

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.06.003

氧化铅脱除硫酸锌液中的氟

秦博^{1,2}, 刘战伟¹, 李绍元^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;
2. 复杂有色金属资源清洁利用省部共建国家重点实验室, 昆明 650093)

摘要:在模拟的合成硫酸锌溶液中,采用氧化铅作为除氟剂,研究了反应温度、溶液初始氟浓度、杂质镁离子及氯离子对除氟过程的影响。结果显示,反应温度及氯离子对除氟效率有较大影响,且初始氟浓度越高,氧化铅单位除氟量越高。当反应温度为 80 ℃、锌浓度 120 g/L、初始氟离子浓度 250 mg/L 时,溶液的除氟率最高,达到 76% 以上。采用企业的锌电解液对氧化铅除氟的适用性进行了验证,表明氧化铅也具有较好的除氟效果。在实际溶液的初始氟浓度为 200 mg/L、锌浓度 160 g/L 时,120 min 后,氟离子浓度降至 95 mg/L,除氟率高于 50%。在一段反应时间内,氟离子浓度随时间变化具有较好的线性关系。

关键词:氧化铅;硫酸锌溶液;氟离子;除氟方法

中图分类号:TF812

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)06-0016-04

Fluoride Removal from Zinc Sulfate Solution with Lead Oxide

QIN Bo^{1,2}, LIU Zhan-wei¹, LI Shao-yuan^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China)

Abstract: In synthetic zinc sulfate solution, applying lead oxide as agent of fluoride removal, effects of reaction temperature, initial fluoride concentration, ions of magnesium and chlorine on defluorination process were studied. The results show that temperature and chlorine ion have a great influence on efficiency of fluoride removal. The higher the initial fluorine concentration is, the higher the amount of fluorine removed by the unit weight of lead oxide is. When temperature is 80 ℃, zinc concentration is 120 g/L, and initial fluoride concentration is 250 mg/L, the highest fluorine removal rate of the solution is 76% above. The applicability of lead oxide used for fluoride removal was verified by zinc electrolyte of the enterprise, and the results indicate that lead oxide also has a good effect on fluoride removal. When initial fluoride concentration is 200 mg/L and zinc concentration is 160 g/L, the fluorine ion concentration drops to 95 mg/L after 120 min, and fluoride removal rate is 50% above. The fluorine ion concentration has a good linear relationship varied with time during a period of reaction time.

Key words: lead oxide; zinc sulfate solution; fluorine ion; fluoride removal method

金属锌具有优良的抗腐蚀性能,广泛用于汽车、建筑、船舶等行业。目前,湿法冶金工艺生产的金属

锌占世界锌总产量的 80% 以上,其过程主要包括焙烧、浸出、净化及电积 4 个阶段。在浸出过程中,原料

收稿日期:2022-02-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51904131)

作者简介:秦博(1981-),女,博士,讲师

中的杂质元素与锌一同进入浸出液中,而氟以离子形式存在于溶液中,并容易在溶液的闭路循环中积累,加速阴极板的腐蚀,影响锌片的剥离,严重时会出现“烧板”情况,严重干扰湿法炼锌企业的机械化生产。

常用的除氟方法包括沉淀法^[1-3]、吸附法^[4-6]、萃取法^[7-8]、离子交换法^[9-10]等。虽然除氟工艺较多,但均存在一定的局限性,多年来,许多研究人员在该领域做了大量工作,在除氟理论和方法上取得了一些成果,但仍然没有一种令多数湿法炼锌企业满意的高效、经济的除氟方法。近年来,锌二次资源的大量使用,对除氟工艺提出了更高的要求,硫酸锌液中高浓度氟离子的存在不仅导致工作条件的恶化,也带来了较大的经济损失。

1 试验

1.1 试验原料

试验溶液分别为采用分析纯硫酸锌配制的模拟溶液和广东某企业的实际锌电解溶液,其中,模拟溶液和实际溶液的锌浓度分别为120、160 g/L,氟浓度分别为150、200 mg/L。

1.2 试验方法

取200 mL模拟溶液加入烧杯,将烧杯放入恒温磁力搅拌器中,待达到反应温度后,加入25 g/L黄色氧化铅(分析纯)于烧杯中,搅拌均匀,加入2 mL 98%的浓硫酸(分析纯)后,每30 min取样分析溶液氟离子浓度,反应120 min后停止。研究反应温度、初始氟浓度、杂质对除氟过程的影响。优化模拟溶液所取得的试验条件,再采用实际溶液进行除氟研究。氟离子浓度采用氟离子选择电极—二次加标法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

图1为不同温度下除氟后液中氟离子浓度的变化情况。温度是化学反应过程中的重要参数。通常情况下,温度的升高有利于反应的进行。从图1可以看出,除氟后液中氟离子的浓度随着时间的延长而下降。在25℃室温条件下,除氟速度较为缓慢。到120分钟时,氟离子浓度仍然在100 mg/L以上。当温度升高到60℃以上后,除氟速度明显加快。反应前30分钟为快速除氟阶段,之后,除氟速度开始下降。120分钟后,氟离子浓度降至50 mg/L以下,除氟率高于66%。因此,升高温度有利于除氟反应

的进行。

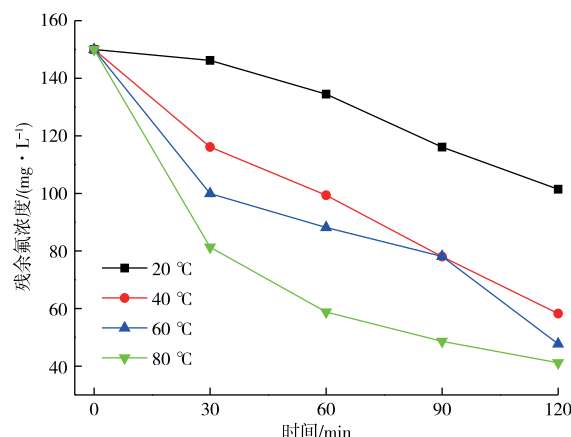


图1 温度对除氟后液中残余氟离子浓度的影响

Fig. 1 Effects of temperature on fluoride concentration of filtered solution

2.2 初始氟浓度的影响

因为反应温度升高有利于除氟过程,因此,后续试验的反应温度定为80℃。分别配制初始氟离子浓度为150、250、350 mg/L的溶液,其他条件不变,图2为不同初始氟浓度对除氟后液中残余氟离子浓度的影响。与温度试验相同,反应前30分钟为快速除氟阶段,之后,除氟速度开始下降。相同条件下,初始氟离子浓度为250 mg/L溶液的除氟率最高,达到76%以上,而150 mg/L含氟溶液的除氟率最低。溶液初始氟浓度越高,单位质量氧化铅除去的氟量越多。从反应30 min到120 min,残余氟离子浓度的变化呈现较好的线性关系。

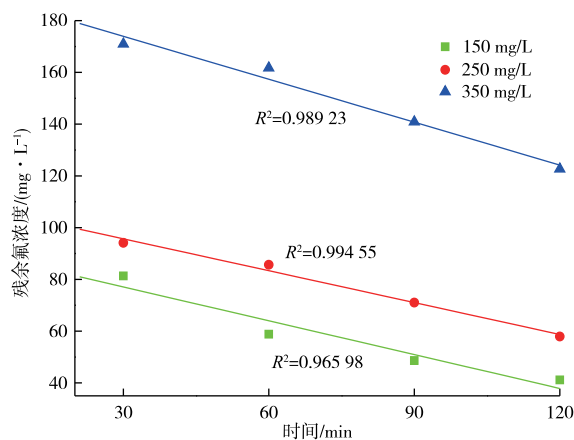


图2 初始氟浓度对除氟后液中残余氟离子浓度的影响

Fig. 2 Effects of initial fluoride concentration on fluoride concentration of filtered solution

2.3 镁离子的影响

镁离子是锌电解液中比较常见的杂质离子,且容易在溶液中富集。试验温度为 80 ℃,溶液初始氟离子浓度为 150 mg/L,其他反应条件不变,在不同镁离子浓度下,120 min 后取样分析溶液氟离子浓度。图 3 为不同镁离子浓度对除氟后液中残余氟离子浓度的影响。从图 3 可以看出,120 min 之内,除氟后液的氟离子浓度变化不大,在 50 mg/L 附近波动。考虑到分析误差,基本可以认为镁离子对除氟过程没有影响。原因可能是氟化镁的溶度积高于氟化铅,因此氟离子优先与铅离子结合。

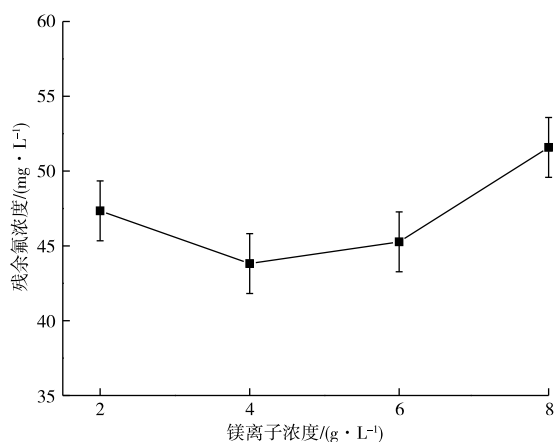


图 3 镁离子浓度对除氟后液中残余氟离子浓度的影响

Fig. 3 Effect of magnesium concentrations on fluoride concentration of filtered solution

2.4 氯离子的影响

图 4 为不同氯离子浓度下,除氟后液中氟离子浓度的变化情况。试验条件同前,反应 120 min 后取样分析。从图 4 可以看出,随着氯离子浓度的升高,溶液中的残余氟浓度也一并升高。不同于溶液中金属杂质离子的影响,氯离子对除氟反应有较大干扰。可能是由于氯离子的存在,使氧化铅在与氟离子反应过程中形成氟氯化铅,而氟氯化铅的溶度积远高于氟化铅,因此导致溶液氟浓度升高。反应如下:



2.5 工业锌电解液除氟

通过合成的硫酸锌溶液,考察了反应温度、初始氟浓度及杂质元素对采用氧化铅除氟效果的影响。为了验证其除氟的适用性,需要研究在实际溶液中的除氟效果。图 5 为在实际溶液中除氟后液中氟离子浓度随时间的变化情况。

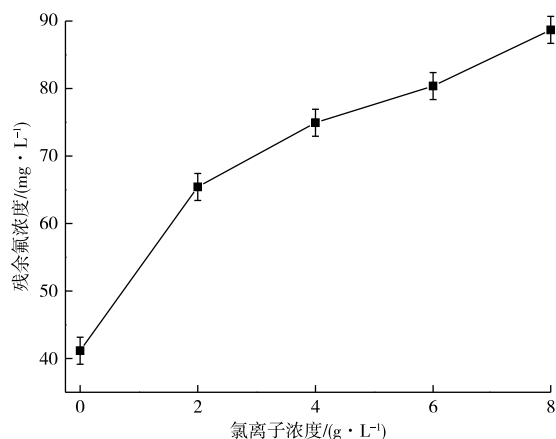


图 4 氯离子浓度对除氟后液中残余氟离子浓度的影响

Fig. 4 Effect of chlorine concentrations on fluoride concentration of filtered solution

实际溶液的初始氟浓度为 200 mg/L,在反应的前 30 分钟,残余氟浓度降至 125 mg/L 左右。随着反应的进行,氟离子浓度进一步降低,到 120 min 时,氟离子浓度降至 95 mg/L,除氟率高于 50%。由于实际溶液的成分比较复杂,且锌离子浓度较高,因此,与合成溶液相比,除氟率有所下降。从图 5 可以看出,反应 30 min 后,氟离子浓度随时间变化仍然呈现较好的线性关系。在已进行的试验条件下能够看出,氧化铅在硫酸锌溶液中具有—定的除氟效果。

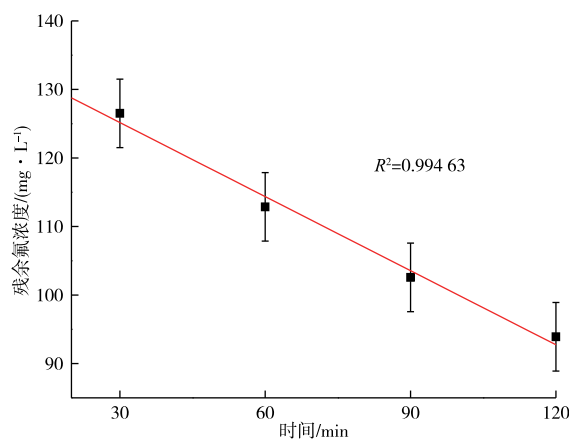


图 5 实际溶液中除氟后液氟离子浓度随时间的变化

Fig. 5 Concentration of fluorine ion varies with time in filtered solution in industrial zinc sulfate solution

通过以上试验结果,根据初始氟浓度,在调整氧化铅使用量的情况下,可以达到比较理想的除氟效果。由于硫酸铅和氟化铅在电解液中极难溶解,所

以除氟后液中无杂质离子带入,因此不会对电解液的后段净化产生影响。

随着锌的二次资源和高杂质锌物料的广泛使用,氟害问题的严重性在湿法炼锌生产中已经愈发突出。采用氧化铅的除氟方法,后续的试验要解决氧化铅的再生问题,同时也要兼顾氟在湿法炼锌系统中的开路问题。氟元素是重要的化工原料,如何回收利用,也是未来的研究方向。

3 结论

1)在模拟的合成溶液中,升高反应温度有利于除氟反应的进行;溶液初始氟浓度越高,单位质量氧化铅除去的氟量越多;溶液中杂质镁离子对除氟过程没有影响,而氯离子对除氟效果影响较大。当反应温度为 80 ℃、锌浓度 120 g/L、初始氟离子浓度 250 mg/L 时,溶液的除氟率最高,达到 76% 以上。

2)在实际的锌电解液中,氧化铅也具有较好的除氟效果。当实际溶液的初始氟浓度为 200 mg/L 时,反应 120 min 后,氟离子浓度降至 95 mg/L,除氟率高于 50%。且反应 30 min 后,氟离子浓度随时间变化呈现较好的线性关系。

参考文献

- [1] 王玮,陈海大,陈胜进,等. 湿法炼锌硫酸盐溶液高效除氟的工艺研究[J]. 世界有色金属,2020(12):5-6.
WANG W, CHEN H D, CHEN S J, et al. Study on the high efficiency of removal of fluorine from zinc sulfate solution by wet process[J]. World Nonferrous Metals, 2020(12):5-6.
- [2] 刘争伟,于泉影,钟晓聪,等. 含 Al、Ca 复合除氟剂在含氟硫酸锌溶液中的除氟性能[J]. 中国有色金属学报, 2016,26(5):1151-1157.
LIU Z W, YU X Y, ZHONG X C, et al. Performance of Ca, Al-containing composite defluorination agent in zinc sulfate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016,26(5):1151-1157.
- [3] 高代能,蒋红兵,孙红燕. 用铈盐从锌电解液中脱除氟试验研究[J]. 湿法冶金,2018,37(1):37-39.
GAO D N, JIANG H B, SUN H Y. Removing fluorine from zinc electrolyte with cerium salt[J]. Hydrometallurgy of China, 2018,37(1):37-39.
- [4] TIAN Z L, GUO W C, ZHANG Z J, et al. Removal of fluorine ions from industrial zinc sulfate solution by a layered aluminum-based composite[J]. Hydrometallurgy, 2017,171:222-227.
- [5] LIANG L S, MI J Y, LI L B, et al. Mesoporous adsorbent for competitive adsorption of fluoride ions in zinc sulfate solution [J]. RSC Advances, 2021, 11: 13521-13529.
- [6] LAI Y Q, YANG K, YANG C, et al. Thermodynamics and kinetics of fluoride removal from simulated zinc sulfate solution by La (Ⅲ)-modified zeolite [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018,28(4):783-793.
- [7] 楚立军,苏秋琼,罗远辉,等. N235 萃取脱除锌溶液中氟氯[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(4):8-11.
CHU L J, SU Q Q, LUO Y H, et al. Removal of fluorine and chlorine from zinc leaching solution by N235 extraction [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(4):8-11.
- [8] 童晓忠,李春林,王浩祥. 硫酸锌溶液中氟氯离子活化萃取分离法:CN103451449[P]. 2013-08-30.
TONG X Z, LI C L, WANG H X. Activation extraction separation method for fluorine and chloride ions in zinc sulfate solution:CN103451449[P]. 2013-08-30.
- [9] 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):5-8.
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):5-8.
- [10] 周再兴,颜文斌,高峰,等. D406 螯合树脂对硫酸锌溶液中氟的吸附和解吸性能及动力学研究[J]. 离子交换与吸附,2010,26(2):153-161.
ZHOU Z X, YAN W B, GAO F, et al. Study on characteristics and kinetics for adsorption and desorption of fluoride from zinc sulfate solution by D406 chelating resin[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2010,26(2): 153-161.