

湿法炼锌锌锭品质提升措施探讨

张国华, 陈先友, 朱北平, 姚应雄, 杨 媛, 李 科

(云锡文山锌铜冶炼有限公司, 云南 文山 663701)

[摘 要] 影响锌锭品质的因素包括化学成分和物理外观。某锌冶炼厂针对锌锭品质问题,从锌电解原理及各道工序入手分析镉、铜、铅、铁等化学成分的影响因素及控制措施,从锌锭熔铸过程的各个细节操作控制物理外观质量,采取相应措施后,取得了0[#]锌产出率100%、废锭率小于1%的效果,最高锌锭品质达到99.997%以上,获得了良好的经济效益。

[关键词] 锌电解液;高纯锌;锌锭品质;净化除杂;化学成分;锌锭熔铸;物理外观

[中图分类号] TF813

[文献标志码] B

[文章编号] 1672-6103(2022)01-0034-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.01.006

锌作为“现代工业的保护剂”广泛应用于机械、冶金、化工、电气、医药、军事等领域,主要用于镀锌及锌合金、黄铜的生产等^[1]。2020年我国精锌产量约为642.5万t,消费量约为694.1万t,分别占全球的44.63%、47.12%,是全球最大的精锌生产和消费国^[2]。

锌锭是湿法炼锌过程的最终产品,锌锭国标GB/T 470—2008中根据其化学成分划分为Zn99.995(0[#]锌)、Zn99.99(1[#]锌)、Zn99.95(2[#]锌)、Zn99.5(3[#]锌)、Zn98.5(4[#]锌)五个牌号,牌号不同,锌锭售价也不同。目前,1[#]锌和0[#]锌的吨锌价格相差约100元,按年产10万t锌计,可导致1000万元左右的销售收入差。

锌锭品质主要包括化学成分和物理外观。实际生产中,影响锌锭化学成分的元素主要有镉、铜、铅、铁。镉成分的主要控制过程在溶液净化工序,铜的主要控制过程在溶液净化工序和电解工序,铅的主要控制过程在电解工序,铁的主要控制过程在熔铸

工序,高品质锌锭的产出需要把每一种化学成分在各工序的影响机理厘清,并针对问题采取有效措施。另外,良好的锌锭物理外观也是保障锌锭价格的因素,其主要控制过程在熔铸工序。

本文以某锌冶炼厂生产实践为例,对锌锭品质影响因素的控制和提升方法进行探讨。

1 化学成分控制

1.1 镉的控制

镉主要来源于中上清液,根据锌精矿原料镉含量不同,中上清液含镉通常在100~2000mg/L不等。由于镉的阴极析出电压较锌正,因此容易在阴极析出,影响锌片化学品质。为保证0[#]锌锭产出(含镉≤0.002%),国内锌冶炼企业一般要求新液含镉小于1mg/L。实际生产中,需从以下几个方面控制镉。

1)控制合适的净化除镉温度。温度是影响镉复溶的主要因素,高温状态下单质镉不稳定,极易复溶,因此,净化除镉温度应控制在60~70℃为宜,超过75℃即会存在不同程度的复溶,降低除镉效率。

2)控制合理的反应时间和压滤时间。反应时间和压滤时间较长也是镉复溶的因素之一,通常除镉反应时间控制在1.0~1.5h为宜。为保证压滤时间不能过长,就要保证理想的压滤速率,除了选择透气性较好的滤布外,还需定期用废液清洗滤板流道和出液孔,以确保出液顺畅,此外还需控制中上清液较低的油、硅、钙、镁含量,降低溶液黏度,以获得

[收稿日期] 2021-09-15 [修订日期] 2021-10-18

[录用日期] 2021-10-19 [出版日期] 2022-02-28

[作者简介] 张国华(1983—),云南禄丰人,本科,工程师,从事湿法炼锌技术及管理。

[通讯作者] 陈先友(1990—),云南会泽人,本科,工程师,从事湿法炼锌技术及管理。

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2018YFC1900402)

[引用格式] 张国华,陈先友,朱北平,等.湿法炼锌锌锭品质提升措施探讨[J].中国有色冶金,2022,51(1):34-37.

较好的压滤性能,避免镉的复溶。

3)实现压滤机精细化操作。压滤机穿滤或跑混也是镉复溶的因素之一,因此有必要实现压滤机精细化操作。更换滤布前仔细检查滤布情况,通洞滤布及时剔除;更换滤布时保证滤布平整,避免压紧面有皱褶或夹渣;更换滤布后及时用水清洗掉入压滤机溜槽内的滤渣,保证溜槽清洁。若出现跑混现象,及时调整滤液进入不合格液贮槽,并及时进行检查处理。

1.2 铜的控制

铜是正电性金属,不仅易在阴极析出降低锌片化学品质,又能与锌形成微电池,使锌复溶,降低电效^[4],因此对新液含铜要求更高,国内锌冶炼企业一般要求新液含铜小于0.2 mg/L。

铜电极电位较镉正,在净化过程中更易被锌粉置换去除,且单质铜较为稳定,不易复溶,净化生产中要加强压滤机的精细化操作,防止穿滤或跑混。

导电铜排的腐蚀是电解过程中铜的另一来源,为保证阴阳极板和导电铜排接触良好,需定期用蒸汽吹扫铜排上的结晶,加之生产中铜排频繁与酸液接触,铜排表面存在一定的腐蚀,含铜液流入电解槽内,会导致锌片含铜超标。为解决此问题,需从以下几个方面进行控制。

1)阴阳极板出槽过程中,使用接液盘,避免废液滴落至铜排上。

2)控制铜排合理的蒸汽吹扫频次,不宜频繁吹扫(高温将加快腐蚀)。

3)改进绝缘支撑块结构,使其具有导液功能,将铜排腐蚀产生的含铜液导流排出,避免进入电解槽。

1.3 铅的控制

在湿法炼锌过程中,铅在渣中富集,不进入溶液,因此中上清液中不含铅。锌电解过程中阳极板腐蚀是铅的唯一来源。阳极板为铅银合金板,含铅99%以上,电解过程中阳极板部分铅溶解后以 Pb^{2+} 形式进入溶液,而铅的阴极析出电压较锌正,因此易在阴极析出。为降低锌片含铅,可从以下几个方面进行控制。

1)对阳极板进行镀膜,形成保护层。新阳极板表面活性相对较高,易与 H^+ 反应生成 Pb^{2+} ,因此,电解系统开槽生产前需要对阳极板进行镀膜(镀膜条件: $H^+ \sim 80 \text{ g/L}$; $Zn \sim 70 \text{ g/L}$; $Mn^{2+} \sim 7 \sim 8 \text{ g/L}$; 电流

密度 $50 \sim 100 \text{ A/m}^2$),使得表面生成一层 PbO_2 保护膜,该膜较稳定,不溶于硫酸溶液。

2)对阳极板进行全方位的绝缘防护。电解过程中,相邻阴阳极板常由于析出异常(长枝晶或粒子)、极板变形、阳极泥较多、溶液冲击等原因导致接触短路,使得阳极板温度急剧升高,铅快速溶解进入溶液,并在就近区域的阴极上析出,这也是锌片铅超标最主要的原因。因此,为避免短路现象,需对阳极板采取全方位的绝缘防护措施。

3)定期维护阳极板。阳极板易变形,且表面会产生阳极泥,主要成分为 MnO_2 ,属于导体,当阳极板表面或电解槽底部阳极泥沉积较厚时,会造成阴阳极板接触短路,致使阳极板中的铅快速溶出。因此,生产中需定期吊出阳极板进行高压清洗拍平和掏槽作业,周期控制在20 d左右为宜。

4)控制合适的电解电流密度。电解电流密度越高,通过极板的电流越大,阳极铅溶解速率越快,且 Pb^{2+} 等正电性金属离子在溶液中的活性越大,越容易在阴极析出^[5],此时,溶液中较低的 Pb^{2+} 含量也可能导致锌片含铅超标。因此,生产中电流密度不宜较高,国内企业一般根据自身情况控制电流密度在 $400 \sim 600 \text{ A/m}^2$ 。

采取以上措施,不仅从源头上减少阳极板铅的溶解,保证合格锌片的产出,也可大幅减少除铅辅料碳酸锶的加入量。该冶炼厂进行了以上优化控制后,碳酸锶加入量降幅达60%以上,对降本增效起到了积极作用。

1.4 铁的控制

铁在电解过程中不在阴极析出,只在阴阳极之间进行氧化还原反应,造成的影响是消耗电能、锌返溶、降低电效,但不会影响锌片化学质量^[6]。

锌锭铁超标的唯一可能就是在锌熔铸过程中感应炉内掉入铁质物,因此,锌熔铸工序需加强含铁物质的管理。

1)锌片加料前需对锌片进行严格检查,避免夹带含铁物质入炉。

2)对扒渣耙等铁质工器具进行严格编号管理,每班进行清点、跟踪、检查,若有遗失,及时查找;若有腐蚀或损坏,及时更换。

3)清理炉结或疏通卡料锌片时,所用工器具应进行防脱落管理,避免不慎掉入炉内。

4)检修时,感应炉加料口、扒渣口、浇铸口应用

石棉毡进行密封覆盖,防止含铁物质落入。检修结束后,及时清理检修现场的螺栓、焊条、边角料、工器具等含铁物质。

2 物理质量的控制

锌锭国标中对锌锭物理质量有所规定:锌锭表面不允许有溶洞、缩孔、夹层、浮渣及外来夹杂物^[7]。对于在国内外知名有色金属交易市场上注册有品牌的企业,良好的锌锭物理质量也是保障锌锭价格的因素。在锌锭浇铸过程中,影响其物理质量的因素主要有炉温、铸锭频率、铸锭机平稳情况、舀锌勺出液情况、锌锭冷却情况、锌模整洁情况等。

1)若炉温低于 480 ℃,浇铸后锌液在锌模四边部位冷凝较快,在浮渣扒除前,浮渣便与锌模边粘接形成飞边毛刺,生产实践表明,炉温控制在 500 ℃左右为宜。

2)铸锭频率过快,舀锌勺便不能与铸锭机良好匹配,舀锌勺内锌液在浇铸时间内(锌模正上方运行时间段)未能流尽,便有残锌滴落在锌模边上形成飞边毛刺。

3)铸锭机若有抖动,锌锭表面便会不平整或者形成溶洞等。因此,保证铸锭机平稳运行是关键。

4)舀锌勺出液口大小和形状关系到锌液在舀锌勺内的流速和出液形式,出液口大小应与铸锭频率相匹配,保证浇铸时间内使锌液尽快流尽,避免残

锌滴落。此外,圆形出液口以及棱角光滑圆润可保证锌液流聚集不分散,避免锌液飞溅。

5)锌锭完成浇铸至脱模前的冷却影响锌锭的表面物理外观。扒皮后的锌锭表面仍呈熔融状态,不宜水冷和强风冷却,否则将导致放炮或锌锭表面皱褶不平,应让其自然冷却一段时间至表面初凝后再先后进行风冷和水冷(喷淋冷却),其中风冷分为弱风冷却和强风冷却两段。此外,锌锭模外表面也需同时进行水冷,以保证锌锭上下同时冷却,由外至内均匀缓慢收缩,避免急冷收缩过快产生溶洞。

6)浇铸过程中,锌模内表面受高温锌液的长期冲刷,会产生一层灰色氧化膜^[8],需定期打磨清理,保证其光滑度,否则将导致锌锭下表面颜色发黑和凹凸不平。此外,冷锌模或刚清理锌模后浇铸出来的锌锭下表面存在较多收缩凹坑或灰尘夹杂,为不合格产品,应进行回炉处理。

3 实践效果

该冶炼厂针对锌锭品质提升问题,在生产实践中不断摸索和总结,2020 年 4 月开始进行优化控制,经过一段时间磨合后,镉、铜、铅、铁杂质稳步下降至较低水平,2020 年 6 月至今 0[#]锌锭产出率 100%,废锌锭率由 4% 左右降至 1% 以下,且产出锌锭厚薄均匀、表面光滑平整、棱角圆润。部分锌锭品质生产数据如表 1 所示(月平均值)。

表 1 锌锭品质生产数据

对比时段	生产月份	主要化学成分/%					超标杂质 元素	0 [#] 锌产出 率/%	废锭率/ %
		Zn	Cd	Cu	Pb	Fe			
优化控制前	2019 年 3 月	99.995 1	0.000 7	0.000 6	0.002 7	0.000 5	Pb	98.45	4.56
	2019 年 6 月	99.995 9	0.000 7	0.000 5	0.002 1	0.000 4	—	100	3.24
	2019 年 9 月	99.995 2	0.000 6	0.000 6	0.002 3	0.000 9	Fe	99.13	2.93
	2019 年 12 月	99.996 1	0.000 7	0.000 6	0.001 7	0.000 5	—	100	3.07
	2020 年 3 月	99.995 8	0.000 6	0.000 8	0.002 0	0.000 4	Cu	98.96	1.86
优化控制后	2020 年 6 月	99.996 4	0.000 5	0.000 5	0.001 8	0.000 4	—	100	1.56
	2020 年 9 月	99.996 8	0.000 5	0.000 4	0.001 5	0.000 4	—	100	0.98
	2020 年 12 月	99.996 7	0.000 6	0.000 4	0.001 5	0.000 4	—	100	1.04
	2021 年 1 月	99.996 7	0.000 5	0.000 3	0.001 6	0.000 5	—	100	0.86
	2021 年 2 月	99.997 1	0.000 5	0.000 3	0.001 3	0.000 4	—	100	0.75
	2021 年 3 月	99.996 8	0.000 6	0.000 4	0.001 4	0.000 4	—	100	0.60

4 结语

某锌冶炼厂针对锌锭质量问题,从影响锌锭的化学成分控制及物理外观质量控制两方面着手,积极采取措施,通过控制镉、铜、铅、铁等化学成分和浇铸过程各细节操作,取得了0[#]锌产出率 100%、废锭率小于 1% 的效果,获得了良好的经济效益。

目前,高纯锌(99.999% ~ 99.999 99%) 的用途越来越广泛,主要用于制备化合物半导体材料、还原剂、电子工业等,但国产高纯锌还无法满足国内需求,几乎依赖进口。因此,锌产品提质势必成为锌冶炼企业未来的发展方向,本文中的锌产品提质措施可为同类企业提供参考。

[参考文献]

[1] 李洪桂. 湿法冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002.
[2] 《铅锌冶金学》编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
[3] 梅光贵, 王润德, 周敬元. 湿法炼锌学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2001.
[4] 魏昶, 王吉坤. 湿法炼锌理论与运用[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2000.
[5] 傅敏敏, 温伟金, 曾倩娟, 等. 提升锌锭品质的措施[J]. 铜业工程, 2020(5): 62 - 65.
[6] 潘天宇. 湿法炼锌降低阴极析出锌含 Cu 的措施[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(6): 26 - 28.
[7] 张辉辉, 朱志刚, 张继森, 等. 提高湿法炼锌锌锭质量的生产实践[C]//2015 河南有色金属学术年会论文集, 2015: 1 - 4.
[8] 温征. 提高锌锭底面质量的研究和生产实践[J]. 有色冶炼, 2001, 30(3): 23 - 24, 28.

Measures of improving zinc ingot quality in zinc hydrometallurgy

ZHANG Guo-hua, CHEN Xian-you, ZHU Bei-ping, YAO Ying-xiong, YANG Yuan, LI Ke
(Wenshan Zinc-Indium Metallurgy Co. Ltd., Yunnan Tin Group, Wenshan 663701, China)

Abstract: The factors that influence zinc ingot quality include chemical composition and physical appearance. To tackle the low quality of zinc ingots produced from a zinc refinery, analysis has been made on the influence factors and control measures of chemical compositions such as Cd, Cu, Pb and Fe, from the perspective of zinc electrolysis principle and the various electrolysis procedures, and measures has been taken to control the physical appearance quality of zinc ingots in every detail of zinc ingot casting operation. As a result, the yield of 0[#] zinc reaches 100%, the scrap percentage is lowered to less than 1% and the highest quality of zinc ingots reaches 99.997% or more, whereby good economic benefits are achieved.

Key words: zinc electrolyte; high-purity zinc; zinc ingot quality; purification for impurities removal; chemical composition; zinc ingot casting; physical appearance

中国恩菲获多项中国有色金属工业科技奖

近日,中国有色金属工业协会发布《关于颁布 2021 年度中国有色金属工业科学技术的通知》,中国恩菲 12 项科技创新项目获奖,其中 7 项获科技进步一等奖。

“中国有色金属工业科学技术奖”是由中国有色金属工业协会、中国有色金属学会组织评选产生的全国性的行业科技奖项。为提高评审质量,首次增加了网络初评环节,中国恩菲申报的所有项目全部顺利通过网评并获奖。中国恩菲作为主研单位申报的“生活垃圾智能化清洁焚烧关键技术及装备”“露天坑全尾砂充填治理与深部资源协同安全开采关键技术研究”“高纯度低缺陷外延片用三氯氢硅关键技术及应用”,以及中国恩菲作为主要单位参与申报的“复杂低品位氧化矿及锌浸出渣高效协同综合回收技术”“锌精矿-硫铁矿焙烧联产烟气清洁治理与石膏资源化利用关键技术及应用”“锌冶炼智能工厂关键技术及应用”“谦比希铜矿数字化大盘区无轨安全高效开采综合技术研究”从 450 多个候选项目中脱颖而出,斩获一等奖。

(资料来源:中国恩菲)