

废电解液在湿法炼锌渣中回收金、银、锌的应用研究

郭艳华^{1,2}, 杨俊龙¹, 马立成², 叶树峰², 柏亚林¹, 钱鹏²

(1. 西北矿冶研究院 矿物工程研究所, 甘肃 白银 730900;

2. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 锌电解过程产出大量的废电解液, 废电解液酸性较强并含有多种金属离子, 如直接排放会对环境造成严重污染。以废电解液和浓硫酸作为浸出介质, 研究了采用酸浸—浮选工艺综合回收湿法炼锌渣中金、银、锌。以常规浸出工艺产生的浸出渣(老渣)为主要研究对象, 考察了矿浆搅拌速度、废电解液用量、硫酸补加量、酸浸温度对金、银浮选指标的影响。结果表明: 酸浸—浮选老渣闭路试验最终获得的精矿中金品位为 10.16 g/t, 金回收率为 78.63%, 银品位为 1 039.64 g/t, 银回收率为 74.72%, 锌品位为 40.64%, 锌回收率为 21.86%, 酸浸液中锌回收率为 60.15%; 采用热酸浸出工艺产生的浸出渣(新渣)和现浸出过程产出的新鲜渣浆进行验证试验可获得较好的闭路试验指标。该方法可实现废电解液的循环利用, 使渣中有价金属得到高效综合回收。

关键词: 废电解液; 湿法炼锌渣; 酸浸; 浮选; 金; 银; 锌; 电解

中图分类号: TF813; TF803.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)05-0524-07

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.05.007

目前, 我国大多数湿法炼锌厂都采用连续多段浸出工艺(常规浸出工艺)炼锌, 首先对锌精矿进行焙烧, 将矿石中的硫化锌转化为氧化锌以完成脱硫, 之后将锌焙砂进行一段中性浸出和二段酸性浸出, 所得酸浸渣再采用火法处理。随着湿法炼锌技术的不断发展, 常规浸出工艺逐渐被热酸浸出工艺代替^[1-4]。热酸浸出工艺是在温度大于 90 °C、浸出终点残酸质量浓度大于 30 g/L 条件下浸出锌, 其优势在于能溶解常规浸出工艺中未被溶解的铁酸锌和硫化锌等, 使浸出渣产量降低, 提高渣中的金属富集程度, 从而提升锌浸出率^[5]。无论是常规浸出工艺产出的浸出渣(老渣), 还是热酸浸出工艺产出的浸出渣(新渣)均含有大量有价金属元素, 经济价值较高, 均可作为二次资源被开发利用^[6-8]。湿法炼锌渣具有酸度大、粒度细、有价金属经过相体转化后组分复杂、回收难度大等特点^[9-12]。常用的回收方法包括浮选法、火法、湿法、选冶联合工艺等。发展前景较好

的方法为选冶联合法, 其金属回收率高, 流程适应性强, 便于连续操作^[13-15]。选冶联合工艺分为火法—浮选工艺和湿法—浮选工艺。火法—浮选工艺回收的金属种类较多, 回收率较高, 但成本也较高; 湿法—浮选工艺作为湿法炼锌渣回收有价金属的重要方法, 应用更为广泛^[16-18]。

锌电解过程会产生大量废电解液, 这些废电解液酸性较强且含有多种金属离子, 尤其是锌离子含量较高, 如直接排放会对环境造成严重污染^[19]。因此, 试验以废电解液和浓硫酸作为浸出介质, 以常规浸出工艺产出的老渣、热酸浸出工艺产出的新渣(压滤后)及现浸出过程产出的新鲜渣浆(压滤前)为原料, 研究了采用酸浸—浮选工艺从湿法炼锌渣中回收金、银、锌。首先将锌在浸出剂中部分溶解, 再对酸浸液进行处理返回电解车间回收锌, 之后通过浮选回收酸浸渣中的金、银、锌, 以期实现废电解液的循环利用, 减少湿法炼锌渣中硫酸用量, 降低选矿成本, 同时“变废为宝”,

收稿日期: 2024-04-08

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(232067); 介科学与工程国家重点实验室科研基金(MESO-23-A06)。

第一作者简介: 郭艳华(1986—), 女, 硕士, 选矿高级工程师, 主要研究方向为复杂难选多金属选矿及二次资源综合利用。

通信作者简介: 杨俊龙(1984—), 男, 硕士, 选矿高级工程师, 主要研究方向为二次资源综合利用。E-mail: yangjunlong@163.com。

使渣中有价金属得到回收利用,从而提高企业经济效益,促进企业可持续发展。

1 试验原料

试验原料取自某锌冶炼厂,包括 3 种矿样,分别为常规浸出工艺产出的老渣、热酸浸出工艺产出的压滤后新渣和新鲜渣浆。浸出介质为 96% 浓硫酸和锌电解车间产生的废电解液。

1.1 多元素分析

分别对 3 种矿样进行多元素分析,结果见

表 1 化学多元素分析结果

矿样	Ag*	Au*	Cu	∑Fe	Pb	Zn	S	SiO ₂	其他
老渣	148.50	1.32	0.31	20.47	3.68	19.62	12.51	14.08	29.33
新渣	252.32	2.93	0.36	8.25	5.65	4.14	8.23	37.51	35.86
新鲜渣浆	239.80	2.42	0.32	9.18	5.41	5.22	10.21	34.56	35.10

*. 单位为 g/t。

表 2 电解液多元素分析结果

$\rho(\text{Ag})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Au})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Cu}^{2+})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Pb}^{2+})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Zn}^{2+})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Fe}^{2+})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Cl}^{-})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
0.25	0.01	2.07	0.21	46.67	13.02	25.50	184.72

1.2 理化性质分析

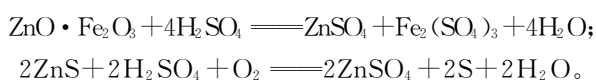
分别对 3 种矿样进行细度、含水量、浓度、可溶物分析测定,结果见表 3。可以看出:3 种矿料的可溶物质量分数均较高,约为 20%;粒度均较细,-200 目占比为 80%左右。

表 3 理化性质分析结果

矿样	含水量/%	浓度/%	$w(\text{可溶物})/$	
			细度(-200 目)	占比/%
老渣	1.23	—	24.32	86.65
新渣	15.54	—	17.00	80.24
新鲜渣浆	—	19.34	16.54	78.83

2 试验原理及方法

湿法炼锌渣的酸浸过程实际上是将难溶的铁、锌包裹体(如铁酸锌、硫化锌)溶解,使锌变成可溶物,从而进入浸出液。酸浸过程发生的主要化学反应如下:



用废电解液和浓硫酸对 3 种矿样进行搅拌加

表 1。可以看出:3 种矿样中金、银、锌含量均较高,具有一定回收价值。老渣中铁、锌含量较高,脉石矿物含量相对较低,新渣和新鲜渣浆中金、银含量相对较高,铁含量较低,脉石矿物二氧化硅含量较高。

废电解液多元素分析结果见表 2。可以看出:废电解液酸性较强,硫酸质量浓度为 184.72 g/L, Zn^{2+} 质量浓度为 46.67 g/L,废电解液中含有少量的重金属离子和氯离子,如果直接排放将对环境造成污染。

温酸浸。取 800 g 矿样置于 5 L 烧杯中,加入清水配制成液固体积质量比 4:1 的矿浆,再加入一定量废电解液和浓硫酸后,置于 RK/XJT 充气多功能浸出搅拌机上,在一定搅拌速度和温度下加温搅拌一定时间,得到酸浸液和酸浸渣。取一定量酸浸液送分析,剩余部分集中经过净化、沉淀后返回锌电解车间回收锌,酸浸渣中金、银、锌进一步浮选富集得精矿和尾矿。浮选条件为磨矿细度为-325 目占 95%、T19 用量 5 000 g/t、硫酸铜用量 400 g/t、酯-30 用量 600 g/t。原则工艺流程如图 1 所示。

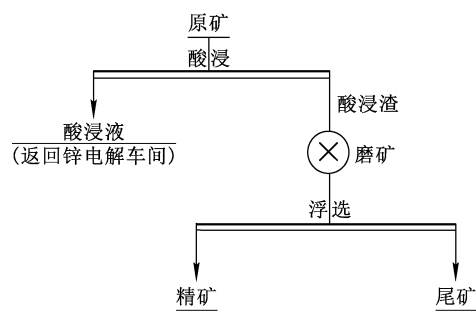


图 1 原则工艺流程

3 试验结果与讨论

影响酸浸效果的因素主要为矿浆搅拌速度、硫酸浓度、酸浸温度、酸浸时间、渣性质、矿浆黏度等。以老渣进行酸浸条件试验时,会有部分锌进入浸出液,因此,锌的浮选指标不能直接反应浸出效果^[20]。

用老渣进行酸浸条件试验,以金、银浮选指标评价酸浸效果,并进行闭路试验^[21]。用新渣和新鲜渣浆进行闭路验证试验,进一步验证添加废电解液的可行性。

3.1 老渣酸浸条件试验

3.1.1 矿浆搅拌速度对金、银浮选指标的影响

取 800 g 老渣配制成液固体积质量比为 4 : 1 的矿浆,以废电解液为浸出介质,用量为 1 L,浸出温度为 90 °C,浸出时间(浸出温度达最高温度时的保温时间,下同)为 1.0 h,矿浆搅拌速度对酸浸渣浮选后金、银指标的影响试验结果如图 2 所示。

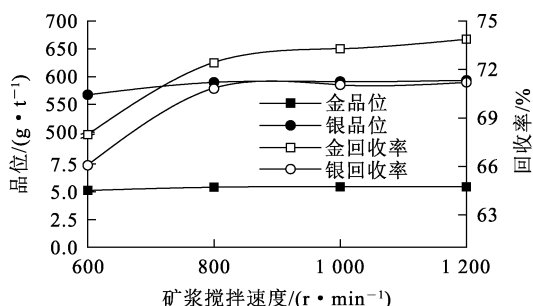


图 2 矿浆搅拌速度对金、银浮选指标的影响

由图 2 看出:随矿浆搅拌速度增大,浮选粗精矿中金品位变化不大,金回收率明显提高,而银品位及回收率均呈上升趋势;搅拌速度超过 800 r/min 时,金、银选矿指标变化均不大。原因是酸浸过程中搅拌速度与矿浆扩散速度呈正比,扩散速度与扩散层厚度成反比,加大搅拌速度,扩散层厚度减薄,扩散速度加快,浸出速度也随之变快;但由于扩散层饱和溶液与固体颗粒之间存在一定附着力,这种附着力并不能被完全消除,继续加大搅拌速度反而会增加能耗。因此,确定适宜的矿浆搅拌速度为 800 r/min。

3.1.2 废电解液用量对金、银浮选指标的影响

取 800 g 老渣配制成液固体积质量比为 4 : 1 的矿浆,矿浆搅拌速度为 800 r/min,浸出

温度为 90 °C,浸出时间为 1.0 h,全部使用废电解液作为浸出介质时,其用量分别为 0.75、1.25、1.50 L,此时矿浆中硫酸质量浓度分别为 140、180、220、260 g/L,废电解液用量对酸浸渣浮选后金、银指标的影响试验结果如图 3 所示。

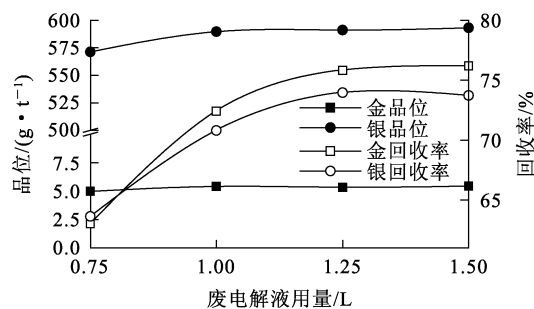


图 3 废电解液用量对金、银浮选指标的影响

由图 3 看出:随废电解液用量增加,浸出渣中金、银品位缓慢提高,金、银回收率升高幅度较大;废电解液用量超过 1.25 L 后,金、银选矿指标变化不大。原因是随电解液用量增加,浸出矿浆中硫酸浓度增大,铁酸锌和硫化锌等溶解速度加快,且溶解更加充分,金、银包裹体被打开,使得金、银选矿指标提高;但当废电解液用量达到一定值后,矿浆中硫酸浓度趋于饱和,包裹体溶解速度变化不大。因此,确定适宜的电解液用量为 1.25 L。

3.1.3 硫酸补加量对金、银浮选指标的影响

取 800 g 老渣配制成液固体积质量比为 4 : 1 的矿浆,矿浆搅拌速度为 800 r/min,废电解液用量为 1.25 L,浸出温度为 90 °C,浸出时间为 1.0 h,硫酸补加量对酸浸渣浮选后金、银指标的影响试验结果如图 4 所示。

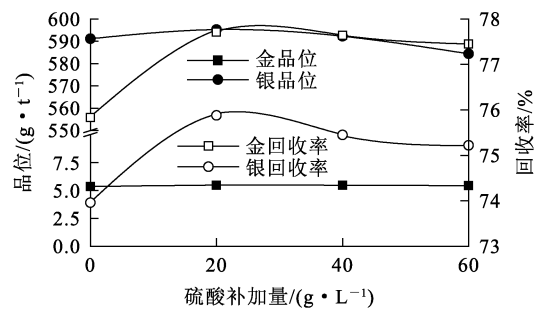


图 4 硫酸补加量对金、银浮选指标的影响

由图 4 看出:添加一定量新硫酸有助于提高金、银选矿指标;但硫酸用量过大,金、银指标反而不理想。考虑到硫酸浓度越大,对后续选矿设备腐蚀性越强,因此,确定适宜的硫酸补加量为 20 g/L。

3.1.4 浸出温度对金、银浮选指标的影响

取 800 g 老渣配制成液固体积质量比为 4:1 的矿浆,矿浆搅拌速度为 800 r/min,废电解液用量为 1.25 L,硫酸补加量为 20 g/L,浸出时间为 1.0 h,浸出温度对酸浸渣浮选后金、银指标的影响试验结果如图 5 所示。

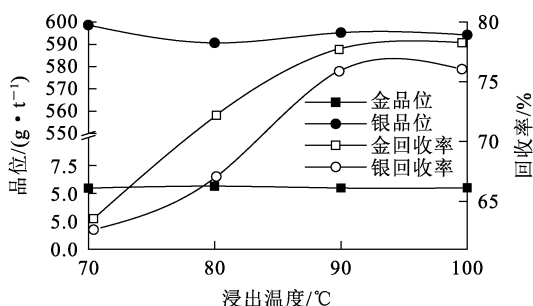


图 5 浸出温度对金、银浮选指标的影响

由图 5 看出:随浸出温度升高,金品位变化不大,金回收率大幅提高,而银品位先下降后趋于平缓,银回收率大幅提高。这是因为升高浸出温度可增大扩散系数,减小浸出液黏度,使固体颗粒在浸出介质中的溶解度增大,从而加快浸出速度,提升浸出效果及浮选指标;但浸出温度高于 90 °C 后,浸出速度不再变化,后续浮选指标变化不大。因此,确定适宜的浸出温度为 90 °C。

3.1.5 老渣闭路试验

在条件试验的基础上进行老渣浸出—磨矿—浮选试验。浮选过程中的矿依次顺序返回,闭路试验工艺流程及条件如图 6 所示,试验结果见表 4。可以看出:老渣闭路试验最终获得的精矿中金品位为 10.16 g/t,金回收率为 78.63%,银品位为 1 039.64 g/t,银回收率为 74.72%,锌品位为 40.64%,锌回收率为 21.86%,指标较好。酸浸液中含锌 92.78 g/L,锌回收率为 60.15%,可返回锌电解车间再次回收。

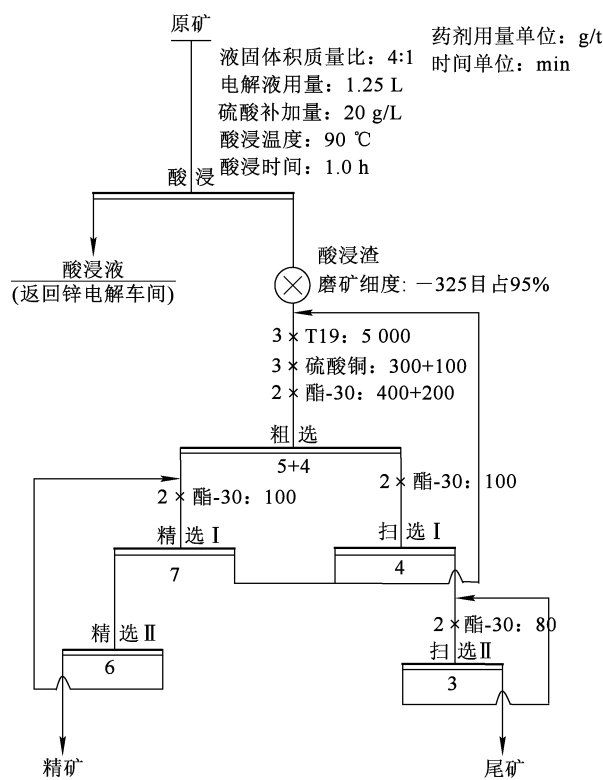


图 6 老渣闭路试验流程及条件

表 4 老渣闭路试验结果

项目	产率/%	矿中 $w_B/(g \cdot t^{-1})$			溶液中 $\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$			回收率/%		
		金	银	锌*	金	银	锌	金	银	锌
精矿	10.54	10.16	1 039.64	40.64	—	—	—	78.63	74.72	21.86
酸浸液	33.04	—	—	—	0.02	0.03	92 780.25	0.24	0.95	60.15
尾矿	56.42	0.51	63.24	6.25	—	—	—	21.13	24.33	17.99
原矿	100.00	1.36	146.65	19.60	—	—	—	100.00	100.00	100.00

*. 单位为%。

3.2 闭路验证试验

3.2.1 新渣闭路验证试验

根据老渣确定的工艺流程及条件进行新渣验证试验。新渣闭路试验流程及条件如图 7 所示,试验结果见表 5。由表 5 看出:新渣闭路验证试验最终获得的精矿中金品位为 30.54 g/t,金回收率为 85.94%,银品位为 2 446.34 g/t,银回收率为 78.94%,锌品位为 26.64%,锌回收率为 52.81%,酸浸液中含锌 63.55 g/L,锌回收率为 29.86%。

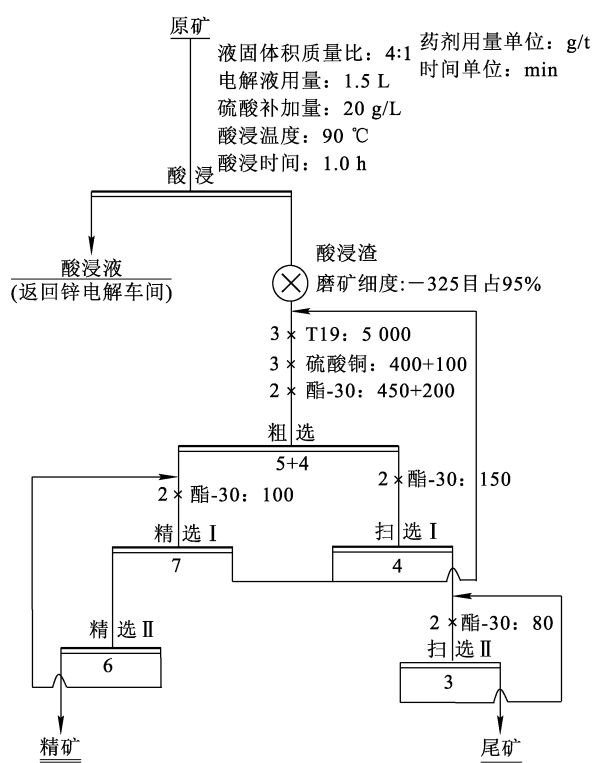


图 7 新渣闭路试验流程及条件

3.2.2 新鲜渣浆闭路验证试验

根据老渣确定的工艺流程及条件进行新鲜渣浆验证试验,新鲜渣浆闭路试验流程及条件如图 8 所示,新渣闭路试验结果见表 6。由表 6 看出:新鲜渣浆闭路验证试验最终获得的精矿中金品位为 24.58 g/t,金回收率为 82.49%,银品位为 2 244.35 g/t,银回收率为 76.38%,锌品位为 30.18%,锌回收率为 47.12%,酸浸液中锌质量浓度的 62.35 g/L,锌回收率为 29.35%。

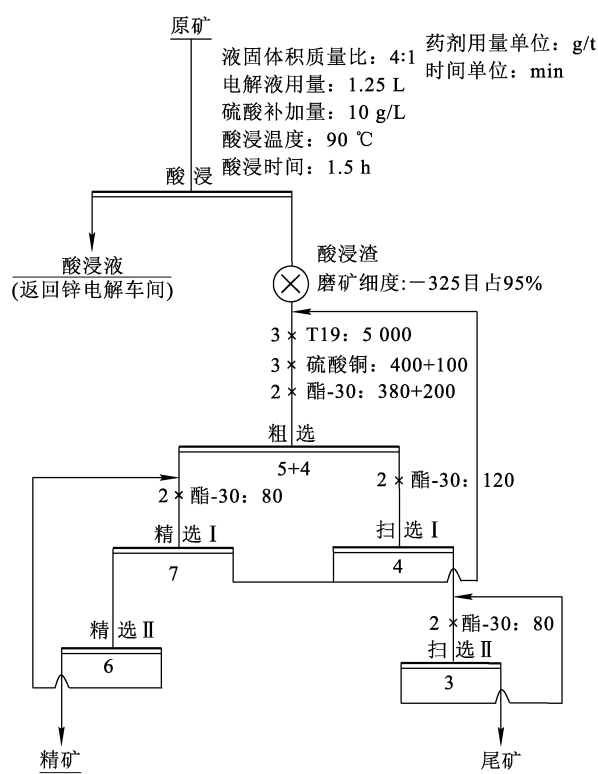


图 8 新鲜渣浆闭路试验流程及条件

表 5 新渣闭路试验结果

项目	产率/%	矿中 $w_B/(g \cdot t^{-1})$			溶液中 $\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$			回收率/%		
		金	银	锌*	金	银	锌	金	银	锌
精矿	8.22	30.54	2 446.34	26.64	—	—	—	85.94	78.94	52.81
酸浸液	27.04	—	—	—	0.03	0.05	63 547.15	0.09	0.66	29.86
尾矿	64.74	0.63	80.24	1.11	—	—	—	13.96	20.39	17.33
原矿	100.00	2.92	254.72	4.15	—	—	—	100.00	100.00	100.00

*. 单位为%。

表 6 新鲜渣浆闭路试验结果

项目	产率/%	矿中金属品位/(g·t ⁻¹)			溶液中 ρ _B /(mg·L ⁻¹)			回收率/%		
		金	银	锌*	金	银	锌	金	银	锌
精矿	8.13	24.58	2 244.35	30.18	—	—	—	82.49	76.38	47.12
酸浸液	28.04	—	—	—	0.03	0.04	62 345.81	0.12	0.00	29.35
尾矿	63.83	0.66	88.38	1.92	—	—	—	17.39	23.62	23.53
原矿	100.00	2.42	238.88	2.42	—	—	—	100.00	100.00	100.00

4 结论

以废电解液和硫酸为浸出介质,采用酸浸—浮选工艺可实现湿法炼锌渣中金、银、锌的高效综合回收。根据单因素试验确定老渣酸浸优化工艺条件为:矿浆搅拌速度 800 r/min,废电解液用量 1.25 L,硫酸补加量 20 g/L,浸出温度 90 °C,浸出时间 1.0 h。酸浸渣在磨矿细度为—325 目占 95%,分别添加 T19、硫酸铜、酯-30 进行老渣闭路试验,可获得精矿中金品位 10.16 g/t、金回收率 78.63%、银品位 1 039.64 g/t、银回收率 74.72%、锌品位 40.64%、锌回收率 21.86%的较好指标,酸浸液中锌质量浓度为 92.78 g/L,锌回收率为 60.15%;可返回锌电解车间再次回收。新渣闭路验证试验最终获得的精矿中金、银、锌品位分别为 30.54、2 446.34 g/t、26.64%,金、银、锌回收率分别为 85.94%、78.94%、52.81%,酸浸液中锌质量浓度为 63.55 g/L,锌回收率为 29.86%。新鲜渣浆闭路验证试验最终获得的精矿中金、银、锌品位分别为 24.58、2 244.35 g/t、30.18%,金、银、锌回收率分别为 82.49%、76.38%、47.12%,酸浸液中锌质量浓度为 62.35 g/L,锌回收率为 29.35%。该法能对废电解液进行循环利用,实现渣中有价金属的高质量综合回收,具有一定推广应用价值。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 瞿运, 彪彭伟, 王振杰, 等. 某湿法炼锌浸渣氧压酸浸锌、铁试验研究[J]. 现代矿业, 2021, 37(6): 126-129.
- [3] 彭忠平, 沈强华, 何乾, 等. 湿法炼锌渣中银的回收[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(5): 118-126.
- [4] 张佳桦, 崔雅茹, 王国华, 等. 从铁矾渣侧吹熔炼—烟化法烟灰中回收锌镉及其净化除杂[J]. 湿法冶金, 2024, 43(2): 121-128.
- [5] 郭艳华, 杨俊龙, 柏亚林, 等. 从铅银渣中回收金银概况[J]. 贵金属, 2023, 44(4): 91-97.
- [6] 王胜, 张吉, 李德磊, 等. 脱硫铅银渣烟化法挥发有价金属的研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(1): 84-90.
- [7] 郭艳华, 孙运礼, 郭海宁, 等. 水热浸出—浮选综合回收铅银渣中金银实验研究[J]. 贵金属, 2015, 36(4): 63-68.
- [8] 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.
- [9] 郭艳华, 杨俊龙, 廖雪珍, 等. 选冶联合综合回收铅银渣中金银试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2016(2): 34-37.
- [10] 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.
- [11] 李银丽, 李敬, 李彦龙, 等. 锌冶炼铅银渣还原焙烧挥发铅锌试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(3): 186-189.
- [12] 陈伟军. 湿法炼锌铅银渣有价金属综合回收技术研究[J]. 中国金属通报, 2020(7): 88-89.
- [13] 夏青, 李银丽, 李彦龙, 等. 铅银渣选冶联合资源化工工艺试验[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4): 30-36.
- [14] 刘自亮, 王宇佳, 张岭. 锌湿法冶炼渣处理工艺研究[J]. 铜业工程, 2020(1): 74-77.
- [15] 周先超, 周娴. 提高铅银渣中难溶锌浸出率研究[J]. 云南冶金, 2022, 51(2): 65-71.
- [16] 王俊杰, 谈定生, 丁家杰, 等. 湿法炼锌渣柠檬酸浸出回收钴、锌和镍[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 137-142.
- [17] 单亚志, 李文军, 安睿. 锌冶炼系统冶炼渣回收银技术研究[J]. 内蒙古科技与经济, 2019(11): 93-96.
- [18] 毕廷涛, 杨子轩, 吴咪娜, 等. 锌冶炼渣资源化利用试验研究[J]. 黄金, 2022, 43(1): 101-104.
- [19] 顾丝雨, 刘维, 韩俊伟, 等. 含锌冶炼渣综合利用现状及发展趋势[J]. 矿产综合利用, 2022(5): 1-8.
- [20] 张媛, 朱山, 安娜, 等. 锌冶炼渣强化浸出及提取工艺优化研究[J]. 世界有色金属, 2021(17): 129-133.
- [21] 甄勇. 铅银渣转化—浮选工艺研究[J]. 世界有色金属, 2019(22): 5-7.

Application of Waste Electrolyte to Recover Gold, Silver and Zinc from Wet Zinc Smelting Slag

GUO Yanhua^{1,2}, YANG Junlong¹, MA Licheng², YE Shufeng², BAI Yalin¹, QIAN Peng²

(1. *Institute of Mineral Engineering, Northwest Research Institute of Mining and Metallurgy, Baiyin 730900, China;*

2. *Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: A large amount of waste electrolysis is produced in the zinc electrolysis process. Waste electrolyte is acidic and contains many metal ions, such as direct discharge of serious pollution to the environment. Using waste electrolyte and concentrated sulfuric acid as leaching medium, the comprehensive recovery of gold, silver and zinc from wet zinc smelting slag by acid leaching and flotation process was studied. Taking the leaching slag (old slag) produced by conventional leaching process as the main object of study, the effects of pulp stirring speed, waste electrolyte dosage, sulfuric acid addition amount and acid leaching temperature on the flotation indexes of gold and silver were investigated. The results show that using the acid leaching and flotation process, the closed-circuit test of old slag finally obtains the concentrate with gold grade of 10.16 g/t, gold recovery of 78.63%, silver grade of 1 039.64 g/t, silver recovery of 74.72%, zinc grade of 40.64%, zinc recovery of 21.86%, the recovery of zinc in acid leaching solution is 60.15%. The validation test is carried out using the leaching slag (new slag) produced by hot acid leaching process and the fresh slag pulp produced by the leaching process, and a good closed-circuit test index is obtained. The method can realize the recycling of the waste electrolyte and make the valuable metals in the slag be recovered efficiently and comprehensively.

Key words: waste electrolyte; hydrometallurgy zinc slag; acid leaching; flotation; gold; silver; zinc; electrolysis