

氢氧化钠浸出氧化锌渣中的锌

何文豪,王海娟,王翠翠,郜华萍*

昆明理工大学 环境科学与工程学院,昆明 650500

摘要 在资源日益枯竭的现状下研究氧化锌渣的资源化回收利用具有较大的意义。对氧化锌渣碱性浸出影响因素浸出时间、浸出转速、浸出温度、浸出碱液的浓度和浸出的液固比等的研究,进行了浸出渣的物性表征,分析了主要的物相组成。研究表明,锌的浸出率最大为89.5%时,浸出条件为:浸出时间为120 min,浸出温度为75℃,浸出转速为250 r·min⁻¹,浸出时氢氧化钠浓度为5 mol·L⁻¹,液固比(体积质量比)为15:1。渣中锌主要以氧化锌的形式存在。

关键词 氧化锌渣;锌;浸出;碱浸

中图分类号 TF813 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)07-4337-06 DOI 10.12030/j.cjee.201611201

Leaching of Zinc from Zinc Oxide slag by sodium hydroxide

HE Wenhao, WANG Haijuan, WANG Cuicui, GAO Huaping*

Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

Abstract It is of great significance to study the resource recycling of zinc oxide slag under the present situation of resource depletion. In this study, the relations among the Zinc leaching rate and five influencing factors (leaching time, leaching speed, leaching temperature, base concentration and solid-liquid ratio) were investigated; the properties and main compositions of leaching residue were also analyzed. Further, the effects of five factors and compositions to leaching rate were evaluated. The experiment results showed that the leaching rate of zinc was 89.5%, the most suitable conditions for Zinc leaching were 120 min of leaching time, 75℃ of leaching temperature, 250 mol·L⁻¹ of leaching speed, 5 mol·L⁻¹ of sodium hydroxide concentration and 15:1 of liquid-solid ratio. The Zinc mainly existed in residue as Zinc oxide.

Key words zinc oxide slag; Zinc; leaching; alkali leaching

含锌矿物是现代工业发展必不可少的原材料,也是冶金领域重要的基础原料之一,其生产过程中会产生含锌废渣(其中氧化锌废渣是渣中的一种)。锌的制品广泛分布在电镀、冶金和材料等多个工业领域,与铜、铁、铝等有色金属一样,在我国的经济发展中起到不可或缺的作用。

锌的用途十分广泛,主要应用于电池制作以及锌合金制品上。随着社会的发展进步,锌的需求量也日益增加^[1-2],开发和资源化利用废弃矿渣成为当务之急^[3-5]。在不同的国家,氧化锌处理及生产过程都不尽相同^[6]。氧化锌的回收的方法也大同小异,从铜冶炼矿渣中回收金属的方法最为常见^[4]。

常见的含锌废渣的处理方法有火法和湿法两种。火法的处理主要问题是成本太高,对环境造成二次污染的潜在危害较大^[8]。湿法包括酸浸、氨浸以及碱浸等^[7-8]。在我国,废弃的含锌渣(氧化锌渣)或低品味的氧化锌矿处理处置办法有:露天随意堆放、直接填埋以及强酸浸出。锌渣填埋造成了资源浪费,长期的填埋还有可能污染土壤及地下水,随意堆放会对地下水和土壤等造成污染及潜在的危害;而强酸浸出会伴随产生有镉、铁和镁等杂质离子^[9-12],进而提高生产成本。

陈勇等^[13]研究了一段酸浸出渣的工艺,利用鼓气搅拌的方法,实现了锌的资源化回收利用。赵永等^[14]提出用热酸氧化浸出和浮选两种新方法处理含锌的废渣(火法冶炼的焙烧烟尘),并对该方法进行了可行性探讨。杨梅金等^[15]采用热酸浸出和浮选的方法回收锌,热酸浸出锌浸出率较低,且相对能耗较

基金项目:昆明理工大学分析测试基金资助项目(2016M2014707018)

收稿日期:2016-11-26;录用日期:2017-01-09

第一作者:何文豪(1992—),男,硕士研究生,研究方向:环境保护及废弃资源化的利用。E-mail:937708470@qq.com

*通信作者,E-mail:ynkmgp@hotmail.com

大,浮选处理后续浸出渣效果很好,但是其整体的浸出工艺较长,操作相对复杂,成本相对较高。碱性浸出具有良好的选择性(主要是对锌),因此,氢氧化钠浸出相比传统的强酸浸出具有更大的优势。碱性浸出锌作为一种较新的研究方向,较少应用在实际生产过程中,实验阶段也主要集中在氨法,如赵廷凯等^[16]提出了一个电解制取活性锌粉的新工艺。曹华珍等^[17]通过氨络合物体系电积锌得出结论为锌的阴极电结晶过程是以瞬时成核方式进行的,随外加电位负移,晶体的向外生长速率增大;溶液中存在的主要离子为 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 。本文所选用的氢氧化钠浸出渣的研究文献相对较少。其主要的优势在于操作简单,对回收利用的成本相对较低,所产生的社会效益及经济效益都很高^[7]。故碱性浸出锌在未来的实际及理论研究应用中具有较大的前景。

本文就氢氧化钠的浸出特性是否可行以及浸出效率是直接影响氧化锌渣的资源化利用的重要因素,研究及了常见的温度,旋转速率,浸出时间,碱液浓度和固液比这 5 个方面进行研究,并分析了此次试验氧化锌渣的化学成分,探讨 5 个方面对锌浸出率的影响,以及浸出反应机理,为氧化锌渣的资源化利用提供理论的数据支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料

该实验所使用的氧化锌渣取自云南大理某冶金公司,实验所用的试剂均为化学纯,实验所用的水为去离子水。

氧化锌渣的主要元素进行定量分析得出如表 1 所示。

表 1 主要元素含量百分比
Table 1 Percentage of major element /%

元素	O	Mg	Fe	Zn	Ca	S	Al	Cd	Na	Mn	Pb	SiO ₂	Cr
百分比	24.8	0.24	0.75	10.4	4.68	4.89	0.82	2.6	0.51	12.8	0.25	4.01	0.014

1.2 实验试剂及设备

试剂:氢氧化钠(AR,天津市风船化学试剂科技有限公司),硝酸(AR,成都市科龙化工试剂厂),高氯酸(AR,天津市鑫源化工有限公司)

设备:本实验所使用的主要仪器和设备如表 2 所示。

表 2 实验所用的主要仪器及设备
Table 2 Instruments used in experiments

实验仪器和设备名称	型号	生产厂家
数显恒温恒速磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
电热鼓风干燥箱	DZF-6020	上海索谱仪器有限公司
电子天平	FA2004	上海舜宇恒平科学仪器有限公司
不锈钢电热板	DB-2	北京市永光明医疗仪器厂
F 型原子吸收分光光度计	AA240FS	美国安捷伦科技有限公司
X 射线衍射仪(XRD)	> D/Max 2200	日本理学公司
扫描电镜(SEM)	Tecnai G2 TF30	荷兰 FEI 公司

1.3 原理与方法

实验采用的样品经过充分混合后,研磨、过筛,于 110 ℃ 条件下烘干 12 h,冷却后备用。同一批次的实验分别采取 3 组平行实验进行测定,论文中数据均为测定结果的平均值。以氢氧化钠溶液作为浸出剂,主要是利用了 OH^- 与锌的配位反应,其反应浸出方程^[18]为:



其中锌在溶液的主要存在形式以络合离子 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$ 存在^[19]。

1.3.1 不同温度对浸出锌的影响

所设定的温度依次为 25、35、45、55、65、75 和 85 ℃。

1.3.2 不同转速对浸出锌的影响

所设定的转速为 50、150、250、350 和 450 r · min⁻¹。

1.3.3 不同时间对浸出锌的影响

所设定的浸出时间为 30、60、90、120、150 和 180 min。

1.3.4 不同碱液浓度浸出锌的影响

所设定的液浓度为 1、2、3、4 和 5 mol · L⁻¹。

1.3.5 不同的液固比浸出锌的影响

所设定的液固比为 9:1、10:1、11:1、12:1、13:1、14:1、15:1 和 16:1。

1.3.6 浸出液中锌含量的测定实验

利用火焰原子吸收法测定浸出液中锌的浸出含量：

1) 配制锌的标准溶液,该标准溶液系列锌的浓度分别为 0(1% HNO₃ 溶液)、0.15、0.30 和 0.45 mg · L⁻¹ 的浓度梯度。

2) 取浸出液 20 mL 于 100 mL 锥形瓶中,加酸消解,最后用 50 mL 的容量瓶定容(因锌含量较高,故稀释后进行测定)测定。

3) 利用火焰原子吸收光谱仪进行测样,先利用 1) 中锌的标准溶液测定标线,然后依次测定 2) 中配制的待测溶液,可直接根据标线得到浸出液中锌的浓度。

2 结果与讨论

2.1 温度对浸出锌的研究

称取 10 g 渣,在固定转速为 250 r · min⁻¹、浸出时间为 120 min、氢氧化钠浓度为 5 mol · L⁻¹ 和液固比 15:1 的条件下,考察温度对锌浸出率的影响。结果见图 1。由图 1 可知,在 75 ℃ 时,浸出率最大为 84.4%,在温度低于 75 ℃ 时,随着温度的升高而增加,而高于 75 ℃ 时,浸出率有下降的趋势。产生这种现象的原因可能是温度过高使水分蒸发过快,溶液较为粘稠,不利于锌在溶液中的浸出,在一定的时间内反而使之下降。故在相对确定的浸出变量条件内选择温度为 75 ℃ 时为最佳浸出温度。

2.2 转速对浸出锌的研究

称取 10 g 渣,在固定温度为 75 ℃、浸出时间为 120 min、氢氧化钠浓度为 5 mol · L⁻¹ 和液固比 15:1 的条件下,考察温度对锌浸出率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,当转速为 250 r · min⁻¹ 时,它的浸出率最大为 84.4%,锌的浸出率呈下降的趋势。由扩散层的定义可知,扩散层厚度与胶粒周围的一部分阳离子由吸附层表面分布至胶粒阴电荷不能吸引的最小距离有关,当转速在 50 ~ 250 r · min⁻¹ 时,含锌离子从固体表面至液体表面的距离变小,即扩

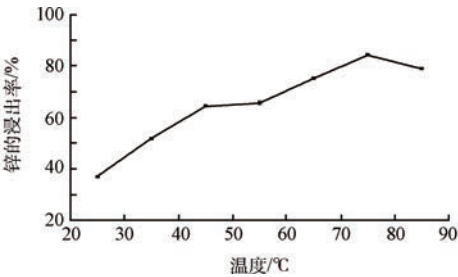


图 1 锌的浸出率与温度的关系曲线
Fig. 1 Relationship between leaching rate of zinc and temperature

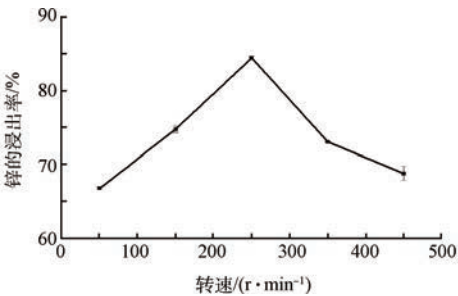


图 2 锌的浸出率与转速的关系曲线
Fig. 2 Relationship between leaching rate of zinc and rotational speed

散层厚度越小有利于扩散,而在 $250 \sim 450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,导致形成了涡流,不利于扩散,使渣与液体不能充分接触,结果是浸出率反而过低。因此,选择最佳转速为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.3 浸出时间对浸出锌的研究

称取 10 g 渣,在固定温度为 $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、转速为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、氢氧化钠浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和液固比 $15:1$ 的条件下,考察温度对锌浸出率的影响,结果见图 3。由图 3 可知,在 120 min 时的锌浸出率为 87.4% 。但是增加浸出时间,锌的浸出率也略有增加,但是考虑到浸出的时间成本(一般时间短,单位工作日内的产能会相对提高),时间越长能耗越高。同时,时间越长浸出的其他杂质离子,如镉离子、铬离子和铝离子等也可能会相应的增加,综合考虑得出最佳的浸出时间为 120 min 。

2.4 氢氧化钠浓度对浸出锌的研究

称取 10 g 渣,在固定温度为 $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、固定转速为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、浸出时间为 120 min 和液固比 $15:1$ 的条件下,考察温度对锌浸出率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着氢氧化钠浓度的升高,锌的浸出率也逐渐升高。当浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,锌的浸出率最高为 84.4% 。图 4 还可以说明,在浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,浸出率约为 50% ,可能是因为浸出时存在一定的操作误差,再者就是锌在此浓度下达到了浸出的最大值,即浸出达到饱和。在 $3 \sim 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,锌的浸出率变化范围可能将越来越小,在氢氧化钠的浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,渣中锌的浸出率最高。若继续增大氢氧化钠的浓度,理论上碱液浓度越高,锌的浸出率越大,但是实际操作、经济上都不可取。因此,本实验选择氢氧化钠浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为最佳的浸出浓度。

2.5 液固比对浸出锌的研究

称取 10 g 渣,在固定温度为 $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、转速为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、浸出时间为 120 min 和氢氧化钠浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,考察温度对锌浸出率的影响,结果见图 5。

由图 5 可知,随着液固比的升高,锌的浸出率也逐渐升高,在液固比为 $15:1$ 时达到最大为 89.5% 。分析可能是由于此时的锌与溶液达到了一个两相的平衡状态,而在 $16:1$ 之后反而下降,并且低于 $13:1$ 和 $14:1$,可能的原因是因为溶液过多,搅拌时发生了涡流,导致氧化锌渣不能与溶液充分的接触,即锌不能浸出到溶液中,不利于锌的扩散并且其阻力也会相对两相平衡时大,或是在高的液固比时,溶液的温度不能保持在最佳条件(在数显恒温恒速磁力搅拌器中保持温度)。而在 $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时水分蒸发较快,部分溶液没有完全浸入恒温水浴的水中,导致下部温度高于上部温度所致。

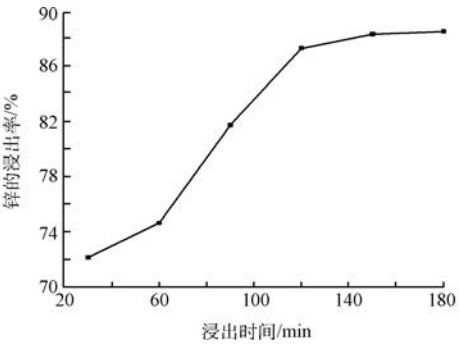


图 3 锌的浸出率与浸出时间的关系曲线

Fig. 3 Leaching rate of zinc and leaching time curve

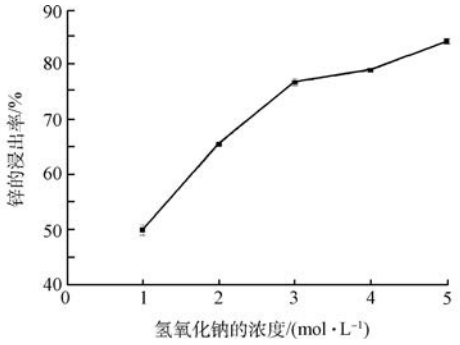


图 4 锌的浸出率与氢氧化钠浓度的关系曲线

Fig. 4 Leaching rate of zinc and sodium hydroxide concentration curve

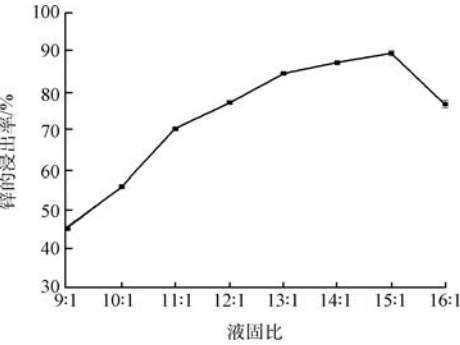


图 5 锌的浸出率与液固比的关系曲线

Fig. 5 Leaching rate of zinc and liquid-solid ratio

2.6 扫描电镜结果及分析

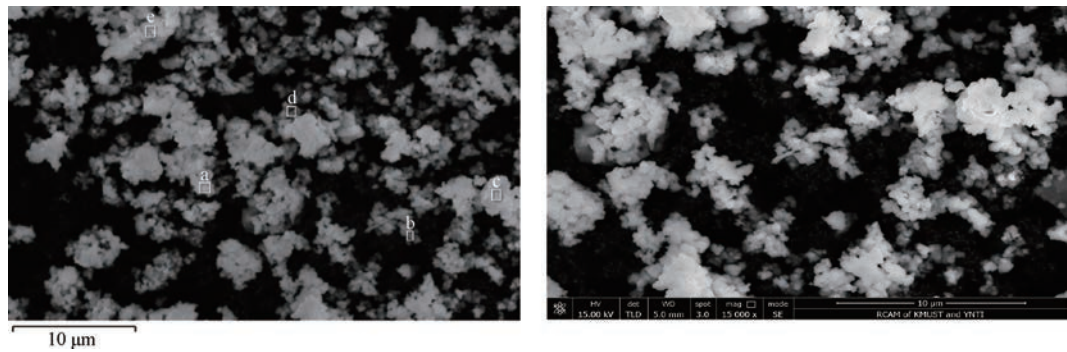


图 6 氧化锌渣原料的形貌

Fig.6 SEM images of zinc oxide slag materials

由以上的能谱图可得出主要的含锌及渣中的主要元素如表 3

表 3 能谱点位的对应元素百分比含量

Table 3 Percentage content of corresponding elements in energy spectrum

/%

位点	元素												
	O	Mn	C	Zn	Co	S	Al	Cd	Na	K	Cl	Si	Mg
a	30.0	22.8	15.7	12.2	5.0	4.4	4.1	2.4	1.3	0.9	0.7	0.4	—
b	28.4	24.0	16.6	7.3	7.6	6.3	3.6	—	—	—	—	—	—
c	25.8	23.4	17.5	10.8	6.2	5.5	3.6	3.8	1.1	1.1	0.7	0.3	0.3
d	24.2	14.4	33.0	11.4	4.9	4.8	1.6	3.7	1.0	0.6	0.4	—	—
e	19.6	32.6	11.1	7.8	8.8	7.6	3.5	5.8	1.1	1.0	1.2	—	—

注:“—”表示在能谱分析时低于检测线。

由图 6 电镜扫描的结果可知,其赋存的形态并不复杂。由表 3 电镜能谱分析结果可知,该渣的原料含量较高的元素有氧、锰、碳、锌、铝、硫和镉等,其中锌、铝、硫、镉以及锰这几个元素的相对百分比含量偏高,同原料测定时定量分析的结果一致。

2.7 渣在浸出前后的分析

氧化锌渣浸出前后的 XRD 图分析,如图 7 所示。

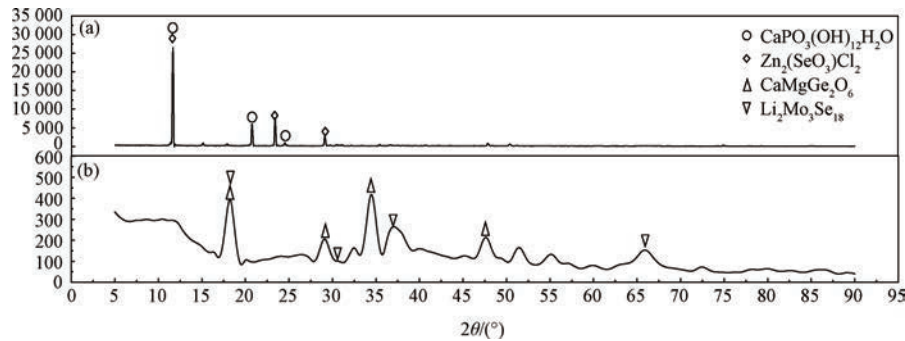


图 7 浸出前后的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns before and after leaching

图 7(a)为浸出前的 XRD 扫描图谱,其中半定量分析得出的渣在浸出前主要的化学成分(以氧化物为例)为: ZnO 47.83%, SeO₂ 34.48%, CuO 0.19%, PbO 0.35%, Cl 22.26%。而元素的质量百分比约为 Zn

1.92%, Cu 0.01%, Pb 0.01%, Se 1.02%, O 2.94%, Cl 2.06%。图7(b)为最佳浸出条件浸出后的XRD扫描图谱,其非晶相结构较多,出峰比较尖锐,其可能的成分较多。图中标示的为分析后具有代表性的物质,而分析后得出结果显示基本不含锌或者含锌量较低。

3 结论

1)由扫描电镜及能谱分析可知,锌在废渣中的赋存形态相对简单,其存在形态以氧化锌的形式为主。

2)氢氧化钠的浓度、液固比、浸出时间、浸出温度和浸出时的转速均对渣中锌的浸出有影响。其中氢氧化钠的浓度的升高有利于渣中锌的浸出过程,浸出时间的延长也有利于锌的浸出过程,但是液固比、浸出温度和浸出时转速都有一个先升高后降低的过程。因此,可得出相应的最佳浸出条件。

3)本实验采用氢氧化钠浸出氧化锌渣中的锌。在固定转速为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、浸出时间为 120 min、氢氧化钠浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、液固比 15:1 和浸出温度为 75°C 的条件下,浸出率最大为 89.5% 左右。该方法为含锌废渣(氧化锌渣)的处理和综合利用提供了新途径。

参考文献

- [1] 赵中伟,贾希俊,陈爱良,等. 氧化锌矿的碱浸出[J]. 中南大学学报:自然科学版,2010, 41(1):39-43
- [2] 蒋继穆. 我国锌冶炼现状及近年来的技术进展[J]. 中国有色冶金,2006,35(5):19-23
- [3] 陈进利,吴勇生. 有色冶金废渣综合利用现状及发展趋势[J]. 中国资源综合利用,2008,26(10):22-25
- [4] LIAO Y, ZHOU J, HUANG F. Separating and recycling of Fe, Cu, Zn from dumped copper slag by microwave irradiation assisted carbothermic method[J]. Journal of Residuals Science & Technology, 2016, 13:S155-S160
- [5] 杨鑫龙,戴惠新,李想. 铅锌渣中回收有价元素的方法及研究现状[J]. 国土与自然资源研究,2014(1):42-43
- [6] BOYANOV Boyan, PELTEKOV Alexander, PETKOVA Vilma. Thermal behavior of zinc sulfide concentrates with different iron content at oxidative roasting[J]. Thermochimica Acta, 2014, 586(8):9-16
- [7] 孙德堃. 国内外锌冶炼技术的新进展[J]. 中国有色冶金, 2004, 33(3):1-5
- [8] 曾丹林,刘胜兰,龚晚君,等. 从含铁粉尘中湿法回收锌的研究现状[J]. 湿法冶金, 2013,32(4):217-219
- [9] QIN Wenqing, LAN Zhuoyue, LI Weizhong. Recovery of zinc from low-grade zinc oxide ores by solvent extraction[J]. Journal of Central South University of Technology, 2003, 10(2): 98-102
- [10] MANZ Michael, CASTRO L. Javier. The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de la Paz mining district in Mexico[J]. Environmental Pollution, 1997, 98(1):7-13
- [11] LI Jian, CHEN Qiyuan, HU Huiping, et al. Deep purification of Zinc ammoniacal leaching solution by cementation with Zinc dust[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(5):879-885
- [12] ÇORUH Semra, ERGUN Osman Nuri. Use of fly ash, phosphogypsum and red mud as a liner material for the disposal of hazardous zinc leach residue waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 173(1/2/3):468-73
- [13] 陈勇,王晖,符剑刚,等. 某钢厂烟尘灰中锌的酸性浸出试验研究[J]. 应用化工, 2015,44(6):1101-1103
- [14] 赵永,蒋开喜,王德全,等. 处理火法炼锌焙烧烟尘的新方法[J]. 有色矿冶, 2004, 20(5):29-32
- [15] 杨梅金,王进明,郭克非. 选冶结合从锌浸出渣中回收锌[J]. 矿业工程, 2010, 8(5):37-38
- [16] 赵廷凯,唐谟堂,梁晶. 制取活性锌粉的 $\text{Zn(II)}-\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系电解法[J]. 中国有色金属学报,2003, 13(3):774-777
- [17] 曹华珍,郑国渠,支波,等. 氨络合物体系电积锌的阴极过程[J]. 中国有色金属学报,2005,15(4):655-660
- [18] 刘三军,欧乐明,冯其明,等. 低品位氧化锌矿石的碱法浸出[J]. 湿法冶金,2005,24(1):23-25
- [19] 聂士东,郭红霞,王澈,等. 浸锌合金液的反应机理及其稳定性研究[J]. 表面技术, 2007, 36(3):4-6