(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118660980 A
(43)申请公布日 2024.09.17

(21)申请号 202380020367.7
(22)申请日 2023.02.14
(30)优先权数据
2022-021364 2022.02.15 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/004931 2023.02.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/157826 JA 2023.08.24
(71)申请人 木野科技股份有限公司
地址 日本东京都
申请人 国立大学法人东京大学
(72)发明人 拝生宪治 松浦宏行 元场和彦
朝长咲子 玉井芳恵 母里修司
(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 顾营安 褚瑶杨
(51)Int.Cl.
C22B 19/20(2006.01)
C22B 19/30(2006.01)
C22B 3/12(2006.01)
C22B 3/44(2006.01)
C22B 3/46(2006.01)

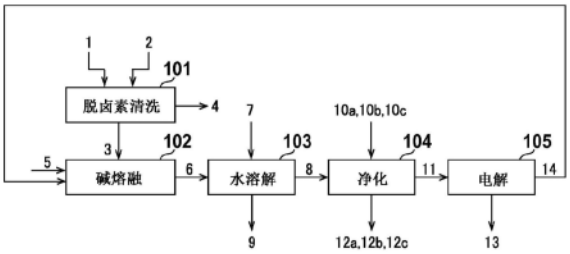
权利要求书2页 说明书17页 附图4页

(54)发明名称

锌回收方法

(57)摘要

本发明提供一种锌回收方法,其具备下述工序:碱熔融工序(102),在为氢氧化钠的熔点以上的温度下,使原料(1)等与为熔融状态的氢氧化钠(5)、(14)的熔融氢氧化钠接触,在熔融氢氧化钠中将原料(1)等中包含的铁酸锌分解成氧化锌成分和铁氧化成分;水溶解工序(103),在为低于水的沸点的温度下,使水与熔融氢氧化钠的温度降低后的氢氧化钠、氧化锌成分和铁氧化成分接触,使氧化锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中,得到包含锌成分的含锌水溶液(8),同时得到不溶解于氢氧化钠水溶液中的包含铁氧化成分的难溶物(9);以及锌回收工序(105)、(108),对来自含锌水溶液(8)的锌成分进行回收。



CN 118660980 A

1.一种锌回收方法,其具备下述工序:

碱熔融工序,在为氢氧化钠的熔点以上的第1温度下,使包含锌成分和铁酸锌的原料或者对所述原料进行了处理的经处理原料与为熔融状态的氢氧化钠的熔融氢氧化钠接触,在所述熔融氢氧化钠中将所述原料或所述经处理原料中包含的铁酸锌分解成氧化锌成分和铁氧化成分;

水溶解工序,在为低于水的沸点的温度的第2温度下,使水与所述熔融氢氧化钠的温度降低后的氢氧化钠、所述氧化锌成分和所述铁氧化成分接触,使所述氧化锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中,得到包含锌成分的第1含锌水溶液,同时得到不溶解于所述氢氧化钠水溶液中的包含铁氧化成分的难溶物;以及

锌回收工序,对来自所述第1含锌水溶液的锌成分进行回收。

2.如权利要求1所述的锌回收方法,其中,在所述碱熔融工序中,在所述氢氧化钠中添加作为氧化剂的过氧化氢、硝酸钠、或者作为还原剂的亚硫酸钠、硫代硫酸钠、连二亚硫酸钠和锌金属中的至少一者。

3.如权利要求1或2所述的锌回收方法,其中,在所述碱熔融工序之前进一步具备卤素清洗工序,将所述原料利用pH值为8.5以上10.5以下的范围内的氢氧化钠水溶液清洗,对所述原料中包含的卤素成分进行清洗。

4.如权利要求1～3中任一项所述的锌回收方法,其进一步具备下述工序:

磁力选矿工序,在所述碱熔融工序之前借助磁石对所述原料或所述经处理原料施加磁力,根据所述原料中或所述经处理原料中的成分的磁性强弱,将由附着于所述磁石的成分构成的第1选矿物与未附着于所述磁石的第2选矿物分开;以及

碱性水溶液溶解工序,进给所述第2选矿物,使所述第2选矿物中包含的锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中进行选择性提取,得到包含所述锌成分的第2含锌水溶液,

所述第1选矿物作为所述经处理原料被送至所述碱熔融工序中,所述第1选矿物中的所述铁酸锌被分解成所述氧化锌成分和所述铁氧化成分。

5.如权利要求1～3中任一项所述的锌回收方法,其进一步具备对所述第1含锌水溶液进行净化的净化工序,所述净化工序包括:脱铁工序,使作为氧化剂的高锰酸钾或过氧化氢与所述第1含锌水溶液接触,除去固化的铁;脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序,使消石灰或生石灰与除去了所述铁的所述第1含锌水溶液接触,分别除去固化的硅酸盐、碳酸盐和氟;以及置换工序,使金属锌与除去了所述铁、所述硅酸盐、所述碳酸盐和所述氟的所述第1含锌水溶液接触,使比锌不活泼的金属杂质成分还原析出,除去所述金属杂质成分。

6.如权利要求5所述的锌回收方法,其中,所述锌回收工序包括电解工序,将所述第1含锌水溶液或者对所述第1含锌水溶液进行净化后的净化液作为电解液进行电解,得到电解生成锌。

7.如权利要求5所述的锌回收方法,其中,所述锌回收工序包括碳酸锌分离工序,将所述第1含锌水溶液中或者对所述第1含锌水溶液进行净化后的净化液中的锌成分以碳酸锌的形式进行分离。

8.如权利要求4所述的锌回收方法,其进一步具备对所述第2含锌水溶液进行净化的净化工序,所述净化工序包括:脱铁工序,使作为氧化剂的高锰酸钾或过氧化氢与所述第2含锌水溶液接触,除去固化的铁;脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序,使消石灰或生石灰与除去了所述

铁的所述第2含锌水溶液接触,分别除去固化的硅酸盐、碳酸盐和氟;以及置换工序,使金属锌与除去了所述铁、所述硅酸盐、所述碳酸盐和所述氟的所述第2含锌水溶液接触,使比锌不活泼的金属杂质成分还原析出,除去所述金属杂质成分。

9.如权利要求8所述的锌回收方法,其中,所述锌回收工序包括电解工序,将所述第2含锌水溶液或者对所述第2含锌水溶液进行净化后的净化液作为电解液进行电解,得到电解生成锌。

10.如权利要求8所述的锌回收方法,其中,所述锌回收工序包括碳酸锌分离工序,将所述第2含锌水溶液中或者对所述第2含锌水溶液进行净化后的净化液中的锌成分以碳酸锌的形式进行分离。

11.如权利要求1或2所述的锌回收方法,其中,

在所述碱熔融工序之前进一步具备碱性水溶液溶解工序,使所述原料或所述经处理原料与氢氧化钠水溶液接触,使所述原料或所述经处理原料中包含的锌成分溶解在所述氢氧化钠水溶液中而进行选择性提取,得到包含所述锌成分的第3含锌水溶液,同时得到不溶解于所述氢氧化钠水溶液中的包含铁酸锌的难溶物,

包含所述铁酸锌的所述难溶物作为所述经处理原料被送至所述碱熔融工序中,分解成氧化锌成分和铁氧化成分,在所述水溶解工序中使所述氧化锌成分溶解在所述氢氧化钠水溶液中,得到包含锌成分的第4含锌水溶液。

12.如权利要求11所述的锌回收方法,其中,所述第4含锌水溶液被送至所述碱性水溶液溶解工序中,所述第4含锌水溶液中包含的锌成分被选择性地提取出,构成所述第3含锌水溶液的一部分。

13.如权利要求11或12所述的锌回收方法,其中,在所述碱性水溶液溶解工序之前进一步具备卤素清洗工序,将所述原料利用pH值为8.5以上10.5以下的范围内的氢氧化钠水溶液清洗,对所述原料中包含的卤素成分进行清洗,作为经处理原料。

14.如权利要求11至13中任一项所述的锌回收方法,其进一步具备对所述第3含锌水溶液进行净化的净化工序,所述净化工序包括:脱铁工序,使作为氧化剂的高锰酸钾或过氧化氢与所述第3含锌水溶液接触,除去固化的铁;脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序,使消石灰或生石灰与除去了所述铁的所述第3含锌水溶液接触,分别除去固化的硅酸盐、碳酸盐和氟;以及置换工序,使金属锌与除去了所述铁、所述硅酸盐、所述碳酸盐和所述氟的所述第3含锌水溶液接触,使比锌不活泼的金属杂质成分还原析出,除去所述金属杂质成分。

15.如权利要求14所述的锌回收方法,其中,所述锌回收工序包括电解工序,将所述第3含锌水溶液或者对所述第3含锌水溶液进行净化后的净化液作为电解液进行电解,得到电解生成锌。

16.如权利要求14所述的锌回收方法,其中,所述锌回收工序包括碳酸锌分离工序,将所述第3含锌水溶液中或者对所述第3含锌水溶液进行净化后的净化液中的锌成分以碳酸锌的形式进行分离。

17.如权利要求6、9或15所述的锌回收方法,其中,在所述电解工序的电解尾液中残留有氢氧化钠和锌,残留有所述氢氧化钠和所述锌的所述电解尾液的水分被蒸发后,成为熔融状态,在所述碱熔融工序中与所述处理对象材料接触。

锌回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锌回收方法,特别涉及以电炉粉尘(其是在作为炼铁工艺之一的电炉法中对废料进行熔解冶炼时产生的)、以及高炉粉尘、高炉/转炉粉尘或者RHF(Rotary Hearth Furnace:转底炉(回転炉床炉))粉尘之类的1次粉尘或2次粉尘、针对锌精矿的焙烧矿等的含锌粉尘等作为原料的锌回收方法。

背景技术

[0002] 在作为炼铁工艺之一的电炉法中,在废料的熔解冶炼时会产生相当于炼钢量的约1.5%至2.0%、并且包含氧化锌成分的作为工业废弃物的电炉粉尘。据称,在世界范围内产生800万吨、在日本产生40万吨电炉粉尘。

[0003] 铁废料大多为废建筑物、废家电或废汽车。在废建筑物、废家电或废汽车的涂装基底被施有镀锌。另外,废料中包含涂料、塑料和油分等。因此,在电炉粉尘中除了包含锌或铅等重金属以外,还包含氯化物和二噁英类等有害有机物。但另一方面,电炉粉尘中包含约20%至30%的铁和20%至30%的锌。另外,2次粉尘等粗氧化锌含有约10%的铁和约60%的锌。因此,电炉粉尘等是非常有用的资源。

[0004] 这种情况下,专利文献1中,关于锌块的制造方法,公开了具备下述工序的构成:以电炉粉尘等作为原料,生成含有锌成分的含锌水溶液的工序;将含锌水溶液中的锌成分作为碳酸盐、氢氧化物和氧化物中的至少一种形态的含锌化合物,通过将含锌化合物的锌成分进行氯化而生成含有精制的氯化锌的精制氯化锌的工序;通过对精制氯化锌进行无水化处理而生成含有经无水化的熔融精制氯化锌的无水熔融精制氯化锌的工序;以及通过对无水熔融精制氯化锌进行电解而生成锌块作为电解生成物的工序。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2019-119895号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 但是,根据本发明人的研究,在专利文献1所公开的构成中公开了以下内容:在锌提取工序101中,使包含为氧化锌等的含锌化合物以及为铁氧化物等的铁化合物的作为原料的电炉粉尘1与碱性试剂7的水溶液直接接触,从该含锌化合物中选择性地提取锌成分,以锌提取液的形式生成包含锌成分的碱性试剂水溶液30,并且生成不溶解于碱性试剂7的水溶液中的固体成分作为残渣20,但是判明在滤除不溶解于碱性试剂7的水溶液中的固体成分时,过滤性存在一定的限度,滤除需要花费一定程度的时间,还判明了,例如常大量包含在炼钢烟灰中的铁酸锌(ZnFe2O4)之类的包含铁成分和锌成分的化合物不容易溶解。

[0010] 特别是根据本发明人的研究,若对电炉粉尘的品位进行说明,则在锌品位低、铁品位高的情况下,由于电炉粉尘等中包含的铁酸锌的含量增多,因此缺乏对于不能成为对铁

酸锌进行过滤的浸出对象的锌的回收方法的实用化进行详细研究的契机,其结果,认为电炉粉尘等的铁酸锌即使使用高浓度的氢氧化钠水溶液在高温下且高压下进行处理也难以溶解、难以浸出,这一评价处于固定下来的状况。即,根据本发明人的研究,认为处于期待新的锌回收方法的状况,该方法即使在电炉粉尘等的铁酸锌的含量多的情况下,也能够将铁酸锌分解成氧化锌成分和铁氧化成分而对锌进行回收。

[0011] 本发明是经过上述研究完成的,其目的在于提供能够确实地分解电炉粉尘等中包含的铁酸锌、并且能够回收电炉粉尘等中包含的锌的锌回收方法。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 为了实现上述目的,本发明人为了解决在电炉粉尘等的碱性水溶液溶解处理中,电炉粉尘等中包含的铁酸锌难以溶解在氢氧化钠水溶液中的课题进行了各种研究,结果发现,若将包含铁酸锌的电炉粉尘等在容器内浸渍在升温至320℃左右而成为熔融状态的熔融氢氧化钠内并保持1小时左右,其后降低该容器内的温度而得到熔融后的固化物,将该固化物浸渍在另一容器内的水中,则可得到溶解在氢氧化钠水溶液中的锌成分(含锌水溶液)和作为固化物的残渣的铁氧化物,从而完成了本发明。

[0014] 本发明的第1方面的锌回收方法具备下述工序:碱熔融工序,在为氢氧化钠的熔点以上的第1温度下,使包含锌成分和铁酸锌的原料或者对上述原料进行了处理的经处理原料与为熔融状态的氢氧化钠的熔融氢氧化钠接触,在上述熔融氢氧化钠中将上述原料或上述经处理原料中包含的铁酸锌分解成氧化锌成分和铁氧化成分;水溶解工序,在为低于水的沸点的温度的第2温度下,使水与上述熔融氢氧化钠的温度降低后的氢氧化钠、上述氧化锌成分和上述铁氧化成分接触,使上述氧化锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中,得到包含锌成分的第1含锌水溶液,同时得到不溶解于上述氢氧化钠水溶液中的包含铁氧化成分的难溶物;以及锌回收工序,对来自上述第1含锌水溶液的锌成分进行回收。

[0015] 另外,本发明的第2方面在于,除了该第1方面以外,在上述碱熔融工序中,在上述氢氧化钠中添加作为氧化剂的过氧化氢、硝酸钠、或者作为还原剂的亚硫酸钠、硫代硫酸钠、连二亚硫酸钠和锌金属中的至少一者。

[0016] 另外,本发明的第3方面在于,除了该第1或第2方面以外,在上述碱熔融工序之前进一步具备卤素清洗工序,将上述原料利用pH值为8.5以上10.5以下的范围内的氢氧化钠水溶液清洗,对上述原料中包含的卤素成分进行清洗。

[0017] 另外,本发明的第4方面在于,除了该第1至第3的任一方面以外,进一步具备下述工序:磁力选矿工序,在上述碱熔融工序之前借助磁石对上述原料或上述经处理原料施加磁力,根据上述原料中或上述经处理原料中的成分的磁性强弱将由附着于上述磁石的成分构成的第1选矿物与未附着于上述磁石的第2选矿物分开;以及碱性水溶液溶解工序,进给上述第2选矿物,使上述第2选矿物中包含的锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中进行选择性提取,得到包含上述锌成分的第2含锌水溶液,上述第1选矿物作为上述经处理原料被送至上述碱熔融工序中,上述第1选矿物中的上述铁酸锌被分解成上述氧化锌成分和上述铁氧化成分。

[0018] 另外,本发明的第5方面在于,除了该第1至第3的任一方面以外,进一步具备对上述第1含锌水溶液进行净化的净化工序,上述净化工序包括:脱铁工序,使作为氧化剂的高锰酸钾或过氧化氢与上述第1含锌水溶液接触,除去固化的铁;脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序,

使消石灰或生石灰与除去了上述铁的上述第1含锌水溶液接触,分别除去固化的硅酸盐、碳酸盐和氟;以及置换工序,使金属锌与除去了上述铁、上述硅酸盐、上述碳酸盐和上述氟的上述第1含锌水溶液接触,使比锌不活泼的(貴な)金属杂质成分还原析出,除去上述金属杂质成分。

[0019] 另外,本发明的第6方面在于,除了该第5方面以外,上述锌回收工序包括电解工序,将上述第1含锌水溶液或者对上述第1含锌水溶液进行净化后的净化液作为电解液进行电解,得到电解生成锌。

[0020] 另外,本发明的第7方面在于,除了该第5方面以外,上述锌回收工序包括碳酸锌分离工序,将上述第1含锌水溶液中或者对上述第1含锌水溶液进行净化后的净化液中的锌成分以碳酸锌的形式进行分离。

[0021] 另外,本发明的第8方面在于,除了该第4方面以外,进一步具备对上述第2含锌水溶液进行净化的净化工序,上述净化工序包括:脱铁工序,使作为氧化剂的高锰酸钾或过氧化氢与上述第2含锌水溶液接触,除去固化的铁;脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序,使消石灰或生石灰与除去了上述铁的上述第2含锌水溶液接触,分别除去固化的硅酸盐、碳酸盐和氟;以及置换工序,使金属锌与除去了上述铁、上述硅酸盐、上述碳酸盐和上述氟的上述第2含锌水溶液接触,使比锌不活泼的金属杂质成分还原析出,除去上述金属杂质成分。

[0022] 另外,本发明的第9方面在于,除了该第8方面以外,上述锌回收工序包括电解工序,将上述第2含锌水溶液或者对上述第2含锌水溶液进行净化后的净化液作为电解液进行电解,得到电解生成锌。

[0023] 另外,本发明的第10方面在于,除了该第8方面以外,上述锌回收工序包括碳酸锌分离工序,将上述第2含锌水溶液中或者对上述第2含锌水溶液进行净化后的净化液中的锌成分以碳酸锌的形式进行分离。

[0024] 另外,本发明的第11方面在于,除了该第1或第2方面以外,在上述碱熔融工序之前进一步具备碱性水溶液溶解工序,使上述原料或上述经处理原料与氢氧化钠水溶液接触,使上述原料或上述经处理原料中包含的锌成分溶解在上述氢氧化钠水溶液中而进行选择性提取,得到包含上述锌成分的第3含锌水溶液,同时得到不溶解于上述氢氧化钠水溶液中的包含铁酸锌的难溶物,包含上述铁酸锌的上述难溶物作为上述经处理原料被送至上述碱熔融工序中,分解成氧化锌成分和铁氧化成分,在上述水溶解工序中使上述氧化锌成分溶解在上述氢氧化钠水溶液中,得到包含锌成分的第4含锌水溶液。

[0025] 另外,本发明的第12方面在于,除了该第11方面以外,上述第4含锌水溶液被送至上述碱性水溶液溶解工序中,上述第4含锌水溶液中包含的锌成分被选择性地提取出,构成上述第3含锌水溶液的一部分。

[0026] 另外,本发明的第13方面在于,除了该第11或第12方面以外,在上述碱性水溶液溶解工序之前进一步具备卤素清洗工序,将上述原料利用pH值为8.5以上10.5以下的范围内的氢氧化钠水溶液清洗,对上述原料中包含的卤素成分进行清洗,作为经处理原料。

[0027] 另外,本发明的第14方面在于,除了该第11至第13中的任一方面以外,进一步具备对上述第3含锌水溶液进行净化的净化工序,上述净化工序包括:脱铁工序,使作为氧化剂的高锰酸钾或过氧化氢与上述第3含锌水溶液接触,除去固化的铁;脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序,使消石灰或生石灰与除去了上述铁的上述第3含锌水溶液接触,分别除去固化的硅酸

盐、碳酸盐和氟;以及置换工序,使金属锌与除去了上述铁、上述硅酸盐、上述碳酸盐和上述氟的上述第3含锌水溶液接触,使比锌不活泼的金属杂质成分还原析出,除去上述金属杂质成分。

[0028] 另外,本发明的第15方面在于,除了该第14方面以外,上述锌回收工序包括电解工序,将上述第3含锌水溶液或者对上述第3含锌水溶液进行净化后的净化液作为电解液进行电解,得到电解生成锌。

[0029] 另外,本发明的第16方面在于,除了该第14方面以外,上述锌回收工序包括碳酸锌分离工序,将上述第3含锌水溶液中或者对上述第3含锌水溶液进行净化后的净化液中的锌成分以碳酸锌的形式进行分离。

[0030] 另外,本发明的第17方面在于,除了该第6、第9或第15方面以外,在上述电解工序的电解尾液中残留有氢氧化钠和锌,残留有上述氢氧化钠和上述锌的上述电解尾液的水分被蒸发后,成为熔融状态,在上述碱熔融工序中与上述原料或上述经处理原料接触。

[0031] 发明的效果

[0032] 根据本发明的第1方面中的锌回收方法,由于具备下述工序:碱熔融工序,在为氢氧化钠的熔点以上的第1温度下,使包含锌成分和铁酸锌的原料或者经处理原料与为熔融状态的氢氧化钠的熔融氢氧化钠接触,在熔融氢氧化钠中将原料或者经处理原料中包含的铁酸锌分解成氧化锌成分和铁氧化成分;水溶解工序,在为低于水的沸点的温度的第2温度下,使水与熔融氢氧化钠的温度降低后的氢氧化钠、氧化锌成分和铁氧化成分接触,使氧化锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中,得到包含锌成分的第1含锌水溶液,同时得到不溶解于氢氧化钠水溶液中的包含铁氧化成分的难溶物;以及锌回收工序,对来自第1含锌水溶液的锌成分进行回收,因此能够确实地分解电炉粉尘等中包含的铁酸锌,并且能够有效地回收电炉粉尘等中包含的锌。

[0033] 另外,根据本发明的第2方面中的锌回收方法,由于在碱熔融工序中,在氢氧化钠中添加作为氧化剂的过氧化氢、硝酸钠、或者作为还原剂的亚硫酸钠、硫代硫酸钠、连二亚硫酸钠和锌金属中的至少一者,因此能够更确实地分解电炉粉尘等中包含的铁酸锌。

[0034] 另外,根据本发明的第3方面中的锌回收方法,由于在碱熔融工序之前进一步具备卤素清洗工序,将原料利用pH值为8.5以上10.5以下的范围内的氢氧化钠水溶液清洗,对原料中包含的卤素成分进行清洗以作为经处理原料,因此能够使电炉粉尘等中包含的卤素成分确实地溶出并洗净。

[0035] 另外,根据本发明的第4方面中的锌回收方法,由于进一步具备下述工序:磁力选矿工序,在碱熔融工序之前借助磁石对原料或经处理原料施加磁力,根据原料中或经处理原料中的成分的磁性强弱将由附着于磁石的成分构成的第1选矿物与未附着于磁石的第2选矿物分开;以及碱性水溶液溶解工序,进给第2选矿物,使第2选矿物中包含的锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中进行选择性提取,得到包含锌成分的第2含锌水溶液,第1选矿物作为经处理原料被送至碱熔融工序中,第1选矿物中的铁酸锌被分解成氧化锌成分和铁氧化成分,因此能够以消耗能量降低的方式更确实地分解电炉粉尘等中包含的铁酸锌、并且能够有效地回收电炉粉尘等中包含的锌。

[0036] 另外,根本发明的第5方面中的锌回收方法,由于进一步具备对第1含锌水溶液进行净化的净化工序,净化工序包括:脱铁工序,使作为氧化剂的高锰酸钾或过氧化氢与第1

含锌水溶液接触,除去固化的铁;脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序,使消石灰或生石灰与除去了铁的第1含锌水溶液接触,分别除去固化的硅酸盐、碳酸盐和氟;以及置换工序,使金属锌与除去了铁、硅酸盐、碳酸盐和氟的第1含锌水溶液接触,使比锌不活泼的金属杂质成分还原析出,除去金属杂质成分,因此能够回收降低了杂质混入的锌。

[0037] 另外,根据本发明的第6方面中的锌回收方法,由于锌回收工序包括电解工序,将第1含锌水溶液或者对第1含锌水溶液进行净化后的净化液作为电解液进行电解,得到电解生成锌,因此能够成品率良好且稳定地回收降低了杂质混入的电解生成锌。

[0038] 另外,根据本发明的第7方面中的锌回收方法,由于锌回收工序包括碳酸锌分离工序,将第1含锌水溶液中或者对第1含锌水溶液进行净化后的净化液中的锌成分以碳酸锌的形式进行分离,因此能够成品率良好且稳定地回收降低了杂质混入的碳酸锌。

[0039] 另外,根据本发明的第8方面中的锌回收方法,由于进一步具备对第2含锌水溶液进行净化的净化工序,净化工序包括:脱铁工序,使作为氧化剂的高锰酸钾或过氧化氢与第2含锌水溶液接触,除去固化的铁;脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序,使消石灰或生石灰与除去了铁的第2含锌水溶液接触,分别除去固化的硅酸盐、碳酸盐和氟;以及置换工序,使金属锌与除去了铁、硅酸盐、碳酸盐和氟的第2含锌水溶液接触,使比锌不活泼的金属杂质成分还原析出,除去金属杂质成分,因此能够回收降低了杂质混入的锌。

[0040] 另外,根据本发明的第6方面中的锌回收方法,由于锌回收工序包括电解工序,将第2含锌水溶液或者对第2含锌水溶液进行净化后的净化液作为电解液进行电解,得到电解生成锌,因此能够成品率良好且稳定地回收降低了杂质混入的电解生成锌。

[0041] 另外,根据本发明的第9方面中的锌回收方法,由于锌回收工序包括碳酸锌分离工序,将第2含锌水溶液中或者对第2含锌水溶液进行净化后的净化液中的锌成分以碳酸锌的形式进行分离,因此能够成品率良好且稳定地回收降低了杂质混入的碳酸锌。

[0042] 另外,根据本发明的第11方面中的锌回收方法,由于在碱熔融工序之前进一步具备碱性水溶液溶解工序,使原料或经处理原料与氢氧化钠水溶液接触,使原料或经处理原料中包含的锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中而进行选择性提取,得到包含锌成分的第3含锌水溶液,同时得到不溶解于氢氧化钠水溶液中的包含铁酸锌的难溶物,包含铁酸锌的难溶物作为经处理原料被送至碱熔融工序中,分解成氧化锌成分和铁氧化成分,在水溶解工序中使氧化锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中,得到包含锌成分的第4含锌水溶液,因此能够以消耗能量降低的方式更确实地分解电炉粉尘等中包含的铁酸锌,并且能够有效地回收电炉粉尘等中包含的锌。

[0043] 另外,根据本发明的第12方面中的锌回收方法,由于第4含锌水溶液被送至碱性水溶液溶解工序中,第4含锌水溶液中包含的锌成分被选择性地提取出,构成第3含锌水溶液的一部分,因此能够更有效地回收电炉粉尘等中包含的锌。

[0044] 另外,根据本发明的第13方面中的锌回收方法,由于在碱性水溶液溶解工序之前进一步具备卤素清洗工序,将原料利用pH值为8.5以上10.5以下的范围内的氢氧化钠水溶液清洗,对原料中包含的卤素成分进行清洗以作为经处理原料,因此能够使电炉粉尘等中包含的卤素成分确实地溶出并洗净。

[0045] 另外,根据本发明的第14方面中的锌回收方法,由于进一步具备对第3含锌水溶液进行净化的净化工序,净化工序包括:脱铁工序,使作为氧化剂的高锰酸钾或过氧化氢与第

3含锌水溶液接触,除去固化的铁;脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序,使消石灰或生石灰与除去了铁的第3含锌水溶液接触,分别除去固化的硅酸盐、碳酸盐和氟;以及置换工序,使金属锌与除去了铁、硅酸盐、碳酸盐和氟的第3含锌水溶液接触,使比锌不活泼的金属杂质成分还原析出,除去金属杂质成分,因此能够回收降低了杂质混入的锌。

[0046] 另外,根据本发明的第15方面中的锌回收方法,由于锌回收工序包括电解工序,将第3含锌水溶液或者对第3含锌水溶液进行净化后的净化液作为电解液进行电解,得到电解生成锌,因此能够成品率良好且稳定地回收降低了杂质混入的电解生成锌。

[0047] 另外,根据本发明的第16方面中的锌回收方法,由于锌回收工序包括碳酸锌分离工序,将第3含锌水溶液中或者对第3含锌水溶液进行净化后的净化液中的锌成分以碳酸锌的形式进行分离,因此能够成品率良好且稳定地回收降低了杂质混入的碳酸锌。

[0048] 另外,根据本发明的第17方面中的锌回收方法,由于在电解工序的电解尾液中残留有氢氧化钠和锌,残留有氢氧化钠和锌的电解尾液的水分被蒸发后,成为熔融状态,在碱熔融工序中与原料或经处理原料接触,因此能够以降低了氢氧化钠的消耗量的方式成品率良好且稳定地回收降低了杂质混入的电解生成锌。

附图说明

[0049] 图1是本发明的第1实施方式中的锌回收方法的工序图。

[0050] 图2是本发明的第2实施方式中的锌回收方法的工序图。

[0051] 图3是本发明的第3实施方式中的锌回收方法的工序图。

[0052] 图4是本发明的第4实施方式中的锌回收方法的工序图。

具体实施方式

[0053] 以下适宜地参照附图,对本发明的各实施方式中的锌回收方法进行详细说明。

[0054] (第1实施方式)

[0055] 首先,参照图1,对本发明的第1实施方式中的锌回收方法进行详细说明。

[0056] 图1是示出本实施方式中的锌回收方法的工序的图。

[0057] 如图1所示,本实施方式的锌回收方法中,依次执行脱卤素清洗工序101、碱熔融工序102、水溶解工序103、净化工序104和电解工序105,电解工序105相当于锌回收工序。另外,作为该回收方法中使用的原料,代表性地举出电炉粉尘1进行说明,但该原料至少包含为氧化锌等的锌化合物、为铁氧化等的铁化合物以及为铁和锌的化合物的铁酸锌即可,除了电炉粉尘以外,还可以将高炉粉尘、高炉/转炉粉尘或RHF(Rotary Hearth Furnace:转底炉)粉尘之类的1次粉尘或2次粉尘、针对锌精矿的焙烧矿等作为原料。

[0058] 具体地说,首先,在脱卤素清洗工序101中,将包含为氧化锌等的锌化合物、为铁氧化等的铁化合物以及为铁和锌的化合物的铁酸锌的作为原料的电炉粉尘1利用清洗液2进行清洗,将被电炉粉尘1吸附的氯成分、氟成分等卤素成分溶出而从电炉粉尘1中分离出,得到清洗完毕的电炉粉尘3。清洗完毕的电炉粉尘3被送至接下来的碱熔融工序102中。另外,作为清洗液2,可以适当地使用从电炉粉尘1中溶出卤素成分的效果高的强碱性试剂的水溶液,具体地说,可以适当地使用为该强碱性试剂的水溶液的氢氧化钠水溶液作为清洗液2。

[0059] 代表性地说,将预先粉碎成规定尺寸以下的电炉粉尘1浸渍在该作为清洗液2的氢

氧化钠水溶液中,将像这样被浸渍的状态的电炉粉尘1在氢氧化钠水溶液中搅拌规定时间,制成浆料状,从这样的浆料状的电炉粉尘1中使与其密接的卤素成分溶出。此处,若浆料状的电炉粉尘1的pH值小于8.5,则无法确保从电炉粉尘1中溶出的卤素成分的量成为实用的量,并且会从电炉粉尘1中产生锌成分、铅成分的不必要的溶出,因此该pH值优选为8.5以上。除此以外,若浆料状的电炉粉尘1的pH值超过10.5,则会从电炉粉尘1中提取出锌成分,应被送至接下来的工序中的清洗完毕的电炉粉尘3中的锌成分的量会减少,因此该pH值优选为10.5以下。与之相对应地,作为清洗液2的氢氧化钠水溶液的pH值也优选设定为8.5以上10.5以下的范围内。需要说明的是,将电炉粉尘1利用清洗液2清洗,吸附至电炉粉尘1的卤素成分被溶出而包含该卤素成分的使用完毕的清洗液4可以简单地作为废液排出,也可以在能够进一步进行氯成分的溶出的范围内以再次对电炉粉尘1进行清洗的清洗液2的形式反复使用。另外,将脱卤素清洗工序101设置在碱熔融工序102和水溶解工序103的前段的原因是为了更适当地进行电炉粉尘1中的铁酸锌的分解、锌成分的提取。需要说明的是,在使用预先降低了氯成分、氟成分等卤素成分的附着的电炉粉尘1的情况下,也可以不设置而省略脱卤素清洗工序101。

[0060] 其次,在碱熔融工序102中,在为氢氧化钠5的熔点以上的温度环境下,使清洗完毕的电炉粉尘3与将作为强碱性试剂的氢氧化钠5制成的熔融状态的熔融氢氧化钠接触,在熔融氢氧化钠中将电炉粉尘3中包含的铁酸锌分解成氧化锌成分和铁氧化成分,将包含分解后的氧化锌成分和铁氧化成分的熔融氢氧化钠冷却,得到铁酸锌被分解而成的含锌固化物6。强碱性试剂中特别地使用氢氧化钠5的理由在于,是考虑到了通过使氢氧化钠5成为熔融状态而能够将铁酸锌迅速分解这样的特性。铁酸锌被分解而成的含锌固化物6被送至接下来的水溶解工序103中。

[0061] 代表性地说,将清洗完毕的电炉粉尘3浸渍在作为氢氧化钠5的水溶液的氢氧化钠水溶液中,对浸渍有清洗完毕的电炉粉尘3的氢氧化钠水溶液进行加热而使其水分蒸发,进一步将清洗完毕的电炉粉尘3与氢氧化钠5的混合物加热至超过氢氧化钠5的熔点,使该氢氧化钠5熔融而制成熔融氢氧化钠,使该熔融氢氧化钠与清洗完毕的电炉粉尘3接触规定时间,将该电炉粉尘3中包含的铁酸锌分解成氧化锌成分和铁氧化成分。这种情况的化学式如下述(化1)所表示。

[0062] [化1]

[0063] $ZnFe_2O_4+mNaOH \rightarrow ZnO+2NaFeO_2+H_2O$ …(化1)

[0064] 在碱熔融工序102中,在开始电解工序105的电解、能够利用电解尾液14的情况下,从不会无谓地废弃电解尾液14而降低氢氧化钠5的用量的方面出发,优选在本次锌回收方法的执行中途或者从下一次锌回收方法开始执行时起,在与氢氧化钠5合用、或者不使用氢氧化钠5的情况下,使用该电解尾液14并使其水分蒸发,与清洗完毕的电炉粉尘3接触。

[0065] 另外,在碱熔融工序102中,将清洗完毕的电炉粉尘3与氢氧化钠5的混合物加热至超过氢氧化钠5的熔点,使清洗完毕的电炉粉尘3与熔融氢氧化钠接触,关于此时温度范围的下限值,从将氢氧化钠5确实地维持在熔融状态的方面出发,需要为氢氧化钠5的熔点(约318℃)以上的值,若进一步考虑实用上的偏差,则优选为320℃以上的值。另外,关于此时温度范围的上限值,当然需要为低于氢氧化钠5的沸点的值,但由于该沸点为超过1300℃的高温,因此若考虑用于使铁酸锌分解的施加能量、分解效率,则优选为600℃以下的值。需要说

明的是,作为为了使铁酸锌分解而能够按照生成熔融盐的方式应用的碱性试剂,除了氢氧化钠5以外,还可以举出氢氧化钾或碳酸钠。作为为了促进铁酸锌的分解而添加到该熔融盐中的氧化剂,可以举出过氧化氢、硝酸钠,同样地,作为添加到该熔融盐中的还原剂,可以举出亚硫酸钠、硫代硫酸钠、连二亚硫酸钠和锌金属中的至少一者。根据杂质的状况分别使用这样的碱性试剂、氧化剂、还原剂。另外,从使铁酸锌分解的方面出发,氢氧化钠5优选具有相对于铁酸锌中的锌和铁的重量为2倍以上的重量。另外,由于碱熔融工序102处于至少为氢氧化钠5的熔点以上的高温环境下,因此在将暂且变成了水溶液的氢氧化钠5、电解尾液14导入至该工序中的情况下,其中包含的水分蒸发而成为水蒸气。因此,从提高碱熔融工序102中的热效率、降低消耗能量的方面出发,优选将该水蒸气通过热交换器进行冷却而液化变回水,另一方面,将由热交换器得到的热用于碱熔融工序102、第2实施方式中所描述的碱性水溶液溶解工序106中的加热。

[0066] 另外,在碱熔融工序102中,优选在氢氧化钠5的水溶液、电解尾液14中添加与氯发生反应而生成挥发性化合物的有机物,并且将清洗完毕的电炉粉尘3浸渍于其中,在氢氧化钠5的水溶液、电解尾液14中的水分蒸发时,使该有机物与清洗完毕的电炉粉尘3中的氯发生反应,成为挥发性的有机氯化合物并使其挥散。由此能够降低清洗完毕的电炉粉尘3中包含的氯成分的浓度,得到铁酸锌被分解、且氯浓度降低的含锌固化物6。作为该有机物的实用的优选例可以举出乙醇,这种情况下,使乙醇与清洗完毕的电炉粉尘3中的氯发生反应,生成为挥发性有机氯化合物的氯仿,使其挥散。

[0067] 在接下来的水溶解工序103中,在低于氢氧化钠的熔点、代表性地在低于水的沸点(100℃)的温度环境下,使铁酸锌被分解而成的含锌固化物6与水7接触,得到由此生成的氢氧化钠水溶液和不溶解于该氢氧化钠水溶液中的包含铁氧化成分的难溶物。此时,铁酸锌被分解而得到的氧化锌成分、原本包含在电炉粉尘1中的氧化锌成分被溶解于氢氧化钠水溶液中,该氢氧化钠水溶液成为含锌氢氧化钠水溶液8。之后滤除含锌氢氧化钠水溶液8与包含铁氧化成分的难溶物的混合物,对含锌氢氧化钠水溶液8与包含铁氧化成分的难溶物进行过滤分离(固液分离)。像这样分离出了包含铁氧化成分的难溶物的含锌氢氧化钠水溶液8中所含有的锌的浓度提高,被送至接下来的净化工序104中,包含铁氧化成分的难溶物以残渣9的形式被排出。

[0068] 在接下来的净化工序104中,首先使作为氧化剂的高锰酸钾或过氧化氢10a与含锌氢氧化钠水溶液8接触,使铁固化,从含锌氢氧化钠水溶液8中分离出固化的铁12a,以残渣的形式排出,由此得到除去了铁12a的含锌氢氧化钠水溶液(脱铁工序)。接着,使消石灰或生石灰10b与像这样分离出了铁12a的含锌氢氧化钠水溶液接触,将硅酸盐、碳酸盐和氟12b固化,从分离出了铁12a的含锌氢氧化钠水溶液中进一步分离出硅酸盐、碳酸盐和氟12b,以残渣的形式排出,由此得到除了铁12a以外还分离出了硅酸盐、碳酸盐和氟12b的含锌氢氧化钠水溶液(脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序)。接着,使金属锌10c与像这样除去了铁12a、硅酸盐、碳酸盐和氟12b的含锌氢氧化钠水溶液接触,使含锌氢氧化钠水溶液8中的比锌不活泼的金属杂质成分12c还原析出,得到对含锌氢氧化钠水溶液8进一步净化而成的含锌氢氧化钠水溶液11和析出的金属杂质成分12c。净化工序104中的这样的最后工序是应用金属锌10c的置换工序(置换(cementation)工序)。另外,像这样被净化后的含锌氢氧化钠水溶液11被送至接下来的电解工序105中,金属杂质成分12c以残渣的形式被排出。该金属锌10c代

表性地以金属锌粉末的形式被导入至含锌氢氧化钠水溶液8中,被导入了金属锌粉末的含锌氢氧化钠水溶液8被加热升温,在维持在规定温度的状态下进行高速搅拌,由此可促进置换反应,其结果,可使含锌氢氧化钠水溶液8中的比锌不活泼的金属杂质成分迅速析出。另一方面,金属锌10c也可以不以金属锌粉末的形式而以金属锌板的形式使用,这种情况下,含锌氢氧化钠水溶液8流向按照静止的方式固定的金属锌板,与该金属锌板接触,由此同样地促进置换反应。此处,在使用金属锌粉末的情况下,在置换反应中,金属锌粉末的表面整体被析出的金属杂质成分覆盖,预计还有金属锌粉末的中心部分不能参与置换反应的状况,但在使用金属锌板的情况下,由于其与含锌氢氧化钠水溶液8的接触面积的设定自由度高,因此可增大该接触面积,能够确实地促进置换反应,并且还可迅速进行金属杂质成分析出后的金属锌板的交换。需要说明的是,金属锌板也可以相对于含锌氢氧化钠水溶液8的流动而旋转。在该净化工序104中采用脱铁工序、脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序和置换工序的情况下,优选依序执行脱铁工序、脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序和置换工序。其理由在于,由于脱铁工序是氧化工序,是除去利用氧化剂所得到的铁、锰等的氧化物经沉淀而成的沉淀物的氧化工序,另一方面,置换工序是还原工序,因此在理论上,必然在还原置换工序之前进行氧化脱铁工序的必要性高。进而,虽然也能够通过还原工序除去铁,但与通过氧化脱铁工序除去铁的成本相比,通过还原置换工序除去铁的成本更高,因此从降低成本的方面出发,也优选在置换工序之前进行脱铁工序。另外,关于通过添加消石灰或生石灰而除去硅酸盐、碳酸盐和氟的脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序,在理论上,其相对于氧化脱铁工序和还原置换工序的执行顺序无论先后均可,但根据基于迄今为止得到的实验结果的技术思想已判明,在氧化脱铁工序之后、还原置换工序之前执行脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序的情况下,即在按照脱铁工序、脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序和置换工序的顺序执行的情况下,可最大程度提高该杂质去除率,因此在净化工序104中,按照脱铁工序、脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序和置换工序的顺序执行。需要说明的是,含锌氢氧化钠水溶液8中的铁、硅、碳酸盐、氟、比锌不活泼的金属等杂质成分少的情况下,也可省略该净化工序104。

[0069] 另外,在净化工序104中,除了上述工序以外,还可采用通过添加氧化剂等而进行脱锰的脱锰工序、通过添加氧化铜(I)或硝酸银而进行脱氯的脱氯工序,并且也可以根据需要将这些工序适宜地组合。但是,在考虑到在脱卤素清洗工序101中预先降低了卤素成分、在碱熔融工序102中可降低氯成分的情况下,可以说采用脱锰工序的优先度比脱氯工序更高。

[0070] 在接下来的电解工序105中,将被净化后的含锌氢氧化钠水溶液11作为电解液进行电解,使为电解生成物的电解生成锌13在阴极侧析出,将其固液分离,以固体的形式回收。另外,作为将电解生成锌13回收后的电解液的电解尾液14可以直接排出并作为废液,但由于包含氢氧化钠,因此将电解尾液14直接送回到碱熔融工序102中是更合理且优选的,这种情况下,使电解尾液14的水分蒸发后,使其成为熔融状态,在碱熔融工序102中与清洗完毕的电炉粉尘3接触。关于该电解尾液14,可以在本次锌回收方法的执行中途或者从下一次锌回收方法开始执行时起,在碱熔融工序102中不使用新的氢氧化钠5的情况下,仅使用该电解尾液14并使其与清洗完毕的电炉粉尘3接触。另外,在电解尾液14中残留有锌成分,可以将该含有锌的电解尾液14直接送回到碱熔融工序102中。这种情况下,该电解尾液14至少经历碱熔融工序102和水溶解工序103而提高锌浓度、并且作为电解工序105中的电解液进

行使用,因此为了确实地进行该电解,优选包含浓度200g/L以上的氢氧化钠和浓度10g/L以上的锌。

[0071] 以下对本实施方式中的实验例1进行说明。

[0072] (实验例1)

[0073] 在碱熔融工序102中,将脱卤素清洗工序101中的脱卤素清洗完成后的电炉粉尘3(重量150g)与包含NaOH(浓度400g/L)和Zn(浓度50g/L)的电解尾液14(体积1L)装入铁坩锅中进行加热,结果在液温为约300℃时水分的蒸发结束,从该状态起进一步进行加热使温度上升,将液温在450℃保持1小时的时间。经过1小时后,停止加热,在水溶解工序103中将熔液6冷却,在所生成的固化物的温度低于100℃时开始注水,利用水定容并稀释至原本的体积1L。其后至液温达到100℃为止一边加热一边进行搅拌,得到使残留的固化物溶解而成的浆料。将该浆料过滤,分离成Fe残渣9和Zn浸出液8(Zn的浓度110g/L)。Fe残渣9进行水洗干燥,另一方面,在净化工序104中,将Zn浸出液8作为氧化净化液,添加氧化剂(KMnO4、H2O2)10a,搅拌1小时后,进行沉淀物的滤除。接下来,将该浸出液作为Ca净化液,添加CaO 10b,搅拌1小时后,进行沉淀物的滤除。进一步在液温60℃下利用24小时的时间进行使该浸出液与锌金属(粉体或板状)10c接触的置换,去除杂质Cu、Pb、Cd、Ni等12c。将该利用置换完成液体净化后的浸出液11用作电解液,利用电解工序105进行电解提取。关于电解提取的条件,电流密度为每1平方米600A,作为电解液浓度,NaOH的浓度为400g/L、且Zn的浓度为50g/L,电解液温度为40℃,按照这样分别进行设定而进行了电解,结果得到了纯度为99.995%的电解生成锌13。关于电解液浓度,使用按照电解供液的Zn的浓度为55g/L、电解尾液的Zn的浓度为50g/L的方式进行循环并供液的供液槽。电解尾液14的一部分被排出,按照经由碱熔融工序102中的蒸发前的碱性水溶液、成为其后的水溶解工序103中的浸出液8的方式使用,通过水溶解使电解尾液14中的Zn的浓度50g/L升高至110g/L。利用置换完成液体净化后的浸出液11(被净化后的含锌氢氧化钠水溶液)的分析值如下述(表1)所示,所分析的成分的浓度均低于测定下限。

[0074] [表1]

[0075]

成分	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Pb
g/L	<0.0005	<0.0002	<0.0005	<0.0007	<0.0002	<0.008

[0076] (第2实施方式)

[0077] 接着参照图2对本发明的第2实施方式中的锌回收方法进行详细说明。

[0078] 图2是示出本实施方式中的锌回收方法的工序的图。

[0079] 如图2所示,本实施方式的锌回收方法与第1实施方式的锌回收方法相比,主要区别特征在于,其具有紧接着脱卤素清洗工序101的碱性水溶液溶解工序106。本实施方式中着眼于该区别特征进行说明,对于相同的构成要素附以相同符号,省略或简化其说明。

[0080] 具体地说,紧接着脱卤素清洗工序101设有碱性水溶液溶解工序106。另外,将脱卤素清洗工序101设置在碱性水溶液溶解工序106之前是由于能够更适当地进行电炉粉尘1中的锌成分的提取。碱性水溶液溶解工序106中,在碱熔融工序102之前,使清洗完毕的电炉粉尘3与作为氢氧化钠5的水溶液的氢氧化钠水溶液接触,使清洗完毕的电炉粉尘3中包含的锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中而进行选择性提取,得到包含锌成分的含锌氢氧化钠水溶液15,并且得到不溶解于氢氧化钠水溶液中的包含铁酸锌的难溶物16。作为强碱性试剂使

用氢氧化钠是因为考虑到了除了能够有效地提取锌成分以外,还能够与碱熔融工序102中使用的成分共用。使电炉粉尘3与氢氧化钠水溶液接触,使清洗完毕的电炉粉尘3中包含的锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中而进行选择性提取,得到包含锌成分的含锌氢氧化钠水溶液15,此时的化学式如下述(化2)所示。

[0081] [化2]

[0082] $ZnO+2NaOH+H_2O \rightarrow 2Na^+ + [Zn(OH)_4]^{2-}$ …(化2)

[0083] 这样得到的含锌氢氧化钠水溶液15被送到接下来的净化工序104中,另一方面,所得到的包含铁酸锌的难溶物16被送到碱熔融工序102中,该铁酸锌被分解成氧化锌成分和铁氧化成分。这样的铁酸锌被分解而成的含锌固化物6被送到接下来的水溶解工序103中,成为含锌氢氧化钠水溶液8,被送到碱性水溶液溶解工序106中,含锌氢氧化钠水溶液8中包含的锌成分被选择性提取,成为含锌氢氧化钠水溶液15的一部分。

[0084] 在碱性水溶液溶解工序106中,进行碱熔融工序102的处理,生成含锌氢氧化钠水溶液8而被送到碱性水溶液溶解工序106中,这种情况下,可以在与氢氧化钠5合用或者不使用氢氧化钠5的情况下,使用该含锌氢氧化钠水溶液8,使其与清洗完毕的电炉粉尘3接触。

[0085] 此处,除了碱熔融工序102以外还设置碱性水溶液溶解工序106,将包含铁酸锌的难溶物16从碱性水溶液溶解工序106朝向碱熔融工序102输送,将铁酸锌被分解而成的含锌固化物6经由接下来的水溶解工序103以含锌氢氧化钠水溶液8的形式送至碱性水溶液溶解工序106,采用这样的所谓向流2段处理的工序是基于下述理由。就是说其原因在于,碱熔融工序102是比碱性水溶液溶解工序106需要更高温环境的处理,因此消耗能量大,因而通过将作为包含铁酸锌的含锌原料的电炉粉尘1不仅在碱熔融工序102中进行处理、而且也在碱性水溶液溶解工序106中进行处理,能够实现碱熔融工序102中的处理时间的缩短、实现消耗能量的降低。例如,若在某电炉粉尘1中,其锌成分的88%包含在氧化锌中、其余下的12%包含在铁酸锌中,则对于能够在碱性水溶液溶解工序106(其能够在100℃以下的温度环境下执行)中溶解的氧化锌,在高温的碱熔融工序102中进行处理时,在能量消耗方面欠缺合理性。因此,若在碱熔融工序102之前利用碱性水溶液溶解工序106完成88%的锌成分的提取(处理对象的电炉粉尘3的整体重量也削减至40%左右)、在碱熔融工序102中进行包含余下的12%的锌成分的铁酸锌(具有处理对象的电炉粉尘3的8%的重量)的分解,则能够实现能量消耗的合理化、效率化。需要说明的是,与对于碱熔融工序102的情况同样地,电解尾液14也送回至碱性水溶液溶解工序106,可以将电解尾液14单独或者与氢氧化钠水溶液一起作为用于接触清洗完毕的电炉粉尘3的碱性水溶液使用。

[0086] 以下对本实施方式中的实验例2进行说明。

[0087] (实验例2)

[0088] 在碱熔融工序102中,将经过了碱性水溶液溶解工序106的碱性水溶液浸出后粉尘16(所包含的锌成分中,氧化锌通过碱性水溶液浸出而溶解,铁酸锌中的锌成分残留;重量70g)和电解尾液14(NaOH的浓度为450g/L、Zn的浓度为50g/L;体积1L)装入到体积2L的铁容器中,进行加热搅拌,结果在液温为约300℃时水分的蒸发结束,从该状态起进一步进行加热使温度上升至400℃,将其保持1小时的时间。经过1小时后,停止加热,在水溶解工序103中将熔液6冷却,在低于100℃时开始注水,定容并稀释至原本的体积1L。至液温达到100℃为止一边加热一边进行搅拌,在该状态下保持数小时,确认到锌成分溶解后,对浆料进行过

滤。过滤后将固体(铁残渣9)的滤饼进行清洗,进行分析,结果确认到电炉粉尘1中的Zn的98%以上溶解。

[0089] 另外,在碱性水溶液溶解工序106中,将脱卤素清洗工序101中的脱卤素清洗完成后的电炉粉尘3(重量175g)以及碱熔融工序102和水溶解工序103完成后的滤液8(体积1L)装入到铁制造的反应容器中,一边搅拌一边加热,使液温上升至120℃为止,将该液温保持2小时的期间。此时,在液温达到120℃为止的期间,水分蒸发,溶解成分被浓缩,溶解成分的浓度上升,由此使沸点升高、达到120℃。经过2小时后,进行溶解液的过滤来进行固液分离。此时提取以干燥重量计为约70g的固体(铁残渣)16。将其作为完成1次浸出的粉尘,作为进行下一工序的碱熔融工序102时的原料。另一方面,对于进行了固液分离的液体,使Zn的浓度上升至NaOH(浓度450g/L)和Zn(浓度120g/L)的程度,作为浸出液15。接下来,在净化工序104中,将该浸出液15作为氧化净化液,添加氧化剂($KMnO_4$、H_2O_2)10a,搅拌1小时后,进行沉淀物的滤除。接下来,将该浸出液作为Ca净化液,添加CaO 10b,搅拌1小时后,进行沉淀物的滤除。进一步在液温60℃下利用24小时的时间进行使该浸出液与锌金属(粉体或板状)10c接触的置换,去除杂质Cu、Pb、Cd、Ni等12c。将直至该置换为止的一系列液体净化完成后的浸出液11用作电解液,利用电解工序105进行电解提取。关于电解提取的条件,电流密度为每1平方米600A,电解液浓度以NaOH的浓度计为450g/L并且以Zn的浓度计为55g/L,以及电解液温度为40℃,按照这样分别进行设定而进行了电解,结果得到了纯度为99.995%的电解生成锌13。作为电解液浓度,使用按照电解供液的Zn的浓度为55g/L、电解尾液的Zn的浓度为50g/L的方式进行循环并供液的供液槽。电解尾液14的一部分被排出,经由碱熔融工序102中的蒸发前的碱性水溶液,作为其后的水溶解工序103和碱性水溶液溶解工序106中的浸出液8、15使用,通过水溶解和碱性水溶液溶解将Zn的浓度50g/L升至120g/L。关于利用置换完成液体净化后的浸出液11(被净化后的含锌氢氧化钠水溶液)的分析值,与实验例1的(表1)所示的值同样地,所分析的成分的浓度均低于测定下限。

[0090] (第3实施方式)

[0091] 接着参照图3,对本发明的第3实施方式中的锌回收方法进行详细说明。

[0092] 图3是示出本实施方式中的锌回收方法的工序的图。

[0093] 如图3所示,本实施方式的锌回收方法与第2实施方式的锌回收方法相比,主要区别特征在于,在脱卤素清洗工序101与碱性水溶液溶解工序106之间具有磁力选矿工序107。本实施方式中着眼于该区别特征进行说明,对于相同的构成要素附以相同符号,省略或简化其说明。需要说明的是,在能够对清洗前的电炉粉尘3进行磁力选矿的情况下,磁力选矿工序107也可以在脱卤素清洗工序101之前执行。另外,该磁力选矿工序107也可以应用于第1实施方式的锌回收方法。

[0094] 具体地说,紧接着脱卤素清洗工序101设有磁力选矿工序107,在碱性水溶液溶解工序106之前,磁力选矿工序107代表性地借助作为电磁石的磁石对清洗完毕的电炉粉尘3施加磁力,可根据清洗完毕的电炉粉尘3中的成分的磁性强弱,对于由附着于磁石的成分(主要为铁酸锌和铁成分)构成的附着选矿物18与清洗完毕的电炉粉尘3中的附着选矿物18以外的未附着于磁石的残余选矿物19进行分离。需要说明的是,在磁力选矿工序107中,可以使用市售的湿式高磁力磁选机。

[0095] 附着选矿物18被送至碱熔融工序102中并与熔融氢氧化钠接触,附着选矿物18中

的铁酸锌被分解成氧化锌成分和铁氧化成分,并且像这样使铁酸锌分解而成的含锌固化物6被送至接下来的水溶解工序103中。在水溶解工序103中,使水7与铁酸锌被分解而成的含锌固化物6接触,得到含锌氢氧化钠水溶液8、以及由包含铁氧化成分的难溶物构成的残渣9。但是,在磁力选矿工序107中的选矿的精度差、在残渣9中包含大量的锌成分的情况下,可以将残渣的一部分或全部9'送至碱性水溶液溶解工序106中,选择性地提取锌成分。

[0096] 残余选矿物19被送至碱性水溶液溶解工序106中,使残余选矿物19中包含的锌成分溶解于氢氧化钠水溶液中而进行选择性地提取,得到包含锌成分的含锌氢氧化钠水溶液15,并且得到不溶解于氢氧化钠水溶液中的难溶物16。像这样得到的含锌氢氧化钠水溶液15被送至接下来的净化工序104中,但另一方面,所得到的难溶物16以残渣的形式被排出。但是,在磁力选矿工序107中的选矿的精度差、在难溶物16中包含大量的铁酸锌的情况下,可以将难溶物的一部分或全部16送至碱熔融工序102中,将铁酸锌分解成氧化锌成分和铁氧化成分。

[0097] 以下对本实施方式中的实验例3进行说明。

[0098] (实验例3)

[0099] 在碱熔融工序102中,在脱卤素清洗工序101中的脱卤素清洗后,将经历了磁力选矿工序107的磁吸附粉尘18(是指在电炉粉尘整体的重量175g之中附着于磁石的成分,其重量为67g)与碱电解尾液14(NaOH的浓度450g/L和Zn的浓度50g/L;体积1L)装入到体积2L的铁容器中,进行加热搅拌,结果在液温为约300℃时水的蒸发结束,从该状态起进一步进行加热使温度升至400℃,将其保持1小时的时间。经过1小时后,停止加热,在水溶解工序103中将熔液6冷却,在低于100℃时开始注水,定容并稀释至原本的体积1L。至液温达到100℃为止一边加热一边进行搅拌,在该状态下保持数小时,确认到锌成分溶解后,对浆料进行过滤。过滤后对固体成分的滤饼进行水清洗,得到铁浸出残渣9。在锌溶解不充分的情况下,也可以将铁浸出残渣9投入到碱性水溶液溶解工序106中。

[0100] 另外,在碱性水溶液溶解工序106中,在脱卤素清洗工序101中的脱卤素清洗完成后,经过磁力选矿工序107,将非磁吸附粉尘19(是指在电炉粉尘整体的重量175g之中未附着于磁石的成分,其重量为108g)以及碱熔融工序102和水溶解工序103完成后的滤液8(体积1L)装入到铁制造的反应容器中,一边搅拌一边进行加热,使液温升至120℃为止,将该液温保持2小时的时间(与实验例2相同)。经过2小时后,进行溶解液的过滤来进行固液分离,得到固体16(铁残渣)。将其与碱熔融部分的铁残渣混合来进行分析,结果确认到电炉粉尘中的Zn的98%以上溶解。对于固液分离后的液体,使Zn的浓度升至120g/L作为浸出液15。接下来,在净化工序104中,将该浸出液15作为氧化净化液,添加氧化剂($KMnO_4$、H_2O_2)10a,搅拌1小时后,进行沉淀物的滤除。接下来,将该浸出液作为Ca净化液,添加CaO 10b,搅拌1小时后,进行沉淀物的滤除。进一步在液温60℃下利用24小时的时间进行使该浸出液与锌金属(粉体或板状)10c接触的置换,去除杂质Cu、Pb、Cd、Ni等12c。将直至该置换为止的一系列液体净化完成后的浸出液11用作电解液,利用电解工序105进行电解提取。关于电解提取的条件,电流密度为每1平方米600A,电解液浓度以NaOH的浓度计为450g/L并且以Zn的浓度计为55g/L,以及电解液温为40℃,按照这样分别进行设定而进行了电解,结果得到了纯度为99.995%的电解生成锌13。作为电解液浓度,使用按照电解供液的Zn的浓度为55g/L、电解尾液的Zn的浓度为50g/L的方式进行循环并供液的供液槽。电解尾液14的一部分被排出,经

由碱熔融工序102中的蒸发前的碱性水溶液,作为其后的水溶解工序103和碱性水溶液溶解工序106中的浸出液6、8使用,通过水溶解和碱性水溶液溶解将Zn的浓度50g/L升至120g/L。关于利用置换完成液体净化后的浸出液11(被净化后的含锌氢氧化钠水溶液)的分析值,与实验例1的(表1)所示的值同样地,所分析的成分的浓度均低于测定下限。

[0101] (第4实施方式)

[0102] 接着参照图4,对本发明的第4实施方式中的锌回收方法进行详细说明。

[0103] 图4是示出本实施方式中的锌回收方法的工序的图。

[0104] 如图4所示,本实施方式的锌回收方法与第3实施方式的锌回收方法相比,主要区别特征在于,其具有碳酸锌分离工序108来代替作为锌回收工序的电解工序105。本实施方式中着眼于该区别特征进行说明,对于相同的构成要素附以相同符号,省略或简化其说明。需要说明的是,也可以应用该碳酸锌分离工序108来代替第1实施方式和第2实施方式的锌回收方法的电解工序105。

[0105] 具体地说,碳酸锌分离工序108中,使二氧化碳气体20与经过了净化工序104的含锌氢氧化钠水溶液11接触,将含锌氢氧化钠水溶液11中的锌成分以碳酸锌21的形式进行分离。

[0106] 代表性地,如下述化学式(化3)所示,若将二氧化碳20吹送至含锌氢氧化钠水溶液11中的锌成分而使碳酸锌析出、并将这样析出的碳酸锌进行过滤,则可得到固体的碳酸锌21。碳酸锌21若在水清洗后进行干燥,则也可制成产品。另外,由于碳酸锌分离工序108的残液22包含氢氧化钠,因此被送回至碱熔融工序102中。需要说明的是,若对固体的碳酸锌21进行焙烧,则也可得到氧化锌。

[0107] [化3]

[0108] $Na_2[Zn(OH)_4]+CO_2 \rightarrow ZnCO_3+2NaOH+H_2O$ …(化3)

[0109] 上述本实施方式的锌回收方法中,

[0110] 由于,因而能够抑制氢氧化碱性水溶液、含锌水溶液、电解尾液中的氯浓度增高,能够制造出所需品质的特性的锌。

[0111] 以下对本实施方式中的实验例4进行说明。

[0112] (实验例4)

[0113] 与实验例3同样地一边通过碱性水溶液溶解使Zn的浓度50g/L升至120g/L一边执行至净化工序104。在该液体净化完成后的浸出液11中吹入二氧化碳气体20,使碳酸锌21析出后,将其过滤进行回收。另外,关于利用置换完成液体净化后的浸出液11(被净化后的含锌氢氧化钠水溶液)的分析值,与实验例1的(表1)所示的值同样地,所分析的成分的浓度均低于测定下限。

[0114] 上述第1至第4实施方式的锌回收方法具备下述工序:碱熔融工序102,在为氢氧化钠的熔点以上的第1温度下,使包含锌成分和铁酸锌的原料1或者经处理原料3、16、18与作为熔融状态的氢氧化钠5、14的熔融氢氧化钠接触,在熔融氢氧化钠中将原料1或者经处理原料3、16、18中包含的铁酸锌分解成氧化锌成分和铁氧化成分;水溶解工序103,在为低于水的沸点的温度的第2温度下,使水与熔融氢氧化钠的温度降低后的氢氧化钠、氧化锌成分和铁氧化成分接触,使氧化锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中,得到包含锌成分的第1含锌水溶液8,同时得到不溶解于氢氧化钠水溶液中的包含铁氧化成分的难溶物9;以及锌回收工

序105、108,对来自第1含锌水溶液8的锌成分进行回收,因此能够确实地分解电炉粉尘1等中包含的铁酸锌,并且能够有效地回收电炉粉尘1等中包含的锌13、21。

[0115] 另外,在第1至第4实施方式的锌回收方法中,在碱熔融工序102中,在氢氧化钠5、14中添加作为氧化剂的过氧化氢、硝酸钠、或者作为还原剂的亚硫酸钠、硫代硫酸钠、连二亚硫酸钠和锌金属中的至少一者,因此能够更确实地分解电炉粉尘1等中包含的铁酸锌。

[0116] 另外,在第1、第3和第4实施方式的锌回收方法中,在碱熔融工序102之前进一步具备卤素清洗工序,将原料1利用pH值为8.5以上10.5以下的范围内的氢氧化钠水溶液即清洗液2清洗,对原料1中包含的卤素成分进行清洗以作为经处理原料3,因此能够使电炉粉尘1等中包含的卤素成分确实地溶出并洗净。

[0117] 另外,第1、第3和第4实施方式的锌回收方法中,进一步具备下述工序:磁力选矿工序107,在碱熔融工序102之前借助磁石对原料1或经处理原料3施加磁力,根据原料1中或经处理原料3中的成分的磁性强弱,将由附着于磁石的成分构成的第1选矿物18与未附着于磁石的第2选矿物19分开;以及碱性水溶液溶解工序106,进给第2选矿物19,使第2选矿物19中包含的锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中进行选择性提取,得到包含锌成分的第2含锌水溶液15,第1选矿物18作为经处理原料被送至碱熔融工序102中,第1选矿物18中的铁酸锌被分解成氧化锌成分和铁氧化成分,因此能够以消耗能量降低的方式更确实地分解电炉粉尘1等中包含的铁酸锌、并且能够有效地回收电炉粉尘1等中包含的锌13、21。

[0118] 另外,第1、第3和第4实施方式的锌回收方法中,进一步具备对第1含锌水溶液8或第2含锌水溶液15进行净化的净化工序104,净化工序104包括:脱铁工序,使作为氧化剂的高锰酸钾或过氧化氢10a与第1含锌水溶液8或第2含锌水溶液15接触,除去固化的铁;脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序,使消石灰或生石灰10b与除去了铁的第1含锌水溶液接触,分别除去固化的硅酸盐、碳酸盐和氟;以及置换工序,使金属锌10c与除去了铁、硅酸盐、碳酸盐和氟的第1含锌水溶液8或第2含锌水溶液15接触,使比锌不活泼的金属杂质成分还原析出,除去金属杂质成分,因此能够回收降低了杂质混入的锌13、21。

[0119] 另外,第1和第3实施方式的锌回收方法中,锌回收工序包括电解工序105,将第1含锌水溶液8、第2含锌水溶液15、或者对第1含锌水溶液8或第2含锌水溶液15进行净化后的净化液11作为电解液进行电解,得到电解生成锌13,因此能够成品率良好且稳定地回收降低了杂质混入的电解生成锌13。

[0120] 另外,第1和第4实施方式的锌回收方法中,锌回收工序包括碳酸锌分离工序108,将第1含锌水溶液8中、第2含锌水溶液15中、或者对第1含锌水溶液8或第2含锌水溶液15进行净化后的净化液11中的锌成分以碳酸锌21的形式进行分离,因此能够成品率良好且稳定地回收降低了杂质混入的碳酸锌21。

[0121] 另外,第2实施方式的锌回收方法中,在碱熔融工序102之前进一步具备碱性水溶液溶解工序106,使原料1或经处理原料3与氢氧化钠水溶液接触,使原料1或经处理原料3中包含的锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中而进行选择性提取,得到包含锌成分的第3含锌水溶液15,同时得到不溶解于氢氧化钠水溶液中的包含铁酸锌的难溶物16,包含铁酸锌的难溶物16作为经处理原料被送至碱熔融工序102中,分解成氧化锌成分和铁氧化成分,在水溶解工序103中使氧化锌成分溶解在氢氧化钠水溶液中,得到包含锌成分的第4含锌水溶液8,因此能够以消耗能量降低的方式更确实地分解电炉粉尘1等中包含的铁酸锌,并且能够有

效地回收电炉粉尘1等中包含的锌13、21。

[0122] 另外,第2实施方式的锌回收方法中,第4含锌水溶液8被送至碱性水溶液溶解工序106中,第4含锌水溶液8中包含的锌成分被选择性地提取出,构成第3含锌水溶液15的一部分,因此能够更有效地回收电炉粉尘1等中包含的锌13、21。

[0123] 另外,第2实施方式的锌回收方法中,在碱性水溶液溶解工序106之前进一步具备卤素清洗工序101,将原料1利用pH值为8.5以上10.5以下的范围内的氢氧化钠水溶液清洗,对原料1中包含的卤素成分进行清洗以作为经处理原料,因此能够使电炉粉尘1等中包含的卤素成分确实地溶出并洗净。

[0124] 另外,第2实施方式的锌回收方法中,进一步具备对第3含锌水溶液15进行净化的净化工序104,净化工序104包括:脱铁工序,使作为氧化剂的高锰酸钾或过氧化氢10a与第3含锌水溶液15接触,除去固化的铁;脱硅-脱碳酸盐-脱氟工序,使消石灰或生石灰10b与除去了铁的第3含锌水溶液15接触,分别除去固化的硅酸盐、碳酸盐和氟;以及置换工序,使金属锌10c与除去了铁、硅酸盐、碳酸盐和氟的第3含锌水溶液15接触,使比锌不活泼的金属杂质成分还原析出,除去金属杂质成分,因此能够回收降低了杂质混入的锌13、21。

[0125] 另外,第2实施方式的锌回收方法中,锌回收工序包括电解工序105,将第3含锌水溶液15或者对第3含锌水溶液15进行净化后的净化液11作为电解液进行电解,得到电解生成锌13,因此能够成品率良好且稳定地回收降低了杂质混入的电解生成锌13。

[0126] 另外,第2实施方式的锌回收方法中,锌回收工序包括碳酸锌分离工序108,将第3含锌水溶液15中或者对第3含锌水溶液15进行净化后的净化液11中的锌成分以碳酸锌21的形式进行分离,因此能够成品率良好且稳定地回收降低了杂质混入的碳酸锌21。

[0127] 另外,第1至第3实施方式的锌回收方法中,在电解工序105的电解尾液14中残留有氢氧化钠和锌,残留有氢氧化钠和锌的电解尾液14的水分被蒸发后,成为熔融状态,在碱熔融工序102中与原料1或经处理原料3、16、18接触,因此能够以降低了氢氧化钠的消耗量的方式成品率良好且稳定地回收降低了杂质混入的电解生成锌13。

[0128] 需要说明的是,本发明的构成要素的形状、配置、个数等并不限定于上述实施方式,当然也可以在不脱离发明主旨的范围内进行适宜地变更,将该构成要素适宜地置换成发挥出同等作用效果的要素等。

[0129] 工业实用性

[0130] 如以上所述,本发明能够提供一种锌的回收方法,其能够将电炉粉尘等中包含的铁酸锌确实地分解、并且能够回收电炉粉尘等中包含的锌,因此由于其普遍通用的性质,期待其能够广泛应用于以电炉粉尘(在作为炼铁工艺之一的电炉法中对废料进行熔解冶炼时所产生)、以及高炉粉尘、高炉/转炉粉尘或者RHF(Rotary Hearth Furnace:转底炉)粉尘之类的1次粉尘或2次粉尘、以及针对锌精矿的焙烧矿等作为原料的锌回收方法。

[0131] 符号的说明

[0132] 1…电炉粉尘

[0133] 2…清洗液

[0134] 3…处理完毕的电炉粉尘

[0135] 4…使用完毕的清洗液

[0136] 5…氢氧化钠

[0137] 6…含锌固化物

[0138] 7…水

[0139] 8…含锌氢氧化钠水溶液

[0140] 9…残渣

[0141] 10a…氧化剂

[0142] 10b…消石灰或生石灰

[0143] 10c…金属锌

[0144] 11…含锌氢氧化钠水溶液

[0145] 12a…铁

[0146] 12b…硅酸盐、碳酸盐和氟

[0147] 12c…金属杂质成分

[0148] 13…电解生成锌

[0149] 14…电解尾液

[0150] 15…含锌氢氧化钠水溶液

[0151] 16…难溶物

[0152] 18…附着选矿物

[0153] 19…残余选矿物

[0154] 21…碳酸锌

[0155] 22…残液

[0156] 101…卤素清洗工序

[0157] 101…脱卤素清洗工序

[0158] 102…碱熔融工序

[0159] 103…水溶解工序

[0160] 104…净化工序

[0161] 105…锌回收工序

[0162] 105…电解工序

[0163] 106…碱性水溶液溶解工序

[0164] 107…磁力选矿工序

[0165] 108…碳酸锌分离工序

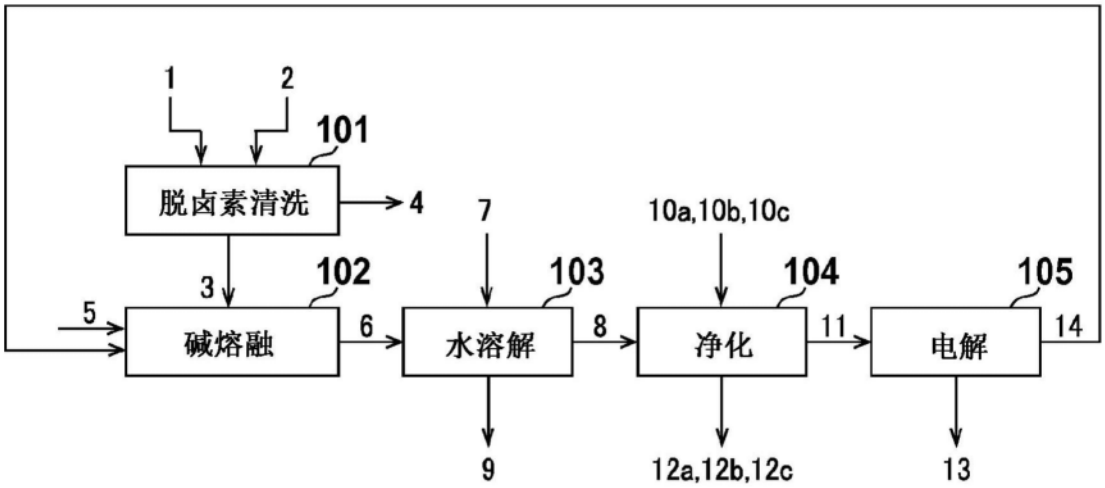

1
2
101
脱卤素清洗
4
7
10a,10b,10c
3
102
103
104
105
5
碱熔融
6
水溶解
8
净化
11
电解
14
9
12a,12b,12c
13

图1

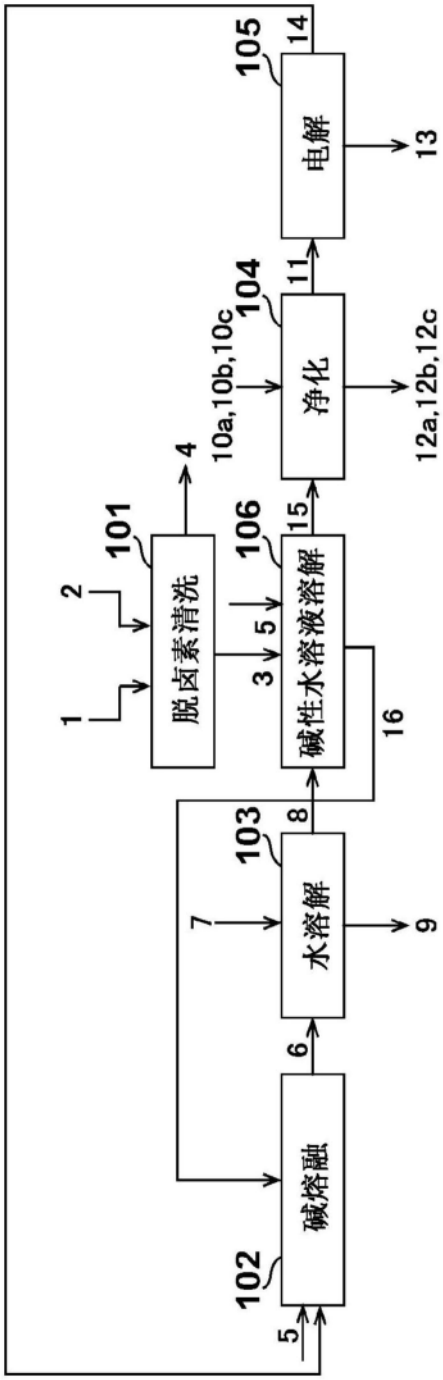

脱卤素清洗
碱性水溶液溶解
净化
电解
碱熔融
水溶解
101
102
103
104
105
106
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10a,10b,10c
11
12a,12b,12c
13
14
15
16

图2

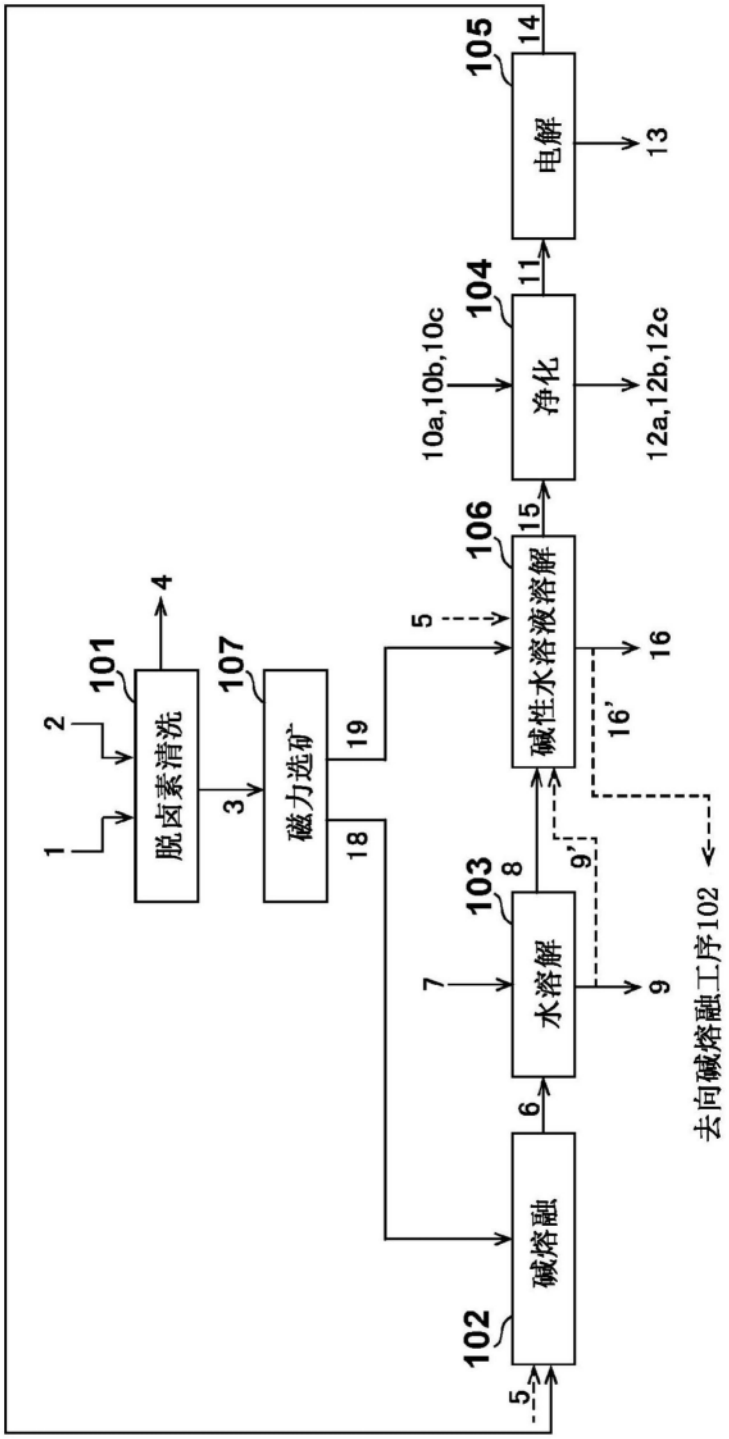

101
脱卤素清洗
1
2
3
4
107
磁力选矿
18
19
102
碱熔融
5
6
103
水溶解
7
8
9
9'
106
碱性水溶液溶解
15
16
16'
104
净化
10a,10b,10c
11
12a,12b,12c
105
电解
14
13
去向碱熔融工序102

图3

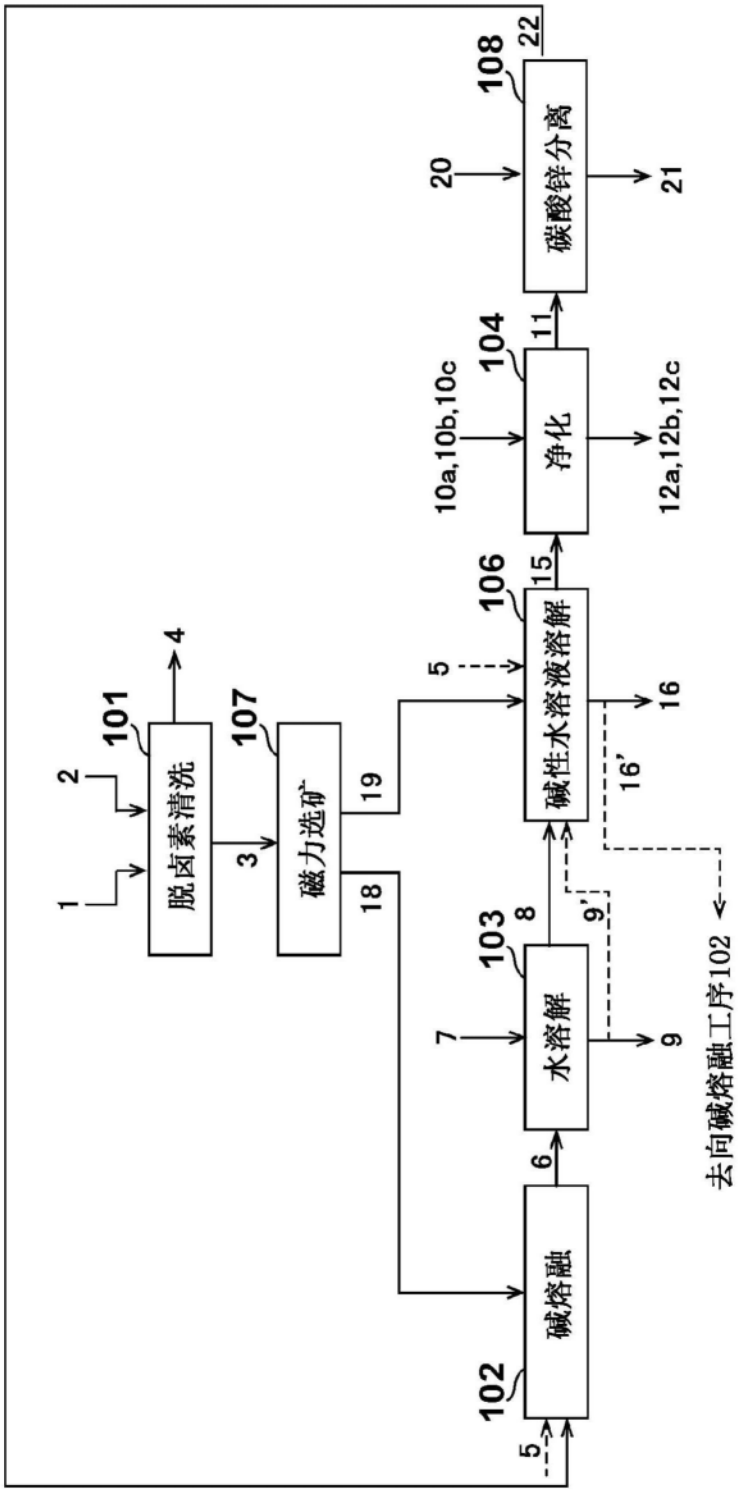

1
2
101
脱卤素清洗
4
3
107
磁力选矿
19
18
5
106
碱性水溶液溶解
16
16'
15
104
净化
10a,10b,10c
12a,12b,12c
11
108
碳酸锌分离
20
21
22
103
水溶解
7
8
9'
9
6
102
碱熔融
5
去向碱熔融工序102

图4