

## 氧化锌矿石选矿研究现状及发展趋势

李春龙<sup>1</sup>, 吕超<sup>2</sup>, 吴丹丹<sup>2</sup>, 吴猛<sup>2</sup>, 付翔宇<sup>2</sup>, 臧照文<sup>2</sup>, 柏少军<sup>1,2</sup>

(1. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;  
2. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 主要介绍了氧化锌的硫化-胺法浮选、硫化-黄药浮选及其他选矿方法的工艺现状, 并从硫化方式和强化硫化过程等角度阐述了氧化锌选矿研究的发展。同时, 提出了氧化锌矿泥砂分离-胺黄联合浮选的新工艺, 即氧化锌矿预先分级, 得到砂矿(粗粒级)和矿泥(细粒级), 砂矿采用硫化-胺法浮选, 而矿泥采用氯氨催化硫化-黄药浮选。这一新工艺将可能为克服硫化-胺法浮选中不可跨越的矿泥障碍提供新途径。因此, 开展微细粒级氧化锌矿物强化硫化-黄药浮选机理研究, 对于我国难处理氧化锌矿石资源的高效开发利用具有十分重要的意义。

**关键词:** 微细粒级氧化锌; 强化硫化; 胺法浮选; 黄药浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.06.004

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 06-0019-06

随着硫化锌资源的枯竭, 氧化锌的开采利用量越来越大。由于我国氧化锌矿石的氧化程度高、锌品位低、组成复杂、共伴生组分多、泥化严重等原因, 锌选别指标比国外差, 精矿品位及回收率比国外低2%~5%, 实现氧化锌资源的高效回收利用, 是国家战略的需要, 是社会可持续发展的必然选择。

### 1 氧化锌矿选矿工艺现状及发展趋势

#### 1.1 选矿工艺现状

氧化锌矿的加工方法主要包括选矿、冶金和选冶联合方法三大类<sup>[1]</sup>。尽管低浓度锌溶液中锌溶剂萃取技术得以突破, 但浸出低品位氧化锌矿获取锌溶液的过程受到矿石中钙镁含量的影响, 大量低品位氧化锌矿仍然不能通过直接冶金的方法回收。选矿抛弃大量脉石, 特别是钙镁型脉石仍然是不可缺少的环节。氧化锌矿浮选方法中, 硫化-胺法浮选法和“硫化-黄药浮选”的研究较为普遍<sup>[2]</sup>, 但两者都没有得到广泛的工业应用。

#### 1.1.1 硫化-胺法浮选

硫化-胺法浮选是将氧化锌矿物经硫化钠硫化后, 采用脂肪胺类捕收剂进行浮选<sup>[3]</sup>, 其硫化可在常温条件下进行。胺类捕收剂对氧化锌矿物选择性好, 其选别指标通常比硫化-黄药浮选更为理想。1940年 Maurice Rey 和 McKenna 以硫化-伯胺法分别获得欧洲和美国专利, 氧化锌矿的浮选由此取得了突破性的进展。硫化-胺法浮选一直成为后来70多年中处理氧化锌矿石的普遍方法<sup>[4]</sup>。

Rausch 和 Mariacher<sup>[5]</sup>研究了硫化剂种类对菱锌矿浮选的影响, 研究表明, 硫化钠是菱锌矿较为理想的活化剂, 硫化钠不仅减弱了菱锌矿在水溶液中的亲水性, 而且促使碱性溶液的形成, 增强了胺类捕收剂在菱锌矿表面的吸附。Maurice Rey<sup>[6]</sup>发现脂肪胺可作为氧化锌矿物的捕收剂并证明伯胺比其他类型的捕收剂更有效。Billi 和 Quai<sup>[7]</sup>研究了胺的种类对氧化锌捕收性能的影响, 研究结果表明, 十二胺对氧化锌的捕收效果最好。胡岳华等<sup>[8]</sup>通过 Zeta 电位测定、浮选试验和溶液化

收稿日期: 2017-9-30

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51404118)

作者简介: 李春龙(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事选矿工艺及资源综合利用研究。

通讯作者: 柏少军(1983-), 男, 博士, 副教授, 主要从事选矿工艺及资源综合利用研究。E-mail: baishaojun 830829@126.com

学计算,研究了菱锌矿-方解石十二胺体系中的动电行为,证明锌胺络合物的生成是胺浮选菱锌矿的主要机理。Marabini A. M<sup>[2]</sup>通过红外光谱 (FTIR) 及 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究表明,菱锌矿与胺的作用机理是胺-锌络合物的协同效应。

我国柴河铅锌矿选厂<sup>[9]</sup>,由于矿石含有大量的矿泥,用胺法浮选氧化锌矿石时,锌精矿品位仅有 25.27%,回收率仅为 43.07%。杨敏等<sup>[10]</sup>采用了胺法浮选含锌 9.16% 的四川某难选氧化锌矿石,试验结果表明,矿泥对该氧化锌矿的浮选产生严重影响,不脱泥直接浮选基本无分选效果,而脱泥后氧化锌矿的浮选性能大为改观。李明晓等<sup>[11]</sup>研究了矿泥对云南某氧化锌矿石浮选指标的影响,试验结果表明,不脱泥即泥砂胺法混合浮选时,精矿品位为 8.02%,比原矿品位仅高了 0.5%,当脱泥量为 25% 时,锌精矿品位增加到 20.09%。周建琼<sup>[12]</sup>对四川会理某铅锌矿选厂高泥、高氧化硫化锌尾矿采用胺法浮选锌,生产实践表明:浮选前若不脱泥,无法选别,无论怎么调整药剂,均出现“发泡”现象,泡沫不载矿,无法控制选别过程,回收率低。预先脱泥后,回收率和品位均适当提高。

由此可见:用胺法浮选氧化锌矿最主要的弱点是对矿泥和盐类矿物敏感。此外,不宜处理含大量云母、碳质页岩和赤、褐铁矿等矿物。矿泥通常指粒度为  $-20\ \mu\text{m}$  的细粒物质,在氧化锌矿“硫化-胺法浮选”中,矿泥对浮选的影响主要表现在以下几个方面:(1) 由于矿泥表面带负电,与带正电的胺离子发生静电吸附作用,消耗大量胺;(2) 污染氧化锌矿表面,改变其表面性质使得捕收剂作用时失去选择性;(3) 罩盖矿物表面,阻碍目的矿物与捕收剂的结合及目的矿物表面的捕收剂与气泡发生作用;(4) 矿泥中的溶性盐类矿物与溶液体系及矿物表面组分的交互作用减弱目的矿物的疏水性。因此,如何解决矿泥问题成为硫化-胺法浮选的关键。

为减少氧化锌矿硫化-胺法浮选中矿泥的影响,研究者和选矿工作人员已进行了大量的工作。其中采用虹吸法或水力旋流器预先脱泥可以有效

的消除矿泥的影响。如我国最大、亚洲第二大的兰坪铅锌矿,在氧化锌浮选前进行了脱泥作业<sup>[13-14]</sup>。但是,预先脱泥势必造成大量锌金属的损失。北京矿冶研究总院和昆明冶金研究院对兰坪难选氧化铅锌矿石曾进行了大量的试验研究工作<sup>[14-15]</sup>,500 t/d 灰岩氧化矿工业试验结果表明:氧化锌精矿品位为 26.44%,回收率为 53.13%,损失于矿泥中的锌金属高达 30.22%,这是造成锌回收率低的主要原因。蒋明华等<sup>[16]</sup>对兰坪氧化矿进行了 500 t/d 的工业试验,锌总回收率仅为 56.79%。经分析发现,进入氧化锌浮选作业的锌金属量仅占原矿的 65.84%,虽然氧化锌浮选总作业回收率达 80.70%,但 30.22% 的金属量在矿泥中损失而无法回收。显而易见,脱泥过程中大量微细粒级锌矿物的损失是氧化锌矿硫化-胺法浮选中选矿综合指标不高的根本原因所在,如何有效地回收泥矿中微细粒级锌矿物,成为选矿工作者提高氧化锌浮选指标须攻克的一项关键技术。

#### 1.1.2 硫化-黄药浮选

硫化-黄药浮选是将氧化锌矿物经硫化钠硫化后,添加硫酸铜作为活化剂,采用高级黄药类捕收剂进行浮选。与硫化-胺法浮选相比,硫化-黄药浮选受矿泥的影响要小得多。

Gaudin<sup>[17]</sup>提出己基黄原酸盐和戊基黄原酸盐能够捕收菱锌矿矿物。但生产实践表明,这两种捕收剂对菱锌矿矿物的捕收能力弱,其根本原因是黄药类捕收剂与锌离子作用形成的盐具有很大的溶度积,而硫化是实现菱锌矿黄药浮选的第一步。目前,菱锌矿的硫化机理主要有以下两种观点:(1) 阴离子交换作用<sup>[18-19]</sup>,即  $\text{S}^{2-}$  或  $\text{HS}^-$  离子与  $\text{CO}_3^{2-}$  离子发生交换,从而在矿物表面形成硫化薄膜;(2) 金属硫化物沉淀的吸附作用<sup>[20-21]</sup>,通常在低浓度  $\text{S}^{2-}$  或  $\text{HS}^-$  离子下,它们与矿物组份或矿浆溶液中的金属离子作用生成硫化物沉淀,并吸附在菱锌矿矿物的表面,从而实现矿物的硫化。因此,矿物表面氧化物种的性质、溶液中  $\text{S}^{2-}$  或  $\text{HS}^-$  离子浓度、溶液中杂质组份 ( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  离子等) 对菱锌矿的硫化机理及硫化效果具有重要的影响。Ozbayoglu 等<sup>[22]</sup>提出氧化锌矿硫化-黄药浮选的

方法, 研究表明随着硫化效果的改善, 矿物的疏水性提高, 但过量的硫化钠对矿物黄药浮选产生明显的抑制作用。其原因在于过量硫化钠水解的 $S^{2-}$ 将吸附在硫化膜的表面, 降低了矿物表面的电荷而不利于黄药的吸附。米特罗凡诺夫<sup>[23]</sup>研究菱锌矿硫化后用硫酸铜活化, 再用黄药捕收时指出矿物表面随着硫化钠浓度的增加会阻止黄药在菱锌矿上的吸附, 而抑制菱锌矿的可浮性。国外诸多学者在氧化铅锌浮选研究中都得到了这一结论<sup>[24-28]</sup>。可见, 硫化效果的好坏, 在氧化锌矿黄药浮选进行中至关重要。实现氧化锌矿物的有效硫化, 获得稳定的人造硫化锌表面, 成为氧化锌矿硫化-黄药浮选的关键。

为实现氧化锌矿物的有效硫化, Ejtemaei<sup>[29]</sup>提出了加温硫化, 当矿浆加温至 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ , 有利于氧化锌矿物的硫化和药剂的吸附。Marabini<sup>[30]</sup>通过菱锌矿加温硫化的研究认为,  $40^{\circ}\text{C}$ 下硫化效果比 $20^{\circ}\text{C}$ 好, 温度提高到 $60^{\circ}\text{C}$ 时, 硫化效率下降。Massacci<sup>[31]</sup>研究结果也表明, 在一定的范围内, 提高矿浆温度有利于菱锌矿的硫化, 原因在于菱锌矿的硫化过程为吸热过程, 但过高的矿浆温度不利于黄药和胺类捕收剂在菱锌矿表面的吸附。意大利某选矿厂对锌品位为6.3%铅浮选的尾矿进行试验<sup>[32]</sup>, 将矿浆pH值调整到11, 并且加温至 $45 \sim 50^{\circ}\text{C}$ , 矿浆中的菱锌矿和异极矿, 经硫化和硫酸铜活化后, 用戊基黄药来捕收后, 精矿品位可达到38%, 回收率可达76.4%。Janusz.w等<sup>[33]</sup>采用高浓度硫氢离子( $HS^{-}$ )和铜离子( $Cu^{2+}$ )来活化碳酸锌, 结果表明: 当 $Cu^{2+}$ 和 $HS^{-}$ 在氧化锌表面的厚度大于40个单分子层, 黄药能够有效浮选碳酸锌。张覃等<sup>[34]</sup>用Halimond管进行了氧化锌矿的黄药浮选, 试验结果表明, 硫酸铵表现出一定的活化作用, 矿物的上浮率得到了提高。尽管矿浆温度, 硫化剂浓度, 硫酸铵的添加在菱锌矿黄药浮选进程中表现出一定的活化作用, 然而, 对于硫化剂浓度和硫酸铵对菱锌矿黄药浮选活化作用的本质目前并不十分清楚。

### 1.1.3 其他选矿方法

除硫化-胺法浮选、硫化-黄药浮选外, 氧化

锌的选矿方法还有脂肪酸类浮选法、絮凝浮选法、高级硫醇浮选法等。

脂肪酸类捕收剂应用于氧化矿是选矿工业的重大成就之一, 其广泛应用范围广, 可直接浮选氧化锌矿, 也可用于反浮选脉石矿物。Cases J M等人处理含硅酸盐脉石的Sangunede氧化锌矿石时, 用 $Na_2CO_3+Na_2SiO_3$ 作硅酸盐脉石的抑制剂、油酸作捕收剂直接浮选菱锌矿, 得到锌品位为44.6%、回收率为84.5%的锌精矿。但该药剂最大的弱点是选择性很差, 受矿浆中钙、镁离子的影响较严重, 对含碳酸盐脉石矿物的氧化锌的浮选效果差。对含高铁的氧化锌矿石捕收效果差。其用量通常比黄药高。因此, 脂肪酸类浮选法在工业上没有得到推广。

絮凝浮选法是在浮选时加入高分子化合物, 在特定介质条件下使有用矿物或脉石矿物进行选择性的絮凝成小团, 然后加入捕收剂将其浮出的方法。可处理 $20 \mu\text{m}$ 以下的目的矿物。采用絮凝浮选法时首先要解决有用组分与脉石组分的有效分散, 然后高分子选择性絮凝法或是选择性疏水聚团法进行分离<sup>[35-36]</sup>。国外研究表明: 在浮选前用苛性淀粉作用于氧化锌矿泥后, 其粒度增大 $2 \sim 10$ 倍, 氧化锌的可浮性增加, 然后使用巯基羧酸作捕收剂, 获得良好的效果<sup>[37]</sup>。絮凝浮选法虽无需脱泥, 且很大程度上降低了硫化钠的用量, 但开发利用高分子絮凝剂的难度较大, 且成本高, 因此, 这一工艺还未应用到实际生产中。

高级硫醇含有长碳链基CH和硫醇基SH, 它能够有效捕收菱锌矿和异极矿<sup>[38]</sup>。如十五烷基硫醇, 对菱锌矿和方解石有较好的捕收效果<sup>[39-40]</sup>, 对石英捕收能力较弱, 当添加丹宁作抑制剂时, 方解石被强烈抑制, 但菱锌矿也略受抑制。而低分子硫醇则因易挥发而味臭, 不宜用于工业生产。

## 1.2 发展趋势

氧化锌选矿的工艺发展趋势主要是围绕硫化方式和强化硫化过程而进行着。硫化方式从常用的硫化钠、硫氢化钠等硫化剂硫化发展到硫磺硫化、黄铁矿硫化等。将硫磺粉和氧化锌矿一起加入磨机中干磨<sup>[41-42]</sup>, 氧化物表面形成一个硫化物

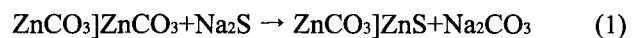
外壳,增加球磨机转速和磨矿时间能够提高浮选回收率。或者在高压釜内使硫磺和氧化锌矿反应<sup>[43]</sup>,生成硫化锌表面,然后用硫化矿的常规浮选回收,浮选粗精矿中锌回收率在86.73%左右。孔燕等<sup>[44]</sup>在氮气保护条件下,用量为25%的黄铁矿,温度为800℃,对氧化锌矿焙烧180 min,得到高达83.59%硫化率,一次粗选后,获得锌品位为14.3%、回收率为64.7%的锌粗精。

强化硫化过程主要有 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 离子改善硫化过程、无机铵盐强化硫化浮选等。蒋世鹏等<sup>[45]</sup>研究了不同条件下 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 离子对菱锌矿硫化过程的影响。当金属离子浓度与硫化剂浓度近乎相等时,菱锌矿可浮性最好。作用后的菱锌矿具有较稳定的可浮性,且相对于 $\text{Zn}^{2+}$ 而言, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 的作用效果更好。这是因为 $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ 与菱锌矿表面生成的 $\text{ZnS}$ 反应生成 $\text{CuS}/\text{PbS}$ ,使硫化过程被强化。吴丹丹<sup>[46]</sup>研究了铵盐对菱锌矿的强化硫化,发现通过铵盐改善后,菱锌矿上浮率提高了15%~25%,其作用效果氯化铵>硝酸铵>硫酸铵>碳酸氢铵。在菱锌矿-铵盐-硫化钠体系中,硫离子消耗速度比无铵盐存在的体系更快。EDS半定量分析结果表明,强化硫化后矿物表面S含量明显增多。XPS分析表明,强化硫化后,矿表面S所占的原子浓度比和面积比分别从直接硫化的5.84%和4.72%升为9.12%和8.99%。吸附后的强度结果为:铵盐强化硫化>硫氢根硫化>直接硫化,表明经铵盐强化硫化后异戊基黄药更容易捕收菱锌矿。

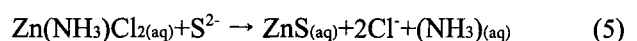
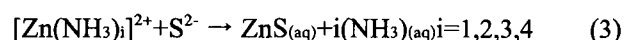
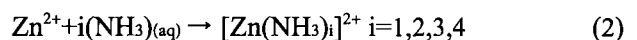
## 2 氧化锌矿泥砂分离-胺黄联合浮选的新工艺

实现微细粒氧化锌矿石资源有效回收利用必须得跨越矿泥这一障碍。鉴于氧化锌矿硫化-胺法浮选对较粗粒级有效,但受矿泥的影响严重,而硫化-黄药浮选法对矿泥不敏感的特点,柏少军等人提出了氧化锌矿泥砂分离-胺黄联合浮选的新工艺即对氧化锌矿预先分级,得到砂矿(粗粒级)和矿泥(细粒级),然后粗粒级采用硫化-胺法浮

选,而细粒级采用氯氨强化硫化-黄药浮选。氯氨催化硫化-黄药浮选即通过对分级溢流的浓缩,提高矿浆浓度,添加氯化钠、氨水、硫化钠进行高浓度强化硫化,硫化后的氧化锌矿泥,与浓缩液混合,降低矿浆浓度,减少硫离子和硫氢根离子浓度,添加铜离子活化表面,用高级黄药实现浮选。小型试验结果表明:氯化钠和氨水的加入,使得氧化锌表面的硫化效果显著提高,黄药浮选细粒级氧化锌时,回收率提高的幅度达10至20个百分点。但其机理目前还不清楚,可能的原因是:氨能与矿物表面的Zn络合而吸附,也能与矿浆溶液中的锌离子形成络合物,氯离子对氨的络合反应具有促进作用,当硫离子存在时,硫离子与菱锌矿表面的反应的活性提高了,硫离子吸附于菱锌矿表面,形成硫化锌后,氨和氯又重新进入溶液,起到的是催化作用;同时,在高浓度矿浆体系中,由于药剂浓度提高,使得菱锌矿的硫化过程得到强化。其中可能涉及的化学反应如下:



(菱锌矿)表面 (菱锌矿)硫化薄膜



因此,氯氨催化硫化-黄药浮选这一新工艺将可能为克服硫化-胺法浮选中不可跨越的矿泥障碍提供新途径。开展微细粒级氧化锌矿物催化/强化硫化-黄药浮选机理研究,对于我国难处理氧化锌矿石资源的高效开发利用具有十分重要的意义。

## 3 结 语

(1) 硫化-胺浮选法对矿泥极为敏感,药剂的消耗量大,特别是工业生产中不可避免的矿泥,会导致生产过程难以控制,使生产无法正常进行。因此,必须脱泥。而脱泥过程中大量微细粒级锌矿物的损失,是氧化锌矿硫化-胺法浮选中选矿综合指标不高的根本原因所在。如何有效的回收矿泥中的微细粒级氧化锌矿物成为脱泥-硫化-胺法浮选工艺中急需解决的问题。如何有效地回收泥

矿中微细粒级锌矿物, 成为选矿工作者提高氧化锌浮选指标须攻克的一项关键技术。

(2) 对于硫化-黄药浮选而言, 硫化效果的好坏, 在氧化锌矿黄药浮选进行中至关重要。实现氧化锌矿物的有效硫化, 获得稳定的人造硫化锌表面, 成为氧化锌矿硫化-黄药浮选的关键。寻找更好的硫化方式和怎么实现强化硫化过程, 仍是选矿工作人员和研究者长期关心的问题。而其他选矿方法, 诸如脂肪酸类浮选法、絮凝浮选法、长碳链 CH 基和 SH 基浮选法等, 亦由于各种原因, 未能实现氧化锌资源的合理、有效回收利用。

(3) 氯氨催化硫化-黄药浮选技术原型的提出, 将可能为克服硫化-胺法浮选中不可跨越的矿泥障碍提供新途径。其核心是强化硫化过程的一个方向, 但是其机理目前尚不清楚。开展微细粒级氧化锌矿物催化/强化硫化-黄药浮选机理研究, 对于我国难处理氧化锌矿石资源的高效开发利用具有十分重要的意义。

## 参考文献:

- [1] 张曙光, 李晓阳, 张杰. 兰坪难选氧化铅锌矿浮选工艺研究[J]. 云南冶金, 2005(5):11-13.
- [2] Mambini, A. M. 等. 氧化铅锌矿的浮选[J]. 国外金属矿选矿, 1990(7):1-11.
- [3] Rey, M., Rafinot, P. The flotation of oxidation zinc ores[J]. IMM, 1953 (1):571-579.
- [4] 李金荣. 氧化锌矿的浮选[J]. 国外金属矿选矿, 1983(1): 27-31.
- [5] Rausch, D. O., Mariacher, G., Burt C. Concentration of oxide ores at Tynagh, mining and concentrating of lead and zinc[J]. In: AIME World Symposium on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc. Extractive Metallurgy of Lead and Zinc, 1970 (1): 721-731.
- [6] Rey, M. Memoirs of milling and process metallurgy: flotation of oxide ores. Institution of Mining and Metallurgy, 1979 (Section C 88): 245-250.
- [7] Billi, M., Quai, V. Development and results obtained in the treatment of zinc oxide ores at AMMI mines[J]. In: XII International Mineral Processing Congress, Cannes, 1963: 631-649.
- [8] 胡岳华. 菱锌矿/方解石胺浮选溶液化学研究[J]. 中南工业大学学报, 1995(5): 590-594.
- [9] 郭永文, 龚焕高, 赵瑞琴, 等. 铅锌尾矿再浮选的工艺问题[J]. 有色金属: 选矿部分, 1988 (4): 25-29.
- [10] 杨敏, 周怡玫, 汤小军, 王等. 浮选脱泥选别某难选氧化锌矿试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2010 (4): 5-8.
- [11] 李明晓, 刘殿文, 张文彬. 矿泥对某氧化锌矿石浮选指标的影响[J]. 昆明理工大学学报: 理版, 2010(5):7-9.
- [12] 周建琼. 四川会理铅锌矿高碱度含泥尾矿氧化锌浮选生产实践[J]. 大众科技, 2016(3):20-21.
- [13] 李学清. 兰坪难选氧化铅锌矿选矿试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2003(1):1-2, 13.
- [14] 张心平, 周秀英. 兰坪氧化铅锌矿浮选新工艺研究[J]. 矿冶, 1995 (9):38-43, 107.
- [15] 汪兆龙. 兰坪铅锌矿灰岩氧化矿石重选工艺研究的进展[J]. 有色金属: 选矿部分, 1997(4):6-11.
- [16] 蒋明华, 杨世中, 杨建宇. 兰坪铅锌矿氧化矿选矿工业试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2007(3):5-7.
- [17] Gaudin, A. M. Flotation. McGraw Hill Inc., New York 1957, 182-189.
- [18] Bustamante, H., Shergold, H.L. Surface chemistry and flotation of zinc oxideminerals, Part 2-Flotation with chelating reagents[J]. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 1983(92):C208-C215.
- [19] 邱显扬, 李松平, 邓海波, 等. 菱锌矿加温硫化浮选动力学研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2007(1):24-26.
- [20] S. H. 霍塞尼. 用十二胺和油酸浮选菱锌矿的吸附研究[J]. 国外金属矿选矿, 2006(12): 27-32.
- [21] Newell, A.J.H., Skinner. W.J., Bradshaw, D.J Restoring the flotation of oxidised sulfides using sulfidisation[J], International Journal of Mineral Processing, 2007(84):108-117.
- [22] Ozbayoglu, G., Atalay, U., Senturk, B. Proc. Int. Conf. on Recent advances in materials and mineral resources, 1994, 504-509.
- [23] 石道民, 杨敖. 氧化铅锌矿的浮选[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1996.
- [24] Malghan, S. G. Role of sodium sulfide in the flotation of oxidized copper, lead and zinc ores[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 1986 (3): 158-163.
- [25] Ozbayoglu, G., Atalay, U., Senturk, B. Flotation of lead and zinc carbonates ore[J]. In: Proceeding of International Conference on Recent Advances in Materials and Mineral Resources, 1994: 504-509.
- [26] Pereira, C. A., Peres, A. E. C. Reagents in calamine zinc ores flotation[J]. Minerals Engineering, 2005 (18): 275-277.
- [27] Irannajad, M., Ejtemaei, M., Gharabaghi, M. The effect of reagents on selective flotation of Smithsonite-calcite quartz[J]. Minerals Engineering 2009 (20):621-624.
- [28] Hosseini, S. H., Forssberg, Eric. Adsorption studies of smithsonite flotation using dodecylamine and oleic acid[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2006a (2):87-96.
- [29] Ejtemaei, E., Irannajad, M., Gharabaghi, M. Influence of

- important factors on flotation of zinc oxide Minerals using cationic, anionic and mixed (cationic/anionic) collectors [J]. *Minerals Engineering*, 2011 (24): 1402-1408.
- [30] Marabini, A. M., Alesse, V., Garbassi, F. Role of sodium sulphide, xanthate and amine in flotation of lead-zinc oxidized ores. *Reagents in the mineral industry*, The Institute of Mining and Metallurgy, 1984, 125.
- [31] Massacci, P., Belardi G., Bonifazi, C. Heat of reaction at solid-liquid interfaces in flotation of lead and zinc oxidized minerals. *Reagents in the mineral industry*, The Institute of Mining and Metallurgy, 1984, 137.
- [32] 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.
- [33] Janusz, M., Szymula, M., Szczypa, J., Flotation of synthetic zinc carbonate using potassium ethylxanthate [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1983(11): 79-88.
- [34] 张覃, 唐云. 氧化锌矿石活化浮选行为的观察 [J]. *贵州工业大学学报*, 1998(2): 89-91.
- [35] Barharo M P. Comparison of Pb-Zn selective collectors using statistical methods [J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12(4):356-36.
- [36] Zhu Yongkai, Sun Chuanyao, Wu Weiguo. A new synthetic chelating collector for the flotation of oxidized-lead mineral [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2007, 14(1): 9-13.
- [37] 谭欣, 李长根. 国内外氧化铅锌矿浮选研究进展 (I) [J]. *国外金属矿选矿*, 2000(3):7-11.
- [38] Gaudin, A. M., *Flotation*, Second Edition, McGraw-Hill, New York, 1957.
- [39] 石道民, 杨敖. 氧化铅锌矿的浮选 [M]. 云南: 云南科技出版社, 1996.
- [40] Douglas R Shaw, Dodecy Mercaptan. A superior collector for sulfide ores [J]. *Mining Engineering*, 1981, 33(6):686-692.
- [41] Wang Jun, Zhang Qi-wu, Saito F. Improvement in the floatability of CuO by dry grinding with sulphur [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, 3(2):494-497.
- [42] Wang Jun, Lu Jin-feng, Zhang Qi-wu, et al. Mechano-chemical sulfidization of non ferrous metal oxides by grinding with sulfur and iron [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42:5813-5818.
- [43] 李勇, 王吉坤, 魏昶, 等. 低品位氧化锌矿硫化预处理-浮选新工艺研究 [J]. *中国稀土学报*, 2008, 26: 620-623.
- [44] 孔燕, 刘维, 覃文庆, 等. 低品位氧化锌矿硫化焙烧回收锌工艺研究 [J]. *矿冶工程*, 2014(03):85-89.
- [45] 蒋世鹏, 张国范, 常永强, 等. 金属离子对菱锌矿硫化浮选影响研究 [J]. *有色金属: 选矿部分*, 2016(02):23-28.
- [46] 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.

## Research Status and Developing Trend of Beneficiation of Zinc Oxide ore

Li Chunlong<sup>1</sup>, Lv Chao<sup>2</sup>, Wu Dandan<sup>2</sup>, Wu Meng<sup>2</sup>, Fu Xiangyu<sup>2</sup>, Zang Zhaowen<sup>2</sup>, Bai Shaojun<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming, Yunnan, China; 2. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming, Yunnan, China)

**Abstract:** Mainly, “the Ammonium flotation after sulfurizing”, “the xanthate flotation after sulfurizing” and other processing methods of the status quo about zinc oxide are introduced. The development about zinc oxide beneficiation is elaborated from angles of “the sulfurizing method” and “the strengthening of the sulfurizing process”. At the same time, the new process “the flotation combined ammonium with xanthate after the separation of mud and sand for zinc oxide” is put forward, namely classification of zinc oxide mine pre, getting the placer (coarse grain level) and slime (fine), “the Ammonium flotation after sulfurizing” to the placer, and “the xanthate flotation after the catalytic of chlorine and ammonia for sulfidizing” to the slime. This new technology might provide a new way to overcome the insurmountable obstacles to slime for which “the Ammonium flotation after sulfurizing” doesn’t work. Therefore, to carry out the study on the mechanism of the catalytic of the chlorine and ammonia for sulfidizing in the fine particle size zinc oxide minerals is of very important significance for the efficient development and utilization of China’s zinc oxide mineral resources which difficult to deal with.

**Keywords:** The fine particle size Zinc Oxide; Intensified vulcanization; “the flotation of Ammonium”; “the flotation of xanthate”