

综合利用低品位氧化锌矿的技术现状及研究进展

王吉凤¹, 付恒毅², 闫晓彤¹, 王鹏程³, 王乐¹

(1. 华北理工大学, 冶金与能源学院, 河北 唐山 063210; 2. 华北理工大学, 电气工程学院, 河北 唐山 063210; 3. 北京科技大学, 钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083)

摘要: 最新的十四五计划提出, 我国鼓励对伴生矿、低品位矿和尾矿等矿山资源的综合利用, 加强资源综合利用是改变粗放型经济增长, 实现循环经济与绿色发展的重要手段。随着锌、铅等有色金属需求量的增加以及有限高品位锌矿资源的日益枯竭, 综合回收利用中低品位氧化锌矿中的有价组分迫在眉睫。首先, 本文从焙烧法和浸出法两个方面对低品位氧化锌矿资源综合利用的现有工艺技术原理、工艺流程及成效进行了综述性分析, 提出了各项工艺在应用中存在的问题。其次, 对微生物湿法冶金技术综合利用低品位氧化锌矿及含锌废料的研究现状进行简要分析。最后, 对低品位氧化锌矿综合利用的前景进行了展望: 微生物湿法冶金技术尤其是微生物-化学联合工艺技术, 因其具有既能实现有价组分的高效回收, 又能实现经济效益、绿色环保双赢的特点, 将是未来研究的重点方向。

关键词: 低品位氧化锌矿; 焙烧法; 生物冶金; 综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.022

中图分类号: TF803 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 02-0131-10

我国氧化锌矿资源丰富, 主要分布在四川、云南等省, 其主要特点为富矿少、贫矿多, 且多为伴生矿, 含有锌、铅、硅、铁等有价元素^[1]。氧化锌矿的处理方法分为火法和湿法两种。火法炼锌虽然锌回收率高, 但是流程长、能耗大、污染环境, 所以逐渐被现代工业淘汰。湿法炼锌又分为酸法、碱法和微生物浸出法, 酸法工艺是目前应用最为广泛的方法, 浸出率高、效率高, 但浸出过程需要严格控制浸出条件, 有腐蚀性, 对设备要求较高, 对于低品位氧化锌矿来说, 浸出率低且杂质多, 易生成硅胶造成过滤困难^[2]。碱法工艺的选择性高、效率高, 分为氢氧化钠浸出法和氨浸出法, 其中氢氧化钠浸出法可同时浸出锌、铅、硅, 适用于品位较低、伴生的氧化锌矿, 但是后续三者的有效分离成为难点, 需要进一步研究。氨浸法难以控制密封的工艺环境, 容易造成氨挥发而产生浪费^[3]。微生物法近几年逐渐发展起

来, 成为工艺研究的新方向。大多数氧化锌矿处理工艺的研究重点在于如何有效提高锌的回收率, 而其他有色金属资源被大量浪费, 形成的废弃物不仅占用土地, 且对环境产生污染^[4]。此外, 对于成分复杂、杂质含量高的低品位伴生氧化锌矿, 用传统湿法处理工艺成本较高, 有价组元回收率低, 需要提出一种新的综合利用的处理方法。一方面, 低品位氧化锌矿综合利用的提出, 符合我国鼓励矿山对共伴生矿、低品位矿和尾矿等固废的综合利用的政策导向, 中国自然资源部发布的《全国矿产资源节约与综合利用报告 (2020)》指出: 要坚持节约资源和保护环境的基本国策, 力争5年左右的时间, 基本构建形成“调查监测数字化、梯级利用标准化、技术推广常态化、监管服务信息化、配套政策系统化”的矿产资源节约与综合利用新格局, 推进资源全面节约和高效利用^[5]。另一方面, 低品位锌矿资源的综合

收稿日期: 2021-02-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52174314), 河北省高等学校科学技术研究项目 (ZD2021331)

作者简介: 王吉凤 (2000-), 女, 硕士, 研究方向为材料成型及控制工程, 锂电池。

通信作者: 王乐 (1985-), 男, 讲师, 研究方向为矿产资源综合利用。

工原料（ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaOH ）的循环利用。工艺流程见图2。

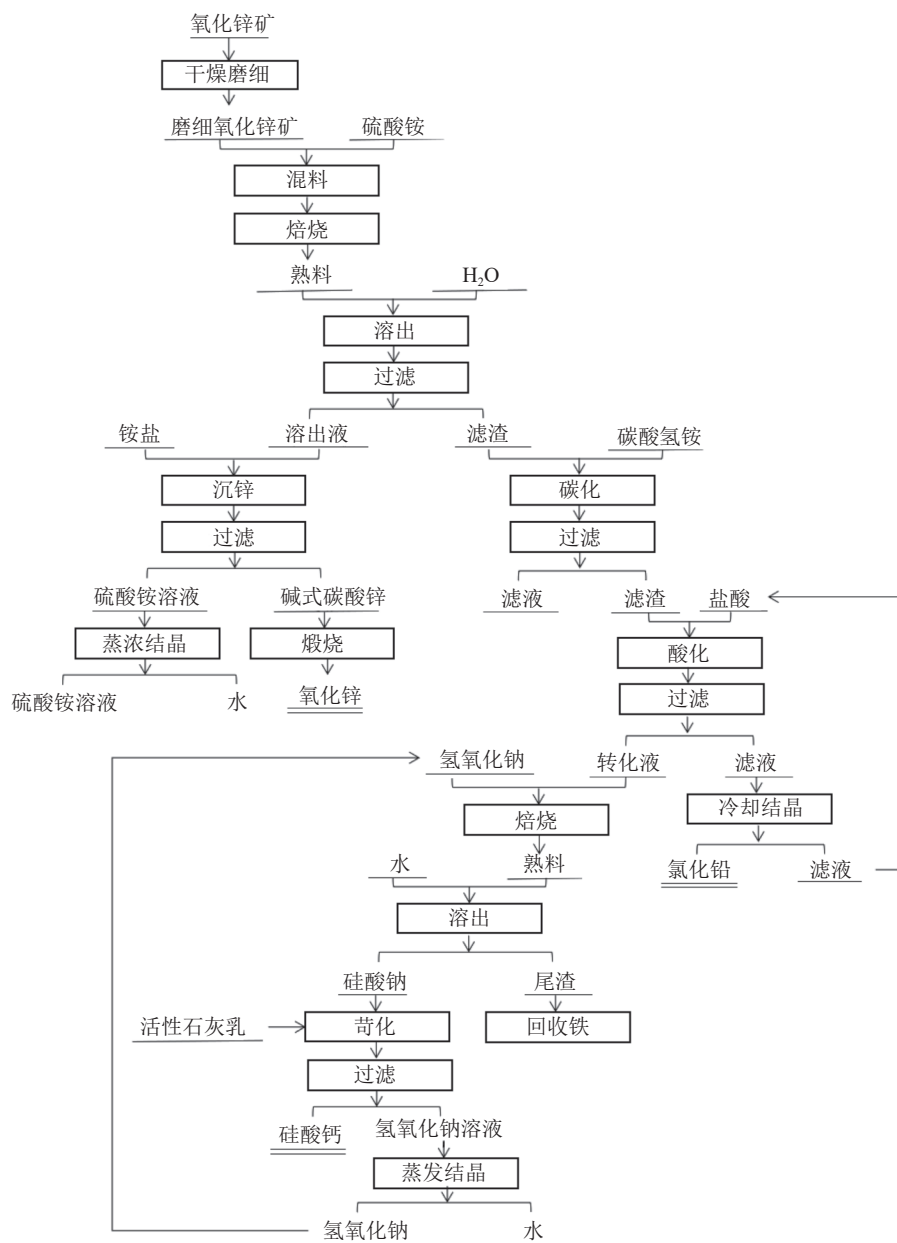


图2 硫酸铵焙烧法工艺流程

Fig.2 Ammonium sulfate roasting process flow chart

硫酸铵焙烧法将低品位氧化锌矿中的 Zn、Pb、Si 分别制成碱式碳酸锌、氯化铅和硅酸钙产品，铁也得到了有效的富集，整个过程反应条件温和，各组分提取率较高，经水溶可实现 Zn 与 Si、Pb、Ca 的分离，但是反应过程较为复杂，对于高钙型低品位氧化锌矿，与 CaO 结合的 SO_4^{2-} 无法循环^[9]，可能造成原料的浪费。

1.3 浓硫酸焙烧法

王乐等^[10]采用浓硫酸焙烧法综合利用氧化锌

矿。该工艺以云南兰坪氧化锌矿为原料，将氧化锌矿与工业浓硫酸在反应温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应时间 120 min ，酸矿摩尔比 $1.6:1$ 的较佳工艺环境下进行焙烧，在温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ ，时间为 70 min ，固液比为 $5:1$ ，搅拌强度为 300 r/min 的较佳溶出条件下进行溶出。在此过程中，Zn、Fe、Al 与浓硫酸反应，生成可溶性硫酸盐，溶出后进入溶液，而 Ca、Pb 和 Si 等富集在渣中。进而将得到的溶出液经过双氧水氧化-中和水解的方式将其中的 Fe、

Al 去除；得到的提锌渣则采用氯化钙络合浸出法提取渣中的铅，最后通过调节 pH 值进行沉铁，实现 Pb 与其夹杂的少量 Fe 分离，最后得到了电解锌的硫酸锌溶液和碱式氯化铅前驱体。结果显示

锌的提取率最高达 99.02%，铝的提取率为 77.68%，铁的提取率为 23.78%；提锌渣通过浸出后得到铅的浸出率为 93.8%，铁的浸出率为 19.28%。该工艺的具体流程见图 3。

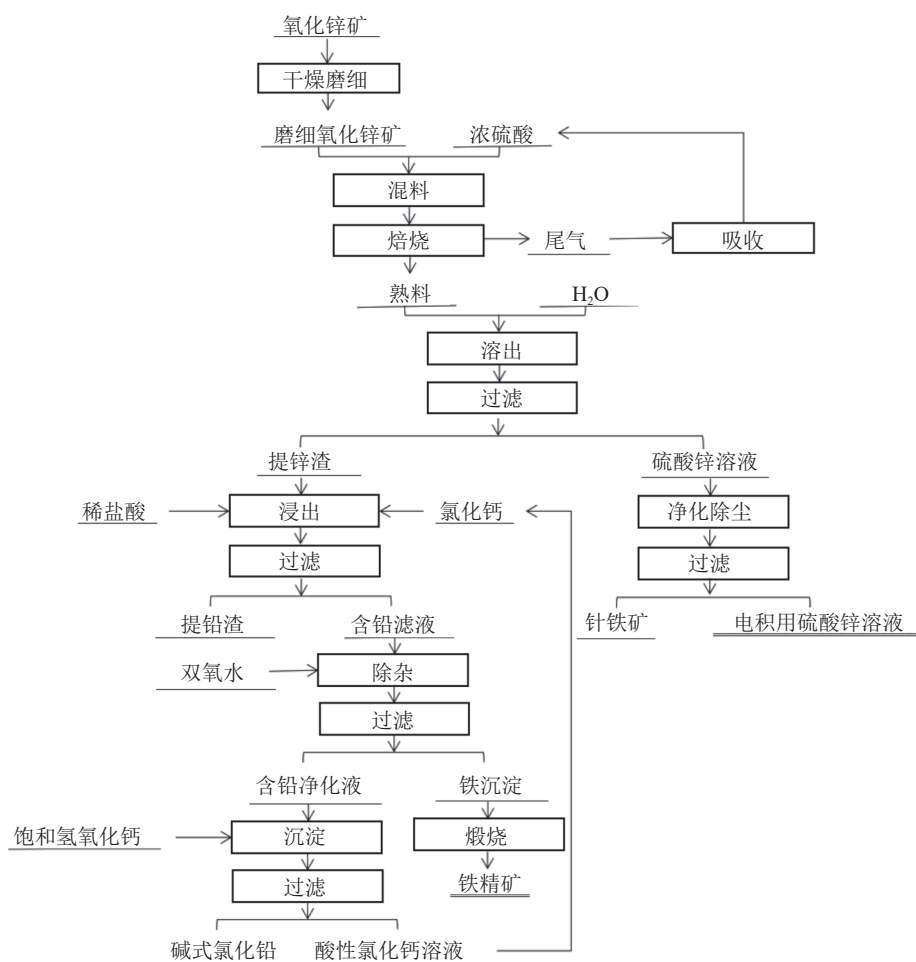


图 3 浓硫酸焙烧法工艺流程

Fig.3 Process flow chart of concentrated sulfuric acid roasting

该工艺实现了低品位氧化锌矿的 Zn、Pb 有价组分的回收利用，除杂产物铁可以作为炼铁的原 料，有很重要的现实意义和应用价值。反应温度 较低，反应过程较为简单，反应过程中产生的二 氧化硫等尾气，采用吸收装置吸收后返回原料 继续使用，不仅节约了成本，更避免了对环境的 污染。浓硫酸具有一定的腐蚀性^[1]，导致该工 艺具有一定的危险性，对设备的要求较高。

2 浸出法

2.1 硫酸浸出法

王磊等^[2]将氧化锌矿和水按一定配比加入硫 酸中浸出，过滤分离得到滤液和滤渣；滤液进一

步使用碳酸铵沉淀剂制备碱式碳酸锌和硫酸铵， 分别经过干燥煅烧、蒸浓结晶得到氧化锌和硫酸 铵产品。滤渣则进一步通过 $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-HCl}$ 转化法 提取铅、锑后，碱熔融焙烧提取硅，焙烧经溶出 后得到硅酸钠溶液和尾渣，尾渣提取铁。硅酸钠 溶液经碳分后得到沉淀二氧化硅，干燥得到白炭 黑；苛化碳酸钠溶液制备沉淀碳酸钙和氢氧化钠 溶液，氢氧化钠溶液蒸浓结晶返回提硅工序。结 果显示，在 H_2SO_4 浓度为 75 g/L、固液比为 6:1、 搅拌速度 400 r/min、浸出温度 80 °C、浸出时间 90 min 的条件下，锌的提取率最高达 96%；Pb 和 Sr 的提取率接近 90%，并制成高纯针状 PbCl_2 和 颗粒状 SrCO_3 产品；Si 的提取率达 83%。具体工

艺流程见图4。

该工艺与焙烧低品位氧化锌矿的方法实质上是类似的，都是先将 Zn、Al、Fe 等转变为可溶性盐类化合物溶进溶液当中，而 Pb、Sr 等不溶性沉淀进入渣中，实现分离提取的作用，该工艺先进

行湿法浸出，再利用氢氧化钠焙烧进行提取硅渣，最后经过碳分得到二氧化硅沉淀，经过酸浸、焙烧、碳分、沉锌等处理过程，各有价组分的平均提取率接近 90%，达到了很高的水平，但该工艺的工艺过程较为复杂，经济成本较大。

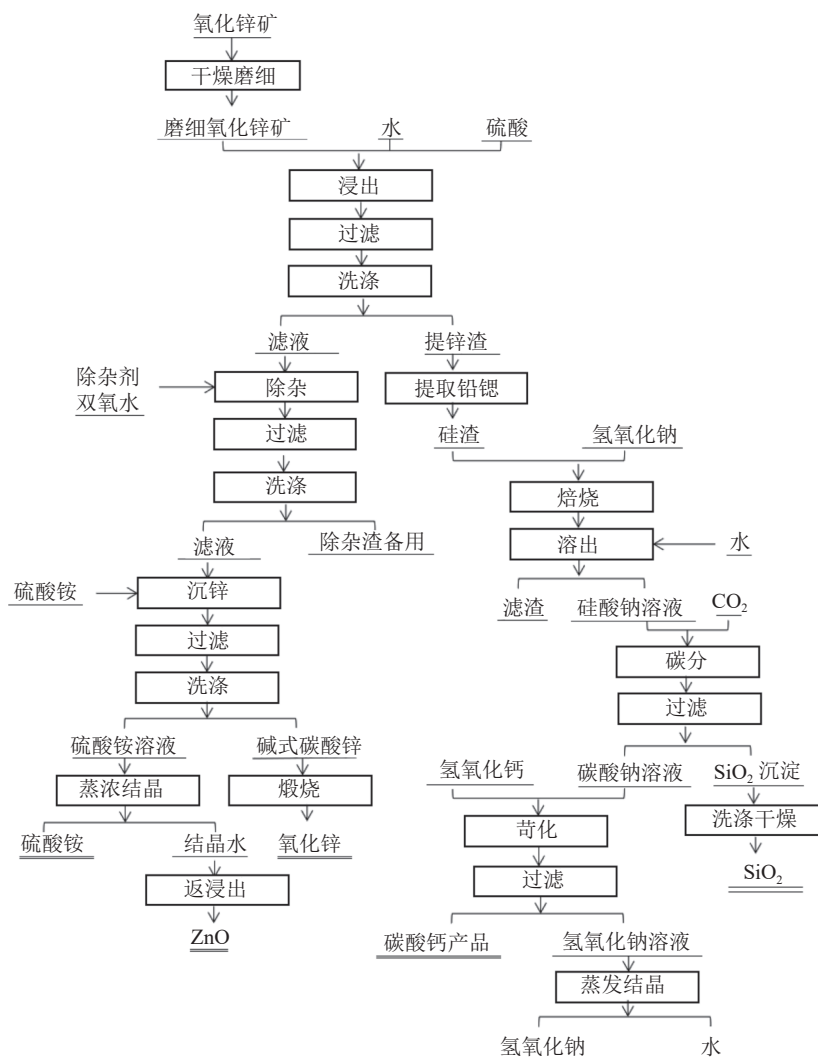


图4 硫酸浸出法工艺流程

Fig.4 Flow chart of sulfuric acid leaching process

2.2 堆浸法

堆浸法是一种以筑堆技术和喷淋方法为关键点的冶金技术，主要用于处理一般传统方法所不能解决的低品位矿^[13]。

水浩东等^[14]利用废酸堆浸氧化铜锌矿，从浸出液中回收硫酸铜、铁红、铁黄、活性氧化锌及硫酸铵。氧化铜锌矿经过破碎粒度达到-50 mm，筑堆，堆尺寸 50 m×10 m×1.2 m，浓度为 10% 的工业废酸，注入耐酸泵循环堆浸。定期抽出部分浸出液下步提取 Cu、Zn，定期补充废酸，直到堆

浸结束。反应过程见图5。

该堆浸工艺利用工业废酸，回收废弃氧化矿石中的有价金属，实现“以废治废”，工艺简单，具有经济效益、社会效益和环保效益。但是周期长，容易污染空气和土壤。

上述焙烧法和浸出法都能够较好的将低品位氧化锌矿中的有价金属回收利用，具有工艺处理周期较短，反应效果明显，有价金属回收率较高等优势，且工艺过程中能够实现物质循环利用，保证了经济效益的同时也避免了对环境的污染，

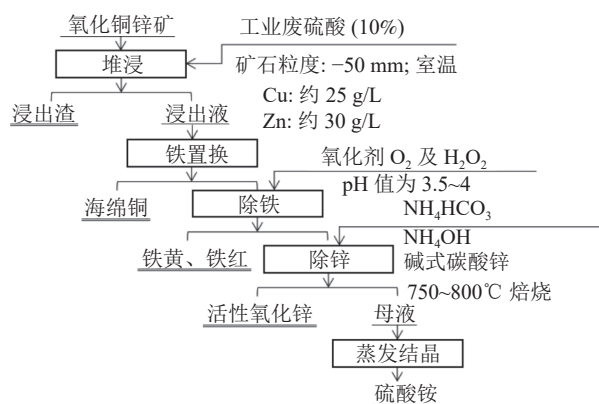


图5 堆浸法工艺流程

Fig.5 Heap leaching process flow chart

具有很强的现实意义和工业价值。

但其工艺较为复杂，对设备有一定的要求，

且受低品位氧化锌矿的不同矿区化学成分及矿物组成复杂多变的影响，在一定程度上限制了其各工艺的拓展性应用发展。

3 微生物湿法冶金技术

微生物湿法冶金技术是一项新兴的低品位矿综合利用的方法。该技术的原理是利用微生物所产生的代谢产物，对金属矿物进行氧化或者酸化，以加速其分解，进而将其中的有价金属浸出^[15]。目前微生物浸出技术已广泛用于低品位硫化铜矿的生产^[16]，同时也对锌矿资源的利用提供了新的解决思路。表1给出了近几年来微生物浸出技术处理含锌物料的部分研究结果。

表1 微生物浸出技术处理含锌废料的部分研究结果^[17-21]

Table 1 Some research results of the treatment of zinc-containing waste by microbial leaching technology

含锌材料	细菌种类	技术条件	锌浸出率	引用
废弃锌-锰电池	硫氧化硫杆菌; 费氏钩端螺旋体	浸出温度33℃, pH值 1.9, 纸浆密度5%, 浸出时间13 d	85.1%	[17]
铅和硫化锌尾矿	氧化铁硫杆菌	浸出温度30℃, pH值 2.0, 纸浆密度5%, 浸出时间50 d	97.85%	[18]
锌浸渣	硫氧化硫杆菌	浸出温度30℃, pH值 3.3, 纸浆密度2%, 浸出时间45 d	79%	[19]
含锌铜矿石	硫代硫杆菌, 费氏钩端螺旋体	浸出温度30℃, pH值 1.5, 浆密度10%, 浸出时间6 d	74.35%	[20]
废刹车片	硫氧化硫杆菌, 氧化亚铁硫杆菌	浸出温度30℃, pH值 1.0, 浆密度4%, 浸出时间9 d	72%	[21]

3.1 生物冶金堆浸工艺

生物冶金堆浸法也可以理解为深层矿体生物原位浸出工艺，是通过向矿体中注入生物浸出剂，利用微生物产生的酸性富铁浸出剂，将埋在地下深层(>1 km)的破裂矿体中的目标金属溶解，促进其溶出，工艺见图6^[22]。产生的浸出液(PLS)会泵送到陆地表面，完成金属的提取和回收；在生物反应器中Fe³⁺会氧化再生，浸出剂重新注入地下循环使用。Pakostov等^[23]为了检验间接

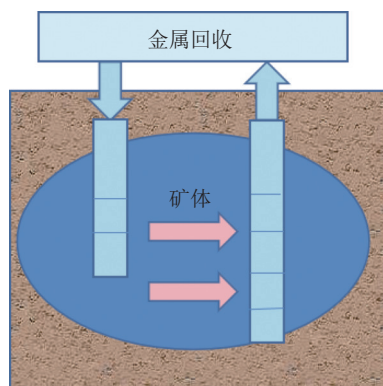


图6 深层生物原位浸出工艺

Fig.6 Principle of deep biological in situ leaching

生物浸提法从矿体中提取金属的可行性，在常压下，温度为30℃的无气柱反应器中，使用多金属硫化黑片岩矿石进行了测试。在最初的0.1 mol/L硫酸浸出阶段之后，使用实验室规格的生物反应器中生成的Fe³⁺浸出剂对矿石进行了氧化溶解。16周后，矿石中93%的Mn、88%的Co、79%的Ni、75%的Fe、75%的Zn和55%的Cu被提取出来。

微生物浸出反应周期较长，金属的浸出率较低，浸出金属种类单一^[24]，但是反应是在弱酸环境下进行，反应温度低，不需要消耗或者消耗较少的化学药剂，能耗低，具有绿色无污染，工艺简单，经济效益高等优点^[25-26]。省略了采矿的步骤，适用于难以开采的矿石，尤其是针对低品位难以富集回收的低品位氧化锌矿，具有很大的研究空间及应用前景，后续应着重加强生物菌种与金属浸出之间关系以及浸出液中金属的有效分离的理论研究。

3.2 微生物-化学联合处理工艺

低品位氧化锌矿中有价金属种类较多，且在矿中的赋存状态和性质不同，很难通过单一的微

生物浸出工艺达到理想的浸出效果。近年来,微生物-化学联合浸出技术在原矿浸出和固废回收领域已有相关研究(表2)^[27]。

张婧等^[28]针对次生硫化铜精矿,提出了微生物-化学联合浸出的新工艺,即在生物浸出初期添加适量硫酸高铁(Fe^{3+})。首先对矿样进行酸浸实验,其次对酸浸渣分别进行单独的化学浸出实验、单独的微生物浸出实验以及化学($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)-微生物(细菌)联合浸出实验。实验结果表明:微

生物-化学联合浸出实验(较优浸出条件下),铜浸出率比单独生物氧化浸出率高41.92%,比单独化学氧化浸出率高27.31%,联合浸出铜总浸出率可达84.36%。

该工艺解决了次生硫化铜精矿传统火法工艺处理过程中的高能耗、重污染等问题,克服了单独化学浸出 Fe^{3+} 不能再生和单独微生物浸出有延迟期从而导致浸出效率较低的缺陷,达到对铜离子持续高效浸出的理想效果。

表2 微生物-化学联合浸出实验与其中单独实验的对比

Table 2 Comparison of microbial - chemical leaching experiments with individual experiments

实验类型	实验条件	铜浸出率
酸浸试验	矿样粒度-0.080 mm, 矿浆浓度20%, 搅拌浸出60~90 min	17.13%
单独的化学浸出实验	一定浓度的 Fe^{3+} , 浸出48 h	53.82%
单独的微生物浸出实验	Fe^{2+} 浓度9 g/L, 矿浆浓度10%, 温度30℃, 接种量10%、粒度-0.080 mm	40%
微生物-化学联合浸出实验	在单独生物浸出(较优浸出条件下)的初期添加浓度为80 g/L的 Fe^{3+} , 浸出时间为8 d	84.36%

黄玉霞等^[29]利用微生物-化学联合工艺处理电解锰废渣,该实验采用已被驯化的耐锰真菌浸取回收电解锰废渣中的Mn以及其中含有的少量Fe, Al等有价值金属,得到Mn的较大浸取率达84%。为得到较纯的锰化合物产品,进一步采用NaOH和HCl对浸滤液进行净化,回收所得产品 MnCl_2 的纯度超过77%。选用微生物-化学联合处理工艺既能解决化学法回收贫锰矿中锰时具有的高耗能,二次污染严重以及工艺复杂等问题,又能解决微生物法浸矿过程中对产品净化难,浸取率低等问题。

微生物湿法冶金技术可以实现比上述焙烧法、浸出法更加经济高效、绿色环保和综合回收的理想效果,目前正在难处理金矿和次生硫化铜矿等领域实现了工业化生产,在大洋锰结核和黑色页岩等有一定金属含量的矿物处理领域也取得了一定的研究成果,但其在低品位锌矿资源综合利用领域的研究目前大多还是停留在实验室阶段,其工业化应用还需解决浸出过程中细菌长大机制、浸出过程控制、生物冶金设备的研发等诸多问题,因此有着巨大的研究空间,其理论的深入研究、与现代智能技术的结合以及生物冶金设备的研发应该为今后研究的重点。此外,微生物-化学联合浸出工艺结合了微生物浸出法和传统化学浸出法的优点,具有周期短、浸出率高、更绿色环保、经济成本更低、二次污染风险更小等优

点。微生物-化学联合浸出工艺为低品位氧化锌矿及锌废料等固废资源的高附加值利用提供了新的方向。

4 结论及展望

上述介绍的焙烧法、浸出法和生物湿法冶金技术均是从综合利用低品位氧化锌矿的角度出发,是清洁、高附加值利用氧化锌矿的工艺路线。但是同样也存在着一定的问题,具有进一步深入研究的空间,未来工艺的发展可以朝着下面几个方向进行:

(1) 低品位氧化锌矿储量大,但矿体的化学成分、矿物组成受多种因素的影响而复杂多变,因此有必要对矿物特征、化学成分、分子结构等进行更深入的理论研究,此外,应更加注重与现代信息技术的结合,建立中低品位矿产资源的分级制信息统计库,同时也要注意理论与实际生产相结合,建立更加贴合实际的物理数学模型,对其各反应过程进行精准建模、实际预测。

(2) 焙烧工艺可以有效实现锌与硅、铅的分离,提取效果好;与其他方法相比,工艺简单,反应介质可循环利用,易于产业化,不易对环境产生二次污染。但是钙化合物在碱熔融反应中与 SiO_2 、NaOH反应生成难溶于水的 Ca_2PbO_4 、 Ca_2SiO_4 ,影响Si和Pb的提取率。因此对于高钙型低品位氧化锌矿,还需要进一步研究。

(3) 浸出法中的两种工艺本质上都是酸浸处理的进一步优化,有效的解决了传统酸法处理过程中存在的问题。近年来也出现了许多浸出冶金新方法,例如中和凝聚法、结晶除硅法、三分之一法等,适用于处理硅锌矿和异极矿等含有大量 SiO_2 的碱性脉石,为高硅氧化锌矿的处理提供了新途径,但是浸出介质腐蚀性强、耗量大,对设备要求高;浸出的有价金属离子的分离有待进一步研究。

(4) 微生物湿法冶金技术是处理氧化锌矿的新兴工艺,能有效分离氧化锌矿中的有价金属,工艺简单,经济效益高。目前该工艺正处于试验阶段,具有很大的发展空间,微生物湿法冶金技术可以实现比上述焙烧法、浸出法更加经济高效、绿色环保和综合回收的理想效果,是今后研究的重点方向。此外,微生物-化学联合工艺能够通过结合传统物理化学处理手段解决生物冶金的浸取周期长、浸取率低等问题,微生物冶金与传统物理化学冶金工艺的结合是未来最理想、最具潜力的新发展方向。

毫无疑问,包括锌浸出渣、铅锌尾矿等在内的低品位氧化锌矿的综合利用,是实现锌冶炼固体废物的零存储,将固体废物资源化利用的必然发展趋势。对相关技术的研究方面,应着重提高经济效益,充分利用其中的高价值成分,积极探索制备高附加值、性能优良和精制的高端材料。还应注意锌的浸出残余物本身作为危险废物的次要资源,应在制备新产品的生产过程中循环使用,以尽可能减少能耗。同时,要做好有毒重金属的凝固和防漏处理,避免有毒重金属的泄漏造成二次污染。

参考文献:

- [1] 洪磊. 云南某氧化铅锌矿可选性试验研究[J]. [矿产综合利用](#), 2019(4):68-72.
- HONG L. Study on the separability of lead and zinc oxide ores from Yunnan[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2019(4):68-72.
- [2] 许晓阳, 李黎婷, 谢洪珍, 等. 低品位氧化锌矿新工艺研究[J]. [矿产综合利用](#), 2017(5):52-54+62.
- XU X Y, LI L T, XIE H Z, et al. Study on new technology of low grade zinc oxide ore[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2017(5):52-54+62.
- [3] 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.
- 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.
- [4] 许大洪, 刘小妹, 崔伟勇, 等. 缅甸某难选锌氧化矿浮选工艺[J]. [矿产综合利用](#), 2021(2):17-22.
- XU D H, LIU X M, CUI W Y, et al. Flotation technology of a refractory zinc oxide ore in Burma[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2021(2):17-22.
- [5] 李文超, 王海军, 王雪峰, 等. 法规政策标准精准支撑, 开发利用水平稳步提升 [N]. 中国自然资源报, 2020-12-17(003).
- LI W C, WANG H J, WANG X F, et al. Steady progress has been made in the precise support of regulations, policies and standards for development and utilization[N]. [China Natural Resources Journal](#), 2020-12-17(3).
- [6] 安久长. 浅析低碳经济模式下开展有色金属矿产资源综合利用的价值[J]. [信息记录材料](#), 2021, 22(1):243-244.
- AN J C. Analysis on the value of comprehensive utilization of nonferrous metal mineral resources under the low carbon economic model[J]. [Information Recording Material](#), 2021, 22(1):243-244.
- [7] 陈兵, 申晓毅, 顾惠敏, 等. 碱焙烧法综合利用低品位氧化锌矿[J]. [矿产综合利用](#), 2016(5):30-33.
- CHEN B, SHEN X Y, GU H M, et al. Comprehensive utilization of low grade zinc oxide ore by alkaline roasting[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2016(5):30-33.
- [8] 邵鸿媚, 申晓毅, 孙毅, 等. 硫酸铵焙烧法综合利用低品位氧化锌矿[J]. [矿产综合利用](#), 2016(2):70-73.
- SHAO H M, SHEN X Y, SUN Y, et al. Comprehensive utilization of low grade zinc oxide ore by ammonium sulfate roasting[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2016(2):70-73.
- [9] 申晓毅, 邵鸿媚, 顾惠敏, 等. NaOH 焙烧 Zn_2SiO_4 反应机理 (英文)[J]. [Transactions of Nonferrous Metals Society of China](#), 2018, 28(9):1878-1886.
- SHEN X Y, SHAO H M, GU H M, et al. Reaction mechanism of NaOH roasting Zn_2SiO_4 [J]. [Transactions of Nonferrous Metals Society of China](#), 2018, 28(9):1878-1886.
- [10] 王乐. 低品位氧化锌矿提取铅锌的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
- WANG L. Study on extraction of lead and zinc from low grade zinc oxide ore[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.

- [11] 杨斌. 对湿法炼锌中热酸浸出-黄钾铁矾工艺的探讨[J]. *甘肃冶金*, 2010, 32(3):56-58.
- YANG B. Discussion on hot acid leaching-jarosite process in hydrometallurgical zinc smelting[J]. *Gansu Metallurgy*, 2010, 32(3):56-58.
- [12] 王磊, 徐智达, 申晓毅. 中低品位氧化锌矿综合利用试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(2):37-41.
- WANG L, XU Z D, SHEN X Y. Experimental study on comprehensive utilization of middle and low grade zinc oxide ore[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):37-41.
- [13] 王振银, 高文成, 温建康, 等. 锌浸出渣有价金属回收及全质化利用研究进展[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(11):1400-1410.
- WANG Z Y, GAO W C, WEN J K, et al. Research progress in recovery and utilization of valuable metals from zinc leaching residue[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(11):1400-1410.
- [14] 水浩东. 废酸堆浸氧化铜锌矿工艺[J]. *有色矿冶*, 2003(1):29-30+36.
- SHUI H D. Process of waste acid heap leaching copper-zinc oxide ore[J]. *Nonferrous Mining and Metallurgy*, 2003(1):29-30+36.
- [15] Yang Z H, Zhang Z, Chai L Y, et al. Bioleaching remediation of heavy metal-contaminated soils using *Burkholderia* sp. Z-90[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 3(1):145-152.
- [16] Diaz M A, De Ranson I U, Dorta B, et al. Metal removal from contaminated soils through bioleaching with oxidizing bacteria and rhamnolipid biosurfactants. *Soil Sediment Contamin Int*[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2015, 24(1):16-29.
- [17] 牛志睿. 高固液比下废旧锌锰电池生物淋沥的特性、机理和资源化利用[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- NIU Z R. Characteristics, mechanism and resource utilization of bioleaching of Waste Zn Mn batteries at high solid-liquid ratio[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2016.
- [18] 叶茂友. 铅锌硫化尾矿中金属的生物浸出行为及浸出机理的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2017.
- YE M Y. Bioleaching behavior and leaching mechanism of metals from lead zinc sulfide tailings[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017.
- [19] Sethurajan M, Lens P, Rene E R, et al. Bioleaching and selective biorecovery of zinc from zinc metallurgical leach residues from the Três Marias zinc plant (Minas Gerais, Brazil)[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017.
- [20] Sajjad, Wasim, Zheng, et al. Bioleaching of copper- and zinc-bearing ore using consortia of indigenous iron-oxidizing bacteria[J]. *Extremophiles Life Under Extreme Conditions*, 2018.
- [21] Zhang M, Guo X, Tian B, et al. Improved bioleaching of copper and zinc from brake pad waste by low-temperature thermal pretreatment and its mechanisms[J]. *Waste Management*, 2019, 87:629-635.
- [22] Haschke M, Ahmadian J, Zeidler L, et al. In-situ recovery of critical technology elements[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 138:248-257.
- [23] Pakostova E, Grail B M, Johnson D B. Indirect oxidative bioleaching of a polymetallic black schist sulfide ore[J]. *Miner Eng*, 2017, 106:102.
- [24] 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. Study on industrial production of resource utilization of low grade zinc oxide ore[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017.
- [25] Dong S H, Yun C, Ping X, et al. Study on the pre-treatment of oxidized zinc ore prior to flotation[J]. *Int J Miner Metall Mater* 2018, 25(2): 117-122.
- [26] Frenay J. Leaching of oxidized zinc ores in various media[J]. *Hydrometallurgy*, 1985, 15(2):243-253.
- [27] 王振银, 高文成, 温建康, 等. 锌浸出渣有价金属回收及全质化利用研究进展[J]. *工程科学学报*, 2020, v.42(319):14-24.
- WANG Z Y, GAO W C, WEN J K, et al. Research progress in recovery and utilization of valuable metals from zinc leaching residue[J]. *Journal of Engineering Sciences*, 2020, v.42(319):14-24.
- [28] 张婧. 化学—生物联合浸出次生硫化铜精矿的研究[D]. 昆明: 云南大学, 2015.
- ZHANG J. Study on the combined chemical-biological leaching of secondary copper sulfide concentrate[D]. Kunming: Yunnan university, 2015.
- [29] 黄玉霞. 生物—化学法回收电解锰废渣中锰的工艺及机理探讨[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- HUANG Y X. Study on the process and mechanism of recovery of manganese from electrolytic manganese waste residue by bio-chemical metho[D]. Changsha: Hunan university, 2011.

Present Situation and Research Progress of Comprehensive Utilization of Low Grade Zinc Oxide Ore

Wang Jifeng¹, Fu Hengyi², Yan Xiaotong¹, Wang Pengcheng³, Wang Le¹

(1.School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China; 2.School of Electrical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China; 3.Collaborative Innovation Center of Steel Generic Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China)

Abstract: According to the latest 14th Five-Year Plan, China encourages the comprehensive utilization of mining resources such as associated ore, low-grade ore and tailings. Strengthening the comprehensive utilization of resources is an important means to change the extensive economic growth and realize the circular economy and green development. With the increasing demand for valuable metals such as zinc and lead and the depletion of limited high-grade zinc ore resources, it is urgent to comprehensively recover and utilize the valuable components of middle and low grade zinc oxide ore. In this paper, the existing technology principle, process flow and effect of the comprehensive utilization of low grade zinc oxide ore resources are summarized and analyzed from two aspects of roasting method and leaching method, and the problems existing in the application of each process are put forward. Secondly, the research status of comprehensive utilization of low grade zinc oxide ore and zinc containing waste by microbial hydrometallurgical technology is briefly analyzed. Finally, the prospect of the comprehensive utilization of low grade zinc oxide ore is prospected: the microbial hydrometallurgy technology, especially the microbial and chemical combined process technology, will be the focus of future research because of its characteristics of not only realizing the efficient recovery of valuable components, but also realizing the win-win of economic benefits and environmental protection.

Keywords: Low-grade zinc oxide ores; Roasting method; Bio-metallurgy; Comprehensive utilization

//////////
(上接第 130 页)

Research Progress on Activation Mechanism of Pyrite Flotation

Li Shihao, Ma Qiang, Wang Long, Yang Xu

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology,
Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Pyrite is one of the most abundant sulfide minerals in nature, often associated with lead, zinc, copper and other high-value sulfide minerals. Activators are normally used to improve the floatability of pyrite that inhibited due to high alkalinity. The influence of activators on the surface properties of pyrite is the key to reveal its mechanisms. This study investigates the crystal properties of pyrite, including its crystal structure, band structure, density of states, Mulliken, electrochemical properties, etc. Taking the evolution of pyrite surface species as the starting point, this study introduces the effects of surface doping, vacancy defects and surface oxidation on its floatability. The activation mechanisms of ions and flotation agents are reviewed: copper and lead ions form active sites for the adsorption of collector on pyrite surface and promote the adsorption of collectors; acid activators remove hydrophilic precipitation and oxidation products on the surface of pyrite; salt activators react with atoms on pyrite surface to change the surface properties and hydrated layer structure, thereby promoting pyrite flotation. The focus on the surface properties of pyrite including observation, characterization, accurate calculation and simulation during activation, can provide a credible scientific basis for the development of efficient and clean activators, rational utilization of resources and environmental protection.

Keywords: Pyrite; Surface properties; Activation; Flotation; Density functional theory