

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.03.003

蒸馏—臭氧酸浸处理高硫渣浮选尾矿

张登利¹,张勤^{1,2},刘春旺¹,高瀚杰¹,陶乐¹,杨洪英^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院,沈阳 110819;

2. 东北大学多金属矿生态冶金重点实验室,沈阳 110819)

摘要:采用蒸馏—臭氧氧化—稀硫酸浸出工艺路线处理氧压浸锌的浮选硫尾矿,主要为蒸馏法回收单质硫,臭氧氧化—稀硫酸浸出浮选硫尾矿回收其中有价元素。在温度 400 ℃、保温时间 0.5 h、载气流量 400 mL/min 条件下,浮选硫尾矿中硫元素的回收率可达到 92% 以上。臭氧对硫尾矿中 Fe、Cu、As、Zn 等元素的浸出具有很好的促进效果。在温度 80 ℃、时间 2 h、液固比 6、氧气流量 400 mL/min、硫酸浓度 1.6 mol/L、搅拌速度 400 r/min 的条件下,Fe、Cu、As、Zn 的浸出率分别可达到 73.08%、90.97%、89.69%、99.03%。

关键词:高硫渣浮选尾矿;单质硫回收;臭氧氧化;有价金属综合回收

中图分类号:X758

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)03-0018-07

Treatment of Flotation Tailings of High-Sulfur Slag by Distillation and Ozone Acid Leaching

ZHANG Deng-li¹, ZHANG Qin^{1,2}, LIU Chun-wang¹,
GAO Han-jie¹, TAO Le¹, YANG Hong-ying^{1,2}

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

2. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multi-metallic Mineral, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The process of distillation, ozone oxidation, sulfuric acid leaching was put forward to treat flotation sulfur tailings from oxygen pressure zinc leaching. The main treatment methods are distillation to recover elemental sulfur, ozone oxidation-dilute sulfuric acid leaching to recover valuable elements from flotation sulfur tailings. The recovery rate of sulfur element in flotation tailings can reach 92% above under the conditions including temperature of 400 ℃, distillation time of 0.5 h, and carrier gas flow rate of 400 mL/min. Ozone can promote the leaching of Fe, Cu, As, Zn and other elements in sulfur tailings. The leaching rate of Fe, Cu, As and Zn is 73.08%, 90.97%, 89.69% and 99.03% respectively under the conditions including temperature of 80 ℃, time of 2 h, L/S=6, oxygen flow of 400 mL/min, sulfuric acid concentration of 1.6 mol/L, and stirring speed of 400 r/min.

Key words: flotation tailings of high sulfur slag; recovery of elemental sulfur; ozone oxidation; comprehensive recovery of valuable metals

氧压浸锌工艺具有流程短,原料适应性强,取消了氧化焙烧工序,锌浸出率可达 98% 以上,比传统

浸出工艺高 10~18 个百分点,以单质硫形式回收硫等众多优点,但也存在着产出湿法锌浸渣等冶炼危

收稿日期:2022-10-14

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1902005)

作者简介:张登利(1996-),男,硕士研究生;通信作者:张勤(1970-),男,博士,副教授

废、处理过程中有价组分协同提取效果差、有毒元素无害化处理成本高等共性技术难题。

锌氧压浸出渣^[1-3]含有大量的硫元素(也被称为高硫渣),硫品位为40%~50%,以单质硫、硫化物、硫酸盐或硫酸盐化合物的复合盐等形式存在,并含有Ag、Pb、Zn、Ge、Ga等有价金属元素^[4-7]。目前,相关企业主要采用浮选—热滤法对单质硫进行富集和回收^[8-10],并协同火法炼铅的方式来回收高硫渣中的有价金属^[11-12]。但由于高硫渣属于易燃、易爆、高毒危废,难以运输,所以需要给氧压浸锌厂配套火法炼铅设备和相应的制酸系统,从而削弱了氧压浸锌工艺的优势,限制了它的推广和应用。

本文采用蒸馏—臭氧氧化—稀硫酸浸出工艺处理高硫渣浮选尾矿,即先通过蒸馏法回收其中的单质硫,而后通过臭氧氧化配合稀硫酸酸浸,使其中的Zn、Fe、Cu、As等元素实现协同浸出,进而实现对其中各种元素实现回收和稳定化处置,希望藉此找出高硫渣的湿法处理工艺,实现氧压浸锌工艺的全湿法流程。

1 试验部分

1.1 试验原料

原料为国内某公司的高硫渣浮选尾矿,通过化学定性分析的方法测量其组成和含量,结果为(%): S 24.50、Fe 18.28、Si 9.88、Pb 2.30、Zn 2.12、As 0.14、Cu 0.094、Ag 0.022 63。结果表明,硫尾矿主要含有Fe、Zn、Cu、Pb、Ag等有价金属,同时含有少量的有害元素As。硫尾矿的X射线衍射谱如图1所示,S元素的存在形式主要以单质硫、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、铅铁矾的形式存在,硫化物主要为黄铁矿,其次是黄铜矿、闪锌矿,氧化物主要为赤铁矿^[4]。

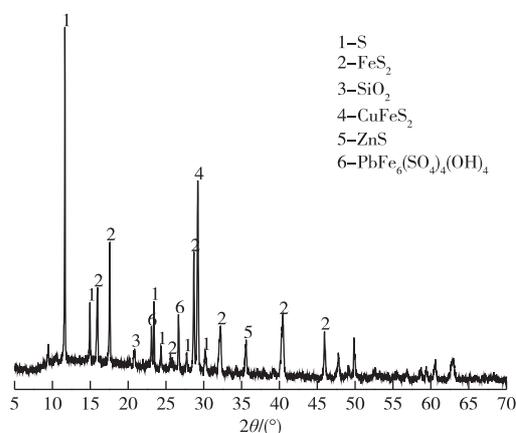


图1 高硫渣浮选尾矿的XRD谱
Fig.1 XRD pattern of high sulfur residue flotation tailings

1.2 试验原理及步骤

1.2.1 硫尾矿中硫元素的回收

元素硫的沸点为444.6℃,远低于常见的其他伴生物,当加热升温至450℃以上时,硫元素由固态挥发为气态,之后通过分离冷凝,可以得到纯的固态硫磺^[13-14]。

首先对硫尾矿进行研磨处理,取研磨后的硫尾矿于瓷舟中,置于真空管式高温烧结炉中,通入氮气作为载气进行蒸馏处理,将出气口端的橡胶管置于冷却水中,进行硫磺的回收,分析蒸馏前后硫元素含量变化。

1.2.2 蒸馏渣中有价元素的浸出

硫尾矿中金属元素多以硫化物和硫酸盐的形式与单质硫伴生共存,部分金属矿物被单质硫包裹难以直接浸出^[4]。使用蒸馏法可以将硫包裹打开,再利用臭氧强氧化性,将硫化物氧化,并破坏难溶矿物对有价金属的包裹,增强硫尾矿中Cu、Fe、Zn、As等元素的反应活性,强化浸出^[15-18]。

参考氧压浸锌工艺条件及蒸馏渣成分和各元素的赋存特性,进行了多次探索性试验,最终确定试验硫酸浓度为1.6 mol/L,搅拌速度400 r/min,然后在此条件下探究液固比、浸出温度、浸出时间、氧气流量等因素对浸出的影响。

每次浸出试验取10 g蒸馏渣,置于三颈烧瓶中,以一定液固比加入稀硫酸酸浸蒸馏渣,氧气通过臭氧机转化为臭氧通入烧瓶中,置于恒温磁力水浴锅中并加转子搅拌,浸出过程中温度与搅拌强度恒定不变,由于试验预设温度较高,为减少酸浸液在试验过程中的挥发而影响试验结果,需要加蛇形冷凝管。反应结束后抽滤分离浸出液与浸出渣,浸出渣静置干燥研磨后送检分析,保留浸出液用于后续分析测定。浸出液中Cu、Zn、Fe、Pb、As等元素含量采用AAS火焰原子吸收法进行测定,并计算各元素浸出率。

2 试验结果与讨论

2.1 蒸馏

2.1.1 蒸馏温度

为了只让单质硫蒸馏出来,在蒸馏的时候需严格控制蒸馏温度,避免浮选尾矿中的硫酸盐和金属硫化物发生分解。取样浮选尾矿55 g,初步蒸馏时间0.5 h,载气流量400 mL/min,考察不同蒸馏温度对硫磺回收率的影响,结果如图2所示。蒸馏温度从300℃升至400℃,单质硫回收率逐渐增高,当蒸

馏温度达到 400 ℃时,回收率至 93%左右,基本达到最大值,继续加热,回收率无明显变化。故选择最佳蒸馏温度为 400 ℃。

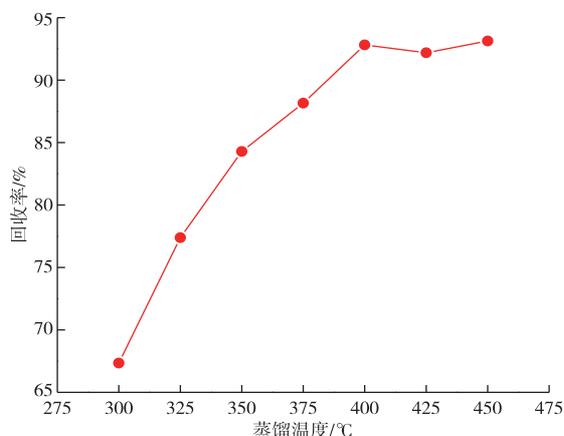


图 2 蒸馏温度对回收率的影响
Fig. 2 Effect of distillation temperature on recovery

2.1.2 蒸馏保温时间

浮选尾矿 55 g, 蒸馏温度 400 ℃, 载气流量 400 mL/min, 考察蒸馏时间对单质硫回收率的影响, 结果如图 3 所示。当蒸馏温度处于 400 ℃时, 延长保温时间, 对硫尾矿硫元素的回收率影响不大, 总体回收率维持在 93%左右, 故当蒸馏温度处于 400 ℃时, 选择 0.5 h 的保温时间为最佳条件。

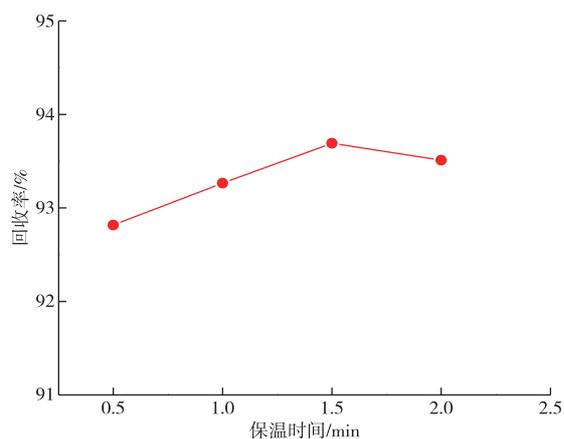


图 3 保温时间对回收率的影响
Fig. 3 Effect of holding time on recovery rate

2.1.3 载气流量

蒸馏温度 400 ℃, 保温时间 0.5 h, 改变载气流量进行蒸馏试验。从图 4 可以看出, 载气流量从 300 mL/min 增加至 400 mL/min, 回收率有小幅提升, 这表明随载气流量增加, 所产生的硫磺蒸气能够

更快地进入后续的冷却管进行冷却, 减少了硫磺蒸气在蒸馏样品上方的停留时间, 但当后续载气流量继续增大时, 回收率保持在一个稳定的水平, 故载气流量选择 400 mL/min 即可满足硫磺的回收要求。

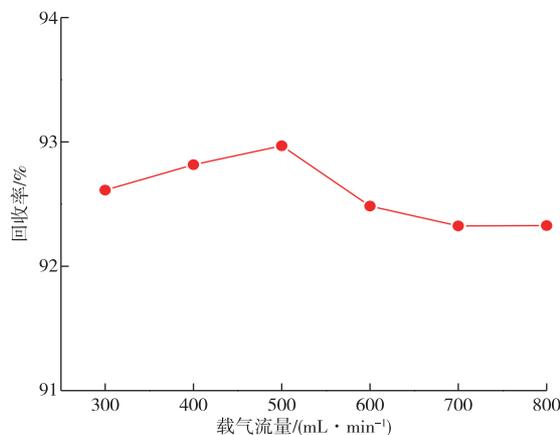


图 4 载气流量对回收率的影响
Fig. 4 Effect of carrier gas flow rate on recovery rate

综合以上单因素试验探索结果, 最终选择蒸馏温度 400 ℃, 保温时间 0.5 h, 载气流量 400 mL/min 作为蒸馏试验的最佳条件。

2.2 蒸馏渣化学分析

选取最优试验条件下的蒸馏渣进行化学分析, 结果为(%): S 16.83、Fe 23.94、Si 12.93、Pb 3.01、Zn 2.78、As 0.19、Cu 0.12、Ag 0.029 74。

在严格控制温度、时间和载气流量的情况下, 蒸馏过程只对浮选尾矿中的单质硫进行了挥发回收, 浮选尾矿中的硫酸盐和硫化物等矿相没有发生分解或氧化反应, Fe、Zn、Cu、Pb、Ag、As 等元素仍以黄铁矿、铅铁矾、硫酸铅、黄铜矿、闪锌矿、赤铁矿等形式赋存于蒸馏渣中, 并且百分含量随硫元素的挥发回收而得到一定程度的提高。

2.3 臭氧氧化-稀硫酸浸出

2.3.1 液固比

蒸馏渣 10 g, 初步酸浸时间为 2 h, 硫酸浓度 1.6 mol/L, 酸浸温度 80 ℃, 氧气流量 400 mL/min, 搅拌速度 400 r/min, 考察不同液固比条件下相关元素的浸出效果, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, Zn 受液固比变化的影响不大, 浸出率总体保持在 90%以上, 液固比大于 5 后浸出率稳定在 98%左右。Cu 的浸出率波动较大, 在液固比为 7 时达到最高, 没有明显的变化规律。Fe 在液固比较低时呈总体上升的振荡曲线, 直至 6 时达到峰值, 后随液固比

的增大略有降低,最终稳定。As的浸出率随液固比增加略有上升,在液固比为6时,达到最大值89.99%,继续增大液固比As的浸出率趋于稳定。而Pb的浸出率只有0.13%左右,不随液固比的增加而有更大变化。经分析,对Zn、Cu、Fe来说,液固比较低时,臭氧在水中溶解量较小,氧化能力较弱,且接触面积小,随着液固比的上升,酸浸液浆化效果增强,液固接触面积增大,反应更加彻底;而对于Pb,蒸馏渣中绝大部分以硫酸铅或铁矾类物质存在,难以在硫酸体系下进入溶液。

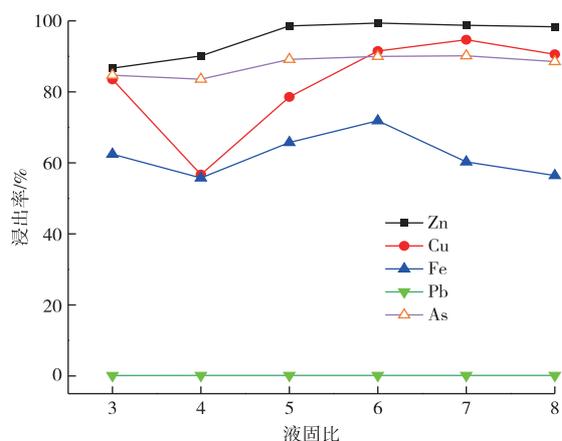


图5 液固比对元素浸出率的影响

Fig. 5 Effects of L/S on element leaching rate

2.3.2 酸浸时间

蒸馏渣 10 g,液固比选择6,硫酸浓度 1.6 mol/L,温度选择 80 °C,氧气流量 400 mL/min,搅拌速度 400 r/min,考察不同浸出时间对各元素浸出结果的影响,结果见图6。当浸出时间从1 h延长至4 h时,Zn、Pb、As受时间的影响较小;Zn浸出率略有提高,后趋于稳定,维持在98%左右;Cu浸出率随着酸浸时间的增加先增大后基本维持在90%以上;Fe浸出率在浸出时间为2 h时达到71.86%的最大值,之后降至65%左右。继续增加浸出时间,各元素的浸出效果没有明显增强。

2.3.3 酸浸温度

蒸馏渣 10 g,液固比选择6,硫酸浓度 1.6 mol/L,氧气流量 400 mL/min,酸浸时间 2 h,搅拌速度 400 r/min,考察温度对不同元素浸出效果的影响,结果见图7。Zn、Pb的浸出结果受温度影响较小;Cu、Fe、As元素浸出率随酸浸温度的增大大幅提升,当达到80 °C左右时,浸出率分别稳定在94%、70%、89%左右,原因是温度的提高能加快分子的运动速度,增加分子间的碰撞促进反应,从而提高金属

浸出率;当80 °C以后,由于水浴锅温度较高,浸出过程中会产生大量的水蒸气,水蒸气导致酸浸液体积减小,导致反应接触面积减小,出现高温情况下浸出率略有降低的情况。

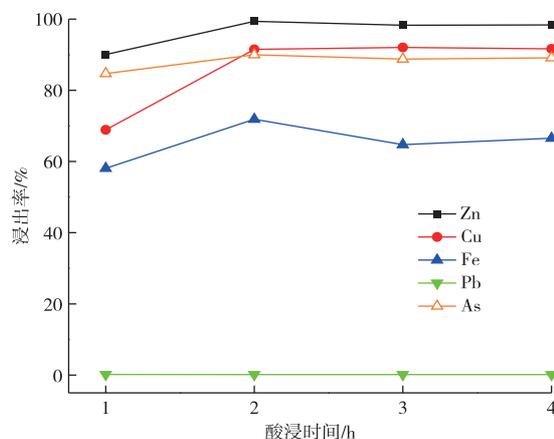


图6 酸浸时间对元素浸出率的影响

Fig. 6 Effects of acid leaching time on element leaching rate

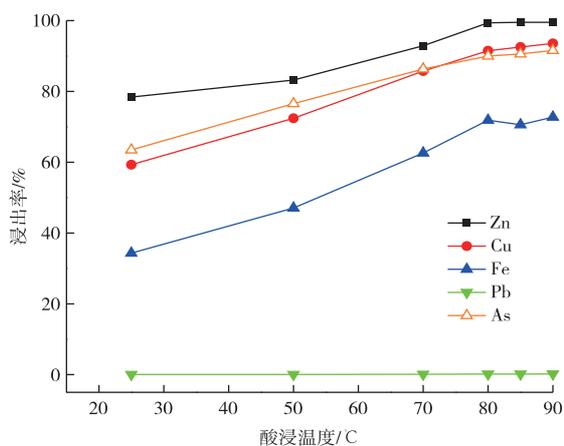


图7 酸浸温度对元素浸出率的影响

Fig. 7 Effects of acid leaching temperature on element leaching rate

2.3.4 氧气流量

蒸馏渣 10 g,液固比为6,硫酸浓度 1.6 mol/L,酸浸时间 2 h,浸出温度 80 °C,搅拌速度 400 r/min,考察改变氧气流量对各元素浸出结果的影响,试验结果如图8所示。由图8可知,Pb浸出率随氧气流量变化幅度不大,而氧气流量对Zn、Cu、Fe、As的浸出率均有明显的影响,当氧气流量从150 mL/min增加至400 mL/min时,4种元素的浸出率均有明显提高。参考所使用的氧气发生器的规格,当氧气流量较小时,所产生的臭氧浓度较低,导致氧化效果不

好,并未氧化完全,但当氧气流量过大时,臭氧来不及完全溶解在酸浸液中便已经逸出,此外流量过大也会使蒸发的酸浸液来不及在冷凝管中冷却,作为气体直接挥发,从而导致液固比降低,浸出率有所下降。

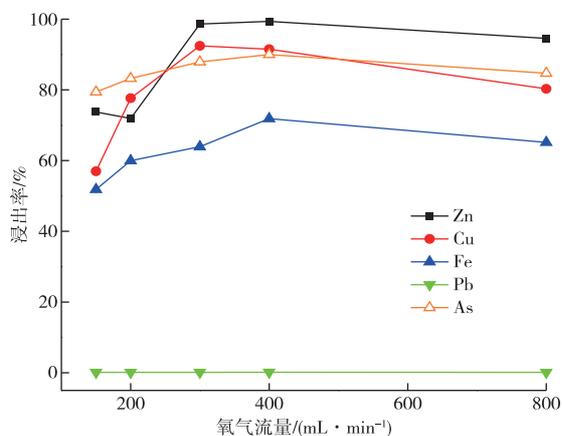


图 8 氧气流量对元素浸出率的影响
Fig. 8 Effects of oxygen flow rate on element leaching rate

2.4 最优化试验与常规酸浸的对比

根据以上结果,确定最佳酸浸条件为:酸浸时间 2 h、酸浸温度 80 °C、液固比 6、硫酸浓度 1.6 mol/L、氧气流量 400 mL/min。在固定蒸馏渣 10 g 条件下,做三次最优化试验,各元素浸出率如表 1 所示。

表 1 最优条件下元素浸出率
Table 1 Element leaching rate under optimum conditions

序号	Zn	Fe	Cu	Pb	As
1	98.42	71.88	90.42	0.156 8	89.93
2	99.56	74.84	90.96	0.149 8	90.27
3	99.12	72.54	91.53	0.161 3	88.89
平均值	99.03	73.08	90.97	0.156 0	89.69

为考察臭氧氧化效果,以常规酸浸各元素浸出结果为基准,对比臭氧氧化对各元素浸出的影响。常规酸浸条件为:浸出时间 2 h、浸出温度 80 °C、液固比 6、硫酸浓度 1.6 mol/L。各元素浸出率分别为:Zn 47.81%、Fe 55.60%、Cu 1.22%、Pb 0.032%、As 69.13%。

对比臭氧氧化—酸浸与常规酸浸的浸出结果可知,臭氧氧化处理对 Cu、Fe、Zn、As 的浸出效果均有明显提升,但对 Fe、Pb 的浸出影响相对较小。经分析,蒸馏渣中 Fe 除了以硫化物的形式存在,还有一部分以氧化铁的形式存在,因而未使用臭氧氧化

时,仍能达到 50% 以上的浸出率;而 Zn 主要是以硫化物的形式存在于蒸馏渣中,pH 较小时,提高电位将其氧化 Zn²⁺、S,再进一步将 S 氧化为 HSO₄⁻、SO₄²⁻ 进而溶解于浸出液中;Cu 大多以硫化物形式稳定存在,随着溶液酸度与氧化电位的提高,可反应成为 Cu²⁺ 溶解;As 在臭氧硫酸体系下,容易被氧化成 As⁵⁺ 进入溶液,提高了 As 的溶解度。同时臭氧酸浸条件下臭氧具有强氧化性,能氧化蒸馏渣中大量的难溶化合物,减少矿物之间的包裹,令有价金属元素暴露出来从而促进浸出。

2.5 浸出渣 XRD 分析

选取最佳臭氧氧化—酸浸的浸出渣进行 X 射线衍射分析,衍射谱图见图 9。由图 9 分析可得,渣中主要成分为 PbSO₄,以及少量的复杂钙镁化合物。与原料 XRD 谱对比,其他与 Zn 相关化合物已完全消失,与 Fe、Cu 有关的化合物仅剩余极少量的 CuFe₂S₃。经分析 Zn、Fe、Cu 溶出效果较好,大部分以 Fe²⁺、Fe³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 形式进入浸出液,渣中成分由于含量过低不再显示于 XRD 谱中,侧面印证了臭氧氧化浸出效果明显,有利于各元素的浸出。

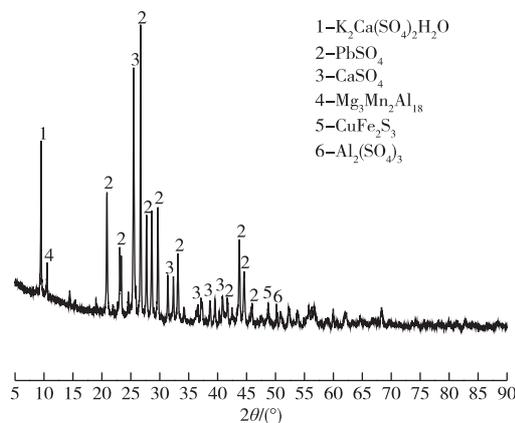


图 9 浸出渣的 XRD 谱

Fig. 9 XRD pattern of leaching residue

3 结论

1) 使用蒸馏法回收高硫渣浮选尾矿中单质硫的最佳条件为:温度 400 °C、保温时间 0.5 h、载气流量 400 mL/min,单质硫的回收率可以达到 92% 以上。

2) 臭氧具有强氧化性,不仅可将元素由低价态转变为高价态,同时可以将金属硫化物转化为易溶的硫酸盐,在提高各元素浸出率的同时不引入新的介质;此外浸出环境呈酸性,可细化硫尾矿颗粒,增强细小颗粒的分散性,增大硫尾矿的比表面积,增强反应

物的传质能力,进而提高浸出反应速度和浸出效果。

3)相较于常规酸浸,臭氧氧化酸性浸出工艺可有效提高Zn、Fe、Cu浸出率。在酸浸条件为:液固比6、浸出温度80℃、浸出时间2h、氧气流量400 mL/min、硫酸浓度1.6 mol/L、搅拌速度400 r/min。Zn、Fe、Cu、As浸出率分别可达到99.03%、73.08%、90.97%、89.69%以上,Pb主要以硫酸铅和铁矾类物质富集在渣中。

参考文献

- [1] 周起帆,蒋开喜,王海北,等. 锌冶炼铅银渣湿法浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(6):1-4.
ZHOU Q F,JIANG K X,WANG H B,et al. Study on hydrometallurgical extraction of lead-silver residue from zinc industry[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2018(6):1-4.
- [2] 刘红卫. 低品位氧化锌矿湿法冶金新工艺研究[D]. 长沙:中南大学,2004.
LIU H W. Study on a novel hydrometallurgical technology of low grade oxide zinc ores[D]. Changsha: Central South University,2004.
- [3] 仝一喆. 锌氧压浸出工艺的应用及推广[J]. 矿冶,2011,20(4):94-97.
TONG Y Z. Application and popularization of zinc pressure leach process [J]. Mining and Metallurgy, 2011,20(4):94-97.
- [4] 胡雅楠,杨洪英,孟庆宇,等. 氧压浸锌高硫渣工艺矿物学研究及元素回收[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(6):25-31.
HU Y N, YANG H Y, MENG Q Y, et al. Process mineralogy and element recovery of high-sulfur slag leaching zinc [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(6):25-31.
- [5] 王芳,刘贵清,张帆,等. 国内锌氧压浸出高硫渣处置现状分析[J]. 中国资源综合利用,2020,38(4):83-87.
WANG F,LIU G Q,ZHANG F,et al. Analysis on the disposal status of the domestic zinc-oxidation pressure leaching residue with high sulfur content [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38 (4): 83-87.
- [6] 陈锋. 氧压浸出炼锌渣处理工艺研究[J]. 云南冶金,2016(10):48-51.
CHEN F. The treatment technology on waste residues from zinc smelting by oxygen pressure acid leaching[J]. Yunnan Metallurgy,2016(10):48-51.
- [7] 刘贵清,王芳,谢雪,等. 锌氧压浸出高硫渣定向浮选回收硫磺工艺研究[J]. 中国资源综合利用,2022,40(1):35-43.
LIU G Q,WANG F,XIE X,et al. Study on the process of recovering sulfur by directional flotation of zinc oxygen pressure leaching high sulfur residue[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022, 40 (1): 35-43.
- [8] 杨泽,解万文,沈强,等. 锌氧压浸出硫回收率影响因素分析及提升措施[J]. 中国有色冶金,2022,52(4):50-53.
YANG Z, XIE W W, SHEN Q, et al. Analysis on factors influencing sulfur recovery in zinc pressure oxidative leaching and improvement measures [J]. China Nonferrous Metallurgy,2022,52(4):50-53.
- [9] 何醒民,周炜,董晓伟. 从常压富氧炼锌高硫渣中回收元素硫的方法[J]. 铜业工程,2013(6):18-19,48.
HE X W,ZHOU W,DONG X W. The sulphur recovery from high-sulphur slurry in direct atmospheric leaching of zinc concentrate [J]. Copper Engineering, 2013 (6): 18-19,48.
- [10] 邓学广. 硫化锌精矿氧压浸出硫渣的综合回收研究及应用[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(9):127-130.
DENG X G. Study on and industry application of comprehensive recovery of sulfide slag from oxygen pressure leaching of zinc sulfide concentrate [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2020(9):127-130.
- [11] 孔德鸿,吴心平,罗仙平. 氧压浸出炼锌尾矿渣无害化处理及有价金属综合回收方案选择[J]. 有色设备,2019(1):17-20.
KONG D H,WU X P,LUO X P. Harmless treatment of tailings and selection of comprehensive recovery scheme for valuable metals in a new type of oxygen pressure leaching of electric zinc plant[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment,2019(1):17-20.
- [12] 魏烈旭,刘生长. 奥斯特特熔炼炉+富氧侧吹还原炉搭配处理锌浸出渣的设计[J]. 中国有色冶金,2020,49(2):21-24.
WEI L X, LIU S C. Design of smelting zinc leaching residue using Ausmelt smelting furnace and oxygen-enriched side-blown furnace [J]. China Nonferrous Metallurgy,2020,49(2):21-24.
- [13] 段元东,吕伟,王倩,等. 从低含硫尾渣中回收元素硫的研究[J]. 环境工程,2014,33(增刊1):670-673.
DUAN Y D, LYU W, WANG Q, et al. Study on recovery of sulfur from sulfurated residue[J]. Environmental Engineering,2014,33(S1):670-673.
- [14] 刘健枫. 铅锌尾矿渣中硫磺真空蒸馏回收最优工艺研究及模拟[D]. 武汉:华中农业大学,2012.

- LIU J F. The optimum conditions of vacuum distillation to recover sulfur from lead-zinc tailings and modeling[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2012.
- [15] 靳保辉. 液相臭氧化反应机理研究及在化学耗氧量测定中的应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2004.
- JIN B H. Study of the ozonation mechanism in aqueous and the application in chemical oxygen demand determining[D]. Xiamen: Xiamen University, 2004.
- [16] 孙德臣. 臭氧处理高浓度氨氮废水的实验研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2009.
- SUN D C. Research on disposing wastewater with high concentration ammonia nitrogen using ozone [D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2009.
- [17] NAVA-ALONSO F, ELORZA-RODRÍGUEZ E, URIBE-SALAS A, et al. Pretreatment with ozone for gold and silver recovery from refractory ores[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2007, 29(2): 101-105.
- [18] SONG S L, SUN W, WANG L, et al. Recovery of cobalt and zinc from the leaching solution of zinc smelting slag[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(1): 102777. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.022.