

锌浸出渣中银的浮选回收综述

敖顺福

(云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655011)

摘 要: 锌浸出渣是湿法炼锌过程中产生的固体废弃物, 其含有的银具有巨大的经济价值, 浮选回收银是重要的途径。锌浸出渣中浮选回收银, 面临着含银矿物种类多而分散、矿物粒度细、酸性强及难免离子含量高等综合叠加影响。部分锌浸出渣可采用直接浮选法回收银, 但对银赋存状态异常复杂的锌浸出渣, 直接浮选往往难以实现银的高效选别回收, 多采用进行一定的预处理后再浮选的间接浮选法。常用的预处理技术主要有浆洗、磨矿、外加载体、焙烧及热酸浸出等, 预处理可针对性的调控矿浆环境、改变矿物的赋存状态及矿物表面性质, 以提高选择性和捕收能力。各种预处理都有其独特的优缺点, 合适的预处理技术结合湿法炼锌工艺或预处理技术的有机联合应用, 对浮选回收锌浸出渣中的银将更为有效。

关键词: 有色金属冶金; 锌冶金; 浮选; 预处理; 银精矿

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)03-0082-07

A review on flotation recovery silver in zinc leaching residues

AO Shun-fu

(Yunnan Chihong Zn&Ge Co. Ltd., Qujing 655011, Yunnan, China)

Abstract: Zinc leaching residues are solid wastes produced in the process of zinc hydrometallurgy, but they contained valuable silver and the flotation method is an important way to recover silver. The flotation recovery of silver in zinc leaching residues is faced with the combined effects of various and dispersed silver-containing minerals, fine mineral particle size, strong acidity, high unavoidable ions content. Some zinc leaching residues can be recovered by the direct flotation method, but for zinc leaching residues with extremely complex silver occurrence state, it is often difficult to achieve high-efficiency separation and recovery of silver by the direct method, while the indirect flotation method is mostly used after certain pretreatment. The commonly used pretreatment technologies mainly include slurry washing, grinding, external-carrier, roasting and hot acid leaching. Pretreatments can adjust and control the pulp properties, change the occurrence state of silver and surface properties of minerals to improve selectivity and collection capacity. Each pretreatment has its unique advantages and disadvantages. An appropriate pretreatment technology combined with zinc hydrometallurgy process or organic combined the application of pretreatment technology will be more effective for flotation recovery silver in zinc leaching residues.

Key words: non-ferrous metallurgy; zinc metallurgy; flotation; pretreatment; silver concentrates

银是一种重要的贵金属。除在金融领域发挥重要作用外, 因银化学性质稳定, 具有良好的导电性、导热性、反射性及延展性等理化性能, 被广泛应用于银饰品、导电导热材料、感光材料、防腐蚀材料

及合金材料等, 成为用量最大的贵金属。随着银矿资源被不断开发, 全球呈现出开采品位降低, 入选矿石质量变差, 整体产出率降低的趋势, 供应将会趋紧^[1-2]。

收稿日期: 2021-11-14

第 者: 敖顺福, 男, 高级工程师。研究方向: 选矿技术、矿产综合利用及清洁生产。E-mail: aoshunfu1982@126.com

在传统锌湿法冶金过程中, 绝大部分的银残留在锌浸出渣中得到富集, 含银达到 100~600 g/t^[3], 高于我国银矿床 80~100 g/t 的最低工业品位。当前世界锌产量的 85% 以上由湿法炼锌工艺生产, 每生产 1 吨电锌产出 0.9~1.0 吨锌浸出渣, 而 2020 年我国锌产量为 643 万吨, 仅我国每年就产生数百万吨的锌浸出渣, 且呈逐年增长, 锌浸出渣中的银具有巨大的经济价值^[4-5]。锌浸出渣堆积存放, 造成银资源浪费, 占用大量土地资源, 存在直接或潜在的安全隐患和环境风险, 从锌浸出渣中回收利用银显得非常重要和迫切。

采用浮选法处理锌浸出渣是回收银的一种重要途径。但不同于原生矿石的浮选, 锌浸出渣中浮选回收银面临着含银矿物种类多而分散、矿物粒度细、酸性强及难免离子(矿物的溶解与分解、矿浆用水引入以及磨矿介质磨损等新产生的离子)含量高等的综合叠加影响。因此, 锌浸出渣中浮选回收银的技术问题已成为了国内外研究的焦点, 基于近 20 年来的相关文献, 本文对锌浸出渣中浮选回收银进行综述分析, 为相关技术发展提供参考。

1 湿法炼锌工艺及渣中银的浮选特性

1.1 湿法炼锌工艺

现代冶金锌的生产方法分为火法和湿法两大类。其中湿法炼锌工艺具有生产规模大、能耗低、作业条件好和自动化程度高等优点, 从而得到迅速发展, 其已经成为国内外最主流的锌冶炼方法。湿法炼锌处理硫化锌精矿一般要预先进行焙烧, 使硫化锌转变为易于被稀硫酸溶解的氧化锌, 在湿法浸出过程中与氧化锌一道溶解进入溶液的还有杂质金属。硫酸锌浸出液中的杂质将严重影响下一步的电积过程, 因此硫酸锌溶液须进行净化。净化后的硫酸锌溶液经电积后, 阴极析出锌, 最终熔化铸锭, 即产出电锌; 而浸出工艺剩下的渣称为锌浸出渣。在 1980 年代, 还发展了取消锌精矿焙烧工艺的氧压浸出法, 硫化锌精矿在一定压力和温度条件下, 直接酸浸可获得硫酸锌溶液^[6-7]。

1.2 锌浸出渣中银的浮选特性

根据锌冶炼工艺和浸出液除铁工艺, 锌浸出渣可分为黄钾铁矾渣、针铁矿渣及赤铁矿渣等。加之受处理的锌原料成分特性的影响, 各类渣中所含的矿物种类和有价元素的数量不尽相同, 但银是普遍存在且具有较高回收价值的元素之一。

锌浸出渣组成普遍较为复杂, 原生矿物及冶炼

中形成的次生物质粒度均较细, 其中赋存的银绝大部分分布在 -0.074 mm 的细颗粒中, 因此可以免去磨矿直接进行选别。锌浸出渣中的银矿物种类较多, 其中以硫化银和自然银最为常见, 少部分银以氧化银、氯化银、硫酸银、硝酸银、硅酸银及银铁矾等化合物形态存在。硫化银和自然银等具有一定的可浮性, 因此可以使用浮选方法进行银的选别回收^[8]。锌浸出渣中矿物粒度细、酸性强及难免离子含量高, 甚至部分载银矿物被铁酸锌、铁矾等化合物包裹, 裸露的载银矿物变少, 且在锌冶炼过程中加入的药剂造成载银矿物表面的污染严重, 不利于浮选药剂与载银矿物的作用, 造成锌浸出渣中银的浮选回收极其困难。

浮选应用范围广, 适应性强, 分选效率高, 已成为选别处理锌浸出渣的主要方法。根据锌浸出渣的性质, 锌浸出渣浮选回收银可采用直接浮选法。但对于银赋存状态异常复杂的锌浸出渣, 直接浮选往往难以实现银的高效选别回收, 多采用预处理后再浮选的间接浮选法。

2 银的直接浮选

直接浮选具有工艺流程短、设备配置少、易于操作、运行成本低等优势, 在选别处理锌浸出渣的应用中具有重要地位。但大多数锌浸出渣的酸性强、矿浆温度高、难免金属离子含量高, 虽然黄药是应用最为广泛的硫化矿捕收剂, 而在这样的矿浆环境下黄药类捕收剂难以发挥药效且容易分解, 因此性能更为稳定的黑药、硫氮等作为捕收剂相对更为适用, 且为了满足多种载银矿物的强化选别回收, 多使用组合捕收剂。研发使用新型高效捕收剂更是研究的热点, BJX、RS-1、H-4、HT-1[#]等新型高效捕收剂在应用中取得了较好效果。

某锌冶炼厂高温高酸工艺得到的难选锌渣, 以六偏磷酸钠为分散剂, 硫化钠为活化剂, 丁胺黑药+乙硫氮组合用药的药剂制度下, 采用“1 次快速浮选, 1 次粗选 2 次精选 2 次扫选”工艺的闭路试验, 获得含银 3087 g/t、回收率 5.67% 的银精矿 1, 含银 2186 g/t、回收率 61.23% 的银精矿 2^[9]。

国内某冶炼厂锌浸出渣含银 238 g/t, 在矿浆浓度为 38.5% 的条件下, 免去预处理环节, 采用一种新的高选择性捕收剂 BJX, 直接通过 1 次粗选 2 次精选 3 次扫选的闭路试验流程进行处理, 获得含银 10075 g/t, 银回收率为 80.17% 的银精矿, 相比现场生产指标, 回收率提高了 5 个百分点^[10]。

某锌精矿浸出尾渣含银 375 g/t, 在矿浆 pH 值为 4 条件下, 以 RS-1 为捕收剂, 通过 2 次粗选 2 次精选 2 次扫选的浮选流程, 获得精矿银品位 2531 g/t、银回收率 79.20%^[11]。

株洲冶炼厂锌浸出渣浮选回收银, 采用 1 次粗选 3 次精选 3 次扫选的工艺流程及丁胺黑药为捕收剂, 银的回收率在 40%~60%之间; 使用银的特效浮选捕收剂 H-4 及活化剂 NS-6, 采用 1 次粗选 1 次精选 3 次扫选的流程进行闭路试验, 获得银回收率 84.5%、银品位为 0.46%银精矿^[12]。

某湿法炼锌浸出渣含银 350 g/t, 银主要以自然银存在, 占 60.13%, 采用高效捕收剂 HT-1[#]、起泡剂 HT-2[#]进行浮选, 经过 1 次粗选 4 次精选 3 次扫选工艺, 获得产率 4.39%, 含银 6616 g/t, 银回收率 82.98%的银精矿^[13]。

锌浸出渣直接浮选普遍需要投加大量的选矿药剂来改善选别效果, 且选矿废水中残留的选矿药剂还可能在回用中对湿法炼锌工艺也造成影响, 因此需系统结合湿法炼锌工艺选择确定浮选工艺流程及药剂制度。

3 银的预处理再浮选

浮选回收锌浸出渣中的银具有较好的应用前景, 但对于银赋存状态异常复杂的锌浸出渣, 为实现对银矿物较好的选别回收, 浮选之前不得不进行一定的预处理, 常用预处理技术主要有浆洗、磨矿、外加载体、焙烧及热酸浸出等。

3.1 浆洗-浮选

锌浸出渣含有较多的微细粒级, 且含有大量锌、铅、铁、钙及镁等难免离子。过多的微细粒级会影响浮选效果, 难免离子的存在会直接或间接的作用于矿物表面、矿浆电位及浮选药剂等, 从而使浮选药剂对矿物的选择性作用降低、浮选药剂消耗量增加等。对锌浸出渣矿浆进行浆洗、脱水, 浆洗渣加水二次浆化后再浮选银, 浆洗起到调节矿浆 pH 和降低锌浸出渣矿浆中矿泥及难免离子等作用, 可改善浮选效果。

株洲冶炼厂采用 1 次粗选 3 次精选 2 次扫选及中矿顺序返回的流程进行锌浸出渣中银的浮选回收, 通过稳定浮选给矿性质、压滤机浆洗降低溶液含锌以及稳定浮选流量, 其中压滤机浆洗将浮选原矿含锌离子浓度由 160~180 g/L 降低至 90~100 g/L, 最终锌浸出渣中银的浮选回收率可以提高 10%左右, 年创效益 3050 万元^[14]。

某锌浸出渣中含银 228 g/t, 但粒度细、酸性强及银的物相分布复杂。采用添加乳化煤油选择性絮凝矿浆中的微细颗粒增大表观粒度, 并通过洗矿调节矿浆 pH 值以及降低矿浆中锌离子的浓度, 以六偏磷酸钠为分散剂, 丁基胺黑药为捕收剂, MIBC 为起泡剂。采用 1 次粗选 2 次扫选的浮选工艺, 可获得含银 3439 g/t, 回收率为 76.54%的浮选精矿^[15]。

某湿法炼锌酸浸渣银品位 200 g/t, 但渣中可溶物产率为 40.32%, 锌溶解率达 79.35%, 铅溶解率 82.29%, 而银几乎不溶于水。直接浮选发现可溶物中锌、铅等离子对浮选的影响较大, 进而采用浮选前进行溶解脱水, 以 YL+YS 为分散剂、丁基胺黑药为捕收剂、松醇油为起泡剂, 经 1 次粗选 3 次扫选 2 次精选的浮选工艺, 获得银品位 8349 g/t、回收率 72%的银精矿^[16]。

湖南某湿法炼锌厂的锌浸出渣含银 325 g/t, 银主要以自然银和硫化银存在, 含有大量的可溶性硫酸盐, 使得浮选矿浆中出现大量锌离子, 对银浮选十分不利, 将浸出渣造浆后过滤, 再二次造浆后用于浮选, 以丁胺黑药为捕收剂, 同时利用乳化煤油的聚团作用增强对细粒级银的回收, 通过 1 次粗选 1 次扫选 2 次精选的浮选工艺, 获得银品位为 2477 g/t、回收率 80.06%的银精矿^[17]。

浮选需要消耗大量的水, 选别精矿及尾矿的过滤液的排出, 会使得废水的收集处理循环利用变得复杂。锌浸出渣浆洗无疑还会进一步增加用水量, 浆洗液返回锌冶炼系统循环利用, 易造成系统体积额外增加以及系统有害杂质离子的富集, 而排入末端废水处理会造成废水处理负荷增加。

3.2 磨矿-浮选

矿物的分选需要合适的粒度。部分锌浸出渣的粒度组成仍不能符合浮选高效分离的要求, 需进一步磨矿以提高有用矿物与脉石的有效解离。合适的磨矿还使得锌浸出渣中矿物颗粒的新鲜表面、比表面积及分散性的增加, 以及矿物颗粒晶体结构改变和矿浆电化学调控等, 可进一步提高浮选分离效果。

某锌浸出渣银选矿厂的浮选试验研究与生产实践中, 进行了再磨浮选与直接浮选的对比研究。结果表明, 再磨重新暴露出银及其伴生矿物的新鲜表面, 以利于捕收剂对其作用。与直接浮选相比, 银回收率提高了 13%左右, 银回收的产值远远地高于再磨的选矿成本投入^[18]。

某湿法冶炼锌渣中银矿物主要为自然银、金银矿。在磨矿细度 - 0.043 mm 占 82%, 捕收剂在球磨

机中和粗选中分别各加入 1/2, 通过 1 次粗选 4 次精选 2 次扫选的闭路试验流程, 从含银 80 g/t 的渣中获得含银 6518 g/t、回收率 71.57% 的银精矿^[19]。

某锌浸出渣中 90% 以上的银集中在 - 0.074 mm 的细粒级, 且一部分银被包裹。通过磨矿细度试验确定最佳磨矿粒度 - 200 目为 90.72%, 采用氯化钠、硫化钠作为调整剂, 乙硫氮十丁基铵黑药的组合捕收剂, 通过 1 次粗选 2 次精选 3 次扫选的闭路试验流程, 得到了品位达到 1860~2060 g/t、回收率达到 75.2%~79.0% 的银精矿^[20]。

锌浸出渣的粒度细, 易溶物含量高, 再磨可使被包裹的银矿物充分的单体解离及暴露更多的新鲜表面。但再磨后粒度太细会降低矿物与气泡发生碰撞粘附的概率, 以及产生更多的难免离子, 会恶化浮选指标, 且再磨后的锌浸出渣粒度变细也不便于后续的处置或利用, 因此再磨预处理的选用要慎重考虑。在磨矿设备选用方面, 常规的卧式球磨机设备并不能很好的满足细磨要求, 宜选用搅拌磨、艾萨磨等细磨设备^[21]。

3.3 外加载体-浮选

外加载体预处理浮选是利用其它易浮的物质作为载体, 选择性的吸附锌浸出渣中的微细粒载银矿物并与之一同浮出的方法。是选别微细粒载银矿物极为有效的方法之一, 开拓了微细粒锌浸出渣浮选回收银的技术领域。

甘肃某湿法炼锌厂锌浸出渣组成复杂、粒度细、酸性强, 银的赋存状态主要为含银闪锌矿、硫化银和类质同相中的银。用 - 0.074 mm 粉末状、高比表面积的物质 AC-0 作为载体, 石灰为 pH 调整剂、丁铵黑药和 GC 为捕收剂, 通过 1 次粗选 1 次精选 1 次扫选和中矿集中返回粗选的浮选流程, 在矿浆自然 pH=2 和 pH=4 条件下, 分别可获得银品位为 3363 g/t、回收率为 71.01% 和银品位为 3760 g/t、回收率为 69.47% 的银精矿^[22]。

内蒙古某湿法炼锌厂锌浸出渣中的银主要以微细粒分布, 常规浮选回收率低下。以 - 0.037 mm 粒度的有机物 AC-0 为载体、石灰为 pH 调整剂、硫化钠为活化剂、丁铵黑药和乙硫氮酯为捕收剂, 通过 1 次粗选 1 次精选 1 次扫选闭路载体浮选流程, 获得银精矿银品位为 8670 g/t、银回收率为 61.67%^[23]。

某湿法炼锌厂锌浸出渣含银 340 g/t。以硫化钠作调整剂, OC 为浮选载体, 以 ABD 及 GC 为组合捕收剂, 控制矿浆 pH 值 3.0~4.0, 经 1 次粗选 1 次精选 1 次扫选, 中矿集中返粗选的流程, 获得银品

位为 10890 g/t、银回收率为 77.43% 的银精矿^[24]。

内蒙古某湿法炼锌浸出渣 - 75 μm 占 92.48%, 银含量达 218 g/t, 75.51% 的银以金属银、硫化银及硫化物包裹银的形式存在。以活性炭为微细粒银矿物浮选的载体和溶解银的吸附剂, 采用 1 次粗选 3 次精选 2 次扫选及中矿顺序返回流程, 获得银品位为 4084 g/t、银回收率为 79.63% 的银精矿^[25]。

河南某锌冶炼厂低酸浸出渣浮选回收银进行了浮选优化工业试验。采用原生产流程, 使用有机载体活性炭实施载体浮选, 微细金、银优先吸附在载体上再随泡沫产品进入精矿。用 Z-200 作辅助捕收剂, 不再添加黄药, 调整矿浆浓度、浮选机转速等。工艺优化后, 银精矿品位由 3000 g/t 提高至 6740 g/t, 银回收率由 60%~64% 提高到 73.17%, 精矿产率降低到原工艺的 1/3, 减少了银精矿所带走的锌损失, 精矿中金品位由 1.5 g/t 提高到 5.3 g/t 以上^[26]。

外加载体预处理浮选可以采用常规的药剂和普通的选矿设备, 且不用延长工艺流程, 并便于在原有的浮选工艺流程中改造应用。但外加载体预处理浮选会增加选矿药剂消耗, 且还可能存在后续对载体与银精矿分离的问题。

3.4 焙烧-浮选

锌浸出渣中的铁酸锌、铁矾等物质的大量存在并包裹银矿物, 使银的浮选回收率降低。焙烧预处理主要是通过焙烧破坏或分解锌浸出渣中的铁酸锌、铁矾等物质, 使被包裹的载银矿物暴露出, 甚至焙烧转化为硫化银和单质银, 从而易于被浮选捕集回收。

西北某铅锌冶炼厂湿法冶炼渣中铅银矿物被铁酸锌包裹, 利用传统的浮选工艺难以有效回收。通过将铅银渣在 650°C, 硫酸用量为 25% 的条件下进行酸性焙烧 50 min 后浮选的联合工艺流程可以获得含铅 46.76%、铅回收率 75.89%, 含银 2846 g/t、银回收率为 84.06% 的铅银精矿。酸性焙烧破坏包裹铅银的铁酸锌包裹层, 其中的有价铅银矿物得以释放, 是提高浮选回收铅银渣中铅银的主要原因^[27]。

甘肃白银某冶炼厂湿法炼锌渣粒度较细, 银以硫酸银、自然银、氯化银、硫化银及氧化银等多种物相形式存在。其中赋存在铅铁矾中的银占到 64.74%, 不宜直接浮选回收银。采用焙烧预处理后再浮选的联合工艺, 在一般空气环境, 焙烧温度为 650°C, 焙烧时间为 2.5 h, 再采用 1 次粗选 1 次精选 1 次扫选和中矿集中再选返回粗选的浮选闭路流程, 获得银品位 5334 g/t、银回收率 71.41% 的银精

矿产品。锌浸渣焙烧热分解破坏了铁矾类的物质结构,水铁矾和黄钾铁矾基本消失,从而使包裹于其中的银得以释放^[28]。

内蒙古某黄钾铁矾渣粒度极细,且大部分银都分布在 -0.025 mm 细粒级黄钾铁矾中,直接浮选回收银效果较差。通过还原焙烧,温度 600°C ,焙烧时间 1 h ,还原剂碳的含量 10% ,再经脱碳-洗涤-2次粗选3次精选3次扫选浮选流程,最终得到了银品位 7516 g/t 、回收率 81.49% 的银精矿。焙烧后黄钾铁矾中的银矿物主要成分转变为单质银与硫化银,其中硫酸银经焙烧最终还原产物为单质银^[29]。

焙烧预处理后再浮选可以改善银的浮选回收效果,但焙烧工艺复杂、环境污染严重、耗能大及生产运行成本高。且焙烧对给料成分变化敏感,操作不当还易造成过烧或欠烧。

3.5 热酸浸出-浮选

热酸浸出是一种强化浸出手段。在高温高酸条件下使锌浸出渣中难溶的铁酸锌得到有效分解,进一步提高锌的浸出率,而银在浸出渣中得到富集提高,以及释放被包裹的载银矿物,以便浮选回收。

某高酸锌冶炼渣中银品位为 360 g/t ,银以硫化银和氧化银为主,其中硫化银占有银的 64.26% ;银矿物粒度细小, -500 目 占 90% 以上,绝大多数被黄钾铁矾包裹。采用硫酸加热浸出除锌、铁,酸浸渣以戊基黄药+丁铵黑药为捕收剂,松醇油为起泡剂,以六偏磷酸钠、硅酸钠及硫化钠为调整剂,选别得到银精矿品位 3201 g/t ,银回收率 82.58% ^[30]。

比利时巴伦电锌厂从高温高酸锌浸出渣中采用浮选生产含银 24 kg/t 的银精矿,银总回收率达到 92% 以上。浮选法成功的原因是该厂采用了有效的热酸浸出工艺,该工艺溶解铁酸锌及分解铁矾,被包裹的银得到了有效释放^[31]。

相对于焙烧预处理破坏或分解锌浸出渣中的铁酸锌、铁矾等物质释放出载银矿物,热酸浸出预处理的选择性强和能耗低,酸浸液可以返回锌冶炼的酸浸工序循环使用。在湿法炼锌冶炼厂制定冶炼工艺流程时宜一并统筹考虑,尤其是浸出液净化除杂等,以便为锌湿法冶炼工艺及后续浮选回收银创造更加有利的条件。

4 结语

1) 湿法炼锌工艺已成为国内外最主流的锌冶炼方法。其产生的浸出渣种类多,但银是锌浸出渣中普遍存在且具回收价值的元素之一。采用浮选法

处理是锌浸出渣中银回收利用的一种重要途径。

2) 锌浸出渣中浮选回收银面临着含银矿物种类多而分散、矿物粒度细、酸性强及难免离子含量高等的综合叠加影响。虽然锌浸出渣浮选回收银可采用直接浮选法,但对银赋存状态异常复杂的锌浸出渣,直接浮选往往难以实现银的高效选别回收。

3) 为实现银的充分选别回收,实际生产中多采用预处理后再浮选的间接浮选法。常用的预处理技术主要有浆洗、磨矿、外加载体、焙烧及热酸浸出等。各种预处理都有独特的针对性、环保性及经济性等,合适的预处理技术结合湿法炼锌工艺或预处理技术的有机联合应用,对浮选回收锌浸出渣中的银将更为有效,预处理-浮选是重要的研究方向。

参考文献:

- [1] 敖顺福. 我国铅锌矿中伴生银的选矿特征及其强化浮选回收技术进展[J]. 中国矿山工程, 2017, 46(5): 17-22.
AO S F. The processing characteristics of associated silver in lead-zinc ores and technical progress of its strengthening flotation technology in China[J]. China Mine Engineering, 2017, 46(5): 17-22.
- [2] 张亮, 杨卉芄, 冯安生, 等. 全球银矿资源概况及供需分析[J]. 矿产保护与利用, 2016, (5): 44-48.
ZHANG L, YANG H P, FENG A S, et al. Study on general situation and analysis of supply and demand of global silver resource[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016(5): 44-48.
- [3] 周国华, 薛玉兰, 蒋玉仁, 等. 湿法炼锌渣中浮选回收银的研究进展[J]. 有色矿冶, 2000, 16(4): 21-24.
ZHOU G H, XUE Y L, JIANG Y R, et al. The advances and trends of recovery of silver by flotation from the zinc primary leaching residue[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2000, 16(4): 21-24.
- [4] 刘燕庭, 阎丽, 黄春林, 等. 锌浸出渣中有价元素综合回收技术研究进展[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(6): 44-48.
LIU Y T, YAN L, HUANG C L, et al. Research progress in comprehensive recovery technology of valuable elements from leaching zinc residue [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2014, 30(6): 44-48.
- [5] 2020 年铅锌行业运行情况[EB/OL]. (2021-02-08). https://www.miit.gov.cn/jgsj/ycls/ysjs/art/2021/art_5926853643c842c18e7608e8682dce71.html.
Operation of lead zinc industry in 2020[EB/OL]. (2021-02-08). <https://www.miit.gov.cn/jgsj/ycls/ysjs/art/2021/a>

- rt_5926853643c842c18e7608e8682dce71.html.
- [6] 彭荣秋. 锌冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 5-7.
PENG R Q. Zinc metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 5-7.
- [7] PENG X, MA B Z, XING Z, et al. Deep cleaning of ametallurgical zinc leaching residue and recovery of valuable metals[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2017, 24(11):1217-1227.
- [8] 肖莞华. 锌离子对湿法冶炼锌渣中浮选回收银的影响[D]. 赣州: 江西理工大学, 2012.
XIAO Y H. Influence of zinc ions on silver recovery from flotation of zinc slag in wet smelting[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2012.
- [9] 黄万抚, 王金敏, 文金磊, 等. 快速浮选提高锌渣中银回收率的试验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(5): 85-90.
HUANG W F, WANG J M, WEN J L, et al. Increasing silver recovery from zinc leach residue by fast flotation[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6(5): 85-90.
- [10] 钱志博, 刘水红, 刘海营, 等. 基于高选择性捕收剂应用的锌浸出渣中银的浮选回收[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(5): 19-24.
QIAN Z B, LIU S H, LIU H Y, et al. Recovery of silver from zinc leaching residue by flotation based on application of highly selective collector[J]. Nonferrous Metals (Mineral processing section), 2021(5): 19-24.
- [11] 胡正华, 韩伟. 某锌浸出渣回收银试验研究[J]. 铜业工程, 2016, 6(5): 70-72.
HU Z H, HAN W. An investigation for silver recovery from the zinc-leaching residues [J]. Copper Engineering, 2016, 6(5): 70-72.
- [12] 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 G H. Technological and theoretical study on improving the flotation recovery of silver from zinc leaching residue[D]. Changsha: Central South University, 2002.
- [13] 黄万抚, 钟祥熙. 湿法炼锌酸浸出渣浮选回收银试验[J]. 贵金属, 2015, 36(3): 19-25.
HUANG W F, ZHONG X X. Recovering silver from acid-leaching residues of zinc ore by flotation[J]. Precious Metals, 2015, 36(3): 19-25.
- [14] 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 Y L. The process improvements for improving silver flotation recovery from zinc leaching residues [J]. Nonferrous metals (Mineral Processing Section), 2014(1): 39-42.
- [15] 李琛, 韩俊伟, 刘维, 等. 锌浸出渣银浮选回收试验初探[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(6): 35-39.
LI C, HAN J W, LIU W, et al. Preliminary investigation on silver flotation recovery test of zinc leaching slag[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(6): 35-39.
- [16] 陆智, 程秦豫, 潘莲辉. 从锌冶炼酸浸渣中回收银[J]. 有色金属(选矿部分), 2015(4): 51-53.
LU Z, CHENG Q Y, PAN L H. Silver recovery from hydrometallurgical zinc residue [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015(4): 51-53.
- [17] 张二星, 焦芬, 覃文庆, 等. 锌浸出渣中浮选回收银的试验研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(6): 64-67.
ZHANG E X, JIAO F, QING W Q, et al. Experimental research on recovering silver from zinc leaching residue by flotation[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(6): 64-67.
- [18] 刘子龙, 秦晓鹏. 湿法炼锌浸渣中回收银的浮选试验研究与生产实践[J]. 有色矿冶, 2010, 26(1): 21-23.
LIU Z L, QIN X P. Research on flotation recovery silver from zinc leaching slag and its production practice[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2010, 26(1): 21-23.
- [19] 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 J Z, ZHANG M S, CAO L J, et al. The mineralogy and recycling of silver in the zinc slag of hydrometallurgical process[J]. Mining and Metallurgy, 2011, 20(4): 51-55.
- [20] 程永彪, 文书明, 吴文丽. 浸出渣银浮选工艺试验研究[J]. 云南冶金, 2010, 39(5): 12-21.
CHENG Y B, WEN S M, WU W L. Experimental study on silver flotation process of leaching residue [J]. Yunnan Metallurgy, 2010, 39(5): 12-21.
- [21] 敖顺福, 陈丽昆, 徐峰, 等. 搅拌磨技术及其选矿应用现状[J]. 矿山机械, 2021, 49(1): 8-13.
AO S F, CHEN L K, XU F, et al. Stirred mill technology and its application status in mineral processing [J]. Mining & Processing Equipment, 2021, 49(1): 8-13.
- [22] 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): 194.
ZHA H, GE Y Y, LUO H, et al. Experimental research on recovering silver from high acid zinc leaching residue with flotation[J]. China Mining Magazine, 2013, 22(7): 194.

- [23] 葛英勇, 石美佳, 曾李明. 载体浮选回收某锌浸出渣中的银[J]. 金属矿山, 2012(4): 156-159.
- GE Y Y, SHI M J, ZENG L M. Recovering silver from zinc leaching residue with carrier flotation[J]. Metal Mine, 2012(4): 156-159.
- [24] YANG Z C, GE Y Y, ZHANG Y L, et al. Recovery of silver from zinc acid-leaching residue by flotation[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013(392): 14-23.
- [25] 王宇, 曹静. 内蒙古某湿法炼锌渣选银试验[J]. 金属矿山, 2014(11): 164-166.
- WANG Y, CAO J. Silver recovery from a zinc hydrometallurgy residue in Inner Mongolia[J]. Metal Mine, 2014(11): 164-166.
- [26] 王红伟, 杜新玲, 何意, 等. 锌浸出渣中银浮选工艺优化工业试验[J]. 贵金属, 2018, 39(2): 13-17.
- WANG H W, DU X L, HE Y, et al. Industrial test on process optimization for silver flotation from zinc-leached residues[J]. Precious Metals, 2018, 39(2): 13-17.
- [27] 李国栋, 林海, 孙运礼, 等. 酸性焙烧-浮选联合工艺从铅银渣中回收铅银的影响因素和机制[J]. 稀有金属, 2017, 41(9): 1042-1049.
- LI G D, LIN H, SUN Y L, et al. Recovery of lead and silver from Pb-Ag residue by acid roasting-flotation combined process[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(9): 1042-1049.
- [28] 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 Z C. Study on recovery silver from refractory zinc leaching residue of Baiyin[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.
- [29] 贾宝亮. 锌冶炼黄钾铁矾渣中银的回收新工艺及机理[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- JIA B L. New technology and the mechanism of recycling silver from the jarosite slag in zinc hydrometallurgy[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [30] 刘振辉, 谢建宏, 张崇辉. 湿法炼锌渣酸浸-浮选富集银试验研究[J]. 湿法冶金, 2012, 31(4): 220-223.
- LIU Z H, XIE J H, ZHANG C H. Experimental study on recovery of silver from zinc smelting slag by acid leaching-flotation process[J]. Hydrometallurgy of China, 2012, 31(4): 220-223.
- [31] DUTRIZAC J E, CHEN T T. 老山公司的银浮选生产[J]. 株冶科技, 1990, 18(1): 64-65.
- DUTRIZAC J E, CHEN T T. Silver flotation production of laoshan company [J]. Science & Technology of Zhuzhou Smelters, 1990, 18(1): 64-65.

【上接第 81 页】

- [46] KWAK J H, TONKYN R G, KIM D H, et al. Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Journal of Catalysis, 2010, 275(2): 187-190.
- [47] KWAK J H, TRAN D, BURTON S D, et al. Effects of hydrothermal aging on NH_3 -SCR reaction over Cu/zeolites[J]. Journal of Catalysis, 2012, 287: 203-209.
- [48] VENNESTRM P N R, KATERINOPOULOU A, TIRUVALAM R R, et al. Migration of Cu ions in SAPO-34 and its impact on selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. ACS Catalysis, 2013, 3(9): 2158-2161.
- [49] BEALE A M, GAO F, LEZCANO-GONZALEZ I, et al. Recent advances in automotive catalysis for NO_x emission control by small-pore microporous materials[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(20): 7371-7405.
- [50] CHEN B H, XU R N, ZHANG R D, et al. Economical way to synthesize SSZ-13 with abundant ion-exchanged Cu^+ for an extraordinary performance in selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by ammonia[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(23): 13909-13916.
- [51] GAO F, WASHTON N M, WANG Y, et al. Effects of Si/Al ratio on Cu/SSZ-13 NH_3 -SCR catalysts: Implications for the active Cu species and the roles of Brønsted acidity[J]. Journal of Catalysis, 2015, 331: 25-38.
- [52] MA L, SU W, LI Z, et al. Mechanism of propene poisoning on Cu-SSZ-13 catalysts for SCR of NO_x with NH_3 [J]. Catalysis Today, 2015, 245: 16-21.
- [53] KIM D J, WANG J, CROCKER M, et al. Adsorption and desorption of propene on a commercial Cu-SSZ-13 SCR catalyst[J]. Catalysis Today, 2014, 231: 83-89.
- [54] SHAN Y L, SHI X Y, HE G Z, et al. Effects of NO_2 addition on the NH_3 -SCR over small-pore Cu-SSZ-13 zeolites with varying Cu loadings[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122: 25948-25953.
- [55] SHEN M, WEN H, HAO T, et al. Deactivation mechanism of SO_2 on Cu/SAPO-34 NH_3 -SCR catalysts: Structure and active Cu^{2+} [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(3): 1741-1749.