响应曲面优化 NH3-(NH4)3AC-H2O 体系浸出冶金废渣提锌工艺研究

马爱元¹,郑雪梅¹,李松¹,李国江²,谢庭芳²,常军³ (1.六盘水师范学院化学与材料工程学院,贵州 六盘水 553004;2.云南驰宏锌锗股份有 限公司,云南 曲靖 655000;3.铜仁学院材料与化学工程学院,贵州 铜仁 554300)

摘要:论文以含锌冶金废渣为原料,NH₃-(NH₄)₃AC 为浸出剂,采用 NH₃-(NH₄)₃AC-H₂O 体系对含锌冶金 废渣中的锌进行资源化回收。通过响应曲面法对 NH₃-(NH₄)₃AC-H₂O 体系浸出含锌冶金废渣提锌工艺条件进行 优化,分别考察总氨浓度、反应时间、液固比三因素及其交互作用对锌浸出率的影响,建立锌浸出率与各因子 间的预测回归方程,并获得提锌优化条件,浸出时间 21.94 min,总氨浓度 6.05 mol/L,液固比 4.98 ml/g,转速 400 r/min,浸出温度 25 ℃,氨铵比 1:1,锌浸出率模型预测值为 84.98%,实测值为 84.50%,相对误差为 0.48 %, 实测值与预测值相近,表明该预测模型合理,其优化工艺条件可行。

 关键词: 锌冶金废渣;浸出;NH₃-(NH₄)₃AC-H₂O体系;响应曲面法 doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.01.031
中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 01-0186-07

我国工业固体废弃物种类繁多,主要包括矿 山尾矿、钢铁冶炼渣尘、有色冶炼渣尘、粉煤灰、 煤矸石、各类炉渣、工业副产石膏等^[1-7]。随着国 家经济的快速发展,各类固体废弃物生产量呈逐 年增长的趋势,污染环境现象凸显,其成分复杂 导致处理困难^[8]。现阶段这类固废物的处置大致 可分为三类:其一,将固体废弃物大量堆存或者 直接外排,亦或者固化、填埋,该处理方式不仅 增加企业负担,同时给环境埋下巨大隐患^[9-10];其 二,究其冶金固废物中含有丰富的Fe、Zn、Pb等 金属,有的冶炼渣尘还富集了大量的Au、Ag、In 等稀贵金属,该类冶金固废物可作为重要的二次 资源进行有价金属回收^[11-15];其三,针对脱除重 金属等危害杂质组元的冶金固体废弃物,可使其 最大程度的进行资源化处置,提高其附加值,比 如钢渣参杂混凝土、煤矸石空心砖、建筑用装配 式轻质隔墙板等,不仅提高了企业效益而且减少 了环境污染^[16-18]。

针对锌资源短缺,锌二次资源成分复杂,碱 性脉石、氟氯等杂质组元含量高采用传统酸法回 收锌处理工艺面临净化流程复杂、酸耗高、电锌 质量差、能耗搞等难题^[19-23],本文以含锌冶金固 废渣为研究对象,在氨性体系下提出柠檬酸铵强 化浸出含锌冶金固废渣提锌新工艺,通过响应曲 面法进行 NH₃-(NH₄)₃AC-H₂O 体系浸出冶金废渣提 锌工艺优化试验研究。该工艺的实施为工业固废 物高附加值产品生产奠定基础,对固体废弃物资 源全面节约和循环利用具重要意义。

收稿日期 2019-08-12

基金项目:贵州省教育厅科技拔尖人才支持项目(黔教合 KY 字 [2018]066);贵州省科技厅技术基金重点项目(黔科合基础 [2019]1444);六盘水市科技计划项目(52020-2018-0304);六盘水师范学院科技创新团队(LPSSYKJTD201801);六盘水师范学院重点学科建设项目(LPSSYZDXK20202);卓越工程师培养计划(LPSSYzyjypyjh201801),国家自然科学基金(51804220,51864042) 作者简介:马爱元(1988-),男,博士,副教授,主要研究方向为冶金固体废弃物资源综合利用。 通迅作者:郑雪梅(1987-),女,讲师,研究方向为资源综合利用。

1 材料与方法

1.1 原料

实验用含锌废渣源于国内某工业固废综合回收 处理企业,样品主要化学成分及XRD分析结果见表1。

,

表 1 含锌冶金渣中主要元素 /%										
Table 1 Mass fraction of main elements in zinc metallurgical waste residue										
Zn	Fe	С	Pb	S	Si	Al ₂ O ₃	Mg	CaO	In*	Cl
24.74	21.66	9.14	1.13	1.39	2.66	2.22	1.14	4.10	354	2.94

*单位为 g/t。

从表1可知,该试验样品含有大量Fe (21.66%),还含有少量稀有金属In,回收利用 价值较高。另外,该样品含有大量碱性脉石成分 且CI含量高达2.94%,属高氯固废渣。

样品 XRD 分析结果表明, 锌在矿物质中的物 相相对复杂, 主要以氧化锌、碱式氯化锌、硫化锌、 硅酸锌及铁酸锌形式存在;铁主要以氧化物形式 在。

SEM 分析结果显示,含锌废渣样品颗粒成聚 集体,颗粒矿物以灰色絮状物包裹矿块形成包裹 态。

含锌废渣样品的激光粒度分析结果见表 2。

表 2	含锌冶金渣样品激光粒度分析参数
-----	-----------------

Table 2 Laser particle size analysis parameters of zinc metallurgical waste residue samples								
粒级 /μm	D10	D50	D90	D98	体积平均粒径 /μm	面积平均粒径 /µm	表面积与体积比 /(m ² ·cm ⁻³)	
原料	2.473	7,885	24.851	47.912	10.775	5.588	6.421	

1.2 试验方法

试验处理含锌冶金渣提锌工艺流程见图 1。



图 1 含锌冶金渣处理工艺流程

Fig. 1 Process flow chart of zinc metallurgical waste residue treatment

试验前对含锌废渣样品进行干燥处理冷却密 封保存,根据不同浸出试验条件每次准确称取试 验所需物料质量 20.000g与一定量现场配置的浸出 剂置于 300 mL 封闭的锥形瓶,使用磁力搅拌器对 样品及浸出剂进行搅拌浸出,整个浸出过程采用 恒温水浴进行保温。浸出结束后,进行固液分离, 浸出渣烘干后进行有价金属回收处理,使用 EDTA 法对浸出液中的锌含量进行测定。

2 结果与分析

2.1 响应曲面法实验设计

实验采用响应曲面法(RSM)对NH₃-(NH4)₃AC-H₂O体系浸出含锌冶金废渣提锌工艺进 行优化,本文选取浸出时间(X₁,min)、总氨浓 度(X₂,mol/L)、液固比(X₃,mL/g)作为试验 的三个变量,以锌浸出率(%)Y为响应值,试验 控制条件:浸出温度为25℃,[NH₃]/[NH₄]+摩尔 比为1:1,搅拌速度为400 r/min。基于响应曲面法 中心组合优化设计(CCD)三因素三水平的响应 面优化实验,其因素水平编码表见表3。

表 3 响应曲面法因素水平编码

Table 3	Response	surface	method	factor	level coding
---------	----------	---------	--------	--------	--------------

		水平	
山糸	-1	0	1
浸出时间 X ₁ /min	15	30	45
总氨浓度 X2/(moL·L ⁻¹)	3	5	7
液固比 X ₃ /(mL·g ⁻¹)	2	4	6

2.2 响应曲面法设计结果

通过 Design-Expert 8.0.6 软件共设计 20 组试 验,试验总述的计算公式见式 (1):

 $N=2^{n}+2n+n_{c}=2^{3}+2\times 3+6=20$ (1)

N 为总试验次数, n 为影响因素的个数, n_c 为 重复试验中心点数目。为了减小浸出过程中的系 统误差,实验顺序按照 Design Expert 软件随机生 成的顺序进行,试验设计与结果见表 4。

2.3 模型精确性分析与浸出模型的建立

表 4 实验设计方案与结果

	Table 4	lest design sch	ieme and result	S
		影响因素		位温山家
序号	浸出时间	总氨浓度	液固比	тносш т /%
	X_1 /min	$X_2 / (mol \cdot L^{-1})$	$X_3 / (mL \cdot g^{-1})$	
1	15.00	3.00	2.00	20.23
2	45.00	3.00	2.00	41.20
3	15.00	7.00	2.00	60.58
4	45.00	7.00	2.00	74.26
5	15.00	3.00	6.00	76.34
6	45.00	3.00	6.00	70.10
7	15.00	7.00	6.00	77.89
8	45.00	7.00	6.00	81.01
9	4.77	5.00	4.00	70.62
10	55.23	5.00	4.00	78.59
11	30.00	1.64	4.00	39.47
12	30.00	8.36	4.00	82.05
13	30.00	5.00	0.64	29.47
14	30.00	5.00	7.36	80.84
15	30.00	5.00	4.00	78.59
16	30.00	5.00	4.00	78.59
17	30.00	5.00	4.00	78.59
18	30.00	5.00	4.00	78.59
19	30.00	5.00	4.00	78.59
20	30.00	5.00	4.00	78.59

注(小数点参数说明): 考虑到实验的可操作性,在实际浸出 工艺中,实验9和实验10的真实时间分别设定为5 min和55 min, 实验11 和试验12 的总氨浓度分别1.6 mol/L和8.4 mol/L,实验13 和实验14 的液固比分别是0.6 ml/g和7.4 ml/g。

以表 4 中实验数据进行不同模型的拟合,并 对所得模型拟合性进行分析,响应设计的模型拟 合性分析结果见表 5。

Table 5Model fit analysis of response design										
	时序模型的平方和									
来源	平方和	自由度	均方差	F	Prob > F	评估				
平均与总合	91691.53	1	91691.53							
线性与平均	4761.37	3	1587.12	11.95	0.0002					
2FI 与线性	643.22	3	214.41	1.88	0.1827					
二次方与 2FI	<u>1417.85</u>	<u>3</u>	472.62	<u>73.78</u>	<u><0.0001</u>	建议的 走样的				
三次方与二 次方	64.02	4	16.01	2505.88	<0.0001					
残差	0.038	6	6.38E-00	3						
总和	98578.03	20	4928.90							
		模型	则概率统计	ŀ						
	标	隹	校正	预测						
来源	偏差	R ²	R ²	R ²	预 测 残 差 平 方 和	评估				
线性型	11.52	0.6914	0.6335	0.5053						
交互型	10.68	0.7848	0.6855	0.4632	3696.81					
二次方型	<u>2.53</u>	<u>0.9907</u>	<u>0.9823</u>	<u>0.9214</u>	<u>541.15</u>	建议的				
三次方型	0.080	1.0000	1.0000	0.9988	8.45	走样的				

表 5 响应设计的模型拟合性分析

通过时序模型的平方和验证的充分性,通过 模型概率统计验证模型的显著性,实验采用的中 心组合设计拟合模型即为 Quadratic 模型。

通过 Design Expert8.0.6 软件对表 4 中的数据 进行多元回归拟合,以锌浸出率(Y)为因变量, 浸出时间(X₁, min)、总氨浓度(X₂, mol/L) 和液固比(X₃, ml/g)为自变量,通过最小二乘法 拟合得到高炉瓦斯灰锌浸出率的二次多项回归方 程,见式(2)。

 $Y = -118.98 + 1.18X_{1} + 28.83X_{2} + 37.93X_{3} + 8.63E^{-3}X_{1}X_{2} - 0.16X_{1}X_{3} - 1.90X_{2}X_{3} - 6.16E^{-3}X_{1}2 - 1.57X_{2}^{-2} - 2.07^{3}X_{3}^{-2}$ (2)

模型的决定相关系数(R²)为0.9907, 99.07%的试验数据可用该模型解释说明该模型拟 合度高。该模型的预测 R²值与校正 R²值分别为 R²Pred=0.9214和 R²adj=0.9823,该模型的预测 R²与 校正 R²值向接近,可认为模型合理且模型拟合效 果显著。

回归方程系数的显著性通过响应面二次模型的方差分析进行考察,结果见表 6。

Table 0	variance anal	ysis of res	sponse sur	ace quadi	and model
方差来》	原 平方和	自由度	均方	F 值	•Prob > F
Model	6822.44	9	758.05	118.34	< 0.0001
X1	147.84	1	147,84	23.08	0.0007
X2	1815.95	1	1815.95	283.48	< 0.0001
X3	2797.57	1	2797.57	436.72	< 0.0001
X1X2	0.54	1	0.54	0.084	0.7784
X1X3	178.32	1	178.32	27.84	0.0004
X2X3	464.36	1	464.36	72.49	< 0.0001
X12	27.68	1	27.68	4.32	0.0644
X22	568.49	1	568.49	88.74	< 0.0001
X32	983.82	1	983.82	153.58	< 0.0001
残差	64.06	10	6.41		
失拟项	64.06	5	12.81		
纯差	0.000	5	0.000		
总误差	6886.50	19			

表 6 响应面二次模型的方差分析 Table 6 Variance analysis of response surface quadratic mod

由表6可知,模型的F值为118.34,只有0.01% 的概率会使信噪比发生错误,模型的Prob>F值 为0.0001<0.05,表明回归模型精度很高,模拟效 果极显著。由此可知影响因素中,X1、X2、X3、 X1X3、X2X3及X22、X32对锌的浸出效率均有比 较显著的影响,而交互作用因素X1X2和X12的 影响不显著。分析结果表明在实验研究范围内上 述模型可以对锌浸出率进行较精确的预测。



图 2 锌浸出率试验值与预测值对比



图 2 为含锌冶金废渣中锌浸出率预测值和试验值的关系,测定值均匀分布在斜线上或两侧,

与预测值非常接近,表明模型适合描述试验因素与 含锌冶金废渣锌浸出率的相关性。







图 3 为含锌冶金废渣中锌浸出率的残差正态 概率,残差沿直线像"S 型曲线"分布,表明模型 的精确性良好。

2.4 响应面分析

在回归分析及方差分析的基础上,建立 NH3-(NH4)3AC-H2O 对含锌冶金废渣锌浸出率的三维响 应曲面,得到浸出时间、总氨浓度、液固比之间 的相互作用对锌浸出率的影响规律,结果见图 4。



(a) 浸出时间、液固比及其交互作用对锌浸出率的影响



(b) 浸出时间、总氨浓度及其交互作用对锌浸出率的影响



(c) 总氨浓度、液固比及其交互作用对锌浸出率的影响

图 4 浸出时间、总氨浓度、液固比及其交互作用对锌 浸出率影响的响应曲面

Fig .4 Response surface of leaching time, total ammonia concentration, liquid-solid ratio and their interaction on zinc leaching rate

图 4 可知,总氨浓度与液固比的交互作用较 浸出时间与液固比、浸出时间与总氨浓度的交互 作用显著,在 15~45 min 范围内,增加总氨浓度 或提高液固比均能较大的促进锌的溶出,分析其 原因,增加总氨浓度即在最大程度范围增加配位 剂浓度,强化配离子与锌离子的配位,另外,在 一定条件下增加液固比即增加配位剂配离子的数 量,同时增大了液固接触面,离子扩散阻力减弱, 强化锌的溶出,进一步提升锌的浸出率。

2.5 条件优化及验证

通过响应曲面软件对浸出时间、总氨浓度和 液固比进行优化设计,并根据优化结果进行验证 实验,得到试验值和预测值,结果见表 7。

表 7 回归模型优化工艺参数

Table 7	Optim	ization	process p	parameters	s of regr	ession 1	nodel
转速	浸出	复烛世	浸出	总氨浓度	液固比	锌浸出	率 /%
/(r·min ⁻¹)	温度 /℃	気纹儿	时间 /min	/ (mol·L ⁻¹)	/(ml·g ⁻¹)	预测值	实测值
400	25	1:1	21.94	6.05	4.98	84.98	84.50

由表 7 可知,在优化工艺条件下三次平行试 验得到锌浸出率为 84.50 %,响应曲面优化模型 预测值为 84.98 %,实验值与预测值接近,相对 误差为 0.48 %,说明采用响应曲面法优化 NH₃-(NH₄)₃AC-H₂O 体系浸出含锌冶金废渣提锌的工艺 参数可靠、模型合理。

3 结 语

(1)控制浸出温度、氨铵比、转速一定条件下,利用中心组合优化设计(CCD)的响应曲面法, 系统的研究了浸出时间、总氨浓度及液固比及其 交互作用对 NH₃-(NH₄)₃AC-H₂O体系浸出含锌冶金 废渣锌浸出率的影响规律,建立了各影响因子与 响应值锌浸出率的数学模型:

 $Y = -118.98 + 1.18X_{1} + 28.83X_{2} + 37.93X_{3} + 8.63E^{-3}X_{1}X_{2} - 0.16X_{1}X_{3} - 1.90X_{2}X_{3} - 6.16E^{-3}X_{1}^{2} - 1.57X_{2}^{2} - 2.07^{3}X_{3}^{2}$

(2) 获得较佳优化工艺参数,浸出时间 21.94 min,总氨浓度 6.05 mol/L,液固比 4.98 mL/g, 转速 400 r/min,浸出温度 25℃,氨铵比 1:1,锌浸 出率预测值为 84.98%,实测值为 84.50%,实测值 与预测值相近,表明该预测模型合理,其优化工 艺条件可行。

参考文献:

[1] 吴玉元,何东升,胡洋,等.某铜铁矿尾矿工艺矿物学研 究 [J]. 矿产综合利用,2019 (2):75-78.

WU Y Y, HE D S, HU Y, et al. Study on the mineralogy of a copper and iron ore tailing process [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2019 (2): 75-78.

[2] 刘秉国, 彭金辉, 张利波, 等. 高炉瓦斯泥(灰)资源化 循环利用研究现状 [J]. 现代矿业, 2007, 23(5):14-19.

LIU B G, PENG J H, ZHANG L B, et al. Research status on resource recycling and utilization of blast furnace gas sludge (ASH) [J]. Modern Mining, 2007, 23(5):14-19.

[3] 王万坤, 王福春, 尹雨悦, 等. 氧化锌烟尘工艺矿物学研 究 [J]. 矿产保护与利用, 2018 (4): 79-82.

WANG W K, WANG F C, YIN Y Y, et al. Study on process mineralogy of zinc oxide dust [J]. Mineral Protection and Utilization, 2018 (4): 79-82.

[4] 刘鹏, 顾晓滨, 饶俊, 等. 典型固体废弃物制备相变复合 材料研究现状及展望 [J]. 硅酸盐通报, 2019 (2):380-385.

LIU P, GU X B, RAO J, et al. Research status and prospect of phase change composites prepared from typical solid waste [J]. Chinese Journal of Silicate, 2019 (2):380-385.

[5] 王雪, 倪文, 李佳洁, 等. 脱硫石膏对钢渣制备碳化建材 的影响 [J]. 金属矿山, 2019 (5): 192-196.

WANG X, NI W, LI J J, et al. Effect of desulfurization gypsum

on the preparation of carbonized building materials from steel slag [J]. Metal Mines, 2019 (5): 192-196.

[6] 高洋, 贵永亮, 宋春燕, 等. 高钛高炉渣综合利用现状及 展望 [J]. 矿产综合利用, 2019 (1):6-10.

GAO Y, GUI Y L, SONG C Y, et al. Current situation and Prospect of comprehensive utilization of high titanium furnace slag [J]. Mineral Resources Comprehensive Utilization, 2019 (1):6-10.

[7] 南相莉,张廷安,刘燕,等.我国赤泥综合利用分析 [J]. 过程工程学报,2010,10(s1):264-270.

NAN X L, ZHANG T A, LIU Y, et al. Comprehensive utilization analysis of red mud in China [J]. Journal of Process Engineering, 2010, 10(S1): 264-270.

[8] 徐淑民, 陈瑛, 滕婧杰, 等. 中国一般工业固体废物产生、 处理及监管对策与建议 [J]. 环境工程, 2019, 37(01):141-144.

XU S M, CHEN Y, TENG J J, et al. Countermeasures and suggestions for the generation, treatment and supervision of industrial solid waste in China [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(01):141-144.

[9] 武斌, 薛小辉. 水泥固化锌污染土的力学性质变化规律 分析 [J]. 科学技术与工程, 2016, 16(19):277-282.

WU B, XUE X H. Analysis on the change rule of mechanical properties of Cement-solidified Zn-contaminated soil [J]. Science, Technology and Engineering, 2016, 16(19):277-282.

[10] 刘勇, 王成军, 刘华, 等. 铅锌冶炼厂周边重金属的空间分布及生态风险评价 [J]. 环境工程学报, 2015, 9(1):477-484.

LIU Y, WANG C J, LIU H, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals around lead-zinc smelters [J]. Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(1):477-484.

[11] 邱伟明, 奚长生, 丘秀珍, 等. 从冶锌工业废渣中提取 镓和铟 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2017 (5):32.

QIU W M, XI C S, QIU X J, et al. Extraction of Gallium and indium from zinc smelting waste residue [J]. Non-ferrous Metals (Smelting Part), 2017 (5):32.

[12] 罗文群, 刘宪, 杨运泉, 等.利用高炉瓦斯泥中的锌制 备活性氧化锌的研究 [J].环境工程学报, 2012, 6(1):317-321.

LUO W Q, LIU X, YANG Y Q, et al. Preparation of active zinc oxide from zinc in blast furnace gas sludge [J]. Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(1):317-321.

[13] 郭军, 邱伟明, 陈锋, 等. 某富含金银阳极泥的工艺矿 物学研究 [J]. 矿产保护与利用, 2019 (2): 64-69.

GUO J, QIU W M, CHEN F, et al. Study on process mineralogy of a certain gold and silver anode slime [J]. Mineral Protection and Utilization, 2019(2): 64-69.

[14] 高丽霞, 戴子林, 张魁芳, 等. 从湿法锌冶炼废渣中提

取银和铅 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2018 (5):29-32.

GAO L X, DAI Z L, ZHANG Q F, et al. Extraction of silver and lead from waste residue of hydrometallurgical zinc smelting [J]. Non-ferrous Metals (Smelting Part), 2018 (5):29-32.

[15] 常军, 张利波, 彭金辉, 等. 微波强化焙烧氧化锌烟尘提 铟工艺优化研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2018 (3): 39-44.

CHANG J, ZHANG L B, PENG J H, et al. Optimization of indium extraction process from zinc oxide soot by microwave roasting [J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2018 (3): 39-44.

[16] 刘家弟,刘凤春,丁东业,等.煤矸石烧结空心砖的 原料选择和生产工艺影响因素研究 [J].非金属矿,2004, 27(4):18-20.

LIU J D, LIU F C, DING D Y, et al. Research on influencing factors of raw material selection and production process of coal gangue sintered hollow brick [J]. Non-metallic Ores, 2004, 27(4):18-20.

[17] 王爱国,何懋灿,莫立武,等.碳化养护钢渣制备建筑 材料的研究进展 [J]. 材料导报,2019,33(9): 2939-2948.

WANG A G, HE M C, MO L W, et al. Research progress on the preparation of building materials from carbonized curing steel slag [J]. Materials Bulletin, 2019, 33(9): 2939-2948.

[18] 黄丽华,周大伟.掺多种工业废渣的陶粒混凝土轻质隔 墙板 [J]. 新型建筑材料,2006 (2):52-53.

HUANG L H, ZHOU D W. Ceramsite concrete lightweight wall panel mixed with a variety of industrial waste [J]. New Building Materials, 2006 (2):52-53.

[19] 马爱元,张利波,孙成余,等.高氯氧化锌烟尘微波介 电特性及温升特性 [J]. 中南大学学报(自然科学版),2015, (2):410-415.

MA A Y, ZHANG L B, Sun C Y, et al. Microwave dielectric properties and temperature rise characteristics of high-chloro zinc oxide soot [J]. Journal of Central South University (Natural Science edition), 2015, (2):410-415.

[20] 张寒霜,黄松涛,徐政,等.废镀锌板炼钢粉尘的浸出 过程 [J].环境工程学报,2012,6(4):1369-1373.

ZHANG H X, HUANG S T, XU Z, et al. Leaching process of steel dust from waste galvanized sheet [J]. Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(4):1369-1373.

[21]Oustadakis P, Tsakiridis P E, Katsiapi A, et al. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1):1-7.

[22]Tsakiridis P E, Oustadakis P, Katsiapi A, et al. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1):8-14.

[23]Ma A Y, Zheng X M, Li S, et al. Zinc recovery from metallurgical slag and dust by coordination leaching in NH₃– CH₃COONH₄–H₂O system[J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(7): 180660.

[24]Sethurajan M, Huguenot D, Jain R, et al. Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 324 (Pt A):71-82.

Study on Zinc Extraction Process of NH₃-(NH4)₃AC-H₂O System by Response Surface Optimization

Ma Aiyuan¹, Zheng Xuemei¹, Li Song¹, Li Guojiang², Xie Tingfang², Chang Jun³ (1.College of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui, Guizhou, China; 2. Yunnan Chihong Zinc and Germanium Co., Ltd., Qujing, Yunnan, China; 3. School of Materials and Chemicel Engineering, Tongren University, Tongren, Guizhou, China)

Abstract: In this paper, zinc metallurgical waste residue was used as raw material, NH_3 -(NH_4)₃AC as leaching agent, and NH_3 -(NH_4)₃AC-H₂O system was adopted to recycle zinc in zinc metallurgical waste residue. The zinc extraction process conditions of NH_3 -(NH_4)₃AC-H₂O system were optimized by Response surface methodology (RSM). The influences of three factors including total ammonia concentration, reaction time, liquid-solid ratio and their interaction on zinc extraction rate were investigated, and the predictive regression equation between zinc extraction rate and each factor was established, and the experimental conditions of zinc extraction optimization were obtained: the leaching time was 21.94 min, the total ammonia concentration was 6.05 mol/L, the liquid-solid ratio was 4.98 mL/g, the stirring speed was 400 r/min, the temperature was 25 °C , and the ammonia ammonium ratio was 1:1. The predicted value of the zinc leaching rate was 84.98%, the measured value was 84.50%, and the relative error was 0.48%. The measured value is close to the predicted value. The results show that the prediction model is reasonable and the optimized process conditions are feasible.

Keywords: Zinc metallurgical waste residue; Leaching; NH₃-(NH₄)₃AC-H₂O system; Response surface methodology

Research on the Occurrence State of Iron in Tubular Diatomite in Inner Mongolia

Li Mingyang¹, Li Zhiwu², Ren Zijie^{1,3}, Wu Feida¹, Guan Junfang^{1,3}, Gao Huimin^{1,3}

School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China;
Inner Mongolia Dongsheng Diatomite Technology Innovation Industrial Park Co., Wulanchabu, Inner Mongolia,

China; 3. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan, Hubei, China) **Abstract:** The tubular diatomite in Shangdu, Inner Mongolia was taken as the research object, and the phase composition, chemical composition, structure and morphology and mineral occurrence state were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence analysis (XRF), scanning electron microscope (SEM) and electron microprobe (EPMA). The results show the SiO₂ content is 61.36% of the diatomite, containing feldspar, quartz, chlorite, montmorillonite, illite, etc., and the content of Fe₂O₃ reaches 7.88%. Iron mainly exists in the form of hematite, iron manganese oxide, pyrite and fine iron oxide film. The diatom exhibits tubular, of which length is about 10 to 30 μ m, the pipe diameter is about 5 to 20 μ m, the square holes with the side length of about 0.5 μ m are regularly arrayed on the shell wall. The Lagmuir specific surface area can reach 77.64 m²/g. The study provides the technical basis for the deep processing and application of tubular diatomite.

Keywords: Tubular diatomite; Iron; Mineral occurrence state