

锌灰资源化回收及超临界水热合成 纳米氧化锌系统工艺

刘璐, 王树众, 刘伟, 张宝权, 刘慧, 刘辉, 赵君安

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了对锌灰进行资源化回收及其经济性进行分析, 将湿法回收工艺和超临界水热合成技术相结合, 将锌灰生成价值较高的纳米氧化锌产品, 采用 Aspen Plus 软件平台, 建立了完整的系统工艺, 并分析了系统运行过程中的物料成本及能耗成本。在硫酸浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、固液比为 1:8、浸出温度为 50°C 、浸出时间为 2 h、搅拌器转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 锌灰中锌的浸出率达到了 95% 以上。除杂过程去除了 Fe、Al、Ni、Cu 等杂质, 除杂后的溶液中锌的质量分数达到了 97%。利用锌灰浸出液在 400°C 和 25 MPa 的超临界条件下, 合成了平均粒径为 26 nm 的纳米氧化锌, 晶体结晶度良好, 纯度较高。通过与纯物料所合成的纳米氧化锌进行对比, 验证了该技术的可行性, 显著提升了系统运行的经济性。

关键词: 锌灰资源化回收; 超临界水热合成; 纳米氧化锌; 高值化利用

中图分类号: TM912.9; O781 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202403018 **文章编号:** 0253-987X(2024)03-0193-11

Zinc Ash Recycling and the System of Supercritical Hydrothermal Synthesis of Nano-Zinc Oxide

LIU Lu, WANG Shuzhong, LIU Wei, ZHANG Baoquan, LIU Hui, LIU Hui, ZHAO Jun'an

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In this study, a combination of wet recovery process and supercritical hydrothermal synthesis technology is employed to produce high-value nano-zinc oxide products from zinc ash, and an economic analysis of this approach to zinc ash recycling is conducted. A sound system is established using Aspen Plus, and material costs and energy consumption during system operation are analyzed. The leaching rate of zinc in the zinc ash exceeds 95%, under the conditions of sulfuric acid concentration of $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, solid-liquid ratio of 1:8, leaching temperature of 50°C , leaching time of 2 h, and stirrer speed of $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. Fe, Al, Ni, Cu and other impurities are eliminated in the impurity removal process, and the zinc content in the solution after impurity removal reaches 97%. The leaching solution of zinc ash is used to synthesize nano-zinc oxide with an average particle size of 26 nm under supercritical conditions of 400°C and 25 MPa. The resulting zinc oxide exhibits excellent crystallinity and high purity. The comparison with nano-zinc oxide synthesized from pure materials validates the feasibility of this technology, which significantly improves the system's economic viability.

收稿日期: 2023-06-05。 作者简介: 刘璐(1998—), 女, 博士生; 王树众(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目:

国家自然科学基金资助项目(52101096, 52176162)。

网络出版时间: 2023-10-31

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20231030.1730.008>

Keywords: recycling of zinc ash; supercritical hydrothermal synthesis; nano-zinc oxide; high-value utilization

锌灰是再生锌行业中的重要原材料,其种类和主要来源如表 1 所示。从表中看出,锌灰大多来源于钢厂、镀锌厂及金属冶炼企业,不同来源的锌灰中锌质量分数参差不齐,从 10% 以下到 60% 以上不等。我国锌灰资源十分丰富,以钢厂电炉灰为例,2021 年,我国电炉钢产量为 1.11 亿 t。一般来说钢铁企业粉尘的产量为钢产量的 10% 左右^[1],电炉灰产量可达到 1 110 万 t,以平均锌含量为 20% 估算,全国产生的电炉灰中有 222 万 t 锌可以进行回收。以此来看,我国的锌灰资源极其丰富,对锌灰进行资源化回收利用具有重要的意义。

表 1 锌灰种类及其来源

Table 1 Types and sources of zinc ash

锌灰种类	主要来源
电炉、高炉灰	钢厂
除尘灰	钢厂
烟道灰	废钢厂
铁塔锌灰	废钢厂
镀锌灰	镀锌企业
冶炼灰	有色金属冶炼企业

目前,行业内主要通过火法回收工艺和湿法回收工艺从锌灰中回收锌。火法回收工艺设备投资巨大,污染大,能耗高,对环境污染严重,并且该方法回收的产品一般为价值较低的次氧化锌等产物。湿法

回收工艺是采用酸或碱将锌灰中的锌浸出,再经过净化除杂等过程得到较为纯净的锌盐,工艺较为环保,且可以回收锌盐、锌锭等产物,相对火法回收工艺的产品价值有所有提高。因此,湿法处理技术是近年来锌灰处理的主要发展方向。湿法处理又可细分为酸浸、碱浸以及氨浸方法。如表 2,酸浸的浸出率相比于碱浸和氨浸更高,尤其当采用硫酸、盐酸等强酸时浸出率(质量分数)基本在 90% 以上。酸浸过程中会有大量除锌之外的元素进入浸出液中,为了得到纯净的含锌溶液,通常需要进行净化除杂过程。锌灰中可能含有的元素一般有铁、铜、铅、镉、镍、氯、钙等,不同的锌灰中元素的种类和含量会有差异,因此这些产品的价值仍具有进一步提升的空间^[2-4]。

纳米氧化锌的应用十分广泛,可以应用在包括橡胶、催化剂、抗菌材料、超级电容器、生物医学等二十多个领域中^[5-7]。超临界水热合成反应时间短、成核速率快且绿色环保,是一种纳米氧化锌的先进制备技术^[8-14]。因此,本文的研究内容主要是通过把超临界水热合成技术和湿法回收工艺相结合,将锌灰生成价值较高的纳米氧化锌产品,并通过与纯物料所合成的纳米氧化锌进行对比,验证该技术的可行性。此外,为了得到从锌灰到纳米氧化锌生产过程的经济性,采用 Aspen Plus 软件平台建立完整的系统工艺,并分析系统运行过程中的物料成本及能耗成本,进一步验证锌灰高值化利用的工业前景。

表 2 国内外酸浸工艺回收锌研究结果

Table 2 Research results of zinc recovery by acid leaching process

酸浓度/(mol·L ⁻¹)	固液比	浸出温度/℃	浸出时间/h	搅拌速度/(r·min ⁻¹)	锌浸出率(质量分数)/%	参考文献
1.0	1:8	25	0.5	400	96.00	[2]
2.0	1:4	85	1.0	300	98.00	[15]
3.0	1:5	21	2.0~3.0	300	95.00~97.00	[16]
2.5	1:4	60	1.5		89.25	[17]
1.0	1:8	20	1.0		98.00	[18]
1.2	1:8	90	2.5	120	99.10	[19]
1.2	1:8	55	3.0		90.90	[20]
4.0	1:8	40	2.0	400	82.30	[21]
1.0	1:5	40	1.0	400	89.30	[22]
1.0	1:10	25	1.0	800	82.00	[23]
1.6	1:8	160	1.5	500	99.00	[24]
0.1	1:50	50	0.3	900	72.00	[25]

1 实验方法及测试方案

1.1 实验试剂规格

实验所采用的锌灰来自河北某钢铁厂钢材镀锌后产生的锌灰;七水硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)来自麦克林;氢氧化钾(KOH)来自天津大茂化学试剂厂;无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)来自安徽安特有限公司;稀硫酸(H_2SO_4)来自精奇标准溶液;过氧化氢($w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$)来自成都科隆化学品公司。

1.2 锌灰资源化利用

锌灰资源化利用实验流程如图 1(a)所示。锌灰浸出实验过程是将 15 g 锌灰与浓度为 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀 H_2SO_4 按固液比 1:8 混合,在水浴锅中设置浸出温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间为 2 h、搅拌器转速为 $300\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$;浸出完成后将浸出液先经过 800 目的滤布过滤,再经过 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的水滤膜过滤,过滤完成后收集滤液进行检测。除杂提纯实验过程是首先在锌灰浸出液中加入 1 mL 的 $w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 的 H_2O_2 ,再使用 KOH 调节 pH 到 4,然后将溶液放入水浴锅中设置反应温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 1 h、搅拌器转速为 $300\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。反应完成后,为充分过滤掉固相沉淀,先将溶液经过 800 目滤布进行粗过滤,再经过 $2\text{ }\mu\text{m}$ 水滤膜进行精过滤。在过滤后的滤液中加入 0.5 g 高纯锌粒,再将滤液放入 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴锅中搅拌 0.5 h 后进行充分反应。反应停止后将溶液按照上述方法进行过滤,收集过滤后的澄清滤液进行后续检测。

1.3 超临界水热合成纳米氧化锌

超临界水热合成实验采用如图 1(b)所示的连续式水热合成装置,该装置主要由纯水储罐、前驱物储罐、添加剂储罐、纯水泵、前驱物泵、添加剂泵、电加热器、T 型混合器 1、T 型混合器 2、管式反应器、冷却器、比例卸荷阀和收集储罐等部件组成。纯水储罐、前驱物储罐和添加剂储罐均为聚乙烯材质。

1.4 样品表征

采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对过滤后的浸出液进行分析;采用手持式 X 射线荧光光谱仪(Handheld XRF)和能谱仪(EDS)对锌灰的元素成分和含量进行分析;采用英国蔡司生产的 Sigma 300 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对纳米颗粒的粒径、形貌、元素成分进行分析;采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对纳米颗粒的物相组成、结晶度等进行分析。

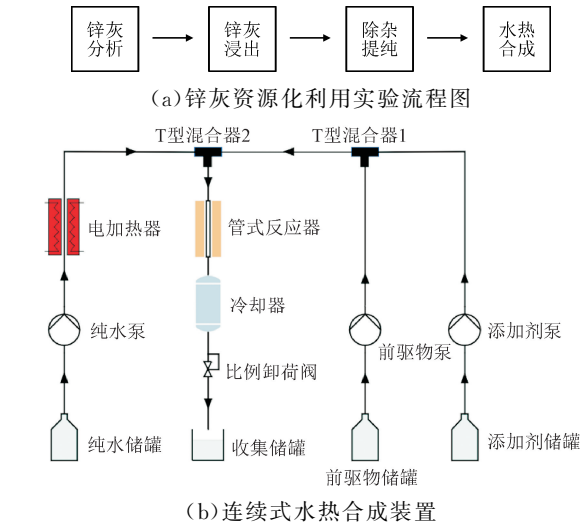


图 1 超临界水热合成实验流程及方法
Fig. 1 Experimental process and methods in supercritical hydrothermal synthesis

1.5 模拟软件

超临界水热合成纳米氧化锌系统采用 Aspen Plus V11 进行模拟设计。在 Aspen Plus 模拟过程中,主要涉及到各类无机物的化学反应,因此在模拟初始阶段需输入系统中所有的物质组分。在反应过程中会出现离子及成盐反应等,所以在组分添加完成后,需通过电解质向导进行相关物质的成盐作用及水离解反应设置。此外,本文的物性方法需选择电解质方法(ELECNRTL)。

2 结果与讨论

2.1 锌灰回收和浸出液除杂实验

2.1.1 锌灰回收实验

锌灰实物如图 2 所示。该锌灰的 $w(\text{Zn})$ 在 60% 以上,具有极大的回收价值,具体成分如表 3 所示。测得锌灰中实际 $w(\text{Zn})$ 为 62.9%,其余主要的金属杂质为 Fe、Si、Ca、Al、Ni、Cu 等,这些元素在锌灰中主要以氧化物的形式存在,因此还含有大量的 O 元素。



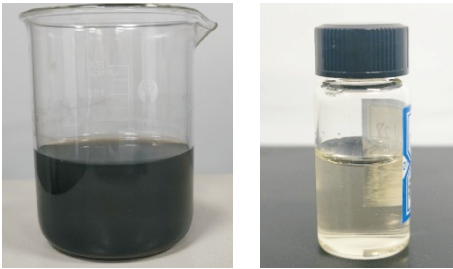
图 2 河北某钢厂产生的锌灰
Fig. 2 Zinc ash produced by a steel factory in Hebei

表 3 锌灰具体成分及质量分数

Table 3 Composition and mass fraction of elements contained in zinc ash

$w/\%$							
Zn	O	Fe	Si	Ca	Al	Ni	Cu
62.9	20.9	4.6	4.1	3.3	1.7	1.3	1.2

针对锌灰的浸出过程进行分析,浸出后过滤前的溶液如图 3(a)所示,过滤后的溶液如图 3(b)所示。由于浸出液中含有不溶于稀 H_2SO_4 的杂质,因此过滤前的溶液呈现黑色,而将杂质过滤后溶液则变得澄清透明。



(a)过滤前溶液 (b)过滤后溶液

图 3 采用硫酸对锌灰浸出后过滤前和过滤后的溶液对比
Fig. 3 Comparison of solutions with and without filtration after leaching zinc ash with sulfuric acid

通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对过滤后的浸出液进行分析,分析结果如表 4 所示。

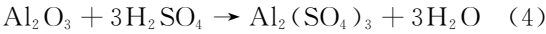
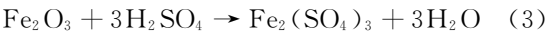
表 4 过滤后的锌灰浸出液成分及质量分数

Table 4 Components and mass fraction of zinc ash leachate after filtration

$w/\%$						
Zn	Fe	Si	Ca	Al	Ni	Cu
86.95	6.37	0.16	0.70	2.36	1.80	1.66

浸出液中 $w(\text{Zn})$ 为 86.95%,实际锌浓度为 $7.53\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用于反应的 15 g 原始锌灰中 $w(\text{Zn})$ 为 62.9%,在稀硫酸溶液中的实际浓度为 $7.86\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,也就是说通过稀 H_2SO_4 浸出后得到了原始溶液中 95%以上的锌,浸出率极高。浸出液中还含有较多的 Fe、Al、Ni、Cu 等成分以及微量的 Si、Ca 等成分。

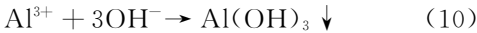
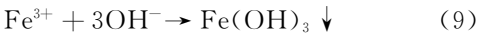
在使用稀 H_2SO_4 对锌灰浸出的过程中,主要发生如下反应



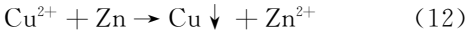
锌灰中的 Zn、Fe、Al、Ni、Cu 等杂质元素均溶于稀 H_2SO_4 中,形成游离态的离子,因此在浸出液中含有相对较高,而 Ca 和 Si 杂质并没有形成相应的游离态离子。这主要是由于 CaO 与稀 H_2SO_4 结合生成难溶性的 CaSO_4 沉淀, Si 及其 SiO_2 并不溶解于稀 H_2SO_4 , 因此这两种物质可在浸出后通过过滤直接去除。

2.1.2 锌灰除杂实验

锌灰除杂过程旨在除去浸出液中含有较高的 Fe、Al、Ni、Cu 等杂质。除杂过程中第一步为采用水解沉淀法除去 Fe 和 Al 杂质。首先需要在溶液中加入过量 H_2O_2 将 Fe^{2+} 全部氧化为 Fe^{3+} , 然后采用 KOH 调节溶液 pH 值, 保证 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能够完全沉淀,过程中发生的反应如下



为保证不产生难以过滤的胶体,该过程在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中进行,沉淀后的溶液如图 4(a)所示,该溶液为过滤后进行第二步除杂。除杂过程中第二步为采用锌粉置换法除去 Ni 和 Cu 杂质,该过程中主要是加入高纯锌单质,将溶液中的 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 置换出来,过程中发生的反应如式下



置换反应完成后将溶液进行过滤,得到如图 4(b)所示的除杂后的浸出液。



(a)含杂质溶液 (b)过滤后溶液

图 4 浸出液在除杂前、后的对比

Fig. 4 Comparison of the impurity-containing solution and the filtered solution during the impurity removal process

通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对除杂后的浸出液进行分析,结果如表 5 所示。除杂后的溶液中 $w(\text{Zn})$ 达到了 97%,其余杂质含量大幅降低。除 Fe 元素外,其余杂质质量分数均在 1%以下。

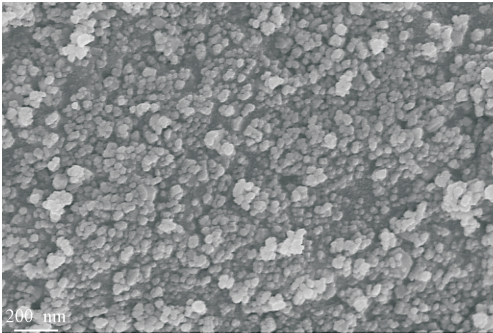
表 5 除杂提纯后的浸出液成分及质量分数
Table 5 The composition and mass fraction of the leachate after impurity removal and purification

$w/\%$						
Zn	Fe	Si	Ca	Al	Ni	Cu
97	1.95	0.17	0.75	0.1	0.01	0

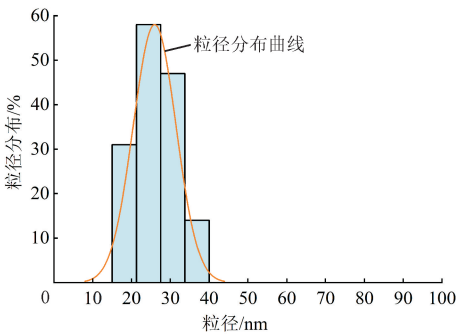
2.2 锌灰浸出液水热合成实验

采用除杂后的锌灰浸出液进行超临界水热合成纳米氧化锌实验,图 5(a)为利用浸出液合成的纳米氧化锌扫描电镜图,图 5(b)为合成的纳米氧化锌颗粒的粒径分布图。通过与图 5(c)和(d)对比发现,利用锌灰浸出液合成的纳米氧化锌与利用分析纯前驱物合成的纳米氧化锌都是粒径比较均匀的球形颗粒,而且锌灰浸出液合成的纳米氧化锌粒径(平均粒径为 26 nm)比分析纯前驱物合成的纳米氧化锌粒径(平均粒径为 29 nm)还要稍小,这可能是由于部分杂质元素在成核生长过程中起到了粒径控制的作用。

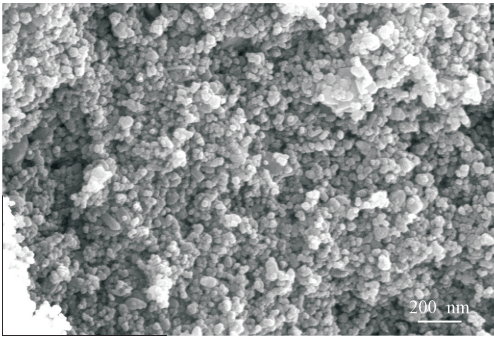
另外,通过 X 射线衍射仪分析了锌灰浸出液合成纳米氧化锌的固相纯度,通过电感耦合等离子体质谱仪和离子色谱仪分析了液相反应出水的纯度。



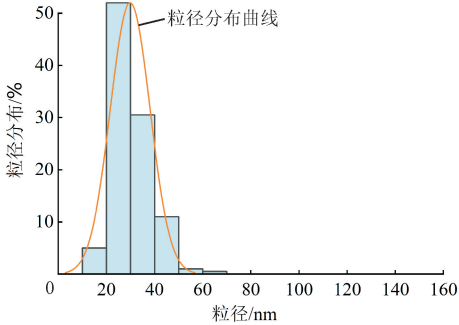
(a) 锌灰浸出液合成的产物



(b) 锌灰浸出液合成产物的粒径分布



(c) 分析纯前驱物合成的产物



(d) 分析纯前驱物合成产物的粒径分布

图 5 利用锌灰浸出液合成和分析纯前驱物合成的纳米氧化锌扫描电镜图和粒径分布

Fig. 5 SEM images and particle size distributions of ZnO nanoparticles synthesized by zinc ash leaching solution and pure precursors

图 6 为固相纳米氧化锌粉体的 X 射线衍射图谱。在图谱中仅出现了纳米氧化锌六方纤锌矿的标准特征峰,并未出现其他任何杂质峰,表明锌灰浸出液中少量杂质对纳米氧化锌晶体的纯度基本没有影响。而衍射图谱中的各个峰都较为尖锐,表明晶体的结晶度较好。

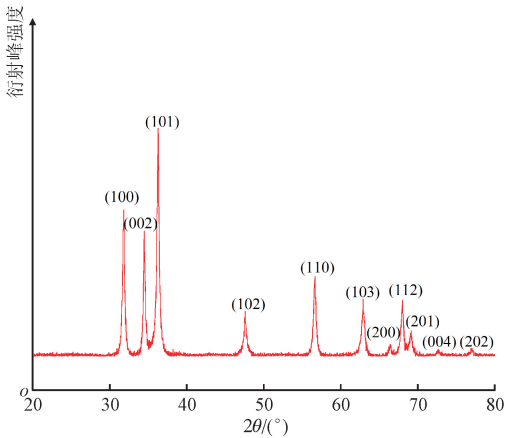


图 6 纳米氧化锌粉体的 X 射线衍射图谱

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of nano zinc oxide powder prepared by zinc ash leaching solution

图 7 为液相反应出水的元素含量情况。在液相反应出水中,检测到 Zn^{2+} 浓度仅为 $1.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而初始反应溶液中所加入的 Zn^{2+} 浓度为 $3\,250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,这说明 Zn^{2+} 的转化率达到 99.9% 以上。此外,液相仅含有大量的 K^+ 和 SO_4^{2-} ,即 K_2SO_4 的盐溶液,其中 K^+ 来自于所添加的碱(KOH), SO_4^{2-} 来自于所添加前驱物(ZnSO_4),其他杂质元素相对含量极低。

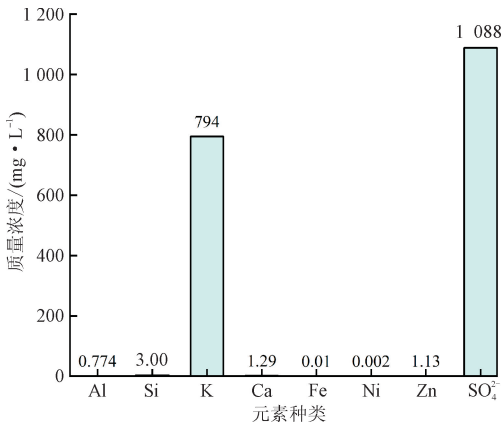


图 7 液相反应出水的元素质量浓度

Fig. 7 Elemental concentration diagram in the water of liquid-phase reactions

2.3 纳米氧化锌系统工艺开发及经济性分析

2.3.1 系统工艺开发

本文结合了锌灰湿法回收,开发了流量为 $480 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 的超临界水热合成纳米氧化锌系统工艺,工艺流程如图 8 所示。本系统主要由 5 个单元组成:锌灰回收单元、混合反应单元、回热降温单元、产物回收单元以及纯水回用单元。系统工艺中混合反应单元所用的前驱物硫酸锌溶液是通过锌灰回收单元中从锌灰中提取的。为简化反应,反应过程中假设各反应物料全部转化为产物。

本系统的基本流程如下:锌灰物料在锌灰回收单元中经过浸出和除杂过程后被回收为纯净的硫酸锌溶液,然后将其与纯水溶液和添加剂溶液一同输送至混合反应单元进行反应;反应后的流体通过回热降温单元后变为常温常压的流体,然后进入产物回收单元;在产物回收单元中首先分离固液相产物回收纳米氧化锌固体,然后将液相产物通过三级蒸发结晶得到硫酸钾盐;产物回收单元中蒸发出的蒸汽经过纯水回用单元冷却后变为纯净的水,可进一步进入系统中进行循环利用。以下对各单元的流程及参数进行详细介绍。

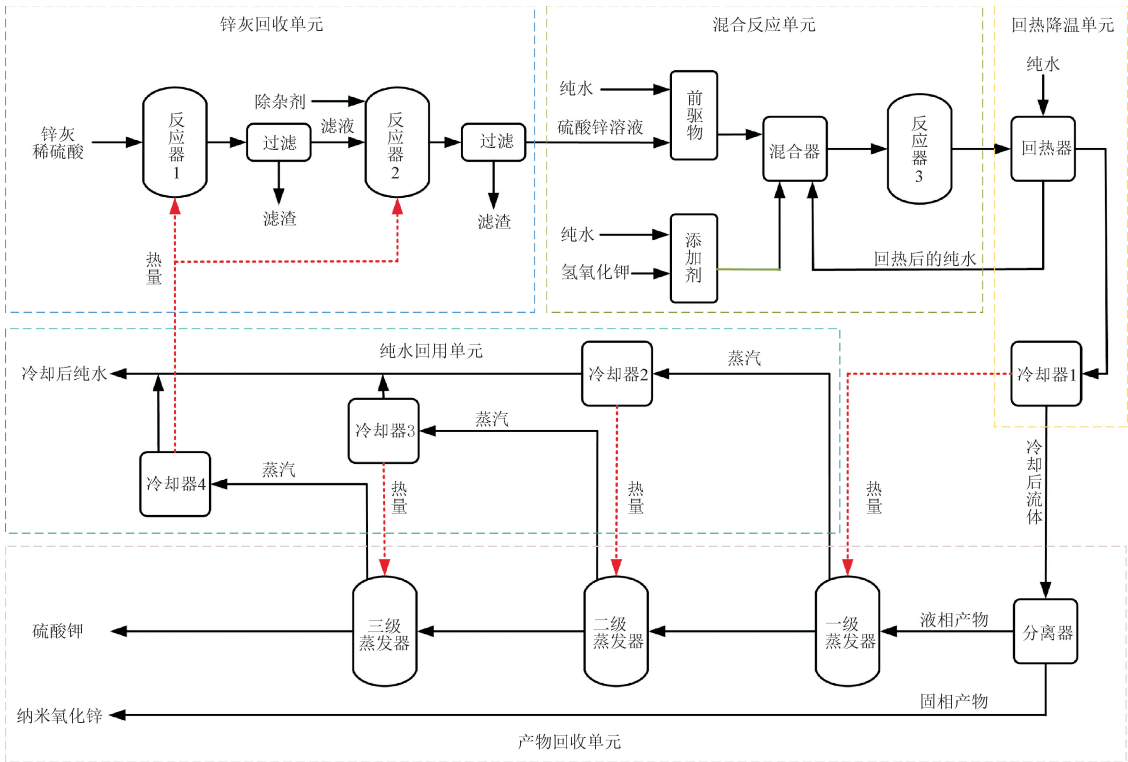


图 8 $480 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 的超临界水热合成纳米氧化锌系统工艺流程

Fig. 8 Process flow chart of supercritical hydrothermal synthesis nano-zinc oxide system at $480 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$

(1) 锌灰回收单元。锌灰回收单元主要目的是将锌灰中的锌回收为硫酸锌。该单元进料为锌灰和稀硫酸的混合物料, 混合物料在反应器 1 中进行浸出反应。反应器 1 中反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应压力为 0.1 MPa , 浸出所需的热量由冷却器 4 提供。在浸出反应过程中, 溶于硫酸的物质(如 Zn 、 Fe 、 Al 、 Cu 、 Ni 等元素)进入溶液中形成相应的化合物, 不溶于硫酸的物质(如 Si 等元素)在完成浸出反应后通过过滤排出, 滤液继续进入反应器 2 中进行除杂过程。

反应器 2 中需加入氢氧化钾和锌单质等除杂剂, 反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应压力为 0.1 MPa , 除杂所需热量也由冷却器 4 提供。除杂过程中, Fe 、 Al 、 Ni 、 Cu 等元素发生化学反应转化为相应的固相沉淀。除杂反应完成后对溶液进行过滤操作, 将固相滤渣排出, 纯净的硫酸锌溶液进入混合反应单元中参与反应。

(2) 混合反应单元。混合反应单元中的主要目的是将硫酸锌前驱物通过超临界水热合成反应, 生成纳米氧化锌颗粒。该单元反应器 3 中采用的反应温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应压力为 25 MPa , 前驱物浓度为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 添加剂的浓度设置为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 前驱物、添加剂与纯水流量分别为 40 、 40 和 $400\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在该参数下纳米氧化锌的粒径较小, 且尺寸分布均匀。

将锌灰回收单元所生成的硫酸锌溶液与纯水配制成一定浓度且总流量为 $40\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 的前驱物溶液, 将氢氧化钾与纯水配制成一定浓度且总流量为 $40\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 的添加剂溶液。另外, 需将 $400\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 的纯水加压后通过回热器预热至 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后与前驱物溶液和添加剂溶液一同打入混合器中, 充分混合后的溶液进入反应器 3 中进行反应。反应过程为两级反应, 前驱物溶液与添加剂溶液首先生成中间产物, 中间产物进一步脱水生成纳米氧化锌。为简化反应过程, 假设中间产物仅有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 而 ZnO 是由 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 脱水生成的。反应后的纳米悬液进入回热降温单元中完成换热降温。

(3) 回热降温单元。回热降温单元的目的是将反应后的高温流体的温度降至常温, 并且将该部分的热量进行回收利用。由于混合反应单元和产物回收单元需要大量的热量, 因此本单元所回收的热量将全部用于这两个单元中。

回热降温单元主要分为两级降温过程。第一级降温过程为了达到使反应快速停止的效果, 因此通

常需在数秒级的时间内完成。在该降温过程中, 反应后的流体迅速进入回热器中与常温纯水进行换热, 将纯水加热至 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后自身被冷却到 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。第二级降温过程中, 由于反应后流体温度较低, 反应速率较慢, 因此不需要太快的降温速度。将第一级降温后的流体通入冷却器 1 中缓慢冷却到 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 其回收的热量输出到产物回热单元, 用来提供一级蒸发器所需的能量。

(4) 产物回收单元。产物回收单元的目的是将反应后流体中的纳米氧化锌和硫酸钾进行回收。固相纳米氧化锌可直接通过固液分离装置进行回收。液相产物中主要含有硫酸钾盐, 而硫酸钾作为钾肥等产品具有极高的应用价值, 因此需通过蒸发结晶的方式进行回收。

在产物回收单元中, 首先将冷却后的流体通过固液分离器进行固液分离操作, 分离出的纳米氧化锌固相产物首先被回收。实际回收后的纳米氧化锌中含有少量的水还需进行干燥, 而本文在设计过程中暂不考虑该因素。固液分离后的液体连续通入三级蒸发器中进行蒸发结晶回收。一级蒸发器的热量来自于冷却器 1, 二级蒸发器的热量来自于冷却器 2, 三级蒸发器的热量来自于冷却器 3。三级蒸发器内的压力逐级递减, 分别为 0.1 、 0.05 和 0.02 MPa , 完成蒸发结晶过程后硫酸钾盐被回收, 而蒸发的蒸汽进入下一单元中回用。

(5) 纯水回用单元。纯水回用单元的目的是将产物回收单元所蒸发出的蒸汽进行冷却后回收。回收后的纯水可继续进入系统中进行循环利用, 而蒸汽冷却过程中产生的热量可以给系统中其他的设备供能。

纯水回用单元主要包含三级冷却器, 每一级冷却器的进口蒸汽分别是由一级、二级和三级蒸发器所提供。一级蒸发器、二级蒸发器产生的蒸汽冷却后的热量分别用来给二级蒸发器和三级蒸发器中液体蒸发提供能量, 三级蒸发器产生的蒸汽则用来给锌灰回收单元提供能量。三级蒸汽被冷却后仍含有大量热量, 可以进一步冷却为常温纯水进行回用。

2.3.2 系统经济性分析

不考虑设备的成本及人工等其他费用, 系统运行过程中的经济性实际上仅涉及两大方面: 一方面是物料成本, 另一方面是能耗成本。

(1) 物料成本分析。在物料方面本文是将锌灰浸出提纯后硫酸锌溶液作为前驱物, 以氢氧化钾作

为添加剂和铁、铝的除杂剂,以高纯锌粉作为镍、铜的除杂剂,详细物料信息如表 6 所示。由于系统中的纯水可通过纯水回收单元进行回用,因此运行过程中不再考虑水的用量。

表 6 480 kg · h⁻¹ 纳米氧化锌系统工艺中的物料及其用量和用途

Table 6 The dosage and application of materials in the process of 480 kg · h⁻¹ nano-zinc oxide system

物料	用量/ (kg · h ⁻¹)	用途
锌灰($w(\text{Zn})$ 为 62.9%)	2.48	浸出提纯后作为硫酸锌溶液
稀硫酸($2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	19.84	用来浸出锌灰中的成分
氢氧化钾	5.98	作为铁、铝的除杂剂和反应的添加剂
高纯锌粉	0.09	作为镍、铜的除杂剂

本文系统的生产的产品主要为 $1.94\text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 的 $20\sim 30\text{ nm}$ 级纳米氧化锌和 $9.29\text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 的硫酸钾盐。根据上述物料数据进行分析,得到每生产 1 t 纳米氧化锌的物料成本,如表 7 所示。表中物料用量均换算为生产 1 t 纳米氧化锌所需的量,物料单价均为 2023 年 4 月份市场价格。锌灰价格为 $w(\text{Zn})$ 在 60% 以上的市场价格。质量分数为 98% 的硫酸、氢氧化钾、高纯锌粉均为工业级原料,其中硫酸的用量是从 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀硫酸折算而来,使用时需稀释为稀硫酸。

表 7 生产 1 t 纳米氧化锌的物料成本分析
Table 7 The cost of materials to produce 1 ton of nano zinc oxide

物料种类	物料用量/t	物料单价/(元 · t ⁻¹)	成本/万元
锌灰	1.28	8 400	1.08
硫酸	1.11	273	0.03
氢氧化钾	3.08	8 500	2.62
高纯锌粉	0.05	31 000	0.15

(2)能耗成本分析。系统能耗主要包含设备的运行能耗及反应的加热能耗。超临界反应过程需要急速的升温 and 降温过程,然而升温过程中耗能大,降温过程中能量损失也大,因此本文所设计的系统中采用回热的形式,在降温过程中回收部分能量供给升温过程。该系统降温过程为两级降温:第一级快

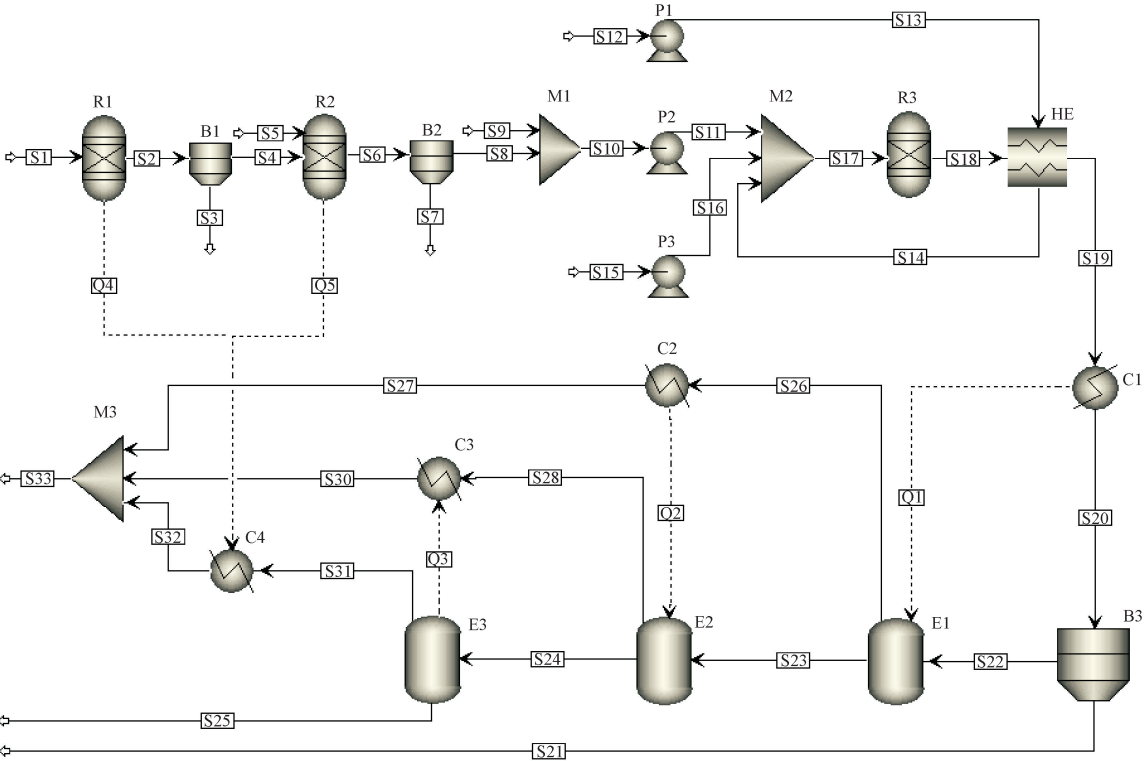
速降温保证反应立即停止,其热量回收供给加热;第二级降温是使流体降至常温,热量用来供给液相产物蒸发结晶过程中所需的能量。蒸发结晶过程分为三级,一级蒸发器产生的蒸汽供给二级蒸发器,二级蒸发器产生的热量供给三级蒸发器,三级蒸发器产生的热量供给锌灰回收单元的反应器。系统中各设备能量变化情况如表 8 所示,其中正数代表吸收能量,负数代表放出能量,设备编号如图 9 所示。通过表中数据可知,系统中反应器及蒸发器所需的能量较大,而其他设备所需能量较小。蒸发器的热量均来自于冷却器中。

表 8 480 kg · h⁻¹ 纳米氧化锌系统各设备中能量的变化情况

Table 8 Changes of energy in each equipment of nano-zinc oxide system at $480\text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$

设备名称	能量变化/kW	能量来源或去向
反应器 R1	0.56	冷却器 C4
反应器 R2	0.56	冷却器 C4
纯水泵 P1	3.30	电
前驱物泵 P2	0.30	电
添加剂泵 P3	0.34	电
反应器 R3	151.76	天然气
冷却器 C1	-149.96	蒸发器 E1
蒸发器 E1	149.96	冷却器 C1
冷却器 C2	-111.13	蒸发器 E2
蒸发器 E2	111.13	冷却器 C2
冷却器 C3	-81.12	蒸发器 E3
蒸发器 E3	80.00	冷却器 C3
冷却器 C4	-1.12	反应器 R1、反应器 R2

由于大量热量被回用,因此系统整体的能耗大大降低。系统所需外部能量输入的设备仅有纯水泵 P1、前驱物泵 P2、添加剂泵 P3 和反应器 R3,其中 3 台泵的能量共 3.94 kW ,需采用电力供应。反应器需要的能量为 151.76 kW ,若采用电力供应则用电成本较大,因此可以选用天然气来供应能量。根据上述能量数据的分析,得到每生产 1 t 纳米氧化锌的能耗成本,如表 9 所示。表中项目能耗均换算为生产 1 t 纳米氧化锌所需的量,项目单价均为 2023 年 3 月份市场价格。电价为陕西省西安市一般工商业在白天的平均电价,天然气取自液化天然气的市场价格。



P1~P3—高压泵;B1、B2—过滤;HE—回热器;M1~M3—混合器;R1~R3—反应器;C1~C4—冷却器;E1~E3—蒸发器;S1~S33—管道。

图 9 利用 Aspen 所模拟的超临界水热合成纳米氧化锌系统工艺流程

Fig. 9 Process flow chart of supercritical hydrothermal synthesis nano-zinc oxide system simulated by Aspen

表 9 生产 1 t 纳米氧化锌系统能耗成本分析
Table 9 Changes of energy in each equipment of supercritical hydrothermal synthesis nano-zinc oxide system

项目 种类	消耗量	单价	成本/万元
电	2 026.75 kW·h	0.76 元·(kW·h) ⁻¹	0.15
天然气	5.59 t	4 878.30 元·t ⁻¹	2.73

3 结 论

本文主要进行了利用锌灰合成纳米氧化锌的实验研究,开发了纳米氧化锌系统工艺,并对系统的经济性进行了分析,得到了以下结论。

(1)采用硫酸对锌灰进行浸出实验,浸出过程中硫酸浓度为 2 mol·L⁻¹,固液比为 1:8,浸出温度为 50℃,浸出时间为 2 h,搅拌器转速为 300 r·min⁻¹,在上述参数下锌灰中锌的浸出率达到了 95% 以上。

(2)采用的锌灰中主要含有 Fe、Si、Ca、Al、Ni、Cu 等杂质。在锌灰浸出阶段,由于 Si 及其氧化物不溶于硫酸,Ca 生成 CaSO₄ 也难以溶于硫酸,因此

可以通过直接过滤除去。在除杂提纯阶段,通过水解沉淀法使 Fe 和 Al 杂质生成氢氧化物沉淀而除去,通过锌粉置换法使 Ni 和 Cu 杂质生成单质沉淀而除去。除杂后的溶液中 w(Zn)达到了 97%,其余杂质含量大幅降低。Fe 杂质质量分数在 1.97%,而其余杂质质量分数均在 1% 以下。

(3)利用锌灰浸出液合成纳米氧化锌的参数:前驱物浓度为 0.05 mol·L⁻¹、添加剂浓度为 0.2 mol·L⁻¹、反应温度为 400℃、反应压力为 25 MPa。该参数下合成的纳米氧化锌粒径(平均粒径为 26 nm)比分析纯前驱物合成的纳米氧化锌粒径(平均粒径为 29 nm)还要稍小;纳米氧化锌结晶度良好,未出现其他任何杂质,且 Zn²⁺ 的转化率达到 99.9% 以上。此外,液相仅含有大量的 K⁺ 和 SO₄²⁻,即 K₂SO₄ 的盐溶液,其他杂质元素相对含量极低。

(4)结合锌灰湿法回收,成功搭建了 480 kg·h⁻¹ 的超临界水热合成纳米氧化锌系统工艺,系统运行过程中实现了多级的余热回收利用,使系统能耗大大降低。另外,在生成纳米氧化锌的过程中还回收了副产品硫酸钾,进一步提升了系统的经济性。

参考文献:

- [1] 余雪峰, 薛庆国, 王静松, 等. 钢铁厂含锌粉尘综合利用及相关处理工艺比较 [J]. 炼铁, 2010, 29(4): 56-62.
SHE Xuefeng, XUE Qingguo, WANG Jingsong, et al. Comprehensive utilization of zinc-bearing dust and comparison of treatment processes [J]. Ironmaking, 2010, 29(4): 56-62.
- [2] 诸荣孙, 吴争, 伊廷锋, 等. 硫酸浸出转底炉高锌铅粉尘的研究 [J]. 矿冶工程, 2012, 32(3): 103-106.
ZHU Rongsun, WU Zheng, YI Tingfeng, et al. Study on leaching high Zn-Pb dust from rotary hearth furnace by sulfuric acid solution [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(3): 103-106.
- [3] 孙红燕, 森维, 孔馨, 等. 用盐酸从锌烟尘中浸出铅锌试验研究 [J]. 湿法冶金, 2014, 33(1): 20-22.
SUN Hongyan, SEN Wei, KONG Xin, et al. Leaching of lead and Zinc from Zinc dust using hydrochloric acid [J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(1): 20-22.
- [4] KARLFELDT FEDJE K, ANDERSSON S. Zinc recovery from waste-to-energy fly ash-a pilot test study [J]. Waste Management, 2020, 118: 90-98.
- [5] 于泳. 纳米氧化锌在轮胎胶料中的应用研究 [J]. 轮胎工业, 2002, 22(12): 729-732.
YU Yong. Application of nano-zinc oxide to tire compound [J]. Tire Industry, 2002, 22(12): 729-732.
- [6] 李硕, 代静, 李莉, 等. 进口防晒剂中纳米氧化锌和纳米二氧化钛检测结果分析 [J]. 日用化学工业, 2019, 49(9): 621-626.
LI Shuo, DAI Jing, LI Li, et al. Determination of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles in imported sunscreen cosmetics [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2019, 49(9): 621-626.
- [7] 吕瑛, 谢嘉颖. 防晒剂中纳米氧化锌的安全性研究进展 [J]. 中国化妆品, 2011(5): 62-65.
LÜ Ying, XIE Jiaying. Research progress on the safety of nano zinc oxide in sunscreen agents [J]. China Cosmetics Review, 2011(5): 62-65.
- [8] ADSCHIRI T, KANAZAWA K, ARAI K. Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(4): 1019-1022.
- [9] SUE K, MURATA K, KIMURA K, et al. Continuous synthesis of zinc oxide nanoparticles in supercritical water [J]. Green Chemistry, 2003, 5(5): 659-662.
- [10] SUE K, KIMURA K, ARAI K. Hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals using microreactor [J]. Materials Letters, 2004, 58(25): 3229-3231.
- [11] SUE K, KIMURA K, YAMAMOTO M, et al. Rapid hydrothermal synthesis of ZnO nanorods without organics [J]. Materials Letters, 2004, 58(26): 3350-3352.
- [12] VISWANATHAN R, GUPTA R B. Formation of zinc oxide nanoparticles in supercritical water [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2003, 27(2): 187-193.
- [13] SØNDERGAARD M, BØJESEN E D, CHRISTENSEN M, et al. Size and morphology dependence of ZnO nanoparticles synthesized by a fast continuous flow hydrothermal method [J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(9): 4027-4033.
- [14] LEYBROS A, PIOLET R, ARIANE M, et al. CFD simulation of ZnO nanoparticle precipitation in a supercritical water synthesis reactor [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, 70: 17-26.
- [15] SONG Shaole, SUN Wei, WANG Li, et al. Recovery of cobalt and zinc from the leaching solution of zinc smelting slag [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(1): 102777.
- [16] RUDNIK E. Recovery of zinc from zinc ash by leaching in sulphuric acid and electrowinning [J]. Hydrometallurgy, 2019, 188: 256-263.
- [17] 王雷. 含锌烟灰回收锌的工艺研究 [J]. 烧结球团, 2020, 45(3): 67-71.
WANG Lei. Research on the technology of zinc recovery from zinc-containing dust [J]. Sintering and Pelletizing, 2020, 45(3): 67-71.
- [18] DVOŘÁK P, JANDOVÁ J. Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash [J]. Hydrometallurgy, 2005, 77(1/2): 29-33.
- [19] 郑东升, 肖松, 梁杰. 含锗烟尘的硫酸浸出工艺研究 [J]. 云南化工, 2012, 39(6): 1-5.
ZHENG Dongsheng, XIAO Song, LIANG Jie. Study on leaching process of germanium fly ash with sulfuric acid [J]. Yunnan Chemical Technology, 2012, 39(6): 1-5.
- [20] JIANG Tao, ZHANG Tao, YE Fengchun, et al. Occurrence state and sulfuric-acid leaching behavior of germanium in secondary zinc oxide [J]. Minerals Engineering, 2019, 137: 334-343.
- [21] KURSUNOGLU S, TOP S, KAYA M. Recovery of zinc and lead from Yahyali non-sulphide flotation tailing by sequential acidic and sodium hydroxide leaching in the presence of potassium sodium tartrate [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(12): 3367-3378.

[22] KURSUNOGLU S, KURSUNOGLU N, HUSSAINI S, et al. Selection of an appropriate acid type for the recovery of zinc from a flotation tailing by the analytic hierarchy process [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 283: 124659.

[23] ASADI ZEYDABADI B, MOWLA D, SHARIAT M H, et al. Zinc recovery from blast furnace flue dust [J]. Hydrometallurgy, 1997, 47(1): 113-125.

[24] 罗文波, 王吉坤, 赵兴凡, 等. 含钢氧化锌烟尘加压硫酸浸出工艺优化 [J]. 过程工程学报, 2015, 15(6): 982-987.

[25] LUO Wenbo, WANG Jikun, ZHAO Xingfan, et al. Optimization of pressure leaching process of indium-bearing Zinc oxide dust with sulfuric acid [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2015, 15(6): 982-987.

[25] SHAWABKEH R A. Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust [J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(1): 61-65.

(编辑 杜秀杰)