

СИНТЕЗ НА ФЕРИТИ ОТ СИСТЕМАТА MeO-Fe₂O₃ (Me=Zn, Cd) И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТЯХНАТА РАЗТВОРИМОСТ В H₂SO₄

А. Пелтеков, Б. Боянов

*Катедра „Химична технология“, ПУ „Паисий Хилендарски“
ул. „Цар Асен“ 24, Пловдив, България*

ABSTRACT

Ferrites from the MeO-Fe₂O₃ system, where Me = Zn, Cd, were synthesized using a ceramic technology. Their composition, structure and properties were studied by chemical, X-ray diffraction analysis, DTA-TGA, Mössbauer spectroscopy. The solubility of the ferrites in diluted sulfuric acid solutions (7–14 vol.%) was studied using microwave treating. The experimental results show that the solubility degree of Zn and Cd using microwave heating is higher than the one obtained by heating and leaching. On the basis of the data obtained a conclusion can be made that CdFe₂O₄ is less stable than ZnFe₂O₄ using the both ways of leaching.

The solubility of the mix ferrite Zn_{0.5}Cd_{0.5}Fe₂O₄ as well as of samples of zinc cake where the zinc is mainly as ZnFe₂O₄ is investigated after mechanical activation and followed by high-temperature acid leaching. The results obtained show that the degree of Zn and Cd solubility from ferrites and zinc cake increase significantly after mechanical treatment comparing to the initial non-treated samples.

Key words: ferrites, zinc cake, microwave heating, leaching, mechanical activation

ВЪВЕДЕНИЕ

Добиваните цинкови руди са полиметални и получените от тях цинкови концентрати, освен Zn, съдържат различни примеси [1,2]. Във високотемпературните находища основният цинков минерал – сфалеритът съдържа предимно Fe, Co, Cu, In, Sn и Se. Примесите в нискотемпературните находища са предимно Cd, Ga, Ge, Hg, Tl и др. [3]. Освен това от рудите при флотацията в концентратите преминават определени количества Pb, Fe, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Ni, As, Sb, Cl, F. В резултат на това при окислителното пържене в пещи с кипящ слой протичат твърдофазни взаимодействия между оксидите на цинка и другите цветни метали с Fe₂O₃ (получен при окислението на FeS₂, (Zn,Fe)S, CuFeS₂), вследствие на което се получават ферити [4–6]. Те са много стабилни и трудно разтворими съединения. Получаването основно на ZnFe₂O₄ води до намаляване степента на извличане на цинка и необходимост от допълнителна преработка на цинк съдържащия кек.

При стандартната хидрометалургична технология може да се постигне високо извличане на цинка само при концентрати с много ниско съдържание на желязо (под 2–3%). Най-често в производствената практика се използват концентрати с 6–7% Fe, при което 10–15% от цинка остава в неразтворения остатък от сяроокиселото извличане (цинковите или оловно-цинкови кекове). В резултат на изчерпване на богатите цинкови суровини с ниско съдържание на желязо понастоящем се налага преработката на цинкови концентрати със съдържание на желязо достигащо понякога 12–14% [1,2]. Количеството на получаваните кекове рязко нараства и те съдържат до 20% Zn и около 25% Fe. Това налага тяхната преработка, както поради икономически съображения, така и поради екологични изисквания [7,8]. Намаляването на прякото извличане на цинка и увеличеното количество на кековете водят до нарастване на производствените разходи и влошаване на технико-икономическите показатели на извличането, а оттам и на цялото цинково производство [9].

Конвенционалната хидрометалургична технология за извличане на цинка от сулфидни концентрати има съществени недостатъци по отношение степента на извличане на цинка, получаването на значителни количества цинков кек, отпадъци и др. През последните години за оптимизиране на схемата са проведени теоретични и практически изследвания, които в различна степен са намерили промишлена реализация.

Провеждането на високотемпературно и висококиселинно „мокро извличане“ повишава разтворимостта на цинковия ферит, но се повишава и концентрацията на желязо в разтворите и свързаните с това сериозни затруднения в следващата очистка и филтруване на пулпата [10]. В тази връзка са разработени и практически реализирани три варианта на технологично решение за утаяване на желязото – ярозитен, гьотитен и хематитен процес [7, 11,12]. В някои отношения ярозитният метод има по-големи предимства и се прилага в повече заводи за производство на цинк в света. Все още в практиката на цинковата хидрометалургия обаче няма еднозначен отговор за предпочитан избор на една от съвременните схеми.

Съществен технологичен проблем на заводите е повишеното съдържание на желязо в преработваните цинкови концентрати и получаването в процеса на пържене на неразтворим при стандартни условия цинков ферит (ZnFe₂O₄), и ниската степен на извличане на цинка [13,14]. Феритът, който свързва около 15% от общото количество цинк, остава практически инертен при нискокиселинни условия на извличане [15]. Това налага разработване на различни и търсене на нови методи, с цел максимално привеждане на феритния цинк в разтворима форма.

В тази връзка целта на настоящата разработка е да провери в лабораторни условия влиянието на два недостатъчно изследвани метода за повишаване разтворимостта на цинковия ферит (синтезиран и получен в промишлени условия) – микровълново нагриване и механична активация.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

С цел изучаване поведението и свойствата на феритите, в лабораторни условия са синтезирани феритите ZnFe₂O₄, CdFe₂O₄, Zn_{0.5}Cd_{0.5}Fe₂O₄ при 1000° C за 10 h с използване на керамична технология. Керамичната технология [16,17], приложена към производството на ферити, се явява полезна за синтезирането на ферити със състав и свойства близки до получаваните в промишлени условия. Тяхната характеристика е извършена с използването на различни методи.

Рентгенофазовият анализ е проведен с апарат „TUR-M62“ с Брег-Брентано геометрия и с компютърно управление на гониометър HZG-3, Co-Kα лъчение, стъпка на сканиране на спектъра 0.05° и с повишено

време за събиране на импулсите на всеки канал – 5 s. Фазовата идентификация е направена с помощта на базата от данни JCPDS (International Center for Diffraction Data, Alphabetical Indexes, Pennsylvania 19073–3273, sets 1–86, 1997).

Мьосбауеровите спектри са снети на електромеханичен спектрометър (Wissenschaftliche Elektronik GMBN, Germany), работещ в режим на постоянно ускорение при стайна температура. Като източник е използван $^{57}\text{Co}/\text{Cr}$ (Активност $\cong 10 \text{ mCi}$), стандарт – Fe. Експериментално полученият спектър е обработен на програма, работеща по метода на най-малките квадрати.

Диференциално-термичният анализ на пробите е извършен с помощта на дериватограф на унгарската фирма „МOM“ (Derivatograph Q), работещ в динамичен режим при следните условия: чувствителност на DTA – 0,5 mV, DTG – 1,0 mV, TG – 100 mg, скорост на нагриване $10^\circ/\text{min.}$, температура на нагриване – до 1000° C . Масата на всички проби е 100 mg. Работи се във въздушна атмосфера и керамичен тигел.

Проведено е изследване върху разтворимостта на феритите и на цинков кек с използване на микровълново нагриване (МН) и конвенционално нагриване (КН), и последващо извличане с разтвори на H_2SO_4 . В това изследване МН е осъществено в микровълнова фурна „SANG-E20“ при мощност 800 W и работна честота 2.45 GHz, като изследванията са провеждани при 100% мощност на апарата. Електромагнитните вълни се генерират от магнетрон и по вълновод постъпват в камерата, в която се третира пробата.

Данни от научната литература показват, че разтворимостта на ZnFe_2O_4 се влияе съществено от концентрацията на киселината [10,18]. В това изследване са използвани разтвори на H_2SO_4 (7, 10,5 и 14 об.%), което е съобразено с практиката на извличането в хидрометалургията на цинка. За сравнение на получените резултати са провеждани опити и при обикновено нагриване.

И при двата вида нагриване се цели достигане на температура $90\text{--}95^\circ \text{ C}$ [7,18,19], която при МН се постига много по-бързо, след което нагриването се прекратява.

Изследвано е дефектообразуването при МА с метода на Мьосбауеровата спектроскопия и е последено изменението на разтворимостта на механично активиран цинков ферит в сярна киселина [20]. Установено е, че при МА на ZnFe_2O_4 още в началото се образуват деформирани магнитноподредени области. Наблюдава се плавен преход на изход-

ното вещество в деформирано състояние. Именно с тези деформирани области е свързано увеличаването на разтворимостта на $ZnFe_2O_4$.

Нарушаването на порядъка в кристалната решетка в хода на механичната активация води до магнитно подреждане, като тази част е енергийно богата и тя се извлича при обработването на феритите с киселини [21]. Механохимичната обработка на феритите е един от методите за стимулиране на химичните процеси, възможностите на които в последно време съществено се разширяват с появяването на високоефективна смлаща техника [22]. В това изследване цинковият кек и смесеният ферит от вида $Zn_{0,5}Cd_{0,5}Fe_2O_4$ са механоактивирани в продължение на 60, 120 и 600 min с използване на планетарна мелница (FRITSCH, Германия) окомплектована с трибореактор и възможност за работа със сухи проби или за работа със суспензии.

Привеждането на трудно разтворими вещества в разтворимо състояние, което обикновено се осъществява чрез нагриване с концентрирани киселини, може да бъде ускорено чрез механохимична обработка на неразтворимите компоненти [23]. Всички тези предпоставки дават основание да се провери възможността за използване на механоактивацията в хидрометалургията на цинка.

Цинкът, разтворим в сярна киселина и във вода се определя на базата преминал цинк в разтвор при извличане на 2 g от кека в 100 ml 7 % разтвор на сярна киселина или вода.

Химичният състав на кека е определен по два метода. Общият, сярноразтворимият и водоразтворимият цинк са определени по обменен метод чрез титруване с комплексон III, стандартизиран спрямо цинк, а останалите компоненти от кека са анализирани чрез ААС.

Степента на извличане (η) на металите при изследването е изчислена по формулата:

$$\eta = \frac{G_{Me}}{G_{Me}^0} \cdot 100, \%$$

където:

G_{Me} – масата на метала, преминал в разтвора определен след титруване, g

G_{Me}^0 – масата на метала в изходната проба в g, определен след пълното извличане проведено по стандартна методика на КЦМ – АД, Пловдив.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Рентгенофазовият анализ (РФА) показва, че изходните ZnO и Fe₂O₃ са реагирали при експерименталните условия (температура 1000° С и продължителност 10 h) и изцяло се е получил ZnFe₂O₄. Цинковият ферит кристализира в кубична сингония и изчисленият параметър на кристалната му решетка на базата на рентгенофазовия анализ е 8,442 Å, която стойност е много близка до представените данни в литературата [24,25,26]. Взаимодействието между CdO и Fe₂O₃ също протича изцяло и полученият CdFe₂O₄ е хомогенен еднофазен образец.

Мьосбауеровият спектър на ZnFe₂O₄ (както и на CdFe₂O₄) представлява дублет. Цинковият ферит има следните параметри на свръхфините взаимодействия: изомерно отместване IS спрямо α-Fe – 0,34±0,01 mm/s и квадруполното разцепване QS – 0,36±0,02 mm/s. Не се наблюдават остатъчни линии на секстета от Fe₂O₃, което е също потвърждение за пълното протичане на твърдофазната реакция между изходните оксиди.

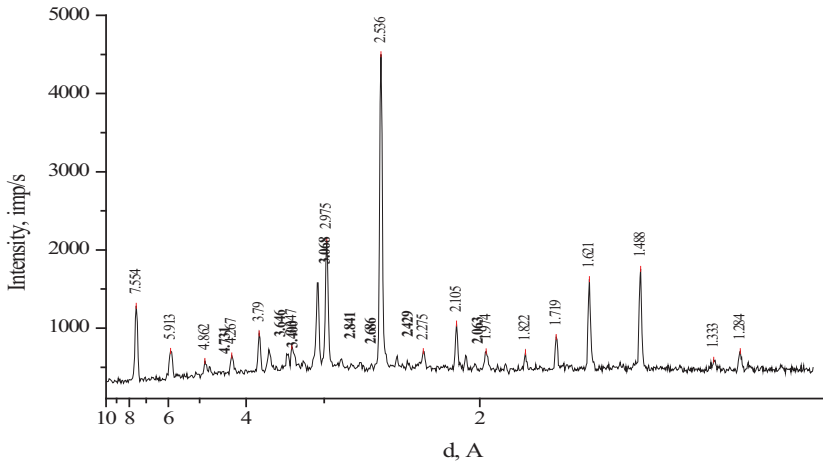
Цинкът в цинковия кек е свързан основно под формата на цинков ферит. В табл. 1 е представен химичният състав на кека за основните компоненти, като разликата от общия цинк и сярноразтворимия цинк се пада главно на феритния цинк, а именно 9,35%.

Таблица 1. Химичен състав на изследвания цинков кек

Zn _{общ}	Zn _{H₂SO₄}	Zn _{H₂O}	S _{об.}	Zn _{SO₄}	S _s	Pb
16,15	4,80	4,25	6,78	5,77	1,1	6,2

Цинковият кек е охарактеризиран с използването на рентгенофазов анализ (*фиг. 1*) и чрез диференциално-термичен и термогравиметричен анализ (*фиг. 2*).

Цинковият кек е сравнително кристален образец, чийто спектър включва линиите на ZnFe₂O₄, PbSO₄, ZnSO₄·xH₂O и SiO₂. Дифракционните максимуми, принадлежащи на основната фаза в цинковия кек (ZnFe₂O₄) са (в Å): 4,862; 2,975; 2,536; 2,429; 2,105; 1,719; 1,621; 1,488; 1,333; 1,284.



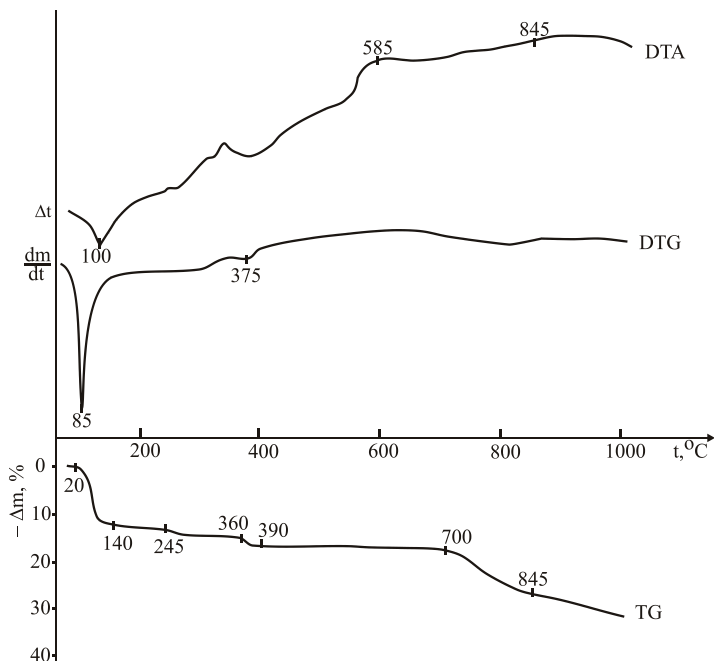
Фигура 1. Дифрактограма на цинковия кек

Определеният фазов състав на кристалните фази на базата на рентгенофазовия анализ е следният (в мас. %): $ZnFe_2O_4$ – 58,7; $ZnSO_4 \cdot xH_2O$ – 14,8; $PbSO_4$ – 7,7; SiO_2 – 6,3; $CaSO_4$ – 6,1; други – 6,4.

Химичният състав на цинковия кек показва, че една част от цинка в него е във водоразтворима форма. Общото съдържание на Zn (16,15%) е ниско за директното подаване на Zn кек за велцуване. Наличието на 5,77% сулфатна сяра (S_{SO_4}) показва, че една част от цинка би могъл да премине в ZnS при редукцията на $ZnSO_4$ при използване на велцуването като метод на преработка.

От дериватограмата на Zn кек (фиг. 2) е видно, че при температура до $140^\circ C$ се отделя влагата от кека. Наблюдаваната известна загуба на масата в температурния интервал $245-390^\circ C$ вероятно се дължи на отделяне на кристализационна вода. Над $700^\circ C$ масата на пробата намалява. Основната причина за това е дисоциацията на $ZnSO_4$.

При извличането на синтезираните $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$ и промишления цинков кек чрез обикновено нагряване се забелязват почти еднакви стойности при използването на 7 и 10,5% H_2SO_4 , докато при 14% H_2SO_4 степента на извличане се увеличава значително (табл. 2). Всички опити са проведени при продължителност 1 h, което съответства на методиката, която се прилага в заводската практика, за определяне на цинка, разтворим в 7% разтвор на H_2SO_4 .



Фигура 2. Дериватограма на цинковия кек

При конвенционалното нагряване се постига повърхностно загряване на пробите и генерираната топлина не прониква в целия обем на материала, а от там и степента на извличане на цинка и кадмия от пробите е ниска.

Микровълновото нагряване при извличането е по-ефективно, защото енергията генерирана от магнетрона се трансформира в топлинна енергия, а тя прониква в целия обем на изследвания материал. Микровълните причиняват загряване, само когато се абсорбират. Полярните молекули на материала абсорбират микровълните и се привеждат в движение, като следват микровълните, вибриращи според честота. Това води до молекулярно триене и до нагряване на пробата. Вътрешното обемно генериране на топлина създава условия за възникване на положителен температурен градиент. Създава се топлинно поле, характеризиращо се с по-висока температура на вътрешните, централни слоеве в сравнение с повърхността на материалите. При класическите

начини на предаване на топлината към изследвания материал, температурата на повърхността е по-висока от тази в центъра и съществува отрицателен температурен градиент. Обработване на феритите и кека чрез МН е съпроводено с равномерно вътрешно загряване и незначителни вътрешни напрежения и дефекти.

Всички това доказва по-високата ефективност на този вид нагряване, като при проведените изследвания се получава и технологичен ефект. При микровълновото нагряване посочената температура се постига за много по-малко време, в сравнение с обикновеното нагряване и степента на извличане на цинка и кадмия се повишава.

Таблица 2. Резултати от извличането на $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$ и цинков кек при обикновено (КН) и микровълново нагряване (МН)

C _{H₂SO₄} об. %	Степен на извличане η , %					
	$ZnFe_2O_4$, η_{Zn}		$CdFe_2O_4$, η_{Cd}		Zn кек, η_{Zn}	
	КН	МН	КН	МН	КН	МН
7	4,4	7,5	12,0	24,0	9,6	14,6
10,5	4,9	7,6	21,0	25,0	11,5	16,3
14	8,4	12,7	23,8	44,0	12,5	17,6

Получените резултати за степента на извличане на цинка и кадмия от феритите са средни стойности от по 3–5 паралелни опита за всяка проба.

Резултатите за извличането на кадмия са значително по-високи спрямо получените за цинка от $ZnFe_2O_4$ и цинковия кек. Това дава основание да се направи изводът, че $CdFe_2O_4$ е по-нестабилен в сравнение с $ZnFe_2O_4$. При използване на микровълново извличане се получава по-висока степен на извличане на полезните метали и за двата ферита всравнение с конвенционалното нагряване. Въпреки, че тази разлика не е особено голяма, то трябва да се има предвид, че даже 1% по-висока степен на пряко извличане на цинка може да доведе до значителни технологични и икономически ползи.

През последните години в различни технологии разтворимостта на полезните компоненти се увеличава чрез използване на метода на механичната активация (МА) [27]. Има сведения, че разтворимостта на $ZnFe_2O_4$ се повишава чрез механохимично третиране [28].

Установено е [29], че част от механичната енергия, отвеждана от твърдото тяло по време на активацията се усвоява от него във вид на

нови повърхностни, линейни и точкови дефекти, а химичните свойства на кристалите се определят от наличните в тях дефекти. МА не се свежда просто до смилане на твърдото тяло, а се съпровожда от кристалохимични и структурни превръщания в него [20,29], при което голяма част от отвежданата енергия се оказва натрупана в неговия обем, а това се дължи на преминаването на веществото частично в аморфно състояние.

В тази връзка чрез прилагане метода на механоактивиране е проверена разтворимостта на цинка и кадмия от смесения ферит $Zn_{0,5}Cd_{0,5}Fe_2O_4$, както и на проби от цинковия кек с посочения химичен състав след отстраняване на водо – и сярноразтворимият цинк.

Анализът на резултатите (табл. 3) показва, че степента на извличане (η) на Zn и Cd от механично обработените проби в 7% разтвор на H_2SO_4 значително надвишава степента на извличане на Zn и Cd от изходните проби.

Таблица 3. Резултати от извличането след механоактивация (МА) на $Zn_{0,5}Cd_{0,5}Fe_2O_4$ и Zn кек

№	Вид на пробата	Време на МА, min	Степен на извличане на Zn, %	Степен на извличане на Cd, %
1	$Zn_{0,5}Cd_{0,5}Fe_2O_4$	0	1,8	1,9
2	$Zn_{0,5}Cd_{0,5}Fe_2O_4$	60	3,6	6,2
3	$Zn_{0,5}Cd_{0,5}Fe_2O_4$	120	7,0	11,1
4	$Zn_{0,5}Cd_{0,5}Fe_2O_4$	600	40,3	49,7
5	Цинков кек	0	0,9	-
6	Цинков кек	60	7,1	-
7	Цинков кек	120	7,6	-
8	Цинков кек	600	13,6	-

Времето на МА оказва съществено влияние върху разтворимостта на цинка и кадмия. С увеличаване продължителността на механичното третиране се увеличава и количеството на Zn и Cd, преминали в разтвора. При продължителност на МА от 600 min съдържанието на Zn и Cd в разтвора при извличане на смесения ферит нараства приблизително 25 пъти, а при извличането на цинковия кек съдържанието на Zn и Cd в разтвора нараства около 20 пъти.

Експерименталните резултати показват, че след механична обработка в планетарна мелница, разтворимостта на феритите се изменя

значително и затова този процес може да се проведе при относително по-меки условия. Предполага се, че една от причините за това поведение на феритите е механоактивацията. Съчетаването на механоактивиране и/или едновременно механоактивиране и извличане в класическия хидрометалургичен процес може да увеличи извличането на цинка и да се даде гъвкавост при третиране на различни цинкови угарки и полупродукти с високо съдържание на желязо.

Лесно осъществима препоръка за практиката е намаляване размера на отворите на ситата за пресяване на угарката. По този начин ще се увеличи надситовата фракция и по-голяма част от угарката ще премине през мелниците. Увеличаването на повърхността и натрупването на енергия в получените нови частици ще спомогнат за увеличаване степента на прякото извличане на цинка с всички благоприятни последици от това: намаляване на количеството на цинковия кек; намаляване разходите за неговото преработване; включване на повече желязо в неутралния цикъл, което благоприятства утаяването на примесите; намаляване или напълно избягване внасянето на $FeSO_4$; намаляване общото количество на твърдите отпадъци със съответния екологичен ефект и др.

ИЗВОДИ

1. Чрез рентгенофазов анализ е показано, че синтезираните в лабораторни условия $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$ и $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Fe_2O_4$ по класическата керамична технология са еднофазни образци.
2. Резултатите от микровълновото и конвенционалното нагряване показват, че степента на извличане на металите от $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$ и цинков кек се повишава в полза на микровълновото нагряване.
3. Механичното активиране чрез смилане в планетарна мелница на цинков кек и $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Fe_2O_4$ води до многократно повишаване степента на извличане на Zn и Cd достигайки 20–25 пъти в сравнение с нетретираните проби.

БЛАГОДАРНОСТ

Това изследване е извършено с помощта на финансирането по проект НИ11-ХФ-007 на Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. S. Boyanov, M. P. Sandalski and K. I. Ivanov, *Zinc Sulfide Concentrates and Optimization of their Roasting in Fluidized Bed Reactor*, World Academy of Science, Engineering and Technology, 73 (2011) 420–427.
2. S. Nikolov, B. Boyanov, N. Moldovanska and R. Dimitrov, *Mössbauer Spectroscopy Study on the Oxidation of Sulfide Zinc Concentrate Rich in Marmatite*, *Thermochimica Acta*, 380 (2001) 37–41.
3. И. Костов, *Минералогия*, София, „Наука и изкуство“, 1973.
4. T. T. Chen and J. E. Dutrizac, *Mineralogical Changes Occurring During the Fluid-Bed Roasting of Zinc Sulfide Concentrates*, *Journal of Metallurgy*, 56 (2004) 46–51.
5. J. W. Graydon, and D. W. Kirk, *Mechanism of ferrite formation from iron sulfides during zinc roasting*, *Metallurgical transactions. B, Process metallurgy*, 19 (1988) 777–785.
6. S. A. Degterov, E. Jak, P. C. Hayes and A. D. Pelton, *Experimental study of phase equilibria and thermodynamic optimization of the Fe-Zn-O system*, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32 B (2001) 643–657.
7. В. Каролева, *Металургия на тежките цветни метали, т. 2*, ДИ „Техника“, София, 1986, 99–113
8. P. Lessidrenski, I. Gruev, A. Apostolov, S. Stoyanova and E. Bekrieva, *Jarosite technology for zinc production at the lead and zinc complex and optimization of the reagent mode*, *Proceedings of the 4th International Conference ZINC 2006*, Plovdiv, Bulgaria, 11–12 September, 2006, 213–216.
9. T. R. A. Davey, G. Willis and G. Mervin, *Review of developments in 1979–1980*, *Journal of Metals*, 33 (1981) 52–66.
10. C. Arslan and F. Arslan, *Thermochemical Review of Jarosite and Goethite Stability Regions at 25 and 95° C*, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 27 (2003) 45–52.
11. D. Filippou and G. P. Demopoulos, *Steady-state modeling of zinc-ferrite hot-acid leaching*, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28B (1997) 701–711.

12. F. J. Tamargo, M. San and M. R. Valcarcel, *Asturiana de zinc: More than thirty years of experience with the Jarosite process*. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada (1996) 93–100.
13. M. R. C. Ismael and J. M. R. Carvalho, *Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy*, Minerals Engineering 16 (2003) 31–39.
14. A. R. Gordon and R.W. Pickering, *Improved leaching technologies in the electrolytic zinc industry*, Metallurgical Transactions B, 6B (1975) 43–53.
15. M. Loan, O. M. G. Newman, R. N. G. Cooper, J. B. Farrow and G. M. Parkinson, *Defining the paragoethite process for iron removal in zinc hydrometallurgy*, Hydrometallurgy, 81 (2006) 104–112.
16. Г. И. Журавлев, *Химия и технология ферритов*, „Химия“, Ленинград, 1983, 27–31.
17. R. Dimitrov and B. Boyanov, *Investigation of Solid State Interactions in the Systems $ZnO-\alpha-Fe_2O_3$, $ZnFe_2O_4-CuO$ and $ZnFe_2O_4-CaO$* , Rudarsko-Metalurski Zbornik, 31, 1 (1984) 67–80.
18. T. Havlik, B. Friedrich and S. Stopic, *Pressure leaching of EAF dust with sulphuric acid*, World of Metallurgy, 57 (2004) 113–120.
19. K. Hirakoso, K. Watanabe, R. Baba and T. Nagai, *Fundamental studies on zinc ferrite*, Memories of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, 30 (1955) 40–57, <http://hdl.handle.net/2115/37792>.
20. Y. Zhang, X. Li, L. Pan, Y. Wei and X. Liang, *Effect of mechanical activation on the kinetics of extracting indium from indium zinc ferrite*, Hydrometallurgy, 102 (2010) 95–100.
21. Е. Г. Аввакумов, *Механические методы активации химических процессов*, Новосибирск, „Наука“, 1986.
22. I. Mitov, V. Mitrov, E. Lefterova and Tz. Koleva, *Tribochemical synthesis of zinc ferrite*, Tribology Letters, 2 (1996) 417–426.
23. V. V. Boldyrev, *The use of mechanochemistry in „dry“ technological processes*, Sorovsky educational journal, 12 (1997) 47–52.

24. A. Z. Juhasz, *Aspects of mechanochemical activation in terms of comminution theory*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 141 (1998) 449–462.
25. V. V. Boldyrev, S. V. Pavlov and E. L. Goldberg, *Interrelation between fine grinding and mechanical activation*, Int. J. Miner. Process, 44–45 (1996) 181–185.
26. A. M. Gismelseed, K. A. Mohammed, N. M. Widatallah, A. D. Al-Rawas, M. E. Elzain and A. A. Yousif, *Structure and magnetic properties of the $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ferrites*, Journal of Physics: Conference Series 217 (2010) 012138.
27. J. Philip, G. Gnanaprakash, G. Panneerselvam, M. P. Antony, T. Jayakumar and B. Raj, *Effect of thermal annealing under vacuum on the crystal structure, size and magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles*, Journal of Applied Physics, 102 (2007) 054305.
28. B. P. Ladgaonkar, P. N. Vasambekar and A. S. Vaingankar, *Effect of Zn^{2+} and Nd^{3+} substitution on magnetization and AC susceptibility of Mg ferrite*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 210 (2000) 289–294.
29. P. Balaz, *Mechanical activation in hydrometallurgy*, Int. J. Mineral Processing, 72 (2003) 341–345.