火法炼锌铅银渣提银工艺探索

吴玉娇，王邦伟，王立云，胡智润，周东林，孙如波，许志杰
（云锡文山锌铟冶炼有限公司，云南 马关　663700）

［摘　要］　云南某冶炼厂在冶炼高铁高铟闪锌矿时产出铅银渣，该渣金属含量高，具有回收价值。目前针对此类型铅银渣的大部分处理工艺以火法挥发为主，存在有价金属回收率低、能耗高、污染环境等问题。该冶炼厂采用湿法对此铅银渣进行了银和有价金属回收的试验，分别探索了硝酸体系和硫酸体系的酸度、浸出剂氨水和亚硫酸钠用量对银和有价金属回收率的影响，最终确定采用铅银渣预处理-氧化焙烧-硫酸浸出-氨水络合-水合肼还原提银-海绵银熔铸工艺流程处理铅银渣。在较优的工艺参数下，生产指标可以达到如下效果：银浸出率 >96%，银综合回收率 >98%，铜浸出率达到 99% 以上，铟浸出率为 80% 以上，提银后终渣 Pb 含量高达 45%，可作为下一步铅冶炼的优质原料。该工艺流程具有设备投资低、工艺控制简单、银回收率高的优点，而且可附加回收的伴生金属多，可为火法炼锌企业进行铅银渣综合回收银提供参考。

［关键词］　铅银渣；金属回收率；银浸出率；硫酸体系浸出；硝酸体系浸出；氨水络合；亚硫酸钠；氧化焙烧
［中图分类号］　TF813；TF803.11　　［文献标志码］　A　　［文章编号］　1672-6103(2021)05-0059-06
DOI：10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.05.012

云南某冶炼厂的高铁高铟闪锌矿经电炉炼锌-粗锌精炼工艺产出富铟底铅、硬锌，该富铟底铅、硬锌采用中频炉挥发工艺回收锌，残渣作为提铟原料。这部分高铟原料经盐酸浸出提铟后剩下含铅、银较高的尾渣（以下简称“铅银渣”），其金属含量高，属于危险固体废物，大量堆存不仅造成生态环境污染，更会导致大量有价金属资源浪费。目前，大部分处理工艺以火法挥发处理为主，这样的处理方式仅能回收部分锌、铟，不但能耗高，而且产出大量烟气造成环境污染，不能实现有效、绿色回收铟、银等有价金属。本文主要以上述铅银渣为原料，通过湿法工艺探索回收银及其他有价金属的方法。

1　试验介绍

1.1　原料及药剂

1）原料。试验用铅银渣为盐酸体系提铟残渣，主要成分分析见表 1。本铅银渣为盐酸浸铟尾渣，银含量较高，大部分以氯化银形式存在，少量以金属形态存在，具有有价金属种类多且含量较高的特点，有较高的综合回收利用价值。

表 1　铅银渣主要成分　　%

成分	In*	Sn	Ag	Pb	Fe	Cu	Zn	SiO_2
含量	5 036.9	1.55	1.64	22.2	16.65	4.94	0.83	7.36

注：* 的单位为 g/t

2）药剂。试验用到的碳酸钠、硫酸、硝酸、氯化钠、硝酸钠、亚硫酸钠、氨水、水合肼均为分析纯药剂，使用时根据情况调整浓度。

1.2　试验设备

试验中用到的主要设备包括：带水浴加热六联搅拌器 1 个、1 000 mL 烧杯 8 个、通风橱、马弗炉（量程 1 200 ℃）、石墨坩埚 2 个、电炉、不锈钢盘若干、玻璃棒若干。

1.3　试验思路

目前提银的方法主要有火法、湿法浸出及选矿法，火法能耗大环境污染严重，选矿法银回收率不高，试验考虑使用湿法浸出工艺回收银。湿法浸出

［收稿日期］2021-02-23　［修订日期］2021-04-05
［录用日期］2021-04-06　［出版日期］2021-10-28
［作者简介］吴玉娇（1989—），女，云南宜良人，助理工程师，大学本科，从事湿法炼锌相关工作。
［引用格式］吴玉娇，王邦伟，王立云，等. 火法炼锌铅银渣提银工艺探索［J］. 中国有色冶金，2021，50(5)：59-64.

提银的主要方法有硝酸浸出法、硫酸浸煮法(熟化反应)、亚硫酸钠浸出法、氨浸法、硫代硫酸钠浸出法、氰化法、硫脲浸出法等。

先考虑将铅银渣使用硝酸体系、硫酸体系进行直接浸出得到富银溶液,并得到较佳浸出条件;若银浸出率低则考虑硝酸、硫酸浸出体系作为除杂质、富集银的手段。经过一段除杂后再考虑分别用氨水和亚硫酸钠对浸出渣进行提银试验,考察氧化程度、浸出酸浓度、氨水和亚硫酸钠用量对银及其他有价金属回收率的影响。

试验方案设计见表 2。试验液固比、反应时间、反应温度均已在前期探索试验中确定,本次试验不再进行赘述。

表 2 试验方案

试验方案	试验条件	说明
1#	对铅银渣采用硝酸直接浸出,探索最佳浸出酸度	方案 1#、方案 2# 为对比试验,选择试验用酸
2#	对铅银渣采用硫酸直接浸出,探索最佳浸出酸度	
3#	一段硝酸浸出、二段氨水络合两段浸出提银	一段硝酸富集银,二段选用不同银浸取剂,对比银浸出率
4#	一段硝酸浸出、二段亚硫酸钠两段浸出提银	
5#	一段硫酸浸出、二段氨水络合两段浸出提银	一段硫酸富集银,二段选用不同银浸取剂,对比银浸出率
6#	一段硫酸浸出、二段亚硫酸钠两段浸出提银	
7#	将铅银渣氧化焙烧,浸出条件按方案 3# ~6# 执行,探索氧化对银浸出率的影响	
8#	择优选择最佳工艺流程进行再验证试验	

2 试验结果与分析

2.1 硝酸直接浸出试验

试验根据原料成分计算硝酸理论消耗量,浸出过程硝酸初始浓度分别设置为 1.5 mol/L、2 mol/L、3 mol/L、4 mol/L,液固比 5∶1,水浴温度 80 ℃,搅拌时间 4 h,铟、锡、银、铜、铁的浸出率随酸浓的变化如图 1 所示。

由图 1 可以看出,硝酸直接浸出,银浸出率仅 10% 左右,铜浸出率大于 95%,铟、铁浸出率 80% 左右。随着硝酸浓度的增加,铟、锡、银、铜、铁的浸出率变化不明显。各试验硝酸浓度分别为 1.5 mol/L、2 mol/L、3 mol/L、4 mol/L。综合考虑矿浆过滤性能、各金属的浸出效果,后续试验选用硝酸浸出初始浓度 4 mol/L。

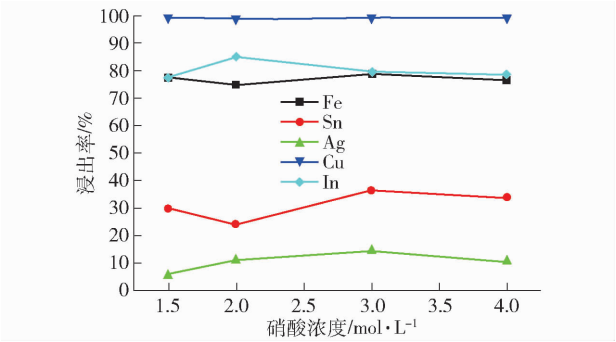

图 1 硝酸浓度对银浸出率的影响

2.2 硫酸直接浸出试验

银渣中的金属化合物与浓硫酸反应,大部分金属化合物转变为硫酸盐。由于反应在烧杯中进行,反应热量损失较快,为确保反应充分进行,试验时需将加入浓硫酸反应的烧杯放入升温至 170 ℃的马弗炉中继续反应 3 h。酸化渣通过加水或稀硫酸搅拌浸出,铅与硫酸反应生成硫酸铅留在渣中,铟、锡、铜、铁等与硫酸反应生成硫酸盐进入溶液[1],达到除杂效果。

试验根据原料成分计算硫酸理论消耗量,浸出初始硫酸浓度分别设置为 1.6 mol/L、1.7 mol/L、1.8 mol/L、1.9 mol/L,液固比 5∶1,水浴温度80 ℃,搅拌时间 4 h。铟、锡、银、铜、铁的浸出率随硫酸浓度的变化情况见图 2。

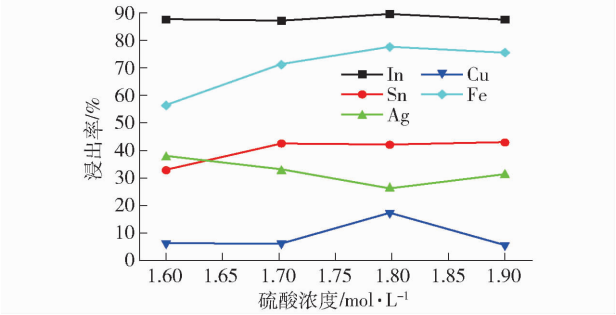

图 2 硫酸酸化浸出试验结果

由图 2 可以看出,铟浸出率 90% 左右,铜浸出率小于 20%,银浸出率 30% 左右。硫酸酸化浸出银浸出率高于硝酸浸出,但并不能够有效浸出银,此工序可作为提银前的除杂处理过程。后续处理时加入

氯离子沉银可减少银在酸浸过程中的损失。随硫酸酸度提高，In、Sn、Ag、Cu、Fe 的浸出率没有明显提高，各试验硫酸浓度对应的浸出渣含银分别为 1.58%、1.69%、1.92%、1.72%。综合考虑渣率、各金属浸出率、矿浆过滤性能等因素，后续试验硫酸浸出初始浓度选择 1.6 mol/L。

综上所述，使用硝酸、硫酸浸出的方法，银的浸出率较低，酸度对几种主要金属浸出率影响较小。直接酸浸法不适用于本铅银渣中银的回收，但可作为除杂和富集银的手段，通过酸浸将铅银渣中含量较高的 In、Cu、Fe 浸出后加以回收，银则富集于酸浸渣中。

2.3　硝酸浸出渣添加氨水、亚硫酸钠浸出提银试验

根据硝酸直接浸出试验可以看出，银较好地富集于硝酸浸出渣中，而铜、铁等含量较高的有价金属大量浸出进入溶液，实现了银的分离与提纯。接下来的试验考虑采用氨水、亚硫酸钠浸出银[2]。氨水浸出的基本原理是氨与银离子形成稳定的 $Ag(NH_3)^{2+}$ 络离子进入溶液，化学反应见式(1)[3]。

$$AgCl + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \quad (1)$$

亚硫酸钠浸出基本原理是银能与亚硫酸根生成 $Ag(SO_3)_2^{3-}$ 络合离子而进入溶液，化学反应见式(2)[4]。

$$AgCl + 2SO_3^{2-} = Ag(SO_3)_2^{3-} + Cl^- \quad (2)$$

2.3.1　硝酸-氨水络合银试验

1）硝酸浸出。采用硝酸浸出铅银渣，硝酸浓度 4 mol/L，液固比 5∶1，水浴温度 80 ℃，反应时间 4 h，考虑硝酸浸出过程中银有部分浸出进入溶液，所以在反应结束前 1 h 缓慢加入 0.2 gNaCl 引入氯离子达到沉银效果。

2）氨水络合浸出。在硝酸浸出渣中分别加入浓度 25% 的氨水 50 mL、60 mL、70 mL、80 mL 进行络合浸出，液固比 2∶1，反应时间 2 h。试验结果见图 3。

由图 3 可以看出，银总浸出率较低，铜总浸出率较高。硝酸 + 氨水组合浸出不适合本铅银渣中银的回收。

2.3.2　硝酸-亚硫酸钠浸出银试验

1）硝酸浸出。采用硝酸浸出铅银渣，硝酸浓度 4 mol/L，液固比 5∶1，水浴温度 80 ℃，反应时间 4 h，在反应结束前 1 h 缓慢加入 0.2 gNaCl 沉银。

2）亚硫酸钠浸出。在硝酸浸出渣中分别加入

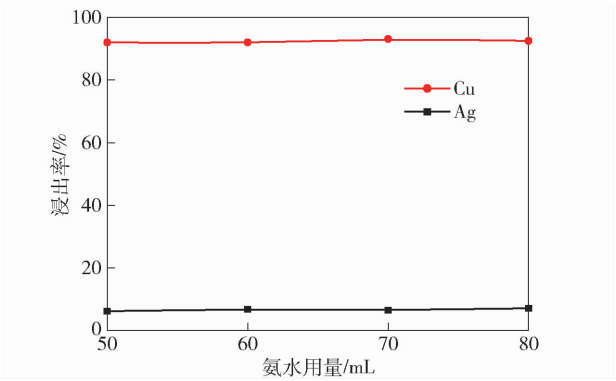

图 3　硝酸-氨水浸出结果

150 mol/L、200 mol/L、250 mol/L、300 mol/L 的 Na_2SO_3 进行浸出试验，反应液固比 2∶1，反应时间 4 h。试验结果见图 4。

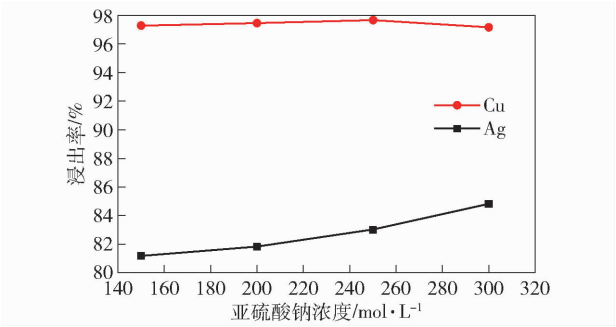

图 4　硝酸-亚硫酸钠浸出结果

由图 4 可以看出，硝酸浸出渣使用亚硫酸钠浸出时，Ag、Cu 浸出率均高于氨水浸出，银浸出率随亚硫酸钠浓度的升高有所提高，结合文献[4]及实际生产成本，后续试验使用 250 mol/L 的亚硫酸钠浸出较为合适。

2.4　硫酸浸出渣添加氨水、亚硫酸钠浸出提银试验

综合硝酸体系银浸出率情况，继续考察硫酸体系银浸出率变化情况。由于硝酸本身具有一定氧化性，考虑在硫酸浸出过程中加入硝酸钠作为氧化剂。

2.4.1　硫酸-氨水浸出银试验

1）硫酸浸出条件：硫酸浸出浓度 1.6 mol/L，液固比 5∶1，NaCl 加入量 0.2 g，$NaNO_3$ 加入量 4 g，水浴温度 80 ℃，反应时间 4 h。

2）硫酸浸出渣加氨水络合浸出条件：氨水用量 60 mL，液固比 2∶1，反应时间 2 h。试验结果见表 3。

由表 3 可以看出，硫酸-氨水浸出工艺银浸出率高于硝酸 + 氨水络合浸出工艺。

表 3　硫酸-氨水浸出率

试验编号	浸出率/%	
	Ag	Cu
1#	38.92	95.6
2#	40.52	95.48
3#	39.52	95.78
4#	38.85	95.31

2.4.2　硫酸-亚硫酸钠浸出银试验

1）硫酸浸出条件：硫酸浸出浓度 1.6 mol/L，液固比 5∶1，NaCl 加入量 0.2 g，$NaNO_3$加入量 4 g，水浴温度 80 ℃，反应时间 4 h。

2）亚硫酸钠浸出条件：Na_2SO_3 浓度 250 mol/L，液固比 2∶1，反应时间 4 h。试验结果见表 4。

表 4　硫酸-亚硫酸钠浸出率

试验编号	浸出率/%	
	Ag	Cu
1#	88.58	87.01
2#	90.10	86.97
3#	89.73	87.43
4#	88.12	85.88

由表 4 可以看出，硫酸-亚硫酸钠浸出工艺银浸出率较硝酸-亚硫酸钠系统有大幅提高，铜浸出率较硝酸-亚硫酸钠系统有所降低。试验数据说明，本铅银渣采用硫酸-亚硫酸钠浸出方案基本可行，银浸出率 >88%。

综合上述试验，可以看出硝酸-亚硫酸钠、硫酸-亚硫酸钠工艺银浸出率均大于硝酸-氨水、硫酸-氨水络合浸出工艺。

2.5　氧化焙烧-稀酸浸出-络合浸银探索试验

为提高酸浸段铟、锡、铜、铁的去除效果，进一步提高银浸出率，考虑将试验原料进行氧化，自然氧化耗时较长，且氧化不充分，考虑使用马弗炉升温加热进行氧化焙烧。

铅银渣氧化焙烧前先进行除氯处理，以避免焙烧过程中产出大量含氯气体，恶化操作环境。碳酸钠加入量根据铅银渣氯离子含量计算，并加水配制成碳酸钠溶液，然后倒入称好的铅银渣进行搅拌混合，控制反应终点 pH 值 8 ~9。充分搅拌反应 1 h 后进行液固分离，滤渣均匀置于焙烧盘中，控制马弗炉温度 350 ~400 ℃，不断搅拌焙烧 4 h 直至渣的颜色完全变黄。此时，渣中大部分金属及化合物氧化成容易浸出的氧化物。

2.5.1　硝酸体系浸出试验

经氧化的铅银渣使用硝酸 + 亚硫酸钠、硝酸 + 氨水进行浸出，酸浸条件同上文 2.3 部分试验，亚硫酸钠浓度 250 g/L、氨水用量 60 mL，试验结果见表 5。

表 5　氧化-硝酸-Na_2SO_3浸出、氧化-硝酸-氨水浸出试验结果

试验编号	氧化-硝酸-亚硫酸钠浸出率/%		氧化-硝酸-氨水浸出率/%	
	Ag	Cu	Ag	Cu
1#	91.14	88.03	91.05	93.63
2#	92.22	87.58	90.87	92.71
3#	93.90	88.21	92.01	93.03
4#	92.56	87.96	91.23	92.88

由表 4 结果可以看出，银浸出率明显升高，说明氧化焙烧能够将铅银渣中部分难以浸出或被其他物质包裹的银释放或活化，提高银的浸出率。

2.5.2　硫酸体系浸出试验

经氧化的铅银渣使用硫酸 + 亚硫酸钠、硫酸 + 氨水浸出，浸出条件同上文 2.4 部分试验，试验结果见表 6。

表 6　氧化-硫酸-Na_2SO_3浸出、氧化-硫酸-氨水浸出试验结果

试验编号	氧化-硫酸-亚硫酸钠浸出率/%		氧化-硫酸-氨水浸出率/%	
	Ag	Cu	Ag	Cu
1#	93.40	85.72	93.14	94.05
2#	93.93	87.69	93.23	94.22
3#	94.01	86.55	93.79	94.11
4#	93.89	87.02	93.58	94.38

由表 6 结果可以看出，经氧化焙烧的铅银渣采用稀硫酸除杂后使用亚硫酸钠、氨水浸出，银浸出率均大于 93%。

结合表 5、表 6 可以看出，氧化焙烧对银浸出率的提高有比较明显的作用，银浸出率均大于 90%。但由于亚硫酸钠浸出矿浆过滤较困难（500 mL 矿浆过滤时间大约为 2 h），浸出液呈土黄色，有细小颗粒悬浮物；而氨水浸出矿浆过滤性能良好（500 mL 矿浆过滤时间 5 min），浸出液呈淡蓝色，无明显颗粒物。所以铅银渣的处理选择氧化焙烧-硫酸浸出除杂-氨水络合浸出工艺，该工艺银总浸出率高达

93%，铜总浸出率达 94% 左右，适用于该铅银渣回收银及其他有价金属。

2.6　工艺流程确定

通过上述探索试验结果可以看出，硝酸浸出系统 Cu、Fe 浸出率高，除杂质效果优于硫酸，银损失量小，但其价格昂贵，易挥发恶化操作环境。硫酸属于冶炼厂自产产品，成本较硝酸低，且加热不易挥发，使用硫酸浸出可将铅沉淀富集于渣中，后续可外卖铅厂处理，进入溶液的银离子加入氯离子后可部分沉淀富集于渣中，减少银在除杂过程中的损失。综上所述，该铅银渣浸出除杂选用硫酸较为经济合理。亚硫酸钠虽然浸出效果较好，但价格昂贵，且矿浆过滤困难，提银部分选用氨水络合浸出提银较为经济合理。

综上，所述铅银渣适宜采用“铅银渣预处理-氧化焙烧-硫酸浸出-氨水络合-水合肼还原提银-海绵银熔铸”的流程提取粗银。试验流程见图 5。

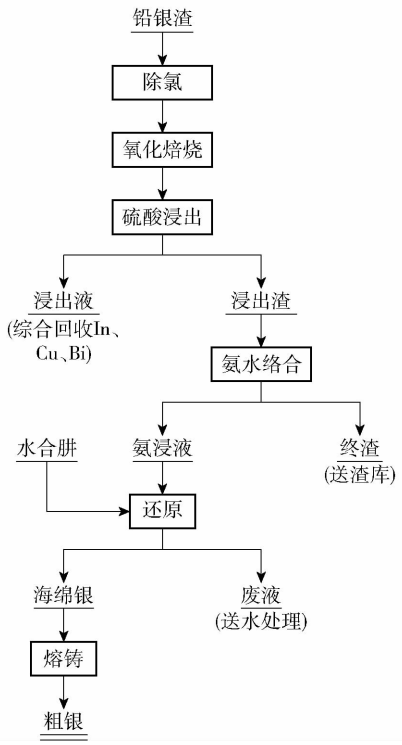

图 5　工艺流程

3　工艺流程可行性验证

3.1　氧化焙烧-硫酸浸出-氨水络合-水合肼还原提银

采用氧化焙烧-硫酸浸出-氨水络合浸出-水合肼还原提银工艺进行平行试验验证。试验结果见表 7，终渣、氨浸液成分见表 8。

表 7　氧化-硫酸浸出-氨水络合试验结果

试验编号	渣计浸出率/%			
	In	Sn	Ag	Cu
1#	85.59	38.48	96.67	98.84
2#	70.97	35.46	96.2	98.74
3#	88.21	42.59	96.31	99.22
4#	81.28	34.4	96.73	99.03
5#	87.49	27.12	96.86	99.3

表 8　终渣、氨浸液成分

检测项	Ag	Cu	Pb	In	Sn	Fe
终渣/%	1 221.2 *	0.065	44.98	1 464.8 *	3.88	2.69
氨浸液/g·L^{-1}	4.32	0.052	—	—	—	—

注：* 数据单位为 g/t

由表 7 可以看出，采用该流程银浸出率较稳定，且均大于 96%。

将验证试验的 5 组氨水浸出液混合，得到表 8 的氨浸液，氨浸液加热至 50 ℃条件下缓慢加入水合肼，加入量为理论计算量的 2 ~ 3 倍，搅拌反应至海绵银团产出量不再增加，视为反应结束，过滤得到海绵银。

3.2　扩大试验成本核算

1）试验原料。扩大试验原料与前期探索试验原料不一致，成分分析结果见表 9。

表 9　试验原料成分　　%

成分	In *	Sn	Pb	Ag	Cu	Fe
含量	4 799.2	3.46	19.67	1.38	4.9	20.07

注：* 元素的单位为 g/t

2）试验产品及辅料单耗。经氧化焙烧后试验原料重量 14.9 kg，产出银氨溶液 40 L、氨水浸出终渣 10.43 kg。40 L 银氨溶液加入 258 mL 水合肼还原产出海绵银，将经洗涤烘干压团后的海绵银 203.1 g 放入石墨坩埚中压实，表面覆上 30 g Na_2CO_3 + 20 g 硼砂，放入温度为 1 100 ℃的马弗炉内熔炼 1 h 后铸锭，产出粗银锭 200.6 g，银回收率达到 98.77%。经检测试验产出的粗银品位高达 99.2%，纯度较高。试验用辅料消耗情况见表 10。

表 10 辅料单耗表

辅料	Na_2CO_3/g	H_2SO_4/mL	$NaNO_3$/g	NaCl/g	$NH_3 \cdot H_2O$/mL	水合肼/mL
消耗量	13.29	36.68	2.93	0.37	46.62	1.27

注:表中所列碳酸钠单耗仅为除氯工序的使用单耗,未含熔铸使用部分

根据该冶炼厂实际产量测算,年产铅银渣约 180 t,直接销售收入约 761.4 万元(按银价 75% 计);若按此试验流程处理,则获得销售收入约 1 350 万元,辅料投入成本约 42 万元,人工及管理成本约 55 万元,设备购置投资约 70 万元,能耗成本约 75 万元,利润约为 1 108 万元。

4 结论

某冶炼厂针对锌冶炼流程提铟后剩下含铅、银较高的铅银渣进行了银和有价金属回收的试验,分别探索了硝酸体系和硫酸体系的酸度、浸出剂氨水和亚硫酸钠用量对银和有价金属回收率的影响,最终确定采用铅银渣预处理-氧化焙烧-硫酸浸出-氨水络合-水合肼还原提银-海绵银熔铸工艺流程处理铅银渣。在较优的工艺参数下,生产指标可以达到如下效果:银浸出率 > 96%,银综合回收率 > 98%,铜浸出率达到 99% 以上,铟浸出率为 80% 以上。提银后终渣 Pb 含量高达 45%,可作为下一步铅冶炼的优质原料。该工艺流程具有设备投资低、工艺控制简单、银回收率高的优点,而且可附加回收的有价金属多,可为火法炼锌企业进行铅银渣综合回收银提供参考。

[参考文献]

[1] 张伟,周科华,吴才贵,等. 硫酸熟化法浸出锌粉置换渣试验[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(11):18-21.

[2] 耿桂秀,李勤,周晓勇,等. 亚硫酸钠分银与氨浸分银工业实验[J]. 化学工程师,2013,27(1):63-66.

[3] 张小林,李伟,宁瑞. 用 Na_2SO_3 与 NH_3 分银实验研究[J]. 有色金属科学与工程,2014,5(1):63-67.

[4] 王宪忠,张绍辉,郭晓亮,等. 亚硫酸钠浸出-甲醛还原回收氯化渣中的银[J]. 贵金属,2020,41(1):54-59.

[5] 李义兵,陈白珍,龚竹青,等. 用亚硫酸钠从分银渣中浸出银[J]. 湿法冶金,2003(1):34-38.

Exploration of silver extraction process from lead-silver slag from pyrometallurgical zinc smelting

WU Yu-jiao, WANG Bang-wei, WANG Li-yun, HU Zhi-run, ZHOU Dong-lin, SUN Ru-bo, XU Zhi-jie

Abstract: Lead-silver slag is produced during smelting of sphalerite with high Fe and In contents in a smelter in Yunnan. This slag contains a high content of metals that are worthy of recovery. At present, the treatment process of such a type of lead-silver slag is dominated by pyrometallurgical volatilization which has shortcomings such as low recovery rate of valuable metals, high energy consumption and environmental pollution. This smelter conducts hydrometallurgical tests about silver and valuable metal recovery, and explores the influence on recovery rates of silver and valuable metals by acidity of nitric acid system and sulfuric acid system and consumption of leaching agents, including ammonia water and sodium sulfite. The final process flow for lead-silver slag treatment is determined as pretreatment—oxidizing roasting—two-stage acid leaching—complexation by ammonia water—silver reduction and extraction by hydrazine hydrate—sponge silver casting. With preferable process parameters, production indicators can be: silver leaching rate > 96%; comprehensive silver recovery rate > 98%; copper leaching rate > 99%; indium leaching rate > 80%. After silver extraction, the Pb content in final residue is up to 45% and can serve as desirable raw material for lead smelting in the next step. This process flow is characterized by low equipment costs, simple process control, high silver recovery rate and a great number of recoverable valuable metals, providing reference for pyrometallurgical zinc smelting companies that conduct comprehensive silver recovery from lead-silver slag.

Key words: lead-silver slag; metal recovery rate; silver leaching rate; sulfuric acid leaching; nitric acid leaching; complexation by ammonia water; sodium sulfite; oxidizing roasting