



絮凝剂对锌电解沉积的影响研究

谢庭芳^{1,2}, 罗永光², 马爱元³

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048; 2. 云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655000; 3. 六盘水师范学院化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553004)

摘要: 利用小电解实验研究了3[#]絮凝剂对长周期锌电积过程和溶液COD浓度的影响。结果表明: 3[#]絮凝剂的存在会使溶液黏度增加, 易产生气泡, 并能造成析出锌反溶, 电流效率降低, 电能消耗增加。电解液中COD浓度应控制在90 mg/L以内。可为生产上絮凝剂的使用和管理提供参考。

关键词: 湿法炼锌; 锌电积; 絮凝剂; 能耗; COD

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.03.023

中图分类号: TF803.27 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 03-0149-04

在湿法炼锌过程及伴生金属的综合回收流程中, 由于生产的需要, 不可避免的要用到添加剂, 同时一些有机物便被带入溶液中, 如骨胶、3[#]絮凝剂(聚丙烯酰胺)、吡啶、黄药(乙基磺酸钠)、2[#]油(主成分蒎烯醇)、丁基黑药、P 204(二-2-乙基己基磷酸酯)、煤油及其他油脂类^[1-5]。有机物的含量直接影响锌的电积过程, 有机物含量过高会引起烧板、反溶、长胞丁等现象^[1,6]。3[#]絮凝剂是锌浸出过程为加速矿浆沉淀而加入的, 是溶液中有机物之一。少量的3[#]絮凝剂残余, 因其表面活性作用, 某种程度上能改善阴极锌结晶质量, 但溶液中过量的3[#]絮凝剂存在将对锌电积生产造成不良影响。研究3[#]絮凝剂对锌电积过程的影响, 对认识其在锌电积过程的危害和影响规律有重要意义, 并可为生产使用和管理提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸锶、牛胶、3[#]絮凝剂均为工业级、废电解液, 含Zn²⁺ 50 ~ 60 g/L, Mn²⁺ 2.5 ~ 4.5 g/L, H₂SO₄ 160 ~ 180 g/L、新液Zn²⁺ 140 ~ 160 g/L。

1.2 主要设备

0 ~ 3000 A 硅整流器一台, 820 mm × 300 mm × 600 mm 自制电解槽2个, 磁力循环泵2台。

1.3 实验方法

本实验采用与实际生产规模1:10比例的电解槽, 按照工业条件参数进行模拟实验。系统共有2个电解槽, 每槽装8块阳极和7块阴极, 阴极有效面积为0.16 m², 同极中心距75 mm, 混液比(新液: 废液)按1:18~20控制, 电解槽流量按440 L/h控制, 实验用新液采用实际生产中合格新液, 实验期间

收稿日期: 2019-11-02

基金项目: 贵州省教育厅科技拔尖人才支持项目(黔教合KY字[2018]066); 贵州省科技厅技术基金重点项目(黔科合基础[2019]1444); 六盘水市科技计划项目(52020-2018-0304); 六盘水师范学院科技创新团队(LPSSYKJTD201801); 六盘水师范学院重点学科建设项目(LPSSYZDXK202001); 六盘水师范学院卓越人才项目(LPSSYZjypjyh201801)

作者简介: 谢庭芳(1980-), 男, 高级工程师, 主要从事铅锌冶炼技术管理。

通讯作者: 马爱元(1988-), 男, 副教授, 主要从事有色金属冶炼技术研究, Email:may_kmust11@163.com。

新液及废液采用连续的加入及排出,每两小时加一次碳酸锶与牛胶,碳酸锶以干粉形式直接加入混液池,牛胶经溶化后以水溶液形式加入混液池,将 3[#] 絮凝剂按 50 mg/L 浓度与新液进行混合后,连续均匀的加入电解槽内,电积周期为 48 h。

2 结果与讨论

2.1 添加絮凝剂前后溶液变化

锌电解新液加入絮凝剂后,溶液澄清速度由原来的 12~16 h 缩短至 30 min,但溶液变的粘稠,并有絮状物漂浮在溶液中。在刮板后的电解过程中,加入含有 3[#] 絮凝剂的新液,电解液一天时间既可变得清亮,而生产过程中往往需要 3~5 个周期溶液才能逐渐变清。说明 3[#] 絮凝剂能起到絮凝作用,使溶液中的结晶或者固体颗粒絮凝沉降,但会使溶液黏度增加。

2.2 添加絮凝剂前后槽面变化

使用添加了 3[#] 絮凝剂的新液后,在每次往电解液中添加牛胶后,电解槽尾端会产生大量的泡沫。这是由于 3[#] 絮凝剂和牛胶均属有机物,且均为表面活性物质,而随着 3[#] 絮凝剂的不断加入,溶液中有有机物含量不断升高,使溶液更容易产生稳定的气泡,从而导致泡沫的产生。另外,实验发现,添加了 3[#] 絮凝剂后,阳极上产生的气泡明显减少,反而阴极上产生了大量的气泡。这说明,3[#] 絮凝剂能够吸附在阴极表面,使氢的超电压降低,导致电解时产生锌反溶现象。

2.3 添加絮凝剂对锌片质量的影响

在未使用添加了 3[#] 絮凝剂的新液前,锌片表面只长有少量 1~3 mm 的胞丁,而且锌片较厚,厚度为 2.8~3.0 mm。而在使用添加了 3[#] 絮凝剂的新液一个周期后,锌片表面看起来跟前一个周期的变化不大,但是锌片明显的不致密,而且发脆,颜色有点发青。在使用添加了 3[#] 絮凝剂的新液第二

个周期后,部分锌片表面开始长有 2~6 mm 的胞丁,而且胞丁颗粒较大,锌片厚度变薄至 2.5 mm 左右。在使用添加了 3[#] 絮凝剂的新液第四个周期后,大部分锌片表面都长有大量的 2~6 mm 的胞丁,而且变得越来越薄,锌片极不致密,非常的脆,有时候在剥锌过程中就会断裂。这说明 3[#] 絮凝剂的存在,严重降低了锌片的产量,改变了锌的沉积过程,使锌片脆而不致密。

2.4 添加絮凝剂对电流效率和电能消耗的影响

添加絮凝剂前后电流效率的变化见图 1。

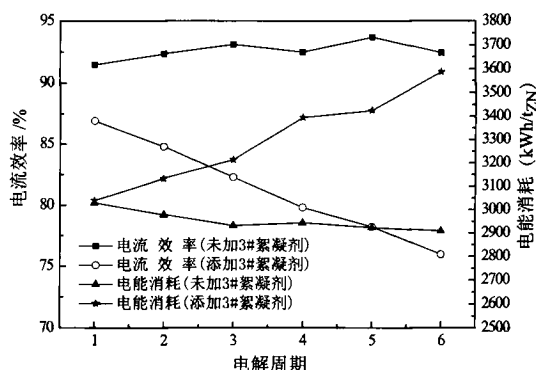


图 1 添加絮凝剂对电流效率和电能消耗的影响

Fig. 1 Influence of adding flocculant on current efficiency and power consumption

从图 1 可以看出,在未添加 3[#] 絮凝剂前,随着电解周期的增加,电流效率略微升高,电能消耗缓慢降低,但变化不大,趋于平稳;在添加了 3[#] 絮凝剂后,随着电解周期的增加,溶液中有有机物浓度不断增加,电流效率不断降低,电能消耗不断增加,在第六周期电流效率较低到 75.92%,电能消耗增加到了 3586.41 kWh/tZn。这同样表明 3[#] 絮凝剂的存在会降低锌片的产量,增加能耗,印证了上面的分析。

2.5 添加絮凝剂前后溶液中有机物含量的变化

实验过程中通过分析溶液中化学需氧量(COD)的变化来表征溶液中有机物浓度的变化,以确定溶液中有机物的控制范围,分析结果见图 2。

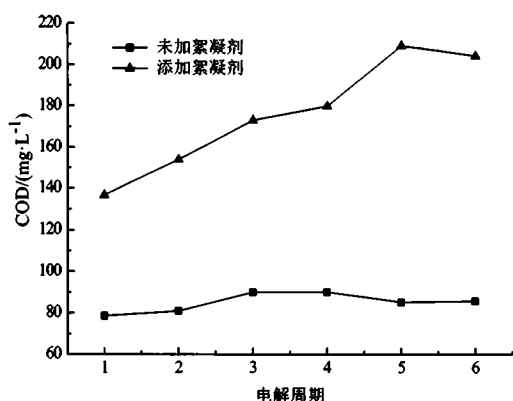


图2 添加絮凝剂前后溶液 COD 浓度的变化

Fig. 2 Change of COD concentration in solution before and after adding flocculant

从图2看出,在未添加3[#]絮凝剂前,溶液中COD浓度变化很小,均保持在90 mg/L以下,说明溶液中有机物浓度趋于平稳;在添加了3[#]絮凝剂后,随着电解周期的增加,溶液中COD浓度不断增加,表明有机物浓度不断增加。结合见图2分析结果,电解液中COD含量应控制在90 mg/L以内。

3 结 论

(1) 过量的3[#]絮凝剂进入流程中,会对锌电解造成较大的影响。不仅会增加电解液的黏度,使电解液易产生泡沫,并析出锌极不致密,表面长出大量的胞丁,并使锌片发脆,还会造成析出锌的反溶解,大大的降低电流效率,严重时可能出现电流效率降低十多个百分点。在生产过程中,必须加强絮凝剂的使用及和管理,防止过量的絮凝剂进入流程。

(2) 溶液中有机物的含量可以通过溶液COD表征,为确保锌电积的正常运行,电解液中COD含量应控制在90 mg/L以内。

(3) 跟絮凝剂一样,油污、骨胶、有机除钴剂等添加剂也是有机物,生产过程中要严格此类添加剂的使用,不仅要加强对原料质量的把关,而且在使用过程中要根据生产的具体情况调整添加剂的使用量,或者在净液工序根据系统的有机物含量,增加除有机物的工艺,如活性炭吸附工艺。

参考文献:

- [1] 王吉坤. 铅锌冶炼生产技术手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 293-585.
WANG J K. Technical manual of lead and zinc smelting [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 293-585.
- [2] 唐爱勇. 有机物对锌电积的影响及脱除 [J]. 世界有色金属, 2009 (7):35-37.
TANG A Y. Effect of organic matter on electrodeposition of zinc and its removal [J]. World Nonferrous Metals, 2009 (7):35-37.
- [3] 何旭漓. 有机物及油类对锌电解沉积的影响分析 [J]. 湖南有色金属, 2010, 26(4): 30-33.
HE X L. Influence of organic matter and oil on electrodeposition of zinc [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2010, 26(4): 30-33.
- [4] Alfantazi A M, Dreisinger D B. An Investigation on the Effect of orthophenylene Diamine and Sodium Lignin Sulfonate on Zinc Electrowinning from Industrial Electro-lyte [J]. Hydrometallurgy, 2003, 69(1): 99-107.
- [5] Alvarez A E, Salinas D R. Nucleation and Growth of Zn on HOPG in the Presence of Gelatine as Additive [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 566(2): 393-400.
- [6] 熊从兴. 有机物对锌电解影响的研究及工业生产 [J]. 云南冶金, 2009, 38: 78-81.
XIONG C X. Study on the effect of organic matter on zinc electrolysis and industrial production [J]. Yunnan Metallurgy, 2009, 38: 78-81.

(下转至 139 页)

Research Progress in Secondary Utilization of Molybdenum Tailings in Building Materials

Li Feng, Cui Xiaowei, Liu Xuan, Liu Yanfeng, Liu Mingbao, Zhang Guochun, Zhou Chunsheng, Fan Xinhui (Department of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo, Shaanxi, China))

Abstract: China is a big country with molybdenum resources. With the annual increase of molybdenum mining, a large number of molybdenum tailing is produced, which not only occupies land resources but also pollutes the surrounding environment. Therefore, the recycling of tailings is an urgent problem. As a kind of secondary development resource, molybdenum tailing has the characteristics of large quantity, complex composition and low utilization rate. At present, building materials is an important direction in comprehensive utilization of molybdenum tailing resources. This paper introduces the mineral composition and chemical composition of molybdenum tailings, and summarizes the domestic molybdenum tailings application research progress of new building materials in brick, ceramic, glass-ceramic, insulation materials, gelled material, cement, concrete, mortar, etc. and discusses the problems existing in the process of molybdenum tailings building materials and puts forward some suggestions and prospects.

Keywords: Molybdenum tailings; Resource; New building materials ; Research progress; Comprehensive utilization

////////////////////////////////////
(上接 151 页)

Effect of Flocculant on Zinc Electrowinning

Xie Tingfang^{1,2}, Luo Yongguang², Ma Aiyuan³

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an, shaanxi , China;
2. Yunnan Chihong Zn-Ge Co., Ltd., Qujing, Yunnan, China; 3. School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui, Guizhou, China)

Abstract: The paper studied the influence of flocculant 3[#] on long-periodic zinc electrolysis and the concentration of COD by implementing the small electrolytic tests. The results showed that the presence of flocculant 3[#] will increase the viscosity of solution, easy to produce bubble, and cause the zinc re-dissolving, decrease the current efficiency, increase the consumption of electric energy. The COD concentration in electrolyte should be controlled within 90 mg/L. This can provide the reference for the use and management of flocculant in industrial production.

Keywords: Zinc hydrometallurgy; Zinc electrowinning; Flocculant ; Energy consumption; COD