



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学教研组

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7章 中性浸出液的净化

- ❖ 7.1 净化的目的及方法
- ❖ 7.2 锌粉置换净化法的理论基础
- ❖ 7.3 锌粉置换除铜、镉
- ❖ 7.4 锌-铈盐粉置换除钴
- ❖ 7.5 锌-砷盐粉置换除钴
- ❖ 7.6 合金锌粉净化除钴、镍
- ❖ 7.7 特殊试剂沉淀除钴
- ❖ 7.8 影响净化效果的主要因素
- ❖ 7.9 净化除钙、镁
- ❖ 7.10 净化除氟、氯
- ❖ 7.11 锌粉置换净化安全问题
- ❖ 7.12 净化工艺与工业实践



❖ 7.1 净化的目的及方法

7.1.1 概述

锌焙烧矿经过中性浸出所得的硫酸锌溶液含有许多杂质：

- ◆ 大部分铁、砷、锑水解进入渣中
- ◆ 铜、镉、钴、镍等阳离子
- ◆ 氟、氯等阴离子仍留在溶液中

杂质的浓度超过一定程度对锌的电积过程带来不利影响。因此，在电积前必须对溶液进行净化，把有害杂质除至允许浓度，以保证电积时得到高纯度的阴极锌及最经济地进行电积。



❖ 7.1 净化的目的及方法

7.1.2 中性浸出液成分组成及杂质分类

中性浸出液成分及主要杂质离子浓度

元素	Zn/(g/L)	Mn/(g/L)	Fe/(mg/L)	Cu/(mg/L)	Cd/(mg/L)
浓度范围	120~170	3~7	5~20	250~1200	600~1200
平均浓度	145	5	10	600	800

元素	Co/(mg/L)	Ni/(mg/L)	F/(mg/L)	Cl/(mg/L)	—
浓度范围	0.5~60	0.5~40	30~200	100~1200	—
平均浓度	15	8	100	400	—

中性浸出液中杂质离子的分布与资源回收

- 铜、镉、钴、镍杂质浓度相对较低，但显著降低电流效率
- 同时也是一种有价元素，具有较高的回收价值



7.1.2 中性浸出液成分组成及杂质分类

中性浸出上清液中的杂质可分为三类：

(1) As、Sb、Ge、Fe、 SiO_2 , 在中性浸出已大部分除去。

(2) Cu、Cd、Co、Ni

- 显著降低电流效率，严重影响电锌质量；
- 为重点脱除对象，并进行综合回收。

(3) F、Cl、Ca、Mg

- F离子浓度过高会造成电积时阴极锌剥离困难；
- Cl离子浓度过高会腐蚀锌电积的阳极；
- Ca、Mg离子浓度过高会增大电解液电阻，增加电能消耗，且在电解液温度降低时结晶析出硫酸盐，阻塞管路等。



❖ 7.1 净化的目的及方法

7.1.2 中性浸出液成分组成及杂质分类

新液的质量要求

物质	Zn/(g/L)	Mn/(g/L)	Fe/(mg/L)	Cu/(mg/L)	Cd/(mg/L)	Co/(mg/L)
浓度	130~170	3~5	<20	<0.5	<1	<0.8
物质	Ni/(mg/L)	Sb/(mg/L)	Ge/(mg/L)	F/(mg/L)	Cl/(mg/L)	固体悬浮物/(g/L)
浓度	<1	<0.1	<0.1	<80	<300	1.5

➤ 中性浸出液净化过程主核心的杂质元素：

铁、铜、镉、钴、镍、氟和氯等



❖ 7.1 净化的目的及方法

7.1.3 净化的目的

净化：将中性上清液中的**杂质脱除**至规定的限度以下，提高其纯度，使杂质浓度在允许含量之下，从而**满足锌电积的对电解液的要求**，**以保证电积时得到高纯度的阴极锌及最经济地进行电积。**

净化的目的：

- (1) 将浸出液中对**有害杂质脱除**至规定的限度以下；
- (2) 除去浸出液中的铜、镉、钴、镍等有害杂质和残留在溶液中的砷、锑、锕等杂质；
- (3) 使铜、镉、钴等**有价金属**得到富集在净化渣中，从净化渣中**回收有价金属**。



❖ 7.1 净化的目的及方法

7.1.4 净化的方法

净化方法按原理可分为两类：

- ① 锌粉置换除铜、镉；
- ② 在有其它添加剂存在时加锌粉置换除钴、镍
- ③ 加特殊试剂(黄药、 β -萘酚)沉淀除钴。

段深度净化：一般有一段、二段、三段和四段之分。

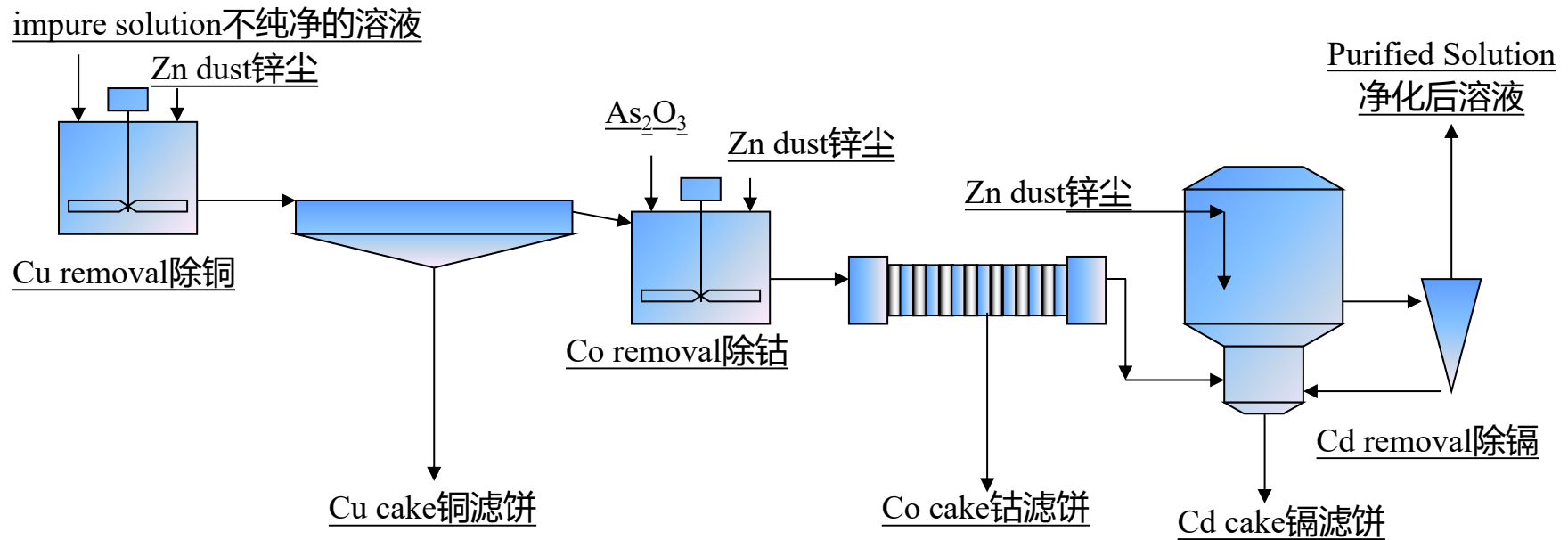
净化流程选择原则：

- (1) 满足电解工序对新液的要求；
- (2) 杂质在净化渣中的富集率和锌粉用量；
- (3) 大多采用砷盐法和反向锑盐法，以达到深度净化的目的。



❖ 7.1 净化的目的及方法

7.1.5 净化原则工艺流程图



常规中性浸出液净化工艺流程



❖ 7.2 锌粉置换净化法的理论基础

7.2.1 反应热力学

锌粉置换除铜、镉的原理？

锌粉置换除铜、镉的是用较负电性的锌从硫酸锌溶液还原较正电性的铜、镉、钴等金属(用Me表示)离子，基本反应为：



置换反应进行的极限程度取决于它们之间的电位差：

$$E = E^{\circ}_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0.02951 \lg(a_{\text{Me}^{2+}}/a_{\text{Zn}^{2+}})$$

两种金属电位差愈大，置换反应愈彻底。当反应达到平衡时：

$$E^{\circ}_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.02951 \lg(a_{\text{Zn}^{2+}}/a_{\text{Me}^{2+}})$$

式中 $a_{\text{Zn}^{2+}}/a_{\text{Me}^{2+}}$ 是在平衡状态时，置换剂锌与被置换金属的活度比值，表示置换的程序。



7.2.1 反应热力学

设浸出液中 Zn^{2+} 的浓度为 150g/L ($a_{\text{Zn}^{2+}} = 0.1\text{M}$)，可计算出置换过程过程平衡电位和残存金属离子的浓度。

电极	电极反应	$E^0(\text{V})$
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	+0.337
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	-0.403
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0.250
$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0.277
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0.763

理论上锌粉置换除铜、镉、钴、镍可降至很低的程度。

实践证明，锌粉置换除铜、镉很容易进行，单纯用锌粉置换除钴、镍比较困难，必须采取其他措施，如砷盐净化法、逆锑净化法、合金锌粉净化法等。



7.2.1 反应热力学

在置换过程中，可能同时产生某些有害反应，必须采取相应措施予以防止，如氧、氢与 AsH_3 的析出。

(1) **氧的析出**：会增加锌粉消耗，或者使被沉淀金属而反溶。因此置换过程中应尽量避免空气与溶液接触，因而一般采用机械搅拌。

(2) **氢的析出**：使锌粉的消耗增大。提高溶液pH值或提高氢的析出超电位，可降低氢的电极电位，所以置换过程在近中性溶液中进行；往溶液中加入正电性金属与被置换金属形成合金而提高其电位，可降低杂质金属的析出超电位。

(3) **砷化氢析出**：为了避免 AsH_3 的析出，可提高溶液pH值，降低 AsH_3 的电极电位。最好是在中性浸出时尽量脱除砷、锑。



❖ 7.2 锌粉置换净化法的理论基础

7.2.2 反应动力学

从置换反应动力学角度分析，锌粉置换反应可以分为以下两个步骤

- (1) 被置换金属(例如铜、镉、钴、镍等)离子自溶液向锌粉表面扩散;
- (2) 被置换金属离子在锌粉表面放电，析出金属并与锌形成微电池，锌为阳极，杂质金属为阴极;
- (3) 电子自阳极流向阴极;
- (4) 锌被氧化成 Zn^{2+} 移入溶液并发生水化作用;
- (5) 锌离子向溶液深处扩散。



❖ 7.3 锌粉置换除铜、镉

- ◆ 由于铜、锌两种金属电位差大，锌粉置换沉铜容易实现。
- ◆ 锌粉置换除镉比除铜困难，要求加入过量多倍的锌粉。为了强化锌粉对镉的置换作用，要求溶液中有一定的铜/镉比。

空气中的氧能使锌粉氧化，增加锌粉消耗，并使已置换的镉氧化后复溶。因此，锌粉置换除铜、镉过程只能在机械搅拌槽或流态化槽内进行，而不能采用空气搅拌槽。必要时，可分别置换铜、镉得出铜渣和镉渣。

除铜镉的温度一般控制在318~338 K，过高的温度会促进镉的返溶。



❖ 7.3 锌粉置换除铜、镉

锌粉置换除铜、镉是在锌粉表面上进行的多相反应过程

1、影响锌粉置换除铜、镉的因素有？

①**锌粉质量**：锌粉的用量与锌粉纯度、粒度及溶液中被置换金属的含量有关，锌粉消耗量一般为理论需要量的2~3倍。一般要求锌粉粒度应通过100~120目筛。锌粉过细容易飘浮在溶液表面，也不利于置换反应的进行。

②**搅拌强度**：搅拌强度不宜过分强烈，以防止带入空气溶解于溶液中，引起锌粉氧化而出现钝化现象以及镉的氧化和复溶。因此，一般在机械搅拌槽或沸腾净化槽内进行。



❖ 7.3 锌粉置换除铜、镉

1、影响锌粉置换除铜、镉的因素有？？

③置换温度：一般控制在45~60℃，温度过高会促使镉复溶。

④中性浸出液的成份：要求中性浸出液的成份合格，保持溶液的pH值为5.2~5.4，锌的浓度为150~180g/L。

⑤添加剂的作用：单独用锌粉置换沉积镉时， Cu^{2+} 具有催化作用，因此置换沉镉时溶液中必须有足够的 Cu^{2+} ，铜的浓度为0.20~0.25g/L，溶液中 $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Cd}^{2+}]=1:3$ 时除镉效果最佳。



❖7.3 锌粉置换除铜、镉

2、镉复溶及避免镉复溶的措施

镉会复溶：净液温度越高、净化和过滤时间越长，则镉的复溶量就越多。因此必须控制适宜的操作温度和铜镉渣与溶液的接触时间。

温度对 Cd^{2+} 复溶进入溶液的影响

温度, °C	60	61	62	63	65	66	67
Cd^{2+} 浓度, mg/L	4	4.5	5	6	9	11	13

尚未液固分离的铜镉渣的存放时间对镉复容量的影响

时间, h	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Cd^{2+} 浓度, mg/L	0.4	1.2	2.3	5.1	11	25	36	50	86

净化过程的应控制适当的温度，约60 °C；净化作业结束后应快速进行固液分离



❖ 7.3 锌粉置换除铜、镉

2、镉复溶及避免镉复溶的措施

- (1) 应定期清理槽罐，采用流态化净化时应尽量缩短放渣周期；
- (2) 溶液中的杂质As、Sb的存在，不仅增加了锌粉的单耗，也促使镉的复溶。中性浸出时应尽可能将这些杂质完全除去；
- (3) 中性浸出液中 Cu^{2+} 的浓度为0.2~0.3 g/L和有一定的铜/镉比；
- (4) 适宜的锌粉过量倍数。在除铜、镉时将锌粉分批次投入，并在净化压滤前投入少量锌粉压槽以及通过增加铜、镉渣中的金属锌粉量来减少镉的复溶。



❖ 7.3 锌粉置换除铜、镉

3、铜镉渣的特征及其资源化

- (1) **净化设备**：加锌粉的净化过程在机械搅拌槽或沸腾净化槽内进行。
- (2) **渣处理**：净化后的过滤设备一般采用压滤机。
- (3) **渣特点**：滤渣称**铜镉渣**，由铜、镉和锌组成。铜镉渣含Zn 35% ~ 40%、Cu 3% ~ 6%、Cd 4% ~ 10%，回收锌、铜、镉。

当锌粉一段除铜、镉后，可使中性液中含铜由200 ~ 400 mg/L降至0.5mg/L以下，含镉400 ~ 500 mg/L降至7 mg/L以下。



❖ 7.4 锌-锑盐粉置换除钴

锑盐净化法：原理类似于砷盐除钴，其优点是：

- ① 锑的活性大，添加剂的消耗少，可不加或少加硫酸铜；
- ② 由于 SbH_3 容易分解，置换过程无有毒气体产生；
- ③ 铜、镉先除后，加锑除钴的效果更好。

锑的活化剂： Sb_2O_3 、锑粉及酒石酸锑钾、酒石酸锑钠等锑盐化合物，其实质是Sb的作用，因此统称为锑盐净化法。

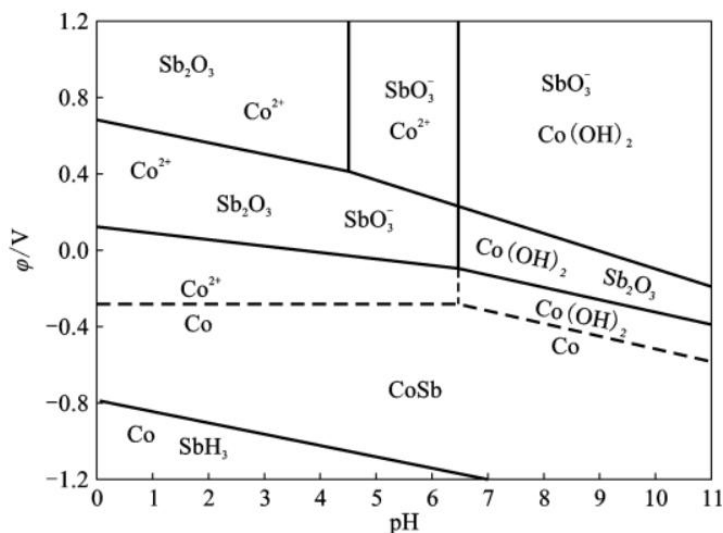
锌粉-锑盐净化法是目前世界上采用最多的方法，国外大多采用逆锑净化工艺，即：

- 第一段低温(55°C)加锌粉除铜、镉；
- 第二段高温(85°C)加锌粉及锑活性剂除钴及其它微量杂质；
- 为保证镉合格，一些工厂再加第三段低温除镉。

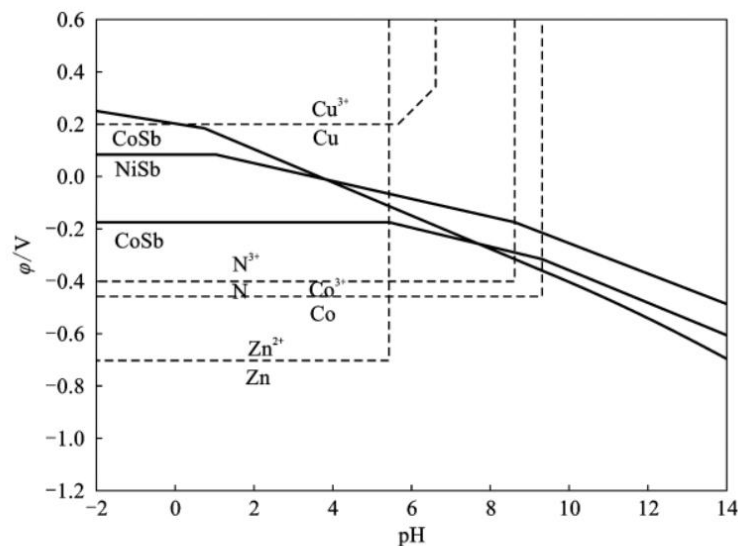


❖ 7.4 锌-锑盐粉置换除钴

锌粉-锑盐净化除钴原理



(298 K, $a = 1$)



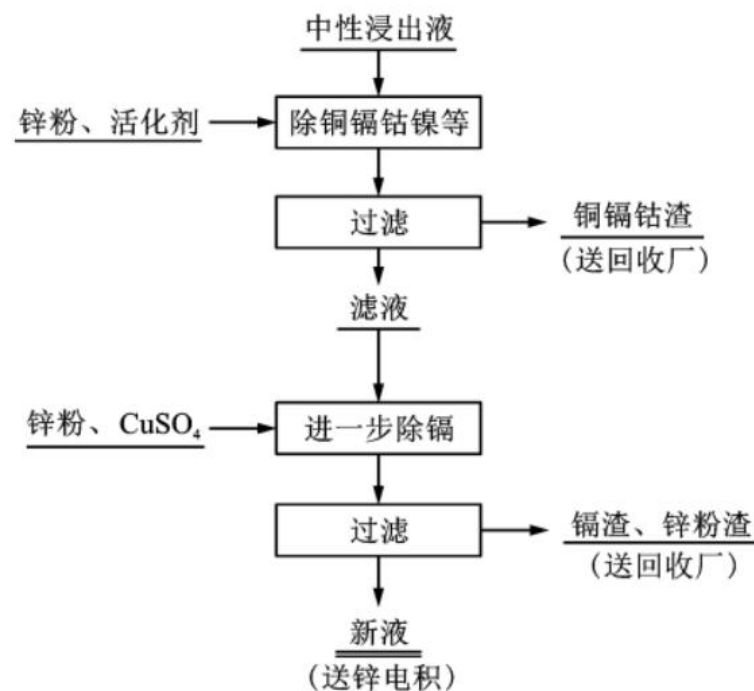
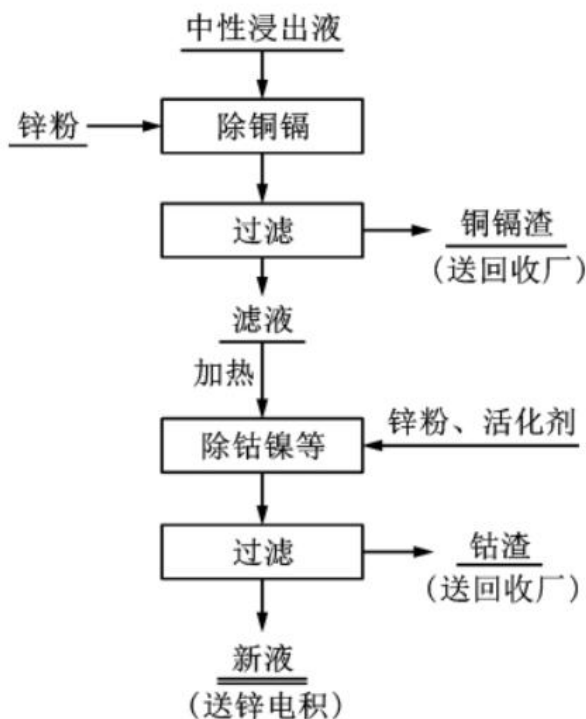
($[Cu^{2+}] = [Ni^{2+}] = [Co^{2+}] = [Sb^{3+}] = 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[Zn^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$, $T = 298 \text{ K}$)

- ◆ 当有 Sb_2O_3 存在时，由于还原后能与金属钴生成 $CoSb_{0.85}$ 等稳定化合物，使钴稳定区的电位和pH值范围扩张；
- ◆ 当有 Sb_2O_3 和 As_2O_3 存在时锌粉置换除钴在热力学上具有更大的电动势和更大的平衡常数。
- ◆ 锑盐净化中需维持一定的Sb/Co比，一般控制为0.6~1。



❖ 7.4 锌-镉盐粉置换除钴

- 逆镉净化法：先低温除铜镉，再高温除钴镍
- 正镉净化法：先高温除铜镉钴镍，再低温除残镉





❖ 7.4 锌-锑盐粉置换除钴

锑盐净化法的优点

锑盐净化法与砷盐净化法相比,具有如下优点:

- ① 不需要加硫酸铜, 在第一段中已经除去镉, 减少了进入钴渣的镉量, 镉的回收率比砷盐净化高;
- ② 先除铜镉后, 加锑除钴的效果更好;
- ③ 由于 SbH_3 较 AsH_3 容易分解, 产生毒气的可能性较小;
- ④ 锑的活性大, 添加剂消耗量小。



❖ 7.5 锌-砷盐粉置换除钴

砷盐净化法：基于在有 Cu^{2+} 存在及 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 的条件下，在搅拌的情况下加锌粉及 As_2O_3 （或砷酸钠）使钴沉淀析出。**该法适于处理含钴比较低的溶液。**

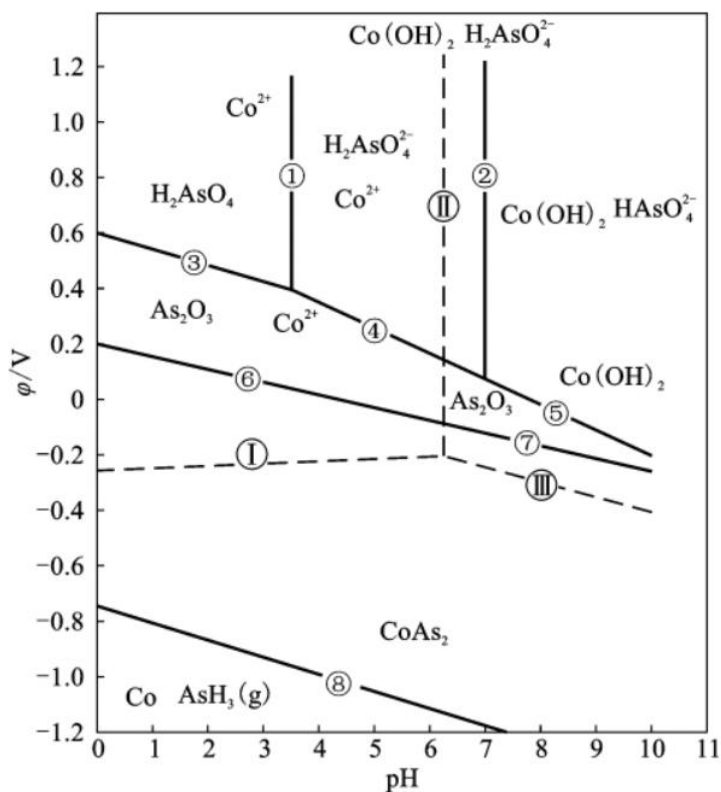
在砷盐净化阶段，溶液中的铜、镍、钴、砷、锑几乎完全沉下，**镉因复溶则留在溶液中**。为使净化液的镉符合电解要求，大多数工厂采用两段净液流程除镉。

- 第一段高温($80\sim 95^\circ\text{C}$)下加锌粉、硫酸铜、 As_2O_3 除钴、铜等杂质；
- 第二段低温($45\sim 65^\circ\text{C}$)加锌粉除镉。为了进一步除镉以保证溶液质量。
- 有时还采用第三段、第四段净化除镉的多段净化流程。



❖ 7.5 锌-砷盐粉置换除钴

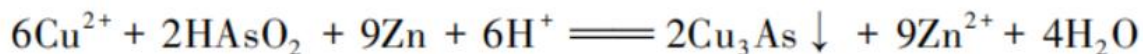
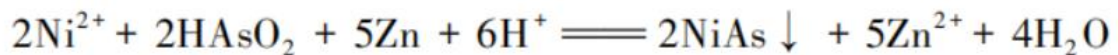
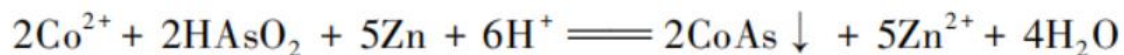
锌-砷盐净化法的原理



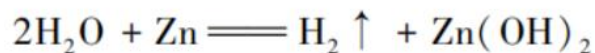
($T = 298 \text{ K}$, $a = 1$)

Co-As-H₂O 系 ϕ -pH 图

➤ 主要的反应



➤ 副反应



利用Cu-Zn微电池的电位差比Co / Ni-Zn 微电池的电位差大，使钴/镍在Cu-Zn 微电池阴极上放电还原，形成不稳定的Zn-Cu-Co/Ni合金，加入砷盐后形成稳定的As-Cu-Co/Ni(-Zn)合金，达到净化目的。



❖ 7.5 锌-砷盐粉置换除钴

在含钴的硫酸锌溶液中，在没有 Cu^{2+} 存在的条件下加锌粉置换除钴是困难的。

由于铜的电位较正，容易被锌粉置换出来，在锌粉表面沉积的铜微粒与锌粉形成微电池，使Co便被从硫酸锌溶液中置换出来。置换出来的钴与Cu、As和Zn形成金属化合物，它较纯金属或与Cu和Zn形成的化合物的电位正，便能有效地除去钴，难于置换除去的Ni也被置换得很彻底。

采用高温（95℃）有利于Co和Ni的沉淀。但在高温下，氢在镉上的超电位低，镉复溶进入溶液，溶液中的镉便不能被锌粉置换出来。

在砷盐净化过程中，溶液中的Cu、Ni、Co、As、Sb几乎完全沉下，而镉留在溶液中。



❖ 7.5 锌-砷盐粉置换除钴

砷盐净化法的缺点

- 1) 溶液中的铜不足时需要补加铜;
- 2) 产出的 Cu-Co 渣被砷污染, 处理难度较大;
- 3) 要求 353 K 以上的高温;
- 4) 可能产生剧毒气体 AsH_3 ;
- 5) 如果不迅速分离钴渣, 某些杂质易复溶, 致使净化效果不稳定。

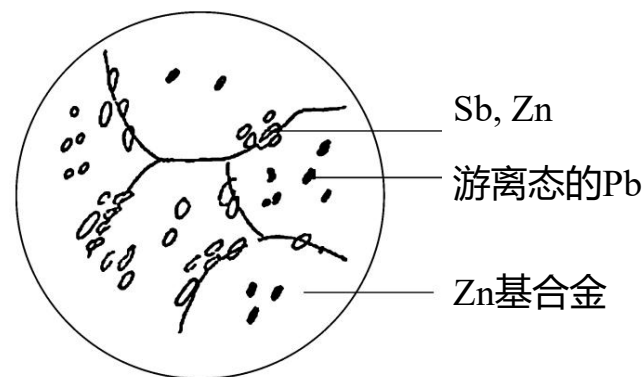


❖ 7.6 合金锌粉净化除钴、镍

采用Zn-Sb、Zn-Pb、Zn-Pb-Sb合金锌粉代替纯锌粉，合金锌粉一般 $Sb < 2\%$ 、 $Pb < 3\%$ 。

合金锌粉中**锑**的存在具有如下功能：

- ◆ 钴的析出电位变正
- ◆ 抑制氢的放电析出
- ◆ 铅的存在则可防止钴的反溶



铅-锑合金锌粉的金相显微组织

- 1) 铅-锑合金锌粉除钴效果取决于锑的含量及锌粉的制造方法
- 2) 在相同组分的情况下，锌粉合金的结晶状态与粒度不同，其效果也不相同。
- 3) 我国一些工厂用电炉合锌粉代替一般的雾化锌粉。



❖ 7.7 特殊试剂沉淀除钴

7.7.1 黄药除钴法

溶解度数据显示：比锌的黄酸盐难溶的有 Cu^+ 、 Cd^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 的黄酸盐, 所以加入黄药可以除去锌溶液中的这类杂质离子。

某些金属的黄酸盐的溶度积

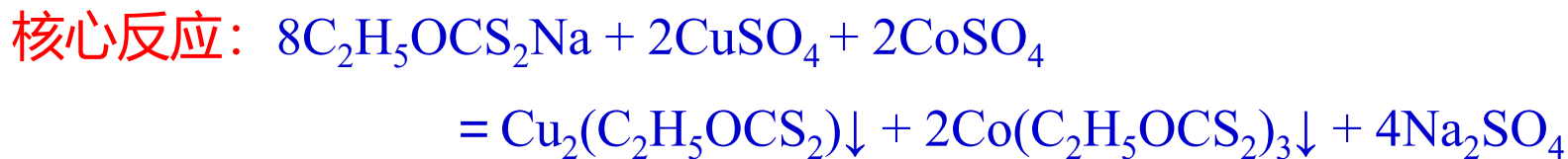
磺酸盐	溶度积
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_2$	5.2×10^{-20}
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_2$	2.6×10^{-14}
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_2$	4.9×10^{-9}
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_2$	8×10^{-8}
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_3$	10^{-21}
$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_2$	5.6×10^{-8}
$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_3$	$10^{-13} \sim 10^{-14}$



❖ 7.7 特殊试剂沉淀除钴

7.7.1 黄药除钴法

- ◆ **除钴原理**：黄药除钴基于在有硫酸铜存在的条件下，溶液中的 Co^{3+} 与黄药[常用**乙基黄原酸钠**($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{Na}$)]作用，生成难溶的黄酸钴而沉淀；
- ◆ **除钴条件**：黄药除钴过程控制溶液pH值为5.2~5.4(防止黄药在酸性溶液中分解)，黄药加入量10~15倍，温度308~313 K，硫酸铜作为氧化剂；
- ◆ **硫酸铜的作用**：使 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} 的作用，也可采用空气、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 KMnO_4 等作氧化剂。

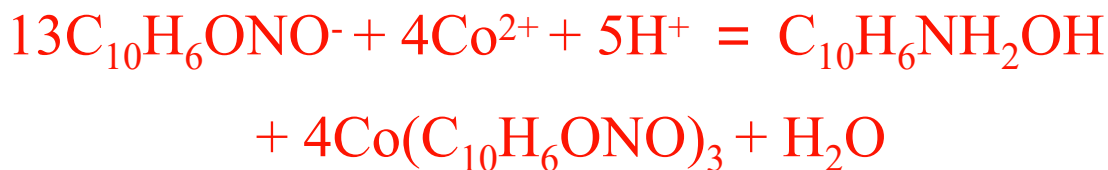


- 黄药除钴前应先净化除去铜、镉、砷、锑、铁等杂质，黄药的损失。
- 价格昂贵，劳动条件差，除钴后的净化液含钴较高。



7.7.2 β -萘酚法除钴

β -萘酚法除钴是向锌溶液中加入 β -萘酚、NaOH和HNO₂，再加废电解液，使溶液的酸度达到0.5g/L H₂SO₄，控制净化温度为65 ~ 75 °C，搅拌1小时，溶液中的Co²⁺以亚硝基- β -萘酚钴沉淀下来：



该反应速度快，可深度除钴，但试剂价昂不经济。试剂消耗为钴量的13 ~ 15倍，因该试剂也与铜、镉、铁形成化合物，故应在净化除铜、镉之后进行。

除钴后液中残留有亚硝基化合物，需要加锌粉搅拌破坏，或用活性炭吸附。



❖ 7.8 影响净化效果的主要因素

影响湿法炼锌溶液净化的核心因素

- ◆ 温度
- ◆ 搅拌速度
- ◆ 溶液pH值
- ◆ 锌粉添加量和质量
- ◆ 净化液成分的影响
- ◆ 反应时间
- ◆ 锑盐(或砷盐)添加量



❖ 7.9 净化除钙、镁

7.9.1 钙、镁的危害

- 电解液中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等碱离子总量可达20~25g/L，含量过高，将使硫酸锌溶液的密度、粘度及电阻增加，引起澄清、过滤困难及电解槽电压上升。
- 溶液中的 K^+ 、 Na^+ ，因黄钾铁矾法沉铁，它们参与形成黄钾铁矾渣而排出系统。因此，自电解液中净化除碱离子的主要任务就是净化除钙、镁。在锌电积时，镁应控制在10~12 g/L以下。



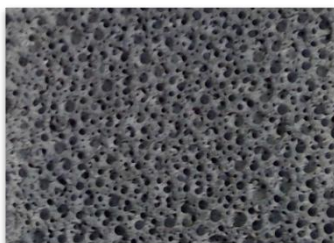
阴极锌形貌 $Mg \leq 10$ g/L



阴极锌形貌 $Mg \leq 15$ g/L



阴极锌形貌 $Mg \approx 25$ g/L



阴极锌形貌 $Mg > 30$ g/L



硫酸镁结晶导致管道堵塞





❖ 7.9 净化除钙、镁

7.9.1 钙、镁的脱除方法

中性浸出过程中钙和镁溶解进入溶液，硫酸钙溶解度低会在管壁上结晶析出，形成垢层，且溶液中保持一个较低水平的浓度；硫酸镁溶解度较大，赋存在湿法炼锌系统中，脱除镁的方法主要有：

- ◆ 锌精矿酸洗除镁
- ◆ 中和除镁
- ◆ 氟盐除镁
- ◆ 冷却结晶除镁
- ◆ 电解法除镁
- ◆ 冷冻结晶除镁

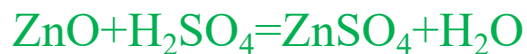
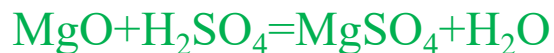


❖ 7.9 净化除钙、镁

7.9.1 钙、镁的脱除方法

硫化锌精矿酸洗除镁

在锌精矿焙烧前，采用稀酸对锌精矿进行浸出预处理，使精矿中镁以 MgSO_4 形态进入溶液，进行过滤分离。用于处理含Mg过高的硫化锌精矿，主要的化学反应：



稀硫酸预处理浸出除镁已应用于工业化生产，工艺成熟且条件易于控制，可有效除去精矿中的镁。但当硫化锌精矿含镁高于0.6%时，但该方法带来有价金属的损耗，特别是锌精矿中含有 ZnO 、 ZnCO_3 时，这一部分锌在酸洗时也将进入酸洗液中，增加回收工序，造成回收困难。

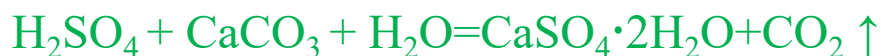


❖ 7.9 净化除钙、镁

7.9.1 钙、镁的脱除方法

石灰中和除镁

当溶液中镁累积到一定程度后再抽取部分废电解液进行开路排镁。采用石灰乳、氨等试剂中和废电解液，沉淀出氢氧化锌，实现锌镁分离。



简单易行，但是运行成本高，生成的石膏渣量大，外销困难，堆存会带来很大的环保压力，产出的大量的石膏渣处理是带来的新难题，难以达到新环保法的要求。同时在锌和硫酸的大量损失。



❖ 7.9 净化除钙、镁

7.9.1 钙、镁的脱除方法

氟盐除镁

将氢氟酸或能够水解产生氢氟酸的物质引入硫酸锌溶液。如HF、ZnF₂等含氟离子试剂，利用MgF₂在水中的溶解度比ZnF₂小两个数量级的特点，使MgSO₄形成MgF₂沉淀，通过过滤的方式除去。其除镁过程包括选择性沉镁、电解液除氟、处理氟化镁渣、循环利用氟等步骤。



氟化物沉淀法除镁效果显著，但用HF、ZnF₂、等含氟离子试剂时，引入的氟离子会对锌电积带来不良影响。例如，在电解沉锌的过程中，氟离子可以破坏极板的氧化铝薄膜，沉淀的金属锌粘附在铝板上，这使得难以从阴极剥锌片，增加阴极铝板的消耗。此外，氟化氢具有腐蚀性和毒性，因此设备需较高的耐腐蚀强度和人员保护。

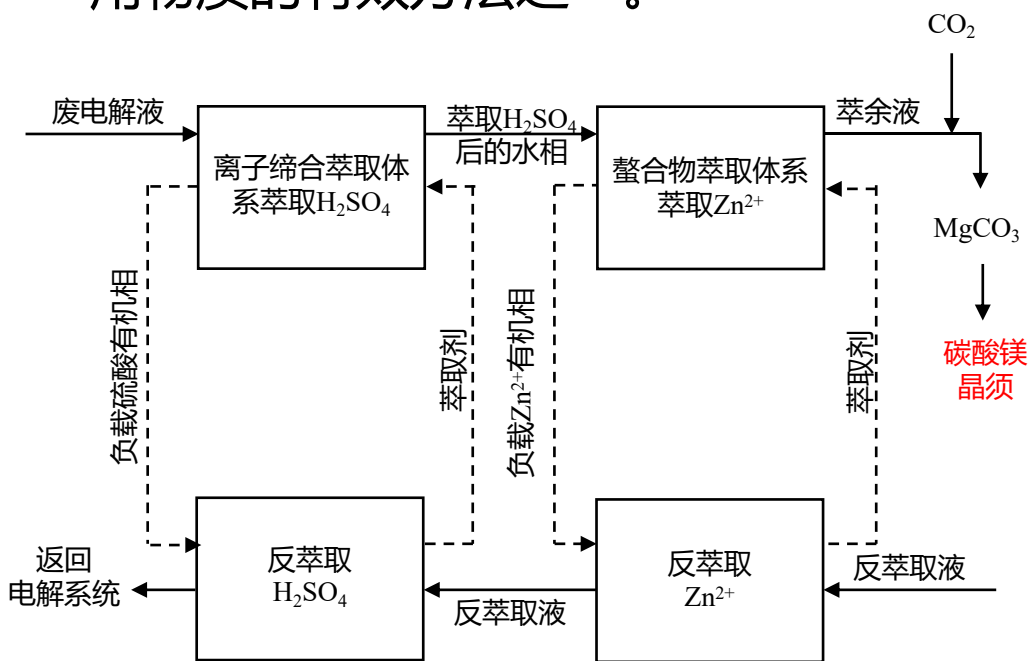


❖ 7.9 净化除钙、镁

7.9.1 钙、镁的脱除方法

溶剂萃取法除镁

溶剂萃取也称为液-液萃取技术，是从溶液中分离、富集和提取有用物质的有效方法之一。



从锌电解废液中萃取硫酸及锌的原则流程

萃取过程简单易行，萃取剂可以回收利用。近年来，出现了一些新的萃取趋势，主要向反胶团溶剂萃取、超声萃取和磁场协助萃取等方向发展，对萃取镁的研究具有重要意义和价值。该方法在锌、镁的分离技术中具有很强的优势，但化工材料的消耗量很大。从经济角度来看，萃取分离方法不适用于贱金属的分离和提取。



❖ 7.9 净化除钙、镁

7.9.1 钙、镁的脱除方法

冷却结晶除镁：冷却结晶除镁是利用冷却塔将净化液温度由 65 ~ 45 °C 降低至 40 ~ 45 °C , 部分析出溶液中的硫酸镁和硫酸钙。 由于净化液中锌离子浓度高达 150 g/L, 净化液冷却结晶产物主要成分为碱式硫酸锌和二水硫酸钙, 硫酸镁的含量低。

冻结结晶除镁：昆明理工大学研究开发了电解液冻结结晶除镁技术, 在-10 °C 条件下, 电解液结晶析出七水硫酸镁和七水硫酸锌的共结晶盐, 实现镁的脱除。

物理法除镁	研究对象	对象组成	工艺参数
常规冷却结晶除镁	湿法炼锌新液	pH≈5, Zn^{2+} 浓度140~150 g/L, Mg^{2+} 20~30 g/L	操作温度60~70°C降低至20~30°C
冻结结晶除镁新技术	电解液	H_2SO_4 浓度150~180 g/L, Zn^{2+} 浓度40~50 g/L, Mg^{2+} 20~30 g/L	电解液降温至40°C降低至0°C以下



❖ 7.10 净化除氟、氯

7.10.1 净化除氟

氟来源于锌烟尘的氟化物，浸出时进入溶液。电解液中的氟离子会腐蚀阴极铝板，使阴极锌剥离困难。当溶液中含 $F^- > 80\text{mg/L}$ 时，须净化除氟。

(1) 一般可在浸出过程中加入少量石灰乳，使氢氧化钙与氟离子形成不溶性氟化钙（ CaF_2 ），但除氟效果不佳。

(2) 可用硅胶在酸性（130毫克/ H_2SO_4 ）溶液中使氟吸附在硅胶上，除氟率达26 ~ 54%。

(3) 预先火法：采用预先火法（如多膛炉）焙烧脱除锌烟尘中的氟、氯，并同时脱砷、锑，这样氟、氯则不进入湿法系统。



❖ 7.10 净化除氟、氯

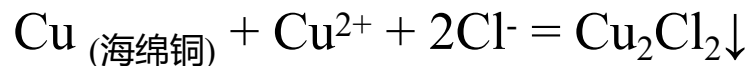
7.10.2 净化除氯

氯主要来源是锌烟尘中的氯化物及自来水中氯离子，会腐蚀阳极，使阴极锌的含铅量增加而降低电锌质量。当溶液含 $\text{Cl}^- > 100\text{mg/L}$ 时，应净化除氯。

(1) 硫酸银沉淀除氯：是往溶液中添加硫酸银与其中的氯盐作用，生成难溶的氯化银沉淀。



(2) 铜渣除氯：因为银比较贵，有的工厂用处理铜镉渣以后的海绵铜渣（25 ~ 30%Cu、17%Zn、0.5%Cd）来除氯。该法是基于铜及铜离子与溶液中的氯离子相互作用，形成难溶的 Cu_2Cl_2 沉淀：





❖ 7.10 净化除氟、氯

7.10.2 净化除氯

(3) 离子交换除氯：国内某厂采用国产717强碱性阴离子树脂，除氯效率达50%。

(4) 碱洗除氯法：

基本原理：是使氯进入碱洗液，而Zn以 Zn(OH)_2 进入沉淀得到回收

核心反应：



除氯技术条件为：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%。



❖ 7.11 锌粉置换净化安全问题

◆ 砷化氢(AsH_3)或锑化氢(SbH_3)

砷化氢的性质：砷化氢和锑化氢在常温常压下具有难闻的大蒜臭味, 是无色剧毒性易燃气体, 其密度比空气大, 微溶于水, 溶于酸、碱等。

对人体的危害：急性砷化氢中毒发病急, 病情进展快, 严重影响劳动者身体健康和生命安全; 轻度中毒常有畏寒、发热、头痛、乏力、腰背部酸痛。

预防措施：生产操作应严加防止气体泄漏到工作场所。应使用防爆型通风系统和设备, 提供充分的局部排风和全面通风。应设置淋浴器、洗眼器、砷化氢气体报警仪。

急救措施：工作人员要迅速撤离泄漏污染区至上风处, 并进行隔离。



❖ 7.12 净化工艺与工业实践

湿法炼锌中性浸出液净化方法：砷盐净化法、逆锑净化法、正锑净化法、合金锌粉法、黄药净化法、 β -萘酚净化法等, 其净化流程可以分为二段净化、三段净化、四段净化等;

流程选择依据：杂质离子含量、试剂来源及成本、技术水平等。

净化方法	第一段	第二段	第三段	第四段
砷盐净化法	加锌粉和砷盐除铜、钴、镍	加锌粉除镉	加锌粉除返溶镉, 镉渣返回第二段	加锌粉除残镉
逆锑净化法	加锌粉除铜、镉	加锌粉和锑盐除钴	加锌粉除镉	—
正锑净化法	加锌粉和锑盐除铜、钴、镍、镉	加锌粉除残镉	—	—
合金锌粉法	加 Zn-Pb-Sb 合金锌粉除铜、镉、钴	加锌粉除镉	加锌粉	—
黄药净化法	加锌粉除铜、镉	加黄药除钴	活性炭吸附除有机物	—
β -萘酚净化法	加锌粉除铜、镉	加 α -亚硝基- β -萘酚除钴	加锌粉除残镉	活性炭吸附除有机物



❖ 7.12 净化工艺与工业实践

7.12.1 锌粉-镉盐净化生产和实践

两段逆镉净化法

国内某铅锌冶炼厂两段净化操作条件

净化段数	温度/K	pH	反应时间/min	净化槽
一段	323~338	4.8~5.2	15~22	流态化槽
二段	358~363	5.0~5.4	90~120	机械搅拌槽

国内某铅锌冶炼厂两段净化效果/ (g/L)

溶液名称	杂质离子	1993 年	1994 年	1995 年	1996 年	1997 年	1998 年
中浸 上清液	Co	5~7	8~14	8~14	8~11	8~10	8~10
	Cd	800~1000	800~1000	500~700	500~800	500~800	500~800
新液	Co	<2.0	<2.5	<2.0	<2.0	<1.8	<1.5
	Cd	<2.5	<3.0	<2.5	<2.0	<2.0	<2.0



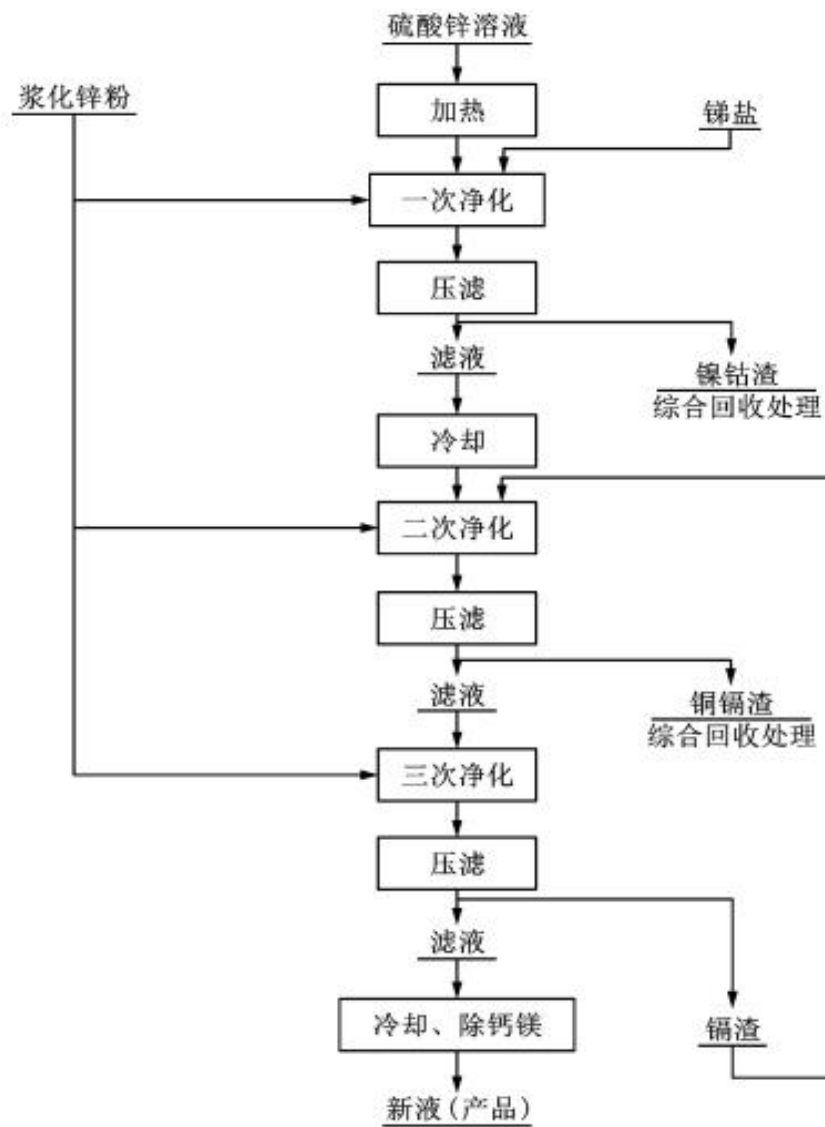
❖ 7.12 净化工艺与工业实践

7.12.1 锌粉-锑盐净化生产和实践

三段正向锑净化法

净化工艺法点:

- ◆ 一段净化高温除钴、镍；二段净化低温除铜、镉；三段净化除残镉，再利用冷却塔和浓密机降温使 Ca、Mg 结晶析出予以除去；
- ◆ 杂质浓度含量低，锌粉和锑盐单耗低。



国内某铅锌冶炼厂三段正向锑盐净化工艺流程



7.12.1 锌粉-锑盐净化生产和实践

国内外大多数湿法炼锌工厂采用逆向锑盐净化法。为了保证除杂效果,一般增加第三段低温除残镉;

逆锑净化法的厂: 西北铅锌冶炼厂、南方有色、驰宏锌锗、葫芦岛炼锌厂等;

正锑净化法的厂: 有丹霞冶炼厂、西部矿业等。

锌粉-锑盐净化法的主要技术条件

净化段数	逆向锑盐净化法	正向锑盐净化法
一段	313~ 328 K, 反应 60 min, 添加锌粉、硫酸铜, 终点 pH 5. 2, 除铜和镉	353~ 363 K, 反应 90 min, 添加锌粉、酒石酸锑钾, 终点 pH 5. 4, 除铜、镉、钴和镍
二段	353~ 363 K, 反应 120 min, 添加锌粉、酒石酸锑钾, 终点 pH 5. 0, 除钴	313~ 328 K, 反应 60 min, 添加锌粉、酒石酸锑钾, 终点 pH 5. 0, 除复溶镉
三段	313~ 328 K, 反应 60 min, 添加锌粉, 终点pH 5. 2, 除复溶镉	—



7.12.1 锌粉-锑盐净化生产和实践

锑盐净化除采用传统的三段净化流程外，也有工厂采用二段净化流程，但浸出液杂质成分不宜过高，否则锌粉单耗大，所产出的净化渣在后续处理时流程较为复杂，将可能导致钴、镍等杂质在系统中闭路循环。

我国一些工厂采用第一段高温除钴、铜及第二段低温除镉的两段**正锑净液流程**。

锑盐法与砷盐法除钴的副反应是**已沉淀的钴发生反溶**而降低除钴效率，一般除钴效率 $\leq 95\%$ 。

一些工厂在净化**末期还要补加一至二次锌粉**，以保证有足够的锌粉与置换出的金属结合，使溶液中钴达到要求程度，**但会增加溶液中锑浓度**。



❖ 7.12 净化工艺与工业实践

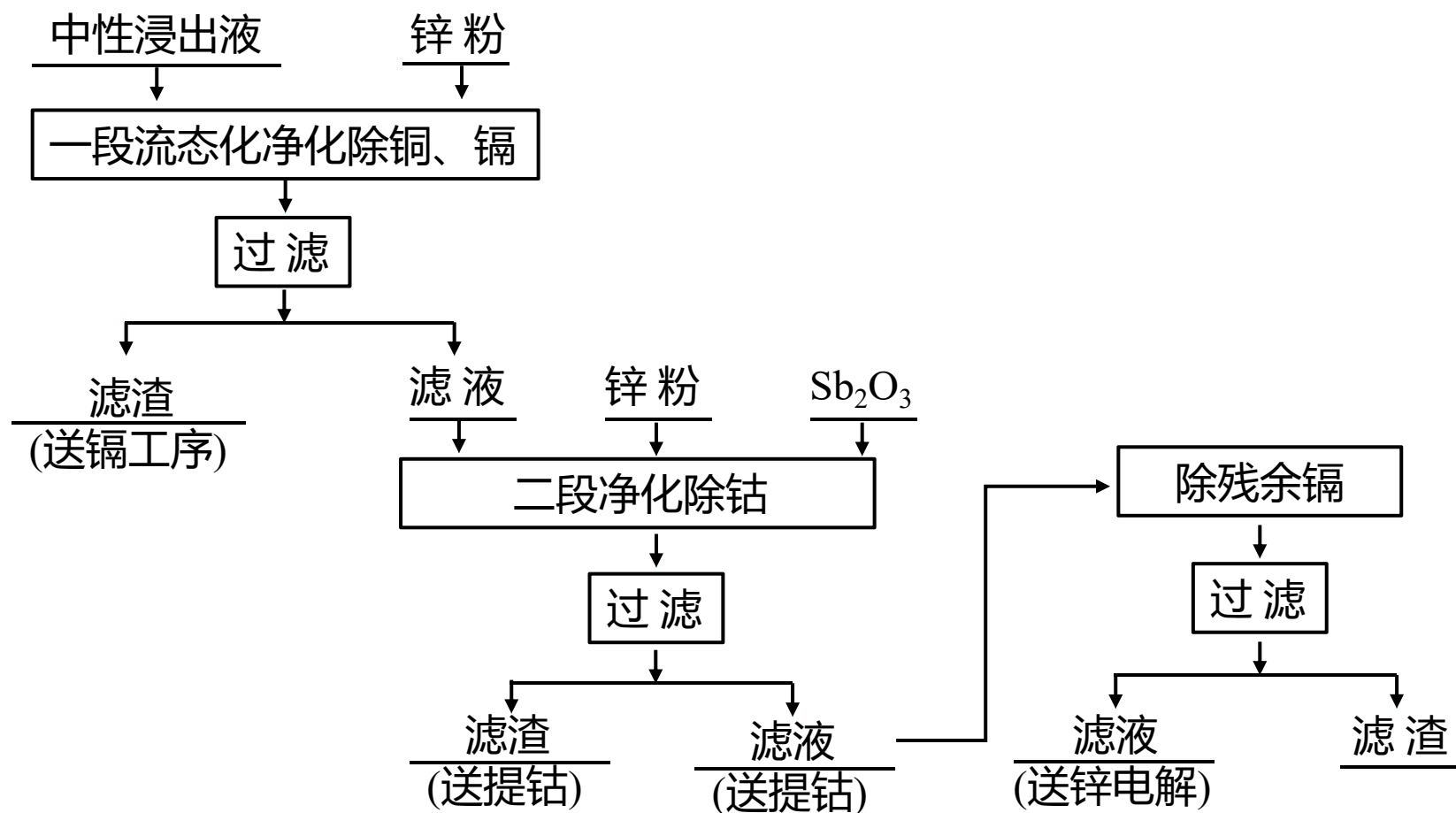
7.12.1 锌粉-锑盐净化生产和实践

- ◆ 西北铅锌冶炼厂原设计为二段逆锑净化流程，为了提高净化液质量，后改为三段逆锑盐净化流程，除钴段添加的活性剂为 Sb_2O_3 。
- ◆ 株洲冶炼厂II系统采用三段连续逆锑净化流程与西北铅锌冶炼厂相似，除钴段添加的活性剂为酒石酸锑钾。
- ◆ 美国Asarco公司电锌厂采用以 Sb_2O_3 作为除钴的活化剂的三段连续净化流程。



❖ 7.12 净化工艺与工业实践

7.12.1 锌粉-锑盐净化生产和实践



西北铅锌冶炼厂除钴工艺流程



❖ 7.12 净化工艺与工业实践

7.12.1 锌粉-锑盐净化生产和实践

西北铅锌冶炼厂三段净化工艺参数

项目	第一段除铜镉	第二段除铜钴	第一段除残镉
温度/°C	50~60	85~90	70~75
pH	4.8~5.2	5.0~5.4	5.0~5.4
添加剂	喷吹锌粉用量为除铜镉理论量的1.5~2	电炉锌粉1.5/kg/m ³ 喷吹锌粉1.0 /kg/m ³ Sb ₂ O ₃ 1.5 /kg/m ³	喷吹锌粉0.5 /kg/m ³
搅拌方式	流态化	机械搅拌(83 r/min)	机械搅拌(83 r/min)
作业时间/min	15~20	90	30



❖7.12 净化工艺与工业实践

7.12.1 锌粉-锑盐净化生产和实践

株洲冶炼厂逆锑净化各段的技术参数

项目	第一段除铜镉	第二段除铜钴	第一段除残镉
温度/K	328~333	358~363	343~353
pH	3.5~4.5	3.5~4.5	
添加剂	喷吹锌粉2 kg/m ³	喷吹锌粉4 kg/m ³ 酒石酸锑钾3 kg/m ³	喷吹锌粉1 kg/m ³
搅拌方式	机械搅拌	机械搅拌	机械搅拌
停留时间/min	60~90	150~180	60~90



❖7.12 净化工艺与工业实践

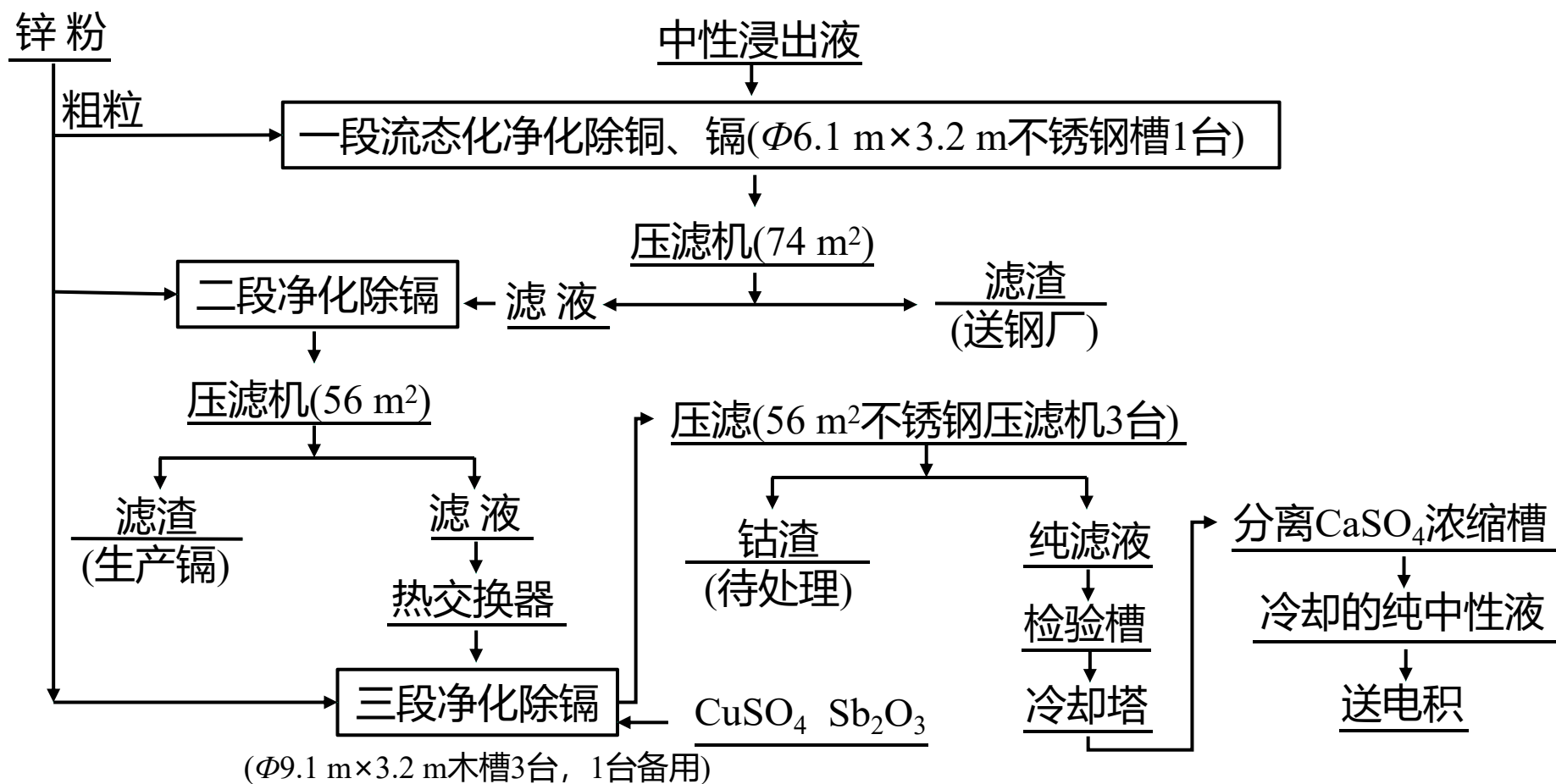
7.12.1 锌粉-锑盐净化生产和实践

美国Asarco公司电锌厂逆锑净化各段的技术参数

项目	第一段除铜镉	第二段除铜钴	第一段除残镉
温度/°C	65~70	90~95	60~65
pH	4.0~4.5	4.0~4.5	4.0~4.5
添加剂	锌粉	锌粉	锌粉、 Sb_2O_3 、 CuSO_4
停留时间/min	45	90	180~270

❖ 7.12 净化工艺与工业实践

7.12.1 锌粉-锑盐净化生产和实践



美国Asarco公司电锌厂的净化流程



❖7.12 净化工艺与工业实践

7.12.1 锌粉-镉盐净化生产和实践

美国Asarco公司电锌厂逆镉净化各段溶液成分变化

组成	浸出液	第一段净化后液	第一段净化后液	第一段净化后液
Zn/ (g/L)	150~160	150~160	150~160	150~160
Mg/ (g/L)	6~8	6~8	6~8	6~8
Mn/ (g/L)	1~2	1~2	1~2	1~2
Cu/ (mg/L)	180~500	6~36	0.2~0.3	0.2~0.3
Cd/ (mg/L)	760~1150	700~1060	1.0~1.5	1.0
Co/ (mg/L)	20~45	20~45	10~25	0.1~0.25
As/ (mg/L)	4.5	—	—	—
Sb/ (mg/L)	2.0~10.0	2.8	<0.15	<0.02
Ge/ (mg/L)	1.4~3.0	1.4~3.0	<0.05	0.001~0.005
Ni/ (mg/L)	2.0~10.0	—	<1.0	0.05
Fe/ (mg/L)	<10	<10	<10	<10



❖ 7.12 净化工艺与工业实践

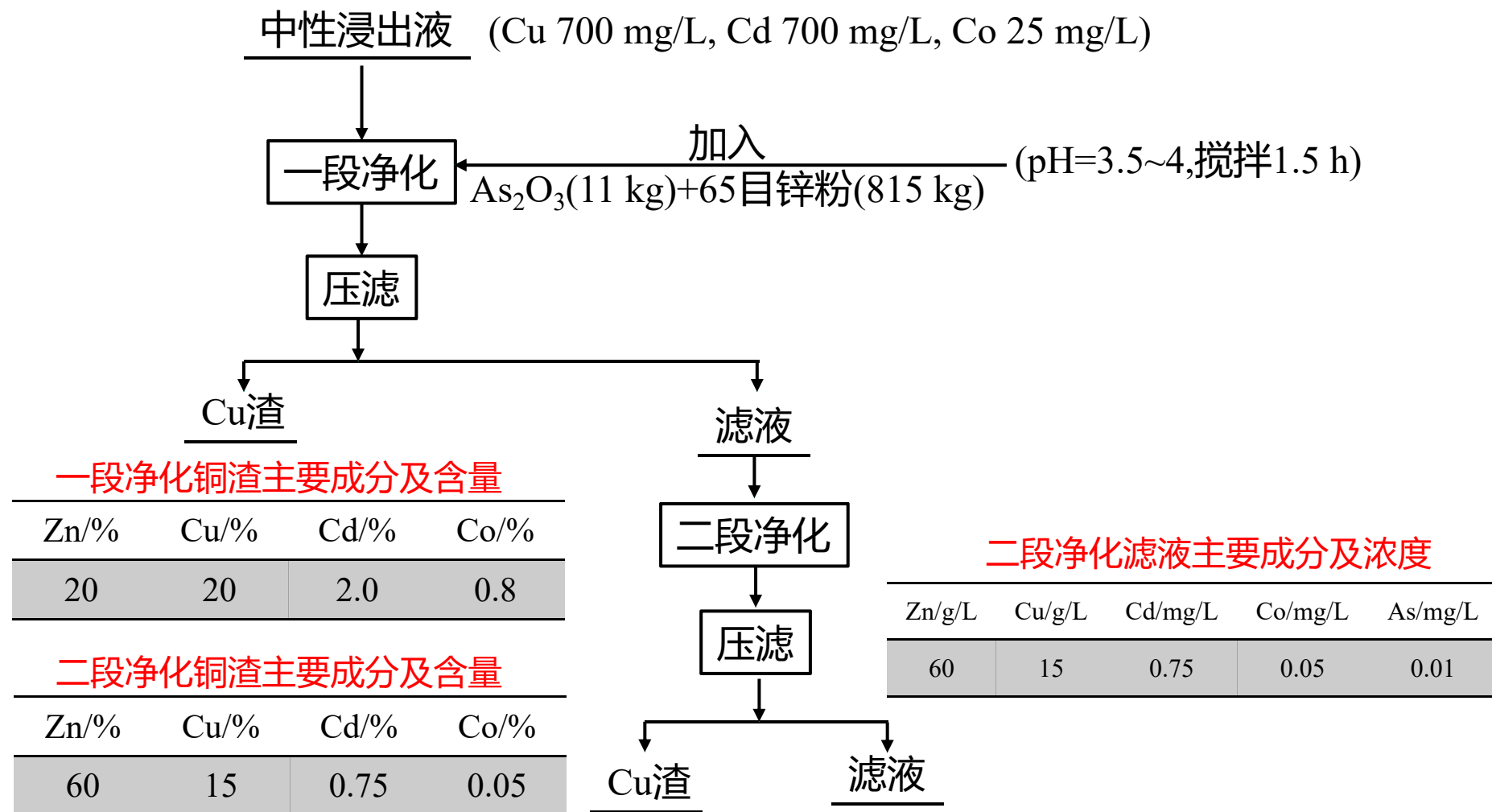
7.12.2 锌粉-砷盐净化生产和实践

国外砷盐净化工艺参数

净化段数	加拿大埃克斯托尔电锌厂	日本神冈电锌厂	日本秋田电锌厂
一段	368 K, 加入大于 0.025 mm 的锌粉和 As_2O_3 除钴和铜	353 K, 加入锌粉和 As_2O_3 除钴和铜	333 K, 加入粒度大于 0.246 mm 的锌粉除去 75% 铜
二段	348 K, 加入小于 0.25 mm 的锌粉和硫酸铜除镉	338 K, 加入锌粉和三次净化渣除镉	353 K, 加入粒度小于 0.246 mm 的锌粉、 As_2O_3 除钴和残铜
三段		333 K, 加入锌粉除残镉	358 K, 加入锌粉和三次净化渣除镉
四段			353 K, 加入锌粉除残镉, 滤渣返回第三段



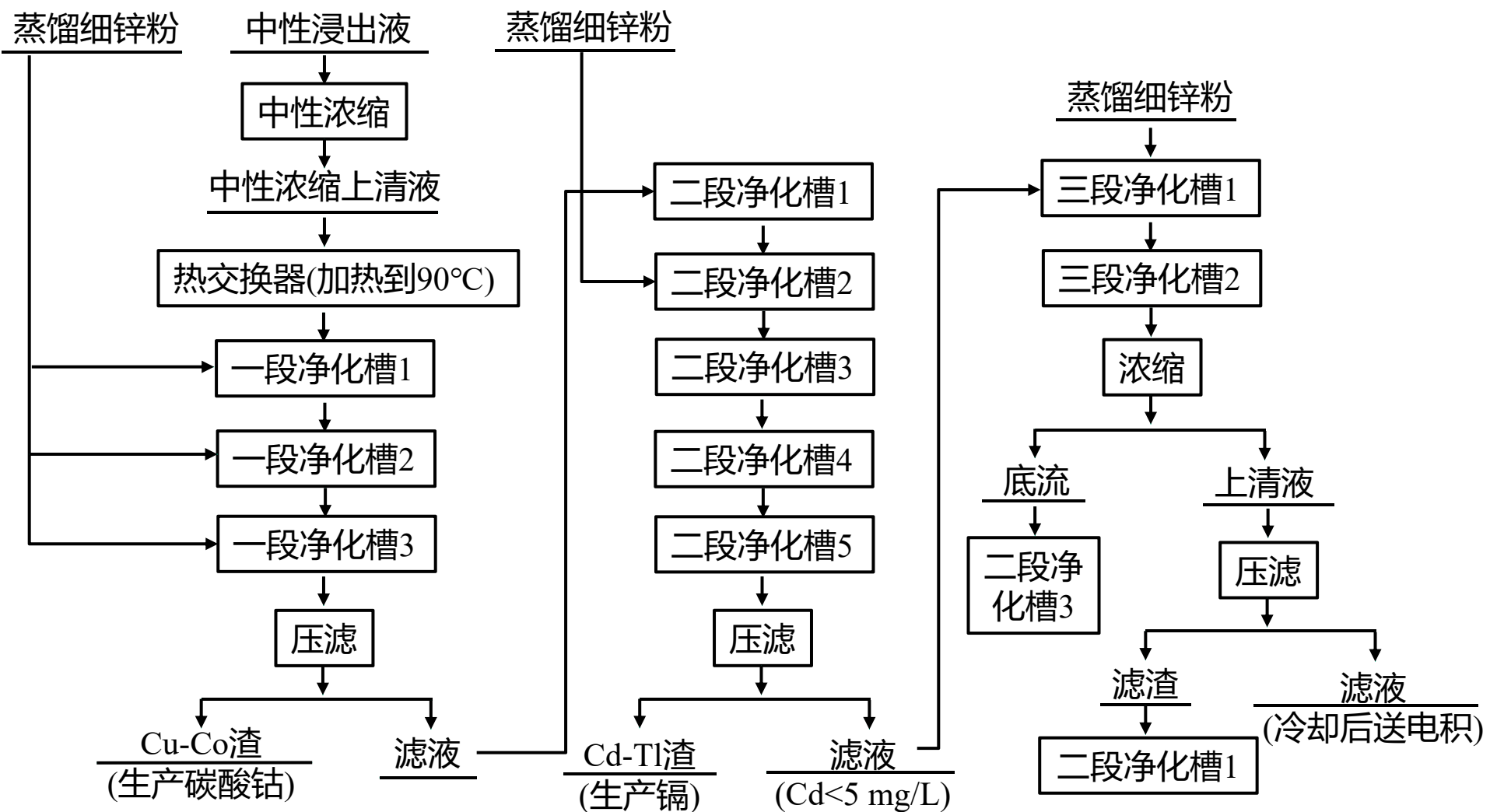
7.12.2 锌粉-砷盐净化生产和实践



埃克斯塔尔两段净化间断操作流程及各段溶液成分组成



7.12.2 锌粉-砷盐净化生产和实践



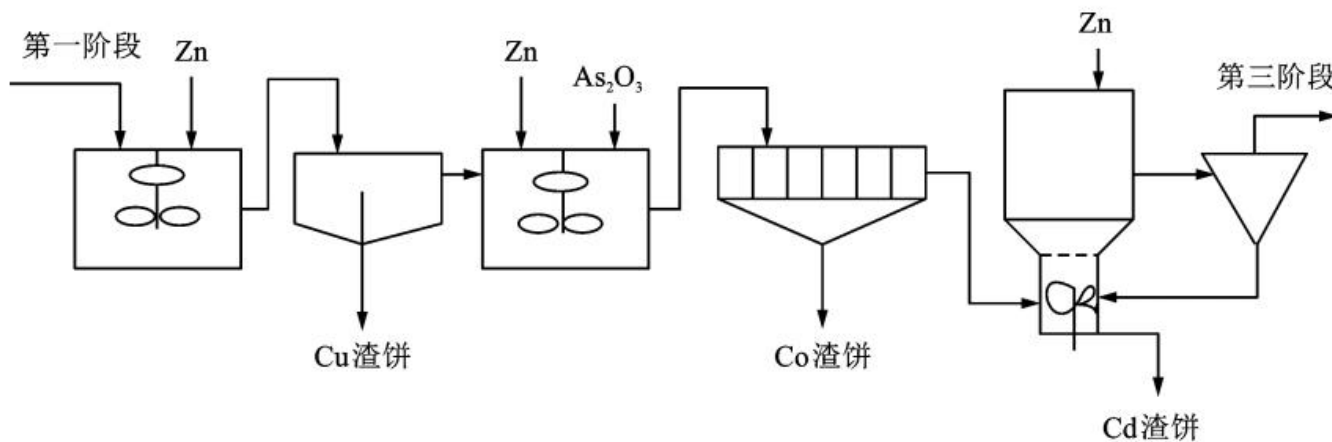
神冈冶炼厂砷盐净化法工艺流程



❖ 7.12 净化工艺与工业实践

7.12.3 锌粉-砷盐净化法生产实践

锌粉-砷盐净化除杂质过程主要分为三段, 一段加锌粉除铜、氯, 二段加锌粉和 As_2O_3 除 Co、Ni, 三段单独加锌粉除 Cd。

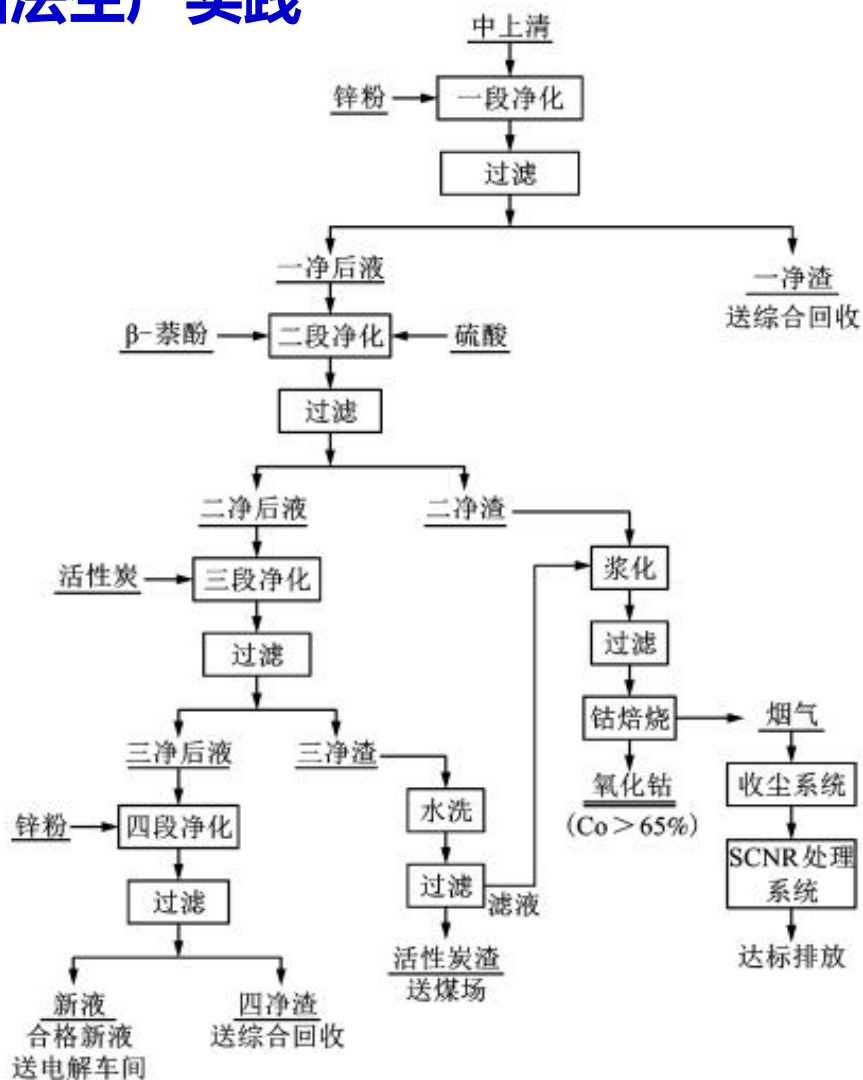


国内某冶炼厂锌粉-砷盐净化工艺流程



❖ 7.12 净化工艺与工业实践

7.12.4 β -萘酚除钴法生产实践



国内某厂锌粉- β -萘酚除钴净化工艺流程



❖ 7.12 净化工艺与工业实践

7.12.4 β -萘酚除钴法生产实践

β -萘酚除钴工艺

- ◆ **核心工艺**：锌粉一段除铜、镉；二段 β -萘酚药剂调酸沉钴(镍、残铜可并除)；第三段活性炭浆化后吸附有机物；第四段锌粉残余少量杂质(主要为残镉、残铜)；
- ◆ **工艺参数**：**一段净化**：反应温度 323~348 K, 反应时间 1.5~2 h；**二段净化**：温度 328~348 K, 沉钴反应时间 1.5 ~ 2 h, pH 为 3.5 药剂加入量为钴、铁的 9~13 倍；**三段净化**：温度为除钴后液的自然温度, 时间 1~1.5 h, 活性炭加入量 0.5 ~1 kg/L；**四段温度**：反应温度三段吸附后液自然温度, 反应时间 1.0~1.5 h, 锌粉加入量 0.5 ~1 kg/m³。

国内某厂锌粉- β -萘酚除钴净化效果

运行时间	新液杂质浓度/(mg · L ⁻¹)						消耗/(kg · t _{锌片} ⁻¹)	
	Cu	Cd	Co	As	Sb	Ge	锌粉	蒸气
2014 年 1 月	0.25	0.53	0.26	<0.02	0.028	0.01	43.38	380
2014 年 2 月	0.23	0.52	0.23	0.23	0.029	0.011	48.05	390
2014 年 3 月	0.23	0.52	0.25	0.26	0.022	<0.01	46.51	340



7.12.4 β -萘酚除钴法生产实践

国外企业：日本彦岛冶炼厂、安中冶炼厂，意大利马尔盖拉港冶炼厂，加拿大的弗林弗朗炼锌厂等；

国内企业：巴彦淖尔紫金有色金属有限公司，四川四环锌锗科技有限公司，云南祥云飞龙有色金属股份有限公司等。

日本安中电锌厂 β -萘酚四段净化法除钴：第一、二段加锌粉除铜、镉；第三段加 α -亚硝基- β -萘酚除钴；第四段用活性炭吸附有机物。

神冈冶炼厂砷盐净化法工艺流程

项目	第一段	第二段	第三段	第四段
加入试剂/(g/L)	锌粉	锌粉0.8	β -萘酚(Fe+Co当量)	粒装活性炭
温度/K	326	338	336	333
停留时间/min	120	150	120	20



7.12.4 β -萘酚除钴法生产实践

意大利马格拉港电锌厂：第一段加锌粉除铜、镉，第二段加 α -亚硝基- β -萘酚除钴，第三段加锌粉除残镉。

印度德巴里(Debari)锌冶炼厂： β -萘酚两段净化，第一段加锌粉除铜、镉，第二段加 NaNO_2 和 β -萘酚除钴。

加拿大弗林弗朗锌冶炼厂： β -萘酚三段净化，第一段加锌粉除铜、镉，当溶液中 $\text{Cu}^{2+} < 150 \text{mg/L}$ 时，加 CuSO_4 和沉淀As、Sb和Ge的活化剂，第二段继续加锌粉和 CuSO_4 除残余铜、镉，第三段加亚硝酸、苛性钠、 β -萘酚除钴。

云南祥云飞龙公司于2001年开始采用 β -萘酚除钴工艺



7.12.4 β -萘酚除钴法生产实践

α -亚硝基- β -萘酚除钴法的优缺点：

- ◆ 净化成本相对较低，工艺条件的控制也较为简单；
- ◆ 除钴过程温度低于60 °C，可降低蒸汽能耗，钴渣从湿法炼锌系统中单独分离出来，既可避免钴在系统中的循环积累，又便于经煅烧回收钴。
- ◆ 综合除杂能力相对较差，浸出液中的Fe、As、Sb、Cd、Ni等杂质仍需用锌粉置换除去；
- ◆ 净化后液中残留的 β -萘酚会影响电解过程，除钴后液需用活性炭吸附。
- ◆ 除钴的选择性较强，针对50~100mg/L钴浓度，也可将钴彻底除去

与其他净化方法相比，此法对于高钴溶液的净化仍具有优势



本章思考题

1. 为什么要对中性浸出上清液进行溶液净化除杂?
2. 从中性浸出上清液中净化除杂的方法有哪些? 简述各自的原理。
3. 请论述加锌粉除铜镉的基本原理。
4. 请论述加锌粉除钴和镍的基本原理，并说明在加锌粉除钴和镍的过程中，需要大量过剩锌粉的原因。
5. 请写出两种中性浸出上清液净化流程。
6. 简述特殊试剂法除钴的基本原理。
7. 为什么在加锌粉除钴过程中，需要添加三氧化二锑或者三氧化二砷作为添加剂?
8. 中性浸出上清液净化除杂过程采用了哪些液固分离设备?
9. 为什么在加锌粉除钴和镍过程中需要将温度提高到 358 K 以上?
10. 简述从溶液中除氟、氯、钙、镁和有机物的方法。