引文格式:吕耀宽, 胡宇杰, 刘宇倩, 等. 锌浸出渣浮选银精矿配碳微波焙烧-选择性浸出工艺研究[J]. 中国有色冶金,2025,54(3):65-71.

LYU Yaokuan, HU Yujie, LIU Yuqian, et al. Research on the microwave roasting with carbon and selective leaching process of hydrometallurgical zinc residue[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(3):65-71.

锌浸出渣浮选银精矿配碳微波焙烧-选择性浸出工艺研究

吕耀宽, 胡宇杰, 刘宇倩, 黄玉柱, 裴 双, 周合理, 邵明钊

(湖南工业大学 材料与先进制造学院, 湖南 株洲 412007)

[摘 要] 国内部分锌浸出渣浮选银精矿锌含量高(Zn 18% ~20%),对后续银提取不利。针对此问题,本文先采用配碳微波焙烧工艺对其进行了预处理,目的是提高铁酸锌的分解率,然后利用低酸条件下氧化锌优先于氧化铁溶出的特点,对焙烧后物料进行选择性浸出,以实现锌的尽可能多浸出及铁的尽可能少浸出。配碳微波焙烧的优化条件为微波功率 1.2 kW、配碳量 8%、焙烧温度 700 ℃、矿粉粒度 -150 目(0.1 mm)、焙烧时间 60 min,此条件下获得的产物中可溶锌率可达到 88.72%;选择性浸出的优化条件为浸出液终点 pH 值 2、液固比 5∶1、浸出温度 70 ℃、浸出时间 90 min,在该条件下,锌和铁的浸出率分别为 88.53% 和 41.68%;锌浸渣浮选银精矿经过微波还原焙烧和低酸浸出后,原料中约 93.5% 的银富集到浸出渣中,银的品位提高了约 2.3 倍;物料中的难溶锌主要是未分解的铁酸锌,其在微波焙烧过程中被硫酸铅和硫酸钙包裹在体积较大的颗粒中,难以浸出。

[关键词] 锌浸渣; 浮选银精矿; 铁酸锌; 配碳微波焙烧; 选择性浸出; 脱锌工艺

[中图分类号] TF813; TF832 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0065-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.007

我国锌冶炼企业每年产生 600 多万吨的锌冶炼废渣,其中常规锌浸出渣和氧压浸出渣均被列入具有毒性特性的危险废物名录[1-2]。锌浸出渣中含有 Zn、Pb、Cu、Ag、In 等二次资源以及一些有毒有害元素,如果直接堆存处理,在长期风化和淋洗等外界作用下,渣中的重金属会释放到自然环境中,造成土壤退化和水体破坏,不利于周边生态环境的健康发展[3-5]。国内某湿法炼锌厂采用常规锌浸出工艺,每年产出锌浸出渣约 6 万 t,经浮选后可产出含银 2 000 ~3 000 g/t、含锌 18% ~20% 的浮选银锌精矿(主要为铁酸锌、硫酸锌、硫化锌、氧化锌等)。由于浮选银精矿中含锌较高,直接以银精矿作为提取银的原料外售,不仅会给企业造成较大的间接经济损失,也会增加银提取过程中的渣处理量和生产成本,因此非常有必要对浮选银精矿进行脱锌和减量化处理。

目前不论是火法还是湿法工艺,传统处理锌浸渣的方法都较为单一,处理成本和能耗均较高[6-8]。微波冶金作为一种新型的绿色冶金方法,因其具有高加热速率、高选择性、过程易控制、清洁环保等优势,被较多地应用于复杂金属氧化物的煅烧还原和浸出萃取等典型的冶金单元过程[9-10]。李圣辉等[11]研究了瓦斯灰微波协同碳热还原与传统火法处理的区别,结果表明,高炉中的锌和铁均以氧化物的形态存在,加入合适的还原剂可以快速地从物料中回收锌,且使用微波处理时,28 min 脱锌率可达到

[收稿日期] 2024-06-16 [修订日期] 2024-07-20

[录用日期] 2024-07-24 [出版日期] 2025-06-01

[第一作者] 吕耀宽,男,硕士研究生,主要研究方向为重金属二次资源清洁再生及循环利用。

[通信作者] 胡宇杰,男,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为重金属二次资源清洁再生及循环利用。

[基金项目] 湖南省教育厅科研基金资助重点项目(23A0448);湖南省大学生创新训练项目(S202211535038)。

98%,而传统火法工艺需要 230 min 才能达到此效果,因此微波处理可大幅提高脱锌效率。基于此,本课题组提出了锌浸渣浮选银精矿微波还原焙烧-低酸浸出脱锌工艺,即首先通过微波配碳还原焙烧的预处理过程提高浮选银精矿中铁酸锌的分解率,再通过低酸浸出过程进行选择性脱锌,一方面最大限度降低浮选银精矿中锌含量,减少含银渣的处理量,降低生产成本;另一方面在浸出过程中,通过调节酸度和反应温度等条件,尽量控制锌的选择性浸出,提高有价元素的综合回收率,同时避免大量铁进入溶液中加大后续沉铁的负担。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料为国内某湿法炼锌厂锌浸渣浮选银精矿。将银精矿烘干、磨碎和过筛后取样进行 XRF 和 XRD 分析,结果分别见表 1 和图 1。从分析结果可以看出,原料中主要元素为 O、Fe 和 Zn,锌的主要物相为铁酸锌。

表 1 锌浸渣浮选银精矿成分(质量比)

Table 1 Composition of Zinc leaching residue flotation silver concentrate(mass percent) %

元素	Fe	Zn	Si	Pb	S	Mn	Al	Ag	Cd	Sb	其他
含量	23.89	18.45	6.25	4.38	4.00	2.05	1.06	0.31	0.14	0.05	39.42

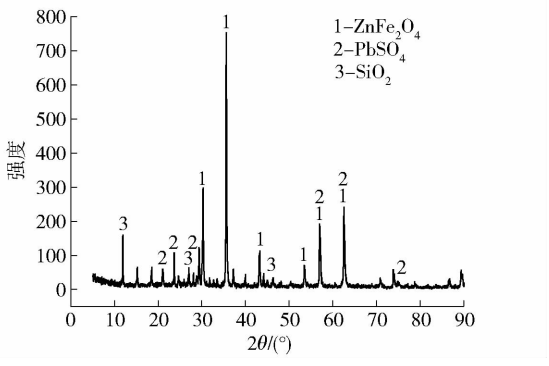

图 1 锌浸渣浮选银精矿 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of zinc leaching residue flotation silver concentrate

1.2 试验方法

1.2.1 配碳微波焙烧

将试验原料放入干燥箱中于 80 ℃下烘 24 h,干燥后用研钵磨碎并用筛子筛分成 +100 目(>0.165 mm)、100~150 目(0.165~0.1 mm)和 -150 目(<0.1 mm)样品。每次取 10 g 样品与所需配碳量混匀后放入功率为 1.2 kW 的微波反应器中,控制加热温度在 500~900 ℃,恒温反应一段时间后关闭微波,反应过程中通入氮气保护,等炉内温度降至 100 ℃以下时,取出还原焙烧后的样品装入试样袋备用。将试样进行各物相的含锌量分析,进而计算出可溶锌率,见式(1)。

$$\eta = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{x} \times 100\% \quad (1)$$

式中:η 为可溶锌率,%;x_1、x_2 和 x_3 分别为焙烧后样品中硫酸锌、氧化锌和硅酸锌物相中锌含量,%;x 为试验样品中总锌量,%。

1.2.2 酸性浸出

将经过微波还原焙烧后的矿粉作为浸出试验的原料,进行冷却和破碎后,用 150 目筛子筛分后装袋备用;配制不同 pH 值的硫酸溶液作为浸出剂。

每次取 10 g 原料于烧杯中,按一定液固比(mL:g)加入浸出剂,并将烧杯置于水浴锅中,固定搅拌速度,保持溶液 pH 值不变。反应一定时间后,用滤纸将烧杯中的残渣与滤液分离,分析滤液中锌、铁含量,计算锌和铁的浸出率。

2 试验结果分析

2.1 配碳微波焙烧

考察配碳量、原料粒度、焙烧时间和温度对微波焙烧后产物中可溶锌含量的影响。

2.1.1 配碳量的影响

固定试验条件:微波功率 1.2 kW、温度 700 ℃、原料粒度 100~150 目、焙烧时间 60 min,考察不同配碳量对可溶锌率的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,当配碳量未达到 8% 时,产物中的可溶锌率随着配碳量的增加而快速增大,说明此时反应体系中的还原气氛还未达到饱和,增加还原剂量有利于铁酸锌的分解。当配碳量大于 8% 后,产物中可溶锌率基本保持不变,说明此时反应体系中

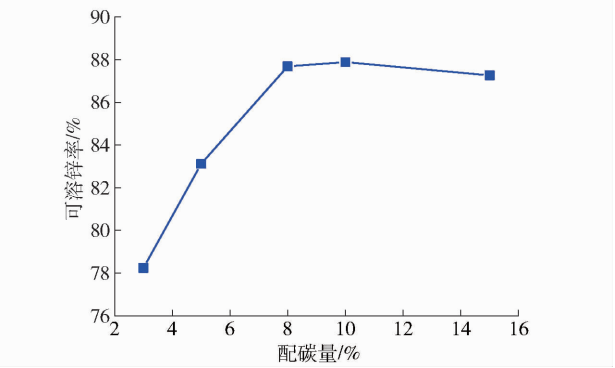

图 2　配碳量对可溶锌率的影响

Fig. 2　The effect of carbon powder addition on the soluble zinc rate

还原气氛充分，综合考虑选择最优配碳量为 8%。

2.1.2　焙烧温度的影响

固定试验条件：微波功率 1.2 kW、配碳量 8%、原料粒度 100 ~ 150 目、焙烧时间 60 min，考察不同焙烧温度对可溶锌率的影响，结果如图 3 所示。

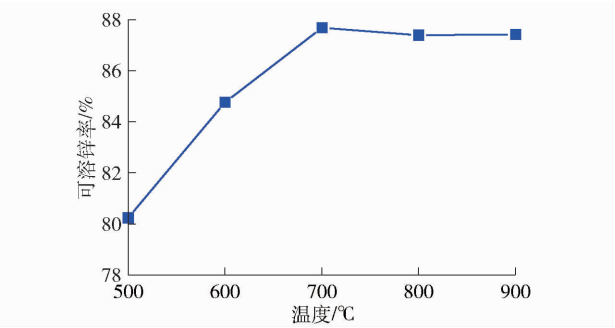

图 3　焙烧温度对可溶锌率的影响

Fig. 3　The effect of roasting temperature on the soluble zinc rate

由图 3 可知，温度适当升高有利于焙烧产物中可溶锌率的增加，但温度高于 700 ℃后，可溶锌率变化不大。考虑到温度过高，原料中铅等低熔点化合物容易形成局部液相且将未分解的铁酸锌包裹，造成可溶锌率降低。综合考虑，选择最优焙烧温度为 700 ℃。

2.1.3　矿粉粒度的影响

固定试验条件微波功率 1.2 kW、配碳量 8%、焙烧时间 60 min、焙烧温度 700 ℃，考察不同矿粉粒度对可溶锌率的影响，结果如表 2 所示。

由表 2 可知，矿粉粒度对产物中可溶锌率有一定影响，粒度越小，可溶锌率越高。这是因为粒度越小，炭粉与原料的混合会更加均匀，与铁酸锌的反应途径变得更容易，传质效率更高，因此选择适宜的矿粉粒度为 -150 目。

表 2　矿粉粒度对可溶锌率的影响

Table 2　The effect of mineral powder particle size on the soluble zinc rate

试验编号	粒度/目	硫酸锌含量/%	氧化锌含量/%	硅酸锌含量/%	可溶锌率/%
1#	+100	2.11	6.43	6.02	86.75
2#	100 ~ +150	2.12	4.79	7.66	87.68
3#	-150	2.2	5.19	7.36	88.72

2.1.4　焙烧时间的影响

固定试验条件：微波功率 1.2 kW、配碳量 8%、原料粒度 -150 目、焙烧温度 700 ℃，考察不同焙烧时间对可溶锌率的影响，结果如图 4 所示。

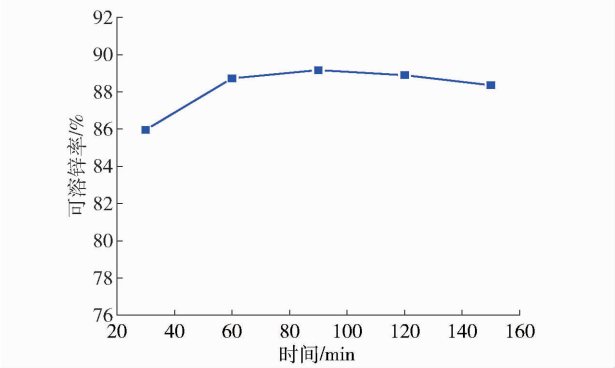

图 4　焙烧时间对可溶锌率的影响

Fig. 4　The effect of roasting time on the soluble zinc rate

由图 4 可知，当焙烧时间为 60 min 时，反应已基本趋于稳定，产物中的可溶锌率达到 88.72%，继续延长焙烧时间，可溶锌率变化不大。考虑到焙烧时间过长，容易造成物料烧结和包裹现象，不利于铁酸锌的分解，因此综合考虑，选择适宜的焙烧时间为 60 min。

2.2　选择性浸出

以在微波功率 1.2 kW、配碳量 8%、焙烧温度 700 ℃、矿粉粒度 -150 目、焙烧时间 60 min 的条件下焙烧后的矿粉作为酸性浸出的反应原料，通过单因素条件试验分别考察酸度、浸出温度、液固比、浸出时间等因素对浸出效果的影响，浸出效果以锌和铁的浸出率为主要评价指标。

2.2.1 酸度对浸出的影响

固定试验条件:温度 60 ℃、液固比 5∶1、浸出时间 60 min,考察浸液终点 pH 值对浸出效果的影响,结果如图 5 所示。

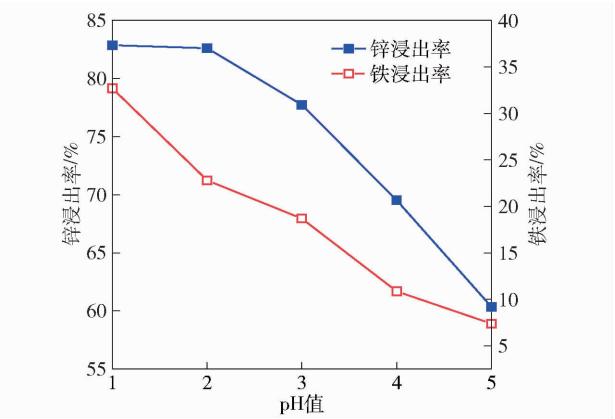

图 5 浸液终点 pH 值对焙烧渣浸出效果的影响

Fig. 5 The influence of acidity on the leaching effect of roasting slag

由图 5 可知,浸液终点 pH 值对锌和铁的浸出率影响显著,且 pH 值越高,锌和铁的浸出率也越高。当 pH 值大于 2 时,锌浸出率的增加速度高于铁,而 pH 值小于 2 后,铁浸出率的增加速度要明显高于锌,说明控制好酸度可较好地实现锌和铁的选择性浸出,即控制较低酸度有利于锌浸出,而在较高酸度条件下有利于铁的浸出。综合考虑,选取浸液终点 pH 值为 2 较适宜。

2.2.2 浸出温度的影响

固定试验条件:浸出液终点 pH 值为 2、液固比 5∶1、浸出时间 60 min,考察不同浸出温度对浸出效果的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,温度对锌和铁的浸出率影响非常大,温度升高,铁酸锌分解速度加快,锌和铁的浸出率均随之增大。温度升高至 70 ℃后,锌浸出率上升速度逐渐减缓,而铁浸出率随温度升高仍然急剧增大。考虑到铁的大量浸出会加剧后续沉铁工艺的负担,不利于锌铁分离,综合考虑,选择适宜的浸出温度为 70 ℃。

2.2.3 液固比对浸出的影响

固定试验条件:浸出液终点 pH 值为 2、浸出时间 60 min、浸出温度 70 ℃,考察不同液固比对浸出效果的影响,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,液固比较小时,锌和铁的浸出率随着液固比的增加而增大,这说明浸出过程的反应速度受外扩散控制。当液固比达到 5∶1时,锌浸出率基本不变,而铁浸出率随着液固比增大继续增加,这说明控制适当的液固比也可实现锌和铁的选择性浸出。综合考虑,选择合适的液固比为 5∶1。

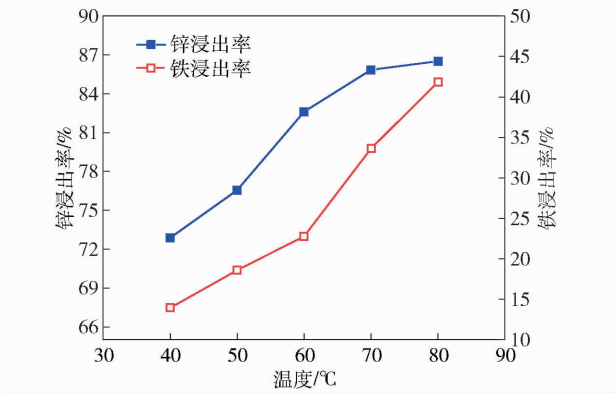

图 6 温度对还原焙烧渣浸出效果的影响

Fig. 6 The influence of temperatures on the leaching effect of reduced roasting slag

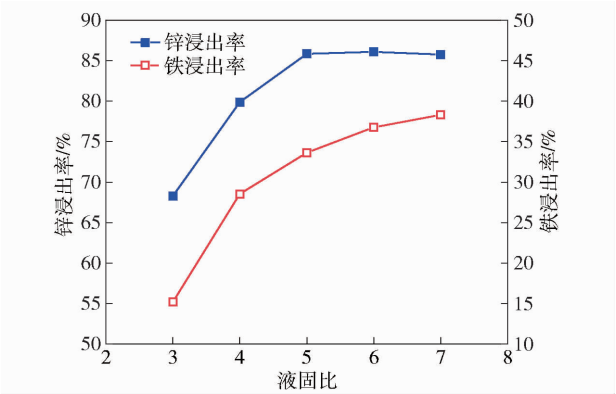

图 7 液固比对焙烧渣浸出效果的影响

Fig. 7 The influence of liquid-solid ratio on the leaching effect of reduced roasting slag

2.2.4 浸出时间的影响

固定试验条件:浸出液终点 pH 值为 2、液固比 5∶1、浸出温度 70 ℃,考察不同浸出时间对浸出效果的影响,结果如图 8 所示。

由图 8 可知,锌浸出率在浸出时间为 90 min 时已接近最大值,而铁浸出率需在浸出时间 120 min 时才接近最大值。为了更好实现锌和铁的选择性浸出,尽量减轻后续沉铁工序的负担,选择适宜的浸出时间为 90 min,此时锌和铁的浸出率分别为 88.53% 和 41.68%。

2.3　浸出渣分析

选取较优焙烧条件微波功率 1.2 kW、配碳量 8%、原料粒度 -150 目、焙烧温度 700 ℃、焙烧时间 60 min，较优浸出条件浸出液终点 pH 值 2、液固比 5∶1、浸出温度 70 ℃、浸出时间 90 min，在投入 10 g 锌浸渣浮选银精矿的情况下，产出浸出渣 4.07 g，化学成分见表 3，各元素在产物中的分配情况如图 9 所示，浸出渣的物相分析和 SEM 分析结果分别如图 10 和图 11 所示。

由表 3 和图 9 可知，锌浸渣浮选银精矿经过微波还原焙烧和低酸浸出后，大部分锌、铜等有价元素进入到溶液中，得到了有效回收；约 41.68% 的铁进入到溶液中，与热酸浸出和氧压浸出工艺相比[12]，铁浸出率显著降低，减轻了后续锌铁分离的负担，有利于锌综合回收率的提高。此外，原料中约 93.5% 的银富集到浸出渣中，品位提高了约 2.3 倍，降低了后续银回收的处理成本。

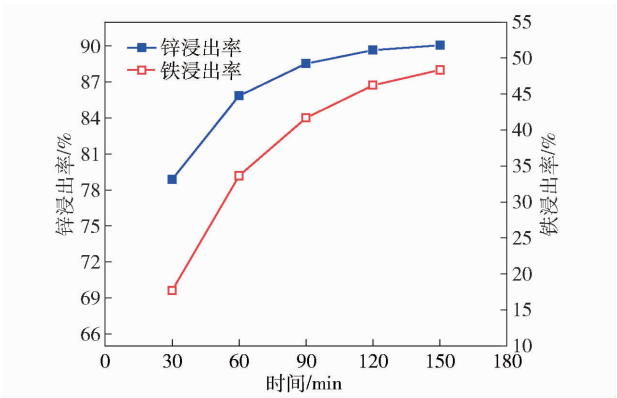

图 8　浸出时间对焙烧渣浸出效果的影响

Fig. 8　The influence of time on the leaching effect of reduced roasting slag

表 3　浸出渣的化学成分分析结果（质量分数）

Table 3　Composition of leaching residue (mass percent)　%

元素	Fe	Zn	Si	Pb	Mn	Al	Ag	Ca	Cu
含量	34.23	5.20	15.22	10.74	2.97	1.45	0.71	1.27	0.46

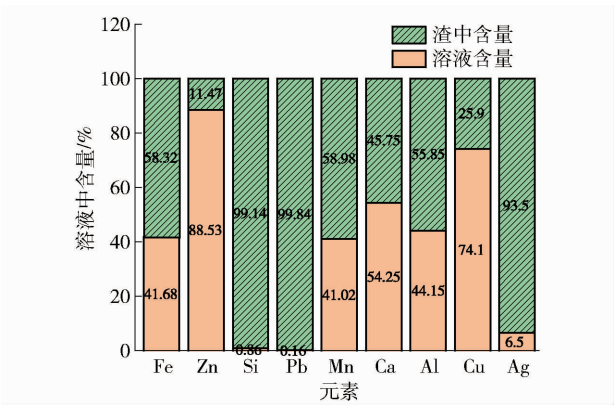

图 9　主要元素在浸出产物中的分配情况

Fig. 9　Distribution of Main Elements in Leaching Products

由图 10 和图 11 可知，浸出渣中的主要物相为硫酸铅、铁酸锌、四氧化三铁和二氧化硅等，且原料中部分铁酸锌或锌铁氧化物被包裹在体积较大的硫酸铅和硫酸钙颗粒中，这是造成部分锌难以被浸出的主要原因，因此建议在浸出前对原料进行球磨和机械活化，从而进一步提高锌的浸出率。

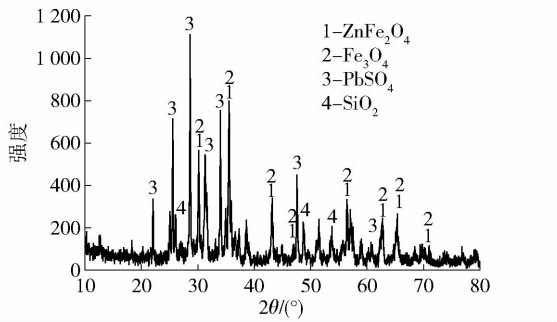

图 10　浸出渣的 XRD 分析结果

Fig. 10　XRD analysis results of leaching residue

3　结论

针对某锌浸出渣浮选银精矿中锌含量高的问题，本文采用配碳微波焙烧工艺对其进行了预处理，目的是增加原料的可溶锌率，然后采用选择性浸出工艺对其进行处理，以实现锌的高度浸出。试验过程中分别考察了焙烧工艺条件和浸出工艺条件对可溶锌率及锌（铁）浸出率的影响，得到以下主要结论。

1）配碳微波焙烧的优化条件为微波功率 1.2 kW、配碳量 8%、焙烧温度 700 ℃、矿粉粒度 -150 目、焙烧时间 60 min，在此条件下获得的产物中可溶

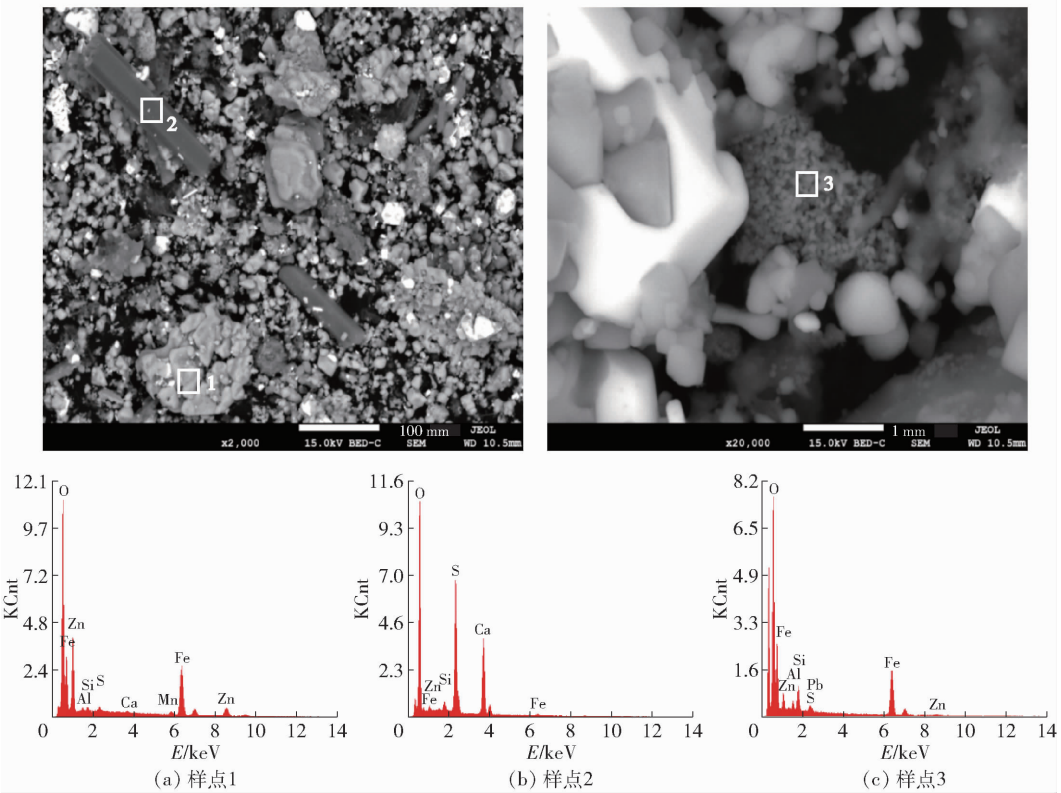

图 11 浸出渣的 SEM 分析结果

Fig. 11 SEM analysis results of leaching residue

锌率可达到 88.72%。

2)选择性浸出的优化条件为浸出液终点 pH 值 2、液固比 5∶1、浸出温度 70 ℃、浸出时间 90 min。在该条件下,锌和铁的浸出率分别为 88.53% 和 41.68%。难溶锌主要是未分解的铁酸锌,其在微波焙烧过程中被包裹在体积较大的硫酸铅和硫酸钙颗粒中,这是部分锌难以被浸出的主要原因。

3)锌浸渣浮选银精矿经过微波还原焙烧和低酸浸出后,原料中约 93.5% 的银富集到浸出渣中,银的品位提高了约 2.3 倍。

4)该工艺在焙烧阶段提高了铁酸锌的分解率,浸出过程利用低酸条件下氧化锌优先于氧化铁溶出的特点,进行选择性浸出,使大部分锌进入溶液中,且较好控制了铁的浸出率,大幅降低了后续沉铁负担,提高了锌的综合回收率。

[参考文献]

[1] 陈玲玲, 韩俊伟, 覃文庆, 等. 铅锌冶炼渣综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2021, 41(3): 49 – 55.
CHEN Lingling, HAN Junwei, QIN Wenqing, et al. Advances in comprehensive utilization of lead-zinc smelting slag [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(3): 49 – 55.

[2] 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 Yanan, YANG Hongying, MENG Qingyu, et al. Process mineralogy and element recovery of high-sulfur slag leaching zinc [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021 (6): 25 – 31.

[3] DU Buyun, ZHOU Jun, LU Bingxin, et al. Environmental and human health risks from cadmium exposure near an active lead-zinc mine and a copper smelter, China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 720.

[4] 陈凤, 董泽琴, 王程程, 等. 锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价[J]. 环境科学,2017, 38(20): 4360 – 4369.
CHEN Feng, DONG Zeqin, WANG Chencheng, et al. Heavy metal contamination of soils and crops near a zinc smelter[J]. Environmental Science, 2017, 38(20): 4360 – 4369.

[5] PAN De´an, LI Lili, TIAN Xi, et al. A review on lead slag generation, characteristics, and utilization [J]. Resources, Conservation & Recycling, 2019, 146: 140 – 155.

[6] 简单, 邓志敢, 魏昶, 等. 湿法炼锌浸出渣湿法和火法联合处理工艺[J]. 有色金属工程,2021, 11(6): 59 – 65.
JIAN Dan, DENG Zhigan, WEI Chang, et al. Combined treatment process of hydrometallurgy and pyrometallurgy for zinc leaching

residue[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(6): 59-65.

[7] 郑宇, 邓志敢, 樊刚, 等. 二氧化硫还原分解铁酸锌及锌浸渣工艺[J]. 中国有色金属学报,2019, 29(1): 170-178.
ZHENG Yu, DENG Zhigan, FAN Gang, et al. Reductive decomposition of zinc ferrite and zinc residues by sulfur dioxide [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(1): 170-178.

[8] 彭兵, 林冬红, 刘恢, 等. 高铁锌焙砂还原焙烧-碱浸工艺[J]. 中国有色金属学报,2017, 27(2): 423-429.
PENG Bing, LIN Donghong, LIU Hui, et al. Alkaline leaching zinc from high iron-bearing zinc calcine after reduction roasting [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(2): 423-429.

[9] 陈伟, 丁德馨, 胡南, 等. 微波焙烧预处理难浸含金硫精矿[J]. 中国有色金属学报,2015, 25(7): 2000-2005.
CHEN Wei, DING Dexin, HU Nan, et al. Pretreatment of refractory gold-bearing sulfur concentrates by microwave roasting [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 2000-2005.

[10] HUANG Y F, PAN M W, LO S L. Hydrometallurgical metal recovery from waste printed circuit boards pretreated by microwave pyrolysis[J]. Resources, Conservation&Recycling, 2020, 163: 1-7.

[11] 李圣辉. 含锌铅电炉粉尘微波直接还原工艺及机理研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2012.
LI Shenghui. Study on direct reduction process and mechanism of dust of EAF containing zinc and lead by microwave[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2012.

[12] 魏昶, Joniqulov A mirkhon, 简单, 等. 湿法炼锌浸出渣减量化浸出工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(5): 1-7.
WEI Chang, Joniqulov A mirkhon, JIAN Dan, et al. Decrement leaching process of zinc leaching residue[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(5): 1-7.

Research on the microwave roasting with carbon and selective leaching process of hydrometallurgical zinc residue

LYU Yaokuan, HU Yujie, LIU Yuqian, HUANG Yuzhu, PEI Shuang, ZHOU Heli, SHAO Mingzhao
(College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Some zinc leaching residues used for silver flotation concentrates have high zinc content (Zn 18%-20%), which is not conducive to subsequent silver extraction. To solve this problem, this study first used a carbon-added microwave roasting process to pretreat the residues, aiming to increase zinc ferrite decomposition. Then, it used selective leaching under low-acid conditions, as oxidized zinc dissolves more easily than oxidized iron. This aimed to maximize zinc leaching and minimize iron leaching. Under the optimal carbon-added microwave roasting conditions of 1.2 kW microwave power, 8% carbon addition, 700 ℃ roasting temperature, -150 mesh ore particle size, and 60-minute roasting time, the soluble zinc rate in the product reached 88.72%. Under the optimal selective leaching conditions pH 2 for the leaching solution, 5∶1 liquid-to-solid ratio, 70 ℃ temperature, and 90 minutes leaching time, zinc and iron leaching rates reached 88.53% and 41.68%, respectively. After microwave reduction roasting and low-acid leaching, about 93.5% silver in the raw material was enriched in the leaching residue, increasing its grade by approximately 2.3 times. The insoluble zinc in the material is mainly the undecomposed zinc ferrite, which is wrapped in the larger lead sulfate and calcium sulfate particles during the microwave roasting process and is difficult to leach.

Key words: zinc leaching residue; flotation of silver concentrate; zinc ferrite; carbon microwave roasting; selective leaching; dezincification process