

引文格式:曾军,陆可,冷新村,等. 锌浸出液水热法制备纳米 ZnO[J]. 中国有色冶金,2024,53(4):57-64.

ZENG Jun, LU Ke, LENG Xincun, et al. Hydrothermal method to prepare nano-ZnO from zinc leachate with different precipitants[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(4):57-64.

## 锌浸出液水热法制备纳米 ZnO

曾军<sup>1,3</sup>, 陆可<sup>1</sup>, 冷新村<sup>2</sup>, 张忠培<sup>1</sup>, 李昕<sup>1</sup>, 吴艳喆<sup>1</sup>, 叶有明<sup>1,3</sup>, 谢雪珍<sup>1,3</sup>

(1. 广西科技师范学院 食品与生化工程学院, 广西 来宾 546199;

2. 梧州华锡环保科技有限公司, 广西 梧州 543000;

3. 广西无机材料绿色制备与应用重点实验室, 广西 来宾 546199)

[摘要] 纳米 ZnO 是一种新型的高功能精细纳米材料,用途广泛,采用水热法制备的纳米 ZnO 颗粒纯度高、晶形好且操作简便;含锌二次资源的锌浸出液中杂质元素较多,对后期产品纯度的影响较大,其中除铜、镉较为关键。本文以含锌二次资源的锌浸出液为原料,采用锌粉置换除铜、镉,然后以净化后的硫酸锌溶液为锌源,分别采用氨水、碳酸钠、氢氧化钠作为沉淀剂通过水热法制备纳米 ZnO,并考察不同工艺参数对纳米 ZnO 物相和形貌的影响,结果表明:在合适条件下,锌粉置换后浸出液中铜、镉离子浓度分别为  $0.0399 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6.4162 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,可用于制备纳米 ZnO;采用氨水和碳酸钠作为沉淀剂制得的产物均为 ZnO 和其他晶体的混合物,属于非纯相的不规则晶体;采用氢氧化钠作为沉淀剂可制得纯相纳米 ZnO,最佳制备条件为锌碱摩尔比 1:2、反应时间 1 h、反应温度  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,制得的纳米 ZnO 呈现棱柱结构,粒径在  $50\sim 100 \text{ nm}$  之间,颗粒尺寸分布均匀。

[关键词] 锌浸出液;除铜、镉;纳米 ZnO;水热法;沉淀剂;氢氧化钠;晶相

[中图分类号] TF813; TF125.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)04-0057-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.04.007

世界锌资源中 30% 的锌来源于二次锌资源,再生锌的年产量高达 290 万  $\text{t}^{[1]}$ 。随着铅锌金属生产和消费逐年增加,对锌的需求量不断提高,以各种含锌的二次材料为原料提取锌已成为锌冶炼厂可持续发展的新趋势。各种锌冶炼渣、布袋氧粉、铅厂烟尘、钢铁厂烟尘等都是重要的含锌二次材料,锌含量大,资源利用价值高<sup>[2-3]</sup>。由于含锌物料中杂质组

成千差万别、元素含量和物质组成不同,采用回收工艺也不尽相同。在锌矿的回收方法中,湿法炼锌是最主要的方法<sup>[4]</sup>,具有能耗低、资源综合利用率高、产品纯度高、环境危害小等优点<sup>[5]</sup>。在湿法炼锌过程中<sup>[6-7]</sup>,最关键的一步就是对硫酸锌溶液进行净化,湿法炼锌的净化工艺主要包括去除铜、镉、钴和铁等杂质。其中除铜、镉工艺是湿法炼锌净化中至关重要的一步,国内外对锌浸出液除铜、镉通常采用锌粉置换法<sup>[8]</sup>。

纳米 ZnO 是一种新型的高功能精细纳米材料,它比传统的 ZnO 尺寸要细小许多,其颗粒尺寸在  $1\sim 100 \text{ nm}$  范围内<sup>[9-11]</sup>。由于其比表面积大、化学稳定性良好和化学活性较高,从而使其在光、陶瓷、电、化学、医学、敏感材料等领域具有一般 ZnO 无法比拟的特殊性能和用途<sup>[12-14]</sup>。此外,由于制备工艺不同,所形成的纳米 ZnO 的结构与形貌也有很大的差别,这将对其性质与应用产生很大的影响。目前制备纳米 ZnO 有很多方法,其中包括:沉淀法<sup>[15]</sup>、溶胶

[收稿日期] 2024-01-15

[第一作者] 曾军(1996—),男,广东河源人,硕士,主要研究方向为有色金属冶金、矿物资源化利用。

[通信作者] 冷新村(1971—),男,江西高安人,硕士,高级工程师,主要研究方向为冶炼工程、矿物资源化利用。

[基金项目] 广西科技计划项目“培育建设广西无机材料绿色制备与应用重点实验室(厅市会商)”(桂科 AD20297139);广西重点实验室运行补助项目“2021 年度广西无机材料绿色制备与应用重点实验室运行补助项目”(21-220-09);2022 年广西大学生创新创业训练计划项目“锌浸出液深度净化并制备纳米氧化锌基础研究”(S202211546070)。

-凝胶法<sup>[16]</sup>、水热法<sup>[17]</sup>以及微乳液法<sup>[18]</sup>等。其中水热法是在含一种或多种不同离子的可溶性锌盐溶液中添加沉淀剂,在高温高压环境下生成难溶性的氢氧化物和水合氧化物。在沉淀之后,将溶剂和溶液中的原始阴离子洗去,干燥,然后进行热分解,最终获得纳米粉末<sup>[19-20]</sup>,由于水热法制备的纳米颗粒纯度高、晶形好且操作简便,因此研究较多。文献<sup>[21]</sup>以精制  $\text{ZnSO}_4$  溶液为锌源,  $\text{NaOH}$  溶液为沉淀剂,在锌碱物质的量比为 1:5 条件下,采用低温溶液法制备得到纳米  $\text{ZnO}$ ,并对特定形貌  $\text{ZnO}$  的生成机理进行了分析,但制得的纳米  $\text{ZnO}$  为非均匀的六方纤锌矿结构,且未考虑多种沉淀剂对锌浸出液制备纳米氧化锌的影响,分析不够全面。

为深度去除锌浸出液中的铜、镉离子,并将净化后的硫酸锌溶液制备成新型高功能精细的  $\text{ZnO}$  纳米材料,本文以锌浸出液为原料,锌粉为沉淀剂,深度去除锌浸出液中的铜、镉后,以净化液为锌源制备纳米  $\text{ZnO}$ ,考察多种沉淀剂对制备纳米  $\text{ZnO}$  的影响,整个工艺流程简单,绿色无污染,在解决环境污染和资源再利用方面具有重要意义。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

1) 主要试剂: 锌浸出液 ( $\text{Zn}: 25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cu}: 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cd}: 0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 硫酸锌(分析纯,成都金山化学试剂有限公司),硫酸铜(分析纯,西陇科学股份有限公司),硫酸镉(分析纯,天津奥普升化工有限公司),锌粉(分析纯,江苏申隆锌业有限公司),氢氧化钠(分析纯,西陇科学股份有限公司),硫酸(分析纯,西陇科学股份有限公司),铜标准溶液(分析纯,坛墨质检科技股份有限公司),镉标准溶液(分析纯,坛墨质检科技股份有限公司)。

2) 主要仪器: 磁力搅拌恒温水浴锅(HH-6B,国华(常州)仪器制造有限公司),电热鼓风干燥箱(101型,北京市永光明医疗仪器有限公司),电子天平(FA2004,上海越平科学仪器有限公司),原位变温 X 射线粉末衍射仪(X'Per RPO MPD,荷兰帕纳科公司),场发射扫描电子显微镜(S-4800,日本高斯技术公司),电子 pH 计(pHS-3C型,上海智光仪器仪表有限公司),数控超声波清洗器(KQ-300DB,昆山市超声仪器有限公司),原子吸收分光光度计(岛津 AA-6300CF,岛津制作所)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 工艺路线

试验工艺流程如图 1 所示。采用锌粉还原法除去锌浸出液中的铜、镉杂质,得到净化后的硫酸锌溶液,以净化后硫酸锌溶液为锌源,采用水热法制备纳米  $\text{ZnO}$ ,分别采用氢氧化钠、碳酸钠、氨水作为沉淀剂,在高温高压条件下水热反应一定时间后过滤,洗涤、干燥后即得到纳米  $\text{ZnO}$ 。

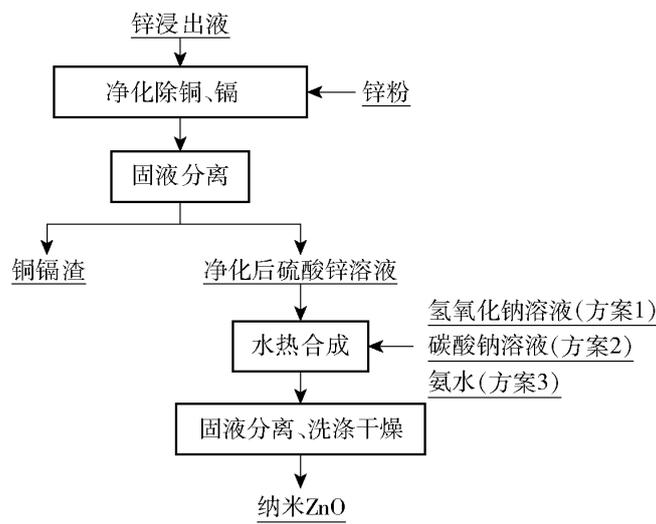


图 1 锌浸出液水热法制备纳米  $\text{ZnO}$  工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram of preparation of nano- $\text{ZnO}$  by hydrothermal method of zinc leaching liquid

#### 1.2.2 锌粉置换除铜镉试验

取一定量锌浸出液于烧杯中,用  $0.1 \text{ mol/L}$  稀硫酸调节溶液调节到一定 pH 值,当水浴锅加热到所需温度后,加入一定量的锌粉,放置在恒温磁力搅拌水浴锅中,磁力搅拌一定时间后,取出锥形瓶自然冷却至室温,将锥形瓶中的溶液进行过滤得到净化后的硫酸锌溶液。

#### 1.2.3 水热合成法制备纳米 $\text{ZnO}$

量取  $100 \text{ mL}$  净化后的硫酸锌溶液于  $250 \text{ mL}$  烧杯中,同时分别称取一定量的氨水、氢氧化钠粉末、碳酸钠粉末至  $100 \text{ mL}$  烧杯中,并用  $100 \text{ mL}$  去离子水进行溶解,在超声震荡下,将沉淀剂溶液滴入硫酸锌溶液中,室温下超声波震荡一定时间。将该溶液转移到  $250 \text{ mL}$  水热反应釜进行密封,并将其置于特定温度的鼓风干燥箱中,水热反应一定时间。反应结束后取出自然冷却至室温,并将反应釜中的溶液进行过滤,用去离子水洗涤白色沉淀物数次后转移到表面皿中,将表面皿置于干燥箱中  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥

8 h, 得 ZnO。

### 1.3 产品分析表征

采用岛津 AA-6300CF 型原子吸收分光光度计测试锌浸出液锌含量; 采用 X'Per RPO MPD 原位变温 X 射线粉末衍射仪测试水热前驱体和水热样品的晶型信息(靶材为  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ,  $40 \text{ kV}/40 \text{ mA}$ , 扫描范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ ); 采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜测试水热样品的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锌粉净化除铜、镉

固定试验条件溶液  $\text{pH} = 3.5$ 、反应温度  $60^\circ\text{C}$ 、反应时间  $60 \text{ min}$ , 采用锌粉深度去除浸出液中的铜、镉离子, 用量分别为铜、镉含量 1.1 倍、1.4 倍、1.7 倍、2 倍、2.3 倍, 试验结果如图 2 所示。由图 2 可知, 随着锌粉倍数的不断增加, 浸出液中的杂质含量在不断减少, 去除率在逐渐增加后趋于平缓。锌粉用量的增加对铜的去除没有显著影响, 对镉的去除影响较大。铜的去除率基本保持不变, 而镉去除率上升 1.71%。这说明反应先置换铜再置换镉。锌粉倍数为 1.4 倍时, 铜、镉去除率达 99.56%, 选取最佳锌粉过量倍数为 1.4 倍, 净化后浸出液中铜、镉离子浓度分别为  $0.0399 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6.4162 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 可用于制备纳米 ZnO。

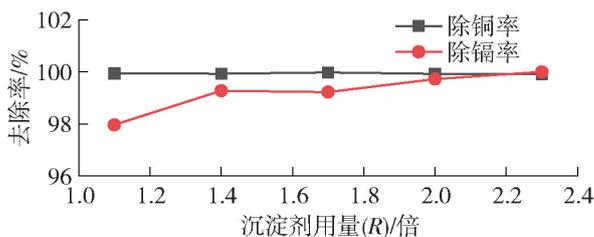


图 2 锌粉净化除铜、镉试验结果

Fig. 2 Test results of zinc powder purification and removal of copper and cadmium

### 2.2 氨水沉淀剂制备纳米 ZnO

#### 2.2.1 反应时间对纳米 ZnO 物相的影响

固定试验条件硫酸锌与氨水物质的量比 1:2、反应温度  $150^\circ\text{C}$ , 考察反应时间 4 h、6 h、8 h、15 h 条件下对产物物相的影响。

图 3 是不同反应时间条件下制备 ZnO 的 XRD 图谱, 分析图谱结果可知, 与标准卡片对照发现产物均为  $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  晶体。这是因为反应过程中氨水解离形成  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$ , 溶液中的  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$

和氨水分子生成配位离子, 如  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Zn}(\text{OH})_n]^{(n-2)-}$  ( $n = 2$  或  $4$ ), 形成的配位离子与  $\text{SO}_4^{2-}$  相互作用, 生成溶解度较小的  $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  晶体。

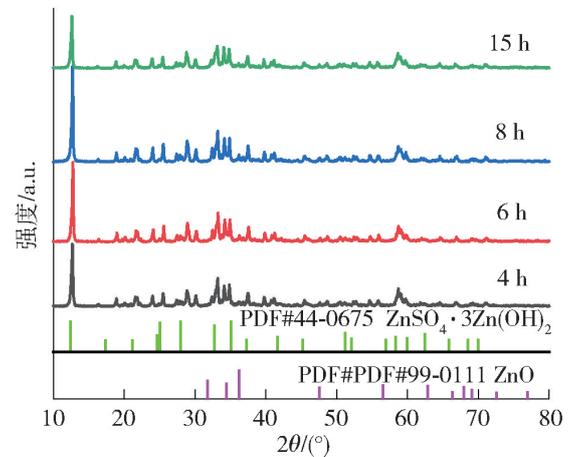


图 3 不同反应时间下制备纳米 ZnO 的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of preparing nano ZnO under different reaction times

#### 2.2.2 硫酸锌与氨水物质的量比对纳米 ZnO 物相的影响

在硫酸锌与氨水物质的量比 1:2 条件下并未制得纳米 ZnO, 因此考察沉淀剂用量对产物物相的影响。固定试验条件水热反应时间 15 h、反应温度  $150^\circ\text{C}$ , 考察硫酸锌与氨水物质的量比分别为 1:0.5、1:1、1:2、1:4 条件下对产物物相的影响。XRD 图谱见图 4。

分析图谱结果可知, 当物质的量比低于 1:2 条件时, 与标准卡片对比发现产物为  $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  晶体, 反应过程中氨水先水解形成  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$ , 溶液中的  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  和氨水分子生成配位离子, 如

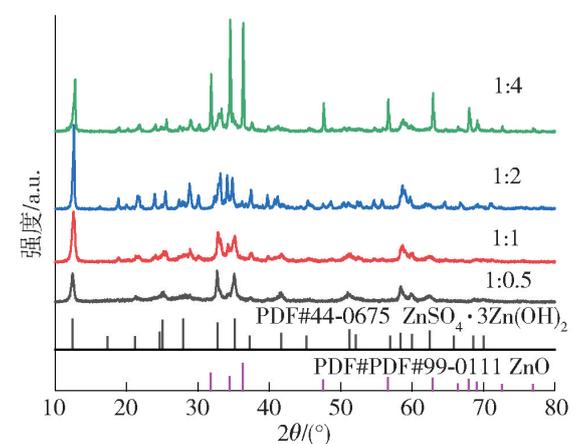


图 4 不同物质的量比下制备纳米 ZnO 的 XRD 图谱

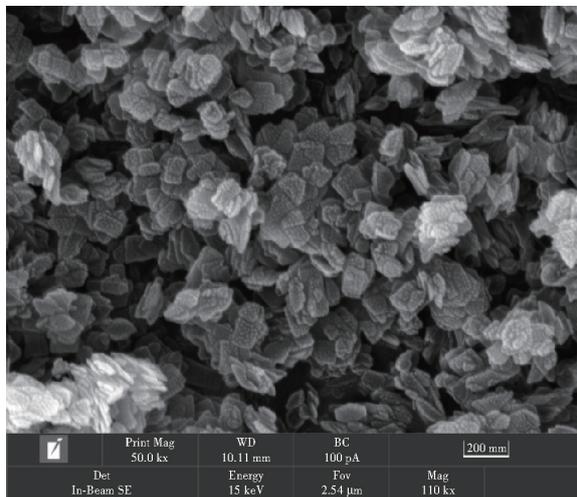
Fig. 4 XRD patterns of preparing nano ZnO under different molar ratios

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Zn}(\text{OH})_n]^{(n-2)-}$  ( $n = 2$  或  $4$ )，形成的配位离子与  $\text{SO}_4^{2-}$  相互作用，生成溶解度较小的  $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  晶体；当物质的量比为 1:4 条件下，与标准卡片对照发现产物为  $\text{ZnO}$  和  $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  晶体混合物，观察到样品的衍射峰符合六方纤锌矿结构  $\text{ZnO}$  的特征峰 (PDF #99-0111)，可成功制备

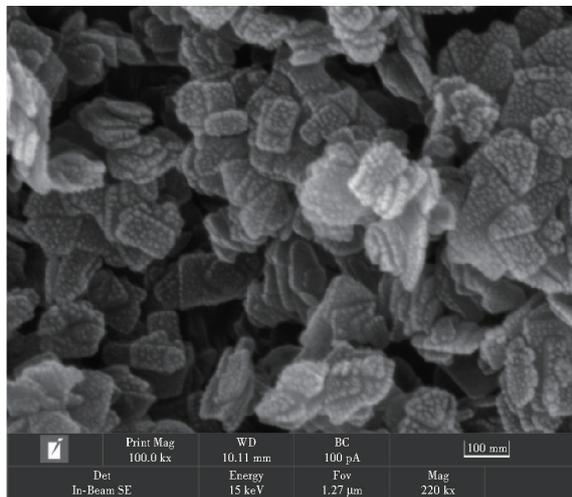
$\text{ZnO}$ ，但产物不是纯相  $\text{ZnO}$  结晶。

### 2.2.3 形貌分析

图 5 是以氨水为沉淀剂、反应温度  $150\text{ }^\circ\text{C}$  条件下制得样品的 SEM 图。从图中可以观察到，样品呈现不规则小片状堆叠，并结合前面的 XRD 分析，制备得到纳米  $\text{ZnO}$  为非纯相的不规则晶体。



(a) 纳米  $\text{ZnO}$  5万倍SEM图



(b) 纳米  $\text{ZnO}$  10万倍SEM图

图 5 氨水沉淀剂制备纳米  $\text{ZnO}$  SEM 图

Fig. 5 Preparation of nano- $\text{ZnO}$  SEM by ammonia precipitate

## 2.3 碳酸钠沉淀剂制备纳米 $\text{ZnO}$

### 2.3.1 反应时间对纳米 $\text{ZnO}$ 物相的影响

固定试验条件硫酸锌与碳酸钠物质的量比 1:2，反应温度  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ，考察反应时间 4 h、6 h、8 h、15 h 条件下对产物物相的影响。

图 6 是不同反应时间条件下制备  $\text{ZnO}$  的 XRD 图谱，将图谱结果与标准卡片 (PDF#19-1458) 对比，发现生成物为碱式碳酸锌的特征峰型，均为  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  晶体。当碳酸钠溶液不断滴加到

硫酸锌溶液中时，溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  的浓度达到过饱和的状态，从而形成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  晶核。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$  在固液界面处于  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  的解离平衡状态，与溶液中的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应，在  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  晶种表面生成碱式碳酸锌，随后  $\text{CO}_3^{2-}$  由里及外逐渐组装形成片状的聚集体。

### 2.3.2 硫酸锌与碳酸钠物质的量比对纳米 $\text{ZnO}$ 物相的影响

固定试验条件水热反应时间 15 h、温度  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ，考察物质的量比分别为 1:0.5、1:1、1:2、1:4 条件下对产物物相的影响。

图 7 是硫酸锌与碳酸钠物质的量比为 1:0.5~1:4 条件下制得  $\text{ZnO}$  的 XRD 图谱。在物质的量比为 1:0.5~1:2 的条件下，将图谱结果与标准卡片 (PDF#19-1458) 特征峰对照，发现产物为  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  晶体。当碳酸钠溶液不断滴加到硫酸锌溶液时，溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  的浓度达到过饱和状态，从形成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  晶核； $\text{Zn}(\text{OH})_2$  在固液界面处于  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  的解离平衡状态，与溶液中的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应，在  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  晶种表面生成碱式碳酸锌，随后  $\text{CO}_3^{2-}$  由里及外逐渐形成片状的聚集体。在物质的量比为 1:4 条件下，观察到样品的衍射峰符合六方

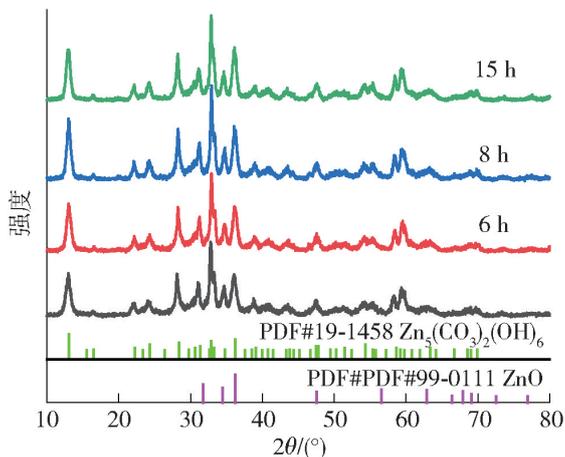


图 6 不同反应时间下制备纳米  $\text{ZnO}$  的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of preparing nano  $\text{ZnO}$  under different reaction times

纤锌矿结构 ZnO 特征峰 (PDF#99-0111), 可成功制备 ZnO, 但产生杂质衍射峰, 说明晶型较杂, 不是纯相 ZnO 结晶。

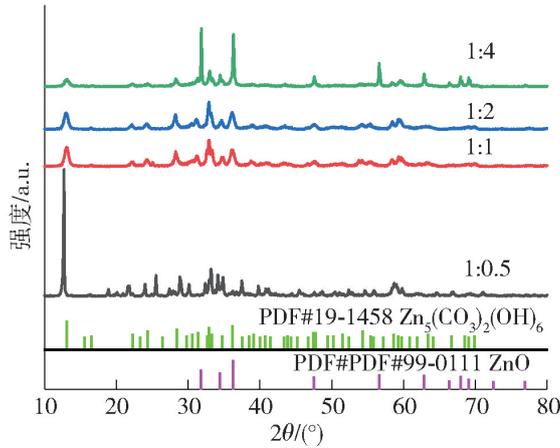


图7 不同物质的量比下制备纳米 ZnO 的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of preparing nano ZnO under different molar ratios

### 2.3.3 形貌分析

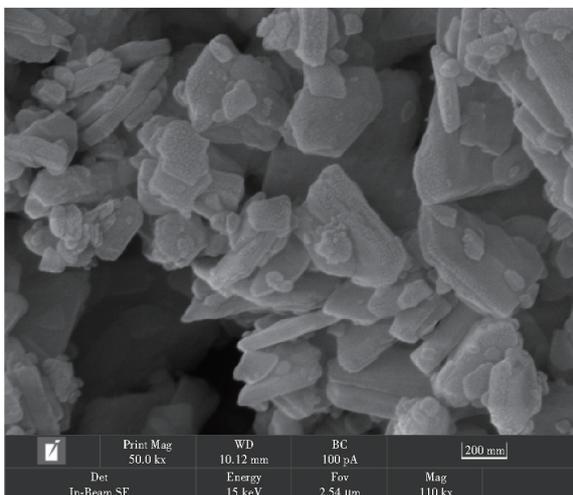
图8是以碳酸钠为沉淀剂、反应温度 150 °C 时制得样品的 SEM 图。从图中可以观察到, 样品呈现不规则片状, 并结合前面的 XRD 分析, 制备得到的纳米 ZnO 为非纯相的不规则晶体。

## 2.4 氢氧化钠沉淀剂制备纳米 ZnO

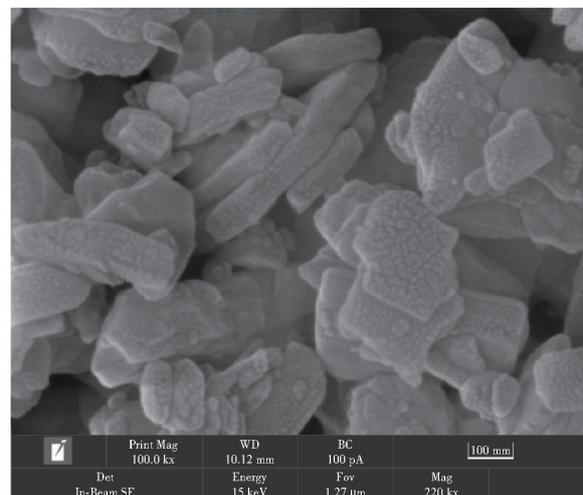
### 2.4.1 锌碱物质的量比对纳米 ZnO 物相的影响

为了进一步制备纯相 ZnO, 采用氢氧化钠作为水热沉淀剂。固定试验条件水热反应时间 15 h、反应温度 150 °C, 考察锌碱物质的量比分别为 1:0.5、1:2、1:4、1:8、1:16 时对产物物相的影响。

图9是锌碱物质的量比为 1:0.5 ~ 1:16 条件下



(a) 纳米 ZnO 5万倍 SEM 图



(b) 纳米 ZnO 10万倍 SEM 图

图8 碳酸钠沉淀剂制备纳米 ZnO SEM 图

Fig. 8 Preparation of nano-ZnO SEM by sodium carbonate precipitate

制得 ZnO 的 XRD 图谱, 在锌碱物质的量比为 1:0.5 条件下, 将图谱结果与标准卡片对照, 发现产物为  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  晶体,  $\text{OH}^-$  浓度较低, 没有充足的  $\text{OH}^-$  参与反应转化为 ZnO 晶体; 在锌碱物质的量比为 1:2 ~ 1:8 条件下, 与标准卡片对照, 发现产物为 ZnO 晶体, 观察到样品的衍射峰符合六方纤锌矿结构 ZnO 的特征峰 (PDF#99-0111), 且未出现其他杂质的衍射峰, 表明该样品为纯相 ZnO 结晶, 随锌碱物质的量比的增大, 该样品的衍射峰形变得更加锐利, 表明样品的结晶性能良好; 锌碱物质的量比为 1:16 时, 对比标准卡片可知产物为 ZnO 晶体,  $\text{OH}^-$  浓度较高, 沉淀发生溶解导致转化为 ZnO 的量较少, 产生少量杂质衍射峰, 说明晶型较杂。锌碱物质的量比对产物的纯度有较大影响, 精确控制二者的比例, 可制备纯度较高的 ZnO。最佳锌碱物质的量比条件为 1:2。

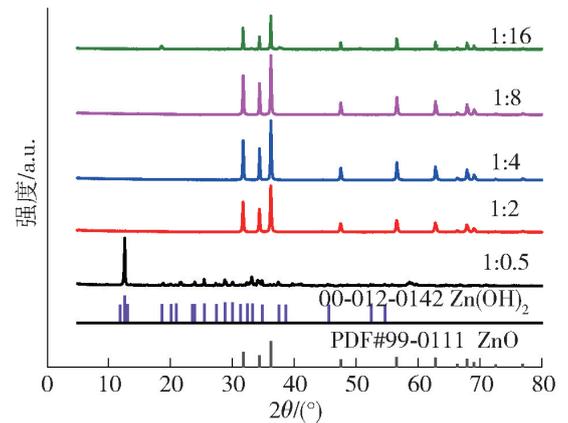


图9 不同锌碱物质的量比下制备纳米 ZnO 的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD spectra of nano ZnO prepared under different zinc alkali molar ratios

### 2.4.2 反应时间对纳米 ZnO 物相的影响

为了探究水热反应时间对纳米 ZnO 物相的影响。固定试验条件锌碱物质的量比 1:2、温度 150 °C，考察反应时间为 4 h、6 h、8 h、15 h、20 h 时对产物物相的影响。

图 10 是不同反应时间条件下制得 ZnO 的 XRD 图谱,将图谱结果与标准卡片对照,发现产物均为 ZnO 晶体,样品的衍射峰符合六方纤锌矿结构 ZnO 的特征峰(PDF#99-0111)。除去水热反应 15 h 外,其他反应时间均产生少量杂质衍射峰,说明晶型较杂,而在 15 h 反应条件下没有产生其他杂质衍射峰,说明样品为纯相的 ZnO 晶体,结晶性良好。因此,在 15 h 反应条件下可制备纯度较高的 ZnO。

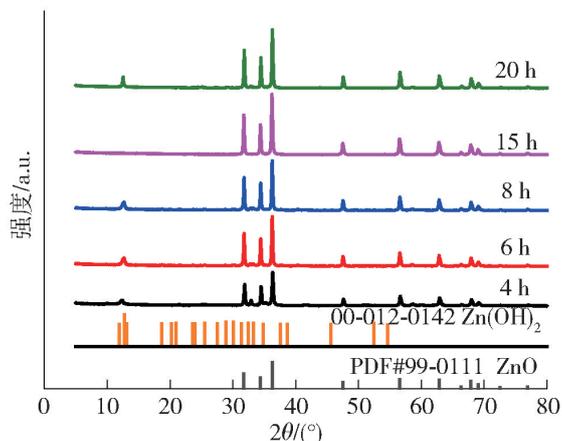


图 10 不同反应时间下制备纳米 ZnO 的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD spectra of nano ZnO prepared at different reaction times

### 2.4.3 反应温度对纳米 ZnO 物相的影响

为了探究水热反应温度对纳米 ZnO 物相的影响。

固定试验条件锌碱物质的量比 1:2、反应时间 15 h,考察温度为 120 °C、150 °C、180 °C、200 °C、220 °C 时对产物物相的影响。

图 11 是不同反应温度条件下制得 ZnO 的 XRD 图谱,将图谱结果与标准卡片对照,发现产物均为 ZnO 晶体,样品衍射峰符合六方纤锌矿结构 ZnO 的特征峰(PDF#99-0111)。反应温度为 180 ~ 220 °C 时,产生少量杂质衍射峰,说明晶型较杂,而在 120 ~ 150 °C 反应条件下没有产生其他杂质衍射峰,说明样品为纯相的 ZnO 晶体,结晶性良好。因此,在 120 ~ 150 °C 反应条件下可制备纯度较高的 ZnO。通过上述分析,本着降低能耗原则,最佳反应温度条件为 120 °C。

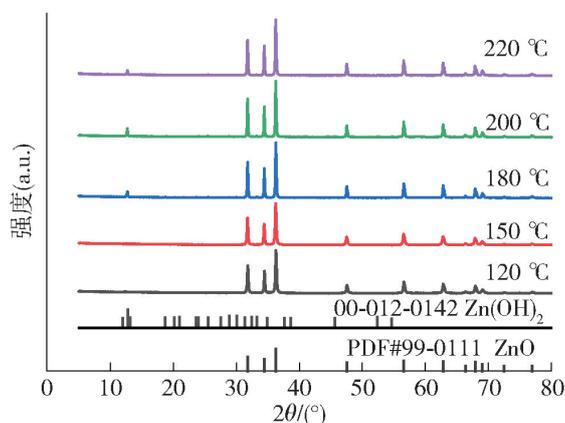
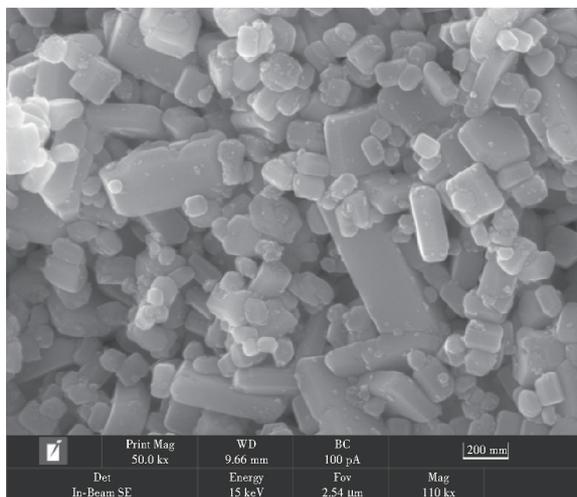


图 11 不同反应温度下制备纳米 ZnO 的 XRD 图谱

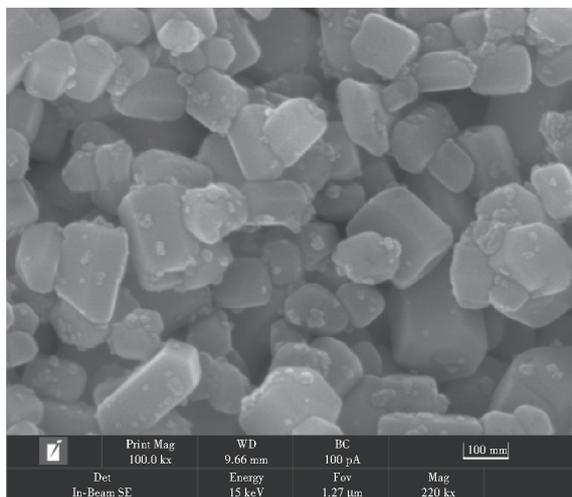
Fig. 11 XRD spectra of nano ZnO prepared at different reaction temperatures

### 2.4.4 形貌分析

图 12 是以氢氧化钠为沉淀剂、反应温度 120 °C



(a) ZnO 纳米棒 5 万倍 SEM 图



(b) ZnO 纳米棒 10 万倍 SEM 图

图 12 氢氧化钠沉淀剂制备纳米 ZnO SEM 图

Fig. 12 Preparation of nano ZnO SEM diagram by sodium hydroxide precipitate

时制得样品的 SEM 图。从图中可以清晰观察到, 样品呈现棱柱结构, 顶部呈现出六边形结构, 符合六方纤锌矿结构, 且样品整齐, 粒径在 50 ~ 100 nm 之间, 颗粒尺寸分布均匀, 成功制得纳米 ZnO。

### 3 结论

本文以锌浸出液为原料, 采用锌粉置换法除去浸出液中的铜、镉杂质, 并用净化后的高纯度硫酸锌溶液作为锌源, 分别以氨水、碳酸钠以及氢氧化钠作为沉淀剂, 考察不同物质的量比、反应时间、反应温度对制得的纳米 ZnO 物相和形貌的影响, 通过试验确定最佳制备条件, 得到以下主要结论。

1) 采用锌粉深度去除浸出液中的铜、镉离子, 锌粉先置换铜再置换镉, 在溶液 pH = 3.5、反应温度 60 °C、反应时间 60 min、最佳锌粉过量倍数 1.4 倍条件下, 净化后浸出液中铜、镉离子浓度分别为 0.039 9 mg · L<sup>-1</sup>、6.416 2 mg · L<sup>-1</sup>, 可用于制备纳米 ZnO。

2) 分别采用氨水、碳酸钠、氢氧化钠作为沉淀剂通过水热法合成纳米 ZnO, 发现采用氨水制得的产物为 ZnO 和 ZnSO<sub>4</sub> · 3Zn(OH)<sub>2</sub> 晶体混合物, 为非纯相的不规则晶体; 采用碳酸钠制得的产物为 ZnO 和 Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 晶体混合物, 为非纯相的不规则晶体; 采用氢氧化钠制得的产物为纯相 ZnO, 成功制得纳米 ZnO。

3) 采用氢氧化钠作为沉淀剂通过水热法合成纳米 ZnO 的最佳制备条件为锌碱物质的量比 1:2、反应时间 1 h、反应温度 120 °C, 在此条件下, 制得的纳米 ZnO 呈现棱柱结构, 粒径在 50 ~ 100 nm 之间, 颗粒尺寸分布均匀。

#### [参考文献]

[1] 肖松文, 肖骁, 刘建辉, 等. 二次锌资源回收利用现状及发展对策[J]. 中国资源综合利用, 2004(2): 19-23.  
XIAO Songwen, XIAO Xiao, LIU Jianhui, et al. Current situation of recycling and utilization of secondary zinc resources and development countermeasures [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2004(2): 19-23.

[2] 刘玉芹, 畅永锋. 湿法炼锌二次物料综合利用绿色冶金工艺探讨[J]. 有色矿冶, 2020, 36(5): 51-53, 56.  
LIU Yuqin, CHANG Yongfeng. Determination of silver content in catalyst containing silver by fire assay gold gravimetric method [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2020, 36(5): 51-53, 56.

[3] SKRZEKUT T, PIOTROWICZ A, NOGA P, et al. Studies of

selective recovery of zinc and manganese from alkaline batteries scrap by leaching and precipitation [J]. Materials, 2022, 15(11): 3966.

[4] 邵朱强, 童成业, 李波. 提高纳米氧化锌回收率的生产实践[J]. 有色冶金节能, 2021, 37(3): 22-25.  
SHAO Zhuqiang, TONG Chengye, LI Bo. The Production Practice of Increasing Recovery Rate of Nanometer Zinc Oxide [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2021, 37(3): 22-25.

[5] 苏凤来. 铜铅锌多金属复杂矿浸出净化液的锌回收工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(5): 24-28.  
SU Fenglai. Study on zinc recovery process from leaching purification solution of copper-lead-zinc polymetallic complex ore [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022, 40(5): 24-28.

[6] 王李娟. 湿法炼锌硫酸锌溶液的深度净化[J]. 中国金属通报, 2018(1): 70-71.  
WANG Lijuan. Deep purification of zinc sulfate solution in zinc hydrometallurgy [J]. China Metal Bulletin, 2018(1): 70-71.

[7] 石明忠, 向勇华, 龙党生. 烛式过滤器在硫酸锌净化系统过滤实验研究[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(4): 66-68.  
SHI Mingzhong, XIANG Yonghua, LONG Dangsheng. Experiment Research of candle filter in the zinc sulfate solution purification filter [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013, 29(4): 66-68.

[8] 梁龙伟. 湿法炼锌新三段净化工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.  
LIANG Longwei. Study on new three-stage purification process of zinc hydrometallurgy [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2012.

[9] 张建伟. 纳米氧化锌的制备、表征及其光学性质研究[D]. 淮北: 淮北师范大学, 2011.  
ZHANG Jianwei. Study of fabrication, characterization and optical properties of zinc oxide nanostructure [D]. Huaibei: Huaibei Normal University, 2011.

[10] 邵鸿媚. 氧化锌矿清洁高附加值综合利用及反应过程分析[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.  
SHAO Hongmei. High value-added and green utilization of zinc oxide ore and analysis of reaction process [D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.

[11] 刘文魁. 氧化锌纳米结构的制备、表征及性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.  
LIU Wenkui. Synthesis, characterization and properties of ZnO nanostructure [D]. Changsha: Hunan University, 2013.

[12] BAHARUDIN K B, ABDULLAH N, DERAWI D. Effect of calcination temperature on the physicochemical properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by coprecipitation [J]. Materials Research Express, 2018, 5(12): 125018.

[13] 马广鹏. 氧化锌块状、薄膜和纳米晶体的制备及性质研究[D]. 济南: 山东大学, 2006.  
MA Guangpeng. Preparation and properties of zinc oxide blocks, films and nanocrystals [D]. Jinan: Shandong University, 2006.

[14] 詹国平. 纳米氧化锌制备新技术及其机理的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.

- ZHAN Guoping. Study on new preparation technology and mechanism of nanometer zinc oxide [D]. Changsha: Central South University, 2002.
- [15] 徐素鹏. 液相直接沉淀法制备纳米氧化锌研究进展[J]. 广东化工, 2020, 47(19): 254, 255 - 256.
- XU Supeng. The research progress of preparation of nanometer zinc oxide particles by liquid phase direct precipitation method [J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(19): 254, 255 - 256.
- [16] BEDI H, KAUR M, SHARMA R K, et al. Synthesis and characterization of zinc oxide and aluminum doped zinc oxide by sol-gel method [J]. Indian Journal of Science and Technology, 2016, 9(47): 106830.
- [17] KADINSKAYA S A, KONDRATEV V M, KINDYUSHOV I K, et al. Hydrothermal zinc oxide nanostructures: geometry control and narrow band UV emission [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2227(1): 012007.
- [18] 高偲佳, 郑黎明, 刘珂然, 等. 纳米氧化锌的制备及在环境领域的应用[J]. 辽宁化工, 2018, 47(3): 193 - 196.
- GAO Sijia, ZHENG Liming, LIU Keran, et al. Preparation of nano-zinc oxide and its application in environmental field [J]. Liaoning Chemical Industry, 2018, 47(3): 193 - 196.
- [19] 贾艳强, 施冬梅, 郭毅. 液相法制备氧化锌纳米粉体的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(S2): 122 - 124, 138.
- JIA Yanqiang, SHI Dongmei, GUO Yi. Research progress of preparing nanometer-sized zinc oxide powder in liquid-phase method [J]. Materials Reports, 2010, 24(S2): 122 - 124, 138.
- [20] 吴大雄. 纳米 LaF<sub>3</sub> 的制备及热稳定性、导电性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- WU Daxiong. Study on the preparation, thermal stability and electrical conductivity of nanometer LaF<sub>3</sub> [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [21] 杨利姣. 锌渣氧粉低温湿化学法制备纳米氧化锌的研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学, 2016.
- YANG Lijiao. Preparation of nano-ZnO from zinc oxidation slag dust by low-temperature and hydro chemical method [D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2016.

## Hydrothermal method to prepare nano-ZnO from zinc leachate with different precipitants

ZENG Jun<sup>1,3</sup>, LU Ke<sup>1</sup>, LENG Xincun<sup>2</sup>, ZHANG Zhongpei<sup>1</sup>, LI Xin<sup>1</sup>, WU Yanzhe<sup>1</sup>,  
YE Youming<sup>1,3</sup>, XIE Xuezheng<sup>1,3</sup>

- (1. School of Food and Biochemical Engineering, Guangxi Science & Technology Normal University, Laibin 546199, China;  
2. Wuzhou Huaxi Environmental Protection Technology Co. Ltd., Wuzhou 543000, China;  
3. Guangxi Key Laboratory of Green Preparation and Application of Inorganic Materials, Laibin 546199, China)

**Abstract:** Nano-ZnO is a new type of high-function fine nano-material with wide application. The nano-ZnO particles prepared by hydrothermal method have high purity, good crystal shape and simple operation. There are many impurity elements in the zinc leaching solution containing zinc secondary resources, which has a great influence on the purity of the later products, among which the removal of copper and cadmium is more critical. In this paper, the zinc leaching solution containing zinc secondary resources was used as raw material, and copper and cadmium were removed by zinc powder replacement. Then, the purified zinc sulfate solution was used as zinc source, and ammonia water, sodium carbonate and sodium hydroxide were used as precipitants to prepare nano-ZnO by hydrothermal method. The effects of different process parameters on morphology of nano-ZnO were investigated. The results show that under the appropriate conditions, the concentrations of copper and cadmium ions in the leaching solution after zinc powder replacement are 0.0399 mg·L<sup>-1</sup> and 6.4162 mg·L<sup>-1</sup> respectively, which can be used to prepare nano-ZnO. The products prepared by using ammonia and sodium carbonate as precipitants are a mixture of ZnO and other crystals, which are irregular crystals of non-pure phase. Pure nano-ZnO can be prepared by using sodium hydroxide as precipitant. The optimum preparation conditions are as follows: the molar ratio of zinc to alkali is 1:2, the reaction time is 1 h, and the reaction temperature is 120 °C. The prepared nano-ZnO presents a prism structure, the particle size is between 50 ~ 100 nm, and the particle size distribution is uniform.

**Key words:** zinc leaching solution; copper and cadmium removing; nano-ZnO; hydrothermal method; precipitant; sodium hydroxide; crystalline phase