

# 氧化锌矿选冶技术研究进展

张国繁<sup>1</sup>, 申晓毅<sup>1</sup>, 邵鸿媚<sup>2</sup>, 张闪闪<sup>1</sup>, 韩庆<sup>1</sup>, 翟玉春<sup>1</sup>

1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;  
2. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159

中图分类号: TD952.3; TF813 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)06-0158-13  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.06.017

**摘要** 随着锌需求量的逐年增加和硫化锌矿资源的逐渐匮乏, 氧化锌矿的开发利用成为研究热点。在评述了氧化锌矿资源特点的基础上, 阐述了中低品位氧化锌矿选矿的难点和发展方向, 包括浮选药剂与工艺的发展, 评述了火法冶金工艺的优缺点, 重点评述了氧化锌矿利用的湿法冶金工艺, 包括酸法、碱法工艺的特点和优缺点, 为氧化锌矿的开发利用提供技术参考。并针对氧化锌矿综合利用的发展方向, 评述了硫酸铵法清洁综合利用氧化锌矿工艺在实现氧化锌矿中有价组元 Zn、Si、Fe、Al、Pb、Sr 等的分别提取利用、反应介质循环的优势。最后对氧化锌矿的开发利用方向进行了展望。

**关键词** 氧化锌矿; 浮选; 火法冶金; 湿法冶金; 综合利用

自然界中含锌矿物多达 50 余种, 但能作为冶炼原料且具有生产价值的矿物只有少数几种。锌矿可分为硫化矿和氧化矿。由于硫化锌矿易于选矿富集、金属品位高, 因而锌的生产以硫化矿为主, 主要有闪锌矿 (ZnS) 和铁闪锌矿  $[(Zn, Fe)S]$ <sup>[1]</sup>。氧化锌矿是锌的次生矿, 是由硫化锌矿长期风化转变成形的, 约占锌资源的 65%, 常见的有工业价值的氧化锌矿物有菱锌矿 (ZnCO<sub>3</sub>)、异极矿  $[Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O]$ 、硅锌矿 (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)、水锌矿  $[3Zn(OH)_2 \cdot 2ZnCO_3]$  等<sup>[2]</sup>。

随着国民经济的快速发展, 锌需求量不断增加, 硫化锌矿资源已满足不了生产需求, 氧化锌矿的开发利用势在必行。氧化锌矿成分和物相复杂、嵌布粒度细、易泥化, 多数属于低品位、高含硅、难分选、多金属伴生资源<sup>[3]</sup>, 直接进入冶炼工序利用难度大、回收率低。如何有效利用中低品位氧化锌矿是世界性难题。多年来, 各国在中低品位氧化锌矿的利用方面开展了诸多研究, 主要有氧化锌矿的选矿、火法冶金和湿法冶金技术。

我国的锌矿资源储量丰富, 分布相对集中, 主要分布在西南和西北地区, 云南省的氧化锌矿储量即占全国氧化锌矿资源的 1/4。中国矿产资源报告 (2022 年) 数据显示, 截至 2021 年底, 全国共查明锌矿储量 4 422.9 万 t。我国的锌矿资源贫矿多、富矿少, 尤其是氧化锌矿, 其矿石品位低于 8.0% 的储量占到 85% 以上, 开采

条件普遍较差, 且多数氧化锌矿富含 Fe、Si、Pb、Sr 等有价元素, 极具综合利用价值。但现行工艺主要考虑锌, 部分回收了铅, 而其他有价组分未得到利用, 成为废弃物排放, 既占用土地, 又浪费了资源, 还给环境带来巨大压力。因此, 在开发利用中低品位氧化锌矿过程中, 高效、高附加值综合利用氧化锌矿中的有价组分, 构建复杂矿物资源清洁利用体系, 具有重要意义。

## 1 选矿技术

中低品位氧化锌矿选矿的最大难题是微细颗粒氧化锌矿物与脉石矿物的有效分离。氧化锌矿中的脉石矿物主要有方解石、白云石、石英、黏土等, 成分复杂, 且伴生组分较多。矿石中的泥质脉石矿物 (如高岭石、褐铁矿和赤铁矿等) 和性质较脆的脉石矿物 (如碳酸盐脉石等) 在破碎、磨矿、搅拌时易形成矿泥, 增加矿泥量。矿泥对氧化锌矿浮选有显著影响, 会导致试剂消耗过多、选择性降低。一方面, 矿泥包覆在目标矿物表面, 降低了矿物颗粒间的可浮性差异; 另一方面, 矿泥由于表面自由能高, 容易吸附浮选药剂, 与目标矿物形成竞争吸附, 干扰浮选, 增加选矿难度<sup>[4]</sup>。目前, 氧化锌矿浮选的研究主要集中在两个方面<sup>[5]</sup>: (1) 对矿泥不敏感的新型选择性捕收剂和微细粒矿物的选择性调整剂等药剂及其工艺的研究, 如螯合捕收剂、阴阳离子捕收剂等; (2) 传统浮选工艺的改进及新

收稿日期: 2023-09-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52004165, 5177407)

作者简介: 张国繁 (1998—), 女, 河北邯郸人, 硕士研究生, 研究方向为资源清洁综合利用, E-mail: 15081038574@163.com。

通信作者: 申晓毅, 男, 博士, 研究员, E-mail: shenxy@smm.neu.edu.cn。

型处理工艺的研究,如改进的硫化—胺浮选法等。

### 1.1 浮选药剂

氧化锌矿浮选药剂主要是捕收剂和调整剂,调整剂包括硫化剂、活化剂、抑制剂和絮凝剂。近年来,氧化锌矿浮选药剂的研究进展很快,对氧化锌矿浮选指标的提高以及浮选工艺的发展都起到了重要的作用。

目前最常用的硫化剂是 $\text{Na}_2\text{S}$ 和 $\text{NaHS}$ ,此外还有硫磺、 $\text{K}_2\text{S}$ 、 $\text{CaS}$ 和 $\text{BaS}$ 。张国范等<sup>[6]</sup>研究了硫化钠在异极矿浮选中的作用,发现溶液中硫化钠与异极矿表面作用时的主要有用成分是 $\text{HS}^-$ , $\text{HS}^-$ 吸附在异极矿表面生成一层以 $\text{ZnS}$ 为主要组分的薄膜,增强了矿物的表面疏水性,使矿物活化<sup>[7]</sup>。 $\text{Na}_2\text{S}$ 还可以起到调节矿浆 $\text{pH}$ 值的作用,使氧化锌矿的浮选效果更高。王利飞等人<sup>[8]</sup>研究了硫化转化—浮选工艺对低品位氧化锌矿的效果,其中硫化转化温度和时间分别为 $225\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $180\text{ min}$ ,硫磺量为原料质量分数的 $5.5\%$ 时,铅、锌的回收率分别为 $95.77\%$ 、 $93.52\%$ 。王聪兵<sup>[9]</sup>在硫化低品位氧化锌矿时以硫磺为硫化剂,在硫磺添加量为 $1\%$ 时锌回收率达 $87.66\%$ 。研究表明,硫化剂的加入可以提高氧化锌矿浮选回收率,同时简化操作流程,且 $\text{Na}_2\text{S}$ 和 $\text{K}_2\text{S}$ 混合使用的硫化效果优于各自单独使用效果。

活化剂的种类有很多,常用的无机盐类活化剂有铜离子、硝酸铅<sup>[10]</sup>、硝酸铵等;常用的有机活化剂包括乙二胺、二甲酚橙、水杨醛肟、 $\alpha$ -安息香肟等。活化剂的使用是在矿物表面发生复分解反应,通过改变氧化锌矿表面的化学组成,消除抑制剂的作用,增加活化中心位点来增强矿物表面对捕收剂的吸附能力,使之易于吸附<sup>[11]</sup>。Zhao等<sup>[12]</sup>通过将铜离子转移到菱锌矿表面,增加了矿物表面与硫化物和黄药的反应活性,且与铜离子单独活化体系相比,铜、铵离子协同活化体系对菱锌矿的硫化效果更好。Feng等<sup>[13]</sup>研究发现 $\text{Pb}^{2+}$ -硫化-黄原酸体系中黄原酸在菱锌矿表面的吸附量大于硫化-黄原酸体系,表明硫化前矿浆中适当浓度的 $\text{Pb}^{2+}$ 可以促进菱锌矿表面的硫化,提高黄药吸附量,从而增强矿物表面的疏水性,提高其浮选回收率。张威等人<sup>[14]</sup>研究了在十二胺体系下乙二胺四乙酸二钠钙对菱锌矿的浮选效果,结果显示乙二胺四乙酸二钠钙的加入比单独使用十二胺的捕收效果更好。李明晓等<sup>[15]</sup>研究了硫化钠和碳酸钠协同活化作用,表明两种无机盐共同作用后可间接提高异极矿的浮选回收率。研究表明,氧化锌矿硫化后加入活化剂有利于捕收剂的高效吸附,从而提高浮选效果,但活化剂的用量也应适当,用量过低会使活化不足,用量过高可能会增加捕收剂的用量,因此,在具体实验中应当把控好活化剂的用量,以达到最优的浮选效果。

抑制剂可分为无机抑制剂和有机抑制剂。常用的无机抑制剂有六偏磷酸钠、硅酸钠、磷酸钠、水玻璃等<sup>[16]</sup>。Pereira等人<sup>[17]</sup>研究发现,在处理含硅酸盐脉

石的氧化锌矿时,水玻璃的加入可以抑制偏硅酸钠电离水解产生的亲水性 $\text{HSiO}_3^-$ 和 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 在脉石矿物表面的选择性吸附<sup>[18]</sup>。Chen等人<sup>[19]</sup>研究发现碳酸钠可以通过电荷优先与 $\text{Ca}^{2+}$ 发生反应,从而消除 $\text{Ca}^{2+}$ 在菱锌矿硫化浮选过程中的不利影响。常用的有机抑制剂有淀粉、羧甲基纤维素钠、木质素磺酸钠、木质素磺酸钙等<sup>[20]</sup>。Ejtemaiea等<sup>[21]</sup>在菱锌矿与石英的分选试验中发现,羧甲基纤维素能够有效抑制石英,而且对菱锌矿的浮选无不良影响。

絮凝剂一般采用高分子有机物,在浮选作业之前,通过加入絮凝剂使微细粒氧化锌矿物通过静电力、氢键、桥联作用或其他作用力选择性絮凝,使矿物粒度增大,然后再加入捕收剂将有用矿物浮出。目前已被验证效果较好的絮凝剂包括苛性淀粉、羧甲基纤维素、2PAM30等,其中,2PAM30在矿浆 $\text{pH}$ 为中性时分离效果最好。选择性絮凝不仅简化了流程,也提高了锌的回收率。但实践表明,絮凝浮选法的成本较高,开发难度较大<sup>[22]</sup>。

目前,氧化锌矿的浮选工艺主要包括直接浮选法和硫化浮选法。直接浮选法是通过使用捕收剂直接对目的矿物进行富集,如脂肪酸类捕收剂直接浮选法、螯合捕收剂浮选法等。脂肪酸中比较常用的捕收剂有油酸、油酸钠<sup>[23]</sup>。脂肪酸直接浮选法工艺简单,不需要硫化处理,浮选硅质类脉石的效果较好,但对碳酸盐脉石矿物和氧化铁含量较高的氧化锌矿浮选分离效果不理想<sup>[24]</sup>,能处理的矿石种类有限。新型的螯合捕收剂具有价格低廉、用量少、毒性较低、稳定性高等优点,是未来氧化锌矿捕收剂的新型代表<sup>[25-26]</sup>。如8-羟基喹啉与燃料油螯合剂在 $\text{pH}$ 值 $7.0$ 、燃料油质量浓度 $0.1\text{ g/L}$ 、氧质量浓度 $0.08\text{ g/L}$ 时对菱锌矿的浮选回收率可达 $100\%$ 。此外还有5-甲基氨基萘酸、5-乙基水杨醛肟、8-羟基喹啉、氨基苯硫酚等螯合捕收剂。螯合捕收剂具有选择性好、疏水能力弱、捕收能力强的特点,但其药剂合成时间较长、成本昂贵,难以用于实际生产。此外还有阴阳离子捕收剂,常见的有氨基羧酸型、氨基磺酸型、氨基膦酸型、氨基酯基型以及酰氨基羧基型等<sup>[27]</sup>。刘旻等人<sup>[28]</sup>发现十二烷基脂肪酰氨基酸钠和2-乙基己基磷酸酯对菱锌矿有良好的捕收效果。阴阳离子捕收剂具有选择性好、抗低温、水溶性强等优点,极易在矿物表面产生静电和化学吸附,矿物分离效果较好。

硫化浮选法是对矿石预先进行硫化处理,再用捕收剂进行捕收的一种方法,有硫化—胺盐浮选法、硫化—黄药浮选法等<sup>[29]</sup>。胺类捕收剂主要是脂肪胺,我国多用十八胺和混合胺,而国外多用十二胺<sup>[30]</sup>。Xie等人<sup>[31]</sup>研究发现,聚山梨酸酯80预处理胺可以提高氧化锌矿浮选锌品位和锌回收率,且十二胺(DDA)和八胺(ODA)的胺混合物比单独的胺效果更好。黄药捕收剂主要为戊黄药和丁基黄药。曹飞等人<sup>[32]</sup>研究

了以丁基黄药为捕收剂,对富银铅锌矿中的锌进行选别,最终获得锌的回收率为 87%。

## 1.2 浮选工艺

氧化锌矿直接进行浮选效果较差,且浮选过程成本高,操作复杂,因此有学者提出可以将氧化矿转化为硫化矿,再通过传统的硫化矿浮选法回收有价金属,以避免氧化矿浮选操作困难、回收率低等缺点<sup>[33]</sup>。

工业实践多采用硫化—胺盐浮选法,这也是氧化锌矿选矿的主要方法。但该工艺对矿泥和可溶性盐类矿物比较敏感,且胺类捕收剂对异极矿捕收效果不好,对铁菱锌矿无法捕收<sup>[34]</sup>,难于分选以钙镁碳酸盐为主的脉石矿物,因此在实际生产中也存在一定的缺点。此外改进的硫化—胺盐浮选法用硫化钠溶液与脂肪胺酸盐或醋酸盐预先混合,强烈搅拌所形成的乳浊液浮选氧化锌矿,提高了选矿指标。硫化—黄药浮选法具有受矿泥影响较小、选择性强的优点<sup>[35]</sup>,但其药剂消耗大,药剂成本较高,同时为提高选矿指标,一般会采用改进的加温—硫化—黄药浮选法,这同时也增加了选矿成本。

近年来,氧化锌矿浮选药剂的研究进展很快,对氧化锌矿浮选指标的提高以及浮选工艺的发展都起到了重要的作用。针对不同成分的氧化锌矿物,需采用不同的浮选药剂和浮选工艺。如异极矿属于二聚体岛状硅酸盐矿物,其零电点相对较高,在阴离子捕收剂体系下具有较好的可浮性。而菱锌矿属于三方晶系碳酸盐氧化锌矿,鉴于其解离表面暴露的金属阳离子易吸附带负电的 HS<sup>-</sup> 或 S<sup>2-</sup>,在浮选过程中预先硫化可增大可选性,一般采用硫化—黄药浮选法和硫化—胺盐浮选法进行浮选,可得到较好的选矿指标<sup>[36]</sup>。Chen 等人<sup>[37]</sup>使用高温硫化和还原表面改性,然后再浮选,获得了含锌 32.1%、铅 8.0% 的浮选精矿,锌和铅回收率分别为 91.3% 和 92.3%。这是由于热改性后氧化锌矿物的外层生成了硫化锌,提高了浮选性能。聂琪等人<sup>[38]</sup>采用新型 TY 捕收剂,可以同时捕收氧化锌矿与硫化锌矿物,且浮选指标良好,为复杂矿物的浮选提供了参考意义。研究表明,脂肪胺与松油、煤油或燃料油的组合捕收剂适用于含泥高、含铁高的氧化锌矿;胺盐与硫化矿捕收剂组合使用,可以加强对铁污染异极矿、铁菱锌矿的回收<sup>[39]</sup>。

氧化锌矿成分结构复杂、嵌布粒度细且易泥化,同时氧化锌矿选矿工艺不够完善,浮选药剂种类多、成本高且用量大。为提高选矿指标和微细粒氧化锌矿的高效回收,更好地消除可溶盐和矿泥的影响,开发新的选矿工艺,研发流程简单、高效的廉价新型浮选药剂具有重要意义。

## 2 氧化锌矿的火法冶金

火法处理氧化锌矿是利用还原剂(如焦炭、煤)将

矿石中的氧化锌还原为金属锌蒸气挥发出来进入烟气,再经冷凝氧化得到氧化锌粉。经浓硫酸浸出、除杂、电解得到电锌。火法处理是比较传统的方法,可以直接处理氧化锌矿。除了已淘汰的土法炼锌、平罐和竖罐炼锌,还主要有韦氏炉法和回转窑法、电炉法、鼓风炉法、金属浴熔融还原法、真空碳热还原法等。鼓风炉法是工业生产中最常用的火法冶炼工艺,具有生产能力大、建设投资少、燃料消耗少的特点。硅酸锌矿一般采用火法冶炼处理。

### 2.1 韦氏炉法和回转窑法

韦氏炉法和回转窑法适合处理低品位难选矿物。含锌物料在 1 000~1 500 °C 被还原挥发,使锌富集在烟尘中,进入下一冶炼环节。该方法对原料要求低,但考虑到经济效益,锌品位一般应高于 15%。该方法有以下特征:(1) 对流传热,热利用率低,能耗高;(2) 生产过程炉料不能软化或熔化;(3) 铅及其化合物挥发进入烟尘,造成锌品位下降;(4) 生成的 PbSiO<sub>3</sub> 易在窑内结块。杨国栋<sup>[40]</sup>研究了韦氏炉煅烧氧化锌矿石直接生产锌氧粉的工艺,锌的回收率为 80%。李时晨等人<sup>[41]</sup>以锌含量 20% 左右的氧化锌矿为原料,进行了回转窑挥发研究实验,锌的实收率为 83%~86%。

### 2.2 电炉法

电炉炼锌是利用电能将含锌物料加热并蒸馏出锌的方法,主要包括氧化锌的还原和锌的蒸馏、冷凝。该方法锌的回收率可达 90%,残渣含锌小于 5%<sup>[42]</sup>,但对锌矿和还原剂要求高:锌品位高、铅及其他杂质低、还原剂为冶金焦、粉料入炉。由于我国氧化锌矿品位普遍较低,该方法的使用受到了制约。

### 2.3 鼓风炉法 (ISP 法)

鼓风炉法是英国帝国熔炼 (Imperial Smelting) 公司开发的工艺,故称 ISP 法。世界上有 12 家公司采用该方法,年产粗锌 1 100 万 t,占世界总产量的 14% 左右。该法适合处理铅锌混合精矿,具有产能大、燃料消耗少、投资少、操作简单、金属回收率高(锌回收率 90% 以上)的优点。但该方法烧结时产生 SO<sub>2</sub> 和铅蒸气及粉尘,污染环境,且易生成炉结,因此,德国、意大利、法国等国家的炼锌鼓风炉已经关闭,不再使用。

### 2.4 金属浴熔融还原法

金属浴熔融还原法是近十几年来蓬勃发展的冶金新技术,利用高温液态金属作为加热介质,使含碳球团发生熔融反应进行还原挥发,再氧化成氧化锌,冷却收集。该方法传热快、还原快,但易造成金属损失、渣量大。郭兴忠等人<sup>[43-44]</sup>比较了铁浴和铝浴的还原效果。当锌铅含量较高且锌铅比例较低时采用铝浴法可一次得到高品位氧化锌粉产品和富铅铁渣;如果氧化锌矿中的铅含量及其他易挥发性物质含量低,

可以采用铁浴法分离锌和铅。并且比较了金属浴熔融还原法和韦氏炉法、回转窑法、电炉法的主要技术经济指标,发现金属浴熔融还原法对原料要求低、冶炼周期短、传热速度快、能量利用率高。

## 2.5 真空碳热还原法

真空碳热还原法是在真空环境下加热还原含锌物料,使锌蒸气和挥发性物质进入冷凝器从而达到分离目的。该方法流程短、锌收率高、污染小,可得到高纯锌,但反应过程复杂,不易控制<sup>[45]</sup>。

尽管氧化锌矿易于火法处理,但是传统火法工艺环节多、流程长、设备庞大,耗能高、环境不友好,并且火法工艺实质上大多只是锌的富集过程,只能得到初级氧化锌。因此,近年来锌的湿法冶炼逐渐成为研究热点。

## 3 氧化锌矿的湿法处理

氧化锌矿的湿法处理工艺主要有酸法和碱法,酸法以硫酸法为主,碱法有氨法和氢氧化钠法,氨法又包括碳铵法、硫铵法及氯铵法等。湿法炼锌经过多年的发展,技术已经逐步成熟,由于其有金属回收率高、产品质量好、环保等优点,湿法炼锌成为锌冶金的主流技术。

### 3.1 酸法

酸法工艺处理氧化锌矿的工序主要包括酸浸、净化、电积锌或转化制取其他锌产品。主要包括无机酸浸出、有机酸浸出、强化浸出等。酸性浸出工艺已得到广泛应用,且回收率较好。然而,对于Fe、Ca、Mg和SiO<sub>2</sub>含量高的低品位氧化锌矿石,这些金属在锌矿物溶解过程中会溶解,导致酸消耗高,因此并不经济<sup>[46]</sup>。

#### 3.1.1 无机酸浸出

硫酸是最常用的氧化锌矿无机酸浸出剂,针对不同组分的氧化锌矿石调整至合适的浸出条件,包括磨矿细度、酸浓度及用量、温度、时间、液固比等<sup>[47]</sup>,可以获得较好的浸出工艺指标。

覃文庆等人<sup>[48]</sup>研究了高硅低品位氧化锌矿的酸浸动力学,在固液比1:6的条件下采用浓度8%的硫酸常温浸出粒径0.15~0.212 mm的氧化锌矿2 h,锌的浸出率可达96.07%,升温后锌的浸出率可达99.07%,其动力学分析表明浸出过程基本符合未反应收缩核模型,扩散为其限制环节。蓝卓越等人<sup>[49]</sup>研究了低品位氧化锌矿硫酸浸出工艺,在液固比5:1、浸出液pH=5的条件下,控制加酸量质量和加酸速度,锌的浸出率超过97%。Zhang等人<sup>[50]</sup>用质量浓度为55.17%的硫酸酸化处理矿石17 h,然后用水在50℃、固液比1:5、搅拌速度400 r/min的条件下浸出3 h,锌回收率为99.22%,二氧化硅溶解度低至0.56%。

硫酸浸出法浸出率高、浸出速度快,但氧化锌矿中一般都含有较高的硅酸盐及部分硅锌矿和异极矿,采用常规酸浸工艺硅会以离子态、胶状或沉淀三种形态存在于矿浆中,影响物料的固液分离。解决方法有中和凝聚法(EZ法)、结晶除硅法(V-M法)和巴西三分之一法(Radina法)。中和凝聚工艺由浸出阶段和硅酸凝聚阶段组成,其优化原理是在硫酸浸出过程结束后往矿浆中加入Fe<sup>3+</sup>或Al<sup>3+</sup>,凝聚结束后,硅酸转化为蛋白石、硅灰石等易于沉降的状态,从而改善滤浆的过滤性能。结晶除硅法是通过分段浸出改善矿浆的酸度,浸出结束后,SiO<sub>2</sub>以结晶形态悬浮在易于沉降和过滤的矿浆中,易于过滤沉淀。巴西三分之一法是在浸出过程中胶质SiO<sub>2</sub>浓度低时,用已沉淀的SiO<sub>2</sub>作晶种,在硫酸铝凝聚剂的协助下,促使较低浓度的SiO<sub>2</sub>胶质沉淀下来。在浸出过程中,SiO<sub>2</sub>的凝聚缓慢进行,易获得稳定的浸出结果。但此法所需设备庞大,且工艺流程复杂<sup>[51]</sup>。

#### 3.1.2 有机酸浸出

有机酸浸出氧化锌矿是近年来兴起的浸出技术,其对铅、锌的选择性较好,适于处理含铅量较高的氧化锌矿石。

Irannajad等人<sup>[52]</sup>研究了有机酸柠檬酸作为浸出剂对低品位氧化锌尾矿的浸出,在浸出温度80℃、反应时间60 min、柠檬酸浓度0.5 mol/L、料液比1:10的条件下,锌的回收率为82%。Shokrullah等人<sup>[53]</sup>用17种不同的浸出剂(包括无机酸和有机酸、碱性溶液和螯合剂)从某浮选尾矿中回收锌,发现除硫酸外,柠檬酸、苹果酸和磺基水杨酸等有机酸对氧化锌矿的浸出效果也很好。采用有机酸浸出氧化锌矿提取锌的报道较少,主要集中在浸出回收钴、锂等金属,但可以看出的是使用有机酸作为浸出剂较无机酸对环境更友好。

#### 3.1.3 强化浸出

常规酸浸工艺处理氧化锌矿工艺简单、锌提取率高,适合处理锌品位高、钙、镁、铁含量低的氧化锌矿。浸出中低品位氧化锌矿时,浸出液锌浓度低,酸耗大且难以控制平衡。近年来,强化浸出的报道逐渐增多,如高压酸浸、硫酸焙烧、微波焙烧预处理、超声强化浸出等。

高压酸浸是在氧化锌矿浸出过程中施加一定压力,目的是提高酸浸效率。传统湿法冶金在处理高硅氧化锌矿时,矿物中硅的溶出容易形成胶状硅,从而增加了矿浆分离的难度。而压力场下高硅锌矿中的酸溶硅可有效转化为易于沉降过滤的二氧化硅沉淀,从而避免了常规酸浸工艺中硅胶带来的矿浆过滤性能差的问题。

实践表明,高压酸浸在难处理高硅氧化锌矿浸出方面效果明显。杨秀丽等人<sup>[54]</sup>研究了云南某地难处

理高硅氧化锌矿的加压酸浸,在矿样粒度-105  $\mu\text{m}$ 、初始酸度 90.16 g/L、浸出温度 120  $^{\circ}\text{C}$ 、浸出压力 1.2 MPa、浸出时间 90 min、液固比 5 : 1、搅拌速度 550 r/min 的条件下,锌浸出率超过 98%,而二氧化硅浸出率不足 1.02%。He 等人<sup>[55]</sup>采用高压酸浸处理高硅铅锌氧化矿,在矿样粒度 75~80  $\mu\text{m}$ 、硫酸浓度 120 g/L、空气分压 0.6 MPa、浸出温度 120  $^{\circ}\text{C}$ 、时间 2 h、液固比 5 : 1、搅拌速度 700 r/min 的条件下,锌浸出率超过 96%,而硅、铅、铁的浸出率分别不足 1%、2% 和 6%。Xu 等人<sup>[56]</sup>研究了硅锌矿的高压酸浸,在矿样粒度 74~98  $\mu\text{m}$ 、硫酸浓度 0.44 mol/L、浸出压力 1.4 MPa、浸出温度 140  $^{\circ}\text{C}$ 、浸出时间 2 h、液固比 6 : 1 的条件下,锌浸出率可达 97%,硅和铁的浸出率分别低于 4% 和 0.77%。Xu 等人<sup>[57]</sup>还研究了氧硫混合锌矿的氧压浸出,在矿样粒度 78~94  $\mu\text{m}$ 、硫酸浓度 0.42 mol/L、浸出压力 1.6 MPa、浸出温度 160  $^{\circ}\text{C}$ 、浸出时间 2.5 h、液固比 6 : 1 的条件下,锌的浸出率可达 97%,硅和铁的浸出率分别不足 0.3% 和 25%。高压酸浸技术适宜处理硅锌矿、异极矿等高硅锌矿,高压处理极大改善了物料的过滤性能,提高了锌的浸出率。不足之处是设备投资大、材料要求高。

硫酸焙烧工艺可作为酸浸前的矿石预处理,以提高锌的浸出率。王乐等人<sup>[58]</sup>采用浓硫酸焙烧云南兰坪低品位氧化锌矿,在矿酸比 1 : 1.6、焙烧温度 400  $^{\circ}\text{C}$ 、焙烧时间 2 h 的条件下,锌的浸出率可达 99%,铁、铝的浸出率分别为 23.78% 与 77.68%。而直接浸出氧化锌矿的锌浸出率只有 84%。浓硫酸焙烧可有效提取氧化锌矿中的有价组元,铅富集在硅渣中,但浓硫酸焙烧腐蚀性强、对设备要求高,焙烧烟气需严格处理,不然污染严重。

微波焙烧预处理氧化锌矿不仅能耗低,而且可选择性快速加热。超声强化浸出会增大矿物和浸出体系之间的固液界面湍流程度,同时超声波的空化作用产生的微射流会促进体系中浸出剂向矿物表面扩散和  $\text{Zn}^{2+}$  从矿物主体逸出过程,从而提高锌的浸出率。李伟恒<sup>[59]</sup>研究发现,400  $^{\circ}\text{C}$  微波焙烧预处理兰坪某氧化锌矿得到的锌浸出率 (88.3%) 比原矿浸出率 (58.9%) 提高 29.4 百分点,600 W 超声波强化浸出上述预处理后的矿物料所得的锌浸出率较同条件下常规浸出锌浸出率提高 6.9 百分点。

综上,常规酸法浸出氧化锌矿应用广泛、工艺简单、锌浸出率高,但由于矿石成分过于复杂,酸消耗量过大,体系平衡难以控制,脱硅效果不佳。所以氧化锌矿的酸浸技术需要在明确矿石成分的基础上,严格把控浸出工艺条件。

### 3.2 碱法

碱法主要包括氢氧化钠法和氨法。锌是两性氧化物,既溶于酸,又能和碱反应,锌离子还可与氨形成配合离子进入溶液。特别是对于高硅氧化锌矿,碱性

浸出环境的 pH 较高,硅以硅酸钠而非硅酸形式进入浸出液,可以避免硅胶的生成,不受铁、钙、镁的影响,选择性更好。

#### 3.2.1 NaOH 法

NaOH 法浸出氧化锌矿浸出率高、成本低,NaOH 可循环利用,且不受铁和钙的影响,又可避免生成硅胶,但在浸出锌的同时,铅和硅也被浸出。电积时 Pb 优先析出,即使微量 Pb 也对锌粉质量有严重影响<sup>[60]</sup>;碳分和酸化也难以实现锌、铅和硅的有效分离<sup>[61]</sup>。锌、铅、硅的有效分离尚待优化。再者,锌品位低时,NaOH 溶液浓度高,滤渣碱含量高,造成锌浸出率高,但回收率低。

Frenay<sup>[62]</sup>研究了 NaOH 浸出不同类型和品位的氧化锌矿,菱锌矿最易浸出,硅锌矿和异极矿较难浸出,高温下高浓度 NaOH 浸出能够改善浸出效果。陈爱良等人<sup>[63-64]</sup>研究了 NaOH 浸出粒度 65~75  $\mu\text{m}$  的难处理异极矿,在 NaOH 溶液 5 mol/L、浸出温度 80  $^{\circ}\text{C}$ 、浸出时间 2 h、液固比 10 : 1 的条件下,Zn、Al、Pb、Cu 的浸出率分别为 73%、45%、11% 和 5%,浸出过程受化学反应控制。Fabiano 等人<sup>[65]</sup>也研究了 NaOH 浸出硅锌矿的动力学,取得了近似的结果。

Chen 等人<sup>[66]</sup>采用 NaOH 焙烧云南兰坪氧化锌矿,在合适条件下,锌和硅的提取率分别达到 83% 和 72%,反应生成的  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  和  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  较为稳定,影响了锌和硅的提取。Shen 等<sup>[67]</sup>采用 NaOH 焙烧  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,在碱矿比 16 : 1、反应温度 550  $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 2.5 h 的条件下,锌和硅的提取率分别接近 96% 和 92%,反应受扩散控制,碱介质中  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$  比  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  更稳定。赵中伟等人<sup>[68]</sup>开发了“锌拜耳法”工艺,NaOH 循环浸出氧化锌矿,在优化条件下难处理异极矿中锌的浸出率达到 77%。此后,赵中伟团队还开发了热球磨机械活化预处理技术,锌的浸出率达到了 95.10%<sup>[69]</sup>。

NaOH 浸出或焙烧氧化锌矿,工艺简单、NaOH 介质可循环、能耗低,其生产成本远低于酸法。但氧化锌矿锌品位低时,渣中残留高、浸出液黏度大,固液分离负担重,导致锌回收率低,固体渣中浸出介质回收利用难度大,浪费物料并增加环境压力。

#### 3.2.2 氨法

近年来,氨法工艺处理氧化锌矿及其他含锌物料受到重视。氨法以氨或氨加铵盐作浸出剂,使锌以锌氨配合离子的形式进入溶液,从而与难溶脉石及不与氨配合的杂质金属 Ca、Mg、Fe 等分离,避免了酸性浸出时的脱硅困难、渣量大等缺点,减轻了净化负担,此外,其工艺流程短,可以得到氧化锌、锌粉、磷酸锌等多种产品。工艺主要有碳铵法、硫铵法和氯铵法等。

碳铵法以氨和碳酸铵/氢铵浸出氧化锌矿,即“Schnabel”工艺,浸出液经锌粉净化、蒸氨后得到碱式碳酸锌,再经烘干、煅烧得到  $\text{ZnO}$ ,同时回收  $\text{NH}_3$ ,

和  $\text{CO}_2$ 。刘三军等人<sup>[70]</sup>采用氨-碳酸铵体系浸出云南兰坪氧化锌矿,在氨-碳酸铵浓度 5 mol/L、浸出温度 25 °C、浸出时间 1 h、液固比 15 : 1 条件下,锌浸出率可达 91.3%。Moghaddam 等人<sup>[71]</sup>研究了伊朗 Angoran 高硅氧化锌矿在氨-碳酸铵溶液中的浸出行为,在浸出温度 45 °C、搅拌速率 300 r/min、碳酸铵浓度 2 mol/L、pH 值 11、浸出时间 45 min 的条件下,锌的浸出率为 92%。刘继东等人<sup>[72]</sup>对氧化锌浸取过程的配合平衡进行了热力学分析,建立了氧化锌-氨-碳酸氢铵-水体系热力学模型,对 25 °C 及 60 °C 的计算结果进行了实验验证。碳铵法处理氧化锌矿,锌浸出率高,省去了脱硅、除铁工序,生产成本低,伴生金属可回收,溶剂循环利用。但其对原料要求高,只能处理以氧化锌或碳酸锌为主的矿石,产品单一,只能得到粗氧化锌,因此,在很长一段时间里该工艺几乎停滞不前<sup>[73]</sup>。

硫铵法用氨和硫酸铵浸出氧化锌矿,经净化、沉锌后制得碱式碳酸锌,再经烘干、煅烧可得活性氧化锌,净化液也可经电积得锌粉。唐漠堂等人<sup>[74]</sup>研究了  $\text{Zn(II)}-\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  体系的氨配合平衡,全面揭示了锌的溶解度规律,明确了该体系氨的高溶解度区域。慕思国等人<sup>[75]</sup>在此基础上研究了 25 °C 时  $\text{MeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  三元体系的溶解度,绘制了平衡相图,如图 1 所示。由图可见,在  $\text{ZnSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  体系中存在  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  与  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  三条饱和曲线和三个纯盐结晶区。胡汉等人<sup>[76]</sup>研究了不同 pH 值和温度下氨溶液中氧化锌的溶解度和锌水溶物种的热力学平衡及分布规律,得到等温溶解度图,并测定了等压溶解度图。Feng 等人<sup>[77]</sup>采用硫酸铵-氨体系浸出制粒、固化的氧化锌矿,锌浸出率可达 91.6%,浸出过程受浸出剂通过脉石层的扩散控制。Liu 等人<sup>[78]</sup>研究了硅锌矿在  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  体系中的浸出行为,揭示了反应机理,无定型  $\text{SiO}_2$  析出速率慢是硅锌矿难以浸出的主要原因。刘志宏等人<sup>[79]</sup>在高液固比条件下研究了硅锌矿浸出的动力学,浸出

过程符合孔隙扩散控制。硫铵法工艺简单、原料适应性强,适合处理低品位氧化锌矿及锌的二次物料,且为闭路循环,无废弃物产生。

氯铵法以氨和氯化铵浸出氧化锌矿,浸出液经净化、电积后制取电锌,该法电流效率高、槽电压低、常温常压、溶液中性,制得的电锌纯度高。刘晓丹等人<sup>[80]</sup>研究了  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  体系高硅高铁氧化锌矿的溶解过程和动力学,浸出过程属于混合控制。Yang 等人<sup>[81-82]</sup>研究了  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  体系浸出氧化锌矿的热力学和动力学,该体系有高的锌溶解区域,在搅拌速率 300 r/min、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度 5 mol/L、浸出温度 90 °C、矿物粒度  $-75 \mu\text{m}$ 、浸出时间 4 h 条件下,锌浸出率达 89.6%,浸出过程受孔隙扩散控制。张元福等人<sup>[83]</sup>采用  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  体系浸出高硅高铁氧化锌矿,在  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3=0.6$ 、浸出温度 90 °C、浸出时间 3 h 条件下,锌浸出率达 90% 以上。王瑞祥等人<sup>[84-85]</sup>研究了低品位氧化锌矿在  $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  体系的浸出动力学,浸出过程遵从颗粒孔隙扩散控制,在优化工艺条件下锌的浸出率可达 92.1%。张玉梅等人<sup>[86]</sup>将超声波引入  $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  体系浸出低品位氧化锌矿,锌浸出率达到 61.8%,超声波辐射可显著缩短浸出时间。曹琴园等人<sup>[87]</sup>报道了  $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  体系机械活化浸出氧化锌矿,锌的浸出率从 60.08% 提高到 69.36%。唐漠堂等人<sup>[88]</sup>研究了  $\text{Me(II)}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  体系浸出兰坪低品位氧化锌矿的反应过程,循环浸出富集浸出液中的锌,获得渣中锌浸出率  $\geq 69\%$ 、浸出液锌浓度  $\geq 33 \text{ g/L}$  的结果。DING Z Y 等和 YIN Z L 等人<sup>[89-91]</sup>研究了不同氨-铵盐体系中硅锌矿的溶解速率,依次为  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 < \text{NH}_4\text{NO}_3 < (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 < (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 < \text{NH}_4\text{Cl}$ 。 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  体系是浸出硅锌矿的有效溶剂,浸出过程遵循化学反应控制。氯化铵法浸出氧化锌矿,浸出液杂质少,操作工艺简单、流程短、溶剂可循环利用、原料适应性强。但氯离子的富集对电解不利;阳极反应为析氮反应,氨消耗大;设备要求高,因而锌的生产成本较高<sup>[92]</sup>。

此外,为了提高对复杂氧化锌矿中锌的浸出率,同时提高矿石中有价组分的选择性,研究人员不断进行了探索。Rao 等人<sup>[93]</sup>采用亚氨基二乙酸络合剂选择性浸出难处理异极矿中的锌,发现解离质子和氨基羧酸盐离子对异极矿的溶解有协同作用,在最佳工艺条件下,锌的浸出率可达 88%,而铁浸出率不足 4%。Rao 等人<sup>[94]</sup>还研究了以氨基三乙酸 (NTA) 为络合剂在  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$  溶液中浸出低品位氧化锌矿石,在矿样粒度 64~71  $\mu\text{m}$ 、NTA 浓度 0.1 mol/L、浸出温度 40 °C、浸出时间 2 h、液固比 20 : 1、搅拌速度 400 r/min 的条件下,锌的浸出率可达 90.3%,浸出过程受通过产物层的界面转移和扩散控制。Yang 等人<sup>[95]</sup>采用氨基三乙酸溶液浸出中低品位氧化锌矿,通过控制浸出液的 pH 值,提高浸出过程的效率和选择性,在氨三乙酸浓

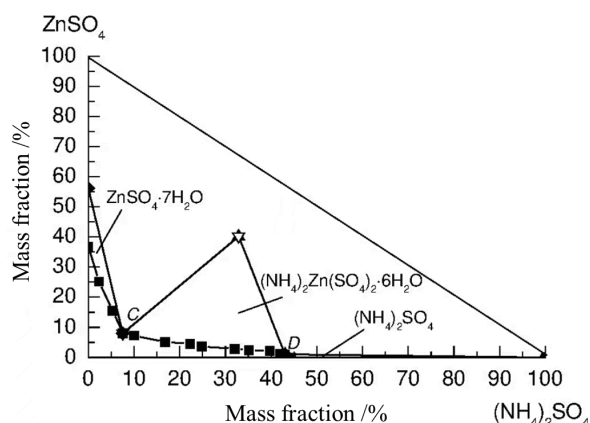


图 1 298 K 时三元体系  $\text{ZnSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  平衡溶解度相图

Fig. 1 Phase diagram in the ternary system of  $\text{ZnSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  at 298 K



到特殊形貌的硅酸钙产品和 NaOH 溶液;尾渣磁选回收铁<sup>[96-97]</sup>。整个流程实现了综合提取利用氧化锌矿中的有价组分,制备了 ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbCl<sub>2</sub>、SrCO<sub>3</sub>、硅酸钙、铁精矿等产品,水和反应介质硫酸铵、氢氧化钠循环利用。

Shen 等人<sup>[98-100]</sup>优化了硫酸铵-水浸工艺综合利用氧化锌矿的工艺条件,在铵矿摩尔比 1.4 : 1、焙烧温度 440~475 °C、焙烧时间 1 h 条件下焙烧氧化锌矿,焙烧物料在液固比 4 : 1、溶出温度 90 °C、溶出时间 50 min、搅拌速率 400 r/min 条件下溶出,锌的提取率可达 96% 以上,焙烧过程遵从化学反应控制,溶出过程受无产物层的外扩散控制。在铵渣比 3.5 : 1、浸出温度 65 °C、浸出时间 3.5 h、碳酸氢铵浓度 1.5 mol/L、搅拌速率 400 r/min 的条件下采用转化-浸取法提取铅、铅和镉的提取率分别达到 85% 和 87% 以上,浸出过程受通过固体产物层的内扩散控制<sup>[101]</sup>。

Shen 等<sup>[102]</sup>采用云南兰坪氧化锌矿,经过混合、焙烧、水浸、净化等工序得到硫酸锌溶液,并以此为原料制备了具有花状结构的氧化锌,可使 15 mg/L 的罗丹明 B 溶液在 3 h 内几乎完全降解。Shao 等<sup>[103]</sup>以氧化锌矿为原料,经 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合、焙烧、水浸、除铁、除铝等工艺流程,得到了 ZnSO<sub>4</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液,并以此为原料制备氧化锌光催化剂,阳光辐照 4.5 h,罗丹明 B 降解率可达 97%,四个循环后降解率仅下降 3 百分点。

王欣悦<sup>[104]</sup>详细研究了由混合矿硅渣制备托贝莫来石型和硬硅钙石型硅酸钙的优化工艺条件,在十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为分散剂、硅钙摩尔比 1 : 1、硅酸钠溶液浓度 0.05 mol/L、分散剂用量 15 mL、反应时间 6 h、反应温度 220 °C 的条件下,制备了纤维状硬硅钙石粉体;同时在 CTAB 为分散剂、硅钙摩尔比 1 : 2、硅酸钠溶液浓度 0.05 mol/L、分散剂用量 8 mL、反应时间 3 h、反应温度 240 °C 的条件下,制备了网状多孔托贝莫来石粉体。张闪闪等<sup>[105]</sup>利用氧化锌矿废渣制备了白炭黑和网状托贝莫来石,氧化锌矿废渣在碱溶后经一步碳分除杂,得到了精制硅酸钠溶液,并以此为原料苛化制备了网状托贝莫来石;再经二步碳分即可得到白炭黑和碳酸钠溶液,所得碳酸钠溶液既可经过蒸浓结晶作为化工原料,还可经活性氢氧化钙乳液苛化转化为氢氧化钠和碳酸钙,氢氧化钠返回碱溶实现了氢氧化钠的循环利用。这些研究提升了硅渣的利用价值,为氧化锌矿硅渣利用提供了参考。

硫酸铵法清洁综合利用氧化锌矿的新工艺锌提取率高,可以实现氧化锌矿中有价组分 Zn、Fe、Si、Pb、Sr 等的综合提取利用,并分别制成产品,反应介质循环利用,设备要求低,易于工业化。不足之处是硫酸铵分解增加能耗、反应过程复杂。其次,该工艺适于处理低钙(质量分数小于 5%)的氧化锌矿,否则硫酸

铵循环率降低。因此,该法还待进一步优化。双碳硫酸铵法综合利用氧化锌矿工艺为复杂混合型有价组分的综合利用和发展清洁冶金技术提供了参考。

## 5 结论

随着硫化锌矿资源的日渐枯竭,氧化锌矿的开发利用日益受到人们重视。氧化锌矿储量丰富,但其矿物品位普遍偏低,且矿相复杂、多组分伴生,增加了利用难度。为实现氧化锌矿的资源清洁综合利用,人们从选矿到冶炼均做了大量工作。在浮选药剂方面,致力于来源广泛、价格低廉、毒性小且效率高的新型氧化锌矿浮选药剂的开发。在冶炼工艺方面,通过升温、加压、微波、超声等辅助手段和火法-湿法联合、溶剂浸出、硫酸铵焙烧等改进工艺,提高氧化锌矿中有价金属的回收率。中低品位氧化锌矿品位差异大,矿物中富含 Zn、Fe、Si、Pb、Sr 等诸多有价组分,在保证锌提取率和其他有价组分的高效富集与回收的同时,实现工艺流程和操作设备的精简化、自动化,仍然是亟待深入研究的课题。改进和开发新的氧化锌矿处理工艺,实现氧化锌矿清洁高附加值综合利用仍然是未来研究的主要方向。

## 参考文献:

- [1] 翟玉春. 绿色冶金—资源绿色化、高附加值综合利用[M]. 长沙:中南大学出版社, 2015.  
ZHAI Y C. Clean metallurgy—clean and high value-added comprehensive utilization of resources [M]. Changsha: Central South Press, 2015.
- [2] 申亚芳, 张馨圆, 王乐, 等. 氧化锌矿处理方法现状[J]. 矿产综合利用, 2020(2): 23-28+36.  
SHEN Y F, ZHANG X Y, WANG L, et al. Preparation of zinc and its compounds from zinc oxide ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2): 23-28+36.
- [3] MORADI S, MONHEMIUS A J. Mixed sulphide oxide lead and zinc ores: Problems and solutions[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(10): 1062-1076.
- [4] 冯程, 祁忠旭, 孙大勇, 等. 氧化锌选矿技术现状与进展[J]. 矿业研究与开发, 2019, 39(9): 105-109.  
FENG C, QI Z X, SUN D Y, et al. Current status and overview of zinc oxide ore beneficiation technology[J]. *Mining Research and Development*, 2019, 39(9): 105-109.
- [5] 李勇, 王吉坤, 任占誉, 等. 氧化锌矿处理的研究现状[J]. 矿冶, 2009, 18(2): 57-63.  
LI Y, WANG J K, REN Z Y, et al. Development of treatment on zinc oxide ore[J]. *Mining and Metallurgy*, 2009, 18(2): 57-63.
- [6] 张国范, 张风云. 浮选过程中金属离子对异极矿硫化的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(7): 1689-1696.  
ZHANG G F, ZHANG F Y. Effect of metal ions on sulfiding flotation of hemimorphite[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2017, 48(7): 1689-1696.
- [7] 吴丹丹. 铵盐对菱锌矿强化硫化浮选理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.  
WU D D. Theoretical Study of ammonium salt for enhanced sulfide

- flotation of zinc rhodochrosite [D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2015.
- [8] 王利飞, 邓志敢, 魏昶. 低品位氧化锌矿硫化转化—浮选工艺回收铅锌[J]. 矿冶, 2019, 28(3): 71–74.
- WANG L F, DENG Z G, WEI C. Recovery of lead and zinc from low-grade zinc oxide ore by Sulfide Conversion–Flotation process[J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(3): 71–74.
- [9] 王聪兵. 难选氧化锌矿硫化焙烧—浮选理论与技术研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- WANG C B. Research on the theory and technology of vulcanization roasting–flotation of difficult-to-select zinc oxide ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [10] NAYAK A, JENA M S, MANDRE N R. Beneficiation of lead–zinc ores—A review[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2022, 43(5): 564–583.
- [11] 宋龔, 刘全军, 常富强. 氧化锌矿的浮选现状与研究进展[J]. 矿冶, 2012, 21(2): 19–22.
- SONG Y, LIU Q J, CHANG F Q. Status and research progress of zinc oxide ore flotation [J]. Mining and Metallurgy, 2012, 21(2): 19–22.
- [12] ZHAO W J, WANG M L, YANG B, et al. Enhanced sulfidization flotation mechanism of smithsonite in the synergistic activation system of copper–ammonium species[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 187: 107796.
- [13] FENG Q C, WANG M L, ZHANG G, et al. Enhanced adsorption of sulfide and xanthate on smithsonite surfaces by lead activation and implications for flotation intensification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307(15): 122772.
- [14] 张威, 毕洪山, 张津, 等. EDTA二钠钙对十二胺体系中菱锌矿浮游性的影响[J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 124–129.
- ZHANG W, BI H S, ZHANG J, et al. Effect of EDTA Na<sub>2</sub>–Ca on the pelagic activity of smithsonite in dodecylamine system[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(3): 124–129.
- [15] 李明晓, 谭伟, 王宏锋, 等. 无机钠盐活化异极矿的作用机理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(3): 94–98.
- LI M X, TAN W, WANG H F, et al. Action mechanism of inorganic sodium salts activating hemimorphite[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2017(3): 94–98.
- [16] KHALEGHI B, NOAPARAST M, SHAFAEI S Z, et al. Flotation study of oxide zinc ore using cationic–anionic mixed collectors[J]. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2016, 57(7): 647–658.
- [17] PEREIRA C A, PERES A E C. Reagents in calamine zinc ores flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(2): 275–277.
- [18] 蔡锦鹏. 菱锌矿加温强化硫化机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- CAI J P. Study on the mechanism of heating enhanced vulcanization of zinc sphaerite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [19] CHEN Y F, ZHANG G F, WANG M T, et al. Utilization of sodium carbonate to eliminate the adverse effect of Ca<sup>2+</sup> on smithsonite sulphidisation flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 132: 121–125.
- [20] ZHAO L, LIU W G, LIU W B, et al. Investigation on matching relationship between surface characters and collector properties: Achieving flotation separation of zinc oxide minerals from quartz[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 617.
- [21] Ejtemaei M, Irannajad M, Gharabaghi M. Role of dissolved mineral species in selective flotation of smithsonite from quartz using oleate as collector[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 114/115/116/117(8): 40–47.
- [22] 郭姚. 新型分散剂强化含泥菱锌矿浮选行为的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.
- GUO Y. Study on enhancing flotation behavior of argillaceous smithsonite with novel dispersant[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2022.
- [23] 常自勇, 李玉娇, 沈政昌, 等. 微细粒矿物浮选捕收剂的应用及其机理研究进展[J]. 工程科学学报, 2023, 45(11): 1807–1819.
- CHANG A Y, LI Y J, SHEN Z C, et al. Advancements in the application and mechanism of fine-grained mineral flotation collectors[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2023, 45(11): 1807–1819.
- [24] 石道民, 杨放. 氧化铅锌矿的浮选[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1996.
- SHI D M, YANG A. Flotation of lead–zinc oxide ore[M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1996.
- [25] 宋凯伟. 氧硫混合锌矿氨铵溶蚀–活化浮选机理与工艺[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- SONG K W. Mechanism and process of ammonia–ammonium solution–activation flotation for oxy–sulfur mixed zinc ore[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2021.
- [26] 付广钦, 周晓彤. 新型脂肪酸协同螯合类捕收剂对黑钨矿与脉石矿物浮选行为的影响[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 28–33.
- FU G Q, ZHOU X T. Flotation behavior research on collector combination of novel fatty acid and chelating collector on wolframite and gangue minerals[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(2): 28–33.
- [27] 王洪岭. 氧化锌矿浮选工艺及捕收剂研究现状[J]. *铜业工程*, 2011(4): 12–16.
- WANG H L. Current situation of study on floatation technology and collecting agent of oxidized zinc ore[J]. *Copper Engineering*, 2011(4): 12–16.
- [28] 刘昊. 难选氧化锌矿石全粒级浮选新药剂研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019.
- LIU J. Study on new agents for of refractory zinc oxide ores by full-size flotation[D]. Nanning: Guangxi University, 2019.
- [29] ZHAO L, LIU W G, DUAN H, et al. Design and selection of flotation collectors for zinc oxide minerals based on bond valence model[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 160.
- [30] 刘洋, 胡显智, 魏志聪. 氧化锌矿浮选药剂研究概况[J]. 矿产保护与利用, 2011, (1): 51–55.
- LIU Y, HU X Z, WEI Z C. Overview of research on flotation reagents of zinc oxide ore[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2011, (1): 51–55.
- [31] XIE Q L, WANG D D, HAN Z C, et al. Influence of polysorbate 80 on the flotation of zinc oxide ores with amines[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2022, 58(1): 149–158.
- [32] 曹飞, 曹进成, 吕良, 等. 内蒙古某富银铅锌硫化矿浮选分离试验研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3): 67–71.
- CAO F, CAO J C, LV L, et al. Experimental study on flotation of Ag-rich Pb–Zn sulfide ore from Inner Mongolia[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2023, 43(3): 67–71.
- [33] 宋凯伟. 氧硫混合锌矿氨铵溶蚀–活化浮选机理与工艺[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
- SONG K W. Mechanism and process of ammonia–ammonium solution–activation flotation in oxy–sulfur mixed zinc ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.

- [34] 赵文娟. 基于铜-铵协同活化的菱锌矿强化硫化浮选理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
- ZHAO W J. Study on the theory of enhanced sulfide flotation based on Cu-ammonium co-activation of Hematite zinc ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [35] 罗云波, 石云良, 刘苗华, 等. 氧化锌矿浮选研究现状与进展[J]. 铜业工程, 2013(4): 21-25.
- LUO Y B, SHI Y L, LIU M H, et al. Research status and progress of zinc oxide ore flotation[J]. Copper Engineering, 2013(4): 21-25.
- [36] 罗利萍, 徐龙华, 巫侯琴, 等. 氧化锌矿物的表面性质与浮选关系研究综述[J]. 金属矿山, 2020(6): 24-30.
- LUO L P, XU L H, WU H Q, et al. A review on the relationship between surface properties and flotation of zinc oxide ore[J]. Metal Mine, 2020(6): 24-30.
- [37] CHEN L Z, WANG C B, ZHENG Y X. Flotation of a low-grade zinc oxide ore after surface modification at high temperature[J]. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2019, 71(9): 3166-3172.
- [38] 聂琪, 武俊杰. 新型捕收剂在青海某混合铅锌矿分选中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(1): 69-72+77.
- NIE Q, WU J J. Experimental research on mineral processing of lead-zinc ore in Qinghai[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(1): 69-72+77.
- [39] 文金磊. 氧化锌矿浮选技术研究现状[J]. 湖南有色金属, 2022, 38(4): 18-20.
- WEN J L. Research status of zinc oxide ore flotation technology[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2022, 38(4): 18-20.
- [40] 杨国栋. 韦氏炉生产锌氧粉的工艺实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 1992(3): 15-18.
- YANG G D. Technological practice of producing zinc oxide powder in Wechsler Furnace[J]. Nonferrous Metals (Smelting Section), 1992(3): 15-18.
- [41] 李时晨, 朱玉芹. 回转窑高温还原挥发处理难选低品位氧化锌矿[J]. 云南冶金, 1992(4): 13-15+21.
- LI S C, ZHU Y Q. Treatment of refractory low grade zinc oxide ore by rotary kiln high temperature reduction volatilization[J]. Yunnan Metallurgy, 1992(4): 13-15+21.
- [42] 陈志红. 低品位氧化锌矿资源化利用的工业生产研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- CHEN Z H. Industrial production research of low grade oxidized zinc mine resource utilization [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017.
- [43] 郭兴忠, 张丙怀, 阳海彬, 等. 氧化锌矿火法处理新工艺-铁浴熔融还原法[J]. 有色冶炼, 2002, 31(2): 18-22.
- GUO X Z, ZHANG B H, YANG H B, et al. A new pyrometallurgical process for treating zinc oxide ore-iron bath smelting reduction process[J]. Non-Ferrous Smelting, 2002, 31(2): 18-22.
- [44] 郭兴忠, 张丙怀, 阳海彬, 等. 熔融还原处理低品位氧化锌矿的研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(1): 57-60.
- GUO X Z, ZHANG B H, YANG H B, et al. Melting-reduction of low-grade zinc oxide ores[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23(1): 57-60.
- [45] XIONG L Z, XIANG Y H, WU X W, et al. Preparation of high purity zinc from zinc oxide ore by vacuum carbothermic reduction[J]. Vacuum, 2017, 146: 200-205.
- [46] YANG J L, HUO X N, LI Z Y, et al. Study on hydrometallurgical treatment of oxide ores bearing zinc[J]. Minerals, 2022, 12(10): 1264.
- [47] 沈卫卫, 沈贤德, 林海彬, 等. 酸浸法从低品位氧化锌矿及含锌废石制备碱式碳酸锌[J]. 中国矿业, 2022, 31(S1): 444-450.
- SHEN W W, SHEN X D, LIN H B, et al. Preparation of basic zinc carbonate from low-grade zinc oxide ore and zinc-bearing waste rock by acid leaching[J]. China Mining Magazine, 2022, 31(S1): 444-450.
- [48] 覃文庆, 唐双华, 厉超. 高硅低品位氧化锌矿的酸浸动力学[J]. 矿冶工程, 2008, 28(1): 62-66.
- QIN W Q, TANG S H, LI C. Kinetics of sulfuric acid leaching of high silica low-grade zinc oxide ore[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2008, 28(1): 62-66.
- [49] 蓝卓越, 胡岳华, 黎维中. 低品位氧化锌矿硫酸浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2002, 22(3): 63-65.
- LAN Z Y, HU Y H, LI W Z. Sulfuric acid leaching of low-grade zinc oxide ore-a study[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2002, 22(3): 63-65.
- [50] ZHANG Y D, HUA Y X, GAO X B. Recovery of zinc from a low-grade zinc oxide ore with high silicon by sulfuric acid curing and water leaching[J]. Hydrometallurgy, 2016, 166: 16-21.
- [51] 徐红胜. 高硅锌矿高温酸转化沉硅基础理论及工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- XU H S. Research on basic theory and technology of high silicon zinc ore conversion from high temperature acid to sinking silicon[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [52] IRANNAJAD M, MESHKINI M, AZADMEHR A R. Leaching of zinc from low grade oxide ore using organic acid[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2013, 49(2): 547-555.
- [53] HUSSAINI S, KURSUNOGLU S, TOP S, et al. Testing of 17-different leaching agents for the recovery of zinc from a carbonate-type Pb-Zn ore flotation tailing[J]. Minerals Engineering, 2021, 168: 106935.
- [54] 杨秀丽, 魏昶. 某难处理高硅氧化锌矿加压酸浸工艺[J]. 矿冶工程, 2009, 29(5): 65-69.
- YANG X L, WEI C. Study on pressure acid leaching technique of refractory high silicon zinc oxide ore[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2009, 29(5): 65-69.
- [55] HE S M, WANG J K, YAN J F. Pressure leaching of high silica Pb-Zn oxide ore in sulfuric acid medium[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 235-240.
- [56] XU H S, WEI C, LI C X, et al. Sulfuric acid leaching of zinc silicate ore under pressure[J]. Hydrometallurgy, 2010, 105(1/2): 186-190.
- [57] XU H S, WEI C, LI C X, et al. Leaching of a complex sulfidic, silicate-containing zinc ore in sulfuric acid solution under oxygen pressure[J]. Hydrometallurgy, 2012, 85: 206-212.
- [58] 王乐, 牟文宁, 刘少名, 等. 低品位氧化锌矿的浓硫酸焙烧[J]. 东北大学学报, 2014, 35(8): 1169-1172.
- WANG L, MU W N, LIU S M, et al. Roasting of low grade zinc oxide ore by concentrated sulfuric acid[J]. Journal of Northeastern University, 2014, 35(8): 1169-1172.
- [59] 陈伟恒. 外场强化低品位氧化锌矿浸出锌新工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- CHEN W H. Research on new technology of zinc leaching from low grade zinc oxide ore strengthened in field[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [60] 曹志闯. 硅锌矿在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系浸出过程的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- CAO Z Y. Leaching process of willemite in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  system[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [61] 陈兵. 碱熔熔焙烧法处理氧化锌矿提取锌硅及反应过程分析[D]. 沈阳: 东北大学, 2020.

- CHEN B. Extraction of Zn and Si from zinc oxide ore by alkali roasting method and reaction process analysis[D]. Shenyang: Northeastern University, 2020.
- [62] FRENAY J. Leaching of oxidized zinc ores in various media[J]. *Hydrometallurgy*, 1985, 15(2): 243–253.
- [63] 陈爱良, 赵中伟, 贾希俊. 高硅难选氧化锌矿中锌及伴生金属碱浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2009(4): 6–9.
- CHEN A L, ZHAO Z W, JIA X J, et al. Leaching zinc and its concomitant metals from difficult dealt zinc oxide ore with high silicon in alkali solution[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2009(4): 6–9.
- [64] CHEN A L, ZHAO Z W, JIA X. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 97(3/4): 228–232.
- [65] FABIANO M F S, PABLO S P, RODRIGO P, et al. The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 102(1/2/3/4): 43–49.
- [66] CHEN B, SHEN X Y, GU H M, et al. Extracting reaction mechanism analysis of Zn and Si from zinc oxide ore by NaOH roasting method[J]. *Journal of Central South University*, 2017, 24(10): 2266–2274.
- [67] SHEN X Y, SHAO H M, GU H M, et al. Reaction mechanism analysis of roasting  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  using NaOH[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(9): 1878–1886.
- [68] 赵中伟, 贾希俊, 陈爱良, 等. 氧化锌矿的碱浸出[J]. 中南大学学报, 2010, 41(1): 39–43.
- ZHAO Z W, JIA X J, CHEN A L, et al. Leaching zinc oxide ore in alkaline solution[J]. *Journal of Central South University*, 2010, 41(1): 39–43.
- [69] ZHAO Z W, LONG S, CHEN A L, et al. Mechanochemical leaching of refractory zinc silicate (hemimorphite) in alkaline solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 99(3/4): 255–258.
- [70] 刘三军, 欧乐明, 冯其明, 等. 低品位氧化锌矿的碱法浸出[J]. 湿法冶金, 2005, 24(1): 23–25.
- LIU S J, OU L M, FENG Q M, et al. Alkaline leaching of Zn from zinc oxide ore[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2005, 24(1): 23–25.
- [71] MOGHADDAM J, SARRAF-MAMOORY R, YAMINI Y, et al. Determination of the optimum conditions for the leaching of nonsulfide zinc ores (high- $\text{SiO}_2$ ) in ammonium carbonate media[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(24): 8952–8958.
- [72] 刘继东, 苏佳林, 吕建华, 等. 氧化锌工艺浸取过程氧化锌-氨-碳酸氢铵-水体系热力学分析[J]. 无机盐工业, 2015, 47(6): 30–33.
- LIU J D, SI J L, LV J H, et al. Thermodynamic analysis on system of  $\text{ZnO}-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{HCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  in process of zinc oxide leaching[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2015, 47(6): 30–33.
- [73] 刘智勇. 氧化锌矿物在氨-铵盐-水体系中的浸出机理[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- LIU Z Y. Leaching mechanism of zinc oxide ores in ammonia-ammonium aqueous solution[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [74] 唐谟堂, 张鹏, 何静, 等.  $\text{Zn(II)}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系浸出锌烟尘[J]. 中南大学学报, 2007, 38(5): 867–872.
- TANG M T, ZHANG P, HE J, et al. Leaching zinc dust in system of  $\text{Zn(II)}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Central South University*, 2007, 38(5): 867–872.
- [75] 慕思国, 彭长宏, 黄虹, 等. 298 K时三元体系  $\text{MeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 的相平衡[J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 32–36.
- MU S G, PENG C H, HUANG H, et al. Equilibrium solubility in ternary system of  $\text{MeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  at 298 K[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2006, 6(1): 32–36.
- [76] 胡汉, 朱云. 难选氧化锌矿氨浸的热力学[J]. 云南冶金, 2004, 33(1): 28–31.
- HU H, ZHU Y. Thermodynamics of ammonia leaching of refractory oxide zinc ore[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2004, 33(1): 28–31.
- [77] FENG L Y, YANG X W, SHEN Q F, et al. Pelletizing and alkaline leaching of powdery low grade zinc oxide ores[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 89(3/4): 305–310.
- [78] LIU Z H, LIU Z Y, LI Q H, et al. Dissolution behavior of willemite in the  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  system[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 125–126(0): 50–54.
- [79] 刘志宏, 曹志闯, 刘智勇, 等. 硅锌矿在  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  体系中高液固比下的浸出动力学[J]. 中南大学学报, 2012, 43(2): 418–423.
- LIU Z H, CAO Z Y, LIU Z Y, et al. Leaching kinetics of willemite in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  system at higher mass ratio of liquid to solid[J]. *Journal of Central South University*, 2012, 43(2): 418–423.
- [80] 刘晓丹, 张元福. 铵盐浸出氧化锌矿动力学研究[J]. 贵州工业大学学报, 2004, 33(2): 82–84.
- LIU X D, ZHANG Y F. Study on kinetics of ammonium salt leaching on zincite[J]. *Journal of Guizhou University of Technology*, 2004, 33(2): 82–84.
- [81] YANG S H, TANG M T. Thermodynamics of  $\text{Zn(II)}-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  system[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2000, 10(6): 830–833.
- [82] YANG S H, LI H, SUN Y W, et al. Leaching kinetics of zinc silicate in ammonium chloride solution[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(6): 1688–1695.
- [83] 张元福, 梁杰, 李谦. 铵盐法处理氧化锌矿的研究[J]. 贵州工业大学学报, 2002, 31(1): 37–41.
- ZHANG Y F, LIANG J, LI Q. A study on treating zincite by ammonium salt process[J]. *Journal of Guizhou University of Technology*, 2002, 31(1): 37–41.
- [84] WANG R X, TANG M T, YANG S H, et al. Leaching kinetics of low grade zinc oxide ore in  $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  system[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2008, 15(5): 679–683.
- [85] 王瑞祥. MACA体系中处理低品位氧化锌矿制取电锌的理论与工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- WANG R X. Study on the theory and technology for treating low-grade zinc oxide ores to prepare cathode zinc in the  $\text{Me}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  system[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [86] 张玉梅, 李洁, 陈启元, 等. 超声波辐射对低品位氧化锌矿氨浸行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 960–966.
- ZHANG Y M, LI J, CHEN Q Y, et al. Influence of ultrasonic irradiation on ammonia leaching of zinc from low-grade oxide zinc ore[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(5): 960–966.
- [87] YUAN T C, CAO Q Y, LI J. Effects of mechanical activation on physicochemical properties and alkaline leaching of hemimorphite[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(2): 136–141.
- [88] 唐谟堂, 张家靓, 王博, 等. 低品位氧化锌矿在MACA体系中的循环浸出[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 214–219.
- TANG M T, ZHANG J L, WANG B, et al. Cycle leaching of low grade zinc oxide ores in MACA system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(1): 214–219.

- [ 89 ] DING Z Y, CHEN Q Y, YIN Z L, et al. Predominance diagrams for  $\text{Zn(II)}-\text{NH}_3-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  system [J], Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(3): 832–840.
- [ 90 ] DING Z Y, YIN Z L, HU H P, et al. Dissolution kinetics of zinc silicate (hemimorphite) in ammoniacal solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(2): 201–206.
- [ 91 ] YIN Z L, DING Z Y, HU H P, et al. Dissolution of zinc silicate (hemimorphite) with ammonia–ammonium chloride solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(1/2/3/4): 215–220.
- [ 92 ] CHEN A L, LI M C, QAN Z, et al. Hemimorphite ores: a review of processing technologies for zinc extraction[J]. *JOM*, 2016, 68(10): 2688–2697.
- [ 93 ] RAO S, ZHANG D C, YANG T Z, et al. Selective extraction of zinc from refractory hemimorphite using iminodiacetic acid as a complexing agent[J]. *JOM*, 2017, 69(10): 1909–1913.
- [ 94 ] RAO S, YANG T Z, ZHANG D C, et al. Leaching of low grade zinc oxide ores in  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$  solutions with nitrilotriacetic acid as complexing agents[J]. *JOM*, 2015, 158: 101–106.
- [ 95 ] YANG T Z, RAO S, ZHANG D C, et al. Leaching of low grade zinc oxide ores in nitrilotriacetic acid solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 161: 107–111.
- [ 96 ] 孙毅. 氧化锌矿高附加值绿色化综合利用的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.  
SUN Y. Study on high value-added and green utilization of zinc oxide ore[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [ 97 ] 邵鸿媚. 氧化锌矿清洁高附加值综合利用及反应过程分析[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.  
SHAO H M. High value-added and green utilization of zinc oxide ore and analysis of reaction process[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.
- [ 98 ] SHEN X Y, SHAO H M, DING J W, et al. Zinc extraction from zinc oxidized ore using  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  roasting–leaching process[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020, 27(11): 1471–1481.
- [ 99 ] SHAO H M, SHEN X Y, YI S, et al. Reaction condition optimization and kinetic investigation of roasting zinc oxide ore using  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2016, 23(10): 1–8.
- [ 100 ] 邵鸿媚, 申晓毅, 朱慧婷, 等. 低品位氧化锌矿硫酸铵焙烧过程及其反应机理[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(1): 138–144.  
SHAO H M, SHEN X Y, ZHU H T, et al. Process and reaction mechanism of roasting low grade zinc oxide ore with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(1): 138–144.
- [ 101 ] SHEN X Y, LIANG Y Y, SHAO H M, et al. Extraction and kinetic analysis of Pb and Sr from the leaching residue of zinc oxide ore[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2021, 28(2): 201–209.
- [ 102 ] SHEN X Y, LIANG Y, ZHAI Y C, et al. Shape-controllable synthesis of ultrafine ZnO powders of different morphologies[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, 29(1): 44–48.
- [ 103 ] SHAO H M, SHEN X Y, LI X T, et al. Growth mechanism and photocatalytic evaluation of flower-like ZnO microstructures prepared with SDBS assistance[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2021, 28(4): 729–737.
- [ 104 ] 王欣悦. 利用镍铬混合型氧化矿合成特殊形貌硅酸盐材料[D]. 沈阳: 东北大学, 2020.  
WANG X Y. The special morphology of silicate materials was synthesized by Ni–Cr mixed oxide ore[D]. Shenyang: Northeastern University, 2020.
- [ 105 ] 张闪闪, 张瀚文, 张钊, 等. 氧化锌矿废渣制备白炭黑的研究[J]. 有色矿冶, 2023, 39(2): 50–53+41.  
ZHANG S S, ZHANG H W, ZHANG Z, et al. Study on preparation of white carbon black from zinc oxide ore waste residue[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2023, 39(2): 50–53+41.

## Research Progress Beneficiation and Metallurgy Technology of Zinc Oxide Ore

ZHANG Guofan<sup>1</sup>, SHEN Xiaoyi<sup>1</sup>, SHAO Hongmei<sup>2</sup>, ZHANG Shanshan<sup>1</sup>, HAN Qing<sup>1</sup>, ZHAI Yuchun<sup>1</sup>

1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China

**Abstract:** With the increasing demand for zinc and the gradual scarcity of the zinc sulfide ore resources, the development and utilization of the zinc oxide ore has become a research hotspot. The main characteristics of the zinc oxide ore resources and the beneficiation, pyrometallurgy and hydrometallurgy processes for the exploitation and utilization of the zinc oxide ore are reviewed. The difficulties and development direction of the mineral processing of the medium and low grade zinc oxide ore, including the development of flotation reagents and the advantages and disadvantages of the pyrometallurgy are expounded. Furthermore, the characteristics, advantages and disadvantages of the hydrometallurgy, including the acid process and alkaline process, for the utilization of the zinc oxide ore are emphatically reviewed, which can provide technical reference for the development and utilization of zinc oxide ore. Aiming to the development of the comprehensive utilization of zinc oxide ore, the advantages of the ammonium sulfate method in the clean and comprehensive utilization of zinc oxide ore for the realization of the extraction and utilization of the valuable components such as zinc, silicon, iron, aluminum, lead, strontium and the recycling of reaction medium were reviewed. Finally, the direction of the development and utilization of the zinc oxide ore is prospected.

**Keywords:** zinc oxide ore; flotation; pyrometallurgy; hydrometallurgy; comprehensive utilization

引用格式: 张国繁, 申晓毅, 邵鸿媚, 张闪闪, 韩庆, 翟玉春. 氧化锌矿选冶技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(6): 158–170.

ZHANG Guofan, SHEN Xiaoyi, SHAO Hongmei, ZHANG Shanshan, HAN Qing, ZHAI Yuchun. Research progress beneficiation and metallurgy technology of zinc oxide ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 158–170.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)