

不同碱浸工艺处理氧化锌矿的对比研究

袁杰, 陈媛媛, 周明芹, 龚光倩

(六盘水师范学院化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553004)

摘要: 氧化锌矿资源化利用是当前锌冶炼行业重要关注点。通过超声波辅助和常规机械搅拌碱浸处理氧化锌矿对比实验, 考查实验因素温度、时间、初始碱浓度、超声波功率/搅拌速率等对锌浸出率的影响。结果表明, 超声波辅助浸出效果优于常规浸出, 在较优实验参数超声波功率 400 W、温度 65°C、时间 40 min、初始碱浓度 4 mol/L、液固比 10:1 下重复实验, Zn 平均浸出率为 91.62%。超声波辅助浸出可大幅缩短反应时间。超声波在浸出提取锌的过程中发挥重要作用。

关键词: 氧化锌矿; 碱性浸出; 超声波; 锌

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.012

中图分类号: TD989;TF813 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 04-0065-06

在锌矿开采过程中, 赋存于表层的贫杂氧化锌矿多被当作脉石抛弃, 储藏量巨大的氧化锌矿并没有得到合理地开发利用^[1]。贫杂氧化锌矿不仅占用土地资源, 还可能严重威胁动植物健康和环境生态平衡。基于环保压力和资源综合利用考虑, 氧化锌矿的处理需要引起重视。

虽然成分简单, 氧化锌矿具有复杂的矿物结构, 导致选矿工艺复杂^[2]、指标低等弊端制约了低品位氧化锌矿的大规模利用。针对氧化锌矿的工艺矿物学特征, 研究者进行了大量探索, 取得了一定成效。

浮选法是处理氧化锌矿的一个重要方法。矿物中高含量的硅使得氧化锌矿在酸浸处理过程中容易产生胶体而不利于液固分离, 低品位锌矿制约了直接酸浸处理氧化锌矿工艺的发展与应用^[3]。文献^[2]表明, 为了得到理想的技术指标, 氧化锌矿品位应不低于 25%。因此, 低品位氧化锌矿碱

浸处理不失为一条出路然而, 当前氧化锌矿浸出处理的结果并不令人满意, 需要寻找更加合理有效的工艺或辅助手段。

超声波辅助浸出是当前湿法冶金中常用的一种工艺^[4]。为了提高碱浸处理氧化锌矿实验结果, 本文对比分析了常规搅拌浸出和超声波辅助浸出实验, 研究了实验因素温度、时间、碱浓、超声波功率/搅拌速率对锌浸出率的影响, 以期氧化锌矿资源化利用提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 原料

本实验所用原料取自云南某冶炼厂, 元素分析结果见表 1, 表 2 为氧化锌矿中的含锌物相分析。原料经破碎、粉磨后过 0.15 mm 筛, 粉料在真空烘箱中 105°C 烘干 12 h 备用。

表 1 氧化锌矿元素分析/%
Table 1 Ultimate analysis of zinc oxide ore

Zn	Fe	Ca	Al	Cd	Mn	Si	O	S
9.72	1.03	4.51	1.17	1.84	10.28	3.02	26.44	5.21

收稿日期: 2020-08-06

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51904150); 贵州省科技计划项目 (黔科合基础 [2020]1Y225); 贵州省普通高等学校科技拔尖人才项目 (黔教合 KY 字 [2019]056); 六盘水市科技计划项目 (52020-2018-0304、52020-2019-05-09); 六盘水师范学院科技创新团队 (LPSSYKJTD201801、LPSSYKJTD201905); 六盘水师范学院重点学科建设项目 (LPSSYZDPYXK201708); 卓越工程师培养计划项目 (LPSSYZjyypj201801)

作者简介: 袁杰 (1985-), 男, 博士, 副教授, 从事冶金固废资源化利用研究。

表 2 原料中锌物相分析/%
Table 2 Zinc phase distributions of sample

物相	ZnO	ZnCO ₃	Zn ₂ SiO ₄	其他	总量
锌含量	2.52	3.41	3.43	0.36	9.72

1.2 实验过程

固体氢氧化钠与去离子水配置成一定浓度的碱液，碱液与氧化锌矿粉料按恒定液固比 10:1 混合置于塑料烧杯中进行反应；反应过程中烧杯分别放在电磁搅拌恒温水浴锅和超声波清洗器中，考查温度、时间、初始碱浓度、超声波功率/搅拌速率等实验因素对锌浸出率的影响。

溶液中溶解的锌离子浓度通过火焰原子吸收法测定。锌浸出率计算公式见方程（1）。

其中：

$$\eta_{Zn} = \frac{C_{Zn} \times V}{M_s \times C_{0Zn}} \quad (1)$$

式中， η_{Zn} —锌浸出率，%；

C_{Zn} —浸出液中锌离子浓度，g/L；

V —浸出液体积，L；

M_s —一次实验用原料质量，g；

表 3 Zn(II)-H₂O 系主要反应 E-pH 计算结果 (298 K)
Table 3 E-pH of main reactions in Zn(II)-H₂O system (298 K)

序号	反应方程	电势E/pH方程
①	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	$E = -0.7658 + 0.02958 \lg a_{Zn^{2+}}$
②	$Zn^{2+} + 2H_2O = Zn(OH)_2(aq) + 2H^+$	$pH = 6.1703 + 0.5 \lg a_{Zn^{2+}}$
③	$Zn(OH)_2(s) + 2H^+ + 2e = Zn + 2H_2O$	$E = -0.4007 - 0.0591pH$
④	$ZnO_2^{2-} + 2H^+ = Zn(OH)_2(s)$	$pH = 14.258 + 0.5 \lg a_{ZnO_2^{2-}}$
⑤	$ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Zn + 2H_2O$	$E = 0.4429 + 0.02958 \lg a_{Zn^{2+}} - 0.1183pH$
⑥	$2H^+ + 2e = H_2O$	$E = -0.0591pH$
⑦	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2O^{2-}$	$E = 1.229 - 0.0591pH$

由图 1 可知，当水溶液 pH 值较低 (<6) 时锌以 Zn²⁺ 离子状态稳定存在；随着 pH 值升高，Zn²⁺ 离子逐渐转化为 Zn(OH)₂(aq)，如图中线②两侧的区域；溶液 pH 值进一步增大，Zn(OH)₂(aq) 转化为线④右侧区域稳定存在的离子 ZnO₂²⁻。结合表 3 中 pH 值计算方程，当 pH ≥ 13.758 (c(OH)⁻ ≥ 0.56 mol/L) 时锌可溶于碱溶液生成可溶离子 ZnO₂²⁻。综上所述，根据图 1 中不同 pH 值下离子稳定区域分布可知，选择 NaOH 水溶液浸出处理氧化锌矿从而提取元素锌在热力学范畴内是可行的。

2 结果与讨论

称取干燥后氧化锌矿粉料 10 g，与氢氧化钠

C_{0Zn} —原料中锌含量，%。

1.3 浸出原理

电位-pH 图可以表明水溶液中不同组分间平衡共存或反应自动进行状态，阐释物质在溶液中的稳定区域和范围。为了直观简明地确定不同价态锌离子在水溶液中的存在状态及相关反应的平衡条件，需要绘制 Zn(II)-H₂O 系的 E-pH 图。

$$\Delta_r G_m = -EF \quad (2)$$

$$EF = EF + 2.303RT \lg[aa_A/ab_B] - 2.303nRT * pH \quad (3)$$

式中， F —法拉第常数，96485 C/mol； a_A 、 a_B —分别为物质 A 和 B 的活度；

R —气体常数，8.314 J/mol·k； T —温度，K； pH —氢离子浓度指数。

根据方程 (2)、(3) 计算锌在水溶液中的主要反应的电势 E 和 pH，Zn(II)-H₂O 系主要反应及其电势 E 和 pH 计算结果见表 3。

根据表 3 中计算结果，通过软件 HSC chemistry 6.0 绘制 Zn(II)-H₂O 系电位-pH 见图 1。

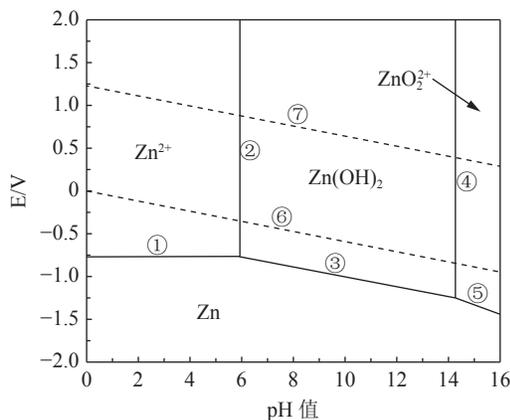


图 1 Zn(II)-H₂O 系 E-pH (298K, 锌离子活度=1)
Fig.1 E-pH equilibrium diagrams of Zn(II)-H₂O

碱液 100 mL 配制反应体系，分别在恒温水浴锅和超声波清洗器中实验。

2.1 时间对锌浸出率的影响

反应温度 80℃，初始碱浓度 3 mol/L，电磁搅拌 400 r/min，超声波功率 400 W。考查不同反应时间对锌浸出率的影响，实验结果见图 2。

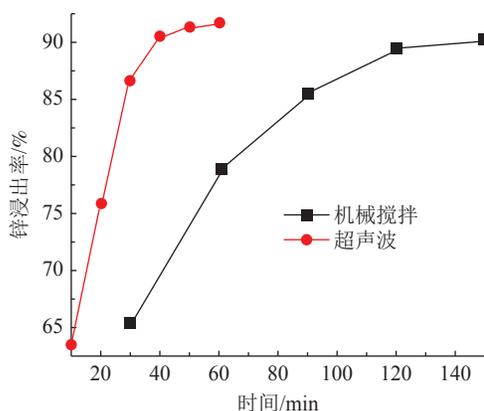


图 2 反应时间对锌浸出率的影响

Fig.2 Effect of time on Zn leaching rate

由图 2 可知，锌浸出率随着反应时间的延长而增大。在超声波场中，锌浸出率从 10 min 时的 63.59% 急剧增大到 40 min 时的 90.42% 后增长趋势变缓；与此同时，常规浸出方法中，锌浸出率从 30 min 时 65.33% 缓慢增长到 120 min 的 89.32% 后出现拐点。

超声波辅助浸出可以在较短时间内实现原料中锌的溶解浸出，而且最大浸出率高于常规机械搅拌所能实现的最大浸出率。超声波辅助浸出具有明显的工艺优势，其主要原因是超声波具有独特的空化效应、热效应以及机械效应。空化效应可以在溶液内局部产生大量微小气泡，这些小气泡在短时间内急剧膨胀，产生局部高温高压^[5]，温度高达 5000 K，气压可达 5.05×10^5 kPa。空化效应产生的高温高压可以使得反应体系中固体物质破裂分散成更小的颗粒^[6]，超声波场作用下溶液中的激射流也会作用在固体反应颗粒的表层或者孔隙、裂纹中，使得表层的微小突出点被冲击分离、孔隙裂纹因激射流的巨大冲击力而逐渐增大甚至破裂为多个细小颗粒，反应物比表面积增大使得固液接触面增大，反应加速。同时，超声波热效应可以提高反应体系的温度，有利于反应的进行。

因此，可以选择浸出时间 50 min 作为超声波辅助浸出实验的较佳参数，选择 120 min 为常规浸

出实验的较佳参数。

2.2 温度对锌浸出率的影响

超声波浸出时间 50 min，常规浸出时间 120 min，其他反应条件与 2.1 节相同。考查不同反应温度对锌浸出率的影响，实验结果见图 3。

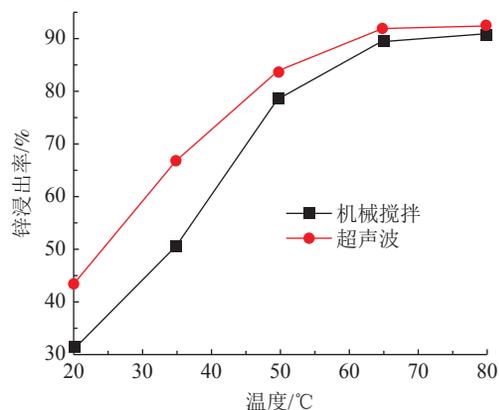


图 3 温度对锌浸出率的影响

Fig.3 Effect of temperature on Zn leaching rate

由图 3 可知，随着反应温度的升高，锌浸出率增大，温度可以有效促进氧化锌矿中锌化合物在氢氧化钠溶液中的溶解。随着温度的升高，水的粘度降低，溶液中粒子活性增大，布朗运动增强，粒子扩散度增大。温度的升高有效改善了反应体系的动力学条件，反应物接触几率和接触性均得以提高，这些现象均可以促进溶液中反应的加速进行，从而实现原料中锌的溶解浸出。图中，相同反应时间内，超声波辅助浸出过程中锌的浸出率高于常规浸出过程，主要原因是空穴现象实现了常规浸出过程中不能达到的细化固体颗粒、增大分散性、局部高温促进反应等超声波浸出过程独有的反应特征；而且，超声波热效应可以提高反应体系温度，与溶液温度叠加作用于浸出过程，对锌的浸出率产生积极影响。经实验测定，当浸出体系温度设定低于 46℃ 时超声波辅助浸出体系温度高于常规浸出体系温度，超声波场空化效应和热效应使得浸出液温度在无外部加温因素作用下可升高至 46℃，在不同反应条件下 Zn 浸出率差距会随着温度的升高而减小，当体系温度高于 65℃ 时可认为超声波热效应产生的溶液温度差可忽略不计。因此，选择 65℃ 作为超声波辅助浸出和常规机械搅拌浸出的较优工艺参数。

2.3 初始碱浓度对浸出率的影响

温度恒温 65℃，超声波浸出时间 50 min，常规浸出时间 120 min，其他反应条件与 2.1 节相

同。考查不同初始碱浓度对锌浸出率的影响，实验结果见图 4。

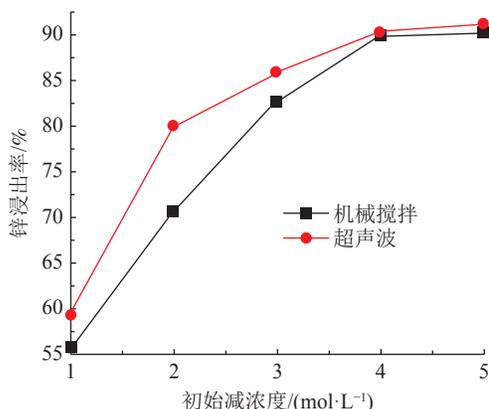


图 4 初始碱浓度对锌浸出率的影响

Fig.4 Effect of initial alkali concentration on Zn leaching rate

由图 4 可知，随着初始碱浓度的增大，超声波辅助浸出和常规机械搅拌浸出体系中锌浸出率均呈增大趋势，两者变化趋势线均在初始碱浓度 4 mol/L 时达到了拐点，继续增大初始碱浓度并不能实现锌浸出率的明显增大。因此，考虑到经济效益，可以选择 4 mol/L 作为本研究中氧化锌矿浸出提取锌实验的最优参数。

氢氧化钠作为反应体系中不可缺少的反应物，其初始浓度的增大表明溶液中可参与反应的 OH⁻ 离子含量的增大。大量 OH⁻ 离子有利于增大反应物的接触几率，更加有利于 OH⁻ 离子突破固体颗粒表层的反应层到达反应核，反应体系中动力学条件改善，反应发生率和反应完成速率的增大导致了锌浸出率的增大。实验过程中，当初始碱浓度进一步增大到 5 mol/L 甚至更高时，锌浸出率并没有明显的改观，说明在现有实验条件下单纯通过增大初始碱浓度不能有效提高浸出效果，需要考虑其他实验条件对浸出率的影响。

2.4 超声波功率和搅拌速率对浸出率的影响

温度恒温 65℃，超声波浸出时间 40 min，常规浸出时间 120 min，初始碱浓度 4 mol/L。考查不同超声波功率和搅拌速率对锌浸出率的影响，实验结果见图 5。

由图 5 可以看出，随着超声波功率和搅拌速率的增大，锌浸出率均呈增大趋势，两者不同的是：搅拌速率高于 300 r/min 后 Zn 浸出率增大趋势变缓，继续增大搅拌速率并不能显著提高氧化锌矿中锌相在碱液中的浸出效率；而当超声波功率从 100 W 增大到 300 W 时，锌浸出率增大趋势

变化较小，高于 300 W 后曲线才趋于平缓。而且，当超声波功率高于 250 W 后超声波辅助浸出过程锌浸出率高于传统浸出过程，说明超声波辅助浸出有利于锌的提取。

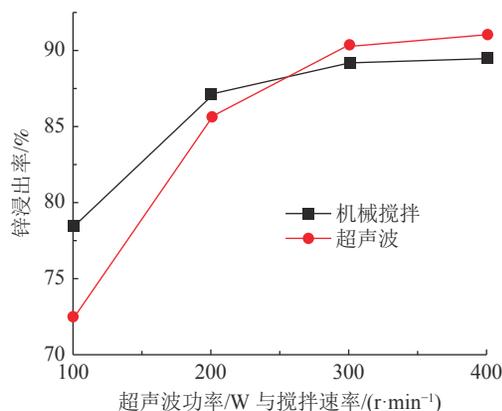


图 5 超声波功率和搅拌速率对锌浸出率的影响

Fig.5 Effect of ultrasonic power and agitation rate on Zn leaching rate

超声波能量密度决定了超声波场中空化效应密度。本实验中，超声波发生器和塑料烧杯尺寸固定，因此能量密度可以被超声波功率代替。当超声波功率低于 200 W 时，过低的功率导致超声波场产生的空化效应密度小^[7]，超声波作用于反应体系的破碎、分散等效应较低，不能有效促进反应扩散与接触，浸出反应发生率较传统机械搅拌浸出过程低，因此，在此条件下，锌浸出率低于传统过程的锌浸出率。随着超声波功率的进一步增大，空化效应密度增大，超声波场产生的空化效应、机械效应、热效应等多种效应作用于反应体系^[8]，使得实验指标锌浸出率表现出优于传统浸出方法的特征。

综上所述，选择超声波功率 400 W 作为超声波辅助浸出氧化锌矿提取锌的较优工艺参数，常规机械搅拌较优搅拌速率 300 r/min。

2.5 工艺稳定性

选择单因素实验所得的较优工艺参数：超声波辅助浸出过程，功率 400 W、温度 65℃、时间 40 min、初始碱浓度 4 mol/L、液固比 10:1；常规机械搅拌过程，搅拌速率 300 r/min、温度 65℃、时间 120 min、初始碱浓度 4 mol/L、液固比 10:1，进行综合实验。综合实验在相同条件下重复进行 3 次，分析对比实验结果，以确定较优工艺参数的稳定性。图 6 为综合实验结果。三次重复实验所得锌浸出率相差较小，超声波辅助浸出

平均 Zn 浸出率为 91.62%，机械搅拌浸出平均锌浸出率为 90.08%，超声波辅助浸出效果优于传统机械搅拌浸出。

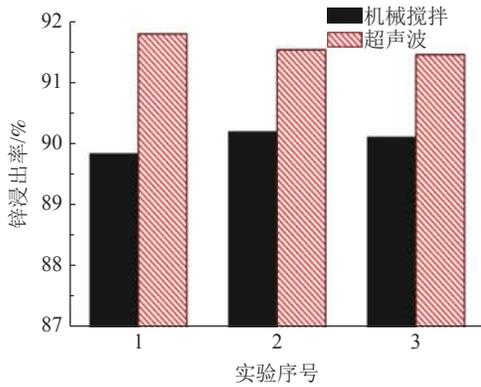


图6 综合实验结果

Fig.6 Results of comprehensive test

3 结论

(1) 氢氧化钠溶液与氧化锌矿中锌主要物相 ZnO、ZnCO₃、Zn₂SiO₄ 发生反应，生成可溶性物质 Na₂ZnO₂ 或 Na₂Zn(OH)₄。

(2) 超声波能够强化氧化锌矿中含锌物相在氢氧化钠溶液中的浸出效率。实验中，较优工艺参数超声波功率 400 W、65℃、反应时间 40 min、初始碱浓度 4 mol/L、液固比 10:1；三次较优参数下重复实验，得到 Zn 平均浸出率 91.62%。

(3) 分析对比了超声波辅助和常规机械搅拌碱浸提取氧化锌矿中锌的实验结果，发现超声波可以强化浸出过程并大幅缩短反应时间，且 Zn 浸出率优于机械搅拌浸出率。

参考文献：

[1] 申亚芳, 张馨圆, 王乐, 等. 氧化锌矿处理方法现状[J]. 矿产综合利用, 2020(2):23-28.
SHEN Y F, ZHANG X Y, WANG L, et al. Preparation of zinc

and its compounds from zinc oxide ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):23-28.

[2] 王磊, 徐智达, 申晓毅. 中低品位氧化锌矿综合利用试验[J]. 矿产综合利用, 2019(2):37-41.

WANG L, XU Z D, SHEN X Y. Experimental research on comprehensive utilization of a low-grade zinc oxide ore by sulfate acid leaching[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):37-41.

[3] CHEN A, ZHAO Z W, JIA X, et al. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(3):228-232.

[4] 朱兴彩, 杨坤. 超声波强化低品位氧化锌矿在 NH₃-(NH₄)₂SO₄-H₂O 体系中的浸出[J]. 矿冶, 2018(1):37-40.

ZHU X C, YANG K. Ultrasonic enhanced leaching of low-grade zinc oxide ore in NH₃-(NH₄)₂SO₄-H₂O system[J]. Mining and Metallurgy, 2018(1):37-40.

[5] YUAN J, XIAO J, LI F, et al. Co-treatment of spent cathode carbon in caustic and acid leaching process under ultrasonic assisted for preparation of SiC[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 41:608-618.

[6] 周绍奇, 伏少鹏, 卜祥宁, 等. 超声乳化煤油乳滴尺寸对泡沫性质及隐晶质石墨浮选的影响[J]. 矿产综合利用, 2020(2):182-187.

ZHOU S Q, FU S P, BO X N, et al. Effect of droplet size of ultrasonic emulsification kerosene emulsion on foam properties and the flotation of cryptocrystalline graphite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):182-187.

[7] 陈广, 单勇, 曾茂青, 等. 难选氧化铜矿的超声波助浸研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(8):9-12.

CHEN G, SHAN Y, ZENG M Q, et al. Research on ultrasonic-assisted leaching of refractory copper oxide ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(8):9-12.

[8] WEN J, JIANG T, GAO H, et al. Comparison of ultrasound-assisted and regular leaching of vanadium and chromium from roasted high chromium vanadium slag[J]. JOM, 2018, 70:1-6.

Different Treatments of Zinc Oxide Ore in Caustic Leaching Process

Yuan Jie, Chen Yuanyuan, Zhou Mingqin, Gong Guangqian
(Liupanshui Normal University, Liupanshui, Guizhou, China)

Abstract: Resource recycling of Zinc oxide ore is an important concern in zinc smelting industry at present. In this study, comparison of ultrasonic-assisted and traditional treatment of zinc oxide ore with caustic leaching process was investigated. Effects of experimental factors temperature, time, initial alkali concentration, ultrasonic power, and agitation rate, on zinc leaching rate, were examined. Results showed that zinc leaching rate of ultrasonic assisted process was better than that of traditional process. The optimal parameters were ultrasonic power of 400 W, temperature of 65°C, time of 40 min, initial alkali concentration of 4 mol/L, and liquid to solid ratio of 10:1, and the average leaching rate of zinc under optimal conditions was 91.62%. Ultrasonic-assisted leaching can shorten the reaction time greatly. Ultrasonic played a notable effect in zinc oxide ore leaching process.

Keywords: Zinc oxide ore; Caustic leaching process; Ultrasonic; Zinc

////////////////////////////////////
(上接第 58 页)

Separation of Iron(II) and Vanadium(IV)、Chromium(III) from Low Valence Vanadium Solution and Preparation of Mohr's Salt

Yin Rentao, Luo Dongmei, Chen Liang, Weng Dingsong, Xiao Haibing, Liang Bin, Wang Zhenghao
(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: In this study, the leaching solution containing vanadium(IV), chromium(III) and iron(II) obtained in the process of extracting low valence vanadium from vanadium slag was taken as the research object, and the vacuum cooling method was applied to crystallize iron(II) from the leachate in the form of Mohr's salt, which realized the efficient separation of iron from vanadium(IV) and chromium(III) and the preparation of Mohr's salt. The effect of pH value, ammonium sulfate addition, reaction time, and crystallization time on the separation behavior of ferrovandium crystallization were investigated. The results showed that the removal rate of iron reached 86.42% under the conditions of the vacuum degree of 0.08 MPa, pH value of 2.5, addition of ammonium sulfate (calculated as $n(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/n(\text{FeSO}_4)$) of 1.2, reaction for 140 min and crystallization for 36 h. The loss of vanadium and chromium were only 0.52% and 1.64%, respectively. In addition, Mohr's salt with a purity of 99.23% was obtained.

Keywords: Vanadium slag; Low valence vanadium; Crystallize; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$