5] 赵文焕. 超声波强化浸出(OUL)银精矿中金银的研究[J]. 矿冶, 1995, (3): 62.
- [6] 张龙力, 杨国华, 孙在春, 王宗贤等. 超声波对沥青质分散作用的研究进展[J]. 应用声学, 2002, 21(2): 31.
- [7] 徐鑫坤, 魏昶. 锌冶金学[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1996. 53~54.
- [8] 李坚. 湿法冶金过程及设备[M]. 昆明理工大学冶金系, 1997. 21.