

锌冶金中铁酸锌研究概述

杨金林,刘继光,肖汉新,罗美秀,马少健
(广西大学资源与冶金学院,广西南宁 530004)

摘要:本文介绍了铁酸锌的软磁特性、吸波特性、催化性能等性质及其在磁性材料、隐形材料、太阳能转换材料、气敏材料等方面的用途,以及在锌冶金等过程中铁酸锌的形成及其危害;简述了工业上处理铁酸锌的典型火法工艺回转窑挥发法、常用湿法工艺热酸浸出法及其他方法如烟化法、Ausmelt法、碳酸盐焙烧法、硫化焙烧法、高压浸出法、微波碱浸法、多段浸出法、盐浸法、多酸浸出法以及碱浸法等,指出其处理锌冶金中铁酸锌的实质均是破坏铁酸锌的晶体结构,使铁酸锌分解转化为其他物质,通过冶金、化学或物理方法回收锌铁,这些方法存在着能源和材料消耗大、工艺流程复杂、残渣处理难度大、生产成本高、环境污染等问题。同时,结合铁酸锌的特殊性质,对锌冶金副产铁酸锌的高效利用进行展望,提出了在不破坏铁酸锌的晶体结构前提下,将铁酸锌从锌冶金过程中作为产品独立分离出来的新思路。

关键词:锌冶金;铁酸锌;回转窑挥发法;热酸浸出法

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.06.004

中图分类号:TD952;TB34 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)06-0013-07

1 铁酸锌概述

1.1 铁酸锌的性质及用途

铁酸锌($ZnFe_2O_4$)是一类以Fe(III)氧化物为主要成分的过渡金属复合氧化物,其颜色为蓝色,具有玻璃—亚金刚光泽,密度为 3.6 g/cm^3 ,硬度为 $7.5\sim 8$,熔点为 1590°C ^[1-2]。铁酸锌在矿物学上称为锌铁尖晶石,属尖晶石类矿物,具有等轴晶系的晶格结构,晶体形态为八面体以及八面体与菱形十二面体的聚形^[3]。铁酸锌性能优良,用途广泛。研究表明,铁酸锌具有良好的软磁特性,可用作磁头材料、巨磁材料和微波磁性材料^[4-7];具有吸波特性,可作为隐形材料^[8];具有良好的催化性能,可用于高温煤气脱硫和丁烯氧化脱氢^[9-16];具有很高的光催化活性和光电转换性能,可用作新型半导体催化剂和制作太阳能转换材料^[17-19];其色泽鲜艳,具有耐高温、耐腐蚀、无毒等优点,可制作无毒防锈防腐颜料^[20-22];具有良好的气敏性能,可用作气敏材料^[23];此外,纳米铁酸锌对葡萄球菌、枯草菌以及大

肠杆菌等具有较强的抗菌效果,可用作抗菌剂^[24]。

1.2 锌冶金中铁酸锌的形成

在电弧炉炼钢过程中,当锌颗粒与铁颗粒在 1600°C 高温条件下接触时,在电弧炉烟尘中会产生铁酸锌,且其比例正比于炼钢原料中锌铁质量比大小,铁酸锌中的锌一般占烟尘总锌的50%左右^[25]。此外,硫化锌精矿氧化焙烧过程中也副产大量的铁酸锌。目前硫化锌精矿是炼锌的主要原料,而闪锌矿和铁闪锌矿是硫化锌精矿的主要来源,且自然界中黄铁矿、雌黄铁矿等含铁矿物通常与硫化锌共伴生于矿石中,在选矿加工后部分进入硫化锌精矿产品中,因此锌冶炼原料会含有铁。研究表明,如果硫化锌精矿中含有铁,在 950°C 完全氧化焙烧条件下,就会不可避免的生成铁酸锌,且铁酸锌中的锌一般占原料总锌的15%左右^[25]。

1.3 锌冶金中铁酸锌的危害

在炼钢过程中,电弧炉烟尘中的铁酸锌占烟尘总锌的一半左右,既污染环境又会造成资源浪费。而在湿法炼锌过程中,铁酸锌的存在是造成锌浸出

收稿日期:2016-08-20;改回日期:2016-10-08

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资助项目

作者简介:杨金林(1975-),男,博士,副教授,研究方向为矿物材料加工与应用及复杂难选矿产资源高效处理。

率低的主要原因。随着矿山的不断开采,我国的锌资源日益枯竭,目前锌冶炼中的原料大多数是高铁锌精矿,其在氧化焙烧的过程中不可避免的生产铁酸锌,且很多有价金属也进入到铁酸锌晶格中,影响锌、铜、锑等金属的回收率以及铁资源的利用率^[26-27]。生产实践表明,锌焙砂经过中性浸出和酸性浸出两段浸出工艺后,锌的浸出率一般为 80% 左右,剩余 20% 的锌无法浸出而残留在浸渣中,原料铁含量越高,浸渣中锌的含量也越大,浸渣中的锌主要以铁酸锌形式存在,铁酸锌中的锌约占浸渣总锌的 60% ~ 95%。全世界每年产生大量的锌浸渣,其中不乏各种有价金属,一方面会造成资源浪费,另一方面锌浸渣中的重金属溶出会对环境造成污染。

2 锌冶金中铁酸锌的研究现状

为减少电弧炉炼钢烟尘和湿法炼锌浸出渣的环境危害,充分回收和利用其中的锌铁资源,工业上主要采用回转窑挥发法、热酸浸出法或其他方法来破坏铁酸锌的晶体结构,使锌铁得以分离、回收。同时,也有学者研究高效、清洁利用锌冶金中副产铁酸锌的新工艺新技术。

2.1 回转窑挥发法

回转窑挥发法是工业上采用的处理锌浸渣的火法工艺中最典型的方法。该方法将锌浸渣与碳粉等还原剂混合,在回转窑中进行还原焙烧,在高温条件下锌浸渣中的铁酸锌被还原分解成 ZnO 和 Fe_2O_3 , ZnO 在高温下继续被还原形成单质锌,单质锌在高温下挥发形成锌蒸气,然后通过冷凝系统冷凝得到氧化锌,最后将 ZnO 返回到湿法炼锌工艺中进行浸出,而回转窑渣则用于建材或填埋处理^[28-30]。回转窑挥发法可以实现较好的锌铁分离,获得较高的锌回收率,但在工业生产中仍存在许多不足。一方面,在还原焙烧过程中,物料的还原程度控制难,由此造成铁氧化物过度还原形成金属铁,而金属铁在高温炉膛中易与其他废渣组分烧结在一起形成复杂的金属包裹体,最后造成回转窑渣硬度大、成分复杂,后续处理困难;另一方面,在后续堆存过程中,回转窑渣中的重金属易对环境造成污染;此外,回转窑挥发法也具有能耗高、设备损耗大、设备维护成本高等缺点^[31]。

2.2 热酸浸出法

工业上采用最多的处理铁酸锌的湿法工艺是高

温高酸浸出,较多的锌冶炼企业采用高温高酸破坏铁酸锌的晶体结构,即对常规两段浸出的中性浸出渣或酸性浸出渣进行热酸浸出,浸出温度一般为 85 ~ 95℃,终点酸度为 20 ~ 60 g/L。热酸浸出法虽能浸出铁酸锌中 90% 的锌,但同时大量的铁也被溶出,需要采取复杂的工艺(如黄钾铁矾法^[32-35]、赤铁矿法^[36-37]和针铁矿法^[38])进行除铁,且沉铁渣难以高效利用,并造成二次污染和资源浪费。

2.3 其他方法

除了回转窑挥发法和热酸浸出法外,国内外许多专家学者对锌冶金中铁酸锌的其他处理方法也做了大量的研究。如烟化法^[39]、Ausmelt 法^[40]、碳酸盐焙烧法^[41-42]、硫化焙烧法^[43-45]、高压浸出工艺^[46]、微波碱浸技术^[47]、多段浸出工艺^[48]、盐浸工艺^[49]、多酸浸出工艺^[50-51]以及碱浸工艺^[52-53]等方法也得到了较大的发展,其中有些方法已经应用于工业生产。

为避免焙烧产物在后续浸出中锌铁一起溶出导致锌铁分离困难,Holloway. P. C 教授对锌浸渣进行了碳酸盐焙烧试验,结果表明,在焙烧过程中产生了难溶的铁酸钙和铁锰氧化物,这两种铁的氧化物在后续的浸出过程中几乎不溶解,而锌则溶解进入溶液,从而实现锌、铁分离,但碳酸盐焙烧法得到的残渣成分复杂,铁、锰等重金属含量高,环境污染严重,且后续处理困难^[41-42]。

硫化焙烧法是将锌浸渣与硫单质混合,在 300℃ 下进行焙烧,使铁酸锌中的锌铁分别转化为 $ZnSO_4 \cdot H_2O$ 和 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$,后续采用浸出工艺分别将其溶解。该方法虽能获得较高的铁酸锌分解率且能耗较低,但 $ZnSO_4 \cdot H_2O$ 和 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ 在浸出过程中均被溶解,并未真正实现锌、铁分离,仍需采用沉铁工艺对浸出液进行处理^[43-45]。

保加利亚学者 Kaponeba 采用沸腾焙烧的方法处理铁酸锌,在 CO 含量为 7.7%, CO/C = 0.33 ~ 0.5,焙烧温度为 800℃,焙烧 1 ~ 1.5 h 条件下,可获得 98% 以上的锌浸出率^[54]。

戴兴征等^[55]采用强化浸出工艺对高铁锌焙砂进行试验研究,并重点考察浸出过程中铁的行为走向及其控制,结果表明,经过中性和酸性两段浸出工艺,大约有 15% 的铁溶解进入溶液,在高酸和热酸浸出阶段,铁的浸出率合计可达 80% 左右。

黄祖强等^[56]从理论上分析了锌焙砂常规酸浸

浸出率低的原因,提出采用机械活化的方法强化浸出过程,分别考察了活化时间、浸出温度、浸出时间、液固比以及酸浓度对锌焙砂浸出的影响,试验结果表明,机械活化会引起氧超晶格在晶面上的畸变,从而引起铁酸锌物理化学性质的变化,进而强化了锌焙砂的浸出,锌浸出率由未活化时的 84.60% 提高到活化后的 96.78%。

Matsumoto 等^[57]对人工合成的铁酸锌在 HNO_3 、 HCl 和 H_2SO_4 溶液中的浸出行为和浸出动力学进行了研究,结果表明,铁酸锌在三种酸溶液中的浸出受颗粒表面的化学反应控制,其表面活化能分别为 66 kJ/mol、92 kJ/mol 和 68 kJ/mol,与硝酸反应时铁酸锌的溶解不成化学计量比,且铁酸锌的溶解速率随时间的增加而降低,特别是在高温和强搅拌时。

Núñez 等^[58]采用 ZnO 和 Fe_2O_3 试剂以高温烧结的方法人工合成高纯度的铁酸锌,首先研究了纯铁酸锌在盐酸中的溶解特性和浸出动力学,然后对利比亚黄铁矿的烧结烟灰的浸出行为进行研究。结果表明,在浸出时间为 1~2 h, HCl 浓度为 0.5~1 M, 反应温度为 90~100℃ 条件下,用盐酸浸出烧结烟灰中的铁酸锌这个过程非常缓慢,但是锌的浸出率能达到 90% 左右。

李运姣等^[59]以酸浸渣和工业铁酸锌为原料,研究了常规搅拌浸出和机械活化浸出时锌、铁的浸出效果。试验结果表明,铁酸锌的浸出行为由于机械活化作用得到明显改善,大大提高了锌的浸出率。在相同的浸出条件下,以机械活化方式处理酸浸渣和工业铁酸锌时锌的浸出率比常规搅拌浸出分别提高约 16% 和 25%。此外,机械活化浸出可提高锌、铁的选择性浸出效果。

C. A. pickles^[60]发现电炉灰中的铁酸锌通过碱性焙烧可以分解成锌酸钠(Na_2ZnO_2)和 Fe_2O_3 ,之后用稀酸浸出,锌的回收率可达 95%。之后他们对纯的铁酸锌进行了碱性浸出试验,考察了浸出时间、碱浓度以及浸出温度对铁酸锌溶解率的影响,试验结果表明,铁酸锌的溶解率随着浸出温度及 NaOH 浓度的增大而增大,随着颗粒粒度的减小而增大,且铁酸锌的溶解率与浸出时间呈线性关系。当铁酸锌的粒度为 74 μm , NaOH 为 8~10 M, 浸出温度 60~93℃, 浸出时间 120~180 min 时,铁酸锌的溶解效果较佳,但此时铁酸锌的最大溶解率也仅为 9%。

Leclerc 等^[25]基于 $\text{O}^{2-}/\text{Cl}^-$ 供体和受体之间的交

换反应原理,通过加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 180℃ 温度下浸出 2 h, 并采用回流加热的方法,不仅使铁酸锌中的锌以 ZnCl_2 的形式全部溶出进入溶液,而且铁以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形式存在浸出渣中,可作为钢铁厂的原料。

Zhao 等^[61]先将铁酸锌和 NaOH 进行混合加热溶解,再用 NaOH 浸出,锌的浸出率可达 75%~80%, 研究还发现如果在加热熔融前将铁酸锌在水里或 NaOH 稀溶液中水解,锌的浸出率可提高至 90%。

Turan 等^[62]研究了将含有铁酸锌的窑渣与硫酸混合后在 200℃ 左右的温度下焙烧,可破坏铁酸锌的晶体结构,然后采用水浸和 NaCl 浸出,锌的回收率可达 86%。

Langová 等^[63]研究了采用盐酸在温度高于 250℃, 压力为 8.5 MPa 条件下选择性的从合成的铁酸锌及炼钢废渣中浸出锌。研究结果表明,当浸出温度为 260℃, HCl 浓度为 0.3 mol/L, 浸出时间为 100 min 时,合成铁酸锌中的锌的浸出率可达 93%; 在相同的条件下,炼钢废渣中锌的浸出率大于 99%, 而浸出渣中含有 98% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 0.2% Zn , 可直接作为炼铁原料或颜料进行回收。

Mi Li 等^[64]研究了采用选择性还原焙烧从锌浸出渣中回收锌和铁,考察了焙烧温度、焙烧时间以及碳和浸渣质量比对铁酸锌分解的影响。试验结果表明,当碳与浸渣质量比为 4%, 在 750℃ 下焙烧 1 h, 磁选后得到品位为 58.6% 的铁精矿,且铁的回收率为 68.4%。焙烧渣的物相组成表明, ZnFe_2O_4 的分解分为四个阶段,即 ZnFe_2O_4 还原成为 ZnO 和 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 还原成为 FeO , $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 的形成以及 FeO 还原成为 Fe 。

Xin Wang 等^[65]研究了铁酸锌在 550~950℃ 温度条件下在微波中的碳还原动力学,通过采用平衡计算和热力学分析软件详细的解释了铁酸锌分解形成 ZnO 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ 的机理。试验考察了焙烧温度、 $\text{C}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 颗粒粒度以及微波功率对分解动力学的影响,试验结果表明,当焙烧温度为 750℃, $\text{C}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 为 1:3, 颗粒粒度为 61~74 μm , 微波功率为 1200 W 时,锌的回收率可达 97.93%。

此外,大多数研究者^[66-70]还采用还原焙烧-酸性浸出-磁选回收的方法处理锌冶炼过程中的铁酸锌,其基本思路是先将原料中的铁酸锌在还原气氛

下进行焙烧,生成氧化锌和磁铁矿,然后采用低酸浸出,使氧化锌溶解进入溶液中,而铁则存留于浸出渣中,最后再将浸出渣进行磁选分离以回收其中的铁,从而实现锌、铁分离及资源的综合回收。

2.4 副产铁酸锌高效利用展望

铁酸锌性能优良、性质稳定,不仅具有良好的软磁特性、吸波特性和催化特性,而且还具有耐高温、耐腐蚀、无毒等特点,因此可广泛地用作磁头材料、催化材料、吸波材料、高温煤气脱硫剂以及无毒防腐防锈颜料。然而,自然界中天然铁酸锌矿物极少见,目前使用的铁酸锌都是以纯净化合物(如 Fe_2O_3 、 ZnO 、 FeCl_3 、 ZnCO_3 等)为原料人工合成的。人工合成铁酸锌存在原料成本高、生产工艺复杂、产量小等问题,在很大程度上限制了铁酸锌的产量与广泛应用。因此,亟待研究具有工业应用价值的铁酸锌制备新工艺新技术。

国内外许多专家学者对锌冶金中铁酸锌的处理做了大量研究,如回转窑挥发法、热酸浸出、硫化焙烧、碳酸盐焙烧等工艺,但其实质均是破坏铁酸锌的晶体结构,使锌铁分离,再分别回收锌铁。但是,破坏铁酸锌的晶体结构回收锌铁会造成工艺流程复杂、能源和材料消耗大、环境污染严重等问题。因此,在不破坏铁酸锌的晶体结构前提下,将铁酸锌从锌冶金过程中作为产品独立分离出来,并根据其性质研究合适用途,可开辟湿法炼锌副产物铁酸锌新的利用模式,由此可减少锌冶炼企业的能源和材料消耗,缩短锌冶炼流程,降低环境污染,提高铁酸锌中锌金属的附加值,从而增加锌冶炼企业的经济效益。例如,有关高锌含铁尘泥二次资源化利用的关注^[71],以及对锌冶炼副产铁酸锌的提纯研究^[72]。具体思路为:结合现代分析测试技术,研究物料的物性特征,在此基础上采用单因素条件试验、多因素正交试验设计和响应面试验设计,分别设计物理分离法、化学分离法、冶金分离法等技术方案,探索不同分离机理下来源物料中铁酸锌的提取分离效果及各因素的影响规律,观察不同条件下铁酸锌结构的变化,寻找其可分离特性,并从理论上研究其最优分离工艺及其可行性。在此基础上,综合考虑其他因素,研究高效清洁型铁酸锌分离提取工艺方案,并进行试验验证,优化工艺参数,将有可能获得铁酸锌这一特性材料的工业制备法。

3 结 论

论文介绍了铁酸锌的性质及用途、锌冶金中铁酸锌的形成及危害,简述了工业上处理铁酸锌的回转窑挥发法、热酸浸出法及其他方法等,指出其处理锌冶金中铁酸锌的实质均是破坏铁酸锌的晶体结构,使铁酸锌转化为可溶性物质,最后通过浸出或其他工艺加以回收利用。这些方法存在着能源和材料消耗大、工艺流程复杂、残渣处理难度大、生产成本低、环境污染等问题。同时,结合铁酸锌的特殊性质,提出在不破坏铁酸锌的晶体结构前提下,将铁酸锌从锌冶金过程中作为产品独立分离出来的新工艺。因此,从资源高效利用和节能环保方面看,具有一定的现实意义。

参考文献:

- [1] R. Candeia, M. Bernardi, E. Longo, et al. Synthesis and characterization of spinel pigment CaFe_2O_4 obtained by the polymeric precursor method [J]. *A. Mater. Lett.* 2004, 58: 569-572.
- [2] 刘辉,魏雨,张艳峰,等. 纳米铁酸锌的制备研究[J]. *无机材料学报*, 2002, 17(1): 56-60.
- [3] 朱梅英,刘辉,魏雨. 由氢氧化氧铁制备纳米级铁酸锌及产物性质研究[J]. *无机盐工业*, 2007, 39(8): 19-21.
- [4] M. Penicaud, B. Siberchicot, C. B. Sommers, et al. Calculated electronic band structure and magnetic moments of ferrites [J]. *Journal of Magnetic Materials*, 1992, 103: 212-220.
- [5] 黄波. 固体材料及其应用[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1995.
- [6] S. M. Masoudpanah, S. A. Seyyed Ebrahimi, M. Derakhshani, et al. Site preference of Fe in nanoparticles of ZnFe_2O_4 [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 268(3): 332-339.
- [7] P. M. Botta, P. G. Bercoff, E. F. Aglietti, et al. Synthesis and magnetic properties of zinc ferrite from mechanochemical and thermal treatments of $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4$ mixtures [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 360(1-2): 146-152.
- [8] N. Gupta, A. Verma, S. C. Kashyap, et al. Microstructural, dielectric and magnetic behavior of spin-deposited nanocrystalline nickel-zinc ferrite thin films for microwave applications [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 308(1): 137-142.
- [9] M. A. Ahmed, L. Alonso, J. M. Palacios, et al. Structural changes in zinc ferrites as regenerable sorbents for hot coal gas desulfurization [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 138(1-2): 51-62.
- [10] L. N. Sa, G. D. Focht, P. V. Ranade, et al. High-temperature

- desulfurization using zinc ferrite: solid structural property changes[J]. *Chemical Engineering Science*, 1989, 44(2): 215-224.
- [11] C. Cilleruelo, E. García, R. Moliner, J. V. Ibarra, et al. Hot gas desulfurization using zinc-ferrite regenerable sorbents [J]. *Coal Science and Technology*, 1995(24): 1883-1886.
- [12] F. Tomás-Alonso, J. M. Palacios Latasa. Synthesis and surface properties of zinc ferrite species in supported sorbents for coal gas desulfurization[J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 86(2): 191-203.
- [13] Ayala R. E, Marsh D. W. Characterization and Long-Range Reactivity of Zinc Ferrite in High Temperature Desulfurization Process[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30(1): 55-60.
- [14] Gangwal S. K, Stogner J. M, Harkins S. M, et al. Testing of Novel Sorbents for H₂S Removal From Coal Gas[J]. *Environ Prog*, 1989, 8(1): 26-34.
- [15] Pineda M, Palacios J. M, Alonso L, et al. Performance of Zinc Oxide Based Sorbents for Hot Coak Gas Desulfurization in Multicycle Tests in a Fixed-Bed Reactor[J]. *Fuel*, 2000, 79(8): 885-895.
- [16] Na-oki Ikenaga, Yousuku Ohgaito, Hiroaki Matsushima, et al. Preparation of zinc ferrite in the presence of carbon material and its application to hot-gas cleaning [J]. *Fuel*, 2004, 83(6): 661-669.
- [17] 石晓波, 谭军, 梁焕珍, 等. 铁酸锌纳米微粒的制备及其催化性能[J]. *化学世界*, 2002(9): 21-221.
- [18] Wang LJ, Zhang CL, Li S. Studies on preparation and characterization of spinel ferrite[J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 1996, 12(4): 377-381.
- [19] 王缓, 邸云萍, 徐利华. 利用广西大厂锡矿制备铁酸锌光催化粉体[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(2): 394-397.
- [20] 周铭, 袁恩余. 无毒铁酸锌和 Ca/SiO₂ 防锈颜料[J]. *涂料工业*, 1997(1): 16-17.
- [21] K. Shinoda, S. Liang, S. Sampath, et al. Processing effects on in-flight particle state and functional coating properties of plasma-sprayed manganese zinc ferrite [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2011, 176(1): 22-31.
- [22] 宁平, 马兴良, 瞿广飞, 等. 一种铁酸锌颜料生产方法[P]. 中国发明专利: ZL200610010773. 3.
- [23] Kundu A, Anand S, Ver ma H C. Acitrate process to synthesize nanocrystalline zinc ferrite from 7 to 23 nm crystallite size[J]. *Powder Technology*, 2003, 132(2-3): 131-136.
- [24] 田庆华, 黄凯, 郭学益. 纳米铁酸锌的制备研究[J]. *矿冶工程*, 2005, 25(2): 46-48.
- [25] N. Leclerc, E. Meux, J. Lecuire. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites [J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 70(1-3): 175-183.
- [26] Zhang Y J, Li X H, Pan L P, et al. Effect of mechanical activation on the kinetics of extracting indium from indium-bearing zinc ferrite [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 102(1-4): 95-100.
- [27] 黄柱成, 蔡江松, 杨永斌, 等. 浸锌渣中有价元素的综合利用[J]. *矿产综合利用*, 2002(3): 46-49
- [28] Hae-Ryong Bae, Radu Barna, Jacques Méhu, et al. Assessment of Chemical Sensitivity of Waelz Slag [J]. *Studies in Environmental Science*, 1997, 71: 647-660.
- [29] Herrero D, Arias P L, Güemez B, et al. Hydrometallurgical Process Development for the Production of a Zinc Sulphate Liquor Suitable for Electrowinning [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(6): 511-517.
- [30] 黄柱成, 郭宇峰. 浸锌渣回转窑烟化法及镓的富集回收 [J]. *中国资源综合利用*, 2002(6): 13-15.
- [31] 陈家镛, 于淑秋, 伍志春. 湿法冶金中铁的分离与利用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991. 130-131.
- [32] Dutrizac J. E, Dinardo O. The Co-precipitation of Copper and Zinc With Lead Jarosite [J]. *Hydrometallurgy*, 1983, 11(1): 61-78.
- [33] James S E, Watson J L, Peter J. Zinc Production-a Survey of Existing Smelters and Refineries [M]. Warrendale: Metals and Materials Society, 2000. 205-225.
- [34] Krauss C J. Effects of Minor Elements on the Production of Electrolytic Zinc from Zinc Sulphide Concentrates [A]. *Mining and Metallurgy Institute of Japan [C]*. Tokyo, Japan, 1985. 467.
- [35] Elgersma F, Witkamp G J, Rosmalen G M van. Incorporation of Zinc in Continuous Jarosite Precipitation [J]. *Hydrometallurgy*, 1993, 33(3): 313-339.
- [36] Davey P T, Scott T R. Removal of Iron from Leach Liquors by the Goethite Process [J]. *Hydrometallurgy*, 1976, 2(1): 25-33.
- [37] Romero M, Rincón J Ma. Microstructural Characterization of a Goethite Waste from Zinc Hydrometallurgical Process [J]. *Materials Letters*, 1997, 31: 67-73.
- [38] Loan M, Newman O. M. G, Cooper R. M. G, et al. Defining the Paragoethite Process for Iron Removal in Zinc Hydrometallurgy [J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 81(2): 104-129.
- [39] Hoang J, Reuter M A, Matusewicz R, et al. Top submerged lance direct zinc smelting [J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22: 742-751.
- [40] Holloway PC, Etsell TH, Murland AL. Use of Secondary Additives to Control the Dissolution of Iron during Na₂CO₃ Roasting of La Oroya Zinc Ferrite [J]. *Metall and Materi Trans B*, 2007, 38(5): 793-808.

- [41] Holloway PC, Etsell TH, Murland AL. Roasting of La Oroya Zinc Ferrite with Na_2CO_3 [J]. *Metall and Materi Trans B*, 2007, 38(5):781-791.
- [42] Holloway PC, Etsell TH. Recovery of zinc, gallium and indium from La Oroya zinc ferrite using Na_2CO_3 roasting. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2008, 17(3):137-146.
- [43] Turan, M. D., H. S. Altundogan, F. Tümen. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 75(1-4):169-176.
- [44] Swamy Y. V., Kar B. B., Mohanty J. K. Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites [J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 69(1-3):89-98.
- [45] Singh V. Technological innovation in the zinc electrolyte purification process of a hydrometallurgical zinc plant through reduction in zinc dust consumption [J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 40(1-2):247-262.
- [46] Vahidi, E., F. Rashchi, D. Moradkhani. Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA [J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(2):204-206.
- [47] Raghavan R, Upadhyay RN. Innovative hydrometallurgical processing technique for industrial zinc and manganese process residues [J]. *Hydrometallurgy*, 1999, 51(2):207-226.
- [48] Souza AD, Pina PS, Santos FMF, et al. Effect of iron in zinc silicate concentrate on leaching with sulphuric acid [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 95(3-4):207-214.
- [49] Farahmand F, Moradkhani D, Safarzadeh MS, et al. Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues; Process optimization using orthogonal array design methodology [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 95(3-4):316-324.
- [50] Santos FMF, Pina PS, Porcaro R, et al. The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 102(1-4):43-49.
- [51] Moradkhani D, Rasouli M, Behnian D, et al. Selective zinc alkaline leaching optimization and cadmium sponge recovery by electro winning from cold filter cake (CFC) residue [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 115-116(0):84-92.
- [52] Dutra, A. J. B., P. R. P. Paiva, L. M. Tavares. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust [J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(5):478-485.
- [53] Mustafa Soylak, Mustafa Tuzen, Anderson Santos Souza, et al. Optimization of microwave assisted digestion procedure for the determination of zinc, copper and nickel in tea samples employing flame atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(2):264-268.
- [54] M. Bezuidenhout, VanDeventer. The identification of perturbations in a base metal flotation Plant using computer vision of the froth surface [J]. *Minerals Engineering*, 1997, 10(10):105-107
- [55] 戴兴征, 杨美彦, 曾鹏, 等. 高铁锌精矿焙砂强化浸出过程中铁的行为走向研究 [J]. *矿冶工程*, 2012, 2(32):96-99.
- [56] 黄祖强, 黎铨海, 潘柳萍. 机械活化对锌焙砂浸出的影响 [J]. *矿产综合利用*, 2002(3):25-28.
- [57] Matsumoto K, Taniguchi S, Kikuchi A. Acid leaching behavior of zinc ferrite in an agitated vessel [J]. *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 1999, 63(3):345-351.
- [58] Núñez C, Vinals J. Kinetics of leaching of zinc ferrite in aqueous hydrochloric acid solutions [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1984, 15(2):221-228.
- [59] 李运姣, 李洪桂, 孙培梅, 等. 湿法炼锌浸出渣的处理 [J]. *中南工业大学学报*, 1996, 27(6):671-675.
- [60] D. K. Xia, C. A. Pickles. Kinetics of Zinc Ferrite Leaching in Caustic Media in the Deceleratory Period [J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12(6):693-700.
- [61] Zhao Youcai, R. Stanforth. Extraction of Zinc from Zinc Ferrites by Fusion with Caustic Soda [J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(13):1417-1421.
- [62] M. D. Turan, H. S. Altundogan, F. Tümen. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 75(1-4):169-176.
- [63] ? úrka Langová, Juraj Leko, Dalibor Matysek. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid [J]. *Hydrometallurgy*, 2009(95):179-182.
- [64] Mi Li, Bing Peng, Liyuan Chai, et al. Recovery of iron from zinc leaching residue by selective reduction roasting with carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 237-238, 323-330.
- [65] Xin Wang, Dajin Yang, Shaohua Ju, et al. Thermodynamics and kinetics of carbothermal reduction of zinc ferrite by microwave heating [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2013(23):3808-3815.
- [66] 彭宁. 高铁锌焙砂磁化焙烧磁选回收铁的研究 [D]. 长沙:中南大学, 2013.
- [67] 解立群. 铁酸锌的分解及铁资源的综合利用工艺研究 [D]. 昆明:昆明理工大学, 2011.
- [68] 李密. 锌焙砂选择性还原与锌铁分离的基础研究 [D]. 长沙:中南大学, 2013.
- [69] Junwei Han, Wei Liu, Wenqing Qin, et al. Recovery of zinc and iron from high iron-bearing zinc calcine by selective reduction roasting [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 21(30):1-8.
- [70] Huan Yan, Liyuan Chai, Bing Peng, et al. A novel method

to recover zinc and iron from zinc leaching residue [J].

Minerals Engineering, 2014(55):103-110.

[71] 彭开玉, 周云, 李辽沙, 等. 冶金含锌尘泥资源化的现状与展望[J]. 中国资源综合利用, 2005(6):8-12.

[72] 徐明, 杨金林, 马少健, 等. 铁酸锌在特性材料方面的研

究与展望[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2016, 30(1):79-83, 101.

Overview of Study of Zinc Ferrite in Zinc Metallurgy

Yang Jinlin, Liu Jiguang, Xiao Hanxin, Luo Meixiu, Ma Shaojian

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

Abstract: The soft magnetic property, microwave absorption property and catalytic performance, etc., the application in the magnetic materials, invisible materials, solar energy conversion materials and gas sensitive materials, etc. and the formation and harm of zinc ferrite in zinc metallurgy were introduced in this paper. The typical methods of rotary kiln volatilization, hot acid leaching that frequently used and others such as fuming process, Au smelt method, carbonate roasting method, sulphidizing roasting method, high pressure leaching method, microwave alkali leaching method, multistage leaching method, salt leaching method, acid leaching method and alkali leaching in the industrial processing zinc ferrite were sketched. It was pointed out that the nature of treating zinc ferrite is destroying the crystal structure of zinc ferrite and making zinc ferrite transformed into other substances in zinc metallurgy. The problems were high energy and material consumption, complex process, difficult waste processing, high production cost and environmental pollution in recycling zinc and iron by the method of metallurgy, chemistry and physics. At the same time, based on the special properties of zinc ferrite, the new idea that zinc ferrite as product was separated from zinc metallurgy process without destroying the crystal structure of zinc ferrite was put forward.

Keywords: Zinc metallurgy; Zinc ferrite; Rotary kiln volatilization method; Hot acid leaching method



(上接 25 页)

Research Progress of Control of Iron Content

Liu Yanhong¹, Wang Baodong², Guo Zhaohua¹, Chi Junzhou¹, Wang Yongwang¹, Chen Dong¹

(1. Research and Development Center, Shenhua Zhungeer Energy and Resources Comprehensive Development Co., Ltd., Erdos, Inner Mongolia, China;

2. National Institute of Clean-and-Low-carbon Energy, Future Science & Technology City, Changping District, Beijing, China)

Abstract: The content control of iron is a general problem in light industrial production, hyrometallurgy, water treatment, and so on. This paper mainly introduces the iron content control methods in these applications. Magnetic separation is the preferred iron removal technology for the applications of non-metal ores and alkaline hyrometallurgy. It is often combined with chemical leaching methods due to the diversity of iron components, and the limitations of equipment. Chemical precipitation, mainly by the goethite process, is the main method in the application of acid hyrometallurgy. Iron hydroxide process has a limited application due to the poor filtration result of its colloidal property. Membrane separation technology has been developed rapidly in recent years, mainly used in bio pharmaceutical, chemical and petrochemical, food and beverage, special water treatment and other fields. Manganese sand filtration is widely used for iron removal from groundwater.

Keywords: Iron removal; Silica sand; Alumina; Kaolin; Hydrometallurgy; Groundwater; Magnetic separation of iron; Chemical removal of iron; Absorption of iron; Membrane separation technology; Iron exchange; Solvent extraction