

水热浸出-浮选综合回收铅银渣中金银实验研究

郭艳华, 孙运礼, 郭海宁, 杨俊龙, 廖雪珍, 彭建城
(西北矿冶研究院, 甘肃 白银 730900)

摘要: 为了提高资源利用效率, 实现二次资源综合利用, 对铅银渣进行了实验研究。铅银渣中银品位为 245 g/t, 金品位为 1.52 g/t, 金、银含量均较高。银的赋存状态研究表明, 银主要以再造矿物铜蓝、硫化银混合相存在。结合银的赋存状态进行流程探索, 确定采用水热浸出-浮选工艺流程。条件实验研究表明, 液固比为 2:1, 浸出温度为 70℃, 浸出时间为 2 h 进行水热浸出, 金、银在渣中富集率较高。当磨矿细度-0.044 mm 占 85%, 粗选 T19 用量为 4000 g/t, 硫酸铜用量为 600 g/t, 酯-30 用量为 500 g/t 时, 经过一次粗选、两次精选、一次扫选的闭路实验流程, 可获得银品位为 3805 g/t, 银回收率为 86.82% 的银精矿, 银精矿中金的品位为 25.8 g/t, 金回收率为 94.96% 的较好指标, 实现了铅银渣的综合回收。

关键词: 有色金属冶金; 铅银渣; 水浸; 浮选; T19; 硫酸铜; 酯-30

中图分类号: TD91; TF813 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)04-0063-06

Experimental Research on Comprehensive Recovery of Gold and Silver from Lead-Silver Residue by Hydrothermal Leaching-Flotation

GUO Yanhua, SUN Yunli, GUO Haining, YANG Junlong, LIAO Xuezheng, PENG Jiancheng
(Northwest Institute of Mining and Metallurgy, Baiyin 730900, Gansu, China)

Abstract: In order to improve the efficiency of resource utilization and realize the comprehensive utilization of secondary resources, the present tests were carried out to recover gold and silver effectively from lead-silver residue as a secondary resource. The content of gold and silver in the lead-silver residue was high, with the silver being at 245 g/t in the form of copper blue and silver sulfide minerals, and gold being at 1.52 g/t. Based on the state of silver, a hydrothermal leaching-flotation process was used. The involved condition experiments showed that a great enrichment rate of gold and silver in the slag was achieved when the liquid-solid ratio was 2:1 at 70℃ for 2 h in hydrothermal leaching procedure. The flotation included grinding, one roughing, two cleaning, one scavenging of a closed-circuit process. The chemicals used in flotation procedure were T19 at a dose of 4000 g/t, copper sulfate at a dose of 600 g/t, ester-30 at a dose of 500 g/t. After leaching-flotation, silver was concentrated to a content of 3805 g/t with a recovery rate of 86.82% while gold to a content of 25.8 g/t with the recovery being up to 94.96%.

Key words: nonferrous metallurgy; lead-silver residue; hydrothermal leaching; flotation; T19; copper sulfate; Ester-30

现代炼锌的方法分为火法和湿法两大类, 火法包括 ISP 法、竖罐炼锌法、电炉炼锌法等, 湿法包括常规法、高酸浸出法、直接浸出法等^[1-3]。世界上

80%以上的锌采用湿法冶炼, 其中采用高酸浸出法产出了大量的铅银渣。锌冶炼时锌精矿中所有的银几乎都进入了铅银渣中, 使铅银渣具有较高的回收

价值。此外,铅银渣中含有铜、铅、锌、铁等金属元素和金、钨、镓等稀贵金属元素,具有十分重要的经济价值^[4]。

由于铅银渣具有酸度高、矿物粒度细、可溶物含量高、易泥化、组成复杂等特点^[5],对其利用有很大的困难,大量的铅银渣只能长期堆存。这不仅占用了耕地、污染了环境,而且造成资源的严重浪费。随着矿产资源量的日益减少,从铅银渣中回收有价金属成为当今研究的重要课题。

目前,用于铅银渣回收有价元素的方法主要有:湿法处理、火法处理、浮选法、湿法-火法联合工艺等。李黎婷^[6]对某铅银渣进行研究,渣中锌、银、铅的品位分别为3.46%、359.1 g/t、4.52%,采用“水洗脱锌-氧化焙烧-氰化浸银-氯化浸铅”可获得锌、银、铅的浸出率分别为70%、96.42%、90.49%的技术指标。王瑞祥等^[7]采用“硫酸化焙烧-水洗脱锌铁-氯化浸银-冷却结晶 PbCl₂-铅片置换沉银”工艺回收高酸浸锌渣中的银,结果表明,锌、铁的浸出率分别为92.66%、94.67%,银、铅的浸出率分别为94.17%、97.89%。邓朝勇等^[8-9]对贵州某锌浸渣采用硫代硫酸盐浸出银,条件为硫酸铜0.3 mol/L,硫代硫酸钠0.4 mol/L,液固比6:1,温度60℃,浸出时间3 h,银的浸出率为87%;采用硫脲浸出银,条件为硫脲1.0 mol/L,Fe³⁺0.3 mol/L,液固比5:1,温度40℃,浸出时间2 h,银浸出率为82%。杨志超^[10]采用焙烧-载体浮选工艺回收某难处理锌浸渣中银,焙烧温度为650℃,焙烧时间为2.5 h,OC作为载体,硫化钠为活化剂,丁铵黑药+GC为捕收剂,起泡剂为BK201,经过一粗、一精、一扫、中矿集中再选的闭路实验流程,可获得银品位为5334.0 g/t,银回收率为71.41%的银精矿。查辉等^[11]对某高酸浸出渣进行载体浮选实验研究,以AC-0为载体,石灰调pH,丁铵黑药+GC为捕收剂,经过一次粗选、一次精选、一扫选、中矿集中返回粗选的闭路流程,在自然pH和pH=4条件下,分别可以获得银品位为3363 g/t,银回收率为71.01%和银品位为3760 g/t,银回收率为69.47%的银精矿,实现了银的综合回收。张平^[12]对内蒙古兴安铜锌冶炼有限公司的中浸渣进行加温浮选实验研究,当磨矿细度-0.074 mm占94%,浮选矿浆温度为50℃时,添加调整剂硫化钠,捕收剂丁基黄药+丁铵黑药,起泡剂PZ,自然pH条件下,通过一次粗选、四次精选、二次扫选闭路工艺流程,获得含银3215 g/t,

回收率70.55%的合格精矿指标。Ott等^[13]对俄罗斯某炼锌厂的锌浸出渣进行研究,黄铜矿和闪锌矿作为载体,捕收剂为丁基黄药,起泡剂为机油,通过一次粗选、一次精选、一次扫选的工艺流程,获得银品位1105 g/t,银回收率69.8%的工艺指标。

本文对某铅银渣进行实验研究,确定了采用水热浸出-浮选的工艺。与以往的研究相比具有工艺简单、生产成本低、适应性强,金、银回收率高、适用范围广、环境友好等特点。通过实验确定了适宜该铅银渣选别的原则工艺流程和药剂制度,对现场生产具有较好的指导意义,为铅银渣的工业化生产提供了技术依据,对类似渣的选别具有一定的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 铅银渣化学多元素分析

实验原料取自某锌冶炼厂,试样碾碎、混匀后进行化学多元素分析,分析结果见表1。

表1 铅银渣化学多元素分析结果

lead-silver residue								%
元素	Ag*	Au*	Cu	TFe	Pb	Zn	S	As
含量	245	1.52	0.37	8.75	3.56	8.16	10.48	0.001
元素	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Hg	Cd	Sb	In
含量	37.17	8.06	1.15	6.89	0.001	0.014	0.021	0.011

*单位: g/t。

表1化学多元素分析结果表明,渣中金、银含量较高,可作为回收利用的元素,其它元素含量较低。脉石矿物为石英及其硅酸盐类矿物。

1.2 工艺流程的确定

经资料^[14-16]调研,对铅银渣进行了直接浮选、载体浮选、焙烧-浮选、浸出-浮选工艺流程的探索实验。结果表明,采用直接浮选法回收银,银回收率较低;分别以黄铁矿、活性炭、铅精矿为载体,进行载体浮选并未改善浮选指标;采用焙烧-浮选法虽然指标有所改善,但焙烧工艺对环境污染大、工艺复杂、生产成本低。由于铅银渣含有相当一部分可溶物(硫酸锌、硫酸铁、硫酸亚铁等)且酸度较高,在加温条件下,使用加水浸出,可溶物溶解后进入浸出液,部分含铁、含锌矿物与铅银渣中残留的酸

反应后也进入浸出液。经过水热浸出后, 金、银预先富集在浸渣中, 浸液中几乎没有损失。富集后的浸渣经磨矿后浮选。采用水热浸出-浮选工艺获得了较好的选矿指标。

2 结果与讨论

2.1 水热浸出条件实验

水热浸出时影响金、银富集比的主要因素为液固比、浸出温度、浸出时间等, 因此考察了这些因素对金、银富集情况的影响^[17]。

2.1.1 液固比对金、银富集的影响

实验条件: 浸出温度为 70℃, 浸出时间为 2 h, 液固比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1, 进行水热浸出实验, 结果见表 2。

表 2 液固比对金、银富集的影响

Tab.2 Effect of liquid-solid ratio on the enrichment of gold and silver

液固比	产品	产率/%	品位/(g/t)		分布率/%	
			Ag	Au	Ag	Au
1:1	浸出渣	50.9	475.6	2.9	98.7	98.4
	浸出液	49.1	6.2	0.05	1.3	1.6
	原矿	100	245.0	1.5	100	100
2:1	浸出渣	49.6	490.2	3.1	99.3	99.6
	浸出液	50.4	3.3	0.01	0.68	0.39
	原矿	100	245.0	1.5	100	100
3:1	浸出渣	48.5	493.2	3.1	97.7	98.3
	浸出液	51.5	11.1	0.05	2.3	1.7
	原矿	100	245.0	1.5	100	100
4:1	浸出渣	48.3	496.3	3.1	97.8	98.4
	浸出液	51.7	10.5	0.05	2.2	1.6
	原矿	100	245.0	1.5	100	100

由表 2 可以看出, 当液固比为 2:1 时, 金、银在浸出渣的富集比较高, 且在浸出液中的损失较小, 因此适宜的液固比为 2:1。

2.1.2 浸出温度对金、银富集的影响

实验条件: 液固比为 2:1, 浸出时间为 2 h, 浸出温度分别为 60、70、80、90℃, 进行水热浸出实验, 结果见表 3。

由表 3 可以看出, 当温度为 70℃ 时, 金、银在浸渣中的分布率较高, 当温度超过 70℃, 金、银在渣中的富集有所下降。综合考虑, 适宜的浸出温度

为 70℃。

表 3 浸出温度对金、银富集的影响

Tab.3 Effect of leaching temperature on the enrichment of gold and silver

温度/℃	产品	产率/%	品位/(g/t)		分布率/%	
			Ag	Au	Ag	Au
60	浸出渣	51.6	468.5	2.9	98.7	97.8
	浸出液	48.4	6.4	0.07	1.3	2.2
	原矿	100	245	1.5	100	100
70	浸出渣	49.6	490.2	3.1	99.3	99.6
	浸出液	50.4	3.3	0.01	0.7	0.4
	原矿	100	245	1.5	100	100
80	浸出渣	48.9	493.3	3.1	98.6	98.9
	浸出液	51.1	6.9	0.03	1.4	1.1
	原矿	100	245	1.5	100	100
90	浸出渣	48.2	496.4	3.1	97.7	98.0
	浸出液	51.8	11.0	0.06	2.3	2.0
	原矿	100	245	1.5	100	100

2.1.3 浸出时间对金、银富集的影响

实验条件: 液固比为 2:1, 浸出温度为 70℃, 浸出时间分别为 1、2、3、4 h, 进行水热浸出实验, 结果见表 4。

表 4 浸出时间对金、银富集的影响

Tab.4 Effect of leaching time on the enrichment of gold and silver

浸出时间/h	产品	产率/%	品位/(g/t)		分布率/%	
			Ag	Au	Ag	Au
1	浸出渣	51.2	473.7	2.9	99.0	98.4
	浸出液	48.8	5.1	0.05	1.0	1.6
	原矿	100	245.0	1.5	100	100
2	浸出渣	49.6	490.2	3.1	99.3	99.6
	浸出液	50.4	3.3	0.01	0.7	0.4
	原矿	100	245.0	1.5	100	100
3	浸出渣	48.6	495.6	3.1	98.3	98.5
	浸出液	51.4	8.0	0.04	1.7	1.5
	原矿	100	245.0	1.5	100	100
4	浸出渣	48.7	496.9	3.1	98.9	98.5
	浸出液	51.3	5.4	0.05	1.1	1.5
	原矿	100	245.0	1.5	100	100

由表 4 可以看出, 当浸出时间为 2 h 时, 金、

银在渣中的富集情况较好, 当时间超过 2 h 后, 金、银在渣中的富集情况变差, 综合考虑, 适宜的浸出时间为 2 h。

2.2 浮选条件实验

实验主要考察了磨矿细度变化、活化剂用量、捕收剂用量对浮选指标的影响。

2.2.1 磨矿细度实验

铅银渣本身粒度较细, 易过磨后造成泥化而影响选矿指标, 因此, 需进行磨矿细度实验, 结果见图 1。

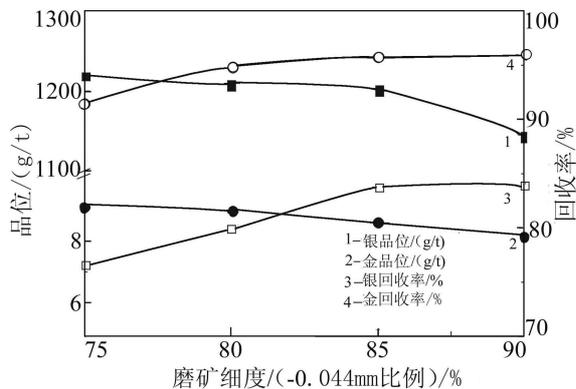


图 1 磨矿细度实验结果

Fig.1 Experimental results of grindings fineness

由图 1 可以看出, 随着磨矿细度的增加金、银的品位逐渐下降, 回收率逐渐升高, 当磨矿细度 -0.044mm 含量超过 85% 时, 金、银品位下降幅度较大, 回收率增加幅度较小。因此, 适宜的磨矿细度为 -0.044mm 含量占 85%。

2.2.2 T19 用量实验

铅银渣浮选银的活化剂主要是硫化钠^[18], 株洲冶炼厂使用 NS-6 作活化剂也取得较好的指标。通过活化剂种类实验, 最终确定采用西北矿冶研究院研制的活化剂 T19 较适宜, T19 与铅银渣作用后在其表面生成活化薄膜, 从而有利于金、银的浮选。当磨矿细度 -0.044mm 含量占 85%, 硫酸铜用量为 600 g/t, 酯-30 用量为 500 g/t 时, T19 用量分别为 0、2000、4000、6000 g/t 进行实验, 结果见图 2。

由图 2 可以看出, 不添加活化剂时, 金、银浮选指标均较差, 添加活化剂 T19 且随着用量的增加金、银的浮选指标逐渐变好, 当用量超过 4000 g/t 后, 浮选指标变差。综合考虑, 适宜的活化剂用量为 4000 g/t。

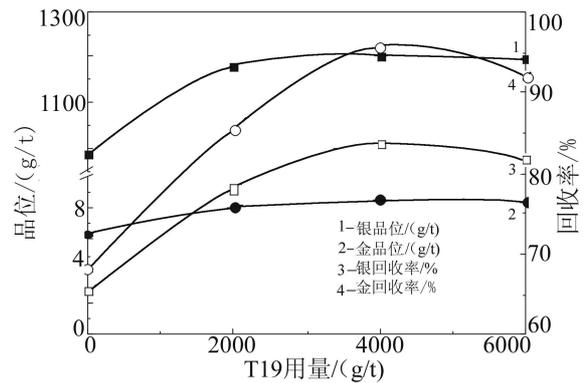


图 2 T19 用量实验结果

Fig.2 Experimental results of T19 dosage

2.2.3 硫酸铜用量实验

硫酸铜能较好的活化再造闪锌矿, 而再造闪锌矿是金、银矿物的重要载体。因此, 硫酸铜对金、银回收较为有利。当磨矿细度 -0.044mm 含量占 85%, T19 用量为 4000 g/t, 酯-30 用量为 500 g/t 时, 硫酸铜用量分别为 0、300、600、900 g/t 进行实验, 结果见图 3。

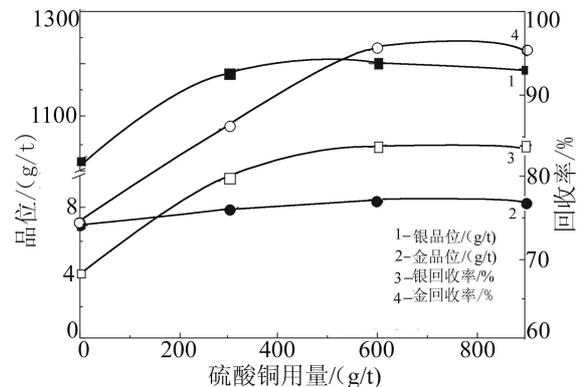


图 3 硫酸铜用量实验结果

Fig.3 Experimental results of copper sulfate dosage

由图 3 可以看出, 随着硫酸铜用量的增加, 金、银浮选指标逐渐变好, 当硫酸铜用量超过 600 g/t 后, 金、银选矿指标变化不大, 因此, 确定适宜的硫酸铜用量为 600 g/t。

2.2.4 酯-30 用量实验

用于铅银渣浮选的捕收剂较多, 如丁基黄药+辅助捕收剂 XY、丁铵黑药+乙硫氨酯、H-4、HD+乙硫氨+BK-201、丁铵黑药+丁基黄药等^[19]。通过捕收剂种类探索实验, 选用酯-30 作为铅银渣选别的捕收剂, 酯-30 是一种棕色液体, 兼具捕收性和起

泡性。当磨矿细度-0.044 mm 含量占 85%，硫酸铜用量为 600 g/t，T19 用量为 4000 g/t 时，酯-30 用量分别为 300、400、500、600 g/t 进行实验，结果见图 4。

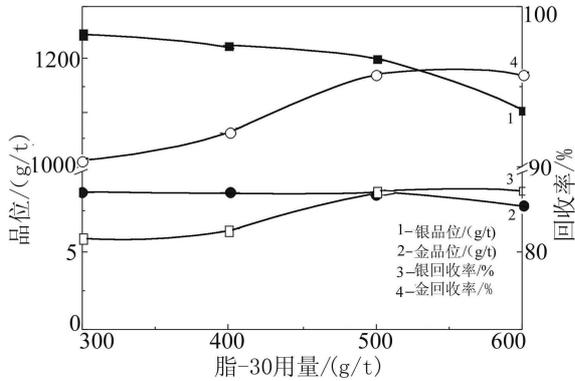


图 4 酯-30 用量实验结果

Fig.4 Experimental results of ester-30 dosage

由图 4 可以看出，随着捕收剂酯-30 用量的增加金的品位逐渐下降，回收率逐渐升高，当用量超过 500 g/t 时，金品位下降幅度较大，金回收率增加幅度较小。银指标变化趋势与金相同。因此，适宜的捕收剂用量为 500 g/t。

2.3 验证实验

在条件实验的基础上，采用两次粗选、两次精选、一次扫选、中矿依次返回的闭路实验，实验流程如图 5 所示，实验结果列于表 5。

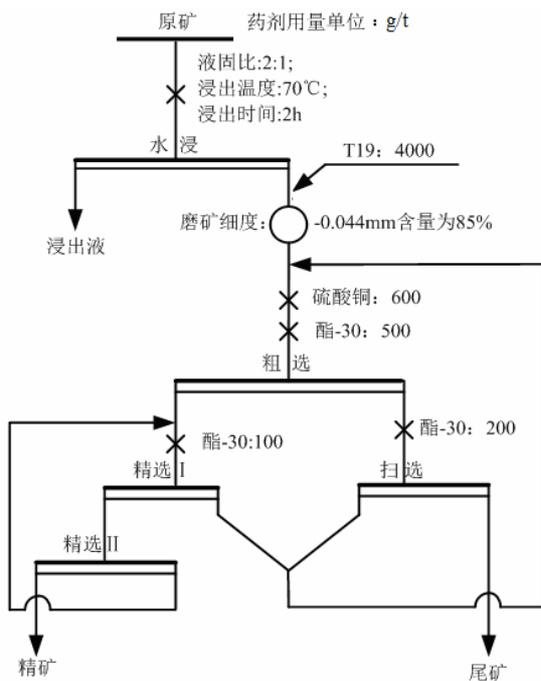


图 5 闭路实验流程

Fig.5 Flowsheet of the circuit test

表 5 闭路实验结果

Tab.5 Result of the circuit test

产品	产率/%	品位/(g/t)		回收率/%	
		Ag	Au	Ag	Au
粗精矿	5.59	3805	25.82	86.82	94.96
尾矿	44.05	69.55	0.16	12.51	4.71
浸出液	50.36	3.30	0.01	0.68	0.33
原矿	100	245.00	1.52	100	100

由表 5 可以看出，经过两次粗选、两次精选、一次扫选的闭路实验流程，可获得银品位为 3805 g/t，银回收率为 86.82%的银精矿，银精矿中金的品位为 25.8 g/t，金回收率为 94.96%的较好指标，实现了铅银渣的综合利用。

3 结论

由多元素分析结果知，铅银渣中银品位为 245 g/t，金品位为 1.52 g/t，金、银含量均较高。工艺流程探索实验研究表明，采用直接浮选法、载体浮选法回收银，银回收率较低；采用焙烧-浮选法虽然指标有所改善，但焙烧工艺对环境污染大，工艺复杂，生产成本低。由于铅银渣含有相当一部分可溶物且酸度较高，采用水热浸出-浮选工艺获得了较好的选矿指标。

条件实验研究表明，液固比为 2:1，浸出温度为 70°C，浸出时间为 2 h 进行水热浸出，金、银在渣中富集率较高。当磨矿细度-0.044 mm 占 85%，T19 用量为 4000 g/t，硫酸铜用量为 600 g/t，酯-30 用量为 500 g/t 时，经过一次粗选、两次精选、一次扫选的闭路实验流程，可获得银品位为 3805 g/t，银回收率为 86.82%的银精矿，银精矿中金的品位为 25.8 g/t，金回收率为 94.96%的较好指标，实现了铅银渣的综合利用。

参考文献:

[1] 周玉琳. 提高锌浸出渣中银浮选回收率的工艺改进[J]. 有色金属: 选矿部分, 2014(1): 39-42.
Zhou Yulin. The process improvements for improving silver flotation recovery from zinc leaching residues[J]. Nonferrous Metal: Mineral Processing, 2014(1): 39-42.

[2] 刘俊壮, 张明胜, 曹林杰, 等. 湿法冶炼锌渣中银的工艺矿物学及回收[J]. 矿冶, 2011, 20(4): 51-55.
Liu Junzhuang, Zhang Mingsheng, Cao Linjie, et al. The

- mineralogy and recycling of sliver in zinc slag of hydrometallurgical process[J]. *Mineral and Metallurgy*, 2011, 20(4): 51-55.
- [3] 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.
Zhou Guohua. Technology and theory studies of upgrading sliver recovery of flotation from zinc leaching residues[D]. Changsha: Central South University, 2002.
- [4] 程永彪. 锌浸出渣银浮选工艺试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
Cheng Yongbiao. Experimental study of silver flotation process from zinc leaching residue[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010.
- [5] 夏兆泉. 湿法-火法联合工艺回收银锌渣中有价金属[J]. *矿产保护与利用*, 2001(5): 43-46.
Xia Zhaoquan. Wet-fire joint process recycling valuable metals in the silver-zinc slag[J]. *Protection and Utilization of Minerals*, 2001(5): 43-46.
- [6] 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, 6(3): 15-18.
Li Liting. Experimental research on comprehensive recovery of lead, zinc, silver from a lead-silver residue [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2010, 6(3): 15-18.
- [7] 王瑞祥, 唐谟堂, 唐朝波, 等. 从高酸浸出渣中回收银研究[J]. *黄金*, 2008, 29(9): 32-35.
Wang Ruixiang, Tang Motang, Tang Chaobo, et al. Recovery sliver from zinc acid-leaching residue[J]. *Gold*, 2008, 29(9): 32-35.
- [8] 邓朝勇, 杨茂麟, 徐本军, 等. 用硫代硫酸钠从湿法炼锌渣中浸出银[J]. *湿法冶金*, 2011, 30(2): 147-148.
Deng Chaoyong, Yang Maolin, Xu Benjun, et al. With sodium thiosulfate leaching of silver from the wet zinc smelting slag[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 30(2): 147-148.
- [9] 邓朝勇, 张谊, 杨茂麟, 等. 用硫脲从湿法炼锌废渣中浸出银[J]. *湿法冶金*, 2011, 30(3): 232-233.
Deng Chaoyong, Zhang Yi, Yang Maolin, et al. With thiourea leaching of silver from wet zinc smelting slag[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 30(3): 232-233.
- [10] 杨志超. 白银难处理锌浸渣中银的回收研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
Yang Zhichao. Study on recovery silver from refractory zinc leaching residue of Baiyin[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.
- [11] 查辉, 葛英勇, 罗衡, 等. 从高酸锌浸出渣中浮选回收银的试验研究[J]. *中国矿业*, 2013, 22(7): 94-96.
Zha Hui, Ge Yingyong, Luo Heng, et al. Experimental research on recovering sliver from high acid zinc leaching residue with flotation[J]. *China Mining Magazine*, 2013, 22(7): 94-96.
- [12] 张平. 高温下浮选回收中浸渣中银的工艺及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2012.
Zhang Ping. The process and mechanism of flotation recovery sliver from zinc leaching residues[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2012.
- [13] Ott L. Leaching flotation joint law from zinc slag recovery of silver[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1995(4): 75-77.
- [14] 吕宪俊. 工艺矿物学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011.
Lv Xianjun. Process Mineralogy[M]. Changsha: Central South University Press, 2011.
- [15] 金云虹. 湿法炼锌浸出渣中银的赋存状态研究[J]. *北京矿冶研究总院学报*, 1993, 2(1): 76-81.
Jin Yunhong. Investigation on occurrence of sliver in leach residue from hydrometallurgical zinc plant[J]. *Journal of Bgrimm*, 1993, 2(1): 76-81.
- [16] 陈卫华. 硫化钠在锌浸出渣银浮选中的研究[J]. *有色金属: 选矿部分*, 2005(4): 45-46.
Chen Weihua. Sodium sulfide research in zinc leaching residue silver flotation[J]. *Nonferrous Metal: Mineral Processing*, 2005(4): 45-46.
- [17] 石美佳. 提高锌浸出渣中银浮选回收率的试验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
Shi Meijia. Technology of upgrading silver recovery of flotation from zinc leaching residues[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [18] Kim J Y, Stanley R W. Flotation of silver minerals and precipitates in acidic media[C]. *Silver: Exploration, Mining and Treatment*, Mexico City, 1988.
- [19] 马永涛, 王凤朝. 铅银渣综合利用探讨[J]. *中国有色冶金*, 2008, 8(3): 44-49.
Ma Yongtao, Wang Fengchao. Comprehensive utilization of lead silver[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2008, 8(3): 44-49.