

表 3 架空楼板传热系数  
Table 3 Heat transfer coefficient of overhead floor

架空楼板类型	厚度/ mm	导热系数/ [W/(m·K)]	蓄热系数/ [W/(m <sup>2</sup> ·K)]	热阻值/ [(m <sup>2</sup> ·K)/W]	热惰性指标 $D = R \cdot S$	导热系数 修正系数
花岗石	20	3.490	25.49	0.01	0.15	1.00
水泥砂浆	30	0.930	11.37	0.03	0.37	1.00
钢筋混凝土	150	1.740	17.20	0.09	1.48	1.00
水泥砂浆	7	0.930	11.37	0.01	0.09	1.00
绝热用挤塑聚苯乙烯泡沫塑料板	30	0.030	0.29	0.91	0.26	1.10
楼板各层之和	237			1.04	2.34	

楼板热阻  $R_0 = R_i + \sum R + R_e = 1.20 \text{ (m}^2 \cdot \text{K)/W}$

楼板传热系数  $K = 1/R_0 = 0.83 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$

表 4 地面热阻  
Table 4 Ground resistance

地面类型每层材料名称	厚度/ mm	导热系数/ [W/(m·K)]	蓄热系数/ [W/(m <sup>2</sup> ·K)]	热阻值/ [(m <sup>2</sup> ·K)/W]	热惰性指标 $D = R \cdot S$	导热系数 修正系数
花岗石	20	3.490	25.49	0.01	0.15	1.00
水泥砂浆	30	0.930	11.37	0.03	0.37	1.00
水泥砂浆	0	0.930	11.37	0.02	0.24	1.00
混凝土部分	100	1.510	15.36	0.07	1.02	1.00
夯实粘土	1300	1.160	12.99	1.12	14.56	1.00
地面各层之和	1470			1.25	16.33	

地面热阻  $R_0 = 1.25 \text{ (m}^2 \cdot \text{K)/W}$

表 5 外窗传热系数  
Table 5 Heat transfer coefficient of external window

窗框	玻璃	窗墙比(包括 玻璃幕墙)	朝向	传热系数 $K/[W/(m^2 \cdot K)]$	遮阳系 数 SC	窗墙比 限值	K 限值	SC 限值
铝合金中空玻璃 断热型材平开窗	6Low-E + 12A/氩气+6	0.04	东	3.00 (3.00~3.20)	0.49	≤0.7	≤4.7	≤1
铝合金中空玻璃 断热型材平开窗	6Low-E + 12A/氩气+6	0.37	南	3.00 (3.00~3.20)	0.49	≤0.7	≤3	≤0.5
铝合金中空玻璃 断热型材平开窗	6Low-E + 12A/氩气+6	0.30	西	3.00 (3.00~3.20)	0.49	≤0.7	≤3.5	≤1
铝合金中空玻璃 断热型材平开窗	6Low-E + 12A/氩气+6	0.37	北	3.00 (3.00~3.20)	0.49	≤0.7	≤3	≤0.6

由理论计算结果可知,本办公楼工程围护结构的外墙传热系数  $K = 0.87 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)} < 1.0$ , 屋面传热系数  $K = 0.62 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)} < 0.7$ , 架空楼板传热系数  $K = 0.62 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)} < 1.0$ , 地面热阻  $R_0 = 1.25 \text{ (m}^2 \cdot \text{K/W)} > 1.20$ , 以及窗户的窗墙面积比、传热系数、遮阳系数等均满足《公共建筑节能设计标准》(GB50189-2005)第 4.2.2 条标准的要求。

## 4 结 语

本研究探讨了夏热冬冷地区办公建筑充分发

挥自然采光、通风、保温隔热等优势的设计策略。通过一年多的使用证明,该办公楼建筑内部空间设计合理,立面丰富多变,建筑造型美观,改变了学校已有办公楼、教学楼建筑的呆板形象。通过使用后的实际热工检测,外墙传热系数  $K = 0.91 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ , 屋面传热系数  $K = 0.67 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ , 窗户的传热系数为 3.08, 遮阳系数为 0.51, 基本达到《公共建筑节能设计标准》(GB50189-2005)标准的要求。该工程造价虽然较高,但其节能技术效果良好。

(下转第 41 页)

# 冶炼废水处理污泥中金的浸出过程动力学

李文婕, 陈云, 余训民\*, 李庆新, 关洪亮

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**有色冶炼废水处理污泥中含有 7.70 g/t 的金和 90.30 g/t 的银, 从污泥中提取金、银等有色金属, 不仅可以减小污泥对环境的危害, 还能较好地避免资源浪费。以硫氰酸铵为浸出剂对除砷后的二次污泥进行了浸金研究, 并采用未反应核收缩模型对浸金过程的表观动力学进行了探讨, 通过尝试法确定了浸出过程的控制步骤。结果表明, 搅拌强度为 250 r/min 时, 该浸出过程受固体产物层扩散控制, 其动力学方程为  $1 - 2\eta/3 - (1 - \eta)^{2/3} = k_d t$ , 反应扩散系数为  $D' = 10.807 \exp(-9855/RT)$ ,  $\text{cm}^{5.3594} \text{mol}^{-1.1198} \text{s}^{-1}$ , 表观活化能为 9.855 kJ/mol。

**关键词:**有色冶炼废水; 污泥; 硫氰酸铵; 浸出; 模型; 动力学

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.05.009

## 0 引言

有色金属冶炼过程中产生的废水多为强酸性, 且含有难降解的铜、铅、砷、锌、金、银等重金属离子<sup>[1]</sup>。常见的处理有色冶炼厂生产废水的方法为石灰-铁盐法<sup>[2]</sup>, 通过加入石灰和铁盐, 并控制 pH 使重金属以氢氧化物的形式沉淀分离。利用这种方法每处理 1 t 废水会产生 3~4 kg 的污泥, 且处理后废水中绝大多数重金属离子都沉积到沉淀污泥中。前期已通过试验采用硫酸熟化-催化氧化法对经石灰-铁盐法处理后的冶炼废水处理污泥进行了除砷提铜研究<sup>[3-4]</sup>, 去除率可达到 94% 以上。通过对除砷提铜后二次污泥的化学成分分析可知, 污泥里面金含量为 7.70 g/t, 具有很好的回收利用价值。

本课题组关洪亮等人<sup>[5]</sup>以硫氰酸铵为浸金剂, 采用正交试验、单因素优化试验对某有色金属冶炼厂二次污泥进行了浸金研究, 得到了最佳工艺路线与浸出反应条件, 并对提金机理进行了初步探索。笔者主要是在已有数据的基础上对该浸出过程的表观动力学机理进行探讨, 确定了该过程的控制步骤, 并得出浸出过程的扩散系数和表观活化能。

## 1 污泥样品来源及主要成分

试验所用的污泥为湖北某有色金属冶炼厂的

生产废水经石灰-铁盐法处理和酸浸除砷处理后产生的二次污泥, 该污泥的主要成分及含量见表 1。

表 1 试验用污泥主要化学成分一览表

Table 1 Main chemical ingredient list of the test sludge

成分	Cu	Pb	Zn	Ag(g/t)	Au(g/t)	As
干含量 w/%	0.36	1.18	1.21	90.30	7.70	0.43

## 2 溶浸过程中多相反应动力学原理及动力学方程的推导

### 2.1 溶浸过程中多相反应动力学原理

液固多相反应过程的浸出速度, 与反应物、生成物在界面处的浓度、反应温度、搅拌速度以及固相的表面积等许多因素有关。对液固多相反应过程机理一般采用收缩未反应核模型来描述<sup>[6]</sup>, 此过程主要包括以下几个阶段: ①浸出剂经过固体表面液膜层向固相表面扩散; ②浸出剂进一步扩散通过固体膜; ③浸出剂与固体颗粒发生化学反应; ④被溶解物经固相产物层由反应表面向外扩散; ⑤被溶解物经过固相表面液膜层向溶液内扩散<sup>[7]</sup>。

### 2.2 动力学方程的推导

为便于处理, 假设样品颗粒等效于球体, 浸出过程中颗粒的大小不变, 颗粒内各组分分布均匀, 且反应过程不可逆, 符合收缩未反应核模型的基

收稿日期: 2012-03-05

作者简介: 李文婕(1989-), 女, 湖北天门人, 硕士研究生。研究方向: 废物资源化利用。

指导老师: 余训民, 男, 教授, 硕士研究生导师。研究方向: 环境新材料、废物资源化利用和水环境化学污染控制。\* 通信联系人

本特征. 笔者通过尝试法<sup>[8]</sup>将试验数据分别代入各种控制模型的动力学方程中进行拟合, 找出最适合的公式, 即可确定该过程的反应动力学方程.

根据化学反应动力学原理, 整个化学反应的表观速率取决于反应速率最小的步骤<sup>[9]</sup>. 在一般多相反应中, 反应产物的扩散速度较快, 反应过程主要受浸出剂通过液体边界层的扩散, 固体产物层的扩散以及化学反应三个步骤控制. 对于一级反应, 各步骤的动力学方程如下<sup>[10]</sup>:

液膜扩散:

$$dN/dt = -[4\pi r_0^2 D_s (c - c_0)]/(\sigma \delta) \quad (1)$$

固膜扩散:

$$dN/dt = -[4\pi r D' r_0 (c_s - c'_s)]/[\sigma(r_0 - r)] \quad (2)$$

界面化学反应:

$$dN/dt = -4\pi r^2 c'_s k \quad (3)$$

式(1)、(2)和(3)中:  $D_s$  为溶液内扩散系数;  $D'$  为通过固体产物层的扩散系数;  $\delta$  为边界层厚度;  $N$  为金属在时刻  $t$  的摩尔数;  $\sigma$  为反应中浸出剂的计量系数;  $k$  为表面化学反应速率常数;  $r_0$  为固体反应物的原始半径;  $r$  为固体反应物在  $t$  时刻的半径.

联立以上三个方程, 可得:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{4\pi r_0^2 D_s c}{\sigma \delta \left[ 1 + \frac{r_0 (r_0 - r) D_s}{\sigma r D'} + \frac{D_s r^2}{\sigma \delta k r^2} \right]} \quad (4)$$

固体反应物在  $t$  时刻的半径为:

$$r = r_0 (1 - \eta) \quad (5)$$

金属在时刻  $t$  的摩尔数为:

$$N = 4\pi r^3 \rho / 3M = 4\pi r_0^3 (1 - \eta)^3 \rho / 3M \quad (6)$$

式(5)和(6)中,  $\eta$  为反应  $t$  时刻的浸出率;  $M$ 、 $\rho$ 、 $r_0$  分别为固体反应物的相对分子质量、密度、初始半径.

将(5)和(6)代入(4)中, 设反应过程中浸出剂用量很大, 在浸出过程中其浓度可视为不变, 保持为  $c_0$ <sup>[8]</sup>, 积分后得:

$$\frac{\sigma \delta \eta}{D_s} + \frac{3\sigma r_0 [1 - 2\eta/3 - (1 - \eta)^{2/3}]}{2D'} + \frac{3[1 - (1 - \eta)^{1/3}]}{k} = \frac{3Mc_0}{\rho r_0} t \quad (7)$$

式(7)中, 左边三项分别代表边界层扩散速率、固体产物层扩散速率和表面化学反应速率对宏观反应速率的影响, 可应用于混合动力学控制过程中.

若反应过程为单一过程控制, 且反应级数为  $n$ , 则有以下 3 种情况:

当  $\frac{\sigma \delta}{D_s} \gg \frac{3\sigma r_0}{2D'}$  和  $\frac{\sigma \delta}{D_s} \gg \frac{1}{k}$  时, 固体产物层扩散速率和表面化学反应速率可忽略不计, 过程为边界层扩散控制, 其动力学方程为:

$$\eta = \frac{3MD_s c_0^n}{\sigma \delta \rho r_0} t \quad (8)$$

当  $\frac{1}{k} \gg \frac{\sigma \delta}{D_s}$  和  $\frac{1}{k} \gg \frac{3\sigma r_0}{2D'}$  时, 边界层扩散速率和固体产物层扩散速率可忽略不计, 过程为化学反应控制, 方程可变为:

$$1 - (1 - \eta)^{1/3} = \frac{k c_0^n M}{r_0 \rho} t \quad (9)$$

当  $\frac{3\sigma r_0}{2D'} \gg \frac{\sigma \delta}{D_s}$  和  $\frac{3\sigma r_0}{2D'} \gg \frac{1}{k}$  时, 边界层扩散速率和化学反应速率可忽略不计, 过程为固体产物层扩散控制, 方程可变为:

$$1 - \frac{2\eta}{3} - (1 - \eta)^{2/3} = \frac{2MD' c_0^n}{b \rho r_0^2} t \quad (10)$$

### 3 动力学方程模拟

在固液比 2:1, pH = 2,  $MnO_2$  质量浓度为 6.80 kg/m<sup>3</sup>, 搅拌强度为 250 r/min 条件下, 改变反应过程中硫氰酸氨浓度、反应时间和反应温度, 分别考虑其对浸出率的影响, 结果见图 1、图 2.

由图 1 和图 2 可知, 金的浸出率随浸出时间的延长而不断上升, 但浸出率不与时间呈线性关系, 即不满足边界层扩散控制模型方程(8), 可证明硫氰酸铵浸金过程的控制步骤不为边界层扩散控制. 再将图 1 和图 2 的试验数据分别按表面化学反应控制模型和固体产物层扩散控制模型进行拟合. 由表面化学反应控制模型方程(9)进行拟合的结果见图 3 和图 4, 由固体产物层扩散控制模型方程(10)进行拟合的结果见图 5 和图 6.

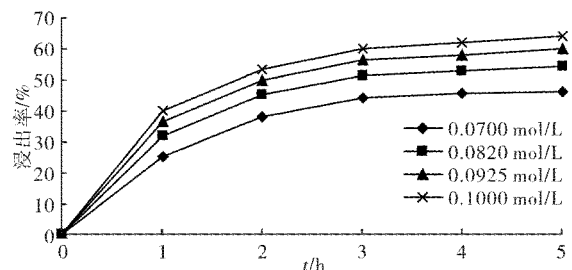


图 1 不同  $SCN^-$  浓度下金的浸出率与反应时间的关系

Fig. 1 Plots of leaching rate of gold and reaction time at different  $SCN^-$  concentrations

由图 3 - 图 6 可知, 固体产物层扩散模型方程(10)的模拟结果更接近线性关系. 令模型(10)中  $2MD' c_0^n / b \rho r_0^2 = k_D$ ,  $k_D$  为表观扩散系数, 则方程

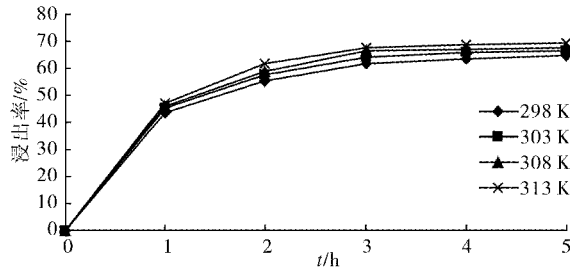
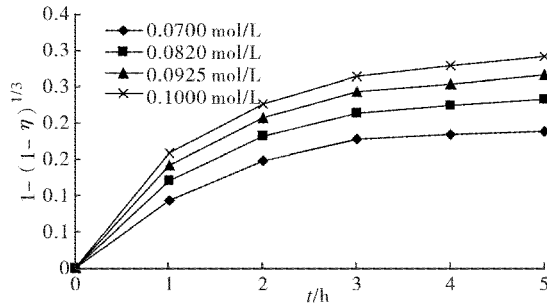
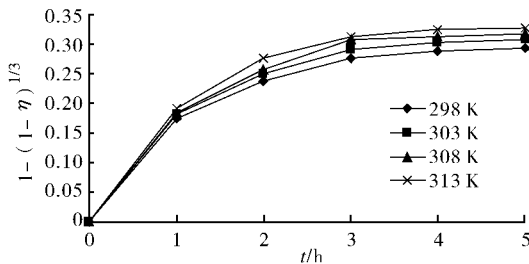
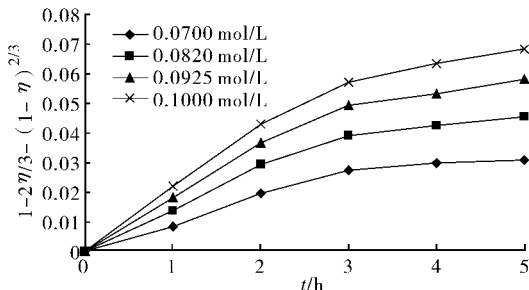
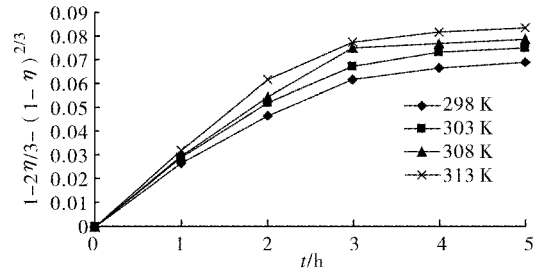


图2 不同温度下金的浸出率与反应时间的关系

Fig.2 Plots of leaching rate of gold and reaction time at different temperature

图3 不同 SCN<sup>-</sup> 浓度下  $1-(1-\eta)^{1/3}$  与浸出时间的关系Fig.3 Plots of  $1-(1-\eta)^{1/3}$  and reaction time at different SCN<sup>-</sup> concentrations图4 不同温度下  $1-(1-\eta)^{1/3}$  与浸出时间的关系Fig.4 Plots of  $1-(1-\eta)^{1/3}$  and reaction time at different temperature图5 不同 SCN<sup>-</sup> 浓度下  $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$  与浸出时间的关系Fig.5 Plots of  $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$  and reaction time at different SCN<sup>-</sup> concentrations

可变为  $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3} = k_D t$ , 为了验证此模型的准确性, 可以将图5和图6中各曲线添加线性趋势线, 以线性相关系数  $r$  来判断拟合效果, 所

图6 不同温度下  $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$  与浸出时间的关系Fig.6 Plots of  $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$  and reaction time at different temperature

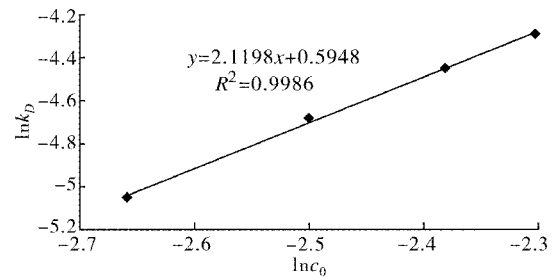
得直线斜率即为  $k_D$ 。不同 SCN<sup>-</sup> 浓度下的表观扩散系数及线性相关系数见表2。

利用公式  $\ln k_D = \ln(2MD'/bpr_0^2) + n \ln c_0$  整理表2中的数据, 由  $\ln k_D$  对  $\ln c_0$  作图可以得到图7。由图可知,  $n = 2.1198$ ,  $r = 0.9993$ 。于是, 模型方程(10)可变为:

$$1 - \frac{2}{3}\eta - (1-\eta)^{2/3} = \frac{2MD'c^{2.1198}}{bpr_0^2}t \quad (11)$$

表2 SCN<sup>-</sup> 浓度对表观扩散系数  $k_D$  的影响Table 2 Effect of SCN<sup>-</sup> concentration on apparent diffusion coefficient  $k_D$ 

SCN <sup>-</sup> 浓度/(mol/L)	$k_D/\text{h}^{-1}$	$r$
0.070 0	0.006 4	0.953 4
0.082 0	0.009 2	0.957 0
0.092 5	0.011 6	0.961 5
0.100 0	0.013 7	0.962 7

图7  $k_D$  与  $c_0$  的关系Fig.7 Plots of  $k_D$  and  $c_0$ 

不同温度下的表观扩散系数、扩散系数及线性相关系数见表3。

表3 温度对表观扩散系数  $k_D$  及扩散系数  $D'$  的影响Table 3 Effect of temperature on apparent diffusion coefficient  $k_D$  and diffusion coefficient  $D'$ 

温度/K	$k_D/\text{h}^{-1}$	$r$	$D'/\text{cm}^{5.3594}\text{mol}^{-1.1198}\text{s}^{-1}$
298	0.013 7	0.945 0	0.200 4
303	0.014 9	0.941 7	0.217 9
308	0.015 8	0.931 9	0.231 1
313	0.016 6	0.928 2	0.242 8

根据阿伦尼乌斯公式整理表3中的数据, 由

$\ln D'$  对  $1/T$  作图可得到图 8.

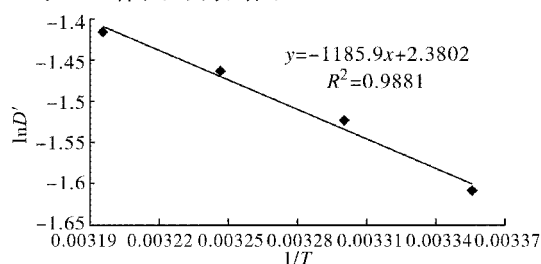


图 8 扩散系数  $D'$  与  $1/T$  的关系

Fig. 8 Plots of diffusion coefficient  $D'$  and  $1/T$

由图 8 可以得出界面反应的表现扩散活化能为 9.855 kJ/mol, 硫氰酸铵浸金的扩散系数:

$$D' = 10.807 \exp(-9855/RT), \quad \text{cm}^{5.3594} \text{mol}^{-1.1198} \text{s}^{-1} \quad (12)$$

## 4 结 语

硫氰酸铵浸金动力学研究表明, 该浸金过程符合未反应核收缩模型中的固体产物层扩散控制模型方程, 其线性相关系数可达到 0.95 以上. 该反应的动力学方程为  $1-2\eta/3 - (1-\eta)^{2/3} = k_D t$ , 反应扩散系数为:  $D' = 10.807 \exp(-9855/RT)$ ,  $\text{cm}^{5.3594} \text{mol}^{-1.1198} \text{s}^{-1}$ , 表现扩散活化能为 9.855 kJ/mol.

## 参考文献:

[1] 胡钰倩, 余训民, 孙家寿. 冶炼废水无害化和资源化的

研究[J]. 武汉工程大学学报, 2007, 29(2): 34-40.

[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] 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.

[6] Dicoski GW, Gahan LR, Lawson PJ. 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.

[7] 刘建朋, 张一敏, 陈铁军. 石煤提钒水浸过程的动力学研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2008(4): 15-24.

[8] 李洪桂. 浸出过程的理论基础及实践[J]. 稀有金属与硬质合金, 1992(4): 25-33.

[9] 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.

[10] 安连英. 杂卤石溶浸基础理论及开发途径研究[D]. 成都: 成都理工大学材料与化学化工学院, 2005.

# Kinetics of leaching gold from processed sludge of nonferrous metal smelting waste water

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

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

**Abstract:** Processed sludge from nonferrous metal smelting waste water contains gold 7.70 g/t and silver 90.30 g/t. Extraction of valuable metals such as gold and silver from the sludge can not only reduce the hazards of sludge on the environment, but also avoid wasting resources effectively. Ammonium thiocyanate was used as leaching reagent for extracting gold from the arsenic-free anode sludge (secondary sludge). The apparent kinetics of the gold leaching process was discussed by adopting the unreacted core contracting model and the controlling steps of the leaching process were confirmed by tentative method. The results show that the leaching process is under the diffusion control of solid product layer while the stirring intensity is 250 r/min, the kinetics equation, the diffusion coefficient and the apparent activation energy are  $1-2\eta/3 - (1-\eta)^{2/3} = k_D t$ ,  $D' = 10.807 \exp(-9855/RT)$ ,  $\text{cm}^{5.3594} \text{mol}^{-1.1198} \text{s}^{-1}$  and 9.855 kJ/mol, respectively.

**Key words:** nonferrous metal smelting waste water; sludge; ammonium thiocyanate; leaching; model; kinetics

本文编辑: 龚晓宁