

# 含氟氯氧化锌烟尘的梯级处理工艺试验研究

吴星琳<sup>1,2</sup>

(1. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200;  
2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650500)

**摘要:**针对氧化锌冶炼烟尘中氟氯含量高,直接返回系统易导致阴阳极板腐蚀、电积锌质量差等问题,研究了采用“酸浸—石灰一次中和除氟—石灰二次中和沉锌”梯级处理工艺从氧化锌冶炼烟尘中回收锌。结果表明:在浸出温度 80 °C、浸出终点 pH=1.0、液固体积质量比 4/1、浸出时间 1 h 优化工艺条件下,Zn、F、Cl 浸出率分别为 96.15%、95.26%、97.44%;用石灰调节酸浸液沉淀反应终点 pH 至 5.2 时,氟沉淀率为 95.17%,而锌损失率仅为 1.73%;用石灰二次调节除氟后液沉淀反应终点 pH 为 8.0 时,锌全部沉淀,所得中和渣中锌质量分数为 24%左右;全流程工艺的氟、氯脱除率分别约为 92%、97%,锌回收率>90%,同时铅、银可进入酸浸渣中加以回收。该工艺可实现危害元素氟、氯的高效脱除,以及锌、铅、银的有效回收,具有一定推广价值。

**关键词:**氧化锌烟尘; 锌; 电积; 浸出; 氟; 氯; 脱除; 梯级处理工艺

**中图分类号:** TF803.21; TF813

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-2617(2025)01-0074-08

**DOI:** 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.01.011

锌作为关键金属,广泛应用于汽车、建筑、船舶、轻工等行业,是国民经济建设的重要金属之一。我国是全球最大的锌消费国,高效、可持续地开发利用锌资源尤为重要。但随着高品位富矿的不断开采,低品位且多杂质的硫化锌矿已成为锌冶炼的重要原料之一<sup>[1-4]</sup>。由于锌精矿杂质含量高,经“氧化焙烧—常规酸浸—酸浸渣回转窑挥发”工艺处理后所得氧化锌烟尘中氟、氯质量分数分别高达 0.1%~1%、1%~15%。该氧化锌烟尘直接加入湿法系统会造成阴阳极板腐蚀、电积锌质量差、电耗大、设备腐蚀等问题<sup>[5-7]</sup>。

针对含高氟氯的氧化锌冶炼烟尘,常采用焙烧法或碱法脱除其中的氟、氯。焙烧法工艺流程简单,氟、氯脱除率高,同时可脱除部分砷、锑等有害元素,但存在投资高、设备维修成本高、能耗高等缺点<sup>[8-9]</sup>。碱法操作环境好,设备和操作方面都很简单、损耗,但也存在药剂耗量大、氟氯脱除率相对较低、含碱液无害化流程长等不足<sup>[10-13]</sup>。

为了解决现有工艺的不足,试验研究了采用“酸浸—石灰一次中和除氟—石灰二次中和沉锌”梯级处理工艺从氧化锌冶炼烟尘中回收锌,并确定了优化工艺参数,以实现氟、氯的高效脱除,以及锌、铅、银等有价值金属的有效回收。

## 1 试验原料、试剂及设备

含氟氯氧化锌烟尘取自某锌冶炼企业,经烘干、混匀、缩分后进行多元素分析,主要化学组成见表 1。烟尘中主要含锌、铅、银等有价值金属,质量分数分别为 21.81%、27.86%、285.33 g/t。此外,危害元素氟、氯质量分数分别高达 0.46%、12.23%,严重影响该烟尘的回收利用。

表 1 含氟氯氧化锌烟尘的主要化学组成  
Table 1 Main chemical composition of zinc oxide smelting dust containing fluorine and chlorine %

Zn	Fe	Pb	F	Cl	Ag*
21.81	2.23	27.86	0.46	12.23	285.33

\*. 单位为 g/t。

收稿日期: 2024-07-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1900405)。

作者简介: 吴星琳(1992—),男,硕士,工程师,主要研究方向为有色金属资源综合回收。

试验试剂:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaO}$ , 均为分析纯。

试验设备: HH-M2 型恒温水浴锅, 5900-ICP-OES 全谱直读等离子发射光谱仪, DGS-III 型原子发射光谱仪。

## 2 试验原理及方法

### 2.1 含氟氯化锌烟尘的酸性浸出理论分析

该含氟氯化锌烟尘中氟、氯主要以氟化锌、氟化铅、氯化锌、氯化铅形式存在。为明确含氟氯化锌烟尘中氟氯脱除率低的限制因素, 利用热力学数据, 分析氧化锌烟尘除氟氯反应热力学<sup>[14-15]</sup>。各铅、锌化合物的溶解度及溶度积见表 2、3。可以看出: 锌的氟氯化物溶解度较

大, 水洗即可将大部分氟、氯脱除。但氟化铅的溶解度仅为  $4.63 \times 10^{-2}$  g/100 g 水, 需将铅转化为更难溶的化合物(如  $\text{PbS}$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{PbSO}_4$  等), 从而使氟浸出。目前, 多采用碱法(如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ )<sup>[11-12]</sup> 脱除氟、氯, 但存在氟氯脱除率低、药剂消耗量大、生产成本高等问题。因此, 试验采用酸法脱除氟氯。在硫酸体系中, 含氟氯化锌烟尘中的氟化物和氯化物可能发生的化学反应如下:

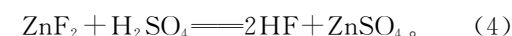
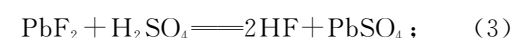
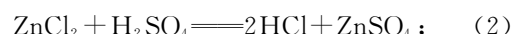
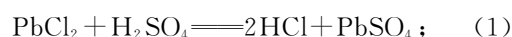


表 2 各铅、锌化合物的溶解度(g/100 g 水, 20 °C)

Table 2 Solubility of lead compounds and zinc compounds(g/100 g water, 20 °C)

$\text{PbCl}_2$	$\text{ZnCl}_2$	$\text{PbF}_2$	$\text{ZnF}_2$	$\text{PbCO}_3$	$\text{ZnCO}_3$	$\text{PbS}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{ZnSO}_4$	$\text{PbSO}_4$
1.0	395	$4.63 \times 10^{-2}$	1.6	$7.27 \times 10^{-5}$	$4.69 \times 10^{-5}$	$6.77 \times 10^{-13}$	$1.62 \times 10^{-4}$	53.8	$3.84 \times 10^{-3}$

表 3 各铅、锌化合物的溶度积

Table 3 Solubility products of lead compounds and zinc compounds

$\text{PbCl}_2$	$\text{PbF}_2$	$\text{PbCO}_3$	$\text{PbS}$	$\text{ZnS}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{PbSO}_4$
$1.6 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-8}$	$7.4 \times 10^{-14}$	$8 \times 10^{-28}$	$2.93 \times 10^{-25}$	$1.2 \times 10^{-15}$	$1.2 \times 10^{-17}$	$1.6 \times 10^{-8}$

硫酸浸出含氟氯化锌烟尘的热力学计算结果如图 1 所示。可知, 以硫酸作氟氯脱除剂时,  $\Delta G$  小于 0, 即反应可自发进行; 升高反应温度, 可大大促进反应向正向进行, 烟尘中的锌、氟、氯被硫酸浸出到溶液中; 而铅因反应后生成了溶解度较小的硫酸铅, 银也困难与稀硫酸反应, 富集在浸出渣中, 得到铅银渣。

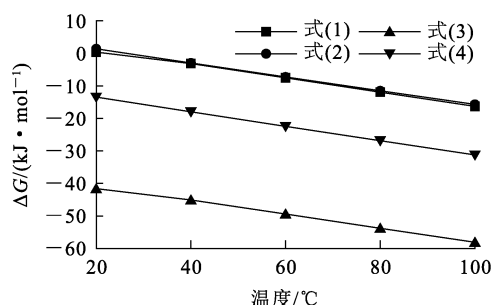
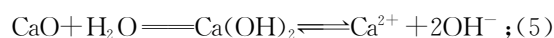


图 1 硫酸浸出含氟氯化锌烟尘的热力学计算结果

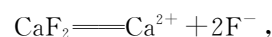
Fig. 1 Thermodynamic calculation results of sulfuric acid leaching of zinc oxide smelting dust containing fluorine and chlorine

### 2.2 CaO 沉氟试验原理

针对富含锌、氟、氯的浸出液, 可采用石灰分步中和沉淀法实现有价金属的回收及有害元素的梯级脱除。石灰沉淀除氟法是利用  $\text{CaO}$  溶解后产生的  $\text{Ca}^{2+}$  与溶液中  $\text{F}^-$  反应, 生成难溶的  $\text{CaF}_2$  沉淀, 而将  $\text{F}^-$  脱除, 其反应方程如下:



在理想的  $\text{CaF}_2$  溶液体系中, 同时存在以下平衡<sup>[15]</sup>:



$$K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3.95 \times 10^{-11}; \quad (7)$$

$$[\text{F}^-] = \left[ \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}{[\text{Ca}^{2+}]} \right]^{1/2} = \left[ \frac{3.95 \times 10^{-11}}{[\text{Ca}^{2+}]} \right]^{1/2}; \quad (8)$$



$$[\text{CaF}^+] = K_{\text{sp}}(\text{CaF}^+)[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]; \quad (10)$$



$$[\text{HF}] = K_{\text{a}}(\text{HF})[\text{H}^+][\text{F}^-] =$$

$$1.5 \times 10^3 \times [\text{H}^+][\text{F}^-]; \quad (12)$$



$$[\text{HF}_2^-] = K_a(\text{HF}_2^-)[\text{HF}][\text{F}^-] = K_a(\text{HF}_2^-)K_a(\text{HF})[\text{H}^+][\text{F}^-]^2; \quad (14)$$

所以,水溶液中总氟浓度为:

$$[\text{F}]_T = [\text{F}^-] + [\text{CaF}^+] + [\text{HF}] + [\text{HF}_2^-]. \quad (15)$$

将反应式(8)、(10)、(12)和(14)带入反应式(15)计算可得:

$$[\text{F}]_T = [\text{F}^-] + K_{sp}(\text{CaF}_2)[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-] + 1.5 \times 10^3 \times [\text{H}^+][\text{F}^-] + K_a(\text{HF}_2^-)K_a(\text{HF})[\text{H}^+][\text{F}^-]^2 = [\text{F}^-] \times \{1 + K_{sp}(\text{CaF}_2)[\text{Ca}^{2+}] + 1.5 \times 10^3 \times [\text{H}^+] + K_a(\text{HF}_2^-)K_a(\text{HF})[\text{H}^+][\text{F}^-]\} = \left[ \frac{3.95 \times 10^{-11}}{[\text{Ca}^{2+}]} \right]^{1/2} \times \{1 + 10 \times [\text{Ca}^{2+}] + 1.5 \times 10^3 \times [\text{H}^+] + 5.85 \times 10^4 \times \left[ \frac{[\text{H}^+][3.95 \times 10^{-11}]^{1/2}}{[\text{Ca}^{2+}]} \right]\}. \quad (16)$$

基于水溶液中 $[\text{F}]_T$ 的计算式,绘制 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 以及pH的平衡关系图,如图2所示。可知,溶液中 $\text{F}^-$ 质量浓度随 $\text{Ca}^{2+}$ 质量浓度及pH增大而减小,在理论计算下,当溶液钙离子质量浓度为100 mg/L,pH为5时,游离的氟离子质量浓度为2.49 mg/L。

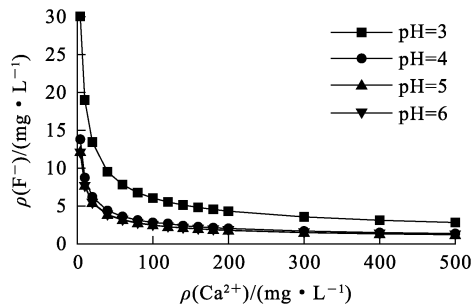


图2 不同pH条件下的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 平衡关系  
Fig. 2  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{F}^-$  equilibria relationship under different pH conditions

### 2.3 工艺路线及试验方法

基于上述理论分析结果,拟定含氟氯氧化锌烟尘梯级处理工艺路线为“酸性浸出+石灰除氟+中和沉锌+沉锌后液去废水系统处理+沉锌渣返回转窑挥发/直接酸浸”,具体工艺路线如图3所示。

基于上述理论分析结果,开展系统的验证试验,确定优化工艺条件,实现含氟氯氧化锌烟尘中氟、氯的强化脱除,以及锌、铅、银的高效回收。试验方法如下:

1)酸浸:取一定量含氟氯氧化锌烟尘放入烧杯中,将烧杯置于水浴锅中加热至设定温度,同时开启搅

拌,浸出过程中加入一定量硫酸,控制反应终点pH为指定值。反应结束后进行固液分离,渣、液分别送分析。

2)石灰沉氟:取一定量酸浸液,加入一定矿浆浓度的石灰乳,调节酸浸液pH至指定值,进行沉氟试验,反应结束后进行固液分离,渣、液分别送分析。

3)中和沉锌:取一定量沉氟后液,加入一定矿浆浓度的石灰乳,调节沉氟后液pH至指定值,进行沉锌试验,反应结束后进行固液分离,渣、液分别送分析。

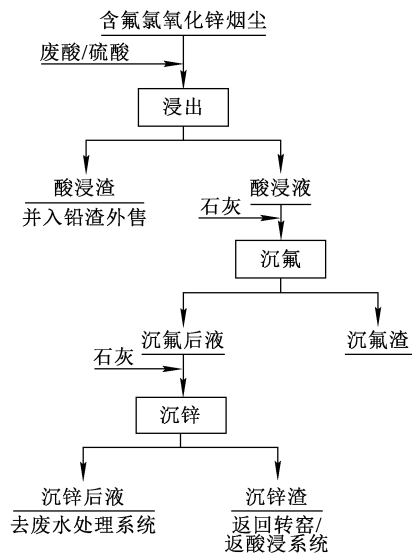


图3 含氟氯氧化锌烟尘的梯级处理工艺路线  
Fig. 3 Cascade treatment process of zinc oxide smelting dust containing fluorine and chlorine

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 含氟氯氧化锌烟尘的酸浸

#### 3.1.1 浸出温度的影响

取100 g含氟氧化锌氯烟尘,在液固体积质量比5/1、浸出时间2 h、反应终点pH=1.0条件下,考察浸出温度对Zn、F、Cl浸出率的影响,试验结果如图4所示。

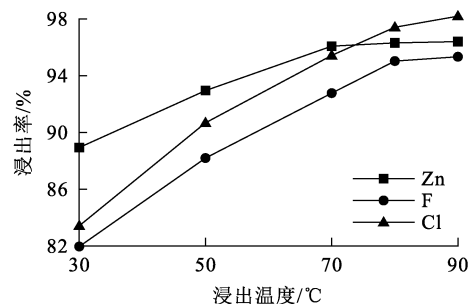


图4 浸出温度对Zn、F、Cl浸出率的影响  
Fig. 4 Effect of leaching temperature on leaching rates of Zn, F and Cl

由图 4 可知:含氟氯化锌烟尘中 Zn、F、Cl 浸出率随浸出温度升高而升高,浸出温度由 30 °C 升至 80 °C 时,Zn、F、Cl 浸出率分别由 88.94%、81.97%、83.43% 增至 96.31%、95.03%、97.41%;继续升高温度,Zn、F、Cl 浸出率无明显变化。结合图 1 的热力学计算结果可知,升高温度有利于浸出反应正向进行,促进氟、氯浸出。因此,确定适宜的浸出温度为 80 °C。

### 3.1.2 液固体积质量比的影响

取 100 g 含氟氯化锌烟尘,在浸出温度 80 °C、浸出时间 2 h、反应终点 pH=1.0 条件下,考察液固体积质量比对 Zn、F、Cl 浸出率的影响,试验结果如图 5 所示。

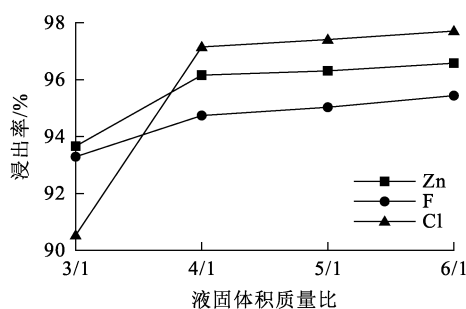


图 5 液固体积质量比对 Zn、F、Cl 浸出率的影响

Fig. 5 Effect of liquid volume to solid mass ratio on leaching rates of Zn, F and Cl

由图 5 可知:含氟氯化锌烟尘中 Zn、F、Cl 浸出率随液固体积质量比增大而升高,当浸出液固体积质量比由 3/1 增至 4/1 时,Zn、F、Cl 浸出率分别由 93.66%、93.29%、90.53% 增至 96.16%、94.74%、97.15%;继续增大液固体积质量比,Zn、F、Cl 浸出率增幅不明显。因此,确定适宜的浸出液固体积质量比为 4/1。

### 3.1.3 浸出终点 pH 的影响

取 100 g 含氟氯化锌烟尘,在浸出温度 80 °C、浸出时间 2 h、液固体积质量比 4/1 条件下,考察浸出终点 pH 对 Zn、F、Cl 浸出率的影响,试验结果如图 6 所示。可知:含氟氯化锌烟尘中 Zn、F、Cl 浸出率随浸出终点 pH 降低而升高,浸出终点 pH 由 2.0 降至 1.0 时,Zn、F、Cl 浸出率分别由 86.14%、88.25%、80.56% 增至 96.16%、94.74%、97.15%;随浸出终点 pH 继续降低,Zn、F、Cl 浸出率提升效果不明显,此时会造成硫酸及

石灰耗量增大。因此,确定适宜的浸出终点 pH=1.0 为宜。

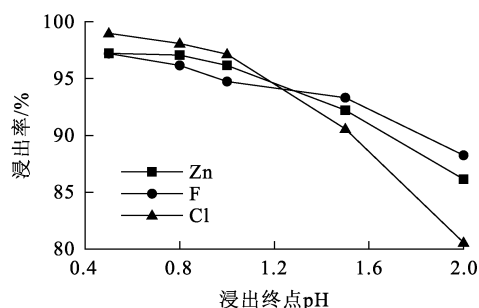


图 6 浸出终点 pH 对 Zn、F、Cl 浸出率的影响

Fig. 6 Effect of leaching end pH on leaching rates of Zn, F and Cl

### 3.1.4 浸出时间的影响

取 100 g 含氟氯化锌烟尘,在浸出温度 80 °C、浸出终点 pH=1.0、液固体积质量比 4/1 条件下,考察反应时间对 Zn、F、Cl 浸出率的影响,试验结果如图 7 所示。

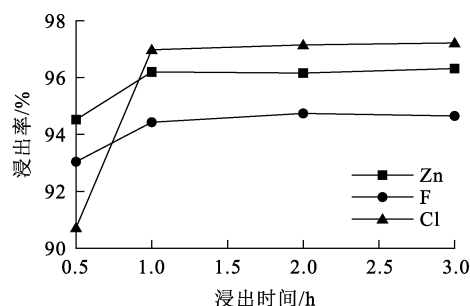


图 7 浸出时间对 Zn、F、Cl 浸出率的影响

Fig. 7 Effect of leaching time on leaching rates of Zn, F and Cl

由图 7 可知:含氟氯化锌烟尘中 Zn、F、Cl 浸出率随浸出时间延长而升高,浸出时间由 0.5 h 延长至 1.0 h,Zn、F、Cl 浸出率分别由 94.52%、93.04%、90.72% 快速升高至 96.20%、94.43%、96.98%;继续延长浸出时间,Zn、F、Cl 浸出率提升效果不明显。因此,确定适宜的浸出时间为 1 h。

### 3.1.5 扩大试验

根据上述试验结果,分别取 1 000 g 含氟氯化锌烟尘,在浸出温度 80 °C、浸出终点 pH=1.0、液固体积质量比 4/1、浸出时间 1 h 优化工艺条件下进行 3 组扩大试验,结果见表 4、5。

表 4 扩大试验结果  
Table 4 Results of leaching pilot test

试验编号	浸出液中 $\rho_B/(g \cdot L^{-1})$			浸出率/%		
	Zn	F	Cl	Zn	F	Cl
1#	52.48	1.10	32.03	96.24	95.22	97.53
2#	51.78	1.09	31.84	95.92	95.52	97.24
3#	52.50	1.09	32.26	96.28	95.04	97.55
平均	52.25	1.09	32.05	96.15	95.26	97.44

表 5 浸出渣分析结果  
Table 5 Analysis results of leaching residue

试验编号	渣率	Zn	F	Cl	Pb	Ag*
1#	59.38	1.38	0.037	0.55	47.39	485.32
2#	58.89	1.51	0.035	0.62	48.25	494.20
3#	60.03	1.35	0.038	0.54	46.64	479.11
平均	59.43	1.41	0.037	0.57	47.43	486.21

\*. 单位为 g/t。

由表 4、5 可知：在优化工艺条件下，Zn、F、Cl 平均浸出率分别为 96.15%、95.26%、97.44%；浸出渣中锌质量分数由原料中的 21.81% 降至 1.41%，而铅、银质量分数分别高达 47.43%、486.21 g/t，可作为铅银渣产品外售。

### 3.2 石灰一次中和除氟

取上述含氟氯烟尘酸浸平行试验的混合液，在常温条件下，用矿浆浓度为 20% 的石灰乳溶液调节溶液沉淀反应终点 pH 至 5.0~5.6 沉淀除氟，试验结果见表 6。

表 6 石灰中和除氟试验结果  
Table 6 Test results of lime neutralization and defluoridation

终点 pH	沉氟后液中 $\rho_B/(g \cdot L^{-1})$			沉氟渣中 $w_B/\%$			沉淀率/%		
	Zn <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup> *	Cl <sup>-</sup>	Zn	F	Cl	Zn	F	Cl
5.0	51.05	84.58	31.53	1.63	3.02	0.7	1.73	95.17	1.21
5.2	50.13	41.78	31.27	3.54	2.74	0.84	4.38	97.54	1.71
5.4	49.35	44.75	30.44	4.11	4.07	0.84	6.16	98.71	2.13
5.6	47.87	54.26	30.53	5.10	3.98	0.69	9.21	98.59	2.11

\*. 单位为 g/t。

由表 6 可知：石灰中和除氟规律与图 2、3 的一致，溶液中游离的氟离子随终点 pH 及钙离子的增加而减少；用石灰乳调节含氟氯烟尘酸浸液沉淀反应终点 pH 为 5.2 时，氟沉淀率为 97.54%，而锌损失率为 4.38%，与其他终点 pH 条件相比，此条件下的氟、锌分离效果相对较好。

### 3.3 石灰二次中和沉锌

取一定量沉氟后液，在常温下，用石灰乳（矿浆浓度 20%）调节溶液沉淀反应终点 pH 至 8.0 左右，进行沉淀锌试验，结果见表 7。可知：沉氟

后液初始 pH 为 5.0~5.4 时，用石灰调节溶液中和沉淀终点 pH 至 8.0 左右，可使锌基本沉淀完全，而氯沉淀率仅为 5%~7%，此时可实现锌的回用及氯的开路。

基于以上研究结果，拟定含氟氯氧化锌烟尘的“酸浸—石灰一次中和除氟—石灰二次中和沉锌—沉锌后液去废水处理”工艺路线。该工艺氟、氯脱除率分别为 92%、97% 左右，锌回收率 > 90%，同时铅、银可基本得到全部回收，实现有害元素氟氯的高效脱除，以及锌、铅、银的有效回收。

表 7 石灰中和沉锌试验结果

Table 7 Test results of lime neutralization and zinc deposition

初始 pH	沉锌后液中 $\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			沉锌渣中 $w_B / \%$			沉淀率 / %		
	Zn <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> *	Zn	F	Cl	Zn	F	Cl
5.2	<0.05	2.21	29.12	23.87	0.02	1.02	~100.00	94.71	6.88
5.4	<0.05	2.32	28.76	24.31	0.02	0.83	~100.00	94.82	5.52

\* . 单位为 g/t。

#### 4 经济效益评价

以年处理 990 t 含氟氯化锌烟尘计, 生产成本核算结果见表 8。设备总投资为 460 万元。

沉锌渣回收成本计算如下:

含氟氯化烟尘品位 21.81%, 锌浸出率 96.15%,

氧化钙沉氟损失率 4.38%, 锌回收量为:

$990 \text{ t} \times 21.81\% \times 96.15\% \times (1 - 4.38\%) = 198.5 \text{ t}$ 。

表 8 生产成本核算结果

Table 8 Results of production cost accounting

生产成本类型	项目	单价/元	总耗	总成本/万元	备注	
	含氟氯化锌烟尘		990 t		烟尘不能直接外售, 原料费不计	
可变生产成本	原料				45t 氧化钙用于沉氟。沉锌渣返回转窑, 此部分氧化钙不计入成本	
		氧化钙	800	440 t	3.6	
		硫酸	400	190 t	7.6	
		辅助材料			10	
		电	0.5	500 000 kW · h	25	
		能耗				
		水	4	6 000 m <sup>3</sup>	2.4	
		蒸汽	100	2 000 t	20	
	小计			68.6		
	工资及附加			80	配置 8 人, 10 万元/人计	
固定生产成本	折旧			46	折旧费以 10 折旧年计, 则每烟尘折旧费为 460 万元 ÷ 10 年 = 46 元/t	
	小计			126		
	合计			194.6		

生产过程中产出的沉锌渣中锌品质量分数为 24% 左右, 沉锌渣产量为:

$$198.5 \text{ t} \div 24\% = 827 \text{ t}。$$

沉锌渣质量为 827 t, 根据表 8 可知, 氧化钙质量为 (440 - 45) t, 由于沉锌渣返回转窑, 所以回转窑生产过程中原本需配入的氧化钙相应减少, 则实际处理的沉锌渣质量为 (827 - 440 + 45) t, 回转窑处理成本为:

$$(827 - 440 + 45) \text{ t} \times 1 000 \text{ 元/t 渣} = 43.2 \text{ 万元}。$$

氧化锌湿法处理成本为:

$$198.5 \text{ t} \times 1 800 \text{ 元/t 阴极锌} = 35.73 \text{ 万元}。$$

熔铸成本为:

$$198.5 \text{ t} \times 200 \text{ 元/t 阴极锌} = 3.97 \text{ 万元}。$$

废水处理成本为:

$$6 000 \text{ m}^3 \times 20 \text{ 元/m}^3 = 12 \text{ 万元}。$$

沉氟渣处理成本为:

$$100 \text{ t} \times 1 000 \text{ 元/t} = 10 \text{ 万元}。$$

则每年处理 990 t 含氟氯化锌烟尘合计成本为:

$$194.6 + 43.2 + 35.73 + 3.97 + 12 + 10 = 299.5 \text{ 万元}。$$

含氟氯化锌烟尘采用“酸浸—石灰一次中和除氟—石灰二次中和沉锌”工艺处理,所得酸浸渣的主要化学成分见表 9。经计算可知,锌回收率约 91.94%,金属铅、银回收率均接近 100%,以年处理 990 t 含氟氯化锌烟尘计,锌金属回收量为 198.5 t,铅金属回收量为 275.8 t,银金属回收量为 282 kg。

表 9 酸浸渣的主要化学成分  
Table 9 Main chemical components of acid leaching residue

Zn	F	Cl	Pb	Ag*	%
1.37	0.039	0.54	61.28	710	

\*. 单位为 g/t。

以银 5.5 元/g、锌 2.2 万元/t、铅 1.5 万元/t 的价格,铅的计价系数 61%,银的计价系数 61%,进行经济效益核算,结果如下:

销售收入为:

$$198.5 \text{ t} \times 2.2 \text{ 万元/t} + 275.8 \text{ t} \times 1.5 \text{ 万元/t} \times 61\% + 282 \text{ kg} \times 5.5 \text{ 元/g} \times 61\% = 783.67 \text{ 万元};$$

收益为:

$$783.67 \text{ 万元} - 299.5 \text{ 万元} = 484.17 \text{ 万元}。$$

## 5 结论

针对某锌冶炼企业的含氟氯化锌烟尘,基于其物理化学性质,研究了采用“酸性浸出—浸出液石灰除氟—除氟后液中和沉锌—沉锌后液去废水处理”梯级处理工艺回收锌,结论如下:

1)在浸出温度 80 ℃、浸出终点 pH=1.0、液固体积质量比 4/1、浸出时间 1 h 优化工艺条件下,Zn、F、Cl 浸出率分别为 96.15%、95.26%、97.44%。浸出渣中铅、银质量分数分别为 47.43%、486.21 g/t,可作铅银渣产品外售。

2)针对含氟烟尘酸浸液,采用石灰一次中和,调节沉淀反应 pH 至 5.2 时,氟沉淀率为 97.54%,而锌损失率仅为 4.38%;除氟后液在用石灰二次中和,当沉淀反应终点 pH 为 8 时,锌基本沉淀完全,沉锌渣中锌质量分数为 24%左右。

3)含氟氯化锌烟尘经“酸浸—石灰一次中和除氟—石灰二次中和沉锌”工艺处理后,氟、氯脱除率分别为 92%、97%左右,锌回收率 >90%,同时铅、银基本得到全部回收,实现了有害元素氟

氯的高效脱除,以及锌、铅、银的有效回收。

## 参考文献:

[1] 刘红召,杨卉芑,冯安生. 全球锌矿资源分布及开发利用[J]. 矿产保护与利用,2017(1):113-118.  
LIU Hongzhao, YANG Huipeng, FENG Ansheng. Theoretical modeling and experimental study on FBG water level sensor[J]. Acta Photonica Sinica, 2017(1):113-118.

[2] MUDD G M, JOWITT S M, WERNER T T. The world's lead-zinc mineral resources: scarcity, data, issues and opportunities[J]. Ore Geology Reviews, 2017(80):1160-1190.

[3] 潘志君,夏鹏,朱清,等. 中国锌矿资源开发利用形势分析[J]. 地球学报, 2021, 42(2):258-264.  
PAN Zhijun, XIA Peng, ZHU Qing, et al. An analysis of the development and utilization situation of China's zinc ore resources[J]. Acta Geologica Sinica, 2021, 42(2):258-264.

[4] 孙传尧,宋振国,朱阳戈,等. 中国铜铝铅锌矿产资源开发利用现状及安全供应战略研究[J]. 中国工程科学, 2019, 21(1):133-139.  
SUN Chuanyao, SONG Zhenguo, ZHU Yangge, et al. Exploitation and utilization status and safe supply strategy of copper, aluminum, lead, and zinc resources in China[J]. Strategic Study of CAE, 2019, 21(1):133-139.

[5] 李嘉辉. 氧化锌烟尘碱洗脱氟及强化浸出工艺研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2023.

[6] 李启坤,杨长江,李灿,等. 湿法炼锌中除氯工艺研究进展[J]. 湿法冶金, 2024, 43(6):593-598.  
LI Qikun, YANG Changjiang, LI Can, et al. Research progress on dechlorination process in zinc hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(6):593-598.

[7] 路永锁,宁建平,阮海丰,等. 从次氧化锌烟尘中湿法回收锌及去除氟氯[J]. 湿法冶金, 2016, 35(5):422-426.  
LU Yongsuo, NING Jianping, RUAN Haifeng, et al. Hydrometallurgical recovery of zinc and removal of chlorine and fluorine from zinc oxide dust[J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(5):422-426.

[8] 吴星琳,林泓富,张恒星,等. 氧化锌烟尘焙烧除氟氯强化工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(2):21-26.  
WU Xinglin, LIN Hongfu, ZHANG Hengxing, et al. Study on strengthening process of removal of fluorine and chlorine from zinc oxide dust by roasting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(2):21-26.

[9] LI Z Q, LI J, ZHANG L B, et al. Response surface optimization of process parameters for removal of F and Cl from zinc oxide fume by microwave roasting[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(3):973-980.

[10] 苏莎,陈海清. 湿法炼锌中氟氯去除方法的研究[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(1):40-43.  
SU Sha, CHEN Haiqing. Research on removal of fluoride and chloride in zinc hydrometallurgy[J]. Hunan Nonfer-

- rous Metals, 2013, 29(1): 40-43.
- [11] 杨绍香, 杨艳春, 钟莹莹, 等. 高氯锌灰粉尘的氨法脱氯试验研究[J]. 湿法冶金, 2024, 43(6): 704-709.  
YANG Shaoxiang, YANG Yanchun, ZHONG Yingying, et al. Dechlorination of perchlorinated zinc ash dusts by ammonia method[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(6): 704-709.
- [12] 孟玲菊, 王艳, 李平. 多膛炉产氧化锌烟灰碱洗脱氟氯实验研究[J]. 矿产综合利用, 2023(1): 182-184.  
MENG Lingju, WANG Yan, LI Ping. Study on fluorine chlorine removal from zinc oxide fume of multiple-hearth burner by alkali cleaning[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(1): 182-184.
- [13] 李衍林, 邹维, 杨贵生, 等. 用碳酸钠溶液从铜锌烟尘中脱除氟氯试验研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(2): 117-120.  
LI Yanlin, ZOU Wei, YANG Guisheng, et al. Removal of fluorine and chlorine from smoke dust containing zinc and copper using sodium carbonate solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(2): 117-120.
- [14] 刘光启, 马连湘, 项曙光. 化学化工物性数据手册: 有机卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 125-128.
- [15] CHASE M W, DAVIES C A, DOWNEY J R, et al. JANAF thermochemical tables [M]. Midland Michigan: Government Printing Office, 1971: 473-480.

## Cascade Treatment Process of Zinc Oxide Smelting Dust Containing Fluorine and Chlorine

WU Xinglin<sup>1,2</sup>

(1. Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang 364200, China;

2. College of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Aiming at the problems of high content of fluorine and chloride in zinc oxide smelting dust, corrosion of anode and cathode plate and poor quality of zinc electrodeposition caused by direct return system, a step process of "acid leaching—defluorination of leaching liquid lime—neutralization of zinc after defluorination" was studied to recover zinc from zinc oxide smelting dust. The results show that under the optimal conditions of leaching temperature of 80 °C, leaching termination point pH = 1.0, liquid volume to solid mass ratio of 4/1 and leaching time of 1 h, the leaching rates of Zn, F and Cl are 96.15%, 95.26% and 97.44%, respectively. When the pH of lime and fluorine-containing soot acid leaching solution is 5.2, the fluorine precipitation rate is 95.17%, while the zinc loss rate is only 1.73%. After fluoride removal, when the liquid is further neutralized with lime to pH = 8.0, all zinc can be precipitated, and the mass fraction of zinc in the obtained neutralized slag is about 24%. The removal rates of fluorine and chlorine in the whole process are about 92% and 97%, respectively, the recovery rate of zinc is more than 90%, and the lead and silver can be recovered into the acid leaching residue. The process can realize the efficient removal of harmful elements fluorine and chlorine and the effective recovery of zinc, lead and silver, and has a certain popularization value.

**Key words:** zinc oxide smelting dust; zinc; electrodeposition; leaching; fluorine; chlorine; removal; cascade treatment process