

冶炼工艺

引文格式: 苟海鹏, 裴忠冶, 陈学刚, 等. 复杂低品位氧化铅锌矿还原工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(2): 63-74.

GOU Haipeng, PEI Zhongye, CHEN Xuegang, et al. Reduction technology of complex low grade lead-zinc oxide ore[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(2): 63-74.

复杂低品位氧化铅锌矿还原工艺研究

苟海鹏¹, 裴忠冶², 陈学刚¹, 辛鹏飞¹, 许良¹, 刘君¹

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 北方矿业有限责任公司, 北京 100053)

[摘要] 低品位氧化铅锌矿具有结构复杂、铅锌品位低、氧化率高、含泥量大、粒度细等特点, 采用选矿工艺分离富集有价金属面临选矿成本高、分选效率低等难题, 已有文献研究工艺处理此类矿石存在消耗量大、难以满足环保要求等问题。本文以云南某复杂低品位氧化铅锌矿为研究对象, 采用回转窑还原挥发工艺, 系统考察了反应温度、煤比、反应时间等关键冶炼参数对铅、锌、锗、银等有价金属挥发行为与综合回收的影响。研究结合 FactSage 热力学计算、XRD、SEM-EDS、ICP 等分析手段, 揭示了还原过程中物相演变规律及影响金属挥发效率的关键机制。结果表明, 在温度 1 200℃、煤比 20%、反应时间 1 h 的优化条件下, 锌挥发率可达 97.40%, 铅挥发率为 47.87%, 原矿中的锗通过还原挥发工艺进入烟尘中, 银主要赋存在渣中。物相分析表明, 高温下金属铁相与硫化铅物相因润湿性良好而紧密结合, 抑制了铅的进一步挥发。为进一步提高铅的回收效率, 可进一步开展预氧化-还原挥发联合工艺探索, 以提升该类难处理资源的综合利用水平。

[关键词] 复杂低品位氧化铅锌矿; 回转窑; 还原挥发; 锌挥发率; 铅挥发率; 热力学计算; 物相分析

[中图分类号] TF812; TF813 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2026)02-0063-12

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.02.007

0 引言

我国铅锌矿产资源比较丰富, 是我国的优势矿种, 其中铅储量占世界铅储量的 12.5%, 居世界第 2 位; 锌储量占世界锌储量的 10.7%, 居世界第 3 位^[1-3]。近年来, 随着铅精矿和锌精矿资源的不断开发利用和消耗, 低品位氧化铅锌矿资源的开发和利用受到了越来越多的重视^[4-7]。氧化铅锌矿矿床属

于硫化铅锌矿矿床的氧化部分, 是金属硫化物矿床接近地表的部分长期经受氧气、二氧化碳、水、生物有机质等作用形成的。我国氧化铅锌矿石极为丰富, 主要分布在西南和西北两大铅锌基地, 如兰坪铅锌矿、厂坝铅锌矿、铅桐山铅锌矿、会泽铅锌矿和柴河铅锌矿等。由于低品位氧化铅锌矿具有矿物结构复杂、铅锌品位低、氧化率高、含泥量大、粒度细等特点, 矿物中的异极矿、菱锌矿、白铅矿等铅锌物相常与白云石、方解石等碳酸盐类矿物和石英、云母等硅酸盐矿物共伴生, 物相嵌布关系复杂, 采用选矿工艺分离富集有价金属面临选矿成本高、分选效率低等难题^[8,9]。刘羽溪等^[10]采用湿法浸出工艺处理兰坪低品位氧化铅锌矿, 采用氨浸工艺处理后, 矿物中锌浸出率为 86.38%, 回收效果较差。杨志鸿等^[4]以云南某低品位氧化铅锌矿为原料采用

[收稿日期] 2025-12-16 **[修订日期]** 2026-01-25

[录用日期] 2026-01-28 **[出版日期]** 2026-04-01

[第一作者] 苟海鹏(1989—), 男, 高级工程师, 山东东营人, 博士, 高级工程师, 主要从事有色金属冶金工作。

[基金项目] 国家重点研发计划“铅锌熔渣协同含铂族废料定向捕集与深度富集关键技术”(2024YFC3907502); 云南省科技厅重大科技专项计划“多金属冶炼低碳节能及二次资源综合利用关键技术研究”(202302AB080014)。

回转窑还原工艺开展工业化试验研究,在还原条件下矿物中 ZnS 与 CaCO_3 发生反应生成 CaS ,致使窑渣中 CaS 含量最高达到 10.82%,这类高含硫窑渣难以满足环保要求,无法直接堆存处理。云南某铅锌冶炼厂采用“侧吹熔化+烟化挥发”工艺处理锌浸出渣的同时搭配处理一定比例的低品位氧化铅锌矿,由于氧化矿成分复杂、铅锌含量较低且氧化率高,受冶炼能耗指标和冶炼经济性指标的影响,实际生产过程中氧化铅锌矿协同处理的比例有限^[11]。为加大优势资源转换战略,大力发掘资源的市场价值,实现资源价值最大化,研究低品位氧化铅锌矿的资源化综合回收利用具有十分重大的现实意义。

本文所用的低品位氧化铅锌矿氧化程度高、铁硅钙镁含量高,含有一定比例的硫化铅、硅酸锌,属于难选氧化铅锌矿。通过利用电热回转窑装置开展复杂低品位氧化铅锌矿还原挥发试验研究工作,重点关注矿物中有价金属元素的分布及走向,研究旨在确定合理的冶炼工艺流程,为经济、高效开发利用复杂低品位氧化铅锌矿资源提供理论依据和技术支撑。

1 试验原料成分及物相分析

试验所用的原料为云南某铅锌冶炼厂提供的复杂低品位氧化铅锌矿,主要化学元素分析结果见表1。图1为该矿石的X射线衍射(XRD)图谱,结果表明此矿石的主要物相为铁闪锌矿($\text{Zn}_{0.776}\text{Fe}_{0.224}\text{S}$)、异极矿($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、白铅矿(PbCO_3)、白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)和方解石(CaCO_3)等。对原矿中的铅、锌化学物相进行分析,结果见表2和表3。原矿中,铅的化学物相主要是碳酸铅和硫化铅,分别占铅物相总量的74.10%和15.47%;锌的化学物相主要是碳酸锌、硅酸锌和硫化锌,分别占锌物相总量的28.14%、43.36%和25.24%。

试验所用的还原剂为无烟煤,工业分析检测结果和XRD图谱分别见表4和图2,无烟煤中固定碳含量为48.59%,灰分中主要物相为 SiO_2 。

2 试验设备及操作流程

低品位氧化铅锌矿还原挥发试验中使用的电加热回转窑如图3所示,试验装置包括窑身、刚玉管、控温柜、转速控制柜、进气口、出气口以及环保

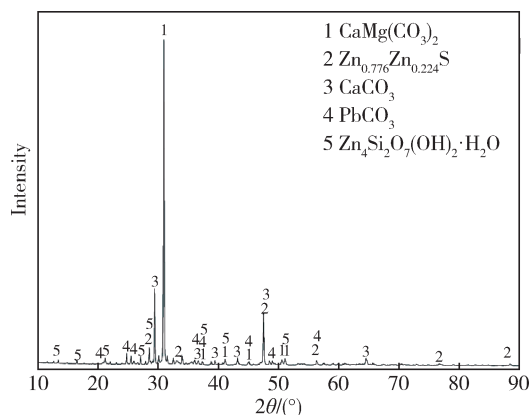


图1 复杂低品位氧化铅锌矿 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of complex low-grade lead-zinc oxide ore

表1 复杂低品位氧化铅锌矿中主要成分分析
(质量分数)

Table 1 Analysis results of main components of complex low-grade lead-zinc oxide ore(mass fraction)

元素	S	Pb	Zn	Fe	Ge	Si	K
含量	4.95	5.276	11.40	14.50	0.004 5	2.05	0.14
元素	Ca	Na	Mg	Al	C	Ag*	Ge*
含量	13.14	0.17	3.60	0.42	6.12	79.73	45

注:*元素单位为 10^{-6} 。

表2 复杂低品位氧化铅锌矿中含铅物相分析结果

Table 2 Analysis results of lead-containing phase in complex low-grade lead-zinc oxide ore

含铅物相	硫酸铅 中铅	碳酸铅 中铅	硫化铅 中铅	其他物 相中铅	总铅
铅含量(质量分数)/%	0.026	3.91	0.82	0.52	5.276
铅占有率/%	0.50	74.10	15.47	9.93	100.00

表3 复杂低品位氧化铅锌矿中含锌物相分析结果

Table 3 Analysis results of zinc-containing phase in complex low-grade lead-zinc oxide ore

含锌物相	碳酸锌 中锌	硅酸锌 中锌	硫化锌 中锌	其他物 相中锌	总锌
锌含量/%	3.21	4.94	2.88	0.37	11.40
锌占有率/%	28.14	43.36	25.24	3.25	100.00

排烟装置等,回转窑的控温热电偶位于炉管中心部位。实验过程主要包括:称重配料→加料升温→目标温度保温→随炉降温取样→称重→分析检

表 4 无烟煤工业分析
Table 4 Industrial analysis of anthracite

分析项	固定碳/%	挥发分/%	灰分/%	全水分/%	水分/%	硫酸盐总含量/%	煤炭氢值/%	收到基低位发热量/(J·g ⁻¹)
数值	48.59	4.31	46.09	5.85	1.01	0.53	1.85	3759

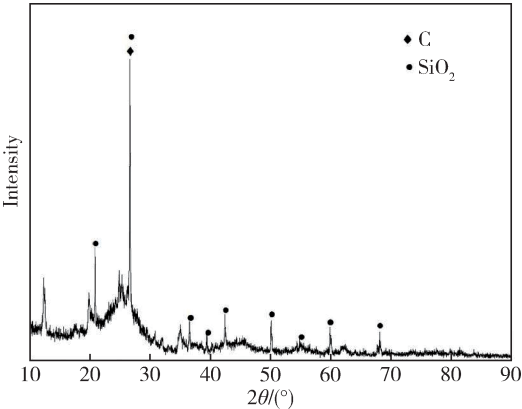
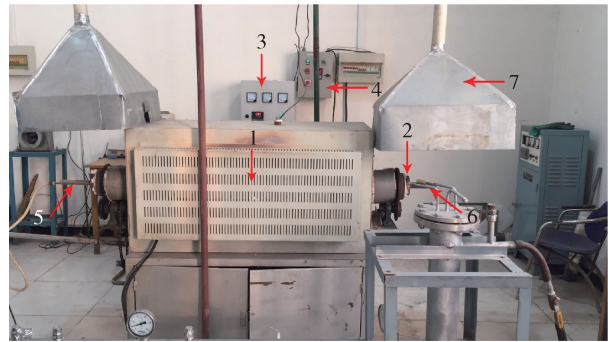


图 2 无烟煤 XRD 图谱
Fig. 2 X-ray diffraction pattern of anthracite



1-窑身;2-刚玉管(Φ120mm×1600mm);3-炉窑控温柜;
4-回转窑转速控制柜;5-氮气进气口;
6-烟尘及气体出气口;7-环保排烟装置

图 3 试验装置
Fig. 3 Test equipment

测。试验过程中通入氮气作为保护气,氮气流速为 0.9 L/min。此外,氮气还可以将还原挥发产生的锌蒸气、铅蒸气、挥发分、水分等烟气和烟尘带离回转窑。

为了保证回转窑内的还原气氛,同时尽可能提高有价值金属元素挥发率,按表 5 设置试验参数。每炉次试验称取 800 g 原矿,根据煤比称取一定质量的无烟煤(煤粉经过 8 目筛子筛选,粒度小于 3 mm),将二者混合均匀后放入回转窑内,回转窑转速设定为 0.56 r/min。将回转窑以 5℃/min 升温速率由室温升至目标温度,待达到保温时间后,回转窑停止加热自然冷却至室温,取出炉渣称重、计

表 5 回转窑还原挥发试验参数
Table 5 Parameters of rotary kiln reduction test

试验 编号	煤比 /%	还原温 度/℃	恒温 时间/h	试验 编号	煤比/%	还原温 度/℃	恒温 时间/h
No. 1	20	1 000	0.5	No. 11	10	1 000	0.5
No. 2	20	1 000	1	No. 12	10	1 000	1
No. 3	20	1 050	0.5	No. 13	10	1 050	0.5
No. 4	20	1 050	1	No. 14	10	1 050	1
No. 5	20	1 100	0.5	No. 15	10	1 100	0.5
No. 6	20	1 100	1	No. 16	10	1 100	1
No. 7	20	1 150	0.5	No. 17	10	1 150	0.5
No. 8	20	1 150	1	No. 18	10	1 150	1
No. 9	20	1 200	0.5	No. 19	10	1 200	0.5
No. 10	20	1 200	1	No. 20	10	1 200	1

算失重率并进行相关物相检测及化学元素分析检测。

3 试验结果及讨论

3.1 冶炼工艺参数对还原过程失重率的影响

图 4 是不同还原温度、还原时间以及煤比条件下得到的低品位氧化铅锌矿还原挥发失重率曲线。由图 4 可知,提高还原挥发反应温度,样品失重率明显提高。当还原挥发温度为 1 000℃时,延长保温时间显著提升失重率。当还原挥发温度≥1 050℃时,经 30 min 还原挥发处理后,继续延长反应时间对样品失重率影响较小。提高还原挥发温度,氧化铅锌矿还原反应速率明显提高,出气口烟尘量增加,易发生堵塞现象,需要及时疏通(图 5(a))。当反应温度为 1 150℃和 1 200℃时,疏通烟尘出气口的过程中还出现了明火现象(图 5(b)),该现象属于一氧化碳燃烧现象。还原挥发试验过程中,即使反应温度提高至 1 200℃,窑渣在炉管内也未出现明显的烧结现象(图 6)。

3.2 冶炼工艺参数对渣中有价金属元素含量的影响

按照表 5 设计的煤比、还原温度和保温时间条

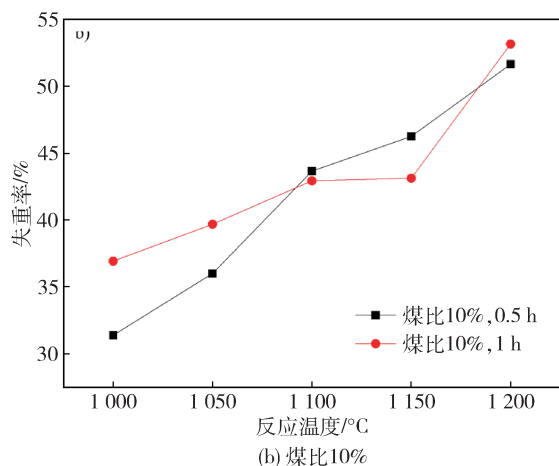
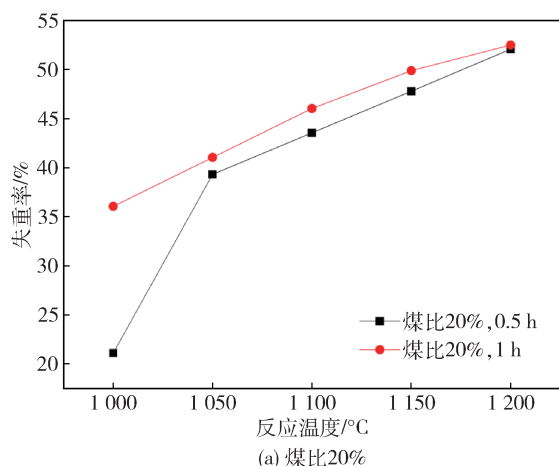


图4 不同冶炼工艺参数下还原挥发失重率曲线

Fig. 4 The curves of weight loss rates obtained under different smelting process parameters

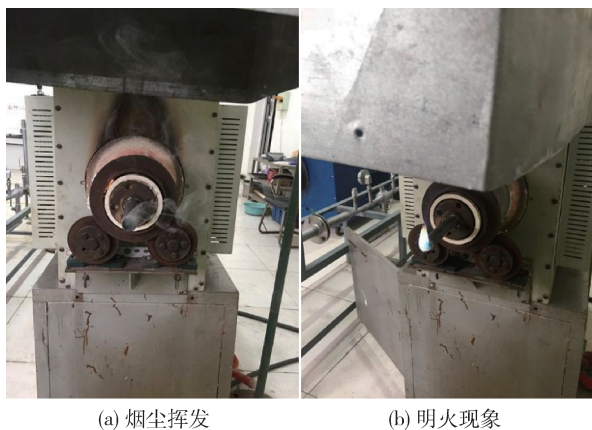


图5 还原挥发过程中出气口状态

Fig. 5 The state of the exhaust port during the reduction process

件进行试验,分析渣中铅锌含量并计算铅锌挥发率,结果见表6。铅和锌的挥发率根据式(1)计算。



图6 回转窑渣取出前后窑内情况

Fig. 6 The conditions inside the rotary kiln before and after the removal of the kiln slag

表6 不同冶炼工艺参数下渣中铅锌含量及铅锌挥发率

Table 6 Lead and zinc contents in slag and the volatility rates of lead and zinc under different smelting process parameters

试验 编号	Pb/%	Zn/%	R _{Pb} /%	R _{Zn} /%	试验 编号	Pb/%	Zn/%	R _{Pb} /%	R _{Zn} /%
1 [#]	5.29	9.70	5.12	19.42	11 [#]	6.42	14.67	8.21	2.86
2 [#]	6.79	12.15	1.62	18.21	12 [#]	6.35	16.24	16.55	1.15
3 [#]	6.76	10.1	6.76	35.48	13 [#]	6.41	14.59	14.52	9.88
4 [#]	6.65	8.81	10.90	45.33	14 [#]	6.61	15.94	16.93	7.22
5 [#]	7.10	6.00	8.91	64.35	15 [#]	6.77	13.14	20.52	27.65
6 [#]	7.58	3.77	7.02	78.58	16 [#]	7.12	9.76	15.35	46.93
7 [#]	7.60	2.96	9.81	83.73	17 [#]	7.06	11.08	20.94	39.18
8 [#]	7.42	1.16	15.51	93.88	18 [#]	7.17	8.17	15.35	57.63
9 [#]	7.21	1.06	21.48	94.65	19 [#]	5.93	2.84	40.26	86.75
10 [#]	4.83	0.52	47.87	97.40	20 [#]	7.01	2.49	31.59	88.75

$$R = \frac{W_{\text{原矿}} \times M_{\text{原矿}} \% - W_{\text{渣}} \times M_{\text{渣}} \%}{W_{\text{原矿}} \times M_{\text{原矿}} \%} \times 100\% \quad (M=\text{Pb, Zn}) \quad (1)$$

式中: R 代表金属挥发率,%; $W_{\text{原矿}}$ 和 $W_{\text{渣}}$ 分别代表试验中原矿和窑渣的质量, g; $C_{\text{原矿}}$ 和 $C_{\text{渣}}$ 分别代表原矿和渣中金属元素的含量, %。

不同冶炼工艺参数对铅挥发率的影响见图7。结果表明,当还原温度为1 000~1 150℃时,提高反应温度、增大煤比或延长反应时间对原矿中铅挥发率影响较小。当还原温度提高至1 200℃时,原矿中铅的挥发率明显提高,但其最大挥发率仍低于50%,

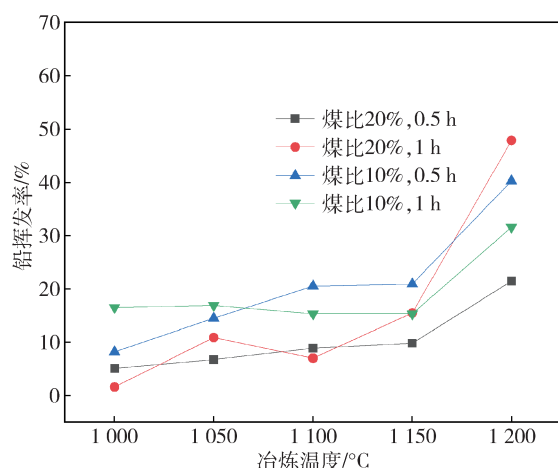


图7 不同冶炼工艺参数对铅挥发率的影响

Fig. 7 The influence of different smelting process parameters on the lead evaporation rate

窑渣中铅含量还能达到4.83%。

不同冶炼工艺参数对锌挥发率的影响见图8。结果表明,随着还原温度和煤比的提高,原矿中锌挥发率显著得到提升。当还原温度为1000℃,氧化锌还原反应速率较慢,延长反应时间对锌挥发率影响较小,该温度下原矿中锌还原挥发低于20%。当还原温度为1050~1150℃时,延长反应时间有利于进一步提高原矿中锌挥发率。当还原温度为1200℃时,氧化锌还原反应速率显著提升,保温0.5 h内原矿中的氧化锌与还原剂碳已基本完成还原挥发反应,继续延长反应时间对提升锌挥发率影响较小。在还原温度1200℃、煤比20%、保温时间1 h条件下,原矿中锌挥发率达到97.40%,渣含锌降低至0.52%。

选取反应温度为1100~1200℃、保温时间为1 h的窑渣进行碳硫分析,结果见表7。相同煤比条件下,提高反应温度,参与还原反应的碳量提高,窑渣中的碳含量逐渐降低。当煤比为20%时,1200℃下还原得到的窑渣中碳含量为6.71%;当煤比为10%时,1200℃下还原得到的窑渣中碳含量为0.73%。还原过程中回转窑内还原气氛良好,窑渣中的硫难以被氧化为SO₂进入气相中,主要以硫化物形式存在,且随着反应温度的提高,样品失重率增大,渣中硫含量明显提高。在反应温度为1200℃条件下,经过还原后窑渣中的硫含量约为7.3%。

选取反应温度1200℃条件下得到的窑渣,采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)进行银、锗

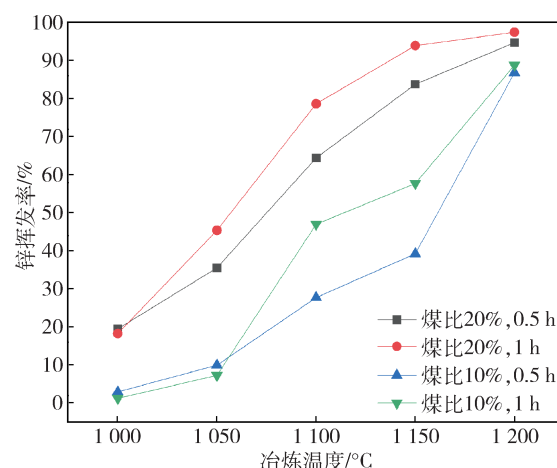


图8 不同冶炼工艺参数对锌挥发率的影响

Fig. 8 The influence of different smelting process parameters on the zinc evaporation rate

表7 窑渣中碳硫元素含量分析结果

Table 7 Analysis results of the content of C and S in slag

试验 编号	工艺参数			C 含量%	S 含量%
	煤比/%	还原温度/℃	恒温时间/h		
6 [#]	20	1100	1	7.18	6.61
8 [#]	20	1150	1	6.85	7.05
10 [#]	20	1200	1	6.71	7.30
15 [#]	10	1100	1	1.33	6.23
18 [#]	10	1150	1	1.72	6.85
20 [#]	10	1200	1	0.73	7.35

元素分析,结果见表8。结果表明,经过回转窑还原挥发后,原矿中Ag元素并未随烟尘挥发,主要还是存在于窑渣中。对于Ge元素,经还原挥发处理后,其在渣中的含量降低至10 ppm(10⁻⁶)以下,部分试验条件下渣中并未检测到Ge元素,这可能是由窑渣中Ge元素含量低且分布不均所致。经过回转窑还原挥发后,大部分的Ge元素随烟尘挥发,主要富集在氧化锌烟尘中。

3.3 低品位氧化铅锌矿还原挥发反应机理

3.3.1 热力学分析

依据低品位氧化铅锌矿成分组成分析结果,采用FactSage软件进行分析,物料在还原冶炼过程中可能发生的反应见式(1)~(12),各反应在不同冶炼温度下的标准吉布斯自由能如图9所示。

分析结果表明,随着回转窑冶炼温度的升高,

表8 窑渣中银锗元素含量分析结果

Table 8 Analysis results of the content of Ag and Ge in slag

试验 编号	工艺参数			Ag/ppm	Ge/ppm
	煤比/%	还原温度/℃	恒温时间/h		
9 [#]	20	1 200	0.5	103.31	未检出
10 [#]	20	1 200	1	100.2	2.91
19 [#]	10	1 200	0.5	121.30	1.09
20 [#]	10	1 200	1	116.55	9.71

原矿中 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 逐步脱水转变为 Zn_2SiO_4 , 矿物中的碳酸盐逐步分解为氧化物, 其中 PbCO_3 、 ZnCO_3 会优先于 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 CaCO_3 发生分解反应。在还原氛围下, 矿物中 ZnS 、 FeS 等物相可与 PbO 、 CaO 等氧化物进一步反应生成 PbS 和 CaS 。当反应温度高于 $1\ 000^\circ\text{C}$ 时, ZnO 、 Zn_2SiO_4 均可以被碳进一步还原为金属锌, 金属锌以锌蒸气的形式挥发进入气相, 最终进入烟尘中被收集。在还原剂充足的条件下, 物料中的部分 FeO 还可以被碳进一步还原为金属铁。

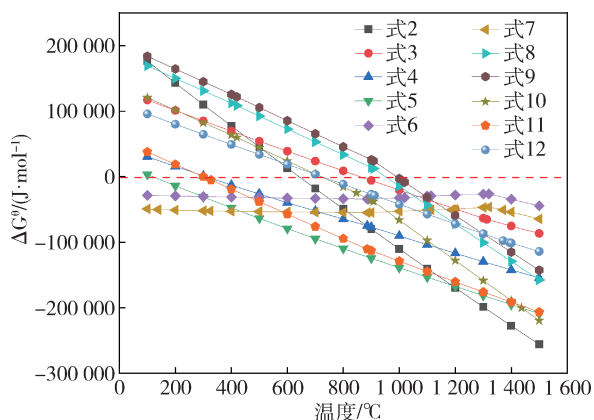
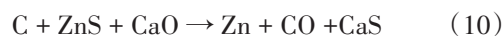
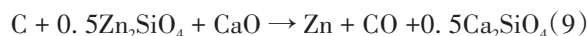
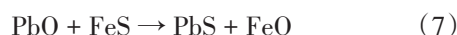
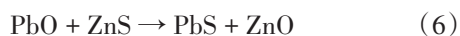
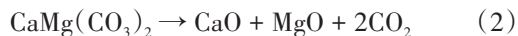
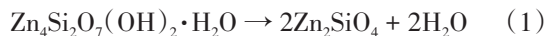


图9 各反应的标准吉布斯自由能与反应温度的关系

Fig. 9 The relationship between the standard Gibbs free energy of each reaction and the reaction temperature



3.3.2 试验条件下窑渣及最优条件下产物烟尘的物相分析

图10为煤比20%、反应时间1 h时,不同反应温度条件下得到的窑渣XRD图谱。当反应温度为 $1\ 000^\circ\text{C}$ 时,还原后窑渣的主要物相包括 C 、 CaS 、 CaO 、 MgO 、 Zn_2SiO_4 、 ZnS 、 Fe 和 PbS 等,上述还原产物的物相组成与热力学计算结果相一致。如图9所示,随着反应温度的提升,反应式(9)和反应式(10)的标准吉布斯自由能负值逐步增大,提升温度更有利于上述两个反应平衡右移以及反应速率进一步提升,窑渣XRD图谱中 Zn_2SiO_4 和 ZnS 的特征峰强度随着反应温度的提升明显降低。当还原温度 $1\ 100^\circ\text{C}$ 、反应时间1 h时,窑渣中 ZnS 的特征峰消失;当还原温度 $1\ 150^\circ\text{C}$ 、反应时间1 h时,窑渣中 Zn_2SiO_4 的特征峰消失;当反应温度为 $1\ 200^\circ\text{C}$ 、煤比20%、反应时间1 h时,窑渣的主要物相由 C 、 CaS 、 CaO 、 MgO 、 Fe 和 PbS 等组成。此外,在窑渣XRD图谱中还有许多难以辨明的物相特征峰,这些物相特征峰应该属于钙、镁、铝、硅的复杂氧化物。由于还原过程中通入氮气作为保护气,还原产出的大部分锌蒸气经出气口溢出时直接被冷凝为金属锌,部分锌蒸气被出气口附近的空气进一步氧化为氧化锌。当反应温度为 $1\ 200^\circ\text{C}$ 时,收集部分出气口烟尘并进行XRD检测(图11),结果表明烟尘中主要物相为 Zn 和 ZnO ,进一步验证了上述分析结论。

3.3.3 原矿、窑渣及产物烟尘的微观结构分析

3.3.3.1 原矿

取部分原矿颗粒、10[#]试验还原后得到的窑渣和部分出气口收集到的烟尘(试验条件为:反应温度 $1\ 200^\circ\text{C}$ 、煤比20%、反应时间为1 h),将其放入环氧树脂和三乙醇胺的混合溶液中(环氧树脂和三乙醇胺质量比为9:1),在 70°C 干燥箱中保温10 h镶样,待混合溶液冷凝后用砂纸(800~2 000目, $15\sim 7.5\ \mu\text{m}$)和抛光机抛光颗粒表面,利用扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌,并利用能谱仪(EDS)分析物相化学成分。

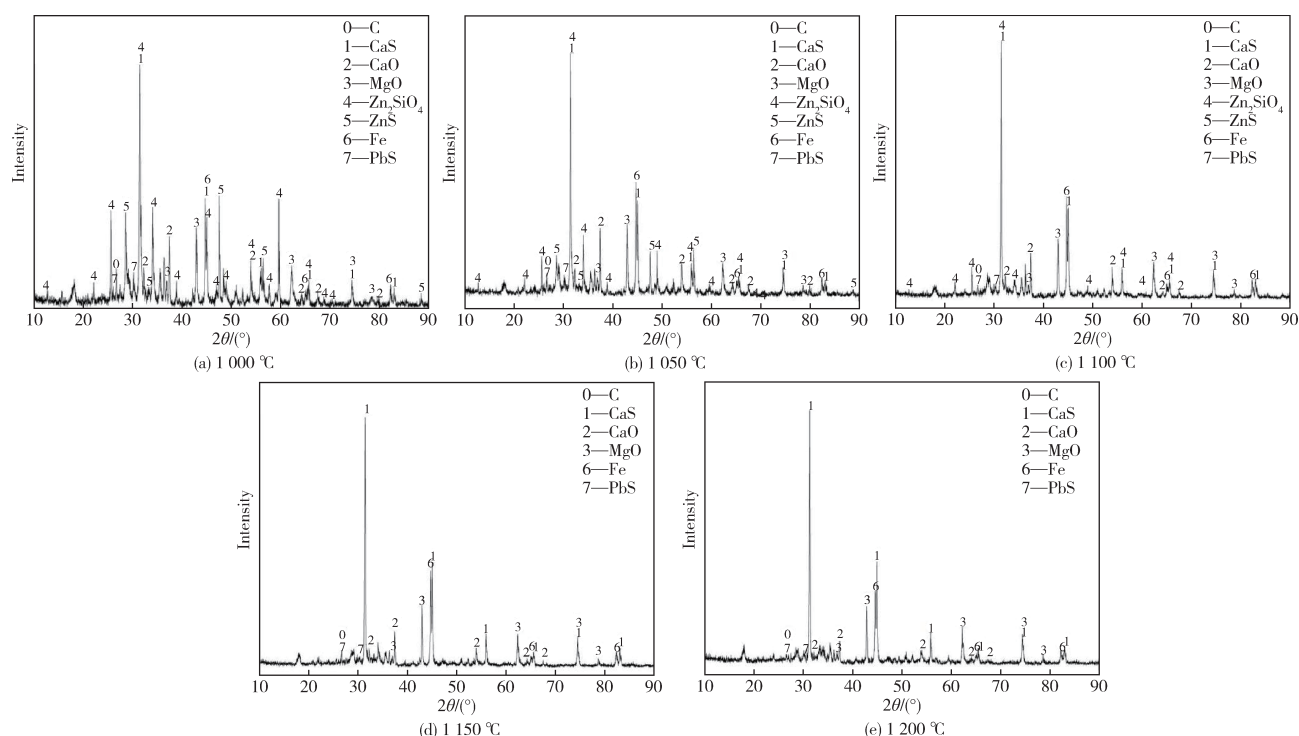


图10 煤比20%、反应时间为1 h条件下不同反应温度得到的窑渣XRD图谱

Fig. 10 XRD patterns of kiln slag obtained under different reaction temperatures under the condition of coal ratio of 20% and reaction time of 1 h

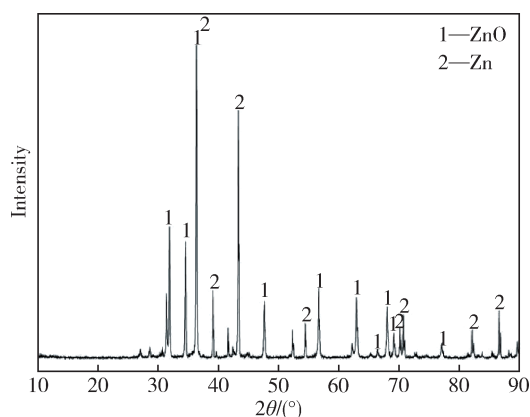


图11 反应温度1 200℃、煤比20%、反应时间为1 h条件下出气口收集的部分烟尘XRD

Fig. 11 XRD analysis of the dust collected at the outlet under the conditions of reaction temperature 1 200℃, coal ratio 20%, and reaction time 1 h

图12是原矿的背散射电子图像(BSE),其中黑色背底为镶嵌样品所用的环氧树脂。如图12(a)所示,原矿中明显有深灰色、浅灰色和白色三种颜色的固体颗粒,分别对三种颗粒进行EDS面扫描分析,分析结果如图12(b)—(d)所示。由EDS能谱分

析可知,深灰色颗粒主要成分为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$,浅灰色颗粒主要成分为 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,白色颗粒主要成分为PbS。此外,原矿中不同物相也会彼此镶嵌在一起,如图12(e)所示,在深灰色 CaCO_3 物相和白色PbS物相之间出现明显的浅灰色氧化层。

3.3.3.2 窑渣

图13是窑渣的背散射电子图像(BSE),在还原产物中主要发现了4类不同的物相。如图13(a)和(b)所示,1#物相颜色为深灰色,颗粒较大,呈疏松状;2#物相颜色也为深灰色,其粒径小于1#物相,结构相对致密;3#物相颜色为浅灰色,颗粒较小,且与其他物相镶嵌在一起。对1#、2#、3#物相进行EDS点扫描分析,结果见表9。由EDS点扫描分析可知,1#物相主要成分为CaS、CaO和MgO,2#物相为钙、镁、铝、硅的复杂氧化物,3#物相则是金属铁。在1 200℃下,原矿中的铁氧化物会与煤粉发生氧化还原反应,生成金属铁。在过量煤粉的存在下,原矿中的硫与氧化钙形成硫化钙,存留在窑渣中。在图13(c)中,还有部分铁与4#白色物相镶嵌在一起。由EDS面扫描可知,4#白色物相主要成分为PbS。如表

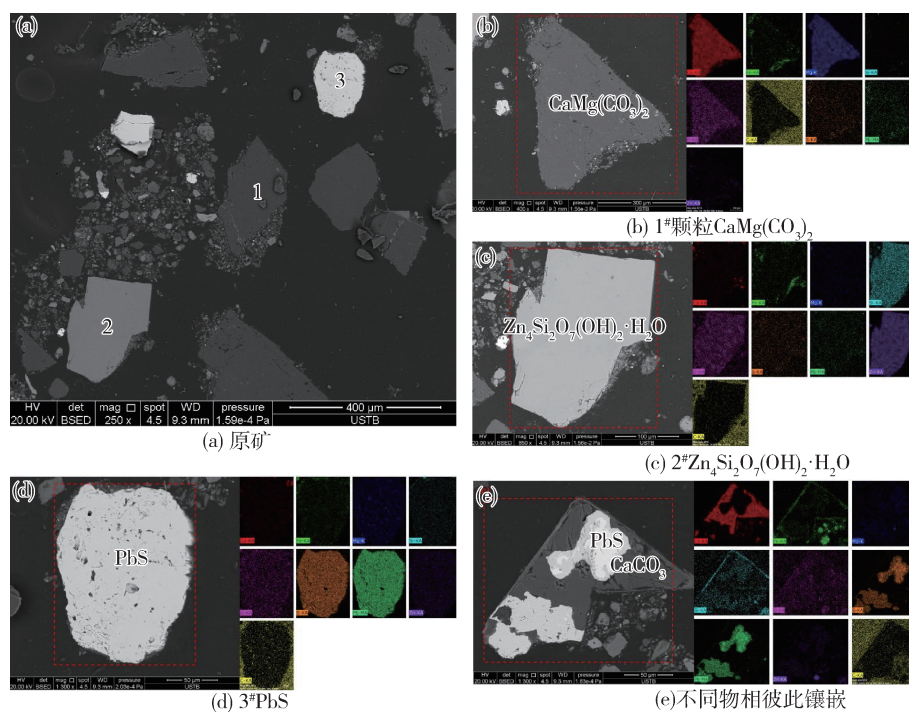


图 12 原矿 BSE 照片及 EDS 面扫面

Fig. 12 BSE image and EDS mapping of raw ore

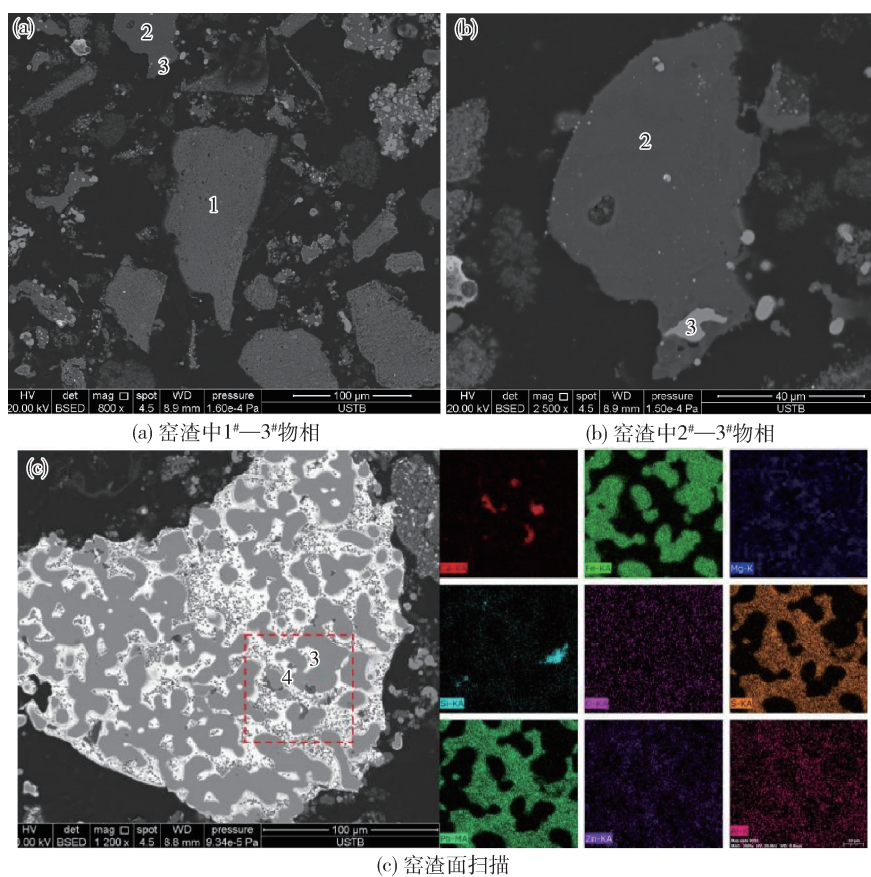


图 13 窑渣 BSE 照片及 EDS 面扫面

Fig. 13 BSE image and EDS mapping of kiln slag

10 所示,随着反应温度的提高,硫化铅的饱和蒸汽压逐步增大,在 1 200℃还原冶炼过程中 PbS 应直接挥发进入气相中。实际试验过程中,当还原温度提高至 1 200℃时,原矿中铅仍以硫化铅形式赋存在窑渣中,窑渣中铅含量高达 4.83%。有文献^[12]指出,在还原气氛下,当物料中存在 CaS 时, CaS 会与 PbS 形成稳定的 PbS·CaS(式(13)),降低铅的回收率。结合图 13(c)中还原产物颗粒的嵌布形态可知,阻碍 PbS 进一步挥发的原因并非是 CaS 与 PbS 结合形成稳定物相,而是因为金属铁相与 PbS 物相的润湿角较小,两个物相紧密结合并均匀镶嵌在一起,阻碍了 PbS 进一步挥发进入气相。因此想要进一步提高铅的挥发率,可以增加预氧化工艺进行脱硫处理避免铅以硫化铅形式存在,或调控还原过程中的氧化还原氛围,避免生成大量金属铁阻碍 PbS 挥发。



3.3.3.3 烟尘

图 14 是出气口收集的部分烟尘的背散射电子照片,烟尘中主要有 5 种物相,对其分别进行点扫描和面扫描,结果见图 14 和表 11。1#物相形状多为规则的圆形,主要成分为金属 Zn;2#物相是金属 Zn 挥发过程中氧化生成的 ZnO,形状较不规则;3#白色物相是金属 Fe 和 PbS 的混合物;4#深灰色物相较为致密,主要成分为硅、铝的复合氧化物;5#物相呈疏松状,成分主要为 CaS、CaO 和 MgO,与窑渣中疏松物相成分相一致。

结合热力学计算、XRD、SEM 以及 EDS 分析结果,得到低品位氧化铅锌矿还原挥发反应机理,如图 15 所示。采用回转窑还原挥发处理过程中,随着反应温度的提高,异极矿($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)脱除结晶水转变为 Zn_2SiO_4 ,原矿中的白铅矿(PbCO_3)、菱锌矿(ZnCO_3)、白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)、方解石(CaCO_3)等碳酸盐物相分解产出 PbO、ZnO、CaO、MgO

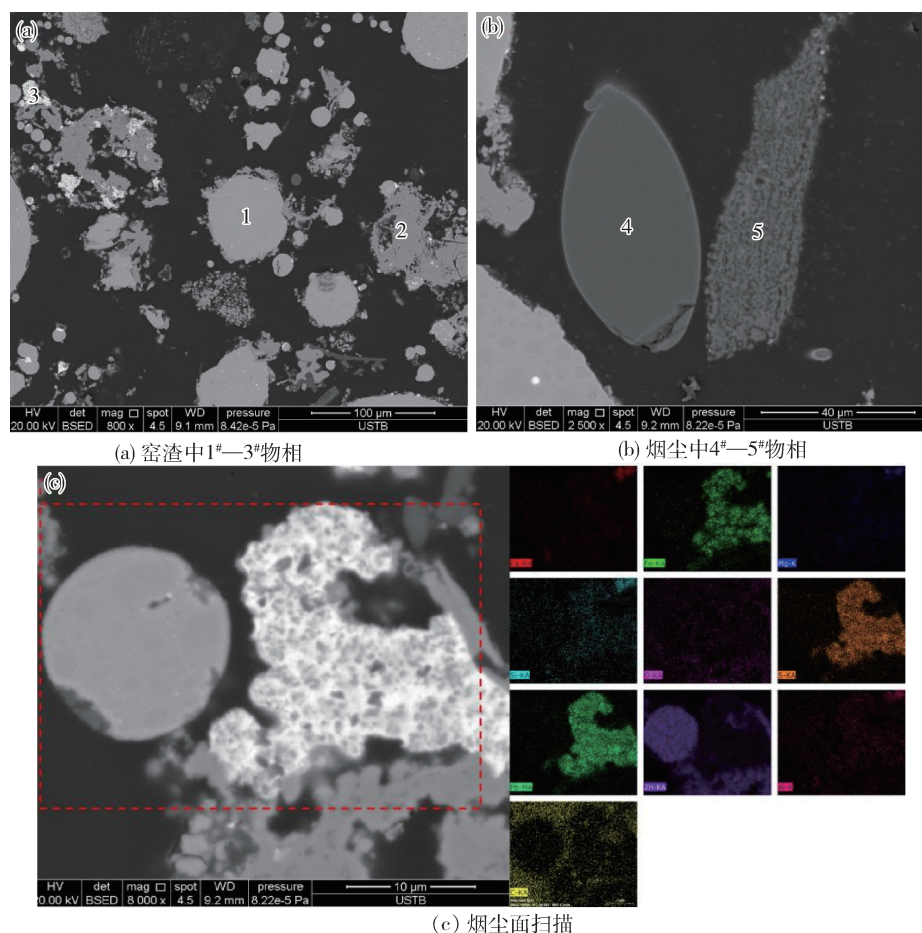


图 14 烟尘 BSE 照片及 EDS 面扫描

Fig. 14 BSE image and EDS mapping of rotary kiln dust

表9 图13(a)中不同物相EDS点扫描结果

Table 9 Analysis results of the content of C and S in slag

物相	元素质量分数
1 [#]	40.63%Ca, 26.50%S, 18.95%Mg, 13.92%O
2 [#]	28.61%Si, 16.01%Ca, 13.42%Al, 37.89%O, 4.06%Mg
3 [#]	91.32%Fe, 8.68%C

表10 PbS蒸气压与温度的关系

Table 10 Relationship between the vapor pressure of PbS and temperature

温度/°C	852	975	1 074	1 108	1 160	1 221	1 281
蒸气压/kPa	0.133	1.33	7.98	13.3	26.6	53.2	93.1

表11 图14中不同物相EDS点扫描结果

Table 11 The EDS point scanning results of different phases in Fig. 14

物相	元素质量分数
1 [#]	89.53%Zn, 10.47%C
2 [#]	81.48%Zn, 9.52%C, 9.00%O
4 [#]	31.44%O, 25.69%Al, 24.42%Si, 18.44%C
5 [#]	39.56%Ca, 19.17%Mg, 25.16%S, 16.11%O

等氧化物,矿物中的铁闪锌矿($\text{Zn}_{0.776}\text{Fe}_{0.224}\text{S}$)与分解产出的PbO、CaO进一步反应生成PbS和CaS。在还原气氛条件下,ZnO、PbO与还原剂碳进一步反应产出锌蒸气、铅蒸气,当渣中残存过量还原剂碳时,渣中的FeO可以被还原剂碳进一步还原为金属铁。

4 结论

本文以云南某复杂低品位氧化铅锌矿为研究对象,采用回转窑直接还原挥发工艺,系统探究了不同冶炼参数对价金属综合回收率的影响;结合FactSage热力学计算、XRD、SEM-EDS、ICP等分析手段,揭示了还原过程的反应机理、产物物相与形貌特征,并明确了影响铅挥发率的关键因素,得到以下主要结论。

1)提高反应温度、增大煤比,可以有效提高复杂低品位复杂氧化铅锌矿的还原反应速率。在反应温度1 200℃、煤比20%条件下,窑渣中铅含量最低降至4.83%,铅最大挥发率为47.87%;窑渣中锌和含量最低降至0.52%,锌最大挥发率为97.40%。

2)经过回转窑还原挥发后,原矿中的大部分Ge元素从矿物中挥发出来,进入烟尘中;原矿中的大部分Ag元素并未随烟气挥发,而是留在了窑渣中。当煤比为20%、反应温度为1 200℃时,窑渣中Ge元素含量约为10 ppm,Ag元素含量约为100 ppm。

3)当还原温度为1 000℃时,窑渣的主要成分为C、CaS、CaO、MgO、 Zn_2SiO_4 、ZnS、Fe和PbS等。当还原温度为1 100℃时,窑渣中的ZnS的特征峰消失;当还原温度为1 150℃时, Zn_2SiO_4 的特征峰消失。最终,当反应温度为1 200℃时,窑渣的主要物相由C、CaS、CaO、MgO、Fe和PbS等组成。

4)由于金属铁相与PbS物相的润湿角较小,两个物相紧密结合并均匀镶嵌在一起,阻碍了PbS进一步挥发进入气相。想要进一步提高铅的挥发率,

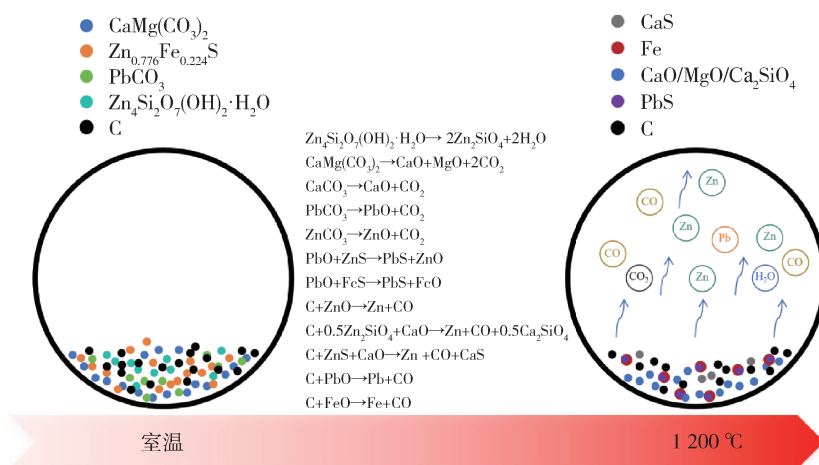


图15 低品位氧化铅锌矿反应机理示意图

Fig. 15 Schematic diagram of the reaction mechanism of low-grade oxidized lead-zinc ore

可以增加预氧化工艺进行脱硫处理避免铅以硫化铅形式存在,或调控还原过程中的氧化还原氛围,避免生成大量金属铁阻碍PbS挥发。

结合上述实验结论,未来可进一步尝试通过采用预氧化-还原挥发工艺进一步处理该类复杂含硫低品位氧化铅锌矿,该技术路线有望将大量低品位氧化铅锌矿资源转化为可利用储量,有效降低对高品位进口铅锌矿的依赖。

[参考文献]

- [1] 夏丛, 张志伟, 杨珺婷, 等. 2024年我国铅锌资源发展趋势及展望[J]. 中国矿业, 2025, 34(4): 153-162.
XIA Cong, ZHANG Zhiwei, YANG Junting, et al. Development trends of China's lead-zinc resources in 2024 and prospect[J]. China Mining Magazine, 2025, 34(4): 153-162.
- [2] United States Geological Survey (USGS) [EB/OL]. [2025-01-09]. <https://www.usgs.gov>.
- [3] 江少卿, 徐毅, 孙尚信, 等. 全球铅锌矿资源分布[J]. 地质与资源, 2020, 29(3): 224-232.
JIANG Shaoqing, Xu Yi, SUN Shangxin, et al. Global distribution of lead-zinc resources[J]. Geology and Resources, 2020, 29(3): 224-232.
- [4] 杨志鸿, 曾鹏, 李永佳, 等. 云南某低品位氧化铅锌矿回转窑还原焙烧工业化研究[J]. 昆明冶金高等专科学校学报, 2025, 41(3): 28-34.
YANG Zhihong, ZENG Peng, LI Yongjia, et al. Industrial study on the reduction of a low-grade lead-zinc oxide mine in Yunnan province using a rotary kiln[J]. Journal of Kunming Metallurgy College, 2025, 41(3): 28-34.
- [5] 陈海君, 谢海云, 陈家灵, 等. 氧化铅锌矿浮选捕收剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5): 42-53.
CHEN Haijun, XIE Haiyun, CHEN Jialing, et al. Research progress of flotation collectors for lead-zinc oxide ore [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(5): 42-53.
- [6] 朱军, 陈志红, 赵新宏. 低品位氧化铅锌矿资源化利用的工业试验[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(1): 21-23.
ZHU Jun, CHEN Zhihong, ZHAO Xinhong. Full-scale test on resource utilization of low-grade oxidized lead-zinc ore [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(1): 21-23.
- [7] 徐瑾, 章晓林, 王其宏. 云南某低品位氧化铅锌矿选冶联合新工艺研究[J]. 矿冶, 2018, 27(5): 5-10.
XU Jin, ZHANG Xiaolin, WANG Qihong. New beneficiation-metallurgy combined process study on a low grade lead-zinc oxide ore in Yunnan province [J]. Mining & Metallurgy, 2018, 27(5): 5-10.
- [8] 冯程, 祁忠旭, 孙大勇, 等. 氧化锌矿选矿技术现状与进展[J]. 矿业研究与开发, 2019, 39(9): 105-109.
FENG Cheng, QI Zhongxu, SUN Dayong, et al. Current status and overview of zinc oxide ore beneficiation technology [J]. Mining Research and Development, 2019, 39(9): 105-109.
- [9] 彭礼国, 方建军, 何海洋, 等. 氧化锌矿石浮选技术研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2024 (10): 57-65.
PENG Ligu, FANG Jianjun, HE Haiyang, et al. Reserach progress in flotation technology of zinc oxide ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2024 (10): 57-65.
- [10] 刘羽溪, 章晓林, 孙宁, 等. 低品位氧化锌矿浸出试验研究[J]. 科技创新与应用, 2016(3): 39.
LIU Yuxi, ZHANG Xiaolin, SUN Ning, et al. Experimental study on leaching of low-grade zinc oxide ore [J]. Science and Technology Innovation and Application, 2016(3): 39.
- [11] 肖毕高, 马绍斌, 刘殿传, 等. 低品位氧化铅锌矿火法回收处理生产实践[J]. 云南冶金, 2022, 51(2): 106-110.
XIAO Bigao, MA Shaobin, LIU Dianchuan, et al. Production practice on recycling processing of low grade lead-zinc oxide by pyrometallurgy [J]. YunNan Metallurgy, 2022, 51(2): 106-110.
- [12] 彭秋荣. 铅冶金[M]. 中南大学出版社, 2004.
PENG Qiurong. Lead Metallurgy[M]. Central South University Press, 2004.

Reduction technology of complex low grade lead-zinc oxide ore

GOU Haipeng¹, PEI Zhongye², CHEN Xuegang¹, XIN Pengfei¹, XU Liang¹, LIU Jun¹

(1. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China; 2. Norin Mining Limited, Beijing 100053, China)

Abstract: Low-grade oxidized lead-zinc ores are characterized by complex ore structure, low lead and zinc grades, high oxidation rate, high mud content, and fine particle size. The separation and enrichment of valuable metals via mineral processing technologies face challenges including high processing costs and low separation efficiency. Current literature on the processing of such ores still exhibits limitations such as small processing capacity and difficulty in meeting environmental protection requirements. This paper studied the comprehensive utilisation of a complex, low-grade, oxidized lead-zinc ore in Yunnan Province. The rotary kiln reduction process was used to investigate the impact of important smelting parameters, such as reaction temperature, coal ratio and reaction

time, on the behaviour of volatile metals, such as lead, zinc, germanium and silver, during recovery. Combining FactSage thermodynamic calculations with XRD, SEM-EDS, ICP, and other analytical methods, the study revealed the phase evolution rules during the reduction process and the key mechanisms affecting metal volatilisation efficiency. Under the optimised conditions of 1 200°C and a coal ratio of 20%, the zinc volatilisation rate reached 97.40%, whereas the lead volatilisation rate was only 47.87%. Germanium in the raw ore enters smoke dust via the reduction volatilisation process, whereas silver is primarily present in slag. Phase analysis indicates that, at high temperatures, the iron and lead sulfide phases are closely combined due to good wettability, which significantly inhibits the further volatilization of lead. Further exploration of the preoxidation-reduction volatilisation combined process could improve the recovery efficiency of lead and enhance the comprehensive utilisation level of such difficult-to-process resources.

Key words: complex low-grade oxidized lead-zinc ore; rotary kiln; reductive volatilization; zinc volatilization rate; lead volatilization rate; thermodynamic calculation; phase analysis

中国铝业一季度高质量发展动能强劲

4月23日,中国铝业股份有限公司(以下简称“中国铝业”)发布一季度业绩报告。报告显示,一季度,中国铝业充分发挥全产业链优势,以极致经营理念深挖降本增效潜力,各项生产经营指标持续优化,实现“十五五”首季“开门红”。一季度,中国铝业实现利润总额119.17亿元,同比增长82.50%;净利润100.59亿元,同比增长83.93%;归母净利润55.27亿元,同比增长56.35%,经营业绩再创历史同期最好水平。中国铝业资产负债率43.27%,较期初下降2.74个百分点,财务结构持续优化。

2026年以来,中国铝业强化产供运销研财一体化高效协同,持续深化极致经营,总体呈现出战略引领、专项支撑、科技赋能、改革提质的高质量发展新态势。

一季度,中国铝业主营产品产能保持稳产满产,资源端自采矿比率进一步提高,矿石、氧化铝、电解铝内部配套率更趋优化,供应链韧性持续增强;深化铝产品集中销售改革,“两金”占用稳步下降,存货管理进一步优化,市场竞争力显著提升;加快科技成果转化,7项科技成果荣获中国有色金属工业科学技术奖;深化落实“两最”成本管理要求,成费比稳步下降,成本管控成效进一步显现;加快传统产业绿色低碳转型,新增4家国家级绿色工厂,中国铝业国家级绿色工厂累计已达24家,全产业链绿色发展基础进一步夯实。

中国铝业以优异的经营业绩和持续向好的发展态势,带动市场表现力和综合竞争力不断增强。中国铝业一季度业绩预增公告披露后,多家研究机构相继发布正向“买入”研究报告,彰显了资本市场对中国铝业投资价值与发展前景的高度认可。

(资料来源:中国有色金属报)