含锌电炉粉尘固相烧结法制备 Mn-Zn 尖晶石铁氧体

朱开琦,陈佳凤,陶雨倩,李海斌,余水,邱家用

(江苏科技大学冶金与材料工程学院,张家港江苏科技大学产业技术研究院精细冶金研究所,江苏 张家港 215600)

摘要:这是一篇冶金工程领域的论文。锰锌尖晶石铁氧体由于其具有高磁导率和高频低损耗等优点,被 广泛应用于各领域。为充分利用电炉粉尘中的 Fe、Zn、Mn 等元素,以碱浸法处理过的含锌电炉粉尘为原料, 加入 MnSO₄·H₂O,采用固相烧结法制备 Mn-Zn 尖晶石铁氧体。通过 XRD、SEM-EDS、VSM 等,探讨温度、 配比(R_{ZM})、预处理对 Mn-Zn 铁氧体的合成及磁性能的影响。结果表明,当反应温度升高,锰锌铁氧体中的 晶粒间吞并速度加剧,饱和磁感应强度和晶粒尺寸增加,而矫顽力减小。当 R_{ZM}变化到1:1.0,饱和磁感应强 度、矫顽力和晶粒尺寸均增加。预处理后的电炉粉尘中的 SiO₂含量降低,合成的锰锌铁氧体的磁饱和强度增 加。因此,经过浓度为2 mol/L 的碱液预处理后,在质量比为1:1.0、煅烧温度为1100 ℃ 的固相反应条件下合 成的锰锌尖晶石铁氧体性能较好,其饱和磁感应强度(Ms)为17.902 emu/g,矫顽力(Hc)为3.21 kA/m。

关键词: 冶金工程; 电炉粉尘; 尖晶石铁氧体; 固相烧结法; 磁性能

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.05.020

中图分类号: TD989;X756 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)05-0141-07

引用格式:朱开琦,陈佳凤,陶雨倩,等.含锌电炉粉尘固相烧结法制备 Mn-Zn 尖晶石铁氧体[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 141-147+152.

ZHU Kaiqi, CHEN Jiafeng, TAO Yuqian, et al. Preparation of mn-zn spinel ferrite by solid-phase sintering of zinc-containing electric furnace dust[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 141-147+152.

2020年我国电炉钢产量超1亿t,在电炉炼钢 的过程中,每生产1t钢,约产生10~20kg的电 炉粉尘,即中国年产电炉粉尘超100万t,但粉尘 综合利用率不足30%^[1]。由于电炉粉尘中除Fe和 Zn外,还含有Pb、Cu、Ag、K等重金属,若处 理不当,会造成环境污染和资源浪费^[2]。因此为解 决电炉粉尘的资源化利用问题,国内外均开展了 大量研究^[3]。目前,电炉粉尘传统处理工艺主要有 填埋法、返还烧结法、湿法以及火法等^[4-6]。随着 技术发展,衍生出一些新的处理技术,如微波 法、真空冶金法等^[7-8]。然而,填埋法不仅对环境 造成污染,而且无法利用电炉粉尘中的有价金 属; 返还烧结处理不仅能耗较高,且在回收的过程中 Zn、Pb等元素的富集会影响高炉炼铁过程的顺行; 湿法冶金流程长,存在设备腐蚀和二次污染等问题; 微波法和真空冶金法,成本高,投资大,且工艺操作困难。因此,寻求高附加值、绿色的途径回收利用含锌电炉粉尘中有价组元具有重要意义^[9]。

软磁铁氧体材料是国民经济中一种非常重要的基础功能材料,应用于各类电子产品^[10]。由于 锰锌铁氧体拥有高磁导率,高介电性能,低功率 损耗^[11]等优势,被广泛应用于通讯、传感、磁头 等工业领域,并且已成为高频弱电领域很有发展

收稿日期: 2022-01-14

基金项目: 江苏科技大学本科生创新创业训练计划项目(126210041)

作者简介:朱开琦(2001-),女,本科,研究方向为冶金工程。

通信作者: 邱家用(1975-), 副教授, 研究方向为冶金工程。

前途的一种非金属性材料^[12]。因此,制备锰锌尖 晶石铁氧体引起了广泛关注。对于尖晶石铁氧 体,通常选用纯化学试剂,通过固相烧结法、溶 胶-凝胶法、水热法、化学沉淀法和高能球磨法等 合成。考虑经济性和易操作的特点,固相烧结法 成为众多学者的选择^[13]。然而,针对含有锌、 铅、铁、钙等成分的电炉粉尘合成共掺杂尖晶石 铁氧体的研究较少。

鉴于以上分析,本研究以电炉粉尘为原料, 采用固相烧结法制备 Mn-Zn 尖晶石铁氧体,根据 Fe 与 M(M=Zn、Ca、Mg等)的摩尔比超过 4.5, 远大于 MFe₂O₄ 化学计量比 2,通过添加锰源 (MnSO₄·H₂O)弥补二价离子的不足。重点考查 温度、配比、预处理等对电炉粉尘合成的金属共 掺杂 Mn-Zn 铁氧体物相转变、微观结构及磁性能 的影响。该研究充分利用电炉粉尘中的锌铁等有 价元素制备金属共掺杂 Mn-Zn 铁氧体软磁性材 料,寻求电炉粉尘高值化利用的新途径和工艺, 变废为宝,并在一定程度上缓解我国锌铁资源短 缺的问题。

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用原料和化学试剂有含锌电炉粉尘、 一水合硫酸锰 (MnSO₄·H₂O)、氢氧化钠 (NaOH) 和 去离子水 (H₂O)。表 1 为电炉粉尘的化学成分,由 表 1 可知含锌电炉粉尘中主要的化学成分为 Fe_2O_3 和 ZnO,分别为 73.32%和 14.21%,此外还 含有 CaO、C、SiO₂等。含锌电炉粉尘物相组成 由 X 射线衍射仪 (XRD)测得,结果见图 1,可 知含锌电炉粉尘的主要物相为 ZnFe₂O₄、Fe₂O₃、 Fe_3O_4 ,除此之外,还有 Mn₂O₃、SiO₂、ZnO、 CaFe₂O₄等物相。

表 1 含锌电炉粉尘的化学成分/% Table 1 Chemical composition of the zinc-containing electric furnace dust

Turnace dust										
Fe ₂ O	3 ZnO	CaO	С	SiO_2	MgO	MnO	K_2O	SO_3	其他	
73.32	2 14.21	2.98	2.83	2.04	1.09	1.38	0.73	0.66	0.76	

1.2 实验方法与流程

实验包括电炉粉尘预处理和固相烧结两个阶段,所用设备有:电子天平、超声波清洗器、台



图 1 含锌电炉粉尘 XRD

Fig.1 XRD pattern of zinc-containing electric furnace dust

式高速离心机、数显磁力加热搅拌器、高温管式 炉等。

1.2.1 含锌电炉粉尘预处理

首先对含锌电炉粉尘进行研磨、筛分,得到 粒度-0.074 mm 95% 以上的含锌电炉粉尘;其次配 制 2 mol/L 的 NaOH 溶液,与含锌电炉粉尘按照固 液比 1:10 (g/mL) 混合,在室温下机械搅拌 3 h; 用高速离心机将固液混合物以 7 000 r/min 的转速 离心 20 min,去除上清液,加入适量去离子水, 重复操作待上清液 pH 值处于 9~11;离心结束后 的固体在 105 ℃ 的恒温干燥箱中干燥 4 h,研磨并 用 0.074 mm 网筛筛选后备用。

1.2.2 固相烧结法制备 Mn-Zn 铁氧体

由表1可知, 电炉粉尘中Fe与M(M=Zn、 Ca、Mg等)的摩尔比超过4.5,远大于MFe₂O₄化 学计量比2.0,因此需要加入MnSO₄·H₂O来补充 二价离子的不足。将预处理后的含锌电炉粉尘与 MnSO₄·H₂O按质量比R_{Z/M}=1:1.0、1:0.9、1:0.8、 1:0.7 混合,并于研钵中研磨混合均匀,制得前驱 体。将前驱体放入高温管式炉中进行固相烧结, 并通N₂(50 mL/min)保护,保温时间2h。煅烧结 束后,样品随炉冷却至室温,得到锰锌尖晶石铁 氧体。

2 结果与讨论

2.1 温度对锰锌铁氧体合成及磁性能的影响

2.1.1 温度对锰锌铁氧体合成的影响

图 2(a) 是 R_{Z/M} =1:1.0, 以 2 mol/L NaOH 溶液 预处理过后的电炉粉尘为原料, 焙烧时间 2 h, 不 同温度下合成铁氧体的 XRD。由图 2(a) 可知, 在 800~1 100 ℃ 的煅烧温度下均能合成锰锌尖晶石 铁氧体,且随着温度的提高,锰锌铁氧体的衍射 峰强度增强,Fe₂O₃的衍射峰强度变弱,在1100 ℃ 时 Fe₂O₃ 衍射峰消失,铁氧体的衍射峰进一步增 强。观察图 2(b) 锰锌铁氧体的最高衍射峰所对晶 面 (311)的放大图,从中可以看出,当温度从 800 ℃ 到 1 100 ℃ 时,铁氧体中的 Zn²⁺和 Mn²⁺的浓度高 于 Ca、Mg 等元素的含量。Mn²⁺(0.046 nm)和 Fe³⁺ (0.064 5 nm)的离子半径小于 Zn²⁺(0.074 nm)的离 子半径,这意味着 Mn²⁺掺杂缩小了铁氧体晶格, 从而使衍射峰右移,20 增大。并且 (311) 晶面的半 高宽逐渐变窄,表明其结晶性越来越好^[14]。



2.1.2 温度对锰锌铁氧体微观形貌的影响

图 3 是 R_{Z/M} =1:1.0,以 2 mol/L NaOH 溶液预 处理过后的电炉粉尘为原料,焙烧时间 2 h,不同 温度下合成样品的 SEM 微观形貌。由图 3(a)可 知,800 ℃ 时颗粒粒径大小不一,分布也不均 匀。当温度升至 900 ℃ 时无规则形状的颗粒通过 兼并的方式长大。当温度为 1 000 ℃ 时,颗粒的 体积减小,颗粒密度增大,但铁氧体晶格内晶格 缺陷会增多,其原因为,在晶体中原子一般以其 平衡位置为中心作热振动,当温度升高时,其中 某些原子的振动加剧,脱离其平衡位置,在原来 的位置上留下空位形成缺陷^[15]。当温度为 1 100 ℃ 时,晶格中的缺陷得到修正,出现明显的尖晶石 型结构,但杂质会随之而来,就会导致孔隙增 多^[16]。可见在一定范围内提高温度有利于铁氧体 颗粒长大。



图 3 不同煅烧温度制备 Mn-Zn 尖晶石铁氧体的 SEM Fig.3 SEM of Mn-Zn spinel ferrite prepared at different calcination temperatures (a) 800 ℃; (b) 900 ℃; (c) 1 000 ℃; (d) 1 100 ℃

2.1.3 温度对锰锌铁氧体磁性能的影响

图 4(a) 是 R_{Z/M} =1:1.0, 以 2 mol/L NaOH 溶液 预处理过后的电炉粉尘为原料, 焙烧时间 2 h, 不 同煅烧温度下合成锰锌铁氧体的磁滞回线。由图 4(b) 可知,随着温度从 800 ℃ 增加至 1 000 ℃, 合成



图 4 不同煅烧温度制备 Mn-Zn 尖晶石铁氧体的 (a) 磁滞回线和 (b) Ms、Hc Fig.4 Preparation of Mn-Zn spinel ferrite at different calcination temperatures (a) Hysteresis loop and (b) Ms, Hc 样品的饱和磁感应强度 (Ms) 从 0.850 15 emu/g 增加到 13.318 emu/g, 矫顽力 (Hc) 从 8.89 kA/m 降低到 1 848 A/m。Ms 增加的原因是:随着温度提高,晶粒尺寸增大,结晶度提高以及更多磁性离子如 Mn²⁺迁移到 B 空位中所致。Hc 下降是由于温度增加,尖晶石铁氧体晶格内的晶体缺陷和位错减少,磁晶的各向异性失真所导致^[17]。当温度提高到 1 100 ℃时,Ms 提高至 17.902 emu/g,Hc 增加至 3.21k A/m,根据式 (1) 计算,得到 (311) 晶面的晶粒尺寸见图 5,一次晶粒尺寸从 24.21 nm 增长到 38.63 nm。根据图 3(b) 中 (311) 晶面衍射峰向右偏移,20 增大, cos*θ*减小,因此 D 增大。基于以上分析可知,在此煅烧温度区间内,温度对合成铁氧体的晶粒尺寸影响较大,煅烧温度为 1 100 ℃ 时合成的锰锌铁氧体磁性较好。

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

其中 D 为粒径尺寸, nm; λ为 X 射线波长, 0.154 06 nm; 2θ 为最高衍射峰的衍射角位置, °; β 为最高衍射角的半高宽, rad。





2.2 质量比 (R_{Z/M}) 对锰锌铁氧体合成及磁性能的 影响

2.2.1 质量比 (R_{Z/M}) 对锰锌铁氧体合成的影响

图 6(a) 为煅烧温度 1 100 ℃,反应时间 2 h, 以 2 mol/L NaOH 溶液预处理过后的电炉粉尘为原 料,不同质量比 (R_{Z/M}) 下合成的锰锌铁氧体 XRD 的图谱。由图 6(a) 可知,质量比 R_{Z/M} 为 1:0.7 和 1:0.8 时,合成样品主要物相为 Mn-Zn 尖晶石铁氧 体,同时还存在少量 Fe₂O₃。物相中出现 Fe₂O₃, 其原因是添加的 Mn²⁺数量过少,致使电炉粉尘中 部分 Fe₂O₃ 没有与 Mn²⁺反应。当 R_{Z/M} 为 1:0.9 和 1:1.0 时,制备的样品为 Mn-Zn 尖晶石铁氧体,且 衍射强度进一步增强。由图 6(b) 可知,当质量比 从 1:0.7 变化到 1:1.0时,最强衍射峰 (311) 向右偏 移,表明铁氧体晶格中 Mn²⁺含量增加,Mn²⁺掺杂 缩 小了铁氧体晶格,从而使衍射峰右移,与 图 2(b) 结果一致。此外,(311) 晶面变得更尖锐,表明铁氧体结晶度随着 Mn 含量的增加而提高。



(a) XRD pattern and (b) enlarged partial view of 34.4°to 35.5°
(1 100 ℃, 2 h)
图 6 不同质量比合成 Mn-Zn 铁氧体
Fig.6 Synthesis of Mn-Zn ferrite with different mass ratio



图 7 前驱体 (0.7~1.0) 固相法制备 Mn-Zn 尖晶石铁氧 体的 SEM Fig.7 SEM of Mn-Zn spinel ferrite prepared by precursor

 $(0.7 \sim 1.0)$ solid phase method

2.2.2 质量比对锰锌铁氧体微观形貌的影响

图 7 是煅烧温度 1 100 ℃,以 2 mol/L NaOH 溶液预处理过后的电炉粉尘为原料,焙烧时间 2 h,不同质量比下合成样品的 SEM。由图 7(a)、 (b)、(c)知,此时的颗粒大小相差不大,粒度均 匀。因为铁氧体具有磁性,所以图中的颗粒受磁 第5期 2024年10月

力富集在一起。当质量比变化到 1:1.0 时 (图 7(d)), 颗粒粒径增大,颗粒间气孔增多。 2.2.3 质量比对锰锌铁氧体磁性能的影响

图 8(a) 是煅烧温度 1 100 ℃,以 2 mol/L NaOH 溶液预处理过后的电炉粉尘为原料, 焙烧时间 2 h, 不同质量比下合成样品的磁滞回线。由图 8(b) 可 知, $R_{Z/M}$ 从 1:0.7 变化到 1:0.9 的过程中, 合成 样品的 Ms 从 14.231 emu/g 减少到 13.715 emu/g, Hc 从 1.87 kA/m 增 加到 1.88 kA/m, 此时的 Ms 和 Hc 的变化幅度较小,其原因为电炉粉尘中的 铁氧化物会被粉尘中残余碳还原,影响锰锌铁氧 体合成。当 $R_{Z/M}$ 变化到 1:1.0 时, Ms 提高到 17.902 emu/g,这由于尖晶石型铁氧体晶胞结构是 由正四面体间隙 (A 空位) 和正八面体间隙 (B 空 位) 组成, 铁氧体的 Ms 来源于 A 空位和 B 空位的 磁矩之差 (M=M_B-M_A), A、B 位总磁矩差值越 大, 尖晶石铁氧体磁性就越大,由于 Mn²⁺增加掺 杂到 ZnFe₂O₄ 晶格的 B 空位中,此时 A 空位与 B 空位的磁矩之差增大,磁矩之差增大将会导致合 成的锰锌铁氧体的饱和磁感应强度增大^[18]。Hc 的 值从 1.88 kA/m 增长到 3.21 kA/m,这是因为矫顽 力受晶粒尺寸、各向异性和孔隙度的影响,由 图 9 可得出,不同煅烧温度下合成的锰锌铁氧体 的一次晶粒尺寸从 35.98 nm 增加到 38.63 nm,这 是因为尖晶石中 Mn²⁺增多,衍射峰右移, cosθ 减 小,导致 D 增大。







图 9 不同质量比 (R_{Z/M}) 合成铁氧体 (311) 晶面的一次 晶粒尺寸 D

Fig.9 Primary grain size D of the (311) crystal plane of synthetic ferrite with different mass ratio $(R_{Z/M})$

2.3 预处理对锰锌铁氧体合成及磁性能的影响

表 2 为预处理前后含锌电炉粉尘中的元素组成及含量,根据表 2 可知,预处理后含锌电炉粉

尘中 TFe 在电炉粉尘中的相对含量会上升, TFe 含量从 78.113% 增加到 81.303%, 这是因为在碱浸 过程中含锌电炉粉尘中物质与 NaOH 溶液发生反 应,反应产物溶于水,在洗涤过程中被除去。预 处理后含锌电炉粉尘中 Zn 含量从 13.062% 降低 到 12.092%, 这是由于电炉粉尘中少量 Zn 元素以 ZnO 的 形式存在,在碱浸过程中 Zn 乙素以 ZnO 的 形式存在,在碱浸过程中被除去。但之后 Zn 含量会保持不变,原因是电炉粉尘中剩余的 Zn 元素以稳定的 ZnFe₂O₄ 形式存在,这种稳定结 构不易与 NaOH 溶液反应,故预处理后含锌电炉 粉尘的 Zn 含量略有降低。SiO₂ 会与 NaOH 溶液发 生反应,且预处理后电炉粉尘中 Si 含量比预处理 前要低 0.448%,说明碱浸的除 Si 目的已达到。

图 10 为煅烧温度 900 ℃, R_{Z/M}=1:0.8 时, 电 炉粉尘预处理前后 Mn-Zn 尖晶石铁氧体的磁滞回 线,由图 10 可知,电炉粉尘未处理前,因无磁性的 SiO₂ 掺杂会降低样品的磁饱和感应强度,从 而降低铁氧体的磁性;而预处理后的电炉粉尘 SiO₂ 含量降低,样品的磁饱和感应强度略有增加^[19]。

表 2 含锌电炉粉尘的元素组成/%

Table 2	Elemental composition of zinc-containing electric
	furnace dust

样品	TFe	Zn	Ca	Mn	Si	K	Pb	其他
预处理前	78.113	13.062	3.892	1.446	1.151	0.657	0.085	1.594
预处理后	81.303	12.092	2.908	1.720	0.703	0.598	0.226	0.450

2.4 优化工艺实验

通过以上实验与分析,以2 mol/L 的 NaOH 溶 液预处理后的电炉粉尘为原料,在较佳工艺参数 下 (R_{Z/M}=1:1.0,1100 ℃),合成的锰锌尖晶石铁 氧体磁性能更好,合成样品的磁饱和感应强度为 17.902 emu/g,矫顽力为 3.21 kA/m。利用 SEM-EDS 对其微观形貌进一步分析,结果见图 11.由 图 11(a) 可知,合成样品的形貌为正八面体结构的





铁氧体颗粒。利用 EDS 分析合成样品的元素组成,结果表明所合成样品的主要成分是 Mn、Zn、Fe、O等, Mn、Zn 与 Fe 元素摩尔比接近 1:2,进一步证明了合成产物为 (Mn-Zn)Fe₂O₄,并且尖晶石铁氧体中掺杂 Ca、Mg、C 等元素,进一步增强铁氧体性能。





参考文献:

3 结 论

(1) 以电炉粉尘为原料,用 NaOH 溶液对电炉 粉尘进行预处理,然后加入 MnSO₄·H₂O,通过固 相烧结法能成功合成 Mn-Zn 尖晶石铁氧体。

(2)当 R_{Z/M}从 1:0.7 变化到 1:1.0,磁饱和感应强度和矫顽力均增加,晶粒尺寸增加;当煅烧温度升高时,饱和磁感应强度和晶粒尺寸增加,矫顽力减小;以预处理后的电炉粉尘为原料,合成的锰锌铁氧体饱和磁感应强度增加。

(3) 以 2 mol/L 的 NaOH 溶液预处理后的电炉 粉尘为原料,较优工艺条件为 R_{Z/M}=1:1.0、煅烧 温度为 1 100 ℃,煅烧时间 2 h,合成的锰锌铁氧体 表面光滑, Ms 为 17.902 emu/g, Hc 为 3.21 kA/m, 晶粒尺寸为 38.63 nm。 [1] 谭宇佳, 郭宇峰, 姜涛, 等. 含锌电炉粉尘处理工艺现状及 发展[J]. 矿产综合利用, 2017(3):44-50.

TAN Y J, GUO Y F, JIANG T, et al. Current Status and Development of Zinc-containing Electric Furnace Dust Treatment Proces[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(3):44-50.

[2] GAO J M, CHENG F. Effect of Metal Substitution on the Magnetic Properties of Spinel Ferrites Synthesized from Zinc-Bearing Dust[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2018(7):1965-1970.

[3] WANG HG, LIU W, JIA N, et al. Facile synthesis of metaldoped Ni-Zn ferrite from treated Zn-containing electricarc furnace dust[J]. Ceramics International, 2017(2):1980-1987.

[4] 朱军, 李维亮, 刘曼博, 等. 锌湿法冶炼渣的污染物分析及 综合利用技术[J]. 矿产综合利用, 2020(4):59-65.

ZHU J, LI WL, LIU M B, etal. Analysis of Contaminants and

Comprehensive Utilization Technology of Zinc Hydrometallurgical Slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):59-65.

[5] 朱应旭, 李兴彬, 邓志敢, 等. 含锌电炉烟尘氨浸预处理研 究[J]. 有色金属工程, 2019(11):45-52.

ZHU Y X, LI X B, DENG Z G, et al. Study on Ammonia Leaching Pretreatment of Zinc-containing Electric Are Furnace[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019(11):45-52.

[6] 张晋霞, 冯洪均, 王龙, 等. 含锌冶金尘泥氨浸溶蚀实验研 究[J]. 矿产综合利用, 2021(1):124-129.

Zhang J X, Feng H J, Wang L, et al. Study on Treating zincbearing dust by Ammonia Leaching Process[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):124-129.

[7] 张家敏, 易建宏, 甘国友, 等. 微波烧结制备 Mn-Zn 铁氧 体软磁材料[J]. 粉末冶金技术, 2014(3):204-210.

ZHANG J M, YI J H, GAN G Y, et al. Microwave sintering of Mn-Zn ferrite soft magnetic materials[J]. Powder Metallurgy Technology, 2014(3):204-210.

[8] 张家敏, 易建宏, 甘国友. 微波烧结 Mn-Zn 铁氧体的微观 结构演变特征[J]. 材料科学与工艺, 2014(2):17-23.

ZHANG J M, YI J H, GAN G Y, et al. Microstructure characteristics of microwave sintered Mn-Zn ferrite soft magnetic materials[J]. Materials Science and Technology, 2014(2):17-23.

[9] 马爱元, 郑雪梅, 李松, 等. 含锌钢铁冶金渣尘处理技术现状[J]. 矿产综合利用, 2020(4):1-7.

MA A Y, ZHENG X M, LIS, et al. Present Situation of Zinc Metallurgical Slags and Dusts Treatment Technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):1-7.

[10] 刘敏, 陈奕初, 张珂, 等. 预压压强对镍锌铁氧体微观结构和磁性能的影响[J]. 磁性材料及器件, 2021(3):68-71.

LIU M, CHEN Y C, ZHANG K, et al. Effect of preloading pressure on the microstructure and magnetic properties of NiZn ferrite[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2021(3):68-71.

[11] 王飞飞, 王琴琴, 张英才, 等. 锰锌铁氧体的制备及应用 进展[J]. 铜仁学院学报, 2017(12):50-54.

WANG F F, WANG Q Q, ZHANG Y C, et al. Research Development on the Fabrication and Application of Manganese Zinc Ferrite Materials[J]. Journal of Tongren University, 2017(12):50-54.

[12] KEBEDE K. KEFENI, TITUS A. M. MSAGATI, BHEKIE B. MAMBA. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device[J]. Materials Science and Engineering, 2017(1):37-55.

[13] 李佳伟, 李解, 林嘉威, 等. 白云鄂博超级铁精矿固相烧 结制备 M 型锶铁氧体[J]. <u>有色金属工程</u>, 2020(12):29-37.

LI J W, LI J, LIN J W, et al. M-type Strontium Ferrite Prepared from Bayan Obo Super Iron Concentrate by Solid State Sintering[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020(12):29-37.

[14] GAO J M, YAN Z K, JING L, et al. Synthesis, structure and magnetic properties of Zn substituted Ni-Co-Mn-Mg ferrites[J]. Materials Letters, 2015(15):122-124.

[15] 丁文澜. 环境温度对永磁铁氧体球磨的影响[J]. 中国粉体技术, 2014(1):43-46.

DING W L. Effect of Ambient Temperature on Permanent Ferrite Ball Milling[J]. China Powder Science and Technology, 2014(1):43-46.

[16] 席国喜, 李伟伟, 路迈西. Mn-Zn 铁氧体掺杂改性研究进展[J]. 磁性材料及器件, 2007(2):19-22.

XI G X, LI W W, LU M X, et al. Research Advance in Property Modification of Mn-Zn Ferrites by Doping and Substituing[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2007(2):19-22.

[17] GHARAGOZLOU M. Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009(1):660-665.

[18] Birajdar A A, Shirsath S E, Kadam R H, et al. Role of Cr3+ ions on the microstructure development, and magnetic phase evolution of Ni0.7Zn0.3Fe2O4 ferrite nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012(1):316-322.

[19] 陈昌, 李杨, 张岩昊, 等. 电炉粉尘预处理对其合成 Ni-Zn 铁氧体性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2019(7):628-636.

CHEN C, LI Y, ZHANG Y H, et al. Effect of pretreatment on magnetic property of synthesized Ni-Zn ferrite from electric arc furnace dust[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2019(7):628-636.

Preparation of Mn-Zn Spinel Ferrite by Solid-phase Sintering of Zinccontaining Electric Furnace Dust

ZHU Kaiqi, CHEN Jiafeng, TAO Yuqian, LI Haibin, YU Shui, QIU Jiayong
 (School of Metallurgical and Materials Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Institute of Fine Metallurgy Research, Industrial Technology Research Institute of Zhangjiagang & Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China)
 Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. Mangane-zinc spinel ferrite has been

(下转第152页)

ray p hotoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, physical electronics[J]. Inc., Eden Prairie, Minnesota, 1995.

[11] Hernandez M A, Rojas F, Lara V h. Nitrogen-sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites[J]. Journal of Porous Materials, 2000, 7:443-454.

Preparation and Modification of Magnetic LSX Type Molecular Sieve by Directing Agent Method

WANG Hongliang¹, ZHANG Zhen², ZHANG Yongping²

(1.Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou 450006, Henan, China; 2.National Key Laboratory of Human Factors Engineering, China Astronaut Research and Training Center, Beijing 100094, China)

Abstract: This is an article in the field of materials science. Magnetic LSX molecular sieves were prepared by colloidal directing agent and Fe_3O_4 . After silver ion exchange and hydrazine hydrate reduction, magnetic LSX molecular sieves containing silver atoms were prepared, the surface morphology, magnetic properties, phase structure, elemental composition and specific surface area of the samples were characterized by scanning electron microscopy, vibrating sample magnetometer, X-ray diffraction analyzer, photoelectron spectroscopy and specific surface adsorption instrument. The results showed that magnetic LSX molecular sieve is the composite material of LSX molecular sieve and Fe_3O_4 . The micropore specific surface area was 679.38 m²/g. The optimum dosage of colloidal guide agent was 0.5%. The magnetic properties increased with the increase of Fe_3O_4 content. The specific surface area of magnetic LSX molecular sieve reduced after silver exchange with hydrazine hydrate.

Keywords: Directing agent; Magnetic; LSX molecular sieve; Silver ion; Silver atom

(上接第147页)

widely used in various fields due to its advantages of high permeability, high frequency and low loss. In order to make full use of Fe, Zn, Mn and other elements in electric arc furnace dust (EAFD), Mn-Zn spinel ferrite was prepared by solid phase sintering method with alkali leaching zinc-containing EAFD as raw materials and MnSO₄·H₂O added. The effects of temperature, mass ratio ($R_{Z/M}$) and pretreatment on the synthesis and magnetic properties of Mn-Zn ferrite were investigated by XRD, SEM-EDS and VSM. The results show that with the increase of reaction temperature, the speed of inter-grain merging in the Mn-Zn ferrite increases, the magnetic saturation induction and crystal grain size increase, and the coercivity decreases. When $R_{Z/M}$ changes to 1:1.0, the magnetic saturation induction, coercivity and grain size increase. After pretreatment, the content of SiO₂ in the EAFD decreases, and the magnetic saturation strength of the synthesized manganese-zinc ferrite increases. Therefore, after pretreatment with 2 mol/L alkali solution, the performance of manganzn-spinel ferrite synthesized at the condition of mass ratio 1:1.0 and calcination temperature 1 100 °C is the best. Its saturation magnetic induction intensity (Ms) is 17.902 emu/g, and coercivity (Hc) is 3.21 kA/m.

Keywords: Metallurgical engineering; Electricfurnace dust; Spinel ferrite; Solid-phasesintering method; Magnetic properties