

氧化锌矿溶出液的净化

邵鸿媚, 申晓毅, 张彬彬, 翟玉春
(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以中低品位氧化锌矿的硫酸铵焙烧熟料溶出液为原料, 其中主要含有 ZnSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 以碳酸氢铵为除杂剂, 采用黄铵铁矾法和水解法去除溶液中的杂质 Fe 和 Al 以得到较为纯净的 ZnSO_4 溶液, 实验考察了溶液 pH 值、反应温度、反应时间对除铁率的影响, 得到了黄铵铁矾渣, 继续调节硫酸锌溶液的 pH 值以水解去除溶液中的 Al, 得到铝渣。采用 XRD, SEM, 化学成分分析等手段对黄铵铁矾渣、铝渣进行了表征, 结果表明黄铵铁矾发育良好, 颗粒规则, 氢氧化铝粒度不均匀。

关 键 词: 硫酸锌溶液; 净化; 黄铵铁矾; 氢氧化铝

中图分类号: TQ 028.38

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)06-0811-04

Purification of the Digestion Solution of Zinc Oxide Ores

SHAO Hong-mei, SHEN Xiao-yi, ZHANG Bin-bin, ZHAI Yu-chun

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHAI Yu-chun, E-mail: zhaiyc@mm.neu.edu.cn)

Abstract: ZnSO_4 solution was used as a raw material, which was obtained from zinc oxide ores roasted using $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and then digested in water. The main components in solution were ZnSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and so on. NH_4HCO_3 was used as purifier reagent. Aiming to obtain refined ZnSO_4 solution, the ammonium jarosite method and hydrolysis method were adopted to eliminate Fe^{3+} and Al^{3+} from the solution. The influences of pH values, the reaction temperature and time on the iron removal rate were discussed, and after the removal of iron, the ammonium jarosite slags were obtained. The pH value of solution was adjusted to precipitate Al^{3+} and $\text{Al}(\text{OH})_3$ was yielded out. The XRD, SEM and chemical components analysis were used to characterize the ammonium jarosite and $\text{Al}(\text{OH})_3$ slags. The results showed that the ammonium jarosite particles with regular shape grows well, and the size of $\text{Al}(\text{OH})_3$ slags is heterogeneous.

Key words: ZnSO_4 solution; purification; ammonium jarosite; $\text{Al}(\text{OH})_3$

锌资源主要有硫化锌矿和氧化锌矿。目前, 锌冶炼以硫化锌矿为主, 硫化锌矿资源的枯竭促使氧化锌矿资源的开发和利用^[1-2]。我国锌矿资源丰富, 主要分布在云南、甘肃等地, 作为锌的次生矿, 主要物相有菱锌矿、异极矿等^[1-3]。现阶段处理氧化锌矿有火法和湿法工艺, 火法工艺因工序多、能耗高、环境不友好等因素逐渐被湿法工艺所取代^[4-5]。湿法工艺有酸法、碱法及微生物浸出法。作为目前研究较多、应用最广的方法, 酸法有常压和加压两种, 浸出过程中易生成硅胶影响物料过滤性能、增加负担^[2, 6-7]。碱法有氨法和

NaOH 法, NaOH 可将矿石中的 Zn, Pb, Si 一起浸出^[8-9]。作者提出了综合利用氧化锌矿资源的新思路: 采用硫酸铵焙烧氧化锌矿, 熟料经溶出得到溶出液和滤渣, 滤渣提取 Pb, Sr 后再提取 SiO_2 , 分别制成产品; 溶出液用铵盐除杂、沉锌得到铁渣、铝渣、锌产品和硫酸铵溶液, 硫酸铵循环利用。硫酸盐溶液中 Fe 的去除方法有黄铁矾法、针铁矿法、水解法、赤铁矿法等, 针铁矿法除铁需要控制溶液中 Fe^{3+} 小于 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 并且 pH 值在 3~3.5, 水解法除铁易形成胶体影响固液分离, 而赤铁矿法所需温度较高且费用高^[10]。黄铁矾在水溶液中溶解度

低、稳定且过滤性能良好,其分子式为 $A_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$,其中 A 为 1 价阳离子,主要有 NH_4^+ , Na^+ , K^+ 等,造矾需要 Fe^{3+} , SO_4^{2-} 及 1 价阳离子的存在,并保持溶液在适当的 pH 值范围.相比 Na^+ 和 K^+ , NH_4^+ 更为廉价易得,且造矾后可得到硫酸铵.实验溶液的 pH 值 2 ~ 2.5 与黄铵铁矾成矾 pH 值接近,故本文采用黄铵铁矾法和水解法除 Fe, Al, 以制备较为纯净的 $ZnSO_4$ 溶液.

1 实验方法

1.1 实验材料和实验过程

实验用硫酸锌溶液中主要金属离子质量浓度列于表 1. 碳酸氢铵、双氧水为分析纯,去离子水自制.

表 1 溶出液中主要金属离子质量浓度
Table 1 Main components in the digestion solution
 $g \cdot L^{-1}$

Zn^{2+}	Fe^{2+}/Fe^{3+}	Al^{3+}
21.55	9.45	1.69

将盛装硫酸锌溶液的烧杯置于恒温水浴中,搅拌,加入适量 H_2O_2 后升温,向溶液中缓慢加入 NH_4HCO_3 造矾,控制溶液 pH 值在适当范围并保持液量不变,造矾后调节 pH 值到 3.8 再搅拌 0.5 h,过滤,测定溶液中铁含量,滤饼洗涤烘干,滤液返回继续加 NH_4HCO_3 调节 pH 值至 5.4 ~ 5.6,趁热过滤,滤饼洗涤烘干,溶液备用.

1.2 样品的表征

用 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪表征样品晶态,用 SSX-550 扫描电子显微镜观测样品形貌.

2 结果和讨论

2.1 硫酸锌溶液除铁

图 1 为各因素与硫酸锌溶液除铁率的关系图. 溶液中杂质离子主要有 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} . Fe^{2+} 不易成矾且水解 pH 值较高,加入 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 以造矾除去. 由图可见,在 pH = 3.8 时,除铁率可达到 98% 以上,故选择造矾终点 pH 值为 3.8. 由图 1b 可见,终点 pH 值为 3.8 时,温度升高除铁率升高,85 °C 以上趋于平缓,当温度达到 95 °C 时除铁率达 98.23%. 温度低时成矾缓慢,耗时长,故反应温度选择 95 °C. 采用 NH_4HCO_3 造矾,因形成晶核的时间长故耗时较长,实验中向溶液中加入自制黄铵铁矾晶种以缩

短反应时间. 在反应温度 95 °C, 终点 pH 值 3.8 条件下,得到除铁率与反应时间的关系,可见,时间延长除铁率提高,3.5 h 后除铁率趋于稳定,选择反应时间 3.5 h. 造矾过程反应复杂,可简单用式 (1) 和式 (2) 表示,可见,反应产生酸,需要持续加入 NH_4HCO_3 调节 pH 值和连续成矾.

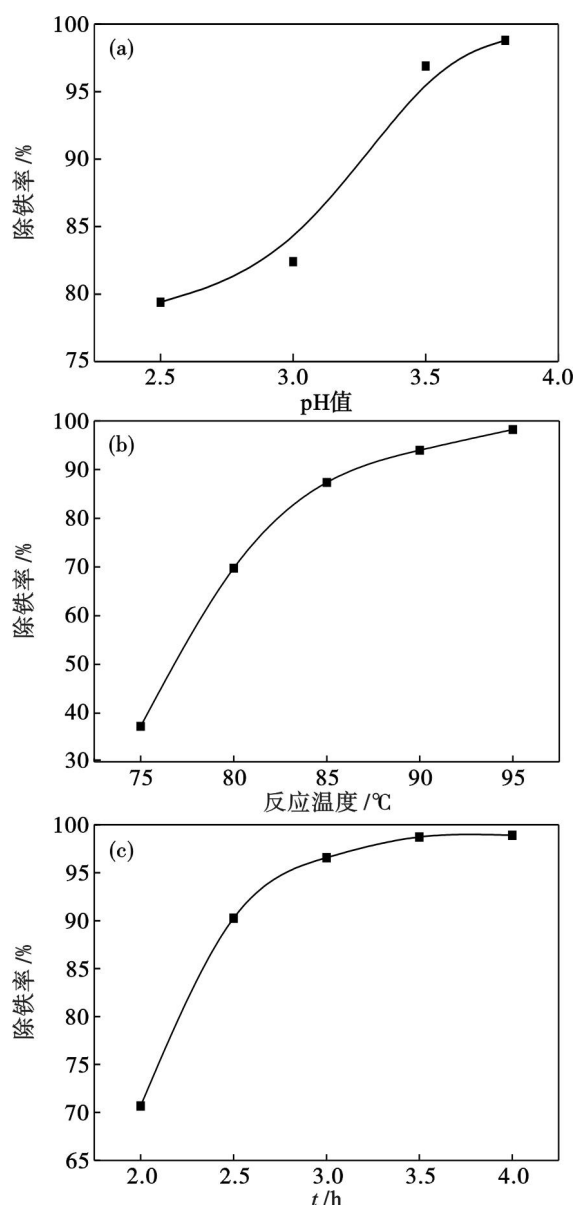
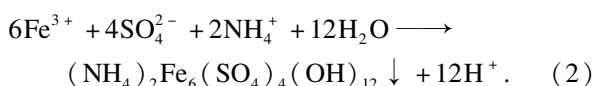
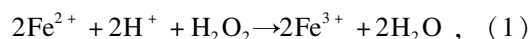


图 1 pH 值、反应温度和反应时间与硫酸锌溶液除铁率的关系

Fig. 1 Relationships of the pH value, reaction temperature and time with the removal rates of Fe in $ZnSO_4$ solution

- (a) — 反应温度 95 °C, 反应时间 3.5 h;
(b) — 反应时间 3.5 h, 终点 pH 值 3.8;
(c) — 反应温度 95 °C, 终点 pH 值 3.8.



2.2 硫酸锌溶液除铝

造矾结束后继续调节溶液 pH 值使 Al^{3+} 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀. 文献[10]表明 Al^{3+} 开始水解 pH 值为 3.8, 25 °C 沉淀完全的 pH 值为 4.9, 该 pH 值下 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 尚不会沉淀, 为尽可能提高除杂率, 实验选择 pH 值终点为 5.4 ~ 5.6. 图 2 为反应温度和时间与硫酸锌溶液除铝率的关系图. 由图可见随反应温度的升高, 除铝率升高, 但变化不大, 温度从 50 °C 升至 95 °C, 除铝率从 95.7% 升至 99.0%. 除铝率随时间变化不明显, 只要溶液 pH 值达到 5.4 ~ 5.6, 铝的去除率即可接近 99%. 未沉淀完全的 Fe^{3+} 也水解沉淀.

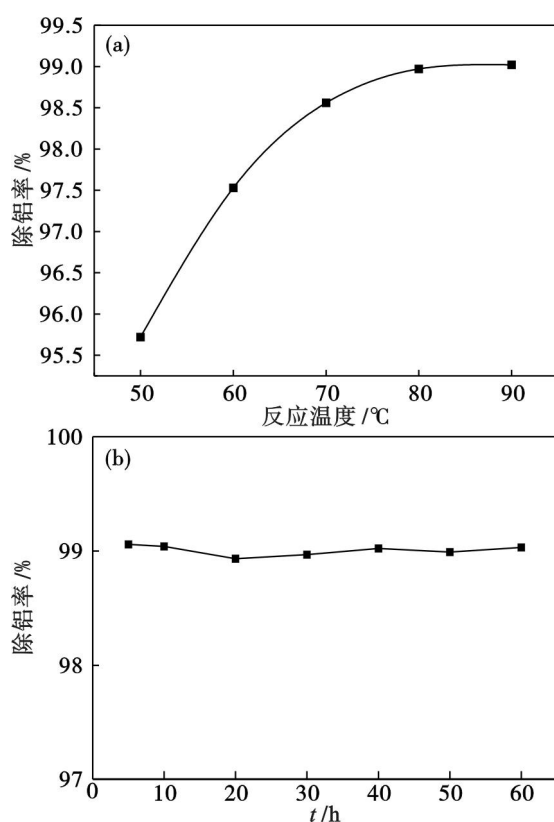
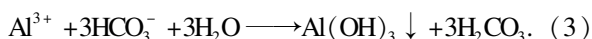


图 2 反应温度和反应时间与硫酸锌溶液除铝率的关系

Fig. 2 Relationships between the reaction temperature and time with Al eliminating rates in ZnSO_4 solution

(a)—反应时间 20 min, 终点 pH 值 5.4;
(b)—反应温度 80 °C, 终点 pH 值 5.4.

除铝过程发生的主要化学反应为



2.3 黄铵铁矾渣的表征

图 3 给出了反应温度 95 °C, 反应时间 3.5 h, 终点 pH 值 3.8 的条件下的黄铵铁矾渣的 XRD 图谱和 SEM 照片. 由图可见, XRD 图谱中各衍射峰的位置和强度与 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ 的谱线吻合很好, 表明除铁产物为黄铵铁矾. 黄铵铁矾为外形规则的球形颗粒, 由多个小颗粒聚合而

成, 分散性良好.

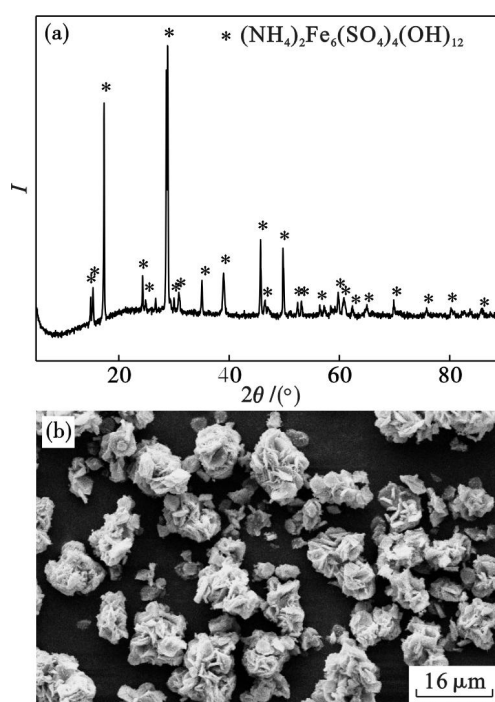


图 3 黄铵铁矾渣的 XRD 图谱和 SEM 照片

Fig. 3 XRD pattern and SEM image of ammonium jarosite slags

(a)—XRD; (b)—SEM.

黄铵铁矾渣的化学成分分析结果见表 2, 其主要成分 Fe_2O_3 和 SO_3 质量分数为 49.96% 和 32.95%, 这与理论数据 50% 和 33.33% 接近. 误差是因为造矾过程中加入的 NH_4HCO_3 使局部 pH 值过高, 水解产生了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以及成矾过程中夹带杂质 Al_2O_3 , ZnO 所致.

表 2 黄铵铁矾渣的主要化学成分 (质量分数)

Table 2 Main compositions of ammonium jarosite (mass fraction) %

Fe_2O_3	SO_3	Al_2O_3	ZnO
49.96	32.95	0.92	0.28

2.4 铝渣的表征

图 4 给出了反应温度 80 °C, 终点 pH 值 5.4 ~ 5.6 所得铝渣的 XRD 图谱和 SEM 照片. 铝渣主要成分为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 波动小峰表明铝渣存在杂质, 这主要是水解沉铝时未成矾的 Fe^{3+} 生成非晶态的水合氧化铁所致, 铝渣形状不规则, 粒度不均匀.

铝渣的成分分析结果: Al_2O_3 58.62%, Fe_2O_3 2.82%, SO_2 0.51%, ZnO 0.57%, 经计算 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量分数为 89.65%, 主要杂质 Fe_2O_3 实为水合氧化铁及硫酸锌. ZnO 是由于形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀吸附溶液中 Zn^{2+} 及夹带 ZnSO_4 溶液未洗净所致.

(下转第 818 页)