

湿法炼锌氧化锌脱硫-空气氧化工艺优化

马菲菲 李德磊 王有健

(白银有色集团股份有限公司西北铅锌冶炼厂, 甘肃 白银 730900)

[摘要] 某企业湿法炼锌氧化锌脱硫-空气氧化工艺存在氧化不彻底的问题,未被氧化彻底的 ZnSO_3 与浸出沉矾工序中的 Fe^{3+} 反应,将其还原为 Fe^{2+} ,导致 Fe^{2+} 含量偏高,沉矾上清液返回中性浸出工序时锰矿粉消耗增加。本文分析了制酸设备、焙烧投矿量、氧化温度、脱硫塔液位等因素对脱硫液空气氧化的影响,并提出了一系列改进措施,进行实验研究最佳空气氧化条件。实验结果表明,最佳空气氧化条件为:氧化温度 $40 \sim 45^\circ\text{C}$,反应时间 3 h,空气压力 0.15 MPa。经过措施改进,脱硫液氧化效果大大改善,降低了锰矿粉消耗,提高了电效。

[关键词] 脱硫氧化;亚硫酸锌;投矿量;空气压力

[中图分类号] TF813 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2022)03-0033-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.03.008

0 前言

国内大部分湿法炼锌企业采用热酸浸出-黄钾铁矾炼锌工艺,主要包括焙烧、浸出、净化、电解、熔铸、制酸等 6 个工序^[1]。湿法炼锌浸出目的是利用稀硫酸作溶剂,控制适当的酸度、温度、液固比、时间等条件,将锌焙砂中的锌化合物溶解成 ZnSO_4 使其进入溶液、不溶固体形成残渣的过程^[2]。高温高酸浸出提高了锌浸出率的同时,使得大量铁进入溶液,在中性浸出过程中,要以水解法除去铁、砷、锑、硅、锆等有害杂质,获得澄清和过滤性良好的矿浆,为净化工序提供合格的中性硫酸锌溶液。 Fe^{3+} 一般在 pH 值为 1.7 时开始水解, Fe^{2+} 在 pH 值为 8.5 时水解析出,且随着 pH 值升高,水解析出更加彻底。因此,在避免 Zn^{2+} 水解为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (在 pH 值为 5.5 时开始水解) 情况下,为了除去溶液中的铁,需将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ^[3]。锰矿粉是湿法炼锌过程的主要添加剂,主要作用是将浸出系统的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,便于后续除铁。

目前,大部分湿法炼锌企业制酸采用两转两吸-

氧化锌吸收尾气 SO_2 工艺。氧化锌吸收 SO_2 后主要以 ZnSO_3 以及少量 $\text{Zn}(\text{HSO}_3)_2$ 形式存在。 ZnSO_3 有两种处理方法:一是采用硫酸将 ZnSO_3 解吸,产生 ZnSO_4 返回浸出系统,解吸产生的 SO_2 气体返回制酸系统。这种方法存在的问题是设备易结垢以及湿法系统酸平衡难以控制^[4]。二是利用空气强制氧化,将 ZnSO_3 在吸收塔内或塔外氧化为可溶性的 ZnSO_4 ,返回浸出系统回收锌^[5-6]。

某厂湿法炼锌产能 22 万 t/d,制酸尾气脱硫采用氧化锌吸收-空气强制氧化法,但存在氧化不彻底的问题。脱硫后液返浸出沉矾工序回收锌时,未被氧化彻底的 ZnSO_3 与浸出沉矾工序中的大量 Fe^{3+} 反应,将其还原为 Fe^{2+} ,导致浸出沉矾工序的 Fe^{2+} 含量偏高,沉矾上清液返回中性浸出工序时,锰矿粉消耗量增加。系统的锰含量持续上升,达到了 $16 \sim 19 \text{ g/L}$,远高于 $3 \sim 5 \text{ g/L}$ 的控制要求,导致电解液粘度和电阻增大,电效降低,直流电耗偏高。

针对上述问题,本文分析了湿法炼锌氧化锌脱硫-空气氧化工艺的参数及控制条件,以及脱硫液氧化不彻底的原因,并提出了相应的改进措施。

1 工艺流程

浸出工艺及烟气脱硫工艺流程如图 1 所示。

2 脱硫液氧化效果差原因分析

通过生产跟踪,理论上脱硫液 Zn^{2+} 浓度为 $60 \sim$

[收稿日期] 2022-04-30

[作者简介] 马菲菲(1988—),女,陕西汉中,本科,冶炼工程师,主要从事湿法炼锌工作。

[引用格式] 马菲菲,李德磊,王有健.湿法炼锌氧化锌脱硫-空气氧化工艺优化[J].有色冶金节能,2022,38(3):

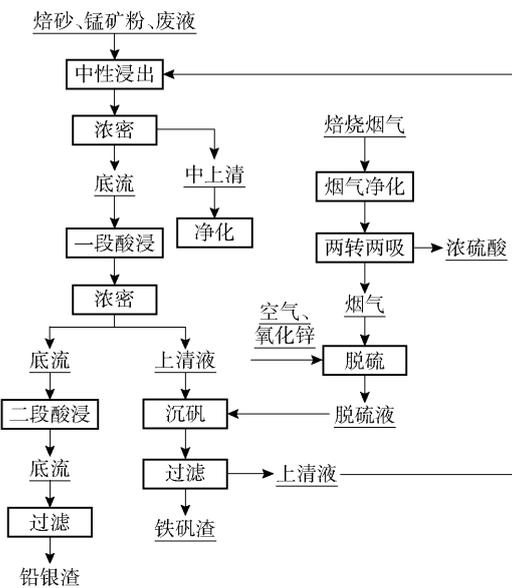


图1 浸出工艺及烟气脱硫工艺流程图

70 g/L,但实际生产中大部分 Zn 以 $ZnSO_3$ 沉淀形式存在,脱硫液 Zn^{2+} 浓度为 15 ~ 25 g/L。脱硫液氧化

效果差,主要原因如下:

1) 脱硫前烟气 SO_2 浓度高。制酸系统外部热交换器存在泄漏, SO_2 浓度达到 $1\ 600\ mg/Nm^3$; 另外,一吸与二吸工序共用 1 台中间槽,一吸工序带入的 SO_2 进入了二吸塔,导致脱硫前 SO_2 浓度进一步增加,达到了 $2\ 000 \sim 3\ 100\ mg/Nm^3$, 相较二吸塔出口理论 SO_2 浓度 ($580 \sim 650\ mg/Nm^3$) 增加了 2 ~ 4 倍,给氧化锌脱硫-空气氧化工序带来较大压力。

2) 投矿量加大。锌精矿投料量设计指标为 $44.5\ t/h$ (湿量), 实际投料量较设计指标提高了 10% 左右,在鼓风量和硫酸转化率变化不大情况下,烟气中 SO_2 浓度上升,进入脱硫塔的 SO_2 总量上升,导致脱硫用水和氧化锌用量上升,理论需要氧化的 SO_3^{2-} 量明显增多,脱硫液氧化效果变差。另外,在总风量变化不大条件下,投矿量增大,含氧量降低,在一定程度上不利于脱硫液的氧化。具体生产数据见表 1。

表1 生产数据一览表

序号	料量/ $t \cdot h^{-1}$	SO_2 浓度/ %	脱硫用水量/ $t \cdot d^{-1}$	脱硫 ZnO 量/ $t \cdot d^{-1}$	总气量/ $m^3 \cdot h^{-1}$	尾气含氧量/ %	锰矿粉加入量/ $t \cdot d^{-1}$	沉矾上清 $Fe^{2+}/g \cdot L^{-1}$
1	41	3.8	174	13.1	91 564	9.8	4.3	0.1
2	43	4.1	181	14.2	91 168	9.2	6.7	0.27
3	45	4.4	198	15.3	92 592	8.6	10.5	0.33
4	47	4.8	215	17.1	92 955	8.1	15.9	0.8
5	49	5.2	229	18.9	92 431	7.6	22.5	1.31

3) 局部风量不足。脱硫塔氧化风管存在泄漏以及堵塞的问题,导致局部风量不均, $ZnSO_3$ 易沉淀,体系悬浮状态差,气液接触面积小,进一步恶化了 $ZnSO_3$ 氧化。

4) 反应温度低。脱硫塔内温度较低,达不到氧化需要,尤其是冬季,脱硫塔内温度仅为 $15 \sim 20\ ^\circ C$,影响了氧化反应速度。

5) 氧化反应时间短。脱硫塔内液位控制较低,较设计指标降低了 $0.8 \sim 1\ m$,缩短了脱硫液在塔内停留时间,减少了氧化反应时间。

3 改进措施

3.1 减少投料量

将焙烧炉投料量控制在 $43 \sim 45\ t/h$, 风料比控制 $1\ 500 \sim 1\ 700\ m^3/t$ 矿; 加强巡检,降低收尘等设备设施的漏风率,避免冷空气进入烟气中; 强化操作,提高焙烧温度,控制在 $930 \sim 960\ ^\circ C$; 提高焙砂质量,

控制焙砂中的 S 含量 $< 0.5\%$ 、 Fe^{2+} 含量 $< 0.2\%$ 。

3.2 降低脱硫液中 $ZnSO_3$ 量

定期检测系统的 SO_2 浓度,尤其是硫酸二吸塔出口的 SO_2 浓度,控制 SO_2 浓度 $\leq 800\ mg/Nm^3$ 。若出现 SO_2 浓度偏高情况,及时检查外部热交换器,杜绝换热器泄露造成脱硫前 SO_2 浓度上升; 检查脱硫系统风管,避免风管堵塞造成塔内风量不均; 定期检查一吸、二吸的上酸量,减少外部热交换器带酸量,缓解外部热交换器的腐蚀。

3.3 提高脱硫塔内反应温度

利用氧化锌和生产水配置氧化锌矿浆,质量浓度控制在 $8\% \sim 10\%$, 通过泵输送至脱硫中间槽; 利用蒸汽加热脱硫中间槽的氧化锌浆液,使其温度达到 $50\ ^\circ C$ 以上。同时,及时调整进入阳极保护酸冷器的酸、水阀门,酸温控制在 $75 \sim 78\ ^\circ C$, 以提高进入脱硫塔的烟气温度,确保塔内温度控制在 $40 \sim 45\ ^\circ C$ 。另外,脱硫液 pH 值控制在 $4 \sim 5$, 尾气 SO_2 浓度控制

在 200 ~ 400 mg/Nm³。

3.4 延长脱硫液氧化时间

提高脱硫塔液位,尽可能保持高液位,液位控制在 3.2 ~ 3.6 m,以延长氧化反应时间。

4 空气氧化实验研究

采用过量 KMnO₄ 将脱硫液完全氧化,检测分析溶液中 Zn²⁺ 浓度为 64.5 g/L。脱硫液中 ZnSO₃ 的氧化包括 ZnSO₃ 的溶解、离解、酸化、氧化等过程,同时伴随 Zn(HSO₃)₂ 的分解反应。利用空气对脱硫液进行氧化实验,考察反应温度、反应时间、空气压力对氧化效果的影响。

4.1 反应温度对氧化效果影响

取脱硫液 3 L,控制反应时间为 3 h,脱硫液 pH 值为 5.0,空气压力为 0.15 MPa,考察反应温度对氧化效果影响,结果如图 2 所示。

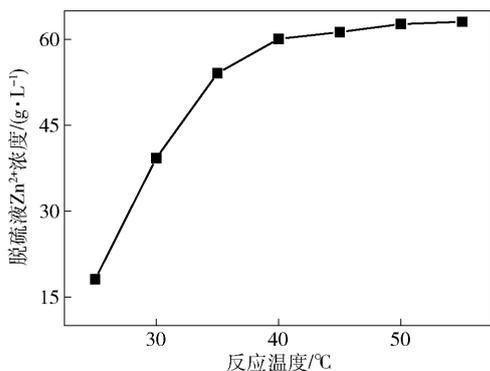


图2 反应温度对氧化效果影响

由图 2 可知,随着反应温度的提高,氧化反应速度加快,脱硫液中 Zn²⁺ 浓度迅速上升。但温度过高,分解反应加剧,体系 pH 值会迅速升高,从而又使氧化反应速度增幅降低^[7],因此,最佳温度为 40 ~ 45 °C。生产中可以通过提高进入脱硫塔的液体温度以及烟气温度实现塔内温度的上升。

4.2 反应时间对氧化效果影响

取脱硫液 3 L,控制反应温度 40 ~ 45 °C,脱硫液 pH 值为 5.0,空气压力为 0.15 MPa,考察反应时间对氧化效果的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,反应时间越长,Zn²⁺ 浓度越高,脱硫液氧化越彻底。当反应时间达到 3 h 后,氧化速率增幅降低,Zn²⁺ 浓度增加缓慢,因此最佳反应时间为 3 h。生产中可以通过调整脱硫塔中液位高低控制反应时间,即脱硫塔液位越高,脱硫液停留时间越长,氧化时间越长。

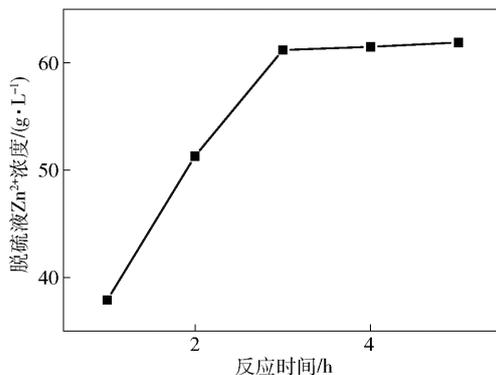


图3 反应时间对氧化效果影响

4.3 空气压力对氧化效果影响

取脱硫液 3 L,控制反应温度 40 ~ 45 °C,反应时间 3 h,脱硫液 pH 值为 5.0,考察空气压力对氧化效果影响,结果如图 3 所示。

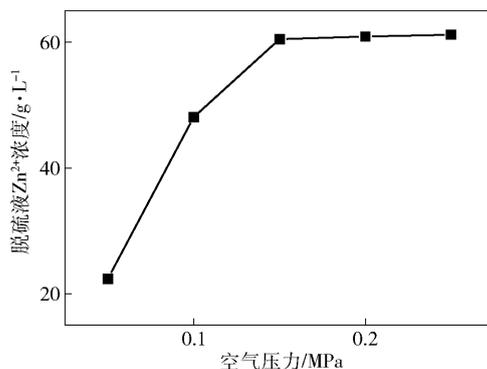


图4 空气压力对氧化效果影响

空气压力较小时,一方面产生的气泡量有限,产生不了良好的搅拌作用,脱硫液易于沉降,气液接触面积小,氧化速度较慢;另一方面,塔内含氧量低,达不到脱硫液氧化所需的氧气量,反应不充分。随着空气压力的增加,体系悬浮状态得到改善,气泡数量增多,气液接触比表面大,氧化速度加快。由图 4 可知,当空气压力达到 0.15 MPa 后,氧化速率增幅开始减缓。因此最佳空气压力为 0.15 MPa。

5 生产实践效果

自实施以来,脱硫氧化效果得到了大幅度提升,锰矿粉消耗明显降低,具体指标情况见表 2。

表2 技术指标对比

项目	脱硫液 Zn ²⁺ 浓度/ g·L ⁻¹	沉矾 Fe ²⁺ / g·L ⁻¹	锰矿粉 单耗/ kg·t ⁻¹	系统锰 含量/ g·L ⁻¹	电效/ %
实施前	15 ~ 25	1.5 ~ 2.2	40 ~ 45	16 ~ 19	87.6
实施后	60 ~ 70	0.2 ~ 0.4	18 ~ 22	5 ~ 7	91.8

由表2可知,改进后,锰矿粉单耗下降了1倍左右,系统锰含量基本满足了生产需要。系统锰含量的降低使得电解液粘度降低,电解液电阻减小,电效提高。

6 结论

1)生产中采取降低锌精矿投矿量、提高硫酸转化率等措施从源头降低脱硫液中需要氧化的 $ZnSO_3$ 量。同时,通过提高脱硫塔内反应温度、保持脱硫塔高液位、延长脱硫液氧化时间以及强化氧化风管疏通频次等措施,提高脱硫氧化效果,从而降低浸出沉矾工序中 Fe^{2+} 含量,减少锰矿粉消耗量,维持系统锰平衡,为电解生产创造条件。

2)通过实验研究,最佳空气氧化条件为:温度 $40 \sim 45\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间3 h,空气压力0.15 MPa。

[参考文献]

- [1] 马菲菲. 湿法炼锌净化钴镍渣综合回收产铅渣工艺优化[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(2): 10-14.
- [2] 彭容秋. 锌冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.
- [3] 梅光贵, 王德润, 周敬元, 等. 湿法炼锌学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2001: 114-121.
- [4] 肖万平, 王有健. 氧化锌脱硫技术在锌冶炼烟气制酸上的应用[J]. 硫酸工业, 2018(8): 39-42.
- [5] 赖建宇, 叶代启. 氧化锌吸收-空气氧化法烟气脱硫实验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005(2): 69-72.
- [6] 黄丽美. 氧化锌脱硫技术在铅锌冶炼厂的应用与改进[J]. 硫酸工业, 2015(5): 42-45.
- [7] 张俊丰, 童志权. 亚硫酸锌空气氧化的研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2002(2): 49-53.

Process Optimization of Zinc Oxide Desulfurization-Air Oxidation Process in Zinc Hydrometallurgy

MA Fei-fei, LI De-lei, WANG You-jian

Abstract: The problem of incomplete oxidation exists in the zinc hydrometallurgical process of zinc oxide desulfurization - air oxidation in an enterprise. The incompletely oxidized $ZnSO_3$ react with Fe^{3+} in the leaching and jarosite precipitation section and reduced it to Fe^{2+} . The high Fe^{2+} content in that section increased the consumption of manganese ore powder. This article analyzed effects of acid making equipment, roasting feed quantity, oxidation temperature, level in desulfurization tower and other factors on the air oxidation of desulfurization solution and raised a series of measures. And experimental study was conducted to find the optimum air oxidation conditions. Experiment results show that the optimum air oxidation conditions are as follows: $40 \sim 45\text{ }^\circ\text{C}$ oxidation temperature, 3 h reaction time and 0.15 MPa air pressure. By the optimization measures, the oxidization efficiency of the desulfurization solution is substantially improved, the consumption of manganese ore powder is reducing, and the electric efficiency is improving.

Key words: oxidative desulfurization; zinc sulfite; ore feed tonnage; air pressure