文章编号: 1004-0609(2012)1-0315-09

机械活化对铟铁酸锌溶解动力学及物化性质的影响

张燕娟1,黎铉海1,潘柳萍1,韦岩松2

(1. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004; 2. 河池学院 化生系, 宜州 546300)

摘 要:以人工合成的高纯度铟铁酸锌为研究对象,采用搅拌球磨对其进行机械活化。以锌的浸出率为评价指标,研究不同活化试样在硫酸溶液中的浸出特性和溶解动力学,并利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、激光粒度分析仪和 比表面积分析仪分别考察机械活化对铟铁酸锌晶体结构、颗粒形貌、粒度和比表面积的影响。结果表明:机械活 化使铟铁酸锌的物化性质发生明显改变,并由此提高了铟铁酸锌的反应活性。经机械活化 30 和 60 min 后,铟铁酸锌与硫酸反应的表观活化能由未活化时的 76.4 kJ/mol 分别降至 58.6 和 51.8 kJ/mol,表观反应级数也由原来的 0.79 分别降至 0.62 和 0.59。未活化铟铁酸锌的酸溶过程受化学反应控制,活化后则为混合控制。 关键词:铁酸锌;铟;机械活化;动力学 中图分类号: TF113.3 文献标志码: A

Influences of mechanical activation on dissolution kinetics and physicochemical properties of indium-bearing zinc ferrite

ZHANG Yan-juan¹, LI Xuan-hai¹, PAN Liu-ping¹, WEI Yan-song²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Department of Chemistry and Biology, Hechi College, Yizhou 546300, China)

Abstract: The synthetic indium-bearing zinc ferrite (IBZF) was mechanically activated by a stirring ball mill. The leaching behavior and dissolution kinetics of nonactivated as well as activated IBZF samples in sulphuric acid solution were investigated by using the zinc extraction as evaluating index. The influences of mechanical activation on the crystal structure, morphology, particle size and specific surface area were also characterized by means of X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), laser diffraction particle size analyzer and specific surface area analyzer. The results show that the physicochemical properties of IBZF are changed obviously by mechanical activation and thus enhance the reactivity of IBZF. When IBZF is mechanically activated for 30 and 60 min, the apparent activation energy decreases from 76.4 kJ/mol to 58.6 and 51.8 kJ/mol, respectively, the reaction order also decreases from 0.79 to 0.62 and 0.59. The acid leaching process of nonactivated IBZF is controlled by chemical reaction, but becomes the hybrid controlled process after mechanical activation.

Key words: zinc ferrite; indium; mechanical activation; kinetics

铟是一种具有独特物化性质的稀散金属,铟及其 化合物在化工、仪表、冶金、电子、原子能和国防军 工等领域得到广泛应用,极具战略地位^[1-3]。铟极少有 独立的矿床,常以微小含量伴生于锌、铅、锡等的硫 化矿石中,并且主要存在于闪锌矿中,作为锌冶炼的 副产物进行回收^[4-6]。目前, 锌冶炼主要采用焙烧一浸 出一电积的湿法生产工艺, 而硫化锌精矿普遍含有 10%(质量分数)左右的铁,高温焙烧时铁不可避免地与 锌结合而生成铁酸锌。同时, 矿物中的铟会以置换铁 离子的方式进入铁酸锌晶格, 形成铟铁酸锌

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51064002);广西自然科学基金资助项目(桂科自 0728238)

收稿日期: 2010-11-10; 修订日期: 2011-01-28

通信作者:黎铉海,教授,博士;电话: 0771-3272702; E-mail: xuanhli@gxu.edu.cn

(ZnFe_(2-x)In_xO₄, Indium-bearing zinc ferrite, IBZF)^[7]。 铁酸锌属于尖晶石类化合物,具有稳定的正八面体结构,不溶于稀酸^[8],而铟大量存在于铁酸锌中,铁酸锌的难溶性严重影响了铟和锌的回收率。难浸矿物传统的强化手段多具有高温、高酸浓和强搅拌等特点, 其本质是强化浸出反应的外部过程,条件苛刻且效果不明显^[9]。

近年来,随着机械化学的发展,人们逐渐认识到 固体物质在静压力、冲击、研磨等机械力的作用下会 产生一系列晶体结构和物化性能的改变,引起晶格缺 陷和非晶化, 使物质内能增大, 反应活性增强^[10-11]。 机械活化已广泛用于难浸矿物的强化浸出,有效回收 其中的有价金属^[12-16]。TKÁČOVÁ等^[17]采用行星磨对 人工合成的高纯度铁酸锌进行活化,发现活化后的铁 酸锌处于亚稳定状态,反应活性明显提高。李运姣 等[18]研究发现机械活化可明显改善工业铁酸锌的浸 出行为,提高锌的浸出率。由于实际矿物的成分复杂, 且其它元素干扰严重,因此,铁酸锌活化前后各方面 性质的变化难以得到准确描述。鉴于从矿物中提纯铁 酸锌以满足实验原料的需求不切实际,而有关铁酸锌 的酸浸研究也多是采用人工合成的物料^[19-21],所以本 研究选取人工合成的高纯度 IBZF 为研究对象。 ZHANG 等^[22]已对机械活化强化 IBZF 浸出铟的动力 学做了研究,为了比较机械活化对 IBZF 浸出铟和锌 的活化效果,本文作者考察了机械活化对 IBZF 中锌 的浸出特性及动力学的影响,并通过机械活化前后 IBZF 物化性质的变化探讨活化机理, 为工程放大和操 作流程的优化提供理论依据。

1 实验

1.1 铟铁酸锌的制备原理及浸出反应

氧化铁和氧化锌在 950 ℃的高温下能反应形成稳定的铁酸锌^[23]。由于铁酸锌中的 Fe—O 离子键相对较弱,且铟的离子半径和铁离子相近,使铟离子易通过置换铁离子的方式进入铁酸锌的晶格,形成 IBZF^[7]: 2ZnO+(2-x)Fe₂O₃+xIn₂O₃→2ZnFe_(2-x)In_xO₄ (1)

IBZF 在硫酸溶液中的浸出反应可表示如下:

$2ZnFe_{(2-x)}In_xO_4+8H_2SO_4 \longrightarrow$

 $2ZnSO_4 + (2-x)Fe_2(SO_4)_3 + xIn_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ (2)

由反应式(2)可以看出, 锌的浸出快慢是由 IBZF 的溶解速度决定的, 因而可以由锌的浸出率确定试样 的溶解速率。

1.2 实验原料及试剂

参照实际矿物中铟的含量,用分析纯的α-氧化铁、 氧化锌和氧化铟人工合成含铟量(质量分数)约为0.3% 的高纯度 IBZF^[24]。该合成物的 XRD 谱表明,其特征 峰均为标准正八面体铁酸锌的强衍射峰(PDF22— 1012),与硫化锌矿焙烧后形成的铁酸锌的特征峰相 同。由此可知,该合成物为铁酸锌单体,而铟存在其 晶格中,能满足实验的要求。实验选用表观粒径为 75~96 μm 的合成物,其锌、铁和铟的含量分别为 27.34%、45.80%和0.280%。实验所用硫酸及其它化学 试剂均为分析纯,水为去离子水。

1.3 实验方法

机械活化在可调速的自制搅拌磨中进行。该装置 由普通 d 16 mm 钻床改装而成,磨筒为有效容积 2 000 mL 的瓷罐,磨介质为 d5 mm 的氧化锆球。试验时在 磨筒中加入 1 000 mL 磨介质(堆体积),50.0 g IBZF, 在搅拌速度为 500 r/min 下进行活化。达到预定活化时 间(30 或 60 min)后将磨球与试样分离,试样密封保存。

浸出实验在置于超级恒温水浴的1 000 mL 三颈 烧瓶中进行,加接冷凝回流装置。试验时将 600 mL 一定浓度的硫酸溶液加入三颈烧瓶,当溶液温度达到 预定值时加入 3.00 g 不同活化时间的试样,在搅拌下 进行反应,搅拌速度为 500 r/min。如不特别说明,硫 酸浓度和反应温度分别固定为 1.5 mol/L 和 80 ℃。在 浸出反应过程中定时取样分析,用 EDTA 络合滴定法 测定浸出液中锌的含量。

1.4 试样表征

采用日本 Rigaku 的 D/MAX 2500V 型 X 射线衍射 分析仪对各试样作衍射分析,采用 Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA,步长 0.02°,测试范围 2 θ =10°~90°; 将试样固定在样品台上进行表面喷金处理,置于日本 Hitachi 的 S-507 扫描电镜(SEM)下观察活化前后 IBZF 的颗粒形貌;采用英国 Malvern 的 Mastersizer 2000 激 光衍射粒度分析仪,以水作分散剂,测得试样的粒度 分布和平均粒径;不同试样的比表面积 S_A 由美国 Micromeritics 的 ASAP 2020M 型比表面积分析仪进行 测定。

2 结果与讨论

2.1 机械活化对铟铁酸锌溶浸效率的影响

在固定的反应条件下,分别考察了未活化、不同

活化时间 IBZF 的溶解情况,结果见图 1。不同铟铁酸 锌的 XRD 谱见图 2。如图 1 所示, 经机械活化后 IBZF 的溶浸速度明显加快,活化30和60 min 的试样浸出 5 min 时锌的浸出率就分别提高到 33.1%和 37.3%, 而 未活化试样的浸出率仅为 6.1%。机械活化过程是由颗 粒外层向内层逐步推进的,存在一个未活化的芯层, 与未活化物料具有相同的浸出特性^[25]。在浸出过程 中,活化层迅速反应,活化试样的浸出率迅速提高; 但随着反应的继续, 优势逐渐下降, 未活化与活化试 样浸出率差距减小。这主要是因为活化试样后期的反 应实质上是未活化试样的浸出。从活化试样浸出渣的 XRD 谱(见图 2(d))可以看出,浸出渣和未活化试样的 XRD 谱相同,从而证实了前述的分析。结合晶体结构、 比表面积、颗粒形貌等物化性质的变化可知, IBZF 经 机械活化后粒度变小,比表面积增大,反应面增加, 而更重要的是产生晶格变形并出现大量的结构缺陷,



图1 机械活化对锌浸出率的影响

Fig. 1 Effect of mechanical activation on zinc extraction



图 2 不同铟铁酸锌试样的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of IBZF samples activated for different times: (a) 0 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) Leaching residue of 30 min activated sample

非晶率增大,使 IBZF 的能储量增加,从而提高了试样的反应活性。因此,机械活化可以使 IBZF 在短时间内达到较高的浸出率,并由此提高了试样的总回收率。

2.2 反应温度对浸出过程的影响

固定其它反应条件,在反应温度为 70~90 ℃的范围内,研究了反应温度对不同活化时间 IBZF 溶浸过程的影响,锌浸出率随反应时间的变化曲线如图 3 所示。由图 3 可见,当浸出时间同为 90 min 时,随反应温度由 70 ℃升高至 90 ℃,未活化试样中锌浸出率由55.6%增大至 95.3%,可见反应温度的升高有助于IBZF 的溶解。而活化后的试样在较低温度下就能达到较高的溶解率,活化 30 和 60 min 的试样在 70 ℃下反应 90 min 后锌浸出率分别达到 80.5%和 81.4%。由此可见,机械活化可以降低浸出反应对温度的依赖性。

2.3 硫酸浓度对浸出过程的影响

固定其他反应条件,改变硫酸浓度,分别考察了 浸出剂浓度对未活化、活化 30 和 60 min IBZF 溶解速 率的影响,试验结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着 硫酸浓度的增加,锌浸出率都有明显提高,特别是硫 酸浓度从 0.5 mol/L 增加到 1.0 mol/L 时,未活化试样 反应 90 min 后,锌浸出率从 54.8%增大至 75%,增幅 明显。机械活化后的 IBZF 也有相似的浸出特性,但 活化试样对硫酸浓度的依赖性减小了。

2.4 铟铁酸锌的溶解动力学

2.4.1 动力学方程的确定

IBZF 与硫酸的反应属于液-固相非催化反应,由 式(1)可知, IBZF 溶解后以 Zn²⁺、Fe³⁺和 In³⁺的形式存 在溶液中,没有其他酸不溶物生成, IBZF 浸出渣的 XRD 谱(见图 2(d))中只有铁酸锌的强衍射峰,进一步 证实了此反应无固相产物生成。液-固相非催化反应最 常见的反应模型为收缩未反应芯模型(简称为缩芯模 型),缩芯模型的基本假设是参与反应的固体物质是球 形颗粒,且为单一粒径,但从 IBZF 的 SEM 像可以看 出试样较易团聚,难以筛分出单粒级试样,因此 IBZF 的浸出反应不适合用缩芯模型来描述。为了确定该浸 出反应最合适的动力学模型,采用对比半反应时间的 Sharp 法获得了未活化 IBZF 的溶解动力学模型为 n=1 的 Avrami 方程^[24, 26]。Avrami 方程是一个半经验模型, 最早用于多相化学反应中晶核长大的动力学, 但之后 常被用于描述多种液固反应的动力学。Avrami 方程可 表示为





 $-\ln(1-\alpha) = kt^n \tag{3}$

将式(3)两边同时取自然对数得到:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln k + n \ln t \tag{4}$$

式中: a 为浸出率; k 为浸出反应的速率常数; t 为浸 出时间; n 为常数, 由浸出反应的类型决定: n 值等于



图 4 硫酸浓度对不同活化时间的 IBZF 锌浸出率的影响 Fig. 4 Effect of H₂SO₄ concentration on zinc extraction from IBZF activated for different times: (a) Nonactivated; (b) 30 min; (c) 60 min

或较接近 1 时为化学反应控制; *n*≤0.5 时为扩散控制 步骤; 当*n* 值处于两者之间时浸出反应为混合控制^[26]。 将图 3 和 4 中活化后 IBZF 的锌浸出率 *α* 代入式(4), 将数据线性拟合并取平均值, 求得 IBZF 活化 30 和 60 min 后 *n* 值分别为 0.677 和 0.620, 将 *n* 值代入式(3) 可得活化前后 IBZF 的溶解动力学方程: $-\ln(1-\alpha) = kt$ (未活化) (5)

 $-\ln(1-\alpha) = kt^{0.677}$ (活化 30 min) (6)

 $-\ln(1-\alpha) = kt^{0.620}$ (活化 60 min) (7)

2.4.2 表观活化能的确定

根据图 3 的数据,作-ln(1- α)与 t、 $t^{0.677}$ 和 $t^{0.620}$ 的 关系曲线,结果如图 5 所示。由图 5 可知,-ln(1- α) 与 t、 $t^{0.677}$ 和 $t^{0.620}$ 之间呈良好线性关系,线性相关系



图 5 不同活化时间的 IBZF 在不同反应温度下锌浸出的 -ln(1-α)对时间的关系图

Fig. 5 Plots of $-\ln(1-\alpha)$ vs time for zinc extraction from IBZF activated for different times at different temperatures: (a) Non-activated; (b) 30 min; (c) 60 min

数 R 均大于 0.990, 说明不同活化时间的 IBZF 在硫酸 溶液中的浸出特性可较好地由上述所确定的动力学方 程进行描述: *n*=1 表明未活化 IBZF 的浸出为化学反 应控制,反应温度对锌浸出率的影响较明显;活化后 *n* 值的降低表明经机械活化后 IBZF 的酸浸过程为扩 散和化学反应的混合控制,反应温度的影响相对较小, 这与反应温度对活化前后试样的锌浸出率影响实验结 果一致。

在化学反应中,反应速率常数 k 是温度的函数, 根据图 5 求出不同温度下各直线斜率即为反应速率常 数 k_T 。根据 Arrhenius 公式,以 $\ln k_T$ 对 1/T 作图,结果 如图 6 所示。由图 6 可见, $\ln k_T$ 与 1/T 之间呈良好线 性关系(R均在0.995以上)。根据图6中直线的斜率求 得未活化、活化 30 和 60 min IBZF 与硫酸反应的表观 活化能E_a分别为76.4、58.6和51.8 kJ/mol,未活化IBZF 的活化能与文献[20]所报道的人工合成铁酸锌硫酸浸 出的表观活化能 $E_a=(74\pm 2)$ kJ/mol 相吻合。未活化试 样的活化能远大于 40 kJ/mol,可见未活化 IBZF 的硫 酸浸出过程受化学反应控制,而活化后试样浸出反应 的活化能降幅明显,这说明 IBZF 经机械活化后反应 活性明显提高,大大降低了浸出反应对温度的依赖 性[27],浸出过程也由化学反应控制变为混合控制。经 机械活化 30 和 60 min 后, IBZF 浸出铟的表观活化能 由未活化的 68.8 kJ/mol 分别下降至 54.4 和 44.7 kJ/mol^[22],下降趋势和幅度与浸出锌时活化能的变化 相同,说明机械活化对 IBZF 浸出铟和锌具有相同的 强化效果。



图 6 不同活化时间的 IBZF 的 lnk_T —1/T 关系图

Fig. 6 Plots of $\ln k_{\rm T}$ vs 1/T for IBZF activated for different times

2.4.3 反应级数的确定

根据硫酸浓度对不同试样溶浸过程影响的实验结

果(见图 4),以-ln(1- α)分别对 t、t^{0.677}和t^{0.620}作图(见 图 7)。从图 7 可见, -ln(1- α)与时间之间呈良好直线 关系,再次证明所确定的 3 个动力学方程能够说明不 同 IBZF 试样的浸出特性。用线性回归求出各直线的 斜率即反应速率常数 k_A ,并以 ln k_A 对 ln[H₂SO₄]作图, 结果如图 8 所示。从图 8 中直线的斜率得到未活化、



图 7 不同活化时间的 IBZF 在不同硫酸浓度下锌浸出的 -ln(1-α)对时间的关系图

Fig. 7 Plots of $-\ln(1-\alpha)$ vs time for zinc extraction from IBZF activated for different times at different H₂SO₄ concentrations: (a) Nonactivated; (b) 30 min; (c) 60 min



图 8 不同活化时间的 IBZF 的 lnk_A—ln[H₂SO₄]关系图 **Fig. 8** Plots of lnk_A—ln[H₂SO₄] for IBZF activated for different times

活化 30 min 和 60 min IBZF 与硫酸反应的表观反应级数分别为 0.79、0.62 和 0.59。活化后反应级数明显减小,说明机械活化可降低浸出反应对硫酸的依赖性,这也是得益于活化后 IBZF 反应活性的提高。经机械活化 30 和 60 min 后,IBZF 浸出铟的表观反应级数也由未活化的 0.69 分别下降至 0.58 和 0.54^[22],表明机械活化可使 IBZF 中锌和铟的浸出对硫酸浓度的依赖程度下降。

2.5 机械活化对铟铁酸锌物化性质的影响

2.5.1 X射线衍射分析

为了探讨搅拌磨活化对 IBZF 晶体结构的影响, 对未活化及活化不同时间后的试样进行 XRD 表征(见 图 2)。由图 2 可知,尽管活化后试样的衍射峰仍符合 正八面体铁酸锌的标准图谱,但随着活化时间的增加, 试样衍射峰强度下降,峰宽明显增加。衍射峰强度下 降主要是由试样的非晶化增加引起的,而影响衍射峰 宽化的原因为晶块尺寸的细化和晶格的畸变^[28]。由未 活化和活化后试样的 XRD 衍射强度可以计算出不同 活化时间试样的非晶率^[29],结果见表 1。从表 1 可以 看出 IBZF 活化后的非晶化率急剧增加,活化 30 和 60 min 后试样的非晶率分别为 81.7%和 87.8%。由此可 知,搅拌球磨破坏了 IBZF 的晶体结构,使之趋于无 定型化。机械活化可使晶体的结构性质发生很大的改 变,进而提高 IBZF 的反应活性。

2.5.2 扫描电镜分析

图 9 所示为不同活化时间 IBZF 的 SEM 像。从图 9 可以明显看出机械活化前后 IBZF 的形貌变化。由图 9(a)可见,未活化 IBZF 颗粒形状不规则,但表面较光 表 1 不同活化时间下 IBZF 的平均粒径, 比表面积 S_A 和非 晶化率 A

Table 1 Particle size, specific surface area (S_A) and amorphization (*A*) of unmilled IBZF and samples milled for different times

Milling time/min	Mean particle size/µm	Specific surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	Amorphization/ %
0	30.0	1.29	0
30	3.2	6.86	81.7
60	3.0	9.62	87.8



图 9 不同活化时间下 IBZF 的 SEM 像 Fig. 9 SEM images of IBZF activated for different times: (a) Nonactivated; (b) 30 min; (c) 60 min

滑,粒径约为 1 μm 的小颗粒团聚在大颗粒表面。而 经过机械活化处理后,大颗粒被研磨成小颗粒,小颗 粒不再附于大颗粒上,变得分散(见图 9(b));颗粒表 面变得粗糙,并有疏松的絮状物出现(见图 9(c))。由此可知,机械力的作用使试样颗粒的结构发生明显变化, 粒度变细,并露出大量高能新鲜表面^[30],这与 X 射线 衍射分析的结果相吻合。

2.5.3 粒度及比表面积分析

机械活化前后试样的平均粒径和比表面积 S_A 见 表 1。由表 1 可知,活化 30 min 后 IBZF 的平均粒径 仅为未活化试样的 1/10 左右,比表面积增加了约 4 倍。 活化时间增加到 60 min 时,试样的平均粒径略有减 小,但与活化 30 min 的试样相差不大,而比表面积的 增大却比较明显。这表明机械活化对试样的粉碎作用 在初期十分明显,继续增加活化时间粉碎速度下降, 并有可能使颗粒发生团聚,粒度难以继续减小。但增 加球磨时间对比表面积的增加有明显作用,这表明球 磨过程使试样不断露出大量新鲜表面,颗粒的团聚也 不会影响比表面积的增加,从而使单位质量的 IBZF 具有更多的表面活性点,提高了试样的反应活性。

3 结论

1) 机械活化降低了浸出过程对反应温度和硫酸浓度的依赖性。经机械活化 30 和 60 min 后, IBZF 酸浸反应的表观活化能由未活化时的 76.4 kJ/mol 分别降至 58.6 和 51.8 kJ/mol,表观反应级数也由原来的 0.79 分别降至 0.62 和 0.59。

2) 机械活化使 IBZF 的物化性质发生明显改变, 表现为试样衍射峰的宽化和衍射强度的下降,非晶率 明显增加,颗粒表面变粗糙并出现絮状物,粒度减小, 比表面积增大。这些变化增强了 IBZF 的反应活性, 使 IBZF 的浸出速率在相同反应条件下得以大大提高。

3)研究了机械活化对单一载铟物相酸浸过程的 强化效果,由此可知,机械活化对实际含铟矿物的酸 浸也有类似的强化作用,这对贫铟物料的提铟技术具 有一定的指导意义。

REFERENCES

 黎铉海,阳健,韦岩松,张燕娟,覃全伦. 机械活化强化锌 渣氧粉铟浸出的工艺研究[J]. 稀有金属,2008,32(6):811-814.
 LI Xuan-hai, YANG Jian, WEI Yan-song, ZHANG Yan-juan, QIN Quan-lun. Technology of enhancing indium leaching from zinc slag oxidation dust by mechanical activation[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(6): 811-814.

- [2] JUNG W S, YOON S G, KANG S M, KIM S, YOON D H. Electrical and optical properties of ITO: Ca composite thin films for TEOLED cathode[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(16): 5445–5448.
- [3] CHIANG J, JHAN S, HSIEH S, HUANG A. Hydrogen ion sensors based on indium tin oxide thin film using radio frequency sputtering system[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 4805–4809.
- [4] ALFANTAZI A M, MOSKALYK R R. Processing of indium: A review[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(8): 687–694.
- [5] 朱笑青,张 乾,何玉良,祝朝辉. 富铟及贫铟矿床成矿流体 中铟与锡铅锌的关系研究[J]. 地球化学,2006,35(1):6-12.
 ZHU Xiao-qing, ZHANG Qian, HE Yu-liang, ZHU Chao-hui.
 Relationships between indium and tin, zinc and lead in ore-forming fluid from the indium-rich and -poor deposits in China[J]. Geochimica, 2006, 35(1): 6-12.
- [6] TONG Xiong, SONG Shao-xian, HE Jian, LOPEZ-VALDIVIESO A. Flotation of indium-beard marmatite from multi-metallic ore[J]. Rare Metals, 2008, 27(2): 107–111.
- [7] RAO B P, RAO K H. Distribution of In³⁺ ions in indium-substituted Ni-Zn-Ti ferrites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 292: 44–48.
- [8] LECLERC N, MEUX E, LECUIRE J. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites[J]. Hydrometallurgy, 2003, 70(1/3): 175–183.
- [9] 刘维平, 邱定蕃, 卢惠民. 湿法冶金新技术进展[J]. 矿冶工程, 2003, 23(5): 39-42, 46.
 LIU Wei-ping, QIU Ding-fan, LU Hui-min. New advances in hydrometallurgical technology[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23(5): 39-42, 46.
- [10] AMER A M. Investigation of the direct hydrometallurgical processing of mechanically activated complex sulphide ore, Akarem area, Egypt[J]. Hydrometallurgy, 1995, 38(3): 225–234.
- [11] POURGHAHRAMANI P, ALTIN E, MALLEMBAKAM M R, PEUKERT W, FORSSBERG E. Microstructural characterization of hematite during wet and dry millings using Rietveld and XRD line profile analyses[J]. Powder Technology, 2008, 186(1): 9-21.
- [12] 李 春,陈胜平,吴子兵,郭灵虹,梁 斌.机械活化方式对 攀枝花钛铁矿浸出强化作用[J].化工学报,2006,57(4): 832-837.

LI Chun, CHEN Sheng-ping, WU Zi-bing, GUO Ling-hong, LIANG Bin. Enhancement effects of mechanically milling facilities on dissolution of Panzhihua ilmenite[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2006, 57(4): 832-837.

- [13] FICERIOVÁ J, BALÁŽ P, BOLDIŽÁROVÁ E, JELEŇ S. Thiosulfate leaching of gold from a mechanically activated CuPbZn concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2002, 67(1/3): 37–43.
- [14] WELHAM N J. Enhanced dissolution of tantalite/columbite following milling[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 61(3): 145–154.
- [15] 曹琴园,李 洁,陈启元.机械活化对异极矿碱法浸出及物 理性能的影响[J].中国有色金属学报,2010,20(2):354-362.
 CAO Qin-yuan, LI Jie, CHEN Qi-yuan. Effects of mechanical activation on alkaline leaching and physicochemical properties of hemimorphite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(2): 354-362.
- [16] 曹琴园,李 洁,陈启元,夏 伟. 机械活化对氧化锌矿碱法 浸出及其物化性质的影响[J]. 过程工程学报, 2009, 9(4): 669-675.

CAO Qin-yuan, LI Jie, CHEN Qi-yuan, XIA Wei. Influence of mechanical activation on alkaline leaching and physicochemical properties of zinc oxide ore[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(4): 669–675.

- [17] TKÁČOVÁ K, ŠEPELÁK V, ŠTEVULOVÁ N, BOLDYREV V
 V. Structure-reactivity study of mechanically activated zinc ferrite[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1996, 123(1): 100–108.
- [18] 李运姣,李洪桂,孙培梅,苏鹏传,刘茂盛.湿法炼锌浸出渣的处理[J].中南工业大学学报:自然科学版,1996,27(6): 671-675.

LI Yun-jiao, LI Hong-gui, SUN Pei-mei, SU Peng-chuan, LIU Mao-sheng. The treatment of zinc leach residues from zinc hydrometallurgy[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 1996, 27(6): 671–675.

- [19] NÚÑEZ C, VIÑALS J. Kinetics of leaching of zinc ferrite in aqueous hydrochloric acid solutions[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1984, 15(2): 221–228.
- [20] ELGERSMA F, KAMST G F, WITKAMP G J, van ROSMALEN G M. Acidic dissolution of zinc ferrite[J]. Hydrometallurgy, 1992, 29(1/3): 173–189.
- [21] LANGOVÁ Š, LEŠKO J, MATÝSEK D. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95(3/4): 179–182.
- [22] ZHANG Yan-juan, LI Xuan-hai, PAN Liu-ping, WEI Yan-song, LIANG Xin-yuan. Effect of mechanical activation on the kinetics of extracting indium from indium-bearing zinc ferrite[J]. Hydrometallurgy, 2010, 102(1/4): 95–100.
- [23] GRAYDON J W, KIRK D W. The mechanism of ferrite

formation from iron sulfides during zinc roasting[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1988, 19(4): 777-785.

- [24] ZHANG Yan-juan, LI Xuan-hai, PAN Liu-ping, LIANG Xin-yuan, LI Xue-ping. Studies on the kinetics of zinc and indium extraction from indium-bearing zinc ferrite[J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3/4): 172–176.
- [25] 李 春,梁 斌,梁小明. 钛铁矿的机械活化及其浸出动力 学[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2005, 37(1): 35-38, 56.
 LI Chun, LIANG Bin, LIANG Xiao-ming. Leaching kinetics of mechanically activated ilmenite ore [J]. Journal of Sichun University: Engineering Science Edition, 2005, 37(1): 35-38, 56.

[26] SOKIĆ M D, MARKOVIĆ B, ŽIVKOVIĆ D. Kinetics of

chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95(3/4): 273–279.

- [27] ASHRAF M, ZAFAR Z I, ANSARI T M. Selective leaching kinetics and upgrading of low-grade calcareous phosphate rock in succinic acid[J]. Hydrometallurgy, 2005, 80(4): 286–292.
- [28] EBRAHIMI-KAHRIZSANGI R, ABBASI M H, SAIDI A. Mechanochemical effects on the molybdenite roasting kinetics[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 121(2/3): 65–71.
- [29] BALÁŽ P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2008.
- [30] YUAN Tie-cui, CAO Qin-yuan, LI Jie. Effects of mechanical activation on physicochemical properties and alkaline leaching of hemimorphite[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 136–141.

(编辑 何学锋)