

超声-微波复合场下从钢铁酸锌中强化提钢^①

申星梅¹, 彭倩柔¹, 李乐¹, 朱宗建¹, 曹发斌², 武杏荣²

(1.安徽工业大学 教育部冶金减排与资源综合利用重点实验室,安徽 马鞍山 243002; 2.安徽工业大学 冶金工程与资源综合利用安徽省重点实验室,安徽 马鞍山 243002)

摘要: 在超声-微波场作用下,对钢铁酸锌($ZnFe_{2-x}In_xO_4$)中钢进行强化碱浸。结果表明,钢不能在 $ZnFe_{2-x}In_xO_4$ 八面体晶格中大量固溶,最大固溶量约4.0%(质量分数,对应 $x=0.088$);外场对钢浸出的促进作用大小顺序为:叠加超声-微波复合场>微波单场>顺序复合场>超声单场;在叠加超声-微波复合场下钢浸出率达56.6%,而超声单场下钢浸出率为30.2%;外场作用下碱浸,将 In^{3+} 从晶格中释放出来,不会使铁酸锌的八面体晶格坍塌;叠加超声-微波复合场下浸出的 In^{3+} 较多,样品的晶格常数下降较大,衍射峰强度降低与右移现象明显。

关键词: 钢铁酸锌; 钢; 复合场; 超声; 微波; 碱浸

中图分类号: TF843.1

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.02.022

文章编号: 0253-6099(2024)02-0088-04

Enhanced Extraction of Indium from Zinc Indium Ferrite by Applying a Combination of Ultrasound and Microwave

SHEN Xingmei¹, PENG Qianrou¹, LI Le¹, ZHU Zongjian¹, CAO Fabin², WU Xingrong²

(1. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling of Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China; 2. Anhui Provincial Key Laboratory of Metallurgical Engineering & Resources Recycling, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China)

Abstract: Alkali leaching of indium from zinc indium ferrite ($ZnFe_{2-x}In_xO_4$) was strengthened by applying a combination of ultrasound and microwave. The results show that there are not a great amount of solid solution of indium in the octahedral lattice of $ZnFe_{2-x}In_xO_4$, and the maximum solid solution approaches 4.0% in a mass fraction ($x=0.088$). The leaching rate of indium can be enhanced by the external fields in the following descending order: a combined application of ultrasound and microwave, single application of microwave, application of ultrasound followed by microwave or microwave followed by ultrasound, and single application of ultrasound. It is shown that the leaching rate of indium can be up to 56.6% with a combined application of ultrasound and microwave, but only reach 30.2% by singly applying ultrasound. During the alkaline leaching under the external fields, In^{3+} can be released from the lattice, while the octahedral lattice of zinc ferrite will not collapse. With a combined application of ultrasound and microwave, more In^{3+} can be released, leading to lattice constant becoming much smaller. The XRD spectrum shows obvious reduced intensity and rightward movement of diffraction peaks.

Key words: zinc indium ferrite; indium; a combined field; ultrasound; microwave; alkaline leaching

钢作为世界上最稀缺的金属之一,广泛应用于武器制造、航空航天、信息产业等高科技领域,成为国家战略储备及控制出口的对象。由于没有单独矿床,钢主要从有色金属冶炼浸出渣中提取^[1-2]。其中,锌冶炼

浸出渣中钢以固溶形式存在于铁酸锌晶格中,形成钢铁酸锌($ZnFe_{2-x}In_xO_4$)^[3-4]。目前,工业上采用酸浸方式提钢,存在杂质组分多且分离困难、工艺流程长等问题^[5-6]。鉴于钢的两性性质,碱浸方式可有效减少钢的

① 收稿日期: 2023-09-29

基金项目: 国家自然科学基金(51302003);安徽省高校优秀青年人才项目(gxyqZD2020017)

作者简介: 申星梅(1982—),女,山西运城人,博士,副教授,主要研究方向为固废资源利用。E-mail: xxxmxm@126.com

伴随组分,但钢铁酸锌晶格结构稳定,常规碱浸很难有效提取钢^[7],外场强化是一种有效手段。

外场强化技术能有效克服湿法过程中浸出率低、时间长等缺点,引起了国内外研究者的极大重视^[8-15]。目前关于复合外场强化钢的碱性浸出研究鲜有报道。本文采用超声-微波复合场对钢铁酸锌中钢的碱浸提取进行研究,以期为钢提取技术的开发及相关理论提供科学支撑。

1 实验部分

1.1 原料和设备

实验原料包括氧化铁、氧化铜、氧化锌和氢氧化钠,均为分析纯,购自国药集团化学试剂公司。

实验设备包括 KSL-1100 型马弗炉、XH-300A 型电脑超声微波组合合成仪、TG16G 型离心机、DHG-9030A 型电热鼓风干燥箱、Ultima IV 型 X 射线衍射仪、ARL Advant' X Intellipower 3600 型 X 射线荧光光谱仪和 MIRA3 型场发射扫描电镜。

1.2 实验方法

称取一定质量的氧化锌、氧化铁和氧化铜,充分研磨混合后,放入马弗炉中 900 °C 煅烧 2 h,得到钢铁酸锌。将钢铁酸锌放入三口烧瓶中,加入 11 mol/L 氢氧化钠溶液,置于超声微波组合仪中,分别在 40 °C、不同外场下反应。结束后,以 3 000 r/min 转速离心分离,去离子水洗涤滤渣 3 次后,置于烘箱干燥。

采用 X 射线衍射仪检测烘干后滤渣的物相结构,采用场发射扫描电镜观察其显微形貌。采用 X 射线荧光光谱仪分析滤渣的化学成分,并计算钢浸出率:

$$E = \left(1 - \frac{\omega}{\omega_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

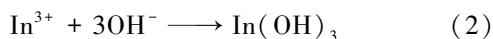
式中 E 为钢浸出率,%; ω 为滤渣中钢的质量分数,%; ω_0 为钢铁酸锌($\text{ZnFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$)中钢的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 钢的外场碱浸原理

从钢铁酸锌中碱浸提取钢,主要分为两步:

第一步,钢的固溶释放。一般而言,钢铁酸锌的八面体晶格结构非常稳定,常规碱浸很难将固溶于晶格中的钢释放出来。本实验加入外场强化手段促进钢的释放,生成 $\text{In}(\text{OH})_3$:



第二步, $\text{In}(\text{OH})_3$ 的溶解。 $\text{In}(\text{OH})_3$ 在 NaOH 中的溶解度^[16]如图 1 所示。

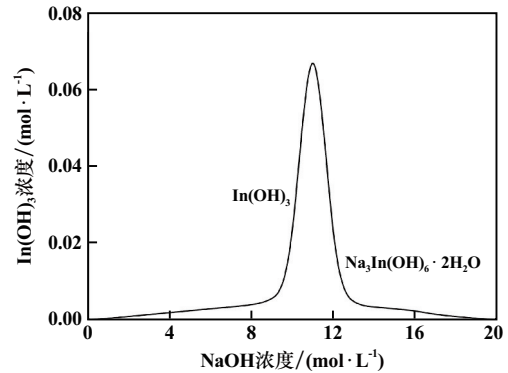
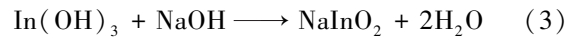
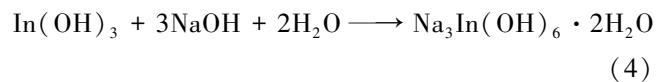


图 1 $\text{In}(\text{OH})_3$ 在氢氧化钠中的溶解度

$\text{In}(\text{OH})_3$ 具有两性化合物的性质,在低浓度碱液中不溶,在高浓度碱液中溶解进入液相生成钢酸盐,与固相浸出渣分离:



此外,如果碱液浓度过高, $\text{In}(\text{OH})_3$ 又转变为微溶的钢盐 $\text{Na}_3\text{In}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



2.2 钢的固溶量分析

图 2 为不同固溶量 ($x = 0.05, 0.088, 0.1, 0.2, 0.3$) 下钢铁酸锌 ($\text{ZnFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$) 样品的 XRD 图谱。从图 2 可以看出,钢固溶量较低 ($x = 0.05, 0.088$) 时,样品为钢铁酸锌单相,没有杂峰出现;在铁酸锌晶格中,钢一般以间隙固溶或置换固溶的形式存在^[17]。钢固溶量增至 $x = 0.1$ 后,样品在 $2\theta = 21^\circ$ 左右出现新的漫散射峰,推测钢在铁酸锌晶格中的固溶量已达到饱和,且已有少量钢游离于铁酸锌晶格之外,少量游离钢所形成的排列长程无序,因此出现漫散射峰。 $x = 0.2$ 时,除了 $2\theta = 21^\circ$ 处的漫散射峰外,分别在 $2\theta = 31^\circ, 35^\circ, 51^\circ, 61^\circ$ 处出现了 In_2O_3 的特征峰,表明此时钢已无法固溶于铁酸锌晶格中; $x = 0.3$ 时, $2\theta = 21^\circ$ 的漫散射峰已变为较尖锐的衍射峰,此时样品中 $\text{ZnFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ 和 In_2O_3 两相并存。

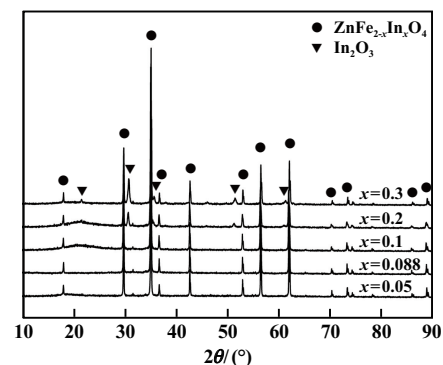


图 2 不同固溶量下钢铁酸锌 ($\text{ZnFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$) 样品的 XRD 图谱

由上可知,钢不能在 $\text{ZnFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ 八面体晶格中大量固溶,其固溶量极低, $x=0.088$ 是钢在铁酸锌晶格中的最大固溶量。基于此,本文选择 $x=0.088$ 进行后续实验,换算为钢的质量分数为 4.0%。

2.3 外场作用下钢的碱性浸出率

图 3 为不同外场下钢浸出率随浸出时间的变化曲线。不加外场时,钢的碱性浸出率较低,10 min 时仅 2.6%,150 min 时为 20.5%。加入 600 W 超声场后,浸出率略有提高,但增加幅度不大。超声功率提高至 1000 W 时,30 min 浸出率有明显提升,达 30.2%,但随后浸出率呈逐渐下降趋势,150 min 时降至 21.7%;推测原因是,反应生成的钢酸盐 NaInO_2 在持续超声作用下不稳定,又再次转化为 $\text{In}(\text{OH})_3$ 沉淀。1400 W 超声场中钢浸出率在 10 min、20 min 时略高,随后均低于 1000 W 超声场的浸出率,这可能也与 NaInO_2 的转化

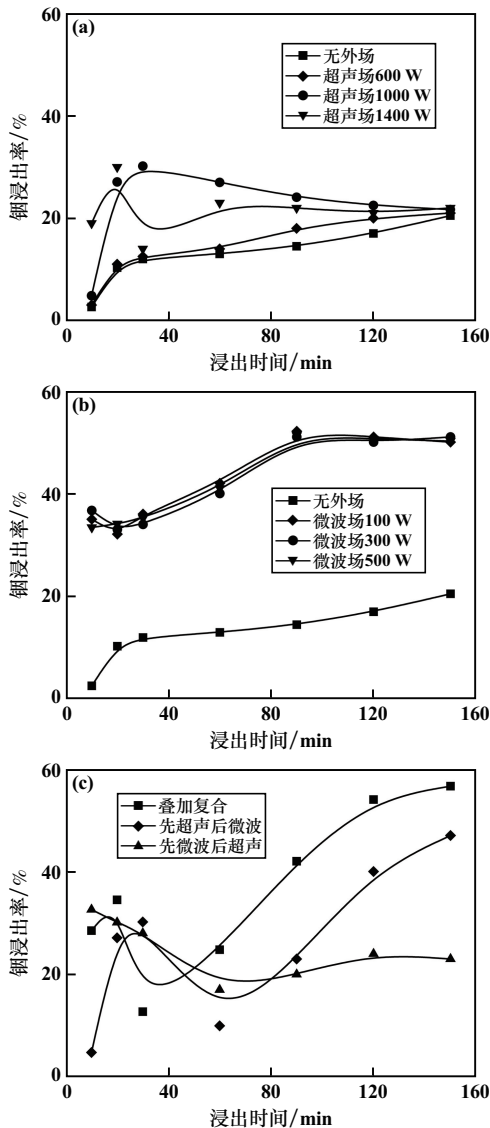
有关。100 W 微波场中浸出 10 min 时,钢浸出率提升至 35.0%,比无外场作用下的浸出率明显提高;随着微波浸出时间延长,浸出率逐渐提高,90 min 时达 52.1%;继续延长浸出时间,浸出率无明显变化。提高微波功率至 300 W、500 W,相对 100 W 微波场,浸出率变化不大。超声-微波复合场下浸出钢,选择单场下的适宜条件:超声功率 1000 W、微波功率 100 W,采用了 3 种复合方式:叠加复合、先超声后微波、先微波后超声,可以看出,叠加复合方式下的浸出率最高,150 min 时达 56.6%,表现出一定的叠加效应。超声波属于机械波,其空化作用可使钢铁酸锌晶格的局部瞬间产生高温高压,该能量与晶格振动发生能量交换时,含钢晶格键易被破坏;微波属于电磁波,其能量可使钢铁酸锌晶格发生高速振动,从而将微波能转化为热能,钢铁酸锌中不同组元对微波的选择性吸收造成了晶格局部能量和温度的不均衡,易产生结构缺陷。因此,超声和微波的叠加效应为钢向溶液中的迁移打开了通道。在先超声后微波、先微波后超声这两种复合方式下,浸出率较单场没有优势,其中先超声后微波时最高浸出率 47.0%,而先微波后超声时最高浸出率仅 32.6%。由此可见,叠加复合场对钢碱性浸出的强化作用更强,而顺序复合场的强化作用较弱。超声、微波单场均能促进钢的碱性浸出反应,微波场的效果更明显,促进作用大小顺序为:叠加复合场>微波单场>顺序复合场>超声单场。

2.4 外场作用下碱浸渣的表征

图 4 为不同外场浸出前后样品的 XRD 图谱。从图 4 可以看出,外场强化浸出后,浸出渣的特征峰均与浸出前的特征峰一致,表明外场碱浸虽然将部分 In^{3+} 从晶格中释放出来,但并不会使铁酸锌的八面体晶格坍塌。

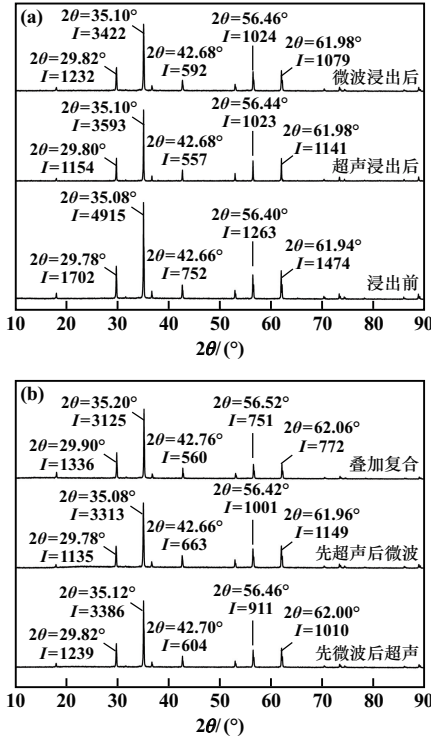
外场强化浸出后样品的衍射峰均出现了轻微右移,表明样品的晶格常数有所下降。这是因为 In^{3+} 半径(0.082 nm)略大于 Fe^{3+} 半径(0.067 nm),当较大的 In^{3+} 从晶格中释放出来后,样品的晶格常数减小。根据布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$, d 减小,则 θ 增大,衍射峰发生右移。其中叠加复合场样品的衍射峰右移更明显,这与其浸出率结果相符。同时,外场浸出后样品的衍射峰强度有所降低,表明样品的晶格结构出现缺陷,这是由部分 In^{3+} 从晶格中释放所致。

图 5 为不同外场浸出前后样品的 SEM 图片。浸出前样品为不规则球形颗粒,粒径 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$,偶见尺寸大于 $2\ \mu\text{m}$ 的颗粒,颗粒间较为分散,且颗粒的轮廓与边界较为清晰。超声单场碱浸后,样品颗粒紧密聚集在一起,大部分颗粒的轮廓与边界较为模糊。微波

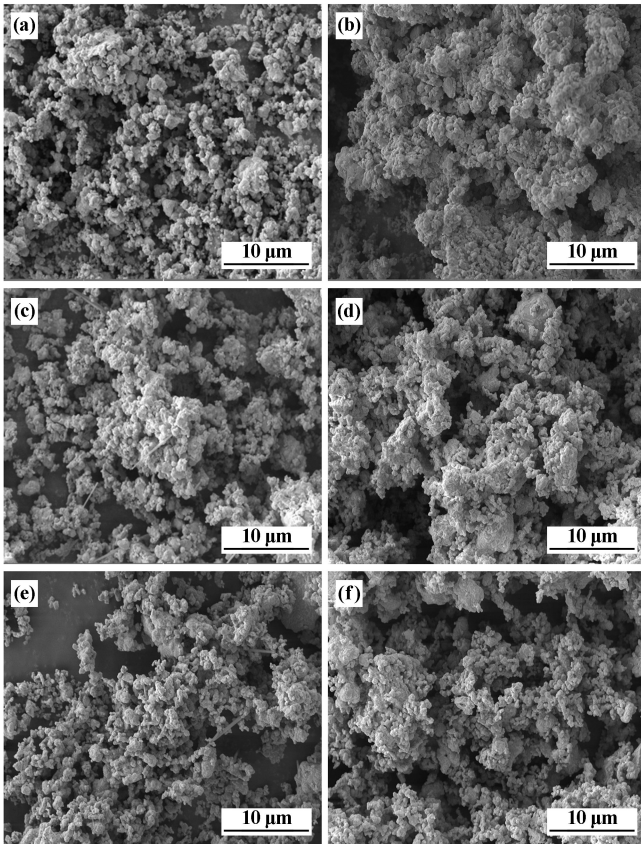


(a) 超声场; (b) 微波场; (c) 超声-微波复合场

图 3 不同外场下钢浸出率随浸出时间的变化曲线



(a) 浸出前及单场浸出后; (b) 复合场浸出后
图 4 不同外场浸出前后样品的 XRD 图谱



(a) 浸出前; (b) 超声浸出后; (c) 微波浸出后;
(d) 叠加复合场浸出后; (e) 先超声后微波浸出后; (f) 先微波后超声浸出后
图 5 不同外场浸出前后样品的 SEM 图片

单场及不同方式复合场碱浸后,颗粒间也出现聚集现象,但颗粒轮廓与边界尚清晰。微波单场碱浸与先超声后微波浸出所得样品中出现针棒状物,推测其为残留的氢氧化钠。

3 结 论

1) 钢不能在 $ZnFe_{2-x}In_xO_4$ 八面体晶格中大量固溶,最大固溶量约为 4.0%(质量分数,对应 $x=0.088$)。

2) 外场对钢碱性浸出反应的促进作用大小顺序为:叠加复合场>微波单场>顺序复合场>超声单场。叠加复合场下钢浸出率为 56.6%,超声单场下钢浸出率为 30.2%。

3) 外场作用下碱浸,将 In^{3+} 从 $ZnFe_{2-x}In_xO_4$ 晶格中释放出来,但并不会使铁酸锌的八面体晶格坍塌。由于叠加复合场下浸出的 In^{3+} 更多,其衍射峰强度降低与右移现象明显。

参考文献:

- [1] MA E, XU Z M. Technological process and optimum design of organic materials vacuum pyrolysis and indium chlorinated separation from waste liquid crystal display panels[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,263(2):610-617.
- [2] HE Y, MA E, XU Z. Recycling indium from waste liquid crystal display panel by vacuum carbon-reduction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014,268(6):185-190.
- [3] YAO J H, LI X H, PAN L P, et al. Investigations on indium and zinc leachabilities from indium-bearing zinc ferrite improved by planetary ball milling[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013,22(5):1311-1318.
- [4] ZHANG L Y, MO J M, LI X H, et al. A kinetic study of indium leaching from indium-bearing zinc ferrite under microwave heating[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2013,44(6):1329-1336.
- [5] ZHANG Y H, JIN B J, MA B Z, et al. Separation of indium from lead smelting hazardous dust via leaching and solvent extraction[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017,5(3):2182-2188.
- [6] Pourrahim M, Rezai B, Gharabaghi M. Comparison of indium and gallium dissolution from zinc oxide concentrate in different acidic solutions[J]. Arabian journal for science and engineering, 2017,42(4):1591-1600.
- [7] SHEN X M, LI L S, WU Z J, et al. Ultrasonic-assisted acid leaching of indium from blast furnace sludge[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2013,44(6):1324-1328.
- [8] Molaey R, Yesil H, Calli B, et al. Enhanced heavy metal leaching from sewage sludge through anaerobic fermentation and air-assisted ultrasonication[J]. Chemosphere, 2021,279(9):1-10.
- [9] 焉杰文,潘德安,李 彬. 超声强化在湿法浸出过程中的应用[J]. 过程工程学报, 2020,20(11):1241-1247.

(下转第 95 页)

下强度,分别为 345.36 N 和 33.50 次。

2.2 黏结剂对球团还原性的影响

配碳量为理论量的 1.4 倍、CaO 与 SiO₂ 物质的量比 0.35、黏结剂用量为磷矿用量的 1.5%、固结温度 1 000 ℃、固结时间 2 h、还原温度 1 350 ℃、还原时间 30 min,考察了两种黏结剂对球团还原性的影响,结果见表 5。

表 5 黏结剂对球团的还原性的影响

黏结剂 种类	球重/g		球团中 P ₂ O ₅ 含量/%		还原率/%
	还原前	还原后	还原前	还原后	
腐殖酸钠	6.171	5.059	13.30	1.28	92.11
膨润土	10.640	8.977	12.51	1.15	92.25

由表 5 可见,两种黏结剂制成的球团经高温固结后,其失重率分别为 18.02% 和 15.63%,还原率均在 92% 以上,说明这两种黏结剂制成的球团还原性能良好,且两者对球团还原性能影响的差异较小。综上所述,为了降低回转窑的结圈风险,使球团具有更高的抗压强度和落下强度,选择膨润土为黏结剂。

3 结 论

1) 黏结剂种类、固结温度和固结时间是影响球团抗压强度和落下强度的关键因素。当固结温度超过 800 ℃ 时,球团的抗压强度和落下强度急剧增加;采用膨润土为黏结剂时,球团抗压强度随着固结时间升高而增加,而落下强度则随着固结时间升高而降低;采用腐殖酸钠为黏结剂时,球团抗压强度和落下强度均随着温度升高而增大。固结温度 800~1 000 ℃ 时,以膨润土为黏结剂的球团抗压强度和落下强度均高于以腐殖酸钠为黏结剂的球团。因此,膨润土是磷矿球团高温固结时更理想的黏结剂。

2) 在配碳量为理论用量的 1.4 倍、CaO 与 SiO₂ 物

质的量比 0.35、膨润土添加量为总物料量的 1.5%、固结温度 1 000 ℃、固结时间 30 min 条件下,球团可以获得较佳的抗压强度和落下强度,分别为 345.36 N 和 33.50 次。

3) 膨润土和腐殖酸钠两种黏结剂对球团的还原性能影响较小,球团经高温固结后再进行还原,其 P₂O₅ 还原率可达 92% 以上。

参考文献:

- [1] 王 广,董剑豪,张 燕. 磷矿-碳复合球团冷固成型实验研究[J]. 化工矿物与加工, 2021,50(3):16-20.
- [2] 杨亚斌. 热法磷酸生产技术和趋势[J]. 云南化工, 2019,46(11):32-35.
- [3] 张存康,严达攀,冯伟珍,等. 湿法磷酸生产工艺优化探讨[J]. 磷肥与复肥, 2023,38(4):23-24.
- [4] 吴 潘,吕 莉,李剑锋. 中低品位磷矿窑法磷酸工艺条件的研究[J]. 辽宁化工, 2017,46(12):1176-1178.
- [5] 李 枫. 磷酸生产工艺浅析及窑法磷酸工艺优化改进构想[J]. 中氮肥, 2022(6):1-5.
- [6] 杨 超,吕 莉,梁 斌,等. 窑法磷酸磷矿还原渣矿化固定 CO₂[J]. 化工矿物与加工, 2016,45(8):17-22.
- [7] 王兴锋,李铁柱,孙孝东,等. 大孤山球团厂回转窑结圈机制与抑制措施研究[J]. 冶金能源, 2022,41(6):45-49.
- [8] 潘 建,田宏宇,朱德庆,等. 回转窑结圈形成机理及应对措施的研究进展[J]. 钢铁, 2020,55(7):13-22.
- [9] 姚强王,付立民. 球团结圈现象成因及解决途径[J]. 矿业工程, 2004(3):32-35.
- [10] 范福军,吕 莉,吴 潘,等. 窑法磷酸还原反应物料的造球研究[J]. 磷肥与复肥, 2012,27(6):23-25.
- [11] 张兴华. 一种磷矿粉制成球团黄磷炉料的加工方法:102701164A[P]. 2012-10-03.
- [12] 罗宗恬. 利用磷矿粉和碳粉生产黄磷的方法:104891461A[P]. 2015-09-09.

引用本文: 魏世发,马 彪,任国兴. 磷矿配炭球团高温固结工艺研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(2):92-95.

(上接第 91 页)

- [10] 施 佳,李茂林,杨哲辉,等. 超声处理对水玻璃和油酸钠体系中 方解石浮选行为的影响及其机理研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(1):45-49.
- [11] Atia T A, Spooren J. Fast microwave leaching of platinum, rhodium and cerium from spent non-milled autocatalyst monolith[J]. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2021,164(7):1-8.
- [12] 王 俊,王清良,胡鄂明. 新疆某低品位铍矿微波预处理浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2017,37(3):108-110.
- [13] ZHANG Y L, CHEN X, CHU W, et al. Removal of vanadium from petroleum coke by microwave and ultrasonic-assisted leaching[J]. Hydrometallurgy, 2020,191(1):1-4.
- [14] XIE H M, LI S W, GUO Z H, et al. Extraction of lead from electro-

lytic manganese anode mud by microwave coupled ultrasound technology[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,407(4):1-11.

- [15] 马密霞,秦 宁,闵 清,等. 微波超声波联用萃取白藜芦醇及其苷的 HPLC 测定[J]. 化工学报, 2019,70(增刊 1):124-129.
- [16] 王树楷. 钢冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006.
- [17] YAO J H, LI X H, PAN L P, et al. Enhancing physicochemical properties and indium leachability of indium-bearing zinc ferrite mechanically activated using tumbling mill[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012,43(3):449-459.

引用本文: 申星梅,彭倩柔,李 乐,等. 超声-微波复合场下从钢铁酸锌中强化提钼[J]. 矿冶工程, 2024,44(2):88-91.