

[文章编号] 1004- 0609(2001) 05- 0933- 05

湿法炼锌废渣中硫脲浸出银的动力学^①

胡天觉, 曾光明, 袁兴中
(湖南大学 环境科学与工程系, 长沙 410012)

[摘 要] 探讨了从湿法炼锌废渣中用硫脲浸出回收银的浸出反应动力学, 从这种难浸的含银炼锌废渣中用硫脲浸出回收银, 浸出反应是一种典型的氧化还原反应并可充分进行。同时, 通过动力学推导得出, 从湿法炼锌废渣中用硫脲浸出银的反应动力学模型为收缩核动力学模型, 同时计算出浸出活化能为 13.26 kJ/mol。该模型反映了浸出过程中控制整个反应速率的决定步骤是固膜扩散速率, 并较好地说明了浸出机理。

[关键词] 炼锌废渣; 浸出动力学; 收缩核模型; 活化能

[中图分类号] TF 111.3

[文献标识码] A

炼锌废渣是指用复杂砷硫化锌矿湿法炼锌过程中排放出来的莫尔过滤渣, 以及铜-镉渣、钴渣等。每年我国各冶炼厂要排放几百万吨的各种废渣, 这些渣富含贵金属银及铜、铅、锌等有色金属。20 世纪 90 年代以前, 大型湿法炼锌厂均在浮选法回收部分银后采用回转窑烟化挥发法处理浸出渣, 回收锌和铅及部分稀贵金属, 但废弃几十万 t/a 窑渣, 浪费大量有色金属和稀贵金属; 小湿法炼锌厂的浸出渣则没有处理。上世纪 90 年代以后, 由于贵金属和有色金属资源的日益匮乏, 同时, 国家对环境保护的日益重视, 国内化工冶金领域的科技工作者开始重视炼锌废渣的综合处理及利用, 积极开展了资源回收的研究工作。

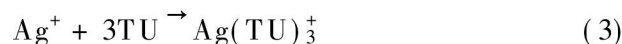
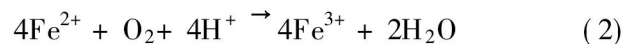
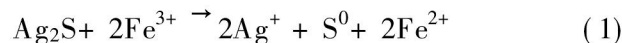
硫脲是一种优良的贵金属浸取剂, 毒性小、不污染环境, 符合环保要求, 利用它浸出回收贵金属银是值得研究的课题。国内外目前开展这方面的研究工作较多^[1~6], 重点集中在从含银难浸矿中浸取回收银的工艺上, 以求取得工艺简便、经济实惠的效果。另外, 也有一些基础理论研究工作在进行^[7, 8]。从炼锌废渣中用硫脲浸出回收银的工艺国内外研究甚少, 本文作者在其浸取工艺研究过程中, 开展了浸取机理的研究, 推导出浸出反应动力学数学模型, 对其浸取理论作了重要补充, 为研究改进其浸取工艺, 提高浸取效益打下基础。

1 实验

1.1 硫脲浸出银的基本原理

硫脲的分子式是 H_2NCSNH_2 , 简称为 TU, 易溶于水, 呈中性。在碱性溶液中不稳定, 易分解。在酸性溶液中性质稳定, 能与银离子形成络合物离子 $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{NCSNH}_2)_3]^+$, 简称为 $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$, 络合常数为 $10^{13.1[9]}$, 故它对炼锌废渣中 Ag_2S , AgCl 及金属 Ag 等有很强的溶解络合性。

硫化银在酸性含铁离子硫脲溶液中的反应是一种典型的氧化还原反应, 其溶解过程分为两步, 用方程式表示为:



Ag_2S 的 $K_{\text{sp}} = 6.3 \times 10^{-50[10]}$, 而 $\text{Ag}(\text{TU})_3^+$ 的络合常数为 $10^{13.10}$, 因此在没有氧化剂 Fe^{3+} 和酸的存在下, 很难氧化分解出 Ag^+ , 也就很难使银离子与硫脲络合。如果加入氧化剂 Fe^{3+} , 有酸存在时, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771$, $\varphi_{\text{S}/\text{Ag}_2\text{S}} = -0.0362[11]$, 可看出式(1)很容易发生, 并有单质硫沉淀, 则 Ag^+ 可被硫脲络合, 如式(3)所示, 只是这两个反应速度很慢, 因为在实际反应时, Ag_2S 被大量其它硫化物和生成的单质硫包裹, 这些物质阻碍了反应中传质扩散速度的加快。

① [基金项目] 湖南省科委资助项目(99SSY1005- 4)

[收稿日期] 2000- 10- 10; [修订日期] 2001- 05- 28

[作者简介] 胡天觉(1966-), 男, 博士。

实际试验中,采用适度的 TU 浓度以尽量饱和络合液相中的银离子,同时,采用活性炭可吸附 $\text{Ag}(\text{TU})_3^+$,其效果非常显著。若用锌或铁作置换剂沉淀银,可能产生使溶液的酸度降低、 Fe^{3+} 减少和 Fe^{2+} 增多等副作用。

1.2 实验材料

试验中浸取物料为湖南省某冶炼厂提供,物料粒度很细,粒度小于 $74\ \mu\text{m}$ 的占 95.76%,呈粉末状,Ag 含量为 488.49 g/t,物相分析结果表明,硫化银在各种形态银中含量占 79.59%,是一种典型难浸取的硫化矿渣,因此浸取过程是属多相并有固相存在的固-液浸取过程。原料的元素化学分析结果见表 1,银的物相分析结果见表 2。

表 1 原料多元素分析结果

Table 1 Element analysis results of raw material							%
Ag	Zn	Pb	Cu	Fe	S	SO_2	SiO_2
488.49*	20.45	4.17	0.486	19.59	8.35	6.08	> 40

* —g/t

表 2 原料中银的物相分析结果

Table 2 Mineral analysis of raw material		
Mineral	Content/($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	Distribution ratio/%
Ag_2SO_4	1.455	0.3
Ag_2O	41.000	8.45
Ag_2S	386.000	79.59
Ag	14.000	2.89
Others	42.545	8.77
Total	485.000	100

1.3 实验方法

称取一定量的试样,移入 800 mL 烧杯中,加入一定量的硫脲及酸化后的硫酸铁水溶液,进行强烈搅拌,经一定时间浸取后,过滤分离,滤液浓缩,用锌粉置换银便于测定。其工艺条件试验研究结果参见文献[12, 13]。浸取最佳工艺条件为:液固比 10:1,硫脲质量浓度 6 g/L, Fe^{3+} 浓度为 0.012 5 mol/L, pH 1.5~2.0, 温度 40~60 °C, 浸出时间 2 h。银的含量用日立 Z-8000 原子吸收光谱仪分析。

2 浸出银的动力学分析及结果

从炼锌废渣中用酸性硫脲溶液浸出回收银是固-液多相反应,根据湿法冶金动力学原理,当反应

中有固相产生时,或起始物中残留有不被浸出的物料层时,多相反应浸出历程一般经历吸附、扩散和化学反应等几个阶段,浸出速度一般由这几个阶段中速度最小者决定,由于吸附很快达到平衡,所以,多相反应的速度主要由化学反应或反应物扩散决定。当以化学反应为控制步骤时称反应处于化学反应控制;当以扩散为控制步骤时,称多相反应为扩散控制;扩散控制又分为液膜扩散控制和固膜扩散控制。

利用酸性硫脲溶液从硫化物锌渣中浸取银的过程也经历了上述几个阶段,但其中哪个阶段最关键,哪个步骤是控制步骤,需从实验结果来判断。表 3 和表 4 所列为矿浆液固比、硫脲浓度与温度的正交实验结果。

表 3 矿浆液固比与温度的正交实验结果

Table 3 Orthogonal experimental results of L/S and temperature				
No.	Factor and level			Leaching ratio/%
	A (Temperature/ °C)	B (L/S)	AB	
1	1(30)	1(5:1)	1	38.00
2	2(60)	1(5:1)	2	75.11
3	1(30)	2(10:1)	2	84.40
4	2(60)	2(10:1)	1	85.76
Effect	+ 19.24	+ 28.53	+ 17.88	

表 4 硫脲浓度与温度的正交实验结果

Table 4 Orthogonal experimental results of TU concentration and temperature				
No.	Factor and level			Leaching ratio/%
	A (Temperature/ °C)	B (TU concentration)	AB	
1	1(30)	1(0.052 6 mol/L)	1	84.40
2	2(60)	1(0.052 6 mol/L)	2	85.76
3	1(30)	2(0.105 3 mol/L)	2	87.30
4	2(60)	2(0.105 3 mol/L)	1	89.61
Effect	+ 1.84	+ 3.38	- 0.48	

正交实验结果表明矿浆液固比、硫脲浓度和温度都对银的浸出率有显著影响,其效应值 r 都为正,矿浆液固比和硫脲浓度的效应值均比温度的大,即矿浆液固比和硫脲浓度影响力大于温度的。根据该结果,由扩散速度控制方程^[14] $\frac{dn}{dt} = \frac{D_i A}{\delta} (c - c_s)$ 或 $v = k A c_s^n$ (式中 $\frac{dn}{dt}$ 和 v 表示扩散速度; D_i 是 i 离子的扩散系数; n 为扩散物质的量; δ 为扩

散层厚度; c 是反应物在溶液中的浓度, c_s 是反应物在固体表面的浓度; A 为表面积; k 为化学反应速率常数), 可以判断此多相反应应为扩散控制, 即浸出反应受反应物浓度 c 和扩散层厚度 δ 影响。如果浸出速度是由化学反应速度控制(速度控制方程^[14] $v = kA_s^n$), 则在颗粒表面积 A 稳定时温度是影响反应速度的主要因素, 温度变化引起 k 变化最终使反应速度 v 变化, 矿浆液固比和硫脲浓度的影响力应远小于温度。

又根据前面提到的一般多相浸出反应过程的速度控制规律, 若确定该浸出过程中传质扩散是关键历程和决定步骤, 先进行搅拌强度和相流动状态实验, 探索其对液膜层厚度的影响。实验结果如图 1 所示。

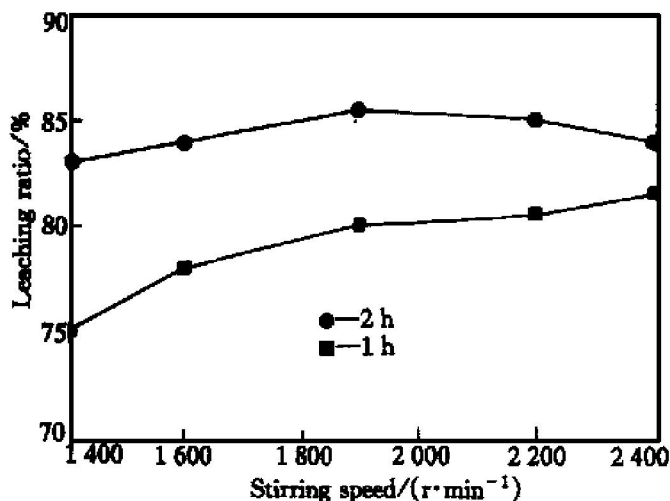


图 1 搅拌速度与银浸出率的关系

Fig. 1 Influence of stirring speed on silver leaching ratio

由湿法冶金动力学原理可知, 在固-液多相浸出反应过程中, 控制步骤为液膜扩散控制时, 搅拌强度对浸出率影响非常大, 通常可提高浸出率 40% ~ 70%。但从我们所做实验结果(图 1)可知, 搅拌强度对银浸出率影响并不大, 其影响程度约 5% ~ 15%, 只体现出一一般固相物系在液相中充分分散所产生的浸出率提高的效果。因此, 可以判断, 浸出反应控制步骤非液膜扩散控制应是固膜扩散控制。实验中进行搅拌可加强两相流动状态, 其主要作用是: 1) 可以使矿物质在流体中充分分散; 2) 可以适当降低传质边界层的厚度, 加速传质过程。

根据以上分析, 在该实验用硫脲从炼锌废渣浸出银的过程中, 固膜扩散为决定步骤(控制步骤), 固膜扩散速度为控制速度。该浸出反应遵循固-液反应固膜扩散控制下的动力学方程式(方程式推导见文献[14]):

$$1 - \frac{2}{3}R(1-R)^{\frac{2}{3}} = k_e t$$

式中

$$k_e = \frac{8VDc}{\sigma d^2}$$

式中 R 为浸出率, k_e 为扩散速度系数, t 为浸出时间, V 为溶液体积, D 为扩散系数, c 为浸出剂浓度, d 为固相颗粒直径, σ 为反应体系密度。该式清楚地表示了浸出率与浸出时间的关系, 它又称作收缩核模型。

又根据实验结果将 $1 - 2R/3 - (1-R)^{2/3}$ 对时间 t 作图, 结果如图 2 所示。由图 2 可求出在每个温度下浸出反应的扩散速度系数, 根据对温度倒数 $1/T$ 作图, 可得到阿仑尼乌斯线性图, 该线性图为一

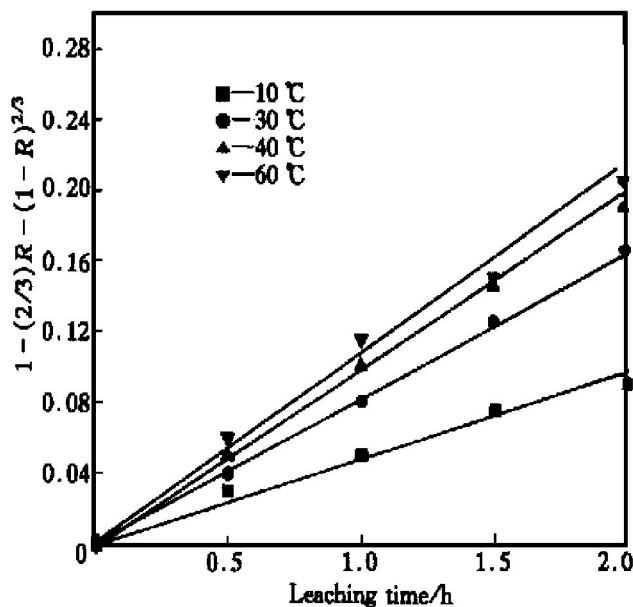


图 2 $1 - \frac{2}{3}R(1-R)^{\frac{2}{3}}$ 与浸出时间 t 的关系

Fig. 2 Relation of leaching time with

$$1 - \frac{2}{3}R(1-R)^{\frac{2}{3}}$$

从图 3 可以看出, “收缩核模型”较好地符合实验数据, 所得图形均为近似直线, 表明在任一温度下所得 k_e 都为常数, 即 k_e 只为温度的函数。

同理, 可推导化学控制动力学方程式, 混合控制动力学方程式, 但所得数学模型均为曲线, 不是直线态, 说明在同一温度下是有变化的, 这不符合浸取反应速度常数在一定温度下 k_e 是常数, 即 k_e 只与温度有关、随温度变化而变化的原理, 因此, 可以推断从硫化银矿物中用酸性硫脲溶液浸出银的反应过程是受固膜扩散控制, 遵循收缩核动力学模型。

由阿仑尼乌斯图求得直线斜率为 -0.6923×10^3 。根据阿仑尼乌斯公式: $k = A \exp(-E/RT)$, 可知: $-0.6923 \times 10^3 = -E/2.303R$, 即: $E = 0.6923 \times 10^3 \times 2.303 \times 8.314 = 13.26 (\text{kJ/mol})$ 。因此, 得到浸出过程扩散活化能 13.26 kJ/mol 。该活化能较小, 正说明浸出反应中控制步骤是固膜扩散控制, 即浸出速率是由最慢的固膜扩散速率决定。

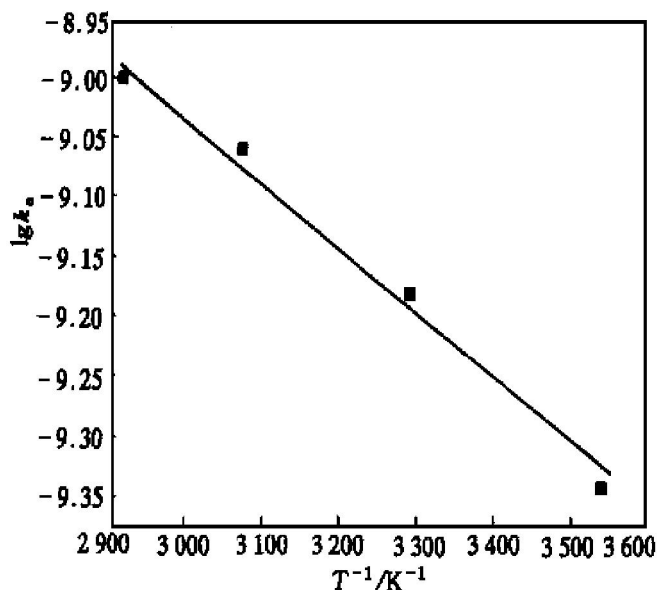


图3 硫化银浸出时的阿仑尼乌斯图

Fig. 3 Arrhenius plot for leaching experiments

根据以上动力学研究, 可以推断该浸出过程经历了下列几个步骤:

- 1) 经过固体表面上的液膜层, 液相中的反应物向硫化银矿物表面的传质扩散;
- 2) 反应物经过固相产物膜层或残留的不被浸出的硫化银矿物物料膜层的传质扩散;
- 3) 在被浸出的硫化银矿物表面上的化学反应;
- 4) 被溶解的硫化银物质经固相膜层由反应表面向外扩散;
- 5) 被溶解的硫化银物质经过固相表面上的液膜层向液相扩散。

其中通过硫化银矿物固相膜层的内外扩散速率是整个浸出反应的控制速率, 即第 2), 4) 两步是决定步骤, 改变这两个阶段影响固膜扩散速率条件, 将使整个反应浸取出率和浸出速率有很大变化。

4 结论

由上面的硫脲浸出银的动力学推导过程和浸出银的机理可以看出, 从这种难浸的含银炼锌废渣中用硫脲浸出回收银, 浸出反应是一种典型的氧化还原反应并可充分进行。浸出条件也十分温和, 影响

浸出反应速度的主要步骤是固膜扩散, 固膜扩散速度是整个浸出反应的决定速度。因此, 从湿法炼锌废渣中用硫脲浸取银的反应动力学模型为 $1 - 2R/3 - (1 - R)^{2/3} = k_e t$, 称为收缩核动力学模型, 其浸出活化能为 13.26 kJ/mol 。该模型正确地反映了浸出过程中控制整个反应速率的决定步骤是固膜扩散速率控制, 并可较好地说明浸出机理。

[REFERENCES]

- [1] Schulze R G. Thiourea leaching of precious metals [J]. Erzmetall, 1986, 39(2): 57- 59.
- [2] Murthy D S R, Akerkar D D. Thiourea as a prospective leachant for the extraction of gold and silver [J]. Metallurgy & Material Science Division, 1988, 68(2): 119- 121.
- [3] Acma E, Arslan F, Wuth W. Silver extraction from a refractory type ore by thiourea leaching [J]. Hydrometallurgy, 1993, 34(2): 263- 274.
- [4] Balaz P, Ficeriova J, Sepelak V. Thiourea leaching of silver from mechanically activated tetrahedrite [J]. Hydrometallurgy, 1996, 43(1/3): 367- 377.
- [5] LI Zr-qiang(李自强). 硫脲法浸出银时其它矿物之行为 [J]. Precious Metals(贵金属), 1990, 11(4): 8- 17.
- [6] ZHANG Jian(张箭). 用酸性硫脲处理含银物料的新工艺研究 [J]. Golden(黄金), 1985(1): 45- 49.
- [7] Maudos I, Chimenos J M, Segarra M, et al. Kinetic study of silver chloride dissolution in complexating media [J]. Hydrometallurgy, 1996, 40(1/2): 153- 167.
- [8] Schulze R G. Thiourea for silver recovery in zinc metallurgy [D]. Symp Precious and Rare Metals, Albuquerque, N Mex, 1988.
- [9] Committee of Mine Leaching Technology(浸矿技术编委会). Mine Leaching Technology(浸矿技术) [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1994. 215.
- [10] Dian J K. Nan Chemistry Handbook(兰氏化学手册) [M]. Beijing: Science Press, 1991. 4- 5.
- [11] ZHU Yuan-bao(朱元保). Electrochemistry Data Handbook(电化学数据手册) [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1985. 227.
- [12] HU Tian-jue(胡天觉), ZENG Guang-ming(曾光明), CHEN Wei-ping(陈维平), et al. 硫脲法浸出回收炼锌废渣中的银 [J]. Environmental Protection of Chemical Industry(化工环保), 1999, 19(3): 175- 180.
- [13] HUANG Kai-guo(黄开国), HU Tian-jue(胡天觉). 硫脲法从锌的酸浸渣中回收银 [J]. Journal of Central South University of Technology(中南工业大学学报),

1998, 29(6): 538– 542.

动力学) [M]. Changsha: Central South University of

[14] MO Ding-cheng(莫鼎成). Metallurgical Kinetics(冶金

Technology Press, 1988, 290– 301.

Leaching kinetics of silver extracted by thiourea from residue in hydrometallurgy of zinc

HU Tian-jue, ZENG Guang-ming, YUAN Xing-zhong

(Department of Environmental Engineering, Hunan University, Changsha 410012, P. R. China)

[Abstract] The leaching kinetics of silver extracted by thiourea solution from a leached residue in the hydrometallurgy of zinc was studied. The leaching reaction is a typical oxidoreduction reaction, and the leaching kinetics can be expressed by the shrinking core model. The leaching mechanism is fairly explained by the model, and the model is consistent with the experimental results. The activation energy is calculated according to the Arrhenius equation and activation energy is 13.26 kJ/mol.

[Key word] leached residue; leaching kinetics; shrinking core model; activation energy

(编辑 龙怀中)