

湿法炼锌硫酸锌液体除氯实验研究

张志刚 杜虎忠 弥晓红 魏 艳

(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] 湿法炼锌系统中氯离子含量较高时,会对湿法设备及电解过程中的阳极板造成一定的腐蚀,同时电解液中铅含量升高会导致析出的阴极铅锌超标,从而降低锌品级率,影响企业的正常生产和经济效益。本文采用湿法炼锌过程中自产铜渣对中性浸出液及电解废液分别进行除氯研究,并对除氯渣进行碱洗,实现除氯渣的资源综合利用,确定最佳工艺控制条件。实验表明,中性浸出液除氯最佳条件为初始 pH 值 1.5,温度 55 ~ 65 °C,反应时间 2.0 h,铜渣用量为理论量的 4.0 倍,此时氯离子脱除率达 80% 以上;除氯渣碱洗氢氧化钠用量为除氯渣中氯离子含量理论值的 2.0 倍时,碱洗的氯脱除率达 85% 左右;电解废液除氯最佳控制参数为温度 30 ~ 40 °C,反应时间 1.0 h,铜渣用量为理论量的 3.0 倍,此时氯离子脱除率达 80% 以上;除氯渣碱洗氢氧化钠用量为除氯渣中氯离子含量理论值的 2.5 倍时,碱洗的氯脱除率达到 80% 左右。

[关键词] 湿法炼锌; 铜渣; 除氯; 中性浸出液; 电解废液; 碱洗

[中图分类号] TF813 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2023)05-0038-04

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.05.007

0 前言

随着工业的飞速发展,作为主要原料的锌精矿资源日益短缺,氯等杂质含量越来越高。许多大型冶炼厂的湿法炼锌系统中氯水平呈上升趋势,对系统设备危害极大,湿法炼锌中氯脱除问题亟待解决^[1]。如果系统氯含量太高,超过 200 mg/L 时,会对阳极板造成一定的腐蚀,导致电解液中含铅量升高而使析出的阴极锌含铅量升高,从而降低析出锌的品级率,生产现场出现刺激性气味,电流效率下降,影响企业的正常生产和经济效益^[2-4]。

湿法炼锌工艺过程中,氯的来源主要有锌矿石原料、氧化锌烟尘综合回收利用、生产用水等几个方面^[5-6]。铜渣除氯是目前湿法炼锌中较为普遍且有效的一种方法,氯脱除效率较高,可操作性较强^[7-8]。采用铜渣除氯,可以降低生产成本及风险,并实现除氯渣的资源综合利用^[10]。本文从企业自身的生产实际出发,采用净化工序一段铜镉渣经过综合回收处理产出的铜渣^[9]对中性浸出液及电解

废液分别进行除氯研究,确定最佳工艺控制参数,达到降低氯离子含量的目的,为工业化应用提供有利的技术支持。

1 实验研究

1.1 实验原理

单质铜、二价铜和氯离子发生氧化还原反应,氯离子以氯化亚铜沉淀的形式进入渣中,经压滤分离达到除氯的目的。铜渣除氯反应见式(1)。



铜渣除氯后滤渣主要成分为氯化亚铜,氯化亚铜经过碱洗得到氢氧化亚铜,反应方程式见式(2)。



1.2 研究对象及目标

实验原料及成分见表 1。

表 1 研究对象及目标

原料	成分含量/mg·L ⁻¹		目标值/mg·L ⁻¹
	Cl ⁻	Cu ²⁺	Cl ⁻
中性浸出液	500 ~ 800	500 ~ 800	≤200
电解废液	500 ~ 800	<1	≤200
铜渣	含铜量 55% ~ 65%		—

1.3 实验流程

实验工艺流程如图 1 所示。

[收稿日期] 2023-05-05

[作者简介] 张志刚(1986—),男,甘肃白银人,工程师,主要从事湿法炼锌工作。

[引用格式] 张志刚,杜虎忠,弥晓红,等.湿法炼锌硫酸锌液体除氯实验研究[J].绿色矿冶,2023,39(5):38-41,47.

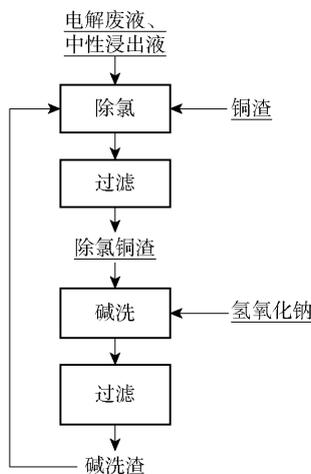


图1 实验工艺流程图

2 实验结果与讨论

2.1 中性浸出液铜渣除氯实验研究

2.1.1 铜渣加入量对除氯效果的影响

取中性浸出液 2.0 L 放于 3 000 mL 的烧杯中, 加热并搅拌, 控制反应前液条件为: 反应温度 55 ~ 65 ℃、初始 pH 值 1.5, 反应时间 2.0 h, 控制铜渣加入量为理论量 (溶液中 Cl^- 浓度/ $71 \times 64 \div 0.6 \div 0.6$, 其中铜渣含铜量 60%, 水分 40%) 的 2.0 倍、3.0 倍、4.0 倍、5.0 倍进行实验, 反应结束后进行过滤, 取样分析后液中氯离子、铜离子含量, 计算氯脱除率, 实验结果如图 2 所示。

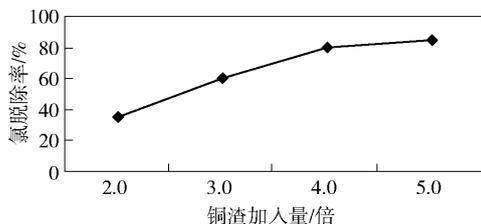


图2 铜渣加入量对氯脱除率的影响

由图 2 可以得出, 其他条件不变时, 随着铜渣用量增加, 氯离子脱除率呈上升趋势。当铜渣用量为理论量的 4.0 倍时, 氯离子脱除率可达 80%; 当铜渣加入量高于理论量 4.0 倍时, 氯离子脱除率增幅较小, 基本趋于稳定。综上所述, 铜渣最佳用量为理论量的 4.0 倍, 此时除氯效果较理想。

2.1.2 中性浸出液 pH 值和时间对除氯效果的影响

取中性浸出液 2.0 L 放于 3 000 mL 的烧杯中, 加热搅拌, 控制过程反应温度为 55 ~ 65 ℃、铜渣实际加入量为理论量的 4.0 倍, 改变 pH 值和反应时间, 反应结束后进行过滤, 取样分析后液中氯离子、铜离子

含量, 并计算氯脱除率, 实验结果如图 3 所示。

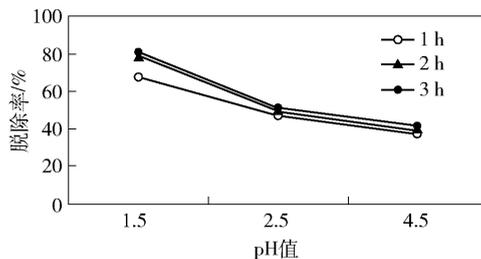


图3 pH 值和反应时间对氯脱除率的影响

由图 3 可以得出, 当初始 pH 值为 1.5 时, 中性浸出液中氯离子脱除率较高, 可达 80%, 随着 pH 值升高, 氯离子脱除率呈现下降趋势; 当反应时间为 1.0 h 时, 氯离子脱除率为 70%, 随着时间延长, 脱除率逐渐升高; 当反应时间超过 2.0 h 时, 氯离子脱除率可达 80% 以上, 且随着时间增加, 脱除率趋于稳定。综上所述, 利用铜渣对中性浸出液除氯最佳控制条件为, 初始 pH 值 1.5, 反应时间 2.0 h。

2.1.3 中性浸出液温度对除氯效果的影响

取中性浸出液 2.0 L 放于 3 000 mL 的烧杯中, 加热搅拌, 控制反应条件 pH 值 1.5, 时间为 2.0 h, 铜渣加入量为理论量 4 倍, 控制温度分别为 55 ~ 65 ℃、65 ~ 75 ℃、75 ~ 85 ℃, 反应结束后进行过滤, 取样分析后液中氯离子、铜离子含量, 并计算氯脱除率, 实验结果如图 4 所示。

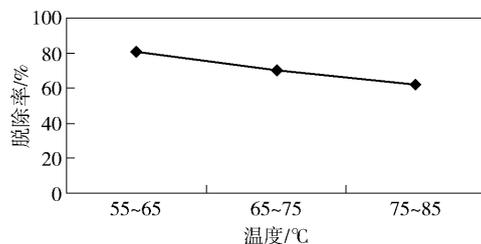


图4 温度对氯脱除率的影响

由图 4 可以得出, 当中性浸出液控制温度为 55 ~ 65 ℃时, 氯离子脱除率在 80% 左右; 随着温度升高, 氯离子脱除率呈下降趋势。综上所述, 其他条件不变时, 利用铜渣对中性浸出液除氯, 反应最佳温度为 55 ~ 65 ℃。

2.1.4 除氯渣碱洗实验

由于实验条件限制, 每次实验使用的 2.0 L 中性浸出液所产生渣太少, 不易收集, 导致碱洗实验误差较大。经研究讨论, 通过向反应前液加入氯化钠的方法提高上清液中氯离子含量, 从而得到更多的除氯渣, 减小后续除氯渣碱洗误差。除氯渣碱洗实验步骤及方法如下:

取中性浸出液 2.0 L 放于 3 000 mL 的烧杯中,加热搅拌,加入纯氯化钠 15 g,反应时间 2.0 h,初始反应温度为 55 ~ 65 °C,改变铜渣实际加入量为理论值 2.0 倍、3.0 倍、4.0 倍,反应结束后进行过滤,取样分析后液中氯离子、铜离子含量,并计算氯脱除率。实验结果表明当氯离子提高到 5 000 mg/L,铜渣加入量为理论的 4.0 倍时,氯离子脱除率仍可达 80% 左右。

铜渣碱洗实验,第一步取中性浸出液 2.0 L 放于 3 000 mL 的烧杯中,加热搅拌,加氯化钠 15 g,控制时间 2.0 h,反应温度为 55 ~ 65 °C、铜渣实际用量为理论值 4.0 倍,过滤并收集除氯渣;第二步将除氯渣溶于水中,并加热至 55 °C 以上,氯离子按 4 000 mg/L 计算,控制氢氧化钠加入量为理论量(除氯渣中 Cl^- 含量/ $71 \times 40 \times 2$)的 1.0 倍、2.0 倍进行实验,反应结束后进行过滤,取样分析后液中氯离子、铜离子含量,并计算氯脱除率。实验结果见表 2。

表 2 中性浸出液除氯渣碱洗实验数据 mg/L

序号	碱洗后液			
	1.0 倍(9 g NaOH)		2.0 倍(18 g NaOH)	
	Cu^{2+}	Cl^-	Cu^{2+}	Cl^-
1	889	1 345	292	3 678
2	733	1 822	204	3 443
3	921	1 638	371	3 769

由表 2 可以得出,除氯渣碱洗实验中,当氢氧化钠加入量为理论值的 2.0 倍时,碱洗后液中氯离子含量较高,说明碱洗效果较好,达到 85%。

2.2 电解废液铜渣除氯实验研究

2.2.1 铜渣加入量对除氯效果的影响

取电解废液 2.0 L 放于 3 000 mL 的烧杯中,(废液中含氯离子 750 mg/L 左右),搅拌并加热控制温度在 30 ~ 40 °C 进行实验,改变铜渣加入量为理论量(溶液中 Cl^- 含量/ $71 \times 64 \div 0.6 \div 0.6$,其中铜渣含铜量 60%,水分 40%)的 2.0 倍、3.0 倍、4.0 倍,反应时间 1.0 h,反应结束后进行过滤,取样分析后液中氯离子、铜离子含量,并计算氯脱除率,实验结果如图 5 所示。

由图 5 可以得出,当控制废液温度在 30 ~ 40 °C,反应时间 1.0 h,铜渣加入量为理论量 3.0 倍,废液中氯离子含量即可去除至 200 mg/L 以下,脱除率达到 80% 以上;当铜渣加入量为理论量的 4.0 倍时,废液氯含量没明显变化。因此最佳铜渣加入量为理

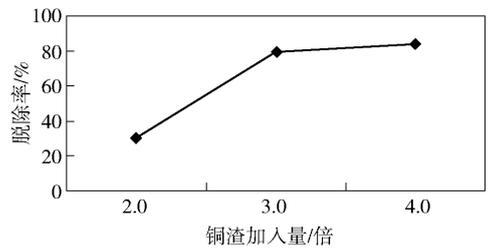


图 5 铜渣加入量对氯脱除率的影响

论量的 3.0 倍。

2.2.2 反应时间对除氯效果的影响

取电解废液溶液 2.0 L 放于 3 000 mL 的烧杯中,铜渣加入量为理论量 3.0 倍(6 g),保持其他条件不变,控制变量为反应时间,分别为 1.0 h, 2.0 h,反应结束后进行过滤,取样分析后液中氯离子、铜离子含量,并计算氯脱除率,实验结果如图 6 所示。

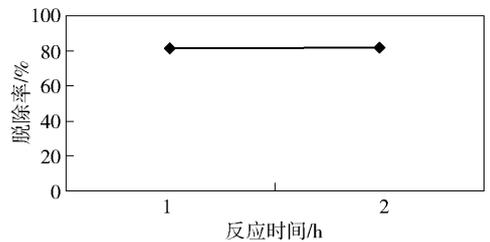


图 6 反应时间对氯脱除率的影响

由图 6 可以得出,随着反应时间的延长,溶液中氯离子脱除率变化不大,脱除率均在 80% 左右,因此利用铜渣对电解废液除氯最佳反应时间为 1.0 h。

2.2.3 温度对除氯的影响

取电解废液溶液 2.0 L 放于 3 000 mL 的烧杯中,加入铜渣加入量为理论量的 3.0 倍(6 g),控制反应初始温度分别为 30 ~ 40 °C、55 ~ 65 °C、75 ~ 85 °C,反应时间 1.0 h,反应结束后进行过滤,取样分析后液中氯离子、铜离子含量,并计算氯脱除率。实验结果如图 7 所示。

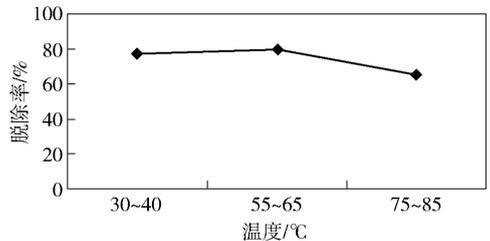


图 7 温度对氯脱除率的影响

由图 7 可以得出,当温度为 30 ~ 40 °C 和 55 ~ 65 °C 时,离子脱除率约为 80%;继续升高温度,氯离子脱除率呈下降趋势。考虑到工业化生产的条件,最佳反应温度以 30 ~ 40 °C 为宜。

2.2.4 除氯渣碱洗实验

同样采用通过向反应前液加入氯化钠的方法,来提高碱洗渣实验效率。电解废液除氯渣碱洗实验步骤及方法如下:

取电解废液 2.0 L 放于 3 000 mL 的烧杯中,加热搅拌,加入氯化钠 14 g,反应时间 1.0 h,控制初始反应温度为 30 ~ 40 °C,改变铜渣实际加入量为理论值 2.0 倍、3.0 倍、4.0 倍,反应结束后进行过滤,取样分析后液中氯离子、铜离子含量,并计算氯脱除率。实验结果表明,当氯离子提高到 5 000 mg/L,铜渣加入量为理论的 3.0 倍时,氯离子脱除率可达 80% 左右。

铜渣碱洗实验,第一步取电解废液 2.0 L 于 3 000 mL 的玻璃烧杯中,加热搅拌,加入氯化钠 14 g,控制反应时间 1.0 h,初始反应温度为 30 ~ 40 °C、铜渣实际加入量为理论值 4.0 倍,过滤并收集除氯渣;第二步将除氯渣溶于水中,并加热至 30 ~ 40 °C 左右,氯离子按 4 000 mg/L 计算,改变氢氧化钠加入量为理论值(除氯渣中 Cl^- 含量/ $71 \times 40 \times 2 = 4.5 \text{ g/L}$)的 1.5 倍、2.5 倍进行实验,反应结束后进行过滤,取样分析后液中氯离子、铜离子含量,并计算氯脱除率,实验结果见表 3。

表 3 电解废液除氯渣碱洗实验数据 mg/L

序号	碱洗后液			
	1.5 倍(14 g NaOH)		2.5 倍(23 g NaOH)	
	Cu^{2+}	Cl^-	Cu^{2+}	Cl^-
1	1 085	1 387	412	3 274
2	938	1 925	374	3 545
3	826	1 691	354	3 379

由表 3 得出,在其他条件不变时,当氢氧化钠加入量为理论量的 2.5 倍时,除氯后液中氯离子含量较高,碱洗效果较好,氯脱除率达到 80% 以上。

3 结论

1) 利用铜渣对中性浸出液除氯最佳控制参数

为:初始 pH 值 1.5,过程温度 55 ~ 65 °C,反应时间 2.0 h,铜渣用量为理论量的 4.0 倍,氯离子脱除率达 80% 以上。除氯渣碱洗氢氧化钠用量为除氯渣中氯离子含量理论值的 2.0 倍,碱洗氯脱除率达 85% 左右。

2) 利用铜渣对电解废液除氯最佳控制参数为:温度 30 ~ 40 °C,反应时间 1.0 h,铜渣用量为理论量的 3.0 倍,氯离子脱除率达 80% 以上。除氯渣碱洗氢氧化钠用量为除氯渣中氯离子含量理论值的 2.5 倍,碱洗氯脱除率达到 80% 左右。

通过铜渣除氯技术研究实验,确定了铜渣除氯的最佳工艺控制参数,可为工业化应用提供了有利的技术支持。

[参考文献]

- [1] 戴东情,张秀,李海敏. 湿法炼锌中氟氯来源及控制研究[J]. 江苏科技信息, 2018, 35(2):39-41.
- [2] 张昱琛,段宏志. 铜渣除氯试验与研究[J]. 甘肃冶金; 2010,32(3):75-76,79.
- [3] 刘佐良. 电锌工艺中铜渣除氯应用实践[J]. 矿冶, 2020, 29(4):84-87.
- [4] 王文录. 湿法炼锌中氯的危害及控制[J]. 湖南有色金属, 2007(1):22-24,50.
- [5] 彭造伟,孔俊杰,廖园园. 高氯锌浸出液铜渣脱氯试验及应用[J]. 有色金属科学与工程,2020,11(5):154-160.
- [6] 孔晓萍. 浅谈湿法炼锌中杂质氯的危害与脱除方法[J]. 世界有色金属, 2018(16):18-19.
- [7] 王锦鸿. 湿法系统除氯工艺技术研究及应用[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(5):37-40.
- [8] 李国峰,陈国木,韩永刚,等. 某湿法炼锌系统除氯方法的选择[C]// 中国有色金属学会重有色金属冶金学术委员会. 全国“十二五”铅锌冶金技术发展论坛暨驰宏公司六十周年大庆学术交流论文集, 2010.
- [9] 罗贞,王铎泰,解万文,等. 湿法炼锌过程中铜渣除氯试验研究[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(2):17-20.
- [10] 曹秀红,陈立华,李良,等. 湿法炼锌开路实验研究[J]. 有色矿冶, 2009, 25(6):36-37.

Experimental Study on Liquid Dechlorination of Zinc Sulfate in Zinc Hydrometallurgy

ZHANG Zhigang, DU Huzhong, MI Xiaohong, WEI Yan

Abstract: When the chloride ion content in the zinc hydrometallurgy system is high, it will cause certain

(下转第 47 页)

Technical Characteristics and Industrial Application of New Manganese-based Materials

KANG Kai, LUO Wenzong, WANG Chaowu, LIU Yuankun

Abstract: Based on the sustainable development needs of new energy materials, manganese-based cathode materials have attracted the attention of the industry due to their outstanding advantages such as high voltage, safety, abundant raw material supply and low cost. At present, the industrial application of manganese-based new energy materials is in the rising stage. This paper combed the technical characteristics, industrial application prospects and upstream and downstream structures of manganese-based new energy materials. Based on the current situation of the industry, it focused on the basic situation of new manganese-based materials such as lithium manganese iron phosphate, lithium nickel manganese oxide, lithium-rich manganese-based materials, and sodium ion battery cathode materials.

Key words: manganese-based new energy materials; lithium manganese iron phosphate; lithium nickel manganate; sodium ion battery; lithium manganate; application prospect; industrial structure

(上接第 41 页)

corrosion to equipments and anode plates in the electrolysis process. At the same time, the increase of lead content in the electrolyte will lead to the precipitation of cathode zinc and lead exceeding the standard, thereby reducing the zinc grade rate and affecting the normal production and economic benefits of the enterprise. In this paper, the self-produced copper slag in the process of zinc hydrometallurgy was used to study the dechlorination of neutral leaching solution and electrolytic waste liquid respectively, and the dechlorination slag was washed with alkali to realize the comprehensive utilization of dechlorination slag resources and determine the best process control conditions. The results showed that the optimum conditions for chloride removal from neutral leaching solution were as follows: initial pH value of 1.5, temperature of 55–65 °C, reaction time of 2.0 h, and the amount of copper slag was 4.0 times of the theoretical amount. Under these conditions, the removal rate of chloride ions was more than 80%. When the amount of sodium hydroxide used for alkali washing of dechlorination slag is 2.0 times of the theoretical value of chloride ion content in dechlorination slag, the chlorine removal rate of alkali washing was about 85%. The optimum control parameters of chlorine removal from electrolytic waste liquid were as follows: temperature 30–40 °C, reaction time 1.0 h, copper slag dosage 3.0 times of the theoretical amount. Under these conditions, the removal rate of chloride ion can reach more than 80%. When the amount of sodium hydroxide used for alkali washing of dechlorination slag was 2.5 times the theoretical value of chloride ion content in dechlorination slag, the chlorine removal rate of alkali washing reached about 80%.

Key words: hydrometallurgy of zinc; copper slag; chlorine removal; neutral leaching solution; electrolytic waste liquid; alkali washing