

文章编号:1674-2869(2012)04-0027-05

冶炼废水处理污泥中银浸出过程的反应动力学

闫茂群,陈 云,李文婕,关洪亮,李庆新,余训民*
(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:利用硫氰酸铵做浸出剂,对除砷、提铜后二次污泥中的银做了浸出试验研究,探讨了浸出剂浓度、反应时间及温度、氧化剂用量及固液比等影响因素,确定了最佳浸银工艺路线及工艺参数. 正交试验、单因素优化试验及放大试验表明:硫氰酸铵为 95 kg/t、 MnO_2 为 6.8 kg/t、浸出温度 25 ℃、液固比为 2.5:1、pH 为 2 时,两次浸银的总浸出率可达 95%. 对提银反应动力学机理进行了研究,硫氰酸铵浸出反应级数为 0.5,活化能为 $12.574 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应速率常数为: $k = 1.883 \text{ e}^{-12574/RT}$.

关键词:冶炼废水;污泥;银;浸出;硫氰酸铵;动力学

中图分类号:X705,X758

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.04.007

0 引 言

有色金属冶炼排出的废水,95%的采用石灰/铁盐沉淀法处理,产生大量的污泥.这些污泥不仅含有毒有害物质如砷、氟、铅和镉等化合物,也含有可回收的有价金属如铜、银、金及稀有金属等.对某有色金属公司的冶炼废水处理污泥毒性浸出试验表明,砷浸出毒性为 15.75 mg/L,超过了 GB5085.3-2007 规定的危险废物浸出毒性鉴别标准值 5 mg/L,若不经无害化处理,露天堆放不仅占用大片的土地,对周围的生态环境产生二次污染,而且还会造成大量的资源浪费.随着我国经济的发展,对矿产资源的需求量大大增加,有色金属资源的供需矛盾突出,因此,研究冶炼废水处理污

泥中有价金属的回收具有重要的意义^[1-7].本文以某有色金属公司冶炼废水处理污泥为研究对象,在分析污泥组分以及赋存状况的基础上,找到一种利于环保、合理有效的提银方法,确定其工艺流程及工艺条件参数,探索了浸银反应动力学机理.

1 实验原料及步骤

1.1 试验原料

某有色金属公司冶炼废水经过石灰/铁盐法沉淀处理后得到干污泥的化学成分如表 1 所示.本试验提金采用的是二次污泥,由一次污泥除砷提铜后得到的污泥,其化学组成见表 1.

表 1 除砷提铜前后干污泥的主要化学成分含量一览表

Table 1 Main chemical ingredient before and after the elimination of copper and arsenic in dried sludge

一次 污泥	成分	Cu	Pb	Zn	Ag(g/t)	Au(g/t)	Ni	Sb	Bi	As	F	S
干含量 w/%		3.60	7.18	9.21	121.80	8.52	0.56	0.16	0.31	7.16	2.83	5.62
二次 污泥	成分	Cu	Pb	Zn	Ag(g/t)	Au(g/t)	Ni	Sb	Bi	As	F	S
干含量 w/%		0.36	1.18	1.21	152.30	11.70	0.05	0.11	0.29	0.43	1.10	0.15

1.2 药剂与仪器

试验使用的主要试剂硫酸、乙二胺四乙酸二钠、硫脲、硫代硫酸钠,硫氰酸铵和二氧化锰等均化学纯;主要实验仪器与设备有精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)、电热鼓风恒温干燥箱、六联电动搅拌机、集热式磁力搅拌器、数控恒温水浴锅、

XRD-X 射线衍射仪(Bruker AXS GmbH, Germany)和 IRIS Advantage 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES 由美国 TJA 公司生产)等.

1.3 试验与分析方法

称取 30 g 烘干的二次污泥样放入 250 mL 烧杯中,按一定液固比,在一定的 pH 条件下,加入一

收稿日期:2012-03-07

作者简介:闫茂群(1987-),女,山东临沂人,本科生.研究方向:废物资源化利用技术研究.

指导老师:余训民,男,教授.研究方向:水污染控制技术与废物资源化利用技术研究. *通信联系人

定浓度的浸提试剂,放入恒温水浴锅中加热搅拌一定时间,取出冷却,抽滤.滤液用 ICP-AES 等离子体电耦发射光谱法测银含量.试验采用正交实验和单因素优化实验方法,以浸取剂用量、浸出温度、氧化剂用量、固液比等为参数,选取最佳的浸提工艺.

1.3 正交试验结果

正交实验采用 L16(4⁵) 进行,每次实验 pH 值调到 2,其实验结果见表 2.从表 2 可以得出:当硫氰酸铵质量浓度 10 g/L、浸出时间 6.5 h、二氧化

锰用量 7 g/L、浸出温度 25 ℃、液固比 3:1 时,银的浸出率可高达 79.9%;从极差分析结果来看,影响硫氰酸铵浸银效率的次要因素为: $R_A > R_D > R_E > R_B > R_C$,即最主要因素是硫氰酸铵浓度、其次是浸出温度,再次是液固比和浸出时间,而二氧化锰用量的影响相对最小,由此得到最优化方案为 $A_3B_3C_2D_1E_3$,其工艺方案为:在 pH = 2、 $A_3 = 10$ g/L、 $B_3 = 5$ h、 $C_2 = 7$ g/L、 $D_1 = 25$ ℃、 $E_3 = 3:1$ 时,二次污泥中银的浸出率最高.

表 2 硫氰酸铵浸银正交试验方案及试验结果分析

Table 2 Orthogonal test scheme and results analysis of silver leaching with ammonium thiocyanate

项目	A $C(\text{NH}_4\text{SCN})/\%$	B 时间/h	C $w(\text{MnO}_2)/\%$	D 温度/℃	E 液固比	$w(\text{Ag})/\%$
1	5	2.0	5	25	1:1	43.0
2	5	3.5	7	30	1:2	37.7
3	5	5	9	35	1:3	49.1
4	5	6.5	11	40	1:4	39.1
5	8	2.0	7	35	1:4	47.3
6	8	3.5	5	40	1:3	60.9
7	8	5	11	25	1:2	65.0
8	8	6.5	9	30	1:1	47.3
9	10	2.0	9	40	1:2	65.0
10	10	3.5	11	35	1:1	44.1
11	10	5	5	30	1:4	70.3
12	10	6.5	7	25	1:3	79.9
13	15	2.0	11	30	1:3	67.0
14	15	3.5	9	25	1:4	62.4
15	15	5	7	40	1:1	71.0
16	15	6.5	5	35	1:2	45.5
I	168.9	222.3	219.7	250.3	205.4	
II	220.5	205.1	235.9	222.3	213.1	
III	259.3	255.4	223.8	186.1	260.5	
IV	245.9	211.8	215.2	235.9	219.1	
I/4	42.2	55.6	54.9	62.6	51.4	
II/4	55.1	51.3	59	55.6	53.3	
III/4	64.8	63.9	56	46.5	65.1	
IV/4	61.5	53	53.8	59	54.8	
R	22.6	12.6	5.2	16.1	13.7	
主次顺序	$R_A > R_D > R_E > R_B > R_C$					
优化水平	A_3	B_3	C_2	D_1	E_3	
优化组合	A_3, B_3, C_2, D_1, E_3					

2 结果与讨论

正交试验得出的工艺为:在 $\text{pH} = 2$ 、 $A_3 = 10 \text{ g/L}$ 、 $B_3 = 5 \text{ h}$ 、 $C_2 = 7 \text{ g/L}$ 、 $D_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $E_3 = 3:1$ 时,二次污泥中银的浸出率最高.为了得到最佳工艺,取7份二次污泥 30 g 于7个 250 mL 的烧杯中,用少许水调湿,在固定5个因素不变,只改变其中一个因素情况下对正交试验的工艺进行优化.

2.1 硫氰酸铵浓度对银浸出率的影响

探讨硫氰酸铵浓度对浸银速度和浸出率的影响,实验结果见图1所示,当硫氰酸铵的质量浓度为 9 g/L ,效率达到最大,再增加硫氰酸铵的浓度时,效率基本不变.

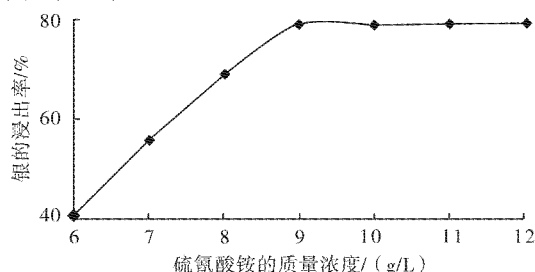


图1 硫氰酸铵的浓度对银浸出率的影响

Fig. 1 Effect of ammonium silver amount on leaching rate

2.2 浸出时间对银浸出率的影响

确定银的浸出时间对浸银效果至关重要,其结果见图2.图2表明,浸提 4.5 h 后基本达到平衡,再增加时间,浸提效率不明显.

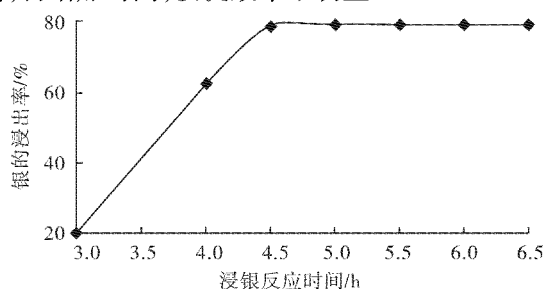


图2 浸出时间对银浸出率的影响

Fig. 2 Effect of leaching time on silver leaching rate

2.3 二氧化锰用量对银浸出率的影响

MnO_2 用量对于银的浸出率和浸银速度有着重要的作用,其实验结果见图3.结果表明,当 MnO_2 的用量为 6.5 g/L 时其效率较高.

2.4 温度对银浸出率的影响

温度对浸银反应的速率有一定的影响,改变浸出反应温度的实验结果见图4.图4说明温度对浸提效率影响不是很显著,因此,反应可选在室

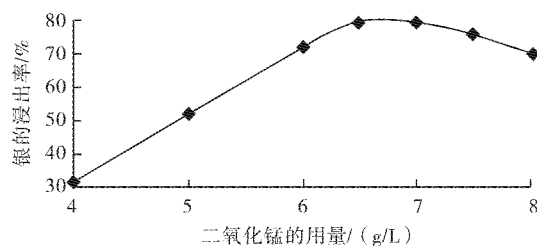


图3 二氧化锰用量对银浸出率的影响

Fig. 3 Dosage of manganese dioxide on silver leaching rate

温下进行.

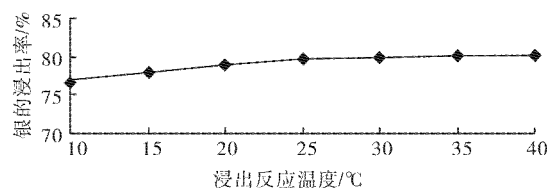


图4 浸出反应温度对银浸出率的影响

Fig. 4 Effect of leaching reaction temperature on silver leaching rate

2.5 液固比对银浸出率的影响

选择合适的液固比对浸银过程非常重要,实验结果见图5.结果表明,泥浆太浓,影响扩散速度;太稀则会加大药剂用量,故固液比在 $2.5:1$ 和 $3:1$ 之间为好.

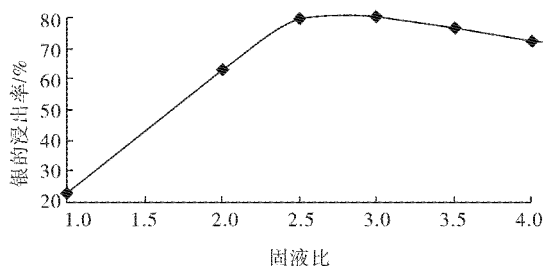


图5 浸出液固比对银浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching liquid to solid ratio on silver leaching rate

2.6 pH 值对银浸出率的影响

在浸银中溶液的 pH 值会直接影响浸出反应速度.按2.1至2.5的最佳条件,调节不同 pH 值,测得银的浸出率实验结果见图6.图6表明,强酸性利于银浸出反应,本实验中选择 $\text{pH} = 1.5 \sim 2$ 的溶液进行浸银反应.

2.7 工艺优化试验与二次浸出试验

为了得到浸银最优工艺条件,将原试验用量放大 1000 倍,进行三次平行试验,得到的最佳工艺参数为: $[\text{NH}_4\text{SCN}] = 95 \text{ kg/t}$ 、 $[\text{MnO}_2] = 6.8 \text{ kg/t}$ 、 $T = 298.15 \text{ K}$ 、 $t = 4.5 \text{ h}$ 、液固比 $= 2.5:1$ 、 $\text{pH} = 2$ 、 $\eta_{\text{Ag}} = 79.1\%$.按此最优工艺条件,对一次浸银后的污泥进行二次平行浸银试验,得到 $\eta_{\text{Ag}} = 82.2\%$.1次浸银吨污泥溶出银 120.47 g ,银的浸

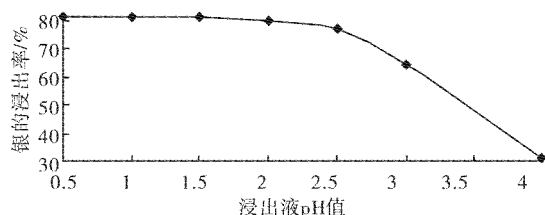


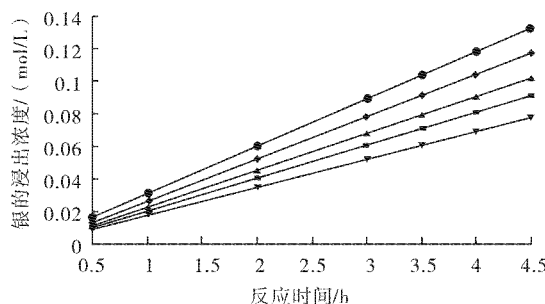
图 6 浸出液 pH 值对银浸出率的影响

Fig. 6 Effect of pH value of leaching solution on silver leaching rate

出率为 79.1%; 2 次浸银吨污泥溶出银 24.25 g, 银的浸出率为 76.2%, 累计浸出率为 95.0%。

2.8 反应动力学方程研究

2.8.1 反应级数的确定 在二次污泥中, 银的溶解量随硫氰酸铵浓度的变化关系如图 7。根据图 7 可以求出不同硫氰酸铵浓度下银的溶解速率, 结果见表 3。以硫氰酸浓度的负对数作为横坐标, 以银溶解速率的负对数 $\lg r$ 作为纵坐标作图, 结果见图 8。由图 8 可求得该直线的斜率为 0.502 1。因此



图例	$[\text{NH}_4\text{SCN}]/$ (mol/L)	银的浸出浓度与 时间的关系	R^2
▼	0.055	$y = 0.0170 \times t + 0.0015$	0.9998
■	0.076	$y = 0.0200 \times t + 0.0011$	0.9995
▲	0.105	$y = 0.0227 \times t + 0.0007$	0.9991
◆	0.132	$y = 0.0260 \times t + 0.0004$	0.9997
●	0.158	$y = 0.0292 \times t + 0.0014$	0.9998

图 7 不同 NH_4SCN 浓度下银的浸出率与反应时间的关系Fig. 7 Relationship between silver leaching rate and reaction time under the different NH_4SCN concentration

表 4 不同反应温度下银的溶解速率

Table 4 Dissolution rate of silver at different reaction temperatures

温度/ $^{\circ}\text{C}$	20	25	30	35	40
银溶解速率/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	0.0043	0.0047	0.0051	0.0055	0.0060
$1/T(\text{K}^{-1}) \times 10^3$	3.4112	3.3540	3.299	3.2452	3.1934
$-\ln r$	5.4491	5.3602	5.27852	5.2030	5.1160

图 9 的斜率为 $E_a/R = 1.5123$, 截距等于 $-\ln A - \alpha \ln c_{\text{SCN}^-} = -0.2901$, 则活化能 $E_a = 12.574 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

硫氰酸铵对银浸出速率的反应级数近似为 0.5。其动力学方程为:

$$r = -dc_{\text{SCN}}/dt = kc_{\text{SCN}}^{\alpha}c_{\text{H}^+}^{\beta} = k'c_{\text{SCN}}^{0.5} \quad (1)$$

表 3 硫氰酸铵的浓度与银的溶解速率之间的关系

Table 3 Relationship between the concentration of ammonium thiocyanate and silver dissolution rate

$[\text{NH}_4\text{SCN}]/$ (mol/L)	r	$-\log$ $[\text{NH}_4\text{SCN}]$	$-\log R$
0.055	0.0170	1.260	1.770
0.076	0.0200	1.119	1.699
0.100	0.0227	1.000	1.644
0.130	0.0260	0.886	1.585
0.160	0.0292	0.796	1.535

2.8.2 反应温度对浸银速率的影响 反应温度与银的溶解量的关系如图 8 所示, 温度升高, 银的溶解量逐渐增大, 但不显著。据图 8 可以求出在不同温度下银的溶解速率, 结果见表 4。以表 4 中的热力学温度的倒数作为横坐标, 以银溶解速率的负对数 $\ln r$ 作为纵坐标作图, 得到银溶解速率的负对数 $\ln r$ 与热力学温度的倒数的关系, 如图 9。浸银化学反应速率方程式及阿累尼乌斯公式联立, 对方程两边取负对数得到:

$$\ln r = \ln A - E_a/RT + 0.5 \ln c_{\text{SCN}^-} \quad (2)$$

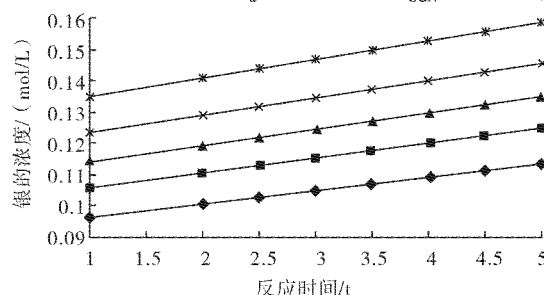
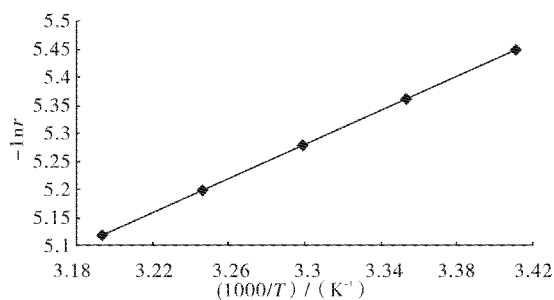


图 8 不同温度时银的溶解量与时间的关系

Fig. 8 Relationship of dissolved Ag between different temperatures and time

$A = 1.883$, 硫氰酸铵浸银的反应速率常数: $k = 1.883 e^{-12.574/RT}$.

图9 $-\ln r$ 与 $1/T$ 的关系Fig. 9 Relationship between $-\ln r$ and $1/T$

3 结 语

本论文针对有色冶炼废水处理污泥除砷、提铜后二次污泥的特点,通过硫氰酸铵法提银,得出最佳浸出方法及工艺条件,并进行动力学研究,其结论如下:

a. 最佳工艺参数为: $[\text{NH}_4\text{SCN}] = 95 \text{ kg/t}$ 、 $[\text{MnO}_2] = 6.8 \text{ kg/t}$ 、 $T = 298.15 \text{ K}$ 、 $t = 4.5 \text{ h}$ 、液固比 $= 2.5:1$ 、 $\text{pH} = 2$ 。该污泥通过二次浸出,银的总浸出率可达 95% ;

b. 二次污泥浸银动力学研究表明:硫氰酸铵作为浸银剂的反应级数为 0.5,银浸出活化能 E_a 为 $12.574 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应的速率常数为: $k = 1.883 e^{-12574/RT}$;

c. 此试验研究对有色冶炼废水处理污泥的治理及资源综合利用具有一定的理论指导意义。

参考文献:

- [1] Hongliang Guan, Xunmin Yu, Qingxin Li. The Dynamic and Leaching Study of Gold In Treated Sludge from Nonferrous Metal Smelting Waste Water [J]. Advanced Materials Research, 2011, 281: 228 - 232.
- [2] 巫瑞中. 石灰-铁盐法处理含重金属及砷工业废水 [J]. 江西理工大学学报, 2006, 27(3): 58 - 61.
- [3] 王进, 孙家寿, 余训民, 等. 冶炼厂水处理污泥提铜除砷研究 [J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(4): 54 - 56.
- [4] 刘远会, 胡立嵩, 余训民, 等. 有色冶炼废水处理污泥的矿物学特征及砷化合物酸性浸出动力学研究 [J]. 长江大学学报: 自然科学版, 2009, 6(1): 154 - 157.
- [5] Dicoski G W, Gahan L R, Lawson P J. Application of the shrinking core model to the kinetics of extraction of gold (I), silver (I) and nickel (II) cyanide complexes by novel anion exchange resins [J]. Hydrometallurgy, 2011, 56: 323 - 336.
- [6] 张文阁, 李玉玲. 氨性硫代硫酸盐法从多金属硫化物金精矿和含银黄铁矿中浸出金银的研究 [J]. 有色金属, 1987, 39(4): 71 - 76.
- [7] 庞锡涛, 张淑媛, 徐琰. 硫氰酸盐法浸取金银的研究 [J]. 黄金, 1992, 13(9): 33 - 37.
- [8] 刘秉涛, 庞锡涛. 硫氰酸盐法浸取金银的热力学分析 [J]. 黄金, 1995, 16(3): 40 - 42.

On dynamics of leaching silver by ammonium thiocyanate in treated sludge from nonferrous metal smelting waste water

YAN Mao-qun, CHEN Yun, LI Wen-jie, GUAN Hong-liang, LI Qing-xin, YU Xun-min

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The experiment was carried out for leaching silver by using ammonium thiocyanate as leaching agent, and the effect of leaching agent concentration, reaction time, temperature, the dosage of oxidant and liquid-to-solid ratio on leaching efficiency was discussed. The optimal technique route and parameter was proposed. The orthogonal test, single factor optimized test and magnification test showed that when ammonium thiocyanate was 95 kg/t , the dosage of manganese dioxide was 6.8 kg/t , leaching temperature was 25°C , liquid-to-solid ratio was $2.5:1$ and pH was 2, the total rate of silver leaching by twice was up to 95%. The dynamics mechanism of silver leaching was also investigated, and it was found that the leaching reaction order of ammonium thiocyanate was 0.5, activation energy was $12.574 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the reaction rate constant was $k = 1.883 e^{-12574/RT}$.

Key words: smelting waste water; sludge; silver; leaching; ammonium thiocyanate; dynamics

本文编辑: 龚晓宁