铅锌矿伴生金、银、铟、锗和镓综合回收利用综述

张 松[1]，王 宇[2*]，陈 婷[2]
(1. 毕节市工业和信息化局 毕节市非煤矿山安全生产监督管理站，贵州 毕节 551700；
2. 毕节市能源局 毕节市煤矿瓦斯监控中心，贵州 毕节 551700)

摘 要：综述了我国铅锌矿中伴生贵金属金、银和稀散金属铟、锗和镓的资源概况，对相关回收技术进行了阐述。铅锌矿中的伴生金、银主要赋存于铅矿物中，低碱性条件有利于伴生金、银的浮选回收。稀散元素铟、锗和镓主要赋存于锌矿物中，回收率随锌矿物回收率的增加而增加；抑制锌的 $ZnSO_4$ 对稀散元素也有很强的抑制作用，$CuSO_4$ 活化剂可显著提高稀散元素的品位及回收率。

关键词：铅锌矿；选矿；伴生金；伴生银；稀散元素
中图分类号：TD953 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2019)S1-0111-04

Present Situation of Comprehensive Recovery and Utilization of Au, Ag, In, Ge and Ga in Lead And Zinc Ore

ZHANG Song[1], WANG Yu[2*], CHEN Ting[2]
(1. Bijie Municipal Bureau of Industry and Information Technology, Bijie City Non-coal Mine Safety Production Supervision and Management Station, Bijie 551700, Guizhou, China;
2. Bijie Energy Bureau, Bijie Coal Mine Gas Monitoring Center, Bijie 551700, Guizhou, China)

Abstract: This paper summarizes the resources of gold, silver and indium, germanium and gallium in China's lead-zinc mines, and expounds the related recovery technologies. The associated gold and silver in the lead-zinc ore mainly exist in the lead mineral. The low alkaline condition is favorable for the flotation recovery of the associated gold and silver. The rare elements indium, germanium and gallium mainly occur in zinc minerals, and the recovery rate increases with the increase of the recovery rate of zinc minerals; the $ZnSO_4$ inhibiting zinc also has a strong inhibiting effect on the rare elements, and the $CuSO_4$ activator can significantly improve the grade and recovery rate of the rare elements.

Key words: lead and zinc ore; mineral processing; associated gold; associated silver; rare element

中国铅锌矿石赋存条件复杂，有 50 多种共伴生组成，其中金、银、铟、锗和镓等稀贵金属极具很高综合回收价值和附加值[1-2]。一些学者对铅锌矿中伴生稀贵金属的分布规律、赋存状态、嵌布特征等工艺矿物学性质进行了研究，但铅锌矿伴生稀贵金属的选别及综合利用研究甚少[3-4]。长期以来，我国铅锌矿伴生稀贵金属的综合利用率远低于国际水平，因此，迫切需要加强对铅锌矿中伴生稀贵金属资源综合回收利用的研究。

1 中国铅锌伴生稀贵金属资源概况

1.1 伴生金、银资源概况

根据“中国黄金年鉴 2018”报告，截至 2017 年底，全国黄金查明储量在 13196.60 t 左右。其中，伴生金矿资源储量约占总储量的三分之一，几乎所有铅锌矿中都伴生有金，铅锌矿中的伴生金占伴生金储量的 13%，品位在 0.2~4.0 g/t 之间[5]。中国伴

收稿日期：2019-06-14
第一作者：张 松，男，硕士，工程师，研究方向：矿物学，选矿学，矿产综合利用。E-mail：402169727@qq.com
*通讯作者：王 宇，男，助理工程师，研究方向：采矿学，岩石学，煤矿开采与综合利用。E-mail：245958157@qq.com

生银矿资源丰富，保有储量 66000 t 左右，占银总保有储量的 58%，江西、湖北、广东、广西和云南的伴生银矿储量最多，现阶段，全国银产量 70%以上来自铅锌中的伴生银[6]。

1.2 伴生稀散元素资源概况

稀散元素在自然界中分布广泛，但是品位极低，独立矿床寥寥无几，尤其是铟、锗和镓等，通常与铁闪锌矿、闪锌矿及方铅矿等载体矿物伴生赋存。中国的铟资源占世界总铟储量的 70%左右，主要集中于云南、内蒙古、广西及广东等省份，占全国铟总储量 80%左右[7]。亚洲锗矿保有储量度为 3055 t，我国锗储量占世界第一位，主要分布在 11 个省区，其中云南、广东、山西、吉林、四川等省区的储量占全国锗储量的 96% (云南铟、锗储量均占全国第一位[8])。最新资料显示，全国镓矿已探明矿区接近 170 个，资源储量 136600 t，基础储量 7100 t，主要分布于内蒙、广西、山西、河南、贵州和云南 6 省区[9]。

2 铅锌矿中伴生稀贵金属综合利用现状

目前，大多数铅锌矿选厂均采用高碱工艺，高碱条件容易对伴生稀贵金属产生抑制作用，但对铅锌精矿的品位及回收率影响很大，导致铅锌混杂严重。所以在铅硫混浮工艺中，若要减少锌矿物的上浮，提高脱锌作业的选择性，必须考虑伴生稀贵金属的嵌布特征及其可浮性，并筛选出高效、选择性强的铅硫矿物捕收剂或组合捕收剂，以及锌矿物的高效抑制剂。在铅硫分离工艺中，研究低碱条件下黄铁矿的高效抑制剂，减少石灰用量，降低矿浆 pH 及浓度，提升铅精矿的浮选效果，从而提高稀贵金属的综合回收率，达到资源富集和回收利用的目的。

2.1 铅锌矿伴生金的回收

铅锌矿伴生金矿中金的回收利用价值很高，其价值甚至高于铅锌。微细粒金常与毒砂、黄铁矿等硫化矿物致密共生，导致其可浮性与多种硫化矿物相似，且赋存状态复杂，造成选别过程中金矿物流失严重[10]。近年来，研究学者采用新型活化剂、捕收剂及浮选新工艺以提高伴生金的回收率[11]。

云南某伴生金硫化铅锌矿含金 4.2 g/t、锌 0.42%、铅 1.09%及微量的砷，有用矿物相互侵蚀包含、嵌布关系复杂，浮选效果不好，有价金属富集困难，肖骏等[12]采用金铅硫混合浮选-金铅与硫砷分离-混浮尾矿浮锌的工艺流程，以 SA 为活化剂，DA-1、丁基黄药及乙基黄药为组合捕收剂进行金铅硫混合浮选，然后在高碱度(CaO 调节 pH)下进行金砷分离，最终得到含铅 55.84%、金 157.29 g/t 的铅精矿，含金 33.58 g/t 的硫砷精矿，含锌 44.01%的锌精矿，其中金、铅和锌的回收率分别达 90.03%、86.58%和 80.65%。

研究内蒙古某低品位铜铅锌矿工艺矿物学性质发现，金银的主要载体为铜铅的硫化矿，有价矿物互相包裹，嵌布粒度细，嵌布关系极为复杂。陈新林[13]采用铜铅混合浮选-尾矿混浮选锌-铜铅分离的工艺流程，以铜铅精矿为载体富集金、银，最终可获得金、银回收率分别为 85.92%、50.99%的铜精矿；金、银回收率分别为 5.50%、17.49%的铅精矿，金、银总回收率分别能达到 91.42%、68.48%，效果明显。

山东某硫化铅锌矿伴生金银矿中含金 4.30 g/t，银 23.80 g/t，金的主要载体为黄铜矿、方铅矿及黄铁矿。陈代雄等[14]采用 NHL-1 试剂诱导活化金，乙基黄药和 25 号黑药的组合捕收剂浮选铅和金，在自然 pH 条件下，获得含金 108.4 g/t、含铅 45.2%的铅精矿，金、铅的回收率分别达 91.7%、82.57%。

2.2 铅锌矿伴生银的回收

我国铅锌矿中伴生银矿物绝大多数都赋存于方铅矿中[15]。矿浆 pH 在 8~9 时，伴生银矿物在弱碱性条件下的可浮性最强，浮选后主要富集于铅精矿中。对于含硫较高的硫化铅锌矿，高碱条件下方铅矿可浮性最强，为了抑制硫的上浮，常以石灰作为 pH 调整剂加入矿浆，但高碱条件对银的回收产生不利影响。因此，浮选过程中要权衡利弊，在提高铅锌矿回收率的同时也要保障伴生银的回收率，提升产品附加值[16-17]。

锡铁山某铅锌矿原矿平均含铅 3.65%、锌 4.56%、硫 14.85%、金 0.44 g/t、银 44.50 g/t。金与黄铁矿、磁黄铁矿和白铁矿等硫化矿致密共生，银与方铅矿、铅矾和白铅矿等铅矿物共生，彭再华等人[18]为提升铅、金、银矿物及其连生体矿物的浮选回收率，以新型调整剂 T16、新型捕收剂酯-116，取得较好的效果。可获得的铅精矿中含金 1.89 g/t，回收率 23.97%，含银 752.6 g/t，回收率 75.17%。

黄万抚等[19]针对某富银铅锌矿，采用“抑锌浮铅”的优先浮选工艺流程，以 $ZnSO_4$+Na_2SO_4 为锌矿物的抑制剂，乙硫氮为铅矿物的捕收剂，优选浮选铅，再以 $CuSO_4$ 为活化剂、丁基黄药为捕收剂浮选锌，可获得含铅 52.56%、含银 3298.49 g/t 的铅精矿，铅、银回收率分别达 87.14%、65.05%；含锌

46.89%、银 314.27 g/t 的锌精矿，锌、银回收率分别达 83.70%、9.27%。

罗仙平等[20]以某复杂铅锌伴生银矿为研究对象，以组合药剂($CaCl_2$+LY-05)为黄铁矿的抑制剂，$ZnSO_4$ 为锌矿物的抑制剂，乙硫氮+丁铵黑药为铅矿物的捕收剂，在强酸性条件下采用“抑锌浮铅”优先浮选流程来分离铅、锌，并回收其中的银矿物。最终获得铅精矿含铅 65.15%，回收率为 60.29%，含银 3200 g/t，回收率为 44.09%；锌精矿含锌 58.25%，回收率为 83.65%，含银 230 g/t，回收率为 30.97%。

西南某氧化铅锌伴生银矿的矿物组成为白铅矿、铅铁矾、菱锌矿、异极矿和褐铁矿。其中，银与铅呈类质同象。张爱萍等[21]采用 AF 新型药剂对铅和银同时浮选，在浮选氧化锌时不脱泥直接加新型捕收剂 LW51，最终可得到含铅 42%，含银 1460 g/t 的铅精矿，铅、银回收率分别达到 70%、77%；含锌 20.15%的锌精矿，回收率达 63.92%。

张平发等[22]以白音诺尔铅锌矿伴生银为研究对象，采用 25 号黑药与丁胺黑药的组合药剂为捕收剂，降低石灰用量来减少银的流失，铅锌分离时采用以 $ZnSO_4$ 为主，配合使用 $NaSO_3$ 和 Y-1 的组合药剂，抑制锌矿物，优先浮选出铅矿物；再以石灰为 pH 调整剂，$CuSO_4$ 为活化剂，丁黄药为捕收剂浮选锌矿物，最终得到含铅 65.56%，含银 778.0 g/t 的铅精矿，铅、银回收率分别达到 87.33%、55.03%；得到含锌 50.97%，含银 63.1 g/t 的锌精矿，锌、银回收率分别达到 91.81%、20.95%。

曹进成等[23]针对山东某铅锌银多金属矿发现，该矿虽然矿物组成复杂、嵌布特征复杂，但可浮性很强。于是，采用优先浮选矿物流程，以异丙黄药和乙硫氮的组合药剂为捕收剂，$ZnSO_4$ 和 NaS_2O_3 的组合药剂为抑制剂，有效将铅、锌分离。最终获得含铅 70.04%，铅回收率 97.75%，含银 1542 g/t，银回收率 79.56%的铅精矿；含锌 43.73%，回收率 82.55%的锌精矿。

班丽瑛等[24]针对某银铅锌多金属矿石采用银铅优先浮选-浮选尾矿浮锌工艺回收其中有价金属。以 25 号黑药与丁胺黑药组合药剂为铅矿物捕收剂，石灰和 NaS_2O_3 为毒砂的抑制剂，优选浮选铅矿物；在浮选锌矿物时，以水玻璃为分散剂，$CuSO_4$ 为活化剂，丁铵黄药为捕收剂回收锌矿物。最终获得含铅 53.51%、含银 2370 g/t 的铅精矿，铅、银回收率分别达 96.26%、95.08；含锌 43.67%、含银 390 g/t 的锌精矿，锌、银回收率分别达 62.63%、1.26%。

2.3 铅锌矿伴生铟、锗和镓的回收

我国拥有丰富的铅锌矿资源，铟、锗和镓等稀散元素丰度也高，但回收难度大、成本高，回收效果不理想，一般情况下，易造成所需回收的主金属矿物不一致，很难同时满足稀散金属和主金属的同时回收，导致有价元素大量流失。因此，需深入研究含稀散元素载体矿物的工艺矿物学性质和浮选特性，找到有效的选别方法，提高稀散元素回收率，达到资源综合利用的目的。

杨琳琳等[25]通过对不同选矿工艺流程及药剂制度下铟的走向分析发现，在酸性和碱性条件下浮选闪锌矿，铟易集聚于锌精矿中，但在碱性条件下铟精矿的回收率高于酸性条件。肖仪武[26]研究云南某铅锌矿深部矿体稀散元素的矿物学性质发现，初步判定锗和镉以类质同象存在于闪锌矿中，在浮选过程中，锗和镉富集于锌精矿，回收率随锌回收率的增加而增加。

邓卫等[27]等研究了凡口铅锌矿选矿过程中锗、镓在各选矿产品中的分布规律，发现锗、镓主要富集在锌精矿中，通过电化学调控浮选工艺，使锗、镓在锌精矿中富集，锗的回收率从 87.89%提高到 92.73%，镓从 52.80%提高至 62.68%，而硫精矿及尾矿中锗、镓中的占比下降明显。

童雄等[28]在研究文山都龙矿区含铟铁闪锌矿的浮选过程中，对比了 $CuSO_4$ 和新型活化剂 X-1 对锌及伴生铟的作用效果。研究表明，X-1 活化效果明显优于 $CuSO_4$，锌精矿中锌品位和回收率显著提高，铟品位由 265 g/t 提高到 330 g/t，铟的回收率达到 41.85%，提高幅度达 10%，镉品位可以提高到 0.13%，回收率提高幅度达 18%。

云南某地锌铟多金属硫化矿的主要矿物组成为铁闪锌矿、磁黄铁矿和毒砂，富含银、镓、铟等稀贵金属。曾茂青等[29]采用中矿再选工艺成功地分离了铁闪锌矿与毒砂。最终获得含锌 41.56%，回收率为 93.08%的锌精矿；富集在锌精矿中的银品位 101 g/t、回收率 31.05%，镓品位 9.89 g/t、回收率 96.79%，铟品位 246 g/t、回收率 91.39%。

童雄等[30]通过单矿物试验，研究了丁基黄药对黄铁矿及载铟、载锗闪锌矿的浮选行为。研究发现，在酸性条件下，以丁基黄药捕收剂，能有效提升载铟和载锗闪锌矿上浮率和吸附量，效果明显。在碱性条件下，矿物的上浮率和对丁基黄药的吸附量都明显地下降。载铟闪锌矿在弱碱条件下(pH<9)，以

X-43 为活化剂，上浮率高，对黄铁矿的活化效率更低，更有利于锌硫分离。实际矿物试验表明，在 pH=9.5 时使用新型活化剂 X-43 可以得到较好的浮选指标，可获得含锌为 45.34%，回收率为 89.84%，含铟 350.70 g/t，回收率 68.76%的锌精矿。

3 结语

1) 铅锌矿中的伴生金、银主要赋存于铅矿物中。在浮选铅锌矿的同时，加入诱导活化金银的活化剂及对金银有较好捕收性的黑药类捕收剂，可与常规药剂之间形成互补效应。在低碱性条件下，有益于伴生金、银的回收。

2) 铅锌矿中的稀散元素主要赋存于锌矿物中，回收率随锌矿物回收率的增加而增加。抑制锌的 $ZnSO_4$ 对稀散元素也有很强的抑制作用，$CuSO_4$ 活化剂可显著提高稀散元素的品位及回收率。

3) 了解铅锌矿中伴生稀贵金属的分布及赋存状态，着重研究有益于浮选回收铅锌矿中伴生稀贵金属的新型药剂及新工艺，在提高铅锌矿品位及回收率的同时，提高伴生稀贵金属的回收率，实现资源最大化利用将是未来的发展趋势。

参考文献：

[1] 薛亚洲, 王海军. 我国铅锌矿资源综合利用现状[J]. 中国矿业, 2005, 14(8): 41-42.

[2] 韩玉光, 方建军, 尧章伟. 硫化铅锌矿中伴生银回收研究进展[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 79-85.

[3] 袁莹, 祝新友, 王艳丽等. 我国铅锌矿床伴生稀散元素分布与赋存状态研究综述[J]. 矿物学报, 2011: 316-317.

[4] 赵福刚. 我国铅锌矿选矿技术现状[J]. 有色矿冶, 2007, 23(6): 20-25.

[5] 张华, 潘锦华, 赵俐. 世界金矿资源供需形势分析[J]. 中国矿业, 2007, 16(3): 14-15.

[6] 邹坚坚. 富银铅锌矿浮选分离试验研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.

[7] 杜轶伦, 张福良, 胡永达, 等. 铟矿资源开发形势分析及管理对策建议[J]. 中国矿业, 2014(2): 11-15.

[8] 崔毅琦, 童雄, 周庆华, 等. 我国伴生稀散金属锗镓的选矿回收研究概况[J]. 中国工程科学, 2005(S1): 161-165.

[9] 尹书刚, 陈后兴, 罗仙平. 镓的资源、用途与分离提取技术研究现状[J]. 四川有色金属, 2006(2): 24-27.

[10] 陈代雄, 谢超, 徐艳. 高金铅锌矿浮选新工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2007(5): 6-11.

[11] 周文波, 刘涛, 吴卫国. 金的提取技术[J]. 矿业快报, 2007(2): 14-18.

[12] 肖骏, 陈代雄, 覃文庆. 某伴生金硫化铅锌矿浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(4): 20-25.

[13] 陈新林. 内蒙古某低品位铜铅锌矿石中金银回收工艺研究[J]. 金属矿山, 2011(9): 107-110.

[14] 陈代雄, 谢超, 徐艳, 等. 高金铅锌矿浮选新工艺试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2007(5): 1-4.

[15] 戴自希. 世界白银资源和开发利用现状[J]. 世界有色金属, 2004(7): 29-34.

[16] 蔡玲, 孙长泉, 孙成林. 伴生金银综合回收[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.

[17] 叶富兴, 宋宝旭, 胡真. 硫化铅锌矿中共伴生银的强化综合回收技术研究现状和发展概况[J]. 有色金属(选矿部分), 2013: 15-18.

[18] 彭再华, 蒋素芳. 提高锡铁山铅锌矿中伴生金银回收率的试验研究[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(1): 14-17.

[19] 黄万抚, 陈园园, 文金磊. 某低品位富银铅锌矿选矿试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2014, 34(2): 45-49.

[20] 罗仙平, 周贺鹏, 周跃. 提高某复杂铅锌矿伴生银选矿指标新工艺研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(3): 36-39.

[21] 张爱萍, 王仁东, 谭兵. 西南某高铁银铅锌氧化矿浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(3): 30-32.

[22] 张平发, 宫晓军. 白音诺尔铅锌矿伴生银综合回收技术研究与生产实践[J]. 金属材料与冶金工程, 2013, 41(4): 30-32.

[23] 曹进成, 曹飞, 吕良, 等. 山东某铅锌银多金属矿选矿试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2012(1): 20-21.

[24] 班丽瑛, 黄海静, 黄海露. 某难选银铅锌多金属矿石选矿试验研究[J]. 湿法冶金, 2014, 33(2): 97-100.

[25] 杨琳琳, 程伟, 文书明, 等. 广东某闪锌矿选矿过程中铟的行为走向探讨[J]. 矿业快报, 2007(1): 26-28.

[26] 肖仪武. 会泽铅锌矿深部矿体稀贵金属的赋存状态[J]. 矿冶, 2003, 12(2): 30-32.

[27] 邓卫, 刘侦德, 阳海燕, 等. 凡口铅锌矿锗和镓资源与回收[J]. 有色金属, 2002, 54(1): 54-57.

[28] 童雄, 刘四清, 周庆华, 等. 含铟高铁闪锌矿的活化[J]. 有色金属, 2007, 59(1): 91-93.

[29] 曾茂青, 李玺, 王世涛, 等. 云南某地锌铟多金属硫化矿的综合回收利用研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2010(2): 9-12.

[30] 童雄, 邓政斌, 王晓, 等. 铟和锗的载体锌矿物的浮选行为差异及新型活化剂的研究与应用[J]. 有色金属(选矿部分), 2013: 119-123.