

用分段活化—浮选法回收某锌浸渣中的银

唐浪峰^{1,2}, 田树国^{1,2}, 梁治安^{1,2}, 缪彦^{1,2}

1. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 龙岩 364200;
2. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 龙岩 364200

中图分类号: TD953+.2; X758 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)05-0123-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.05.016

摘要 某锌冶炼厂酸浸渣含银 150~250 g/t, 其中硫化银和单质银等可回收银仅占 64.01%, 银矿物粒度细且赋存形态复杂。针对该难选冶炼渣, 采用分段活化—浮选工艺回收该酸浸渣中的银, 并且控制矿浆 Zn^{2+} 含量小于 30 g/L, 闭路试验可获得银精矿含银 4 466.99 g/t、银回收率 57.67%, 相比现场银精矿品位及回收率均有较大幅度提升。

关键词 锌浸出渣; 分段活化; 浮选

前言

世界上 90% 的锌由湿法工艺生产。湿法炼锌包括常规浸出、热酸浸出、直接加压浸出和碱浸出等^[1], 其工序一般为: 锌精矿焙烧—烟气制酸—焙砂浸出—净化—电积—熔铸。锌精矿中的银在湿法炼锌过程中转移到浸出渣中。目前已研究过的从锌浸出渣中回收银的方法有浮选法、硫脲法、浸没熔炼法、硫酸化焙烧—浸出法、氰化法和氯盐法等。浮选法由于其工艺简单、投资少、指标好的优点, 而被广泛使用^[2-3]。锌浸出渣的显著特点为酸性高, 温度高, 锌离子浓度高, 银矿物粒度细、氧化包裹严重, 大多数处理锌浸出渣的银浮选厂并未取得满意的生产指标。何名飞等^[4]对某锌冶炼厂常规浸出渣进行了工艺矿物学研究, 锌离子含量高及粒度微细是影响银回收率的两个因素。试验发现矿浆中 Zn^{2+} 浓度由 146 g/L 降至 12 g/L 时, 浸出渣银浮选回收率由 51.6% 提高到 82.8%。在现场对酸浸渣浆洗, 并用浮选柱取代原自吸式浮选机后, 银回收率提升 4.03%, 银品位提升 3 400 g/t。周国华等^[5]对锌离子与银矿物—捕收剂浮选体系的腐蚀电化学进行了研究, 发现随着锌离子浓度增大, Ag 与捕收剂作用的腐蚀电流减少, 这说明锌离子阻碍了 Ag 与捕收剂的反应。杜新玲等^[6]研究了活性炭载体浮选技术, 采用丁基铵黑药 + Z200 混合捕收剂浮选回收某锌浸出渣中的银, 与现场工艺相比, 开路试验可将银精矿品位

由 3 000 g/t 提升至 8 210 g/t, 而银回收率保持不变。

内蒙古某锌冶炼厂采用两段常规浸出工艺湿法炼锌, 浸出液回收锌及部分铜和钴, 浸出渣采用传统的一次粗选三次精选和三次扫选流程, 添加丁基铵黑药 + 松醇油浮选回收银, 浮选尾矿进入回转窑进一步回收铅和锌^[7], 窑渣采用磁选法回收磁性铁。其中银浮选工段在原渣含银 200 g/t 左右的情况下, 获得银精矿含银 3 000 g/t 左右, 银回收率小于 30%。本文针对该酸浸渣, 展开了较为详细的浮选工艺优化试验研究。

1 试验方法

1.1 试样

试样取自冶炼厂的酸浸压滤渣, 由于锌精矿经沸腾焙烧、中性浸出和弱酸浸出处理, 导致原渣严重氧化, 粒度极细, 其中 $-38 \mu\text{m}$ 含量占 100%, 渣中可溶性物质达 45%, 未溶解的渣样烘干后多元素分析和银物相分析结果见表 1 和表 2。

由表 1 可知, 酸浸渣含银 245 g/t, 锌含量高达 20.03%, 此外还含一定量的铅和铜。锌和铅可在回转窑得到进一步回收, 浮选主要回收银, 并附带回收部分铜。由表 2 可知, 银主要以辉银矿 (Ag_2S) 形式存在, 占总银的 50.80%, 其次为单质银和氧化银 (Ag_2O) 等, 银的氧化率较高, 以全粒级 Ag_2S 和单质银计算银的理论

收稿日期: 2020-06-03

作者简介: 唐浪峰(1993-), 男, 硕士, 江西宜春人, 选矿工程师。研究方向: 浮选理论与工艺。

回收率仅为 64.01%。锌主要以铁酸锌 ($ZnFe_2O_4$) 形式存在,其含量占总锌的 59.98%,其次为闪锌矿、氧化锌、硅酸锌等。主要可回收铜矿物为黄铜矿、辉铜矿和铜蓝,分别占总铜的 50.21%、5.23% 和 3.86%。

表 1 锌酸浸渣多元素分析结果

Table 1 Multi-element analysis results of acid leaching residue

| Element | Ag* | Zn | Pb | Cu | Fe | S | SiO ₂ | Other |
|-----------|-----|-------|------|------|-------|------|------------------|-------|
| Content/% | 245 | 20.03 | 2.05 | 0.96 | 21.33 | 6.97 | 7.57 | 41.02 |

* :g/t。

表 2 锌酸浸渣物相分析结果

Table 2 Phase analysis results of acid leaching residue

| Ag Phase | Ag ₂ S | Liberta Ag | Ag ₂ SO ₄ | AgCl | Ag ₂ O | Other Ag |
|----------------|----------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|----------|
| Distribution/% | 50.80 | 13.21 | 5.39 | 4.24 | 10.89 | 15.47 |
| Zn Phase | ZnFe ₂ O ₄ | ZnS | Zinc oxide | Zn ₂ SiO ₄ | | |
| Distribution/% | 59.98 | 12.87 | 10.21 | 16.94 | | |
| Cu Phase | CuFeS ₂ | Cu ₂ S | CuS | Copper oxide | | |
| Distribution/% | 50.21 | 5.23 | 3.86 | 40.7 | | |

1.2 试验流程

条件试验采用一段粗选,浮选质量浓度为 18% (以渣溶解后的干重计算),与现场浓度基本一致,由于矿浆温度对药物性质及矿物浮选性能影响较大,故试验先维持矿浆温度为现场浮选温度 50℃ 左右,后加入调整剂、捕收剂和起泡剂等,试验流程如图 1 所示。

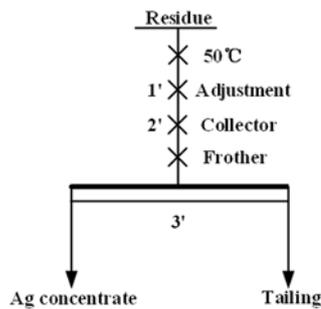


图 1 条件试验流程

Fig. 1 Flow chart of conditional test

2 结果及讨论

2.1 矿浆 pH 值试验

酸浸渣浆浮选时,矿浆的原始 pH 值为 2 左右,采用石灰调整矿浆 pH 值后加入丁基铵黑药 300 g/t,松醇油 100 g/t,进行一次粗选,试验结果如图 2 所示。由图 2 结果可知,矿浆 pH 值在 2~4 时,银回收率及品位都缓慢上升,pH 值大于 4 时,泡沫产品含泥量增大,银

品位开始降低,虽然回收率有一定上升,但石灰耗量也急剧增大,综合考虑矿浆 pH 值控制在 4~4.5 为宜,后续试验将采用 pH=4 下进行,此时矿浆对设备腐蚀也较弱,但总体银回收率仍较低。

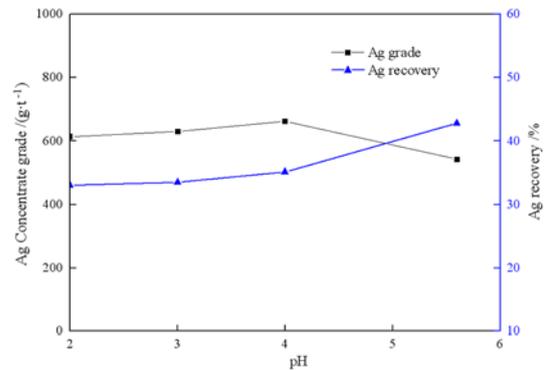


图 2 矿浆 pH 值条件试验结果

Fig. 2 Test results of slurry pH value condition

2.2 活化剂种类试验

ZJ-6 为一种复合型表面活性剂,矿浆在高酸高锌离子浓度下,表面张力增大,较难形成稳定泡沫层,活化剂的作用主要为调整浮选泡沫,改善银矿物表面性质,对银矿物起活化作用。固定浮选 pH 值为 4,捕收剂和起泡剂用量分别为 300 g/t 和 100 g/t,考察活化剂硫酸铜、硫化铵、硫脲、硫代乙酰胺和 ZJ-6 对银浮选指标的影响,不同种类活化剂用量试验结果见表 3。

表 3 活化剂种类试验结果

Table 3 Test results of activator types

| Types of activators | Dosage / (g · t ⁻¹) | Product name | Yield/% | Grade / (g · t ⁻¹) | Recovery / % |
|-----------------------------------|---------------------------------|--------------|---------|--------------------------------|--------------|
| None | 0 | concentrate | 10.77 | 754.00 | 32.98 |
| | | tailings | 89.23 | 184.87 | 67.02 |
| | | total | 100.00 | 246.14 | 100.00 |
| ZJ-6 | 1000 | concentrate | 12.87 | 820.19 | 43.05 |
| | | tailings | 87.13 | 160.21 | 56.95 |
| | | total | 100.00 | 245.12 | 100.00 |
| (NH ₄) ₂ S | 1000 | concentrate | 11.93 | 837.70 | 41.24 |
| | | tailings | 88.07 | 161.70 | 58.76 |
| | | total | 100.00 | 242.35 | 100.00 |
| CuSO ₄ | 500 | concentrate | 11.21 | 750.90 | 35.12 |
| | | tailings | 88.79 | 175.06 | 64.88 |
| | | total | 100.00 | 239.59 | 100.00 |
| CH ₄ N ₂ S | 1000 | concentrate | 12.00 | 790.90 | 38.76 |
| | | tailings | 88.00 | 170.42 | 61.24 |
| | | total | 100.00 | 244.89 | 100.00 |
| CH ₃ CSNH ₂ | 1000 | concentrate | 11.78 | 846.00 | 40.96 |
| | | tailings | 88.22 | 162.82 | 59.04 |
| | | total | 100.00 | 243.30 | 100.00 |

由表 3 可看出,5 种活化剂中,硫化铵、硫代乙酰胺和 ZJ-6 的活化效果较好,其中又以 ZJ-6 效果最为显著,一段粗选银回收率及品位分别提升了 10.07% 和 74.19 g/t。因此对 ZJ-6 的用量进行了优化。

2.3 活化剂用量试验

在 pH=4 下进行了 ZJ-6 用量试验,捕收剂和起泡剂的用量不变,试验结果如图 3 所示。从浮选现象看,随着 ZJ-6 用量的增大,浮选泡沫逐渐增多,泡沫层开始稳定,从图 3 的试验结果分析,随着活化剂用量的增加,一段粗选银精矿品位先降低后趋于平稳,银回收率呈上升趋势,用量为 1 600 g/t 时回收率最高,继续增加活化剂用量回收率有缓慢下降趋势,因此确定粗选活化剂用量为 1 600 g/t,此时一段粗选银回收率可达 47.80%。

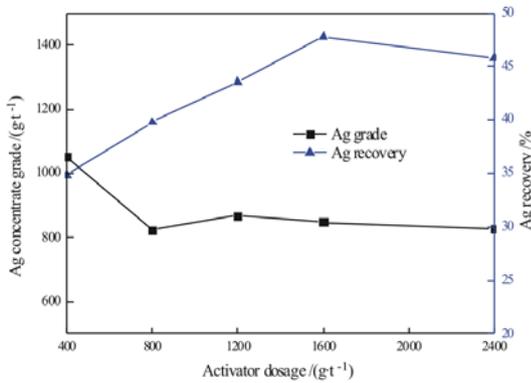


图 3 粗选活化剂用量试验结果
Fig. 3 Test results of the activator dosage of rough flotation

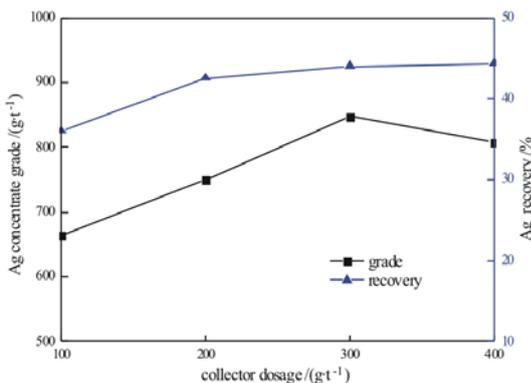


图 4 丁基铵黑药用量试验结果
Fig. 4 Test results of Ammonium dibutyl dithiophosphate dosage

2.4 捕收剂用量试验

由于丁基铵黑药对银矿物的强捕收能力和低廉的价格,而被广泛用作银浮选的捕收剂。考察了丁基铵黑药用量对银浮选的影响,试验结果如图 4 所示。由图 4 可知,丁基铵黑药用量大于 200 g/t 时,银回收率

基本平稳,300 g/t 时银精矿品位最高,故确定粗选丁基铵黑药用量为 300 g/t。

2.5 活化剂添加方式试验

ZJ-6 起作用时间较短,因此对 ZJ-6 分段添加(粗选 1 600 g/t、扫选一 400 g/t、扫选二 200 g/t、扫选三 200 g/t)与一次添加(粗选 2 400 g/t、扫选一、扫选二和扫选三均不添加 ZJ-6)进行试验比较,捕收剂和起泡剂用量依次减半,粗选和扫选精矿合后再进行化学分析,试验流程如图 5 所示,试验结果见图 6 所示。由图 6 结果可知,与一次添加相比,ZJ-6 分段添加的整体粗扫选的泡沫环境变好,且尾矿银品位可有效降低,虽然精矿品位有小幅下降,但总体而言,ZJ-6 分段添加更有利于银回收率的提升,因此开闭路试验中活化剂采用分段添加方法。

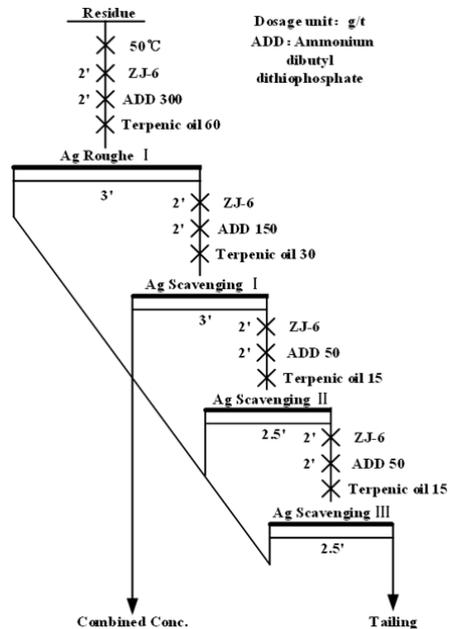


图 5 活化剂添加方式试验流程
Fig. 5 Flow chart of different ways of activator addition

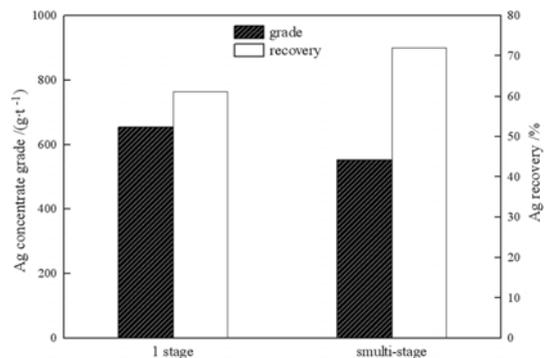


图 6 活化剂添加方式试验结果
Fig. 6 Test results of different ways of activator addition

2.6 Zn²⁺ 浓度试验

现场矿浆中 Zn²⁺ 浓度高达 90 ~ 100 g/L,这是由于回水中 Zn²⁺ 的循环累积造成的,高浓度锌离子不但会消耗浮选药剂,同时引起矿浆表面张力增大,影响矿浆起泡性能,很多选厂都因矿浆锌离子含量增高而导致浮选指标恶化^[8]。因此,考察了锌离子浓度对浮选的影响,原渣经清水稀释至浮选浓度时,矿浆中锌离子含量约为 15 g/L,再通过添加硫酸锌来调节矿浆中锌离子的浓度,试验结果如图 7 所示。

从图 7 可知,随着矿浆锌离子含量从 15 g/L 增加到 90 g/L,银精矿银品位影响不大,但银回收率在锌离子浓度大于 30 g/L 时开始下降,锌离子浓度 90 g/L 时粗选银回收率降了 9 个百分点。可见,若想提高银回收率,首先需降低矿浆中锌离子含量。

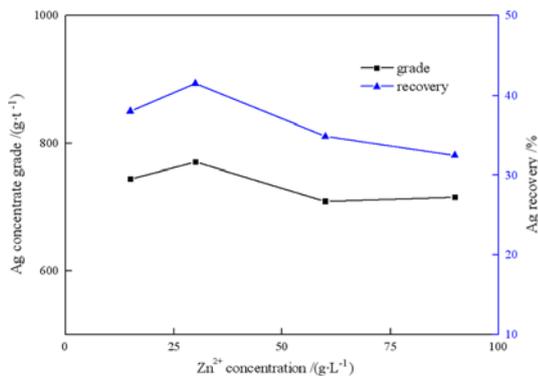


图 7 矿浆 Zn²⁺ 浓度对浮选结果影响
Fig. 7 Effect of Zn²⁺ concentration on flotation results

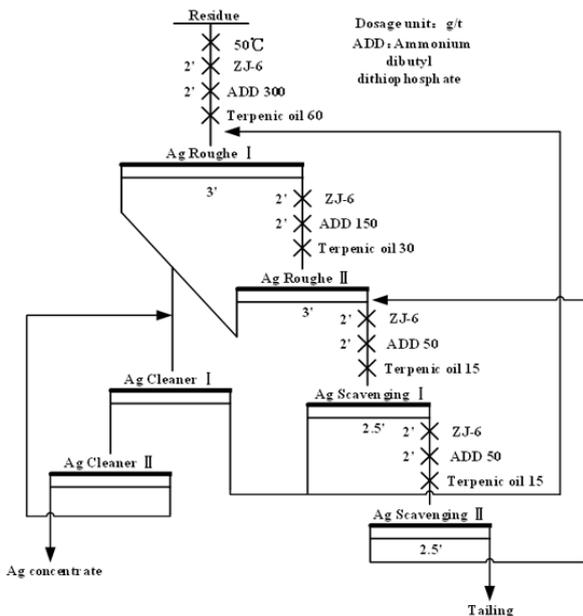


图 8 闭路试验流程
Fig. 8 Flowsheet of closed - circuit test

表 4 闭路试验结果

Table 4 Closed - circuit test results

| Product | Yield /% | Grade | | Recovery | |
|-------------|----------|---------------------------|-------|----------|--------|
| | | Ag/(g · t ⁻¹) | Cu/% | Ag/% | Cu/% |
| concentrate | 3.55 | 4 466.99 | 10.26 | 57.67 | 36.06 |
| tailings | 96.45 | 120.76 | 0.67 | 42.33 | 63.94 |
| total | 100.00 | 275.14 | 1.01 | 100.00 | 100.00 |

2.7 闭路试验

根据条件试验结果,确定酸浸渣银浮选最终药剂制度为:ZJ-6 分段添加(粗选 1 600 g/t、扫选一 400 g/t、扫选二 200 g/t、扫选三 200 g/t),丁基铵黑药用量 300 g/t,松醇油用量 60 g/t。开路试验发现,扫选一尾矿银品位仍然较高,银浮选速率较慢,故闭路试验中将两段粗选精矿合并进行精选,试验时不添加额外的 Zn²⁺,测得的最终尾矿中 Zn²⁺ 浓度为 28.82 g/L,试验流程如图 8 所示,试验结果见表 4。

由表 4 结果可知,采用分段活化—浮选工艺浮选该锌酸浸出渣中的银,控制矿浆中 Zn²⁺ 含量小于 30 g/L,闭路可获得银精矿含银 4 466.99 g/t,含铜 10.26%,银回收率 57.67%,铜回收率 31.43% 的指标,相比现场银精矿品位提升 1 000 g/t 以上,回收率提升 20% 以上。

3 结论

(1) 某锌冶炼厂酸浸渣中含银 215 g/t,主要含银物质为辉银矿、银单质、氧化银、硫酸银和氯化银等因素,可回收矿物辉银矿及单质银占总银的 64.01%。银矿物粒度细、矿浆锌离子浓度高、酸性高等,给银浮选带来了困难。

(2) 采用分段活化—浮选工艺回收该酸浸渣中的银,控制矿浆 Zn²⁺ 含量小于 30 g/L,闭路可获得银精矿含银 4 466.99 g/t,银回收率 57.67%,相比现场银精矿品位及回收率均有较大幅度提升。

参考文献:

[1] 刘三军,欧乐明. 中国锌冶炼工业现状[J]. 矿产保护与利用. 2003 (6):36-40.
 [2] 何静,杨建平,杨声海,等. 铁矾渣热酸分解及硫脲提银[J]. 中国有色金属学报. 2017(7):1504-1512.
 [3] 朱军,李维亮,刘曼博,等. 锌湿法冶炼渣的污染物分析及综合利用技术[J]. 矿产综合利用. 2020(4):59-65.
 [4] 何名飞,简胜,张晶. 锌浸出渣中银矿物关键选冶技术研究[J]. 云南冶金. 2016(4):21-24.
 [5] 周国华. 提高锌浸出渣中银浮选回收率的工艺与理论研究[D]. 长沙:中南大学,2002.
 [6] 杜新玲,王红伟,何意,等. 提高锌浸出渣中银浮选回收率的研究

[J]. 贵金属. 2018(1):51-55.

[8]《选矿手册》委员会. 选矿手册第八卷第四分册[M],北京:冶金工业

[7]李硕,邵延海,何浩,等. 锌窑渣中有价金属综合回收研究现状及展望

出版社,1990.

[J]. 矿产保护与利用. 2019(1):138-143.

Application of Segmented Activation – Flotation to Silver Recover from a Zinc Leach Residue

TANG Langfeng^{1,2}, TIAN Shuguo^{1,2}, LIANG Zhian^{1,2}, MIAO Yan^{1,2}

1. Zijin Mining Group Co., LTD. Longyuan 364200, Fujian, China;

2. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-grade Refractory Gold Ores, Longyuan 364200, Fujian, China

Abstract: The acid leaching residue of a zinc smelter contained Ag 150 – 250 g/t. Silver sulfide, elemental silver and other recoverable silver accounted for only 64.01%. The silver mineral size was fine and the occurrence form was complex. The silver in the acid leaching slag was recovered by the process of Segmented activation – flotation, and the content of Zn^{2+} in the pulp was controlled to be less than 30 g/L. Silver concentrate can be obtained by closed – circuit test with Ag grade 4 466.99 g/t and Ag recovery 57.67%, which was greatly improved compared with the grade and recovery of the on – site silver concentrate.

Key words: zinc leaching slag; segmented activation; flotation

引用格式:唐浪峰,田树国,梁治安,缪彦.用分段活化—浮选法回收某锌浸渣中的银[J].矿产保护与利用,2020,40(5):123-127.

Tang LF, Tian SG, Liang ZA, and Miao Y. Application of segmented activation – flotation to silver recover from a zinc leach residue [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(5): 123 – 127.

投稿网址:<http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail:kebh@chinajournal.net.cn