

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2021.06.009

聚合氯化铝去除浸出液中单宁酸的影响因素及机理

邵延林¹, 陈国木^{1,2}, 潘明熙³, 周中华², 黄惠^{1,3}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 云南云铜锌业股份有限公司, 昆明 650102;

3. 昆明理工恒达科技股份有限公司, 昆明 650106)

摘要:湿法炼锌中采用单宁酸(TA)络合沉淀法回收金属锗,导致富集单宁酸的锌浸出液进入电解液,影响锌的析出。采用聚合氯化铝(PAC)为混凝剂,考察了混凝剂投加量、溶液 pH 值、溶液温度、搅拌时间和搅拌强度对去除锌浸出液中单宁酸的影响。对比研究了单宁酸去除前后对阴极锌电化学特性的影响,进一步探讨了 PAC 混凝去除单宁酸的去除机理。结果表明,在 PAC 投加量 100 mg/L、溶液 pH 值 4.5、温度 35 ℃、搅拌时间 10 min 和搅拌强度 100 r/min 条件下,单宁酸的去除效果最佳,去除率可达到 94%,锌离子保留率在 93%以上;PAC 对单宁酸的去除机制是吸附电中和与架桥协同作用;单宁酸富集会增加电解液的阴极极化程度,抑制锌的析出,单宁酸经 PAC 混凝去除后,电解液的阴极极化程度降低,有利于锌的析出。

关键词:聚合氯化铝;单宁酸;锌电积

中图分类号:TF813

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2021)06-0049-10

Influencing Factors and Mechanism of Polyaluminum Chloride to Removing Tannic Acid in Leaching Solution

SHAO Yanlin¹, CHEN Guomu^{1,2}, PAN Mingxi³, ZHOU Zhonghua², HUANG Hui^{1,3}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Yuntong Zinc Industry Co., Ltd., Kunming 650102, China;

3. Kunming Hendera Science and Technology Co., Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The tannic acid(TA) complex precipitation method is used in the hydrometallurgical zinc smelting to recover metal germanium, which causes the zinc leaching solution enrich in tannic acid to enter the electrolyte and affect the precipitation of zinc. In this study, polyaluminum chloride(PAC) is used as a coagulant, and the effects of coagulant dosage, leachate pH, leachate temperature, stirring time and stirring intensity on the removal of tannic acid in the zinc leaching solution are investigated. The effect of tannic acid before and after removal on the electrochemical characteristics of cathode zinc is compared, and the removal mechanism of PAC coagulation to remove tannic acid is further discussed. The results show that when the dosage of PAC is 100 mg/L, the pH value of the solution is 4.5, the temperature is 35 ℃, the stirring time is 10 min, and the stirring intensity is 100 r/min, the removal effect of tannic acid is the optimal and has a removal rate of up to 94%. At this point, the retention rate of zinc ions is above 93%. The removal mechanism of PAC for tannic acid is the synergistic effect of adsorption, electric neutralization and

收稿日期:2020-10-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51504111)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51504111)

作者简介:邵延林(1986—),男,硕士研究生,主要从事湿法冶炼电解液体系对电积影响的研究。

通信作者:黄惠(1976—),女,教授,主要从事湿法冶金和冶金物理化学领域的研究。

引用格式:邵延林,陈国木,潘明熙,等. 聚合氯化铝去除浸出液中单宁酸的影响因素及机理[J]. 有色金属工程,2021,11(6):49-58.

SHAO Yanlin, CHEN Guomu, PAN Mingxi, et al. Influencing Factors and Mechanism of Polyaluminum Chloride to Removing Tannic Acid in Leaching Solution[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(6): 49-58.

bridging. The enrichment of tannic acid will increase the cathodic polarization of the electrolyte and inhibit the precipitation of zinc. The removal of tannic acid can reduce the cathodic polarization of the electrolyte, which is beneficial to the precipitation of zinc.

Key words: polyaluminum chloride; tannin; zinc electrowinning

目前,湿法炼锌的主要工艺是“焙烧—浸出—净化—电积”,在生产过程中会产生大量的矿物废渣,废渣中富含多种有价金属,对其进行资源综合利用,不仅可实现较大经济效益,而且对保护环境也意义重大^[1]。例如,富锗锌焙砂经中性浸出或低酸浸出后进入浸出液,采用单宁酸沉淀法对锗进行富集回收,回收锗后的溶液返回浸出工艺,造成浸出液中单宁酸的含量出现累积效应^[2,3]。富集单宁酸的浸出液进入电积工序时,会抑制电解液中锌离子扩散沉积,阴极活性位点阻断效应增强,锌析出电位提高,进而会降低电积过程的电流效率,使能耗增加^[4]。林国^[5]通过电化学方法和电沉积实验研究了单宁酸对电积锌过程的影响,发现硫酸锌电解液中单宁酸的浓度从 10 mg/L 增加到 400 mg/L 时,阴极极化程度大幅度增加,电流效率从 85.7% 降至 72.09%,阴极沉积层变薄、变脆,锌质量明显降低。单宁酸和其它有机杂质有相似的性质,不断富集后增大了电解液的黏度,减缓了锌的沉积速率,同时单宁酸会在两极板间往复发生氧化—还原反应,从而降低电流效率、增加能耗^[6]。因此,抑制单宁酸进入电积工序对湿法炼锌过程节能降耗至关重要。

传统湿法炼锌工业中,通常采用活性炭吸附法去除电解液中的有机杂质,但活性炭的再生能力差,废弃物处理成本较高。基于有机杂质从浸出液进入电解液后对电积过程造成的不利影响,国内外学者也在不断探索新方法去除浸出液或电解液中的有机杂质,目前报道的方法主要有吸附法、膜分离法、氧化法、生物法、气浮法、混凝沉淀法等^[7]。其中,混凝沉淀法是水处理常用的方法,该方法通过改变水中胶体物质的表面特性(如表面电荷、表面活性等),使之脱稳而聚集成可沉降的大颗粒物质,从而实现两相分离^[8]。本研究选择的聚合氯化铝(PAC)具有用量少、电中和聚集能力强的特点,同时 PAC 水解生成的铝离子大部分生成了氢氧化铝胶体沉降,残余小部分的铝离子对锌电积影响不大。本文主要研究了 PAC 的投加量、溶液 pH 值、溶液温度、混合搅拌时间、搅拌强度等因素对 PAC 混凝剂去除锌浸出液中单宁

酸的影响,优化了工艺参数,使去除效率达到较佳。此外,通过 Zeta 电位仪和傅里叶红外光谱分析仪分析探讨了 PAC 对单宁酸的混凝去除机理,利用电化学特性分析对比了单宁酸在去除前后对阴极极化动力学参数的影响。

1 实验

1.1 试剂

实验用聚合氯化铝为工业级,单宁酸、七水硫酸锌、二甲基酚橙指示剂、浓硫酸和义齿基托树脂均为分析纯,溴化钾为光谱级。

1.2 实验过程

混凝溶液的制备:取 PAC 固体粉末 1.000 g,用超纯水溶解转移至 100 mL 容量瓶,稀释、定容备用。

混凝沉降实验:在磁力搅拌水浴锅进行,向含三个浓度梯度的单宁酸硫酸锌浸出液加入 PAC 混凝剂液体,以 250 r/min 快速搅拌 1 min,使混凝剂与溶液充分混合,絮凝反应过程缓慢搅拌一定时间,实验完成后静置 30 min,在距离液面 2~3 cm 处取上清液,测定其吸光度。针对实验过程设计一系列的单因素实验(PAC 投加剂量、溶液 pH 值、温度、搅拌时间和搅拌强度)。将最佳条件混凝处理好的溶液用 0.22 μm 的滤纸过滤,过滤物烘干进行红外分析测试。然后加酸配制成 Zn^{2+} 50 g/L、 H_2SO_4 150 g/L 的电解液。利用电化学工作站分析处理前与最优条件处理后的硫酸锌溶液的循环伏安曲线和阴极极化动力学参数变化。

1.3 单宁酸溶液标准曲线的绘制

精密称取 1.000 g 单宁酸,用去离子溶解,用 1 L 容量瓶配置 1.000 mg/L 的单宁酸溶液备用。移液枪精确移取 2、4、6、8 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中进行稀释,配制不同浓度的标准单宁酸溶液。分别取 10 mL 不同浓度的单宁酸标准溶液用紫外分光光度计进行测试。根据 275 nm 处单宁酸的最强吸收峰定量判定单宁酸的浓度,吸光度与浓度呈线性关系,绘制标准线,计算回归方程。其线性回归方程见式(1):

$$Y = 0.04545X - 0.031$$

$$R^2 = 0.99965 \quad (1)$$

式中, Y —吸光度; X —对照样品浓度, mg/L ; R^2 —相关系数。单宁酸的去除率计算公式见式(2)。

$$Q = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 —单宁酸初始浓度, mg/L ; C_1 —沉淀反应结束后浓度, mg/L 。单宁酸溶液标准线如图1所示。

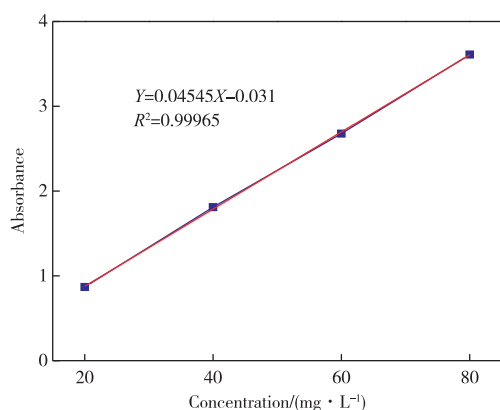


图1 单宁酸紫外标准线

Fig. 1 The standard correction curve of tannic acid

1.4 傅里叶红外光谱分析

过滤后的混凝沉淀物用超纯水清洗后置于真空干燥箱 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干, 然后将样品与 KBr 按 $1:100$ 混合后在玛瑙研钵研磨并压片。采用傅里叶红外 (FTIR) 光谱仪对样品进行表征, 光谱检测范围为: $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$, 样品在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度 65% 条件下测试。

1.5 电化学性能分析

循环伏安曲线、阴极极化曲线在三电极体系的电化学工作站完成。其中电解液为去除单宁酸前后的硫酸锌浸出液, 用其配制成含 Zn^{2+} 50 g/L 和 H_2SO_4 150 g/L 的溶液。辅助电极为 $1.5\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的铂电极, 参比电极为饱和硫酸亚汞电极 (MSE)。由于本实验所测的电化学反应均为异相反应, 受电极表面积影响较大, 为了实验的一致性和便于电流和电流密度的计算, 阴极表面尺寸控制在 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。电化学测试的阴极切割尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 7\text{ mm}$, 阴极材质为纯铝。用锡将铜线焊接到阴极上, 样品在 PV 管中用义齿基托树脂浇筑, 只暴露出 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的工作面积, 试样表面用 $1\,500$ 目砂纸打磨光滑, 保证电极表面的新鲜, 用乙醇清洗风干后进行电化学测试。

电化学测试温度均为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 阴极极化测试区间为 $-1.0\sim-1.8\text{ V}$, 扫描速率为 5 mV/s 。循环伏安测试区间为 $-1.0\sim-1.8\text{ V}$, 扫描速率为 10 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 单宁酸去除率的影响因素分析

2.1.1 PAC 投加量对单宁酸去除率的影响

投加量是确定混凝剂混凝去除效果的重要参数之一。实验分别选取三种不同浓度单宁酸的锌浸出液 (单宁酸浓度分别为 40 、 60 、 80 mg/L), 进行 PAC 投加量对单宁酸去除率分析, 其中 PAC 投加量分别为 20 、 40 、 60 、 80 、 100 、 120 、 160 mg/L , 结果如图2所示。从图2可以看出, 当 PAC 的投加量为 100 mg/L 时, 三种不同浓度单宁酸锌浸出液去除率分别为 92.34% 、 90.65% 和 89.23% 。PAC 投加量低于 100 mg/L 时, 单宁酸去除率均随 PAC 投加量的增加而增大, 但当 PAC 用量大于 100 mg/L 时, 继续增加 PAC 投加量, 单宁酸的去除率均略有下降。原因主要是, 当 PAC 投加量不足时, 水解产生的氢氧化铝胶体胶粒不足, 絮凝体结构细小而分散, 这使得小颗粒彼此碰撞并聚集成大颗粒变得更加困难; 反之, PAC 投加量过大时, 会使单核和多核水解产物持续吸附, 使颗粒表面电荷发生逆转并达到稳定状态, 絮凝体被小胶粒包围达到饱和状态, 使得胶粒难以再聚集, 导致絮凝率下降^[9,10]。因此, 最佳 PAC 的添加量为 100 mg/L 。

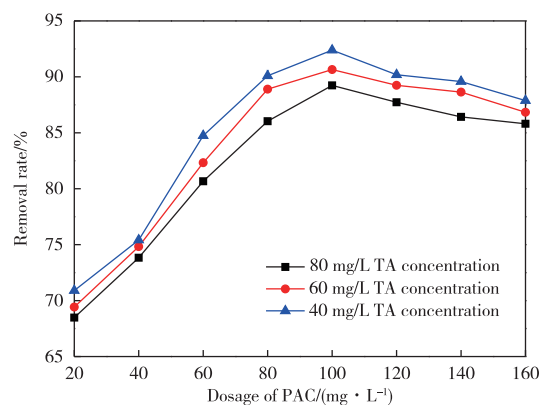


图2 PAC 混凝剂投加量对单宁酸去除率的影响

Fig. 2 Effects of PAC coagulant dosage on the removal rate of tannic acid

2.1.2 溶液 pH 值对单宁酸去除率的影响

pH 值是影响混凝去除率的另一个重要因素, 对胶体颗粒电荷有很大影响, 可以促进或抑制混凝剂在单宁酸颗粒表面的吸附。为探讨溶液 pH 值对 PAC 混凝去除单宁酸效果的影响, 研究了溶液 pH 值分别为 1.5 、 2.0 、 2.5 、 3.0 、 3.5 、 4.0 、 4.5 时, pH 值对单宁酸去除率的影响, 结果如图3所示。从图3可以看出, PAC 的絮凝能力随 pH 值的减小呈

下降趋势,当溶液的 pH 值从 4.0 降至 3.5 时,单宁酸的去除率将迅速下降至 40% 左右,pH 值降低至 1.5 时,PAC 的絮凝能力基本丧失。原因是 PAC 絮凝反应前首先在溶液中发生水解,生成金属氢氧化物胶体,溶液中的单宁酸进而与胶体聚集、沉淀^[11],pH 值的变化会影响金属氢氧化物胶体的形成速度、限度和溶液中氢氧根离子浓度。当溶液 pH 值很低时,溶液中氢氧根离子浓度急剧减少,从而导致 PAC 溶解的铝离子不能与足量的氢氧根结合,生成氢氧化物胶体;同时,溶液 pH 值也会影响单宁酸颗粒的表面电荷状态,pH 值降低时,单宁酸表面电荷增加更趋于稳定状态,不利于脱稳絮凝沉降^[12]。因此,pH 值越低,PAC 对单宁酸的去除效果越差,直到完全失去混凝吸附能力。结合湿法炼锌生产实际,浸出分为酸性浸出和中性浸出,中性浸出液 pH 值为 4.5 左右,采用 PAC 去除单宁酸更适合在中性浸出过程中进行。

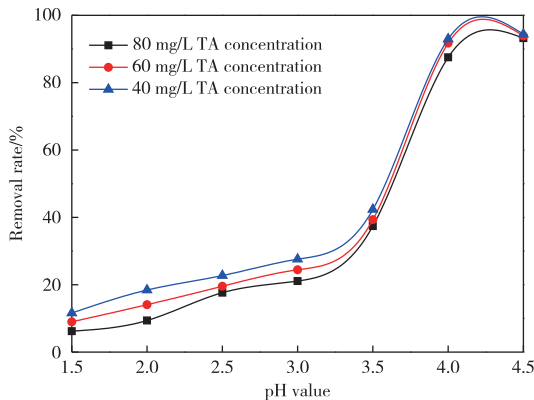


图 3 溶液 pH 值对单宁酸去除率的影响

Fig. 3 Effects of solution pH value on the removal rate of tannin acid

2.1.3 浸出液温度对单宁酸去除率的影响

浸出液温度的选择由混凝剂的性质和溶液的环境共同决定。图 4 为在不同温度浸出液(15、25、35、45、55、65 °C)条件下,PAC 混凝剂对单宁酸去除率的影响。从图 4 可以看出,浸出液温度低于 35 °C 时,单宁酸的去除率随着温度的升高而逐渐升高,浸出液温度高于 35 °C 时,单宁酸的去除率随着温度的上升逐渐下降。原因主要是浸出液温度会影响絮凝从开始至沉降析出的整个过程,这是因为,PAC 混凝剂的水解是吸热反应,需要吸收环境中的热量,在低温环境下 PAC 水解速度变慢,絮凝体成型缓慢且松散,温度低时也会使溶液的黏度变大,导致布朗运动阻力变大,胶体与单宁酸分子的碰撞频率减弱,因此 PAC 絮凝能力不足。随着溶液温度的升高,PAC

絮凝效果明显增强,但若溶液温度太高,PAC 水解速度过快,导致生成的絮凝体尺寸小且质轻,不利于絮凝沉淀,随着时间的延长,絮凝体分子会老化、收缩、断裂及水化等,最后导致 PAC 絮凝能力不断下降^[13]。

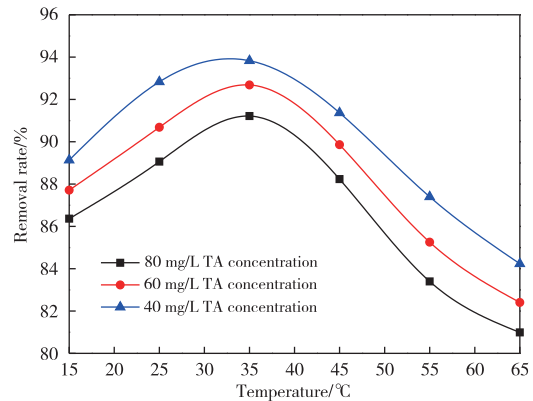


图 4 温度对单宁酸去除率的影响

Fig. 4 Effects of temperature on the removal rate of tannin acid

2.1.4 搅拌强度对单宁酸去除率的影响

絮凝过程可分为快速混合和絮凝反应两个阶段。在混合阶段,需要快速搅拌,使混凝剂快速、均匀地向溶液扩散,为水解聚合创造良好的条件。在絮凝反应阶段,则需要缓慢的搅拌速度,使絮凝颗粒形成较大、稳定的絮凝胶体^[14]。因此,絮凝反应阶段搅拌速率在絮凝过程中起着重要作用。搅拌强度对单宁酸去除率的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,单宁酸的去除率随着搅拌速率的增加而增加,当转速在 100 r/min 时,去除率达到最大值,继续提高转速时,单宁酸的去除率出现下降趋势。这是因为,搅拌速率过小时,絮凝胶体与单宁酸颗粒的碰撞几率减小从而导致絮凝反应不充分^[15];絮凝反应生成的絮凝体承受剪切力是有限的,提高搅拌速率导致

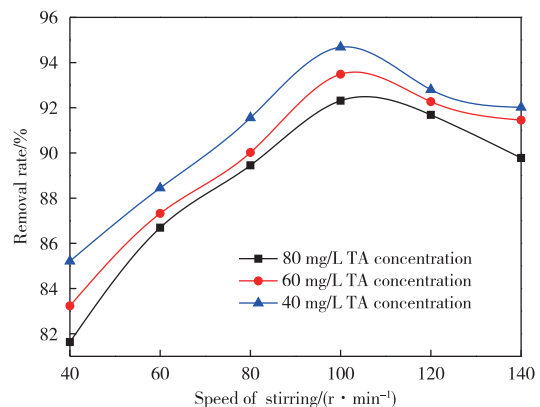


图 5 搅拌强度对单宁酸去除率的影响

Fig. 5 Effects of stirring intensity on the removal rate of tannin acid

剪切力变大,对絮凝体的破坏力也相应增大,尺寸大的絮凝体会被打碎成尺寸小的絮凝体从而变得质轻,不利于沉降,导致单宁酸去除率下降;适当的搅拌速率会使小絮凝体缓慢变成大絮凝体,大絮凝体可以被保护免受破坏,最终达到较好的去除效果^[16]。由图5可知,适宜的搅拌速率为100 r/min。

2.1.5 搅拌时间对单宁酸去除率的影响

絮凝反应阶段搅拌时间将直接影响单宁酸的去除效果。图6为搅拌时间对单宁酸去除率的影响。从图6可以看出,单宁酸的去除率随着搅拌时间的延长迅速增加,10 min时去除率达到最大值,继续延长搅拌时间,单宁酸的去除率略有下降,即搅拌时间在10 min时为最佳的絮凝反应时间。由于反应阶段搅拌时间太短时,絮凝反应不充分,不仅去除效果不好,而且还会造成混凝剂的浪费;搅拌时间太长时,生成的絮凝胶体易水解、破碎,不利于絮凝体沉降,导致去除率下降,同时还会造成额外能耗的增加^[17]。

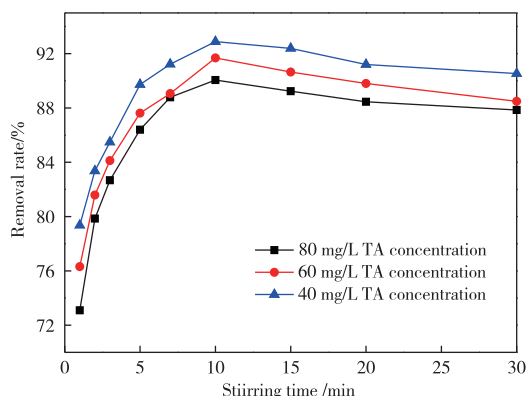


图6 搅拌时间对单宁酸去除率的影响

Fig. 6 Effects of mixing time on the removal rate of tannic acid

2.2 傅里叶红外光谱分析

傅里叶红外光谱分析是分析有机官能团的有效手段,对过滤的絮凝体真空烘干后进行红外光谱分析,结果如图7所示。从图7可以看出,PAC 混凝吸附单宁酸后的峰型和纯单宁酸的基本一致,500~1 750 cm^{-1} 内峰值发生了明显变化,出现了许多单宁酸的重叠吸收振动峰,只是位置发生了轻微的偏移。1 720 cm^{-1} 处吸收振动峰是单宁酸的酯键基团,1 612、1 533、1 447、1 298、1 100 cm^{-1} 处分别为单宁酸苯环骨架的吸收振动峰,主要是单宁酸苯环的C—O、C=O、C=C键^[18-19]。由于苯环上的电子密度很大,为了保持电荷稳定性,会吸引正离子或偶极分子的正端,因此可推测PAC 混凝吸附过程可能是单宁酸的苯环部分吸附中和混凝剂,水解带有正

电荷的铝离子,使单宁酸和金属离子形成的氢氧化物胶体絮凝共同沉降,从而达到去除单宁酸的效果。

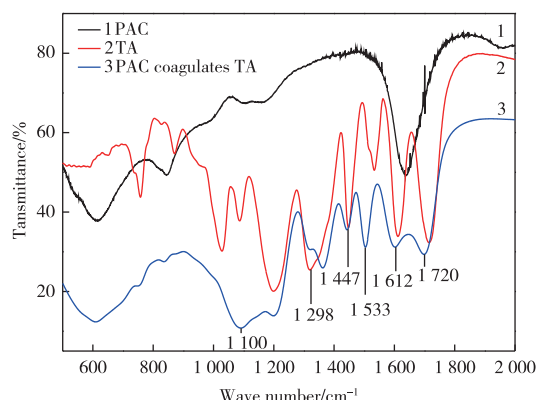


图7 PAC 混凝吸附单宁酸后的红外光谱

Fig. 7 Infrared spectra of PAC after coagulation and adsorption of tannic acid

2.3 锌离子保留率

评价去除浸出液有机杂质方法的可行性,除了高效的去除率,未引入新的有机杂质外,有价金属离子的保留率也是必不可少的关键因素。传统的活性炭吸附、混凝吸附及气浮法在去除有机杂质的同时,均会对浸出液中的有价金属锌造成部分损失。用EDTA 滴定比色法^[20]测定混凝去除后三个浓度梯度的单宁酸浸出液中锌离子的保留率,结果发现,单宁酸浸出液浓度为40 mg/L时,锌离子保留率是95.554%;单宁酸浸出液浓度为60 mg/L时,锌离子保留率为94.222%;单宁酸浸出液浓度为80 mg/L时,锌离子保留率为93.333%。湿法炼锌常用的活性炭吸附法锌离子保留率低于90%^[21],而PAC 混凝吸附后锌离子保留率都在93%以上,因此,本文实验采用的混凝吸附较传统活性炭吸附在提高锌离子保留率方面有较大优势。

2.4 混凝机理探讨

通过测试絮凝反应阶段不同时间的Zeta 电位,可初步探讨PAC 的絮凝机理,结果如图8所示。可以看出,在未加入PAC 混凝剂之前,溶液中的Zeta 电位为-31.79 mV。由于单宁酸在硫酸锌溶液中形成一个个带负电荷的胶粒,胶粒之间存在着范德华力和静电斥力,当胶粒间的静电斥力强于范德华力时,胶粒处于稳定状态是难以脱稳的。当加入PAC 后,在前5 min的絮凝过程中,Zeta 电位向正方向偏移,这时的混凝去除率逐渐增大。因为PAC 水解为带正电荷的 $[\text{Al}_6(\text{OH})_{14}]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$ 和 $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$,带正电的铝离子在溶液中的浓度增高^[22],表面电荷为负值的单宁酸胶体由于静电

引力吸附在铝离子周围,在这个过程中,单宁酸胶粒间的静电斥力随着所带正电荷铝离子的吸附电中和作用逐渐减弱,单宁酸胶粒表面的负电荷被中和导致胶粒脱稳聚沉,该阶段以吸附电中和为主^[23]。絮凝时间在 5~10 min 时,溶液的 Zeta 电位变化不大,混凝去除率略有增加。PAC 具有表面电荷大和高分子长链结构,由于之前的吸附电中和作用,PAC 高分子链的两端吸附了单宁酸胶粒,胶粒之间能够形成架桥,连接团聚形成大尺寸的絮凝体沉降^[24],此时主要以架桥反应为主。因此,PAC 混凝吸附单宁酸的作用机理以吸附电中和作用为主,首先通过絮凝使浸出液中的单宁酸胶粒失稳,进而通过架桥聚集形成大尺寸絮凝体沉降,最终实现单宁酸的混凝吸附沉降(图 9)。

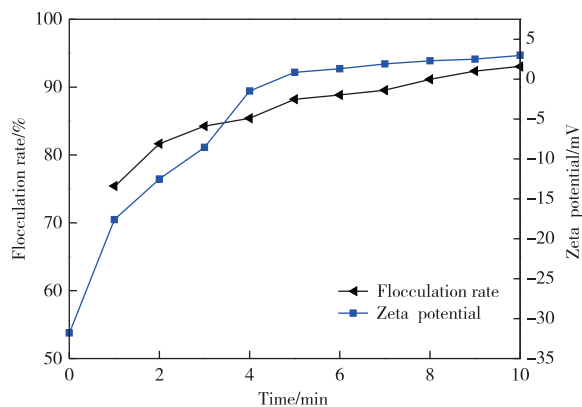


图 8 单宁酸去除率和 Zeta 电位随 PAC 混凝吸附时间的变化曲线

Fig. 8 Curves of tannic acid removal rate and zeta potential with PAC coagulation adsorption time

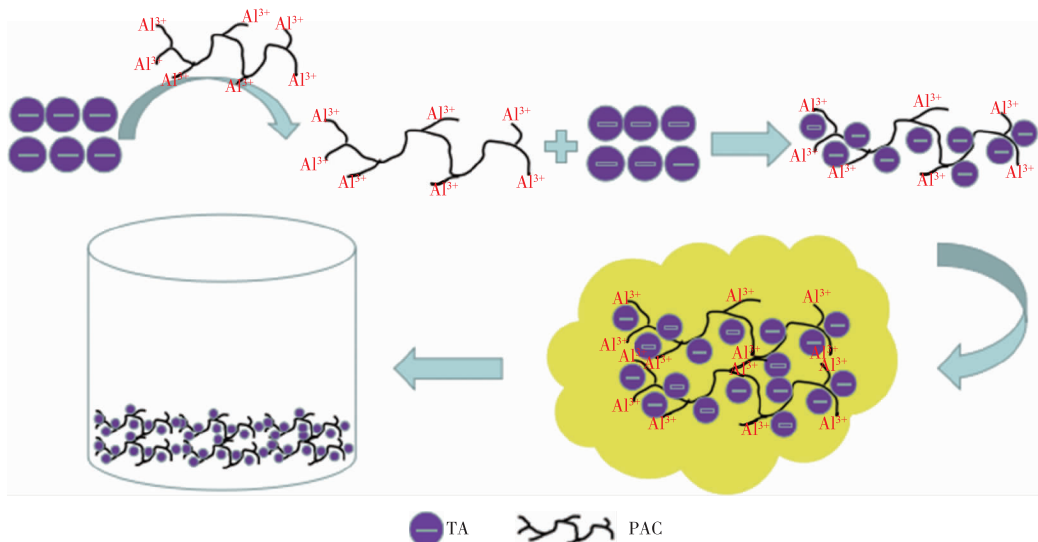


图 9 PAC 混凝吸附单宁酸机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of PAC coagulation adsorption mechanism of tannic acid

2.5 电化学对比分析

2.5.1 循环伏安曲线分析

在电镀锌中,循环伏安曲线可帮助分析锌电沉积过程中不同参数对氧化还原反应的影响,也可以反映添加剂和电解质组成变化对界面电化学性能的影响。图 10 为单宁酸去除前和去除后的循环伏安曲线。从图 10(a)可以看出,循环伏安曲线开始于“A”点(-1.0 V),向负方向扫描,在电位未达到 Zn^{2+} 还原点“B”之前,没有观察到有明显的电流,当电位达到“C”点后,电流急剧增大到“D”点,CD 段发生的阴极反应即锌析出和氢气析出的反应;随后正向扫描,电流在交叉电势“B”处达到零值,然后电流正向急剧增大到达“E”点,此时是锌的溶解过程,最后回到“A”点溶解完成。交叉点“B”和 Zn^{2+} 开始被

还原的点“C”之间的电势差被称为锌离子在铝基体沉积的成核过电位(NOP)。通常用 NOP 值来表征极化程度的大小,其值越大,表明阴极极化程度越高^[25]。在未添加单宁酸时,NOP 值为 111.16 mV,当单宁酸浓度为 40、60、80、120 mg/L 时,NOP 值分别为 145.61、157.83、169.31、172.28 mV。这归因于单宁酸在阴极表面的吸附覆盖作用,单宁酸吸附在阴极表面形成吸附层,增加了界面的黏度并降低了传质行为。单宁酸浓度的增加会使活性位点阻断作用增强,这就需要更高的锌离子还原驱动力,从而表现为随着单宁酸浓度的增加,NOP 值逐渐增大,阴极极化程度增加。从图 10(b)可以看出,PAC 混凝去除单宁酸后的循环伏安曲线 NOP 值明显减小,对应的值分别为 121.44、123.96、127.78、

130.63 mV。PAC 混凝去除单宁酸后极化程度较去除之前明显减弱,接近于未添加单宁酸的标准溶

液,更利于锌的析出,也说明 PAC 混凝去除单宁酸效果显著。

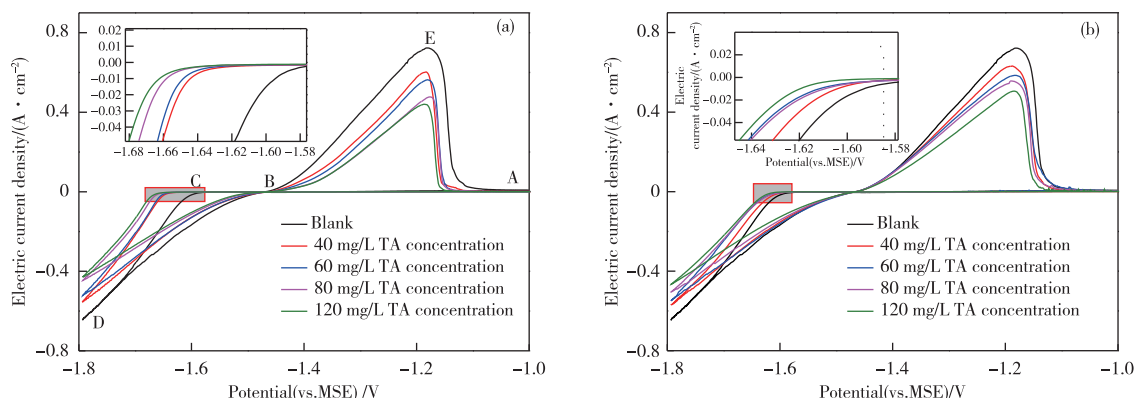


图 10 不同浓度单宁酸去除前循环伏安曲线及混凝去除后的循环伏安曲线

Fig. 10 Cyclic voltammetry curves of different concentrations of tannic acid before removal and cyclic voltammetry curves after coagulation removal

2.5.2 阴极极化曲线分析

极化曲线是研究电极过程动力学最基本、最有效的方法之一。图 11 为不同浓度单宁酸去除前后的阴极极化曲线。从图 11(a)可以看出,电解液中加入单宁酸后,阴极的析锌电位逐渐向负方向移动,而且随着单宁酸浓度的增大,电位负移程度越加明显。这归因于单宁酸吸附在阴极表面,

使锌离子的传质受阻,随着单宁酸浓度增加,阴极表面的活性位点阻断效应逐渐增强,锌离子的还原需要更高的驱动力,增加了阴极极化程度,该结果与循环伏安法得到的结果是一致的。从图 11(b)可以看出,经 PAC 混凝处理后的电解液阴极极化程度明显减弱,更接近未添加单宁酸标准液的极化曲线。

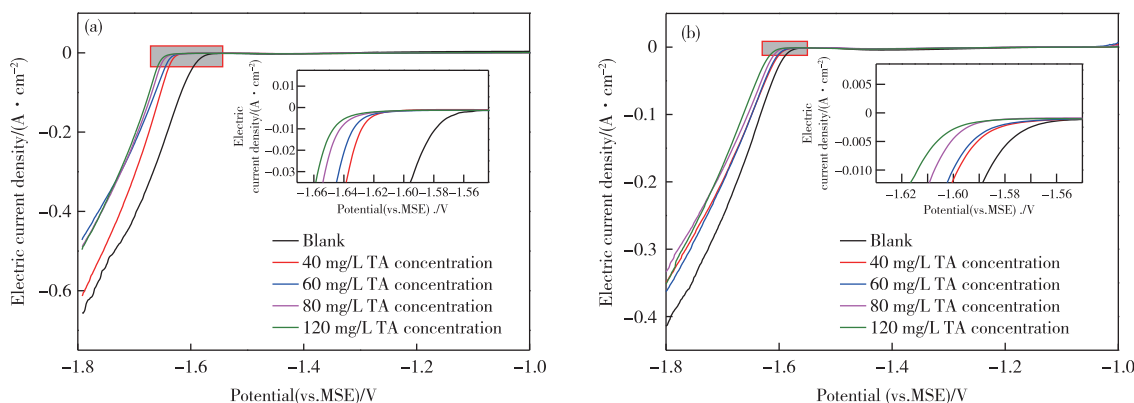


图 11 不同浓度单宁酸去除前极化曲线及混凝去除后极化曲线

Fig. 11 Polarization curves of different concentrations of tannic acid before removal and polarization curves after coagulation removal

对阴极极化曲线电流密度为 500 A/m^2 附近的数据进行塔菲尔 (Tafel) 线性拟合,得到 $\eta\text{-lgi}$ 曲线 (图 12),线性拟合后可以得到相应的常数 a 和 b ,运用塔菲尔公式 $\eta = a + b\lg i$ 计算可以得到阴极

500 A/m^2 电流密度下的析锌过电位 (η) 和交换电流密度 (i_0) 等动力学参数,表观交换电流密度 (i_0) 可以通过将塔菲尔线外推至相应的零电流电势来计算,数据见表 1~2。

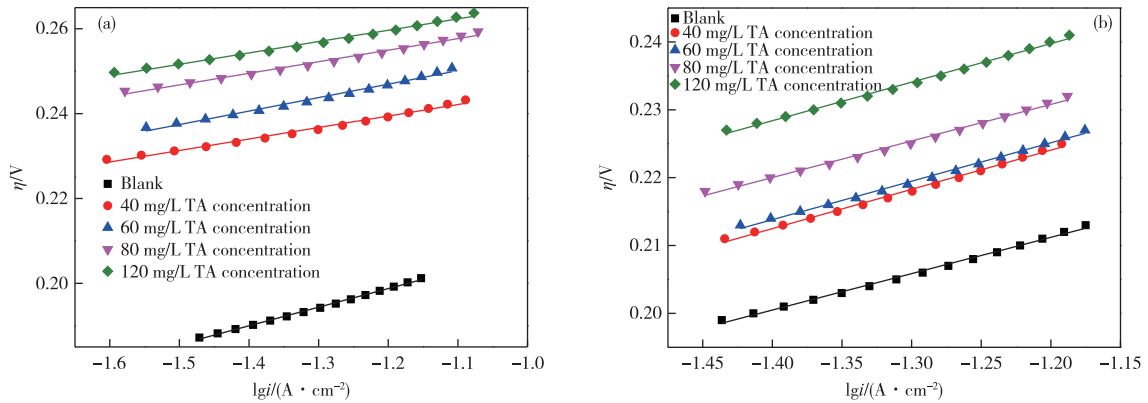


图 12 混凝去除单宁酸前后阴极析锌反应的拟合塔菲尔曲线

Fig. 12 Fitting Tafel curves of cathodic zinc precipitation reaction before and after tannic acid removal by coagulation

表 1 不同单宁酸浓度下锌电积的 η - $\lg i$ 曲线拟合结果Table 1 The η - $\lg i$ curves fitting results under different tannic acid concentrations in zinc electrowinning

TA concentration/(mg · L ⁻¹)	η - $\lg i$	i_0 /(A · cm ⁻²)	η /V
0	$\eta=0.27545+0.05354\lg i$	7.16×10^{-6}	0.205
40	$\eta=0.27193+0.02709\lg i$	9.16×10^{-11}	0.236
60	$\eta=0.28507+0.02715\lg i$	4.58×10^{-11}	0.249
80	$\eta=0.28769+0.02728\lg i$	2.84×10^{-11}	0.251
120	$\eta=0.29179+0.02677\lg i$	1.26×10^{-11}	0.256

表 2 PAC 混凝去除不同浓度单宁酸后锌电积 η - $\lg i$ 曲线拟合结果Table 2 The η - $\lg i$ curves fitting results of zinc electrowinning after PAC flocculation of different concentrations of tannic acid

TA concentration/(mg · L ⁻¹)	η - $\lg i$	i_0 /(A · cm ⁻²)	η /V
0	$\eta=0.27545+0.05354\lg i$	7.16×10^{-6}	0.205
40	$\eta=0.29338+0.05689\lg i$	6.96×10^{-6}	0.219
60	$\eta=0.29312+0.05666\lg i$	6.71×10^{-6}	0.219
80	$\eta=0.29538+0.05383\lg i$	3.25×10^{-6}	0.225
120	$\eta=0.30796+0.05254\lg i$	1.37×10^{-6}	0.231

根据电化学的相关理论,电极的极化和电化学反应的可逆性都可以通过电极的表观交换电流密度来评估。交换电流密度越大,电极反应越易于进行,其可逆性越大,表示电极体系不容易极化;反之,交换电流密度小的电极反应则表现出较小的可逆性,电极容易被极化。因此,通过交换电流密度的大小,可判断电极反应的可逆性或是否容易极化^[26]。由表 1 数据可以得到,未添加单宁酸时得到的交换电流密度为 7.16×10^{-6} A/cm², 500 A/m² 电流密度下锌的析出过电位为 0.205 V;当电解液中单宁酸的浓度增加到 120 mg/L 时,交换电流密度为 1.26×10^{-11} A/cm², 500 A/m² 电流密度下的析锌过电位值为 0.256 V,较未添加单宁酸交换电流密度降低了 10^5 个数量级,析锌过电位增加了 51 mV。关于单宁酸对锌电积阴极的影响,通常根据表面的化学和物理吸附以及电活性物质的相互作用来考虑,单宁酸分子的吸附使阴极表面活性位点阻塞,影响锌沉积和电子转移反应的动力学,单宁酸浓度越

高,抑制作用越强。表 2 为混凝去除单宁酸后的动力学数据,120 mg/L 单宁酸混凝去除后得到的交换电流密度为 1.37×10^{-6} A/cm²,较去除前增加了 10^5 个数量级,500 A/m² 电流密度下锌的析出过电位为 0.231 V,较去除前降低了 25 mV。单宁酸去除后交换电流密度增大,析锌过电位减小,说明电极更容易发生反应,利于锌的析出,同样也可以说明 PAC 混凝去除单宁酸效果明显,电解液中单宁酸浓度减小,对电极表面的吸附能力减弱,进而对锌电结晶过程的阻碍程度降低。

3 结论

1) 混凝剂的投加量、溶液 pH 值、溶液温度、混合搅拌时间、搅拌强度等因素都会影响混凝吸附的效果,其中 PAC 投加量和溶液 pH 值对去除效果影响显著。实验所得混凝的最佳条件为: PAC 投加量 100 mg/L、溶液 pH 值 4.5、溶液温度 35 ℃、搅拌时间 10 min 及搅拌强度为 100 r/min 时, PAC 的混凝效果最

佳,对单宁酸的去除率达94%,锌的保留率达93%。

2)PAC 混凝去除单宁酸是吸附电中和机理和架桥机理协同作用的结果,开始阶段,PAC 水解后产生大量带正电的铝离子吸附中和带负电位的单宁酸胶粒使其脱稳,然后架桥机制使小絮凝体形成大尺寸的絮凝体沉降,从而达到混凝去除单宁酸的效果。

3)单宁酸使锌电积过程的成核过电位增加,阴极极化程度增大,交换电流密度减小,不利于锌的析出,用 PAC 混凝吸附单宁酸后,成核过电位明显变小,阴极极化程度降低,锌的析出电位下降,更有利于锌的析出。

参考文献:

- [1] 刘玉芹,畅永峰.湿法炼锌二次物料综合利用绿色冶金工艺探讨[J].有色矿冶,2020,36(5):51-53.
LIU Yuqin, CHANG Yongfeng. Discussion on green metallurgical process for comprehensive utilization of secondary materials in hydro-zinc smelting[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2020, 36(5): 51-53.
- [2] 王万坤,王福春,张英哲,等.国内锗冶金的研究进展[J].广东化工,2017,44(22):88-89.
WANG Wankun, WANG Fuchun, ZHANG Yingzhe, et al. Advance in research on the mtallurgy of germanium in China[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(22): 88-89.
- [3] 周兆安.从湿法炼锌系统中富集回收锗的新工艺研究[D].长沙:中南大学,2012:37-40.
ZHOU Zhaoan. A novel technology of germanium enrichment and recovery from zinc hydrometallurgy process [D]. Changsha: Central South University, 2012: 37-40.
- [4] 马爱元,郑雪梅,李世伟,等.单宁酸对湿法炼锌的影响及脱除现状研究[J].矿产综合利用,2018(6):37-41.
MA Aiyuan, ZHENG Xuemei, LI Shiwei, et al. Study on the effect of tannic acid on zinc hydrometallurgy and current removal status[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2018(6): 37-41.
- [5] 林国.有机物对湿法炼锌净化和电积过程的影响及再生活性炭对其吸附研究[D].昆明:昆明理工大学,2019:72-75.
LIN Guo. The effect of organic matter on the purification and electrowinning process of hydro zinc smelting[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019: 72-75.
- [6] SOROUR N, ZHANG W, GHALI E, et al. A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation) [J]. Hydrometallurgy Amsterdam, 2017, 171: 320-332.
- [7] ZONG J, LI Y C, HU K. Simultaneously recovering high-purity chromium and removing organic pollutants from tannery effluent[J]. Journal of Chemistry, 2016, 125: 1-11.
- [8] 周超.复合型氧化絮凝剂深度处理制药废水的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018:37-40.
ZHOU Chao. Research on advanced treatment of pharmaceutical wastewater by compound oxidizing flocculant[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018: 37-40.
- [9] DAUD Z, AWANG H, LATIF A, et al. Suspended solid, color, COD and oil and grease removal from biodiesel wastewater by coagulation and flocculation processes[J]. Procedia-Social and Behavioral Sciences, 2015, 195(195): 2407-2411.
- [10] HOSNY R, FATHY M, RAMZI M, et al. Treatment of the oily produced water (OPW) using coagulant mixtures[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2016, 25(3): 391-396.
- [11] JIANG J Q. The role of coagulation in water treatment[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2015, 8: 36-44.
- [12] KATRIVESIS F K, KARELA A D, PAPADAKIS V G, et al. Revisiting of coagulation-flocculation processes in the production of potable water [J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 27: 193-204.
- [13] WONG S S, TENG T T, AHMAD A L, et al. Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide(PAM) in polymer induced flocculation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1/2/3): 378-388.
- [14] NAN J, HE W P, ZHANG Z J, et al. Fractal characteristics of particle size distribution in dynamic flocculation process[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2009(6): 511-517.
- [15] YUKSELEN M A, GREGORY J. The effect of rapid mixing on the break-up and re-formation of flocs[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010, 79(7): 782-788.
- [16] JARVIS P, JEFFERSON, GREGORY J, et al. A review of floc strength and breakage [J]. Water Research, 2005, 39(14): 3121-3137.
- [17] AHMADI S, SARDARI E, JAVADIAN H R, et al. Removal of oil from biodiesel wastewater by electrocoagulation method [J]. Korean Journal of

- Chemical Engineering, 2013, 30(3): 634-641.
- [18] LV T, ZHAO H T, QI D M, et al. Synthesis of a novel amphiphilic and cationic chitosan-based flocculant for efficient treatment of oily wastewater[J]. Advances in Polymer Technology, 2015, 34(3): 21502.
- [19] LIU K P, LI H M, WANG Y M, et al. Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 477: 35-41.
- [20] 李建芝. EDTA 滴定法直接测定锌精矿中锌量[J]. 世界有色金属, 2020(3): 155-156.
LI Jianzhi. Zinc content in zinc concentrate was directly determined by EDTA titration[J]. World Nonferrous Metal, 2020(3): 155-156.
- [21] 万丽. 锌浸出液中有机物的脱除研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 25-31.
WAN Li. Study on removal of organic impurities from zinc lixivium[D]. Changsha: Central South University, 2012: 25-31.
- [22] YANG Z H, HUANG J, ZENG G M, et al. Optimization of flocculation conditions for kaolin suspension using the composite flocculant of MBFGA1 and PAC by response surface methodology [J]. Bioresource Technology, 2009, 99(18): 4233-4239.
- [23] ZHANG S, LV T, QI D M, et al. Flocculation performance and mechanism of chitosan-based flocculants in the treatment of emulsified oily wastewater [J]. Journal of Dispersion Science & Technology, 2016, 38(7): 1049-1054.
- [24] ZHAO X F, LIU L X, WANG Y C, et al. Influences of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) residue on the flocculation behavior of oily wastewater produced from polymer flooding [J]. Separation & Purification Technology, 2008, 62(1): 199-204.
- [25] WU X L, LIU Z Q, LIU X. The effects of additives on the electrowinning of zinc from sulphate solutions with high fluoride concentration [J]. Hydrometallurgy, 2014, 141: 31-35.
- [26] ZHANG Q B, HUA Y X. Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(6): 1881-1887.