doi:10.16112/j.cnki.53-1223/n.202601050001
引用格式:李兵,甄勇,李旻廷,等.湿法炼锌副产赤铁矿制备氧化球团过程中的杂质脱除行为[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2026,51(3):1-12.
Citation:LI Bing,ZHEN Yong,LI Minting,et al. Impurity Removal Behavior during the Preparation of Oxidized Pellets from Hematite,a Byproduct of Hydrometallurgical Zinc Smelting[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science),2026,51(3):1-12.

湿法炼锌副产赤铁矿制备氧化球团过程中的杂质脱除行为

李　兵[1],甄　勇[1,2],李旻廷[1,2*],魏　昶[1,2],李兴彬[1,2],邓志敢[1,2],叶　富[1]
(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院,云南 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室,云南 昆明 650093)

摘要:为解决湿法炼锌副产赤铁矿中锌、硫杂质制约其炼铁资源化利用的关键问题,采用铁精粉掺入赤铁矿以制备氧化球团的方法来实现赤铁矿的资源化利用.分析了球团焙烧过程中硫、锌化合物的反应热力学.在优化条件(配碳质量分数为 1.5%、预热温度 1 000 ℃、预热时间 10 min、焙烧温度 1 200 ℃、焙烧时间 40 min)下,硫主要通过硫酸盐(如 $CaSO_4$、$ZnSO_4$)在高温下分解生成 SO_2 气体而脱除;锌则经 $ZnSO_4$ 分解为 ZnO 后,在还原气氛下被还原为锌蒸气逸出,而还原条件下金属锌与 SO_2 反应生成 ZnS 是制约锌高效脱出的主要原因.氧化球团中硫质量分数从 0.86% 降至 0.01%(硫脱除率约 98.86%),满足《高炉用铁球团矿》(GB/T 27692—2024)硫含量的要求;锌质量分数从 0.22% 降至 0.07%(锌脱除率约 68.82%),符合炼铁行业要求.焙烧后球团主要物相为 Fe_2O_3,残余锌、硫以 ZnS 形式赋存.本研究结果为湿法炼锌赤铁矿的杂质脱除与资源化利用提供了理论依据.

关键词:湿法炼锌;赤铁矿;杂质脱除;资源化利用
中图分类号:TF813;TF046.6　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1007-855X(2026)03-0001-12

Impurity Removal Behavior during the Preparation of Oxidized Pellets from Hematite, a Byproduct of Hydrometallurgical Zinc Smelting

LI Bing[1], ZHEN Yong[1,2], LI Minting[1,2*], WEI Chang[1,2],
LI Xingbin[1,2], DENG Zhigan[1,2], YE Fu[1]
(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: To address the key problem that zinc and sulfur impurities in hematite, a byproduct of hydrometallurgical zinc smelting, hinder its resource utilization in ironmaking, iron concentrate was blended with hematite to prepare oxidized pellets, thereby realizing the resource utilization of hematite. The thermodynamic reactions of sulfur- and zinc-containing compounds during pellet roasting were analyzed. Under the optimized conditions of

收稿日期:2026-01-05. **基金项目**:云南省科技厅科技计划项目——基础研究计划(202401BN070001-017).
作者简介:李兵(1998-),男,硕士研究生.主要研究方向:赤铁矿除杂制备氧化球团. **E-mail**:466834399@qq.com
通信作者:李旻廷(1980-),男,博士,教授.主要研究方向:非传统资源高效利用. **E-mail**:liminting2023@163.com

a carbon addition of 1.5%, a preheating temperature of 1 000 ℃, a preheating time of 10 min, a roasting temperature of 1 200 ℃, and a roasting time of 40 min, sulfur was mainly removed through the high-temperature decomposition of sulfates such as $CaSO_4$ and $ZnSO_4$ to generate SO_2 gas. $ZnSO_4$ first decomposed into ZnO, which was then reduced to zinc vapor and volatilized in a reducing atmosphere, whereas the formation of ZnS through the reaction between metallic zinc and SO_2 under reducing conditions was the main factor restricting the efficient removal of zinc. In the oxidized pellets, the sulfur content decreased from 0.86% to 0.01%, with a sulfur removal rate of about 98.86%, meeting the sulfur-content requirement of "Iron pellets for blast furnaces" (GB/T 27692—2024). The zinc content decreased from 0.22% to 0.07%, with a zinc removal rate of about 68.82%, meeting the requirements of the ironmaking industry. After roasting, Fe_2O_3 was the major phase in the pellets, and the residual zinc and sulfur existed mainly in the form of ZnS. These results provide a theoretical basis for impurity removal and resource utilization of hematite from hydrometallurgical zinc smelting.

Keywords: hydrometallurgical zinc smelting; hematite; impurity removal; resource utilization

0 引 言

全球85%以上的金属锌由湿法炼锌工艺生产. 锌精矿中杂质铁在浸出过程中进入溶液,这些铁离子对后续的净化与电解沉积过程产生负面影响[1-2]. 因此,杂质铁的脱除是湿法炼锌的关键步骤. 湿法炼锌工艺中常用的除铁方法包括中和水解法、针铁矿法、黄钾铁矾法和赤铁矿法[3-6]. 其中赤铁矿法因产出的赤铁矿含铁量高、渣量小、有价金属回收率高等特点,是一种环保、高效的锌铁分离方法[5]. 该工艺常在180~200 ℃、氧分压0.4 MPa、反应时间3 h等条件下,将溶液中的Fe(II)离子氧化水解沉淀为Fe_2O_3(赤铁矿)[7-8]. 目前,仅日本秋田饭岛冶炼厂和中国云南文山锌铟冶炼厂采用该方法[9],这主要归因于以下3点:一是赤铁矿法技术门槛较高,对工艺控制和操作水平有严格要求;二是该方法对原料中铁含量有一定要求,铁含量较低的原料并不适用;三是需在高温高压条件下运行,导致设备投资和运行成本较高,限制了其推广应用. 在Fe_2O_3的生成过程中,少量锌、硫酸盐等杂质不可避免地进入其晶格. 一般而言,赤铁矿中锌含量为0.5%~3%(以下如无特殊说明,%均指质量分数),硫含量为0.5%~5%[10],这是赤铁矿不能直接作为炼铁原料的主要原因. 因此,如何实现锌和硫的有效脱除是将赤铁矿作为炼铁原料进行资源化利用的关键.

国内外学者针对湿法炼锌副产赤铁矿的高值化利用开展了大量研究,核心聚焦于杂质脱除与产物资源化两大方向. 杂质脱除方面,朱北平等[11]通过中和沉铜(70~90 ℃,pH 4.0~5.0)及高温氧压沉铁(170~220 ℃,1.2~1.8 MPa O_2),结合离心洗涤,可产出含锌<0.5%、含硫<2%的赤铁矿,但存在工艺步骤复杂、能耗较高且依赖特定离心设备的缺点. 邓志敢等[12]采用水热法处理赤铁矿,赤铁矿经220 ℃高温水热反应后,铁含量由61.51%提高到了66.83%,硫含量降低为0.79%,并以碱式硫酸铁的形式残留;然而赤铁矿经上述方法处理后杂质硫含量仍然较高. 在资源化利用方面,杨源等[13]提出用赤铁矿水热法制备铁红,在pH=1、温度220 ℃、时间3 h、液固比6 mL/g和搅拌速度400 r/min等条件下,使赤铁矿中硫含量由2.96%降至0.82%(脱除率约72.3%),锌含量由1.03%降至0.18%(脱除率约82.5%),制备的铁红符合国家C级标准. 然而,该方法在高温水热条件下进行,需使用耐腐蚀高压反应釜,设备投资和能耗较高. 杨慧芬等[14]采用高温还原法以赤铁矿渣与煤泥(质量比2∶1,1 000 ℃焙烧90 min)制备的铁碳基复合材料(元素摩尔比Fe∶C∶S=24∶62∶14),在Cr(VI)初始浓度100 mg/L、pH=2、投加量3 g/L、25 ℃振荡反应60 min的条件下,对水中Cr(VI)的去除率达99.87%,最大吸附量为86.88 mg/g,其机理主要为表面Fe还原Cr(VI)为Cr(III),并形成稳定沉积物$FeCr_2O_4$和$FeCr_2S_4$;缺点是制备能耗较高(需1 000 ℃高温处理),且材料中含硫组分可能影响其在某些环境中的适用性. 此外,有部分研究尝试协同处理技术,如文献[15-16]对湿法炼锌赤铁矿渣协同焙烧脱杂研究发现,在与硫铁矿弱氧协同焙烧、赤铁矿掺量20%、炉温1 020~1 044 ℃条件下,烧渣铁品位可达63.49%,硫含量降至0.46%,锌、铅杂质实现部分脱除,将赤铁矿转化为高品位炼铁原料. 此研究表明,赤铁矿脱硫后具有作为炼铁原料的可行性. 然而上述研究大多

仍处于实验室研究阶段,核心问题在于赤铁矿中杂质硫、锌难以去除,且去除过程需要复杂的预处理,增加了技术复杂性和成本.

基于湿法炼锌副产赤铁矿铁含量高的特性,将其作为炼铁原料(氧化球团),从而实现铁资源的回收利用. 然而,为制备合格氧化球团,必须脱除赤铁矿中的 Zn 和 S. 本文通过向赤铁矿中掺入铁精粉作为原料制备氧化球团,铁精粉的掺入旨在提高球团铁品位,无烟煤的添加则旨在通过碳与锌化合物反应去除杂质元素 Zn. 重点研究了焙烧过程中多因素(预热温度、预热时间、还原剂用量、焙烧温度、焙烧时间)对 Zn 和 S 脱除的影响规律及机理,为赤铁矿制备氧化球团提供理论支持与技术支撑,对推动锌冶炼行业的绿色、循环和可持续发展具有重要的理论与现实意义.

1 原料与方法

1.1 实验原料及特征

实验所用赤铁矿由云南某湿法炼锌厂提供,铁精粉由云南某钢铁公司提供. 赤铁矿与铁精粉的主要化学成分如表 1 所示,还原剂成分如表 2 所示.

表 1　实验原料主要成分

Tab. 1　Major chemical compositions of the experimental raw materials　　%

物料名称	烧失量	Fe	Zn	P	S	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	其他
赤铁矿	2.09	53.11	0.92	0.02	2.57	1.57	1.72	1.84	0.20	35.96
铁精粉	1.89	60.27	0.02	0.05	0.42	1.13	1.71	2.35	3.31	28.85
混合料	1.99	58.84	0.22	0.04	0.86	1.28	1.71	2.22	2.52	30.32

表 2　还原剂及成分

Tab. 2　Chemical composition of the reducing agent　　%

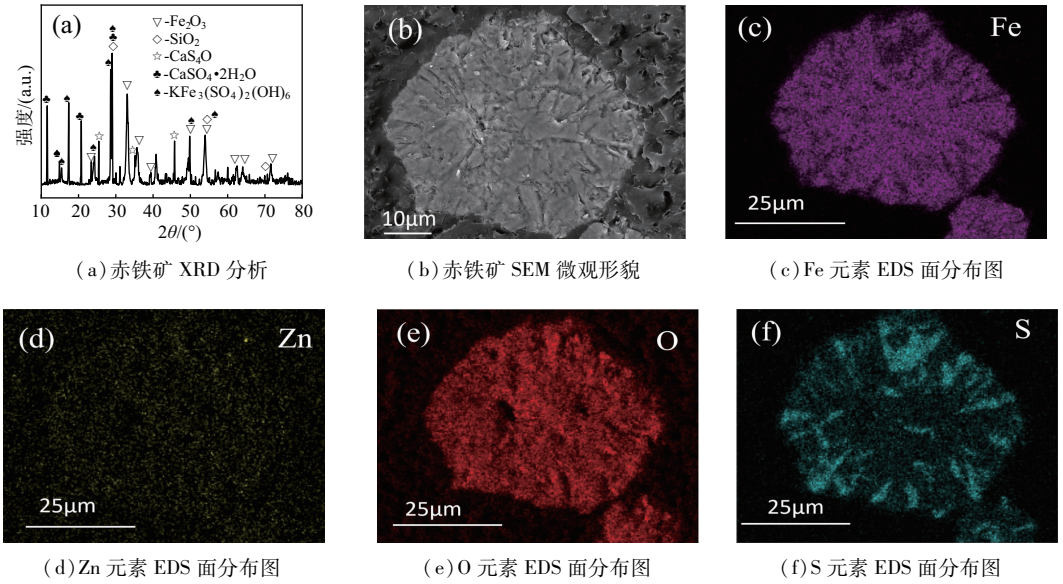
还原剂	C	S	挥发分	灰分	其他
无烟煤	62.02	0.82	8.05	27.50	1.61

由表 1 可知,赤铁矿中 Fe 含量较高,达 53.11%,SiO_2 含量为 0.20%,而对高炉炼铁有害的 Zn 和 S 元素含量分别为 0.92% 和 2.57%. 按赤铁矿与铁精粉质量比 1∶4 混合后,混合料中铁含量为 58.84%,锌和硫含量分别为 0.22% 和 0.86%. 混合料中铁含量(58.84%)接近铁精矿,S 含量为 0.86%,均未达到《高炉用铁球团矿》[17](TFe > 60.0%,S ≤ 0.10%)的要求. 由于在高温还原条件下,Zn 易与 S 结合形成 ZnS,在炉壁或烟道结瘤,影响高炉顺行,因此为达到赤铁矿制备氧化球团的目的,必须脱除锌和硫元素.

实验原料的 X 射线衍射(X - Ray Diffraction,XRD)、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)分析结果如图 1 所示. 由图 1(a)可见,赤铁矿中主要物相包括 Fe_2O_3、SiO_2、$CaSO_4$、$CaSO_4 \cdot 2H_2O$、$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. 硫主要以硫酸盐形式存在. 原料中锌含量较低,XRD 未检测出锌物相. 由图 1(b)扫描电子显微镜分析可知,赤铁矿颗粒呈球形. 由图 1(c) ~ 图 1(f)可知,Fe 与 O 元素分布相关性较高,表明铁主要以 Fe_2O_3 形式存在;Zn 均匀分布于赤铁矿颗粒中;而 S 镶嵌于赤铁矿晶格上,分布不均匀,局部存在富集现象,且在局部富集区域内 S 与 O 的分布相关性高,进一步表明硫以硫酸盐的形式存在.

进一步对赤铁矿进行了 X 射线光电子能谱(X - ray Photoelectron Spectroscopy,XPS)和傅里叶变换红外光谱分析(Fourier Transform Infrared Spectroscopy,FT - IR),结果如图 2 所示. 图 2(a)显示,$S2p_{3/2}$ 拟合峰的结合能为 168.60 eV,属于硫酸盐的特征峰(168.5 ~ 169.0 eV). 图 2(b)显示,1 196.58 cm^{-1} 位于 1 100 ~ 1 200 cm^{-1} 的 SO_4^{2-} 特征区间,表明赤铁矿中硫主要以硫酸盐形式存在. 这与 XPS 结果相互印证,说明原料中的硫以 SO_4^{2-} 形式存在. 前人研究表明,赤铁矿中硫主要有 3 种存在形式:黄钾铁矾[18-20]、吸附硫酸盐[21]和碱式硫酸铁[22-24]. 杨馥衔等[25]指出,湿法炼锌副产赤铁矿中的硫酸根主要吸附于赤铁矿表面,并

以双核配位交换为主. 彭晓华等[26]认为湿法炼锌副产赤铁矿中 Zn 的化学态为 +2 价,XPS 分析显示 Zn 的特征峰对应 ZnO,Zn^{2+} 以间隙或替代形式存在于沉铁产物晶格中,并与 O^{2-} 配位,表明锌以 $ZnSO_4$ 形式存在.

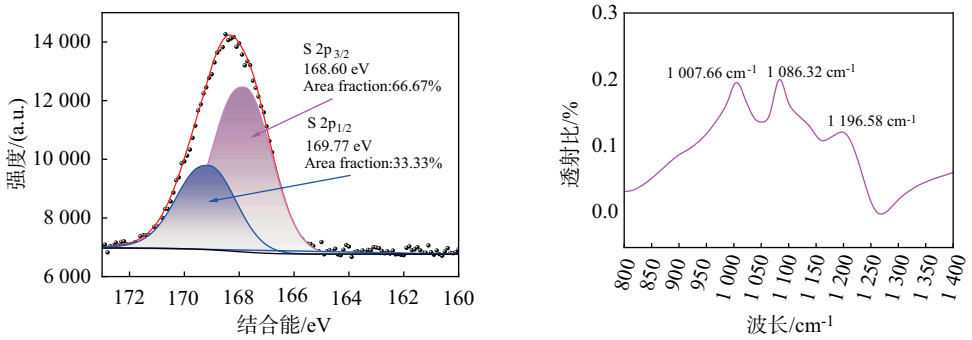


(a)赤铁矿 XRD 分析 (b)赤铁矿 SEM 微观形貌 (c)Fe 元素 EDS 面分布图

(d)Zn 元素 EDS 面分布图 (e)O 元素 EDS 面分布图 (f)S 元素 EDS 面分布图

图 1 赤铁矿的 X 射线衍射分析(XRD)与扫描电子显微镜分析(SEM)

Fig. 1 X – ray diffraction (XRD) patterns and scanning electron microscopy (SEM) images of hematite



(a)赤铁矿的 X 射线光电子能谱(XPS) (b)傅里叶变换红外光谱分析(FT – IR)

图 2 赤铁矿的 S 元素 XPS 精细谱与 FT – IR 红外光谱表征图

Fig. 2 Characterizations of hematite via high – resolution S 2p XPS and FT – IR spectroscopy

1.2 实验设备及方法

实验所用仪器和设备如表 3 所列.

表 3 实验仪器和设备

Tab. 3 Experimental instruments and equipment

实验仪器和设备	型号规格	生产厂家
卧式管式炉	GR. BF4. 5/14	上海贵尔机械设备有限公司
圆盘制粒机	ZL50 型	河南建琨机械设备有限公司
电子天平	JE6001	上海浦春计量仪器有限公司
研钵	231383 陶瓷研钵	华欧仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	101 – 2A	天津天泰仪器有限公司

实验流程包括配料、混匀、造球、干燥、预热和焙烧 6 个阶段. 首先,将赤铁矿粉、铁精粉、粘结剂和无烟煤(按实验要求添加)混合均匀后,加入 5% 水,得到湿基混合料;其次,采用圆盘制粒机(直径 500 mm,转速 13 r/min),将湿基混合料在制粒机上造球,期间持续喷水,在转速 13 r/min、以喷雾形式加入 5% 的水、造球时间 30 min 等条件下,控制球团粒径为 8 ~ 12 mm;再次,将生球置于 105 ℃ 干燥箱中干燥至恒重,得到干燥后球团;然后,随机选取 8 个干球称重后置于刚玉坩埚中,待炉温达到设定值后,把刚玉坩埚匀速分为 6 段,每段停留 2 min 后推入管式炉预热段进行预热,预热结束后,同样分 6 段(每段 2 min)取出球团,冷却至室温后称量预热球团质量,并分析预热后球团中铁、锌、硫等元素含量;最后,焙烧阶段将预热球团称重后置于刚玉坩埚中,待管式炉温度达到焙烧温度,将坩埚送入管式炉推入焙烧段焙烧,送料与取料方法与预热阶段相同.

1.3 分析检测

1.3.1 元素化学分析

固样中 Zn、Fe、P、CaO、MgO、Al_2O_3、SiO_2 含量采用美国珀金埃尔默(PerkinElmer Optima 7300DV)电感耦合等离子体光谱/质谱仪(ICP - OES)进行分析;S 含量采用德国布鲁克(Bruker,G4 ICARUS)碳硫分析仪测定样品中的硫元素.

1.3.2 物理检测分析

采用 X 射线衍射仪(PANalytical B. V. ,X'Pert^{3}powder)分析固体样品中的物相组成. 操作条件为:测试靶材料为 Cu Kα,扫描范围 2θ 为 5° ~ 90°,扫描速度为 5(°)/min,工作电压为 220 kV,工作电流为 40 mA.

采用德国卡尔蔡司公司生产的 Sigma 系列场发射扫描电镜(Field Emission Scanning Electron Microscope,FE - SEM)分析固体样品的形貌和组成. 仪器型号为 ZEISS Sigma 300. 操作条件如下:分辨率为 0.8 nm@15 kV 和 1.6 nm@1 kV,加速电压为 0.02 ~ 20 kV,放大倍率为 40 ~ 400 000 倍,探针电流为 3 pA ~ 20 nA. 样品先采用乙醇超声分散制样,超声时间为 5 min;分散制样后,对样品进行喷铂处理,以提高样品导电性.

采用德国布鲁克(Bruker)ALPHA 红外光谱仪对固体物质进行 FT - IR 分析. 波数范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1},光谱分辨率为 4 cm^{-1},扫描次数为 32 次.

采用 ULVAC - PHI,INC. 生产的 PHI Versaprobe4 型多功能扫描式 XPS 分析固体样品化学态和分子结构. 使用 avantage 软件对 XPS 检测数据进行分峰拟合处理,以 C ls 吸附碳 C - C/C - H 结合能 284.6 eV 对所有谱峰进行校准,本底扣除采用 Shirley 方法.

杂质脱除率的计算公式如式(1)所示:

$$\eta = \frac{M_0 \times \omega_0 - M_1 \times \omega_1}{M_0 \times \omega_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中:M_0 表示使用原料的总质量,g;ω_0 表示焙烧前金属元素的含量,%;M_1 表示焙烧后渣样的总质量,g;ω_1 表示焙烧后渣样中金属元素的含量,%.

2 结果与讨论

2.1 杂质脱除过程热力学分析

预热及焙烧过程中可能发生的化学反应如式(2) ~ (14)所示. 利用 HSC 6.0 热力学软件计算了反应的吉布斯自由能变(ΔG_T^θ)随温度(T)的变化规律,结果如图 3 所示.

$$2CaSO_4 = 2CaO + 2SO_2(g) + O_2(g) \tag{2}$$

$$CaSO_4 + C = CaO + SO_2(g) + CO(g) \tag{3}$$

$$1/4CaSO_4 + C = 1/4CaS + CO(g) \tag{4}$$

$$2/3CaS + O_2 = 2/3CaO + 2/3SO_2 \tag{5}$$

$$2KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 = 3Fe_2O_3 + K_2SO_4 + 6H_2O(g) + 3SO_2(g) + 1.5O_2(g) \tag{6}$$

$$2ZnSO_4 = 2ZnO + 2SO_2(g) + O_2(g) \tag{7}$$

$$1/2ZnSO_4 + C = 1/2Zn(g) + 1/2SO_2(g) + CO(g) \quad (8)$$

$$1/4ZnSO_4 + C = 1/4ZnS + CO(g) \quad (9)$$

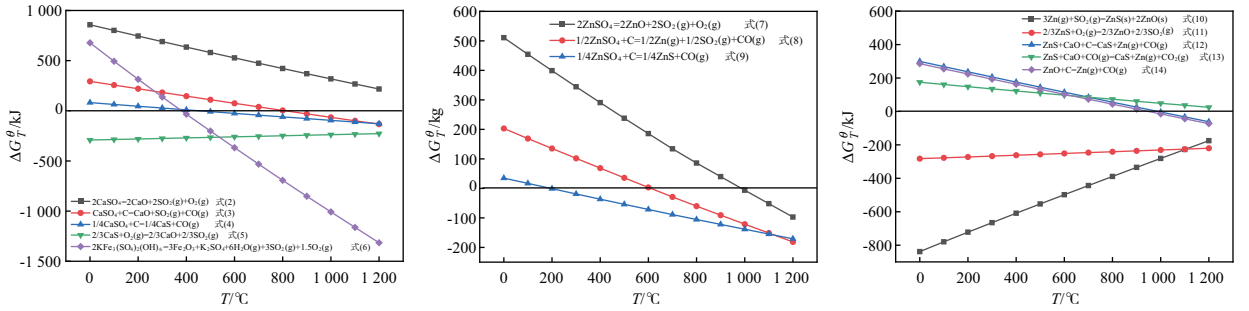
$$3Zn(g) + SO_2(g) = ZnS(s) + 2ZnO(s) \quad (10)$$

$$2/3ZnS + O_2 = 2/3ZnO + 2/3SO_2 \quad (11)$$

$$ZnS + CaO + C = CaS + Zn(g) + CO(g) \quad (12)$$

$$ZnS + CaO + CO(g) = CaS + Zn(g) + CO_2(g) \quad (13)$$

$$ZnO + C = Zn(g) + CO(g) \quad (14)$$



(a)式(2)~(6)反应的 $\Delta G_T^\theta - T$ 图　(b)$ZnSO_4$ 分解和还原相关反应的 $\Delta G_T^\theta - T$ 图　(c)ZnS 的生成相关反应的 $\Delta G_T^\theta - T$ 图

图 3　含硫与含锌化合物的 $\Delta G_T^\theta - T$ 图

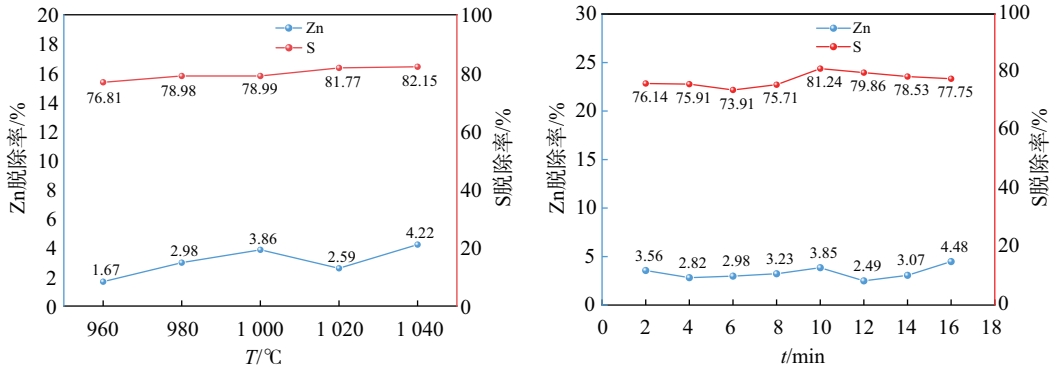
Fig. 3　$\Delta G_T^\theta - T$ diagrams of sulfur – and zinc – containing compounds

由图 3(a)可知,$CaSO_4$ 的分解反应(式(2))需要较高的温度,而在有碳存在的情况下(式(3)),当温度超过 800 ℃ 时,$CaSO_4$ 可被碳还原,转化为 CaO 和 SO_2. 当温度高于 380 ℃ 时,$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 可发生分解反应(式(6)). 这说明,当温度在 800 ℃ 以上时,赤铁矿中的硫酸钙和铁矾类物质容易被还原或热解,硫以 SO_2 形式挥发进入气相. 赤铁矿中的锌主要以硫酸锌形式存在(如图 1、图 2 所示),焙烧过程中锌化合物的反应如式(7)~式(14)所示. 从图 3(b)可以看到,$ZnSO_4$ 在少量碳存在的焙烧条件下,可能发生分解(式(7))、还原(式(8))等反应. 还原反应所需温度较低(<600 ℃),而分解反应所需温度较高(>1 050 ℃). 分解产生的 ZnO 将被碳还原为锌蒸气而挥发(式(14)),这是赤铁矿中焙烧过程锌脱除的主要途径. 然而,在高温下,锌蒸气容易与 SO_2 反应形成 ZnS(式(10)),该反应的热力学趋势较大,即使在较低的温度下也容易发生. 此外,$ZnSO_4$ 容易被碳还原为 ZnS(式(9)). 上述反应的存在是赤铁矿中锌难以高效脱除的关键原因. 尽管在有 CaO(硫酸钙还原产生的)和 C 存在的条件下,ZnS 可以被转化为 Zn(g)(式(12)~式(13)),但由于固-固反应接触面十分有限,在实际的焙烧过程中这些反应是难以发生的. 因此,在赤铁矿掺入铁精粉进行预热和焙烧过程中,硫主要通过硫酸盐的分解产生 SO_2 挥发进入气相的形式被脱除;锌主要被还原为锌蒸气而挥发,但是 ZnS、$ZnSO_4$ 反应不完全和 ZnO 残留在球团当中,导致锌难以高效脱除.

2.2　预热过程球团中 Zn 和 S 的脱除行为

在预热时间 10 min、碳配比 1.5% 等条件下,研究预热温度对 Zn 和 S 的脱除效果的影响规律,结果如图 4(a)所示. 温度的升高有利于锌和硫的脱除. 当温度从 960 ℃ 升高至 1 040 ℃ 时,硫脱除率从 76.81% 提高至 82.15%. 热力学分析表明,当温度超过 800 ℃ 并有碳存在时,$CaSO_4$ 可被转化为 CaO 和 SO_2;当温度超过 400 ℃ 时,$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 分解产生 SO_2. 最终硫酸盐中的硫以 SO_2 形式挥发而被脱除. 而锌的脱除则依赖于锌化合物转化为 ZnO 后,被碳还原为锌蒸气这一途径. 当温度从 960 ℃ 升高至 1 040 ℃ 时,Zn 脱除率从 1.67% 提高至 4.22%. 曾鹏[27]采用兰坪低品位氧化铅锌矿为原料进行焙烧实验,其锌化合物主要为 $ZnCO_3$ 和 $Zn_4Si_2O_7(OH)_2(H_2O)$,并指出在较低温度(900 ℃)下,ZnO 可被固定碳还原,但固-固反应 $ZnO + C = Zn(g) + CO_2$ 速率低且受反应界面限制,因此锌在预热阶段难以有效脱除. 当温度超过 1 000 ℃ 后,锌脱除率增加并不明显,从节约能源角度,选择预热温度为 1 000 ℃.

在预热温度 1 000 ℃ 下,研究了预热时间对 Zn 和 S 脱除率的影响规律,如图 4(b)所示. 预热时间对 Zn 和 S 脱除率的影响并不明显,硫脱除率为 73.91% ~ 81.24%,锌脱除率为 2.49% ~ 4.48%. 预热阶段大部分硫被脱除(硫脱除率可达 70% 以上),这是由于 $CaSO_4$、$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 在温度为 1 000 ℃ 时,通过热解或还原等反应生成 SO_2,并逸出至气相而脱除. 彭首宾等[28]以硫酸盐型红土镍矿酸浸渣(其中硫元素主要以铁矾和明矾酸盐形式存在)为原料,研究了在 CO 还原气氛下分散态焙烧行为. 在预热温度为 850 ~ 900 ℃、时间 8 min 时,硫脱除率最高,可达 95%. 这表明,在还原气氛下,硫酸盐形式的硫可在较低温度和较短时间下脱除. 当预热时间为 10 min 时,硫和锌的脱除率分别为 81.24% 和 3.85%. 因此,本文选择预热时间 10 min.



(a)预热温度的影响　　(b)预热时间的影响

图 4　预热温度和时间对 S 和 Zn 脱除的影响

Fig. 4　Effects of preheating temperature and time on the removal of S and Zn

2.3 焙烧过程球团中 Zn 和 S 的脱除行为

2.3.1 还原剂用量的影响

在预热温度 1 000 ℃、预热时间 10 min、焙烧温度 1 200 ℃ 和焙烧时间 40 min 等条件下,研究了还原剂(无烟煤)用量对锌和硫脱除效果的影响规律,结果如图 5 所示. 还原剂用量对硫脱除率的影响并不显著,当还原剂用量从 0 增加到 4.5% 时,硫脱除率从 93.81% 提高到 97.25%. 原料中的硫以硫酸盐的形式存在(如 $ZnSO_4$、$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 等),而 $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 在 380 ℃ 时即可发生分解反应(图 3(a)),其中硫以 SO_2 的形式脱除;$ZnSO_4$ 在接近 1 000 ℃ 时分解为 ZnO 和 SO_2 脱除;当添加还原剂且温度超过 800 ℃ 时,$CaSO_4$ 可被碳还原转化为 CaO 和 SO_2(式(3)),也会被碳还原(式(4))为 CaS,而 CaS 又经式(5)产生 SO_2;$ZnSO_4$ 在少量碳存在的焙烧条件下,发生还原(式(8))并生成 SO_2,还原反应所需温度较低(<600 ℃),使硫的脱除率在添加还原剂后有所提升.

当还原剂用量从 0 增加到 4.5% 时,锌脱除率呈现先增加后降低的趋势. 当还原剂用量从 0 增加到 1.5% 时,锌脱除率从 11.52% 增加到 68.82%,这是因为在无还原剂的条件下,ZnO 不能被还原为金属锌进而挥发,其锌含量变化仅为 0.004%,锌脱除率为 11.52%;当还原剂用量为 1.5% 时,能够促进反应(式(14))的进行,从而促使锌脱除率提升. 而当还原剂用量超过 1.5% 时,Zn 脱除率呈现明显的下降趋势. 这是由于 $ZnSO_4$ 转化生成难挥发的 ZnS(式(9)),致使锌脱除率降低. 段真[29]研究了硫酸渣加配铁精粉制备氧化球团过程中锌的脱除行为,结果表明:当球团内焦粉配比 <3% 时,锌无法脱除(硫酸渣中锌主要为 ZnO、$ZnFe_2O_4$,少量为 ZnS);当 3% ≤球团内焦粉配比≤9% 时,随着还原剂用量的增加,还原气氛增强,锌脱除率显著提高,最高可达 61.05%;S 的脱除主要依赖于温度,而不是还原剂. 相反,还原剂过量会抑制硫的脱除. 综上所述,还原剂用量为 1.5% 时,锌脱除效率最高,而且不会影响硫脱除率.

2.3.2 焙烧温度的影响

在预热温度 1 000 ℃、预热时间 10 min、配碳比 1.5%、膨润土添加量 1.5%、焙烧时间 60 min 等条件下,研究了焙烧温度对球团中锌、硫脱除率的影响,实验结果如图 6 所示. 随着焙烧温度的升高,Zn 和 S 的

脱除率总体呈上升趋势. 当温度在 800 ~ 900 ℃ 范围内时,温度对锌脱除率的影响较为显著,锌脱除率从 11.25% 增加到 29.32%;然而随着温度从 900 ℃ 升高至 1 100 ℃ 时,温度对锌脱除率的影响并不明显,锌脱除率从 29.32% 增加到 35.73%;当温度超过 1 100 ℃ 时,温度显著影响锌脱除率. 这表明锌的脱除主要依赖于高温和还原气氛. 热力学分析表明,温度由 1 000 ℃ 升高 1 200 ℃ 时,ZnO 可被碳还原为锌蒸气脱除(式(14)). 段真[29]研究了硫酸渣(锌以 ZnO 和 $ZnFe_2O_4$ 的形式存在)制备氧化球团过程锌脱除行为,结果表明,焙烧温度对锌脱除率有着显著影响,当焦粉用量为 9% 时,锌脱除率从 1 130 ℃ 时的 43.44% 逐步提升至 1 280 ℃ 时的 69.11%,这进一步表明在有碳存在的条件下,氧化球团制备过程中锌的脱除主要取决于温度.

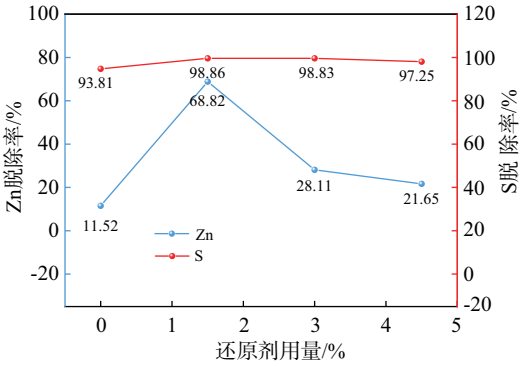


图 5 还原剂用量对 Zn、S 脱除率的影响

Fig. 5 Effect of reducing agent dosage on the removal rates of Zn and S

当温度在 800 ~ 900 ℃ 范围内时,温度对硫脱除率的影响较为显著,硫脱除率从 30.96% 增加到 62.57%;随着温度从 900 ℃ 升高至 1 200 ℃ 时,硫脱除率增加逐渐变慢,从 62.57% 增加到 98.23%. 热力学分析表明,温度由 800 ℃ 升高至 900 ℃ 时,$CaSO_4$ 在还原剂的条件下经式(3)脱除 SO_2;温度由 900 ℃ 升高至 1 000 ℃ 时,$ZnSO_4$ 发生分解,产生 SO_2;温度由 1 000 ℃ 升高至 1 100 ℃ 时,ZnS 与 CaO 在还原气氛条件下(式(13))产生 CaS,其经式(5)产生 SO_2,从而进一步提升硫脱除率;在 1 100 ℃ 至 1 200 ℃ 时,焙烧温度的变化对硫脱除率的影响并不明显,硫脱除率仅从 94.64% 增加到 98.23%. 詹若宁[30]开展了硫酸渣(主要成分为 FeS_2)与磁铁矿混合物料进行氧化焙烧脱硫研究,结果表明,硫化物受温度影响显著,在 1 325 ℃、焙烧时间 15 min 条件下,硫脱除率高达 93.67%. 综上所述,还原气氛和温度共同影响锌的脱除,而硫的脱除只依赖于温度. 在 1 200 ℃ 下,锌和硫的脱除率分别为 65.29% 和 98.23%.

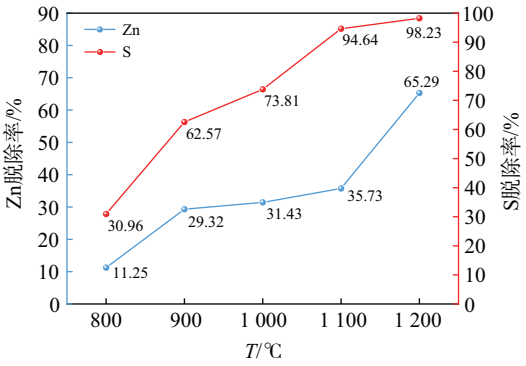


图 6 焙烧温度对 Zn 和 S 脱除率的影响

Fig. 6 Effect of roasting temperature on the removal rates of Zn and S

2.3.3 焙烧时间的影响

在预热温度 1 000 ℃、预热时间 10 min、配碳比(无烟煤)1.5%、膨润土添加量 1.5%、焙烧温度 1 200 ℃ 等条件下,研究了焙烧时间对球团中锌、硫脱除率的影响规律,结果如图 7 所示. 焙烧时间对硫脱除率的影响并不明显,当时间从 20 min 延长至 60 min 时,硫脱除率在 96.51% ~ 98.86% 的范围内波动. 而焙烧时间对锌脱除率呈现先增加后趋于平稳趋势. 当焙烧时间从 20 min 延长至 40 min 时,锌脱除率从 60.60% 增加至 68.82%;而当焙烧时间超过 40 min 后,锌脱除率趋于平稳. 曾鹏[27]研究了兰坪低品位氧化铅锌矿碳热还原过程中,时间对锌挥发率的影响规律,结果表明,锌挥发率随反应时间的延长而增加,反应时间低于 30 min 时挥发率迅速增加,超过 30 min 后基本不变. 这表明大部分锌的挥发在 30 min 的时间内已经完成. 类似地,詹若宁[30]研究了硫铁矿烧渣制备氧化球团过程中,时间对硫脱除率的影响规律,结果表明,在焙烧温度为 1 200 ℃ 的条件下,适当延长焙烧时间有利于硫的充分氧化逸出,但时间超过 9 min 后脱硫效果

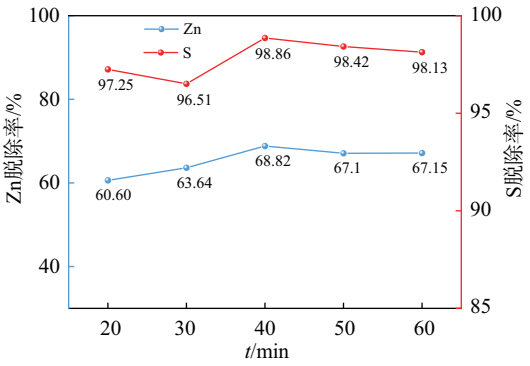


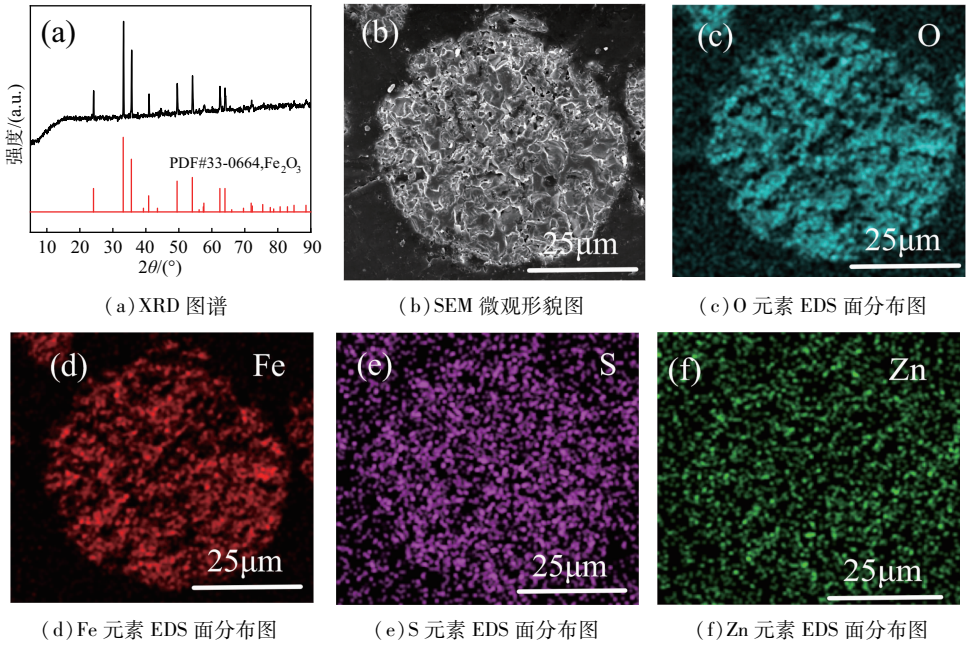
图 7 焙烧时间对 Zn、S 脱除率的影响

Fig. 7 Effect of roasting time on the removal rates of Zn and S

趋于稳定. 从锌和硫的脱除效果来看,最佳的焙烧时间为 40 min.

2.3.4 焙烧产物的表征

在预热温度 1 000 ℃、预热时间 10 min、焙烧温度 1 200 ℃、焙烧时间 40 min、配碳比 1.5%(无烟煤为还原剂)等条件下,对获得的焙烧球团进行 XRD 和 SEM 分析,结果如图 8 所示,焙烧产物元素分析如表 4 所示. 焙烧产物中的主要物相为 Fe_2O_3(图 8(a)). 图 8((b)~(e))表明,Fe 和 O 的分布密切相关,即球团中 Fe 和 O 主要以 Fe_2O_3 形式存在;Zn 元素与 S 元素的分布相关性较高,表明焙烧球团中 Zn 和 S 主要以 ZnS 形式存在. 结合上述微观结构分析,对该条件下焙烧球团的机械性能进行测试,结果显示其抗压强度达到 2 342.34 N/个,满足文献[17]中二级铁矿球团抗压强度≥2 300 N/个的要求,表明该球团不仅物相转变充分,同时具有良好的宏观物理性能,能够满足后续工艺要求. 湿法炼锌副产赤铁矿若要实现炼铁原料化利用,通常将锌含量控制在 0.5% 以下[31],较宽口径一般控制在 1.0% 以下[32]. 钢铁冶炼过程对含铁原料中的锌含量具有明确控制要求,工业实践中通常以入炉锌负荷作为核心控制指标. 在原料配比一定的条件下,原料中锌含量越低,其带入高炉体系的锌负荷越小,越有利于钢厂的稳定使用和资源化利用. 硫元素含量满足文献[17]中二级酸性球团 S≤0.06% 的要求.



(a)XRD 图谱　(b)SEM 微观形貌图　(c)O 元素 EDS 面分布图

(d)Fe 元素 EDS 面分布图　(e)S 元素 EDS 面分布图　(f)Zn 元素 EDS 面分布图

图 8　焙烧产物的 X 射线衍射分析(XRD)与扫描电子显微镜分析(SEM)

Fig. 8　X-ray diffraction (XRD) patterns and scanning electron microscopy (SEM) images of roasted pellets

表 4　焙烧产物元素分析

Tab. 4　Elemental analysis of roasted pellets

元素	Fe	Zn	P	S	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	其他
焙烧产物含量/%	63.32	0.08	0.03	0.01	1.23	1.65	2.78	2.92	27.98

2.3.5 焙烧过程赤铁矿中 Zn 和 S 的脱除途径

焙烧过程赤铁矿中 Zn 和 S 的脱除途径如图 9 所示. 预热阶段(~1 000 ℃),当温度超过 400 ℃ 时,$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 发生分解反应(式(6)),生成 Fe_2O_3、K_2SO_4 和 SO_2,其中部分 S 以 SO_2 的形式被脱除;当超过 450 ℃ 时,$CaSO_4$ 被碳还原(式(4))为 CaS,而 CaS 又经(式(5))产生 SO_2;在 700 ℃ 时,$ZnSO_4$ 被碳还原(式(8))生成 Zn(g)、SO_2;当温度超过 800 ℃ 时,$CaSO_4$ 被碳还原(式(3))为 CaO 和 SO_2. 这说明硫酸盐和铁矾类物质在 800 ℃ 时易被还原和分解,其中大部分硫以 SO_2 的形式被脱除. $ZnSO_4$ 的分解反

应很难一步分解产生 ZnO,而是先受热分解为碱式硫酸锌($ZnO \cdot 2ZnSO_4$),然后再进一步分解为 ZnO 和 SO_2. 锌的脱除主要通过 ZnO 被碳还原为锌蒸气而脱除. 研究表明,ZnO 在 955.88 ℃ 时开始被碳还原为金属锌[33]. 因此,从锌的脱除来看,提高温度有利于 ZnO 的还原挥发. 但 ZnO 与碳的反应是固 - 固反应,接触面积有限,反应程度低,从而导致锌脱除率较低;而且 $ZnSO_4$ 通过式(9)还原生成难挥发的 ZnS,导致锌和硫的脱除率下降. 因此在预热温度为 1 000 ℃、预热时间 10 min 的条件下,锌脱除率为 5.84%,硫脱除率为 80.04%. 焙烧阶段(1 000 ~ 1 200 ℃),ZnS 通过式(13)与 CaO 和 CO 反应生成 Zn 和 CaS,在 1 200 ℃ 时,锌具有较高的蒸气压(988.968 kPa)[26],从而迅速脱离反应区,实现锌的高效脱除. 前述热力学分析表明,CaS 在 700 ℃ 时即可与氧气反应(式(5))生成 SO_2,当温度达到 1 200 ℃ 时,其反应的热力学趋势增加,有利于该反应的进行,从而提高硫的脱除效果. 因此在焙烧温度为 1 200 ℃、焙烧时间 40 min 的条件下,锌脱除率为 68.82%,硫脱除率为 98.86%.

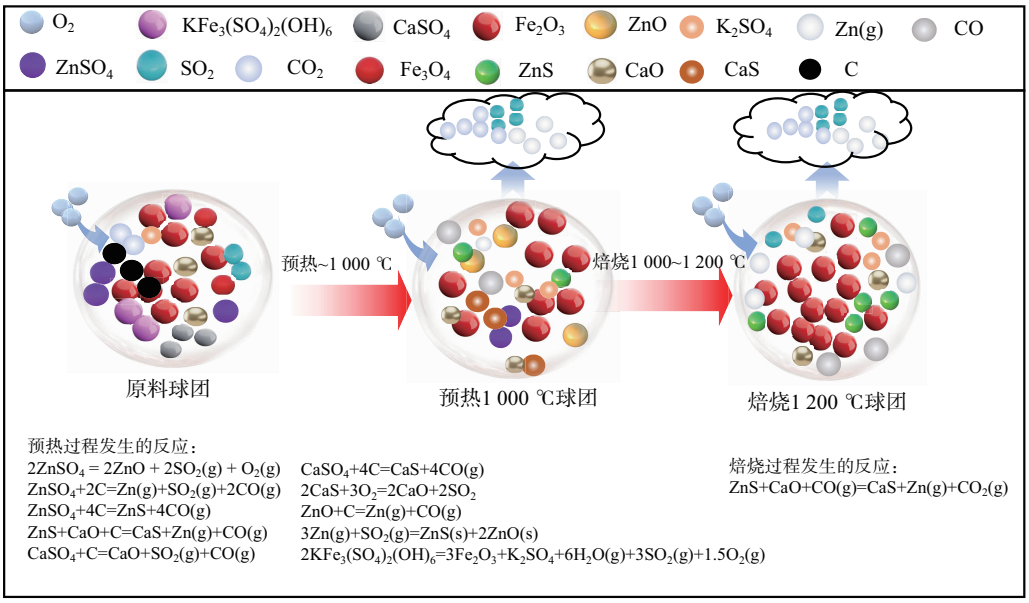


图 9 Zn 和 S 的脱除途径示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the removal pathways of Zn and S

3 结 论

本文采用赤铁矿掺入铁精粉制备氧化球团方法以实现赤铁矿的资源化利用,分析了焙烧过程热力学,并研究了球团还原过程中锌、硫的脱除行为,揭示了湿法炼锌副产赤铁矿含碳球团中锌的挥发机理,得到以下结论:

1)热力学分析表明,在预热温度为 1 000 ℃ 时,$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 的分解反应以及 $ZnSO_4$、$CaSO_4$ 与碳之间反应具有很大的热力学趋势. 通过上述反应,硫以 SO_2 气体形式被脱除. 在高温(>1 000 ℃)及有碳存在的条件下,ZnO 易被 C 还原为锌蒸气而挥发,这是锌挥发的主要途径. 然而,在高温还原条件下,锌易与硫结合形成难挥发的 ZnS,这是赤铁矿制备氧化球团过程中锌难以高效脱除的根本原因.

2)预热时间和温度对锌和硫的脱除率影响并不显著. 在预热温度为 1 000 ℃、预热时间 10 min 等条件下,锌和硫的脱除率分别为 3.85% 和 81.24%. 焙烧过程中,还原剂用量及焙烧时间对硫脱除率影响并不明显,而焙烧温度显著影响硫的脱除率;焙烧过程中,还原剂用量对锌脱除率的影响呈现先增加后降低的趋势,提高焙烧温度和延长焙烧时间有利于锌的脱除. 在预热温度为 1 000 ℃、预热时间 10 min、焙烧温度 1 200 ℃、焙烧时间 40 min 等条件下,球团中硫含量从 0.86% 降至 0.01%(硫脱除率约 98.86%),锌含量从 0.22% 降至 0.07%(锌脱除率约 68.82%),铁含量从 58.84% 提升到 63.32%,杂质含量满足文献[17]的要求,同时铁品位达到该标准中酸性球团二级品的要求(TFe≥63.0%).

3)预热阶段,硫酸盐的分解及还原反应使大部分硫以 SO_2 形式挥发,而锌基本不挥发. 焙烧过程中,碱式硫酸锌的进一步分解促使硫被高效脱除;在高温还原条件下,反应产生的 ZnO 被 C 或 CO 还原为锌蒸气而挥发. 在有碳存在的条件下,锌的脱除显著依赖于焙烧温度,而硫的脱除主要与温度相关;相反,过量的还原剂会增加 ZnS 生成的趋势,从而导致锌和硫的脱除率有所降低.

参考文献:

[1] 汪文超,杨建广,闫万鹏,等. $ZnSO_4$ – $FeSO_4$ 溶液体系高剪切强化针铁矿法除铁宏观动力学研究[J]. 中国有色金属学报,2020,30(12):2971 – 2979.
WANG W C,YANG J G,YAN W P,et al. Study of macro – kinetic of iron removal by goethite process enhanced by high shear on $ZnSO_4$ – $FeSO_4$ solution system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2020,30(12):2971 – 2979.

[2] 杨四齐,夏先禹,张利华,等. 亚铁离子对锌电积的影响[J]. 有色金属工程,2023,13(7):54 – 60.
YANG S Q,XIA X Y,ZHANG L H,et al. Effect of ferrous ion on zinc electrowinning[J]. Nonferrous Metals Engineering,2023,13(7):54 – 60.

[3] 徐刚,彭晓华,张梅,等. 锌焙砂酸浸渣混合锌精矿的加压浸出行为及机理[J]. 有色金属(冶炼部分),2026(1):51 – 61.
XU G,PENG X H,ZHANG M,et al. Pressure leaching behavior and mechanism of acid leaching residue from zinc calcine mixed with zinc concentrate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2026(1):51 – 61

[4] 彭晓华,赵广福,李兴彬,等. 湿法炼锌溶液矿化沉铁过程中镉、铊离子沉淀行为与机理[J]. 中南大学学报(自然科学版),2025,56(3):834 – 843.
PENG X H,ZHAO G F,LI X B,et al. Precipitation behavior and mechanism of cadmium and thallium ions in Fe mineralization precipitation from zinc hydrometallurgical solution[J]. Journal of Central South University (Science and Technology),2025,56(3):834 – 843.

[5] 李寅,李春林,周东风,等. 硫酸镍 – 硫酸亚铁溶液赤铁矿法除铁行为[J]. 中国有色金属学报,2025,35(2):621 – 632.
LI Y,LI C L,ZHOU D F,et al. Behavior of iron removal from $NiSO_4$ – $FeSO_4$ solution by hematite process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2025,35(2):621 – 632.

[6] 李存兄,夏力,熊甲成,等. 湿法炼锌赤铁矿法沉铁过程机理分析[J]. 中国有色冶金,2020,49(5):16 – 21.
LI C X,XIA L,XIONG J C,et al. Mechanism analysis of iron precipitation process in zinc hydrometallurgy by hematite method[J]. China Nonferrous Metallurgy,2020,49(5):16 – 21.

[7] 杨博. 硫酸锌溶液氧压水热强化针铁矿法除铁行为与工艺研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2024.

[8] DENG Z G,ZHU B P,ZENG P,et al. Behaviour and characterization of hematite process for iron removal in hydrometallurgical production[J]. Canadian Metallurgical Quarterly,2019,58(2):223 – 231.

[9] 邢宇博. 高钾钠溶液赤铁矿法除铁行为及热力学分析研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2022.

[10] 彭容秋. 锌冶金[M]. 长沙:中南大学出版社,2005.

[11] 朱北平,成世雄,陶家荣,等. 湿法炼锌系统降低赤铁矿中锌和硫的方法:CN115109920B[P]. 2023 – 09 – 22.

[12] 邓志敢,杨源,樊刚,等. 湿法炼锌赤铁矿法沉铁渣水热除杂[J]. 有色金属工程,2022,12(1):51 – 56.
DENG Z G,YANG Y,FAN G,et al. Hydrothermal removal impurity from hematite residue in zinc hydrometallurgical process[J]. Nonferrous Metals Engineering,2022,12(1):51 – 56.

[13] 杨源,邓志敢,魏昶,等. 利用湿法炼锌赤铁矿法沉铁渣制备铁红工艺[J]. 工程科学学报,2020,42(10):1325 – 1334.
YANG Y,DENG Z G,WEI C,et al. Preparation of iron oxide red by sinking iron slag in zinc smelting hematite process[J]. Chinese Journal of Engineering,2020,42(10):1325 – 1334.

[14] 杨慧芬,姜美苓,高春庆,等. 赤铁矿渣—煤泥铁碳基复合材料的制备及除 Cr(Ⅵ)性能研究[J]. 金属矿山,2023(1):269 – 275.
YANG H F,JIANG M L,GAO C Q,et al. Preparation of iron – carbon based composite material with hematite residue and coal slime and removal of Cr(Ⅵ) in aqueous solution[J]. Metal Mine,2023(1):269 – 275.

[15] 杨月,赵天平. 湿法炼锌赤铁矿渣协同焙烧脱杂研究[J]. 冶金与材料,2025,45(12):94 – 96.

[16] 赵天平,杨月. 硫铁矿焙烧排料系统升级改造的探讨分析[J]. 冶金与材料,2024,44(10):34 – 36.

[17] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会. 高炉用铁球团矿:GB/T 27692—2024[S]. 北京:中国标准出版社,2024.

[18] VOIGT B,GÖBLER A. Formation of pure haematite by hydrolysis of iron (III) salt solutions under hydrothermal conditions[J]. Crystal Research and Technology,1986,21(9):1177 - 1183.

[19] DUTRIZAC J E,SUNYER A. Hematite formation from jarosite type compounds by hydrothermal conversion[J]. Canadian Metallurgical Quarterly,2012,51(1):11 - 23.

[20] ISMAEL M R C,CARVALHO J M R. Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy[J]. Minerals Engineering,2003,16(1):31 - 39.

[21] HORÁNYI G,JOÓ P. In situ study of the specific adsorption of HSO_4^-/SO_4^{2-} ions on hematite by radiotracer technique[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2000,227(1):206 - 211.

[22] KOBYLIN P,KASKIALA T,SALMINEN J. Modeling of $H_2SO_4 - FeSO_4 - H_2O$ and $H_2SO_4 - Fe_2(SO_4)_3 - H_2O$ systems for metallurgical applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2007,46(8):2601 - 2608.

[23] POSNJAK E,MERWIN H E. The system,$Fe_2O_3 - SO_3 - H_2O$[J]. Journal of the American Chemical Society,1922,44(9):1965 - 1994.

[24] UMETSU V,TOZAWA K,SASAKI K I. The hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures[J]. Canadian Metallurgical Quarterly,1977,16(1):111 - 117.

[25] 杨馥衔,邢宇博,简单,等. 湿法炼锌赤铁矿法沉铁渣中铁和硫的赋存状态[J]. 有色金属工程,2022(2):61 - 66.
YANG F X,XING Y B,JIAN D,et al. Existing state of iron and sulphur in hematite precipitation from zinc hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals Engineering,2022(2):61 - 66.

[26] 彭晓华,陆占清,陈国木,等. $ZnSO_4 - FeSO_4$ 溶液 120 ~ 180℃的矿化沉铁行为及机理[J]. 中国有色金属学报,2024,34(11):3843 - 3855.
PENG X H,LU Z Q,CHEN G M,et al. Behavior and mechanism of iron mineralization precipitation in $ZnSO_4 - FeSO_4$ solution at 120 - 180℃[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2024,34(11):3843 - 3855.

[27] 曾鹏. 低品位氧 - 硫铅锌混合精矿碳热还原基础研究[D]. 北京:北京科技大学,2025.
ZENG P. Fundamental research on carbon thermal reduction for low - grade oxide - sulfur lead - zincmixed concentrate[D]. Beijing:University of Science and Technology Beijing,2025.

[28] 彭首宾,陈延信,赵博,等. 硫酸盐型镍渣还原焙烧脱硫过程特征研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2025(6):53 - 64.
PENG S B,CHEN Y X,ZHAO B,et al. Study on characteristics of desulfurization process by reduction roasting of sulfate type nickel slag[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2025(6):53 - 64.

[29] 段真. 含锌硫酸渣氧化球团制备及脱锌机理研究[D]. 长沙:中南大学,2022.
DUAN Z. Preparation and dezincification mechanism of Zinc - containing sulfuric acid slag oxidized pellets[D]. Changsha:Central South University,2022.

[30] 詹若宁. 带式焙烧机法制备硫酸渣氧化球团基础与工艺研究[D]. 长沙:中南大学,2023.
ZHAN R N. Research on the preparation of oxidation pellets from pyrite cinder by straight grate process[D]. Changsha:Central South University,2023.

[31] 邓志敢,魏昶,张帆,等. 湿法炼锌赤铁矿法除铁及资源综合利用新技术[J]. 有色金属工程,2016,6(5):38 - 43.
DENG Z G,WEI C,ZHANG F,et al. Resource utilization and hematite precipitation in zinc hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals Engineering,2016,6(5):38 - 43.

[32] PENG X H,SUN P,LU Z Q,et al. Hematite process to treat zinc sulfide concentrate from Lanping lead - zinc mine area,China[J]. JOM,2024,76(12):7398 - 7406.

[33] WANG J,ZHANG Y Y,CUI K K,et al. Pyrometallurgical recovery of zinc and valuable metals from electric arc furnace dust—A review[J]. Journal of Cleaner Production,2021,298:126788.

(编 辑:陈 菊)