硫铵法制取等级氧化锌①

唐谟堂 欧阳民
(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

摘 要 介绍了硫酸铵-氨络合浸出法直接由矿物原料制取等级氧化锌新工艺。该工艺采用硫酸铵-氨混合浸出体系, 浸出液经净化后利用蒸氨及复盐沉淀的方法沉锌及回收浸剂, 得到的碱式碳酸锌经锻烧制得等级氧化锌。试验结果表明硫铵法能处理多种氧化锌矿、锌烟尘及锌焙砂, 对于成分复杂, 品位低(Zn< 18%)的原料能制得等级氧化锌(ZnO ≥99.5%)。硫铵法回收率主要取决于锌浸出率, 因为从浸液到氧化锌产品, 锌回收率达 98.93%, 硫铵法特别适合矿山就地处理废弃的低度氧化锌矿。

关键词 锌 氧化锌 氨化
中图法分类号 O642.4 TQ132.4

由于氨法制取氧化锌具有许多优点, 国内外相继开发了碳铵法[1-2], 氯化铵法[3]及氨水法[4]。碳铵法虽具有浸剂容易再生的特点, 但存在加压下净化除杂及产品质量不易保证的缺点。氯化铵法及氨水法的锌浓度低, 另外, 前者对设备的防腐要求较高, 能耗大, 浸出剂再生困难。我们在理论研究[5]的基础上开发成功硫铵法, 对氧化锌矿, 锌沸腾炉烟灰及焙砂, 次氧化锌及炼铁高炉瓦斯泥的处理进行了深入研究, 已完成 5 kg/ 次规模的扩大试验, 取得了良好效果。这种方法具有原料适应性强, 产品质量高而稳定, 不需对设备防腐, 生产成本低等许多优点, 对于氨法锌冶金的发展具有重要意义。

1 工艺流程及过程原理

1.1 工艺流程

硫铵法处理氧化锌矿制取等级氧化锌的原则工艺流程如图 1。

1.2 工艺过程的基本原理

根据文献[5]确定了硫酸铵-氨浸剂的最佳配方, 以保证浸液具有较高的锌浓度, 在浸出过程中, 锌氧化物或碳酸盐形成 Zn(Ⅱ)-氨络离子而溶解:

$$ZnO + iNH_3 + H_2O = [Zn(NH_3)_i]^{2+} + 2OH^- \quad (1)$$

$$ZnCO_3 + iNH_3 = [Zn(NH_3)_i]^{2+} + CO_3^{2-} \quad (2)$$

式中 $i = 1 \sim 4$, 以下同。杂质元素铜、镉也溶解, 铅、铁、锰等均不溶而与锌分离。在净化过程中, 杂质元素铜、镉、铅等形成硫化物或被锌粉置换而除去:

$$Me^{2+} + Na_2S = MeS\downarrow + 2Na^+ \quad (3)$$

$$Me^{2+} + Zn = Me\downarrow + Zn^{2+} \quad (4)$$

采用蒸氨和复盐中和相结合的方法沉淀锌:

$$[Zn(NH_3)_i]^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2\downarrow + iNH_3\uparrow \quad (5)$$

$$2[Zn(NH_3)_i]^{2+} + i[ZnSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O] + 4OH^- = (i+2)Zn(OH)_2\downarrow + 2i(NH_4)_2SO_4 + 4iH_2O \quad (6)$$

在有 CO_3^{2-} 存在的情况下, 生成碱式碳酸锌:

$$H_2O + 3[Zn(NH_3)_i]^{2+} + 4OH^- + CO_3^{2-} =$$

① 收稿日期: 1996-12-24; 修回日期: 1997-01-25 唐谟堂, 男, 54 岁, 博士, 教授

$$2Zn(OH)_2\cdot ZnCO_3\cdot H_2O\downarrow + 3iNH_3\uparrow \quad (7)$$

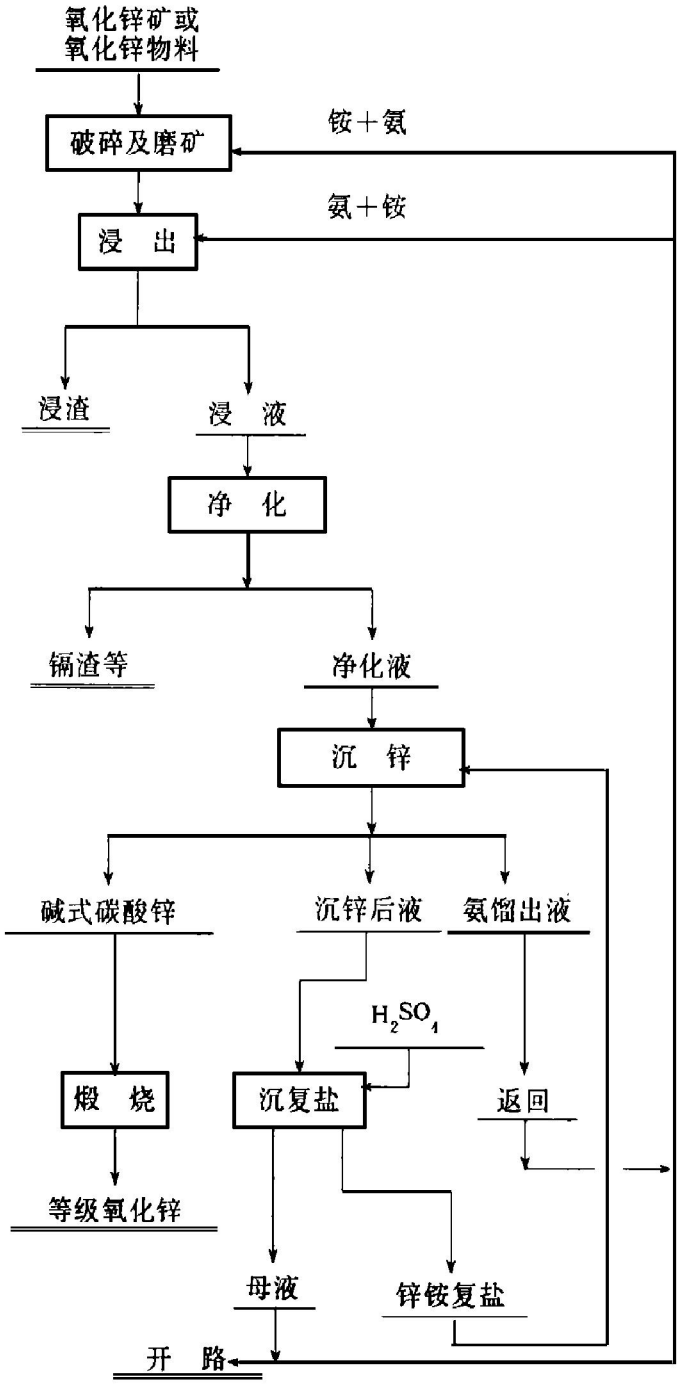

图 1　硫铵法制取等级氧化锌原则流程

Fig. 1　Principle flow sheet of ammonium sulfate and ammonia complex leaching process

$$2[Zn(NH_3)_i]^{2+} + i[ZnSO_4\cdot (NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O] + \frac{1}{3}(2+i)CO_3^{2-} = \frac{1}{3}(2+i)[2Zn(OH)_2\cdot ZnCO_3\cdot H_2O]\downarrow + 2i(NH_4)_2SO_4 + \frac{1}{3}(11i-2)H_2O + \frac{2}{3}(i-4)OH^- \quad (8)$$

沉锌后液仍然含有较高的锌, 加入硫酸调 pH 至形成硫酸锌铵复盐沉淀:

$$[Zn(NH_3)_i]^{2+} + \frac{1}{2}iH_2SO_4 + 6H_2O = ZnSO_4\cdot (NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O\downarrow + \frac{1}{2}(i-4)(NH_4)_2SO_4 + 2NH_4^+ \quad (9)$$

从而达到彻底沉淀锌和回收硫酸铵之目的。

2　试验结果及讨论

试验研究过的锌原料有氧化锌矿、沸腾炉烟灰、锌焙砂、次氧化锌和炼铁高炉瓦斯泥等, 其成分变化大, 杂质元素多, 组成复杂, 用酸浸法处理难度大。

2.1　浸出试验

根据不同的试样和理论研究结果[5], 确定浸剂成分, 在常温及反应 2 h 的条件下, 进行了系统试验(包括小试和扩试) 或小型试验或探索试验, 结果列于表 1 及表 2。

从表 1 可以看出, 锌浸出率比较高, 但它随原料的组成变化比较大。对于氧化锌矿原料和菱锌矿容易浸出, 但硅锌矿、硫化锌矿不被浸出。因此, 氧化锌矿中硅、硫含量高时, 会降低锌的浸出率。对于含锌烟尘、焙砂、次氧化锌等次生原料, 铅含量太高时, 则会降低锌

表 1　浸出试验结果

Table 1　Result of leaching test

Sample	O- 1	O- 2	O- 3	Z- 1	Z- 2	ZC- 1	CZ- 1	Gas pulp
Scale	5 kg/ batch	small	small	large	large	small	small	screen test
Leaching rate/ %	80. 62	89. 23	85. 21	95. 00	93. 94	88. 54	92. 83	78. 25

表 2 浸出液的代表成分(g·L⁻¹)

Table 2 Representative compositions of leaching solutions (g·L⁻¹)

Sample	Zn	Cd	Pb	Cu	Mn	Notes
0-1	82.72	0.467	0.065	0.0037	0.00181	5 kg/batch
Z-1	91.37	-	-	-	< 0.0005	pilot plant test
Z-1	61.39	0.615	0.108	0.0042	-	small test

浸出率，这可能是铅的包裹阻碍作用从动力学上限制了锌的浸出。当然，硫化锌仍然是不被浸出的。对于锌焙砂，浸出效果与酸法一样，可溶锌被全部浸入溶液。表 2 说明，浸液中，除了镉以外，其他杂质元素的含量很低，这意味着净化负担小。

2.2 净化试验

除锰过程与浸出结合进行，即在浸出过程加入一种氧化剂，使进入浸液的二价锰离子氧化成二氧化锰沉淀，其结果如表 3。

由表 3 可见，只要氧化剂的量为锌物料的 2.5% 以上时，浸锌液中锰锌比即达到间接法一级氧化锌的要求。采用硫化沉淀法除镉，即加入 Na_2S 后在常温下搅 0.5 h，结果如表 4。

表 4 说明，当硫化剂为理论量的 3 倍时，即可达到净化要求。试验还证明，时间延长到 1h 时，除镉率下降。

花桓矿浸液净化扩试时，按理论量(以镉为依据)的 6.5 倍加入 Na_2S 量，除杂效果良好，镉、铅、铜的去除率分别达到 98.29%，97.54% 及 91.16%，锌回收率大于 99%。

表 3 锌烟尘浸锌除锰试验结果

Table 3 Manganese elimination effect for leaching solution of zinc dust

$\frac{m(\text{Oxide reagent})}{m(\text{Zinc dust})}\times 100\%$	Constitution of leaching solution/g·L⁻¹		(Mn/Zn) of leaching solution /10⁻⁴%
	Zn	Mn	
0.25	88.47	0.0012	13.563
1.26	97.34	0.0068	69.86
2.0	93.46	0.0029	31.03
2.5	84.86	0.000075	0.883
3.0	101.14	< 0.0002	< 1.98
5.0	99.28	0.00007	0.705

2.3 沉锌试验

沉锌优化条件为：蒸去 1/3 净化液后乘热加入复盐。

有代表性的沉锌试验数据如表 5。此表说明，一步沉锌率为 60%，氨回收约 2/3。

2.4 沉复盐试验

在常温下用浓硫酸将沉锌后液的 pH 调至 3.5 左右，沉淀锌铵复盐。

在扩试中，花桓矿沉降锌后液的沉复盐母液中 Zn 的含量可降到 1 g/L 以下，沉锌率高达 98.27%，这是从浸液到氧化锌获得很高锌回收率的关键所在。

2.5 煅烧产品质量

表 4 锌烟尘浸液硫化净化试验结果

Table 4 Sulphide purification effect for leaching solutions of zinc dust

Times of theorical amount of sulfide reagent	Constitution of purified solufion/g·L⁻¹				Purified ratio/%			Recovery ratio/%
	Zn	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	
4	-	0.002	0.0007	-	99.67	99.18	-	-
3	59.68	0.0046	0.0015	0.00008	99.29	98.87	98.70	98.06
2.5	66.74	0.015	0.001	0.00007	97.48	99.84	93.15	98.27

表 5 氧化锌矿净化液沉锌扩试数据

Table 5 Zinc precipitation data of purified solution of zinc oxide ores

No.	1	2	3	4	5	6	7	Average
Zinc contents of precipitated solutions/g·L⁻¹	41.25	56.43	36.41	39.94	62.95	43.75	46.88	46.80
Zinc precipitated ratio/%	63.18	57.38	60.72	65.08	54.34	56.14	57.96	59.20
Ammonia evaparated ratio/%	74.27	63.26	71.60	68.77	61.73	-	66.23	67.64

沉锌过程产得的氢氧化锌或碱式碳酸锌在 900 ℃以上的温度下煅烧 3~ 6 h, 所得等级氧化锌的质量如表 6 所示。

表 6　硫铵法产得的等级氧化锌质量

Table 6　Zinc oxide quality of ammonium sulfate and ammonia complex leaching process

Sample	Constitution of finished product/ %				
	ZnO	Mn	Cu	Pb	Cd
O- 1	99.60	0.0001	0.0003	0.00195	0.0058
O- 2	99.50	-	-	-	-
O- 3	99.54	-	-	-	-
Z- 1	99.83	< 0.0001	-	-	-
Z- 2	99.62	0.00029	0.0028	trace	0.03
CZ- 1	99.80	-	-	-	-
E- 1	99.78	-	-	-	-

表 6 说明, 硫铵法无论处理哪种锌原料, 所得氧化锌均能达到直接法(橡胶系列)一级的要求, 通过努力, 有希望达到间接法(橡胶系列)一级要求。

2.6　主要化工材料消耗

由花桓氧化锌矿硫铵法扩试数据估算出生产 1 t 等级氧化锌的主要化工材料消耗为: 氨水(18%) 1.60 t, 工业硫酸 0.80 t, 硫化钠 0.046 t, 氧化剂 0.06 t。

REFERENCES

1　Zhou Dali(周大利). Rare metal and hard alloy(稀有金属与合金), 1993, Suppl: 68.

2　Yi Jinqi(倪景清). Inorganic Chemical Industry (无机盐工业), 1992, (5): 2.

3　Fu Wanqun(符万群). Inorganic Chemical Industry (无机盐工业), 1986, (6): 1.

4　Jin Minyan(金敏燕) and Wu Dejun(吴德军). Jianshu Huagong(江苏化工), 1990, (3): 58.

5　Tang Motang(唐谟堂). Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy(中南矿冶学院学报), 1994, 25(6): 701.

PREPARATION OF GRADE ZINC OXIDE BY USING AMMONIUM SULFATE AND AMMONIA COMPLEX LEACHING PROCESS

Tang Motang and Ouyang Min

Department of Non-ferrous Metallurgy, Central Sounth University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT　Direct preparation of grade zinc oxide from zinc oxide ores or zinc bearing materials by using ammonium sulfate and ammonia leaching process has been described. Recovering zinc from purified solution and recycling leach reagent were achieved by the combination of ammonia evaparation and complex salt precipitation processes. High grade zinc oxide was produced by calcining basic zinc carbonate precipitation. Experimental results showed that this technological process is suitable for treating complex zinc materials including zinc oxide ores and various zinc oxide dusts to produce high grade zinc oxide product(ZnO> 99.5%), zinc recovery ratio is determined mainly by zinc leaching ratio, this new technological process is profitable for treating discarded low grade zinc oxide ores in mines.

Key words　zinc　zinc oxide　ammonium sulfate and ammonia leaching process

(编辑　吴家泉)