文章编号: 1004-0609(2011)11-2929-07

硅锌矿在(NH4)2SO4-NH3-H2O体系中的浸出机理

刘智勇, 刘志宏, 曹志阎, 李启厚, 杨天足

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要:对硅锌矿在(NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系中的浸出行为进行了系统研究,揭示浸出反应机理,阐明其难以浸出的内在原因。结果表明: 硅锌矿浸出反应方程为 Zn₂SiO₄(s)+(2*i*-4)NH₃(aq)+4NH₄⁺=2[Zn(NH₃)_{*i*}]²⁺+SiO₂(s)+ 2H₂O(1),*i*=1~4。浸出中,硅锌矿中的硅溶解进入溶液,再以无定形 SiO₂ 形态从溶液中析出。SiO₂ 在 (NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系中的溶解度很低,仅略高于 0.3 g/L,而其从溶液中的析出速度非常缓慢,是硅锌矿在该 体系中难以浸出的主要原因。当液固质量比从 5 提高至 500 时,锌浸出率将从 2.72%提高至 84.15%。 关键词: 硅锌矿; (NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系; 浸出; 机理

中图分类号: TF803.21; TF813 文献标志码: A

Leaching mechanism of willemite in (NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O system

LIU Zhi-yong, LIU Zhi-hong, CAO Zhi-yan, LI Qi-hou, YANG Tian-zu

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

Abstract: The leaching behavior of willemite in $(NH_4)_2SO_4$ -NH_3-H₂O system was investigated in details, in order to reveal the leaching mechanism and the reasons of willemite difficult to leach. The results show that the reaction formula of the leaching is as follows: $Zn_2SiO_4(s)+(2i-4)NH_3(aq)+4NH_4^+=2[Zn(NH_3)_i]^{2+}+SiO_2(s)+2H_2O(1)$, i=1-4. During the leaching process, zinc and silica in willemite dissolve simultaneously into the solution, and then silica precipitates from the solution in the form of amorphous SiO₂. The solubility of silica in $(NH_4)_2SO_4$ -NH₃-H₂O system was measured to be very low, only higher than 0.3 g/L, additionally, the precipitation rate of dissolved silica from the leaching solution is extremely slow, resulting in willemite difficult to leach in $(NH_4)_2SO_4$ -NH₃-H₂O system, especially under the condition of lower mass ratio of liquid to solid. Increasing the initial mass ratio of liquid to solid in the leaching slurry from 5 to 500 results in a sharp raise of zinc leaching efficiency from 2.72% to 84.15%.

Key words: willemite; (NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O system; leaching; mechanism

氧化锌矿属次生矿,通常产于铅锌硫化矿床的氧 化带中。目前,锌主要以硫化矿为原料,采用湿法生 产。随着硫化锌矿资源的消耗,氧化锌矿已成为锌冶 金的重要原料。

我国西南、西北等地氧化锌矿资源丰富,但其品 位低、难选、高硅、高碱性脉石,且含锌矿物组成复 杂,主要有菱锌矿(ZnCO₃)、水锌矿(Zn₅(CO₃)₂(OH)₆)、 异极矿(Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O)和硅锌矿(Zn₂SiO₄)等多 种属典型的难冶锌资源。 氧化锌矿的处理工艺有高温还原挥发以及硫酸、 苛性碱和氨浸出等多种。高温还原挥发可实现锌的富 集,但能耗高、设备寿命短及环境污染严重^[1-4]。在氧 化锌矿硫酸液的浸出中,硅部分溶解形成溶胶,导致 液固分离困难,需控制浸出液中硅酸的聚合,部分工 艺已用于生产,如快速浸出、中和絮凝工艺等^[5-8];部 分仍处于研究阶段,如微波辅助浸出^[9]、高压酸浸工 艺^[10]。这些方法皆可获得易于液固分离的矿浆,但浸 出条件控制严格、技术难度大。此外,由于酸耗过高,

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613604)

收稿日期: 2010-08-25; 修订日期: 2010-11-22

通信作者: 刘志宏,教授,博士; 电话: 0731-88830478; E-mail: zhliu@mail.csu.edu.cn

高碱性脉石的低品位氧化锌矿不宜采用酸浸。苛性碱 浸出可获得较高的锌浸出率,但选择性差,在浸出中, 硅、铝和铅等均大量溶解,后续的溶液净化、碱再生 及锌回收等过程难度较大^[11-15]。氨法浸出选择性强、 原料适应性广、工艺简单,适宜于处理高硅、高碱性 脉石的氧化锌矿^[16-18],但研究表明,当矿石中硅酸盐 类锌矿物含量较高时,锌浸出率偏低^[14, 19-22]。

目前,对硅酸盐类锌矿物在氨浸中的行为,尚缺 乏系统严谨的研究。已有研究均以含多种锌矿物的氧 化锌矿为对象,根据浸出实验结果推断,基于热力学 ^[23]或动力学^[24]原因,硅酸盐类锌矿物在氨浸体系中难 以浸出。但这些结论均未得到可靠的实验事实支持。 对纯硅酸盐类锌矿物的氨浸机理及其速率控制规律, 目前尚未见研究报道。为此,本文作者系统研究了纯 硅锌矿在(NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系下的浸出,以期揭 示浸出反应机理,进而阐明其难以浸出的内在原因。

1 实验

1.1 实验原料

硅锌矿样品系以云南兰坪天然异极矿为原料,在 1100℃下煅烧3h制备得到,煅烧反应方程为

$Zn_4Si_2O_7(OH)_2(s) \longrightarrow 2Zn_2SiO_4(s) + 2H_2O(g)$ (1)

异极矿及其煅烧产物硅锌矿样品的 XRD 谱如图 1 所示。表 1 所列为硅锌矿样品的主要化学组成。硅锌 矿样品经破碎、筛分后备用,如无特别说明,浸出实 验样品粒度为 96~109 μm,其 SEM 像如图 2 所示。



图1 矿样的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of ore samples

实验所用氨水、硫酸铵、硅酸钠等试剂均为分析 纯,水为去离子水。

图 1 及表 1 结果表明,异极矿样品煅烧后,已完 全脱水转化为硅锌矿(JCPDF No.83-2270),样品杂质 含量较低,基本为硅锌矿纯矿物,其 XRD 谱及化学 成分与文献[11,16]中的一致。由图 2 可看出,硅锌矿 样品形貌为类球形,颗粒大小均匀,疏松多孔,是由 微细粒子组成的多孔团聚体。

表1 硅锌矿样品的主要化学成分

Table 1 Chemical compositions of willemite sample (massfraction, %)

Zn	Fe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3
52.28	0.82	26.17	3.39	0.47	2.5



图 2 粒度为 96~109 µm 的硅锌矿样品 SEM 像 **Fig.2** SEM images of willemite sample with particle size of 96~109 µm

1.2 实验方法

浸出实验在2L三口瓶中进行,瓶上3个开口分 别用于装设温度计、机械搅拌器(2片半径为25mm桨 叶)和取样。三口瓶置于恒温水浴中,水浴温度控制在 设定值(波动范围±1℃)。按预定的总氨浓度及NH4⁺ 和NH3摩尔比配制1L浸出液,置于三口瓶中,预热 到实验温度,开启搅拌,加入硅锌矿样品开始浸出。 浸出结束后,取10mL矿浆离心分离,分别取浸出液

及渣样分析检测。

实验测定了 SiO₂ 在(NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系中的 饱和溶解度,其方法为按预定组成配制溶液,将其预 热至实验温度恒温,开启搅拌,加入过量硅酸钠,每 隔 10 h 取上清液检测其中 SiO₂浓度,当其值不随时 间变化后,即为溶液中 SiO₂饱和浓度。每组实验重复 4 次取平均值。

1.3 分析测试

用硅钼蓝分光光度法测定浸出液中 SiO₂ 浓度; EDTA 络合滴定法测定浸出液中锌浓度,并据此计算 锌的浸出率;采用 Rigaku-TTRIII 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, K_a, λ =0.154 06 nm)对样品进行物相分析;采用 JSM-6360LV 型扫描电镜(SEM)观察样品的形貌;采 用 EDS-GENESIS 60S 型 X 射线能谱仪测定固体产物 表面主要元素成分。

2 结果及讨论

2.1 总氨浓度对锌浸出率的影响

在矿样粒径 96~109 μm、n(NH4⁺)/n(NH3)为 1、温度 323 K、液固质量比 200:1、搅拌速率 350 r/min 的条件下,考察了总氨浓度对锌浸出率的影响,其结果如图 3 所示。



图 3 总氨浓度对锌浸出率的影响

Fig.3 Effect of total ammonia concentration on zinc leaching efficiency

由图 3 可见,总氨浓度对锌浸出率的影响非常显著。在总氨浓度 7 mol/L 条件下,经 180 min 浸出,锌的浸出率达到 53.31%,随着时间延长,锌的浸出率几乎没有变化;而当总氨浓度降低到 4 mol/L 时,浸出

300 min, 锌的浸出率仅为 22.79%。由图 3 还可看出, 达到一定锌浸出率后,浸出趋于停滞。产生这一现象 的原因,既可能归因于浸出产物硅胶对矿石表面的包 裹,也可能是由于浸出液中 SiO₂浓度达到饱和而抑制 了浸出。

对在总氨浓度为 7 mol/L、浸出时间 300 min 的条 件下得到的浸出渣进行了 SEM-EDS 分析,其结果如 图 4 所示。同时,在 $n(NH_4^+)/n(NH_3)=1$ 、温度 323 K 条件下,测定了 $(NH_4)_2SO_4-NH_3-H_2O$ 体系中 SiO₂ 的 饱和溶解度随总氨浓度的变化,并与浸出终点时浸出 液中 SiO₂ 浓度进行比较,其结果如图 5 所示。





Fig.4 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of leaching residue

由图 4 可见,在浸出过程中,并未产生 SiO₂胶体 对矿石颗粒表面的包裹,因而可以排除上述导致浸出 趋于停滞的第一种原因。

由图 5 可看出,不同总氨浓度下 SiO₂溶解度趋于 一致,无明显变化;浸出终点时,浸出液中 SiO₂浓度 达到或接近饱和。需要指出的是,当总氨浓度从 5 mol/L 上升到 7 mol/L 时,与锌浸出率增幅较大(见图 3)不同的是,SiO₂浓度(SiO₂浸出率)并无明显变化。 可见,当溶液中 SiO₂浓度达到饱和时,将从溶液中析 出,若 SiO₂从溶液中析出速率缓慢,则会使浸出过程 减慢,甚至趋于停滞。



图 5 总氨浓度对浸出液中 SiO₂ 浓度及其饱和溶解度的 影响

Fig.5 Effects of total ammonia concentration on silica concentration and its saturated solubility in leaching solution

2.2 温度对锌浸出率的影响

在矿样粒径 96~109 μm、总氨浓度 5 mol/L、 n(NH₄⁺)/n(NH₃)为 1、液固质量比 200:1、搅拌速率 350 r/min 的条件下,考察了温度对锌浸出率的影响,其结 果如图 6 所示。由图 6 可见,反应温度对硅锌矿浸出 过程有显著影响。在上述实验条件下浸出 300 min, 当浸出温度从 303 K 上升到 333 K 时,锌浸出率从 12.4%提高到 46.3%。还可看出,在不同温度下达到一 定锌浸出率后,浸出趋于停滞。



图 6 温度对锌浸出率的影响

Fig.6 Effect of temperature on zinc leaching efficiency

为揭示温度影响的机理,在总氨浓度 5 mol/L、 n(NH₄⁺)/n(NH₃)为1的条件下,测定了(NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系中 SiO₂饱和溶解度随温度的变化,并与浸出 终点时浸出液中 SiO₂浓度比较,其结果如图7所示。



图 7 温度对浸出液中 SiO₂浓度及其溶解度的影响

Fig.7 Effects of temperature on SiO₂ concentration and its saturated solubility in leaching solution

由图 7 可见,不同温度下浸出后的溶液中,SiO₂ 浓度已达到或趋于饱和。同时,随温度升高,SiO₂在 浸出体系中的饱和溶解度虽有增加,但并不显著,从 303 K 升温至 333 K, SiO₂ 在浸出体系中的饱和溶解 度提高约 75%,其结果如图 6 所示,相应地,锌浸出 率提高 270%。由此可以推断,高温下锌浸出率较高 的原因,并不完全归因于 SiO₂ 溶解度的提高,而可能 的主要原因在于高温下 SiO₂ 从溶液中析出速度较快。

2.3 液固质量比对锌浸出率的影响

在矿样粒径 96~109 μm、总氨浓度 7 mol/L、 n(NH₄⁺)/n(NH₃)为 1、温度 323 K、搅拌速率 350 r/min、 浸出时间 300 min 的条件下,考察了液固质量比对锌浸 出率及浸出液中 SiO₂浓度的影响,其结果如图 8 所示。



图 8 液固质量比对锌浸出率及浸出液中 SiO₂浓度的影响 Fig.8 Effects of mass ratio of liquid to solid on zinc leaching efficiency and SiO₂ concentration in leaching solution

由图 8 可见, 锌浸出率随液固质量比增加而显著 提高。在液固质量比为 5 的条件下, 锌浸出率仅为 2.72%; 而当其增加到 500 时, 锌浸出率上升到 84.15%。 图 8 所示还表明,不同液固质量比下浸出 300 min 后,浸出液中 SiO₂的浓度趋于一致,波动在 0.20~0.35 g/L 之间,达到或接近浸出体系在该条件下 SiO₂ 饱和浓度(0.338 g/L)。这一结果提示,硅锌矿在 (NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系下的浸出过程,主要受制于 浸出液中 SiO₂ 的饱和程度,低液固质量比下,SiO₂ 的溶解使其在浸出液中迅速趋于饱和,制约了硅锌矿 的进一步浸出,使得锌的浸出率很低; 而在高液固质 量比下,由于浸出样品中硅的总量较少,只有达到较 高的浸出率,浸出液中 SiO₂才趋于饱和,因此,能达 到较高的锌浸出率。

对不同液固质量比下锌和 SiO₂ 的浸出率进行比 较,其结果如图 9 所示。由于浸出样品为纯硅锌矿, 因此,若溶解产物均稳定存在于溶液中,浸出中锌与 硅的浸出率应基本一致。但图 9 结果表明,在不同液 固比下,硅的浸出率均比锌的低,这进一步表明,随 浸出进行,SiO₂在浸出液中过饱和后,可能以无定形 SiO₂从溶液中析出,但无定形 SiO₂析出过程较缓慢, 制约了浸出过程的进行。



图 9 液固质量比对锌和硅浸出率的影响

Fig.9 Effects of mass ratio of liquid to solid on zinc and silica leaching efficiency

2.4 浸出液初始 SiO₂ 浓度对锌浸出率的影响

研究表明, 硅锌矿在(NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系中 难以浸出, 归因于 SiO₂ 在浸出液中较低的溶解度和过 慢的析出速度。为验证此点, 在矿样粒径 96~109 μ m、 总氨浓度 7 mol/L、n(NH₄⁺)/n(NH₃)为 1、液固质量比 200:1、温度 323 K、搅拌速率 350 r/min 的条件下,考察了浸出液中初始 SiO₂浓度对锌浸出率的影响,其结果如图 10 所示。



图 10 浸出液中 SiO₂初始浓度对锌浸出率的影响 Fig.10 Effect of initial SiO₂ concentration in lixivium on zinc leaching efficiency

图 10 表明,随浸出液中初始 SiO₂浓度的增加, 锌浸出率显著降低,进一步证实了硅锌矿在 (NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系中的浸出主要受 SiO₂溶解度 制约的结论。值得一提的是,当浸出液中初始 SiO₂ 浓度达到饱和时,浸出 180 min 后,锌的浸出率也能 达到 18.10%,由此可以推断,浸出过程中,溶解于溶 液中的 SiO₂会发生过饱和析出,但其速度缓慢。

2.5 硅锌矿在(NH4)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系中的浸出 反应

根据以上研究结果,推断出硅锌矿在 (NH4)₂SO₄-NH₃-H₂O体系中的浸出反应为

$Zn_2SiO_4(s)+(2i-2)NH_3(aq)+4NH_4^+=$	
$2[Zn(NH_3)_i]^{2+}+(NH_4)_2SiO_3(aq)+H_2O(l)$	(2)
$(NH_4)_2SiO_3(aq)+H_2O(l)=2NH_3(aq)+H_4SiO_4(aq)$	(3)
$H_4SiO_4(aq)=SiO_2(s)+2H_2O(l)$	(4)
首反应为	

总反应为

 $Zn_2SiO_4(s) + (2i-4)NH_3(aq) + 4NH_4^+ = 2[Zn(NH_4)]^{2+} + SiO_4(s) + H_4O(1)$ (5)

$$2[2\Pi(\Pi_{3})_{i}] + SIO_{2}(S) + \Pi_{2}O(I)$$
 (3)

式中: *i*=1~4。浸出中,Zn(II)与 NH₃形成配合物进入 溶液,硅首先形成(NH₄)₂SiO₃进入溶液,(NH₄)₂SiO₃ 不稳定,发生双水解,生成 NH₃与 H₄SiO₄(aq),当溶 液中 SiO₂浓度达到饱和后会转化为无定形 SiO₂沉淀。

3 结论

1) 硅锌矿在(NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系中可以浸 出。 温度、总氨浓度、液固质量比以及浸出液初始 SiO₂浓度对锌浸出率均有不同程度的影响,其中,液 固质量比和初始 SiO₂浓度的影响尤为显著。

2) SiO₂在(NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系中饱和溶解度 较小,随温度及体系组成不同,波动在 0.3 g/L 左右。 浸出中,硅锌矿中的硅溶解进入浸出液,并逐步趋于 饱和,使得浸出速率减慢,甚至趋于停滞,是硅锌矿 在(NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O 体系中难以浸出的主要原因。

 3) 浸出中,当浸出液中 SiO₂ 过饱和后,可从溶 液中析出,但这一过程过于缓慢,制约了浸出过程的 进行。

REFERENCES

- [1] 郭兴忠,张丙怀,阳海彬,杨辉.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 Xing-zhong, ZHANG Bing-huai, YANG Hai-bin, YANG Hui. Melting-reduction of low-grade zinc oxide ores[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23(1): 57-60.
- [2] MATTHEW I G, ELSNER D. The processing of zinc silicate ores—A review[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1977, 8(1): 85–91.
- [3] 蒋继穆. 我国铅锌冶炼现状与持续发展[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): 52-62.
 JIANG Ji-mu. Status and sustainable development of lead and zinc smelting industry in China [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S1): 52-62.
- [4] 杨天足,任 晋,刘伟锋,窦爱春,刘伟,张杜超. Zn(II)-Glu²⁻-CO₃²⁻-H₂O体系热力学平衡分析[J].中国有色金属学报,2009,19(6):1155-1161.

YANG Tian-zu, REN Jin, LIU Wei-feng, DOU Ai-chun, LIU Wei, ZHANG Du-chao. Thermodynamics equilibrium analysis of Zn(II)-Glu^{2–}-CO₃^{2–}-H₂O system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 19(6): 1155–1161.

- [5] MATTHEW I G, ELSNER D. The hydrometallurgical treatment of zinc silicate ores[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1977, 8(1): 73–83.
- [6] KUMAR R, BISWAS A K. Zinc recovery from zawar ancient siliceous slag[J]. Hydrometallurgy, 1986, 15(3): 267–280.
- [7] BODAS M G. Hydrometallurgical treatment of zinc silicate ore from Thailand[J]. Hydrometallurgy, 1996, 40(1/2): 37–49.

- [8] ESPIARI S, RASHCHI F, SADRNEZHAAD S K.
 Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content
 [J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(1/2): 54–62.
- [9] HUA Y, LIN Z, YAH Z. Application of microwave irradiation to quick leach of zinc silicate ore[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(6): 451–456.
- [10] 李存兄,魏 昶,樊 刚,杨秀丽,徐宏胜,邓志敢,李旻廷, 李兴彬. 高硅氧化锌矿加压酸浸处理[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(9): 1678-1683.
 LI Cun-xiong, WEI Chang, FAN Gang, YANG Xiu-li, XU

Hong-sheng, DENG Zhi-gan, LI Min-ting, LI Xing-bin. Pressure acid leaching of high silicon zinc oxide ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(9): 1678–1683.

- [11] SANTOS F M F, PINA P S, PORCARO R, VICTOR A O, CAELOS A S, VERSIANE A L. The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide [J]. Hydrometallurgy, 2010, 102(1/4): 43-49.
- [12] CHEN Ai-liang, ZHAO Zhong-wei, JIA Xi-jun, LONG Shuang, HUO Guang-shen, CHEN Xing-yu. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(3/4): 228–232.
- [13] CHEN Ai-liang, ZHAO Zhong-wei, JIA Xi-jun, LONG Shuang, HUO Guang-shen, CHEN Xing-yu. Mechanochemical leaching of refractory zinc silicate (hemimorphite) in alkaline solution[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(3/4): 255–258.
- [14] 杨大锦,朱华山,陈加希.湿法提锌工艺与技术[M].北京: 治金工业出版社,2007:56-73.
 YANG Da-jing, ZHU Hua-shan, CHEN Jia-xi. Zinc hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 56-73.
- [15] 刘凤林,金作美,王励生.高硅硫化锌精矿氧化焙烧中硅酸 锌生成反应的动力学[J].中国有色金属学报,2001,11(3): 514-517.

LIU Feng-lin, JIN Zuo-mei, WANG Li-sheng. Kinetics of formation reaction of Zn_2SiO_4 during roasting high silica-containing sphalerite concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 514–517.

- SOUZA A D, PINA P S, LIMA E V O, SILVA C A, LEAO V A.
 Kinetic of sulphuric acid leaching of a zinc silicate calcine[J].
 Hydrometallurgy, 2007, 89(3/4): 337–345.
- [17] HARVEY T G. The hydrometallurgical extraction of zinc by ammonium carbonate: A review of the Schnabel process [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2006, 27(4): 231–279.
- [18] FILIPPOU D. Innovative hydrometallurgical processes for the primary processing of zinc[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2004, 25(3): 205–252.
- [19] MENG X, HAN K N. The principles and applications of

ammonia leaching of metals—A review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1996, 16(1): 23–61.

[20] 唐谟堂,欧阳民.硫铵法制取等级氧化锌[J].中国有色金属 学报,1998,8(1):118-121.

TANG Mo-tang, OU Yang-min. Preparation of grade zinc oxide by using ammonium sulfate and ammonia complex leaching process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(1): 118–121.

- [21] 张保平,唐谟堂,杨声海. 氨法处理氧化锌矿制取电锌[J]. 中 南大学学报: 自然科学版, 2003, 34(6): 619-623.
 ZHANG Bao-ping, TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai. Treating zinc oxide ores using ammonia-ammonium chloride to produce electrolysis zinc[J]. Journal of Central South University: Natural Science, 2003, 34(6): 619-623.
- [22] 杨声海,唐谟堂,邓昌雄,张顺应.由氧化锌烟灰氨法制取高 纯锌[J].中国有色金属学报,2001,11(6):1110-1113.

YANG Sheng-hai, TANG Mo-tang, DENG Chang-xiong, ZHANG Shun-ying. Making high-purity zinc from zinc oxide fume dusts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(6): 1110–1113.

- [23] 朱 云,胡 汉,苏云生,杨保民. 难选氧化锌矿氨浸动力学[J]. 过程工程学报, 2002, 2(1): 81-85.
 ZHU Yun, HU Han, SU Yun-sheng, YANG Bao-min. Kinetics of leaching poorly floated zinc oxide ore with ammonia[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2002, 2(1): 81-85.
- [24] 曹琴园,李 洁,陈启元. 机械活化对异极矿碱法浸出及物理 性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(2): 354-362.
 CAO Qin-yuan, LI Jie, CHEN Qi-yuan. Effects of mechanical activation on alkaline leaching and physicochemical properties of hemimorphite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(2): 354-362.

(编辑 李艳红)