

# 用分段活化—浮选法回收某锌浸渣中的银

唐浪峰<sup>1,2</sup>, 田树国<sup>1,2</sup>, 梁治安<sup>1,2</sup>, 缪彦<sup>1,2</sup>

1. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 龙岩 364200;  
2. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 龙岩 364200

中图分类号: TD953<sup>+</sup>.2; X758 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)05-0123-05  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.05.016

**摘要** 某锌冶炼厂酸浸渣含银 150~250 g/t, 其中硫化银和单质银等可回收银仅占 64.01%, 银矿物粒度细且赋存形态复杂。针对该难选冶炼渣, 采用分段活化—浮选工艺回收该酸浸渣中的银, 并且控制矿浆  $Zn^{2+}$  含量小于 30 g/L, 闭路试验可获得银精矿含银 4 466.99 g/t、银回收率 57.67%, 相比现场银精矿品位及回收率均有较大幅度提升。

**关键词** 锌浸出渣; 分段活化; 浮选

## 前言

世界上 90% 的锌由湿法工艺生产。湿法炼锌包括常规浸出、热酸浸出、直接加压浸出和碱浸出等<sup>[1]</sup>, 其工序一般为: 锌精矿焙烧—烟气制酸—焙砂浸出—净化—电积—熔铸。锌精矿中的银在湿法炼锌过程中转移到浸出渣中。目前已研究过的从锌浸出渣中回收银的方法有浮选法、硫脲法、浸没熔炼法、硫酸化焙烧—浸出法、氰化法和氯盐法等。浮选法由于其工艺简单、投资少、指标好的优点, 而被广泛使用<sup>[2-3]</sup>。锌浸出渣的显著特点为酸性高, 温度高, 锌离子浓度高, 银矿物粒度细、氧化包裹严重, 大多数处理锌浸出渣的银浮选厂并未取得满意的生产指标。何名飞等<sup>[4]</sup>对某锌冶炼厂常规浸出渣进行了工艺矿物学研究, 锌离子含量高及粒度微细是影响银回收率的两个因素。试验发现矿浆中  $Zn^{2+}$  浓度由 146 g/L 降至 12 g/L 时, 浸出渣银浮选回收率由 51.6% 提高到 82.8%。在现场对酸浸渣浆洗, 并用浮选柱取代原自吸式浮选机后, 银回收率提升 4.03%, 银品位提升 3 400 g/t。周国华等<sup>[5]</sup>对锌离子与银矿物—捕收剂浮选体系的腐蚀电化学进行了研究, 发现随着锌离子浓度增大, Ag 与捕收剂作用的腐蚀电流减少, 这说明锌离子阻碍了 Ag 与捕收剂的反应。杜新玲等<sup>[6]</sup>研究了活性炭载体浮选技术, 采用丁基铵黑药 + Z200 混合捕收剂浮选回收某锌浸出渣中的银, 与现场工艺相比, 开路试验可将银精矿品位

由 3 000 g/t 提升至 8 210 g/t, 而银回收率保持不变。

内蒙古某锌冶炼厂采用两段常规浸出工艺湿法炼锌, 浸出液回收锌及部分铜和钴, 浸出渣采用传统的一次粗选三次精选和三次扫选流程, 添加丁基铵黑药 + 松醇油浮选回收银, 浮选尾矿进入回转窑进一步回收铅和锌<sup>[7]</sup>, 窑渣采用磁选法回收磁性铁。其中银浮选工段在原渣含银 200 g/t 左右的情况下, 获得银精矿含银 3 000 g/t 左右, 银回收率小于 30%。本文针对该酸浸冶炼渣, 展开了较为详细的浮选工艺优化试验研究。

## 1 试验方法

### 1.1 试样

试样取自冶炼厂的酸浸压滤渣, 由于锌精矿经沸腾焙烧、中性浸出和弱酸浸出处理, 导致原渣严重氧化, 粒度极细, 其中  $-38 \mu\text{m}$  含量占 100%, 渣中可溶性物质达 45%, 未溶解的渣样烘干后多元素分析和银物相分析结果见表 1 和表 2。

由表 1 可知, 酸浸渣含银 245 g/t, 锌含量高达 20.03%, 此外还含一定量的铅和铜。锌和铅可在回转窑得到进一步回收, 浮选主要回收银, 并附带回收部分铜。由表 2 可知, 银主要以辉银矿 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) 形式存在, 占总银的 50.80%, 其次为单质银和氧化银 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) 等, 银的氧化率较高, 以全粒级  $\text{Ag}_2\text{S}$  和单质银计算银的理论

回收率仅为 64.01%。锌主要以铁酸锌 ( $ZnFe_2O_4$ ) 形式存在,其含量占总锌的 59.98%,其次为闪锌矿、氧化锌、硅酸锌等。主要可回收铜矿物为黄铜矿、辉铜矿和铜蓝,分别占总铜的 50.21%、5.23% 和 3.86%。

表 1 锌酸浸渣多元素分析结果

Table 1 Multi-element analysis results of acid leaching residue

Element	Ag <sup>+</sup>	Zn	Pb	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Other
Content/%	245	20.03	2.05	0.96	21.33	6.97	7.57	41.02

\* :g/t。

表 2 锌酸浸渣物相分析结果

Table 2 Phase analysis results of acid leaching residue

Ag Phase	Ag <sub>2</sub> S	Liberta Ag	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AgCl	Ag <sub>2</sub> O	Other Ag
Distribution/%	50.80	13.21	5.39	4.24	10.89	15.47
Zn Phase	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnS	Zinc oxide	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		
Distribution/%	59.98	12.87	10.21	16.94		
Cu Phase	CuFeS <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> S	CuS	Copper oxide		
Distribution/%	50.21	5.23	3.86	40.7		

## 1.2 试验流程

条件试验采用一段粗选,浮选质量浓度为 18% (以渣溶解后的干重计算),与现场浓度基本一致,由于矿浆温度对药物性质及矿物浮选性能影响较大,故试验先维持矿浆温度为现场浮选温度 50℃ 左右,后加入调整剂、捕收剂和起泡剂等,试验流程如图 1 所示。

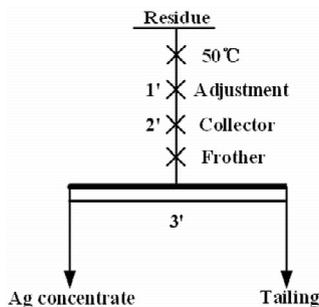


图 1 条件试验流程

Fig. 1 Flow chart of conditional test

## 2 结果及讨论

### 2.1 矿浆 pH 值试验

酸浸渣浆浮选时,矿浆的原始 pH 值为 2 左右,采用石灰调整矿浆 pH 值后加入丁基铵黑药 300 g/t,松醇油 100 g/t,进行一次粗选,试验结果如图 2 所示。由图 2 结果可知,矿浆 pH 值在 2~4 时,银回收率及品位都缓慢上升,pH 值大于 4 时,泡沫产品含泥量增大,银

品位开始降低,虽然回收率有一定上升,但石灰耗量也急剧增大,综合考虑矿浆 pH 值控制在 4~4.5 为宜,后续试验将采用 pH = 4 下进行,此时矿浆对设备腐蚀也较弱,但总体银回收率仍较低。

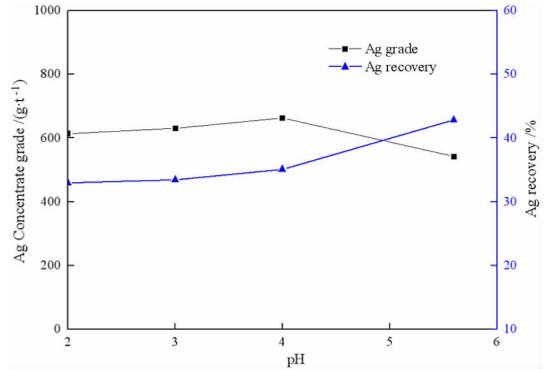


图 2 矿浆 pH 值条件试验结果

Fig. 2 Test results of slurry pH value condition

### 2.2 活化剂种类试验

ZJ-6 为一种复合型表面活性剂,矿浆在高酸高锌离子浓度下,表面张力增大,较难形成稳定泡沫层,活化剂的作用主要为调整浮选泡沫,改善银矿物表面性质,对银矿物起活化作用。固定浮选 pH 值为 4,捕收剂和起泡剂用量分别为 300 g/t 和 100 g/t,考察活化剂硫酸铜、硫化铵、硫脲、硫代乙酰胺和 ZJ-6 对银浮选指标的影响,不同种类活化剂用量试验结果见表 3。

表 3 活化剂种类试验结果

Table 3 Test results of activator types

Types of activators	Dosage / (g · t <sup>-1</sup> )	Product name	Yield/%	Grade / (g · t <sup>-1</sup> )	Recovery /%
None	0	concentrate	10.77	754.00	32.98
		tailings	89.23	184.87	67.02
		total	100.00	246.14	100.00
ZJ-6	1000	concentrate	12.87	820.19	43.05
		tailings	87.13	160.21	56.95
		total	100.00	245.12	100.00
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	1000	concentrate	11.93	837.70	41.24
		tailings	88.07	161.70	58.76
		total	100.00	242.35	100.00
CuSO <sub>4</sub>	500	concentrate	11.21	750.90	35.12
		tailings	88.79	175.06	64.88
		total	100.00	239.59	100.00
CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S	1000	concentrate	12.00	790.90	38.76
		tailings	88.00	170.42	61.24
		total	100.00	244.89	100.00
CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub>	1000	concentrate	11.78	846.00	40.96
		tailings	88.22	162.82	59.04
		total	100.00	243.30	100.00

由表 3 可看出,5 种活化剂中,硫化铵、硫代乙酰胺和 ZJ-6 的活化效果较好,其中又以 ZJ-6 效果最为显著,一段粗选银回收率及品位分别提升了 10.07% 和 74.19 g/t。因此对 ZJ-6 的用量进行了优化。

### 2.3 活化剂用量试验

在 pH=4 下进行了 ZJ-6 用量试验,捕收剂和起泡剂的用量不变,试验结果如图 3 所示。从浮选现象看,随着 ZJ-6 用量的增大,浮选泡沫逐渐增多,泡沫层开始稳定,从图 3 的试验结果分析,随着活化剂用量的增加,一段粗选银精矿品位先降低后趋于平稳,银回收率呈上升趋势,用量为 1 600 g/t 时回收率最高,继续增加活化剂用量回收率有缓慢下降趋势,因此确定粗选活化剂用量为 1 600 g/t,此时一段粗选银回收率可达 47.80%。

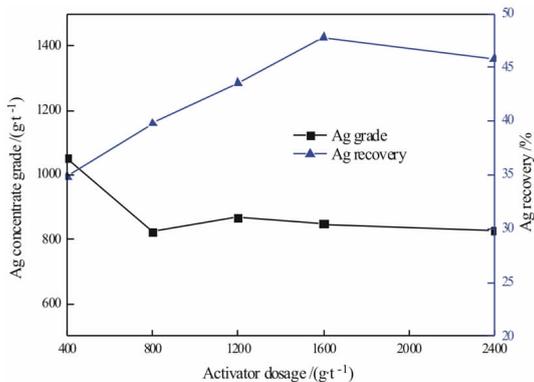


图 3 粗选活化剂用量试验结果  
Fig. 3 Test results of the activator dosage of rough flotation

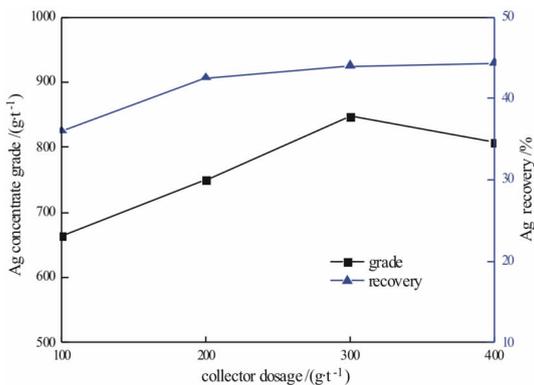


图 4 丁基铵黑药用量试验结果  
Fig. 4 Test results of Ammonium dibutyl dithiophosphate dosage

### 2.4 捕收剂用量试验

由于丁基铵黑药对银矿物的强捕收能力和低廉的价格,而被广泛用作银浮选的捕收剂。考察了丁基铵黑药用量对银浮选的影响,试验结果如图 4 所示。由图 4 可知,丁基铵黑药用量大于 200 g/t 时,银回收率

基本平稳,300 g/t 时银精矿品位最高,故确定粗选丁基铵黑药用量为 300 g/t。

### 2.5 活化剂添加方式试验

ZJ-6 起作用时间较短,因此对 ZJ-6 分段添加(粗选 1 600 g/t、扫选一 400 g/t、扫选二 200 g/t、扫选三 200 g/t)与一次添加(粗选 2 400 g/t、扫选一、扫选二和扫选三均不添加 ZJ-6)进行试验比较,捕收剂和起泡剂用量依次减半,粗选和扫选精矿合后再进行化学分析,试验流程如图 5 所示,试验结果见图 6 所示。由图 6 结果可知,与一次添加相比,ZJ-6 分段添加的整体粗扫选的泡沫环境变好,且尾矿银品位可有效降低,虽然精矿品位有小幅下降,但总体而言,ZJ-6 分段添加更有利于银回收率的提升,因此开闭路试验中活化剂采用分段添加方法。

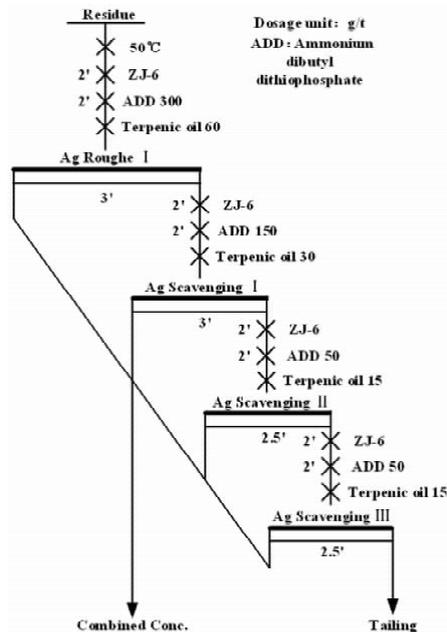


图 5 活化剂添加方式试验流程  
Fig. 5 Flow chart of different ways of activator addition

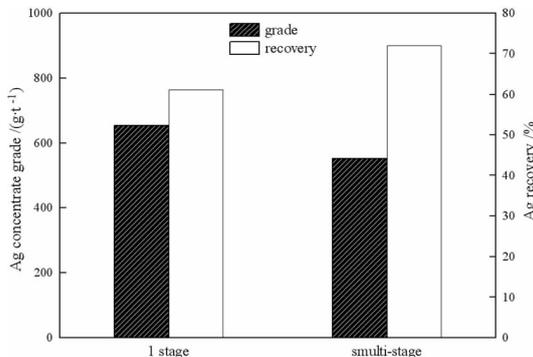


图 6 活化剂添加方式试验结果  
Fig. 6 Test results of different ways of activator addition

### 2.6 Zn<sup>2+</sup> 浓度试验

现场矿浆中 Zn<sup>2+</sup> 浓度高达 90 ~ 100 g/L,这是由于回水中 Zn<sup>2+</sup> 的循环累积造成的,高浓度锌离子不但会消耗浮选药剂,同时引起矿浆表面张力增大,影响矿浆起泡性能,很多选厂都因矿浆锌离子含量增高而导致浮选指标恶化<sup>[8]</sup>。因此,考察了锌离子浓度对浮选的影响,原渣经清水稀释至浮选浓度时,矿浆中锌离子含量约为 15 g/L,再通过添加硫酸锌来调节矿浆中锌离子的浓度,试验结果如图 7 所示。

从图 7 可知,随着矿浆锌离子含量从 15 g/L 增加到 90 g/L,银精矿银品位影响不大,但银回收率在锌离子浓度大于 30 g/L 时开始下降,锌离子浓度 90 g/L 时粗选银回收率降了 9 个百分点。可见,若想提高银回收率,首先需降低矿浆中锌离子含量。

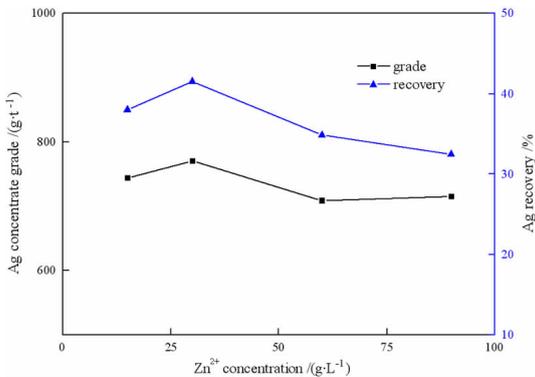


图 7 矿浆 Zn<sup>2+</sup> 浓度对浮选结果影响  
Fig. 7 Effect of Zn<sup>2+</sup> concentration on flotation results

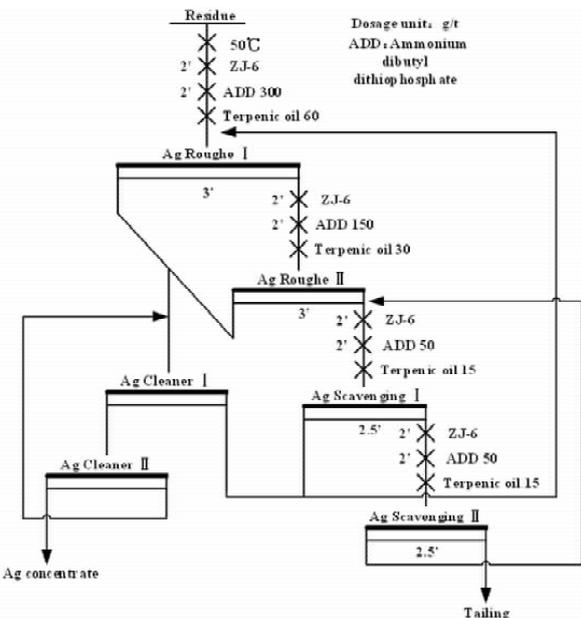


图 8 闭路试验流程  
Fig. 8 Flowsheet of closed-circuit test

表 4 闭路试验结果

Table 4 Closed-circuit test results

Product	Yield /%	Grade		Recovery	
		Ag/(g · t <sup>-1</sup> )	Cu/%	Ag/%	Cu/%
concentrate	3.55	4 466.99	10.26	57.67	36.06
tailings	96.45	120.76	0.67	42.33	63.94
total	100.00	275.14	1.01	100.00	100.00

### 2.7 闭路试验

根据条件试验结果,确定酸浸渣银浮选最终药剂制度为:ZJ-6 分段添加(粗选 1 600 g/t、扫选一 400 g/t、扫选二 200 g/t、扫选三 200 g/t),丁基铵黑药用量 300 g/t,松醇油用量 60 g/t。开路试验发现,扫选一尾矿银品位仍然较高,银浮选速率较慢,故闭路试验中将两段粗选精矿合并进行精选,试验时不添加额外的 Zn<sup>2+</sup>,测得的最终尾矿中 Zn<sup>2+</sup> 浓度为 28.82 g/L,试验流程如图 8 所示,试验结果见表 4。

由表 4 结果可知,采用分段活化-浮选工艺浮选该酸浸渣中的银,控制矿浆中 Zn<sup>2+</sup> 含量小于 30 g/L,闭路可获得银精矿含银 4 466.99 g/t,含铜 10.26%,银回收率 57.67%,铜回收率 31.43% 的指标,相比现场银精矿品位提升 1 000 g/t 以上,回收率提升 20% 以上。

### 3 结论

(1)某锌冶炼厂酸浸渣中含银 215 g/t,主要含银物质为辉银矿、银单质、氧化银、硫酸银和氯化银等因素,可回收矿物辉银矿及单质银占总银的 64.01%。银矿物粒度细、矿浆锌离子浓度高、酸性高等,给银浮选带来了困难。

(2)采用分段活化-浮选工艺回收该酸浸渣中的银,控制矿浆 Zn<sup>2+</sup> 含量小于 30 g/L,闭路可获得银精矿含银 4 466.99 g/t,银回收率 57.67%,相比现场银精矿品位及回收率均有较大幅度提升。

#### 参考文献:

[1] 刘三军,欧乐明. 中国锌冶炼工业现状[J]. 矿产保护与利用. 2003 (6):36-40.  
 [2] 何静,杨建平,杨声海,等. 铁矾渣热酸分解及硫脲提银[J]. 中国有色金属学报. 2017(7):1504-1512.  
 [3] 朱军,李维亮,刘曼博,等. 锌湿法冶炼渣的污染物分析及综合利用技术[J]. 矿产综合利用. 2020(4):59-65.  
 [4] 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(4):21-24.  
 [5] 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.  
 [6] 杜新玲,王伟伟,何意,等. 提高锌浸出渣中银浮选回收率的研究

[J]. 贵金属. 2018(1):51-55.

[8] 《选矿手册》委员会. 选矿手册第八卷第四分册[M],北京:冶金工业出版社,1990.

[7] 李硕,邵延海,何浩,等. 锌窑渣中有价金属综合回收研究现状及展望

[J]. 矿产保护与利用. 2019(1):138-143.

## Application of Segmented Activation – Flotation to Silver Recover from a Zinc Leach Residue

TANG Langfeng<sup>1,2</sup>, TIAN Shuguo<sup>1,2</sup>, LIANG Zhian<sup>1,2</sup>, MIAO Yan<sup>1,2</sup>

1. Zijin Mining Group Co., LTD. Longyuan 364200, Fujian, China;

2. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-grade Refractory Gold Ores, Longyuan 364200, Fujian, China

**Abstract:** The acid leaching residue of a zinc smelter contained Ag 150 – 250 g/t. Silver sulfide, elemental silver and other recoverable silver accounted for only 64.01%. The silver mineral size was fine and the occurrence form was complex. The silver in the acid leaching slag was recovered by the process of Segmented activation – flotation, and the content of  $Zn^{2+}$  in the pulp was controlled to be less than 30 g/L. Silver concentrate can be obtained by closed – circuit test with Ag grade 4 466.99 g/t and Ag recovery 57.67%, which was greatly improved compared with the grade and recovery of the on – site silver concentrate.

**Key words:** zinc leaching slag; segmented activation; flotation

引用格式:唐浪峰,田树国,梁治安,缪彦.用分段活化—浮选法回收某锌浸渣中的银[J].矿产保护与利用,2020,40(5):123-127.

Tang LF, Tian SG, Liang ZA, and Miao Y. Application of segmented activation – flotation to silver recover from a zinc leach residue [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(5): 123 – 127.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn