



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103343237 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 09

(21) 申请号 201310283667. 2

(22) 申请日 2013. 07. 08

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路  
253 号

(72) 发明人 张利波 彭金辉 孙成余 罗永光  
巨少华 王亚健 马爱元 左勇刚

(51) Int. Cl.

G22B 7/02 (2006. 01)

G22B 1/02 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种硫酸活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种硫酸活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法,属于铅锌冶炼和二次资源回收利用领域。向氧化锌烟尘粉末中滴加其质量百分比 5 ~ 15% 的浓度为 60 ~ 80wt% 的硫酸溶液搅拌均匀,然后制得粒径小于 5mm 的氧化锌烟尘颗粒;将氧化锌烟尘颗粒置于频率为 2400 ~ 2450MHz、输出功率为 0. 1 ~ 2kW/kg 的微波条件下进行焙烧,焙烧过程中对物料进行搅拌,当氧化锌烟尘颗粒的温度到达 350 ~ 450℃后,保温 20 ~ 150min,冷却后即得到脱除氟氯的氧化锌烟尘颗粒。本发明针对含氟氯氧化锌烟尘,采用硫酸活化—微波焙烧,氟氯脱除的脱除率高,脱氟率 > 91%,脱氯率 > 92%,锌直收率 > 92%。

1. 一种硫酸活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法, 其特征在于具体步骤包括:
  - (1) 向氧化锌烟尘粉末中滴加其质量百分比 5 ~ 15% 的浓度为 60 ~ 80wt% 的硫酸溶液搅拌均匀, 然后制得粒径小于 5mm 的氧化锌烟尘颗粒;
  - (2) 将步骤(1) 中的氧化锌烟尘颗粒置于频率为 2400 ~ 2450MHz、输出功率为 0.1 ~ 2kW/kg 的微波条件下进行焙烧, 焙烧过程中对物料进行搅拌, 当氧化锌烟尘颗粒的温度到达 350 ~ 450°C 后, 保温 20 ~ 150min, 冷却后即得到脱除氟氯的氧化锌烟尘颗粒。
2. 根据权利要求 1 所述的硫酸活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法, 其特征在于: 所述氧化锌烟尘粉末的成分及质量百分比为: ZnO 40 ~ 70%, PbO 20 ~ 30%, SO<sub>3</sub> 1 ~ 6%, 氯化物 0.1 ~ 9%, 氟化物 0.1 ~ 2%, 其余为杂质; 粒度为 100 ~ 300 目。
3. 根据权利要求 1 所述的硫酸活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法, 其特征在于: 所述氟化物为 ZnF<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、NaF 和 PbFC1 中的一种或几种任意比例混合物, 氯化物为 ZnCl<sub>2</sub>、PbCl<sub>2</sub>、NaCl、PbCl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 PbFC1 中的一种或几种任意比例混合物。
4. 根据权利要求 1 所述的硫酸活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法, 其特征在于: 所述步骤(2) 在焙烧氧化锌烟尘颗粒过程中, 将产生的气体采用碱洗吸收剂石灰石浆液进行吸收处理, 产生的气体为氟化物、氯化物和 SO<sub>2</sub>。

## 一种硫酸活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种硫酸活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法,属于铅锌冶炼和二次资源回收利用领域,更具体的说,是一种硫酸活化—微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的预处理方法。

### 背景技术

[0002] 锌主要用于镀锌工业,作为钢材的保护层,广泛应用于汽车、建筑、船舶等行业。此外锌还应用于制造黄铜、青铜及锌、铅、锡的抗腐蚀合金,这些合金广泛用于机械制造、印刷、国防等工业部门。随着国民经济的快速增长,锌的用量越来越大,其应用领域日益拓宽。目前,我国的锌产业处于快速发展时期,锌冶炼产能在不断扩大,但国内锌精矿的产能增长却远落后于冶炼产能的扩张,使得锌精矿原料对外进口依存度不断上升,导致国内锌冶炼企业在全世界竞争中处于被动地位,这种趋势不会在短时期内得到有效解决,因此国内很多厂铅锌冶炼企业加强了对氧化锌烟尘等锌二次资源的综合利用。

[0003] 目前氧化锌烟尘的主要来源有:(1)炼铅过程中产生的氧化锌烟尘;(2)湿法炼锌的浸出渣经回转窑或烟化炉窑挥发产出的氧化锌烟尘;(3)镀锌钢铁废件在回收过程中产生的含锌烟尘经富集后得到的氧化锌烟尘;(4)炼铁过程中瓦斯灰或瓦斯泥经过还原挥发得到的氧化锌烟尘。在我国冶炼行业迅速发展的今天,这种氧化锌烟尘已大量存在,这些氧化锌烟尘由于含有锌、铅、镉、砷等化合物,根据《国家危险废物名录》(2008年8月1日起施行)的规定,氧化锌烟尘已被列于危险固体废物,如不及时处理,锌、铅、砷、镉等将会在系统中循环富集,对环境造成巨大危害。因此,对氧化锌烟尘加以综合利用,不仅可以缓解面临的原料紧缺难题,还可以减轻铅锌企业面临的环境保护压力。

[0004] 我国氧化锌烟尘现有综合利用工艺主要采用湿法炼锌流程,其工艺原则流程为:火法或湿法除氟氯—中性浸出—酸性浸出—净化—电积,存在着直流单耗高、生产成本高等难题,其主要原因是氧化锌烟尘中的氟氯含量偏高,经物相分析可知,氧化锌烟尘中的氟氯主要以  $PbF_2$ 、 $PbCl_2$ 、 $ZnF_2$  和  $ZnCl_2$  等形态存在,浸出时氟氯几乎全部进入溶液体系,会对锌电积造成不利影响,导致阳极腐蚀严重、电锌质量下降、阴极消耗增加、锌片剥离难度加大,影响正常生产,因此氟氯的脱除对氧化锌烟尘的湿法冶炼尤为重要。

[0005] 锌冶炼生产工艺中对氟氯的脱除一般有两条技术路线:一是将氧化锌烟尘直接浸出,使氟氯进入溶液,然后脱除硫酸锌溶液中的氟氯;二是采用预处理脱除氟氯的方法,即将氧化锌烟尘在浸出之前进行预先处理脱除氟氯。

[0006] 对于硫酸锌溶液中脱除氟氯的主要方法有:

#### (1) 铜渣除氯

铜渣除氯是基于铜渣中的铜及铜离子与氯离子相互作用,实质是向溶液中添加 1 价铜离子,氯与 1 价铜离子作用,生成难溶的氯化亚铜沉淀,经液固分离,达到脱除溶液中氯离子的目的。可用处理铜渣生产镉过程中所产生的海绵铜渣作沉氯试剂,其化学反应如下:



从热力学上分析,该反应生成  $\text{CuCl}$  的趋势很大,但是其反应速度或脱氯率受二价铜离子(即硫酸铜)添加量、锌粉添加量、反应时间、溶液酸度、反应温度等诸多因素影响。在实际生产过程中,铜渣除氯工艺难以操控,为提高除氯率需加入过量的铜渣,导致渣量大、锌损失量高。

#### [0007] (2) 银离子沉淀除氯

银离子沉淀除氯是处理锌冶炼系统循环溶液中氯含量超高的有效方法,一般向溶液中添加硫酸银、硝酸银或氢氧化银,生成难溶的氯化银沉淀来脱氯,反应为:



该方法操作简单,除氯效果好,但银盐价格昂贵,银的再生直收率低;采用氢氧化银作为除氯剂,脱氯效果显著,所得的氯化银渣采用铁粉置换、硝酸溶解、氢氧化钠中和等,进而实现循环使用,但工艺操作中要定时加银补充过程损耗。这种方法整体脱氯经济效益比较差,用于生产不太合适。

#### [0008] (3) 离子交换除氟氯

其原理就是利用离子交换树脂的可交换离子与电解液中氟氯离子发生交互反应,使氟氯离子吸附在树脂上,而树脂上相应的可交换离子进入溶液,从而达到脱除氟氯离子的目的。离子交换树脂除氟氯可用下式可逆过程表示:



R—表示具有活性基的树脂

所用树脂吸附的氟氯离子接近饱和时,采用稀硫酸对树脂进行解吸即可使树脂再生。该方法具有设备简单、操作方便、费用低、效果好、树脂再生性强等优点。缺点是:树脂再生时所产生的废水含有较高的硫酸浓度和重金属浓度,带来比较高的处理成本和环境压力。

#### [0009] (4) 萃取除氟氯

采用特定的萃取剂,将中上清液中的氟氯脱除并开路出去,得到的电积新液氟氯含量符合标准要求。该方法为脱除氟氯开辟了新的途径,但萃取剂的反萃进展不顺,主要是反萃取脱氟氯负载有机相的试验时,易产生严重乳化、分相不清晰和分相时间长等现象,同时由于有机物溶入硫酸锌溶液,将使电解时的电流效率下降,因此,需要活性炭吸附除去,再生活性炭又会增加成本,进而制约了该方法的产业化进程。

#### (5) 石灰乳沉淀脱氟

在净化过程中向硫酸锌溶液加入少量的饱和石灰乳,使氢氧化钙与氟离子形成不溶性的氟化钙,其化学反应如下:



$\text{CaF}_2$  在酸性条件下是可以溶解的,但净化作业过程是在中性条件进行时,溶液中的氟将于硫酸锌和硫酸锰作用,生成  $\text{ZnF}^+$  与  $\text{MnF}^+$  型配离子,除氟效果欠佳。

[0010] 目前,国内大多数企业对于锌烟尘多采用火法或湿法预处理脱氯方法:

#### (1) 多膛炉焙烧脱氟氯

多膛炉焙烧的实质是在高温和一定负压的情况下,氟氯化物发生物理、化学变化,使低沸点氟氯化物解吸挥发重返气相,随炉气和氧化锌烟尘一道进入烟气系统而除去,这是目前国内处理高氟氯烟尘最为有效的方法,然而当铅含量过高时,易发生早熔结块,影响焙

烧的完全程度以及生产的顺利进行。此外,多膛炉设备庞大,一次性投资高,能耗高,适用于大中型锌冶炼企业。

#### [0011] (2) 碱洗涤脱除氟氯的方法

碱洗涤脱除氟氯的原理是基于一定的条件,氟氯化合物在碱性溶液中按金属电位顺序,与金属进行化学反应,形成的碱金属氯化物溶于碱性溶液,从而与铅、锌化合物分离。该方法的弊端是碱洗后还要水洗,不但要耗用大量的水资源,而且碱洗液和水洗液的处理还要消耗硫酸。

### 发明内容

[0012] 为克服现有技术中氟氯元素难以彻底去除等问题,本发明提供了一种硫酸活化—微波焙烧氧化锌烟尘预处理脱除氟氯的方法,其目的在于先用硫酸对氧化锌烟尘进行活化解粒,然后采用微波焙烧以脱除氟氯,处理后的氧化锌烟尘可直接用于浸出,消除了氟氯元素对锌电积过程的危害,可大幅度、低成本地提高氧化锌烟尘的回收利用率。

[0013] 本发明涉及的硫酸活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法,通过下列技术方案可以实现:

(1) 向氧化锌烟尘粉末中滴加其质量百分比 5 ~ 15% 的浓度为 60 ~ 80wt% 的硫酸溶液搅拌均匀,然后制得粒径小于 5mm 的氧化锌烟尘颗粒;

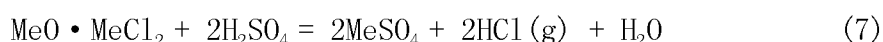
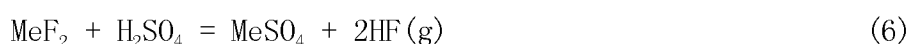
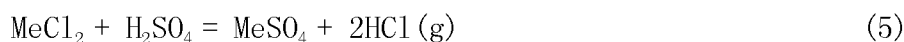
(2) 将步骤(1)中的氧化锌烟尘颗粒置于频率为 2400 ~ 2450MHz、输出功率为 0.1 ~ 2kW/kg 的微波条件下进行焙烧,焙烧过程中对物料进行搅拌,当氧化锌烟尘颗粒的温度到达 350 ~ 450°C 后,保温 20 ~ 150min,冷却后即得到脱除氟氯的氧化锌烟尘颗粒。

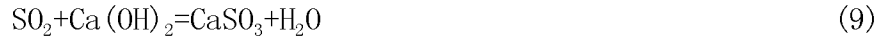
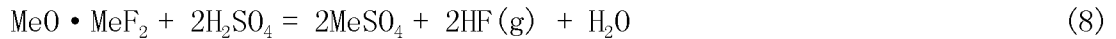
[0014] 所述氧化锌烟尘粉末的成分及质量百分比为: ZnO 40 ~ 70%, PbO 20 ~ 30%, SO<sub>3</sub> 1 ~ 6%, 氯化物 0.1 ~ 9%, 氟化物 0.1 ~ 2%, 其余为杂质; 粒度为 100 ~ 300 目。

[0015] 所述氟化物为 ZnF<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、NaF 和 PbFC1 中的一种或几种任意比例混合物, 氯化物为 ZnCl<sub>2</sub>、PbCl<sub>2</sub>、NaCl、PbCl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 PbFC1 中的一种或几种任意比例混合物。

[0016] 所述步骤(2)在焙烧氧化锌烟尘颗粒过程中,将产生的气体采用碱洗吸收剂石灰石浆液进行吸收处理,达到脱除氟氯以及清洁生产的目的,产生的气体为氟化物、氯化物和 SO<sub>2</sub>。有害杂质氟氯化物主要以 ZnCl<sub>2</sub>、ZnF<sub>2</sub>、PbCl<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、NaCl、NaF、PbCl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、PbFC1 等形态存在氧化锌烟尘中,进行微波焙烧时,氟氯化合物与硫酸作用生产硫酸盐、HF、HCl,而且氧化锌烟尘粒径为 1-10mm 的颗粒,向氧化锌烟尘中加入一定量的硫酸,硫含量的增加会导致氯化钠分解程度更加完全,加热时烟气更容易从物料中挥发排出,从而提高氟氯的脱除率。

[0017] 氧化锌烟尘中的 PbF<sub>2</sub>、PbCl<sub>2</sub>、ZnF<sub>2</sub> 和 ZnCl<sub>2</sub> 等氟化物和氯化物吸波性能强,而烟尘中的 ZnO、PbO 颗粒吸波性能较弱,采用微波焙烧可以充分利用微波选择性加热、快速升温的特点。焙烧过程中,物料温度可快速达到硫酸化反应所需的温度并发生反应,使烟尘中的氟和氯以 HF 和 HCl 气体形态与物料分离,高温条件下分解产生微量的 SO<sub>2</sub> 烟气采用碱洗吸收剂石灰石浆液进行吸收处理,达到脱除氟氯以及清洁生产的目的,反应为:





热力学计算表明,铅锌的氟氯化物与硫酸反应的自由焓小于零,表明铅锌的复杂氟氯化物可在一定温度下能够与硫酸反应生成硫酸盐、HF 和 HCl,气态的 HF、HCl 通过空气作为挥发介质与物料分离,与主体金属矿物成分分离进入烟气,在较低温度下快速有效的脱除氟氯及有害杂质。

[0018] 该方法进行预处理氧化锌烟尘脱除氟氯时,所需温度较低、处理时间短、氟氯脱除效果明显、无烧结等现象的发生,经活化焙烧处理后的烟尘可直接用于浸出,消除了氟氯元素对锌电积过程的危害,可以大幅度提高氧化锌烟尘的回收利用率。

[0019] 本发明具有以下效果和优点:

1、本发明针对含氟氯氧化锌烟尘,采用硫酸活化—微波焙烧,氟氯脱除的脱除率高,脱氟率 > 91%,脱氯率 > 92%,锌直收率 > 92%;

2、本发明充分利用微波选择性加热、快速升温的特点,采用硫酸活化—微波焙烧,较适合处理高氟氯复杂体系的氧化锌烟尘物料,硫含量的增加导致氯化钠分解程度更加完全,氟氯化物与硫酸作用生产硫酸盐、HF、HCl,气态的 HF、HCl 通过空气作为挥发介质与物料分离,与主体金属矿物成分分离进入烟气,在较低温度下快速有效的脱除氟氯及有害杂质,脱除效果显著,锌直收率高;

3、本方法操作简单、工艺稳定、处理温度低、处理时间短、能耗低、金属回收率高、锌与杂质易分离,是一种强化转化的清洁生产技术。

## 具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施方式,对本发明作进一步说明。

[0021] 实施方式一:本实施例的硫酸活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法为:

(1) 向氧化锌烟尘粉末中滴加其质量百分比 5% 的浓度为 80wt% 的硫酸溶液搅拌均匀,然后制得粒径为 4mm 的氧化锌烟尘颗粒;(氧化锌烟尘粉末的成分及质量百分比为:ZnO 40%, PbO 30%, SO<sub>3</sub>1%, 氯化物 9%, 氟化物 2%, 其余为杂质;粒度为 200 ~ 300 目;氟化物为 ZnF<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、NaF 和 PbFCl 中的任意比例混合物,氯化物为 ZnCl<sub>2</sub>、PbCl<sub>2</sub>、NaCl、PbCl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 PbFCl 中的任意比例混合物)

(2) 将步骤(1)中的氧化锌烟尘颗粒置于频率为 2400MHz、输出功率为 2kW/kg 的微波条件下进行焙烧,焙烧过程中对物料进行搅拌,当氧化锌烟尘颗粒的温度到达 450℃后,保温 20min,冷却后即得到脱除氟氯的氧化锌烟尘颗粒,脱氟率 91.2%,脱氯率 93%,锌直收率 93.33%;将产生的气体采用碱洗吸收剂石灰石浆液进行吸收处理,产生的气体为氟化物、氯化物和 SO<sub>2</sub>。

[0022] 实施方式二:本实施例的硫酸活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法为:

(1) 向氧化锌烟尘粉末中滴加其质量百分比 15% 的浓度为 60wt% 的硫酸溶液搅拌均匀,然后制得粒径为 3mm 的氧化锌烟尘颗粒;(氧化锌烟尘粉末的成分及质量百分比为:ZnO70%, PbO 20%, SO<sub>3</sub>6%, 氯化物 0.1%, 氟化物 0.1%, 其余为杂质;粒度为 100 ~ 150 目;氟化物为 ZnF<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>、NaF 和 PbFCl 中的一种或几种任意比例混合物,氯化物为 ZnCl<sub>2</sub>)

(2) 将步骤(1)中的氧化锌烟尘颗粒置于频率为 2450MHz、输出功率为 0.1kW/kg 的微波

波条件下进行焙烧,焙烧过程中对物料进行搅拌,当氧化锌烟尘颗粒的温度到达 350℃后,保温 80min,冷却后即得到脱除氟氯的氧化锌烟尘颗粒,脱氟率 92%,脱氯率 93.25%,锌直收率 94%;将产生的气体采用碱洗吸收剂石灰石浆液进行吸收处理,产生的气体为氟化物、氯化物和 SO<sub>2</sub>。

[0023] 实施方式三:本实施例的硫酸活化/微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法为:

(1)向氧化锌烟尘粉末中滴加其质量百分比 10%的浓度为 70wt%的硫酸溶液搅拌均匀,然后制得粒径为 4.5mm 的氧化锌烟尘颗粒;(氧化锌烟尘粉末的成分及质量百分比为:ZnO 60%,PbO 25%,SO<sub>3</sub>4%,氯化物 8%,氟化物 1.6%,其余为杂质;粒度为 100~300 目;氟化物为 NaF 和 PbFCl 中的任意比例混合物,氯化物为 ZnCl<sub>2</sub>、PbCl<sub>2</sub>、NaCl、PbCl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的任意比例混合物)

(2)将步骤(1)中的氧化锌烟尘颗粒置于频率为 2410MHz、输出功率为 1kW/kg 的微波条件下进行焙烧,焙烧过程中对物料进行搅拌,当氧化锌烟尘颗粒的温度到达 400℃后,保温 150min,冷却后即得到脱除氟氯的氧化锌烟尘颗粒,脱氟率 91.8%,脱氯率 92.5%,锌直收率 92.5%;将产生的气体采用碱洗吸收剂石灰石浆液进行吸收处理,产生的气体为氟化物、氯化物和 SO<sub>2</sub>。

[0024] 实施方式三:本实施例的硫酸活化/微波焙烧氧化锌烟尘脱除氟氯的方法为:

(1)向氧化锌烟尘粉末中滴加其质量百分比 12%的浓度为 66wt%的硫酸溶液搅拌均匀,然后制得粒径为 4.8mm 的氧化锌烟尘颗粒;(氧化锌烟尘粉末的成分及质量百分比为:ZnO 50%,PbO 28%,SO<sub>3</sub>5%,氯化物 6%,氟化物 1.4%,其余为杂质;粒度为 100~200 目;氟化物为 ZnF<sub>2</sub>,氯化物为 ZnCl<sub>2</sub>、PbCl<sub>2</sub>、NaCl、PbCl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 PbFCl 中的任意比例混合物)

(2)将步骤(1)中的氧化锌烟尘颗粒置于频率为 2440MHz、输出功率为 0.8kW/kg 的微波条件下进行焙烧,焙烧过程中对物料进行搅拌,当氧化锌烟尘颗粒的温度到达 420℃后,保温 50min,冷却后即得到脱除氟氯的氧化锌烟尘颗粒,脱氟率 94.1%,脱氯率 93.1%,锌直收率 92.56%;将产生的气体采用碱洗吸收剂石灰石浆液进行吸收处理,产生的气体为氟化物、氯化物和 SO<sub>2</sub>。

[0025] 以上对本发明的具体实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。