

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0495-04

电解锌的 SO_2 阳极反应动力学^①

苏 毅, 金作美, 代祖元
(四川大学 化工学院, 成都 610065)

[摘 要] 研究了湿法炼锌电解过程中, 用 SO_2 在阳极放电代替传统的水分解电而降低槽电压, 以达到节能的目的。使用铂作阳极, 在电解液中通入 SO_2 进行电解, 节能可达 40%。通过 SO_2 阳极极化曲线的测定, 考察了 SO_2 浓度、 H_2SO_4 浓度、温度和搅拌速度对阳极反应速率的影响。研究表明: 在铂阳极上 SO_2 阳极反应符合电化学控制, 遵从塔菲尔公式; SO_2 的反应级数为 3.3, 表观活化能为 31.8 kJ/mol, 硫酸的反应级数为零。

[关键词] 锌电解; SO_2 阳极反应; 动力学; 节能

[中图分类号] TF 813

[文献标识码] A

在湿法炼锌中电解锌所消耗的能量占全部炼锌过程能耗的 63%。电解的主要能源是电能, 从燃料转变为热能的效率是 80%, 而转变为电能仅为 30% 左右。在当前能源日趋紧张、能源价格不断上涨的情况下, 研究电解锌过程的节能具有重要意义。

电解锌过程的节能有多种方法, 如改变阳极材料, 加入添加剂及开发新的阳极液等^[1~4]。与其它方法相比, 在电解液中加入某种物质以改变阳极反应历程与阳极产物的方法, 具有成本低、节能幅度大等优点, 因而具有很大的吸引力。Robinson 等^[5~7]研究了在铜电极中通入 SO_2 的电解法, 该法由于改变了阳极反应, 使电耗降低一半。但在锌电解液中添加 SO_2 后的阳极氧化和阳极动力学研究尚未见报导。作者在文献[8]中已研究了锌电解液中加入 SO_2 后各种参数对能耗的影响, 本文重点报道锌电解液中 SO_2 阳极的反应动力学研究。

1 实验方法

采用配制的电解液进行实验, 电解液成分为 Zn 55 g/L, H_2SO_4 70 g/L。由于 SO_2 能与阴极析出的金属锌发生化学反应而生成单质硫, 从而降低电流效率和污染电解液, 因此在工艺实验中采用二室隔膜电解, 只允许 SO_2 存在于阳极室而不进入阴极室, 阴极采用纯锌板, 阳极为金属铂板。由 JW 型稳流电源供给直流电, 用 DT-890A 型数字式万用

表测定电压。进行 SO_2 阳极动力学实验时采用三室电解槽, 电解槽之间由饱和 KCl 盐桥连通, 外接恒电位仪。

SO_2 的测定以淀粉为指示剂, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定。锌的分析以二甲酚橙作指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定。

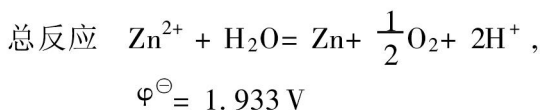
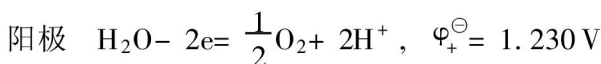
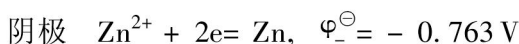
2 理论分析

在实际电解过程中, 锌电极的电能消耗可用下式^[9]计算:

$$W/(\text{kW} \cdot \text{h}) = \frac{1000 V}{q \eta} \quad (1)$$

式中 V —槽电压(V), η —电流效率(%), q —锌的电化当量, 1.219 3 g/(A·h)。

当电解液中无 SO_2 存在时, 电解锌时的电极反应为



理论上当电流效率为 100%, 无 SO_2 存在时由式(1)计算产 1 t 电解锌的理论电能消耗为 1 634 kW·h。

当电解液中加 SO_2 , 电解锌时电极反应为



① [收稿日期] 2000-06-19; [修订日期] 2000-09-20

[作者简介] 苏 毅(1965-), 男, 硕士。

阳极 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$,

$$\varphi_+^\ominus = 0.170 \text{ V}$$

总反应 $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$,

$$\varphi^\ominus = 0.933 \text{ V}$$

理论上当电流效率为 100% 时, 产 1 t 电解锌的电消耗降低为 765 kW·h。从以上计算可以看出, 在阳极上以 SO_2 放电代替水放电时, 生产 1 t 电解锌可降低能耗 869 kW·h, 即降低能耗 53%。

3 有关参数对 SO_2 存在下电解锌节能的影响

研究了电解液温度、电流密度、 SO_2 和 H_2SO_4 浓度的影响。发现槽电压及能耗随电解液温度的升高而明显降低, 当温度低于 10 °C 时阳极上开始有 O_2 析出, 因此温度最好保持在 20~50 °C。槽电压及能耗随电流密度的增大而升高, 因此电流密度应维持在适宜的范围内。槽电压及能耗皆随 SO_2 浓度的增加而降低, SO_2 质量浓度以 40 g/L 为宜。 H_2SO_4 质量浓度在 50~150 g/L 范围内对槽电压和能耗皆无明显影响。在实验的最佳条件下加入 SO_2 节能达 40%。

4 SO_2 阳极反应动力学

4.1 SO_2 阳极反应速率控制步骤的确定

在硫酸-硫酸锌电解液中, SO_2 在阳极上的电化学反应是一个多相氧化还原反应, 它包括以下几个步骤: 1) SO_3^{2-} 自溶液内部向电极表面扩散, 即液相传质过程; 2) SO_3^{2-} 在电极与溶液界面进行得失电子的化学反应; 3) 产物自电极表面向溶液内部扩散的过程。以上各步骤中最慢的步骤可能成为整个阳极反应的速率控制步骤。

为确定速率控制步骤, 在 Zn 55 g/L, H_2SO_4 70 g/L, SO_2 40 g/L, 温度 15 °C, 扫描速度 50 mV/min 的条件下研究了不同搅拌速度对阳极极化曲线的影响。从图 1 可以看出改变电解液的搅拌速度对 SO_2 阳极反应速率没有影响, 这说明反应物或产物在溶液中的扩散过程不影响阳极反应速率。用塔菲尔公式对阳极极化数据进行处理, 结果如图 2 所示, 在 0.30~0.55 V 之间经线性回归求得塔菲尔斜率 $b = 0.11$ 。在此电位范围内可以认为 SO_2 阳极过程符合电化学控制步骤。

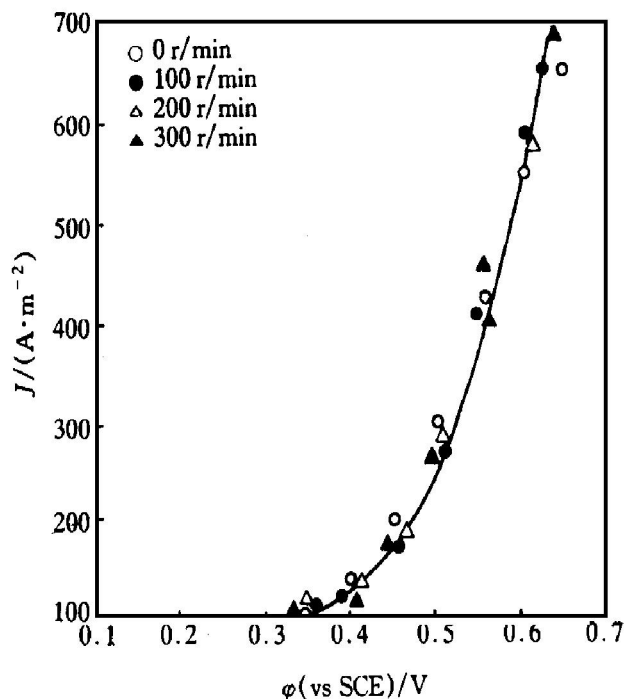


图 1 不同搅拌速度下的阳极极化曲线

Fig. 1 Anodic polarization curve with different stirring speeds

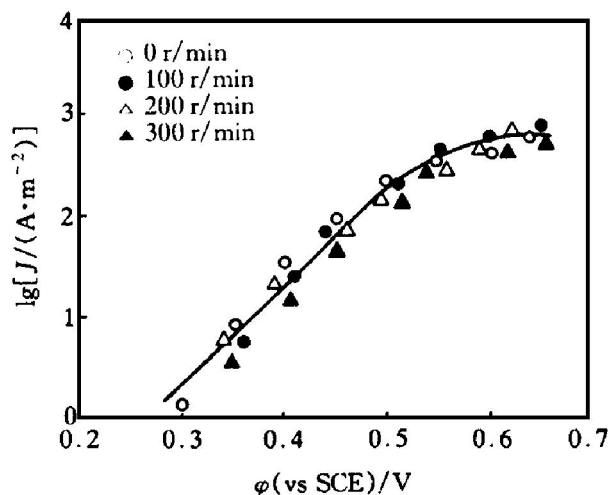


图 2 不同搅拌速度下的 φ -lgJ 图

Fig. 2 φ -lgJ plot with different stirring speeds

4.2 SO_2 浓度对 SO_2 阳极反应速率的影响

在 Zn 55 g/L, H_2SO_4 70 g/L, 温度 15 °C 的条件下考察了 SO_2 浓度对 SO_2 阳极反应速率的影响。用塔菲尔公式对实验数据进行处理, 结果见图 3。可以看出, 阳极反应速率随 SO_2 浓度的提高而迅速增大, 且在 0.3~0.7 V 范围内得到了很好的线性关系。其它条件不变时, 电流密度 J 是 SO_2 浓度的函数, 用 $J = K[\text{SO}_2]^m$ 表示, 以 $\lg[\text{SO}_2]$ 对 $\lg J$ 作图可得一直线, 其斜率 $m = 3.3$ 即为 SO_2 的反应级数 (图 4)。

4.3 温度对 SO_2 阳极反应速率的影响

温度对 SO_2 阳极反应速率有较大的影响 (见图 5)。随着温度的升高, 反映阳极反应速率的电流密

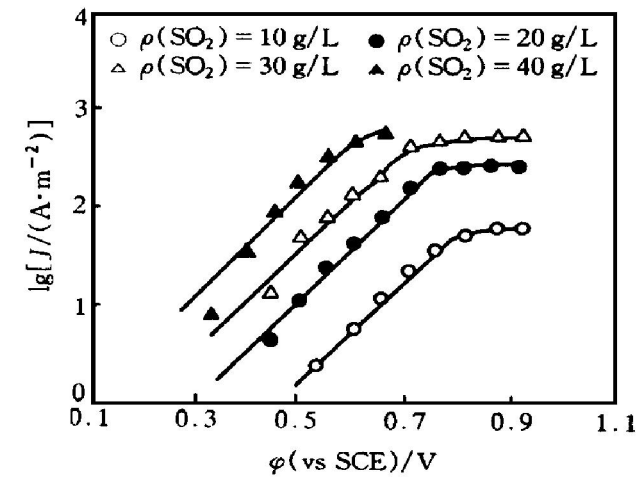


图 3 不同 SO₂ 浓度时的 φ -lgJ 图

Fig. 3 φ -lgJ plots with different SO₂ concentration

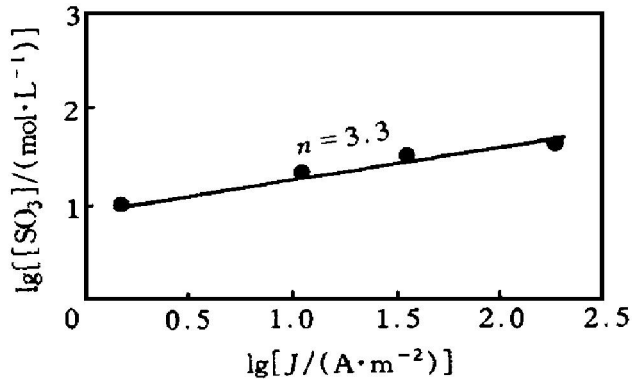


图 4 SO₂ 的反应级数

Fig. 4 Reaction order of anodic reaction with respect to SO₂

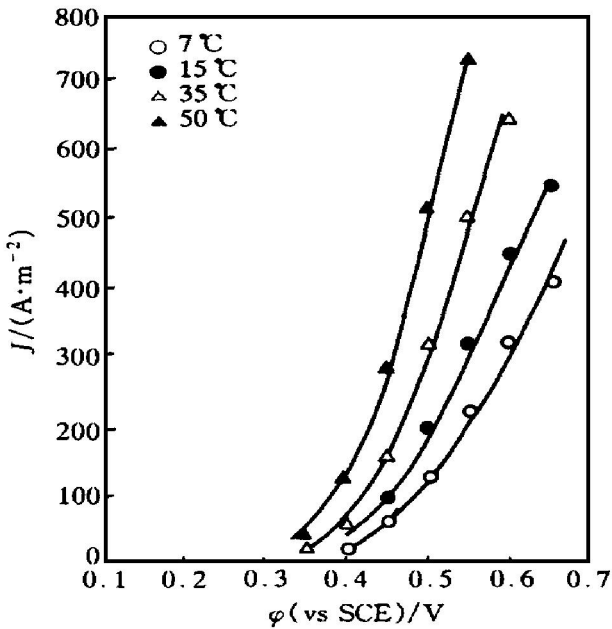


图 5 温度对 SO₂ 阳极反应速率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on SO₂ anodic reaction rate

度也随之增大。用塔菲尔公式处理实验结果, 在电位小于 0.5 V 时, 可得到很好的直线关系。在一定过电位下, 电流密度与温度、表观活化能之间的关系可用下式表示^[10]:

$$\lg J = B - \frac{E}{2.303 RT} \tag{2}$$

用 lgJ 对 1/T 作图, 经线性回归可求得表观活化能为 31.80 kJ/mol (图 6)。

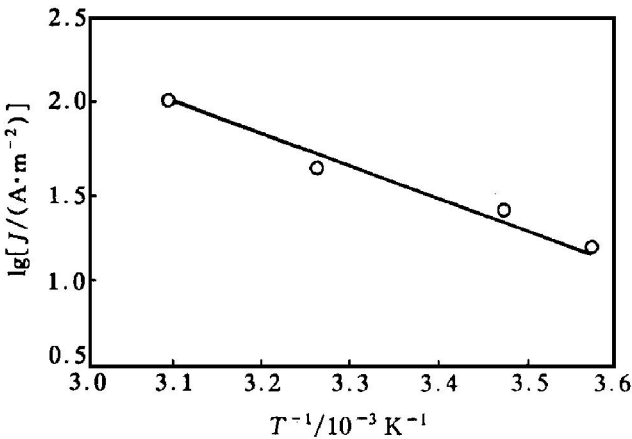


图 6 lgJ 与 1/T 关系

Fig. 6 Relationship between lgJ and 1/T

4.4 H₂SO₄ 浓度对 SO₂ 阳极反应速率的影响

选择硫酸质量浓度 40 g/L, 70 g/L, 100 g/L, 130 g/L 进行试验, 结果表明在所研究的 H₂SO₄ 浓度范围内, 其浓度变化对 SO₂ 阳极反应速率基本上没有影响(见图 7), 故 H₂SO₄ 的反应级数为零。

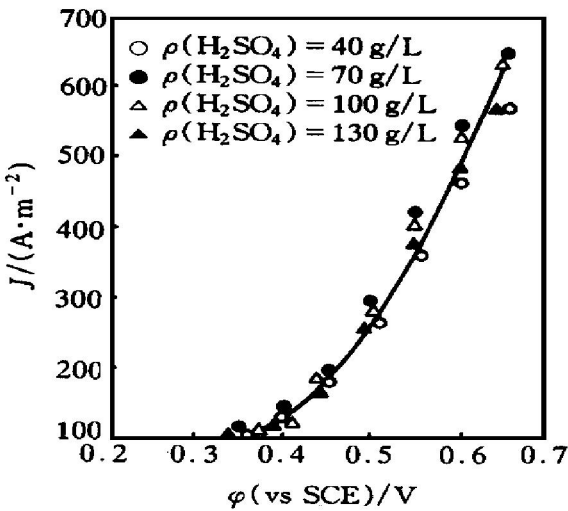


图 7 H₂SO₄ 浓度对 SO₂ 阳极反应速率的影响

Fig. 7 Effect of H₂SO₄ concentration on SO₂ anodic reaction rate

4.5 SO₂ 阳极反应动力学的确定

根据实验条件下各参数对 SO₂ 阳极反应速率的影响, SO₂ 阳极反应速率方程可用下列动力学方程描述:

$$i = nFK_0[\text{SO}_2]^m[\text{H}_2\text{SO}_4]^p \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

式中 n —得失电子数, F —法拉第常数, E —表观活化能, m — SO_2 的反应级数, p — H_2SO_4 反应级数, K_0 —表观反应速率常数。

根据实验已得出阳极反应活化能 $E = 31.80$ kJ/mol, 反应级数 $m = 3.3$, $p = 0$ 及计算得出的 $K_0 = 1.143 \times 10^{-3}$, SO_2 阳极反应的动力学方程可表示为

$$i = 1.143 \times 10^{-3} nF[\text{SO}_2]^{3.3} \cdot \exp\left(-\frac{3180}{RT}\right) \quad (4)$$

[REFERENCES]

- [1] LI Nan-jun, WANG Yin-jie, LIANG Ying-jiao, et al. A new energy-saving sintered Ti substrate anode for Zn electrowinning [A]. ICHM' 98 [C]. Beijing: International Academic Publishers Ltd, 1998. 591– 592.
- [2] Ropenack A V. Future changes in the physico-chemistry of zinc electrowinning [A]. Lead-Zinc' 90 [C]. Texas: TMS, 1990. 641– 652.
- [3] Buttinelli D, Giavarini C. Saving energy in zinc electrowinning by using organic additives [A]. Proceedings of International Symposium on Extractive Metallurgy of

Zinc [C]. Tokyo: MMIJ, 1985. 313– 318.

- [4] LIU Ye-xiang(刘业翔). 用于 Ni 和 Zn 电极的节能性稳定阳极 DSA [J]. Nonferrous Metals (有色金属), 1985, 39(3): 53– 57.
- [5] Robinson D J. SO_2 electrowinning in copper hydrometallurgy for energy conservation [J]. J Metals, 1984, 45 (1): 25– 30.
- [6] JIN Zuo-mei, SU Yi, ZHOU Hu-nan, et al. Energy saving in zinc electrowinning by using SO_2 anodic reaction [A]. ICHM' 98 [C]. Beijing: International Academic Publishers Ltd, 1998. 574– 577.
- [7] Audry C, Voinov M. Inhibitions of the SO_2 electrochemical oxidation reactions on platinum in sulfuric acid solution [J]. Electrochemical Acta, 1980, 25(2): 299– 301.
- [8] Appleby A J, Pichon B. The mechanism of the electrochemical oxidation of sulfur dioxide in sulfuric acid solutions [J]. J Electroanal Chem, 1983, 95(3): 59– 71.
- [9] Group of Heavy Nonferrous Metals, Northeast College of Technology (东北工学院有色重金属冶炼教研室). Zinc Metallurgy (锌冶金) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press (冶金工业出版社), 1978. 424.
- [10] Antropv L I. Theoretical Electrochemistry (理论电化学) [M]. WU Zhong-da(吴仲达), ZHU Yao-bin(朱耀斌), WU Wan-wei(吴万伟) transl. Beijing: Higher Education Press (高等教育出版社), 1982. 405.

SO_2 anodic reaction kinetics in zinc electrowinning

SU Yi, JIN Zuo-mei, DAI Zhi-yuan

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China)

[Abstract] The anodic oxidation of sulfur dioxide instead of water in zinc hydrometallurgy was studied for energy saving. The experimental results show that under experimental conditions energy consumption can be reduced by 40%. The effects of SO_2 concentration, H_2SO_4 concentration, temperature and stirring speed on anodic reaction rate were investigated using potentiostatic polarization measurement. The results indicate that the SO_2 anodic reaction process is electrochemically controlled and obeys Tafel equation. The apparent activation energy for SO_2 anodic reaction is 31.8 kJ/mol, and the orders of anodic reaction are 3.30 and zero with respect to SO_2 and H_2SO_4 respectively.

[Key words] zinc electrowinning; SO_2 anodic reaction; kinetics; energy saving

(编辑 吴家泉)