

研究与开发

高锰高砷硫化银精矿湿法提银扩大试验

姚维义¹ 唐谟堂¹ 谢敦义² 何 静¹ 杨声海¹ 陈永明¹

(1. 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南长沙 410083; 2. 广西隆安凤凰银矿, 广西隆安 532700)

摘要:以广西凤凰高锰高砷硫化银精矿为原料,进行了全湿法提银扩大试验,结果表明银的直收率和总回收率达到 91.59% 和 95.67%; 锰和铅回收率分别为 99.18% 和 87.41%; 粗银粉和铅精矿品位分别为 32.565% 和 72.43%。同时该工艺防止了硫、砷、铅等有毒元素对环境的污染,脱锰产生的 H₂S 经两级碱吸收即全部以 Na₂S·9H₂O 的形式回收。

关键词:高锰银矿;湿法冶金;置换沉银

中图分类号:TF832;TF803.2;TQ131.22

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)02-0026-04

Pilot experimental study on hydrometallurgical extracting silver from silver sulfide concentrate bearing high manganese and high arsenic

YAO Wei-yi¹, TANG Mo-tang¹, XIE Dun-yi², HE Jing¹, YANG Sheng-hai¹, CHEN Yong-ming¹

(1. College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Hunan Changsha 410083, China;

2. Fenghuang mining area in Long'an, Guangxi Zhuang Autonomous Region, Long'an 532700, China)

Abstract: A hydrometallurgical process is used to extract silver from silver sulfide concentrate bearing high manganese and high arsenic from Fenghuang mining area, Guangxi Zhuang Autonomous Region. The results show that the direct and total recovery ratios of silver reach 91.59% and 95.67%, respectively. The recovery ratio of manganese can reach 99.18%, and of arsenic, 87.41%. Crude silver powder would contain 32.565% of silver, and the lead content of lead concentrate can be 72.43%. At the same time, this process can prevent the environment from pollution of poisonous elements such as sulfur, arsenic, lead and so on. Hydrogen sulfide produced in the removing manganese process can be recovered completely in the form of Na₂S·9H₂O through two-stage alkaline absorption.

Key words: silver ore with high manganese; hydrometallurgy; precipitating silver

广西凤凰山浮选银精矿,除含辉银矿外,还有含 MnS、FeS₂、PbS、ZnS、毒砂和 CuS 等金属硫化物,由于锰、硫和砷含量高,目前尚无成熟的专门处理方法,只能搭配到重金属或贵金属火法流程处理。但带入的大量的砷造成严重环境污染,且锰也无法回收,为此笔者研究开发了全湿法提银和回收锰、铅及部分硫的新工艺,并于 1995 年开始与广西福斯银冶公司合作,完成了全流程的实验室小型试验和扩大试验,以此为依据设计的 8 t/d 规模的处理厂也即将建成试产,它的成功应用将对我国分布较广、储量丰富的银锰硫化矿和氧化矿的开发利用具有现实意义。下面将详细介绍扩大试验情况。

1 试验部分

1.1 试料和试验流程

试验采用的高锰高砷硫化银精矿取自广西隆安凤凰银矿,粒度 80% 过 0.053 mm 筛孔,其成分(质量分数)为:Ag 0.63355%, Mn 13.01%, Pb 3.26%, Zn

2.99%, Cu 0.82%, As 1.79%, S 38.12%。经物相分析,银主要以辉银矿和氧化矿的形式存在,并包裹在黄铁矿和毒砂中,较难提取。

氧化剂采用广西大兴软锰矿,其中 Mn 质量分数 38.65% 或 MnO₂ 质量分数 61.16%。

工艺流程见图 1,包括脱锰氧化预处理、浸银和沉银 3 道主要湿法工序以及浸银液再生(有沉铅、沉铁、再生 3 个过程),硫回收和从浸锰后液中制取电解 MnO₂ 3 个副流程。

1.2 试验过程、设备及原理

因受条件限制,只对主干流程分过程进行扩大试验,没有进行串级连动试验,即脱锰、氧化、浸银、沉铅、沉铁等过程试验按顺序分过程进行,全部完成后,算一个循环,即进入第二个循环,如此类推,直到达到要求为止。一共进行了 7 槽(7 个循环)扩大试验,每次投入银精矿 10 kg,脱锰预氧化、浸银、沉银及沉铅均在 100 L 电热搪瓷反应釜内进行,沉铁在 50 L 电热搪瓷釜内进行。

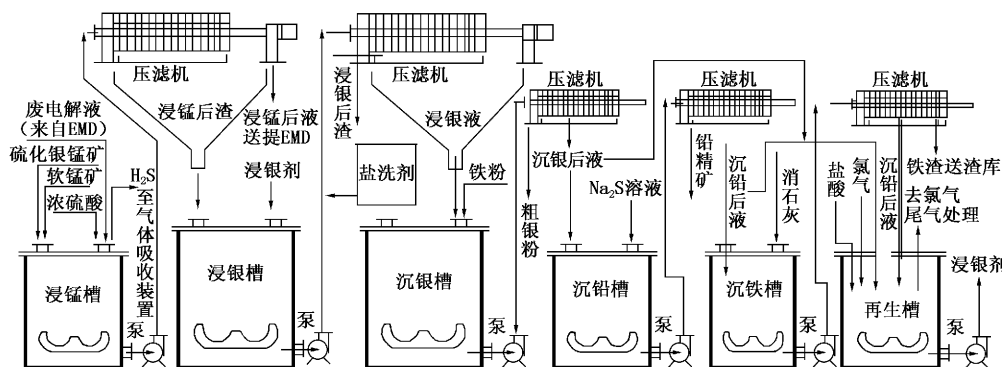
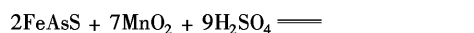
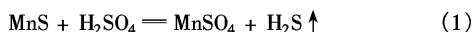


图1 湿法提炼粗银粉工艺流程图

此高砷高锰银精矿必须先进行脱锰和氧化,解离出银相后,再进行湿法浸出提银。

1.2.1 氧化及脱锰过程

在该过程的第一阶段, H₂SO₄ 与 MnS 反应产生 H₂S 气体, 酸溶性脉石溶解; 在加入 MnO₂ 后的第二阶段, 部分黄铁矿及毒砂被 MnO₂ 氧化解离出银相, 其他金属硫化物也产生氧化反应:

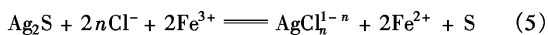
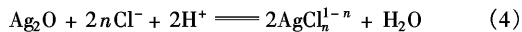


氧化脱锰条件为: 液固比为 3:1, 浸剂酸度 3 mol/L, 温度 95℃, 时间 2 h, 加入少量苯酚类催化剂 FB。

1.2.2 浸银过程

硫化银精矿湿法提银^[1-2], 常用的浸银剂有氰化盐^[2], 氯盐^[3]、硫脲^[4-6]和硫代硫酸盐^[7-9]等。由于氯化法浸出率高, 且毒性小, 价格较便宜, 所以采用了 FeCl₃-HCl 体系作为浸银剂^[10-11]。

在此体系中, AgCl 与 Cl⁻ 能形成配合物而增加其溶解度。为此常补加氯盐 (NH₄Cl^[11]、NaCl 或 CaCl₂^[12] 等) 来增加 Cl⁻ 的浓度, 本实验采用 CaCl₂ 作增溶配合剂。浸银过程中, 铅的化合物有类似反应, 其他金属硫化物也会被氧化进入溶液。



技术条件: CaCl₂ 溶液相对密度 ≥ 1.32, c(Fe) ≤ 20 g/L, c(Fe³⁺) ≥ 16 g/L, c(Pb) ≤ 10 g/L, pH 值 1~4, 温度 95℃, 时间 2 h, 液固比(对脱锰渣)为 5:1。

1.2.3 沉银过程

沉银采用铁粉置换, 铁粉用量为理论量的 1.5 倍(按 Ag⁺ 和 Fe³⁺ 计), 温度 60℃, 反应 1.5 h。

1.2.4 浸银后液沉铅、沉铁和再生过程

以沉银后液中铅的含量确定其开路沉铅分数,

一般抽取 43% 开路沉铅; 常温, Me₂S 为理论量的 1.5~1.8 倍, 以 150 g/L 水溶液慢慢加入, 时间 1 h, 置换液中的铅配合离子与 Me₂S 作用生成硫化铅沉淀。

以沉银后液含铁量来确定沉铅后液开路沉铁的分率, 一般取 44% (沉银后液的 18.92%); 石灰作中和剂, pH 值 8.5 左右, 温度 60℃, 时间 20 min。在该过程中, 铁、锌离子都形成氢氧化物沉淀。

要求浸银剂中 c(Pb) ≤ 10 g/L, c(Fe) = 16~20 g/L, c(Fe³⁺) ≥ 16 g/L, 相对密度 ≥ 1.32。根据 Fe²⁺ 的含量计算氧化剂(Cl₂)和浓盐酸的理论用量, 氧化剂过量 5%~10%, pH 值 1~4。再生过程 Fe²⁺ 被 Cl₂ 氧化成了 Fe³⁺。

2 过程试验结果

2.1 脱锰及氧化过程

从表 1、表 2 可以看出由于使用了苯酚类高效催化剂 FB, 使锰浸出率大大提高, 按渣计算为 99.18%, 银的回收率高达 99.74%。

表 1 氧化渣量及成分

干重/ kg	质量分数/%										渣率/ %	Ag 回收 率/%
	Ag	Mn	Pb	Fe	Zn	Cu	Sb	As	S	H ₂ O		
7.3861	0.830	微量	5.022	22.370	—	—	—	—	—	30.000	74.18	99.74

表 2 浸锰液量及成分

体积/ L	质量浓度/g·L ⁻¹								锰浸出 率/%	
	Mn	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ag	H ₂ SO ₄	Zn	Cu	As		
27.5	78.10	7.10	9.65	0.006	172.50	—	0.73	—	—	99.18

2.2 浸银过程

试验结果如表 3、表 4 及表 5。按长沙矿冶研究院的分析结果, 银浸出率为 97.26% (渣计) 及 94.54% (液计)。另外, 液计浸铅率为 98.02%, 浸银液铅增加质量浓度为 7.26 g/L; 铁增加质量浓度为 3.10 g/L。

表 3 浸银剂量及成分

体积/ L	c(HCl)/ mol·L ⁻¹	质量浓度/g·L ⁻¹					密度/ g·cm ⁻³
		Pb	Cl ⁻	Ag	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
40	0.275	11.04	311.44	0.036	0.44	17.52	1.32

表 4 浸银渣成分及渣率

干重/ kg	渣率/ %	质量分数/%							浸银率/ %
		Ag	Cu	Zn	As	Sb	总硫	单质硫	
6.305	91.91	0.04163	—	—	—	—	—	—	95.25
		(0.02400)							(97.26)

注:括号内数据为长沙矿冶研究院分析结果,下同。

表 6 沉银试验结果

粗银粉中的 Ag 和 Pb				沉银后液中的 Ag 和 Pb				水洗液中的 Ag 和 Cl ⁻			
干重/ g	Ag 质量分数/ %	Pb 质量分数/ %	沉银率/ %	体积/ L	Ag 质量浓度/ g·L ⁻¹	Fe ²⁺ 质量浓度/ g·L ⁻¹	沉银率/ %	体积/ L	Ag 质量浓度/ g·L ⁻¹	Cl ⁻ 质量浓度/ g·L ⁻¹	
114.5	37.512	7.75	96.41	33.0	0.0958	25.61	92.90	20	0.0125	22.1	
	(36.130)		(92.86)		(0.0140)		(97.07)		(0.0030)		

2.4 沉铅过程

从表 7 可知,按铅精矿计算沉铅率为 47.54%,银在沉铅后液中的回收率高达 98.33%。

表 7 沉铅试验数据及结果

沉铅后液中 Pb、Ag 质量浓度/g·L ⁻¹			沉铅后液中 Fe 和 Fe ²⁺ 质量浓度/g·L ⁻¹				铅精矿中的 Pb、Ag				
体积/ L	Pb	Ag	体积/ L	Fe	Fe ²⁺	沉铅率/ %	干重/ kg	Pb 质量 分数/%	Ag 质量 分数/%	沉铅率/ %	Ag 损失率/ %
70	12.702	0.179	70	21.730	1.064	71.19	0.5929	71.29	0.03532	47.54	1.67

2.5 沉铁过程

从表 8 中可以看出,按液计沉铁率为 91.43%,但银 100%的损失于铁渣中,铁渣含银接近 1 kg/t。

表 8 沉铁数据及结果

沉铅后液 Fe、Ag 质量浓度/g·L ⁻¹			沉铁后液 Fe、Fe ²⁺ 、Cl ⁻ 质量浓度/g·L ⁻¹				铁渣				
体积/ L	Fe	Ag	体积/ L	Fe	Fe ²⁺	Cl ⁻	密度/ g·cm ⁻³	沉 Fe 率/ %	干重/ kg	Ag 质量 分数/%	Ag 损失率/ %
40	21.73	0.176	51	1.46	1.46	200.11	1.2	91.43	7.3315	0.09752	101.6

3 技术经济指标

3.1 银、锰、铅的回收率

从笔者分析数据看,从银精矿到粗银粉,银的总直收率为 91.59%,粗银粉加上返回再用的沉银后液和沉铅后液中的银,银总回收率为 94.34%;按长沙矿冶研究院分析数据,银的总直收率及总回收率分别为 90.08% 和 95.67%。锰的回收率按锰的浸出率来计,为 99.18% (渣计)。

铅的总直收率为 45.46%;按精矿中铅减去浸

表 5 浸银液量及成分

体积/ L	c(HCl)/ mol·L ⁻¹	质量浓度/g·L ⁻¹					浸银 率/%	
		Cu	Zn	Ag	Fe ²⁺	Fe ³⁺		
44	0.148	—	—	1.35	10.64	10.42	18.30	94.54

2.3 沉银过程

从表 6 可以看出,沉银率按粗银粉计算为 92.86%~96.41%,按液计为 92.90%~97.07%。按银粉带走铅量计算铅回收率为 97.56%。

银渣、粗银粉和铁渣中铅计算,铅总回收率为 87.41%。

3.2 原材料消耗

化工材料消耗情况如表 9。

表 9 化工材料消耗

	硫酸	盐酸	烧碱	Na ₂ S·9H ₂ O	氯酸钾 (相当于氯气)	软锰矿	铁粉
A	0.9305	0.1830	0.0810	0.0100	0.0304(0.0441)	0.3000	0.0292
B	0.1560	0.0290	0.0136	0.0017	0.0051(0.0074)	0.0504	0.0049

注:A 相对于每吨精银矿,B 相对于每千克粗银粉。

3.3 产品量及主要成分

处理 1 t 银精矿(含 Ag 质量分数 0.6335%)的产品量及成分如表 10。

表 10 产品量及成分

名称	产量 ^①	成分含量 ^② /(g·L ⁻¹)										
		Ag	Pb	Fe ²⁺	Fe	Zn	Cu	Sb	As	Mn	Cl ⁻	H ₂ SO ₄
粗银粉	18.282 kg·t ⁻¹	32.565	7.75	—	31.17	—	0.626	—	—	—	5.054	—
浸锰液	2.817 m ³ ·t ⁻¹	0.004	—	7.39	17.70	9.76	0.73	0.36	1.48	74.90	—	200.40
铅精矿	36.400 kg·t ⁻¹	0.03532	72.43	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注:①产量为针对每吨精矿;②粗银粉和铅精矿的成分含量单位为%,浸锰液的成分含量单位为 g/L。

4 结论

由于采用了苯酚类高效催化剂 FB,使锰浸出率(即回收率)达到 99.18%,为浸银创造了条件。采用了 FeCl₃-HCl 体系作为浸银剂,在优化了浸出过程条件后,银浸出率达到了 97.26%(渣计),银的直收率和总回收率达到 91.59%及 95.67%;铅总回收率达到 87.41%。粗银粉和铅精矿品位分别为 32.57%及 72.43%,有利于后步处理和销售。

该工艺防止了硫、砷、铅等有毒元素对环境的污染,H₂S 全部以 Na₂S·9H₂O 回收;80%的砷仍以毒砂形态进入残渣,其余 20%将进入脱锰产生的稳定的砷酸铁渣中;铅以铅精矿的形式回收。而笔者单位另一课题组,现已完成浸锰后液制取电解 MnO₂ 的试验研究和建厂设计,工厂即将投产。

参考文献

- [1] 陆跃华,水承静.[J].贵金属,1995,16(3):55-60.
- [2] 刘水长,谭厚初,郭声混,等.[J].江西有色金属,1995,9(1):21-29.
- [3] 陆跃华,水承静.[J].贵金属,1998,19(2):23-27.
- [4] 李自强,李春.[J].稀有金属,1994,18(1):18-27.
- [5] 胡天觉,曾光明,袁兴中.[J].中国有色金属学报,2001,11(5):933-937.
- [6] 范斌.[J].湿法冶金,1999,69(1):16-17.
- [7] Zipperian D, Raghavan S, Wilson J P. [J]. Hydrometallurgy, 1988, 19(3):361-375.
- [8] Flett D S, Derry R, Wilson J C. [J]. Trans Inst Min Metall, 1983, 92:216-223.
- [9] 龚乾,胡洁雪.[J].中国有色金属学报,1994,4(3):32-35.
- [10] Limpo J L, Luis A, Gomez C. [J]. Hydrometallurgy, 1992, 28:163.
- [11] Limpo J L, Figueired J M, Amer S, et al. [J]. Hydrometallurgy, 1992, 28:149.
- [12] 刘水长.[J].南方冶金学院学报,1995,16(1):37-46. ■

GE 塑料宣布在中国的 4 个奖学金计划

2003 年 12 月 30 日 GE 塑料宣布公司在中国广州与华南理工大学签订了一个奖学金计划。该项名为“2004 年 GE 塑料中国教育奖学金计划”旨在为华南理工大学中具有突出学术成就或为学校作出重要贡献的优秀学生颁发奖学金。

这项奖学金计划是 GE 塑料于 2003 年在中国设立的第 4 个同类型计划。GE 塑料的代表将和华南理工大学的代表一起从二年级、三年级的本科生以及一年级的研究生中选出奖学金获得者。连同已经在浙江大学、四川大学和青岛大学实施的奖学金计划计算在内,GE 塑料将

提供 40 多份奖学金来培养和支持有才华的学生完成学业。

GE 塑料是一个主要生产设施遍及全球的工程热塑性塑料的一流生产商。GE 塑料公司所生产的材料具有广泛的用途,可以用于制造 CD、DVD、汽车部件、计算机外壳、炊具、室外标志、手机,或作为防弹屏蔽材料和建筑材料等。凭借其 LNP 工程塑料方面的业务,GE 塑料公司成为世界领先的定制复合工程塑料的生产商。同时,借助其 GE 聚合物型材和 GE 结构产品,GE 塑料也是一个世界级的板材、薄膜、条形材料和管形材料的经销商。(李想)