用一种新型复合除氟剂从湿法炼锌系统中脱除氟

陈　鹏

(巴彦淖尔紫金有色金属有限公司,内蒙古 巴彦淖尔　015500)

摘要:研究了采用化学沉淀法用一种新型复合除氟剂 D-3 从锌冶炼系统新液中脱除氟。考察了反应温度、反应时间、除氟剂加入量,新液初始 pH 对除氟率的影响。结果表明:反应时间对除氟率的影响最大,其次是除氟剂加入量,反应温度次之,含氟新液初始 pH 的影响最小;基于单因素试验结果,并结合生产实际情况,确定最佳除氟条件为 D-3 加入量 40 倍,反应温度 70 ℃,反应时间 1.0 h,含氟新液初始 pH≈5.0,该条件下除氟率约为 75%,渣率为 12%;新液含氟超过 200 mg/L 时,除氟率超过 75%,除氟效果更佳。

关键词:湿法炼锌;除氟剂;化学沉淀法;氟;脱除

中图分类号:TF803.25;TF813　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)06-0778-05

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.06.009

我国锌锭产量位居世界第一,当前锌冶炼的主要工艺包括火法、湿法及全湿法[1-2]。锌作为关键金属之一,主要来源于锌矿开采与冶炼及二次锌资源的回收利用[3-4]。除部分自有矿山的锌冶炼企业外,多数锌冶炼企业都采用锌精矿冶炼锌,而锌精矿中常有伴生氟元素,氟元素在湿法炼锌时会随锌一同浸出进入锌电解液中,造成设备腐蚀,从而导致电积过程阴阳极板使用寿命缩短,以及剥锌困难;此外,氟元素在环境中富集还会对人体骨骼、呼吸及消化系统造成一定伤害[5-8]。因此,脱氟处理对于湿法炼锌行业的绿色可持续发展具有重要意义。

在湿法炼锌过程中,除氟的方法主要有化学沉淀法、扩散渗析法、离子交换法、萃取法和吸附法等。目前应用最广的是化学沉淀法[9-10]。传统化学沉淀法常用的除氟剂主要有铝盐、钙盐和混合盐,但这些除氟剂在实际应用中存在产渣量大、除氟率低、管道结垢较严重等问题,在一定程度上限制了其在锌冶炼中的大规模应用[11]。因此,试验研究了用一种新型复合除氟剂 D-3 脱除锌冶炼系统中含氟超标新液中的氟,考察了反应温度、反应时间、药剂加入量,新液初始 pH 对除氟率的影响,并对比了不同除氟剂的除氟效果,以期为湿法冶炼系统中的氟脱除提供一种可选择的除氟剂。

1　试验部分

1.1　试验原料、试剂及仪器

试验原料:某锌冶炼厂自产含氟超标新液(深度净化后的 $ZnSO_4$ 溶液),pH≈5.0,主要化学成分见表 1。

表 1　含氟超标新液的主要化学成分

Table 1　Main chemical components of zinc sulfate solution with excessive fluoride content　mg/L

Zn^{2+}*	F^-	Cl^-	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
131.2	175	425	0.25	0.41	0.21	0.62

*.单位为 g/L。

试验试剂:D-3 除氟剂,自制,微溶于水;硫酸(98%),某锌冶炼厂自产;氢氧化钠(AR);氯化钙(AR);氧化钙(AR);硫酸铝(AR)。

试验仪器及设备:精准恒速搅拌器,S312-90,常州荣华仪器制造有限公司;台式 pH 分析仪,PB-10,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;恒温水浴锅,DZKW-D-1,北京市永光明医疗仪器有限

收稿日期:2025-02-19

作者简介:陈鹏(1979—),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为湿法冶金技术管理。

公司;真空抽滤机,SHB-Ⅲ,南京文尔仪器设备有限公司;电子分析天平,Cubis Ⅱ,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。

1.2　试验原理

D-3 除氟剂是采用稀土金属为基底,并掺杂部分多孔吸附材料制作而成,其主要成分可与新液中的 F^- 结合,生成一种难溶性沉淀,该沉淀结构较为疏松,具有良好的过滤性能。主要反应方程式如下:

$$R-D+F^- \longrightarrow R-DF\downarrow 。$$

1.3　试验方法

试验首先采用正交试验,以反应时间、反应温度、D-3 除氟剂加入倍数及新液初始 pH 等 4 个因素作为主控因素,设计时采用 $L_9(3^4)$ 正交表,考察各因素对除氟率的影响,并分析极差,得出 4 个因素对除氟过程的影响顺序。之后再通过单因素条件试验分别分析这 4 个因素对除氟率的影响,确定最佳试验条件。正交试验因素及水平见表 2。

表 2　正交试验因素及水平

Table 2　Orthogonal factors and levels

水平	因素			
	反应温度/℃	新液 pH	反应时间/h	D-3 加入量/倍
1	60	4.0	0.5	20
2	70	4.5	1.0	40
3	80	5.0	1.5	60

取一定量含氟超标新液,水浴加热至设定温度。称取相对氟离子质量一定倍数的 D-3 除氟剂(±0.000 2 g),控制搅拌速度400 r/min,反应一定时间后真空过滤。采用电极法测定溶液中 F^- 含量,并按下式计算除氟率 x。

$$x=\left(1-\frac{\rho_1}{\rho_0}\right)\times 100\%。$$

式中:ρ_0—含氟超标新液中 F^- 质量浓度,mg/L;ρ_1—除氟后溶液中 F^- 质量浓度,mg/L。

2　试验结果与讨论

2.1　正交试验结果及分析

正交试验结果见表 3。可知:各因素对除氟速率的影响顺序为反应时间>D-3 加入量>反应温度>新液 pH,说明反应时间对除氟效果影响最明显。

表 3　正交试验结果

Table 3　Results of orthogonal experiment

编号	反应温度/℃	新液 pH	反应时间/h	D-3 加入量/倍	除氟率/%
1	60	4.0	0.5	25	44.21
2	60	4.5	1.0	40	65.21
3	60	5.0	1.5	55	73.47
4	70	4.0	1.0	55	71.23
5	70	4.5	1.5	25	65.21
6	70	5.0	0.5	40	61.57
7	80	4.0	1.5	40	67.42
8	80	4.5	0.5	55	51.27
9	80	5.0	1.0	25	59.42
极差 R	6.633	3.867	16.350	9.043	

2.2　单因素试验结果及分析

2.2.1　反应时间对除氟率的影响

取 F^- 质量浓度为 175 mg/L 的含氟超标新液 500 mL,水浴加热至 70 ℃后,加入相对于新液中 F^- 总量 40 倍的 D-3 除氟剂,反应一定时间后进行真空抽滤,分析滤液中 F^- 含量,研究反应时间对除氟率的影响,试验结果如图 1 所示。

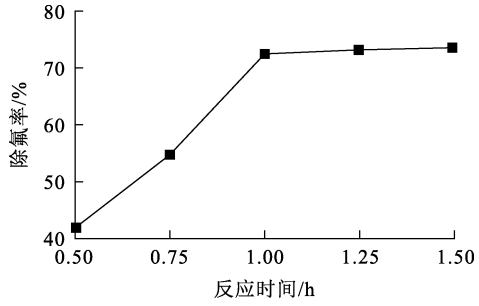


图 1　反应时间对除氟率的影响

Fig. 1　Effect of reaction time on defluorination rate

由图 1 可知:反应时间从 0.5 h 延长至 1.5 h,除氟率由 42%逐步升至 72%;但当反应时间超过 1 h 时,除氟率仅升高约 1%,升幅不明显。这主要是因为随反应时间延长,吸附逐渐达到饱和。综合考虑能耗等因素,确定反应时间以1.0 h 为宜。

2.2.2　D-3 除氟剂加入量对除氟率的影响

取 F^- 质量浓度为 175 mg/L 的含氟超标新液 500 mL,水浴加热至 70 ℃后,加入一定倍数的

D-3 除氟剂(相对于新液中 F^- 总量),反应 1.0 h 后进行真空抽滤,分析滤液中 F^- 含量,研究 D-3 除氟剂加入量对除氟率的影响,试验结果如图 2 所示。

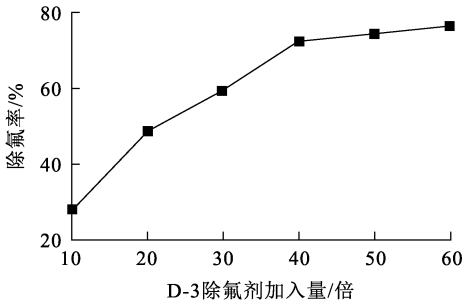


图 2 D-3 除氟剂加入量对除氟率的影响

Fig. 2 Effect of D-3 defluorination agent addition on defluorination rate

由图 2 可知:D-3 除氟剂加入量从 10 倍增至 60 倍,除氟率由 28%升至 75%;但 D-3 加入量超过 40 倍时,除氟率提升效果不明显,这主要是由于 D-3 加入量为 40 倍时,溶液中氟离子基本吸附完全,随 D-3 加入量增加,极低浓度的 F^- 扩散变慢,很难与除氟剂进行有效吸附结合,从而导致除氟率变化较小。综合考虑生产成本等因素,确定 D-3 除氟剂加入量以溶液中 F^- 总量的 40 倍为最佳。

2.2.3 反应温度对除氟率的影响

取 F^- 质量浓度为 175 mg/L 的含氟超标新液 500 mL,水浴加热至一定温度后,加入新液中 F^- 总量 40 倍的 D-3 除氟剂,反应 1.0 h 后进行真空抽滤,分析滤液中 F^- 含量,研究反应温度对除氟率的影响,试验结果如图 3 所示。

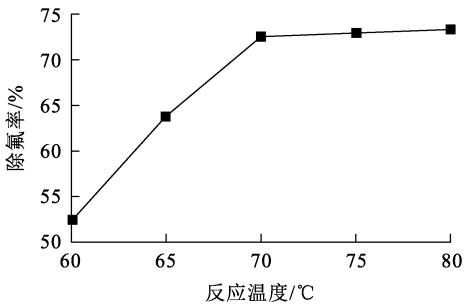


图 3 反应温度对除氟率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on defluorination rate

由图 3 可知:反应温度从 60 ℃升至 70 ℃时,除氟率显著提升,这主要是因为随温度升高,根据"反应核模型"可知,F^- 扩散加快,使得 F^- 与 D-3 除氟剂吸附结合概率增大,吸附速率变快,快速趋于吸附饱和;当反应温度超过 70 ℃后,极低浓度的 F^- 与 D-3 除氟剂吸附结合概率大幅降低,导致除氟率提升不明显。综合考虑能耗,确定反应温度以70 ℃为宜。

2.2.4 pH 对除氟率的影响

取 F^- 质量浓度为 175 mg/L 的含氟超标新液 500 mL,通过添加一定量硫酸、氢氧化钠调节新液 pH,水浴加热至 70 ℃后,加入溶液中 F^- 总量 40 倍的 D-3 除氟剂,反应 1.0 h 后进行真空抽滤,分析滤液中 F^- 含量,研究新液初始 pH 对除氟率的影响,试验结果如图 4 所示。

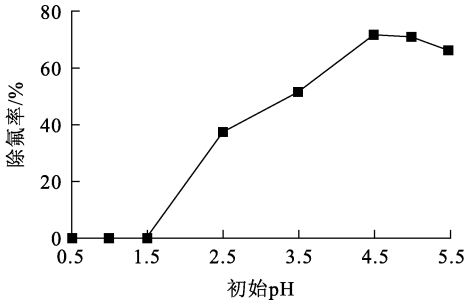


图 4 初始 pH 对除氟率的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on defluorination rate

由图 4 可知:用硫酸将新液初始 pH 调节至 1.5 以下时,除氟率为 0,这是因为 D-3 除氟剂呈弱碱性,初始 pH 过低会破其结构,导致失效;调节新液初始 pH 至 4.5～5.0 时,除氟率达最大;调节初始 pH 大于 5.0 时,除氟率下降,这是因为此时溶液中 OH^- 质量浓度增大,而 OH^- 会与 F^- 竞争吸附位点,导致除氟率呈下降趋势。因此,新液初始 pH 在 4.5～5.0 时除氟效果最佳。为避免增加成本及操作流程,因此直接使用现场生产新液(pH≈5.0)开展除氟试验。

2.2.5 初始氟质量浓度对除氟率的影响

取 F^- 质量浓度为 100 mg/L 的含氟超标新液 500 mL,水浴加热至 70 ℃后,用氟化钠调节新液中氟质量浓度,加入新液中 F^- 总量 40 倍的D-3 除氟剂,反应 1.0 h 后进行真空抽滤,分析滤液中 F^- 含量,研究初始氟质量浓度对除氟率的影响,试验结果见表 4。可知:用氟化钠调节新液初始

氟质量浓度至低于 127.4 mg/L 时,除氟率较低;调节至 148.5 mg/L 时,除氟率接近 70%;调节至 205.9 mg/L 时,除氟率为 78.44%,超过 75%;继续用氟化钠将新液初始氟质量浓度调节至更大值时,除氟率升高。但考虑到现场生产新液中 F^- 质量浓度超过200 mg/L时,会对锌冶炼电积过程产生影响,出现烧板和锌皮难剥离现象。因此,从能耗角度考虑,选择 F^- 质量浓度超过 150 mg/L 时开始使用 D-3 除氟剂进行除氟。

表 4　初始氟质量浓度对除氟率的影响

Table 4　Effect of initial fluorine mass concentration on defluorination rate

初始氟质量浓度/(mg·L^{-1})	除氟后液中氟质量浓度/(mg·L^{-1})	除氟率/%
100.0	67.9	32.10
127.4	61.8	51.49
148.5	45.2	69.56
177.1	44.8	74.70
205.9	44.4	78.44
221.2	34.6	84.36
261.4	28.1	89.25

2.3　综合条件试验

取 F^- 质量浓度为 175 mg/L 的含氟超标新液 1 000 mL,水浴加热至 70 ℃后,加入新液中 F^- 总量 40 倍的 D-3 除氟剂,反应时间 1.0 h 后进行真空抽滤,分析滤液中 F^- 含量,进行 3 组平行试验,结果见表 5。

表 5　综合试验结果

Table 5　Results of comprehensive test

序号	除氟渣中氟质量分数/%	除氟率/%
1	1.09	74.87
2	1.11	75.19
3	1.11	75.02
平均	1.10	75.03

由表 5 可知:用 D-3 除氟剂在最优条件下除氟,除氟率稳定在 75%左右,所产除氟渣中平均氟质量分数为 1.10%,表明 D-3 除氟剂具有工艺稳定性、重现性和可靠性,能达到预期除氟效果。

2.4　不同除氟剂除氟效果对比

取 F^- 质量浓度为 175 mg/L 的含氟超标新液 1 000 mL,分别用石灰、氯化钙、硫酸铝、某公司提供除氟剂 A、除氟药剂 B 及 D-3 除氟剂进行除氟试验,对比不同除氟剂的除氟效果。试验中控制除氟后液中 F^- 质量浓度小于 50 mg/L,过滤后直接对湿渣进行称重,得出采用不同除氟剂产出渣量,试验结果见表 6。

表 6　不同除氟剂的除氟效果对比

Table 6　Comparison of defluorination effect of different fluoride removal agents

除氟剂	除氟后液中氟质量浓度/(mg·L^{-1})	除氟剂加入量/(g·L^{-1})	渣量/(g·L^{-1})
石灰	41.3	18.17	83.44
氯化钙	49.7	24.57	95.14
硫酸铝	44.7	27.24	57.17
A 药剂	45.7	9.17	24.07
B 药剂	50.1	8.42	22.17
D-3 除氟剂	43.1	7.01	13.74

由表 6 可知:控制除氟后液 F^- 质量浓度小于 50 mg/L 时,D-3 除氟剂相较于其他除氟剂加入量更少,较常规除氟剂的用量降低 60%以上,产生渣量也更低,能极大降低后续除氟渣处理成本,这表明 D-3 除氟剂具有低耗量、低渣量、低成本等优势。

3　结论

用新型复合除氟剂 D-3 可有效去除锌冶炼系统新液中的氟。在调节新液 pH≈5.0、D-3 除氟剂加入量为新液中 F^- 总量的 40 倍、反应温度 70 ℃、反应时间 1.0 h 最佳工艺条件下,除氟率约为 75%,新液中 F^- 质量浓度超过 200 mg/L 时,除氟效果更优。以 D-3 作为除氟剂的除氟工艺能为湿法炼锌过程除氟提供了一种高效、低耗量、低渣量、低成本的处理方法,具有一定的工业应用前景。但本试验仅对湿法炼锌硫酸锌体系中的除氟效果开展了研究,后续还应对该除氟剂在湿法炼锌其他含氟体系中的除氟效果进行研究。

参考文献:

[1]　徐俊忠,马先春,许凌霞,等.用吸附沉淀法从湿法炼锌硫酸锌溶液中除氟试验研究[J].湿法冶金,2020,39(1):60-64.
XU Junzhong,MA Xianchun,XU Lingxia,et al. Removal of fluorine in zinc sulfate solution by adsorption and

precipitation method[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39 (1): 60-64.

[2] 吴星琳. 含氟氯氧化锌烟尘的梯级处理工艺试验研究[J]. 湿法冶金, 2025, 44(1): 74-81.
WU Xinglin. Cascade treatment process of zinc oxide smelting dust containing fluorine and chlorine [J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(1): 74-81.

[3] 张璇, 李勇, 何金桂. 锌冶炼废酸的络合萃取除氟及资源化研究[J]. 湿法冶金, 2024, 43(6): 697-703.
ZHANG Xuan, LI Yong, HE Jingui. Complexation extraction for defluorination and resource of fluorine in zinc smelting waste acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(6): 697-703.

[4] 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.
TAN Qing, LI Qihou, LIU Zhihong, et al. Current situation on removal of fluorine and chlorine in zinc hydrometallurgy [J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(4): 264-269.

[5] 王玮, 陈海大, 陈胜进, 等. 湿法炼锌硫酸盐溶液高效除氟的工艺研究[J]. 世界有色金属, 2020(12): 5-6.
WANG Wei, CHEN Haida, CHEN Shengjin, et al. Study on the high efficiency of removal of fluorine from zinc sul fate solution by wet process [J]. World Nonferrous Metals, 2020 (12): 5-6.

[6] 杨腾蛟, 孔金换, 董高峰. 湿法炼锌中吸附法除氟技术的研究与探讨[J]. 硫酸工业, 2018(7): 28-30.
YANG Tengjiao, KONG Jinhuan, DONG Gaofeng. Research and discussion on fluoride removal technology in zinc hydrometallurgy process [J]. Sulfuric Acid Industry, 2018(7): 28-30.

[7] 杨文燕. 新型高效除氟剂在高盐含氟废水处理中的应用试验[J]. 中国资源综合利用, 2024, 42(1): 19-21.
YANG Wenyan. Application test of new and efficient fluoride removal agent in the treatment of high salt fluoride wastewater [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2024, 42(1): 19-21.

[8] KAMAL S M, VINAY K J. Determination of fluoride in various samples using a fluoride selective electrode [J]. Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation, 2020, 10(4): 97-103.

[9] 杨利锦, 郭华明. 化学沉淀法处理除氟吸附剂再生尾液的试验研究[J]. 安全与环境工程, 2012, 19(5): 59-64.
YANG Lijin, GUO Huaming. Treatment of wastewater produced during fluoride adsorbent regeneration using chemical precipitation [J]. Safety and Environmental Engineering, 2012, 19(5): 59-64.

[10] 盛晓星. 高氟氯含锌烟尘预处理工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.

[11] 刘洪萍. 锌湿法冶金工艺概述[J]. 金属世界, 2009(5): 53-57.
LIU Hongping. Overview on hydrometallurgical zinc process[J]. Metal World, 2009(5): 53-57.

Removing of Fluorine from Hydrometallurgical Zinc Smelting System Using a New Type of Composite Defluorination Agent

CHEN Peng

(*Bayannur Zijin Nonferrous Metals Co., Ltd., Bayannur* 015500, *China*)

Abstract: The removing of fluorine from the new liquid of the zinc smelting system by chemical precipitation method using a new type of composite defluorination agent D-3 was studied. The effects of reaction temperature, reaction time, dosage of defluorination agent added and the initial pH of the new solution on the defluorination rate were investigated. The results show that the reaction time has the greatest influence on the defluorination rate, followed by the dosage of defluorination agent, then the reaction temperature, and the initial pH of the fluorine-containing new solution has the least influence. Based on the results of the single-factor test and combined with the actual production situation, the optimal fluoride removal conditions are determined as follows: the addition amount of D-3 defluorination agent is 40 times, the reaction temperature is 70 ℃, the reaction time is 1.0 h, and when the initial pH of the new fluorine-containing solution is approximately 5.0, the defluorination rate under the conditions is approximately 75%, and the residue rate is 12%. When the fluorine content in the new liquid exceeds 200 mg/L, the defluorination rate exceeds 75%, and the defluorination effect is better.

Key words: hydrometallurgical zinc smelting; defluorination agent; chemical precipitation method; fluorine; removal