

铊对常规湿法炼锌系统的影响及开路方法

吴 钧, 曾 鹏, 冯 祺, 刘志民, 邱伟佳, 张少博, 杨全胜, 姜 艳

(云南铜锌业股份有限公司, 云南 昆明 650000)

[摘 要] 硫化锌精矿普遍伴生有一定量的铊,部分铅锌矿床含铊特别高。在常规湿法炼锌过程中原料中的铊会干扰锌冶炼操作和产品质量,表现为影响正常的检验分析、采用锌粉置换去除困难和影响锌粉净化除钴等。铊在湿法炼锌系统中的分布走向与原料含铊的高低、生产辅料的选择、操作条件等密切相关,可以在一定程度上人为采取措施控制铊的含量,减少对生产的影响。铊在常规湿法炼锌系统中的开路主要有三种方法,在浸出阶段采用氧化沉淀法除铊,净化阶段采用加铅锌粉置换法除铊,在回转窑阶段采用氯化亚铊挥发法把铊富集到高氟氯烟尘中开路。当原料含铊较低,浸出采用锰粉或氧气作为氧化剂时,铊主要在海绵镉或钴渣中开路(具体看所用锌粉是否加铅);当原料含铊比较高,浸出采用双氧水、高锰酸钾或者臭氧作为氧化剂时,铊主要在高氟氯烟尘中开路。

[关键词] 硫化锌精矿;湿法炼锌;铊;分布走向;除铊;开路方法;氧化剂

[中图分类号] TF813; TF803.2+5 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)06-0034-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.06.007

硫化锌精矿作为炼锌的主要原料,普遍伴生有一定量的铊,正常含量为5~20 g/t。但某些铅锌矿床含铊特别高,比如兰坪金顶铅锌矿,据云南地矿局1984年的勘探报告,金顶铅锌(伴生镉、铊、银)矿床铅锌控制储量1 500万t(平均品位:锌6.08%,铅1.29%),同时伴生镉17万t、铊8 167 t、银1 722 t,该矿床产出的锌精矿含铊是正常锌精矿的数倍。另外,由于铅精矿、铜精矿中的铊在氧化锌粉烟尘中富集,当其作为炼锌原料时,含铊也普遍偏高。

原料中的铊高到一定程度时,由于铊特殊的化学性质,会影响锌冶炼工艺及锌产品质量^[1],因此有必要研究铊对常规湿法炼锌系统的影响以及其开路方法。

1 铊在常规湿法炼锌系统中的分布

1.1 常规湿法炼锌工艺流程

常规湿法炼锌是指常规湿法浸出+回转窑工艺,该工艺技术成熟、原料适应性强、投资省、运行成本低,属于国内主流工艺,株洲冶炼集团有限责任公司、河南豫光锌业有限公司、南方有色集团广西南丹南方金属有限公司、陕西锌业有限公司、蒙自矿冶有限责任公司等国内知名炼锌厂均采用该工艺,图1为该工艺流程图。

1.2 铊在常规湿法炼锌系统中的分布走向

郭天立等^[2]、杨腾蛟等^[3]对铊在常规湿法炼锌系统中的分布走向进行了研究,但结论不一致。郭天立等认为锌精矿中带进的铊80%富集在海绵镉中,具体见表1;杨腾蛟等认为60%富集在钴渣中,23%富集在多膛炉烟尘中,具体见表2。本文对云南某冶炼厂湿法炼锌系统中的铊分布情况进行了跟踪,结论与杨腾蛟等的比较一致,详细情况见图2。

实际上,铊的分布走向与原料含铊的高低、生产辅料的选择、操作条件等密切相关,可以在一定程度上人为控制铊的分布走向,也就是说可以在锌冶炼过程中采用一定的措施解决铊对生产的影响。

[收稿日期] 2021-06-20

[作者简介] 吴钧(1982—),男,广西北流人,硕士,工程师,主要从事锌冶金方面的技术工作。

[通信作者] 曾鹏(1979—),男,广西来宾人,在读博士,教授级高级工程师,主要研究方向为锌冶金技术。

[基金项目] 云南省科技创新人才计划(2019HC025)。

[引用格式] 吴钧,曾鹏,冯祺,等. 铊对常规湿法炼锌系统的影响及开路方法[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(6):34-38.

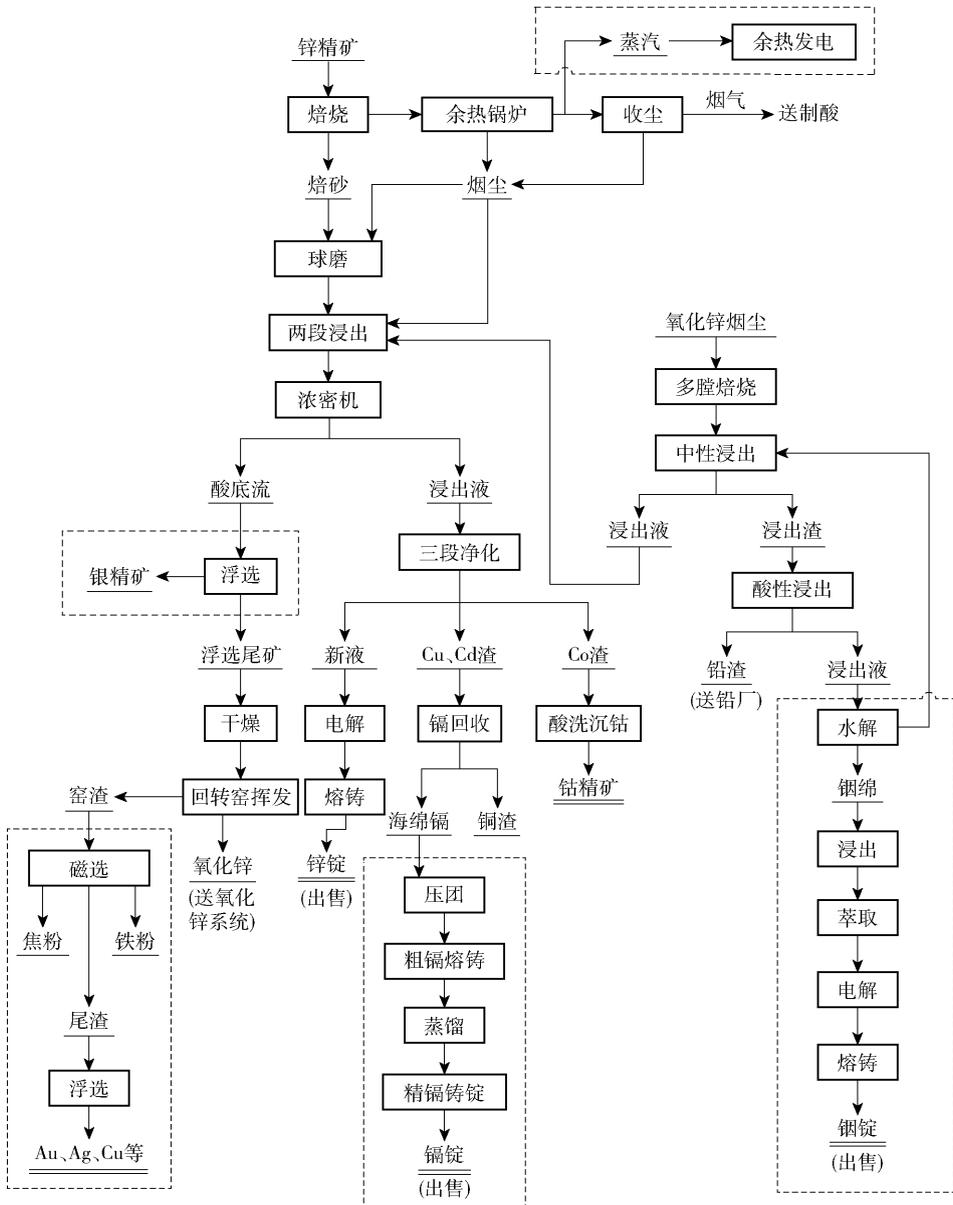


图1 常规湿法炼锌工艺流程图
(虚线框内工艺指非必要工序)

表1 铊在常规湿法炼锌系统中的分布走向

产物	占比/%
海绵镉	80
铜渣	8~9
多膛炉烟尘	8~9
铅渣	0.9
合计	96.9~98.9

表2 铊在常规湿法炼锌系统中的分布走向

产物	占比/%
钴渣	60
多膛炉烟尘	23
窑渣	12
铅渣	5
合计	100

2 铊对常规湿法炼锌系统的影响

铊对常规湿法炼锌的影响,一般都是认为由于

铊的标准电极电势($E_{\text{Tl}^+/\text{Tl}}^0 = -0.3360 \text{ V}$)比锌的标准电极电势($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.7618 \text{ V}$)正,因而在锌的电积过程中,铊会在锌片上沉积,轻者导致锌片含杂

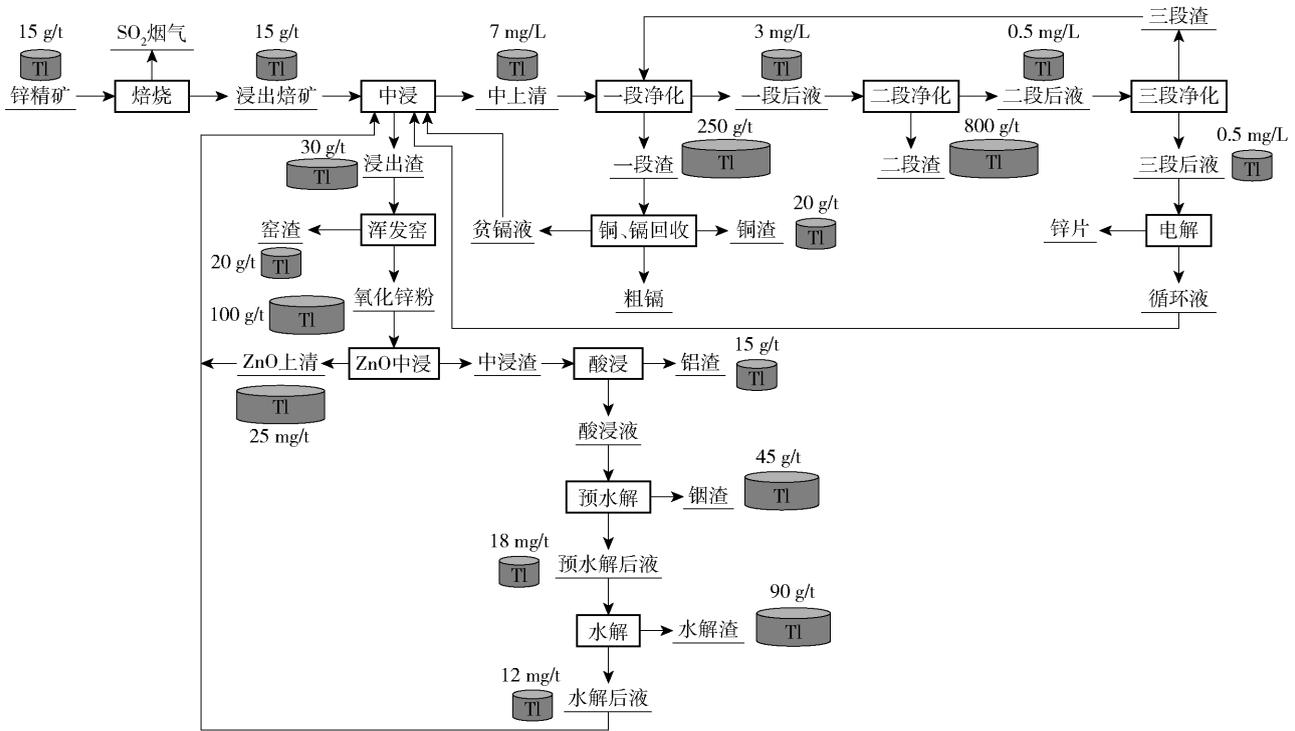


图2 铊在常规湿法炼锌系统中的走向

质高,严重者在锌片上形成原电池效应,导致锌片返溶,即行业内所谓的“烧板”。硫酸锌溶液中铊含量高将严重影响锌产品产量和技术经济指标,甚至导致生产无法正常进行。

在生产实践中,如果等到发生“烧板”现象再处理则属于重大工艺事故,会给生产带来重大损失。因此,需要在“烧板”发生之前密切关注生产变化情况,并且采取必要的措施。根据生产经验,铊对常规湿法炼锌的影响主要体现在三个方面。

1)影响正常的检验分析。湿法炼锌过程中,由于锌电积对硫酸锌溶液质量要求很高(比如钴要求低于1.0 mg/L,镉低于0.1 mg/L),铊作为稀散金属,化学性质特殊,容易对检验分析造成干扰^[4-5]。在生产实践中,采用化学法分析时,容易把铊分析成镉;采用仪器法分析时,容易把铊分析成铅,对生产操作起到了误导作用。

2)采用锌粉置换去除困难。锌标准电极电势($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.7618\text{ V}$)比铊标准电极电势($E_{Tl^{+}/Tl}^0 = -0.3360\text{ V}$)更负,理论上采用锌粉置换很容易把硫酸锌溶液中的铊去除干净,但实际上达到锌电积要求非常困难。陶杰等^[6]采用锌粉脱除贫镕后液中的铊,贫镕后液成分见表3,反应温度85℃,反应

时间120 min,锌粉加入量40 g/L,铊脱除率仅为69.03%,脱除后液含铊0.96 mg/L。实际生产上,不管采用砷盐净化法还是镉盐净化法,生产吨锌锌粉单耗约30~60 kg/t,折算为净化溶液体积锌粉单耗约3~6 g/L,而上述研究中锌粉加入量增加到正常生产的10倍,铊仍然无法脱除到锌电积生产工艺要求的低于0.1 mg/L^[7]的目标。

3)影响锌粉净化除钴。采用锌粉置换除钴时,由于钴具有很大的析出超电位,导致置换困难,需要加入镉、砷、锡等可以降低钴析出超电位的金属或其他盐类^[8]。在生产实践中,采用镉盐净化法时,当溶液中铊的浓度高于1.0 mg/L时,除钴变得困难,当铊的浓度高于5.0 mg/L时,除钴失效。由此可分析得出,铊不同于镉、砷、锡等金属可以在锌电积过程中降低钴析出超电位,可能会起相反作用。

表3 贫镕后液成分 mg/L

成分	Zn*	Fe*	Cd*	Co*	Se	Tl	Sb	Sn
含量	142.77	0.48	0.28	0.29	0.24	3.1	0.61	0.01

注: *元素单位为 g/L

3 铊在常规湿法炼锌系统中的开路方法
在沸腾焙烧工序,铊首先被氧化成氧化铊

(Tl_2O_3), 熔点 717 ± 5 °C, 在 875 °C 分解生成氧化亚铊 (Tl_2O), 由于沸腾焙烧温度为 920 ~ 960 °C, 因而锌焙烧矿中铊主要以氧化亚铊形式存在。

铊在常规湿法炼锌系统中的开路主要有三种方法, 分别是氧化沉淀法、加铅锌粉置换法、氯化亚铊挥发法。

3.1 浸出阶段采用氧化沉淀法除铊

锌焙烧矿在常规湿法浸出过程中, 氧化亚铊极易浸出^[9-10], 以 Tl^+ 的形式溶解在硫酸锌溶液中。在此阶段必须采用氧化沉淀法去除溶液中的铊, 否则送往净化工序的硫酸锌溶液含铊超过 1.0 mg/L 将对净化产生不利的影响。

Tl^{3+} 在 pH 值大于 2.5 时开始水解生成 $Tl(OH)_3$ 沉淀, 因此在常规湿法浸出过程中可以通过加入氧化剂把 Tl^+ 氧化成 Tl^{3+} , 然后水解沉淀到锌浸出渣中。常规湿法浸出过程中使用的氧化剂通常有锰粉、双氧水、氧气(富氧空气)、高锰酸钾、臭氧, 其中锰粉和氧气尤为常见, 但这两者均无法把 Tl^+ 氧化成 Tl^{3+} , 因为 Tl^{3+} 是比锰粉、氧气更强的氧化剂, 见表 4。另外, 如果溶液中存在 Fe^{2+} , Fe^{2+} 又会把 Tl^{3+} 还原成 Tl^+ , 而溶液中的 Fe^{2+} 又与锌焙烧矿中残硫成正相关, 因此在实际生产中为了保证铊的氧化沉淀效果, 控制锌焙烧矿中残硫非常关键。为了降低锌焙烧矿中残硫, 可以适当提高焙烧温度、降低沸腾炉处理能力, 如若不能控制, 常规湿法浸出则需要多投入氧化剂, 会大幅增加生产成本。

表 4 在酸性溶液中(298 K)标准电极电势表

电对	电极反应	E^{\ominus}/V
Fe(III) - (II)	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0.771
Mn(IV) - (II)	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1.224
O(0) - (-II)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1.229
Tl(III) - (I)	$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$	1.252
Mn(VII) - (II)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.507
Mn(VII) - (IV)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1.679
O(-I) - (-II)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1.776
O(0) - (-II)	$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2.076

3.2 净化阶段采用加铅锌粉置换法除铊

锌粉置换除铊机理非常复杂, 当溶液含铊浓度达到 g/L 级别时, 锌粉置换可以得到海绵铊, 但置换后液含铊降低到几 mg/L 后, 再继续采用锌粉置换除铊则变得极为困难。在实际生产上, 为了得到满

足锌电积要求的硫酸锌溶液, 通常采取两个措施: 一是在常规湿法浸出工序氧化水解沉淀除铊, 保证送往净化工序的硫酸锌溶液含铊低于 1.0 mg/L; 二是在净化工序采用向锌粉中添加铅或铅盐(乙酸铅、硫酸铅、氧化铅等)的方法, 铅的加入可以使锌粉置换除铊变得相对容易。

加铅锌粉置换法不用改变原有净化工艺流程, 且铅加入量仅为锌粉质量的 1%, 不会大幅度增加生产成本, 甚至直接采用含铅大于 1% 的电炉锌粉或合金锌粉也可以满足生产。但其缺点也很明显, 该方法只适合含铊低于 1.0 mg/L 的溶液, 当溶液含铊升高后需要采用多段净化措施, 必须改造净化工艺流程, 锌粉消耗也会显著增加。

3.3 回转窑阶段采用氯化亚铊挥发法把铊富集到高氟氯烟尘中开路

锌浸出渣在回转窑挥发时, 铊 30% 残留在窑渣中, 70% 挥发到氧化锌粉中。氧化锌粉采用多膛炉或回转窑脱氟氯时, 铊几乎全部挥发进入高氟氯烟尘中。因为脱氟氯温度大于 900 °C, 而铊的氧化物熔点低(表 5), 极易与氧化锌粉中的氯化物反应, 最终生成 $TlCl$, 其熔点为 430 °C, 沸点为 720 °C, 极易挥发, 因此, 高氟氯烟尘是回收铊的重要原料。

表 5 铊和铊化合物的熔点和沸点 °C

名称	熔点	沸点
Tl	303.5	1457
Tl_2O_3	717 ± 5	875 °C 分解生成氧化亚铊和金属铊
Tl_2O	300	1865
$TlCl$	430	720

综上所述, 当原料含铊很低, 常规湿法浸出工序采用锰粉或氧气作为氧化剂时, 铊主要在海绵镉或镉渣中开路(具体看所用锌粉是否加铅)。如果原料含铊比较高, 为了保证生产的正常开展, 常规湿法浸出必须采用双氧水、高锰酸钾或者臭氧作为氧化剂时, 铊主要在高氟氯烟尘中开路。

4 结论

铊属于稀散金属, 由于其特殊的化学性质, 在常规湿法炼锌过程中会对锌冶炼工艺及锌产品质量产生影响。本文结合生产实践, 分析了铊在常规湿法炼锌系统中的分布走向, 探讨了铊对常规湿法炼锌系统的影响及开路方法。

1)对云南某冶炼厂湿法炼锌系统中铊的分布情况进行了跟踪,约60%铊富集在钴渣中,23%铊富集在多膛炉烟尘。铊的分布走向与原料含铊的高低、生产辅料的选择、操作条件等密切相关,可以在一定程度上人为采取措施控制铊的走向,减少对生产的影响。

2)铊不同于锑、砷、锡等金属可以在锌电积过程中降低钴析出超电位,可能会起相反作用,对常规湿法炼锌的影响表现为影响正常的检验分析、采用锌粉置换去除困难和影响锌粉净化除钴等。

3)铊在常规湿法炼锌系统中的开路主要有三种方法,在浸出阶段采用氧化沉淀法除铊,净化阶段采用加铅锌粉置换法除铊,在回转窑阶段采用氯化亚铊挥发法把铊富集到高氟氯烟尘中开路。

4)当原料含铊很低,常规湿法浸出工序采用锰粉或氧气作为氧化剂时,铊主要在海绵镉或钴渣中开路(具体看所用锌粉是否加铅);当原料含铊比较高,常规湿法浸出工序须采用双氧水、高锰酸钾或者臭氧作为氧化剂时,铊主要在高氟氯烟尘中开路。

[参考文献]

- [1] 顾学民,龚毅生. 无机化学丛书(第二卷)[M]. 北京:科学出版社,1990:622.
- [2] 郭天立,程永强,奚英洲. 锌铅铜冶炼中铊的治理途径探索[J]. 中国有色冶金,2015,44(1):67-70.
- [3] 杨腾蛟,孔金换,陶杰,等. 湿法炼锌系统铊的分布走向研究[J]. 中国有色冶金,2019,48(4):29-32.
- [4] 杨如中,高成斌,李秀艳,等. 铊对测定硫酸锌溶液中锑的影响与对策[J]. 中国有色冶金,2007,36(1):34-36.
- [5] 王一非,张旭,吕忠华,等. 微分脉冲伏安法测定硫酸锌溶液中铊[J]. 中国无机分析化学,2013,3(1)1:54-56.
- [6] 陶杰,许斌,孔金换,等. 湿法炼锌二次置换后液除铊的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(5):7-11.
- [7] 赵丰刚. 含铊锌原料湿法冶炼的生产实践[J]. 有色矿冶,2008,24(3):24-26.
- [8] 魏昶,王吉坤. 湿法炼锌理论与应用[M]. 昆明:云南科技出版社,2003:259.
- [9] 未立清,张宇光,谷国山,等. 竖罐炼锌过程中铊的回收[J]. 有色矿冶,1999(3):39-44.
- [10] 李静存. 低铊物料直接浸出的研究[J]. 有色冶炼,2001,30(6):26-29.

The influence of thallium on the conventional zinc hydrometallurgical system and its open paths

WU Jun, ZENG Peng, FENG Qi, LIU Zhi-min, QIU Wei-jia, ZHANG Shao-bo, YANG Quan-sheng, JIANG Yan

Abstract: Zinc sulfide concentrate is usually associated with a certain amount of thallium, and in some zinc-lead deposits, the content of Tl can be particularly high. In a conventional hydrometallurgical zinc refining process, the Tl contained in the raw material can affect the operation and product quality. The symptoms include problematic assaying, difficulty in zinc dust precipitation, and cobalt removal. As the stream and distribution of Tl across a hydrometallurgical zinc refining process is closely related to its content in the ore, the selection of auxiliary materials and operating conditions, by manipulating these factors the adverse effect of Tl can be controlled. There are three paths of bleeding Tl from a conventional hydrometallurgical zinc refining process: oxidizing precipitation during leaching, zinc dust precipitation during purification, and concentrating Tl into high F-Cl offgas dust by volatilizing thallium chloride in the rotary kiln. When the Tl grade in the feed is low and when Mg powder or oxygen is used as the oxidant for leaching, Tl can be removed mainly through sponge cadmium or cobalt residue (dependent on the lead content in the zinc dust); when the feed Tl is high and when hydrogen peroxide, or potassium permanganate or ozone is used as oxidant, Tl can be removed through high F-Cl offgas dust.

Key words: zinc sulfide concentrate; hydrometallurgical zinc refining; thallium; distribution and stream; thallium removal; open path; oxidant