

文章编号:1674-9669(2024)05-0670-05 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2024.05.005

引文格式:代晓博. 锌电解阳极泥氧化亚铁离子的工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2024, 15(5):670-674.

锌电解阳极泥氧化亚铁离子的工艺研究

代晓博*

(株洲冶炼集团股份有限公司,湖南 株洲 412007)

摘要:文中采用主要成分为MnO₂的锌电解阳极泥氧化锌焙砂浸出液中的亚铁离子,达到除铁的目的。研究了锌电解阳极泥氧化亚铁离子过程中的反应温度、反应时间、搅拌速度、阳极泥粒径、液固比等工艺条件对亚铁离子氧化率的影响。实验结果表明,在反应温度为85 °C、反应时间为60 min、搅拌速度为500 r/min、阳极泥粒径为0.154 mm、液固比为14:1(单位:mL/g)的较优工艺条件下,亚铁离子的氧化率高达99.80%。此工艺使锌冶炼企业产生的电解阳极泥得到了高效利用,不仅充分利用了资源、降低了生产成本,同时解决了固废堆存引起的环境问题。

关键词:锌电解阳极泥;二氧化锰;亚铁离子;氧化率

中图分类号:TF114 文献标志码:A

Study on ferrous ions oxidation by zinc electrolytic anode slime

DAI Xiaobo*

(Zhuzhou Smelter Group Co., Ltd., Zhuzhou 412007, Hunan, China)

Abstract: In this study, the zinc electrolysis anode slime with MnO₂ obtained as the main component at the zinc electrowinning process was used to oxidize the ferrous ions in the leaching solution of zinc calcine. The effects of reaction temperature, reaction time, stirring speed, particle size of anode slime and liquid-solid ratio on the oxidation ratio of ferrous ions were studied. The experimental results show that the oxidation ratio of ferrous ions reaches as high as 99.80 % under the optimal conditions of reaction temperature of 85 °C, reaction time of 60 min, stirring speed of 500 r/min, anode mud particle size of 0.154 mm and liquid-solid ratio of 14:1. This process not only makes full use of resources and reduces production costs but also solves the environmental problems caused by solid waste storage, achieving the efficient utilization of the electrolytic anode slime produced by zinc smelting enterprises.

Keywords: zinc anode slime; manganese dioxide; ferrous ion; oxidation ratio

0 引言

锌电积是锌湿法冶金的最后一道工序,在实际生产过程中,以铅基含银合金为阳极,金属铝板为阴极,在硫酸-硫酸锌溶液中通入一定的直流电条件下,实现溶液中锌离子到金属锌的过程^[1-2]。在锌湿

法冶炼过程中,电解工序直接决定着产品质量、能源消耗等多项重要指标,是湿法炼锌的关键流程之一。铅基阳极因其在酸性硫酸盐溶液中具有较高的耐腐蚀性和实用性而被广泛应用于锌电解行业,但在电解过程中Pb-Ag合金在酸性环境下不可避免地溶解,使铅以Pb²⁺进入电解液^[3-5]。据报道我国目前在全球电解锌生产中占据主导地位,近20年来,我国锌产

收稿日期:2023-08-11;修回日期:2023-11-02

基金项目:国家重点研发计划“固废资源化”重点专项资助项目(2018YFC1903300)

通信作者:代晓博(1991—),助理工程师,主要从事锌湿法冶炼生产技术管理方面的研究。E-mail:997036555@qq.com

量和消费量均居世界第一位, 2021 年我国精锌产量为 656.1 万吨, 消费量为 676.6 万吨, 占世界总消费量的 48%^[6]。每产生 18.9 万吨锌产品会造成 113.49 吨含 Pb^{2+} 的废水排放到环境中, 对环境造成严重污染; 另外铅的溶解使电解过程铅银合金消耗量大, 导致锌电解生产成本高^[7]; 同时溶液中游离的 Pb^{2+} 会在阴极析出锌表面附着造成电锌含铅超标。为了提高铅银合金的耐腐蚀性, 同时达到净化锌电解液中杂质的目的, 电解液中通常加入 3~5 g/L 锰离子, 在阳极表面发生析氧反应过程中, 电解液中的锰离子会被氧化成二氧化锰, 在阳极表面形成致密的氧化层^[8]。该氧化层不仅能提高铅银合金的耐腐蚀性能, 还可以降低阳极析氧过电位。随着阳极使用时间的延长, 阳极表面被氧化生成的铅、锰和银的化合物会脱落沉淀到电解槽底部生成锌电解阳极泥^[9-10]。平均每生产 1 吨电锌, 就有 40~60 kg 的阳极泥产生并进入电解系统, 因成分复杂利用率低, 只能大量堆存, 既浪费资源也污染环境^[11-12]。

锌电解阳极泥主要成分有二氧化锰、硫酸铅和氧化锌等, 是一种价值很高的废渣, 可用来回收锌、锰、铅和银等有价金属^[13-14]。目前锌冶炼企业对锌电解阳极泥的利用, 主要包括传统的回转窑搭配浸出渣处理(或进入铅系统搭配铅矿入炉处理)和返回锌浸出系统 2 种工艺: ①冶金炉搭配处理, 主要是将阳极泥中二氧化锰还原成低价锰氧化物, 使锰在浸出时以锰离子形式进入溶液, 使硫酸锌通过回转窑转化为氧化锌, 提高锌的回收率; ②返回锌浸出系统, 主要利用阳极泥中二氧化锰具有氧化性的特点, 用于提高不溶 ZnS 的浸出率, 同时回收锌电解阳极泥中的锌^[8,11,15]。目前这 2 种处理锌电解阳极泥的工艺存在有价金属回收率较低的缺点, 因此研究者们致力于探索新的综合回收锌电解阳极泥中有价金属的方法^[16]。浮选、重选或磁选等物理方法是研究者们分离锌电解阳极泥中锰与铅银矿物的常用方法, 向平等^[17]开发出了联合硫化黄药浮选-高梯度磁选-摇床重选的物理新工艺, 使锌电解阳极泥中的金属锰与铅银得到很好分离, 锰的回收率可达 92%。除此以外, 研究者还利用二氧化锰具有强氧化性的特点, 在酸浸过程中将其与矿物中的还原性组分反应生成低价锰氧化物, 达到同步氧化浸出锰和有价金属的目的。廖云军等^[18]利用硫化锌精矿中的 ZnS 还原二氧化锰; 谢庭芳等^[19]则采用硫化铁对阳极泥进行还原浸出, 锰的浸出率达到 90%。与前人不同的是, 沈慧庭等^[20]利用硫酸水解

农作物的秸秆得到具有还原作用的糖类还原二氧化锰, 实现了二氧化锰在农废处理方面的实践。梅晶^[21]、向平等^[22]发现方铅矿也在稀硫酸溶液中作为还原剂还原浸出锌电解阳极泥中的二氧化锰; 牛向东等^[23]和耿家锐等^[24]分别研究了葡萄糖对锌电解阳极泥中锰的还原浸出率的影响。另外部分研究者尝试直接把锌电解阳极泥制备成碳酸锰产品, 徐军等^[25]将锌电解阳极泥经酸洗-还原-净化-中和-干燥方法处理制备碳酸锰产品。梅晶^[21]采用硫化铅还原浸出锌电解阳极泥, 浸出液经净化后制备了电池级硫酸锰。还有研究者采用浸出等方法研究从锌电解阳极泥中提取稀贵金属, FAN 等^[26]采用硫酸化焙烧-浸出-电沉积法从锌电解阳极泥处理渣中提取碲和高纯铋。目前对锌电解阳极泥的新处理方法存在工艺流程长、成本较高等缺点, 难以实现工业化应用。

锌焙砂硫酸浸出液中铁离子的去除一直是困扰生产企业和研究者们的难题, 常用的针铁矿法需要维持除铁环境处于低酸浓度, 但实际浸出的硫酸浓度处于高酸范围。黄钾铁矾法则需要向浸出液中加入成矾离子, 虽然可以实现初步除铁的目的, 但难以去除的钾离子、钠离子会进入浸出和循环系统, 为后续处理增加了难度。锌粉置换法虽然不会引入新的杂质, 但是在应用时发现除铁效率较低, 只有 60%~70%。本文采用某锌冶炼企业产出的大量锌电解阳极泥, 充分利用其主要成分二氧化锰在酸性溶液中具有强氧化性的特点, 应用于氧化除去含亚铁离子 20 g/L 和硫酸 70 g/L 的锌焙砂浸出液中的亚铁离子。研究了不同工艺条件下, 锌电解阳极泥对亚铁离子氧化率的影响, 以获得锌电解阳极泥氧化除铁关键条件参数。不仅简化了除铁工艺, 同时实现了锌阳极泥的资源化循环利用。

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

实验原料来自国内某大型锌冶炼企业电解工序产生的阳极泥, 其物相组成和元素含量分别见图 1 和表 1。图 1 所示为阳极泥的 XRD 图谱, 锰主要以 MnO_2 形态赋存在阳极泥中, 还含有少量的 PbO_2 、 $PbSO_4$ 、 $ZnSO_4$ 和微量的 AgO 。从表 1 可以看出, 锌电解阳极泥中锰的含量最高, 达到了 34.57%。

实验所用试剂主要有分析纯的浓硫酸(98%)和七水合硫酸亚铁, 均购于西陇化工有限公司, 去离子水自制。

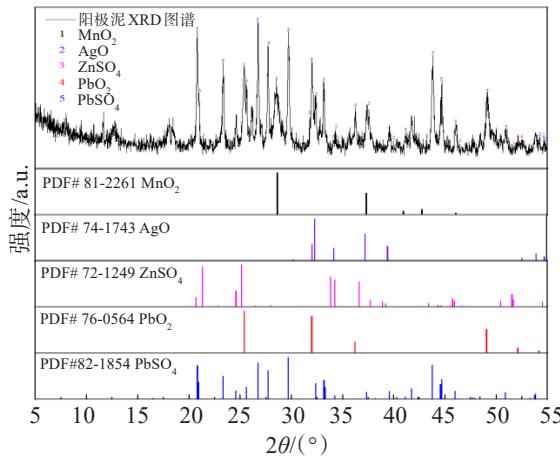


图1 锌电解阳极泥的XRD图谱

Fig.1 XRD pattern of zinc electrolyte anode slime

表1 锌电解阳极泥主要元素含量

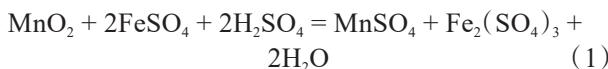
Table 1 Main metal composition of zinc electrolytic anode slime

单位: %(质量分数)

主要元素	Mn	Pb	Zn	Ag	O	S	Na	其他
含量	34.57	9.78	2.21	0.038	35.80	7.493	2.22	7.889

1.2 实验原理

本实验主要利用锌电解阳极泥中含有的在酸性环境下具有强氧化性的 MnO_2 与锌焙砂硫酸浸出液中具有还原性的 Fe^{2+} 发生氧化还原反应,使亚铁离子氧化为铁离子水解除去,反应原理如式(1)所示。



1.3 实验步骤与方法

首先将锌电解阳极泥在80 °C条件下进行24 h烘干,接着将烘干后的阳极泥在滚筒球磨机中球磨30 min,最后将球磨后的阳极泥依次进行0.075 mm(200目)、0.100 mm(150目)、0.154 mm(100目)、0.212 mm(70目)、0.355 mm(50目)的过筛处理,获得实验用的锌电解阳极泥。

每次实验取一定量的锌焙砂浸出液,加入处理后的锌电解阳极泥,在恒温磁力搅拌器中进行单因素条件实验。每次实验结束后,过滤,取滤液稀释检测溶液中亚铁离子的含量并按式(2)计算亚铁离子的氧化率(R),得出较优工艺条件。再在较优工艺条件下,进行3次重复实验。

$$R = 1 - \frac{c_1 \times V_1}{c_2 \times V_2} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: R 为亚铁离子氧化率的值,单位:%; c_1 为反

应后锌焙砂浸出液中亚铁离子含量的值,单位:g/L; V_1 为滤液体积的值,单位:mL; c_2 为反应前锌焙砂浸出液中亚铁离子含量的值,单位:g/L; V_2 为反应前锌焙砂浸出液体积的值,单位:mL。

2 实验结果与讨论

2.1 反应温度的影响

在反应时间30 min、转速200 r/min、阳极泥粒径为0.355 mm、液固比20:1(单位:mL/g,下同)的条件下,考察了反应温度 T 对阳极泥氧化亚铁离子的影响,结果如图2所示。从图2可以看出,反应温度对亚铁离子氧化率的影响较大,随着温度的升高,氧化率呈先逐渐上升后趋于平稳的趋势。这主要是在较低温度条件下,化学反应式(1)的速率较低,使亚铁离子氧化率较低^[27]。随着温度升高,化学反应速率逐渐加快,同时阳极泥在溶液中的扩散速度也加快,使亚铁离子的氧化率急剧升高。当温度升至85 °C以上时,化学反应速率和扩散速度都已达到较大值,再增加已无明显变化,故亚铁离子的氧化率基本无变化,氧化率保持在约82%。根据实验结果,得出阳极泥氧化硫酸溶液中亚铁离子的较优反应温度为85 °C。

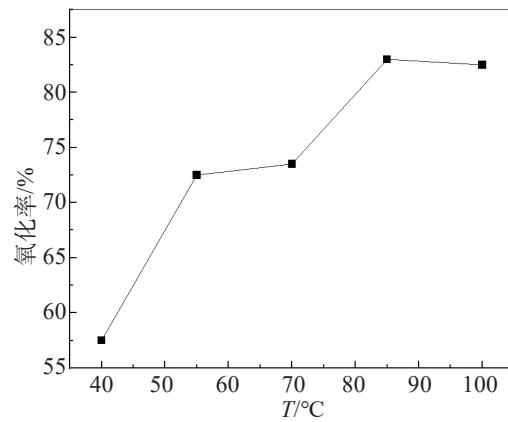


图2 反应温度对亚铁离子氧化率的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on oxidation ratio of ferrous ions

2.2 反应时间的影响

在反应温度85 °C、搅拌速度200 r/min、阳极泥粒径为0.355 mm、液固比20:1条件下,考察了反应时间对阳极泥氧化亚铁离子的影响,结果如图3所示。从图3可知,反应时间对亚铁离子氧化率的影响非常明显,随着反应时间的增加,阳极泥对亚铁离子的氧化率先急剧上升,反应60 min氧化率达到85.25%后趋于平稳,基本没有变化。这说明在

60 min 反应时间内阳极泥中的二氧化锰可将溶液中的亚铁离子基本氧化为铁离子, 而未反应完全的二氧化锰和亚铁离子较少, 使化学反应速率较慢^[27], 继续延长反应时间, 亚铁离子的氧化率增速较慢, 当反应时间延长至 60 min 以上时, 亚铁离子的氧化率无明显变化。根据实验结果, 得出阳极泥氧化硫酸溶液中亚铁离子的较优反应时间为 60 min。

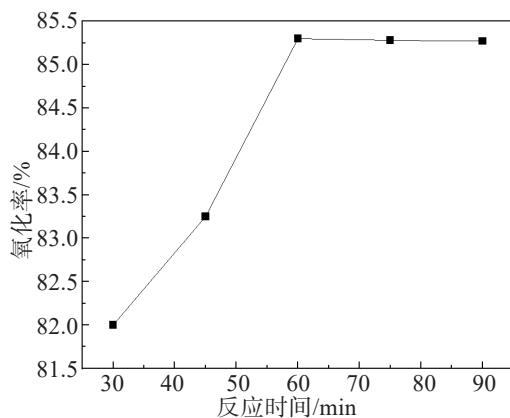


图 3 反应时间对亚铁离子氧化率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on oxidation ratio of ferrous ions

2.3 搅拌速度的影响

在反应温度 85 °C、反应时间 60 min、阳极泥粒径 0.355 mm、液固比 20:1 条件下, 考察了搅拌速度对阳极泥氧化亚铁离子的影响, 结果如图 4 所示。从图 4 可知, 随着搅拌速度的增大, 亚铁离子的氧化率呈明显的上升趋势, 说明搅拌速度对亚铁离子的氧化率影响非常大, 同时也说明阳极泥氧化亚铁离子的过程主要受扩散过程控制^[27]。增大搅拌速度有助于使阳极泥中的二氧化锰与溶液中的亚铁离子快速完成交互反应, 加快反应的氧化还原反应速率。当搅拌速度为 500 r/min 时, 亚铁离子的氧化率无明显变化。当搅拌速度超过 500 r/min 时, 亚铁离子的氧化率为 88.5%, 继续增大搅拌速度对亚铁离子的氧化率基本没有影响。根据实验结果, 得出阳极泥氧化硫酸溶液中亚铁离子的较优搅拌速度为 500 r/min。

2.4 阳极泥粒径的影响

在溶液温度 85 °C、反应时间 60 min、搅拌速度 500 r/min、液固比 20:1 条件下, 考察了阳极泥粒径对阳极泥氧化亚铁离子的影响, 结果如表 2 所列。

表 2 的结果表明, 阳极泥粒径对亚铁离子的氧化率有一定的影响, 随着阳极泥粒径的减小, 亚铁离子的氧化率先升高后稳定于高位。这主要归因于阳极

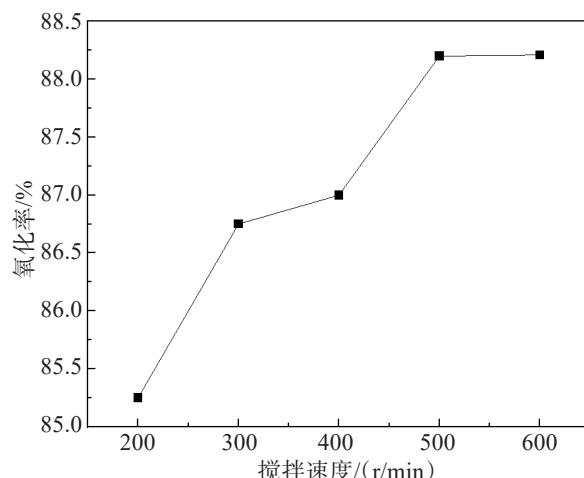


图 4 搅拌速度对亚铁离子氧化率的影响

Fig.4 Effect of stirring speed on oxidation ratio of ferrous ions

表 2 阳极泥粒径对亚铁离子氧化率的影响

Table 2 Effect of anode slime particle size on oxidation ratio of ferrous ions

阳极泥粒径/mm	亚铁离子氧化率/%
0.355~<0.212	88.43
0.212~<0.154	92.64
0.154~<0.100	97.19
0.100~<0.075	97.21
≥0.075	97.23

泥粒径越小, 锌阳极泥的比表面积越大, 则阳极泥中二氧化锰与溶液中亚铁离子的有效接触面积更大, 使化学反应式(1)速率更快^[27]。当阳极泥粒径小至 0.1 mm 以下时, 亚铁离子的氧化率无明显变化, 基本保持在 97% 左右, 这说明继续减小锌电解阳极泥粒度对式(1)化学反应的速率影响较小。如果阳极泥的粒径继续减小, 溶液中的阳极泥不好分散, 不仅不会提高亚铁离子的氧化率, 反倒会使过滤操作困难。根据实验结果, 得出阳极泥氧化硫酸溶液中亚铁离子的较优阳极泥粒径为 0.154 mm。

2.5 液固比的影响

在溶液温度 85 °C、反应时间 60 min、搅拌速度 500 r/min、阳极泥粒径 0.154 mm 条件下, 考察了液固比对阳极泥氧化亚铁离子的影响, 结果如图 5 所示。

从图 5 可知, 液固比对亚铁离子的氧化率影响很显著, 随着液固比的减小, 亚铁离子的氧化率急剧增

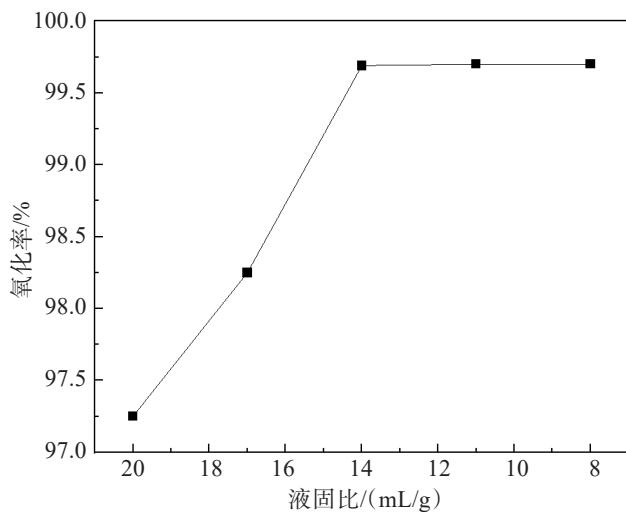


图5 液固比对亚铁离子氧化率的影响

Fig.5 Effect of liquid-solid ratio on oxidation ratio of ferrous ions

大,当液固比为14:1时,亚铁离子的氧化率达到最高值99.8%,继续减小液固比,氧化率呈现稍微减小的趋势。这说明当溶液中亚铁离子的量一定时,增大阳极泥的量,也就是增大了溶液中二氧化锰的含量,这样与亚铁离子反应的二氧化锰的量增加有助于提高亚铁离子的氧化率,但是当液体量太少时,阳极泥的浓度太高,不利于反应物和产物的扩散^[27],因此会降低亚铁离子的氧化率。根据实验结果,得出阳极泥氧化硫酸溶液中亚铁离子的较优液固比为14:1 mL/g。

2.6 较优条件实验

在溶液温度85 °C、反应时间60 min、搅拌速度500 r/min、阳极泥粒径0.154 mm、液固比为14:1的较优工艺条件下重复3组实验,结果见表3。表3的结果显示,3组重复实验中亚铁离子氧化率的重复性较好,均高达约99.80%,实现了绝大部分亚铁离子的氧化。

表3 较优条件重复实验结果

Table 3 Results of repeated experiments under the optimal conditions

项目	氧化率/%
重复实验1	99.79
重复实验2	99.82
重复实验3	99.81
实验平均值	99.807

3 结论

本研究成功实现了利用锌电解阳极泥中的二氧化锰氧化锌焙砂浸出液中的亚铁离子,得到优化的工艺条件为:反应温度85 °C、反应时间60 min、搅拌速度500 r/min、阳极泥粒径0.154 mm、液固比14:1,在此条件下亚铁离子的氧化率高达99.80%。

参考文献:

- [1] 张家玮,王夏阳,何静. 直流电协同锌板置换提镉的工艺实践[J]. 有色金属科学与工程,2015,6(5): 22-26, 96.
- [2] 裴启飞,郭孟伟,邵伟春,等. 锌电积体系Zn-MnO₂同槽电解电化学分析[J]. 有色金属科学与工程,2024,15(3): 322-331.
- [3] 铅锌冶金学编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京:科学出版社, 2003: 410-453.
- [4] WANG W J, LI R D, YUAN T C, et al. Effects of Ag⁺ in diaphragm electrolysis on oxygen evolution and corrosion behaviors of Pb and Pb-Ag anodes[J]. Hydrometallurgy, 2020,192:105254.
- [5] WANG W J, YUAN T C, LI R D, et al. Electrochemical corrosion behaviors of Pb-Ag anodes by electric current pulse assisted casting[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019,847:113250.
- [6] Review of trends in 2021 zinc[N]. <http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx>.
- [7] 王成彦,陈永强. 中国铅锌冶金技术状况及发展趋势:锌冶金[J]. 有色金属科学与工程,2017,8(1): 1-7.
- [8] 马菲菲,展宗波. 湿法炼锌电解阳极泥综合利用及Mn²⁺的控制[J]. 中国有色冶金,2022,51(3): 112-116.
- [9] ZHONG X C, WANG R X, XU Z F, et al. Influence of Mn²⁺ on the performance of Pb-Ag anodes in fluoride/choride containing H₂SO₄ solutions[J]. Hydrometallurgy, 2017,174: 195-201.
- [10] 刘一宁,林文军,乔嵒,等. 一种从锌阳极泥中回收有价金属的方法[P]. 中国:CN102586599A,2013.
- [11] 伍永国,张荣荣,陈武超,等. 电解锌锰阳极泥回收利用现状[J]. 广州化工,2022,50(18): 29-31.
- [12] 周冲冲,牛勤学,白宇峰,等. 从锌电解阳极泥中回收锌锰并富集铅银的实验研究[J]. 中国有色冶金,2017,46(4): 69-72.
- [13] 吴焱,沈慧庭. 改性无机还原剂还原浸出电解锰阳极泥综合回收锰铅研究[J]. 矿冶工程,2016,36(5): 69-72.
- [14] 赵兵伍,赵德军,李建福. 锌电积阳极泥综合处理的研究[J]. 云南冶金,2013,42(3): 33-35,40.
- [15] 向平. 锌电解阳极泥锰铅分离的技术与理论研究[D]. 长沙:中南大学,2011, 9-10. (下转第722页)