

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.02.004

氧化锌烟尘焙烧除氟氯强化工艺研究

吴星琳^{1,2}, 林泓富^{2,3}, 张恒星^{1,2}, 陈杭^{1,2,4},
匡晨^{1,2}, 袁水平^{2,5}, 迟晓鹏⁵

1. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361115;
2. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200;
3. 中南大学, 长沙 410083;
4. 昆明理工大学, 昆明 650500;
5. 福州大学 紫金矿业学院, 福州 350108)

摘要:针对多膛炉焙烧氧化锌烟尘氟氯脱除率低的问题,开展氧化锌烟尘焙烧过程热力学分析,基于热力学分析结果进行试验验证。研究表明:在烟气流量 400 mL/min,烟气成分为 SO₂ 0.32%、O₂ 7.61%、H₂O 9.61%、N₂ 82.46%(烟气成分为模拟回转窑烟气),焙烧温度 700 °C,焙烧时间 210 min 的较优条件下,氟氯的脱除率分别为 98.06%、91.56%。

关键词:氧化锌烟尘;焙烧;多膛炉;氟;氯;热力学

中图分类号:TF813

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)02-0021-06

Study on Strengthening Process of Removal of Fluorine and Chlorine from Zinc Oxide Dust by Roasting

WU Xing-lin^{1,2}, LIN Hong-fu^{2,3}, ZHANG Heng-xing^{1,2}, CHEN Hang^{1,2,4},
KUANG Chen^{1,2}, ZHONG Shui-ping^{2,5}, CHI Xiao-peng⁵

1. Xiamen Zijin Mining and Metallurgy Technology Co., Ltd., Xiamen 361115, Fujian, China;
2. Zijin Mining Group Co., Shanghang 364200, Fujian, China;
3. Central South University, Changsha 410083, China;
4. Kunming University of Technology, Kunming 650500, China;
5. Zijin School of Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: To address low removal rate of fluorine and chlorine from zinc oxide flue dust roasted in multi hearth furnace, thermodynamic analysis of zinc oxide flue dust roasting process was carried out, and experimental verification was carried out based on thermodynamic analysis results. The results show that removal rates of fluorine and chlorine is 98.06% and 91.56% respectively under the condition including flue gas flow of 400 mL/min, flue gas components of SO₂ 0.32%, O₂ 7.61%, H₂O 9.61%, N₂ 82.46% (simulation of flue gas of rotary kiln), roasting temperature of 700 °C, and roasting time of 210 min.

Key words: zinc oxide dust; roasting; multi hearth furnace; fluorine; chlorine; thermodynamics

收稿日期:2021-09-27

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1900405)

作者简介:吴星琳(1992-),男,工程师

锌在有色金属的消费中仅次于铜和铝^[1-2]。虽然我国蕴藏有一定的锌矿产资源,但大矿少、小矿多,富矿少、贫矿多,且部分矿石性质复杂,交通不便或开采困难,经济利用价值低,远不能满足经济发展需求^[3-4]。

由于氧化锌烟尘外购价格低、处理工艺简单、浸出率高,已成为湿法炼锌的重要原料之一^[5]。氧化锌烟尘主要分为钢铁冶炼氧化锌、锌铅冶炼氧化锌以及次生氧化锌矿产的氧化锌三类^[6-8]。钢铁冶炼氧化锌是指在炼铁炼钢过程中,锌、铅等金属被还原挥发,并在烟气冷却过程中氧化析出形成烟尘,该烟尘经转底炉或回转窑挥发富集而得到氧化锌烟尘产品(Zn>45%、F 1%~12%、Cl 0.5%~10%)。锌铅冶炼氧化锌主要包括锌浸出渣经贫化处理产出的氧化锌、密闭鼓风炉产出的蓝粉、鼓风炉渣贫化炉产的烟灰、熔铸锌浮渣等。次生氧化锌矿产的氧化锌是指存在于原生硫化矿床上部的次氧化矿(Zn<15%),经回转窑挥发工艺得到氧化锌烟尘。

氧化锌烟尘氟氯含量高,直接加入湿法系统会造成阴阳极板损耗、电积锌质量差、电耗大、设备腐蚀严重等问题^[9]。目前针对氧化锌烟尘氟氯的脱除,大部分企业采用多膛炉焙烧处理,在600~750℃的高温下,使氧化锌中低沸点氟、氯化物挥发,随炉气进入烟气系统而被除去^[10-11]。

近年来随着高氟氯钢铁氧化锌投入量的增大以及锌冶炼原料性质复杂化,氧化锌烟尘中氟氯含量大幅提高,且存在形态复杂,导致多膛炉脱氟氯压力骤增,脱除效果欠佳。基于此,本文开展多膛炉焙烧氧化锌烟尘脱氟氯反应热力学分析,并进行试验验证,确定较优工艺参数,为强化氟氯的脱除提供参考措施。

1 试验原料

试验原料取自内蒙古某锌冶炼厂,样品经缩分后进行多元素及XRD分析,化学成分为(%):Zn 55.66、Fe 5.97、Pb 0.58、Cu 0.54、Al 0.31、Mg 1.22、F 0.32、Cl 3.23、S 0.28。XRD分析结果见图1。可知,氧化锌烟尘的成分主要含有锌、铅、氟、氯等元素,烟尘中主要组成成分为ZnO、ZnCl₂、ZnAl₂O₄、MgFe₂O₄等。

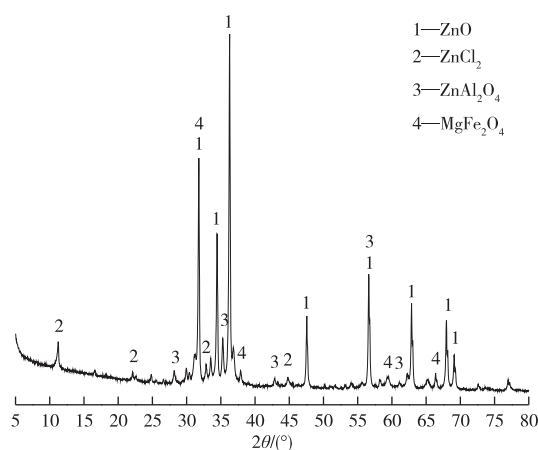


图1 氧化锌烟尘 XRD 分析结果

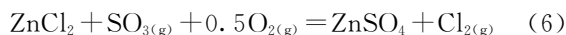
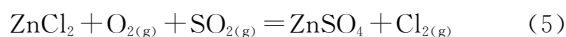
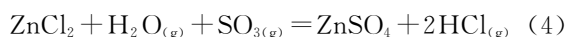
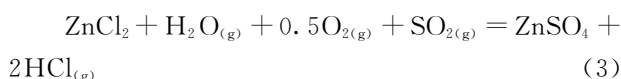
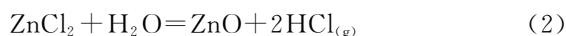
Fig. 1 XRD analysis results of zinc oxide dust

2 试验过程及原理

2.1 试验原理

根据氧化锌烟尘 XRD 分析结果及文献报道,氧化锌烟尘中氟氯主要以氟化锌、氟化铅、氯化锌、氯化铅的形式存在^[12]。为明晰多膛炉焙烧氧化锌烟尘氟氯脱除率低的限制因素,利用热力学数据^[13-15],开展多膛炉焙烧除氟氯反应热力学分析。

在多膛炉焙烧过程中,氯化物(以氯化锌为例)可能发生如下反应:



由图2a可知,氯化锌挥发温度为732℃左右,当多膛炉焙烧氧化锌烟尘温度为650~750℃时较难实现氯的完全脱除。当焙烧温度小于800℃,有O₂+SO₂或H₂O参与反应时,反应的吉布斯自由能均小于氯化锌直接挥发反应吉布斯自由能。此外,O₂+SO₂+H₂O同时参与反应时也有利于氯化锌脱氯反应的进行。

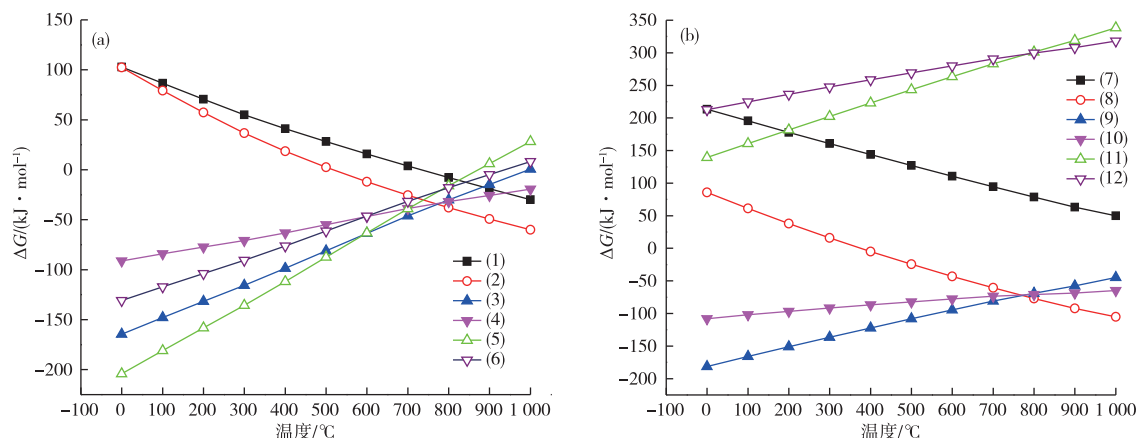
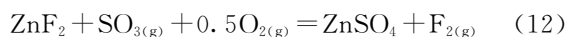
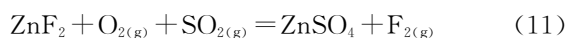
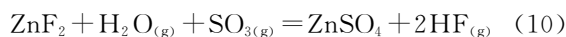
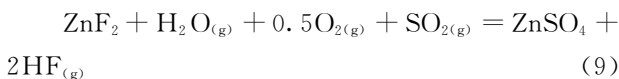


图2 氯化锌(a)和氟化锌(b)焙烧过程的热力学计算结果

Fig. 2 Thermodynamic calculation results of roasting process of zinc chloride (a) and zinc fluoride (b)

在多膛炉焙烧过程中,氟化物(以氟化锌为例)可能发生如下反应:



由图2b可知,氟化锌挥发温度大于1000 $^{\circ}\text{C}$ 左右,在多膛炉焙烧氧化锌烟尘运行温度下很难实现氟的完全脱除。当焙烧气氛中仅有 $\text{O}_2 + \text{SO}_2$ 时,对氟化锌中氟的脱除没有促进作用。当有 H_2O 或 $\text{O}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 同时参与反应,则有利于氟化锌脱氟反应的进行。

2.2 试验过程

基于多膛炉焙烧氧化锌烟尘的热力学计算结果,开展系统的验证试验,确定较优工艺条件,实现氧化锌烟尘中氟氯的强化脱除。试验过程:取一定量的氧化锌烟尘,平铺在坩埚上,将坩埚送入卧式管式炉,关闭炉盖,启动炉子升温(升温制度为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。待炉内温度升至指定温度,焙烧反应一定时间后降温,当温度降低至150 $^{\circ}\text{C}$ 后打开炉盖取出坩埚。待坩埚冷却后取样称重、制样及送检,计算氟氯脱除率。试验时根据生产现场空气流量及处理量进行折算,确定试验过程气体流量和焙烧时间。利用存储不同气体的气瓶控制不同气体流量,从而实现炉内气氛的控制。利用蠕动泵泵入一定流量的水从而实现水分压的控制。利用真空泵抽滤,实现炉内负压的控制。

试验装备:BLMT-GA-14-80-30型管式炉、L100-1E蠕动泵、SHB-IIIG真空泵。试验所用的

SO_2 、 N_2 、空气纯度为99%,均由林德气体公司提供。

3 试验结果与讨论

3.1 温度对氟氯脱除的影响

取10g氧化锌烟尘,在空气流量400 mL/min ,焙烧时间140min,负压0Pa的条件下,考察焙烧温度对氧化锌烟尘中氟氯脱除的影响,结果如图3所示。由图3可知,升温有利于提高氧化锌烟尘氟、氯的脱除率,当焙烧温度由300 $^{\circ}\text{C}$ 提升至700 $^{\circ}\text{C}$ 时,氟氯的脱除率分别由15.72%、1.82%提升至28.91%、36.61%。这是因为,随着温度的提升,氟氯化合物的气化反应的吉布斯自由能越低,即越有利于反应的进行。虽然进一步提升焙烧温度有利于氟氯脱除率的增大,但也会增加铅的损失,在焙烧温度800 $^{\circ}\text{C}$ 时,铅挥发率达92.78%。因此,为减少铅的挥发,在实际生产过程中多膛炉焙烧最高温度多控制在650~750 $^{\circ}\text{C}$ 。

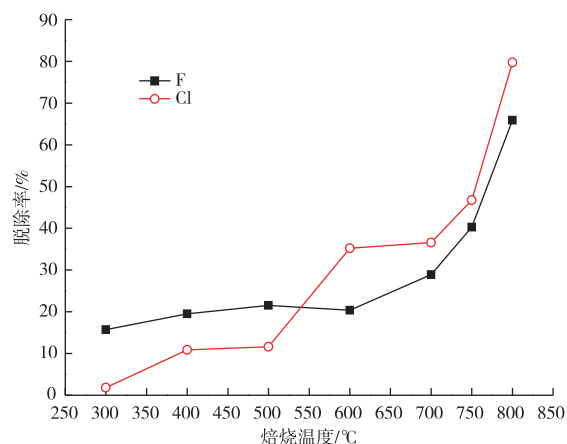


图3 焙烧温度对氟氯脱除的影响

Fig. 3 Effects of roasting temperature on removal of fluorine and chlorine

3.2 负压对氟氯脱除的影响

取 10 g 氧化锌烟尘,在空气流量 400 mL/min,焙烧时间 140 min,焙烧温度 700 °C 的条件下,考察不同负压对氧化锌烟尘脱除氟氯的脱除影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,增大负压对氧化锌烟尘氟氯的脱除影响不大,氟、氯的脱除率都在 20%~40%。在实际生产过程中,多膛炉保持微负压状态,以使氟氯化物随烟气带出炉外,进入冷却系统。而该试验炉较小,烟气行程较短,无需负压挥发的氟氯化物即可随烟气排出。因此,后续验证试验采用常压下进行。

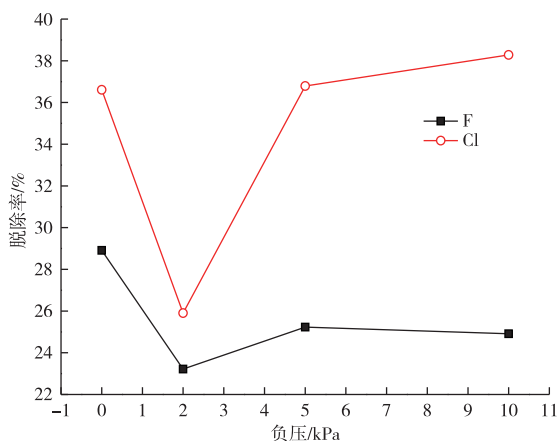


图 4 负压对氟氯脱除的影响

Fig. 4 Effects of negative pressure on removal of fluorine and chlorine

3.3 SO₂ 对氟氯脱除的影响

取 10 g 氧化锌烟尘,在烟气流量 400 mL/min,烟气成分为 SO₂ ~ 0.32%、O₂ ~ 7.61%、N₂ ~ 92.07% (模拟锌酸浸渣回转窑挥发工艺产生的烟气成分,其中 CO₂ 和 H₂O 用 N₂ 替代),焙烧时间 140 min 的条件下,考察不同焙烧温度下 SO₂ 对氧化锌烟尘脱除氟氯的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知,SO₂ 有利于氧化锌烟尘中氯的脱除,而对氟脱除率的提升效果不明显。当入炉烟气 SO₂ 浓度为 0.32%,焙烧温度升高至 700 °C 时,氯的脱除率提升至 77.01%,而氟的脱除率增至 29.5%。试验结果与热力学计算出的 SO₂ 影响趋势一致。此外,温度的提升改善了反应动力学条件,所以随着温度的提升氯的脱除率随之增大。

3.4 H₂O 对氟氯脱除的影响

取 10 g 氧化锌烟尘,在烟气流量 400 mL/min,烟气成分为 SO₂ 0%、O₂ 7.61%、H₂O 9.61%、N₂ 82.78% (模拟锌酸浸渣回转窑挥发工艺产生的烟气成分,其中 CO₂ 用 N₂ 替代),焙烧温度 700 °C,焙烧

时间 140 min 的条件下,考察不同焙烧温度下 H₂O 对氧化锌烟尘氟氯的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,H₂O 的添加有利于氧化锌烟尘中氟氯的脱除,在焙烧温度 700 °C 下,当入炉烟气 H₂O 浓度由 0% 增加至 9.61% 时,氟氯的脱除率分别提升至 50.5%、58.04%。此外,入炉烟气 H₂O 浓度为 9.61% 时,随着温度的提升,氟氯的脱除率也大幅增大。

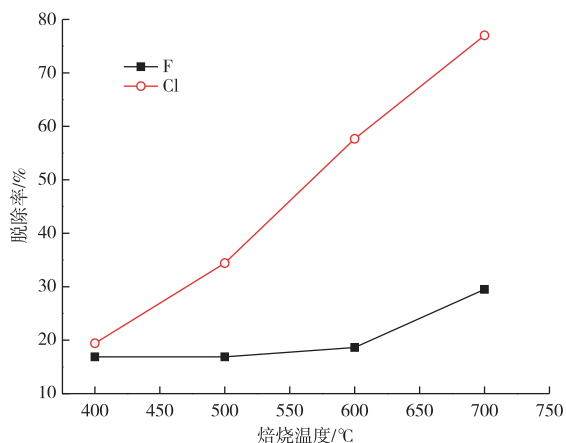


图 5 SO₂ 对氟氯脱除的影响

Fig. 5 Effects of SO₂ addition on removal of fluorine and chlorine

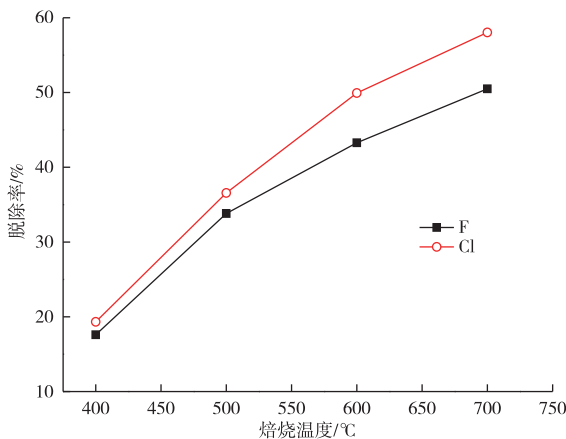


图 6 H₂O 对氟氯脱除的影响

Fig. 6 Effects of H₂O addition on removal of fluorine and chlorine

3.5 SO₂ + H₂O 对氟氯脱除的影响

取 10 g 氧化锌烟尘,在烟气流量 400 mL/min,烟气成分为:SO₂ 0.32%、O₂ 7.61%、H₂O 9.61%、N₂ 82.46% (模拟锌酸浸渣回转窑挥发工艺产生的烟气成分,其中 CO₂ 用 N₂ 替代),焙烧时间 140 min 的条件下,考察不同焙烧温度下 SO₂ + H₂O 对氧化锌烟尘氟氯的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可知,

SO₂ + H₂O 有利于氧化锌烟尘中氟氯的脱除,在焙烧温度 700 °C 下,氟、氯的脱除率分别为 71.25%、73.80%。此外,温度的提升,也有利于增大氟、氯脱除率。

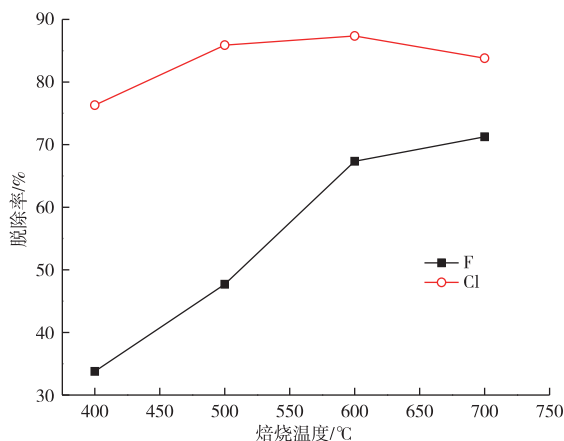


图 7 SO₂ + H₂O 对氟氯脱除的影响

Fig. 7 Effects of SO₂ and H₂O addition on removal of fluorine and chlorine

3.6 反应时间对氟氯脱除的影响

取 10 g 氧化锌烟尘,在烟气流量 400 mL/min,烟气成分为:SO₂ 0.32%、O₂ 7.61%、H₂O 9.61%、N₂ 82.46%(模拟锌酸浸渣回转窑挥发工艺产生的烟气成分,其中 CO₂ 用 N₂ 替代),焙烧温度 700 °C 的条件下,考察不同焙烧时间对氧化锌烟尘氟氯的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可知,氧化锌烟尘中氟氯的脱除率随反应时间的延长而增大。当反应时间为 100 min 时,氟氯的脱除率分别为 58.35% 和 76.88%,继续延长焙烧时间至 210 min,氟氯的脱除率分别提升至 98.06% 和 91.56%。

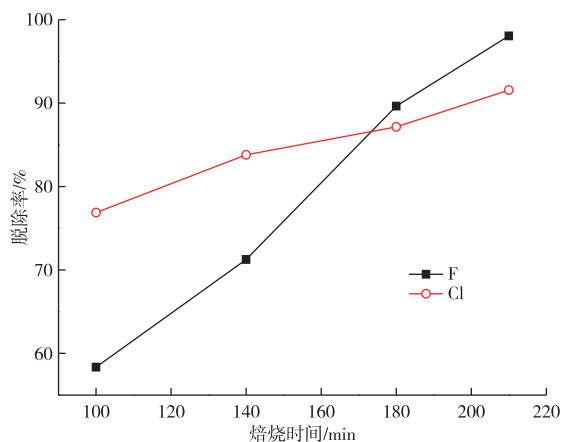


图 8 反应时间对氟氯脱除的影响

Fig. 8 Effects of reaction time on removal of fluorine and chlorine

综上试验结果可知,在多膛炉焙烧氧化锌烟尘脱氟氯时,引入 SO₂ 和 H₂O(通过引入锌酸浸渣回转窑挥发工艺产生的烟气实现)可有效提高氟氯的脱除率。

4 结论

1)氧化锌烟尘中氟氯主要以氟化锌和氯化锌的形式存在。热力学计算结果表明,氯化锌和氟化锌直接挥发温度较高,焙烧时引入 O₂ + SO₂、H₂O 或 O₂ + SO₂ + H₂O 有利于氯化锌脱氯反应的进行,而引入 H₂O 或 O₂ + SO₂ + H₂O 则有利于氟化锌脱氟反应的进行。

2)在烟气流量 400 mL/min,烟气成分:SO₂ ~ 0.32%、O₂ ~ 7.61%、H₂O ~ 9.61%、N₂ ~ 82.46%(模拟锌酸浸渣回转窑挥发工艺产生的烟气成分,其中 CO₂ 用 N₂ 替代),焙烧温度 700 °C,焙烧时间 210 min 的较优条件下,开展验证试验,氟、氯的脱除率分别为 98.06%、91.56%。

3)基于热力学计算及试验验证结果,进行多膛炉设备改造,引入回转窑烟气进入多膛炉,是提升氧化锌烟尘氟氯脱除效率的方法之一。

参考文献

- [1] 王振银,高文成,温建康,等. 锌浸出渣有价金属回收及全质化利用研究进展[J]. 工程科学学报, 2020, 42(11):1400-1410.
WANG Z Y, GAO W C, WEN J K, et al. Research progress in the recovery of valuable metals from zinc leaching residue and its total material utilization[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(11): 1400-1410.
- [2] 赵武壮. 我国锌的再生利用[J]. 资源再生, 2003(10): 16-18.
ZHAO W Z. The recycling and utilization of zinc recovery and recycling [J]. Nonferrous Metals Recycling and Utilization, 2003(10):16-18.
- [3] 潘志君,夏鹏,朱清,等. 中国锌矿资源开发利用形势分析[J]. 地球学报, 2021, 42(2):258-264.
PAN Z J, XIA P, ZHU Q, et al. An analysis of the development and utilization situation of China's zinc ore resources[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2021, 42(2): 258-264.
- [4] 孙传尧,宋振国,朱阳戈,等. 中国铜铝铅锌矿产资源开发利用现状及安全供应战略研究[J]. 中国工程科学, 2019, 21(1):133-139.
SUN C Y, SONG Z G, ZHU Y G, et al. Exploitation

- and utilization status and safe supply strategy of copper, aluminum, lead, and zinc resources in China[J]. *Engineering Science*, 2019, 21(1):133-139.
- [5] 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
- [6] RAO S R. Metallurgical slags, dust and fumes [J]. *Waste Management Series*, 2006, 7(1):269-327.
- [7] CAI Q Y, MO C H, WU Q T, et al. Concentration and speciation of heavy metals in six different sewage sludge-composts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(3):1063-1072.
- [8] 陈均宁,黄金莲,白盈盈,等. 湿法碱洗脱除氧化锌烟尘中的氟氯新工艺[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2011(8): 9-12.
- CHEN J N, HUANG J L, BAI Y Y, et al. New process to remove fluorine and chlorine from zinc oxide dust by wet caustic wash[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2011(8):9-12.
- [9] 孙红燕,孔馨,森维,等. 碳酸钠碱洗脱除高铅氧化锌烟尘中的氟氯[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2015(1): 15-17.
- SUN H Y, KONG X, SEN W, et al. Removal of fluorine and chlorine from high lead-bearing zinc oxide dust with sodium carbonate wash [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2015(1):15-17.
- [10] 陈学刚,曲洪涛,陈霞. 含锆高铅氧化锌烟尘多膛炉脱氟氯设计与实践[J]. *中国有色冶金*, 2015, 44(2): 19-23.
- CHEN X G, QU H T, CHEN X. Design of treating high-Pb and Ge-bearing ZnO dusts to remove halogen with multi-chamber furnace and its practice [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2015, 44(2):19-23.
- [11] 苏莎,陈海清. 湿法炼锌中氟氯去除方法的研究[J]. *湖南有色金属*, 2013, 29(1):40-43.
- SU S, CHEN H Q. Research on removal of fluoride and chloride in zinc hydrometallurgy[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2013, 29(1):40-43.
- [12] 曾子高,窦传龙,刘卫平,等. 氧化锌烟灰多膛炉脱卤焙烧的效果强化研究[J]. *矿冶工程*, 2007, 27(1):54-56.
- ZENG Z G, DOU C L, LIU W P, et al. Measures to reinforce the de-halogen roasting of zinc oxide dust in multi-hearth furnace [J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2007, 27(1):54-56.
- [13] Jr CHASE M W, DAVIES C A, Jr DOWNER J R, et al. *Janaf Thermochemical Tables* [M]. 3rd ed. Midland, American; American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, 1985.
- [14] LIDE D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*[M]. Boca Raton, American; CRC Press, 2009.
- [15] BINNEWIES M, MILKE E. Thermochemical data of elements and compounds[J]. *Applied Mathematics & Mechanics*, 1999, 31(1):55-65.