

# 锌湿法冶炼系统脱除钙镁的研究进展

马少卫

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264100)

**[摘要]** 湿法炼锌系统中钙镁的结晶严重影响整个系统的运行, 如何脱除钙镁已成为锌冶炼行业亟需解决的一个难题, 本文综述了国内外从锌冶炼系统中脱除钙镁的方法及研究进展, 介绍了精矿酸洗法、溶剂萃取法、氟化沉淀法、冷却结晶法、开路溶液法的机理, 并分析了各种方法的优缺点及应用前景。

**[关键词]** 湿法炼锌; 钙镁结晶; 脱钙镁

**[中图分类号]** TF813 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1003-8884(2022)04-0032-04

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2022.04.007

## 0 前言

锌湿法冶炼过程中钙镁结晶, 对钙镁的脱除是一个长期以来未得到解决的世界难题。钙镁饱和后会在锌湿法系统管道、溜槽、滤布处结晶, 严重危害设备的正常运行, 同时使电解液黏度增大, 阻碍  $Zn^{2+}$  的迁移、增加能耗、降低电流效率。国内外只有少数技术和管理水平较高的企业才采取脱除措施, 但是效果不理想。随着湿法炼锌技术的不断发展, 以及现代炼锌技术对环境保护、能源消耗以及资源的综合利用等方面提出了更高的要求, 使得湿法炼锌过程结晶的危害变得不能忽视, 成为企业和从事湿法炼锌技术的研究人员共同关注的问题, 寻找合理的湿法炼锌过程除钙镁工艺已成为亟待解决的问题。

## 1 锌湿法冶炼系统脱除钙镁方法

本文综述了国内外学者从锌湿法冶炼系统中脱除钙镁的相关研究, 根据脱除机理的不同主要分为精矿酸洗法、溶剂萃取法、氟化沉淀法、冷却结晶法、开路溶液法, 其中精矿酸洗法、冷却结晶法与开路溶液法因工艺简单, 成本较低已经实现工业化。

**[收稿日期]** 2022-03-09

**[作者简介]** 马少卫(1973—), 男, 河南杞县人, 副高级工程师, 主要从事选矿、冶金工作。

**[引用格式]** 马少卫. 锌湿法冶炼系统脱除钙镁的研究进展[J]. 有色设备, 2022, 36(4): 32-35.

### 1.1 精矿酸洗法

文献<sup>[1]</sup>指出, 自然界矿石中镁主要以  $MgCO_3$ 、 $CaMg(CO_3)_2$ 、 $(Mg, Fe, Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$  形式存在, 钙则主要以  $CaCO_3$ 、 $CaMg(CO_3)_2$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $CaF_2$ 、 $Ca_5(PO_4)_3F$  物相存在, 在锌精矿焙烧前使用稀硫酸对锌精矿进行酸洗, 镁可被有效脱除, 由于硫酸钙溶解度不高, 约有 10% 的钙可被酸洗脱除, 脱钙效果较差。

王乾坤等<sup>[2]</sup>利用白云石易溶于稀硫酸, 而闪锌矿及其它硫化矿物常压下难以浸出的特性, 对某高镁硫化锌精矿进行稀酸酸洗预处理, 在温度 25℃、液固比 5:1、始酸 50 g/L 的条件下, 镁脱除率可达 75%, 而锌、铜、镉等有价金属则没有明显浸出, 可进行有效综合回收。

Piot 等<sup>[3]</sup>控制锌精矿中 Zn、Mg、Fe 的含量, 通过焙烧将镁转化为难以酸浸的  $Zn_xMg_yFe_{1-x-y}Fe_2O_4$  形式, 可减少 Mg 进入湿法锌冶炼后续系统。马启坤<sup>[4]</sup>对酸性溶液中的可溶性 Si、 $MgSO_4$  等热力学计算, 热力学计算结果表明某高硅含镁锌精矿进行酸性浸出, 可溶性硅与溶液中的  $MgSO_4$  可形成  $MgSiO_3$  沉淀析出, 在  $SiO_2 > 10$  g/L, 温度 65℃ 条件下即可得到较好的脱镁效果。

精矿酸洗法脱镁效果好、工艺简单、成本较低, 但延长了工艺流程, 产生的废水量大, 当锌精矿中氧化锌、碳酸锌含量较高时, 锌进入酸洗液, 无法得到有效回收, 因此不适用于含氧化锌、碳酸锌高的锌精矿。

## 1.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法主要从锌电积废液中分离钙镁,将锌电积废液中的硫酸使用  $N_{235}$  进行萃取,使得锌电积废液 pH 降至 2~3,利用金属萃取率在不同 pH 下的差别,采用 P204 选择性地将  $Zn^{2+}$  与  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  分离(如图 3 所示),溶剂萃取法分离钙镁的原理如下式所示:

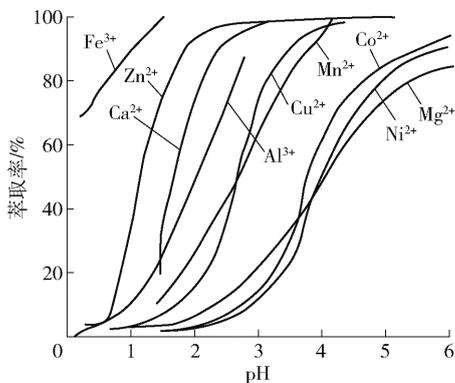
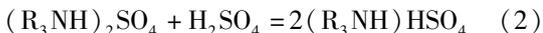


图1 金属萃取率与 pH 值的关系<sup>[5]</sup>

李春等<sup>[6]</sup>使用 30%  $N_{235}$  溶液进过 3 级逆流萃取,20% 的 P204 6 级逆流萃取,结果表明硫酸的萃取率为 99.84%,  $Zn^{2+}$  的萃取率为 98.32%,钙镁几乎不被萃取,有效地从锌电积废液中脱除钙镁,但该工艺流程较长,工艺中使用大量有机试剂,成本较高,需要进一步研究。

## 1.3 氟化沉淀法

硫酸锌溶液钙镁含量较高时,加入适量的  $ZnF_2$ 、 $NaF_2$  等含氟化合物可使溶液中的  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  形成溶解度较小的  $MgF_2$  (25 °C 时  $K_{sp} = 6.4 \times 10^{-9}$ ) 和  $CaF_2$  (25 °C 时  $K_{sp} = 3.95 \times 10^{-11}$ ),实现钙镁的开路脱除<sup>[7-9]</sup>。

表 1 硫酸钙、硫酸镁溶解度 (g/100 溶液)<sup>[13]</sup>

温度/°C	25	30	40	50	60	70	80	100
硫酸钙	0.209	0.213	0.214	0.211	0.2	0.2	0.185	0.162
硫酸镁	26.7	29	30.8	33	35	36	35.8	33.5

孙明生<sup>[15]</sup>采用冷却结晶法脱除新液中的钙镁,结果表明冷却结晶法是一种节能、高效的方法,控制温度 25 °C、pH 3.8~4.5、晶种加入量 4 g/L、沉降时

间 100 min 即可将新液中的  $Ca^{2+}$  浓度控制在 200~300 mg/L。新液冷却结晶后,可去除部分杂质,有利于系统稳定性。

沈强华等<sup>[10]</sup>绘制了不同温度下的  $Mg-F-H_2O$  系  $\phi$ -pH 图并进行了热力学分析,分析结果表明,在 3.65 < pH < 5.5 条件下,  $ZnF_2$  作为沉淀剂可选择性脱除钙镁防止溶液过饱和结晶,同时也可避免氟硅酸的生成,控制氟在硫酸锌溶液中的富集。

$ZnF_2$  溶解度较小 (20 °C 时为 1.62%) 易沉在底部,增加生产成本。因此,BOOSTER 等<sup>[11]</sup>以  $ZnF_2$  作为沉淀剂,让镁以  $MgF_2$  的形式析出,过滤得到的滤渣使用 NaOH 碱洗使得 Mg 以  $Mg(OH)_2$  形式开路出去,碱洗液中的 NaF 采用隔膜电解重新生成  $ZnF_2$  和 NaOH 从而实现了循环使用,降低了生产成本。

Wang 等<sup>[12]</sup>使用 NaF 为沉淀剂,通过单因素试验得到从硫酸锌溶液中脱镁的最佳条件,在 NaF 用量为理论量的 0.8~1.0 倍、pH 值为 4.0~4.5、反应时间 60~75 min、反应温度 60~75 °C、转速 400 r/min 的条件下,硫酸锌溶液中 85.5% 的镁可被脱除。

## 1.4 冷却结晶法

氟化沉淀法脱镁效果显著,但是引入湿法锌系统中的  $F^-$  难以控制,易腐蚀阴极板,导致阴极锌片难以剥离,增加阴极板的损耗,目前还难以工业化。

如表 1 所示,硫酸钙与硫酸镁高温或低温状态下,溶解度都有所降低,因此钙镁离子在湿法炼锌系统中达到饱和点后,调整温度即可结晶析出。而湿法炼锌系统温度在 20~90 °C 范围内波动,为钙镁结晶创造了条件<sup>[13]</sup>。

高健雄等<sup>[14]</sup>对湿法炼锌过程中钙镁结晶进行了机理研究,研究表明温度的降低是 Ca、Mg 结晶析出的主导因素;溶液中  $Ca^{2+}$  与  $Mg^{2+}$  在结晶析出过程中存在高盐分作用下的竞争反应,高温下溶液中  $Ca^{2+}$  易于  $Mg^{2+}$  优先以  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  形式结晶析出,低温下溶液中  $Mg^{2+}$  易于  $Ca^{2+}$  优先以  $MgSO_4 \cdot H_2O$  形式结晶析出。

冷却结晶法工业简单有效,国内锌湿法冶炼企业多在新液储槽进行自然冷却结晶,新液储槽底流定期排空来开路系统中的钙镁,但是  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的结晶析出同时可诱导  $\text{Zn}^{2+}$  的结晶析出,降低了锌的直收率。

### 1.5 开路溶液法

开路废电解液生产七水硫酸锌产品和水解选择性沉锌开路排镁,国内锌湿法冶炼企业普遍采用此方法。

#### (1) 生产七水硫酸锌实现钙镁开路

开路出来的废电解液调节 pH 至 5.0,使用锌粉置换杂质 Cu、Cd 后,滤液经蒸发浓缩、冷却结晶、离心过滤后得到外观洁白的七水硫酸锌产品<sup>[16]</sup>。由于该方法制备的七水硫酸锌是基于饱和或者过饱和溶液中冷却结晶析出原理得到的,制备时需严格控制开路的废电解液中  $\text{Mg}^{2+}$  含量,该含量会影响七水硫酸锌产品质量,且造成锌的损失,因此, $\text{Mg}^{2+}$  含量过高的废电解液不适合此方法。

#### (2) 开路用于铅冶炼制粒

铅冶炼系统底吹炉产生的烟灰通常经过配矿制粒后返回熔炼,部分铅冶炼企业使用锌冶炼开路出的废电解液代替新水用于制粒,从而达到开路  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的目的,钙在铅冶炼系统后大部分进入富铅渣,镁经过烟灰炉吹炼后进入水淬渣,而  $\text{Zn}^{2+}$  经过还原和烟化炉后以氧化锌烟灰的形式得到回收<sup>[17]</sup>。

#### (3) 选择性沉淀法

国内主要通过加入氧化锌烟灰或者石灰调节溶液 pH 至 5.0 以上,使硫酸锌生成碱式碳酸锌或者碱式碳酸锌沉淀析出,钙镁等杂质留在溶液中外排,沉淀返回浸出净化工序。云南驰宏锌锗股份有限公司 2005—2009 年采用石灰中和部分废电解液,处理量  $80 \text{ m}^3/\text{d}$ ,每年开路钙 7.92 t、镁 528 t、锌 1 320 t、硫酸 4 620 t<sup>[17]</sup>。但此方法没处理  $1 \text{ m}^3$  废电解液产生石膏渣 0.28 t,环保压力大,石膏渣含锌高,2010 年 6 月以后已不再使用此方法。

国外某些研究者<sup>[18]</sup> 往电解液中加入丙酮与  $\text{Mg}^{2+}$  生成  $\text{Mg}(\text{AA})_2$  沉淀析出,但需要进一步研究,尚未工业化,澳大利亚某电锌企业<sup>[19]</sup> SZP 法可以控制溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  含量且保证水平衡,但是需要高昂的专利费。

## 2 结论

综上所述, $\text{Ca}^{+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的饱和结晶已经影响国内外锌湿法冶炼企业的正常运行,现有的钙镁脱除工艺只能缓解钙镁结晶给系统运行带来的压力,均存在一定的不足。因此,企业、高校和科研机构需加大锌湿法冶炼钙镁脱除技术的研发投入,在钙镁结晶、钙镁脱除的技术研究方面开展更多的深入研究,从跨行业、全产业链的角度认识,寻求协同解决锌湿法冶炼钙镁结晶的综合利用问题。

### [参考文献]

- [1] 汪聪,马英强,张多阳,等. 含镁矿物浮选研究现状及发展趋势[J]. 现代矿业,2019(5):180-185.
- [2] 王乾坤,马骏. 高镁硫化锌矿中镁的赋存状态及预处理脱镁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),1993(6):41-44.
- [3] Ozga, Piotr, Riesenkauf, Wanda. Effect of Zinc Sulphide Concentrate Composition and Roasting Temperature on Magnesium Distribution in Zinc Calcine[J]. Canadian Metallurgical Quarterly,1996,35(3):235-244.
- [4] 马启坤. 含硅氧化锌矿湿法冶金过程中脱镁试验研究[J]. 云南冶金,2000,29(3):23-26.
- [5] 杨龙. 溶剂萃取-传统湿法炼锌工艺联合处理氧化锌矿[J]. 中国有色冶金,2007(4):16-18.
- [6] 李春,李自强,刘小平,等. 溶剂萃取法从锌电积废液中分离钙镁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2000(6):20-22.
- [7] Eksteen J J, Pelsler, M. Onyango, et al. Effects of residence time and mixing regimes on the precipitation characteristics of  $\text{CaF}_2$  and  $\text{MgF}_2$  from high ionic strength sulphate solutions[J]. Hydrometallurgy,2008,91(1-4):104-112.
- [8] Georgalli G A, Eksteen J J. Fluoride based control of Ca and Mg concentrations in high ionic strength base metal sulphate solutions in hydrometallurgical circuits[J]. Minerals Engineering,2008,21(3):200-212.
- [9] 林才顺. 氟化钠去除钙镁工艺的影响因素分析与控制[J]. 金属材料与冶金工程,2003,31(4):36-38.
- [10] 沈强华,张旭. 氟化沉淀法净化硫酸锌溶液中钙镁的热力学分析[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),2000,25(4):25-28.
- [11] J. L. Booster, A. Van Sandwijk, M. A. Reuter. Magnesium removal in the electrolytic zinc industry[J]. Minerals Engineering,2000,13(5):517-526.
- [12] Wang, Shao Long, Lei, Ting, Shi, Zhe, et al. Study and Application of Magnesium Removal Technique in Zinc Hy-

- drometallurgy [J]. *Advanced Materials Research*, 2014 (997):610–613.
- [13] 孙红燕, 森维, 孔馨, 等. 钙镁结晶对湿法炼锌生产系统的影响研究[J]. *轻金属*, 2016(1):48–51.
- [14] 高建雄, 李林波, 方钊, 等. 湿法炼锌过程钙镁结晶机理研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2015(7):1–4.
- [15] 孙明生. 硫酸锌溶液冷却结晶除钙镁生产实践[J]. *中国有色冶金*, 2012, 41(3):13–16.
- [16] 陶顺红. 锌湿法冶炼电解液制备过程控制系统研究与开发[D]. 长沙:中南大学, 2009.
- [17] 王少龙, 雷霆, 施哲, 等. 湿法炼锌过程中钙镁行为及其去除措施[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014(1):1–4.
- [18] Willard, Hobart H, Fogg, H. C. The Precipitation of Basic Gallium Sulfate by Means of Urea. I. A Study of the Precipitate Produced [J]. *J. am. chem. soc.*, 59(7):1197–1199.
- [19] O. M. G. Newman, 游力挥. 控制杂质和水平衡的新优先沉锌法[J]. *中国有色冶金*, 1989(1):6–14.

## Removing Calcium and Magnesium in Hydrometallurgical Zinc Extraction Systems: Practices and R&D

MA Shao-wei

**Abstract:** As calcium-magnesium (Ca-Mg) crystallization seriously affect the operation of hydrometallurgical zinc extraction systems, a lot of attempts have been made to solve this issue. The article provides an overview of the practices and R&D in the industry for Ca-Mg removal. These practices include concentrate acidic washing, solvent extraction, fluoridation for precipitation, and cooling for crystallization, solution bleeding. The article analyzes the working mechanisms, strengths and weaknesses, and the prospects of application of these practices respectively.

**Key words:** hydrometallurgical zinc extraction; calcium-magnesium crystallization; Ca-Mg removal ▲