

某氰化尾渣中铅、锌和铜的综合回收研究

符金武¹,汪仁健⁴,赵文强¹,刘杰^{2,3},赵冰^{2,3},袁帅^{2,3}

1. 山东金创金银冶炼有限公司,山东 烟台 264000;
2. 东北大学 资源与土木工程学院,辽宁 沈阳 110819;
3. 难采选铁矿资源高效开发利用技术国家地方联合工程研究中心,辽宁 沈阳 110819;
4. 山东黄金金创集团有限公司,山东 烟台 264000

中图分类号:TD923;TD982 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2021)05-0127-07
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.05.018

摘要 对含有铅、锌和铜等有色金属的某氰化尾渣,采用预处理—铅锌混合浮选—预处理—铜浮选工艺,开展了详细的综合利用回收研究。研究表明,采用 H_2SO_4 活化预处理,在pH 8、丁基黄药用量为100 g/t时可获得Pb品位为10.87%、回收率为71.76%,Zn品位为31.89%、回收率为92.46%的铅锌混合精矿;采用现场选硫循环水对铅锌混合浮选尾矿进行洗涤,在pH 6、丁基黄药用量为50 g/t时得到了Cu品位为13.41%、回收率为33.39%的铜精矿。该工艺显现出了良好的经济效益和社会效益。

关键词 氰化尾渣;浮选;铅;锌;铜;矿产综合利用

引言

氰化尾渣是金矿经过氰化浸出后固液分离所得到的固体废弃物,常含有金、银、铅和锌等有色金属,以及微量的氰^[1-3]。目前堆存和填埋是氰化尾渣的主要处置方法,但该方法存在诸多缺点:(1)占用了大量的土地资源;(2)尾渣中残留的氰化物会造成严重的环境污染;(3)尾渣中的有色金属得不到充分利用等。因此开展氰化尾渣的资源化利用研究对保护环境和提高矿产资源利用率均具有重要的实际应用价值^[2,4-6]。氰化尾渣的资源化回收利用长久以来都是一个难题,其难点主要集中在残留药剂的影响和矿物泥化严重两个方面^[7]。首先残留药剂主要为氰根离子和过量浮选药剂,在回收过程中目的矿物受残留药剂影响,其可浮性降低;其次矿物泥化现象又分为脉石矿物和目的矿物的泥化,均可导致浮选环境恶化,进而致使资源回收困难。

由于氰化尾渣粒度普遍较细,较易与尾渣中残留的药剂矿物发生吸附,从而降低目的矿物的可浮性,恶

化浮选环境,所以在进行资源化回收利用之前通常采用预处理来加强目的矿物的回收效果^[8]。郭海宁等^[9]发现使用次氯酸钠预处理后的粗选铅锌精矿比未经处理时,锌的回收率提高了8.89%;田建茹等^[10]则采用活性炭脱药—硫酸铜活化的预处理某氰化尾渣,最终混合浮选精矿中的铅锌品位由48.96%提升至52.60%,总回收率由86.0%提升至91.1%。除了通过对尾渣进行预处理之外,科研工作者也开展了大量的浮选工艺优化研究^[11-15]。现阶段主要的工艺有:(1)铅、铜和锌依次优先浮选工艺;(2)优先浮选铅和锌后选铜工艺;(3)铅优先浮选—铜锌混合浮选—铅锌分离浮选工艺;(4)铜铅混合浮选—锌浮选工艺;(5)硫化矿物全混合浮选—再浮选分离工艺^[4]。余建文等^[16]人采用优先选铅—硫酸脱氰—活化选铜工艺,最终得到铅品位21.07%、回收率61.21%的铅精矿和铜品位10.75%、回收率62.69%的铜精矿。

基于试验样品中含有具备回收利用价值的有色金属铅、锌和铜等,同时尾渣的堆存不仅造成该部分资源的浪费,还对环境产生较大的危害。因此开展氰化尾

收稿日期:2021-10-12

基金项目:辽宁省“兴辽英才计划”项目青年拔尖人才(XLYC2007055);国家自然科学基金青年项目(51904222)

作者简介:符金武(1971-),男,研究员,主要从事矿产综合利用研究。

通信作者:汪仁健(1977-),高级工程师,主要从事矿产综合利用研究。

渣中铅、锌和铜资源的综合回收研究,可以实现提高矿产资源的利用率和保护环境的双重目的。本研究拟采用预处理—铅锌混合浮选—预处理—铜浮选工艺,主要考察了预处理方式、pH 和捕收剂丁基黄药用量对氰化尾渣的铅锌浮选流程和铅锌尾矿的铜浮选回收流程的影响,同时分别进行了闭路浮选试验研究。以期为氰化尾渣的资源化再利用提供重要的基础数据以及技术支撑。

1 氰化尾渣性质

试验样品氰化尾渣取自山东某黄金矿山,其中金属矿物主要有方铅矿、闪锌矿、黄铜矿和黄铁矿,另含有少量其他金属矿物,如磁黄铁矿、钛铁矿和铜蓝等,非金属矿物主要有石英、钠云母、钠长石和绿泥石,以及少量白云石和磷灰石等。尾渣的矿物组成及主要化学成分分析见图 1 和表 1。

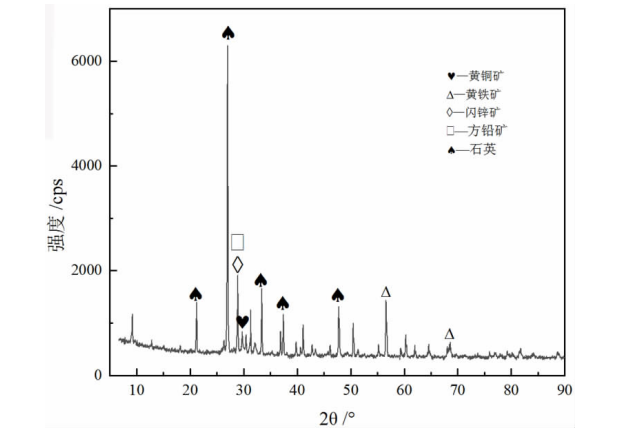


图 1 氰化尾渣 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD pattern of cyanide tailings

表 1 氰化尾渣多元素分析结果

Table 1 Multi - elements analysis results of cyanide tailings						
成分	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	S
含量/%	1.3	50	0.5	1.6	3.7	21

注:Ag、Au 单位为 g/t。

由表 1 可知,氰化尾渣中的铅和锌含量分别为 1.6% 和 3.7%,均能满足入选品位要求。尾渣中的金、银品位也具有回收价值。

为查明尾渣的粒度特性,对其进行激光粒度分析,结果见图 2。由图 2 可知该尾渣的粒度较细, -0.037 mm 占比超过 90%。

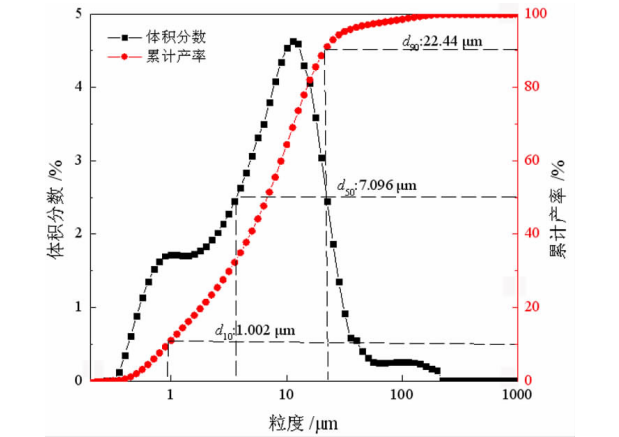


图 2 氰化尾渣粒度分析结果
Fig. 2 The result of cyanide tailings particle size analysis

2 试验研究

2.1 试验方案的确定

由氰化尾渣的性质可知,较细的粒度导致其比表面积增大,并易与尾渣中的残留药剂发生吸附,且残留的氰根离子和药剂会降低矿物的可浮性,恶化浮选环境。因此在进行试验方案确定过程中,需考虑对试验样品进行预处理来实现活化目的矿物和脱除残留药剂的双重目的。在铅、锌和铜浮选回收过程中,由于氰根离子对黄铜矿和闪锌矿有较强的抑制作用,而对方铅矿的抑制作用较弱。同时闪锌矿的单体解离度较低,并大量与方铅矿连生,故优先回收铅和锌,再活化被氰根离子抑制的黄铜矿进行铜资源的回收。因此确定铅、锌和铜的浮选回收工艺分为两个阶段:预处理—铅和锌优先浮选和预处理—铜浮选,试验方案见图 3。

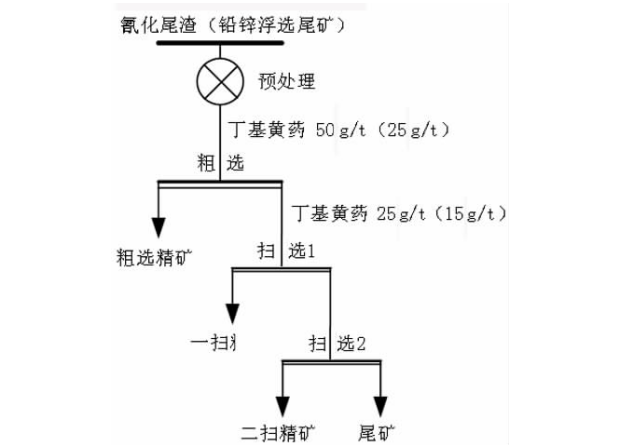


图 3 铅锌(铜)浮选流程
Fig. 3 The flowsheet of lead - zinc (copper) flotation tests

2.2 铅锌混合浮选试验研究

2.2.1 预处理方式选择试验

为了活化被氰根离子抑制的闪锌矿,需要对氰化尾渣进行预处理,以改善闪锌矿的可浮性。预处理采用以下两个方案:(1)H₂SO₄ 活化:使用现场氰化贫液

调浆,矿浆质量浓度为 35%,加入 H₂SO₄ 调节矿浆至 pH 值为 8;(2)洗涤处理:使用清水作为调浆介质,矿浆质量浓度为 35%,对尾渣洗涤至 pH 值为 8。对两个方案处理后的尾渣在丁基黄药用量为粗选 50 g/t、一次扫选 25 g/t、二次扫选 25 g/t 的药剂制度下分别进行开路浮选试验。试验结果见表 2。

由表 2 可知,采用 H₂SO₄ 活化或洗涤处理,铅锌矿

表 2 预处理方式对铅、锌和铜浮选的影响结果

/%

Table 2 The effect of pretreatment methods on lead, zinc and copper flotation

产品名称	方案(1)H ₂ SO ₄ 活化							方案(2)洗涤处理						
	产率	品位			回收率			产率	品位			回收率		
		Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu		Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu
粗选精矿	22.06	3.49	10.9	0.94	47.79	65.36	41.43	17.4	4.25	9.83	1.37	45.84	46.46	47.48
一扫精矿	12.03	2.97	7.69	0.58	22.18	25.14	13.94	8.32	3.56	6.65	1.15	18.36	15.03	19.06
二扫精矿	7.37	2.75	2.36	0.49	12.58	4.73	7.21	4.56	2.88	4.95	0.78	8.14	6.13	7.08
尾矿	58.54	0.48	0.30	0.32	17.45	4.77	37.42	69.72	0.64	1.71	0.19	27.66	32.38	26.38
氰化尾渣	100.00	1.61	3.68	0.51	100.00	100.00	100.00	100.00	1.61	3.68	0.51	100.00	100.00	100.00

物均得到一定程度的富集,但 H₂SO₄ 活化预处理获得的浮选精矿铅锌品位及回收率均高于洗涤处理。这是由于 H₂SO₄ 的强氧化性有效消除了氰根离子对铅锌矿物浮选的影响,从而使铅锌浮选指标有明显的改善。且 H₂SO₄ 对闪锌矿起到了一定的活化作用,进一步提高了铅锌矿物的可浮性。因此,样品选用 H₂SO₄ 活化预处理后进行有价金属的综合回收。且该活化预处理后浮选所得尾矿中 Cu 含量高于洗涤预处理,这是由于洗涤过程大量除去尾渣中的氰根离子,加入 H₂SO₄ 后使黄铜矿活化,从而使其进入到铅锌浮选精矿中。后续应继续开展铅锌精矿中的铅锌精矿中铜的分离及铅锌矿物的分离研究。

2.2.2 铅锌混合浮选 pH 条件试验

在氰化尾渣浮选试验中采用 H₂SO₄ 活化铅锌矿物。浮选中使用氰化贫液作为试验用水,丁基黄药为捕收剂(粗选 50 g/t、一次扫选 25 g/t、二次扫选 25 g/t),矿浆质量浓度为 35%,分别进行 pH 值为 7、8、9、10 和 12 的条件试验。试验结果见图 4。

由图 4 可知,随着矿浆 pH 值增大,混合精矿中 Pb 和 Zn 品位和回收率增加幅度均不明显,当 pH 大于 8 时均呈现降低趋势。故为实现铅锌的高效回收,确定 pH 为 8 进行后续试验研究。此时混合精矿 Pb 品位为 3.21%,回收率为 82.55%,Zn 品位为 8.45%,回收率为 95.23%。

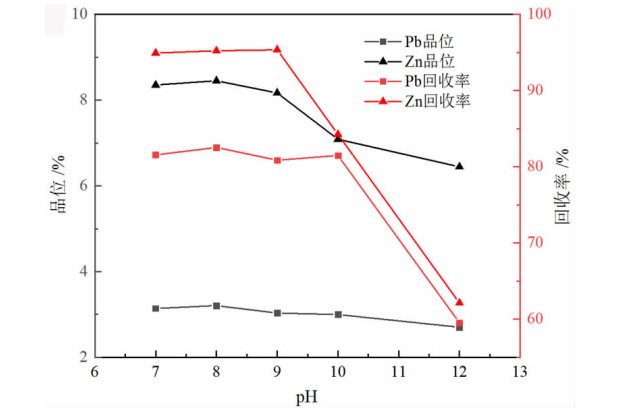


图 4 pH 对铅锌混合浮选的影响

Fig. 4 The effect of pH on lead - zinc bulk flotation results

2.2.3 铅锌混合浮选捕收剂用量条件试验

在丁基黄药用量试验中,矿浆质量浓度为 35%,矿浆 pH 值为 8,捕收剂丁基黄药(粗选、第一次扫选和第二次扫选药剂用量比为 2 : 1 : 1) 总用量分别为 30、50、100、130 和 150 g/t 的五组条件试验。结果如图 5。

由图 5 可知,随着丁基黄药的用量增加,混合精矿中的 Pb 和 Zn 的含量先升高后趋于平缓。当丁基黄药用量超过 100 g/t 时,混合精矿中的铅锌含量不再升高。因此,确定丁基黄药用量为 100 g/t,此时铅锌浮选尾矿中的 Pb 和 Zn 损失率分别为 17.45%、4.77%,可知尾渣中的大部分铅锌均实现有效回收。

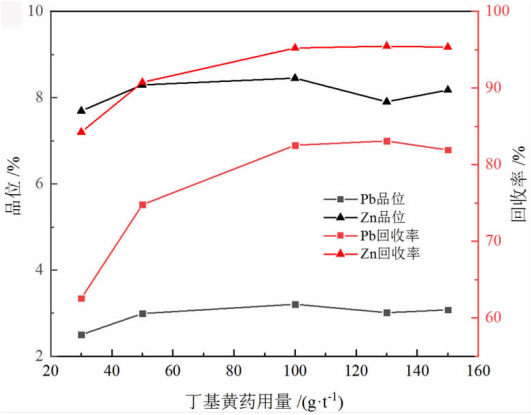


图5 丁基黄药用量对铅锌混合浮选结果的影响
Fig. 5 The effect of butyl xanthan on the lead - zincbulk flotation results

2.2.4 铅锌浮选流程闭路浮选试验

在 pH 和捕收剂用量试验的条件优化基础上,进行 H₂SO₄ 活化预处理—铅锌浮选流程的闭路浮选试验研究。试验流程及结果分别见图 6 和表 3。

由表 3 可知,闭路浮选试验获得的混合精矿中 Pb 的品位为 10.87%,回收率为 71.76%,Zn 的品位为 31.89%,回收率为 92.46%。初步实现了氰化尾渣中的铅锌资源综合回收。

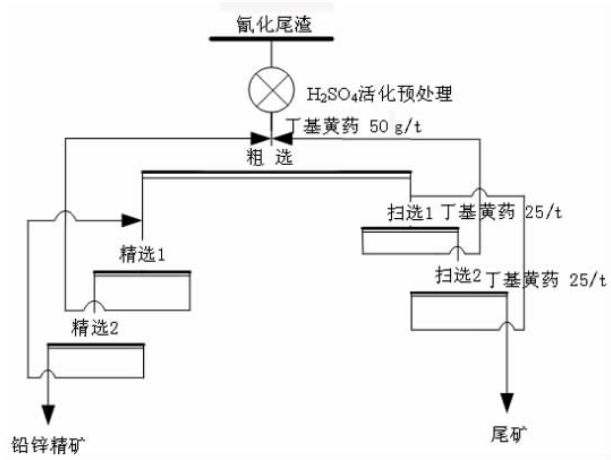


图6 H₂SO₄ 活化预处理—铅锌混合浮选闭路试验流程
Fig. 6 The flowsheet of H₂SO₄ activation pretreatment - lead - zinc bulk flotation closed circuit tests

表3 H₂SO₄ 活化预处理—铅锌混合浮选闭路试验结果/%
Table 3 The resultsof H₂SO₄ activation pretreatment - lead - zinc bulk flotation closed circuit tests

名称	产率	品位			回收率		
		Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu
混合精矿	10.65	10.87	31.89	2.09	71.76	92.46	44.56
尾矿	89.35	0.51	0.31	0.31	28.24	7.54	55.44
氰化尾渣	100.00	1.61	3.67	0.51	100.00	100.00	100.00

2.3 铜浮选试验研究

铅锌混合浮选尾矿化学成分分析结果见表 4,铅和锌物相分析结果见表 5。

表4 铅锌混合浮选尾矿多元素分析结果
Table 4 Multi - elements analysis results of oflead - zinc bulk flotation tailings

成分	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	S
含量/%	0.43	29	0.3	0.5	0.3	18

注:Ag 和 Au 单位为 g/t。

表5 铅锌混合浮选尾矿中铅和锌物相分析结果 /%
Table 5 The physical phase analysis results of lead and zinc in Pb - Zn bulk flotation tailings

相别	铅矿物			锌矿物		
	氧化铅	硫化铅	总铅	氧化锌	硫化锌	总锌
含量	0.40	0.11	0.51	0.24	0.07	0.31
分布率	78.43	21.57	100.00	77.42	22.58	100.00

由表 4 和表 5 可知,铅锌混合浮选尾矿中铅和锌品位较低且氧化率较高,进一步回收的经济价值不大,铜品位 0.3%,满足入选品位要求,且具备回收价值。因此开展铅锌尾矿中铜资源的回收利用研究。

2.3.1 预处理方式选择试验

由于铅锌浮选尾矿中的铜仍具有回收利用价值,从而开展了从铅锌混合浮选尾矿中浮选回收铜的研究,但铅锌尾矿中残留的氰根离子使铜矿物的可浮性受到一定程度的抑制。因此需要对铅锌浮选尾矿进行预处理,活化尾矿中的铜矿物,从而提高其可浮性。预处理采用以下方法:(1)加入 H₂SO₄ 进一步降低 pH 值,活化铜矿物;(2)使用现场选硫回路中的水对混合浮选尾矿进行洗涤,矿浆质量浓度控制为 35% 左右,洗涤至 pH 值为 8,加入 H₂SO₄ 调节至所需 pH 值后进行铜浮选。对预处理—铜浮选方案(1)和(2)分别进行开路试验,结果见表 6。

由表 6 可知,与方案(2)相比,预处理方案(1)浮选获得的尾矿 Cu 品位较高,且获得的精矿铜品位低。同时未经洗涤的铅锌浮选尾矿中氰化物含量更高,当加入的 H₂SO₄ 较多时,产生的有毒氰化物气体会造成现场工作环境恶化。因此选用方案(2)开展后续铜矿物回收试验研究,不仅能够充分实现铅锌尾矿中的铜矿物的二次回收利用,同时也能够降低氰化尾渣对环境的危害。

表 7 铅锌混合浮选尾矿洗涤预处理—铜浮选闭路流程试验结果

Table 7 The results of washing pretreatment - copper flotation closed circuit testfrom lead - zinc flotation tailings

名称	产率	品位			回收率		
		Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu
铜精矿	1.41	3.31	3.81	13.41	9.14	17.31	59.60
尾矿	98.59	0.47	0.26	0.13	90.86	82.69	40.40
铅锌混合浮选尾矿	100.00	0.51	0.31	0.32	100.00	100.00	100.00

在预处理—铅锌混合浮选—预处理—铜浮选工艺流程中对铅、锌、铜的回收结果进行分析,其结果见表 8。

表 8 预处理—铅锌混合浮选—预处理—铜浮选工艺选矿结果

Table 8 The results of the pretreatment - lead - zinc bulk flotation - pretreatment - copper flotation process

名称	产率	品位			回收率		
		Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu
铅锌精矿	10.65	10.87	31.89	2.09	71.75	92.46	43.98
铜精矿	1.26	3.31	3.81	13.41	2.59	1.31	33.39
尾矿	88.09	0.47	0.26	0.13	25.66	6.23	22.63
氰化尾渣	100.00	1.61	3.68	0.51	100.00	100.00	100.00

由表 8 可知,获得的铅锌混合精矿可以直接以铅锌混合精矿销售,或者进一步分离处理,铜精矿已经达到五级品铜精矿要求。预处理—铅锌混合浮选—预处理—铜浮选尾矿化学多元素分析结果见表 9。

表 9 预处理—铅锌混合浮选—预处理—铜浮选尾矿多元素分析结果

Table 9 Multi - elements analysis results of pretreatment - Pb - Zn bulk flotation - pre - treatment - Copper flotation tailings

成分	Au	Ag	Cu	Pb	Zn
含量	0.41	27.8	0.13	0.47	0.26

注:Ag 和 Au 单位为 g/t。

由表 1、表 4、表 9 综合可知,尾渣中的金和银主要存在于铅锌混合精矿,及少量存在于铜精矿中。铅锌混合精矿中金、银的回收率分别为 70.45%、48.18%,故在铅锌混合浮选过程中金、银得到了有效的回收。

因此继续开展铅锌混合精矿产品中金和银的回收研究具有重要的经济价值。

3 结论

在全闭路浮选流程中,获得了 Pb 和 Zn 品位分别为 10.87% 和 31.89%,铅和锌回收率为分别为 71.7% 和 92.46% 的铅锌混合精矿,该精矿要么再进行铅锌浮选分离,得到铅精矿和锌精矿,要么直接以铅锌混合精矿销售;在铜浮选闭路浮选流程中,得到了品位为 13.41%、回收率为 33.39% 的铜精矿,达到五级品铜精矿要求。由此可知,该工艺已经实现氰化尾渣中铅、锌、铜等资源的回收。

参考文献:

[1] 李育彪,陈坤,郑仁军. 氰化尾渣脱氰技术及有价金属回收研究进展[J]. 矿产保护与利用,2021,41(1):91-101.

[2] 孙留根,常耀超,徐晓辉,等. 氰化尾渣无害化、资源化利用的主要技术现状及发展趋势[J]. 中国资源综合利用,2017,35(10):59-62.

[3] 党晓娥,刘安全. 焙烧氰化尾渣综合利用与新工艺探讨[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(9):97-105+114.

[4] 翁占平,杨俊彦,李雪林. 氰化尾渣资源综合回收利用研究进展[J]. 世界有色金属,2017(4):40-42.

[5] 刘烁灵. 浅析氰化尾渣资源化综合利用及污染防治措施[J]. 化工管理,2016(23):295-296+298.

[6] 康广凤,宁海丽,田建茹,等. 氰化尾渣资源化技术与工业应用环境风险分析[J]. 现代商贸工业,2019,40(24):197-198.

[7] 王志刚,彭殿军. 氰化尾渣回收铜、铅、锌、铁、硫的技术现状[J]. 有色冶金设计与研究,2013,34(4):18-20.

[8] 吕翠翠,丁剑,付国燕,等. 氰化尾渣中有价元素回收现状与展望[J]. 化工学报,2016,67(4):1079-1089.

[9] 郭海宁,陈杜娟,苗梁. 某氰化浸金尾渣中铅锌综合回收选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2021(5):60-66.

[10] 田建茹,宁海丽,王征,等. 氰化尾渣资源化技术及环境影响应用研究[J]. 环境科学与管理,2019,44(6):24-28.

[11] 赵洪冬,顾幅华. 氰化尾渣综合回收铜铅锌研究现状及展望[J]. 矿产综合利用,2013(5):1-4.

[12] 杨俊彦,陈萍,徐兴保,等. 胶东地区低品位氰化尾渣中铜铅锌综合回收利用研究[J]. 黄金,2016,37(2):68-71.

[13] 徐名特,姜得男,阎赞,等. 某金矿氰化尾渣浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发,2015,35(11):56-59.

[14] 杨振兴,于鸿宾,郝福来,等. 某氰化尾渣综合回收铜铅选矿试验研究[J]. 黄金,2021,42(4):76-79+83.

[15] 刘占林,朱德兵,郭建东. 某金精矿氰化尾渣回收金铜铅硫试验研究[J]. 黄金,2021,42(7):89-93.

[16] 余建文,高鹏,陈波. 极贫氰化尾渣综合回收铅铜试验研究[J]. 矿业研究与开发,2015,35(2):43-46.

Study on Comprehensive Recovery of Lead, Zinc and Copper from Cyanide Tailings

FU Jinwu¹, WANG Renjian⁴, ZHAO Wenqiang¹, LIU Jie^{2, 3}, ZHAO Bing^{2, 3}, YUAN Shuai^{2, 3}

1. Shandong Jinchuang Gold and Silver Smelting Co. Ltd. Yantai 264000, China;
2. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
3. National – local Joint Engineering Research Center of High – efficient Exploitation Technology for Refractory Iron Ore Resources, Shenyang 110819, China;
4. Shandong Gold Jinchuang Group Co. Ltd. , Yantai 264000, China

Abstract: Cyanide tailings containing valuable metals such as Pb, Zn and Cu were subjected to a detailed comprehensive recovery study using the process of pretreatment – Pb – Zn bulk flotation and pretreatment – Cu flotation. The results of the tests showed that the Pb/Zn bulk concentrate with a grade of 10.87% and a recovery of 71.76% for Pb, 31.89% and 92.46% for Zn could be obtained at pH 8 and 100 g/t of butyl xanthate by using H₂SO₄ activated pretreatment. Cu concentrate with a grade of 13.41% and a recovery of 59.60% was obtained at pH 6 and butyl xanthate of 50 g/t. The technology has shown good economic and social benefits.

Key words: cyanide tailings; flotation; lead; zinc; copper; comprehensive utilization of mineral resources

引用格式:符金武,汪仁健,赵文强,刘杰,赵冰,袁帅. 某氰化尾渣中铅、锌和铜的综合回收研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(5):127 – 133.

FU Jinwu, WANG Renjian, ZHAO Wenqiang, LIU Jie, ZHAO Bing, YUAN Shuai. Study on comprehensive recovery of lead, zinc and copper from cyanide tailings[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(5): 127 – 133.