

单宁酸对湿法炼锌的影响及脱除现状研究

马爱元¹, 郑雪梅¹, 李世伟², 张利波², 彭金辉²

(1. 六盘水师范学院化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553004;
2. 昆明理工大学非常规冶金教育部重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: 本文针对单宁酸有机物对锌电积的影响危害, 着重对单宁酸有机物的去除方法做了阐述, 并从氧化降解法和吸附法脱除单宁酸有机物等方面, 介绍了 Fenton 法、萃取-反萃技术和活性炭吸附等多种脱除单宁酸有机物的方法, 为寻找单宁酸有机物的有效脱除方法和提高锌电解效率有效途径提供了参考, 为今后工艺过程的优化奠定了理论依据。

关键词: 锌电积; 单宁酸有机物; 脱除

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.06.007

中图分类号: TF813 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2018)06-0037-05

锌的化合物是重要的功能材料, 应用于能源材料、磁性材料等高科技领域。近年来, 锌资源缺口扩大, 同时, 我国已成为世界最大的锌精矿进口国。随着我国优质锌矿产资源的日益枯竭, 低品位锌矿物的开采利用规模日益扩大。湿法冶炼工艺主要采用挥发法和烟化法处理氧化矿富集得到氧化锌烟尘, 而氧化锌烟尘铅锌含量高, 含有半生稀散金属锗, 具有很高的回收利用价值^[1-3]。伴随着锌产业的快速发展, 日益受到资源、能源以及生态环境等方面的严重制约, 国内外厂家加强了对氧化锌烟尘二次资源的综合利用, 采用浸出和置换等工艺, 达到分离铅、锌和富集半生稀散金属锗的目的, 现阶段企业从锗烟尘中回收锗的方法主要有 P₂O₄ 萃取分离回收锗、蒸发浓缩蒸馏分离回收锗^[4-5], 单宁酸沉淀回收锗^[6-7], 氯化铵焙烧法富集锗^[8], 微波加热预处理或碱熔回收锗^[9-10]等, 其次, 锗由于其优良的性能及特殊用途, 为了提高提取率, 降低能耗, 提高产品质量, 还从微生物细菌冶金、膜分离技术以及色谱法方面深入研究了锗的回收技术^[11], 可见稀散金属锗的回收利用价值。

本文基于某企业湿法炼锌单宁酸沉淀回收锗工艺, 从单宁酸有机物来源、单宁酸沉锗机理以及国内外单宁酸有机物去除方法加以论述, 旨在解决稀散金属锗回收过程中遇到的难题——单宁酸加入过甚, 残余单宁酸有机物给新电解工艺带来电能损耗、有机物烧板以及电锌质量降低等影响^[12-19]。

1 单宁酸的来源及对湿法炼锌的影响

1.1 单宁酸有机物的来源及单宁酸沉锗机理

在电锌生产过程中, 锗的回收常用单宁酸作为沉淀剂, 单宁沉锗过程受溶液酸度、反应温度、搅拌时间等诸多因素的影响, 其主要原理是^[2-20]:

单宁酸是一种极不稳定复杂的高分子化合物, 分子式可用 C₇₆H₅₂O₄₆ 表示。单宁酸沉锗的原理至今未能形成一个统一的看法, 主要有以下几种观点。

(1) 吸附作用: 许多人认为锗与单宁酸反应是一种吸附作用, 产生“吸附化合物”。

(2) 胶体沉淀: 带正电的水合二氧化锗与单宁酸胶体接触时产生电性中和而沉淀。

(3) 化学作用: 单宁酸与锗反应属于化学反

收稿日期: 2017-08-30

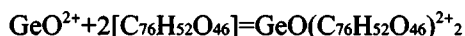
基金项目: 国家自然科学基金地区基金项目 (51464024)

作者简介: 马爱元 (1988-), 男, 博士, 研究方向为资源综合利用。

通讯作者: 张利波 (1977-), 男, 教授, 主要从事微波冶金新技术开发、微波高温反应器的研发。

应, 反应产物不是独立一相的金属单宁盐, 而是在胶体质点表面上发生单宁酸与锗的结合, 单宁酸内部保持不变。

(4) 螯合理论: 水合二氧化锗与单宁酸作用, 锗被钳在酸中, 酸起着螯合作用, 形成不溶性的单宁酸沉淀, 其化学反应方程式可表示为:



基于以上沉锗机理的不确定性, 企业针对硫酸锌溶液中不同的锗含量, 加入了不同含量的单宁酸含量。

1.2 单宁酸对除杂的影响

锌浸出液中, 有许多杂质需要脱除, 比如: 铜、镉、钴、镍、铁等。而单宁酸作为有机物对于脱除有价金属杂质有严重影响。单宁酸沉锗后溶液中的单宁酸分解产物具有特殊的官能团, 粘度较大, 可溶性好, 能与部份金属杂质发生化学反应, 形成金属有机物, 包裹金属离子, 阻碍加锌粉净化过程中锌粉与金属杂质的接触, 造成有价金属杂质净化效率低, 作业时间延长, 原材料消耗高, 影响新液质量和产量^[14-17]。针对这一影响, 本论文通过研究不同浓度单宁酸对铈盐除钴工艺的影响, 结果表明, 单宁酸含量在 300 mg/L 以下对钴去除率的影响较小, 当单宁酸含量大于 300 mg/L 时, 钴去除率随单宁酸含量的增加急剧降低。

1.3 单宁酸对锌电积的影响

单宁酸作为一种具有表面活性有机物, 对电解的影响可用薄膜理论描述^[17]。吸附薄膜理论认为, 少量的表面活性有机物首先吸附在阴极表面的活性部分(阴极表面的突出点及棱角边缘), 阻碍电流的通过, 金属杂质离子则选择在阴极表面的凹陷部分放电析出, 最后填平凹陷部分, 使阴极致密、平整, 起到改善阴极结构的作用; 但是有机物浓度较大, 一方面导致吸附薄膜越来越厚, 形成双电子层, Zn^{2+} 在电解液中的扩散速率降低, 到达阴极表面的数量减少, 实际发生电积的 Zn^{2+} 离子浓度降低, 杂质离子活度增加, 影响电解析出, 导致烧板, 另一方面有机物伴随金属离子沉积在阴极表面, 破坏金属沉积物的结构, 造成极板变脆、发黑。

喻泽龙等^[21]通过小型试验发现: 单宁酸存在

的溶液体系, 单宁酸的浓度直接影响电流效率的高低, 单宁酸浓度越高, 电流效率越低。其试验结果显示: (1) 单宁酸有机物的存在, 增大溶液的浓度, 减缓了锌离子的析出速度, 在电解过程中起着反催化作用。(2) 单宁酸在电解时的危害类似于铁离子, 在阴阳极反复氧化还原, 降低了锌电解电流效率。

也有人认为, 沉锗后剩余单宁酸对电解过程其实没有影响。浦绍俊等^[22]结合生产和实验研究硫酸锌溶液中的单宁酸有机物对锌电解电流效率的影响, 认为单宁酸有机物极易在氧化介质和高温环境中被破坏除去, 对锌电解不会造成危害, 不会降低锌电解电流效率, 电锌过程也不会出现返溶和烧板现象。另外, 还有研究表明: 单宁酸可水解成 3, 4, 5- 三羟基苯甲酸, 其化学结构的羟基经配位键络合在金属表面而形成保护膜, 常用于锌、铜、铁及其合金的纯化处理上, 提高金属的纯化质量^[23]。

单宁酸在锌电解中作为一种絮凝剂存在, 是沉锗的重要原料。所以单宁酸对锌电解的影响也必须重点考虑。试验证明: 单宁酸 < 200 mg/L 时, 对电效无影响, 当含量大于 200 mg/L 时, 电流效率会降低, 含量过高便会出现烧板^[24]。

2 有机物的脱除方法

要减少有机物对电解的影响, 可以从两个方面入手。一是改善工业条件, 抑制单宁分解对电解的影响; 二是直接从锌电解液中脱除。

2.1 改善工艺条件的方法

就多方面试验情况和工艺特点采取相应的措施, 达到改善技术效应和经济效益的目的:

(1) 生产实践, 根据工艺流程的净化需要, 企业在回收半生金属锗工艺研究过程, 通过系统实验测试单宁酸加入的极限值, 在满足锌电解质量的条件下, 尽量减少单宁酸的加入量;

(2) 采用有效地检测手段, 结合现阶段先进的过程控制技术以及测试设备, 尽量达到锌电解液的实时在线监测;

(3) 控制湿法炼锌工艺流程电锌质量要求的前提, 加入强氧化剂净化金属杂质的同时, 在氧

化气氛及高温环境进行有机物的脱除;另外,现阶段净化除铁工艺是在高温氧化气氛条件下进行的,而单宁酸有机物类似于 Fe^{2+} 容易被氧化,在高温条件下形成小分子物料,以实现净化过程去除有机物单宁酸。

(4) 缩短清槽周期、加快对废电解液进行澄清处理,以减少单宁酸分解物在电解槽中的富集。

2.2 有机物去除方法

现阶段对脱除湿法炼锌过程中残余单宁酸的研究甚少,单宁酸作为一种大分子有机物,以下通过对含单宁酸废水及有机物的脱除方法进行研究,以期研究湿法炼锌工艺中残余单宁酸的脱除有所进展。针对有机物的多种去除方法,总的来说,可以归纳为氧化降解脱除有机物、萃取分离有机物和吸附法脱除有机物三大类。

2.2.1 氧化降解脱除有机物

氧化法是通过利用氧化物的氧化性把大分子有机物氧化分解成小分子物质以达到去除效果。目前,其采用的主要氧化处理方法为Fenton法,其作为废水处理的主要方法之一,该方法现已广泛应用于各种工厂的废水净化,它不但具有成本低的优点,还具有可操作性强,无附加污染,反应迅速、彻底等优点。

传统Fenton法的去除率虽然效果不错,但是不利于自动化操作,而且此法还可以继续改进降低成本和提高有机物去除效果。基于普通-Fenton法 H_2O_2 的利用率低,有机物矿化不充分,分别引入光(紫外线或可见光)和利用电能连续产生过氧化氢和亚铁离子,可以有效降低亚铁和过氧化氢的用量,提高反应效率以及反应程度^[25-27]。

对于高浓度有机废水,杨爱江等^[28]在不同pH值和温度下,采用UV/Fenton法和石灰混凝法联合处理五倍于生产单宁酸产生的高浓度有机废水,通过UV/Fenton法和石灰混凝法联合处理废水,第一阶段在室温下采用UV/Fenton试剂, Fe^{2+} 和 H_2O_2 的摩尔比为1:6,反应30 min;第二阶段采用一段出水经石灰混凝法,在pH=11,反应2 h后,有机物的去除率可从一段的65.24%提高到70.36%,可以看出联合法处理含有机废水存在一定的优势。

自Fenton试剂的出现以来,国内外很多学者

对Fenton试剂处理废水做了很多工作,而绝大部分用于处理深度印染废水,在处理单宁酸有机物的研究上甚少,在前人的基础上,可进一步试探性的进行Fenton试剂及协同厌氧、好氧、混凝等技术处理此类废水,即可采用微波-Fenton氧化技术,生物方法-Fenton氧化技术等方法去除有机物进行探索性研究。通过Fenton法可将废水中的大分子有机物氧化为较易于降解的中间产物,进一步提高废水的可生化性,为后续的处理新技术创造条件。

2.2.2 萃取分离有机物

萃取技术在锌电解过程的硫酸锌体系报道甚少,类似于硫酸锌体系,柳永乾等^[29]利用磺化煤油作为萃取剂,采用萃取技术,通过静置分离、萃取、过滤及吸附的方法,将硫酸镍溶液中少量的有机物除去。朱北平等^[30]利用超声波对不同溶液的振动不同,采用超声波气浮装置将炼锌溶液中有有机物乳化成游离状有机物,与炼锌溶液最终相分离,有效地去除了炼锌溶液中的有机物。

2.2.3 活性炭吸附法除去有机物

活性炭因孔隙结构发达、比表面积大、表面官能团丰富、灰分含量低、化学性质(耐酸、耐碱、耐热)稳定、机械强度高、不溶于水和有机溶剂、可再生重复利用等优点,被广泛用于治理水体、空气、土壤等环境中有机、无机、细菌及尘埃等污染物。活性炭的吸附特性不但取决于它的孔隙结构,而且取决于其表面化学性质,表面化学性质决定了活性炭的化学吸附。化学性质主要由表面的化学官能团的种类与数量、表面杂原子和化合物确定,不同的表面官能团、杂原子和化合物对不同的吸附质的吸附有明显差别。基于活性炭的物理结构及化学特性,活性炭是一种非极性吸附剂,对水中非极性、弱极性有机物有很好的吸附能力,活性炭吸附是在常规处理的基础上去除水中有机污染物最有效的水处理深度处理技术之一。

马蓉等^[31-32]认为通过活性炭的结构特征和表面化学性质、吸附性能指标与水质的化学安全性指标的线性相关性分析,可以较好地指导活性炭的选择。

李子龙等^[33]认为活性炭吸附去除有机物主要通过以下三种机理解释:(1)表面含氧基团与吸附

质之间发生的给-受电子作用(2)石墨结构的 $\frac{1}{2}$ 电子与吸附质之间发生的扩散作用(3)离子间存在的静电吸引和排斥作用。

张婧怡等^[34]研究发现粉末活性炭的物理性质(孔隙性质)是影响其吸附2类有机污染物的主要因素;粉末活性炭对小分子合成有机污染物和表观相对分子质量 <500 的天然有机物的吸附主要受粉末活性炭的微孔比表面积的影响,而对表观相对分子质量在 $500\sim 3000$ 的天然有机物的吸附则受中孔比表面积和中孔孔径的共同影响。Lei Li, Patricia A等^[35-36]颗粒活性炭对饮用水污染物以及有机污染物的吸附表明,吸附剂应该有大量的微孔结构,其孔径约是被吸附物的 $1.3\sim 1.8$ 倍。

李学艳等^[37]通过以单宁酸和腐殖酸吸附值作为活性炭吸附性能新指标进行生产性试验的验证说明:单宁酸吸附值和腐殖酸吸附值与活性炭的吸附值之间存在一定的相关性,其相关系数分别为 0.7054 和 0.8169 ,远高于碘吸附值和亚甲基蓝吸附值与活性炭吸附值之间的相关性。说明活性炭对单宁酸有着良好的吸附性能。

活性炭吸附效果受诸多因素影响。杨军浩等^[38]通过活性炭对有机染料的吸附研究证明:活性炭随PH值升高吸附效果下降,盐离子可以促进活性炭的吸附,吸附过程是放热过程,高温有利于吸附过程的进行。

针对活性炭去除有机物的研究工艺,有效的活性炭、反应温度、PH值以及被吸附物的性质和浓度对活性炭吸附有机物都有较大影响。

3 结 论

(1)通过研究单宁酸的沉锗机理,可以有效地降低单宁酸的源头投加量。

(2)考查湿法炼锌净化工艺中单宁酸有机物的转化演变规律,能更好的找到更为经济有效地脱除方法。

(3)在不影响电锌质量、电积成本条件下开发新的去除方法或在现有工艺中加以完善至关重要,如加压氧化、微波超声波一类非常规冶金新技术的探讨研发。

参考文献:

- [1] 徐鑫坤,魏昶. 锌冶金学[M]. 昆明:云南科技出版社,1996.12.
- [2] 李吉莲,毛满,俞凌飞. 提高湿法炼锌过程中锗的综合回收技术[J]. 云南冶金,2011,40(1):40-45.
- [3] 林文军,刘一宁,赵为上,等. 氧化锌烟尘中氟氯的脱除方法[P]. 中国:CN102108445A,2011-06-29.
- [4] 普世坤,朱知国,尹国文. 一种从铅锌烟尘中综合回收铟锗等有机金属的工艺方法[P]. 中国:CN102392138A,2012-03-28.
- [5] 普世坤,朱知国,尹国文. 一种从锗精矿中回收铟锗的工艺方法[P]. 中国:CN102392144A,2012-03-28.
- [6] 谭雄玉,向纪元,曹孝义. 从含锗物料中湿法综合回收各种有机金属的方法[P]. 中国:CN102094128A,2011-06-15.
- [7] 普世坤,朱知国,尹国文. 一种从铟精矿中回收铟锗等有机金属的工艺方法[P]. 中国:CN102337391A,2012-02-01.
- [8] 肖靖泉,朱国才. 锌冶炼烟尘中锗的富集及锌的回收[J]. 金属矿山,2004(5):60-64.
- [9] 张泽彪,王万坤,彭金辉,等. 一种从锗烟尘中微波加热碱熔回收锗的方法[P]. 中国:CN102345017A,2012-02-08.
- [10] 彭金辉,王万坤,张泽彪,等. 一种从锗烟尘中微波预处理回收锗的方法[P]. 中国:CN102345021A,2012-02-08.
- [11] 王吉坤,何蔼平. 现代锗冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2005.1.
- [12] Duoqiang Liang, Jikun Wang, Yunhua Wang etc. Behavior of tannins in germanium recovery by tannin process[J]. Hydro metallurgy,2008,93(3-4):140-142.
- [13] 邱光文. 含锗氧化锌烟尘综合回收锗工艺[J]. 云南冶金,2000,29(3):17-21.
- [14] 马志红,陆忠兵,石碧. 单宁酸的化学性质及应用[J]. 天然产物研究与开发,2003,15(1):87-91.
- [15] 王侃,杨岱西. 含锗精矿提取锗,锌工艺试验研究[C]. 中国有色金属学会第二届青年论坛学术会议论文集,2003,10:93-96.
- [16] 张爱华,谢天敏. 有机锗废液中锗的回收[J]. 矿冶工程,2011,31(6):95-97.
- [17] 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.
- [18] 孙成余,张利波,罗永光,等. 锌电积过程中有机物的危害现状及处理途径分析[J]. 企业技术开发,2010,29(21):66-67.
- [19] 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.
- [20] 李世平. 丹宁锗酸沉淀机理的研究[J]. 稀有金属,1994,18(1):23-27.
- [21] 喻泽龙,计丕华. 单宁在电解中的危害试验研究[C]. 中国有色金属学会第二届青年论坛学术会议论文集,2004,11:88-91.
- [22] 浦绍俊,杨岱西. 丹宁酸对锌电解电流效率的影响[J].

有色金属: 冶炼部分, 2004(1):16-19.

[23] A E O Fisher, D P Naughton. Metal ion chelating peptides with superoxide dismutase activity[J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2005, 59(4):158-162.

[24] 刘非郎. 有机物对锌电积过程影响的研究 [A]. 1987年全国湿法冶金物理化学学术会议论文集 [C]. 第三集, 昆明工学院冶金系编, 1987.9.

[25] 秦序. Fenton试剂处理有机废水探析 [J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2012, 33(2):40-42.

[26] Yun Whan Kang, Kyung-Yub Hwang. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process[J]. *Water Research*, 2000, 34(10):2786-2790.

[27] Muhammad Umar, Hamidi Abdul Aziz, Mohd. Suffian Yusoff. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate[J]. *Waste Management*, 2010, 30:2113-2121.

[28] 杨爱江, 王其, 李清, 等. UV/Fenton法和石灰混凝法联合处理五倍子高浓度有机废水实验研究 [J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2011, 28(6):120-123.

[29] 柳永乾, 陈自江, 范桂芳, 等. 一种从硫酸镍溶液中去微量有机物的方法 [P]. 中国: CN1480405A, 2004-03-10.

[30] 朱北平, 何旭漓, 彭建国, 等. 去除湿法炼锌过程中硫酸锌溶液中有有机物的方法 [P]. 中国: CN102010997A, 2011-04-13.

[31] 马蓉, 吕锡武, 窦月芹. 活性炭结构和性能与饮用水处理中有机物去除率的关系研究 [J]. *安全与环境工程*, 2006, 13(2):31-33.

[32] 安娜, 张金松, 赵庆良, 等. 活性炭结构对水质化学安全性的影响研究 [C]. 城镇饮用水安全保障技术研讨会论文集, 深圳: 2004:361-365.

[33] 李子龙, 马双枫, 王栋, 等. 活性炭吸附水中金属离子和有机物吸附模式和机理的研究 [J]. *环境科学与管理*, 2009, 34(10):88-92, 178.

[34] 张婧怡, 石宝友, 解建坤, 等. 活性炭物化性质对吸附天然水体中有机污染物的影响 [J]. *环境科学*, 2011, 32(2):494-500.

[35] Lei Li, Patricia A. Quinlivan, Detlef R.U. Knappe. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution[J]. *Carbon*, 2002, 40:2085-2100.

[36] Patricia A. Quinlivan, Lei Li, Detlef R.U. Knappe. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter[J]. *Water Research*, 2005, 39:1663-1673.

[37] 李学艳, 高乃云, 沈吉敏, 等. 活性炭吸附性能新指标在实际水处理工艺中的应用 [J]. *给水排水*, 2010, 36(5):13-18.

[38] 杨军浩, 方继明, 高工. 溶液 pH、离子强度和温度对活性炭吸附活性染料的影响(二) [J]. *上海染料*, 2009, 37(6):42-49.

Effect of Tannic Acid on Zinc Hydrometallurgy and Present Removal Status

Ma Aiyuan¹, Zheng Xuemei¹, Li Shiwei², Zhang Libo², Peng Jinhui²

(1. School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui, Guizhou, China.; 2. Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Aimed at the harm of tannic acid organic matter on zinc electrowinning, the method of tannic acid organic matter removing was stated. From oxidative degradation and adsorption methods to remove tannic acid organic matter, we describe Fenton method, extraction-stripping, activated carbon adsorption and any other methods to remove tannic acid organic matter. It provide a reference for looking for effective method to remove tannic acid organic matter and effective way to improve zinc electrolysis efficiency, as well as laid a theoretical basis for the optimization of the process in the future.

Keywords: Zinc electrowinning; Tannic acid organic matter; Removal