

浮选—浸出法从某银尾矿中回收锰和银

赵登魁^{1,2,3}, 符安宗⁴, 郑博⁴, 赵瑞君⁴, 吕良^{1,2,3}, 程宏伟^{1,2,3}, 吕子虎^{1,2,3}

1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;
2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006;
3. 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 河南 郑州 450006;
4. 黑龙江省自然资源调查院, 黑龙江 哈尔滨 150036

中图分类号: TD926.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)02-0086-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.02.012

摘要 为了回收某银尾矿中的锰和银, 详细研究了其矿物组成以及主要矿物的嵌布特征。其中, 菱铁锰矿是主要回收对象, 粒度较细, 多呈集合体产出, 粒度主要分布在 38~150 μm 粒级; 菱铁锰矿单体解离度为 81.95%, 未解离部分以富连生体为主。根据工艺矿物学性质, 采用浮选—浸出的选冶联合工艺回收银尾矿中的锰资源, 浮选工艺获得 Mn 品位 17.89%、Ag 品位 104.1g/t、回收率分别为 67.99% 和 55.15% 的锰精矿; 锰精矿在最佳浸出条件下, 得到锰浸出率为 98.11% 的技术指标, 锰综合回收率为 66.70%。锰浸渣进一步氰化浸银, 银浸出率为 95.61%, 银综合回收率为 52.73%。银尾矿综合回收共伴生锰资源, 不但提高了资源综合利用水平, 同时提升了矿山企业的经济效益。

关键词 银尾矿; 菱铁锰矿; 浮选; 浸出; 锰矿

锰矿是我国重要的大宗紧缺战略性矿产, 广泛应用于在钢铁工业、有色冶金、电子电池、化工、农业和医药等领域^[1-2]。全球陆地锰矿资源丰富, 据美国地质调查局《Mineral Commodity Summaries 2023》^[3] 统计, 截至 2022 年全球锰资源储量(金属)约为 17 亿 t, 主要分布在南非(6.4 亿 t, 占比 37.6%)、中国(2.8 亿 t, 占比 16.5%)、澳大利亚(2.7 亿 t, 占比 15.9%)、巴西(2.7 亿 t, 占比 15.9%)、乌克兰(1.4 亿 t, 占比 8.2%)、加蓬(6 100 万 t, 占比 3.6%)、印度(3 400 万 t, 占比 2.0%) 等国家。中国锰矿资源丰富, 储量位居全球第二, 但地区分布不均, 主要集中在广西、贵州和甘肃等省(区), 其中广西锰矿储量 1.2 亿 t, 占全国储量的 43%^[4]。我国锰矿石资源禀赋较差, 品位低、杂质高、开采成本大、加工性能差, 进口依赖度较高, 2023 年我国锰矿进口量 3 141.67 万 t, 同比增长 4.96%^[5-6]。锰已是我国供应风险较大的矿产, 为了保持我国锰行业可持续发展, 要在维稳锰矿石进口态势的同时加强低品位及共伴生锰资源的开发利用。

锰矿选矿工艺主要有洗矿、重选、磁选、浮选、智能选矿及其联合工艺等^[7-8]。邵国强等^[9] 采用流态化磁化焙烧—磁选浸出工艺处理云南某难选高铁软锰

矿, 获得铁品位 57.24%、回收率 76.55% 的铁精矿及锰品位 24.41%、回收率 73.84% 的锰精矿, 为该类难利用锰资源的开发利用提供了一条新的途径。黄冠汉等^[10] 将 X 射线智能选矿技术应用到山西某碳酸锰矿石预选, 一次粗选, 可将 Mn 品位提高 4.98 个百分点, 回收率 93.44%, 抛废率 40.32%, 效果显著, 大大降低了后续矿石加工成本, 达到了降本增效的目的。谢美芳等^[11] 针对云南某微细粒低品位菱锰矿, 半工业实验使用 SLon-500 立环脉动高梯度磁选机回收锰, 获得品位 16.77%、回收率 87.61% 的精矿指标。高梯度强磁选工艺能耗低、无污染、适应性强, 是回收细粒菱锰矿的重要手段。

某银铅锌多金属矿床共生锰矿石资源量 300 多万 t, 锰平均品位 8%~9%, 为了高效综合利用共伴生锰资源, 有必要对银尾矿开展锰资源回收实验研究, 以提高资源综合利用效率, 助力矿山企业技术增储, 提升企业经济效益。

1 矿石性质

实验样品(银尾矿)化学多元素分析结果见表 1, 锰物相分析结果见表 2, 矿物组成及含量见表 3。样

收稿日期: 2024-03-21

基金项目: 黑龙江省重点研发计划项目(GA21A204); 中国地质调查局地质调查项目(DD20230353); 河南省重点研发专项项目(221111320300)

作者简介: 赵登魁(1987—), 男, 河南平顶山人, 工程师, 主要从事矿产资源综合利用研究工作, E-mail: zdk023843@163.com。

通信作者: 吕子虎(1980—), 男, 河南信阳人, 硕士, 正高级工程师, 主要从事矿产资源调查与综合利用研究工作, E-mail: 58681269@qq.com。

品中主要有价元素为 Ag、Mn、Fe, 含量分别为 58.5 g/t、8.15% 和 25.43%, 其他元素回收意义不大。样品中主要矿物有菱铁锰矿、石英、铁白云石、角闪石、伊利石、高岭石、钠长石等; 其中, 菱铁锰矿是主要回收的目的矿物。样品中锰主要以碳酸锰的形式存在, 占比 88.50%; 其次以硅酸锰的形式存在, 占比 7.13%。银主要以铁锰氧化物吸附银的形式存在, 少量以石英、硅酸盐包裹银的形式存在。

表 1 样品化学多元素分析结果

Table 1 Analysis results of multi-elements of test sample

Ag	Pb	Zn	Mn	Fe	S	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	烧失
58.5	0.055	0.048	8.15	25.43	0.20	2.87	1.00	0.87	29.30	23.72

注: 除 Ag 的含量单位为 10⁻⁶ 外, 其余为 %。

表 2 样品锰物相分析结果

Table 2 Analysis results of manganese phase of test sample

相别	碳酸锰中的锰	硅酸锰中的锰	软锰矿中的锰	相和
含量/%	7.21	0.58	0.36	8.15
分布率/%	88.50	7.13	4.37	100.00

采用矿物自动分析仪 (MLA) 确定样品中主要矿物的嵌布粒度和单体解离度。样品中菱铁锰矿等碳酸盐矿物粒度较细 (见图 1A), 多呈集合体产出, 集合体粒度较粗, 多分布在 38~150 μm 粒度中 (见图 1B),

表 3 样品主要矿物组成

Table 3 The main mineral composition of test sample

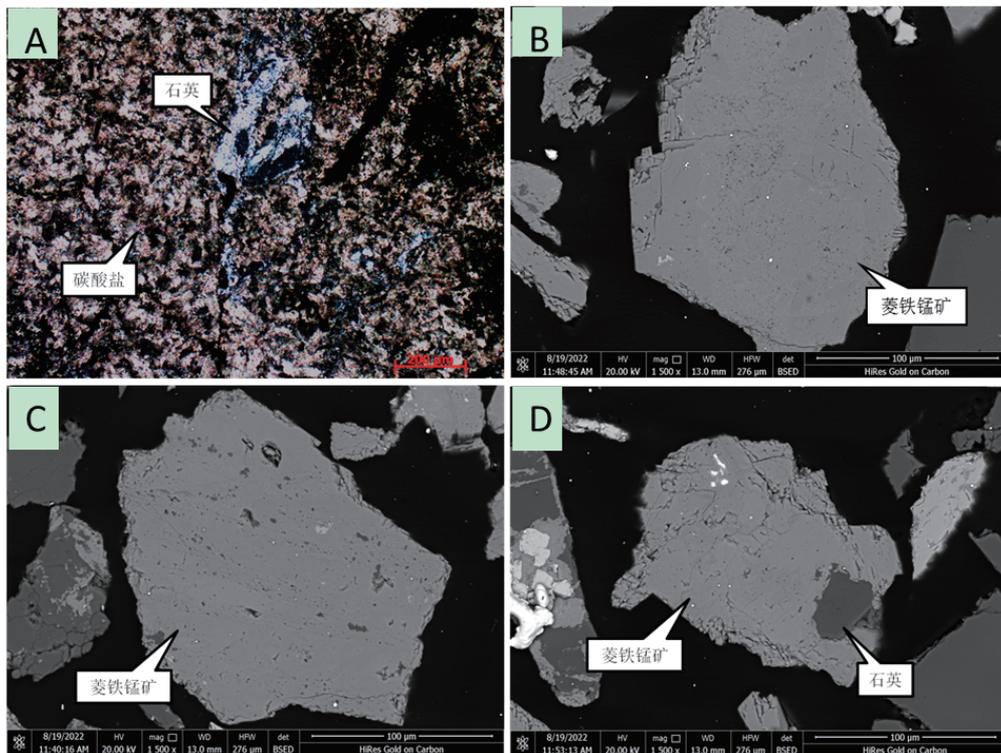
矿物	菱铁锰矿	石英	云母	伊利石	高岭石	钠长石	斜长石
含量	64.67	25.89	0.38	0.84	0.64	0.59	0.35
矿物	铁白云石	角闪石	磷灰石	黄铁矿	方铅矿	闪锌矿	金红石
含量	3.27	2.85	0.11	0.08	0.01	0.01	0.01

注: 菱铁锰矿包括菱铁矿-菱铁锰矿-菱铁锰矿-菱锰矿等类质同象矿物。

石英主要分布在 20~150 μm 粒度中。样品中大部分菱铁锰矿已经单体解离 (见图 1C), 单体解离度为 81.95%, 未解离部分以富连体为主 (见图 1D)。样品中菱铁锰矿与其他矿物紧密共生, 对其选矿富集影响较大。

2 实验及结果讨论

实验样品粒度分析结果表明, -45 μm 粒度占 80%, 菱铁锰矿粒度微细, 单体解离度较高。油酸及其钠盐是菱铁锰矿浮选应用最广泛、最有效的阴离子捕收剂, 在 pH=8.5~12 时, 溶液中 Mn²⁺ 易与油酸根离子发生化学反应而生成油酸锰沉淀^[12-13]。水玻璃是石英、硅酸盐和铝硅酸盐类矿物的良好抑制剂, 同时又是矿泥的分散剂。以碳酸钠为矿浆 pH 值调整剂, 水玻璃为脉石矿物抑制剂和矿泥分散剂, 油酸为菱铁锰矿浮选捕收剂开展浮选实验研究。



A—细粒碳酸盐矿物; B—菱铁锰矿集合体; C—单体解离菱铁锰矿; D—菱铁锰矿连体

图 1 MLA 分析结果

A. Fine carbonates; B. Aggregation of ferrohodosite; C. Dissociated ferrohodosite; D. Connection of ferrohodosite

Fig. 1 Analysis results of MLA

2.1 水玻璃用量

为考察水玻璃用量对菱铁锰矿浮选指标的影响,进行用量实验研究,实验流程见图 2,实验结果见图 3。

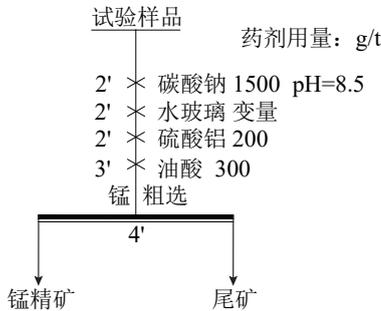


图 2 水玻璃用量实验流程
Fig. 2 Flowsheet of dosage tests of water glass

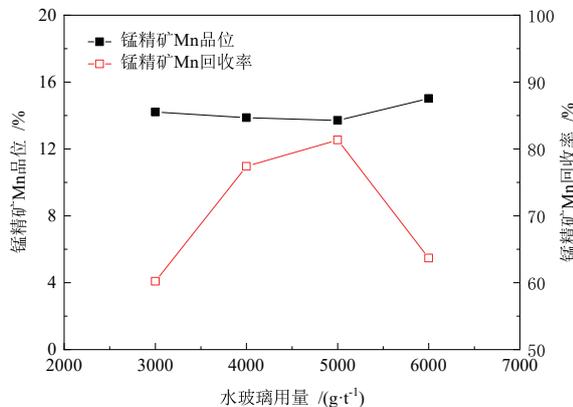


图 3 水玻璃用量实验结果
Fig. 3 Results of dosage of water glass

图 3 表明,随着水玻璃用量的增加,锰精矿品位先降后升,回收率先升后降;当用量为 5 000 g/t 时,锰精矿含 Mn 13.71%、回收率为 81.35%,分选指标较好;进一步提高用量至 6 000 g/t 时,锰精矿品位提高了 1.31 百分点,但回收率下降 17.66 百分点,综合考虑选择水玻璃用量为 5 000 g/t。

2.2 硫酸铝用量

实验过程中发现添加适量硫酸铝有助于提高锰精矿的回收率,为此考察硫酸铝用量对菱铁锰矿浮选指标的影响,实验流程参见图 2,实验结果见图 4。

图 4 显示,随着硫酸铝用量的增加,锰精矿品位呈上升趋势、但幅度不大,回收率呈先升后降趋势,当用量为 100 g/t 时,锰精矿含 Mn 13.94%、回收率为 68.35%,分选指标较好,综合考虑选择硫酸铝用量为 100 g/t。

2.3 油酸用量

在水玻璃用量 5 000 g/t 及硫酸铝用量 100 g/t 的基础上,研究油酸用量对菱铁锰矿浮选指标的影响,实验流程参见图 2,实验结果见图 5。

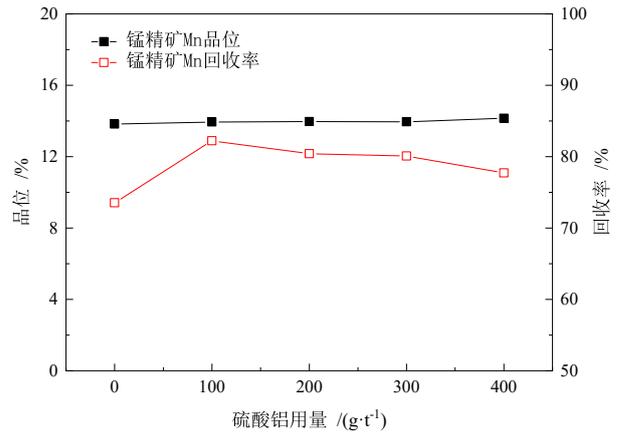


图 4 硫酸铝用量实验结果
Fig. 4 Results of dosage of aluminium sulfate

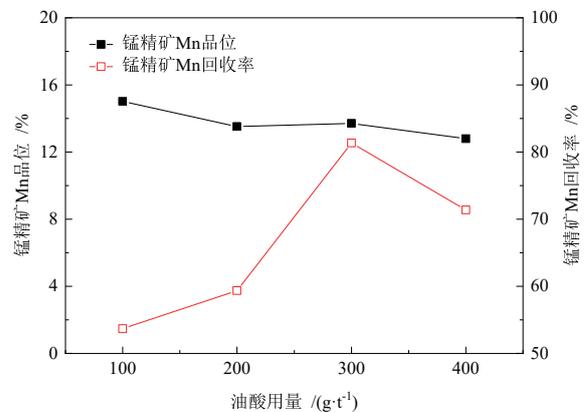


图 5 油酸用量实验结果
Fig. 5 Results of dosage of oleic acid

图 5 可知,随着捕收剂油酸用量的增加,锰精矿品位呈下降趋势、回收率呈先升后降趋势,当用量为 300 g/t 时,锰精矿回收率最高,分选指标较好。因此,选择油酸用量为 300 g/t。

2.4 浮选闭路实验

基于条件实验结果,开展菱铁锰矿浮选闭路实验,实验条件及流程见图 6,实验结果见表 4。

浮选闭路实验采用一次粗选三次扫选三次精选、中矿循序返回的工艺流程,获得含 Mn 17.89%、Ag 104.1 g/t、Mn 回收率 67.99%、Ag 回收率 55.15% 的锰精矿,实现了共伴生锰资源的高效回收,提升了资源的综合利用效率。

2.5 锰精矿浸出实验

锰精矿中主要矿物有菱铁锰矿(88.53%)、铁白云石(8.51%)、石英(2.61%)以及少量白云母、磷灰石。为了研究锰精矿的浸出性能,考察了矿酸比、液固比、温度、时间等因素对锰浸出率的影响^[4-15],并确定了最佳浸出条件为:矿石与硫酸质量比 1:1,液固比 4:1,温度 60 ℃,浸出时间 2 h。最佳条件下,锰浸出率达

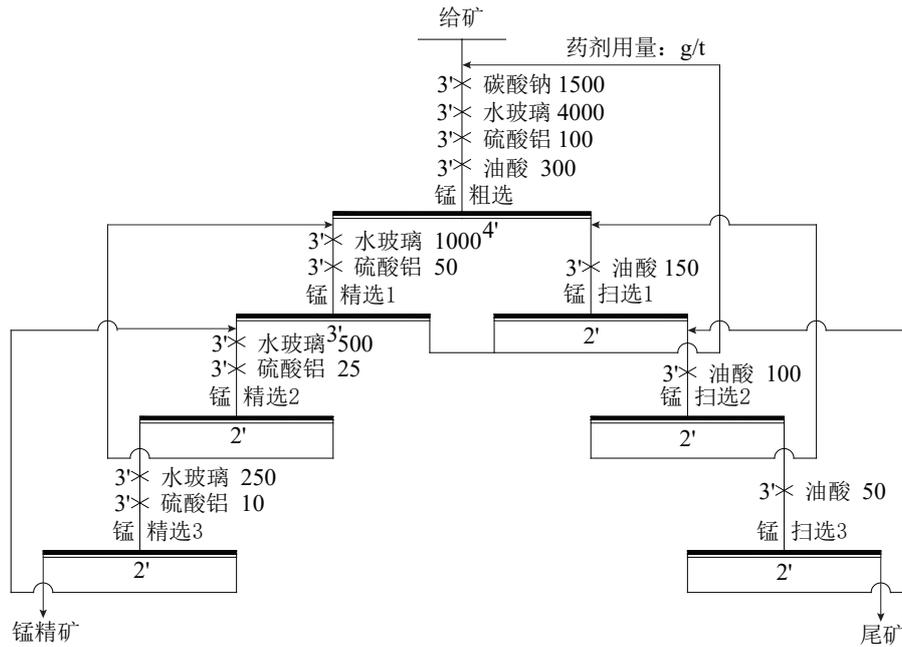


图 6 浮选闭路实验流程

Fig. 6 Experimental flowsheet of the closed-circuit flotation

表 4 浮选闭路实验结果

Table 4 Experimental results of the closed-circuit flotation

产品名称	产率/%	品位		回收率	
		Mn /%	Ag/(g·t ⁻¹)	Mn /%	Ag /%
锰精矿	30.98	17.89	104.1	67.99	55.15
尾矿	69.02	3.78	38.0	32.01	44.85
给矿	100.00	8.15	58.5	100.00	100.00

到 98.11%，锰浸出率高，效果较好；浸出液净化除杂后可以采用沉淀法生产碳酸锰或电解法生产电解锰等。锰浸渣进一步氰化浸银，银浸出率为 95.61%，银综合回收率为 52.73%。锰精矿得到了较好的浸锰浸银效果。

3 结语

(1) 银尾矿中主要回收矿物为菱铁锰矿，Mn 含量 8.15%，锰主要以碳酸锰和硅酸锰的形式存在，占比分别为 88.50% 和 7.13%。菱铁锰矿粒度较细，多呈集合体产出，粒度主要分布在 38~150 μm 粒级，脉石矿物石英主要分布在 20~150 μm 粒级。菱铁锰矿大部分已经单体解离，解离度为 81.95%，未解离部分以富连生体为主。菱铁锰矿与其他矿物关系紧密，对其选矿富集有一定的影响。

(2) 根据银尾矿矿物组成及主要矿物的赋存特性，采用浮选—浸出的选冶联合工艺回收银尾矿中锰资源，浮选获得 Mn 品位 17.89%、Ag 品位 104.1 g/t、回收率分别为 67.99% 和 55.15% 的锰精矿。锰精矿在矿酸比 1 : 1、液固比 4 : 1、温度 60 ℃、浸出时间 2 h 的最佳浸出条件下，得到锰浸出率为 98.11% 的技术指标，锰综合回收率为 66.70%。锰浸渣进一步氰化浸银，

银浸出率达到 95.61%，银综合回收率为 52.73%。锰精矿浸锰浸银性能较好。银尾矿综合回收共伴生锰和银资源，不但提高了矿石资源综合利用水平，同时可以提升矿山企业的经济效益，能够获得经济、社会、环境多重效益。

参考文献:

- [1] SINGH V, CHAKRABORTY T, TRIPATHY S K. A review of low grade manganese ore upgradation processes[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2019(4): 1–22.
- [2] 孙宏伟, 王杰, 任军平, 等. 全球锰资源现状及对我国可持续发展建议[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(6): 169–174.
- [3] SUN H W, WANG J, REN J P, et al. Current situation of global manganese resources and suggestions for sustainable development in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6): 169–174.
- [4] USGS. Mineral commodity summaries 2023[R]. 2023.
- [5] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告[M]. 北京: 地质出版社, 2023.
- [6] 王若枫, 袁帅, 刘应志, 等. 全球锰资源现状及选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 14–23.
- [7] WANG R F, YUAN S, LIU Y Z, et al. Present situation of global manganese ore resources and progress of beneficiation technology[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(1): 14–23.
- [8] 我的钢铁网. 进口锰矿快讯[EB/OL]. (2024-01-22). <https://www.my-steel.com/hot/11649.html>.
- [9] 吕子虎, 李成禄, 赵登魁, 等. 菱锰矿选冶技术研究现状[J]. 中国矿业, 2023, 32(7): 105–111.
- [10] LYU Z H, LI C LU, ZHAO D K, et al. Research status of dressing-metallurgy technology of rhodochrosite ore[J]. China Mining Magazine, 2023, 32(7): 105–111.
- [11] 徐欢, 张超, 秦林, 等. 碳酸锰矿选矿技术研究进展与展望[J]. 中国锰业, 2023, 41(2): 1–6+12.
- [12] XU H, ZHANG C, QIN L, et al. A research progress and prospects of

- manganese carbonate ore beneficiation technology[J]. *China Manganese Industry*, 2023, 41(2): 1-6+12.
- [9] 邵国强, 邹正, 朱庆山. 难选高铁软锰矿流态化磁化焙烧-磁选浸出工艺[J]. *中国粉体技术*, 2024, 30(1): 36-45.
SHAO G Q, ZOU Z, ZHU Q S. Magnetic roasting via fluidized bed and leaching procedure of refractory high-iron pyrolusite[J]. *China Powder Science and Technology*, 2024, 30(1): 36-45.
- [10] 黄冠汉, 李志新, 黄旭初, 等. X 射线智能选矿在碳酸锰选矿中的应用实验研究[J]. *中国锰业*, 2023, 41(2): 83-86.
HUANG G H, LI Z X, HUANG X C, et al. An experimental study on application of X-ray intelligent mineral processing in manganese carbonate mineral processing[J]. *China Manganese Industry*, 2023, 41(2): 83-86.
- [11] 谢美芳, 熊涛, 黄会春, 等. 云南盈江某低品位菱锰矿选矿工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2023, 43(5): 74-76+84.
XIE M F, XIONG T, HUANG H C, et al. Beneficiation process of low-grade manganese rhodochrosite ore from Yingjiang County of Yunnan Province[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2023, 43(5): 74-76+84.
- [12] 李少平, 郭腾博, 黄超军, 等. 碳酸锰矿浮选药剂研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2018(1): 140-145.
LI S P, GUO T B, HUANG C J, et al. Research progress of flotation reagents for manganese carbonate ore[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(1): 140-145.
- [13] 覃文庆, 邹松, 刘三军, 等. 油酸钠浮选菱锰矿的溶液化学机理研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2014, 36(7): 124-129.
QIN W Q, ZOU S, LIU S J, et al. Solution chemistry mechanism of flotation of sodium oleate on rhodochrosite[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2014, 36(7): 124-129.
- [14] 朱茂兰, 衷水平, 梁杰. 菱锰矿浸出工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2006(5): 13-14+38.
ZHU M L, ZHONG S P, LIANG J. Study on the leaching of rhodochrosite[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2006(5): 13-14+38.
- [15] 刘亮. 低品位菱锰矿两种浸出工艺综合利用实验研究[J]. *山西冶金*, 2010(3): 4-6.
LIU L. Experimental studies on two leaching ways of low-grade rhodochrosite[J]. *Shanxi Metallurgy*, 2010(3): 4-6.

Recovery of Manganese and Silver from a Silver Tailings by Flotation-leaching

ZHAO Dengkui^{1,2,3}, FU Anzong⁴, ZHENG Bo⁴, ZHAO Ruijun⁴, LYU Liang^{1,2,3}, CHENG Hongwei^{1,2,3}, LYU Zihu^{1,2,3}

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;
2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China;
3. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, Ministry of Nature Resources, Zhengzhou 450006, China;
4. Natural Resources Survey Institute of Heilongjiang Province, Harbin 150036, China

Abstract: In order to recover manganese and silver from silver tailings, the mineral composition and dissemination characteristics of the principal minerals were investigated. The results showed that the manganosiderite was the main mineral with fine particle size, and typically generated as aggregates with particle sizes ranging from 38 to 150 μm , and has a liberation degree of 81.95%, with rich aggregate dominating the unliberated component. A combination of flotation and leaching methods was employed based on the process mineralogical characteristics of the tailings. As a result, a manganese concentrate was obtained with an Mn grade of 17.89% with the recovery rates of 67.99%, an Ag grade of 104.1 g/t with the recovery rates of 55.15%. Under optimal leaching conditions, the manganese leaching rate reached 98.11%, with a total manganese recovery of 66.70%. The silver leaching rate from manganese leaching residue was 95.61%, with a total silver recovery rate of 52.73%. The comprehensive recovery of associated manganese resources from silver tailings not only improves the comprehensive utilization level of resources, but also improves the economic benefits of mining enterprises.

Keywords: silver tailings; manganosiderite; flotation; leaching; manganese ore

引用格式: 赵登魁, 符安宗, 郑博, 赵瑞君, 吕良, 程宏伟, 吕子虎. 浮选-浸出法从某银尾矿中回收锰和银[J]. *矿产保护与利用*, 2024, 44(2): 86-90.

ZHAO Dengkui, FU Anzong, ZHENG Bo, ZHAO Ruijun, LYU Liang, CHENG Hongwei, LYU Zihu. Recovery of manganese and silver from a silver tailings by flotation-leaching[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(2): 86-90.