

某含锌铅锡矿粉灰元素分离及其产品制备工艺研究

易国庆¹,王候兵¹,简昌亮²,马佳敏¹,李艳云²,高俊斌²

(1. 北京石油化工学院 机械学院,北京 102617;2. 北京石油化工学院 化工学院,北京 102617)

摘要:硫酸锌和硫酸铅均是用途广泛的化工产品。本文以含锌铅锡矿粉灰为原料,提出了一条由含锌铅锡矿粉灰制备硫酸锌、硫酸铅的工艺路线。分别研究了碱溶、酸溶及先碱溶后酸溶的处理方法,重点研究了碱溶的最佳工艺条件,具体为6 mol/L 氢氧化钠体积为20 mL、反应温度为65℃、反应时间为30 min、沉淀铅离子的硫酸浓度为3 mol/L,结果表明:采用碱溶工艺,实现锌、钡与锡的有效分离,产品外观好,品质好,成本低廉。该工艺具有工艺简单、生产成本低、附加值高、三废少等优点,对类似矿粉灰分离及其产品制备具有一定的借鉴作用。

关键词:含锌铅锡矿粉灰;硫酸锌;硫酸铅;碱溶法;酸溶法

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.025

中图分类号:TD989;TG 146.1 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)02-0109-05

随着现代采矿业的发展和金属矿产资源的大规模开采用,大量的采矿和冶炼废物通过种种途径进入土壤,废渣中含有大量铅、锌等重金属进入环境后因不能被环境中的微生物分解而在土壤中积累,并在农作物中残留,最终通过食物链在动物、人体内积累,严重影响人体健康,同时也破坏了土壤环境的生态平衡^[1-4]。就此状况而言,回收矿粉灰中的有效成分仍然是一项技术性高,耗能大,效率低的工艺,所以探索一种新的回收有效的工艺是十分必要的。本文围绕矿粉灰中较高含量的金属回收展开一系列的研究,得出较优的新工艺条件,力争将冶金厂产生的矿粉灰回收再利用产生第二次经济效益,形成良性循环,打破以往固有的“低效益、污染环境”的旧格局,同时还可以大大降低矿粉灰对环境的污染。

本方法所副产硫酸锌是制造锌钡白和锌盐等的主要原料,既可用于作印染媒染剂、木材和皮革的保存剂及水质稳定剂,又是生产粘胶纤维和维尼纶纤维的重要辅料。目前大量用于电镀和电解工业中,还可用于电缆制造^[5];而副产硫酸铅可用于作纤维增重剂、生产草酸的催化剂、石印术、纤维的增重剂等方

面,也常用于白色颜料、涂料催干剂、铅丹及蓄电池等的生产,以及分析试剂及催化剂^[6]。

1 试验部分

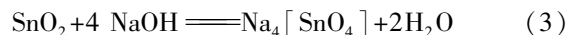
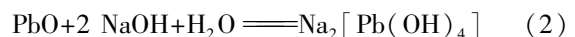
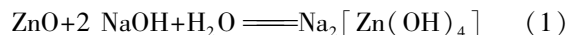
1.1 仪器及试剂

仪器: SXHW 型电热套、SHZ-D 循环水式真空泵、D25-2F 型电动搅拌机调速器、LXJ-64-01 离心机、SKG-02 电热恒温干燥箱。

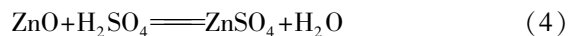
试剂: 浓盐酸、氢氧化钠、浓硫酸。

1.2 试验原理

1.2.1 碱溶法



1.2.2 酸溶法



1.3 原料分析及流程确定

1.3.1 原料分析

试验所使用的含铅锌锡的矿粉灰来自云南某工厂,经物相分析结果表明,该物料中主要化学组分为

收稿日期:2016-04-02;改回日期:2016-05-15

基金项目:国家级本科生物科研项目(2015J00015)资助

作者简介:易国庆(1995-),男,主要从事环境保护的研究。

通讯作者:李艳云(1964-),副教授,主要从事精细化工的研究(E-mail:liyanyun@bipt.edu.cn)。

锌、铅和锡的氧化物,含量分别为: 锌 22.51%、铅 22.18%、锡 21.20%。

1.3.2 碱溶工艺条件

碱溶工艺路线见图 1。先对原料采用碱溶浸出、过滤,实现锌、铅和锡的分离;然后在母液中加入硫酸将硫酸铅沉淀析出,沉降过滤得洁白的硫酸铅固体,滤液为硫酸锌溶液。为不引入杂质,加入定量的锌片与过量硫酸反应得硫酸锌,经结晶、干燥得硫酸锌晶体;另外,含锡残渣用硫酸浸出或锌置换得黑色的锡。具体操作如下:

取 2.0 g 原料于烧杯中,加入一定体积 6 mol/L 氢氧化钠溶液,加热、搅拌,待其充分反应后静置,冷却、抽滤,滤液移至烧杯中,用水洗涤滤渣 2~3 次,滤液洗液合并。向滤液中滴加某浓度硫酸,沉淀其中的铅离子,注意控制硫酸用量,至铅离子沉淀完全止,调节 pH=1~2,静置,将硫酸铅悬浮液离心,分离出硫酸铅固体,上层清液为硫酸锌的酸性溶液,为消耗掉多余的酸且不引入杂质,在上层清液中加入锌片,1~2 天后取出,滤掉杂质,经蒸发浓缩、结晶、抽滤得硫酸锌晶体。

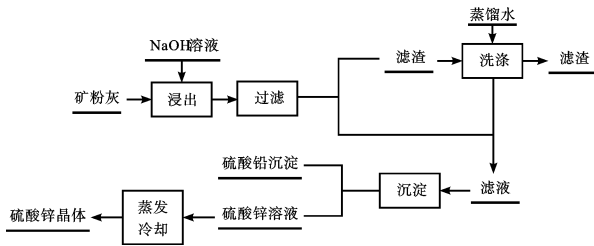


图 1 碱溶工艺路线

Fig. 1 Separation and production Route of caustic dissolving method

1.3.3 酸溶工艺路线

取 5.0 g 原料于烧杯中,加入一定体积的 6 mol/L 硫酸溶液,加热、搅拌,待其充分反应后静置,冷却、抽滤,滤液移至烧杯中,滤渣用水洗涤 2~3 次,与滤液合并为滤液 1,再用 6 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH=2~3。工艺路线见图 2。

洗涤过的滤渣用 10 mL 6 mol/L 氢氧化钠溶液和 40 mL 水加热、搅拌,充分溶解(可补加 10 mL 水),继续加热搅拌,待其充分反应后静置,冷却、抽滤,滤液移至另一只烧杯中,用水洗涤滤渣 2~3 次,与滤液合并待用,得滤液 2。然后向滤液 2 中滴加硫酸沉淀铅离子,调 pH=2~3,静置沉降铅离子

沉淀完全后,将悬浮液离心分离,得硫酸铅沉淀,上层清液与滤液 1 合并,在其中插入已知质量的 Zn-Cu 导线,置换一段时间后,分别记录锌和铜的质量变化。经置换后过滤除杂,滤液经蒸发浓缩、结晶、抽滤得硫酸锌晶体。

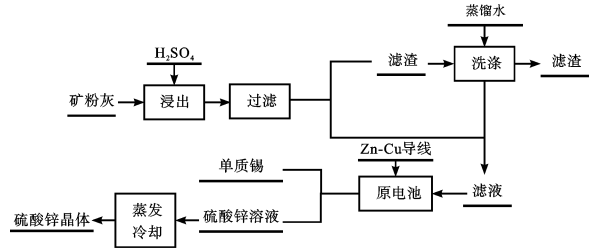


图 2 酸溶工艺路线

Fig. 2 Separation and production Route of acidic dissolving method

2 结果与讨论

2.1 碱溶工艺的正交试验方案及实验结果

在试验过程中,需要控制的变量有氢氧化钠的体积、反应的时间、温度以及沉淀铅离子所用的硫酸浓度。为了试验不同条件对原料中铅、锌的提取效果的影响,本实验采用正交实验法对几种影响因素进行分析和总结。正交试验设计方案见表 1,试验结果见表 2。

表 1 正交试验设计方案

Table 1 Design program of orthogonal test

因子	1	2	3
A 氢氧化钠体积/(V · mL ⁻¹)	10.0	15.0	20.0
B 反应温度/°C	65.0	75.0	85.0
C 反应时间/min	20.0	30.0	40.0
D 硫酸浓度/(mol · L ⁻¹)	3.0	6.0	9.0

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal test

序号	A	B	C	D	硫酸铅 /g	提取率 /%
1	1	1	1	1	0.48	80.0
2	1	2	2	2	0.51	85.0
3	1	3	3	3	0.45	75.0
4	2	1	2	3	0.48	80.0
5	2	2	3	1	0.51	85.0
6	2	3	1	2	0.42	70.0
7	3	1	3	2	0.51	85.0
8	3	2	1	3	0.45	75.0
9	3	3	2	1	0.51	85.0

序号	A	B	C	D	硫酸铅 /g	提取率 /%
M ₁	1.44	1.47	1.35	1.50		T=4.32
M ₂	1.41	1.47	1.50	1.44		y=0.48
M ₃	1.47	1.38	1.47	1.38		
m ₁	0.48	0.49	0.45	0.50		
m ₂	0.47	0.49	0.50	0.48		
m ₃	0.49	0.46	0.49	0.46		
S	0.0006	0.0018	0.0042	0.0024		

从表2可以得出反应的优化条件为:A₃B₁C₂D₁,即氢氧化钠体积为20 mL、反应温度为65℃、反应时间为30 min、沉淀铅离子的硫酸浓度为3 mol/L。同时可得到各因素对提取工艺影响的大小顺序为:反应时间>硫酸浓度>反应温度>氢氧化钠溶液的体积。

以上数据表明:正交试验结果所得较优条件下的验证试验,对矿粉灰中铅、锌的提取率均在80%以上(结果见表3),均高于正交试验的各次试验结果,从而可以得出结论:最优结果即为本试验中对矿粉灰中铅、锌的提取的最优试验条件。

表4 酸溶法试验结果

Table 4 Results of the acidic dissolving method

序号	样品量/g	前硫酸量/mL	时间/min	加水量/mL	后硫酸量/mL	硫酸铅收率/%	锡回收率/%	硫酸锌收率/%
1	5.0	10.0	40	20.0	20.0	17.25	*	-
2	5.0	6.0	40	20.0	24.0	-	*	13.44
3	5.0	20.0	40	20.0	10.0	-	10.36	*
4	10.0	20.0	40	40.0	40.0	-	10.36	*
5	10.0	10.0	40	40.0	50.0	26.54	20.73	*

备注:1.前后所使用硫酸浓度均为6 mol/L。2.-:未回收成功,见2.4中具体说明。3.*:与理论值不符。对于锡,在回收铜片与导线连接处的锡时,夹杂有析出的硫酸锌晶体而使得锡的实际量高于理论量;对于硫酸锌,加入锌铜导线后,Zn置换出Sn而使得锌片的一部分质量转移至溶液中导致回收硫酸锌时实际量高于理论量。

2.3 酸溶工艺中难以提取硫酸铅

用硫酸对原料进行处理时,试验结果表明:能够十分有效地使矿粉灰中的锡和锌提取出来;但从实际情况看,铅的回收率不高,其原因在于矿粉灰中的氧化铅和硫酸反应生成的硫酸铅掺杂在残渣中,后续操作也难以将其分离,即该方法对硫酸铅的回收作用较小。

2.4 碱法与酸法混合使用的尝试

含铅锌锡的矿粉灰中回收铅和锌的先碱溶后酸溶处理流程见下图3。

试验方法:取100.0 g含铅锌锡的矿粉灰按照

表3 最优条件试验结果

Table 3 Results of the optimum condition

序号	矿粉灰 质量 m/g	PbSO ₄ 质量 m/g	PbSO ₄ 质 量分数/%	ZnSO ₄ 质量 m/g	ZnSO ₄ 质 量分数/%
1	2.00	0.52	86.3%	0.79	88.5%
2	2.00	0.54	89.6%	0.78	87.4%
3	2.00	0.49	81.3%	0.72	80.7%
4	2.00	0.50	83.0%	0.80	89.6%
5	2.00	0.51	84.6%	0.75	84.0%
平均		0.52	85.5%	0.78	87.0%

2.2 酸溶法

酸溶法第一步可将原料中的锌、铅氧化物溶解成盐,但后者部分与原料混杂,难以分离,所以该方法最有效的是提取出了硫酸锌产品,外观好,品质高;再用氢氧化钠溶液中和至pH=2~3,进一步用硫酸沉淀铅离子,静置沉降,离心分离,得硫酸铅沉淀;剩余滤液采用电化学方法,插入Zn-Cu导线,置换、除杂,将滤液经蒸发浓缩、结晶、抽滤得硫酸锌晶体粗品。试验结果见表4。

碱溶法的处理工艺处理,得到的滤渣用蒸馏水清洗几次后,再使用酸溶法进行处理,步骤如上所述。

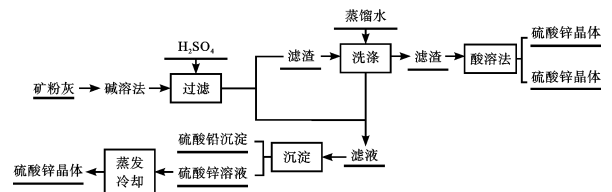


图3 先碱溶再酸溶工艺路线

Fig. 3 Route of acidic dissolving after caustic dissolving method

表 5 碱法与酸法混合使用实验结果

Table 5 Results of the caustic dissolving method and acidic dissolving method

矿粉灰/g	硫酸铅		硫酸锌		锡	
	质量/g	提取率/%	质量/g	提取率/%	质量/g	提取率/%
100.0	27.2	90.7%	34.6	76.9%	5.3	33.3%

3 经济概算

经计算,若处理 1 t 该矿粉灰需要消耗 0.2066 t 氢氧化钠,0.09751 t 浓硫酸。按照目前市场价格(所用化学试剂及提取产品价格见表 6)计算:处理 1 t 矿粉灰的成本仅为 409.73 元。

表 6 基本原料及产品价格表

Table 6 List of raw materials and product price

原料及产品	浓硫酸	氢氧化钠	硫酸锌	硫酸铅
价格元/t	600	1700	4150	8000

据估算,若处理 1 t 矿粉灰可以制得 0.25 t 硫酸铅,0.45 t 硫酸锌。所以,处理 1 t 矿粉灰的利润经计算为 3867.5 元。若成本核算系数为 1.3,所以总盈利计算为 3334.85 元/t,若按年产矿粉灰 20 t 计算,每年可盈利近 66,700 元,效益显著。

4 结 论

(1)在对矿粉灰进行单一方法的处理时,即碱溶处理或酸溶处理,仅仅对单一的氧化物进行提取并回收,并不能将其尽可能多地回收处理。碱溶的正交实验最佳工艺条件为 6 mol/L 氢氧化钠体积为 20 mL、反应温度为 65℃、反应时间为 30 min、沉淀铅离子的硫酸浓度为 3 mol/L。综合考虑,对矿粉灰首先进行碱溶处理然后再进行酸溶处理,能够有效地将其中的铅、锌和锡最大程度地提取回收,一方面带来经济效益,另一方面,处理后残渣基本无公害,可以转作地砖、水泥等建筑材料,达到了“环境友好”的目的,契合了当今社会的“环保”的主题,这对人们生存的环境来说十分有益。

(2)经物相分析:原料中主要对环境具有破坏性的金属元素即锌、铅和锡元素,在本文上述方法中已经达到了一定程度的去除,剩余部分的矿粉灰主要是以氧化铝和二氧化硅的形式存在的。而氧化铝和二氧化硅是用于烧砖窑中黏土等原料的主要成

分,鉴于对固体废物处理技术中的烧砖窑协同处置危险废物(GB 30485—2013)的方法^[8],经上述方法处理过的矿粉灰虽然没有达到环境排放标准(HJ 781—2016 2016-03-01)^[9],但是考虑其剩余部分的组分,可以参照此法对未被处理完全的矿粉灰进一步进行处置,以达到含铅锌的矿粉灰的无公害化处理。

参考文献:

- [1]杨洪飏,王文忠,杨茂才.从锡熔炼烟尘生产七水硫酸锌及粗锡和粗铅的工艺[J].上海有色金属,2012,33(2):69-72.
- [2]宾智勇.复杂多金属物料综合回收铜铅锌锡试验研究[J].湖南有色金属,2004,20(6):16-17,54.
- [3]郭翠香,张承龙,刘清,等.含锌铅废物碱法浸出工艺[J].环境污染与防治,2007,29(9):697-700.
- [4]t urana m d,altu ndogan h s,t umen f. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue[J]. Hydrometallurgy, 2004,75:169-176.
- [5]STROBOS J G, FRIEND J F C. Zinc recovery from baghouse dust generated at ferrochrome foundries[J]. Hydrometallurgy, 2004,74:165-171.
- [6]Okada T, Tojo Y, Tanaka N, et al. Recovery of zinc and lead from fly ash from ash-melting and gasification-melting processes of MSW-Comparison and applicability of chemical leaching methods[J]. Waste Management, 2007,27(1):69-80.
- [7]北京有色冶金设计研究总院,等.重有色金属冶炼设计手册铅锌卷[M].北京:冶金工业出版社,1995.
- [8]中华人民共和国环境保护部-国家质量监督检验检疫总局. GB 30485-2013 水泥窑协同处置固体废物污染控制标准[S].北京:中国标准出版社,2014.6-7.
- [9]中华人民共和国环境保护部公告. HJ 781-2016 2016-03-01 关于发布《固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》等四项国家环境保护标准的公告[S].北京:中国环境科学出版社,2016.1-3.