



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03116754.3

[43] 公开日 2003 年 10 月 22 日

[11] 公开号 CN 1450182A

[22] 申请日 2003.5.7 [21] 申请号 03116754.3

[71] 申请人 同济大学

地址 200092 上海市四平路 1239 号

[72] 发明人 赵由才 易天晟

[74] 专利代理机构 上海德昭专利事务所

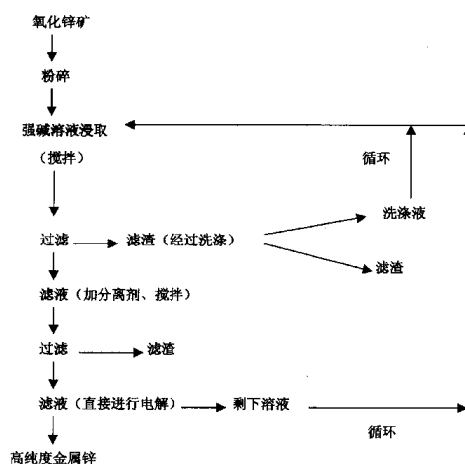
代理人 程宗德

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种用氧化锌矿生产高纯度金属锌的方法

[57] 摘要

一种用氧化锌矿生产高纯度金属锌的方法，涉及一种用低品位氧化锌矿作为原料生产高纯度金属锌的工艺。首先，将氧化锌矿粉碎到 0.1 - 1mm，接着用强碱溶液浸取，并在 10 - 100℃，慢速搅拌 60 - 100 分钟后，氧化锌矿中的锌和铅被浸取。过滤，滤渣排放用于制砖或填埋。留下含有锌、铅的滤液。再接下去，在滤液中加入铅含量的 0.1 - 5 倍(摩尔比)的分离剂，搅拌 60 - 100 分钟，过滤，分离出含铅沉淀后，将剩下的含锌滤液直接进行电解，最后，在阴极上沉积获得纯度为 99.95% 以上的金属锌，电解结束后溶液返回碱浸取。本发明工艺简单易控制。原料来源广泛，价廉，能耗低，生产成本仅为传统工艺的一半以下，而且无环境污染，又能综合利用，具有较大的经济效益和社会效益。



1. 一种用氧化锌矿生产高纯度金属锌的方法，其特征在于：首先，选择含锌量在 30%以下的低品位氧化锌矿作为原料，粉碎到 0.1-1mm；接着，用强碱溶液浸取：将上述原料浸入浓度为 1-10M 的强碱溶液中，其配比为 1 吨矿需 1—7 立方米强碱溶液，并在 10-100℃，慢速搅拌 60-100 分钟后，氧化锌矿中的锌和铅被溶解；然后，过滤，滤渣排放，留下含有锌、铅的滤液；再接下去，在滤液中加入分离剂，分离剂的加入量为滤液中铅含量的 0.1-5 倍（摩尔比），分离剂为硫化物，再搅拌反应 60-100 分钟，过滤，分离出含铅的沉淀出售，留下含锌滤液直接进行电解；最后，在阴极上沉积获得纯度为 99.00-99.95%的金属锌，电解结束后，剩下溶液直接循环于下一个碱浸取流程。

2. 根据权利要求 1 所述的一种用氧化锌矿生产高纯度金属锌的方法，其特征在于：所述的分离剂可以单用硫化钠、硫化氨、硫化钙、硫化氢、硫化镁等硫化物，以及硫代硫酸盐，也可按任意比例混合使用上述多个硫化物及硫代硫酸盐。

3 根据权利要求 1 所述的一种用氧化锌矿生产高纯度金属锌的方法，其特征在于：所述的分离剂的加入量为滤液中铅含量的 0.75-5 倍（摩尔比）。

一种用氧化锌矿生产高纯度金属锌的方法

技术领域

本发明涉及一种采用低品位氧化锌矿作为原料生产高纯度金属锌的工艺。

技术背景

高纯度金属锌用途广泛，可用于制合金（如黄铜、青铜、锌模铸合金等）、白铁、干电池、烟火、锌板、化学试剂等。用高纯度金属锌制得的锌粉是强还原剂，可用于有机合成、染料制备以及金银的冶炼等。目前，国内外传统的高纯度金属锌的生产，都是采用含锌 40%以上的高品位的闪锌矿（sphalerite）为原料，通过包括闪锌矿焙烧-酸浸-除杂-酸电解这些步骤获得，俗称酸法生产锌。但是，一方面，这种高品位的闪锌矿（即硫化锌矿）储量已经越来越少，属于匮乏矿产。另一方面，虽然上述闪锌矿焙烧-酸浸-除杂-酸电解工艺，最终能在阴极得到纯度为 99.95 %以上的金属锌。但是，这个工艺存在许多问题。首先是焙烧过程中产生大量二氧化硫，即使采用制酸法部分回收二氧化硫，在焙烧过程中造成的环境污染也是相当严重的。第二是酸浸液除杂阶段：焙烧的矿用浓硫酸浸取后，矿里的杂质，包括铅、铜、铁、钙等基本上与锌一起进入溶液中。从浸取液中分离这些杂质，流程极其复杂，过程难于控制，同时需要消耗大量的锌粉和其它化合物。在中和除铁时，由于氢氧化铁的夹带，锌的损失也是相当大。第三是电解阶段。在这阶段，必须严格控制电流密度，绝对不允许断电，否则，已经电解出来的金属锌又会溶解到电解液中。另外，电解液不能含氯离子，否则阴极板极易被烧板，使之报废。另外，从成本价格看，目前国际市场上含锌 99.95%以上的二号金属锌售价 7800 元人民币/吨，而采用上述传统酸法生产出来的锌，单生产成本就达 8200 元人民币/吨。更严重的是，传统酸法只能采用含锌 40%以上的闪锌矿作原料，否则成本更高。然而，这种高品位闪锌矿的储量已经相当匮乏，在国内市场上采购的难度越来越大，导致许多锌冶炼厂倒闭。

除了闪锌矿外，另一个锌矿资源是氧化锌矿。据本课题组与云南省有关部门的初步调查，光云南的氧化锌矿储量至少以百万吨金属锌计，何况还有贵州、

四川等地的氧化锌矿储量也很丰富。所以开发应用氧化锌矿具有重要意义。然而，由于下面的原因，使国内外的氧化锌矿（包括红锌矿、菱锌矿）的利用长期未能实施。一般来讲，氧化锌矿含硅很高，酸溶解时产生胶体硅酸，使浸取液与浸取渣无法有效分离。另外，氧化锌矿的主要矿种是菱锌矿。这种矿一遇到酸，立即产生大量的二氧化碳气体，使浸取无法进行下去。同时，氧化锌矿含锌较低，一般在 30%左右，绝大部分在 10-20%之间，采用酸法浸取，耗酸量太大，生产成本极高。可以认为，酸法不宜应用于氧化锌矿的冶炼。

为此，国内有许多锌冶炼厂采用国家明令禁止的竖罐炼锌法冶炼氧化锌矿。即使这样，所采用的氧化锌矿的含锌量至少在 30%以上，否则生产成本太高。竖罐炼锌的原理是把氧化锌矿与焦炭一起混合，在高温下使锌化合物还原成金属锌，锌就以沸点较低的金属锌形式蒸发出来。蒸发出来的金属锌在冷却、收集过程中，又被氧化为氧化锌烟尘。与金属锌一起蒸发出来的还有铁等。因此，在收集到的氧化锌烟尘中，含锌约为 60-80%。然后，将这种氧化锌烟尘作为酸法炼锌的原料生产高纯度金属锌。在这个生产过程中，锌的总回收率低于 60%，资源浪费、环境污染相当严重。

发明内容

本发明的目的是公开一种工艺简单、成本低廉的用低品位氧化锌矿作为原料生产高纯度金属锌的方法。

为了达到上述目的，本发明是这样进行的。发明人经过长期研究发现锌在强碱溶液中具有很高溶解度。为此设计了一种全新的高纯度金属锌的生产方法。首先，选择价格低廉，资源丰富的含锌量在 30%以下的低品位氧化锌矿作为原料。这种氧化锌矿主要包括菱锌矿和红锌矿。这两种矿的主要成分分别为碳酸锌和氧化锌，它们都易溶于强碱溶液中。具体步骤如下：首先，将原料氧化锌矿粉碎到 0.1-1mm。接着，用强碱溶液浸取：将上述原料浸入浓度为 1-10M 的强碱溶液中，其配比为 1 吨矿需 1-10 立方米强碱溶液，并在 10-100℃、慢速（120 转/分钟）搅拌 60-100 分钟后，氧化锌矿中的锌和铅被溶解。然后，过滤，滤渣排放，留下含有锌、铅的滤液。再接下去，在滤液中加入分离剂，分离剂的加入量为滤液

中铅含量的 0.1-5 倍（摩尔比），分离剂是硫化钠、硫化氨、硫化钙、硫化氢、硫化镁等硫化物以及硫代硫酸盐，可以单用也可按任意比例多个混合使用。搅拌反应 60-100 分钟，过滤，分离出沉淀后，将剩下的含锌滤液直接进行电解，最后在阴极上沉积获得纯度为 99.00%—99.95% 的金属锌。电解结束后，剩下溶液直接循环于下一个浸取流程。

本发明具有如下的优点：

1. 由于本发明先用强碱溶液将原料氧化锌矿中的锌、铅浸取溶入滤液，然后用分离剂将滤液中的锌、铅分离，最后将只含锌的滤液用电解的方法制得高纯度金属锌，所以与传统的高温蒸发—酸溶—电解相比，本工艺是非常简单的，也很容易控制。

2. 本发明的工艺所用的原料是长期废弃不用的含锌量在 30% 以下的低品位的氧化锌矿，来源广泛，价格低廉，使生产成本降低 50% 以上。

3. 本发明的工艺不需要高温焙烧，通过在碱溶液中浸取-除杂-电解的方法从氧化锌矿中提取金属锌。碱溶液中的锌又极易通过电解而提取出来，电解液循环使用。碱溶液中电解金属锌的耗电量比酸法低 20%，两者相加使生产成本降低 30%，具有极大的经济效益。

4. 由于本发明的工艺过程中两次滤渣都能利用，前者用碱液和水洗涤后，可用于制砖等，或填埋。经毒性浸取试验，滤渣无毒性，可作为一般固体废物进行处理。后者可直接出售。所以既保护了环境，又作到了综合利用，经济和社会效益均好。

附图说明

图 1 为本发明的工艺流程图

具体实施方式

实施例 1

请参阅附图 1。首先，选择云南昆明产的主要包括菱锌矿和红锌矿的氧化锌矿，这两种矿的主要成分分别为碳酸锌、硅酸锌和氧化锌（ $ZnCO_3$, Zn_2SiO_4 , $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, ZnO , $Zn_2SiO_3 \cdot H_2O$ ）和铅，它们都易溶于强碱溶液中。然后将氧化锌矿粉碎到 0.1-0.8 mm。接着，用工业烧碱溶液浸取：按 1 吨氧化锌矿浸入

3-10 立方米工业烧碱溶液投料，浸取温度控制在 10-95℃，工业烧碱溶液的浓度为 5-10M，在 120 转/分钟的慢速搅拌条件下反应 90 分钟后，矿物中锌和铅的提取率分别为 98%和 93%。过滤，滤渣排放，滤液中加入分离剂。分离剂为硫化钠，加入量为滤液中铅含量的 3 倍（摩尔比），搅拌 60 分钟过滤，含铅滤渣出售，含锌滤液（Zn 的含量为 24-30 Kg/m³）直接进行电解：将电压控制为 2.4-2.7V。最后，在阴极上沉积获得纯度为 99.95%以上的金属锌。电解结束后，烧碱溶液直接循环于下一个浸取流程。整个流程中烧碱的损失不大于 50g NaOH/kg Zn(金属)。电耗 (Kwh/kgZn) 为 2.5-2.6。

实施例 2

首先，选择贵阳的包括菱锌矿和红锌矿的氧化锌矿，这两种矿的主要成分分别为碳酸锌、硅酸锌和氧化锌（ $ZnCO_3$, Zn_2SiO_4 , $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, ZnO , $Zn_2SiO_3 \cdot H_2O$ ）以及铅和微量的铜、铁，它们都易溶于强碱溶液中。然后，将氧化锌矿粉碎到 0.5-1mm。接着，用氢氧化钙溶液浸取：按 1 吨氧化锌矿浸入 3 立方米氢氧化钙溶液投料，浸取温度控制在 100℃，氢氧化钙溶液的浓度为 10M，以 120 转/分钟的慢速搅拌条件下反应 100 分钟后，矿物中锌和铅的提取率均为 100%。再接下去，在氧化锌矿中的锌和铅被浸取后，趁热过滤，滤渣用上述浓度的氢氧化钙和水洗涤后排放制砖或填埋，洗涤液可再循环用作浸取氧化锌矿。再接下去，在过滤后得到的含有锌、铅的滤液中加入分离剂，分离剂为硫化铵，分离剂的加入量按滤液中铅含量的 1.5 倍（摩尔比）加入，经搅拌反应，过滤分离出高纯度铅化合物滤渣，出售给铅冶炼厂后，留下含锌滤液直接进行电解，电压为 2.4-2.7V。最后，在阴极上沉积获得纯度为 99.95%以上的金属锌。电解结束后，剩下溶液直接循环于下一个碱浸取工序。整个流程中碱的损失不大于 50g CaOH/kg Zn (金属)。电耗 (Kwh/kgZn) 为 2.5-2.6。两次过滤的滤渣均可再用。

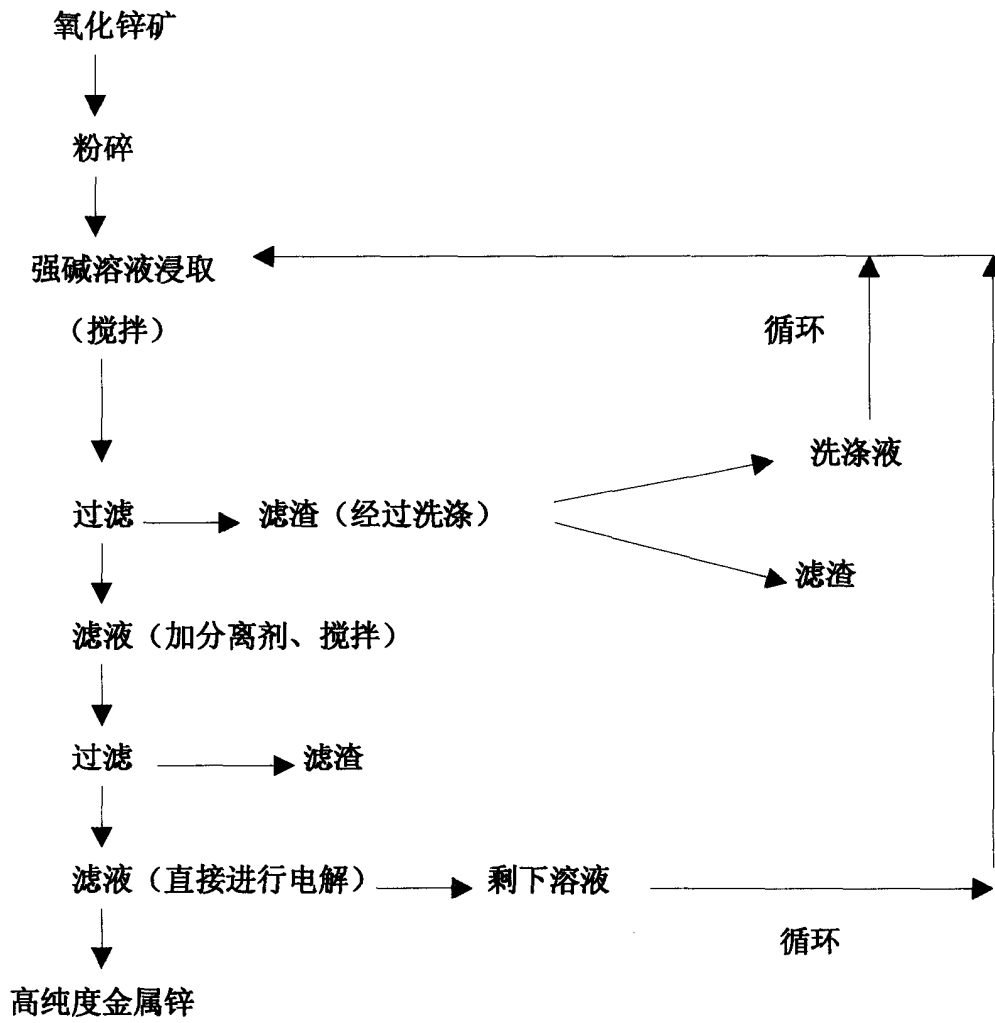


图 1