

# 铅锌冶炼废水中硫酸钠的循环利用技术研究

周开敏<sup>1</sup> 张旗<sup>2</sup> 侯郊<sup>1</sup> 熊国焕<sup>3</sup> 朱红旭<sup>3</sup> 刘维维<sup>3</sup> 侯彦青<sup>2</sup>

(1. 云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655011;

2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

3. 昆明冶金研究院, 云南 昆明 650031)

**[摘要]** 针对铅锌冶炼废水中硫酸钠资源化利用的问题,利用带有隔膜的一膜两室自制电解槽进行电解制备酸( $H_2SO_4$ )和碱( $NaOH$ )的实验,探究硫酸钠浓度、电流密度、极板间距、电解时间等参数对酸、碱产率的影响,从而确定最优电解方案。实验结果表明,最佳实验条件为硫酸钠浓度为25%,电流密度 $85.0\text{ mA/cm}^2$ ,外加循环电解液体积为70 mL,循环速率 $50\text{ mL/min}$ ,极板距离5 mm,电解时间3 h。在上述最优条件下,酸、碱产率都能达到10%左右,在实现环保的同时,也可实现高盐废水的循环利用,提升铅锌冶炼清洁、可持续发展能力。

**[关键词]** 铅锌冶炼; 硫酸钠电解; 废水处理; 资源化利用; 零排放; 高盐废水

**[中图分类号]** TF813; X758

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 2097-2423(2024)03-0065-06

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.03.011

## 0 前言

随着现代化工业快速发展,人类将大量污染物排放到大自然中,导致生态环境受到严重破坏。资源短缺、环境污染、生态破坏等问题威胁着人类生产生活,水污染便是其中之一。水资源是人类生存和发展的必要资源之一,因此,如何治理废水、保护环境,并回收废水中有效资源已经成为全世界共同关注的问题。

高盐废水是一类总含盐质量分数大1%的废水<sup>[1-2]</sup>,通常含有盐、有机物、固体悬浮物等物质,所含盐类多为 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 等<sup>[3-5]</sup>。高盐废水来源广泛,产量也逐年增加<sup>[6]</sup>。铅锌冶炼所产的高

盐废水具有水质复杂多变、氨氮含量高、水量大、污染强度大、重金属离子种类多和易结垢堵塞的特点。目前,《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)及修改单对废水的pH值、化学需氧量、悬浮物、氟化物、重金属含量等指标规定了排放限值,但对氯化物、钠离子、硫酸盐等指标未给出限值。因此,铅锌冶炼废水处理回用或外排的水属于高盐废水,主要含盐类多为 $SO_4^{2-}$ 、 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、重金属等,回用于生产系统后,会造成 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 等离子富集,影响生产<sup>[7]</sup>。

硫酸钠直接结晶的经济效益较差,且废水处理系统存在氢氧化钠药剂成本较高的问题。为解决某冶炼公司废水处理系统中钠离子的有效开路和因废水回用造成生产水系统钠离子富集影响生产的难题,选择电解法处理废水中的硫酸钠,产出氢氧化钠溶液和硫酸,回用于生产系统,实现高盐废水的循环利用。该方法可大幅降低硫酸钠生产成本及氢氧化钠药剂成本。

## 1 硫酸钠电解制备酸、碱实验研究

### 1.1 电解原理

阳离子膜膜体固定基带有负电荷离子阻碍阴离子透过阳离子膜,在电场力的作用下阳离子可通过阳离子膜。而阴离子膜膜体固定基带有正电荷离子阻碍阳离子透过,在电场力的作用下阴离子可通过。

**[收稿日期]** 2023-11-29

**[作者简介]** 周开敏(1969—),男,云南宣威人,硕士,正高级工程师,主要从事有色金属铅锌冶炼及烟气治理等冶炼化工技术工作。

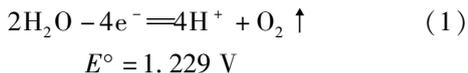
**[通讯作者]** 侯彦青,男,博士,教授,研究方向:冶金环保及资源化利用。

**[引用格式]** 周开敏,张旗,侯郊,等. 铅锌冶炼废水中硫酸钠的循环利用技术研究[J]. 绿色矿冶,2024,40(3):65-70.

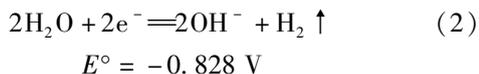
ZHOU Kaimin, ZHANG Qi, HOU Jiao, et al. Study on the recycling method of sodium sulfate in lead-zinc smelting wastewater[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(3):65-70.

电解硫酸钠时,发生的反应<sup>[8]</sup>见式(1)~(3)。

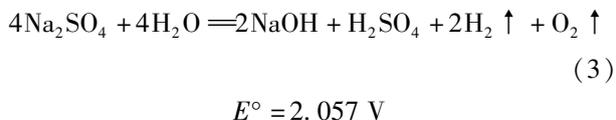
阳极反应:



阴极反应:



总反应为:



由反应方程可见,电解硫酸钠时,使用隔膜分隔开阴极室和阳极室,就可以在阳极室制得硫酸和氧气,在阴极室制得氢氧化钠和氢气。

## 1.2 实验试剂和仪器

实验中用到的试剂和原料见表1。

表1 主要试剂

名称	纯度	规格/g·瓶 <sup>-1</sup>
硫酸钠	分析纯	500
氢氧化钠	分析纯	500
浓硫酸	98%	

实验所用到的主要仪器见表2。

表2 主要仪器

名称	规格
恒温水浴锅	0~100℃
pH计	精度:0.01
蠕动泵	—
直流稳压稳流电源	精度:0.1V/0.1A
电子天平	0.01g

表3 隔膜种类对硫酸钠电解的影响

参数	国产阳离子膜	杜邦阳离子膜	国产阴离子膜	杜邦阴离子膜
碱产率/%	5.82	5.63	3.37	3.44
酸产率/%	6.39	6.69	7.74	7.34
槽电压/V	3.75~3.95	3.65~3.99	4.02~4.81	3.94~4.79

国产阳离子膜比较便宜,酸、碱产率也较高,且相差不大,槽电压较低,所以选择国产阳离子膜进行后续实验。

## 1.6 阳极板的影响

电极材料是电解反应过程中的一个重要组成部分,其性能的好坏直接影响电化学反应的顺利进行。电解过程中,物质与电子的交换发生在电极与溶液

## 1.3 实验方法

以镀铌钽钛网或镀钨铌钛网为阳极,以纯钛网为阴极,以硫酸钠溶液和氢氧化钠溶液(硫酸溶液)为电解液,以阳离子或阴离子交换膜为隔膜,采用自制有机玻璃双极室电解槽,通过直流稳压稳流电源,讨论硫酸钠浓度、电流密度、电解液温度、循环速度、极板间距、电解时间等参数对酸碱产率的影响。

## 1.4 酸、碱浓度计算

采用酸碱滴定的方式测定电解硫酸钠过程中产生的硫酸和氢氧化钠的浓度。采用盐酸作为标准液来滴定碱,用酚酞作指示剂;采用氢氧化钠作为标准液来滴定酸,用酚酞作为指示剂;然后计算电解产生的酸、碱浓度,进而计算酸、碱产率(质量分数)。

## 1.5 离子膜的影响

制备质量分数为10%的硫酸钠溶液250mL(外循环120mL)、质量分数1%的氢氧化钠溶液130mL或质量分数1%的硫酸溶液130mL,在室温(21℃)、电流密度70.9mA/cm<sup>2</sup>、循环流速100mL/min、极间距10mm、电解时间3h的实验条件下,进行隔膜种类的对比实验。隔膜种类对硫酸钠电解的影响见表3。

从表3可以看出,硫酸钠电解酸产率大于碱产率,特别是使用阴离子膜时,酸产率几乎是碱产率的两倍。原因如下:①阳极室和阴极室溶液体积的差异;②电解时产生一个H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的同时会产生两个NaOH,二者的相对分子质量有差异;③H<sup>+</sup>和OH<sup>-</sup>可以透过阳离子膜和阴离子膜,分别在阴极室与OH<sup>-</sup>反应,在阳极室与H<sup>+</sup>反应生成水,从而影响阴极室和阳极室的溶液体积。

的界面上,此时的电极不仅充当导电单元,也是电子转移和化学反应发生的重要场所,所以选用具有高耐腐蚀强度和强催化活性的电极材料至关重要。电解硫酸钠溶液的阴极和阳极材料除了要具备上述优异的性能外,还要具备促进氧放电能力,从而降低阳极上氧的过电位,并预防酸的腐蚀。本文中选用网状钛金属作为阴极材料,表面镀钨铌氧化物或镀铌

钽的钛网作为阳极来提高电催化活性。电解过程中,为了使阴、阳两极产生的气体及时排出,将电极设计成孔径为1 mm的网状型结构。

在上述实验条件下,进行不同阳极板材料的对比实验,实验结果见表4。

从表4可以看出,使用镀铌钽钛网和镀钨铌钛网作为阳极,酸、碱产率相差不大,但是前者的槽电压比后者低10.47%,所以选择镀铌钽钛网作为电解实验的阳极。

表4 阳极板种类对硫酸钠电解的影响

参数	镀铌钽钛网	镀钨铌钛网
碱产率/%	5.82	5.394
酸产率/%	6.39	6.42
槽电压/V	3.75~3.95	3.89~4.71

## 2 结果及讨论

电解槽单室外型尺寸为13.6 cm × 13.6 cm × 2 cm;国产阳离子膜的大小为10 cm × 10 cm;阴极钛网、阳极镀铌钽钛网的尺寸为8.4 cm × 8.4 cm × 0.1 cm。

使用国产阳离子交换膜进行硫酸钠电解实验,研究硫酸钠浓度、电流密度、极板间距、循环速率、循环电解液体积、电解时间等参数对硫酸钠电解的影响。

### 2.1 硫酸钠浓度

在电流密度为70.9 mA/cm<sup>2</sup>、循环速率为50 mL/min、电解时间为1 h、极板距离为5 mm、循环电解液体积为0 mL(即没有循环电解液)、电解温度为室温(21 ℃)的条件下进行恒流电解,研究硫酸钠浓度对硫酸钠电解的影响,结果如图1所示。

由图1可以看出,随着硫酸钠浓度的提高,硫酸钠电解的酸、碱产率逐渐增加。这是由于随着电解液浓度提高,溶液中游离的钠离子和硫酸根离子增多,有利于降低溶液的电阻,减少电解传质过程的能量损耗。由图1可得出25%为最佳硫酸钠溶液浓度。但结合铅锌冶炼厂实际产生高盐废水浓度、蒸发浓缩成本和电解硫酸钠产酸碱理论计算,选择硫酸钠浓度10%作为后续实验研究条件。

### 2.2 电流密度

在硫酸钠浓度为10%、循环速率为50 mL/min、电解时间为3 h、极板距离为5 mm、循环电解液体积为120 mL、电解温度为室温(21 ℃)的条件下进行恒流电解,研究电流密度对硫酸钠电解的影响,结果如

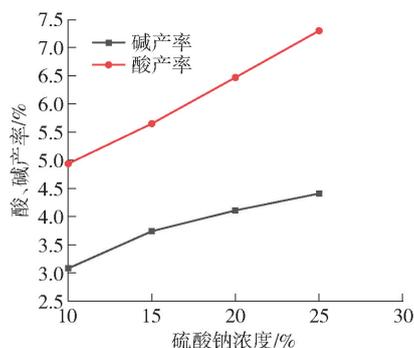


图1 硫酸钠浓度对硫酸钠电解的影响

图2所示。

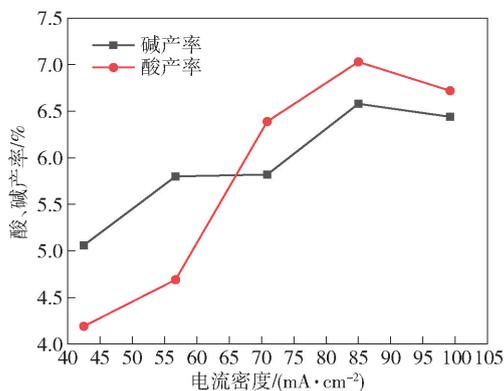


图2 电流密度对硫酸钠电解的影响

从图2可以看出,随着电流密度的增加,酸、碱产率先增加后降低。这是由于当电流密度增大时,槽内单位面积产生的电荷量增多,槽内液体的循环速度加快,从而导致溶液中离子迁移速度加快,有利于传质的进行。但过高的电流密度会导致电极极化,电解能耗增加。综合考虑,可得出电流密度85.0 mA/cm<sup>2</sup>为最佳实验条件。由于极板距离很近,长时间电解时电流密度过高可能导致离子膜损坏,所以下文实验中选择电流密度70.9 mA/cm<sup>2</sup>为研究基础。

### 2.3 循环电解液体积

在硫酸钠浓度为10%、电流密度为70.9 mA/cm<sup>2</sup>、循环速率为50 mL/min、电解时间为3 h、极板距离为5 mm、电解温度为室温(21 ℃)的条件下进行恒流电解,研究循环电解液体积对硫酸钠电解的影响,结果如图3所示。

由图3可以看出,随着循环电解液体积的提高,酸产率逐渐降低,而碱产率逐渐升高;槽电压呈先降低后升高的趋势。当循环电解液体积为70 mL时,槽电压最低,因此70 mL为最佳循环电解液体积。但当酸碱产率一定时,如果循环电解液及阳极液增

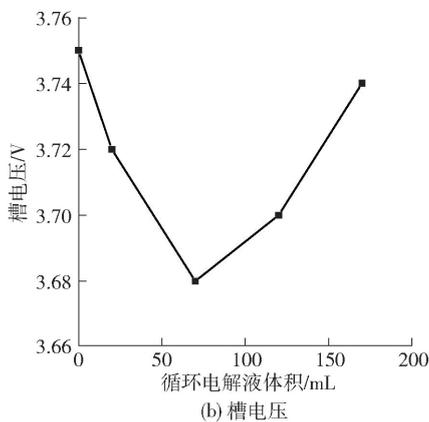
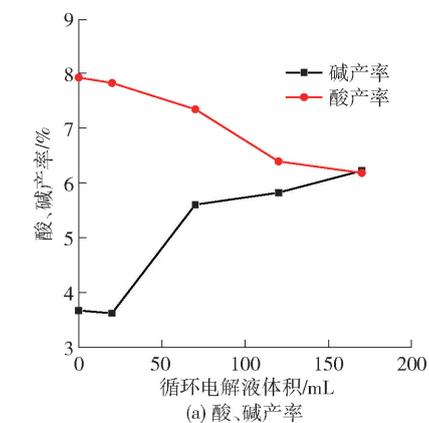


图3 循环电解液体积对硫酸钠电解的影响

多,相应电解产生的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  越多,所以后续选择循环电解液 120 mL 为研究条件。

#### 2.4 循环速率

在硫酸钠溶液浓度为 10%、电流密度为  $70.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、电解时间为 3 h、极板距离为 5 mm、循环电解液体积为 120 mL、电解温度为室温 ( $21^\circ\text{C}$ ) 的条件下进行恒流电解,研究循环速率对硫酸钠溶液电解的影响,结果如图 4 所示。

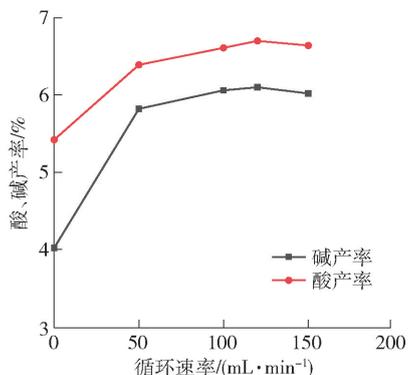


图4 循环速率对硫酸钠电解的影响

由图 4 可以看出,随着循环速率的增加,酸、碱产率逐渐增大,但当循环速率大于  $100 \text{ mL}/\text{min}$  时,

酸、碱产率基本不变,再继续提高循环速率,酸、碱产率出现减小趋势。这是因为循环速率较小时,电解过程受到传质过程的限制,增大循环速率可以促进整个系统的传质过程,从而促进电解过程的进行;但当循环速率大于  $100 \text{ mL}/\text{min}$  时,电解过程受到反应动力学控制,增加循环速率对酸、碱产率影响较小。因此,循环速率  $100 \text{ mL}/\text{min}$  为最佳实验条件。后续实验中,分别选择循环速率为  $50 \text{ mL}/\text{min}$  和  $100 \text{ mL}/\text{min}$  进行了两组实验,分析极板间距和电解时间的影响。

#### 2.5 极板间距

在硫酸钠溶液浓度为 10%、电流密度为  $70.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、电解时间为 3 h、循环速率为  $100 \text{ mL}/\text{min}$ 、循环电解液体积为 120 mL、电解温度为室温 ( $21^\circ\text{C}$ ) 的条件下进行恒流电解,研究极板间距对硫酸钠溶液电解的影响,结果如图 5 所示。

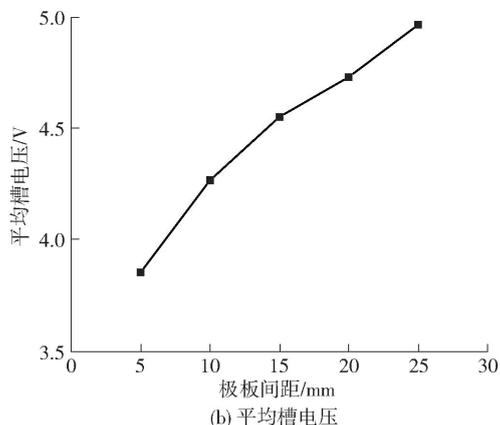
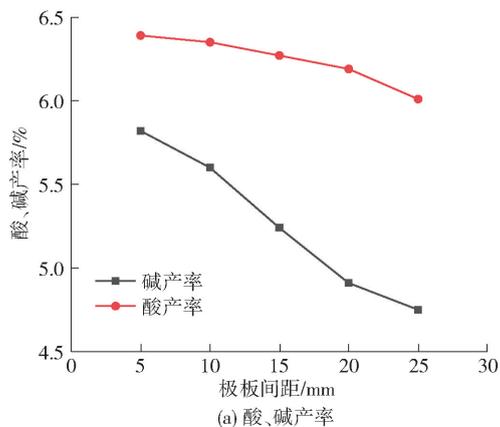


图5 极板间距对硫酸钠电解的影响

由图 5 可知,随着极间距的增加,酸、碱产率逐渐降低,平均槽电压逐渐增加。这是由于极距的增加使得传质过程中的电能消耗增加,降低了离子传输效率,相应提高了电解液实际的电阻。综合考虑,选择 5 mm 作为最佳极板间距。

## 2.6 电解时间

在硫酸钠溶液浓度为10%、电流密度为70.9 mA/cm<sup>2</sup>、极板距离5 mm、循环速率50 mL/min、循环电解液体积为120 mL、电解温度为室温(21℃)的条件下进行恒流电解,研究电解时间对硫酸钠溶液电解的影响,结果如图6所示。

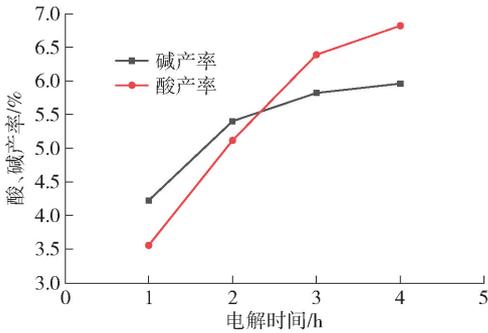


图6 电解时间对硫酸钠溶液电解的影响

由图6可以看出,随着电解时间的增加,酸、碱产率逐渐提高,然后趋于平稳,特别是当电解时间大于3 h之后。这是由于随着时间的增长,传质能够充分地进行,直至达到平衡状态。当电解时间为3 h时,酸、碱产率都达到了5%以上,因此,选择3 h作为最佳电解时间。

## 2.7 最佳实验条件

综上所述,最佳实验条件为硫酸钠溶液浓度25%,电流密度85.0 mA/cm<sup>2</sup>,循环电解液体积为70 mL,循环速率100 mL/min,极板距离5 mm,电解时间3 h。在此条件下进行实验,酸产率为10.56%,碱产率为9.37%。

## 3 结论和展望

本文通过采用自主设计的一膜两室电解槽进行硫酸钠溶液电解实验,获得了较好的实验结果。着重研究了硫酸钠溶液浓度、电流密度、极板间距、循环速率、循环电解液体积、电解时间和电解温度对硫酸钠溶液电解的影响,得出以下结论:

1) 采用钛网作为阴极,表面涂有铌钽氧化物催化涂层的钛网作为阳极,有效地避免了电极的腐蚀,提高电解催化活性。

2) 硫酸钠溶液电解的最佳实验条件:硫酸钠溶液浓度25%,电流密度85.0 mA/cm<sup>2</sup>,循环电解液体积为70 mL,循环速率100 mL/min,极板距离5 mm,

电解时间3 h。在此最佳条件下,酸、碱产率均能达到10%左右。

“近零排放”概念的提出对冶炼、化工企业提出了更高、更严的要求,而实现废水“近零排放”的关键在于如何解决高盐废水的去向问题。硫酸钠电解制备酸、碱循环利用技术符合清洁生产、环保的理念,对于保护生态环境、实践绿色经济、促进区域经济、社会、环境协调发展具有重要意义。本文进行了硫酸钠模拟废水的电解实验研究,但仍然存在一些不足:

1) 硫酸钠废水中还含有大量氯化物,影响整个电解的过程,而本文进行的硫酸钠模拟废水电解实验都没有考虑氯化物的影响,因而得到的硫酸钠溶液电解最佳条件只能提供一个大致方向。

2) 目前只进行了实验室级别的实验,需要进行放大实验来为以后的工业生产提供前期的数据。

3) 目前国内还没有硫酸钠溶液电解制备酸、碱的工业化应用,如果可以攻克这项难题,就可以实现含硫酸钠废水的循环利用,树立铅锌冶炼行业高盐废水综合治理及资源化利用先进典范,提升公司环保形象。

## [参考文献]

- [1] 郭红兵,李瑞基,李瑞杰,等. 低温热法浓缩工艺(LTE)处理高盐废水工业化试验研究[J]. 有色冶金节能, 2021, 37(4): 49-53.
- [2] 方加虎. 基于硫酸钠电解的废旧三元锂离子电池正极材料绿色回收与再生研究[D]. 常州大学, 2022.
- [3] 刘富强. 铅锌冶炼废水处理技术的探讨[J]. 化学工程与装备, 2020, (01): 260-261.
- [4] 陈宋璇,于淼,黄龙,等. 基于“以废热治废水”理念的高盐废水减排降碳处理技术的工业化应用[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(4): 7-11.
- [5] 郭磊. 某铅锌冶炼企业废水处理工艺及应用[J]. 有色金属加工, 2016, 45(3): 64-66, 53.
- [6] 潘海如,陈广洲,高雅伦,等. 电渗析技术在高含盐废水处理中的研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(10): 2886-2891.
- [7] 潘海如. 某化工高盐废水膜分离提取硫酸钠研究[D]. 安徽建筑大学, 2022.
- [8] 杜海燕. 电解硫酸钠的电解槽[J]. 氯碱工业, 1999, (08): 14-17.

## Study on the Recycling Method of Sodium Sulfate in Lead-Zinc Smelting Wastewater

ZHOU Kaimin<sup>1</sup>, ZHANG Qi<sup>2</sup>, Hou Jiao<sup>1</sup>, XIONG Guohuan<sup>3</sup>, ZHU Hongxu<sup>3</sup>, LIU Weiwei<sup>3</sup>, HOU Yanqing<sup>2</sup>

(1. Yunnan Chihong Zinc & Germanium Co., Ltd., Qujing 655011, China;

2. School of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650031, China)

**Abstract:** Aiming at the problem of resource utilization of sodium sulfate in lead-zinc smelting wastewater, the experiment of electrolytic preparation of acid ( $H_2SO_4$ ) and alkali ( $NaOH$ ) was carried out by using a self-made electrolytic cell with diaphragm and two chambers. The effects of sodium sulfate concentration, current density, plate spacing and electrolysis time on the yield of acid and alkali were investigated, so as to determine the optimal electrolysis scheme. The experimental results show that the optimum experimental conditions are as follows: sodium sulfate concentration is 25%, current density is  $85.0 \text{ mA/cm}^2$ , the volume of external circulating electrolyte is 70 mL, the circulation rate is 50 mL/min, the plate spacing is 5 mm, and the electrolysis time is 3 h. Under the above optimal conditions, the yields of acid and alkali can reach about 10%. While realizing environmental protection, it can also realize the recycling of high-salt wastewater and improve the clean and sustainable development ability of lead-zinc smelting.

**Key words:** lead-zinc smelting;  $Na_2SO_4$  electrolysis; wastewater treatment; resource use; zero discharge; high-salt wastewater

(上接第 64 页)

[6] 铁军,赵仁涛,张志芳,等. 基于无线网的铝电解槽电流分布在线监测系统设计与实现[J]. 材料与冶金学报,2010(S1):14-16.

SUN Y, GUI W, CHEN X, et al. A dynamic spatial distributed information clustering method for aluminum electrolysis cell[J]. Engineering Applications of Artificial Intelligence, 2023, 126: 106-108.

## Research on the Application of Digital Tank Controller in 400 kA Series Electrolytic Aluminum

CHEN Wei

(Ningdong Aluminum Branch, Aluminum Power Company, State Power Investment Group, Yinchuan 750411, China)

**Abstract:** The original cell control technology of electrolytic aluminum enterprises is based on a single resistance signal to judge whether the operation of the electrolytic cell is stable, which cannot achieve the visual effect, and lacks the functions of collaborative control, optimization decision-making and abnormal situation diagnosis. With the gradual enlargement of the electrolytic cell type, there are more and more problems that cannot be predicted in advance only by manual experience. Taking 400 kA series electrolytic aluminum of electrolytic aluminum enterprise as the research object, a new digital slot control computer was developed. The composition and function of the new digital control system were introduced, and the system was applied in practice. The research shows that with the cooperation of the new intelligent optimization control system, the prevention ability and production stability of the 400 kA series electrolytic cell emergencies are greatly improved, the power consumption and the cost of production raw materials are significantly reduced, and the labor efficiency and the stability of the electrolytic cell operation are significantly improved.

**Key words:** aluminum electrolytic cell; slot control system; energy saving and consumption reduction; green industry