



复杂 Mn-Ag-Cu 结合矿的 浸出机理及工业优化

李沛伦^{1,2,3,4}, 邱显扬^{2,3,4}, 胡 真^{2,3,4}, 刘殿文¹

- (1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093;
2. 广东省科学院资源综合利用研究所, 广州 510651;
3. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510651;
4. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广州 510651)

摘 要: 氧化铁锰矿物中通常含有银、铜等伴生元素, 多以类质同象或亚显微包裹的形式与主元素锰结合共生, 赋存状态复杂。Mn-Ag-Cu 结合矿在化学浸出过程中, 三种离子可能会交互产生不良影响。因此, 基于 HSC Chemistry 软件进行了 Mn-Cu-Fe 的电势-pH 分析, 构建了化学浸出平衡体系。根据铜在不同 pH 值和电势条件下的物质组成, 推断出酸浸后残余的铜会消耗氰化物, 影响银的回收, 据此进行了氰化钠用量优化试验。结果表明, 在酸浸终点 pH=3.0 时, 残余铜的影响较小, 氰化钠的用量可以从 6000 g/t 降低至 2500 g/t, 对矿山含氰尾渣的治理以及含氰废水的回收利用具有一定意义。最终在工业化研究中, 通过调整硫酸添加方式, 确保了酸浸作业 pH 值在 2~3 的范围内, 取得了银浸出率 92.30%、铜浸出率 30.45% 的稳定试验指标。

关键词: HSC Chemistry 软件; 锰银铜结合矿; 化学解离; 浸出机理; 工业化

文章编号: 1004-0609(2022)-02-0563-11

中图分类号: TD865

文献标志码: A

引文格式: 李沛伦, 邱显扬, 胡 真, 等. 复杂 Mn-Ag-Cu 结合矿的浸出机理及工业优化[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(2): 563-573. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37865

LI Pei-lun, QIU Xian-yang, HU Zhen, et al. Mechanism of leaching on complex Mn-Ag-Cu bound ore and industrial optimizations[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(2): 563-573. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37865

HSC Chemistry 热力学分析软件^[1]是快速解决化学反应平衡计算、热力学分析等问题^[2-4]的新方法之一, 较传统的计算画图方法具有更客观、更准确的优点, 特别是在分析复杂化学反应体系的研究中更为突出。

锰矿物通常与铁矿物共生, 多在自然氧化淋滤等环境作用下, 形成由纳米胶粒堆积聚集而成的固溶体。锰矿物粒间空隙多、比表面积大^[5-7], 银、铜等同族元素通过共沉淀或吸附作用, 扩散至锰的氢氧化物胶体中, 形成难选冶的 Mn-Ag-Cu 结合矿

物^[8-13]。银与铜均以类质同象的形式, 呈原子态进入锰的隧道结构和层状结构中, 常规的机械碎磨无法将银、铜单体解离^[14-16], 只能采用化学解离的方法释放目的元素, 从而实现综合回收。

单一锰银矿的处理方法主要为火法和湿法两个方向, 其中火法有焙烧还原法、氯化法、硫酸化焙烧法等, 但通常适用于银品位数百克吨级别的锰银矿, 且能耗较大, 成本较高, 对伴生型低品位锰银资源的工艺适应性一般。湿法处理锰银矿的工艺主要为还原浸出法, 主要有两矿加酸浸出法、二

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2019YFC1904202); 国家自然科学基金资助项目(91962215); 云南省科技计划资助项目(2018IB028)

收稿日期: 2020-11-16; **修订日期:** 2021-07-16

通信作者: 刘殿文, 教授, 博士; 电话: 13648888737; E-mail: dianwenliu@kust.edu.cn

邱显扬, 教授级高级工程师; 电话: 020-87867791; E-mail: qxyysy@163.com

氧化硫浸出法、亚铁离子浸出法、连二硫酸钙浸出法^[17]等,其中还原剂的种类及用量是保证锰银浸出率的关键,但普遍处于试验室研究阶段^[18-21]。本论文研究的矿石性质较单一锰银矿更加复杂,Mn-Ag-Cu 结合矿中的铜元素在不同浸出体系及酸碱度的条件下会表现出不同的可溶性,如果二次沉淀至固相中^[22],不仅不利于综合回收,而且会对后续的氰化浸出影响较大,因此,需要进行系统的浸出化学平衡^[23-28]计算,分析溶液中的详细组分,科学地制定合理工艺流程。此外,选冶试验研究惯用单因素多水平的试验方法,具有研发周期长、研发成本高等特点,因此借助 HSC Chemistry 软件,快速确定关键工艺条件是该领域未来发展的重要方向。

1 实验

1.1 样品来源及制备

原矿石取自北衙万铜山矿段采场和储备矿堆,湿质量约 3800 t,矿石经过 CJS1100 型颚式破碎机,粗碎至 150 mm 以下,转运至试验场地。样品从矿石仓中进入细碎系统,破碎至 12 mm 以下,再通过胶带运输至 QSZ1524 型格子型球磨机与螺旋分级机组成的闭路磨矿系统,磨矿分级产品为粒度小于 0.074 mm 的占 70%±2%,浓度为 30%±3%,矿浆输送至 ZCTN-712 型筒式磁选机,在 0.2 T 的场强下脱除磁铁矿后,再进入 SSS-I-1200 型高梯度磁选机,在磁场强度为 0.9 T、脉动冲次为 186 r/min,转环频率为 55 Hz 的条件下,分离出富含锰、银、铜的强磁精矿,为本研究的研究样品。

1.2 样品性质分析

1.2.1 化学分析

样品为高梯度磁选机的精矿产品,主要化学元素分析结果见表 1,其中银含量为 67.89×10^{-6} ,铜

表 1 原矿主要化学元素分析结果

Table 1 Main Chemical composition of raw ore (mass fraction, %)

Ag ¹⁾	Mn	Cu	Fe
67.89	2.63	0.45	42.70

1) 10^{-6}

含量为 0.45%,铁含量为 42.70%。本研究回收对象为银和铜,铁元素以铁精矿的形式产出。

1.2.2 矿物定量分析

通过 MLA 矿物自动检测仪测定的矿物组成结果见表 2。由表 2 可知该样品主要矿物为褐铁矿、锰矿物,以及微量的银矿物,脉石矿物主要为石英和白云石等。

表 2 原矿中主要矿物组成及含量

Table 2 Mineral composition of raw ore

Mineral	Mass fraction/%
Native silver and Silver sulfide	Trace
Limonite	70.18
Psilomelane and coronadite	10.09
Malachite	0.12
Quartz	6.43
Dolomite	5.53
Kaolin	2.19
Others	5.46
Total	100.00

1.2.3 银铜物相分析

银物相分析结果如表 3 所示。由表 3 可知,与锰结合的银占比为 75.33%,为银的主要分布矿物,此部分银的回收需要破坏锰矿物结构,自然银和辉银矿为独立银矿物需要采用氰化法回收,褐铁矿中银和其他矿物中的银较难回收。

铜物相分析表明,铜元素主要以结合氧化铜的形式存在,占比为 84.23%。

表 3 银的物相组成

Table 3 Mineral phase constitutes of silver

Phase	Mass fraction/ 10^{-6}	Distribution/ %
Malachite and chlorargyrite	2.68	3.95
Manganese minerals	51.14	75.33
Native silver	2.60	3.83
Silver sulfide	5.50	8.10
Limonite	4.57	6.73
Others	1.40	2.06
Total	67.89	100.00

表 4 铜的物相组成

Table 4 Mineral phase constitutes of copper

Phase	Mass fraction/ %	Distribution/ %
Free copper oxide	0.06	12.96
Combined Copper Oxide	0.39	84.23
Copper sulphide	0.013	2.81
Total	0.463	100.00

1.3 试验方法

1.3.1 元素及物相分析

样品的元素含量及物相分析均在广东省科学院工业分析检测中心完成, 铁含量采用容量法进行分析, 银、锰、铜采用原子吸收分光光度计分析, 仪器工作条件为灯丝电流 3 mA, 空气压力 0.3 MPa, 燃烧器高度 5~7 mm, 乙炔气体压力 0.09 MPa, 乙炔流量 1 L/min, 空气流量 7 L/min。银物相和铜物相分析均根据选择性溶解的原理, 参考《矿石和工业产品化学物相分析》^[29]中的方法, 逐步溶解目的元素进行定量分析, 分析仪器采用原子吸收分光光度计。

1.3.2 矿物含量分析

样品的矿物含量分析在广东省科学院资源综合利用研究所完成, 采用 MLA650 系统, 进行矿物微观数据的采集和综合分析, 其中 FEI Quanta 650 扫描电镜的加速电压为 20 kV, 时间常数为 6.4 s, 工作距离为 10 mm。

1.3.3 HSC Chemistry 软件分析

HSC 软件版本为 HSC Chemistry 6.0, 其工作原理是根据能斯特方程^[19]进行电势-pH 计算, 需要设定温度、离子浓度以及目标组分, 据此可立即计算出氧化还原电势, 最终以电势为纵坐标, pH 值为横坐标, 绘制出电势与 pH 值的变化关系, 通过电势-pH 图可快速判断出溶液中不同组分的热力学稳定区域^[26], 从而对目标组分进行电势和 pH 值的圈定。

1.3.4 浸出小型试验

酸浸小型试验每次称取 200 g 样品, 加入 900 mL 烧杯中, 同时加入还原铁粉 20 kg/t, 随后按照液固比 2:1 加入不同配置浓度的硫酸溶液, 以改变酸浸的 pH 终值。在室温条件下, 采用 IKA-RW20 型搅拌器, 设定转速为 500 r/min, 浸出 2 h, 搅拌叶轮直径为 35 mm, 形状为四桨直线型。浸出后的

矿浆通过抽滤进行固液分离获得浸出渣, 干燥称质量后分析铜和锰含量, 并计算铜锰的浸出率。还原铁粉为市售产品, 铁含量大于 98.5%, 粒度小于 0.074 mm。

氰化小型试验每次称取 150 g 酸浸渣, 加入 XJT II 型充气浸出搅拌机, 保护碱为石灰, 氰化钠用量为变量, 在液固比为 2:1、搅拌转速 1300 r/min、浸出时间 36 h、pH 值为 9~10 的条件下进行氰化浸出试验, 浸出后的矿浆进行过滤、干燥、称质量, 浸出渣中分析银含量, 计算银的浸出率。

1.3.5 工业化研究流程概述

工业化研究中采用工业级设备, 酸浸槽采用昆明恒典环保设备公司生产的直径 2000 mm×2000 mm 型搅拌槽, 叶轮直径为 1000 mm, 转速为 70 r/min, 电机功率为 7.5 kW, 酸浸作业所有搅拌设备和输送管道均为 PP 耐腐蚀材质。氰化槽由吉林探矿机械厂生产, 采用直径 3550 mm×4000 mm 型碳素钢材质, 叶轮直径为 2200 mm, 电机功率为 30 kW。

酸浸给矿在 1[#]搅拌桶进行调浆, 并通过螺旋给料机加入还原铁粉, 矿浆利用高差从 1[#]搅拌桶自流至 1[#]酸浸槽, 依次通过各槽的溢流输送至 2[#]至 4[#]槽完成酸浸过程, 设计浸出时间为 3 h。硫酸添加点设置在 1[#]和 3[#]搅拌槽, 硫酸配置浓度为 30%。酸浸后的矿浆采用气动隔膜泵, 输送至板框式压滤机进行脱水作业, 得到富铜酸浸液, 酸浸液根据现场情况部分返回 1[#]酸浸槽, 酸浸渣(滤饼)通过螺旋输送机进入 2[#]搅拌桶, 并加入清水和石灰调浆至 pH=10, 再由砂泵输送到 1[#]氰化槽, 进行长达 36 h 的氰化浸出作业, 完成银的回收。

2 结果与讨论

2.1 探索试验研究

针对样品进行了实验室规模的小型试验, 探索试验中重点考查了还原铁粉的用量对锰银浸出率的影响, 详细工艺流程见图 1, 试验结果见图 2。

由图 2 可知, 在还原铁粉用量为 20 kg/t 时, 锰浸出率为 75.34%, 银浸出率为 91.27%, 随着还原铁粉用量的增加至 30 kg/t, 锰的浸出率继续保持微量增长并趋于稳定, 但银的浸出率明显下降至 86.17%。因此, 适宜的还原铁粉用量为 20~25 kg/t,

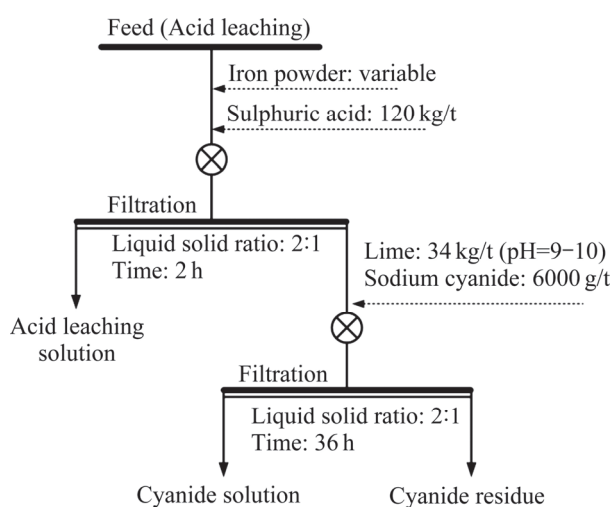


图1 探索试验流程图

Fig. 1 Flowsheet of exploration test

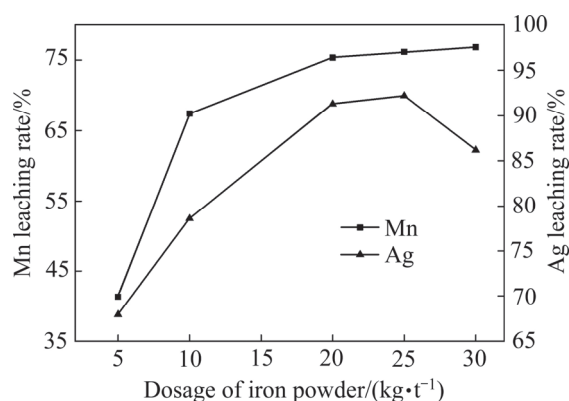


图2 还原铁粉用量对锰银浸出率的影响

Fig. 2 Effect of dosage of iron powder on leaching rate of Mn and Ag

添加过量的还原铁粉,对锰的浸出率影响较小,对银的浸出率影响较大,但造成银浸出率下降的具体原因尚不能通过探索试验得知。

2.2 锰银铜的浸出规律研究

通过探索试验确定了适宜的还原铁粉用量、浸出时间等基础条件,重点关注酸浸 pH 值对锰、银、铜浸出率的影响规律。

2.2.1 pH 值对锰银浸出率的影响

酸浸试验通过改变初始硫酸用量来调整浸出反应终点矿浆 pH,其他试验条件与探索试验相同。

根据银物相分析结果,银与锰呈现结合状态,银元素会随着锰元素的浸出而被释放。因此,由图

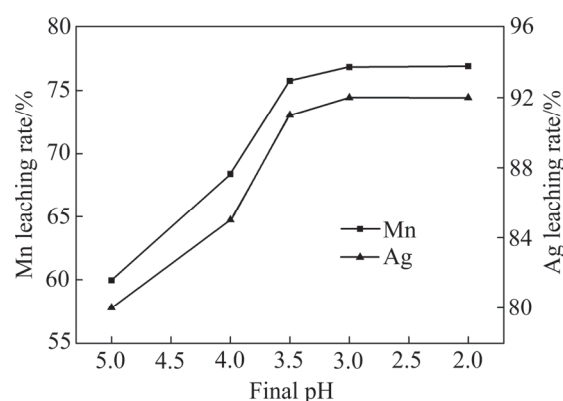


图3 pH 值对锰银浸出率的影响

Fig. 3 Effect of pH on leaching rate of Mn and Ag

3 可知,在终点 pH 值为 5 时,锰浸出率为 59.95%,银浸出率为 80.27%。当终点 pH 值达到 3 之后,锰的浸出率为 76.84%,银的浸出率为 92.00%,并趋于稳定。由此说明,锰和银浸出率受酸浸反应终点 pH 值影响较大,并且锰银浸出率的增长趋势关系比较密切。

2.2.2 铜与锰的浸出关系

试验条件同上,试验结果如图 4 所示。在 pH 值为 3.5 的条件下,铜的浸出率为 9.09%,将 pH 值降低至 3.0,铜的浸出率提高至 29.55%,进一步降低矿浆 pH 值,铜浸出率无明显变化。与铜浸出率的变化程度相比,锰浸出率在 pH 值小于 3.5 之后上升缓慢。数据分析表明,铜与锰的浸出率总体规律一致,但是铜的浸出率在 pH 值为 3.5~3.0 之间存在明显提高。在 pH 值大于 3.5 时,铜可能以金属、矿物、沉淀等形式存在于固相,导致铜浸出率

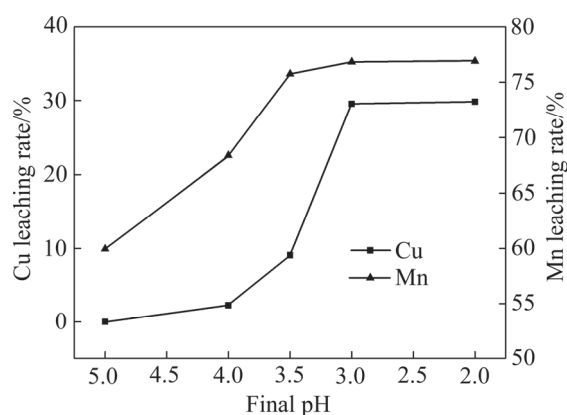


图4 铜与锰的浸出率关系

Fig. 4 Relationship of leaching rate between Cu and Mn

较低, 但仅通过浸出试验尚不能解释锰铜的浸出机理, 还需要根据溶液化学平衡计算进一步分析铜的状态和影响。

2.2.3 酸浸液离子浓度分析

酸浸液中的离子浓度是反应浸出效果的直接数据, 更是溶液化学平衡计算中电势-pH 分析的重要参数, 因此, 选取小型试验中铜锰银浸出率均较好的工艺条件(pH=3.0), 进行酸浸液中主要元素含量的化验分析, 详见表 5。

表 5 酸浸液中主要离子含量
Table 5 Main chemical composition of acid leaching liquor (mol/L)

Cu ²⁺	Fe ^{2+/3+}	Mn ²⁺
0.011	0.111	0.242

酸浸液中主要有价元素为铜, 离子浓度为 0.011 mol/L, 可作为提取金属铜的原料。铁锰离子浓度较高, 分别为 0.111 和 0.242 mol/L, 其他离子例如钙、镁、硅等对浸出效果的影响目前没有作为研究重点, 待进一步研究。

2.3 Mn-Cu-Fe 的电势-pH 分析

在还原酸浸体系中, 锰矿物、还原铁粉、铜矿物会直接参与氧化还原反应, 褐铁矿也可能会参与反应, 但平衡体系尚不明确, 需要根据小型试验的研究结果, 进行 Mn-Cu-Fe 体系的电势-pH 分析。

表 6 Mn-H₂O 系、Cu-H₂O 系、Fe-H₂O 系的化学方程式

Table 6 Main chemical reaction equations of Mn-H₂O, Cu-H₂O and Fe-H₂O

Mn-H ₂ O	Cu-H ₂ O	Fe-H ₂ O
MnO+2H ⁺ =Mn ²⁺ +H ₂ O	Cu-2e=Cu ²⁺	Fe ²⁺ +2e=Fe
Mn ²⁺ +2e=Mn	CuO+H ₂ O=Cu ²⁺ +2OH ⁻	Fe ³⁺ +e=Fe ²⁺
Mn ₃ O ₄ +2H ⁺ +2e=3MnO+H ₂ O	Cu ²⁺ +H ₂ O=CuOH ⁺ +H ⁺	Fe ²⁺ +2H ₂ O=Fe(OH) ₂ +2H ⁺
Mn ₃ O ₄ +8H ⁺ +2e=3Mn ²⁺ +4H ₂ O	2Cu ²⁺ +OH ⁻ =Cu ₂ OH ³⁺	Fe ³⁺ +3H ₂ O=Fe(OH) ₃ +3H ⁺
Mn ₂ O ₃ +6H ⁺ +2e=2Mn ²⁺ +3H ₂ O	2Cu ²⁺ +2OH ⁻ =Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	Fe ₂ O ₃ +6H ⁺ +2e=2Fe ²⁺ +3H ₂ O
MnO ₂ +4H ⁺ +2e=Mn ²⁺ +2H ₂ O	3Cu ²⁺ +4OH ⁻ =Cu ₃ (OH) ₄ ²⁺	Fe ₃ O ₄ +8H ⁺ +2e=3Fe ²⁺ +4H ₂ O
3Mn ₂ O ₃ +2H ⁺ +2e=2Mn ₃ O ₄ +H ₂ O	Cu ²⁺ +2H ₂ O=Cu(OH) ₂ +2H ⁺	3Fe ₂ O ₃ +2H ⁺ +2e=2Fe ₃ O ₄ +H ₂ O
2MnO ₂ +2H ⁺ +2e=Mn ₂ O ₃ +H ₂ O	Cu ²⁺ +3H ₂ O=Cu(OH) ₃ ⁻ +3H ⁺	Fe ₂ O ₃ +6H ⁺ =2Fe ³⁺ +3H ₂ O
	Cu ²⁺ +4H ₂ O=Cu(OH) ₄ ²⁻ +4H ⁺	Fe ₃ O ₄ +8H ⁺ +8e=3Fe+4H ₂ O
	Cu(OH) ₂ =Cu ²⁺ +2OH ⁻	

2.3.1 主要反应方程式

在 25 ℃时 Mn-H₂O 系、Cu-H₂O 系、Fe-H₂O 系的化学反应式和平衡方程式^[18-20], 如 6 所示。

2.3.2 电势-pH 图的绘制与组合

在 HSC Chemistry 软件中, 利用 ϕ -pH-diagrams (电势-pH 图) 功能, 确定主元素为 Mn, 其他元素为 Fe、Cu, 确定搜索模式为 liquid(液体)和 Aqueous Ions(溶液离子), 根据化学反应方程式进一步选择物质种类, 从而自动检索出每种可能生成物质的标准摩尔生成吉布斯自由能($\Delta_f G_m^\ominus$)。参考小型试验结果, 设定 Fe、Mn、Cu 的离子浓度分别为 0.111 mol/L、0.242 mol/L、0.011 mol/L, 温度为 25 ℃, 反应压力为 1 标准大气压。

软件通过计算自动生成的 Mn-H₂O 系电势-pH 图如图 3(a)所示, Cu-H₂O 系电势-pH 图如图 3(b)所示, Fe-H₂O 系电势-pH 图如图 3(c)所示。为保证锰矿物中的 Mn⁴⁺转变为 Mn²⁺进入液相, 将 Mn(+2a)确定为目标区域; 铜元素需转变为 Cu²⁺, 因此 Cu(+2a)为目标区域; 褐铁矿中的结合银占比仅为 6.73%, 与锰矿物相比, 铁矿物中银含量相对较少, 回收价值也较小, 因此以铁精矿产品的形式产出, 更具有经济价值。由于褐铁矿主要成分为 Fe₂O₃, 因此, Fe₂O₃ 为目标区域。

将 Mn-Cu-Fe 的电势-pH 图组合后, 最终的目标区域如图 5(d)中阴影所示。在 pH 值为 0.5~4.0 的区间内, 锰与铜可以被同步浸出, 而铁仍然在固体相中。在 pH 值大于 4 的条件下, 铜会生成 Cu(OH)₂

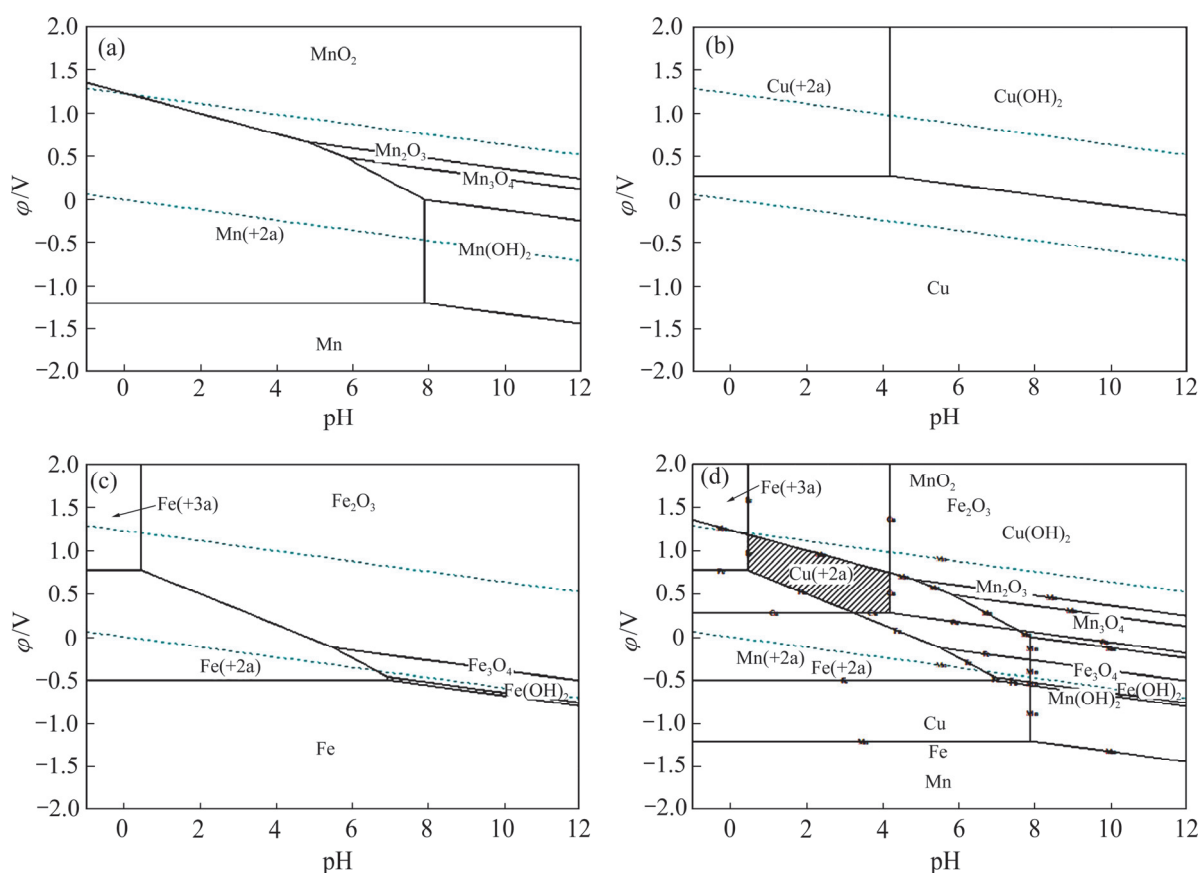


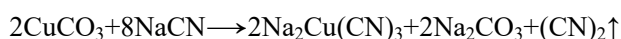
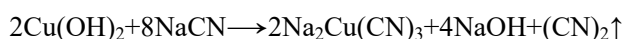
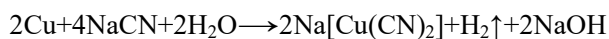
图 5 Mn-H₂O 系、Cu-H₂O 系、Fe-H₂O 系、Fe-Mn-Cu-H₂O 系的 ϕ -pH 图(25 °C)

Fig. 5 ϕ -pH diagrams at 25 °C for systems Mn-H₂O(a), Cu-H₂O(b), Fe-H₂O(c) and Mn-Cu-Fe-H₂O(d)

沉淀,甚至在低电位条件下, Cu^{2+} 被铁还原成铜单质沉淀,导致铜进入到固相中,无法在酸浸液中回收;在 pH 值小于 0.5 的条件下,铁以 Fe^{3+} 的形式存在,会导致褐铁矿被大量浸出,从硫酸耗量以及产品结构等方面分析,都是不合理、不经济的,因此 pH 值不能低于 0.5。

2.4 氰化钠用量优化试验

根据电势-pH 分析结果,在本研究的浸出体系下, Cu^{2+} 存在于 $\text{pH} < 4$ 的条件下,否则即使已经被浸出的铜离子也会转变为沉淀。通常以矿物、金属、沉淀物形式存在的铜元素在氰化浸出过程中均会大量消耗氰化物,反应方程式如下:



由图 4 可知,当 $\text{pH}=3.5$ 时,铜的浸出率为

9.09%;当 $\text{pH}=3$ 时,铜的浸出率为 29.67%,相差接近 20%,因此,选取铜浸出率变化最凸显的两个条件,进行酸浸渣氰化浸出银的氰化钠用量试验。

图 6 所示为铜对氰化钠用量的影响。由图 6 可知,在酸浸终点 $\text{pH}=3.5$ 的条件下,随着氰化钠用

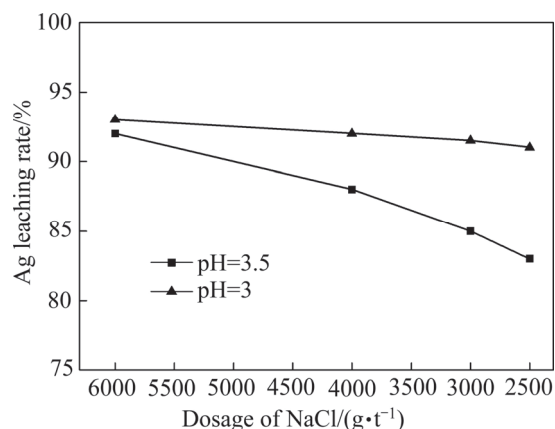


图 6 铜对氰化钠用量的影响

Fig. 6 Effect of Cu on dosage of NaCN in Ag leaching

量的降低, 银的回收率明显下降, 说明氰化钠与铜反应后被大量消耗, 不足以支撑正常的氰化浸出, 药剂用量需要在 6000 g/t 以上才能保证银的浸出效果。在酸浸终点 pH=3 时, 氰化钠用量可以降低至 2500 g/t, 银的回收率依然可以保证在 91% 以上。

综上所述, 通过查明酸浸过程中的化学反应原理, 结合小型试验中 Mn、Cu、Fe 的离子浓度参数, 基于 HSC Chemistry 软件, 计算出 Mn-Cu-Fe 的电势-pH 关系, 明确了浸出体系中的目标区域对应的工艺条件。特别是针对铜元素的影响进行了优化试验, 验证了浸出机理分析中的生成产物, 并将剧毒物氰化钠的用量从 6000 g/t 降低至 2500 g/t, 更有利于实际生产中的环保处理。

2.5 工业化研究

2.5.1 工业调试

在工业流程设计中, 根据 Mn-Cu-Fe 体系浸出机理分析结果, 为防止酸浸过程中还原铁粉局部过量, 置换出金属铜, 因此将铁粉添加点提前至调浆搅拌桶(见图 7)。此外, 影响浸出效果的不仅有热力学因素, 还有浸出动力学、设备条件、流程稳定性等客观因素, 还需根据实际情况调整工艺条件。在调试过程中, 重点对硫酸的添加方式进行了条件试验, 并实时监控四个还原酸浸槽的矿浆 pH 值, 调试结果见表 7。

如表 7 中数据所示, 试验初期采用一次性加酸的方式, 酸浸第一槽的 pH=2, 第四槽的 pH=4, 锰在酸浸液中的占有率(浸出率)为 75.75%, 铜的浸出

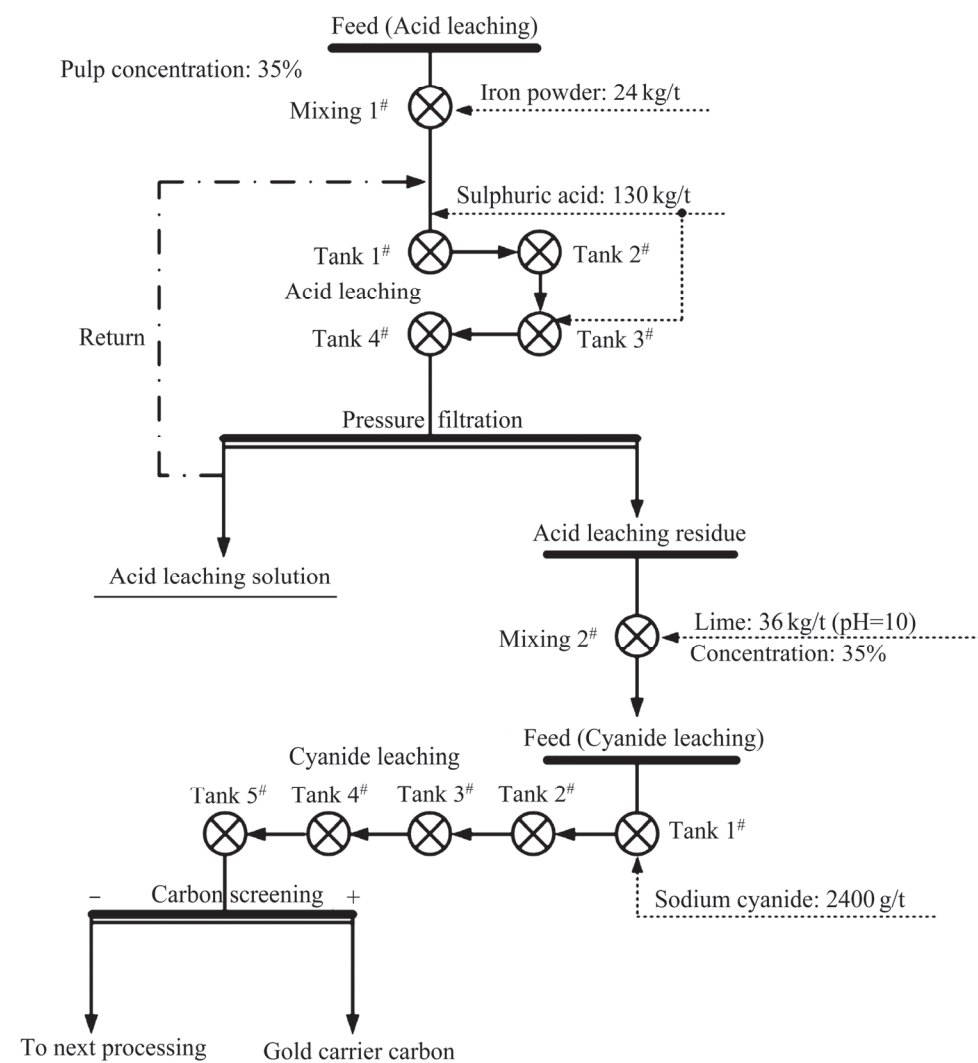


图 7 工业试验流程图

Fig. 7 Flow sheet of industrial test

表 7 加酸方式调试结果

Table 7 Commissioning results of adding acid

Acid adding method	Product	pH	Grade, w/%			Distribution, w/%		
			Cu	Mn	Ag ¹⁾	Cu	Mn	Ag
Adding acid in tank 1 [#] with dosage of 130 kg/t	Acid tank 1 residue	2	0.4	0.98		90.91	26.70	
	Acid tank 2 residue	3	0.43	0.94		97.73	25.61	
	Acid tank 3 residue	4	0.43	0.94		97.73	25.61	
	Acid tank 4 residue	4	0.43	0.89		97.73	24.25	
	Acid leaching liquor	4	—	—		2.27	75.75	
	Cyanide residue	10			10.00			85.03
	Feed	—	0.44	3.67	66.81	100.00	100.00	
Adding acid in tank 1 [#] with dosage of 100 kg/t, and tank 3 [#] with 30 kg/t	Acid tank 1 residue	2.5	0.41	0.99		93.18	26.98	
	Acid tank 2 residue	3	0.38	0.94		86.36	25.61	
	Acid tank 3 residue	2	0.35	0.89		79.55	24.25	
	Acid tank 4 residue	3	0.31	0.85		70.45	23.16	
	Acid leaching liquor	3	—	—		29.55	76.84	
	Cyanide residue	10			4.80			92.82
	Feed	—	0.44	3.67	66.81	100.00	100.00	

1) Silver concentrations being given in 10⁻⁶

率仅为 2.27%，在氰化钠用量为 2400 g/t 的条件下，银浸出率仅为 85.03%，铜和银的回收指标均受到影响。

根据 HSC Chemistry 软件分析结果，酸浸过程中作业 pH 需小于 4，小型试验结果表明酸浸作业 pH 值需小于 3.5，在工业试验规模下，一次性加酸很可能存在矿浆局部酸度不足或过量的现象，造成不可逆的铜沉淀反应。

因此，调整为分段加酸的方式，在第一槽添加硫酸 100 kg/t，第三槽添加硫酸 30 kg/t，严格地控制酸浸一槽至四槽的 pH 值在 2~3 之间波动，在总酸用量不变的情况下，铜浸出率为 29.55%，银的浸出率为 92.82%。

2.5.2 工业稳定试验

为了考查该流程的稳定性和适应性，进行了 8 h 一班、为期 72 h 的稳定试验，每个班对酸浸渣和氰化渣分别进行取样分析，化验锰、铜、银的含量，计算渣计浸出率，各班浸出渣品位变化见图 8(a)，浸出率变化见图 8(b)，最终稳定试验中获得了平均银浸出率 92.30%、铜浸出率 30.45%的工业试验指标。

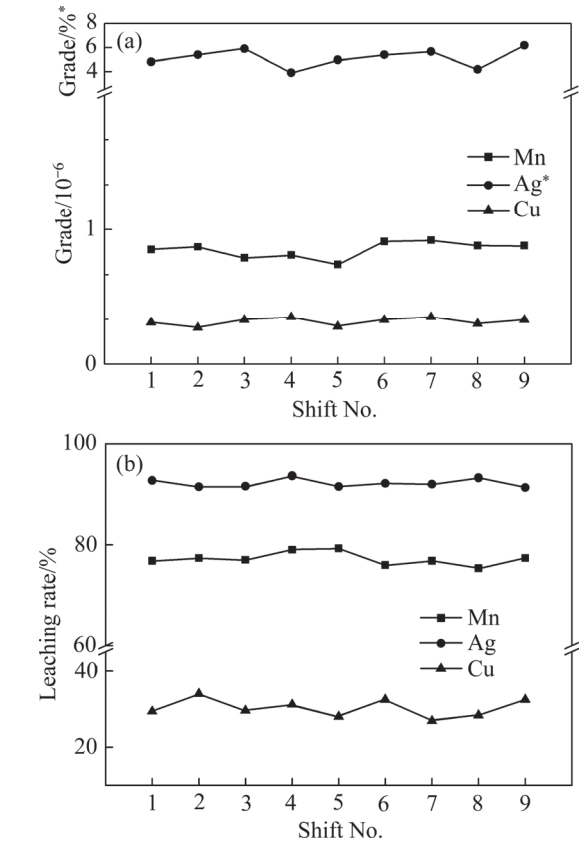


图 8 稳定试验浸出渣品位变化及浸出率变化
Fig. 8 Grade change of leaching residue and leaching rate change in stability test: (a) Grade change of leaching residue; (b) Leaching rate change

3 结论

1) 试验样品为 Mn-Ag-Cu 结合矿, 主要综合回收银和铜两种有价元素, 样品中银含量为 66.78×10^{-6} , 银主要与锰矿物结合, 占有率达到 75.33%。铜品位为 0.45%, 主要以结合铜形式存在。

2) 银与锰的浸出关系密切, 在锰酸浸浸出率为 76.84% 的条件下, 银的氰化浸出率达到 92.00%。酸浸终点矿浆 pH 值对铜的浸出效果影响较大, 适宜的 pH 值为 3.0, 酸浸液中铜的浸出率为 29.55%。

3) 运用 HSC Chemistry 软件分析 Mn-Cu-Fe 体系的浸出机理, 将 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe_2O_3 设定为目标组分, 确定了浸出 pH 值应当在 0.5~4.0 的区域内, 并推断出在不适宜的 pH 值条件下, Cu^{2+} 会生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 甚至被还原为金属铜。

4) 根据浸出机理分析, 针对铜的影响, 进行了氰化钠用量优化试验, 证明在酸浸终点矿浆 pH=3 时, 氰化钠用量可降低至 2500 g/t, 并据此开展工业化研究, 最终通过分段加酸的方式, 在酸浸各槽的作业 pH 值均为 2~3 的条件下, 获得了银浸出率为 92.30%, 铜浸出率为 30.45% 的稳定试验结果。

REFERENCES

- [1] 于元进. 从锰银矿湿法提银的尾矿中回收银的研究[J]. 中国锰业, 2015, 33(1): 28–30.
YU Yuan-jin. Recovery of silver from the tailings produced by treating silver-manganese ore[J]. China's Manganese Industry, 2015, 33(1): 28–30.
- [2] 张 斌, 姜 涛, 杨永斌. 从锰银矿中一步法浸出锰和银的热力学基础与应用[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(11): 1887–1892.
ZHANG Bin, JIANG Tao, YANG Yong-bin. Fundamentals and applications of simultaneous leaching of manganese and silver from manganese-silver associated ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(11): 1887–1892.
- [3] JEON M K, SHIN J M, PARK J J, et al. Simulation of Cs behavior during the high temperature voloxidation process using the HSC chemistry code[J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, 430(1/3): 37–43.
- [4] ICHLAS Z T, MUBAROK M Z, MAGNALITA A, et al. Processing mixed nickel-cobalt hydroxide precipitate by sulfuric acid leaching followed by selective oxidative precipitation of cobalt and manganese[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105185.
- [5] 苏成德, 赵礼兵, 安雪梅. 从难选锰银矿尾矿中回收银的研究[J]. 中国矿业, 2008, 17(1): 89–92.
SU Cheng-de, ZHAO Li-bing, AN Xue-mei. A research for silver recovery from silver-manganese ore[J]. China Mining Magazine, 2008, 17(1): 89–92.
- [6] QIU X Y, HU Z, SONG B X, et al. A novel process for silver recovery from a refractory Au-Ag ore in cyanidation by pretreatment with sulfating leaching using pyrite as reductant[J]. Hydrometallurgy, 2014, 144/145: 34–38.
- [7] 杨洪英, 巩恩普, 范有静. 广西某锰银矿工艺矿物学及锰的赋存状态[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2006, 27(2): 199–202.
YANG Hong-ying, GONG En-pu, FAN You-jing. Technological mineralogy and manganese occurrence state of a manganese-silver deposit in Guangxi[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2006, 27(2): 199–202.
- [8] LI Qian, RAO Xue-fei, XU Bin, et al. Extraction of manganese and zinc from their compound ore by reductive acid leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(5): 1172–1179.
- [9] ZHANG Xing-ran, LIU Zuo-hua, WU Xi-bin, et al. Electric field enhancement in leaching of manganese from low-grade manganese dioxide ore: Kinetics and mechanism study[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 788: 165–174.
- [10] TANG Qing, ZHONG Hong, WANG Shuai, et al. Reductive leaching of manganese oxide ores using waste tea as reductant in sulfuric acid solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(3): 861–867.
- [11] HARIPRASAD D, DASH B, GHOSH M K, et al. Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(17): 1293–1295.
- [12] 孙亚光, 余丽秀. 过氧化氢湿法处理锰银矿工艺[J]. 中国锰业, 2003, 21(2): 13–16.
SUN Ya-guang, YU Li-xin. Study on technique of reduction of Mn-Ag ore with hydrogen peroxide[J]. China's Manganese Industry, 2003, 21(2): 13–16.
- [13] ZHAO Qiang, SUN Lei, WANG Gui-xin, et al. Novel

- reduction roasting and leaching method for manganese dioxide ore using Fe-P slag as the reductant[J]. Hydrometallurgy, 2019, 189: 105113.
- [14] LI W, LIU Z Q, HUANG Q Y, et al. Extraction of low-grade silver from a refractory Au-Ag ore in cyanidation by pretreatment with reductive alkaline leaching[J]. Hydrometallurgy, 2016, 164: 257–264.
- [15] 徐本军, 丁先胜, 黄彩娟. 某锰银矿富银浸出渣的硫脲浸出研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(4): 88–90.
- XU Ben-jun, DING Xian-sheng, HUANG Cai-juan. Thiourea leaching of silver-rich leach residue of some manganese-silver ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(4): 88–90.
- [16] 蒋英, 邱显扬, 梁冬云, 等. 云南北衙金铁氧化矿金银赋存状态与选冶回收研究[J]. 稀有金属, 2019, 43(9): 974–986.
- JIANG Ying, QIU Xian-yang, LIANG Dong-yun, et al. Au-Ag properties and benefication of Beiya Au-Fe oxidized ore deposit in Yunnan Province, China[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(9): 974–986.
- [17] TIAN Xi-ke, WEN Xiao-xia, YANG Chao, et al. Reductive leaching of manganese from low-grade manganese dioxide ores using corncob as reductant in sulfuric acid solution[J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3): 157–160.
- [18] TIAN Yang, SHU Jian-cheng, CHEN Meng-jun, et al. Manganese and ammonia nitrogen recovery from electrolytic manganese residue by electric field enhanced leaching[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 236: 117–708.
- [19] 张斌, 姜涛, 陈启元, 等. 锰银矿一步法浸出动力学探讨[J]. 矿产保护与利用, 2001, 2: 43–46.
- ZHANG Bin, JIANG Tao, CHENG Qi-yuan, et al. Dynamics on simultaneous leaching of manganese and silver[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2001, 2: 43–46.
- [20] Erik Prasetyo, Eti Purwaningsih, Widi Astuti. Selective-reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore using tannic acid as reductant[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2019, 71(12): 50–51.
- [21] 赵成东, 王宁, 顾汉念, 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): 111–116.
- ZHAO Cheng-dong, WANG Ning, GU Han-nian, et al. Characteristics and hydrometallurgical processing of manganese-silver ore from Yunnan[J]. Mining and metallurgical Engineering, 2015, 35(2): 111–116.
- [22] 刘祁. 云南某锰银矿选冶联合工艺选矿部分设计研究[J]. 矿业工程, 2017, 15(2): 22–24.
- LIU Qi. Study on beneficiation design for a manganese-silver ore in Yunnan[J]. Mining Engineering, 2017, 15(2): 22–24.
- [23] 宋宝旭. 难选金银铁氧化矿粗磨-分类磁选-分组提取金银的选冶理论与工艺[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016: 15–29.
- SONG Bao-xu. The beneficiation-leaching theory and process of coarse grinding-classified by magnetic separation-leaching separately to comprehensive utilize the refractory gold-silver-iron oxidized ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016: 15–29.
- [24] XUE Jian-rong, ZHONG Hong, WANG Shuai. Removal of sodium oleate from synthetic manganese leaching solution by coagulation-dissolved air flotation[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 247: 1–8.
- [25] 黄晓梅, 李国斌, 胡亮, 等. 银的提取研究进展及前景展望[J]. 稀有金属, 2015, 39(3): 268–275.
- HUANG Xiao-mei, LI Guo-bin, HU Liang, et al. Research progress and prospect of extracting silver[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(3): 268–275.
- [26] ZHANG Chao, WANG Shuai, CAO Zhan-fang, et al. Two-stage leaching of manganese and silver from manganese-silver ores by reduction with calcium sulfide and oxidation with copper(II)[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 240–249.
- [27] SINHA M K, PURCELL W. Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review[J]. Hydrometallurgy, 2019, 187: 168–186.
- [28] XIONG Shao-feng, LI Xie, LIU Ping-le, et al. Recovery of manganese from low-grade pyrolusite ore by reductively acid leaching process using lignin as a low cost reductant[J]. Minerals Engineering, 2018, 125: 126–132.
- [29] 张惠斌. 矿石和工业产品化学物相分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 30–38.
- ZHANG Hui-bin. Chemical phase analysis of ores and industrial products[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992: 30–38.

Mechanism of leaching on complex Mn-Ag-Cu bound ore and industrial optimizations

LI Pei-lun^{1, 2, 3, 4}, QIU Xian-yang^{2, 3, 4}, HU Zhen^{2, 3, 4}, LIU Dian-wen¹

(1. Faculty of Land Resource Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Institute of Resources Comprehensive Utilization,

Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China;

3. State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510651, China;

4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Development & Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The oxide minerals of Fe and Mn contain Ag and Cu usually, which are mostly associated and combined with manganese in the form of isomorphism and submicroscopic inclusion. The occurrence state is complex. Mn, Cu and Fe ions may have adverse effects on each other in the process of chemical leaching. Therefore, the potential-pH analysis of Mn-Cu-Fe was carried out based on HSC chemistry software, and the chemical leaching system was constructed at the same time. According to the composition of copper under different pH and potential conditions, it is inferred that the residual copper in acid leaching will consume cyanide and affect the recovery of silver. Based on this, the optimization test of sodium cyanide dosage was carried out. The results show that, the remaining copper has little effect on the results at the end of acid leaching pH value of 3.0, and the dosage of sodium cyanide can be reduced from 6000 g/t to 2500 g /t. It is valuable for the treatment of cyanide tailings and the reuse of cyanide wastewater. Finally, in the industrial-scale research, by adjusting the way of adding H₂SO₄, the pH value of acid leaching is ensured to be in the range of 2–3. The silver leaching rate is 92.30% and that of copper is 30.45% in the stability test.

Key words: HSC chemistry software; manganese-silver-copper combined ore; chemical dissociation; leaching mechanism; industrialization

Foundation item: Project(2019YFC1904202) supported by the National Key Research Development Program of China; Project(91962215) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2018IB028) supported by the Program of Science and Technology of Yunnan Province, China

Received date: 2020-11-16; **Accepted date:** 2021-07-16

Corresponding authors: LIU Dian-wen; Tel: +86-13648888737; E-mail: dianwenliu@kust.edu.cn

QIU Xian-yang; Tel: +86-20-87867791; E-mail: qxyysy@163.com

(编辑 龙怀中)