

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2022.01.012

高铅 Zn 焙砂两段浸出工艺提锌试验研究

袁晓磊^{1,2} 谢克强^{1,2} 闫时雨^{1,2} 纪文涛^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093)

摘要: 以 Pb 含量为 7.91% 的高铅 Zn 焙砂为原料, 采用中性浸出一酸性浸出两段酸浸工艺浸出该焙砂, 使焙砂中的 Zn 进入到溶液, 而 Pb 在渣中富集。探究了中性浸出、酸性浸出过程中温度、硫酸浓度、液固比、时间等工艺因素对锌浸出率和铅富集效率的影响。结果表明, 在中性浸出过程中, Zn 浸出率为 90.73%, Pb 在中浸渣中的富集含量为 29.68%; 中浸渣经酸浸处理, Zn 浸出率可以达到 98.60%, Pb 在酸浸渣中的富集含量为 36.54%。

关键词: 高铅 Zn 焙砂; 中性浸出; 酸性浸出; Zn 浸出率; Pb 含量

中图分类号: TF813 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2022)01-0070-07

Experimental study on zinc extraction by two-stage leaching process of high lead Zn calcine

YUAN Xiao-lei^{1,2} XIE Ke-qiang^{1,2} YAN Shi-yu^{1,2} JI Wen-tao^{1,2}

(1. School of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. National Engineering Laboratory of Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: High-lead Zn calcine with Pb content of 7.91% is used as raw material. The calcine is leached by two-stage leaching process of neutral leaching and acid leaching. Zn in the calcine enters the solution while Pb is enriched in residue. This paper explored the influence of process factors such as temperature, acid concentration, liquid-to-solid ratio and time in the neutral leaching and acid leaching processes on the leaching rate of zinc and the enrichment efficiency of lead. The results show that the leaching rate of Zn is 90.73%, and the enrichment content of Pb in the intermediate leaching residue is 29.68% at the neutral leaching stage. After the acid leaching treatment of the intermediate leaching residue, the leaching rate of Zn can reach 98.60%, the enrichment content of lead in the acid leaching residue is 36.54%.

Key words: high-lead Zn calcine; neutral leaching; acid leaching; Zn leaching rate; Pb content

锌冶炼工艺以湿法炼锌为主导, 并以锌精矿焙烧—浸出—净化—电积工艺较为普遍^[1]。硫化锌矿在高温焙烧过程中, 如果矿中的 Pb 含量较高, 将造成焙烧后的锌焙砂颗粒变粗, 在高温条件下矿中

的 Pb 与 Si 会结合, 生成低熔点的硅酸铅, 造成焙烧过程铅锌结块, 烧结块中的原料需返炉重新脱硫, 而且 Pb 含量越高, 焙烧过程产生的烟尘率越高^[2,3]。因此, 工业生产中明确指出, 利用常规湿法工艺处理的硫化锌矿中的 Pb 含量需低于 3%^[4]。我国的锌资源储量较为丰富, 具有分布广、类型多样等特点^[5-7]。但随着锌资源的不断开发利用, 优质硫化锌矿的保有储量迅速减少, 濒临耗尽。云南和四川等地蕴藏着大量的高铅硫化锌矿, 因此, 开

收稿日期: 2021-06-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51764033)

第一作者: 袁晓磊, 硕士研究生, 研究方向为湿法冶金。

E-mail: 1842409962@qq.com

通信作者: 谢克强, 教授; E-mail: xkqzh@sina.com

发高铅硫化锌矿资源，对于铅锌工业的发展具有重大意义。

以往的研究主要集中于高硅锌精矿提锌^[7]，高铁硫化锌精矿中锌的浸出^[8,9]以及浸出溶液中铁的脱除^[10]等，高铅硫化锌矿因铅含量高，焙烧脱硫困难，且锌难以得到有效浸出，鲜见针对高铅硫化锌矿的研究报道。基于此，本文以高铅锌精矿经焙烧后得到的高铅 Zn 焙砂为原料，采用中性浸出一酸性浸出两段浸出工艺浸出该高铅 Zn 焙砂。首先采用中性浸出将焙砂中的 ZnO 最大限度地浸出，再利用酸性浸出的高温高酸条件破坏中浸渣中的铁酸锌，进一步提高锌的浸出率^[11,12]。经过两段浸

出，焙砂中的 Pb 在浸出渣中连续富集，从而实现高铅锌精矿资源的高效利用。本文重点研究了两段浸出过程中主要参数工艺条件对锌铅分离的影响。研究结果可对高铅硫化锌矿中铅锌的分离提供参考。

1 试验

1.1 原料

原料来自云南某地新开采的高铅硫化铅锌矿，原矿 XRD 图谱如图 1a 所示。原矿经高温焙烧后得到 Zn 焙砂的 XRD 图谱如图 1b 所示。二者的主要化学成分见表 1。

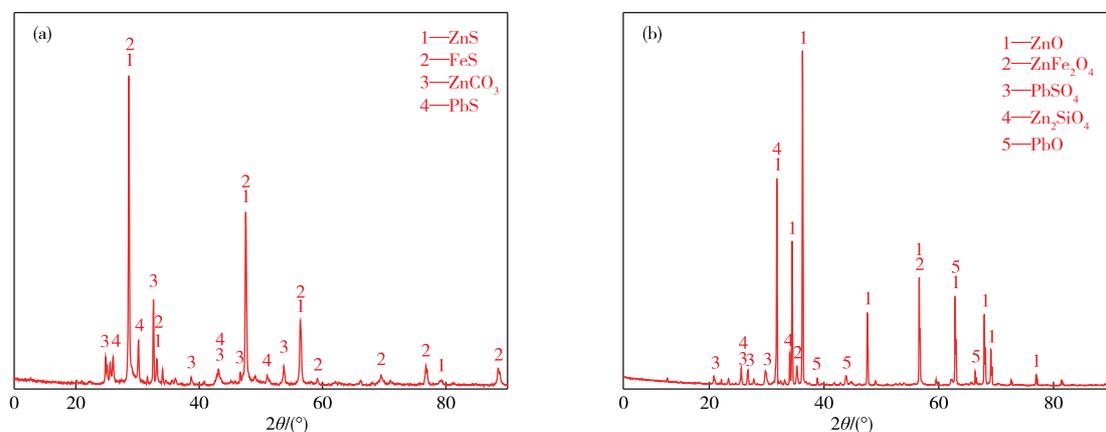


图 1 硫化铅锌原矿(a)和 Zn 焙砂(b)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of lead-zinc sulfide raw ore and Zn calcine

表 1 硫化铅锌矿和 Zn 焙砂中的主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions in lead-zinc ore and Zn calcine

/%

项目	Zn	Fe	S	Pb	O	Si	Mg	Al	Ca	Mn	Ni	Ag ¹⁾	In ¹⁾	Cd	Cu
硫化铅锌矿	52.73	2.74	22.8	7.20	1.25	0.81	0.18	0.91	0.40	<0.01	0.018	287.03	263.91	0.15	0.089
Zn 焙砂	63.49	3.15	1.29	7.91	20.79	0.80	0.20	0.57	0.28	0.03	0.021	339.44	314.22	0.16	0.13

注：1)单位为 g/t，下同

从图 1 可以看出，原矿主要由闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、菱锌矿组成，焙砂中的 Zn 主要以氧化锌、铁酸锌和硅酸锌形式存在，Pb 主要以硫酸铅和氧化铅形式存在。由表 1 可知，Zn 焙砂中的硫含量为 1.29%，说明焙烧脱硫效果较好。

1.2 试验方法

为了使试验过程更接近工业实践，中性浸出后，需使浸出液中 Zn 的浓度达到电积标准，因此在中性浸出反应前，先向确定硫酸浓度的溶液中加入适量硫酸锌，使溶液中 Zn 的浓度为 50.0 g/L，然后将研磨后的焙砂缓慢放入设定温度下的硫酸溶液中进行搅拌浸出。试验结束后真空抽滤浸出矿

浆，测量滤液体积，干燥滤渣，并分别取样送分析。

采用相同的中性浸出条件浸出锌焙砂，获得足量的中浸渣干渣，将浸出渣混合并研磨成一定粒度的粉末。然后根据酸浸设定条件进行搅拌酸浸试验。试验结束后对酸浸矿浆进行真空抽滤，测量滤液体积，干燥滤渣，并分别取样送分析。

2 结果与讨论

2.1 中性浸出试验

2.1.1 初始酸浓度对浸出效果的影响

设定浸出温度 65 °C、时间 60 min、液固比

7 : 1, 探究初始硫酸浓度对 Zn 浸出率、中浸渣中 Pb 含量(图 2)以及浸出液中 Fe 浓度(图 3)的影响。

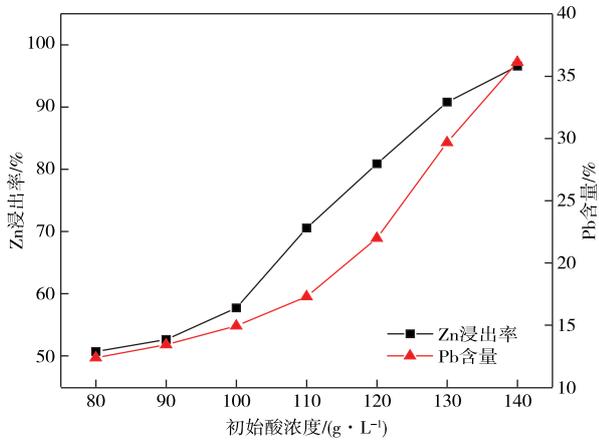


图 2 初始硫酸浓度对 Zn 浸出率和中浸渣中 Pb 含量的影响
Fig. 2 Effects of acid concentration on Zn leaching rate and Pb content in neutral leaching residue

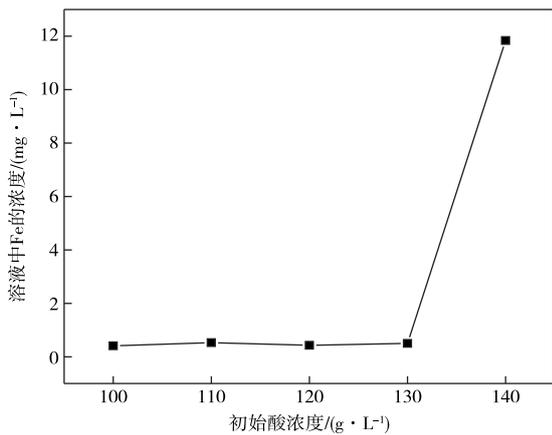


图 3 初始硫酸浓度对 Fe 浸出的影响
Fig. 3 Effect of acid concentration on Fe concentration in solution

从图 2 可以看出,随着硫酸浓度的增加,Zn 的浸出率和渣中的 Pb 含量均增加,且 Zn 浸出率和渣中 Pb 含量有继续上升的趋势。从图 3 可以看出,当初始硫酸浓度不超过 130 g/L 时,浸出液中的 Fe 浓度均在较低水平,当初始硫酸浓度为 140 g/L 时,焙砂中的 Fe 已进入溶液,其浓度为 11.6 mg/L。综合图 2 和图 3 来看,中性浸出的最佳初始酸浓度选为 130 g/L。

2.1.2 液固比对浸出效果的影响

设定浸出温度 65 °C、时间 60 min、初始硫酸浓度 130 g/L,探究液固比(mL/g,下同)对铅锌分离和溶液中 Fe 浓度的影响,结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,随着液固比的增加,Zn 浸

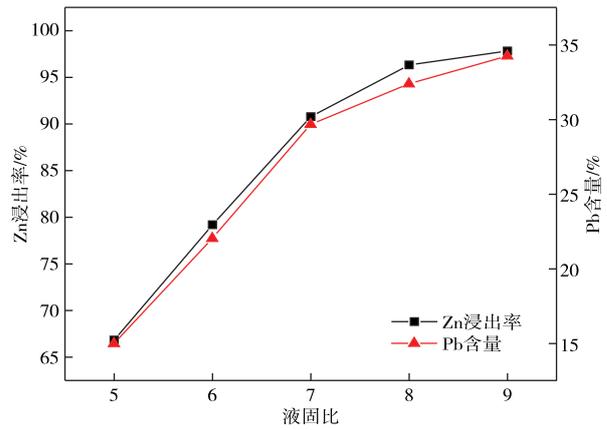


图 4 液固比对 Zn 浸出率和中浸渣中 Pb 含量的影响
Fig. 4 Effects of liquid-solid ratio on Zn leaching rate and Pb content in neutral leaching residue

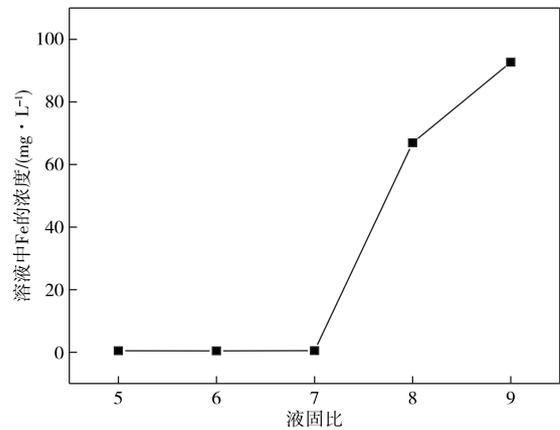


图 5 液固比对溶液中 Fe 浓度的影响
Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on Fe concentration in solution

出率和渣中 Pb 含量均呈升高趋势,且仍有继续增加的趋势。从图 5 可以看出,当液固比超过 7 : 1 时,焙砂中的 Fe 开始进入溶液,液固比为 8 : 1 和 9 : 1 时,浸出液中 Fe 离子浓度分别达到 64.5 mg/L 和 96.3 mg/L。综合图 4 和图 5 可以看出,中性浸出的最佳液固比选为 7 : 1。

2.1.3 浸出时间对浸出效果的影响

设定浸出温度 65 °C、初始硫酸浓度 130 g/L、液固比 7 : 1,探究浸出时间对 Zn 浸出率和中浸渣中 Pb 含量的影响,结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,随着浸出时间的延长,Zn 浸出率和渣中 Pb 含量均是先增加后趋于平衡。当浸出时间超过 60 min 时,Zn 浸出率和渣中 Pb 的含量保持平衡。由于随着时间的变化,溶液中的 Fe 含量均在较低范围,因此中性浸出的最佳时间选为 60 min。

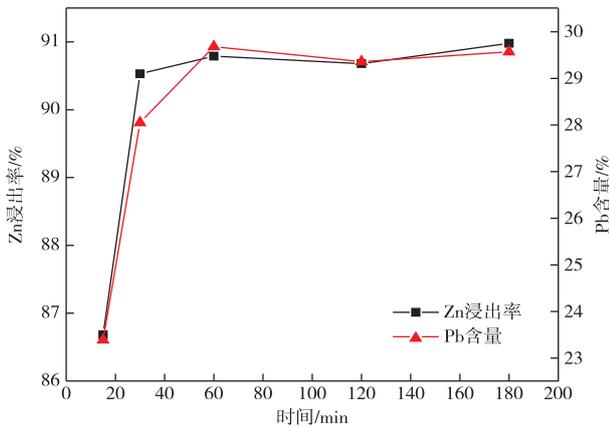


图 6 浸出时间对 Zn 浸出率和中浸渣中 Pb 含量的影响

Fig. 6 Effects of leaching time on Zn leaching rate and Pb content in neutral leaching residue

2.1.4 浸出温度对浸出效果的影响

设定浸出时间 60 min、初始硫酸浓度 130 g/L、液固比 7 : 1，探究浸出温度对 Zn 浸出率和中浸渣中 Pb 含量的影响，结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出，随着浸出温度的上升，Zn 浸出率和渣中 Pb 含量均呈想升高后趋于稳定趋势。当浸出温度超过 65 ℃时，Zn 浸出率和渣中 Pb 含量均保持在较高水平，且变化不明显。随着

浸出温度的变化，溶液中的 Fe 含量均在较低范围。因此，中性浸出的最佳温度选为 65 ℃。

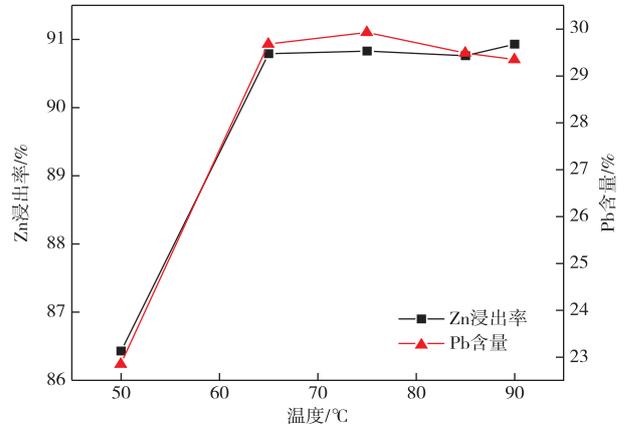


图 7 浸出温度对 Zn 浸出率和中浸渣中 Pb 含量的影响

Fig. 7 Effects of leaching temperature on Zn leaching rate and Pb content in neutral leaching residue

综上所述，中性浸出的最佳条件为：初始硫酸浓度 130 g/L、液固比 7 : 1、温度 65 ℃、时间 60 min，在此最佳条件下得到的渣率为 31.4%，浸出液的终点 pH 值为 5.36，Zn 浸出率可达 90%，Pb 在酸浸渣中含量可达到 29%。中浸渣和中性浸出液中的主要化学成分分别见表 2 和表 3。

表 2 中浸渣主要金属成分

成分	Zn	Fe	S	Pb	O	Si	Mg	Al	Ca	Mn	Ni	Ag ¹⁾	In ¹⁾	Cd	Cu
含量	18.63	10.57	7.19	29.68	28.35	2.55	0.11	0.08	0.38	0.07	0.05	1.038	36.937	0.05	0.26

表 3 中浸液主要金属含量

成分	Zn ²⁾	Fe	Cu	Cd	Co	Ni
含量	128.50	<0.01	2.363	10.08	<0.01	0.133

注：2)单位为 g/L，下同

2.2 酸性浸出实验

2.2.1 初始硫酸浓度对浸出效果的影响

设定浸出温度 85 ℃、时间 180 min、液固比 4 : 1，考察初始硫酸浓度对 Zn 浸出率和酸浸渣中 Pb 含量的影响，结果如图 8 所示。

从图 8 可以看出，随着初始硫酸浓度的增加，Zn 的浸出率和渣中 Pb 含量均呈先增加后降低趋势，初始硫酸浓度为 200 g/L 时，Zn 浸出率和渣中 Pb 含量均达到最高点，因此酸性浸出的最佳初始硫酸浓度为 200 g/L。

2.2.2 浸出液固比对浸出效果的影响

设定浸出温度 85 ℃、时间 180 min、初始硫酸浓度 200 g/L，考察液固比对 Zn 浸出率和酸浸渣

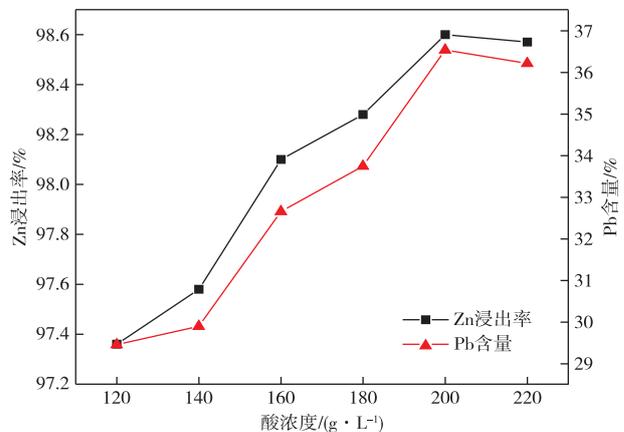


图 8 初始硫酸浓度对 Zn 浸出率和酸浸渣中 Pb 含量的影响

Fig. 8 Effect of acid concentration on Zn leaching rate and Pb content in acid leaching residue

中 Pb 含量的影响, 结果如图 9 所示。

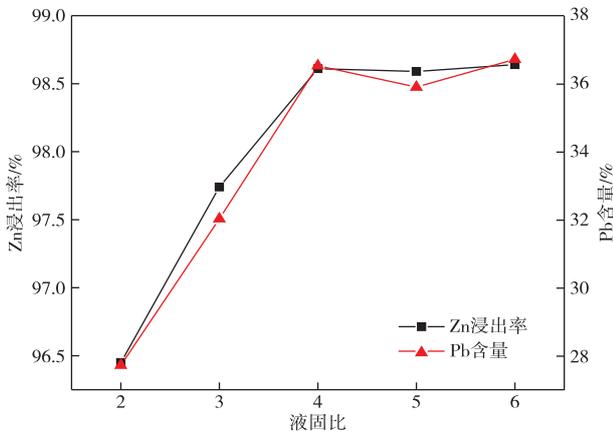


图 9 液固比对 Zn 浸出率和酸浸渣中 Pb 含量的影响
Fig. 9 Effects of liquid-solid ratio on Zn leaching rate and Pb content in acid leaching residue

从图 9 可以看出, 随着液固比的增加, Zn 浸出率和渣中 Pb 含量均先升高后趋于平衡, 当液固比为 4 : 1 时, Zn 浸出率和 Pb 含量开始保持平衡, 继续增加液固比, Zn 浸出率和渣中 Pb 含量变化均不明显, 因此酸性浸出的最佳液固比选为 4 : 1。

2.2.3 浸出温度对浸出效果的影响

设定初始硫酸浓度 200 g/L、液固比 4 : 1、浸出时间 180 min, 探究浸出温度对 Zn 浸出率和酸浸渣中 Pb 含量的影响, 结果如图 10 所示。

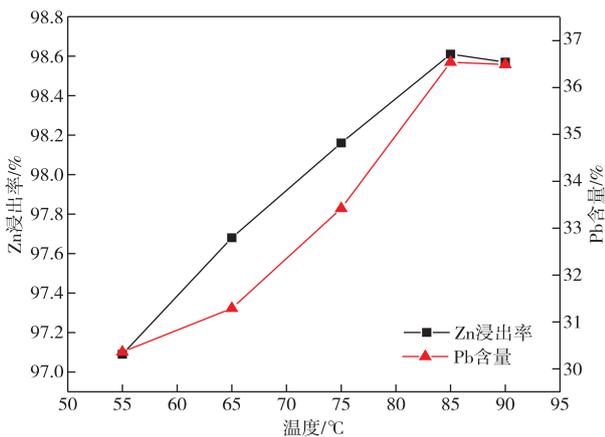


图 10 浸出温度对 Zn 浸出率和酸浸渣中 Pb 含量的影响
Fig. 10 Effect of leaching temperature on Zn leaching rate and Pb content in acid leaching residue

从图 10 可以看出, 随着浸出温度的上升, Zn 浸出率和渣中 Pb 含量均呈先升高后趋于平衡趋势, 当温度达到 85 °C 时, Zn 浸出率和渣中 Pb 含量达到最大值, 继续升高温度, 对 Zn 浸出率和渣中 Pb 含量的影响较小。由于浸出温度高时容易造成浸出溶液中水分的快速蒸发, 不利于反应进行, 因此, 酸性浸出的最佳温度为 85 °C。

2.2.4 浸出时间对浸出效果的影响

设定初始硫酸浓度 200 g/L、液固比 4 : 1、浸出温度 85 °C, 探究浸出时间对 Zn 浸出率和酸浸渣中 Pb 含量的影响, 结果如图 11 所示。

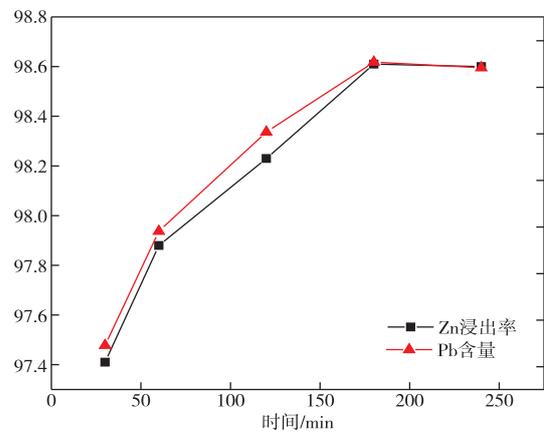


图 11 浸出时间对 Zn 浸出率和酸浸渣中 Pb 含量的影响
Fig. 11 Effects of leaching time on Zn leaching rate and Pb content in acid leaching residue

从图 11 可以看出, 随着浸出时间的延长, Zn 浸出率和渣中 Pb 含量均呈先升高后趋于稳定趋势, 当浸出时间延长到 180 min 时, Zn 浸出率和渣中 Pb 含量达到最大值。因此, 酸性浸出的最佳时间选择为 180 min。

综上所述, 最佳酸性浸出条件为: 初始硫酸浓度 200 g/L、液固比 4 : 1、温度 85 °C、时间 180 min, 在此最佳酸性浸出条件下得到的酸浸渣的渣率为 18.03%, 浸出液的终点酸浓度约 50 g/L, Zn 焙砂中的 Zn 浸出率为 98.60%, Pb 在酸浸渣中的含量达到 36.54%, 说明 Pb 富集效果较好。酸浸渣和酸浸液主要成分见表 4 和表 5。根据表 4~5 的结果可推算出, 经过酸性浸出, Fe 的浸出率可以达到 84.31%。

表 4 酸浸渣的主要成分

Table 4 Main compositions of acid leaching residue

成分	Zn	Fe	S	Pb	O	Si	Mg	Al	Ca	Mn	Ni	Ag ¹⁾	In ¹⁾	Cd	Cu
含量	4.92	2.74	6.65	36.54	37.55	5.64	0.13	1.83	0.24	0.03	<0.01	1 720.43	31.23	0.06	0.07

表 5 酸浸液的主要成分

Table 5 Main metal compositions in acid leaching solution					/(g · L ⁻¹)
成分	Zn	Fe	In ³⁺	Ni ³⁺	H ₂ SO ₄
含量	57.35	11.67	277.90	8.42	49.88

注：3)单位为 mg/L。

酸浸渣的 XRD 图谱如图 12 所示。SEM-EDS 表征结果如图 13 和图 14 所示。从图 12 可以看出，酸浸渣成分主要以硫酸铅为主，存在未被溶解的铁酸锌，这与酸浸综合条件试验的结果一致，说明中浸渣中的铁被大部分浸出进入溶液。由图 13 可知，Pb、Zn、Fe、O、Si、S 等元素在渣中均匀分布，其中 Pb 的含量达到了 34.20%，与表 4 中的数据十分接近，证明两段浸出过程对 Pb 的富集效果较好。从图 14 可以看出，4 个点中的 Pb 含量均比较高，且存有少量的 Zn 和 Fe，进一步说明中浸渣经过酸浸后，渣中的锌被大部分浸出，铁进入酸浸液，Pb 得到了有效富集。

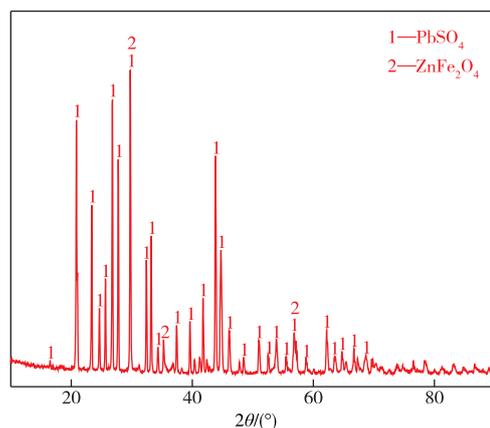


图 12 酸浸渣的 XRD 图谱

Fig. 12 XRD pattern of acid leaching residue

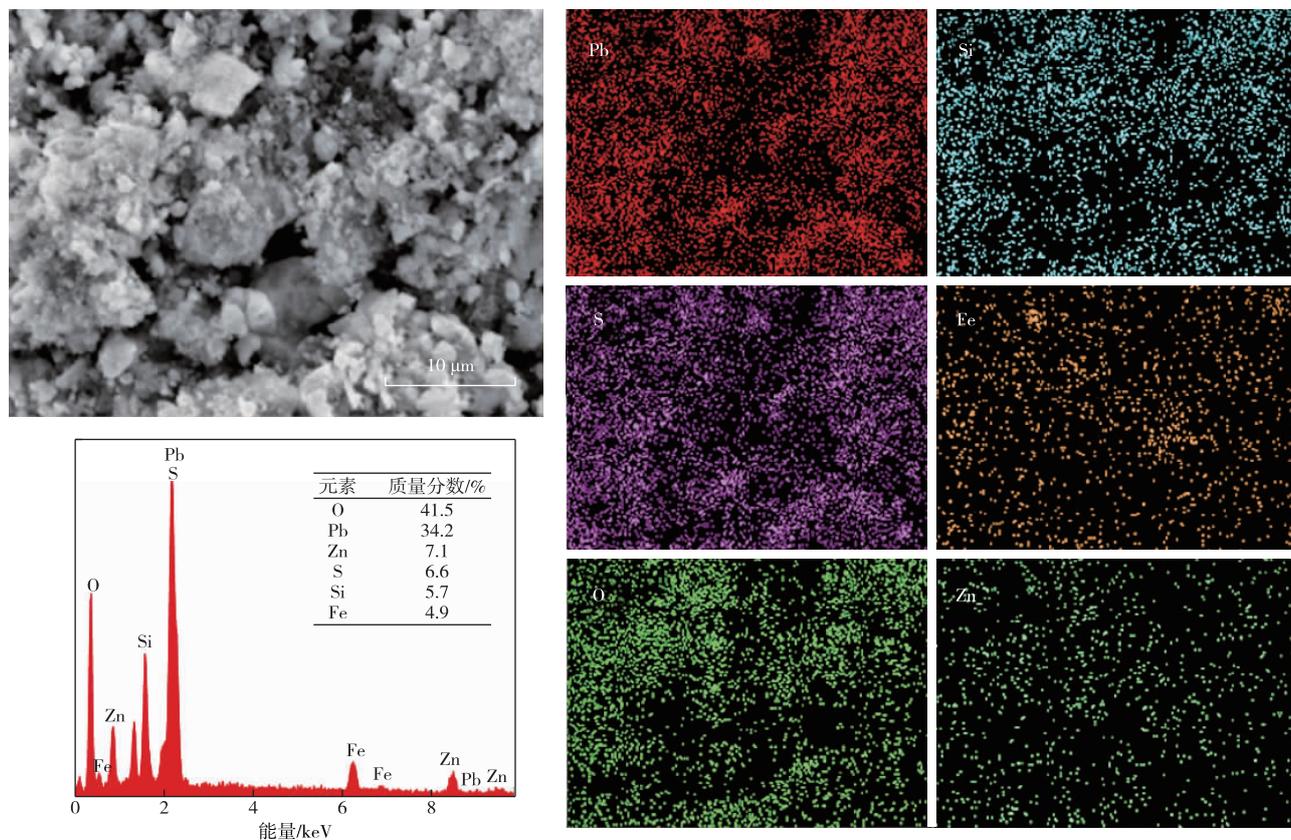


图 13 酸浸渣的 SEM-EDS 图(面扫)

Fig. 13 SEM-EDS plane scan analysis of acid leaching residue

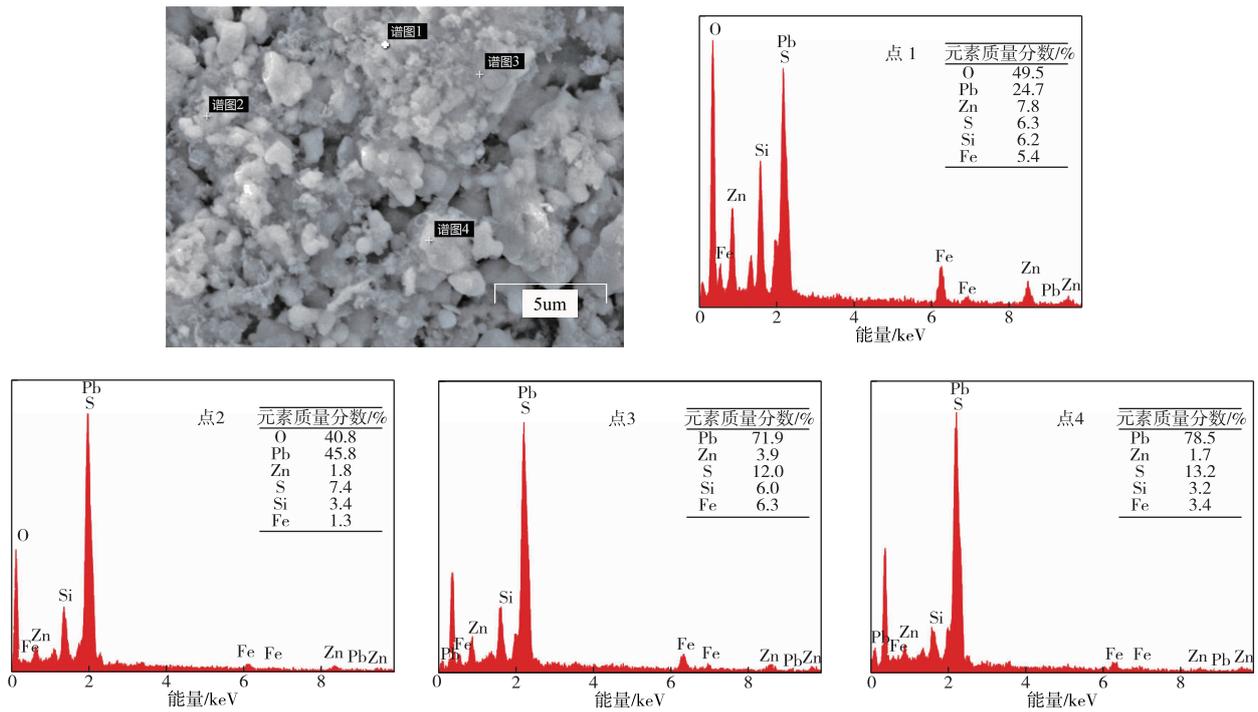


图 14 酸浸渣的 SEM-EDS 物相分析

Fig. 14 SEM-EDS phase analysis of acid leaching residue

3 结论

1) 采用中性浸出—酸性浸出的两段浸出工艺浸出锌焙砂，焙砂中 Zn 的浸出率可以达到 98% 以上，Pb 含量从原矿中 7.20% 变为渣中的 36% 以上，Pb 富集效果较好。

2) 中性浸出的最佳工艺条件为：初始硫酸浓度 130 g/L、液固比 7 : 1、浸出时间 60 min、温度 65 °C，此条件下 Zn 的浸出率为 90.73%，Pb 在中浸渣中的含量为 29.68%。酸性浸出的最佳工艺条件为：初始硫酸浓度 200 g/L、液固比 4 : 1、浸出时间 180 min、温度 85 °C，此条件下 Zn 的浸出率为 98.60%，Pb 在酸浸渣的富集含量为 36.54%。

3) 研究结果对我国高铅硫化铅锌矿资源的开发具有重要意义。

参考文献

[1] 王成彦, 陈永强. 中国铅锌冶金技术状况及发展趋势: 节能潜力[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(3): 1-6.
WANG C Y, CHEN Y Q. Status and development trends of China's lead and zinc metallurgy technology: energy-saving potential [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(3): 1-6.

[2] 鲍超, 唐三川, 张寿年, 等. 铅锌混合精矿的沸腾焙烧研究[J]. 矿冶工程, 1991(1): 55-58.
BAO C, TANG S C, ZHANG S N, et al. Investigation of the fluidized bed roasting on the Pb-Zn mixed concentrate with a high lead content [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 1991(1): 55-58.

[3] 陈先友, 邓志敢, 魏昶, 等. 锌焙砂中性浸出渣还原酸浸试验研究[J]. 矿冶, 2015, 24(2): 55-59.
CHEN X Y, DENG Z G, WEI C, et al. A study on reductive acid leaching of zinc calamine neutral leaching residue [J]. Mining and Metallurgy, 2015, 24(2): 55-59.

[4] 陶家荣. 硫化锌精矿沸腾焙烧工艺特点探析[J]. 科技与创新, 2016(18): 74-75.
TAO J R. Analysis on characteristics of fluidized roasting process of zinc sulfide concentrate [J]. Science and Technology & Innovation, 2016(18): 74-75.

[5] 王泽玉, 张文乾, 金东汉, 等. 我国复杂多金属硫化矿的磨矿及其浮选工艺研究进展[J]. 世界有色金属, 2020(3): 218-220.
WANG Z Y, ZHANG W Q, JIN D H, et al. Research progress on grinding and flotation process of complex polymetallic sulfide ore in China [J]. World Nonferrous Metals, 2020(3): 218-220.