



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属

理论与技术前沿丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

溶剂萃取锌理论及技术

THEORY AND TECHNIQUE OF ZINC SOLVENT EXTRACTION

杨声海 编著
Yang Shenghai



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

溶剂萃取锌理论及技术

Theory and Technique of Zinc Solvent Extraction

杨声海 编著

Yang Shenghai



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

溶剂萃取锌理论及技术/杨声海编著.

—长沙:中南大学出版社,2015. 11

ISBN 978 - 7 - 5487 - 2072 - 0

I. 溶... II. 杨... III. 锌 - 溶剂萃取 IV. TF813

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 297085 号

溶剂萃取锌理论及技术

杨声海 编著

☐责任编辑 史海燕

☐责任印制 易红卫

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙超峰印务有限公司

☐开 本 720 × 1000 1/16 ☐印张 16.5 ☐字数 319 千字

☐版 次 2015 年 11 月第 1 版 ☐印次 2015 年 11 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978 - 7 - 5487 - 2072 - 0

☐定 价 85.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

本书是专门针对湿法锌冶金溶剂萃取过程理论与技术应用方面的著作。书中第1章简要介绍世界锌的产量与锌冶炼工艺,第2章与第3章分别介绍锌分离萃取剂种类、萃取过程热力学与动力学;第4至第7章分别介绍从氯化物、硫酸盐体系中萃取回收锌的工艺与工业实践;第8章介绍锌萃取反萃液中有机相脱除方法与设备。每章都列出了详细的目录与参考文献,以便于读者查阅。本书可供湿法冶金的技术人员使用,也可为从事锌二次资源循环利用的人员提供参考。



S080903103

作者简介

About the Author

杨声海 1969年生,1993年本科毕业于中南工业大学冶金物理化学研究所,2003年6月获中南大学有色金属冶金专业工学博士学位。2008年1月至2009年1月在美国 Colorado School of Mines 冶金与材料系做访问学者。2011年晋升为教授,2012年起担任博士生导师。

主要从事有色重金属与贵金属矿物资源提取与废旧物料回收的湿法冶金,以及电化学合成与纯化制备高纯有色金属有机化合物的技术研究。主持完成国家“863”计划项目、国家自然科学基金资助项目与国家博士后科学基金项目各2项,横向项目多项;正在进行研究的国家自然科学基金、国家自然科学基金重点项目子项与国家“973”计划项目子项各一项。申请发明专利40余项(第一发明人14项,7项已授权),参编著作2种;在各种核心刊物上发表论文100余篇。获得中国有色金属工业协会三等奖1项,2009年获“湖南省青年骨干教师”培养计划对象资助,2012年获得江苏省“双创”人才计划资助。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委 员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司原总经理)

副主任

邱冠周(教授 中国工程院院士)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版广电局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委 员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，“有色金属理论与技术前沿丛书”计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。“有色金属理论与技术前沿丛书”瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在“有色金属理论与技术前沿丛书”的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

序

Preface

锌是第三大有色金属，它作为防腐材料、能源材料和磁性材料的重要原料，广泛用于车辆、桥梁、舰船、建筑、能源等行业。锌不仅作为金属防护材料在民用领域大量使用，而且也是国防工业与高新技术产业的主要原材料。

2002 年以来，我国锌产量和消费量均居世界第一位。2014 年精锌产量为 582.7 万吨，消费量为 642 万吨，占世界总消费量的 46.50%。随着有色金属冶炼技术的快速发展，我国已探明的优质硫化锌资源接近枯竭，面临锌资源供应严重短缺的危机，因此氧化矿、炼铁与炼铅产氧化锌烟灰、有色金属再生回收产生的含锌渣与烟灰等物料，将成为提取锌的重要原料，因而对传统的选矿、冶金、材料与环境等科学技术提出了巨大的挑战。我国锌冶金技术的发展需要有适应我国锌资源低质化特点的新理论、新技术，以提高我国锌冶金工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染利用锌资源的新理论与新技术的发展，以确保我国锌工业的可持续发展。

本书作者长期从事氧化锌烟灰等锌的二次资源及氧化锌矿提取锌的新理论、新工艺、新技术的研究、开发及推广工作。在研究开发 $\text{Me(II)} - \text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 法 (MACA) 的回收重金属的同时，收集、参阅和翻译了萃取法提取锌的大量国外文献资料，把握了国内外锌冶金的最新动态，全面、及时地介绍、准确地描绘锌萃取的新理论、新技术与新应用，汇集丰富的研究成果，具有很高的学术价值和指导意义。

中南大学出版社长期倾力服务于有色金属图书的出版，在本书的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀著作的出版，对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养起到了直接的促进作用。

唐谟堂

2015年3月

前言

Foreword

随着有色金属工业的发展,已探明的高品位硫化锌精矿逐渐枯竭,氧化锌矿及含锌物料,如废锌电池、钢铁厂的瓦斯泥与烟灰、铅炉渣烟化炉烟灰等的处理,必将成为回收处理与提取技术发展的方向。作为回收率高、高效低耗、综合利用多种有色金属的新理论与新技术——溶剂萃取技术,已经在国内外很多企业得到了应用。

本书共分8章,第1章绪论介绍了世界锌的产量与锌冶炼工艺;第2章介绍了萃取剂种类,酸性、碱性、中性与混合萃取剂从氯化物体系中萃取锌的萃取平衡与锌-氯配合物的稳定常数,酸性与螯合萃取剂与硫酸盐体系锌离子与其他金属离子的萃取平衡线,以及锌与其他金属离子萃取分离常数;第3章介绍了 D_2EHPA 从 $ZnSO_4$ 溶液中萃取与反萃锌过程的热力学与动力学。第4章介绍了从黄铁矿烧渣氯化焙烧含锌浸出液中,仲胺阴离子萃取— D_2EHPA 两个循环萃取分离回收锌的ZINCEX工艺流程、参数与技术经济指标;第5章介绍了从电镀锌或热镀锌酸洗废液中,通过离子交换提取—溶剂萃取回收锌的METSEP工艺流程、参数与技术经济指标;第6章介绍了MPZ工艺在氧化锌矿的应用及其工艺流程、参数、技术经济指标与存在的主要问题;第7章介绍了其他萃取工艺,金属硫化矿中高浓度 NH_4Cl 溶液加压氧浸与萃取回收CENIM-LNETI工艺,从铅冶炼氧化锌烟灰、人造纤维厂弱酸性污水、粗硫酸镍溶液中萃取锌;第8章介绍了反萃液中有有机相脱除方法与设备。

本书附录中列出了从 $ZnSO_4$ 溶液中 D_2EHPA 萃取锌的萃取动力学参数。

本书收集整理了大量国内外有关萃取锌的文章、专利、会议报告以及课题组的研究成果，以此为基础编辑成稿。

本书可供湿法冶金的同行及其他从事有色金属萃取冶金的科研人员、大专院校师生阅读。

由于作者学识水平有限，书中错误在所难免，敬请各位同行和读者指正，以便在再版时修正。对本书存在的问题与建议请发邮件至 yangsh@mail.csu.edu.cn，不胜感谢。

杨声海

2014年12月12日于岳麓山下

目录

Contents

第1章 绪论	1
1.1 锌的性质与用途	1
1.2 锌的产量	3
1.3 锌的冶炼技术	4
1.3.1 硫化锌精矿的冶炼	4
1.3.2 氧化锌矿的冶炼	7
1.3.3 氧化锌物料的处理	8
1.4 锌的溶剂萃取	9
参考文献	10
第2章 锌溶剂萃取的基础理论	12
2.1 概述	12
2.2 锌溶液的平衡	12
2.2.1 锌-氯体系配合平衡	12
2.2.2 锌-氨-氯体系配合平衡	12
2.3 锌溶剂萃取剂	13
2.4 从氯化锌溶液中萃取锌	13
2.4.1 酸性萃取剂	13
2.4.2 碱性萃取剂	23
2.4.3 中性萃取剂	35
2.4.4 混合萃取剂	47
2.5 从 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_j^{2+}$ 配合物溶液中萃取锌	50
2.6 从硫酸锌溶液中萃取锌	53
参考文献	84

第3章 D₂EDPA 从 ZnSO₄ 溶液中萃取锌的理论基础	95
3.1 概述	95
3.2 萃取试剂的物理性质	96
3.3 萃取锌过程热力学	97
3.3.1 研究现状	97
3.3.2 D ₂ EDPA - 异十二烷/ZnSO ₄ 体系的热力学平衡 测试与模拟	99
3.3.3 萃合物的红外检测	102
3.4 萃取过程质量传递	105
3.4.1 研究现状	105
3.4.2 反应动力学	105
3.4.3 传质	108
3.5 反萃过程理论	109
3.5.1 反萃热力学	109
3.5.2 反萃动力学	110
参考文献	112
第4章 ZINCEX 工艺及应用	116
4.1 概述	116
4.2 工艺介绍	116
4.3 MQN 厂	117
4.3.1 原料	117
4.3.2 工艺条件	118
4.3.3 技术经济指标	119
4.4 Quimigal 厂	119
4.4.1 原料及原则工艺流程介绍	119
4.4.2 DKH 液回收锌工艺条件	120
4.4.3 Kowa - Seiko 液回收锌工艺条件	123
4.4.4 D ₂ EDPA 再生及第三相的处理	124
4.4.5 电积锌	125
4.4.6 主要技术经济指标	126
参考文献	127

第 5 章 METSEP 工艺及应用	128
5.1 概述	128
5.2 METSEP 工艺	128
5.2.1 从酸洗废液中回收锌工艺流程介绍	128
5.2.2 离子交换树脂的选择	131
5.2.3 生产实践	131
5.3 从地热卤水中提取锌	135
5.3.1 化学基础与工艺选择	135
5.3.2 工艺流程介绍	136
5.3.3 离子交换工艺条件选择	138
5.3.4 工业应用	141
参考文献	142
第 6 章 MZP 工艺及应用	144
6.1 概述	144
6.2 工艺介绍	144
6.3 从冶金废渣和尾矿浸出液中溶剂萃取回收锌	146
6.4 从废锌锰电池中提取锌	148
6.5 从氧化锌矿中提取锌	151
6.5.1 矿物原料	152
6.5.2 工艺流程及技术条件介绍	152
6.5.3 技术经济指标	168
6.5.4 存在的主要问题	168
6.6 溶剂萃取-传统湿法炼锌工艺联合处理氧化锌矿	177
6.7 从钢铁厂产瓦斯泥中提取锌	181
6.7.1 原料	181
6.7.2 瓦斯泥综合回收锌工艺流程	182
6.7.3 瓦斯泥浸取过程工艺条件的确定	182
6.7.4 类针铁矿沉铁	185
6.7.5 萃取工艺条件确定	187
6.7.6 反萃后液除油及电积	192
6.7.7 循环工艺试验	194
参考文献	194

第7章 其他工艺及应用	198
7.1 CENIM - LNETI 工艺	198
7.1.1 原料	198
7.1.2 工艺流程	198
7.1.3 萃取工序	200
7.2 从铅冶炼氧化锌灰中回收锌	205
7.2.1 原料	205
7.2.2 工艺流程及技术参数	206
7.3 从人造纤维厂弱酸性污水中萃取锌	207
7.4 粗硫酸镍溶液中脱除 Zn^{2+} 等杂质元素	208
参考文献	211
第8章 有机相的脱除方法与设备	212
8.1 有机相对锌电积的影响	212
8.2 除油方法	213
8.2.1 阻截除油法	213
8.2.2 气浮除油法	214
8.2.3 超声波除油法	215
8.2.4 树脂(纤维)吸附法	216
8.2.5 活性炭吸附法	218
8.3 组合式除油方法与设备	220
8.3.1 CoMatrix 过滤除油器	220
8.3.2 DI - SEP [®] 溶剂萃取电解液过滤除油器	220
8.3.3 Outotec Larox [®] DM 除油装置	222
8.3.4 XC - CSB 型除油系统	223
8.3.5 SH 系列冶炼萃取组合除油装置	225
8.3.6 LF 型无动力油水分离器	227
8.3.7 SEPT 油水分离器	228
参考文献	229
附表1 平衡数据与物理性质(密度、动态黏度和界面张力)	231
附表2 动力学数据	237