

硫化锌银精矿富集银的工艺研究

顾华祥¹, 贺小塘¹, 袁威^{2*}, 刘琼³, 范兴祥⁴

(1. 贵研资源(易门)有限公司, 昆明 650106; 2. 昆明冶金研究院, 昆明 650031; 3. 贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106; 4. 昆明冶金高等专科学校 冶金材料学院, 全国再生金属行业稀散及贵金属二次资源循环利用重点实验室, 昆明 650033)

摘要: 基于国内外硫化锌矿处理的火、湿法研究进展, 对含锌银精矿采用硫酸化焙烧、稀硫酸浸出工艺脱除锌、富集银, 考察了焙烧和浸出过程中的主要影响因素。结果表明, 硫酸配比为 150%, 在 300℃焙烧 90 min, 以 5%稀硫酸为浸出剂, 液固比 8:1, 搅拌转速 200~300 r/min, 85℃浸出 120 min, 最终锌的浸出率可达到 98%以上, 浸出渣中银含量为 7.24%, 银被富集 7 倍。

关键词: 有色金属冶金; 硫化锌; 银精矿; 预处理; 湿法浸出

中图分类号: TF832 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2017)01-0069-06

Research on the Enrichment of Silver From Silver Zinc Sulfide Concentrate

GU Huaxiang¹, HE Xiaotang¹, YUAN Wei^{2*}, LIU Qiong³, FAN Xingxiang⁴

(1. Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. Kunmin Metallurgical Research Institute, Kunming 650031, China; 3. Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China; 4. Faculty of Metallurgical Material Engineering, Kunming Metallurgy College, Key Lab of Recycling Rare and Precious Metals Secondary Resources, Kunming 650033, China)

Abstract: Based on the research progress of pyrometallurgical and hydrometallurgical method in the treatment of zinc sulfide ores, a new process was proposed for the concentration of silver from the zinc silver concentrate. The process involves the sulphation roasting and dilute sulphuric acid leaching. The main influencing factors during roasting and leaching were investigated. The results showed that, when the silver zinc sulfide concentrate was roasting at 300℃ for 90 min at 1.5 ratio of sulfuric acid to the concentrate, followed by leaching with 5% sulphuric acid (8:1 liquid-solid ratio) at 85℃ for 120 h at a stirring speed of 200~300 r/min, the leaching rate of zinc exceeded 98% while the silver content in leaching was elevated to 7.24%. The silver was enriched by 7 times.

Key words: nonferrous metallurgy; zinc sulfide; silver concentrate; concentration; leaching

四川省会东银精矿含锌达 30%甚至到 40%, 其中锌以硫化锌的形式存在, 给提银带来困难。要把银精矿的银提出来, 关键在于将其中的锌脱出。脱出锌的方法主要有火法和湿法两种。

按使用的浸出剂和方法的不同, 湿法脱锌主要有氧化浸出、酸浸出、加压浸出、细菌浸出和氯气浸出等方法。

氧化浸出法使用氧化剂, 相关研究较多。三氯

化铁浸出法^[1-8]产生元素硫; 元素硫是亲水性物质, 在矿颗粒表面形成一种膜, 减小了氧化剂与矿颗粒表面的接触, 不但会阻止反应进行, 而且元素硫会包裹银, 结果浸出不完全, 银的回收率低。采用硫酸高铁氧化浸出硫化锌^[9-11]时, 硫化锌中的硫同样转化为元素硫, 使浸出不完全; 与三氯化铁氧化浸出相比, 硫酸高铁氧化浸出硫化锌的速率较慢。二氯化铜具有强氧化性, 可以氧化硫化锌, 因此可以

收稿日期: 2016-04-08

基金项目: 昆明冶金高等专科学校引进人才科研经费资助项目(2015RC001)、云南省战略性新兴产业发展专项(云发改办高技[2015]1261)。

第一作者: 顾华祥, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: 492727756@qq.com

*通讯作者: 袁威, 男, 高级工程师, 研究方向: 有色金属冶金。E-mail: 928329523@qq.com

采用二氯化铜氧化浸出硫化锌^[12-13], 但同样存在产生元素硫影响浸出效果的问题; 与硫酸高铁氧化浸出法比较, 其浸出速率较快。印度的 Babu 等^[14]人首先进行了用过硫酸盐氧化浸出硫化锌矿的研究; 该方法仍然有元素硫产生而影响银回收率, 但由于 $S_2O_8^{2-}$ 氧化性极强, 因此浸出速率快; 由于过硫酸盐消耗大、价格高, 其浸出成本高。软锰矿氧化浸出实验^[15-16]同样有元素硫产生, 且浸出时间长(5~6 h)、能耗较高, 没有得到广泛应用。

酸浸出可分为盐酸浸出、硝酸浸出和硝酸-硫酸浸出等。盐酸浸出硫化锌是一种较简便的方法^[17-18]; 但此法锌的浸出率低, 其原因是在室温下(25℃) ZnS 的溶度积只有 1.2×10^{-23} , 此外浸出过程中有硫化氢气体产生, 给操作和生产环境带来困难, 因此在工业上实际应用不多。硝酸具有强氧化性可用于浸出硫化锌^[19]; 该方法浸出简单, 锌的浸出率高; 但浸出过程中有一氧化氮气体产生, 且硝酸消耗大、价格高, 浸出成本高, 影响其经济效益。此外, 还有人^[20-21]研究了硝酸-硫酸浸出工艺, 加入四氯乙烯(C_2Cl_4)解决浸出过程产生元素硫包裹问题, 以提高浸出速率, 锌的浸出率达到 99.6%; 但这一方法产生有害气体, 对设备防腐和生产操作的要求苛刻。

加压浸出是一种强化手段, 在湿法冶金, 特别是在镍和铜的湿法冶金中广泛应用, 用于硫化锌或高铁闪锌矿的研究也较多。采用加压浸出法处理硫化锌矿^[22-24]时产生元素硫包裹, 需要通过调节酸度和氧压解决, 同时加压设备操作要求高, 设备维护严格, 给生产带来困难。

细菌浸出首先国外用于铀矿的浸出提出铀, 后来用于浸出低品位的铜矿和镍矿等。该法一般针对低品位的硫化矿, 目前也有一些应用于硫化锌矿的研究^[25-29]。该法细菌的培养和浸出环境要求高, 浸出速率低, 浸出时间长。

氯气浸出硫化矿的浸出率高, 但氯气消耗量大, 对设备的密闭性要求高, 生产安全保证困难, 因此一般对硫化锌处理不使用氯气处理。

火法处理硫化锌矿是一项成熟的技术, 已成功应用于炼锌工厂。火法处理对硫化锌矿进行氧化沸腾焙烧, 生成氧化锌和二氧化硫, 二氧化硫送制酸系统制硫酸, 焙砂用稀硫酸浸出, 经过净化, 再电解生产锌锭。但是火法处理硫化锌矿对品位要求高, 对有害杂质要求严格^[30]。

由于银在锌精矿中以辉银矿(主要成分为 Ag_2S) 的形式存在。如果采用沸腾焙烧的方法, 辉银矿颗

粒在 605℃ 以上会被氧化成不稳定的硫酸银($AgSO_4$), 大部分硫酸银最终分解产生金属银, 在焙砂中银可能以金属银、硫酸银和硫化银的形式存在。

本文综合以上硫化锌矿的处理方法, 提出对含银硫化锌精矿进行硫酸焙烧、稀硫酸浸出, 实现锌和银的分离, 滤液硫酸锌可作为电解锌或生产氧化锌原料, 含银高的渣用于回收银。本技术路线是一种流程短、效率高的提取冶金工艺, 对同类型资源利用具有借鉴作用。

1 实验部分

1.1 原料和设备

实验所用会东含银锌精矿的化学成分见表 1。

表 1 含银锌精矿的化学成分

Tab.1 The chemical composition of silver zinc concentrate

Element	Ag/%	Zn/%	Fe/%	Pb/%	In/(g/t)	Au/(g/t)
Content	1.08	31.21	2.25	1.72	10	0.15

X 射线衍射分析表明, 银以硫化银形式存在, 锌以硫化锌形式存在, 铅以硫化铅存在。

实验所用仪器设备包括: 密封式化验制样机(南昌通用化验制样机厂, GJ400-4 型, 1.5 kw), 电阻炉(天津市中环实验电阻炉有限公司, KSY-12-16A 型, 12 kW); 多功能数显电动搅拌器(DW-3 型)、智能数显恒温水浴锅(HH-WO-5L 型)和循环水式多用真空泵(SHZ-95B)均为巩义市予华仪器有限责任公司制造。

1.2 工艺流程和试验方法

含银锌精矿的处理工艺流程如图 1 所示。

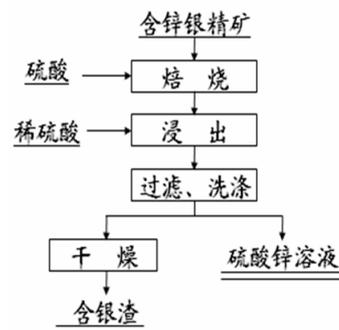


图 1 银精矿提银和锌工艺流程图

Fig.1 Flow diagram of extracting silver and zinc from silver zinc concentration

根据图 1, 实验主要包括焙烧和浸出 2 个阶段。在焙烧阶段, 称取一定量(500 g)的原料, 按其中锌含量加入不同配比的浓硫酸(硫酸与锌的摩尔比用 $r(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Zn})$ 表示), 混匀, 置于管式炉中进行不同温度、不同时间的焙烧。实验过程中产生的二氧化硫用碱液吸收。在浸出阶段, 将焙烧渣用不同浓度的稀硫酸浸出, 后续经过滤、洗涤和干燥, 分析所得高银渣中的锌含量, 计算锌的浸出率。

2 实验结果与讨论

2.1 焙烧条件

2.1.1 硫酸配比的影响

取 500 g 含锌银精矿, 加入不同配比的浓硫酸, 固定焙烧温度为 300℃、焙烧 90 min, 将所得焙烧渣用 5% 稀硫酸浸出, 计算浸出率。其余浸出条件为: 浸出时间 120 min、浸出温度 85℃、液固比 8:1、搅拌转速 200~300 r/min。考察焙烧时不同的硫酸对比对银浸出率的影响, 结果如图 2 所示。

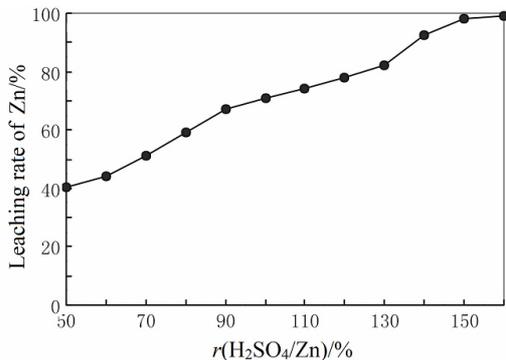


图 2 硫酸对比对锌浸出率的影响

Fig.2 The effects of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Zn}$ molar ratio on zinc leaching rate

由图 2 可见, 焙烧过程中随着硫酸配比增加, 锌浸出率逐渐提高。当硫酸配比为 50% 时, 锌最终浸出率为 40.35%, X 射线衍射分析表明渣中出现的峰主要为硫化锌的特征, 大量的硫化锌没有转化为硫酸锌, 说明硫酸配比过低。当硫酸配比为 150% 时, 锌浸出率为 98.04%, 浸出过程中铅以硫酸铅形式存在, 锌以硫化锌形式存在; 进一步提高硫酸配比为 160%, 锌的浸出率为 99.14%, 锌浸出率提高不明显。据此确定硫酸配比为 150% 较合适。

2.1.2 焙烧温度的影响

称取 500 g 含锌银精矿, 加入硫酸配比为 150%, 在不同温度焙烧 90 min, 其余实验条件与 2.1.1 相

同, 考察不同焙烧温度对锌浸出率的影响, 结果图 3 所示。

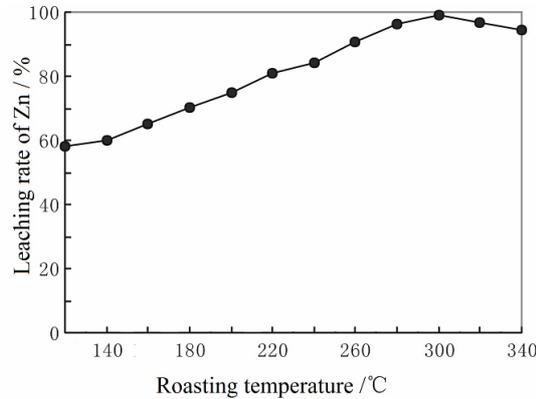


图 3 焙烧温度对锌浸出率的影响

Fig.3 The effects of roasting temperature on zinc leaching rate

图 3 表明, 锌浸出率随焙烧温度升高表现出先升后降的趋势, 300℃ 时浸出率达到最高。究其原因, 当焙烧温度超过 300℃, 硫酸开始大量挥发损失, 导致与硫化锌反应的有效硫酸量不足, 最终确定焙烧温度为 300℃。

2.1.3 焙烧时间的影响

取 500 g 含锌银精矿, 加入硫酸配比为 150%, 在 300℃ 进行不同时长的焙烧, 其余实验条件同 2.1.1, 考察不同焙烧时长对锌浸出率的影响, 结果图 4 所示。

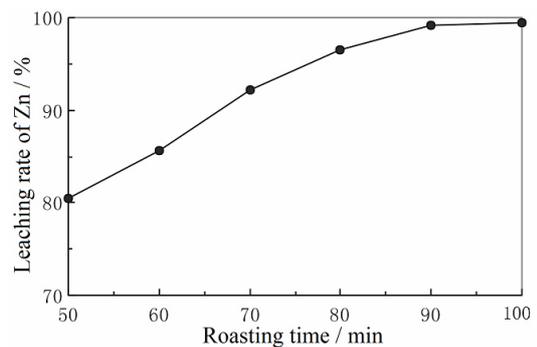


图 4 焙烧时间对锌浸出率的影响

Fig.4 The effects of roasting time on zinc leaching rate

图 4 表明, 焙烧时间对锌浸出率的影响较显著, 锌浸出率随着焙烧时间延长而显著提高, 当焙烧时间超过 90 min, 锌浸出率提高不明显, 焙烧时间以 90 min 为宜。

综合上述实验, 最终确定含锌银精矿的焙烧条

件为：硫酸配比 150%、温度 300℃、时长 90 min。以此条件下的焙烧渣作考察浸出条件的物料。

2.2 浸出条件

2.2.1 稀硫酸浓度的影响

在焙烧渣中加入不同浓度的稀硫酸，其余条件为：浸出时间 120 min、浸出温度 85℃、液固比 8:1、搅拌转速 200~300 r/min，考察不同稀硫酸浓度对锌浸出率的影响，结果图 5 所示。

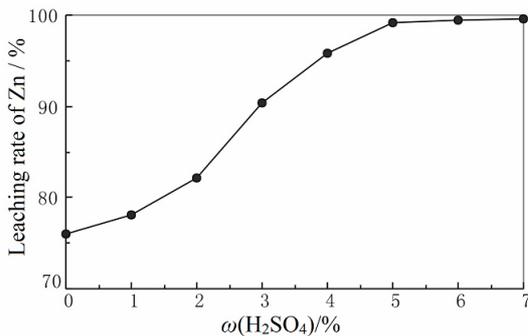


图 5 稀硫酸浓度对锌浸出率的影响

Fig.5 The effects of sulfuric acid concentration on zinc leaching rate

从图 5 可以看出，稀硫酸浓度对锌浸出率有较大影响。当把焙烧后的物料加水，搅拌均匀，加热浸出，结果发现浸出液 pH 仅为 5~6，浸出 120 min 后，锌浸出率只有 75.99%。加入稀硫酸并逐渐提高其浓度，锌的浸出率逐渐提高；但当酸度超过 5% 后锌浸出率提高不明显，实验确定浸出酸度为 5%。

2.2.2 浸出温度的影响

固定浸出剂稀硫酸的浓度为 5%，改变浸出温度，其余实验条件与 2.2.1 相同，考察浸出温度对浸出率的影响，结果如图 6 所示。

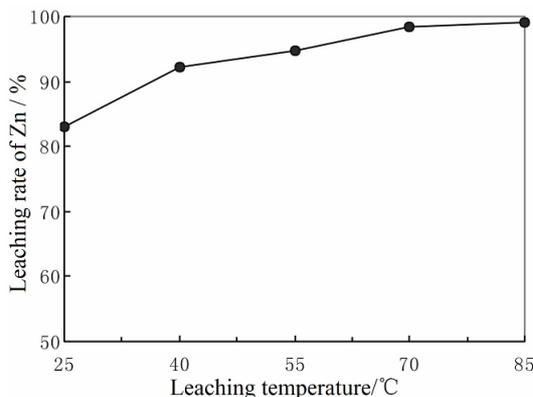


图 6 浸出温度对锌浸出率的影响

Fig.6 The effects of leaching temperature on zinc leaching rate

图 6 表明，随浸出温度升高，浸出率缓慢提高。考虑到更高的温度下操作困难，选定浸出温度为 85℃。

2.2.3 浸出时间的影响

以 5%稀硫酸为浸出剂，浸出温度 85℃，改变浸出时长，其余条件与 2.2.1 相同，考察不同浸出时长对锌浸出率的影响，结果如图 7 所示。

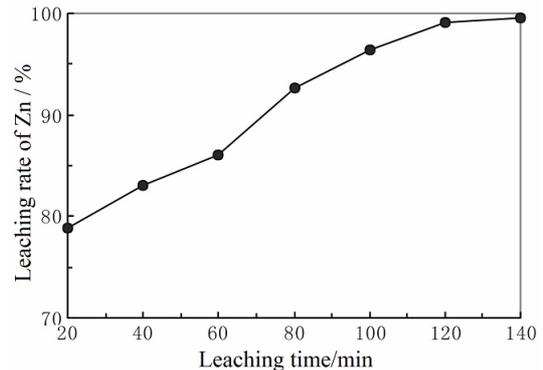


图 7 浸出时间对锌浸出率的影响

Fig.7 The effects of leaching time on zinc leaching rate

从图 7 可以看出，浸出 20 min 时，锌浸出率达到 78.91%。因为焙烧过程中大部分转化为硫酸锌形式存在，仅有少部分在焙烧过程中氧化为氧化锌，所以在较短浸出时间内，锌浸出率就可达到 78% 以上。随着浸出时间的延长，锌浸率逐渐升高，120 min 时达 98.21%，此后浸出率提高空间有限。最终确定浸出时长为 120 min。

根据浸出实验的结果，最终确定浸出条件为：以 5%稀硫酸为浸出剂，浸出温度 85℃，液固比 8:1，搅拌转速 200~300 r/min，浸出时间 120 min。在此条件下，浸出率达到 98.21%，经测定，此时浸出渣中的银含量达到 7.24%，与初始银含量(1.08%)相比，富集 7 倍。

3 结论

本文采用硫酸化焙烧-稀硫酸浸出的方式对会东含银精矿进行脱锌处理，对焙烧和浸出的条件进行了考察，结果表明：

- 1) 焙烧时的硫酸配比、焙烧温度和焙烧时间对脱锌均存在影响。
- 2) 在稀硫酸浸出焙烧渣的过程中，稀硫酸的浓度对浸出率影响较大，合理的稀硫酸浓度为 5%。

以硫酸配比 150%, 在 300°C 焙烧 90 min; 将焙烧渣以 5% 稀硫酸为浸出剂、液固比为 8:1、搅拌速度 200~300 r/min, 在 85°C 浸出 120 min, 锌的浸出率(脱锌率)可达 98% 以上。浸出渣中银含量达到 7.24%, 富集比达到 7 倍。本工艺的锌和银收率高、流程短、工艺简单、富集比高、成本低, 具有潜在的工业化价值, 为该矿的开发和有效利用提供一条新的途径。

参考文献:

- [1] 王兴尧, 康晓红, 谢惠琴, 等. FeCl₃-HCl-C₂Cl₄ 体系浸出硫化锌的动力学研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2003, 19(2): 113-114.
WANG X Y, KANG X H, XIE H Q, et al. Study on leaching kinetics of zinc sulfide minerals in FeCl₃-HCl-C₂Cl₄ system[J]. Chemical reaction engineering and technology, 2003, 19(2): 113-114.
- [2] JIN Z M, WARREN G W, HENEIN H. Reaction kinetics of the ferric chloride leaching of sphalerite-an experimental study[J]. Metallurgical transaction B, 1984(15B): 5.
- [3] LU L Z, KANG X H, XIE H Q. Effects of surfactants on zinc recovery by solvent extraction during leaching in HCl-FeCl₃ solution[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2002, 10(1): 111.
- [4] DUTRIZAC J E. The leaching of silver sulphide in ferric ion media[J]. Hydrometallurgy, 1994, 35(3): 275-292.
- [5] XIAO Z L, CHEN Q Y, YIN Z L, et al. Calorimetric studies on leaching of mechanically activated sphalerite in FeCl₃ solution[J]. Thermochimica acta, 2002, 416(1/2): 5-9.
- [6] AYDOGAN S, ARAS A, CANBAZOGLU M. Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching[J]. Chemical engineering journal, 2005, 114(1/3): 67-72.
- [7] 吴争平, 胡天觉. 辉银矿在 FeCl₃-HCl-NaCl 体系中的浸取热力学分析[J]. 矿冶, 1997, 6(2): 75.
WU Z P, HU T J. Leaching thermodynamic analysis of argentite in FeCl₃-HCl-NaCl system[J]. Mining & metallurgy, 1997, 6(2): 75.
- [8] VENKATASWAMY Y, KHANGAONKAR P R. Ferric chloride leaching of sphalerite in the presence of an organic solvent for sulphur[J]. Hydrometallurgy, 1981, 7(1/2): 1-5.
- [9] CRUNDWELL F K. Refractory behaviour of two sphalerite concentrates to dissolution in ferric sulphate solutions[J]. Hydrometallurgy, 1987, 19(2): 253-258.
- [10] PEREZ I P, DUTRIZAC J E. The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media[J]. Hydrometallurgy, 1991, 26(2): 211-232.
- [11] LOCHMANN J, PEDIK M. Kinetic anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution[J]. Hydrometallurgy, 1995, 37(1): 89-96.
- [12] 周大利, 金作美, 段朝玉. 二氯化铜浸出攀西闪锌矿研究[J]. 湿法冶金, 1989(4): 296.
ZHOU D L, JIN Z M, DUAN C Y. Study of leaching of Pan-Xi sphalerite with CuCl₂[J]. Hydrometallurgy of China, 1989(4): 296.
- [13] DUTRIZAC J E. The leaching of sulphide minerals in chloride media[J]. Hydrometallurgy, 1992, 29(1/3): 1-45.
- [14] BABU M N, SAHU K K, PANDEY B D. Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates[J]. Hydrometallurgy, 2002, 64(2): 119-129.
- [15] 李军旗. 硫化锌精矿和软锰矿同时浸出机理[J]. 有色金属, 1996, 48(2): 90-93.
LI J Q. Mechanism in simultaneous leaching process zinc sulphide concentrate and manganese ores[J]. Nonferrous metals, 1996, 48(2): 90-93.
- [16] 邓日章, 赵天从, 钟竹前, 等. 酸性条件下 ZnS 氧化浸出过程动力学研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1992, 23(1): 36-42.
DENG R Z, ZHAO T C, ZHONG Z Q, et al. Study of kinetics of ZnS oxidation leaching process under acidic conditions[J]. J Cent-south Inst Min Metall, 1992, 23(1): 36-42.
- [17] 王德全, 姜澜. 盐酸浸出硫化锌精矿工艺的研究[J]. 有色矿冶, 1999(4): 19.
WANG D Q, JIANG L. Study on the process of leaching zinc sulfide concentrate by hydrochloric acid[J]. Non-ferrous mining and metallurgy, 1999(4): 19.
- [18] BARBARA K, ZBIGNIEW A. Dissolution of sphalerite in aqueous hydrochloric acid solutions under reduction conditions[J]. Hydrometallurgy, 1990, 24(3): 393-406.
- [19] 刘志宏, 宋成荣, 张多默. 硫在闪锌矿硝酸“催化”常氧压浸出中的行为研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1993, 24(4): 490-495.
LIU Z H, SONG C R, ZHANG D M. Elemental sulphur formation during nitric acid promoted leaching of sphalerite[J]. J Cent-south Inst Min Metall, 1993, 24(4):

- 490-495.
- [20] PENG P, XIE H Q, LU L Z. Leaching of a sphalerite concentrate with H_2SO_4 - HNO_3 solutions in the presence of C_2Cl_4 [J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 80(4): 265-271.
- [21] PENG P, XIE H Q, LU L Z. Coupling leaching of sphalerite concentrate[J]. *Minerals engineering*, 2005, 18(5): 553-555
- [22] FIONA M D, HEMANDO A, LUCIA M F. Iron removal during oxidative, acid pressure leaching of a zinc sulphide concentrate[J]. *International journal of mineral processing*, 1989, 25(3): 241-260.
- [23] OWUSU G, DREISINGER D B, PETERS E. Effect of surfactants on zinc and iron dissolution rates during oxidative leaching of sphalerite[J]. *Hydrometallurgy*, 1995, 38(3): 315-324.
- [24] HARVEY T J, YEN W T, PATERSON J G. A kinetic investigation into the pressure oxidation of sphalerite from a complex concentrate[J]. *Minerals engineering*, 1993, 6(8/10): 949-967.
- [25] KONISHI Y, NISHIMURA H, ASAI S. Bioleaching of sphalerite by the acidophilic thermophile *Acidianus brierleyi*[J]. *Hydrometallurgy*, 1998, 47(2/3): 339-352.
- [26] RODRÍGUEZ Y, BALLESTER A, BLÁZQUEZ M L, et al. New information on the sphalerite bioleaching mechanism at low and high temperature[J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 71(1/2): 57-66.
- [27] PINA P S, LEAO V A, SILVA C A, et al. The effect of ferrous and ferric iron on sphalerite bioleaching with *Acidithiobacillus* sp[J]. *Minerals engineering*, 2005, 18(5): 549-551.
- [28] SHI S Y, FANG Z H, NI J R. Comparative study on the bioleaching of zinc sulphides[J]. *Process biochemistry*, 2006, 41(2): 438-446.
- [29] MOUSAVI S M, JAFARI A, YAGHMAEI S, et al. Bioleaching of low-grade sphalerite using a column reactor[J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 82(1/2): 75-82.
- [30] 魏昶, 王吉坤. 湿法炼锌理论与应用[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2003.
- WEI C, WANG J K. The theory and application of zinc hydrometallurgy[M]. Kunming: Yunnan science and technology press, 2003.

用稿声明

《贵金属》已加入科技期刊学术不端文献检测系统 (AMLC), 根据严重疑似学术不端文献 (ALM) 的判定标准:

- (1) 本文与发表在前的, 且本文未注明引用的其他文献的文字重合度大于 40%。
- (2) 一稿多发稿件中第一次发表以后重复发表的稿件, 包括同一作者改动已经发表的文献再次投稿发表的文章, 其改动部分少于 10%。

经系统检测, 对存在严重抄袭的稿件, 本刊将予退稿处理。

《贵金属》编辑部

2017 年 2 月