

电解液质量对锌电积过程的影响及其在线控制^①

李仕雄 刘爱心

(中南工业大学冶金系, 长沙 410083)

摘 要 阐述了湿法炼锌过程中, 由于电解液中杂质的波动对锌电积过程主要技术经济指标产生的严重影响, 分析了金属杂质、骨胶浓度与阴极过电位和电流效率的关系, 提出了利用阴极过电位对锌电积最佳添加剂浓度及新液质量的控制方法。根据电极过程动力学原理, 发明了电解液质量在线监控的方法和装置, 以实现自动控制添加剂的加入。实际应用结果表明, 这种在线控制方法与传统的经验控制法相比, 可使每吨析出锌电耗减少 50.96~101.92 kWh, 电流效率提高 2 个百分点, 锌电积车间酸雾浓度降低 30%~50%, 提高特高品级电锌产量, 大大降低剥锌劳动强度。

关键词 锌电积 添加剂 自动控制

中图法分类号 TF1 TP205

在锌的湿法冶金中, 由于杂质浓度波动大, 有时杂质锑、砷、锑、钴、镍和铜会与锌产生共沉积。这些共沉积下来的正电性杂质降低了氢的超电压, 使阴极锌返溶; 所以, 随着电积的进行, 沉积物会变得越来越疏松多孔, 电流效率降低, 锌的电能消耗增加, 使剥锌产生困难, 锌产量减少^[1]。

为了减少金属杂质的危害, 生产上通常采取两方面的措施:

第一, 对大量杂质进行半连续性的分析, 以及整个电解过程中电解液的酸度、温度、清澈度的监控。但是常规杂质分析技术通常具有速度慢、繁琐、费用大等缺点, 而且还可能有失误发生。如国内某厂 1993 年一季度因为上清液锑超标, 使该厂析出锌日产量从 360 t 下降到 1.6 t^[2]。此外, 由于杂质之间会发生协同影响, 常规分析更是束手无策。所以, 常规的分析已不能适应生产的发展。

第二, 将胶态化合物(比如动物胶)作为添加剂加到电解液中, 以减少杂质在锌上的析出。但添加量的多少现在仍靠目测或经验判断, 使得波动大, 不好控制^[3]。

电解液中金属杂质和添加剂的浓度直接影响电锌的质量与产量。它们的协同作用对阴极的电极电位或阴极活性过电位产生影响, 因此有必要研究锌电积过程中金属杂质和添加剂浓度与阴极活性过电位和电流效率等电化学参数之间的关系。

1 锌电积过程中电化学参数之间的关系

1.1 金属杂质浓度与阴极过电位和电流效率的关系

电解中氢在镉和铅上的还原过电位大, 故镉和铅对阴极过电位和电流效率没什么影响; 而氢在钴、镍、锑和锑上的过电位小, 这些有害杂质的存在会促使氢放电, 并使阴极电位正移, 阴极过电位减小^[4]。

表 1 是某厂电解液杂质含量和主要技术经济指标的关系。由表 1 可知, 1 号电解液杂质含量最低, 各项技术指标最好。随着电解液中 Sb, Co, Ge 等杂质浓度的增加, 电解液的阴极过电位降低, 电流效率减小。有害杂质浓度愈

① 收稿日期: 1998-01-04; 修回日期: 1998-03-10 李仕雄, 男, 45 岁, 副教授

高, 阴极过电位降低愈多, 对锌电积烧板, 阴极电流效率的影响就愈严重^[5]。

杂质锑会使锌电积电流效率降低, 使锌电积烧板加剧。所以, 当电解液中含锑较高时, 不仅不宜加吐酒石, 还应设法减少锑的含量。但如果体系含锑不高, 而过电位过高使剥锌困难时, 锑就可作为改变过电位的辅助添加剂, 使过电位处于最佳状态, 使锌电积的电流效率达到最佳值, 并改善剥锌操作。试验结果如表 2 所示。

1.2 骨胶与阴极过电位和电流效率的关系

由表 1 可知, 随着骨胶浓度的增加, 阴极过电位增加, 这表明骨胶能使锌电积反应电化学极化增加, 以保证得到致密电锌。

表 1 中 10, 11 号电解液的成分一样, 但 10 号电解液中加入的骨胶偏低, 导致 10 号槽的电流效率较 11 号槽要低 1.72 个百分点。所以, 当骨胶量控制适当时, 电流效率较高; 当骨胶量不足时, 将使电流效率降低, 其间电流效率波动可达 1~ 2 个百分点。

电解液中杂质总浓度愈多, 阴极过电位降低愈多, 这时应增加骨胶浓度, 以保证得到最

大电流效率; 而当阴极过电位过高时, 则应减少添胶速率。试验结果如表 2 所示。

1.3 用阴极过电位控制最佳添加剂浓度

锌电解液的阴极过电位和锌沉积电流效率的关系如图 1 所示。由图 1 可见, 当阴极过电位为 110~ 120 mV 时, 电流效率达到最大; 当阴极过电位低于 110 mV 时, 这时应增加骨胶添加速率和减少锑添加物, 否则电流效率会降低, 烧板将会增加; 若阴极过电位大于 120 mV, 这时应当减少骨胶的添加速率并增加锑的添加量。阴极过电位的变化主要通过骨胶的添加速率来控制, 而锑的添加速率对过电位的变化仅起辅助作用。当系统有足够多的锑时, 就不必要再向系统加锑。

因此, 在生产实践中可以根据现场在线检测阴极过电位值来及时调整骨胶的添加速率, 只要使电解液的过电位维持在 110~ 120 mV 之间, 便可使锌电积操作稳定, 使电流效率达到最佳。

1.4 用阴极过电位来控制新液质量

电解的成功操作在很大程度上取决于电解液的纯度。在生产实践中, 由于精矿成分的波

表 1 电解液杂质和骨胶含量与主要技术经济指标的关系
Table 1 Relationship between concentration of impurities and glue in electrolyte and technical parameters

No.	Concentration/(g·L ⁻¹)							Main technoeconomic index			
	Glue	Ni	As	Sb	Co	Ge	Cu	Cathodic overpotential / mV	Current efficiency / %	Cell potential / V	DC energy consumption / (kWh·t ⁻¹)
1	-	0.5	0.06	0.08	0.13	0.01	0.1	-	91.68	3.175	2857.96
2	-	0.5	0.06	0.08	0.54	0.01	0.1	-	89.63	3.182	2983.37
3	-	0.5	0.06	0.08	0.65	0.01	0.1	-	86.06	3.24	3086.92
4	-	0.5	0.06	0.1	0.46	0.01	0.1	-	87.49	3.179	2998.7
5	-	1.03	0.24	0.63	0.21	0.02	-	-	44.4	3.501	6495.6
6	-	1	0.3	0.41	0.2	0.025	-	-	36.38	3.24	9203.9
7	20~ 30	0.5	-	0.06	0.13	0.01	0.1	116.6	91.68	-	-
8	20~ 30	0.5	-	0.06	0.54	0.01	0.1	100.6	89.63	-	-
9	20~ 30	0.5	-	0.08	0.65	0.01	0.1	70.9	86.06	-	-
10	10~ 20	0.5	-	0.1	0.46	0.01	0.1	72	87.49	-	-
11	20~ 30	0.5	-	0.1	0.46	0.01	0.1	100	89.21	-	-
12	0	-	-	0	0	0	-	80	-	-	-
13	0	-	-	0.08	0	0	-	50	-	-	-
14	10	-	-	0.08	0	0	-	78	-	-	-

表 2 骨胶和锑浓度与阴极过电位的关系

Table 2 Concentration of glue and antimony vs cathodic overpotential(φ)

φ/mV	$\Delta\rho_{\text{g}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^*$	φ/mV	$\Delta\rho_{\text{Sb}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{**}$
75	+ 13	95	- 0.03
80	+ 11	100	- 0.02
85	+ 9	105	- 0.01
90	+ 7	110	0
95	+ 5	120	0
100	+ 3	125	+ 0.01
105	+ 1	130	+ 0.02
110	0	135	+ 0.03
120	0		
125	- 1		
130	- 3		
135	- 5		
140	- 7		

* : $\Delta\rho_{\text{g}}$ —The variation of glue concentration for the optimum current efficiency
* * : $\Delta\rho_{\text{Sb}}$ —The variation of antimony concentration for the optimum current efficiency

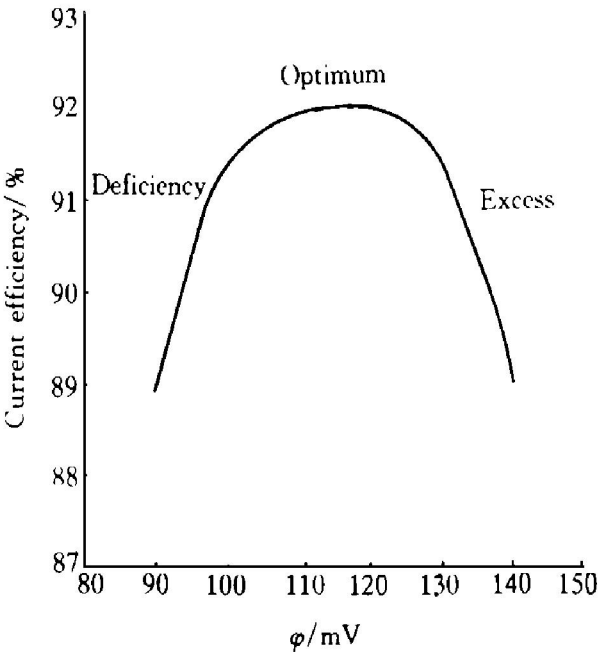


图 1 阴极过电位、电流效率和添加剂浓度之间的关系

Fig. 1 Relationship between cathodic overpotential, current efficiency and additive concentrations

动，常使中浸液成分发生变化。虽然添加骨胶可以减轻电解液中杂质对锌电积的有害作用，但是它们不能完全消除杂质的影响。所以，怎

样保持高的锌电解液纯度，就成为湿法炼锌的关键问题之一。

由表 3 可知，中浸液的过电位随杂质浓度增加而减少，当溶液的纯度完全达到新液的要求时，中浸液的过电位达到 90mV，随着杂质 Sb、Ge 的进一步净化，过电位进一步提高，所以，中浸液过电位的大小，可作为溶液净化是否合格的标度。

表 3 中浸液杂质与阴极过电位的关系

Table 3 Relationship between impurities of neutral leach solution and cathodic overpotentials (φ)

No.	Concentration of impurities/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)						φ/mV
	Sb	Ge	Co	Cd	Ni	Cu	
1	0.75	-	1.6	200	1.8	3.5	34
2	0.09	-	0.3	21	0.9	4.1	48
3	0.04	-	0.3	12	0.5	3.4	64
4	0.07	-	0.2	2.2	< 0.1	0.5	70
5	0.07	0.02	0.13	-	0.2	0.1	91.35
6	0.05	0.00	0.17	-	0.2	0.1	93

2 阴极过电位在线检测与控制的实际应用

根据阴极过电位的大小可以反映锌电解液中有害杂质含量的多少，同时也可以用来确定在某种杂质浓度下使锌电积析出状态最好和电流效率最高的添加剂浓度，我们发明了阴极过电位在线检测与控制的方法和装置^[6, 7]。

该专利技术的主要过程是，以每分钟 50~60mL 的速度使检测液连续流入阴极过电位在线检测仪内，进行阴极过电位的检测；接着将检测的阴极过电位值送往智能仪表，与最佳阴性过电位相比较，根据比较的差值自动控制添加剂的加入量。

结合湿法炼锌生产工艺，将该专利技术用于生产实际。取少许从浸出分厂来的中浸上清液测定阴极过电位，根据阴极过电位值来确定净化试剂的加入量以使溶液达到深度净化。经净化后的新液再测定阴极过电位以确定新液是

否合格,并由新液和废液的过电位值确定为达到最大电流效率而应加添添加剂的速率。

因此,利用过电位来监控新液的质量,既可达到最佳的净化效果,又可使进入电解槽的混合液的平均质量得以改善。同时由于电解液质量的提高,允许较大幅度的延长电解周期,这将显著减少锌电积过程的阴极处理次数并进一步降低每吨锌产品的成本。电解周期延长,锌片变厚,为机械化剥锌创造了条件,大大减轻剥锌劳动强度。使析出锌光滑,延展性好,特高品级电锌产率得以提高。该专利技术将添加剂的控制由电沉积后的滞后控制变为电沉积前的超前控制,使添加剂控制在最佳值;除达到节能、增产、高质量的目的外,较凭经验加入添加剂效果好,加入量少,因而,降低了添加剂成本。该专利技术,提高了电流效率,使氢气析出减少,可降低酸雾浓度 30%~50%,有效地改善了工作环境。

实际应用表明,该专利与加拿大的 CEQM (Continuous Electrolyte Quality Monitor) 技术^[8]相比,具有构思新颖,设计合理,数据精确,价格适宜,方法简便,工业实用性强的特

点。

REFERENCES

- 1 Graham L and Neil M. Aust IMM Bull Proc, 1988, 293(1): 67-70.
- 2 He Yibai(何贻柏) and Tang Jianxian(谭见贤). Science & Technology of Zhuzhou Smelters(株冶科技), 1994, 22(1): 14-19.
- 3 Mackinnon D J. J Appl Electrochem, 1990, 20(6): 955-963.
- 4 Oniciu L. J Appl Electrochem, 1991, 21(7): 565-574.
- 5 Kerby R C and Jackson H E. Metallurgical Transactions, 1997, 8B(4): 613.
- 6 Li Shixiong(李仕雄) and Liu Aixin(刘爱心). CN 96118493.0, 1996.
- 7 Li Shixiong(李仕雄) and Liu Aixin(刘爱心). J Central South University of Technology(中南工业大学学报), 1997, 28(4): 351-354.
- 8 Kerby R C and Jankola W A. In: Claesseens P L, Harris G B, eds. Proceeding of the International Symposium on Electrometallurgical Plant Practice. Canada: Pergamon Press, 1990, 320-323.

EFFECT OF ELECTROLYTE QUALITY ON ZINC ELECTRODEPOSITION AND ON-LINE CONTROL

Li Shixiong and Liu Aixin

*Department of Nonferrous Metallurgy, Central South University of Technology,
Changsha 410083, P. R. China*

ABSTRACT In the hydrometallurgical process of zinc, the fluctuation of impurities concentration in the electrolyte has a serious influence on technical parameters. The dependence of cathodic overpotential and current efficiency on metal impurities and glue was studied. Accordingly, a method to control the impurity concentration and glue addition by measuring cathodic overpotential was invented. With this technique the additives can be automatically added and the electrolyte quality be kept under on-line control. The result of its application showed that, compared with the conventional operation, the energy consumption decreased by 50.96~101.92 kWh, current efficiency increased by 2%, and the concentration of acid smog reduced by 30%~50%. At the same time, the quality of electrolytic zinc was improved and zinc could be stripped readily.

Key words zinc electrodeposition additive automatic control

(编辑 袁赛前)