

DIANJIEMENG JIENENG JIANPAI LILUN YU GONGCHENG YINGYONG

# 电解锰节能减排理论与工程应用

■ 陶长元 刘作华 范兴 / 著



重庆大学出版社

DIANJIEMENG JIENENG JIANPAI LILUN YU GONGCHENG YINGYONG

# 电解锰节能减排理论与工程应用

■ 陶长元 刘作华 范兴 / 著



中南大学出版社

## 内容提要

本书是一本关于电解锰节能减排理论与实践方面的专著。全书从锰产业的现状出发,分析了矿资源利用技术现状;着重以电解锰为例,从锰矿浸出、溶液除杂净化、电解、三废利用及处理、新装备开发等介绍了节能减排及过程强化新理论、新工艺、新技术;从非平衡态热力学及非线性动力学的角度阐释了电解锰能耗与内在非线性机制之间的关系,进而提出了新的节能降耗理论和思路;同时全书结合工程实践应用,深入浅出地介绍了减排新工艺、新技术。

### 图书在版编目(CIP)数据

电解锰节能减排理论与工程应用 / 陶长元, 刘作华, 范兴著. -- 重庆: 重庆大学出版社, 2018.11

ISBN 978-7-5624-9993-0

I. ①电… II. ①陶… ②刘… ③范… III. ①电解锰—节能减排—研究 IV. ①TF792

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 033498 号

## 电解锰节能减排理论与工程应用

陶长元 刘作华 范兴 著

策划编辑:曾令维

责任编辑:陈力 涂昀 版式设计:曾令维

责任校对:万清菊 责任印制:张策

\*

重庆大学出版社出版发行

出版人:易树平

社址:重庆市沙坪坝区大学城西路 21 号

邮编:401331

电话:(023)88617190 88617185(中小学)

传真:(023)88617186 88617166

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:[fxk@cqup.com.cn](mailto:fxk@cqup.com.cn) (营销中心)

全国新华书店经销

重庆升光电力印务有限公司印刷

\*

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:7 字数:177千

2018年11月第1版 2018年11月第1次印刷

ISBN 978-7-5624-9993-0 定价:48.00元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有,请勿擅自翻印和用本书

制作各类出版物及配套用书,违者必究

# 前言

“中国制造 2025”提出“创新驱动、质量为先、绿色发展”的基本方针,为我国制造业提出了新的发展要求。锰是国家战略性资源,素有“无锰不成钢”之说,90%左右的锰资源用于钢铁工业。我国是电解锰生产、消费和出口大国。2016年,我国电解锰产量达115万t,占国际电解锰产量的98.5%以上。但我国电解锰产业面临资源利用率低、能耗高、污染重等突出问题,节能减排任重道远。为此,开展电解锰节能减排理论与工程应用,对锰产业的可持续发展具有重要意义。

研究发现,经典热力学理论难以解释电解锰在电解过程中的复杂现象。电解锰过程中产生的“三废”主要采用末端治理方法,其经济代价高,处理效率低。为此,本书从非平衡态热力学及非线性动力学认识电解锰过程,提出混沌混合强化锰矿浸出与除杂机制,建立电解锰过程强化新理论,从源头上实现了“三废”减排,降低电解过程的直流电耗。

《电解锰节能减排理论与工程应用》一书,在国内属首次基于化工过程强化理论和非线性动力学原理,以非线性电化学及流场动力学指导电解锰节能减排工程应用,通过多场耦合强化电解锰过程达到节能减排的效果,结合污染物减量化、无害化和资源化,旨在电解锰过程中实现理论—工艺—装备创新。

本书在习近平新时代中国特色社会主义思想指导下,落实“新工科”建设新要求,由重庆大学陶长元教授、刘作华教授、范兴教授著。全书共分为5章,第1章电解锰产业发展现状,分析了我国电解锰产业资源、利用及电解技术现状,介绍了电解锰产品的性质用途及生产现状;第2章电解锰过程非线性现象及机理,深入研究了电解锰阴阳极电反应过程中存在的非线性现象,并从理论上讨论了相关动力学机制,为电解过程的节能提供了新的理论基础;第3章多场耦合强化电解节能,介绍了设计的新型流体混合强化锰矿浸出装置,新型电解阳极材料开发、新型脉冲电解制备电解锰新方法及新型电解槽设计等新技术;第4章电解锰过程“三废”处理,介绍了电解锰废水处理方法,提出了电极锰阳极泥处理与资源化,以及电解锰渣无害化与资源化利用;第5章低浓度含锰废水资源化利用,介绍了低浓度含锰废水中锰的回收,以及阳极液循环利用方法。参加本著作资料整理的还有张兴然博士、舒建成博士、彭浩博士、谷

德银博士等,在此一并表示感谢。

本书由国家科技支撑计划项目(No. 2015BAB17B00)、国家自然科学基金项目(Nos. 21576033、51404043、51274261、21636004)、广西壮族自治区科技重大专项、重庆市 121 科技支撑示范工程——重庆电解锰产业可持续发展科技支撑示范工程、重庆市 121 科技支撑示范工程——中国西部绿色锰钡技术攻关与应用示范、重庆市基础科学与前沿技术研究重点项目(CSTC2015jcyjBX0074)资助,在此一并表示感谢。

限于作者知识范围和学术水平,书中疏漏和不妥之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

作者

2018年6月

# 目 录

第1章 电解锰产业发展现状 .....	1
1.1 我国电解金属生产概况 .....	1
1.2 电解锰工艺流程 .....	1
1.3 锰矿的浸出 .....	2
1.3.1 锰矿粉碎 .....	2
1.3.2 锰矿浸出 .....	2
1.3.3 其他锰矿的浸出 .....	5
1.4 浸出液除杂净化 .....	5
1.4.1 浸出液净化除铝 .....	6
1.4.2 浸出液净化除铁 .....	6
1.4.3 浸出液净化除重金属 .....	6
1.4.4 浸出液脱氯 .....	6
1.4.5 浸出液除磷 .....	9
1.5 硫酸锰直流电解 .....	13
1.5.1 直流电耗的构成 .....	13
1.5.2 直流电解电流效率影响因素及原因分析 .....	13
1.6 电解锰渣处理现状 .....	17
1.6.1 电解锰渣“三化”处理 .....	17
1.6.2 电解锰渣堆存现状 .....	17
1.6.3 电解锰渣的危害 .....	18
参考文献 .....	20
第2章 电解锰过程非线性现象及机理 .....	25
2.1 电解锰过程中的电化学振荡现象 .....	25
2.1.1 电解锰阳极电化学振荡现象 .....	26
2.1.2 电解锰阳极电化学振荡成因 .....	28
2.1.3 阳极电化学振荡与电解锰节能减排的关系 .....	30
2.2 电解锰阴极分形生长 .....	31
2.2.1 电解锰阴极分形生长现象 .....	32
2.2.2 电解锰阴极分形生长机制 .....	33
2.2.3 电解锰阴极分形生长与电解锰节能减排的关系 .....	35
参考文献 .....	35
第3章 多场耦合强化电解节能 .....	37
3.1 流体混合强化与锰矿浸出 .....	37

3.1.1	新型高效搅拌浸出槽体设计 .....	37
3.1.2	刚柔组合搅拌桨强化锰矿高效浸出 .....	38
3.2	新型阳极电极开发 .....	41
3.2.1	多孔阳极电解 .....	41
3.2.2	稀土合金阳极电解 .....	42
3.3	新型阳极电解过程非线性机制分析 .....	44
3.3.1	电化学振荡 .....	44
3.3.2	电势振荡对功率耗散的影响 .....	50
3.4	多孔阴极电解 .....	51
3.5	脉冲电源电解 .....	51
3.5.1	脉冲电沉积锰的阴极电位 .....	52
3.5.2	脉冲参数对电沉积锰电流效率和产品中硒含量的影响 .....	53
3.5.3	脉冲电沉积锰的微观形貌 .....	55
3.5.4	现场放大试验 .....	58
3.6	新型节能电解槽设计 .....	60
3.6.1	电极间距 .....	61
3.6.2	阴、阳极室空间 .....	61
	参考文献 .....	61
<b>第4章 电解锰过程“三废”处理 .....</b>		<b>70</b>
4.1	电解锰生产工艺过程的废水污染 .....	70
4.1.1	电解锰过程废水的来源 .....	70
4.1.2	电解锰企业现有废水处理技术 .....	71
4.1.3	氨氮废水处理技术 .....	72
4.1.4	电锰渣中氨氮分析及处理现状 .....	76
4.2	电解锰渣无害化处理与资源化利用 .....	78
4.2.1	电解锰渣无害化处理 .....	78
4.2.2	电解锰渣资源化利用 .....	80
4.2.3	电解锰渣及渗滤液中锰与氨氮控制方法研究 .....	83
4.3	电解锰阳极泥处理与资源化 .....	86
4.3.1	电解锰阳极泥性质 .....	86
4.3.2	阳极泥资源化利用现状 .....	88
4.3.3	阳极泥资源化利用 .....	90
	参考文献 .....	93
<b>第5章 低浓度含锰废水资源化利用 .....</b>		<b>99</b>
5.1	低浓度含锰废水中锰的回收 .....	99
5.2	阳极液循环利用 .....	104
	参考文献 .....	105

# 第 1 章

## 电解锰产业发展现状

### 1.1 我国电解金属生产概况

我国是亚洲最大的锰矿与锰产品生产基地,目前探明的锰矿资源 7.1 亿 t,分布于全国 21 个省、市、自治区,90% 以上集中在西部地区,其中广西和湖南的锰矿分别占全国的 38%、18%,其次是贵州、云南、重庆、湖北和陕西。由于部分矿山在开采中存在着乱挖滥采、采富弃贫现象,且资源回收率很低(50%左右),锰矿石市场主流品位从 2006 年的 20% 下降至目前的 13%,一些企业开始采用 8%~9% 的矿石进行生产。

虽然我国电解锰起步较晚,1956 年开始工业化生产,经过半个世纪发展,2016 年我国电解锰产量达 115 万 t,占全球总产量的 98.5% 以上,已成为世界上最大的电解锰生产、出口和消费国。然而,电解锰生产属资源消耗大、能耗高、污染重的产业,日本、美国等发达国家从节能减排和环境保护的角度出发,分别于 20 世纪 90 年代和 2001 年第二季度已全面停止了电解锰的生产。根据我国目前改革和发展的实际国情,非但不能效仿发达国家的关停模式,而且还应该借此机会大力发展壮大电解锰工业,以满足国际国内市场需求,促进我国经济健康可持续发展。虽经不断的技术进步与革新,我国电解锰生产技术已处于世界先进水平,但循环经济、节能减排、环境保护等的任务仍然十分艰巨。因此,我国虽是电解锰生产大国,但还不是电解锰生产强国。

### 1.2 电解锰工艺流程

目前,世界上金属锰的生产方式以电解法为主,该法可获得高纯金属锰( $Mn > 99.7 \text{ wt}\%$ ),同时,该方法可以使用的锰矿石类型和品类比较广,原料可采用碳酸锰、二氧化锰矿以及高炉冶炼的富锰渣等。

电解锰工艺流程如图 1.1 所示,其主要可分为制粉、化合、压滤、电解以及包装 5 部分。首先,锰矿石经过粉碎与磨粉过程得到锰粉,锰粉经过化合浸出以及压滤机的压滤除去对电解有



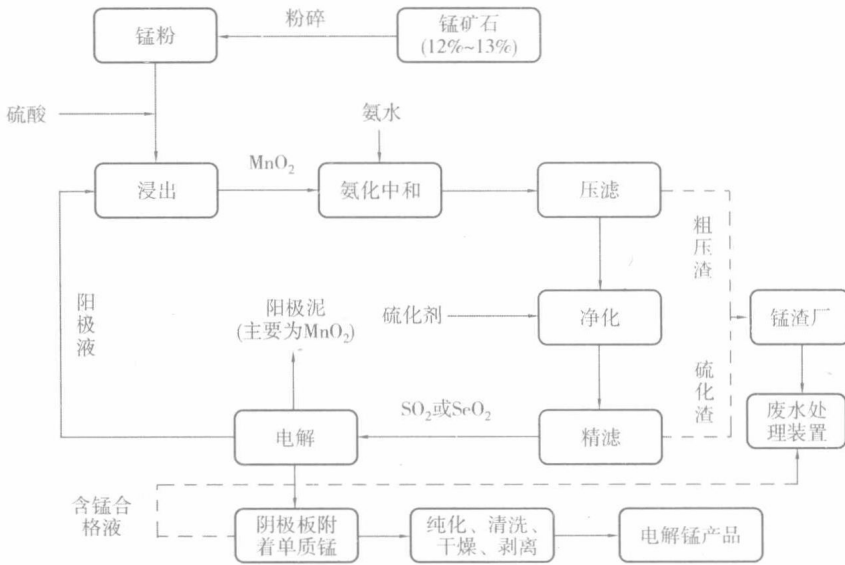


图 1.1 电解锰过程工艺流程图

害杂质,得到可以直接进行电解的合格液(目前一般合格液的标准为硫酸铵浓度为80~95 g/L,锰离子浓度为30~40 g/L,SeO<sub>2</sub>浓度为30~60 mg/L,pH值为6.0~7.0)。在电解槽中,合格液经电解,在阴极板表面得到金属锰。阴极板经钝化、冲洗、烘干,然后进行剥离得到金属锰,再进行包装等工序得到成品。

### 1.3 锰矿的浸出

#### 1.3.1 锰矿粉碎

锰矿在自然界分布很广,几乎各种矿石及硅酸盐的岩石中均含有锰,现已知的锰矿物有150种。正是由于锰矿石的多种多样,导致其理化性质的差异。为了克服物料的复杂性,在生产之前,需要选择适合的破碎方法,将锰矿石破碎,以满足后续工序的要求。

锰矿的粉碎要经过粗碎、细碎与筛分3个步骤,才能得到符合生产要求的锰粉。顾名思义,其中的粗碎步骤是将大块锰矿石破碎成小块;细碎步骤是将小块锰矿石再进行细磨;而筛分步骤是筛出合格锰粉进入下一步骤,而不合格块状物返回上一流程继续破碎。

#### 1.3.2 锰矿浸出

虽然我国锰矿资源储量大,但是大部分锰矿属于低品位的贫锰矿,品位>30 wt%的锰矿不足10%。用这类贫锰矿石作冶炼入炉原料,冶炼能耗大大增加,同时也影响产品质量。为了有效利用这些贫锰资源,采用湿法浸出工艺,直接从贫锰矿生产锰盐产品是目前一种最可行的方法。

##### (1) 菱锰矿的浸出

菱锰矿是一种碳酸盐矿物,它通常含有铁、钙、锌等元素,多为粒状、块状或肾状,红色,氧化后表面呈褐黑色,是提取锰的重要矿石矿物之一。目前,国内多数电解锰厂家以菱锰矿为原

料,通过酸浸、净化、电解的方法制备金属锰。金属锰产品在阴极板上析出,但是电解电流效率较低,一般只能达到65%~75%。为了保证较高的电流效率,要求电解液必须在电解前充分净化除杂,同时采用隔膜电解槽进行电解。主要浸出方法如下:

### 1) 菱锰矿直接酸浸法

工业上对于菱锰矿浸出主要采用直接酸浸法,该方法是一种传统的湿法冶锰技术,一些锰矿的浸取率高达98%,主要反应方程式:



在浸矿过程中,Mn元素会以 $\text{Mn}^{2+}$ 的形态进入浸出液中,其他伴生的金属元素也会以离子形态被浸出。以浸出液含锰 $40 \text{ kg/m}^3$ 计算,菱锰矿粉加入量的计算公式为:

$$\text{菱锰矿粉加入量} = \frac{(40 - \text{废电解液含锰量}) \times \text{溶液体积}}{\text{菱锰矿粉含锰量} \times \text{锰浸出率}} \quad (1.8)$$

$$\text{硫酸加入量} = \text{菱锰矿粉加入量} \times \text{矿酸比} - \text{废电解液用量} \times \text{废液含酸量} \quad (1.9)$$

### 2) 菱锰矿的细菌浸出

菱锰矿的细菌浸出是在其他金属矿物的微生物浸出应用成功的基础上发展起来,并得到重视的,其浸出机理首先是生物化学反应:



3个反应式同时存在,而生物催化作用占优势,代谢产物硫酸铁和硫酸可用于浸出碳酸盐类型的锰矿和硫锰矿,其化学反应为:



细菌浸出菱锰矿,锰浸出率达90%以上。与常规的硫酸法比较,细菌法的成本要低30%,经济效益比较明显,但尚未见用于工业生产的报道。

### (2) 软锰矿的浸出

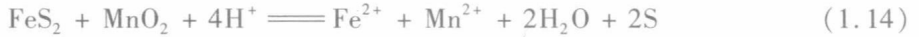
软锰矿,其主要成分为二氧化锰,是一种常见的锰矿物,重要的锰矿石。软锰矿非常软,它的颜色为浅灰到黑,具有金属光泽。软锰矿一般为块状或肾状或土状,有时具有放射纤维状形态。有趣的是,有些软锰矿还呈现出一种树枝状附于岩石面上,人称假化石。软锰矿是其他锰矿石变成的,在沼泽、湖海等形成的沉积物中也可以形成软锰矿。

对于软锰矿的浸出,一般情况下,需先将四价锰还原成二价锰,再进行浸出操作,根据还原剂的不同,软锰矿的浸出分为以下几种方法:

#### 1) 两矿一步法

我国研究工作者对两矿一步法反应过程的浸出机理、化学热力学和动力学特征,以及过程的各种影响因素和具体操作条件,都开展了大量的试验研究工作,发表了许多研究报告。

2004年,贺周初等介绍了两矿法浸出低品位软锰矿的原理及工艺条件,在一定的工艺条件下,以硫铁矿作还原剂,用硫酸直接浸出Mn含量为25%左右的低品位软锰矿,浸出率达93%,该工艺具有能耗少、成本低、实用性强、锰回收率高等特点,为低品位软锰矿的利用开辟了新的途径。对该酸浸反应,不少研究者进行了很多探讨,由于反应复杂,每个反应都有其理论依据。根据文献,归纳列出的反应式如下:



袁明亮等的研究指出,在该浸出过程中,浸出反应初始条件不同,反应机理及最终的产物均不同,在起始酸浓度较高的条件下,存在着黄铁矿氧化产物为S和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的竞争反应,使得浸出所需黄铁矿用量增加。同时,产物S黏附于矿石颗粒表面,由于S的强疏水性和非导电性,阻碍了浸出反应的进一步进行,这是两矿法锰浸出率低的主要原因。

两矿一步法的优点是省去了高温焙烧工序,其还原、浸出和净化可在同一反应槽内完成,减少了设备投资,黄铁矿来源广,价格低廉,生产成本低,操作过程亦简单易行,与焙烧法相比大大改善了操作环境,还降低了酸耗。

两矿一步法的缺点是还原率和浸出率较低、渣量大、影响了锰的回收率,尤其在生产电解锰过程的工艺控制上,净化过程较难掌握,特别要求软锰矿和黄铁矿的矿源成分稳定。因此,两矿一步法虽然在硫酸锰和普通级电解二氧化锰生产中得到了广泛的应用,但是在生产电解锰的过程中,至今尚未得到普遍推广使用。

## 2) $\text{SO}_2$ 直接浸出法

张昭等研究了用纯 $\text{SO}_2$ 浸出软锰矿(含锰量25 wt%)的动力学,在系统研究了温度、锰矿粒度、 $\text{SO}_2$ 流量、液固比和搅拌强度对锰浸出率影响的基础上,导出了浸出过程的动力学方程:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = 2.80 \times 10^{-2} Q_{\text{SO}_2}^{1.04} \exp(-22720/8.314T)t \quad (1.22)$$

式中  $\alpha$ ——锰浸出率;

$Q_{\text{SO}_2}$ —— $\text{SO}_2$ 流量, mL/min;

$T$ ——温度, K;

$t$ ——浸出时间, min。

实验结果表明:浸出过程为矿粒表面化学反应所控制,浸出反应可在常温下进行。同时,也研究了杂质铁的行为,证实了二价铁离子对锰浸出的催化作用。有学者研究表明,在 $\text{SO}_2$ 直接浸取软锰矿过程中,连二硫酸锰的生成与所使用的浸取反应条件有很密切的关系,在室温下反应所得浸出产物中有1/3是连二硫酸锰,而若在 $10^\circ\text{C}$ 以下生成物则全部是连二硫酸锰,而随着温度的升高,连二硫酸锰会发生分解反应:



总的来说,与传统的还原焙烧法相比,二氧化硫浸出工艺缩短了生产流程,节省能源消耗、减少设备投资和场地,避免了焙烧过程废气对环境的污染。生产成本也有所降低,因而特别适用于低品位软锰矿的有效利用。当然,在这方面,尚需要长期的生产实践来加以验证。

### 3) 其他浸出方式

目前国内对低品位软锰矿的利用以及浸出工艺的研究十分重视,而这项工艺的研究也对缓解当前我国锰矿资源短缺的困境具有重要意义。除了上述被广泛应用的浸出方法外,还有一些很有前景的方法目前仍旧停留在实验阶段,如连二硫酸钙法、金属铁直接浸出法、硫酸亚铁浸出法和一些农副产品生物质直接浸出法等,在不久的将来可能会在工业中放大生产。

### 1.3.3 其他锰矿的浸出

除了上述菱锰矿与软锰矿之外,自然界中还有其他的锰矿资源,其中利用价值较大的有水锰矿、褐锰矿、硬锰矿和黑锰矿等。

#### (1) 褐铁矿的湿法浸出

褐锰矿的分子结构通式为  $Mn_7SiO_{12}$ , 是一种复杂硅酸盐矿物,另有石英、萤石等天然矿物形式存在,褐锰矿的分子  $Mn_7SiO_{12}$  的结构可以看成是  $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ , 须将  $Mn_2O_3$  中 +3 价态的 Mn 还原为 +2 价态后才能提取褐锰矿中的锰成分。还原高价态的锰矿物如 +4 价态的软锰矿比较容易实现,工业上的生产技术也比较成熟,大多采用无烟煤还原焙烧后再用稀硫酸浸出或采用两矿法工艺即用黄铁矿或其他还原剂按原矿、硫酸、还原剂以适当的配比在液相中于 90 °C 左右进行直接还原浸出。

采用黄铁矿硫酸湿法还原浸出工艺能较好地提取褐锰矿中的锰,当矿:酸:黄铁矿质量比达到 1:1.104:0.28 时,在 90 ~ 95 °C, 搅拌浸出 6.5 h 以上,原矿中的锰的浸出率达 92% 以上。

褐锰矿还原浸出反应的总反应方程式可能如下:



#### (2) 半氧化锰矿的浸出工艺

由于半氧化带中的高价锰不溶于酸,所以直接酸浸时锰的浸出率不高。如果采用还原剂(如煤粉)与半氧化锰矿在高温下焙烧的方法,则存在工艺流程长、环境污染比较严重、能耗大等缺点。因此,直接还原酸浸法比较适合于半氧化锰矿的浸出。栗海锋等发明了一种经济高效的半氧化锰矿的浸出工艺,以木薯酒精废水为还原剂在酸性条件下浸出半氧化锰矿,锰的浸出率可达 90% 以上,该工艺的优点是变废为宝、条件温和、除杂简单。高玉洋等研究了半氧化锰矿的直接还原浸出工艺,以废糖蜜为还原剂浸取半氧化锰矿,锰浸出率可达到 92% 以上。随着锰矿资源的不断开采而日趋紧张,处于半氧化带的半氧化锰矿的利用就显得极其重要。

## 1.4 浸出液除杂净化

我们都知道,无论锰矿石品位是多少,在浸出过程中,都会有一些其他常见的金属离子进入合格液,它们以离子状态存在于合格液中。在电解过程中,会消耗一定的电量,造成电能的浪费,对整个电解体系产生影响,故在得到浸出液后,需要对其进行净化处理。需要除去的杂质主要包括下述几种。

### 1.4.1 浸出液净化除铝

目前在工业中,除铝以中和法为主。水解沉淀法是除铝的主要方法,除铝过程中需严格控制体系酸度,整个过程不会导致锰的损失。但水解产物主要是氢氧化物沉淀,呈胶状,沉降比较困难,且很难过滤,这就给分离操作带来了困难。

### 1.4.2 浸出液净化除铁

为了使送往电解工序的硫酸锰溶液比较纯净,须预先除去铁及重金属。除铁主要采用氧化水解净化法,即向浸取反应槽中加入二氧化锰氧化除铁,硫酸锰溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  与空气反应,将其氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,然后向浸取槽中添加氨水,将硫酸锰溶液 pH 值调至 6.5 ~ 7.0,溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  水解转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀,其中大部分杂质  $\text{SiO}_2$  随  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀一起进入渣中。

氧化除铁的反应机理方程式如下:



其中,方程式(1.27)中 M 代表重金属,如 Cu、Co、Zn 等金属。

### 1.4.3 浸出液净化除重金属

浸出液净化除重金属主要采用硫化沉淀法,硫化剂主要以福美钠(S. D. D)为主。SDD 与溶液中重金属离子,如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等离子反应,生成硫化物沉淀。然后,将溶液输送至静置池中,放置一段时间,通过压滤除去溶液中的重金属硫化物。主要化学反应为:



硫化主要技术指标温度为:50 ~ 60 °C,时间 1 h,硫化剂的用量为 3 kg/t,重金属沉淀后采用压滤法进行固液分离,滤渣送往渣库,滤液自流进入静置池。通常静置时间为 24 ~ 48 h,能使溶液中杂质浓度降到电解要求的水平。

### 1.4.4 浸出液脱氯

#### (1) 沉淀法

##### 1) 银盐法

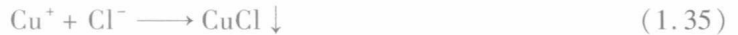
酸性硫酸盐镀铜溶液中的适量的氯离子能够获得性能良好的铜镀层。但是,当其在含量超过规定值时就会起到相反的作用。过量的氯离子会阻碍电沉积过程的进程。银盐法是最早应用于脱氯的方法,主要应用于镀铜液中氯的脱除,它是利用  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^-$  在溶液中形成难溶的  $\text{AgCl}$  白色沉淀,然后过滤去除。银盐法是最早应用于电镀行业的去除酸性硫酸盐镀铜溶液中的氯离子的方法,银盐法脱除氯离子的原理为:



经常使用的银盐主要为  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , 但是由于  $\text{AgCl}$  具有一定的溶度积, 为保证氯离子沉淀完全, 就需要加入过量的银盐, 这就会大大增大处理成本。

## 2) 亚铜法

亚铜沉淀法是一种常用于酸性硫酸盐镀铜溶液中氯离子的脱除方法, 锌粉除氯的实质仍为亚铜化学沉淀除氯, 其主要是利用活性较好的金属与溶液中的二价铜离子发生氧化还原反应, 生成的一价铜与氯离子发生沉淀反应, 从而达到脱氯的目的。郑振等分析了锌粉除氯的原理:

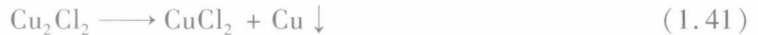


锌粉除氯的方法由于锌粉利用率较低、生成副产物较多, 易造成主盐与酸的过度消耗, 并且向镀液中引入了杂质元素, 不能作为工业除氯的最优手段。彭天剑等提出过向溶液中直接引入  $\text{Cu}^+$  的脱氯方法, 主要反应为:



但  $\text{CuCN}$  的细微颗粒经呼吸道吸入人体后会产生急性中毒甚至导致死亡, 并且在除氯的过程中会产生剧毒的氰化氢, 一般不主张使用此种方法。

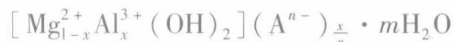
总之, 亚铜法脱氯的过程总是伴随铜的歧化反应,  $\text{Cu}^+$  与  $\text{Cl}^-$  可能生成稳定的  $\text{CuCl}_2^-$  配离子, 且  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  在水溶液中会发生分解反应:



因此, 综合因素导致氯的脱除效果不好。

## (2) 吸附法

水滑石类材料是一种层状化合物, 主要由正电荷层和填充负电荷的阴离子层构成, 水滑石类材料又称作层状双氢氧化物, 其理想的分子式为:



其中,  $\text{M}^{2+}$  和  $\text{M}^{3+}$  分别表示二价和三价的金属阳离子;

$\text{A}^{n-}$  是层间填充的阴离子。

因为水滑石类材料层间填充的阴离子可与阴离子进行自由交换, 故可作为较好的吸附剂用于阴离子的脱除。

$\text{Al-Mg}$  水滑石材料作为水中氯离子的吸附剂, 其夹层负电荷可与阴离子进行可逆交换, 水滑石这种阴离子交换特性, 可应用于氯离子的脱除, 镁铝水滑石对处理盐酸和氯离子有很好的作用, 其反应机理如下:

$[\text{Mg}_{1-x}^{2+}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{\frac{x}{n}} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  在  $450 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  的焙烧条件下变成  $\text{Mg-Al}$  氧化物:



氧化物经过再水合与阴离子的结合可再生为水滑石:



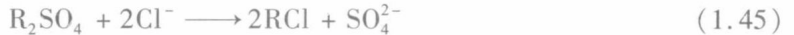
Lv Liang 等用 ZnAl-NO<sub>3</sub> 水滑石来去除氯离子,分别考察了水滑石用量和离子交换温度的影响,表明 Zn, Al 的摩尔比为 2 时,对氯离子的去除有显著影响,溶液 pH 值在 5~8 时作用并不明显,并进行了动力学实验,得出阴离子交换的活化能为 10.27 kJ/mol。

### (3) 离子交换法

离子交换法是一种处理成本低、设备投资少、过程便于控制的除氯方法。氯离子交换树脂所具有的选择性碱性基团可以在水中生成 OH<sup>-</sup> 离子,通过与溶液中氯离子的交换作用,达到脱氯的目的。交换原理如下:



邹晓勇等采用离子交换法开展了脱除硫酸锰液中的氯离子的研究,实验选用阴离子树脂为吸附剂,解析剂和转型剂均为硫酸,使体系发生如下反应:



实验取得了较好的脱氯结果。离子交换法是去除溶液中的氯离子的有效方法,去除率可达 85% 以上。然而,由于离子交换法的树脂再生比较困难,处理过程烦琐,用水量大,洗脱废水仍需进一步处理才能达到排放标准,去除工艺带来的成本问题也制约了除氯工作的开展。

### (4) 溶剂萃取法

溶剂萃取法脱氯主要使用的萃取剂为胺类萃取剂,萃取过程主要包括下述 3 步:

- ① 萃取剂向水相或水相内界面的传递过程。
- ② 萃取剂与氯离子发生作用生成萃合物。
- ③ 萃合物向有机相的传递和溶解扩散过程。

稀释剂在萃取过程中,不仅起到载体的作用,而且也参与萃取反应过程。

通过萃取条件试验得到了萃取脱氯的较佳条件,氯的一级萃取脱除率在 80% 左右,并且萃取后萃余液中的氯含量均能达到电解新液的标准,从萃取剂的性质及特点看,氯的最佳萃取酸度为 5~10 g/L。

### (5) 电化学法

在电化学法进行离子分离时,电渗析法的选择性较高,被广泛应用于无机离子的分离中。刘恒等将电渗析法应用于制高纯碳酸钙过程中氯离子的去除,实验采用自制三室有机玻璃电渗析器,电极采用高纯石墨电极,阴、阳离子交换膜为异相膜,反应方程式如下:



碳酸钙沉淀过滤洗涤除去大部分氯离子后,滤饼放入电渗析器中室,搅拌使其悬浮,开启电源,调至所需电压开始电渗析,在电渗析实验开始前,吸附在碳酸钙表面的杂质离子受到浓度梯度的作用,将部分解吸下来进入水相,可达到提纯中室碳酸钙的目的。吴雪莲等尝试模拟含氯的硫酸锌溶液进行电化学脱氯实验,对相关影响因素进行研究,提出了一种处理低浓度含氯溶液的方法,能使氯离子浓度降低到 100 ppm 以内,并且操作简单方便,无二次污染物。脱氯主要机理为:铜电极氧化释放出的 Cu<sup>+</sup> 与溶液中的 Cl<sup>-</sup> 发生反应在电极表面生成了 CuCl(s),反应方程如下:



## (6) 氧化法

溶于水中的氯离子具有弱的还原性。在酸性条件下使  $\text{Cl}^-$  氧化为  $\text{Cl}_2$  的反应式为:



在  $\text{NO}_3^-$  浓度较低的情况下,反应(1.48)难以发生。反应(1.49)采用了不稳定的次氯酸盐,反应过程比较复杂,并且只有在  $\text{Cl}^-$  浓度相当高的浓盐酸中才会发生。而在浓度较低的盐酸溶液中,氯酸根与  $\text{Cl}^-$  会发生如下反应:



## 1.4.5 浸出液除磷

## (1) 钙盐除磷

在酸性浸取液中加入一定量的氧化钙,利用其溶于酸后产生的  $\text{Ca}^{2+}$  直接与  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  作用生成难溶性的磷酸盐沉淀,达到除磷目的。除磷过程可能发生如下反应:



## (2) 铁盐除磷

根据磷酸铁的最小溶解度对应的 pH 值为 5.0 ~ 5.5,铁盐( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )常用作酸性体系下的除磷混凝剂。主要有硫酸亚铁、硫酸铁、氯化铁、聚合硫酸铁等。

硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )进行除磷时,离解出来的  $\text{Fe}^{2+}$  只能与磷酸根( $\text{PO}_4^{3-}$ )生成简单的络合沉淀物,其混凝除磷的效果比  $\text{Fe}^{3+}$  较差,如反应(1.59):



硫酸铁 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ 、氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )进行除磷时,一方面  $\text{Fe}^{3+}$  与磷酸根直接相互作用,形成难溶性的  $\text{FePO}_4$  沉淀,反应式为:



另一方面  $\text{Fe}^{3+}$  会发生强烈水解,水解的同时发生聚合反应,生成具有较长线形结构的多核羟基络合物,如  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$  等,见表 1.1。

表 1.1 铁离子( $\text{Fe}^{3+}$ )沉淀平衡反应方程式及稳定常数

平衡反应	稳定常数
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	$\log K = -2.2$
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$\log K = -5.7$
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	$\log K = -2.9$



续表

平衡反应	稳定常数
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	$\log K = -12$
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	$\log K = -22$
$3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	$\log K = -6.3$
$\text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons (\text{FeHPO}_4)^+$	$\log K = 9$
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons (\text{FeH}_2\text{PO}_4)^{2+}$	$\log K = 13.4$
$m\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + (3m-3)\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_m\text{PO}_4(\text{OH})_{3m-3}(\text{s})$	$m=1, \log K = -23; m=2.5, \log K = -97$
$1.6\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 3.8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{1.6}\text{PO}_4(\text{OH})_{3.8}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	$\log K = -67.2$

这些含铁的羟基络合物能有效地消除或降低水体中胶体的  $\zeta$  电位,经电中和、吸咐架桥及絮体的卷扫作用使胶体凝聚,再经络合沉淀作用将磷酸根去除。三价铁盐 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 除磷机理示意图,如图 1.2 所示。

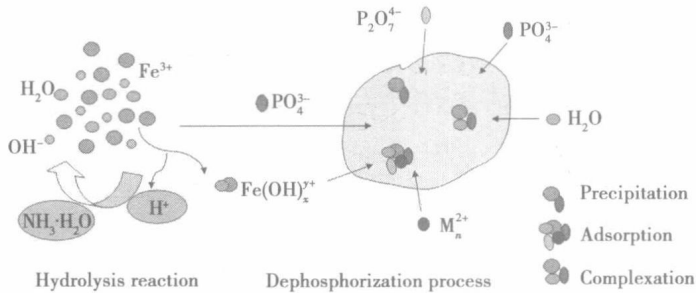


图 1.2 三价铁盐除磷机理示意图

(3) 硫酸亚铁/双氧水除磷

实验发现硫酸铁 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 的除磷效率 (99.64% 以上) 明显高于硫酸亚铁 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 的除磷效率 (92.17%), 然而硫酸亚铁 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 的市场价格却显著低于硫酸铁 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 的市场价格。实验提出了采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化  $\text{Fe}^{2+}$  的方法 (即 Fenton 法) 获得新生态  $\text{Fe}^{3+}$ , 提高除磷效率, 降低除磷成本。

Fenton 法除磷时, 硫酸亚铁 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 被  $\text{H}_2\text{O}_2$  迅速氧化为新生态  $\text{Fe}^{3+}$ , 如反应式 (1.61—1.67)。相比陈化的  $\text{Fe}^{3+}$ , 新生态  $\text{Fe}^{3+}$  具有更好的活性。同时 Fenton 反应过程中产生的  $\text{OH} \cdot$  会促进焦磷酸根 ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) 向正磷酸根 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 的转化。



新生态  $\text{Fe}^{3+}$  再与  $\text{PO}_4^{3-}$  相互作用, 达到除磷目的。

(4) 聚合硫酸铁除磷

聚合硫酸铁 (PFS) 是一种具有多种核结构的新型无机高分子聚合物, 由硫酸亚铁分子被