

引用格式:狄纪忠. 铅冶炼次氧化锌烟灰浸出脱氯试验研究[J]. 有色设备, 2024, 38(2): 32-37.

DI Jizhong. Experimental study on leaching and dechlorination of secondary zinc oxide soot [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(2): 32-37.

# 铅冶炼次氧化锌烟灰浸出脱氯试验研究

狄纪忠

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东烟台 264100)

**[摘要]** 次氧化锌烟灰主要成分为氧化锌, 具有易于浸出且锌回收率高的特点, 但随着氟、氯等元素增多, 对后期的锌浸出及电积工艺控制造成很大的影响。高效去除次氧化锌烟灰中的氟氯成为锌冶炼行业研究的重点内容。通过单因素试验, 以水和碳酸钠溶液作为浸出剂, 分别考察液固比、浸出温度、浸出时间、pH 等因素对铅冶炼生产过程产生的次氧化锌烟灰中氯离子脱除率及锌离子损失率的影响, 并确定最佳工艺参数。结果表明, 采用碳酸钠碱性浸出, 液固比 8:1, 浸出温度 45 °C, 浸出时间 100 min, pH = 11.0, 在此优化参数下, 氯离子脱除率可达到 87.43%, 锌损失率为 0.5%。

**[关键词]** 次氧化锌烟灰; 浸出; 氯离子脱除率; 碱浸; 碳酸钠

**[中图分类号]** TF803.11

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 1003-8884(2024)02-0032-06

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.02.006

## 0 引言

次氧化锌烟灰主要成分为氧化锌<sup>[1]</sup>, 元素锌含量通常在 45%~70%, 次氧化锌烟灰具有易于浸出且锌回收率高的特点<sup>[2]</sup>, 具有很高的有价金属回收经济价值, 也是锌冶炼的一种重要原料<sup>[3]</sup>。随着近几年优质矿产减少, 铅冶炼生产企业配入低品位杂质矿比例上升, 导致次氧化锌烟灰成分变得更加复杂<sup>[4]</sup>, 有害杂质元素增多, 特别是氟、氯等元素, 这些杂质元素对后期的锌浸出及电积工艺控制造成很大的影响, 如提高生产成本、降低锌的回收率等。如何将这些杂质元素高效去除是锌冶炼行业研究的重点内容。

目前次氧化锌烟灰氟氯的脱除方法较多<sup>[5-6]</sup>, 如焙烧、碱性浸出、树脂吸附、化学沉淀法、反渗透法、萃取法等, 而工业化应用较多的是焙烧法和碱性浸出法, 其中焙烧法是在窑炉内对矿物进行加热酸化焙烧, 通常采用回转窑或者多膛炉脱除矿物中的氟氯, 脱除效果受加热温度的影响较大, 脱除率随着

温度的升高而增大, 氟脱除率相对较高, 可达到 90% 以上, 而氯脱除率通常在 50% 左右。焙烧法脱除氟氯的优点是生产过程简单, 除了脱除氟氯还能脱除砷、锑等有害元素, 但是存在能耗高、设备腐蚀严重、生产环境差等问题。而碱性浸出脱除氟氯是采用湿法工艺, 按照一定的液固比, 加入碳酸钠溶液, 使含氟氯的化合物溶解在碱性溶液中, 通过洗涤、过滤实现固液分离, 从而实现氟氯脱除的目的。该方法具有工艺设备简单、流程短等优点, 缺点是需要消耗化学药剂和大量清水, 另外会有一定的金属损失。鉴于上述氟氯脱除方法的优缺点, 多数生产企业会根据物料的特性选择, 有时甚至会采取几种方法的组合, 以求达到最佳的脱除效果。

本文以某冶炼企业铅冶炼生产过程中产生的高氯次氧化锌烟灰为研究对象, 探索如何将次氧化锌烟灰中氯离子高效去除, 旨在为行业研究人员提供借鉴。

## 1 次氧化锌烟灰来源

次氧化锌烟灰主要产生于钢铁和铅冶炼生产过程中, 以某冶炼企业铅冶炼生产为例, 铅冶炼炉渣经烟化炉吹炼后得到次氧化锌烟尘<sup>[7]</sup>, 如图 1 所示。

该烟灰含氯量较高, 通常在 1.5%~2.0%。氯离子的危害主要体现在 2 个方面。

**[收稿日期]** 2023-10-26

**[第一作者]** 狄纪忠(1982—), 男, 山东烟台人, 工程师, 大学本科, 主要研究方向为贵金属冶炼、固废资源化利用等相关技术。

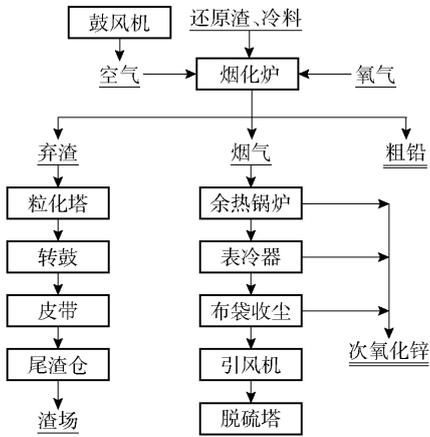


图1 次氧化锌烟灰产生流程

Fig. 1 Flow chart of secondary zinc oxide soot production in lead smelting system

1) 对设备腐蚀较为严重,抗氯离子腐蚀的设备造价较高。

2) 对电积锌生产过程造成影响,导致阴极锌含量降低,并降低阳极合金板的使用寿命<sup>[8]</sup>。

## 2 试验部分

### 2.1 试验原料

试验所用原料次氧化锌烟灰的化学成分组成见表1。

表1 次氧化锌烟灰的化学成分组成

Table 1 Chemical composition of primary zinc oxide soot

成分	Zn	Pb	Fe	Cu	F	Cl	其他
含量/%	48.47	18.94	1.03	0.02	0.05	1.68	28.08

由表1可以看出,该次氧化锌烟灰主要有价成分为 Zn、Pb、Cu,杂质元素主要是 Cl 和 F,其中 F 元素含量较低,而 Cl 元素含量达到了 1.68%,如此高的氯含量将对后续电积锌的生产产生较大的影响。

### 2.2 试验方法

该次氧化锌烟灰的含氯量较高,含氟量很低,鉴于采用焙烧法脱氯率偏低,综合对比决定采用湿法浸出工艺开展脱氯试验研究。研究过程分别进行水浸及碱浸试验,以形成效果对比<sup>[9-11]</sup>。

#### 2.2.1 水浸试验

试验所用的次氧化锌烟灰中氯化合物主要为氯

化锌,而氯化锌的溶解度较大,故先进行水浸试验。

采用水作为浸出剂,分别对影响氯元素脱除效率较大的液固比、浸出温度、浸出时间 3 个因素进行试验。

#### 2.2.2 碱浸试验

试验采用碳酸钠作为调节 pH 值的试剂,将水溶液调整为碱液,并进行浸出试验,与水浸结果形成对比。

采用方法与水浸试验一致,但过程采用碳酸钠调节浸出液 pH,分别对影响氯元素脱除效率较大的液固比、浸出温度、浸出时间、pH 值 4 个因素进行试验。

#### 2.2.3 控制变量法

首先,选取单一变量因素,固定其他因素控制值,进行试验,获取该单一变量最佳控制指标。

其次,在获取单一变量最佳控制指标的条件下,选取第二单一变量因素,固定其他因素控制值,进行试验,获取该第二单一变量最佳控制指标。

然后,在已获取变量的最佳控制指标条件下,逐一获取第三单一变量、第四单一变量等最佳控制值。

### 2.3 分析与计算

试验过程进行固液分离得到浸出渣,浸出渣烘干后测定渣中锌、氯元素的含量,计算氯脱除率以及锌损失率,以此确定试验效果。

#### 1) 氯脱除率计算方法

$$X_1 = (W_{11} - W_{12}) / W_{11} \quad (1)$$

式中: $X_1$ 为氯脱出效率,%; $W_{11}$ 为烟灰含氯量,g; $W_{12}$ 为浸出渣含氯量,g。

#### 2) 锌损失率计算方法

$$X_2 = (W_{21} - W_{22}) / W_{21} \quad (2)$$

式中: $X_2$ 为锌损失效率,%; $W_{21}$ 为烟灰含锌量,g; $W_{22}$ 为浸出渣含锌量,g。

## 3 结果与讨论

### 3.1 次氧化锌烟灰水浸脱氯

#### 3.1.1 液固比对氯脱除率的影响

取一定质量的烟灰,按比例加入一定质量的水。大部分金属氯化物的水溶液溶解度都很高,在 10 ~ 40 °C 范围内溶解度变化不大。鉴于此,采用控制变量法,选取 30 °C 作为初始试验温度,搅拌浸出时间控制 60 min,考察不同液固比对烟灰氯脱除率的影响,试验结果如图 2 所示。

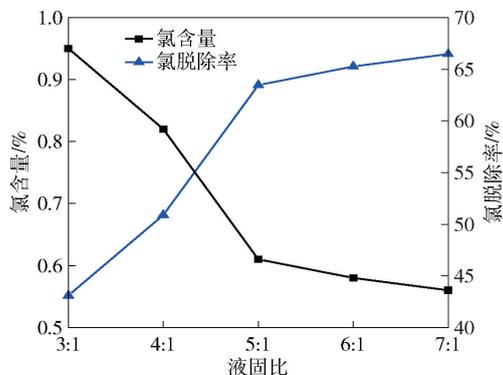


图2 液固比对氯脱除率的影响

Fig. 2 Effect of liquid-solid ratio on chlorine removal rate

图2显示,随着液固比的升高,烟灰中氯含量逐步降低。分析原因在于:随着液体量的上升,固液两相之间得到更加充分的混合接触,固相中包裹、夹杂等因素影响的非游离氯离子得到充分解离。在液固比达到5:1后,浸出渣中氯离子的含量趋于稳定。但继续提升反应液固比,将产生大量的废水,不仅增加后续废水处理负荷,也影响整个生产系统的水平衡管理,同时设备选型也将增大,增加了固定资产投资。因此,选定液固比5:1为最佳反应条件,此条件下氯脱除率达到63.47%。

### 3.1.2 温度对氯脱除率的影响

取一定质量的烟灰,在液固比5:1条件下,继续采用控制变量法,按比例加入一定质量的水,搅拌浸出时间60 min,考察不同浸出温度对烟灰中氯脱除率的影响,试验结果如图3所示。

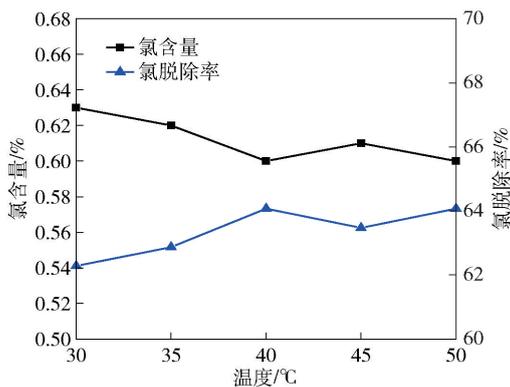


图3 温度对氯脱除率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on Chlorine removal rate

图3显示,不同温度下烟灰中氯含量变化不大,

表明温度对氯脱除率影响较小。分析原因在于:烟灰中的氯元素主要以氯化锌的形式存在,而氯化锌为水溶性化合物,且其在水中的溶解度较大,25℃条件下,其溶解度达到432 g/L,在试验液固比条件下,氯化锌的溶解量远远小于其饱和溶解度,因此在不考虑包裹、夹杂、复合物等因素影响的条件下,试验温度对氯脱除效率影响较小。考虑温度的提升对设备耐腐蚀要求提出更高要求,增加资金投入,选定40℃为最佳的控制温度,此条件下氯脱除率达到64.07%。

### 3.1.3 浸出时间对氯脱除率的影响

取一定质量的烟灰,在最佳液固比5:1、反应温度40℃条件下,继续采用控制变量法,考察不同浸出时间对烟灰中氯脱除率的影响,试验结果如图4所示。

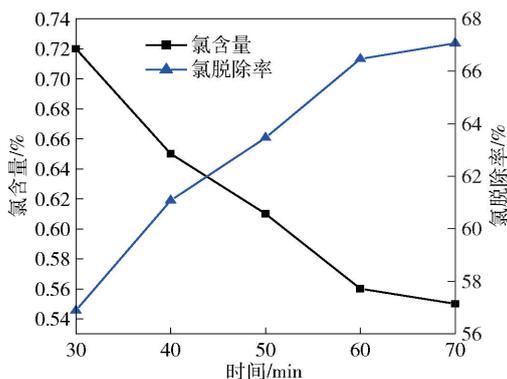


图4 时间对氯脱除率的影响

Fig. 4 Effect of time on chlorine removal rate

由图4可以看出,随着浸出时间的增加,氯脱除率逐渐提高,分析原因在于:随着时间的延长,被包裹的氯化锌、化合物夹杂的氯化锌以及非氯化锌形式存在的含氯盐类得到充分的解离,并参与反应,但是当水溶性、可解离的氯离子趋向于全部反应后,即使时间延长,氯的脱除效果甚微。在反应时间达到60 min后,浸出渣中的氯含量开始趋于稳定,随反应时间的延长,氯含量降低不再明显。同时,延长反应时间,对应设备的规格及数量将成比例增加,且不利于处理负荷的提升。鉴于此,选定70 min为最佳反应时间,此条件下氯脱除率达到67.07%。

### 3.1.4 小结

通过次氧化锌烟灰水浸试验,在液固比5:1,浸出温度40℃,浸出时间70 min条件下,氯脱除率可达到67.07%。

水浸试验存在金属锌损失的弊端,次氧化锌烟灰中除氯化锌外,还有硫酸锌、氟化锌等锌盐,这些锌盐类均溶于水,因此,水浸脱除过程中会造成锌的损失,损失率达在3%以上。

用水作为氯的浸出剂虽然氯脱除效率达到67.07%,但锌回收率低,经济性较差。因此,下一步将开展碳酸钠碱性浸出脱氯试验,主要是利用碳酸钠与溶液中溶解的锌离子反应,生成不溶于水的碳酸锌( $ZnCO_3$ ),在脱除氯元素的同时,减少溶液中锌的损失。

### 3.2 次氧化锌烟灰碱浸脱氯试验

#### 3.2.1 液固比对氯脱除率的影响

取一定质量的烟灰,按比例加入一定质量的水,采取控制变量法,调整液固比,在浸出温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,搅拌浸出时间 $60\text{ min}$ 条件下,使用碳酸钠调整浸出液 $\text{pH}=9.0$ ,考察不同液固比对烟灰中氯脱除率的影响,试验结果如图5所示。

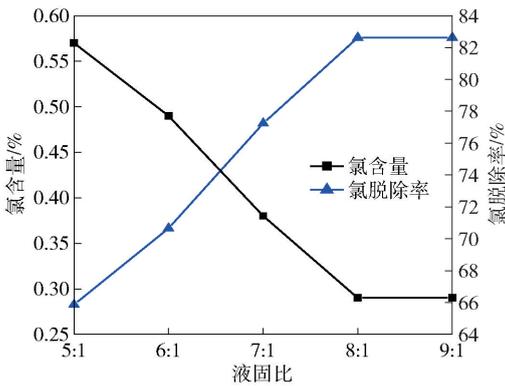


图5 液固比对氯脱除率的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on chlorine removal rate

由图5可以看出,随着液固比的升高,烟灰氯脱除率逐渐升高,在达到液固比8:1后,浸出渣中的氯含量稳定,不再随着液固比变化而变化。选定液固比8:1为最佳液固比,此条件下氯脱除率达82.63%。

#### 3.2.2 温度对氯脱除率的影响

取一定质量的烟灰,按最佳液固比8:1,加入一定质量的水,搅拌浸出时间 $60\text{ min}$ ,使用碳酸钠调整浸出液 $\text{pH}=9$ ,考察不同温度对烟灰中氯脱除率的影响,试验结果如图6所示。

由图6可以看出,烟灰氯脱除率随着温度的升高而增大,分析原因在于:在碳酸钠碱性溶液条件

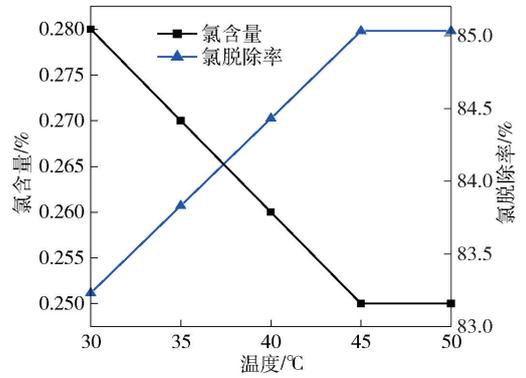


图6 温度对氯脱除率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on Chlorine removal rate

下,部分稳定的含氯盐类得到活化从而解离,且该种活化、解离行为受温度的影响较大,随着温度的提高,氯离子进入溶液的趋势加强。达到 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 后,其浸出渣中的氯离子降低不再明显。选定 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 为最佳温度,此条件下氯脱除率达到85.03%。

#### 3.2.3 浸出时间对氯脱除率的影响

取一定质量的烟灰,在最佳液固比8:1、反应温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,加碳酸钠调整 $\text{pH}=9.0$ ,考察不同浸出时间对烟灰中氯脱除率的影响,试验结果如图7所示。

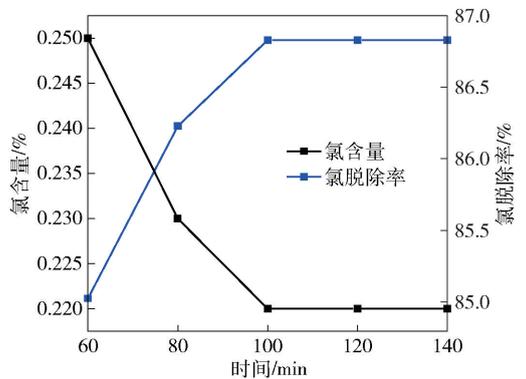


图7 时间对氯脱除率的影响

Fig. 7 Effect of time on chlorine removal rate

由图7可以看出,随着浸出时间的延长,氯脱除率呈上升趋势,原因与水浸脱氯一致。在浸出时间 $100\text{ min}$ 时,氯脱除率达到最大值,之后变化趋于稳定。浸出时间的延长主要是破坏烟灰的团聚,使烟灰颗粒与浸出溶液充分接触,当混合溶液达到平衡时,继续延长浸出时间意义不大。因此,选定反应时间 $100\text{ min}$ 为最佳反应时间,此条件下氯脱除率达到86.82%。

### 3.2.4 pH 值对氯脱除率的影响

取一定质量的烟灰,在最佳液固比 8:1、反应温度 45 ℃时,浸出时间 100 min 条件下,加碳酸钠调整 pH 值,考察不同 pH 值对烟灰中氯脱除率和锌损失率的影响。试验结果如图 8 所示。

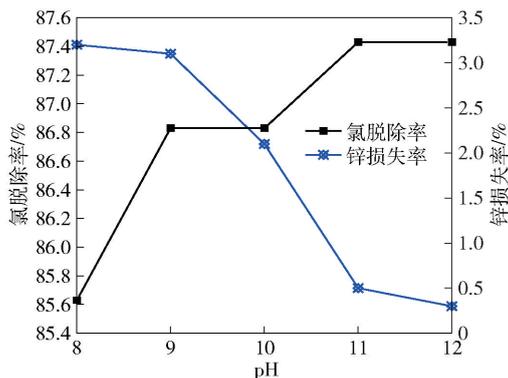


图 8 pH 值对氯脱除率和锌损失率的影响

Fig.8 Effect of pH values on chlorine removal rate and zinc loss rate

从图 8 可以看出,pH 值达到 11.0 时,氯脱除率达到了最大值 87.43%;pH 值继续升高,氯脱除率趋于稳定。而锌的损失率是随着 pH 值的升高呈下降趋势,分析原因主要是溶液中的  $Zn^{2+}$  与加入的  $CO_3^{2-}$  发生反应,生成  $ZnCO_3$  沉淀。在 pH 值达到 11.0 时,锌的损失率 0.5%,在 pH 值达到 12.0 时,锌的损失率降低至最低值 0.3%。综合考虑氯脱除率和锌的损失率,选取 pH = 11.0 为最佳 pH 值。

### 3.2.5 小结

通过碳酸钠碱性浸出次氧化锌烟灰中的氯元素试验,得出最佳氯元素脱除条件为液固比 8:1,浸出温度 45 ℃,浸出时间 100 min,pH = 11.0,此时氯脱除率达到 87.43%,且锌损失率为 0.5%。

## 4 结论

1)次氧化锌烟灰氯脱除试验,采用水作为浸出剂,最佳氯的脱除率在 67.07%。水浸脱除包裹、夹杂以及复合盐类中的氯效果较差,且采用水浸,烟灰

中主要含氯盐为氯化锌,其溶解度较大,造成脱氯过程中锌的损失问题。锌溶于液体,再进行回收,工艺复杂,流程繁琐。

2)使用碳酸钠碱性浸出次氧化锌烟灰中的氯元素试验,在碱性条件下,可有效活化含氯盐类,将氯离子进行解离,同时可以有效固定溶液中的锌离子,降低锌离子的损失,达到除杂及综合回收的目的。其最佳控制条件为:液固比 8:1,浸出温度 45 ℃,浸出时间 100 min,pH = 11.0,此时氯脱除率达到 87.43%,锌的损失率为 0.5%。

3)在次氧化锌烟灰脱氯工艺上,优先采用碱性浸出,碱性调节剂采用碳酸钠。碱性浸出相对于水浸出存在液固比高、引入钠离子的弊端,因此,如何降低碱性浸出液固比以及后续含钠废水的综合处理,是碱性浸出需进一步研究改进的方向。

### [参考文献]

- [1] 李晓乐,杨继朋,汤长青,等.次氧化锌浸取净化新工艺[J].无机盐工业,2014,46(1):43-45.
- [2] 方小刚.高杂次氧化锌烟尘浸出特性及硫酸浸镉的研究[D].南昌:南昌大学,2010.
- [3] 陈燕彬.国内外锌冶炼技术的现状及发展动向[J].世界有色金属,2018(15):5-6.
- [4] 马华菊,史文革,郑燕琼.复杂成分次氧化锌生产电解锌新工艺研究[J].中国有色冶金,2010,39(3):52-55.
- [5] 路永锁,宁建平,阮海丰,等.从次氧化锌烟尘中湿法回收锌及去除氟氯[J].湿法冶金,2016,35(5):422-426.
- [6] 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.
- [7] 罗永光,张利波,彭金辉,等.氧化锌烟尘湿法冶炼过程除氟现状与发展趋势[J].中国有色冶金,2013,42(4):39-43.
- [8] 李海涛.锌冶炼电积工艺有机烧板探究[J].中国金属通报,2019(11):126,128.
- [9] 姜超,宫嘉辰.某锡冶炼厂含锌烟尘综合利用技术研究[J].有色矿冶,2023,39(1):52-56,59.
- [10] 杨藜,黄自力,刘玉飞,等.某含锌烟灰酸性浸出液铁盐除砷试验研究[J].中国有色冶金,2017,46(1):73-77.
- [11] 王贵华,杜培培,张良进,等.从次氧化锌粉尘中提镉富铜试验研究[J].湿法冶金,2023,42(6):589-595.

## Experimental study on leaching and dechlorination of secondary zinc oxide soot

DI Jizhong

(Shandong Humon Smelting Co. , Ltd. , Yantai 264100, China)

**Abstract:** The main component of secondary zinc oxide soot is zinc oxide, which is easy to leach and has a high zinc recovery rate. However, with the increase of elements such as fluorine and chlorine, it has a significant impact on the later zinc leaching and electrowinning process control. Efficient removal of fluorine and chlorine from zinc oxide ash has become a key focus of research in the zinc smelting industry. A single factor experiment was conducted to investigate the effects of factors such as liquid-solid ratio, leaching temperature, leaching time, and pH value on the removal rate of Cl and the loss rate of Zn in secondary zinc oxide ash produced by lead smelting, using water and sodium carbonate as leaching agents. The process optimization parameters were determined to be: alkaline leaching with sodium carbonate, liquid-solid ratio of 8:1, leaching temperature of 45 °C, leaching time of 100 minutes, and pH value of 11.0. Under these optimization parameters, the chlorine removal rate reached 87.43%, the zinc loss rate is 0.5%.

**Key words:** secondary zinc oxide soot; leaching; chlorine removal rate; alkali leaching; sodium carbonate ▲

---

### 敬告读者

为了加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况。本刊开通由中国知网提供的“腾云”网络采编系统,作者投稿请注册并登录本刊主页上的“作者投稿系统”进行相关操作,网址 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。注册登录后可以向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

本刊文章数字版可在中国知网(<http://www.cnki.net>)、万方数据知识服务平台(<https://www.wanfang-data.com.cn/>)、维普网(<http://www.cqvip.com/>)下载使用。

本刊从未委托任何单位或个人组稿或代收、代转稿件,作者咨询投稿事宜请拨打编辑部办公电话 010-63936591、63933053 联系。

《有色设备》编辑部