

熔铸收尘氧化锌湿法脱氯及综合回收试验

马菲菲

(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] 目前国内收尘氧化锌脱氯主要采用火法脱氯, 存在诸多缺点, 如设备投资大、清理工作量大、造成环境污染等。湿法炼锌熔铸收尘氧化锌含氯高, 无法直接回用于湿法系统。基于此, 采用收尘氧化锌水洗—水洗液沉锌与收尘氧化锌酸性浸出—酸浸液铜渣除氯 2 种湿法回收方案进行试验研究, 对比分析 2 种方案的试验结果, 并优化湿法回收工艺参数。结果表明: 收尘氧化锌水洗—水洗液沉锌方案存在除氯效率低、沉锌效果差等问题; 酸性浸出—酸浸液铜渣除氯方案具有除氯效果好、锌回收率高、成本低的优势, 经验证该工艺是可行的。

[关键词] 收尘氧化锌; 水洗; 沉锌; 酸性浸出; 铜渣脱氯

[中图分类号] TF813 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)02-0113-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.02.018

湿法炼锌主要包括焙烧、浸出、净化、电解、熔铸、制酸等工序^[1]。熔铸工艺主要包括在熔化设备(工频感应电炉)中加热熔化阴极锌片成熔融的锌液^[2], 加少量氯化铵反应^[3], 以此破坏包裹锌的氧化锌薄膜, 使得被氧化包裹的锌露出新鲜表面而汇于锌液中, 扒出浮渣, 锌液铸成锌锭^[4]。在熔化过程中, 排出炉外的烟气会携带氧化锌等含锌物质, 为了减少锌损失, 对烟气进行干式收尘, 形成了收尘氧化锌。该收尘氧化锌具有含氯高、粒度细等特点, 氯含量高达 8%~15%, 无法直接回用于湿法系统, 造成金属损失以及环境污染等问题。

目前, 国内收尘氧化锌脱氯主要采用回转窑挥发或多膛炉挥发火法脱氯, 但多膛炉焙烧工艺存在

设备庞大、一次性投资高, 且设备容易损坏等问题。回转窑法氯的脱除率优于多膛炉, 但存在窑炉易“结圈”、需要停炉清理等缺点^[5]。基于此, 对收尘氧化锌脱氯及综合回收采取水洗—水洗液沉锌和酸性浸出—酸浸液铜渣除氯 2 种湿法方案, 并对对比分析 2 种方案的优劣, 以期对收尘氧化锌的回收提供一些参考。

1 试验部分

1.1 试验原料和试剂

熔铸收尘氧化锌外观呈灰黑色, 粒度较细, -300 目占了 90% 以上, 其元素成分及含量见表 1。收尘氧化锌 XRD 图见图 1。

表 1 熔铸收尘氧化锌成分及含量

Table 1 Compositions and contents of zinc oxide for melting and casting dust collection

序号	Zn	Cl	S	O	Pb	Cd	Mn	Mg	Ca	Cu	Fe
含量/%	68.7	10.28	2.41	17.18	0.065	0.063	0.299	0.256	0.058	0.021	0.32

[收稿日期] 2021-10-21 [修订日期] 2021-11-21

[录用日期] 2021-11-23 [出版日期] 2022-04-28

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

[引用格式] 马菲菲. 熔铸收尘氧化锌湿法脱氯及综合回收试验[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 113-118.

由表 1 可知, 熔铸收尘氧化锌含有多种金属, 成分复杂, 氯含量达到 10% 以上。

收尘氧化锌物相数据见表 2。

由图 1 及表 2 可知, 收尘氧化锌中锌主要以 ZnO、ZnS 以及 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 形式存在。

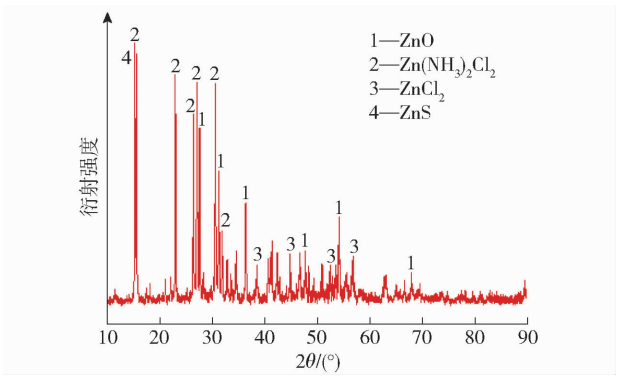


图1 收尘氧化锌 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectrum of zinc oxide for dust collection

收尘氧化锌中锌的不同赋存状态分析:

表2 锌物相分析结果

Table 2 Analysis results of zinc material phase

物相	Zn _总	ZnO	ZnS	Zn(NH ₃) ₂ Cl ₂	其他
含量/%	68.7	52.2	5.4	9.2	1.9

1) ZnO

在无保护气体的工业生产条件下,电炉内上表层锌液完全暴露在大气环境中,在熔炼温度下(480~500℃),锌液和空气发生反应^[6],形成 ZnO。



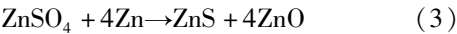
2) Zn(NH₃)₂Cl₂

向锌液加入少量 NH₄Cl,发生如下反应,形成 Zn(NH₃)₂Cl₂。



3) ZnS

阴极锌中夹带 ZnSO₄,在熔铸过程中 Zn 与 ZnSO₄发生反应,形成 ZnS^[7]。



因此,排出炉外的烟气携带 ZnO、ZnS、Zn(NH₃)₂Cl₂等,经过干式收尘形成熔铸收尘氧化锌。

试验试剂:碳酸氢铵(纯度 99%)、废电解液(取自厂电解车间, H⁺: 170~200 g/L, Zn²⁺: 45~65 g/L)、铜渣(取自厂净液车间, Cu: 55%~65%)。

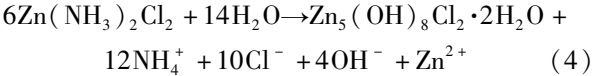
试验设备:JJ-1 机械搅拌器、Xs105 电子天平、抽滤装置、SHB-III B 循环水式真空泵、5 L 烧杯。

1.2 试验方案与原理

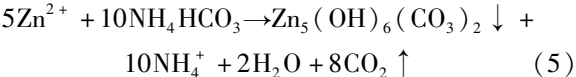
1.2.1 方案一:收尘氧化锌水洗-水洗液沉锌工艺
收尘氧化锌采用水洗-水洗滤液沉锌工艺,即

收尘氧化锌按一定液固比进行水洗试验,其中部分氯以 Cl⁻形式进入溶液中,不溶物留在渣中。若水洗渣含氯低,则直接返回浸出车间进一步回收锌。水洗滤液通过碳酸氢铵沉锌,沉锌后液返水处理车间处理。

水洗工序中的水解反应:

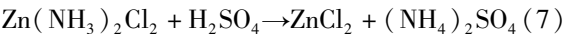


沉锌工序中的沉淀反应:

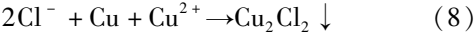


1.2.2 方案二:收尘氧化锌酸性浸出-酸浸液铜渣除氯工艺

收尘氧化锌采用酸性浸出-酸浸液铜渣除氯^[8],即采用废电解液酸性浸出收尘氧化锌,发生如下反应:



锌、氯均以离子形式进入溶液中,酸浸渣返焙烧车间进一步回收锌,滤液进行铜渣除氯^[9]。利用铜的归中反应形成亚铜离子后与硫酸锌溶液中的氯离子结合形成难溶的氯化亚铜沉淀,实现氯的脱除^[10]。将除氯后液返回浸出车间以回收锌。发生如下反应:



2 2 种方案试验结果与讨论

2.1 方案一

2.1.1 水洗工序

按液固质量比 6/1、8/1 进行水洗,水洗温度 80~90℃、时间 2 h,过滤,滤液沉锌。试验结果如表 3。

表3 水洗试验结果

Table 3 Experimental results of water washing

序号	液固比	水洗液/(g·L ⁻¹)		水洗渣/%	
		Zn ²⁺	Cl ⁻	Zn	Cl
1	8/1	9.76	19.0	62.3	0.72
2		8.57	18.2	62.5	0.81
3		9.34	18.8	62.2	0.77
4	6/1	4.88	17.3	64.5	1.07
5		5.42	17.5	64.1	1.01
6		5.03	17.2	64.9	1.04

由表 3 知,水洗渣氯含量较高,最高达到 1.07%,无法直接返回浸出车间。水洗渣 XRD 图见图 2。

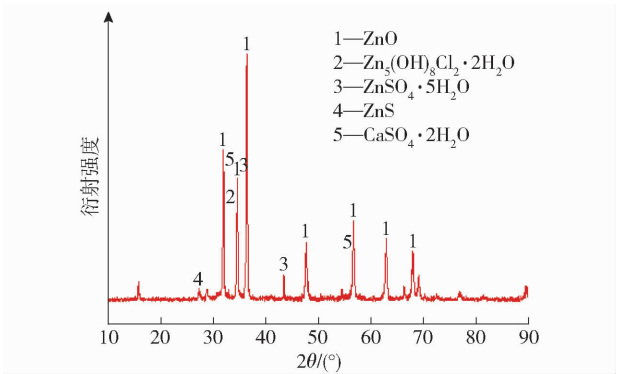


图 2 水洗渣 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrum of water washing residue

由图 2 可知,水洗渣中氯主要以 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式存在, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 无法通过简单水洗除氯^[6],水洗效率低。

2. 1. 2 水洗滤液沉锌工序

水洗滤液控制温度 70 ℃ 左右,加入 3 ~ 4 倍过量的碳酸氢铵发生沉锌反应。沉锌试验结果见表 4。

表 4 沉锌试验结果

序号	水洗滤液/(g·L ⁻¹)		沉锌后液/(g·L ⁻¹)	
	Zn ²⁺	Cl ⁻	Zn ²⁺	Cl ⁻
1	9.76	19.0	4.6	18.1
2	8.57	18.2	4.2	17.3
3	9.34	18.8	4.3	17.1
4	4.88	17.3	2.8	16.3
5	5.42	17.5	3.2	16.8
6	5.03	17.2	2.9	16.5

由表 4 知,采用碳酸氢铵沉锌效果差,沉锌后液锌浓度较高。

2. 1. 3 存在问题

1) 水洗渣氯含量较高,最高达到 1% 以上,无法直接返回浸出车间回收锌,需将渣再次酸性浸出,滤液再除氯,工艺流程长,经济性差。

2) 碳酸氢铵沉锌,沉锌后液锌浓度较高,无法将高氯废水直接排放水处理车间,否则会造成锌损失以及废水处理工序生产难度大。

2. 2 方案二

2. 2. 1 酸性浸出工序

收尘氧化锌与废电解液按液固质量比为 6/1 进行浸出,浸出温度 60 ℃、浸出时间 2 h,液固分离,考察终酸质量浓度对酸性浸出液 Zn^{2+} 与 Cl^- 的质量浓度的影响,结果如图 3 所示。

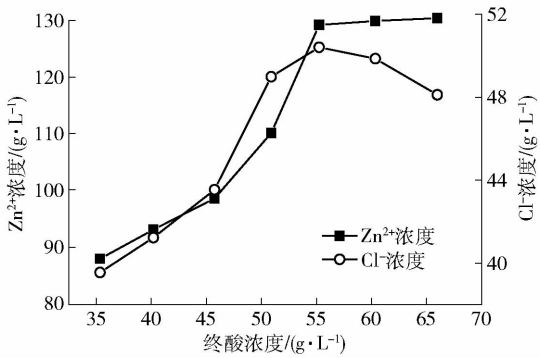


图 3 终酸浓度对酸性浸出液 Zn^{2+} 与 Cl^- 的影响

Fig. 3 Effects of final acid concentration on Zn^{2+} and Cl^- mass concentration of acidic leachate

由图 3 可知,收尘氧化锌酸性浸出过程中,浸出液中 Zn^{2+} 与 Cl^- 浓度随着终酸提高而上升。当终酸达到 55 g/L 左右, Zn^{2+} 增加缓慢, Cl^- 呈下降趋势,主要由于随着酸度增加,氯的挥发加大。因此,酸性浸出终酸控制在 55 g/L 左右。

对浸出渣的成分及渣率进行分析,结果见表 5。

表 5 浸出渣试验结果

Table 5 Experimental results of leaching residue %			
序号	Zn	Cl	渣率
1	3.6	0.46	2.51
2	3.7	0.49	2.53
3	3.1	0.42	2.46
4	3.3	0.44	2.48

由表 5 知,浸出渣渣含锌可控制在 4% 以内,渣含氯在 0.5% 以内,锌、氯浸出率均较高,且渣量小,渣率仅 2.5% 左右。

2. 2. 2 浸出液铜渣除氯工序

采用单因素条件分别考察反应时间、铜渣量、温度以及空气量对铜渣除氯效果的影响。

1) 反应时间对酸浸出液除氯效果影响
控制反应温度 80 ℃ 左右,铜与氯的物质的量比

为 3:1, 考察反应时间对除氯效果的影响, 结果如图 4 所示。

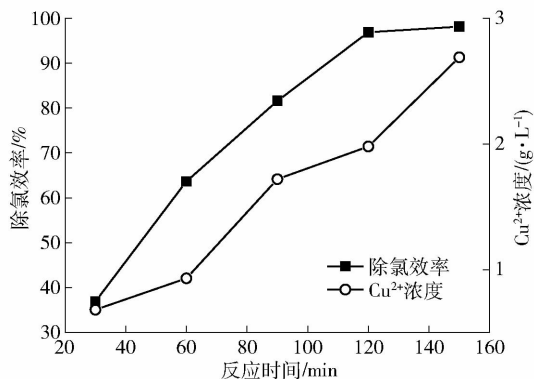


图 4 反应时间对酸浸出液除氯效果影响

Fig. 4 Effects of reaction time on dechlorination effect of acid leachate

由图 4 可知, 随着反应时间的延长, Cu^{2+} 含量上升, 除氯率提高。当达到 120 min 时, 除氯率缓慢上升, 但 Cu^{2+} 含量迅速上升, Cu^{2+} 损失较大。因此, 最佳反应时间 120 min。

2) 铜渣加入量对酸浸出液除氯效果影响

控制反应时间 120 min, 温度 80 ℃, 考察铜渣加入量对除氯效果的影响, 结果如图 5 所示。

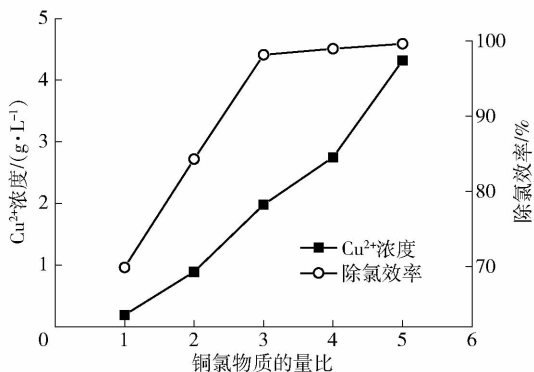


图 5 铜渣加入量对酸浸出液除氯效果影响

Fig. 5 Effects of addition of copper residue on dechlorination effect of acid leachate

溶液中 Cu^{2+} 含量对除氯效果影响较大, 通常情况下, Cu^{2+} 含量越高, 除氯效果越好。由图 5 可知, 随着铜渣加入量增大, 溶液中 Cu^{2+} 含量迅速上升, 除氯效果提高。当铜氯物质的量比达到 3:1 时, 除氯效率达到 98% 以上, 满足生产需要。为了降低 Cu^{2+} 损失, 最佳铜氯物质的量比为 3:1。

3) 温度对酸浸出液除氯效果影响

控制反应时间 120 min, 铜氯物质的量比为 3:1, 考察温度对除氯效果的影响, 结果如图 6 所示。

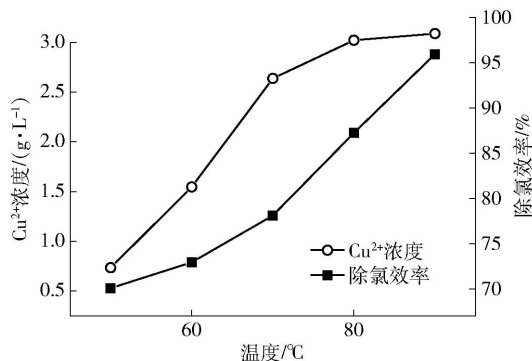


图 6 温度对酸浸出液除氯效果影响

Fig. 6 Effects of temperature on dechlorination effect of acid leachate

由图 6 可知, 低温除氯效果差, 随着反应温度的升高, Cu^{2+} 含量上升, 除氯率提高。当温度达到 80 ℃ 时, 除氯率缓慢上升, 但 Cu^{2+} 含量持续上升, Cu^{2+} 损失较大。因此, 最佳反应温度 80 ℃。

综上, 铜渣除氯最佳参数: 反应温度 80 ℃, 反应时间 120 min, Cu/Cl 物质的量比为 3:1。但在试验研究中发现, 温度越高, HCl 挥发越严重。温度在 65 ℃ 以上, 酸雾大, 环境差。高温主要目的是提高铜与酸的反应速度, 增加除氯过程中 Cu^{2+} 含量。因此, 铜渣除氯过程中通入空气, 温度控制在 60 ℃, 验证除氯效果。

4) 空气通入量对酸浸出液除氯效果影响

控制反应时间 120 min, 铜氯物质的量比为 3:1, 反应温度 60 ℃, 考察空气通入量对除氯效果的影响, 如图 7 所示。

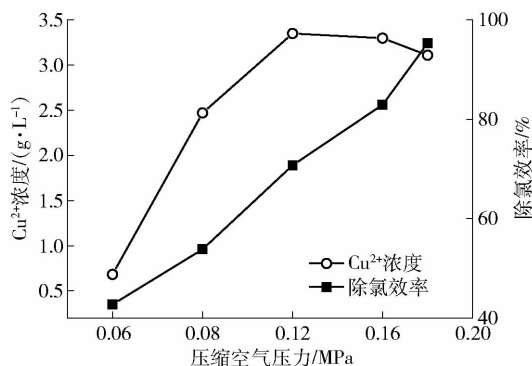


图 7 压缩空气压力对酸浸出液除氯效果影响

Fig. 7 Effects of compressed air pressure on dechlorination effect of acid leachate

由图 7 知,通入压缩空气能有效提高铜氧化浸出率,从而提高除氯率,达到高温(80 ℃)除氯效果。但通入压缩空气压力过大时,除氯率反而下降,主要由于 Cu_2Cl_2 被氧化成 CuCl_2 重新进溶液中,因此最佳压力为 0.12 MPa。

2.2.3 技术特点

1) 锌回收率高,经济效益显著。收尘氧化锌经过酸性浸出,锌浸出率高,渣锌含量低,且产生的浸出渣返回焙烧车间进一步回收锌,锌实现了完全回收利用。

2) 处理工艺简单,成本低。收尘氧化锌综合回收仅 3 道工序,工艺流程简单、成本低。

3 优化方案试验

通过试验研究可知,熔铸收尘氧化锌采用酸性浸出-铜渣除氯-水洗等工序实现有价金属的回收。具体工艺流程见图 8。

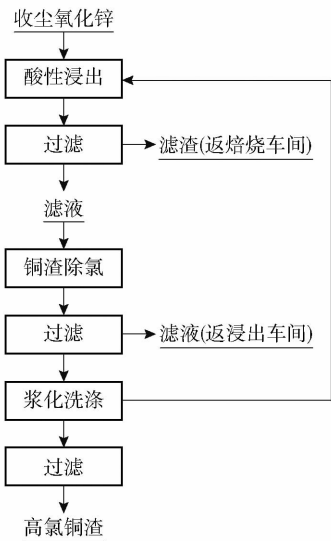


图 8 收尘氧化锌综合回收工艺流程

Fig. 8 Process flow of comprehensive recovery of zinc oxide for dust collection

具体试验条件如下。

1) 酸性浸出:液固质量比 6:1、温度 60 ℃、时间 2 h,终酸浓度 55 g/L。浸出渣量小,渣率仅 2.5%。

2) 铜渣除氯:反应温度 60 ℃,反应时间 120 min,压缩空气 0.12 MPa,铜与氯物质的量比为 3:1,可将氯除至 200 mg/l 以下,除氯后液铜 2 000 ~ 5 000 mg/L。

3) 除氯后铜渣水洗:液固质量比 4:1,水洗温度

70 ℃,时间 20 min。

对除氯铜渣进行水洗试验,控制液固仿量比 4:1,水洗温度 70 ℃,时间 20 min,考察洗涤效果,见表 6。

表 6 水洗后除氯铜渣成分分析

Table 6 Analysis on compositions of copper residue for decolorination after water washing

项目	Zn	Cl	Cu
洗涤前/%	5.7	2.73	64.45
洗涤后/%	1.89	2.76	63.34

由表 6 可知,洗涤有利于铜渣锌含量降低,减少锌损失,因此除氯铜渣建议采用生产水洗涤。

4 结论

1) 采用收尘氧化锌水洗-水洗液沉锌与收尘氧化锌酸性浸出-酸浸液铜渣除氯 2 种湿法回收方案进行对比试验研究,结果表明:收尘氧化锌水洗-水洗液沉锌方案存在除氯效率低、沉锌效果差等问题;酸性浸出-酸浸液铜渣除氯方案具有除氯效果好、锌回收率高的优势,因此,酸性浸出-酸浸液铜渣除氯方案处理收尘氧化锌具有可行性。

2) 通过试验得出了收尘氧化锌酸性浸出-酸浸液铜渣除氯方案最佳工艺参数,酸性浸出终酸浓度:55 g/L 左右;酸浸液铜渣除氯:反应温度 60 ℃,反应时间 120 min,压缩空气压力 0.12 MPa,铜与氯物质的量比为 3:1,可将氯除至 200 mg/L 以下。

[参考文献]

[1] 彭容秋. 锌冶金[M]. 长沙:中南大学出版社,2004.
Peng Rongqiu. Zinc metallurgy [M]. Changsha: Central South University Press, 2004.

[2] 铅锌冶金学编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京:科学出版社,2003.
Editorial Board. Metallurgy of lead and zinc[M]. Beijing: Science Press, 2003.

[3] 冯继平,韦乃团,周忠跃,等. 熔铸锌浮渣深度处理的生产实践[J]. 云南冶金,2014,43(2):107-109.
FENG Jiping, WEI Naituan, ZHOU Zhongyue, et al. The production practice on advanced treatment of casting zinc dross [J]. Yunnan Metallurgy, 2014, 43(2): 107-109.

[4] 郑勤,张利波,彭金辉,等. 微波焙烧锌浮渣脱氯的研究[J]. 矿冶,2013,22(4):67-71.
ZHENG Qing, ZHANG Libo, PENG Jinhui, et al. Study on dechlorination of zinc dross by microwave roasting [J].

- Mining&Metallurgy,2013,22(4):67-71.
- [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.
- LU Yongsuo, NING Jianping, RUAN Haifeng, et al. Hydrometallurgical recovery of zinc and removal of chlorine and fluorine from zinc oxide dust[J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(5): 422-426.
- [6] 刘建平, 罗恒. 锌浮渣焙烧脱氯试验研究[J]. 云南冶金, 2005, 34(3):27-30.
- LIU Jianping, LUO Heng. Study on dechlorination zinc dross from zinc cathode casting[J]. Yunnan Metallurgy, 2005, 34(3): 27-30.
- [7] 马华菊,史文革,郑燕琼,等.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(6):52-55.
- MA Huaju, SHI Wenge, ZHENG Yanqiong, et al. Research on a new technology of producing electrolytic zinc by complex-componential sub-zinc oxide[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(6):52-55.
- [8] 李志强.氧化锌烟尘脱氯新工艺及动力学研究[M].昆明:昆明理工大学,2014.
- LI Zhiqiang. Study on new dechlorination process and kinetics of zinc oxide dust[M]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [9] 俞娟,杨洪英,李林波,等.全湿法炼锌系统中氟氯的影响及脱除方法[J].有色金属(冶炼部分),2014(6):17-21.
- YU Juan, YANG Hongying, LI Linbo, et al. Effects of fluoride and chloride on zinc hydrometallurgical system and their removal methods[J]. Nonferrous Metals (Smelting Section), 2014(6): 17-21.
- [10] 陈德醒,王学军.锌浮渣湿法处理工艺的优化实践[J].中国有色冶金,2014,43(4):65-67.
- CHEN Dexing, WANG Xuejun. Optimization of hydrometallurgy process of zinc dross[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014, 43(4):65-67.

Experiment on wet dechlorination and comprehensive recovery of zinc oxide for melting and casting dust collection

MA Fei-fei

(Northwest Lead-Zinc Smelter, Baiyin Nonferrous Group Co., Ltd., Baiyin 730900, China)

Abstract: At present, dechlorination of zinc oxide for dust collection mainly adopts fire method dechlorination in China, which has many disadvantages, such as large equipment investment, large cleaning workload, environmental pollution. Zinc oxide for dust collection in zinc hydrometallurgy has high chlorine content and cannot be directly reused in the wet system. Based on the above, the two wet recovery schemes of zinc oxide water washing-water washing solution zinc precipitation and zinc oxide acidic leaching-acid leaching solution copper residue dechlorination were studied, and the test results of the two schemes were compared and analyzed, and the wet recovery process parameters were optimized. The results show the zinc oxide water washing-water washing solution zinc precipitation scheme has the problems of low decoloration efficiency, bad zinc precipitation effect, etc.; and zinc oxide acidic leaching-acid leaching solution copper residue dechlorination scheme has the advantages of good decoloration, high zinc recovery rate and low cost, and it is proved that the process is feasible.

Key words: zinc oxide for dust collection; water washing; zinc precipitation; acid leaching; copper residue decoloration