

湿法炼锌系统中氯的脱除实验

徐东霞¹, 潘威², 张世强³, 李杨⁴

(1. 扬州石化有限责任公司, 江苏 扬州 225200; 2. 武汉国力通能源环保股份有限公司, 湖北 武汉 430075; 3. 贵州省冶金化工研究所 贵州 贵阳 550014; 4. 紫金矿业集团股份有限公司紫金矿冶设计研究院 福建 龙岩 364200)

摘要:这是一篇冶金工程领域的论文。在湿法炼锌系统中, 氯离子的大量存在严重制约着生产的正常进行。本文对新型 X 药剂进行除氯实验研究, 采用生产现场中上清为实验除氯对象, 探究 X 药剂加入量、中上清温度、pH 值、反应时间以及杂质 F⁻, Mg²⁺对除氯率的影响。实验结果表明: X 药剂加入量为 8 倍、反应时间为 60 min、反应温度为 60 ℃、pH 值<5.5 时, X 药剂具有相对较高的除氯率, 约为 85%; 其中杂质离子 F⁻对除氯率无明显影响; 当 Mg²⁺浓度超过 16 g/L 时, X 药剂的除氯率略有下降。

关键词:冶金工程; 湿法炼锌; 除氯; 除氯剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.028

中图分类号: TD982; TF813 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 06-0184-03

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^[1-2]。在湿法炼锌过程中, 由于原料的成分越来越复杂, 电解系统中会富集大量的氯离子, 从而使氯离子超标。氯离子的存在会加重机械设备、管道的腐蚀^[3-4], 其中电解液中氯离子含量过高时会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^[5-6]。因此, 脱除湿法系统中过量的氯离子对稳定电解系统、提高锌锭品级率具有极其重要的意义。为了保障湿法系统的稳定运行, 在电解系统中, 氯离子的含量一般需要控制在 200 mg/L 以下^[5]。在湿法炼锌行业中, 系统中氯离子的去除方法主要可以分为两大类, 即沉淀法和离子交换法。其中沉淀法主要有氯化亚铜沉淀法、氯化银沉淀法、胶质絮凝剂法等。目前国内相对比较成熟的方法是氯化亚铜沉淀法, 因为除氯剂铜渣是湿法炼锌的中间产品。上述除氯方法大多存在除氯效率低、成本高、渣量大、锌损高等问题^[7]。本文采用一种新型合成除氯药剂, 研究该药剂对湿法炼锌生产

现场某原液中氯的脱除效果。

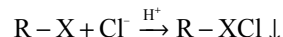
1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验所用除氯剂为自制, 原液取至某锌冶炼厂含氯超标中上清 (主要成分为 ZnSO₄ 溶液), 硫酸、NaOH、硫酸镁、氟化钠为分析纯。实验所用仪器有 S312-90 型精准恒速搅拌器, PHS-3C 型台式 pH 分析仪, DZKW-D-1 型恒温水浴锅, SHZ-D (III) 型真空抽滤机, JJ124BC 型电子分析天平。

1.2 原理及方法

新型除氯剂 (以下命名为 X 药剂) 与中上清中的氯离子发生化学反应生成难溶性沉淀, 主要化学反应可以表示为:



在反应中, X 药剂和 Cl⁻ 形成难溶性沉淀后过滤除去, 其中 X 药剂溶解性较好, 粉末状药剂搅拌后即可在中上清溶液中相对分散溶解。

在实验过程中, 取一定量的中上清, 水浴加热到一定温度后向溶液中加入相对氯离子质量一

收稿日期: 2021-04-10

作者简介: 徐东霞 (1976-), 女, 工程师, 主要研究方向为炼油工艺技术。

定倍数的 X 药剂，搅拌反应一定时间后真空过滤，送化验室检测滤液中 Cl^- 含量，并计算除氯率，计算公式如下：

$$W = \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right) \times 100\%$$

式中， C_0 是中上清原液 Cl^- 浓度， mg/L ； C_1 是滤液中 Cl^- 浓度， mg/L ； W 表示除氯率。

2 实验结果与讨论

为了进一步研究 X 药剂的除氯性能，通过条件实验研究反应温度、pH 值、反应时间、X 药剂加入量对其除氯率的影响。

2.1 X 药剂加入量对除氯率的影响

实验样为现场含氯超标的中上清溶液（ Cl^- 含量为 455 mg/L ） 500 mL ，pH 值为 5.0，水浴加热到 70°C ，加入相对于溶液中 Cl^- 总量一定倍数的 X 药剂，反应时间为 60 min，反应结束后真空抽滤，化验滤液中 Cl^- 浓度，实验结果见表 1。

表 1 X 药剂加入量对除氯率的影响
Table 1 Effect of the amount of X agent added on the chlorine removal rate

X 药剂加入倍数	滤液中 Cl^- 浓度/ (mg/L)	除氯率/%
4	258.30	41.23
6	116.16	74.47
8	68.73	84.89
10	65.29	85.65

表 2 实验结果表明，随着 X 药剂加入量的增大，除氯率逐渐提高，当 X 药剂加入倍数大于 8 倍时，除氯率变化不明显，这主要是由于中上清中的 Cl^- 浓度已经很低，化学反应成为动力学的主要限制因素。因此选择 X 药剂 8 倍的加入量为较佳值。

表 2 不同反应时间对除氯率的影响
Table 2 Effect of different reaction time on the chlorine removal rate

反应时间/min	滤液中 Cl^- 浓度/ (mg/L)	除氯率/%
40	206.43	54.63
50	121.71	73.25
60	70.43	84.52
80	74.89	83.28
100	77.85	82.89

2.2 反应时间对除氯率的影响

取现场含氯超标的中上清溶液（ Cl^- 含量为 455 mg/L ） 500 mL ，pH 值为 5.0，水浴加热到 70°C ，加入相对于溶液中 Cl^- 总量 8 倍数的 X 药剂，改变

反应时间，研究不同反应时间对除氯率的影响，实验结果见表 2。

表 2 实验结果表明，随着反应时间的延长，除氯率逐渐提高，当反应时间超过 60 min 时，除氯率略有降低。这可能是由于生成的沉淀发生少量溶解，化学反应重新建立动态平衡。因此反应时间 60 min 为宜。

2.3 中上清 pH 值对除氯率的影响

取现场含氯超标的中上清溶液（ Cl^- 含量为 455 mg/L ） 500 mL ，水浴加热到 70°C ，加入相对于溶液中 Cl^- 总量 8 倍数的 X 药剂，反应时间设定为 60 min，用硫酸和 NaOH 调节 pH 值，研究不同 pH 值对除氯率的影响，实验结果见表 3。

表 3 不同 pH 值对除氯率的影响
Table 3 Effect of different pH value on the chlorine removal rate

pH 值	滤液中 Cl^- 浓度/ (mg/L)	除氯率/%
3.5	70.25	84.56
4	70.84	84.43
4.5	71.03	84.39
5	69.93	84.63
5.5	76.39	83.21
6	122.17	73.15
6.5	185.50	59.23

表 3 实验结果表明，在溶液 pH 值为 3.5~5.5 之间时，pH 值对除氯率几乎无明显影响，溶液接近中性时，除氯率急剧降低。影响趋势说明 X 药剂与 Cl^- 反应需要控制在酸性或弱酸性条件下。在湿法炼锌生产中，为了保证铁的沉降分离，中浸尾槽需要控制 pH 值在 4.8~5.2，中上清的 pH 值为 5.0，因此该 X 药剂适用于去除中上清中的 Cl^- ，且有相对较高的除氯率。

2.4 中上清温度对除氯率的影响

取现场含氯超标的中上清溶液（ Cl^- 含量为 455 mg/L ） 500 mL ，加入相对于溶液中 Cl^- 总量 8 倍数的 X 药剂，反应时间设定为 60 min，pH 值为 5.0，水浴加热到不同温度，研究不同反应温度对除氯率的影响，实验结果见表 4。

表 4 实验结果表明，在反应温度为 $40\sim60^\circ\text{C}$ 之间时，随着温度增加，除氯率逐渐升高，这主要是由于温度升高， Cl^- 扩散速率加快，强化了反应动力学。而当温度达到 90°C 时，除氯率有所降低，这可能是由于生产的氯化物沉淀在高温下部分发生分解所致。在实际生产中，考虑到能耗成本等方面，温度控制在 60°C 为宜。

表 4 不同温度对除氯率的影响
Table 4 Effect of different temperatures on the chlorine removal rate

温度/℃	滤液中Cl ⁻ 浓度/(mg/L)	除氯率/%
40	256.98	43.52
50	147.06	67.68
60	68.61	84.92
70	68.20	85.01
80	69.66	84.69
90	90.95	80.01

2.5 其他杂质对除氯率的影响

本次实验样中上清主要成分为 (Cl⁻: 455 mg/L; F⁻: 85 mg/L; Zn²⁺: 151 g/L; Mg²⁺: 8.0 g/L)。在实际生产过程中, 当原料入炉矿成分较复杂时, 系统中 Mg²⁺、F⁻浓度会升高, 为了进一步深入研究 X 药剂的稳定性, 本实验通过硫酸镁、氟化钠为调节剂, 研究不同浓度 Mg²⁺、F⁻对除氯率的影响。

2.5.1 不同浓度 Mg²⁺对除氯率的影响

取上述中上清溶液 500 mL, 加入相对于溶液中 Cl⁻总量 8 倍数的 X 药剂, 反应时间设定为 60 min, pH 值为 5.0, 水浴加热到 60 ℃, 用硫酸镁调节溶液中 Mg²⁺浓度, 研究不同 Mg²⁺含量对除氯率的影响, 实验结果见表 5。

表 5 不同 Mg²⁺含量对除氯率的影响
Table 5 Effect of different Mg²⁺ content on the chlorine removal rate

Mg ²⁺ /(g/L)	滤液中Cl ⁻ 浓度/(mg/L)	除氯率/%
8	68.25	85.00
12	73.39	83.87
16	80.81	82.24
20	92.59	79.65
24	103.47	77.26

表 5 实验结果表明, 随着 Mg²⁺浓度的升高, 除氯率略有降低, 这主要是由于相对较高的 Mg²⁺浓度会对 X 药剂的溶解有一定的抑制作用, 导致除氯率有所降低。在实际生产应用中, 尽量控制 Mg²⁺浓度不超过 16 g/L。

2.5.2 不同浓度 F⁻对除氯率的影响

取上述中上清溶液 500 mL, 加入相对于溶液中 Cl⁻总量 8 倍数的 X 药剂, 反应时间设定为 60 min, pH 值为 5.0, 水浴加热到 60 ℃, 控制 Mg²⁺浓度为 16 g/L, 用 NaF 调节溶液 F⁻浓度, 研究不同 F⁻含量对除氯率的影响, 实验结果见表 6。

表 6 实验结果表明, 随着 F⁻浓度的升高, 对 X 药剂除氯率影响不明显, X 药剂仍然能够保持相对较高的除氯率。在实际生产中, 为了不引起

阴极锌粘板, 电解系统 F⁻一般要求小于 50 mg/L, 因此即使 F⁻浓度有相对较大的变化, 对 X 药剂的除氯效果几乎无影响。

表 6 不同 F⁻含量对除氯率的影响
Table 6 Effect of different F⁻ content on the chlorine removal rate

F ⁻ /(mg/L)	滤液中Cl ⁻ 浓度/(mg/L)	除氯率/%
85	81.72	82.04
125	81.40	82.11
165	82.86	81.79
205	82.54	81.86
245	85.49	81.21
285	86.36	81.02

3 结 论

(1) X 药剂加入量为 8 倍、反应时间为 60 min、反应温度为 60 ℃、pH 值<5.5 时, X 药剂具有相对较高的除氯率, 约为 85%, 其中杂质离子 F⁻对除氯率无明显影响;

(2) 当 Mg²⁺浓度超过 16 g/L 时, X 药剂的除氯率略有下降。在湿法炼锌实际生产中, X 药剂可以作为传统除氯剂的一个补充, 用于稳定湿法系统 Cl⁻浓度。

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. Pollutant analysis and comprehensive utilization technology of zinc hydrometallurgical slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):59-65.
- [2] 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.
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.
- [3] 杨腾蛟, 孔金换, 张向阳. 湿法炼锌硫酸锌溶液脱除氟氯方法探讨[J]. 有色冶金节能, 2018, 34(1):30-33.
YANG T J, KONG J H, ZHANG X Y. Discussion on the method of removing fluorine and chlorine from zinc sulfates solution in zinc refining[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2018, 34(1):30-33.
- [4] 罗贞, 王铎泰, 解万文, 等. 湿法炼锌过程中铜渣除氯实验研究[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(2):17-20.
LUO Z, WANG H T, XIE W W, et al. Study on the chlorine removal by copper slag in the zinc hydrometallurgy[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(2):17-20.

(下转第 201 页)

Analysis of Mineral Gene Characteristics in Iron Separation Process of Heishan Iron Mine

Li Jinlong¹, Li Mingyan¹, Zhao Libing², Wang Xinyu¹, Cao Pengfei¹, Zhang Di²

(1.Hebei Iron & Steel Group Mining Co., Tangshan, Hebei, China; 2.North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: This is an essay in the field of mining engineering. The main minerals of Heishan iron mine are vanadium titanomagnetite and titanomagnetite. Due to the influence of ore properties, the grade of iron concentrate in this type of deposit is generally low and rich in titanium, silicon, magnesium and other elements, which limits the development benefits of this kind of deposit resources. If the grade of iron concentrate can be further improved in the beneficiation process, it will help to improve the mine benefits and reduce the smelting cost of iron concentrate. This paper systematically studies this type of iron ore by means of optical microscope, mineral dissociation analyzer (MLA) and chemical analysis. This type of iron ore was systematically studied by means of optical microscope, mineral dissociation analyzer (MLA) and chemical analysis.

Keywords: Mining engineering; Titanomagnetite; Mineral composition; Component analysis; Mineralogical factors

(上接第 186 页)

[5] 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.

WANG J H. Dechlorination technology research and application in wet system[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013, 29(5):37-40.

[6] 郑莉莉. 脱氯技术在湿法炼锌流程的研究和应用[J]. 世界有色金属, 2017(16): 23-24.

ZHENG L L. Research and application of dechlorination

technology in the process of hydrometallurgical zinc smelting[J]. World Nonferrous Metals, 2017(16): 23-24.

[7] 郭亚丹, 喻文超, 陈锦全, 等. 电催化氧化法处理湿法炼锌污酸废水中的氯[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(12):57-62.

GUO Y D, YU W C, CHEN J Q, et al. Treatment of chlorine in sewage acid wastewater from hydro-zinc smelting by electrocatalytic oxidation[J]. Non-ferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(12):57-62.

Experimental Removal of Chlorine from Hydro-Zinc Smelting System

Xu Dongxia¹, Pan Wei², Zhang Shiqiang³, Li Yang⁴

(1.Yangzhou Petrochemical Co., Ltd., Yangzhou, Jiangsu, China; 2.Wuhan GLT Energy and Environment Technology Co., Ltd., Wuhan, Hubei, China; 3.Guizhou Institute of Metallurgy and Chemical Engineering, Guiyang, Guizhou, China; 4.Zijin Mining & Metallurgy Design and Research Institute, Longyan, Fujian, China)

Abstract: This is an essay in the field of metallurgical engineering. In the hydro-zinc smelting system, the large amount of chloride ions seriously restricts the normal production. In this essay, a new type of X agent is used for the dechlorination test. Neutral leaching solution was used as the research object to explore the influence of X agent addition, neutral leaching solution temperature, pH value, reaction time, and impurities F^- and Mg^{2+} on the chlorine removal rate. The test results show that when the dosage of X agent is 8 times, the reaction time is 60 min, the reaction temperature is 60 °C, and the pH value is less than 5.5, X agent has the relatively highest rate of chlorine removal, about 85%; among them, F^- no obvious effect on the chlorine removal rate; when the Mg^{2+} concentration exceeds 16 g/L, the chlorine removal rate of the X agent drops slightly.

Keywords: Metallurgical engineering; Zinc hydrometallurgy; Chlorine removal; Dechlorination agent