文章编号: 1673-0062(2010)02-0024-05

碱浸条件下杂质离子对锌电积的影响

招国栋[1,2], 刘 清[3], 赵由才[4]

(1 中南大学 资源与安全工程学院, 湖南 长沙 410083; 2 南华大学 核资源与核燃料工程学院, 湖南 衡阳 421001;
3 南华大学 城市建设学院, 湖南 衡阳 421001; 4 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 针对贫杂铅锌矿碱浸工艺, 系统地分析电解过程杂质离子 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、SO_3^{2-}、F^-、Cl^-、S_2^- 对电解金属锌粉的影响. 实验结果表明: CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、SO_3^{2-}、F^- 离子对电解金属锌粉没有明显影响, Cl^- 离子浓度宜控制在 20 g/L以下基本上满足 GB/T6890-2000国家标准的锌粉三级标准, S^{2-} 离子对电解金属锌粉影响比较显著, 即使在 S^{2-} 微量的条件下金属锌粉的品质下降了近 5%.

关键词: 碱浸; 杂质离子; 电积
中图分类号: O646.2 文献标识码: A

Effect of Impurities Ions on Zinc Electrowinning Process in Alkaline Leaching

ZHAO Guo-dong[1,2], LIU Qing[3], ZHAO You-cai[4]

(1. School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China; 2. School of Nuclear Resources and Nuclear Fuel Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 3. School of Urban Construction, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 4. The State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract The effects of impurities ions on the quality of the metallic zinc powder in zinc alkaline leaching electrowinning process are researched. The experimental results indicated that the ions of CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、SO_3^{2-}、F^- had no influences on zinc electrowinning, the maximum concentration of the chlorine ion should be controlled under 20 g/L, the concentration of the sulfide ion had significant influence on electrowinning process, the quality of zinc decreased 5% even under the slight amount of sulfide ion condition.

Key words: alkaline leaching; impurities ions; electrowinning

收稿日期: 2010-3-18
基金项目: 湖南省教育厅基金资助项目(09C865)
作者简介: 招国栋(1977-), 男, 安徽天长人, 南华大学核资源与核燃料工程学院讲师, 硕士. 主要研究方向: 固体废物处理与资源化.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0　引言

锌是国计民生必不可少的重要金属材料. 我国作为世界第二大产锌国, 按 GDP增长速度 7% ~ 8%预测, 到 2015年, 我国锌原料缺口将要达到 60万 t金属量[1]. 对含锌废料和贫杂氧化锌矿的综合处理, 不仅能提高对锌资源的利用程度, 减少资源的浪费, 解决目前锌行业原料短缺的危机, 还将对改善冶炼行业的环境污染起到积极的作用[2-3].

同济大学赵由才课题组对含锌废渣和氧化锌矿等原料碱浸电解生产高纯度锌粉的技术进行了系列研究, 取得了极大成功, 先后在贵州、云南、浙江建成锌粉冶炼厂[4]. 但在生产实际中由于废电解液不断循环导致 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、SO_3^{2-}、F^-、Cl^-、S^{2-}及砷等杂质的累积严重影响了析出金属锌粉的质量及电解过程的电流效率. 针对上述问题, 本文系统地研究了 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、SO_3^{2-}、F^-、Cl^-、S^{2-}及砷等离子在 NaOH - Zn(Ⅱ) - H_2O体系中对锌电积的影响, 确定了对电解金属锌粉的不利的杂质离子及其许可浓度.

1　实验方法

1.1　电解液的配制

纯电解液的配制: 在烧杯中加入 NaOH 348 g, ZnO 60 g边加蒸馏水边搅拌溶解, 最后定容溶液体积为 1 200 mL, 得到纯电解液 $C_{(NaOH)}$ = 240 g/L、$C_{(Zn)}$ = 40 g/L. 分别在烧杯中加入不同质量的无水 Na_2CO_3、无水 Na_2SO_4、$Na_2SO_3 \cdot 9H_2O$、NaF、NaCl、Na_2S和 $Na_3AsO_4 \cdot 9H_2O$, 搅拌溶解, 配制成含不同浓度 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、SO_3^{2-}、F^-、Cl^-、S^{2-}、AsO_4^{3-}和 AsO_3^{3-}离子的电解液.

1.2　实验装置

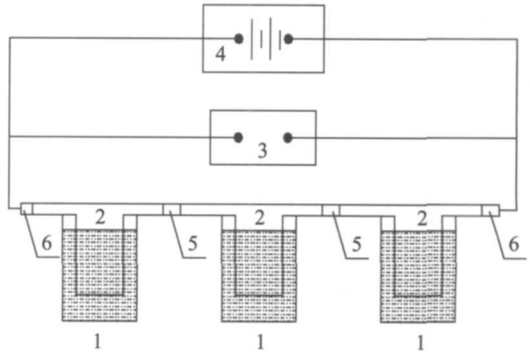
电解槽容积为 1.2 L的玻璃烧杯. 阴极板为合金板, 阳极板为不锈钢板, 有效面积为 8.00 cm × 6.00 cm. 还配有阴极板和阳极板均为不锈钢板 7.00 cm × 6.40 cm的电极极板. 实验装置见图 1.

1.3　实验方法

将含不同浓度离子的电解液串联电解, 电解的条件为: 除 CO_3^{2-}对电解影响实验使用不锈钢做阴极板外, 其他实验均用合金板做阴极板; 温度 25 ℃; 电流密度 1 000 A/m^2; 极距 3 cm; 除 SO_4^{2-}对电解影响实验电解 4 h外, 其他实验电解时间为 3 h. 电解结束后将锌粉先用 20%的 NaOH溶液洗 1~2次, 再用清水洗到中性, 在 120 ℃、真空度 0.06~0.08 MPa下烘干, 然后分析金属锌粉的全锌和金属锌含量, 并称锌粉的质量. 金属锌粉全锌和金属锌的测定方法为: Na_2EDTA滴定法测定全锌量和高锰酸钾滴定法测金属锌 (GB/T6890-2000). 电流效率根据电解过程实际所得锌量与通过同样电量理论上应得锌量之比计算电流效率, 如式 1.

$$\eta = \frac{m}{q \cdot I \cdot t \cdot n} \times 100\% \qquad (1)$$

式中: η为电流效率, %; m为在 t时间内的析出锌实际产量, g; I为通过阴阳极之间的电流, A; t为电解时间, h; n为电解槽数; q为锌的电化当量, 1.220 g/(A·h).



1. 电解槽; 2. 极板; 3 数字万用表; 4 直流稳压电源; 5. 极板接头; 6 电源线与极板接头

图 1　电解金属锌粉质量影响研究的实验装置

Fig. 1　Effect of impurities ions on Zinc electrowinning process in alkaline leaching

2　实验结果与讨论

2.1　CO_3^{2-}、SO_4^{2-}和 SO_3^{2-}对电解金属锌粉的影响

含锌废物和氧化锌矿等含锌原料中锌主要以氧化锌 (ZnO)、碳酸锌 (菱锌矿: $ZnCO_3$)、硅酸锌 (异极矿: Zn_2SiO_4或 $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$)形态存在, CO_3^{2-}、SO_4^{2-}和 SO_3^{2-}对电解金属锌粉质量和电流效率的影响见表 1~表 3.

从表 1~表 3中可见, 含不同浓度的 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}和 SO_3^{2-}的电解液电解得到的锌粉质量差别不大, 全锌在 98%以上, 金属锌 92%以上, 都能达到 GB/T6890-2000国家标准的锌粉三级标准, 电解效率在 90%以上, 表明 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}和 SO_3^{2-}对碱性溶液中电解金属锌粉没有明显影响. 其原因可能是上述 3种离子没有氧化还原性, 在电解过程中, 不存在电子得失, 从而不会影响锌沉积过程. 本实验也表明氢氧化钠浸取—电解制

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

备金属锌粉工艺可以适应氧化锌型物料, 应用范围广泛.

表 1 CO_3^{2-} 对锌电积的影响

Tabal 1 Effect of CO_3^{2-} on zinc electrowinning process

编号	CO_3^{2-} 浓度 /(g·L^{-1})	锌粉质量 /g	电流效率 /%	全锌 /%	金属锌 /%
1	0	13.3855	93.58	99.91	95.76
2	5.66	14.6725	95.45	99.45	96.50
3	11.32	14.2188	92.50	99.23	96.48
4	16.98	14.3417	93.30	99.73	96.28
5	22.64	15.1181	98.35	99.34	95.28

注: 电解时测得电流为 4.2 A, 电压为 14.2 V.

表 2 SO_4^{2-} 对电解金属锌粉的影响

Table 2 Effect of SO_4^{2-} on zinc electrowinning process

编号	SO_4^{2-} 浓度 /(g·L^{-1})	锌粉质量 /g	电流效率 /%	全锌 /%	金属锌 /%
1	0	21.6150	92.28	99.06	92.07
2	1	22.0331	94.06	98.45	92.63
3	5	21.7283	92.76	98.05	91.94
4	10	21.1878	90.45	98.14	92.99
5	20	21.8718	93.37	98.45	92.9

注: 电解时测得电流为 4.8 A, 电压为 15.3 V.

表 3 SiO_3^{2-} 对电解金属锌粉的影响

Table 3 Effect of SiO_3^{2-} on zinc electrowinning process

编号	SiO_3^{2-} 浓度 /(g·L^{-1})	锌粉质量 /g	电流效率 /%	全锌 /%	金属锌 /%
1	0	16.4426	93.59	97.96	92.93
2	1.65	16.4777	93.80	98.24	92.33
3	3.3	16.6376	94.70	97.92	91.44
4	6.6	16.6302	94.66	97.7	92.22

注: 实验测得电流为 4.8 A, 电压为 12.4 V.

2.2 F^-、Cl^- 对电解金属锌粉的影响

在酸法炼锌中氟和氯均为有害杂质, 如腐蚀电极, 降低电锌质量和电流效率, 使剥锌困难等. 若电解液锌中氟和氯含量超过 100mg/L, 则必须净化[5]. 因此本实验研究了氟和氯在碱性介质中对锌沉积的影响. 表 4和表 5为 F^- 和 Cl^- 对电解金属锌粉质量和电流效率的影响.

表 4 F^- 对电解金属锌粉的影响

Tabal 4 Effect of F^- on zinc electrowinning process

编号	F^- 浓度 /(g·L^{-1})	锌粉质量 /g	电流效率 /%	全锌 /%	金属锌 /%
1	0	16.0695	91.47	98.73	92.96
2	0.05	16.0447	91.85	96.24	92.04
3	0.1	16.1600	91.99	98.34	92.03
4	5	16.1683	92.03	97.67	92.07

注: 电解测得的电流为 4.8 A, 电压 14.3 V.

由表 4和表 5可见, F^-、Cl^- 浓度即使达到 5 g/L, 对锌粉的质量也没有明显的影响. 在进行氯和氟对电解锌粉的影响实验时观察到: 沉积在极板上的锌粉只要极板稍微移动就会自然脱落;

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

极板上锌粉枝结生长与纯电解液区别不大; 且无刺激性气味溢出. 从表 4和表 5也可见, 氯和氟对电解金属锌粉的质量没有明显的影响[6].

J Frenay[7]和邱媛媛[8]等人曾进行在碱性条件下氯离子对电解锌粉的影响的实验, 实验表明: 当溶液中的氯离子浓度低于 5 g/L时, 对产品的金属锌含量几乎无影响(与本实验结果相符), 即使电解液中氯含量增加到 25 g/L也未发现对电解锌粉的不良影响. 这是因为在碱性介质中, 氯和次氯酸的转化反应是不发生的, 同样的道理在碱性介质中, 氟和氢氟酸的转化反应也是不可能发生的.

表 5　Cl^-对电解金属锌粉的影响

Tabal 5　Effect of Cl^- on zinc electrowinning process

编号	Cl^-浓度 /(g• L^{-1})	锌粉质量 /g	电流效率 /%	全锌 /%	金属锌 /%
1	0	16. 700 9	95. 06	98. 62	92. 02
2	0. 5	16. 421 6	93. 47	98. 84	92. 56
3	0. 1	16. 633 0	94. 68	98. 83	91. 17
4	1	16. 514 9	94. 01	98. 89	91. 84
5	5	16. 699 4	95. 63	98. 46	91. 60

注: 电解电流为 4. 8 A, 测得电压为 15. 2 V.

根据上述的实验结论和几个锌粉冶炼厂的生产实践经验, 确定 20 g/L为电解液中氯的许可浓度. NaOH浸取 – 电解法炼锌电解过程中对氯和氟的许可浓度要求比较低, 从而使碱法能够适用酸法不能使用的含氯、氟的锌原料.

2 3　硫对电解金属锌粉的影响

配制 2杯纯电解液, 在 2#电解液杯中加入 0. 5 g Na_2S, 生成硫化锌白色沉淀, 过滤后, 两杯电解液串联电解. 表 6为硫对电解金属锌粉质量和电流效率的影响.

表 6　硫对电解金属锌粉的影响

Tabal 6　Effect of S on zinc electrowinning process

编号	S_2^- 浓度 /(g• L^{-1})	锌粉质量 /g	电流效率 /%	全锌 /%	金属锌 /%
1	0	16. 494 3	93. 89	99. 22	92. 68
2	微量	16. 027 8	91. 23	98. 96	87. 76

注: 电解测得的电流为 4. 8 A, 电压为 6. 1 V.

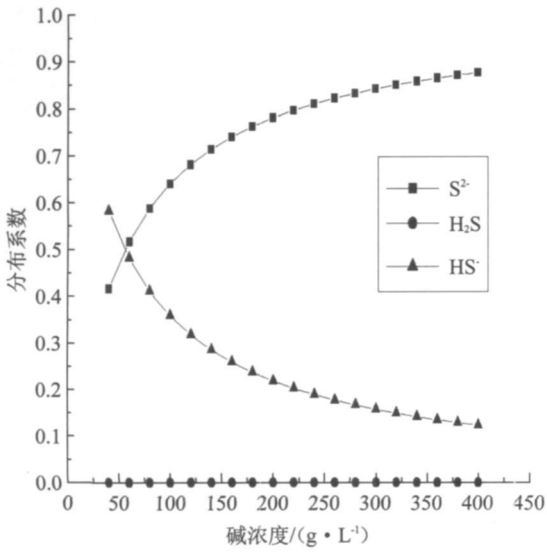


图 2　硫在不同碱浓度条件下的分布曲线

Fig 2　Distribution curve of Sulfur

根据实验过程和结果比较得到, 2#在极板上沉积的电锌枝结要突出一些, 而且在锌粉洗时能看见灰色小团夹杂在其中. 可见, 残余在电解液中的微量的硫元素对电解金属锌粉的质量是有影响的, 金属锌含量大大降低. 为探寻硫对锌粉电解影响的机理, 绘制了硫在不同碱浓度条件下的分布曲线, 见图 2[9]. 由图 2可见, 在碱溶液中硫主要以 S^{2-} 和 HS^- 两种还原型形态存在, 在电解过程中得到电子发生氧化反应, 从而影响锌粉质量和电流效率.

2 4　砷对电解金属锌粉的影响

配制 4杯电解液, 分别加入砷酸钠, 使溶液中砷含量分别为 0、100、200、300 mg/L四杯电解液串联, 电流为 4. 8 A, 电压为 12 2 V. 电解开始后观察到含砷 300 mg/L的电解槽中锌粉向上翻腾, 无金属光泽, 锌电解平衡被破坏, 停止电解.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

可见 As对碱性溶液中电解金属锌粉影响很大,这是因为 AsO_4^{3-} 和 AsO_3^{3-} 可在碱性溶液中得到电子发生(1)和(2)的反应,破坏锌的电解平衡,严重影响锌的析出.因此需要控制电解液中砷的含量在 200 mg/L内(砷的许可浓度的确切值有待进一步实验).

$$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow AsO_2^- + 4OH^-$$
$$E^\theta = -0.71\ V \quad (1)$$

$$AsO_3^{3-} + 2H_2O + 3e^- \rightarrow As + 4OH^-$$
$$E^\theta = -0.68\ V \quad (2)$$

2.5 生产中电解液电解效果

取某锌粉冶炼厂生产电解液进行电解实验,电解液成分如表 7.电解得到的锌粉全锌 98.98%,金属锌 95.9%,电流效率可达 99%以上,电能耗为 2.38 kW·h/kg锌粉,达到锌粉的国家二级标准(GB/T6890-2000).

表 7 生产电解液成分

Table 7 Chemical composition of the electrolyte

成分	游离碱 /(g·L^{-1})	Zn /(g·L^{-1})	Pb /(mg·L^{-1})	Fe /(mg·L^{-1})	Cl /(g·L^{-1})	F /(g·L^{-1})	Mn /(mg·L^{-1})
浓度	200.25	29.69	48.64	55.05	5.33	3.4	4.00
成分	As /(mg·L^{-1})	Ca /(mg·L^{-1})	CO_3^{2-} /(g·L^{-1})	Al /(mg·L^{-1})	Cr /(mg·L^{-1})	Cu /(mg·L^{-1})	Sn /(mg·L^{-1})
浓度	3.77	91.65	8.60	54.17	1.02	3.50	0.18

3 结论

1) CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、SO_3^{2-} 离子对碱性介质中锌电积基本没有影响,说明表明氢氧化钠浸取—电解制备金属锌粉工艺可以适应几乎所有的氧化锌型物料,应用范围广泛.

2) F^- 对锌的电积基本没有影响,电解液中氯的许可浓度为 20 g/L,碱浸—电解锌工艺可以使用于酸法不能使用的含氟含氯的锌原料.

3)硫和砷对锌沉积过程影响显著,可通过电解液陈化、电解液深度净化等措施对电解液中的硫和砷进行净化,保证锌粉质量.

参考文献:

[1] 顾正海,郑华均.从工业废渣中湿法回收锌的研究进展[J].湿法冶金,2007,26(2):67-70

[2] 唐双华.低品位氧化锌矿浸出萃取工艺基础研究[D].长沙:中南大学,2008

[3] Dvořák P, Jandová J. Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash[J]. Hydrometallurgy, 2009, 77(1/2): 29-33.

[4] Zhang Chenglong, Zhao Youcai, Guo Cuixiang. Leaching of zinc sulfide in alkaline solution via chemical conversion with lead carbonate[J]. Hydrometallurgy, 2008, 90(1): 19-25.

[5] Sarangi C K, Tripathy B C, Bhattacharya I N, et al. Electrowinning of zinc from sulphate solutions in the presence of perfluoroglutaric acid[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(14): 1266-1269.

[6] 陈新峰.锌电积过程中杂质行为研究[J].湖南有色金属,2006,22(2):24-26.

[7] Frenay J, Ferlay S, Hissel J. Zinc and lead recovery from EAF dusts by caustic soda process[J]. Iron Steel Soc, 1986, 43: 171-175.

[8] 邱媛媛,张承龙,赵由才.碱浸—电解锌工艺中杂质对锌电积的影响[J].有色金属,2009,60(3):76-79.

[9] 张皓东,谢 刚,李荣兴,等.金属锌电沉积过程的分形研究[J].化学研究,2005,16(1):52-54

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net