

# 萃铟废液和锌电解阳极泥回收利用技术研究

杨和平<sup>1</sup>, 郭宁<sup>2</sup>, 王建芳<sup>1</sup>, 常乐乐<sup>1</sup>

(1. 商洛学院 化学工程与现代材料学院, 陕西 商洛 726000; 2. 陕西锌业有限公司, 陕西 商洛 726007)

**[摘要]** 锌冶炼系统锌电解阳极泥中锰、铅、银三种金属含量较高, 具有极高的回收价值; 铟回收系统的萃铟废液一般经过污水处理工序达标后对外排放, 其中的铁、锰、锌等重金属离子经过污水处理工序, 进入石膏渣堆存, 占用大量土地资源。基于  $Fe^{2+}$  离子具有还原性, 本文提出利用萃铟废液中  $Fe^{2+}$  离子与锌电解阳极泥中的锰反应, 综合回收阳极泥中的锰、铅、银, 再使用新鲜湿铜渣和硫酸铜脱氯, 利用硫酸铝和氢氧化钙进行脱氟, 全面回收利用萃铟废液, 节省萃铟废液处理成本。实验表明, 在温度  $80^{\circ}C$ 、浸出反应时间 3 h, 阳极泥加入量为理论量 0.8 倍条件下, 锰回收率可达 98% 以上; 使用湿铜渣和硫酸铜在温度  $60^{\circ}C$  左右搅拌反应 2 h 脱氯, 脱氯率达到 91.86%; 在脱氯液中加入适量硫酸铝和氢氧化钙脱氟, 在滤液 pH 值 5.2 ~ 5.4, 温度  $60^{\circ}C$ , 反应时间 45 min 的条件下, 脱氟率达到 93.44%, 脱氯、脱氟后液达到湿法炼锌电解工序工艺要求。

**[关键词]** 锌电解阳极泥; 萃铟废液; 亚铁离子; 锰; 铅; 银

**[中图分类号]** TF813 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)04-0095-06

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.04.015

## 0 引言

锌是一种重要的金属材料, 广泛用于建筑、汽车、电子、航空航天等领域。由于应用广泛, 近年来全球锌锭需求量不断增加, 炼锌产业得到了飞速的发展。目前, 锌锭的主要消费市场有中国、欧洲和美国。锌锭生产量全球前五的国家分别是中国、秘鲁、澳大利亚、美国和印度。其中, 我国的锌锭产量占全球总产量的三分之一。目前, 锌锭生产企业基本实现了产量规模化、产品多样化、生产工艺成熟化和生产过程环保化, 例如, 汉中锌业有限责任公司仅经过

20 多年的发展, 现已形成年产电解锌 30 万 t、电解铅 6 万 t、工业硫酸 70 万 t、金属钙 2 300 t 的规模, 并综合回收金、银等 10 余种有价金属, 锌产能位居国内同行业前三。目前, 年产锌锭 20 万 t 以上的企业有葫芦岛锌业股份有限公司、云南罗平锌电股份有限公司、四川宏达(集团)有限公司、巴彦淖尔紫金有色金属有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、甘肃白银有色集团股份有限公司和陕西锌业有限公司等数十家。

在湿法炼锌过程中, 浸出工序通常需要加入锰粉, 将浸出液中二价铁离子氧化成三价铁沉淀除去, 同时沉淀除去浸出液中 As、Sb、Ge 等杂质, 从而延长阳极板使用寿命, 但与此同时产生了大量锌电解阳极泥。该阳极泥中锰、铅、银三种金属含量较高, 具有极高的回收价值。阳极泥中的锰主要以二氧化锰的形式存在, 目前一般使用还原剂将阳极泥中的二氧化锰转化成二价锰, 使锰以硫酸锰或碳酸锰的形式被再利用。常用的还原剂分为有机还原剂和无机还原剂<sup>[1-2]</sup>。有机还原剂包括葡萄糖、玉米秆、木薯淀粉、甘蔗渣、废蜜糖等, 无机还原剂有炭粉、硫铁矿、高锰酸钾-金属硫化物、硫化钠、二氧化硫等。此外, 回收利用锰的方法还有电场强化法、隔膜电解法等<sup>[3]</sup>。这些方法都要新增有价的还原剂或电能, 处理成本较高, 经济效益较差。

由于锌精矿除了含有锌元素和硫元素外, 还有

**[收稿日期]** 2024-12-12

**[基金项目]** 陕西省教育厅重点科学研究计划项目(21JS025); 国家级大学生创新创业训练项目(202411396024)。

**[作者简介]** 杨和平(1983—), 男, 山西繁峙人, 工程师, 本科, 主要从事锌冶炼生产工艺研究和锌冶炼废渣中有价金属回收技术工作。

**[引用格式]** 杨和平, 郭宁, 王建芳, 等. 萃铟废液和锌电解阳极泥回收利用技术研究[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(4): 95-100.

YANG Heping, GUO Ning, WANG Jianfang, et al. Research on the recycling technology of indium-containing waste liquid and zinc electrolysis anode mud[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(4): 95-100.

金、银、铜、镉、铅等其他金属元素,这些金属价格昂贵,锌冶炼企业大都配套有回收这些金属相应的生产系统。例如金银回收系统、镉回收系统、铅回收系统、铜回收系统等<sup>[4-6]</sup>。铜回收系统中,萃钢废液通常要经过废水处理工序达标处理后再排放<sup>[7]</sup>,其中的铁、锰、锌等重金属离子经过水处理工序进入石膏渣,石膏渣占用大量土地,浪费资源,而且处理萃钢废液需要添加片碱、熟石灰等辅材,还需要消耗电力、人工等。萃钢废液除含有少量  $Zn^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  外,  $Fe^{2+}$  离子含量很高。 $Fe^{2+}$  离子具有还原性。若将萃钢废液中  $Fe^{2+}$  离子作为还原剂,与锌电解阳极泥中的二氧化锰反应,可使  $Mn^{2+}$  进入浸出液体中,补充锌冶炼系统浸出工序所需的  $Mn^{2+}$ 。因该浸出液体含氟量和含氯量较高,需要脱氟、氯。湿法炼锌过程中脱氟和氯的方法较多,如碱洗脱氟氯法、铜渣除氯法、铜渣-硫酸铜脱氯、氧化钙脱氟法等<sup>[8-10]</sup>。由于浸出液或废液成分不同,企业一直在研究并使用成本低脱氟氯效果好的方法。

本文使用萃钢废液中  $Fe^{2+}$  离子和锌电解阳极泥中的二氧化锰反应,回收利用铁、锰、铅、银,并使用企业自产的新鲜铜渣和硫酸铜对液体脱氯,利用硫酸铝和氢氧化钙脱氟。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和仪器

实验所使用的原料为某企业锌冶炼生产系统锌电解所产阳极泥和铜回收生产系统所产萃钢废液,其成分分别见表1、表2。

表1 锌电解阳极泥成分 %

元素	Zn	Mn	Pb	Ag/(g·t <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O
成分	1.92	38.17	7.74	176.70	28.78

表2 萃钢废液成分 g/L

元素	Zn	Mn	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
成分	2.34	4.62	43.77	1.87	0.61	1.056	60

实验中使用的主要仪器有电热恒温鼓风干燥箱、JC-2D 极谱仪、WYS2200 型原子吸收分光光度计、元素分析-ICP 光谱仪等。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 Mn<sup>2+</sup>除铁、铅、银

称 759 g 阳极泥置于反应桶中,加入 12 L 萃钢废液,搅拌并加热该废液,使温度控制在 80 ℃。阳

极泥中的二氧化锰和萃钢废液中的酸进行反应,二氧化锰转变为  $Mn^{2+}$  进入溶液,同时萃钢废液中的  $Fe^{2+}$  与部分二氧化锰和酸反应变成  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  在 pH 值为 4~5 时转变成氢氧化铁沉淀,进入浸出渣。铅和银不活泼,不参与反应,也进入浸出渣。反应 3 h 后过滤,得到浸出液和浸出渣。浸出渣送富氧侧吹炉回收铅、银。

#### 1.2.2 浸出液除氯

取 2 L 浸出液于烧杯中,加入新鲜湿铜渣和硫酸铜固体量为理论量 1.0 倍,浸出液温度控制在 60 ℃,搅拌反应 2 h,过滤,得到脱氯液和高氯渣。浸出液氯离子含量为  $m_1$  (g/L),脱氯液氯离子含量为  $m_2$  (g/L),则脱氯率 (%) =  $(m_1 - m_2)/m_1 \times 100\%$ 。

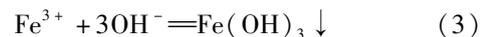
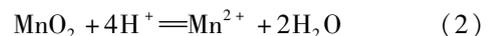
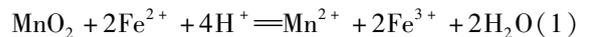
#### 1.2.3 脱氯液除氟

取 2 L 脱氯液于烧杯中,加入硫酸铝 7.5 g (3.75 g/L),加入氢氧化钙调液体 pH 为 5.2~5.4,反应温度控制在 60 ℃,反应时间为 45 min,过滤,得到脱氟液和高氟渣。脱氯液氟离子含量为  $m_3$  (g/L),脱氟液氟离子含量为  $m_4$  (g/L),则脱氟率 (%) =  $(m_3 - m_4)/m_3 \times 100\%$ 。

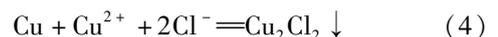
### 1.3 工艺原理和工艺流程

利用萃钢废液综合回收锌电解阳极泥中金属锰、铅、银的工艺路线如图 1 所示。

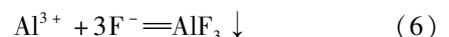
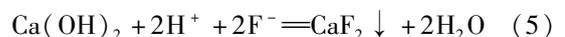
萃钢废液和锌电解阳极泥发生的化学反应,实际上是利用萃钢废液中的酸、亚铁离子与阳极泥中的二氧化锰发生反应,之后  $Mn^{2+}$  进入锌电解系统,杂质铁、铅、银沉淀到固体渣中。反应方程式见(1)~(3)。



浸出液脱氯是利用单质铜和铜离子与氯离子发生歧化反应,使氯离子转化为氯化亚铜沉淀除去。反应方程式见(4)。



脱氯液脱氟是利用微溶的氢氧化钙与氟离子和氢离子反应,使一部分氟离子转化为氟化钙沉淀除去。同时,硫酸铝中的铝离子与氟离子反应,生产难溶的氟化铝沉淀除去一部分氟。反应方程式见(5)~(6)。



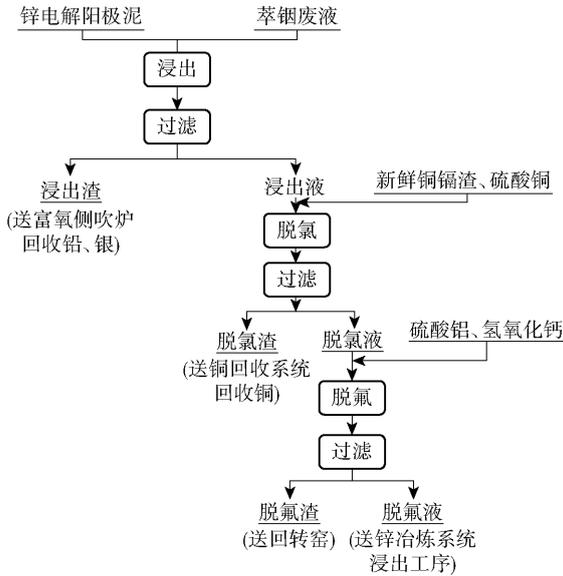


图1 利用萃钢废液综合回收锌电解阳极泥中金属锰、铅、银工艺流程图

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳极泥中金属锰浸出最佳条件研究

#### 2.1.1 反应温度对锰浸出率的影响

取12 L萃钢废液,废液温度分别控制在20℃、50℃、60℃、70℃、80℃。加入阳极泥湿量759 g(理论量0.8倍)。搅拌进行反应,反应时间为3 h。温度对阳极泥中锰浸出率的影响如图2所示。

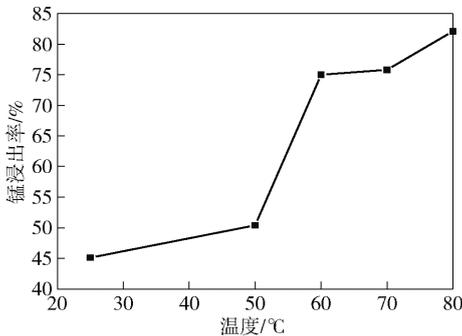


图2 反应温度对锰浸出率的影响

由图2可以看出,反应温度对锰浸出率影响很大。温度越高,活化能越大,反应速率越快。随着温度升高,锰浸出的效果越好。当反应温度在60℃以下时,锰浸出率很低,小于60%;反应温度高于60℃时,锰浸出率迅速升高到75%;当反应温度升至80℃时,锰的浸出率达到82%。故锰浸出的较佳温度为80℃。

#### 2.1.2 反应时间对锰浸出率的影响

取12 L萃钢废液,废液温度控制在80℃,加入

阳极泥湿量759 g(理论量0.8倍)。搅拌进行反应,控制反应时间分别为1 h、2 h、3 h、4 h、5 h。反应时间对阳极泥中锰浸出率的影响如图3所示。

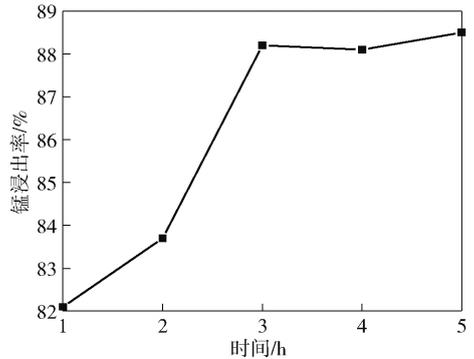


图3 反应时间对锰浸出率的影响

由图3可以看出,反应时间对锰浸出影响较大,反应时间小于3 h时,二氧化锰和酸的化学反应在不断进行;当化学反应进行3 h以上时,反应完成,锰浸出率达到最高,故浸出反应时间要控制在3 h以上。

#### 2.1.3 阳极泥加入量对锰浸出率的影响

取12 L萃钢废液,废液温度控制在80℃,加入阳极泥湿量,控制重量分别为948 g、854 g、759 g、664 g(分别为理论量1.0、0.9、0.8、0.7倍)。搅拌进行反应,反应时间为3 h。阳极泥加入量对锰浸出率的影响如图4所示。

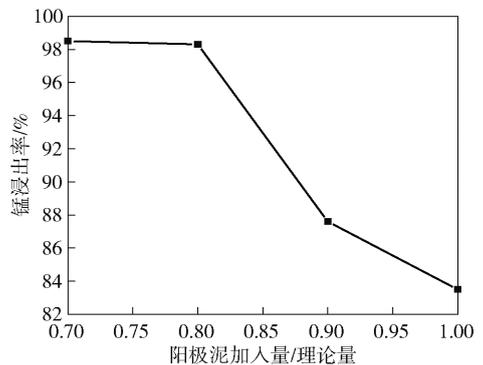


图4 阳极泥加入量对锰的浸出率的影响

由图4可以看出,阳极泥加入量对锰浸出率的影响较大。当阳极泥加入量是理论量的0.8倍时,刚好与萃钢废液中 $H^+$ 达到最佳比例,化学反应进行完全,之后随着阳极泥加入量增加,锰浸出率逐渐下降。因此,阳极泥最佳加入量应选择为理论量的0.8倍。

在浸出反应温度80℃、阳极泥处理量为理论量0.80倍,反应时间3 h条件下,进行平行实验,锰浸出率见表3。

表3 锰浸出平行实验

组别	浸出液含锰量/(g·L <sup>-1</sup> )	浸出渣成分/%				湿渣重/%	渣率/%	锰浸出率/%	
		Mn	Pb	Ag/(g·t <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O			按渣算	按液算
1	21.49	3.72	36.55	1 088.97	18.96	150.32	22.5	97.8	98.2
2	21.54	2.52	39.12	1 123.56	15.32	135.30	21.2	98.6	98.5
3	21.44	1.89	40.63	1 256.98	17.66	145.66	22.2	98.9	97.9
平均	21.49	2.71	38.77	1 156.50	17.31	143.76	22.0	98.4	98.2

由表3可以看出,在温度80℃、阳极泥处理量为理论量0.80倍,反应时间3h条件下,锰的平均浸出率按浸出渣算为98.4%,按浸出液算为98.2%,锰浸出的效果很好,渣率很小,仅为22.0%。浸出渣含铅量为38.77%、含银量为1 156.50 g/t,达到富氧侧吹炉回收铅、银的工艺要求。

## 2.2 浸出液除Cl<sup>-</sup>研究

### 2.2.1 反应温度对浸出液脱氯的影响

取浸出液2L,加入新鲜湿铜渣和硫酸铜固体量为理论量1.0倍,控制液体温度为20℃、50℃、60℃、70℃、80℃,搅拌反应2h,过滤。温度对除氯效果的影响如图5所示。

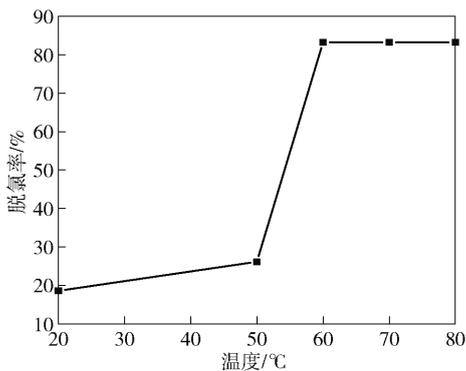


图5 反应温度对除氯效果的影响

由图5可以看出,温度越高,活化能越大,反应速率越快。使用新鲜铜镉渣和硫酸铜对浸出液脱氯时,随着反应温度升高,脱氯效果变好。反应温度在60℃以上,脱氯效果较佳。

### 2.2.2 反应时间对浸出液脱氯的影响

取浸出液2L,加入新鲜湿铜渣和硫酸铜固体量为理论量1.0倍。液体温度控制在60℃,搅拌反应1h、2h、3h、4h、5h,过滤,反应时间对除氯效果的影响如图6所示。

由图6可以看出,使用新鲜铜镉渣和硫酸铜对浸出液脱氯时,反应时间对脱氯影响很大。反应时间小于2h时,随着化学反应不断进行,浸出液中的氯离子不断转化成氯化亚铜沉淀,脱氯率不断升高。

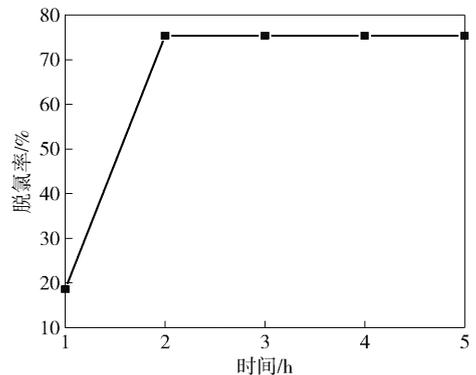


图6 反应时间对除氯效果的影响

当化学反应超过2h后,浸出液中的氯离子已经大部分转变成沉淀,浸出液中的氯离子含量变化不大。因此,2h时除氯效果达到最好。

### 2.2.3 铜镉渣和硫酸铜加入量对浸出液脱氯的影响

取浸出液2L,加入新鲜湿铜渣和硫酸铜固体量分别为理论量1.2、1.1、1.0、0.9、0.8倍。液体温度控制在60℃,搅拌反应2h,过滤,脱氯率变化如图7所示。

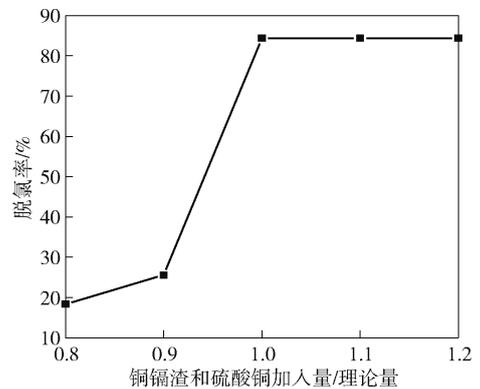


图7 新鲜铜镉渣和硫酸铜加入量对除氯效果的影响

由图7可以看出,新鲜铜镉渣和硫酸铜的加入量是理论量1.0倍时,与另一反应物达到化学反应最佳比例,反应完全。因此,新鲜铜镉渣和硫酸铜的使用量是理论量的1.0倍时,除氯效果达到最好。

## 2.3 脱氯液除 F<sup>-</sup> 研究

### 2.3.1 反应温度对脱氯液脱氟的影响

取 2 L 脱氯液,加入硫酸铝 7.5 g(3.75 g/L),加入氢氧化钙调液体 pH 为 5.2 ~ 5.4,反应温度分别控制在常温、50 °C、60 °C、70 °C、80 °C,反应时间为 45 min,过滤,反应温度对除氟效果的影响如图 8 所示。

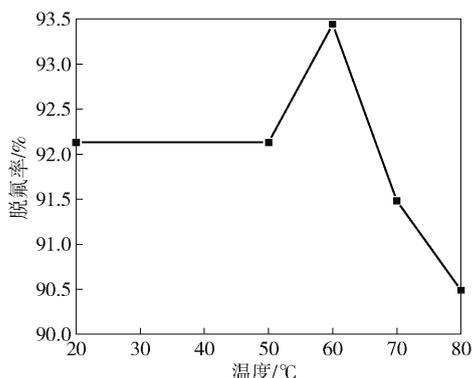


图 8 反应温度对除氟效果的影响

随着温度升高,氢氧化钙的活性加大,氢氧化钙用量减少,但温度升高,会破坏氟化铝絮体,导致除氟效果变差。综合考虑,反应温度 60 °C 时除氟效果较佳。故硫酸铝和氢氧化钙除氟的较佳反应温度为 60 °C。

### 2.3.2 反应时间对脱氯液脱氟的影响

取 2 L 脱氯液,加入硫酸铝 7.5 g(3.75 g/L),加入氢氧化钙调液体 pH 为 5.2 ~ 5.4,反应温度为 60 °C,控制反应时间分别为 30 min、45 min、60 min、75 min、90 min,过滤,反应时间对除氟率的影响如图 9 所示。

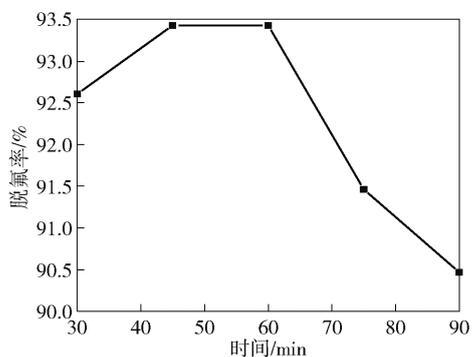


图 9 反应时间对除氟效果的影响

由图 9 可以看出,在反应时间为 45 ~ 60 min 时,除氟效果最好。当搅拌时间小于 45 ~ 60 min 时,加入硫酸铝的反应未进行完全,导致氟含量偏高,在搅拌时间大于 45 ~ 60 min 时,长时间的搅拌会破坏已生成的氟化铝絮体,也导致氟含量偏高。

综合考虑下,除氟最佳反应时间为 45 min。

### 2.3.3 硫酸铝加入量对脱氯液脱氟的影响

取 2 L 脱氯液,硫酸铝加入量分别为 10 g(5 g/L)、7.5 g(3.75 g/L)、5 g(2.5 g/L)、3 g(1.5 g/L),加入氢氧化钙调液体 pH 为 5.2 ~ 5.4,反应温度控制在 60 °C,反应时间为 45 min,过滤,硫酸铝加入量对除氟量的影响如图 10 所示。

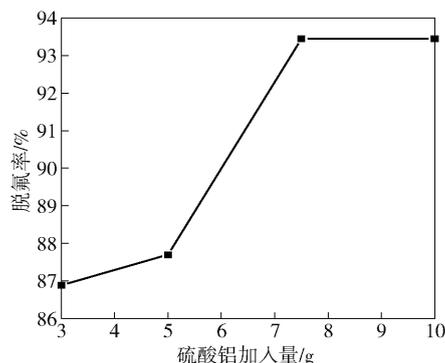


图 10 硫酸铝加入量对除氟效果的影响

由图 10 可以看出,硫酸铝的加入量对脱氟率影响很大。当硫酸铝加入量小于 3.75 g/L 时,液体中的铝离子和氟离子不断反应生产氟化铝沉淀,脱氟率不断升高。当硫酸铝用量为 3.75 g/L 时,铝离子与氟离子达到最佳比例,反应完全。因此,硫酸铝的最佳加入量为 3.75 g/L。

使用镉回收系统所产新鲜湿铜渣,再加入硫酸铜,在温度 60 °C 左右搅拌反应 2 h,过滤,滤液中氯离子含量由 1.056 g/L 除至 0.086 g/L,脱氯率达到 91.86%。再在该除氯液中加入适量硫酸铝和氢氧化钙,调节滤液 pH 在 5.2 ~ 5.4,控制温度 60 °C 反应 45 min,过滤,滤液氟离子含量由 0.61 g/L 除至 0.04 g/L,脱氟率达到 93.44%。脱氟和脱氯后的液体满足湿法炼锌系统工艺指标的要求。

## 3 结论

1) 使用萃钢废液浸出锌冶炼系统锌电解阳极泥技术,不但回收利用了萃钢废液中的 Fe<sup>2+</sup> 离子,而且浸出的 Mn<sup>2+</sup> 离子补充了锌冶炼系统锰的需求,萃钢废液经脱氟、脱氯后返回锌冶炼系统,还补充了锌冶炼系统因高温蒸发和跑冒滴漏所需的液体体积。浸出渣的铅、银得到富集,达到了富氧侧吹炉回收铅、银的工艺要求,该工艺技术可行。

2) 实验使用的药品非常便宜,萃钢废液本身就是废液,铜镉渣是副产品,硫酸铜、硫酸铝和氢氧化钙价格较低,且单耗很低。按年处理 400 t 锌电解阳

极泥计算,可生产锰粉 152 t,同时节省片碱、熟石灰、工业用水等使用量,每年减少生产成本 200 万元以上,具有较好经济效益。

### [参考文献]

- [1] 耿家锐,王振杰,刘安荣,等. 锌电解阳极泥中有价金属的提取工艺研究[J]. 矿冶工程,2019,39(4):98-101.
- [2] 马菲菲,展宗波. 湿法炼锌电解阳极泥综合利用及  $Mn^{2+}$  的控制[J]. 中国有色冶金,2022,51(3):112-116.
- [3] 赵世珍,韩凤兰,滕於江,等. 木纤维还原电解锰阳极泥制备硫酸锰工艺研究[J]. 无机盐工业,2017,49(6):63-65,80.
- [4] 杨和平,王建芳,庄肃凯,等. 商洛炼锌厂钢回收系统的设计及生产实践[J]. 湖南有色金属,2011,37(3):30-33.
- [5] 王建芳,庄肃凯,杨和平,等. 从锌冶炼废渣中回收钢的技术及生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(3):40-43.
- [6] 王建芳,杨和平,庄肃凯,等. 从锌冶炼废渣中回收银的生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分),2014(2):44-49.
- [7] 方永水. 硫化氢在湿法炼锌钢萃余液净化除砷的应用研究[J]. 有色设备,2023,37(3):31-35.
- [8] 刘思琴,吴克明,孙大林. 用针铁矿法从锌浸出液中除氟试验研究[J]. 湿法冶金,2015(6):512-515.
- [9] 何学斌,王建芳,杨和平. 从从高氟氯布袋尘中回收钢的工艺技术[J]. 商洛学院学报,2012(6):44-46.
- [10] 张志刚,杜虎忠,弥晓红,等. 湿法炼锌硫酸锌液体除氯实验研究[J]. 绿色矿冶,2023,39(5):38-41,47.

## Research on the Recycling Technology of Indium-Containing Waste Liquid and Zinc Electrolysis Anode Mud

YANG Heping<sup>1</sup>, GUO Ning<sup>2</sup>, WANG Jianfang<sup>1</sup>, CHANG Lele<sup>1</sup>

(1. College of Biology Pharmacy and Food Engineering, Shangluo University, Shangluo 726000, China;

2. Shaanxi Zinc Industry Co., Ltd., Shangluo 726007, China)

**Abstract:** The content of manganese, lead and silver in zinc electrolysis anode slime of zinc smelting system is high, which has high recovery value. The indium extraction waste liquid of the indium recovery system is generally discharged after the sewage treatment process reaches the standard. The heavy metal ions such as iron, manganese and zinc enter the gypsum slag through the sewage treatment process and occupy a large amount of land resources. Based on the reducibility of  $Fe^{2+}$  ions, this paper proposed to use  $Fe^{2+}$  ions in the indium extraction waste liquid to react with manganese in the anode mud of zinc electrolysis to comprehensively recover manganese, lead and silver in the anode mud, and then used fresh wet copper slag and copper sulfate to dechlorinate, and used aluminum sulfate and calcium hydroxide to defluorinate, comprehensively recycle the indium extraction waste liquid and save the treatment cost of the indium extraction waste liquid. The experimental results show that the recovery rate of manganese can reach more than 98% under the conditions of temperature 80 °C, leaching reaction time 3 h, anode mud addition amount 0.8 times of the theoretical amount. The wet copper slag and copper sulfate were stirred at 60 °C for 2 h to dechlorinate, and the dechlorination rate reached 91.86%. Appropriate amount of aluminum sulfate and calcium hydroxide were added to the dechlorination solution. Under the conditions of filtrate pH 5.2 ~ 5.4, temperature 60 °C and reaction time 45 min, the defluorination rate reached 93.44%. The dechlorination and dechlorination solution met the process requirements of zinc hydrometallurgy electrolysis process.

**Key words:** zinc electrolytic anode slime; indium raffinate waste; ferrous ion; manganese; lead; silver