

综合评述

氰化尾渣综合回收铜铅锌研究现状及展望

赵洪冬, 顾帼华

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:我国黄金矿山尾矿逐年增加,给社会和环境都带来了巨大压力和潜在危险。而黄金行业的氰化提金工艺又常使金矿中伴生的铜铅锌等有价值元素留在尾渣中,却未能有效综合回收利用,造成了铜铅锌铁硫等资源的浪费。本文分析了氰化尾渣的二次利用价值,综述了国内目前从氰化尾渣中回收铜铅锌金属的工艺现状及其研究成果,指出了未来发展趋势和研究方向。

关键词:氰化浸渣;混合捕收剂;浮选;综合回收;铜;铅;锌

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.05.001

中图分类号:TD98 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2013)05-0001-04

截至2009年底,我国矿山尾矿累积堆存量为100亿t,年产出量达12亿t以上,占全世界矿山尾矿产出量50%以上,其中2009年黄金尾矿产生量约占矿山尾矿总产生量的15%,且我国黄金矿山尾矿2009年较2000年增长77.6%,增速非常迅猛^[1]。

我国黄金矿山尾矿的综合利用主要包括:采用全泥氰化-炭浆提金等新工艺回收老工艺产生的金银含量偏高尾矿中的金银;采用磁选、重选、浮选或重-浮联合流程等回收尾矿中的铁、铜、硫、铅、锌等有价值伴生元素;尾矿直接用于生产建筑材料、井下填充、堆积场复垦造田等^[2]。由于氰化提金工艺是处理金矿主要方法之一,氰化尾渣是黄金矿山的主要尾矿来源。而我国金矿中常伴生铜、铅、锌等有色金属,采用氰化提金后尾渣中铜、铅、锌、铁、硫等伴生元素含量普遍高于最低工业品位,有的甚至是最低工业品位的两倍以上,具有很高的回收价值,因此,综合回收氰化尾渣中的有价值金属元素成为了黄金行业的重要研究内容。

1 氰化尾渣的特点

采用氰化提金工艺产生的尾渣具有如下特点:

(1)氰化尾渣中的矿物粒度细。氰化浸出过程中原料需要再磨,致使尾渣中的铜、铅、锌等矿物-0.043mm含量有时高达95%以上。

(2)有色金属矿物的可浮性差异减小。一部分可溶的硫化物和氧化物在氰化物的长时间作用下已经溶解,矿物表面性质发生很大变化,难活化,可浮性差异明显减小^[3]。

(3)氰化提金法的高碱度、富氧和长时间浸泡还会在矿粒表面生成亲水性的过氧化钙薄膜。而矿浆中矿粒表面电性的不同使得金属硫化矿比非金属脉石矿物更容易形成过氧化钙薄膜,薄膜的形成不仅会使捕收剂失去了对各种矿物捕收的选择性,也会阻碍捕收剂在矿粒表面的吸附,造成金属硫化矿物的浮选回收率不高^[4]。

(4)矿浆中的大量泥质硅酸盐矿物和残留氰化物以及部分残余药剂也会恶化浮选过程,影响着铜、铅、锌精矿的最终品位和回收率。

对于含铜铅锌氰化尾渣,尾渣中的氰化物对方铅矿的可浮性几乎没有影响,但较高浓度的氰根会减慢其浮游速度导致铅精矿品位的降低。在碱性条

收稿日期:2012-12-09;改回日期:2013-02-13

基金项目:国家重点研究发展计划项目(项目编号2010CB630903)

作者简介:赵洪冬(1985-),男,在读硕士研究生,从事矿物加工工程及二次资源综合利用。

件下,尾渣中的氰化物对铜矿物和锌矿物具有强烈的抑制作用。氰化物对黄铜矿的抑制机理主要是溶解其矿物表面黄原酸盐薄膜,从而使其表面亲水难以上浮。氰化物对闪锌矿的抑制则主要通过矿浆中的 Cu^{2+} 反应,生成亲水性 $\text{Cu}(\text{CN})$ 沉淀,消除矿浆中的 Cu^{2+} ,避免闪锌矿被活化。氰化物也能与吸附在闪锌矿表面上的铜离子发生反应,使之从矿物表面溶解下来,然后在闪锌矿表面生成亲水性薄膜,阻碍捕收剂的作用。因此目前国内外针对氰化尾渣的综合回收利用仍是一个技术难题。

2 氰化浸尾渣中铜铅锌回收工艺现状

氰化尾渣中铜铅锌的回收工艺有湿法工艺、浮选工艺或重-浮联合工艺等。湿法冶金工艺应用于铜铅锌品位较高的尾渣具有较好的回收效果。李黎婷^[5]对某铅银渣氰化浸银后进行氯化浸铅回收铅,浸出率达 90.49%。胡宪^[6]对某高铜铅氰化金泥采用全湿法冶金工艺提取有价值元素,获得铅浸出率 90% 以上指标。重-浮联合工艺流程多用于目的矿物密度差别较大的尾渣回收作业。河南某厂处理氰化尾渣时,采用混合浮选-重选分离联合工艺^[7],充分利用了现场原有重选设备,获得了铜精矿品位 21.82%,回收率 96.58%,铅精矿品位 58.20%,回收率 74.83% 的良好指标。

浮选法是目前国内氰化尾渣回收铜铅锌元素的主要工艺,应用较为普遍,且回收效果好,常见工艺流程有以下四种:

(1) 铅、铜、锌依次优先浮选流程

利用尾渣中残留 CN^- 的抑制作用优先回收铅矿物,再采用除氰+活化的方法回收铜矿物,最后进行锌的回收,避免目的矿物被反复抑制影响回收效果。此法用于处理矿物成分较简单、入选品位较高的尾渣通常可以取得不错的浮选指标。

紫金矿业集团股份有限公司处理山西某氰化尾渣时,采用铅铜锌依次优先浮选的工艺,获得铅品位 66.78%、回收率 85.37% 的铅精矿;铜品位 24.01%、回收率 72.37% 的铜精矿;锌品位 46.60%、回收率 83.51% 的锌精矿,创造了很好的经济效益^[8]。

(2) 浮铅锌抑铜硫浮选流程

通过适当的调整浮选条件如 pH,使得矿浆中的

氰化钠抑铜硫而不抑制铅锌^[9],再通过添加一定的亚硫酸钠作为黄铜矿和黄铁矿的抑制剂有效提高分选效果。选用丁基黄药和乙硫氮混合捕收剂作为方铅矿、闪锌矿的捕收剂,通过浮选获得混合铅锌精矿,然后再进行铜硫的选别作业。

路明福和温建波等^[10]对山东某氰化尾渣有价元素回收试验时采用铅锌优先混合浮选、硫酸脱氰化物活化铜硫的工艺,获得铅锌混合精矿铅品位 25.00%,回收率为 65.60%,锌品位 27.00%,回收率为 70.90%;铜精矿品位 15.25%,回收率为 75.48% 的良好技术指标。

(3) 优先浮选铅混浮铜锌浮选流程

氰化尾渣中被氰化物抑制的黄铜矿和闪锌矿的可浮性接近,可采用优先浮选出铅矿物,然后进行混合浮选铜锌作业,再对铜锌混合精矿进行分离。此法的关键在于铜锌的分离,在铜锌分离作业前,对混合精矿进行脱药处理有利于后继的分离作业。

(4) 浮铜铅抑锌硫浮选流程

氰化尾渣中的锌硫矿物在碱性条件下受到氰化物的强烈抑制,优先混选铜铅矿物,考虑到浸出时铜离子对闪锌矿的活化影响,因此常添加适量的 Na_2S 消除铜离子的此类影响。混合浮选捕收剂的不同会直接影响后继铜铅分离效果^[11],所以混合浮选时不仅要考虑得到一个较好的混合浮选指标,更要为下一步铜铅分离效果选择合适的捕收剂。

李江涛等^[12]对云南某低品位铜铅锌厂铜铅分离试验中,依据“抑多浮少”选矿原则,采用了混浮铜铅的工艺。在铜铅分离试验中,选用重铬酸钾与亚硫酸钠组合抑制剂,有效的分离了铜、铅混合精矿,获得铜精矿含铅较低,铅精矿含铜也低的良好指标。由于重铬酸钾对环境毒害比较大,该法的使用受到了限制。

为除去矿浆中过剩的浮选药剂和其他有害杂质离子,氰化尾渣在浮选作业前有一定的预处理必要。青岛黄金铅锌公司采用调浆预处理流程^[13]:浸渣+水→活性炭+YO 药剂→泵至浮选工段,处理氰化尾渣获得的浮选指标比不预处理流程更好。吴向阳^[14]通过氰化尾渣调浆后加入浓硫酸搅拌 5min,待浓硫酸与矿浆反应完全,加入活性炭脱药 55min 的预处理作业,有效的解决了过剩浮选药剂、矿泥和

氰化物的不利影响。

氰化尾渣中部分矿物长期反复的抑制,可浮性被极大破坏,常规捕收剂和活化剂难以有效的作用在其表面。国内一些科研院所为此研发出了一些特殊的捕收剂和活化剂,用以提高回收指标。

长春黄金研究院研发了新型组合捕收剂 HY-53^[15]。该药剂由一种阴离子捕收剂和一种黄药类捕收剂的衍生物组合而成。在浮选被抑制的闪锌矿时,先通过添加活化离子脱去闪锌矿表面的抑制剂,然后活化离子在闪锌矿表面生成活化膜。活化膜的生成会促使捕收剂 HY-53 很容易在闪锌矿表面进行离子交换吸附,分子吸附及产生共吸附现象(化学吸附和物理吸附),使闪锌矿表面吸附大量的捕收剂,产生药剂的协同效应,适用于氰化尾渣中锌的综合回收及多金属硫化矿物的锌硫分离。

紫金矿业集团股份有限公司在某氰化尾渣的选铅作业中,选用特殊铅捕收剂 ZJ-1,使铅精矿中铜锌的互含率和金属损失率大幅度降低,为后续作业获得高回收率的铜和锌创造了有利条件。在选铜作业时选用的特殊调整剂 TZ-1,效果也明显优于传统铜锌分离作业的调整剂二氧化硫、浓硫酸、碳酸钠等,对浮选指标的提高起了很大的作用。

甘肃天水金矿在回收金精矿氰化尾渣中的有价金属时,联合使用活化剂 JY-1^{*}和硫酸铜活化铜,获得了铅精矿品位 42.15%,回收率 77.59%;铜精矿品位 17.82%,回收率 71.04% 的良好指标,达到了综合回收目的^[19]。

梁冠杰^[7]针对河南某氰化尾渣含黄铁矿高的特点,选用 LD 混合捕收剂,获得铜精矿含铜 21.82%,铜回收率 96.58%,铅精矿含铅 58.20%,铅回收率 74.83% 的良好指标,效果优于丁基黄药+乙基黄药、丁基铵黑药+乙基黄药等传统混合捕收剂。

3 氰化尾渣回收作业发展方向

国内对氰化尾渣的回收利用已初见成效,同时也存在着一些瓶颈。笔者认为,未来关于氰化尾渣回收工艺的研究有以下两个方向:

(1) 浸渣中细粒目的矿物的捕收回收

氰化浸出作业前的细磨,导致尾渣中的目的矿物粒度变得非常细,-0.01mm 目的矿物所占比例较

大。通常最佳浮选粒度为 0.019mm,微细粒级的矿物会使浮选回收难度加大。加强针对细粒的目的矿物的有效回收,是综合回收氰化尾渣的技术难点和重点。

常规的浮选工艺常常难以满足细粒级矿物的选别回收。改善细粒矿物浮选的方法有:增大待浮选矿粒的粒度和减小气泡的尺寸。前一种方法可通过待浮矿粒选择性团聚,然后对形成絮团的细矿粒进行常规的浮选,该法称为絮团浮选。后一种方法的代表是真空浮选和电解浮选。絮凝浮选、离子浮选、沉淀浮选和吸附胶体浮选等特殊浮选方法在氰化尾渣浮选作业中的研究和应用,将有助于更好的回收尾渣中细粒矿物,从而获得更好的指标。因此针对尾渣中的微细粒级矿物的进一步回收,是氰化尾渣浮选作业的一个重要研究方向。

(2) 氰化尾渣除 CN^- 工艺的研究

如何有效的除去尾渣中 CN^- 并活化被其抑制的目的矿物是有效回收氰化浸渣中有价矿物的关键。

目前国内除 CN^- 方法主要有:双氧水氧化法、酸浸法、碱性氯化法、臭氧氧化法、活性炭吸附法、膜分离法、离子交换法、生物处理法等^[16]。但除氰工艺还存在一些问题。例如使用双氧水法处理氰化尾渣中的 CN^- 时双氧水不稳定易分解。采用过氧化氢在酸性条件下消除尾渣中的 CN^- 时,氧化速度慢;但在碱性条件下,过氧化氢很不稳定,分解速度很快,需要加入适当的硅酸钠作为过氧化氢的稳定剂^[17]。酸浸法除 CN^- 工艺较前者除氰效果更为理想,但 CN^- 在酸性环境下较易产生氢氰酸逸出污染作业环境,需要采用了真空抽气设备吸收逸出的 HCN 气体,增加了生产成本。

活性炭催化臭氧氧化法^[18]是一种比较新型的除氰方法。该法是在臭氧法基础上,利用反应过程中产生大量高氧化性自由基($\cdot OH$)氧化氰化物,克服了臭氧法氧化能力不够、臭氧利用率低的缺点,具有高效环保,臭氧分解效率高、不引入二次污染、成本低、催化剂可重复再生使用等优点。该法在处理氰化尾渣中残留氰化物有着很大的应用空间。

如何有效环保的除去氰化尾渣回收作业中的氰化物,很大程度上直接决定尾渣中有价金属回收结果的好坏。新的除 CN^- 工艺通常能给氰化尾渣浮选

回收带来更好的技术成果,因此更加深入的研究和发展新的浸渣除 CN^- 工艺也是氰化尾渣浮选作业的一个重要方向。

4 结 语

浮选回收氰化尾渣中的铜铅锌工艺可将原本作为废弃物的氰化尾渣转变成了宝贵的二次资源,提高黄金矿山资源利用率,在创造经济效益的同时也取得了很好的社会效益和环保效益。因此从氰化尾渣中回收铜铅锌工艺有很好的发展。

参考文献:

- [1] 孟跃辉,倪文,张玉燕.我国尾矿综合利用发展现状及前景[J].中国矿山工程,2010,10(39):4-9.
- [2] 王伟之,张锦瑞,邹汾生.黄金矿山尾矿综合利用[J].黄金,2004,07(25):43-45.
- [3] 贺政.氰化尾渣中铅锌浮选影响因素及解决方案浅析[J].矿冶,2003,12(3):27-28.
- [4] 石同吉.含铜氰渣浮选试验研究与生产实践.中国矿山工程,2008,10(5):26-31.
- [5] 李黎婷.利用铅银渣综合提取锌铅银的试验研究[J].矿产综合利用,2010(3):15-17.
- [6] 胡宪.从含高铜铅氰化金泥中提取金、银、铜、铅全湿法工艺[J].黄金,2011,07(32):56-57.
- [7] 梁冠杰.河南某氰化尾渣中有价金属的综合回收[J].矿产综合利用,2001(3):35-37.
- [8] 廖德华.从某金精矿中回收金银铜铅锌的试验研究[J].矿产综合利用,2010(5):19-22.
- [9] 邝金才.氰化尾渣综合回收有价元素初探[J].黄金科学技术,2003,11(4):18-21.
- [10] 李仕雄,李学强,张学政.从氰化尾渣高效回收铜、铅、锌、硫的新工艺研究[J].湖南有色金属,2009,25(1):13-16.
- [11] 路明福,温建波.氰化尾渣综合回收工艺及实践[J].黄金,2010,10(31):52-54.
- [12] 王卫初.利用组合抑制剂进行铜铅分离的试验研究[J].有色矿山,1999(02):35-37.
- [13] 付志新,王跃,王玉梅.黄金生产氰化尾渣回收铅锌资源研究[A].中国环境科学学会 2006 年学术年会优秀论文集(下卷)[C].2006:2918-2922.
- [14] 吴向阳,王明勤,孙书平,等.氰化尾渣回收铅锌混合精矿过程清洁生产技术与应用[J].中国科技信息,2005(17A):172.
- [15] 杨凤,王海东,郝福来,等.从氰化浸渣中回收锌的研究[J].黄金,2009(9):43-45.
- [16] 陈士强,关国栋.浅谈含氰废水处理概况及进展[J].河南化工,2010(14):179-180.
- [17] 李学强,庄宇凯,冯金敏,等.氰化尾渣综合回收试验研究[J].黄金,2010,9(31):43-45.
- [18] 尚会建,蒋梁鹤,允川,等.活性炭催化臭氧氧化处理含氰废水的试验研究[J].黄金,2011,3(32):56-59.
- [19] 郭宏,杨广军,张景和.天水金精矿氰化尾渣综合回收铜铅的试验研究[J].黄金,1999,11(20):35-38.

Status and Prospect of Research on Comprehensive Recovering Copper, Lead and Zinc from Cyaniding Residues

ZHAO Hong-dong, GU Guo-hua

(School of Minerals Processing and Bio-engineering, Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: The gold mine tailings in China have increased year by year, which has brought great pressure and potential risks to the society and environment. Cyanide processes in gold industry often make copper, lead, zinc and other valuable elements remain in residues. The effective comprehensive recovery of these valuable minerals is difficulty. This article analyzes the huge recyclable value of cyanide tailings, which have a great necessity to recover, and summarizes the technology status and research findings about the currently recovering copper, lead, zinc from cyanide tailings. At the end of this article, it states the development trend and research direction of recovering copper, lead, zinc from cyaniding tail slag in the future.

Key words: Cyanide residue; Hybrid collector; Flotation; Comprehensive recovery; Copper; Lead; Zinc