

# 锰锌铁氧体废料浸出液定比例还原

彭长宏, 李景芬, 陈带军

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:** 在热力学理论分析的基础上, 依据锰锌铁氧体废料硫酸浸液中 $\text{Fe}^{3+}$ 的量及铁氧体理论配方, 研究利用金属铁粉、锰粉和锌粉对此浸出液的定比例还原过程。研究表明: 定比例金属粉末还原技术能有效控制还原液中Fe, Mn和Zn 3种主成分的实际比例符合或接近其理论配方, 其质量分数平均相对误差分别为:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.153%;  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , -0.415%;  $\text{ZnO}$ , -0.137%, 均控制在锰锌铁氧体制备要求的-2%~2%误差范围之内。定比例还原技术还能实现 $\text{Fe}^{3+}$ 的完全还原, 还原液中 $\text{Fe}^{3+}$ 的质量浓度小于0.1 g/L, 还原率大于99.8%。

**关键词:** 锰锌铁氧体废料; 硫酸浸液; 还原

中图分类号: X758

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)05-0887-04

## Proportion reduction in leaching solution of Mn-Zn ferrite wastes

PENG Chang-hong, LI Jing-fen, CHEN Dai-jun

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** On the basis of thermodynamics theory, and according to the content of  $\text{Fe}^{3+}$  in sulfuric acid leached liquor from waste Mn-Zn ferrite powders and the theoretical prescription of Mn-Zn ferrite, the sulfuric leached liquors' proportion reduction processes, in which special proportion reducing agents of Fe, Mn and Zn powders were used, were studied. The results show that the proportion reduction technology can effectively control the actual proportion of Fe, Mn and Zn in reduction solution, approaching to the theoretical prescription of Mn-Zn ferrite. The average relative errors of mass fraction are as follows:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.153%;  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , -0.415% and  $\text{ZnO}$ , -0.137%, respectively. And all of them are controlled under -2%—2% compared with the theoretical prescription of Mn-Zn ferrites. The  $\text{Fe}^{3+}$  also can be reduced completely by the special proportion reducing agents of Fe, Mn and Zn. The mass concentration of  $\text{Fe}^{3+}$  is below 0.1 g/L and its reduction rate is above 99.8%.

**Key words:** waste Mn-Zn ferrite powders; sulfuric acid leached liquor; reduction

锰锌铁氧体是现代电子工业及信息产业的基础功能材料, 随着通讯、计算机和网络等电子信息技术的迅猛发展, 其市场需求量以年均20%的速度增长<sup>[1]</sup>。在锰锌铁氧体磁芯的制备过程中, 难以避免地产生10%~20%的废料(含废器件或抛光料)。据2005年统计资料, 国内锰锌铁氧体产量为20~30万t/a, 按15%的废料产生量计算, 原料损失3.0~4.5万t/a。铁氧体粉

料价格为12000元/t, 损失3.6~4.5亿元/a。目前, 国内外对锰锌铁氧体废料的处理有: 烧结填埋或闲置堆存或出售给模具公司作配料, 不能实现废料的高价值利用。锰锌铁氧体的制备方法除报道较多的陶瓷法和湿化学法外<sup>[2-6]</sup>, 有工业化前景的制备法还有直接法。直接法技术结合湿法冶金、无机化工和磁性材料等学科的理论, 由矿物原料直接制备锰锌铁氧体材料<sup>[7]</sup>。借

收稿日期: 2007-12-29; 修回日期: 2008-03-07

基金项目: 国家高技术发展研究计划(863)资助项目(2006AA06Z373); 广东省-教育部产学研专项基金资助项目(2006D904032); 中国博士后科学基金资助项目(20060400884)

通信作者: 彭长宏(1966-), 男, 湖南长沙人, 博士, 教授, 从事功能材料及新型离子液体合成与应用研究; 电话: 0731-8836724; E-mail: phc416@mail.csu.edu.cn

鉴直接法技术的有关原理,对锰锌铁氧体废料进行硫酸浸出,实现了铁氧体中有价成分的完全浸出,但硫酸浸液中的铁离子主要是 $\text{Fe}^{3+}$ ,无论是在后续净化或共沉淀过程中, $\text{Fe}^{3+}$ 极易形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,造成过滤困难和带入大量杂质成分,必须对浸出液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 进行还原。对 $\text{Fe}^{3+}$ 的还原研究已有文献报道<sup>[8]</sup>,但在铁氧体制备过程中, $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 和 $\text{Zn}$ 的配方对铁氧体磁性性能影响很大<sup>[9-12]</sup>。采用单一的金属还原剂,将导致还原液中 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 和 $\text{Zn}$ 的比例偏离理论配方。为确保还原液中 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 和 $\text{Zn}$  3种主成分的比例达到或接近铁氧体理论配比,本文作者提出定比例还原技术,即采用特定比例的铁粉、锰粉和锌粉作为还原剂,通过浸出液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 质量浓度、体积和铁氧体理论配方,计算还原剂中铁粉、锰粉和锌粉的用量,以确保还原液中的主成分含量与铁氧体的理论配方相近;此外,还考察定比例还原技术对 $\text{Fe}^{3+}$ 的还原和配方控制效果。

## 1 实验原理与计算

### 1.1 还原过程基本反应

在锰锌铁氧体废料的硫酸浸液中加入铁粉、锌粉和锰粉,使浸出液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ,以利于后续的净化除杂要求,主要发生的反应为:



式中:Me代表金属Fe、Mn和Zn。

### 1.2 热力学分析

#### 1.2.1 标准电极电势分析

从热力学的角度考虑,任何金属均可能按其在电势序中的位置被更负性的金属从溶液中还原,与上述反应相关的标准电极电势<sup>[13]</sup>见表1。

表1 相关标准电极电势

Table 1 Standard electrode potential

电对 (氧化态/还原态)	电极反应 (氧化态+ne $\rightleftharpoons$ 还原态)	标准电极 电势 $E^\ominus$ /V
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})+2\text{e}^{-}\rightleftharpoons\text{Mn}(\text{s})$	-1.185
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})+2\text{e}^{-}\rightleftharpoons\text{Zn}(\text{s})$	-0.762
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})+2\text{e}^{-}\rightleftharpoons\text{Fe}(\text{s})$	-0.447
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})+\text{e}^{-}\rightleftharpoons\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.771

从表1中标准电极电势可以看出,标准状态下3种金属还原性由强到弱顺序为Mn、Zn和Fe,它们在浸出液中的反应顺序为Mn、Zn和Fe。为此,采用先

加铁粉,再加锌粉,最后加锰粉的方法,以确保还原剂的反应完全。

从表1还可以看出,还原金属与 $\text{Fe}^{3+}$ 的电势差大于它与 $\text{H}^{+}$ 的电势差,这就确保了金属还原剂将优先与 $\text{Fe}^{3+}$ 发生反应,可以避免金属还原剂与 $\text{H}^{+}$ 反应而造成 $\text{Fe}^{3+}$ 还原不完全的现象。

#### 1.2.2 标准平衡常数分析

氧化-还原反应进行的程度,可由反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ 的大小来衡量。

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -2.303RT \lg K^\ominus;$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus。$$

关联上述2式,可得:

$$E^\ominus = RT \frac{\ln K^\ominus}{nF} = 2.303RT \frac{\lg K^\ominus}{nF} \quad (2)$$

当 $T=298.15\text{ K}$ 时,

$$E^\ominus = \frac{0.0592}{n} \lg K^\ominus。$$

则

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0592} \quad (3)$$

以Fe粉还原为例,计算 $\text{Fe}+2\text{Fe}^{3+}=\text{3Fe}^{2+}$ 在298.15 K时的标准平衡常数。

由表1知:

$$E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.771\text{ V}, \quad E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})=-0.447\text{ V},$$

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0.771 - (-0.447) = 1.218\text{ V}$$

上述反应式中,若 $n=2$ ,则有:

$$\lg K^\ominus = 2 \times 1.218 / 0.0592 = 41.15,$$

所以,  $K^\ominus = 1.41 \times 10^{41}$ 。

同理,可计算出 $\text{Zn}+2\text{Fe}^{3+}=\text{2Fe}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Mn}+2\text{Fe}^{3+}=\text{2Fe}^{2+}+\text{Mn}^{2+}$ 的标准平衡常数分别为 $6.03 \times 10^{51}$ 和 $1.20 \times 10^{66}$ 。

$\text{Me}+2\text{Fe}^{3+}=\text{2Fe}^{2+}+\text{Me}^{2+}$ 反应的标准平衡常数计算结果表明,铁、锌、锰反应的标准平衡常数都很大,说明定比例还原技术的可行性和反应的彻底性。

### 1.3 定比例还原计算方法

采用浙江横店集团东磁股份有限公司提供的低功耗铁氧体配方进行相关过程的计算,主成分质量分数比为: $w(\text{Fe}_2\text{O}_3):w(\text{Mn}_3\text{O}_4):w(\text{ZnO})=69.4:23.3:7.3$ 。设浸液体积为 $a$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的浓度分别为 $b$ , $c$ 和 $d$ ,需要加入的Fe、Mn和Zn粉分别为 $x$ , $y$ 和 $z$ 。则根据方程式(1),可知反应所需的铁、锰和锌的总摩尔数为

$\frac{1}{2}ab$ , 依据配方和物质恒定规则建立以下方程组:

$$\begin{cases} \frac{56(ab+x) \times \frac{160}{112}}{55(ac+y) \times \frac{229}{165}} = \frac{69.4}{23.3}; \\ \frac{56(ab+x) \times \frac{160}{112}}{55(ad+y) \times \frac{81}{65}} = \frac{69.4}{7.3}; \\ x+y+z = \frac{1}{2}ab. \end{cases} \quad (4)$$

对方程式(4)进行求解, 可以得出制备低功耗铁氧体在浸出还原过程中所需还原铁粉、锰粉和锌粉的量。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料

本研究用原料为锰锌铁氧体废料的硫酸浸出综合条件实验的混合浸出液, 其化学成分见表 2。金属还原剂为铁粉、锰粉和锌粉, 其化学组成见表 3。

### 2.2 实验方法

量取一定体积的浸出液, 升温至所需的还原温度, 按铁粉→锌粉→锰粉的顺序加入相应量的还原剂, 反应完成后, 过滤并计量还原液的体积, 分析还原液中  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 的含量。

### 2.3 分析检测

$Mn^{2+}$ 采用硫酸亚铁铵滴定法, 辅以过硫酸铵做氧化剂;  $Zn^{2+}$ 采用EDTA滴定法, 并辅以萃取法;  $Fe^{2+}$ 采用重铬酸钾滴定; 先测出总Fe含量, 再测 $Fe^{2+}$ 含量, 两者之差为 $Fe^{3+}$ 含量。

## 3 结果与讨论

由于 $Me+2Fe^{3+}=2Fe^{2+}+Me^{2+}$ 反应的平衡常数较大, 所以, 在本实验研究过程中, 没有进行定比例还原技术的条件实验。套用文献[14]中的工艺条件, 对锰锌铁氧体废料硫酸浸液进行 4 次还原实验, 分析还原液中 $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 含量, 计算还原液中主成分的实际比例与理论配方的相对误差, 结果见表 4。

表 2 浸出液化学成分

Table 2 Chemical composition of leached liquor

$\rho(\text{主成分})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			$\rho(\text{杂质})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$								
Fe	Mn	Zn	Ca	Mg	Al	Si	Cd	Cu	Co	Cr	Ni
81.2	19.3	18.5	92.4	8.0	14.4	13.2	2.4	36.0	6.2	15.4	9.0

表 3 金属粉末的成分

Table 3 Components of metal powders

	Fe	Mn	Zn	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%
铁粉	99.48	—	—	0.021 0	0.019 0	0.068	0.003 9	
锰粉	—	98.69	—	0.004 9	0.030 0	—	—	
锌粉	—	—	97.34	0.006 1	0.001 0	—	—	

表 4 还原液中 Fe, Mn 和 Zn 的含量及配比

Table 4 Content and ratio of Fe, Mn and Zn in reduction solution

序号	$\rho(\text{主成分})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			$w(Fe_2O_3):w(Mn_3O_4):w(ZnO)$	相对误差/%		
	Fe	Mn	Zn		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ZnO
1	48.8	16.8	5.9	69.45:23.25:7.31	0.081	-0.300 1	0.192
2	51.5	17.9	6.2	69.32:23.41:7.27	-0.111	0.465 0	-0.425
3	53.2	18.2	6.4	69.58:23.13:7.29	-0.263	-0.745 0	-0.124
4	50.8	17.3	6.1	69.66:23.05:7.29	0.382	-1.078 0	-0.190
平均	51.1	17.6	6.15	69.51:23.20:7.29	0.153	-0.415 0	-0.137

注：铁氧体理论配方为 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3):w(\text{Mn}_3\text{O}_4):w(\text{ZnO})=69.4:23.3:7.3$ 。

从表4可知, 还原液中3种主体成分的实际比例与理论配比的相对误差, 均控制在铁氧体制备要求的-2%~2%之内, 其相对误差的平均值分别为:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.153%;  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , -0.415%;  $\text{ZnO}$ , -0.137%。因此, 定比例还原技术完全可以实现锰锌铁氧体粉料中Fe, Mn和Zn特定比例的有效控制, 为优质铁氧体的制备奠定基础。

另外, 经检测还原液中 $\text{Fe}^{3+}$ 的质量浓度 $\leq 0.1 \text{ g/L}$ , 说明硫酸浸液的定比例还原反应进行彻底, 还原率 $\geq 99.8\%$ , 为后续工艺创造了良好的条件。

## 4 结 论

a. 采用定比例还原技术, 完全可以有效控制还原液中Fe, Mn和Zn3种主成分的实际比例符合或接近锰锌铁氧体的理论配方。

b. 还原液中3种主体成分的实际比例与理论配比的质量分数相对误差, 均控制在铁氧体制备要求的-2%~2%之内, 质量分数的平均相对误差分别为:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.153%;  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , -0.415%;  $\text{ZnO}$ , -0.137%。

c. 定比例金属还原剂可实现 $\text{Fe}^{3+}$ 的完全还原, 还原液中 $\text{Fe}^{3+}$ 的质量浓度 $\leq 0.1 \text{ g/L}$ , 还原率 $\geq 99.8\%$ 。

### 参考文献:

- [1] 戴志云, 徐辉宇. 锰锌软磁铁氧体料粉市场的现状及发展趋势[J]. 磁性材料及器件, 2006, 37(5): 15-17.  
DAI Zhi-yun, XU Hui-yu. The current status and development trend of Mn-Zn soft ferrite powder market[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2006, 37(5): 15-17.
- [2] Keluska S H, Tangsali R B, Nail G K, et al. High permeability of low loss Mn-Zn ferrite obtained by sintering nanoparticle Mn-Zn ferrite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 305(2): 296-303.
- [3] Maaz K, Mumtaz R, Hasanain K, et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles prepared by wet chemical route[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 308(2): 289-295.
- [4] Ott G, Wrba J, Lucke R. Recent developments of Mn-Zn ferrites for high permeability applications[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 254/255: 535-537.
- [5] Jeyadevan B, Tohji K, Nakatsuka K, et al. Irregular distribution of metal ions in ferrites prepared by co-precipitation technique structure analysis of Mn-Zn ferrite using extended X-ray absorption fine structure[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 217(1/3): 99-105.
- [6] WANG Li-qun, YU Da-shu, SU Jie, et al. Study on preparation of Mn-Zn ferrite nanocrystallines by sol-gel auto-combustion technique[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37: 156-158.
- [7] 唐谟堂, 杨声海, 彭长宏, 等. 矿物共沉法制取低功耗软磁铁氧体扩大试验研究[J]. 磁性材料及器件, 2004, 34(6): 23-26.  
TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai, PENG Chang-hong, et al. The enlarged experiment study on low-power loss soft ferrite made by co-precipitation[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2004, 34(6): 23-26.
- [8] 郑雅杰, 彭春丽, 肖忠良, 等. 机械活化硫铁矿还原 $\text{Fe}^{3+}$ 反应动力学[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2004, 35(3): 376-379.  
ZHENG Ya-jie, PENG Chun-li, XIAO Zhong-liang, et al. Kinetics of  $\text{Fe}^{3+}$  reduction by mechanical activated pyrite[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2004, 35(3): 376-379.
- [9] 姚学标, 胡国光, 尹萍, 等. 制备超高磁导率MnZn铁氧体的若干关键技术的实验探究[J]. 功能材料, 2001, 32(3): 245-247.  
YAO Xue-biao, HU Guo-guang, YIN Ping, et al. Experimental study of key technics on preparation of MnZn ferrite with very high permeability[J]. Journal of Functional Materials, 2001, 32(3): 245-247.
- [10] 逢锦涛, 周 霖, 周何铤, 等. 锌铁摩尔含量对温敏锰锌铁氧体性质的影响[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 33(10): 1351-1353.  
PANG Jin-tao, ZHOU Nai, ZHOU He-ting, et al. Influence of content of zinc and iron on properties of Mn-Zn ferrite powder[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2005, 33(10): 1351-1353.
- [11] LI Hai-hua, FENG Ze-kun, HE Hua-hui, et al. Effects of  $\text{Fe}^{2+}$  content in raw materials on Mn-Zn ferrite magnetic properties[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 237: 153-157.
- [12] 程圣华, 胡国光, 尹萍. ZnO过量对MnZn铁氧体磁性能的影响[J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2003, 27(2): 46-48.  
CHENG Sheng-hua, HU Guo-guang, YIN Ping. The influence of excessive ZnO on the properties of Mn-Zn ferrite[J]. Journal of Anhui University: Natural Sciences, 2003, 27(2): 46-48.
- [13] 胡忠鯁. 现代化学基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 661-663.  
HU Zhong-geng. Modern chemical basis[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000: 661-663.
- [14] 郑雅杰. 硫铁矿烧渣制备聚合硫酸铁和聚磷酸铁新工艺及基础理论研究[D]. 长沙: 中南大学冶金科学与工程学院, 2002: 38-49.  
ZHENG Ya-jie. Study on new technology and fundamental theory of polyferric sulfate and phosphorous polyferric sulfate prepared from pyrite cinders[D]. Changsha: School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, 2002: 38-49.