



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I856630 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：112115804

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl. : C22B19/20 (2006.01)

C22B19/32 (2006.01)

(30)優先權：2022/11/03 南韓

10-2022-0145379

(71)申請人：南韓商高麗亞鉛股份有限公司(南韓) KOREA ZINC CO., LTD. (KR)  
南韓

(72)發明人：金旻徹 KIM, MIN CHEOL (KR)；崔憲植 CHOI, HEON SIK (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 108396154A

CN 112708772A

JP 3-24238A

JP 2008-81766A

KR 1980-0001411B1

審查人員：賴佩琪

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：3 共 20 頁

(54)名稱

於鋅濕式冶金中移除氯的方法

(57)摘要

本揭示提供一種於鋅濕式冶金中從製程溶液移除氯的方法，此方法包含：用於從瀝取鋅煅料之瀝取製程製備製程溶液之步驟；用於將製程溶液引入至反應器以及將鉛精礦引入反應器，同時吹入氧氣之步驟；用於在濾槽中對漿料進行固-液分離之步驟，漿料係於反應器內製造；以及用於對固-液分離之步驟中分離的濾液及鉛精礦殘餘物進行後處理，其中製程溶液中的氯離子與鉛精礦含有的銀在反應器中彼此反應以沈澱出氯化銀。

The present disclosure provides a method for removing chlorine from a process solution in zinc hydrometallurgy, the method comprising: a step for preparing the process solution from a leaching process of leaching a zinc calcine; a step for introducing the process solution to a reactor and introducing a lead concentrate into the reactor while blowing-in oxygen; a step for solid-liquid separating of a slurry in a filtration tank, the slurry being produced in the reactor; and a step for post-processing a filtrate and a lead concentrate residue separated in the step for solid-liquid separating, wherein chlorine ions in the process solution and silver contained in the lead concentrate react with each other in the reactor to precipitate a silver chloride.

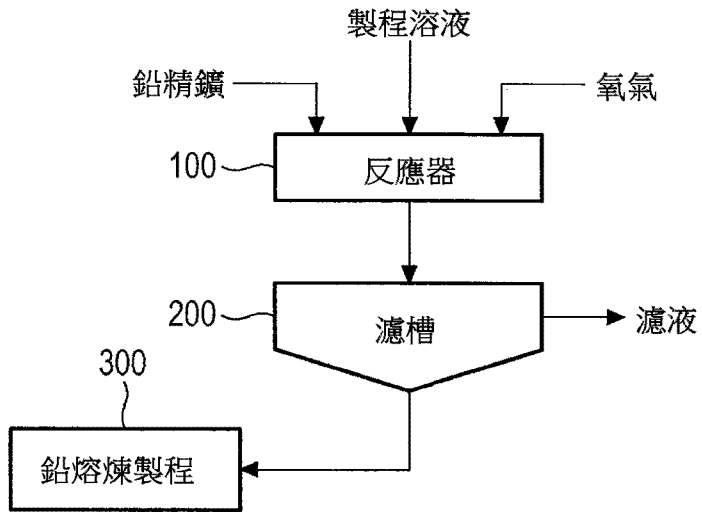
指定代表圖：

符號簡單說明：

100:反應器

200:濾槽

300:鉛熔煉製程



【圖 3】

I856630

公告本

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

於鋅濕式冶金中移除氯的方法

### 【英文發明名稱】

METHOD FOR REMOVING CHLORINE IN ZINC  
HYDROMETALLURGY

### 【中文】

本揭示提供一種於鋅濕式冶金中從製程溶液移除氯的方法，此方法包含：用於從瀝取鋅煨料之瀝取製程製備製程溶液之步驟；用於將製程溶液引入至反應器以及將鉛精礦引入反應器，同時吹入氧氣之步驟；用於在濾槽中對漿料進行固-液分離之步驟，漿料係於反應器內製造；以及用於對固-液分離之步驟中分離的濾液及鉛精礦殘餘物進行後處理，其中製程溶液中的氯離子與鉛精礦含有的銀在反應器中彼此反應以沈澱出氯化銀。

## 【 英文 】

The present disclosure provides a method for removing chlorine from a process solution in zinc hydrometallurgy, the method comprising: a step for preparing the process solution from a leaching process of leaching a zinc calcine; a step for introducing the process solution to a reactor and introducing a lead concentrate into the reactor while blowing-in oxygen; a step for solid-liquid separating of a slurry in a filtration tank, the slurry being produced in the reactor; and a step for post-processing a filtrate and a lead concentrate residue separated in the step for solid-liquid separating, wherein chlorine ions in the process solution and silver contained in the lead concentrate react with each other in the reactor to precipitate a silver chloride.

【指定代表圖】圖3

【代表圖之符號簡單說明】

100:反應器

200:濾槽

300:鉛熔煉製程

【特徵化學式】無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

於鋅濕式冶金中移除氯的方法

### 【英文發明名稱】

METHOD FOR REMOVING CHLORINE IN ZINC  
HYDROMETALLURGY

### 【技術領域】

【0001】本揭示係有關於鋅濕式冶金中移除氯的方法。

### 【先前技術】

【0002】從鋅精礦獲取鋅的方法包括乾式冶金方法及濕式冶金方法。濕式冶金方法透過焙燒製程、瀝取製程、純化製程、以及電解提煉製程從鋅精礦萃取高純度的鋅。

【0003】電解提煉製程對多種雜質非常敏感，並因此需要將瀝取製程及/或純化製程中的雜質移除至合適或更少的水平。在這些雜質中，氯加速各種金屬的設備的腐蝕並造成電解槽中氯氣的產生，因此需要將其濃度維持在合適或更少的水平。然而瀝取製程及純化製程中的氯係極難以移除。因此，需要藉由降低於濕式冶金製程中引入的原料量以對氯濃度調整進行控制。然而這使得難以處理鋅濕式冶金中的各種原料，並尤其對鋅的再循環中產生的具有

高氯含量之二級原料的處理造成問題。

### 【發明內容】

#### 技術問題

【0004】本揭示之一目的在於使用鋅濕式冶金方法的瀝取製程中的鉛精礦將製程溶液中含有的氯移除至合適水平，從而限制後續電解提煉製程中電解槽內氣體的產生，避免設備腐蝕，並使得能夠對各種的鋅精礦及鋅的再循環中產生的二級原料進行處理。

#### 技術方案

【0005】本揭示的一個實施方式可提供一種用於在鋅濕式冶金中從製程溶液移除氯的方法，該方法包含：用於從瀝取鋅煅料之瀝取製程製備製程溶液之步驟；用於將製程溶液引入至反應槽以及將鉛精礦引入反應槽，同時吹入氧氣之步驟；用於在濾槽中對漿料進行固-液分離之步驟，漿料係於反應槽內製造；以及用於對固-液分離之步驟中分離的濾液及鉛精礦殘餘物進行後處理之步驟，其中製程溶液中的氯離子與鉛精礦含有的銀在反應槽中彼此反應以沈澱出氯化銀。

【0006】本揭示的一個實施方式可提供方法，其中鉛精礦殘餘物係於鉛熔煉製程中熔煉。

【0007】本揭示的一個實施方式可提供方法，其中瀝取製程包括中性瀝取製程、弱酸瀝取製程、熱酸瀝取製

程、以及超熱酸瀝取製程，並且其中製程溶液為超熱酸瀝取製程的沈澱槽的上清液。

【0008】本揭示的一個實施方式可提供方法，其中濾液係引入至熱酸瀝取製程。

【0009】本揭示的一個實施方式可提供方法，其中鉛精礦含有 0.1 wt% 或更高的銀 (Ag)、6 wt% 或更高的鋅 (Zn)、及 3 wt% 或更高的銅 (Cu)。

【0010】本揭示的一個實施方式可提供方法，其中鉛精礦具有 50  $\mu\text{m}$  或更少的粒徑。

【0011】本揭示的一個實施方式可提供方法，其中氧氣係於 100 至 400  $\text{Nm}^3/\text{小時}$  之流速吹入至反應器內。

【0012】本揭示的一個實施方式可提供方法，其中鉛精礦具有範圍從 80 至 150 g/L 之漿料濃度 (pulp concentration)。

【0013】本揭示的一個實施方式可提供一種用於在鋅濕式冶金中從製程溶液移除氯的方法，該方法包含：從鋅精礦形成煨料之焙燒製程；從煨料形成瀝取液之瀝取製程；藉由使用鉛精礦從瀝取製程的製程溶液的一部分移除氯之氯移除製程；移除瀝取液中的雜質之純化製程；以及在純化製程之後從電解液形成鋅之電解提煉製程。

【0014】本揭示的一個實施方式可提供方法，其中氯移除製程包括將製程溶液引入反應器以及將鉛精礦引入反應器，同時吹入氧氣。

## 有利功效

【0015】本揭示係藉由降低鋅濕式冶金方法中製程溶液含有的氯濃度而能夠避免出現於精製廠全區的氯離子造成的腐蝕以及電解提煉製程中有毒氣體的產生。此外，有可能處理具有高氯含量的鋅精礦或二級原料，其可有助於資源循環。此外，由於可回收鉛精礦中所含之大量的鋅，可提供經濟的鋅濕式冶金製程。

## 【圖式簡單說明】

### 【0016】

[圖1]係示出根據本揭示的一個實施方式之鋅濕式冶金方法的製程流程圖。

[圖2]係示出根據本揭示的實施方式之鋅濕式冶金方法的氯移除製程的製程流程圖。

[圖3]係示出根據本揭示的實施方式之鋅濕式冶金方法的氯移除製程的視圖。

## 【實施方式】

【0017】示出本揭示的實施方式以說明本揭示的技術精髓。本揭示的權利範圍係不限於後續呈現的實施方式或這些實施方式的詳細說明。

【0018】在此及之後，將參照圖式說明本揭示。

【0019】參照圖1，鋅濕式冶金方法可包括焙燒製程S10、瀝取製程S20、純化製程S30、以及電解提煉製程

S40。

【0020】可將鋅精礦引入至焙燒製程S10。焙燒製程S10係使用熱及氧氣將以硫化物形式存在的鋅精礦改變為氧化物，從而製造煨料之製程。

【0021】瀝取製程S20係將焙燒製程S10中產生的煨料溶解於酸性溶液(例如硫酸)中以製備鋅瀝取液之製程。在瀝取製程S20中，可使用從電解提煉製程S40產生的廢電解液。在一個示例性實施方式中，可於數個步驟進行瀝取製程S20以將鋅的瀝取率最大化並將雜質的溶解最小化。在以數個步驟進行的瀝取製程S20中，廢電解液、煨料、及未反應的煨料可具有逆流(countercurrent flows)。瀝取製程S20可包括中性瀝取製程、弱酸瀝取製程、熱酸瀝取製程、以及超熱酸瀝取製程。

【0022】在一個示例性實施方式中，來自中性瀝取製程的殘餘物可引入至弱酸瀝取製程，來自弱酸瀝取製程的殘餘物可引入至熱酸瀝取製程，並且來自熱酸瀝取製程的殘餘物可引入至超熱酸瀝取製程。在一個示例性實施方式中，中性瀝取製程的濾液係引入至純化製程S30。此外，可引入弱酸瀝取製程、熱酸瀝取製程、及超熱酸瀝取製程之至少一個製程的濾液至中性瀝取製程及/或另一個後續的製程。

【0023】純化製程S30係從瀝取製程S20製造的瀝取液移除鋅以外的雜質之製程。純化製程S30之後的溶液用作為電解提煉製程S40中的電解液。

【0024】電解提煉製程S40係將來自於含有硫酸鋅之電解液的鋅電解沉積(electrodepositing)於負極上之製程。

【0025】圖2係示出根據本揭示的實施方式之鋅濕式冶金方法的氯移除製程的製程流程圖。

【0026】圖3係示出根據本揭示的實施方式之鋅濕式冶金方法的氯移除製程的視圖。

【0027】參照圖2及3，氯移除製程可包括用於製備製程溶液的步驟S100、用於引入鉛精礦的步驟S200、用於固-液分離的步驟S300、以及用於對濾液及鉛精礦殘餘物進行後處理的步驟S400。

#### 用於製備製程溶液之步驟S100

【0028】首先，可從鋅濕式冶金方法製備適合用於移除氯的製程溶液。適合用於移除氯的製程溶液可以是圖1的瀝取製程S20的中性瀝取製程、弱酸瀝取製程、熱酸瀝取製程、及超熱酸瀝取製程中任何一個製程的沈澱槽的上清液。例如，適合用於移除氯的製程溶液可以是超熱酸瀝取製程的沈澱槽的上清液。製程溶液可引入至反應器100，如圖3所示。

【0029】超熱酸瀝取製程的沈澱槽的上清液可含有濃度為70至120 g/L的硫酸並可含有濃度為0.4至0.7 g/L的氯。熱酸瀝取製程的沈澱槽的上清液可含有濃度為20至70 g/L的硫酸，弱酸瀝取製程的沈澱槽的上清液的pH可以是於1.5至3之範圍，並且中性瀝取製程的沈澱槽的上清液的

pH可以是於3.5至5之範圍。然而製程溶液中的硫酸濃度及氯濃度可取決於精製廠。

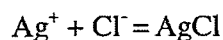
【0030】由於當使用所有製程溶液時需要許多鉛精鑛，可使用適量的鉛精鑛，根據將被移除氯的程度藉由控制製程溶液的流速來有效率地移除氯。

【0031】例如，藉由製備瀝取製程S20的數個步驟之僅部分的製程溶液(即，超熱酸瀝取製程的沈澱槽的上清液)並適當地控制其流速，有可能避免引入不必要之大量的鉛精鑛。當引入超熱酸瀝取製程的沈澱槽的一部分(例如，約50%)上清液至反應器100以移除預定百分比的氯時，相較於引入超熱酸瀝取製程的沈澱槽的全部上清液至反應器100以移除預定百分比的氯之情形，可減少將引入之鉛精鑛的量。在另一個實施方式中，亦可能將超熱酸瀝取製程的沈澱槽的全部上清液引入至反應器100以移除氯。

### 用於引入鉛精鑛之步驟S200

【0032】可將鉛精鑛引入至反應器100中。可於將鉛精鑛引入反應器100中的同時吹入氧氣。在反應器100中，溶液中的氯(Cl)離子與鉛精鑛中含有的銀(Ag)成分可彼此反應，造成氯化銀(AgCl)的沈澱。在此情形中，反應器100內溶液中的氯(Cl)離子濃度降低。氯與銀之間的反應可由下列方程式表示。

[ 方程式 ]



【0033】反應器100內的反應溫度可於80至95℃之範圍，並且反應時間可於5至20小時之範圍。鉛精礦的漿料濃度可於80至150 g/L之範圍。鉛精礦的漿料濃度為每1L製程溶液中引入反應器100內之鉛精礦的量。可透過一般的底部吹入法將氧氣供應至反應器100並可於各種流速吹入氧氣，取決於反應器100的尺寸。例如，當反應器100具有的尺寸為約250 m<sup>3</sup>時，可於約100至200 Nm<sup>3</sup>/小時或約100至400 Nm<sup>3</sup>/小時之流速吹入氧氣至反應器100內。為了溶解鉛精礦中含有的銅與鋅成分之目的，可將氧氣引入至反應器100。

【0034】若鉛精礦的漿料濃度小於80 g/L，氯移除效率可能下降，並且若鉛精礦的漿料濃度大於150 g/L，所引入的鉛精礦量可能不必要地增加。

【0035】鉛精礦可以是常見的鉛精礦，但可以是具有相對高的銀(Ag)含量者，並且亦可以是具有相對高的鋅含量及相對高的銅含量者。由於在製程溶液中銀(Ag)與氯是直接結合，為了改善氯移除效率，銀可具有高含量。鉛精礦中含有的鋅與銅是對鉛熔煉有害的元素，即使彼等的含量高，但可於後續製程中被回收。在鋅與銅溶解於製程溶液中之後的鉛精礦殘餘物亦有利於鉛熔煉，這是由於其中的鋅與銅含量減少。

【0036】鉛精礦含有的鋅與銅成分對藉由乾式冶金製

程之鉛精礦熔煉帶來困難。然而鋅與銅成分之各者的80至95%可溶解於反應器100中，並因此鉛精礦殘餘物的鋅與銅成分的含量下降，使得鉛精礦殘餘物的鉛熔煉可較為容易。此外，可在後續的鋅濕式冶金製程中回收溶解的鋅與銅成分，其可提供經濟的鋅濕式冶金製程。

【0037】鉛精礦可含有0.1 wt%或更高的銀(Ag)。若鉛精礦含有的銀含量小於0.1 wt%，則移除製程溶液中氯之效果變差。

【0038】鉛精礦可含有6 wt%或更高的鋅(Zn)。若鉛精礦含有的鋅含量小於6 wt%，則於後續製程中回收鋅的效果低。

【0039】鉛精礦可含有3 wt%或更高的銅(Cu)。若鉛精礦含有的銅含量係小於3 wt%，則於後續製程中回收銅的效果低。

【0040】鉛精礦可具有細粒徑。例如，鉛精礦的粒徑可以是50  $\mu\text{m}$ 或更小。若鉛精礦的粒徑大，鉛精礦可能較不具反應性，造成氯移除率、鋅回收率、及銅回收率的劣化。

【0041】為了讓用於引入鉛精礦之步驟S200中反應器100內的液體的酸度上升，亦可能將圖1的電解提煉製程S40中產生的廢電解液引入反應器100。反應器100內液體的酸度上升可增加鋅與銅的溶解率。

【0042】雖鉛精礦中的鉛(Pb)成分沒有被硫酸溶解但部分地從硫化物變為硫酸鹽，這沒有對後續的鉛熔煉製程

300造成任何問題。

### 用於固-液分離之步驟S300

【0043】以過濾設施對反應後的漿料進行固-液分離並將其分離成濾液及鉛精礦殘餘物。在一個實施方式中，漿料在過濾前可通過沈澱槽。過濾設施可以是一般的壓濾機，但不限於此，並亦可使用其他種類的固-液分離設施。

### 用於對濾液及鉛精礦殘餘物進行後處理的步驟S400

【0044】相較於初始的溶液，反應後的濾液之氯濃度可顯著地下降，並且鋅與銅的濃度可稍微上升。反應後的濾液可引入至相較於具有最高酸度的超熱酸瀝取製程而言具有次高酸度的熱酸瀝取製程。在此之後，由於電解液中的氯濃度已於電解提煉製程中減少，有可能限制電解槽內氣體的產生，避免設備腐蝕，並使得能夠對各種的鋅精礦及鋅的再循環中產生的二級原料進行處理。

【0045】可於鉛熔煉製程300中對反應後的鉛精礦殘餘物進行熔煉。由於鉛精礦殘餘物的鋅與銅含量降低，其可有利於透過乾式方法進行熔煉。雖鉛精礦殘餘物含有稍微上升的氯濃度，但沒有明顯地影響鉛熔煉製程300，在鉛熔煉中沒有難處。

【0046】根據本揭示的示例性實施方式，藉由降低鋅濕式冶金中製程溶液含有的氯濃度係能夠避免出現於精製

廠全區的氯離子造成的腐蝕以及電解提煉製程中有毒氣體的產生。此外有可能處理具有高氯含量的鋅精礦或二級原料，其可有助於資源循環。此外有可能回收鉛精礦中含有之大量的鋅，其可提供經濟的鋅熔煉方法。

#### 實施例 1 及 實施例 2

【0047】在鋅熔煉方法的瀝取製程中，2L的製程溶液及300g的鉛精礦於90°C反應16小時，同時吹入氧氣至反應器內，並接著過濾。測量過濾後濾液中含有的氯(Cl)成分的濃度。在比較例1及2中，除了鉛精礦的成分含量及粒徑之外，其他條件係與實施例1及2相同。在實施例及比較例中，於表1中對濾液的氯濃度及氯移除率進行比較。

【0048】在實施例1及實施例2中，使用含有濃度為0.568 g/L的氯(Cl)、濃度為92 g/L的鋅(Zn)、以及濃度為126 g/L的硫酸之製程溶液。

【0049】在實施例1中，使用含有51.1 wt%的鉛(Pb)、0.4 wt%的銀(Ag)、6.3 wt%的鋅(Zn)、以及3.7 wt%的銅(Cu)之鉛精礦A。

【0050】在實施例2中，使用含有29.4 wt%的鉛(Pb)、0.3 wt%的銀(Ag)、13.7 wt%的鋅(Zn)、以及1.9 wt%的銅(Cu)之鉛精礦B。

【0051】上述獲得的結果示於下列表1。

[表 1]

	成分	實施例1	實施例2	比較例1	比較例2
製程溶液的 成分濃度(g/L)	Cl	0.568	0.568	0.568	0.568
	Zn	92	92	92	92
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	126	126	126	126
鉛精礦的 成分含量(wt%)	Pb	51.1	29.4	55.2	54.3
	Ag	0.4	0.3	0.05	0.3
	Zn	6.3	13.7	6.4	5.8
	Cu	3.7	1.9	2.1	2.2
鉛精礦的粒徑(μm)		35	42	40	85
過濾後濾液的 氯濃度(g/L)		0.094	0.211	0.522	0.487
氯移除率(%)		83.5	62.9	8.1	14.3

【0052】當鉛精礦的粒徑大，如比較例2的85 μm時，氯移除率為14.3%，而當鉛精礦的粒徑為50 μm或更小如實施例1及2時，氯移除率係高於比較例2。當鉛精礦中含有的銀為0.05重量%如比較例1時，氯移除率為8.1%，而當鉛精礦中含有的銀為0.1重量%或更高如實施例1及2時，氯移除率係高於比較例1。

【0053】此外，相較於實施例2，使用具有較高銀含量的鉛精礦之實施例1在製程溶液中具有較高的氯移除率。

【0054】雖已參照所附圖式敘述本揭示的實施方式，

本揭示所屬領域中具有通常知識者將能夠理解的是在不改變本揭示的技術精髓或必要特徵下實施方式能夠以其他具體形式而實施。

【0055】因此，應可理解的是上述實施方式於全部方面為例示性而非限制性。本揭示的範疇係由申請專利範圍所界定而非具體實施方式所界定，並且本揭示的範疇應解讀為包括衍生自申請專利範圍及其相等概念之意涵及範疇的所有變化與修飾形式。

【符號說明】

【0056】

S10:焙燒製程

S20:瀝取製程

S30:純化製程

S40:電解提煉製程

S100:用於製備製程溶液的步驟

S200:用於引入鉛精礦的步驟

S300:用於固-液分離的步驟

S400:用於對濾液及鉛精礦殘餘物進行後處理的步驟

100:反應器

200:濾槽

300:鉛熔煉製程

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種用於在鋅濕式冶金中從製程溶液移除氯的方法，該方法包含：

從用於瀝取鋅煨料之熱酸瀝取製程或包括濃度為70 g/L至120 g/L的硫酸之超熱酸瀝取製程中之任一個的沈澱槽的上清液製備該製程溶液之步驟，其中該超熱酸瀝取製程具有比該熱酸瀝取製程更高的酸度；

用於將該製程溶液引入至反應器以及將鉛精礦引入該反應器，同時吹入氧氣之步驟；

用於在濾槽中對漿料進行固-液分離成濾液及鉛精礦殘餘物之步驟，該漿料係於該反應器內製造；以及

用於將該濾液引入至該熱酸瀝取製程及在鉛熔煉製程中對該鉛精礦殘餘物進行熔煉之步驟，

其中該製程溶液中的氯離子與該鉛精礦含有的銀在該反應器中彼此反應以沈澱出氯化銀，及

其中該鉛精礦具有50  $\mu\text{m}$ 或更少的粒徑，並且該鉛精礦含有0.1 wt%或更高的銀(Ag)。

【請求項2】如請求項1的方法，其中該鉛精礦含有6 wt%或更高的鋅(Zn)、以及3 wt%或更高的銅(Cu)。

【請求項3】如請求項1的方法，其中該氧氣係於100至400  $\text{Nm}^3/\text{小時}$ 之流速吹入該反應器內。

【請求項4】如請求項1的方法，其中該鉛精礦具有範圍從80至150 g/L的漿料濃度。

【請求項5】一種用於在鋅濕式冶金中從製程溶液移

除氯的方法，該方法包含：

從鋅精礦形成煨料之焙燒製程；

從該煨料形成瀝取液之瀝取製程；

藉由使用鉛精礦從該瀝取製程的該製程溶液的一部分  
移除氯之氯移除製程；

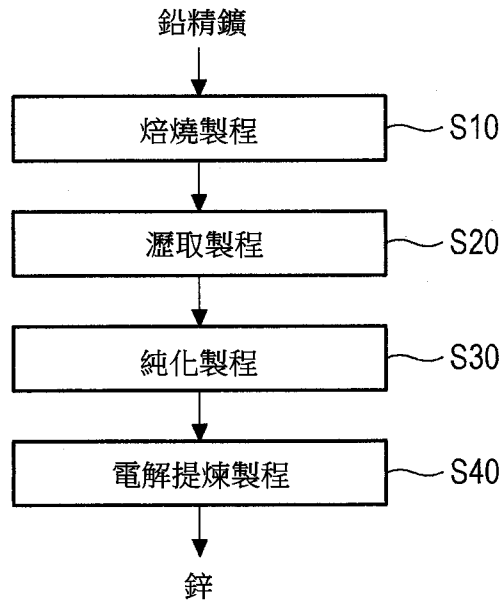
移除該瀝取液中的雜質之純化製程；以及

在該純化製程之後從電解液形成鋅之電解提煉製程，

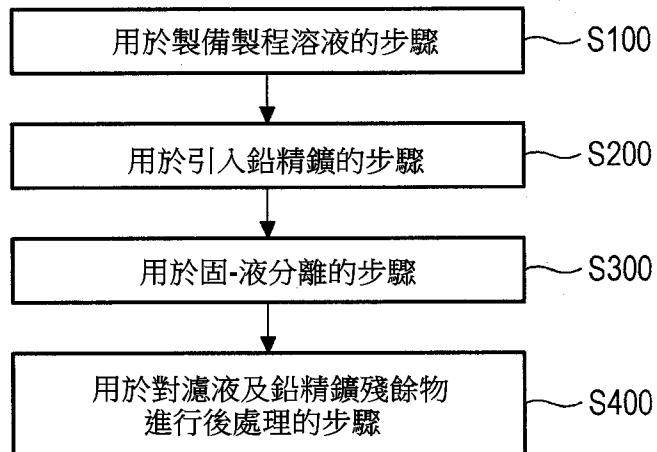
其中該氯移除製程包括將該製程溶液引入反應器以及  
將該鉛精礦引入該反應器，同時吹入氧氣，及

其中該鉛精礦具有 50  $\mu\text{m}$  或更少的粒徑，並且該鉛精  
礦含有 0.1 wt% 或更高的銀 (Ag)。

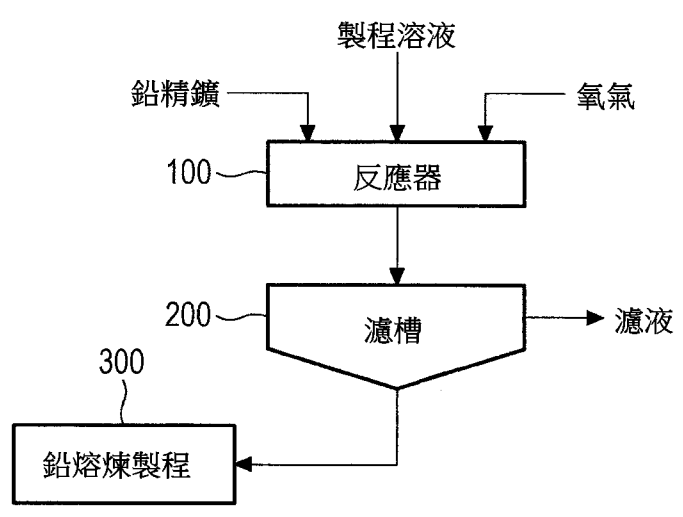
# 【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】