

从黝锡矿中提取锡的新工艺及 SnS_4^{4-} 的电化学性能^①

魏 昶 罗庆文

(昆明理工大学冶金系, 昆明 650093)

叶曙天

(昆明贵金属研究所, 昆明 650031)

摘 要 介绍了用硫化碱湿法提取锡的新工艺及电化学基础研究。在黝锡矿精矿中配入硫化钠和炭粉进行烧结, 然后采用水浸出、净化和电积流程, 锡的总回收率在 90% 以上。采用多种电化学方法测定和研究了 SnS_4^{4-} 离子在锡电极上的还原动力学参数和机理。

关键词 黝锡矿 湿法提锡 SnS_4^{4-} 离子 电化学行为和机理

我国广西、广东、湖南和江西等省的一些钨锡矿床中都有黝锡矿($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$)存在, 但由于对这种矿石的选冶技术缺乏足够研究, 使得相当一部分黝锡矿资源没有得到有效的应用。国外没有单独处理黝锡矿的现成工艺和研究报道。国内只有一家锡矿以小规模半工业试验方式, 采用焙烧-浸出方法提取铜, 不仅效率低, 铜、银、锡分离不好, 而且排放废气污染环境。本文通过实验, 提出了黝锡矿湿法提锡的新工艺, 该工艺主要包括烧结、水浸、净化和电积等过程。同时, 采用多种电化学方法研究和测定了 SnS_4^{4-} 阴极还原机理和动力学参数。

1 实验装置和试剂

1.1 实验装置

烧结在 SX-10-13 型箱式电炉中进行; 采用 614-AJ 型交流稳压器的电源, 用 GDA50/2 型半导体硅整流器, 以不锈钢作阳极, 纯锡作阴极在自制电解池中进行锡电积实验。

用 HD-1 型恒电位仪、LZ3-204 型 X-Y 函数记录仪和自制电极组成电化学测量系统; 采

用圆形玻璃电解池, 其中辅助电极(10mm×10mm×0.1mm 铂片)、鲁金毛细管、水封口和工作电极(高纯锡(99.999%)、直径 2.98mm)均匀分布在圆面上, 工作电极置于中心。旋转圆盘电极(高纯锡、直径 3.12mm)用聚四氟乙烯为基体。两种电极均只留金属锡底部表面为反应面, 用恒温水浴控制温度。工作电极使用前逐级打磨、抛光成镜面。

1.2 原料和试剂

所用原料为栗木锡矿生产的黝锡矿精矿, 粒度 85%—200 目, 其化学成分和物相分析分别列于表 1 和表 2。

表 1 黝锡矿精矿的化学成分(%)

成分	Sn	Cu	Fe	Pb	As	Sb
含量	19.42	25.87	11.86	0.24	3.01	0.03
成分	Bi	S	Ag	SiO_2	CaO	
含量	0.13	27.2	0.128	0.55	0.35	

表 2 黝锡矿精矿的物相成分(%)

矿物	黝锡矿	黄铜矿	黄蓝	黄铁矿	斑铜矿	铁闪锌矿
含量	75.5	10.0	0.9	1.3	0.3	1.4
矿物	毒砂	磁黄铁矿	锡石	辉铜矿	其它	
含量	7.8	少量	少量	微	2.4	

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1995-01-03; 修回日期: 1995-05-02

试剂 Na_2S 、 NaOH 、 As_2S_3 为分析纯, KCl 为优级纯, Na_4SnS_4 为自制结晶体, X 射线衍射分析纯度合格, 溶液用二次蒸馏水配制, 电解池通氩气保护。除另有说明外, 实验用电解液成分为: $1.0 \text{ mol/L NaOH} + 0.1 \text{ mol/L Na}_4\text{SnS}_4 + 40 \text{ g/L Na}_2\text{S}$, 温度为 25°C 。

2 结果和讨论

2.1 黝锡矿提锡新工艺

2.1.1 烧结

将黝锡矿精矿与硫化钠、炭粉混合在高温下进行烧结, 烧结过程的主要反应如下:



砷也有类似反应, 其它重金属则不发生这类反应。

为了确定烧结条件, 做了三水平四因素正交试验。对正交试验进行方差分析, 结果表明硫化钠用量对烧结影响显著, 炭粉用量有一定影响, 其它因素影响很小。

固定烧结温度 650°C , 时间 60 min , 炭粉量为矿量的 10% 时, 考察硫化钠用量对烧结效果的影响, 结果列于表 3。

根据上表及正交试验分析, 确定烧结条件为: 硫化钠用量为精矿量的 200% , 炭粉用量为精矿量的 10% , 温度 650°C , 时间 60 min 。

2.1.2 浸出和净化

硫代锡酸钠是水溶性良好的盐。烧结矿用水浸出时, 锡以硫代锡酸钠形式进入溶液; 硫代砷酸钠具有类似性质, 砷进入浸出液。铁、铜等浸出时以硫化物留于浸出渣中, 银也进入

浸出渣。实验确定了各因素对浸出率的影响大小依次为: 温度、时间、搅拌强度、液固比等; 其最佳浸出条件为: 时间 120 min , 温度常温, 液固比为 2。在此条件下, 锡浸出率可达 98.24% , 浸出液含锡 55.7 g/L , 同时得到可用作火法炼铜的浸出渣: $31.0\%\text{Cu}$, $14.43\%\text{Fe}$, $19.08\%\text{S}$, $0.3\%\text{As}$, $0.79\%\text{Sn}$ 。

浸出液中的砷是对锡电积有害的杂质。文献[1, 2, 3], 报道了用周期反向电解氧化除砷、加活性锡粉置换除砷和通空气氧化除砷的方法。本实验采用空气缓慢氧化和加试剂(SnS)沉淀法, 两种方法均得到满意结果^[4], 净化后液可保证锡电积正常进行。

2.1.3 电积

用含锡 53.5 g/L 的电解液, 研究了不同温度和电流密度对电流效率的影响。当电积温度为 20°C 时, 电积只能在较低电流密度下进行; 当温度为 40°C 以上时, 温度影响较小; 随温度升高, 电流效率略有增加。因此, 确定电积温度为 $55\sim 60^\circ\text{C}$ 。

控制温度 55°C , 研究了不同电解液浓度(含锡)和电流密度对电流效率的影响。当电解液含锡在 20 g/L 以下时, 电积只有在较低电流密度(0.01 A/cm^2)下才具有较高的电流效率; 当含锡在 20 g/L 以上时, 电流密度可达 0.02 A/cm^2 , 电流效率达 85% 以上。

2.2 硫化碱溶液中电积锡的动力学参数及其机理

2.2.1 旋转圆盘电极法和电流阶跃法

在硫化碱溶液中以 30 mV/s 的扫描速度测定了转速从 $8.33\sim 66.67 \text{ r/s}$ 的极化曲线,

表 3 硫化钠用量对烧结的影响

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 用量 对精矿量之比	进入溶液的量/%		残留在渣中的量/%		挥发损失量/%	
	Sn	As	Sn	As	Sn	As
1.1	43.96	48.05	51.04	20.15	5.00	31.80
1.3	71.63	55.02	24.87	19.09	3.50	25.89
1.7	89.77	67.69	7.67	13.22	2.56	19.09
1.9	96.88	77.25	2.31	10.25	0.81	12.50
2.3	98.29	81.39	1.50	5.59	0.21	13.02

并作出了 $I_d \sim \omega^{1/2}$ 关系图, 如图 1 所示。

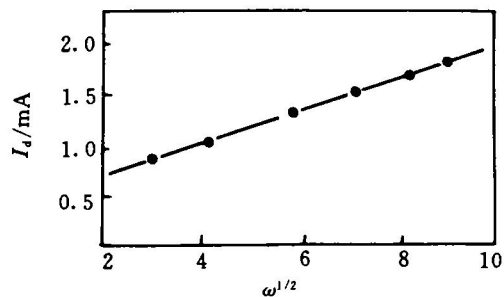


图 1 旋转圆盘电极 $I_d \sim \omega^{1/2}$ 关系图

由 $I_d = 0.62 nFAv^{1/6} D^{2/3} \omega^{1/2} C_i^{0[5]}$ 和文献 [6] 中动力粘度系数 $\nu = 0.897 \times 10^{-2} \text{ st}$ 求得: $D_0 = 0.252 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

又用电流阶跃法分别测定了六组不同计时电位曲线, 从而得到 $i \sim \tau^{1/2}$ 关系: $i = 16.19 \tau^{-1/2}$ 。由电流阶跃法特征方程 [8]:

$$i\tau^{1/2} = \frac{nF\pi^{1/2}D^{1/2}C_i^0}{2} \quad (2)$$

可求出 SnS_4^{4-} 在溶液中的扩散系数为:

$$D_0 = 0.463 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

由上述两种方法求出 SnS_4^{4-} 在硫化碱溶液中的扩散系数为:

$$D_0 = 0.252 \sim 0.463 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

2.2.2 动态扫描伏安法

用动态扫描伏安法测定了硫化碱溶液中 SnS_4^{4-} 在锡电极上的极化曲线, 如图 2 所示。

从图 2 可见, SnS_4^{4-} 在锡电极上的析出电位不随扫描速度而变, 说明 SnS_4^{4-} 的阴极还原具有可逆电极过程的特征。极化曲线出现两个还原峰 A、B, 说明 SnS_4^{4-} 阴极还原的电荷传递是分步进行。以还原峰 A 的极限电流密度与电位扫描速度平方根之比值 ($I_p/v^{1/2}$) 对扫描速度作图, 如图 3 所示。

从图 3 可见, $I_p/v^{1/2}$ 随扫描速度增加而减小, 说明 SnS_4^{4-} 在锡电极上的还原机理具有前置化学反应的电极过程动力学特征。

用循环伏安法测定 SnS_4^{4-} 在锡电极上的阴极极化曲线, 如图 4 所示。

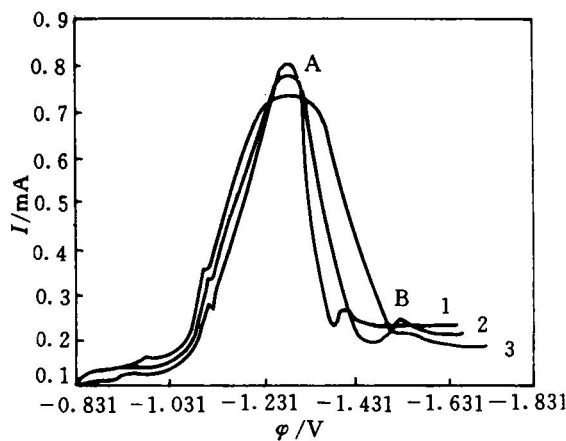


图 2 动态扫描伏安法极化曲线

1—30 mV/s; 2—60 mV/s; 3—120 mV/s

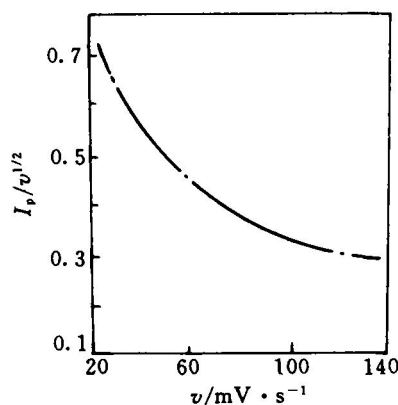


图 3 SnS_4^{4-} 析出电化光谱

从图 4 中得到以下几个特征参数:

正向扫描峰电位 $\varphi_{pc} = -1.277 \text{ V}$;

反向扫描峰电位 $\varphi_{pa} = -0.922 \text{ V}$;

阴极峰电流值 $I_{pc} = 3.35 \text{ mA}$;

阳极峰电流值 $I_{pa} = 1.90 \text{ mA}$ 。

由文献 [7] 可知, $\varphi_{pa} - \varphi_{pc} = 2.22 \frac{RT}{nF} =$

0.0143 V , 则电极反应为可逆反应; 本实验结果为 0.355 V , 说明前述机理中第一还原反应具有准可逆反应特征, 且电极受电荷传递和液相扩散混合控制。同时, 用 $I_{pa}/I_{pc} = 1$ 为可逆反应作判据, 本实验中 $I_{pa}/I_{pc} \neq 1$, 说明电极反

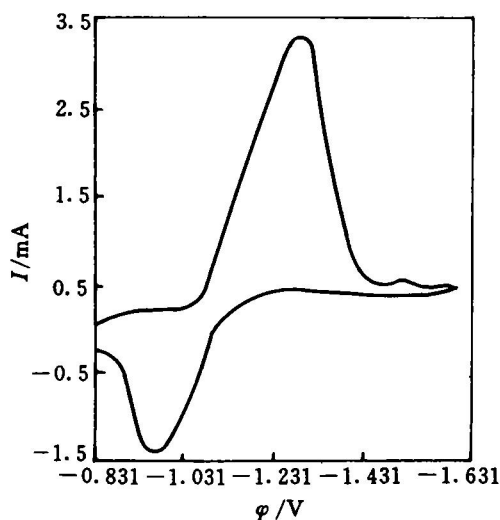


图4 循环伏安法极化曲线
(扫描速度 60 mV/s)

应具有准可逆反应特征。

为了进一步定量描述电极反应,并求出有关动力学参数,利用卷积积分技术对循环伏安法进行处理。为此定义:

$$I_{c(t)} = L^{-1}[\bar{i}_{(p)} / \sqrt{p}] = \frac{1}{\pi} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (3)$$

则有:

$$C_0(0, t) = \frac{1}{nF \sqrt{D_0}} [I_{ce} - I_c(t)] \quad (4)$$

$$C_R(0, t) = I_c(t) / nF \sqrt{D_R} \quad (5)$$

其中 I_{ce} 是当时间足够长,即电位扫描到足够负的值、 $C_0(0, t) \rightarrow 0$ 时, $I_c(t)$ 达到的极限值。

对于准可逆反应,有:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{anF} \ln \frac{K^0}{\sqrt{D_0}} + \frac{RT}{anF} \ln \frac{\{I_{ce} - I_c(t)[1 - e^{nF/RT \cdot (\varphi - \varphi_{1/2})}]\}}{i(t)}$$

当 $i(t) = 0$, 并简化得^[8]:

$$\varphi_{1/2} = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{ce} - I_c(t)|_{i=0}}{I_c(t)|_{i=0}} \quad (6)$$

从卷积积分数据得到 $i = 0$ 时, $I_c(t)|_{i=0} =$

0.0346 V, $\varphi|_{i=0} = -1.040$ V, $I_{ce} = 5.196$, 故求得半波电位:

$$\varphi_{1/2} = -1.082 \text{ V}_0$$

并根据 $\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{anF} \ln \frac{K^0}{\sqrt{D_0}} + \frac{RT}{anF} \ln x$, 作

$\varphi \sim \ln x$ 图, 其中 $x = \{I_{ce} - I_c(t)[1 + e^{nF/RT(\varphi - \varphi_{1/2})}]\}/i(t)$, 如图 5 所示。

由图 5 可得到:

$$\varphi = -1.20 + 0.06 \ln x$$

并求得:

$$an = 0.428,$$

$$K^0 = 3.47 \times 10^{-5} \text{ cm/s}_0$$

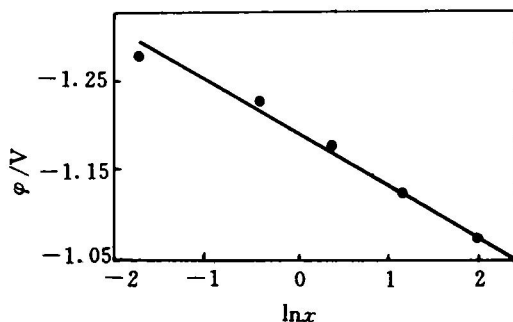


图5 循环伏安法 $\varphi \sim \ln x$ 关系图

2.2.3 游离 S^{2-} 对 SnS_4^{4-} 还原的影响

用循环伏安法测定了不同 Na_2S 浓度 (80 ~ 120 g/L) 的溶液中 SnS_4^{4-} 在锡电极上的阴极极化曲线。极化曲线反向扫描曲线几乎与电位坐标平行, 说明上述机理中电极反应发生了变化, 这可能是溶液中硫离子的复杂性及对锡-硫络离子的影响所致。

3 结论

(1) 采用硫代钠湿法提锡能从黝锡矿中有效分离锡、铜、银等有色金属。原则流程为烧结、浸出、净化和电积。其总回收率可达 90% 以上。

(2) 通过旋转圆盘电极法和电流阶跃法测定了 SnS_4^{4-} 在硫化碱溶液中的扩散系数为 D_0 。

$=0.252 \sim 0.463 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

(3) 通过循环伏安法测得 SnS_4^{4-} 阴极还原反应的动力学参数为: Tafel 系数 $\alpha n = 0.428$; 反应标准速度常数 $K^0 = 3.47 \times 10^{-5} \text{cm/s}$; 半波电位 $\varphi_{1/2} = -1.082 \text{V}$ 。

(4) 通过动态扫描法, 认为 SnS_4^{4-} 在硫化碱溶液中的阴极还原机理具有前置化学反应特征, 并且 SnS_4^{4-} 放电是分步进行的。

参考文献

1 Севрохов Н. Н. Цветные Металлы, 1958, (6): 80—93.

2 Winterhager H, Klernert U. Erzmetall Dezember, 1969, 22(6): 310.

3 Pommier L W, Escalera S J. J Metals, 1979, 31(4): 10—20.

4 罗庆文等. 有色金属, 1988, (2): 36—40.

5 朱荣昭等译. 电极过程动力学. 北京: 科学出版社, 1957: 78—84.

6 张向宇. 实用化学手册. 北京: 国防工业出版社, 1986: 610.

7 周伟航. 电化学测量. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 67—68.

8 田绍武. 电化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1984: 151—154, 241—244.

A NEW PROCESS OF TIN HYDROMETALLURGY FROM STANNITE CONCENTRATE AND THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS OF SnS_4^{4-}

Wei Chang, Luo Qingwen

*Department of Metallurgy, Kunming University of
Science and Technology, Kunming 650093*

Ye Shutian

Kunming Institute of Precious Metal Research, Kunming 650031

ABSTRACT A new process of tin hydrometallurgy from stannite concentrate and the electrochemical behaviors of SnS_4^{4-} were studied. In the new process, stannite concentrate which was blended with sodium sulphide ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), charcoal powder and sulphur was sintered at the temperature of 650°C for an hour. Then the processes of leaching, purification and electrolysis were adopted. The mechanism and kinetics of SnS_4^{4-} at tin electrode in $\text{NaOH-Na}_2\text{S-Na}_4\text{SnS}_4$ solution by various kinds of electrochemical methods were also investigated.

Key words stannite tin hydrometallurgy electrochemistry

(编辑 李 军)