

# 提铜萃余液中锌的回收

张建元<sup>1</sup>, 章宁<sup>2</sup>, 王晓歌<sup>2</sup>, 王洪凯<sup>1</sup>, 孙宏志<sup>1</sup>

(1. 辽宁新都黄金有限责任公司, 辽宁 朝阳 122000; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**[摘要]** 针对黄金冶炼企业金精矿焙烧-酸浸提铜后萃余液中含有的较多锌离子, 采用“预中和-分段硫化”的工艺进行处理, 以 ZnS 精矿的形式回收其中的锌。探明了萃余液预中和、净化及硫化过程各元素走向及影响规律, 考察了各步骤工艺参数。结果表明, 在室温、硫化钠过量系数为 1.3、硫化 pH = 3.0、沉淀时间 30 min 的工艺条件下, 萃余液中 Zn 回收率为 96.56%, 沉淀产物中 Zn 品位为 52.32%; 预中和、净化除去 As、Cu 等杂质元素后再硫化沉锌, 沉淀产物中 Zn 的品位为 54.08%。

**[关键词]** 萃余液; 硫化沉淀; 净化; 锌回收

**[中图分类号]** TF813

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 1003-8884(2021)06-0022-05

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.06.005

锌是国民生产中的一种重要金属, 广泛应用于镀锌、锌合金、电池制造等领域<sup>[1]</sup>。随着我国经济不断发展, 锌的需求不断上涨, 锌原料消耗巨大, 锌矿资源越采越少, 金属锌面临着原料供应短缺的局面<sup>[2]</sup>。因此, 锌资源回收再利用成为人们日渐关注的焦点。目前世界上的锌 70% 来自于开采的锌矿石, 而 30% 源于回收锌<sup>[3]</sup>。

国内外处理含锌铁废水方法较多, 主要有沉淀法、吸附法、离子交换法、萃取法等<sup>[4-7]</sup>。陈明<sup>[8]</sup>采用电位调控-硫化沉淀法对含  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$  的矿山酸性废水进行深度处理。结果表明, 矿山酸性废水中的  $\text{Zn}^{2+}$  的去除率达到 96.85% 以上。焦永侠<sup>[9]</sup>介绍了活性炭、石灰乳和铁屑法处理镀锌废水的基本原理、工艺流程和各项试验参数, 处理后的废水中锌含量达到国家排放标准, 废水可回收利用。杨永斌等<sup>[10]</sup>采用溶剂萃取法回收锌, 通过调整相比(O/A 比)和萃取剂浓度可实现锌的有效萃取, 萃取率可达到 99% 以上。

针对辽宁某黄金冶炼厂金精矿焙烧酸浸预处理

提铜后得到的萃余液, 本文采用“预中和-硫化”工艺, 以 ZnS 精矿的形式回收萃余液中的锌元素, 考察 pH 值、硫化剂的用量、时间、温度等因素对锌回收过程的影响。同时采用“预中和-分段硫化”和“铁-砷氧化共沉法”工艺对萃余液进行深度净化处理, 降低了生产成本, 提高了 ZnS 精矿的品位。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

表 1 为萃余液成分表。由表可以看出, 萃余液的主要元素为 Zn、Fe, 还含有部分 Cu 和 As, 锌铁比接近 1:1, 锌砷比接近 14:1。萃余液 pH 为 1.0。

### 1.2 试验方法

以 IKA RW20 数显型搅拌器为反应器, 将一定量的萃余液倒入反应槽中, 加入一定量的硫化钠水溶液, 向其缓慢滴加 NaOH 溶液或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  乳浊液, 调节 pH 值, 搅拌一段时间, 待其反应完全, 过滤, 得到滤液和滤饼, 将滤饼放入干燥箱烘干, 得到硫化沉淀固体产物, 并测定滤液中  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  的浓度及硫化沉淀产物中 Zn 含量。

### 1.3 分析方法

采用日本理学公司 ZSX100e 型 X 射线荧光光谱仪对试验产物进行定性分析; 采用荷兰帕纳科公司生产的 PW3040/60 型 X 射线衍射仪对试验产物进行物相分析; 采用日立公司 Z-2300 型火焰原子吸收光谱仪测定 Zn 和 Fe 的含量。

**[收稿日期]** 2021-08-02

**[作者简介]** 张建元(1968-), 男, 陕西横山人, 高级工程师, 主要从事黄金冶炼管理工作。

**[通讯作者]** 王晓歌(1996-), 女, 博士研究生, 主要从事冶金环保工作。

**[引用格式]** 张建元, 章宁, 王晓歌, 等. 提铜萃余液中锌的回收[J]. 有色设备, 2021, 35(6): 22-26.

表 1 萃余液成分

成分	Zn	Fe	As	Cu	Ag	Pb
含量	6.47 g·L <sup>-1</sup>	6.38 g·L <sup>-1</sup>	0.47 g·L <sup>-1</sup>	0.05 g·L <sup>-1</sup>	0.05 mg·L <sup>-1</sup>	0.01 mg·L <sup>-1</sup>

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃余液中硫化沉锌热力学分析

金属硫化物在含 S<sup>2-</sup> 水溶液中的溶解度与溶液中 S<sup>2-</sup> 浓度及 pH 值有关。图 1 为水溶液中 Zn<sup>2+</sup> 浓度及 Fe<sup>2+</sup> 浓度随 pH 值的变化曲线,曲线(a)所包围的区域为 ZnS<sub>(s)</sub> 稳定区,曲线(b)所包围的区域为 FeS<sub>(s)</sub> 稳定区。当 pH 值在 0.0 ~ 13.0 时,ZnS<sub>(s)</sub> 的稳定区覆盖了 FeS<sub>(s)</sub> 的稳定区,因此,当溶液中 S<sup>2-</sup> 浓度小于 Zn<sup>2+</sup> 浓度时,在此 pH 值范围内只会产生 ZnS 沉淀,不会生成 FeS 沉淀<sup>[11]</sup>,这表明硫化沉淀法分离 Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 是可行的。

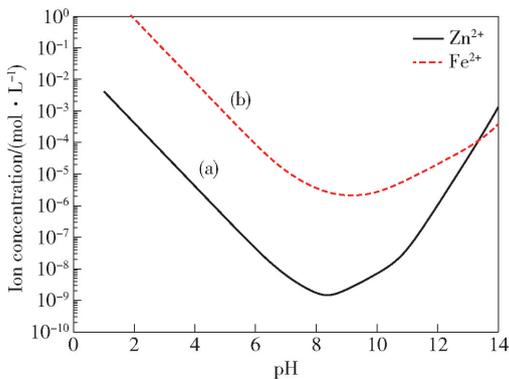
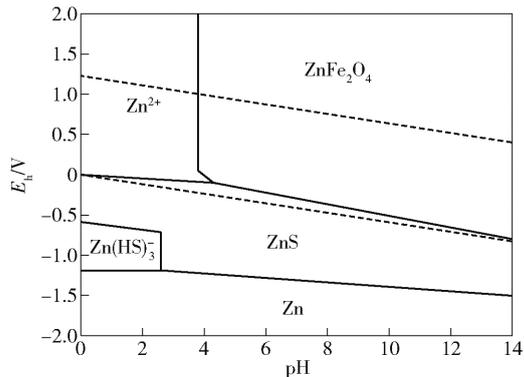

 图 1 pH 值对 Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 浓度的影响

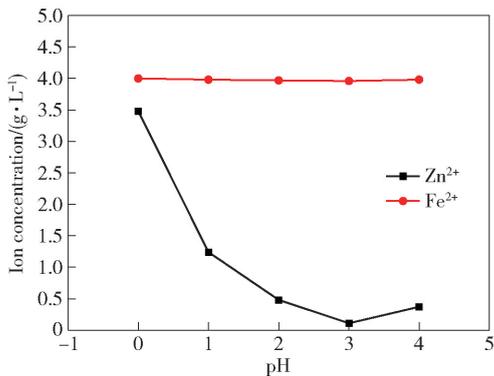
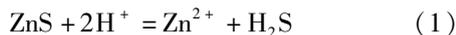
图 2 是 Zn-Fe-S-H<sub>2</sub>O 系电位-pH 图 ( $c_{\text{Zn}^{2+}} = 6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{Fe}^{2+}} = 6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )。由图可知,当 pH 值小于 3.8 时,Zn 元素存在的主要形式为 Zn<sup>2+</sup>、ZnS;当 pH 值大于 3.8 时,进入 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的稳定区,达不到锌铁分离的目的。故硫化 pH 值应控制在 3.8 以下。

### 2.2 pH 值对硫化沉锌过程的影响

取 400 mL 模拟萃余液 ( $c_{\text{Zn}^{2+}} = 4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c_{\text{Fe}^{2+}} = 4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH = 1.0) 于搅拌槽,调整搅拌器转速为 400 r·min<sup>-1</sup>,在室温下按照硫化钠过量系数 1.5 向其中加入 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O,用一定浓度的氢氧化钠溶液和浓硫酸调节不同的 pH 值为 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0,搅拌 30 min,检测其溶液中 Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 浓度的变化情况,结果如图 3 所示。由图可知,Zn<sup>2+</sup> 的浓度随着 pH 值的升高先降低后升高,Fe<sup>2+</sup> 的浓度稳定不变;


 图 2 Zn-Fe-S-H<sub>2</sub>O 系电位-pH 图

当 pH = 3.0 时,Zn<sup>2+</sup> 的浓度最低,为 0.11 g·L<sup>-1</sup>,此时对应的锌回收率为 97.25%。当溶液的 pH 值较低时,生成的 ZnS 沉淀部分返溶回溶液中,如式(1),最终导致溶液中 Zn<sup>2+</sup> 的浓度升高。因此,选择 pH = 3.0 作为硫化沉锌的硫化 pH 值。


 图 3 pH 值对 Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 浓度的影响

### 2.3 硫化钠用量对硫化沉锌过程的影响

取 400 mL 模拟萃余液于搅拌槽,调整搅拌器转速为 400 r·min<sup>-1</sup>,在室温下按照不同过量系数 1.0、1.2、1.3、1.4、1.5 向其中加入 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O,调节 pH = 3.0,搅拌 30 min,检测 Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 离子浓度的变化情况,结果如图 4 所示。由图可知,随着 Na<sub>2</sub>S 过量系数的增大,Zn<sup>2+</sup> 的浓度逐渐降低,Fe<sup>2+</sup> 的浓度稳定不变。当 Na<sub>2</sub>S 过量系数从 1.2 增大到 1.3 时,Zn<sup>2+</sup> 浓度下降较快,当 Na<sub>2</sub>S 过量系数继续增大至 1.3,

$Zn^{2+}$  浓度稳定在  $0.20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 此时锌的回收率为 95.00%。继续增加过量系数至 1.4 时, 溶液中  $Zn^{2+}$  浓度降低不明显, 而当过量系数增至 1.5 时, 溶液中  $Zn^{2+}$  浓度继续降低。考虑到过量的  $Na_2S$  会增加回收成本并为后续处理带来影响, 故选择  $Na_2S$  过量系数 1.3 进行后续试验。

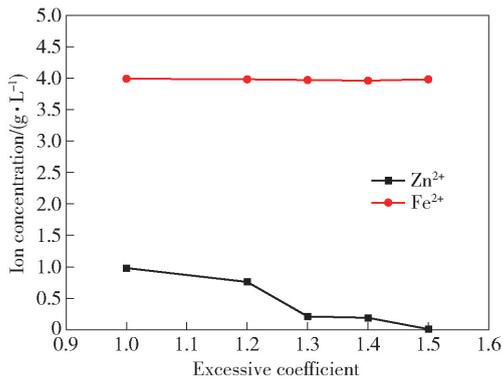


图4 硫化钠过量系数对  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  浓度的影响

## 2.4 沉淀时间对硫化沉锌过程的影响

取 400 mL 模拟萃余液于搅拌槽, 调整搅拌器转速为  $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 在室温下按照过量系数 1.3 向其中加入  $Na_2S\cdot 9H_2O$ , 调节  $pH = 3.0$ , 搅拌 30、60、90、120 min, 比较  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  离子浓度的变化情况, 结果如图 5 所示。由图可知, 沉淀时间从 30 min 延长到 120 min 时, 萃余液中残留  $Zn^{2+}$  浓度稳定在  $0.19\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  左右, 对应的锌回收率为 95.25% 左右, 说明该硫化过程化学反应速率较快, 故选择硫化时间 30 min 进行后续试验。

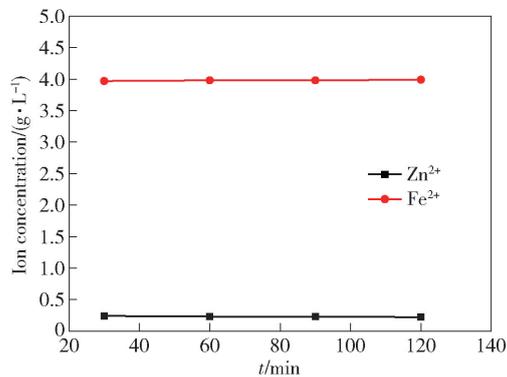


图5 沉淀时间对  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  浓度的影响

## 2.5 反应温度对硫化沉锌过程的影响

取 400 mL 模拟萃余液于搅拌槽, 调整搅拌器转速为  $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 在室温  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $50\text{ }^\circ\text{C}$  下按照过量系数 1.3 向其中加入  $Na_2S\cdot 9H_2O$ ,

调节  $pH = 3.0$ , 搅拌 30 min, 比较  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  离子浓度的变化情况, 结果如图 6 所示。由图可知, 随着反应温度升高, 溶液中残留  $Zn^{2+}$  浓度几乎不变, 稳定在  $0.20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 对应的锌回收率为 95.00%。故该硫化沉淀反应的进行无需升温, 在室温下即可进行。

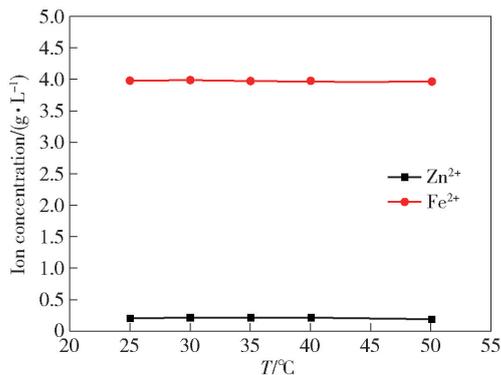


图6 反应温度对  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  浓度的影响

## 2.6 真实萃余液硫化沉淀试验

在室温、 $Na_2S$  过量系数 1.3、硫化  $pH = 3.0$ 、硫化时间 30 min 的条件下, 对真实萃余液进行硫化沉淀试验, 结果如表 2 所示, 该结果与模拟萃余液结果基本吻合, 锌回收率为 97.06%, 品位为 52.54%, 获得了品位较高的锌精矿。

表2 真实萃余液硫化沉锌结果

元素	初始浓度/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	硫化后浓度/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	品位/ %
Zn	6.47	0.19	97.06	52.54
Fe	6.38	6.32	-	-

## 2.7 预中和工艺对硫化沉锌的影响

为降低生产成本, 在硫化沉锌前, 采用氧化钙预中和工艺粗调  $pH$  值, 再用少量氢氧化钠精准调节到最佳  $pH$  值。图 7 为加入不同质量氧化钙粉末对溶液  $pH$  值的影响。由图可知, 随着  $CaO$  加入量的升高, 溶液的  $pH$  值逐渐增大。当  $CaO$  加入量超过  $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  后, 溶液开始变得浑浊, 这是由于  $pH$  值增大, 溶液中部分  $Fe^{2+}$  转化成了  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  水解为  $Fe(OH)_3$  胶体, 而且在过滤时, 胶体会严重影响过滤速度; 此外, 过滤后的滤液中  $Zn^{2+}$  浓度减少到  $5.82\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 表明机械夹杂较为严重, 直接影响锌的回收率。且  $CaO$  加入量为  $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 溶液  $pH$  已接近前面实验结果选定的  $pH = 3$  的最佳值, 再增加浓度已无

必要。因此选择  $\text{CaO}$  加入量为  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  进行后续试验。

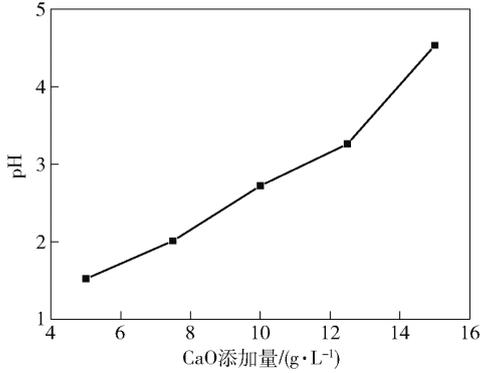


图7  $\text{CaO}$  加入量对萃余液 pH 值影响

表3为添加  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CaO}$  预调 pH 值后,加入过量系数 1.3 的硫化钠,用  $\text{NaOH}$  溶液微调  $\text{pH} = 3.0$ ,硫化时间 30 min 条件下萃余液沉锌试验结果。对硫化沉淀产物进行 XRD 物相分析和 XRF 定量分析,如图 8 和表 4 所示,所得产物的主要物相是  $\text{ZnS}$ 。硫化沉淀产物中除  $\text{Zn}$ 、 $\text{S}$  元素外, $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Pb}$  等杂质元素含量较低,而杂质砷元素含量较高。

表3 预中和工艺下萃余液硫化沉锌试验结果

元素	初始浓度/ ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	预中和后浓度/ ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	硫化后浓度/ ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	品位/ %
Zn	6.47	6.39	0.22	96.56	52.32
Fe	6.38	6.30	6.27	-	-

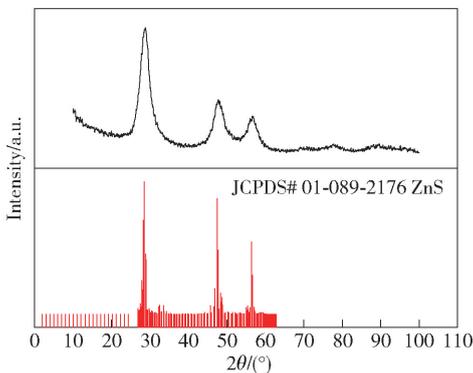


图8 硫化沉淀产物 XRD 图谱

表4 硫化沉淀产物元素含量表 (mass %)

Zn	S	Fe	Cu	Pb	As
52.54	26.05	0.91	0.13	-	3.02

## 2.8 砷的去除

在  $\text{CaO}$  加入量为  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,搅拌 30 min 后,对过滤后滤液曝气 10、20、30、60 min,检测再次过滤后滤液中砷的残余浓度,结果如图 9 所示。由图可知,随着曝气时间的延长,萃余液中的亚砷酸根氧化为砷酸根,并以砷酸铁的形式沉淀而出,溶液中砷浓度逐渐降低,当曝气时间达到 30 min 时,溶液中残留的砷离子浓度仅为  $3.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,继续延长曝气时间,溶液中残留的砷离子浓度基本稳定;同时, $\text{Zn}^{2+}$  的损失率逐渐升高,这是由于生成了大量的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体, $\text{Zn}^{2+}$  机械夹杂较为严重,使  $\text{Zn}^{2+}$  大量损失。因此,选择曝气时间 30 min。

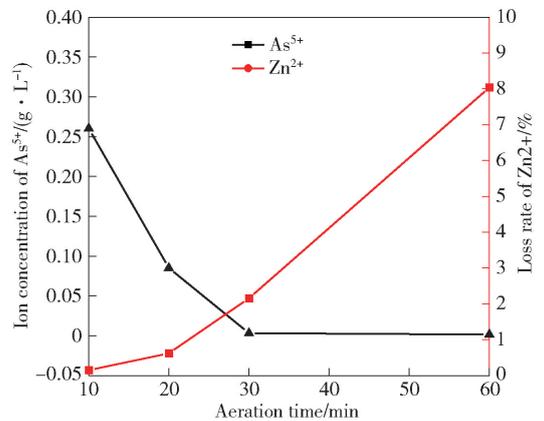


图9 曝气时间对  $\text{Zn}^{2+}$  损失率、 $\text{As}^{5+}$  浓度的影响

## 2.9 $\text{Cu}^{2+}$ 杂质的去除

在除砷步骤后,向其滤液中预加入一定比例的  $\text{Na}_2\text{S}$ ,以  $\text{CuS}$  的形式去除溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$ ,再将剩余部分的  $\text{Na}_2\text{S}$  加入滤液以获得  $\text{ZnS}$  沉淀,结果如图 10 所示。随着预投量的增大, $\text{Zn}$  的回收率逐渐降低, $\text{Zn}$  的品位先上升后稳定,这主要因为硫化钠预投量超过溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  沉淀所需的量时,过量的硫

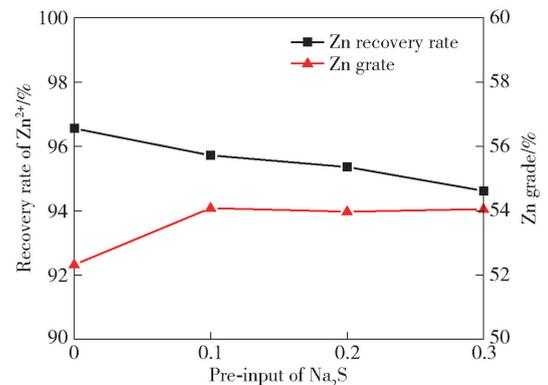


图10  $\text{Na}_2\text{S}$  预投量对  $\text{Zn}$  回收率和  $\text{Zn}$  品位的影响

化钠水溶液会和  $Zn^{2+}$  生成  $ZnS$  沉淀,过滤时会和  $CuS$  一起进入滤饼中,降低了  $Zn^{2+}$  的回收率;而由于砷、铜生成了沉淀并被除去,硫化锌精矿的品位得到进一步提高,预投量继续增加,对锌品位无影响。因此,硫化钠按照(0.1 + 1.2)倍的加入方法,锌的回收率为 95.72%,对硫化沉淀产物进行 XRF 定量分析,结果如下表 5 所示,杂质 As、Cu 得到了有效的去除,Zn 的品位提升到 54.08%。

表 5 硫化沉淀产物成分 (mass%)

成分	Zn	S	Fe	Cu	Pb	As
含量	54.08	26.97	0.81	0.01	-	0.2

### 3 结论

(1) 本文采用硫化沉淀法回收萃余液中的锌,探究 pH 值、硫化钠用量、沉淀时间、沉淀温度对锌回收率的影响,获得的优化工艺条件为:在室温下、硫化钠的过量系数 1.3、硫化 pH = 3.0、硫化时间 30 min,此时 Zn 的回收率为 97.06%,硫化沉淀产物中 Zn 的品位为 52.54%。

(2) 采用“预中和-硫化”方法回收萃余液中的锌,Zn 的回收率为 96.56%,硫化沉淀产物中 Zn 的品位为 52.32%。该工艺对硫化沉锌过程影响较小。

(3) 萃余液预中和后的滤液,曝气 30 min,可以将溶液中砷离子的浓度从  $0.47 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  降低到  $3.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在除砷后的滤液中,按照 0.1 过量系数的

预投量加入硫化钠,随后过滤,硫化沉锌时加入剩余的 1.2 过量系数的硫化钠,可使  $Cu^{2+}$  等杂质沉淀除去。经过净化除杂后再硫化,Zn 的回收率为 95.72%,硫化沉淀产物中 Zn 的品位为 54.08%。

#### [参考文献]

- [1] 王忠实. 中国锌冶炼现状[J]. 中国有色冶金,1996(6): 1-5.
- [2] 黄兰青,白堂谋. 锌冶炼技术现状及发展探讨[J]. 企业科技发展,2015(5):41-42.
- [3] Jiang J M. Status and sustainable development of lead and zinc smelting industry in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2004(S1):52-62.
- [4] 李莹. 化学沉淀法处理含锌废水的工艺研究[J]. 中国科技纵横,2015(6):4.
- [5] 李门楼. 改性硅藻土处理含锌电镀废水的研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版),2004,19(3):81-84.
- [6] 石凤林. 离子交换树脂法移动处理重金属废水[J]. 工业水处理,2004,24(8):79-81.
- [7] 赵剑波,王成彦,尹飞,等. 含锌、铜溶液萃取分离及锌的回收研究[J]. 矿冶,2014,23(5):35-38.
- [8] 陈明,蔡忠萍,熊琳媛,等. 电位调控-硫化沉淀联合技术沉淀锌的实验研究[J]. 有色金属科学与工程,2014(3):81-85+106.
- [9] 焦永侠. 活性炭、石灰乳和铁屑处理电镀锌废水的探讨[J]. 淮南职业技术学院学报,2007,7(4):96-98.
- [10] 杨永斌,唐娟,李骞,等. 萃取法从含锌废水中回收锌[J]. 有色金属,2010,62(3):69-73.
- [11] 李二平,闵小波,舒余德,等.  $Zn^{2+} - S^{2-} - H_2O$  系热力学平衡研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(3):1-3.

## Exploring the Recovery of Zinc from the Raffinate of Copper Solvent Extraction

ZHANG Jian-yuan, ZHANG Ning, WANG Xiao-ge, WANG Hong-kai, SUN Hong-zhi

**Abstract:** The raffinate of a gold smelter which adopts concentrate roasting and acid leaching for copper extraction contains a high level of zinc ions. To recover the zinc, a process of pre-neutralization and sulfidization in stages is explored, with  $ZnS$  concentrate as the recovery product. The experiment explored the paths and the interplay of each main element through raffinate pre-neutralization, clarification, and sulfidization, and examined the process parameters in each unit operation. According to the experiment results, at room temperature and with sodium sulfate excess rate at 1.3, sulfidization pH = 3.0, and precipitation lasting 30 min, the Zn recovery from the raffinate reaches 96.56%, and the Zn grade of the precipitation product reaches 52.32%; after pre-neutralization and clarification for As, Cu and other impurities removal, the Zn grade of the sulfurization precipitation product reaches 54.08%.

**Key words:** raffinate; sulfurization precipitation; clarification; zinc recovery

