

锌冶炼废酸的络合萃取除氟及资源化研究

张璇¹, 李勇¹, 何金桂²

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:研究了以 P204 为萃取剂, 采用络合萃取法从锌冶炼废酸中高效去除氟化物, 考察了水相中氟、铝浓度、pH、萃取温度及时间对氟萃取率和铝脱除率的影响, 并探讨了氟铝的资源化处理方法。结果表明: 在 P204 浓度 1 mol/L、水相中 Al^{3+} 浓度 0.1 mol/L、 F^- 浓度 ≤ 0.025 mol/L、pH=3.0~3.5、常温条件下萃取 8 min, 氟萃取率可达 96.18%; 用 1.0 mol/L 硫酸溶液对负载氟铝有机相进行反萃取, F^- 和 Al^{3+} 反萃取率分别为 81.88% 和 39.39%; 反萃液通过沉淀能得到冰晶石, pH=4 条件下更有利于冰晶石的合成。

关键词: 锌冶炼废酸; 络合萃取; P204; 氟; 铝; 脱除; 资源化

中图分类号: TF804.2; TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)06-0697-07

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.06.015

不可再生铅锌资源, 在国家经济发展中占据着举足轻重的地位, 锌元素作为关键金属之一, 其供应主要依赖于锌矿开采及二次锌资源的回收利用。据国际锌协会统计, 当前约 70% 的锌来自锌矿, 而剩余 30% 则高效利用了次氧化锌烟尘、高炉瓦斯灰及炼钢电炉烟尘等二次资源^[1-3]。这一转变不仅缓解了原生矿资源的紧张局势, 也为锌工业的可持续发展开辟了新的路径。

在湿法炼锌工序中, 特别是处理含氟锌精矿时, 氟元素的处理较为困难。在沸腾焙烧过程中, 约 70% 的氟以氢氟酸(HF)形式进入到烟气制酸系统, 而剩余 30% 左右的氟则随焙砂和次氧化锌烟尘湿法冶炼流程, 易导致二次锌资源中氟元素含量普遍偏高、浸出液成分复杂等一系列问题^[4-5]。高浓度含氟废水会严重威胁锌冶炼系统的稳定运行, 直接排放还会对生态环境和人体健康造成严重危害, 因此, 如何有效控制和去除废酸中的氟化物, 成为了矿冶工程领域亟待解决的重要课题^[6]。

目前, 从硫酸锌溶液中脱除氟的方法研究已有许多, 包括化学沉淀法、絮凝沉淀法、萃取法和

离子交换法等, 部分已实现了工业应用^[7-8]。但這些方法都存在一些局限: 化学沉淀法可能因过量钙盐、镁盐的引入导致系统结垢和堵塞; 絮凝沉淀法的絮凝剂成本较高, 且在使用过程中可能会引入新的杂质; 离子交换法则面临吸附再生时间长、效率低的挑战。相较而言, 萃取法以其工艺流程短、操作简单、运营成本低及可循环利用等优点成为了当前的研究热点^[9-10]。

关于萃取法的研究, 主要根据目标物质不同分为萃取锌而氟留存于萃余液、萃取氟而锌留存于萃余液 2 类方法。前者的锌回收率和沉氟率虽较高, 但常伴随锌损失和氟回收困难等问题^[9]; 后者则能通过利用特定萃取剂(如 R_3N , N_{235})实现氟与锌离子的有效分离^[10]。但无论采取哪一类方法, 都仍未能充分实现氟化物的资源化利用。

近年来, 酸性萃取技术^[11-12]在锌冶炼废酸处理领域的研究取得了一些成果, 为络合萃取技术的进一步发展奠定了基础。具体而言, 在采用 P204 进行锌萃取的过程中, F^- 与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 络合能力很强, 导致溶液中 F^- 主要以络合离子的形态

收稿日期: 2024-06-03

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52074082)。

第一作者简介: 张璇(1999—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为含氟废水络合萃取除氟及资源化。

通信作者简介: 李勇(1969—), 男, 副教授, 主要研究方向为萃取分离技术与环境材料。E-mail: liyong@smm.neu.edu.cn。

稳定存在^[13]；此外，铝盐作为配位剂在含氟硫酸铈溶液中的铈氟分离中表现出色，而 Zr^{6+} 和 Al^{3+} 则能有效去除 $[CeF_2]^{2+}$ 络合物中的 $F^{-[14]}$ ，进一步证明了铝对氟化物的强结合能力。鉴于铝的这一优异特性，研究人员提出了一种新型络合萃取方法，该法通过在萃取剂骨架结构上引入 Al^{3+} 离子，旨在形成稳定的络合化合物，以选择性地从水溶液中提取 $F^{-[15]}$ 。在这一新体系中， Al^{3+} 可能主要以 $AlL_3 \cdot HL$ (HL 表示 P204) 形式在 P204 有机相中构建出高效的络合化合物。虽然络合萃取技术在多个研究领域有一定应用潜力，但在含氟废水中的应用研究还较少，使得氟资源并未得到有效利用。因此，研发锌冶炼废酸中氟化物的高效去除及资源化方法具有重要意义。

试验以 P204 为萃取剂，采用络合萃取技术去除锌冶炼废酸中氟，考察了氟和铝浓度、pH、萃取温度和时间等因素对除氟率的影响，并在降低废酸中的氟化物浓度后通过制备冰晶石对 F^{-} 进行资源化利用，以期实现锌冶炼废酸的清洁化处理，减少对生态环境及冶炼过程的不良影响，提高废酸的资源化利用率，同时为二次锌资源的利用及含氟废水的净化提供技术参考。

1 试验部分

1.1 原料、试剂与仪器

锌铜冶炼硫化后含氟废酸：由河南川萍环保科技有限公司提供，其氟化物浓度为 0.2 mol/L ， $pH=2.71$ ，主要化学成分见表 1。

表 1 含氟废酸的主要化学成分

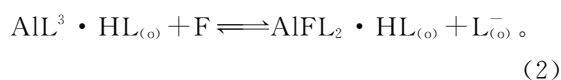
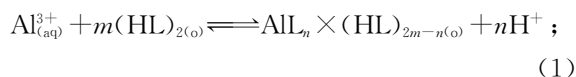
	S	Mg	N	K	Zn	Ca	Si	Fe	Mn	As
	70.80	8.99	8.89	4.52	2.47	1.85	1.24	0.81	0.27	0.03

试剂：硫酸铝、氟化铵、氟化钠、氨水、浓硫酸，均为分析纯，购于天津市大茂化学试剂厂；P204 萃取剂，购于上海麦克林生化科技有限公司。

仪器：傅里叶红外光谱仪，Nicolet iS50，美国 Thermo Scientific 公司；核磁共振波谱仪，Avance III HD 500MHz，德国 Bruker 仪器公司；X 射线衍射仪，XRD-7000，日本岛津有限公司；扫描电子显微镜，Merlin Compact，德国 Zeiss 公司。

1.2 试验原理

P204 双金属离子的萃取是阳离子交换，因此从 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液中提取 Al^{3+} 是一个阳离子交换过程^[16]，如式(1)所示，其中 HL 表示 P204。由于 Al^{3+} 和 F^{-} 之间具有高亲和力，负载铝离子的有机相对水相中 F^{-} 的络合萃取原理可由式(2)^[16]表示。



1.3 试验方法

1.3.1 萃取试验

称取一定质量 $Al_2(SO_4)_3$ 和 NH_4F 分别溶于去离子水中，配制 2 种模拟溶液，即模拟含铝溶液和模拟含氟溶液，分别用硫酸调溶液酸度。用

磺化煤油稀释 P204 至相应浓度，用于萃取模拟含铝溶液中的铝离子(第 1 次萃取)；萃取完成后，测定萃余水中铝浓度，将负载铝的 P204 作为萃取剂，按有机相与水相体积比 1 : 1 萃取模拟含氟溶液中的氟(第 2 次萃取)；振荡萃取一定时间后，分相，测定萃余水中氟、铝浓度，分别计算氟萃取率，以及有机相中铝脱除率，计算公式如下：

$$E_1 = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \times 100\% ; \quad (3)$$

$$E_2 = \frac{c_3 - c_4 - c_5}{c_3 - c_4} \times 100\% \quad (4)$$

式中： E_1 — F^{-} 萃取率，%； c_1 —模拟含氟溶液中 F^{-} 浓度，mol/L； c_2 —萃余水中 F^{-} 浓度，mol/L； E_2 —铝离子脱除率，%； c_3 —模拟含铝溶液中 Al^{3+} 浓度，mol/L； c_4 —第 1 次萃余水中 Al^{3+} 浓度，mol/L； c_5 —第 2 次萃余水中 Al^{3+} 浓度，mol/L。

1.3.2 反萃取试验

采用硫酸溶液为反萃剂，按照有机相与水相体积比 1 : 1 对负载氟铝的 P204 进行反萃取，振荡一定时间后，分相，测定反萃液中氟、铝浓度，按照式(5)计算氟、铝反萃取率。

$$S_B = \frac{C_{B(a)}}{C_{B(o)}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： S_B —氟、铝反萃取率，%； $C_{B(a)}$ —反萃液中

氟、铝浓度, mol/L; $C_{B(O)}$ —负载有机相中氟、铝浓度, mol/L, 通过式(3)、(4)计算得到。

1.3.3 氟、铝的资源化处理

用硫酸反萃取负载氟、铝有机相后, 向反萃液中添加 NaF, 并用氨水调节 pH; 在 pH 分别为 4.0、8.0 时, 得到 2 种白色沉淀; 利用抽滤装置分离固液相, 固体在烘干箱中于 60 °C 下烘干 2 h, 得冰晶石产物。

1.4 测试与表征

F^- 浓度采用氟离子选择性电极法测定, Al^{3+} 浓度采用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 滴定法测定。采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 表征产物的官能团, 采用 KBr 压片法, 波数测试范围为 400~4 000 cm^{-1} ; 采用核磁共振波谱仪 (NMR) 分析有机相萃取机制, 磁场为 400 M/500 M; 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 表征产物结构, 扫描速度为 6 °/min, 测试范围为 10°~80°; 采用扫描电子显微镜 (SEM) 表征产物的微观形貌。

2 试验结果与讨论

2.1 各因素对氟萃取率及铝脱除率的影响

2.1.1 有机相中 Al^{3+} 浓度的影响

在 P204 浓度 1 mol/L、模拟含氟溶液中 F^- 浓度 0.05 mol/L、pH = 3.5 条件下常温萃取 20 min, 有机相中 Al^{3+} 浓度对氟萃取率及铝脱除率的影响试验结果如图 1 所示。

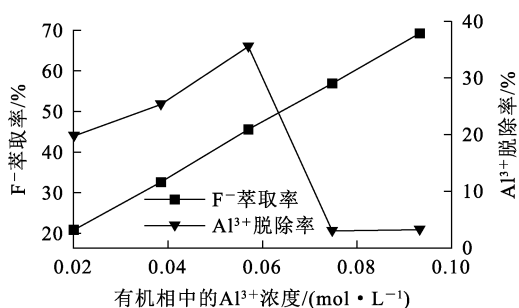


图 1 有机相中 Al^{3+} 浓度对氟萃取率及铝脱除率的影响

由图 1 看出: 随有机相中 Al^{3+} 浓度升高, F^- 萃取率明显升高, 这是因为采用负载铝的有机相去除模拟含氟溶液中的氟化物时, Al^{3+} 浓度可直接决定 F^- 的结合位点^[17], 当 Al^{3+} 浓度为 0.1 mol/L 时, F^- 萃取率为 69.24%; 随 Al^{3+} 浓度升高, 有机相中 Al^{3+} 脱除率先升高后降低, 并在 Al^{3+} 浓度升至

0.06 mol/L 时达最大, 为 35.53%; 之后随 Al^{3+} 浓度继续升高, Al^{3+} 脱除率大幅降低, 之后稳定在 3% 左右。综合考虑, 选取有机相中 Al^{3+} 浓度为 0.08~0.10 mol/L 进行后续试验。

2.1.2 模拟含氟溶液中 F^- 浓度的影响

在有机相中 Al^{3+} 浓度 0.1 mol/L、P204 浓度 1 mol/L、模拟含氟溶液 pH = 3.5、常温条件下萃取 20 min, 模拟含氟溶液中 F^- 浓度对氟萃取率及铝脱除率的影响试验结果如图 2 所示。

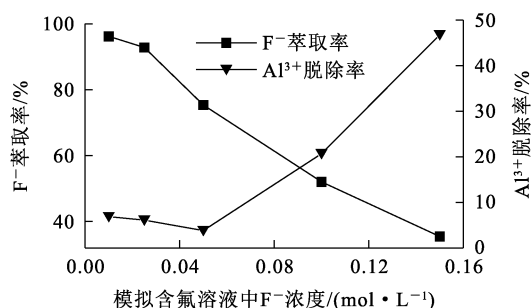


图 2 模拟含氟溶液中 F^- 浓度对氟萃取率及铝脱除率的影响

由图 2 看出: 模拟含氟溶液中 F^- 浓度越低, 负载铝的有机相对其萃取率越高, F^- 浓度低于 0.025 mol/L 时, F^- 萃取率达 90% 以上; 有机相中 Al^{3+} 脱除率则随模拟含氟溶液 F^- 浓度升高而升高, 在 F^- 浓度小于 0.05 mol/L 时低于 6%。这表明负载铝的 P204 可用于去除含氟废酸的氟化物。综合考虑, 确定模拟含氟溶液中 F^- 浓度为 0.025 mol/L 进行后续试验。

2.1.3 氟铝物质的量比的影响

在 P204 浓度 1 mol/L、模拟含氟溶液 pH = 3.5、常温条件下萃取 20 min, 氟铝物质的量比对 F^- 萃取率和 Al^{3+} 脱除率的影响试验结果如图 3 所示。

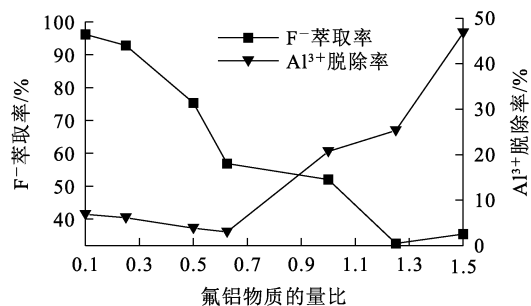


图 3 氟铝物质的量比对氟萃取率及铝脱除率的影响

由图 3 看出:负载铝的有机相中 Al^{3+} 浓度不超过模拟含氟溶液中 F^- 浓度,即氟铝物质的量比 ≥ 1.0 时, Al^{3+} 脱除率升高, F^- 萃取率降低。这可能是因为两相中氟铝离子存在浓度差时,络合离子会进入高浓度的一侧,造成 Al^{3+} 的损失,从而导致 F^- 萃取率下降。所以在进行络合萃取试验中应控制氟铝物质的量比小于 1.0。

2.1.4 模拟含氟溶液 pH 的影响

由于 $pH \leq 3.5$ 时, Al 在溶液中以 Al^{3+} 形式存在; $pH > 3.5$ 时, Al^{3+} 发生水解转化为 $Al(OH)_3$ 沉淀,使萃取反应无法正常进行^[17]。另外,用 P204 从盐酸体系中萃取铝的研究^[18]表明,料液 $pH = 3.0$ 时, Al^{3+} 萃取率在 55% 以上;但当 pH 过高时, Al^{3+} 易发生水解,使体系发生乳化现象,导致萃取率大幅度降低。因此,试验控制模拟含铝溶液 $pH = 3.0$ 。在有机相中 Al^{3+} 浓度 0.1 mol/L、P204 浓度 1 mol/L、模拟含氟溶液中 F^- 浓度 0.025 mol/L、常温条件下萃取 20 min,模拟含氟溶液 pH 对氟萃取率及铝脱除率的影响试验结果如图 4 所示。

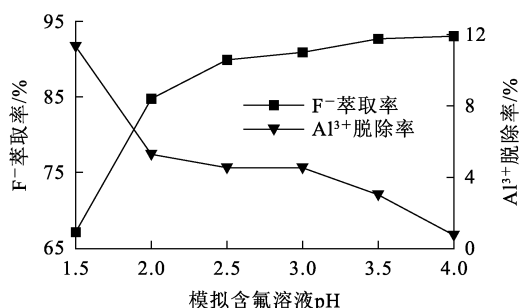


图 4 模拟含氟溶液 pH 对氟萃取率及铝脱除率的影响

由图 4 看出: F^- 萃取率随模拟含氟溶液 pH 升高而升高,有机相中 Al^{3+} 脱除率则与之相反; pH 升至 3.0 后, F^- 萃取率趋于稳定。由于 pH 过高会使 Al^{3+} 发生水解转为沉淀,从而影响氟的萃取,因此,综合考虑,调节模拟含氟溶液 $pH = 3.0$ 。

2.1.5 萃取时间对氟萃取率及铝脱除率的影响

在模拟含氟溶液中 F^- 浓度 0.025 mol/L、 $pH = 3.0$ 、有机相中 Al^{3+} 浓度 0.1 mol/L、P204 浓度 1 mol/L、常温条件下,萃取时间对氟萃取率及铝脱除率的影响试验结果如图 5 所示。

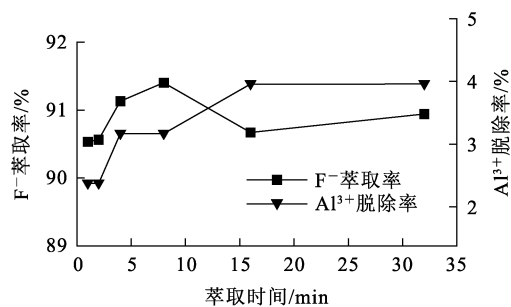


图 5 萃取时间对氟萃取率及铝脱除率的影响

由图 5 看出:萃取时间对 F^- 萃取率影响不大,基本稳定在 91% 左右,说明萃取反应能快速完成;萃取时间为 8 min 时 F^- 萃取率达最大,为 91.40%;但随萃取时间延长, F^- 萃取率呈下降趋势,而 Al^{3+} 脱除率呈升高趋势,说明萃取时间过长不利于反应进行且耗费资源。因此,确定适宜的萃取时间为 8 min。

2.1.6 萃取温度的影响

在模拟含氟溶液中 F^- 浓度 0.025 mol/L、 $pH = 3.0$ 、有机相中 Al^{3+} 浓度 0.1 mol/L、P204 浓度 1 mol/L、萃取时间 8 min 条件下,萃取温度对氟萃取率及铝脱除率的影响试验结果如图 6 所示。

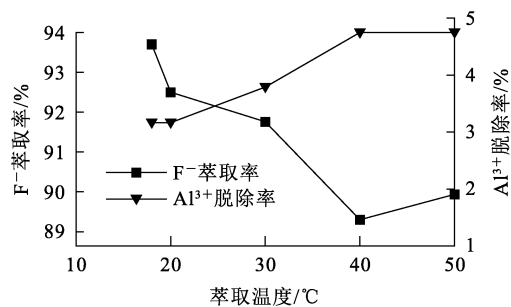


图 6 萃取温度对氟萃取率及铝脱除率的影响

由图 6 看出:随温度升高, F^- 萃取率降低, Al^{3+} 脱除率升高。这可能是由于升高温度会造成有机相乳化,不利于萃取进行,也不利于分层。综合考虑,确定在常温条件下进行萃取试验即可。

2.2 工业萃取验证试验

控制有机相 P204 浓度 1 mol/L、 Al^{3+} 浓度 0.1 mol/L,取实际锌烟冶炼含氟废酸,加去离子水稀释至 F^- 浓度为 0.01 mol/L,调节溶液 $pH = 3.0 \sim 3.5$,在常温、萃取时间 8 min 条件下进行 3 组平行试验,结果如图 7 所示。

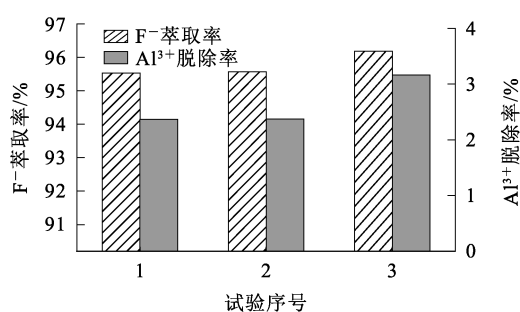


图 7 工业验证试验结果

由图 7 看出: F⁻ 萃取率均在 96% 左右, 最高可达 96.18%, 有机相中 Al³⁺ 脱除率均在 3% 左右, 用于萃取锌冶炼废酸时 Al³⁺ 离子损失可忽略不计。说明络合萃取技术稳定, 能够有效去除锌冶炼废酸中的氟。

2.3 硫酸反萃取氟、铝

在有机相中 Al³⁺ 浓度 0.1 mol/L、F⁻ 浓度 0.025 mol/L、有机相 P204 浓度 1 mol/L、溶液 pH=3.0 条件下萃取 8 min, 得负载氟铝有机相, 采用硫酸溶液反萃取其中的氟、铝。硫酸浓度对 F⁻、Al³⁺ 反萃取率的影响试验结果如图 8 所示。可以看出: 随硫酸浓度升高, F⁻、Al³⁺ 反萃取率均明显升高; 在硫酸浓度为 1.0 mol/L 时, F⁻ 和 Al³⁺ 反萃取率分别为 81.88% 和 39.39%。表明负载有机相中的 F⁻、Al³⁺ 可被硫酸反萃取, 使得废酸中的氟实现资源化利用, 含氟废酸或可成为制备冰晶石的潜在资源。

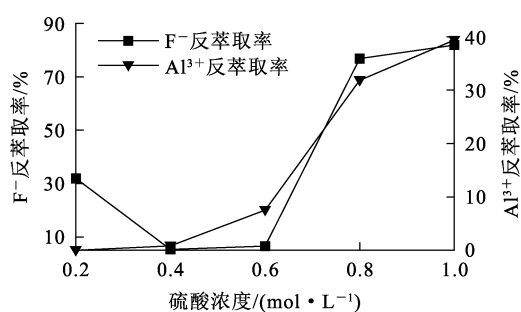


图 8 硫酸浓度对氟、铝反萃取率的影响

2.4 P204 萃取氟、铝前后的 FT-IR 和 NMR 表征

对 P204 萃取氟、铝前后进行 FT-IR 和 NMR 表征, 结果如图 9 所示。由图 9(a) 看出: P204 的 FT-IR 的谱线在 1 668.95 和 1 647.84 cm⁻¹ 处出现了二聚体氢键峰, 在 1 208.01、1 200.96 和 1 197.44 cm⁻¹ 处为 P=O 吸收峰, 1 017.99 和 1 021.51 cm⁻¹ 处为 P—O—C 吸收峰^[19]; 负载铝有机物中二聚体氢键峰向低波数移动, 这是由于 Al³⁺ 的配位影响了官能团, Al³⁺ 与 P=O 之间形成配位键, 降低了电子云密度, 使 P204 中 1 208.01 cm⁻¹ 处的峰值产生蓝移; 对比 3 条谱线可知, 在 1 020 cm⁻¹ 左右均出现的 P—O—C 吸收峰, 峰值基本相同, 而负载铝 P204 和负载氟铝 P204 的 FT-IR 图谱的官能团峰值相似, 推断二者的基本结构相似。对比图 9(b) 中 NMR 的谱线, 可以看出, 负载氟铝 P204 在化学位移为 -1.75×10⁻⁴ 处出现的氟铝共振峰^[20] 面积明显增加, 说明水相中的 F⁻ 被萃取到负载 Al³⁺ 有机相中。综上所述, 络合萃取技术可降低含氟废水中 F⁻ 浓度。

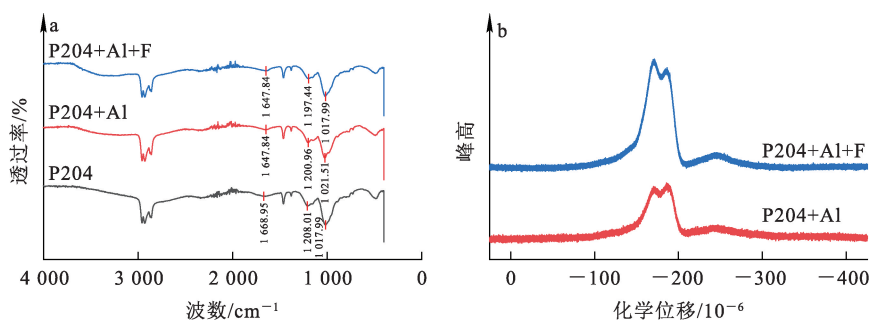


图 9 P204 萃取氟、铝前后的 FT-IR(a) 和 NMR(b) 图谱

2.5 NaF 处理反萃液结果分析

2.5.1 沉淀产物的 XRD 及 FT-IR 表征

反萃液按 1.3.3 处理后, 不同 pH 条件下的沉淀产物的 XRD 图谱如图 10(a) 所示。可以看出: 在

pH=4 条件下所得产物大部分是冰晶石, 但 pH 升高至 8 时, 产物中冰晶石减少, 出现的 Al(OH)₃ 沉淀也随之增多, 这说明 pH 过大不利于冰晶石的产生; 水相中 Al³⁺ 水解反应优先于氟铝的络合反应, 这与的

FT-IR 分析结果(图 10(b))基本吻合。由图 10(b)看出: $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 的伸缩振动峰一般出现在 $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 区间^[21];不同 pH 条件下产生的 2 种产物均在 500 cm^{-1} 左右出现了晶体的伸缩振动峰,但 pH=4 的产物中振动峰强度更大; $1\ 050\sim 1\ 150\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的吸收峰则与 Al—O 的伸缩

振动有关^[22],但在 pH=8 条件下所得产物中 Al—O 的伸缩振动峰较为尖锐和宽化,这说明 pH=8 得到的物质成分更为复杂;此外,不同 pH 条件下产生的 2 种产物在 $3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 附近均出现了吸收峰,可能是由于样品表面吸附水分子或羟基造成的, $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰归因于羟基的弯曲振动。

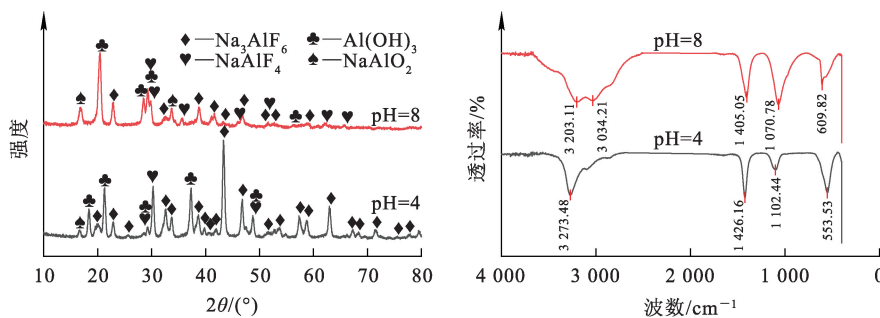
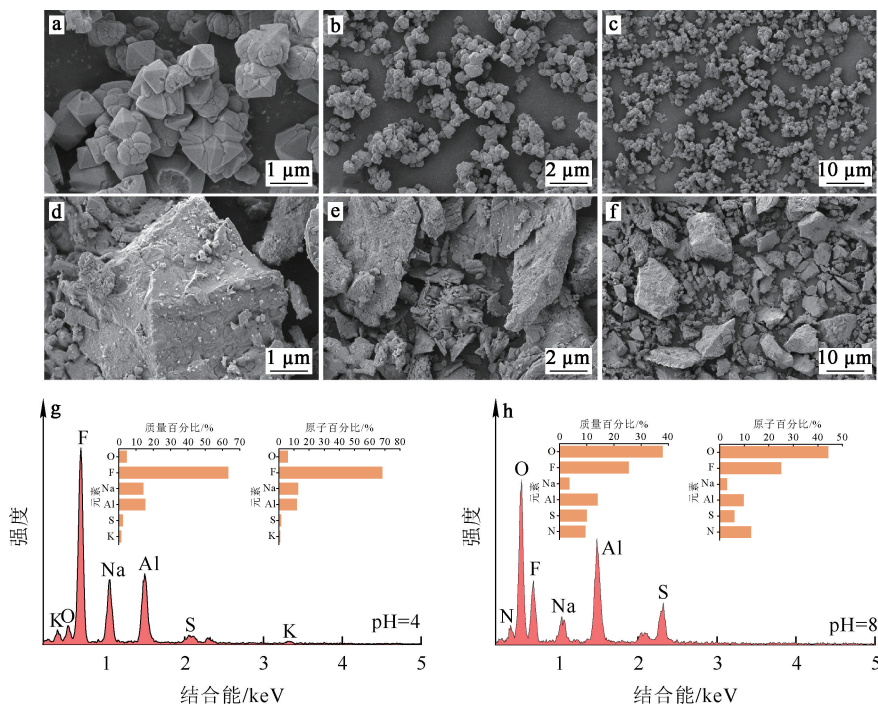


图 10 不同 pH 条件下所得产物的 XRD(a)和 FT-IR(b)图谱

2.5.2 SEM 分析

图 11 为不同 pH 条件下所得产物的 SEM-EDS 图谱。由图 11(a)看出:在 pH=4 条件下所得产物呈规则八面体结构,也有少部分呈球状;而在 pH=8 条

件下所得产物呈不规则块状。由图 11(b)看出:与 pH=8 条件下所得产物组分相比,pH=4 的产物中 F、Na 含量更高,O 含量更低。说明 pH=4 更有利于冰晶石的生成,这与 XRD 和 FT-IR 分析结果基本一致。



SEM: a—pH=4,放大 15 100 倍;b—pH=4,放大 7 550 倍;c—pH=4,放大 1 510 倍;
d—pH=8,放大 15 100 倍;e—pH=8,放大 7 550 倍;f—pH=8,放大 1 510 倍;
EDS:g—pH=4;h—pH=8;

图 11 不同 pH 条件下所得产物的 SEM-EDS 图谱

3 结论

以 P204 为萃取剂,采用络合萃取法能有效处理锌冶炼含氟废酸。在常温、有机相 P204 浓度 1 mol/L、有机相中 Al^{3+} 浓度 0.1 mol/L、含氟废酸 F^- 浓度 ≤ 0.025 mol/L、 $pH=3.0\sim 3.5$ 、萃取时间 8 min 最佳条件下,氟萃取率最高可达 96.18%。采用 1.0 mol/L 硫酸对含氟铝有机相进行反萃取, F^- 和 Al^{3+} 反萃取率分别为 81.88% 和 39.39%。反萃液中加入 NaF,调节 $pH=4$ 更有利于生成冰晶石沉淀,实现氟铝资源化利用。将负载 Al^{3+} 的 P204 引入除氟工艺,为含氟废液除氟提供了一种高效、低成本的处理方法,具有一定的工业应用前景。

参考文献:

- [1] 李若贵.我国铅锌冶炼工艺现状及发展[J].中国有色冶金,2010,39(6):13-20.
- [2] JHA M K,KUMAR V,SINGH R J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes [J]. Resources,Conservation & Recycling,2001,33(1):1-22.
- [3] 徐俊忠,马先春,许凌霄,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.
- [4] 廖贻鹏.某厂锌系统中 F、Cl 走向及分布和对生产影响的探讨[J].湖南有色金属,2010,26(5):24-27.
- [5] BASIR M A S,RABAH A M. Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag [J]. Hydrometallurgy,1999,53(1):31-44.
- [6] 潘祥伟,边成利,王铁民等.吸附法对脱硫废水除氟效果的影响研究[J].绿色科技,2019(16):130-131.
- [7] 谢维新.湿法炼锌中电解液除氟的研究[J].广西民族大学学报(自然科学版),1996,2(2):26-30.
- [8] 唐道文,毛小浩,黄碧芳,等.硫酸锌溶液中氟氯净化的实验研究[J].贵州工业大学学报(自然科学版),2004(3):15-17.
- [9] 罗远辉,袁学韬,韦志伟,等.P204 萃取脱除锌浸出液中氟氯[J].有色金属(冶炼部分),2020(3):12-16.
- [10] 王志斌,韦国龙,余坦,等.一种萃取脱除氟、氯的湿法炼锌方法:201210159097[P].2012-10-17.
- [11] 罗永光,张利波,彭金辉,等.氧化锌烟尘湿法冶炼过程除氟现状与发展趋势[J].中国有色冶金,2013,42(4):39-43.
- [12] 朱肇森.用萃取法脱除硫酸锌溶液中氟氯[J].有色矿冶,1987(1):36-38.
- [13] 詹有北.氟、氯在 P204 萃取锌过程的行为研究[D].昆明:昆明理工大学,2013.
- [14] LI Y,HE J G,XUE X X,et al. Extraction and separation of cerium(IV)/fluorine in fluoride-bearing cerium sulfate solution with fluoride coordination agent[J]. Metallurgija,2014,53(3):320-322.
- [15] LISBONA F D,STEEL K M. Recovery of fluoride values from spent pot-lining: precipitation of an aluminium hydroxyfluoride hydrate product[J]. Separation and Purification Technology,2007,61(2):182-192.
- [16] QING J L,ZHANG G Q,ZENG L,et al. Deep fluoride removal from the sulfate leaching solution of spent LIBs by complexation extraction with Al^{3+} loaded solvent[J]. Separation and Purification Technology,2023,305. DOI:10.16/j.seppur.2022.122343.
- [17] 徐美燕,马燕,孙贤波,等.萃取法回收水厂污泥中铝的技术研究: I 清液萃取法[J].华东理工大学学报(自然科学版),2007(3):369-374.
- [18] 徐占宇,李婷婷,张文斌,等.用 P204 从盐酸体系中萃取铝试验研究[J].湿法冶金,2021,40(1):26-29.
- [19] ZHANG F Y,DAJ I J,WANG A M,et al. Investigation of the synergistic extraction behavior between cerium(III) and two acidic organophosphorus extractants using FT-IR,NMR and mass spectrometry[J]. Inorganica Chimica Acta,2017,466:333-342.
- [20] PINKAS J,ROESKY H W. Organoaluminum fluorides[J]. Journal of Fluorine Chemistry,2003,122(2):125-150.
- [21] 陈荣,孙波,张启运.冰晶石类氟化物的红外光谱分析[J].光谱学与光谱分析,1996(5):50-53.
- [22] 杨南如,岳文海.无机材料图谱[M].武汉:武汉工业大学出版社,2000:172.

(下转第 716 页)

established, and an optimization algorithm based on Double Deep Deterministic Q-Network (DDQN) model is introduced. At the same time, Residual Network is combined with residual network. ResNet's deep learning capability to realize the detection and early warning of abnormal equipment operation status. The simulation results show that the intelligent control algorithm can not only greatly improve the operating efficiency of hydrometallurgical equipment, but also enhance the stability and reliability of the system and improve the economic benefit of enterprises.

Key words: hydrometallurgy; equipment; intelligent control; DDQN; ResNet; simulation analysis

~~~~~  
(上接第 703 页)

### Complexation Extraction for Defluorination and Resource of Fluorine in Zinc Smelting Waste Acid

ZHANG Xuan<sup>1</sup>, LI Yong<sup>1</sup>, HE Jingui<sup>2</sup>

(1. College of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

2. College of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** The efficient removal of fluoride from zinc smelting waste acid by complex extraction using P204 as the extractant was investigated. The effects of concentration of fluorine and aluminum in aqueous phase, pH, extraction temperature and time on the extraction rate of fluorine and aluminum were examined. The resource utilization of aluminum fluoride was also discussed. The results show that under P204 concentration of 1 mol/L, Al<sup>3+</sup> concentration in aqueous phase of 0.1 mol/L, F<sup>-</sup> concentration of less than 0.025 mol/L, pH=3.0~3.5, extraction time of 8 min and room temperature, the extraction rate of fluorine can reach 96.18%. Using 1.0 mol/L sulfuric acid solution to strip of the fluorine-aluminum-loaded organic phase, the stripping rates for F<sup>-</sup> and Al<sup>3+</sup> are 81.88% and 39.39%, respectively. Cryolite can be obtained by precipitation of stripping solution, and the synthesis of cryolite is more favorable under the condition of pH=4.

**Key words:** zinc smelting waste acid; complexation extraction; P204; fluorine; aluminum; removal; resource utilization