利用铅银渣综合提取锌铅银的试验研究

李黎婷

(厦门紫金矿冶技术有限公司，福建 厦门 361101)

摘要：对某湿法炼锌厂的铅银渣进行了综合提取锌铅银的探索试验。结果表明，采用"水洗脱锌—氧化焙烧—氰化浸银—氯化浸铅"的湿法工艺，获得了锌、银、铅的浸出率分别为70%、96.42%、90.49%的技术指标，为该类型冶炼废渣提供了一条新的综合利用途径。

关键词：锌；铅；银；废渣；综合回收

中图分类号：X758 文献标识码：A 文章编号：1000-6532(2010)03-0015-05

近年来随着世界经济的发展，有色金属价格大幅度增长，可供人类开发、开采的富矿日趋减少，贵金属及有色金属矿石开采品位日趋下降。在这种情况下，人们纷纷把目光投向各种难处理矿与含有价金属的复杂物料。如何经济、环保地开发利用这类资源，成为当前热门的科研难题。

铅银渣是湿法炼锌厂附带产出的物料，目前对这类废渣一般是用石灰、煤灰渣等先进行无害化处理后填埋，也有的用于取代部分铁矿石和萤石生产水泥。废渣中通常含有银、铅锌等有价金属，具有一

[1]董允杰，缪加坦. 我国钼镍矿及生产现状[J]. 中国钼业，2008(4)：60.

[2]陈家武，高从楷，张启修，等. 硫化叶菌对镍钼硫化矿的浸出作用[J]. 过程工程学报，2009(2)：257.

[3]陈代雄，唐美莲，薛伟，等. 高碳钼镍矿可选性试验研究[J]. 湖南有色金属，2006，22(6)：9.

[4]张刚，赵中伟，霍广生，等. 镍钼矿处理工艺的研究现状[J]. ，稀有金属与硬质合金，2008，36(4)：37～38.

[5]陈礼运，宋平，高晓宝. 高品位原生钼矿的综合利用[J]. 中国钼业，2003，27(3)：17.

[6]张启修，赵秦生. 钨钼冶金[M]. 北京：冶金工业出版社，2005.

[7]向铁根. 钼冶金[M]. 长沙：中南大学出版社，2002.

[8]李洪桂，莫似浩，林振汉，等. 有色金属提取冶金手册稀有高熔点金属(W、Mo、Re、Ti)[M]. 北京：冶金工业出版社，1999.

Experimental Research on Intensification of Leaching Process for Extracting Molybdenum from a Mo－Ni Ore

SHEN Ming-wei

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Aimed at the disadvantage of some low－valency molybdenum compounds(MoO_3, MoO_2, Mo, Mo_2O_3 and so on), that are produced during the course of oxidizing roasting of the molybdenum－nickel ore, are difficult－to leach, a new technological scheme of "desulphurizing roasting－hypochlorite intensifying leaching" is proposed in this paper. Based on the detailed contrast tests, the optimal technological conditions were established as follows: sodium hydroxide(NaOH) 30%, sodium hypochlorite(NaOCl) 20%, the ratio of liquid to solid 3∶1, leaching temperature 90～95℃, leaching time 3h. Test results showed that the leaching rate of molybdenum can reach over 98% under optimal technological conditions, the leaching efficiency is obviously superior to some conventional treatment technologies. It provided a new way for exploitation and utilization of this kind of mineral resources.

Key words: Molybdenum－Nickel ore; Roasting; Intensifying leaching; Sodium hypochlorite(NaOCl)

收稿日期：2009-12-24

作者简介：李黎婷(1978－)，女，工程师，主要从事湿法冶金工艺技术研究。

万方数据

定的经济价值，因此，研究从铅银渣中综合回收有价金属有一定的必要性。

1 原料组成及工艺路线

1.1 原料组成

试验所用的原料是国内某湿法炼锌厂电解锌过程中产生的铅银渣。其物质组分主要为冶炼过程中生成的合成物质：以铁矾类为主，有一定量的铅锌矾类，有少量的新生单质硫，呈粒度≤0.002mm 显微隐晶～微粒状。此外，还有少量金属矿物，以铁的氧化物、氢氧化物、含水氧化物为主，其中主要以纤铁矿、针铁矿、赤铁矿等的微晶集合体存在，呈碎屑状，粒度 0.05～0.02mm。褐铁矿呈粉末状、土状，集合体呈碎屑状，粒度 0.08～0.20mm。而金属硫化物的含量很少，只是偶见黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿。铅银渣的多元素化学分析结果见表 1，银、铅、锌三种元素的化学物相分析结果见表 2～4。

表 1 铅银渣多项化学分析结果/%

Au*	Ag*	Pb	Zn	Cu	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	S^0	S^M	Al_2O_3	Mn	Na	烧失量
0.08	359.1	4.52	3.46	0.25	33.83	0.31	4.28	1.62	12.45	0.58	1.00	0.50	44.40

* 含量单位为 g/t。

表 2 银物相分析结果

项目	硫化银	自然银+包裹银	合计
含量/$g \cdot t^{-1}$	349.80	11.90	361.70
分布率/%	96.70	3.30	100.00

表 3 铅物相分析结果

项目	白铅矿	方铅矿	其他铅*	铅矾	合计
含量/%	1.48	0.12	2.43	0.27	4.30
分布率/%	34.42	2.79	56.51	6.28	100.00

* 硅酸铅、其他盐类的铅或是电解过程中产生的金属铅等。

表 4 锌物相分析结果

项目	硫化锌	锌的总氧化物	硫酸锌	锌铁尖晶石	合计
含量/%	0.03	0.03	2.40	1.00	3.46
分布率/%	0.87	0.87	69.36	28.90	100.00

从表 2 可知，银绝大部分以硫化银形式存在，少量的为自然银和其他形式包裹银。

从表 3 可知，以白铅矿和铅矾形式存在的铅占 40.70%，少量的铅以方铅矿形式存在。

从表 4 可知，以硫酸锌形态存在的锌约为 70%，此部分锌易溶于水。以锌铁尖晶石存在的锌含量约占 29%，可考虑用酸浸出该部分锌。

通过激光粒度分析仪测试，结果表明该铅银渣粒度极细，试样中 -10μm 约占 90%，平均粒度仅为 2.10μm。

1.2 工艺路线

根据铅银渣物质组成分析结果，结合现有各金属提取工艺技术，试验拟定的综合回收铅银渣中银、铅、锌的原则工艺流程见图 1。

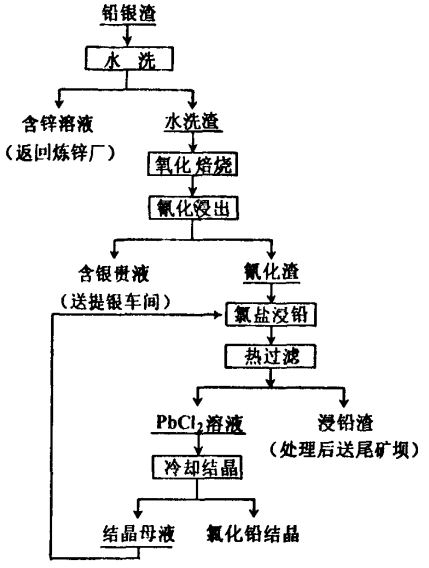

图 1 综合回收银、铅、锌的工艺路线

硫酸锌易溶于水，采用水洗可使铅锌渣中接近 70% 的锌进入溶液中。在高温下，银与氧的亲合力相当大[1]，焙烧时银的硫化物瞬间氧化，最终形成银的氧化物或硫酸盐，使银易于氰化提取。铅的化合物在氯盐体系中反应生成多氯络合物进入液相中，经固液分离得到 $PbCl_2$ 溶液，经冷却结晶出 $PbCl_2$[2]。

2 结果与讨论

2.1 铅银渣提锌

万方数据

由锌的物相分析可知，铅银渣中除了69.36%的锌以硫酸锌形式存在，还有30%左右的锌以锌铁尖晶石等矿物存在，因此采用硫酸作为浸出剂考察这部分锌的浸出率。

试验条件：按L:S=3加入铅锌渣和水，加入硫酸，升温至95℃，机械搅拌2h后过滤。初始硫酸浓度与锌浸出率的关系见图2。

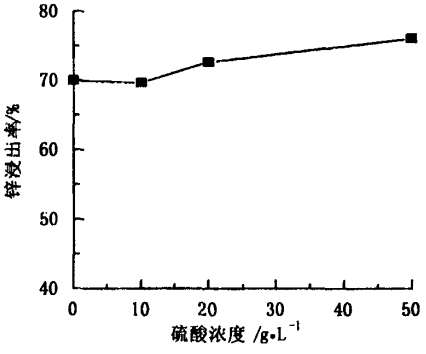

图2　初始硫酸浓度与锌浸出率的关系

从图2可知，对铅银渣采用直接水洗作业，可使铅银渣中绝大部分以硫酸锌形态存在的锌被浸取出来，锌浸出率为70%左右。而采用硫酸浸出对锌浸出率的提高没有非常明显的优势。因此，确定采用水洗提取铅银渣中锌。

2.2　水洗渣焙烧—氰化浸出提银

对水洗渣，经调浆后用石灰调节pH值，进行直接机械搅拌氰化浸出72h，氰化过程中控制NaCN浓度约为1‰，其银的浸出率小于60%。为了提高银的氰化浸出率，采用对水洗渣先进行氧化焙烧后，再对焙砂进行氰化浸出银。试验对影响银浸出的主要因素：焙烧温度、焙烧时间、氰化时间等进行了条件试验。

试验条件：将氯化钠和水洗渣混匀，平铺在瓷舟中，放置在马弗炉内，加热至焙烧温度后恒温一段时间；将冷却后的焙砂置于烧杯中，按照L:S=4加入水，用片碱调节pH值10~11，加入氰化钠，使矿浆的氰化钠初始浓度为1‰，机械搅拌浸出一段时间后过滤。试验结果分别见图3~5。

从图3~5可知：

1. 当焙烧温度为650℃时，银的浸出率可以达到95%。

2. 焙烧时间为1h时，银的氰化浸出率达到96.25%，延长焙烧时间至3h，银的浸出率没有明显变化。

3. 氰化浸出6h，银的浸出率可以达到95.28%，为了保证银的浸出率，选择浸出时间为9h。

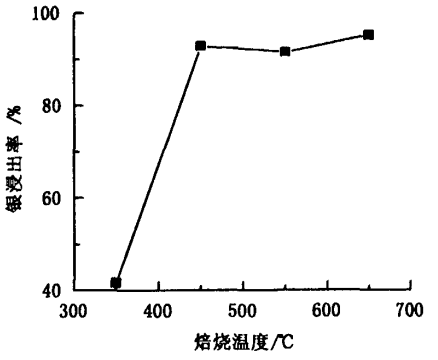

图3　焙烧温度对银浸出率的影响

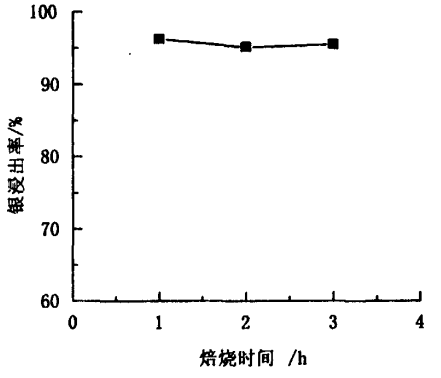

图4　焙烧时间对银浸出率的影响

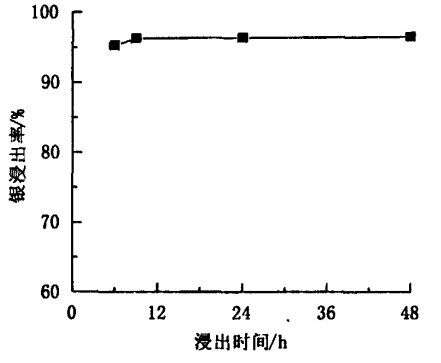

图5　浸出时间对银浸出率的影响

根据焙烧浸出条件试验结果，在已选定的较优条件下进行综合条件试验，其结果见表5。

由表5可知，水洗渣经过氧化焙烧后再氰化浸

万方数据

表5　氧化焙烧—氰化浸出综合条件试验结果

试验编号	渣率/%	氰化尾渣中银含量/g·t^{-1}	银浸出率/%
1	85.2	19.46	96.91
2	81.8	24.32	95.93
平均	—	—	96.42

出，银的浸出率可达到96%以上。

2.3　氰化渣氯化浸出铅

提银后的氰化渣用盐酸调节pH值后，加热至一定的温度搅拌浸出铅。试验对影响铅浸出的主要因素三氯化铁浓度、氯化钠用量、浸出时间等进行了条件试验。

试验条件：按L:S=4加入氰化渣和水，用盐酸调节pH值约为1，加入氯化钠和三氯化铁，升温至95℃，机械搅拌一段时间后，趁热过滤，用热水洗涤。试验结果见图6~8。

从图6~8可知：

1. 浸浸出液中初始Fe^{3+}浓度达到20.7g/L时，

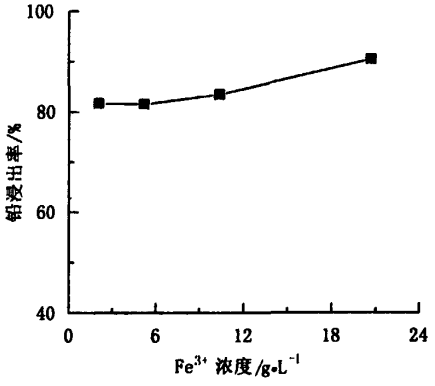

图6　三氯化铁浓度对铅浸出率的影响

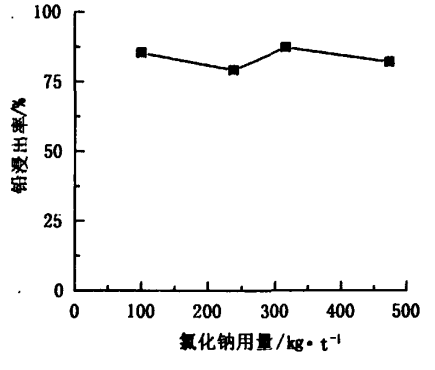

图7　氯化钠用量对铅浸出率的影响

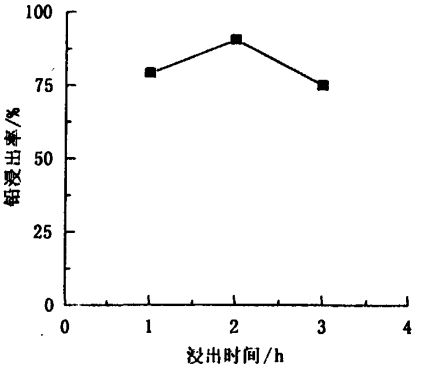

图8　浸出时间对铅浸出率的影响

铅的浸出率达到90.50%。

2. 当氯化钠用量为100kg/t时，铅的浸出率已达到85.25%，继续增加氯化钠用量，铅浸出率没有明显提高。为降低氯化钠原料的消耗，试验选择氯化钠用量为100kg/t。

3. 浸出时间为2h时，可达到最佳浸出效果。

根据氯化浸出铅的条件试验结果，在已选定的较优浸出条件下进行了综合条件试验，其结果见表6。

表6　氧化焙烧—氰化浸出综合条件试验结果

试验编号	渣率/%	浸铅渣中铅含量/g·t^{-1}	铅浸出率/%
1	84.1	0.925	90.52
2	84.3	0.930	90.45
平均	—	—	90.49

从表6可知，氰化渣采用氯化浸出，铅的浸出率可达到90.49%。

3　结　　论

该铅银渣含有锌、银、铅等有价元素，采用“水洗脱锌—氧化焙烧—氰化浸银—氯化浸铅”的湿法工艺对其进行综合回收，可获得锌、银、铅浸出率分别为70%、96.42%、90.49%的技术指标，为该类型冶炼废渣提供了一条新的综合利用技术途径。

参考文献：

[1]薛光. 加氯化钠焙烧提高含铜金精矿中金、银、铜浸出率的试验研究[J]. 黄金，2002(12)：32~35.

[2]熊明. 综合回收金精矿中有价元素的试验研究[J]. 黄金. 2008(增刊)：101~104.

(下转48页)

万方数据

从表1可知:单台高效射流浮选机选别细粒级别黄铁矿硫品位从5.2%降至2.52%,与中粒级别的原矿品位相近;中粒级别硫品位从2.6%降至0.49%,基本浮选干净;粗粒级别硫品位从6%降至3.43%,单机回收率46.3%,其浮选浓度为15%左右,只有中、细粒级别浮选浓度的一半,也就是说处理量只有中、细粒的一半。根据以上选别指标分析,如果浮选尾矿硫品位以中粒的0.49%为底线,则细粒级别需二台高效射流浮选机串联使用,中粒级别一台,粗粒级别需要三台串联使用。

水采方法采尾矿库的尾砂,工艺简单,操作简便,投资省,但输出的矿量和浓度大小不稳定,直接入选,后续作业操作困难。因此,应在格渣筛脱渣后浮选机搅拌槽前设置浓缩斗,调节浮选给矿量和浮选入选浓度,脱除矿泥,为浮选提供稳定的入选物料。

4 结 语

1. 高效射流浮选机是一种将射流浮选和机械搅拌浮选结合在一起的结构新颖的高效浮选机,该设备单槽富集比高,应用于生产可简化浮选流程,浮选机数量少,节电,节省占地面积,节省基建费用。

2. 单台高效射流浮选机选别某尾矿粗、中、细三种级别的黄铁矿,一次粗选硫品位可从2.6%~6%富集到38%~55%,富集比达到7.3倍~17.15倍。根据该选别结果分析:如果浮选尾矿硫品位均降至0.49%,则粗粒级别需配置三台,细粒级别配置二台,中粒级别配置一台即可。

3. 高效射流浮选机选别中粒级别的黄铁矿,设备运行稳定,处理量达到设计能力,选别效率较高。

4. 选别粗粒级别物料,设备运行正常,可获得高品位硫精矿,但浮选浓度要求较低,单台处理量降低了50%,且药耗较高,砂泵过流部件磨损严重。高效射流浮选机选别粗粒级别矿物是可行的,但一般不主张选用。

Commercial Tests on Comprehensive Recovery of Sulphur from a Tailing by High-effective Jet-cyclo Flotators

MU Lian-sheng

(Shenghong Mineral Processing Science and Technology Co., Ltd, Huangshi, Hubei, China)

Abstract: By using a high-effective jet-cyclo flotator, the flotation tests for recovering three products of coarse, medium and fine-grained pyrite from a tailing were carried out. Commercial test results indicated that through one-time rough flotation with single flotator, satisfactory techno-economic indexes were already obtained.

Key words: High-effective jet-cyclo flotator; Pyrite; Flotation

(上接18页)

Experimental Research on Comprehensive Recovery of Lead, Zinc and Silver from a Lead-Silver Residue

LI Li-ting

(Zijin Mining and Metallurgy Technology Co., Ltd, Xiamen, Fujian, China)

Abstract: An exploratry test for comprehensive recovery of lead, zinc and silver from a lead-silver residue produced from a hydrometallurgical zinc plant was carried out. The results showed that when the hydrometallurgical technological flowsheet of "eluting zinc-oxidizing roasting-cyanide leaching of silver-chloride leaching of lead" is adopted, the recovery rates of zinc, lead and silver can reach 70%, 96.42% and 90.49%, respectively. It provided a new way for comprehensive utilization of similar smelting residues.

Key words: Zinc; Lead; Silver; Smelting residue; Comprehensive recovery

万方数据