

二硫代氨基甲酸盐在拜尔液除锌中的应用

史英杰¹, 李荣兴^{1*}, 俞小花¹, 张涛¹, 和晓才², 徐庆鑫²

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明冶金研究院, 云南 昆明 650031)

摘要:对二甲基二硫代氨基甲酸钠在拜尔液除锌中的应用进行了研究, 证明了二甲基二硫代氨基甲酸钠可用于拜尔法生产过程中锌杂质的脱除, 考察了二甲基二硫代氨基甲酸钠浓度、反应温度、反应时间、絮凝剂对除锌效果的影响。结果表明, 在反应温度为 80℃, 反应时间为 120 min, 二甲基二硫代氨基甲酸钠的质量浓度为 0.8 g/L, 絮凝剂质量分数为 0.1% 的条件下可以将拜尔液中锌杂质脱除到 15 mg/L 以下, 达到国家标准。

关键词:二甲基二硫代氨基甲酸钠; 拜尔液; 脱锌; 最佳条件

中图分类号: TF803.25

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0072-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.016

Application of dithiocarbamates in removing zinc from Bayer solution

SHI Ying-jie¹, LI Rong-xing^{1*}, YU Xiao-hua¹, ZHANG Tao¹, HE Xiao-cai², XU Qing-xin²

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650031, China)

Abstract: Application of sodium dimethyl dithiocarbamate in the removal of zinc from Bayer solution is studied. It is proved that sodium dimethyl dithiocarbamate can be used to remove zinc from Bayer solution. The effects of sodium dimethyl dithiocarbamate concentration, reaction temperature, reaction time and flocculant dosage on the removal of zinc in the Bayer process are studied. The results show that zinc in Bayer solution can be removed to below 15 mg/L under the conditions that reaction temperature is 80℃, reaction time being 120 min, concentration of sodium dimethyl dithiocarbamate 0.8 g/L and flocculant dosage 0.1%. The removal result can reach China's national standard.

Key words: sodium dimethyl dithiocarbamate; Bayer solution; zinc removal; optimal conditions

在铝土矿溶出以后, 大部分杂质会在沉降时以赤泥的形式去除, 而锌杂质会溶解于拜尔液中, 并以锌酸钠的形式存在^[1], 最终伴随着氧化铝产品在电解时进入铝锭, 造成铝锭的纯度不高。国际上对电解铝纯度要求严格, 其中最高级原铝的杂质质量分数不能超过 0.015%, 氧化铝中锌质量分数不能超过 0.01%, 要达到这一指标必须在氧化铝生产过程中把拜尔液中的锌质量浓度控制在 15 mg/L 以下^[2]。对于拜尔液除锌, 国外研究起步较早, 并提出了硫化钠法、二硫代氨基甲酸盐法以及改进过滤工序等方法^[3-10]。国内虽然起步较晚, 但也进行了大量研究, 提出了在溶出过程中配加高硫铝土矿除锌^[11-12], 其中, 硫化钠法和高硫铝土矿除锌能够取得较好的除锌效果, 但是过量硫杂质的引入会给拜尔法生产氧化铝带来许多不利的影响, 找出一种除锌效果好且硫杂质引入较少的除锌方法, 可以很好的解决以上问题。二硫代氨基甲酸盐法是 John T. Malito^[10]在他的专利中给出的一种除锌方法, 此方法除锌效果好, 硫杂质引入量低。二硫代氨基甲酸盐种类较多, 不同种类脱锌效果不同, 二甲基二硫代氨基甲酸钠又称福美钠, 作为一种重金属捕集剂,

广泛应用于选矿工艺和废水处理中^[13-14], 且福美钠与锌能形成稳定性强的配合物^[15], 鉴于此, 笔者选用二甲基二硫代氨基甲酸钠(福美钠)作实验用剂。对二硫代氨基甲酸盐法进行了具体研究, 并取得了明显效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ICP-5000 OES 电感耦合等离子体光谱仪: 杭州聚光科技股份有限公司生产; JB450-D 搅拌机, 上海久燃仪器设备有限公司生产; HH-4 恒温水浴锅, 华城润华实验仪器厂; SHB-B95 循环式多用真空泵。

硫酸铁(分析纯)、氧化锌(分析纯)、福美钠(分析纯)、聚丙烯酰胺(阴离子型)(分析纯)。

实验所用拜尔液为云南某铝厂提供的沉降后粗液, 全碱质量浓度为 170 g/L, 因液体中锌质量很低, 故配加氧化锌使其锌质量浓度达到 40 mg/L。拜尔液元素分析见表 1。

表 1 拜尔液元素分析

元素	Al ₂ O ₃	N _T	N _K	K	Mg	Fe	S	Zn
质量浓度/(g·L ⁻¹)	169	170	164	12.97	0.085	0.001	0.42	0.007

收稿日期: 2016-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(51374118); 云南省创新引导与科技型企业培育计划资助项目(2016DC035)

作者简介: 史英杰(1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向为氧化铝除杂, 735421939@qq.com; 李荣兴(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为湿法冶金, 通讯联系人, lrxlyw@163.com。

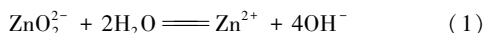
1.2 实验方法

在沉降后粗液中添加 ZnO,使其中锌质量浓度达到 40 mg/L。取配锌之后的拜尔液 500 mL,添加福美钠和絮凝剂,在恒温水浴情况下搅拌,待反应一段时间后,将液体置于有滤纸的抽真空装置中进行真空过滤,过滤后用电感耦合等离子体光谱仪检测溶液中锌的质量浓度。

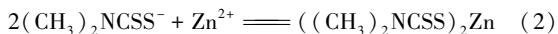
1.3 实验原理

二硫代氨基甲酸盐是一种重金属捕集剂,可以有效地去除多种重金属离子,其反应原理是二硫代氨基甲酸盐中含有的二硫代氨基极性基中的硫原子上有孤电子对,易极化产生负电场,根据配位场理论,二硫代氨基能捕捉阳离子并趋向成键,与二价的重金属离子(Cu^{2+} 、 Zn^{2+})形成平面正方形或正四面体构形^[16],同一金属离子螯合的配价基来自不同的二硫代氨基甲酸分子,这样生产的螯合物会是高密度交联的、立体结构的,从而形成稳定的交联网状的重金属离子螯合物^[17],最后沉淀除去重金属杂质。

锌在拜尔液中主要以 ZnO_2^- 形式存在,只含有很少量的 Zn^{2+} ,存在以下平衡:



当二甲基二硫代氨基甲酸钠加入后,二甲基二硫代氨基甲酸分子会与拜尔液中的锌离子发生反应,生成二甲基二硫代氨基甲酸锌螯合物,这种螯合物稳定性比较高,二甲基二硫代氨基甲酸分子中的 C、S 原子会与 Zn^{2+} 形成一个畸变的四元环以减小环的张力,从而增加配合物体系的稳定性(其中 C—N 键长为 0.131 9 nm, C—S 键长分别为 0.177 7 nm 和 0.178 0 nm, Zn—S 键长分别为 0.232 2 nm 和 0.232 0 nm)^[15]。另外 Fukui 等^[18]的前线轨道理论认为:分子的最低轨道与最高轨道的能量差 $\Delta\epsilon$ 是非常重要的稳定性指标,其值越大,分子稳定性越好;其值越小,稳定性越差,二甲基二硫代氨基甲酸的 $\Delta\epsilon$ 为 3.03 eV,稳定性较高。这就使得二甲基二硫代氨基甲酸钠与锌杂质生成的螯合物在拜尔液中较为稳定,可以被过滤除去。



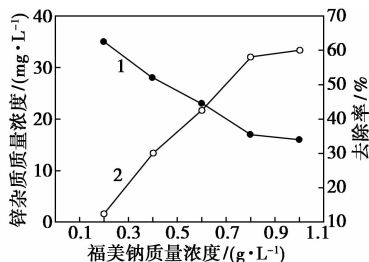
随着式(2)的反应不断进行,式(1)的反应平衡不断向右移动, Zn^{2+} 被连续沉淀,从而达到除锌的目的。

2 结果与讨论

2.1 福美钠质量浓度对除锌效果的影响

在实际操作中,福美钠的质量浓度非常重要,直

接影响生产成本,过多的加入量会增加企业负担。在搅拌反应时间为 2 h,温度为常温的条件下,福美钠质量浓度对除锌效果的影响如图 1 所示。



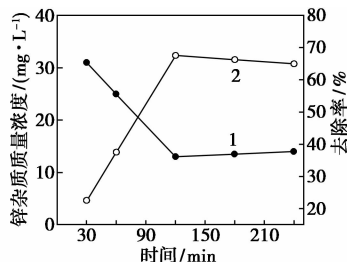
1—锌杂质的质量浓度;2—去除率

图 1 福美钠浓度对脱锌效果的影响

由图 1 可以看出,福美钠质量浓度对锌杂质的质量浓度有明显影响,随着福美钠质量浓度的增加,锌杂质质量浓度明显降低;当福美钠质量浓度为 0.2 g/L 时,锌杂质剩余质量浓度为 35 mg/L,仅去除 12.5%;当福美钠质量浓度为 1 g/L 时,锌杂质剩余质量浓度为 16 mg/L,去除率为 60%。从图 1 中还可以看出,添加 0.8 g/L 的福美钠时,锌杂质剩余质量浓度为 17 mg/L,去除率为 58%,与添加 1 g/L 的福美钠脱锌效果基本相同,这说明继续增加福美钠的质量浓度并不能增强脱锌效果。

2.2 反应时间对除锌效果的影响

反应时间也是影响脱锌效率的重要因素,合适的反应时间既可保证脱锌反应充分进行,还可以减少企业的生产周期,提高生产效率。在温度为常温,福美钠质量浓度为 0.8 g/L 的条件下,反应时间对除锌效果的影响如图 2 所示。



1—锌杂质的质量浓度;2—去除率

图 2 反应时间对脱锌效果的影响

由图 2 可以看出,在 120 min 以前,随着反应时间的增加,脱锌效率明显增强;120 min 后拜尔液中锌质量浓度略有回升,这主要是因为反应时间过长会使福美钠分解,造成拜尔液的二次污染。因此,应该选择 120 min 的反应时间为宜。

2.3 反应温度对除锌效果的影响

目前,关于二甲基二硫代氨基甲酸钠的文献基

本是废水中重金属处理方面的,其应用温度一般为 30~50℃。拜尔法生产氧化铝是高温高碱的持续作业,那么温度对福美钠除锌的影响就显得尤其重要,如果高温对福美钠除锌的效率有抑制作用,那么在实际生产中为了除锌而降温是不现实的;如果高温对福美钠除锌的效率没有影响甚至有促进作用,那么用福美钠去除拜尔液中的锌杂质的方法是可行的。考虑到从沉降到分解的温度梯度,考察了温度为 60~90℃ 时福美钠的除锌效率^[19]。在搅拌反应时间为 2 h,福美钠的质量浓度为 0.8 g/L 的条件下,反应温度对除锌效果的影响如表 2 所示。

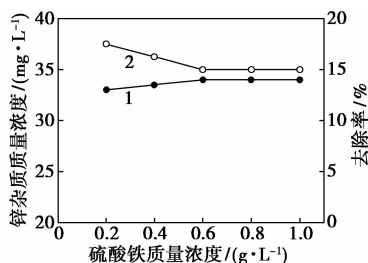
表 2 温度对脱锌效率的影响

温度/ ℃	原液中 Zn 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	脱锌后 Zn 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	脱锌率/ %
60	40	18.2	54.5
70	40	16.6	59.0
80	40	14.5	61.2
90	40	14.5	61.2

由表 2 可以看出,温度对福美钠除锌效果影响很小,说明福美钠法除锌可以应用于连续高温操作的拜尔法流程当中。

2.4 絮凝剂对除锌效果的影响

在搅拌反应时间为 2 h,反应温度为 80℃,福美钠的质量浓度为 0.8 g/L 的条件下,拜尔液中的锌杂质的质量浓度脱除到 14.5 mg/L,虽然达到了国家规定的 15 mg/L 以下,但是为了增强除锌效果,考察了絮凝剂对脱锌效果的影响。絮凝是胶体化学的重要原理之一,被广泛应用于溶液净化,通过絮凝可以使液体中细小的悬浮颗粒快速长大,并从液体中沉降分离^[20]。分别选用了无机絮凝剂硫酸铁和有机絮凝剂聚丙烯酰胺(阴离子型),考察絮凝剂对福美钠去除拜尔液中锌杂质的影响。在温度为 80℃,福美钠质量浓度为 0.8 g/L,反应时间为 120 min 的条件下,硫化铁质量浓度对除锌效果的影响如图 3 所示。



1—锌杂质的质量浓度;2—去除率

图 3 硫酸铁质量浓度对脱锌效果的影响

由图 3 可以看出,添加硫酸铁后,拜尔液中的锌杂质不但没有下降,反而出现升高的现象。原因是因为在拜尔液中锌杂质主要以锌酸钠的形式存在,以 Zn²⁺ 的形式存在数量极少,导致了大部分二甲基二硫代氨基甲酸离子首先与 Fe³⁺ 反应,与 Zn²⁺ 反应很少,所以才会出现这种情况。

在温度为 80℃,福美钠质量浓度为 0.8 g/L,反应时间为 120 min 的条件下,聚丙烯酰胺质量分数对除锌效果的影响如表 3 所示。

表 3 聚丙烯酰胺质量分数对脱锌效率的影响

絮凝剂质量 分数/%	原液 Zn 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	脱锌后 Zn 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	脱锌率/ %
0.04	40	14.0	65
0.08	40	12.5	69
0.10	40	8.0	80

由表 3 可以看出,随着聚丙烯酰胺质量分数的增加,拜尔液中的锌杂质被逐步脱除,脱锌效果明显,这主要是因为添加絮凝剂后,锌杂质和福美钠生成的细小螯合物颗粒快速长大,使这部分颗粒也在过滤时被脱除,所以才会有明显的脱锌效果。

3 结论

(1) 二甲基二硫代氨基甲酸钠可以应用于拜尔法生产流程中锌杂质的脱除。

(2) 在反应温度为 80℃,反应时间为 120 min,二甲基二硫代氨基甲酸钠质量浓度为 0.8 g/L,絮凝剂质量分数为 0.1% 的条件下,可以将拜尔液中锌杂质质量浓度脱除到 15 mg/L 以下,达到国家标准。

(3) 硫酸铁作为絮凝剂时,脱锌效果差,出现返溶现象。

参考文献

- [1] 张清香,杨建红.氧化铝生产流程中锌的存在形态及去除[J].中南工业大学学报,1999,30(6):589-591.
- [2] 陈文汨,江兵,刘红召,等.铝土矿溶出过程中添加黄铁矿除锌[J].轻金属,2006,10:21-24.
- [3] Earl W A.Improved process of removing zinc contaminants from sodium aluminate liquors;US,2885261[P].1959-05-05.
- [4] Bird R D,Vance H R.Zinc removal from aluminate solutions;US,4282191[P].1981-08-04.
- [5] Hrishikesan K G,Kane J F,Teas E B, et al.Treatment of bayer process digester slurry;US,3469935[P].1969-09-30.
- [6] 江兵.在拜尔法工艺中用硫化物除锌的研究[D].长沙:中南大学,2006-08-11.
- [7] Yamada K,Harato T,Furumi Y.Removal of iron compounds from the Bayer liquor[J].TMS Paper,1974,(3):713-722.

(下转第 76 页)

末混合均匀后,用一定浓度的胶溶剂(硝酸溶液)混捏并通过挤条机挤条成型,将成型的圆柱形小颗粒催化剂在真空干燥箱烘箱中于 120℃ 干燥 2 h 后,放入马弗炉中于 560℃ 焙烧 5 h 后取出,即得到催化剂的前躯体。将前躯体放入氢氧化钠溶液中浸渍 6 h 后,得到负载型骨架镍催化剂。

1.2 主要试剂

甲基异丁基甲酮,分析纯,质量分数为 99.0%,国药集团化学试剂有限公司生产;镍铝合金粉,镍质量分数为 48%,大连通用化工有限公司生产;拟薄水铝石,中铝集团(山东分公司)生产;氢气,纯度大于 99.9%,北京六合宏伟气体有限公司生产;氮气,体积分数大于 99.9%,北京六合宏伟气体有限公司生产。

1.3 产物分析

利用岛津生产的 GC-14C 气相色谱仪对产物进行定量分析,色谱柱为 HP-5 (crosslinked 5% PH Me Silonxane) 毛细管柱(50 m×0.22 mm×0.33 μm),载气为氮气,采用分流模式,进料量为 0.25 ~ 0.45 μm,进样器温度为 220℃,检测器为 FID,温度为 220℃,色谱采用程序升温;80℃ 下保持 7 min,然后以 30℃/min 升温至 150℃,保持 15 min 后结束。

MIBK 的转化率(X)和 MIBC 的选择性(S)分别为:

$$X = [(\omega_{\text{MIBK}}^0 - \omega_{\text{MIBK}}) / \omega_{\text{MIBK}}^0] \times 100\% \quad (1)$$

$$S = [\omega_{\text{MIBC}} / (\omega_{\text{MIBK}}^0 - \omega_{\text{MIBK}})] \times 100\% \quad (2)$$

式中: ω_{MIBK}^0 为反应原料中 MIBK 的质量分数; ω_{MIBK} 为反应产物中 MIBK 的质量分数; ω_{MIBC} 为反应产物中 MIBC 的质量分数。

1.4 催化剂的表征

1.4.1 程序升温还原(H_2 -TPR)

催化剂的 H_2 -TPR 检测在美国迈克尔公司生产

的 Chemisorb 2750 型脉冲化学吸附仪上进行,放入 40~60 目 0.1 g 左右样品,先在氮气氛围中由室温程序升温到 500℃ 吹扫,保持 20 min 后冷却至室温,再以体积分数为 10% H_2/Ar_2 为还原气体,在流量为 20 mL/min,以 10℃/min 的升温速率从 25℃ 升温至 1 100℃,记录 TCD 信号,得到 H_2 -TPR 的曲线。

1.4.2 XRD 检测

催化剂的晶相分析采用日本岛津公司生产的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪,Cu-K α 靶,管电压为 40 kV,管电流为 20 mA,以 4°/min 从 10° 扫描至 90°。样品中物质的晶粒大小由 XRD 分析结果通过席勒公式计算得到。

2 实验结果分析

2.1 催化剂的预还原

通过 TPR 实验可获得催化剂中金属价态变化,氧化物与载体的相互作用,以及在程序升温还原过程中不同耗氢峰代表着不同物质的特征性质。负载型骨架镍催化剂中的活性组分镍以弥散镍和氧化镍的形式存在^[13],因此在反应前需要利用 H_2 还原。

Ni^{2+} 还原为 Ni^0 过程中,由于没有其他中间价态,所以不同温度段的耗氢峰可归属于不同状态下镍的还原。负载型骨架镍催化剂的 H_2 -TPR 图如图 1 所示。由图 1 可以看出,在 100~200℃ 之间的 2 个耗氢峰归属于骨架镍对氢气的吸附峰,400~500℃ 的还原峰归属于高分散无定形表面 Ni^{2+} 的还原^[14],为八面配体位的 Ni,而在 650℃ 左右的还原峰为 1 种表面 NiO 的还原,他与前者的不同是由于 Ni 与载体之间作用强度的不同引起的,前者氧化镍与载体的作用较为适宜。因此,催化剂可在 400~500℃ 之间进行必要的活化。

(上接第 74 页)

- [8] Paul J. Removal of copper and zinc species from Bayer process liquor by filtration; US, 4414115 [P]. 1983-11-08.
- [9] Malito J T, Rogers Jr G C. Purification of impure Bayer process liquors; US, 4430310 [P]. 1984-02-07.
- [10] Malito J T. Process for removing heavy metals from a caustic fluid stream; US, 6352675 [P]. 2002-03-05.
- [11] 刘保伟,吴海文,彭秋燕,等.一种去除工业铝酸钠溶液中杂质氧化锌的方法; CN, 101913631A [P]. 2010-08-09.
- [12] 胡小莲,陈文汨,曹道锦.高硫铝土矿的物相研究及其在铝土矿溶出过程中除锌的应用[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2009,(2):79-83.
- [13] 何厚华,朱挺健,刘泽,等.二甲基二硫代氨基甲酸钠处理锌冶炼含镉废水[J].化工环保,2015,(3):293-296.

- [14] 相波,刘亚菲,李义久,等.DTC 类重金属捕集剂研究的进展[J].电镀与环保,2003,6:1-4.
- [15] 王凤贺,石文艳,王志良.重金属捕集剂二甲基二硫代氨基甲酸对 6 种重金属螯合固化性能的量子化学研究[J].计算机与应用化学,2012,(6):647-650.
- [16] 罗旭.一种新型重捕剂的合成及其对铜、锌离子捕集能力的研究[J].地球,2016(3):42.
- [17] 张小燕,党西胜,卢荣.螯合絮凝法处理含锌污水[J].西安石油学院学报(自然科学版),2002,(3):39-40+3.
- [18] 王国雄.原子轨道与分子轨道[M].北京:高等教育出版社,1986:328,417-424.
- [19] 杨重愚.轻金属冶金学[M].北京:冶金工业出版社,1991:35-36.
- [20] 常青.絮凝剂研究的新领域——具有重金属捕集功能的高分子絮凝剂[J].环境科学学报,2015,(1):1-11. ■