

引文格式:陶家荣,世仙果,李云,等. $\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中锌电解阳极泥还原浸出锰的研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(5): 31-39.
TAO Jiarong, SHI Xianguo, LI Yun, et al. Study on reduction leaching of manganese from zinc electrolytic anode slime in $\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(5): 31-39.

$\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中锌电解阳极泥还原浸出锰的研究

陶家荣, 世仙果, 李云, 朱应旭, 李科, 张亮

(云南文山锌铟冶炼有限公司, 云南 文山 663700)

[摘要] 锌电解阳极泥中含有大量的锰, 目前企业常用的处理方法为返回浸出工序再利用, 但该方法会导致系统溶液中锰离子浓度偏高, 影响电解。本研究利用 SO_2 还原特性, 探究了锌电解阳极泥在 $\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中锰的还原浸出行为, 并考察了工艺条件对锰浸出率及钾、钙溶出率的影响。结果表明, 在初始酸度 0 g/L、液固比 4.0、 SO_2 用量 3.5 mol、反应温度 40 ℃、反应时间 1.5 h、搅拌转速 400 r/min 的条件下, Mn 浸出率达到 99.7%, 钾、钙的溶出率分别为 89.7%、28.6%, 富锰液中钾、钙等杂质通过化学沉淀法除去后可用于制备工业级硫酸锰; 浸出渣的主要化学成分为铅 37.79%、银 1 480 g/t、铟 12.49% 和硅 6.07%, 分别以 PbSO_4 、 SrSO_4 和 SiO_2 等形式存在, 后续可通过火法工艺还原挥发渣中铅、银和铟至烟尘中, 再进一步分离。本文处理锌电解阳极泥的方法实现了锰的高效浸出回收, 避免了锰返回浸出工序造成电解系统锰离子浓度过高影响生产的问题, 同时实现了浸出渣中有价金属元素铅、银、铟的富集, 富集倍数约为 9, 提高了浸出渣的附加值。

[关键词] 锌电解阳极泥; 锰回收; 还原浸出; $\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系; 钾、钙再利用; 铅、银、铟富集

[中图分类号] TF813 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2024)05-0031-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.05.005

锰是一种重要的战略资源, 被广泛应用于冶金、化工、电池、电子等工业^[1]。我国的锰矿资源储量丰富、分布广、品位低、矿物组成复杂(含有铁、磷、钴和镍等杂质元素)^[2], 最常见的含锰矿物为软锰矿, 此外还有菱锰矿、蔷薇辉石、黑锰矿、硫锰矿等(需选矿加工后方可利用)^[1,3]。随着锰酸锂电池等新型能源技术的逐渐兴起^[4], 锰矿资源供不应求, 由于我国高品位且易开采的锰矿资源逐渐枯竭, 难以满足行业需求, 因此从含锰二次资源中高效回收锰具有重要意义。

锌电解阳极泥中含有一定量的锰元素。在传统湿法炼锌工艺焙烧-浸出-净化-电积过程中, 为将硫化锌精矿中的锌尽可能浸出, 湿法炼锌厂常向硫

化锌精矿中加入一定量的二氧化锰, 导致锌电解液中含有较高浓度的锰离子, 游离的锰离子在阳极被氧化生成二氧化锰而沉积, 同时阳极板中的铅、银也会发生反应而剥落, 最终进入锌阳极泥。目前冶炼企业对锌电解阳极泥的处理办法是直接返回浸出工序再利用, 但该方法存在金属回收率低, 系统溶液中锰离子浓度偏高影响电解等问题。此外, 国内外科研工作者也对锌电解阳极泥的综合利用工艺进行了研究: 魏晓玲^[5] 选择合理的“脱锌”流程, 开展试验研究, 发现锰以二氧化锰的形式存在于洗锌渣中, 铟和钙以硫酸盐形式存在, 洗锌工艺过程中不存在三废问题, 锌的回收率超过 97%; 耿家锐^[6] 采用稀硫酸清洗和分段还原浸出相结合的全湿法工艺对锌电解阳极泥中有价金属元素进行综合回收处理, 在最佳试验条件下, 锰浸出率达 97.87%; 向平^[7] 对株冶电解锌阳极泥开展了用 PbS 做还原剂硫酸还原浸出二氧化锰的试验研究, 结果表明在较佳条件下用纯方铅矿样和实际硫化铅精矿做还原剂, 锰浸出率分

[收稿日期] 2024-01-18 **[修订日期]** 2024-02-23

[录用日期] 2024-02-25 **[出版日期]** 2024-10-01

[第一作者] 陶家荣(1981—), 男, 云南昆明人, 本科, 高级工程师, 主要从事锌冶炼生产技术管理工作。

[通信作者] 世仙果(1995—), 男, 云南曲靖人, 硕士研究生, 助理工程师, 主要从事锌冶炼工作。

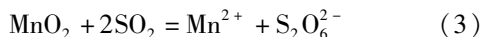
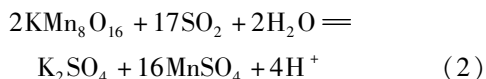
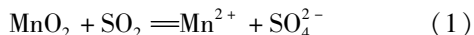
别达 85% 和 93% 以上;牛向东^[8]使用葡萄糖还原剂,对锌阳极泥进行了还原浸出试验,结果表明在葡萄糖用量 0.019 mol、硫酸用量 0.16 mol、浸出温度 90 ℃ 的最佳条件下,锰浸出率为 93.19%,铅浸出率为 0.37%;Lee^[9]采用水洗-焙烧-溶解的工艺除去锌电解阳极泥中的杂质,然后再对除杂后的溶液进行电解得到最终产物;Tossell 等^[10]先用盐酸浸出锌阳极泥,然后加入氨水中和去除溶液中的杂质铁和锌等,最后向盐酸溶液中加入 Na_2SeO_4 电解得到 Mn。上述方法虽能在一定程度上回收锰,但存在有价金属回收不全、回收率低、方法实用性差等问题。

SO_2 还原浸出具有流程简单、反应快、浸出率高、渣量少等优势,因此研究人员利用 SO_2 浸出含锰物料,但浸出过程存在气-液-固三相,且在产出硫酸锰的同时有连二硫酸锰生成,使硫酸锰的纯度降低,因此一直以来未实现工业化应用^[11]。本文在前人研究的基础上,探索了锌电解阳极泥中含锰物相的化学反应特性、 SO_2 浸出工艺条件以及减少连二硫酸锰生成的条件等,以期对 SO_2 浸出锌电解阳极泥的工业化应用提供一定参考。

1 试验原理与流程

基于锌电解阳极泥中 MnO_2 和 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ 具有较强的氧化性,及 SO_2 本身具有较强的还原性,试验采用 SO_2 还原浸出锌电解阳极泥中 MnO_2 和 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ 。该氧化还原反应的强弱与反应体系 pH 值密切相关,可根据各物质的 E-pH 图查看不同 pH 值和电势下体系内的离子或化合物的相互平衡情况。

整个反应过程属于多相氧化还原反应,涉及的主要化学反应见式(1)、式(2)和式(3)。



还原反应过程中可能会产出连二硫酸盐,有研究表明^[11],浸出液的酸度、反应温度和氧化还原电位均能影响连二硫酸盐的生成。连二硫酸盐在高温下可被分解,发生的歧化反应见式(4)。



在 298 K 下,根据热力学数据,计算得到反应(1)和(2)的 $\Delta_r G$ 分别为 -207.4 kJ/mol 和 -129.77 kJ/mol,可知这两个反应的热力学推动力极

大,因此,在常温条件下利用 SO_2 还原锌电解阳极泥中锰是可行的。

阳启华^[11]绘制了 $\text{H}_2\text{SO}_3\text{-Mn-H}_2\text{O}$ 体系 E-pH 图(25 ℃, $a = 1$),如图 1 所示。由图 1 可知, MnO_2 在较低的还原电位下可被还原为 Mn^{2+} ,且随着 pH 值的降低, Mn^{2+} 的优势区域逐渐增大,有利于 MnSO_4 的生成和制备;另外,高氧化态 SO_4^{2-} 上方为低氧化态 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$,说明 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 比 SO_4^{2-} 更不稳定, H_2SO_3 更易被氧化为 SO_4^{2-} 。

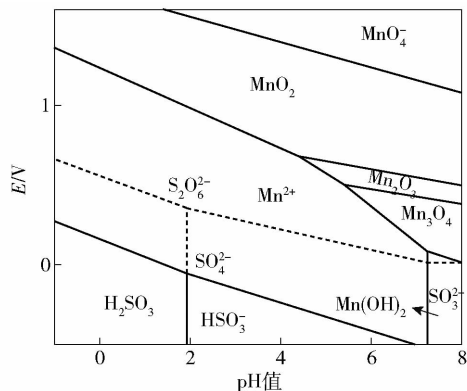


图 1 $\text{H}_2\text{SO}_3\text{-Mn-H}_2\text{O}$ 系的 E-pH 图

Fig. 1 E-pH predominance diagram of $\text{H}_2\text{SO}_3\text{-Mn-H}_2\text{O}$ system (25 °C, $a = 1$)

锌电解阳极泥的 SO_2 还原浸出工艺流程如图 2 所示。

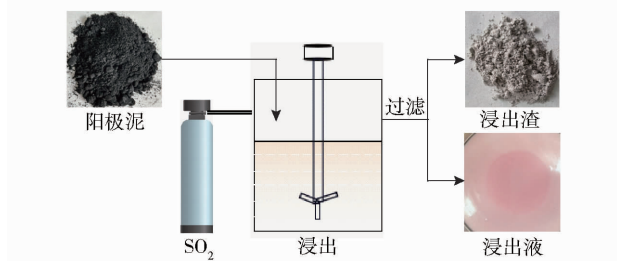


图 2 SO_2 还原浸出工艺流程

Fig. 2 Flowsheet of reductive leaching by SO_2

2 试验介绍

2.1 试验原料

原料为云南某湿法炼锌厂电解工序产出的锌电解阳极泥,并在常温下按一定液固比加水进行搅拌洗涤,洗涤前后的主要化学成分如表 1 所示,X 射线衍射图如图 3 所示。

由表 1 知,锌电解阳极泥中锰、铅、银等含量较

表 1 锌阳极泥洗涤前后主要化学成分

	Table 1 Main chemical composition of zinc anode slime before and after washing										%
成分	Mn	Pb	Sr	Ag	Zn	Cl	K	Fe	Na	Ca	
洗前含量	49.76	3.59	1.59	0.0141	0.15	0.06	1.52	0.060	0.027	0.90	
洗后含量	49.83	4.14	1.61	0.0152	0.12	0.01	1.45	0.064	0.025	0.90	

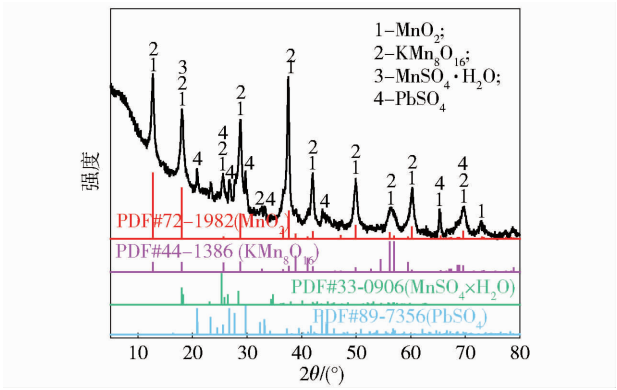


图 3 锌阳极泥的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern (a) of zinc anode slime and crystal structure model (b) of cryptomelane and manganese dioxide

高,其中含锰量接近 50%,铅含量大于 3.5%,银含量大于 200 g/t,且锌、镁、钙、硅等含量均小于 1%。由图 3 可知,锌电解阳极泥中的锰主要以 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ (含量为 31.10%) 和 MnO_2 (含量为 56.81%) 形式存在,铅以 PbSO_4 的形式存在,未检测出银化合物的存在形式,可能是原料中银含量较低。上述 XRD 图谱线本底较高,并呈弥散状态,表明阳极泥中二氧化锰和隐钾锰矿结晶程度较低^[12]。

图 4 为锌电解阳极泥的 SEM-EDS 图,由图可知,该物料颗粒分布散乱,呈不规则的多边形状,大颗粒表面及周围粘附较多细小颗粒,背散射图片中有较亮的部分,对应原子序数较高的物质。对不同的颗粒进行元素定性分析,所选的 3 个颗粒中锰、氧、硫、铅、锶元素分别出现高强度的特征衍射峰,某些颗粒还出现钙、硅的特征衍射峰。表明锌电解阳极泥主要是锰、铅、锶、硅、钙等化合物,且相互包裹。

2.2 试验方法

先用托盘天平(78HW-1,杭州仪表电机厂)称量固定质量的洗涤后的锌电解阳极泥,然后量取一定体积的浸出剂(H_2SO_4 溶液),将两者混合加入高压釜内(2.0L-GSH 型,威海化工机械有限公司),并在釜盖安装完成之后装入热电偶和测速仪器;接

着通入 N_2 进行试漏,保证高压釜的气密性和试验人员的安全性;试漏后开启搅拌,并进行升温,当达到预设温度时,将钢瓶装纯度为 99.99% 的二氧化硫气体(昆明梅塞尔气体产品有限公司)经减压器(上海减压器有限公司)进入缓冲瓶,然后通过 LZB-2 型玻璃转子流量计(淮安森菱仪表有限公司)控制流量,向高压釜内通入预定量的二氧化硫气体,反应开始。试验结束后开冷却循环水阀门进行降温,再打开排气阀门排除残余的气体(用氢氧化钠溶液吸收 SO_2 尾气);将釜内的矿浆通过旋片式真空泵(2XZ-2,浙江台州求精真空泵有限公司)抽离至容器内后迅速过滤,浸出液样送分析化验中心检测,浸出渣置于 85 °C 干燥箱(101-s 型电热鼓风,上海合成仪器制造有限公司)内恒温烘烤 12 h,最后称量记录和分析。试验装置如图 5 所示。

2.3 分析检测与计算

采用 D/max-2200 型 X 射线衍射仪(XRD)对浸出渣的物相组成进行分析,TESCAN MIRA4 型扫描电子显微镜(SEM-EDS)对浸出渣微观形貌特征和元素组成进行表征。浸出率计算见式(5)。

$$\varphi = (1 - m_1c_1/m_0c_0) \times 100\%$$
 (5)

式中: φ 为浸出率,%; m_1 为浸出渣的质量,g; c_1 为浸出渣中元素的含量,%; m_0 为原料的质量,g; c_0 为原料中元素的含量,%。

3 结果与讨论

3.1 初始酸度对锰浸出率的影响

在反应温度 40 °C、反应时间 2 h、 SO_2 用量 3.0 mol、搅拌转速 400 r/min、液固比 4.5 的条件下,用浓硫酸稀释调节溶液初始酸度,考察不同初始酸度对锰的浸出率的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,随着初始酸度的降低,锌电解阳极泥中锰的浸出率略微增加,而杂质元素钾、钙的溶出率呈现逐渐降低的趋势。当初始酸度为 100 g/L 时,锰的浸出率为 99.5%,钾、钙的溶出率达到最大,分别为 99.6% 和 58.3%;降低至 20 g/L 时,锰的浸出率为 99.6%,钾、钙的溶出率分别为 94.7% 和

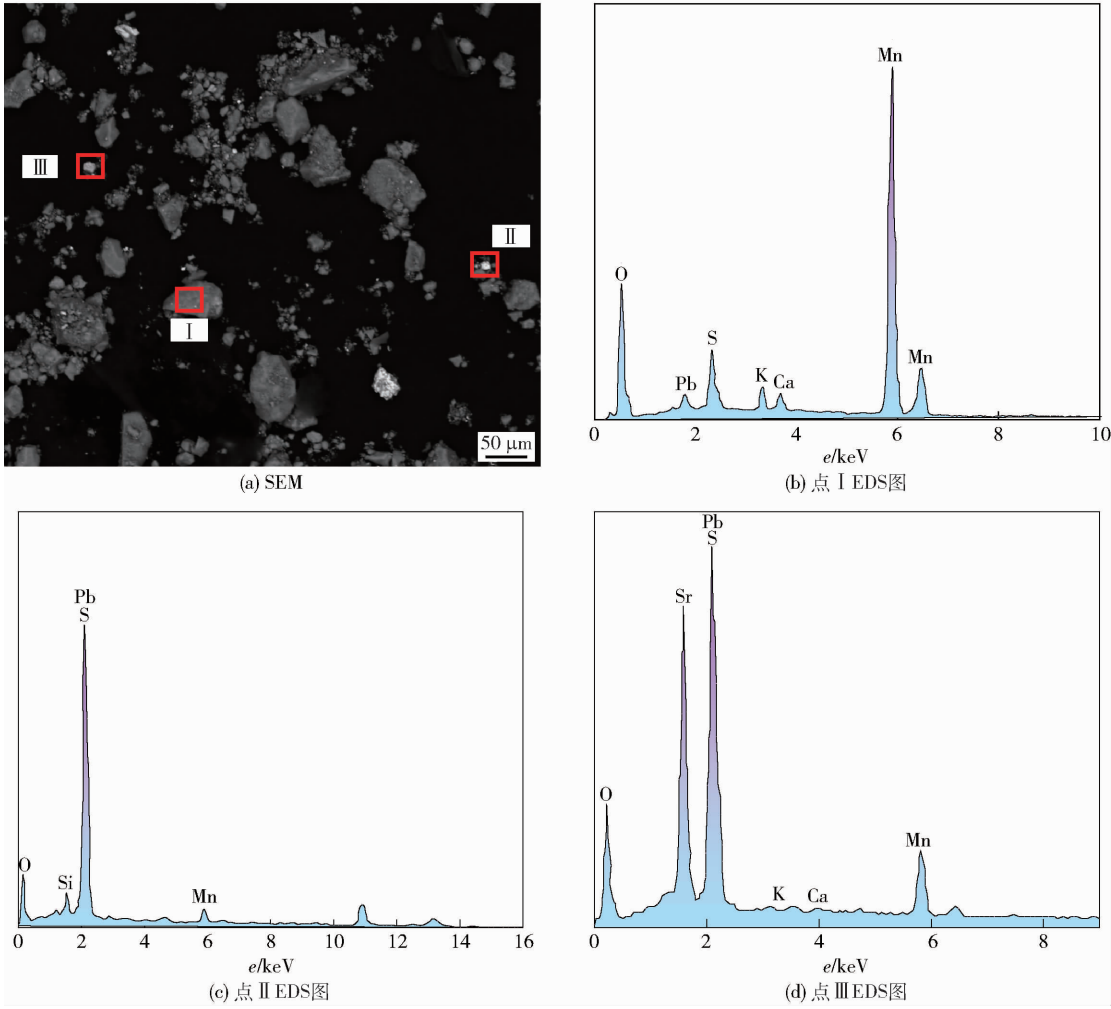


图 4 锌阳极泥 SEM-EDS 图

Fig. 4 SEM-EDS images of zinc anode slime

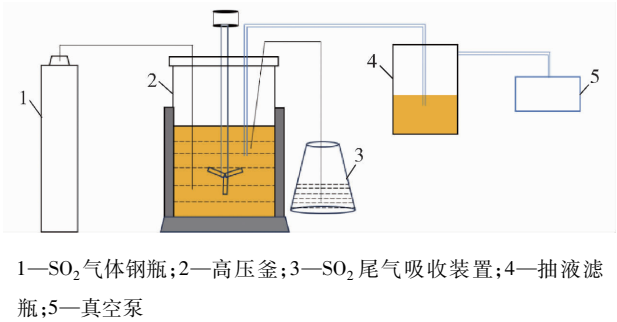


图 5 试验装置示意图

Fig. 5 Diagram of experimental device

33.4%。这是因为在浸出过程中 SO₂ 浓度一定时, 其溶解度随着酸度的增大而减小, 同时在液固比恒定的情况下, 溶液酸度越高, 固-液反应界面的离子浓度差越小, 界面扩散速度越慢, 浸出速率越小。因

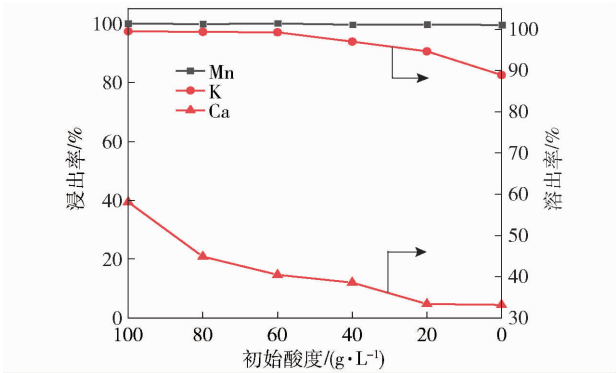


图 6 初始酸度对锰浸出率的影响

Fig. 6 Effect of initial acidity on leaching rate of manganese

此, 锌电解阳极泥中锰浸出率随溶液初始酸度降低

而增大,杂质元素钾、钙溶出率则随着溶液初始酸度的降低而降低,且反应过程中产出硫酸可减少连二硫酸锰的生成,有利于硫酸锰制备,选择溶液的初始酸度为 0 g/L。

3.2 液固比对锰浸出率的影响

在反应温度 40 ℃、反应时间 2 h、 SO_2 用量 3.0 mol、搅拌转速 400 r/min、初始酸度为 0 g/L 的条件下,考察液固比对锰浸出率的影响,结果见图 7。

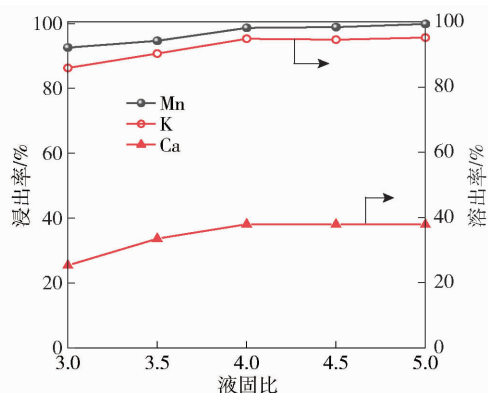


图 7 液固比对锰浸出率的影响

Fig. 7 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate of manganese

根据图 7 可知,随着液固比的增大,锰浸出率和杂质元素钾、钙的溶出率均随之增大。当液固比为 3.0 时,锰浸出率为 93.6%,钾、钙的溶出率分别为 85.6% 和 25.3%。继续增大液固比至 4.0 时,锰浸出率和钾、钙的溶出率均达到最大值,分别为 98.8%、94.5% 和 37.9%。这是由于液固比增大,锌电解阳极泥与水混合后的矿浆黏度变小,扩散条件改善,固-液间传质效率增大,使得反应效率提高。在实际生产过程中,液固比过大意味着处理量和杂质残留量上升,成本升高,综合考虑,选择液固比为 4.0。

3.3 SO_2 用量对锰浸出率的影响

在液固比 4.0、反应时间 2 h、反应温度 40 ℃、搅拌转速 400 r/min、初始酸度为 0 g/L 的条件下,考察 SO_2 用量对锰浸出率的影响,结果如图 8 所示。

根据图 8 可知,锌电解阳极泥中锰的浸出、钾和钙的溶出与 SO_2 用量关系密切, SO_2 用量越大,整个还原浸出反应的化学推动力越大,锰浸出率、钾和钙的溶出率越大,当 SO_2 用量为 3.5 mol 时,锰浸出率、钾和钙的溶出率几乎达到最大值。这是因为按照亨利

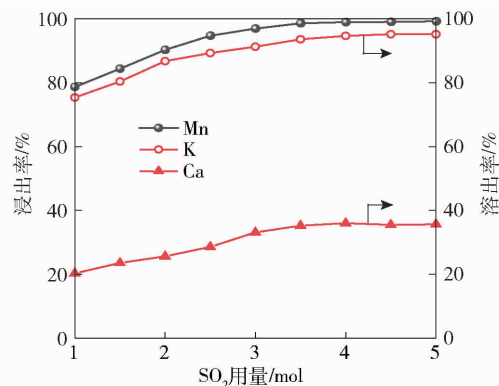


图 8 SO_2 用量对锰浸出率的影响

Fig. 8 Effect of SO_2 dosage on leaching rate of manganese

定律,在反应温度恒定时,二氧化硫溶解量正比于气相分压,在一定的高压釜容积内,通入的气体体积越大,高压釜内分压越大,二氧化硫溶解度越大^[13-14]。根据 SO_2 在不同温度下的溶解度可知,其在 40 ℃ 下的溶解度为 65 g/L,溶解于水后生成的 H_2SO_3 能充分还原锌电解阳极泥中的二氧化锰。但是随着 SO_2 用量增大,溶解于水中的 SO_2 浓度趋于饱和,整个反应区域平衡,且 SO_2 过量易生成连二硫酸锰,影响硫酸锰的品质,因此控制 SO_2 用量为 3.5 mol 即可满足要求^[15-16]。

3.4 反应温度对锰浸出率的影响

在液固比 4.0、反应时间 2 h、 SO_2 用量 3.5 mol、搅拌转速 400 r/min、初始酸度为 0 g/L 的条件下,考察反应温度对锰的浸出率的影响,结果如图 9 所示。

由图 9 可知,随着反应温度的升高,锰浸出率、钾和钙的溶出率均逐渐升高。随着反应温度从 20 ℃ 升至 40 ℃,锰浸出率从 96.9% 增大至 98.6%,钾、钙的溶出率分别升高至 94.6% 和 25.6%。继续升高温度,锰浸出率、钾和钙的溶出率还有升高趋势,这是因为反应物的活性增大,分子间的热运动加剧,单位时间内参与反应的分子数更多。根据 SO_2 在高温下的溶解度呈现降低的趋势可知,当温度超过 60 ℃,锰浸出率、钾和钙的溶出率增幅趋缓,同时根据钟淦逢^[17] 研究可知,当温度接近 60 ℃ 时,连二硫酸锰的生成量小。因此选择反应温度为 60 ℃ 即可满足要求。

3.5 反应时间对锰浸出率的影响

在反应温度 60 ℃、液固比 4.0、 SO_2 用量 3.5 mol、搅拌转速 400 r/min、初始酸度 0 g/L 的条件下,考

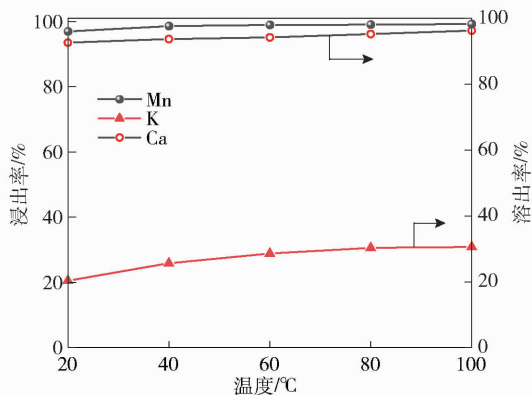


图9 反应温度对锰浸出率的影响

Fig. 9 Effect of reaction temperature on leaching rate of manganese

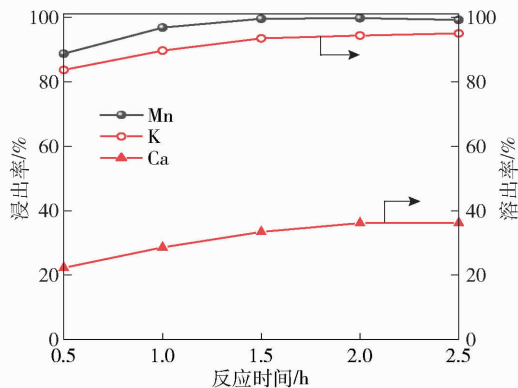


图10 反应时间对锰浸出率的影响

Fig. 10 Effect of reaction time on leaching rate of manganese

察反应时间对锰的浸出率的影响,结果如图10所示。

由图10可知,随着反应时间的增加,锰浸出率、钾和钙的溶出率呈现出逐渐升高的趋势。当反应时间达到1 h时,锰浸出率为96.8%,钾、钙的溶出率分别为89.7%和28.6%。当反应时间为1.5 h时,锰的浸出率达到最大值99.6%。继续延长反应时间至2.5 h,锰浸出率、钾和钙的溶出率均保持恒定,这是由于锌电解阳极泥中残留的 MnO_2 较少,反应的推动力变小的缘故。综合考虑,反应时间为1.5 h

较适宜。

3.6 验证试验

通过以上单因素试验,得到 SO_2 还原浸出锌电解阳极泥的最佳反应条件为初始酸度0 g/L、液固比4.0、 SO_2 用量3.5 mol,反应温度60℃、反应时间1.5 h、搅拌转速400 r/min。为进一步验证最佳条件下的锌电解阳极泥中锰的浸出效果,在上述条件下开展了验证试验,反应结束后对浸出渣作化学成分检测和XRD分析,结果如表2和图11所示。

表2 浸出渣主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of leaching residue

成分	Mn	Pb	Ag	Sr	Zn	Ca	Cl	K	Na	SiO_2
含量	0.84	37.79	0.1480	12.49	0.041	1.19	0.028	0.21	0.023	6.07

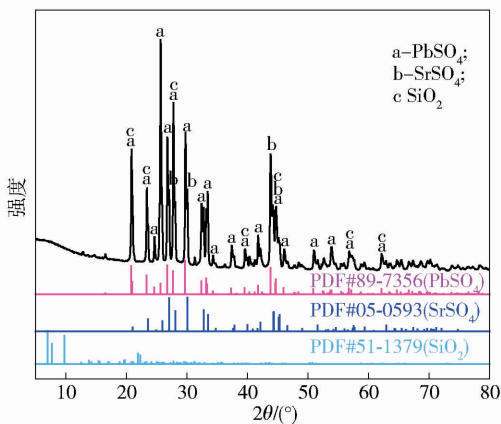


图11 浸出渣的XRD图

Fig. 11 XRD pattern of leaching residue

由表2可知,渣中主要成分为铅、银、锶,其中铅

为37.79%,银为1480 g/t,锶为12.49%。渣中锰含量为0.84%,根据反应前后成分可得锰的浸出率为99.7%,整个还原过程渣率约为10%。由图11可知,浸出渣的主要物相为 PbSO_4 (含量为59.37%)、 SrSO_4 (含量为21.89%)和 SiO_2 (含量为7.06%),渣中未检测到银的化合物组成形式。

对浸出后的残渣作SEM-EDS分析,结果如图12所示。由图可知,浸出渣颗粒形状大小不一,分布较为散乱,背散射图颜色有三种,分别为灰白色、灰色和灰黑色,灰白色物质以颗粒或团聚体形式存在,灰色物质绝大部分以棒状为主,灰黑色物质以板片状形式存在,其中部分灰白色颗粒和灰色颗粒被灰黑色物质所包裹。所选取的三个样点中出现了氧、硫、锶、铅和硅元素的高强度衍射峰,某些颗粒还

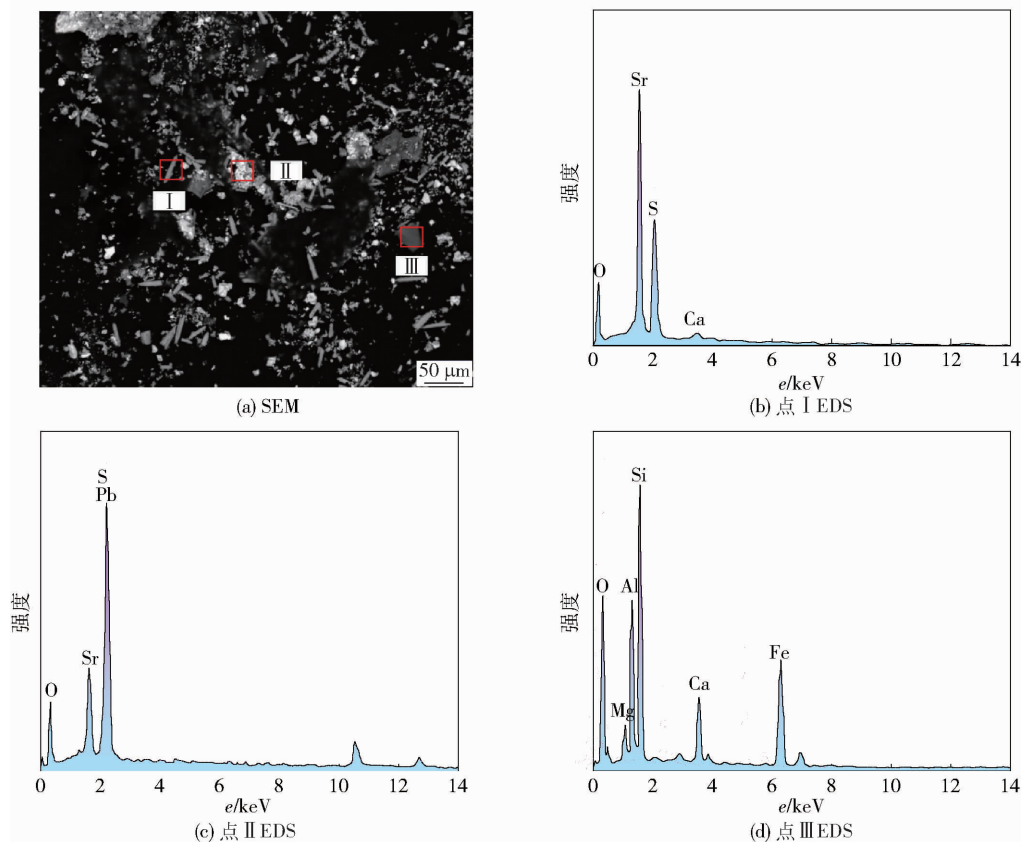


图 12 浸出渣的 SEM-EDS 图

Fig. 12 SEM-EDS images of leaching residue

出现了铝、钙和铁等元素的衍射峰。结合 EDS 与 XRD 检测结果可知, 锌电解阳极泥经过 SO_2 还原浸出后, 二氧化锰、隐钾锰矿等被浸出, 而硫酸铅、硫酸铈、二氧化硅等在硫酸体系中难以浸出的物质富集于渣中。

4 结论

锌电解阳极泥中含有大量的锰, 针对目前处理方法存在的金属回收不全、回收率低等问题, 本文采用具有强还原性的 SO_2 对阳极泥中 MnO_2 进行还原, 并考察了各条件对锰浸出率及钾、钙溶出率的影响, 得到以下主要结论。

1) 锌电解阳极泥中锰、铅、银含量较高, 锰质量比接近 50%, 主要含锰物相为 MnO_2 和 KMnO_4 , 两种物质的化学性质相同, 在本试验体系下均反应生成 MnSO_4 , 且 KMnO_4 反应过程中生成氢离子。

2) SO_2 还原浸出锌电解阳极泥的最佳浸出条件为初始酸度 0 g/L、液固比 4.0、 SO_2 用量 3.5 mol、反应温度 40℃、反应时间 1.5 h、搅拌转速 400 r/min,

在此反应条件下, 阳极泥中 Mn 反应较完全, 浸出率达到 99.7%, 钾、钙的溶出率分别为 89.7%、28.6%, 富锰液中钾、钙等杂质通过化学沉淀法除去后制备工业级硫酸锰, 但杂质含量过高将增大净化除杂成本。

3) 浸出渣的主要化学成分为铅 (37.79%)、银 (1 480 g/t)、铈 (12.49%) 和硅 (6.07%), 分别以 PbSO_4 、 SrSO_4 和 SiO_2 等形式存在, 后续可通过火法工艺还原挥发渣中铅、银和铈至烟尘中, 再进一步分离。

4) 本文处理锌电解阳极泥的方法实现了锰的高效浸出回收, 避免了锰返回浸出工序造成电解系统锰离子浓度过高影响生产的问题, 同时实现了浸出渣中有价金属元素铅、银、铈的富集, 富集倍数约为 9, 提高了浸出渣的附加值。

[参考文献]

[1] 张永涛. 低品位氧化锰矿生物沥浸制备富锰低铁浸出液: 工艺和机制[D]. 北京: 北京理工大学, 2017.

ZHANG Yongtao. Preparation of a leachate with high Mn and low

- Fe contents from bioleaching of low-grade MnO_2 ore: process and mechanism [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2017.
- [2] 宋瀚文, 张辉, 宋达, 等. 硫酸锰制备工艺研究进展[J]. 盐科学与化工, 2023, 52(2): 10–12.
- SONG Hanwen, ZHANG Hui, SONG Da, et al. Research progress on preparation technology of manganese sulfate [J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2023, 52(2): 10–12.
- [3] 蔡振勇. 废铁屑还原浸出软锰矿制备硫酸锰及其电解工艺研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2012.
- CAI Zhenyong. Preparation of manganese sulfate by reduction leaching of pyrolusite with scrap iron and its electrolytic techniques [D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2012.
- [4] 陈飞宇, 吴烽. 高纯硫酸锰制备中除重金属新工艺的研究[J]. 中国锰业, 2012, 30(2): 26–28.
- CHEN Feiyu, WU Feng. A new technology in MnS with high purity acid manganese in preparation process off heavy metals [J]. China's Manganese Industry, 2012, 30(2): 26–28.
- [5] 魏晓玲, 吴斌. 锌电阳极泥中锌金属的回收试验研究[J]. 甘肃冶金, 2013, 35(5): 32–35.
- WEI Xiaoling, WU Bin. Experimental and study of zinc recovery in zinc electrowinning anodemud [J]. Gansu Metallurgy, 2013, 35(5): 32–35.
- [6] 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 and Metallurgical Engineering, 2019, 39(4): 98–101.
- [7] 向平, 冯其明, 钮因健, 等. 硫化铅还原硫酸浸出锌电解阳极泥中二氧化锰的试验研究[J]. 江西有色金属, 2010, 24(1): 92–96.
- XIANG Ping, FENG Qiming, NIU Yinjian, et al. Sulphuric acid leaching of MnO_2 from zinc electrolysis anode slime using PbS as a reductant [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2010, 24(1): 92–96.
- [8] 牛向东, 谭钰凡. 响应曲面法优化锌阳极泥还原浸出的工艺研究[J]. 矿冶, 2018, 27(3): 65–70.
- NIU Xiangdong, TAN Yufan. Reductive leaching technology of zinc anode slime optimized by response surface methodology [J]. Mining & Metallurgy, 2018, 27(3): 65–70.
- [9] 夏启斌, 李忠, 邱显扬, 等. 浮选剂苯甲羟膦酸的量子化学研究[J]. 矿冶工程, 2004(1): 30–33.
- XIA Qi bin, LI Zhong, QIU Xianyang, et al. Quantum chemical study on benzyhydroxamic acid flotation agent [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004(1): 30–33.
- [10] TOSSELL J A, VAUGHAN D J. Theoretical studies of xanthates, dioxanthogen, metal xanthates, and related compounds [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1993, 155(1): 98–107.
- [11] 阳启华, 张昭. SO_2 浸出软锰矿工艺中抑制连二硫酸锰生成的热力学分析和实验研究[C]//全国冶金物理化学学术会议专辑(上册). 四川大学化工学院, 2012, 45–49.
- YANG Qihua, ZHANG Zhao. Thermodynamic analysis and experimental investigation on restraining generation of manganese dithionate in leaching process of MnO_2 with SO_2 [C]//National Conference on Metallurgical Physical Chemistry Proceedings (Volume I). College of Chemical Engineering, Sichuan University, 2012, 45–49.
- [12] 刘启达. 高效实用的软锰矿浆脱硫新技术和工艺流程[J]. 广东化工, 1998(2): 19–20.
- LIU Qida. Efficient and practical new technology and process flow of soft manganese slurry desulfurization [J]. Guangdong Chemical, 1998(2): 19–20.
- [13] 刘林林, 田华, 贺军辉, 等. 隐钾锰矿型和水钠锰矿型氧化锰的研究进展[J]. 化学通报, 2011, 74(4): 291–297.
- LIU Linlin, TIAN Hua, HE Junhui, et al. Progress in cryptomelane and birnessite-type manganese oxides [J]. Chemical Bulletin, 2011, 74(4): 291–297.
- [14] 郑宇, 邓志敢, 樊刚, 等. 二氧化硫还原分解铁酸锌及锌浸渣工艺[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 170–178.
- ZHENG Yu, DENG Zhigan, FAN Gang, et al. Reductive decomposition of zinc ferrite and zinc residues by sulfur dioxide [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(1): 170–178.
- [15] 阳启华, 张昭. SO_2 浸出软锰矿过程中抑制连二硫酸锰生成的研究[J]. 湿法冶金, 2012, 31(3): 144–148.
- YANG Qihua, ZHANG Zhao. Study on restrain generation of manganese dithionate in leaching of MnO_2 with SO_2 [J]. Hydrometallurgy of China, 2012, 31(3): 144–148.
- [16] 李波, 邱显扬, 梁冬云, 等. 天然载银隐钾锰矿分子级孔道结构与银离子占位替代研究[J]. 稀有金属, 2020, 44(12): 1308–1315.
- LI Bo, QIU Xianyang, LIANG Dongyun, et al. Tunnel structure of molecular dimensions and substitution of silver ions in natural silver bearing cryptomelane [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44(12): 1308–1315.
- [17] 钟淦逢, 陈洁茹. 用软锰矿浆吸收 SO_2 过程中 MnS_2O_6 的抑制和清除研究[J]. 广东化工, 1997(2): 28–29.
- ZHONG Ganfeng, CHEN Jieru. Research on the inhibition and removal of MnS_2O_6 in the process of absorbing SO_2 with pyrolusite slurry [J]. Guangdong Chemical Industry, 1997(2): 28–29.

Study on reduction leaching of manganese from zinc
electrolytic anode slime in SO₂-H₂O system

TAO Jiarong, SHI Xianguo, LI Yun, ZHU Yingxu, LI Ke, ZHANG Liang
(Yunxi Wenshan Zinc Indium Smelting Co., Ltd., Wenshan 663700, China)

Abstract: Zinc electrolysis anode slime contains a large amount of manganese. At present, the commonly treatment method in enterprises is to return to the leaching process for reuse, but this method will lead to a high concentration of manganese ions in the system solution, which will affect electrolysis. In this study, the reduction leaching behavior of manganese in zinc electrolytic anode slime in SO₂-H₂O system was investigated by using the reduction characteristics of SO₂, and the effects of process conditions on the leaching rate of manganese and the dissolution rate of potassium and calcium were investigated. The results show that under the conditions of initial acidity of 0 g/L, liquid-solid ratio of 4.0, SO₂ dosage of 3.5 mol, reaction temperature of 40 °C, reaction time of 1.5 h and stirring speed of 400 r/min, the leaching rate of Mn reaches 99.7%, and the dissolution rates of K and Ca are 89.7% and 28.6%, respectively. The impurities such as K and Ca in the manganese-rich solution can be removed by chemical precipitation method and used to prepare industrial grade manganese sulfate. The main chemical components of the leaching residue are Pb 37.79%, Ag 1 480 g/t, Sr 12.49% and Si 6.07%, which exist in the forms of PbSO₄, SrSO₄ and SiO₂, respectively. Pb, Ag and Sr in the volatile residue can be reduced to dust by pyrometallurgical process, and then further separated. The method avoids the problem that the concentration of manganese ions in the electrolytic system is too high, and realizes the enrichment of valuable metal elements lead, silver and strontium in the leaching residue. The enrichment factor is about 9, which improves the added value of the leaching residue.

Key words: zinc electrolysis anode slime; Mn recovering; reductive leaching; SO₂-H₂O system; K and Ca reuse; Pb, Ag and Sr enrichment



深化交流 开启国际合作新篇章 首届中国—独联体钛工业发展论坛在西安召开

10月16日,由中国有色金属工业协会钛锆钪分会、独联体国际钛协会等单位指导,西北有色金属研究院和宝钛集团有限公司主办的首届中国—独联体钛工业发展论坛在陕西省西安市召开。会议聚焦国际钛合金领域应用基础研究、工艺技术、产业应用的发展现状和趋势,汇集了众多钛合金领域高层次人才,共同探讨钛合金技术的最新进展和应用前景。

中国有色金属工业协会副会长兼秘书长段德炳在致辞中指出,近年来,中国钛工业坚持创新驱动发展战略,不断推动技术创新和产业升级,不断优化产业结构,加强产业链上下游协同,提升产品质量与生产效率,推动了钛在传统产业及战略性新兴产业的拓展应用,并深耕个性化、大众化、多样化应用场景,钛制日常消费品应用也取得了显著进展。他就双方下一步合作提出3点看法:一是加强人文沟通,促进优势互补;二是强化共商共建共享,促进模式创新,推动钛产业合作提质升级;三是深化社会组织合作,发挥协会商会作用,搭建高水平互动平台。

安德烈·亚历山德罗夫表示,21世纪,钛的应用领域不断扩大,在航空、海洋工程、核工业、化学工业中占有重要地位。他对本次会议提供的国际交流平台给予高度评价,希望未来双方能持续深化合作,抓住发展机遇,共同探讨钛产业发展的新路径。