

摘 要

目前冶炼厂的大量锌渣长期堆放对周围环境造成污染,严重影响人类的的生活和健康,所以对锌渣合理处置越来越受到重视。作者以某冶炼厂综合废水处理过程中产生的含锌沉渣为研究对象,根据含锌废渣的特点,通过浸出工艺选择,对沉渣进行浸出处理,并对硫酸选择性浸出工艺进行了浸出热力学的理论分析和试验研究,获得了如下研究结果:

(1) 以锌浸出率和浸出锌的单位成本为目标函数,实验过程中采用了两种锌渣,分别为渣 1, 渣 2。对比研究碱性浸出和硫酸浸出两种工艺分别对渣 1 和渣 2 的浸出效果。结果表明,渣 1 和渣 2 的碱性浸出中浸锌效果最好的为 NH_3 和 NH_4^+ 浓度分别为 2.5 mol/L 和 5.0 mol/L ($\text{NH}_3:\text{NH}_4^+=1:2$) 氨铵混合溶液,其浸出率分别为 76.92% 和 69.25%,浸出单位成本分别为 9.6190 万元/吨锌和 4.9492 万元/吨锌;采用 130g/L 硫酸一次性浸出,渣 1 和渣 2 的锌浸出率分别为 85.82% 和 86.87%,浸出单位成本分别为 6562 元/吨锌和 2993 元/吨锌。对于两种沉渣而言,硫酸工艺浸出率较高,浸出单位成本较低,因此选择硫酸浸出工艺。

(2) 计算了两种沉渣在硫酸浸出过程中可能发生反应的反应自由能变化,并对各反应自由能随温度的变化进行了分析。进一步分析了在 25 °C, 50 °C, 75 °C 下浸出 pH 值与 ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浸出离子浓度关系式分别如下。

① ZnO 浸出锌离子浓度与 pH 值的关系式

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2\text{pH} = 11.200 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2\text{pH} = 10.002 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2\text{pH} = 8.983 - 2\text{pH}$$

② $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 浸出锌离子浓度与 pH 值的关系式

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2\text{pH} = 11.65 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2\text{pH} = 10.603 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2\text{pH} = 9.675 - 2\text{pH}$$

③ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 浸出二价铁离子浓度与 pH 值的关系式

$$\lg[\text{Fe}^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2\text{pH} = 10.67 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Fe}^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2\text{pH} = 9.542 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Fe}^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2\text{pH} = 8.54 - 2\text{pH}$$

④ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浸出三价铁离子浓度与 pH 值的关系式

$$\lg[Fe^{3+}] = \lg K_{298.15} - 3pH = 3.385 - 3pH$$

$$\lg[Fe^{3+}] = \lg K_{323.15} - 3pH = 2.347 - 3pH$$

$$\lg[Fe^{3+}] = \lg K_{348.15} - 3pH = 1.431 - 3pH$$

分析表明, ZnO , $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 的浸出 pH 值随着温度的升高而降低, 选择性浸出的浸出液终点 pH 值也随温度的升高而降低, 温度每升高 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 值降低约 0.5, 因此在实验过程中可以通过对浸出液温度的控制来实现对浸出液终点酸度的调整, 优化硫酸选择性浸出工艺。

(3) 以锌浸出率和锌铁浸出率差值为目标函数, 对两种沉渣进行硫酸选择性浸出工艺的单因素试验和正交试验研究, 优化浸出工艺条件。渣 1 选择性浸出的最佳试验条件为: 硫酸浓度为 170 g/L , 浸出温度为 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 浸出时间为 60 min , 液固比为 4.0 mL/g 。锌浸出率达到 89.23% , 而铁的浸出率仅为 0.56% , 锌铁浸出率的差值高达 88.67% 。极差分析表明, 浸出液固比和硫酸浓度是影响锌渣 1 中锌、铁浸出率的主要因素。渣 2 选择性浸出的最佳试验条件为: 硫酸浓度为 150 g/L , 浸出温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 浸出时间为 60 min , 液固比为 5 mL/g 。浸出处理后锌的回收率为 91.79% , 而铁的浸出率为 13.03% , 锌铁浸出率的差值高达 78.76% 。极差分析表明, 影响渣 2 中锌、铁浸出率的两个主要因素是浸出液固比和硫酸浓度。由此可见, 浸出液固比和硫酸浓度是影响锌渣中锌、铁浸出率的两个最主要的因素。

关键词: 锌渣, 热力学, 选择性浸出, 正交设计

ABSTRACT

With the development of zinc industry, a lot of zinc residues are produced and stockpiled for a long time, which seriously pollute the environment and increase interest in the disposal of zinc residues. A kind of zinc sediments generated from waste water treatment of a smelter were investigated in this study. Sulphuric acid leaching was adopted to deal with this residue according to its characteristics, simultaneously sulphuric acid selective leaching and its leaching thermodynamics were also intensively investigated. The results are as follows.

(1) Two zinc residues were investigated and their number is No.1 and No.2 respectively. Zinc leaching rate and unit cost by using basic leaching and sulphuric acid leaching were comparatively investigated. As to zinc residues No.1, the results indicate that the best concentration of NH_3 and NH_4^+ in leaching solution are 2.5 mol/L and 5.0 mol/L respectively; As to zinc residues No.2 the zinc leaching rate and unit cost of zinc leaching are 76.92% and 96,190 yuan per ton, the zinc leaching rate and unit cost are 69.25% and 49,492 yuan per ton. While the zinc leaching rate and unit cost of zinc leaching of zinc residues No.1 and No.2 are 85.892% and 86.87%, 6562 yuan per ton and 2993 yuan per ton by using sulphuric acid leaching. Therefore sulphuric acid leaching was selected to deal with this residue because of its higher leaching rate and lower unit cost.

(2) Free energy changes of reactions potentially happened during the leaching process and its changing law with temperature variation were investigated. The expressions of pH value and ZnO , Zn(OH)_2 , Fe(OH)_2 , and Fe(OH)_3 at different temperature (25 °C, 50 °C, 75 °C) are as follow:

$$\textcircled{1} \quad \lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2\text{pH} = 11.200 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2\text{pH} = 10.002 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2\text{pH} = 8.983 - 2\text{pH}$$

$$\textcircled{2} \quad \lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2\text{pH} = 11.65 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2\text{pH} = 10.603 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2\text{pH} = 9.675 - 2\text{pH}$$

$$\textcircled{3} \quad \lg[\text{Fe}^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2\text{pH} = 10.67 - 2\text{pH}$$

$$\lg[Fe^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2pH = 9.542 - 2pH$$

$$\lg[Fe^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2pH = 8.54 - 2pH$$

$$\textcircled{4} \quad \lg[Fe^{3+}] = \lg K_{298.15} - 3pH = 3.385 - 3pH$$

$$\lg[Fe^{3+}] = \lg K_{323.15} - 3pH = 2.347 - 3pH$$

$$\lg[Fe^{3+}] = \lg K_{348.15} - 3pH = 1.431 - 3pH$$

The analysis results indicate that leaching pH value of ZnO, Zn(OH)₂, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ and the final acidity of leaching solution are decreasing with the increase of temperature, and the pH value will decrease about 0.5 with the temperature increase 25°C. Therefore the final acidity of leaching solution can be adjusted by controlling the leaching temperature and optimizing the leaching process.

(3) Single factor and orthogonal experiments for selective sulphuric acid leaching were conducted based on zinc leaching rate and the difference between leaching rate of zinc and iron. The best selective leaching condition for No.1 zinc residue are of sulphuric acid concentration 170 g/L, leaching temperature 65 °C and leaching ratio of solid to liquid 4.1 mL/g. Leaching rate of zinc and iron and the difference between them are 91.20%, 1.35% and 89.85% respectively. Range analysis indicates that leaching ratio of solid to liquid and sulphuric acid concentration are the main factors affecting the leaching rate of zinc and iron. The best selective leaching condition for No.2 zinc residue are of sulphuric acid concentration 150 g/L, leaching temperature 45 °C and leaching ratio of solid to liquid 5 mL/g. Leaching rate of zinc and iron and the difference between them are 91.79%, 13.03% and 78.76% respectively. Range analysis indicates that leaching ratio of solid to liquid and sulphuric acid concentration are the main factors affecting the leaching rate of zinc and iron. Thus it can be concluded that leaching ratio of solid to liquid and sulphuric acid concentration are the most important factors affecting the leaching rate of zinc and iron.

KEY WORDS: Zinc residue, Thermodynamics, Selective leaching, Orthogonal design

原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名：高慧妹 日期：2008 年 5 月 28 日

学位论文版权使用授权书

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名：高慧妹 导师签名：彭 贞 日期：2008 年 5 月 28 日

第一章 文献综述

1.1 前言

含锌废渣的来源广泛，且不同来源的含锌废渣之间的性质和成分差异较大，所以处理回收这些含锌废渣的方法也存在较大的差异。常用的回收方法包括火法冶炼和湿法浸出^[1]，火法回收含锌废渣主要是回转窑挥发法，又称威尔兹法^[2]；湿法处理含锌废渣主要采用浸出工艺，浸出方法一般可分为普通酸碱浸出，生物浸出和微波辅助浸出工艺^[3]等；按压力大小又可分为常压浸出和高压浸出工艺^[4]。也有研究是将含锌废渣固化，然后加工生产建筑材料。这些回收处置方法解决了含锌废渣的搁置堆放而造成的大量土地的占用及对环境严重污染的问题，同时也降低了环境污染给人类健康和正常生活带来负面影响，具有一定的环境效益和社会效益。同样，也减少了金属资源的无故流失和浪费，并可给企业带来长远的经济效益。因此，对锌渣的有效回收利用研究具有非常重要的现实意义。

本课题针对某冶炼厂综合废水处理后的含锌沉渣，采用硫酸选择浸出工艺将该渣中的锌元素浸出，通过控制浸出的各工艺参数及终点浸出溶液的酸度，而抑制渣中铁元素的浸出，以减轻后续净化工艺的负担。

1.2 锌渣回收利用方法

1.2.1 锌渣的火法冶炼工艺

1.2.1.1 烟化法

烟化过程的实质是以空气和粉煤的混合物通入熔融的炉渣中进行还原吹炼。目前，国内烟化炉处理湿法锌渣的工艺主要是和鼓风炉结合起来，将鼓风炉熔渣配入锌含量为 30%左右的锌渣加入烟化炉内，充分利用鼓风炉熔渣的热源进行烟化处理，回收其中的锌。但该工艺存在工艺流程长，处理能力小，生产能耗高问题。

针对以上问题，云南某公司对现有的烟化炉处理锌渣的工艺进行改进^[5]，在烟化炉前增加一个压密系统，将含锌废渣压密后投入烟化炉中，降低了细颗粒锌渣的挥发，使烟化炉能够在没有热源的情况下直接处理锌渣，简化工艺，提高烟化炉处理能力，降低过程能耗。

回转窑烟化法原理和流程与此基本相同，株洲冶炼采用回转窑烟化法处理含锌率为 20%以上的浸出锌渣。

1.2.1.2 铁浴熔融还原法

铁浴熔融还原法（以下简称“铁浴法”）主要氧化锌含量较高的废渣，其原

理类似铁氧化物铁浴还原的机理，它是将氧化锌渣经高温焙烧、细磨、配加还原剂和各种添加剂制成球团，自然风干（低温烘干）后，加入到碳饱和的熔融铁水中，球团矿熔化，并发生熔融还原反应，球团矿中的氧化锌被还原成金属锌挥发出来，通入二次空气，锌蒸气再氧化成氧化锌，并冷却收集得到所需产品—锌氧粉。铁浴法中氧化锌发生以下反应：

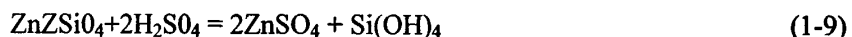
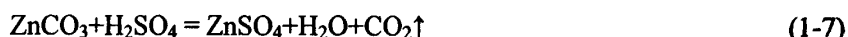


式中，(ZnO)代表熔渣中的氧化锌，C(s)代表固体碳，[C]代表铁浴中的饱和碳。上述反应式中，(1)~(3)与其它火法炼锌工艺中氧化锌的还原相同，(4)~(6)是铁浴法快速还原并区别于其它火法工艺的关键所在。铁浴法中氧化锌的还原方式优于其它火法工艺，氧化锌的还原是吸热过程，铁浴法的传热方式是传导传热，热传递速度快，可利用铁水的显热，所以铁浴法中氧化锌还原反应速度很快。

1.2.2 锌渣的湿法浸出工艺

1.2.1.1 直接酸性浸出

采用废电解液浸出氧化锌废渣^[6-8]，渣中的硅易大量溶出，生成胶态硅影响渣浆的液固分离，其它杂质如铁、钙、镁、铝等的浸出也加大化难度。其主要反应如下：



而用硫酸溶液浸出低品位锌渣时，保持渣浆 pH=2.0，控制加酸量和加酸速度，可以保证锌的浸出率大于 97%，Si 和 Fe 的浸率分别只有 13%和 0.84%，并降低酸耗^[9,10]。

1.2.2.2 微波辅助酸浸

在硫酸溶液中，以微波对反应体系进行加热，通过控制液固比微波辐射时间对高硅锌渣进行酸性浸出。

Zn 的浸出率较高，SiO₂ 和 Fe 的浸出率分比较低。因为浸出时形成的硅胶(H₄SiO₄)又分解成固体状的 SiO₂，所以浸出后矿浆过滤性能良好。但也由于微波加热在工业上应用又有一定难度，所以该方法也一直在试验阶段^[11]。

1.2.2.3 酸性堆浸

酸性堆浸是针对于粒度较大,堆积不够紧密的锌渣,可以将酸性浸出液以间歇喷淋法对渣堆进行喷淋。间歇式喷淋时空气进入渣堆中,其中的空气中的氧会氧化溶液中的杂质而降低某些杂质的浸出率,从而降低堆浸液的处理费用。堆浸溶液通过高位槽流至输液总管并在此分配至干管和喷淋头,喷洒尽量均匀,溶液成细雨滴而不雾化。间歇喷淋时,将渣堆等时闲置几小时,一般是喷淋时间的 $1/3^{[12]}$,这样才能使空气完全能够进入整个渣堆。堆浸时溶液要完全渗透到渣堆需要几小时,完全堆浸所用时间较长,一般要3个月左右,才能达到比较好的效果。所以堆浸存在浸出时间长,占地面积大的问题。

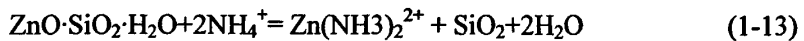
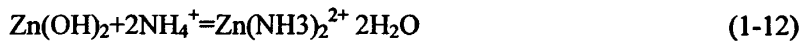
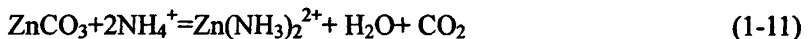
1.2.2.4 微生物浸出法

微生物浸出,首先要驯化培养出适合的细菌微生物,然后利用该种细菌微生物的繁殖生长特性,辅助浸出液的浸出,促使废渣中的金属元素发生氧化或还原反应,以达到更好的浸出目的。当微生物达到对数期生长阶段时,浸出效果达到最佳。氧化亚铁硫杆菌在锌渣的微生物浸出中应用较广泛。

微生物浸出法具有投资少,无污染和运行成本低等突出优点,是一项有发展前景的技术。限制其推广应用的因素是微生物浸出法处理时间长,且微生物生长对环境条件变化相对敏感,受pH值影响较大,从而影响浸出效果。

1.2.2.5 碱法浸出

碱法浸出主要包括氢氧化钠和氨—铵盐体系^[13,14],主要处理品位低,锌的存在形态主要是ZnO、ZnCO₃、Zn(OH)₂或ZnO·SiO₂·H₂O的锌渣,其中氨铵盐能够与硫酸锌、碳酸锌反应,生成锌氨络离子进入溶液^[15]:



1.2.2.6 机械活化处理后浸出

机械活化是用机械作用力活化固体物料的过程,固体物料在磨细过程中将吸收部分机械能生成各种缺陷,从而增大其能储量和反应活性^[16]。在物料磨细过程中,除了比表面积及颗粒尺寸发生变化之外,更重要的是在撞击和摩擦力的作用下,矿物晶格将发生变形和破坏,从而产生大量缺陷,增大物料内质点排列的无序化程度及物料的能储。

昆明冶研新材料股份有限公司的张凡等采用机械活化技术处理硫化锌精矿

中浸渣的工艺技术条件与工艺技术效果,表明在试验确定的优化条件下机械活化处理过的中浸渣在低酸、高酸两段浸出时,锆和锌的浸出率可分别提高 19.98% 和 32.76%^[17]。

在机械活化过程中,矿物原料活性增大,且由于颗粒撞击处的温度与压力的瞬间增大,从而可能引发某些在常温下不易进行的反应,造成矿物化学成分的某些变化。例如黄铜矿在行星磨中进行机械活化后,活化样的 DTA 曲线上,放热峰温度下降了约 100℃。由于机械活化可极大地增强物料的反应活性使一些在通常条件下不易发生或速度极慢的反应得以在并不十分苛刻的条件下启动并完成,促使人们在不同领域探寻其实际应用的可能性。

1.2.2.7 顺流连续浸出法

澳大利亚电锌公司发展了能在工业生产中单独处理硅酸锌矿的简单有效的方法—顺流连续浸出在里斯顿试验厂用此法成功地处理了南澳大利亚巴尔塔纳硅酸锌矿渣。该法由浸出和凝聚两段组成,凝聚段用来沉淀溶解在浸出液中的胶质 SiO_2 , 两段均按连续顺流方式操作。浸出段操作条件为: 矿石粒度 28~100 目占 100%, 其中 100 目占 90%, 温度 45~50℃, 浸出时间 3 h, 终点 pH<2。在此条件下, 锌浸出率超过 90%。凝聚段操作条件为: pH 值 4~5, 温度 50~90℃之间, 停留时间 3 h, 在浸出液中加入一定量 Al^{3+} 促进 SiO_2 晶体长大, 将已凝聚的 SiO_2 中的 50% 循环到第一凝聚槽, 促进过滤。

1.2.2.8 两段逆流酸性浸出—萃取—电解

为保证较高的 Zn 浸出率, 抑制 SiO_2 、Fe 的浸出, 采用两段浸出即第一段为中性浸出, 浸出温度 40℃、浸出时间 1 h、液固比 3:1、浸出终点 pH5.2~5.5, 浸出液中 Fe、Si、Al 都可以达到比较低的含量。液固分离以后的中性浸出渣再进行酸性浸出, 浸出温度 80℃、浸出时间 1 h、液固比 3:1、浸出终点 pH 1.5~2.0, 浸出渣洗涤后可弃。试验结果表明, 采用两段逆流浸出方式, Zn 的浸出率可以达到 90% 以上, 中性浸出液中 Fe、 SiO_2 、 Al_2O_3 含量都很低, 有利于后面的提取作业。

萃取用有机相为 50% P_2O_4 +260[#]煤油, 采用多级逆流萃取, 采 P_2O ; 从含 Zn 的中性浸出液中萃取锌不仅有富集锌的作用, 而且对种杂质有净化作用。反萃液送电积工序, 反萃后有机相用活性炭吸除杂后返回萃取工序。

1.2.2.9 瑞底诺(Radino)法

湿法处理硅酸锌矿的技术并不因为赞比亚这个唯一的从硅酸锌矿生产电解锌的工厂被火法取代而中止。60 年代中期, 世界上第二个湿法处理硅酸锌矿的工厂——巴西工商公司伊塔瓜尔厂建成, 采用瑞底诺法。此法是由该公司的经理、

化学工程师瑞底诺经过 10 年的试验室研究和中间工厂操作取得的专利, 瑞底诺法的操作程序是:

- ①电解液($10\% \text{H}_2\text{SO}_4$)和硫酸铝加入浸出槽, 并加热到约 90°C ;
- ②用稍过量的矿石进行中和、浸出半小时;
- ③新加一批废电解液(量与①相同)又浸出半小时;
- ④用一批新矿中和新加的废电解液并浸出等。

通过延长浸出时间, 添加大量硫酸铝使硅凝聚。至少要添加三次废电解液(都带有硫酸铝)和矿石。每加一次新的废电解液都要抽出相当量的已中和矿浆送去过滤, 这样保持浸出槽的矿浆体积为一恒量。因此, 浸出槽只有 $1/3$ 或小于 $1/3$ 的体积是有效的, 用作浸出和凝聚 SiO_2 , 剩余的 $2/3$ 或大于 $2/3$ 的体积内是预先沉淀的 SiO_2 , 它起种子作用。该法操作温度为 $90\sim 100^\circ\text{C}$, 中和 pH 约为 4。

瑞底诺指出, 用间断浸出法, SiO_2 的凝聚是缓慢而不是快速进行, 这样可以得到良好的结果。伊塔瓜尔厂于 1965 年 11 月投产, 当时规模为电锌 8 t/d , 后逐渐增大, 直到 1967 年能力达到电锌 $80\sim 100 \text{ t/d}$, 约等于巴西的总耗锌量。

采用硫酸铝时, 要求浸出渣与加入的矿石量之比要最小。所以, 起初废电解液只装满浸出槽的 $1/3$, 随后装入大量矿石以中和硫酸, 这样的步骤要重复两次直到浸出槽完全被装满为止, 才能获得低的渣矿比。如果浸出槽一次被酸和矿浆充满, 则要产出不希望的 $6:1$ 的渣矿比。

矿浆在槽里准备进一步处理, 这期间需要搅拌并用蒸汽蛇管加热到 80°C , 一般需要 $4\sim 8$ 小时。槽里的 $1/3$ 矿浆送去过滤, 继续进行下步作业。在再次除去 $1/3$ 槽内矿浆之前, 槽子再装废酸和矿石, 准备下次循环, 并再次装填槽子。 $1/3$ 的装填和排放, 连续进行, 如果因故停槽, 必须又从头开始最初的 $1/3$ 装槽作业。

巴西工商公司的生产实践证明, 瑞底诺法可以成功地用于生产, 锌回收率高达 92% , 并得到容易, 过滤的凝聚硅, 巴西至今还在生产。但这些优点的取得, 全在于浸出期间胶质 SiO_2 浓度低, 以及用已沉淀的 SiO_2 作种子把胶态 SiO_2 一起沉淀下来。而且, 该法的浸出作业大而复杂, 浸出槽是一般的尺寸的 3 倍, 沉淀硅时要加大量的硫酸铝, 从而使已经很大的浸出渣体积变得更加严重了; 作业要重复多次才能达到较小的渣矿比; 此法还不适于处理所有的硅酸锌矿。比如, 用此法处理澳大利亚矿样时, 一个严重的缺点就是不能获得满意的过滤速度, 最高只有 $0.09 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

10 老山(Vieille—Montagne)法

利用串联浸出槽, 在 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 温度下逐渐提高酸度, 经 $8\sim 10$ 小时, 使溶解的硅呈结晶形态而沉淀。将浸出的物料细磨, 悬浮放入水中或硫酸锌中性液中, 加热到 90°C 并搅拌, 然后缓慢地加入含游离酸为 $100\sim 200 \text{ g/L}$ 的废电解加酸时

间不能少于 3 h。浸出期间 pH 值逐渐降到约 1.5, 溶液酸 1.5~15g/L 即达到了加酸终点。溶液达到规定酸度后, 在保持 90℃ 的温度下, 还要持续搅拌 2~4h, 使全部已溶硅完全沉淀。

以上操作结束时, 酸液含可溶硫酸锌和呈悬浮状的不溶硅晶体。废电解液连续添加, 将使浸出期间的单体硅酸浓度重新又减到最小值, 因为在 70~90℃ 的温度下聚合速度很大。以浸出终点的胶质 SiO_2 浓度 0.487~0.762g/L 减到继续搅拌段结束时的 0.147~0.291g/L 已增稠的矿浆的过滤速度为 125~654kg 干渣/ $\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 滤饼厚 25~48mm。

为了能够用电解法回收锌, 酸液必须进行中和, 可以在过滤除去悬浮结晶之前或之后进行。中和程序如下: 温度约 50℃ 的酸液逐渐地加到石灰或纯氧化锌或锌焙砂悬浮液里。当最终 pH 值保持在 3~5 时, 酸液的添加要 1~3 小时, 加酸的同时, 鼓入细散空气, 使某些杂质沉淀, 过滤后用锌粉净化然后送电解。

如上所述, 老山法有几个特点:

- ① 锌浸出率高, 95% 以上;
- ② SiO_2 沉淀率高达 99% 以上, 几乎都沉淀为容易过滤的晶体;
- ③ 浸出时加酸缓慢, 并严格控制温度为 70~90℃, 浸出液含硅很少;
- ④ 间断作业, 加酸时间不得低于 3 h, 还可能达到 8 h 甚至 10 h 之久。

1.2.2.11 邦克·希尔法

本法需要严格控制水、浓硫酸和矿量, 快速捣和, 任其反应直至物料凝结成易碎的固体块, 对锌块和炉渣, 凝结大约需 1 分钟, 故称快速浸出。尤为突出的是, 在短短的凝结时间里, 全部锌立即溶解将浸出渣放在常温下老化 24 小时可多回收锌, 然后用水提取锌, 滤出粒状浸出渣。该法是以欠水系统的化学为基础, 而从许多硅酸锌物料中有效地排除二氧化硅。

浸出渣中加入一定量的水进行浆化, 使可溶金属硫酸盐进入溶液对硅酸锌矿, 所加水量应使溶液的锌浓度适于净液和电解。试验结果表明, 严格控制水量的快速浸出, 是一种费用少的处理硅酸锌矿的简易方法, 只增加很少的投资就使现有的电解锌厂成为又可处理硅酸锌矿的综合企业; 而且, 各种硅酸锌矿经快速浸出, 都可得到容易过滤洗涤的粒状浸出渣。但要严格按反应所需的水定量, 超过其临界值, SiO_2 浸出率则几十倍地增加, 致使操作失败。杂质铁、锰的浸出与水量成反比关系, 硅的浸出率低时, 铁锰的浸出率则很高, 给净液带来很大的负担。因此, 对特定矿石而言, 快速浸出要通过调节酸量、操作时间和温度等, 找出一最佳水量来有效地除去 SiO_2 和杂质, 使过程合理化。该法的缺点是铁、锰等浸出率较高, 特别是锌电积过程的废电积液无法返回浸出使用, 系统中硫酸和溶液无法平衡, 且锌回收率较低, 因此难以在常规湿法炼锌中采用。

1.2.2.12 斯特文斯(stevens)法

1928年用于赞比亚布罗肯、希尔公司,通过控制pH值和温度从硅酸锌间断酸浸液沉淀产出粒状 SiO_2 。该公司的卡布韦电解锌厂于1928年投产,是当时世界上唯一的从硅酸锌矿生产电解锌的工厂。矿石间断加入废电解液和硫酸组成的浸出液中,为得到脱水的 SiO_2 ,要求浸出液原始酸度为300g/L,当浸出到游离酸约为5g/L时,矿浆泵到 SiO_2 沉淀槽。这时浸出液含胶质 SiO_2 高达15g/L。在沉淀槽用过量的中和剂,在65℃下pH值为4~4.5进行间断凝聚,时间至少2h,凝聚成能在摩尔过滤机上过滤的粒状 SiO_2 ,浸出液经净化送电解。

最初设计的这个酸浸厂浸出硅酸锌矿,后来又改成浸出混合硫化矿尾矿、硅酸锌及锌焙砂的混合物。由于酸浸厂的回收率低,铅仅55%,锌65%,大量矿石变成废渣,1962年初建成投产了铅锌密闭鼓风机,以提高该公司复杂铅锌矿的金属回收率。随着生产发展,公司堆积了大量废料,如锌焙砂浸出渣,老鼓风机渣,密闭鼓风机渣及硅酸锌矿,它们混在一起,使其物理化学性质极为复杂,处理方法要有较大的灵活性,于是决定将酸浸厂改为威尔兹窑。

1.2.2.13 选择性酸性浸出

通过对浸出渣物相成分分析,根据金属元素之间的性质差异,并进行相应的热力学分析,将浸出液的终点酸度控制在某一pH值范围内,使有些金属元素尽量多浸出,某些金属元素尽量少浸出或是不被浸出的工艺方法,就是选择性浸出。1997年中南大学的李洪桂等人进行过锌渣的选择性酸浸研究,锌的浸出率为75%,铁的浸出率为13.79%^[18]。选择性浸出也常应用在其它金属浸出的领域^[19]。

1.2.3 固化法

1.2.3.1 锌渣直接固化

对于危险性较强又不易进行回收处理的锌渣中,一般将含锌废渣用水泥或经硫化反应进行固化,然后测其浸出毒性,浸出毒性符合标准后,可用作填埋物或其他处置^[20]。锌渣由于含有Pb、Zn、Cu、Cd等重金属,而属于危险废物的范畴,如不加以处理处置,会对环境造成严重的污染。目前对于危险废物的处理普遍用的是水泥固化法,它具有工艺简单、成本低、原材料易得等特点。但是水泥固化也存在一些不可忽视的问题,如孔隙率较大,体积成倍增多,进入安全填埋场,造成库容浪费。此外,由于水泥固化以包裹形式为主,易产生反溶,造成二次污染等。为了达到更好的固化效果,采用水泥固化和药剂稳定化结合工艺对锌渣进行了处理研究。采用药剂稳定化、水泥固化以及二者结合等方法对锌渣进行了处理研究。结果表明重金属螯合剂的药剂稳定化和水泥固化相结合的方法处理锌渣,其重金属含量可以低于固体废物毒性浸出标准的限值,能有效控制对周围

环境的污染^[20]。所以,采用药剂稳定化和水泥固化结合的方法处理锌渣是完全可行的。

1.2.3.2 生产建材原料

化学组成和性质与铁粉相似的锌渣,可代替铁粉作为原材料应用于水泥生产中^[21],不仅可以降低熟料的烧成热耗和水泥成本,而且还提高了水泥强度,改善了水泥的安定性及抗侵蚀性等,变废为宝,化害为利,起到了节能降耗及保护环境等绿色效益。黑龙江建材有限公司从本区西林铅锌矿购回尾矿铅锌渣,全代生料中复合矿化剂和铁质原料,2005 年烧制水泥熟料获得成功,对提高窑磨产质量和降低能耗等都取得了很好的效果^[22]。

以锌渣作原料生产烧结砖是根据锌渣的组成和性质,掺配以一定比例的粘土,干混均匀,加水搅拌,陈化 24 h,再经小型细碎对辊碾练,再由双级真空机搅拌挤出,成型,干燥后焙烧成砖^[23]。贵州省建材科研设计院的梁嘉琪利用锌尾矿渣研制非烧结砖和空心砌块,也取得了成功^[24]。对开发新型墙体材料变废为宝、保护环境有积极的作用,具有较好的推广价值。

1.3 锌渣来源及性质

含锌废渣主要包括铸型浮渣、含锌烟尘、焙砂浸出渣、热镀熔池产生的含锌废料^[25]以及铅烟化炉、锌回转窑、氧化锌矿回转窑等生产过程中产生的氧化锌渣。其中,铸型浮渣和热镀熔池的含锌废料含锌率较高,一般在 60%以上,且其锌成分多以金属锌和氧化锌为主,通常是先分离金属锌,再采用硫酸浸出,锌的回收率一般可达到 97%以上^[26,27]。含锌烟尘和氧化锌渣中锌成分多为氧化锌,其含量一般在 15%~40%之间,采用硫酸浸出的回收率达到 95%^[28,29]。焙砂浸出渣含锌率在 16%~25%,其成分主要是氧化锌和铁酸锌,多采用回转窑烟化法处理回收^[30,31]。因此,如何回收利用废渣中的金属锌,缓解能源压力,受到了国内外学者的广泛关注^[32-34]。本课题所研究的含锌废渣是某冶炼厂重金属综合废水处理后的沉渣,以前未见报道过对废水沉渣的回收处理,其含锌率较低,成分和物相相对复杂。本课题对两种水处理工艺流程^[35](如流程图 1-1(a)和图 1-1(b))产生的锌渣(下面分别称沉渣 1 和沉渣 2)进行了浸出试验研究,沉渣 1 的含锌率约为 6%,沉渣 2 的含锌率约为 13%,通过热力学分析和单因素与正交试验研究得到两种锌渣硫酸溶液选择性浸出较佳的工艺参数。

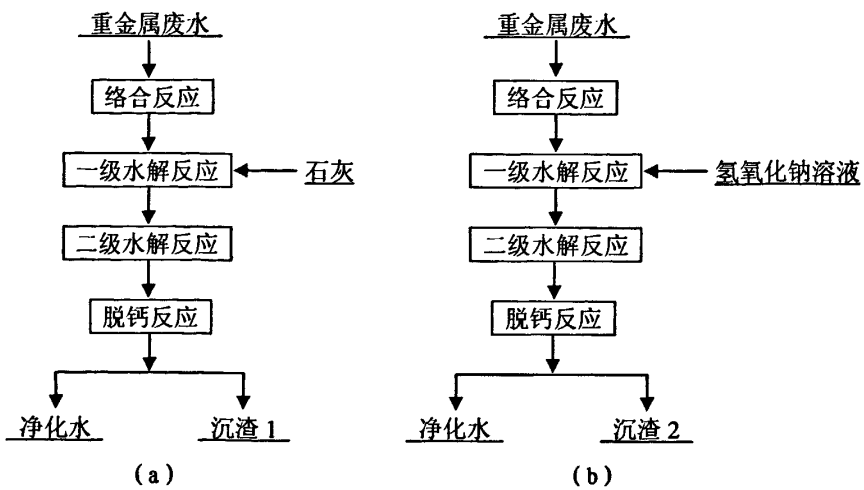


图 1-1 沉渣生产工艺
Fig. 1-1 The generating process of residues

1.4 研究思路及意义

1.4.1 研究思路

在综合考虑各种含锌废渣处理技术的基础之上，结合本研究课题对象的特点，探索并选择出处理该含锌沉渣的方法，使含锌沉渣得到有效的处置，将一种可能的污染源变成一种资源。根据以上研究目的，提出以下的研究思路：

- （1）针对重金属废水处理产生的沉渣含锌率不高，铁含量较高的特点，进行不同浸出剂的浸出探索试验，比较后选择硫酸浸出工艺。
- （2）传统的硫酸浸出，耗酸较大，且会将渣中的铁一起浸出。计算锌、铁元素形成的化合物与硫酸反应的自由能，并通过计算得到 pH 值对锌铁元素浸出的影响，指导硫酸对渣的选择性浸出，提高硫酸的利用率。
- （3）通过改变硫酸浓度，浸出温度，浸出时间和液固比等因素，分别找出对锌渣 1 和锌渣 2 中的锌铁元素选择性浸出较优的工艺参数，并比较分析两种锌渣的浸出过程中的试验现象和浸出效果的异同。
- （4）在单因素实验的基础之上，针对每一种因素的参数范围，设定因素水平数，采用四因素三水平的正交设计实验。并根据正交设计实验的数据，进行极差分析，并根据计算的数据结果找出最优的实验工艺参数。

1.4.2 本论文的研究意义

本论文所研究的渣样是综合废水处理后的含锌沉渣，该渣与大部分文献报道中炼锌工艺过程中产生的锌渣有所不同。渣样成分复杂，物相不明，本研究结合综合废水处理工艺流程和热力学分析和试验现象，推测渣中的所含物相。实

现对该沉渣的选择性浸出，对于处理含锌率较低的锌渣而言，比传统的硫酸浸出工艺，提高硫酸的利用率，也减轻了后续净化混合浸出液的压力，找到了一种处理低品位锌渣的新方法，同时能使浸出残渣存在再次利用的可能。

第二章 实验研究方法

2.1 原料及试验药品

该试验所用含锌废渣为某冶炼厂运用本课题组研究的两种相近的水处理方法对其重金属综合废水处理工艺过程中所产生的两种沉渣。该渣最初含水率达到90%以上。为了便于试验室研究，将含锌沉渣制成干渣样，再分别对两种渣样进行分析。

2.1.1 渣样制备

2.1.1.1 烘干

首先，含水沉渣经过真空抽滤机抽滤，然后将沉渣滤饼放在瓷盘中在温度为104℃的真空干燥箱中进行烘干，为确保沉渣干燥程度，从基本烘干的渣样取出少量称量后，放回真空干燥箱中继续烘干，以后每隔半小时称量一次，直至前后两次称量的结果相同，以达到渣中不再含表面水和结晶水的目的。锌渣被烘干后呈块状，需把烘干的沉渣磨成细小颗粒再进行下一步试验。因为该渣块较疏松易磨，只需将干沉渣放到研钵中人工研磨至<30 目即可。

2.1.1.2 混合均匀

由于该渣是重金属综合废水处理沉渣，而综合废水时有波动，所以会带来不同时间段沉渣成分不尽相同的结果，于是需将取来的渣混合均匀才能进行下步试验。将所有烘干研磨后的渣样放在圆筒中，滚动圆筒使其充分混合均匀。

2.1.2 试验药品

表 2-1 试验药品和分析试剂

Table 2-1 Remedies used in the experements and reagent in the analysis

试剂药品	级 别	生产厂家
浓硫酸	分析纯	湖南省株洲市工业研究所
超纯水	水电阻 18MΩ	自 制
盐酸	分析纯	株洲石英化工有限公司
EDTA 二钠盐	分析纯	汕头市光华化工厂
浓氨水	分析纯	株洲石英化工有限公司
磺基水扬酸	分析纯	湖南汇虹试剂有限公司
氯化铵	分析纯	株洲石英化工有限公司
氢氧化钠	分析纯	株洲石英化工有限公司

如表 2-1 中为试验过程中所用的药品和滴定分析中所用的试剂。

2.2 试验方法

2.2.1 浸出条件试验研究方法

酸浸过程中，考察硫酸浓度，振荡箱的振荡速率，浸出时间，浸出温度以及浸出液固比五个因素对锌、铁浸出率的影响，然后在此基础上进行正交试验，优化浸出工艺条件。

(1) 考察硫酸浓度，振荡速率，浸出温度以及浸出液固比四个单因素及正交试验的具体的试验步骤为：先准确称取一定质量的渣样，按设定的液固比将硫酸溶液倒入锥形瓶中，置入水浴恒温振荡器中加热，待温度达到目标温度后倒入渣样，开始振荡，振荡结束后，过滤，将滤液定容，测定锌和铁的浓度并通过计算得到其浸出率。

(2) 因为渣的浸出速度比较快，在考察单因素浸出时间时，采用以下试验方案：

在恒温水浴槽中进行试验，使用 1000 ml 的玻璃烧杯作反应容器，在恒温水浴槽中固定好，硫酸浓度，搅拌速度以及液固比固定不变，将称量好的 200 g 渣样倒入玻璃烧杯中，然后根据一定的固液比倒入事先配好的硫酸溶液，启动电动搅拌机搅拌，同时用秒表计时；每隔一段时间，用移液管从玻璃烧杯中取出少量溶液，计时，过滤后将滤液定容，测定溶液中锌、铁离子浓度，来进行浸出率计算。为了防止溶液蒸发而使反应容器中的液体体积发生大的变化，在玻璃烧杯上放一个带孔的塑料板，反应产生的气体可以通过玻璃板上的小孔隙溢出。

2.2.2 试验仪器设备

表 2-2 试验中所用设备
Table 2-2 Equipments used in the experemnts

试验仪器设备	型号	厂家
电子天平	AUY220	上海维平科仪有限公司
真空干燥器	XMT	上海宝验仪器总厂
恒温振荡箱	HZ9212S	太仓市科教器材厂
多头磁力加热搅拌器	HJ-6	金坛市富华电器有限公司
球磨机	XPM-Φ120×3	武汉探矿机械厂
便携式酸度计	LP115pH Meter	上海自动化仪表有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9075A	上海恒祥技术有限公司
电动搅拌器	JB-搅拌调速控制器	中南大学自动化技术开发公司
抽滤机	SHZ-CD 型	北京桑仪试验研究所

以上是该试验研究过程中所用的仪器设备型号, 如表 2-2 所示。

2.2.3 锌浸出率的测定方法

用电子天平称取质量为 m 的渣样, 渣样中的含锌率为 $w\%$, 进行浸出试验, 浸出后过滤将残渣与浸出液进行分离, 得到浸出液定容 V , 然后采用 EDTA 化学滴定法或原子吸收分光光度法测得浸出液中锌离子浓度为 c_0 , 浸出率如式 (2-1)。

$$\eta = c_0 V / m w\% \quad (2-1)$$

2.3 分析检测方法

2.3.1 化学分析

2.3.1.1 溶液中锌离子浓度测定

由于浸出液中含锌浓度较高, 如果采用原子吸收或分光光度法容易产生较大的误差, 最终选用国标 GB11436-89EDTA 化学滴定法, 步骤如下:

- (1) 用移液管取体积为 V_0 ($V_0 < 10\text{ml}$) 的浸出液, 放到 250 ml 锥形瓶中;
- (2) 加入盐酸 8ml, 用水稀释至约 20ml, 加入抗坏血酸 0.5~1.0g, 使三价铁还原为二价铁 (溶液由黄色变为无色);
- (3) 加入 0.1~0.2g 无水亚硫酸钠, 摇荡几次, 使药品完全溶解;
- (4) 将溶液转入分液漏斗中, 用水稀释至 30ml, 加入 15ml 二安替吡啉甲烷, 1,2—二氯乙烷萃取剂, 振荡 2 min, 静置分层后, 把有机相放入预先加入 0.2 g 抗坏血酸的 250 ml 烧杯中, 再加入 1,2,1,2—二氯乙烷 5 ml, 重新萃取一次, 把有机相合并于 250 ml 烧杯中。
- (5) 加入三乙醇胺 2 ml, pH 值为 10 的缓冲溶液 5 ml, 乙醇 40 ml, 适量的络黑指示剂;
- (6) 用 10 mmol 的 EDTA 二钠盐标准溶液滴至溶液由紫红色变为纯蓝色, 消耗 EDTA 记为 V_1 。
- (7) 浸出液中锌浓度 $C_0 = 10 V_1 / V_0$

2.3.1.2 溶液中铁离子浓度测定

- (1) 用移液管取体积为 V_0 的浸出液, 放到 250 ml 锥形瓶中, 加水至 100 ml;
- (2) 加浓硝酸 5 ml, 然后电炉加热煮沸至剩余溶液约为 70 ml, 拿下冷却后加超纯水;
- (3) 滴 1+1 氨水调 pH 值大概为 2 (采用精密 pH 试纸测 pH 值);
- (4) 在电炉加热至 60℃, 加 5% 磺基水杨酸溶液 2 ml, 摇匀;
- (5) 趁热用 EDTA 标准滴定使溶液由深紫红色, 逐渐变浅, 直到溶液颜色呈淡黄色, 记录消耗 EDTA 为 V_1 ;

(6) 浸出液中铁离子浓度 $C_0 = 10 V_1 / V_0$ 。

2.3.2 仪器分析

采用能谱分析和 ICP 等离子光谱分析^[36]对两种含锌渣样化学成分分析。当浸出溶液中锌或铁离子浓度较低时,采用火焰原子吸收法测溶液中离子浓度,所用仪器型号如表 2-3。

表 2-3 所用分析仪器
Table 2-3 Analytic instruments used in the experements

试验仪器设备	型号	厂家
能谱分析仪	GG314-ISD-2300	天瑞仪器浙江分公司
ICP 光谱分析仪	WLD-2C	北京瑞利仪器有限公司
火焰原子吸收仪	WGH-1B	北京华洋仪器有限公司

2.3.3 粒度分析

该渣样采用试验室的筛子进行人工筛分。首先取出一定量的渣样称量总质量为 M, 分别找出 30, 50, 100, 120, 150 目的筛子。将 30 目筛子放在最底部, 按筛孔从小到大依次向上排, 把渣样进行筛分后, 分别称量各筛中渣样的质量分别为 m_1, m_2, m_3, m_4, m_5 。分别计算渣样中 30-50, 50-100, 100-120, 120-150, <150 目五个粒径范围所占的比率如式 (2-2)。

$$P_i = m_i / M \times 100\% \tag{2-2}$$

第三章 浸出工艺选择

3.1 渣的物理化学性质

3.1.1 渣的化学组成

通过 EDTA 滴定法和 ICP 等离子光谱分析测得渣中主要成分 Zn, Ca, Fe 元素和其它金属元素在渣中的含量。其中, 非金属在渣中的含量是半定量数, 为能谱分析所得结果。渣 1 和渣 2 中各元素含量具体如表 3-1。

表 3-1 渣样的化学成分及其含量
Table 3-1 Chemical constitution and contents in sample of the residue

元素	Ca	Zn	Fe	Mg	Al	Mn	Cu	S _i *	S *	O *	C *
Wt ₁ %	26.00	6.00	8.2	2.33	2.67	0.83	0.9	2.45	2.77	35.69	10.65
Wt ₂ %	4.23	13.75	2.9	1.62	—	0.48	0.025	0.48	1.06	25.74	7.23

* 代表能谱分析结果
Wt₁% — 渣 1 中各元素的质量百分数
Wt₂% — 渣 2 中各元素的质量百分数

分析结果显示, 渣 2 中的含锌量要比渣 1 中的含锌率高, 渣 2 中铁元素和钙元素的含量要比渣 1 中低。

3.1.2 沉渣的物相推测

从本课题组所研究的重金属综合废水处理工艺流程及流程中所用药剂和 XRD 衍射图分析^[13], 只能看到沉渣中包含 CaCO₃ 晶体, 说明钙是以碳酸钙形式存在于渣中。但是底部还有大量的非晶包, 说明生成的化合物是一种重金属的非晶态化合物, 可知沉渣中锌、铁等重金属元素主要以复合形态存在。

3.1.3 渣样的粒径分布

采用人工筛分, 得到渣样的粒径分布如表 3-2 所示。

表 3-2 渣样粒径分布
Table 3-2 Size distribution in sample of the residue

粒径/目	30~50	50~100	100~120	120~150	<150
渣样 1	21.3%	28.5%	23.4%	15.3%	11.5%
渣样 2	18.2%	25.4%	28.1%	14.7%	13.6%

粒径分析结果表明, 渣样 2 要比渣样 1 的颗粒粒度稍细。

3.2 采用不同浸出剂的浸出试验

浸出过程是浸出溶剂与固相反应的复杂多相反应，并把所得溶液与不需要的物料分离开来的过程，又称浸取。根据压力大小，浸出可分为常压浸出和高压浸出。因为高压浸出需采用加压设备，对设备性能要求较高，加压也需耗一定的能量，增加浸出成本，所以一般情况下首选常压浸出。根据浸出剂的不同性质，浸出可分为碱性浸出，酸性浸出和浸出剂为盐类的中性浸出。锌为两性金属，一般情况下，锌及锌的化合物既能溶于酸性溶液，也可溶解在碱性溶液中。由于硝酸具有强氧化性，盐酸具有很强的挥发性，采用这两种酸浸出时会造成比较严重的二次环境污染，所以选择硫酸溶液进行酸性浸出试验。对于碱性浸出剂的选择，根据所查阅文献资料，碱性浸出剂选择了氢氧化钠溶液、氨水溶液和氨铵混合溶液三种进行探索性的浸出试验。以下分别进行对沉渣的碱性浸出试验和硫酸浸出试验，并以锌浸出率和浸出 1 吨锌所需的原料成本为目标函数，考察并对碱性浸出和硫酸浸出的效果。

3.2.1 碱性浸出试验

3.2.1.1 氢氧化钠溶液浸出试验

考察氢氧化钠溶液对渣 1 和渣 2 中锌的浸出率情况，先计算各渣中能与氢氧化钠反应的各成分完全被浸出的理论耗碱量，据此分别采用 1 mol/L 和 2 mol/L 的 NaOH 浸出液，液固比为 10 mL/g，温度为常温，振荡速度为 110 rpm，浸出进行 1h 后，将溶液过滤，滤液定容后测得渣 1 中的锌浸出率分别为 4.43% 和 15.52%；测得渣 2 中的锌浸出率分别为 6.34% 和 21.3%。渣 1 和渣 2 中的锌浸出率均比较低，且溶液中有部分胶状物质。说明渣中的硅被溶解形成絮凝状物质，渣 1 中的铝、硅元素与 NaOH 反应被浸出，从而抑制了锌的浸出，锌浸出率较少。渣 2 浸出液中有少量絮状物质生成，说明渣 2 硅元素与 NaOH 反应被浸出。实验目标与预期目标相差太远，否定进行氢氧化钠溶液浸出的方案

3.2.1.2 氨水的浸出试验

该锌渣中的锌可以和氨根形成铵盐络合物而被浸出，下面考察氨水和氨根对该渣的浸出情况。

考察氨水对沉渣中锌的浸出效果，分别采用浓氨水与水按体积比为 1:15 配比的氨水溶液（以下称（1+15）氨水溶液），浓氨水与水按体积比为 1:6 配比的氨水溶液（以下称（1+6）氨水溶液）和浓氨水进行试验，液固比（浸出溶液体积与渣样质量的比值，以下均简称液固比）为 10 mL/g，温度为常温，振荡速度为 110 rpm，浸出进行 1 h 后，将溶液过滤，滤液定容后测得渣 1 中的锌浸出率分别为 5.21%，15.44%，28.71%；渣 2 中的锌浸出率分别为 3.32%，13.65%，32.12%。

可以看出，渣 1 和渣 2 中锌浸出率随着氨水浓度的增加而提高，但锌浸出率仍然不高，均在 40%以下，大部分锌仍在渣中，浸出效果较差。观察浸出液呈现淡蓝色透明状，表明锌渣中铜元素能与 NH_3 形成络合物而被浸出，铜元素的浸出会增加了后续净化工艺的净化难度。

3 氨铵混合液浸出试验

考察氨铵混合液浸出效果，氨铵混合液是由浓氨水和氯化铵盐配成的。一种为 NH_3 和 NH_4^+ 浓度均为 5.0 mol/L（即 $\text{NH}_3:\text{NH}_4^+=1:1$ ）混合溶液；另一种为 NH_3 浓度分别为 2.5 mol/L NH_3 和浓度为 5.0 mol/L NH_4^+ （即 $\text{NH}_3:\text{NH}_4^+=1:2$ ）的混合溶液。用两种溶液分别对沉渣进行浸出试验，液固比为 10 mL/g，温度为常温，振荡速度为 110 rpm，浸出进行 1 h 后，将溶液过滤，滤液定容。测得渣 1 锌浸出率分别为 65%和 58.02%；测得渣 2 锌浸出率分别为 48.14%和 40.34%。浸出进行 3 h 后，将溶液过滤，滤液定容，测得渣 1 的锌浸出率分别为 78.24%和 76.92%；渣 2 的锌浸出率分别为 72.6%和 69.25%。渣 1 和渣 2 分别采用以上两种溶液浸出 3 h 锌浸出率均比浸出 1 h 的浸出率有所增加。此时，渣 1 浸出滤液呈淡蓝色，说明在浸出 3 h 后，渣中的部分铜元素已被浸出，渣中的其它金属元素相应也有部分浸出情况，将会影响到后续净化工艺的难度。渣 2 种铜元素含量少，浸出液颜色几乎没有变化。

3.2.2 硫酸浸出试验

硫酸浸出试验中，根据加酸方式的不同，分别考察连续滴加硫酸溶液对渣 1 和渣 2 中锌浸出率效果和一次性加入硫酸溶液的锌浸出率效果，并将试验结果进行比较分析。

3.2.2.1 连续加酸浸出试验

连续加酸方式浸出是为保证在整个浸出过程中硫酸浸出液 pH 值保持不变，

表 3-3 连续加酸浸出的耗酸量(mL)
Table 3-3 The used quantity of sulfic acid in the leaching process/mL

pH 值		1	2	3	4	5	6
30min	渣 1	24.76	23.70	21.41	15.36	10.76	3.83
	渣 2	26.8	25.91	22.92	17.38	14.54	5.70
1 h	渣 1	39.13	36.2	34.31	28.96	19.25	7.51
	渣 2	40.03	39.21	35.75	28.54	25.82	11.39

液固比最初为 10mL/g，温度为常温，磁力搅拌速度为中速，配成 pH 值分别为 1，2，3，4，5，6 硫酸溶液，分别放入渣样，进行浸出实验。浸出过程中，随着反应的进行 pH 值会上升，然后及时将 100 g/L 的硫酸溶液不断的滴加到正在浸出

的溶液中,使浸出液的 pH 值保持不变,浸出 30 min 后,分别记录两种渣的耗酸量(如表 3-3 所示)。将浆液过滤定容测定滤液中锌离子浓度,计算锌浸出率和百分耗酸量(渣中浸出 1% 的锌的平均耗酸量)

在同样条件下,连续加酸浸出 1 h,分别记录两种渣的耗酸量(如表 3-3 所示)。将浆液过滤定容测定滤液中锌离子浓度,计算锌浸出率和百分耗酸量。将渣 1 和渣 2 分别在浸出 30min 和 1h 的锌浸出率比较如图 3-1 (a),百分耗酸量进行比较如图 3-1 (b)。

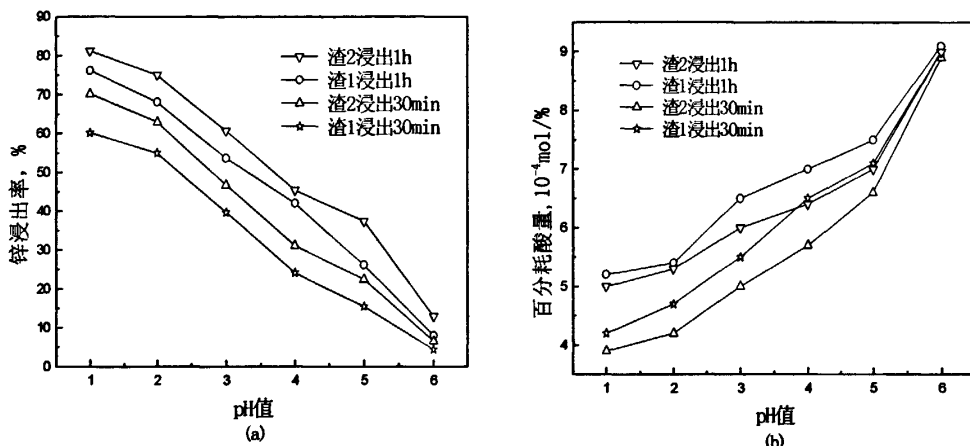


图 3-1 pH 值对锌浸出率和百分耗酸量的影响

Fig. 3-1 The effect of pH values on zinc leaching ratio and consumption of acid per 1 percentage of zinc

结合表 3-3 和图 3-1 (a) 表明,随着 pH 值的增大,在相同时间里耗酸量下降,锌浸出率也在大幅度下降,从而出现图 3-1 (b) 中的情况, pH 值升高,渣 1 和渣 2 中锌的百分耗酸量明显加大,说明硫酸利用率随 pH 值得升高而降低。在本组试验中,渣 1 和渣 2 的浸出都是 pH 为 1 时,锌的百分耗酸量最低,硫酸利用率最高。

对于同一种渣的连续加酸浸出表明,浸出时间延长,锌浸出率会相应提高,锌的百分耗酸量也在增加,硫酸利用率降低。连续加酸浸出的浸出时间短,锌的浸出率不高,浸出时间加长,会降低硫酸利用率。

3.2.2.2 一次性加入硫酸浸出试验

考察一次性加入足量硫酸对该渣中锌的浸出效果,采用 130 g/L 的硫酸溶液,温度为常温,振荡速度为 110 rpm,液固比为 5 mL/g,浸出 30 min,浸出浆液过滤,测得渣 1 锌浸出率为 85.82%,锌百分耗酸量为 0.386 mmol/%;测得渣 2 锌浸出率为 86.87%,锌百分耗酸量为 0.382 mmol/%。

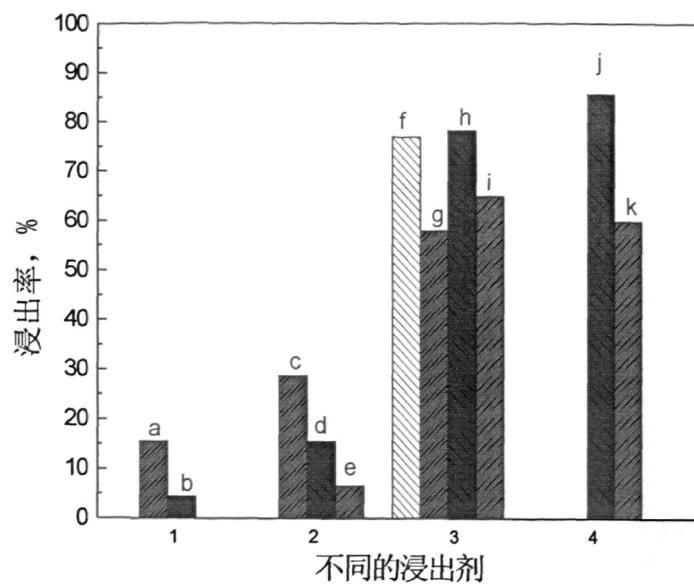
由试验结果可以看出,对于两种沉渣而言,一次性加入硫酸浸出试验的锌浸出率明显高于浸出连续加硫酸的锌浸出率,且一次性硫酸浸出锌百分耗酸量要稍

低于连续加酸浸出，硫酸利用率要高一些。说明沉渣中的锌元素在硫酸溶液酸度较高时浸出效果比较好，因为开始硫酸溶液酸度较大，所以一次加酸浸出速度快于连续加酸浸出。

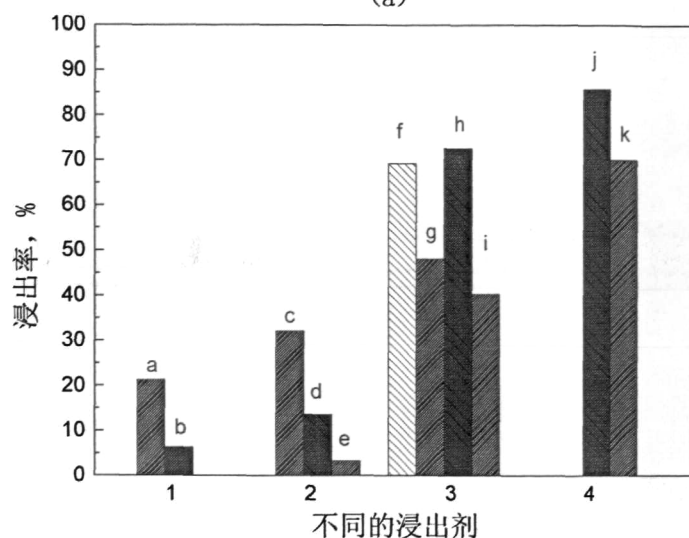
3.3 浸出率比较

将以上碱性浸出和硫酸浸出试验结果进行对比，渣 1 和渣 2 的试验结果分别如图 3-2 (a) 和 3-2 (b) 所示。

图 3-2 表明，NaOH 的对锌渣中锌的浸出效果比较差，纯氨水浸出效果一般，氨铵混合液浸出效果比较好，而且浸出时间越长浸出效果越好。在碱性浸出中，浸出效果最好是浸出液为 $5.0 \text{ mol/L NH}_3:\text{NH}_4^+=1:1$ 混合液。浸出时间为 3h，锌浸出率分别为 78.24%和 72.6%。硫酸浸出中，渣 1 和渣 2 不断加酸浸出锌的最大浸出率分别为 60.12%和 70.13%，一次性加入硫酸溶液的浸出率可达到 85.82%和 86.87%，硫酸溶液浸出时间为 30 min。对比来看，一次性加酸浸出率最高。



(a)



(b)

- a- 1mol/LNaOH 溶液 b- 2mol/LNaOH 溶液 c- (1+15) $\text{NH}_3 \cdot \text{HO}_2$ 溶液
d- (1+6) $\text{NH}_3 \cdot \text{HO}_2$ 溶液 e- 浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{HO}_2$ 溶液
f- 5.0 mol/L $\text{NH}_3:\text{NH}_4^+=1:1$ 混合液 g- 5.0 mol/L $\text{NH}_3:\text{NH}_4^+=1:1$ 混合液
h- 2.5 mol/L $\text{NH}_3:\text{NH}_4^+=1:2$ 混合液 i- 2.5 mol/L $\text{NH}_3:\text{NH}_4^+=1:2$ 混合液
j- 130g/L H_2SO_4 溶液 k- 持续加酸保持 H_2SO_4 溶液 pH=1

图 3-2 锌浸出结果比较

Fig. 3-2 Comparison of the leaching ratio of zinc

注: a-e, g 和 i 浸出时间为 1 h; f 和 h 浸出时间为 3 h; j 和 k 浸出时间为 30 min。

3.4 浸出成本计算

将碱性浸出和酸性浸出工艺的选择, 不仅看浸出效果好坏, 还要进行不同工艺经济性的比较, 下面进行浸出所用原料的成本计算。

3.4.1 氨铵混合液的浸出成本

氨铵混合液是由浓氨水（25%）和氯化铵盐按一定比例配成的溶液，浓氨水按工业浓氨水单价为 500 元/吨，氯化铵单价为 1000 元/吨，水价格按照该城市工业用水的价格为 1.39 元/吨。

3.4.1.1 $\text{NH}_3:\text{NH}_4^+=1:1$ 混合液

$\text{NH}_3:\text{NH}_4^+$ 为 1:1 的氨铵混合溶液是由浓氨水和氯化铵盐按 NH_3 和 NH_4^+ 的浓度分别为 5.0mol/L 配制而成。下面分别计算渣 1 和渣 2 浸出 1 吨锌所耗原料和水的成本。

（1）渣 1 浸出成本

① 浸出 1 吨锌所需要的样渣量

已知锌渣 1 中含锌率为 6%，此种氨铵混合液对锌的浸出率按 78% 计算，则有：

$$\text{浸出 1 吨锌需渣的质量} = \text{浸出锌质量} / (6\% \times 78\%) = 21.37 \text{ 吨}$$

② 水耗费用

已知氨铵混合溶液浸出的液固比为 10 mL/g，则有：

$$\text{溶液体积量} = \text{渣的质量} \times \text{液固比} = 213.7 \text{ m}^3$$

$$\text{水费} = \text{溶液体积量} \times \text{水的单价} = 297.0 \text{ 元}$$

③ 原料费用

$$\text{浓氨水耗费} = \text{溶液体积} \times \text{氨根浓度} / 25\% \times \text{浓氨水单价} = 7.4795 \text{ 万元}$$

$$\text{氯化氨费用} = \text{溶液体积} \times \text{铵根浓度} \times \text{氯化铵单价} = 5.7164 \text{ 万元}$$

④ 总费用

浸出 1 吨锌所需成本 = 水耗费用 + 浓氨水耗费 + 氯化氨费用 = 13.2257 万元/吨
计算得到，从渣中的浸出 1 吨锌的总费用为 13.2257 万元/吨。

（2）渣 2 浸出成本

① 浸出 1 吨锌所需要的样渣量

已知锌渣 1 中含锌率为 13.75%，此种氨铵混合液对锌的浸出率按 72% 计算，则有：

$$\text{浸出 1 吨锌需渣的质量} = \text{浸出锌质量} / 13\% / 72\% = 10.99 \text{ 吨}$$

② 水耗费用

已知氨铵混合溶液浸出的液固比为 10 mL/g，则有：

$$\text{耗水量} = \text{渣的质量} \times \text{液固比} = 109.9 \text{ m}^3$$

$$\text{水费} = \text{耗水量} \times \text{水的单价} = 152.75 \text{ 元}$$

③ 原料费用

浓氨水耗费= 溶液体积×氨根浓度/25%×浓氨水单价= 3.8465 万元

氯化氨费用=溶液体积×铵根浓度×氯化铵单价 = 2.9398 万元

④ 总费用

浸出 1 吨锌所需成本=水耗费用+浓氨水耗费+氯化氨费用=6.8016 万元/吨
计算得到, 从渣中的浸出 1 吨锌的总费用为 6.8016 万元/吨。

3.4.1.2 $\text{NH}_3:\text{NH}_4^+=1:2$ 混合液的浸出成本

$\text{NH}_3:\text{NH}_4^+$ 为 1:2 的氨铵混合溶液是由浓氨水和氯化铵盐按 NH_3 为 2.5 mol/L 和 NH_4^+ 的浓度为 5.0 mol/L 配制而成。下面计算浸出 1 吨锌所耗原料和水的成本

(1) 渣 1 浸出成本

①浸出 1 吨锌所需要的样渣量

已知锌渣 1 中含锌率为 6%，此种氨铵混合液对锌的浸出率按 76.9%计算，则有：

浸出 1 吨锌所需渣的质量 = 浸出锌质量/（6%×76.9%）= 21.67 吨

② 水耗费用

已知氨铵混合溶液浸出的液固比为 10 mL/g，则有：

浸出液体积 = 渣的质量×液固比 = 216.7 m^3

水费= 浸出液体积×水的单价 = 301.21 元

③ 原料费用

浓氨水耗费= 溶液体积×氨根浓度/25%×浓氨水单价= 3.792 万元

氯化氨费用=溶液体积×铵根浓度×氯化铵单价 = 5.797 万元

④总费用

浸出 1 吨锌所需成本=水耗费用+浓氨水耗费+氯化氨费用=9.619 万元/吨
计算得到, 从渣中的浸出 1 吨锌的总费用为 9.619 万元/吨。

(2) 渣 2 浸出成本

①浸出 1 吨锌所需要的样渣量

已知锌渣 1 中含锌率为 13.75%，此种氨铵混合液对锌的浸出率按 69%计算，则有：

浸出 1 吨锌所需渣的质量 = 浸出锌质量/（13%×69%）= 11.15 吨

② 水耗费用

已知氨铵混合溶液浸出的液固比为 10 mL/g，则有：

浸出液体积 = 渣的质量×液固比 = 111.5 m^3

水费= 浸出液体积×水的单价 = 155.0 元

③ 原料费用

浓氨水耗费= 溶液体积 $\times$ 氨根浓度/25% $\times$ 浓氨水单价= 1.9512 万元

氯化氨费用=溶液体积 $\times$ 铵根浓度 $\times$ 氯化铵单价 = 2.9826 万元

④总费用

浸出 1 吨锌所需成本=水耗费用+浓氨水耗费+氯化氨费用= 4.9492 万元/吨
计算得到, 从渣中的浸出 1 吨锌的总费用为 4.9492 万元/吨。

3.4.2 硫酸一次性浸出的浸出成本

硫酸溶液浓度为 130 g/L, 是用 98%浓硫酸稀释配制而成。查得工业浓硫酸 (98%)06 年 4 月最低单价为 350 元/吨, 本研究按照工业浓硫酸 500 元/吨计算, 水价格按照该城市工业用水的价格为 1.39 元/吨, 计算浸出 1 吨锌所耗原料和水的成本。

(1) 渣 1 浸出成本

① 浸出 1 吨锌所需要的样渣量

已知锌渣 1 中含锌率为 6%, 硫酸溶液对锌的浸出率按 86%计算, 则有:

浸出 1 吨锌所需渣的质量 = 浸出锌质量/ (6% $\times$ 85.85%) = 19.38 吨

② 水耗费用

已知硫酸溶液浸出的液固比为 5 mL/g, 则有:

浸出液体积 = 渣的质量 $\times$ 液固比 = 96.9 m³

水费= 浸出液体积 $\times$ 水的单价 = 134.7 元

③ 原料费用

浓硫酸费用=溶液体积 $\times$ 硫酸浓度/98% $\times$ 浓硫酸单价 = 6427 元

④总费用

浸出 1 吨锌所需成本 = 水耗费用+浓硫酸费用 = 6562 元/吨

计算得到, 硫酸溶液从渣中的浸出 1 吨锌的总费用为 6562 元/吨。

(2) 渣 2 浸出成本

① 浸出 1 吨锌所需要的样渣量

已知锌渣 1 中含锌率为 13.75%, 硫酸溶液对锌的浸出率为 86.87%计算, 则有:

浸出 1 吨锌所需渣的质量 = 浸出锌质量/ (13% $\times$ 86.87%) = 8.84 吨

② 水耗费用

已知硫酸溶液浸出的液固比为 5 mL/g, 则有:

浸出液体积 = 渣的质量 $\times$ 液固比 = 44.21 m³

$$\text{水费} = \text{浸出液体积} \times \text{水的单价} = 61.45 \text{ 元}$$

③ 原料费用

$$\text{浓硫酸费用} = \text{溶液体积} \times \text{硫酸浓度} / (98\% \times \text{浓硫酸单价}) = 2932 \text{ 元}$$

④总费用

$$\text{浸出 1 吨锌所需成本} = \text{水耗费用} + \text{浓硫酸费用} = 2993 \text{ 元/吨}$$

计算得到，从渣中的浸出 1 吨锌的总费用为 2993 元/吨。

3.5 小结

(1) 以上渣 1 和渣 2 的浸出结果显示，两种渣的硫酸溶液浸出的锌浸出率均高于 $[\text{NH}_3]$ 为 2.5 mol/L 和 $[\text{NH}_4^+]$ 为 5.0 mol/L 氨铵混合液的锌浸出率，且硫酸溶液浸出所用时间少，锌浸出速率快。

(2) 通过浸出 1 吨锌所需成本的计算，结果显示：渣 1 和渣 2 碱性浸出中成本最低为 $[\text{NH}_3]$ 为 2.5 mol/L 和 $[\text{NH}_4^+]$ 为 5.0 mol/L 的氨铵混合浸出液浸出工艺，该工艺浸出 1 吨锌所需成本分别为 9.619 万元/吨和 4.9492 万元/吨。采用硫酸溶液浸出工艺从渣 1 和渣 2 中浸出 1 吨锌所需成本分别为 6562 元/吨和 2993 元/吨，硫酸工艺浸出 1 吨锌所用成本要低。

(3) 该渣为某冶炼厂重金属综合废水沉渣，结合该冶炼厂已有的浸锌工艺：硫酸浸出后，可省去后续净化，电解生产锌锭的工艺流程的再建设；而碱性浸出中的氨铵盐混合液浸出后，要投资建设新的后续净化电解锌工艺，费时费力，对该厂的经济效益也会产生一定的影响。

综上所述，选择一次性硫酸浸出工艺是较碱性浸出工艺更有效，简单，经济的浸出方法。

第四章 浸出热力学分析

4.1 引言

传统硫酸浸出一般是将要回收的金属元素和其中的杂质一并浸出,然后再添加药剂,将浸出液净化除杂。作者根据两种渣样的成分和性质,考虑采用硫酸选择性浸出工艺,使渣中的锌元素浸出率达到较高水平,而铁元素尽可能少被浸出而进入浸出液中。于是进行热力学分析,来判断对于该渣硫酸选择性浸出是否可行。

进行选择性的浸出工艺热力学理论的分析的相关内容为两部分,一是计算浸出过程中可能发生反应的反应自由能并分析了温度对各反应的影响;二是通过反应自由能与反应平衡常数的关系以及离子反应方程,计算浸出金属离子浓度与 pH 值之间的数学关系,并以 pH 值为纵坐标,以浓度对数为横坐标,绘制 $\lg c$ —pH 图,求出溶液中几种离子稳定区的分界线,对硫酸选择性浸出具有一定的指导意义。

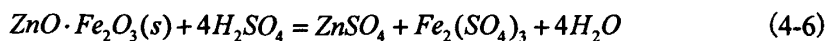
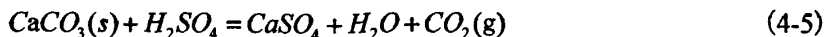
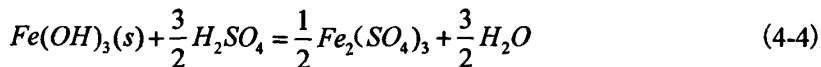
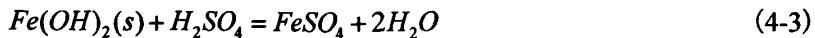
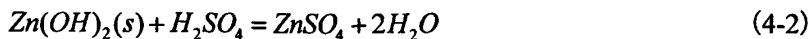
$\lg c$ —pH 图是热力学平衡图中的一种,它以图示的方式直观地表示出各物质的稳定存在区,是研究湿法冶金过程中热力学平衡的重要手段。

4.2 浸出过程中各反应自由能的计算

4.2.1 浸出过程中可能发生的反应

根据重金属综合废水处理的工艺流程和渣中物相的推测,可将渣中所含的主要物相假设为 ZnO , $Zn(OH)_2$, $ZnO \cdot Fe_2O_3$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $CaCO_3$ 。

在浸出过程中,则会有以下反应发生



反应自由能是判定反应方程式能不能自发进行反应的热力学数据,一般用 ΔG_f^θ 表示, ΔG_f^θ 为负值时,反应能向正方向进行。 ΔG_f^θ 越负,反应向指定方向

进行的可能性就越大^[37]。计算以上各反应的反应自由能和反应平衡常数，可从理论上分析在不同温度下锌铁元素化合物被浸出的可能性和其随温度的变化规律。

4.2.2 各反应自由能计算

同一个反应的反应自由能受温度和压强的影响，对于湿法冶金来说，一般温度变化不大时，可将溶液浸出视为常压不变的条件，以下所计算的反应自由能均是在一个标准大气压下进行的反应。

由公式

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K \quad (4-7)$$

可求得标准平衡常数 K ，从而知道反应进行的程度。因此计算 ΔG^θ 具有非常重要的意义。

4.2.2.1 ZnO 硫酸浸出的反应自由能

ZnO 的浸出反应如式 (4-1)，利用热力学数据库软件 HSC，可直接查得 ZnO 硫酸浸出在 25 °C，50 °C，75 °C，90 °C（即温度为 298.15K，323.15K，348.15K，363.15K）的反应自由能 ΔG^θ 和反应平衡常数 K 分别为：

$$\begin{aligned} \Delta G_{298.15}^\theta &= -99.148 \text{ kJ/mol} & K_{298.15} &= 2.354 \times 10^{17} \\ \Delta G_{323.15}^\theta &= -98.642 \text{ kJ/mol} & K_{323.15} &= 8.837 \times 10^{15} \\ \Delta G_{348.15}^\theta &= -98.123 \text{ kJ/mol} & K_{348.15} &= 5.283 \times 10^{14} \\ \Delta G_{363.15}^\theta &= -97.797 \text{ kJ/mol} & K_{363.15} &= 1.17 \times 10^{14} \end{aligned}$$

该反应在各温度下的反应自由能均为负值，反应可自发向正方向进行。温度升高，其反应自由能值变大，平衡常数 K 值变小。说明温度升高，该反应正向反应进程变小。

4.2.2.2 Zn(OH)₂ 硫酸浸出的反应自由能

Zn(OH)₂ 的浸出反应如式 (4-2)，利用热力学数据库软件 HSC，可查得 Zn(OH)₂ 硫酸浸出在 25 °C，50 °C，75 °C，90 °C（即温度为 298.15K，323.15K，348.15K，363.15K）的反应自由能 ΔG^θ 和反应平衡常数 K 分别为：

$$\begin{aligned} \Delta G_{298.15}^\theta &= -99.868 \text{ kJ/mol} & K_{298.15} &= 3.145 \times 10^{17} \\ \Delta G_{323.15}^\theta &= -100.357 \text{ kJ/mol} & K_{323.15} &= 1.673 \times 10^{16} \\ \Delta G_{348.15}^\theta &= -100.918 \text{ kJ/mol} & K_{348.15} &= 1.388 \times 10^{15} \\ \Delta G_{363.15}^\theta &= -101.27 \text{ kJ/mol} & K_{363.15} &= 3.084 \times 10^{14} \end{aligned}$$

该反应在各温度下的反应自由能均为负值，反应可自发向正方向进行。其反应自由能随着反应温度升高而越来越负，说明该反应向右发生的可能性随温度的升高而变大。温度上升，平衡常数 K 值变小，可知正向反应进程也越小。

4.2.2.3 Fe(OH)₂ 硫酸浸出的反应自由能

Fe(OH)₂ 的浸出反应如式 (4-3)，利用热力学数据库软件 HSC，可查得 Fe(OH)₂ 硫酸浸出在 25 ℃，50 ℃，75 ℃，90 ℃（即温度为 298.15K，323.15K，348.15K，363.15K）的反应自由能 ΔG^θ 和反应平衡常数 K 分别为：

$$\begin{aligned}\Delta G_{298.15}^\theta &= -117.273 \text{ kJ/mol} & K_{298.15} &= 3.526 \times 10^{20} \\ \Delta G_{323.15}^\theta &= -117.688 \text{ kJ/mol} & K_{323.15} &= 1.060 \times 10^{19} \\ \Delta G_{348.15}^\theta &= -118.131 \text{ kJ/mol} & K_{348.15} &= 5.318 \times 10^{17} \\ \Delta G_{363.15}^\theta &= -118.411 \text{ kJ/mol} & K_{363.15} &= 1.081 \times 10^{17}\end{aligned}$$

该反应在各温度下的反应自由能均为负值，反应可自发向正方向进行。其反应自由能随着反应温度升高而越来越负，说明该反应向右发生的可能性随温度的升高而变大。温度上升，平衡常数 K 值变小，可知正向反应进程变小。

4.2.2.4 Fe(OH)₃ 硫酸浸出的反应自由能

Fe(OH)₃ 的浸出反应如式 (4-4)，利用热力学数据库软件 HSC，可查得 Fe(OH)₃ 硫酸浸出在 25 ℃，50 ℃，75 ℃，90 ℃（即温度为 298.15K，323.15K，348.15K，363.15K）的反应自由能 ΔG^θ 和反应平衡常数 K 分别为：

$$\begin{aligned}\Delta G_{298.15}^\theta &= -102.411 \text{ kJ/mol} & K_{298.15} &= 7.889 \times 10^{35} \\ \Delta G_{323.15}^\theta &= -103.077 \text{ kJ/mol} & K_{323.15} &= 2.120 \times 10^{33} \\ \Delta G_{348.15}^\theta &= -103.801 \text{ kJ/mol} & K_{348.15} &= 1.413 \times 10^{31} \\ \Delta G_{363.15}^\theta &= -104.269 \text{ kJ/mol} & K_{363.15} &= 9.959 \times 10^{29}\end{aligned}$$

该反应在各温度下的反应自由能均为负值，反应可自发向正方向进行。其反应自由能随着反应温度升高而越来越负，该反应越来越容易发生，反应的速度越来越快。平衡常数 K 值随温度上升而变小，可知正向反应进程变小。温度上升，有利于 Fe(OH)₃ 的浸出。

4.2.2.5 Ca(CO)₃ 硫酸浸出的反应自由能

Ca(CO)₃ 的浸出反应如式 (4-5)，从热力学相关书籍^[38]中查得以上反应方程中各物质分别在 25 ℃，50 ℃，75 ℃，100 ℃（即温度为 298.15K，323.15K，348.15K，373.15K）的吉布斯自由能，由公式

$$\Delta G_f^\theta = \sum \nu_i G_{\text{生成物}}^\theta - \sum \lambda_j G_{\text{反应物}}^\theta \quad (4-8)$$

由上式可知

$$\Delta G_f^\theta = G_{\text{CO}_2}^\theta + G_{\text{H}_2\text{O}}^\theta + G_{\text{CaSO}_4}^\theta - (G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^\theta + G_{\text{CaCO}_3}^\theta) \quad (4-9)$$

求得

$$\Delta G_{298.15}^\theta = -135.076 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{323.15}^{\theta} = -138.637 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{348.15}^{\theta} = -142.135 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{373.15}^{\theta} = -145.591 \text{ kJ/mol}$$

代入公式 (4-1), 求得各温度下的反应平衡常数分别为:

$$K_{298.15} = 4.631 \times 10^{23}$$

$$K_{323.15} = 2.572 \times 10^{22}$$

$$K_{348.15} = 2.188 \times 10^{21}$$

$$K_{373.15} = 2.404 \times 10^{20}$$

该反应在各温度下的反应自由能均为负值, 反应可自发向正方向进行。其反应自由能随着反应温度升高而越来越负, 该反应向正方向进行的可能性越来越大。其平衡常数 K 值随温度上升而变小, 可知正向反应进程变小。

4.2.2.6 ZnO·Fe₂O₃ 硫酸浸出的反应自由能

ZnO·Fe₂O₃ 反应如式 (4-6), 可分为几步计算该反应自由能

(1) 从热力学数据软件 HSC 查得标准状况下以上反应的生成物和反应物的焓 $H_{298.15}^{\theta}$, 熵 $S_{298.15}^{\theta}$ 和定压热容 C_p^{θ} (见论文后附表), 计算本反应在标准状况下的焓变 $\Delta H_{298.15}^{\theta}$, 熵变 $\Delta S_{298.15}^{\theta}$ 和恒压热容差 ΔC_p^{θ} 如下。

$$\Delta H_{298.15}^{\theta} = \sum \nu_i H_{\text{生成物}}^{\theta} - \sum \lambda_j H_{\text{反应物}}^{\theta} = -597.341 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298.15}^{\theta} = \sum \nu_i S_{\text{生成物}}^{\theta} - \sum \lambda_j S_{\text{反应物}}^{\theta} = -1141.95 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p^{\theta} &= \sum \nu_i C_{p\text{生成物}}^{\theta} - \sum \lambda_j C_{p\text{反应物}}^{\theta} \\ &= -791.303 - 65.714 \times 10^{-3} T + 133.319 \times 10^5 T^{-2} + 99.044 \times 10^6 T^2 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

ν_i, λ_j 分别为反应方程中生成物和反应物的系数。

(2) 根据

$$\Delta H_T^{\theta} = \Delta H_{298.15}^{\theta} + \int_{298.15}^T \Delta C_p dT \quad (4-10)$$

$$\Delta S_T^{\theta} = \Delta S_{298.15}^{\theta} + \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (4-11)$$

所以, 将 (1) 中计算得到的热力学数据分别代入式 (4-10) 和 (4-11), 计算在温度为 50 °C, 75 °C, 100 °C (即 323.15K, 348.15K, 373.15K) 下 ΔH_T^{θ} 和 ΔS_T^{θ} , 求得:

$$\Delta H_{323.15}^{\theta} = \Delta H_{298.15}^{\theta} + \int_{298.15}^{323.15} \Delta C_p dT = -613.918 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{348.15}^{\theta} = \Delta H_{298.15}^{\theta} + \int_{298.15}^{348.15} \Delta C_p dT = -631.027 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{373.15}^{\theta} = \Delta H_{298.15}^{\theta} + \int_{298.15}^{373.15} \Delta C_p dT = -648.52 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{323.15}^{\theta} = \Delta S_{298.15}^{\theta} + \int_{298.15}^{323.15} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -1199.57 J / mol \cdot K$$

$$\Delta S_{348.15}^{\theta} = \Delta S_{298.15}^{\theta} + \int_{298.15}^{348.15} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -1250.51 J / mol \cdot K$$

$$\Delta S_{373.15}^{\theta} = \Delta S_{298.15}^{\theta} + \int_{298.15}^{373.15} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -1299.01 J / mol \cdot K$$

(3) 根据

$$\Delta G_T^{\theta} = \Delta H_T^{\theta} - T \Delta S_T^{\theta} \quad (4-12)$$

25 ℃时的反应自由能为

$$\Delta G_{298.15}^{\theta} = \Delta H_{298.15}^{\theta} - 298.15 \Delta S_{298.15}^{\theta} = -255.622 kJ/mol$$

将(2)中数据分别代入(4-12), 计算在温度分别为 50 ℃, 75 ℃, 100 ℃ (即 323.15K, 348.15K, 373.15K) 的 ΔG_T^{θ} , 求得:

$$\Delta G_{323.15}^{\theta} = \Delta H_{323.15}^{\theta} - 323.15 \Delta S_{323.15}^{\theta} = -226.296 kJ / mol$$

$$\Delta G_{348.15}^{\theta} = \Delta H_{348.15}^{\theta} - 348.15 \Delta S_{348.15}^{\theta} = -195.665 kJ / mol$$

$$\Delta G_{373.15}^{\theta} = \Delta H_{373.15}^{\theta} - 373.15 \Delta S_{373.15}^{\theta} = -163.791 kJ / mol$$

由 ΔG_T^{θ} 判断此种条件下过程自发向右进行。

(4) 将 ΔG_T^{θ} 代入公式(4-1), 求得 K_T 值如下:

$$K_{298.15} = 6.103 \times 10^{44}$$

$$K_{323.15} = 3.804 \times 10^{36}$$

$$K_{348.15} = 2.278 \times 10^{29}$$

$$K_{373.15} = 8.487 \times 10^{22}$$

该反应在各温度下的反应自由能均为负值, 反应可自发向正方向进行。但其反应自由能值随温度升高而变大, 其向右进行的可能性随温度增加而变小。温度升高, 其平衡常数 K 值变小, 说明, 该反应正向反应进程随温度升高而变小, 理论上讲, 对 ZnO 的浸出不利。

4.2.3 温度对各反应自由能影响的比较分析

由上节的计算结果, 以温度为横坐标, 反应自由能大小为纵坐标作图, 可直观的比较各反应自由能的大小和各反应反应自由能随温度变化的规律, 结果如图 4-1 所示。

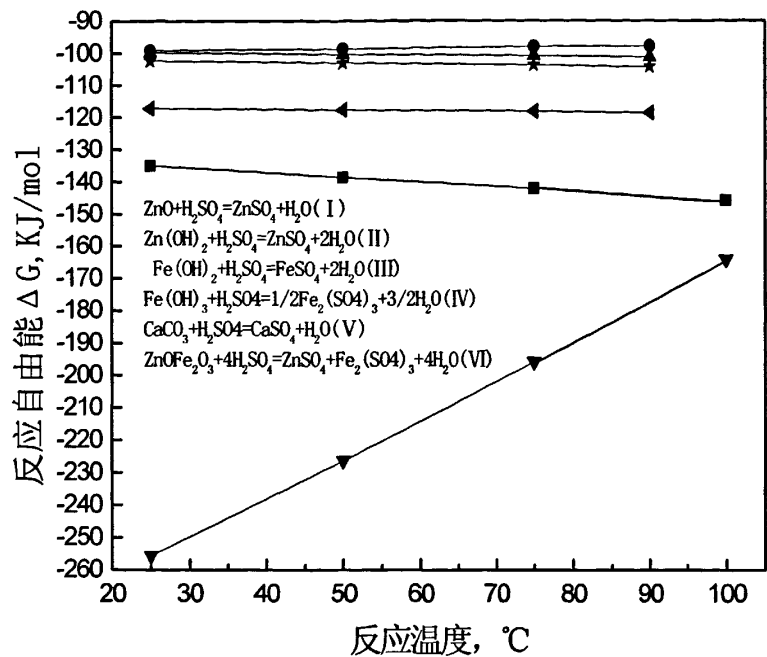


图 4-1 反应自由能随温度的变化情况

Fig. 4-1 free energy of reaction change by temperature changes

注：根据所查数据文献资料不同，其中（I）-（IV）四个反应计算了 25℃，50℃，75℃，90℃时发生反应的反应自由能，（V）和（VI）两个反应计算了 25℃，50℃，75℃，100℃时发生反应的反应自由能。

总体比较来看，反应方程（VI）是六个反应中反应自由能最负，向正方向发生反应的可能性最大。温度变化会对各反应自由能具有一定的影响，ZnO 和 ZnO·Fe₂O₃ 与硫酸溶液反应自由能随温度升高而负值变小，说明其正向自发反应的可能性随温度升高而变小。反应平衡常数变小 K 值随温度上升而变小，说明此反应进程随温度上升而变小；Zn(OH)₂、Fe(OH)₂、Fe(OH)₃ 和 Ca(CO)₃ 与硫酸溶液反应自由能随温度升高而负值变大，说明温度升高，其正向自发反应的可能性更大。其反应平衡常数 K 值随温度上升而变小，温度升高，其正向反应进程也将变小。

在计算温度范围内，各反应自由能均为负值，且其正向反应平衡常数 K 值都比较大。因此，仅从各反应自由能和平衡常数的数据来分析，温度变化对各反应会有一定影响，但不能很明确的判断出硫酸选择性浸出可行。

4.3 pH 值对选择性浸出的影响

4.3.1 pH 值对 ZnO 浸出的影响

（1）氧化锌在酸中溶解浸出反应方程为：



则有反应平衡常数 K

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (4-14)$$

$[\text{Zn}^{2+}]$ — 溶液中锌离子浓度;

$[\text{H}^+]$ — 溶液中氢离子浓度。

上式两边同时取对数, 整理得到

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K - 2\text{pH} \quad (4-15)$$

(2) 不同温度下的反应平衡常数 K 值

从热力学数据手册^[27]中查得以上反应方程中各反应物的吉布斯自由能, 计算该反应方程在温度分别为 25 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C (即 298.15K, 323.15K, 348.15K, 373.15K) 时的反应自由能分别为

$$\Delta G_{298.15}^\theta = \sum \nu_i G_{\text{生成物}}^\theta - \sum \lambda_j G_{\text{反应物}}^\theta = -63.902 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{323.15}^\theta = \sum \nu_i G_{\text{生成物}}^\theta - \sum \lambda_j G_{\text{反应物}}^\theta = -61.877 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{348.15}^\theta = \sum \nu_i G_{\text{生成物}}^\theta - \sum \lambda_j G_{\text{反应物}}^\theta = -59.873 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{373.15}^\theta = \sum \nu_i G_{\text{生成物}}^\theta - \sum \lambda_j G_{\text{反应物}}^\theta = -57.906 \text{ kJ/mol}$$

由公式(4-1)可求得反应平衡常数 K 值分别为

$$K_{298.15} = 1.586 \times 10^{11}$$

$$K_{323.15} = 1.005 \times 10^{10}$$

$$K_{348.15} = 9.624 \times 10^8$$

$$K_{373.15} = 1.282 \times 10^8$$

(3) pH 值与溶液中锌离子浓度关系

将各温度下的平衡常数 K 值代入式 (4-15) 计算得到 $[\text{Zn}^{2+}]$ 与 pH 值关系式如下:

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2\text{pH} = 11.200 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2\text{pH} = 10.002 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2\text{pH} = 8.983 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{373.15} - 2\text{pH} = 8.108 - 2\text{pH}$$

4.3.2 pH 值对 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 浸出的影响

(1) 氢氧化锌在酸中溶解浸出反应方程为:



则有反应平衡常数

$$K = [Zn^{2+}][OH^-]^2 \quad (4-17)$$

两边同时取对数为

$$\lg K = \lg[Zn^{2+}] + 2\lg[OH^-] = \lg[Zn^{2+}] + 2\lg Kw + 2pH \quad (4-18)$$

$$\text{即 } \lg[Zn^{2+}] = \lg K - 2\lg Kw - 2pH \quad (4-19)$$

(2) 不同温度下的反应平衡常数 K 值

利用热力学 HSC 软件查得该反应的反应物和生成物的焓 $H_{298.15}^\theta$ ，熵 $S_{298.15}^\theta$ 和定压热熔 C_p^θ （见本文附表），计算 25 °C 时的焓变 $\Delta H_{298.15}^\theta$ ，熵变 $\Delta S_{298.15}^\theta$ 和一定温度范围内的恒压热熔差 ΔC_p^θ

$$\Delta H_{298.15}^\theta = \sum \nu_i H_{\text{生成物}}^\theta - \sum \lambda_j H_{\text{反应物}}^\theta = 30.635 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298.15}^\theta = \sum \nu_i S_{\text{生成物}}^\theta - \sum \lambda_j S_{\text{反应物}}^\theta = -208.949 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta C_p^\theta = \sum \nu_i C_{p_{\text{生成物}}}^\theta - \sum \lambda_j C_{p_{\text{反应物}}}^\theta = -325.139 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

由此得到 25 °C 时的反应自由能为

$$\Delta G_{298.15}^\theta = \Delta H_{298.15}^\theta - 298.15 \Delta S_{298.15}^\theta = 92.933 \text{ kJ/mol}$$

50 °C，75 °C，100 °C（即 323.15K，348.15K，373.15K）时该反应的焓变 $\Delta H_{298.15}^\theta$ ，熵变 $\Delta S_{298.15}^\theta$ 分别为

$$\Delta H_{323.15}^\theta = \Delta H_{298.15}^\theta + \int_{298.15}^{323.15} \Delta C_p dT = 22.506 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{348.15}^\theta = \Delta H_{298.15}^\theta + \int_{298.15}^{348.15} \Delta C_p dT = 14.376 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{323.15}^\theta = \Delta S_{298.15}^\theta + \int_{298.15}^{323.15} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -235.128 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta S_{348.15}^\theta = \Delta S_{298.15}^\theta + \int_{298.15}^{348.15} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -259.358 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

各温度下的反应自由能为

$$\Delta G_{323.15}^\theta = \Delta H_{323.15}^\theta - 323.15 \Delta S_{323.15}^\theta = 98.487 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{348.15}^\theta = \Delta H_{348.15}^\theta - 348.15 \Delta S_{348.15}^\theta = 104.675 \text{ kJ/mol}$$

各温度下的反应平衡常数 K 值为

$$K_{298.15} = 5.222 \times 10^{-17}$$

$$K_{323.15} = 2.201 \times 10^{-16}$$

$$K_{348.15} = 1.971 \times 10^{-16}$$

(3) pH 值与溶液中锌离子浓度关系

从热力学数据手册^[39]中查得 25 °C，50 °C，75 °C，水的离子积对数分别为 -13.996，-13.262，-12.69。将各温度下的平衡常数 K 值代入式（4-19），可得到：

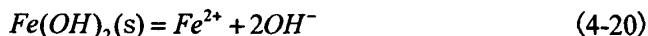
$$\lg[Zn^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2pH = 11.65 - 2pH$$

$$\lg[Zn^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2pH = 10.603 - 2pH$$

$$\lg[Zn^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2pH = 9.675 - 2pH$$

4.3.3 pH 值对 $Fe(OH)_2$ 浸出的影响

(1) 氢氧化锌在酸中溶解浸出反应方程为：



则有反应平衡常数

$$K = [Fe^{2+}][OH^-]^2 \quad (4-21)$$

两边同时取对数为

$$\lg K = \lg[Fe^{2+}] + 2\lg[OH^-] = \lg[Fe^{2+}] + 2\lg Kw + 2pH \quad (4-22)$$

整理得到

$$\lg[Fe^{2+}] = \lg K - 2\lg Kw - 2pH \quad (4-23)$$

(2) 不同温度下的反应平衡常数 K 值

利用热力学 HSC 软件查得该反应的反应物和生成物的焓 $H_{298.15}^\theta$ ，熵 $S_{298.15}^\theta$ 和定压热熔 Cp^θ ，计算 25 °C 时的焓变 $\Delta H_{298.15}^\theta$ ，熵变 $\Delta S_{298.15}^\theta$ 和一定温度范围内的恒压热熔差 ΔCp^θ

$$\Delta H_{298.15}^\theta = \sum \nu_i H_{生成物}^\theta - \sum \lambda_j H_{反应物}^\theta = 24.853 kJ/mol$$

$$\Delta S_{298.15}^\theta = \sum \nu_i S_{生成物}^\theta - \sum \lambda_j S_{反应物}^\theta = -247.107 J/mol \cdot K$$

$$\begin{aligned} \Delta Cp^\theta &= \sum \nu_i Cp_{生成物}^\theta - \sum \lambda_j Cp_{反应物}^\theta \\ &= -370.564 + 81.534 \times 10^{-3} T + 1.832 \times 10^5 T^{-2} + 31.895 \times 10^6 T^2 J/mol \cdot K \end{aligned}$$

由此得到 25 °C 时的反应自由能为

$$\Delta G_{298.15}^\theta = \Delta H_{298.15}^\theta - 298.15 \Delta S_{298.15}^\theta = 98.528 kJ/mol$$

在 50 °C，75 °C，100 °C（即 323.15K，348.15K，373.15K）时该反应的焓变 $\Delta H_{298.15}^\theta$ ，熵变 $\Delta S_{298.15}^\theta$ 分别为

$$\Delta H_{323.15}^\theta = \Delta H_{298.15}^\theta + \int_{298.15}^{323.15} \Delta Cp dT = 16.347 kJ/mol$$

$$\Delta H_{348.15}^\theta = \Delta H_{298.15}^\theta + \int_{298.15}^{348.15} \Delta Cp dT = 7.895 kJ/mol$$

$$\Delta S_{323.15}^\theta = \Delta S_{298.15}^\theta + \int_{298.15}^{323.15} \frac{\Delta Cp}{T} dT = -274.504 J/mol \cdot K$$

$$\Delta S_{348.15}^\theta = \Delta S_{298.15}^\theta + \int_{298.15}^{348.15} \frac{\Delta Cp}{T} dT = -299.692 J/mol \cdot K$$

各温度下的反应自由能为

$$\Delta G_{323.15}^\theta = \Delta H_{323.15}^\theta - 323.15 \Delta S_{323.15}^\theta = 106.052 kJ/mol$$

$$\Delta G_{348.15}^{\theta} = \Delta H_{348.15}^{\theta} - 348.15 \Delta S_{348.15}^{\theta} = 112.236 \text{ kJ/mol}$$

各温度下的反应平衡常数 K 值为

$$K_{298.15} = 5.466 \times 10^{-18}$$

$$K_{323.15} = 1.446 \times 10^{-17}$$

$$K_{348.15} = 1.971 \times 10^{-16}$$

(3) pH 值与溶液中锌离子浓度关系

查得 25 °C, 50 °C, 75 °C 水的离子积对数分别为 -13.996, -13.262, -12.69。将各温度下的平衡常数 K 值代入式 (4-23), 计算得到

$$\lg[Fe^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2pH = 10.67 - 2pH$$

$$\lg[Fe^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2pH = 9.542 - 2pH$$

$$\lg[Fe^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2pH = 8.54 - 2pH$$

4.3.4 pH 值对 $Fe(OH)_3$ 浸出的影响

(1) 氢氧化锌在酸中溶解浸出反应方程为:



则有反应平衡常数

$$K = [Fe^{3+}][OH^-]^3 \quad (4-25)$$

两边同时取对数为

$$\lg K = \lg[Fe^{3+}] + 3\lg[OH^-] = \lg[Fe^{3+}] + 3\lg Kw + 3pH \quad (4-26)$$

整理得到

$$\lg[Fe^{3+}] = \lg K - 3\lg Kw - 3pH \quad (4-27)$$

(2) 不同温度下的反应平衡常数 K 值

利用查得该反应的反应物和生成物的焓 $H_{298.15}^{\theta}$, 熵 $S_{298.15}^{\theta}$ 和定压热容 Cp^{θ} , 计算 25 °C 时的焓变 $\Delta H_{298.15}^{\theta}$, 熵变 $\Delta S_{298.15}^{\theta}$ 和一定温度范围内的恒压热容差 ΔCp^{θ}

$$\Delta H_{298.15}^{\theta} = \sum \nu_i H_{生成物}^{\theta} - \sum \lambda_j H_{反应物}^{\theta} = 84.098 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298.15}^{\theta} = \sum \nu_i S_{生成物}^{\theta} - \sum \lambda_j S_{反应物}^{\theta} = 2435.933 \text{ J/mol} \cdot K$$

$$\Delta Cp^{\theta} = \sum \nu_i Cp_{生成物}^{\theta} - \sum \lambda_j Cp_{反应物}^{\theta}$$

$$= -531.109 - 123.24 \times 10^{-3} T + 15.121 \times 10^5 T^{-2} + 42.262 \times 10^6 T^2 \text{ J/mol} \cdot K$$

由此得到 25 °C 时的反应自由能为

$$\Delta G_{298.15}^{\theta} = \Delta H_{298.15}^{\theta} - 298.15 \Delta S_{298.15}^{\theta} = 219.819 \text{ kJ/mol}$$

50 °C, 75 °C (即 323.15K, 348.15K, 373.15K) 时该反应的焓变 $\Delta H_{298.15}^{\theta}$, 熵变 $\Delta S_{298.15}^{\theta}$ 分别为

$$\Delta H_{323.15}^{\theta} = \Delta H_{298.15}^{\theta} + \int_{298.15}^{323.15} \Delta Cp dT = 73.889 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{348.15}^{\theta} = \Delta H_{298.15}^{\theta} + \int_{298.15}^{348.15} \Delta C_p dT = 62.961 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{323.15}^{\theta} = \Delta S_{298.15}^{\theta} + \int_{298.15}^{323.15} \frac{\Delta C_p}{T} dT = 2830.48 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta S_{348.15}^{\theta} = \Delta S_{298.15}^{\theta} + \int_{298.15}^{348.15} \frac{\Delta C_p}{T} dT = 3258.378 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

各温度下的反应自由能为

$$\Delta G_{323.15}^{\theta} = \Delta H_{323.15}^{\theta} - 323.15 \Delta S_{323.15}^{\theta} = 231.61 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{348.15}^{\theta} = \Delta H_{348.15}^{\theta} - 348.15 \Delta S_{348.15}^{\theta} = 244.195 \text{ kJ/mol}$$

各温度下的反应平衡常数 K 值为

$$K_{298.15} = 3.071 \times 10^{-39}$$

$$K_{323.15} = 3.638 \times 10^{-38}$$

$$K_{348.15} = 2.296 \times 10^{-37}$$

(3) pH 值与溶液中锌离子浓度关系

查得 25 °C, 50 °C, 75 °C 水的离子积对数分别为 -13.996, -13.262, -12.69。

将各温度下的平衡常数 K 值代入式 (4-27), 则有:

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = \lg K_{298.15} - 3\text{pH} = 3.385 - 3\text{pH}$$

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = \lg K_{323.15} - 3\text{pH} = 2.347 - 3\text{pH}$$

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = \lg K_{348.15} - 3\text{pH} = 1.431 - 3\text{pH}$$

4.3.5 pH 值对选择性浸出的影响

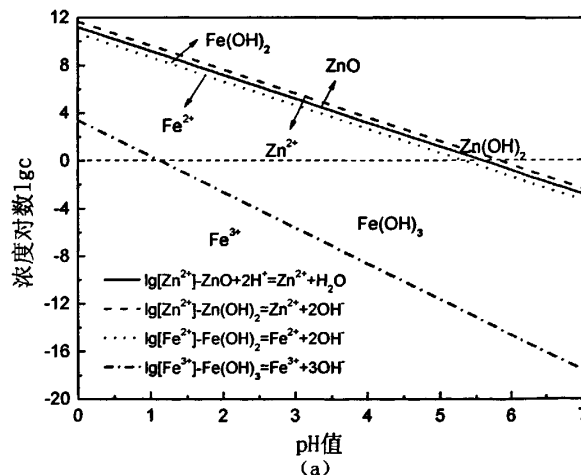
以上求得不同温度下 pH 值与各离子浸出浓度的关系式, 将同一温度不同物质的浸出情况进行比较, 根据已求解出的反应温度分别为 25 °C, 50 °C, 75 °C 时离子浓度对数与 pH (本研究为酸性浸出, 选 pH 值为 1 至 7) 的关系式, 分别如图 4-2 (a), 图 4-2 (b), 图 4-2 (c)。

从理论上分析, 图 4-2 (a) 表明 25 °C 时, 当浸出液 pH 值等于 5.825, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 浸出达到动态平衡时, $\lg[\text{Zn}^{2+}] = 0$, 即 $[\text{Zn}^{2+}]$ 为 1 mol/L。pH 值降低, 从 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 浸出的 $[\text{Zn}^{2+}]$ 将大于 1 mol/L, 有利于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 继续浸出; 当浸出液 pH 值等于 5.6, ZnO 浸出达到动态平衡时, $\lg[\text{Zn}^{2+}] = 0$, 即 $[\text{Zn}^{2+}]$ 为 1 mol/L。pH 值降低, 从 ZnO 浸出的 $[\text{Zn}^{2+}]$ 将大于 1 mol/L, 有利于 ZnO 继续浸出; 当浸出液 pH 值等于 5.335, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 浸出达到动态平衡时, $\lg[\text{Fe}^{2+}] = 0$, 即 $[\text{Fe}^{2+}]$ 为 1 mol/L。pH 值升高, 从 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 浸出的 $[\text{Fe}^{2+}]$ 将小于 1 mol/L; 当浸出液 pH 值等于 1.128, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浸出达到动态平衡时, $\lg[\text{Fe}^{3+}] = 0$, 即 $[\text{Fe}^{3+}]$ 为 1 mol/L。pH 值升高, 从 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浸出的 $[\text{Fe}^{3+}]$ 将小于 1 mol/L。25 °C 时, 由图可以看出, 将浸出液终点 pH 值控制在 5.3 和 5.8 之间时, Fe^{3+} 几乎不被浸出, $[\text{Fe}^{2+}]$ 也将小于 1 mol/L, 有利于选择性浸出。

图 4-2 (b) 表明 50 °C 时, 当浸出液 pH 值等于 5.30, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 浸出达到动态

平衡时, $\lg[\text{Zn}^{2+}]=0$, 即 $[\text{Zn}^{2+}]$ 为 1mol/L。pH 值降低, 从 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 浸出的 $[\text{Zn}^{2+}]$ 将大于 1mol/L, 有利于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 继续浸出; 当浸出液 pH 值等于 5.00, ZnO 浸出达到动态平衡时, $\lg[\text{Zn}^{2+}]=0$, 即 $[\text{Zn}^{2+}]$ 为 1mol/L。pH 值降低, 从 ZnO 浸出的 $[\text{Zn}^{2+}]$ 将大于 1mol/L, 有利于 ZnO 继续浸出; 当浸出液 pH 值等于 4.78, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 浸出达到动态平衡时, $\lg[\text{Fe}^{2+}]=0$, 即 $[\text{Fe}^{2+}]$ 为 1mol/L。pH 值升高, 从 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 浸出的 $[\text{Fe}^{2+}]$ 将小于 1mol/L; 当浸出液 pH 值等于 0.78, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浸出达到动态平衡时, $\lg[\text{Fe}^{3+}]=0$, 即 $[\text{Fe}^{3+}]$ 为 1mol/L。pH 值升高, 从 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浸出的 $[\text{Fe}^{3+}]$ 将小于 1mol/L。50 °C 时, 由图可以看出, 将浸出液终点 pH 值控制在 4.8 和 5.3 之间时, Fe^{3+} 几乎不被浸出, $[\text{Fe}^{2+}]$ 也将小于 1mol/L, 有利于选择性浸出。

图 4-2 (c) 表明 50 °C 时, 当浸出液 pH 值等于 4.84, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 浸出达到动态平衡时, $\lg[\text{Zn}^{2+}]=0$, 即 $[\text{Zn}^{2+}]$ 为 1mol/L。pH 值降低, 从 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 浸出的 $[\text{Zn}^{2+}]$ 将大于 1mol/L, 有利于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 继续浸出; 当浸出液 pH 值等于 4.49, ZnO 浸出达到动态平衡时, $\lg[\text{Zn}^{2+}]=0$, 即 $[\text{Zn}^{2+}]$ 为 1mol/L。pH 值降低, 从 ZnO 浸出的 $[\text{Zn}^{2+}]$ 将大于 1mol/L, 有利于 ZnO 继续浸出; 当浸出液 pH 值等于 4.27, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 浸出达到动态平衡时, $\lg[\text{Fe}^{2+}]=0$, 即 $[\text{Fe}^{2+}]$ 为 1mol/L。pH 值升高, 从 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 浸出的 $[\text{Fe}^{2+}]$ 将小于 1mol/L; 当浸出液 pH 值等于 0.48, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浸出达到动态平衡时, $\lg[\text{Fe}^{3+}]=0$, 即 $[\text{Fe}^{3+}]$ 为 1mol/L。pH 值升高, 从 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浸出的 $[\text{Fe}^{3+}]$ 将小于 1mol/L。75 °C 时, 由图可以看出, 浸出液终点 pH 值控制在约 4.3 到 4.8 之间, 会有较好的选择性浸出效果。



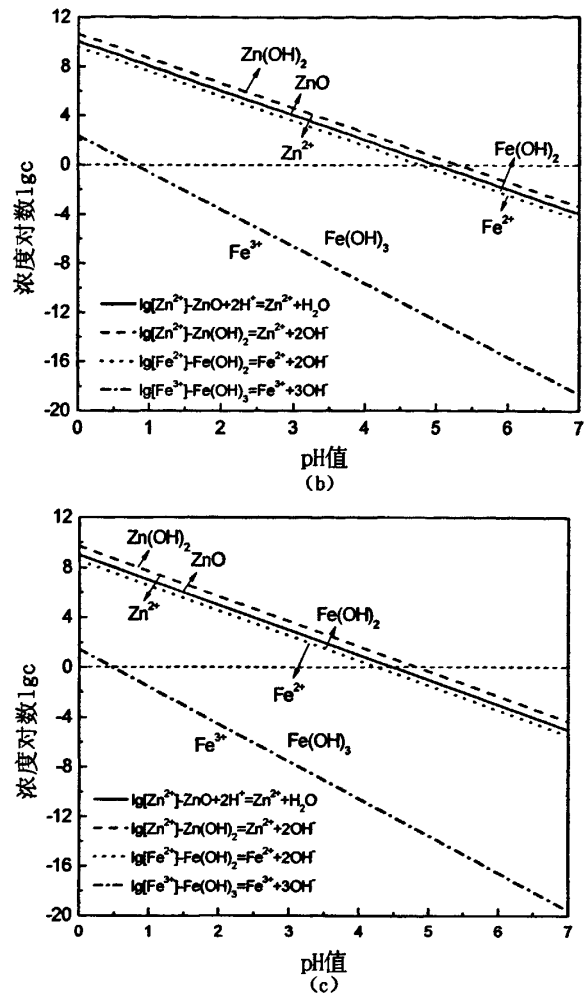


图 4-2 pH 值对选择性浸出的影响

Fig. 4-2 Effect of pH values changes on slective leaching

图 4-2 三幅图进行对照，可以看出 ZnO，Zn(OH)₂，Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 的浸出线随温度的升高而左移，表明以上各物质浸出的 pH 值随温度升高而降低，所以控制选择性浸出的浸出液终点酸度也随温度的升高而降低。分析得知，每升高 25 ℃，pH 值降低约为 0.5。

4.4 小结

(1) 通过对硫酸浸出沉渣所发生的各反应自由能计算，得到渣中各物质反应自由能以及随温度的变化规律。ZnO 和 ZnO·Fe₂O₃ 与硫酸溶液反应自由能随温度升高而负值变小，说明其正向自发反应的可能性随温度升高而变小。Zn(OH)₂、Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 与硫酸溶液反应自由能随温度升高而负值变大，说明温度升

高，其正向自发反应的可能性更大。

各反应自由能在 25~90℃或 25~100℃均为负值，在此温度范围内，各反应都能自发向右进行。

各反应平衡常数随温度的升高而有所降低，仅从热力学理论分析，当反应达到动态反应平衡时，各反应进程变小。但各反应平衡常数 K 值较大，且能达到反应平衡需要一定的时间，所以仅从反应自由能分析，温度升高，对实际的浸出反应不会有太大影响。仅从反应自由能的计算不能判断选择性浸出可行。

(2) 本章经计算得到在 25℃，50℃，75℃下 pH 值对 ZnO ， $Zn(OH)_2$ ， $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 浸出离子浓度关系式。

① ZnO 浸出锌离子浓度与 pH 值的关系式

$$\lg[Zn^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2pH = 11.200 - 2pH$$

$$\lg[Zn^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2pH = 10.002 - 2pH$$

$$\lg[Zn^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2pH = 8.983 - 2pH$$

② $Zn(OH)_2$ 浸出锌离子浓度与 pH 值的关系式

$$\lg[Zn^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2pH = 11.65 - 2pH$$

$$\lg[Zn^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2pH = 10.603 - 2pH$$

$$\lg[Zn^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2pH = 9.675 - 2pH$$

③ $Fe(OH)_2$ 浸出二价铁离子浓度与 pH 值的关系式

$$\lg[Fe^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2pH = 10.67 - 2pH$$

$$\lg[Fe^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2pH = 9.542 - 2pH$$

$$\lg[Fe^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2pH = 8.54 - 2pH$$

④ $Fe(OH)_3$ 浸出三价铁离子浓度与 pH 值的关系式

$$\lg[Fe^{3+}] = \lg K_{298.15} - 3pH = 3.385 - 3pH$$

$$\lg[Fe^{3+}] = \lg K_{323.15} - 3pH = 2.347 - 3pH$$

$$\lg[Fe^{3+}] = \lg K_{348.15} - 3pH = 1.431 - 3pH$$

分析表明， $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 的浸出 pH 值比 ZnO ， $Zn(OH)_2$ 浸出 pH 值要小，总有一个 pH 值范围可进行选择性浸出，使渣中的锌元素被浸出而使铁元素不被浸出，由此可以判断选择性浸出可行。 ZnO ， $Zn(OH)_2$ ， $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 的浸出 pH 值随着温度的升高而降低，选择性浸出的浸出液终点 pH 值也随温度的升高而降低，温度每升高 25 度，pH 值降低约 0.5，因此在实验过程中可以通过对浸出液温度控制来实现对浸出液终点酸度的调整，优化选择性浸出工艺。

第五章 含锌沉渣的选择性浸出单因素试验研究

5.1 引言

在第三章中选择硫酸浸出工艺对废水处理后的沉渣进行处理，为使硫酸浸出液达到较高的利用率，要求渣中的锌元素尽可能多被浸出，而铁元素尽可能少被浸出。所以下面以锌浸出率和锌铁浸出率差值为考察浸出效果的两个目标函数，结合试验的实际情况，以硫酸浓度、温度、浸出时间、振荡速度和液固比为考察因素，分别对锌渣 1 和锌渣 2 的进行了硫酸浸出单因素试验研究。

5.2 渣 1 单因素浸出试验

5.2.1 单因素浸出试验设计

通过阅读大量文献，拟进行硫酸浓度、温度、浸出时间、振荡速率和液固比等因素的试验。考察每项单因素对浸出效果的影响时，其它各因素固定不变，只改变该项单因素的值。各试验的具体设计如下：

① 硫酸浓度试验

固定浸出温度为 50℃，振荡速率为 130 rpm，浸出时间为 30 min，液固比为 5 mL/g，改变硫酸浓度分别为：100，130，150，180 和 200 g/L；

② 振荡速度试验

固定硫酸浓度为①中所选的最佳值，浸出温度 50℃，浸出时间为 30 min，液固比为 5 mL/g，改变振荡速率分别为 50，80，110，150，180，200 rpm；

③ 浸出温度试验

固定硫酸浓度为①中所选的最佳值，振荡速率为②中试验结果最佳值，浸出时间为 30 min，液固比为 5 mL/g，改变浸出温度分别为：20℃，30℃，50℃，65℃，80℃和 90℃；

④ 浸出时间试验

固定硫酸浓度为①中所选的最佳值，振荡速率为②中试验结果最佳值，温度为③中试验结果所选最佳值，液固比为 5 mL/g，改变浸出时间分别为 1，2，3，4，5，6.5，7，9，10，11，15，20，25，30，60，90 和 120 min

⑤ 液固比试验

固定硫酸浓度为①中所选的最佳值，振荡速率为②中试验结果最佳值，温度为③中试验结果所选最佳值，浸出时间为④中所选最佳值，液固比分别为 3，4，5，6，7，8，9 和 11 mL/g。

5.2.2 硫酸浓度对浸出率的影响

考察硫酸浓度对锌、铁浸出率的影响时，采用的硫酸浓度分别为 100，130，150，180 和 200 g/L，振荡速度为 110rpm，浸出温度为 50 ℃，浸出时间为 30 min，液固比为 5 mL/g。在各硫酸浓度的浸出液过滤定容后，得到溶液颜色分别为无色透明，浅橙色，橙色，黄色，黄绿色，所得试验结果如图 5-1 所示。

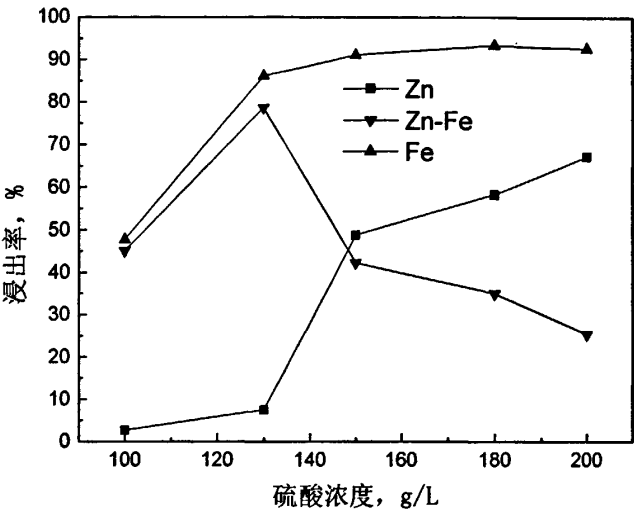
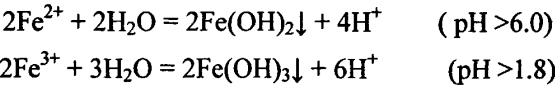


图 5-1 硫酸浓度对浸出率的影响
Fig. 5-1 Effect of sulfuric acid concentration on leaching ratio

图 5-1 表明，随着硫酸浓度增加，锌、铁浸出率不断提高，测得浸出液终点 pH 值依次为 4.5，3.2，1.3，1.1，1。

在硫酸浓度由 100 g/L 增加到 130 g/L 的过程中，锌的浸出率明显提高，而铁的浸出率提高缓慢；在硫酸浓度由 130 g/L 增加到 200 g/L 过程中，锌浸出率提高的速度变缓慢，而铁的浸出率却显著提高。当硫酸浓度为 100 g/L 时，浸出 30 min 后，测得浸出液终点 pH 值为 4.5，而在常温常压情况下，Fe²⁺和 Fe³⁺分别在 pH >6.0 和 pH >1.8^[40]时开始发生水解反应沉入渣中，其反应方程式如下。



此时铁浸出率仅为 2.68%。结合热力学分析可知，pH= 4.5 时，绝大部分三价铁化合物没能被浸出或已经被浸出又以氢氧化物沉淀的形式返沉入渣中。由于 100g/L 硫酸浓度不高，在 30 min 时，Fe(OH)₂ 和渣中各种锌化合物反应自由能不高，可能浸出尚未达到动态平衡，锌和铁浸出率较低。渣中碳酸钙和含锌化合物耗酸溶解，生成硫酸钙和硫酸锌。硫酸钙微溶于水，大部分留在渣中，锌则以硫酸锌的形式进入浸出液。当硫酸浓度增加到 130 g/L 时，浸出液初始酸度增大，

加快了各种反应向正方向进行，浸出液终点 pH 值为 3.2，锌浸出率提高显著，或许渣中少部分 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 继续溶解进入浸出液，而三价铁化合物仍留在渣中。在硫酸浓度高于 130 g/L 时，浸出 30 min 后，渣中大部分锌已被浸出，几乎达到锌化合物浸出的动态平衡。继续增加硫酸浓度，锌浸出率增加幅度较小，而浸出液终点 pH 值由 3.2 降低到 1，可使大量的三价铁化合物溶解存在于浸出液中，浸出液颜色的变化证明随着硫酸溶液浓度的增加，浸出液中存在越来越多的 Fe^{3+} 离子。硫酸浓度由 180 g/L 上升到 200 g/L 时，锌浸出率浓度稍有下降，是由于渣中的碳酸钙与硫酸反应，硫酸浓度较高，反应加剧，短时间形成难溶的硫酸钙覆盖在渣样颗粒上，阻碍了锌的浸出。

分析表明，当硫酸浓度为 130 g/L 时，锌的浸出率为 86.12%，铁的浸出率为 7.47%，锌和铁浸出率的差值最大，硫酸的利用率最高。所以选择 130 g/L 为硫酸最佳浓度。

5.2.3 振荡速率对浸出率的影响

考察振荡速率对浸出率的影响时，采用的振荡速率分别为 50 rpm，80 rpm，110 rpm，150 rpm，180 rpm 和 200 rpm，硫酸浓度为 130 g/L，浸出温度为 50℃，浸出时间为 30 min，液固比为 5 mL/g，所得的实验结果如图 4-2 所示。

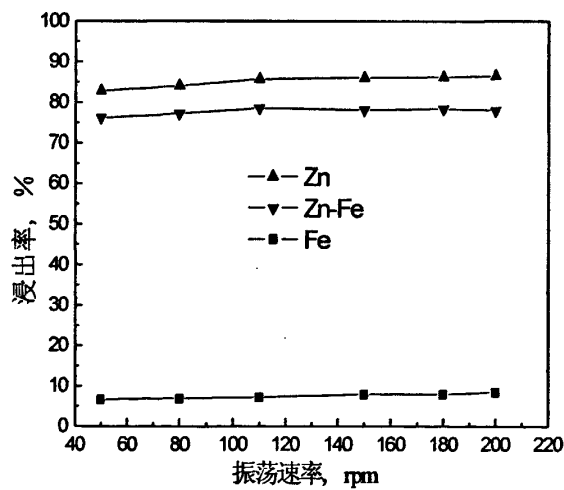


图 5-2 振荡速率对浸出率的影响
Fig. 5-2 Effect vibration speed on leaching ratio

图 5-2 表明，振荡速率对锌、铁浸出率的影响均非常小。在振荡速率由 50 rpm 增加到 110 rpm 的过程中，锌浸出率由 82.77% 上升到 85.63%，铁浸出率由 6.64% 上升到 7.15%。随着振荡速率的继续增加，锌、铁的浸出率变化不大，测得的浸出液终点 pH 值几乎不变，均为 3.0。当振荡速率为 200rpm 时，锌、铁的浸出率分别为 83.14% 和 8.43%。由此可见，在振荡速率低于 110rpm 的过程中，锌浸出

率随着其增加而稍有增加，之后随着振荡速率的继续增加几乎没有变化。虽然 200rpm 时，锌浸出率和锌铁浸出率差值均为最佳，但与振荡速度为 110rpm 时相差很小，考虑到增加振荡速率，会增耗能量，因此选择振荡速率为 110 rpm 进行下一因素的浸出效果考察。

5.2.4 浸出温度对浸出率的影响

考察浸出温度对锌浸出率的影响时，控制浸出温度分别为 20℃，30℃，50℃，65℃，80℃和 90℃，硫酸浓度为 130 g/L，振荡速率为 110 rpm，浸出时间为 30 min，液固比为 5 mL/g，所得试验结果如图 5-3 所示。

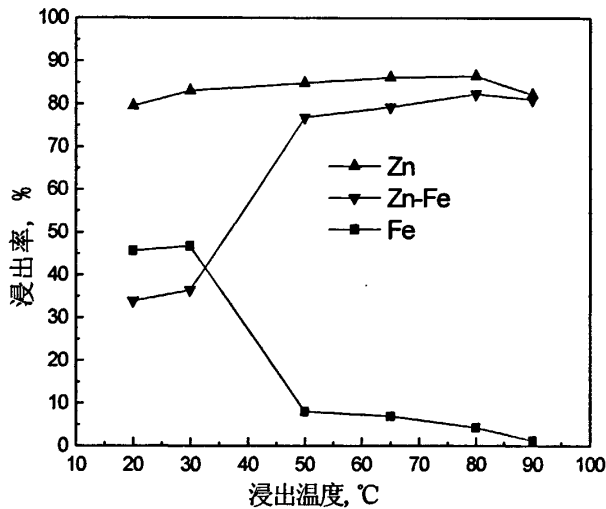


图 5-3 浸出温度对浸出率的影响
Fig. 5-3 Effect of leaching temperature on leaching ratio

图 5-3 表明，温度变化对锌的浸出影响不大，而对铁的浸出影响非常显著。从温度 20℃上升到 90℃过程中，浸出液终点 pH 值分别为 0.9，1.0，2.9，3.4，4.6，5.2。在温度由 20℃上升到 80℃过程中，锌的浸出率由 79.52%增加到 86.47%；当温度继续上升到 90℃时，锌浸出率却下降为 82.10%。铁的浸出率随温度从 20℃上升到 30℃过程中略有提高，随着温度的进一步上升，铁的浸出率显著下降，当温度为 65℃时，铁的浸出率下降到了 6.88%，此时浸出液终点 pH 值为 3.4；而温度达到 90℃时，铁的浸出率仅为 1.19%，此时浸出液终点 pH 值为 5.2。随温度上升，渣样成分与硫酸溶液反应加剧，使得浸出 30 min 时浸出液的终点 pH 值随温度升高而逐渐升高，根据第四章热力学分析，渣样中的锌铁元素浸出 pH 值随温度上升而下降。常温下，锌离子开始水解 pH 约为 5.6。当温度升高为 90℃时，浸出液终点 pH 值上升到 5.2，其 pH 值大于 90℃时锌离子开始水解的 pH 值，锌已部分水解，从而降低锌的浸出率；其次是被浸出的铁离子几乎全部以氢氧化

物的形式返沉入渣中，并夹裹少部分锌离子一起沉入渣中。

80℃时，锌浸出率为 86.47%，锌铁浸出率差值最大为 82.24%，65℃锌的浸出率为 86.12%，80℃锌的浸出率比 65℃时仅高 0.3 个百分点，65℃锌铁浸出率差值为 79.22%。由于浸出液温度越高，耗能越大，且溶液的蒸发速度越快，不利于浸出。综合考虑，选择浸出温度为 65℃。

5.2.5 浸出时间对浸出率的影响

考察浸出时间对浸出率的影响时，选择浸出时间分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6.5, 7, 9, 10, 11, 15, 20, 25, 30, 60, 90 和 120 min，硫酸浓度为 130 g/L，搅拌速率为 200 rpm，浸出温度为 65℃，液固比为 5 mL/g，所得试验结果如图 5-4 所示。

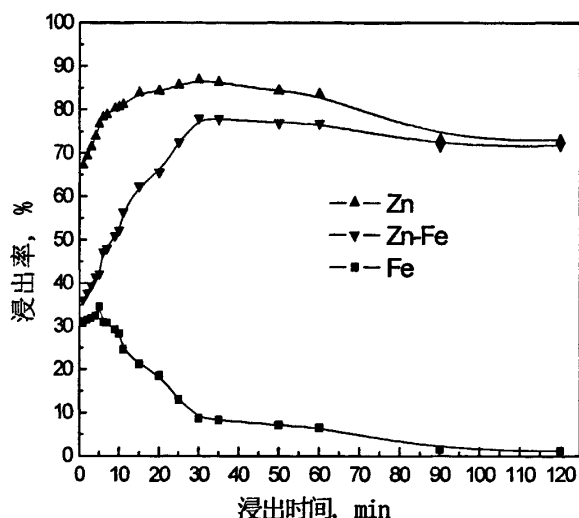


图 5-4 浸出时间对浸出率的影响

Fig. 5-4 Effect of leaching time on leaching ratio

由图 5-4 可以看出，反应进行 1 min 后所得浸出液锌的浸出率为 67.21%，铁的浸出率为 31.11%，表明浸出反应在开始阶段非常快；在时间由 1 min 增加到 5 min 的过程中，锌的浸出率由 67.21% 增加到 76.73% 和铁的浸出率为 31.11% 增加到 34.57%，此时测得浸出液终点 pH 值为 1.1；在时间由 5 min 增加到 30 min 的过程中，测得浸出液终点 pH 值为 3.5，锌的浸出率由 76.73% 增加到 86.85%，而铁的浸出率由 34.57% 降低至 8.74%，30 min 时锌铁浸出率的差值为 78.11%；此后随着时间的继续增加，锌浸出率略有下降，说明，铁在 pH 值大于 1.1 后返沉入渣。30 min 后，锌开始返沉入渣可能是由于氢氧化铁沉淀物的吸附夹裹。直到 90 min 后，锌的浸出率几乎不再发生变化；铁的浸出率始终呈递减趋势，在 90 min 到 120 min 时，铁的浸出率分别为 1.54% 和 1.23%，变化很小。由于随着时

间延长,渣中化合物继续反应耗酸,浸出液终点酸度降低,在 90min 时 pH 值为 5.6。常温下,当 $\text{pH} > 5.6$ 时^[28],浸出的锌离子水解返沉入渣,铁离子几乎全部返沉入渣,本试验温度为 65°C ,根据第四章中可知温度升高,锌离子水解返沉入渣是在浸出液 pH 值小于 5.6 开始。90min 后,锌、铁的浸出率几乎不再随时间而变化,说明该渣与硫酸在此条件下反应 90min 达到近似的反应平衡状态。

分析浸出结果表明,当浸出时间为 30 min 时,锌浸出率达到最大值为 86.85%,锌铁浸出率的差值最大为 78.11%,硫酸的利用率最高。

5.2.6 液固比对浸出率的影响

考察液固比对浸出率的影响时,选择液固比分别为 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 和 11 mL/g,硫酸浓度为 130g/L,振荡速度为 110 rpm,浸出温度为 65°C ,浸出时间为 30 min,所得试验结果如图 5-5 所示。

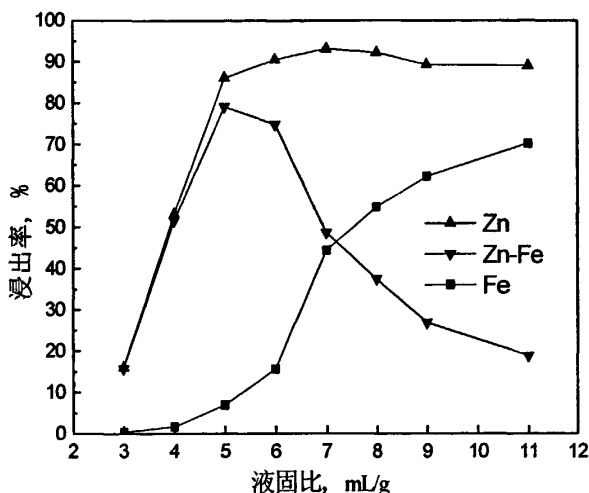


图 5-5 液固比对浸出率的影响

Fig. 5-5 Effect of liquid-to-solid ratio on leaching ratio

图 5-5 表明,当液固比为 3 和 4 时,锌和铁的浸出率都比较低;液固比从 3 增加到 5 的过程中,锌的浸出率显著提高,由 16.03%到 86.03%;在液固比由 5 到 8 的过程中,锌的浸出率提高变缓,且其浸出率在液固比大于 8 后几乎不变呈现下降的趋势,这是由于随着液固比的增大,硫酸量增大,渣中的碳酸钙和硫酸反应速度加快,短时间内生成大量硫酸钙,由于硫酸钙微溶于水,部分硫酸钙以沉淀的形式包覆在渣粒表面,抑制了锌的浸出。铁的浸出率随着液固比的增加不断提高,当液固比从 3 增加到 5 的过程中,铁的浸出率增加缓慢,由 0.31%增加至 6.92%,当液固比大于 5 后,铁的浸出率提高显著,当液固比为 11 时,铁的浸出率高达 70.23%。这是由于在液固比从 3 增加到 5 的过程中,绝大部分锌已

经被浸出,随着液固比的继续增加只能使少量难溶锌化合物发生浸出反应,因而其浸出率增加非常缓慢,而铁化合物的浸出反应随着液固比的增加逐渐增强,因此其浸出率增加非常显著。对比分析表明,当液固比为 5 时,锌的浸出率为 86.03%, 锌铁浸出率差值最大为 79.11%, 硫酸的利用率最高。

5.2.7 渣 1 单因素试验结果分析

通过单因素试验,确定最优浸出条件为:硫酸浓度为 130 g/L, 振荡速度为 110 rpm, 浸出温度为 65 ℃, 浸出时间为 30min, 液固比为 5 mL/g。此时锌浸出率为 86.03%, 锌铁浸出率差值最大为 79.11%, 选择性浸出效果最好, 硫酸利用率最高。

5.3 渣 2 单因素浸出试验

5.3.1 单因素试验设计

拟进行硫酸浓度、温度、浸出时间和液固比四个单因素的试验。考察每项单因素对浸出效果的影响时,其它各因素固定不变,只改变该项单因素的值。各试验的具体设计如下(以下振荡速度均为 130 rpm,):

① 硫酸浓度试验

固定浸出温度为 50℃, 浸出时间为 30 min, 液固比为 5 mL/g, 改变硫酸浓度: 110, 130, 150, 170 和 190 g/L;

②浸出温度试验

固定硫酸浓度为①中所选的最佳值, 浸出时间为 30 min, 液固比为 5 mL/g, 改变浸出温度: 30℃, 45℃, 60℃, 75℃和 90℃;;

③浸出时间试验

固定硫酸浓度为①中所选的最佳值, 温度为②中试验结果所选最佳值, 液固比为 5 mL/g, 改变浸出时间为 5, 10, 15, 30, 45, 60 和 90 min;

④液固比试验

固定硫酸浓度为①中所选的最佳值, 温度为②中试验结果所选最佳值, 浸出时间为③中所选最佳值, 固液比为 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 mL/g。

5.3.2 硫酸浓度对浸出率的影响

考察硫酸浓度对锌、铁浸出率的影响时, 固定浸出温度为 30℃, 浸出时间为 30 min, 液固比为 5 mL/g, 改变硫酸浓度分别为 110, 130, 150, 170 和 190 g/L, 所得试验结果如图 5-6 所示。

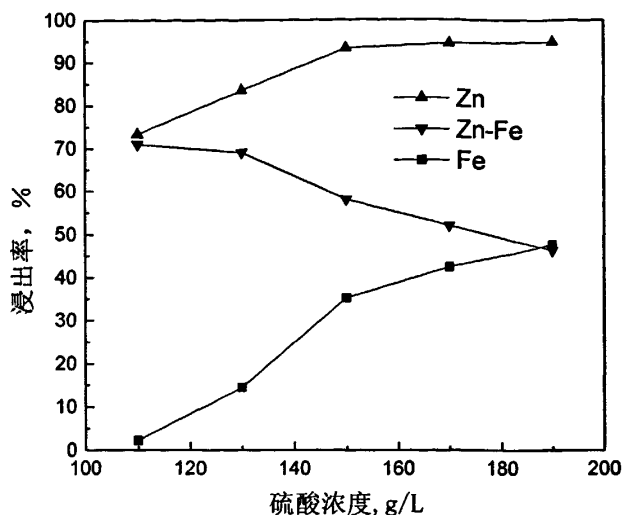


图 5-6 硫酸浓度对浸出率的影响

Fig. 5-6 Effect of sulfuric acid concentration on leaching ratio

图 5-6 表明,随着硫酸浓度的加大,锌、铁浸出率均有所提高。在硫酸浓度从 110g/L 上升到 150g/L 的过程中,锌浸出率由 73.27%上升到 93.36%,锌浸出率提高了 20.09%,效果显著。硫酸浓度由 150g/L 继续增加到 190g/L,锌浸出率由 93.36%上升到 94.49%,仅提高了 1.13%,锌浸出率变化较小。在硫酸浓度从 110g/L 上升到 190g/L 时,铁浸出率由 2.31%上升到 47.73%,铁浸出率随着硫酸浓度升高而显著提高,测得浸出液浸出终点 pH 值分别为 5.1 下降到 0.4。

由此可看出铁浸出率随硫酸浓度增加而提高的幅度比锌浸出率提高的幅度稍大,锌铁浸出率差值随硫酸浓度增加呈下降趋势,所以其它条件不变,提高硫酸浓度,不利于锌的选择性浸出。但为保证锌浸出率,最终选择硫酸浓度为 150g/L,锌铁浸出率差值为 58.12%时,为考察下一个因素的最佳条件。

5.3.3 温度对浸出率的影响

考察浸出温度对锌、铁浸出率的影响时,固定硫酸浓度为 150 g/L,浸出时间为 30 min,液固比为 5 mL/g,改变浸出温度分别为 30, 45, 60, 75 和 90 °C,所得试验结果如图 5-7 所示。

图 5-7 表明,当温度由 30 °C 上升到 45 °C 时,锌浸出率由 93.75%下降到 92.97%,由 45 °C 继续上升,锌浸出率稍有提高,但幅度不明显,温度上升到 90 °C 时,锌浸出率为 94.15%;温度由 30 °C 上升到 90 °C,铁浸出率从 37.66%下降到 35.72%,变化较小,由此可看出温度对锌渣 2 中铁浸出率的影响程度很小。测得浸出液 pH 值分别为 1.1, 1.1, 1.0, 1.0, 1.0, 变化较小。温度升高,消耗能量增大,所以选择 30 °C 为最优的浸出温度。此时,锌浸出率为 93.75%,锌铁

浸出率差值最大，为 58.24%。

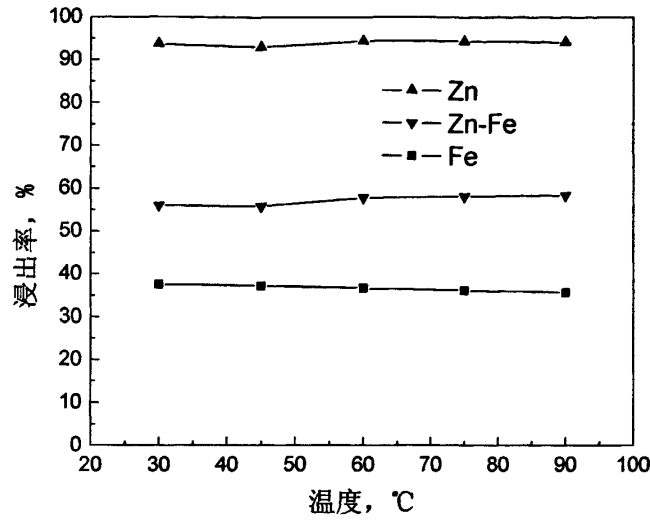


图 5-7 温度对浸出率的影响
Fig. 5-7 Effect of leaching temperature on leaching ratio

5.3.4 浸出时间对浸出率的影响

考察浸出时间对锌、铁浸出率的影响时，固定硫酸浓度为 150 g/L，浸出温度为 30℃，液固比为 5 mL/g，改变浸出时间分别为 5、10、15、30、45、60、90 min，所得试验结果如图 5-8 所示。

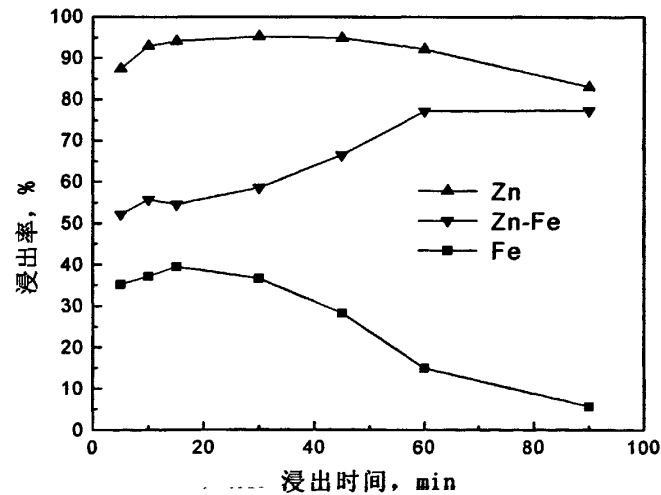


图 5-8 浸出时间对浸出率的影响
Fig. 5-8 Effect of leaching time on leaching ratio

图 5-8 表明，在反应进行到 5 min 时，锌浸出率为 87.45%，铁浸出率为 35.24%，这说明硫酸浸出该渣的最初反应进行的比较快。随着时间延长，锌、铁

浸出率均呈上升趋势,但提高幅度不大。浸出时间为 30 min 时,锌浸出率为 95.33%,铁浸出率为 38.12%。时间继续延长到 60 min,锌浸出率开始稍有下降,而铁浸出率下降幅度较大,这是因为渣中含有碳酸根离子和其它与硫酸反应的物质,不断消耗硫酸,随着反应时间的延长,浸出液 pH 值不断上升,浸出溶液酸度下降,当浸出时间为 45 min 时,浸出液 pH 值为 3.2。在一般情况下,Fe³⁺在 pH ≥ 1.8 时发生水解反应,所以部分铁离子水解形成絮凝状胶体返沉,并吸附少量的锌离子一起沉淀,从而使锌浸出率略有下降。随着时间的进一步延长,浸出液终点 pH 值继续上升,锌、铁浸出率均有不同程度的下降趋势。浸出时间由 60 min 延长到 90 min,铁浸出率下降为 5.74%,锌浸出率下降幅度比 30 min 到 90 min 的下降幅度变大,由 92.18%下降到 83.12%,其原因之一为铁形成更多絮凝沉淀吸附了更多的锌离子一起沉淀,原因二是浸出液浸出终点 pH 值大于锌离子浸出 pH 值,使一部分锌离子自身发生水解而形成沉淀。

随着浸出时间的延长,浸出液终点 pH 值不断降低,pH 值对铁浸出率影响程度比对锌浸出率影响程度大,所以锌铁浸出率差值基本呈上升趋势。浸出时间为 90 min,锌浸出率为 83.12%,锌铁浸出率差值最大为 77.4%。60 min 时,锌铁浸出率差值在 91.63%,锌铁浸出率差值为 77.22%,。考虑到锌浸出率和硫酸利用率两方面,选择 60 min 为最佳浸出时间。

5.3.5 液固比对浸出率的影响

考察液固比对锌、铁浸出率的影响时,固定硫酸浓度为 150 g/L,浸出温度为 30 ℃,浸出时间为 60 min,改变液固比分别为 4, 5, 6, 7, 8, 9 和 10 mL/g,所得试验结果如图 5-9 所示。

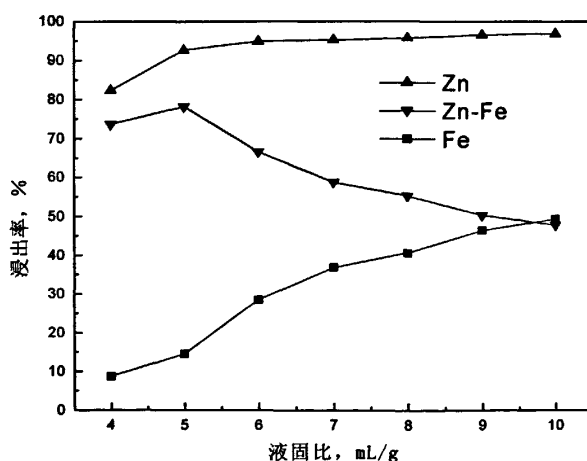


图 5-9 液固比对浸出率的影响

Fig. 5-9 Effect of liquid-to-solid ratio on leaching ratio

图 5-9 表明,随着液固比的不断增加,锌、铁浸出均呈不断上升的趋势,从液固比为 4 mL/g 时增加到 5 mL/g 时,锌浸出率由 82.33% 上升到 92.58% ,将上升 10 个百分点。而当液固比由 5 mL/g 增加到 10 mL/g 时,锌浸出率稍有提高,为 96.91% ,但相对耗酸增加了一倍。铁浸出率随着液固比的增加一直呈一定的上升幅度,铁的浸出率由 8.69% 上升到 49.24% 。

而锌铁浸出率差值液固比增加到 5 mL/g 时最大为 78.1% ,液固比继续增加,锌铁浸出率差值呈下降趋势。当液固比为 5 mL/g 时,硫酸利用率最高,且锌的浸出率较高,所以选择液固比为 5 mL/g 为最佳浸出液固比。

5.3.6 渣 2 浸出试验结果分析

通过以上单因素试验,综合考虑锌浸出率和硫酸利用率两个目标函数,得到最优浸出条件为:硫酸浓度为 150 g/L ,浸出温度为 30°C ,浸出时间为 60 min ,液固比为 5 mL/g ,锌浸出率为 91.39% ,铁的浸出率约为 14.48% ,锌铁浸出率的差值为 76.91% 。

5.4 小结

(1) 通过单因素试验研究,分别得到渣 1 和渣 2 的最佳浸出条件。

渣 1 的最佳浸出条件为:硫酸浓度为 130 g/L ,振荡速度为 110 rpm ,浸出温度为 65°C ,浸出时间为 30 min ,液固比为 5 mL/g 。此时锌浸出率为 86.03% ,铁浸出率为 6.92% ,锌铁浸出率差值为 79.11% ,选择性浸出效果最好,硫酸利用率最高。

渣 2 最佳浸出条件为:硫酸浓度为 150 g/L ,浸出温度为 30°C ,浸出时间为 60 min ,液固比为 5 mL/g 。在此条件下,锌浸出率为 91.39% ,铁的浸出率约为 14.48% ,锌铁浸出率的差值为 76.91% 。

(2) 由于锌渣 1 和锌渣 2 的成分及锌铁含量存在的差异,在浸出过程中的现象和浸出结果也有所不同。

① 硫酸浓度对两渣浸出率影响的异同

两渣样中锌浸出率均随硫酸浓度的增加而增大,但当硫酸浓度提高到 180 g/L 以上后,渣 1 的锌浸出率有稍下降的趋势,而渣 2 中锌浸出率始终随硫酸浓度的增加而增大直至不变。可能由于渣 1 中含钙物质较多,随着硫酸浸出液浓度的增加,钙元素的浸出速率加剧,大量钙元素迅速溶解形成的硫酸钙,硫酸钙微溶而包裹在渣粒表面,不利于渣样颗粒内部的锌元素浸出,而渣 2 中钙元素含量较少。

② 比较温度对浸出率的影响

温度升高,渣 1 的锌浸出率稍有上升,由 80℃上升到 90℃时锌浸出率出现下降的拐点,铁浸出率下降较快,渣 1 中浸出液终点 pH 值随温度变化大,而渣 2 的锌铁浸出变化很小,浸出液终点 pH 值变化较小。渣中钙多以碳酸钙形式存在,它与硫酸的反应在一定程度上影响浸出液终点 pH 值。由第四章中的热力学分析可知,锌元素被浸出的 pH 值随温度升高而降低。在 90℃时,渣 1 浸出液终点 pH 值高于锌元素溶解度 pH 值,所以锌浸出率出现下降的拐点。

③ 浸出时间对两渣浸出率影响的异同

在相同时间,渣 2 的锌浸出率比渣 1 的锌浸出率大,说明渣 2 中锌浸出速率比渣 1 中锌浸出速率要快。渣 2 颗粒稍细小,且锌含量高,钙含量少。由于浸出液终点 pH 值对铁浸出率影响较大,渣 1 中铁浸出率开始下降的转折点为 5 min,渣 2 中铁浸出率的转折点为 15 min。

④ 液固比对两渣浸出率影响的异同

在液固比 <7 时,两渣中锌浸出率都是随着液固比的增加而升高,当液固比继续上升,渣 1 中锌浸出率会呈现下降趋势,而渣 2 中锌浸出率始终呈上升趋势,只是上升速度减缓。这是由于渣 2 中含钙物质较少,渣 1 中有大量含钙物质,当钙元素溶解形成硫酸钙,硫酸钙微溶于水中,液固比变大时,与渣的反应速度加快,短时间内生成大量不溶的硫酸钙而包裹在渣粒表面,影响锌的浸出。对于铁浸出率来说,渣 2 中铁浸出率随液固比上升幅度比渣 1 中铁浸出率要小,有利于锌的选择性浸出。渣 1 中锌、铁浸出率都有急剧上升趋势,而渣 2 中锌铁上升幅度较小。

通过锌渣 1 和锌渣 2 的单因素试验结果比较,可知锌渣 2 中的锌元素被浸出的速率要快于锌渣 1。锌渣 1 中浸出溶液 pH 值受时间,温度影响比渣 2 要大,主要是因为渣 1 中含有的碳酸钙较多。渣 1 中铁浸出率变化同样显著,说明浸出液终点酸度对铁浸出率有较大的影响。

(3) 由以上试验结果得出,当浸出液终点 pH 值由 1 左右上升到 pH 为 3 左右时,铁浸出率变化较大。根据第四章中铁离子浓度对数与 pH 值的关系式可知,当 pH 值在 1 左右变化时,浸出液中三价铁离子浓度变化较大,由此判断两种渣中所含的铁元素化合物主要为三价铁化合物。

第六章 选择性浸出工艺参数的优化

6.1 引言

在前面一章中已经对硫酸选择性浸出工艺进行了单因素实验,对每一个影响因素进行了考察,已经基本找出其大致的参数变化范围。为了在不加任何添加剂的情况下,达到更好的锌铁元素选择性浸出的效果,从中找出最优的工艺参数,进行了正交实验,并对其实验结果进行了极差值分析。

6.2 锌渣 1 正交试验

以锌、铁的浸出率和锌铁浸出率差值为考察指标,将影响指标的硫酸浓度、浸出温度、浸出时间和液固比四个因素进行 $L_9(3^4)$ 的正交试验,以提高锌铁浸出率差值,优化选择性浸出工艺条件。正交试验的因素水平如表 6-1 所示,正交实验设计表如 6-1 所示。

表 6-1 正交试验的因素和水平
Table 6-1 Factors and levels of orthogonal design

因素 水平	A 硫酸浓度 (g/L)	B 浸出温度 (℃)	C 浸出时间 (min)	D 浸出液固比 (mL/g)
1	130	30	30	4
2	150	50	45	5
3	170	65	60	6

表 6-2 正交设计实验表
Table 6-2 Experimental parameters of orthogonal design

因素 实验号	硫酸浓度 (g/L)	浸出温度 (℃)	浸出时间 (min)	浸出液固比 (mL/g)
1	130	30	60	5
2	150	30	30	4
3	170	30	45	6
4	130	50	45	4
5	150	50	60	6
6	170	50	30	5
7	130	65	30	6
8	150	65	45	5
9	170	65	60	4

在试验过程中，为了便于分析、比较和计算，每个实验重复 3 次，取其三次结果的平均值作为这一组实验的结果，列于表 6-3。

表 6-3 正交设计实验结果
Table 6-3 Experimental results of orthogonal design

实验号	每种组合方式金属元素的浸出率，%		
	锌元素	铁元素	锌铁元素差值
1	85.63	10.59	75.04
2	80.73	1.23	79.5
3	93.43	64.54	28.89
4	52.27	0.32	51.95
5	91.27	64.54	26.73
6	95.9	60.78	35.12
7	92.57	54.98	37.59
8	90.1	45.76	44.34
9	89.23	0.56	88.67

6.3 极差分析

在正交设计试验中，为了分清影响因素的主次，选择各因素的最优水平，可对试验结果数据进行极差分析。

6.3.1 极差分析方法

极差是指每个因素的不同水平的试验结果间最大的差值^[41]。令试验个数为 N，试验序号为 a，a=1~N；每个试验重复 k 次，重复试验序号为 j，j=1~k；每次试验结果为 y_{aj}，同一个试验的结果之和为 y_a，

$$y_a = \sum_{j=1}^k y_{aj}$$

(6-1)

因素水平数为 m，水平序号为 γ，γ=1~m；同一因子同一水平共有 L 次试验，其虚拟序号为 q，q=1~L，总的试验次数为 Nk，Nk=mL；试验结果为 y_{γq}，同一因子同一水平试验结果总和为 ∑(γ)，

$$\sum(\gamma) = \sum_{q=1}^L y_{\gamma q}$$

(6-2)

其平均值为 k_γ，

$$k_j = \frac{\sum_{q=1}^L y_{jq}}{L}$$

(6-3)

K_j 便反应了该因子该水平效应之大小。将同一因子各水平效应逐一进行比较, 可以找出最优水平, 可以求出极差 $R = \max k_j - \min k_j$, 将各因子的极差进行比较, 便可判别各因子影响之主次。

6.3.2 极差分析结果讨论及结论

根据表 6-3 的试验结果, 将每一种元素浸出率的实验数据分别进行处理, 找到因素之间的相互关系。

(1) 各种因素对锌元素浸出的影响

表 6-4 锌浸出率试验结果
Table 6-4 Experimental results on leaching ratio of Zn

因素 实验号	A	B	C	D	锌浸出率, %
1	1 (130)	1 (30)	3 (60)	2 (5)	85.63
2	2 (150)	1 (30)	1 (30)	1 (4)	80.73
3	3 (170)	1 (30)	2 (45)	3 (6)	93.43
4	1 (130)	2 (50)	2 (45)	1 (4)	52.27
5	2 (150)	2 (50)	3 (60)	3 (6)	91.27
6	3 (170)	2 (50)	1 (30)	2 (5)	95.9
7	1 (130)	3 (65)	1 (30)	3 (6)	92.57
8	2 (150)	3 (65)	2 (45)	2 (5)	90.1
9	3 (170)	3 (65)	3 (60)	1 (4)	89.23
I	230.47	259.79	269.2	222.23	
II	262.1	239.44	235.8	271.63	
III	278.56	271.9	266.13	277.27	
I/3	76.82	86.6	89.73	74.08	
II/3	87.37	79.81	78.6	90.54	
III/3	92.85	90.63	88.71	92.42	
极差	16.03	10.82	11.13	18.35	

注: 括号中的数据为实际实验条件

表 6-4 极差值表明, 液固比对锌浸出率影响最为显著, 液固比增大, 锌的浸出率显著提高, 硫酸浓度是影响锌浸出率的第二重要因素, 各因素对锌浸出率影

响的显著性顺序依次为液固比，硫酸溶液浓度，浸出时间，浸出温度，得到较优水平组合为 A₃B₃C₁D₃，实验的最佳组合为 A₃B₂C₁D₂

(2) 各种因素对铁元素浸出的影响

表 6-5 铁浸出率试验结果
Table 6-5 Experimental results on leching ratio of Fe

因素 实验号	A	B	C	D	铁浸出率, %
1	1 (130)	1 (30)	3 (60)	2 (5)	10.59
2	2 (150)	1 (30)	1 (30)	1 (4)	1.23
3	3 (170)	1 (30)	2 (45)	3 (6)	64.54
4	1 (130)	2 (50)	2 (45)	1 (4)	0.32
5	2 (150)	2 (50)	3 (60)	3 (6)	64.54
6	3 (170)	2 (50)	1 (30)	2 (5)	60.78
7	1 (130)	3 (65)	1 (30)	3 (6)	54.98
8	2 (150)	3 (65)	2 (45)	2 (5)	45.76
9	3 (170)	3 (65)	3 (60)	1 (4)	0.56
I	65.89	76.36	116.99	2.11	
II	111.53	125.64	110.62	117.13	
III	125.88	101.3	75.69	184.06	
I/3	21.96	25.45	39	0.7	
II/3	37.18	41.88	36.87	39.04	
III/3	41.96	33.77	25.23	61.35	
极差	20	16.43	13.77	60.65	

表 6-5 极差值表明，液固比对铁浸出率的影响最明显，四个因素对铁浸出率影响的显著性顺序依次为 DABC，铁浸出率较低的较优水平组合为 A₁B₁C₃D₁。

(3) 各因素对锌铁浸出率差值的影响

表 6-6 极差值表明，各因素对锌铁浸出率差值影响的显著性顺序依次为 DBCA，得到较优水平组合为 A₁B₁C₃D₁。

表 6-6 锌铁浸出率差值实验结果

Table 6-6 Experimental results on the difference of leaching ratio between Zn and Fe

因素 实验号	A	B	C	D	锌铁浸出率 差值，%
1	1 (130)	1 (30)	3 (60)	2 (5)	75.04
2	2 (150)	1 (30)	1 (30)	1 (4)	79.5
3	3 (170)	1 (30)	2 (45)	3 (6)	28.89
4	1 (130)	2 (50)	2 (45)	1 (4)	51.95
5	2 (150)	2 (50)	3 (60)	3 (6)	26.73
6	3 (170)	2 (50)	1 (30)	2 (5)	35.12
7	1 (130)	3 (65)	1 (30)	3 (6)	37.59
8	2 (150)	3 (65)	2 (45)	2 (5)	44.34
9	3 (170)	3 (65)	3 (60)	1 (4)	88.67
I	164.58	183.43	152.21	220.12	
II	150.57	113.8	125.18	154.5	
III	152.68	170.6	190.44	93.21	
I/3	54.86	61.14	50.74	73.37	
II/3	50.19	37.93	41.73	51.5	
III/3	50.89	56.87	63.48	31.07	
极差	4.67	23.21	21.75	42.3	

6.3.3 优化组合试验结果及分析

分别按正交试验数据分析得到较优水平组合进行试验，所得试验结果与正交试验中锌铁浸出率差值最大的试验组合（试验 9）的结果对照见表 6-7。

表 6-7 较优组合试验结果对照

Table 6-7 The comparioson of the better experimental results

编 号	试验组合	锌浸出率，%	铁浸出率，%	锌铁浸出率差值，%
a	A ₃ B ₃ C ₁ D ₃	94.43	65.85	29.58
b	A ₁ B ₁ C ₃ D ₁	56.68	0.15	56.53
9	A ₃ B ₃ C ₃ D ₁	89.23	0.56	88.67

由表 6-7 数据看出，试验组合 a 的锌浸出率最高，但其铁浸出率同样很高，锌铁浸出率差值仅为 29.58%，硫酸选择性浸出效果不明显，硫酸有效利用率低；

试验组合 b 的铁几乎没有溶解浸出，铁的浸出率仅为 0.15%，但其锌的浸出率仅为 56.68%，锌浸出率不高。正交试验表中的实验 9 中锌浸出率为 89.23%，锌铁浸出率差值达到 88.67%，明显大于试验组合 a 和 b 的锌铁浸出率差值，硫酸的有效利用率更高，即试验的最佳组合为 A₃B₃C₃D₁。这与单因素试验相比，锌的浸出率以及锌铁浸出率的差值均得到了不同程度的提高，即硫酸的利用率得到了有效的提高。

同时，由各因素对试验指标影响的显著性顺序可以看出，因素 D 和 A 即浸出液固比和硫酸浓度是影响试验结果最主要的因素，这也进一步证明了浸出液的终点酸度直接影响锌、铁的浸出率。

正交试验结果表明，渣 1 选择性浸出的最佳工艺参数为：硫酸浓度为 170 g/L，浸出温度为 65 ℃，浸出时间为 60 min，液固比为 4.0 mL/g。

6.4 锌渣 2 正交试验

以锌、铁的浸出率和锌铁浸出率差值为考察指标，将影响指标的硫酸浓度、浸出温度、浸出时间和液固比四个因素进行 L₉(3⁴)的正交试验，以提高锌铁浸出率差值，优化选择性浸出工艺条件。正交试验的因素水平如表 6-8 所示，正交试验设计如表 6-9 所示。

表 6-8 正交试验的因素和水平
Table 6-8 Factors and levels of orthogonal design

因素	A	B	C	D
水平	硫酸浓度(g/L)	浸出温度（℃）	浸出时间（min）	浸出液固比(mL/g)
1	130	20	30	4
2	150	30	45	5
3	170	45	60	6

表 6-9 正交试验设计

Table 6-9 Experimental parameters of orthogonal design

因素 实验号	硫酸浓度(g/L)	浸出温度（℃）	浸出时间（min）	浸出液固比 (mL/g)
1	130	20	60	5
2	150	20	30	4
3	170	20	45	6
4	130	30	45	4
5	150	30	60	6
6	170	30	30	5
7	130	45	30	6
8	150	45	45	5
9	170	45	60	4

在试验过程中，为了便于分析、比较和计算，每个实验重复 3 次，取其三次结果的平均值作为这一组实验的结果，列于表 6-10。

表 6-10 正交设计实验结果

Table 6-10 Experimental results of orthogonal design

实验号	每种组合方式金属元素的浸出率，%		
	锌元素	铁元素	锌铁元素差值
1	80.76	1.53	79.23
2	80.36	3.41	76.95
3	95.33	37.66	57.67
4	74.06	0.35	73.71
5	94.15	26.55	67.6
6	94.94	38.14	56.8
7	92.18	18.83	73.35
8	91.79	13.03	78.76
9	81.94	4.76	77.18

6.5 极差分析

6.5.1 极差分析结果讨论

根据表 6-10 的试验结果，将每一种元素浸出率的实验数据分别进行处理，找到因素之间的相互关系。

(1) 各种因素对锌元素浸出的影响

表 6-11 锌浸出率试验结果
Table 6-11 Experimental results on leaching ratio of Zn

因素 实验号	A	B	C	D	锌浸出率, %
1	1 (130)	1 (20)	3 (60)	2 (5)	80.76
2	2 (150)	1 (20)	1 (30)	1 (4)	80.36
3	3 (170)	1 (20)	2 (45)	3 (6)	95.33
4	1 (130)	2 (30)	2 (45)	1 (4)	74.06
5	2 (150)	2 (30)	3 (60)	3 (6)	94.15
6	3 (170)	2 (30)	1 (30)	2 (5)	94.94
7	1 (130)	3 (45)	1 (30)	3 (6)	92.18
8	2 (150)	3 (45)	2 (45)	2 (5)	91.79
9	3 (170)	3 (45)	3 (60)	1 (4)	81.94
I	250.55	260	267.48	238.71	
II	266.29	263.93	260.39	271.42	
III	274.56	267.47	263.53	281.27	
I/3	83.52	86.67	89.16	79.57	
II/3	88.76	87.98	86.8	90.47	
III/3	91.52	89.16	87.84	93.76	
极差	8	2.49	2.36	14.19	

注：括号中的数据为实际实验条件

表 6-11 极差值表明，液固比对锌浸出率影响最为显著，液固比增大，锌的浸出率显著提高，硫酸浓度是影响锌浸出率的第二重要因素，各因素对锌浸出率影响的显著性顺序依次为 DACB，得到较优水平组合为 A₃B₃C₁D₃。

(2) 各种因素对铁元素浸出的影响

表 6-12 铁浸出率试验结果
Table 6-12 Experimental results on leaching ratio of Fe

因素 实验号	A	B	C	D	铁浸出率, %
1	1 (130)	1 (20)	3 (60)	2 (5)	1.53
2	2 (150)	1 (20)	1 (30)	1 (4)	3.41
3	3 (170)	1 (20)	2 (45)	3 (6)	37.66
4	1 (130)	2 (30)	2 (45)	1 (4)	0.35
5	2 (150)	2 (30)	3 (60)	3 (6)	26.55
6	3 (170)	2 (30)	1 (30)	2 (5)	38.14
7	1 (130)	3 (45)	1 (30)	3 (6)	18.83
8	2 (150)	3 (45)	2 (45)	2 (5)	13.03
9	3 (170)	3 (45)	3 (60)	1 (4)	4.76
I	17.84	42.6	54.09	9.52	
II	44.44	64.1	53.01	51.25	
III	78.14	33.72	33.32	79.65	
I/3	5.95	14.2	18.03	3.17	
II/3	14.81	21.37	17.67	17.08	
III/3	26.05	11.24	11.11	26.55	
极差	20.10	10.13	6.93	23.38	

注：括号中的数据为实际实验条件

表 6-12 极差值表明，液固比对铁浸出率的影响最明显，四个因素对铁浸出率影响的显著性顺序依次为 DABC，铁浸出率较低的较优水平组合为 A₁B₁C₃D₁；

(3) 各因素对锌铁浸出率差值的影响

表 6-13 锌铁浸出率差值

Table 6-13 Experimental results on the difference of leaching ratio between Zn and Fe

因素 实验号	A	B	C	D	锌 铁 浸 出 率差值, %
1	1 (130)	1 (20)	3 (60)	2 (5)	79.23
2	2 (150)	1 (20)	1 (30)	1 (4)	76.95
3	3 (170)	1 (20)	2 (45)	3 (6)	57.67
4	1 (130)	2 (30)	2 (45)	1 (4)	73.71
5	2 (150)	2 (30)	3 (60)	3 (6)	67.6
6	3 (170)	2 (30)	1 (30)	2 (5)	56.8
7	1 (130)	3 (45)	1 (30)	3 (6)	73.35
8	2 (150)	3 (45)	2 (45)	2 (5)	78.76
9	3 (170)	3 (45)	3 (60)	1 (4)	77.18
I	232.71	217.4	213.39	229.19	
II	221.85	199.83	207.38	220.17	
III	196.42	233.75	230.21	201.62	
I/3	77.57	72.47	71.13	76.4	
II/3	73.95	66.61	69.13	73.39	
III/3	65.47	77.92	76.74	67.21	
极差	12.1	11.31	7.61	9.19	

注：括号中的数据为实际实验条件

表 6-13 极差值表明，各因素对锌铁浸出率差值影响的显著性顺序依次为 ABDC，得到较优水平组合为 A₁B₃C₃D₁。

6.5.2 正交试验结果的优化验证

按上节所得到的浸出率较优的因素组合进行试验，试验结果如表 6-14 所示。

表 6-14 较优组合试验结果对照表

Table 6-14 The comparioson of the better experimental results

编 号	试验组合	锌浸出率, %	铁浸出率, %	锌铁浸出率差值, %
a	A ₃ B ₃ C ₁ D ₃	95.33	46.34	48.99
b	A ₁ B ₃ C ₃ D ₁	70.04	0.12	69.92
8	A ₂ B ₂ C ₁ D ₁	91.79	13.03	78.76

由表 6-14 可以看出, 试验组合 $A_3B_3C_1D_3$ 的锌浸出率最高, 但其铁浸出率也是最高, 锌铁浸出率差值为 48.99%, 硫酸的有效利用率不高; 试验组合 b 的铁几乎没有溶解浸出, 铁的浸出率仅为 0.15%, 但其锌的浸出率仅为 70.04%, 没有达到锌回收的目的。试验组合 8 锌的浸出率为 91.79%, 锌铁浸出率差值达到 78.76%, 明显大于试验组合 a 和 b 的锌铁浸出率差值, 硫酸的有效利用率更高, 即试验的最佳组合为 $A_2B_2C_1D_2$ 。这与单因素试验相比, 锌的浸出率以及锌铁浸出率的差值均得到了不同程度的提高, 即硫酸的利用率得到了有效的提高。

同时, 由各因素对试验指标影响的显著性顺序可以看出, 因素 D 和 A 即浸出液固比和硫酸浓度是影响试验结果的主要因素, 这也进一步说明了浸出液的终点酸度直接影响锌、铁的浸出率。

6.6 小结

(1) 采用正交试验设计, 优化了硫酸选择性浸出的工艺参数, 实现了对低品味、物相复杂的含锌沉渣的选择性浸出锌, 提高了硫酸利用率。

渣 1 的选择性浸出工艺的最佳试验条件为: 硫酸浓度为 170g/L, 浸出温度为 65℃, 浸出时间为 60min, 固液比为 4.0mL/g。锌浸出率达到 89.23%, 而铁的浸出率仅为 0.56%, 锌铁浸出率的差值高达 88.67%。

渣 2 选择性浸出工艺的最佳试验条件为: 硫酸浓度为 150 g/L, 浸出温度为 45 ℃, 浸出时间为 60 min, 液固比为 5 mL/g。浸出处理后锌的回收率为 91.79%, 而铁的浸出率为 13.03%, 锌铁浸出率的差值高达 78.76%。

(2) 通过极差分析, 浸出液固比和硫酸浓度是影响锌渣 1 和锌渣 2 中锌、铁浸出率的主要因素。

第七章 总结与建议

7.1 总结

根据含锌废渣的特点, 进行浸出工艺选择和硫酸选择性浸出工艺试验研究, 得到结论如下:

(1) 以锌浸出率和浸出单位质量的锌所需成本为目标函数, 碱性浸出与硫酸浸出工艺比较, 采用 130g/L 硫酸溶液对渣 1 一次性浸出的锌浸出率可达到 85.82%, 浸出 1 吨锌的总费用为 6562 元/吨; 对渣 2 的一次性硫酸浸出中锌浸出率可达到 86.87%, 浸出 1 吨锌的总费用为 2993 元/吨。硫酸浸出工艺浸出率高且浸出 1 吨锌所用成本比碱性浸出要低很多, 所以, 选择硫酸浸出工艺进行研究。

(2) 由硫酸浸出渣的各反应自由能计算, 得到渣中各物质反应自由能随温度的变化规律。ZnO 和 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 与硫酸溶液反应自由能随温度升高而负值变小, 说明其正向自发反应的可能性随温度升高而变小。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与硫酸溶液反应自由能随温度升高而负值变大, 说明温度升高, 其正向自发反应的可能性更大。

各反应自由能在 25~90℃或 25~100℃均为负值, 且各平衡常数 K 值较大, 仅从热力学理论分析各反应的进程很大, 温度变化不会对实际的浸出工艺有很大影响。

(3) 经计算得到在 25℃, 50℃, 75℃下 pH 值对 ZnO, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浸出离子浓度关系式。

①ZnO 浸出锌离子浓度与 pH 值的关系式

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2\text{pH} = 11.200 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2\text{pH} = 10.002 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2\text{pH} = 8.983 - 2\text{pH}$$

② $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 浸出锌离子浓度与 pH 值的关系式

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2\text{pH} = 11.65 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2\text{pH} = 10.603 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2\text{pH} = 9.675 - 2\text{pH}$$

③ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 浸出二价铁离子浓度与 pH 值的关系式

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{298.15} - 2\text{pH} = 10.67 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{323.15} - 2\text{pH} = 9.542 - 2\text{pH}$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \lg K_{348.15} - 2\text{pH} = 8.54 - 2\text{pH}$$

④ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浸出三价铁离子浓度与 pH 值的关系式

$$\lg[Fe^{3+}] = \lg K_{298.15} - 3pH = 3.385 - 3pH$$

$$\lg[Fe^{3+}] = \lg K_{323.15} - 3pH = 2.347 - 3pH$$

$$\lg[Fe^{3+}] = \lg K_{348.15} - 3pH = 1.431 - 3pH$$

分析表明, ZnO , $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 的浸出 pH 值随着温度的升高而降低, 选择性浸出的浸出液终点 pH 值也随温度的升高而降低, 温度每升高 $25^{\circ}C$, pH 值降低约 0.5, 因此在实验过程中可以通过对浸出液温度的控制来实现对浸出液终点酸度的调整, 优化硫酸选择性浸出工艺。

(4) 通过渣 1 和渣 2 单因素试验结果比较, 可知渣 2 中的锌元素被浸出的速率大于渣 1 中锌的浸出速率。渣 1 中浸出溶液终点 pH 值受时间、温度影响比渣 2 大, 均由于渣 1 中含碳酸钙量较大且生成物微溶硫酸钙包裹在渣样粒径表面而致。

(5) 以锌浸出率和锌铁浸出率差值为目标函数, 进行硫酸选择性浸出工艺的单因素试验和正交试验研究, 得到渣 1 选择性浸出的最佳试验条件为: 硫酸浓度为 $170g/L$, 浸出温度为 $65^{\circ}C$, 浸出时间为 $60min$, 固液比为 $4.0mL/g$ 。锌浸出率达到 89.23% , 而铁的浸出率仅为 0.56% , 锌铁浸出率的差值高达 88.67% 。

渣 2 选择性浸出的最佳试验条件为: 硫酸浓度为 $150g/L$, 浸出温度为 $45^{\circ}C$, 浸出时间为 $60min$, 液固比为 $5mL/g$ 。在此条件下, 锌的浸出率为 91.79% , 而铁浸出率为 13.03% , 锌铁浸出率的差值高达 78.76% 。经极差分析, 浸出液固比和硫酸浓度是影响渣 1 和渣 2 中锌、铁浸出率的两个主要因素。

7.2 建议

(1) 重金属综合废水处理的第二种工艺流程产生的渣 2 中锌含量要高于第一种重金属综合废水处理工艺产生的渣 1, 且对渣 2 中浸出 1 吨锌的回收成本要低。所以建议采用第二种重金属废水处理工艺。

(2) 因为浸出后浸出液锌含量不高, 浸出含锌滤液可考虑继续用于中性浸出工艺流程后, 再进入后续净化工艺。

(3) 浸出试验后还有部分残渣, 将其烘干后质量虽有所减少, 但体积稍有增加, 其中重金属含量较少, 可对浸出残渣成分做进一步分析, 有用于建筑材料生产的可能性, 将有待研究。

参考文献

- [1] 付运康. 锌浸出渣不同处理工艺浅析[J]. 四川有色金属, 2003(1): 35-38
- [2] 王洪江, 沈立俊, 李波, 雷德君. 锌渣烟化炉连续吹炼的试验研究[J]. 中国有色冶金, 2005(6): 37-39
- [3] 吕传涛, 彭金辉, 范兴祥, 张世敏, 杨卜. 微波预处理废触媒剂提锌的试验研究[J]. 有色金属, 2006(3): 14-15
- [4] 董巧龙. 锌精矿常压浸出与加压浸出工艺比较[J]. 中国有色冶金(重金属), 2005(1): 24-26
- [5] 包崇军, 吴红林. 压密锌渣烟化炉连续吹炼的工业试验[J]. 云南冶金, 2007, 36(2): 62-65
- [6] 李军旗. 湿法处理高硅氧化锌矿的工艺研究[J]. 湿法冶金, 1996(4): 32-35
- [7] 周德林, 窦明民, 陈世明. 高硅氧化锌矿全湿法冶炼工艺的研究[J]. 应用与发展, 1995: 26-28
- [8] 李锋. 硫酸直接浸出高硅氧化锌矿的试验研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 1993(113): 52-56
- [9] 王赞美. 氧化锌矿石的直接湿法处理. 有色金属设计, 1997, 24(3): 21-26
- [10] 谢美求, 陈志飞, 冯剑等. 氧化锌矿湿法浸出提锌工艺研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(1): 67-69
- [11] 范兴祥, 彭金辉, 张利波, 张世敏, 郭胜惠, 秦文峰, 樊希安. 综合利用锌浮渣制备超细活性氧化锌的扩大试验研究[J]. 有色冶金, 2003, 19(4): 34-37
- [12] 杨大锦, 谢刚, 贾云芝等. 低品位氧化锌矿堆浸实验研究[J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 59-62
- [13] 张承龙, 邱媛媛, 黄希, 赵由才. 锌危险废物的碱法浸出研究[J]. 有色冶金设计与研究, 2007, 28(2~3): 88-90
- [14] 赵由才. 碱浸—电解法从氧化锌(矿、泥、尘、渣)中生产高纯度金属锌粉[P]. 中国专利: CN 0311674.3, 2006-03
- [15] 颜炜. 氨法制备低铁锌工艺研究[J]. 有色金属, 2007(3): 15-19
- [16] 黎铨海, 姚金环. 搅拌磨机机械活化硬锌渣浸钢的动力学研究[J]. 金山矿石, 2007(3): 41-44
- [17] 张凡, 马启坤, 刘韬. 中浸渣的机械活化浸出工艺研究. 云南冶金, 2002, 31(4): 33-37
- [18] 周金云, 李洪桂, 李运姣. 锌浸出渣的选择性酸浸研究[J]. 广东有色金属学报, 1997, 7(1): 32-36
- [19] 郑 粟, 王云燕, 柴立元. 基于配位理论的碱性硫脲选择性溶金机理[J]. 中

- 国有色金属学报, 2005, 15 (10): 1629-1635
- [20] 吴少林, 钟玉凤等. 锌渣的固化处理及浸出毒性试验研究[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版), 2007, 21(2): 67-71
- [21] 何小芳, 张义顺, 廖建国. 利用锌渣配料生产硅酸盐水泥[J]. 西部探矿工程, 2005(1): 1-4
- [22] 杨延宗, 张仁荣. 用铅锌渣烧制水泥熟料的实践[J]. 水泥, 2005: 22-23
- [23] 王伟, 陈春来, 刘照忠. 铅锌矿尾渣生产烧结砖的研制及工艺设计[J]. 砖瓦, 2004(9): 16-18
- [24] 梁嘉琪. 贵州利用锌尾矿渣研制非烧结砖和空心砌块[J]. 砖瓦技术经验, 2006(7): 35
- [25] 任玉森, 李永谦, 冯长宝. 热镀锌废锌渣两步法回收工艺研究[J]. 宝钢技术, 2003(1): 60-62
- [26] T. Kinoshita, K. Yamaguchi, S. Akita, S. Nii, F. Kawaizumi. Hydrometallurgical recovery of zinc from ashes of automobile tire wastes[J]. Chemosphere, 2005, 59(8): 1105-1111
- [27] Mauro Porcu, Roberto Orru, Giacomo Cao. On the use of industrial scraps for the treatment of zinc hydrometallurgical wastes by self-propagating reactions[J]. Chemical Engineering, Journal, 2004, 99(3): 247-256
- [28] Masud A. Abdel-latif. Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the Enviroplas process[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(11): 945-952
- [29] A.J.B. Dutra, P.R.P. Paiva and L.M. Tavares. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(5): 478-485
- [30] Cleusa Cristina Bueno, Martha de Souza. Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing[J]. Journal of Power Sources, 2004, 136(1): 191-196
- [31] J. G. Strobos, J. F. C. Friend. Zinc recovery from baghouse dust generated at ferrochrome foundries[J]. Hydrometallurgy, 2004, 74(1-2): 165-171
- [32] M.K. Jha, V. Kumar, R.J. Singh. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2001, 33 (1): 1-22
- [33] Nathalie Leclerc, Eric Meux, Jean-Marie Lecuire. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites[J]. Hydrometallurgy, 2003, 70(1-3): 175-183

- [34] Leonardo Roger Silva Veloso, Luiz Eduardo Oliveira Carmo Rodrigues.
Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and
manganese from spent alkaline batteries[J]. Journal of Power Sources, 2005, 152
(1): 295-302
- [35] 常皓. 生物制剂深度净化高浓度重金属废水的研究[D]. 中南大学硕士论文,
2007
- [36] 刘密新等. 仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002: 21-22, 24-25
- [37] 王海川, 董元箴. 冶金热力学数据测定与计算方法[M]. 北京: 冶金工业出
版社, 2005: 46
- [38] 杨显万, 何蔼平, 袁宝州. 高温水溶液热力学计算数据手册[M]. 冶金工业
出版社, 1983: 201-207
- [39] 姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册[M]. 上海科学技术出版社, 1985:
711-743
- [40] 铅锌冶金学编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 65-67
- [41] 侯化国. 正交试验设计手册[M]. 长春: 吉林人民出版社, 1985: 34-36

附 录

附表：热力学 HSC 软件查得相关热力学数据

物 质	H, KJ/mol	S, J/mol·k	$C_p = A + B \times 10^{-3}T + C \times 10^5 T^{-2} + D \times 10^{-6}T^2$			
			A,J/mol·k	B	C	D
H ₂ SO ₄ (a)	-813.989	156.9042	156.9	28.30058	-23.4639	0
H ₂ O (l)	-285.83	69.94811	59.68894	23.012	5.870152	24.76091
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (a)	-2825.33	-571.534	0	0	0	0
FeSO ₄ (a)	-998.428	-117.612	0	0	0	0
Fe(OH) ₃	-882.993	106.694	85.512	123.24	-15.121	-42.263
Fe(OH) ₂	-574.045	87.864	73.500	81.534	1.832	-31.895
Zn(OH) ₂	-664.595	75.312	74.099	0	0	0
ZnO	-348.109	43.514	48.995	5.104	-9.121	0
ZnSO ₄ (a)	-1063.28	-92.006	-247.023	0	0	0
ZnO·Fe ₂ O ₃	-1178.63	134.725	155.436	44.56	-15.983	0
Zn ²⁺	-153.88	-112.131	46.024	0	0	0
Fe ³⁺	-48.493	-315.934	0	0	0	0
Fe ²⁺	-89.119	-137.737	0	0	0	0
OH ⁻	-230.036	-10.753	-148.532	0	0	0

致 谢

时光匆匆，近三年的硕士生涯即将结束。在环境研究所三年宝贵的时光里，通过与课题组老师和同学的交流，不仅使自己在学术方面得到了一定提高，还学会了如何为人处事。

首先，衷心感谢我的导师彭兵教授！三年来，导师严谨治学的科研作风、忘我工作的奉献精神以及平易近人的育人风格，给我留下了深刻的印象。从论文选题、试验探索、确定研究方案，还是论文的最后定稿、修改，导师都倾注了大量的心血与智慧。导师渊博的学识、严谨的治学态度深深地感染了我。无论是做科研还是做人，都给了我很多教诲，他立身行事的方式和态度是我学习的榜样，谨于此致以我最衷心的感谢和最诚挚的谢意！

还要衷心感谢给予我关心和指导的舒老师。无论舒老师有多忙，他总是对提出的问题认真思考，然后耐心地一一讲解。舒老师对科研兢兢业业、一丝不苟的态度，让我由衷的敬佩和感动。在此衷心祝愿舒老师身体健康，幸福平安！

由衷感谢平日里关心我们生活、学习的柴立元教授，尤其在找工作期间，给予我很多支持和无私的帮助。在此诚挚地向柴老师表达我的感激和谢意！

感谢冶金学院和环境研究所为我创造了良好的工作、学习环境以及研究所王云燕老师、何德文老师、杨志辉老师、闵小波老师、黄燕老师和王海鹰老师曾给予的支持和帮助，一一表示感谢。

此外，还要感谢环境研究所曾给予我关心和帮助的黄顺红、王庆伟、李青竹、韦顺文等博士和游芳、李景芬、梁月娥、毛爱丽、王娜、周敏、肖海娟、梁彦杰硕士以及尤翔宇、李国良、刘立强、汪莉等热情的师弟师妹们，是你们让我在这里的学习、研究、生活更加充实和快乐，在此一一表示感谢。

感谢我的父母及家人，感谢他们在我近二十年的求学生涯中所给予的关心、支持和鼓励，此等亲情，铭记在心，无以言语。

感谢在百忙之中参与评阅和答辩的各位专家、教授和同学！衷心祝福曾经关心和帮助我的老师、同学、朋友和亲人身体健康，万事如意！

最后，感谢我伟大的祖国，衷心祝愿它日益繁荣强大昌盛！

高 慧 妹

2008 年 5 月

攻读硕士学位期间主要研究成果

一、读研期间撰写的论文：

1. Huimei Gao, Bing Peng, Liyuan Chai, et al. Selective Recovery of Zinc from Zinciferous Sediment in Synthetic Wastewater Treatment by Sulfuric Acid Leaching[P]. The 9th international symposium on east asian resources recycling technology. 2007: 236-239
2. PENG Bing, GAO Hui-mei, CHAI Li-yuan, SHU Yu-de. Leaching and recycling of zinc from liquid waste sediments[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (accepted)

二、读研期间获得的奖励：

2006-2007 年度校级“优秀硕士研究生”

三、读研期间参与的科研项目：

2006.7-2006.9 参与软课题 “惠州市环境现状调查与评估及环境预测”的项目，负责地表水质量现状资料调查、收集、整理的工作，并协助老师撰写地表水质量的评估报告。