

锌硫渣硫脲浸出回收银工艺参数研究

周兴¹, 陈凯¹, 彭庆民¹, 刘祖涛¹, 柴兴雄¹, 和飞^{2*}

(1. 云南黄金矿业集团云南滇金投资有限公司; 2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院)

摘要: 云南某湿法炼锌厂氧压浸出炼锌过程中, 产生了大量含银锌硫渣。为有效回收锌硫渣中的银, 系统地探究了硫脲法浸出回收银的工艺参数。研究结果揭示, 硫脲法浸出银具有显著的化学反应驱动力, 硫脲在银表面的结合能为 83.9 kJ/mol; 在液固比为 8:1、硫脲用量为 10 g/L、浸出时间为 2 h、浸出温度为 50 °C、pH 值为 1.5、Fe³⁺浓度为 0.3 mol/L 的条件下, 银浸出率可达 85.71%。研究结果不仅为锌硫渣中银资源的高效回收提供了科学依据, 同时也为硫脲法在湿法炼锌工艺中的进一步应用提供了理论支撑, 对于推动湿法炼锌工艺中银资源的综合回收与利用具有重要意义, 有望为企业创造更大的经济效益。

关键词: 锌硫渣; 硫脲法; 银回收; 浸出; 工艺参数; 湿法炼锌

中图分类号: TF111.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-1277(2025)02-0099-05

doi: 10.11792/hj20250216

引言

银作为一种贵金属, 被广泛应用于工业领域及日常生活中。在传统领域, 银主要用于货币铸造、银器制作及珠宝首饰的加工; 在现代工业中, 银作为基础原材料, 在感光材料和电子电气行业扮演着重要角色。近年来, 中国在银深加工领域发展迅速, 涵盖了银化合物、银基钎料、银基接触材料及电子浆料等银及其深加工产品的持续创新与市场推广。基于此, 银的需求量呈现逐年增长趋势^[1-3]。

中国锌资源储量极为丰富。其中, 锌精矿所含的银在湿法炼锌过程中, 经过焙烧和浸出后, 几乎完全富集于浸出渣内。该浸出渣中银含量较高, 其存在形态多样, 包括自然金属、硫化物、硫酸盐、氯化物、氧化物、硅酸盐及银铁矾等多种形式^[4-5]。实现浸出渣中银的有效回收, 不仅能够防止资源的无谓损耗, 为企业带来经济效益, 同时也有助于锌硫渣的综合处理, 降低其对环境的负面影响。当前锌硫渣的综合利用已成为研究的焦点, 然而, 锌硫渣提取银的过程中, 面临着诸多挑战。传统的回收技术, 包括硫化-浮选法、火法富集法和氰化法, 均具有效率低、成本高及环境污染等缺点。因此, 研究一种高效、经济且环境友好的银回收技术显得尤为关键。硫脲法因其工艺流程易于控制、设备配套简便及对环境的友好性, 展现出作为替代技术的巨大潜力^[6-7]。

为探究硫脲法在锌硫渣银回收领域的应用潜力,

本研究对硫脲法浸出回收银进行了系统的试验研究。研究结果旨在为锌硫渣中银的高效回收提供科学依据, 并为该技术的进一步工业应用提供理论支撑。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料为云南某湿法炼锌厂氧压浸出炼锌产生的锌硫渣, 其化学成分分析结果如表 1 所示。

表 1 锌硫渣化学成分分析结果

Table 1 Chemical composition analysis results of zinc-sulfur residue

成分	Zn	S	Ag ⁽¹⁾	Cu	Hg
w/%	16.34	65.39	999.48	0.12	0.17

注: 1) w(Ag)/(g·t⁻¹)。

由表 1 可知: 该锌硫渣 S 含量较高, 根据氧压浸出工艺特点, 此锌硫渣中的 S 应为单质硫。锌硫渣中 Ag 品位较高, 为 999.48 g/t, 具有较高的回收利用价值。另外, 锌硫渣中含 Zn 16.34%、含 Cu 0.12%、含 Hg 0.17%。

1.2 浸出原理

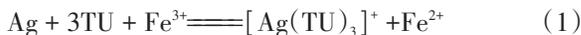
硫脲是一种无色晶体, 其在水中的溶解度为 14.2 g(25 °C), 在乙醇中的溶解度为 4 g(25 °C), 在乙醚中微溶。在弱氧化性条件下, 银能够在含 Fe³⁺的酸性硫脲溶液中溶解, 形成可溶性阳离子络合物。锌硫渣中的银主要以单质或银的硫化物形式存在, 以 TU 代表硫脲, 其化学反应方程式^[8-9]如式(1)~(3)所

收稿日期: 2024-09-20; 修回日期: 2024-11-23

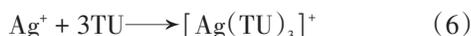
作者简介: 周兴(1989—), 男, 高级工程师, 从事贵金属技术与生产管理工作; E-mail: 386168021@qq.com

*通信作者: 和飞(1992—), 男, 特聘副教授, 博士, 研究方向为复杂有色金属资源综合利用; E-mail: feihe@kust.edu.cn

示。式(1)、式(3)的吉布斯自由能变化(ΔG)分别为-90.8 kJ/mol、-149 kJ/mol,这表明反应具有较高的自发性。基于这些特性,可以实现银与锌硫渣中的其他组分分离。



硫化银在酸性含 Fe^{3+} 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2步,化学反应方程式如式(4)~(6)所示。



Ag_2S 的溶度积常数为 6.3×10^{-50} , 而 $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ 的络合常数为 $10^{13.1}$, 因此,可以推断,在没有氧化剂 Fe^{3+} 和酸存在的条件下,硫化银难以氧化分解产生银离子,与硫脲形成络合物的过程亦难以实现。然而,当引入氧化剂 Fe^{3+} 并在酸性条件下进行反应时, $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.771 \text{ V}$, $\varphi(\text{S}/\text{Ag}_2\text{S})=-0.0362 \text{ V}$, 根据电化学原理,此反应过程将变得极易进行,并伴随单质硫的生成。同时,银离子将与硫脲形成稳定的络合物。

硫脲法提取银的过程中,硫脲分子首先在银表面发生吸附作用,吸附能的大小能够明确反映浸出反应的驱动力,硫脲分子在 $\text{Ag}(001)$ 面的吸附构型如图1所示。由图1可知:硫脲分子在 $\text{Ag}(001)$ 面的吸附构型揭示了硫原子与银原子之间的键合,形成了稳定的化学吸附状态,而 $-\text{NH}_2$ 基团则与 $\text{Ag}(001)$ 面保持一定的距离。通过第一性原理计算,吸附能为 83.9 kJ/mol , 结合浸出反应的吉布斯自由能分析,表明硫脲法提取银的反应具有显著的化学反应驱动力。

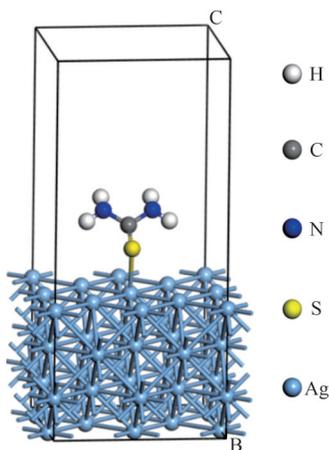


图1 硫脲分子在 $\text{Ag}(001)$ 面的吸附构型

Fig. 1 Adsorption configurations of thiourea molecules on $\text{Ag}(001)$ surface

1.3 试验设备及流程

试验在恒温水浴锅中进行,试验设备如图2所示。

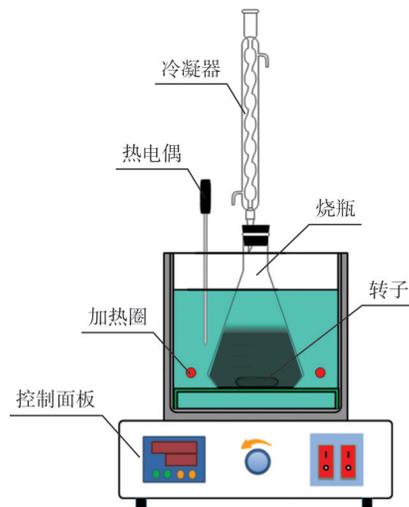


图2 试验设备示意图

Fig. 2 Schematic diagram of test equipment

称取锌硫渣 20 g, 利用研钵将其研磨至 200 目以下, 随后转移至 500 mL 烧杯内, 加入适量的硫脲和经过酸化处理的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 进行搅拌混合。本研究采用单因素试验方法, 系统探究了液固比、硫脲用量、浸出时间、浸出温度、pH 及 Fe^{3+} 浓度等因素对银浸出率的影响。银浸出率计算公式如式(7)所示。

$$\eta = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\% \quad (7)$$

式中: η 为浸出率(%); M_1 为原料中银总质量(g); M_2 为硫脲浸出过滤渣中银总质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 液固比试验

在硫脲用量为 10 g/L , 浸出温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 值为 1.5, Fe^{3+} 浓度为 0.3 mol/L , 浸出时间 2 h 条件下, 研究液固比分别为 4:1、6:1、8:1、10:1 时银的浸出效果, 试验结果如图3所示。

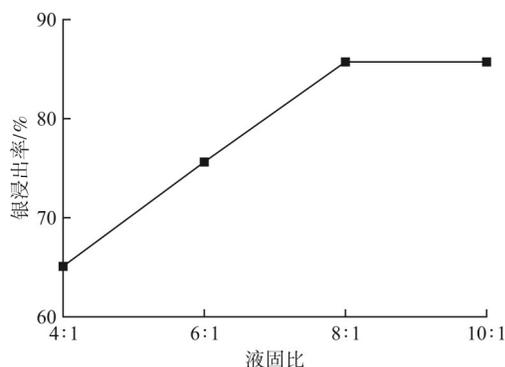


图3 液固比试验结果

Fig. 3 Liquid-solid ratio test results

由图3可知:银浸出率与液固比之间存在正相关

关系,即液固比的增加会提升银浸出效率。具体而言,液固比的提高能够促进液固混合性能的改善,增强浆料内部的传质效率,以及强化固液相的接触效率^[10-12]。当液固比达到8:1时,银浸出率可达85.75%。若进一步将液固比提升至10:1,浸出率仅微增至85.78%,增长幅度有限。综合考虑,最终确定液固比为8:1。

2.2 硫脲用量试验

硫脲作为浸出银过程中的关键试剂,能与银离子形成稳定的络合物,进而实现银与杂质的有效分离^[10-11]。在液固比为8:1,浸出温度为50℃,pH值为1.5,Fe³⁺浓度为0.3 mol/L,浸出时间为2 h条件下,探讨了硫脲用量分别为1 g/L、5 g/L、10 g/L、25 g/L、50 g/L时银的浸出效果,试验结果如图4所示。

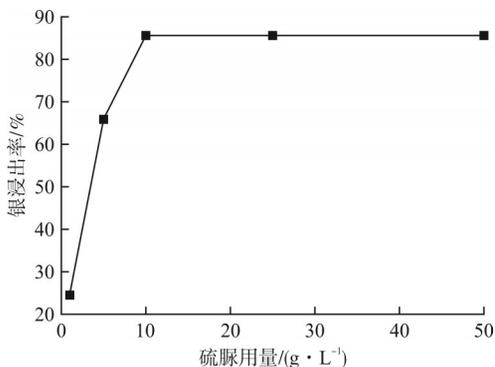


图4 硫脲用量试验结果

Fig. 4 Thiourea dosage test results

由图4可知:随着硫脲用量的增加,银浸出率呈上升趋势,但增长幅度逐渐减小。当硫脲用量为10 g/L时,银浸出率已达到85.54%,说明在较低硫脲用量条件下,硫脲用量的变动对银浸出率具有显著影响;继续增加硫脲用量,银浸出率不再产生显著变化。综合考虑成本及硫脲与银浸出率之间的关系,最终确定硫脲最佳用量为10 g/L。

值得注意的是,硫脲用量并不等同于其实际消耗量。硫脲的过度消耗可能由以下2个因素引起:首先,化学成分分析结果显示,锌硫渣含有铜离子,其中,[Cu(TU)₄]²⁺的络合常数为15.40,表明铜离子亦能与硫脲形成稳定的络合物,导致硫脲的部分消耗;其次,在氧化条件下,硫脲易发生氧化反应,进而导致硫脲的进一步损失^[13-15]。

2.3 浸出时间试验

在液固比为8:1,硫脲用量为10 g/L,浸出温度为50℃,pH值为1.5,Fe³⁺浓度为0.3 mol/L的条件下,研究了浸出时间为1 h、2 h、3 h、4 h时银的浸出效果,试验结果如图5所示。

由图5可知:随着浸出时间的延长,银浸出率先

逐渐增加,后趋于稳定。当浸出时间为2 h时,银浸出率达到了85.12%;反应时间延长至3 h,银浸出率仅提升至85.44%,说明浸出反应在该阶段已基本完成。

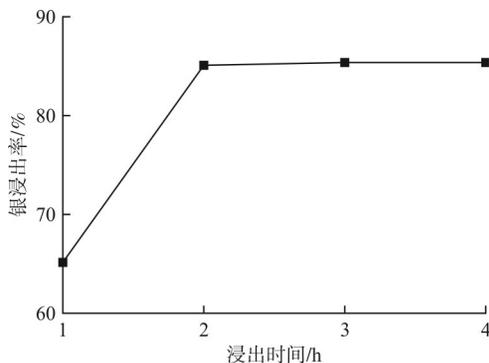


图5 浸出时间试验结果

Fig. 5 Leaching time test results

若继续增加反应时间,从经济效益角度考虑,将不再具有成本优势。因此,浸出时间2 h为宜。

2.4 浸出温度试验

在液固比为8:1,硫脲用量为10 g/L,pH值为1.5,浸出时间为2 h,Fe³⁺浓度为0.3 mol/L条件下,浸出温度控制在20℃、30℃、40℃、50℃、60℃,探索浸出温度对银浸出率的影响,试验结果如图6所示。

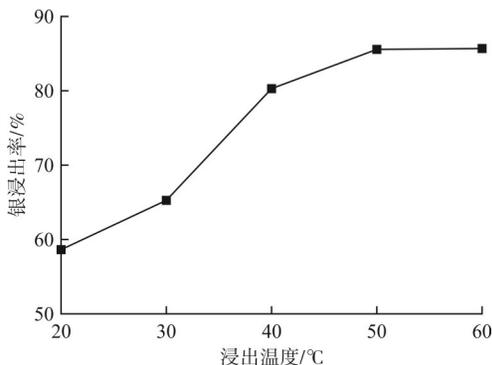
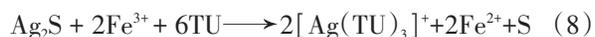


图6 浸出温度试验结果

Fig. 6 Leaching temperature test results

由图6可知:随着浸出温度的提升,银浸出率呈逐渐上升趋势。当浸出温度为20℃时,银浸出率仅为58.59%,表明在此条件下,银的浸出反应速率较为缓慢;当浸出温度为50℃~60℃,银浸出率较高,尤其在50℃时,银浸出率可达85.64%。然而,随着浸出温度的进一步升高,银浸出效率的增长趋势逐渐减缓,当浸出温度超过60℃时,部分硫脲会发生热分解,这将对银的浸出效率产生不利影响。基于试验数据及理论分析,可以推断,在高温条件下银浸出率增长幅度有限,这与化学反应的平衡状态密切相关^[16-17]。化学反应方程式如式(8)所示,化学反应平衡常数计算公式如式(9)所示。



$$K = \frac{C([\text{Ag}(\text{TU})_3]^+)^2 C(\text{Fe}^{2+})^2}{C(\text{Fe}^{3+})^2 C(\text{TU})^6} \quad (9)$$

鉴于该反应为吸热反应,浸出温度的提升将导致平衡常数 K 增大,从而促使反应向正向进行,表现为浸出率增加。然而,随着浸出温度进一步升高,当反应达到一定阶段后, $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ 的浓度变化趋于平缓,同时 Fe^{3+} 浓度变化亦不显著。因此,继续提高浸出温度对银浸出率的提升作用有限。基于成本效益和工艺操作的考量,确定 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 为最优浸出温度。

2.5 pH 试验

银的硫脲浸出必须在酸性条件下进行。在此过程中,硫酸不仅起到配位剂的作用,而且对硫脲的分解具有保护作用,因此它既是一种调节剂,也是一种保护酸。然而,硫脲在不同酸度介质中的稳定性存在差异。在液固比为 $8:1$,硫脲用量为 10 g/L ,浸出温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,浸出时间为 2 h , Fe^{3+} 浓度为 0.3 mol/L 条件下,研究了pH对银浸出率的影响,试验结果如图7所示。

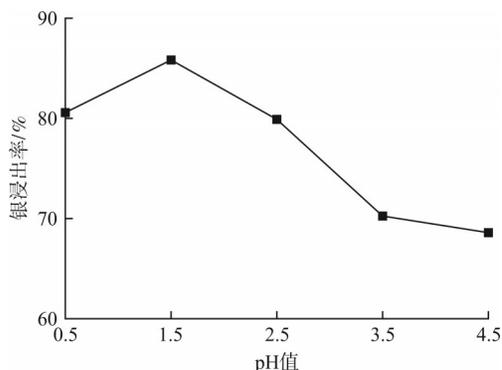


图7 pH 试验结果

Fig. 7 pH test results

由图7可知:在酸性条件下,当pH值低于 1.5 时,银浸出率随pH的升高而增加,并在pH值为 1.5 时达到峰值;当pH值超过 1.5 时,银浸出率则随pH的升高而降低。研究发现,硫脲在酸性环境中的稳定性随酸度的增加而提高,但在pH值大于 2 时,硫脲倾向于发生水解反应,在pH值小于 1 的强酸性条件下,硫脲易被氧化分解为二硫甲脲。此外,溶液中 Fe^{3+} 的活性与pH密切相关。当pH值大于 2.7 时, Fe^{3+} 倾向于水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀;而在pH值小于 2 的条件下, Fe^{3+} 主要以游离态存在,此时其活性最高,氧化能力最强。因此,在浸出过程中,维持浸出液的pH值在 1.5 ,可使银浸出率达到最大值,为 85.93% 。

2.6 Fe^{3+} 浓度试验

在硫脲浸出银的过程中,必须确保反应环境具备氧化性,氧化性的强度与银的浸出效率紧密相关。然而,试验所用原料中缺乏足够的氧化性成分。鉴于

此,本研究选用 Fe^{3+} 作为氧化剂,以构建试验所需的氧化性环境。在液固比为 $8:1$,硫脲用量为 10 g/L ,pH值为 1.5 ,浸出时间为 2 h ,浸出温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,研究了 Fe^{3+} 浓度对银浸出率的影响,试验结果如图8所示。

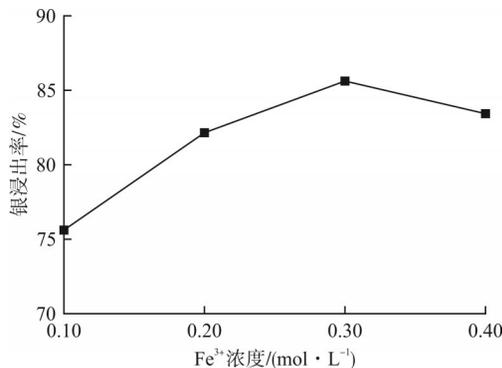


图8 Fe^{3+} 浓度试验结果

Fig. 8 Fe^{3+} concentration test results

由图8可知:银浸出率与 Fe^{3+} 浓度呈正相关,随着 Fe^{3+} 浓度的增加,银浸出率逐渐提高。当 Fe^{3+} 浓度达到 0.3 mol/L 时,银浸出率达到峰值,为 85.67% ;继续增加 Fe^{3+} 浓度,银浸出率呈下降趋势。出现这一现象的主要原因为 Fe^{3+} 浓度的提升使溶液氧化性增强,进而导致部分硫脲被氧化并消耗,减少了浸出液中硫脲的有效浓度,从而降低了银浸出率。最终确定 Fe^{3+} 浓度为 0.3 mol/L 。

2.7 验证试验

在上述条件试验基础上,开展了4次平行试验以验证研究结果的有效性,试验结果如表2所示。

表2 平行试验结果

Table 2 Parallel test results

试验编号	1	2	3	4
银浸出率/%	85.78	85.64	85.93	85.48

由表2可知:4次平行试验中,银浸出率具有较高的一致性,误差相对较低,验证了在最佳条件下,从锌硫渣中回收银的可行性,平均银浸出率为 85.71% 。

3 结论

硫脲法回收银具有浸出速率快、经济成本低、高效率及环境友好等显著优势。本研究针对硫脲法回收锌硫渣中银进行了深入分析,研究结果如下:

1)理论分析揭示了硫脲法浸出银过程中的驱动力较强,硫脲与银表面的结合能为 83.9 kJ/mol 。条件试验结果表明,在液固比为 $8:1$ 、硫脲用量为 10 g/L 、浸出时间为 2 h 、浸出温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、pH值为 1.5 、 Fe^{3+} 浓度为 0.3 mol/L 的条件下,平均银浸出率可达到 85.71% 。

2)锌硫渣中存在大量单质硫,其在浸出过程中会

对银产生包裹效应,导致硫脲浸出银的效率降低。此外,铜离子亦能与硫脲形成稳定的络合物,进一步影响浸出效率。因此,在进行工业规模试验时,建议预先去除大部分硫单质和铜离子。

[参考文献]

- [1] 赵怀志. 银的主要应用领域和发展现状[J]. 云南冶金, 2002, 31(3): 118-122.
- [2] LIU F P, WANG J L, PENG C, et al. Recovery and separation of silver and mercury from hazardous zinc refinery residues produced by zinc oxygen pressure leaching[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 38-45.
- [3] 吴景荣, 王建平, 徐昱, 等. 中国白银资源开发利用现状、问题及对策[J]. 资源与产业, 2013, 15(3): 45-49.
- [4] 尹喆, 田铭, 陈聪塔, 等. 贵金属、银环境友好型回收新工艺研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2024, 42(4): 120-128.
- [5] GAO H J, HU Y N, YANG H Y, et al. Process mineralogy and leaching toxicity of high-sulfur residue from oxygen pressure zinc leaching[J]. JOM, 2023, 75(4): 1 068-1 078.
- [6] 韦勇, 周忠跃, 沈江. 炼锌渣中银资源综合回收生产实践与研究[J]. 云南冶金, 2015, 44(4): 39-42.
- [7] 温盛汇, 龚傲, 徐家聪, 等. 锌氧压浸出渣中金属综合回收工艺研究进展[J]. 湿法冶金, 2023, 42(3): 236-240.
- [8] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
- [9] 胡天觉, 曾光明, 陈维平, 等. 硫脲法浸出回收炼锌废渣中的银[J]. 化工环保, 1999(3): 47-52.
- [10] 龙小艺, 喻阳玉. 用硫脲从脱硫精矿渣中浸出银的试验研究[J]. 湿法冶金, 2009, 28(3): 154-156.
- [11] 张玉, 苏静, 龙云飞, 等. 改进硫脲法浸出含硫铁矿炼渣中银的工艺[J]. 无机盐工业, 2013, 45(8): 39-41.
- [12] 何剑, 童雄, 崔毅琦. 银浸出技术的研究现状[J]. 云南冶金, 2004, 33(5): 6-9, 15.
- [13] 吴阳红. 硫代硫酸盐法提取银[J]. 有色矿冶, 2000, 16(5): 28-30.
- [14] 黄开国, 胡天觉. 硫脲法从锌的酸浸渣中回收银[J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(6): 538-541.
- [15] 程德平, 夏式均. 硫脲浸出银及其机理的探讨[J]. 杭州大学学报, 1996, 24(1): 39-44.
- [16] 张箭, 黄晓平. 用酸性硫脲法处理含银物料的新工艺研究[J]. 黄金, 1985, 6(1): 45-49.
- [17] 薛光, 姚万林, 刘永生, 等. 封闭溶样-硫脲介质原子吸收法测定矿石中的银[J]. 黄金, 2000, 21(5): 46-49.

Study on process parameters for silver recovery from zinc-sulfur residue via thiourea leaching

Zhou Xing¹, Chen Kai¹, Peng Qingmin¹, Liu Zutao¹, Chai Xingxiong¹, He Fei²

(1. Yunnan Dianjin Investment Co., Ltd., Yunnan Gold Mining Group Co., Ltd.;

2. School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology)

Abstract: During the oxygen pressure leaching process for zinc refining in a hydrometallurgical zinc-refining plant in Yunnan, large quantities of silver-bearing zinc-sulfur residue are produced. To effectively recover silver from this residue, the process parameters of silver recovery via thiourea leaching were systematically investigated. The results revealed that thiourea leaching has a significant chemical reaction driving force, with a binding energy of 83.9 kJ/mol on the silver surface. Under optimal conditions of a liquid-solid ratio of 8:1, thiourea dosage of 10 g/L, leaching time of 2 h, leaching temperature of 50 °C, pH value of 1.5, and Fe³⁺ concentration of 0.3 mol/L, a silver leaching rate of 85.71% was achieved. The study provides a scientific basis for efficient silver recovery from zinc-sulfur residue and theoretical support for the further application of the thiourea method in hydrometallurgical zinc-refining processes. This approach contributes to the comprehensive recovery and utilization of silver resources in hydrometallurgical zinc production and has the potential to generate significant economic benefits for enterprises.

Keywords: zinc-sulfur residue; thiourea method; silver recovery; leaching; process parameters; hydrometallurgical zinc refining