氧化锌脱硫技术在锌冶炼尾气处理中的应用优势及其存在的问题

黄艳伟[1]，刘君[2]

（1. 信阳学院 理工学院，河南 信阳 464000；2. 河南省岩石矿物测试中心矿物加工与生物冶金研究所，河南 郑州 450012）

摘要：随着我国对环保要求的不断严格以及锌冶炼企业的激烈竞争，合理经济的选择尾气脱硫系统可以极大的增强企业在市场中的竞争力。本文将氧化锌脱硫与常规脱硫技术进行了对比，系统分析了氧化锌脱硫技术在锌冶炼中的应用优势，指出其在实际生产中存在的问题并提出了解决措施，对该技术在锌冶炼中的应用提供了一定的理论与实践指导。

关键词：氧化锌；脱硫；锌冶炼

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.014

中图分类号：TD952 **文献标志码：**A **文章编号：**1000-6532（2023）01-0111-04

我国是世界上最大的锌生产国，其产量多年居世界第一。炼锌方法可分为火法和湿法两大类。自 20 世纪 80 年代以来，世界上 85% 以上的锌产量是由湿法炼锌生产的。无论是选择湿法工艺还是火法炼锌工艺，在锌精矿原料的干燥、沸腾焙烧、酸浸渣的还原挥发、多膛炉脱氟氯、硫酸吸收塔出口等都会产生大量 SO_2 烟气。由于该烟气量大且 SO_2 含量低，一般低于 3%[1]，很难达到制硫酸的要求。随着我国环保制度的不断完善，对尾气排放要求日益严格，尤其从 2010 年 10 月 1 日起开始实施的铅、锌工业污染物排放新标准，要求新建企业大气污染物中 SO_2 排放限值为 400 mg /Nm^3，加上大部分企业尾气来源广、成分复杂，为了满足总体限值要求，尾气中 SO_2 会控制在更低的浓度。此外，尾气处理成本一般较高，因此选择高效、经济的尾气脱硫技术显得更加重要。

目前，国内外已经在生产实践中应用的脱硫技术较多，根据脱硫剂在脱硫反应中的形态可以分为干法、湿法以及半干法，其中湿法较干法（半干法）而言具有反应速度快、可控性能好、脱硫剂利用率高、高效、设备简单等优势已被各企业广泛应用。湿法脱硫技术根据脱硫反应机理的不同大致又可分为三类：

（1）利用酸碱中和反应脱硫，如石灰石-石膏法、ZnO 法、氢氧化钠法、氨法等。

（2）通过化学氧化法将二氧化硫转化为 SO_3 后使得硫最终形成稀硫酸，如过氧化氢（双氧水）法。

（3）通过缓冲机理或者化学物理性吸附及其再生达到回收硫的技术，如柠檬酸钠法、吸附溶剂法等。

现以制酸尾气为处理原料气，从脱硫过程中能耗、效率、产生的废液、废渣等情况进行对比，见表 1。

从表 1 中的对比数据可以看出，相对环保、绿色的脱硫技术是直接氧化法和吸附再生法，其中吸附再生法能耗偏高，适用于蒸汽充足的企业采用。从一次性投资和运行成本来看，酸碱中和法和直接氧化法具有相对明显的优势，其中直接氧化法脱硫剂为强氧化剂，在运输、储存等过程中存在较大的安全风险。

总之，结合企业自身的实际情况，选择合适的尾气脱硫工艺非常重要。对于锌冶炼企业而

收稿日期：2021-01-15
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51774157）
作者简介：黄艳伟（1983-）女，硕士研究生，讲师，主要研究方向理论与计算化学。

表 1　湿法冶炼尾气脱硫技术对比

Table 1　Comparison of tail gas desulfurization technologies in wet smelting

对标项目	酸碱中和类（石灰石-石膏法为例）	直接氧化类（以过氧化氢直接氧化为例）	吸附再生法（以溶剂离子液为例）
脱硫剂	石灰石-石灰	过氧化氢	离子液
脱硫率	≥95%	≥98%	≥98%
脱硫副产品	石膏	稀硫酸	高浓度SO_2
是否需要冷却水	可能需要	不需要	需要
是否需要蒸汽	可能需要	不需要	需要
有无废液产生	有	无	少量
有无废渣产生	有	无	少量
能耗[a]	较高	低	高
一次性投资费用	较高	低	高
运行费用	低	较高	高
运行风险[b]	较高	高	低

备注：a能耗指脱硫设备运行时所需的电能、高温蒸汽等；b运行风险是指脱硫设备及其管道结垢、堵塞、发生安全事故等。

言，氧化锌是其中间产品，氧化锌本身也是良好的脱硫剂，因此氧化锌脱硫技术在锌冶炼厂的应用具有先天优势。国内已有多个厂家采用氧化锌法吸收锌冶炼厂的低浓度 SO_2 烟气，比如：广西粤桂冶炼厂用于处理硫酸尾气、广西来宾冶炼厂[2]、云南云铜锌业公司、蒙自锌锢冶炼厂用于处理挥发窑烟气等。本文将系统的对该工艺的优势以及在实际应用中存在的问题进行研究分析，并提出解决措施。

1　ZnO 脱硫技术原理

在氧化锌脱硫吸收塔中，SO_2 烟气和一定液固比的 ZnO 浆液逆向接触吸收，主要化学反应如下：

$$ZnO + SO_2 + 2.5H_2O = ZnSO_3 \cdot 2.5H_2O \quad (1)$$

氧化锌浆液吸收烟气中的 SO_2 的反应机理一般可认为，SO_2 首先溶解于水中生成亚硫酸，亚硫酸发生两步电离：

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \quad (2)$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \quad (3)$$

随后：

$$ZnO + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2O \quad (4)$$

$$Zn^{2+} + SO_3^{2-} = ZnSO_3 \quad (5)$$

或:

$$Zn^{2+} + 2HSO_3^- = Zn(HSO_3)_2 \quad (6)$$

2　ZnO 脱硫技术流程及产物分析

氧化锌法脱硫技术的工艺流程一般包括配浆、调浆系统、喷淋吸收系统以及产物处理系统等。

从上述脱硫化学反应方程式可知最终产物是 $ZnSO_3$、$Zn(HSO_3)_2$ 或者二者的混合物。在实际生产中为了保证尾气 SO_2 能充分吸收，脱硫剂 ZnO 浆液处于过量状态，因此最终产物绝大部分是 $ZnSO_3$。此外，$ZnSO_3$ 的溶度积 $K_{sp}=1.34\times10^{-5}$，在浆液中主要以固体不溶物形式存在[3]。而锌冶炼湿法系统的主要成分是 $ZnSO_4$，因此采用该脱硫技术一般需要增设氧化系统，将不溶的 $ZnSO_3$ 氧化成可溶的 $ZnSO_4$ 后再将其并入湿法浸出系统使用。

在锌冶炼企业，一般选择便宜易得的压缩空气作为 $ZnSO_3$ 的氧化剂，氧化方式分为吸收塔内氧化和吸收塔外氧化。吸收塔内氧化是将压缩空气直接从塔底部分散吹入，将 $ZnSO_3$ 氧化成可溶性的硫酸锌，同时向喷淋吸收塔内连续泵入新鲜的氧化锌浆液并外排硫酸锌浆液，整个过程连续循环，保证喷淋吸收塔连续高效吸收 SO_2。吸收塔外氧化是将 $ZnSO_3$ 浆液先外排到中间槽内，在中间槽内连续不断吹入压缩空气氧化 $ZnSO_3$，过量溢出的压缩空气再送入吸收塔内。生成的 $ZnSO_4$ 浆液中一般含有过量的 ZnO、少量的 $ZnSO_3$ 不溶物，对于湿法锌冶炼系统而言，可以将 $ZnSO_4$ 浆液经浓密机（或压滤机）浓缩后，底流直接打入氧化锌浸出系统，浓密机上清液返回 ZnO 脱硫配浆系统来维持湿法系统体积平衡。

3　ZnO 脱硫技术在锌冶炼中的应用特点

（1）ZnO 脱硫技术在锌冶炼中应用优势十分明显，脱硫剂可以采用沸腾焙烧炉产生的烟尘或者多膛炉氧化锌等中间产品。该氧化锌一般粒度细、活性高，有利于 SO_2 烟气的高效吸收。其中脱硫产物可以泵入湿法系统浸出工序，实现产物在系统内部循环，不会引起二次污染。

（2）ZnO 脱硫技术工艺流程比较短、占地面积小、不需要建渣库、脱硫率较高、不需要高温蒸汽等动力能耗。

（3）ZnO 脱硫技术一次性投资成本以及设备等运行费用相对较低。

（4）该脱硫技术对喷淋吸收塔内循环浆液的酸度控制要求较高，此外，系统故障开停车需要及时对泵、浆液管道等冲洗，避免系统浆液沉积、结垢堵塞管道等。

（5）该脱硫工艺对喷淋吸收塔内的搅拌器搅拌强度、效果以及塔内压缩空气分布点位、氧化气氛等要求较高。

4　ZnO 脱硫技术在生产应用中存在的问题及解决措施

ZnO 脱硫技术在上世纪 70 年代就在我国水口山进行过半工业化实验[4]，结果表明工艺上是可行的。随后国内锌冶炼厂在这方面都做过大量试验，在运行过程中主要集中存在以下问题。

（1）ZnO 粉尘本身粘性大、疏水，容易使设备管道等堵塞。

（2）生成物 $ZnSO_3$ 难溶于水，加上循环吸收浆液氧化不彻底，容易导致脱硫塔内壁、进料筒、喷嘴等部位结垢，影响生产。

（3）在 $ZnSO_3$ 氧化不彻底的情况下，将脱硫后浆液直接泵入湿法浸出系统后，在酸性浸出条件下会释放出大量 SO_2 气体，使现场作业环境严重恶化。

上述实际应用中存在的问题，其关键“症结”可以归纳为 2 点，1）ZnO 粉尘本身粘性大、疏水；2）生成物 $ZnSO_3$ 氧化不彻底。

针对在生产实际中遇到的问题，各冶炼厂的解决措施大同小异，结合我公司的方案，特提出以下解决措施：

（1）为了尽可能避免设备以及管道堵塞，首先需要选择粒度小的氧化锌作为吸收剂，如烟化氧化锌粉等。此外，搅拌器的选型、布置需要合理，必须保证浆液处于悬浮状态；输送管道避免结垢堵塞，需要使管道尽量直、陡、减少弯头的使用，对于不连续使用的管道，必须考虑设置循环回路；设置必要冲洗点，保证系统因故障紧急停电能使管道浆液快速排出；合理控制管道内浆液流速，一般控制在 1.5～3 m/s，流速太快，容易造成管道阀门的过流损坏，流速太慢又容易发生沉降堵塞[5]。

（2）为了使生成物 $ZnSO_3$ 氧化彻底，研究表明，需要对浆液 pH 值进行较为准确的控制，随着 pH 值的降低，氧化速率加快，但是较低的 pH 值会使脱硫率下降。一般控制 pH 值在 5～6 时即可氧化超过 30% 的 $ZnSO_3$，基本可以消除或者削弱其对系统的堵塞；对于需要将吸收浆液直接泵入湿法浸出系统时，还需要考虑适当延长压缩空气与浆液的接触反应时间，必要时加催化剂，提高反应速率，避免酸浸中二氧化硫的大量放出；对于压缩空气在浆液中的分布方式也需要合理布局[6]，尽可能使空气与浆液充分接触，同时避免空气与浆液存在太大的温差引起局部结晶。

5　结　论

随着我国对环保要求的不断严格以及锌冶炼企业的激烈竞争，合理经济的选择尾气脱硫系统可以极大的增强企业在市场中的竞争力。本文将氧化锌脱硫与常规脱硫技术进行了对比，系统分析了氧化锌脱硫技术在锌冶炼中的应用优势，对该技术在实际生产中存在的问题进行总结分析并提出了相应的解决措施，为该技术在锌冶炼中的顺利应用提供了一定的理论与实践指导。

参考文献：

[1] 朱军, 李维亮, 刘曼博, 等. 锌湿法冶炼渣的污染物分析及综合利用技术[J]. 矿产综合利用, 2020(4):59-65.
ZHU J, LI W L, LIU M B, et al. Analysis of contaminants and comprehensive utilization technology of zinc hydrometallurgical slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):59-65.
[2] 邹娜. 来宾冶炼厂矾渣挥发窑低浓度 SO_2 烟气处理[J]. 有色金属, 2002(4):111-113.
ZOU N. Adsorption of SO_2 from jarosite roasting with Zinc dust slurry in LaiBin smelter[J]. Non-ferrous metals, 2002(4):111-113.
[3] 张海燕. 氧化锌法吸收低浓度 SO_2 烟气技术的工业化应用[J]. 有色金属设计, 2003, 30(3):51-55.
ZHANG H Y. Industrial Application of Technology of Using Zinc Oxide Method to Abosorb low-concentration SO_2 fume[J]. Non-ferrous metal design, 2003, 30(3):51-55.
[4] 马爱元, 郑雪梅, 李松, 等. 含锌钢铁冶金渣尘处理技术现状[J]. 矿产综合利用, 2020(4):1-7.
MA A Y, ZHENG X M, LI S, et al. Present situation of zinc metallurgical slags and dusts treatment technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):1-7.
[5] 钱冬枝. 氧化锌脱硫工业化应用实践研究[J]. 中国金属通报, 2019(01):18-19.
QIAN D Z. Research on industrial application practice of Zinc Oxide desulfurization[J]. China Metal Bulletin, 2019(01):18-19.
[6] 缑明亮, 夏丹. 陕西某锌冶炼厂锌冶炼渣综合利用[J]. 矿产综合利用, 2020(4):147-151.
GOU M L, XIA D. Study on comprehensive utilization of zinc smelting slag in a zinc smelter in Shaanxi province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):147-151.

Application Advantages and Problems of Zinc Oxide Desulfurization Technology in Zinc Smelting Exhaust Gas Treatment

Huang Yanwei[1], Liu Jun[2]
(1.Xinyang University, School of Science and Technology, Xinyang, Henan, China; 2.Institute of Mineral Processing and Biometallurgy, Henan Rock-Mineral Testing Center, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: With the continuous strict environmental protection requirements in our country and the fierce competition of zinc smelting enterprises, a reasonable and economical choice of tail gas desulfurization system can greatly enhance the competitiveness of enterprises in the market. This article compares zinc oxide desulfurization with conventional desulfurization technology, systematically analyzes the advantages of zinc oxide desulfurization technology in zinc smelting, points out its problems in actual production, and proposes solutions. The paper provides certain theoretical and practical guidance for zinc oxide desulfurization technology application in zinc smelting enterprises.

Keywords: Zinc oxide; Desulfurization; Zinc smelting

(上接第 103 页)

[4] 徐晶晶, 张涛, 郭洪周, 等. 大洋钴资源前景与开发展望[J]. 矿产综合利用, 2019(6):13-17.
XU J J, ZHANG T, GUO H Z, et al. Resource and development prospects of oceanic cobalt[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):13-17.
[5] 杨文彪, 张永梅. 粗精再磨工艺在某高铜镍比矿石选矿中的研究及应用[J]. 矿产综合利用, 2020(3):121-125.
YANG W B, ZHANG Y M. Research and application of rough concentrate and regrinding technology in beneficiation of a high copper nickel ratio ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):121-125.
[6] 张本曰, 刘丹, 郭锐, 等. 含镍蛇纹石的综合利用现状[J]. 矿产综合利用, 2020(4):13-20.
ZHANG B Y, LIU D, GUO R, et al. Comprehensive utilization status of nickel-containing serpentine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):13-20.
[7] 陈向, 廖德华. 某铬铁矿磁浮联合回收实验研究[J]. 矿产综合利用, 2021(1):61-64.
CHEN X, LIAO D H. Experimental study on combined recovery of chromite by magnetic levitation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):61-64.
[8] 邹坚坚, 胡真, 汪泰, 等. 粤北某极低品位伴生稀有金属矿产资源综合利用研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(4):63-67+71.
ZOU J J, HU Z, WANG T, et al. Research on comprehensive utilization of a very low-grade associated rare metal mineral resources in North Guangdong[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(4):63-67+71.
[9] 胡岳华, 冯其明. 矿物资源加工技术与设备 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
HU Y H, FENG Q M. Mineral resources processing technology and equipment [M]. Beijing: Science Press, 2006.
[10] 王常任. 磁电选矿 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
WANG C R. Magnetoelectric beneficiation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.

Comprehensive Utilization Research and Application of a Foreign Nickel-Cobalt Ore

Sun Aihui[1], Zou Jianjian[2]
(1.Ramu Nico Management (MCC) Limited, Beijing, China; 2.Institute of Resource Comprehensive Utilization, Guangdong Academy of Sciences, State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: Aiming at a foreign nickel-cobalt ore resource, based on the identification of the nature of the ore, the process flow of “raw ore scrubbing-cyclone classification-spiral roughing-shaking table selection-magnetic separation and iron removal” is adopted. For many years of production and application of the process flow, when the grades of nickel, cobalt, and ferrochromium of the raw ore are 0.93%, 0.18%, 3.25%, and 14.95%, respectively, the nickel and cobalt recovery rates of light minerals reach 97.60% and 96.08%, respectively, and the chromium content is only 1.19%, which creates favorable conditions for the subsequent wet recovery of nickel and cobalt. At the same time, a chromium concentrate with a chromium grade of 32.13% and a recovery rate of 62.62%, an iron concentrate with an iron grade of 61.94% and an iron recovery rate of 24.48% were obtained, realizing the comprehensive recycling and utilization of this nickel-cobalt ore resource.

Keywords: Nickel; Cobalt; Chromite; Magnetite; Magnetic separation; Gravity separation