文章编号: 1004-0609(2007)11-1887-06

从锰银矿中一步法浸出锰和银的热力学基础与应用

张斌1,姜涛2,杨永斌2

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院,长沙 410082;2. 中南大学 资源加工与生物工程学院,长沙 410083)

摘要:研究在酸性介质中从锰银矿中同时浸出锰和银的热力学基础与技术条件。Mn-H₂O系和Ag-H₂O系电位(φ) —pH图研究结果表明: Mn²⁺和Ag⁺可以有一个稳定共存的区域,热力学条件为: 25 ℃和101.325 kPa下, [Mn]= 1 mol/L, [Ag]=10⁻³ mol/L, pH < 3.63, 0.621 7 < φ < (1.229-0.118 2pH)和3.63 < pH < 4.635, 0.621 7 < φ < (1.443 4-0.177 3pH)。过氧化氢的加入在一步法浸出过程中起着关键作用,在还原二氧化锰的同时还能同时使银氧化。加入高锰酸钾的作用是使矿石中未被二氧化锰包裹的银被氧化。室温下,浸出时间为2 h,高锰酸钾浓度为 2 g/L, 过氧化氢浓度为0.8 mol/L, 硫酸浓度为0.9 mol/L, 获得锰的浸出率为95.62%, 银的浸出率为83.28%。
关键词: 锰银矿; 一步法浸出; 电位(φ)—pH图; 过氧化氢
中图分类号: TF 843

Fundamentals and applications of simultaneous leaching of manganese and silver from manganese-silver associated ore

ZHANG Bin¹, JIANG Tao², YANG Yong-bin²

College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
 School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Thermodynamics and technologies of simultaneous leaching of manganese and silver from manganese-silver associated ore in the sulfuric solution were investigated. Thermodynamics investigations of Mn-H₂O system and Ag-H₂O system show that there is a predominance area in potential (ϕ)—pH diagram, where Mn²⁺ and Ag⁺ coexist in solution. The conditions are: 25 °C and 101.325 kPa, [Mn]=1 mol/L, [Ag]=10⁻³ mol/L, pH<3.63, 0.621 7< ϕ <(1.229–0.118 2pH) and 3.63<pH<4.635, 0.621 7< ϕ <(1.443 4–0.177 3pH). The added hydrogen peroxide is critical to the simultaneous leaching, plays part of both the reducing agent of manganese dioxide and the oxidizing agent of native silver. The added potassium permanganate is for oxidizing the silver that is unwrapped by manganese dioxide in the ore. A recovery of 95.62% for Mn and 83.28% for Ag is attained at room temperature under the leaching conditions of 2 h leaching time, 2 g/L KMnO₄, 0.8 mol/L H₂O₂ and 0.9 mol/L H₂SO₄.

Key words: manganese-silver associated ore; one-step leaching; potential (ϕ)—pH diagram; hydrogen peroxide

目前,在国内相继发现了一批锰银矿床,其中锰 矿物一般为软锰矿、硬锰矿等氧化矿物,锰主要以氧 化锰形式存在,而银矿物一般有自然银、角银矿、银 黝铜矿等,主要有4种赋存形式:一是以自然银形式 存在于脉石中;二是以类质同象的形式赋存在锰矿晶 格中;三是以胶体吸附状态存在于氧化锰矿石中;四 是以高度分散状态被锰包裹,并且嵌布粒度较细,其 中后3种形式比较普遍^[1-3]。因此,难以通过机械选矿

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59604002)

收稿日期: 2007-03-22; 修订日期: 2007-07-02

通讯作者: 张 斌, 博士; 电话: 0731-8906635; E-mail: zbparrick2002@hotmail.com

的方法得到高品位精矿,也难以通过单一氰化法获得 好的浸出指标。目前已经公开报道的处理方法主要有 以铅捕银法、氯化焙烧-氰化法、硫酸化焙烧-氰化法 等^[4-6]先火法后浸出的冶炼方法,以及二氧化硫-氰化 法、硫酸亚铁-氰化法、有机物-氰化法等^[7-10]两步浸 出方法。这些方法共同缺点是:工艺流程复杂,生产 周期长、劳动环境恶劣。为了缩短矿石处理的工艺流 程和生产周期,优化劳动环境,在酸性条件下以过氧 化氢溶液作为添加剂可以同时浸出锰和银,并且锰的 浸出率较高,但银的浸出效果不理想^[11-12]。本文作者 从热力学角度出发,确定在酸性介质中添加过氧化氢 和高锰酸钾同时浸出锰和银的可行性和主要技术条 件,在此基础上在酸性条件下加入过氧化氢同时浸出 锰和银,加入高锰酸钾以提高银的浸出率,进行条件 优化实验。

1 原料

广西某矿区的多元素分析结果见表 1。从表 1 可 以看出,原矿中锰的含量只有 12.20%,若单从锰的含 量来看,属于贫锰矿,没有达到最低开采品位;银含 量却很高,高达 1 850 g/t,属于富银矿。此 2 种元素 是该矿石的有用元素,因此银的回收应该是该矿石利 用的重点,锰可以作为副产品加以回收。

表1 原矿多元素分析结果

 Table 1
 Chemical assay of raw materials (mass fraction, %)

S	Pb	Fe	Al	Cu
0.30	1.00	4.74	3.24	0.04
Zn	Mn	Mg	Ca	$w(Ag)/(g \cdot t^{-1})$
0.06	12.20	0.29	0.1	1 850

矿石中锰和银的物相组成见表 2 和表 3。由表 2 可以看出原矿中锰的总含量达到 11.90%,其中软锰矿 含量最高,达到 11.42%,占总含量的 95.97%,是主 要的存在形式;其次为硅酸锰,含量达到 0.41%,占 总含量的 3.45%;最少的为碳酸锰,含量达 0.07%, 占总含量的 0.58%。由表 3 可以看出,银的赋存形式 比较多,主要是存在于氧化锰矿物中,达到 1 066 g/t, 占总量的 57.84%,是以类质同象结构与氧化锰密切共 生,或以胶体吸收态存在于氧化锰中,或以高度分散 状态被氧化锰包裹,并且嵌布粒度较细;其次,尚有 34.62%的银以自然银的形式存在于矿石之中,品位达 638 g/t,是又一主要存在形式;另外还有少量铁矿中 的银、硅酸盐及其它矿物中所含的银以及硫化银,含 量非常少。

表2 锰的物相组成

 Table 2
 Mineral phase constitutes of manganese

Component	Repartition of manganese/%	Percentage/%
Manganese carbonate	0.07	0.58
Pyrolusite	11.42	95.97
Mangansilite	0.41	3.45
T _{Mn}	11.90	100

表3 银的物相组成

 Table 3
 Mineral phase constitutes of silver

Component	Repartition of silver/ $(g \cdot t^{-1})$	Percentage/%
Silver in manganese dioxide	1 066	57.84
Native silver	638	34.62
Silver sulfide	94	5.1
Silver in ironstone	15	0.81
Silicate and rests	30	1.63
T_{Ag}	1 843	100

2 一步法浸出锰和银的热力学基础

2.1 一步法浸出锰和银的热力学研究

2.1.1 Mn-H₂O 系

25 ℃时, Mn-H₂O 系化学反应式和平衡方程式如下^[13]:

$$Mn^{2+}+2e = Mn \phi = -1.1795 + 0.0295 \lg \alpha_{Mn^{2+}}$$
(1)

MnO+2H⁺
$$\longrightarrow$$
 Mn²⁺+H₂O
pH = 8.904 0 - 0.5 lg $\alpha_{Mn^{2+}}$

 $MnO+2H^{+}+2e \longrightarrow Mn^{2+}+H_2O$ $\phi = -0.6529 - 0.0591 \text{ pH}$ (3)

(2)

$$Mn_{3}O_{4}+2H^{+}+2e \longrightarrow 3MnO+H_{2}O \phi = 0.2405 - 0.0591 pH$$
(4)

$$Mn_{3}O_{4}+8H^{+}+2e^{3}Mn^{2+}+4H_{2}O \phi = 1.8205 - 0.2364 \text{ pH} - 0.08865 \text{ lg}\alpha_{Mn^{2+}}$$
(5)

 $Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e = 2Mn^{2+} + 3H_2O$ $\phi = 1.4434 - 0.1773 \text{ pH} - 0.0591 \text{ lg}\alpha_{\text{Mn}^{2+}}$ (6)

$$MnO_{2}+4H^{+}+2e \xrightarrow{} Mn^{2+}+2H_{2}O$$

$$\phi = 1.2290 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0295 \text{ lg}\alpha_{Mn^{2+}}$$
(7)

 $3Mn_2O_3 + 2H^+ + 2e = 2Mn_3O_4 + H_2O$ $\phi = 0.6893 - 0.0591 \text{ pH}$ (8)

 $2MnO_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow Mn_2O_3 + H_2O$ $\phi = 1.0145 - 0.0591 \text{ pH}$ (9)

$$MnO_{4}^{-} + 4H^{+} + 3e \rightleftharpoons 2H_{2}O + MnO_{2}$$

$$\phi = 1.692 4 - 0.078 8 \text{ pH} + 0.019 7 \lg \alpha_{MnO_{4}^{-}}$$
(10)

根据以上数据,当p=101.325 kPa 和[Mn]=1 mol/L 时,计算后绘制出的 Mn-H₂O 系 ϕ —pH 图见图 1。从 图 1 可以看出,在 pH 值为 0~12 时,锰有 MnO₄⁻¹、 MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、MnO、Mn²⁺、Mn 共 7 个稳 定存在的区域。当 pH<8.904,溶液电位 ϕ >-1.180 时,Mn 失去电子生成 Mn²⁺进入溶液,当 pH>8.904, ϕ >(-0.652 9-0.059 1pH),Mn 可以氧化为 MnO。当 6.38<pH<8.904, ϕ >(0.689 3-0.059 1 pH)时,Mn²⁺ 转变为 Mn₃O₄,当 3.63<pH<6.38, ϕ >(1.443 4-0.177 3 pH)时,Mn²⁺转变为 Mn₂O₃,当 pH<3.63, ϕ >(1.229 0-0.118 2 pH)时,Mn²⁺转变为 MnO₂,当 ϕ >1.692 4-0.078 8 pH 时,MnO₂转变为 MnO₄⁻¹。



图1 Mn-H₂O 系的 *ϕ* − pH 图

Fig.1 ϕ —pH diagram of Mn-H₂O system (25 °C, 101.325 kPa, [Mn]=1 mol/L)

2.1.2 Ag-H₂O 系

25 ℃时, **Ag-H**₂**O** 系化学反应式和平衡方程式如下^[14]:

$$Ag_2O+2H^++2e = 2Ag+H_2O$$

 $\phi = 1.173 - 0.059 \ 1 \text{ pH}$ (11)

 $2AgO+2H^++2e \longrightarrow Ag_2O+H_2O$ $\phi = 1.398 - 0.0591 \text{ pH}$

$$Ag_2O_3+2H^++2e \longrightarrow 2AgO+H_2O$$

 $\phi = 1.569 - 0.0591pH$ (13)

$$2Ag^{+}+H_{2}O \Longrightarrow Ag_{2}O+2H^{+}$$

pH = 6.33 - lg $\alpha_{Ag^{+}}$ (14)

$$Ag^+ = Ag$$

 $\phi = 0.799 + 0.0591 lg \alpha_{Ag^+}$ (15)

$$AgO+2H^{+}+e = Ag^{+}+H_{2}O$$

 $\phi = 1.772 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0591 \text{ lg}\alpha_{Ag^{+}}$
(16)

$$Ag_{2}O_{3}+6H^{+}+4e = 2Ag^{+}+3H_{2}O$$

$$\phi = 1.670 - 0.0886 \text{ pH} - 0.0295 \text{ lg}\alpha_{Ag^{+}}$$
(17)

根据以上数据,当 p=101.325 kPa 和[Ag]= 10^{-3} mol/L 时,计算后绘制出的 Ag-H₂O 系 ϕ —pH 图见图 2。从图 2 可以看出,在 pH 值为 0~12 时,银有 Ag₂O₃、 AgO、Ag⁺、Ag₂O、Ag 共 5 个稳定存在的区域。pH <6.33, ϕ >0.6217 时,Ag 可以转变为 Ag⁺进入溶液, 当 pH>6.33, ϕ >(1.173–0.059 1 pH)时,Ag 可以氧 化为 Ag₂O, 6.435 <pH<9.328, ϕ >(1.949 3–0.118 2 pH)时,Ag⁺转变为 AgO, pH<6.435, ϕ >(1.758 5– 0.088 6 pH)时,Ag⁺转变为 Ag₂O₃。



图 2 Ag-H₂O 系的 *ϕ* − pH 图

Fig.2 ϕ —pH diagram of Ag-H₂O system (25 °C, 101.325 kPa, [Ag] =10⁻³ mol/L)

2.1.3 H₂O₂-H₂O 系

25 ℃时, H₂O₂-H₂O 系化学反应式和平衡方程式 如下^[15]:

$$O_2+2H^++2e \rightleftharpoons H_2O_2$$

$$\phi = 0.682 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \text{ lg}\alpha_{\text{H}_2O_2} + 0.0295 \text{ lg}P_{\text{O}_2}$$
(18)

(12)

 $HO_{2}+H^{+}+e \rightleftharpoons H_{2}O_{2}$ $\phi = 1.5 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0591 \text{ lg}\alpha_{\text{H}_{2}O_{2}} + 0.0591 \text{ lg}\alpha_{\text{H}O_{2}}$ (19) $H_{2}O_{2}+2H^{+}+2e \rightleftharpoons 2H_{2}O$ $\phi = 1.776 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0295 \text{ lg}\alpha_{\text{H}_{2}O_{2}}$ (20) $2O+2H^{+}+2e \rightleftharpoons H_{2}O_{2}$ $\phi = 3.064 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \text{ lg}\alpha_{\text{H}_{2}O_{2}} + 0.0591 \text{ lg}\alpha_{O}$ (21)

根据以上数据,当 p=101.325 kPa 和[H₂O₂]= 1 mol/L 时,计算后绘制出的 H₂O₂-H₂O 系 ϕ —pH 图见 图 3。从图 3 可以看出,在 pH 值为 0~12 时,当 ϕ > (0.682-0.059 1 pH),H₂O₂ 被氧化为 O₂,当 ϕ > (1.5-0.059 1 pH),H₂O₂ 被氧化为中间产物 HO₂,当 ϕ >(3.064-0.059 1),H₂O₂ 被氧化为中间产物 O,当 ϕ >(1.776-0.059 1 pH),H₂O₂ 可以得电子变成 H₂O₂



图 3 H₂O₂-H₂O 系的 *ϕ*—pH 图

Fig.3 ϕ —pH diagram of H₂O₂-H₂O system (25 °C, 101.325 kPa, [H₂O₂]=1 mol/L)

为了确定锰和银的具体浸出条件,将图 1、2 和 3 的 Mn-H₂O 系、Ag-H₂O 系和 H₂O₂-H₂O 系的 *φ*—pH 图叠加起来,得到图 4 所示的 *φ*—pH 图。从图 4 可以 看出, Mn²⁺和 Ag⁺共同存在的区域为:在 25 ℃下, pH<3.63,0.621 7< *φ*<(1.229–0.118 2 pH)和 3.63< pH<4.635,0.621 7< *φ*<(1.443 4–0.177 3 pH)(图 4 中斜线部分)。

2.2 一步法浸出锰和银的化学反应

2.2.1 锰浸出的化学反应

根据式(10)和(18), 当 *φ* > 1.692 4−0.078 8 pH 时, MnO₄ 可以被 H₂O₂还原成 MnO₂。总反应方程式为

 $2 \operatorname{MnO}_{4}^{-} + 3H_2O_2 + 8H^{+} \rightarrow$

 $4H_2O + 2MnO_2 + 3O_2 + 6H^+$ (22)



图 4 Mn-H₂O、Ag-H₂O 和 H₂O₂-H₂O 系的 ϕ —pH 图 **Fig.4** Overlapped ϕ —pH diagram of Mn-H₂O, Ag-H₂O and H₂O₂-H₂O systems (Oblique line represents coexistence area of Mn²⁺ and Ag⁺)

0.682-0.059 1 pH 时, MnO₂可以被 H₂O₂还原成 Mn²⁺ 进入到溶液中。总反应方程式为

$$MnO_2 + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + O_2$$
 (23)

根据式(9)和(18)可知,当 pH>3.63, φ> 0.682-0.059 1 pH 时,MnO₂ 可以被 H₂O₂ 还原成 Mn₂O₃。总反应方程式为

$$2MnO_2 + H_2O_2 \rightarrow Mn_2O_3 + O_2 + H_2O$$
(24)

2.2.2 银浸出的化学反应

从图 4 中可以看出, $\phi_{MnO_2/Mn^{2+}}$ 始终高于 $\phi_{Ag^+/Ag}$, 因此在热力学上 MnO₂ 可以氧化 Ag。但对于锰银矿石 来说, 锰和银的存在形式虽然是 MnO₂和 Ag,但 Ag 或被包裹或被吸附或以类质同象形式与二氧化锰密切 共生,二者仍然能够长期稳定共存,并没有发生明显 的氧化还原反应。这表明二者之间的化学反应从热力 学角度来看是可以发生的,但由于二者在矿石中均以 固体形式存在,反应速度太慢或反应界面条件的限制 (如氧化膜的存在),导致二者之间长期共存。因此改 善反应条件,如改善反应界面条件以提高有效扩散能 力,降低反应活化能,提高有效碰撞次数,以加速化 学反应的进行。

从式(20)和(15)可以看出,酸性条件下过氧化氢可 以直接氧化银并得到电子,其方程式为

$$2Ag+H_2O_2+2H^+ \rightarrow 2Ag^++2H_2O$$
⁽²⁵⁾

但从式(18)和(15)可以看出,银离子又可以氧化过氧化 氢变成单质银,其方程式为

$$2Ag^{+}+H_{2}O_{2}\rightarrow 2Ag+O_{2}+2H^{+}$$
(26)

二者进行叠加,可得总反应方程式为

(27)

$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O+O_2$

因此 H₂O₂ 很难直接氧化 Ag 而生成银离子,单质银在 H₂O₂ 分解中起催化剂的作用。

从式(19)可以看出,当 ϕ >(1.5-0.059 1 pH)时, H₂O₂可以被氧化生成中间产物 HO₂;而从式(15)可以 看出,当有 Ag 存在时,HO₂又可以氧化 Ag 而得到电 子,使得 Ag 转变为 Ag⁺进入溶液。因此,H₂O₂可以 作为电子转移的载体改善化学反应条件,能够与 MnO₂发生反应失去电子,生成中间产物 HO₂(式(7) 和(19)),而 HO₂再扩散到 Ag 的表面得到电子氧化 Ag(式(19)和(15))。这样,MnO₂和 Ag 均可以转变为 可溶于水的 Mn²⁺和 Ag⁺,达到湿法冶金的目的。总的 化学反应方程式为

 $MnO_2 + 2Ag + 4H^+ \xrightarrow{H_2O_2} Mn^{2+} + 2Ag^+ + 2H_2O$ (28)

另外,在锰银矿石中,一般还有部分 Ag 没有被 MnO₂所包裹,因此即使 H₂O₂进入溶液,仍然无法氧 化这部分单质 Ag。为了提高 Ag 的浸出率,有必要在 溶液中加入一定量的氧化剂。而高锰酸钾是最好的一 种强氧化剂,它能够溶解在水溶液中并扩散到 Ag 表 面氧化 Ag(式(10)和(15)),其还原产物也是 Mn²⁺,不 会在溶液中增加杂质。另外和 MnO₂一样,高锰酸钾 可以氧化 H₂O₂,生成中间产物 HO₂或 O(式(10)、(19) 和(21)),而中间产物 HO₂或 O 又可以扩散到 Ag 表面 氧化 Ag(式(19)、(21)和(15))。其总反应方程式为:

 $MnO_{4}^{-}+5Ag+8H^{+} \xrightarrow{H_{2}O_{2}} Mn^{2+}+5Ag^{+}+4H_{2}O$ (29)

3 一步法浸出锰和银的实验

根据前面得到的热力学反应条件,确定反应体系为 酸性介质,把 KMnO₄ 溶液加入锰银矿浆中,充分混 合后加入 H₂O₂ 溶液。条件实验结果如图 5 所示。为了



图 5 一步法浸出锰和银的条件实验

Fig.5 Processing experiments of simultaneous leaching of manganese and silver: (a) Effect of time on leaching of Mn and Ag; (b) Effect of KMnO₄ concentration on leaching of Mn and Ag; (c) Effect of H_2O_2 concentration on leaching of Mn and Ag; (d) Effect of H_2SO_4 concentration on leaching of Mn and Ag

节约化学药剂并同时获得满意的浸出率,确定最佳条件为:室温下浸出2h,高锰酸钾浓度2g/L,过氧化氢浓度0.8 mol/L,硫酸浓度0.9 mol/L。获得锰的浸出率为95.62%,银的浸出率为83.28%。

4 结论

1) 通过控制溶液 pH 值和电位,可以使矿石中的 MnO₂和Ag同时浸出,以Mn²⁺和Ag⁺形式进入溶液中, 实现一步浸出的目的。热力学条件是: 25 ℃和 101.325 kPa下, [Mn]= 1 mol/L, [Ag]= 10⁻³ mol/L, pH<3.63, 0.6217< \$\phi\$<(1.229-0.118 2 pH)和 3.63< pH<4.635, 0.6217< \$\phi\$<(1.443 4-0.177 3 pH)。H₂O₂的加入可以 使二氧化锰的还原和银的氧化同时进行。加入高锰酸 钾可以使矿石中未被二氧化锰包裹的银氧化。

2) 一步浸出法工艺步骤为: 在酸性介质中把 KMnO₄ 溶液加入锰银矿浆中,充分混合后加入 H₂O₂ 溶液。最佳工艺条件为: 室温下浸出 2 h,高锰酸钾浓 度 2 g/L,过氧化氢浓度 0.8 mol/L,硫酸浓度 0.9 mol/L。 获得锰的浸出率为 95.62%,银的浸出率为 83.28%。

REFERENCES

10(3): 33-37.

- 杨洪英, 巩恩普, 杨 立. 广西某锰银矿银的赋存状态研究
 [J]. 贵金属, 2006, 27(1): 1-5.
 YANG Hong-ying, GONG En-pu, YANG Li. Study on the occurrence state of silver in the manganese-silver concentrate in Guangxi[J]. Precious Metals, 2006, 27(1): 1-5.
- [2] 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):9-13.
 WEI Cong-zhong, LI Wei-tian, CHEN Xiao-yu. The process mineralogy of Fenghuangshan manganese-bearing silver oxide ores Guangxi[J]. China's Manganese Industry, 2003, 21(3): 9-13.
- [3] 吕志成,张培萍,段国正,郝立波,董广华.内蒙古额仁陶勒
 盖银矿床锰矿物的矿物学初步研究[J].矿物岩石,2002,22(3):
 1-3.

LU Zhi-cheng, ZHANG Pei-ping, DUAN Guo-zheng, HAO Li-bo, DONG Guang-hua. Study on manganese minerals of E'rentaolegai silver deposit[J]. Mineral Petrol, 2002, 22(3): 1–3.

- [4] 徐振芳. 从锰银矿中提取银的研究[J]. 中国锰业, 1992, 10(3): 33-37.
 XU Zhen-fang. Process of abstracting silver from silver-manganese ore[J]. China's Manganese Industry, 1992,
- [5] 孙敬峰. 从某银锰矿中回收银[J]. 湿法冶金, 2002, 21(1): 25-27.
 SUN Jing-feng. Recovery of silver from silver-manganite[J].
 Hydrometallurgy of China, 2002, 21(1): 25-27.

 [6] 吴文伟. 银锰精矿焙烧硫酸浸出提银新工艺[J]. 有色金属, 2004, 56(1): 48-50.
 WU Wen-wei. Silver extraction from silver-manganese concentrate by roasting-leaching with sulfuric acid[J].

Nonferrous Metals, 2004, 56(1): 48-50. [7] 张小云,田学达,刘小玲,张东方.银锰矿中银的回收新工艺 [J].中国有色金属学报, 2006,16(5): 914-918.

ZHANG Xiao-yun, TIAN Xue-da, LIU Xiao-ling, ZHANG Dong-fang. A novel technique for silver recovery from silver-manganese ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 914–918.

[8] 袁明亮,邱冠周,王淀佐. 细粒嵌布锰银矿浸取中的超声强 化作用[J]. 过程工程学报, 2002, 2(1): 21-25. YUAN Ming-liang, QIU Guan-zhou, WANG Dian-zuo. Effect of ultrasonic wave on leaching manganese-containing silver ore with the binary ore leaching process[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2002, 2(1): 21-25.

 [9] 罗天盛. 化学浸出银锰矿的研究[J]. 中国锰业, 1997, 15(3): 26-29.
 LUO Tian-sheng. A study on chemical leaching of silver-manganese ore[J]. China's Manganese Industry, 1997,

15(3): 26-29.

- [10] 余丽秀, 王秋霞, 李 琦, 孙亚光, 曹耀华. 有机还原剂处理 银锰矿新工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2002, 2: 38-40. YU Li-xiu, WANG Qiu-xia, LI Qi, SUN Ya-guang, CAO Yao-hua. Study on new technique of reduction processing Ag-Mn ore with organic reducing agent[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2002, 2: 38-40.
- [11] JIANG Tao, YANG Yong-bin, HUANG Zhu-cheng, ZHANG Bin, QIU Guan-zhou. Leaching kinetics of pyrolusite from manganese-silver ores in the presence of hydrogen peroxide[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72(1/2): 129–138.
- [12] JIANG Tao, YANG Yong-bin, ZHANG Bin, HUANG Zhu-cheng. Kinetics of silver leaching from manganese-silver associated ores in sulfuric acid solution in the presence of hydrogen peroxide[J]. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2002, 33(6): 813–816.
- [13] 梅光贵, 钟竹前. 湿法冶金新工艺[M]. 长沙: 中南工业大学 出版社, 1994.
 MEI Guang-gui, ZHONG Zhu-qian. New technology in

hydrometallurgy[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1994.

- [14] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
 LI Ding-xin, WANG Yong-lu. Extraction and refinement of precious metals[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 2003.
- [15] 梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册[M]. 沈阳:东北大 学出版社,1993.

LINAG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Handbook of inorganic thermodynamics[M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993.

(编辑 彭超群)