

某铅银渣中银回收工艺选择研究

蔡创开

(厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要:对某湿法炼锌厂的铅银渣进行了银回收的探索试验,结果表明,该铅银渣直接氰化银的浸出率为91.43%。通过对比酸浸、浮选两种富集手段,铅银渣经过一粗一扫流程,可获得银品位2620.25 g/t、银回收率63.09%银精矿,尾矿银品位降到297.25 g/t,富集效果较好,为该类型冶炼废渣提供了一条可开发利用的途径。

关键词:铅银渣;浮选银;酸浸;氰化;二次资源

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.03.017

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)03-0086-04

矿山冶金固体废物有着存量、伴生成分多的特点,如能开发有效工艺进行回收,既可增加企业效益,也使资源得到更合理的利用^[1-3]。铅银渣是湿法炼锌厂附带产出的物料,由于产量大,附加价值低,对这类废渣目前一般是进行无害化处理后堆放或填埋^[4]。由于不同冶炼厂采用的工艺不同,产生的铅银渣性质各异,银的赋存状态多样,即使有很多科研人员进行了大量试验研究^[2],对铅银渣的综合利用仍然没有统一的处理方法。直接浮选、水浸-浮选、焙烧-浸出、直接氰化等都是可探索的工艺方案^[5-6],只有针对具体样品选择适合的工艺才能获得有效的回收利用。

国内某锌冶炼厂采用黄钾铁矾法除铁,产生近十几万t的浸出渣,浸出渣中铅(3%)、银(226 g/t)和锌(3%)等有价金属元素没有得到有效回收利用,造成了资源浪费。后来锌浸出系统改为两段沉矾工艺,对银进行了富集后渣含银已达到500~800 g/t之间,由于银品位低,难以销售,且渣含硫较高(约10%),如用挥发窑焙解法处理,其烟气量较大,大量三氧化硫、二氧化硫气体会造成环境污染,现只能堆在渣场,占用大量土地资源,增加管理费用,且长期堆存后铅银渣中的铅、锌、银、铜、铬等重金属离子会不断溶出,也对生态环境造成严重污染^[7-10]。

为此开展了铅银渣回收/富集的多工艺对比试验研究。

1 铅银渣性质

铅银渣由某锌冶炼厂提供,粒度为-75 μm 94%,多元素分析和物相分析结果见表1、2。

表1 铅银渣多元素分析结果/%

Table 1 Chemical compositions of lead-zinc slag

Ag*	Pb	Zn	TS
557.90	9.07	9.73	9.91

*单位为g/t。

表2 铅银渣银物相分析结果

Table 2 Silver phase analysis results of lead-zinc slag

相名	自然银	氧化银	硫化铜 中银	硅酸盐 中银	其他*	合计
含量/ (g·t ⁻¹)	38.23	416.20	18.01	11.60	124.90	561.60
分配率/%	6.81	74.11	3.21	2.07	22.24	100.00

*为硫化银+方铅矿中银

银主要以氧化银形式存在,占74.11%,还有22%左右银存在于硫化银和方铅矿中。

2 试验方法及主要试剂

2.1 试验方法

(1) 全泥氰化法

取一定量的渣样品按一定的液固比倒入烧杯中,先用氧化钙调矿浆pH值至10~11.5,然后再加入一定量的NaCN溶液,将烧杯置于JJ-3控温定时

收稿日期:2016-02-18;改回日期:2016-03-07

作者简介:蔡创开(1981-),男,工程师,主要从事湿法冶金工艺研究工作。

电动搅拌器上搅拌氰化浸出。在氰化浸出过程中,根据矿浆 pH 的变化补加石灰使矿浆 pH 值稳定在 10~11.5,定时检测 NaCN 浓度并补加至初始浓度。氰化浸出结束后,用 XTLZ 型多用真空抽滤机进行固液分离,并洗涤浸渣,浸渣烘干称重、滤液计量,氰化渣和滤液取样送化验分析,浸出率以渣品位计算。

(2)酸浸富集银法

取一定量的样品按一定的液固比倒入烧杯中,按照一定硫酸浸出浓度加入浓硫酸,将烧杯置于 JJ-3 控温定时电动搅拌器上搅拌高温酸性浸出。高温酸性浸出结束后,用 XTLZ 型多用真空抽滤机进行固液分离,并洗涤浸渣,浸渣烘干称重、滤液计量,酸浸渣和滤液取样送化验分析,浸出率以渣品位计算。

2.2 试验主要试剂

试验中主要试剂有硫酸(工业级)、石灰(工业级)、氰化钠(分析纯)、硝酸银(分析纯)、氢氧化钙(分析纯)。

3 结果与讨论

3.1 酸浸富集银试验

给矿 200 g/次,初始硫酸浓度 300 g/L,温度 95℃,液固比 2:1,酸浸时间 3 h,试验结果见表 4。

表 4 酸浸富集银试验结果

Table 4 Test results of acid leaching

编号	酸浸渣重 /g	Zn 浸出率 /%	渣银/ (g·t ⁻¹)	银损失率 /%
1	92.27	91.10	1197.60	0.97
2	87.00	92.85	1253.39	2.27
3	88.35	93.02	1228.45	2.73
平均	89.21	92.32	1226.48	1.94

表 4 结果表明,浸渣银品位提高至 1226.48 g/t,锌的浸出率 92% 左右,银的平均损失率为 1.94%。

3.2 浮选富集银探索试验

试验条件:试验矿量 500 g/次,试验用 XFD-1.5 L 挂槽浮选机,浮选矿浆固体浓度 28%,试验药剂制度及工艺流程见图 1,试验结果见表 5。

表 6 两次粗选试验结果

Table 6 Results of two roughing test

样品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Ag*	Zn	Pb	Ag	Zn	Pb
粗精矿 1	11.24	3352.50	10.80	12.09	55.88	17.20	12.37
粗精矿 2	5.00	971.80	6.83	13.37	7.21	4.84	6.09
尾矿	83.76	297.25	6.57	10.70	36.91	77.96	81.56
合计	100.00	674.48	7.06	10.99	100.00	100.00	100.00
粗精矿 1+粗精矿 2	16.24	2620.25	9.58	12.47	63.09	22.04	18.42

* 单位为 g/t。

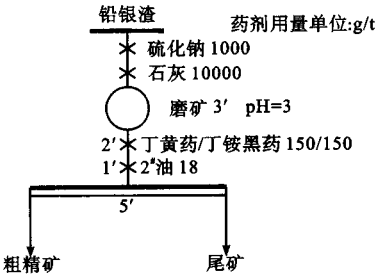


图 1 粗选试验流程

Fig. 1 Flowsheet of roughing test

表 5 粗选试验结果

Table 5 Results of roughing test

产品名称	产率 /%	品位/%			回收率/%		
		Ag*	Zn	Pb	Ag	Zn	Pb
粗精矿	4.31	3363.55	12.82	9.80	20.89	8.22	3.92
尾矿	95.69	574.00	6.45	10.82	79.11	91.78	96.08
合计	100.00	694.26	6.72	10.78	100.00	100.00	100.00

* 单位为 g/t。

由表 5 可知,通过一次粗选,粗精矿 Ag 品位可达 3363.55 g/t,但回收率仅 20.89%,需要进一步探索试验,提高选矿指标。尝试增加捕收剂用量和添加硫化剂(Na₂S)考察银回收效果,试验药剂制度及工艺流程见图 2,试验结果见表 6。

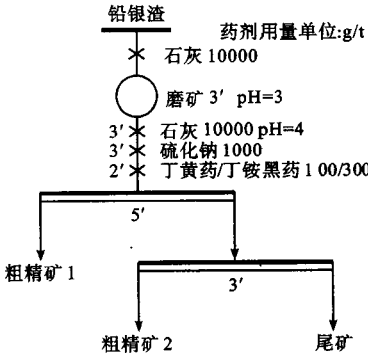


图 2 两次粗选试验流程

Fig. 2 Flowsheet of two roughing test

由表 6 可知,添加硫化剂 Na_2S ,增加捕收剂用量、增加一次粗选后,粗精矿 1 回收率提高到 55.88%,粗精矿 2 银品位也较高,二者合并后,可获得银品位 2620.25 g/t、银回收率 63.09% 银精矿,尾矿银品位降到 297.25 g/t,有一定的富集效果,但铅和锌富集效果不佳。

3.3 氰化提银试验

3.3.1 水洗-氰化提银探索试验

该铅银渣加水调浆后矿浆呈酸性(pH 值 2.8~3.2),通过水洗可以浸出部分可溶性物质,包括部分可溶性锌,减少了渣量也使有价元素得到一定程度的富集,降低下一工序的物料处理量。

水洗条件:给矿 100 g/次,液固比 4:1,常温搅拌 1 h。

氰化条件:矿浆浓度 25%,氰化时间 24 h,初始氰化钠 0.1%,石灰调节 pH 10.0~11.5。

试验结果见表 7。

表 7 水洗-氰化探索试验结果

Table 7 Water washing-cyanide test results

水洗渣 /g	氰化渣 /g	渣银/ ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)	NaCN/ ($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)	水洗锌浸 出率/%	银浸出 率/%
72.50	74.35	64.29	7.35	49.32	91.43

* 水洗液中含银小于 1 mg/L,损失忽略不计

通过水洗渣率降为 72.5%,锌浸出率 49.32%,后续可通过湿法手段回收锌;水洗作业中银的浸出率很低可以忽略不计,水洗渣氰化银的浸出率为 91.43%。从表 2 可知,自然银和氧化银中的银合计占 80% 以上,因此,直接氰化效果较好。

3.3.2 酸洗-氰化提银探索试验

为了进一步提高洗矿过程的锌浸出率、降低渣量,对物料进行酸洗-氰化提银探索试验。

酸洗条件:给矿 100 g/次,液固比 4:1,pH 值为 1.0(硫酸 5 g/L),常温搅拌 1 h。

氰化条件:矿浆浓度 25%,氰化时间 24 h,初始氰化钠 0.1%,石灰调节 pH 值 10.0~11.5。

试验结果见表 8。

表 8 酸洗-氰化探索试验结果

Table 8 Acid leaching-cyanide test results

酸洗渣 /g	氰化渣 /g	渣银/ ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)	NaCN/ ($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)	酸洗锌浸 出率/%	银浸出 率/%
72.70	74.95	89.05	7.45	52.50	88.03

* 酸洗液中含银小于 1 mg/L,损失忽略不计,下同

由表 8 可知,酸洗锌浸出率 52.50%,银氰化浸出率 88.03%,与水洗-氰化的银浸出率相差不大,

银浸出率还略低,不必要用酸洗。

3.3.3 焙烧-酸洗-氰化提银探索试验

焙烧条件:给矿 100 g/次,温度 650℃,时间 1 h,另外氯化焙烧加入 10 g 氯化钠;

酸洗条件:液固比 4:1,pH 1.0(硫酸 5 g/L),常温搅拌 1 h;

氰化条件:矿浆浓度 25%,氰化时间 24 h,初始氰化钠 0.1%,pH 值 10.0~11.5

试验结果见表 9。由表 9 可知,铅银渣增加焙烧预处理,并不能有效提高银的氰化浸出率,反而降低 6.74%,分析是焙烧过程产生二次包裹所致,添加氯化钠药剂焙烧预处理,银浸出率比不添加氯化钠提高约 4%。

表 9 焙烧-酸洗-氰化提银探索试验结果

Table 9 Tests results of roasting-acid leaching-cyanide

试验条件	焙砂 /g	酸洗 渣/g	氰化 渣重 /g	渣银 品位/ ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)	NaCN/ ($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)	渣计 银浸出 /%
焙烧-酸洗- 氰化	83.25	65.00	67.5	126.24	3.78	84.73
氯化焙烧-酸 洗-氰化	92.30	68.25	70.75	91.72	3.56	88.37

3.4 讨 论

(1) 酸浸富集银工艺可使浸渣银品位提高至 1226.48 g/t,银损失率低于 2%,浸液锌的浸出率较高,达到 92.32%,可以考虑用湿法冶金工艺回收,但酸浸过程硫酸浓度较高,且需要加热,处理成本较高。

(2) 铅银渣经过两次粗选浮选流程处理,可获得银品位 2620.25 g/t、银回收率 63.09% 银精矿,其中铅和锌在浮选中富集效果不好,尽管处理成本较低,但银回收率不高,不宜推荐使用。

(3) 通过三种氰化提银试验对比可知,水洗-氰化工艺即可获得 49.32% 的锌浸出率、91.43% 的银浸出率,而酸洗或焙烧均不能有效提高银的氰化浸出率,因此,氰化工艺前建议水洗处理即可。

4 结 论

某锌冶炼厂铅银渣湿法化学富集银、选矿富集银和氰化提银等试验研究结果表明,该铅银渣采用浮选富集,经过粗选流程,可获得银品位 2620.25 g/t、银回收率 63.09% 银精矿,但其中的铅和锌未得到富集;该铅银渣的银 80% 以上以自然银和氧化银形式存在,银可浸性较好,通过水洗-氰化,银浸出率

达到91.43%。建议考虑在氰化回收银的同时,下一步对铅锌回收进行深入研究。

参考文献:

- [1]赵宏. 铅银渣综合利用新工艺探讨[J]. 有色金属:冶炼部分,2004,4(4):16-17.
- [2]陈卫华,邹学付. 浅谈湿法炼锌浸出渣的综合回收[J]. 金属矿山,2006(1):98-100.
- [3]赵俊利,葛英勇,杨志超,等. 浮选回收某锌渣中银的中试研究[J]. 中国矿业,2006,23(10):128-132.
- [4]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):15-18
- [5]黄礼煌. 金银提取技术[M]. 北京:冶金工业出版社,

2003.

- [6]黄汝杰,谢建宏,刘振辉. 从锌冶炼渣中回收银的试验研究[J]. 矿冶工程,2013,33(2):52-55.
- [7]刘晋. 古铅锌冶炼渣场重金属环境危害研究[D]. 重庆:重庆大学,2009.
- [8]周静,崔键,梁家妮. 冶炼厂综合堆渣场周边水质和稻米重金属污染状况评价研究[J]. 华北农学报,2008,23(增刊):349-352.
- [9]李录久,吴萍萍,杨自保,等. 矿区土壤重金属污染现状调查[J]. 安徽农业科学,2006,34(13):3136-3137.
- [10]刘敬勇. 矿区土壤重金属污染及生态修复[J],中国矿业,2006,15(12):66-69.

Investigation on Silver Recovery from Lead-zinc Slag

Cai Chuangkai

(Xiamen Zijin Ming & Metallurgy Technology Co., Ltd., Xiamen, Fujian, China)

Abstract: An exploratory test for silver recovery from lead-silver slag from a hydrometallurgical zinc plant was carried out. The results showed that the direct cyanide leaching rate of silver is 91.43%. Flotation is a better method of enrichment, after comparing acid leaching and flotation. The flotation recovery of silver is 63.09%, and the silver grade of concentrate is 2620.25 g/t by one roughing one and scavenging flotation. It provided a way for utilization of the smelter slag.

Keywords: Lead-silver slag; Silver flotation; Acid leaching; Cyanide leaching; Secondary mineral resources

(上接85页)

- [7]周建鸿. 红外光谱法在浮选理论研究中的应用[J]. 湖南冶金,1981,01:55-63.
- [8]朱自尊,范良明,梁婉雪. 我国几种石棉矿物研究[J]. 矿物岩石,1986,04:3+5+1-10+189.

- [9]丛颖. 高碱介质中铁闪锌矿与磁黄铁矿高效分选捕收剂的研究[D]. 江西理工大学,2013.
- [10]赵开乐. 磁黄铁矿微生物浸出机理研究[D]. 中南大学,2010.0.

Research on Effect of Chemical Waste Liquid Synthesis New Type Collectors on Flotation of Chalcopyrite

Zhang Hailing, Jia Ruiqiang, Shang Mengshi

(Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: There are many kinds of beneficiation reagents, but most of but most of them are organic synthetic products, which need consume a lot of chemical raw materials. This thesis uses chemical waste liquid in xinjiang as the research object. For recycling it, the new collector JL01 was made. spectral analysis shows that the collector of chalcopyrite with good collecting performance, can be used to replace butyl xanthate, and has good application value.

Keywords: Chalcopyrite; Pyrite Infrared spectroscopic analysis; Ultraviolet spectrum analysis