

湿法炼锌中除氯工艺研究进展

李启坤¹, 杨长江¹, 李 灿¹, 常 军², 张利华¹

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 铜仁学院 材料与化学工程学院, 贵州 铜仁 554300)

摘要:氯是湿法炼锌过程中的一种有害元素,在电积过程中会腐蚀极板与设备并放出氯气等有毒气体,造成生产成本升高与环境污染。简要介绍了湿法炼锌过程中氯元素的来源及其对湿法炼锌过程的各种危害,总结了化学沉淀法、萃取法、离子交换法等主要除氯工艺的研究发展现状及优缺点,并指出了今后的主要研究发展方向。

关键词:湿法炼锌;氯;脱除;危害;研究进展

中图分类号:TF803.25 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)06-0593-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.06.001

锌作为一种常见金属,广泛应用于机械制造、电池等工业中,在我国国民经济发展中发挥重要作用^[1]。世界上约 85% 的锌由湿法炼锌工艺生产,湿法炼锌工艺主要包括焙烧、浸出、净化、电积和熔铸五个流程^[2]。浸出工序所得浸出液中通常含有铜、镉、钴、镍、钙、镁、氟、氯等杂质元素,不能直接用于电积锌,必须进行净化处理^[2],尤其是其中的氯元素在电积过程中可能腐蚀设备,并导致电流效率降低,造成锌品质下降^[3-8]。因此,针对湿法炼锌过程,本文简要介绍了氯元素的来源与危害,重点总结了现有除氯技术的研究进展,并对今后的重点研究方向进行了展望,以期对湿法炼锌净化工艺研究提供参考和借鉴。

1 湿法炼锌中氯的来源与危害

湿法炼锌工艺中的氯元素主要来源于三个方面:一是矿物本身,二是氧化锌烟尘,三是浸出用水。目前,硫化锌矿的资源品质逐渐趋于贫、细、杂,从而导致浮选所得锌精矿品位低,杂质含量高。因此,硫化锌矿呈现出逐步被氧化锌矿取代趋势,

但氧化锌矿的组成复杂,且伴生矿较多,导致进入湿法炼锌工艺中的氯元素增加。同时,为缓解锌精矿的短缺,在湿法炼锌工艺中逐渐增加了氧化锌烟尘综合回收工艺。氧化锌烟尘主要来自锌精矿焙烧过程,锌含量虽较高,但成分复杂,且氯元素含量也较高。此外,浸出用水会夹带大量氯离子。

氯离子在湿法炼锌工艺中不断循环累积,会对生产过程造成一定危害^[1-3],主要体现在四个方面^[3-10]:一是腐蚀电积过程中电极,降低电极使用寿命,导致电积锌品质下降;二是腐蚀湿法炼锌过程中所用不锈钢设备,降低设备使用寿命;三是降低电解锌的电流效率;四是氯离子会被硫酸锌溶液中的氧化性物质氧化为氯气,加之在酸性环境下易挥发出氯化氢气体,对工作环境造成污染。在电积过程中,只有少量的氯会以氯气或氯化氢气体形式从电解液中脱除,大部分仍在电解液中不断循环、富集^[2],从而带来一定危害。

2 湿法炼锌中的除氯技术

当前,湿法炼锌的主要除氯技术包括化学沉

收稿日期:2024-05-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52164040);昆明理工大学分析与测试基金资助项目(2022M20212202131, 2023M20222202126);贵州省高等学校绿色冶金与过程强化重点实验室项目(黔教技[2023]026号);贵州省高层次创新型人才项目(黔科合平台人才-GCC[2023]050)。

第一作者简介:李启坤(1999—),男,硕士,主要研究方向为冶金电化学。

通信作者简介:杨长江(1976—),男,博士,教授,主要研究方向为冶金电化学。E-mail:chemdut@163.com。

淀法、离子交换法、萃取法。其中,化学沉淀法在工业上最常用。

2.1 化学沉淀法

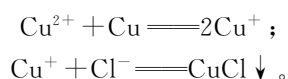
化学沉淀法是利用金属离子与氯离子形成难溶盐沉淀,从而脱除氯离子。该类方法对氯离子有较高的选择性,且操作简便,适合大规模处理锌电积液。化学沉淀法主要包括:银盐沉淀法、铜渣沉淀法和铋盐沉淀法。

2.1.1 银盐沉淀法

银盐沉淀法是在锌电积液中加入微溶于水的硫酸银,使氯离子与硫酸银形成极难溶于水的氯化银沉淀,从而达到脱除氯离子的目的。该方法操作简便,对氯离子有极高的选择性,且净化深度高,可以将氯离子含量降低至微量。但由于银盐的成本极高,形成的氯化银难以再生,导致银盐无法在湿法炼锌工艺中循环使用,造成贵金属资源浪费,使得该法难以实现工业应用^[3]。目前,该法常被用于氯离子的深度净化,但相关研究与报道较少。

2.1.2 铜渣沉淀法

铜渣沉淀法也被称为氯化亚铜沉淀法,是目前工业上最常用的除氯方法之一。该法是在锌电积液中加入海绵铜,利用铜单质与锌电积液中的铜离子发生氧化还原反应生成亚铜离子,亚铜离子进一步结合氯离子,生成难溶于水的氯化亚铜沉淀,达到脱除氯离子的目的。其化学反应方程式如下:



除氯所得的氯化亚铜可通过碱洗再生,得到氢氧化亚铜^[9],氢氧化亚铜也可直接用于除氯。氯化亚铜碱洗再生的化学反应方程式如下:



该法工艺流程简单,便于实现工业应用,但仅适于处理氯离子浓度较高的溶液,且难以使溶液得到深度净化^[3]。主要的原因有三个:一是控制铜单质与铜离子的平衡点较为困难,导致铜元素转化为亚铜离子的转化率较低,铜渣消耗量较大;二是生成的氯化亚铜不稳定,易被氧气和锌电积液中氧化性物质(如 MnO_2 、 Fe^{3+})氧化成氯化铜,导致沉淀返溶,氯离子重新进入溶液;三是氯离子会与铜离子、亚铜离子形成可溶性的 CuCl_m^{2-m} 、 CuCl_m^{1-m} 配合离子,而无法形成氯化亚铜

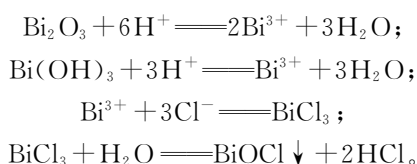
沉淀^[2-3]。

为了建立铜单质与铜离子的平衡点,使铜元素尽可能多地转化为亚铜离子,提高氯脱除率,研究人员针对铜渣沉淀法提出两种研究思路:一是在体系中加入铜单质后,额外加入氧化剂或还原剂^[11];二是调整体系中铜单质、铜离子、氯离子三者的物质的量比,并严格控制反应时间、体系温度及 pH。张彬等^[11]针对氯离子质量浓度大于 1 g/L 锌电积液,以亚硫酸锌为还原剂,并以硫酸铜为体系提供铜离子脱除氯,结果表明:在温度 60~70 °C、pH 为 1.5~2.0、反应时间 1~2 h 条件下,对硫酸锌溶液进行除氯处理,氯离子质量浓度可降至 700 mg/L。阳世伟^[12]研究了在锌电积液中加入 1.5~2.5 mol/L 的水合肼还原剂脱除氯,结果表明:通过控制体系中铜与氯质量比为 1.5:1~6.5:1,并在 pH 为 6.0~7.5、温度 30~50 °C、反应时间 30 min 条件下,氯脱除率可达 90%;该法氧化产物为氮气,不会引入新杂质。朱应旭等^[13]以过氧化氢为氧化剂,氧化部分铜渣为锌电积液提供铜离子,在过氧化氢用量 2.3 mol/L、铜渣系数 6.8、初始酸质量浓度 15 g/L、温度 35 °C、反应时间 2 h 条件下,氯脱除率达 72.58%,溶液中过量的铜可由锌粉或铁粉置换回收。肖功名等^[14]利用高锰酸钾、铜渣、硫酸三者混合得到浸铜液与铜渣,再将其与锌电积液混合除氯,氯脱除率达 80%。王明辉等^[15]通过控制铜离子与氯离子质量比为 1.0、铜单质与铜离子质量比为 1.2,并在 pH 为 2.5~3.0、常温、反应时间 30 min 条件下脱除锌电积液中的氯,氯脱除率可达 97.46%。张志刚等^[9]利用产铜渣脱除中性浸出液中的氯,并对除氯渣进行再生研究,结果表明:在中性浸出液初始 pH=1.5、温度 55~65 °C、反应时间 2.0 h、铜渣用量为理论量 4.0 倍条件下,中性浸出液中的氯脱除率为 80%;氯化亚铜碱洗再生的最佳条件为氢氧化钠用量为理论量 2.0 倍,此时氯脱除率可达 85%左右。彭造伟等^[16]研究了反应时间、温度、铜渣用量等因素对脱除锌浸出液中氯的影响,结果表明:温度对铜渣除氯的影响很大,过高的温度会加速氯化亚铜的返溶;铜渣除氯的最佳条件为反应温度 25 °C,反应时间 1.5 h,铜渣加入量为理论量的 1.9 倍,在该条件下,氯脱除率为 78.5%以上。罗贞等^[17]对比研究了用活性铜粉、新制活性铜

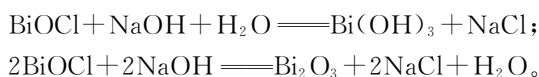
粉、久置铜镉渣脱除锌电积液中的氯,结果表明:新制活性铜粉对氯的脱除率为 77%~80%;活性铜粉对氯的脱除率随铜与氯的物质的量比增大而升高,氯脱除率最高可达 87.98%;久置铜镉渣因失去与铜离子、氯离子反应的活性,通过调节温度、酸度等方法均无法有效脱除氯离子。

2.1.3 铋盐沉淀法

铋盐沉淀法也被称为氯氧铋沉淀法,是在锌电积液中加入氧化铋或氢氧化铋,利用氧化铋或氢氧化铋在酸性条件下产生铋离子,铋离子再与氯离子结合形成三氯化铋,三氯化铋会水解产生氯氧铋沉淀,达到脱除氯离子的目的^[18]。其化学反应方程式如下:



除氯所得的氯氧铋可经过碱洗再生,从而实现循环利用。氯氧铋碱洗再生主要分为两种工艺^[19]:低温低碱生成氢氧化铋、高温高碱生成氧化铋。其化学方程式如下:



该方法的氯脱除效率较高,但由于氧化铋的成本较高,且循环过程中存在再生率低、铋盐损失等问题,因此仅在少数炼锌厂得到了应用,尚未实现大规模推广。

目前,针对铋盐沉淀法的研究主要集中在优化除氯工艺条件及氯氧铋再生工艺条件方面。文剑^[20]研究了用氯氧铋沉淀法脱除金狮冶金化工厂电锌系统中的氯离子,结果表明,沉淀 15~30 min 后,氯脱除率可达 75%。封志敏等^[21]研究了氧化铋脱除硫酸锌溶液中氯的最佳条件,以及氯氧铋再生的最佳工艺条件,结果表明:在 pH=2.0、温度 50 °C、反应时间 2 h、氧化铋用量为理论量 1.5 倍条件下,硫酸锌溶液中氯离子质量浓度可由 2 g/L 降至 280 mg/L;氯氧铋再生过程的最佳条件为氢氧化钠浓度为 1 mol/L、用量为理论值的 2 倍,常温,反应时间 4 h,在该条件下,氯氧铋转化率可达 93.97%,再生效果较好。刘洪璋等^[22]以氧化铋为除氯剂,采用两段水洗+碱洗工艺脱除氯质量浓度 1 500 mg/L 硫酸锌溶液中的氯,结果表明:氧化铋加入量为氯质量浓度的 15~

20 倍时,溶液中氯质量浓度可降至 300 mg/L,氯脱除率达 80%;在 300 次循环脱氯过程中,氯脱除效果稳定,氯脱除率基本维持在 80% 左右。吴岳等^[18]研究了氯氧铋干法再生的最佳条件,结果表明:氯氧铋在 700~850 °C 都可发生分解,分解产物主要为 Bi_2O_3 、 BiCl_3 和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$;煅烧温度为 800 °C 时,冷阱收集得到的 BiCl_3 相对质量分数最大,达 63.5%。吴文花等^[23]研究了氯氧铋高温高碱循环再生最佳条件,结果表明:在氢氧化钠溶液浓度 1.5 mol/L、液固体积质量比 3:1、反应温度 90 °C 条件下,氯氧铋会再生为带有结晶水的单斜晶氧化铋;单斜晶氧化铋循环脱氯过程中,氯脱除率稳定,可维持在 93% 以上。吴文花等^[24]利用 pH=4 的稀硫酸将氧化铋转化为一水碱式硫酸铋,并用于脱除锌电解液中的氯,当氧化铋用量为理论量的 2 倍时,氯离子脱除率可达 92.85%,且铋损失率很小。

2.2 离子交换法

离子交换法是利用阴离子交换树脂与氯离子发生交互作用,使氯离子吸附在树脂上;再使用酸液对吸附后树脂进行洗涤,使树脂再生^[19]。该法的优势在于流程短、运行成本低、不会产生新的杂质。但由于操作较为复杂,且在吸附过程中会引起锌浸出液 pH 波动,导致溶液锌酸比失衡;此外,阴离子交换树脂在再生过程中会产生新的废水,因此难以实现工业化应用。

目前,针对离子交换法的研究主要集中在新型吸附剂研发、吸附过程与吸附剂再生工艺条件优化,以及对吸附过程动力学探究等方面。邹晓勇等^[19]选用大孔阴离子树脂对硫酸锌溶液中的氯离子进行静态和动态的吸附试验研究,结果表明:在 pH=5.4、温度 50 °C 条件下,湿树脂对氯离子有良好的吸附性能,氯交换容量为 27.2 mg/g;负载氯离子的大孔树脂可用 0.5 mol/L 稀硫酸解吸,解吸率可达 96.6%。孙红燕等^[25]研究了采用大孔阴离子交换树脂从锌电积液中吸附—脱除氯,结果表明:在常温下进行静态试验时,吸附平衡时间为 20 min,氯吸附容量为 36.993 8 mg/g,氯离子质量浓度在一定范围内,吸附容量随氯离子质量浓度增大而升高;在常温下进行动态试验时,树脂循环使用 4 次,吸附容量变化不大,较为稳定,负载氯离子的树脂上用浓度 0.5 mol/L 的稀硫酸溶液解吸,解吸率达 98.5%,解吸效果较

好。王晓丹等^[26]用201×7离子交换树脂对锌电积液进行动态交换试验研究与静态交换试验研究。动态交换试验结果表明:锌电积液中氯离子初始质量浓度1.36 g/L时,一级离子交换后的氯脱除率为31.74%;失效树脂可用硫酸根离子质量浓度为250 g/L硫酸溶液再生,在固液质量体积比4:1、再生时间60 min条件下,失效树脂再生率可达83.40%。静态交换试验结果表明:201×7离子交换树脂对氯离子的吸附在动力学上较为符合颗粒扩散控制模型。邹维等^[27]研究了采用多种树脂吸附硫酸锌溶液中的氯离子,以筛选适用于湿法炼锌除氯的树脂,结果表明:D201树脂可使氯质量浓度由497.61 mg/L降至58.77 mg/L,氯离子脱除率达88.19%,且吸附过程中不会导致溶液中锌的损失;动态吸附后所得树脂可用4 mol/L的硫酸溶液解吸,解吸率大于99%。

2.3 萃取法

萃取法是利用有机溶剂萃取锌电积液中氯离子,使氯离子从水相转移至有机相,再经过分液获得净化后的硫酸锌溶液;萃取剂经过碱洗再生后可循环使用。该法在除去氯离子的同时,可对锌电积液中的贵金属离子进行富集;但操作复杂,且萃取所用有机溶剂难以与锌电积液完全分离,进而导致在电积过程中电流效率降低,甚至出现“烧板”现象^[2-3]。目前,该方法尚处于实验室研究阶段。

目前,针对萃取法的研究主要集中在萃取剂研发、萃取条件优化、萃取剂再生条件优化等方面。窦传龙^[28]研究了用三烷基胺脱除锌电积液中的氯,结果表明:在酸度5~10 g/L条件下,一级氯萃取率达80%左右;负载萃取剂可用5%~10%氢氧化钠溶液反萃取。周虹^[29]研究了用N235萃取剂萃取去除锌电积液中的氯,结果表明:N235对氯离子选择性较强,氯萃取饱和容量为25.125 g/L;在有机相组成为20%N235+20%TBP+60%260[#]溶剂油、游离硫酸质量浓度30 g/L、相比 $V_O/V_A=1/1$ 最优条件下进行3级萃取,氯萃取脱除率可达95%以上,最高达99.02%;以25%氨水为反萃剂,在相比 $V_O/V_A=10/1$ 、混合及静置分层时间均为5 min条件下进行单级反萃取,氯反萃取率可达97.89%。楚立军等^[30]研究了采用N235萃取剂萃取锌浸出液中的氯,结果

表明:在锌料液pH=5.3、有机相中N235体积分数为25%、异辛醇体积分数为25%、萃取温度40℃、相比 $V_O/V_A=1/2$ 、萃取时间5 min最佳条件下,氯萃取脱除率可达94%,而锌萃取率低于5%;负载氯有机相可在水洗后用氢氧化钠溶液反萃,最佳反萃条件为温度40℃,反萃时间5 min,相比 $V_O/V_A=2/1$ 。

上述除氯技术普遍存在净化深度低、操作复杂等缺点,且除氯剂在循环过程中再生率低,除氯成本高。目前的研究方向主要是控制除氯过程的工艺条件以提高脱除率,并通过控制循环再生过程的工艺条件以除氯剂减少损耗,提高再生率。

3 除氯新技术

传统的净化除氯方法存在净化深度低、操作复杂等弊端,因此,近些年的相关研究主要围绕探究净化除氯新方法、新工艺开展,主要包括:新型除氯剂研发、电化学方法除氯、利用臭氧氧化等。

有关新型除氯剂的开发,目前的主要思路是利用合金作为沉淀剂,与氯离子结合形成沉淀,达到脱除氯离子的目的。杨晓冬等^[31]考察了一种新型除氯剂的除氯效果,其除氯原理是利用除氯剂中的 Me^{3+} 与硫酸锌溶液中的氯离子反应形成 $MeOCl$ 沉淀, $MeOCl$ 沉淀物附着于除氯剂颗粒表面,过滤后即可脱除氯离子。研究结果表明:在新型除氯剂用量为氯离子质量浓度的10倍、反应时间60 min、反应温度60℃、料液pH=5.0适宜条件下,氯脱除率可达81.10%;该新型除氯剂的除氯效果稳定,硫酸锌溶液中锌离子质量浓度,杂质氟离子、镁离子的质量浓度不会对除氯效果造成太大影响。

电化学除氯已有较多研究,主要研究方向有:利用离子迁移分离氯离子、利用电吸附原理吸附氯离子、利用铜阳极的电化学反应等。杨长江等^[32]构建了一种从含氯硫酸锌溶液中连续分离氯离子装置,通过外加电场使氯离子发生电迁移,并构造离子通道的方法连续分离硫酸锌溶液中的氯离子。在外接电场电压为1.0~3.0 V、控制硫酸锌溶液在装置中的流动线速度为 $1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^5$ m/s条件下,可实现对硫酸锌溶液中氯离子的连续分离。该法可连续、高效对硫酸锌溶液进行分离净化,成本较低,能满足工业上连续生产的需求。此外,该法净化深度可控,适用于处理氯

离子初始质量浓度不同的硫酸锌溶液,且不会对溶液中其他组分产生影响,如对于氯离子初始质量浓度为 538.9 mg/L 的硫酸锌溶液,可将氯离子浓度降低至 81 mg/L。冯爱玲等^[33]构建了一种电促吸附氯离子装置,利用离子迁移、溶液扰流及静电场力作用,形成局部溶液离子浓差极化,增强中间电极对氯离子的非特性吸附与特性吸附。该法操作方便且流程短,氯离子脱除率大于 60%,且不会对溶液中锌离子浓度产生影响。何嘉尧等^[34]构建了一种超声波反应装置,采用超声电化学法从模拟硫酸锌溶液中除去氯离子。超声波反应装置利用两面积相同的铜片作为工作电极和辅助电极,Ag|AgCl 电极作为参比电极,在硫酸锌溶液酸度 150 g/L、室温、超声功率 100 W、反应时间 3 h 条件下,氯离子质量浓度可由 300 mg/L 降至 74.1 mg/L,氯脱除率达 75.3%,除氯后铜阳极表面产生的除氯产物为氯化亚铜与氯化铜,铜阳极打磨后即可再次使用。

臭氧氧化法是利用臭氧氧化硫酸锌溶液中的氯离子,使其形成氯气从硫酸锌溶液中脱除。李世平等^[35]利用臭氧或臭氧空气对硫酸锌溶液中氯离子进行净化,产生的氯气再用石灰水、钠碱溶液吸收,得到次氯酸钙、次氯酸钠等产品。该法在硫酸锌溶液 pH = 4.5 ~ 5.5、通气速度为 5 ~ 50 m³/min 条件下,可将硫酸锌溶液中氯离子降至 100 mg/L 以下。张利华等^[36]在超声外场强化作用下,利用臭氧氧化脱除硫酸锌溶液中的氯离子,产生的尾气先用碱液吸收其中的氯气,再用碘化钾溶液吸收其中的臭氧。该法主要是利用超声外场的空化、热和机械效应等将溶液中的臭氧气泡粉碎成“微气泡”,强化臭氧对氯离子的氧化作用,氯脱除率高达 90% 以上。

4 结语

在湿法炼锌过程中,氯离子的存在会对锌电积过程中所使用的阴、阳极板造成腐蚀,且大部分氯离子会在冶炼过程中不断循环,不断累积,导致腐蚀现象不断出现。因此,在工业生产中有必要去除氯才能降低生产过程能耗,减少极板消耗,进而得到高品质锌。

湿法炼锌除氯技术虽已取得一些研究进展,但化学沉淀、萃取和离子交换等主要除氯法在实际应用中还存在净化深度不够和操作复杂等问题,因

此,为了进一步提高除氯剂再生率、降低除氯成本,仍有必要对工艺条件和操作流程进行不断优化改进,并加大对氯离子具有高效吸附性能的树脂和沉淀剂的研发。随着环保要求的日益严格,研发绿色环保的除氯新技术,减少或避免有害化学试剂的使用,降低对环境的影响将是今后的重点研究方向,应加强实验室研究与工业应用相结合,推动新技术的快速转化和应用,以实现湿法炼锌绿色、可持续发展。

参考文献:

- [1] DUAN J W, DONG J M, CAO R R, et al. Regulated Zn plating and stripping by a multifunctional polymer-alloy interphase layer for stable Zn metal anode[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(29). DOI:10.1002/adv.202303343.
- [2] 戴东情,张秀,李海敏.湿法炼锌中氟氯来源及控制研究[J]. *江苏科技信息*, 2018, 35(2):39-41.
- [3] 王文录.湿法炼锌中氯的危害及控制[J]. *湖南有色金属*, 2007(1):22-24.
- [4] 赵奇.电解锌极板腐蚀机理及预防工程技术分析[D].西安:西安建筑科技大学,2016.
- [5] 钟晓聪,王瑞祥,刘庆生,等.氟、氯对 Pb-Ag 阳极氧化膜层和腐蚀行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(4):792-801.
- [6] 钟晓聪,蒋良兴,吕晓军,等.氯离子对 Pb-Ag-RE 合金阳极电化学行为的影响[J]. *金属学报*, 2015, 51(3):378-384.
- [7] 邵延林.几种杂质离子对锌电积过程影响的机理研究[D].昆明:昆明理工大学,2021.
- [8] LI Y M, YANG Z Z, YANG K H, et al. Removal of chloride from water and wastewater: removal mechanisms and recent trends[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 821(7/8/9). DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.153174.
- [9] 张志刚,杜虎忠,弥晓红,等.湿法炼锌硫酸锌液体除氯实验研究[J]. *绿色矿冶*, 2023, 39(5):38-41.
- [10] 吴黎.一种硫酸锌溶液的脱氯方法:CN201310574820.7 [P]. 2014-02-12.
- [11] 张彬,李世平,钟波,等.一种从硫酸锌溶液中除氯的方法:CN201510709479.0 [P]. 2015-12-23.
- [12] 阳世伟.一种去除硫酸锌溶液中氯离子的方法:CN201811344368.4 [P]. 2019-02-22.
- [13] 朱应旭,世仙果,张亮,等.用铜渣从湿法炼锌污酸两段中和后液中脱除氯[J]. *湿法冶金*, 2024, 43(3):322-326.
- [14] 肖功明,刘朗明,魏振强,等.一种脱除硫酸锌溶液中氯的方法:CN200710035354.X [P]. 2008-01-30.
- [15] 王明辉,未立清,郭天立,等.高含氯硫酸锌溶液中氯的脱除工艺研究[J]. *有色矿冶*, 2013, 29(3):32-34.
- [16] 彭造伟,孔俊杰,廖圆圆.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.
- [17] 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.
- [18] 吴岳, 黄寿强, 刘维桥. 废水除氯产物氯化铋的干法再生研究[J]. 江苏理工学院学报, 2021, 27(2): 72-80.
- [19] 邹晓勇, 宋志红, 陈民仁, 等. 离子交换法从硫酸锌溶液中吸附氯的研究[J]. 广州化工, 2009, 37(8): 145-147.
- [20] 文剑. 金狮冶金化工厂电锌系统除氯方案选择研究[J]. 湖南有色金属, 2008, 24(6): 34-36.
- [21] 封志敏, 宁顺明, 王文娟, 等. 氧化铋法从硫酸锌溶液中除氯的研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(4): 63-66.
- [22] 刘洪崂, 雷胜, 张建学, 等. 湿法炼锌系统中氧化铋除氯产业化应用[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(6): 29-32.
- [23] 吴文花, 刘吉波, 田思远, 等. 锌电解液除氯渣氯化铋再生循环使用研究[J]. 中国有色冶金, 2015, 44(1): 71-73.
- [24] 吴文花, 刘吉波, 田思远, 等. 用氧化铋从锌电解液中除氯[J]. 湿法冶金, 2014, 33(6): 480-482.
- [25] 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.
- [26] 王晓丹, 饶金元, 牛旭斐, 等. 离子交换法从锌电解液中除氯的实验研究[J]. 云南冶金, 2010, 39(4): 33-36.
- [27] 邹维, 杨大锦, 刘俊场, 等. 硫酸锌溶液离子交换脱氟氯[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(7): 5-8.
- [28] 窦传龙. 溶剂萃取法从硫酸锌溶液中萃取脱氯的试验研究[J]. 湖南有色金属, 2009, 25(4): 21-24.
- [29] 周虹. 硫酸锌溶液萃取去除氯离子的研究[J]. 四川有色金属, 2021(1): 58-61.
- [30] 楚立军, 苏秋琼, 罗远辉, 等. N235萃取脱除锌溶液中氟氯[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(4): 8-11.
- [31] 杨晓冬, 徐俊忠, 马先春, 等. 从湿法炼锌硫酸锌溶液中去除氯试验研究[J]. 湿法冶金, 2021, 40(1): 68-71.
- [32] 杨长江, 李启坤, 沈庆峰, 等. 一种硫酸锌溶液中分离氟或氯离子的连续净化装置及其方法: CN202310353900. 3 [P]. 2023-07-14.
- [33] 冯爱玲, 王海北, 赵磊, 等. 一种从溶液中电促吸附脱除氟、氯离子的装置及方法: CN201811533683. 1 [P]. 2022-05-13.
- [34] 何嘉尧, 李静, 王帅. 超声电化学法从硫酸锌溶液中除氯试验研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2023, 48(1): 10-18.
- [35] 李世平, 钟波. 一种用臭氧或臭氧空气从含氯硫酸锌溶液中去氯的方法: CN202310882300. 6 [P]. 2023-10-20.
- [36] 张利华, 杨四齐, 张利波, 等. 超声外场下臭氧强氧化脱除湿法炼锌溶液中杂质氯的方法: CN202211168132. 6 [P]. 2022-12-27.

Research Progress on Dechlorination Process in Zinc Hydrometallurgy

LI Qikun¹, YANG Changjiang¹, LI Can¹, CHANG Jun², ZHANG Lihua¹

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Materials and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China)

Abstract: Chlorine is a harmful element in the process of zinc hydrometallurgy. During zinc electrodeposition, it will corrode plates and equipment and release toxic gases such as chlorine, resulting in increased production cost and environmental pollution. The sources of chlorine elements in the process of zinc hydrometallurgy and its hazard to the process of zinc hydrometallurgy are briefly introduced. The research and development status, advantages and disadvantages of the main chlorine removal processes such as chemical precipitation, extraction and ion exchange are summarized, and the main research and development directions in the future are pointed out.

Key words: zinc hydrometallurgy; chlorine; removal; hazard; research progress