

锌浸出渣中银的回收方法综述

余娟, 章晓林*, 张悦, 刘鑫鑫, 许兴隆, 申培伦
(昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南省战略金属矿产资源绿色分离与
富集重点实验室, 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093)

摘要: 湿法炼锌是当今世界炼锌主要方法, 生产中所得锌浸渣中含有较多的锌及其他有价金属(如银、铅、铜、镉、铟、锗等), 作为尾矿堆存不仅会占用大量的土地资源, 而且还会造成资源的严重浪费, 加之锌浸出渣的长期堆存环境危害性高, 因此对锌浸出渣中的有价金属进行综合回收具有十分重要的意义。本文结合国内外锌浸出渣的研究状况, 重点针对锌浸出渣中银的回收现状进行论述, 全面阐述锌浸出渣中银的工艺矿物学性质、提取工艺流程及发展趋势, 对该类资源的综合回收利用具有十分重要的借鉴作用。

关键词: 湿法炼锌; 锌浸出渣; 银; 综合回收

中图分类号: TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)02-0106-08

Review on the recovery methods of silver from zinc-leached residues

YU Juan, ZHANG Xiaolin*, ZHANG Yue, LIU Xinxin, XU Xinglong, SHEN Peilun
(Yunnan Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Mineral Resources,
State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization,
Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Hydrometallurgy is the main method of zinc smelting in the world today. The zinc-leached residues produced from zinc hydrometallurgy contain zinc as well as other valuable metals such as silver, lead, copper, cadmium, indium, germanium, etc. As a tailings storage, the residues not only occupy a large amount of land space, but also cause serious losses of valuable resources. In addition, the long-term storage is highly hazardous to the environment. Therefore, it is of great significance to comprehensively recover valuable metals from the zinc-leached residues. Based on the research status at home and abroad, a review was made on this aspect in the present paper, including the process mineralogical properties of the zinc-leached residues, extraction process and development trend.

Key words: zinc hydrometallurgy; zinc leaching residue; silver; comprehensive recovery

湿法炼锌由于生产规模大、能耗低、环境友好、易于实现机械化和自动化等得到了广泛应用, 已经成为目前国内外最重要的锌冶炼方法, 不同的湿法炼锌工艺会产出含有不同成分的浸出渣, 常规湿法炼锌浸出渣中含锌 15%~20%, 铜 0.7%~2.7%, 铅 0.7%~6.0%, 而热酸浸出渣中含铅 5%~35%, 银 0.05%~0.5%。

湿法炼锌产生的浸出渣种类多, 数量大, 银是锌浸出渣中极具有回收价值的元素之一, 其中银矿物和含银矿物多达 60 余种, 但是具有重要经济价值、作为白银生产主要原料的仅有 12 种, 且单一银矿较少, 大多数银(约 80%)主要与其他金属, 如铜、铅、锌等有色金属矿产共生或伴生。湿法炼锌浸出渣根据冶炼工艺和浸出液除铁工艺的不同, 主要可

收稿日期: 2023-02-20

基金项目: 云南省双一流重大专项(202202AG050015: 复杂铜基固废绿色分离与综合利用关键技术)

第一作者: 余娟, 女, 本科学生; 研究方向: 浮选理论与工艺; E-mail: 1503627358@qq.com

*通信作者: 章晓林, 男, 副教授; 研究方向: 浮选理论与工艺; E-mail: xiaolin6001@sina.com

以分为普通浸渣、铁矾渣、针铁矾渣、赤铁矾渣、氧压浸渣等^[1]，对于其中部分锌浸出渣，可以通过选择合适的工艺流程和药剂制度，采用直接浮选的方法回收银，但对于其中一些赋存状态较复杂的锌浸出渣，难以达到选别要求，因此要考虑一些其他方法，例如先对浸出渣进行一定的预处理之后再浮选^[2]，或者采用浸出法、火法工艺等方法。银的回收方法主要取决于锌浸出渣的组成^[3]，研究锌浸出渣中银的赋存状态有利于选择合理的工艺流程和药剂制度，预处理可以改变矿物复杂的赋存状态、矿物的表面性质等以提高银回收的技术经济指标。

1 锌浸出渣种类及银赋存状态

湿法炼锌浸出过程^[1]中，对于“锌精矿焙烧渣-中性浸出-酸性浸出”的浸出流程，产生的浸出渣一般为常规浸出渣，常规浸出渣中银主要以单质银、

硫化银、氯化银、氧化银形态存在，部分常规浸出渣中银还以硫酸银、硅酸盐中银等形态存在。对于“锌精矿焙烧渣-中性浸出-中浸底流预中和-预中和上清沉矾除铁”的浸出流程，产生的浸出渣一般为铁矾渣，铁矾渣中银主要以铁矾中银、硅酸盐中银、硫化银形态存在，部分铁矾渣中银还以单质银、氯化银、硫酸银等形态存在。对于“锌精矿焙烧渣-中性浸出-中浸底流预中和-预中和底流热酸浸出”浸出流程，产生的浸出渣一般为铅银渣，铅银渣中的银主要以硫化银、单质银、氧化银形态存在，部分铅银渣中银还以铁矾渣中银、硅酸盐中银等形态存在。对于“氧压浸出-常规流程中性浸出-两段氧压浸出全湿法工艺”浸出流程，产生的浸出渣一般为氧压浸渣，氧压浸出渣中的银主要以硫化银、单质银、氯化银、氧化银、硫酸银形态存在。不同浸出方法获得的浸出渣种类见表1，不同浸出渣中银的物相分布率见表2。

表1 不同浸出原料、浸出方法的锌浸出渣种类^[1]

Tab.1 Types of zinc-leached residues from different leaching raw materials and leaching methods

浸出原料	浸出方法	浸出渣
锌焙烧矿、锌氧化矿	常规浸出法	常规浸出渣
锌焙烧矿	热酸浸出-黄钾铁矾法	铁矾渣、铅银渣
锌焙烧矿	热酸浸出-针铁矾法	针铁矾渣、铅银渣
硫化锌矿	常压氧浸、加压氧浸	氧压浸渣

表2 不同种类锌浸出渣中银的物相分布率

Tab.2 Phase distribution rate of silver in different kinds of zinc-leached residues

浸出渣种类	Ag ₂ S	Ag ₂ O	Ag	AgCl	Ag ₂ SO ₄	铁矾中银	硅酸盐中银	其他
常规浸出渣 ^[4]	20.90	0.28	77.00	/	/	/	0.28	1.54
常规浸出渣 ^[5]	38.98	2.25	35.73	14.92	0.41	/	/	7.71
铁矾渣 ^[6]	13.42	0.35	1.23	/	0.79	66.25	17.96	0.00
铅银渣 ^[7]	91.93	0.93	0.78	/	/	/	/	6.36
铅银渣 ^[8]	24.26	10.97	12.31	/	/	/	9.57	42.90
铅银渣 ^[9]	/	74.11	6.81	/	/	/	2.07	22.24
氧压浸渣 ^[10]	64.26	30.43	1.97	/	/	/	2.64	0.00

2 浮选法

2.1 直接浮选

直接浮选法适用于处理两段常规流程浸出渣，浸出渣中的银主要以单质银、硫化银、氯化银等形态存在，可浮性较好，可研究合理的药剂制度从浸出渣中回收银^[1]。杨含蓄等^[11]针对云南某冶炼厂含

银 703.8 g/t 的锌浸出渣，确定最佳磨矿细度为-0.037 mm 含量占 90%，采用丁铵黑药作为捕收剂，六偏磷酸钠作为分散剂，硅酸钠作为抑制剂，通过“一粗两扫三精”的全流程闭路试验，获得产率 7.21%，品位 9212.20 g/t，回收率 85.09% 的银精矿。

当锌浸出渣中含有较多的氧化银时，可在选别时加入硫化钠，硫化钠在不同浮选条件下，既可起

抑制作用,也能起活化作用,氧化矿物经硫化钠硫化后其表面会生成硫化物薄膜,使用硫化矿物捕收剂就能对其进行捕收,能提高矿物的选别指标。郑文军等^[12]针对自然银、硫化银等形态存在的锌冶炼浸出渣,以丁铵黑药为捕收剂,硫化钠为活化剂,铁粉为还原剂,采用“二粗二精二扫”的全闭路试验流程,获得了含银 2682.57 g/t、回收率 78.03% 的优质银精矿。通过原矿可浮性试验可知,在不添加硫化钠的情况下,银的上浮率为 54.59%,添加硫化钠硫化后,银的上浮率增加了 18.44%,添加还原铁粉之后,银的上浮率高达 81.84%,说明添加硫化钠和铁粉有助于提高银精矿的回收指标。

钱志博等^[13]针对目前从锌浸出渣中回收银预处理复杂和回收率不高的问题,对国内某冶炼厂提供的含银 238 g/t 的锌浸出渣免去预处理环节,采用一种新的高选择性捕收剂 BIX,用碳酸钙调节矿浆 pH,通过“一粗两精三扫”的闭路试验工艺流程,获得含银 10075 g/t,回收率 80.17% 的优质银精矿,相比现场生产指标有所提高。胡正华等^[14]针对含银 375.2 g/t 的锌浸出渣,用硫酸将矿浆 pH 调整为 4,以单一 RS-1 为捕收剂、松醇油为起泡剂,通过“二粗二扫二精”的浮选闭路工艺流程,获得银精矿产率 11.75%,品位 2530.5 g/t,回收率 79.20% 的选矿指标。

锌浸出渣的粒度较细,容易泥化,会导致其浮选选择性变差,对于常规浮选十分不利,对此可通过添加乳化煤油来提高其浮选选择性。非极性油可以增强矿物的可浮性^[4, 15-16],使微细粒矿物之间发生团聚作用,微小颗粒团聚成为大颗粒,增强矿粒与气泡之间的碰撞粘附上浮,解决了微细矿粒与气泡碰撞几率低的问题^[17]。由于煤油疏水性强、表面张力大,在矿浆中分散效果不是很好,需要依靠强烈地搅拌才能充分分散在矿浆中,在矿浆中也只是以大液滴的形态存在,无法成为小的分散相^[4, 15],因此考虑乳化后的煤油,乳化后的煤油能充分发挥捕收剂的作用,可以较快地分散成为细小的液滴,以分散的小液滴作为桥联介质来实现微细矿粒之间的团聚作用^[18],改善捕收剂的分散状态^[16],提高分选效率。在添加乳化煤油时也需考虑用量,用量合适时会使得微细粒矿物形成絮团,进一步浮选,若乳化煤油浓度过大,微细粒絮团就会增大,无法再用浮选分离^[19]。李琛等^[4]针对含银 228.24 g/t,以单质银、硫化银、硫化物含银等形态存在的锌浸出渣,选择丁铵黑药作为捕收剂,乳化煤油作为微细粒辅

助捕收剂,六偏磷酸钠作为分散剂,MIBC 作为起泡剂,采用“一粗两扫”浮选工艺流程,获得含银 3439 g/t,回收率 76.54% 的优质精矿。

王学猛等^[20]针对河南豫光锌业有限公司二系统银浮选过程中存在的问题,通过浸出渣的性质分析、浸出流程的优化、银浮选系统中设备的改造和组合用药的实施等方面的措施,使银的回收率由 40% 提高至 78.5%,改造后的银精矿品位 6950 g/t,尾矿银品位 53.0 g/t,年产银精矿 986 t,每年可多回收金属银 3187 kg,经济效益显著。何名飞等^[21]针对渣相化学成分复杂、银矿物嵌布粒度细、赋存状态种类繁多的锌浸出渣,通过浮选试验和电化学研究发现锌离子在浮选溶液中浓度越高,对银浮选的抑制作用越强,通过强化锌浸出渣的洗涤及使用浮选柱可以提高银的选别指标,银的品位由 9900 g/t 提高至 15600 g/t,银的回收率由 72.55% 提高至 82.88%,经济效益显著。因此,对于常规浸出渣得到的普通锌浸出渣中银的回收,一般优先采用直接浮选法,在常规捕收剂无法达到选别要求时,可根据浸出渣的性质选择其他高效选矿捕收剂或应用浮选药剂的组合提高银精矿品位和回收率。

2.2 载体浮选

查辉等^[22]针对含银 546.4 g/t,银赋存状态复杂,自然银呈细粒嵌布的锌浸出渣,采用-0.074 mm 粉末状,高比表面积的物质 AC-0 作为载体,丁铵黑药+GC 混合捕收剂,2#油作为起泡剂,氧化钙作为 pH 调整剂,在自然 pH 下,获得银精矿品位 3363 g/t,回收率 71.01% 的良好指标,在 pH=4 时,获得银精矿品位 3760 g/t,回收率 69.47% 的良好指标。杜新玲等^[23]针对某湿法炼锌厂低酸度浸出渣,采用丁铵黑药+Z-200 作为混合捕收剂,活性炭作为载体,2#油作为起泡剂,通过“一粗一精一扫”浮选开路试验,获得品位为 8210 g/t,回收率为 64.7% 的技术经济指标,在现有工艺指标基础上有显著提升。葛英勇等^[24]针对-0.037 mm 含量占 78.28%, -0.074 mm 含量占 88.13% 的浸出渣用载体浮选的方法回收其中的银,采用粒度为-0.037 mm 的有机物 AC-0 为载体,硫化钠作为活化剂,乙硫氨酸+丁铵黑药作为混合捕收剂、2#油作为起泡剂,通过“一粗一扫一精”的载体浮选闭路试验,获得品位 8670 g/t,回收率 61.37% 的银精矿,银得到了较好的回收。

王红伟等^[25]针对国内某炼锌厂低酸浸出渣中银浮选生产现状进行了考察和研究,在原工业生产的基础上,对浮选工艺条件、药剂及现场设备进行

调整,使用有机载体活性炭实施载体浮选、调低精选浮选机转速、改用新药剂 Z-200 等,优化之后银精矿品位由 3000 g/t 左右提高至 6740.4 g/t, 银的回收率由 60%~64%提高至 73.17%。

针对锌浸出渣中银的赋存状态复杂,银矿物嵌布粒度细,微细粒矿物占比大,采用载体浮选,加入载体背负微细粒矿物,使微细粒矿物容易上浮,疏水性增强,目的矿物浮选回收率和品位提高。

2.3 预处理-浮选

2.3.1 浆洗-浮选

锌浸出渣粒度较细,微细粒偏多,且其中含有大量铅、锌、钙、镁、铁等难选离子,若直接浮选,过多的微细颗粒会影响浮选效果,难选离子也会作用在矿物表面,影响矿浆电位,与浮选药剂作用,不利于矿物选别,为了高效回收其中的稀贵金属,采用浆洗预处理。

对锌浸出渣浆洗、脱水之后再浮选,可以有效调节矿浆 pH、避免矿浆泥化及难选离子的影响,较好地改善浮选效果。罗还桂^[26]针对含银 72 g/t 的锌浸出渣,先两次浆化,采用“二粗三扫四精”的浮选工艺流程,获得了品位 2532 g/t,回收率为 62% 的银精矿。陆智等^[27]针对某冶炼厂含银 200.29 g/t, -0.01 mm 粒级产率为 74.11% 的酸浸渣,采用“浆洗-浮选”银,选择 YS+YL 作为分散剂,丁基铵黑药作为捕收剂,松醇油作为起泡剂,通过“一粗三扫两精”的全流程闭路试验,获得品位 8349 g/t,回收率 72.00% 的优质银精矿,尾矿银品位仅为 83.26 g/t,银得到了较好回收。张二星等^[15]针对湖南某湿法炼锌厂含银 325 g/t 的锌浸出渣,采用二次造浆工艺进行洗矿,选择丁基铵黑药作为捕收剂,同时利用乳化煤油的聚团作用增强对细粒级银的回收,六偏磷酸钠作为分散剂, MIBC 作为起泡剂,通过“一粗两扫一精”,获得银品位为 2476.50 g/t,回收率 80.06% 的银精矿,实现了锌浸出渣中银的综合回收。Du 等人^[28]针对云南省某锌湿法冶炼厂的锌浸出渣,通过水浸提高了浮选过程中的贵金属回收率,优化了矿浆环境,与原料相比,锌离子和其他重金属含量有所下降,铅、银含量增加,水浸之后银含量为 822.4 g/t,通过“一粗二精二扫”的浮选闭路试验,获得品位为 9256.41 g/t,回收率为 80.32% 的银精矿。

2.3.2 焙烧-浮选

锌浸出渣中的黄钾铁矾等物质的大量存在会对银矿物形成包裹,使银的浮选指标降低,焙烧可以破坏或分解锌浸出渣中的黄钾铁矾等物质,使包裹

的银裸露出来,通过浮选将银富集。贾宝亮^[29]针对内蒙古某锌湿法冶炼厂生产的含银 220 g/t 的黄钾铁矾渣,采用还原焙烧-浮选银,通过“两粗三精三扫”开路试验,获得品位 8992 g/t,回收率 57.54% 的银精矿,闭路试验获得的银精矿品位 7515.62 g/t,回收率 81.49%。黄汝杰等^[30]针对某地高品位、堆存已久的锌浸出渣,采用焙烧浸出-浮选银,通过探究焙烧酸及水用量、焙烧时间、焙烧温度、浮选药剂用量,确定各段最佳条件,最后进行浮选闭路试验,获得的银精矿品位 3899 g/t,银回收率 88.09%,解决了浸出渣中银精矿品位回收率低的问题。曹晓恩等^[6]针对银含量为 131 g/t 的铁矾渣,该浸出渣中可直接浮选回收的硫化银分布率较低,铅铁矾中银的分布率高达 66.25%,采用直接还原反应破坏铅铁矾矿物的化学结构使包裹银暴露易于硫化,同时降低锌离子含量,通过“直接还原-洗矿-浮选闭路试验”,获得品位 2125 g/t,回收率 80.35% 的银精矿。

2.3.3 酸浸-浮选

相比于其他预处理技术,热酸浸出具有选择性强、能耗低等优点,采用酸浸,酸性浸出液可以返回锌冶炼过程中的酸浸工序循环使用,或者用于对锌浸出渣酸浸,节省选别成本,同时也可以获得品位和回收率较高的银精矿。刘振辉等^[10]针对湿法炼锌渣采用“高酸浸出”工艺去除其中的锌、铁,酸浸渣通过浮选富集,获得品位 3201 g/t,回收率 82.58% 的银精矿,银得到了充分富集。

3 湿法浸出

3.1 氰化浸出

直接氰化浸出法简单,易于操作,但由于银在锌浸出渣中总是被铁酸盐、硅酸盐等包裹,直接浸出有利于银的回收,因此可在氰化浸出之前先预处理,再氰化浸出。张济文等^[31]针对某冶炼厂嵌布粒度细,含银 381.3 g/t 的锌浸出渣,采用预浸-溶液硫化沉淀-预浸渣氰化浸出-浸出液锌粉置换工艺,利用预浸的方法打破铁酸盐、硅酸盐等对银形成的包裹,预浸渣进行氰化浸出,通过试验获得的银平均回收率为 92.9%,相比于直接氰化浸出得到的银回收率有较大程度的提高。蔡创开^[9]针对某锌冶炼厂铅银渣中 80% 以上的银以自然银、氧化银形态存在,采用浮选富集银,经过粗选可获得银品位 2620.25 g/t,回收率 63.09% 的银精矿,但其中铅、锌未得到富集;通过水洗-氰化工艺,水洗可以浸出部分可溶

性物质(包括部分可溶性锌),减少渣量,有价元素也可以得到一定程度的富集,银浸出率达到 91.43%。许宝华等^[5]针对某锌湿法冶炼厂含银 148 g/t 的酸性废渣,采用洗矿-氰化浸出工艺回收银矿物,在磨矿细度为-0.074 mm 含量占 94%的条件下氰化浸出,银浸出率 85%,采用锌粉置换从含银贵液中回收银,银置换率 99%,银得到了综合回收。

3.2 氯盐浸出

浸出过程中,浸出渣中的铅、银形成 $PbCl_n^{(n-2)-}$ 、 $AgCl_n^{(n-1)-}$ 可溶性络合物,便于后续浮选回收银矿物。氯盐法浸出银的浸出率高,铅也可得到综合回收,氯盐在浸出过程中可以循环使用。高丽霞等^[32]针对含银 296.4 g/t 的锌冶炼废渣,经过焙烧酸浸后含银 552.5 g/t,在 NaCl 浓度 ≥ 250 g/L,液固比 ≥ 5 ,浸出温度 80~100 °C,浸出时间 3~4 h 条件下浸出,银浸出率 94%左右。对氯盐浸出重复次数进行探索,在氯盐循环浸出 3 次时,银的回收依然可以达到好的指标。任杰等^[33]针对湿法炼锌产生的铅银渣,采用“石灰转化-氯盐浸出”回收其中银,回收率 80%。周起帆等^[7]针对国内某锌冶炼企业产出的含银 644 g/t 的铅银渣,银主要以硫化银、氧化银、单质银、硫化物中银等形态存在,采用氯化浸出,最佳工艺参数为,氯化钠浓度 300 g/L,氯化钙浓度 50 g/L,盐酸浓度 0.4 mol/L,浸出温度 85 °C,液固比 8:1,在该条件下银浸出率 91.48%,渣中含银 84.4 g/t。李国栋等^[8]针对湿法炼锌过程中以难溶包裹银、硫化银、金属银(以及少量氧化银)形式赋存的铅银渣,采用“酸性浸出-氯化浸出”,尾渣产率 51.84%,含银 38.5 g/t,银浸出率 93.24%。高丽霞等^[34]针对某锌冶炼厂企业的锌冶炼废渣与污水处理渣的混合渣,选择 $NaCl+H_2SO_4+NaClO_3$ 作为最优浸银体系,NaCl 浓度为 300 g/L, H_2SO_4 用量为 6 g, $NaClO_3$ 用量为 3 g,液固比为 5:1,浸出温度为 90 °C,浸出时间为 3 h,在最优条件下,银浸出率 97%,铅浸出率 91%。

综上所述,针对湿法炼锌浸出过程产生的铅银渣,采用氯盐浸出,在最佳浸出条件下,银精矿可以达到不错的指标,同时也可以回收铅。

某些铅锌渣也可采用低温碱性熔炼的方法回收浸出渣中的铅、银,温功玉^[35]针对某湿法炼锌铅银渣,采用低温碱性熔炼工艺处理,渣中含铅 16.3%,含银 210 g/t,银主要以氧化银、硫化银、单质银的形态存在,在最佳工艺条件下,铅平均回收率 85.12%,银平均回收率 87.52%,银残余率低于 9%。

3.3 硫脲浸出

邓朝勇等^[36]针对贵州某炼锌厂含银 500 g/t 的废锌渣,采用正交试验法确定最佳工艺条件,液固比为 5:1,硫脲浓度为 1 mol/L, Fe^{3+} 浓度为 0.3 mol/L,温度为 40 °C,浸出时间为 2h,矿浆 pH 为 1~2,搅拌速率在 500 r/min 时银浸出效率 82%。王军等^[37]针对某厂湿法炼锌浸出渣浮选所得的银精矿,用硫脲络合浸出,并用锌粉还原回收浸出液中的银和铜,银精矿两段浸出的总浸出率为 90%左右,锌粉置换银的置换率 95%,银总回收率 85%,尾渣中含银低于 350 g/t。Liu 等^[38]针对某锌冶炼厂残渣中含银相主要为单质银、硫化银、氯化银,采用硫脲浸出,获得银回收率 $>90\%$ 的银精矿,通过使用逐步浸出工艺,锌冶炼厂每年可节省近 400 t 硫脲,经济效益显著。

3.4 硫代硫酸盐浸出

硫代硫酸盐浸出锌浸出渣中的银,不会产生有毒物质,经济成本也相对较低,浸出液回收银后,还含有较多的硫代硫酸钠,适当添加后循环利用,进一步降低成本^[39]。蒲维等^[39]针对贵州某湿法炼锌厂以单质银、硫化银、氧化银等形态存在的锌浸出渣,确定的最佳试验条件为,硫代硫酸钠浓度为 0.25 mol/L,液固比 4:1,浸出时间 12 h,浸出温度 40 °C,在该条件下进行综合实验,银平均浸出率 73.96%。武薇^[40]针对云南祥云飞龙硫化锌矿浸渣的浮选银精矿,银品位为 1405.3 g/t,首先采用无氨硫代硫酸盐多段逆流浸出,控制硫代硫酸盐浓度为 0.08 mol/L,矿浆液固比 4:1,常温三段浸出,每段浸出时间 12 h,金浸出率 54.79%,银浸出率 91.66%,为进一步提高金的浸出率,对无氨硫代硫酸盐二段浸出渣进行氨性硫代硫酸盐浸出,当硫代硫酸盐浓度为 0.08 mol/L,硫酸铜浓度 0.032 mol/L,铜氨比 1:8,浸出温度 60 °C,金浸出率 72.41%,银浸出率 90.64%,金银的浸出指标均达到预期目标。张帅等人^[41]针对某浮选银精矿,分别采用氰化法、硫代硫酸盐法、硫脲法进行银的浸出,考察 3 种浸出剂对银的浸出效果。在最佳试验条件下从浸出率、浸出时间考虑,硫代硫酸盐可获得最佳浸出效果,在较短时间内达到了最高浸出率,浸出率为 78.58%。

硫代硫酸盐浸出速度快,经济成本低,对杂质金属不敏感^[42],对银有较好的选择性,且用硫代硫酸盐浸出可减少药剂的浪费,浸出液无毒性较氰化法更环保。

4 火法富集

火法富集是实现锌浸出渣综合利用的一种高效、环保方法，既可以回收锌浸出渣中的有价金属，又可以将危险废物转变为一般工业固体废物。火法富集处理锌浸出渣的方法主要包括回转窑挥发法、奥斯麦特炉法、烟化炉法、富氧侧吹炉法、旋涡熔炼炉法等^[43]。

利用现有回转窑处理锌浸出渣，工艺简单，技术成熟，但占地面积大，成本较高，环境较差，银回收率较低。对锌浸出工艺进行改进，可以有效提高有价金属的选矿指标，或对传统回转窑工艺进行改进，采用富氧回转窑和银浮选+富氧回转窑可以提高浸出渣处理量、降低能耗、提高有价金属的回收率、降低生产成本等^[43]。魏昶等^[44]针对广西某厂湿法炼锌传统工艺弱酸浸出产生的锌浸出渣采用现有的回转窑挥发工艺处理大量锌浸出渣能耗高，部分有价金属难以回收利用的问题，通过锌浸出渣的减量化浸出工艺，实现锌浸出渣减量，富集回收渣中的铅、银，减少了进入回转窑或烟化炉的锌浸出渣处理量，降低了火法处理能耗。

奥斯麦特炉处理锌浸出渣原料适应性强、有价金属回收率高、自动化程度高、熔炼烟气二氧化硫浓度高，可用于制酸，能降低生产成本。韩国锌业有限公司利用奥斯麦特技术烟化处理来回收锌、铅、银，银多半是以氧化烟尘的形式回收，但也可以黄渣形式回收，总回收率86%^[45]。

富氧侧吹炉法在渣料处理、综合回收等方面有一定优势，对炉料含水、炉料粒度要求比较宽松，原料适应性强，烟气中的二氧化硫可用于制酸，提高了经济效益，又满足了环保要求，炉子寿命长，设备处理能力大^[43,46-47]。中国恩菲开发了侧吹浸没燃烧熔池熔炼处理锌浸出渣的工艺，采用侧吹炉熔炼+烟化炉烟化的工艺路线，具有富氧浓度高、传质传热快、热利用率高、自动化水平高、烟尘率低、技术合理先进等技术优势^[48]。

5 结语与展望

1) 丁铵黑药是含银矿物常用的捕收剂，同时也是绝大多数有色金属矿物的优良捕收剂兼起泡剂，对铜、铅、银及活化过的锌以及难选多金属矿有特殊的分选效果，但对于一些难于处理的锌浸出渣，采用丁铵黑药作捕收剂仍达不到理想的回收效果，需要考虑与其他捕收剂配合使用。此外，提高锌浸

出渣中银矿物的技术经济指标还可以通过进一步分析浸出渣的性质、优化浮选流程或浸出流程、改善选别设备等来实现。

2) 针对银以单质银、硫化银、氯化银、氧化银等形态存在的常规浸出渣，一般采用浮选回收其中的银，当浸出渣粒度很细，容易泥化，导致银品位、回收率较低时，可以通过在浮选过程中添加非极性油提高矿物疏水性、浆化-浮选、载体浮选等。

3) 针对银矿物大多被黄钾铁矾包裹的铁矾渣，可在浮选之前采用焙烧工艺将包裹在黄钾铁矾中的银暴露出来，有利于提高银的品位和回收率。

4) 针对银主要以硫化银、单质银、难溶包裹银等形态存在的铅银渣，主要采用浸出工艺或低温碱性熔炼工艺，可获得不错的试验指标。

5) 针对氧压浸渣，可采用硫脲浸出等方法回收其中的银。

参考文献：

- [1] 杜涛, 衷水平, 钟文, 等. 从锌浸出渣中回收银的技术研究进展[J]. 金属矿山, 2021(4): 207-214.
DU T, ZHONG S P, ZHONG W, et al. Research progress on silver recovery from zinc leaching residue[J]. Metal Mine, 2021(4): 207-214.
- [2] 敖顺福. 锌浸出渣中银的浮选回收综述[J]. 贵金属, 2022, 43(3): 82-88.
AO S F. Summary of flotation recovery of silver from zinc leaching residue[J]. Precious Metal, 2022, 43(3): 82-88.
- [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.
- [4] 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 study on silver flotation recovery test of zinc leaching residue[J]. Non-ferrous Metals (Mineral Processing Part), 2018(6): 35-39.
- [5] 许宝华, 陈晓波, 孙文祥. 从锌冶炼渣中回收银试验研究[J]. 黄金, 2016, 37(7): 53-55.
XU B H, CHEN X B, SUN W X. Experimental study on silver recovery from zinc smelting slag[J]. Gold, 2016, 37(7): 53-55.
- [6] 曹晓恩, 徐洪军, 洪陆阔, 等. 铁矾渣直接还原-浮选回收银工艺研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(2): 71-73+78.
CAO X E, XU H J, HONG L K, et al. Study on direct reduction-flotation process for silver recovery from jarosite slag[J]. Minerals Engineering, 2017, 37(2): 71-73+78.
- [7] 周起帆, 蒋开喜, 王海北, 等. 锌冶炼铅银渣湿法浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(6): 1-4.
ZHOU Q F, JIANG K X, WANG H B, et al. Study on wet

- leaching process of lead-silver slag in zinc smelting[J]. *Non-ferrous Metals (Smelting Part)*, 2018(6): 1-4.
- [8] 李国栋, 林海, 董颖博, 等. 湿法冶金法从铅银渣中异步回收锌、铅银的试验研究[J]. *稀有金属*, 2017, 41(10): 1143-1150.
LI G D, LIN H, DONG Y B, et al. Experimental study on asynchronous recovery of zinc and lead-silver from lead-silver slag by hydrometallurgy[J]. *Rare Metal*, 2017, 41(10): 1143-1150.
- [9] 蔡创开. 某铅银渣中银回收工艺选择研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(3): 86-89.
CAI C K. Study on the selection of silver recovery process in a lead-silver slag[J]. *The Complex Utilization of Mineral Resources*, 2017(3): 86-89.
- [10] 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 acid leaching-flotation enrichment of silver from zinc hydrometallurgy slag[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 31(4): 220-223.
- [11] 杨含蓄, 童雄, 谢贤, 等. 锌浸出渣高效浮选银试验研究[J]. *有色金属工程*, 2021, 11(8): 75-82.
YANG H X, TONG X, XIE X, et al. Experimental study on efficient flotation of silver from zinc leaching residue[J]. *Nonferrous Metal Engineering*, 2021, 11(8): 75-82.
- [12] 郑文军, 杨业国. 某冶炼厂锌浸出渣银回收试验研究[J]. *矿业工程*, 2022, 20(4): 27-30.
ZHENG W J, YANG Y G. Experimental study on silver recovery from zinc leaching residue of a smelter [J]. *Mining Engineering*, 2022, 20(4): 27-30.
- [13] 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. Flotation recovery of silver from zinc leaching residue based on the application of highly selective collectors [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Part)*, 2021(5): 19-24.
- [14] 胡正华, 韩伟. 某锌浸出渣回收银试验研究[J]. *铜业工程*, 2016(6): 70-72.
- [15] 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, QIN W Q, et al. Experimental study on flotation recovery of silver from zinc leaching residue[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2015, 35(6): 64-67.
- [16] 张斌, 林月琼. 选矿过程的细粒回收问题[J]. *国外金属矿选矿*, 1993(9): 5-23.
- [17] 松 S. 细粒方铅矿和闪锌矿的絮团浮选[J]. 崔洪山, 李长根, 译. *国外金属矿选矿*, 2001(4): 6-11.
- [18] 尚旭, 张文彬, 刘殿文, 等. 微细粒矿物的分选技术及设备探讨[J]. *矿产保护与利用*, 2007(1): 31-35.
SHANG X, ZHANG W B, LIU D W, et al. Discussion on separation technology and equipment of fine-grained minerals[J]. *Protection and Utilization of Minerals*, 2007 (1): 31-35.
- [19] 卢比奥 J. 利用疏水性聚合物载体浮选细粒矿物的方法[J]. 罗闻, 译. *国外金属矿选矿*, 1997(11): 6-11.
- [20] 王学猛, 王桂萍. 常规流程中锌浸出渣浮选银的工业改造实践[J]. *湖南有色金属*, 2016, 32(4): 46-48.
WANG X M, WANG G P. Industrial transformation practice of silver flotation from zinc leaching residue in conventional process [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2016, 32(4): 46-48.
- [21] 何名飞, 简胜, 张晶. 锌浸出渣中银矿物关键选冶技术研究[J]. *云南冶金*, 2016, 45(4): 21-24.
HE M F, JIAN S, ZHANG J. Study on key beneficiation and smelting technology of silver minerals in zinc leaching residue [J]. *Yunnan Metallurgy*, 2016, 45(4): 21-24.
- [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): 94-96.
ZHA H, GE Y Y, LUO H, et al. Experimental study on flotation recovery of silver from high acid zinc leaching residue[J]. *China Mining*, 2013, 22(7): 94-96.
- [23] 杜新玲, 王红伟, 何意, 等. 提高锌浸出渣中银浮选回收率的研究[J]. *贵金属*, 2018, 39(1): 51-55.
DU X L, WANG H W, HE Y, et al. Study on improving the flotation recovery of silver in zinc leaching residue[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(1): 51-55.
- [24] 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. Carrier flotation recovery of silver from a zinc leaching residue[J]. *Metal Mine*, 2012(4): 156-159.
- [25] 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 of silver flotation process optimization in zinc leaching residue[J]. *Precious Metals*, 2018, 39 (2): 13-17.
- [26] 罗还桂. 低含银锌浸出渣浮选银试验研究[J]. *世界有色金属*, 2022(6): 148-151.
LUO H G. Experimental study on flotation of silver from low silver zinc leaching residue[J]. *World Nonferrous Metals*, 2022(6): 148-151.
- [27] 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. Recovery of silver from zinc smelting acid leaching residue [J]. *Nonferrous Metals*

- (Mineral Processing Section), 2015(4): 51-53.
- [28] DU Y, TONG X, XIE X, et al. Recovery of zinc and silver from zinc acid-leaching residues with reduction of their environmental impact using a novel water leaching-flotation process[J]. Minerals, 2021(6): 586.
- [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.
- [30] 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.
HUANG R J, XIE J H, LIU Z H. Experimental study on silver recovery from zinc smelting slag[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2013, 33(2): 52-55.
- [31] 张济文, 张伟晓, 闫娟沙, 等. 预浸-氰化浸出回收湿法炼锌渣中的银和金[J]. 贵金属, 2022, 43(1): 67-70.
ZHANG J W, ZHANG W X, LÜ J S, et al. Recovery of silver and gold from zinc hydrometallurgy slag by preleaching-cyanide leaching[J]. Precious Metals, 2022, 43(1): 67-70.
- [32] 高丽霞, 戴子林, 张魁芳, 等. 从湿法锌冶炼废渣中提取银和铅[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(5): 29-32.
GAO L X, DAI Z L, ZHANG K F, et al. Extraction of silver and lead from slag of zinc hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(5): 29-32.
- [33] 任杰, 申开榜, 刘乐, 等. 湿法炼锌铅银渣深度处理及回收工艺[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(1): 39-45.
REN J, SHEN K B, LIU L, et al. Advanced treatment and recovery process of zinc lead silver slag from zinc hydrometallurgy[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(1): 39-45.
- [34] 高丽霞, 戴子林, 李桂英, 等. 从湿法锌冶炼废渣中高效回收银的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(4): 45-48.
GAO L X, DAI Z L, LI G Y, et al. Study on efficient recovery of silver from zinc hydrometallurgical slag[J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2016 (4): 45-48.
- [35] 温功玉. 低温碱性熔炼从铅银渣中回收铅银[D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
- [36] 邓朝勇, 张谊, 杨茂麟, 等. 用硫脲从含银湿法炼锌废渣中浸出银[J]. 湿法冶金, 2011, 30(3): 232-233.
DENG C Y, ZHANG Y, YANG M L, et al. Leaching of silver from silver-bearing zinc hydrometallurgy residue with thiourea[J]. Hydrometallurgy, 2011, 30 (3): 232-233.
- [37] 王军, 党晓娥, 王正民, 等. 硫脲法处理银精矿的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(1): 30-33.
WANG J, DANG X E, WANG Z M, et al. Study on the treatment of silver concentrate by thiourea method [J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2013(1): 30-33.
- [38] LIU F P, WANG J L, PENG C, et al. Recovery and separation of silver and mercury from hazardous zinc refinery residues produced by zinc oxygen pressure leaching[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 38-45.
- [39] 蒲维, 梁杰, 雷泽明, 等. 用硫代硫酸钠从锌浸出渣中浸出银[J]. 湿法冶金, 2016, 35(1): 33-35.
PU W, LIANG J, LEI Z M, et al. Leaching of silver from zinc leaching residue with sodium thiosulfate[J]. Hydrometallurgy, 2016, 35(1): 33-35.
- [40] 武薇. 锌浸出渣的浮选精矿硫代硫酸盐提银金试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
- [41] 张帅, 曾怀远, 张村, 等. 氰化法、硫代硫酸盐法、硫脲法浸出某难浸银精矿比较研究[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(1): 74-78.
ZHANG S, ZENG H Y, ZHANG C, et al. Comparative study on leaching of a refractory silver concentrate by cyanidation, thiosulfate and thiourea[J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2015, 6 (1): 74-78.
- [42] 刘洋, 谭军, 刘群, 等. 从锌浸出渣中富集回收银的技术研究进展[J]. 湿法冶金, 2014, 33(4): 252-255.
LIU Y, TAN J, LIU Q, et al. Research progress of silver enrichment and recovery from zinc leaching residue [J]. Hydrometallurgy, 2014, 33(4): 252-255.
- [43] 楚敬龙, 席利丽, 谈浩, 等. 锌浸出渣综合利用技术适用性评估[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(11): 134-140.
CHU J L, XI L L, TAN H, et al. Applicability evaluation of comprehensive utilization technology of zinc leaching residue[J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2022(11): 134-140.
- [44] 魏昶, JONIQULOV A, 简单, 等. 湿法炼锌浸出渣减量化浸出工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(5): 1-7.
WEI C, J JONIQULOV A, JIAN D, et al. Zinc hydrometallurgy leaching residue reduction leaching process[J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2022 (5): 1-7.
- [45] 杨淑霞. 韩国温山锌冶炼厂利用奥斯麦特技术处理锌渣情况介绍[J]. 有色冶金设计与研究, 2001(1): 18-24.
- [46] 邹小平, 王海北, 魏帮, 等. 锌冶炼厂铁闪锌矿湿法冶炼浸出渣处理方案选择[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(8): 12-15.
ZOU X P, WANG H B, WEI B, et al. Selection of treatment scheme for leaching residue from hydrometallurgical smelting of sphalerite[J]. Nonferrous Metals (Smelting Section), 2016(8): 12-15.
- [47] 孔德鸿, 吴心平, 罗仙平. 氧压浸出炼锌尾矿渣无害化处理及有价金属综合回收方案选择[J]. 有色设备, 2019(1): 17-20.
- [48] 冯双杰. 锌浸出渣侧吹熔化炉的设计[J]. 有色设备, 2020(1): 30-32.