

[文章编号] 1004- 0609(2001) 04- 0726- 05

银精矿加石灰焙烧过程中银的化学物相变化^①

徐盛明¹, 池汝安¹, 徐景明¹, 朱国才¹, 张传福²

(1. 清华大学 核能技术研究院, 北京 102201; 2. 中南大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 采用化学物相分析方法, 定量研究了石灰和焙烧气氛对银精矿加石灰焙烧过程中银的化学物相及其相对含量变化的影响, 并借助热力学分析手段初步探讨了石灰在主要载银矿物的氧化、解离过程中的作用机制。结果表明: 添加石灰能够大大地降低焙砂中的氧化物包裹银含量, 如焙烧 2 h 后的氧化物包裹银含量由直接焙烧时的 11.08% 降到有石灰存在时的 4.15%, 而与焙烧气氛的关系不大。

[关键词] 银精矿; 石灰焙烧; 银的化学物相

[中图分类号] TF 832; O 658.6

[文献标识码] A

尽管银与金的许多化学性质相似且两者常常共生, 其提取方法也基本相同, 但由于银是化学性质最活泼且价格最贱的贵金属元素, 故如何经济地处理含银矿石仍然是国内外冶金工作者未能很好解决的重要难题^[1]。氯化焙烧法^[2]、氧压氧化法^[3, 4]、硝酸氧化法^[5]和氯盐—氧压氧化法^[6, 7]等众多的预处理方法及其它提取工艺^[8], 大多因经济或技术等原因仍停留在研究阶段。目前最有希望应用于工业生产的是 Thompson 等^[4]报道的氧压氧化法—热石灰浆处理—氰化浸出工艺, 采用该工艺处理含 Au 37 g/t, Ag 9 700 g/t, Cu 3%, Pb 10.4%, Zn 5.9%, Fe 25.1%, S 32.9% 和 As 1.5% 的复杂银精矿时, 金、银的浸出率分别高达 95% 和 98%。但该法的缺点是每处理 1t 银精矿需要消耗 500 kg 左右的石灰石和 100 kg 生石灰, 分别用于中和浸出液中的硫酸和分解氧化渣中的银黄铁矾, 并产生大量难堆存的低容重废渣; 此外, 氧压氧化法的一次性投资大且对操作技术的要求高, 故只有当银的价值足以补偿热石灰浆处理成本时, 人们才会考虑用该工艺回收银。因此, 人们仍在不断地改进现有的焙烧工艺, 以满足日益严格的环保要求。Taylor 等^[9, 10]发明的固硫焙烧法为解决传统焙烧过程中的砷、硫污染问题带来了希望, 而 Leave 等已发现某些单一银矿物加石灰焙烧后可明显改善银的溶出率, 同时, 笔者也发现炭质银金精矿加石灰焙烧时的银浸出率有显著提高^[11~13]。因此, 加石灰固硫焙烧法也可能为高银复杂硫化矿石的处理开辟一条

新途径。作者研究了用化学物相分析方法确定银精矿及其在不同焙烧条件(如气氛、添加剂)下所得焙砂中各银物相及其银含量, 以便定量地研究焙烧条件对银精矿焙烧过程的影响, 并拟通过分析在石灰存在下主要载银矿物的焙烧行为, 初步探讨石灰在银精矿焙烧过程中的作用机制。

1 实验

1.1 原料

银精矿系吉林某银矿的浮选精矿, 其主要化学成分见表 1, 有关的其它物理化学性质参见文献[11, 12], 氢氧化钙为分析纯试剂。

表 1 银精矿的主要化学成分

Table 1 Mainly chemical compositions of silver concentrate %

Ag	Au	Pb	Zn	Cu	Fe	Ca
0.44	17.3*	2.05	2.27	0.39	26.49	0.99
As	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S _T	C _T	C _{Org}	
0.11	19.15	3.89	25.29	6.71	6.69	

* —g/t

1.2 实验过程

试验是在管状炉中进行的, 焙烧气氛由工业纯氧和工业级氮气调配。每次试验时称取精矿 1 g、或质量比 1:1 的熟石灰与精矿混合料 2 g, 并装在瓷烧舟中。当温度到达设定温度时, 将其置入石英管

① [基金项目] 中国博士后科学基金(中博基[1999]17号)、国家自然科学基金资助项目(50074020)和原中国有色金属工业测试基金资助课题
[收稿日期] 2000- 08- 31; [修订日期] 2001- 01- 15 [作者简介] 徐盛明(1963-), 男, 副教授, 博士。

中部(烧舟对管内温度的扰动很小), 达设定温度时从炉中取出、冷却, 并称重计算焙砂产出率后送物相分析。

2 实验结果与讨论

2.1 在空气中焙烧

对于难浸银精矿, 通常采用焙烧作为主要的预处理手段, 有时还需添加氯化钠或硫酸钠等试剂, 使难浸的银矿物转化为易溶于氰化物或稀硫酸溶液的银化合物, 如氰化银或硫酸银等。为了定量地说明这一点, 分别对银精矿和 600 °C 下焙烧 2 h 后的焙砂进行了化学物相分析, 其结果见表 2 中 No. 1 和 2 数据, 并将由此计算出的各银物相含量的变化绘于图 1。由图可以直观地看出: 银精矿在大气中焙烧后, 其硫化物包裹银大大减少, 而自然银和氧化银及氧化物包裹银相应增加, 特别氧化物包裹银由 0 急剧增加到 11.80%, 而这些氧化物在氰化浸出过程中并不溶解, 故所包裹的银将不能与氰化液接触而浸出回收; 同样, 氰化法也难以浸出未氧化的硫化物包裹银和脉石中银。显然, 该焙砂理想的氰化浸银率至多能达到 86%。不过, 在酸性硫脲溶液中, 因硫酸能溶解少量铁氧化物等, 从而使部分银矿物解离而被硫脲溶液溶解, 这就是硫脲浸出指标比氰化法略高的原因, 但要将氧化物全部溶解, 经济上是不可取的。

2.2 在空气中加石灰焙烧

在 600 °C 的大气气氛中将银精矿焙烧 2 h 后, 大部分银矿物虽然可以被解离出来, 但由于产生了 11% 左右的氧化物(二次)包裹银, 不仅其预处理效果不能令人满意, 同时还存在二氧化硫烟气的治理

问题; 但银精矿加石灰焙烧不仅将有助于解决含二氧化硫的烟气治理问题, 而且会使焙砂中的氧化物包裹银数量明显减小。现将银精矿与石灰焙烧 0.5 h 和 2 h 的焙砂分析结果列于表 2(即 No. 3 和 4 样品), 并将银精矿和焙砂中银物相间相对含量的变化情况绘于图 2。由此可见, 当焙烧时间由 0.5 h 延长至 2 h 时, 氧化物包裹部分由 0 增至 22.73%, 最后又降至 4.15%, 而硫化物包裹银从精矿的 47.2% 降至 1.59%, 最终降至 0.45%; 同时, 该图还表明: 加石灰焙烧可大大降低氧化物包裹银。这很好地解释了氰化加石灰焙烧的焙砂时, 银浸出率比普通焙烧条件下高约 8% 的试验现象^[14]。

2.3 在富氧空气中加石灰焙烧

在普通空气气氛中, 加石灰焙烧时银矿物在一定的时间内可被解离出来, 而美国 Freeport 独立公司的专利^[14]指出: 提高焙烧气氛中的氧浓度有助于改善银的浸出率。因此, 我们进行了银精矿在富氧气氛下的加石灰焙烧试验, 其分析结果见表 2 中的 No. 5 和 6 实验。为便于对比分析, 将所得焙砂及银精矿中各银物相间相对含量的变化绘于图 3。从图 3 可以直观地看出, 在富氧气氛下, 即使在 0.5 h 内, 硫化物包裹银也大大减少, 而且随着时间延长至 2 h, 其所占比例降至 0.11%, 而氧化物包裹银则经历了一个从无到有的过程, 焙烧 30 min 时占 23.69%, 但随着时间延长, 当焙烧 2 h 后, 其所占比例又降至 4.4%。因此, 从物相分析的角度出发, 若在类似的条件下焙烧该银精矿时, 其银的浸出率将超过 95%^[13]。

2.4 讨论

以上研究表明: 该银精矿在 600 °C 的空气中焙

表 2 银精矿及其焙砂中的银物相

Table 2 Chemical phases of silver in concentrate and calcines

No.	Roasting conditions				Silver content/(g·t ⁻¹)				
	$\theta/^\circ\text{C}$	t/h	Roasting atmosphere	Additive	Natural oxide	Argentite	Encapsulating minerals		
							Oxides	Sulfides	Silicates
1	RM				490	1 780	—	2 030	31
2	600	2	Air		1 950	1 780	480	80	41
3	600	0.5	Air	Lime	105	1 550	500	35.0	—
4	600	2	Air	Lime	350	1 760	92.5	10	2.5
5	600	0.5	O ₂ riched	Lime	85	1 570	523	25	—
6	600	2	O ₂ riched	Lime	290	1 845	92.5	2.5	2.5

Note: The differences between sum of analytical data and total silver contents are mainly attributed to analytical error.

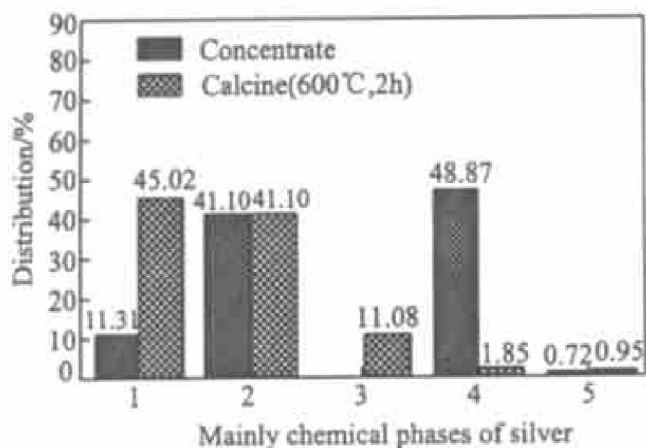


图 1 银精矿及其焙砂中银物相含量的柱状分布图

Fig. 1 Silver distribution in each silver phase in concentrate and its calcines

- 1—Natural silver and its oxide; 2—Argentite;
3—Silver encapsulated in oxides; 4—Silver encapsulated in sulfides; 5—Silver encapsulated in silicates

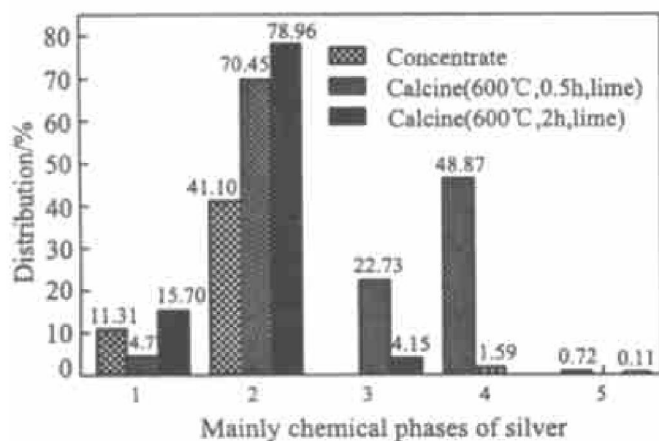


图 2 银精矿及其加石灰焙烧产物中银物相含量的柱状分布图

Fig. 2 Silver distribution in each silver phase in concentrate and roasting products

- 1—Natural silver and its oxide; 2—Argentite;
3—Silver encapsulated in oxides; 4—Silver encapsulated in sulfides; 5—Silver encapsulated in silicates

烧 2 h 时后, 其焙砂中的银将有约 11% 的是以氧化物包裹银的形式存在, 因而难以用氰化法将其回收; 但在普通空气或富氧空气中与石灰一起焙烧时, 其焙烧产物中的氧化物包裹银含量却随着焙烧时间的延长而大幅度降低, 因而有利于提高银的浸出回收率。显然, 石灰在银精矿的焙烧过程中起了很重要的作用。为了初步探讨其作用机制, 首先探讨一下主要载银矿物—黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等在石灰存在下的焙烧行为。

由于黄铁矿 (FeS_2) 是闪锌矿、方铅矿和黄铜矿等有色金属硫化矿的主要共生矿物, 人们已对它们

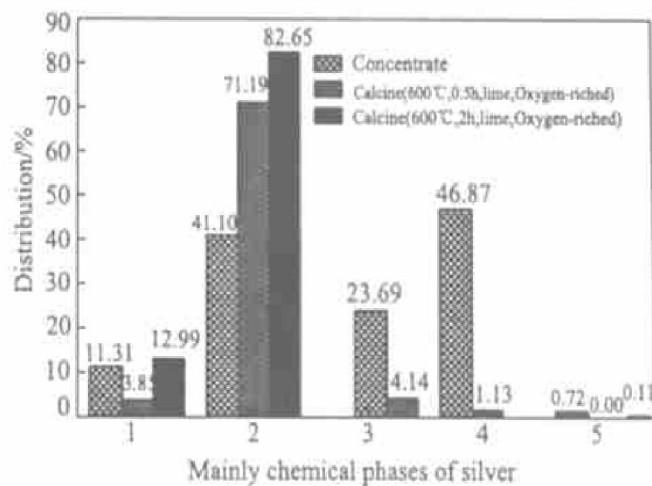


图 3 银精矿及其在富氧条件下加石灰焙烧产物中银物相含量的柱状分布图

Fig. 3 Silver distribution in each silver phase in concentrate and oxygen-rich roasting products

- 1—Natural silver and its oxide; 2—Argentite;
3—Silver encapsulated in oxides; 4—Silver encapsulated in sulfides; 5—Silver encapsulated in silicates

的焙烧行为进行了深入研究, 其主要结论为: 1) 黄铁矿的着火点温度为 402 °C, 粒度越细其着火点温度越低; 2) 在温度较低条件下, 黄铁矿可以被氧化成低价铁盐, 而在较高的焙烧温度 (> 500 °C) 下, 低价或高价铁盐的热分解反应一般都进行得很快, 其氧化产物为 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 , 并且易与闪锌矿 (ZnS) 的氧化物 (ZnO) 生成铁酸锌, 而铁酸锌难以在碱性的氰化物体系中溶解, 故赋存在黄铁矿和闪锌矿中的银若被铁酸锌包裹则难以通过氰化法回收。而另一主要载银矿物—方铅矿 (PbS) 在 360~380 °C 时就会开始氧化生成 PbO , PbSO_4 , 从表 3 的热力学计算可知, PbO 及 ZnO 与该精矿中大量存在的 SiO_2 (含量高达 19.15%) 相接触时, 易反应生成硅酸铅 ($2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 或 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$) 和硅酸锌 ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$), 并随着温度的升高而其反应速度将稍有增加。由于硅酸铅的熔点仅 750~780 °C 的, 而硫化物燃烧时所放出的大量热量通常会导致炉料过热, 如 Taylor 等^[9] 在研究黄铁矿加石灰焙烧过程时就发现在最初的 30 min 内物料的实际温度要比设定的炉温要高 100~110 °C。因此, 在我们选定的焙烧温度且没有石灰存在的情况下, 这类低熔点化合物的生成将难以避免, 并且很可能还会包覆在精矿颗粒的表面, 使载银硫化矿物的氧化过程难以继续进行下去, 宏观上则也可表现为氧化物包裹的银含量多 (如表 2 中 41 g/t 的脉石包裹银)。总之, 银精矿直接焙烧后的银浸出率将难以得到很大的改

表 3 某些化学反应的吉布斯自由能变化^[16]

Table 3 Gibbs free energies of some chemical reactions at different temperatures

No.	Chemical reaction equations	$\Delta G_{600}^{\ominus}$	$\Delta G_{800}^{\ominus}$	$\Delta G_{1000}^{\ominus}$
1	$\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	- 7. 17	- 6. 96	- 5. 68
2	$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	- 26. 45	- 28. 48	- 30. 04
3	$\text{ZnO} + \text{SiO}_2 = \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	24. 47	25. 31	26. 96
4	$\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{ZnO}$	- 113. 97	- 114. 78	- 116. 07
5	$2\text{ZnO} + \text{SiO}_2 = 2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	- 33. 96	- 33. 85	- 33. 39
6	$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{ZnO}$	- 55. 54	- 55. 62	- 55. 72
7	$\text{PbO} + \text{SiO}_2 = \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	- 19. 68	- 20. 47	- 20. 063
8	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{PbO}$	- 69. 82	- 69. 00	- 68. 48
9	$2\text{PbO} + \text{SiO}_2 = 2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	- 27. 37	- 30. 43	- 32. 47
10	$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{PbO}$	- 62. 13	- 59. 04	- 56. 64
11	$\text{FeO} + \text{SiO}_2 = \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	37. 55	41. 34	45. 45
12	$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{FeO}$	- 127. 05	- 130. 81	- 134. 56
13	$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} + 1/4\text{O}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$	- 258. 37	- 260. 51	- 263. 73

善。显然, 为了大幅度提高焙砂中银的浸出率, 必须尽可能避免这类固相产物的形成。然而, 在有石灰存在的情况下, 这些主要载银矿物的焙烧行为将有所不同, 由表 3 的热力学计算结果可知: CaO 与 SiO₂ 的亲合力较 ZnO, PbO, FeO 与 SiO₂ 的亲合力要大得多, 当金银矿石与石灰一起焙烧时, 有可能优先生成熔点较高的 CaO·SiO₂, 或者随着时间的延长, 使已生成的硅酸锌、硅酸铅或铁酸锌被转化成相应的钙盐, 但因受固相传质动力学的限制, 其中后一种情况往往难以进行, 故在实际焙烧过程中只有尽可能使石灰与银精矿混合均匀, 才能达到降低氧化物包裹银, 从而大幅度提高银浸出回收率的目的。至于 Ag₂S 虽然在焙烧过程中能被氧化单质银等, 但只要有少量 FeS₂, FeS 等硫化矿物存在, 它们就会和单质银发生反应, 并被重新转化为 Ag₂S, 这恰好是硫酸化焙烧—稀硫酸溶出法处理银精矿时必须解决好的问题。

此外, Milke 等^[15]研究砷黝铜矿的热行为时也发现: 550 ℃时脱硫、砷的效果好, 但在强氧化气氛下因有一种低熔点化合物 Cu₃(AsO₄)₂ 生成, 即 3CuO+ As₂O₃+ O₂= Cu₃(AsO₄)₂, 从而影响了该精矿颗粒的进一步氧化脱砷, 然而当有 CaO 存在时, As₂O₃ 将优先与 CaO 反应生成 Ca₃(AsO₄)₂。由于采用的银精矿仅含少量的砷, 其氧化产物与 CaO 结合生成 Ca₃(AsO₄)₂ 后, 对主要银矿物的解离并不会有很大的影响, 说明加石灰焙烧能够减少低熔点化合物, 有利于氧的传质过程。

3 结论

- 1) 银精矿在普通空气中焙烧时, 焙烧产物中自然银及氧化银(硫酸银)占主要部分, 其次为硫化银, 但氧化物包裹银达 11. 08%, 这是通常情况下焙烧时银浸出率偏低的主要原因。
- 2) 银精矿与石灰混合物, 不论是在普通空气中, 还是在较低浓度的富氧空气中焙烧(600 ℃, 2 h), 硫化银都是主要物相, 约占 80%, 并且都经历了一个氧化包裹银从无到有(高约 24% 左右), 随之又被解离的过程, 最终氧化物包裹银部分所占比例最高仅约 4%, 即使加上其它包裹银, 其总和也不足 5%。这就很好地解释了银精矿加石灰焙烧后, 银回收率可显著改善的试验现象。在银精矿焙烧过程中所加入的 CaO 有可能有效地减少了低熔点产物生成或使低熔点化合物慢慢地转化为 CaSiO₃ 等高熔点化合物, 最终使银矿物最大限度地解离。

致谢

长沙矿冶研究院黄宝贵教授和湖南有色金属研究院分析室熊玉英高工帮助完成了银的化学物相, 特此致谢。

[REFERENCES]

[1] WANG Yun(王 云). 复杂银精矿的冶炼工艺概况

[J]. Nonferrous Metals • Metallurgy Section(有色金属•

- 冶炼部分), 1994(1): 38.
- [2] SUN Jian(孙 戡). Metallurgies of Gold & Silver(金银冶金) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986. 24.
- [3] Thomas K G. Alkaline and acid autoalleving of refractory gold ores [J]. JOM, 1991, 43(2): 16.
- [4] Thompson P, Diaz M, Plunge G. Pressure oxidation of silver-bearing sulfide flotation concentrates [J]. Mining engineering, 1993(9): 1195.
- [5] Fair K J, Basa F J. Treatment of Agnico Eagle's silver-bearing flotation concentrate by the nitrox process [A]. Proceedings of the international symposium on Processing of Complex Ores [C]. Toronto: Pergaman Press, 1989. 411.
- [6] Limpo J L, Figueiredo J M, Amer S, et al. The CEN-IM-LNETI process: a new process for the hydrometallurgical treatment of complex sulphides in ammonium chloride solutions [J]. Hydrometallurgy, 1992, 28: 149–161.
- [7] Vinals J, Nunez C, Carrasco J. Leaching of gold, silver and lead from plumbojarosite-containing hematite tailings in HCl-CaCl₂ media [J]. Hydrometallurgy, 1991, 26: 179–199.
- [8] XU Sheng-ming (徐盛明), XIAO Ke-jian(肖克剑), TANG Zhi-jun(汤志军), et al. 银金精矿碱法炼铅工艺的扩大试验 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 303.
- [9] Taylor P R. Lime roasting of refractory precious metals ores [A]. EPD Congress 1991 [C]. Warrendale, PA: TMS, 1991. 725.
- [10] Taylor P R, Cho C S, Choi Y. Cyclone roasting of pyrite in the presence of hydrated lime [A]. Paper presented at the SME Annual Meeting (preprint No. 94–94) [C]. Albuquerque, New Mexico, February 14–19, 1994. 47.
- [11] XU Sheng-ming (徐盛明), ZHANG Chuan-fu(张传福), ZHAO Tian-cong(赵天从), et al. Non-pollution processes for complex silver-gold concentrate [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1995, 5(4): 69.
- [12] Xu Sheng-ming (徐盛明), ZHANG Chuan-fu(张传福), ZHAO Tian-cong(赵天从), et al. 复杂银金精矿的无污染冶金新工艺——固硫焙砂的硫脲浸出过程 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1995, 5(Suppl): 101–105.
- [13] XU Sheng-ming(徐盛明). Non-pollution metallurgical processes for refractory silver-gold concentrate and their applied fundamentals (复杂银金精矿的无污染冶金新工艺及其应用基础研究) [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1996. 96.
- [14] Milke E G, Isabaev A S, Sivak L F. Properties of tetrahedrite at the oxidization atmosphere [J]. Soviet Universities Bulletin: Nonferrous Metallurgy, (in Russian), 1991(3): 29.

Chemical phase changes of silver in lime roast process of silver-gold concentrate

XU Sheng-ming¹, CHI Ru-an¹, XU Jing-ming¹, ZHU Guo-cai¹, ZHANG Chuan-fu²

(1. Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, P. R. China;

2. Department of Metallurgical Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] In order to explain the fact that lime roasting process (LRP) can evidently improve silver leaching yield, the influences of lime and roasting atmosphere on chemical silver phase types and their contents in the LRP of silver concentrate were studied quantitatively by chemical phase analytical method. The action of lime on oxidation and dissociation of silver-existed minerals was also discussed primarily in virtue of thermodynamics calculations. The results show that amount of silver encapsulated in oxides of a calcine can be reduced obviously from 11.08% in the absence of lime to 4.15% in the presence of lime when roasting time is equal to 2 h, and is regardless of air or oxygen-riched atmosphere.

[Key words] silver concentrate; lime roast process; chemical phase of silver

(编辑 龙怀中)