

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.11.002

硫酸锌溶液离子交换除氟氯工业化试验

邹维^{1,2}, 杨大锦³, 刘俊场^{1,2}, 曲洪涛³,
付维琴^{1,2}, 付光³, 张特³, 卢文鹏³

- (1. 昆明冶金研究院有限公司, 昆明 650503;
2. 共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 昆明 650503;
3. 云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655011)

摘要:开展了硫酸锌溶液离子交换除氟氯工业化试验,研究了吸附时间、解吸时间、解吸树脂 pH 等对硫酸锌溶液中氟氯脱除的影响。结果表明,在最佳工艺参数下,吸附过程氟、氯脱除率分别为 61.47% 和 93.59%,解吸过程氟、氯解吸率分别为 94.11% 和 97.50%,解吸液再生过程氟、氯挥发率分别为 92.66% 和 98.66%。全流程溶液循环使用,减少了废水排放。

关键词:硫酸锌溶液;氟;氯;离子交换;工业化试验

中图分类号:TF813

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)11-0011-04

Industrial Test on Removal of Fluorine and Chlorine from Zinc Sulfate Solution with Ion Exchange

ZOU Wei^{1,2}, YANG Da-jin³, LIU Jun-chang^{1,2}, QU Hong-tao³,
FU Wei-qin^{1,2}, FU Guang³, ZHANG Te³, LU Wen-peng³

- (1. Kunming Metallurgical Research Institute Company Limited, Kunming 650503, China;
2. State Key Laboratory of Pressure Hydrometallurgical Technology of Associated Nonferrous Metal Resources, Kunming 650503, China;
3. Yunnan Chihong Zn & Ge Co., Ltd., Qujing 655011, Yunnan, China)

Abstract: Industrial experiment on removal of fluorine and chlorine ion from zinc sulfate solution by ion exchange was carried out. Effects of adsorption time, desorption time, and desorption resin pH value on removal of fluorine and chlorine from zinc sulfate solution were studied. The experimental results show that under the optimum process parameters, fluorine and chlorine removing rates is 61.47% and 93.59% respectively during adsorption process. In desorption process, fluorine and chlorine desorption rate is 94.11% and 97.50% respectively. In regeneration process, fluorine and chlorine volatilization rate is 92.66% and 98.66% respectively. The solution in whole process is recycled and waste water discharge is reduced.

Key words: zinc sulfate solution; fluorine; chlorine; ion exchange; industrial test

硫酸锌溶液中氟氯杂质离子的脱除是湿法炼锌行业的共性问题。从溶液中脱除氟氯的方法有化学

沉淀法、絮凝沉淀法、萃取法,离子交换法等^[1-3]。溶液中除氯工业生产常用铜浮渣沉淀法,该法氯脱除

收稿日期:2021-07-21

基金项目:云南省应用基础研究计划项目(202101AT070280);云南省转制科研院所技术开发研究专项(202104AR040007)

作者简介:邹维(1989-),男,四川达州人,硕士研究生,工程师;通信作者:付维琴(1987-),女,重庆开县人,硕士,高级工程师

率高、工艺稳定,但存在铜浮渣质量要求高、渣量大、锌损失量大等不足^[4-5]。溶液中除氟生产中常采用钙盐沉淀法,该方法工艺简单、成本低,但也存在硫酸体系下钙盐消耗量大、渣量大等缺点。离子交换法脱氟氯具有工艺简单、生产成本低、投资少等优点,但同时常规离子交换处理工艺也存在废水量大等不足^[6-7]。前期研究^[8]筛选出除氟氯较优的阴离子树脂 D201,本文开展工业化试验研究,解决离子交换工艺废水量大的问题。

1 试验原理和方法

1.1 试验原理

离子交换除氟氯原理是利用树脂的可交换基团与溶液中氟、氯离子发生置换反应,溶液中的氟、氯离子吸附在树脂上,从而使氟、氯离子从溶液中开路。树脂吸附达到饱和状态,采用解吸液将树脂中的氟氯解吸下来,树脂得以再生循环使用^[5];同时,从解吸液中回收氟氯,回收氟氯后的解吸液也可循环利用。

1.2 试验方法

试验采用 4 根离子交换柱,交换柱总尺寸 $\Phi 2.3 \text{ m} \times 5.4 \text{ m}$,有效尺寸(树脂装填尺寸) $\Phi 2.3 \text{ m} \times 4.8 \text{ m}$ 。离子交换柱串联连接,溶液从交换柱下部注入,上部排出,溶液依次流过离子交换柱。试验前向每根交换柱中填充 D201 湿树脂 10 t,对树脂进行反洗、预处理和转型处理。

采用泵将含氟氯硫酸锌溶液泵入离子交换柱,进行氟氯脱除试验,对 4# 溶液出口定时取样,分析氟、氯离子浓度。吸附试验完成后,向交换柱泵入解吸液,采用逆流解析,对 1# 溶液出口定时取样,分析氟、氯离子浓度。解吸液混合后采用管道输送至解吸液储槽,进行解吸液再生回收氢氟酸和盐酸。

2 试验结果和讨论

2.1 硫酸锌溶液氟氯离子吸附试验

试验采用的含氟氯硫酸锌溶液主要成分: Zn 113 g/L、Cl 440 mg/L、F 150 mg/L,溶液 $\text{pH}=2.5 \sim 3.0$ 。结合生产情况,选择进液流量为 $10 \text{ m}^3/\text{h}$,溶液温度 $60 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 。图 1 给出了吸附后液氟、氯离子浓度随吸附时间的变化曲线。可以看出,随着吸附时间的延长,吸附后液氟氯离子浓度升高。当吸附时

间低于 40 h,氟氯离子浓度随吸附时间延长升高缓慢,这是由于树脂与溶液中氟氯离子发生吸附反应,氟氯离子被树脂吸附;当吸附时间为 $40 \sim 48 \text{ h}$,氟氯离子浓度急剧升高;吸附时间大于 48 h,吸附后液氟氯离子浓度趋于稳定,与吸附前溶液氟氯离子浓度相当,这表明树脂吸附氟氯离子达到饱和。因此,选择吸附时间为 40 h。

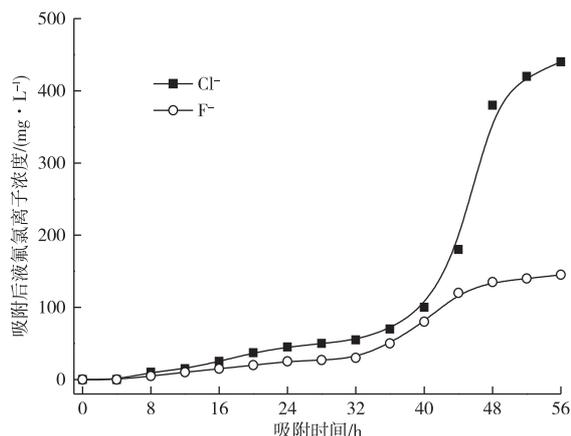


图 1 吸附时间对吸附后液氟氯离子浓度的影响

Fig. 1 Effects of adsorption time on F^- and Cl^- concentration in adsorbed solution

2.2 解吸树脂 pH 对氟氯脱除的影响

常规离子交换工艺中,解吸后树脂含酸高,而过高的酸不利于氟氯的吸附,通常采用水洗涤降低树脂中的酸度,这导致废水量大。为了研究解吸树脂不洗涤直接进行吸附技术的可能,考察解吸树脂 pH 对氟氯脱除的影响,控制进液流量 $10 \text{ m}^3/\text{h}$,溶液温度 $60 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$,试验结果见图 2。从图 2 可以看出,解吸树脂水洗至 $\text{pH}=1.0 \sim 1.5$ 和 $\text{pH}=2.5 \sim 3.0$,树脂吸附氟氯离子的效果相当。解吸树脂用少量水洗涤,对溶液进行吸附,开始排出的溶液氟氯离子偏高,约 12 h 后吸附后液氟氯离子浓度降低至 50 mg/L 以下;吸附时间 $12 \sim 36 \text{ h}$,吸附后液氟氯离子浓度变化不大;吸附时间大于 40 h,氟氯离子浓度快速升高,并逐步趋近于吸附前液氟氯离子浓度。结果表明,解吸树脂采用少量水洗是可行的,解吸树脂残余的硫酸进入硫酸锌溶液,在后续工艺中这部分酸被消耗,不会对系统带来不利影响。因此,选择解吸树脂采用少量水洗涤。

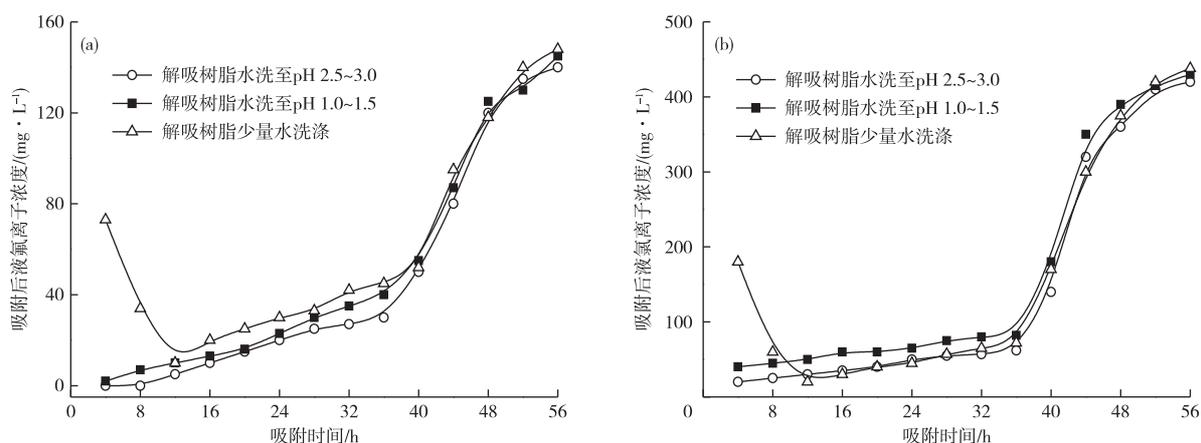


图2 解吸树脂 pH 对吸附后液氟离子(a)和氯离子(b)浓度的影响
Fig. 2 Effects of desorption resin pH value on F^- concentration (a) and Cl^- concentration (b) in adsorbed solution

2.3 载氟氯树脂解吸试验

载氟氯树脂用 2 mol/L 硫酸溶液解吸,控制进液流量为 5 m³/h,解吸液用量为 120 L。图 3 为解吸后液氟氯浓度随解吸时间的变化曲线,可以看出,当解吸时间为 0~16 h,解吸后液氟氯离子浓度逐步降低,且降低速度快;当解吸时间大于 16 h,解吸后液氟氯离子浓度趋于稳定,这表明载氟氯树脂已经完全解吸。因此,选择解吸时间为 16 h。

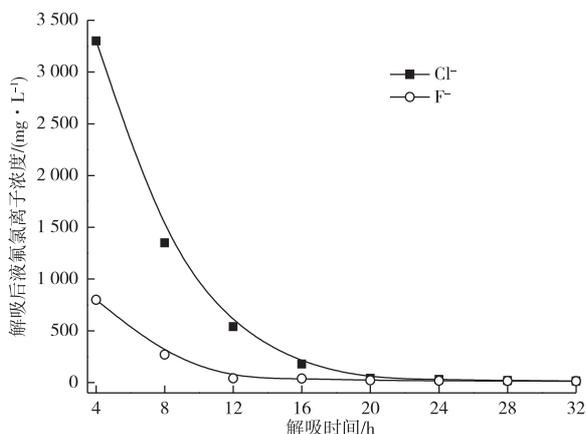


图3 解吸时间对解吸后液氟氯离子浓度的影响
Fig. 3 Effects of desorption time on F^- and Cl^- concentration in desorption solution

2.4 解吸液再生试验

解吸液在储槽中,采用远红外加热至沸腾,通过蒸馏将氟氯分别以 HF 和 HCl 形式挥发并回收。图 4 给出了解吸液再生过程中,挥发时间对再生液氟氯离子浓度的影响。从图 5 可见,再生液中氟氯离子浓度随着挥发时间的延长,先快速降低后逐步

趋于稳定。挥发时间达到 6 h 时,再生液中氟氯离子浓度低于 50 mg/L。因此,选择解吸后液再生挥发时间为 6 h。

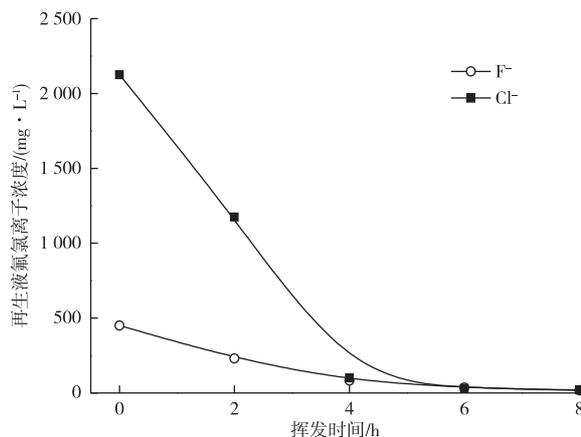


图4 挥发时间对再生液氟氯离子浓度的影响
Fig. 4 Effects of volatilization time on F^- and Cl^- concentration in regeneration solution

2.5 工业化连续循环试验

根据以上得出的优化条件,连续开展了 5 次硫酸锌溶液离子交换除氟氯试验。5 次循环试验结果表明,吸附后液混合液氟、氯离子平均浓度分别为 52 和 28.20 mg/L,氟、氯平均脱除率分别为 61.47% 和 93.59%;解吸后液混合液氟、氯离子平均浓度分别为 404.80 和 1 872.80 mg/L,载氟氯树脂氟、氯平均解吸率分别为 94.11% 和 97.50%;再生解吸液氟、氯离子平均浓度分别为 29.80 和 25 mg/L,解吸后液氟、氯平均挥发率分别为 92.66% 和 98.66%。试验数据稳定。

3 结论

采用阴离子树脂 D201 可以将硫酸锌溶液中的氟氯离子高效脱除,氟、氯脱除率分别达到 61.47% 和 93.59%;载氟氯树脂采用硫酸溶液解吸,氟、氯解吸率分别达到 94.11% 和 97.50%;解吸液再生氟、氯挥发率分别达到 92.66% 和 98.66%。全流程解吸液再生循环使用,降低了过程中产生的废水,解决了常规离子交换技术废水量大的难题。

参考文献

- [1] 俞娟,杨洪英,李林波,等.全湿法炼锌系统中氟氯的影响及脱除方法[J].有色金属(冶炼部分),2014(6):17-21.
YU J, YANG H Y, LI L B, et al. Effects of fluoride and chloride on zinc hydrometallurgical system and their removal methods[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(6): 17-21.
- [2] 胡一航,王海北,王玉芳.锌冶炼中氟氯的脱除方法[J].矿冶,2016,25(1):36-40.
HU Y H, WANG H B, WANG Y F, et al. Removal of fluorine and chlorine in zinc extraction process [J]. Mining and Metallurgy, 2016, 25(1): 36-40.
- [3] 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.
LUO Y G, ZHANG L B, PENG J H, et al. Status and future trend of fluorine removal in hydrometallurgical process of zinc oxide dust [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2013, 42(4): 39-43.
- [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 Q, LI Q H, LIU Z H, et al. Current situation on removal of fluorine and chlorine in zinc hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(4): 264-269.
- [5] 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.
ZOU X Y, SONG Z H, CHEN M R, et al. Study on recovering chlorine from zinc sulfate solution with ion exchange [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2009, 37(8): 145-147.
- [6] CHEN W S, SHEN Y W, TSAI M S, et al. Removal of chloride from electric arc furnace dust[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1): 639-644.
- [7] WU X L, LIU Z Q, LIU X. Chloride ion removal from zinc sulfate aqueous solution by electro-chemical method[J]. Hydrometallurgy, 2013, 134: 62-65.
- [8] 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):9-12.
ZOU W, YANG D J, LIU J C, et al. Removal of fluorine and chlorine from zinc sulfate solution with ion exchange[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(7): 9-12.