

高氯锌灰粉尘的氨法脱氯试验研究

杨绍香, 杨艳春, 钟莹莹, 崔 硕, 冯嘉予, 贾丽娟

(云南民族大学 化学与环境学院 云南省高校民族地区资源清洁转化重点实验室 民族地区
矿产资源综合利用重点实验室 云南省教育厅环境功能材料重点实验室, 云南 昆明 650504)

摘要:高氯锌灰中含有金属锌、少量重金属及有害元素氯,为简便快速降低其氯含量,对比研究了水洗与氨洗对高氯锌灰中杂质的脱除效果,通过单因素试验考察了氨水浓度、液固体积质量比、洗涤温度对氨洗过程中锌沉淀率的影响,并通过正交试验确定了最佳氨洗条件。结果表明:在氨水浓度 0.05%、液固体积质量比 6 mg/1 L、反应温度 30 °C 条件下,Cl、Na、K 去除率均大于 99%,Zn 沉淀率为 98.7%。

关键词:高氯锌灰;氨水;锌;沉淀;预处理;脱氯

中图分类号:TF803.21 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)06-0704-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.06.016

近年来,随着钢铁工业、铅锌等有色金属冶炼工业的迅速发展,产生了大量成分复杂的含锌二次资源,同时由于环保意识的不断加强,含锌二次资源的回收利用越来越受到重视。含锌二次资源主要有次氧化锌粉尘、高炉瓦斯灰、电弧炉灰等^[1-2]。高氯锌灰来源于高炉瓦斯灰火法富集后产生的粉尘,其中富含金属锌,极具回收价值,但其中还含有大量氯杂质^[3-4]。氯离子含量过高会降低电流效率,导致阴、阳极腐蚀,加快极板消耗,使锌金属粘附在阴极上^[5],此外还会生成 Cl₂、HCl 等气体,腐蚀设备,影响操作人员的身体健康^[6],从而给锌灰的回收利用带来极大困难。因此,在浸出高氯锌灰过程中须去除其中的杂质元素,以确保电解液得到净化,避免对产品质量造成影响。

目前,高氯锌灰的预处理方法可分为火法和湿法^[7]。火法是根据氯化物易挥发特性,通过高温焙烧将其中的卤化物转化为气相进行脱除,氯脱除率约为 80%^[8-12]。该工艺较成熟稳定,但存在锌原料损耗较大、能耗较高、卤素和金属选择性分离较差,以及处理高铅高氯锌

灰困难、操作环境不友好等缺点^[7-9]。湿法预处理工艺分为水洗、酸洗和碱洗。水洗去除电弧炉粉尘中的氯时,由于 KCl、NaCl 等氯化物均为水溶性盐,氯去除率可达 99%^[13],但因其中还含有 Pb(OH)Cl、Pb₂CO₃Cl₂ 等水不溶性卤化物,后续处理困难^[14]。用来自废弃食物发酵液的有机酸^[15-16]作为洗涤剂去除城市生活垃圾焚烧飞灰中氯离子时,因其中含有大量有价金属(Pb、Zn、Cd 等)的高卤素粉尘,使得该有机酸对其选择性较差,会造成有价金属的分散损失。碳酸钠与可溶性氯化物和两性物质氧化锌反应可生成不溶于水的碱式碳酸锌,同时置换出氯并溶于水,碱洗后的次氧化锌浸出液杂质含量大幅下降,可满足生产需求^[17],该法已在粉尘的脱卤处理中得到应用。

试验以高炉瓦斯灰类高氯锌灰为原料,对比研究了水洗与氨洗对高氯锌灰中杂质的脱除效果。以氨水为沉锌剂,考察了氨水浓度、液固体积质量比、洗涤温度对锌沉淀率的影响,旨在降低从高氯锌灰粉尘中脱除钾、钠和氯时的锌损耗率。通过正交试验确定了最佳氨洗条件,

收稿日期:2024-06-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52300140,51968075)。

第一作者简介:杨绍香(1999—),女,硕士研究生,主要研究方向为固体废物资源化。

通信作者简介:贾丽娟(1985—),女,博士,教授,主要研究方向为大气污染控制、固体废物资源化。E-mail:LeegyierKM@163.com。

以期高氯锌灰高效脱氯沉锌预处理提供一种有效的方法。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

试验原料为高炉瓦斯灰类高氯锌灰粉尘,取自云南某钢铁厂,利用 XRF 测定其主要成分,结果见表 1。高氯锌灰粉尘的主要元素为 Zn、K、Na、Cl,同时含有少量 Fe、Mn、Pb 等杂质元素,其中锌质量分数达 31.76%,氯质量分数达 19.46%。图 1 为高氯锌灰的 XRD 分析结果。可以看出:高氯锌灰中 Zn 以 ZnO、ZnS 及 $Zn_{12}(SO_4)_3Cl_3(OH)_{15} \cdot 5H_2O$ 形式存在,Cl 以 KCl、NaCl 形式存在。图 2 为高氯锌灰的粒径分布。可以看出:粒径范围很宽,平均粒径为 $7.19 \mu m$,粒径为 $2.27 \sim 27.9 \mu m$ 的粉尘占 80%,说明高氯锌灰的颗粒细致、分布均匀、适合常规的湿法处理。

表 1 高氯锌灰粉尘的主要成分 %

Zn	Cl	K	Na	Fe	S	Mn
31.76	19.46	14.20	5.26	4.43	1.32	0.90

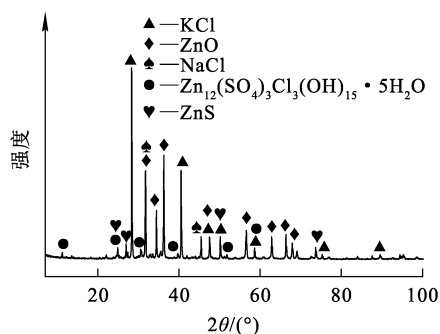


图 1 高氯锌灰的 XRD 图谱

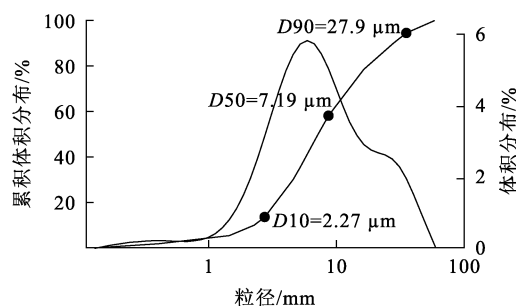


图 2 高氯锌灰的粒径分布

1.2 表征方法

高氯锌灰经充分混匀后进行表征。用射线荧光光谱仪(EDX-8000,日本岛津 SHIMADZU)测定烟尘中的元素含量。通过 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE A25X, Bruker Corporation, USA)分析高氯锌灰粉尘的矿物质含量。通过激光粒度仪(Mastersizer 3000,英国 Malvern)进一步测定粒径分布。用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, iN10,美国 Thermo Scientific)分析洗涤前后样品的化学成分、结构和性质。

1.3 试验方法

称取一定量高氯锌灰,按照一定液固体积质量比加入去离子水,开启集热式磁力恒温加热搅拌器,调节温度和转速,洗涤一定时间后测定溶液中有价元素浓度;然后加入沉锌剂氨水,配制一定浓度的氨水洗涤液,调节洗涤温度,恒温加热磁力搅拌器搅拌速度为 400 r/min,抽滤、淋洗,得到高氯锌灰洗涤渣和洗涤液。试验装置如图 3 所示。用原子吸收仪测定氨水洗涤前、后锌离子浓度变化,计算锌沉淀率 x ,公式如下:

$$x = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 —氨水洗涤前溶液中锌浓度, mol/L; c_1 —氨水洗涤后溶液中锌浓度, mol/L。

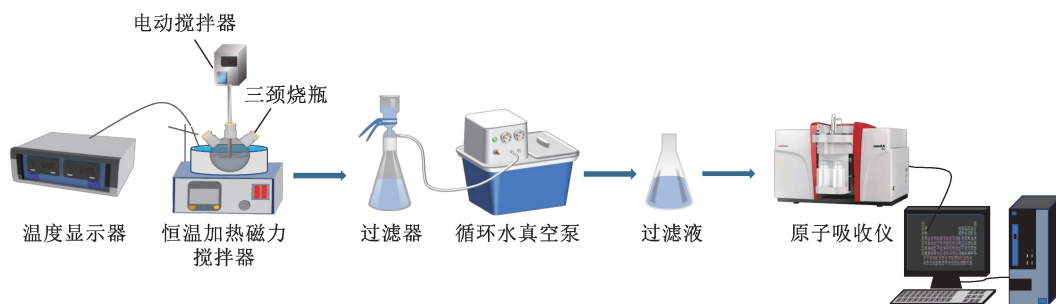


图 3 试验装置

2 试验结果与讨论

2.1 水洗与氨洗对高氯锌灰杂质脱除的影响

在液固体积质量比 5 : 1、温度 35 °C、搅拌速度 400 r/min 条件下,分别用纯水、0.06% 氨水洗涤高氯锌灰粉尘,其中杂质脱除率及 Zn 损失率见表 2。可以看出:水洗后,高氯锌灰粉尘中 Cl、K、Na 脱除率均达 98% 以上,而氨洗后,Cl、K、Na 脱除率分别为 99.92%、99.8%、99.29%。图 4 为高氯锌灰洗涤前、后的 XRD 图谱。可以看出:洗涤渣相中 Cl 元素主要以 NaCl、KCl 形式存在;经过洗涤,Zn₁₂(SO₄)₃Cl₃(OH)₁₅·5H₂O、NaCl、KCl 进入洗液中,高氯锌灰得到初步提纯;但水洗使得少部分 Zn 进入水洗液中,Zn 质量浓度达 2 421.43 mg/L,水洗的 Zn 损失率比氨洗高 3.26%;氨洗渣含锌物相的衍射峰比水洗的强,峰形也变得更加尖锐,说明氨洗对氯离子去除效果更好,锌离子损失也较低。

表 2 水洗与氨洗的杂质脱除率及 Zn 损失率

元素	ω _B /%		杂质脱除率/%		Zn 损失率/%	
	水洗渣	氨洗渣	水洗	氨洗	水洗	氨洗
Zn	39.98	50.72			3.90	0.64
K	0.19	0.26	99.8	99.8		
Na	0.86	0.71	99.1	99.2		
Cl	1.44	0.13	98.6	99.9		

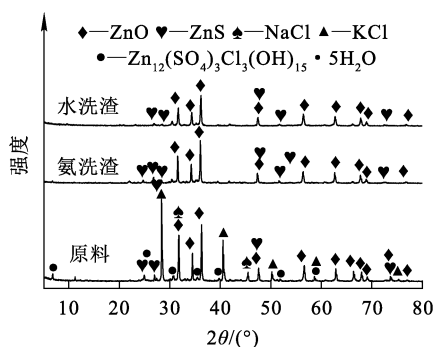


图 4 高氯锌灰洗涤前、后 XRD 图谱

2.2 高氯锌灰氨洗单因素试验

2.2.1 氨水沉积锌的热力学分析

根据 Zn-H₂O 体系的 Pourbaix 图(图 5)可知,在 pH ≤ 6 条件下,锌主要以 Zn²⁺ 形式存在,在碱性较强时,Zn(OH)₂ 的电势范围变大,

Zn(OH)₂ 溶解为 ZnO₂²⁻。根据 Zn-NH₃-H₂O 体系锌的分布曲线,锌在 7 < pH < 14 范围内以 Zn(OH)₂ 存在,但是同时存在锌铵络合物和锌羟基络合物^[18],所以在洗涤高氯锌灰时,为了减少锌损耗须严格控制洗涤条件。

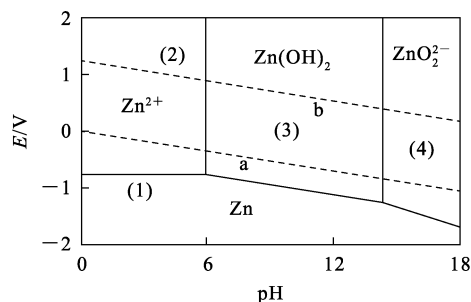
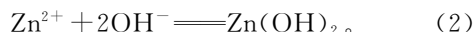


图 5 Zn-H₂O 体系的 Pourbaix 图

以氨水作为沉淀剂时,氨水能电离出铵根离子和氢氧根离子,氢氧根离子与锌离子反应生成氢氧化锌沉淀。反应式如下:



2.2.2 氨水浓度的影响

在洗涤温度 35 °C、液固体积质量比 5 mL/1 g、搅拌速度 400 r/min 条件下洗涤高氯锌灰 1 h,考察氨水浓度对锌沉淀率的影响,试验结果如图 6 所示。可以看出:氨水浓度低于 0.05% 时,随氨水浓度增大,锌沉淀率升高;氨水浓度高于 0.05% 时,随氨水浓度增大,锌沉淀率降低,这是因为生成的氢氧化锌为两性物质,可溶于碱性溶液,导致溶液中锌浓度增大。为得到较高锌沉淀率,试验确定选择氨水浓度为 0.05%。

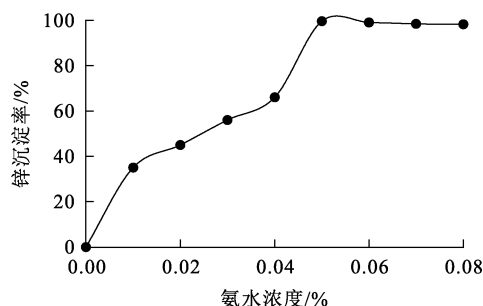


图 6 氨水浓度对锌沉淀率的影响

2.2.3 液固体积质量比的影响

在氨水浓度 0.05%、洗涤温度 35 °C、搅拌速度

400 r/min 条件下洗涤高氯锌灰 1 h,考察液固体积质量比对锌沉淀率的影响,试验结果图 7 所示。可以看出:随液固体积质量比增大,锌沉淀率呈先升高后降低趋势,这是因为液固体积质量比达 5 mL/1 g 时,氨水与溶液中的锌反应较充分;继续增大液固体积质量比,高氯锌灰粉尘中的氧化锌或生成氢氧化锌会逐渐溶于过量氨水,造成锌损耗。因此,试验确定适宜的液固体积质量比为 5 mL/1 g。

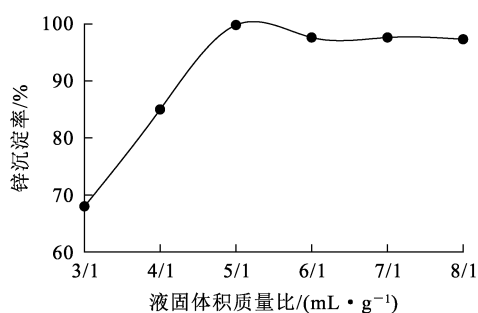


图 7 液固体积质量比对锌沉淀率的影响

2.2.4 洗涤温度的影响

在氨水浓度 0.05%、液固体积质量比 5 mL/1 g、搅拌速度 400 r/min 条件下洗涤高氯锌灰 1 h,考察洗涤温度对锌沉淀率的影响,试验结果如图 8 所示。可以看出:洗涤温度在 25~35 °C 范围内,锌沉淀率保持在 98% 以上;温度超过 35 °C 时,锌沉淀率逐渐降低,这是因为氨水易挥发,在温度超过 35 °C 条件下,大部分氨水会从溶液中逸出,导致参与反应的氨水量减少,造成锌沉淀率降低。由于温度为 35 °C 时,溶液中锌离子浓度非常接近 0 mg/L,因此,试验确定适宜的洗涤温度为 35 °C。

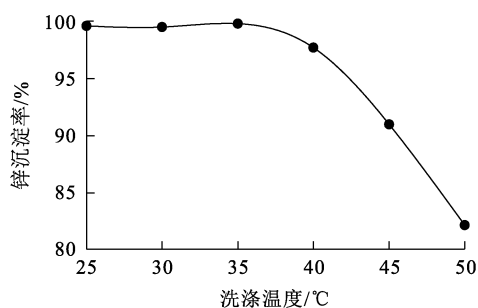


图 8 洗涤温度对锌沉淀率的影响

2.3 高氯锌灰氨洗的正交试验

选择氨水浓度、液固体积质量比、反应温度作

为影响因素进行考察,采用 L₉(3³) 正交表设计试验,选取的因素及水平见表 3,正交试验结果见表 4。其中:K₁、K₂、K₃ 表示各因素在其水平下 3 次试验所得 Zn 沉淀率总和;k₁、k₂、k₃ 则是 3 次试验的平均值,R 为 3 次试验的极差。

表 3 正交试验的因素及水平

水平	因素		
	A 氨水浓度/%	B 液固体积质量比/ (mL·g ⁻¹)	C 反应温度/°C
1	0.04	4/1	30
2	0.05	5/1	35
3	0.06	6/1	40

表 4 正交试验结果

试验序号	因素			锌沉淀率/%
	A	B	C	
1	0.06	6 : 1	30	98
2	0.04	5 : 1	40	77
3	0.06	4 : 1	40	92
4	0.04	6 : 1	35	94
5	0.05	6 : 1	40	99
6	0.06	5 : 1	35	98
7	0.05	5 : 1	30	99
8	0.05	4 : 1	35	82
9	0.04	4 : 1	30	71
K ₁	242	245	268	
K ₂	280	237	237	
K ₃	251	291	268	
k ₁	80.67	81.67	89.33	
k ₂	93.33	91.33	91.33	
k ₃	96	97	89.33	
R	12.67	5.67	2	
因素重要性	R _{氨水浓度} > R _{液固体积质量比} > R _{反应温度}			

由表 4 看出:各因素对 Zn 沉淀率的影响因素顺序是氨水浓度 > 液固体积质量比 > 反应温度;反应温度为 30 和 40 °C 时对 Zn 沉淀率的影响效果相同。从节能角度考虑,30 °C 为较优的温度选择,所以理论最优条件为:氨水浓度 0.05%、液固体积质量比 6 mL/1 g、反应温度 30 °C。

2.4 最佳试验条件的确定

由于单因素试验得出优化试验条件为氨水

浓度 0.05%、液固体积质量比 5 mL/1 g、反应温度 35 ℃，而正交试验理论最优条件为氨水浓度 0.05%、液固体积质量比 6 mL/1 g、反应温度 30 ℃，二者略有不同，因此进一步通过对照试验确定最佳试验条件，考察水洗和氨洗的锌沉淀率随洗涤时间的变化，结果如图 9 所示。可以看出：随洗涤时间延长，正交试验理论最优条件的锌沉淀率均比单因素优化试验条件下的更高，因此，综合考虑，确定最佳试验条件为：氨水浓度 0.05%、液固体积质量比 6 mL/1 g、洗涤温度 30 ℃。

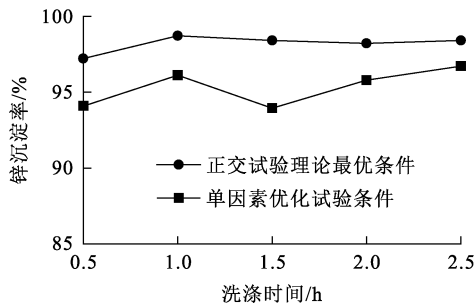


图 9 最佳试验条件的确定结果

2.5 洗涤渣的表征

图 10 为高氯锌灰氨水洗涤前、后的 FT-IR 分析结果。3 494、3 500 cm^{-1} 为 ZnO 表面吸附水分子的 O—H 伸缩振动，1 631、1 633 cm^{-1} 处的吸收峰为 H_2O 的伸缩振动，474、479 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 ZnO 的本征晶格吸收峰，1 129、1 119 cm^{-1} 处的吸收峰为 Zn—O 的伸缩振动，表明经过氨水洗涤后 ZnO 表面吸附的水分子的峰更强；经过氨水洗涤后，高氯锌灰的红外光谱出现了其他吸收峰，推断可能是生成的其他物质的杂峰。

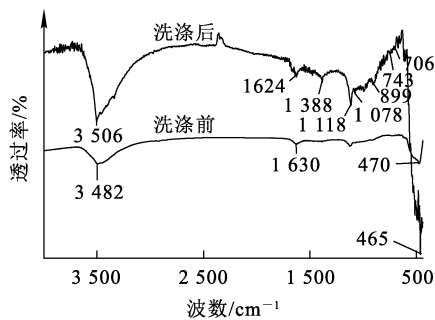


图 10 高氯锌灰氨洗前、后的 FT-IR 分析结果

用 XRF 分析高氯锌灰氨洗后主要成分，结果见表 5。对比表 1、5 看出：高氯锌灰原料中锌质量为 31.76%，经过氨洗后，渣中锌质量分数为 50.72%，而经水洗渣的锌质量分数为 39.98%，可见氨洗效果明显优于水洗；结合氨洗渣的 FT-IR 分析结果可知，氨洗的原理为游离锌在氨水洗过程转化为稳定的化合物；氨洗后，高氯锌灰的 Cl、Na、K 质量分数均小于 1%，有利于进一步处理。

表 5 高氯锌灰氨洗后的主要成分 %

Zn	Cl	K	Na	Fe	Pb	S
50.72	0.13	0.26	0.71	9.63	7.48	0.09

3 结论

高氯锌灰原料主要含 Zn、K、Na、Cl 等元素，以及少量 Fe、Pb、S、Mn 等杂质元素，其中 Zn 主要以 ZnO、ZnS 及 $\text{Zn}_{12}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_3(\text{OH})_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 形式存在，Cl 主要以 KCl、NaCl 形式存在。采用纯水洗后，高氯锌灰中 Cl、Na、K 脱除率达 98%，但会造成一定锌损失；而在适宜条件下，采用 0.06% 氨水洗，锌沉淀率为 98.7%，Cl、K、Na 脱除率分别为 99.9%、99.8%、99.2%，锌质量分数提升至 50.72%。与水洗相比，氨洗既能保证有效脱除杂质，同时还能降低锌损失。

该法在对高氯锌灰粉尘进行预处理的同时，能有效控制电解锌系统中 Cl、K、Na 等杂质，最大限度地减少锌损耗，从而提高电解锌产量和质量，降低能耗和成本。但该方法尚不能解决其他相似类型废弃物的资源化回收问题，还需进一步拓展研究范围，开发更多种类废弃物的资源回收技术，实现资源循环利用的最大化。

参考文献：

[1] 袁学韬,陈少达,陈松,等. 国内湿法炼锌中氟氯渣综合利用研究进展[J]. 当代化工研究,2022(18):171-173.
 [2] JHA M K,KUMAR V,SINGH R J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes [J]. Resour Conserv Recycl,2001,33:1-22.
 [3] 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.
 [4] 姜科,周惠,潘希贤. 次氧化锌渣水洗除氟氯工艺条件研究[J]. 绿色科技,2023,25(8):121-124.
 [5] TRAN N V,PHAM M T,VU D H,et al. Removal of zinc

- oxide with high content of chlorides derived from steel mill electric arc furnace dust[J]. Ministry of Science and Technology, 2023, 65: 1-4.
- [6] 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.
- [7] LIU S F, YANG S H, LUO T, et al. Removal of halogens from Pb-bearing dust by alkaline washing[J]. Hydrometallurgy, 2022, 209. DOI: 10. 3390/met11081185.
- [8] SURESH S, BANDOSZ T J. Removal of formaldehyde on carbon-based materials: a review of the recent approaches and findings[J]. Carbon, 2018, 137: 207-221.
- [9] HSUEH F C, RAJESHKUMAR T, MARON L, et al. Isolation and redox reactivity of cerium complexes in four redox states[J]. Chem Sci, 2023, 14: 6011-6021.
- [10] 关亚君. 铅烟化炉次氧化锌生产电锌的工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2006, 35(6): 32-35.
- [11] 刘建平, 罗恒, 彭建蓉, 等. 锌浮渣焙烧脱氯试验研究[J]. 云南冶金, 2005, 34(3): 27-30.
- [12] 郑勤, 张利波, 彭金辉, 等. 微波焙烧锌浮渣脱氯的研究[J]. 矿冶, 2013, 22(4): 67-71.
- [13] BRUCKARD W J, DAVEY K J, RODOPOULOS T, et al. Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steel-making baghouse dusts [J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 75: 1-20.
- [14] TANG H H, ZHAO L H, YANG Y, et al. Dissolution kinetics of chlorine from iron ore sintering dust[J]. Metals, 2021, 11. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2022. 105838.
- [15] GAO M, WANG M, WU C, et al. Dechlorination of fly ash by hydrolysate of municipal solid waste leachate[J]. RSC Advances, 2020, 10: 26397-26406.
- [16] ZOU D, WANG X, WU C, et al. Dechlorination of municipal solid waste incineration fly ash by leaching with fermentation liquid of food waste[J]. Sustainability, 2020, 12. DOI: 10. 3390/su12114389.
- [17] ŘEZÁČ J, HOBZA P. Advanced corrections of hydrogen bonding and dispersion for semiempirical quantum mechanical methods[J]. J Chem Theory Comput, 2012, 8(1): 141-151.
- [18] JIA L J, ZHONG Y Y, LI K, et al. Recovery of zinc resources from secondary zinc oxide via composite ammonia leaching: analysis of Zn leaching behavior[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 472. DOI: 10. 1016/J. CEJ. 2023. 144930.

Dechlorination of Perchlorinated Zinc Ash Dusts by Ammonia Method

YANG Shaoxiang, YANG Yanchun, ZHONG Yingying, CUI Shuo, FENG Jiayun, JIA Lijuan
(Key Laboratory of Environmental Functional Materials of Yunnan Education Department,
Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Mineral Resources in Ethnic Minority Areas,
Key Laboratory of Clean Transformation of Resources in Ethnic Minority Areas,
College of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China)

Abstract: The perchlorinated zinc ash contains zinc metal, a small amount of heavy metals and harmful elements chlorine. In order to reduce the chlorine content in the perchlorinated zinc ash, the removal effect of water washing and ammonia washing on the impurities in the perchlorinated zinc ash was compared and studied. The influence of ammonia concentration, liquid volume to solid mass ratio and washing temperature on the precipitation rate of zinc in the ammonia washing process was investigated by single factor test, and the optimal ammonia washing conditions were determined by orthogonal test. The results show that the removal rates of Cl, Na and K are more than 99% and the precipitation rate of Zn is 98.7% under the conditions of ammonia concentration of 0.05%, liquid volume to solid mass ratio of 6 mg/1 L and reaction temperature of 30 °C.

Key words: perchlorinated zinc ash; ammonia water; zinc; precipitation; pretreatment; dechlorination