

[文章编号] 1004- 0609(2001)06- 1110- 04

由氧化锌烟灰氨法制取高纯锌^①

杨声海¹, 唐谟堂¹, 邓昌雄², 张顺应²

(1. 中南大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083; 2. 水口山矿物局科技处, 常宁 421513)

[摘要] 开发了用 NH₃-NH₄Cl 水溶液浸出炼铅炉渣烟化炉氧化锌烟灰制取高纯锌的新工艺。Zn 的浸出率 > 96%, 浸出液加 H₂O₂ 后净化除 Sb 和 As, 然后采用加锌粉两段逆流除 Cu, Cd, Pb, 电积过程中电能消耗 2 500 ~ 2 700 kW·h/t。电锌含 Zn > 99.999%, 杂质元素 Cu, Cd, Co, Ni, Fe, As, Sb 均小于 0.000 1%, Pb < 0.000 3%。

[关键词] 高纯锌; 氨; 氯化铵; 氧化锌烟灰

[中图分类号] TF 813.04

[文献标识码] A

炼铅炉渣烟化炉氧化锌烟灰的成分复杂, 含有较高的 Sb, As, F, Cl, 如直接进入酸法炼锌流程, 势必会引起“烧板”^[1, 2]和杂质元素含量超标, 因此只能用来生产低档锌化工产品。对于仅含 F, Cl 高的氧化锌烟尘, 经脱 F, Cl 后^[3], 可进入酸法炼锌系统。对于高纯锌的制取, 国内有人^[4]利用电解精炼方法由 2[#] 锌制得了纯度为 99.995% ~ 99.998% 的高纯锌; 国外利用 Pt-H₂ 阳极, 在 ZnSO₄ 体系中电积锌, 得到了纯度大于 99.999% 的高纯锌^[5, 6], 能量消耗为 1 244 kW·h/t, 但节约的电能还不足以补偿昂贵的阳极和维护费用。目前国内各大冶炼厂为了生产出满足吹制含铁 < 0.0001% 的无汞锌粉^[7]用高纯锌, 采用真空蒸馏进行提纯, 但尚未见试制成功的报道。作者在对 Zn(II)-NH₃-NH₄Cl-H₂O 体系热力学^[8]、电积锌工艺及阳极反应机理^[9]进行了广泛研究的基础上, 发现该体系具有 Fe, Si, Al 等杂质几乎不进入浸出液, 可大大减轻净化负担; 在室温条件下采用两段逆流净化, 就可彻底除去 Cu, Cd, Pb, Ni, Co 等杂质, 以及槽电压低、电流效率高等一系列优点。利用该体系处理复杂的炼铅炉渣烟化炉氧化锌烟灰, 获得了 Cu, Cd, Ni, Co, As, Sb, Fe 均 < 0.000 1%, Pb < 0.000 3%, Zn > 99.999% 的高纯锌。

1 试验原料及工艺流程

试验原料取自某厂炼铅炉渣烟化炉锌烟灰, 其化学成分见表 1。

由表 1 可以看出, 锌烟灰成分复杂, 含有很高

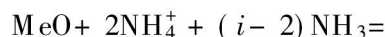
表 1 某厂炼铅炉渣烟化炉锌烟灰化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical analysis of zinc oxide fume dusts sample(mass fraction, %)

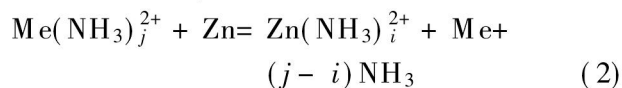
Zn	Cu	Cd	Pb	As	Sb	F	Cl
62.05	0.025	< 0.001	10.73	1.02	0.34	0.016	0.060

的 As, Sb, Cl, F。含有较高 Cl 的锌原料, 用酸法直接进行处理会腐蚀阳极, 造成阴极锌杂质元素铅超标; F 含量高会造成剥锌困难; 很高的 As, Sb 很容易造成阴极锌烧板。因此拟定了氨法处理锌烟灰的原则工艺流程(如图 1 所示)。

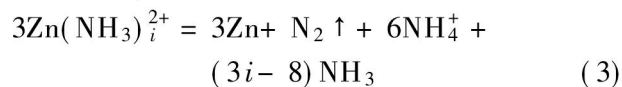
用 NH₃-NH₄Cl 水溶液浸出炼铅炉渣烟化炉锌烟灰时, Zn, Cu, Ni, Co, Cd 的氧化物都可以在 NH₃-NH₄Cl 水溶液中形成氨配合物而溶解:



Me(NH₃)₄²⁺ 占绝大部分, 杂质元素 Sb, Pb, As 绝大部分残留在残渣中, 从而得以分离。但有少量的 Sb, As, Pb 与 Cl⁻ 形成配合物而进入浸出液。浸出过程中 pH 约从 10 降到 7, Fe³⁺ 根本不能浸出, 大大地简化了净化除铁过程。为节约锌粉, 净化过程采用两段逆流净化, 置换过程反应为



根据我们过去的研究^[9], 电积过程中阳极产生的气体为氮气, 因此总的电极反应为



① [收稿日期] 2000- 12- 04; [修订日期] 2001- 03- 09

[作者简介] 杨声海(1970-), 男, 讲师, 博士研究生。

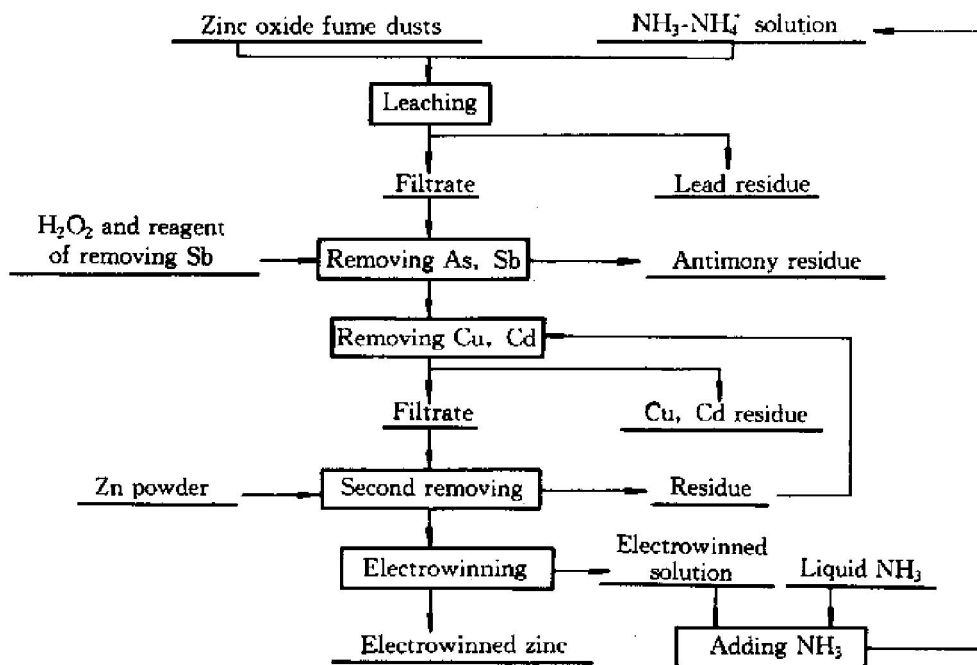


图 1 由锌烟灰生产高纯锌的原则工艺流程

Fig. 1 Principle flow chart of process of making high purity zinc from zinc oxide fume dusts

由于采用涂钎钛板或石墨作阳极, 消除了铅对阴极锌的污染。相对硫酸体系炼锌, 大大降低了阴极锌的铁、铅含量。

2 实验方法

2.1 浸出试验

根据 NH_4Cl 在溶液中的溶解度及对 $\text{Zn}(\text{II})\text{-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系的热力学计算^[8], 固定 $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 5 \text{ mol/L}$, $[\text{NH}_3] = 2.5 \text{ mol/L}$, $L/S = 20:3$, 每次体积 200 mL。分别考察浸出时间和温度对 Zn 浸出率的影响。按选定的时间和温度条件进行体积 4 L/次、试料量 600 g/次的综合条件试验。

2.2 净化试验

首先进行了 H_2O_2 和带正电的胶体用量对除锑效果的影响的条件试验, 再按除锑条件每次取 1 L 溶液除锑后, 再加入锌粉净化除 Cu, Cd, Pb。根据锌粉加入量及时间的条件试验结果, 决定采用两段逆流净化, 第二段加入 3 g 锌粉, 第一段用第二段净化的滤渣, 试验在常温下进行, 净化时间 50 min。

2.3 电积试验

电积时每次分别取上述净化后液 900 mL, 在 $10 \text{ cm} \times 7 \text{ cm} \times 14 \text{ cm}$ 的有机玻璃槽内进行。阴极铝板面积为 $9 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$, 阳极为石墨 $8.5 \text{ cm} \times 13$

cm, 异极距 3.5 cm, 电流 5 A, 电解温度为自然温度。考察电解槽电压、电流效率以及电能消耗, 并对电解产物的杂质元素进行分析。

此外还对净化后液中 Sb 和 As 含量与电流效率的关系进行了研究。

3 结果及讨论

3.1 浸出

浸出温度为自然温度, 考察了时间对浸出率的影响, 其结果见图 2。

图 2 表明, 浸出时间对锌的浸出率几乎没有影响, 只要 0.5 h 即足够。

在时间为 0.5 h 的条件下, 考察温度对浸出率的影响, 其结果见图 3。

图 3 表明, 浸出温度对浸出率影响不大。此外, 由于温度高会增大氨的挥发和 Pb^{2+} 在溶液中的溶解度, 浸出过程采用自然温度 $30 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 即可。

选取时间为 0.5 h、温度为自然温度, 进行了 4 次体积 4 L/次、试料量 600 g/次的综合条件试验, 锌的平均浸出率为 96.36%。

2.2 净化

净化用溶液是以上浸出试验所得的混合溶液, 其杂质元素含量见表 2。

由于原料中 As 和 Sb 含量很高, 少量的 As^{3+} 和 Sb^{3+} 与 Cl^- 形成配合物 AsCl_2^- 和 SbCl_2^- 进入溶

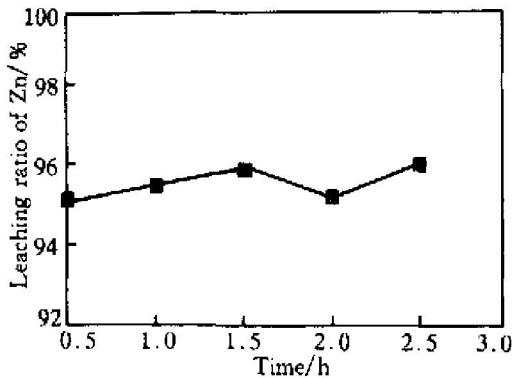


图2 时间对浸出率的影响

Fig.2 Effect of time on leaching ratio of zinc
[NH₃] = 2.5 mol/L, [NH₄Cl] = 5 mol/L, room temperature

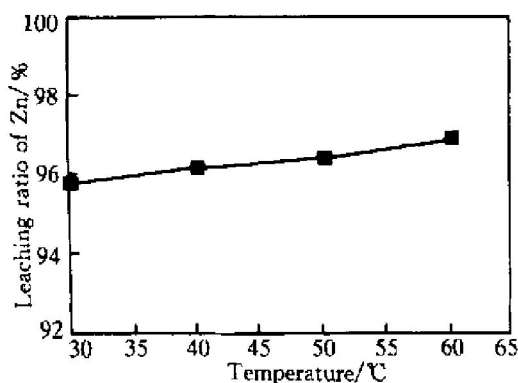


图3 温度对浸出率的影响

Fig.3 Effect of temperature on leaching ratio of zinc

[NH₃] = 2.5 mol/L, [NH₄Cl] = 5 mol/L, time 0.5 h

表2 混合浸出液中杂质元素含量(mg/L)

Table 2 Impurity content in mixture solution of leaching(mg/L)

Cu	Cd	Fe	Co	Ni	Bi	Pb	Sb	As	Sn
4.3	2.1	0.12	< 1	< 1	< 1	560	15	2.0	2.9

液。通过探索性试验发现，在室温下加锌粉除 Cu, Cd, Pb 时，As 和 Sb 几乎没有变化，但 As 和 Sb 的存在会降低电流效率，甚至引起阴极锌烧板。因此我们通过探索试验发现采用加 H₂O₂ 把 AsCl₄²⁻ 和 SbCl₄²⁻ 氧化成带负电的胶态 Sb₂O₅ 和 As₂O₅，再加入带正电的胶体将 As 和 Sb 一起共沉淀。通过条件试验发现，加入一定量的带正电胶体可以使 Sb 含量降到 0.22 mg/L，除铟效率可以达到 99%，完全符合净化要求。

取上述浸出试验所得的混合溶液 1 L，按除铟条件试验除铟，过滤后液进行两段逆流净化，净化

试验的结果见表 3。

表3 两段逆流净化液的杂质元素含量(mg/L)

Table 3 Impurity content of purified solution(mg/L)

No.	Cu	Cd	Co	Ni	Fe	Pb
1	0.03	0.03	0.31	0.09	0.17	0.45
2	0.08	0.05	0.14	0.7	0.13	0.01
3	0.03	0.04	0.14	0.1	0.19	0.01
4	0.01	0.02	0.83	0.01	0.17	0.28
5	0.12	0.03	0.03	0.014	0.11	2.1

采用两段逆流净化后液的杂质元素 Cu, Cd, Ni, Co, Pb 很低。

3.3 电解

电解过程中，槽电压为 3.15~ 2.90 V，平均槽电压约 3.0 V，电积时电流效率分别为：94.67%，95.82%，96.07%，95.49%，93.23%，可以计算出电能消耗较常规方法低，为 2 500~ 2 700 kW·h/t。电锌杂质元素含量见表 4。

表4 电锌杂质元素含量(×10⁻⁶)

Table 4 Impurity content of electrowinned zinc(×10⁻⁶)

No.	Cu	Cd	Co	Ni	Fe	Pb	As	Sb
1	0.94	0.39	0.17	0.15	0.70	2.7	0.56	0.2
2	0.18	0.069	0.16	0.36	0.11	0.3	0.48	0.1
3	0.093	0.08	0.14	0.36	0.11	0.23	0.36	0.42
4	0.50	0.11	0.06	0.15	0.11	1.6	0.49	0.39
5	0.60	0.05	0.11	0.21	0.20	0.29	0.61	0.28

表 4 说明电锌杂质元素 Cu, Cd, Co, Ni, Fe, As, Sb 均小于 0.000 1%，Pb < 0.000 3%，杂质元素含量之和 < 0.001%，尤其是 Fe < 0.000 1%，Pb < 0.000 3%，更是酸法炼锌所不能达到的。

另外我们还探索了净化液 As 和 Sb 含量对电积过程的影响，发现 Sb 和 As 含量过高时，不仅会引起电流效率的降低，甚至会引起阴极锌“烧板”。具体情况见表 5。

表5 Sb 和 As 含量与电流效率的关系

Table 5 Relation between current efficiency and content of As, Sb in purified solution

No.	V/L	ρ(Sb) /(mg·L ⁻¹)	ρ(As) /(mg·L ⁻¹)	J /(A·m ⁻²)	η/%
1	0.91	1.3	1.3	450	97.0
2	0.90	2.1	1.8	500	95.66
3	0.90	6.3	1.9	500	93.69
4	0.90	6.3	2.3	500	91.18

4 结论

开发了用 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 法处理现有酸法难处理的铅厂副产品氧化锌生产高纯金属锌的新工艺。该工艺具有以下优点。

1) 该工艺流程短, 锌回收率高, 设备防腐要求低; 原料适应性强, 特别是可处理含 Fe, Al, Cl, F 高的工业副产品氧化锌。

2) 浸出和除杂均在常温下进行, 比现有酸法炼锌省去了加热与冷却装置, 减少了设备投资, 而纯 NH_4Cl 溶液处理工艺要求整个工艺过程温度在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以上; 溶液胶体少, 浸出渣过滤性能较好, 操作简单。

3) 电流效率高, 槽电压低, 每吨锌可节能 $400\sim 600\text{ kWh}$ 。

4) 产品质量高, $\text{Zn} > 99.999\%$, 杂质元素 Cu, Cd, Co, Ni, Fe, As, Sb 含量均小于 0.0001% , $\text{Pb} < 0.0003\%$ 。

[REFERENCES]

[1] LIANG Li-qun(梁力群). 我厂锌电积大面积梯“烧板”及扭转 [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*

(有色金属(冶炼部分)), 1997(6): 17- 19.

[2] WANG De-quan(王德全). 锌电解过程中杂质影响的行为特点 [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*(有色金属(冶炼部分)), 1989(5): 35- 38.

[3] FANG Heng-an(房恒安). 利用副产氧化锌生产电积锌的研究 [J]. *Nonferrous Smelting(有色冶炼)*, 1994(5): 35- 37.

[4] XU Xin-kun(徐鑫坤), WANG Xian-qian(王先黔), WAN Qian(万倩). 用电解精炼法制取高纯锌的研究 [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*(有色金属(冶炼部分)), 1992(4): 15- 17.

[5] Furuya N, Mineo N. High speed zinc electrowinning using a hydrogen gas diffusion electrode [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1990, 20(30): 475- 478.

[6] Allen R J. Gaselectrode assembly for use in electrochemical cells and method [P]. US 5047133, 1990-9-10.

[7] GENG Shi-chan(耿世昌), LIU Yue-juan(刘月娟). 环保型碱性锌锰电池生产工艺的研究 [J]. *Battery(电池)*, 1998, 28(6): 278- 282.

[8] YANG Sheng-hai, TANG Mo-tang. Thermodynamics of $\text{Zn(II)-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ system [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2000, 10(6): 830- 833.

[9] TANG Mo-tang(唐谟堂), YANG Sheng-hai(杨声海). $\text{Zn(II)-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系电积锌工艺及阳极反应机理研究 [J]. *Journal of Central South University of Technology(中南工业大学学报)*, 1999, 30(2): 153- 156.

Making high-purity zinc from zinc oxide fume dusts

YANG Sheng-hai¹, TANG Mo-tang¹, DENG Chang-xiong², ZHANG Shun-ying²

(1. Department of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;

2. Shuikoushan Mining Bureau, Changning 421513, P. R. China)

[Abstract] A new process of using ammonia and ammonium chloride solution to leach zinc oxide fume dusts and electrowinning high-purity zinc was explored successfully. The leaching rate of zinc was more than 96%. The As and Sb in the filtrate were removed by adding H_2O_2 and others, and Cu, Cd and Pb were removed by adding zinc powder with two-stage countercurrent. During electrowinning the electrical energy consumption ranged from 2 500 to 2 700 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{t}$. The zinc content in the electrowinned zinc is more than 99.999%, and the contents of impurities Cu, Cd, Co, Ni, Fe, As, Sb are all lower than 0.0001%, but lead is lower than 0.0003%.

[Key words] high-purity zinc; ammonia; ammonium chloride; zinc oxide fume dusts

(编辑 袁赛前)