

机械活化微波协同强化钢铁酸锌中铟的浸出

申星梅^a, 李乐^a, 彭倩柔^a, 沈成义^b, 曹发斌^b, 武杏荣^b

(安徽工业大学 a. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室; b. 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: 针对常规酸浸提铟浸出率较低的问题, 采用机械活化和微波协同强化的方法对钢铁酸锌中的铟进行酸浸提取, 分析机械活化前后钢铁酸锌的晶格结构变化, 研究不同工艺因素对钢铁酸锌中铟浸出行为的影响规律, 并对机械活化微波协同下的铟浸出过程进行动力学分析。结果表明: 机械活化后, 钢铁酸锌的晶体结构被破坏, 衍射峰强度降低、峰型宽化, 晶粒尺寸减小, 晶格应变增加; 常规条件下, 铟浸出率在低温低酸时最高仅 59.2%, 高温高酸时达 92.0%(150 min); 微波、机械活化分别单独及协同作用时, 低温低酸下铟浸出的促进不明显, 而高温高酸下浸出率均达到 100%, 但时间分别逐渐减少为 120, 90, 60 min, 机械活化与微波的协同作用可显著提升铟的浸出效率; 表面化学反应控制模型比较适用于机械活化微波协同下铟浸出的动力学过程。

关键词: 钢铁酸锌; 酸浸; 机械活化; 微波; 协同强化

中图分类号: TF 843.1 **文献标志码:** A **doi:** 10.12415/j.issn.1671-7872.23142



Leaching of Indium from Zinc Indium Ferrite under the Synergistic Enhancement of Microwave and Mechanical Activation

SHEN Xingmei^a, LI Le^a, PENG Qianrou^a, SHEN Chengyi^b, CAO Fabin^b, WU Xingrong^b

(a. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling of Ministry of Education; b. Anhui Province Key Laboratory of Metallurgy Engineering & Resources Recycling, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: In response to the problem of low indium leaching efficiency in conventional acid leaching processes, a method of the mechanical activation and microwave synergistic enhancement was adopted to extract indium from zinc indium ferrite through acid leaching. The lattice structure changes of zinc indium ferrite before and after mechanical activation were analyzed, and the influence of different process factors on the leaching behavior of indium from zinc indium ferrite was studied. The kinetics of indium leaching process under mechanical activation and microwave synergistic enhancement was also analyzed. The results show that after mechanical activation, the crystal structure of zinc indium ferrite is destroyed, the diffraction peak intensity decreases, the peak pattern widens, the grain size decreases, and the lattice strain increases. Under the conventional conditions, the highest indium leaching rate is only 59.2% at the low temperature and low acid, and 92.0% at the high temperature and acid (150 min). When microwave and mechanical activation act separately and synergistically, the promotion of indium leaching rate at low temperature and low acid is not significant, while the leaching rate under high temperature and

收稿日期: 2023-09-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(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, 副教授, 主要研究方向为固废资源利用。

引文格式: 申星梅, 李乐, 彭倩柔, 等. 机械活化微波协同强化钢铁酸锌中铟的浸出[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2024, 41(3):242-247.

high acid conditions reaches 100%, and the time gradually decreases to 120, 90, and 60 min, respectively. The synergistic effect of mechanical activation and microwave significantly improves the efficiency of indium leaching. The surface chemical reaction control model is suitable for the kinetic process of indium leaching under the synergistic effect of mechanical activation and microwave.

Keywords: zinc indium ferrite; acid leaching; mechanical activation; microwave; synergistic strengthening

钢具有延展性高、光渗透性和导电性好等独特性质,是电子制造、能源产业、航空航天等高科技领域的重要元素,也是1种稀缺的战略金属,已成为国家战略储备和控制出口的对象。钢在地壳中分布极少,含量仅 $0.1 \times 10^{-6}\%$ (质量分数,下同),随着钢在现代科技产品应用的日益广泛,可供提钢的原料也日益减少。钢的再生资源回收逐渐成为提钢的重要来源,是1种有效的钢资源回收方式,如有色金属冶炼过程的烟灰、浸出渣及废氧化钢锡ITO靶材等^[1-6]。研究^[7]表明,钢含量达到0.002%时,就有工业回收价值。因此,开展钢的浸出回收研究对于缓解钢资源短缺具有重要意义。

目前,工业上较成熟的提钢方法是酸浸提钢,常规酸浸的浸出率通常只有50%~60%,极大浪费钢资源。要想获得较高的浸出率,需要高温、高酸、氧化剂、氯盐等^[8-15]。Illes等^[8]在高温或高酸的条件对废ITO进行浸出提钢,钢的浸出率达90%以上;Zhang等^[9]采用高温高酸氧化酸浸提钢的方法,即在磷化钢废料中加入氧化剂,钢的浸出率可达99%以上;Fan等^[10]采用在锌浸出渣中加入方铅矿还原剂的方法,钢的浸出率为88%。但是,外加物质易引入杂质,不利于钢的后期提纯,因此外部能量协同强化钢的浸出是1种有效手段。机械活化可破坏物料的晶体结构,将机械能转化为物料内能,降低反应活化能,从而强化金属元素的浸出。微波场可使物料晶格发生高速振动,将微波能转化为热能,且由于物料组元对微波的选择性吸收可造成微区能量不均衡,从而产生结构缺陷,有利于金属元素的浸出。近几十年来,学者们对上述2种方法强化有价金属的浸出过程进行了大量研究。Zhang等^[16]采用球磨机对钢铁酸锌进行机械活化,分析活化后样品的晶格畸变、形貌变化及其在硫酸中的浸出行为和动力学,发现活化前样品的浸出过程受化学反应控制,活化后样品的浸出过程受混合控制;Du等^[17]在微波场作用下通过加入还原剂提取低品位软锰矿中的锰,锰的浸出率最高达96.2%,锰的微波浸出过程受化学反应控制,表观活化能为44.8 kJ/mol;Liu等^[18]采用机械活化协同微波的方法从废锂电池中选择性提取

锂,研究表明机械活化导致锂的非晶化和结构缺陷的发生,使锂的平均离解活化能降低20.3 kJ/mol,且活化后的反应动力学由反应级数模型变为Ginstling-Brounstein扩散模型。然而,关于机械活化协同微波强化钢浸出的研究少见报道。冶锌浸出渣中,钢以固溶的形式存在于铁酸锌晶格中,形成钢铁酸锌($ZnFe_{2-x}In_xO_4$)^[19]。基于此,以人工合成的钢铁酸锌为研究对象,采用机械活化和微波协同强化的方法进行钢的酸浸提取,分析机械活化(mechanical activation, MA)与微波(microwave, MW)的协同作用对钢浸出的影响规律,以期含钢固废中钢提取技术的开发提供科学参考。

1 实验部分

1.1 原料

实验原料包括氧化铁、氧化钢、氧化锌和浓硫酸,均为分析纯,购自国药集团化学试剂公司。

1.2 仪器

马弗炉, KSL-1100型,合肥科晶材料技术有限公司;行星式球磨机, QM-3SP2型,南京大学仪器厂;电脑超声微波组合合成仪, XH-300A,北京祥鹤科技有限公司;离心机, TG16G型,盐城凯特实验仪器公司;X射线衍射仪, Ultima IV型,日本理学公司;电感耦合等离子体发射光谱仪, Agilent 5110型,安捷伦科技有限公司。

1.3 实验过程

按照钢质量分数4%(前期工作^[20]得出钢在铁酸锌中的最大固溶量为4%)的化学计量比称取一定质量的氧化锌、氧化铁和氧化钢,将其充分研磨混合后放入马弗炉,1000℃下煅烧4h,得到钢铁酸锌样品;将钢铁酸锌样品放入行星式球磨机,其中刚玉磨球与样品质量比为10:1,控制不同的球磨时间(1, 2, 3, 4, 5 h),以转速500 r/min进行机械活化;配制浓度为1.0 mol/L的硫酸溶液备用。称取2g机械活化后的钢铁酸锌样品放入三口烧瓶,按一定液固比(10:1, 40:1)加入硫酸溶液后,将其置于电脑超声微波组合合成仪中,在微波功率300 W、电磁搅拌速度500 r/min、一定温度(50, 90℃)、一定时间(10, 30, 60,

90, 120, 150 min) 下反应。反应结束, 以 6 000 r/min 的转速离心分离, 留上清液待测。

采用 X 射线衍射仪分析样品机械活化前后的晶格结构, 并利用 Jade 软件计算样品的晶粒尺寸和晶格应变; 稀释上清液后, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪检测浸出液中的 In^{3+} 含量, 计算得出钢浸出率。

2 结果与讨论

采用热力学软件 HSC 绘制 $\text{In-Fe-Zn-H}_2\text{O}$ 体系的电位 E -pH 图, 如图 1。图中分为 6 个区域, 分别是 In^{3+} , Fe^{3+} 能稳定存在的 I 区; Fe_2O_3 所在的 II 区; In_2O_3 , ZnFe_2O_4 所在的 III 区; Zn^{2+} 所在的 IV 区; ZnO 所在的 V 区; 以及 In , Fe , Zn 所在的 VI 区。由图 1 可知: 当 $\text{pH} > 5$ 时, ZnFe_2O_4 稳定存在, 此时钢以固溶的形式存在于铁酸锌晶格中 ($\text{ZnFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$); 酸浸过程, 是创造条件将钢从铁酸锌晶格中释放出来, 改变钢的形态, 使钢从 III 区进入 I 区 (In^{3+}), 从固相进入液相; I 区域的 pH 较低, 说明酸浸过程需较高的酸浓度。本文在酸浸基础上, 对钢铁酸锌进行机械活化, 同时加入微波场, 通过机械活化和微波场的协同作用, 迫使钢从铁酸锌晶格迁移至溶液中, 提升酸浸效果。

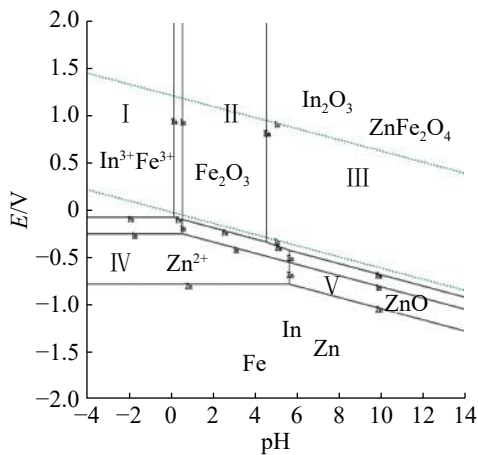


图1 $\text{In-Fe-Zn-H}_2\text{O}$ 体系的 E -pH 图

Fig. 1 E -pH diagram of $\text{In-Fe-Zn-H}_2\text{O}$ system

2.1 机械活化对钢铁酸锌特性的影响

图 2 为不同机械活化时间钢铁酸锌的 X 射线衍射 (X ray diffraction, XRD) 图谱。从图 2 可看出: 机械活化前, 钢铁酸锌样品的衍射峰强度较高, 峰形尖锐, 样品的结晶性能良好; 机械活化 1 h 后样品的衍射峰强度显著降低、峰型变宽, 且随活化时间的延长, 衍射峰强度越来越低, 峰型越来越宽。由此表明, 机械活化后, 样品的晶体结构受到破坏, 出现结构缺陷, 导致衍射峰强度降低和峰型宽化。

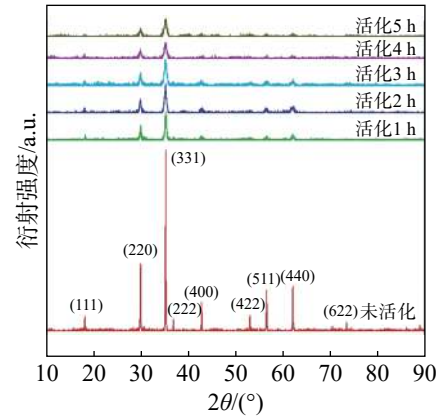


图2 不同机械活化时间钢铁酸锌的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of zinc indium ferrite with different mechanical activation times

根据图 2 的 XRD 图谱, 利用 Jade 软件计算不同活化时间样品的晶粒尺寸和晶格应变, 结果如图 3。

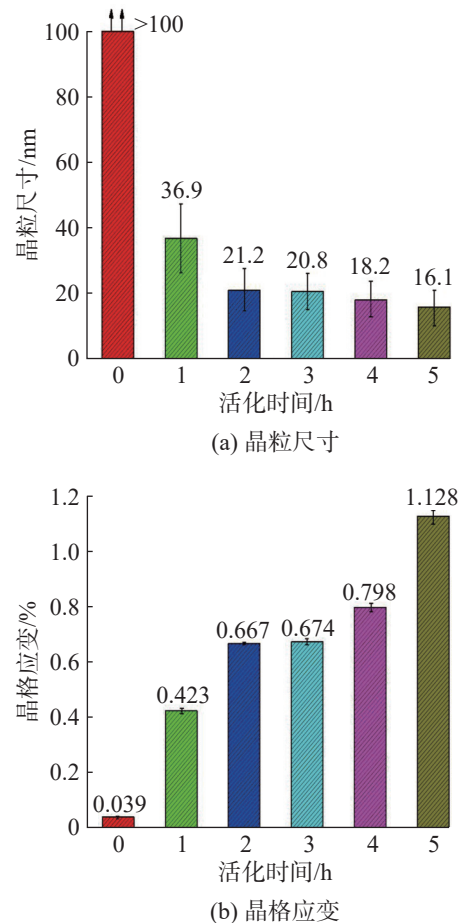


图3 活化时间对钢铁酸锌晶粒尺寸和晶格应变的影响

Fig. 3 Effect of activation time on grain size and lattice strain of zinc indium ferrite

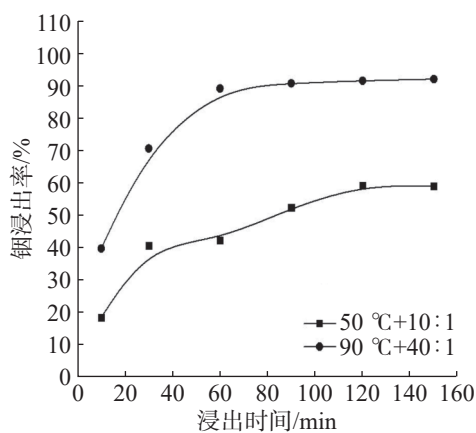
从图 3(a) 可看出: 机械活化前, 样品的晶粒尺寸 > 100 nm; 机械活化后, 样品晶粒尺寸明显减小; 活化 1 h, 晶粒尺寸大幅减至 36.9 nm, 且随活化时间的

延长,晶粒尺寸逐渐减小,晶粒尺寸的减小会导致衍射峰的宽化^[21],这与XRD结果相符。晶格应变是晶格与晶格之间产生的相对位移,会导致晶格产生缺陷。由图3(b)可看出:机械活化前,样品的晶格应变极弱,仅0.039%;活化1 h,晶格应变增至0.423%,随活化时间增加,晶格应变逐渐增加,活化5 h后增至1.128%。由此可见,样品的结构破坏逐渐加大。

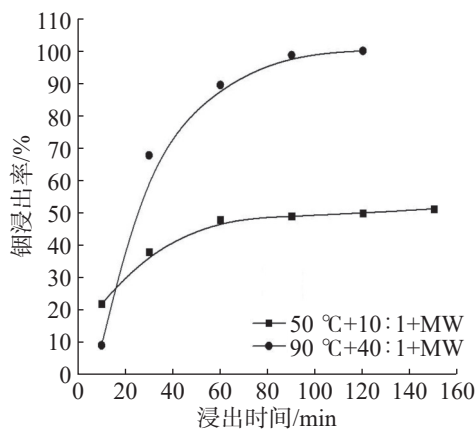
机械活化前后钢铁酸锌的XRD图谱、晶粒尺寸及晶格应变变化均表明:机械活化对钢铁酸锌的晶体结构产生了破坏,且活化时间越长,晶体结构的破坏程度越大。

2.2 机械活化微波协同对钢浸出效果的影响

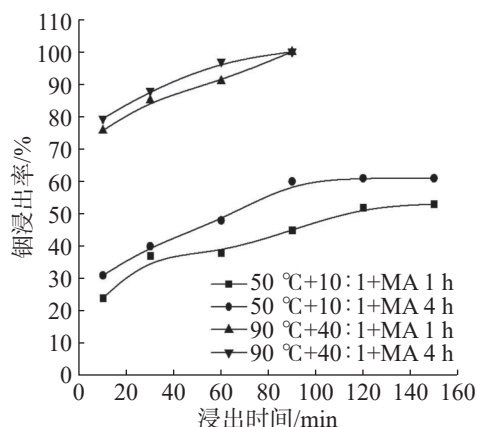
图4为不同条件下钢浸出率随浸出时间的变化曲线。从图4(a)可看出:常规条件下钢浸出率随时间延长而逐渐增大;低温低酸(50℃, 10:1)时,钢浸出率较低,最高仅59.2%;高温高酸(90℃, 40:1)时,相同时间下的浸出率显著增大,最高可达92.0%,这是因为温度的升高大大增强了布朗运动,反应活性提升,且液固比的增加使溶液中酸量(H^+)增加,大大促进钢的浸出反应;60 min后,浸出率的增长变得极为缓慢,反应趋于极限。



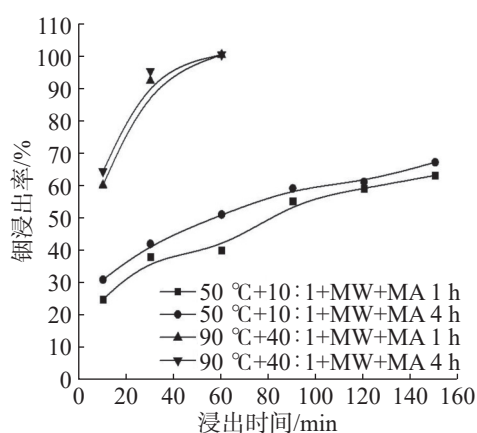
(a) 常规条件



(b) 微波



(c) 机械活化



(d) 机械活化协同微波

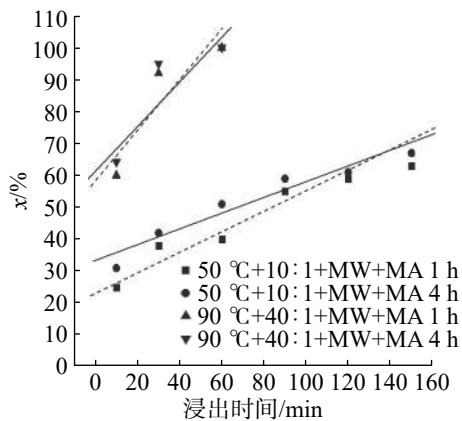
图4 不同条件下钢浸出率与浸出时间的关系曲线

Fig. 4 Relationship curve between leaching rate of indium and leaching time under different conditions

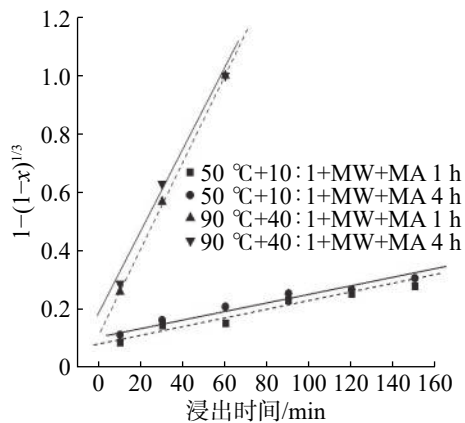
由图4(b)可看出:与常规条件相比,微波场下,钢低温低酸的浸出率没有明显变化;高温高酸下,60 min前的浸出率亦无明显变化,60 min后的浸出率仍持续增长,并在120 min时达到100%。注意到,高温高酸下10 min时的浸出率较低,仅9.2%,一定程度因为微波场下体系温度升到90℃需要一定时间,而10 min时体系温度不足90℃。由图4(c)可看出:低温低酸下,机械活化1 h的浸出率无明显提高,活化4 h的浸出率略有提高,最高达61.4%;高温高酸下,活化1, 4 h的浸出率在10 min时均大幅提升,分别为75.7%, 79.4%,且均在90 min时达到100%。机械活化破坏了钢铁酸锌的结构,将部分机械能转化为内能,促进钢的浸出;在本文工作条件下,机械活化对钢浸出的促进作用大于微波。机械活化与微波协同作用后,低温低酸下的浸出率略有提高,如图4(d)所示,而高温高酸下的浸出率仅60 min即达100%。可见,机械活化与微波的协同作用显著提升了钢浸出的效率。

2.3 机械活化微波协同对钢浸出动力学的影响

相比于火法冶金,湿法冶金过程的温度较低,化学反应速度及扩散速度较慢,较难达到平衡状态。因此,浸出反应的结果一般不取决于热力学条件,而取决于动力学条件。采用液相边界层外扩散控制模型($x=k_1t$)和表面化学反应控制模型($1-(1-x)^{1/3}=k_2t$),对机械活化微波协同下钢的浸出过程进行动力学拟合,结果如图5和表1。式中: x 为钢的浸出率; t 为浸出时间; k_1 为外扩散动力学常数; k_2 为反应速率常数。



(a) 液相边界层外扩散控制模型



(b) 表面化学反应控制模型

图5 机械活化微波协同下钢浸出的动力学拟合曲线

Fig. 5 Kinetic fitting curve of indium leaching under the synergy of mechanical activation and microwave

表1 2种动力学模型的拟合结果

Tab. 1 Fitting results of two dynamic models

酸浸条件	液相边界层外扩散控制模型		表面化学反应控制模型	
	k_1/min^{-1}	R_1^2	k_2/min^{-1}	R_2^2
50 °C+10: 1+MW+MA 1 h	0.203 5	0.836 7	0.000 9	0.973 2
50 °C+10: 1+MW+MA 4 h	0.168 9	0.935 2	0.001 0	0.964 4
90 °C+40: 1+MW+MA 1 h	0.671 2	0.779 4	0.015 2	0.999 2
90 °C+40: 1+MW+MA 4 h	0.679 0	0.784 8	0.014 1	0.996 8

由表1可看出:采用液相边界层外扩散控制模型拟合时,线性相关系数 R_1^2 大部分低于0.9;采用表面化学反应控制模型拟合时,线性相关系数 R_2^2 均在0.96之上,拟合程度较好。此外,由浸出率数据可知,提高反应温度可显著提高钢的浸出率,符合表面化学反应控制的特征。因此,表面化学反应控制模型比较适用于机械活化微波协同下钢的浸出过程。

3 结论

采用机械活化和微波协同强化的方法对钢铁酸锌中的钢进行酸浸提取,分析机械活化前后钢铁酸锌的晶格结构,研究不同工艺因素对钢铁酸锌中钢浸出行为的影响规律,并对机械活化微波协同下的钢浸出过程进行动力学分析,得出如下主要结论:

1) 机械活化后,钢铁酸锌样品的晶体结构被破坏,衍射峰强度降低、峰型宽化,晶粒尺寸减小,晶格应变增加。

2) 常规条件下,钢的浸出率在低温低酸下最高仅59.2%,高温高酸下达92.0%(150 min)。微波、机械活化分别单独与协同作用时,对低温低酸下钢的浸出促进不明显;在高温高酸下钢的浸出率均可达100%,但浸出时间逐渐减少为120, 90, 60 min,机械活化与微波的协同作用可显著提升钢的浸出效率。

3) 表面化学反应控制模型较适用于机械活化微波协同下钢浸出的动力学过程。

参考文献:

- [1] ZHENG K, BENEDETTI M F, HULLEBUSCH E D. Recovery technologies for indium, gallium, and germanium from end-of-life products (electronic waste): a review[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 347:1-26.
- [2] CUI J Y, ZHU N W, MAO F L, et al. Bioleaching of indium from waste LCD panels by *Aspergillus niger*: method optimization and mechanism analysis[J]. Science of The Total Environment, 2021, 790:1-9.
- [3] QIN J C, NING S Y, XU J N, et al. Separation and recovery of indium in hazardous liquid crystal display treatment by a novel silica adsorbent: study on adsorption mechanism and process design[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 425:1-14.
- [4] 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.
- [5] 李诗丽, 邹小平, 陈露露, 等. 从含铅烟灰中高效浸出钢[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023, (7):43-47.

- [6] 唐洋洋,李林波,王超,等.含钢渣湿法回收钢工艺进展[J].*有色金属工程*,2021,11(4):55-62.
- [7] 王树楷.钢冶金[M].北京:冶金工业出版社,2006:346-349.
- [8] ILLES I B, KEKESI T. The application of selective leaching and complex anion exchange in a novel aqueous process to produce pure indium from waste liquid crystal display panels[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5):1-12.
- [9] ZHANG X F, GE T, XU L, et al. Oxidative acid leaching of indium phosphide waste and recovery of indium metal by cementation with aluminum[J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 221(1):1-8.
- [10] FAN Y Y, LIU Y, XIU L P, et al. Reductive leaching of indium from zinc-leached residue using galena as reductant[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 163:1-9.
- [11] LI C X, WEI C, XU H S, et al. Oxidative pressure leaching of sphalerite concentrate with high indium and iron content in sulfuric acid medium[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 102(1):91-94.
- [12] LI C X, WEI C, XU H S, et al. Kinetics of indium dissolution from sphalerite concentrate in pressure acid leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105(1/2):172-175.
- [13] 陈荣升,龙伟,杨建广,等.采用硫酸化焙烧-水浸工艺从铜烟灰氧压酸浸渣中浸出钢[J].*湿法冶金*,2022,41(2):126-132.
- [14] 李学鹏,刘大春,王娟.低含钢浸出渣中钢的氧压酸浸实验及动力学研究[J].*中南大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(8):1869-1877.
- [15] 李林波,任军权,李路路,等.铜烟灰浓硫酸熟化-浸出提钢工艺研究[J].*有色金属工程*,2019,9(7):54-58.
- [16] 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.
- [17] DU J J, ZHANG Y Q, LU J J, et al. Microwave efficient extraction of manganese from low-grade pyrolusite by pyrite reduction acid leaching process[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24(5):2041-2052.
- [18] LIU C, LUO W, LIU H W, et al. Synergistic strengthening mechanisms of mechanical activation-microwave reduction for selective lithium extraction from spent lithium batteries[J]. *Waste Management*, 2023, 155(1):281-291.
- [19] 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.
- [20] 朱宗建.超声-微波场作用下钢铁酸锌中钢的碱性浸出研究[D].马鞍山:安徽工业大学,2022:24-26.
- [21] 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.

责任编辑:何莉