

湿法炼锌中离子交换除氟、氯的实践

会 译 铅 锌 矿

湿法炼锌中，氟氯杂质对电积锌危害极大。它使阴极锌的质量降低，剥离困难，和极板消耗量增大。溶液在生产中循环时氟氯将逐渐积累，若不设法除去，将影响生产的正常进行。

迄今为止，国内外的湿法炼锌中，多将原料采用多膛炉氧化焙烧脱除氟氯的方法。其生产能力低，设备庞大，投资高，建设时间长。在无产阶级文化大革命中，我矿在北京有色冶金设计总院帮助下，遵照毛主席关于“破除迷信，解放思想”，“走自己工业发展的道路”的伟大教导，将某些离子交换脱除氟氯的方法，应用于湿法炼锌进行了探讨，终于找到用 717 号阴离子交换树脂除氯，用硅胶除氟的经济而简便的方法，并于 1967 年初投入生产。经过五年来的生产实践证明：该方法操作简便，对保证电锌质量和生产的正常进

行，起到了有益的作用。

一、氟氯积累情况和对电锌的影响

我矿电锌原料为烟化炉挥发的含锗铅锌氧化物烟尘，其中含氟 0.05~0.11%，氯 0.04~0.09%。烟尘用稀硫酸浸出，溶液用丹宁沉淀回收锗后，经过中和、置换等净化工序，除去铁、铜、镉等杂质，然后进行电解回收锌。过去未净化除氟氯时，锌电解液中氟氯含量逐渐积累，平均每月增长氟 40~90 毫克/升，氯~50 毫克/升。据生产中统计，月积累情况如表 1 所示。

锌电解液氟氯含量增高时，对于电解锌的影响是：

(1) 阴极锌剥离困难，并造成大量阴极铝板消耗，其量较一般消耗量增加

氟 氯 月 积 累 情 况

表 1

含 量 时 间	电解液中含量		增 长 值		电锌合格二	备 注
	F毫克/升	Cl毫克/升	F毫克/升	Cl毫克/升	级品率%	
××年 1 月	160	93			100	
2 月	200	154	40	61		
3 月	290	254	90	100	69.9	
4 月	365	240	75	44	4.09	
5 月	365	305	0	15	90.35	
6 月	430	290	65	-15	51.68	
7 月	467	413	47	123	19.73	
8 月	535	493	68	79	0	处理了部分 含氟氯高的 原料
9 月	598	587	63	95	0	
10 月	742	642	44	53	0	

注：系每月电锌溶液分析时氟氯的最高值，不是平均值。

8—10倍。

(2) 氯离子在电解过程中, 将造成铅阳极腐蚀, 因而使电锌含铅量增高, 达不到合格品部颁二级锌标准, 且铅阳极的消耗也增加。

由表一可知, 氟氯的影响曾是我矿生产的关键问题, 电解锌锭的二级品率不断下降, 甚至严重到完全没有合格品二级锌产出。

据资料介绍, 锌电解液中氟应小于70毫克/升, 氯应小于100毫克/升。我们采用离子交换除氟氯, 控制电解液含氯小于250—300毫克/升, 氟小于150~200毫克/升, 即可保证锌锭含铅小于0.015%, 而获得二级锌锭合格产品。这样, 只需用部分经过净化除铁、铜、镉等杂质的溶液, 在进入电解槽之前, 进行离子交换除氯, 而将部分电解后的废电解液用硅胶除氟, 就能满足生产要求。我们通常是分别取 $\frac{1}{3}$ 的液溶进行这种处理的。主要视电解液中氟氯含量, 阴极锌质量及其剥离难易等现象而灵活掌握之。

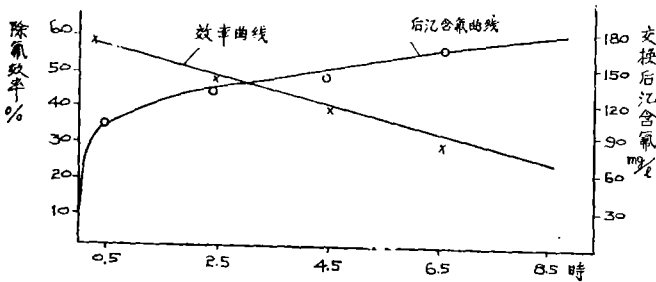


图1 除氟效率曲线图

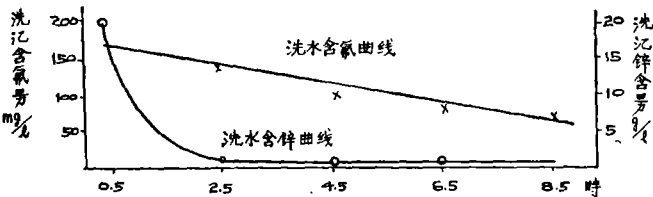


图2 水洗脱氟、锌曲线图

二、硅胶除氟

硅胶除氟, 是基于在酸性溶液中, 氟以 HF 分子状态与硅酸聚合, 吸附于硅胶上而除去的。在中性或碱性溶液中 HF 不参加硅胶的聚合吸附, 故吸附了氟的硅胶, 经水淋洗后即可除氟再生。

电解锌的废电解液, 含硫酸110—130克/升, 正合乎除氟的要求。

除氟设备, 系用钢板焊制衬铅的交换桶。其大小有 $\phi 2.49 \times 1.97\text{M}$ 和 $\phi 1.81 \times 1.22\text{M}$ 两种。桶底上放置铅包钢架和塑料孔板, 孔径4~6mm。孔板上铺塑料窗纱, 再装入硅胶。大桶装硅胶约4吨, 小桶装约2吨。

操作技术条件:

待交换除氟的废电解液, 含硫酸110—130克/升、锌45—55克/升, 经冷却塔降温后由交换桶底部送入, 控制交换时间8小时30分钟, 比流速 $1.27\text{米}^3/\text{时} \cdot \text{米}^2$, 比负荷 $1.20\text{米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{时}$, 交换比11:1, 流出的除氟交换后液, 送至中间槽, 以备返

回流程中。硅胶吸附氟后, 即停止交换操作, 放干桶内余液1小时, 然后用自来水由上而下正洗, 进行洗脱再生。水洗时间6小时30分钟, 淋洗比流速 $1.27\text{米}^3/\text{时} \cdot \text{米}^2$, 于是硅胶已再生。洗水送去回收锌或放入下水道。

一个周期交换除氟和淋洗再生硅胶的曲线见图1, 2, 硅胶除氟及硅胶再生技术指标列于表2。

硅胶除氟技术指标

表 2

桶号	起止时间	硅胶量吨	前液含氟毫克/升	周期数	交换总体积米 ³	总除氟公斤	除氟率%	交换容量公斤F/吨	洗水体积立方米	洗水含氟毫克/升	洗水含锌克/升	锌损失率%
4号	67年1—2月	4.5	177~512.5	17	1	138	53.8	1.81	1532	25~357	0~6	
4号	67年1—5月	4.8	67.5~512.5	42	3045.9	412.5	48.92	2.04	3860			
4号	69年1—12月	4.5	平均 266.5	315	266.00	2710	26.6	1.79	3600	50~200	0~20	
7号	69年 11月	4.0	236	9	765.0	63.44	35.0	1.75	590.4	57~165	0.3~20.7	4.25

经过五年多的生产实践，硅胶的更新每年为 15%，每去除一公斤氟需 4.33 元，其单消是：洗水 9.3 立方米，电 4.21 度，人工 0.036 工日，硅胶 0.22 公斤。

讨论：从表 2 可知

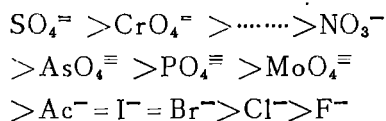
1. 经五年多生产实践，硅胶除氟率从 53.8% 降至 26.6%。目前仍继续使用。其下降原因除硅胶粉化流失和表面污染外，也与硅胶特性有关，对此硅胶需补充。被阳极泥污染后的硅胶应冲洗。当除氟效率下降到 20% 以下时应予更换。

2. 洗水中含氟 25~357 毫克/升，锌 6~20 克/升，锌损失较大。每除一公斤氟，锌损失为 23.4 公斤。其中锌应设法回收。还有水耗量很大，每除一公斤氟约耗水 9.3 立方米。设法降低水耗量也是值得注意的。

锌进入洗水的原因是硅胶内孔隙含电解液所致。从淋洗曲线可见，前 2 小时半的淋洗水中含氟 137~200 毫克/升，锌 1.9~20.7 克/升，为了提高锌浓度便于回收锌，将首先淋洗的洗水返回使用，同时也可节约水耗，是其途径之一。

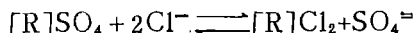
三、用国产 717 号阴离子交换树脂除氯

阴离子在离子交换树脂中的交换是大家所熟知的。阴离子与离子交换树脂的交换势，一般是高价离子大于低价离子，其顺序如下：



而目前溶液中大量的是 SO_4^{2-} 离子， Cl^- 、 F^- 离子的量相对地少得多，故用离子交换法除氟氯难以达到很满意的结果。但据文献介绍，用强碱性季胺型阴离子交换树脂，在高浓度中性溶液中，氯离子表现出更大的交换作用，所以仍有一定的除氯效果。

我们曾用国产多孔强碱 201 号，弱碱 301 号，强碱 717 号和弱碱 330 号等几种离子交换树脂进行除氯试验，前三种树脂都有近似的除氯效果，最后在生产中是采用国产 717 号苯乙烯型强碱性阴离子交换树脂的。它是属于季胺树脂，具有一 $\text{N}(\text{CH}_2)_3^+$ 活性基。其交换和再生过程用下式可逆反应表示：



R 表示具有活性基的树脂

新树脂原为 Cl^- 型，先用 1.5% 的硫酸处理，使其转变成 SO_4^{2-} 型，即可与溶液进行交换。氯离子被树脂吸附而达到除氯的目的。吸附氯后的树脂，用 1.5% 硫酸溶液洗脱氯，树脂即获得再生。

除氯交换柱用钢衬铅焊制，柱底有滇纶丝布及塑料假底，交换柱大小，有 $\phi 0.73 \times 3.36$ 米和 $\phi 1.9 \times 3.36$ 米两种，前者装树脂 0.8 吨；后者装 3.63 吨。

树脂除氯及树脂再生流程如图 3 所示。

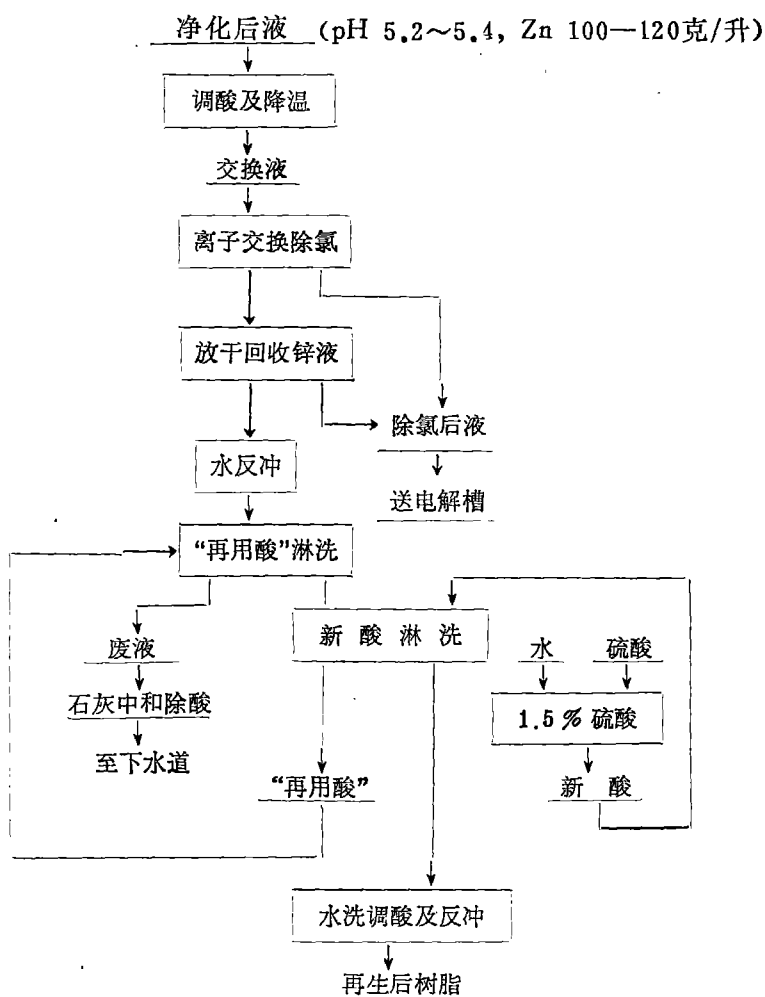


图3 树脂除氯流程图

技术条件及指标：717号强碱阴离子交换树脂除氯有四根交换柱，现以1号柱为例，其技术条件是：交换液为净化后液，用除氯后的锌电解废液调酸至 $\text{pH} = 5.0 \sim 5.2$ 。温度 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 交换时间9小时，比流速 $6.0 \text{米}^3/\text{时} \cdot \text{米}^2$ 。比负荷 $1.95 \text{米}^3/\text{时} \cdot \text{米}^2$ 。交换完毕用水反冲10~15分钟。

树脂的再生是用1.5%硫酸淋洗，为了节约用酸，将初次用的酸返回下次再用，我们称之为“再用酸”，实际我们是用再用酸和新酸淋洗各进行3.5小时，淋洗比流速 $60 \text{米}^3/\text{时} \cdot \text{米}^2$ 。新酸淋洗过程中用

1%硝酸银检查直到无白色沉淀，树脂再生作业即告结束。

一个周期作业交换淋洗曲线见下图4，5，分阶段平均除氯指标如下表3。

树脂除氯经济指标：据69年11月，1号柱树脂除氯查定情况，进行了7个周期。由于是使用三年多后的树脂，单消高一些，每脱除一公斤氯共耗34.89元，其单消是硫酸71.5公斤，水 12.3米^3 ，电耗28.8度，树脂0.60公斤。

树脂的耗损每年为 $2.5\% \pm$ ，（包括滤布穿孔树脂流失和装柱机械损失等）。

树脂除氯技术指标

表 3

时间年月	树脂重量公斤	前液含氯毫克/升	后液含氯毫克/升	周期次数	总除氯公斤	除氯效率%	交换容量公斤/吨/次	洗水消耗米 ³	洗水含锌克/升	锌损失率%	酸消耗公斤/公斤
67年 1~3月	450	263~370	72~258	14	26.8	50.5	4.24				
69年 1~12月	800	—	—	121	210	53.5	2.16				
69年 11月20~11.26	800	205	17~192	7	9.66	30.12	1.74	16.96	0~20	0.725	145

注：其中未扣除返回使用的再用酸中含酸。

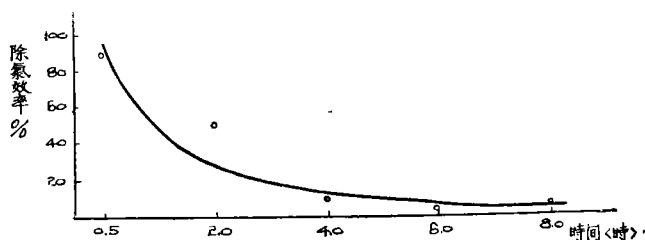


图 4 除氯效率曲线图

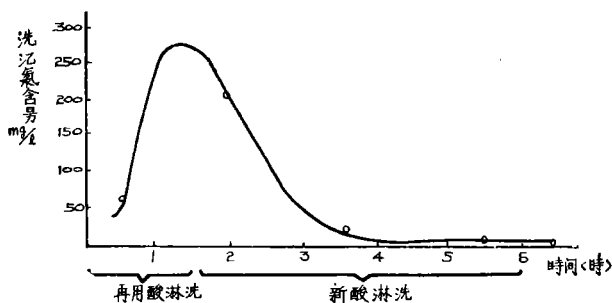


图 5 酸洗脱氯曲线图

讨论：从表 3 可见。

1、树脂除氯在前 14 个周期除氯率为 50%，交换容量 4.3 公斤氯/吨/次，经过三年多使用，在 69 年 11 月份第 106 至 112 周期时除氯率为 30%，交换容量 1.74 公斤氯/吨/次；其下降原因是树脂表面被净化后液中有有机物污染，呈棕红色。

小型试验表明，树脂污染后，用 1 N 盐酸淋洗可提高除氯效果。

2、从洗涤曲线可见，当树脂除氯进行了一段时间后，指标下降，交换后树脂吸附氯量减少，交换时间和淋洗时间均可减少。现在交换时间为 6.5 小时。淋洗是先“再用酸”洗涤，然后再用新酸洗涤 3—4 小时，再生操作才结束。

3、酸洗时每脱除一公斤氯需 71.5 公斤硫酸，正拟探讨降低酸耗的途径。

四、离子交换投产后，对电锌的影响：

树脂除氯投产与锌锭质量关系

表 4

时 间 \ 质 量	锌 片 质 量 %				备 注
	一 级 品 率	二 级 品 率	三 级 品 率	等 外 品 率	
××年 1 月		3.17	93.71	3.12	三月二日树脂除氯投产
2 月		1	100	1	
3 月		57.4	31.11	11.75	
4 月	3.7	92.36	3.92	1	
5 月		95.75	0.97	3.28	

离子交换除氟氯投产后, 硅胶除氟经 7 个周期, 电解液含氟从 512.5 毫克/升降至 177 毫克/升。树脂除氯经 16 周期, 电解液含氯从 260~370 毫克/升降至 180 毫克/升以下。目前, 离子交换工序控制电解液含氟 150~200 毫克/升, 氯 200~250 毫克/升, 以下当高于此限时才进行除氟氯的操作。

硅胶除氟投产后, 降低了氟的危害, 铝板单消降低, 锌片易剥, 碎片和返溶极板减少, 电流效率稍有提高。

树脂除氯投产后, 降低了阳极消耗和锌片含铅, 锌片质量从不及格提高到符合部颁二级锌标准见表 4。

离子交换除氟氯投产后改善了劳动条件。

五、结 论

1、硅胶除氟法除氟率 26.6~53.8%。交换容量 1.79~2.04 公斤氯/吨·次。硅胶年耗损率 15%。锌回收率 95%。

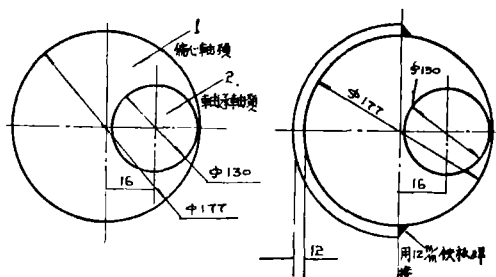
2、树脂除氯法除氯率 30~50%。交换容量 1.74~4.24 公斤氯/吨次(树脂重为湿重)。树脂年耗损率 2.5%。锌回收率 99%。

3、离子交换除氟氯效率均不太高, 探寻高交换容量高效率的交换剂和从废水中回收损失的金属, 仍有待今后摸索。

4、离子交换除氟氯比焙烧法设备简单, 投资少, 劳动条件好而且不存在影响稀有金属的回收问题。

5、离子交换除氟, 氯可适于高氟氯电锌原料火法除氟氯的补充和含低氟氯电锌原料除氟氯的措施。

(上接 32 页)



原筛子轴偏心

改进后筛子轴偏心

图七 增加筛子震幅前后的轴偏心

力。接着又将三条最长的宽 800 毫米皮带运输机的皮带改为 1 米, 提高了皮带运输能力, 适应了矿山供矿水平提高的要求。

在去年取得成绩的基础上, 今年党总支、革委会又全面部署, 统筹安排, 在全厂着手进行四个重大项目的技术改造的试验工程, 使全厂技术革新技术革命更深入持久的向前发展。