

湿法炼锌除铝技术的研究与实践

陆开臣 李永福 潘辉

(云锡文山锌铟冶炼有限公司, 云南 文山 663701)

[摘要] 以湿法炼锌过程中产生的高铝硫酸锌酸性溶液为研究对象,使用硫酸铵作为除铝剂进行除铝。实验结果表明,在反应温度 80 ℃,反应时间 120 min, $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比为 1.0,冷却终点温度 25 ℃,冷却时间 30 min 条件下,除铝率可达 80% 以上,锌损失率低于 0.6%,硫酸损失率为 60% ~ 65%。将该优化条件应用于生产实践,实践表明,该法具有操作简便、除铝稳定性高的特点,但也存在除铝后液 NH_4^+ 浓度较高、硫酸损失率大、除铝渣难以有效利用且渣率大的问题,实际应用中应进行适当调整。

[关键词] 湿法炼锌; 高铝硫酸锌; 硫酸铵; 除铝工艺

[中图分类号] TF813

[文献标志码] B

[文章编号] 1008-5122(2022)01-0031-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.01.008

0 前言

常规湿法炼锌系统中,铝的来源可分为三类:锌冶炼原料、辅料、电解阴极铝板的溶解,其中,锌冶炼原料是主要来源。铝在锌冶炼原料中以三氧化铝或与碱金属氧化物结合成铝酸盐的形式存在,浸出时部分铝溶解进入系统^[1-2]。铝在系统中不断富集,会导致溶液粘度增大,使锌浸出矿浆的过滤性与沉降性变差,影响系统正常运行。同时,由于铝离子水解 pH 值较低,易水解入渣,所以使用中和法回收铜等有价金属时铝会带来不利影响。某公司生产采用“中性浸出→低酸浸出→ SO_2 还原浸出→高酸浸出→预中和→中和沉铜→高酸铜浸出→含铜液净化→铜萃取”工艺,铝自原辅料中通过浸出工序进入系统,在中和沉铜过程中沉降下来,经高酸铜浸出后又进入溶液中返回主生产系统,不断循环富集。目前铜浸出液含铝量上升至 30 g/L,严重影响了生产的正常运行。

目前,湿法炼锌过程中,并无针对除铝的具体措施与方法。业内一些实验探索的除铝方法,如中和除铝法、吸附法等,存在铝去除率低、有价金属损失率大、液固分离困难等问题,难以成为湿法炼锌系统

铝的有效开路。因此,进行湿法炼锌除铝技术研究很有现实意义。本文以湿法炼锌过程中产生的高铝硫酸锌溶液为研究对象,使用硫酸铵作为除铝剂,探索最佳除铝工艺条件,并应用于生产实践,以解决系统铝开路问题。

1 实验

1.1 实验原料

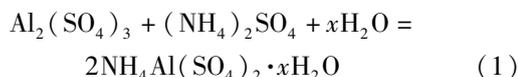
硫酸铵粒径 ≤ 2 mm,氮含量 $\geq 20.5\%$;高铝硫酸锌溶液来自云南某大型锌铟冶炼公司,主要化学成分见表 1。

表 1 高铝硫酸锌溶液化学成分 g/L

元素	Al	Zn	H_2SO_4	Fe	NH_4^+
含量	29.68	34.41	154.11	19.80	0.11

1.2 实验原理

溶液中 NH_4^+ 、 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 同时存在时,可反应生成 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 复合盐,该复合盐在溶液中的溶解度随溶液温度的下降而降低,因此,可通过向高铝硫酸锌溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 试剂并降低溶液温度的方法去除溶液中的铝^[3],其主要反应方程见式(1)。



1.3 实验方法

采用单因素实验方法,以除铝率、锌损失率、硫酸损失率为主要指标,在常压条件下,考察反应温

[收稿日期] 2021-10-12

[作者简介] 陆开臣(1973—),男,云南文山山人,工程师,主要从事湿法炼锌工作。

[引用格式] 陆开臣,李永福,潘辉.湿法炼锌除铝技术的研究与实践[J].有色冶金节能,2022,38(1):31-35.

度、反应时间、 $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比、冷却终点温度、冷却时间等因素对除铝率、锌损失率、硫酸损失率的影响。通过单因素实验获得最佳除铝工艺条件,并应用于生产实践。

除铝率与锌损失率均按式(2)计算:

$$\eta_1 = \frac{MW}{C_1 V_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, η_1 为除铝率或锌损失率,%; M 为铝渣质量,g; W 为元素在铝渣中的百分含量,%; C_1 为元素在高铝硫酸锌酸性溶液中的浓度,g/L; V_1 为高铝硫酸锌酸性溶液的体积,L。

硫酸损失率按式(3)计算:

$$\eta_2 = \frac{C_2 V_2 - C_3 V_3}{C_2 V_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中, η_2 为硫酸损失率,%; C_2 为硫酸在高铝硫酸锌酸性溶液中的初始浓度,g/L; V_2 为初始高铝硫酸锌酸性溶液的体积,L; C_3 为除铝后液中的硫酸浓度,g/L; V_3 为除铝后液的体积,L。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对除铝的影响

在反应时间 120 min, $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比 1.0,冷却终点温度 25 °C,冷却时间 30 min 条件下,研究反应温度对除铝率、锌损失率与硫酸损失率的影响,其结果如图 1 所示。

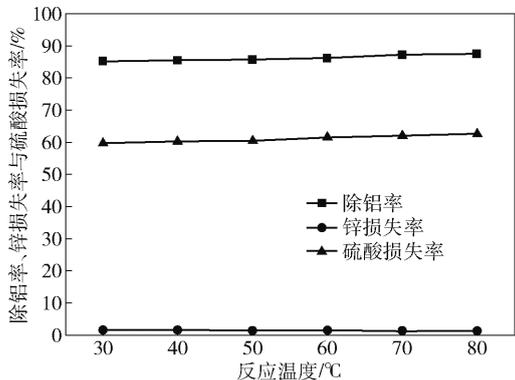


图 1 反应温度对除铝率、锌损失率与硫酸损失率的影响

从图 1 可知,反应温度从 30 °C 升高至 80 °C 时,除铝率由 85.11% 缓慢升至 87.36%,提升幅度有限。硫酸损失率由 59.63% 缓慢增加 62.56%,增加的主要原因是一方面除铝反应需消耗硫酸根,在其他条件不变的情况下,除铝率的提高将伴随硫酸损失率的增大;另一方面,温度的升高也会导致少量硫酸因挥发而损失。锌损失率由 1.51% 缓慢降至

1.27%,变化幅度不大。综上所述,反应温度对除铝率、锌损失率与硫酸损失率的影响不大。为保证较高的除铝率与较低的锌损失率,后续实验的反应温度取 80 °C。

2.2 反应时间对除铝的影响

在反应温度 80 °C, $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比 1.0,冷却终点温度 25 °C,冷却时间 30 min 条件下,研究反应时间对除铝率、锌损失率与硫酸损失率的影响,结果如图 2 所示。

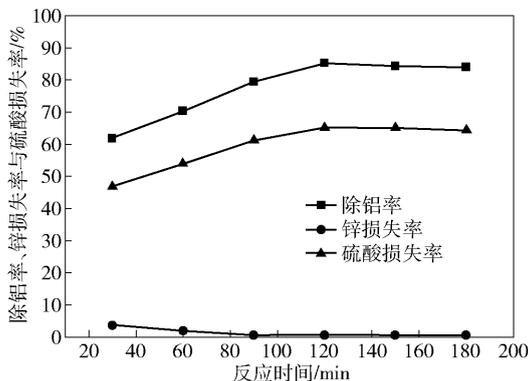


图 2 反应时间对除铝率、锌损失率与硫酸损失率的影响

从图 2 可知,随着反应时间由 30 min 逐步延长至 180 min,除铝率逐渐升高,在 120 min 时达到最大值(83.96%)后逐步降低,这是因为开始时反应时间不足,随着反应时间的延长,反应逐步达到完全,除铝率逐步升高;待反应完全后,继续延长反应时间,生成的 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 复合盐部分返溶导致除铝率下降。硫酸损失率与除铝率变化趋势一致。随着反应时间的延长,锌损失率呈下降趋势;反应时间大于 90 min 后,锌损失率基本无变化,此时,锌的损失基本是由于 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 复合盐夹带的溶液损失。综上,反应时间选取 120 min 为宜。

2.3 $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比对除铝的影响

在反应温度 80 °C,反应时间 120 min,冷却终点温度 25 °C,冷却时间 30 min 条件下,研究 $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比对除铝率、锌损失率与硫酸损失率的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 可知,随着 $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比自 0.6 升至 1.6,除铝率由 67.65% 升至 88.36%,硫酸损失率由 51.25% 升至 72.29%,二者变化趋势一致,可见除铝率与硫酸损失率均随 $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比的增大而提高。锌损失率由 0.41% 升至 1.13%,这是由于随着除铝率的提高,生成的 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 复合盐量增加,夹带的溶液量也增加。为兼顾较高的除铝率与

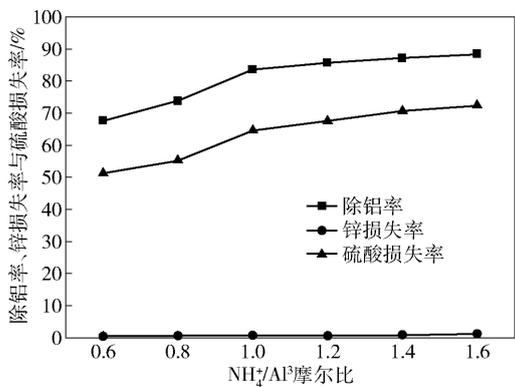


图3 $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比对除铝率、锌损失率与硫酸损失率的影响

较低的硫酸铵单耗,选取 $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比为 1.0 作为后续实验条件。

2.4 冷却终点温度对除铝的影响

在反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 120 min , $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比 1.0, 冷却时间 30 min 条件下, 研究冷却终点温度对除铝率、锌损失率与硫酸损失率的影响, 结果如图 4 所示。

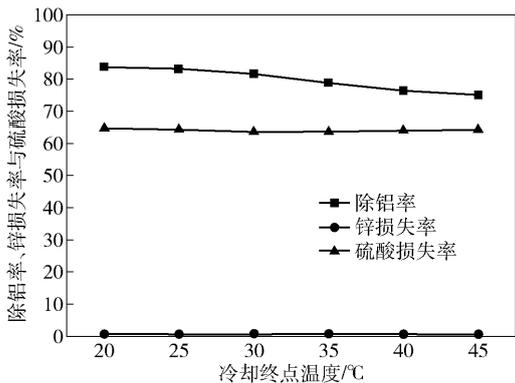


图4 冷却终点温度对除铝率、锌损失率与硫酸损失率的影响

从图 4 可知, 冷却终点温度由 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $45\text{ }^\circ\text{C}$, 除铝率由 83.66% 降至 74.89% , 而硫酸损失率为 $63.57\% \sim 64.67\%$, 变化幅度很小, 二者变化趋势不再一致, 这表明冷却终点温度对除铝率影响较大, 对硫酸损失率影响较小, 这是因为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 复合盐在溶液中的溶解度随温度上升而增大所致。锌损失率保持在 $0.51\% \sim 0.72\%$, 变化范围亦较小。综上, 兼顾除铝率与锌损失率的同时, 为不降温过多, 选取冷却终点温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 作为后续实验条件。

2.5 冷却时间对除铝的影响

在反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 120 min , $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比 1.0, 冷却终点温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 研究冷

却时间对除铝率、锌损失率与硫酸损失率的影响, 结果如图 5 所示。

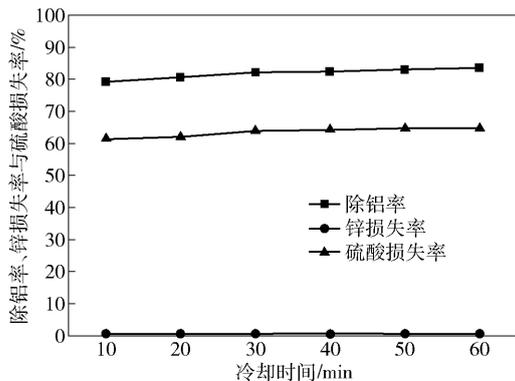


图5 冷却时间对除铝率、锌损失率与硫酸损失率的影响

从图 5 可知, 冷却时间由 10 min 增加至 60 min , 除铝率由 79.17% 逐步提升至 83.56% , 硫酸损失率由 61.33% 升高至 64.67% , 二者变化趋势一致; 锌损失率为 $0.51\% \sim 0.61\%$, 波动较小。由此可见, 冷却时间的增加在一定范围内有利于除铝率的提高。综上所述, 在保证除铝效果的同时兼顾除铝效率, 冷却时间选取为 30 min 。

3 生产实践

3.1 液固分离设备的选择

在生产实践中, 无需任何添加剂, 除铝矿浆便具有良好的过滤性能和沉降性能。液固分离可使用压滤机和离心机对除铝矿浆进行。压滤机处理量小, 压滤渣含水率较高, 有价金属锌损失率较大, 难以满足除铝矿浆的液固分离需求; 离心机滤渣含水率低, 有价金属锌损失率小, 能够满足除铝矿浆的液固分离需求, 但滤液含固量较高, 需重复过滤。综上所述, 选择离心机作为除铝矿浆的液固分离设备, 工艺流程如图 6 所示。

3.2 工艺条件控制

根据上述单因素实验结果, 优化除铝条件为: 反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 120 min , $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比 1.0, 冷却终点温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 冷却时间 30 min 。在该条件下, 除铝率大于 80% , 硫酸损失率为 $60\% \sim 65\%$, 锌损失率低于 0.6% 。为验证实验可靠性, 进行除铝生产, 生产过程中所得部分除铝前液、除铝后液、除铝渣的主要成分见表 2 ~ 表 4。

从表 2 ~ 表 4 可知, 在生产实践中使用硫酸铵能较好去除高铝硫酸锌酸性溶液中的铝, 所得除铝后液中的铝含量显著降低, 除铝渣铝含量高, 锌含量低。

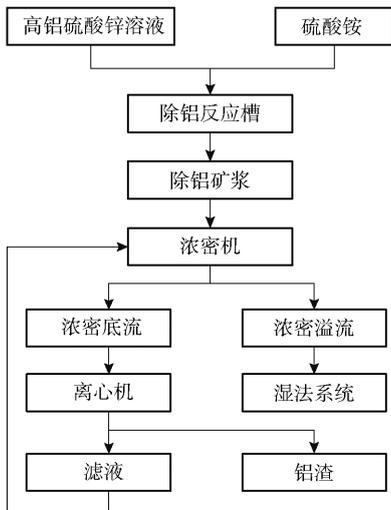


图6 除铝工艺流程图

表2 除铝前液主要成分

名称	g/L				
	Al	Zn	H ₂ SO ₄	Fe	NH ₄ ⁺
除铝前液1	29.68	34.41	154.11	19.8	0.11
除铝前液2	24.01	33.85	169.69	24.1	0.22
除铝前液3	27.67	32.94	157.25	22.4	0.25
除铝前液4	25.68	33.08	150.23	21.9	0.19

表3 除铝后液主要成分

名称	g/L				
	Al	Zn	H ₂ SO ₄	Fe	NH ₄ ⁺
除铝后液1	7.58	50.52	73.65	29.88	4.58
除铝后液2	6.45	49.27	80.26	32.56	4.77
除铝后液3	5.67	47.17	65.18	30.96	3.92
除铝后液4	6.14	47.57	66.79	31.02	4.26

表4 除铝渣主要成分

名称	%			
	H ₂ O	Al	Zn	Fe
除铝渣1	25.37	7.23	0.51	0.45
除铝渣2	23.66	6.51	0.47	0.61
除铝渣3	24.84	5.73	0.67	0.73
除铝渣4	25.26	5.38	0.52	0.34

从表2也可看到,除铝后液中的NH₄⁺浓度较除

铝前液显著升高,H₂SO₄浓度显著降低,因此使用硫酸铵除铝需要考虑除铝后液返回系统时引起系统NH₄⁺浓度上升从而产生的不利影响,以及硫酸根损失的问题。生产实践中,主要通过降低NH₄⁺/Al³⁺摩尔比至0.8来控制除铝后液中的NH₄⁺浓度,在此条件下,除铝后液NH₄⁺浓度可低于3.0 g/L。

此外,由于选用离心机作为除铝矿浆的液固分离设备,除铝矿浆需重复进行过滤,无形中增加了冷却时间和降低了冷却终点温度,且由于反应温度对除铝率和锌损失率影响较小,因此生产实践中,为减少能耗和简化操作,对反应温度、冷却时间均未作要求。但生产实践证明,如能保证除铝反应在反应时间120 min,NH₄⁺/Al³⁺摩尔比0.8,冷却终点温度20~30℃的条件下进行,仍可保证除铝率大于75%,硫酸损失率低于65%,锌损失率小于0.6%。

4 结论

1) 针对高铝硫酸锌酸性溶液,使用硫酸铵作为除铝剂可有效去除溶液中的铝。在反应温度80℃,反应时间120 min,NH₄⁺/Al³⁺摩尔比为1.0,冷却终点温度25℃,冷却时间30 min的优化条件下,除铝率可达80%以上,同时控制有价金属锌损失率小于0.6%,硫酸损失率低于65%。

2) 使用硫酸铵除铝,方法简便,除铝效率高,可满足湿法炼锌系统铝开路需求;但也存在除铝后液NH₄⁺浓度较高、硫酸损失率大、除铝渣难有效利用且渣率大的不利影响,应用时需充分权衡。

[参考文献]

- [1] 梅光贵,王德润,周敬元,等. 湿法炼锌学[M]. 长沙:中南大学出版社,2001.
- [2] 魏昶,王吉坤. 湿法炼锌理论与应用[M]. 昆明:云南科技出版社,2003.
- [3] 蒋鹏,高利坤,马方通,等. 从低品位含铝矿石酸浸液中回收铝[J]. 矿冶,2020,29(2):54-61.

Research and Practice on Aluminum Removal via Zinc Hydrometallurgy

LU Kai-chen, LI Yong-fu, PAN Hui

Abstract: The acidic solution of high-aluminum zinc sulfate produced in the process of zinc hydrometallurgy was chosen as the research object, and ammonium sulfate as the aluminum remover. The experi-

mental results shows that under the conditions of reaction temperature of 80 °C , reaction time of 120 min , mole ratio of $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ of 1.0 , cooling terminal temperature of 25 °C , and cooling time of 30 min , the aluminum removal rate is more than 80% , zinc loss rate is less than 0.6% , and sulfuric acid loss rate ranges from 60% to 65% . The optimized conditions were applied to production practice , and the practice show that the method had the characteristics of simple operation and high stability in aluminum removal , but there are also issues such as high concentration of NH_4^+ in liquid after aluminum removal , high loss rate of sulfuric acid , difficult utilization of aluminum removal residue and high residue rate , which should be adjusted appropriately in practical applications.

Key words: zinc hydrometallurgy; high aluminium zinc sulfate; ammonium sulfate; aluminum removal process

(上接第 24 页)

[参考文献]

- [1] 蔡树型,黄超. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1984.
- [2] 李悦生. 金银的火试金分析(之三)[J]. 黄金 1988 (2):60-64.

- [3] 付斌. 现代重金属冶金分析[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [4] 中国有色金属工业总公司标准计量研究所. 金银技术监督手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1997.
- [5] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京:化学工业出版社,2007.

Behaviour and Control of Base Metals during Lead Anode Slime Fire Assay

YAN Qiong-qiong

Abstract: The content of copper, arsenic and bismuth in the lead anode slime of a company is high. Lead oxide is used as the ingredient in the lead-fire gold test method, and the ability to remove impurities is limited. To address this problem, potassium nitrate was added as the oxidant to prepare the test material, and the process of melting and slagging was controlled, so that impurities were volatilized and oxidized, creating favorable conditions for the next ash blowing. In the ash blowing process, the operating furnace temperature was controlled and the auxiliary conditions were adopted to make base metals such as copper, arsenic and bismuth not affect the ash blowing process and be absorbed by the ash pan, so as to obtain accurate gold and silver analysis results.

Key words: fire assay; oxidation slagging; ash blowing; lead anode slime; impurities; precious metals; copper