



铁酸锌选择性硫化行为与物相转变机制

韩俊伟, 黄 瑞, 王勇伟, 高雪松, 魏徐一, 覃文庆

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 为了高效回收含铁酸锌物料中的有价金属, 本研究通过硫化焙烧将铁酸锌选择性地转化为硫化锌和铁氧化物或单质铁, 再通过常规选矿和湿法冶金的方法实现铁锌分离与回收。利用HSC和Factsage软件研究铁酸锌硫化反应热力学, 通过硫化焙烧试验研究了不同工艺条件对铁酸锌硫化行为和物相转变机制的影响。结果表明: 在高温条件下, 黄铁矿分解产生的气体硫和铁酸锌发生硫化反应, 温度、黄铁矿和碳用量均为铁酸锌硫化的主要影响因素, 适当提高温度及增加黄铁矿和碳用量可以提高锌的硫化率, 添加适量钠盐有助于铁酸锌硫化。在最佳工艺条件下, 铁酸锌硫化率可达84%。经XRD和SEM分析, 硫化焙烧主要产物为硫化锌和铁氧化物, 人造硫化矿的晶粒较小, 添加钠盐能够促进人造硫化锌晶粒的长大。

关键词: 铁酸锌; 选择性硫化; 还原焙烧; 物相转变; 资源回收

文章编号: 1004-0609(2022)-12-3792-12

中图分类号: TD952

文献标志码: A

引文格式: 韩俊伟, 黄 瑞, 王勇伟, 等. 铁酸锌选择性硫化行为与物相转变机制[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(12): 3792-3803. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42835

HAN Jun-wei, HUANG Rui, WANG Yong-wei, et al. Selective sulfidation behaviors and phase transformation mechanism of zinc ferrite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3792 - 3803. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42835

我国金属锌主要产于湿法冶炼, 在湿法炼锌的沸腾焙烧高温过程中, 由杂质铁氧化生成的酸性氧化铁不可避免地会与以碱性为主的氧化锌反应生产铁酸锌, 其中锌含量约为废渣总含锌量的8%~10%(质量分数)。在冶炼我国大量存在的高铁料($\geq 10\%$)或铁闪锌矿时, 焙砂中铁酸锌含量会更高^[1-5]。铁酸锌结构稳定, 不溶于弱酸、弱碱溶液, 常规低酸浸出无法实现铁锌分离。绝大部分铁酸锌进入浸出渣中, 导致大量的锌、铁、铅等有价金属的浪费, 废渣的大量堆积严重污染环境^[6]。为将我国有色工业推向绿色、经济、环保的发展轨道, 回

收利用锌浸出渣中的有价金属, 减少有毒有害固体废物数量, 国内外学者针对铅锌冶炼渣的高效清洁处理展开了大量研究, 获得显著成果。早期锌浸出渣的处理以火法工艺为主, 如回转窑烟化法、电炉炼锌法和鼓风炉炼锌法等, 但火法工艺大都存在能耗较高、金属回收率较低及二次污染的缺点。因此, 之后的锌浸出渣的处理逐步转为以热酸浸出为主的湿法工艺, 包括黄钾铁矾法、针铁矿法和赤铁矿法等^[7]。热酸浸出法提高了锌浸出率且有效回收了铅、银等有价金属^[8-10], 但也存在工艺流程复杂、有价金属随铁渣损失大、铁资源难以有效利用及二

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52174269, 51804342); 湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ20062, 2019JJ50805); 国家重点研发计划资助项目(2019YFC1907301); 中南大学创新驱动青年人才项目(2020CX038); 国家留学基金资助项目(202006375018)

收稿日期: 2021-12-27; **修订日期:** 2022-01-07

通信作者: 覃文庆, 教授, 博士; 电话: 0731-88830884; E-mail: qinwenqing369@126.com

次污染等问题。

随着选冶技术的不断进步,有学者提出了选冶联合新工艺,通过还原焙烧破坏铁酸锌的稳定结构,提高酸浸过程中含铁酸锌物料的锌浸出率。焙烧使用的还原剂主要为以碳为主的固体还原剂(如粉煤、木炭和褐煤)和以CO或H₂为主的气体还原剂。在还原性条件下,通过焙烧工艺将铁酸锌分解为易溶的氧化锌或单质锌和四氧化三铁或氧化亚铁,使锌易被浸出^[11-12]。曾军等^[13]在焙烧锌浸出渣时,控制焙烧温度为950℃、焙烧时间为1.5h和配碳比例为3%,可使锌浸出率达到84.39%,而不配碳焙烧的浸出率仅为65.32%。YU等^[14]以CO和CO₂的混合气体作为还原剂,控制CO浓度为6%(体积分数), $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}+\text{CO}_2)=0.3$,实现了锌浸出渣中铁酸锌的选择性转化,再经低酸浸出,可使锌的提取率达70%。LIU等^[13]以CO和CO₂混合气体为还原剂,在CO浓度为8%(体积分数)左右, $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}+\text{CO}_2)\leq 0.2$ 的条件下,实现了高铁锌焙砂中铁酸锌的选择性分解,再经酸浸和磁选,获得了锌回收率大于90%、铁回收率为84.34%的指标。此外,针对铁酸锌选择性分解及铁锌高效分离的问题,本文作者研究团队还做了系列研究^[16-19],包括煤气还原焙烧、两段浸出工艺和还原氧化焙烧等,取得了一定的技术和理论突破。

近年来,采用浮选工艺回收冶炼废渣中的有价金属是国内外的研究热点。然而,冶金废渣中的有价金属一般主要以氧化态的形式存在,且矿物结晶较差、晶粒较小,很难通过常规硫化矿浮选工艺回收。目前,直接通过浮选工艺回收冶炼废渣中有价金属的应用主要是铜渣选矿和银的浮选^[20-21]。为了提高冶炼渣和低品位氧化矿中有价金属的可浮性,一般采用预先硫化-浮选的工艺回收有价金属。常见的硫化技术主要有表面硫化(常规硫化钠硫化)、机械硫化、水热硫化及硫化焙烧。中南大学柴立元院士团队^[22-23]采用水热硫化-浮选工艺回收重晶石石膏渣中的锌,通过系统的实验室研究和中试试验,实现了渣中锌的有效硫化,但是浮选指标并不理想,主要原因是水热硫化合成人造硫化矿晶粒太小,不能满足浮选的粒度要求。表面硫化、机械硫化及水热硫化是在相对低温下进行表面或晶相转化,由于低温固相反应原子迁移慢的原因,导致硫化反应速率较慢、合成的硫化物晶粒始终不能满足

常规浮选的粒度要求。

硫化焙烧是在高温下进行的,具有反应速度快、结晶效果好和晶粒生长迅速等优点,是目前最有工业应用价值的硫化技术。孔燕等^[24]以钢厂高炉粉尘为研究对象,用硫磺进行硫化焙烧试验,将烟灰中90%以上的锌转化为硫化物。郑永兴^[25]开展了铅冶炼渣硫化焙烧-浮选试验研究,获得了浮选精矿品位为29.98%、回收率为71.36%的指标。韩俊伟等^[26-28]针对铅冶炼渣、锌浸出渣和铁矾渣等物料,提出了选择性硫化的新思路,即通过硫化焙烧将渣中的锌转化为易浮的硫化物,铁转化为不易浮的氧化物或单质,同时防止SO₂气体的产生污染空气,最终获得了较好的硫化和浮选指标。尽管硫化技术研究在有色冶炼废渣资源化和无害化方面已取得重要进展,但是硫化产物的浮选分离效果仍有较大的提升空间。STINN等^[29]在《Nature》期刊发表的论文系统分析了金属化合物选择性硫化的可行性,研究表明与湿法冶金工艺相比,选择性硫化可以大幅度降低温室气体排放和节约成本。基于前期基础,本文作者系统地研究了铁酸锌选择性硫化转化行为与物相转变规律,以构建铁锌氧化物选择性硫化技术理论体系。研究通过热力学计算构建了铁酸锌硫化反应的吉布斯自由能变化与温度的关系、反应平衡物相组成图和FeS₂-ZnFe₂O₄-CO体系相图,借助TG-DSC、XRD和SEM-EDS揭示了铁酸锌选择性硫化转化行为、物相转变机制及微观形貌特征。

1 实验

1.1 实验原料

实验使用的铁酸锌为人工合成的纯矿物原料,合成铁酸锌的XRD谱结果如图1(a)所示,由图1(a)可见,人工合成的铁酸锌结晶完善,纯度较高,可以满足实验需要。焙烧试验使用的硫化剂为黄铁矿,购于广东某公司,经手工挑选获得纯矿物,化验分析可知黄铁矿含S 48.61%、Fe 46.93%(质量分数),纯度均达90%以上,且XRD分析结果如图1(b)所示。实验采用碳粉作还原剂,主要成分含有固定碳53.02%、灰分46.30%、水分0.46%和挥发分0.68%(质量分数)。实验所使用的主要辅助药剂均购于国药集团,且均为分析纯等级。

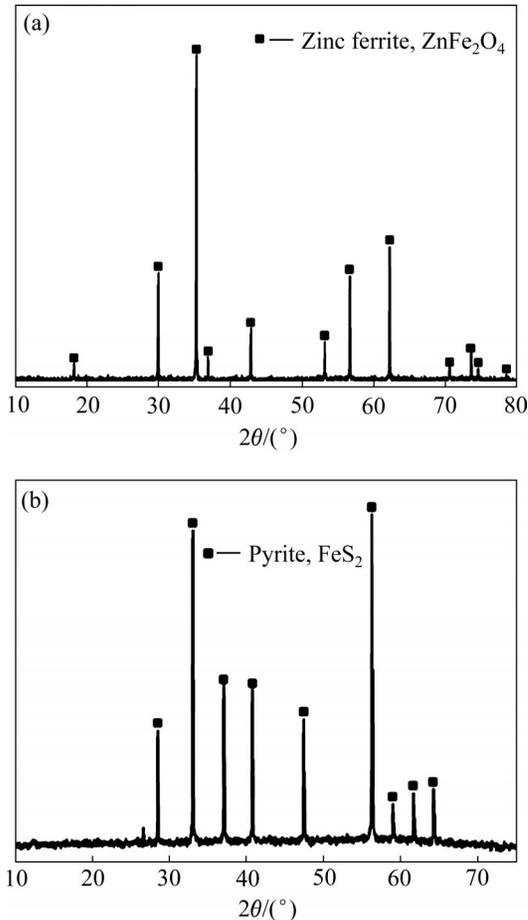


图1 铁酸锌和黄铁矿的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of zinc ferrite(a) and pyrite(b)

1.2 研究方法

铁酸锌的合成：利用氧化锌(ZnO)和三氧化二铁(Fe_2O_3)按 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$ 为2:1进行充分干式球磨混合，混合样品在1000℃条件下焙烧4h，焙烧样采用1 mol/L的HCl在40℃下浸出40 min，除去未反应的氧化锌和三氧化二铁，所得浸出渣经过烘干后再次在1000℃下焙烧1h，获得实验所需的铁酸锌纯矿物。

焙烧试验使用的主要设备为升降式电阻炉^[28]。硫化焙烧试验开始前，将铁酸锌、黄铁矿、碳粉及其他试剂磨细至74 μm以下，称取10 g的原样与预定比例的硫化剂、还原剂及添加剂(Na_2CO_3)等均匀混合，倒入体积合适的刚玉坩埚内，将坩埚置于电阻炉内，检查密闭性后设定所需升温、保温及降温程序，开启加热开关，打开氮气阀通入足量的保护气体($\geq 2 \text{ L/min}$)，待反应结束且自然冷却至室温后，关闭氮气阀的同时取出样品，用于矿物学特征

分析和后续实验研究。

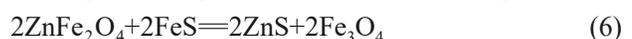
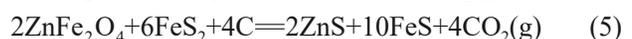
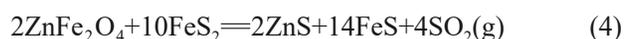
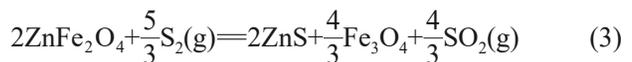
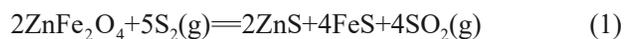
采用热重分析仪(TG-DSC, STA 8000, PerkinElmer)分析铁酸锌硫化反应的热重行为，采用X射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker)检测样品的晶体物相组成，采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, IRIS Intrepid II XSP, Thermo)测定样品的化学元素含量，采用扫描电子显微镜和能谱仪(SEM-EDS, JSM-6360LV, JEOL)分析铁酸锌硫化产物形貌及物相特征。

2 结果与讨论

2.1 铁酸锌硫化反应热力学研究

2.1.1 铁酸锌硫化反应自由能变化

金属氧化物硫化通常需要在隔绝空气或还原性气氛下进行，在有色金属冶金中，常用的还原剂为碳粉或CO气体，常采用的硫化剂为硫磺和黄铁矿(FeS_2)。当硫磺用作硫化剂时，温度高于硫磺沸点(约445℃)时，硫磺主要以气体形式(S_2)参与硫化反应。因此，在隔绝空气和碳基还原性气氛的高温条件下，采用硫磺硫化铁酸锌的过程中，可能发生的主要反应如式(1)~(3)所示。若采用黄铁矿作为硫化剂，可能发生的化学反应如式(4)~(7)所示。通过HSCChemistry 6.0软件计算了各反应的标准吉布斯自由能变化与温度变化的关系，其结果如图2所示。



如图2所示，铁酸锌被硫磺硫化时，在不添加还原剂碳粉的情况下，当温度高于450℃时，铁酸锌被气态硫硫化的反应吉布斯自由能始终为负，因此，高温下的气态硫可以有效硫化铁酸锌。当添加碳粉作为还原剂后，铁酸锌硫化反应(2)的吉布斯自由能与未添加碳粉的反应(1)和(3)相比，自由能变化值下降较为明显，且随着温度增加，反应吉布斯自由能逐渐减小并出现线性趋势，升高温度反应

更易进行, 同时添加碳粉后既能减少硫磺用量又可以避免 SO_2 气体产生, 因此升高温度可以在热力学上对硫化反应起到正向促进作用。同时, 升高温度有利于硫化锌晶粒的长大, 故主要研究在高温和还原气氛下铁酸锌的硫化反应过程机制。反应(1)的吉布斯自由能变化明显低于反应(3)的, 说明在铁酸锌的硫化过程中, 优先生成硫化铁而不是氧化铁, 这不利于选择性硫化的目的, 所以生成的硫化铁需要与铁酸锌进一步反应, 最终生成硫化锌和铁氧化物。由于硫磺在高温下容易挥发, 不仅会造成硫化剂的大量浪费, 而且会导致严重的环境污染, 因此, 本研究采用黄铁矿为硫化剂。在使用黄铁矿作为硫化剂且温度较高时, 不论是否添加还原剂碳, 铁酸锌都能被硫化生成硫酸锌, 且温度升高对硫化过程起到一定促进作用。当温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应(4)和(6)的吉布斯自由能均为负数, 且随着温度的增加, 反应(4)的吉布斯自由能呈线性下降趋势。在添加碳的情况下, 随着温度的增加, FeS 硫化铁酸锌的反应吉布斯自由能变化逐渐下降, 说明提高温度有利于硫化焙烧过程中生成的铁硫化物进一步与铁酸锌反应, 生成硫化锌和铁氧化物。与 FeS_2 相比, 铁酸锌与 FeS 反应的吉布斯自由能变化值明显较高, 且在未加碳的情况下, 升高温度不能促进铁酸锌的硫化, 表明在硫化焙烧过程中, FeS_2 优先与铁酸锌反应, 只有当 FeS_2 不足时, FeS 才能充当反应的硫化剂, 所以要实现铁酸锌选择性硫化的目的, 硫化剂用量不宜过多。

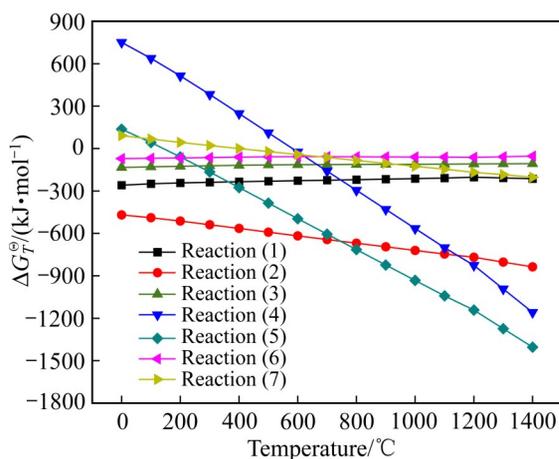


图2 铁酸锌硫化反应的 $\Delta G_T^0 - T$ 关系图

Fig. 2 Relationship of $\Delta G_T^0 - T$ for sulfide reaction of zinc ferrite

2.1.2 铁酸锌硫化反应平衡物相组成

根据反应吉布斯自由能变化与温度关系图表明, 在合适的温度和还原气氛下通过硫化焙烧可以实现铁酸锌的选择性硫化, 但是没有给出反应平衡时的化学物相组成, 因此, 系统研究了不同硫化条件对铁酸锌硫化反应平衡物相组成的影响, 其结果如图3所示。在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下, 随着硫用量在 $0\sim 10\text{ kmol}$ 范围内增加, SO_2 的量呈线性增加, 同时 ZnS 的量逐渐增加至最大值, 且增加速率随着硫用量的增加而逐渐降低; 在硫用量较低时, 平衡物中主要的铁物相为 Fe_3O_4 ; 而在硫用量较高时, 平衡物中的铁物相则主要为 FeS , 表明铁酸锌的主要硫化反应遵从反应(2)和(3)。高温不仅有利于铁酸锌的分解和 FeO 的形成, 还会消耗更多的硫。在碳存在的情况下, 随着硫用量在 $0\sim 3\text{ kmol}$ 范围内增加, FeO 、 ZnO 和 CO 的量呈线性下降, 相应 ZnS 、 Fe_3O_4 、 FeS 和 CO_2 的量呈线性增加; 之后, 随着硫用量的继续增加, ZnS 量增加缓慢, CO_2 量保持不变, Fe_3O_4 量反而开始下降, 同时 FeS 和 SO_2 的量快速增长。可见, 在有碳的条件下, 当硫不足时, 部分铁酸锌与碳反应生成 ZnO 和 FeO ; 当硫过量时, 多余的硫会与体系内的铁氧化物反应生成铁硫化物, 起到固硫的作用, 因此, 合适的硫用量是铁酸锌选择性硫化的一个关键因素。碳用量研究结果表明, 当碳用量为 2.3 kmol 时, ZnS 的量达最大值, 此时平衡产物还有大量的 Fe_3O_4 、 FeO 和 CO_2 及少量的 FeS 、 ZnO 和 ZnFe_2O_4 , 表明铁酸锌结构稳定、很难完全分解。当碳用量超过最佳值后, 大量的 CO_2 和 Fe_3O_4 开始还原为 CO 和 FeO 。

2.1.3 $\text{FeS}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4\text{-CO}$ 体系相图

在硫化反应过程中液相的形成有利于生成物颗粒的聚集长大, 通过研究铁酸锌硫化体系相图对实现选择性硫化和晶相调控具有重要意义。采用 FactSage 8.0 软件计算还原性气氛 ($p_{\text{CO}}=10.1325\text{ kPa}$) 下 $\text{FeS}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4\text{-CO}$ 体系相图(见图4), 以考察反应物组成和温度对硫化产物相态的影响, 图4中的彩色区域表明有液相的生成, 浅紫色代表只有液相存在, 浅绿色代表含锌固体只有 ZnS 的固液混合区, 浅黄色代表其他固液混合区。由图4可知, 在铁酸锌硫化焙烧体系中有较广的液相形成区。当

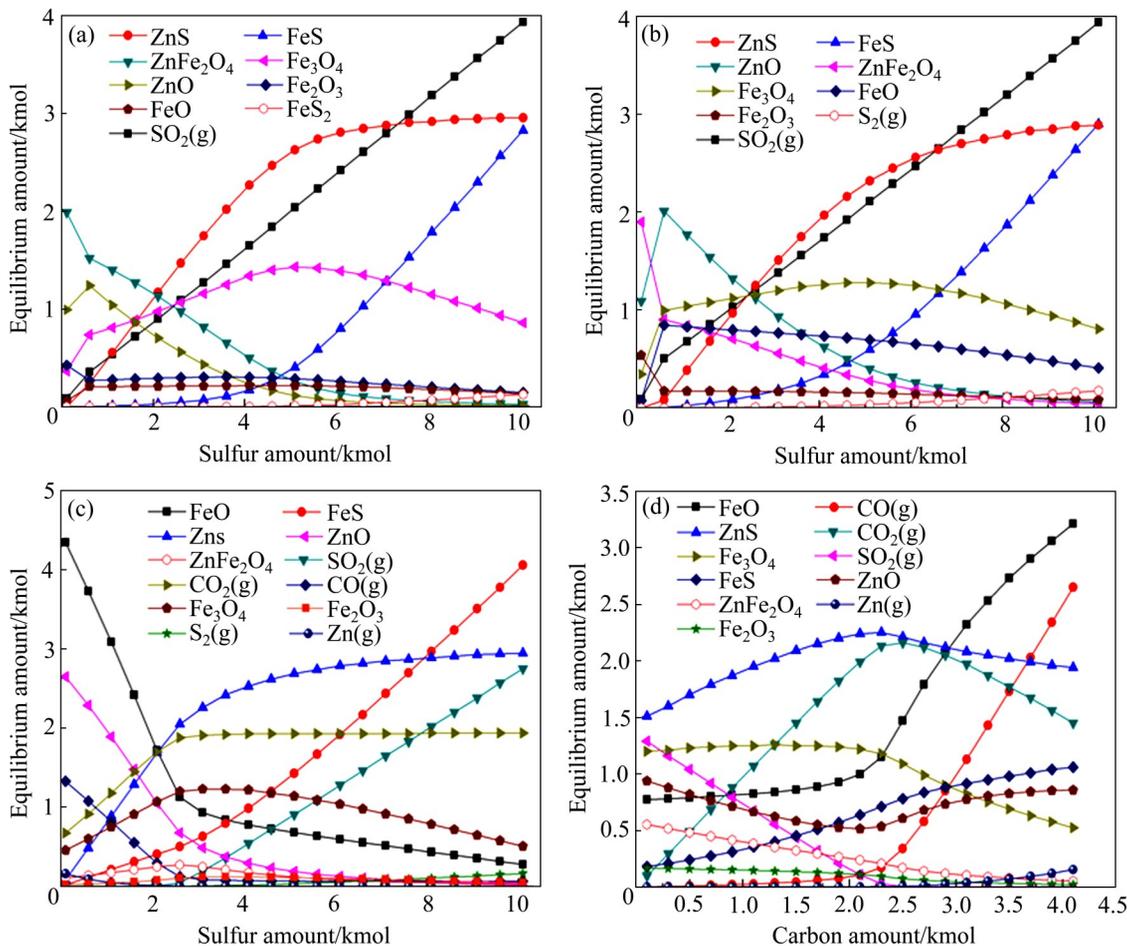


图3 不同条件下铁酸锌硫化的平衡物相组成图

Fig. 3 Equilibrium phase diagrams of ZnFe_2O_4 sulfidation: (a) Different sulfur amount at $800\text{ }^\circ\text{C}$; (b) Different sulfur amount at $1100\text{ }^\circ\text{C}$; (c) 2 kmol carbon with different sulfur amount at $1100\text{ }^\circ\text{C}$; (d) 3 kmol sulfur with different carbon amount at $1100\text{ }^\circ\text{C}$

$n(\text{FeS}_2)/n(\text{FeS}_2+\text{ZnFe}_2\text{O}_4)=0.66$ 时, 体系中固相在 $930\text{ }^\circ\text{C}$ 形成最低共熔点, 在温度高于此共熔点时, 体系中的固相全部转化为液相。当 $n(\text{FeS}_2)/n(\text{FeS}_2+\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$ 值在 $0.33\sim 0.75$ 范围内时, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上铁酸锌硫化体系中就有液相开始生成。根据化学反应式计算, 在还原性气氛下, 铁酸锌硫化所需黄铁矿的理论用量为 $n(\text{FeS}_2)/n(\text{FeS}_2+\text{ZnFe}_2\text{O}_4)=0.33$, 而实际用量会超过该值, 但不会超过 0.75 , 因此, 黄铁矿硫化铁酸锌的反应体系同样处于液相易形成区, 这有利于人造硫化锌矿晶粒的长大。在 $n(\text{FeS}_2)/n(\text{FeS}_2+\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$ 为 $0.33\sim 0.66$ 和温度为 $900\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围, 除了小部分全液相区, 其他区域内都存在锌铁硫化物固相, 表明实现铁酸锌的完全硫化较难, 这可能是试验过程中铁酸锌硫化率较低的原因。

2.2 铁酸锌硫化行为研究

2.2.1 铁酸锌硫化反应热重行为

采用热重同步分析仪, 在升温范围为 $35\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、加热速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 和氮气流速为 $80\text{ mL}/\text{min}$ 的条件下, 分别研究了无碳和添加 4% 碳粉情况下铁酸锌硫化过程的非等温热重行为, 黄铁矿的理论用量为铁酸锌摩尔量的 $1/2$, 即 FeS_2 中硫全部转化为 ZnS , 其结果如图 5 所示。由图 5(a) 可知, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以内没有出现铁酸锌硫化反应的吸热峰, 只在 $559\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现了黄铁矿分解的吸热峰, 说明第一阶段的质量损失 (4.3%) 主要来自黄铁矿的分解, 表明在低温下很难实现铁酸锌的硫化, 这是铁酸锌结构非常稳固、很难破坏的原因。在 $600\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围, 铁酸锌硫化的质量损失曲线仅有微弱的质量损失, 表明 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 以内黄铁矿与铁酸锌

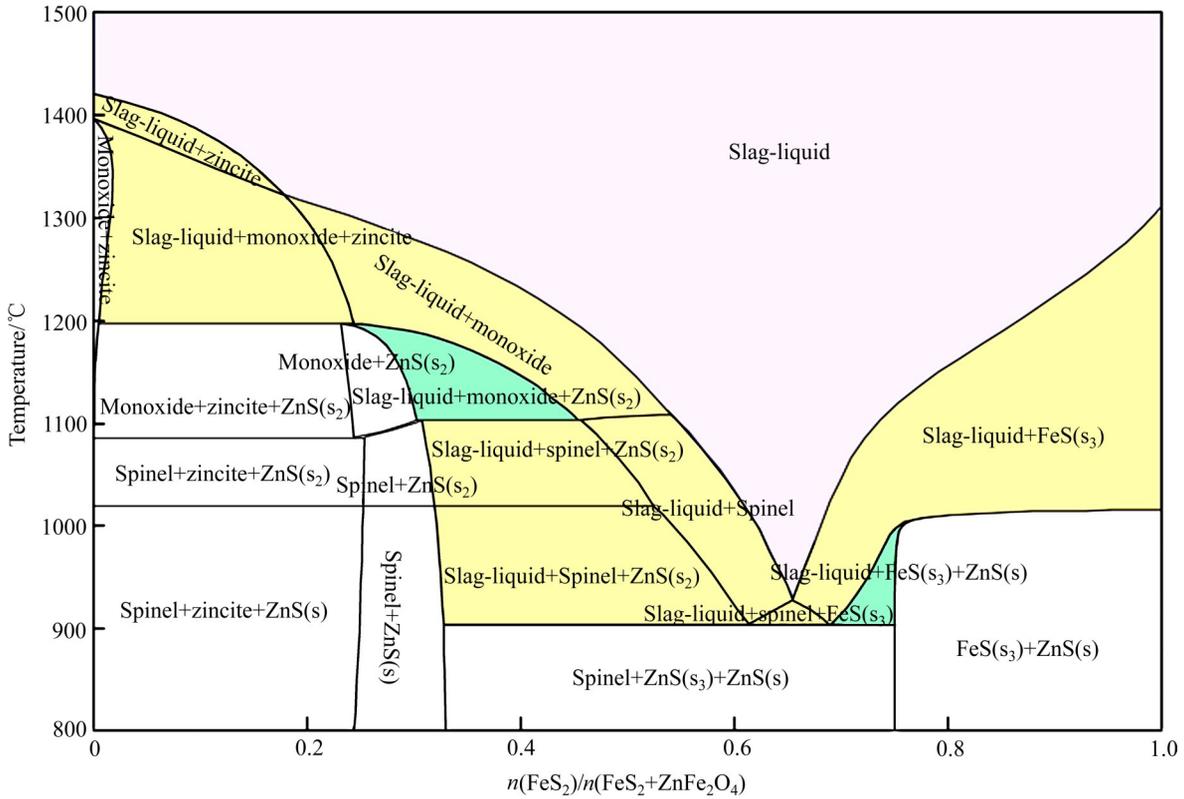


图4 FeS₂-ZnFe₂O₄-CO 体系相图
 Fig. 4 Phase diagram of FeS₂-ZnFe₂O₄-CO system ($p_{CO}=10.1325$ kPa)

的反应非常慢。当温度高于 950 °C 后混合物的质量损失速率才开始明显增加, 且在 1000 °C 附近出现了区域较宽的吸热峰, 可能是铁酸锌硫化、黄铁矿分解及闪锌矿晶型转变的吸热峰叠加。当温度高于 1000 °C 后, 质量损失曲线连续下降, 表明在不加碳粉的条件下, 铁酸锌的硫化反应较慢、很难达到终点。由图 5(b)可知, 在 600 °C 以内, 添加碳粉对铁酸锌硫化反应的影响甚微, 质量损失曲线在 600 °C 以内几乎没有变化。当温度超过 600 °C 后, 质量损失曲线同样下降缓慢, 但是质量损失速率较未加碳的质量损失速率更快, 表明添加碳粉能促进黄铁矿与铁酸锌的反应。当温度达 850 °C 后, 黄铁矿分解和铁酸锌硫化的速率增加, 在 995 °C 周围出现区域较宽的吸热峰, 在 1070 °C, 附近样品质量损失速率出现先降低后加快的转折, 对应于黄铁矿与铁酸锌反应的结束和硫化锌挥发或分解的开始。

2.2.2 铁酸锌硫化转化行为规律

在热重研究的基础上, 以焙烧温度 1000 °C、黄铁矿用量 1.2 倍、碳用量 1.3 倍理想值(ZnFe₂O₄摩

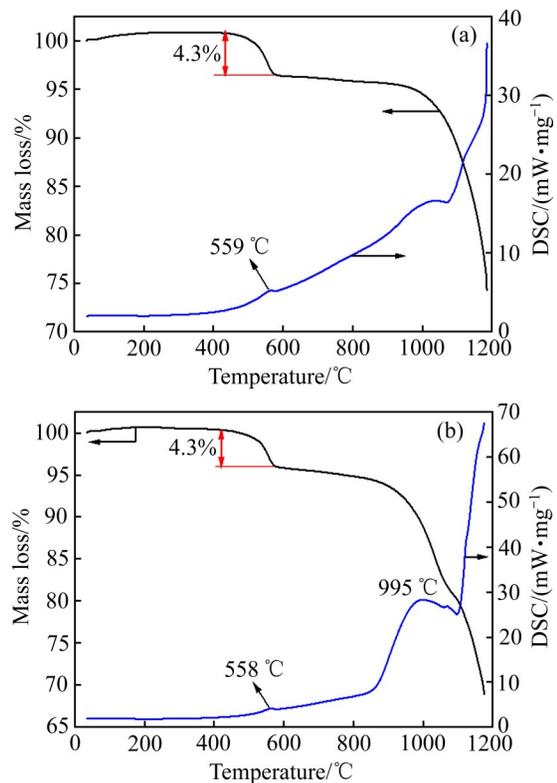


图5 铁酸锌硫化的非等温过程 TG-DSC 曲线
 Fig. 5 TG-DSC curves of non-isothermal process: (a) ZnFe₂O₄+FeS₂; (b) ZnFe₂O₄+FeS₂+C

尔数的1/3,即铁酸锌硫化产物全部为 ZnS 、 Fe_3O_4 和 CO_2 及时间2 h为初始条件,采用单因素控制变量法,系统地研究了焙烧温度、黄铁矿用量及碳用量对铁酸锌硫化率的影响,同样进行了添加碳酸钠(铁酸锌质量的10%)的对照试验,其结果如图6所示。由图6(a)可知,在600~900 °C范围内,提高温度能够显著增加铁酸锌的硫化率,但是当温度超过900 °C后,铁酸锌的硫化率基本保持不变,甚至开始下降,这主要是由于高温有利于黄铁矿的分解和碳粉的消耗,以致高温焙烧后期黄铁矿和/或碳粉不足,进而限制了铁酸锌的进一步硫化。同时,结果表明添加碳酸钠明显有利于铁酸锌的硫化。图6(b)结果表明,适宜的黄铁矿用量有利于铁酸锌的硫化,硫化剂用量过少会导致铁酸锌硫化率较低,用量过多既不利于选择性硫化、又会恶化反应体系以致硫化效果变差。在无碳的情况下,铁酸锌的硫化率在黄铁矿用量为1.6倍时达最大值;在添加碳酸钠情况下,铁酸锌的硫化率在黄铁矿用量为1.4倍时达最大值。由图6(c)可见,随着碳粉用量的增加,铁酸锌的硫化率先增加后降低,在1.8倍碳用量时,铁酸锌的硫化率达到最大值。在碳用量适量时,碳酸钠的添加能够促进铁酸锌的硫化;当碳用量过多时,碳酸钠能抑制硫化锌的挥发。因此,添加碳酸钠有利于铁酸锌的硫化。

2.3 铁酸锌硫化焙烧产物特征研究

2.3.1 铁酸锌硫化过程物相转变规律

图7(a)和(b)所示为不同温度下铁酸锌硫化焙烧产物的XRD谱。在600 °C条件下硫化焙烧产物主要以铁酸锌和黄铁矿为主,说明600 °C下铁酸锌与黄铁矿基本不发生反应或反应速率非常慢。随着温度的增加,铁酸锌和黄铁矿的衍射峰逐渐降低、甚至消失,而闪锌矿的衍射峰从700 °C时开始出现、800 °C时明显增强。当焙烧温度到900 °C时,产物中有大量的纤锌矿生成,表明该温度下闪锌矿开始转变为纤锌矿。之后,继续提高温度硫化焙烧产物的组成变化不明显,主要以纤锌矿、闪锌矿和磁铁矿为主。需要说明的是,由于磁铁矿和铁酸锌的XRD峰几乎重叠,所以很难通过XRD来区分二者。MIN等^[30]采用穆斯堡尔谱分析了黄铁矿与铁酸锌焙

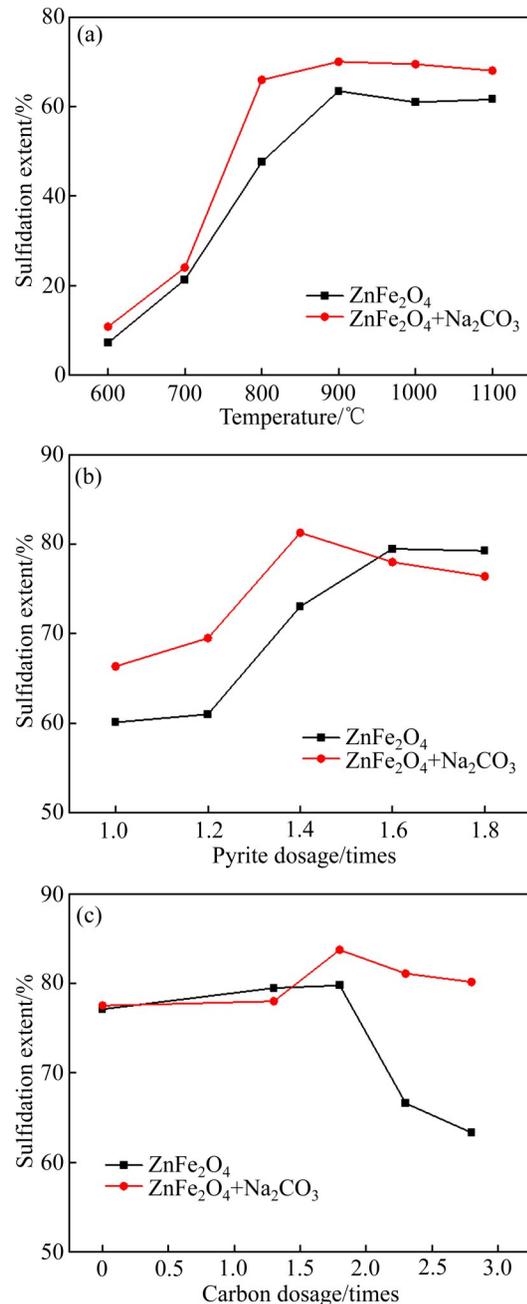


图6 不同焙烧条件对铁酸锌硫化行为的影响

Fig. 6 Effects of roasting conditions on sulfidation behaviors of ZnFe_2O_4 : (a) Temperature; (b) Pyrite dosage; (c) Carbon dosage

烧产物中铁的物相组成,结果表明产物中还有一定量的含锌磁铁矿($\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)。碳酸钠的添加对铁酸锌硫化焙烧产物的组成影响不明显,仅对铁酸锌的硫化有一定的促进作用,这与锌硫化率的变化规律一致。

图7(c)和(d)所示为不同黄铁矿用量下铁酸锌硫化焙烧产物的XRD谱。由图7(c)和(d)可见,随着

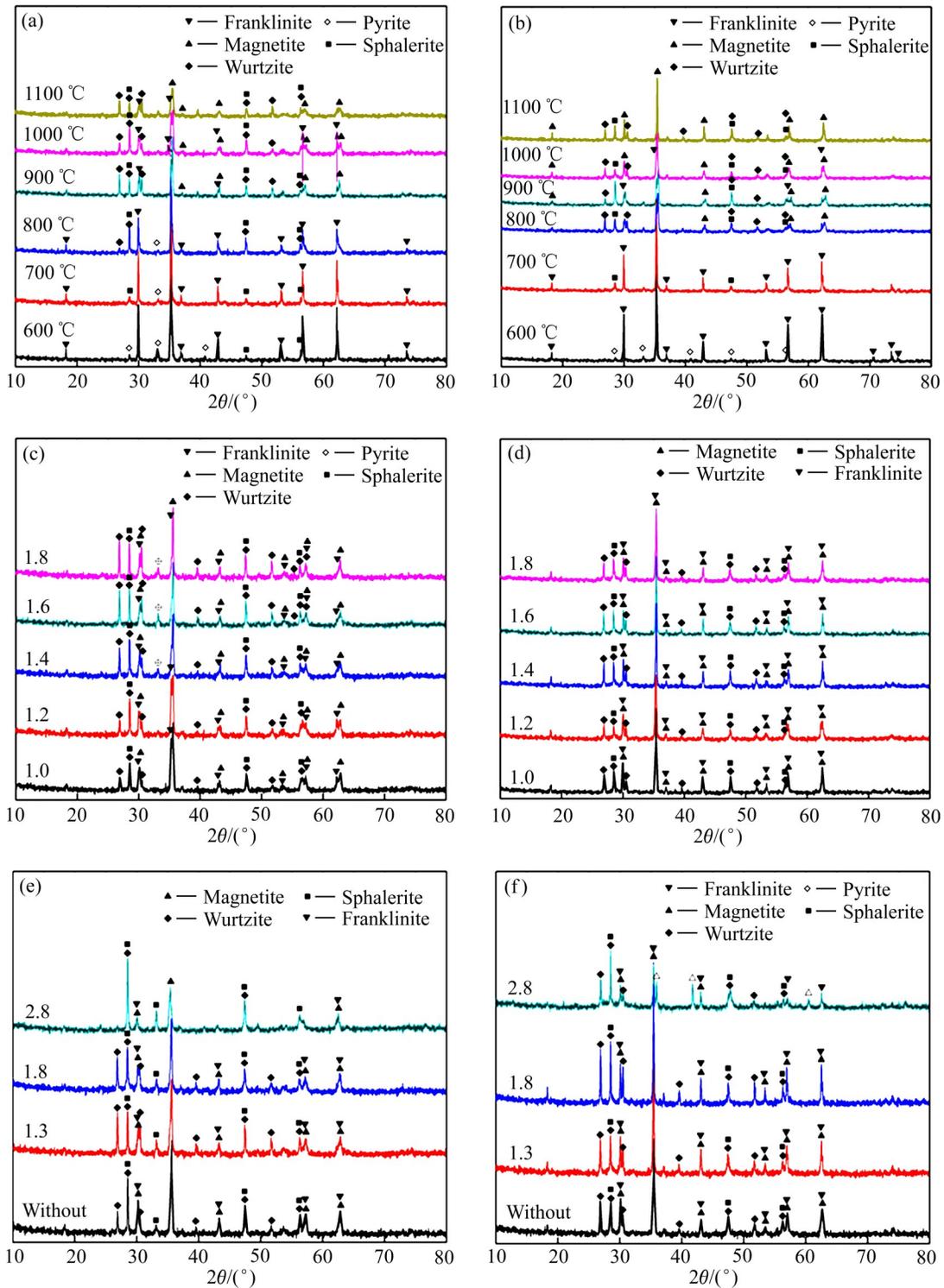


图7 硫化焙烧过程铁酸锌物相转化的XRD谱

Fig. 7 XRD patterns of $ZnFe_2O_4$ phase transformation during sulphidizing roasting: (a) Different temperatures without additives; (b) Different temperatures with Na_2CO_3 ; (c) Various pyrite dosages without additives; (d) Various pyrite dosages with Na_2CO_3 ; (e) Various carbon dosages without additives; (f) Various carbon dosages with Na_2CO_3

黄铁矿用量的增加, 闪锌矿和纤锌矿的XRD峰逐渐增强, 且黄铁矿用量到1.6倍时, XRD峰达到最高值, 之后, XRD峰的变化不明显, 这与铁酸

硫化率的变化规律一致。同时发现, 当黄铁矿用量超过1.4倍后, 产物中有剩余的黄铁矿存在。对于添加碳酸钠的情况, 随着黄铁矿用量的增加, 铁酸

锌硫化产物的物相组成变化相对较小。当黄铁矿用量为1.0~1.4倍时, 纤锌矿的衍射峰明显强于未添加碳酸钠的衍射峰, 说明碳酸钠的添加有利于纤锌矿的形成。当黄铁矿用量超过1.4倍后, 继续增加黄铁矿用量, 硫化锌(闪锌矿+纤锌矿)的衍射峰不再增强, 甚至降低, 且产物中一直没有出现黄铁矿的XRD峰, 可能是碳酸钠添加促使多余的黄铁矿发生反应。热力学分析表明, 添加碳不仅可以促进铁酸锌的硫化还能抑制 SO_2 气体的产生, 因此, 碳用量对硫化产物的组成有重要的影响。图7(e)和(f)所示为不同碳用量下铁酸锌硫化焙烧产物的XRD谱。随着碳用量的增加, 铁酸锌的含量逐渐降低, 表明增加碳粉有利于铁酸锌的分解。当碳用量在1.8倍以内时, 提高碳用量有利于铁酸锌的硫化和纤锌矿的形成, 但是过高的碳用量将会促进纤锌矿的挥发损失; 当碳用量为2.8倍时, 未加 Na_2CO_3 下产物中纤锌矿的衍射峰消失, 在添加 Na_2CO_3 情形下, 纤锌矿的衍射峰显著降低, 这是碳用量过高时铁酸锌的硫化率反而下降的原因。

2.3.2 铁酸锌硫化焙烧产物形貌特征

铁酸锌硫化焙烧最佳工艺参数为: 焙烧温度 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、黄铁矿用量1.6倍、碳用量1.8倍和时间2h。在此条件下, 不添加钠盐铁酸锌的硫化率为79.78%, 而加碳酸钠后铁酸锌的硫化率为83.76%, 因此, 添加碳酸钠对铁酸锌硫化率的提高有一定的促进作用。此外, 为了考察铁酸锌硫化焙烧产物的形貌及钠盐的影响, 采用SEM-EDS技术分别研究了铁酸锌在有碳酸钠添加条件下焙烧产物的形貌特征, 其结果如图8所示。

从图8可见, 未添加碳酸钠, 焙烧产物的粒度相对细小均匀; 而添加碳酸钠后, 焙烧产物的颗粒相对较大、且棱角分明, 表明碳酸钠的添加同样有利于铁酸锌硫化焙烧产物的晶粒生长和结晶完善^[31]。但ZnS晶体粒径同样非常小, 平均值甚至不到 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。由此可见, 晶粒细小是人造硫化矿的一个重要特点, 是影响其浮选指标提高的主要因素之一。

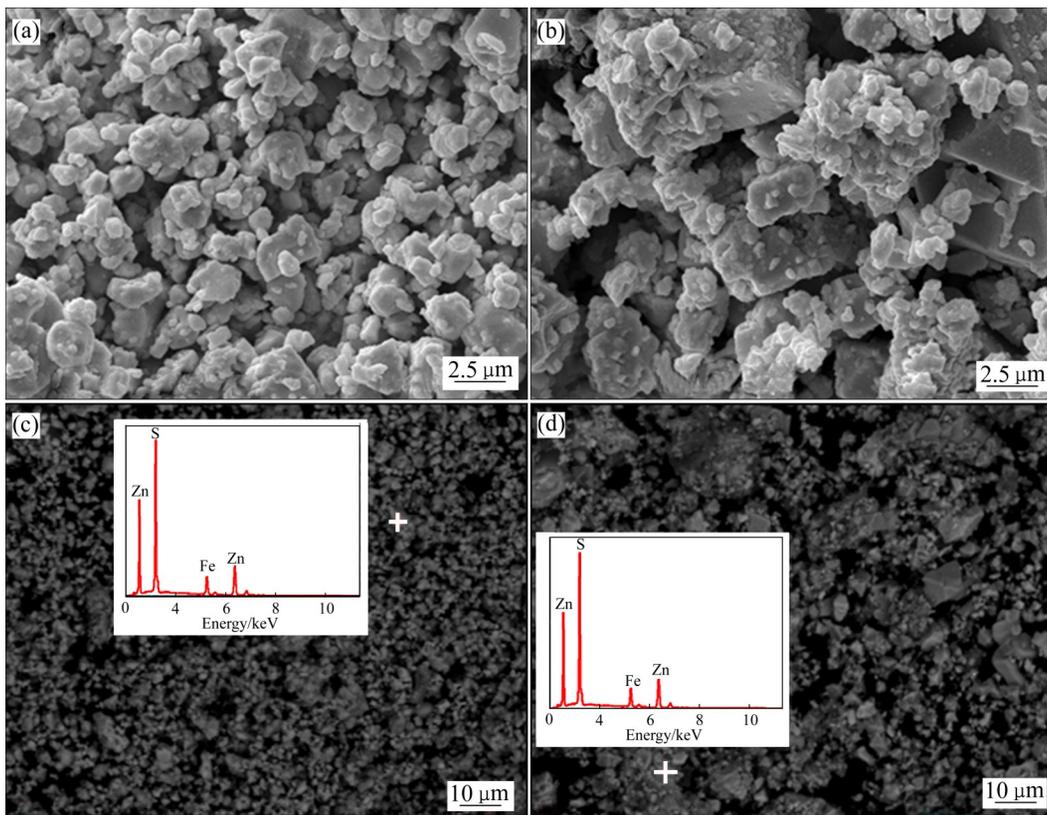


图8 铁酸锌硫化焙烧产物的SEM-EDS分析结果

Fig. 8 SEM-EDS analysis results of roasted ZnFe_2O_4 : (a) SEM images of sample roasted without additives; (b) SEM images of sample roasted with Na_2CO_3 ; (c) BSE-EDS images of sample roasted without additives; (d) BSE-EDS images of sample roasted with Na_2CO_3

3 结论

1) 热力学研究表明, 通过硫化焙烧可以将铁酸锌选择性的分解为氧化锌和铁氧化物。添加碳不仅可以有效促进硫化反应的正向进行, 而且有利于降低硫化剂的用量和消除 SO_2 气体的产生。在还原性条件下, 硫化过程中生成的 FeS 能进一步与铁酸锌反应生成硫化锌和铁氧化物。硫化剂用量对铁酸锌的选择性硫化起关键作用, 用量过多或过少均不利于选择性硫化。黄铁矿硫化铁酸锌的反应体系中容易生成液相, 有利于人造硫化锌晶粒的长大。

2) 实验研究表明, 温度、黄铁矿和碳用量对铁酸锌的硫化行为均存在重要影响, 提高温度利于铁酸锌的硫化, 但是温度过高会增大硫化剂和还原剂的消耗, 不利于铁酸锌硫化率的提高。足量的黄铁矿有利于铁酸锌的硫化, 但用量过多不利于其选择性硫化。铁酸锌硫化的最佳工艺条件为: 温度 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、黄铁矿用量 1.6 倍、碳用量 1.8 倍、碳酸钠用量 10% 和时间 2 h, 在此条件下铁酸锌的硫化率可达 84%, 且铁以氧化物的形式存在。

3) 提高焙烧温度有利于硫化锌的生成, 促使大量闪锌矿转变为纤锌矿。碳用量对铁酸锌硫化产物的组成影响较大, 增加碳用量有利于铁酸锌的分解, 有利于闪锌矿转化为纤锌矿, 但是碳用量过高会导致纤锌矿的挥发损失。添加碳酸钠可以促进铁酸锌硫化率的提高和纤锌矿的生成。人造硫化锌的粒度较小, 大部分颗粒小于 $5\text{ }\mu\text{m}$, 且结晶较差, 添加碳酸钠能有效促进人造硫化锌晶粒长大。

REFERENCES

- [1] HUSSAINI S, KURSUNOGLU S, TOP S, et al. Testing of 17-different leaching agents for the recovery of zinc from a carbonate-type Pb-Zn ore flotation tailing[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 168: 106935.
- [2] 申亚芳, 张馨圆, 王乐, 等. 氧化锌矿处理方法现状[J]. *矿产综合利用*, 2020(2): 23–28, 36.
SHEN Ya-fang, ZHANG Xin-yuan, WANG Le, et al. Preparation of zinc and its compounds from zinc oxide ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2): 23–28, 36.
- [3] 韩俊伟. 选冶联合清洁处理高铁锌焙砂新技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
HAN Jun-wei. Novel technology study on treatment of high iron zinc calcine by mineral processing and metallurgy method[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [4] 陈玲玲, 韩俊伟, 覃文庆, 等. 铅锌冶炼渣综合利用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(3): 49–55.
CHEN Ling-ling, HAN Jun-wei, QIN Wen-qing, et al. Advance in comprehensive utilization of lead-zinc smelting slag[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 43(3): 49–55.
- [5] 郑锡联. 新疆某铅锌浮选尾矿综合回收氧化锌矿试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2017(6): 18–21.
ZHENG Xi-lian. Study on the recovery of zinc oxide minerals from the tailing of a lead-zinc mineral processing plant in Xinjiang[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2017(6): 18–21.
- [6] 曹磊, 廖亚龙, 史公初, 等. 锌置换渣加压酸性浸出过程铁的物相转化及其影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(2): 404–414.
CAO Lei, LIAO Ya-long, SHI Gong-chu, et al. Phase transformation of iron and its effect in pressure acid leaching process for zinc replacement residue[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(2): 404–414.
- [7] 楚铭, 李存兄, 张鹏, 等. 湿法炼锌危废铁矾渣水热分解及铁物相转化行为[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(5): 1119–1130.
CHU Ming, LI Cun-xiong, ZHANG Peng, et al. Hydrothermal decomposition of hazardous jarosite residue produced in zinc hydrometallurgy and transformation behavior of iron containing phase[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(5): 1119–1130.
- [8] LAN Zhuo-yue, LAI Zhen-ning, ZHENG Yong-xing, et al. Recovery of Zn, Pb, Fe, and Si from a low-grade mining ore by sulfidation roasting-beneficiation-leaching process[J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(1): 37–51.
- [9] HUANG Yun-kun, GENG Yang-bo, HAN Gui-hong, et al. A perspective of stepwise utilization of hazardous zinc plant purification residue based on selective alkaline leaching of zinc[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122090.
- [10] 骆建伟. 氧化锌矿中基于碱焙烧法对 ZnO 的提取[J]. *能源与节能*, 2012(9): 86–87.
LUO Jian-wei. Zinc oxide ore based on alkali roasting method for ZnO extraction[J]. *Energy and Energy Conservation*, 2012(9): 86–87.

- [11] 刘予成. 真空碳热还原硫化锌法制备金属锌的研究[J]. 云南化工, 2021, 48(2): 118–119.
LIU Yu-cheng. Study on preparation of metal zinc by vacuum carbothermal reduction of zinc sulfide[J]. Yunnan Chemical Technology, 2021, 48(2): 118–119.
- [12] 张杜超, 任冠行, 刘若麟, 等. 硫酸铵焙烧法选择性分离锌浸出渣中的锌和铁[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1944–1951.
ZHANG Du-chao, REN Guan-xing, LIU Ruo-lin, et al. Selective separation of zinc and iron from zinc leaching residue by ammonium sulfate roasting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1944–1951.
- [13] 曾军, 谢雪珍, 叶有明, 等. 配碳还原焙烧-常规浸出处理锌精矿试验研究[J/OL]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 54–60.
ZENG Jun, XIE Xue-zhen, YE You-ming, et al. Experimental study on treatment of zinc concentrate with carbon-mixed reduction roasting and conventional leaching[J/OL]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(2): 54–60.
- [14] YU Gang, PENG Ning, ZHOU Lan, 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(8): 2744–2752.
- [15] LIU Wei, HAN Jun-wei, QIN Wen-qing, et al. Reduction roasting of high iron bearing zinc calcine for recovery of zinc and iron[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2014, 53(2): 176–182.
- [16] 韩俊伟, 刘维, 覃文庆, 等. 高铁锌焙砂选择性还原焙烧-两段浸出锌[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 511–518.
HAN Jun-wei, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al. Leaching zinc from high iron-bearing zinc calcine after selective reduction roasting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2): 511–518.
- [17] 韩俊伟, 刘维, 覃文庆, 等. CO还原焙烧铁酸锌的选择性分解行为[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1324–1331.
HAN Jun-wei, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al. Selective decomposition behavior of zinc ferrite by reduction roasting with CO[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(6): 1324–1331.
- [18] HAN Jun-wei, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al. Recovery of zinc and iron from high iron-bearing zinc calcine by selective reduction roasting[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 22: 272–279.
- [19] HAN Jun-wei, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al. Thermodynamic and kinetic studies for intensifying selective decomposition of Zinc ferrite[J]. JOM, 2016, 68(9): 2543–2550.
- [20] TIAN Hong-yu, GUO Zheng-qi, PAN Jian, et al. Comprehensive review on metallurgical recycling and cleaning of copper slag[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 168: 105366.
- [21] HAN Hai-sheng, SUN Wei, HU Yue-hua, et al. Anglesite and silver recovery from jarosite residues through roasting and sulfidation-flotation in zinc hydrometallurgy[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 49–54.
- [22] LIANG Yan-jie, CHAI Li-yuan, LIU Hui, et al. Hydrothermal sulfidation of zinc-containing neutralization sludge for zinc recovery and stabilization[J]. Minerals Engineering, 2012, 25(1): 14–19.
- [23] KE Yong, MIN Xiao-bo, CHAI Li-yuan, et al. Sulfidation behavior of Zn and ZnS crystal growth kinetics for Zn(OH)₂-S-NaOH hydrothermal system[J]. Hydrometallurgy, 2016, 161: 166–173.
- [24] 孔燕, 刘维, 覃文庆, 等. 硫化焙烧法回收高炉含锌粉尘中的锌[J]. 矿产保护与利用, 2013(2): 34–38.
KONG Yan, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al. Recovery of zinc from zinc-bearing blast furnace dust by sulfidation roasting[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2013(2): 34–38.
- [25] 郑永兴. 铅锌冶炼渣硫化浮选基础理论与技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2015.
ZHENG Yong-xing. Research on the basic theory and technology of sulphide flotation of lead zinc smelting slag[D]. Changsha: Central South University, 2015.
- [26] HAN Jun-wei, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al. Effects of sodium salts on the sulfidation of lead smelting slag[J]. Minerals Engineering, 2017, 108: 1–11.
- [27] HAN Jun-wei, LIU Wei, WANG Da-wei, et al. Selective sulfidation of lead smelter slag with pyrite and flotation behavior of synthetic ZnS[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(4): 2400–2410.
- [28] ZHANG Bo, ZHU Lin, LIU Wei, et al. Sulfidation and sulfur fixation of jarosite residues during reduction roasting[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2019, 50(2): 761–771.
- [29] STINN C, ALLANORE A. Selective sulfidation of metal compounds[J]. Nature, 2021, 602(7895): 78–83.
- [30] MIN Xiao-bo, ZHOU Bo-sheng, KE Yong, et al. Sulfidation behavior of ZnFe₂O₄ roasted with pyrite: Sulfur inducing and

- sulfur-oxygen interface exchange mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 371: 67–73.
- [31] 魏徐一, 韩俊伟, 王勇伟, 等. 硅酸锌硫化转化行为与物相转变机制研究[J/OL]. *中国有色金属学报*, 2021. doi: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42698.

WEI Xu-yi, HAN Jun-wei, WANG Yong-wei, et al. Study on sulfidation behaviors and phase transformation mechanism of zinc silicate[J/OL]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021. doi: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42698.

Selective sulfidation behaviors and phase transformation mechanism of zinc ferrite

HAN Jun-wei, HUANG Rui, WANG Yong-wei, GAO Xue-song, WEI Xu-yi, QIN Wen-qing

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to recover valuable metals from zinc ferrites, a sulfidation roasting was developed to selectively convert zinc ferrite into zinc sulfides and iron oxides or metallic iron, after which the separation and recovery of zinc and iron can be achieved by mineral processing and hydrometallurgical process. The thermodynamics of the sulfidation reactions of zinc ferrite was studied by HSC and Factsage calculations, and the effects of different process conditions on the sulfidation behaviors and phase transformations of zinc ferrite were investigated by sulfidation roasting experiments. The results show that the gas sulfur produced by pyrite decomposition reacts with zinc ferrite at high temperatures. The temperature, pyrite dosage and carbon dosage are the main influencing factors for the sulfidation behaviors of zinc ferrite. Appropriately increasing the temperature, the pyrite dosage and carbon dosage, the zinc sulfidation rate can be improved. Adding an appropriate amount of sodium salt is helpful to zinc ferrite sulfidation. Under the optimum conditions, the sulfidation rate of zinc ferrite can reach 84%. The XRD and SEM analysis results indicate that the roasting product is mainly composed of zinc sulfides and iron oxides, which are mainly in the form of fine grains. The addition of sodium salt can promote the grain growth of synthetic zinc sulfides.

Key words: zinc ferrite; selective sulfidation; reduction roasting; phase transformation; resource recovery

Foundation item: Projects(52174269, 51804342) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects(2021JJ20062, 2019JJ50805) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(2019YFC1907301) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(2020CX038) supported by the Innovation Driven Project of Central South University, China; Project(202006375018) supported by the China Scholarship Council

Received date: 2021-12-27; **Accepted date:** 2022-01-07

Corresponding author: QIN Wen-qing; Tel: +86-731-88830884; E-mail: qinwenqing369@126.com

(编辑 李艳红)