



冶金工程本科生专业课程教学

锌冶金学

昆明理工大学锌冶金教学研究组

李兴彬 魏昶 陈为亮 邓志敢 李旻廷 谢克强 魏奎先 罗兴国

昆明理工大学冶金与能源工程学院



第三章 锌焙烧矿及其他含氧化锌物料的浸出

3.1 概述

3.2 浸出方法

3.3 锌焙烧矿的浸出过程的理论基础

3.4 锌焙烧矿的常规浸出

3.5 氧化锌矿的浸出

3.6 氧化锌粉的浸出

3.7 浸出矿浆的液固分离

3.8 浸出过程的主要设备



3.1 概述

- 湿法炼锌过程可分为焙烧、浸出、净化、电解和熔铸等工序。以稀硫酸溶剂溶解含锌物料中的锌，使锌尽可能全部地溶入溶液中，得到硫酸锌溶液，再对此溶液进行净化以除去溶液中的杂质，然后从硫酸锌溶液中电解析出锌，电解析出的锌再熔铸成锭。
- 与火法炼锌相比，湿法炼锌具有产品纯度高、金属回收率高、综合利用好、劳动条件好、环境易达标、过程易于实现自动化和机械化等优点。



3.1 概述

- 湿法炼锌的浸出是以稀硫酸溶液（废电解液）作溶剂，控制适当的酸度、温度和压力等条件，将含锌物料（如锌焙砂、氧化锌烟尘、锌氧化矿、硫化锌精矿、锌浸出渣）中的锌化合物溶解呈硫酸锌进入溶液、不溶固体形成残渣的过程。浸出所得的混合矿浆再经浓缩、过滤将溶液与残渣分离。
- 湿法炼锌浸出过程的目的是使含锌物料中的含锌化合物尽可能迅速与完全地溶解进入溶液，而杂质金属尽可能少溶解或不溶解，使有害杂质尽可能地进入渣中，从而实现杂质与锌的分离，并希望获得一个过滤性良好、易于分离的矿浆。浸出矿浆经过沉降、过滤后得到有害杂质尽量少的硫酸锌溶液。



3.2 浸出方法

- 硫化锌精矿经沸腾焙烧，所产锌焙砂和锌烟尘统称为锌焙烧矿。焙烧矿是目前湿法炼锌浸出过程的主要原料。
- 随浸出所用的原料在来源、成分、性质等方面不同，出现了多种浸出工艺，如焙烧矿常规浸出工艺、焙烧矿热酸浸出工艺、硫化锌精矿氧压浸出工艺、氧化锌矿酸浸工艺以及粗氧化锌粉酸浸工艺等工艺，主要目的都是在保证得到锌的最大浸出率和高质量的浸出液的前提下取得较好的经济效益。
- 为了达到浸出的目的，浸出过程可采用不同的浸出方法。



3.2 浸出方法

浸出方法分类

分类	名称	特征
按过程酸度等不同	中性浸出	终点pH值5.2~5.4, 333~343K
	酸性浸出(低酸浸出)	终酸1~5 g/L(10~20 g/L), 348~353K
	热酸浸出(高酸浸出)	终酸40~60g/L, 363~368K
	超酸浸出	终酸120~130g/L, 363~368K
	氧压浸出	终酸 15 ~ 30 g/L, 408 ~ 423 K, 氧分压 350 ~ 1000 kPa
	还原浸出	终酸 20 g/L, 373 ~ 383 K, SO ₂ , 压力 150 ~ 200 kPa
按过程段数不同	一段浸出	一段中性浸出; 一段氧压浸出; 一段还原浸出
	二段浸出	一段中浸、 一段酸浸; 两段中浸; 两段酸浸; 两段氧压酸浸
	三段浸出	一段中浸、 一段低浸、 一段热酸浸出
	四段浸出	一段中浸、 一段酸浸、 一段高浸、 一段超酸浸出
按作业方式不同	间断浸出	浸出过程在同一槽内分批间断进行
	连续浸出	浸出过程在几个槽内循序进行



3.2 浸出方法

- **中性浸出**是指浸出终了时浸出液酸度接近中性(pH为5.2~5.4);
- **酸性浸出**是指浸出终了时浸出液呈低酸性(硫酸浓度1~5g/L);
- **热酸浸出**就是将中性浸出渣进行酸性浸出时, 将浸出温度由一般酸性浸出的323~343K提高到363~368K, 始酸>150g/L, 终酸由1~5g/L提高到40~60g/L, 使渣中的铁酸锌溶解的过程。
- **连续浸出**是指物料和溶液按一定比例连续不断地通过几个串联的浸出槽完成浸出作业。
- 焙烧矿首先与含酸的浸出溶液混合, 以矿浆的形式进入浸出槽内称为**湿法上矿**;
- 焙烧矿与含酸的浸出液分别同时进入浸出槽内称为**干法上矿**。
- 采用湿法上矿可以使焙烧矿与溶液充分接触, 提高锌的浸出率, 还可以利用热焙砂的显热加热浸出矿浆, 减轻浸出槽的加热负荷。



3.2 浸出方法

- 由于一段浸出时锌的浸出率很低，而三段或四段浸出易造成设备过多、溶液周转量过大，因此，湿法炼锌厂多采用**两段连续复浸出流程**，即第一段为中性浸出，第二段为酸性或热酸浸出。在两段浸出的基础上，对大颗粒物料增加一段局部酸浸，以满足浸出过程需要。
- 采用二段浸出的目的既要**达到锌的最大浸出率**，又要**保证浸出液的质量**。
- 中性浸出的目的是尽可能除去铁、砷、锑等杂质，得到易于澄清、沉降的矿浆，得到质量良好、能满足净化工序要求的浸出液，更好地提高锌的浸出率。
- 为了加大浸出速率，提高锌的浸出率，应对焙烧矿**进行分级与磨矿**，分级出来的粗颗粒细磨后再单独增加一段酸浸以提高锌的浸出率。
- 采用常规浸出的工厂，通常要求进入浸出槽之前焙烧矿的粒度**应90%以上要通过0.1~0.074mm(-150目~-200目)**，有的厂甚至要求粒度为**0.04mm (-325目)**以下的要占到50%以上。



3.3 锌焙烧矿的浸出过程的理论基础

3.3.1 浸出过程的热力学

锌焙烧矿是湿法炼锌浸出过程使用的主要含锌原料，其中的主要以 ZnO 、 ZnSO_4 、 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 ZnS 等形态存在，其它伴生金属铁、铅、铜、镉、砷、锑、镍、钴等也呈类似的形态。脉石成分则呈氧化物，如 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 及 SiO_2 形态存在。

锌焙烧矿用稀硫酸溶剂进行浸出时，会发生各类溶解反应：

□ ZnSO_4 的溶解

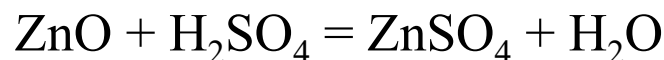
直接溶解于水形成硫酸锌水溶液；溶解时放出溶解热，溶解度随温度升高而增加。



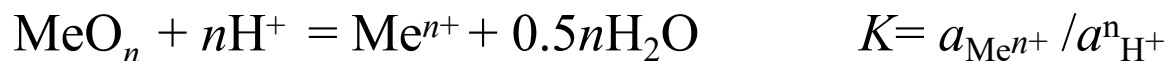
3.3.1 浸出过程的热力学

□ 氧化锌及其它金属氧化物的溶解

锌焙烧矿的主要成份是自由状态的ZnO，浸出时与硫酸作用进入溶液：



ZnO及其它金属氧化物在稀硫酸的作用下，溶解反应的通式可用离子反应式表示：



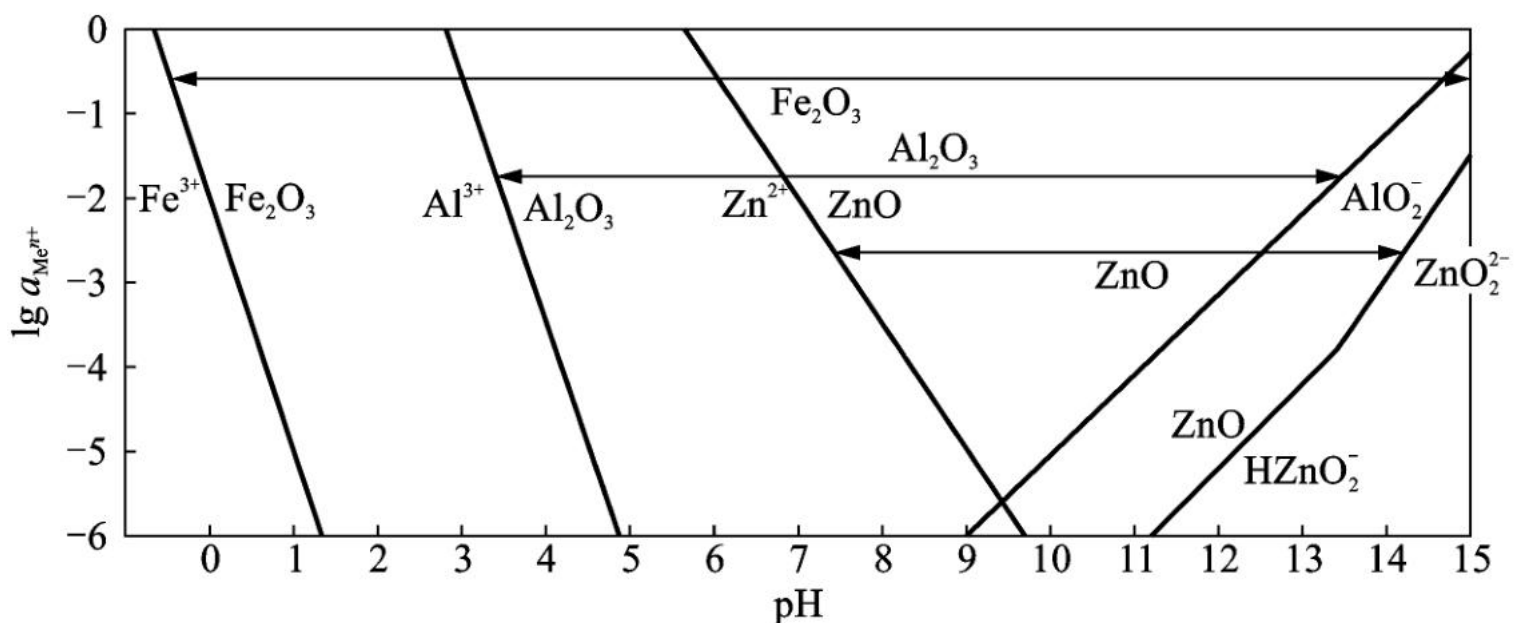
当反应达到平衡时，有：

$$\lg a_{\text{Me}^{n+}} = \lg K - np\text{H}$$

根据上式，可作出离子活度-pH图。根据该图，可以直接获得氧化物的浸出条件。



3.3.1 浸出过程的热力学



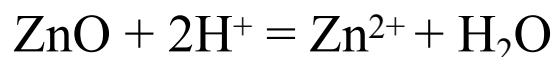
浸出液中 $\lg a_{Me^{n+}}$ 与溶液 pH 的关系

可见, ZnO 在酸性溶液中完全溶解。当浸出液中 $a_{Zn^{2+}} = 1$ 时, 浸出液的 pH 应控制在 5.5 以下。 Al_2O_3 在酸性浸出时仅有少量溶解, 大部分不溶解而进入渣中; Fe_2O_3 在一般的酸性浸出时不会溶解, 从而进入渣中。



3.3.1 浸出过程的热力学

锌焙烧矿中的ZnO用稀硫酸浸出的反应为:



当反应达到平衡时, 反应的平衡常数为:

$$K_a = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} = 10^{11.6}$$

可见, **在达到平衡状态后**, H^+ 和 Zn^{2+} 两种离子浓度相差很远, **在 H^+ 离子浓度很小的情况下, 可以得到很高的锌离子浓度**, 即在中性浸出终了, 及时将溶液酸度降到很低, 为除去铁、砷等杂质创造了条件。



3.3.1 浸出过程的热力学

当浸出过程有氧化-还原反应发生时，有关化学反应可用如下通式表示：



根据反应的特点, 可将浸出反应分为以下三类。

(I) 反应中仅有电子迁移, H^+ 或 OH^- 没有变化;

$$Me^{z+} + ze^- = Me, \quad \varphi_1 = \varphi_1^\ominus + \frac{0.0591}{Z} \lg a_{Me^{z+}}$$

(II) 反应无电子迁移, 在反应过程中消耗或产生了 H^+ 或 OH^- ;

$$aA^- + nH^+ = bB + cH_2O, \quad pH_2 = pH_2^\ominus - \frac{1}{n} \lg \frac{a_B^b}{a_A^a}$$

(III) 反应中既有电子迁移, 又消耗(或产生)了 H^+ 或 OH^- 。

$$aA^- + nH^+ + ze^- = bB + cH_2O, \quad \varphi_3 = \varphi_3^\ominus - \frac{n}{z} \cdot \frac{2.303RT}{F} pH + \frac{2.303RT}{zF} \lg \frac{a_A^a}{a_B^b}$$



3.3.1 浸出过程的热力学

根据以上各类反应, 可分别计算出Me-H₂O系的 $\phi_1^\ominus$ 、 $\phi_3^\ominus$ 、pH₂[⊖]数值。

Me-H₂O 系的 $\phi_1^\ominus$ 、 $\phi_3^\ominus$ 、pH₂[⊖]

Me ⁿ⁺ -Me	Me(OH) _n	$\phi_1^\ominus/V$	$\phi_3^\ominus/V$	pH ₂ [⊖]
Zn ²⁺ -Zn	Zn(OH) _n	-0. 763	-0. 417	5. 85
Ag ⁺ -Ag	Ag ₂ O	0.7991	1. 173	6. 32
Cu ²⁺ -Cu	Cu(OH) ₂	0.337	0. 609	4. 60
BiO ⁺ -Bi	Bi ₂ O ₃	0.320	0. 370	2. 57
AsO ⁺ -As	As ₂ O ₃	0.254	0. 234	-1. 02
SbO ⁺ -Sb	Sb ₂ O ₃	0.212	0. 152	-3. 05
Tl ⁺ -Tl	TlOH	-0.336	0. 483	13. 90
Pb ²⁺ -Pb	Pb(OH) ₂	-0.126	0. 242	6. 23
Ni ²⁺ -Ni	Ni(OH) ₂	-0.241	0. 110	6. 09
Co ²⁺ -Co	Co(OH) ₂	-0.277	0. 095	6. 30
Cd ²⁺ -Cd	Cd(OH) ₂	-0.41	0. 022	7. 20
Fe ²⁺ -Fe	Fe(OH) ₂	-0.44	-0. 047	6. 64
Sn ²⁺ -Sn	Sn(OH) ₂	-0.136	-0. 091	0. 74
In ³⁺ -In	In(OH) ₃	-0.342	-0. 173	3. 00
Cr ²⁺ -Cr	Cr(OH) ₂	-0.913	-0. 588	5. 5
Mn ²⁺ -Mn	Mn(OH) ₂	-1. 80	-0. 727	7. 65



3.3.1 浸出过程的热力学

根据所列的 $\varphi_1^\ominus$ 、 $\varphi_3^\ominus$ 、 $pH_2^\ominus$ 数值, 假定金属原子活度等于1、温度为298K。根据第I、II、III类反应的方程式, 可绘制出锌焙烧矿浸出时Zn-H₂O系的 φ -pH图和有关金属的Me-H₂O系 φ -pH图。

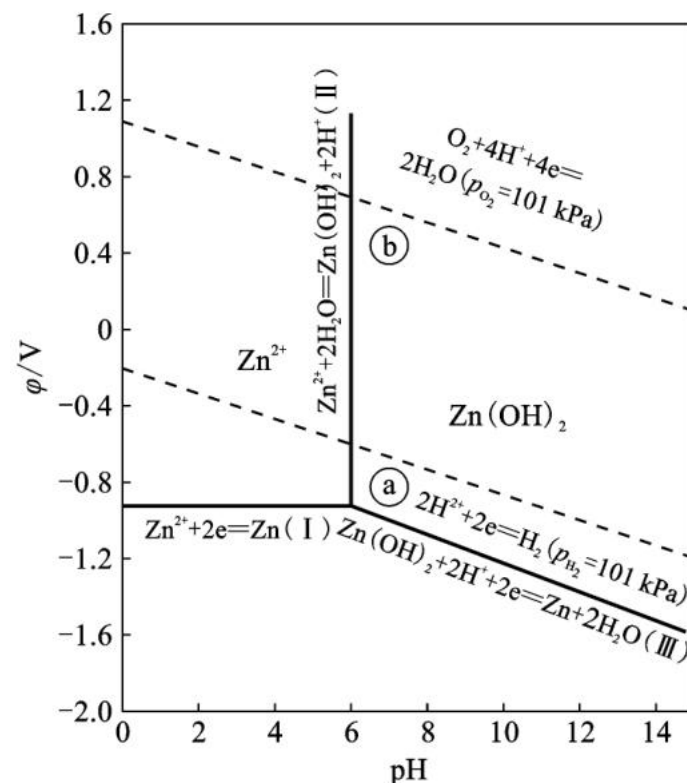


3.3.1 浸出过程的热力学

由右图可见，图中可分为 Zn^{2+} 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 及 Zn 三个稳定区，这构成了湿法炼锌的浸出、水解、净化和电积过程所要求的稳定区域。

浸出过程是创造条件使原料中的锌及其他有价金属**越过I线**进入 Zn^{2+} 的稳定区。**水解、净化**是创造条件使 Zn^{2+} 留在 Zn^{2+} 的稳定区域，同时使杂质再**超过II线**进入 $\text{Me}(\text{OH})_x$ 的稳定区。电积是创造条件在阴极上施加电位，使 Zn^{2+} 进入 Zn 的稳定区。

在298K，当 Zn^{2+} 活度按1mol/L计时， Zn^{2+} 的水解pH=5.8。



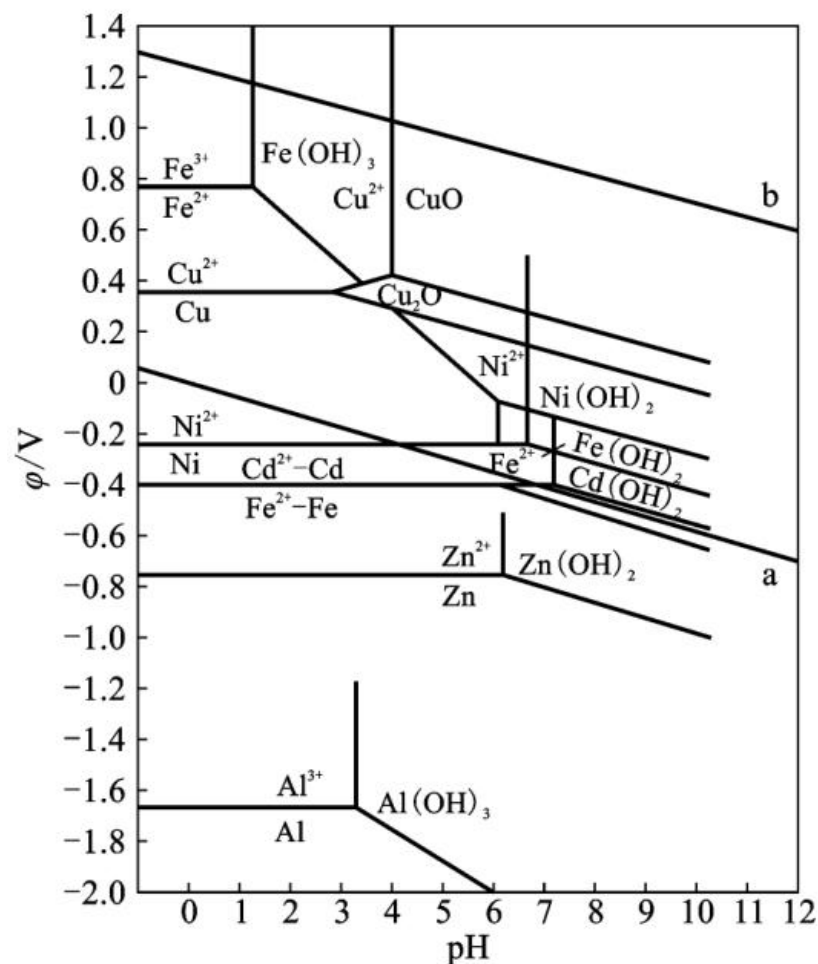
Zn-H₂O 系 φ-pH 图(298 K, $\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1$)



3.3.1 浸出过程的热力学

从右图可以看出， Fe^{3+} 的水解 $\text{pH} \approx 1.6$ ， Fe^{2+} 的水解 $\text{pH} \approx 6.7$ ， Zn^{2+} 的水解 $\text{pH} \approx 6$ 。在锌中性浸出终了时，**控制浸出终点 $\text{pH} = 5.2$** ，一些金属（如 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ）可以**呈氢氧化物沉淀被除去**。

因此，在中性浸出终了调整 pH 值，破坏铁、铝等杂质的稳定性，使铁、铝等杂质转为固相进入沉淀而与硫酸锌溶液分离。



Me-H₂O 系 ϕ -pH 图(298 K, $\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1$)



3.3.2 金属氧化物、铁酸盐、砷酸盐、硅酸盐在酸浸过程中的稳定性

在锌焙烧矿中,一般存在金属的氧化物、铁酸盐、砷酸盐和硅酸盐等多种化合物。它们在酸浸过程中溶解的难易程度或在酸性溶液中的稳定性,可用 $\text{pH}^\ominus$ 来衡量。 $\text{pH}^\ominus$ 小的较难浸出, $\text{pH}^\ominus$ 大的较易浸出。

金属氧化物、铁酸盐、硅酸盐和砷酸盐酸溶平衡 $\text{pH}^\ominus$

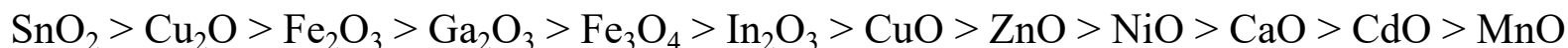
酸溶反应	平衡标准 $\text{pH}^\ominus$		
	298K	373K	473K
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Sn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-2.102	-2.895	-3.55
$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-0.8395	-1.921	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.24	-0.9998	-1.579
$\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Ga}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.743	-	-1.412
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.891	0.043	-
$\text{In}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{In}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	2.522	0.969	-0.453
$\text{CuO} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	3.945	3.594	1.78
$\text{ZnO} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	5.801	4.347	2.88
$\text{NiO} + 2\text{H}^+ = \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	6.06	3.162	2.58
$\text{CoO} + 2\text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	7.51	5.5809	3.89
$\text{CdO} + 2\text{H}^+ = \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	8.69	-	-
$\text{MnO} + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	8.98	6.7921	-
$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.6747	-0.1524	-
$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+ = \text{Ni}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.227	0.205	-
$\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.213	0.352	-
$\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.581	0.560	-
$\text{FeAsO}_4 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{H}_3\text{AsO}_4$	1.027	0.1921	-0.511
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 + 6\text{H}^+ = 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_3\text{AsO}_4$	1.918	1.32	-
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 + 6\text{H}^+ = 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_3\text{AsO}_4$	3.294	2.441	-
$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 + 6\text{H}^+ = 3\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_3\text{AsO}_4$	3.162	2.382	-
$\text{PbSiO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_3$	2.86	-	-
$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_3$	2.63	-	-
$\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_3$	1.791	-	-



3.3.2 金属氧化物、铁酸盐、砷酸盐、硅酸盐在酸浸过程中的稳定性

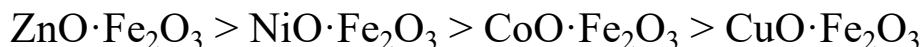
由表 3-3 中的 $\text{pH}^\ominus$ 可以得出如下几条规则。

(1) 金属氧化物在酸性溶液中的稳定性的次序是：

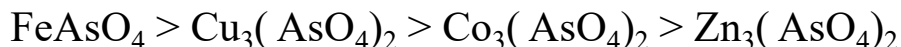


由于铁的氧化物较难溶解, 因此在常压下、温度为298~373K、 pH 为1~1.5 的浸出条件下可以实现 Mn、Cd、Co、Ni、Zn、Cu与铁的分离。

(2) 铁酸盐在酸性溶液中的稳定性的次序为：



(3) 砷酸盐在酸性溶液中的稳定性的次序为：



(4) 硅酸盐在酸性溶液中的稳定性的次序为：



(5) 锌、铜、钴等金属化合物的稳定性的次序为：

铁酸盐 > 硅酸盐 > 砷酸盐 > 金属氧化物

(6) 所有金属氧化物、铁酸盐、砷酸盐、硅酸盐的 $\text{pH}^\ominus$ 均随温度升高而下降, 即要求在更高的酸度下才能浸出。



3.3.3 锌焙烧矿中各组分的浸出行为

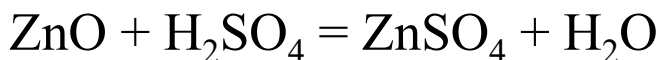
焙烧矿中除锌的化合物外，锌焙烧矿中还有一定量的铁、铜、砷、锑、镍、钴、钙、硅、铝、镁、金、银等化合物，它们在浸出过程中的或被浸出进入溶液、或不被浸出而留在渣中。

□ 锌的化合物

锌在焙烧矿中呈 ZnO 、 ZnSO_4 、 ZnS 、 $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 等状态存在。焙烧矿的主要成份是自由状态的氧化锌(ZnO)。

(1) 氧化锌(ZnO)

氧化锌浸出时与硫酸作用进入溶液：



这是浸出过程的主要反应，生成的 ZnSO_4 溶解时放出溶解热



3.3.3 锌焙烧矿中各组分的浸出行为

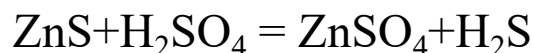
□ 锌的化合物

(2) 硫酸锌(ZnSO_4)

焙烧矿中的 ZnSO_4 直接溶解于水形成硫酸锌水溶液。 ZnSO_4 在水中的溶解度受温度、酸度及其他金属硫酸盐浓度等因素的影响。

(3) 硫化锌(ZnS)

ZnS 在常规的浸出条件下不溶而入渣，但溶于热浓的硫酸中，其反应为：



在硫酸铁的作用硫化锌可按下反应部分地溶解：



但实际上浸出溶液中高铁盐含量很少，且废电解液中硫酸浓度不大，故**硫化锌在实际浸出过程中基本不溶解而进入浸出渣中。**

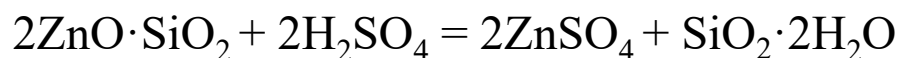


3.3.3 锌焙烧矿中各组分的浸出行为

□ 锌的化合物

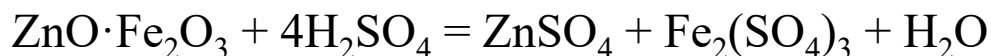
(4) 硅酸锌($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$)

$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ 能溶解在稀硫酸中。当333K浸出时，溶液 $\text{pH} < 3.8$ ， $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ 即可溶解但在硅进入溶液后易形成**胶体硅酸**，使以后的澄清和过滤发生困难。**当pH值升高到5.0~5.4时，硅酸发生凝聚**，并与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 一同沉淀入渣。



(5) 铁酸锌($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)

$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 在中性浸出时(温度333~343K，终点酸度1~5g/L H_2SO_4)，浸出率只有1~3%，几乎不溶解而进入浸出残渣中造成锌的损失。采用**高温高酸浸出焙砂**，铁酸锌可按以下反应溶解：



与此同时，大量的铁进入溶液。因此，采用此法时必须首先解决溶液的除铁问题。



3.3.3 锌焙烧矿中各组分的浸出行为

□ 其它金属化合物

(1) 铁

铁在锌焙烧矿中主要呈 Fe_2O_3 状态、自由状态或结合成铁酸盐状态存在，部分以 Fe_3O_4 状态存在。 Fe_2O_3 在以很稀的硫酸浸出时不溶解，但以废电解液浸出时部分地以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 形式进入溶液中。

FeO 在很稀的硫酸溶液中溶解呈 FeSO_4 进入溶液。硫酸盐状态的铁可溶于水。 Fe_3O_4 不溶于稀硫酸。当浸出物料中有金属硫化物存在时， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 被还原为 FeSO_4 。



中性浸出时，焙烧矿中铁约有10~20%进入溶液，溶液中存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种铁离子。

Fe^{3+} 在 $\text{pH}=5.0\sim 5.4$ 时易水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去，但 Fe^{2+} 不水解。为了在浸出终了能使 Fe^{2+} 水解除去，需要将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。

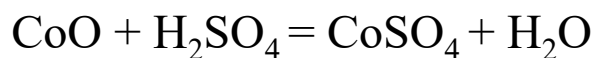
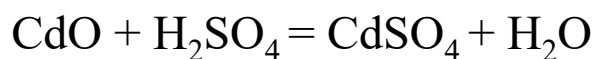
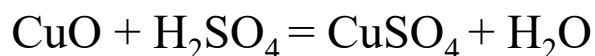


3.3.3 锌焙烧矿中各组分的浸出行为

□ 其它金属化合物

(2) 铜、镍、镉、钴

铜在中性浸出时不溶解，在酸性浸出时约有50%溶解进入溶液。镍、镉、钴在酸性浸出时很容易溶解，生成硫酸盐进入溶液。



(3) 砷和锑

焙烧时精矿中的砷和锑将有部分呈高价氧化物 As_2O_5 和 Sb_2O_5 与炉料中的各种碱性氧化物形成相应的砷酸盐和锑酸盐留在焙砂中，浸出时主要以络阴离子存在：





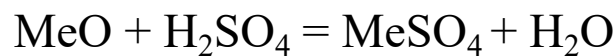
3.3.3 锌焙烧矿中各组分的浸出行为

□ 其它金属化合物

(4) 铅与钙、镁的化合物

铅的化合物在浸出时呈硫酸铅(PbSO_4)和其它铅的化合物(如 PbS)留在浸出残渣中。

钙与镁常以氧化物存在于焙砂中，浸出时生成硫酸盐：



CaSO_4 微溶，主要进入浸出渣中，消耗硫酸。 MgSO_4 溶解度较高，当溶液温度降低时， MgSO_4 便结晶析出，堵塞管道。

(5) 铝

在焙砂中以氧化铝(Al_2O_3)或与碱金属氧化物结合的铝酸盐形态存在， Al_2O_3 在酸性浸出时部分溶解，大部分不溶。



3.3.3 锌焙烧矿中各组分的浸出行为

□ 其它金属化合物

(6) 硅

焙砂中游离态的 SiO_2 不溶进入渣中，硅酸盐在稀硫酸溶液中部分溶解，生成的二氧化硅呈胶体状态存在于溶液中。

(7) 金与银

金在浸出时不溶解，完全留在浸出残渣中。银在锌焙砂中以硫酸银(AgSO_4)的形态存在，硫酸银溶入溶液中，溶解的银与溶液中的氯离子结合为氯化银沉淀进入渣中。

(8) 镓、铟、锗、铊

镓、铟、锗在酸性浸出时，能部分溶解，在中性浸出过程中水解而进入浸出的残渣中。铊浸出时进入溶液中，在加锌粉净化除铜、镉时将与铜、镉一起进入铜镉渣中而被除去。



3.3.3 锌焙烧矿中各组分的浸出行为

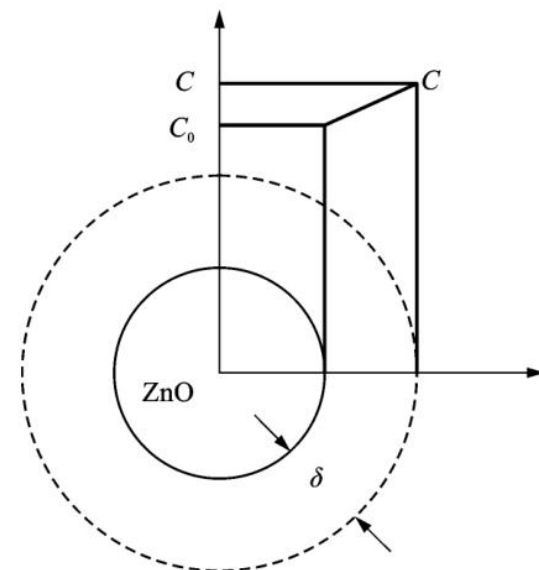
由锌焙烧矿中各成分的行为可以看出，用稀硫酸溶液浸出锌焙烧矿时，在锌溶解的同时，还有一定量的铁、砷、锑、铜、镍、镉、钴、锆、硅酸等杂质也溶入溶液中，这些杂质的存在，对浓缩、过滤、净化、电解等工序都有一定的影响。因此，锌焙烧矿浸出时所获得的硫酸锌溶液，**必须最大限度的将有害杂质从溶液中除去，获得纯净的硫酸溶液。**



3.3.4 浸出过程动力学

锌焙砂的浸出是由两个阶段所组成的，即由**稀硫酸与锌原料中金属化合物的化学反应阶段**和**生成的金属硫酸盐溶解并进入溶液的扩散阶段**组成。氧化锌的酸溶过程符合收缩核反应模型，浸出过程的机理和步骤如下：

- ① 稀硫酸在锌原料颗粒表面上吸附(包括孔隙及毛细管)。
- ② 在接触的表面上，稀硫酸与固体锌原料进行化学反应，生成硫酸盐并溶入溶液。
- ③ 固体表面上的溶液层不断富集硫酸盐，并在固体表面上形成一层薄的饱和硫酸盐扩散层。
- ④ 硫酸盐扩散层阻碍着焙砂与稀硫酸的接触。
- ⑤ 依靠扩散层离开界面向溶液内扩散以及硫酸向饱和溶液层的扩散作用，使原料的溶解反应继续进行。



氧化锌的酸溶过程



3.3.4 浸出过程动力学

锌焙砂的浸出过程是属于固-液相多相反应，浸出速度主要取决于表面化学反应速度和扩散速度。在实际浸出条件下，氧化锌溶解于稀硫酸的反应受扩散控制，要提高浸出速度，必须提高扩散速度。氧化锌浸出的扩散速度可表示为：

$$\frac{dM}{dt} = DS \frac{C - C_s}{\delta}$$

式中： dM/dt -扩散速度； C 、 C_s -分别为溶液本体及反应表面处酸的浓度； S -反应表面积； δ -扩散层厚度，取决于搅拌强度，在静止状态下为0.5mm，充分搅拌时为0.01mm； D -扩散系数：

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{2\pi\mu d}$$

式中 R -气体常数、 T -绝对温度、 N -阿弗加德罗常数、 μ -矿浆粘度、 d -颗粒直径。



3.3.4 浸出过程动力学

浸出速度与温度、溶剂浓度、搅拌强度、矿的粒度、矿浆粘度及锌焙烧矿的物理化学特性有关。

充分磨细矿物(增大反应表面积 S)、提高温度(提高扩散系数 D)，提高溶剂浓度(增大溶液与反应表面处的酸的浓度差 $C-C_s$)，加强搅拌(减少扩散层厚度 δ)等可加快浸出速度。

氧化锌的溶解速度可能随温度、溶剂浓度及搅拌程度等因素而由扩散控制转化为化学反应控制步骤。

化学反应速度和扩散速度都受温度影响。温度每升高 1°C ，扩散速度约增加 $1\% \sim 3\%$ ，而化学反应速度约增加 10% 。

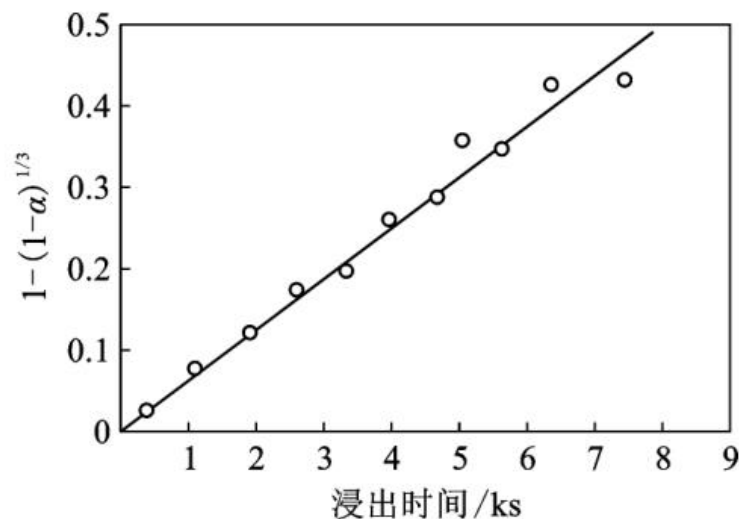
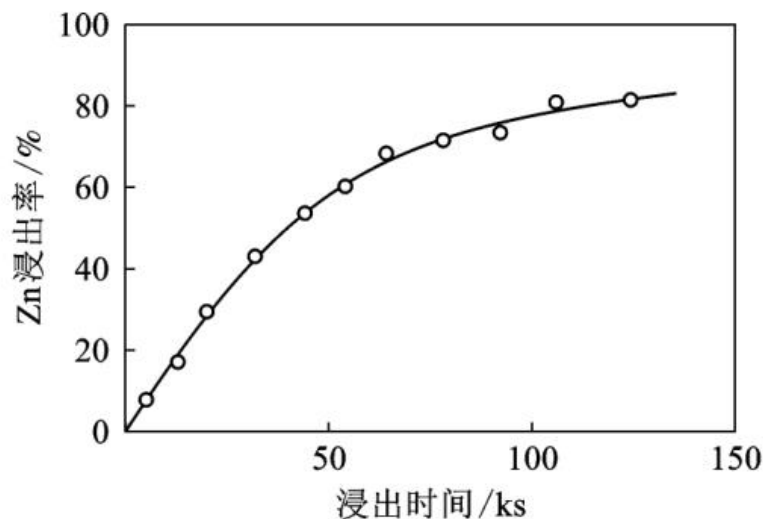


3.3.4 浸出过程动力学

铁酸锌在硫酸溶液中的溶解反应属于化学反应控制，浸出速度与反应时间关系可用缩核模型的动力学方程表示：

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{KC}{\rho r_o} t$$

式中 α -反应率，即矿粒质量减少的比率；K-反应速度常数； ρ -颗粒摩尔密度； r_o -粒子原始半径；t-反应时间。



铁酸锌在酸溶液中的溶解速度



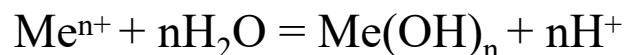
3.3.5 中性浸出及中和水解除杂质

- 中性浸出过程包括焙烧矿中**ZnO的溶解和浸出液中Fe³⁺的水解**两个过程。
- 对ZnO是溶解，属浸出过程。对Fe³⁺是中和水解除铁，属净化过程。
- **中和水解除杂**是利用不同金属盐类在水溶液中水解生成氢氧化物的pH值不同，在浸出终了调节溶液pH值，使溶液中锌离子不发生水解而使某些杂质金属离子全部或部分水解生成**氢氧化物Me(OH)_n**沉淀形式析出的方法。降低溶液的酸度是**加入某些中和剂**，如**锌焙砂、锌烟尘、石灰乳**等。
- 中和水解的主要反应为：
水解反应： $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
中和反应： $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ZnO} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
总反应： $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{ZnSO}_4 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$
在Fe³⁺沉淀的同时，溶液中的硅、砷、锑可与铁共同沉淀入渣。



3.3.5 中性浸出及中和水解除杂质

中性浸出的目的就是控制浸出**终点pH值为5.0~5.4**，使铁、铝水解以氢氧化物的形态沉淀入渣：



该反应的平衡条件是：

$$\text{pH} = \text{pH}^\ominus - \frac{1}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

根据上式和金属离子水解反应的 $\text{pH}^\ominus$ 值可计算出不同 pH值下杂质离子 Me^{n+} 的去除程度，也可作出金属离子 Me^{n+} 在水溶液中的稳定性与pH值的关系图



3.3.5 中性浸出及中和水解除杂质

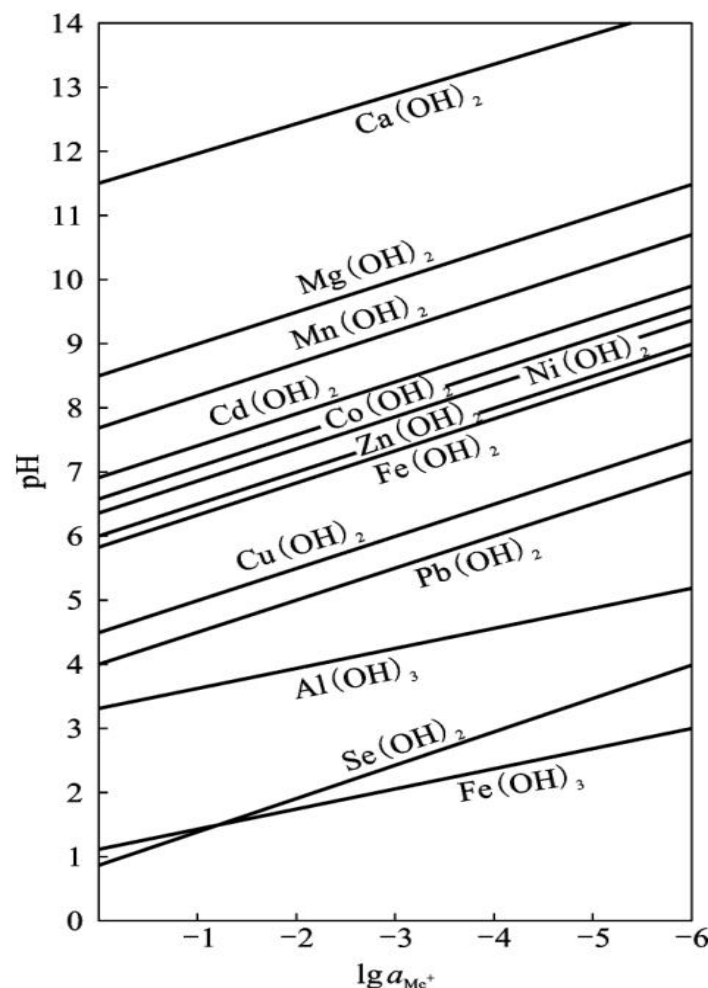
Me(OH)_n 生成时的平衡值 pH[⊖]及 ΔG[⊖]、ΔS[⊖]

Me(OH) _n + nH ⁺ = Men ⁺ + nH ₂ O	ΔG [⊖] (298K) (J·mol ⁻¹)	ΔS [⊖] (298K) (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	pH ₂₉₈ [⊖]	pH ₃₄₃ [⊖]
Tl(OH) ₃ + 3H ⁺ = Tl ³⁺ + 3H ₂ O	51431	-285.0	-0.716	-0.775
Co(OH) ₃ + 3H ⁺ = Co ³⁺ + 3H ₂ O	25081	—	-0.35	—
FeOOH + 3H ⁺ = Fe ³⁺ + 2H ₂ O	22591	-957.4	-0.3154	0.807
Cr(OH) ₃ + 3H ⁺ = Cr ³⁺ + 3H ₂ O	-106501	-752.1	1.533	0.923
Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ = Fe ³⁺ + 3H ₂ O	-115547	-752.1	1.617	0.990
Ga(OH) ₃ + 3H ⁺ = Ga ³⁺ + 3H ₂ O	-134010	-930.8	1.870	1.120
In(OH) ₃ + 3H ⁺ = In ³⁺ + 3H ₂ O	-206595	-645.3	2.883	2.160
Al(OH) ₃ + 3H ⁺ = Al ³⁺ + 3H ₂ O	-230744	-731.1	3.22	2.4
Bi(OH) ₃ + 3H ⁺ = Bi ³⁺ + 3H ₂ O	-267410	—	3.732	—
Sn(OH) ₂ + 2H ⁺ = Sn ²⁺ + 2H ₂ O	-35830	77.6	0.75	0.717
TiOH + H ⁺ = Ti ⁺ + H ₂ O	-327532	522.2	13.90	12.95
Cu(OH) ₂ + 2H ⁺ = Cu ²⁺ + 2H ₂ O	-219987	-160.6	4.604	3.87
Zn(OH) ₂ + 2H ⁺ = Zn ²⁺ + 2H ₂ O	-279564	-208.7	5.85	4.91
Cr(OH) ₂ + 2H ⁺ = Cr ²⁺ + 2H ₂ O	-262507	—	5.49	—
Ni(OH) ₂ + 2H ⁺ = Ni ²⁺ + 2H ₂ O	-290938	-414.5	6.09	4.96
Pb(OH) ₂ + 2H ⁺ = Pb ²⁺ + 2H ₂ O	-325813	-307.0	6.82	6.18(5.678)
Fe(OH) ₂ + 2H ⁺ = Fe ²⁺ + 2H ₂ O	-317145	-221.9	6.65	5.60
Cd(OH) ₂ + 2H ⁺ = Cd ²⁺ + 2H ₂ O	-329873	-57.0	7.20	6.20
Mn(OH) ₂ + 2H ⁺ = Mn ²⁺ + 2H ₂ O	-365703	-134.3	7.655	6.55
Co(OH) ₂ + 2H ⁺ = Co ²⁺ + 2H ₂ O	-300971	-230.6	6.30	5.29



3.3.5 中性浸出及中和水解除杂质

- 由图可以看出金属离子在溶液中的稳定性随pH变化而变化的情况。
- 在浸出后期水解除杂质主要是除去铁、砷、锑、硅。
- 当溶液中 $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-1} \text{ mol/L}$ 时, Zn^{2+} 的水解 $\text{pH} = 6.35$, 这是控制中和水解的极限 pH。



几种金属氢氧化物在水溶液中的稳定区(298 K)



3.3.5 中性浸出及中和水解除杂质

□ Fe^{3+} 水解及净化作用

在中性浸出过程中，**控制终点pH=5.0~5.4**，可同时使 Fe^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Al^{3+} 等杂质以氢氧化物的形态沉淀下来：



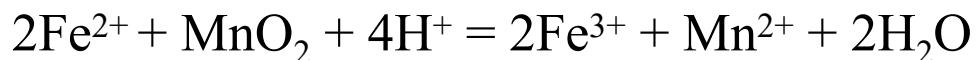
当pH=5.0~5.4时， Fe^{3+} 很易水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀除去，溶液中的 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 等不能沉淀出来。当溶液中 Cu^{2+} 浓度>800mg/L时，能通过水解除去一部分。

当溶液中 $a_{\text{Fe}^{3+}} = 100 \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时，其水解 pH 为 1.62 ~ 3.62。说明在中性浸出时， Fe^{3+} 的浓度可降至 10^{-6}mol/L 以下，一般为 10^{-4}mol/L 。在中性浸出过程中，当溶液 pH = 2时， Fe^{3+} 已开始水解；当 pH = 3.62 时， Fe^{3+} 基本水解完全。



3.3.5 中性浸出及中和水解除杂质

为了在浸出终了能使其中的 Fe^{2+} 水解除去，需要用二氧化锰(软锰矿或阳极泥)作氧化剂在酸性介质中将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ：



Fe^{3+} 通过水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去：

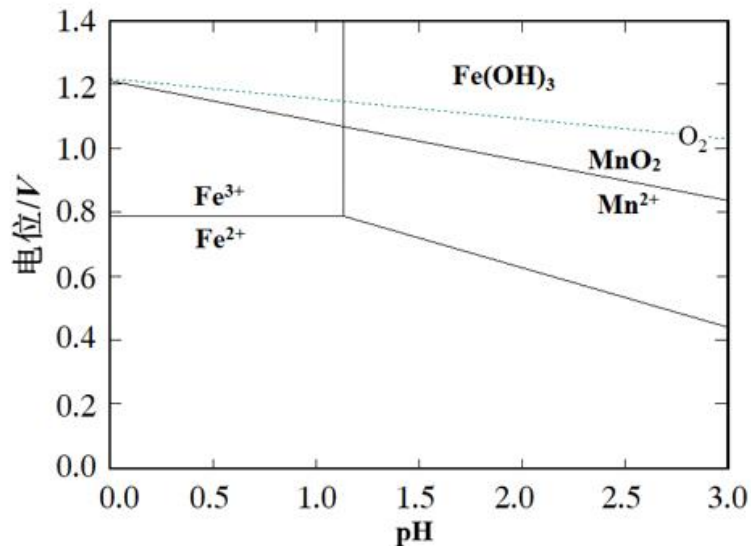




3.3.5 中性浸出及中和水解除杂质

Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 反应的推动力由 MnO_2 还原为 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 两个反应在电位-pH图上两线的间隔距离表示：

$$\Delta E = E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.46 - 0.12\text{pH} - 0.0311 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2}$$



Fe-Mn-H₂O系电位-pH图(313K)

提高溶液酸度(降低pH值), 电位差值 ΔE 愈正, 则愈有利氧化反应的进行, 所以 Fe^{2+} 的氧化反应必须在酸性溶液中进行。



3.3.5 中性浸出及中和水解除杂质

在实际生产过程中，当温度为313K，溶液含硫酸10~20 g/L，中性浸出液中 Mn^{2+} 的含量为3~5 g/L时， $a_{\text{H}^+}=0.08\sim 0.12\text{ mol/L}$ ， $a_{\text{Mn}^{2+}}=1.82\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 。

取 $a_{\text{H}^+}=0.1\text{ mol/L}$ ，则 $\text{pH}=1$ ，代入上式，则反应达平衡时：

$$\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = \sqrt{\frac{10^{11.4}}{1.82 \times 10^{-2}}} = 3.72 \times 10^6$$

可见， Fe^{2+} 被 MnO_2 氧化的程度很高，当 pH 为5.2时，溶液中的铁沉得相当完全。

浸出过程采用空气搅拌时，空气中的氧也能使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，但氧化速度很慢，其水解产物是针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)。



3.3.5 中性浸出及中和水解除杂质

□ 水解除砷、锑

中性浸出时，终点pH值控制在5以上的溶液，砷、锑将主要以配离子 AsO_4^{3-} 和 SbO_4^{3-} 形式存在。当浸出终点pH控制在5.2~5.4时，必须借助 Fe^{3+} 的帮助才能使砷、锑很好地除去。

Fe^{3+} 可以使砷、锑成为难溶的砷酸铁及锑酸铁的复盐而沉淀，也可以通过 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体吸附砷、锑凝聚沉降析出。

在溶液 $\text{pH} < 5.2$ 时， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体带正电，在 $\text{pH} > 5.2$ 时 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体带负电，其等电点在 $\text{pH} = 5.2$ 附近。而在 $\text{pH} < 5.2$ 时，溶液中 AsO_4^{3-} 、 SbO_4^{3-} 等带负电的负离子进入 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒吸附层使胶体颗粒呈电中性而沉降入渣。

在锌焙砂中性浸出 Fe^{3+} 沉淀的同时，溶液中的As、Sb可与铁共同沉淀进入渣中。为使As、Sb降至0.1mg/L以下，生产实践中一般控制 **$\text{Fe}/(\text{As}+\text{Sb})$ 比为10~15倍**。如果溶液中铁不足，必须**补加 FeSO_4** 。



3.3.5 中性浸出及中和水解除杂质

□ 水解除硅

可溶硅在浸出矿浆中基本上以胶体状态存在。硅胶过多将使矿浆澄清、沉降性能恶化。**硅酸的等电点在pH=2附近**。pH > 2时，硅胶微粒带负电，pH < 2时硅胶微粒带正电。浸出终点控制在pH=5.2时，Fe(OH)₃和硅酸胶体带有相反的电荷，两种胶体会聚结在一起发生共同沉淀。

锌焙烧矿中性浸出时，硅胶在pH为4.8 ~ 5.0时大量聚结析出。为了使浸出矿浆易于沉降或过滤，工业生产通常向溶液中加入聚丙烯酰胺（3#絮凝剂）来改善和加速沉降过程。加入3#絮凝剂(3mg/L)，氢氧化铁胶体颗粒会被聚丙烯酰胺吸附成大颗粒，**可提高沉降速度12倍以上**。

聚丙烯酰胺在矿浆沉降中不能加入过多，否则会产生相反的现象，又阻碍各胶粒的互相凝聚。絮凝剂用量**一般5~30mg/L**。



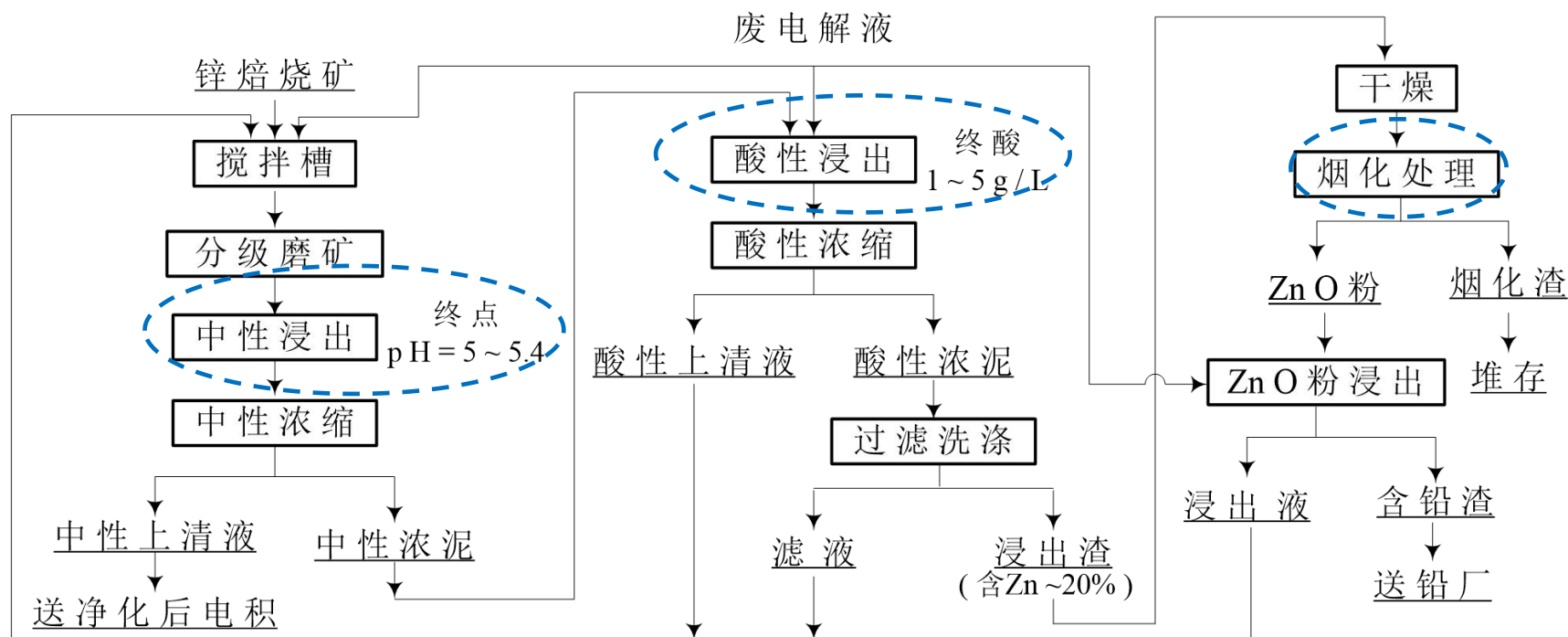
3.4 锌焙烧矿的常规浸出

3.4.1 概述

- **焙烧矿**是湿法炼锌浸出过程使用的主要含锌原料，浸出时以稀硫酸溶液去溶解焙烧矿中的氧化锌，作为溶剂的硫酸部分来自锌电解车间的废电解液，得到中性浸出液经净化后送去电积回收锌。
- 浸出作业一般都是在常压下进行，最通用的两种浸出工艺流程是**常规浸出**流程和**热酸浸出**流程。



3.4.1 概述

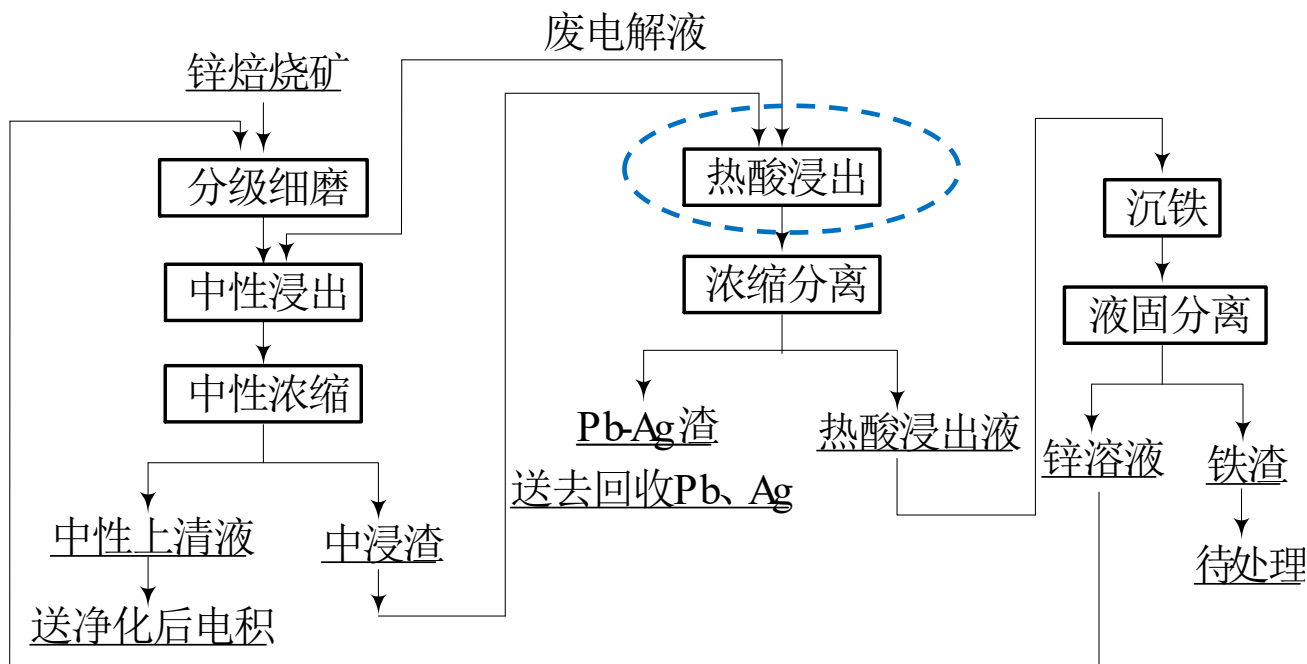


常规浸出流程

常规浸出流程采用一段中性浸出和一段酸性浸出或两段中性浸出的连续复浸出流程。第一段中性浸出的目的是尽可能除去铁、砷、锑、硅等杂质，使中性浸出液能满足净化工序要求，得到易于澄清、沉降的矿浆。



3.4.1 概述



热酸浸出流程

热酸浸出流程是在高温、高酸条件下处理中性浸出渣，可使整个湿法炼锌流程缩短，生产成本降低，锌的浸出率达97~98%，并获得贵金属的铅银渣，各种铁渣容易过滤、洗涤。



3.4.1 概述

- 湿法炼锌厂多数是采用**两段连续复浸出**流程，即第一段为中性浸出，第二段为酸性或热酸浸出。
- **中性浸出**仅有少部分 ZnO 溶解，**锌的浸出率75~80%**；二次浸出主要任务是进一步提高锌的浸出率，同时还要得到过滤性能良好的矿浆，以利于后一步进行固液体分离。
- 在两段浸出的基础上，对大颗粒物料增加一段局部酸浸。浸出渣采用热酸浸出-黄钾铁矾法或火法还原挥发处理。
- 焙烧矿**经过两段浸出**，锌的浸出率为**85~90%**，渣中含锌**>20%**，其中以铁酸锌存在的锌占总锌量的**60%以上**。



3.4 锌焙烧矿的常规浸出

3.4.2 浸出过程对原料的要求

- 浸出工艺流程的一般是根据原料来源、成份、数量以及建设条件等进行选择，在**保证得到锌的最大浸出率**和**高质量的浸出液**的前提下取得好的经济效果。
- 全锌量、可溶锌量、水溶锌量、可溶二氧化硅量、砷锑氟含量、可溶铁量、不溶硫量等是衡量焙烧矿质量好坏的标志。
- 焙烧矿含锌的多少与浸出渣的数量有直接关系；**可溶锌**是表明原料中可浸出锌的数量，它直接影响锌的浸出率和回收率；**水溶锌**可起到补充浸出系统硫酸量的作用。



3.4.2 浸出过程对原料的要求

浸出过程对原料有如下要求：

- ① 焙烧矿全锌含量：一般要求焙烧矿含锌量应在**50%以上**。
- ② 可溶锌率：常规浸出法一般要求可溶锌率**大于90%**。
- ③ 铁含量：焙烧矿中含铁量**愈低愈好**，含铁量对渣量有影响。
- ④ 二氧化硅含量：焙烧矿中可溶硅含量愈低愈好，一般要求精矿含 SiO_2 量最高**不超过5%**。
- ⑤ 砷、锑含量：一般要求锌精矿中**砷、锑量之和不应超过0.3%~0.5%**，焙烧矿中**砷、锑量之和应小于0.4%**。
- ⑥ 氟、氯及残硫量：一般要求焙烧矿含氟、氯**不大于0.02%**。残硫量也是影响浸出率的关键，**应愈低愈好**。
- ⑦ 锌焙烧矿的粒度：焙烧矿粒度大小与锌焙烧矿质量和浸出速度的关系密切，以**0.15 ~ 0.20mm为宜**。焙烧矿的粒度大小还会影响锌的浸出率、水解净化除铁以及 SiO_2 胶体凝聚快慢。为提高生产效率和锌浸出率，在浸出流程中要对焙烧矿进行分级与磨细。



3.4 锌焙烧矿的常规浸出

3.4.3 浸出过程技术条件的控制

□ 一段中性浸出技术条件的控制

(1) 一段连续中性浸出条件的控制：

- | | |
|-----------------------|---------------|
| ① 浸出温度： | 333 ~ 348 K |
| ② 浸出液固比(浸出液与料量的质量比)： | (10 ~ 15) : 1 |
| ③ 浸出时间： | 1 ~ 2 h |
| ④ 浸出始酸浓度： | 30 ~ 40 g/L |
| ⑤ 浸出终点 pH(最后一个浸出槽出口) | 5.2 ~ 5.4 |

在生产过程中, 中性浸出时控制终点 pH 为 5.2 ~ 5.4, 使 Fe^{3+} 水解呈 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀并吸附砷、 锑、 锆共同沉淀, 达到除去铁、 砷、 锑、 锆等有害杂质的目的。



3.4.3 浸出过程技术条件的控制

□ 一段中性浸出技术条件的控制

(2) 一段中性浸出液质量的控制：

浸出液质量要求：中性浸出液**含锌不超过150克/升**，要求 $\text{Fe} < 20 \text{ mg/L}$ ， $\text{As} < 0.24 \text{ mg/L}$ ， $\text{Sb} < 0.2 \text{ mg/L}$ ，同时要求浸出液中的悬浮物小于 1.5 g/L 。

① 铁、砷、锑的控制。

为了除去溶液中的砷、锑，溶液中必须含有足够的铁量。一般加入的铁量为锌焙烧矿中砷、锑含量的**15 ~ 20 倍**。

② 固体悬浮物的控制。

控制较高的浸出温度(**50~70°C**)，准确及时地掌握浸出终点以及控制矿浆液固比在**(10~12):1**之间，均可减少上清液悬浮物含量。



3.4.3 浸出过程技术条件的控制

□ 两段浸出技术条件的控制

锌焙砂经过一次中性浸出后，浓泥渣通常含有酸溶锌10 ~ 20%甚至更高。含锌浓泥进行二次浸出就是最大限度地提高锌的回收率，产出含锌量少的残渣。

- ① **浸出终点**的控制：二次浸出采用**中性浸出**时，终点pH值控制5.0 ~ 5.4；若采用**酸性浸出**，终点pH值控制在2.5 ~ 3.5。
- ② 浸出矿浆的**温度**：浸出温度保持在65℃以上，有时70 ~ 80℃。
- ③ 保证**浸出时间**和充分的搅拌强度：一般在保证溶液含酸的条件下，搅拌时间不少于2小时。
- ④ 矿浆的**液固比**：液固比愈大，澄清就愈好，锌回收率也高。一般酸性浸出矿浆液固比在(6 ~ 8):1左右。



3.4.3 浸出过程技术条件的控制

□ 浸出过程的平衡

湿法炼锌系统中的溶液体积、溶液中含锌量和浓泥体积维持一定，对浸出过程的稳定操作和技术的控制具有非常重要的意义。

- ① **体积平衡**：溶液体积维持一定。为了维持溶液的体积平衡，必须使每天加入的水量和溶液蒸发的水、随渣带走的水以及各种损失的水量相抵消，使进入和排出的溶液体积相等。
- ② **金属平衡**：溶液中含锌量维持一定。为了保持溶液中金属平衡，必须使进入浸出液内的锌量与电解析出的锌量平衡。
- ③ **渣平衡**：浓泥的体积维持一定。必须使进入浸出的含锌物料量与排出的渣量维持平衡。生产1吨锌产出1吨湿渣，可以保证浸出正常生产。



3.4.3 浸出过程技术条件的控制

□ 焙烧矿常规浸出过程的实践

- 焙烧矿常规浸出流程采用一段中性浸出和一段酸性浸出或两段中性浸出的复浸出流程。经过两段浸出，锌的浸出率为85~90%，渣中含锌>20%，其中以铁酸锌存在的锌占总锌量的60%以上，为了提高锌的回收率，需采用火法回收其中的锌。
- 在常规法湿法炼锌过程中，普遍采用回转窑进行高温还原挥发的方法来处理锌浸出渣回收主金属锌，同时回收铅、锗、铟、银、金等有价值金属。
- 在中性浸出过程中，为了得到过滤性良好的矿浆，应控制浸出温度为323K~343K，终点pH=5.2~5.4，减少焙砂中可溶性SiO₂的含量，搅拌速度不宜过大，当pH值达5时应停止搅拌，中和速度不宜过快，应加入适当的聚丙烯酰胺絮凝剂（即三号凝聚剂），以有利于Fe(OH)₃的凝聚及与硅胶相互凝聚而共同沉淀，絮凝剂用量一般5mg/L~30mg/L。



3.4.3 浸出过程技术条件的控制

□ 焙烧矿常规浸出过程的实践

某厂两段浸出技术条件

项目	一次中性浸出	二次酸性浸出
浸出方式	连续(三槽串连)	连续(四槽串连)
浸出槽体积/m ³	100(空气搅拌槽)	100(空气搅拌槽)
终点pH	5.2 ~ 5.4	2 ~ 3
浸出温度/K	333 ~ 348	338 ~ 358
浸出时间/min	30 ~ 60	90 ~ 150
液固比	(10 ~ 15) : 1	(7 ~ 9) : 1
搅拌风压	0.15 ~ 0.18	0.15 ~ 0.18

一些工厂上清液成分

单位: mg/L

厂名	Zn	Cu	Cd	Co	Ni	As	Sb	Fe	F	Cl	Mn
国内某厂	(130 ~ 170) × 10 ³	150 ~ 400	600 ~ 1200	8 ~ 25	8 ~ 12	≤0.3	0.5	≤20	≤50	≤100	(2.5 ~ 5) × 10 ³
巴伦厂(比)	160 × 10 ³	500	35	10	1.5	0.15	0.35	200	—	400	—
神冈厂(日)	160 × 10 ³	413	690	45	0.6	—	—	7	4	12	—
达特恩厂(德)	160 × 10 ³	327	275	9 ~ 15	2 ~ 3	—	—	16	—	50 ~ 100	2.4 × 10 ³
马格拉港厂(意)	145 × 10 ³	90	550	11	2	0.4	0.4	1	25	75	3.5 × 10 ³

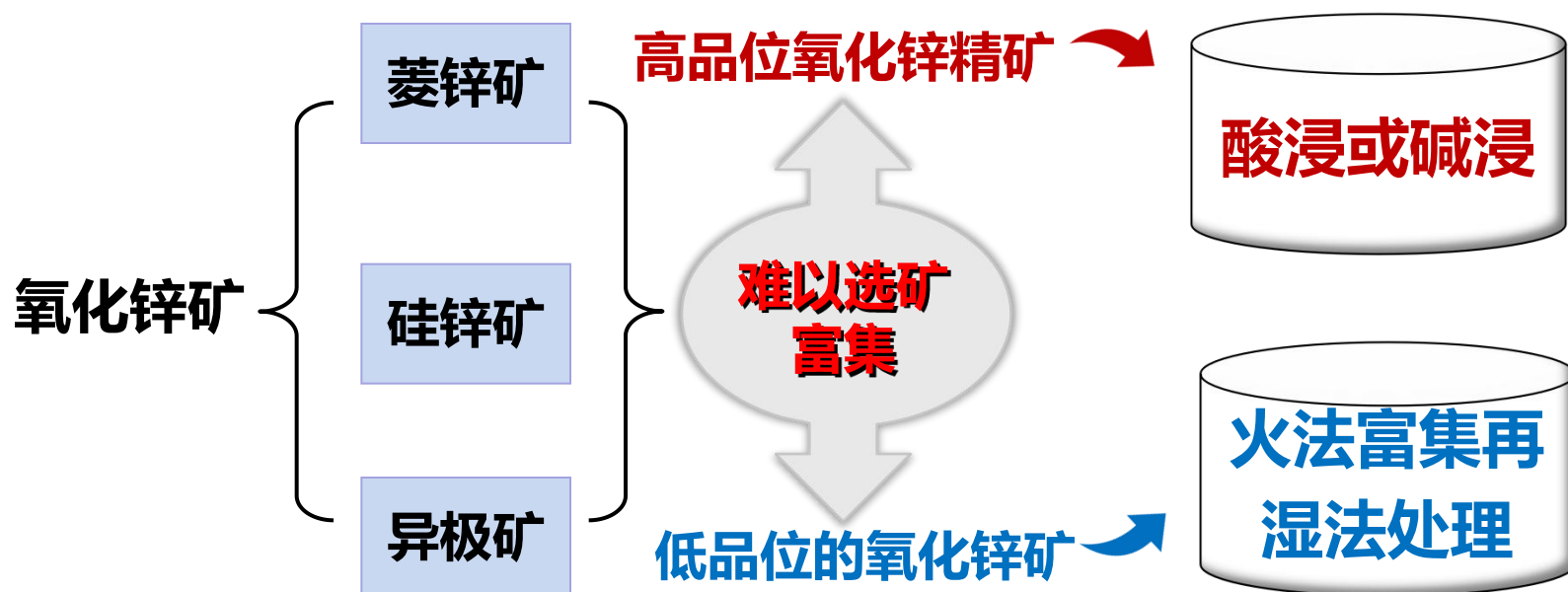


3.5 氧化锌矿的浸出

- 氧化锌矿是锌的次生矿物，主要有菱锌矿(ZnCO_3)、硅锌矿(Zn_2SiO_4)、异极矿($\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、红锌矿(ZnO)、水锌矿 $[3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3]$ 等，是重要的炼锌原料之一。
- 我国氧化锌矿资源丰富，分布广，几乎全省都有分布、品位低(一般在35%以下)，尤其是云南和新疆氧化锌矿的储量最大。
- 氧化锌矿多为高硅矿，难于选矿富集。含锌在18~20%以上的高品位氧化锌矿可以直接用作炼锌原料；品位低的氧化锌矿一般采用回转窑、烟化炉、奥斯迈特(Ausmelt)炉等烟化挥发使锌在氧化锌烟尘中富集后作为炼锌原料，或采用浸出-萃取技术生产金属锌。
- 氧化锌矿的直接浸出可以分为氨浸与酸浸两种工艺，生产上主要采用酸浸工艺。



3.5 氧化锌矿的浸出



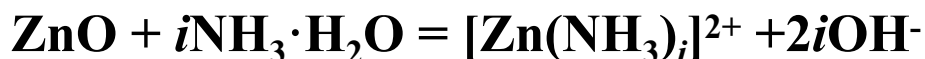
- 低品位的氧化锌矿可以采用浸出-萃取技术生产金属锌。
- 氧化锌矿通过火法挥发富集得到的氧化锌用于生产电解锌时，在浸出前首先要对其进行脱除氟、氯的处理。



3.5 锌氧化矿的浸出

3.5.1 氧化锌矿的氨浸

以氨或氨与铵盐（碳酸氢铵或氯化铵）做浸出剂的浸出过程称为**氨浸**。在浸出过程中含锌氧化物、硫酸盐或碳酸盐与氨反应生成锌氨配合物，反应式如下：



其中： $i=1、2、3、4$ 。金属铜、镉、钴、镍、银等溶解而进入溶液，铅、铁、锰等均不溶解而残留于渣中。



3.5.1 氧化矿的氨浸

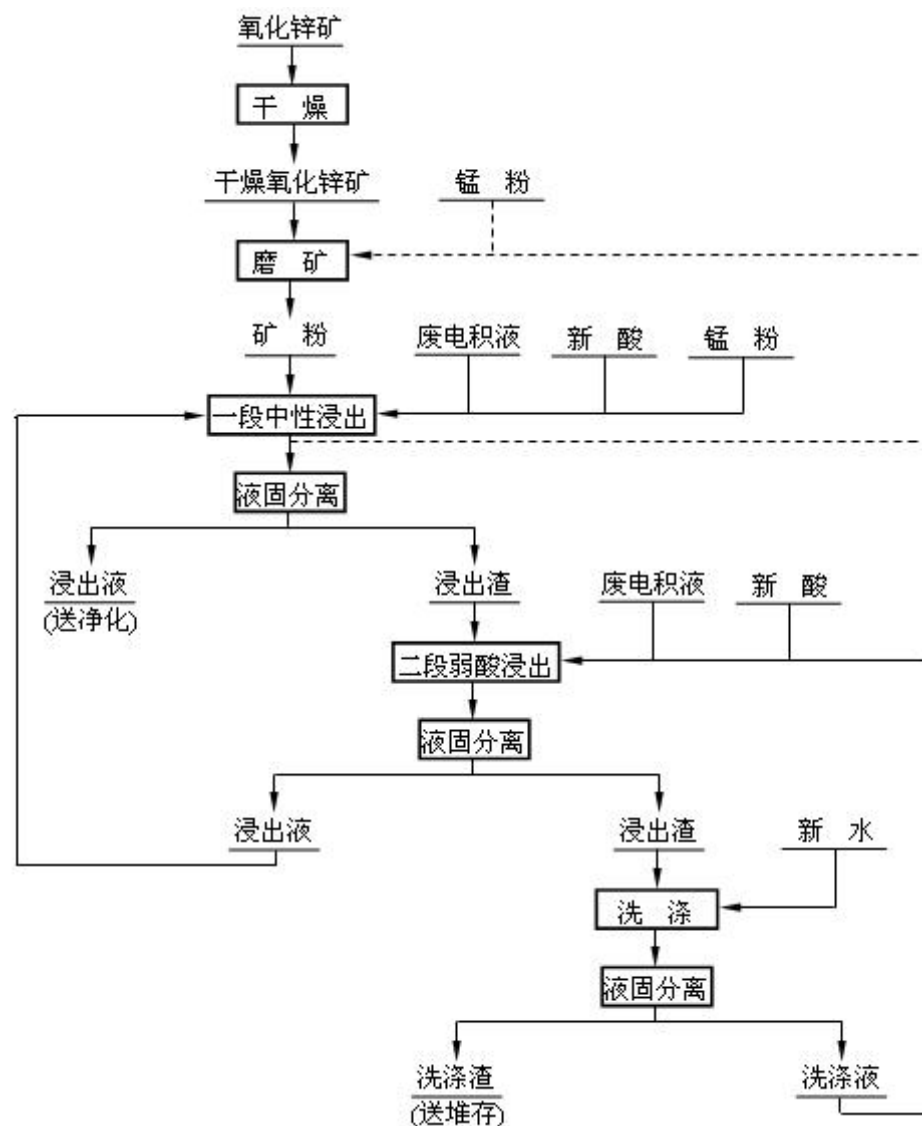
氧化锌矿氨浸的特点：

- ① 原料广：能处理高硅、高碳酸盐氧化锌矿以及低品位氧化锌矿外，还适宜处理含铁、氟、氯、砷、锑、钙、镁等杂质含量高的含锌物料，如锌烟灰、锌焙砂、铸锌渣灰和各种含锌冶炼废渣等；
- ② 净化负担轻：在氨浸过程中，原料中的许多有害杂质不与氨配合或发生水解而留在渣中，Cu、Ni、Co等可与氨配合的杂质溶解进入浸出液。在净化过程中，因体系呈弱碱性，铜、钴、镉、镍等金属杂质均易被锌粉置换除去。
- ③ 工艺流程短；
- ④ 产品品种多：可以制取氧化锌、磷酸锌、阴极锌和锌粉。



3.5.2 氧化矿的酸浸

- 工业上品位较高的氧化锌矿基本上直接酸浸；
- 少部分氧化锌矿采用焙烧脱F和Cl或重选除钙和镁等预处理技术处理后再酸浸。



氧化锌矿直接浸出的原则工艺流程图



3.5.2 氧化矿的酸浸

- 氧化锌矿中的方解石、白云石等**脉石成分**在浸出时会**产生大量的** CO_2 **气体**，容易出现“冒槽”现象，同时也消耗大量的酸。浸出液中的**硫酸镁**浓度高，容易在管道上**结晶**和使锌电积时**能耗升高**，从而影响整个湿法炼锌工艺。
- 氧化锌矿**品位低**，浸出过程**渣率高**，渣中夹杂的水溶锌达3~4%，占金属投入锌量的10%~14%，导致氧化锌矿冶炼**回收率低**。
- 氧化锌矿直接酸浸中最大的问题是**水的平衡**。



3.5.2 氧化矿的酸浸

由于氧化锌矿多为高硅矿，直接酸浸又往往产生硅酸胶体，使矿浆难以澄清分离和影响过滤速度。

因此，氧化锌矿的湿法冶金过程，亟待解决两方面问题：

- ① 浸出时如何**避免或尽量阻止**硅溶胶和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的形成；
- ② 当矿浆中溶胶形成后，怎样促使其有效沉降分离，以改善过滤性能。

解决以上两个问题，可采用如下方法：

- ① 锌和可溶硅同时进入溶液，然后控制适当的条件使硅以易于澄清过滤的形态沉淀。
- ② 在浸出的过程中控制适当的条件使硅不进入溶液。



3.5.2 氧化矿的酸浸

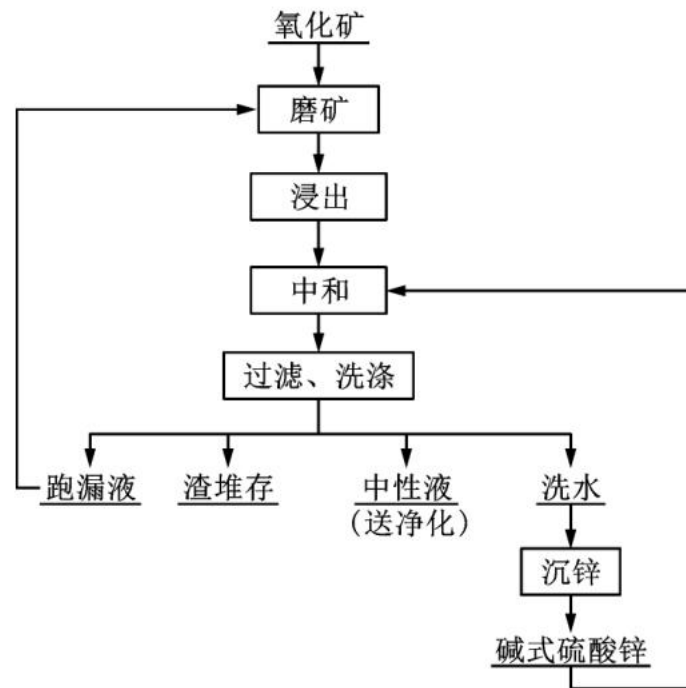
- 生产中一般采用将矿浆快速中和至 $\text{pH}=4.5\sim 5.5$ 、提高浸出温度、添加 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 或在 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 下进行反浸出的措施，以减少硅的溶解或使胶质 SiO_2 沉淀分离，提高锌的浸出率。
- 工业上氧化锌矿酸浸工艺主要有老山工艺(Vieille-Montagne)、中和凝聚法、EZ工艺、瑞底诺(Radina)法及硫-氧联合浸出工艺，前三种方法都是采用不同的方法将矿浆中胶质 SiO_2 在凝胶前以不同形式除去。



3.5.2 氧化矿的酸浸

□ 老山(Vieille-Montagne)工艺

- 其特点是将浸出槽串联起来，在严格控制浸出温度 $343 \sim 363\text{K}$ 的条件下缓慢加酸，逐步提高酸度，经 $8 \sim 10\text{h}$ ， SiO_2 呈结晶形式，易于沉淀过滤。
- 泰国达府锌冶炼厂采用老山工艺浸出氧化锌矿，氧化锌矿平均含锌品位为 $20\% \sim 25\%$ 。



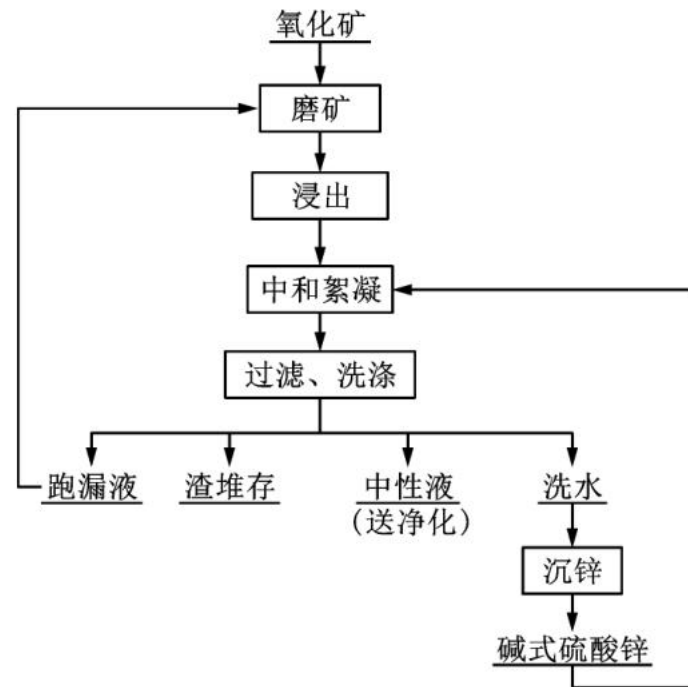
泰国达府锌冶炼厂氧化锌矿浸出工艺



3.5.2 锌氧化矿的酸浸

□ 中和凝聚法和EZ工艺

- 中和凝聚法与EZ法工艺相近，两者均是在氧化矿酸浸后再进一步进行中和凝聚脱硅的方法。EZ法进行了规模为5t/d的工业试验即告停止。
- 中和凝聚法工艺由浸出和硅酸凝聚两段组成，凝聚段主要是处理溶解在矿浆中的 SiO_2 ，通过中和并加入 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 凝聚剂，使胶质 SiO_2 在高pH值、高 Zn^{2+} 浓度和足够的反离子 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 凝聚剂存在的条件下聚合成颗粒相对紧密、易于过滤的沉淀物。



中和凝聚法工艺流程



3.5.2 锌氧化矿的酸浸

中和凝聚法处理高硅氧化锌矿主要指标

企业		会泽某厂	玉溪某厂	昆明某厂	普洱某厂	四川某厂
规模		小型及连续试验	电锌 500 t/a	电锌 2000 t/a	小型试验	半工业试验
试验或投产年份		1978 年	1989 年	1992 年	1992 年	1992 年
矿石成分 (质量分数)/%	Zn	36.58	31.3	29.34	31.98	30.65
	SiO ₂	11.84	26.0	8.29 ~ 8.35	20.42	29.13
硅酸锌含 Zn 占总 Zn 比例/%		56.63	46.0	—	87.5	60.0
渣中 Zn 的质量分数/%		1.7 ~ 2.2	5.0 ~ 9.0	7.31 ~ 9.9	5.23	7.6 ~ 7.7
浸出-絮凝 Zn 回收率/%		94.8	80 ~ 85	>80	76	—
过滤 速度	干渣/[kg·(m ² ·h) ⁻¹]	28 ~ 34	—	—	94.3 ~ 97.3	—
	矿浆/[m ³ ·(m ² ·h) ⁻¹]	—	0.6 ~ 1.0	0.21 ~ 0.24	0.51 ~ 0.53	0.37 ~ 0.45



3.5.2 锌氧化矿的酸浸

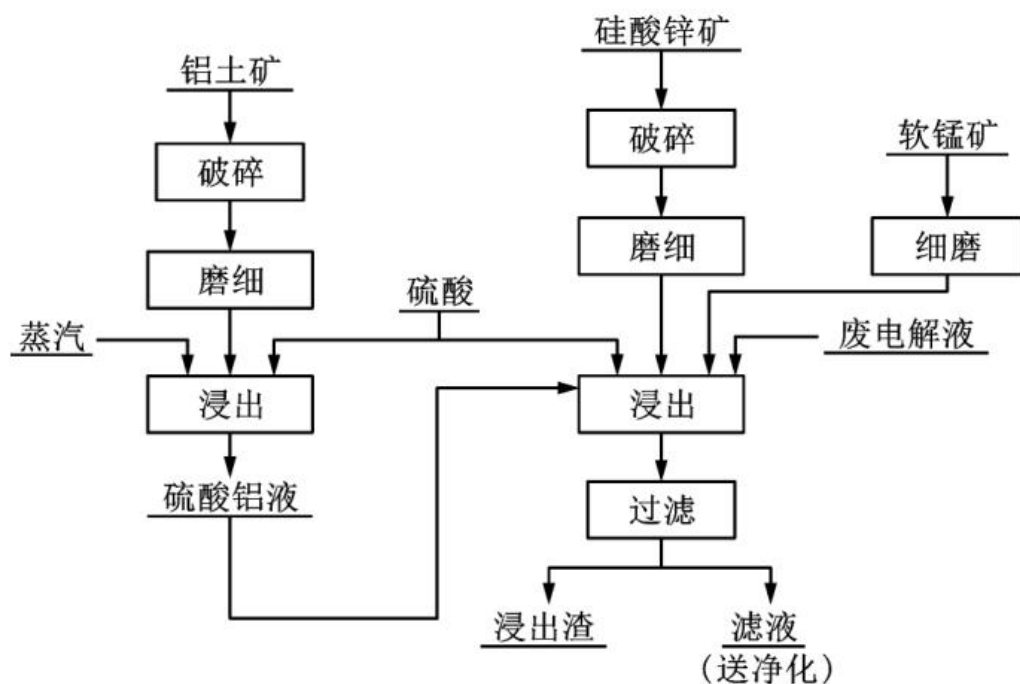
□ 瑞底诺(Radina)法

- 瑞底诺法是在低酸条件下浸出高硅氧化锌矿。该法的关键在于浸出过程中胶质 SiO_2 浓度低，用已沉淀析出的 SiO_2 作种子，在硫酸铝凝聚剂存在的情况下，使胶质 SiO_2 沉淀下来。
- 该法为间断操作，每加一次废电解液之前，先抽出相当量的已中和浸出好的矿浆送去过滤，因此浸出槽只有 $1/3$ 或小于 $1/3$ 的体积是有效的，因而也被称为“三分之一”法。
- 该法的操作程序比较繁杂，设备也庞大。该法 SiO_2 缓慢凝聚，可以得到很好的浸出结果。



3.5.2 锌氧化矿的酸浸

- 巴西伊塔瓜尔电锌厂曾采用如下图所示的瑞底诺法直接浸出工艺处理含含锌35%的硅酸锌矿，锌的回收率可达92%。



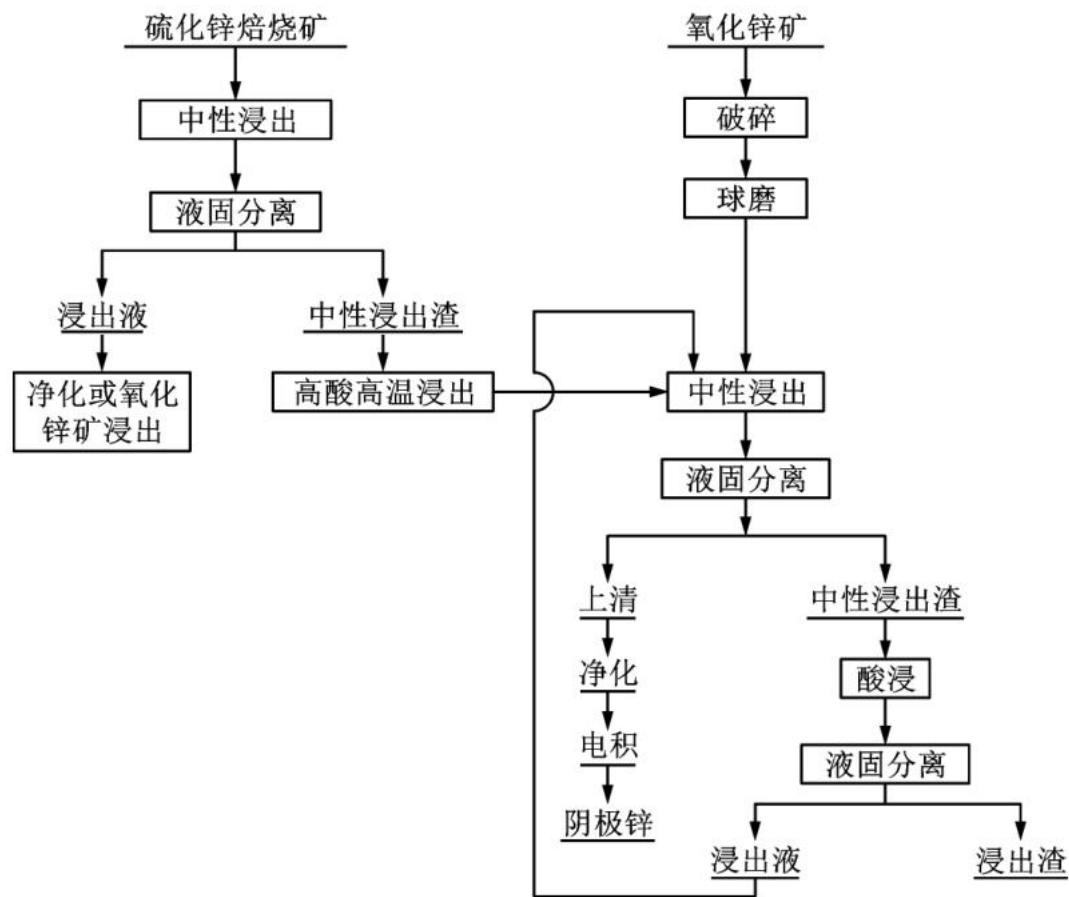
伊塔瓜尔电锌厂生产工艺流程



3.5.2 锌氧化矿的酸浸

□ 硫-氧联合浸出工艺

- 由于氧化矿一般含碱性脉石，浸出过程中酸耗高，需要配套建设硫化锌精矿焙烧和烟气制酸，为氧化锌矿处理提供了所需硫酸。因此，硫化矿焙烧矿与氧化矿的联合浸出流程成为理想的选择。



硫-氧联合浸出工艺流程



3.5.2 锌氧化矿的酸浸

□ 硫-氧联合浸出工艺

该工艺的特点：

- 将**硫化矿焙烧矿浸出与氧化锌矿浸出有机地结合**，利用氧化锌矿的中性浸出代替了传统的铁矾法或针铁矿法除铁工序，又利用了硫化矿浸出液的体积，增大氧化锌矿浸出的液固比，解决了单独处理氧化锌矿澄清，液固分离困难的问题。且浸出过程**不需外加成矾离子和絮凝剂**。
- 该工艺的氧硫比**有较大的调节范围**，硫化矿焙烧矿与氧化矿的比例可灵活调节。既可单独处理硫化矿焙烧矿，又可单独处理氧化矿。当单独处理氧化矿时，需加大氧化锌矿的中性液返回量和酸浸液返回量以提高氧化锌矿浸出的液固比，提高浸出液锌含量。



3.6 氧化锌粉的浸出

3.6.1 氧化锌粉及含锌烟尘的来源与组成

氧化锌粉又称锌氧粉或次氧化锌，可作为湿法炼锌原料，其主要来源有：

- ① 炼铅炉渣、湿法炼锌浸出渣、贫氧化锌矿经烟化炉或回转窑烟化产出的氧化锌粉。
- ② 钢铁厂在炼铁、炼钢过程产出含锌烟尘经回转窑和其它设备进行烟化富集产出的氧化锌粉。
- ③ 黄铜废件再生冶炼回收铜时以氧化锌粉形态回收的锌。



3.6.1 氧化锌粉及含锌烟尘的来源与组成

各种氧化锌粉的化学成分(质量分数)

单位: %

成分	湖南某冶炼厂		云南某冶炼厂	钢铁厂产氧化锌	铜加工厂产氧化锌粉
	铅烟化炉氧化锌	锌回转窑氧化锌	氧化矿烟化炉氧化锌		
Zn	59 ~ 61	66. 39	53 ~ 58	56 ~ 60	(ZnO)75. 96
Pb	11 ~ 12	10. 40	16 ~ 22	7 ~ 10	10. 45
F	0.9 ~ 1.1	0.167	0.11 ~ 0.17	—	1.1 ~ 2
Cl	0.03 ~ 0.06	0.126	0.055 ~ 0.07	2 ~ 4	0.2 ~ 0.4
In	0.08 ~ 0.1	0.064	—	—	—
Ge	0.008	0.0124	0.025 ~ 0.032	—	—
Ga	0. 003	0. 0116	—	—	—
As	0.3 ~ 0.9	0.423	0.4 ~ 0.6	0.01 ~ 0.02	<0.01
Sb	0.2 ~ 0.4	0.0566	0.07 ~ 0.12	—	<0.01
SiO ₂	0.8 ~ 1.0	0.277	1.5 ~ 2.5	0.4 ~ 0.6	—
CaO	0.2 ~ 0.5	0.038	0.45 ~ 1.6	0.5 ~ 0.8	—
Al ₂ O ₃	0.13 ~ 0.75	—	0.2 ~ 0.6	(FeO) 2 ~ 5	—
S	1.82 ~ 2.40	2.73	1.2 ~ 3.4	1 ~ 2	—



3.6.1 氧化锌粉及含锌烟尘的来源与组成

氧化锌粉中锌、铅主要以 ZnO 、 PbO 形态存在，Sb、As主要以 Sb_2O_3 、 As_2O_3 形态存在，C为返料和细颗粒碳粉带入到锌氧粉中，以单质形态存在；F、Cl和S主要被锌氧粉所吸附并形成相应的盐。

如果还原过程中还原气氛过强、烟道系统中氧化不完全时，氧化锌粉中还可能含有少量以金属锌粉存在。

氧化锌粉的成分复杂，含有多种对锌电解沉积有害的杂质，一般需先脱除这些杂质后将其单独浸出，得到的 ZnSO_4 溶液再送至焙砂浸出系统。



3.6.1 氧化锌粉及含锌烟尘的来源与组成

氧化锌粉的成分复杂，含有多种对锌电解沉积有害的杂质，一般需先脱除这些杂质后将其单独浸出，得到的 ZnSO_4 溶液再送至焙砂浸出系统。

氧化锌粉粒度很小、比表面积大、在火法烟化时能吸附 SO_2 和有机物，还原性和疏水性强，导致浸出过程消耗更多的氧化剂(如 MnO_2)，浸出时间延长，浸出前需将氧化锌粉进行预处理，也可以改善这些性能。



3.6.1 氧化锌粉及含锌烟尘的来源与组成

氧化锌粉一般还含有镉、锗、镓等稀散金属，应进行综合回收，其工艺流程主要根据原料性质及稀散金属含量而定，处理流程可分为两种：

- ① 处理含锌高、含稀散金属低的料时，以回收锌为主。一般与焙烧矿浸出流程相结合，即氧化锌经一次浸出、浓密，浓泥进行二次酸性浸出，镉、锗进入酸性上清液，经置换或中和后得镉、锗富集渣，以综合回收镉和锗。一次浸出液和沉镉、锗后的二次浸出液均送焙烧矿浸出系统，二次浸出渣（铅渣）经洗涤、过滤、干燥，送铅厂回收铅。
- ② 处理含锌低、稀有金属含量较高氧化锌粉时，以提取稀散金属为主。按湿法炼锌过程建立单独的处理系统，即氧化锌粉经两次酸性浸出，从浸出液中沉淀镉、锗后，经净化、电解沉积得阴极锌。



3.6.2 氧化锌粉的预处理

由于氧化锌粉中的F、Cl含量很高，浸出时二者进入溶液，从 ZnSO_4 溶液中脱去 F^- 与Cl⁻比较困难，因此，在浸出之前可采用高温焙烧和碱洗两种预先处理方法脱除氧化锌粉中的氟、氯。

□ 高温焙烧脱除氟、氯

高温焙烧脱氟、氯可在多膛炉或回转窑中进行，以多膛炉为好。多膛炉焙烧脱氟效率可达90%~99%、脱氯效率80%~90%，同时可脱除20%~30%的砷、锑。缺点是设备庞大，投资高。

多膛炉温度控度在**650~670℃**。温度过低，脱氟、氯效果不好；温度过高，则炉料熔化，粘结炉底、炉条，形成结块堵死耙齿及火眼，炉料不能正常移动。

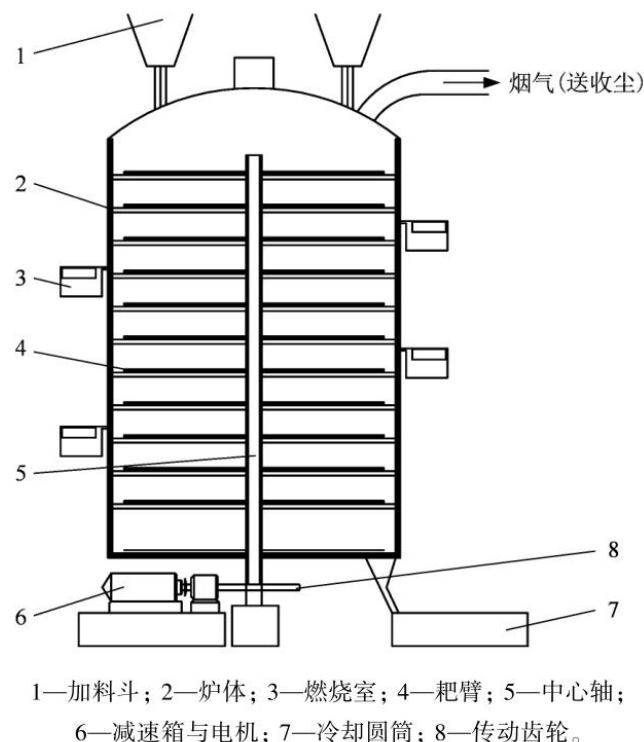
澳大利亚皮里港电锌厂采用回转窑焙烧处理炼铅炉渣烟化过程产出的66.0%Zn、12.5%Pb、0.25%F、0.20%Cl氧化锌粉，焙烧后产出的ZnO粉的F、Cl降至0.005%F、0.02%Cl。



3.6.2 氧化锌粉的预处理

□ 高温焙烧脱除氟、氯

株洲冶炼厂曾采用炉床面积 255m^2 的多膛炉焙烧脱除回转窑氧化锌粉与烟化炉氧化锌粉中的氟、氯（氟、氯含量 $0.1\%\sim 0.2\%$ ）。



多膛焙烧炉

多膛炉操作条件及技术指标

项目	操作条件及技术指标	
温度控制/K	第四层953~993	第六层953~993
	第八层953~993	第十层773~823
负压控制/Pa	20	
锌直收率/%	>98	
脱氟效率/%	>93	
脱氯效率/%	>80	
总收尘率/%	>96	
煤气消耗/[$\text{m}^3\cdot(\text{h}\cdot\text{台})^{-1}$]	1500 ~ 1800	
焙烧时间/h	2	
处理能力/[$\text{t}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$]	0.22 ~ 0.25	

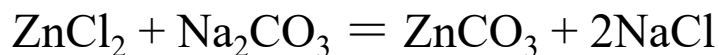
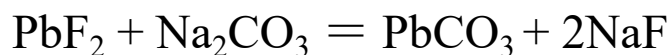
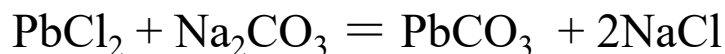


3.6.2 氧化锌粉的预处理

□ 碱洗脱除氟、氯

碱洗是采用苏打水（碳酸钠溶液）洗涤氧化锌粉脱除其中的氯和氟。

氧化锌粉中的氯主要以不溶于水的 PbCl_2 、 PbFCl 及 ZnCl_2 形态存在，而氟多以不溶于水的氟化物存在。采用苏打水进行洗涤时，氧化锌粉中的氯和氟分别以 NaCl 和 NaF 的形式进入溶液，从而实现氯、氟与锌的分离。主要反应如下：





3.6.2 氧化锌粉的预处理

□ 碱洗脱除氟、氯

- 除氯条件为：液固比为6:1，温度85~90℃，时间2h，pH=9~10，脱氯率可达98.8%~99.5%。
- 碱洗的优点是金属回收率近100%，脱氯效率99%以上，碱洗后ZnO含氯低于0.03%，设备和操作简单，劳动条件好，成本低，但只能脱除布袋ZnO中60%~70%的氟，对烟道ZnO脱氟效果甚微。
- 日本四阪工厂采用苏打水洗涤脱除高氯、高氟粗氧化锌中的氯、氟，其成份(%)为：

Zn 55~60, Pb 7~10, Cl 8~11, F 0.2~0.5, Cd 0.05~0.2

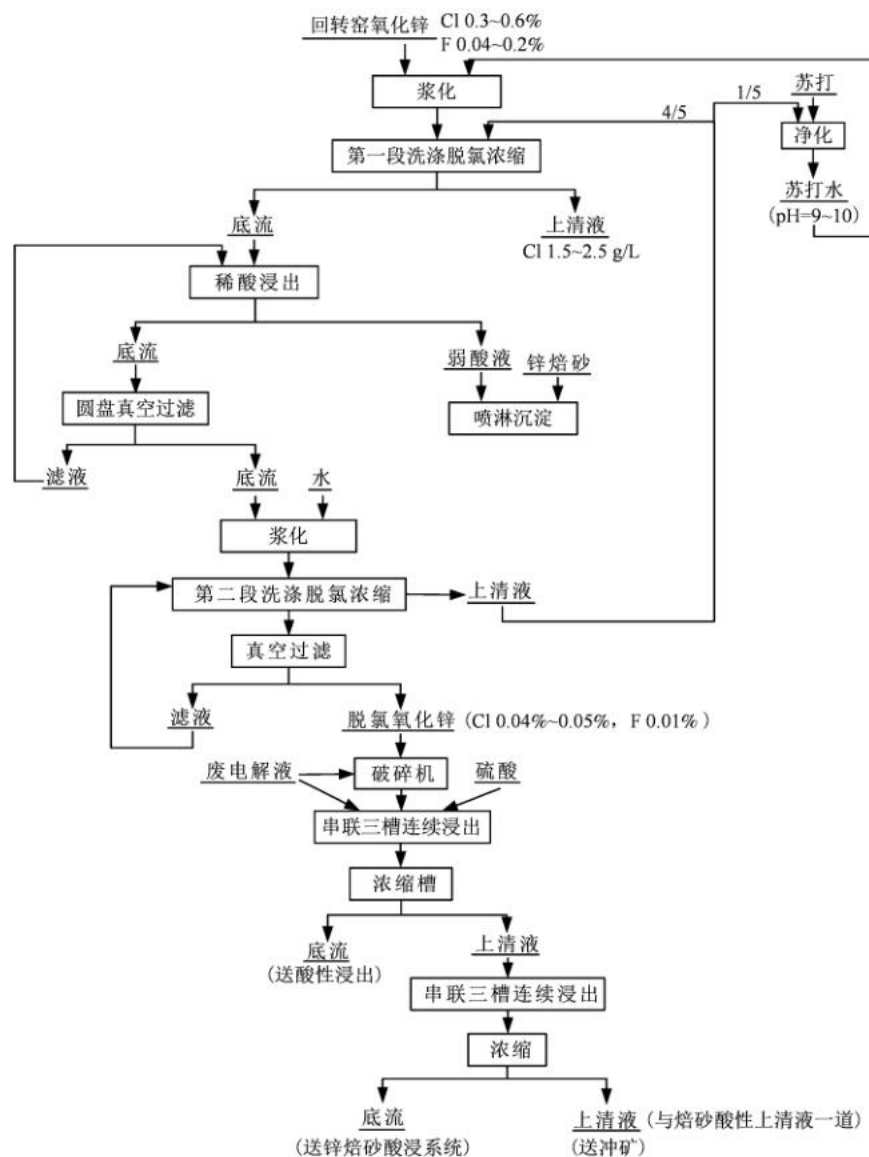
- 粗氧化锌中的氯和氟可洗去75%。洗涤、过滤后所得滤饼在圆筒干燥窑中经700℃的高温干燥，可以进一步脱去30%以上的氯和70%以上的氟。



3.6.2 氧化锌粉的预处理

□ 碱洗脱除氟、氯

- 某厂采用一段碱洗和二段水洗的两段逆流洗涤流程处理回转窑氧化锌粉，氧化锌粉中氟和氯的去除率可达85%~90%；同时还能洗去吸附的SO₂和有机物，降低了ZnO粉的还原能力，可减少氧化剂(MnO₂)的消耗量。
- 碱洗处理1t 回转窑氧化锌粉，消耗苏打25~30 kg、水2.5~3.5 m³。



国内某资源综合回收工厂的氧化锌粉浸出流程



3.6.2 氧化锌粉的预处理

各种脱氟、氯方法的技术经济指标

项目	多膛炉	回转窑	碱洗
脱氟率/%	90 ~ 99	60 ~ 70	60 ~ 70
脱氯率/%	60 ~ 80	50 ~ 60	95
锌回收率/%	98	80	98 ~ 100
脱除 1 kg 氟氯 原材料消耗	煤气 209 m ³ 电 12.3 kW·h ZnO 损失 1.74 kg	重油 100 kg 电 22.4 kW·h ZnO 损失 134 kg	水 10 m ³ 碳酸钠 12 kg 电 2.8 kW·h 蒸气 0.7 kg



3.6.3 氧化锌粉的浸出

□ 氧化锌粉的酸性浸出

氧化锌粉的浸出有**酸浸**与**氨浸**两种工艺，生产上主要采用酸浸。

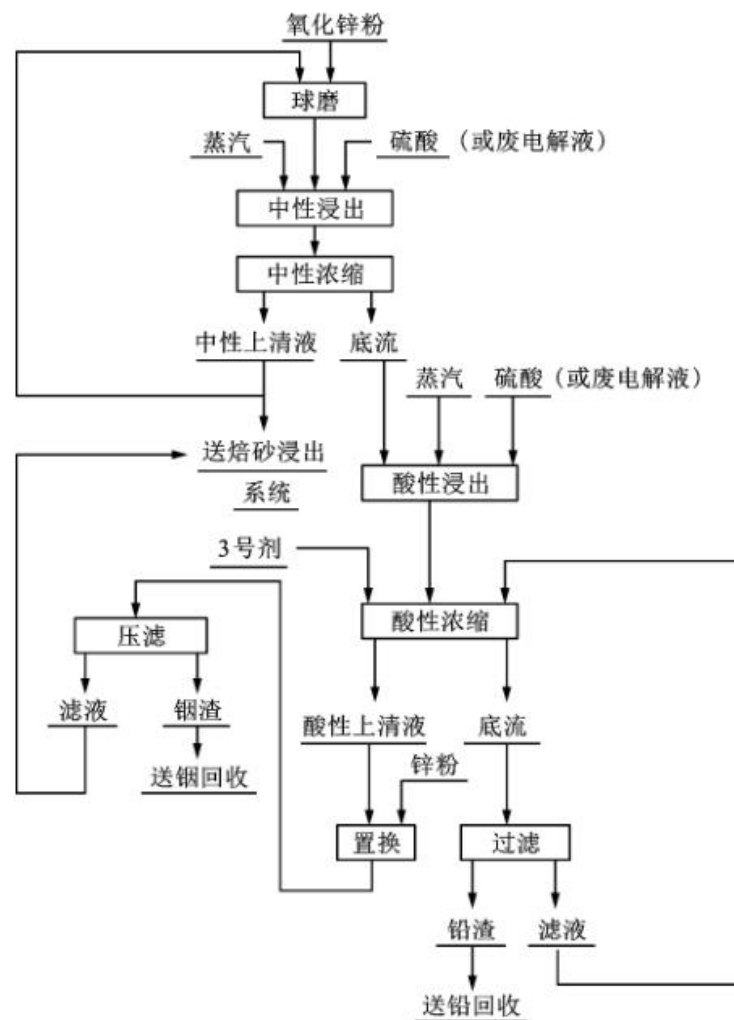
- 氧化锌粉一般不直接进入浸出系统，通常作为锌焙砂浸出时的中和剂。
- 脱除氟、氯后的氧化锌粉的直接浸出与锌焙砂的浸出类似一般采用一段中性与一段酸性的两段浸出作业：
 - ① 第一段为中性浸出，使原料中大部分锌进入溶液，借助中和水解法除去部分杂质，使锗等有价金属残留于渣中。
 - ② 第二段浸出为酸性浸出，主要是使中性浸出渣中的锌、铟、锗、镓等尽可能多地进入溶液，而铅留于渣中，得到含Pb和Ag高、含锌低的浸出渣，实现锌、铟、锗、镓和铅的分离。浸出渣可送铅系统处理。



3.6.3 氧化锌粉的浸出

□ 氧化锌粉的酸性浸出

- 氧化锌粉比表面积大、还原性和疏水性强，在浸出时不容易被浸出液润湿，达不到溶出的目的。为了使氧化锌粉尽快溶出，大多采用**湿法上矿**，从而加速了浸出过程，提高了锌及有价金属的浸出率。
- 回转窑和多膛炉脱F、Cl的氧化锌粉由于高温作用形成较大的颗粒，在浸出需要细磨，以强化浸出过程和保证浸出作业的正常进行。



氧化锌粉浸出工艺流程



3.6.3 氧化锌粉的浸出

□ 氧化锌粉的酸性浸出

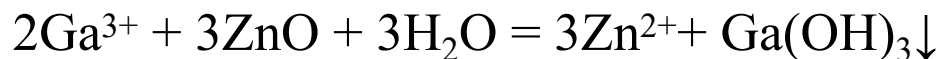
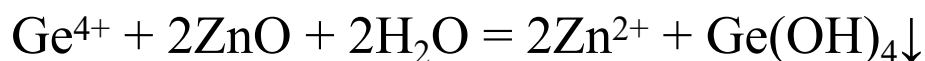
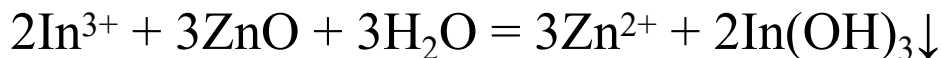
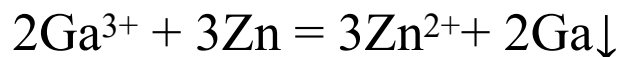
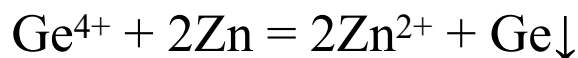
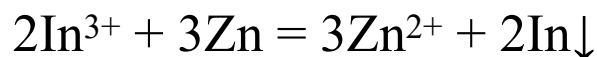
- 由于氧化锌粉一般含As和Sb比锌焙砂要高，而铁含量低，为了保证在浸出过程中As和Sb能够有效除去，常加入硫酸亚铁。为了强化浸出过程和氧化 Fe^{2+} ，通常要加软锰矿将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，以保证浸出液中 Fe^{2+} 的量在20mg/L以下。
- 由于As和Sb可能以金属形态存在于氧化锌粉中，氧化锌粉中也可能存在少量未被氧化的金属锌粉，因此，氧化锌粉的浸出时要特别注意剧毒 H_3As 气体的生产成，应注意浸出槽中的气体对外排放。



3.6.3 氧化锌粉的浸出

□ 氧化锌粉的酸性浸出

- 在氧化锌被浸出的同时，锌物料中部分杂质（如铁、砷、锑、锗、镉等）也会不同程度地溶解。所以，氧化锌粉浸出液成分复杂，一般将其单独浸出后，得到的硫酸锌溶液再与焙砂浸出液合并。
- 氧化锌物料中的铟、锗、镓等有价值金属则在酸性浸出过程中进入溶液，采用锌粉置换或中和水解的方法使铟、锗进入渣中，以达到铟、锗等在渣中富集并与锌分离的目的。





3.6.3 氧化锌粉的浸出

□ 氧化锌粉的酸性浸出

氧化锌粉浸出条件的控制

项目	中性浸出		酸性浸出		说明
	间断浸出	连续浸出	间断浸出	连续浸出	
液固比	(5 ~ 7): 1	(6 ~ 9): 1	(7 ~ 8): 1	(7 ~ 9): 1	指开始浸出时的液固比
始酸浓度 (g·L ⁻¹)	150 ~ 200	30 ~ 60	150 ~ 200	20 ~ 40	间断时, 用体积控制酸量; 连续时, 以终酸调节始酸
终酸浓度 (g·L ⁻¹)	pH 4. 8 ~ 5. 0	pH 3. 5 ~ 4. 0	20±2	20±2	考虑矿浆进入浓缩槽会继续反应
温度/K	338 ~ 348	338 ~ 348	353 ~ 363	353 ~ 363	为了提高浸出率, 强化反应而采取较高的温度
时间/h	1 ~ 1. 5	0. 5 ~ 1	>8	4 ~ 5	为了提高浸出率, 酸浸时间长



3.6.3 氧化锌粉的浸出

□ 氧化锌粉的氨浸

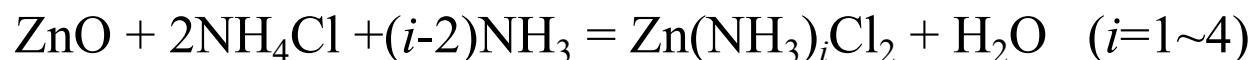
- 由于氧化锌粉中的F、Cl、As、Sb含量较高，直接用硫酸浸出时它们会进入 ZnSO_4 溶液，对锌电解过程会造成严重影响。虽然氧化锌粉采用高温焙烧或碱洗脱除F、Cl后再用硫酸浸出生产电解锌是成熟工艺，但存在脱除F、Cl过程中能耗高、产生的F、Cl、As、Sb、Pb含量高的烟尘难处理、废水量大等问题。
- 采用氨-氯化铵体系 ($\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$) 浸出氧化锌粉，浸出液经净化后在 $\text{Zn}^{2+}\text{-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系中以石墨为阳极、铝板为阴极进行电积锌，不需要对氧化锌粉进行预处理，工艺过程中也不需要专门的除氟、氯工序，因此无废水和废渣的产生，可简化工艺流程。



3.6.3 氧化锌粉的浸出

□ 氧化锌粉的氨浸

在浸出过程中，氧化锌粉中的ZnO与NH₃-NH₄Cl溶液发生反应：



氧化锌粉中的Cu、Cd、Ni、Co等的氧化物都可以在NH₃-NH₄Cl溶液中形成氨配合物而溶解，Fe不被浸出，杂质元素As、Sb、Pb绝大部分残留在残渣中，少量Pb与Cl⁻形成配合物而进入浸出液。



3.6.3 氧化锌粉的浸出

□ 氧化锌粉的氨浸

在 $c_{\text{NH}_4\text{Cl}}=5\text{mol/L}$ 、 $c_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}=2\sim 3\text{mol/L}$ 、 $T=313\text{K}$ 、 $L/S=(5\sim 6):1$ 浸出氧化锌粉，用0.3%双氧水作氧化剂，浸出液成分见下表。

浸出液成分

原料	Zn/(g·L ⁻¹)	Cu/(g·L ⁻¹)	Cd/(g·L ⁻¹)	Pb/(g·L ⁻¹)	Co/(g·L ⁻¹)	Fe/(g·L ⁻¹)	锌浸出率/%
铸锌烟尘	95.80	0.0018	0.001	0.003	0.002	0.00011	96.78
铅厂烟尘	81.91	0.0043	0.0021	0.56	<0.001	0.00013	96.17

浸出液中杂质的含量很低，不用氧化除铁即可满足电积锌的要求，其它杂质在弱碱性浸出液中也容易通过加锌粉置换而除去。



3.7 浸出矿浆的液固分离

- 焙烧矿通过浸出以后，其中的氧化锌虽然以硫酸锌的形态进入了溶液，但所得到的浸出产物是一种矿浆——硫酸锌溶液与固体浸出残渣的混合物，必须使液体和固体分离。
- 液固分离是将浸出矿浆分离成液相和固相的过程，是湿法冶金的重要环节，是影响冶金过程“三大平衡”（金属平衡、溶液平衡、渣平衡）的关键工序，直接影响生产流程是否顺畅。
- 湿法炼锌厂浸出矿浆一般采用浓缩和过滤两种方法进行液固分离，所采用的设备主要有浓密机（又称浓缩槽）和各类过滤机。



3.7 浸出矿浆的液固分离

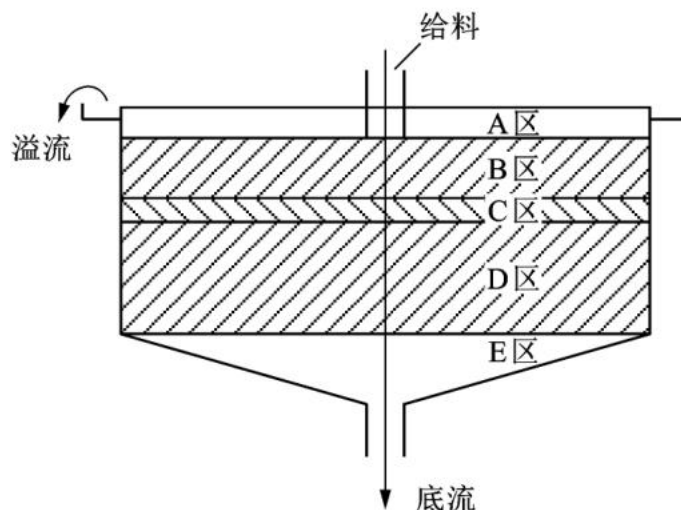
3.7.1 浸出矿浆的浓缩

- **浓缩**是矿浆中固体粒子从溶液介质中沉淀而使溶液得到澄清的过程，是使矿浆进行液固分离的**初步作业**。经浓缩澄清后得到含有少量固体（1~2g/L）悬浮物的上清液和含有一定量液体（>50%）的浓泥（或称底流）。
- 为了提高澄清速度，需要加入**絮凝剂**，但加入凝聚剂后**切勿强烈搅拌**。中性浸出矿浆3#絮凝剂每立方米加入5~30g(5~30mg/L)。
- 浓缩适用于液固比大、生产量大的矿浆，而过滤适于液固比小和液固分离量少的矿浆。
- 生产过程中，为了减轻过滤设备的负担，一般都在过滤前使矿浆预先经过浓缩。



3.7.1 浸出矿浆的浓缩

在实际生产过程中，矿浆在浓密机中沉降的过程下图所示。



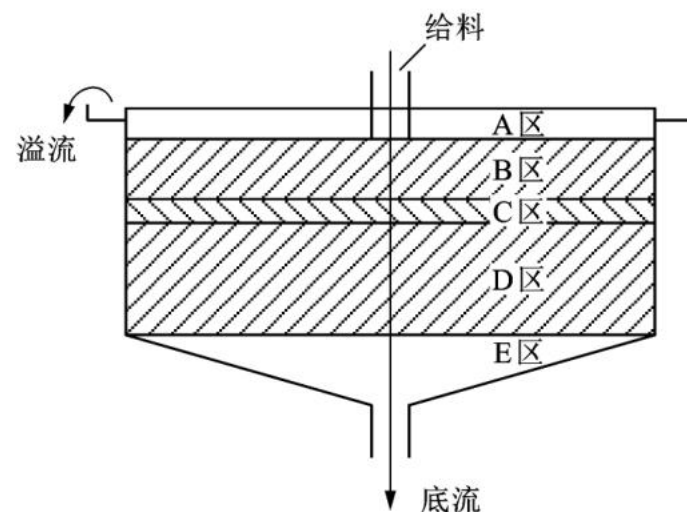
浓密机的浓缩过程

浓密机的作业空间一般可分成澄清区（A区）、自由沉降区（B区）、过渡区（C区）、压缩区（D区）和浓缩物区（E区）。



3.7.1 浸出矿浆的浓缩

- 当矿浆进入浓密机后，固体粒子在重力的作用下开始下沉，大颗粒在锥形底部形成沉淀层，其上形成液固混合的悬浮层，再上是含固体粒子较少的上清层。在浓缩作业中，槽内上清区占的比例愈大愈好，而浓泥区保持在最小的高度，以利提高浓密机的生产能力，控制一定的浓泥密度。
- 生产中为了加快浓缩与澄清速度，通常适量加入絮凝剂，促进固体粒子相互聚集而形成絮凝团以快速沉降。



浓密机的浓缩过程



3.7.1 浸出矿浆的浓缩

影响浓缩过程的因素有：矿浆的pH值、矿浆中胶质二氧化硅和氢氧化铁的含量、矿浆粘度、矿浆中固体颗粒的粒度、溶液与固体颗粒的密度、浓缩槽负荷、浸出时间、矿浆温度、矿浆的液固比、絮凝剂用量等。

在固体粒子均匀沉降的条件下，沉降速度如下：

$$v = \frac{d^2(\rho_s - \rho_l)}{18\mu}$$

式中：v-粒子的沉降速度(m·s-1)； d-粒子直径(m)； ρ_s 、 ρ_l -固体粒子与液体的密度(kg·m-3)； μ -介质的粘度(kg·s·m-2)。



3.7.2 浸出矿浆的过滤

- 在湿法炼锌过程中，**过滤**是使浓缩后所得到的浓泥(含有20%~ 50%的固体)进一步分离，在装有过滤介质的过滤机中，在一定的压力差作用下，使浓泥中的溶液通过过滤介质，而固体浸出渣则截留在过滤介质上，以获得含水溶锌低的浸出渣和含固体物少的硫酸锌液。
- 过滤还是湿法炼锌过程中“三大平衡”(**金属平衡**、**溶液体积平衡**、**渣平衡**)之一的渣平衡关键工序。
- 湿法炼锌常用的过滤方法有真空过滤和加压过滤，现代大型湿法炼锌厂多采用带式真空过滤机、自动板框压滤机或厢式压滤机等过滤机，过滤介质一般采用帆布和涤纶布。
- 影响过滤的因素有**固体颗粒度**、**矿浆粘度**、**矿浆温度**等。



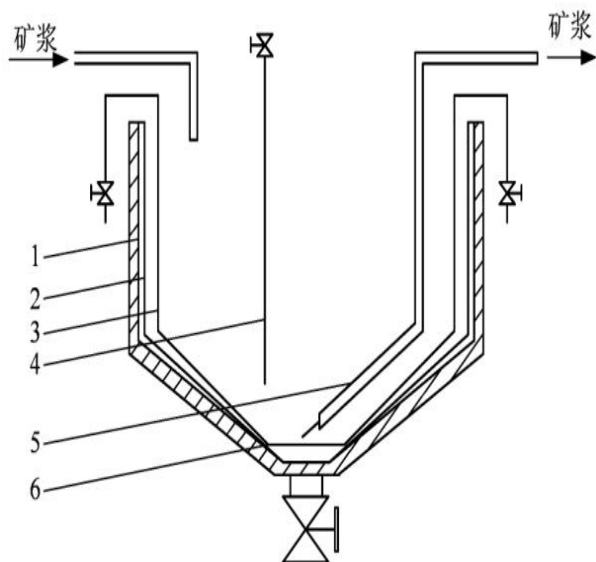
3.8 浸出过程的主要设备

3.8.1 常用的浸出设备

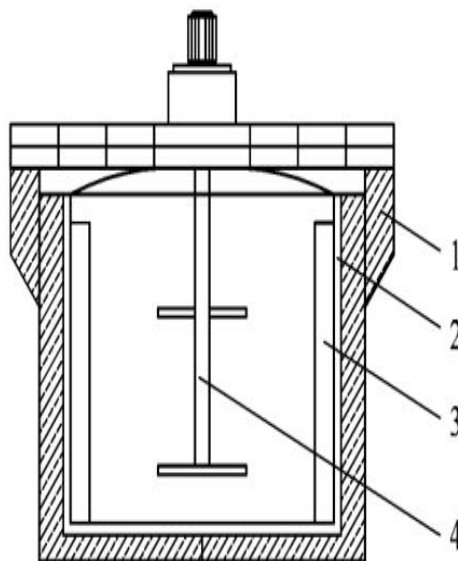
- 常压浸出采用的浸出槽，根据搅拌方式的不同分为空气搅拌与机械搅拌两种。
- 机械搅拌浸出槽搅拌更为激烈，浸出效果好，动力消耗小，操作环境改善，但搅拌桨磨损快。
- 浸出槽一般用混凝土或钢板制成，内衬耐酸材料铅皮、瓷砖、环氧树脂和玻璃布等。浸出槽的容积一般为100 m³左右，但趋向大型化，120~400 m³的大槽已在工业上应用。
- 湖南某厂采用Φ7.5×8m的大型浸出槽，设备大型化，投资降低1/3，提高了人均作业效率。
- 赤铁矿除铁和硫化锌精矿的加压氧化浸出采用高压釜。



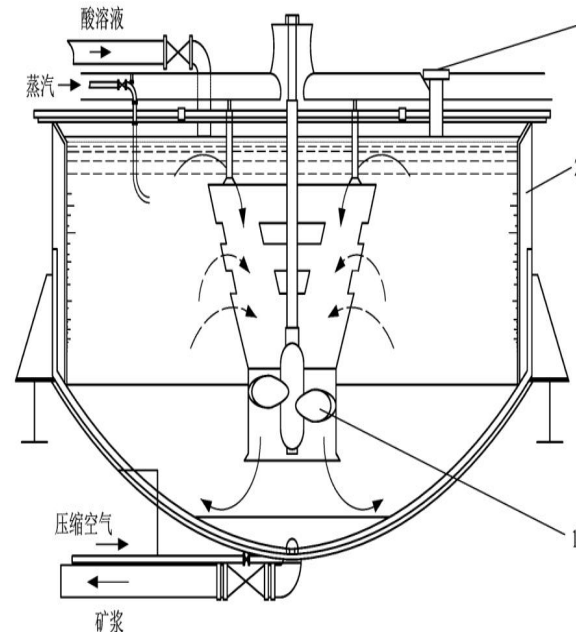
3.8.1 常用的浸出设备



1—混凝土槽体；2—防护衬里；3—搅拌用风管；
4—蒸汽管；5—扬升器；6—扬升器用风管。



1—混凝土槽体；2—防腐层；3—阻尼板；4—搅拌机。



1—搅拌桨；2—槽体；3—焙砂加入孔。

容积为 100 m³ 的连续浸出空气搅拌槽和机械搅拌槽



3.8.1 常用的浸出设备

锌浸出槽的规格性能

项目	湖南某厂		秋田电锌厂		云南某厂		内蒙古某厂	
年产锌能力/kt	100		90		120		100	
浸出段次	一次浸出	二次浸出	一次浸出	二次浸出	一次浸出	二次浸出	一次浸出	二次浸出
浸出槽规格/(m×m)	φ4×10.5	φ4×10.5	—	—	φ5.5×7.0	φ5.5×7.0	φ5.5×5.4	φ5.5×5.4
槽容积/m3	100	90	400	400	166	166	128	128
槽数/个	4	4	1	1	4	5	4	5
槽体结构及防腐衬里	钢筋混凝土衬环氧树脂, 锥部加衬瓷砖	钢筋混凝土衬环氧树脂, 再衬瓷砖	混凝土, 衬环氧树脂, 再衬瓷砖	混凝土, 衬环氧树脂, 再衬瓷砖	钢板, 再衬人造橡胶及高分子聚合物	钢板, 再衬人造橡胶及高分子聚合物	混凝土, 内衬两层瓷砖	混凝土, 内衬两层瓷砖
搅拌方式	空气搅拌①	空气搅拌①	机械搅拌, 空气提升管	机械搅拌, 空气提升管	机械搅拌	机械搅拌	机械搅拌	机械搅拌

注: ①矿浆搅拌用的空气消耗量为 $0.2 \sim 0.3 / [\text{m}^3 \cdot (\text{min} \cdot \text{m}^3)^{-1}]$ 。



3.8.2 浓密机

- 浓密机又称浓缩槽、沉降器或增浓器，是使浸出矿浆中的液体和固体作初步分离的设备，广泛应用的是单层连续式耙集沉降器。
- 浓密机的生产能力取决于沉降面积。沉降面积愈大，生产能力愈大。因此，为强化浓缩过程，也在浓缩槽中加斜板。
- 浓密机的大小依据生产量和浓缩能力来确定，常用的浓密机直径6~21m，高3~4m。适当增加浓密机槽体的高度，可以提高上清液的质量。适当增加浓密机槽体的高度，可以提高上清液的质量。





3.8.2 浓密机

浓密机使用实例

项目	湖南某厂	云南某厂	甘肃某厂	里斯顿锌厂
槽体材质	钢筋混凝土	钢筋混凝土	钢筋混凝土	碳钢
直径/m	18	21	20	15
高度/m	3.6	3.7	3.5	3.5
沉降面积/m ²	255	346	344	175
耙臂转速/(r·min ⁻¹)	0.2	0.13	0.13	0.2
防腐衬里	槽内壁衬里有生漆麻布、环氧树脂, 锥底加衬有瓷板、耐酸混凝土护层	环氧树脂, 锥底加衬有瓷板、耐酸混凝土护层	环氧树脂、酚醛、瓷砖	隔离层为铅皮, 内衬耐酸瓷砖



3.8.3 过滤机

- 工业上常用的过滤机有板框压滤机和自动厢式压滤机，压滤机一般采用液压压紧。
- 自动厢式压滤机按滤板安装方向分为卧式和立式；按滤布安装方式分为滤布固定式、滤布单行走式和滤布全行走式。
- 滤布固定式自动厢式压滤机又分无隔膜压榨和隔膜压榨型两种。



本章思考题

1. 湿法炼锌的常用浸出方法有哪些?
2. 简述湿法炼锌浸出的实质与目的。
3. 锌焙烧矿的浸出为什么多采用两段浸出工艺?
4. 在湿法炼锌过程中, 锌焙砂中性浸出的 pH 为什么要控制在 5.0 ~ 5.4?
5. 影响锌焙砂浸出的因素主要有哪些, 如何提高锌的浸出速率?
6. 简述锌焙烧矿中各成分在浸出的过程中的行为。
7. 简述锌焙烧矿浸出时中和水解除杂的原理。
8. 在锌焙烧矿的中性浸出过程中, 如何将浸出液中的 Fe^{2+} 通过水解法除去?
9. 在锌焙烧矿的中性浸出过程中, 如何实现浸出液中铁与硅、砷、锑的共同沉淀?
10. 分别画出锌焙砂常规浸出和热酸浸出的工艺流程图。



本章思考题

11. 在锌焙烧矿的浸出过程中, 对原料有哪些要求?
12. 氧化锌矿的浸出方法有哪些?
13. 如何避免或阻止胶体在氧化锌矿的酸浸过程中形成?
14. 简述从氧化锌粉脱除氟、氯的方法及其原理。
15. 浸出矿浆液固分离的方法有哪些?
16. 简述影响矿浆浓缩和过滤的主要因素。