

湿法炼锌电解阳极泥综合利用及 Mn^{2+} 的控制

马菲菲, 展宗波

(白银有色集团股份有限公司 西北铅锌冶炼厂, 甘肃 白银 730900)

[摘 要] 国内湿法炼锌企业通常将槽内锌阳极泥与平板锌阳极泥直接回用于浸出系统,但此过程中的电解锌液 Mn^{2+} 浓度控制难度大。本文创造性提出了电解锌液 Mn^{2+} 浓度小于 4 g/L 时,平板锌阳极泥与锌精矿配料,通过焙烧高温还原 MnO_2 为低价锰,降低阳极泥氧化效率,提高电解锌液 Mn^{2+} 浓度。操作参数:阳极泥与锌精矿配料质量比约 1:100、沸腾层温度 910~950 ℃、炉底温度 300~330 ℃;电解锌液 Mn^{2+} 浓度不小于 4 g/L 时,平板锌阳极泥经球磨、浆化后回用于浸出系统,粒度控制在 0.074 mm 左右,氧化效率达到 91% 以上。不同条件下的回用方式,不仅实现了有价金属的综合回收利用,也利于电解锌液 Mn^{2+} 浓度的及时调整,为生产稳定运行奠定基础。

[关键词] 锌阳极泥;焙烧;还原;浸出;电解锌液; Mn^{2+}

[中图分类号] X758; TF813 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)03-0112-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.018

湿法炼锌电解工序产生大量的阳极泥,这些阳极泥中含有多种金属,其中锰含量最高,在 30% 以上。国内大多数湿法炼锌企业通常将阳极泥直接回用于浸出系统,将锰、锌等金属进行有效回收,但该操作方法不利于电解系统 Mn^{2+} 浓度的控制;而且,当焙砂残硫与 Fe^{2+} 含量较低时, MnO_2 不参与氧化反应,直接进入浸出渣中,造成电解锌液 Mn^{2+} 贫化,不利于电解生产。

电解液中适量的 Mn^{2+} 对电解生产有利,电解过程产生的 MnO_2 可以起到保护阳极不受腐蚀,及净化电解液的作用。但是如果 Mn^{2+} 浓度过高,会增加电解锌液黏度,增大电阻,降低电效,从而增加电耗。一般情况下,电解液中的 Mn^{2+} 浓度控制在 3~5 g/L 对电解生产有利,但湿法炼锌行业对电解液中的 Mn^{2+} 浓度的调节一般采用控制焙砂残硫与 Fe^{2+} 含量,或者浸出渣带出的方法,手段单一,控制难度较大。

某锌冶炼厂湿法炼锌产能为 22 万 t/a,采用热酸浸出-黄钾铁矾湿法炼锌工艺。本文针对该厂电解液中的 Mn^{2+} 浓度控制问题,并综合阳极泥中锰含量高达 30% 以上的情况,对综合利用阳极泥中的 Mn^{2+} 进行了火法焙烧回用和湿法浸出回用试验,并进行了生产实践,效果良好。

1 锌阳极泥综合利用思路

1.1 阳极泥分类及特点

阳极泥分为 2 种:①粘附在阳极上,清理阳极过程中,形成平板锌阳极泥(干渣)^[3],年产 3 500 t 左右;②沉于槽底,真空掏槽后形成槽内阳极泥(湿渣),年产 7 000 t 左右。

平板锌阳极泥和槽内阳极泥主要成分含量差别不大,具体成分分析见表 1^[4]。由表 1 可知,阳极泥中锰含量达到了 31%~45%,锌达到 8%~15%,综合利用有较大价值^[5]。阳极泥中的 Mn 主要以 MnO_2 形式存在,少量以 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 形式存在。

表 1 阳极泥成分及含量

Tab.1 Composition and content of anode slime

成分	Mn	Mn^{4+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Zn	Pb
含量	31~45	25~36	2~3	4~7	8~15	1~5

[收稿日期] 2021-11-28 [修订日期] 2021-12-30

[录用日期] 2022-01-01 [出版日期] 2022-06-28

[作者简介] 马菲菲(1988—),女,陕西汉中,工程师,从事湿法炼锌工作。

[引用格式] 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.

1.2 综合利用思路

针对锌电解液中 Mn^{2+} 浓度的平衡与调节难度大问题,提出了不同电解锌液 Mn^{2+} 浓度条件下,平板锌阳极泥不同综合回用方式:①当电解锌液 Mn^{2+} 浓度较低(4 g/L 以下)时,采用火法焙烧回用系统;②当电解锌液 Mn^{2+} 浓度较高(4 g/L 以上)时,采用湿法综合回用系统。

由于槽底阳极泥是固含量为 400 g/m³ 的浆液,仍然通过泵输送至浸出系统回用。

2 Mn 在锌电解过程中的作用机理

湿法炼锌电解工序的目的是将电解锌液连续不断地输送入电解槽中,以铅银合金板作阳极,压延铝板作阴极,在直流电作用下,阴极上析出金属锌,阳极上放出氧气^[1-2]。

电解锌液以锌(40 ~ 70 g/L)、硫酸(170 ~ 200 g/L)、锰(3 ~ 5 g/L)为主要成分,含有少量铜、镉、铁、钴等杂质。阳极产生的氧气与电解锌液中 MnSO_4 反应生成 MnO_4^- , MnO_4^- 又继续与硫酸锰作用生成 MnO_2 ; MnO_2 覆盖在阳极上,阻碍了阳极中铅的溶解,有效保护阳极不受腐蚀。通常情况下,当电解锌液 Mn^{2+} 浓度不大于 2 g/L 时^[1],阳极析出的 MnO_2 比较松散,不能粘附在阳极表面,起不到保护阳极作用;电解锌液 Mn^{2+} 浓度在 2 ~ 3 g/L 时,析出的 MnO_2 开始粘附在阳极表面, Mn^{2+} 浓度越高,阳极粘附的 MnO_2 越多,氧气的析出越容易;电解锌液 Mn^{2+} 浓度不小于 3 g/L 时,阳极表面全部被 MnO_2 包裹,形成致密保护膜,析氧和 MnO_2 的析出均在 MnO_2 表面同时进行,部分 MnO_2 掉落电解槽中,可

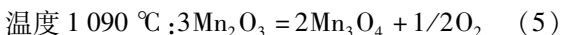
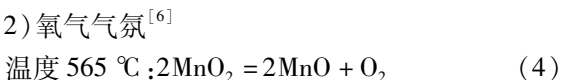
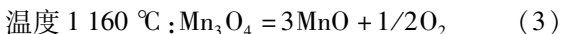
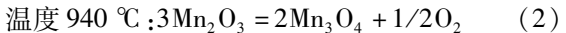
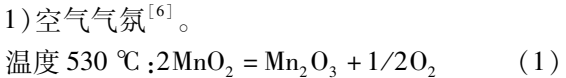
吸附多种金属离子(如 Fe、Co、Cu、Sb),从而使被吸附的离子沉于槽底,减少了对电解的危害。电解生产中电解锌液中 Mn^{2+} 含量一般控制在 3 ~ 5 g/L。

3 火法焙烧回用锌阳极泥

提高电解锌液 Mn^{2+} 浓度,可通过高温下还原阳极泥中 MnO_2 为低价锰,降低氧化效率,从而提高锰矿粉加入量。

3.1 机理分析

在锰的氧化物中,除 MnO_2 外,还有 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 和 MnO 。这些氧化物在常温时,以 MnO_2 最稳定;高温下,除 MnO 外,其他均不是稳定的氧化物^[6]。在空气与氧气气氛下,锰的氧化物相互转化见方程式(1)~(4)。



而在氧分压较低时, MnO_2 还原为 Mn_2O_3 的温度与 Mn_2O_3 还原为 Mn_3O_4 的温度均降低为 887 ℃;若加入还原剂(如 C),还原的温度还可进一步降低^[7]。

3.2 试验研究

为了进一步研究阳极泥中 MnO_2 在高温下的反应机理^[8],取少量阳极泥在 910 ℃ 马沸炉中灼烧 2 h,物相分析见表 2。

表 2 锌阳极泥物相分析一览表
Tab.2 Phase analysis of zinc anode slime

试验编号	项目	Mn/%	Mn^{2+} /%	Mn^{3+} /%	Mn^{4+} /%	烧成率/%
1 [#]	灼烧前锌阳极泥	40.08	6.50	2.63	29.29	82.96
	灼烧后锌阳极泥(实际)	48.31	1.82	8.61	21.33	
	灼烧后锌阳极泥(理论)	48.31	7.84	3.17	35.31	
2 [#]	灼烧前锌阳极泥	43.88	4.61	2.92	33.70	82.28
	灼烧后锌阳极泥(实际)	53.33	1.23	9.07	22.47	
	灼烧后锌阳极泥(理论)	53.33	5.60	3.55	40.96	
3 [#]	灼烧前锌阳极泥	37.22	5.78	2.52	27.56	82.45
	灼烧后锌阳极泥(实际)	45.14	0.98	7.98	18.95	
	灼烧后锌阳极泥(理论)	45.14	6.94	3.03	33.11	
4 [#]	灼烧前锌阳极泥	39.05	5.94	2.67	28.31	82.12
	灼烧后锌阳极泥(实际)	47.55	1.78	8.53	19.36	
	灼烧后锌阳极泥(理论)	47.55	7.23	3.25	34.47	

注:灼烧后锌阳极泥(理论)是指在 910 ℃ 马沸炉中灼烧 2 h 后,若 MnO_2 不发生化学反应,按照烧成率理论计算出不同价态下 Mn 元素含量;烧成率 = (灼烧前锌阳极泥总 Mn/灼烧后锌阳极泥总 Mn) × 100%。

由表 2 知,在 910 ℃ 下阳极泥的烧成率为 82% ~ 83%。灼烧后,与理论值相比,Mn³⁺ 上升,Mn⁴⁺ 显著降低,Mn⁴⁺ 降低了 14% ~ 18%。经验证,通入空气后,MnO₂ 在高温条件下发生了还原反应,降低了自身的氧化效果。

3.3 生产实践

若电解锌液 Mn²⁺ 浓度在 4 g/L 以下,浸出系统正常添加锰矿粉同时,将阳极泥与锌精矿按照质量比 1:100 均匀混合,配料回用于 152 m² 焙烧炉,即每天回用阳极泥的量 11 t,确保入炉物料符合配矿要求。表 3 为入炉物料成分及含量要求。

表 3 入炉物料成分及含量一览表

Tab.3 Composition and content list of furnace materials

	Zn	S	Pb + Cu	SiO ₂	Fe
成分					
含量	≥50	≤31	≤2.0	≤3.5	≤9.5

生产实践证明,一般情况下锌精矿经过焙烧后,焙砂 S 含量 2.5% ~ 4%,阳极泥里面有大量硫酸根,提高焙砂温度有助于脱硫,避免形成的焙砂 S 含量过高,造成浸出系统酸锌不平衡,因此,提高焙烧温度,降低加入阳极泥后形成的焙砂 S 含量,即 SO₄²⁻ 含量。具体控制参数为:鼓风量 60 000 ~ 75 000 Nm³/h、沸腾层温度 910 ~ 950 ℃、风箱压力 18 ~ 20 kPa,炉底温度 300 ~ 330 ℃、风料比 1 600:1 ~ 2 000:1、锅炉出口烟气 300 ~ 320 ℃。

锌阳极泥中铅含量较高,且主要以硫酸铅形式存在。一般焙烧温度下,焙烧产物中铅以氧化铅为主要存在形式,其易与二氧化硅、三氧化二铁等生成低熔点的化合物,将焙砂颗粒粘结在一起,造成烧结事故。因此,在铅含量过高时,通常采用降低焙烧温度的方法,以减少低熔点化合物的生成量。

当铅含量小于 1.5% 时,沸腾层温度控制在 930 ~ 950 ℃,风量为 60 000 ~ 70 000 Nm³/h;当铅含量在 1.5% ~ 1.8% 时,可适当降低温度至 920 ~ 930 ℃,风量基本不变;当铅含量达 1.8% 或更高时,要及时降温,控制温度在 910 ℃ 左右,风量要高于 72 000 Nm³/h。

3.4 实践效果

系统每天回用平板阳极泥 11 t,回收金属锌 1.3 t,电解锌液中锰含量增加 0.3 g/L,达到了尽快提高系统锰的目的。

焙烧炉情况:①焙烧投料量控制在 46 ~ 48 t/h,阳极泥的入炉回用对投料量未产生影响,如图 1 所示;②焙烧炉炉底温度基本控制在 310 ~ 330 ℃,阳极泥含铅波动未影响生产,炉底未出现明显烧结情况,如图 2 所示;③焙烧炉沸腾层温度基本控制在 920 ~ 940 ℃,满足生产要求,如图 3 所示。

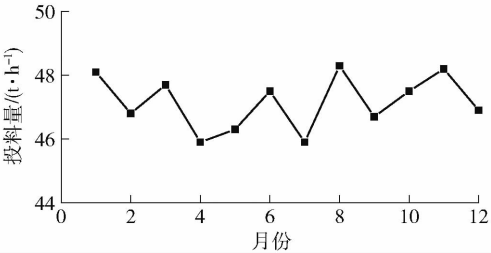


图 1 焙烧投料量趋势

Fig.1 Trend chart of roasting feed quantity

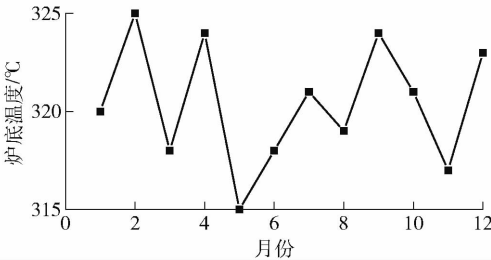


图 2 炉底温度变化趋势

Fig.2 Variation trend of furnace bottom temperature

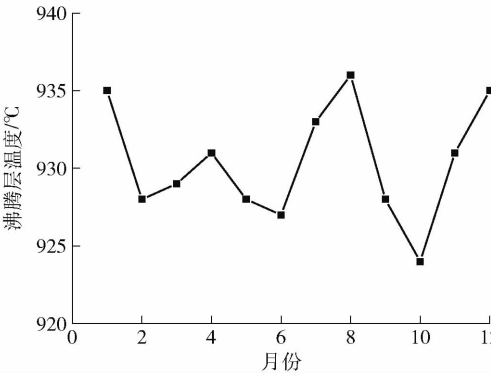


图 3 沸腾层温度变化趋势

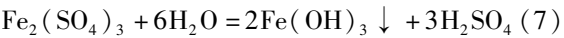
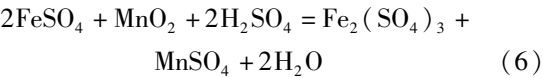
Fig.3 Temperature variation trend of boiling layer

综上,平板锌阳极泥回用于焙烧,不影响焙烧生产,提高了系统锰含量,每天约增加 0.3 g/L 左右。按照年产生 3 500 t 平板阳极泥计算,回收金属锌 414 t,实现了锌等有色金属的综合回收利用,理论与实践验证均可行。

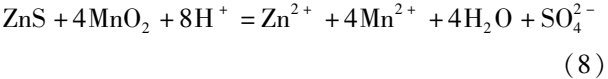
4 湿法浸出回用锌阳极泥

4.1 机理分析

锌焙砂在稀硫酸溶液(电解废液)下,锌以硫酸锌的形态进入溶液,其他杂质(如铁等)也进入溶液。铁在浸出液中是以三价铁或二价铁的硫酸盐形态存在,铁对电解是极为有害的。因此,在中性浸出条件下将铁水解沉淀并从溶液中除去。三价铁的水解反应一般在 $\text{pH} = 1.7$ 左右开始,随着 pH 值的升高,水解析出更彻底;二价铁的水解在 $\text{pH} = 8.5$ 时才能析出,而控制中性浸出终点 $\text{pH} = 4.8 \sim 5.2$,为了除去溶液中的铁,必须将二价铁氧化成三价铁。在实际生产中,常用二氧化锰(软锰矿或电解阳极泥)作氧化剂在酸性介质中氧化硫酸亚铁,其反应见式(6);三价铁水解反应见式(7)。



因此,可采用阳极泥中的 MnO_2 将锌浸出液中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,并水解沉淀脱除,提高中上清质量^[9]。另外,阳极泥中 MnO_2 还会与焙砂中残留硫化锌发生氧化-还原反应,提高锌浸出率,化学反应见式(8)。



4.2 试验研究

平板阳极泥是块状,粒度较大,需对其进行球磨。一般情况下,粒度越小,氧化效果越好。为了进一步摸索阳极泥粒度大小与氧化效率关系,在酸度、温度、反应时间与生产条件一致情况下,对中性浸出液中 Fe^{2+} 进行氧化对比试验,结果如表 4。

表 4 阳极泥粒度与氧化效率对比

Tab.4 Comparison of particle size and oxidation efficiency of anode slime

粒度/目数	50	100	150	200	220	250	300
氧化效率/%	61.9	75.4	82.7	91.1	91.5	91.8	90.9

由表 4 可知,阳极泥粒度越小,氧化效果越好。当目数为 200 目时,即粒度为 0.074 mm 左右时,氧化效率达到 91% 以上。随着目数进一步增加,氧化效果变化不大,考虑设备运行成本,将阳极泥经过球

磨后的粒度控制在 0.074 mm 左右,可达到较好氧化效果。

4.3 生产实践

若电解锌液 Mn^{2+} 浓度达到 4 g/L 以上时,阳极泥回用于湿法浸出系统。阳极泥经过球磨,控制液固质量比 3 : 1,采用废电解液 ($\text{H}^+ : 170 \sim 200 \text{ g/L}$ 、 $\text{Zn}^{2+} : 40 \sim 70 \text{ g/L}$) 浆化后,连续、均匀地输送至浸出中浸工序,替代锰矿粉作氧化剂,将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,通过水解除去溶液中铁,为电解生产运行创造条件。

4.4 实践效果

按照年产生 3 500 t 平板阳极泥计算,可节约锰矿粉 4 100 t (Mn 品位 34%),回收金属锌 414 t,实现了锌、锰等有价金属的综合回收利用。

5 结论

本文为综合利用阳极泥中的 Mn、Zn 金属进行了火法焙烧回用和湿法浸出回用试验,并在某锌冶炼厂进行了生产实践,得出以及下结论。

1) 平板锌阳极泥和槽内阳极泥主要成分含量差别不大, Mn 含量均达到了 30% 以上。通常,槽内阳极泥回用于浸出系统;当电解锌液 Mn^{2+} 浓度 < 4 g/L 时,将平板锌阳极泥焙烧后形成焙砂回用于系统,可降低阳极泥自身氧化效率,提高电解锌液 Mn^{2+} 含量;当电解锌液 Mn^{2+} 浓度 $\geq 4 \text{ g/L}$ 时,直接将平板锌阳极泥回用于浸出系统,充分利用阳极泥氧化效果,维持锰平衡。

2) 平板锌阳极泥回用于焙烧,不影响生产。而且实践表明,每天焙烧回用平板阳极泥 11 t,电解锌液中锰含量可增加 0.3 g/L,锌回收量可达到 1.3 t/d。

3) 将平板阳极泥球磨至 200 目左右时,氧化效率达到 91% 以上,输送至浸出中浸工序可替代锰矿粉作氧化剂。按照年产生 3 500 t 平板阳极泥计算,采用该方法对锌阳极泥进行综合回收利用,可节约锰矿粉 4 100 t (Mn 品位 34%),回收金属锌 414 t。

[参考文献]

[1] 铅锌冶金学编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京:科学出版社, 2003.

Editorial Board of Lead and Zinc Metallurgy. Lead and zinc metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2003.

[2] 彭容秋. 锌冶金[M]. 长沙:中南大学出版社, 2004.

PENG Rongqiu. Zinc metallurgical[M]. Changsha: Central South

- University Press, 2004.
- [3] 赵永, 蒋开喜, 王德全, 等. 添加锌电解阳极泥对 ZnS 浸出过程的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2006, 27(1): 61 – 64.
- ZHAO Yong, JIANG Kaixi, WANG Dequan, et al. Effect of adding anode mud obtained from zinc electrowinning on zinc sulphide leaching process[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2006, 27(1): 61 – 64.
- [4] 徐军. 从锌阳极泥中综合回收锌锰并富集铅银的研究[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(2): 23 – 26.
- XU Jun. Research on comprehensive recovery of zinc manganese from zinc anode mud and enrichment of lead silver[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013, 29(2): 23 – 26.
- [5] 蒋光辉, 牛莎莎, 陈海清, 等. 从锌电积阳极泥中回收锌和锰的试验研究[J]. 湿法冶金, 2014, 33(1): 23 – 27.
- JIANG Guanghui, NIU Shasha, CHEN Haiqing, et al. Recovery of Zinc and Manganese From Zinc-electrowinning Anode Mud[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(1): 23 – 27.
- [6] 陈家镛. 湿法冶金手册[M]. 冶金工业出版社, 2008.
- CHEN Jiayong. Manual of hydrometallurgy[M]. Metallurgical Industry Press, 2008.
- [7] 袁明亮, 梅贤功, 邱冠周, 等. 两矿法浸出软锰矿时元素硫的生成及其对浸出过程的影响[J]. 化工冶金, 1998, 19(19): 161 – 164.
- YUAN Mingliang, MEI Xiangong, QIU Guanzhou, et al. Production of elemental sulfur and its effect on leaching manganese ore in the binary ore leaching process[J]. Chemical Metallurgy, 1998, 19(19): 161 – 164.
- [8] 李同庆. 低品位软锰矿还原工艺技术与研究进展[J]. 中国锰业, 2008, 26(2): 4 – 14.
- LI Tongqin. Technology of Low Grade Pyrolusite Ore Reduction Process and Recent Advances[J]. Chinese manganese industry, 2008, 26(2): 4 – 14.
- [9] 梅晶. 用电解锌阳极泥制备电池级硫酸锰的工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- MEI Jing. Preparation of battery-level Manganese sulfate from electrolytic zinc anode slime[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [10] 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.
- GENG Jiarui, WANG Zhenjie, LIU Anrong, et al. Valuable metals extraction from anode slime of zinc electrolysis[J]. Mining Metallurgical Engineering, 2019, 39(4): 98 – 101.

Comprehensive utilization of electrolytic anode slime from zinc hydrometallurgy and Mn^{2+} control in electrolyte

MA Fei-fei, ZHAN Zong-bo

(Northwest Lead-Zinc Smelter of Baiyin Nonferrous Group Co., Ltd., Baiyin 730900, China)

Abstract: In China, the zinc hydrometallurgical plants usually reuse the cell zinc anode slime and plate zinc anode slime directly in the leaching system, however, during this process, it is hard to control the Mn^{2+} concentration in zinc electrolyte. In this paper, it is creatively put forward that when the Mn^{2+} concentration in zinc electrolyte is less than 4 g/L and the plate zinc anode slime is proportioned with zinc concentrate, the MnO_2 is reduced under high temperature to low valent Mn by roasting, so as to lower the oxidation efficiency of the anode slime to increase the concentration of Mn^{2+} in the zinc electrolyte. Parameters for operation are follows: mass proportioning ratio of anode slime and zinc concentrate about 1:100, temperature of fluidized bed 910 – 950 °C, hearth temperature 300 – 330 °C. When the Mn^{2+} concentration of zinc electrolyte is not less than 4 g/L, the plate zinc anode slime is subject to ball mill grinding and slurring before being returned to the leaching system with the particle size being controlled around 0.074 mm, the oxidation efficiency can be more than 91%. The reuse modes are taken under different conditions, which can not only achieve the comprehensive recycling of valuable metals, but also be conducive to the timely adjustment of the Mn^{2+} concentration in the zinc electrolyte to lay a solid foundation for the stable running of production.

Key words: anode slime; roasting; reduction; leaching; zinc electrolytic solution; Mn^{2+}