

文章编号: 1007-6492(2002)01-0042-03

由锌焙砂生产活性氧化锌的研究

彭国胜¹, 李爱琴², 张从良¹

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 郑州牧业工程高等专科学校, 河南 郑州 450003)

摘要: 活性氧化锌的生产通常是由可溶性锌盐和可溶性碳酸盐复分解反应, 经加工后制得. 介绍了用锌焙砂生产活性氧化锌的方法, 并对生产过程的技术条件进行了研究, 其工艺流程是以锌焙砂为原料, 经酸浸、净化后直接和碳化母液反应, 经沉降后再加热分解为活性氧化锌, 其质量符合GB 3185-87 一级标准, 主含量 $\geq 99.7\%$, 比表面积 $\geq 71 \text{ m}^2/\text{g}$, 比表面与活性成正比、与结晶度成正比. 该工艺原料来源广泛、适应性强、废液回收率高, 无污染、生产成本低、质量高、活性强, 具有较强的市场竞争力.

关键词: 锌焙砂; 酸浸; 沉降; 氧化锌; 活性

中图分类号: TQ 115 **文献标识码:** A

关于工业氧化锌的生产, 1849年法国莱可拉尔发明了间接法生产, 1852年美国维切利尔发明了直接法生产. 我国从30年代开始, 主要以上述两种工艺生产氧化锌. 随着工业生产的发展, 氧化锌的需求量不断增加, 据1993年资料统计, 我国等级氧化锌年产量约6~7万吨, 而全国需求量在9万吨以上, 1993年氧化锌被列为国家公布的无机化工产品八大缺口之首. 近年来, 生产方法及产品质量等方面均发展很快, 特别是湿法生产中的活性氧化锌的研究越来越得到氧化锌行业的重视.

氧化锌广泛用于橡胶硫化过程中的活性剂, 将链状结构变为体型结构, 从而增强橡胶制品的强度及耐磨性. 由于活性氧化锌比干法生产的氧化锌活性表面积大, 具有分散性强和活性高等优点, 因此, 用于橡胶助剂时, 使用量大为减少, 从而降低了橡胶制品的成本. 然而活性氧化锌按传统工艺制备的主要缺点是原料贵、成本高, 而且工艺过程较复杂. 为了解决这一问题, 我们先后与郑州锌品厂联合进行研究, 试制出比表面积为 $71.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活性氧化锌. 最近, 又在焦作氧化锌厂新建了年产500吨规模的活性氧化锌车间, 以锌焙砂为原料, 采取酸浸、除杂、煅烧等工艺, 从而达到“一低三高”的效果, 即以较低的生产成本, 生产出符合现有企业标准的高含量、高活性、高纯度活性氧化锌.

1 生产工艺与技术条件

本工艺是将锌焙砂与硫酸反应, 生产出粗制硫酸锌^[1], 加高锰酸钾、锌粉等, 经过提纯得到精制硫酸锌溶液后, 再经碳化母液沉淀, 制得碱式碳酸锌, 最后经烘干, 煅烧制成活性氧化锌成品, 其工艺流程如图1所示.

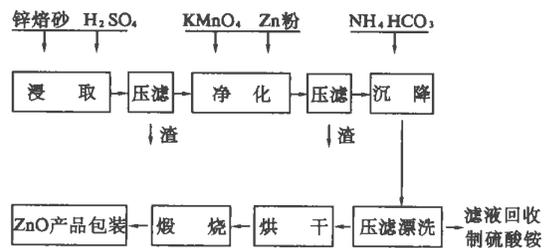


图1 工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic of process

1.1 锌焙砂的组成

锌焙砂的主要成份是ZnO, 主要伴生元素及杂质为Pb、Fe、Cu、Mg、Co、Cd等. 原矿分析结果列于表1, 此外, 还含有其它微量杂质, 因而用锌焙砂直接酸浸湿法生产活性氧化锌, 必须利用合理的酸浸及除杂工艺, 分离铅、脱铁、锰, 除钙、镁等重金属.

表1 锌焙砂的化学组成

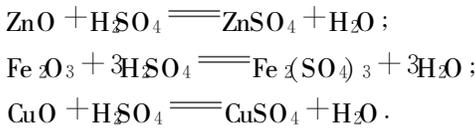
组成	ZnO	PbO	Fe ₂ O ₃	CuO	MgO	SiO ₂	酸不溶物
质量份数/%	36.2	3.1	4.79	0.93	1.80	38.78	

收稿日期: 2001-10-10; 修订日期: 2001-12-06

作者简介: 彭国胜 (1964-), 男, 河南省唐河县人, 郑州大学工程师, 主要从事无机盐开发方面的研究.

1.2 酸浸工序

浸取可分为两步进行,酸性浸出和中性浸出^[2],首先将中性浸取反应后的残渣($w(\text{ZnO}) < 10\%$)转入酸性浸取槽中,开动搅拌器按确定的数量把计量罐中的浓 H_2SO_4 连续投入浸取槽中,当溶液浓度达到 1.26 kg/L 左右,其中含硫酸为 $5\sim 10\text{ g/L}$ 时可进行压滤,然后再将滤液打入中性浸取槽,按计算数量连续投入锌焙砂、原料,在浸出温度为 $85\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行充分反应.随着锌的浸出,杂质 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 N^{2+} 等同时进入溶液, SO_2 、 PbSO_4 等残留在矿渣中.其主要反应为



待浸取液浓度达到 ZnSO_4 $300\sim 350\text{ g/L}$,其pH值提高至 $4.8\sim 5.1$ 时进行压滤,滤渣投入酸性浸取槽与硫酸进行酸性浸取,粗制硫酸锌滤液打入氧化槽进行氧化除杂.

1.3 净化工艺

浸出液的净化处理对最终产物活性氧化锌的纯度、色度、比表面等质量技术指标有重大影响.溶液中主要杂质离子有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等金属离子^[3],由于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶度积(1.8×10^{-14})和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶度积(1.6×10^{-14})几乎相等,而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积(1.1×10^{-36})则要低得多,因此需加入 KMnO_4 ,使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,再加入少量次氧化锌调pH=5.1,使溶液中残存的铁浓度符合生产要求,实验结果如表2所示.

表2 溶液pH值与残留铁的关系

Tab.2 Relation between residual Fe^{3+} and pH of solution

溶液pH值	2	3	4	4.5	5.1
残留铁浓度/(mol/L)	2.64×10^{-6}	9.66×10^{-6}	8.95×10^{-7}	7.16×10^{-7}	5.3×10^{-9}

然后进行压滤除铁、锰,其化学反应如下:

$$\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-;$$

$$2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+.$$

经过除铁锰后的浸取液中还含有 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Me^{2+} 等重金属离子.将硫酸锌溶液加热至 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$,按理论量的 120% 加入活性锌粉,使其中的铜、镉、钴等置换出来,静置、过滤即得精制溶液,置换实验结果如表3所示,置换主要化学反应为



其中, Me^{2+} 为重金属离子.

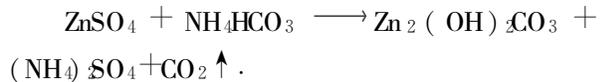
表3 锌粉置换各种金属离子的限度

Table 3 Limitation of different metal ion replacement by zinc powder

离子	Cu^{2+}	N^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}
除去界限浓度/(mol/L)	6.9×10^{-39}	1.6×10^{-19}	9.1×10^{-18}	6.8×10^{-14}

1.4 中和工序

首先将精制 ZnSO_4 溶液浓度调整至 1.16 kg/L 左右,然后在低温条件下加入化肥厂的碳化母液进行中和沉降反应.其主要化学反应为



当pH值上升至7左右时,停止加入,溶液中锌基本完全沉淀,沉淀率为 99% 以上.最后可吸滤漂洗,固液分离后制得碱式碳酸锌,滤液作为副产品回收硫酸铵.

1.5 干燥、煅烧工序

由热力学和动力学分析可知,若不除净碱式碳酸锌中的 SO_4^{2-} ,将直接影响产品的活性和主含量.如表4实验结果表明,若煅烧温度低于硫酸锌的分解温度,则硫酸锌分解不完全,使产品的主含量不足 99% ,若温度高于硫酸锌的分解温度,则使活性氧化锌的比表面低于企业标准(比表面积小于 $45\text{ m}^2/\text{g}$).

表4 煅烧正交实验结果

Tab.4 Orthogonal experimental result of calcination

序号	煅烧时间/h	煅烧温度/ $^\circ\text{C}$	产品活性/ (m^2/g)	ZnO纯度/ $\%$
1	3	550	26.5	97.5
2	3	680	48.1	99.1
3	3	780	21.8	99.3
4	4	550	34.7	98.2
5	4	680	71.3	99.5
6	4	780	20.0	99.7
7	5	550	38.5	98.8
8	5	680	65.7	99.6
9	5	780	12.5	99.7

为了同时满足产品主含量与活性的技术要求,除选择最佳的煅烧温度外,还必须除去碱式碳酸锌中的 SO_4^{2-} ,因此,在将含锌量为 $55\%\sim 58\%$ 的碱式碳酸锌先用自来水,再用去离子水洗去硫酸盐和过量的碱,洗至检查不出 SO_4^{2-} 为止.洗涤后的碱式碳酸锌在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下进行干燥,使水份降至 5% 以下时,再经粉碎后送入煅烧炉进行活化焙烧,在 $670 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下焙烧 4 h ,便可

分解制得主含量为 99.7%, 比表面积为 $71.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活性氧化锌.

2 结论

(1) 本工艺不仅可利用锌焙砂, 而且还可以处理锌渣、锌灰、下脚料及含锌灰废料生产氧化锌, 既扩大了原料来源, 又有利于环境治理.

(2) 该工艺本系统的废渣、废水也能得以综合回收, 基本消除了环境污染.

(3) 用锌焙砂直接生产活性氧化锌, 成本较低, 纯度高, 而且还具有高活性, 加之该产品在橡

胶工业中与普通氧化锌比较其用量可降低 40%~50%, 因此, 该工艺生产的活性氧化锌具有较强的市场竞争力, 从而企业可以获得较高的经济效益和社会效益.

参考文献:

- [1] 李学孟. 碳化法从硼镁泥中提取轻质氧化镁的工艺研究[J]. 郑州工学院学报, 1991, (2): 93-97
- [2] 严忠庆. 从废镍铬刨花生产硫酸镍的新工艺[J]. 化学世界, 1981, (2): 33-36
- [3] 中南矿冶学院冶金教研组. 有色重金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1959. 410-456

Study on Production of Activated Zinc Oxide by Burned Zinc Blende

PENG Guo sheng¹, LI Ai qin², ZHANG Cong liang¹

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. College of Zhengzhou Animal Husbandry, Zhengzhou 450003, China)

Abstract: Activated zinc oxide is usually prepared by processing the product of double decomposition between the soluble zinc salt and carbonate. In this paper, a new method of preparing activated zinc oxide has been described, the burned zinc blende is pickled, purified, reacted with carbonic acid mother solution, settled down, heated and decomposed, and the products possess high activity, quality and low cost.

Keywords: burned zinc blende; acid immersed; settle down; zinc oxide; activity