

# 用铜渣从湿法炼锌污酸两段中和后液中脱除氯

朱应旭, 世仙果, 张亮, 李科, 张泽林, 陈先友

(云锡文山锌铜冶炼有限公司, 云南 文山 663700)

**摘要:**湿法炼锌中产生的污酸经硫化、焙砂中和、碳酸钙中和后可去除砷、氟, 同时还可有效减少石膏渣产量, 但中和后液中氯含量较高, 无法返回至湿法系统重复利用。研究了采用铜渣除氯法去除该溶液中的氯, 结果表明: 在过氧化氢加入量 2.3 mL/L、铜渣系数 6.8、初始酸质量浓度 15 g/L、温度 35 °C 条件下反应 2 h, 溶液中的氯可由 0.62 g/L 降至 0.17 g/L, 氯脱除率为 72.58%, 溶液铜质量浓度为 2.69 g/L, 通过锌粉或铁粉回收铜后溶液可返回至湿法系统中重复利用。

**关键词:**湿法炼锌; 污酸; 硫化; 中和; 铜渣; 过氧化氢; 除氯

**中图分类号:**TF803.25 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)03-0322-05

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2024.03.015

湿法炼锌过程常产生大量 SO<sub>2</sub> 烟气, 在 SO<sub>2</sub> 烟气制酸净化过程中产生的酸性废水称为污酸。目前, 处理该污酸的方法主要有石灰中和法、硫化法+石灰中和法、浓缩+吹脱法、离子交换+旋流电积法、膜分离法等<sup>[1-3]</sup>。其中, 普遍使用的是硫化+石灰石中和法, 但存在石膏渣量较大、堆存占用大量场地等问题。为减少污酸处理过程中产生的石膏渣量及将溶液回用至湿法系统以减少废水处理量, 云锡文山锌铜冶炼有限公司针对目前所用硫化+石灰石中和法进行了探索, 提出了“硫化—焙砂中和+碳酸钙中和”工艺处理污酸。经硫化、两段中和, 石膏渣量仅为传统“硫化+石灰中和”工艺的 24.94%, 溶液中氟质量浓度也低于 20 mg/L, 处理效果较好; 但溶液中氯离子质量浓度较高, 达 0.62 g/L, 直接返回湿法系统会导致系统氯含量升高, 造成极板腐蚀加快、锌片含铅量升高、恶化作业环境<sup>[4-6]</sup>等问题。因此, 将该中和后液返回至湿法系统前脱除氯十分重要。

目前, 湿法炼锌过程中脱除氯的方法主要有化学沉淀法、离子交换法、电化学法和氧化法等<sup>[7-9]</sup>, 其中, 铜渣除氯法作为化学沉淀法的一种,

因具有成本低、工艺条件易于控制、除氯效果好等优点, 在湿法炼锌中的应用最为广泛<sup>[10-12]</sup>。试验研究了采用铜渣除氯法从某湿法炼锌企业所产生的污酸经“硫化—焙砂+碳酸钙中和”工艺处理后液中脱除氯, 并对工艺条件进行了优化, 达到溶液重返湿法系统目的, 为污酸石膏渣的减量化处理提供技术参考。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

**除氯前液:**来自云锡文山锌铜冶炼有限公司, 为锌湿法冶炼过程中所产生污酸经“硫化—焙砂中和+碳酸钙中和”工艺处理后溶液, 其主要化学组成见表 1。其中, 锌质量浓度为 11.87 g/L, 氯质量浓度为 0.62 g/L。

**铜渣:**来自云锡文山锌铜冶炼有限公司, 为冶炼过程中所产生, 其主要成分见表 2。铜渣中铜质量分数达 69.63%, 氯质量分数为 0.17%。

表 1 除氯前液的主要化学组成 g/L

Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>
11.87	0.061	0.62

收稿日期: 2024-01-05

第一作者简介: 朱应旭(1996—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为湿法炼锌。

表 2 铜渣的主要成分 %

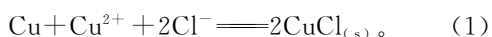
H <sub>2</sub> O	Cu	Cl
28.71	69.63	0.17

试验试剂:工业用过氧化氢(27.5%),四川金象赛瑞化工股份有限公司;浓硫酸,分析纯,重庆川东化工(集团)有限公司。

试验设备:恒温水浴锅(HHWO,上海坎昆仪器设备有限公司),旋片式真空泵(2XZ-4,上海一凯仪器设备有限公司)。

1.2 试验原理

铜渣除氯法是使溶液中的氯离子与 Cu、Cu<sup>2+</sup> 反应生成氯化亚铜,由于氯化亚铜在溶液中的溶解度较低 ( $K_{sp} = 1.2 \times 10^{-6}$ ,  $T = 298\text{ K}$ )<sup>[13]</sup>,可使氯以沉淀形式从溶液中分离从而去除氯。铜渣除氯过程中发生的主要化学反应如下:



生成氯化亚铜除氯的关键在于反应体系中具有还原性金属铜、Cu<sup>2+</sup> 及 Cl<sup>-</sup>,此外温度、溶液电位、离子浓度、铜渣的活性<sup>[14]</sup>等因素也会影响除氯效果。由文献[15]绘制的 E-pH 关系曲线(见图 1,  $T=298\text{ K}$ ;  $c(\text{Cl}^-)=1\text{ mol/L}$ ;  $c(\text{Cu}^{2+})=1\text{ mol/L}$ )可知,  $\text{pH}<5.65$  时,电极电位在 0.137~0.537 V 范围内, CuCl 均可稳定存在,当溶液中铜浓度分别为 0.1、0.01 mol/L 时,溶液中氯质量浓度可分别降至 34.6、109.6 mg/L。

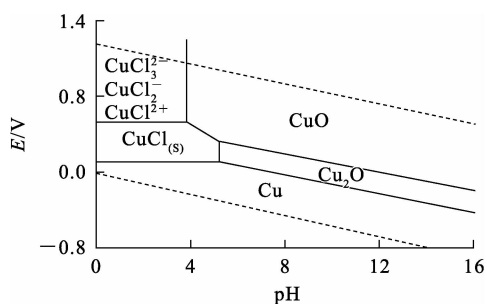


图 1 Cu-Cl-H<sub>2</sub>O 系的 E-pH 关系

由于除氯前液中 Cu<sup>2+</sup> 质量浓度较低,为促进铜渣脱除氯反应的进行,须向溶液中补充一定量 Cu<sup>2+</sup>,可通过加入过氧化氢将部分铜渣氧化,再将氧化后铜渣用硫酸溶解以补充溶液中 Cu<sup>2+</sup>。化学反应如下:



1.3 试验方法

取除氯前液,加入浓硫酸调节至所需酸度后置于三口烧瓶中;之后将三口烧瓶放入设置一定温度的恒温水浴锅中,开启搅拌预热;待达到设定温度后加入新鲜无氧化层的铜渣和过氧化氢,开始计时;反应结束后,将三口烧瓶取出,用旋片式真空泵进行液固分离,测定滤液中氯质量浓度。

1.4 计算方法

氯脱除率计算公式为

$$x = (1 - \frac{\rho_1 V_1}{\rho_0 V_0}) \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $x$ —氯脱除率,%;  $\rho_0$ —除氯前液中氯质量浓度, g/L;  $V_0$ —除氯前液体积, L;  $\rho_1$ —除氯后液中氯质量浓度, g/L;  $V_1$ —除氯后液体积, L。

铜渣系数  $n$  计算公式为

$$n = \frac{m_2}{m_1} \quad (4)$$

式中:  $n$ —铜渣系数;  $m_1$ —理论所需铜渣量, g;  $m_2$ —实际铜渣加入量, g。

2 试验结果与讨论

2.1 各因素对脱除氯的影响

2.1.1 过氧化氢加入量的影响

取除氯前液 2 000 mL,加入过氧化氢,在初始酸度 10 g/L、铜渣系数 6.8、温度 45 °C 条件下反应 1 h,考察过氧化氢加入量对脱除氯的影响,试验结果如图 2 所示。

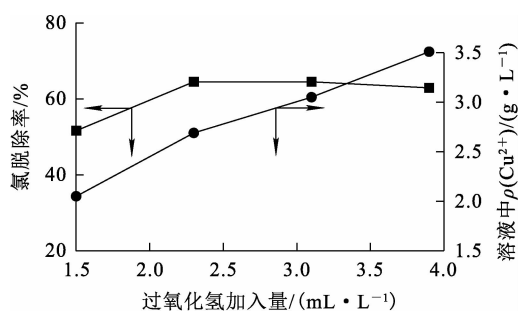


图 2 过氧化氢加入量对脱除氯的影响

由图 2 看出:随过氧化氢加入量增加,溶液中铜离子质量浓度逐渐升高,氯脱除率先升高后降低。这是因为随过氧化氢加入量增加,溶液中铜离子质量浓度逐渐升高,有利于氯化亚铜沉淀的生成,提高氯脱除率;但过氧化氢加入量超过

2.3 mL/L后,过多的铜渣被氧化溶解,反应体系中铜渣减少,不利于氯化亚铜沉淀生成,导致氯脱除率降低。综合考虑,选择过氧化氢加入量以2.3 mL/L为宜。

### 2.1.2 铜渣系数的影响

取除氯前液 2 000 mL,加入铜渣,在初始酸度 10 g/L、过氧化氢加入量 2.3 mL/L、温度 45 °C 条件下反应 1 h,考察铜渣系数对脱除氯的影响,试验结果如图 3 所示。

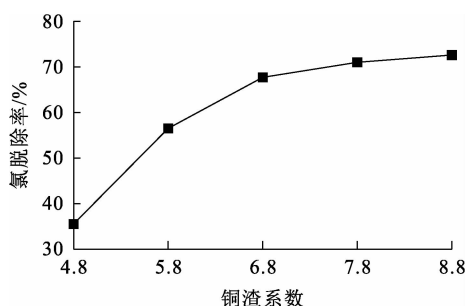


图 3 铜渣系数对脱除氯的影响

由图 3 看出,氯脱除率随铜渣系数增大而升高:铜渣系数由 4.8 增加至 6.8 时,氯脱除率由 35.5%快速升至 67.7%;而铜渣系数由 6.8 增至 8.8 时,氯脱除率升高幅度减缓,仅由 67.7%升至 72.6%。综合考虑,后续试验选择铜渣系数为 6.8。

### 2.1.3 初始酸度的影响

取除氯前液 2 000 mL,加入浓硫酸调节溶液初始酸度,在铜渣系数 6.8、过氧化氢加入量 2.3 mL/L、温度 45 °C 条件下反应 1 h,考察溶液初始酸度对脱除氯的影响,试验结果如图 4 所示。

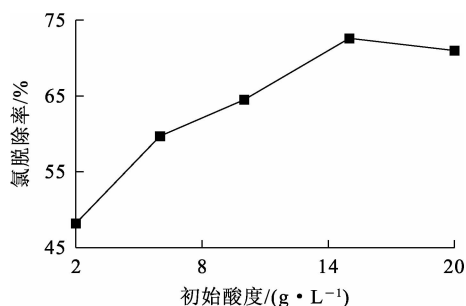


图 4 初始酸度对脱除氯的影响

由图 4 看出,随溶液初始酸度增大,氯脱除率先升高后降低:初始酸度由 2 g/L 增至 15 g/L

时,氯脱除率由 48.2%逐渐升至 72.58%;进一步增大初始酸度至 20 g/L 时,氯脱除率降至 71.0%,说明初始酸度较高或较低均不利于氯的脱除,这与文献[11]结论相似。综合考虑,确定溶液初始酸度以 15 g/L 为宜。

### 2.1.4 反应温度的影响

取除氯前液 2 000 mL,在铜渣系数 6.8、过氧化氢加入量 2.3 mL/L、初始酸度 10 g/L 条件下反应 1 h,考察反应温度对脱除氯的影响,试验结果如图 5 所示。

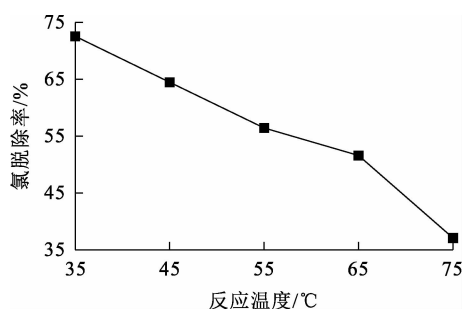


图 5 反应温度对脱除氯的影响

由图 5 看出:氯脱除率随温度升高而降低,温度由 35 °C 升至 75 °C 时,氯脱除率由 72.58%降至 37.1%。这是由于氯化亚铜在水溶液中易被氧化,且氧化速率随温度升高而加快<sup>[16-17]</sup>,反应温度升高时,氯化亚铜氧化返溶速率加快,造成氯返溶,使氯脱除率降低。因此,确定反应温度以 35 °C 为宜。

### 2.1.5 反应时间的影响

取除氯前液 2 000 mL,在反应温度 45 °C、铜渣系数 6.8、过氧化氢加入量 2.3 mL/L、初始酸度 10 g/L 条件下,考察反应时间对脱除氯的影响,试验结果如图 6 所示。

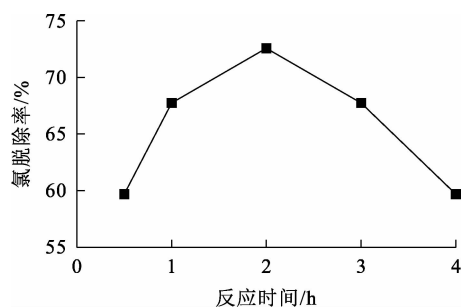


图 6 反应时间对脱除氯的影响

由图 6 看出:反应时间由 0.5 h 延长至 2 h 时,氯脱除率由 59.68% 升至 72.58%;反应 3 h 时,氯脱除率降至 67.74%。这是由于反应时间延长可能导致生成的氯化亚铜氧化为易溶于水的氯化铜,造成溶液中氯含量升高,或是一价铜离子与氯离子发生配合反应,生成可溶性的铜氯配合物<sup>[10,18]</sup>。综上所述,确定反应时间以 2 h 为宜。

## 2.2 综合验证试验

根据单因素试验结果确定最佳试验条件为:除氯前液 2 000 mL,过氧化氢加入量 2.3 mL/L,铜渣系数 6.8,初始酸度 15 g/L,反应温度 35 °C,反应时间 2 h。在该条件下进行多组验证试验,结果见表 3。

表 3 综合验证试验结果

试验序号	除氯后液中 $\rho_B/(g \cdot L^{-1})$			氯脱除率/%
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	
1	10.80	2.83	0.18	70.97
2	11.51	2.65	0.16	74.19
3	11.04	2.59	0.16	74.19
平均	11.12	2.69	0.17	72.58

由表 3 看出,经过多组试验,氯平均脱除率为 72.58%,除氯后液中酸平均质量浓度由 15 g/L 降至 11.12 g/L,这是由于铜渣中单质铜溶解消耗了部分硫酸;氯平均质量浓度由 0.62 g/L 降至 0.17 g/L,脱除效果较好;铜平均质量浓度为 2.69 g/L,可通过锌粉或铁粉回收铜后再将溶液返回至湿法系统。

## 3 结论

以湿法炼锌中产出的铜渣为除氯剂,通过加入过氧化氢氧化部分铜渣以提供除氯所需铜离子,可有效去除湿法炼锌产生的污酸经“硫化—焙砂+碳酸钙中和”工艺处理后液中的氯。在过氧化氢加入量 2.3 mL/L、铜渣系数 6.8、初始酸度 15 g/L、温

度 35 °C 条件下反应 2 h,氯质量浓度可由 0.62 g/L 降至 0.17 g/L,氯脱除率为 72.58%,除氯后液中铜质量浓度为 2.69 g/L。该溶液通过锌粉或铁粉回收铜后可返回至湿法系统中重复利用,经济环保。

## 参考文献:

- [1] 冯炜光,刘自虎,张永平,等. 铅锌冶炼污酸处理技术研究进展及发展方向[J]. 云南冶金,2023,52(2):65-69.
- [2] 江旭. 铅锌冶炼污酸废水中砷的选择性去除试验研究[J]. 甘肃冶金,2023,45(2):132-134.
- [3] 杨洪才,樊有琪. 铜冶炼污酸低压蒸馏处理工艺研究[J]. 硫酸工业,2022(11):4-8.
- [4] 彭造伟,孔俊杰,廖园园. 高氯锌浸出液铜渣脱氯试验及应用[J]. 有色金属科学与工程,2020,11(5):154-160.
- [5] 梅光贵,王德润,周敬元,等. 湿法炼锌学[M]. 中南大学出版社,2001.
- [6] 孙红燕,森维,孔馨,等. 离子交换法从锌电解液中脱除氯试验研究[J]. 湿法冶金,2017,36(2):133-136.
- [7] 杨晓冬,徐俊忠,马先春,等. 从湿法炼锌硫酸锌溶液中去氯试验研究[J]. 湿法冶金,2021,40(1):68-71.
- [8] 胡一航,王海北,王玉芳. 锌冶炼中氟氯的脱除方法[J]. 矿冶,2016,25(1):36-40.
- [9] 周正华. 用氧化铋从锌冶炼废水中除氯试验研究[J]. 湿法冶金,2022,41(6):548-552.
- [10] 王文录. 湿法炼锌中氯的危害及控制[J]. 湖南有色金属,2007,23(1):22-24.
- [11] 邱伟佳,杨全胜,吴钧,等. 铜渣协同脱氟氯试验研究[J]. 云南冶金,2021,50(6):62-67.
- [12] 王志军. 锌电解液净化铜渣除氯工艺研究[J]. 中国资源综合利用,2017,35(9):40-42.
- [13] DEAN J A. 兰氏化学手册[M]. 北京:科学出版社,2003.
- [14] 罗贞,王铎泰,解万文,等. 湿法炼锌过程中铜渣除氯试验研究[J]. 中国有色冶金,2020,49(2):17-20.
- [15] 李春,李自强. 氯化亚铜沉淀脱氯反应平衡的研究[J]. 湿法冶金,2001(3):152-155.
- [16] 刘定富,王华,黄凌涛. 表面改性提高氯化亚铜抗氧化性的研究[J]. 无机盐工业,2009,41(5):36-38.
- [17] 陈庆根,曾青云. 氯化亚铜抗氧化研究[J]. 江西有色金属,2005,19(2):32-34.
- [18] 魏晓玲,汤学智. 湿法炼锌高压氧浸液中氯化亚铜沉淀法脱氯试验研究[J]. 甘肃冶金,2017,39(3):9-11.

## Dechlorinate from Two Stage of Contaminated Acid Neutralizing Solution in Zinc Hydrometallurgy with Copper Slag

ZHU Yingxu, SHI Xianguo, ZHANG Liang, LI Ke, ZHANG Zelin, CHEN Xianyou

(Yunxi Wenshan Zinc Indium Smelting Co., Ltd., Wenshan 663700, China)

**Abstract:** After contaminated acid in zinc hydrometallurgy was vulcanized, neutralized by zinc calcine and calcium carbonate, arsenic and fluorine can be removed from the solution, and the amount of gypsum residue decreased. But the solution can not return to zinc hydrometallurgy system because it has a high chlorine content. The chlorine in the solution was removed with copper slag. The results show that under the conditions of hydrogen peroxide addition of 2.3 mL/L, copper slag coefficient of 6.8, initial acid mass concentration of 15 g/L, temperature of 35 °C and reaction time of 2 h, the chlorine removal rate is 72.58% and the chlorine mass concentration decreases from 0.62 g/L to 0.17 g/L. The copper mass concentration in solution is 2.69 g/L copper, and it can be returned to the zinc hydrometallurgy after subsequent copper removal by zinc powder or iron powder.

**Key words:** zinc hydrometallurgy; contaminated acid; vulcanization; neutralization; copper slag; hydrogen peroxide; dechlorinate

### 欢迎订阅 2024 年《铀矿冶》

《铀矿冶》创刊于1982年,季刊,中国核学会铀矿冶学会主办,为中国科技核心期刊和原子能技术类的核心期刊。《铀矿冶》是以应用技术为主、兼顾基础理论的综合性科技刊物,主要刊登放射性金属、贵金属、稀土、稀有金属和有色金属等矿石的采矿、选矿、冶金及有关矿山地质、物理探矿、矿山测量、安全防护、分析检测、设备仪表、有机材料、环境保护、自动控制、计算机应用、技术经济分析等方面的科技成果、先进技术、综述述评、工作简报和动态等,可供从事矿冶生产、科研、设计、教学的科技、管理人员及化学、化工、地质等相关专业人员的参阅。

《铀矿冶》为中国科技论文统计源和中文核心期刊,《中国期刊全文数据库》《中文科技期刊数据库》《中国核心期刊(遴选)数据库》《中国学术期刊综合评价数据库》《中国学术期刊检索与评价数据库》收录期刊,《万方数据——数字化期刊群》全文上网期刊,美国《Chemical Abstracts》来源期刊。

《铀矿冶》为大16开,2024年每期10.00元,全年40.00元,自办发行。欲订者可与编辑部联系。

通信地址:北京市通州区九棵树145号《铀矿冶》编辑部

邮政编码:101149

开户银行:工行北京九棵树支行

开户名:核工业北京化工冶金研究院

账号:0200 0498 0900 8800 221(请注明汇款用途)

联系电话:010-51674124

电子信箱:youkuangye@126.com

联系人:吕志新

投稿网址:<https://ykyi.cbpt.cnki.net>

