



# 冶锌工业废渣中提取粗锌和氯化锌的研究

曾懋华<sup>1</sup>, 奚长生<sup>1</sup>, 彭翠红<sup>1</sup>, 龙来寿<sup>2</sup>

(1. 韶关学院化学系, 广东 韶关 512005; 2. 广东工业大学, 广东 广州 510080)

**摘要** :为了探讨冶锌工业废渣综合利用的新途径,采用湿磨分离金属锌、酸浸制取锌盐的工艺进行了试验研究。通过对球磨机转速、湿磨时间、温度等条件的考察,找到了湿磨的最佳工艺条件,分离出的金属锌含锌高达92%以上,湿磨后的溢流浆可生产氯化锌,该工艺具有较好的经济效益和环境效益。

**关键词** :冶锌废渣;湿磨;粗锌;氯化锌

**中图分类号** :X758 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-653X(2004)06-0033-04

## 1 前言

我国金属锌产量名列世界第一位,2002年产量约为130万t,占世界产量的1/7强。因此每年都要产生大量的铸型浮渣、含锌烟尘、焙砂等,加上热镀锌池产生的含锌废料,以及铅烟化炉氧化锌、锌回转窑氧化锌、氧化矿回转窑等产生的氧化锌渣等,使锌渣的年产量达到数十万吨<sup>[1]</sup>。锌渣中含锌量高达60%~80%,其中含有30%左右的金属锌和50%~60%的氧化锌,此外,还含有少量的Fe、Cd、Ca、Na、Cu、Pb、P、Ga、In、Ge、Si等杂质。锌渣是宝贵的二次资源,可以充分地回收利用。本次实验采用韶关冶炼厂的冶锌废渣,经分析测定锌元素的含量为72.5%。

传统的锌渣回收方法是将锌渣用25%的硫酸浸取后制取硫酸锌,或将锌渣用火法还原出金属锌<sup>[2]</sup>。前一种方法的缺点是生产成本较高,酸浸时间较长,并且在浸取过程

中会产生大量的氢气,恶化生产环境;后一种方法的缺点是重复提取锌,浪费了大量的能源。研究表明,将锌渣湿磨分离出金属锌后,再将湿磨后的溢流浆用酸浸取制锌盐是一种较理想的锌渣综合回收方法。

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

**试剂** :工业用盐酸、工业用硫酸。

**仪器** :武汉探矿机械制造厂锥形球磨机、北京第二光学仪器厂WFX-1F2B2型原子吸收分光光度计。

### 2.2 实验步骤

取韶关冶炼厂的冶锌废渣600g于锥形球磨机中,加入1.5L水。控制锥形球磨机的转速为200r/min,在室温下湿磨15min,用100目方孔筛过滤分离出金属锌,干燥后称重,计算出金属锌的回收率,并用原子吸收分光光度法和EDTA标准溶液滴定分离出的金

收稿日期 2003-12-25

基金项目 :广东省教育厅自然科学基金(1999-89)

作者简介 :曾懋华(1965-),男,副教授,硕士,主要从事应用化学的研究。

万方数据

属锌的纯度。筛余物用 10% 的盐酸分两段浸取 1h 后过滤，滤液经净化后蒸发浓缩，低温干燥得到产品氯化锌。

### 2.3 实验工艺流程

工艺流程见图 1。

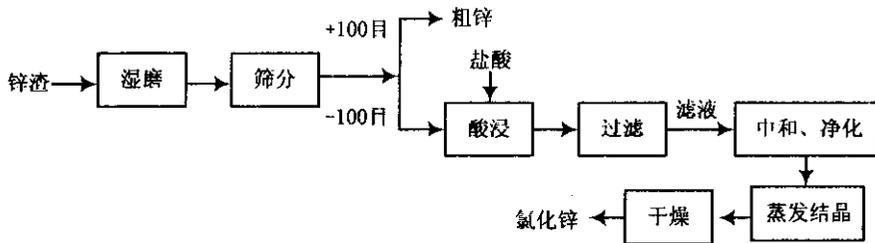


图 1 锌渣提取工艺流程

## 3 结果与讨论

### 3.1 湿磨分离金属锌

#### 3.1.1 湿磨时间对金属锌的分离效果

取 600g 锌渣，加入 1.5L 水，温度为室温，球磨机转速为 200r/min，磨矿时间为 5 ~ 25min，湿磨后用 100 目方孔筛过筛分离出金属锌，其实验结果见表 1。

表 1 湿磨时间对金属锌的分离效果

湿磨时间/min	产量/g	产率/%	锌品位/%
5	157.4	26.2	88.21
10	140.6	23.4	91.43
15	130.8	21.8	92.76
20	126.4	21.0	94.14
25	123.6	20.6	95.57

由表 1 可知，磨矿时间越长，锌的纯度越高。这是因为锌渣中的金属锌在高温冶炼时表面会被氧化，湿磨有利于去除表面的氧化膜。但从经济效益的角度考虑，选择 15min 左右即可满足生产要求。

#### 3.1.2 湿磨温度对金属锌的分离效果

取 600g 锌渣，加入 1.5L 水，湿磨时间为 15min，球磨机转速为 200r/min，控制加入水的温度为 20 ~ 60℃（球磨机内因快速搅拌等原因，温度基本能够保持加入的水温不变，不需要另外加热），湿磨后用 100 目细筛过筛分离，其实验结果见表 2。

表 2 湿磨温度对金属锌的分离效果

湿磨温度/℃	产量/g	产率/%	锌品位/%
20	143.4	23.9	92.14
30	141.0	23.5	92.43
40	140.7	23.4	92.86
50	139.3	23.2	93.04
60	138.6	23.0	93.37

由表 2 可知，其他条件不变的情况下，升高温度对锌的分离效果影响不明显，只对金属锌的纯度略有提高。因此，湿磨分离金属锌时保持室温即可。

#### 3.1.3 球磨机转速与金属锌的分离效果

取 600g 锌渣，加入 1.5L 水，湿磨时间为 15min，温度为室温，控制球磨机转速为 100 ~ 300r/min，湿磨后用 100 目细筛过筛分离，其实验结果见表 3。

由表 3 可知，其他条件不变的情况下，增大球磨机的转速对金属锌的分离效果影响较大。转速较低时，分离出金属锌的产量多但纯度较低，转速高则得到的金属锌产量较少但纯度较高。综合各方面条件可知，湿磨分离金属锌的最佳球磨机转速为 200r/min。

#### 3.1.4 湿磨分离锌渣的最佳工艺条件

综合分析上述实验条件可知，球磨机湿磨的最佳工艺生产条件为：在室温下，转速为 200r/min，湿磨时间为 15min。在此条件下进行实验，其结果见表 4。

表3 球磨机转速与金属锌的分离效果

球磨机转速 /r · min <sup>-1</sup>	产量/g	产率/%	锌品位/%
100	163.4	27.2	83.54
150	149.0	24.8	88.73
200	142.8	23.8	92.69
250	137.4	23.0	93.13
300	130.8	21.8	93.46

表4 湿磨分离锌渣的综合实验结果

序号	产量/g	产率/%	锌品位/%
1	142.4	23.6	93.04
2	145.0	24.2	92.13
3	143.2	23.8	92.89
4	144.6	24.0	92.63

由表4可知,在上述综合实验条件下,可以达到较好的分离效果,金属锌的回收率较高,分离出的金属锌纯度高达92%以上。该金属粗锌可以代替部分工业产品,也可以供吹制锌粉或进一步熔炼提纯。

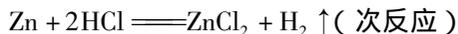
### 3.2 水洗锌渣分离金属锌

为了节约生产成本,找到更多的锌渣分离方法,对冶锌废渣不进行湿磨,只进行水洗过筛,同样用100目方孔筛分离。对比实验后发现,水选过筛分离出的锌粒中含有较多的杂质。经原子吸收分光光度法和EDTA络合滴定法分析,分离出的金属锌含锌量仅为80%左右,不能作为工业品出售,也不能直接用于吹制锌粉,筛余物用酸浸出时反应速度较慢,比湿磨后的筛余物酸浸速度慢40%左右,且酸浸液中杂质含量较多,对后续工艺不利。由此可见,湿磨对锌渣中分离出的金属锌的纯度以及酸浸的效果都起到了重要的作用。

### 3.3 湿磨后溢流浆制取ZnCl<sub>2</sub>

氯化锌是一种易潮解的白色晶体。主要用于有机合成工业的脱水剂、催化剂,染织工业的媒染剂、丝光剂、上浆剂、防腐剂,还可以用于电池工业<sup>[3]</sup>。利用冶锌工业废渣特别是湿磨后的溢流浆来生产氯化锌,生产工艺

简单,操作方便,经济效益和环境效益好。盐酸浸出的主要反应为:



湿磨后溢流浆的颗粒都在100目以下,固液反应的接触面积成倍地增大,使酸浸反应的速度大大加快,酸浸反应所需时间明显缩短。因为金属锌单质大部分已在湿磨后分离,使反应过程中的放热量减少,反应放出的氢气和产生酸雾的机会明显地减少。为进行比较,取相同质量未湿磨的锌渣等量加入10%的盐酸200mL进行反应,发现湿磨后的溢流浆只需40min即可完全反应,而未湿磨的锌渣却要2h才能反应完全,产生的酸雾和刺激性气体明显增多,说明湿磨对提高生产效益和保护生产环境十分有利。

酸浸后的溶液含二价铁离子较多,必需加入30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>使Fe<sup>2+</sup>氧化为Fe<sup>3+</sup>,同时控制浸出终点的pH值为5左右,使Fe<sup>3+</sup>水解沉淀而除去。滤液中加入少量的BaCl<sub>2</sub>溶液以除去溶液中的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,再加入少量的锌粉以除去Pb和Cd等金属杂质离子,过滤后得到纯净的ZnCl<sub>2</sub>溶液,控制在200℃左右蒸发结晶即得到产品ZnCl<sub>2</sub>。由于ZnCl<sub>2</sub>的熔点较低(只有283℃),蒸发温度不宜过高,在蒸发后期如产物带黄色,可加入过氧化氢除去,产品在空气中易潮解,制得后应立即包装成工业产品<sup>[4]</sup>。

对锌渣湿磨后的溢流浆,如用20%的硫酸分两段浸取可以制备硫酸锌,将硫酸锌溶液中和、水解除铁后,蒸发冷却结晶,可制得七水硫酸锌晶体。也可将净化后的硫酸锌溶液进一步电解制高纯度的电解锌。还可以根据市场供求变化,改变酸的种类,对锌渣湿磨后的溢流浆的酸浸进行调整,即可生产其他高档锌盐。而且生产工艺流程无需进行大的改变,只要对个别除杂环节的流程进行适当的调整即可。这种简便灵活的生产方法特别适合多变的市场经济,具有较强的市场竞争力。

## 4 结 论

利用锥形球磨机湿磨分离锌渣的方法操作简单、方便,生产成本低,分离出来的锌粒纯度高达 92% 以上。湿磨后的溢流浆用盐酸浸取时速度快、浸取率高,作业条件安全环保,反应速度比直接用水洗过筛的锌渣快,效率可提高约 40%,与锌渣直接用酸浸取相比更具有明显的优势。对湿磨后的溢流浆最好的回收方法是酸浸制取锌盐,特别是制取  $ZnCl_2$  或  $ZnSO_4$  等高档锌盐,以及由  $ZnSO_4$

来电解制高纯度的金属锌。

## 参考文献：

- [1] 梅光贵,王德润,周敬元,等编著. 湿法炼锌学 [M]. 长沙:中南大学出版社,2001.
- [2] 张增光,李裕平,唐希景. 二次锌资源综合利用研究[J]. 中国物资再生,1998(1) 9~11.
- [3] 天津化工研究院等编. 无机盐工业手册[M]. 北京:化学工业出版社,1999.
- [4] 姚维义,何家成. 锌铸型浮渣的综合利用[J]. 有色金属,1999(5) 20~21.

## Extraction of Crude Zinc and Zinc Chloride from Zinc Residues

ZENG Mao-hua<sup>1</sup>, XI Chang-sheng<sup>1</sup>, PENG Cui-hong<sup>1</sup>, LONG Lai-shou<sup>2</sup>

(1. Shaoguan Institute, Shaoguan, Guangdong, China;

2. Guangdong University of Technology, Grangzhou, Guangdong, China)

**Abstract** :A new approach for comprehensive utilization of zinc residues from hydrometallurgical industry of zinc was proposed in this paper. The results indicated that the approach which includes separating out zinc metal from the zinc residues by wet grinding ,the overflow pulp obtained after wet grinding was leached by acid ,and then perparation of zinc salt is an ideal method for comprehensive recovery of zinc from its residues.

**Key words** Zinc residue ; Wet grinding ; Crude zinc ; Zinc chloride

### 欢迎订阅 2005 年《矿产保护与利用》

《矿产保护与利用》1981 年创刊,双月刊,大 16 开,全年定价 30 元/份。《中国学术期刊(光盘版)》入编期刊、《中国期刊网》入编期刊、《中国核心期刊(遴选)数据库》收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊。

本刊自办发行,可直接向编辑部汇款订阅,请自行保留汇款凭证。尚有部分 1995~2004 年合订本,每年 1 本,每本(年)30 元,欢迎选订。

编辑部地址:郑州市陇海西路 328 号 邮政编码:450006 联系电话:(0371)8632026 8614970  
传真:(0371)8614942 E-mail:KCBH@china.journal.net.cn http://kcbh.china.journal.net.cn

### 《四川有色金属》2005 年征订启事

《四川有色金属》(季刊)是四川省有色金属工业公司、有色金属工业协会、有色金属学会主办的国内外公开发行的学术性刊物。1986 年创刊,主要刊登有色金属矿山地质、采选矿、冶炼、合金材料及加工、理化检验、自动化及仪表、节能、安全环保、企业管理及体制改革等方面的学术论文、科研成果、专题报告、综合评述以及国内外科技简讯等文章。

本刊开展广告业务,承办彩色、黑白画页及文字广告,欢迎利用。

征订办法《四川有色金属》全年四期,每期定价 9.5 元,全年 38 元(含邮费)亦可破订。

本刊暂由编辑部自办发行。欲订阅者请通过银行信汇,开户行:农行成都市锦城支行城北分理处,帐号 910201040000047,收款单位:四川省有色冶金研究院,汇款时请注明订阅《四川有色金属》刊物,或通过邮局汇款到成都市人民北路一段 12 号《四川有色金属》编辑部,邮编:610081,电话:(028) 83195957 兼传真。