

FactSage 热力学计算在锌湿法冶炼中的应用研究

朱 山, 李洪达, 李 松, 张谌虎

(六盘水师范学院, 贵州 六盘水 553000)

[摘 要] 为提高湿法炼锌效率, 本文通过虚拟仿真计算绘制含锌物料的 ε -pH 图、优势区图, 为锌湿法冶金浸出、焙烧等工序奠定理论基础。本文采用 FactSage 热力学软件对含有 Fe、Cu、Pb、Cd 的硫化锌矿、锌焙砂在不同温度条件下的 ε -pH 图以及硫化锌矿的 Zn-S-O 三元体系和 Zn-Me-S-O 四元体系的优势区图进行模拟计算。结果表明: 硫化锌矿直接浸出时 Zn^{2+} 浸出终点 pH 值大于 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的浸出 pH 值; 而锌焙砂热酸浸出时 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 的浸出终点 pH 值小于 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浸出的 pH 值大于 Zn^{2+} , 但 Zn^{2+} 的浸出电位均低于 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的浸出电位; 对比 2 种不同矿物的 ε -pH 图可直观看出硫化锌矿浸出时 Zn^{2+} 稳定区相对于锌焙砂浸出时较小, 从而表明锌焙砂的浸出效果更佳, 这也间接说明了硫化锌矿处理前需要进行焙烧的原因。硫化锌矿优势区图分析表明温度在 873 K 时 $ZnSO_4$ 开始分解生成 ZnO, 同时硫化锌矿中的 Fe 会与 Zn 结合形成 $ZnFe_2O_4$ 阻碍 ZnO 的生成, 而 $ZnFe_2O_4$ 不易浸出, 导致锌浸出率降低, 因此, 焙烧过程中应尽量减少 $ZnFe_2O_4$ 的生成。

[关键词] FactSage 软件; ε -pH 图; 优势区图; 热力学计算; 湿法冶金; 锌

[中图分类号] TF81

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)04-0043-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.04.007

目前, 我国已探明的有色金属矿产资源多为低品位的氧化矿、多金属共生矿等, 矿物品位日益降低, 开采难度日趋增大, 使我国锌等战略有色金属自给率逐年下降, 对外依存度逐年增加, 供需矛盾凸显^[1]。因此, 综合开发利用共生矿、伴生矿、尾矿和废渣等难选难冶有色金属矿产资源与二次资源, 清洁高效提取锌等有色金属, 是我国有色冶金工业发展的必然趋势^[2]。

锌的冶炼工艺总体分为火法和湿法。火法炼锌采用的还原剂和燃料均为焦炭, 能源消耗较大且碳排放量高, 在当前生态环境保护日趋严峻的形势下, 湿法炼锌逐步取代火法炼锌, 成为炼锌工艺的主流。传统湿法工艺利用物料中锌与其他元素或化合物在不同的 pH 值下溶解程度的差异进行浸出冶炼操作, 针对品位较高的硫化锌矿需要先进行焙烧, 具有污染严重、工艺流程较为烦琐等缺点。

本文针对硫化锌精矿, 进行直接浸出 ε -pH 图和锌焙砂热酸浸出 ε -pH 图的计算以及硫化锌矿焙烧过程的优势区图计算, 以为湿法炼锌工艺的优化提供理论支撑。

1 炼锌工艺流程

火法炼锌工艺流程如图 1 所示, 湿法工艺流程如图 2 所示。

近年来, 国内外湿法炼锌冶炼工艺取得长足发展。古岩等^[3]和 Yan 等^[4]通过控制温度、离子浓度、氧分压等条件作出 $ZnS-H_2O$ 系 ε -pH 图。通过 ε -pH 图的分析, 表明当温度从 110 °C 升到 160 °C

[收稿日期] 2021-12-20

[第一作者] 朱山(1989—), 男, 重庆奉节人, 博士, 副教授, 主要研究方向为溶剂萃取及其机理研究。

[基金项目] 冶金固废资源化及环境保护科技创新团队(52020-2019-05-08); 贵州省科技厅基础研究计划项目基金(黔科合基础[2019]1292号); 基于溶剂萃取的 PIM 膜应用于冶金“固废”资源化的基础研究(黔教合 KY 字[2020]049); 六盘水师范学院高层次人才科研启动基金(LPSSYKYJJ201809); 六盘水师范学院重点培育学科项目基金(LPSSYZDPYXK201708); 贵州省六盘水师范学院院士工作站(黔科合平台人才[2019]5604号); 六盘水复杂矿产资源高效清洁利用重点实验室(52020-2019-05-06); 贵州省煤炭洁净利用重点实验室(黔科合平台人才[2020]2001)。

[引用格式] 朱山, 李洪达, 李松, 等. FactSage 热力学计算在锌湿法冶炼中的应用研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4): 43-51.

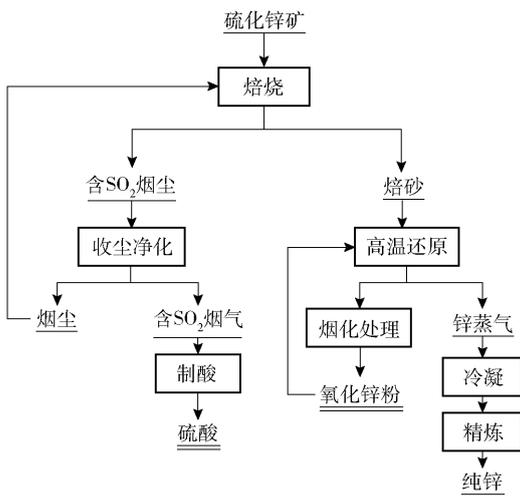


图1 火法炼锌的原则工艺流程

Fig.1 The principle process flow of pyrometallurgical zinc smelting

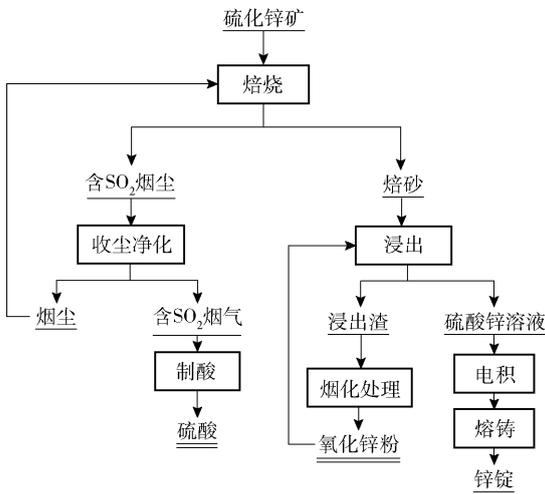


图2 湿法炼锌的原则工艺流程

Fig.2 The principle process flow of zinc hydrometallurgy

俞小花等^[6]指出目前对单一硫化物热力学研究有很多,而多种金属复杂硫化物在加压浸出的相关研究较少,且此过程的 ϵ -pH 图及相应的热力学研究鲜有报道,理论研究及热力学数据相对匮乏。

某研究针对硫化锌精矿,采用氨-氯化铵浸出工艺,在最佳条件下,即矿物粒度为 120 目、浸出时间 90 min、浸出温度 50 ℃、液固比(体积质量比)3:1、总氨浓度 6 mol/L、浸出液 pH = 10.00,锌最佳浸出率仅为 58.15%^[7]。在生产实践中锌焙砂浸出常采用稀硫酸为浸出剂,温度为 363 ~ 368 K,采用该方法浸出能够使整个湿法炼锌的工艺流程缩短,提高浸出效率,减小成本投入。

2 试验原料及方法

2.1 矿物原料

某冶炼企业硫化锌精矿成分如表 1 所示。

表 1 硫化锌矿的化学成分

Table 1 Chemical compositions of zinc sulfide ore

成分	Zn	Fe	Cu	Pb	Cd	As
含量	54.8	5.59	0.63	0.20	0.20	0.04
成分	Sb	S	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
含量	0.02	31.10	0.75	0.11	6.00	0.34

2.2 试验方法

以湿法炼锌工艺优化为主要研究内容,利用 FactSage 软件的 ϵ -pH、Predom 模块,对硫化锌矿进行计算和绘制锌与其他元素组分的优势区图和 ϵ -pH 图。首先,查阅关于硫化锌矿直接浸出、锌氧化矿浸出以及硫化锌矿氧化焙烧的相关文献,选择合适的物料、成分、温度作为本试验的对象。其次,通过对硫化锌矿直接浸出和焙烧后的锌焙砂热酸浸出过程的 ϵ -pH 图的绘制,分析水溶液中离子浓度 $m = 1.0 \text{ mol/L}$ 、压力 $P = 1 \text{ atm}$ 的情况下,Zn 与其他组分 (Zn、Fe、Cu、Pb、Cd) 的物相稳定区的 pH 值、电位随温度升高的变化情况,找出反应进行的条件和物质在水溶液中稳定存在的区域和范围,为硫化锌矿直接浸出和锌焙砂热酸浸出过程的热力学奠定理论基础。最后,对 813 ~ 963 K 温度区间硫化锌矿氧化焙烧过程 Zn-S-O 系优势区图进行模拟计算,分析温度为 873 K 的焙烧过程中 Zn 与 Fe、Cu、Pb、Cd 之间的 Zn-Me-S-O 四元体系的等温优势区图,分析各

时,Zn²⁺ 稳定存在范围所对应的 pH 值和电位均会增大,温度升高有利于在较低的酸性条件下硫化锌加压浸出的进行,当温度 T 大于 150 ℃ 时,增幅减小。但氧分压逐渐升高有助于提高氧化速度,从而促进硫化锌精矿加压浸出过程锌的溶解。谢锋等^[5]指出硫化锌矿的加压浸出在伴生元素、反应过程机理方面有许多的基础性理论问题需进行深层研究和解析,对加压浸出工艺进一步全面系统研究,才能发挥其与其他硫化矿回收工艺研究和生产的用途。

质浸出时温度变化对电位和 pH 值的影响,以及硫化物中锌和其他金属组元浸出行为和热力学稳定存在区域,采用 ε -pH 模块计算了关于硫化锌矿在不同温度下 Zn 与其他杂质金属的 Me-S-H₂O 系 ε -pH 图并进行叠加。由图 3 可看出,在温度梯度变化下各元素存在的组分行为及各物质的稳定区域均有微小的变化;在 413 ~ 433 K 硫化锌在直接浸出的过程中,Zn²⁺ 的浸出终点 pH 值大于 Fe²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的浸出 pH 值,即浸出所需酸度较小。俞小花^[6]等通过绘制 150 °C、1 MPa 的 Zn、Fe、Cu、Pb 的 Me-H₂O 的 ε -pH 图,分析得到在含有多金属的硫化物精矿中 ZnS 是最容易浸出的,其与本试验结果相吻合。王吉坤^[8]在 150 °C、1 MPa 的条件下,将 ZnS-H₂O 系和 FeS-H₂O 系的 ε -pH 图进行叠加,由图分析得到,硫化锌矿中的 FeS 易溶解,Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 之间能够进行互相转化,并且促进了 ZnS 溶解,Fe 成为锌硫化物浸出的催化剂,该 ε -pH 图中 Zn²⁺ 的稳定区相对较大。此外,Zn²⁺ 的稳定存在区域明显大于矿物中其他杂质金属离子稳定存在区域。由于传统常压富氧浸出温度较低,Fe²⁺ 的氧化速率会达不到工业的要求,从而导致浸出时间过长,通过提高浸出温度可提高 Fe²⁺ 的氧化速率,促进 ZnS 溶解生成 Zn²⁺。

通过 FactSage 软件中 invariant point 将计算结果以数据的方式输出,并绘制出硫化锌矿浸出电位和 pH 值随温度变化曲线,如图 4 和图 5 所示。

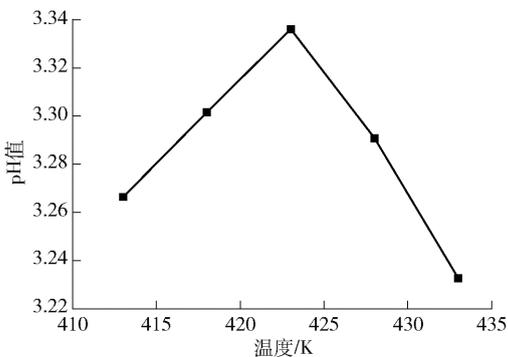


图 4 硫化锌浸出 pH 值随温度的变化趋势

Fig. 4 The variation trend of zinc sulfide leaching pH with temperature

由图 4 可看出,硫化锌矿在直接浸出时,随着浸出温度的升高,浸出 pH 值也逐渐升高,即所需浸出溶液的酸度降低;当温度达到 423 K 时,pH 值逐渐

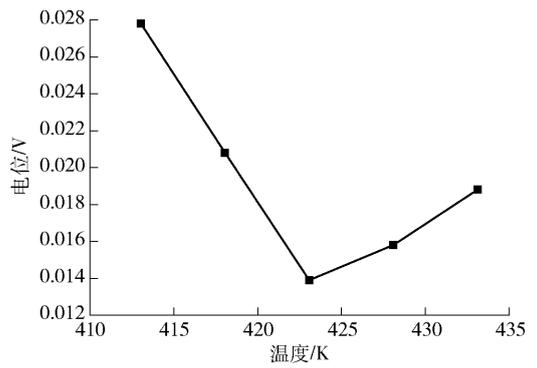


图 5 硫化锌浸出电位随温度的变化趋势

Fig. 5 The variation trend of zinc sulfide leaching potential with temperature

呈下降的趋势,而且下降趋势越来越大,即浸出所需的酸度逐渐升高。

图 5 可看出,随浸出温度的升高,电位逐渐下降,当温度在 423 K 后,电位又逐渐上升。因此,将温度对 pH 值和电位的影响情况结合硫化锌常压富氧浸出,选择最佳浸出温度为 423 K,以优化常压富氧浸出工艺,缩短浸出时间。

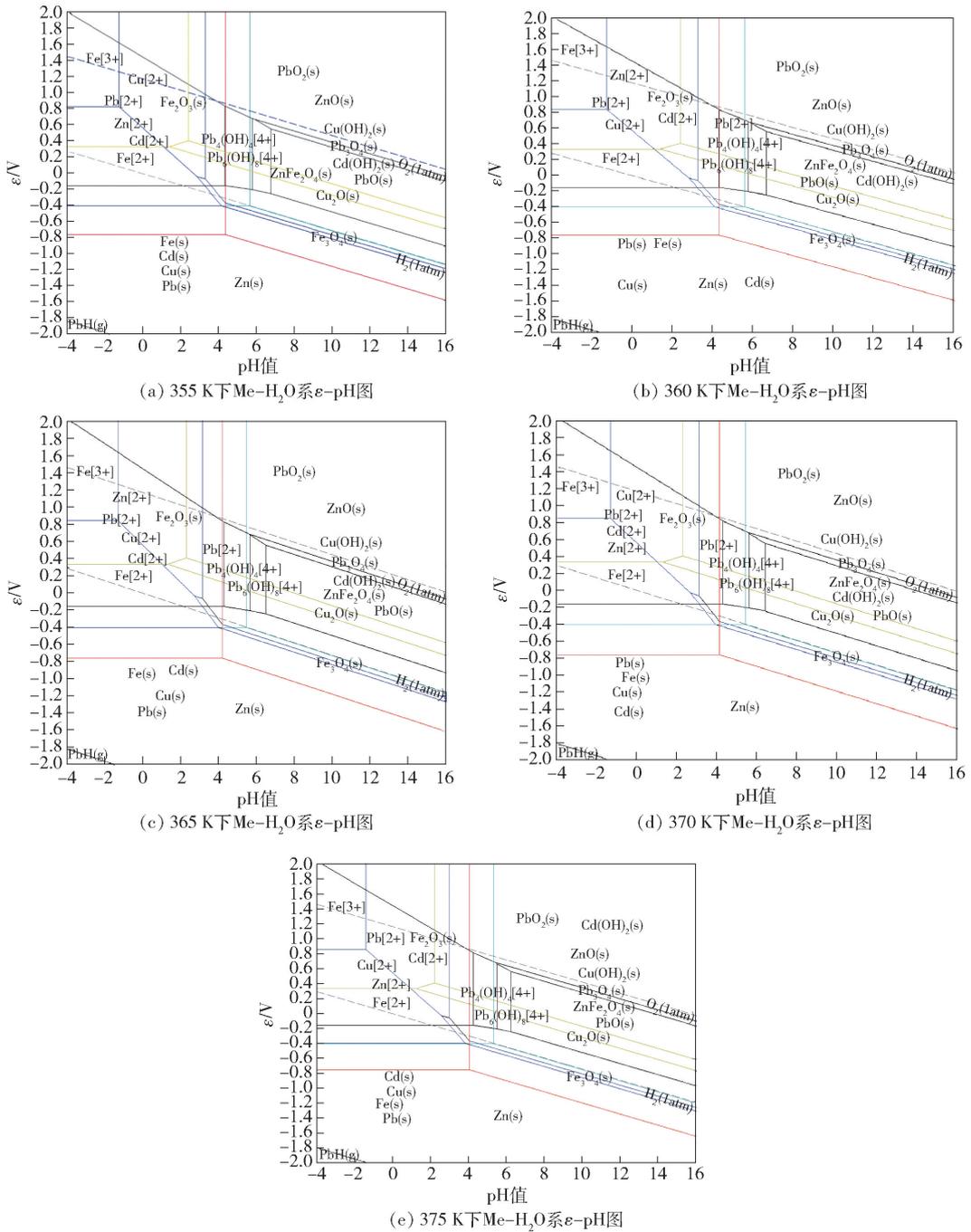
3.2 模拟计算锌焙砂浸出的 ε -pH 图

本文模拟计算锌焙砂浸出过程的 ε -pH 图以优化锌焙砂浸出工艺参数。试验结果如图 6 所示。

为研究锌焙砂浸出过程中 Zn 与其他杂质浸出时温度变化对电位和 pH 值的影响,以及锌焙砂中锌和其他金属组元浸出行为和热力学稳定存在区域,用 ε -pH 模块计算了关于锌焙砂在不同温度下 Zn 与其他杂质金属的 Me-H₂O 系 ε -pH 图并进行叠加。结果表明,Fe²⁺、Fe³⁺、Cu²⁺ 浸出 pH 值小于 Zn²⁺ 的浸出 pH 值,而 Pb²⁺、Cd²⁺ 浸出的 pH 值大于 Zn²⁺ 的浸出 pH 值,且锌焙砂中锌的浸出 pH 值随着温度的升高直线降低,即升高温度不利于锌焙砂的浸出,因此,在保证足够的浸出速度的同时要适当降低浸出温度。

通过 FactSage 软件中 invariant point 将计算结果以数据的方式输出,并绘制出硫化锌矿浸出电位和 pH 值随温度变化曲线,如图 7 和图 8 所示。

由图 7 和图 8 可看出,锌焙砂浸出时温度对电位和 pH 的影响与硫化锌矿直接浸出时存在较大的差异。锌焙砂开始浸出的 pH 值随温度的上升呈直线下降的趋势,即随着浸出温度的上升,浸出所需的酸度逐渐增大,升高温度不利于锌焙砂的浸出。同

图6 不同温度条件下 Me-H₂O 系 ε-pH 图Fig. 6 Me-H₂O system ε-pH diagram under different temperatures

时浸出电位随浸出温度升高而逐渐升高,进一步表面升高温度对锌焙砂的浸出不利。随着浸出温度升高,浸出 pH 值和电位的变化趋势均没有出现极值点,因此,表明锌焙砂的热酸浸出工艺所选用的浸出温度不宜过高,在保证足够的浸出速度的前提下,要适当降低浸出温度。

3.3 模拟计算多元优势区图

由于硫化锌矿物成分复杂,在焙烧过程涉及复杂的热力学计算和物相转变等,为简洁反映各种复杂组元存在的稳定区域范围,本文采用 FactSage 软件绘制了 Me-S-O 系优势区图。

硫化锌矿焙烧时发生的主要化学反应见式

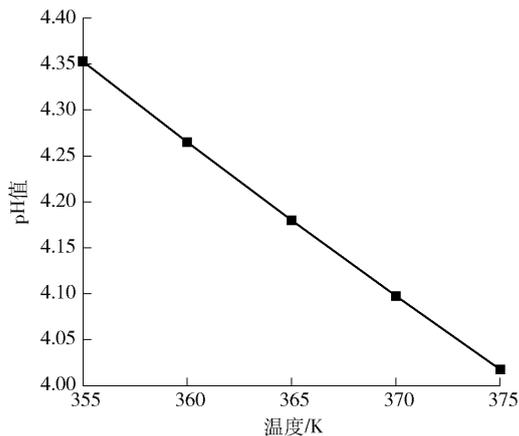


图 7 锌焙砂浸出 pH 随温度的变化趋势

Fig. 7 The variation Trend of leaching pH of zinc calcine with temperature

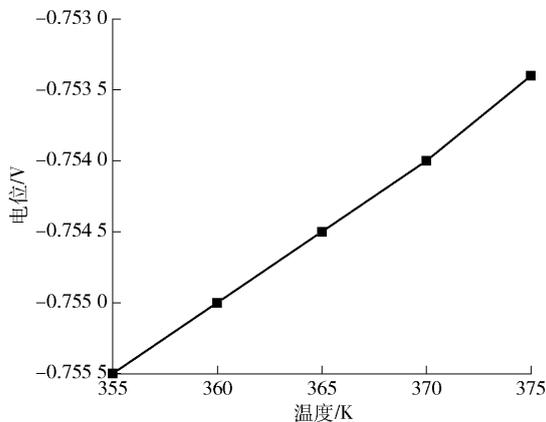
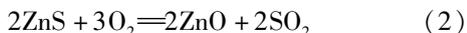


图 8 锌焙砂浸出电位随温度的变化趋势

Fig. 8 The variation trend of leaching potential of zinc calcine with temperature

(1) ~ (4)^[8]。



反应(3)、(4)是可逆反应。在低温时,反应(3)、(4)能向右进行;当温度大于 873 K 时,反应(3)、(4)向左进行。硫酸锌的生成条件取决于焙烧温度和气相成分,即温度低且 SO₃ 含量高时,就容易生成 ZnSO₄;当温度较高,SO₃ 含量低时,反应(4)就向左进行,ZnSO₄ 分解生成 ZnO。

3.3.1 不同温度下 Zn-S-O 体系优势区图

本文采用 FactSage 软件绘制了不同温度 (813 ~ 963 K) 条件下 Zn、Fe、Cu、Pb、Cd 等各组分的 Zn-S-O 系多元优势区图,如图 9 所示。

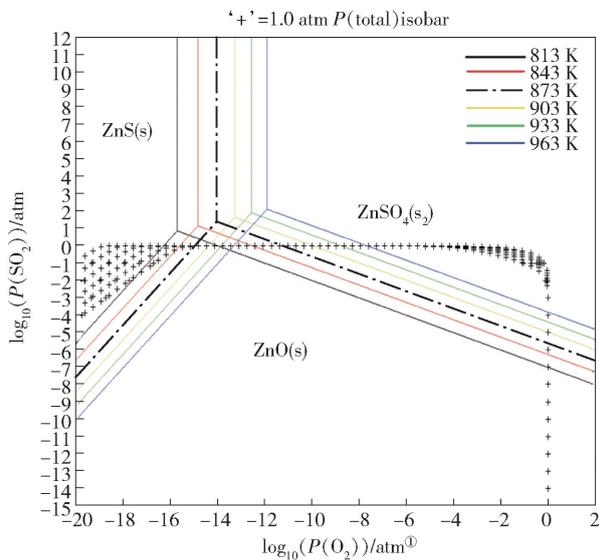


图 9 不同温度下 Zn-S-O 体系优势区图

Fig. 9 The dominant region of Zn-S-O system at different temperatures

为研究硫化锌氧化焙烧随温度变化各物相的稳定区范围变化的情况,绘制出 Zn-S-O 体系在 813 K、843 K、873 K、903 K、933 K、963 K 温度下的优势区图。由图 9 可知,温度变化时稳定区内对应的物相保持不变,随着温度每升高 30 °C 时,平衡线向 O₂ 压力增大的方向和 SO₂ 的压力减小的方向有规律地移动。由图结合硫化锌焙烧机理可知,刚开始由于 O₂ 压力大,反应(3)朝正向进行,使 SO₃ 气体含量增大,使反应(4)向生成 ZnSO₄ 方向进行;反应一段时间后,由于 SO₂ 的反应消耗,氧含量逐渐降低,使反应(3)朝逆向进行,从而使得反应(4)向生成 ZnO 的方向进行,表明反应由正向变为逆向进行的转变温度在 873 K 左右。因此,硫化锌矿最佳焙烧温度选择 873 K 为宜。

3.3.2 Zn-Me-S-O 系优势区图的模拟计算

通过不同温度下 Zn-S-O 体系优势区图的分析可知:焙烧温度大于 873 K,反应向 ZnO 生成的方向进行,而硫化锌矿焙烧目标产物多为锌焙砂或硫

① 1 atm 表示 1 标准大气压,即 1.01 × 10⁵ Pa。

酸锌。为了分析对比 873 K 下 Zn 与 Fe、Cu、Pb、Cd 等杂质金属的焙烧行为差异,本文进一步计算了 Zn-Me-S-O 四元体系等温优势区图,如图 10 所示。

由图 10(a)可以看出,在 873 K 的焙烧过程存在多金属化合物 $ZnFe_2O_4$,其与 ZnS 、 ZnO 和 $ZnSO_4$ 共存,但共存区域较小; $ZnFe_2O_4$ 存在的稳定区域比 ZnO 存在的面积大,从而会导致锌的氧化程度降低。王运等^[9] 研究指出,铁含量高的硫化锌矿直接在

700 °C 下焙烧 1 h, ZnS 不能彻底氧化生成 ZnO ,因为产物中有 $ZnFe_2O_4$ 的生成,但加入一定量的 $CaCO_3$ ($Ca:S=1:1$), ZnS 可在 700 °C 下彻底焙烧 1 h 生成 ZnO ,而且产物经检测无 $ZnFe_2O_4$ 。焙烧过程中,硫化锌矿中 Fe 会形成难以浸出的 $ZnFe_2O_4$,阻碍焙烧过程完全生成 ZnO ,实际生产焙烧过程中,可加入一定比例的 $CaCO_3$ 来消除 $ZnFe_2O_4$ 的生成。

由图 10(b)可看出,金属 Cd 的优势区图同 Zn 基本相似,在 873 K 温度下 CdO 的稳定区小于 ZnO 。

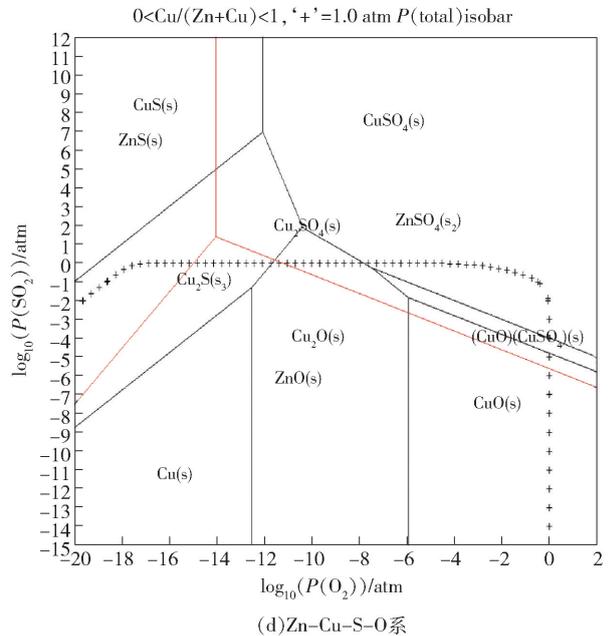
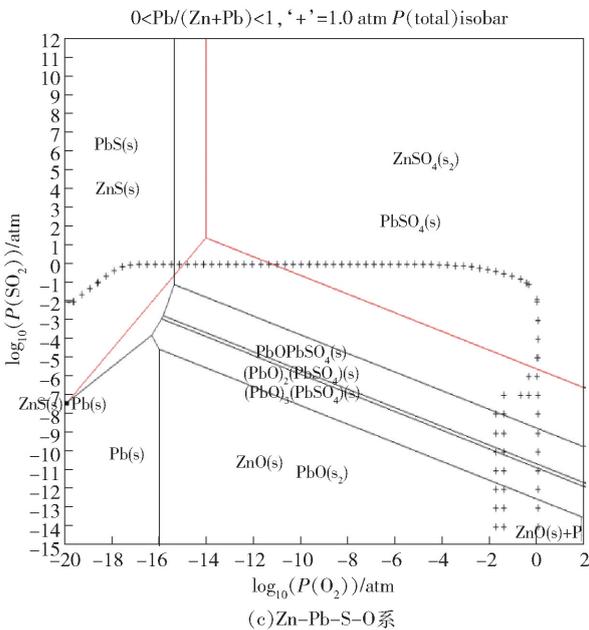
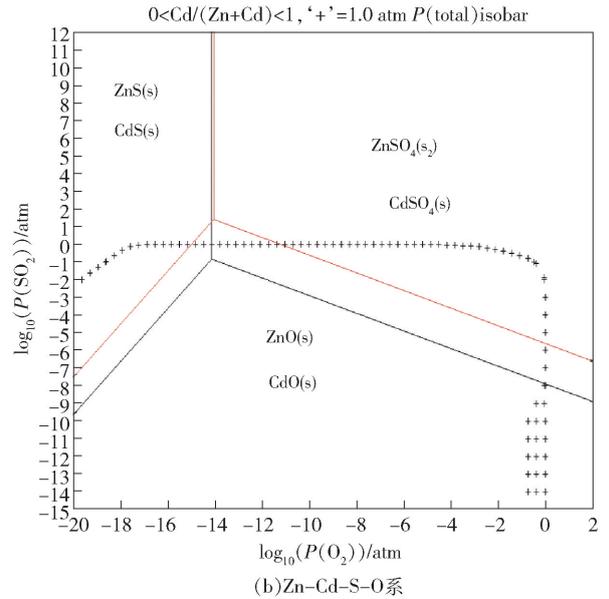
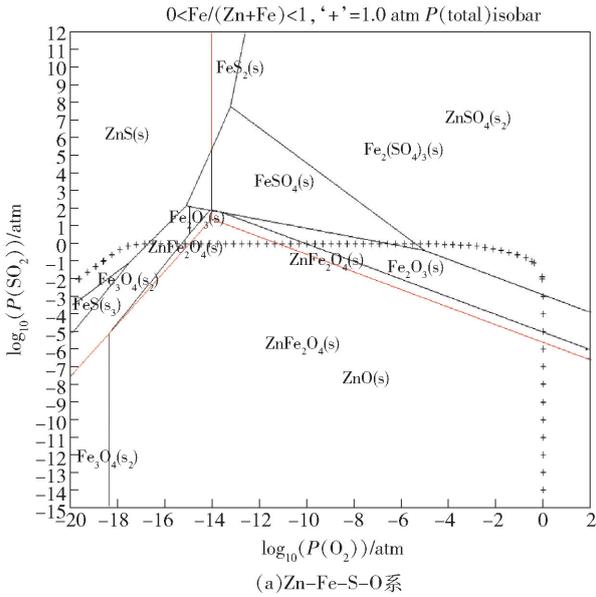


图 10 $T=873\text{ K}$ 的不同体系的优势区图

Fig. 10 The diagram of dominant areas of different systems at $T=873\text{ K}$

为了便于后续湿法提锌分离杂质金属镉,可以采用适当氧化氛围进行焙烧,尽可能使 ZnS、CdS 分别转化为 ZnO、水溶性 CdSO₄。

由图 10(c) 可看出, PbO 的优势区明显低于 ZnO。田思雨^[10] 研究中绘制了 500 °C、800 °C、1 000 °C 的 Pb-S-O 系的优势区图,并分析出随着温度的上升, PbO 相的稳定区逐渐增大,表明高温下氧化焙烧有利于 Pb 和 PbO 的生成,低温、高氧势、低硫势易生成 PbSO₄ 和复合产物。因此,对于含 PbS 较多的硫化锌矿,可采用较低的焙烧温度和较高的氧势,从而使 PbS 尽可能转化为难溶于水的 PbSO₄ 和复合产物,减轻后续浸出液中 Pb²⁺ 与 Zn²⁺ 的净化负担。

由图 10(d) 可看出,在 873 K 下,进行氧化焙烧,高氧势、高硫势有利于 Cu 的氧化,低氧势和低硫势有利于 Zn 的氧化。

4 结论

本文以含锌物料为研究对象,通过 FactSage 热力学软件,对硫化锌矿直接浸出和焙烧后的锌焙砂在热酸浸出过程的 ε -pH 图绘制以及硫化锌矿焙烧过程的优势区图计算,为含锌物料冶炼工艺中的焙烧、浸出、净化等工序的优化奠定理论基础。

1) 硫化锌矿在直接浸出过程中,当离子在水溶液中的浓度 $m = 1.0 \text{ mol/L}$ 、压强 $P = 1 \text{ atm}$ 时, Zn²⁺ 开始浸出 pH 值随着浸出温度的上升逐渐升高,当温度达到 423 K 时, pH 值逐渐呈下降的趋势,即浸出所需的酸度逐渐升高;而电位随浸出温度的升高逐渐下降,当温度达到 423 K 后,电位又逐渐上升。另外,由 ε -pH 图能看出硫化锌矿在直接浸出的过程中, Zn²⁺ 稳定区范围大于其他几种金属离子稳定区范围, Zn²⁺ 浸出的 pH 值大于 Fe²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 浸出时的 pH 值。将温度对 pH 和电位的影响情况结合硫化锌常压富氧浸出,选择最佳浸出温度为 423 K,以优化常压富氧浸出工艺,缩短浸出时间。

2) 锌焙砂浸出时温度对电位和 pH 的影响与硫化锌矿直接浸出时存在较大的差异。锌焙砂开始浸出的 pH 值随温度的上升呈直线下降的趋势,即随着浸出温度的上升,浸出所需的酸度逐渐增大,升高温度不利于锌焙砂的浸出。同时,浸出电位随浸出温度升高而逐渐升高,进一步升高温度对锌焙砂的浸出不利。随着浸出温度升高,浸出 pH 值和电位

随温度升高的变化趋势均没有出现极值点,因此,表明锌焙砂的热酸浸出工艺所选用的浸出温度不宜过高,在保证足够的浸出速度的前提下,要适当降低浸出温度。

3) 通过对比硫化锌矿和锌焙砂的 ε -pH 图,看出硫化锌矿浸出时 Zn²⁺ 稳定区相对于锌焙砂浸出时的稳定区较小,表明硫化锌矿直接浸出所需的酸度较高,浸出效果不够理想,而锌焙砂的浸出效果更好。

4) 813 ~ 963 K 温度范围内的 Zn-S-O 系优势区图表明,随着焙烧温度的逐渐升高,平衡线向 O₂ 压力增大的方向和 SO₂ 的压力减小的方向有规律地移动,解释了 873 K 下 ZnSO₄ 开始分解生成 ZnO 的过程机理,难以浸出的 ZnFe₂O₄ 存在的稳定区域比 ZnO 存在的面积大。在实际生产焙烧过程,加入一定比例的 CaCO₃ 可消除 ZnFe₂O₄ 的生成。而 Zn 与 Cu、Pb、Cd 之间的 Zn-Me-S-O 四元体系等温优势区图显示,适当控制焙烧温度和焙烧氛围,可有效减轻 Cu、Pb、Cd 等杂质对后续浸出液净化负担。

[参考文献]

- [1] 崔荣国, 刘树臣, 郭娟, 等. 2012 年中国矿产资源形势的基本特点[J]. 中国矿业, 2013, 22(1): 1-4.
CUI Rongguo, LIU Shuchen, GUO Juan, et al. The basic characteristics of China's mineral resources situation in 2012[J]. China Mining Magazine, 2013, 22(1): 1-4.
- [2] 孟令刚, 孙忠强. 矿产资源开发与可持续发展[J]. 现代矿业, 2010(10): 10-12.
MENG Linggang, SUN Zhongqiang. The mineral resources development and sustainable development[J]. Modern Mining, 2010(10): 10-12.
- [3] 古岩, 张延安, 吕国志, 等. 硫化锌加压浸出过程的电位-pH 图[J]. 材料与冶金学报, 2011, 10(2): 112-119.
GU Yan, ZHANG Tingan, LYU Guozhi, et al. ε -pH diagram during pressure leaching of zinc sulfide[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2011, 10(2): 112-119.
- [4] YAN G U, ZHANG T A, LIU Y, et al. Pressure acid leaching of zinc sulfide concentrate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1): 136-140.
- [5] 谢锋, 路殿坤, 王伟, 等. 硫化矿加压湿法冶金研究与应用现状[J]. 材料与冶金学报, 2019, 18(4): 242-252.
XIE Feng, LU Diankun, WANG Wei, et al. Research and application of pressure hydrometallurgy for sulfide ore[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2019, 18(4): 242-252.
- [6] 俞小花, 史春阳, 李荣兴, 等. 高温复杂多金属硫化矿电位-pH 图[J]. 有色金属工程, 2019, 9(3): 48-56.
YU Xiaohua, SHI Chunyang, LI Rongxing, et al. Potential pH di-

- agram of high temperature complex polymetallic sulfide ore [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(3): 48–56.
- [7] 华一新. 有色冶金概论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019. HUA Yixin. Introduction to nonferrous metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
- [8] 王吉坤, 李存兄, 李勇, 等. 高铁闪锌矿高压酸浸过程中 ZnS–FeS–H₂O 系的电位–pH 图[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006(2): 2–5. WANG Jikun, LI Cunxiong, LI Yong, et al. The ε -pH figure of ZnS–FeS–H₂O system during acid leaching under pressure of high iron sphalerite [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2006(2): 2–5.
- [9] 王运, 华一新, 徐存英, 等. CaCO₃ 存在下高铁硫化锌矿氧化焙烧的相变机理[J]. 有色金属工程, 2019, 9(5): 51–57. WANG Yun, HUA Yixin, XU Cunying, et al. Phase transformation mechanism of high iron zinc sulfide ore during oxidative roasting in the presence of CaCO₃ [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(5): 51–57.
- [10] 田思雨. 硫化铅精矿搭配沉铁渣火法炼铅工艺优化及砷的行为研究[D]. 湖南工业大学, 2018. TIAN Siyu. Optimization of pyrometallurgical lead smelting process with lead sulfide concentrate and iron slag and study on arsenic behavior [D]. Hunan University of Technology, 2018.

Study on application of FactSage thermodynamic calculation in zinc hydrometallurgy

ZHU Shan, LI Hong-da, LI Song, ZHANG Chen-hu

(Liupanshui Normal University, Liupanshui 553000, China)

Abstract: In order to improve the efficiency of zinc hydrometallurgy, this paper draws ε -pH diagram and predominant zone diagram of zinc-containing materials through virtual simulation calculation, which lays a theoretical foundation for zinc hydrometallurgical leaching and roasting. The ε -pH diagrams of zinc sulfide ore and zinc calcine containing Fe, Cu, Pb and Cd at different temperatures and the predominant zone diagrams of Zn–S–O ternary system and Zn–Me–S–O quaternary system of zinc sulfide ore were simulated by using FactSage thermodynamic software. The results show that during direct leaching of zinc sulfide ore, the pH value of Zn²⁺ is higher than those of Fe²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺; while during hot acid leaching of zinc calcine, the pH value of Fe²⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ is lower than that of Zn²⁺, the pH value of Pb²⁺ and Cd²⁺ is higher than that of Zn²⁺, but the potential of Zn²⁺ is lower than those of Fe²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺; comparing the ε -pH diagrams of two different minerals, it can be seen that the Zn²⁺ stable zone in the leaching of zinc sulfide ore is smaller than that in the leaching of zinc calcine, which indicates that the leaching effect of zinc calcine is better, and indirectly explains the reason why zinc sulfide ore needs to be roasted before treatment. The predominant zone diagram of zinc sulfide ore shows that ZnSO₄ begins to be decomposed into ZnO at the temperature of 873 K, and Fe in zinc sulfide ore will combine with Zn to form ZnFe₂O₄, which hinders the formation of ZnO, and ZnFe₂O₄ is not easy to leach, which leads to the decrease of zinc leaching rate. Therefore, the formation of ZnFe₂O₄ should be reduced as much as possible during roasting.

Key words: FactSage software; ε -pH diagram; predominant zone diagram; thermodynamic calculation; hydrometallurgy; zinc