

多膛炉产氧化锌烟灰碱洗脱氟氯实验研究

孟玲菊¹, 王艳¹, 李平²

(1. 河北民族师范学院, 河北 承德 067000; 2. 承德医学院, 河北 承德 067000)

摘要: 在湿法炼锌系统中, 大量的氟氯离子不仅阻碍电解工序的顺利进行, 同时也加速了设备的腐蚀。本文采用碱洗工艺脱除多膛炉高氟氯氧化锌烟灰中的氟、氯, 研究了碳酸钠浓度、碱洗温度、碱洗时间、液固比、氢氧化钠浓度对氟氯脱除率及锌损失率的影响。结果表明, 在碳酸钠浓度为 150 g/L, 碱洗时间为 2 h, 反应温度 80℃, 矿浆液固比 5:1, 氢氧化钠浓度为 40 g/L 的条件下, 复合碱液对多膛炉氧化锌氟氯的脱除率较佳, 分别为 85.01%、93.57%, 锌的损失率为 2.67%。

关键词: 多膛炉; 氧化锌; 碱洗; 脱氟氯

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.026

中图分类号: TD952;TF813 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 01-0182-03

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^[1]。在湿法炼锌过程中, 氧化锌烟尘是重要的二次含锌资源, 主要有锌冶炼渣、二次资源火法处理烟尘、铅火法熔炼烟尘等^[2]。这种氧化锌烟尘中, 不仅含有大量 Zn、Ge、Pb 等有价金属, 同时也含有大量的 F、Cl 等有害杂质^[3]。在氧化锌浸出过程中, F、Cl 会进入电解系统并不断富集, 过高的氯离子会加重机械设备、管道的腐蚀^[2-3]、破坏阳极板表面的氧化铅保护膜, 降低阳极板的使用寿命, 同时会使阴极锌中的铅含量超标, 降低锌锭品级率^[4]。含量超标的 F 会腐蚀阴极铝板, 并在电解过程中形成锌铝固溶体, 造成剥锌困难。因此, 脱除氧化锌烟灰中的氟、氯显得尤为重要。

目前, 二次氧化锌烟灰脱氟氯的方法主要有火法焙烧^[5]和湿法碱洗^[6-7]两类。火法脱氟氯的典型代表有回转窑焙烧和多膛炉焙烧, 火法脱氟氯工艺具有流程简单, 操作稳定, 设备庞大, 能耗高等特点, 但是此法不宜处理高铅高二氧化硅氧化锌烟尘, 会引起炉料软化并使炉内结块, 降低 F、Cl 脱除率。湿法碱洗工艺具有设备操作简单, 氟

氯脱除率高, 成本低等特点。因此, 本文选择湿法碱洗工艺对氧化锌烟灰中的氟氯脱除率进行研究。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验所用氧化锌烟灰从内蒙古某锌冶炼厂采集, 采用 5 点取样法对样品混匀进行化验, 结果见表 1。

表 1 高氟氯烟灰主要成分/%
Table 1 Main composition of fume with high fluorine-chlorine

Zn	Pb	Fe	F	Cl	其他
23.52	35.21	0.29	0.18	0.75	40.05

由表 1 结果可知, 多膛炉产氧化锌烟灰中以铅、锌为主, 含量分别为 35.21%、23.52%, 是较好的锌冶炼二次原料, 但其 F、Cl 含量较高, 需要预先脱除。通过 XRD 物相分析, 多膛炉氧化锌烟灰中的锌主要以 ZnO、ZnS 的形式存在, 铅主要以 PbSO₄ 形式存在, 氟氯主要以 PbFCl、ZnFCl 的形式存在。

1.2 原理及方法

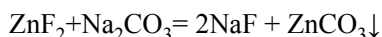
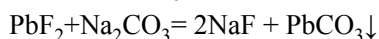
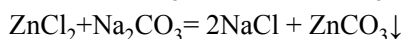
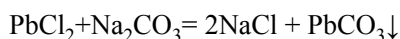
碱洗法主要是通过复分解化学反应, 在碱性环境中氧化锌烟灰中的 Zn、Pb 以碳酸盐或氢氧化

收稿日期: 2021-11-01

基金项目: 河北民族师范学院基金项目 (PT2019027, PT2021005)

作者简介: 孟玲菊 (1979-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为物理化学。

物的形式沉淀到渣相中，使氟、氯以钠盐形式进入溶液中。其主要化学反应方程式为：



在进行碱洗脱氟氯实验时，配制一定浓度的碱溶液于烧杯中，并水浴加热到设定温度，随后缓慢加入一定量的高氟氯氧化锌烟灰，搅拌反应一定时间后进行真空抽滤，渣样烘干，最后化验渣样以及滤液，计算氟、氯的脱除率以及锌的损失率。

2 实验结果与讨论

2.1 碳酸钠加入量对氟氯脱除率的影响

实验中取样品 120 g，液固比为 3:1，碱洗温度为 80℃，碱洗时间设为 2.0 h，调整碳酸钠浓度为 0、20、50、100、150、200、250 g/L，实验结果见表 2。

表 2 Na_2CO_3 浓度对氧化锌烟灰 F、Cl 脱除率以及锌损失率的影响

Table 2 Effect of sodium carbonate concentration on the removal rate of F and Cl of zinc oxide soot and the rate of zinc loss

Na_2CO_3 浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	脱F率/%	脱Cl率/%	锌损失率/%
0	25.32	65.21	5.13
20	32.63	73.54	4.36
50	44.28	77.64	3.52
100	50.38	85.59	2.12
150	63.28	87.66	1.56
200	65.22	88.02	2.04
250	66.53	90.46	2.89

表 2 结果显示，仅水洗样品时，氟氯的脱除率相对较低，约为 25.32%、65.21%，并且锌的损失率达到 5.13%，随着碱洗液 Na_2CO_3 浓度的增加，氟氯的脱除率也在升高，然而锌的损失率呈现先降低后升高的趋势，主要是因为较高 pH 值下，渣中的锌又形成了可溶性的锌络合物，引起锌的溶解损失。综合分析后选择 Na_2CO_3 浓度在 150 g/L 为宜。

2.2 碱洗时间对氟氯脱除率的影响

实验中取样品 120 g，液固比为 3:1，碱洗温度为 80℃，碳酸钠浓度为 150 g/L，碱洗时间设为 1、1.5、2、2.5、3 h，实验结果见表 3。

表 3 结果表明，当碱洗时间逐渐增加到 2 h 时，氟氯脱除率有所提高，锌损失率稍有降低，但降低不太明显，继续延长碱洗时间，氟氯脱除

率以及锌损失率均趋于稳定。综合考虑后碱洗时间选择 2 h 为宜。

表 3 碱洗时间对氧化锌烟灰 F、Cl 脱除率以及锌损失率的影响

Table 3 Effect of alkaline washing time on the removal rate of F and Cl of zinc oxide soot and the rate of zinc loss

碱洗时间/min	脱F率/%	脱Cl率/%	锌损失率/%
60	51.86	72.14	1.84
90	57.35	79.68	1.66
120	64.23	86.84	1.61
150	66.04	87.69	1.58
180	65.94	88.01	1.64

2.3 碱洗温度对氟氯脱除率的影响

实验中取样品 120 g，液固比为 3:1，碳酸钠浓度为 150 g/L，碱洗时间设为 2 h，水浴加热到不同温度，研究碱洗温度对氟氯脱除率的影响，实验结果见表 4。

表 4 碱洗温度对氧化锌烟灰 F、Cl 脱除率以及锌损失率的影响

Table 4 Effect of alkaline washing temperature on the removal rate of F and Cl of zinc oxide soot and the rate of zinc loss

碱洗温度/℃	脱F率/%	脱Cl率/%	锌损失率/%
30	51.38	76.69	1.74
40	55.28	81.06	1.69
60	59.47	85.54	1.62
80	65.49	87.01	1.59
90	68.24	88.11	1.68

表 4 结果表明，随着碱洗温度的升高，氟氯脱除率逐渐提高，锌损失率基本无明显变化，可能是由于高温强化了化学反应，同时增加了氟氯的挥发；当温度升高到 80℃ 时，氟氯的脱除率分别为 65.49%、87.01%，达到相对较高的水平，综合考虑能耗等因素，碱洗温度选择 80℃ 为宜。

2.4 矿浆液固比对氟氯脱除率的影响

实验中取样品 120 g，碳酸钠浓度为 150 g/L，碱洗时间设为 2 h，水浴加热到 80℃，调整矿浆液固比，研究不同液固比对氟氯脱除率的影响，实验结果见表 5。

表 5 矿浆液固比对氧化锌烟灰 F、Cl 脱除率以及锌损失率的影响

Table 5 Effect of slurry-liquid-solid ratio on the removal rate of F and Cl of zinc oxide soot and the loss rate of zinc

矿浆液固比	脱F率/%	脱Cl率/%	锌损失率/%
2:1	61.24	80.02	1.41
3:1	66.10	86.87	1.52
4:1	69.85	90.26	1.76
5:1	73.09	92.03	1.87
6:1	75.01	92.12	2.01

表 5 结果表明,随着矿浆液固比的提高,氟氯的脱除率逐渐提高,而锌的损失率也有升高趋势;当液固比大于 3 时,氟氯脱除率提高速率降低,综合考虑湿法炼锌对系统体积平衡的要求以及水处理工序的负荷,矿浆液固比选择 5:1 为宜。

2.5 混合碱液对氟氯脱除率的影响

从碳酸钠碱洗脱氟氯的实验结果可知,氟氯的脱除率相对较低,仍有较大的提升空间,因此通过加入一定浓度的氢氧化钠,研究复合碱液对氟氯的脱除效果。

实验中取样品 120 g,碳酸钠浓度为 150 g/L,碱洗时间设为 2 h,水浴加热到 80℃,矿浆液固比 5:1,通过加入不同量的氢氧化钠,研究复合碱液对氟氯脱除率的影响,实验结果见表 6。

表 6 复合碱液对氧化锌烟灰 F、Cl 脱除率以及锌损失率的影响

Table 6 Effect of composite lye on the removal rate of F and Cl of zinc oxide soot and the rate of zinc loss

NaOH 浓度/(g·L ⁻¹)	脱 F 率/%	脱 Cl 率/%	锌损失率/%
10	72.69	91.67	1.91
20	75.06	93.65	2.12
30	81.58	93.76	2.28
40	85.01	93.57	2.67
50	85.94	93.84	2.98

表 6 结果表明,随着氢氧化钠加入量的增加,氟的脱除率以及锌损失率有较大提高,而氯的脱除率提升不明显;其中氟的脱除率由 73.09% 提高到 85.94%。锌的损失率也从 1.87% 增加到 2.98%。综合考虑氟氯脱除率、锌损失率、成本等因素,NaOH 加入量为 40 g/L 为佳。

3 结 论

本文通过碱洗脱多膛炉产氧化锌烟灰,研究了碳酸钠加入量、反应温度、反应时间、矿浆液固比、复合碱液对氟氯脱除率以及锌损失的影响,结果显示:在碳酸钠浓度为 150 g/L,碱洗时间为 2 h,反应温度 80℃,矿浆液固比 5:1,氢氧

化钠浓度为 40 g/L 的条件下,复合碱液对多膛炉氧化锌氟氯的脱除率较佳,分别为 85.01%、93.57%,锌的损失率为 2.67%。

参考文献:

- [1] 申亚芳,张馨圆,王乐,等.氧化锌矿处理方法现状[J].矿产综合利用,2020(2):23-28.
- [2] 包洪光.湿法炼锌中脱氟氯技术研究[J].世界有色金属,2017(15):258-259.
- [3] 森维,孙红燕,李正永,等.氧化锌烟尘中氟氯脱除方法的研究进展[J].云南冶金,2013,42(6):42-45.
- [4] 廖贻鹏.某厂锌系统中 F、Cl 走向及分布和对生产影响的探讨[J].湖南有色金属,2010,26(5):29-32.
- [5] 谭青,李启厚,刘志宏,等.湿法炼锌过程中氟氯脱除技术研究现状[J].湿法冶金,2015,34(4):264-269.
- [6] 陈学刚,曲洪涛,陈霞.含锗高铅氧化锌烟尘多膛炉脱氟氯设计与实践[J].中国有色冶金,2015(2):19-23.
- [7] 孙红燕,孔馨,森维,等.碳酸钠碱洗脱高铅氧化锌烟尘中的氟氯[J].有色金属(冶炼部分),2015(1):15-17.
- [8] SHEN Y F, ZHANG X Y, WANG L, et al. Preparation of zinc and its compounds from zinc oxide ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):23-28.
- [9] BAO H G. Research on technology of removing fluorine and chlorine in hydrometallurgical zinc smelting[J]. World Nonferrous Metals, 2017(15):258-259.
- [10] SEN W, SUN H Y, LI Z Y, et al. Research progress of fluorine and chlorine removal methods from zinc oxide fumes[J]. Yunnan Metallurgy, 2013, 42(6):42-45.
- [11] LIAO Y P. Discussion on the trend and distribution of F and Cl in a zinc system in a factory and their influence on production[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2010, 26(5):29-32.
- [12] TAN Q, LI Q H, LIU Z H, et al. Research status of fluorine and chlorine removal technology in the process of hydrometallurgical zinc smelting[J]. Hydrometallurgy, 2015, 34(4):264-269.
- [13] CHEN X G, QU H T, CHEN X. Design and practice of multi-hearth furnace for removing fluorine and chlorine from germanium-containing high-lead zinc oxide fume[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015(2):19-23.
- [14] SUN H Y, KONG X, SEN W, et al. The elution of fluorine and chlorine in high-lead zinc oxide fumes with sodium carbonate alkali[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(1):15-17.

Study on Fluorine Chlorine Removal from Zinc Oxide Fume of Multiple-hearth Burner by Alkali Cleaning

Meng Lingju¹, Wang Yan¹, Li Ping²

(1.Hebei Normal University for Nationalities, Chengde, Hebei, China; 2.Chengde Medical University, Chengde, Hebei, China)

Abstract: In the hydro-zinc smelting system, a large amount of fluorine and chlorine ions not only hinder

(下转第 203 页)

CHEN Y, TIAN T, NI W, et al. The feasibility of congealing stone used as artificial reef materials I — compressive strength, and pH in immersed seawater reference to cement[J]. Journal Of Dalian Ocean University, 2012, 27(3):269-274.

[9] Xu Q, Ji T, Yang Z, et al. Steel rebar corrosion in artificial reef concrete with sulphoaluminate cement, sea water and marine sand[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 227:116688-116698.

[10] Xu Q, Ji T, Yang Z, et al. Preliminary investigation of artificial reef concrete with sulphoaluminate cement, marine sand and sea water[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 211:837-846.

[11] 李田雨, 张玉梅, 刘小艳, 等. 海水海砂高性能海工混凝土力学及早期工作性研究[J]. *混凝土*, 2019, 11:1-5.

LI T Y, ZHANG Y M, LIU X Y, et al. Research on the

preparation and durability of brine marine sand high performance concrete[J]. *Concrete*, 2019, 11:1-5.

[12] Dilnesa B Z, Wieland E, Lothenbach B, et al. Fe-containing phases in hydrated cements[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 58:45-55.

[13] Santhanam M, Cohen M D, Olek J. Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars[J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(4):585-592.

[14] 吴蓬, 吕宪俊, 王俊祥, 等. 硬石膏对熟料激发矿渣水化反应的影响[J]. *中国矿业大学学报*, 2016, 45(3):615-622.

WU P, LV X J, WANG J X, et al. Effect of anhydrite on hydration of clinker activated slag cementing materials[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2016, 45(3):615-622.

Experimental Study on Low Alkalinity Ecotype Artificial Reef Materials

Su Yuewei¹, Zhao Jinggang², Zhang Jiakang¹, Sun Shaokang¹, Wang Junxiang¹, Lv Xianjun¹

(1.College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology,

Qingdao, Shandong, China; 2.Shandong Hexi Gold Group Co., Ltd., Zhaoyuan, Shandong, China)

Abstract: A new type of artificial reef with high strength was prepared by using slag-CaO-FGD gypsum as cementitious material and sea sand as aggregate. The effects of FGD gypsum on the compressive strength and hydration products of the new artificial reef materials were investigated by means of mechanical properties test, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and SEM. The results show that the addition of appropriate amount of desulfurized gypsum can significantly improve the cementitious strength of CaO activated slag cementitious materials, and promote the preferential formation of ettringite (AFt) in the hydration process. Under the optimal gypsum content, the 3 d strength can be increased by 51.4%, the 7 d strength by 35.7%, and the 28 d strength by 25.2%. The dissolution test results of heavy metal ions show that the seawater quality of the immersed samples conforms to the national first class sea water quality standard; pH detection of surface leaching solution showed that a small amount of OH⁻ dissolved in the surface of the artificial reef material test block at the initial stage of seawater immersion, so that the pH value of immersion solution increased from 8.0 of fresh seawater to 8.5, but returned to the normal value after 60 days; in addition, the real sea area hanging board experiment showed that the reef had good marine compatibility and a large number of aquatic organisms attached. Low-alkalinity ecological artificial fish reefs can meet the basic performance requirements of fish reefs, have broad application prospects, and provide a new way for the comprehensive utilization of slag and sea sand.

Keywords: Slag; Sea sand; Artificial reef; Marine compatibility

(上接第 184 页)

the smooth progress of the electrolysis process, but also accelerate the corrosion of the equipment. In this paper, the alkaline washing process is used to remove fluorine and chlorine from the high fluorine and chlorine zinc oxide soot from a multi-hearth furnace. Effect of sodium carbonate concentration, alkaline washing temperature, alkaline washing time, liquid-solid ratio, and sodium hydroxide concentration on the removal rate of fluorine and chlorine is studied, adding the influence of zinc loss rate. The results show that under the conditions of a sodium carbonate concentration of 150 g/L, an alkaline washing time of 2 h, a reaction temperature of 80℃, a slurry-to-solid ratio of 5:1, and a sodium hydroxide concentration of 40 g/L, the composite lye will affect the multi-hearth furnace. The removal rate of zinc oxide, fluorine and chlorine is the best, 85.01% and 93.57% respectively, and the loss rate of zinc is 2.67%.

Keywords: Multi-hearth furnace; Zinc oxide; Alkaline washing; Defluorination and chlorine removal