

# 云南某锰银矿特征及湿法分离实验研究<sup>①</sup>

赵成东<sup>1,2</sup>, 王宁<sup>1</sup>, 顾汉念<sup>1</sup>, 温汉捷<sup>3</sup>, 田元江<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

**摘要:** 对云南某锰银矿的主要化学组成及矿石结构特征进行了研究, 选用硫酸亚铁作还原剂对银锰湿法分离进行了实验研究。结果表明: 当磨矿细度为 -0.074 mm 粒级占 70% ~ 80%, 硫酸初始浓度为 250 g/L, 硫酸亚铁加入量为理论值的 1.1 倍, 液固比为 5:1, 90 °C 恒温水浴中反应 2 h 时, 锰浸出率达 89%, 银损失率小于 1%, 可较好分离银与锰。

**关键词:** 锰银矿; 湿法分离; 银; 锰; 银锰分离

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2015.02.027

文章编号: 0253-6099(2015)02-0111-03

## Characteristics and Hydrometallurgical Processing of Manganese-Silver Ore from Yunnan

ZHAO Cheng-dong<sup>1,2</sup>, WANG Ning<sup>1</sup>, GU Han-nian<sup>1</sup>, WEN Han-jie<sup>3</sup>, TIAN Yuan-jiang<sup>1</sup>

(1. Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China)

**Abstract:** Based on the studies of chemical compositions and ore texture of manganese-silver ore from Yunnan Province, experiments were carried out on the hydrometallurgical method with ferrous sulfate as reductant, for separating manganese and silver from manganese-silver ore. With a grinding fineness of -0.074 mm 70% ~ 80%, the initial sulfuric acid concentration of 250 g/L, addition of ferrous sulfate 1.1 times as much as the theoretical value, liquid/solid ratio at 5:1, the leaching experiment was carried out in a constant temperature water bath at 90 °C for 2 h, resulting in a good separation between silver and manganese, with manganese leaching rate up to 89% and loss rate of silver less than 1%.

**Key words:** manganese-silver ore; hydrometallurgical separation; silver; manganese; separation between silver and manganese

锰银矿通常是指含银量不低于 40 g/t 的锰、银共生矿, 是我国重要的银矿资源类型。根据含锰矿物的类型划分, 锰银矿可以分为氧化型、硫化型、碳酸盐型、氢氧化型, 其中氧化型锰银矿是我国目前探明的主要含银类型, 它主要分布在地表和浅层, 是经济开发利用的主要类型<sup>[1]</sup>。氧化型锰银矿中的锰主要以软锰矿、硬锰矿等形式存在, 而银通常被认为有 3 种赋存状态: 一是以银独立矿物存在; 二是以类质同象形式存在于锰矿物的晶格里; 三是以胶体形式高度分散在矿物中<sup>[2]</sup>。常规选矿方法不能有效地将锰银矿中银、锰分离; 直接对原矿进行氰化提银, 银回收率较低; 常规火法冶金不能较好实现银、锰分离, 况且火法冶金能耗

大, 空气污染严重。湿法分离在较低温度下进行, 能耗低, 污染小, 已成为实现锰银矿银、锰分离的主要方法<sup>[3-6]</sup>。银、锰分离之后, 回收其中的银, 并利用其中的锰生产硫酸锰和碳酸锰, 是锰银矿综合利用的方向。本文对云南某锰银矿的主要化学组成和矿石结构特征进行了研究, 并对银、锰湿法分离进行了初步的实验研究, 为进一步综合利用奠定基础。

### 1 原矿性质及实验方法

#### 1.1 原矿性质

锰银矿样采自云南某锰银矿, 选择不同地点的 10 个剖面采集表生及浅层矿样, 合并而成。对该锰银矿

① 收稿日期: 2014-11-05

基金项目: 贵州重大专项资助(黔科合重大专项字[2012]6016)

作者简介: 赵成东(1989-), 男, 四川巴中人, 硕士研究生, 主要从事矿产资源综合利用研究。

通讯作者: 王宁(1964-), 男, 四川绵阳人, 研究员, 主要从事矿物材料领域研究。

进行了主要化学成分分析,结果如表1所示。并与全国其他几个地方的锰银矿化学成分进行了对比。

表1 各地锰银矿主要化学组成(质量分数)/%

产地	Au <sup>1)</sup>	Ag <sup>1)</sup>	Mn	Cu	S	Pb	Zn	Fe
云南	0.04	398	27.21	0.01	0.02	1.45	1.60	18.31
河北 <sup>[7]</sup>	0.58	210.8	4.14	0.01	0.038	0.01	0.02	1.14
山西 <sup>[8]</sup>	0.27	109	22.6	0.04	0.14	0.58	0.86	6.57
广西 <sup>[9]</sup>	0.24	523	3.85	0.015	0.68	0.23	0.11	4.76

1) 单位为 g/t。

对比分析后发现:云南锰银矿锰、银、铅、锌含量较高,金、硫含量较低。这是由于该锰银矿中主要的锰矿物为软锰矿、水锰矿和硬锰矿,伴生少量的铅锌矿和闪锌矿,基本不含银的独立矿物<sup>[10]</sup>。

采用X射线及扫描电镜对云南锰银矿进行了物相分析(图1)和形貌分析(图2)。结果表明,云南锰银矿中主要的矿物组成为水锰矿、软锰矿、硬锰矿、赤铁矿、石英、蒙脱石、高岭石等,未见银的独立矿物。同时该锰银矿中含锰矿物呈块状结构,主要化学成分为二氧化锰,伴生少量锌。大量电镜分析未见银的独立矿物存在。杜胜江等<sup>[10]</sup>对该锰银矿进行的电子探针分析表明,该锰银矿中的银以类质同像形式分布在锰矿物的晶格中,主要含银矿物为水锰矿和硬锰矿。因此,常规选矿方法不能实现银、锰分离,只有采用化学方法回收。

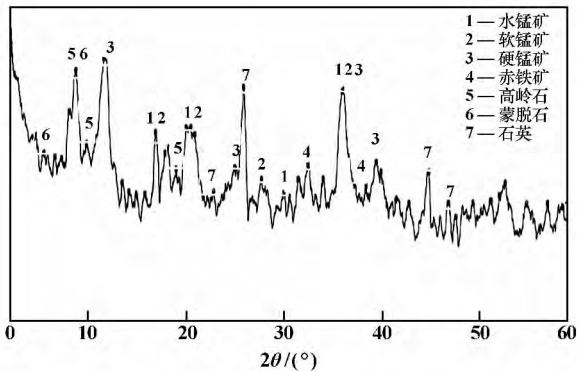


图1 原矿X射线衍射图谱

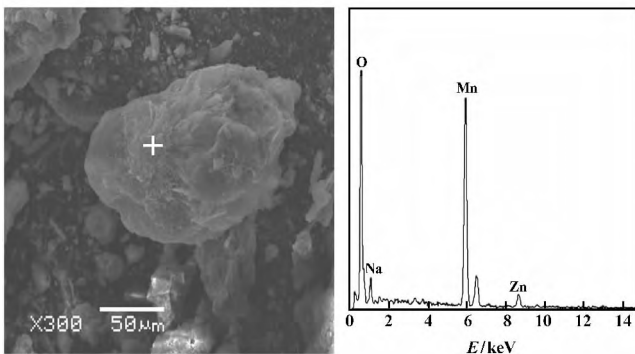


图2 原矿电镜及能谱分析图

## 1.2 实验方法

湿法分离是目前锰银矿分离的常用方法,其关键在于还原剂的选择。还原剂分为无机和有机两大类,有机类是目前国内外研究的热点,但是其反应机理复杂,有待进一步深入研究<sup>[11]</sup>。无机类还原剂虽然工业应用成本相对偏高,但反应机理较清晰,活性高,工艺流程可操作性更强,其中比较有代表性的包括黄铁矿、过氧化氢和硫酸亚铁<sup>[12-13]</sup>。硫酸亚铁法湿法分离反应机理简单,流程易控制,同时硫酸亚铁作为钛白粉等工业生产的副产物具有原料来源广、成本较低的优点,因此选用硫酸亚铁作为本实验的还原剂。

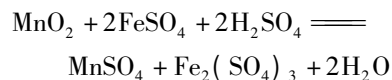
在进行湿法分离实验之前,需要将原矿进行破碎处理。根据原矿矿石结构特征和前人研究,确定该矿的磨矿细度为 $-0.074\text{ mm}$ 。对该锰银矿进行破碎、干燥和分级处理后,采用Malvern Mastersizer 2000型激光粒度分析仪对其粒度进行分析测试,结果表明:处理后锰银矿样品的 $d(10)$ 、 $d(50)$ 、 $d(90)$ 分别为 $5.745$ 、 $36.638$ 、 $119.974\text{ }\mu\text{m}$ ,其中 $-0.074\text{ mm}$  粒级含量约 $70\% \sim 80\%$ ,达到湿法分离要求。

首先将锰银矿进行破碎处理,然后每次取破碎干燥处理后矿样( $-0.074\text{ mm}$ ) $2.00\text{ g}$ 在一定浓度的硫酸溶液中与一定量的硫酸亚铁进行反应,整个反应在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴振荡中持续 $2\text{ h}$ ,最后采用离心机进行固液分离。考查了硫酸浓度、硫酸亚铁加入量和液固比3个影响较大的因素对锰浸出率的影响。本文所用硫酸和硫酸亚铁均为分析纯,硫酸亚铁含 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $99\%$ 以上。

实验用主要仪器:电热恒温鼓风干燥箱(金坛市友联仪器研究所),数显水浴恒温振荡器(金坛市友联仪器研究所),LXJ-A大容量离心机(金坛市友联仪器研究所)。

## 2 实验结果与讨论

在酸性环境中,锰银矿的主要成分 $\text{MnO}_2$ 与硫酸亚铁的反应式为:



上述反应后,锰矿物被破坏,暴露出其中的银,锰以硫酸锰的形式进入溶液,银进入固体渣中,实现了银、锰分离。

### 2.1 硫酸浓度对锰浸出率的影响

硫酸亚铁加入量为理论值的 $1.1$ 倍,液固比为 $5:1$ , $90\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中反应 $2\text{ h}$ ,整个过程持续振荡,硫酸浓度对锰浸出率的影响如图3所示。

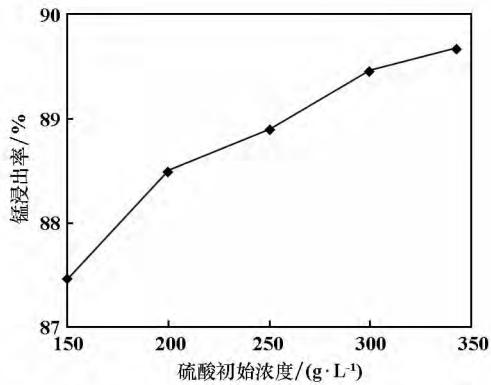


图3 硫酸初始浓度对锰浸出率的影响

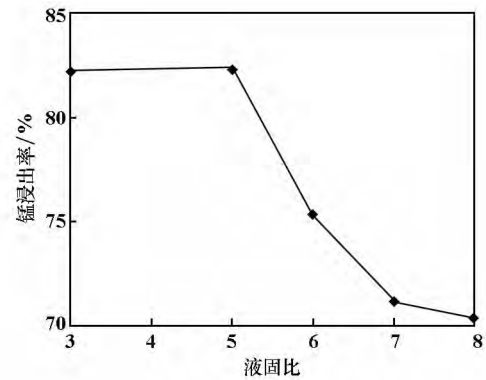


图5 液固比对锰浸出率的影响

从图3可以看出,随着硫酸初始浓度增大,锰浸出率逐渐增大;但当硫酸浓度高于250 g/L后,会使部分银进入溶液,溶出大量硅,增加了银的损失和固液分离的难度,且浓度达到250 g/L时,锰浸出率达到88.90%,效果较好。因此,确定硫酸初始浓度为250 g/L。

### 2.2 硫酸亚铁加入量对锰浸出率的影响

硫酸初始浓度为250 g/L,反应液固比为5:1,90℃恒温水浴振荡反应2 h,硫酸亚铁加入量对锰浸出率的影响见图4。由图4可知,随着硫酸亚铁加入量增加,锰浸出率不断增大,当硫酸亚铁加入量达到理论值的1.1倍时,锰浸出率达到82%,之后浸出率变化趋于平缓。同时,考虑到还原剂用量增加导致溶液中铁含量增加,为后续除铁增加压力,因此确定硫酸亚铁加入量为理论值的1.1倍。

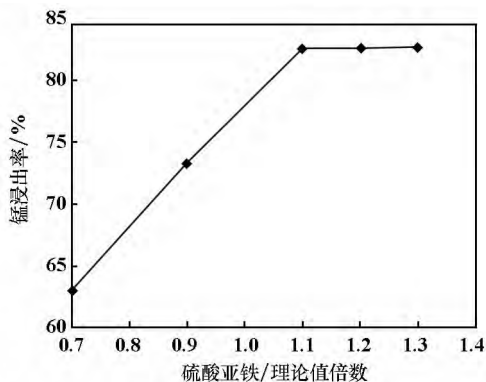


图4 硫酸亚铁用量对锰浸出率的影响

### 2.3 液固比对锰浸出率的影响

硫酸亚铁加入量为理论值的1.1倍,保持硫酸总量相等,分别加入不同浓度的硫酸,90℃恒温水浴振荡反应2 h,不同液固比条件下的实验结果如图5所示。若是单考虑液固比,液固比增大,溶液粘度下降,分子运动加快有利于物质间的相互接触碰撞,致使反应速度加快;但在保持硫酸总量一定的情况下,液固比增大导致硫酸浓度下降,因此锰浸出率下降。从图5可知,液固比5:1为宜。

### 2.4 综合条件实验结果

综合上述实验结果,选择最佳实验条件如下:磨矿粒度为-0.074 mm 粒级占70%~80%,硫酸初始浓度为250 g/L,硫酸亚铁加入量为理论值的1.1倍,液固比为5:1,90℃恒温水浴中反应2 h。实验结果表明:锰浸出率达到89%,渣中银品位达到790 g/t,银损失率小于1%,较好地实现了银锰分离。

## 3 结 论

1) 云南某锰银矿与全国其他地方锰银矿相比,在主要化学组成方面呈现出锰、银、铅、锌含量高,金、硫含量低的特点。

2) 利用硫酸亚铁还原浸出云南该锰银矿,可实现银、锰分离,为锰、银的进一步回收利用创造了条件。

3) 当磨矿细度为-0.074 mm 粒级占70%~80%,硫酸初始浓度为250 g/L,硫酸亚铁加入量为理论值的1.1倍,液固比为5:1,90℃恒温水浴中反应2 h时,锰浸出率达89%,渣中银品位为790 g/t,银损失率小于1%,较好地实现了银锰分离。

### 参考文献:

- [1] 余丽秀,孙亚光,尚红卫. 中国含银锰矿资源分布及属性研究[J]. 中国锰业, 2009, 27(3): 1-3.
- [2] 杨洪英,巩恩普,杨立. 广西某银锰矿银的赋存状态研究[J]. 贵金属, 2006, 27(1): 3-4.
- [3] 孙亚光,余丽秀. 锰银氧化矿湿法分离技术进展及评述[J]. 中国矿业, 2008, 17(3): 65-67.
- [4] 丁先胜,徐本军,徐育,等. 富银锰结核银锰分离的试验研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(6): 91-92.
- [5] 余丽秀,宋广毅,唐详虎,等. 生物质分离氧化型锰银矿工艺研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(5): 88-90.
- [6] 施雯,颜文斌,熊邵峰. 铁屑还原浸出低品位软锰矿工艺研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(1): 85-86.
- [7] 刘淑贤,张晋霞,申丽丽,等. 河北某锰银矿的工艺矿物学与选矿工艺研究[J]. 中国矿业, 2011, 20(2): 82-83.

(下转第116页)

减少,所以溶剂浓度减小的速度也变得较小。开始时溶质浓度增加,从某一确定位置开始,浓度值开始下降,而且这一转折的峰值随时间推移往左移动。主要原因在于:浸出初期,目的金属元素含量较高,浸出反应速度快,因此浓度下降迅速。随着浸出过程的进行,矿柱中所含目的金属元素越来越低,反应变得较慢,浸出浓度变化越来越小,因此浓度曲线越来越平缓。

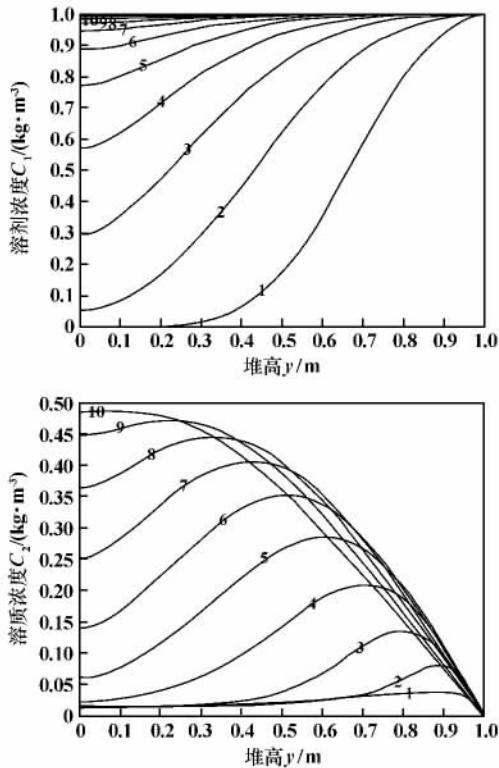


图3 浓度的时间和空间分布

本文的数值模拟结论与姚高辉的室内物理试验结果<sup>[9]</sup>在总的变化趋势上相吻合。这也表明本文所建立的数学模型,以及所采用的数值模拟方法和数值参数的选取都能较好地描述堆浸过程中的多因素耦合作用。

### 3 结 论

1) 建立了一个流动和固体弹性变形模型,在此基

础上建立起堆浸耦合体系中的流动-反应-变形模型方程组。

2) 将所建立的模型应用于一维浸出情形,并用 Comsol Multiphysics 数值模拟软件进行数值求解。数值模拟结果给出了浸堆中应力变形分布,以及溶浸液中溶剂浓度和溶质浓度的时间和空间分布。

3) 数值模拟结果表明:浸堆中垂直方向的应力变形随堆深增加而减小。这主要是因为从堆顶到堆底,溶剂浓度因反应消耗而不断降低,化学反应速度下降,变形减小;同理,溶剂浓度也随堆深增加而减小。溶液中溶质的浓度开始时呈上升趋势,从某一位置起,改变变化趋势,变为下降。而且变化的峰值随时间推移而往左移动。

### 参考文献:

- [1] 秦佳,毛明发,刘春霖. 表面活性剂对铜矿石浸出的影响研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(5): 115-118.
- [2] 刘汉钊,张永奎. 难处理低品位金矿细菌堆浸的现状和前景[J]. 四川地质学报, 1998, 18(3): 234-240.
- [3] Sheikhzadeh G A, Mansouri S H, Sarrafi A. Computational modeling of unsaturated flow of liquid in heap leaching—using the results of column tests to calibrate the model[J]. Heat and Mass Transfer, 2005, 48(6): 279-292.
- [4] Bouffard S C, David G D. Investigative study into the hydrodynamics of heap leaching processes[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001(3): 393-408.
- [5] Sidborn M, Casas J, Moreno L. Two-dimensional dynamic model of copper sulphide ore bed[J]. Hydrometallurgy, 2003, 71(10): 67-74.
- [6] 阙为民,谭亚辉. 原地浸出采铀反应动力学与溶质运移[M]. 北京: 原子能出版社, 2002.
- [7] Lasaga A C. Chemical kinetics of water-rock interactions[J]. Journal of Geophysical Research, 1984, 89: 4009-4025.
- [8] Grisak G E, Cherry J A. Solute transport through fractured media: 2. Column study of fractured till[J]. Water Resources Research, 1998, 16(4): 40-45.
- [9] 姚高辉. 浸矿散体的微细结构演化规律与渗流特性研究[D]. 北京: 北京科技大学土木与环境工程学院, 2012.

(上接第113页)

- [8] 郑庆荣,张新军,孙二虎. 山西灵丘县马坡—山神庙锰银矿地质特征及资源开发前景[J]. 资源与产业, 2012, 14(2): 108-110.
- [9] 韦丛中,李维天,陈晓玉. 广西凤凰山锰银氧化矿的工艺矿物学特征[J]. 中国锰业, 2003, 21(3): 9-10.
- [10] 杜胜江,温汉捷,秦朝建,等. 滇东南老君山三保银锰银矿银赋存状态研究及成因初探[J]. 高校地质学报, 2013, 19: 271-272.

- [11] 李同庆. 低品位软锰矿还原工艺技术与研究进展[J]. 中国锰业, 2008, 26(2): 5-25.
- [12] 张苏春,张大维,杨绍文,等. 黄铁矿法从银锰矿中提取银的研究[J]. 中国锰业, 1994, 12(5): 36-37.
- [13] 沈庆峰,杨显万,刘春侠,等. 硫酸亚铁还原银锰共生矿提取银的工艺研究[J]. 昆明理工大学学报, 2006, 31(6): 13-16.