

银精矿碱法熔炼工艺的扩大试验^①

徐盛明^{1, 2} 肖克剑² 汤志军² 沈国励¹ 俞汝勤¹

1 (湖南大学化学化工学院, 长沙 410082)

2 (湖南有色金属研究所, 长沙 410007)

摘要 用正交试验法研究了熔炼温度、配煤量、配碱量及银精矿与铅精矿的质量比等因素对银精矿碱法熔炼中银、铅直收率的影响, 建立了相应的回归模型; 确定了苏打-钾碱熔炼工艺的最佳工艺条件为: 熔炼温度 1000~ 1050 °C, 停留时间 1~ 2h, 配煤率 4%~ 6%, 钾碱率 5%~ 7.5% 及混矿比 1: 1。此时, 可获得含铅 ≥98%, 含银约 1% 的粗铅, 铅、银的直收率分别大于 96% 和 92%。

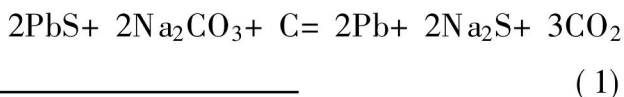
关键词 银精矿 铅精矿 苏打 还原熔炼

中图法分类号 TF803.1

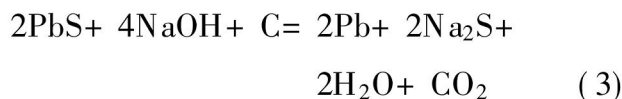
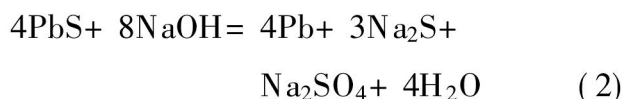
自 1986 年以来, 随着桐柏银矿等 20 多个独立银矿山的相继投产, 我国每年可产出含银 812t(含在建矿山产能 212 t/a) 的各类银精矿数万吨, 并已成为我国白银生产的重要来源^[1]。但由于我国银矿品位普遍偏低, 伴生有价金属元素含量少, 而且银矿物种类繁多并常与铜、铅、锌等元素的硫化矿及黄铁矿紧密共生, 因而难以获得高质量的银精矿^[2, 3]。除少量可应用氰化法回收外, 一般是将其搭配到铅或铜冶炼炉中熔炼, 并从其精炼阳极泥中将金银回收^[4, 5]。由于搭配含银、铅均低的银精矿会降低现有冶炼炉的单位产能, 使其经济效益相对下降, 故冶炼厂均不愿处理, 因而银矿山在银精矿的销售方面常处于不利地位, 影响了银矿山的生存与发展。如何经济地处理银精矿已成为目前急需解决的难题。

碱性直接炼铅法^[6]因具有备料简单, 原料处理范围广, 粗铅质量好, 铅、银、金等元素的回收率高及污染少等优点, 近年来又引起了前苏联^[7]等国家的注意。其基本反应如下。

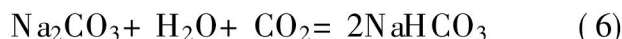
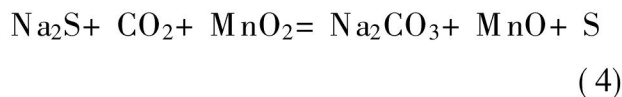
①采用苏打作熔剂, 反应温度为 1050~ 1100 °C时:



②采用烧碱作熔剂, 反应温度为 600~ 700 °C时:



在产出富含金、银、铋的粗铅的同时, 还产出渣冰铜(碱浮渣), 将其水淬浸出, 可回收 91% 的碱(以 Na₂S, NaOH 及 Na₂CO₃ 形态回收), 浸出液通过碳酸化, 可以使苏打再生, 即



我国有丰富的天然碱资源^[8], 若将铅精矿与银精矿以一定的比例配料, 并与苏打或烧碱和煤进行还原熔炼, 则可获得质量好、含银高的粗铅, 并综合回收铅、银、金、铜等。我们选择苏打熔炼法完成了中国有色金属工业总公司下达的科研计划。本文着重报道该工艺熔炼部分的扩大试验结果。

① 中国有色金属工业总公司科研计划项目(92)中色科计字第 47 号 收稿日期: 1997- 02- 14; 修回日期: 1997- 05- 04
徐盛明, 男, 33 岁, 博士后

1 试料、工艺流程及研究方法

1.1 试料性质

试料来自河南桐柏银矿的混合浮选银精矿,其中银矿物以自然银、辉银矿为主,银黝铜矿、深红银矿、硫锑铜银矿、辉锑铅银矿次之,而银金矿、角银矿等极少,其他金属矿物主要有黄铁矿、方铅矿等,此外还含有较多的有机炭。该精矿的主要化学成分见表1。

铅精矿系含杂质较多的浮选精矿,其化学成分见表2。

粉煤全部过30目筛,化学组成(%)为:固定炭79.59,灰分14.27,挥发分6.06,S 0.62。煤的发热量为 3.125×10^7 J/kg。

苏打为纯碱和工业三级纯碱(含 Na_2CO_3 92.5%~95%,含 K_2CO_3 5%~7.5%)。

1.2 工艺流程

银精矿碱法熔炼工艺流程见图1。

1.3 研究方法

为了充分利用铅对贵金属的良好捕集能力而最大限度地处理银精矿,则必须获得使熔炼出的铅液珠易于沉降与分离的适宜渣型,而熔炼温度、配碱量、配煤量和配矿比(即银精矿与铅精矿的质量比)及熔炼时间等对熔炼过程中铅、银的直收率有重要影响。因此,在进行条件试验时,首先将熔炼时间固定在1h,按 $L_9(3)^4$ 正交表安排试验,考察上述因素的影

响:在苏打熔炼中,纯碱和还原煤粉的理论消耗量按式(1)计算,其配比系数为理论倍数;在苏打-钾碱熔炼中,配煤率指占银铅混合精矿质量(约5.6kg/次)的百分数,碱总量等于混合精矿重,其中钾碱按5%~15%变化。

扩大试验是在可升降的自制坩埚电炉中进行的,规模为每次10kg熔料量。熔炼结束后将粗铅和渣冰铜分离,分别称量及分析,计算铅、银的直收率,而渣冰铜经热水浸出后,可回收部分碱并返回配料,以降低成本。

2 试验结果与讨论

2.1 条件试验

2.1.1 苏打熔炼

苏打熔炼的结果见表3。

表3数据的极差分析结果表明,混合精矿的铅含量对银精矿碱法熔炼过程的铅直收率有很大的影响,但为了尽可能多地处理银精矿,铅含量应保持在较低水平,即银精矿与铅精矿的比为1:1时为宜。熔炼时的碱量不仅要满足式(1)中 PbS 的还原需要,而且要满足银精矿中含量很高的 Al_2O_3 和 SiO_2 与 Na_2CO_3 造渣的需要,以降低炉渣的熔点和粘度,提高炉渣的流动性,便于铅熔珠的聚合、沉降与熔渣分离;过高的熔炼温度既增加了能耗,又使铅的挥发损失增加,并恶化劳动条件,因此,温度不宜超过1150℃;过高的配煤量会导致炉渣

表1 银精矿的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of silver concentrate(%)

Components	Ag/ ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)	Pb	Zn	Cu	Fe	S	As	C	Cd	Al_2O_3	SiO_2	CaO
Content	5530	9.85	6.20	0.23	8.40	12.07	0.13	9.49	0.084	5.75	38.00	1.18

表2 铅精矿的化学成分

Table 2 Chemical composition of lead concentrate(%)

Components	Ag/ ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)	Pb	Zn	Cu	Fe	S	As	C	Cd	Al_2O_3	SiO_2	CaO	H_2O
Content	1430	59.28	5.80	0.25	11.0	20.26	0.48	1.85	0.99	5.75	5.20	0.45	0.80

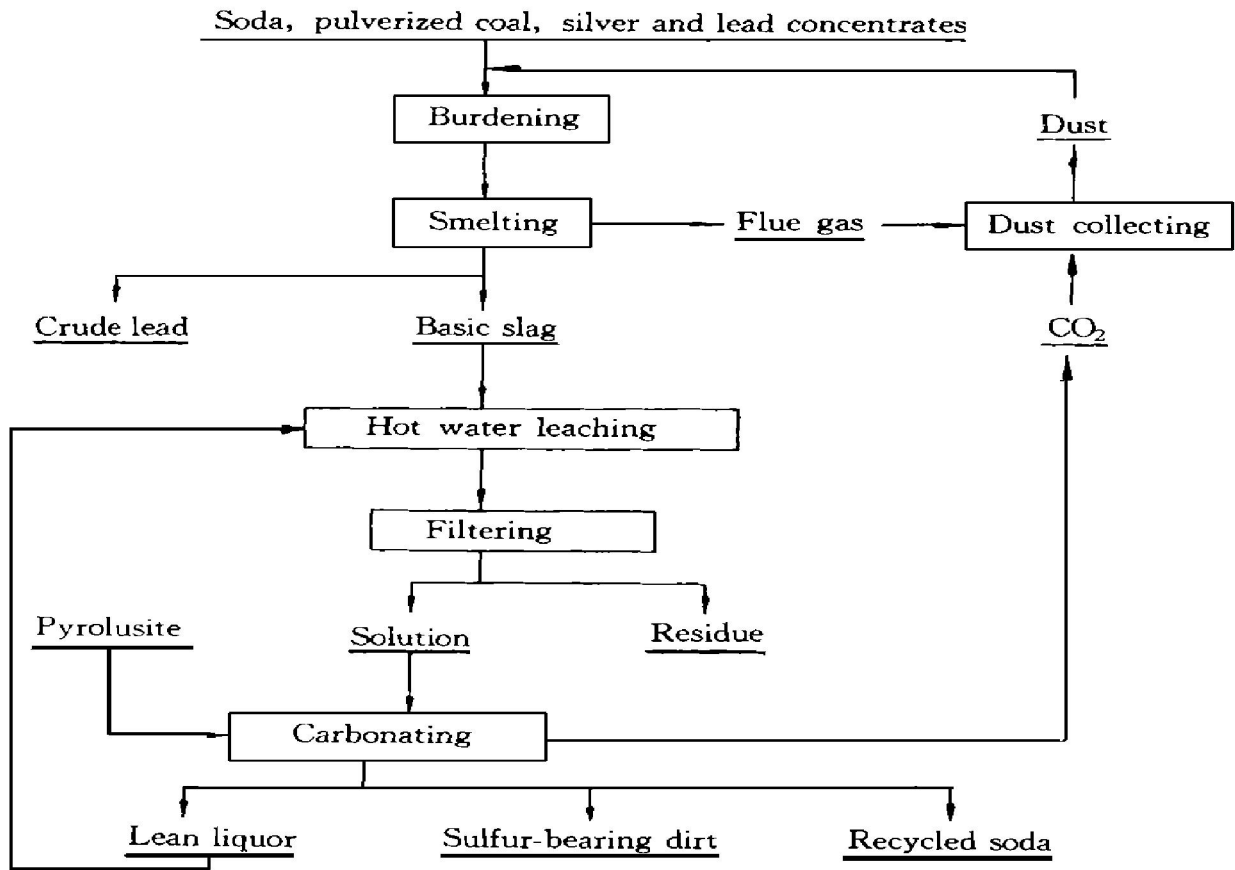


图 1 银精矿碱法熔炼工艺流程简图

Fig. 1 Flow chart of basic smelting process for silver concentrate

表 3 苏打熔炼试验结果

Table 3 Results of soda smelting experiments

No.	t/ °C	Coefficiency of coal A	Coefficiency of base B	Mixing ratio of ores C	Lead content of ores w _{Pb} / %	Recovery of lead/ %			Recovery calculated from the model/ %
						1	2	Average	
1	1050	0.5	4.0	1: 1.5	39.19	82.76	78.69	80.73	80.73
2	1050	1.0	4.5	1: 1	34.29	55.83	57.28	56.56	56.57
3	1050	1.5	5.0	1.5: 1	29.39	42.52	39.10	40.81	40.81
4	1100	0.5	4.5	1.5: 1	29.39	56.36	54.34	55.35	55.35
5	1100	1.0	5.0	1: 1.5	39.19	95.20	89.20	92.20	92.18
6	1100	1.5	4.0	1: 1	34.29	47.73	51.53	49.63	49.63
7	1150	0.5	5.0	1: 1	34.29	95.30	88.39	91.85	91.86
8	1150	1.0	4.0	1.5: 1	29.39	36.79	40.10	38.45	38.43
9	1150	1.5	4.5	1: 1.5	39.19	96.40	93.40	94.90	94.90
R	15.70	14.20	18.68		44.41	Optimum levels		t ₃ A ₁ B ₃ C ₁	

中残炭量多, 使炉渣粘度提高, 从而使铅直收率降低。因银精矿含有高达 9.49% 的炭, 故试验时选用较低配煤系数(0.5) 时能获得较好的试验结果。

另外, 用正交多项式对表 3 试验数据进行回归, 可获得苏打熔炼时铅直收率的回归模

型, 即

$$y = 62.92 + 7.85\left(\frac{t-1000}{50}\right) + 1.5\left(\frac{t-1000}{50}\right)^2 - 7.10\left(\frac{A-1}{0.1}\right) + 6.48\left(\frac{A-1}{0.5}\right)^2 + 9.34\left(\frac{B-4.5}{0.5}\right) -$$

$$\begin{aligned}
 & 3.33\left(\frac{B-4.5}{0.5}\right)^2 + \\
 & 22.20\left(\frac{w_{Pb}-34.29}{4.9}\right) + \\
 & 1.05\left(\frac{w_{Pb}-34.29}{4.9}\right)^2 \quad (7)
 \end{aligned}$$

式中 y —Pb 的直收率(%), 其余符号的含义见表 3。

由式(7)对表 3 所列实验结果进行计算, 其值与实测结果的平均值十分吻合, 说明在试验范围内该模型能够很好地预测试验结果。最佳试验条件为: 熔炼温度 1 150 °C, 配煤系数 0.5, 配碱系数 5, 原料含铅 39.19%。按回归模型预测, 此时铅直收率可达 96% 以上。但熔炼温度太高, 还需寻求其它价廉的试剂。

2.1.2 苏打-钾碱熔炼

(1) 正交试验

采用苏打-钾碱混合物, 可望降低碱法熔炼工艺的成本及能耗, 其试验结果见表 4。

由表 4 可知, 在苏打-钾碱熔炼中, 各因素对铅、银直收率的影响与单纯的苏打熔炼中的影响规律基本一致, 但由于添加钾碱后使炉渣熔点和粘度降低, 使熔炼温度也有所降低, 而且三级品苏打的价格较之纯碱便宜, 利于降低成本, 但钾碱率过高, 会使铅及银的直收率明显下降。故当配煤率约 4%, 熔炼温度为 1 000 ~ 1 050 °C, 银精矿与铅精矿的比例为 1:1 时,

能够最大限度地处理银精矿。

(2) 熔炼时间等因素的影响

前述试验均是将熔炼时间固定在 1 h 进行的, 为检验正交试验的可靠性, 还进行了其它条件试验(见表 5)。

表 5 的结果表明: ①不论熔炼条件如何改变, 凡是能提高铅收率的因素, 均能提高银收率。其他条件相同时, 温度过高会降低铅的直收率, 如表 5 中 2[#] 试验, 粗铅的铅直收率仅 90.41%, 显然熔炼温度不应超过 1 050 °C。②配煤率要适当, 过低则难以维持炉内的还原性气氛, 会使铅再氧化入渣, 降低铅直收率; 过高则导致铅珠的沉降分离困难, 但延长熔炼时间时, 由于铅珠的沉降、分离时间充裕, 铅、渣的分离效果较好, 能获得较高的铅、银直收率, 如表 5 中的 12[#] 试验, 粗铅中铅的直收率达 96.24%, 渣仅含 Pb 0.10%。因此, 配煤量应根据熔炼时间的长短作相应的调整。③在碱用量一定的情况下, 钾碱率的高低对铅、银直收率的影响较大, 其中以 5%~7.5% 为宜。④熔炼时间为 1~2 h 为宜, 如过短(如 9[#] 试验), 则由于反应不完全或铅珠的聚合、沉降时间不足使铅直收率降低, 而当配煤量为 4% 时, 则以 1 h 为好。

另外, 在熔炼温度为 1 100 °C, 配煤率 6%, 熔炼时间为 1.3 h, 碱用量中 40% 为渣冰

表 4 苏打-钾碱熔炼的正交试验结果

Table 4 Results of orthogonal test for soda-potash smelting

No.	$t/^\circ\text{C}$	Content of coal /%	Content of potash /%	Mixed concentrate		Recovery of lead		Recovery of silver		
				Ratio of ores	Content of Pb /%	Content of Ag /($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	Calculated by crude lead /%	Content of lead in slag /%	Content of silver in slag /($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	Calculated silver in crude lead /%
1	950	2	5	1:1.5	39.19	3 070	84.21	5.11	597	78.90
2	950	4	10	1:1	34.29	3 480	92.74	1.42	341.1	88.27
3	950	6	15	1.5:1	29.39	3 890	40.84	10.29	1 041	63.52
4	1 000	2	10	1.5:1	39.19	3 890	88.50	2.36	641.9	81.68
5	1 000	4	15	1:1.5	39.19	3 070	84.21	4.51	578.3	80.32
6	1 000	6	5	1:1	34.29	3 480	93.32	2.22	405.7	86.53
7	1 050	2	15	1:1	34.29	3 480	86.03	3.46	574	81.20
8	1 050	4	5	1.5:1	29.39	3 890	91.90	1.72	393.6	88.52
9	1 050	6	10	1:1.5	39.19	3 070	92.37	2.50	403.5	86.16

表 5 苏打-钾碱熔炼条件试验

Table 5 Conditions test of soda-potash smelting

No.	<i>t</i> / °C	Content of coal/ %	Content of potash/ %	Smelting time/ %	Recovery of lead/ %	Content of lead in slag/ %	Content of silver in slag/ (g·t ⁻¹)	Recovery of silver/ %
1	950	4	10	1	92.74	1.42	341.1	88.27
2	1100	4	10	1	90.41	1.09	323.6	89.22
3	1000	2	5	1	91.86	2.06	405.0	86.09
4	1000	4	5	1	94.68	1.45	346.7	90.04
5	1000	6	5	1	93.32	2.22	405.7	86.53
6	1000	6	5	1	93.32	2.22	405.7	86.53
7	1000	6	7.5	1	94.49	1.10	282.3	90.76
8	1000	6	10	1	91.28	2.56	416.6	84.76
9	1050	4	5	0.6	91.66	2.36	317.0	87.32
10	1050	4	5	1	94.78	1.13	363.9	83.51
11	1050	4	5	2	83.11	3.53	458.1	83.26
12	1050	4	5	2	96.24	0.10	246.5	91.50

铜水浸液的浓缩物时, 铅、银直收率分别达 93.32% 和 86.88%, 渣含 Pb 1.33%, 含 Ag 395.3 g/t。初步表明, 返碱回用工艺是可行的。

2.2 综合条件试验

根据条件试验结果, 选用苏打-钾碱熔炼方案进行了综合条件试验, 其结果见表 6。

碱法熔炼过程时, 由于 As, Sb, Sn 等均转入炉渣中, 故所得的粗铅质量好 (Pb 98.10% ~ 98.13%, Ag 0.947%, Cu 0.10%), 可简化后续的精炼过程, 同时银精矿中的绝大部分银被捕集入粗铅, 可以在铅电解精炼的阳极泥中方便地回收。而渣冰铜中的 Ag 经选矿后可返回熔炼部分予以回收。

2.3 经济效益初估

根据现有中小型碱法炼铅厂 (如湖南花垣炼铅厂、贵州镇远炼铅厂等) 的实际情况及银精矿碱法熔炼的半工业试验结果, 预计建造一座年产 3 000 t 粗铅的碱法炼铅厂及碱回收系统, 采用电炉熔炼时的总投资约 60~ 80 万元

(1993 年价格, 下同), 而采用反射炉时的总投资为 40~ 60 万元。按桐柏银精矿与普通铅精矿的质量比 1: 1 计算, 每吨混精矿电炉碱法熔炼的加工成本为 510 元, 而反射炉法为 455 元。

混合精矿仅含 Pb 34.29%, Ag 3 480 g/t, 其中铅的直收率取 96.63%, 银的总收率取 96%, 则每产 1 t 粗铅需混合精矿约 3 t, 原料含 Ag 共 10.44 kg, 其中来自 1.5 t 银精矿的银为 8.295 kg。

经初步核算, 每生产 1 t 粗铅的加工成本为 1 530 元 (电炉法) 或 1 365 元 (反射炉法)。由于银精矿中的 Ag 进入粗铅中得到增值, 每产出粗铅 1 t, 其 Ag 可增值 772.56 元。在扣除银的增值部分后, 每吨粗铅的实际加工成本为 757.44 元 (电炉法) 或 592.44 元 (反射炉法), 其加工成本比传统炼铅法的粗铅加工成本 (约 800 元/t) 要低。即使采用碱法炼铅处理高品位 (Pb ≥ 60%) 铅矿, 其粗铅成本仍与传统炼铅法基本相当。若铅精矿中铅金属按 1 600 元/t 计,

表 6 综合条件试验结果

Table 6 Results of comprehensive condition test

No.	<i>t</i> / °C	Content of coal / %	Content of potash / %	Content of lead / %	Smelting time/ h	Recovery of lead in crude lead/ %	Recovery of lead in slag/ %	Recovery of silver in crude lead/ %	Recovery of silver in slag/ %
1	1050	6	7.5	34.29	1	96.63	3.29	91.89	7.86
2	1050	6	7.5	34.29	1	96.63	3.51	91.41	8.20

粗铅售价 3 000 元/扣除 800 元/t 的加工成本及相应铅金属价值后, 则每生产 1 t 粗铅获利税约 500 元, 对于年产 3 000 t 粗铅的碱法炼铅厂, 年利税总额约 150 万元。

3 结语

(1) 含铅低的银精矿在适当配入铅精矿后, 采用碱法熔炼工艺, 一步可以获得质量高的粗铅, 既简化了炼铅工艺流程, 同时又回收了银等有价金属。

(2) 碱法熔炼时, 苏打-钾碱法的熔炼温度和试剂成本比纯碱熔炼法要低, 其最佳工艺条件为: 熔炼温度 1 000~ 1 050 °C, 熔炼时间 1~ 2 h, 配煤率 4%~ 6%, 钾碱率 5%~ 7.5%, 混矿比(银精矿: 铅精矿)为 1: 1。此时, 铅的直收率 $\geq 96\%$, 银的直收率约 92%; 粗铅含铅 $\geq 98\%$, 含银约 1%, 而含 Cu 仅 0.1%。

(3) 苏打-钾碱熔炼法不仅烟气量小, 而且除熔炼工序为高温外, 其他工序为湿法过程, 污染易于控制, 同时可使用渣冰铜浸出浓缩所得的混合碱。如直接返回 40%, 参与熔炼并不影响熔炼指标(即可节约 40% 苏打)。混合碱再

通过碳酸化制成再生苏打, 则可全部返回使用。初步分析表明该工艺是经济可行的。

REFERENCES

- 1 Yang Shusheng (杨树生). Gold & Silver Industries (金银工业), 1995, (1): 1.
- 2 Lou Fuchang (娄富昌) and Li Suiyuan (李绥远). Nonferrous Metals: Gold Silver (有色金属金银专刊), 1991, (3): 1.
- 3 Xu Shengming (徐盛明) *et al.* In: Hu Yuehua (胡岳华), Wu Min (吴敏) eds, Advances in Science and Technology of Nonferrous Metals (有色金属科学技术进展). Changsha: Central South University of Technology Press, 1994: 360.
- 4 Jiang Helin (蒋鹤麟). Precious Metals (贵金属), 1992, 13(1): 59.
- 5 Wang Yun (王云). Nonferrous Metals (metallurgy) (有色金属·冶炼部分), 1994, (1): 38.
- 6 Xu Shengming (徐盛明) and Wu Yanjun (吴延军). Conservation and Utilization of Mineral Resources (矿产保护与利用), 1997, (6): 31.
- 7 Смирнов М П. Цветные Металлы, 1990, (5): 34.
- 8 Chinese Soda Industry Society (中国纯碱工业协会). Soda Technology (纯碱工学). Beijing: Chemistry Industry Press, 1990: 62.

TREATMENT OF SILVER CONCENTRATE BY BASIC SMELTING PROCESS

Xu Shengming^{1, 2}, Xiao Kejian², Tang Zhijun², Sun Guoli¹ and Yu Ruqin¹

1 College of Chemistry and Chemical Engineering,
Hunan University, Changsha 410082, P. R. China

2 Hunan Research Institute of Nonferrous Metals, Changsha 410007, P. R. China

ABSTRACT Basic smelting process for treatment of silver concentrate was studied on an enlarged scale. The influences of temperature, the amounts of coal and basic materials (soda or soda potash) and the ratio of mass of silver concentrate to that of lead concentrate, etc, on direct recovery of lead and silver in reducing smelting were investigated by orthogonalization experiments, and corresponding regression model was also established. Under the optimal conditions (temperature 1 000~ 1 500 °C, time 1~ 2 h, reducing coal accounting for 4%~ 6% of mixed concentrates, potash accounting for 5%~ 7% of total base, mixing-ratio of two concentrates equal to 1: 1), good quality of raw lead from the soda-potash smelting process, containing 98% above Pb and about 1% Ag, can be produced, in which lead and silver recovery percentages can also exceed 96% and 92%, respectively.

Key words silver concentrate lead concentrate soda reducing smelting

(编辑 袁赛前)