

文章编号: 1674-2869(2016)04-0329-04

高含碳锌窑渣中Cu和Ag的综合回收

陈 龙^{1,2}, 高利坤^{1,2*}, 董 方^{1,2}, 马方通^{1,2}, 王 鹏^{1,2}

1. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

摘 要: 云南某锌窑渣Cu含量1.47%, Ag含量312 g/t, 同时, 窑渣中碳含量高达23.12%, 为综合回收其中的Cu、Ag等贵金属进行了选矿试验研究. 对浮选条件试验进行了研究, 确定了最佳浮选条件并在此基础上进行了浮选闭路试验, 结果表明, 采用单一浮选工艺处理该窑渣Cu、Ag很难富集, 铜精矿品位较低, 并最终确定了“脱碳浮选—铜浮选—铜精矿浸出”的联合工艺流程, 得到最终铜精矿Cu品位为11.83%, 铜精矿含Ag品位为2 616 g/t, Cu、Ag的综合回收率分别为72.03%和75.06%, 达到了综合回收窑渣中Cu、Ag的目的. 采用联合工艺流程处理该窑渣避免了单一浮选工艺的局限性, 极大地提高了铜精矿的品位.

关键词: 锌窑渣; 浮选; 联合工艺; 综合回收

中图分类号: TQ172.4⁴ 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.04.004

Recovery of Copper and Silver from High-Carbon-Zinc Kiln Slag

CHEN Long^{1,2}, GAO Likun^{1,2}, DONG Fang^{1,2}, MA Fangtong^{1,2}, WANG Peng^{1,2}

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China

Abstract: To comprehensively utilize the copper and silver of a zinc kiln slag in Yunnan with copper of 1.47%, silver of 294 g/t, and carbon of 23.12%, we determined the optimum flotation conditions and carried out the closed circuit test. It was difficult to enrich the copper and silver by the single flotation process, so the combined process of carbon flotation-copper flotation-leaching was used to the kiln slag. Finally, the copper concentrate was obtained. The copper grade is 11.83% and the silver grade is 2 616 g/t. The comprehensive recovery rates of copper and silver reach 72.03% and 75.06%, respectively. The use of combined process to the zinc kiln slag breaks through the limitation of single flotation process and greatly improves the grade of copper concentrate.

Keywords: zinc kiln slag; flotation; combined process; comprehensive utilization

1 引 言

锌窑渣是由湿法炼锌的浸出渣配加约40%~50%的焦炭, 在回转窑内经高温(1 100℃~1 300℃)还原挥发锌、铅等金属之后水淬而成的残余物^[1]. 由于焦炭燃烧不完全, 使得部分焦炭仍然残留在窑渣中^[2], 同时, 窑渣富集了锌精矿中的铜、银、金、镓等贵金属^[3], 综合回收潜力巨大. 锌

窑渣是一种价值很高的二次资源, 但对其有价成分的综合回收利用当前仍是一个世界性难题^[4]. 锌窑渣产生过程中, 浸出渣与焦炭的混合物料在经过回转窑高温区时, 渣料呈半熔化状态, 物料之间相互粘结, 且许多有价元素以金属或合金态存在, 或者形成各种化合物, 嵌布关系紧密^[5-7]. 由于高温窑渣从窑尾排出即遇水淬, 所以锌窑渣硬度大、粒度小^[8]. 以上因素导致了锌窑渣的综合回收利用难

收稿日期: 2016-01-07

基金项目: 贵州省科技计划黔科合GZ字[2014]3014

作者简介: 陈 龙, 硕士研究生. E-mail: longago99@126.com

*通讯作者: 高利坤, 博士, 副教授. E-mail: likun_gao@126.com

度较大.目前,国内不少冶炼厂只能将锌窑渣堆放于渣场,不仅增加了企业的管理费用,也污染了周围环境^[9-10].

云南某锌窑渣中铜、银含量较高,同时,由于焦炭不完全燃烧,窑渣中碳质量分数也较高.为综合回收其中的铜、银等有价值金属,对该窑渣进行了选矿试验研究.

2 实验部分

锌窑渣化学多元素分析的结果见表 1,X 射线衍射分析的结果见图 1.

表 1 化学多元素分析结果

Tab. 1 Analysis results of multi-elements

%

component	C	Fe	Cu	Pb	Zn	SiO ₂
content	23.12	22.31	1.47	1.17	2.05	20.34
component	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	Ag*	
content	8.17	6.15	1.82	4.21	312.00	

注:Ag 含量单位为 g/t

Note: Ag's content unit is g/t

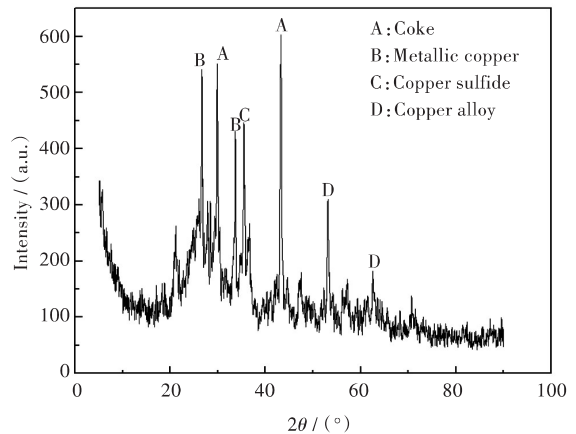


图 1 X 射线衍射分析结果

Fig. 1 X-ray pattern of different samples

从表 1 可以看出,窑渣中有回收价值的金属元素主要为 Cu 和 Ag,窑渣碳质量分数较高,达到了 23.12%.X 射线衍射分析表明,窑渣中碳的主要存在形式是焦炭,铜的存在形式有:金属铜、硫化铜、合金态铜等,氧化铜含量很少.窑渣中还存在的其他物相有:金属铁、金属铅、硫化锌、硫化铅、硫酸盐、硅铝钙组成的玻璃相等.由于锌窑渣在产生过程中,渣料呈半熔化状态,导致窑渣中各物质互相嵌布紧密且赋存状态复杂.

3 结果与讨论

研究表明,该窑渣具有工业回收价值的有价值金属为铜,银的回收可作为伴生元素富集于铜精

矿产品中.铜、银的综合回收以浮选工艺为主,由于该窑渣中杂质碳含量较高,会大量吸附浮选药剂,且碳的可浮性较好,故优先考虑浮选脱碳,以去除大量杂质碳对铜浮选的影响.为获得最佳的分选指标,进行了浮选条件试验研究.脱碳浮选的捕收剂采用煤油,松醇油为起泡剂.脱碳浮选的尾矿用来进行铜浮选,铜浮选采用组合捕收剂 ONG-5,松醇油为起泡剂.在最佳的工艺条件下进行了浮选闭路试验,结果表明,采用单一浮选工艺很难对铜进行富集得到合格铜精矿.基于此,试验又进行了浮选铜精矿的浸出研究,达到了较理想的效果.故最终确定了该窑渣综合回收铜、银的工艺流程为:脱碳浮选—铜浮选—铜精矿浸出.

3.1 浮选条件试验

浮选条件试验流程见图 2,分别进行了磨矿细度试验、煤油用量试验、脱碳浮选松醇油用量试验、捕收剂 ONG-5 用量试验共 4 个条件试验,主要考察指标为铜粗精矿和炭粉中 Cu 品位和回收率.

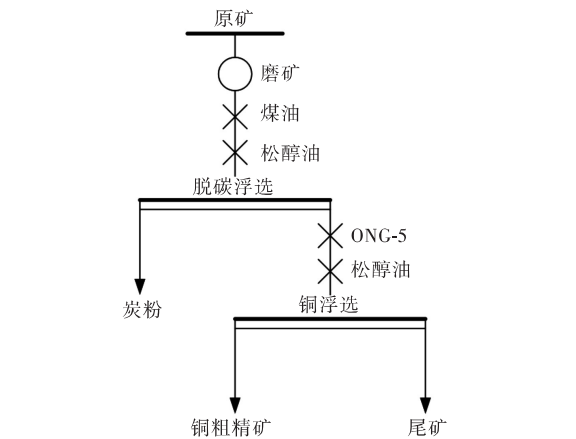


图 2 浮选条件试验流程

Fig. 2 Flowchart of flotation conditions

3.1.1 磨矿细度试验 磨矿细度试验煤油用量为 400 g/t,脱碳浮选松醇油用量为 100 g/t,ONG-5 用量为 600 g/t,铜浮选松醇油用量为 40 g/t,试验流程见图 2,试验结果见图 3.

从图 3 中可以看出,随着窑渣磨矿细度的提高,浮选铜粗精矿中的 Cu 品位逐渐下降,Cu 回收率先大幅度增加,后逐渐下降,Cu 回收率升降的拐点在磨矿细度为-0.075 mm 占 86.7% 的位置.因此,合适的磨矿细度为-0.075 mm 占 86.7%.

3.1.2 煤油用量试验 煤油用量试验的磨矿细度为-0.075 mm 占 86.7%,脱碳浮选松醇油用量为 100 g/t,ONG-5 用量为 600 g/t,铜浮选松醇油用量为 40 g/t,试验流程见图 2,试验结果见图 4.

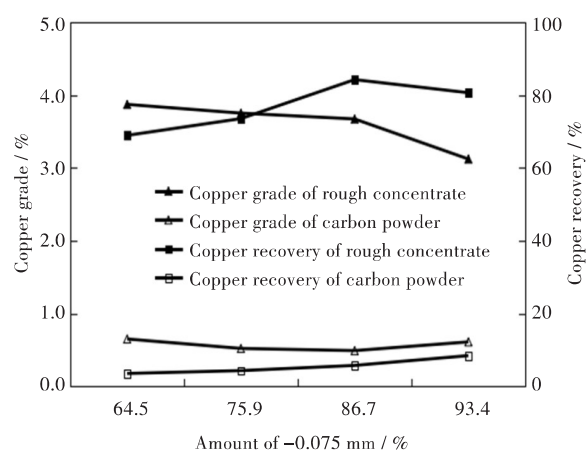


图3 磨矿细度试验结果

Fig. 3 Effects of grinding fineness on the grade and recovery of copper

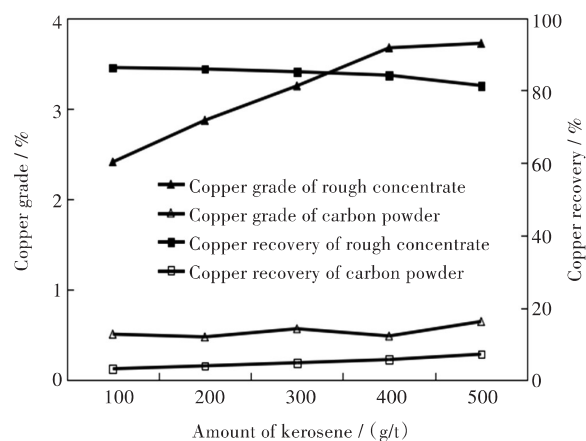


图4 煤油用量试验结果

Fig. 4 Effects of kerosene dosage on the grade and recovery of copper

从图4可以看出,随着煤油用量的增加,铜粗精矿中Cu品位逐渐上升,上升幅度越来越慢,Cu回收率逐渐下降.当煤油用量从400 g/t增加到500 g/t时,铜粗精矿中的Cu回收率明显下降.综合考虑,确定后续的脱碳浮选煤油用量为400 g/t.

3.1.3 脱碳浮选松醇油用量试验 脱碳浮选松醇油用量试验的磨矿细度为-0.075 mm占86.7%,煤油用量为400 g/t,ONG-5用量为600 g/t,铜浮选松醇油用量为40 g/t,试验流程见图2,试验结果见图5.

从图5可以看出,随着脱碳浮选松醇油用量的增加,铜粗精矿中Cu回收率逐渐下降,Cu品位逐渐上升.当松醇油用量从100 g/t增加到150 g/t时,Cu品位上升很少,但Cu回收率下降明显.综合考虑,确定后续试验碳浮选松醇油用量为100 g/t.

3.1.4 捕收剂ONG-5用量试验 捕收剂ONG-5

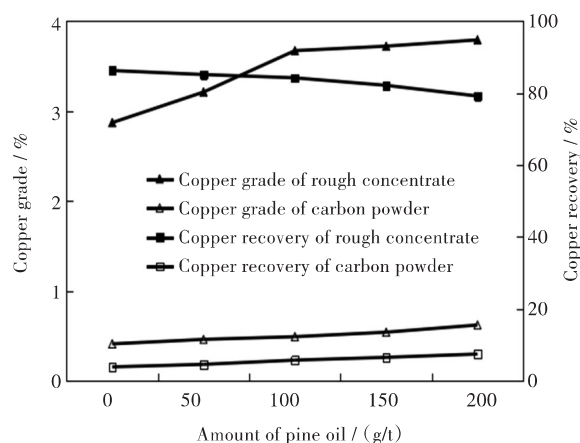


图5 脱碳浮选松醇油用量试验结果

Fig. 5 Effects of pine oil dosage on the grade and recovery of copper

用量试验的磨矿细度为-0.075 mm占86.7%,煤油用量为400 g/t,脱碳浮选松醇油用量为100 g/t,铜浮选松醇油用量为40 g/t,试验流程见图2,试验结果见图6.

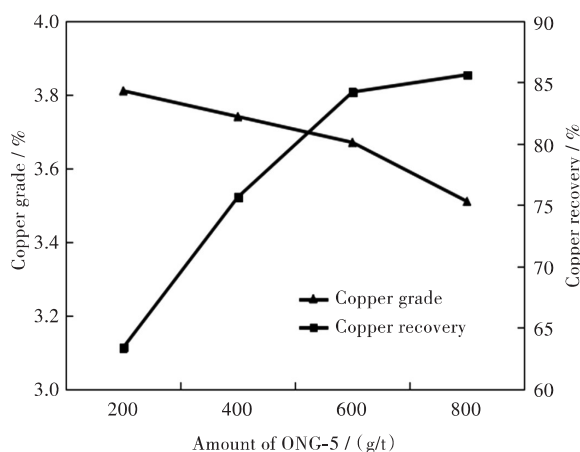


图6 捕收剂ONG-5用量试验结果

Fig. 6 Effects of ONG-5 dosage on the grade and recovery of copper

从图6中可以看出,随着铜浮选捕收剂ONG-5用量的增加,铜粗精矿中的Cu品位逐渐下降,Cu回收率逐渐上升.当ONG-5用量从600 g/t增加到800 g/t时,铜粗精矿中Cu回收率增加趋势放缓,Cu品位仍继续下降.综合考虑,确定后续试验铜浮选捕收剂ONG-5用量为600 g/t.

3.2 闭路试验

在浮选条件试验基础之上,进行了浮选闭路试验探索,试验流程及药剂制度情况见图7,浮选闭路试验结果见表2.

从表2可以看出,闭路试验铜浮选采用2次精选铜精矿Cu品位依然较低,只有6.24%.显然,只

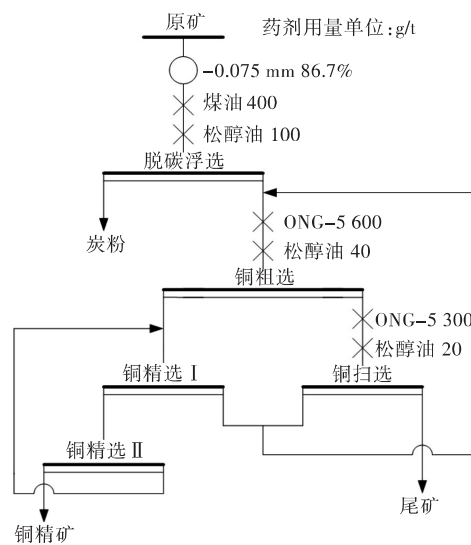


图 7 闭路试验流程
Fig. 7 Flowchart of closed circuit test

通过单一浮选工艺回收此窑渣中的铜、银等有价金属很难达到理想的效果. 为进一步提高铜精矿的品位, 在闭路试验的基础上对浮选铜精矿进行了简单的浸出探索试验.

3.3 铜精矿浸出试验

铜精矿浸出试验相关条件为: 铜精矿采用闭路实验所得的铜精矿, 采用 H_2SO_4 为浸出剂, H_2SO_4 初始浓度为 4 mol/L, 液固比为 4, 常温常压下浸出 2 h. 铜精矿浸出试验结果见表 3.

从表 3 可以看出, 浮选铜精矿通过 H_2SO_4 浸出, 浸渣率为 48.69%, 绝大部分 Cu、Ag 富集在浸出渣中, 作为最终铜精矿, 其中 Cu 品位为 11.83%, Ag 品位为 2 616.00 g/t, Cu 对原矿回收率为 72.03%, Ag 对原矿回收率为 75.06%. 浮选铜精矿浸出达到了较理想的试验指标.

表 2 闭路试验结果
Tab. 2 Results of closed circuit test

product	productivity/%	grade		recovery/%	
		Cu/%	Ag/(g/t)	Cu	Ag
copper concentrate	18.38	6.24	1360.0	78.03	80.14
carbon powder	17.14	0.49	109.0	5.74	6.03
tailing	64.48	0.37	66.00	16.23	13.83
raw ore	100.0	1.47	312.0	100.0	100.0

表 3 铜精矿浸出试验结果
Tab. 3 Results of copper concentrate leaching test

productivity of leaching residue/%	grade of leaching residue		operation recovery rate/%		total recovery rate/%	
	Cu/%	Ag/(g/t)	Cu	Ag	Cu	Ag
48.69	11.83	2616	92.31	93.66	72.03	75.06

4 结 语

- 1) 云南某锌窑渣碳含量 23.12%, 具有工业回收价值的有色金属为铜, 银的回收可作为伴生元素富集于铜精矿产品中.
- 2) 试验研究表明, 仅通过单一浮选工艺很难对铜、银进行富集, 铜精矿品位较低, 需采用联合工艺进行处理.
- 3) 通过“脱碳浮选—铜浮选—铜精矿浸出”的工艺流程处理该窑渣, 得到最终铜精矿 Cu 品位为 11.83%, 铜精矿含 Ag 品位为 2 616 g/t, Cu、Ag 的综合回收率分别为 72.03% 和 75.06%, 达到了综合回收窑渣中铜、银的目的.
- 4) 铜精矿浸出试验的各项条件有待进一步优

化, 以确定最佳的技术经济指标, 满足工业生产的各项要求.

参考文献:

[1] 李静, 牛皓, 彭金辉, 等. 锌窑渣综合回收利用研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2008(6): 44-48.
LI J, NIU H, PENG J H, et al. Present situation and prospect about comprehensive utilization of zinc kiln slags[J]. Multipurpose utilization of mineral resources, 2008(6): 44-48.
[2] 张登凯. 锌挥发窑渣综合利用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.