# 高砷难处理硫精矿氰化浸出提银实验研究

胡杨甲,贺 政,赵志强,罗思岗

(北京矿冶研究总院 矿物加工科学与技术国家重点实验室,北京 100160)

摘 要:某硫精矿中的银矿物嵌布粒度非常细小,包裹于硫化物中的银约占 50.46%,属于难处理高 砷含银硫精矿。采用细磨后化学预处理氰化浸出,银浸出率仍然低于 80%;硫精矿经氧化焙烧后, As、S 的脱除率都达到 90%以上,但银浸出率却较低;对该含银硫精矿添加钠盐焙烧预处理,再采 用常规氰化法浸出,银浸出率显著提高,达到 85.15%,同时氰化钠耗量降低至 2.0 kg/t。 关键词:有色金属冶金;高砷;难处理;硫精矿;氰化浸出;提银 中图分类号: TF832 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2015)03-0014-05

## Study on the Extraction of Silver from High Arsenic Refractory Sulfur Concentrate

HU Yangjia, HE Zheng, ZHAO Zhiqiang, LUO Sigang

(State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100160, China)

**Abstract:** The silver bearing sulfur concentrate is refractory one due to its high arsenic and its fine silver minerals. The cyanidation leaching rate of silver was low (<80%) despite the sulfur concentrate was treated by fine grinding and chemical reagent. After oxidation roasting, the removal rates of As and S in concentrate reached 90% above, however the leaching rate was still low. The leaching rate was significantly improved when the concentrate was roasted by adding NaXY. The leaching rate can reach 85.15% and the consumption of NaCN reduced to 2.0 kg/t.

**Key words:** nonferrous metals metallurgy; high arsenic; refractory; sulfur concentrate; cyanidation leaching; extraction of silver

目前,我国对于银精矿采用的氰化处理工艺主 要有直接氰化浸出和预处理氧化后氰化浸出,预处 理又分为湿法化学预处理、生物预处理和焙烧预处 理<sup>[1-3]</sup>。对于含砷难处理的银精矿采用直接氰化浸出 很难获得较高的银浸出率,一般都需要进行预处理 后再进行氰化浸出。目前普遍有效的工艺是采用焙 烧预处理工艺,采用合理的焙烧方式,操作制度能 够明显提高浸出率。

某含银铅锌多金属硫化矿浮选铅锌银精矿后, 产出大量的含银硫精矿,硫精矿中含银 200 g/t,含 砷 4.34%,硫精矿中银矿物嵌布粒度较细,在 10 μm 左右,磨矿难以单体解离,浮选富集效果很差,很 难获得高品位银精矿。为进一步回收硫精矿中的银, 实现稀贵金属资源的综合高效回收<sup>[4-5]</sup>,对该含银硫 精矿进行氰化浸出实验研究。

## 1 实验部分

#### 1.1 实验原料

实验所用矿样为某含银铅锌矿浮选铅锌银精矿 后,产出的含银硫精矿,矿石主要化学成分见表1。

收稿日期: 2015-01-22 第一作者: 胡杨甲, 男, 博士, 工程师, 研究方向: 稀贵金属提取。E-mail: ajia216@163.com

#### 15

#### 表1 浮选硫精矿主要化学成分分析结果

## Tab.1 Main chemical compositions of the sulfur concentrate

	成分	Au /(g/t)	Ag /(g/t)	Cu	Pb	Zn	S	Fe
-	含量/%	0.24	200	0.14	0.48	1.59	42.55	39.91
	成分	As	Sb	С	$SiO_2$	$Al_2O_3$	CaO	MgO
-	含量/%	4.34	0.011	0.15	5.37	1.31	0.35	0.079

工艺矿物学研究表明,试样中主要矿物为黄铁 矿、雌黄铁矿,其次为毒砂、闪锌矿、方铅矿。伴 生银矿物主要为自然银、螺硫银矿、辉银矿。脉石 矿物以石英,绿泥石为主,其次为绢云母、白云母。

## 1.2 矿石性质

化学物相分析表明,银主要以亚显微态自然银 或原子态赋存于黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂等硫化物 中以及以自然银和硫化银形式包裹于硫化物中,约 占 50.46%;其次以裸露的螺硫银矿、辉银矿等硫化 银形式存在,约占 44.56%,以裸露的自然银形式存 在的银约占 2.65%;另有约 1.39%的银赋存于脉石 矿物中;还有微量的氧化银,约占 0.94%。显微镜 下观察表明,银矿物嵌布粒度细小,90%以上嵌布 粒度在 10 μm 以下,主要被包裹于黄铁矿、磁黄铁 矿、毒砂等硫化物中。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 氰化浸出实验

2.1.1 直接氰化浸出实验

对该含银硫精矿进行直接氰化浸出实验,浸出 实验条件:矿浆浓度 33%,添加石灰调节矿浆 pH 值为 11.0,氰化钠质量浓度 0.2%~0.4%,浸出时间 48 h,再磨细度对银浸出率影响如图 1 所示。



图1 不同再磨细度对银浸出率影响



图 1 结果表明,提高再磨细度有助于银的浸出, 但细度达到-0.020 mm 占 90%后继续提高再磨细度 银浸出率变化不大。

当磨矿细度为-0.020 mm 占 90%,在相同条件 下进行氰化浸出验证实验,结果见表 2。

#### 表 2 直接氰化浸出验证实验结果

Tab.2 The experiment results of the directly cyanidation

leating				
精矿银品位	浸渣银品位	银浸出率	氰化钠耗量	
/(g/t)	/(g/t)	/%	/(kg/t)	
200	74.04	62.98	7.17	
200	73.26	63.37	7.50	
200	74.86	62.57	7.80	
平均	74.05	62.97	7.49	

表 2 结果表明,该含银硫精矿直接氰化浸出银的浸出率仅为 62.97%,氰化钠耗量为 7.49 kg/t。 2.1.2 化学预处理氰化浸出实验

为进一步提高银回收率,对硫精矿进行化学预处理后再氰化浸出实验,再磨细度-0.020 mm 占90%,预处理矿浆浓度40%,添加预处理试剂后搅拌预处理12h,预处理后的试样再进行氰化浸出。 氰化浸出实验条件同2.1.1。预处理试剂用量(对硫精矿)与银浸出率及氰化钠耗量关系如图2所示。





由图 2 可知,经化学预处理后,银浸出率明显 提高,同时氰化钠耗量有所降低。但预处理试剂添 加量过大,成本较高,同时银浸出率仍然低于 80%。

# 2.1.3 焙烧氰化浸出实验

对该含银硫精矿先进行焙烧预处理,再进行常规氰化浸出。实验条件: 焙烧样品 200g,焙烧温度分别为 500、550、600、650、700℃,焙烧时间 2 h。 焙砂分析结果见表 3。

## 表3 焙砂分析结果

Tab.3 The analysis results of roasted products

焙烧	产率	品位			脱除率		
温度/℃	/%	Ag/(g/t)	S/%	As/%	S/%	As/%	
500	67.53	280	0.65	0.80	98.97	87.55	
550	67.22	272	0.41	0.41	99.35	93.65	
600	66.83	266	0.18	0.19	99.72	97.07	
650	67.54	263	0.19	0.11	99.70	98.29	
700	68.23	253	0.11	0.06	99.82	99.10	

焙砂加水调矿浆浓度 33%,添加石灰调节矿浆 pH 值为 11.0,氰化条件同 2.1.1,结果见表 4。

#### 表4 焙烧温度与银浸出率的关系

#### Tab.4 Effect of roasting temperature on silver leaching rate

焙烧	焙砂 Ag	浸渣 Ag	银浸出率	
温度/℃	品位/(g/t)	品位/(g/t)	/%	
500	280	112.95	59.66	
550	272	99.31	63.49	
600	266	127.31	52.14	
650	263	153.25	41.73	
700	253	150.28	40.60	

以上实验结果表明, 焙烧温度不宜过高。经过 550℃焙烧预处理, 银的氰化浸出率仅为 63.49%, 常规焙烧氰化浸出效果不佳。

## 2.1.4 钠盐(NaXY)焙烧氰化浸出实验

为改善焙烧氰化浸出效果,对硫精矿添加钠盐 NaXY 氧化焙烧预处理,再用常规氰化法浸出。实 验条件: 焙烧样品 200 g,焙烧温度 550℃,焙烧时 间 2 h。焙砂加水调矿浆浓度 33%,添加石灰调节 矿浆 pH 值为 11.0,氰化条件同 2.1.1。钠盐 NaXY 添加量(对硫精矿)与银浸出率关系如图 3 所示。

由图 3 可见,采用钠盐 NaXY 焙烧后,银浸出 率大幅度提高,综合成本考虑,适宜的钠盐添加剂 用量为 20 kg/t,银浸出率达 85.15%,此时氰化钠耗 量为 2.0 kg/t。



#### 图 3 钠盐 NaXY 添加剂用量与银浸出率的关系

Fig.3 Effect of NaXY additive dosage on silver leaching rate during roasting

# 2.2 结果分析

该硫精矿中银矿物嵌布粒度非常细小,银主要 以亚显微态自然银或原子态赋存于黄铁矿、磁黄铁 矿、毒砂等硫化物中以及以自然银和硫化银形式包 裹于硫化物中,从而阻止了银与氰化钠有效接触, 阻碍了银的浸出。采用再磨后常规氰化法直接氰化, 银浸出率低于 70%,属于难浸银矿。同时该硫精矿 中存在大量毒砂,可能与氰化钠形成络合物,从而 降低氰化钠溶液的活性。此外,硫化矿物溶解过程 中迅速耗氧,这些都会抑制银的浸出。为了消除这 些影响,提高浸出率,探索了氧化焙烧的方法,实 验结果表明氧化焙烧后 As、S 的脱除率都达到 90% 以上,但培砂浸出率却低于常规直接氰化浸出,这 是由于焙烧时,由于硫精矿含硫较高,物料温度不 易控制,发生"过烧"现象,导致硅氧化物、铁氧 化物二次包裹银,影响银浸出。550℃氧化焙烧条件 下焙砂的化学成分分析结果见表 5。

#### 表 5 焙砂主要化学成分分析结果

Tab.5 The main chemical composition of roasted products on 550  $^\circ \mathbb{C}$ 

011 35	00					
成分	Ag/(g/t)	Cu	Pb	Zn	S	Fe
含量/%	272	0.042	0.64	0.83	0.41	60.00
成分	As	С	$SiO_2$	$Al_2O_3$	CaO	MgO
含量/%	0.41	0.33	7.58	1.85	0.49	0.11

将表 5 结果结合 X 射线衍射分析可知, Fe 相基本都已转化为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 焙砂的主要物相组成为赤铁

(1)

(2)

(3)

矿和石英。这些产物在形成过程中由于焙烧反应局 部温度过高后会出现烧结现象,导致对原来弥散在 硫化物中的不可见银造成包裹。采用钠盐(NaXY) 焙烧后,浸出率明显提高,整个钠盐焙烧过程主要 的化学反应有<sup>[6-8]</sup>:

Ag<sub>2</sub>S+O<sub>2</sub>=2Ag+SO<sub>2</sub>

FeS<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>=FeS+SO<sub>2</sub>

4/3 FeAsS+O<sub>2</sub>=4/3FeS+2/3 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$4/7 \text{ FeS+O}_2 = 2/7 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 4/7 \text{ SO}_2 \tag{4}$$

 $6NaXY + As_2O_3 + O_2 = 2Na_3AsO_4 + 3X_2Y$ (5)

 $2NaXY + Fe_2O_3 = 2NaFeO_2 + X_2Y$ (6)

 $2NaXY+SiO_2=Na_2SiO_3+X_2Y$ (7)

为了考察这些反应对其进行热力学分析,通过 计算这些主要反应的 Δ*G*<sup>e</sup>-*T* 关系式<sup>[9]</sup>,得出吉布斯 自由能和温度的关系图,如图 4 所示。





Fig.4 The  $\Delta G^{\theta}$ -T figure of main chemical reactions during sodium roasting

从图 4 可知, 焙烧过程中, 以上反应均可发生。 焙烧过程中通过添加钠盐 NaXY, 可消耗焙烧过程 中产生的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和活性 SiO<sub>2</sub>, 避免焙烧过程中由于 局部温度过高引起的烧结作用,减少二次包裹银的 生成。同时由于添加 NaXY 焙烧后生成 Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, 更有利于砷的脱除。因此, 添加 NaXY 焙烧后, 银 的浸出率大幅提高, 同时氰化钠用量明显降低。

# 3 结论

(1) 实验用硫精矿中的银矿物嵌布粒度非常细小,银主要以亚显微态自然银或原子态赋存于黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂等硫化物中以及以自然银和硫化银形式包裹于硫化物中,约占 50.46%,从而阻碍了银的浸出。再磨后直接氰化浸出,银浸出率低于70%,属于难浸银矿。采用再磨后化学预处理氰化浸出,银浸出率仍然低于 80%。

(2) 硫精矿经氧化焙烧后 As、S 的脱除率都达 到 90%以上,但银浸出率却较低。对该含银硫精矿 添加钠盐(NaXY)焙烧预处理,再用常规氰化法浸 出。银浸出率显著提高,达到 85.15%,同时氰化钠 耗量降低至 2.0 kg/t。

(3) 考察钠盐 NaXY 焙烧过程中发生的反应, 通过添加钠盐 NaXY,可消耗焙烧过程中生成的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和活性 SiO<sub>2</sub>,避免焙烧过程中由于局部温度 过高引起的烧结作用,从而减少二次包裹银的生成, 同时由于添加 NaXY 焙烧后生成 Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>,更有利 于砷的脱除,因此银浸出率大幅度提高。

# 参考文献:

 郭建东,梁志伟,朱德兵,等. 某难处理银精矿氰化浸 出试验研究[J]. 黄金, 2007, 28(11): 41-42.
 Guo Jiandong, Liang Zhiwei, Zhu Debing, et al. Experimental research on cyanidation leaching of a certain refractory silver concentrate[J]. Gold, 2007, 28(11): 41-42.

[2] 杨玮,覃文庆,刘瑞强,等. 高砷难处理金精矿细菌氧化-氰化提金[J]. 中国有色金属学报,2011,21(5):1151-1158.

Yang Wei, Qin Wenqing, Liu Ruiqiang, et al. Extraction of Au from high arsenic refractory gold concentrate by bacterial oxidation-cyanidation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1151-1158.

[3] 聂晓军,陈庆邦,李明建,等.复杂含砷锑银矿酸性浸出渣湿法提取银的研究[J].矿冶工程,1999,19(2):47-49.

Nie Xiaojun, Chen Qingbang, Li Mingjian, et al. The study of wet extraction of silver from complex arsenic bearing dyscrasite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1999, 19(2): 47-49.

[4] 徐竞, 邱冠周, 胡岳华, 等. 福建洪田复杂银矿的浮选 与浸出工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2001(6): 23-26.
Xu Jing, Qiu Guanzhou, Hu Yuehua, et al. Flotation and leaching of complex silver ore in Hongtian of Fujian[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2011(6): 23-26.

- [5] 童雄, 闫森. 强化有色金属矿石选矿回收伴生银的国内外研究[J]. 国外金属矿选矿, 1999(12): 13-18.
- [6] 李大成,谢嘉,陈荣修. Ag-S-O 系焙烧反应的热力学分析[J]. 贵金属, 1987, 8(1): 9-15.
  Li Dacheng, Xie Jia, Chen Rongxiu. Thermodynamic evaluation of roasting reactions for Ag-S-O system[J].
  Precious Metals, 1987, 8(1): 9-15.
- [7] 高瑞华. 含砷硫铁矿焙烧过程的热力学分析[J]. 云南 化工, 1995(3): 37-39.
  Gao Ruihua. Thermodynamic analysis of roasting of arsenopyrite[J]. Yunnan Chemical Technology, 1995(3): 37-39.
- [8] 严以发. 含砷、锑和铁的硫化物金精矿焙烧过程的热力 学分析[J]. 黄金, 1986, 7(3): 27-32.
  Yan Yifa. Thermodynamic analysis of roasting of sulfide gold concentrate containing arsenic, antimony and iron[J]. Gold, 1986(3): 27-32.
- [9] 浙江大学普通化学教研组. 普通化学[M]. 北京: 高等 教育出版社, 1994: 30-40.

#### 

# 【上接第13页】

- [4] 邓成虎. 铂钯精矿预处理脱除硒碲试验研究[J]. 黄金, 2011, 32(10): 39-41.
   Deng Chenghu. Experimental study on pretreatment of platinum and palladium concentrate to remove selenium and tellurium[J]. Gold, 2011, 32(10): 39-41.
- [5] 廖秋玲,姜东,龚卫星. 从铂钯精矿中回收铂、钯、金的工艺研究[J]. 中国资源综合利用,2010,28(8):35-38.
  Liao Qiulin, Jiang Dong, Gong Weixing. Study on technology of recycling Pt, Pd, gold from PtPd rich mines[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2010, 28(8): 35-38.
- [6] 张钦发, 龚竹青, 陈白珍. 铂钯精矿中提取金铂钯的研 究一铂钯精矿的预处理[J]. 矿冶工程, 2002, 2(2): 73-79.

Zhang Qinfa, Gong Zhuqing, Chen Baizhen. Investigation on extraction of Au, Pt and Pd - Pretreatment the concentrate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 2(2): 73-79.

- [7] 赵家春, 汪云华, 王靖坤, 等. 从铂钯精矿中氯化浸出Au、Pt、Pd[J]. 贵金属, 2012, 33(1): 45-48.
  Zhao Jiachun, Wang Yunhua, Wang Jingkun, et al. Chloridizing leaching of Au, Pt and Pd from platinum and palladium concentrate[J]. Precious Metals, 2012, 33(1): 45-48.
- [8] 王爱荣,李春侠. 从铂钯精矿中回收贵金属工艺选择
  [J]. 安徽化工, 2002, 28(5): 11-12.
  Wang Airong, Li Chunxia. Process selection of extracting precious metals from Pt and Pd concentrate[J]. Anhui Chemical Industry, 2002, 28(5): 11-12.
- [9] 陈剑波,古国榜.新型硫醚萃取剂萃取分离钯铂的性能[J].矿冶工程,2006,26(1):61-64.
  Chen Jianbo, Gu Guobang. Property of novel sulfide extractant in extraction of palladium and platinum[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006, 26(1):61-64.