



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104232944 B

(45) 授权公告日 2015.06.24

(21) 申请号 201410453304.3

(22) 申请日 2014.09.05

(73) 专利权人 韶关凯鸿纳米材料有限公司

地址 512300 广东省韶关市仁化县有色金属  
循环经济产业基地

(72) 发明人 梁鹤贤 黄有余 刘优强 陈升

(74) 专利代理机构 北京市盈科律师事务所  
11344

代理人 马丽丽

(51) Int. Cl.

*G22B 58/00*(2006.01)

*G22B 19/34*(2006.01)

*G22B 3/44*(2006.01)

审查员 叶波

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种氨浸渣综合回收钢及联产氧化锌工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种氨浸渣综合回收钢及联产氧化锌工艺,在传统技术基础上调整工艺结构,优化工艺流程,将两个原本相互独立的生产系统有机地结合起来。采取设备共享、工艺并联、优势互补的办法,有效地减少金属流失,减少甚至杜绝废水排放,进而有效地降低生产成本。另外,本工艺还可以明显提高粗钢及氧化锌产量,最大限度地提升企业效益及社会效益。

1. 一种氨浸渣综合回收镉及联产氧化锌工艺,其特征在於,包括以下步骤:

1) 氨浸出渣熟化、浸出:氨浸出渣在熟化池内用水调浆,按干渣:浓硫酸为 1:0.7-1.5 的比例配浓硫酸进行高温高酸熟化并搅拌反应 2 小时,然后加入碱式碳酸锌洗涤回收的滤液进行浸出,压滤洗涤后的渣去铅回收;

2) 镉的富集:浸出液、洗渣液在中和池内用次氧化锌中和,中和终点为  $\text{PH} = 5.0$ ,并加温至  $80^{\circ}\text{C}$ 、鼓空气、加双氧水氧化水解除铁,双氧水的加入量为溶液中铁总量的 3—6 倍;

3) 制镉:

a、中和渣经再次熟化、浸出,即按干渣:浓硫酸 = 1:0.7-1.5 的比例配浓硫酸进行高温高酸熟化并搅拌反应 2 小时,然后加碱式碳酸锌洗涤回收的滤液进行浸出,并用铁粉把  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$  后上萃取槽萃镉,再经反萃、除杂、置换、压团及熔铸后制得粗镉产品;

b、萃余液用次氧化锌中和,中和终点为  $\text{PH} = 5.0$ ,加温至  $80^{\circ}\text{C}$ 、鼓空气、加双氧水氧化水解除铁,双氧水的加入量为溶液中铁总量的 3—6 倍;

4) 氧化锌生产及废水处理:

c、两种中和液加热至  $90^{\circ}\text{C}$ 、加过硫酸铵除铁、除锰,过硫酸铵的加入量为溶液中铁锰总质量的 8—10 倍;

d、加锌粉置换净化,锌粉加入量为溶液中铅镉总质量的 2—5 倍;

e、二次加过硫酸铵精制,过硫酸铵的加入量为溶液中铁锰总质量的 8—10 倍;

f、加碳酸氢铵沉锌,直至溶液锌含量  $\leq 1\text{g/L}$ ;

g、反应后的碱式碳酸锌经多次洗涤、过滤,洗涤液逆流使用,末级加“纯净冷凝水”洗涤后压滤;

h、一道滤液进硫酸铵回收系统,经蒸发、浓缩、冷却、结晶生产硫酸铵;

i、冷凝下来的蒸发液及蒸汽冷凝液称为“纯净冷凝水”,供末级洗涤用,能确保洗涤效果;

j、回收的其它滤液供浸出、洗涤用,多出部分贮备;

k、洗涤后的碱式碳酸锌经干燥、煅烧成氧化锌,并冷却、细磨后包装成品。

## 一种氨浸渣综合回收镉及联产氧化锌工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粗镉和氧化锌的生产工艺,特别是涉及一种氨浸渣综合回收镉及联产氧化锌工艺。

### 背景技术

[0002] 镉属于稀有金属,在地壳中的量非常少,按质量百分比约为 $1 \times 10^{-5}\%$ ,它呈分散状态存在于各种金属矿体中,至今为止世界上仍没发现单独的镉矿床。镉最常伴生在铅锌矿中,目前粗镉生产的原料主要是铅锌焙烧烟尘,其中铅、锌与镉的分离是粗镉生产的主要工序。由于铅不溶于硫酸,浸出后仍留在渣中,其与镉的分离就比较简单,而锌、镉均易溶于硫酸,它们的分离十分困难。

[0003] 传统的粗镉生产工艺:

[0004] 1、粗镉生产:含镉低锌物料→硫酸浸出→铁粉还原→萃取→反萃→置换→压团→熔铸→粗镉产品。

[0005] 氧化锌又名锌白,一般为白色或微黄色微细粉末,由无定形或针状小颗粒组成,无毒、无味,高温煅烧后呈现淡黄色,冷却后呈白色,其熔点为 $1975^{\circ}\text{C}$ 。氧化锌广泛应用于橡胶、塑料、陶瓷制釉、化学催化剂、化妆品、涂料及高科技产品等等领域,是一种重要的陶瓷化工熔剂原料,特别在建筑陶瓷墙地砖釉料与低温瓷釉料用量较多,在艺术陶瓷釉料中也广泛使用。氧化锌是两性氧化物,易溶于酸、碱、氯化铵和氨水中,长期存放在潮湿空气中,易吸收空气中的二氧化碳生成碱式碳酸锌,亦能被碳或一氧化碳还原金属锌。

[0006] 现有的氧化锌生产工艺分为火法(又细分为:直接法和间接法)和湿法(又细分为:酸法和氨法),两种工艺各有优缺点,火法工艺简单,没有废水排放,但能耗高、成本高;湿法能耗低、成本低,但有废水需要处理或排放。

[0007] 传统的氧化锌(湿法)生产工艺:

[0008] 2、氧化锌生产:次氧化锌→硫酸浸出→调 $\text{PH} = 5$ →高锰酸钾一次除铁、锰→锌粉置换→高锰酸钾二次除铁、锰→纯碱沉锌→碱式碳酸锌洗涤→干燥→煅烧→氧化锌冷却→成品破碎包装。

[0009] 传统工艺在实际生产中存在以下不足之处:

[0010] 1、对环境污染大:两个相互独立系统,就有两股独立的废水需处理或排放,也就是两倍的环境污染。特别是粗镉生产的萃余液,因为工艺要求硫酸过量,其中不仅有多种重有色金属,而且还有过量的酸。有些厂家直接排放,其对水体的污染就可想而知了;有些厂家虽经简单中和后排放,但远远达不到“合格排放”的标准,其同样地也污染环境。

[0011] 2、有价金属流失严重:两个相互独立的系统,还造成两份有价金属流失的严重局面。因为锌、镉都溶于硫酸,浸出后均在液相中存在,而两个系统都是仅取其中的一种金属,而另一种金属却白白地随废液排放,造成严重的浪费。据估算,每生产一千克粗镉,锌金属流失在一百至三百千克左右;而每生产一吨氧化锌,镉金属流失在五十至一百五十克左右。这样的生产每年的损失在一百多万元以上(按日产10千克粗镉或10吨氧化锌计算),而且

随废水排放的金属也正是污染环境的金属之一。

[0012] 3、对原材料要求高：因为有价金属的流失，所以生产中所选用的原材料都局限在“所取金属含量高，而所含金属含量低”的范围，这样才能减少流失。也正因为这样就缩小了生产厂家原材料适用范围。换句话说，也就是限制了生产厂家的发展。

[0013] 4、投资大，成本高：要建设两个相互独立的生产系统，因无公用部分设备，其固定的投资肯定相对较高。而且两个相互独立的生产系统，其生产成本构成也相应地高。比如粗钢生产，其工艺要求硫酸过量，也就是说投入过剩的成本来适应工艺要求。而且这部分过剩的硫酸在废水处理的过程中又必须用石灰来被动地中和它，这又增加了一份不菲的生产成本。这样的矛盾在传统生产工艺中还有不少。

[0014] 另外氨法氧化锌以其低能耗、低成本、选择性浸出、废水处理简单及适应性强等等优势越来越得到广泛应用。但其也一样有不足之处，如浸出率低，渣含锌高（一般在 12—20%）等等，而且其原料（次氧化锌）常常富含钢，因此氨法氧化锌的氨浸出渣综合回收钢及联产氧化锌是其工艺的重要补充。

## 发明内容

[0015] 针对上述问题，本发明提供一种氨浸渣综合回收钢及联产氧化锌工艺，其是在氨法氧化锌制备工艺的基础上，增加粗钢联产氧化锌生产线，不仅能有效地减少金属流失，减少甚至杜绝废水排放，进而有效地降低生产成本，而且还可以明显提高粗钢及氧化锌产量，最大限度地提升企业效益及社会效益。

[0016] 为了解决上述问题，本发明对粗钢与氧化锌联产工艺进行了改进并提供以下工艺流程设置：

[0017] ①氨浸渣在熟化池内用水调浆，按要求配浓硫酸进行高温高酸熟化，加碱式碳酸锌洗涤回收的滤液进行浸出，压滤洗涤后的渣去铅回收。

[0018] ②浸出液、洗渣液在中和池内用次氧化锌（含钢较高、低铅）中和，并加热、鼓空气、加双氧水氧化水解除铁，压滤后的中和渣、中和液在下列③、④步处理。

[0019] ③ a、中和渣经再次熟化、浸出，并用铁粉把  $Fe^{3+}$  还原为  $Fe^{2+}$  后上萃取槽萃钢，再经反萃、除杂、置换、压团及熔铸后制得粗钢产品。

[0020] b、萃余液用次氧化锌（不含钢、高铅）中和，加热、鼓空气、加双氧水氧化水解除铁后汇至“④ c”生产氧化锌。

[0021] ④ c、上述两种中和液加热、加过硫酸铵（或高锰酸钾、漂白水）除铁、除锰。

[0022] d、加锌粉置换净化。

[0023] e、二次加过硫酸铵精制。

[0024] f、加碳酸氢铵沉锌。

[0025] g、反应后的碱式碳酸锌经多次洗涤、过滤，洗涤液逆流使用，末级加“纯净冷凝水”洗涤后压滤。

[0026] h、一道滤液进硫酸铵回收系统，经蒸发、浓缩（MVR）、冷却、结晶生产硫酸铵（硫酸铵可供农用，也可配次氧化锌焙烧，回收氨及硫酸，这样还可大大降低生产成本）。

[0027] i、冷凝下来的蒸发液及蒸汽冷凝液可称为“纯净冷凝水”，供末级洗涤用，能确保洗涤效果。

- [0028] j、回收的其它滤液供浸出、洗涤用，多出部分可贮备。
- [0029] k、洗涤后的碱式碳酸锌经干燥、煅烧成氧化锌，并冷却、细磨后包装成品。
- [0030] 具体的，本发明的氨浸渣综合回收铜及联产氧化锌工艺包括以下步骤：
- [0031] 1) 氨浸出渣熟化、浸出：氨浸渣在熟化池内用水调浆，按干渣：浓硫酸为 1：0.7-1.5 的比例配浓硫酸进行高温高酸熟化并搅拌反应 2 小时，然后加入碱式碳酸锌洗涤回收的滤液进行浸出，压滤洗涤后的渣去铅回收；
- [0032] 2) 铜的富集：浸出液、洗渣液在中和池内用次氧化锌中和，中和终点为  $\text{PH} = 5.0$ ，并加温至  $80^{\circ}\text{C}$ 、鼓空气、加双氧水氧化水解除铁，双氧水的加入量为溶液中铁总量的 3—6 倍；
- [0033] 3) 制铜：
- [0034] a、中和渣经再次熟化、浸出，即按干渣：浓硫酸 = 1：0.7-1.5 的比例配浓硫酸进行高温高酸熟化并搅拌反应 2 小时，然后加碱式碳酸锌洗涤回收的滤液进行浸出。并用铁粉把  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$  后上萃取槽萃铜，再经反萃、除杂、置换、压团及熔铸后制得粗铜产品；
- [0035] b、萃余液用次氧化锌中和，中和终点为  $\text{PH} = 5.0$ ，加温至  $80^{\circ}\text{C}$ 、鼓空气、加双氧水氧化水解除铁，双氧水的加入量为溶液中铁总量的 3—6 倍；
- [0036] 4) 氧化锌生产及废水处理：
- [0037] c、上述两种中和液加热至  $90^{\circ}\text{C}$ 、加过硫酸铵除铁、除锰，过硫酸铵的加入量为溶液中铁锰总质量的 8—10 倍；
- [0038] d、加锌粉置换净化，锌粉加入量为溶液中铅镉总质量的 2—5 倍；
- [0039] e、二次加过硫酸铵精制，过硫酸铵的加入量为溶液中铁锰总质量的 8—10 倍；
- [0040] f、加碳酸氢铵沉锌，直至溶液锌含量  $\leq 1\text{g/L}$ ；
- [0041] g、反应后的碱式碳酸锌经多次洗涤、过滤，洗涤液逆流使用，末级加“纯净冷凝水”洗涤后压滤；
- [0042] h、一道滤液进硫酸铵回收系统，经蒸发、浓缩、冷却、结晶生产硫酸铵；
- [0043] i、冷凝下来的蒸发液及蒸汽冷凝液可称为“纯净冷凝水”，供末级洗涤用，能确保洗涤效果；
- [0044] j、回收的其它滤液供浸出、洗涤用，多出部分可贮备；
- [0045] k、洗涤后的碱式碳酸锌经干燥、煅烧成氧化锌，并冷却、细磨后包装成品。
- [0046] 与现有技术相比，本发明具有的有益效果为：
- [0047] ①、联产工艺中氧化锌生产实际上是利用粗铜生产的萃余液来进行，而粗铜生产的浸出用水又是利用氧化锌生产的洗涤滤液进行。这样就形成了废水的“闭路循环”，最大限度地减少废水处理及排放量，甚至可以达到“零排放”的要求。社会效益非常大。
- [0048] ②、联产工艺的联合回收，最大限度地减少有价金属的流失，而且硫酸在整个系统中不过剩，即“物尽所用”，将生产成本大大降低。另外，所付产的硫酸铵如果用来与次氧化锌一起焙烧的话，还可以大大减少硫酸及碳酸氢铵的用量。即降低生产成本的空间更大。
- [0049] ③、本工艺采用低价格的碳酸氢铵代替纯碱，既降低成本又为硫酸及氨的循环利用创造可能。
- [0050] 本工艺是在传统技术基础上调整工艺结构，优化工艺流程，将两个原本相互独立的生产系统有机地结合起来。采取设备共享、工艺并联、优势互补的办法，有效地减少金属

流失,减少甚至杜绝废水排放,进而有效地降低生产成本。另外,本工艺还可以明显提高粗钢及氧化锌产量,最大限度地提升企业效益及社会效益。

### 具体实施方式

[0051] 以下结合实施例对本发明做进一步的说明,但并不对本发明造成任何限制。

[0052] 实施例 1

[0053] 一种氨浸渣综合回收钢及联产氧化锌工艺,其包括以下步骤:

[0054] 1) 氨浸出渣熟化、浸出:氨浸渣在熟化池内用水调浆,按干渣:浓硫酸为 1:0.7-1.5 的比例配浓硫酸进行高温高酸熟化并搅拌反应 2 小时,然后加入碱式碳酸锌洗涤回收的滤液进行浸出,压滤洗涤后的渣去铅回收;

[0055] 2) 钢的富集:浸出液、洗渣液在中和池内用次氧化锌中和,中和终点为  $\text{PH} = 5.0$ ,并加温至  $80^{\circ}\text{C}$ 、鼓空气、加双氧水氧化水解除铁,双氧水的加入量为溶液中铁总量的 3—6 倍;

[0056] 3) 制钢:

[0057] a、中和渣经再次熟化、浸出,即按干渣:浓硫酸为 1:0.7-1.5 的比例配浓硫酸进行高温高酸熟化并搅拌反应 2 小时,然后加碱式碳酸锌洗涤回收的滤液进行浸出。并用铁粉把  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$  后上萃取槽萃钢,再经反萃、除杂、置换、压团及熔铸后制得粗钢产品;

[0058] b、萃余液用次氧化锌中和,中和终点为  $\text{PH} = 5.0$ ,加温至  $80^{\circ}\text{C}$ 、鼓空气、加双氧水氧化水解除铁,双氧水的加入量为溶液中铁总量的 3—6 倍;

[0059] 4) 氧化锌生产及废水处理:

[0060] c、上述两种中和液加热至  $90^{\circ}\text{C}$ 、加过硫酸铵除铁、除锰,过硫酸铵的加入量为溶液中铁锰总质量的 8—10 倍;

[0061] d、加锌粉置换净化,锌粉加入量为溶液中铅镉总质量的 2—5 倍;

[0062] e、二次加过硫酸铵精制,过硫酸铵的加入量为溶液中铁锰总质量的 8—10 倍;

[0063] f、加碳酸氢铵沉锌,直至溶液锌含量  $\leq 1\text{g/L}$ ;

[0064] g、反应后的碱式碳酸锌经多次洗涤、过滤,洗涤液逆流使用,末级加“纯净冷凝水”洗涤后压滤;

[0065] h、一道滤液进硫酸铵回收系统,经蒸发、浓缩、冷却、结晶生产硫酸铵;

[0066] i、冷凝下来的蒸发液及蒸汽冷凝液可称为“纯净冷凝水”,供末级洗涤用,能确保洗涤效果;

[0067] j、回收的其它滤液供浸出、洗涤用,多出部分可贮备;

[0068] k、洗涤后的碱式碳酸锌经干燥、煅烧成氧化锌,并冷却、细磨后包装成品。

[0069] 以上所述实施例仅表达了本发明的一种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。