

含金银褐铁矿直接碱性浸出预分离锰银

杨清宇¹,张魁芳²,刘志强²,凌诚^{1*}

(1. 广东省富远稀土有限公司,广东 平远 514600;2. 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所,广东 广州 510651)

摘要: 云南某矿中的银多数以类质同象或微细粒包裹体存在于褐铁矿和铅硬锰矿中,直接采用氰化浸出其浸出率仅为30.26%。为提高银的氰化浸出率,采用直接碱性浸出法对矿物进行锰、银预分离实验,研究了不同反应条件对浸出的影响,以确立最优的工艺流程。结果表明,在浸出液中铵根的浓度为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、浓氨水为 1.5 mL (在浸出液中的浓度为 $0.0195\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、还原剂铜丝 4 g 、液固比为 $3:1$ 的条件下,常温下反应 4 h 后,锰的浸出率为 47.2% ,而银不被浸出,实现了银和锰预分离。经碱浸后的渣再进行氰化浸出,银的氰化浸出率可提升至 71.66% 。该方法原材料价廉易得、操作简单、环境污染小,可在短时间内较好地实现锰和银的分离回收,具有较高的综合经济价值。

关键词: 褐铁矿;碱性浸出;锰银分离;氰化浸出;浸出率

中图分类号: TF803.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)06-1040-06

引文格式: 杨清宇,张魁芳,刘志强,等. 含金银褐铁矿直接碱性浸出预分离锰银[J]. 材料研究与应用,2022,16(6):1040-1045.
YANG Qingyu, ZHANG Kuifang, LIU Zhiqiang, et al. The Pre-Separation Between Manganese and Silver of Limonite Contained Gold and Silver Via Direct Alkaline Leaching Method[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(6): 1040-1045.

金、银、锰金属作为我国经济发展的重要支撑金属,他们在钱币铸造、仪器生产及钢铁冶金方面有很大的需求量^[1]。虽然,我国金银矿资源类型较多,总体储量较为丰富,但大矿、富矿较少,大多为伴生矿^[2-3]。所以,伴生矿的开发和利用有较大的潜力^[4-5]。

云南某矿,其矿石中金含量为 1.91% 、银为 23.25% ,当进行直接氰化浸出时,金的浸出率最高可以达到 90% ,但银的浸出率仅为 30% 左右。研究发现,矿物中的银除去自由态之外,多以伴生的形式存在于褐铁矿和铅硬锰矿中,采用常规的选矿方法难以得到高品位的银精矿和锰精矿,也难以获得较好的银浸出率指标^[6]。因此,在氰化浸出前需先对矿物进行锰、银分离,这样不仅可以提高银的浸出率,还可以减少氰化过程中氰化物的消耗。鉴于锰银矿的性质,常规的火法冶金不仅很难较好地分离锰、银,而且冶炼过程能耗大,并会产生较大污染^[7]。而湿法锰还原的先锰后银的分离工艺不仅能在常温

下进行,而且可以较好的分离和回收两种金属,现已成为对锰银矿进行锰、银分离的主要方法^[8-10],现已报道的分离工艺主要有黄铁矿法^[11]、硫酸亚铁法^[12]和过氧化氢法^[13]等。

若采用酸性浸出预处理,在氰化浸出时易生成剧毒HCN气体。因此,本文先在不同反应条件下对云南某矿的矿物进行直接碱性浸出,随后进行氰化浸出,并讨论了各种因素对分离结果的影响。

1 矿物性质及实验方法

1.1 矿物组成

实验原料为云南某金矿的矿物,其主要含量列于表1。由表1可知,金矿中主要成分为褐铁矿,其次是磁赤铁矿和磁铁矿。

银在主要矿物中的含量列于表2。由表2可知,矿物中的银,除了少部分以自由态存在之外,大多数

收稿日期:2022-11-11

作者简介:杨清宇(1971-),男,广东兴宁人,本科,高级工程师,主要研究方向为有色金属选冶、稀土分离、金属材料,E-mail:842890152@qq.com。

通信作者:凌诚(1966-),男,广东梅州平远县人,本科,高级工程师,主要研究方向为有色金属选冶、稀土冶炼分离,E-mail:842890152@qq.com。

表 1 原料中主要矿物组成及含量
Table 1 The main mineral type and content of raw material

矿物类别	褐铁矿	磁铁矿	磁赤铁矿	铅硬锰矿	石英	白云石	方解石	黑云母	绿泥石	其他
含量 $w/\%$	38.15	10.09	13.70	1.38	11.45	4.9	2.4	5.71	8.73	3.49

表 2 主要矿物中的银含量
Table 2 The content of silver in the main mineral

矿物类别	分配比例/ $\%$	银品位/ $(g \cdot t^{-1})$
自由银	38.49	—
磁铁矿/赤磁铁矿	7.28	12.19
褐铁矿/铅硬锰矿	49.33	50.39
脉石	4.9	5.85

以伴生的状态存在于褐铁矿和铅硬锰矿中。而这两种矿物中所含的锰多数以软锰矿和硬锰矿等氧化物形式存在,化学成分多为 MnO_2 。

图 1 为银在矿物中的 SEM 图。从图 1 可以看出:自由态的银以独立形式存在于矿物中,其可直接

与氰化物接触,从而易被浸出;存在于褐铁矿中的银,多以类质同象或微细粒包体形式分布在锰矿中,从而导致在直接氰化浸出时无法被浸出^[14],所以 Ag 直接氰化浸出率仅 30.26%。为提高 Ag 氰化浸出率,需采用预处理方法解离 Mn 和 Ag。

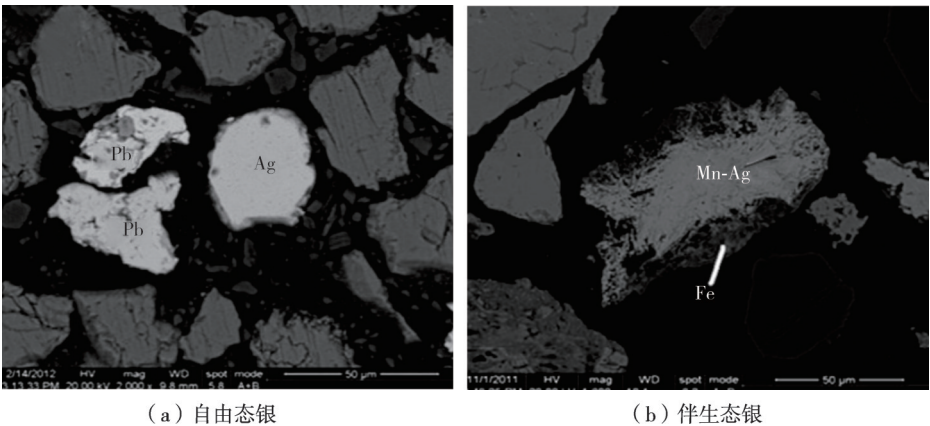


图 1 矿物中银的 SEM 图
Figure 1 SEM images of the silver in the mineral

1.2 实验方法

1.2.1 浸出原理

矿石中包覆银的锰氧化物为 MnO_2 , 采用 $NH_3-NH_4^+$ 体系进行分离。首先 Cu 单质与 Cu^{2+} 反应生成 Cu^+ , Cu^+ 将 Mn^{4+} 还原为 Mn^{2+} , 从而释放出银。化学反应如下所示。



1.2.2 浸出实验

碱性浸出, 首先称取 150 g 的褐铁矿, 将其与浸出液按一定液固比混合后, 再加入还原剂铜丝, 在一定搅拌速度下反应一定时间, 然后将浸出液定容至 1 L, 最后检测浸出液中锰的含量。

氰化浸出, 首先将 100 g 的浸出渣和 200 g 的水加入到氰化浸出槽中, 再用 NaOH 调整溶液 pH 值至 10—11, 然后以 $3 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 的用量加入 NaCN 进行氰化处理, 氰化浸出时间为 36 h, 最后检测浸出渣中 Ag 的含量。

2 结果与讨论

2.1 浸出剂选择

取实验原料褐铁矿 150 g, 其粒度为 -0.044 mm 占 83%, 其中锰含量为 2.77%、铁含量 43.64%、Ag 含量为 $50 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 。综合考虑浸出效果及成本, 选取氯化铵和硫酸铵作为浸出剂, 考察锰的浸出对银氰化浸出结果的影响, 其结果列于表 3。

表3 碱性浸出条件探索及结果

Table 3 The exploration and results of the direct alkaline leaching method

浸出剂种类	浓度/(mol·L ⁻¹)	浸出剂体积/mL	还原剂铜丝/g	锰浸出率/%	金氰化浸出率/%	银氰化浸出率/%
氨水+氯化铵	4+4	600	过量	64.92	88.89	75.64
氨水+硫酸铵	4+2	600	过量	42.83	90.63	71.66

由表3可知:在两种 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 体系中,金的浸出率都很接近,而锰的浸出率存在一定的差异;锰的浸出率比较高时,银浸出率相比直接氰化浸出(30.26%)的显著地提高,表明锰的浸出对于银的氰化浸出有促进作用。使用氯化铵直接碱性浸出时会有部分银进到浸出液中,造成银的分散和损失,而且两种铵盐体系中银的氰化浸出率也比较接近。所以,选取硫酸铵体系作为浸出剂。

2.2 浸出剂浓度

为考察氨水和铵根浓度对实验结果的影响,在还原剂铜丝的加入量为4 g、反应时间4 h、液固比为3:1的条件下,进行氨水和铵根浓度的实验。在配置浸出液时,量取不同体积的浓氨水(13 mol·L⁻¹)与一定量的硫酸铵溶液,制备浸出液。氨水和铵根浓度对浸出结果的影响如图2所示。

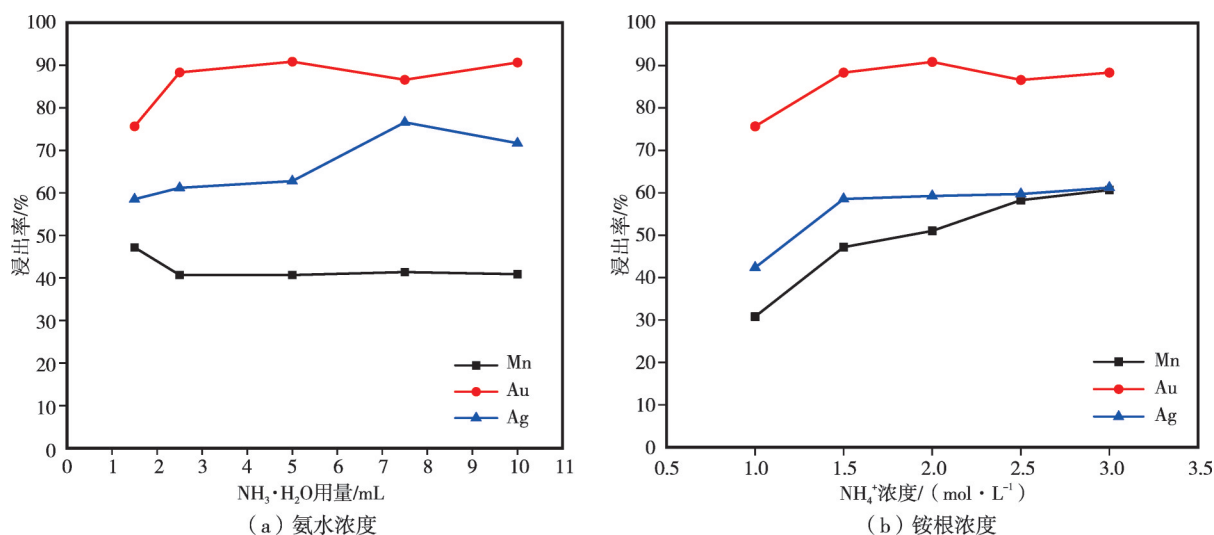


图2 氨水和铵根浓度对浸出结果的影响

Figure 2 Effect of ammonia and ammonium concentration on leaching rate

从图2可以看出:当铵根浓度固定为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,锰的浸出率随着氨水的使用量变化而有一些波动,但是Ag的氰化浸出率随用量增加而逐步增大,这可能是由于在氨水使用量增加时,浸出液的pH增加,导致 Mn^{2+} 生成了 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀所致;当浓氨水用量固定为1.5 mL(浸出液中浓度 $0.0195\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)时,锰的浸出率随着铵根离子浓度的增加而增大,这主要是铵根离子与锰离子形成配合物,使锰的溶解度增大;铵根离子为 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Ag氰化浸出率明显高于其它条件,说明经高浓度的铵根离子溶液浸出,可以促进氰化过程中银的浸出,进一步表明Mn与Ag浸出的相关性。

综合实验结果可以看出,高浓度的氨水和铵根均有利于Ag的浸出,但是当氨水和铵根的浓度过

高时,经检测发现有较多Ag进入直接碱性浸出液中,造成Ag的分散和损失。为了尽可能的使Ag能够在氰化浸出中与Au一起浸出以便于回收,实验时氨水和铵根的浓度应尽量低。当铵根浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,还原剂铜丝有剩余,所以选择铵根浓度为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 比较合适,同时应选用浓度相对较低的浓氨水,这样也可以减少氨水的挥发,保护环境。

2.3 液固比实验

在浸出液中铵根浓度为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和浓氨水用量为1.5 mL、还原剂铜丝用量为4 g、反应时间4 h的条件下,考察不同液固比对锰浸出率的影响,其结果如图3所示。

从图3可以看出,随着反应液固比的增加,锰的浸出率呈现先增加后下降的趋势。当液固比为2:1

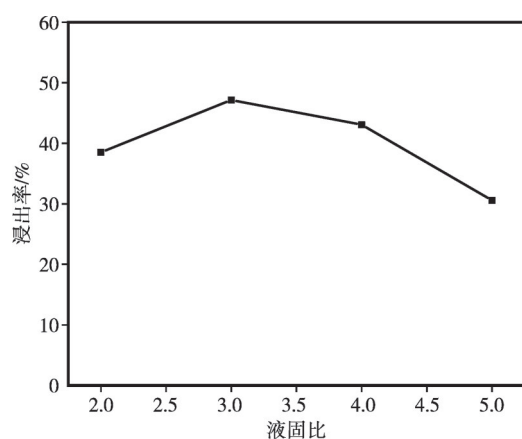


图3 液固比对锰浸出率的影响

Figure 3 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate

时,实验过程中发现有0.67 g还原剂铜丝没有溶解,这可能是由于液相减少使还原剂铜丝与液相的接触不够充分而导致反应速度下降所致,同时此液固比下锰浸出率较低也说明了还原剂铜丝对锰的浸出起到催化作用。当液固比为3:1时,锰的浸出率最高,从而可以更大程度破坏Mn-Ag间作用,释放被锰矿包裹的Ag,提高Ag的氰化浸出率。结果表明,适宜的液固比为3:1。

2.4 浸出时间实验

在浸出液中铵根浓度 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和浓氨水用量1.5 mL、还原剂铜丝用量4 g、液固比3:1的条件下,考察浸出时间对锰浸出率的影响,其结果如图4所示。

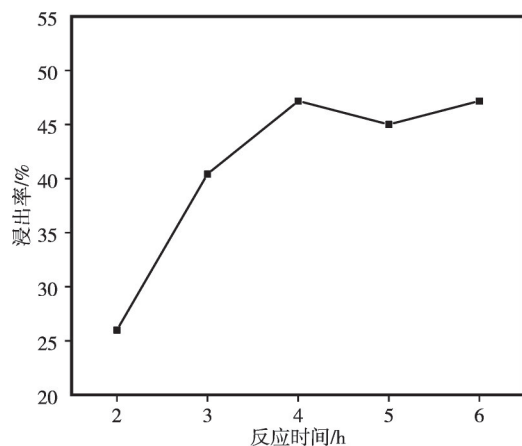


图4 反应时间对锰浸出结果的影响

Figure 4 Effect of reaction time on leaching rate

从图4可以看出,随着浸出时间的增加,浸出液中锰的含量呈上升趋势,在2和3 h情况下,还原剂铜丝未能反应完全,而反应时间超过4 h后,锰的浸出效果趋于平衡。综合经济成本方面考虑,4 h是比较适宜的反应时长。

2.5 还原剂用量

在浸出液中铵根离子 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和浓氨水用量1.5 mL、反应时间4 h、液固比3:1的条件下,考察还原剂铜丝用量对锰浸出率的影响,实验结果如图5所示。

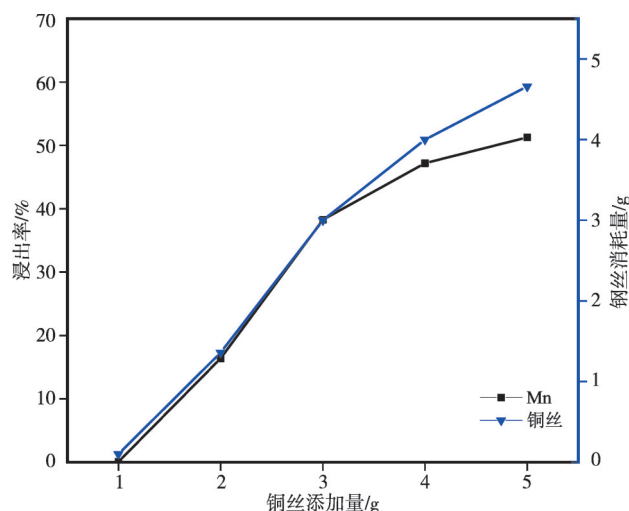


图5 还原剂铜丝用量对锰浸出结果的影响

Figure 5 Effect of the amount of copper wire reductant on leaching rate

从图5可以看出,锰的浸出率随着还原剂铜丝的用量增加而增加。当铜丝用量较少时,其消耗较少,使得锰浸出效果比较差;当铜丝添加增加时,其与浸出液接触的面积增加,所以单位时间内参加反应的铜丝量增加,这样一定程度上加速促进锰的浸出反应,锰浸出率增大;当还原剂铜丝加入5 g时,出现铜丝消耗未完全的情况,造成还原剂铜丝的损失。所以,适宜的还原剂铜丝用量为4 g。

2.6 优化工艺流程

在条件实验的基础上,针对含金银褐铁矿提出直接碱性浸出预分离锰银—氰化浸银的原则工艺流程。优化工艺流程示意图如图6所示。

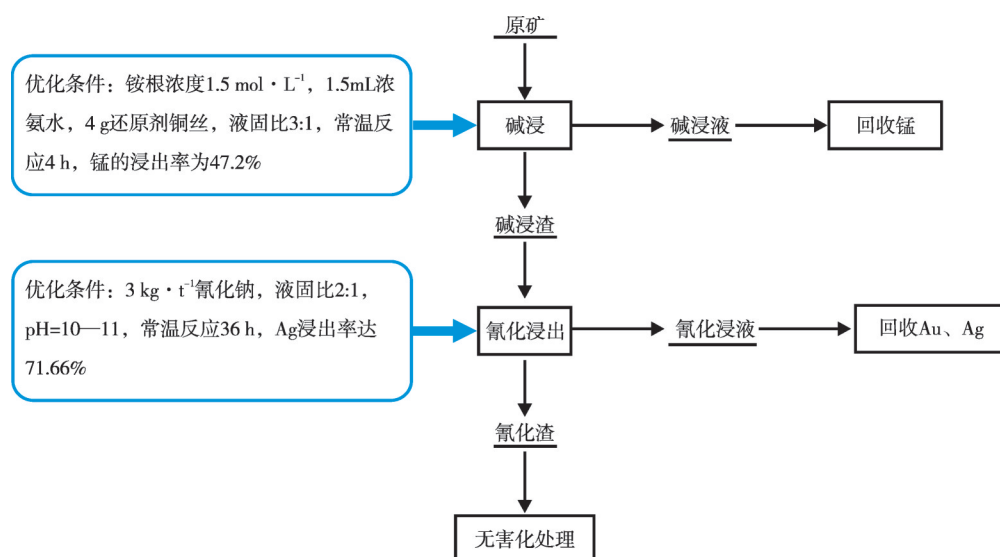


图6 优化工艺流程图

Figure 6 Optimized process flow chart

3 结论

(1) 云南某矿物无法使用简单的选矿方法分离其中锰和银, 实验使用直接碱性浸出方法对矿物进行处理, 将 Ag 从锰氧化物包裹中释放出来。浸出最佳工艺条件为初始浸出液中 NH_4^+ 浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和氨水用量为 1.5 mL (初始浸出液中浓度 $0.0195 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、 4 g 还原剂铜丝、液固比 3:1、反应时间 4 h , 在此条件下锰浸出率达到 47.2% , 而银不被浸出, 实现了银锰预分离。经碱浸后的渣再行氰化浸出, 银的氰化浸出率可提升至 71.66% 。

(2) 本工艺方法所使用的浸出剂原料价廉易得、生产成本较低、操作过程简单, 在较短的浸出时间内可较好实现锰和银的分离, 且对环境污染小, 综合来看具有很高的经济价值。

参考文献:

[1] 化学工业出版社组织. 中国化工产品大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
[2] 孙兆学. 中国金矿资源现状及可持续发展对策[J]. 2009, 30(1): 12-13.

[3] 吴景荣, 王建平, 徐昱, 等. 中国白银资源开发利用现状、问题及对策[J]. 2013, 15(3): 45-49.
[4] 夏才俊. 白银行业现状及发展趋势[J]. 中国金属通报, 2010(21): 32-33.
[5] 韦永福, 孙培基. 中国金矿地质现状与展望[M]. 北京: 中国老科协地矿分会, 2000.
[6] 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, 32(6): 90-92.
[7] 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, 17(3): 65-67.
[8] 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.
[9] 余丽秀, 宋广毅, 唐祥虎, 等. 生物质分离氧化型锰银矿工艺研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(5): 87-89.
[10] 赵成东, 王宁, 顾汗念, 等. 云南某锰银矿特征及湿法分离实验研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(2): 111-113.
[11] 张苏春, 张大维, 杨卉芃, 等. 黄铁矿从锰银矿中提取银的研究[J]. 中国锰业, 1994, 12(5): 35-37.
[12] 陈彦, 袁明亮, 梅贤功, 等. 细粒嵌布锰银矿提银新工艺研究[J]. 国外金属矿选矿, 1995(12): 43-46.
[13] 孙亚光, 余丽秀. 过氧化氢湿法处理锰银矿工艺研究[J]. 中国锰业, 2003, 21(2): 13-16.
[14] 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.

The Pre-Separation Between Manganese and Silver of Limonite Contained Gold and Silver Via Direct Alkaline Leaching Method

YANG Qingyu¹, ZHANG Kuifang², LIU Zhiqiang², LING Cheng^{1*}

(1. Guangdong Fuyuan Rare Earth New Material Co., Ltd., Pingyuan 514600, China; 2. Institute of Resource Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: In a certain mineral resource Yunnan, most silver exists in limonite and lead psilomelane in forms of isomorphism or microgranular enclaves, and the direct cyanide leaching rate is only about 30.26%. The direct alkaline leaching method was used to pre-separate manganese and silver from minerals to improve the cyanide leaching rate of silver. The influence of different reaction conditions on leaching was studied, and finally the optimal process flow was established. The results show that, when the concentration of ammonium in the leaching solution is $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, adding 1.5 mL concentrated aqueous ammonia ($0.0195 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in the leaching solution) and 4 g reductant Cu and react at room temperature for 4 hours with a liquid-solid ratio of 3:1, the leaching rate of manganese is 47.2%, the silver is not leached, and the pre-separation of silver and manganese is realized. The residue after alkaline leaching is then cyanide leached, and the cyanide leaching rate of silver can be increased to 71.66%. This method has the advantages of cheap and easy-to-obtain raw materials, simple operation, and little environmental pollution, and can realize effective separation and recovery of manganese and silver in a short period of time, has high comprehensive economic value. This method utilizes cheap and easy-to-obtain raw materials, has simple operation and little environmental pollution, and can effectively separate and recover manganese and silver in a short time, and therefore has high comprehensive economic values.

Keywords: limonite; alkaline leaching; separation between manganese and silver; cyanide leaching; leaching rate

(学术编辑:褚欣)