

硫氧混合铅锌矿中锌的氧化氨浸动力学

贾楠楠, 王会刚, 郭 敏[✉], 张 梅

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: guomin@ustb.edu.cn

摘 要 常压低温条件下在 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中使用过硫酸铵作为氧化剂对硫氧混合铅锌矿中的锌进行浸出实验, 系统研究了搅拌速度、浸出剂浓度、氧化剂浓度与温度对于锌浸出率的影响。结果表明, 在最优条件下锌的浸出率可达 93.2%, 且浸出过程中几乎没有其他离子进入溶液, 实现了锌的选择性高效浸出, 从而简化了后续的浸出液净化与材料制备过程。动力学研究表明, 硫氧混合铅锌矿中锌的氧化氨浸过程遵循固体产物层扩散控制的未反应核收缩模型, 浸出反应的表现活化能为 $17.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词 铅锌矿处理; 过硫酸铵; 浸出动力学; 选择性

分类号 TF813

Oxidative ammonia leaching kinetics of zinc extracted from mixed sulfide-oxide lead and zinc ore

JIA Nan-nan, WANG Hui-gang, GUO Min[✉], ZHANG Mei

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: guomin@ustb.edu.cn

ABSTRACT The leaching experiments of zinc from mixed sulfide-oxide lead and zinc ore were performed in $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution with ammonium persulfate as an oxidant under atmospheric pressure and relatively low temperature. The effects of stirring speed, lixivants, oxidant concentration and reaction temperature on the leaching rate of zinc were studied. The results show that under the optimal conditions, the leaching rate of zinc can reach 93.2%, and nearly no other metal ions enter into lixivium during the leaching process, which shows that this ammoniacal leaching system has a high efficiency and selectivity. This is significant to simplify the following purification process and product preparation process. Leaching kinetics indicates that the oxidative leaching of zinc could be represented by a shrinking core model with product layer diffusion and the activation energy for the dissolution reaction is calculated as $17.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

KEY WORDS lead zinc ore treatment; ammonium persulfate; leaching kinetics; selectivity

根据矿石的氧化程度, 铅锌矿可以分为硫化矿、氧化矿及硫氧混合矿三类^[1]。目前, 锌冶炼的矿石原料主要为硫化矿资源, 氧化矿资源也已受到许多研究者的高度关注, 混合矿由于性质复杂难以选矿富集并未得到有效利用。我国云南兰坪铅锌矿是为数不多的超大型铅锌矿床之一, 其中硫氧混合矿约占 9.3%^[2]。随着硫化矿资源的日益枯竭, 研究探索储量丰富的硫氧

混合矿的冶炼工艺则具有十分重要的意义。

硫氧混合铅锌矿石成分复杂, 通常包括闪锌矿、黄铁矿、方铅矿、菱锌矿、异极矿、白铅矿、赤铁矿、褐铁矿、方解石、石英、白云石以及长石等^[3], 且各矿物间嵌布紧密、泥化严重, 目前对其的研究报道多集中于选矿分离技术。由于混合矿的浮选技术仍存在许多问题, 因此, 不经选矿直接浸出提取锌或许是一种更适宜的

收稿日期: 2016-05-31

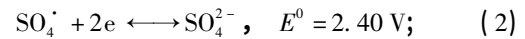
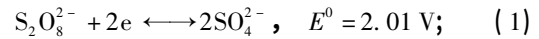
基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(2014CB643401, 2013AA032003); 国家自然科学基金资助项目(51372019)

方法. 目前只有 Moradi 等做了相关研究^[4]. 他们用硫酸直接浸出混合矿, 结果表明氧化部分的锌浸出率达 99%, 而硫化矿物如闪锌矿、黄铁矿及方铅矿等不溶解留在渣中.

锌矿的湿法处理工艺集中为两类: 酸法浸出与氨法浸出. 目前工业生产中普遍采用硫酸浸出锌精矿焙砂/锌精矿, 再经净化除杂、电积获得金属锌. 但是, 在酸浸过程中, 大量杂质元素也会进入溶液加重除杂负担, 并且矿石中碱性脉石含量高时会造成过度酸耗增加生产成本, 此外, 对于高硅锌矿硅胶的大量生成容易导致固液分离困难. 在氨浸过程中, 锌与氨形成络合离子进入溶液, 由于体系为碱性环境, Fe_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 与 MgO 等杂质均不溶解而留在渣中^[5], 因而氨法浸出液往往较为纯净, 净化除杂工序得以简化甚至可以省去. 氨-铵盐体系由于具有高选择性、低成本及易再生的特点已经受到科研工作者的广泛关注, 对于硫化锌矿及氧化锌矿的氨法浸出研究均有报道. 氨法浸出氧化锌矿的研究已经取得了很大进展. 研究表明, 氨法浸出菱锌矿可以较为容易地获得较高的浸出率, 并且可以从浸出液中成功制备出活性氧化锌^[6]; Wang 等在 $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ 体系中浸出以水锌矿为主的低品位氧化锌矿, 浸出率达 92.1%, 动力学研究表明反应遵循未反应核收缩模型, 通过固体产物层的扩散为控速环节, 浸出液用锌粉净化除杂后电积获得 99.999% 的电锌^[7-8]; Ding 等采用多可种氨-铵盐溶液浸出异极矿, 结果表明铵盐种类对于锌的浸出有很大影响, 依次为 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 < \text{NH}_4\text{NO}_3 < (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 < (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 < \text{NH}_4\text{Cl}$ ^[9]; Rao 等的研究表明在 $\text{NH}_4\text{Cl--NH}_3$ 溶液中添加氨三乙酸作为络合剂可以有效的促进异极矿的溶解^[10]; Rao 等通过氧压浸出多金属硫化物表明, 相比于与黄铁矿同时浸出, 闪锌矿与方铅矿或黄铜矿共存时, 其浸出效果更好, 浸出率接近 100%, 并且所有浸出过程均没有铁进入溶液^[11]; Ghosh 等研究表明在氨性体系中浸出闪锌矿时, 添加的 Cu^{2+} 与 O_2 可以对 ZnS 的氧化产生协同作用从而提高锌的浸出^[12]; Aydogan 等人的氧压浸出闪锌矿实验表明, 锌的浸出率只能达到 65%^[13]. 因此, 采用氨法浸出硫氧混合铅锌矿应该可以获得较高的选择性, 并且氧化剂的选择是硫氧混合铅锌矿高效浸出的关键.

根据标准电极电位表, 过硫酸盐具有很高的氧化还原电位 (2.01 V). 据报道, 当温度高于 25 °C 时, 热活化作用可以使过硫酸盐分解生成中间产物硫酸自由基 ($\text{SO}_4^\cdot$) 与羟基自由基 ($\text{HO}^\cdot$)^[14], 当溶液 pH 值为 7 ~ 12, $\text{SO}_4^\cdot$ 与 $\text{HO}^\cdot$ 在溶液中共存^[15]. 而 $\text{SO}_4^\cdot$ 与 $\text{HO}^\cdot$ 具有比 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 更高的氧化还原电位 (E^0). Liu 等研究表明过硫酸铵氧化与铜离子催化的共同作用可以使得氧

化锌矿中的 ZnS 溶解^[16].



本文在常压低温条件下采用 $\text{NH}_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系使用过硫酸铵作为氧化剂氧化浸出硫氧混合铅锌矿, 研究了浸出剂浓度、氧化剂浓度、反应温度及反应时间等对锌浸出率的影响, 并且对浸出过程的动力学进行了分析, 确定了反应的限制环节以及表观活化能.

1 实验部分

1.1 实验原料

由于硫氧混合铅锌矿石中铅锌氧化率为 10% ~ 30%^[17], 所以本研究中硫氧混合铅锌矿是将硫化锌矿与氧化锌矿分别先破碎, 后经行星球磨机磨碎至全部通过 400 目筛子, 再依据锌的硫化物与氧化物摩尔比为 3:1 经行星球磨机混合而成. 粒级分布结果如表 1 所示. 硫化锌矿与氧化锌矿均来自云南兰坪.

表 1 硫氧混合铅锌矿的粒级分布

Table 1 Size distribution of mixed sulfide-oxide zinc and lead ore

粒度/ μm	质量分数/%
0.39 ~ 1.18	22.12
1.18 ~ 5.03	40.53
5.03 ~ 9.95	25.43
9.95 ~ 27.64	11.82

1.2 浸出实验

浸出实验在装有机机械搅拌的 500 mL 三口烧瓶中进行. 浸出温度由恒温水浴控制. 浸出剂由一定浓度的氨、硫酸铵、过硫酸铵与去离子水配制而成. 当温度达到设定要求, 将浸出剂与所需矿样依次加入三口烧瓶中, 搅拌反应开始. 当反应达到所需时间, 固液抽滤分离得到矿渣与浸出液. 抽滤过程中用 pH 值为 9 的氨水洗涤滤饼, 同时将浸出液稀释到一定体积. 浸出液中锌的浓度同时由 EDTA 滴定法与电感耦合等离子体原子发射光谱测定以保证准确性, 浸出液中铁、铅的浓度也由电感耦合等离子体原子发射光谱测定. 矿渣经洗涤、干燥后进行物相检测. 所有实验均重复 3 次.

1.3 分析表征

采用日本 LMS-30 激光粒度分布测定仪进行矿样粒级分布分析; 分别采用日本 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪与日本 Rigaku 型 X 射线衍射仪进行硫化锌矿、氧化锌矿及硫氧混合矿的化学成分分析及物相分析; 采用美国 Varian 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测浸出液中锌、铁、铅等的含量. 锌的浸出率 η 由下式计算而得:

$$\eta = \frac{CV}{MW} \times 100\% . \quad (4)$$

式中: C 为浸出液中锌的量, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为浸出液体积, L ; M 为硫氧混合矿的质量, g ; W 为硫氧混合矿中锌的质量分数.

2 结果与讨论

2.1 矿石化学成分与物相组成

硫化锌矿、氧化锌矿及硫氧混合矿的主要化学成

分如表 2 所示. 由表 2 可以看出, 硫氧混合矿中含有较高的锌、铅、铁、钙及硅等. 硫氧混合矿的 X 射线衍射分析如图 1 所示. 结合化学成分与 X 射线衍射图谱可以计算得出, 硫氧混合矿的主要物相质量分数为: 闪锌矿 23.6%, 菱锌矿 10.1%, 方铅矿 12.3%, 黄铁矿 12%, 方解石 35.3%, 石英 12.3%. 由此可知, 本实验所用硫氧混合矿矿相复杂, 含有多种金属硫化物, 且硅钙脉石含量高, 锌的硫化物主要为闪锌矿, 氧化物为菱锌矿, 而铅主要以方铅矿形式赋存.

表 2 硫化锌矿、氧化锌矿及硫氧混合矿的主要化学成分(质量分数)

Table 2 Main chemical compositions of the zinc sulfide ore, zinc oxide ore and mixed ore

矿物	Zn	S	Pb	Fe	Si	Ca	Al	Mg
硫化锌矿	30.46	21.39	16.37	4.07	1.94	1.33	0.95	0.16
氧化锌矿	8.02	1.24	2.61	5.65	6.79	22.62	2.20	0.57
硫氧混合铅锌矿	21.15	6.06	10.63	5.59	5.74	14.12	1.60	0.44

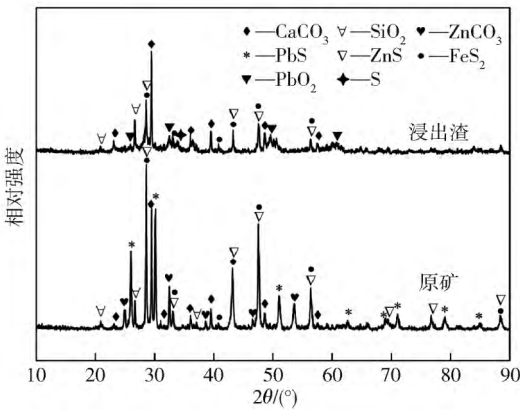


图 1 硫氧混合铅锌矿浸出前后的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the mixed sulfide-oxide zinc and lead ore and leaching residue

2.2 硫氧混合铅锌矿的氧化氨浸

2.2.1 搅拌速度的影响

在氨浓度、硫酸铵浓度及过硫酸铵浓度分别为 2、0.25 及 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 液固比为 $(100:3.75) \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 反应温度为 60°C , 反应时间为 4 h 的条件下, 研究了搅拌速度对锌浸出率的影响, 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 当搅拌速度从 $700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 锌浸出率从 84.2% 增加至 90.8%; 当搅拌速度增加到 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 及以上时, 锌浸出率增加为 93.2%, 且保持不变. 搅拌速度的增加可促进矿物颗粒与溶液充分接触, 降低矿物颗粒表面的扩散层厚度. 为了消除液体边界层扩散对浸出速率的影响, 在后续实验中, 选择搅拌速度为 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.2.2 氧化剂浓度的影响

在氨浓度与硫酸铵浓度分别为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 液固比为 $(100:3.75) \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 搅拌速度为

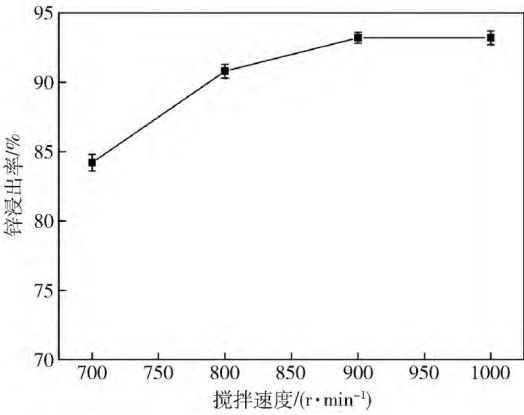


图 2 搅拌速度对锌浸出率的影响

Fig. 2 Effect of stirring speed on the extraction of zinc

$900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应温度为 60°C , 反应时间为 4 h 的条件下, 研究了过硫酸铵浓度对锌浸出率的影响, 结果如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 过硫酸铵浓度对锌浸出率有显著影响, 当过硫酸铵浓度从 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 1.5

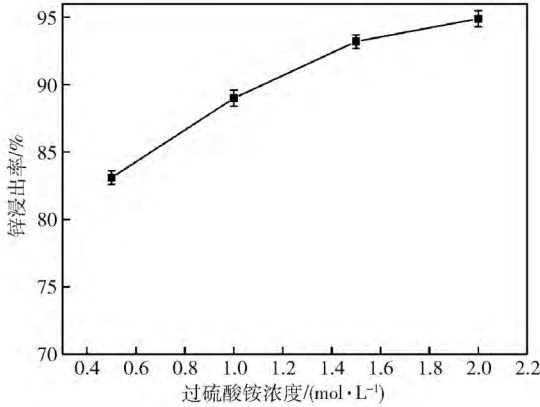


图 3 过硫酸铵浓度对锌浸出率的影响

Fig. 3 Effect of ammonium persulfate concentration on the extraction of zinc

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 锌浸出率从 83.1% 提高至 93.2%; 继续增加过硫酸铵浓度, 锌浸出率变化不大. 结果表明, 在氨溶液中使用过硫酸铵作为氧化剂可以高效浸出混合铅锌矿中的锌, 同时证实了过硫酸铵及其热活化作用产生的硫酸自由基与羟基自由基的强氧化性. 考虑到过硫酸铵的用量, 确定最佳过硫酸铵浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2.3 浸出剂浓度的影响

在过硫酸铵浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 液固比为 (100: 3.75) $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 搅拌速度为 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应温度为 60°C , 反应时间为 4 h 的条件下, 研究了氨浓度与硫酸铵浓度对锌浸出率的影响, 结果如图 4 所示. 在硫酸铵

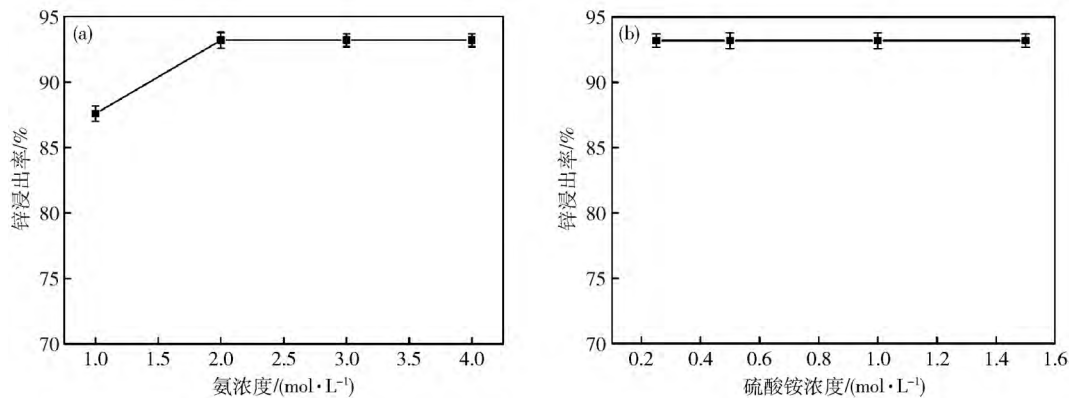


图 4 浸出剂浓度对锌浸出率的影响. (a) 氨浓度; (b) 硫酸铵浓度

Fig. 4 Effect of the concentration of lixiviants on the extraction of zinc: (a) ammonia concentration; (b) ammonia sulfate concentration

2.2.4 温度的影响

在氨浓度、硫酸铵浓度及过硫酸铵浓度分别为 2、0.25 及 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 液固比为 (100: 3.75) $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 搅拌速度为 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 研究了不同温度下锌浸出率随时间的变化, 结果如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 温度对锌的浸出率有显著的促进作用, 当温度从 30°C 升高至 60°C , 浸出 4 h, 浸出率从 76.9% 提高至 93.2%. 一方面, 温度的增加可以增强反应物分子之间的碰撞与传质速率, 从而促进化学反应; 另一方面, 温度的增加使得过硫酸铵热活化作用增强, 使其产生更多的硫酸自由基与羟基自由基, 从而增强体系的氧化性. 因此, 确定最佳反应温度为 60°C .

综上所述, 在本实验研究范围内, 硫氧混合铅锌矿浸出的最佳条件为: 矿样粒度 $-37.5 \mu\text{m}$, 液固比 (100: 3.75) $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 搅拌速度 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 过硫酸铵浓度 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 氨与硫酸铵浓度分别为 2、0.25 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度 60°C , 反应时间 4 h; 在此条件下, 锌浸出率可达 93.2%.

由图 1 硫氧混合铅锌矿浸出前后的 X 射线衍射分析可以看出, 氧化氨浸完成之后, 菱锌矿及大部分闪锌矿溶解且有少量单质硫生成, 方铅矿被氧化生成二氧化铅进入渣中, 黄铁矿未发生反应, 硅钙脉石由于碱

浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 研究锌浸出率随氨浓度的变化. 图 4(a) 表明, 氨浓度由 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 锌浸出率由 87.6% 增加至 93.2%, 之后随着氨浓度增加锌浸出率维持不变. 固定氨浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 硫酸铵浓度对锌浸出率的影响如图 4(b) 所示. 在硫酸铵浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 锌浸出率并无变化. 虽然硫酸铵不直接参与化学反应, 但是在浸出过程中硫酸铵具有缓冲作用可以使溶液 pH 保持稳定从而促进反应的进行^[13]. 因此, 考虑到高浓度氨的挥发性与试剂消耗, 确定最佳浸出剂浓度为氨浓度 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、硫酸铵浓度 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

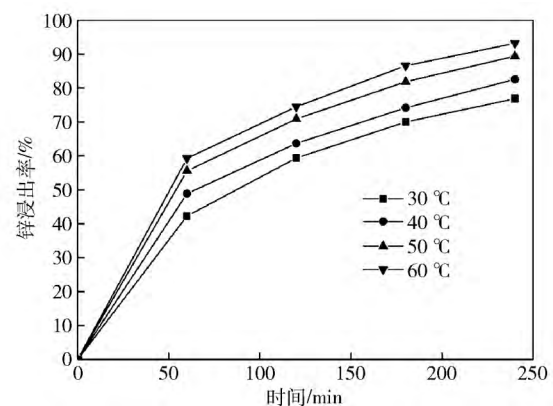
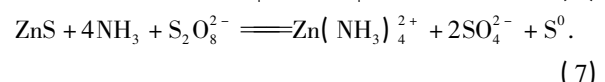
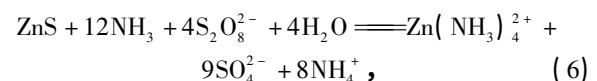
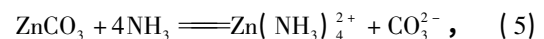


图 5 温度对锌浸出率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the extraction of zinc

性环境未溶解留在渣中. 本研究体系中锌的浸出反应如下所示:



浸出液中主要元素含量如表 3 所示. 由表 3 可

知,浸出液较为纯净,浸出过程中只有极少量的铁、铅进入溶液,这与上述的 X 射线衍射分析结果相一致. 由此表明,采用本实验体系浸出混合铅锌矿可以实现锌的选择性高效浸出.

表 3 浸出液中主要元素含量

Table 3 Main elements content in the leaching solution

mg·L ⁻¹		
Zn	Fe	Pb
7392	0.157	0.067

2.3 氧化氨浸动力学

2.3.1 动力学模型

矿物颗粒的浸出可以由多种反应模型描述. 本研究体系中硫氧混合铅锌矿的浸出是固液两相反应,并且根据浸出渣的 X 射线衍射图谱(图 1)分析得出反应过程中有固体产物单质硫生成. 根据湿法冶金动力学原理,当反应中有固相生成或起始物中残留有不被浸出的物料层时,浸出过程符合典型的未反应核收缩模型.

未反应核收缩模型按照不同控制步骤可以分为液体边界层扩散控制、界面化学反应控制与固体产物层扩散控制^[12]. 在本研究中,由于强烈的搅拌,浸出速率可不受液体边界层扩散控制. 当界面化学反应为控速步骤时,浸出率 η 与反应时间 t 的关系可由下式表示^[12,24]:

$$1 - (1 - \eta)^{1/3} = k_c t. \quad (8)$$

当固体产物层扩散为控速步骤时,浸出率 η 与反应时间 t 的关系可由下式表示^[12,24]:

$$1 - 2/3\eta - (1 - \eta)^{2/3} = k_D t. \quad (9)$$

式中, k_c 、 k_D 为表观速率常数.

将不同温度下不同浸出时间 t 与相应的锌的浸出率 η 分别带入式(8)与式(9),结果表明,不同温度下 $1 - 2/3\eta - (1 - \eta)^{2/3}$ 与时间 t 具有很好的线性关系,如图 6 所示. 由此说明,在本研究体系中硫氧混合铅锌

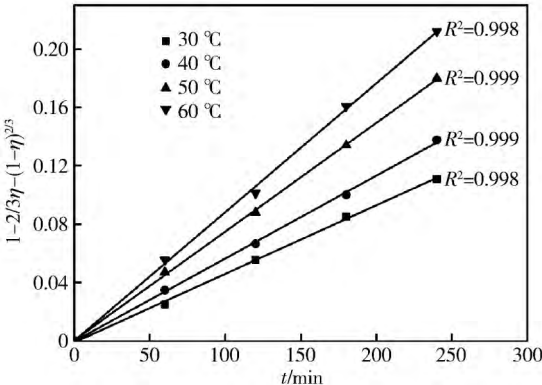


图 6 不同温度下 $1 - 2/3\eta - (1 - \eta)^{2/3}$ 与时间 t 的关系

Fig. 6 Relationship between $1 - 2/3\eta - (1 - \eta)^{2/3}$ and time at various temperatures

矿中锌的浸出遵循固体产物层扩散控制的未反应核收缩模型.

2.3.2 表观活化能

将图 6 中各温度下 $1 - 2/3\eta - (1 - \eta)^{2/3}$ 与时间 t 的关系进行线性回归分析,所得直线斜率即为相应温度下锌的浸出速率常数 k_D ,如表 4 所示. 以 $\ln k_D$ 对 T^{-1} 作图得图 7,可见 $\ln k_D$ 与 T^{-1} 之间同样呈现良好的线性关系($R^2 = 0.988$). 根据阿累尼乌斯方程^[15],计算得出反应的表观活化能为 $17.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,处于 $5 \sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内,进一步证实在本研究体系中硫氧混合铅锌矿中锌的浸出受固体产物层扩散控制.

表 4 不同温度下锌浸出速率常数, k_D
Table 4 Rate constant, k_D , at different temperatures

温度/K	浸出速率常数, $k_D / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
303	4.7
313	5.7
323	7.5
333	8.8

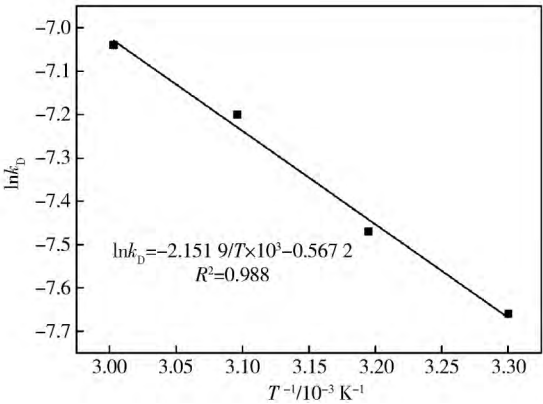


图 7 硫氧混合铅锌矿的氧化氨浸阿累尼乌斯图

Fig. 7 Arrhenius plot for oxidative leaching of mixed sulfide-oxide zinc and lead ore in the ammoniacal system

3 结论

(1) 常压低温条件下在 $\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中使用过硫酸铵作为氧化剂,可以实现硫氧混合铅锌矿中锌的选择性高效浸出,这对于后续的浸出液净化与材料制备过程的简化有重要意义.

(2) 氨浓度、过硫酸铵浓度与温度对于硫氧混合铅锌矿中锌的浸出有显著影响;硫氧混合铅锌矿浸出的最佳条件为:矿样粒度 $-37.5 \mu\text{m}$,搅拌速度 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,液固比 $(100:3.75) \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,氨、硫酸铵与过硫酸铵浓度分别为 2.0 、 0.25 与 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 4 h ;在此条件下,锌浸出率可达 93.2% .

(3) 硫氧混合铅锌矿中锌的氧化氨浸过程遵循固

体产物层扩散控制的未反应核收缩模型, 浸出反应的表现活化能为 $17.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] Li B R. Research on beneficiation process of lead-zinc ore. *Express Inf Min Ind*, 2008, 24(1): 41
(李兵容. 铅锌矿矿石的选矿工艺研究. 矿业快报, 2008, 24(1): 41)
- [2] Yan X L. Separability study of Lanping lead-zinc ore. *Yunnan Metall*, 1984(3): 29
(严小陵. 兰坪铅锌矿石可选性研究. 云南冶金, 1984(3): 29)
- [3] Zhao M K, Hu X Z, Yan G Y. Hypergenesis and secondary sulfide enrichment belt of Pb-Zn deposit at Jinding, Lanping country. *Yunnan Geol*, 1986, 5(2): 107
(赵明开, 胡晓斋, 严桂英. 兰坪金顶铅锌矿的表生作用及次生硫化物富集带. 云南地质, 1986, 5(2): 107)
- [4] Moradi S, Monhemius A J. Mixed sulphide-oxide lead and zinc ores: Problems and solutions. *Miner Eng*, 2011, 24(10): 1062
- [5] Abkhoshk E, Jorjani E, Al-Harashsheh M S, et al. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 153
- [6] Peng Q J, Duan Y G, Yang Z X. Preparation of active zinc oxide by ammonia immersion-carbonization. *Chem Prod Technol*, 2001, 8(6): 15
(彭清静, 段友构, 杨朝霞. 氨浸-碳化法制活性氧化锌. 化工生产与技术, 2001, 8(6): 15)
- [7] Wang R X, Tang M T, Yang S H, et al. Leaching kinetics of low grade zinc oxide ore in $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ system. *J Cent South Univ Technol*, 2008, 15(5): 679
- [8] Wang R, Tang M, Liu W, et al. Leaching of low grade zinc oxide ore in $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ system for production of electrolytic zinc. *Chin J Process Eng*, 2008, 8(S1): 219
(王瑞祥, 唐谟堂, 刘维, 等. $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ 体系浸出低品位氧化锌矿制取电锌. 过程工程学报, 2008, 8(增刊 1): 219)
- [9] Ding Z Y, Yin Z L, Hu H P, et al. Dissolution kinetics of zinc silicate (hemimorphite) in ammoniacal solution. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(2): 201
- [10] Rao S, Yang T Z, Zhang D C, et al. Leaching of low grade zinc oxide ores in $\text{NH}_4\text{Cl--NH}_3$ solutions with nitrilotriacetic acid as complexing agents. *Hydrometallurgy*, 2015, 158: 101
- [11] Rao K S, Ray H S. A new look at characterisation and oxidative ammonia leaching behaviour of multimetal sulphides. *Miner Eng*, 1998, 11(11): 1011
- [12] Ghosh M K, Das R P, Biswas A K. Oxidative ammonia leaching of sphalerite: Part II. Cu(II) -catalyzed kinetics. *Int J Miner Process*, 2003, 70(1): 221
- [13] Aydoğan S, Aras A, Canbazoglu M. Oxidative ammonia leaching of sphalerite concentrate. *J Fac Eng Arch Selcuk Univ*, 2005, 20(2): 55
- [14] House D A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chem Rev*, 1962, 62(3): 185
- [15] Liang C J, Su H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(11): 5558
- [16] Liu Z X, Yin Z L, Hu H P, et al. Catalytic-oxidative leaching of low-grade complex zinc ore by Cu(II) ions produced from copper ore in ammonia-ammonium sulfate solution. *Metall Mater Trans B*, 2012, 43(5): 1019
- [17] Zhou Y, Chen J A. *Lead-Zinc Ore Dressing Technology*. Beijing: Chemical Industry Press, 2012
(周源, 陈江安. 铅锌矿选矿技术. 北京: 化学工业出版社, 2012)
- [18] Meng X H, Han K N. The principles and applications of ammonia leaching of metals: a review. *Miner Process Extr Metall Rev*, 1996, 16(1): 23
- [19] Hua Y X. *An Introduction to Metallurgical Process Dynamics*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004
(华一新. 冶金过程动力学导论. 北京: 冶金工业出版社, 2004)
- [20] Ju S H, Tang M T, Yang S H, et al. Dissolution kinetics of smithsonite ore in ammonium chloride solution. *Hydrometallurgy*, 2005, 80(1): 67