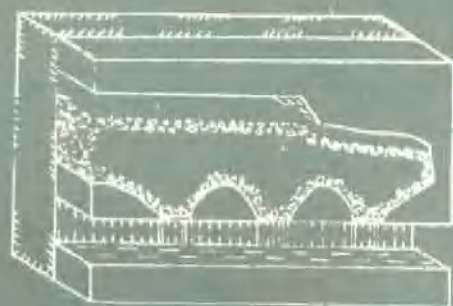


美国矿山局科技资料 译文选集(2)

—机械选矿与化学选矿



冶金部赴美国矿山局科技合作考察组
冶金部《金属矿山》编辑部

美国矿山局科技资料 译文选集(2)

——机械选矿与化学选矿

冶金部赴美国矿山局科技合作考察组
冶金部《金属矿山》编辑部

1988. 10

前 言

冶金部赴美国矿山局科技合作考察组，由冶金部科技司陈积松处长、冶金部马鞍山矿山研究院夏绍柱院长和冶金部长沙矿冶研究院刘宝琛副院长等3人组成，于1987年10月3日至22日赴美国华盛顿，同美国矿山局进行了科技合作洽谈。双方交流了情况，商讨了合作方式。考察组先后到美国矿山局所属匹兹堡、双城、丹佛和盐湖城等研究中心参观考察，还顺访了明尼苏达大学、科罗拉多矿业学院及犹他大学等单位，受到了热情接待，并互赠了一批科技资料。为便于我国矿山工作者了解美国矿山局近些年来研究成果、中长期研究规划和今后发展方向，我们邀请了冶金部马鞍山矿山研究院、冶金部长沙矿冶研究院、冶金部安全环保研究院和北京科技大学的有关人员，选译了美国矿山局赠阅的科研报告、论文和报道，共40篇，汇集成本译文选集，分3册出版。

本译文选集经陈积松、夏绍柱、刘宝琛、周国咏审订，由杨作松、纪衡、牛京考负责编辑出版。

1988/04

内 容 提 要

《美国矿山局科技资料译文选集》分3个分册出版：第1分册为采矿研究规划论证、矿山构造设计数值模型；第2分册为机械选矿与化学选矿；第3分册为破岩新方法、凿岩爆破、安全技术。

本书为第2分册，共10篇译文，内容包括美国浸出锰的近期研究，锰矿、钴-锰矿壳、镓、锗等的化学分选，硫化矿物浮选的电化学理论研究，氧化矿石的选矿等。

本书适用于冶金、化工、建材、国防等部门从事选矿工程的设计、研究、生产技术人员，也可供高等院校师生参考。

目 录

美国浸出锰的近期研究.....	(1)
美国亚利桑那州锰矿床及其浸出方法.....	(20)
从锰矿中回收银.....	(33)
含钴-锰矿壳的化学选别.....	(45)
酸浸提取镓和锗.....	(68)
用氯化物溶液回收超耐热合金渣的方法.....	(79)
硫化矿物浮选的电化学理论.....	(81)
氧化矿石的选矿	(101)
用于矿物和金属加工的超临界流体技术	(103)
用于回收5~100 μm 颗粒的B-M型分选机	(107)

美国浸出锰的近期研究

P · G · Chamberlain 等

摘 要

如果没有研究出在经济上足以使国内贫锰矿与国外富锰矿竞争的新的采矿与加工技术,美国锰矿业将难以生产出满足本国需求的大量锰。一项可用于美国某些锰矿床的采矿-加工技术是使用 SO_2 水溶液原地浸出和(或)堆浸。由于浸出工艺较之传统的采选冶技术来说具有投资省、生产成本低、上马快以及改善工作环境和安全等诸优点,所以,美国矿山局对本国几个地区锰矿床的浸出特性进行了研究。在柱状试验中,采用浓度为5%的 SO_2 水溶液浸出氧化锰、氢氧化锰和碳酸锰7至40天,可使锰回收率达到80%至90%。从露采-堆浸、崩落开采-原地浸出及窑矿法开采-原地浸出等方法的成本预算分析表明,可以经济地生产出用于化工和电解锰工业的浸出产品。最容易售出的产品是一般用作化肥改良剂的硫酸锰。另外,从含锰浸出液中还可沉淀出碳酸锰和氢氧化锰。

1、引 言

据统计,美国锰产量仅为其用量的2%。虽然可从某些

国家进口大量的锰，但国外若突然中止输出锰以及目前的贸易逆差等致命弱点，已促使美国重新研究如何经济地从国内矿床中生产锰的方法。矿山局矿物利用署在近期公布的一份研究报告中认为，应用传统采矿-选矿技术难以从国内几个锰矿床中生产出有竞争能力的锰（kilgore等，1982年）。如1982年进口到芝加哥或匹兹堡市含锰48%的最贫锰矿石船上交货的价格为1.6~1.7美元/长吨·度，而美国长期以来国内生产锰矿石的成本为8~35美元/长吨·度。

很明显，必须采用新技术才能使国内生产出具有竞争价格的锰。从战略物资和市场销售需求量的观点来看，如果有一种新技术能够生产出直接用于钢铁工业的锰，则对美国锰业将产生巨大的影响。每年美国国内化工、电池和超耐热合金工业约消耗10万吨锰。正是由于这些市场的需要，矿山局近期研究中采用了 SO_2 水溶液原地浸出锰和（或）堆浸锰的技术。尽管所产出的浸出产品（如硫酸锰、氧化锰和碳酸锰）不能直接作为炼钢原料，但可用于其它工业。

原地浸出工艺已非常成功地用于浸出锰，但不太适于浸出铜。堆浸主要是用来生产金、银和铜的一种重要工艺。与传统的采选冶工艺相比，浸出工艺具有投资省、生产费用低、上马快以及改善工作环境和安全等优点；其主要缺点是回收率低。因而，这种方法主要考虑用于那些小型矿山或者不宜开采的贫锰矿。而大多数美国的锰矿床属贫锰矿床。

在40年代期间，矿山局就开展了采用 SO_2 浸出的研究工作（Wyman等，1947年）。试验表明，用 SO_2 浸出不同类型的锰矿床，可产出硫酸锰溶液产品。在第二次世界大战期间，这些实验室试验结果导致了进行半工业性试验并最终组织了一次槽浸工艺的工业性生产。50年代虽进行过堆浸试验

(Bender等, 1957年), 但直到James Lake向矿山局提出对Arrillery Peak锰矿床进行浸出的几点设想后, 才开始认真考虑原地浸出技术。后来矿山局与一家私人公司签订了一份评价原地浸出不同金属可行性研究的合同, 研究的结论是原地浸出大型氧化锰矿床, 可使氧化锰在一定的市场(如化工产品)具有商品化的潜力(Potter等, 1982年)。

本文总结了由于浸出锰的某些有利条件而引起的对浸出工艺应用前景的进一步评价。此项研究是基于: ①根据地质、水文和地理条件, 将矿床进行分类; ②从不同类型的锰矿床中, 选择较富的锰矿床采集试样; ③用 SO_2 水溶液对这些试样进行实验室浸出试验; ④分析典型锰矿床浸出技术的可行性及经济效益; ⑤进行现场试验, 以验证实验室试验结果和在经济分析中的某些假设。然而由于预算上的限制, 至今没有进行现场试验。

在进行这些研究项目的初期, 在浸出锰时出现了浸出银矿石的可能性, 而这种银矿石由于含锰难以用通常的氰化物浸出。为了浸出银, 研究出一种很有希望的两次浸出法, 在浸出可销售的锰的同时, 还可大大提高银的回收率。这种两次浸出法是用 SO_2 水溶液浸出锰, 再用 NaOH 或石灰清除酸, 最后用氰化物浸出银。关于两次浸出法另有文章介绍用此法所得的试验结果(Rhodes等, 1984年)。

2、原地浸出锰的评价

为了选择实验室试验所用的矿床以及建立基本的条件作为初步设计和成本分析的基础, 尽可能多地收集了有关锰矿床的基本原始资料, 并根据诸矿床地质、水文和地理条件逐一

进行了适当分类。同时，选择若干品位较高的锰矿床，进行了浸出试验并评价了试验结果，以便确定这些矿床中锰矿石所含不同的锰矿物类型（氧化锰、氢氧化锰、碳酸锰和硅酸锰等类型）、物理特性、地质成因和地理位置。

3、所选用矿床的特性

用于柱浸试验的锰矿床特性如表 1 所示。

表 1 锰矿样特性

州	地 区	锰的形式	锰矿物	含量* (%)	地质成因
亚利桑那	Artillery Peak	氧化锰	锰土	4	沉积型
同 上	Tombstone	同上	硬锰矿 水锰矿 软锰矿	2	热液脉状型
同 上	Tombstone	同上	水锰矿 硬锰矿 软锰矿	10	同 上
同 上	Harshaw	同上	隐钾锰矿 硬锰矿 软锰矿	28	同 上
同 上	Harshaw	同上	软锰矿	11	同 上
阿肯色	Batesville	同上	黑锰矿 硬锰矿 褐锰矿	7	同 上

续表 1

加利福尼亚	Paymaster	氧化锰	硬锰矿 软锰矿 水锰矿	20	热液脉状型
新墨西哥	San Juan Mtn.	硫酸锰	蔷薇辉石**	30	同上
同上	Leadville	氧化锰	硬锰矿 软锰矿	11	同上
缅因	Morth Aroostook	氧化锰/ 硅酸锰	褐锰矿 菱锰矿	23	海底火山 沉积型
明尼苏达	Cuyuna	氧化锰/ 氢氧化锰	水锰矿	3	沉积型
同上	Cuyuna	碳酸锰	菱锰矿	8	同上
同上	Cuyuna	氧化锰	软锰矿 水锰矿 黑硬绿 泥石	6	同上
同上	Cuyuna	同上	软锰矿	11	同上
同上	Cuyuna	同上	软锰矿	4	同上
内华达	Virgin River	同上	锰土	27	同上

续表 1

内华达	Boulder City	氧化锰	锰土	9	沉积型
同上	Three Kids	同上	锰土	16	同上
南达克他	Chamberlain	碳酸锰	软锰矿 水锰矿	*** 31	海洋锰结核

* 氧化锰的非晶质集合物

** 可能为锰三斜辉石的变质岩

*** 页岩内的锰含量。锰结核中平均含18%至20%的锰，这些矿床中所含锰矿物以氧化锰为主，即软锰矿、硬锰矿和锰土（锰化矿物的一种非晶质集合物）。美国所所有的沉积型锰矿床一般较大并适于浸出，而热液型脉状矿床数量上要有些。与小型脉状品位较高的矿床相比，沉积型矿床一般为大型贫锰矿床。除了Cayuna矿床外，这些沉积型矿床均呈水平状，而多数脉状矿床呈陡斜状。

4、实验室试验

虽然，已用 SO_2 水溶液进行过许多浸出锰矿石的实验室试验（Chamberlain, 1981年），但在TCRC所采用的试验方案与早期的试验方案相比，有明显的差别。为了评价堆浸和（或）原地浸出的效益，采用比通常浸出粒度（100目）较粗的粒度进行了试验，因为粒度是决定浸出率、回收率和效益的因素。将浸出液渗透过矿样的试验方法比将矿样浸入

浸出烧杯中的试验方法要好些，这是因为前法更接近于实际生产条件。与早期试验方案的主要不同之处，是采用了低浓度的 SO_2 溶液。选用海洋锰结核所进行的早期试验结果表明（Khalafalla等，1981年），使用低浓度 SO_2 浸出液比高浓度 SO_2 浸出液，对所浸出的金属更具有选择性。当 SO_2 为5%时，可浸出矿石中大部分的锰，但少量的铁和其它金属也同时被浸出。柱浸试验是在一直径为10cm、长3m的柱内进行，内装3.5kg、 $2.5 \times 1.3\text{cm}$ 的矿块。将5%浓度的 SO_2 浸出液以每分钟1ml的速度滴入柱内。这一速度与堆浸金或银和铜的实际生产速度十分相近。以此速度进行浸出，可使整个柱内保持不饱和状态。这种试验要进行到从柱内滴出的浸出液中锰含量约为 1g/L （图1）为止。除了浸出Artillery Peak锰矿石需要25~30l浸出液即可将所含的大部分锰浸出外，其余矿石则至少需50l浸出液方可。

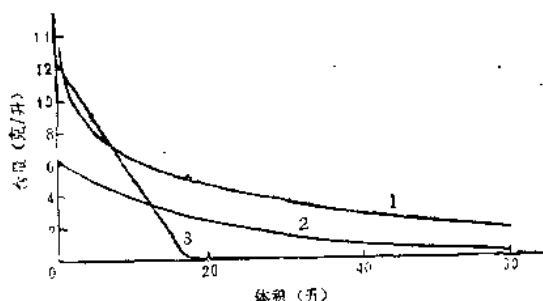


图1 浸出液中的锰含量

- 1—Louise 碳酸盐片岩 2—Artillery Peak 矿石
3—Hopkins 组 尾矿

在柱浸试验中，氧化锰、碳酸锰，甚至硅酸锰均可浸

出(图2、表2)。虽然, Artillery Peak 锰矿样的锰浸出率最高, 但采自其它矿区品位较高锰矿样的浸出液, 其含锰量可相当于或大于 Artillery Peak 锰矿样浸出液中的锰含量。对于大多数氧化锰矿石可获得大于80%的浸出率。尽管在烧杯内对较细粒矿石所进行的批量试验早就表明, 从碳酸锰和硅酸锰中浸出的锰最少; 但在柱浸中, 由于浸出液的渗透作用, 可从碳酸锰矿样中获得大于90%的锰回收率。浸出硅酸锰虽较慢, 但可使所用的浸出液获得每升溶解1~2 g锰的效果。

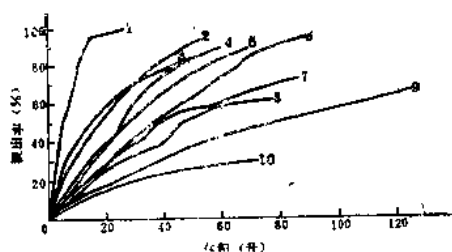


图2 几种锰矿样的浸出回收率曲线

- 1—Artillery Peak矿样(氧化锰)
- 2—Cuyuna 矿样(碳酸锰)
- 3—Cuyuna 矿样(氧化锰)
- 4—Tombstone 矿样(氧化锰)
- 5—Chamberlain 矿样(碳酸锰)
- 6—Marshaw 矿样(氧化锰)
- 7—Virgin River 矿样(氧化锰)
- 8—Cuyuna 矿样(氧化锰)
- 9—Paymaster 矿样(氧化锰)
- 10—San Juan Mtn. 矿样(硅酸锰)

表 2 采用 SO_2 浸出锰的回收率

地 区	锰 的 形 式	锰 含 量 (%)	锰 回 收 率 * (%)
Artillery Peak	氧化锰	5	35
Tombstone	同 上	2	82
Tombstone	同 上	10	92
Harshaw	同 上	28	95
Harshaw	同 上	11	78
Batesville	碳酸锰	7	59
Paymaster	氧化锰	20	67
San Juan Mtn.	氧化锰/碳酸锰	30	30
Leadville	氧化锰/氢氧化锰	11	83
Northeast Aroostook	碳酸锰	23	93
Cuyuna	氧化锰	3	82
Cuyuna	同 上	8	94
Cuyuna	同 上	6	61
Cuyuna	同 上	11	62
Cuyuna	同 上	4	92
Virgin River	同 上	27	73
Boulder City	同 上	9	82
Three Kids	同 上	16	94
Chamberlain	碳酸锰	18	89

* 一般根据 1 到 3 次试验后确定

关于柱浸锰方法的几项通则叙述如下：

1) 试验用多数锰矿石的浸出速度与锰和 SO_2 水溶液之间的相互溶解作用无关，但与浸出液进入和流出被浸矿物的速度有关。几种氧化锰矿样的批量柱浸试验表明，若矿样磨至小于60目，几分钟内就可浸出90%以上的锰，而大块矿石则需要浸出几天。

2) 锰矿石内赋存的脉石矿物影响锰的浸出速度。例如钙，很容易被 SO_2 溶液溶解，从而减少了溶解锰的机会。这一点曾由两种锰铁含量相近而钙含量不同的矿石浸出试验结果所证实。在各装一种矿石的两个柱内，都通过90L 5%的 SO_2 浸出液后，可从其中一种含钙为5.7%的锰矿石中获得73%的锰浸出率，而从另一种含钙量仅为1%的锰矿石中，则可获得95%的锰浸出率。同样，锰矿石中若有针铁矿或碳酸盐形式的铁，也会影响用 SO_2 浸出锰。虽然， SO_2 对锰的亲合力铁强些，但当柱内顶层矿石中的锰几乎被浸完后， SO_2 浸出液继续流经这些矿石，从而也会浸出与 SO_2 亲合力较弱的其它可浸金属。

3) 试验样品中虽含有不同类型的锰矿物，但均能从多数含软锰矿、硬锰矿、锰土或菱锰矿的矿石中获得80%至95%的锰回收率。

令人感兴趣的是，按照推测一种与 SO_2 不起化学作用的硅酸锰——蔷薇辉石也可被浸出。但浸出速率很慢，甚至用了70L浸出液连续柱浸这种矿石后，每升浸出液中也只含1~2g锰。

为了了解浸出液中锰的形式，进行了蒸发试验。40年代所进行的研究表明，浸出液中的锰主要是碳酸锰，同时也含有一些连二硫酸锰。将柱浸试验中所得的浸液进行蒸发，其

沉积物的X衍射分析结果证实，这些锰矿床的矿石中所含的锰是高价锰。浸出液内的锰，主要是来自高价锰的酸式亚硫酸锰，加热时可分解成硫酸锰和 SO_2 。

同时，还进行了采用何种技术从浸出液中提取锰的一些试验。最简单的技术是蒸发浸出液。这种方法可获得作为化肥原料的硫酸锰。若在蒸发前将浸出液的pH值提高到6并进行过滤，可沉淀出三价铁和二价铁的化合物，而锰则留在浸出液中。代替这种蒸发法的途径还有，可将滤出的浸出液再与某种碱发生作用，沉淀出氢氧化锰并经干燥氧化成 Mn_2O_3 或 MnO_2 产品。这种产品可作为电池和化工的深加工原料。另外，还可利用 CO_2 气体喷射搅拌除去铁后的浸出液，以沉淀出碳酸锰，经加热分解为一种氧化锰产品。上述这些产品，均适宜作为电池和化工行业的原料，或再溶解后用于电解法生产金属锰。

5、技术方案及其经济分析

由于美国拥有可用浸出法处理的不同类型锰矿床，所以要考虑相应的不同的采、浸技术方案。总的来说，任何现在的和将要研制成的用于开采某一特定产状和物理特性矿床的采矿方法，对于准备开采相同产状和物理特性并用于浸出的锰矿床来说，应该是首先要选择的。例如，对于将要采用露天开采供选矿的浅层矿床来说，为了浸出，则应采取露天开采和堆浸。为了浸出深部矿床，则可采用留矿法（图3）、深孔空场法、分段法、其它的上向回采或者采用像供通常选厂用矿石的崩落法等采矿方法。这种浸出方案与传统技术的主要差别在于，为了使留下的矿岩在爆破过程中有膨胀的

空间，应将足够的矿石从地下运输到地面。对运到地表上近20~25%的矿石应采用堆浸；而留存在地下的矿石则进行就地浸出。另外，由科罗拉多实验室创新的地下油页岩蒸馏罐（图4），看来也是很有潜力的，因为这可以使得在地下建立峒室，从而在峒室内对锰矿床进行浸出。所有这些方案可明显地节省初期费用，如降低采运要求和避免昂贵的选矿费用。

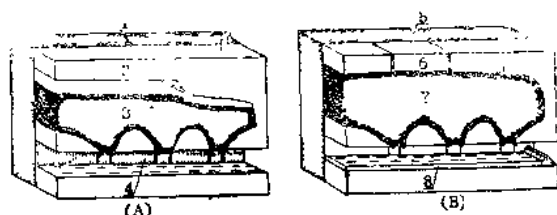


图3 留矿法开采和原地浸出工艺

A—矿石制备情况

B—浸出情况

1—围岩 2—矿石 3—已碎矿石 4—坑道 5—浸出液
注入围岩 6—矿石 7—已碎矿石 8—含锰的浸出液

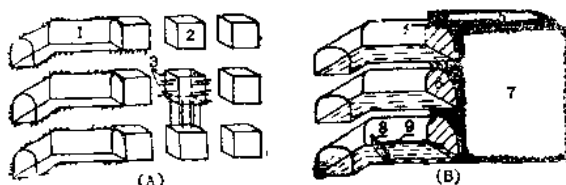


图4 经改进的原地油页岩蒸馏罐地下浸出方式

A—爆破

B—断面

1—进路半巷 2—膨胀空间 3—标准的炮眼布置 4—溶液
5—穿孔管 6—隔墙 7—已碎矿石 8—掘 9—浸出液