

# 锌焙砂硫酸浸出渣中分离 $ZnFe_2O_4$ 的研究\*

徐明, 杨金林, 马少健

(广西大学 资源与冶金学院, 广西 南宁 530004)

**摘要:**以锌焙砂为原料,经硫酸浸出后对矿浆保温沉淀固液分离后进行高温磁力搅拌水洗,过滤烘干筛分后加入添加剂固相氧化焙烧进行粗提纯,对粗提纯产品筛分产物加入添加剂高能球磨机械活化后固相焙烧进行精提纯,并对产品进行粒度分析、XRD分析及EDS分析。结果表明,提纯产品中铁酸锌含量高达98%,产品主要集中于0.240~3.802  $\mu\text{m}$ 、3.802~17.378  $\mu\text{m}$ 、17.378~138.038  $\mu\text{m}$ 三个粒级,分别占41.83%、36.70%、21.47%。粒级越小,粒度分布越大,-20  $\mu\text{m}$ 粒级达到80%。产品形貌已经具有一定的粉体性状,经进一步的细化和均匀化等处理,有望制备出高性能的铁酸锌特性材料。

**关键词:**锌焙砂;分离提纯;铁酸锌

中图分类号:TF803.2 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2016)06-0042-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2016.06.009

## Research of Separating $ZnFe_2O_4$ from Zinc Calcine Sulfuric Acid Leaching Residue

XU Ming, YANG Jinlin, MA Shaojian

(School of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Taking zinc calcine as raw materials, water washing with high temperature and magnetic stirring were carried out after solid-liquid separation at constant temperature following sulfuric acid leaching. The leaching product was used for solid phase oxidation roasting after filtration, drying, screening and adding additive. The screening product of rough purification was roasted after adding additive and mechanical activation by high energy ball milling. The fine purification product was further studied by laser particle size analysis, XRD and EDS analysis. The results showed that zinc ferrite content was high to 98%, and it mainly concentrated into 0.240~3.802  $\mu\text{m}$ , 3.802~17.378  $\mu\text{m}$  and 17.378~138.038  $\mu\text{m}$  size fractions, of which the proportions were 41.83%, 36.70% and 21.47%, respectively. The smaller the particle size was, the larger the particle size distribution would be. Thus, the content of -20  $\mu\text{m}$  particle size was 80%. At present, the product with a certain powder properties could be processed into high performance zinc ferrite materials by further refinement and homogenization treatment.

**Key words:** zinc calcine; separation and purification; zinc ferrite

铁酸锌因其特殊的微观晶体结构和宏观晶粒堆叠聚集状况,使其具有一系列特殊的材料特性。例如,铁酸锌对  $H_2S$ 、 $CO_2$ 、汞蒸气、酒精蒸气、液化石油

气等气体具有吸附性及敏感性<sup>[1-4]</sup>。铁酸锌的化学稳定性表现为在较高温度时其结构和性质均不发生改变,同时其不含铅、铬等重金属而无毒,因此被用

\* 收稿日期:2016-08-12

基金项目:国家自然科学基金(51364003);广西博士后专项资金、广西高校矿物工程重点实验室项目

作者简介:徐明(1990-),男,陕西西安人,在读硕士,从事矿物材料加工及应用方面研究。

通讯作者:杨金林(1975-),副教授,博士,主要从事矿物材料加工与应用及复杂难选矿产资源高效处理方面研究。

做防锈涂料。基于磁性,铁酸锌在医学上用作靶向药物传递载体。铁酸锌的电化学性能较好<sup>[5-6]</sup>,具有反应速率快、放电比容量高、循环性能好、电化学阻抗低等优点,用作储能材料可以克服绿色能源普遍存在的间歇性缺陷。但是,自然界天然铁酸锌矿物极少见,目前使用的铁酸锌几乎是采用人工合成方法生产。

传统的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  制备方法如水热法<sup>[7-9]</sup>、冲击波法<sup>[10]</sup>、共同沉淀法<sup>[11-12]</sup>、凝胶溶胶法<sup>[13-14]</sup>、玻璃晶化法<sup>[15]</sup>、金属有机盐热分解法<sup>[16]</sup>等存在粒径分布宽、晶相不纯的缺陷。由于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的磁性、催化性能、传感性等各种特性受到其制备方法及微孔结构的强烈影响,因此对这些方面的研究历来备受关注。自蔓延燃烧法能在有限范围内控制粒度、提高磁性,低温固态反应法<sup>[17-18]</sup>能得到与球磨法相似的自旋玻璃化状态,但这些方法有耗时长、过程难、设备要求高等缺点,洪勇<sup>[19]</sup>等人采用分步制备的方法为此方向研究做出贡献。

不过,铁酸锌也常以副反应产物形式出现在一些高温工业生产中。例如,在电弧炉炼钢中,当锌颗粒与铁颗粒在  $1\ 600\ ^\circ\text{C}$  的高温条件下接触时,在电弧炉烟尘中会形成铁酸锌。湿法炼锌生产中,硫化锌精矿氧化焙烧过程中也会副产铁酸锌。工业中对这些副产铁酸锌的处理工艺主要有物理法、化学湿法浸出、火法碳高温还原等<sup>[20-22]</sup>,但存在锌产率低、工序多、能耗高、污染大、成本高等缺点。因此,将副产铁酸锌作为一种材料资源直接分离提取利用具有一定的研究价值与现实意义。

## 1 试验

### 1.1 试验原料与方法

试验原料锌焙砂取自广西某冶炼厂,经混匀、缩分后制样,取样分析、试验。以硫酸为浸出剂,将锌焙砂样品置于  $500\ \text{mL}$  容积的烧杯中,分别加入不同体积的  $120\ \text{g/L}$  的硫酸溶液,然后放入 HH-S6 型数显恒温水浴锅中。设置浸出条件为浸出温度  $75\ ^\circ\text{C}$ ,浸出时间  $120\ \text{min}$ ,搅拌转速  $400\ \text{r/min}$ 。浸出结束后,对浸出渣过滤、烘干、制样,对其进行磁性分析和 XRD 分析。

对上述浸出矿浆保温沉淀至固液明显分层后将上层澄清液体倒掉,对剩余物在  $90\ ^\circ\text{C}$  条件下进行高温磁力搅拌水洗  $10\ \text{min}$  后再次保温沉淀至固液明

显分层后倒掉上清液,重复多次后用 SHZ-CB 型循环式多用真空泵抽滤机抽滤。对滤渣反复洗涤至洗涤液无色后,用 101A 型数显电热鼓风箱热风烘干滤渣。自行设计改造出如图 1 所示的筛分装置。先用 12 目筛圆周振动  $30\ \text{min}$ ,然后用  $0.3\ \text{mm}$  筛对  $-1.6\ \text{mm}$  产品圆周振动  $30\ \text{min}$ ,左右简谐振动  $30\ \text{min}$ ,取  $-0.3\ \text{mm}$  和  $+1.6\ \text{mm}$  产品混合、制样作为试验样。根据试验样中锌铁分析结果,按一定配比加入添加剂,用 SX2-12-10NP 型箱式电阻炉在  $980\ ^\circ\text{C}$  条件下固相氧化焙烧  $4\ \text{h}$  进行粗提纯,对该粗提纯产品取样进行 XRD 分析。

用  $1.6\ \text{mm}$  筛去除粗提纯产品中粗粒级,再按与  $-12$  目产品中所含  $\text{ZnO}$  摩尔比  $1:1$  的量加入  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,单罐装球  $\Phi 18.4\ \text{mm}$ 、 $32.55\ \text{g}$  两个, $\Phi 16.8\ \text{mm}$ 、 $25.55\ \text{g}$  六个,两罐对称放入 QM-ISP4 型行星式球磨机,用 TP6C-T9 型变频调速器设定转速  $200\ \text{r/min}$ ,高能球磨预处理  $3\ \text{h}$ 。对球磨预处理产品用 SX2-12-10NP 型箱式电阻炉在  $1\ 020\ ^\circ\text{C}$  条件下焙烧  $4\ \text{h}$  进行精提纯,对该精提纯产品取样进行 XRD、EDS 及粒度分析。

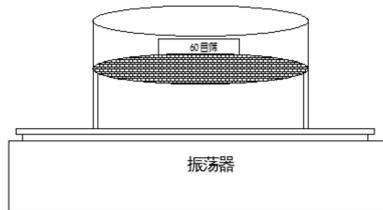


图1 筛分装置示意图

### 1.2 样品的表征

对锌焙砂及其浸出渣进行 X 射线衍射分析,X 射线衍射图谱采用日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪收集。试验条件为:入射光源为 Cu 靶,入射波长为  $1.540\ 6\ \text{\AA}$ ,管电压  $40\ \text{kV}$ ,管电流  $40\ \text{mA}$ ,扫描速度为  $6^\circ/\text{min}$ ,扫描范围  $5^\circ \sim 60^\circ$ 。在 SU-8020/X-MAX80 型场发射扫描电子显微镜上进行 EDS 分析。用 Mastersize2000 型马尔文激光粒度仪对所得产品进行粒度分析。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 浸出渣的磁性分析

图 2 为锌焙砂、浸出渣铁酸锌产品和三氧化二铁的磁滞回线测试结果,图 3 为三种物质的磁导率测试结果。

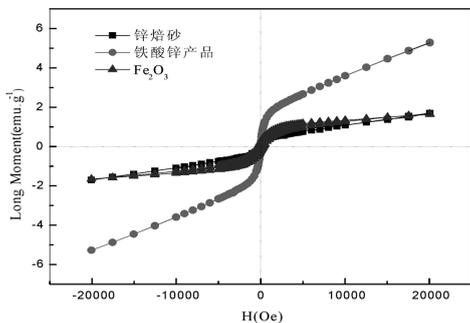


图2 磁滞回线测试结果

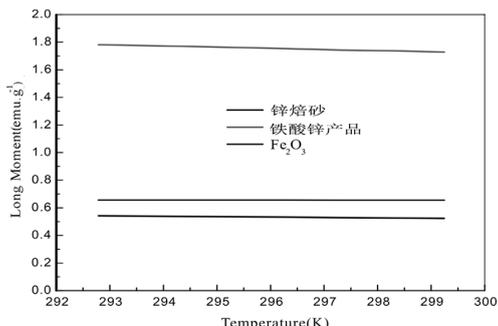


图3 磁导率测试结果

由图2可以看出,三种物质的磁滞回线所围成的面域均为典型的狭窄型,说明一次循环磁化中的能量损耗均较小。对比三者测试结果,可以发现在相同的磁场强度20 000 Oe条件下,锌焙砂和三氧化二铁的饱和磁化强度相等,均为1.9 emu/g,浸出渣为5.9 emu/g。虽然三者的饱和磁化强度都比较小,但浸出渣的饱和磁化强度明显高于其余两种,约为其3倍,剩余磁化强度也明显高于锌焙砂和三氧化二铁。由图3可以看出,在292~299 K温度范围内,锌焙砂磁导率最低,只有0.5 emu/g,三氧化二铁稍高一点,为0.7 emu/g,浸出渣高达1.8 emu/g,高于锌焙砂和三氧化二铁,这与浸出渣中铁酸锌含量相对较高有关。但是,由于其他杂质成分的存在,铁酸锌与其存在包覆、固溶等,赋存状态复杂,且粒度较大、均一性较差,磁性弱,故不宜直接磁选分离提纯。

### 2.2 浸出渣的XRD分析

锌焙砂硫酸浸出渣的XRD图谱见图4。由图4可以看出,渣中铁酸锌具有足够强度的清晰可辨的衍射峰。对比不同成分的衍射峰可以发现,峰形狭窄尖锐,峰值较高的几个衍射峰均属于铁酸锌,说明浸出条件为始酸浓度120 g/L、浸出温度75℃、浸出时间120 min、搅拌速度400 r/min时,锌焙砂中铁酸

锌在浸出过程中受到溶解侵蚀作用影响较小,晶体结构保存较完整,晶粒尺寸较大。XRD定量分析结果表明,渣中铁酸锌含量达到86%,与焙烧法制得的纯铁酸锌产品的XRD图谱比较,同一衍射角所对应的衍射峰,其结果显示的晶面间距基本相等,未经处理的浸出渣除含有铁酸锌外,还含有许多杂质成分,其中氧化锌占3%,铅矾占4%,硫化锌占1%,碳酸铅占2%,硫酸铁占3%,硫酸钙占1%。剩余少量氧化锌和硫化锌是因为其赋存状态较为复杂稳定,同时反应末期酸度较低,反应基本达到平衡状态。硫酸铅和碳酸铅基本不与硫酸反应,硫酸铁则因其量超过溶解度而部分未能溶出。微溶于水的硫酸钙既来源于焙砂中原有成分,也有碳酸钙与硫酸反应的生成物,在离子浓度较大的矿浆中不能完全溶出。

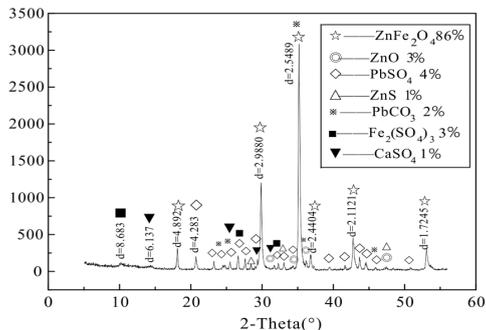


图4 锌焙砂硫酸浸出渣的XRD图谱

### 2.3 渣的粗提纯产品XRD分析

锌焙砂硫酸浸出渣粗提纯产品的XRD图谱见图5。

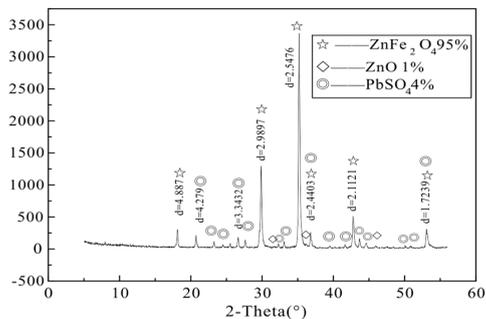


图5 锌焙砂硫酸浸出渣提纯产品的XRD图谱

由图5可以看出,铁酸锌含量由86%提高到95%,提纯产品中的主要杂质为1%的氧化锌和4%的铅矾。对比图3和图4可知,锌焙砂硫酸浸出所得矿浆保温沉淀固液分离,将非固体沉淀部分所包含的胶体等各种杂质尽可能去除。剩余固体部分反复进行高温水洗,通过提高温度和增加溶剂使锌焙

砂中与酸反应的杂质成分所生成的产物的溶解度增大,Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 CaSO<sub>4</sub> 在原渣中含量较少,热液反复搅拌洗涤过程中溶解度较大,以离子态进入液相过滤分离。按氧化锌和氧化铁摩尔比 1 : 1 加三氧化二铁后进行高温氧化焙烧,ZnO 由原来的 3% 下降到提纯后的 1%,从反应过程整体物料平衡角度来看,说明氧化锌转变为铁酸锌,而 1% 的氧化锌剩余则是原来 1% 的硫化锌氧化焙烧生成的。PbCO<sub>3</sub> 氧化焙烧分解生成 PbO 等含铅烟雾而除去。

### 2.4 渣的精提纯产品 XRD 分析

试验原料锌焙砂硫酸浸出渣中分离制备的铁酸锌产品的 XRD 对比图谱见图 6。

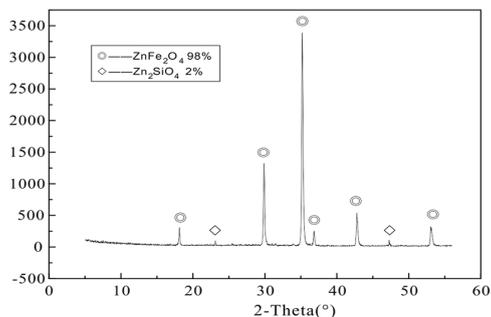


图 6 锌焙砂样品及渣中分离所得 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉体的 XRD 图谱

由浸出渣中分离制备的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉体的 XRD 定量分析结果可知,所制得的样品含有 98% 的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和 2% 的 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>。未检测到硫酸铅的存在,说明硫酸铅基本被完全除去,原因有可能是第一次焙烧使硫酸铅烧结,粒度和硬度增大,通过筛分除去,也有可能是在高温下受热产生硫化物和含铅化合物烟雾挥发。由图 6 可见,产物中没有 ZnO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,同时 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 含量增加,说明在第一次固相氧化焙烧过程中 ZnS 氧化焙烧生成的 1% ZnO 和添加的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成铁酸锌。检测到 2% 的 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 存在,而之前并未检测到,说明硅元素之前可能并不以该晶体形式存在,高能球磨所引发的机械活化作用使其反应活性提高,高温焙烧条件下迁移到晶格结构相应位点,形成硅酸锌。

### 2.5 渣的精提纯产品的 EDS 分析

提纯渣的 EDS 能谱分析结果见图 7,共选出 11 个点进行元素成分及含量分析,对分析结果进行比较后选出较有代表性的谱图 2 和谱图 3,其对应的元素分析结果见表 1 与表 2。

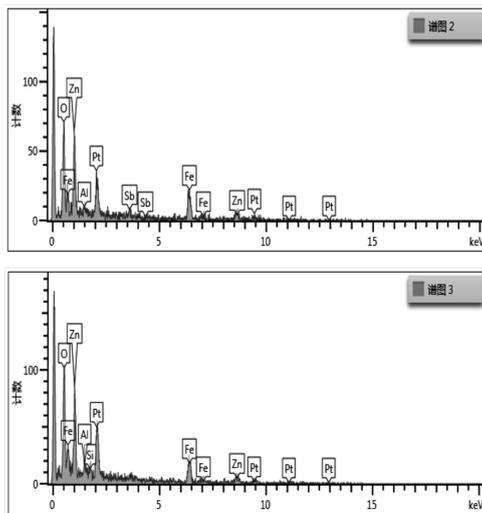
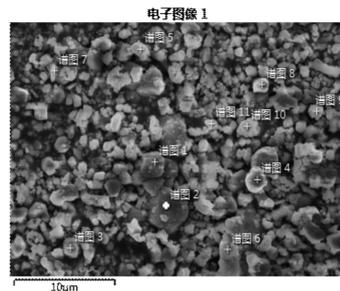


图 7 提纯渣的 EDS 分析结果

表 1 谱图 2 的元素分析结果

元素	O	Fe	Zn	Pt	Sb	Al
含量/%	25.21	22.01	30.02	17.27	4.20	1.29

表 2 谱图 3 的元素分析结果

元素	O	Fe	Zn	Pt	Si	Al
成分/%	27.43	17.53	28.93	22.87	1.50	1.74

由表 1 和表 2 可以看出,产品中除含有 Zn、Fe、O 三种主要元素外,还含有及少量的 Al、Si、Sb,这与锌焙砂 X - 荧光多元元素半定量分析结果在元素种类上基本相符。不同检测点元素种类及同种元素含量有微小差异,原因主要是渣样的元素种类较多,元素存在形式较为复杂,分离提纯过程也会导致原有物质结构和成分的变化,同时 EDS 属于微区分析,范围较小,易受旁边区域干扰,也会产生误差,影响结果的准确性。能谱分析结果中普遍含有 20% 左右的 Pt,这是检测过程喷金所致,因此,XRD 分析及元素能谱分析结果均未检测到 Pt 的存在。

### 2.6 渣的精提纯产品的粒度分析

提纯渣的粒度分析结果见图 8。由图 8 可以看出,该产品主要集中于 0.240 ~ 3.802 µm、3.802 ~

17.378  $\mu\text{m}$ 、17.378 ~ 138.038  $\mu\text{m}$  三个粒度,分别占 41.83%、36.70%、21.47%。粒度分析结果表明,粒度越小,粒度分布越大, - 20  $\mu\text{m}$  粒度达到 80%。产品形貌已经具有一定的粉体性状,经进一步的细化和均匀化等处理,有望制备出高性能的铁酸锌特性材料。

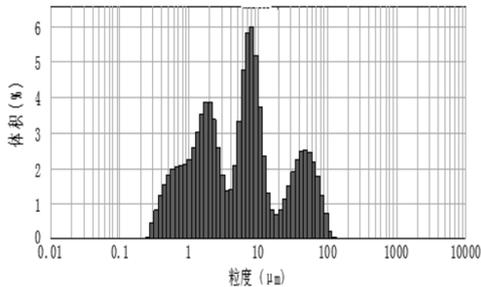


图8 锌焙砂硫酸浸出渣提纯产品的粒度分析图谱

### 3 结论

(1)对锌焙砂进行硫酸浸出,浸出渣成分较复杂,以铁酸锌为主,还含有氧化锌 3%、铅矾 4%、硫化锌 1%、碳酸铅 2%、硫酸铁 3%、硫酸钙 1%。该赋存状态下的铁酸锌磁性较弱,单纯磁选较难分离。经两次提纯后,可将铁酸锌含量由 86% 提高到 98%,提纯后产品中的主要杂质为 2% 的硅酸锌及少量以非晶结构存在的杂质元素 Al、Sb。

(2)产品主要集中于 0.240 ~ 3.802  $\mu\text{m}$ 、3.802 ~ 17.378  $\mu\text{m}$ 、17.378 ~ 138.038  $\mu\text{m}$  三个粒度,分别占 41.83%、36.70%、21.47%。粒度越小,粒度分布越大, - 20  $\mu\text{m}$  粒度达到 80%。产品形貌已经具有一定的粉体性状,经进一步的细化和均匀化等处理,有望制备出高性能的铁酸锌特性材料。

### 参考文献:

[1] Padmanathan Karthick Kannan, Ramiah Saraswathi. Impedimetric detection of alcohol vapours using nanostructured zinc ferrite [J]. *Talanta*, 2014, 129: 545 - 551.

[2] Azadeh Tadjarodi, Mohammad Salehi, Minalmani. Innovative one pot synthesis method of the magnetic zinc ferrite nanoparticles with a superior adsorption performance [J]. *Materials Letters*, 2015, 152: 57 - 59.

[3] Rahman M M, Khan S B, Falsal M. Highly sensitive formaldehyde chemical sensor based on hydrothermally prepared spinel  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanorods [J]. *Sensors and Actuators B*, 2012, 171 - 172: 932 - 937.

[4] Archana Singh, Ajendra Singh, Satyendra Singh, et al. Synthesis, characterization and performance of zinc ferrite nanorods for room temperature sensing applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 618: 475 - 483.

[5] 岳红云,王秋娟,张雪,等. 微纳复合结构  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  负极材料的可控合成与性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(4): 745 - 750.

[6] Xiayin Yao, Junhua Kong, Chenyang Zhao. Zinc ferrite nanorods coated with polydopamine - derived carbon for high - rate lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 145: 464 - 471.

[7] Rahman M M, Khan S B, Falsal M. Highly sensitive formaldehyde chemical sensor based on hydrothermally prepared spinel  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanorods [J]. *Sensors and Actuators B*, 2012, 171 - 172: 932 - 937.

[8] X. Hu, P. Guan, X. Yan. Hydrothermal synthesis of nano - meter microporous zinc ferrite [J]. *China Particology*, 2004, 2(3): 135 - 137.

[9] ZuPeng Chen, WenQi Fang, Bo Zhang, et al. High - yield synthesis and magnetic properties of zinc ferrite single crystal nanocubes in aqueous solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 550: 348 - 352.

[10] E. L. Venturini, B. Morosin, R. A. Graham. Synthesis of zinc ferrite under high - pressure shock loading [J]. *Material Letters*, 1985, 3(9 - 10): 249 - 353.

[11] 徐国财,戴明虎,姚宝慧,等. 纳米铁酸锌的制备及应用 [J]. *材料工程*, 2009(S2): 34 - 36.

[12] 李新勇,李树本,等. 纳米尺寸铁酸锌半导体催化剂的表征及催化性能研究 [J]. *分子催化*, 1996, 10(3): 187 - 191.

[13] CHU Xiangfeng, JIANG Dongli, ZHENG Chenmou. The preparation and gas - sensing properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanocubes and nanorods [J]. *Sens. Actuators B: Chem*, 2007, 123: 793 - 797.

[14] 王琪,冯涛. 铁酸锌的制备方法与微观形貌、敏感特性关系的研究 [J]. *陶瓷学报*, 2013, 34(4): 543 - 547.

[15] Berbenni V, Milanese C, Bruni. Synthesis and magnetic properties of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  obtained by mechanochemically assisted low - temperature annealing of mixtures of Zn and Fe oxalates [J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 44: 184 - 489.

[16] 阎鑫,胡小玲,等. 纳米级尖晶石型铁氧体制备进展 [J]. *材料导报*, 2002, 16(8): 42 - 44.

[17] 刘辉,魏雨,等. 低温催化想转化法合成纳米级铁酸锌及表征 [J]. *无机材料学报*, 2002, 17(1): 56 - 60.

[18] 邹旭,许娟,等. 温度及压力作用下的铁酸锌纳米颗粒结晶过程研究 [J]. *海南师范大学学报*, 2014, 27(2): 147 - 149.

[19] 洪勇,王树林,等. 制备纳米铁酸锌的一种新方法 [J]. *机械工程材料*, 2010, 34(2): 75 - 77.

[20] Chia - Cheng Wua, Fang - Chih Changb. Reduction behavior of zinc ferrite in EAF - dust recycling with CO gas as a reducing agent [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 143: 208 - 213.

[21] Gang Yu, Ning Peng, Lan Zhou, et al. Selective reduction process of zinc ferrite and its application in treatment of zinc leaching residues [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25: 2744 - 2752.

[22] Bojan Janković, Srećko Stopić, Aybars Güven. Kinetic modeling of thermal decomposition of zinc ferrite from neutral leach residues based on stochastic geometric model [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 358 - 359: 105 - 118.