



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106947872 A

(43)申请公布日 2017. 07. 14

(21)申请号 201710188133.X

C22B 19/20(2006.01)

(22)申请日 2011.10.19

(30)优先权数据

13/229,188 2011.09.09 US

(62)分案原申请数据

201180073364.7 2011.10.19

(71)申请人 卡纳杜斯化学有限责任公司

地址 美国俄亥俄州44087特温斯堡9261拉
文纳路B-12房间

(72)发明人 M·劳林 S·C·帕斯派克

(74)专利代理机构 北京市中伦律师事务所

11410

代理人 唐雯

(51)Int.Cl.

C22B 19/34(2006.01)

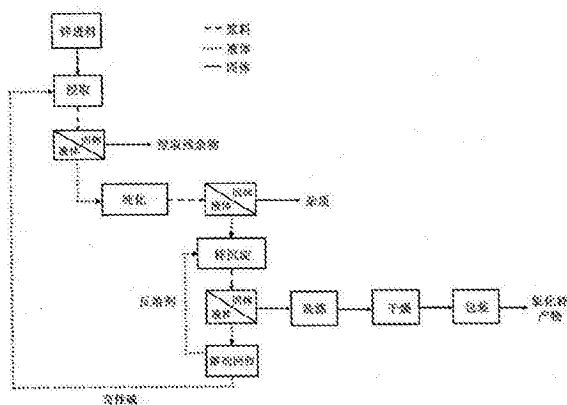
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

用于纯化氧化锌的方法

(57)摘要

本申请公开了从含有金属和金属化合物的混合物的原料中分离锌的方法。所述方法包括用浓缩的碱性溶液浸取含有锌的原料,可选地用足以减少浆料粘度的量的水稀释浆料由此有助于从不可溶的材料中分离含有溶解的锌的母液,从所述母液分离不可溶的材料并且通过向所述母液加入反溶剂而从所述母液沉淀氧化锌。所描述的方法还提供所述碱性溶液和反溶剂的循环使用。



1. 一种从含有金属和金属化合物的混合物的原料中分离氧化锌的方法, 包括以下步骤:

a. 用含有超过25重量%的碱的浓缩无机碱性溶液浸取含锌的原料, 并且在锌作为金属存在的情况下氧化含锌的原料, 以形成包含含有溶解的锌的母液的浆料, 其中所述碱含有不与锌形成络合物的阳离子;

b. 用足以降低所述浆料粘度的量的水稀释所述浆料, 由此有助于从不溶解的材料中分离所述含有溶解的锌的母液;

c. 从所述母液中分离所述不溶解的材料; 和

d. 通过将反溶剂加至所述母液而从所述母液中沉淀氧化锌。

2. 如权利要求1所述的方法, 还包括:

e. 回收所沉淀的氧化锌。

3. 如权利要求2所述的方法, 还包括:

f. 再生所述碱性溶液和所述反溶剂, 用于再次使用。

4. 如权利要求3所述的方法, 还包括:

g. 重复步骤a至f。

5. 如权利要求1所述的方法, 其中所述浸取的步骤在高于环境温度且低于或等于所述浆料的沸点的温度进行。

6. 如权利要求1所述的方法, 其中所述浸取的步骤在高于所述浆料的正常沸点温度的温度且高于1大气压的压力下进行。

7. 如权利要求1所述的方法, 其中所述碱性溶液包含氢氧化钠。

8. 如权利要求7所述的方法, 其中氢氧化钠溶液包含重量计高于35%的NaOH。

9. 如权利要求1所述的方法, 其中所述浆料用水稀释至35%碱性的当量浓度。

10. 如权利要求9所述的方法, 其中所述浆料稀释至25%碱性的当量浓度。

11. 如权利要求1所述的方法, 其中向每一个体积的母液添加一至五个体积的反溶剂。

12. 如权利要求11所述的方法, 其中所述反溶剂使得所述母液中多于90%的金属氧化物沉淀。

13. 如权利要求1所述的方法, 其中步骤c还包含在将所述母液从所述不溶解的材料中分离之后重构所述母液。

14. 如权利要求1所述的方法, 还包括:

从所述母液中除去不需要的溶解的组分。

15. 如权利要求14所述的方法, 其中通过沉淀和胶结中的至少一种除去所述组分。

16. 如权利要求1所述的方法, 其中通过加入基于所述浆料中水的原始重量的至少30%的水来稀释所述浆料。

17. 一种从含有锌的原料中分离锌的方法, 包括以下步骤:

a. 将含有锌的原料与包含碱的浓缩无机碱性溶液接触, 以形成浆料, 其中所述碱包含不与锌形成络合物的阳离子, 其中所述浆料包含未溶解的材料和含有过饱和的量的溶解的锌的母液;

b. 从不可溶的材料中分离所述含有过饱和的量的溶解的锌的母液;

c. 纯化所述母液以除去所述碱性溶液中可溶的非锌材料; 和

- d. 通过向所述母液加入反溶剂而从纯化的母液中沉淀氧化锌。
- 18. 如权利要求17所述的方法, 还包括:
 - e. 回收所沉淀的氧化锌。
 - 19. 如权利要求18所述的方法, 还包括:
 - f. 通过使步骤e中回收氧化锌后获得的所述液体经历蒸馏而再生所述碱性溶液和所述反溶剂, 用于再次使用。
 - 20. 如权利要求19所述的方法, 还包括:
 - g. 重复步骤a至f。
 - 21. 如权利要求17所述的方法, 其中在升高的温度进行所述接触的步骤。
 - 22. 如权利要求17所述的方法, 其中所述碱性溶液包含氢氧化钠。
 - 23. 如权利要求22所述的方法, 其中氢氧化钠溶液包含重量计高于35%的NaOH。
 - 24. 如权利要求17所述的方法, 其中向每一个体积的母液添加一至五个体积的反溶剂。
 - 25. 如权利要求17所述的方法, 其中步骤b包括选自由沉淀、过滤、离心、及它们的组合所组成的组的分离方法。
 - 26. 如权利要求17所述的方法, 其中步骤b还包含在从所述不可溶的材料中分离所述母液之后重构所述母液。
 - 27. 如权利要求17所述的方法, 其中所述碱性溶液包含重量计25%至50%的碱。
 - 28. 如权利要求18所述的方法, 其中将所沉淀的氧化锌过滤、清洗以除去苛性碱、并干燥。

用于纯化氧化锌的方法

[0001] 本申请是中国国家申请号为201180073364.7 (PCT申请号为PCT/US2011/056852)、申请日为2011年10月19日、发明名称为“用于纯化氧化锌的方法”的发明专利申请的分案申请。

背景技术

[0002] 湿法冶金是将贵重的金属物质从其他较低价值的材料中分离的方法。所述方法涉及将贵重的金属物质溶解到水溶液中,然后将其与不可溶残余物分离。为了提高离子的溶解速率和增加溶液中金属离子的负载,通常的做法是使用酸性或碱性溶液。特别有用的碱性溶液的实例是氢氧化钠在水中的混合物。也可以使用其他碱性材料,但氢氧化钠相对较低的成本通常使得它成为最经济的选择。

[0003] 负载有溶解的金属的水溶液称为“母液”。可以通过一种或多种方式从母液中回收溶解的金属,其包括:电解、中和和不混溶溶剂萃取。

[0004] 用湿法冶金方法来回收贵金属已经有几十年。下文的讨论和实例都是基于从混合原料材料回收氧化锌。碱性可溶的氧化锌是从非碱性可溶的材料中分离的。非可溶的材料包括(但不限于)金属和金属氧化物,例如铁、氧化铁、镍、钴、贵金属和非金属氧化物诸如二氧化硅。

[0005] 在关于从含有锌的原料混合物中回收锌的文献中,有若干种方法。这些方法通常包括三个一般步骤:

[0006] 1. 通常在升高的温度,将含有锌的原料与稀释的碱接触,以选择性地溶解锌

[0007] 2. 通过过滤、离心或其他方式,从碱性溶液中分离浸取残余物

[0008] 3. 通过电解提取、中和或其他方式,从碱性溶液(母液)回收锌。

[0009] 在这一方法中最困难的步骤通常是从母液分离中浸取残余物。母液中悬浮的细粒子很难彻底去除。相对高的母液粘度和表面张力使得通过过滤或离心去除这些细粒子极其缓慢。但是,如果所述粒子没有基本上完全从母液隔离,那么之后它们会在下一步骤中污染富锌产物,导致整个纯化方法无效。

[0010] J.Frenay等人的题为“通过Cebedeau方法从电炼钢尘中回收铅和锌 (Recovery of Lead and Zinc from Electric Steelmaking Dust by the Cebedeau Process)”的文章总结了将锌从碱性不可溶物质分离的商业和中试规模的尝试。高度浓缩的碱性溶液的高粘度通常将商业操作限制在大约25-30重量百分比碱的最大浓度。

[0011] 湿法冶金加工的成本在很大程度上依赖于母液中溶解的金属物质的负载或浓度。当负载增加时,必须被加工以产生给定量产物的液体的量减少,同时节约了设备和运营费用。

[0012] 较高浓度的碱允许溶液中碱可溶金属的较高负载。然而,较高浓度的碱也产生显著更粘稠的溶液。这较高的粘度阻碍了下游加工,包括将母液从浸取残余物中分离。

[0013] 已开发了许多方法来利用湿法冶金从各种废料中回收锌,但很少在商业上是成功的。在很大程度上,这归因于从母液中回收溶解的金属物质的高成本。典型的金属回收策略

包括:

[0014] ●电解,其中流动的电流将金属离子还原为金属并将金属原子镀在电极上。

[0015] ●将液体中和到接近中性的pH值,以沉淀各种金属的盐、氢氧化物或氧化物。

[0016] ●用不混溶的溶剂萃取金属离子或络合物。

[0017] 所有这些金属回收的方法都是相对昂贵的。

[0018] ●电解需要大量的电流以将金属从较高价态还原为金属。此外,如果金属氧化物是所期望的最终产物,那么碱金属必须经受氧化加工以产生氧化物形式。

[0019] ●母液的中和需要大量试剂。中和方法有效地破坏了液体以便进一步提取,并产生了必须处理的废盐流。

[0020] ●使用不混溶的溶剂(例如掺杂有机胺的煤油)的提取通常需要大量过量的萃取溶剂以及昂贵的后加工以从所述不混溶的溶剂中回收金属。

[0021] Lemaire的美国专利第4,005,061号公开了使用可混溶的溶剂从废弃电池的锌/空气电解质除去锌的方法。在'061专利中引用的单一材料的特征为“废物”,然而,这一化学系统,实际上,是包含氢氧化钾和锌酸钾以及几个百分比的碳酸钾和痕量杂质的废料。所描述的系统涉及具有锌负极的电化学蓄电池,并且因此,与作为本申请主题的冶金废物和副产物材料不同并且远不如其复杂。电解质是废弃的,仅仅因为金属锌粉末已被空气氧化为锌酸钾。它没有与其他材料混合且仅发生一个简单的化学反应。另一方面,冶金废料和副产物,废弃催化剂等,通常是包含若干显著浓度的不同化学元素的络合混合物,并且它们通常还含有若干不同的阴离子。在这些材料中的复杂性需要额外的加工步骤以将所需化合物与杂质和不需要的化合物分离。此外,没有所描述的方法在其他类型的系统,尤其是更复杂的系统,或者在其它的两性化合物的回收中有用的指征或建议。含有两性金属的不同化合物的溶解度可以显著变化。例如,硫酸铅仅溶于热的浓缩的氢氧化钠溶液,而硫酸锌即使在室温下也易溶于25%的NaOH。卤化物的溶解度在室温下显著下降到约35%苛性碱(caustic)以上。

发明内容

[0022] 本申请涉及从金属、金属氧化物和其他材料的混合物中回收锌和氧化锌的方法。根据某些实施例,所述方法包括:

[0023] 1.将锌溶解到碱性溶液中,其通常具有足以溶解锌但仍然抑制或防止卤素、

[0024] 盐和其他不需要物质的溶解的浓度。

[0025] 2.从未溶解的材料分离含有溶解的锌的碱性溶液。

[0026] 3.纯化碱性溶液以除去可溶于碱性溶液中的不需要的非锌材料。

[0027] 4.用可溶性反溶剂,例如甲醇,沉淀锌。

[0028] 5.通过分离技术,例如蒸馏或结晶,以回收适于在所述方法中循环使用的碱

[0029] 性溶液和反溶剂,来再生碱性溶液和反溶剂。

[0030] 这一方法的主要优点是反溶剂降低了氧化锌在碱性溶液中的溶解度,而不破坏碱。它不会如酸一样将其化学毁坏。这使得可以很容易地再生碱性溶液和反溶剂两者,以在所述方法中循环使用。这一方法的另一个优点是稀释事件中用水将具有锌的溶液过饱和的能力是必要的以使固体能够从母液中分离。

[0031] 如本文所公开的湿法冶金方法可以提高母液流中锌的负载,从而提高了湿法冶金方法的容量,同时避免大的粘度增加,以使得下游的操作可以继续畅通进行。

[0032] 通过首先将锌或氧化锌与浓缩碱性溶液接触(如果锌是金属的,那么必须也加入氧化剂以氧化锌),然后用水稀释溶液来达到所期望的粘度,可在相对低粘度的碱性溶液中获得非常高浓度的锌。根据某些方面,所获得的金属负载量是通过简单将金属或金属氧化物与稀释的碱接触的金属负载量的大约3至5倍。

[0033] 人们以为通过将水添加到浓缩的碱性溶液并降低碱的浓度,所述系统将成为所溶解的金属离子过饱和的并会产生沉淀。申请人已经证实,相当意外地,所期望的金属离子保留在溶液中并且在随后的加工过程中不沉淀。

附图说明

[0034] 图1是在NaOH在水中不同浓度下,实验性测定的氧化锌在碱性溶液中的溶解度的图表。

[0035] 图2是根据本发明的一个实施例说明回收氧化锌的方法的流程图。

具体实施方式

[0036] 在相关部分中,引用的所有文件都以引用方式并入本文;任何文件的引用均不当被解释为承认它相对于本发明是现有技术。

[0037] 描述下面的方法用于从混合原料材料的中收氧化锌。如果其它金属和金属氧化物与锌分离则价值将大大增加,本领域技术人员中也可以将这些技术应用于从其它金属和金属氧化物,包括镍、钴、锰和铜中,分离氧化锌。所描述的方法也可用于在锌的生产过程中取代常规的锌纯化。

[0038] 将含有锌的原料材料与碱性溶液例如氢氧化钠溶液混合。如果锌是金属的,那么必须也加入合适的氧化剂,例如空气,以将锌氧化为 Zn^{+2} 。溶解的金属的较高负载通常是通过较高浓度的碱实现。根据本发明有用的碱是无机碱,其在水中高度可溶(至少25%重量计)并产生OH的增加,而阳离子不与锌形成络合物。可使用的碱的具体实例包括但不限于,碱金属碱,例如氢氧化钠,氢氧化锂和氢氧化钾。

[0039] 图1是说明在NaOH在水中不同浓度下,氧化锌在碱性溶液中的溶解度的图表。

[0040] 氧化锌与氢氧化钠溶液的反应可写作:

[0041] $ZnO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2Zn(OH)_4$

[0042] 在摩尔基础上,两个钠阳离子与每个二价锌酸盐阴离子相关。因此,较高浓度的锌可以溶解在较高浓度的碱中。这极大地提高了溶剂萃取方法的效率并得到明显较高的锌负载。

[0043] 在图1中所示的溶解度数据清楚地表明,可以通过使用较高浓度的碱性溶液来获得氧化锌负载的增加。通过将碱性溶液的浓度由25%增加至50%获得大约六倍的增加。根据某些实施例,使用浓缩的氢氧化钠,其中所述溶液可含有超过30%重量%的NaOH,在本发明的某些方面超过40%重量%的NaOH,并且在其它实施例中超过50%重量%的NaOH。

[0044] 不幸的是,具有50重量%的碱和超过200g溶解的氧化锌每升碱性溶液的溶液是非常粘稠的-即使是在接近-沸点温度。从这样的溶液除去悬浮细粒子是非常困难的。虽然在

某些情况下,从含有大于200g/L的锌的50%的NaOH溶液絮凝和沉降固体是可能的。

[0045] 在根据本发明的某些方面中,高浓度的络合锌离子可以通过以下特定路径或步骤顺序在相对稀释的碱性溶液中获得。然而,并非本发明的所有方面都需要特定的步骤顺序。在图2中提供的流程图说明了根据本发明的一个实施例的回收氧化锌的方法。

[0046] 通常情况下,固液平衡与路径无关。“最终状态”是很重要的,并且实现这一目标状态的途径是无关紧要的。出乎意料地,申请人已经发现特定的路径使得人们可以产生远高于预期的锌负载。

[0047] 所述方法利用了三种现象:

[0048] 1. 浓缩的碱性溶液比稀释的碱性溶液溶解更多的锌。

[0049] 2. 当水被加入到锌离子的浓缩溶液中,稀释碱性时,锌不容易沉淀。

[0050] 3. 稀释的碱性溶液比浓缩的碱性溶液具有明显更低的粘度并且更容易处理和加工。

[0051] 因此,通过在高碱性浓度用锌加载碱性溶液,然后用水稀释所述溶液以降低碱性浓度,可以产生同时具有高的锌负载和相对低粘度的溶液。

[0052] 相对低的粘度允许容易 (facile) 的下游加工,包括固-液分离 (沉积、离心、过滤等)。

[0053] 在约600g氧化锌每升碱性溶液中,将50重量%的NaOH的碱性溶液用锌饱和。所述溶液可用水稀释至35重量%NaOH的当量碱性浓度。按照这一路径产生的最终溶液包含约420g氧化锌每升碱性溶液。通过比较,最初将氧化锌溶解在35重量%NaOH的碱性溶液中,仅约220g氧化锌溶解于每升碱性溶液。稀释至35%NaOH降低了溶液的粘度并且改进了固体残余物从母液中分离,而没有显著增加杂质例如卤化物盐的溶解度。

[0054] 根据本发明的一个实施例,可以得到的锌负载比通过简单地用25重量%碱的苛性碱性溶液开始的可能的锌负载高大约3倍。可以通过使用具有超过50重量%碱的苛性碱性溶液来实现甚至更大的最终锌负载量。碱和锌的最大浓度仅受加工考虑因素例如过高粘度的限制。

[0055] 并没有将浓缩的溶液稀释到只有25重量%的碱性浓度的具体要求。取决于下游加工设备的要求,必须仅加入足够降低粘度至所需水平的水。从实用的角度看,溶液通常稀释至约15-30重量%的碱性浓度的浓度。在其他情况下,可以将溶液稀释至约30-35%的碱性浓度的浓度。如果有待将卤素与锌分离,这一更高的碱性溶液,例如,可以是特别有用的。当然,该特定范围之外的浓度也在本发明的范围之内。

[0056] 如本文所公开的,可将水加至浓缩的锌酸钠溶液,提供稀释并产生粘度的降低而不沉淀任何负载锌的颗粒。锌离子以远远高于由图1中提供的溶解度曲线预测的浓度保持在溶液中。这使得悬浮粒子可以更容易地从母液分离,同时保持溶液中的高锌负载。

[0057] 在某些方面,可以实现进一步的加工而无需稀释母液。根据其他实施例,可以通过加入多达初始NaOH溶液重量的30%的量的水来稀释母液,以提供低粘度的溶液,其有利于进一步固液分离。母液可以用足够的水稀释以将浆料的粘度减少至少10%,并且根据本发明的某些方面至少50%以及在其它方面至少75%。

[0058] 在湿法冶金厂的设计中,高锌负载是重要的。通常,随着溶液温度的升高和搅拌强度的增强,这两者有利于物质从固体转变为液体,溶解速率也增加。锌负载越高,回收给定

量的锌所需的循环碱比率(circulating basic rate)越少。循环碱比率的降低对资本和运营成本两者都具有重大影响。

[0059] 可通过任何数量的可获得的技术将母液(含有溶解的锌的碱性溶液)从剩余材料分离,包括沉降、离心分离和过滤。

[0060] 尽管母液已稀释,但是所得到的金属负载量仍高于如果溶液之前没有在所述方法的提取步骤期间被如此高度浓缩时可以获得的金屬负载。总之,所述溶液是超饱和的。通过生成这样的超饱和溶液,可以通过将回收每单位金属所必须加工的母液的量最小化来提高加工效率。

[0061] 为了减少必须被处理材料的量,母液可以在已去除杂质之后被重构至初始浓度或接近初始浓度的碱浓度。如本文所用,术语“重构”意指增加母液的碱浓度至接近初始浸取液的碱浓度的水平。根据某些实施例中,母液被重构以获得大于约25%的碱浓度。根据特定实施例,碱浓度被重构至大于约30%,大于约35%,更特别地大于约40%以及在某些实施例中约50%至大于50%的碱性。通过重构母液至较高的碱浓度,必须被加工的溶液的量减少,并且沉淀氧化锌所需的反溶剂的量也减少了。可以根据常规方法例如蒸发来实现重构溶液,以得到更加浓缩的溶液。

[0062] 应当指出的是,可在由已知技术例如沉淀、电解或胶结的反溶剂沉淀之前,将某些溶解的材料例如铜、铅、氧化铝、二氧化硅、一些卤素和钙从锌酸钠溶液中去除。这导致随后产生极纯氧化锌产物。确切的纯化步骤将取决于杂质的组合和组合物的具体性质。使用氧化钙或其他碱金属氧化物的沉淀和与金属锌的胶结是特别有用的方法,其可与许多常见的材料一起使用。在使组合物经历胶结和/或沉淀之前过滤浸取液并不总是必须的。

[0063] 可以通过加入可溶性反溶剂从母液中沉淀氧化锌。反溶剂可溶于母液并有效地促使溶解的锌从母液中沉淀。可溶性反溶剂降低锌在碱性溶液中的溶解度,导致所溶解的物质沉淀—通常为金属氧化物、氢氧化物,或氧化物和氢氧化物的混合物。

[0064] 可溶性反溶剂分子通常具有非极性烃部分和含有杂原子例如氧、氮或硫的极性部分。使反溶剂可溶于母液是极性官能团(polar functionality)。在本发明中有用的反溶剂的具体实施例包括但不限于,甲醇、乙醇、丙醇等。甲醇是特别有用的并以相对低的量产生溶解物质的沉淀。

[0065] 可溶性反溶剂降低了母液中溶解物质的溶解度,使它们沉淀。然而,可溶性反溶剂不会永久中和或破坏溶液的碱性组分。更确切地说,它形成了可以很容易分离以再生碱性溶液和反溶剂两者的新的溶液。

[0066] 沉淀步骤最好在远低于反溶剂的沸点的温度下进行,以避免反溶剂的过度蒸发。最适宜的温度和压力是反溶剂物理性质的函数。

[0067] 沉淀的金属的量(为溶液中总金属的百分比)通常随反溶剂的量的增加而增加。需要的反溶剂的量根据具体的加工条件和所使用的反溶剂而变化。典型地,约1至5个体积反溶剂每1个体积母液将引起母液中超过约90%的金属氧化物的沉淀。

[0068] 可溶性反溶剂与母液的实际比例是溶液中锌浓度,溶液中碱浓度以及所述方法中所期望的回收率的函数。

[0069] 沉淀在加入反溶剂时立即开始并且在几分钟内完成。最初形成的氧化锌粒子的尺寸为 $<2\mu\text{m}$ 。如果在将氧化锌从液体中分离前允许混合浆料,那么粒子的尺寸将增加。这提供

了生产具有不同粒度和比表面积氧化锌产物的方法。粒径和比表面积在氧化锌的某些用途中是重要。

[0070] 通常,碱性溶液中锌的初始浓度越高以及苛性碱的浓度越高,则对于给定用量的反溶剂来说回收的锌的百分比越大。

[0071] 简单的蒸馏通常从废母液(spent pregnant liquor)回收具有低至中等沸点的反溶剂,再生反溶剂和碱性溶液两者。也可以使用重结晶和其它常规方法来再生碱性溶液和反溶剂。碱性溶液和反溶剂两者之后都可以在所述方法中循环使用,以处理下一批原料材料。

[0072] 这种再生方案远远没有包括通过与酸反应(形成废盐溶液)破坏碱性溶液并且之后购买新鲜碱处理下一批原料材料的那些方案昂贵。

[0073] 结晶和膜分离是可以在这个步骤中使用的再生方法的实施例。如可以由本领域的普通技术人员来确定的,也可以使用其它再生方法。

[0074] 本发明的某些方面通过以下的非限制性实施例更详细地说明。

[0075] 回收氧化锌的具体实施例

[0076] 用于演示所述方法的原料是来自黄铜铸块制造商的集尘灰(baghouse dust)。如下文所详细描述,将其加工以回收非常纯的氧化锌。

[0077] 原料,在行业中称为“黄铜烟”,是在黄铜合金的生产过程中形成的。它含有约65重量%的锌,伴随少量的铅、铜和其他材料。用ICP(电感耦合等离子体)分析原料材料来确定各种金属物质的浓度。原料的分析可在表1中找到。

[0078] 表1

[0079] ZnO进料样品

[0080]

材料	结果/单位
B	0.34%
Cd	0.18%
Cu	0.62%
K	0.41%
Na	2.14%
Pb	10.75%
Si	0.15%
Sn	0.69%
Zn	65.3%

[0081] 其他Mg、Al、Cr、Mn、Fe、Bi 0.01-0.1%

[0082] Ti、Ni、As、Mo、Ag、Sb、W 0.001-0.01%

[0083] 寻找但未检测到的元素Be、Ca、Co、Ge、In、Nb、Sr、V、Zr

[0084] 步骤1:溶解

[0085] 将两百克原料材料与含有重量计50%氢氧化钠的650克碱性溶液混合。将原料和碱性溶液的混合物加热至100℃约一小时并持续搅拌。原料材料的大部分溶解到碱性溶液中。计算出的锌负载超过250克锌每升溶液。

[0086] 一小时后,将溶液冷却至约50℃,并且另外加入325克水,减少有效碱性强度至33%碱的当量。没有观察到沉淀。方法中这一点上的锌负载是过量的167克每升。需要注意的是33%的碱性溶液中锌的溶解度为仅约145克每升,如上所述使所述溶液超饱和。

[0087] 步骤2:固液分离

[0088] 通过在室温下经玻璃纤维过滤器过滤,采用了真空以提高过滤速度,将母液从废料中分离。大约10克的精细黑色残余物保留在过滤器上

[0089] 之后使用胶结作用从母液中去除不需要的锡、镉、铅和铜。将浆料加热至80℃持续30分钟伴随恒定搅拌,并且之后将约15克细粉状金属锌混合至母液中。锌粉与溶液中的铅和铜离子反应。30分钟后,通过真空过滤将固体从母液中分离。

[0090] 为了确保纯度,重复上文的胶结程序。第二次胶结的过程中注意到锌粉末的微小外观变化,表明电位序在锌以下的所有金属已经与金属锌反应并从母液中去除。

[0091] 步骤3:用反溶剂沉淀氧化锌

[0092] 将母液如之前一样过滤,冷却至室温,并用四倍体积的甲醇在环境温度和压力下进行处理。将甲醇加入母液之后立即形成白色沉淀。

[0093] 通过真空过滤从废碱性溶液和反溶剂的混合物中回收沉淀的固体。将滤液先用甲醇洗涤以除去苛性碱,并且之后用热水反复洗涤以除去任何残留的碱性溶液或反溶剂,并且之后在100℃下干燥。回收到约150克干的,亮白色粉末。

[0094] 用ICP(电感耦合等离子体)来分析产物沉淀物以确定各种金属物质的浓度。样品仅是部分洗涤的。通常,使用样品的完整洗涤和纯化的大规模操作将提供更高纯度和更少杂质的样品。杂质可以被减少到小于10ppm。氧化锌产物的结果示于表2中。

[0095] 表2

[0096] ZnO产物样品

[0097]

材料	结果/单位
Ca	0.23%
Na	0.31%
Si	0.28%
Zn	79.1%

[0098] 其他Mg、Cr、Sn 0.01-0.1%

[0099] B、Al、Mn、Fe、Ni、Cu、As、Sr、Sb、Pb 0.001-0.01%

[0100] 寻找但未检测到的元素

[0101] Ag、Be、Bi、Cd、Co、Ge、In、Mo、Nb、Ti、V、W、Zr

[0102] 步骤4:碱性溶剂和反溶剂再生

[0103] 之后通过蒸馏再生反溶剂和废碱的混合物。蒸馏中的一个阶段产生了大约90%的甲醇纯度。甲醇和水的这一溶液已被证明是一种可接受的反溶剂。如果需要,可通过在多级蒸馏塔中精馏来实现甲醇的进一步纯化。

[0104] 蒸馏“底部”或重的液体产物是含有约35重量%氢氧化钠的碱性溶液。进一步加热会导致额外的水蒸发,并且氢氧化钠的浓度可以很容易地提高至50%(或更多)以便用于浸取后续批次的原始材料。

[0105] 增加净金属负载使得资本设备和运营成本得到节约。回收相同量金属需要较少溶液,从而导致更小的罐、泵、过滤器等。另外,需要较少的热能,因而降低了运营成本。

[0106] 通过不显著增加母液的粘度,能够继续利用浸取方法下游的同一设备而无阻碍转移物质。这使得在整个湿法冶金厂中的生产率显著增加。

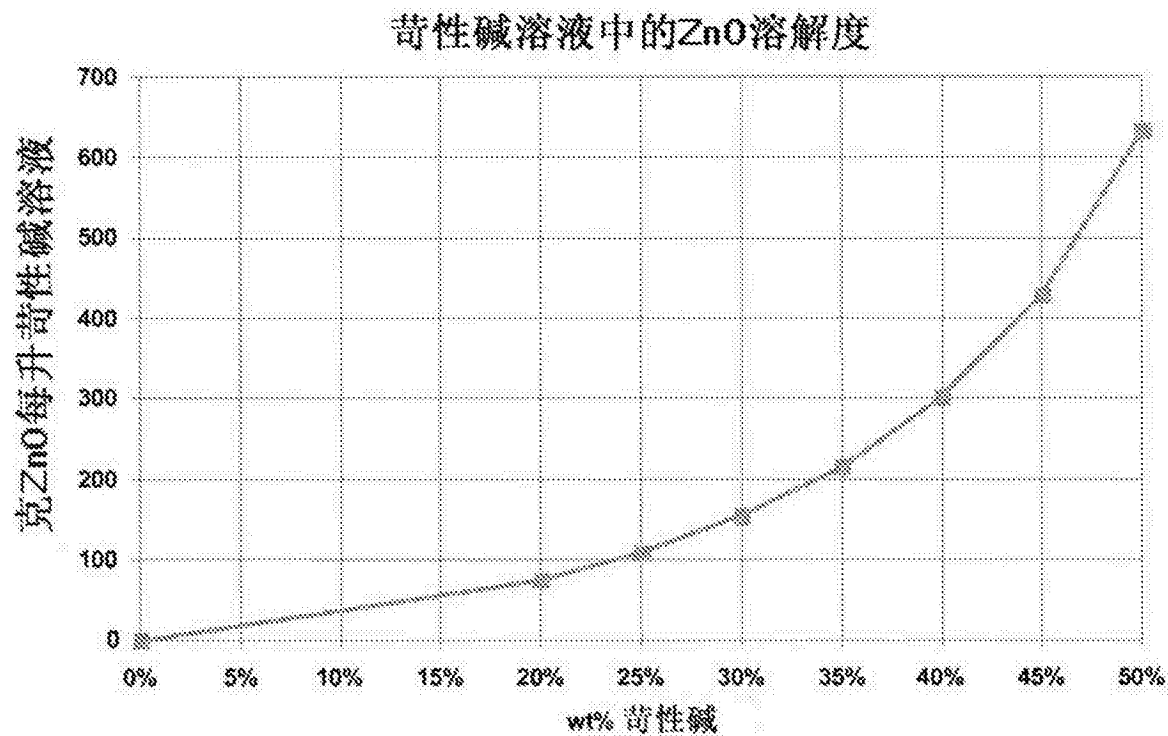


图1

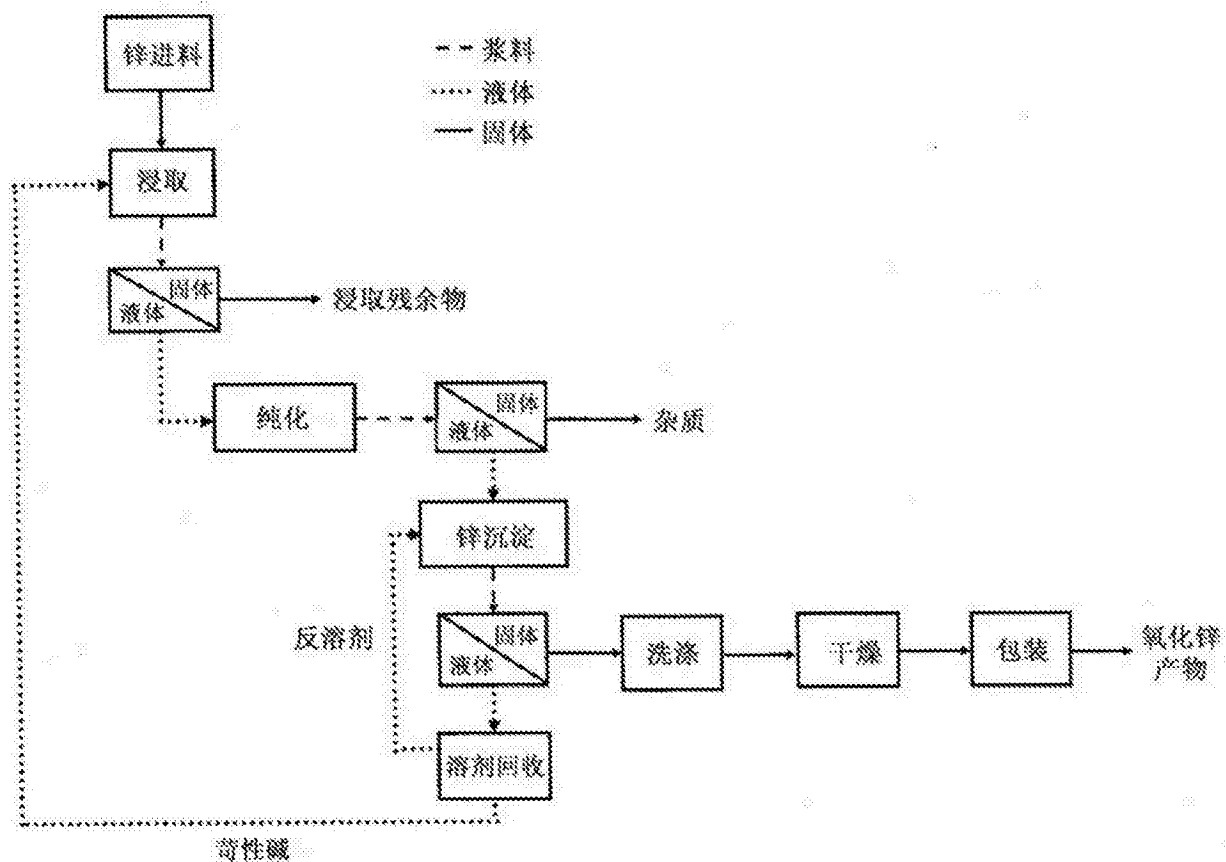


图2