



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92103230.7

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C22B 3/14

[45]授权公告日 1995年6月7日

[24]颁证日 95.4.21

[21]申请号 92103230.7

[22]申请日 92.4.28

[73]专利权人 中南工业大学

地址 410083湖南省长沙市左家垅

[72]发明人 唐谟堂 鲁君乐 袁延胜

贺青蒲 晏德生

C22B 7/00

[74]专利代理机构 中南工业大学专利事务所

// C22B19:34

代理人 龚灿凡

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 氨法制取氧化锌方法

[57]摘要

本发明涉及一种湿法直接制取高级氧化锌的冶金化工过程。包括氨-铵络合剂浸出含锌物料，将 Zn 与 Fe、Mn 彻底分离，浸出液用硫化法一步除杂，然后进行一次沉锌、一次沉锌后液再进行复盐法二次沉锌，氢氧化锌洗净后煅烧成高级氧化锌；二次沉锌后液经重新配方后返回浸出过程。本方法适用于含锌 > 15% 的次氧化锌，炼铁、炼锰含锌烟尘，各类锌矿及锌精矿的焙烧料，湿法冶金滤渣，热镀锌渣，铸锌浮渣等氧化锌或氢氧化锌或金属锌物料的处理。

## 权利要求书

1. 制取高级氧化锌的方法, 包括含锌物料的浸出、净化、一次沉锌、二次沉锌及煅烧等工艺过程, 其特征在于:

a>: 浸出过程使用的络合浸出剂为: 含氨 1.5~8.5N, 硫酸铵 1.5~8.5N, 过硫酸铵为原料重量的 0~10%, 浸出液液固比为 2~10:1, 温度为 0~90℃, 时间为 0.5~4h;

b>: 浸出液的净化采用 2~4 倍理论量的硫根 ( $S^{2-}$ ) 作为净化剂, 净化温度为 0~60℃, 时间为 0.25~4h;

c>: 一次沉锌采用 (i) 硫酸锌铵中和沉锌法, 中和温度为 0~90℃, 时间为 0.25~6h, 或 (ii) 蒸铵沉锌法, 控制温度为 80~98℃;

d>: 二次沉锌过程中向一次沉锌液中加入硫酸降低 pH 值到 1.0~4.0, 沉锌温度 0~80℃, 时间 0.25~4h, 得到的硫酸锌铵复盐返回中和沉锌过程;

e> 一次沉锌得到的氢氧化锌的煅烧温度为 300~900℃, 时间为 0.25~6h.

2. 根据权利要求 1 的所述的方法, 其特征在于, 所述的硫化剂可以为  $NaHS$  或  $Na_2S$  或  $H_2S$  或  $S^{2-}$ .

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述的含锌物料包括含锌 >15% 的次氧化锌, 炼铁、炼锰含锌烟尘, 各类锌矿及锌精矿的焙烧料, 湿法冶金滤渣, 热镀锌渣, 铸锌浮渣等氧化锌或氢氧化锌或金属锌物料.

氨法制取氧化锌方法, 本发明涉及一种湿法直接制取高级氧化锌的冶金化工过程. 它通过氨络合浸出、净化、沉锌等步骤, 产出高质量的氧化锌.

氧化锌物料的传统处理方法包括火法和湿法, 其中湿法分为酸法和氨法. 含锌较高的氧化锌物料 (例如锌焙砂) 大部分用酸法处理, 该方法稳定可靠, 但存在有能耗大, 净化除杂过程复杂, 需设备防腐等问题; 为了解决上述方法的缺点, 目前大有采用氨法处理含铁高的低锌物料的趋势. 如《从炼铁高炉瓦斯污泥中回收氧化锌》(《江苏化工》, 1990, No3) 用 25~28% 的氨水处理回收氧化

锌; 《氯化铵浸取菱锌矿的研究》(《无机盐工业》, 1986, No6, 符万群) 及《生产氧化锌新工艺路线》(《辽宁化工》, 1990, No5) 用较浓的氯化铵溶液浸出菱锌矿焙烧料以分别制取活性氧化锌及等级氧化锌; 在国外也有人用碳酸铵溶解法生产高纯碳酸锌, 如《高纯碳酸锌的生产》(《有色冶炼》, 1991, No2). 以上方法存在的共同问题是浸出液锌浓度低, 铅、锰等杂质溶出量大, 除杂负担重, 因此, 若要生产高纯氧化锌产品, 则对原料要求高或除杂过程复杂.

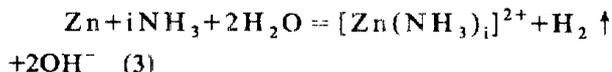
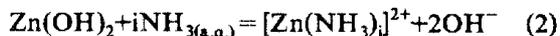
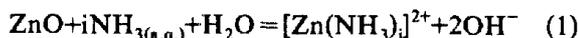
本发明的目的是提供一种能处理多种含锌物料, 特别是高铁低锌物料, 并直接制取高级氧化锌的方法.

本发明的解决方案是用含硫酸根 ( $SO_4^{2-}$ ) 及少量过硫酸根 ( $S_2O_8^{2-}$ ) 的氨络合剂浸出含锌物料, 经浸出后, 绝大部分铅及全部锰和铁留在浸出渣中, 锌进入浸出液, 随锌进入溶液的还有少量的铅以及镉、铜、镍、钴、银等能形成氨络合物的金属; 浸出液用硫根 ( $S^{2-}$ ) 溶液除去镉、铜、铅等杂质元素; 然后用复盐中和法 (低氨体系) 或蒸铵法 (高氨体系) 沉淀氢氧化锌; 氢氧化锌洗净后燃烧成高级氧化锌; 向二次沉锌后液中加入硫酸降低 pH 值, 沉淀硫酸锌铵复盐, 这种复盐返回一次沉锌过程作中和剂; 二次沉锌液重新配方后返回浸出过程作氨络合浸出剂.

有关过程和条件详述如下:

## 一、络合浸出

络合浸出过程的主要反应为:



式中 i 为配位数, 取值 1~4

在锌浸出的同时, 铅形成难溶盐, 低价锰氧化高价锰进入浸渣:



络合浸出剂组成: 含氨 1.5~8.5N, 铵盐 1.5~8.5N, 过硫酸铵为原料重量的 0~10%, 浸出液液固比 (重量比) 为 2~10:1, 温度为 0~90℃, 时间为 0.5~4h;

3

4

过滤后的浸出渣用含铵盐 3~6N 的溶液(用量为络合剂量的 5~40%),洗涤 3 次,再用水洗 3~5 次。铵淋洗液与浸出液合并,拉入后面进行净化处理。

## 二、净化过程

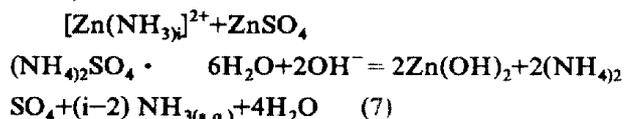
在含有 Cd、Cu、Pb 等杂质元素的浸出液中加入 2~4 倍理论量的硫根(S<sup>2-</sup>)作为净化剂除杂:



净化温度为 0~60℃,时间为 0.25~4h,所使用的硫化剂为 NaHS 或 Na<sub>2</sub>S 或 H<sub>2</sub>S 或 S<sup>2-</sup>。净化渣先用 3~6N 铵盐溶液(用量为络合剂的 1~5%)洗 3 次,再用水洗 3~5 次;铵盐洗液与净化液合并进行沉锌处理。

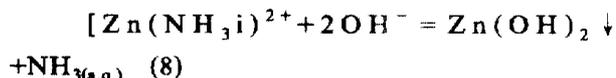
## 三、一次沉锌

对于游离氨较低的净化液,采用中和法沉锌,即用硫酸锌铵(其分子式为: ZnSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)复盐中和净化液:



中和温度为 0~90℃,时间为 0.25~6h,净化液的锌沉淀 1/3~1/2。

对于游离氨较高的净化液,采用蒸氨法沉锌:

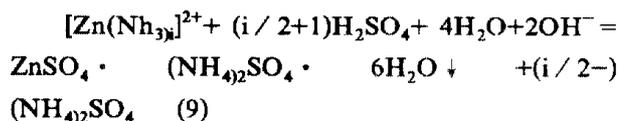


蒸氨温度为 80~98℃;蒸去净化液的 20~60%。

两种沉锌方法得到的氢氧化锌用纯水洗净(淋洗 6~8 次)送煅烧过程。

## 四、二次沉锌

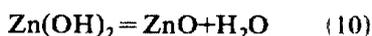
一次沉锌液尚含有总锌量 1/3~1/2 的锌,采用复盐沉锌法使锌完全沉淀,即向一次沉锌液中加入硫酸降低 pH 值到 1.0~4.0,使锌生成硫酸锌、铵复盐:



沉复盐温度 0~80℃,时间 0.25~4h。所生成的硫酸锌铵复盐可送入一次沉锌过程进行中和沉锌。

## 五、氢氧化锌煅烧

纯净的氢氧化锌在温度为 300~900℃下煅烧 0.25~6h,得到高质量的等级氧化锌:



本发明与酸法比较,有以下突出优点: 1.杂质元素浸出少,除杂简单,工艺流程大为缩短; 2.可适应高铁低锌物料的处理; 3.操作温度低,节省能源; 4.可直接制得高质量的等级氧化锌; 5.不需设备防腐,投资省。与一般氨法比较,也具有明显的优点: 1.浸出液锌浓度高,扩大了设备能力; 2.铅浸出很少,锰、铁几乎不被浸出,容易除杂,过程简化; 3.可直接制得高质量的产品; 4.可采用低氨体系处理,操作条件好; 5.复盐法二次沉锌十分彻底(Zn<2g/l),锌直收率高。本发明适用于含锌>15%的次氧化锌,炼铁、炼锰含锌烟尘,各类锌矿及锌精矿的焙烧料,湿法冶金滤渣,热镀锌渣,铸锌浮渣等氧化锌或氢氧化锌或金属锌物料的处理。

附图说明:

图 1 为本发明的原则流程图。

实施例:

1.广西某厂硫化锌精矿沸腾炉焙烧电收尘烟尘,其成分(%)为:

Zn-65.56, Pb-11.96, Cd-0.97, Cu-0.029, Fe-0.55, Mn-0.39 所使用的氨络合剂组成为:氨 3.0N,硫酸铵 5.0N,过硫酸铵为烟尘的 3%,液固比为 6.7:1,浸出时间 2 小时,浸出温度 20℃,洗氨组成与络合剂相同,其用量为络合剂用的 10%,用 Na<sub>2</sub>S 作净化剂,按浸出液中镉、铅、铜含量计算,Na<sub>2</sub>S 用量为理论量的 3.0 倍。用上次返回的硫酸锌铵复盐在 60℃下中和净化液 0.5 小时,使其中 40~60%的锌沉淀成氢氧化锌。氢氧化锌洗净后在 700℃下煅烧 2 小时,得纯白的高级氧化锌,其成分(%)为 ZnO-99.9%, Pb<0.003, Cd<0.00045, Cu<0.0001, Mn<0.0001。用工业硫酸降低一次沉锌液的 pH 值到 2.5~3 的范围内,冷到室温,分离复盐;二次沉锌液中含 Zn-0.98g/l,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-6.15N,作为硫酸铵的主要来源返回浸出过程。浸出液中锌浓度>90g/l;锌浸出率>95%,从烟尘到高质氧化锌的锌回收率>93%。

2.湖南某厂锌沸腾炉焙烧烟尘,其成分(%)为:

Zn-47.97, Pb-13.15, Cd-3.32, Cu-0.18, Fe-1.4, Ag-0.006, S-3.01 所使用的氨络合剂组

成为：氨 4.0N，硫酸铵 3.0N，过硫酸铵量为烟尘量的 2.5%，液固比为 5：1，在 80℃活化 1 小时后，再在常温下浸出 2 小时，浸出温度 20℃，洗涤及净化过程同例 1，净化液加热 83℃，锌氨络合物开始分解逸出氨气，至 94℃，馏出净化液的 40%。沉淀的氢氧化锌洗干净后在 700℃下煅烧 2 小时，得高级氧化锌，其成分（%）为 ZnO—99.89%，Pb < 0.0015，Cd < 0.0004，Cu < 0.0001，Mn < 0.0001。分去氢氧化锌的馏余液，用工业硫酸调 pH 值到 2.5~3 的范围内，冷到室温，分离复盐；二次沉锌液中含 Zn—1.56g/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —5.5N，这种溶液可以开路，也可以返回浸出过程。蒸氨过程中氨回收率为 66.27%，锌浸出率 94.5%，锌总回收率 > 92%。

3. 炼铁高炉含锌烟尘，其成分（%）为：

Zn—17，Fe > 40

所使用的氨—铵络合剂组成为：氨 2.5N，硫酸铵 2.5N，过硫酸铵量为烟尘量的 0.5%，液固比为 2.5：1，在室温下浸出 2 小时，用体积为浸出剂 40% 的氨—铵络合剂洗浸渣 3 次以上。然后按例 1 的方法制成高级氧化锌，其成分（%）Zn—99.82%，Pb < 0.0002，Cd < 0.0003，Cu < 0.0001，Mn < 0.0001。锌浸出液 80%，锌总回收率 75%。

4. 火法挥发炼富锰渣高炉烟尘产得的次氧化锌，其成分（%）为：

Zn— 51.97，Pb— 24.56，Cd— 0.38，Cu—0.00338，Fe—0.039，Ag—0.011，Mn—0.03，所使用的氨—铵络合剂组成为：氨 4.0N，硫酸铵 3.0N，过硫酸铵量为次氧化锌的 1%，液固比为 5：1，在 85℃活化 1 小时后，再在常温下浸出 1.5 小时。洗涤及净化过程同例 1，用例 2 的方法制成高级氧化锌，其成分（%）为 ZnO—99.97，Pb < 0.002，Cd < 0.0003，Cu < 0.0001，Mn < 0.0001。蒸氨过程中氨回收率为 68%，锌浸出率 94.5%，锌总回收率 > 92%，浸液锌浓度为 86g/l。

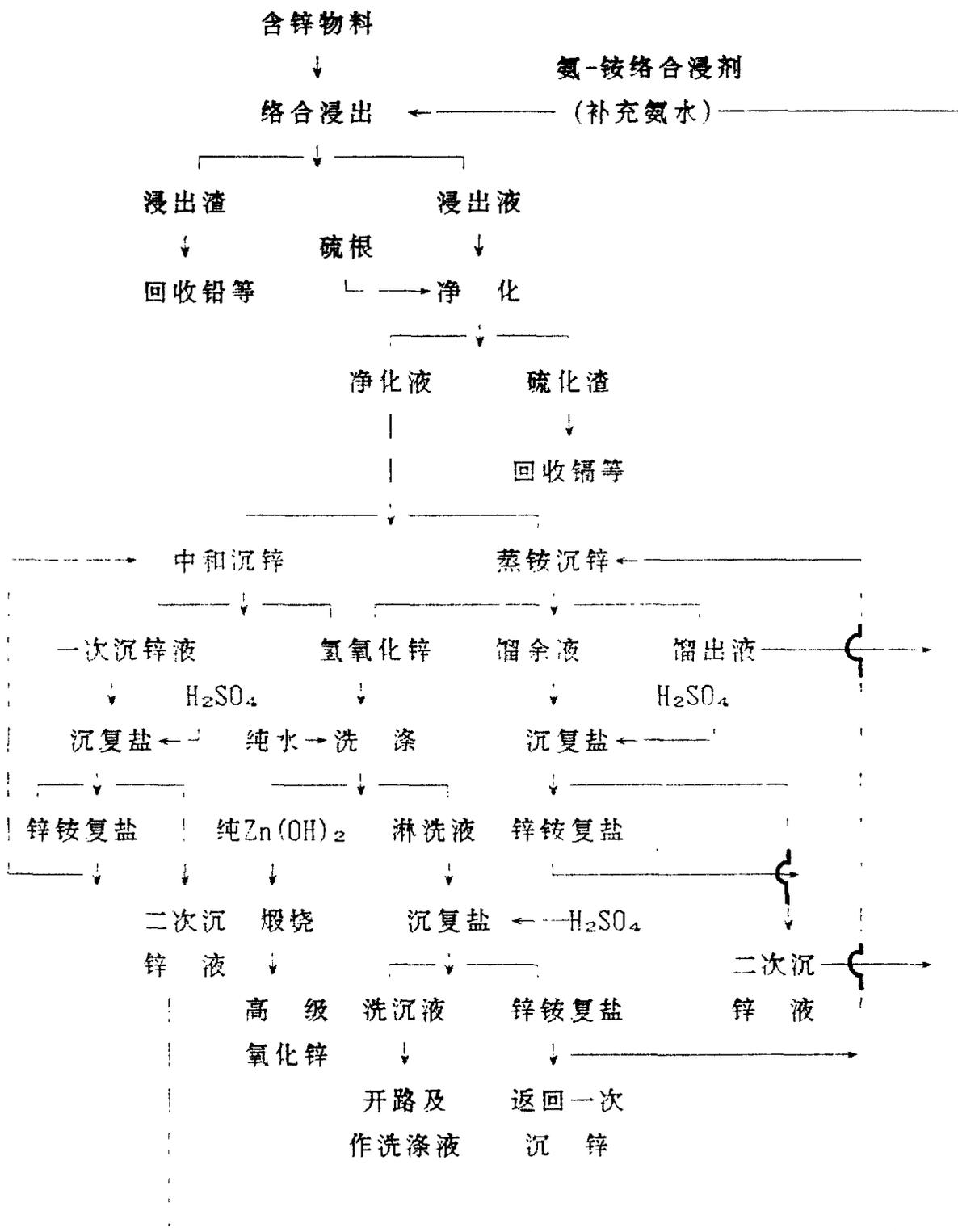


图 1