

Preparation of Active Zinc Oxide from Fluorine and Arsenic Containing Zinc Oxide Fume Dusts

Zefeng Zhang, Huazhen Cao, Liankui Wu, Guoqu Zheng

College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang
Email: zhengq@zjut.edu.cn

Received: Mar. 19th, 2017; accepted: Mar. 28th, 2017; published: Mar. 31st, 2017

Abstract

Zinc oxide fume dusts as raw material were leached with $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ solution. The arsenic and fluorine in leaching solution were removed with FeCl_3 and CaCl_2 respectively. After the zinc powder displacement process and activated carbon adsorption treatment, precipitation of $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ was carried out by adjusting the pH value of leaching solution with concentrated hydrochloric acid. Then active zinc oxide was prepared from two-step hydrolytic conversion of $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ followed by calcination. The results show that the zinc leaching rate is more than 98% at the condition of 4 mol/L NH_4Cl , 2 mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, leaching temperature and leaching time of 50°C and 1 h. The removal rates of arsenic and fluorine are 99.7% and 98.5% respectively when the molar ratio of Fe to As is 5 and Ca to F is 1. The precipitation rate of $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ reaches its maximum, which is 82.85% at pH = 6.7. The products of two-step hydrolytic conversion are $\text{Zn}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{0.4}$ and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in sequence. Active zinc oxide is finally obtained by calcination at 500°C for 2 hours. The quality of product is up to the standards of HG/T2572-2012 and the direct recovery rate of zinc is above 80%.

Keywords

Zinc Oxide Fume Dusts, Leaching, Arsenic and Fluorine Removal, Hydrolyzation, Zinc Oxide

含氟、砷氧化锌烟灰制备活性氧化锌

章泽峰, 曹华珍, 伍廉奎, 郑国渠

浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州
Email: zhengq@zjut.edu.cn

收稿日期: 2017年3月19日; 录用日期: 2017年3月28日; 发布日期: 2017年3月31日

摘要

以氧化锌烟灰为原料,采用 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 溶液浸出,浸出液采用 FeCl_3 作为除砷剂进行除砷,采用 CaCl_2 作为除氟剂进行除氟,再经锌粉置换除杂和活性炭吸附处理后,采用浓盐酸调节pH进行沉锌、进而进行二次加水水解转化和煅烧以制备活性氧化锌。研究表明,在 NH_4Cl 浓度 4mol/L 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度 2mol/L 、浸出温度 50°C 、浸出时间 1h 的浸出条件下,锌的浸出率达到 98% 以上。当 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{As}}=5$ 时, FeCl_3 作为除砷剂除砷率达到 99.7% ;当 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{F}}=1$ 时, CaCl_2 作为除氟剂除氟率达到 98.5% 。采用浓盐酸调节pH至 6.70 时, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 沉淀的析出率达到最大,为 82.85% 。 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 沉淀物经一次水解转化得到 $\text{Zn}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{0.4}$,经二次水解转化得到 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,再经 500°C 煅烧 2h 后可得活性氧化锌,产品质量均达到HG/T2572-2012标准指标,锌的直收率达 80% 以上。

关键词

氧化锌烟灰,浸出,除砷氟,水解,氧化锌

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氧化锌烟灰中氟、砷的去除一直是冶金工作者关注的热点问题[1] [2] [3] [4]。目前国内外许多厂家采用多膛炉和回转窑焙烧除氟[5],也有研究报道采用水洗法或碱洗法脱氟[6],碱洗法的氟脱除效果较好,然而物料经碱洗后还需进行水洗脱碱,废水量大。此外,有研究报道在湿法浸出液中除氟,如魏昶[7]等采用萃取法除溶液中的氟,谢维新[8]采用氟化钙沉淀法去除硫酸锌电解液中氟。

含砷氧化锌烟灰中脱砷的方法主要有焙烧脱砷[9]和浸出脱砷[10]。焙烧法中砷在高温下以三氧化二砷的形态挥发从而实现分离,该方法原料适用范围小、对环境污染严重。浸出脱砷是烟灰在浸出剂中选择性溶出,使砷从固相转化为液相,最后在液相中加以脱砷的方法。常用的脱砷剂有硫化钠[11]、硫酸亚铁[12]和偏钛酸[13]等。

本研究提出采用氨-氯化铵溶液浸出氧化锌烟灰,氯化铁作为除砷剂,氯化钙作为除氟剂,经净化除杂、加酸沉锌、水解转化和煅烧等工序制备活性氧化锌,以期获得高的锌直收率和高品质的活性氧化性,为从氧化锌烟灰中生产活性氧化锌提供了一种新的工艺路线。

2. 实验

2.1. 原料和试剂

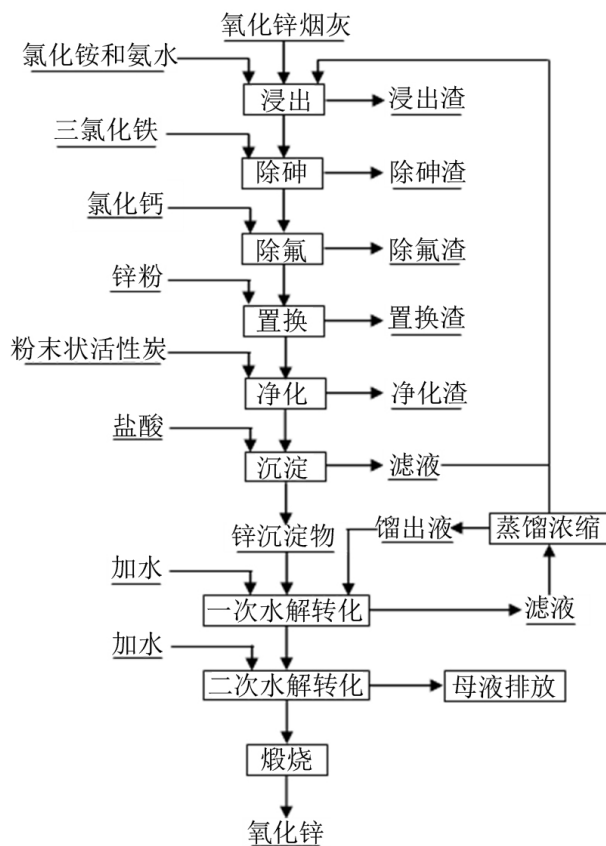
本研究所采用的主要原料是某冶炼厂的氧化锌烟灰,其主要化学组成见表1。实验所用到的试剂主要有氯化铵、氨水、盐酸、三氯化铁、锌粉、氯化钙和粉末状活性炭。

2.2. 实验流程及方法

图1为从氧化锌烟灰制取活性氧化锌的工艺流程。该工艺流程主要包括浸出过程,采用 FeCl_3 除砷、 CaCl_2 除氟、锌粉置换除杂和活性炭吸附等四段净化过程,净化液加酸沉锌以及沉锌物两次水解转化和煅

Table 1. The main chemical composition of zinc oxide fume dusts**表 1.** 氧化锌烟灰的主要化学组成

组成	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Cl	S	F
WT%	59.78	9.07	0.30	0.19	0.24	0.99	2.24	0.78	1.80

**Figure 1.** The process of preparing active zinc oxide from zinc oxide fume dusts**图 1.** 从氧化锌烟灰制取活性氧化锌的工艺流程

烧等过程。工艺流程中的净化液加酸沉锌母液和一次水解转化母液经蒸发浓缩可返回浸出，二次水解转化母液经适当处理即可达标排放。

浸出过程系将一定量的浸出剂加入反应烧杯中，加热至 50℃，加入氧化锌烟灰进行浸出，搅拌时间 1 h 后过滤，得到浸出液和浸出渣。

除砷过程则按不同的铁砷摩尔比向浸出液中加入 FeCl_3 ，在室温下搅拌反应 30 min，除去浸出液中的 As；过滤后进行除氟，除氟过程是在滤液中加入一定量的氯化钙，在室温下搅拌反应 1 h，除去浸出液中的 F。过滤后进行锌粉置换除杂，在 40℃ 下，锌粉投加量为 5 g/L，搅拌反应 1 h，置换除去浸出液中 Pb、Cu、Cd 等重金属杂质离子；过滤后进行下一步活性炭吸附有机物，即在滤液中加入 3 g/L 的活性炭，在室温下搅拌吸附 1 h，以除去溶液中残留的有机物，过滤所得滤液进入下一步加酸沉淀过程。

加酸沉淀过程系在室温下在除氟液中缓慢加入 12 mol/L 的盐酸，以调节溶液的 pH 为 6.7 进行加酸沉淀，搅拌一段时间后过滤。滤渣经洗涤、干燥后得到 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 。滤液返回浸出使用。

水解转化分为两步进行，一次水解转化系将 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 和水按 5:1 液固比进行水解转化，反应温度

为 80℃, 反应时间为 1 h。经过滤、洗涤、干燥得到 $\text{Zn}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{0.4}$ 。二次水解转化系将 $\text{Zn}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{0.4}$ 和水按 5:1 液固比进行水解转化, 反应温度为 80℃, 反应时间为 1 h。经过滤、洗涤、干燥得到 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。将 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 置于马弗炉中, 500℃ 煅烧 2 h, 得到活性氧化锌。一次水解转化滤液经蒸馏浓缩后返回浸出, 馏出液返回水解转化用。

2.3. 分析方法

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定氧化锌烟灰和浸出渣的主要化学组成; 采用 EDTA 滴定法测定浸出液中锌的含量; 采用 X 射线衍射仪(XRD)测定浸出渣、沉淀产物、水解转化产物和煅烧产物的物相; 采用 ICP-OES 测定净化前后溶液中 Pb、Cu、As、Cd、F 杂质元素的含量。

3. 试验结果与讨论

3.1. 浸出过程

图 2、图 3 分别为 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度对烟灰中 Zn、Cd、Cu、Pb、F 浸出率的影响。从图 2 可以看出, Zn、Cd、Cu、Pb 浸出率随着 NH_4Cl 浓度的增大而升高, 当 NH_4Cl 浓度大于 2 mol/L 时, Zn 浸出率变化不大, 均能达到 90% 以上, 当 NH_4Cl 浓度大于 4 mol/L 时, Pb 浸出率才开始增加; 而 F 浸出率随着 NH_4Cl 浓度的增大则逐渐降低。从图 3 可以看出, 随着 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度的增加, 烟灰中 Zn、Cd、Cu、F 浸出率随之提高, 而 Pb 浸出率随之降低; 当 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度大于 2 mol/L 时, Zn 浸出率变化不大。故本研究选择 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 2 mol/L, NH_4Cl 浓度为 4 mol/L。

表 2 为氧化锌烟灰在 NH_4Cl 浓度 4 mol/L、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度 2 mol/L、浸出温度 50℃、浸出时间 1 h 的浸出条件下浸出渣的化学组成, 浸出渣率为 20.09%。由表 2 可知, 浸出渣主要由 Pb、Cl、Zn 等元素组成。对比表 1 与表 2, 大部分 Zn 进入到浸出液中, 同时少量 Pb、Cu、F、As、Cd 等杂质也进入到了浸出液中。图 4 为浸出渣的 XRD 图谱, 其物相主要为 $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ 和少量的 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 。

3.2. 净化过程

图 5 为 FeCl_3 除砷时铁砷摩尔比($n_{\text{Fe}}/n_{\text{As}}$)对除砷率的影响。从图 5 中可以看出, 除砷率随着 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{As}}$ 增

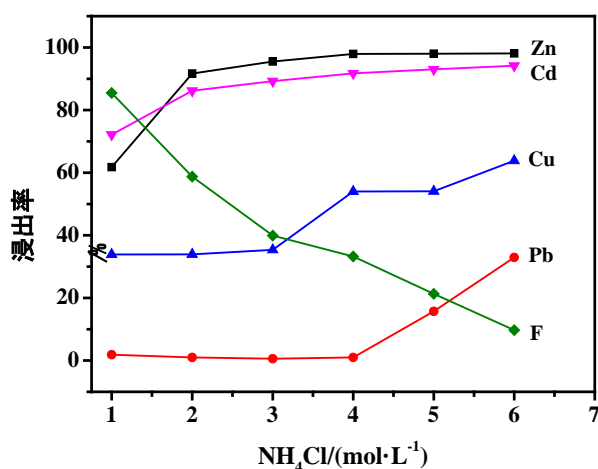
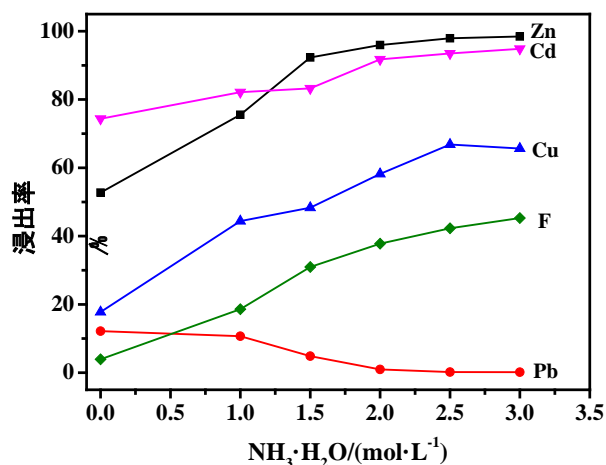
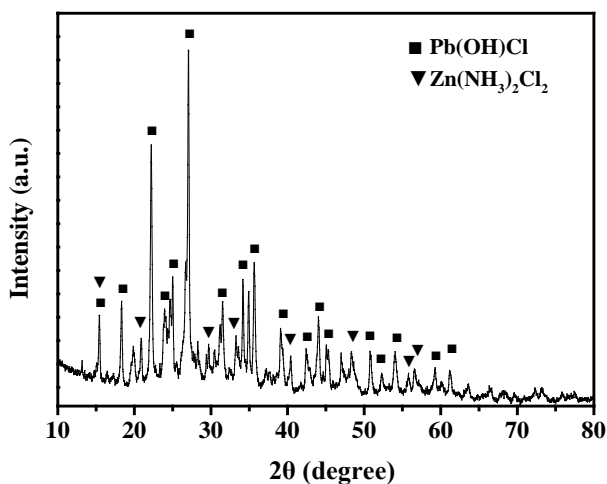


Figure 2. Effect of NH_4Cl concentration on leaching rate of fume dusts, reaction temperature = 50℃, reaction time = 1 h

图 2. NH_4Cl 浓度对烟灰浸出率的影响, 反应温度 50℃, 反应时间 1 h

Table 2. The main chemical composition of leaching residue**表 2.** 浸出渣的主要化学组成

组成	Pb	Cl	Zn	F	Fe	Cu	As	Cd
WT%	40.67	9.42	6.85	5.44	0.93	0.58	0.11	0.09

**Figure 3.** Effect of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentration on leaching rate of fume dusts, reaction temperature = 50°C , reaction time = 1 h**图 3.** $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度对烟灰浸出率的影响, 反应温度 50°C , 反应时间 1 h**Figure 4.** X-ray diffraction pattern of leaching residue**图 4.** 浸出渣的 XRD 图

大而增大。当 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{As}} = 2$ 时, 除砷率大于 90%, 溶液中残余砷浓度为 58 mg/L; 当 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{As}} = 5$ 时, 除砷率达到 99.7% 以上, 溶液中残余砷浓度为 2.3 mg/L; 继续增大 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{As}}$ 对除砷率影响不大。

图 6 为 CaCl_2 除氟时钙氟摩尔比 ($n_{\text{Ca}}/n_{\text{F}}$) 对除氟率的影响。从图 6 中可以看出, 随着氯化钙加入量的增加, 除氟率显著升高。当 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{F}} = 0.5$ 时, 除氟率为 89.2%, 溶液中残余氟离子浓度为 71.1 mg/L; 当 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{F}} = 1$ 时, 除氟率达到 98.5% 以上, 溶液中残余氟离子浓度为 9.5 mg/L; 继续增加氯化钙的加入量, 溶液中氟离子浓度的降幅不大。

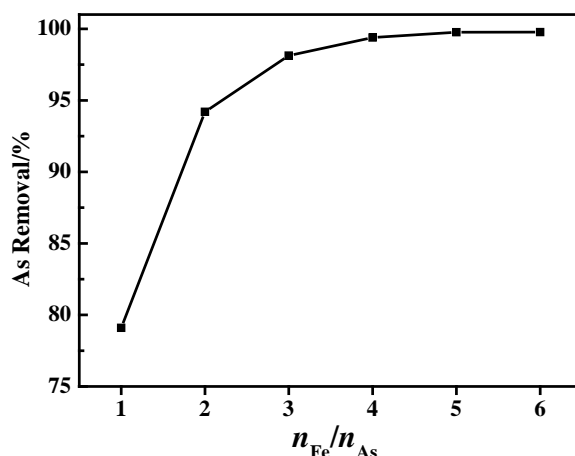


Figure 5. Effect of molar ratio of ferric to arsenic on As removal, reaction temperature = 25°C, reactiontime = 30 min

图 5. 铁砷摩尔比对除砷率的影响, 反应温度 25°C, 反应时间 30 min

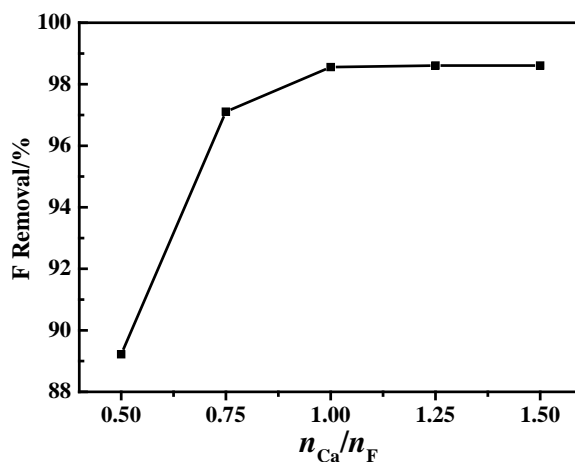


Figure 6. Effect of molar ratio of calcium to fluorine on F removal, reaction temperature = 25°C, reactiontime = 1h

图 6. 钙氟摩尔比对除氟率的影响, 反应温度 25°C, 反应时间 1 h

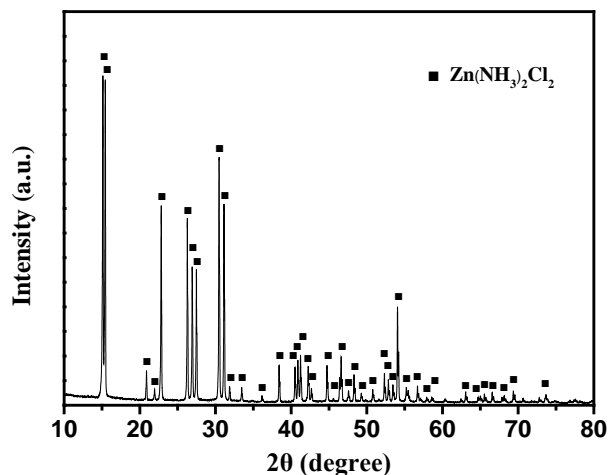
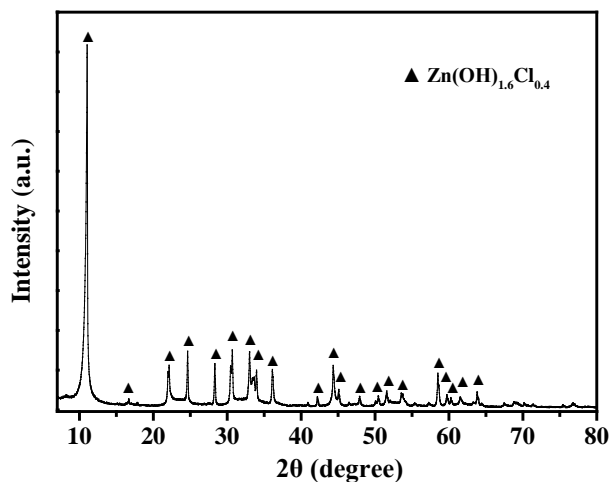
表 3 为浸出液经除砷、除氟以及锌粉置换除杂和活性炭吸附等净化工序后溶液中杂质的浓度。由表 3 可知, 本研究采用的净化工序可有效地除去浸出液中 Pb、Cu、Cd、As、F 等杂质, 有利于后续制备高品质氧化锌。

3.3. 沉淀过程

图 7 为经净化处理后的浸出液加酸沉淀产物的 XRD 图谱。从图 7 中可以发现几乎所有的峰都对应于 $Zn(NH_3)_2Cl_2$ 的特征峰, 没有其他明显的杂峰, 说明产物为单一物相 $Zn(NH_3)_2Cl_2$ 。从沉淀过程的试验现象可以看出, 当溶液的 pH 降低至 8.0 时, 开始析出沉淀; 继续降低溶液的 pH, 沉淀析出量快速增加; 当 pH 接近中性时, 沉淀析出量增加幅度逐渐减缓; 当溶液的 pH = 6.70 时, $Zn(NH_3)_2Cl_2$ 沉淀的析出率达到最大, 约占溶液中总锌的 82.85%, 即可将溶液中 82.85% 的锌得到有效的分离。当继续降低溶液的 pH 时, 沉淀物快速溶解; 当溶液的 pH = 5.75 时, $Zn(NH_3)_2Cl_2$ 沉淀完全溶解消失。

Table 3. The concentration of impurities in the solution after purifications (mg/L)**表 3.** 净化后溶液中杂质的浓度(mg/L)

含量	Pb	Cd	Cu	As	F
净化后	0.14	0.44	0.35	2.30	9.20

**Figure 7.** X-ray diffraction pattern of the precipitation**图 7.** 沉淀产物的 XRD 图**Figure 8.** X-ray diffraction pattern of the first hydrolysis product, the liquid-solid ratio = 5:1, reaction temperature = 80°C, reaction time = 1 h**图 8.** 一次水解转化产物的 XRD 图, 液固比 = 5:1, 反应温度 80°C, 反应时间 1 h

3.4. 水解转化制备氧化锌

图 8 为 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 在液固比 5:1、反应温度 80°C、反应时间 1 h 的水解条件下一次水解转化产物的 XRD 图。从图 8 中可以看出, 一次水解转化产物中未出现明显 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 的特征峰, 其物相主要为 $\text{Zn}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{0.4}$ 。图 9 为在液固比 5:1、反应温度 80°C、反应时间 1 h 的水解条件下对 $\text{Zn}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{0.4}$ 进行二次水解转化产物的 XRD 图。从图 9 中可以看出, $\text{Zn}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{0.4}$ 已完全转化为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 其中还出现了少量 ZnO 的特征峰, 这可能是由于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 脱水分解为 ZnO 所致。

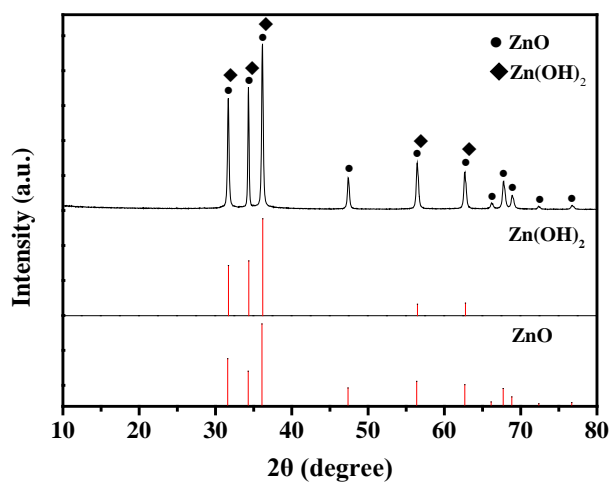


Figure 9. X-ray diffraction pattern of the secondary hydrolysis product, the liquid-solid ratio = 5:1, reaction temperature = 80°C, reaction time = 1 h

图 9. 二次水解转化产物的 XRD 图谱, 液固比 = 5:1, 反应温度 80°C, 反应时间 1 h

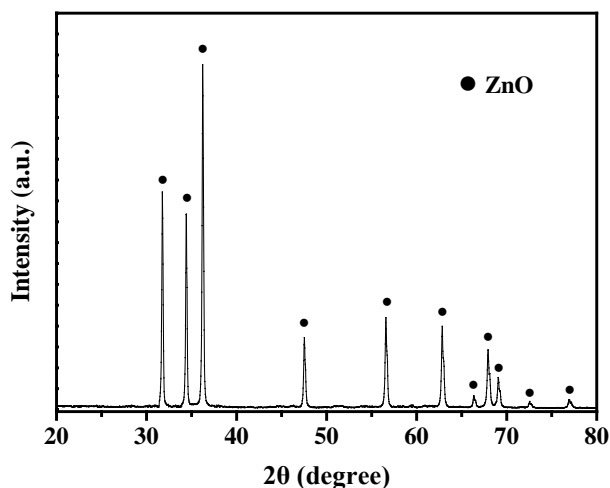


Figure 10. X-ray diffraction pattern of the preparative active zinc oxide, calcination temperature = 500°C, calcination time = 2 h

图 10. 活性氧化锌的 XRD 图, 煅烧温度 500°C, 煅烧时间 2 h

图 10 为二次水解转化产物经 500°C 煅烧 2 h 后所得活性氧化锌的 XRD 图。从图 10 中可以看出, 其衍射峰与氧化锌的特征峰完全一致, 说明本工艺制备的活性氧化锌纯度很高, 无杂质相存在。

表 4 为所制备的活性氧化锌产品指标和 HG/T2572-2012 标准指标的比较。由表 4 可知, 本研究所制备的产品质量各项指标均达到标准指标。

4. 结论

采用氯化铵和氨水浸出氧化锌烟灰, 浸出液经四段净化后, 通过加酸沉锌、水解转化和煅烧, 制备得到活性氧化锌。浸出反应最佳条件: 氯化铵浓度 4 mol/L, 氨水浓度 2 mol/L, 浸出温度 50°C, 浸出时间 1 h, Zn 浸出率达到 98% 以上; 净化反应最佳条件: 铁砷摩尔比 5:1, 钙氟摩尔比 1:1; 加酸沉锌最佳 pH 为 6.7, 得到 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{2(s)}$ 。水解转化反应最佳条件: 一次水解转化液固比 5:1, 反应温度 80°C, 反

Table 4. The comparison of active zinc oxide product indexes prepared by experiment with standard indexes
表 4. 实验制备的活性氧化锌产品指标与标准指标的比较

项目指标	标准指标	产品指标
氧化锌(ZnO) w/%	95.0~98.0	96.5
105°C 挥发物 w/%≤	0.8	0.6
水溶物 w/% ≤	1	0.4
灼烧减量 w/%	1~4	2.1
盐酸不溶物 w/% ≤	0.04	≤0.01
铅(Pb) w/% ≤	0.008	≤0.001
锰(Mn)w/% ≤	0.0008	≤0.0001
铜(Cu)w/% ≤	0.0008	≤0.0001
镉(Cd)w/% ≤	0.004	≤0.001
筛余物(45μm 试验筛) w/% ≤	0.1	≤0.1
比表面积/(m ² /g) ≥	45	48

应时间 1 h, 得到 $Zn(OH)_{1.6}Cl_{0.4}$; 二次水解转化液固比 5:1, 反应温度 80°C, 反应时间 1 h, 得到 $Zn(OH)_2$, 经干燥, 500°C 煅烧 2 h, 得到活性氧化锌, 产品质量各项指标均达到 HG/T2572-2012 标准指标, 锌的直收率达 80% 以上。此工艺为从氧化锌烟灰中生产活性氧化锌提供了一种新的工艺路线, 有关氨浸出液加酸沉淀机理和水解转化机理, 还需进一步深入研究。

参考文献 (References)

- [1] 路永锁, 宁建平, 阮海丰, 等. 从次氧化锌烟尘中湿法回收锌及去除氟氯[J]. 湿法冶金, 2016, 35(5): 422-426.
- [2] 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.
- [3] 张发明, 李大光, 奚长生, 等. 次氧化锌渣浸出液中铟与砷、锑、锡的分离[J]. 有色金属(冶炼部分), 2007(3): 9-12.
- [4] 易求实. 弱碱性氨浸中的铁盐两段除砷方法[J]. 化学与生物工程, 2000, 17(2): 35-36.
- [5] 尹荣花, 翟爱萍, 李飞. 湿法炼锌氟氯的调查研究与控制[J]. 中国有色冶金, 2011, 40(2): 27-29.
- [6] 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.
- [7] 魏昶, 李兴彬, 李存兄, 等. 含氟、氯硫酸锌溶液中锌与氟氯分离的方法[P]. 中国专利, 102021336A. 2010-12-12.
- [8] 谢维新. 湿法炼锌中电解锌溶液除氟的研究[J]. 广西民族大学学报(自然科学版), 1996(2): 28-32.
- [9] 邢鹏, 王成彦, 尹飞, 等. 高砷锌烟灰脱砷研究[J]. 矿冶, 2014, 23(3): 54-56.
- [10] 刘志宏, 张鹏, 李玉虎, 等. 高砷次氧化锌混合碱浸出脱砷试验研究[J]. 湿法冶金, 2009, 28(4): 229-232.
- [11] 曾平生, 戴孟良. 次氧化锌脱砷新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2008(3): 16-18.
- [12] 易求实. 利用含砷氧化锌尘制备活性氧化锌[J]. 化工环保, 2001, 21(4): 217-220.
- [13] 朱庆楼, 童张法, 陈志传. 用氧化锌烟灰制备饲料级氧化锌[J]. 化工环保, 2010, 30(3): 69-72.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：meng@hanspub.org