

# 用三辛基氧化膦从炼锌的残渣中回收锌的新技术

菊池昭二等

## 绪 言

湿法炼锌的浸出残渣，大有与年俱增之势。这种残渣的处理法，无论是从提高锌的回收率和综合回收其它有价金属，还是从防止环境污染来考虑都是十分重要的。在锌电解冶炼系统内结合运用残渣的湿式处理法是有其优越性的。而采用残渣湿式处理法需要解决的问题有两个：

- 1、浸出残渣的合理的浸出方法；
- 2、除去残渣浸出溶液中大量铁的方法。

对于浸出残渣的溶解而言，在用电解法炼锌时，以硫酸来溶解是合理的。据报导，在这方面已有所研究。在除铁方面，目前采用的有黄钾铁矾法、赤铁矿法、沉淀除铁法。而在从镀锌工序中产生的锌灰、湿法炼锌的残渣中回收锌及有价金属时，则可采用羧酸溶剂萃取法。

笔者以前的论文中曾介绍了锌浸出残渣的硫酸浸出法，并且研讨了用搅拌的方法提高浸出率的同时，再向硫酸浸出溶液中添加等容积的盐酸溶液，用三辛基氧化膦（TOPO）的苯溶液的溶剂萃取法分离锌和铁，进而回收锌。

## 实 验 方 法

### 1、试验原料

按 $ZnO : Fe_2O_3 = 1 : 2$ 的重量比称取合成铁酸盐的特级氧化锌99.9%和特级氧化铁99.0%，在玛瑙乳钵内，每次将少量试料充分混合后，倒入坩埚，在电炉内以900℃的温度下加热5小时，取出后，再在玛瑙乳钵内仔细研磨。这种操作连续反复进行三次，以使试料均匀。其后将试料从电炉中取出置于干燥器内，冷却后，在玛瑙乳钵内研磨至-120目后，即可用于实验。又，锌浸出残渣在温度110℃下经干燥3小时后，在玛瑙乳钵内研磨至-120目。

### 2、浸出

搅拌装置：在直径为75毫米，高度为99毫米，容积为300立方厘米的园筒形玻璃容器内，从底面7毫米以上四个地方安上长为35×5毫米的挡板。槽内的溶液，被电动机带动旋转的

四个叶片搅拌。

浸出：将100立方厘米的硫酸溶液倒入恒温槽内的搅拌装置中，待装置内的硫酸溶液达到所规定的温度后，即可投入试料。为防止溢出，搅拌速度，每分钟应为320转。在达到规定的时间后，再补充浸出液的减量而计算浸出率。

### 3、萃取

将7.5立方厘米含有锌、铁的硫酸溶液和等体积的盐酸溶液及15立方厘米的三辛基氧化膦苯溶液依次倒入容量为50立方厘米的三角烧瓶里，在温度为20℃的恒温水槽中浸出30分钟，再向烧瓶中加入盐酸溶液，立即与三辛基氧化膦混合搅拌，再用离心沉淀管使两相完全分离。分别取出10立方厘米有机相和水相。用10立方厘米0.1摩尔/分米<sup>3</sup>的有机相硫酸反萃取。通过三次反萃取，即可将锌、铁从有机相完全回收。

### 4、分析

用日立170—30型原子吸收分光光度计测定锌、铁、镉、铜和铅的金属含量，并算出其分布系数和浸出率。分布系数及浸出率可用下式求出。

$$\text{分布系数} = \frac{\text{平衡后有机相中的金属总浓度}}{\text{平衡后水相中的金属总浓度}}$$

$$\text{浸出率}\% = \frac{\text{浸出的金属重量}}{\text{在试料中含有的金属重量}} \times 100$$

锌浸出残渣，精确称出1.0克残渣，加入20立方厘米的浓盐酸（1：1）中，加热溶解后，再加热使其煎干，硅成为不溶性硅酸。另外注入10立方厘米盐酸，加热溶解后，用滤纸过滤，然后用温盐酸（1：50）洗涤滤纸，直至滤纸上的黄色消失。滤液移入250立方厘米的容量瓶内，加水稀释到标线。该溶液用上述的原子吸收光度法分别测定各自的金属含量。不溶残渣放入坩埚中进行干燥。加热的残渣在干燥器内冷却后称重。而氯化物离子则用Volhard法测出。

### 5、紫外吸收光谱

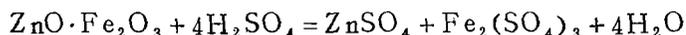
用100厘米的石英比色杯，在岛津QV-150型分光光度计上测定。

### 6、试验药品

试验药品皆用特级品。

## 实验结果与考察

锌浸出残渣与硫酸按下式反应而浸出锌。



因此，一开始对合成的铁酸盐就研究了硫酸浓度、搅拌速度、粒径、浸出时间以及浸出温度等对浸出率的影响。

#### 1、合成铁酸盐的硫酸浸出

硫酸浓度的影响

取大约1克的试料，在60℃下用100立方厘米的硫酸溶液浸出3小时，其结果如图1所示。在硫酸浓度增加的同时，浸出率也在增加。如果硫酸为4摩尔/分米<sup>3</sup>时，锌的浸出率在80%以上，而铁则略低于70%，若与使用几乎相同浓度的硫酸的小川等所做出

的浸出结果相比,则可取得将近一倍的浸出率。由于搅拌装置的改良,可使搅拌槽内的粒子处于同样的悬浊分散状态,因之,可以提高浸出率。

### 搅拌速度与样品粒度的影响

用4摩尔/分米<sup>3</sup>硫酸,在温度60℃浸出3小时的条件下,研究了搅拌速度对浸出的影响,结果如表1所示。当每分钟的转速达到320次时,锌的浸出率几乎没有什么变化,而铁的浸出率则有所提高。在使搅拌槽内的试料不致堆积的搅拌速度,以锌的浸出为主要目的而抑止铁的浸出时,认为每分钟100次的转速就够了。但是此时的试料为1克,若使用1克以上的试料,就只有在以后的实验中再确定转速了。

在上述相同的浸出条件下,搅拌速度为每分钟320转时,研究了试料粒度浸出的关系,结果如表2所示。若粒度为-65目时,铁的浸出率略低,若粒度为-80目--120目时,锌与铁的浸出率一定。粒度为-150目时可以看出,在锌的浸出稍许增大的同时,铁的浸出也有增大之势。

### 浸出时间的影响

由图1的结果可以看出,硫酸的浓度为4摩尔/分米<sup>3</sup>,浸出温度为60℃时,其浸出率与浸出时间的关系如图2所示。

锌随着浸出时间的增加,其浸出率也有所提高。但浸出4小时以上时,就几乎看不到任何变化。铁经过3小时的浸出,浸出率缓慢上升。可以认为,浸出时间为4小时,对锌的浸出是有利的。

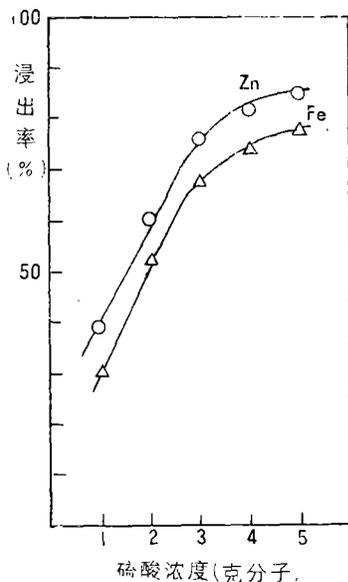


图1.硫酸浓度对合成铁酸盐浸出率的影响(3小时、温度60℃、试样1克)。

### 浸出实验中搅拌速度的影响

(4摩尔/分米<sup>3</sup>硫酸、3小时、温度60℃)

表1

每分钟转速	Zn (%)	Fe (%)
100	80.0	61.5
220	80.0	61.5
320	81.8	73.6
430	92.2	73.5

### 浸出实验中粒度的影响

(4摩尔/分米<sup>3</sup>硫酸、3小时、温度60℃)

表2

目	Zn (%)	Fe (%)
65	80.5	61.5
80	80.8	73.5
100	81.8	73.3
120	81.8	73.6
150	84.8	75.6

### 浸出温度的影响

在浸出时间为3小时,硫酸浓度为4摩尔/分米<sup>3</sup>的条件下,研究了浸出温度与浸出率的关系,结果如图3所示。随着温度的上升,锌和铁的浸出率也在急剧上升。当温度达到80℃时,锌的浸出率几乎接近100%,铁的浸出率也达到90%以上。可以认为,浸出温度对

浸出率的影响比出浸时间显著。

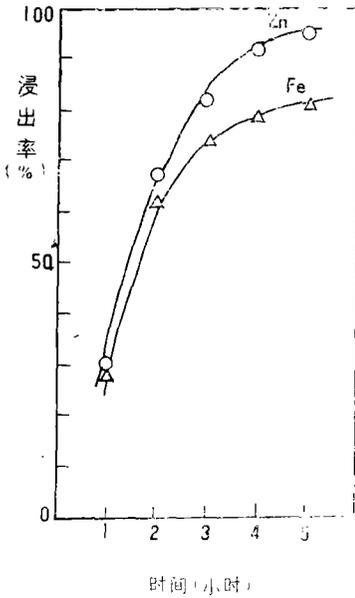


图2. 浸出时间对合成铁酸盐浸出的影响 (用4摩尔/分米<sup>3</sup>硫酸在60°C下浸出, 试样1克)

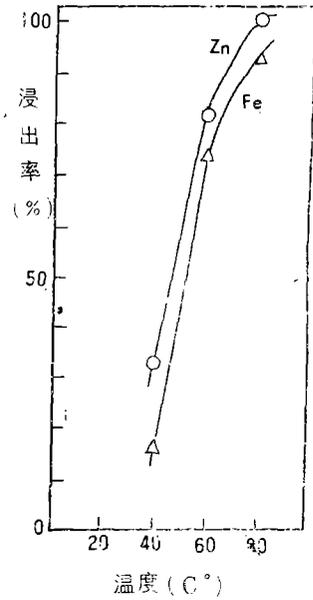


图3. 浸出温度对合成铁酸盐浸出的影响 (硫酸4摩尔/分米<sup>3</sup>, 3小时、试样1克)

由图1—3可以看出, 铁的浸出率总是比锌的浸出率低。当试料的焙烧温度达到900°C时, 合成铁酸盐中仍然残存着不溶解的分解物 $Fe_2O_3$ , 可能是其原因之一。

## 2、三辛基氧化磷的溶剂萃取

从合成铁酸盐的浸出实验来看, 以4摩尔/分米<sup>3</sup>的硫酸浸出最为适宜, 所以配制了含锌、铁的4摩尔/分米<sup>3</sup>的硫酸溶液, 并用三辛基氧化磷的苯溶液进行萃取。将盐酸溶液分别加入含锌的和含铁的4摩尔/分米<sup>3</sup>的硫酸中, 萃取的结果如图4所示。由图4可知, 加入的盐酸溶液, 浓度为2摩尔/分米<sup>3</sup>时, 锌的分布系数最大。若盐酸的浓度高于2摩尔/分米<sup>3</sup>时, 分布系数降低。铁与锌不同, 当盐酸浓度增加时, 其分布系数则急剧增大。这些结果可以认为与三辛基氧化磷—盐酸体系的溶剂萃取相类似。另外, 由上述的浸出结果可知, 由于锌和铁几乎等量浸出, 因此将盐酸溶液注入含锌、铁等4摩尔/分米<sup>3</sup>硫酸溶液中, 则盐酸浓度与分布系数的关系如图5所示。由图5可知, 当加入1摩尔/分米<sup>3</sup>盐酸时, 锌和铁的分配系数相差较大, 因而可以将其分离。而且也可看出, 如果使用与硫酸溶液中锌摩尔数相等的三辛基氧化磷时, 可从铁中萃取分离锌。

在含0.1摩尔/分米<sup>3</sup>锌的4摩尔/分米<sup>3</sup>的硫酸溶液中, 加入等容积的2摩尔/分米<sup>3</sup>盐酸溶液, 对于所得到的混合溶液, 用浓度0.01~0.2摩尔/分米<sup>3</sup>的三辛基氧化磷溶液萃取, 以便绘出分布系数与三辛基氧化磷浓度这两对数曲线图为两条直线。可知锌与三辛基氧化磷是

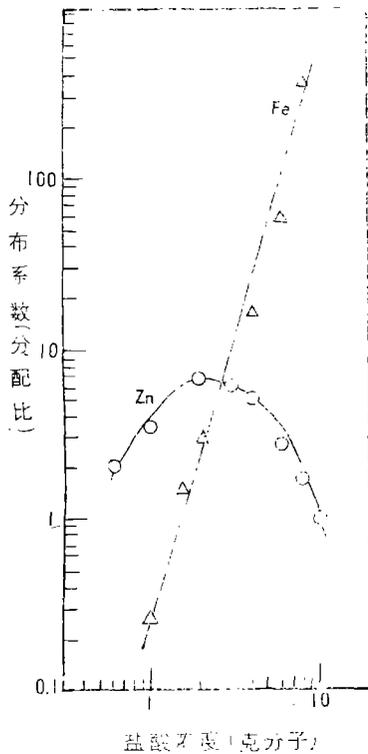


图4.  $Zn^{++}$ 或 $Fe^{3+}$ 的分布系数与加入到含有0.1摩尔/分米<sup>3</sup> $Zn^{++}$ 和 $Fe^{3+}$ 的4摩尔/分米<sup>3</sup>硫酸中的盐酸浓度间的关系

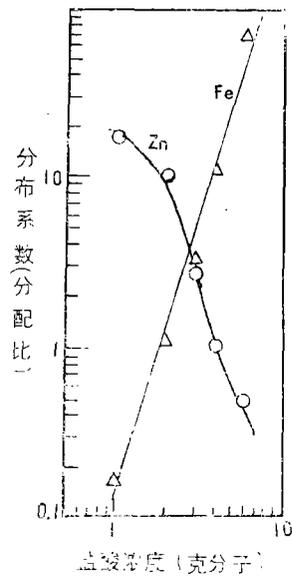


图5.  $Zn^{++}$ 、 $Fe^{3+}$ 的分布系数与加入到含有0.1摩尔/分米<sup>3</sup> $Zn^{++}$ 和 $Fe^{3+}$ 的4摩尔/分米<sup>3</sup>硫酸中的盐酸浓度间的关系(苯溶液萃取)

以1:2的比例相结合的。而且研究在各种三辛基氧化磷浓度下萃取时的氯化物离子数量,结果如表3所示。由表3可以看出,三辛基氧化磷的浓度高时,则所萃取的锌与氯化物离子的摩尔比为1:2,锌生成氯化锌,可以推断,这种化合物可被三辛基氧化磷萃取。

其次,为了研究铁以何种化合物萃取,采用紫外吸收光谱进行了测定,其结果如图6所示。由图6可知,在含有4摩尔/分米<sup>3</sup>铁的硫酸溶液中,在300毫微米附近,呈现极大的吸收值,但要将所加入的盐酸溶液的浓度由1摩尔/分米<sup>3</sup>增至4摩尔/分米<sup>3</sup>时,其最大的吸收值逐渐移向长波长侧。在340毫微米附近显示具有最大幅度的吸收值。由此可知,在300毫微米附近的吸收表

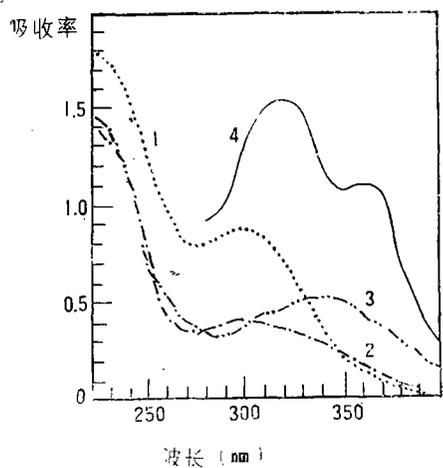


图6.  $Fe^{2+}$ 的吸收光谱比较图

明了 $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 等化合物的存在,而在340毫微米附近的吸收,则表示 $\text{FeCl}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}_2^+$ ,  $\text{FeCl}_3$ 等化合物的存在。而且如果检查萃取这一混合溶液得到的有机相的吸收(光谱),则可看出,在315及360毫微米附近呈现最大的吸收值,这表明了 $\text{FeCl}_4$ 的存在与二乙醚中的 $\text{KFeCl}_4$ 的吸收(光谱)同所显现的最大的吸收值是一致的。随着盐酸浓度的增加,铁的分布系数逐渐上升,这就表明 $\text{HFeCl}_4$ 的生成。而这也可能被三辛基氧化膦萃出。因此,在 $\text{ZnCl}_2$ 和 $\text{FeCl}$ 混合溶液中,生成了上述这些可被萃取的化合物,因为锌和铁与氯化物离子相化合的数量不同(如图5所示),这便成为锌和铁可以分离的原因之一。

在三辛基氧化膦萃取相中氯化物和锌离子的含量

表 3

TOPO	$\text{Cl}^-$	$\text{Zn}^{2+}$	摩尔比率
0.02	0	0.0086	
0.05	0.028	0.022	1.3
0.08	0.056	0.034	1.8
0.1	0.085	0.041	2.1
0.2	0.112	0.050	2.1

### 3、由合成铁酸盐及炼锌浸出残渣中回收锌

由硫酸浸出1克合成铁酸盐得到的溶液用萃取回收锌的流程如图7所示。锌的回收率为80.4%、铁的回收率为2.9%。显然锌和铁的分离是完全可能的。

因此,用实际锌残渣进行了研究。而所使用的残渣试料分析值与一般所发表的分析值一起列于表4。除磷的含量略高之外,其他没有多大的差异。而且表中还列出了浸出时的每一成份的浸出率。1号样的浸出温度为60℃、2号样的浸出温度为80℃。由此可知,浸出温度的影响是很大的。用1号样回收锌的流程如图8所示。浸出率为:锌74%、铁2.4%,而镉为5.9%。与此相反,铜却根本不能浸取。因之,有关镉的分离法,乃为今后的研究课题

用于浸出试验的锌残渣分析结果

表 4

试料	Zn	Fe	Pb	Cu	Cd	不溶解残渣
浸出前	18.9	28.1	3.13	0.37	0.44	9.6
(已发表的数据)	14—23	18—45	7.7—6.0	0.35—2.7	0.06—0.5	—
浸出后 No.1	86.0	85.1	0.4	87.5	88.3	
No.2	100	100	0.6	100	100	

注:重量%

No.1和No.2为分别以4摩尔/分米<sup>3</sup>硫酸,在60℃和80℃下浸出试料,数值为每一成份在浸出后的浸出率。

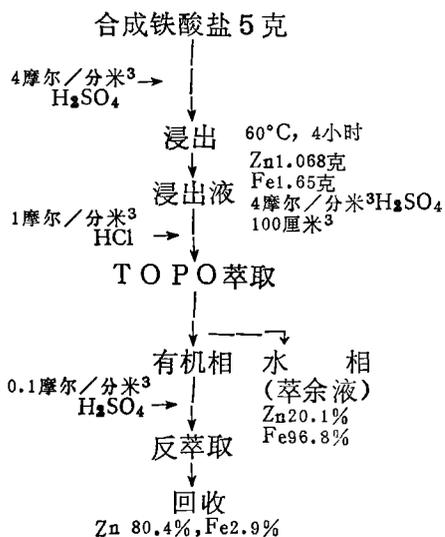


图7 由合成铁酸盐, 回收锌的流程图

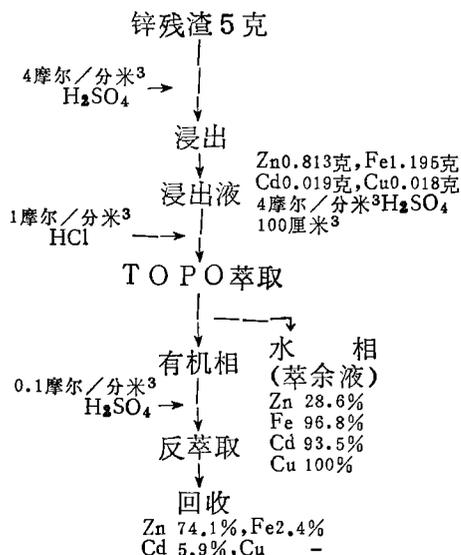


图8 由锌残渣回收锌的流程图

## 结 论

为了从炼锌残渣中分离除铁回收锌, 在研究硫酸溶液浸出方法的同时, 已查明从向浸出硫酸溶液加入等容积的盐酸溶液, 而得到的混合液中, 用三辛基氧化膦来萃取锌, 并将铁、镉、铜加以分离, 是可能的。

关于浸出方法, 包括改进装置, 缩短浸出时间和降低浸出浓度等, 这从节能方面来考虑也是很有必要的。而且溶剂萃取分离的方法, 操作简便, 节省能源, 可以认为, 今后也必须研究使用各种溶剂的有效的办法。

李孝廉 译自《日本矿业会志》1985, No 6。  
金宝忠 校