

湿法炼锌工艺工业副产石膏渣减量化、资源化研究

王锦亮, 孙如波, 张祥云

云锡文山锌铟冶炼有限公司, 云南 文山

收稿日期: 2026年3月13日; 录用日期: 2026年4月13日; 发布日期: 2026年4月29日

摘要

为研究进一步提高有色金属冶炼工业固体废物减量化、资源化管理和技术水平, 本文以云南省某锌铟冶炼企业研究案例, 结合该企业在生产过程中开展的工业固体废物减量化、资源化实践, 系统分析了湿法炼锌工业副产石膏的产生机理, 详细阐述了预中和石膏渣、污酸石膏渣的深度处理工艺原理与实施流程, 全面梳理了湿法炼锌两种工业副产石膏经深度处理后实现减量化、资源化利用的途径及为企业带来的环境效益和经济效益。

关键词

有色金属冶炼, 固废减量化, 湿法炼锌, 预中和石膏渣, 污酸石膏渣

Research on the Reduction and Resource Utilization of Industrial By-Product Gypsum Slag from Hydrometallurgical Zinc Smelting Process

Jinliang Wang, Rubo Sun, Xiangyun Zhang

Yunnan Tin Wenshan Zinc & Indium Smelting Co., Ltd., Wenshan Yunnan

Received: March 13, 2026; accepted: April 13, 2026; published: April 29, 2026

Abstract

To further improve the management and technology of solid waste reduction and resource utilization in the non-ferrous metal smelting industry, this paper takes a zinc-indium smelting enterprise

in Yunnan Province as a case study. Based on the enterprise's practices in industrial solid waste reduction and resource utilization during production, it systematically analyzes the generation mechanism of industrial by-product gypsum from hydrometallurgical zinc smelting, elaborates on the principles and implementation process of deep treatment of pre-neutralized gypsum slag and acid-contaminated gypsum slag, and comprehensively reviews the pathways for reducing and utilizing these two types of industrial by-product gypsum from hydrometallurgical zinc smelting through deep treatment, as well as the environmental and economic benefits brought to the enterprise.

Keywords

Non-Ferrous Metal Smelting, Solid Waste Reduction, Hydrometallurgical Zinc Smelting, Pre-Neutralized Gypsum Slag, Acid-Contaminated Gypsum Slag

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

根据国家相关国民经济和发展规划, 加快经济社会发展全面绿色转型 - 建设美丽中国, 坚持环保为民, 全面落实精准科学依法治污, 注重源头治理, 强化减污降碳协同、多污染物控制协同等方针。国务院印发了一系列关于固废综合利用的政策文件明确提出, 到 2030 年大宗固体废弃物年综合利用量达到 45 亿吨, 主要再生资源年循环利用量达到 5.1 亿吨, 固体废物综合治理能力和水平显著提升等固体废物处置总要求。

要推动全国大宗工业固体废物产生和储存的总体削减, 必须加强对有色金属冶炼行业等重点领域和行业大宗固体废物的减量化、资源化研究, 减少单位产品的工业固体废物产出比例, 提高固体废物资源化利用率。

铅锌冶炼企业属于工业固体废物的重点产排单位, 其单位产品的固体废物产出比超过 1:1。锌冶炼工艺主要分为火法炼锌和常规湿法炼锌, 其中常规湿法炼锌因具有能耗低、回收率高、环保性相对较好等优势, 已成为目前全球锌冶炼的主流工艺, 约占炼锌工艺总量的 85%, 但在湿法冶炼过程中, 为维持系统酸根平衡和污酸的处理均需采用石灰石将多余的硫酸除去, 从而产生一定量的石膏渣, 石膏渣未经预处理难以资源化利用, 若处理不当将造成污染、地下水及地表水污染[1]。

以云南省某锌铜冶炼企业为例, 该企业历经 6 年科研攻关成功研发“SO₂还原浸出 + 赤铁矿法除铁”核心工艺, 打破了国外企业长达 40 年的技术垄断, 顺利实现了湿法炼锌过程铁的资源化利用和工业副产石膏渣资源化利用, 在固废减量化、资源化方面取得了显著成效。本文以该企业两种工业副产石膏渣实现资源化利用所采取的预处理工艺线路为例, 旨在为同类行业企业提供实践参考, 从而推动全国湿法炼锌行业乃至有色金属冶炼行业大宗固体废物的减量化和资源化进程。

2. 案例概况

以云南省某锌铜冶炼企业为例, 该企业位于云南省文山州, 辖区内多金属矿产资源丰富, 为锌铜冶炼产业发展提供了充足的原料支撑。该企业始终坚持培育新质生产力, 聚焦湿法炼锌“卡脖子”技术环节, 打造核心技术集群, 破解传统湿法炼锌“三高两低”技术瓶颈, 实现了渣资源化利用和废水零排放, 树立铅锌冶炼行业标杆。

该企业主工艺采用“沸腾焙烧 + 中性浸出 + 低酸浸出 + 三段净化 + 电解 + 熔铸”流程,渣处理采用“SO₂还原浸出 + 沉铜脱砷 + 两段中和 + 赤铁矿沉铁”工艺,烟气制酸采用“一转一吸 + 有机胺脱硫”工艺,废酸处理采用“硫化氢逆流动态硫化”工艺,含重金属废水采用“石灰铁盐法 + 双膜处理”工艺,湿法冶炼副产石膏渣采用三段洗涤技术,形成了从原料处理到产品产出、从废物产生到无害化处理的全流程绿色闭环。

3. 固废产生背景与种类

预中和石膏渣主要产生于还原浸出沉铜除砷后的上清液中和工序。企业采用带压 SO₂还原浸出工艺处理弱酸渣,该工艺可在同一浸出过程中同时完成锌浸渣中锌、铜、镉等有色金属的高效浸出和铁离子价态控制以及铅银高效富集回收,实现锌浸出渣全湿法工艺处理与 CO₂零排放,极大提高了有色金属浸出率[2]。SO₂还原浸出溶液主要成分为: H₂SO₄ 25 g/L~30 g/L、Zn 80 g/L~85 g/L、Fe 40 g/L~45 g/L、Cu 1.0 g/L~1.5 g/L、As 500 mg/L~600 mg/L、In 100 mg/L~120 mg/L、F 30 mg/L~50 mg/L、Cl 300 mg/L~400 mg/L。为进一步回收溶液中的有色金属,工艺采用“沉铜除砷 - 石灰石预中和 - 中和沉镉”的流程,其中预中和工序为除去溶液中过剩的硫酸维持系统酸根平衡,需加入石灰石浆液进行中和反应,反应后经一系列处理得到预中和石膏渣,其主要成分为 CaSO₄·2H₂O [3]。

污酸石膏渣主要来源于污酸处理工序,其主要为烟气制酸洗涤净化产生的废酸(污酸),污酸成分复杂,主要化学成分为: H₂SO₄ 40 g/L、Zn 0.1 g/L、Fe 0.1 g/L、As 1 g/L~2 g/L、F 5 g/L、Cl 0.4~0.5 g/L、Pb 0.1 mg/L、Hg 10.84 mg/L、Cd 25.4 mg/L。这类污酸若直接排放,将造成严重的水体污染,因此需采用硫化氢逆流动态硫化工艺脱除 As、Pb、Cd 等重金属离子,硫化处理后的溶液再采用石灰石乳进行中和处理,此过程中产生的固体废弃物即为污酸石膏渣。

4. 预中和石膏渣减量化工艺[4]

该企业针对预中和石膏渣的产生特点,结合有色金属回收需求,研发了“过滤 - 两段酸洗 - 一段水洗 - 石灰乳 pH 调节 - 固液分离”的减量化处理工艺。预中和石膏渣减量化工艺的核心原理是通过多段洗涤与 pH 调节,去除石膏中的重金属杂质和可溶性硫酸盐杂质,降低石膏渣的含水率和杂质含量,同时回收其中的有色金属,减少固废的实际产生量和危害性。其具体工艺步骤如下:

第一步,固液分离。还原浸出沉铜除砷后的上清液经石灰石中和反应后($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$),反应矿浆进入浓密机进行浓密处理,浓密底流输送至锌镉回收工序进行压滤,得到初步的预中和石膏渣滤饼,此时滤饼含水率较高,且含有一定量的金属沉淀物及未反应完全的碳酸钙。

第二步,两段酸洗。将压滤后的石膏渣滤饼送入酸洗槽,采用弱酸溶液进行两段酸洗处理。第一段酸洗主要脱除大部分石膏渣夹带的可溶性金属离子,酸洗后的溶液返回锌镉回收系统,回收其中的有色金属;第二段酸洗进一步洗去渣中夹带的锌、铁离子,降低石膏矿浆密度,确保后续水洗效果。酸洗过程中,通过控制酸洗时间 0.5~1 h、酸洗 pH 1~1.5、洗涤温度 55℃~65℃、液固比 1~2:1,可以确保重金属脱除效率。

第三步,一段水洗。酸洗后的石膏渣进入水洗槽,采用清水进行洗涤,控制酸洗时间 0.5~1 h、洗涤温度 55℃~65℃、液固比 1~2:1,进一步脱除石膏渣中残留的酸液,使石膏渣的 pH 值趋于中性,减少其腐蚀性和环境污染风险。水洗后的废水经处理后循环利用,实现水资源的回收再利用,进一步提升工艺的绿色性。

第四步,pH 调节与固液分离。水洗后的石膏渣送入调节槽,采用石灰乳调节料浆的 pH 值,使料浆 pH 值稳定在 7~8 之间,将石膏渣中留存的硫酸锌、硫酸亚铁转化为氢氧化物($\text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$),减少硫酸盐,提高副产石膏品质。调节后的料浆再次进行

压滤或离心脱液处理,得到含水率较低、品质稳定的预中和石膏渣成品。该石膏渣处理工艺的核心优势在于采用“两段循环洗涤技术”对石膏进行预处理,实现中和石膏的提质与有价金属的同步回收。技术实施后,实现了石膏渣含 Zn 由 0.58%降低至 0.19%、含 In 由 398 g/t 降低至 85 g/t,年减少金属锌损失约 430 t,钢损失约 15 t,为企业实现经济效益约 2000 万/年。

为验证经洗涤后污酸石膏渣的指标变化,通过开展 2 次试验并分别对样品开展毒性浸出(酸浸)和水平震荡(水浸)的方式对样品开展试验,分析结果见表 1。

Table 1. Classification results of pre-neutralized gypsum residue. unit: mg/L

表 1. 预中和石膏渣类别结果一览表。单位: mg/L

检测指标	GB 5085.2-2007 表 1	洗涤前		洗涤后(浸出毒性)		GB 8978-1996	洗涤后(水平震荡)		
pH	>2 或<12.5	1.63	1.99	/	/	6~9	8.03	8.56	
铜	100	13.23	9.24	0.025	0.0075	0.5	0.013	0.0087	
锌	100	189.35	88.96	2.43	0.142	2.0	1.03	0.88	
镉	1	5.78	6.76	0.326	0.019	0.1	0.03	0.01	
铅	5	0.6	0.6	0.03 L	0.03 L	1.0	0.03 L	0.03 L	
总铬	15	0.03	0.04	0.02 L	0.02 L	1.5	0.02 L	0.02 L	
六价铬	5	0.004 L	0.004 L	0.004 L	0.004 L	0.5	0.004 L	0.004 L	
汞	0.1	0.005	0.005	0.0079	0.0075	0.05	0.0033	0.0034	
铍	0.02	0.004 L	0.004 L	0.004 L	0.004 L	0.005	0.004 L	0.004 L	
钡	100	0.043	0.038	0.06 L	0.06 L	/	0.06 L	0.06 L	
镍	5	0.75	1.11	0.0258	0.127	1.0	0.29	0.12	
银	5	0.01 L	0.01 L	0.01 L	0.01 L	0.5	0.01 L	0.01 L	
砷	5	0.098	0.16	0.088	0.024	0.5	0.027	0.028	
硒	1	0.012	0.021	0.0084	0.0081	0.1	0.0074	0.0066	
氟化物	100	5.31	5.54	3.54	4.04	10	3.00	3.43	
氰化物	5	1×10^{-4} L	1×10^{-4} L	1×10^{-4} L	1×10^{-4} L	0.5	1×10^{-4} L	1×10^{-4} L	
烷基汞 n g/L	甲基汞	不得检出	10 L	10 L	10 L	10 L	不得检出	10 L	10 L
	乙基汞	不得检出	20 L	20 L	20 L	20 L	不得检出	20 L	20 L

备注: 1) 采样方法依据: HJ/T 20-1998 工业固体废物采样制样技术规范; 2) “检出限 +L”表示检测结果小于方法检出限。

5. 污酸石膏渣减量化工艺

污酸石膏渣的产生与污酸处理过程密切相关,其减量化处理的核心是通过“硫化氢硫化脱重金属-石灰铁盐法-固液分离-洗涤净化”的组合流程,在脱除污酸中重金属离子、实现污酸高效处理的同时,减少危废石膏渣的产生量、优化石膏渣品质,避免二次污染。

污酸作为制酸烟气净化过程中的主要废水,其成分复杂、酸度高、重金属含量高,若直接中和处理

将产生大量含有砷、汞等重金属的石膏渣，该渣由于重金属含量高，且属于危险废物，无法直接综合利用，只能转移给有相应资质的单位填埋处置。企业为实现危险废物减量化，决定先采用“硫化氢逆流动态硫化”将污酸内的砷、汞、铅、镉等重金属脱除，再使用“石灰铁盐法 + 双膜过滤”处理后实现废水100%回用，采用上述工艺处理后产生的副产石膏渣经属性鉴别为一般工业固体废物，具体工艺步骤如下：

第一步，污酸预处理。将湿法炼锌过程中产生的污酸收集到污酸储罐，采用深锥沉降进行预处理以去除污酸中大的酸泥颗粒物，避免后续工艺设备堵塞，确保处理效果。

第二步，硫化氢硫化脱重金属。向硫化反应塔中通入过量硫化氢气体，采用逆流动态硫化工艺，使污酸与硫化氢充分接触反应。硫化氢与污酸中的 As、Pb、Cd、Hg 等重金属离子发生反应，生成难溶于水的硫化物沉淀(如 As_2S_3 、 PbS 、 CdS 等)，从而将重金属离子从污酸中脱除。该过程中，通过控制硫化氢通入量、反应温度、反应时间、污酸流量等指标确保脱除后液体砷 $< 10 \text{ mg/L}$ 、汞 $< 0.5 \text{ mg/L}$ 、镉 $< 3 \text{ mg/L}$ ，最大限度降低污酸中重金属含量，为后续中和工序减少重金属杂质奠定基础。硫化反应产生的硫化渣经固液分离后，单独收集处理，避免与石膏渣混合，影响石膏渣品质。

第三步，石灰石乳中和。硫化脱重金属后的硫化后液进入中和反应槽，向槽中加入石灰石乳进行中和反应，中和溶液中的过剩硫酸，反应生成石膏。中和过程中，严格控制石灰石乳的加入量和终点反应 pH 值 1~3，确保硫酸充分中和，同时避免石灰石过量导致石膏渣杂质含量增加。中和反应产生的矿浆进入浓密机进行浓密处理，浓密底流即为污酸石膏渣。

第四步，洗涤净化与固液分离。将初步的污酸石膏渣送入洗涤槽，采用清水进行洗涤，脱除石膏渣中残留的可溶性杂质和重金属离子，进一步优化石膏渣品质。洗涤后的石膏渣经离心脱液处理后，可得到含水率较低、品质稳定的污酸石膏渣成品。

该减量化工艺的核心优势在于，先通过硫化反应脱除污酸中的重金属离子，再进行中和反应产生石膏渣，避免了重金属离子与石膏渣混合，大幅降低了石膏渣中的重金属含量，实现了制酸净化系统污酸处理由危险废物变成了一般工业固体废物，实现了危险废物减量化。

为验证洗涤后污酸石膏渣的指标变化，经开展 2 次试验并分别对样品开展毒性浸出(酸浸)和水平震荡(水浸)的方式对样品开展试验，分析结果见表 2。

Table 2. Classification list of waste acid gypsum residue. unit: mg/L

表 2. 污酸石膏渣类别结果一览表 单位: mg/L

检测指标	GB 5085.2-2007 表 1	洗涤前		洗涤后(浸出毒性)		GB 8978-1996	洗涤后(水平震荡)	
pH	>2 或 <12.5	4.89	5.11	/	/	6~9	6.68	6.91
铜	100	1.98	2.11	0.89	1.56	0.5	0.46	0.48
锌	100	3.71	4.88	1.13	0.57	2.0	1.03	0.55
镉	1	0.77	0.21	0.38	0.13	0.1	0.03	0.01
铅	5	0.52	0.25	0.05	0.05	1.0	0.05	0.05
总铬	15	0.03	0.04	0.02 L	0.02 L	1.5	0.02 L	0.02 L
六价铬	5	0.004 L	0.004 L	0.004 L	0.004 L	0.5	0.004 L	0.004 L
汞	0.1	0.034	0.035	0.027	0.024	0.05	0.027	0.024
铍	0.02	0.004 L	0.004 L	0.004 L	0.004 L	0.005	0.004 L	0.004 L
钡	100	0.06 L	0.06 L	0.06 L	0.06 L	/	0.06 L	0.06 L
镍	5	0.021	0.02 L	0.02 L	0.02 L	1.0	0.02 L	0.02 L

续表

银	5	0.01 L	0.01 L	0.01 L	0.01 L	0.5	0.01 L	0.01 L
砷	5	1.24	1.31	0.132	0.229	0.5	0.041	0.066
硒	1	0.021	0.011	0.021	0.021	0.1	0.011	0.015
氟化物	100	6.89	4.33	4.11	3.12	10	3.15	1.33
氰化物	5	1×10^{-4} L	1×10^{-4} L	1×10^{-4} L	1×10^{-4} L	0.5	1×10^{-4} L	1×10^{-4} L
烷基汞 n g/L	甲基汞 乙基汞	不得检出	10 L	10 L	10 L	10 L	不得检出	10 L
			20 L	20 L	20 L	20 L		20 L

备注：1) 采样方法依据：HJ/T 20-1998 工业固体废物采样制样技术规范；2) “检出限 +L”表示检测结果小于方法检出限。

6. 工业固废减量化效果

为验证预中和石膏渣和污酸石膏渣的减量化效果及环境安全性，该公司按照相关技术规范分别委托专业机构对两种石膏渣进行了危险特性鉴别和一般固体废物属性鉴别，具体如下：

2023年1月经云南省某有色金属及制品质量监督检验站对预中和石膏渣和污酸石膏渣进行一般固体废物属性鉴别，报告结果显示“预中和石膏渣和污酸石膏渣各样品浸出液中的检测因子(列出指标)的检测结果均未超过《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)最高允许排放浓度限值，符合第I类一般工业固体废物限制要求”，极大拓展了该固体废物的资源化利用途径。

7. 结论

本文以云南省某湿法炼锌企业为案例，可得出以下结论：

采用上述工艺处理两种湿法冶炼石膏渣，不仅减少了渣的产生量，最大限度地回收了有价金属，而且实现工业副产石膏品质提升，为工业副产石膏的资源化利用奠定了良好基础，真正实现了固体废物减量化和资源化目标。

8. 结语

综上所述，通过云南省某湿法炼锌企业工业固体废物减量化、资源化工艺实践，为有色金属冶炼行业，尤其是锌冶炼企业的固废管理提供了切实可行的参考方案。未来，随着有色金属冶炼行业的不断转型升级以及企业生态环境保护意识的提高，发展理念的转变，企业通过加强技术创新和环境管理水平的提高，工业固体废物减量化、资源化、无害化的技术工艺将不断创新，最终实现有色金属冶炼企业的绿色低碳、高质量发展。

参考文献

- [1] 习朋欢, 杨博. 几种常见有色金属冶炼固废的处理及应用[J]. 冶金与材料, 2023, 43(10): 34-36.
- [2] 王妍. 我国有色金属冶炼行业固体废物污染防治的现状与对策[J]. 有色金属(冶炼部分), 2025(10): 65-70.
- [3] 邹爱卿. 富氧熔炼在有色金属冶炼中的反应机理、工艺控制及效益探究[J]. 湖南有色金属, 2025, 41(4): 43-45, 121.
- [4] 朱北平, 张国华, 谭艳霞. 有色冶金副产石膏资源化利用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2024: 43-53.