云南某氧化银矿选矿试验研究

摘 要:采用浮选+全泥氰化工艺对云南省某银矿石进行提银选矿试验研究。矿石中银多金属复硫 盐经浮选富集得到银精粉;浮选尾矿再全泥氰化提银。浮选作业所得银精粉品位 5761.54 g/t,回收 率 21.91%;浮选尾矿全泥氰化浸渣品位 19.28 g/t,浸出率 78.85%。综合回收率 84.12%。银多金属 复硫盐是影响浸出率的关键因素,预先将其有效浮选,有利于提高银氰化浸出率。 关键词:浮选;全泥氰化;银多金属复硫盐;预氧化 中图分类号:TD953 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2014)04-0054-06

Experimental Study on Mineral Processing Technology for Silver Ore in Yunnan

GOU Mingliang, WU Junjie, YANG Liu, XUE Gang, BAI Xinyue

(The Comprehensive Utilization of Mineral Resources Exploration and Key Laboratory of Shaanxi Province, Shaanxi Institute of Geology and Mineral Resources Experiment, Xi'an 710054, China)

Abstract: Some experimental studies have been done on the technical flow and all slime cyanidation for separation of silver ore in Yunnan province. The silver concentrate resulting from silver polymetallic sulfate by flotation contained an amount of silver at 5761.54 g/t with a recovery of 21.91%. The flotation tailings were leached out by all slime cyanidation to produce a concentrate containing 19.28 g/t Ag with a recovery of 78.85%. The total recovery rate was 84.12%. Silver sulfate was the one of key factors affecting the leach of silver in all slime cyanidation process. The flotation to extract firstly silver sulfate facilitated leaching of silver in the following cyanidation process.

Key words: flotation; all slime cyanidation; silver polymetallic sulfate; preoxidation

银的主要矿物有自然银(Ag)、辉银矿(Ag₂S)、 角银矿(AgCl)、硫锑铜银矿(Ag,Cu)S·Sb₂S₃和淡红银 矿 Ag₃AsS₃等^[1]。本试验研究的矿石中,银主要以 次生银矿物的形式存在,并与铜、铅、锌、锑、铁、 砷、硫等元素组成的次生矿物和残余的原生矿物混 合在一起。与硫锑铜银矿、淡红银矿形式类似,但 要复杂得多。这种次生银矿物以铜、铅、锌、锑、 铁、砷多元素与硫形成复合盐,相当于 M_aM_bM_c… S_{1-x} 形式,由于硫元素的不饱和性,导致该矿物疏 水性很差^[2-4];再加上该矿石高度风化、高度氧化, 可浮性进一步降低^[5]。矿石结构呈它形微粒结构: 金属矿物呈细小的它形微晶存在于灰岩中。矿石的 构造分3种:① 稀疏浸染状构造,金属矿物的少量 细小晶粒呈浸染状散布在灰岩中;② 细脉浸染状构 造,金属矿物细小晶粒沿方解石粒间呈浸染脉状分 布在灰岩中;③ 细脉状构造,金属矿物细小晶粒沿 灰岩裂隙呈脉状分布在灰岩中。矿石类型单一,为 灰岩型含铜铅锌铁砷锑的银矿石^[6]。矿石被强烈风 化,属强氧化矿石。

1 工艺矿物学分析及试验方案

1.1 矿石性质

矿石多元素分析结果见表 1。矿石中银的物相

收稿日期: 2014-04-18

第一作者: 缑明亮, 男, 高级工程师, 研究方向: 选矿工艺和药剂研究。E-mail: starwjj555@126.com

分析结果见表 2。矿石 XRD 分析结果见表 3。

表1 矿石多元素分析结果

Tab.1 The chemical analysis results of the multi-elements in the raw ore

	成分	Au/(g/t)	Ag/(g/t)	Cu	Pb	Zn	TFe
	含量/%	0.04	120.00	0.11	0.355	0.184	1.58
	成分	Al_2O_3	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO_2
	含量/%	2.46	38.05	4.87	0.28	0.08	14.90
	成分	Со	Ni	As	С	S	灼失量
	含量/%	0.001	0.001	1.36	0.0083	0.135	33.92
1							

表2 矿石中银的物相分析结果

Tab.2 The phase analysis results of silver

相名称	氧化物中银	自然银	硫化物中银	脉石中银	合计
含量/10-6	54.4	4.14	112.1	0.78	120.5
分布率/%	31.73	2.42	65.39	0.46	100.00

表3 矿石 XRD 分析结果

Tab.3 XRD analysis results of raw ore/%					
矿物名称	方解石	石英	白云石		
含量	76	14	6		
矿物名称	伊利石	高岭石	菱铁矿+赤铁矿+烧石膏		
含量	2	1	1		

由表1可以看出,该矿石可以回收利用元素为 银,其他元素未达到回收标准。另外含砷达1.35%, 焙烧易污染环境。由表2可以看出,该矿石自然银 仅占2.42%;硫化物中银占65.39%;氧化物中银占 31.73%。这3种银是回收目标,脉石中银占0.46%, 难以回收。由表3可以看出,该矿石主要矿物方解 石占76%;其次为石英、白云石,分别占14%、6%。

1.2 试验方案的选择

矿石中银的含量采用原子吸收分光光度法测定,在浮选试验中检测精矿、尾矿品位。浮选回收 率和浸出率分别按下式计算: 回收率=

在选矿试验方案选择前,进行了3种探索试验: 原矿直接全泥氰化、原矿焙烧+全泥氰化、浮选+全 泥氰化。3种探索试验的回收率依次为71.48%、 77.20%、77.38%。从回收率、选矿成本、环境污染 三方面考虑,最终决定采用浮选+全泥氰化工艺。

2 试验结果与讨论

2.1 磨矿细度试验

合理的磨矿细度是选矿的关键因素,需从浮选、 氰化两方面同时考虑,确定合理的磨矿细度。试验 工艺流程及药剂制度见图 1。原矿优先浮选,浮选 尾矿再氰化浸出,试验结果列于 4。

图 1 中 TM-8 是笔者自行研制的银多金属复硫盐的活化剂,丁基黄药为捕收剂,5 号油为新研制的起泡剂,能降低泡沫携带泥质矿物,提高精矿品位。通过药剂条件优化试验,最终确定 TM-8 为 200 g/t,丁基黄药为 300 g/t,5 号油为 50 g/t (其余浮选药剂用量试验略)。硝酸、高锰酸钾、乙酸铅为预氧化剂;石灰为 pH 调整剂;氰化钠为银元素浸出剂。





表4 磨矿细度试验结果

Tab.4 Test results of grinding fineness

产品名称	产率/%	品位/(g/t)	回收率/%	磨矿细度
浮选精矿	3.65	881.13	27.07	-0.074 mm:
浮选尾矿	96.35	89.92	72.93	92.62%;
1号浸渣	—	26.39		-0.043 mm:
原矿	100.00	118.8	100.00	80.00%
浮选精矿	4.01	753.03	25.79	
浮选尾矿	95.99	90.52	74.21	-0.043 mm:
2 号浸渣	—	22.85	—	86.77%
原矿	100.00	117.09	100.00	
浮选精矿	4.14	774.76	27.06	
浮选尾矿	95.86	90.22	72.94	-0.043 mm:
3 号浸渣	—	21.67		89.95%
原矿	100.00	118.56	100.00	
浮选精矿	5.61	708.55	33.74	
浮选尾矿	94.39	82.70	66.26	-0.043 mm
4 号浸渣		20.20		92.91%
原矿	100.00	117.81	100.00	

由表 4 可以看出,随着磨矿细度增加,浮选精 矿品位及回收率影响不明显。但是,随着磨矿细度 增加,浮选尾矿氰化浸出,浸渣品位呈现下降趋势。 当磨矿细度-0.043 mm 为 92.91%时,4 号浸渣品位 20.20 g/t。说明磨矿细度越细,越有利于浸出。试 验结果与矿石结构构造分析符合,银矿物基本以微 细粒浸染状散布于脉石矿物中,磨矿越细,越有利 于银矿物单体解离,考虑到目前的磨矿技术,磨矿 成本,最终选择磨矿细度-0.043 mm 占 92.91%。

2.2 浮选闭路试验

闭路试验主要考察中矿在闭路中的分配以及对 浮选精矿、尾矿品位影响,试验工艺流程见图 2, 试验结果见表 5。

表 5 浮选闭路试验结果

Tab.5 Results of closed-circuit test

立 旦夕む	产率/% —	品位	Ag 回收率	
)吅石协		Ag/(g/t)	As/%	/%
浮选精矿	0.455	5761.54	5.13	21.91
浮选尾矿	99.545	93.87	1.35	78.09
原矿	100.000	119.655	1.36	100.00

由表 5 可以看出,浮选精矿品位 5761.54 g/t,回收率 21.91%。尽管捕收剂用量较大,但是回收率

仍然偏低,足以说明银的多金属复硫盐可浮性很差。 单一浮选达不到回收银的目的,浮选尾矿应该进一 步强化浸出。



图 2 浮选闭路试验工艺流程

Fig.2 Flowsheet of closed-circuit test

2.3 浮选尾矿全泥氰化试验

将浮选尾矿首先加入硝酸、高锰酸钾、乙酸铅 预先氧化处理,然后用石灰调节矿浆 pH 值,加入 氰化钠氰化浸银。试验工艺流程见图 3。



图 3 浮选尾矿全泥氰化流程

Fig.3 The flowsheet of cyanide leaching of flotation tailings

2.3.1 硝酸用量试验

试验固定条件:高锰酸钾 600 g/t,乙酸铅 600

g/t, 石灰 4000 g/t, 氰化钠 3000 g/t。改变硝酸用量, 采用图 3 工艺进行全泥氰化, 试验结果见图 4。



使用硝酸的目的是在酸性矿浆环境下,以高锰酸钾、乙酸铅为预氧化剂对尾矿中的含银多金属复硫盐进行预氧化。由图4可见,随着硝酸用量增加,浸渣品位降低,浸出率增加。最终确定硝酸用量为4000 g/t,所得浸渣品位23.53 g/t,浸出率74.93%。 2.3.2 高锰酸钾用量试验

试验固定条件: 硝酸 4000 g/t, 乙酸铅 600 g/t, 石灰 4000 g/t, 氰化钠 3000 g/t。改变高锰酸钾用量 进行全泥氰化,结果见图 5。



图 5 高锰酸钾用量试验结果

Fig.5 Results of potassi permanganate dosage test

由图 5 可见,随着高锰酸钾用量增加,浸渣品 位降低,浸出率增加。最终确定高锰酸钾用量为 900 g/t,浸渣品位 22.19 g/t,浸出率 76.36%。

2.3.3 氯酸钾用量试验

试验固定条件: 硝酸 4000 g/t, 高锰酸钾 900 g/t, 乙酸铅 600 g/t, 石灰 4000 g/t, 氰化钠 3000 g/t。改



变氯酸钾用量进行全泥氰化,试验结果见图6。



氯酸钾也是预氧化剂,配合高锰酸钾、乙酸铅加强对多金属复硫盐预氧化。由图6可见,加入氯酸钾后浸渣品位整体降低。最终确定氯酸钾用量为900g/t,浸渣品位18.01g/t,浸出率80.81%。 2.3.4 乙酸铅用量试验

试验固定条件:硝酸 4000 g/t,高锰酸钾 900 g/t, 氯酸钾 900 g/t,石灰 4000 g/t,氰化钠 3000 g/t。改 变乙酸铅用量进行全泥氰化,试验结果见图 7。



由图 7 可见,加入乙酸铅后浸渣品位变化不明显。乙酸铅用量为 600 g/t 时效果较好,浸渣品位 18.60 g/t,浸出率 80.19%。

2.3.5 石灰用量试验

试验固定条件: 硝酸 4000 g/t, 高锰酸钾 900 g/t, 氯酸钾 900 g/t, 乙酸铅 600 g/t, 氰化钠 3000 g/t。 改变石灰用量进行全泥氰化,试验结果见图 8。



由图 8 可见,石灰用量为 4 kg/t 时效果较好, 浸渣品位 19.01 g/t,浸出率 79.65%。

2.3.6 氰化钠用量试验

试验固定条件: 硝酸 4000 g/t, 高锰酸钾 900 g/t, 氯酸钾 900 g/t, 乙酸铅 600 g/t, 石灰 4000 g/t。改 变氰化钠用量进行全泥氰化, 试验结果见图 9。



Fig.9 Results of sodium cyanide dosage test

由图 9 可见,随着氰化钠用量增加,浸渣品位 呈下降趋势。最终确定氰化钠用量 5000 g/t,浸渣 品位 18.72 g/t,浸出率 80.06%。

2.3.7 氰化浸出时间试验

试验固定条件:硝酸 4000 g/t,高锰酸钾 900 g/t, 氯酸钾 900 g/t,乙酸铅 600 g/t,石灰 4000 g/t,氰 化钠 5000 g/t。改变浸出时间进行全泥氰化,试验 结果见图 10。由图 10 可见,随着氰化时间增加, 浸渣品位变化不大。最终确定氰化时间 28 h,浸渣 品位 19.28 g/t,浸出率 79.46%。



Fig.10 Results of cyanide leaching time test

2.3.8 浮选尾矿品位对浸渣品位的影响

浮选时增加扫选次数,由1次扫选增加到2次, 浮选尾矿Ag品位由93.87 g/t降低到83.25 g/t。按 照以上所确定的最佳条件进行全泥氰化,浸渣品位 可以降低到17.05 g/t。整体选矿工艺回收率可以增 加1%左右。增加幅度不明显。说明银的硫化矿物 对浸出率的影响已解决。从银物相分析来看,脉石 中银只有0.46 g/t,所以认为主要不利因素是银矿物 嵌布粒度微细,自然银、氧化物中银、硫化物中银 有一部分包裹在脉石中,未达到单体解离。

3 结论

(1) 该银矿成矿岩石为灰岩质碎裂岩和角砾 岩。矿石类型为灰岩型含铜铅锌的氧化银矿石,可 经济利用的元素主要为银。该氧化银矿石中有矿石 矿物 10 种,脉石矿物 6 种,矿石矿物粒度细小,一 般小于 0.05 mm。银在矿石中主要以次生银矿物的 形式存在,并与铜、铅、锌、锑、铁、砷、硫等元 素组成的次生矿物和残余的原生矿物混合在一起, 银矿物结晶粒度细微,难以单体解离。

(2) 原矿直接全泥氰化、原矿焙烧+全泥氰化、 浮选+全泥氰化。3 种探索试验的回收率依次为 71.48%、77.20%、77.38%。从回收率、选矿成本、 环境污染 3 方面考虑,浮选+全泥氰化的工艺相对 较好。

(3) 浮选采用了一粗一扫两精方案,工艺结构 简单易操作。试验中采用了新药TM-8、5号油,为 提高浮选指标提供了很大帮助。TM-8 与丁基黄药 配合,增加了捕收能力和选择性。5 号油作为起泡 剂解决了含粘土矿物和高风化、高氧化矿石易次生 泥化,浮选中浮选泡沫易携带泥质的关键问题,大 幅度提高了精矿品位。

(4) 浮选尾矿全泥氰化采取了预氧化方案,是 提高氰化浸出率的关键因素。

(5) 试验方案简单,成本低,无污染。试验指标比较理想。

参考文献:

- [1] 王佐淀, 邱冠周, 胡岳华. 资源加工学[M]. 北京: 科学 出版社, 2005.
- [2] 王景双. 大厂多金属硫化矿混合浮选新型捕收剂研究[D]. 南宁: 广西大学, 2009.
- [3] 孙小俊,顾国华,李建华,等. 捕收剂CSU31 对黄铜矿 和黄铁矿浮选的选择性作用[J]. 中南大学学报:自然 科学版, 2010, 41(2): 406-410.

Sun X, Gu G, Li J, et al. Influences of collector CSU31 on chalcopyrite and pyrite flotation[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(2): 406-410.

- [4] 王升鹤,易智,黄英光,等. MOS-2 药剂浮选含金硫化铜矿试验[J]. 有色金属:选矿部分, 2001(3): 31-33.
- [5] 田锋,张锦柱,师伟红,等.氧化铜矿浮选研究现状与 前景[J]. 甘肃冶金, 2006, 28(4): 9-11.
 Tian F, Zhang J, Shi W, et al. Research status and prospects oxide copper ore flotation[J]. Gansu Metallurgy, 2006, 28(4): 9-11.
- [6] 杨敏, 邱延省, 代志鹏, 等. 某锌铁多金属硫化矿选矿 试验研究[J]. 矿产综合利用, 2002(6): 11-15.
 Yang M, Qiu Y, Dai Z, et al. Experimental research on separation process of a Zn-Fe polymetallic sulphide ore [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2002(6): 11-15.

- [7] 朱微娜, 刘寿长. 废催化剂中贵金属钌的回收[J]. 河南 化工, 2007, 24(4): 31-32.
 Zhu W, Liu S. Recovery of ruthenium from waste catalysts[J]. Henan Chemical Industry, 2007, 24(4): 31-32.
- [8] 韩守礼,贺小塘,吴喜龙,等. 用钌废料制备三氯化钌
 及靶材用钌粉的工艺[J].贵金属,2011,32(1):68-71.
 Han S, He X, Wu X, et al. Preparation of ruthenium

trichloride or ruthenium powder for target from ruthenium scrap[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 68-71.

[9] 钟良,杨天足,陈霖,等. 王水不溶渣的碱性加压氧化 溶解及其钌含量的测定[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 43-47. Zhong L, Yang T, Chen L, et al. Dissolution of insoluble residue in aqua regia by alkaline pressure oxidation and content analysis of ruthenium[J]. Precious Metals, 2013, 34(4): 43-47.

- [4] Hughes S. Applying ausmelt technology to recover Cu, Ni, and Co from slags[J]. JOM, 2000, 52(8): 30-33.
- [5] Filipov Ju A, Anisimova N N, Kotuchova A K, et al. Rekonstruktion der anodenschlammverabeitung[J]. Cventnye Metally, 2000, 75(6): 61-63.
- [6] Gill C B. Non Ferrous Extractive Metallurgy[M]. Wiley-Interscience, New York, 1980.
- [7] Holmes J A. Recent Experiences in the Application of Hydrometallurgical Techniques[M]. Society of Chemical Industry, 1981.
- [8] Everett P K. Development of intec copper process by an international consortium[C] // Hydrometallurgy'94, Sp-

ringer Netherlands, 1994: 913-922.

- [9] Petrov G V, Plekhanov K A, Kozlovskoya A E, et al. Hydrometallurgische technologie zur verarbeitung von kupferelektroly schlammen[J]. Cventnye Metally, 1999, 74(1): 43-45.
- [10] Amer A M. Processing of copper anodic-slimes for extraction of valuable metals[J]. Waste Management, 2003, 23(8): 763-770.
- [11] Fernandez M A, Segarra M, Espiell F. Selective leaching of arsenic and antimony contained in the anode slimes from copper refining[J]. Hydrometallurgy, 1996, 41(2): 255-267.