

锌焙砂浸出制备铁酸锌研究

杨金林¹, 徐明¹, 罗美秀¹, 马少健¹, 刘平²

(1 广西大学 资源与冶金学院, 广西 南宁 530004;

2. 桂林理工大学南宁分校, 广西 南宁 530001)

摘要:本文以含锌 53.35%、含铁 13.51% 及铁酸锌 13.97% 的锌焙砂为原料,在对锌焙砂粒度分析、X-荧光多元素半定量分析、XRD 分析及锌铁物相分析基础上,采用硫酸做浸出剂,研究始酸浓度、液固比、搅拌速度、浸出温度、浸出时间等因素对浸出渣物性的影响。结果表明,获取高含量 ZnFe_2O_4 浸出产品的试验条件为:始酸浓度 100 g/L、液固比 8:1、搅拌速度 400 r/min、浸出温度 75℃、浸出时间 120 min。

关键词: 锌焙砂; 硫酸浸出; 铁酸锌

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.01.022

中图分类号:TD987 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)01-0097-05

铁酸锌因其尖晶石型特殊结构而具有许多优良性能,如磁性、吸波性、催化性能、光电转换性能及耐高温、耐腐蚀等,使其在诸多领域有着广泛的应用。因此,对铁酸锌制备工艺及材料特性的研究一直备受关注。Xinqing Wang 等以乳铁蛋白辅助水热法合成铁酸锌半导体光催化剂,使晶核形成加快,结晶度提高,光吸收率更高,带隙减小,光催化降解效率显著增强,在高效可回收光催化剂方面应用价值较高^[1]。Padmanathan Karthick Kannan 等用燃烧法制得铁酸锌,研究其气敏特性发现酒精浓度在 100~1000 ppm 范围内时阻抗与酒精性质和浓度有关,与甲醛、氨及丙酮相比,其对醇类的选择性更好^[2]。Jitendra Pal Singh 发现晶粒尺寸诱发顺磁性向超顺磁性的飞跃根本原因是纳米晶粒表面 Fe-O 键缺陷使得孤立铁离子的存在,从而提高了磁化强度^[3]。研究表明,晶格结构中 A 位和 B 位阳离子旋转倾斜会引起铁酸锌磁性变化^[4],同时磁性也受到制备工艺、退火处理及沉积参数的影响^[5],而 118K 阻塞温度时的 ZFC-FC 曲线表明铁酸锌纳米晶胞覆硬壳会提高其超顺磁性^[6]。Pechini 法制得的单相晶粒中决定其磁性的粒径受到焙烧温度和前驱体的共同影响^[7],活化行为和介电弛豫则受频率影响较大^[8]。一种以甘氨酸为燃料的创新一锅法合成的铁酸锌对水体有色污染物具有较好的吸附性,对水污染处理将会提供新的选择^[9]。虽然具有各种材料特性的铁酸锌应用前景广阔,但其制备对设备、原料、工艺

条件等要求较高,难以实现工业化大批量生产。同时,锌冶金工业中,锌精矿焙烧过程反应及电炉反应复杂,副产铁酸锌难以避免,现有处理铁酸锌的方法还是湿法与火法工艺。研究表明,无论是湿法处理的高温高酸工艺,还是火法中的热还原工艺,铁酸锌处理方法不经济^[10-12],存在能耗大、成本高等缺点。因此,基于锌冶金工业中副产铁酸锌的实际情况,研究分离出副产铁酸锌的可行性,对开发低成本短流程的节能降耗型铁酸锌制备新工艺具有积极意义。

1 试验

1.1 试验原料和方法

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。采用粒度分析、化学方法分析、X-荧光法分析、X 射线衍射分析等方法对锌焙砂进行粒度、多元素及矿物组成分析。

以硫酸为浸出剂,将锌焙砂样品置于 500 ml 容积的烧杯中,分别加入不同体积不同浓度的硫酸溶液,然后放入 HH-S6 型数显恒温水浴锅中,用 TP6C-T9 型变频调速器在不同转速条件下进行搅拌。对浸出所得固液混合物用 LD5-10 型离心机在 3000 r/min 条件下离心 7 min,然后用 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 101 A 型数显电热鼓风箱热风烘干滤渣并称重、制样,用于 XRD 分析。

收稿日期:2015-12-18;改回日期:2016-02-02

基金项目:广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放基金(GXKFJ16-01)、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-),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。

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 射线衍射图谱采用德国布鲁克 D8 Advance 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 1.5406Å,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 6°/min,扫描范围 10 ~ 70°。

2 结果和讨论

2.1 锌焙砂物性分析

锌焙砂的粒度分析结果见表 1, X-荧光多元素半定量分析结果见表 2, XRD 分析结果见图 1。

表 1 锌焙砂粒度分析

Table 1 Particle size analysis of zinc calcine

粒级 /mm	分布率 /%	品位/%		分布率/%	
		Zn	Fe	Zn	Fe
+2.5	0.04	53.31	12.77	0.04	0.04
-2.5+1.6	0.62	52.06	12.29	0.61	0.56
-1.6+1	5.83	53.38	13.50	5.83	5.83
-1+0.3	15.64	53.51	14.20	15.69	16.44
-0.3	77.87	53.33	13.38	77.83	77.13
合计	100.00	53.35	13.51	100.00	100.00

表 2 锌焙砂 X-荧光多元素半定量分析结果/%

Table 2 The X-ray fluorescence multielement semi-quantitative analysis results of zinc calcine

ZnO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CuO	PbO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
69.3	15.7	3.8	3.9	0.7	1.1	1.0	1.3	0.3
MnO	Sb ₂ O ₃	CdO	SnO ₂	As ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	NiO
0.4	0.5	0.7	0.2	0.6	0.2	0.05	0.02	0.01

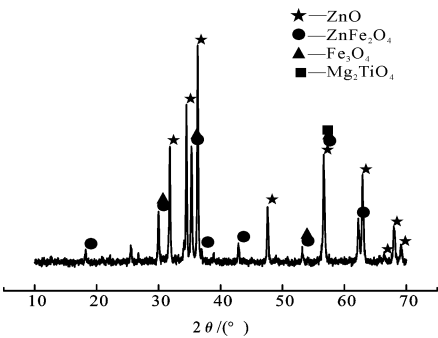


图 1 锌焙砂的 X 射线衍射图谱

Fig.1 The XRD spectrum of zinc calcine

粒度分析结果表明, 粒度越大, 在该粒度范围内的样品分布越少。在 -0.3 mm 粒级上, 矿样分布率达到 77.87%, 除部分硬度较大、性质较稳定的脉石杂质具有不规则形状外, 样品颗粒形貌基本为近似球形, 说明锌精矿的氧化焙烧过程有利于增大固体颗粒比表面积。由表 2 可以看出, 该样品的化学元素组成复杂, 主要的化学元素是 Zn、Fe 和 O, 此外还

含有 Si、S、Cu、Pb、Al、Ca、Mg、Mn 等多种元素。XRD 分析表明, 样品中主要含有氧化锌、铁酸锌、四氧化三铁、钛酸镁。

锌焙砂中锌、铁物相分析结果见表 3、4。由表 3、4 可以看出, 锌元素主要以氧化相存在, 难溶锌占 13.97%, 可能主要存在于副产铁酸锌中。铁元素几乎全部分布在赤褐铁矿中, 只有少许分布在菱铁矿和硅酸铁中, 磁性铁和硫化铁中几乎没有。赤铁矿主要成分三氧化二铁, 在浸出过程中, 除了部分溶解外, 大部分与氧化相锌固溶于一体将以铁酸锌的形式留在渣中。

表 3 锌物相分析

Table 3 Zn phase analysis

锌物相	氧化相中锌	难溶锌	硫化锌中锌	总量
含量/%	46.44	7.60	0.36	54.40
占有率/%	85.37	13.97	0.66	100.00

表 4 铁物相分析

Table 4 Iron phase analysis

铁物相	赤褐铁 矿中铁	磁性铁 中铁	菱铁矿 中铁	硅酸铁 中铁	硫化铁 中铁	总量
含量/%	11.81	0.086	0.34	0.16	0.081	12.82
占有率/%	92.12	0.67	3.39	2.65	0.63	100.00

2.2 不同浸出条件对浸出渣性质的影响

2.2.1 始酸浓度的影响

在液固比 7 : 1, 浸出温度 65℃, 浸出时间 120 min, 搅拌速度 400 r/min 条件下, 不同始酸浓度时浸出渣的 XRD 图谱见图 2。

由图 2 可见, 始酸浓度 60 g/L 时 ZnO 衍射峰消失, 100 g/L 时 Fe₃O₄ 衍射峰消失, 说明其基本全部溶解, 200 g/L 至 350 g/L 时成分基本不变, 主要为 ZnFe₂O₄、Mn₃O₄ 和 Mg₂TiO₄, 但峰值减小, 说明始酸浓度的提高使酸量增加, 可溶物溶出量增加, 晶体结构发生变化, 晶粒缩小。同时, 硫酸浓度的提高使扩散效率提高, 反应速率加快。波峰随酸度的增高而降低, 由物性分析可知, Mn₃O₄ 和 Mg₂TiO₄ 含量极低, 这个阶段主要是 ZnFe₂O₄ 被溶出, 酸度过大去除杂质有限, 不利于铁酸锌有效分离。根据固-液反应原理, 理论上液固比、始酸浓度、浸出温度、浸出时间、反应物粒度、搅拌速度等条件均会对反应过程产生影响, 改变反应结果。根据化学反应动力学原理, 液固比和始酸浓度在本质上影响反应物的用量, 而且当反应物用量一定时, 两者作用呈负相关。较大的液固比条件下, 若始酸浓度较高, 则在固体颗粒比表面积一定时, 反应速率会较快, 从而缩短反应时间, 促进反应正向进行, 提高铁酸锌的溶解率。综合比较, 始酸浓度为 100 g/L 左右时, 对于除杂和减少铁酸锌溶出比较有利。

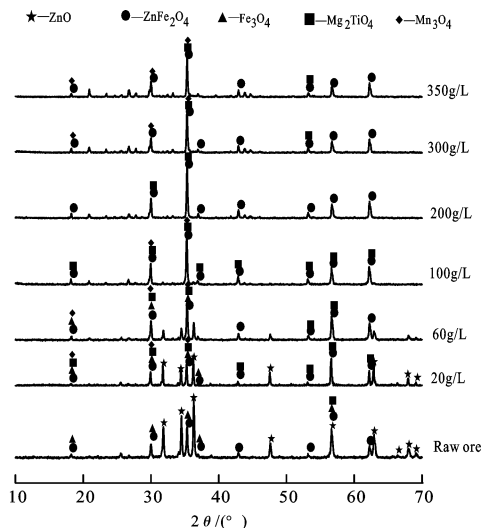


图2 不同始酸浓度浸出渣与原矿的XRD图谱

Fig. 2 The XRD spectrum of raw ore and leaching slag under different initial acid concentration

2.2.2 液固比的影响

始酸浓度 120 g/L, 浸出时间 90 min, 浸出温度 65℃, 搅拌速度 400 r/min 条件下不同液固比时浸出渣的 XRD 图谱见图 3。

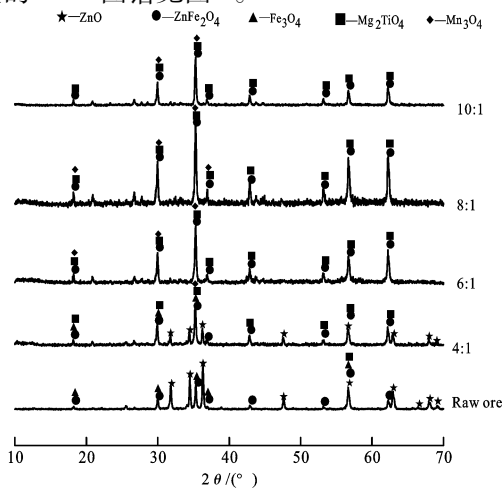


图3 不同液固比浸出渣与原矿的XRD图谱

Fig. 3 The XRD spectrum of raw ore and leaching slag under different liquid-solid ratio

由图3可以看出,液固比6:1时ZnO和Fe₃O₄衍射峰消失,而液固比达到10:1时,Mn₃O₄部分峰值较小的衍射峰消失,整体峰值有所减弱,说明酸量增加使整体溶解量增加,Mn₃O₄相对含量减少。液固比的增加不仅使酸量增加,也使溶剂量增加,促进了可溶物的溶解。根据固-液反应原理,液固比对反应过程产生影响,改变反应结果,主要取决于反应物的用量的影响,较大的液固比条件下,若始酸浓度较高,则在固体颗粒比表面积一定时,随着反应的进

行酸浓度下降较慢,反应速率会较快,并保持较长时间,从而缩短反应时间,促进反应不断正向进行,提高杂质溶解率的同时,也会使铁酸锌较多溶出。但液固比较低则会导致矿浆粘稠,反应物扩散较慢,反应速率下降,同时溶液中离子浓度上升较快,较短时间内即可使反应平衡,从而抑制反应正向进行。不同液固比条件下结果表明,液固比8:1左右时,产品性状较好,并且有利于过程控制。

2.2.3 搅拌速度的影响

始酸浓度为 120 g/L, 浸出温度为 65℃, 浸出时间为 90 min, 液固比为 6:1 条件下不同搅拌速度时浸出渣的 XRD 图谱见图 4。

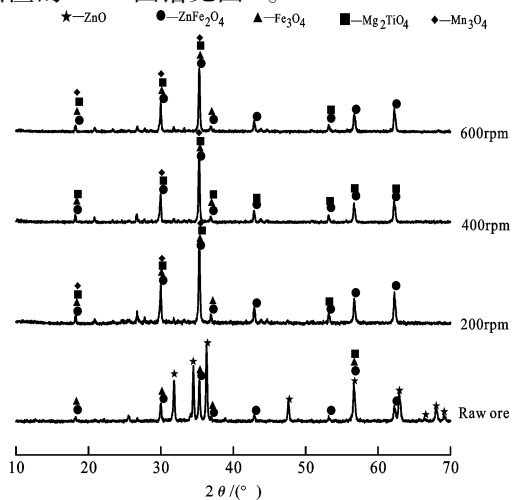


图4 不同搅拌速度浸出渣与原矿的XRD图谱

Fig. 4 The XRD spectrum of raw ore and leaching slag under different agitation speed

从图4可以看出,200 r/min 时 ZnO 衍射峰消失,转速提高到 400 rpm 时 Mg₂TiO₄ 的部分弱峰出现,相对含量有所提高,说明转速的提高增强了搅拌强度,加速了反应界面液相中反应物和生成物的扩散速率,使反应层反应物的进入和反应产物的排出循环效率提高。反应物粒度的大小直接决定了比表面积的大小,从而影响反应界面的大小,改变反应速率。600 r/min 时各衍射峰基本没有变化,说明此时再提高搅拌强度,对于浸出反应影响不大,渣中成分已经趋于稳定,搅拌速度对锌焙砂中锌和铁的浸出影响小,搅拌速度仅对浸出速率有影响,并不能促进锌、铁的浸出。但是,搅拌速度的大小会对操作产生不利影响。搅拌速度太大,会使能耗增加,成本加大,且太大的搅拌速度会造成矿浆飞溅,影响浸出过程;而搅拌速度太小,则可能会带来搅拌不均匀等问题,从而使得矿浆中的颗粒发生沉降,同样不利于浸出。在实际操作过程中,应该选择合适的搅拌速度,一方面不至于使矿浆飞溅,另一方面又能使矿浆搅拌充分。因此,搅拌转速 400 r/min 时较好。

2.2.4 浸出温度的影响

硫酸浓度 120 g/L, 浸出时间 90 min, 液固比 7 : 1, 搅拌速度 400 r/min 条件下不同温度时浸出渣的 XRD 图谱见图 5。

由图 5 可见, 酸度较高时, 较低温度时只有 ZnO 溶解, 当温度升高到 55℃ 时, Fe_3O_4 衍射峰消失。当温度上升到 75℃ 时, 渣中成分保持不变但衍射峰变弱, 说明各成分物质的粒径在与酸的反应中变小。当温度达到 95℃ 时, Mn_3O_4 、 Mg_2TiO_4 和 ZnFe_2O_4 的峰值减小, PbSO_4 的衍射峰开始出现, 结合表 2 的多元素半定量分析结果可知, 这可能是因为温度较低时渣中其他物质较多, 晶体结构较完整, PbSO_4 的相对含量较低, 且晶体结构不明显, 被其它晶体的衍射峰掩盖。在高温条件下, 其他物质溶出较多, 晶粒结构受酸侵蚀变小, PbSO_4 的衍射峰才出现。浸出温度不仅影响溶液中离子扩散速度, 还会影响反应活化能, 从而改变反应速率, 影响反应正向进行程度。综合考虑对反应速率和反应程度及产品性状的影响, 反应温度 75℃ 时, 相对比较合适。

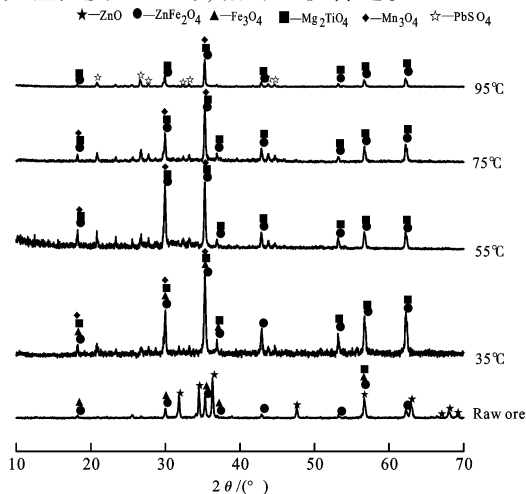


图 5 不同温度浸出渣与原矿的 XRD 图谱

Fig. 5 The XRD spectrum of the ore and leaching slag under temperature

2.2.5 浸出时间的影响

液固比 7 : 1, 浸出温度 65℃, 硫酸浓度 120 g/L, 搅拌速度 400 r/min 时, 不同浸出时间条件下浸出渣的 XRD 图谱见图 6。

由图 6 可知, 反应 10 min 时 ZnO 和 Fe_3O_4 衍射峰消失。反应 60 min 时, 各峰值明显减小, PbSO_4 的峰值虽然较小但已开始大量出现, Mg_2TiO_4 的衍射峰开始减少。反应 120 min 时, 渣中出现 SiO_2 的衍射峰, Mn_3O_4 衍射峰数量减少, 说明已部分溶掉。反应 180 min 时, 衍射图谱与 120 min 时基本相同, 说明渣中成分 120 min 时已基本稳定, 主要为 ZnFe_2O_4 、 SiO_2 、 PbSO_4 、 Mg_2TiO_4 及 Mn_3O_4 。因此, 当酸被消耗

到一定程度时, 随着时间的延长, 各条件下衍射图谱几乎一样, 说明渣中各反应物成分基本不变, 酸量已经降低到一定程度, 反应不再进行。延长反应时间并不能改变渣中各成分含量, 如果不改变其他条件只会增加能耗, 故选取反应时间 120 min。

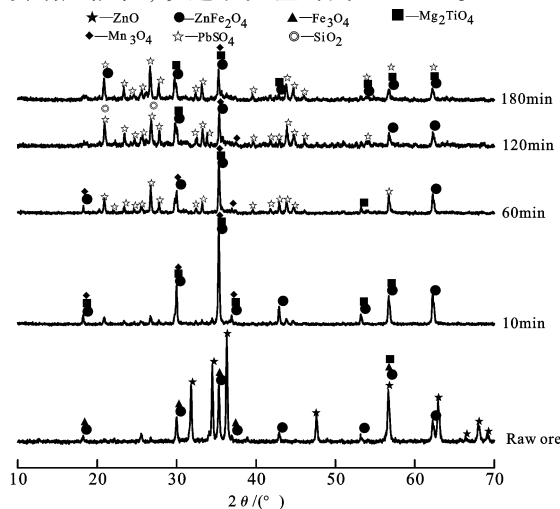


图 6 不同浸出时间浸出渣与原矿的 XRD 图谱

Fig. 6 The XRD spectrum of raw ore and leaching slag under different time

3 结 论

(1) 对原料物性研究表明, 锌铁主要存在于氧化相中, 合理控制酸浸条件, 利用各成分与酸反应的有序性, 尽量使氧化锌及一些杂质溶出, 减少副产铁酸锌的溶出, 以提高浸出渣中铁酸锌含量。

(2) 不同的浸出条件对浸出渣的成分都有一定影响。始酸浓度和液固比主要影响酸的用量; 搅拌速度主要影响搅拌强度; 浸出温度会影响反应活化能和扩散速率; 浸出时间主要影响反应能否充分进行。

(3) 采用硫酸浸出方法, 获取高含量 ZnFe_2O_4 产品的合适条件为始酸浓度 100 g/L、液固比 8 : 1、搅拌速度 400 r/min、浸出温度 75℃、浸出时间 120 min。

参考文献:

- [1] Xinqing Wang, Lin Chen, Qingbo Fan, et al. Lactoferrin-assisted synthesis of zinc ferrite nanocrystal: Its magnetic performance and photocatalytic activity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 652: 132-138.
- [2] Padmanathan Karthick Kannan, Ramiah Saraswathi. Impedimetric detection of alcohol vapours using nanostructured zinc ferrite [J]. Talanta, 2014, 129: 545-551.
- [3] Jitendra Pal Singh, Sanjeev Gautam, R. C. Srivastava, et al. Crystallite size induced crossover from paramagnetism to superparamagnetism in zinc ferrite nanoparticles [J]. Superlat-

- tices and Microstructures, 2015, 86:390–394.
- [4] Brajesh Pandey, F. J. Litterst, E. M. Baggio-Saitovitch. Preferential spin canting in nanosize zinc ferrite [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 385:412–417.
- [5] Lisha Raghavan, Geetha Pookat, Hysen Thomas, et al. Room temperature ferrimagnetism and low temperature disorder effects films [J]. Journal of Magnetic Materials, 2015, 385: 265–271.
- [6] K. L. Lopez-Maldonado, P. de la Presa, I. Betancourt, et al. Superparamagnetic response of zinc ferrite incrustated nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds 2015, 637: 443–448.
- [7] M. Gharagozlou, R. Bayati. Low temperature processing and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles [J]. Superlattices and Microstructures, 2015, 78:190–200.
- [8] S. Choudhury, M. Sinha, H. Dutta, et al. Activation behavior and dielectric relaxation of nanocrystalline zinc ferrite [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 60:446–452.
- [9] 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.
- [10] Bojan Jankovi?, Sre? ko Stopi?, 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.
- [11] Chia-Cheng Wu, Fang-Chih Chang, W. -S. Chen, et al. 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.
- [12] 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.

Research of Preparation Zinc Ferrite from Leaching Zinc Calcine

Yang Jinlin¹, Xu Ming¹, Luo Meixiu¹, Ma Shaojian¹, Liu Ping²

(1. School of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning, Guangxi, China

2. GuiLin University of Technology at Nanning, Nanning, Guangxi, China)

Abstract: In this paper, zinc calcine with 53.35% Zn, 13.51% Fe and 13.97% zinc ferrite as raw materials was studied by the analysis of granularity, X-ray fluorescence multi-element semi-quantitative, XRD and zinc iron phase. The influence of sulfuric acid concentration, solid-liquid ratio, stirring speed, leaching temperature and leaching time was studied on leaching residue properties. The results show that the leaching conditions obtained high content Zn-Fe₂O₄ is initial acid concentration 100g/L, liquid-solid ratio 8 : 1, stirring speed 400rpm, leaching temperature 75℃ and leaching time 120min.

Keywords: Zinc calcine; Sulfuric acid leaching; Zinc ferrite



(上接 117 页)

Kinetics and Thermodynamics Study on Adsorption of Cr(VI) in Aqueous Solution Using HTMAC Modified Bentonite

Huang Li¹, Chen Zhengxian², Huang Huaiguo², Ge Xiuxiu¹, Ye Shuai¹, Wang Wei¹,

(1. Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen, Fujian, China;

2. Xiamen Zijin Mining & Metallurgy Technology, Co., Ltd., Xiamen, Fujian, China)

Abstract: N-Hexadecyltrimethylammon (HTMAC) was used to be an organic modifier, N-Hexadecyltrimethylammon modified benonite (HTMAC-Bent) was prepared and it was exploited to adsorb hexavalent chromium (Cr(VI)) in aqueous solution. The kinetics equations of Pseudo-second-order, Intraparticle diffusion and Elovich were used to describe adsorption process of Cr(VI) using HTMAC-Bent, both of Langmuir and Freundlich isotherm models were also utilized to evaluate adsorption process of Cr(VI) using HTMAC-Bent. The kinetics results showed that pseudo second-order equation was the best fitted with the adsorption process and all of the correlation coefficients (R²) were more than 0.999. It confirmed that this process is a kind of physicochemical adsorption. Thermodynamics results displayed that Freundlich adsorption isothermal model was better than that of Langmuir adsorption isotherm models to describe the adsorption process with the correlation coefficient (R²) greater than 0.991. Therefore, the adsorption process of Cr(VI) in aqueous solution using HTMAC-Bent belong to multilayer adsorption process, and is also a kind of spontaneously disorderedly endothermic process.

Keywords: Organo-bentonite; N-Hexadecyltrimethylammon; Cr(VI); Adsorption; Kinetics; Thermodynamics