

难处理金矿的处理现状

刘志楼, 杨天足

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 难处理金矿直接氰化金的回收率低, 为了提高回收率, 必须采取一定的方法进行处理。本文简要地分析了难处理金矿的难浸原因, 介绍了目前常用的处理难处理金矿的方法, 详细地介绍了非氰化法、强化氰化、预处理法、火法熔炼法处理难处理金矿的研究方法和研究进展。介绍了各种方法的优缺点及应用现状和前景。

关键词: 有色金属冶金; 难处理金矿; 强化氰化; 非氰化; 预处理; 火法熔炼

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)01-0079-05

Treatment Status for Refractory Gold Ores

LIU Zhilou, YANG Tianzu

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The directly cyanide leaching rate of refractory gold ores is very low. Certain methods for processing must be taken to increase the recovery rate. The reason of low leaching rate of refractory gold ores was briefly analyzed, and several common research methods and research progress of refractory gold ores, such as non-cyanidation, strengthening cyanidation, pretreatment method, pyrometallurgical smelting, were introduced herein. Advantages and disadvantages of various methods, application status and prospects were also introduced.

Key words: nonferrous metallurgy; refractory gold ores; strengthening cyanidation; non-cyanidation; pretreatment; pyrometallurgical smelting

随着易处理金矿的日益减少, 难处理金矿将成为今后金矿石的主要资源。在我国已探明的黄金储量中, 约有 30%的金矿石为难处理金矿^[1], 如何更好地开发利用难处理金矿已经成为黄金产业的主要任务之一。

难处理金矿指经细磨后常规的氰化法不能有效地浸出的金矿石, 一般定义的标准为细磨后氰化浸出率小于 80%的金矿石^[2]。难处理金矿根据矿物特点, 可分为硫化矿、碳质矿和碲化矿 3 类, 其中硫化矿是我国最常见的难处理矿石。硫化矿中金常呈微细粒浸染状态存在, 通常被黄铁矿、砷黄铁矿、磁黄铁矿等包裹, 这样在氰化过程中浸出液与金不能很好地接触, 这是难处理金矿氰化浸出率低的主

要原因之一。

为了有效地从难处理金矿中回收金, 国内外开展了大量的研究, 报道了许多解决的方法, 其中有些方法也在工业上得到了一定的应用。这些方法主要分为 4 类: 第一类是强化氰化法, 即不同于常规氰化的浸出条件, 如多段氰化、加压氰化、搅拌强化、吸附氰化等; 第二类是非氰化法, 如硫脲浸出、硫代硫酸盐浸出、氯化浸出等; 第三类是在氰化前对矿石进行预处理, 如焙烧法、细菌氧化、化学氧化、加压氧化等; 第四类是火法熔炼, 此法不采用传统的氰化浸出而是使金进入其它有色金属中, 从而实现金的回收。

收稿日期: 2013-06-06

基金项目: 湖南省重大专项项目(2009FJ1007)资助。

第一作者: 刘志楼, 男, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属冶炼及回收。E-mail: 553767661@qq.com

*通讯作者: 杨天足, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 贵金属冶金及复杂多金属硫化矿的综合利用。E-mail: tianzuyang@163.com

1 难处理金矿难浸的原因

难浸金矿难浸出的原因很多,一般认为造成难浸的矿物学原因有以下几种^[3]:氰化难溶解含金矿物及化合物的存在;黄铁矿、砷黄铁矿等包裹金的矿物的存在;有能使金吸附在“活性”碳上的碳物质;在焙烧或氰化过程中在金粒表面形成薄膜,这些薄膜可能是铁、铅、铋等氧化物和砷、硫化物的沉淀物,薄膜的形成阻止金的溶解;伴生矿物或溶解生成物质,如硫化物离子、硫代硫酸盐等会严重干扰金的氰化溶解;金与其他导电物质接触会使金的阳极溶解钝化。这些原因造成了金矿物难以很好地氰化浸出,所以必须经过特殊的处理才能得到较高的回收率。

2 难处理金矿的处理方法

2.1 强化氰化

2.1.1 多段氰化

多段氰化主要用来处理含氰化可溶性杂质的难浸金矿,一般此类矿物是由于氰化过程中杂质的溶解而妨碍了金的氰化。所谓的多段浸出是在每段浸出后排出几乎被杂质离子饱和的溶液,加入清水或杂质离子较低的溶液,再次进行氰化浸出,浸出段数视浸出指标而定。表 1 为采用多段浸出处理山东某铜金矿的实验结果^[4]。结果表明:只经过 1 段氰化浸出后,金的浸出率仅为 55.34%,2 段氰化后金的浸出率为 97.95%,4 段氰化后金的浸出率为 99.09%。这也说明了多段氰化主要是降低浸出液中杂质离子的浓度,从而提高金的浸出率。

表 1 4 段浸出的实验结果

Tab.1 Result of 4 stage leaching

浸出 段数	原料含金 /(g/t)	浸出液 /(mg/L)		浸渣 含金 /(g/t)	浸出率/%	
		金	铜		每段	累计
1	176.0	46.0	1280	78.6	55.34	55.34
2	78.6	32.8	350	3.6	95.42	97.95
3	3.6	5.2	105	1.7	52.78	99.03
4	1.7	1.1	35	1.6	5.88	99.09

2.1.2 加压氰化

加压氰化是处理难处理金矿的有效方法之一,特别适合处理含铋的金原料^[5]。此方法是铝工业压热氧化法的延续,当时用此法处理金矿,在 2500 kPa

的压力下浸出,大约在 5~30 min 内就可以使金浸出率达 90%以上,而采用常规氰化工艺则需要 24 h。

南非把加压氰化工艺用于处理某些含铋、砷难处理金精矿,金的回收率达到 91.9%(铋金精矿)和 76.6%(砷金精矿),而常规常压浸出时金回收率仅分别为 61.5%和 42.6%。

2.2 非氰化法

氰化法提金虽然有很多优点,但是氰化物的毒性令人生畏。非氰化法的浸金试剂达十几种,但大多数因价格昂贵而未见进一步的报道,目前研究较多的有硫脲浸出、硫代硫酸盐浸出等^[6]。大量的实验表明,非氰化法能够处理许多常规氰化法不能有效处理的难浸金矿。

2.2.1 硫脲法

硫脲在酸性条件下可与金配位络合成金硫脲,且金与硫脲的反应速度比金与氧化物的反应速度快很多,主要反应如下:



这一反应要在氧化介质中进行,在多重氧化介质中 Fe^{3+} 最有效,但若 Fe^{3+} 或硫脲过剩,则对金的浸出不利,因为两者能形成稳定的铁硫脲络合物。同时在酸性氧化介质中硫脲也易被氧化成二硫甲脲而造成硫脲的损失。Abbruzzese^[7]为了评估硫脲浸金的可行性,对硫脲浸出液中金采用活性炭吸附回收,活性炭上的金用水与乙醇混合液解吸,之后再通过电积回收金,此过程硫脲的消耗低且金的回收率为 82%(室温下硫脲浸出阶段金的浸出率为 85%,吸附、解吸、电积整个过程金的回收率为 99%)。硫脲法可处理中等难度的难浸金矿,对铜、锌、砷、铋等杂质不敏感。采用硫脲法处理含铜 21%的黄铜矿,金的浸出率高达 95%^[8],处理卡林型碳质金矿,金的回收率达到 80%。

2.2.2 硫代硫酸盐法

硫代硫酸盐能和金形成稳定的络合物,基于这一原理而提出此方法:



硫代硫酸盐法提金特别适合处理含铜、锰、砷的难处理金矿。用硫代硫酸盐法处理含锰 7 kg/t 的矿石,金的浸出率高达 90%^[9]。但是此方法还存在许多问题,在浸出时需要在加热的条件下进行,因浸出温度区间较窄,工艺不易控制,浸出的指标不稳定,难以实现工业化^[10],因此必须研究在常温常压的条件下浸金。同时由于浸出剂的初始浓度高,

添加量大, 必须循环使用才可能实现经济化, 但循环浸出会出现液体膨胀等问题。

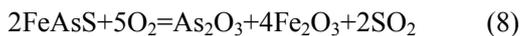
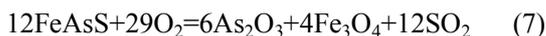
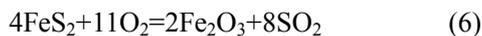
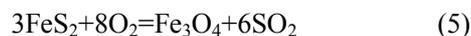
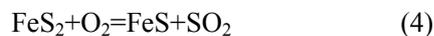
2.3 预处理法

目前主要的预处理方法可以概括地分为火法和湿法。焙烧预处理为火法, 湿法可分为加压氧化法、生物氧化法及其它化学氧化法等。现在工业应用的主流方法为焙烧法、加压氧化法和细菌氧化法。

2.3.1 焙烧法

焙烧法是处理难处理金矿的最经典方法。其作用是使硫化物分解以暴露金颗粒, 同时使砷、锑的硫化物以氧化态挥发掉, 使金呈显微细粒状的金富集在一起, 为氰化浸金创造良好的动力学条件。

黄铁矿和砷黄铁矿在氧化焙烧过程中主要的化学反应如下:



传统焙烧法产生的含锑、硫、砷的气体会污染环境, 因此对焙烧法也做了很多改进, 使得焙烧法成为现在处理难处理金矿的主流方法之一。就设备而言, 焙烧法从单膛炉发展到多膛炉, 由固定床焙烧发展到流态化沸腾焙烧; 工艺方面, 由一段焙烧发展到两段或多段焙烧, 由空气焙烧到富氧焙烧。此外, 在传统工艺的基础上, 发展了加盐固硫、砷焙烧法。解决了硫、砷氧化物逸出造成环境污染的问题, 减轻了尾气净化及除尘负担。氧化焙烧与硫酸化焙烧, 还原焙烧, 氯化焙烧, 加盐焙烧等就是近年来在传统焙烧法基础上发展起来的一些新型焙烧工艺。

杨天足等^[11]针对传统焙烧法产生的有害气体问题提出了加石灰焙烧法, 通过在焙烧过程中添加石灰可有效地将对环境有严重污染的砷固着在焙砂中, 大部分的硫也可固着在焙砂中。经预处理后的焙砂氰化结果表明: 不加石灰焙烧预处理, 金的氰化浸出率仅为 56.96%; 加石灰焙烧预处理后, 金的氰化浸出率可达 89.6%, 氰化浸出渣含金仅 2.43 g/t。和传统的氧化焙烧法相比, 加石灰焙烧法可有效地消除砷硫可能给环境带来的污染, 这一方法尤其适合于含砷相对较低的难处理金矿的预处理。

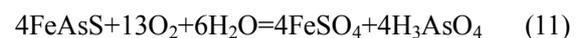
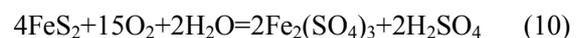
近些年来主要采用两段焙烧法来处理含砷硫的难处理金矿^[12]。一段焙烧采用弱氧化焙烧工艺,

焙烧温度一般控制在 600~700℃(通过向炉内加水控制温度), 一般通气量为完全燃烧的 80%~90%(确保还原气氛), 脱出金矿中大部分的砷和少部分硫; 二段焙烧控制在 700~720℃, 保持氧化气氛焙烧, 脱除金矿中大部分的硫。经过 2 次焙烧的预处理大大提高了金的浸出率, 此法也在山东黄金企业等得到应用。虽然此种方法能有效地提高氰化率, 但是氰化尾渣金含量波动很大, 有时候能高达 20 g/t, 这主要是由于在焙烧过程中产生了铁的氧化物, 对金形成了二次包裹, 从而造成金的氰化率不高。

2.3.2 加压氧化法

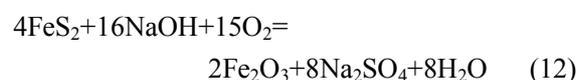
加压氧化是一种近些年来发展的新工艺, 其基本原理是在高温高压、有氧的条件下, 加入酸或碱分解矿石中包裹金的硫、砷化合物, 使金暴露出来, 达到提高金氰化回收率的目的^[13-14]。其优点是不需要严格控制有关的工艺参数、反应速度快, 不会因 SO_2 或 As_2O_3 的排放污染环境, 硫化物分解彻底、金回收率高, 且该工艺既适合处理精矿又适合原矿。根据所用介质的不同, 可分为酸法和碱法 2 种。

酸法加压氧化主要是将矿石经磨细制浆、酸化和浓缩, 然后进入高压釜处理, 致使硫化物分解。酸法的优点是硫化物分解彻底, 金回收率高, 对环境无污染等。但是, 它采用高压、高温矿浆为酸性体系, 设备的材质要求高, 投资、维修和操作费用都较高, 主要反应如下:



1985 年, 美国 Mclaughlin 金矿在世界上首先将该法用于生产, 取得了很好的效果。1990 年, 美国高尔德斯克矿应用该工艺处理微细黄铁矿型金矿石, 金的浸出率达到 88%~99%, 而直接氰化浸出率仅为 10%~20%。

碱法适合处理碳酸盐型碱性矿石, 一般在 100~200℃ 和较高的压力(总压力 > 3 MPa) 条件下操作, 残渣主要由 Fe_2O_3 组成, 硫和砷主要以 Na_2SO_4 和 Na_3AsO_4 形式溶于溶液中^[15]。1988 年, 美国 Varrick Mercur 矿首先将该工艺用于生产, 处理后金的浸出率达到 81%~96%, 而直接氰化只有 20%~60%, 取得了良好的效果。该法的优点是氧化温度低和介质对高压釜腐蚀轻, 缺点是试剂费用高且金的浸出率一般较酸法低。主要的反应如下:



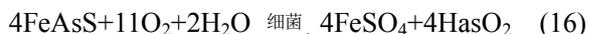
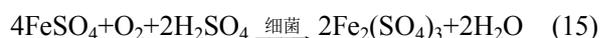


长春黄金研究院采用碱性加压氧化预处理工艺处理高砷硫化物金矿并完成了 800 kg/d 的中试试验, 金的浸出效果好, 浸出率为 93% 左右。加压氧化法具有氧化过程效率高、速度快, 金的浸出率高、对环境污染小等优点。

2.3.3 细菌氧化

细菌氧化是基于细菌(如氧化铁硫杆菌)具有破坏硫化物晶格、提高硫化物氧化速度的能力而发展起来的一项新技术。细菌氧化处理难处理金矿可分为搅拌槽氧化浸出和堆浸。对精矿一般采用搅拌浸, 对于低品位矿石则多采用堆浸。提供氧气、降低反应中心温度、保证生物活性是细菌氧化中的关键问题。

细菌氧化的机理有直接作用和间接作用 2 种方式^[16]。前者是在微生物的新陈代谢作用下, 将不溶性的硫化物直接氧化成可溶的硫酸盐。后者则是利用细菌新陈代谢的产物 Fe^{3+} 使硫化物氧化。在氧化过程中, 通常 2 种方式并举, 其反应为:



杨洪英等^[17]研究了含砷金矿的工艺矿物学特点, 认为影响这类矿石细菌氧化的主要因素有: 矿石的化学成分, 特别是 As 等有害杂质抑制细菌生长; 毒砂、黄铁矿等矿物的裂理、裂隙数量大, 细菌氧化效果好; 粒度小, 增加了矿物的比表面积, 细菌氧化的效果好; 金精矿中硫化物与脉石的连生体数量少些, 更有利于细菌与硫化物接触。

Brierley J A 等^[18]对 Cinola 金银矿进行研究, 矿石直接氰化时, 金、银的浸出率分别为 60%~78% 和 80%~86%, 经细菌氧化后氰化浸出金、银, 浸出率分别提高到 90% 和 98%。对 Porgera 金矿研究表明, 金的氰化浸出率随细菌预氧化程度的增大而增大, 氧化率为 50.7% 时, 金的氰化率为 59.0%; 氧化率为 84.0% 时, 浸出率为 81%, 而未经细菌氧化时金的浸出率仅为 24.0%。

自 1986 年世界上第一家生物氧化厂在南非 Fairview 金矿投产来, 细菌氧化技术的发展速度很快, 现在世界上细菌预氧化处理厂分别在南非、巴西等国建成投产。在我国, 烟台黄金冶炼厂、山东天承细菌提金厂和辽宁天利细菌提金厂也先后建成, 取得了良好的经济效益。例如辽宁某地区典型

的难处理金矿, 其金矿的嵌布粒度极细, 94.44% 的金以包裹形式存在, 采用常规氰化法直接浸出金精矿, 金浸出率仅为 3.41%, 采用细菌氧化-氰化工艺处理金精矿, 脱砷率为 90.86%, 金的浸出率为 95.02%, 比常规氰化提高了 91.91%^[19]。

2.4 火法熔炼法

20 世纪末期, 伴生金产量约占世界金总产量的 10%, 其中在美国占 40%, 苏联 25%, 日本 65%, 澳大利亚 59%, 菲律宾 62%, 巴布亚新几内亚 100%。我国的伴生金产量约占 42%, 目前伴生金基本上是从有色金属资源中回收, 主要是铜阳极泥、铅阳极泥、黄铁矿烧渣等。基于此种富集回收金的原理, 提出了利用造钼熔炼的方法处理难处理金矿。火法熔炼法处理难处理金矿就是想让被包裹的金进入钼或金属相, 从而达到对金富集的目的, 然后通过处理钼或金属相达到回收金的目的。

陈景等^[20]认为贱金属捕集贵金属的原因是熔融的贱金属相及渣相结构差异很大。前者的原子靠金属键结合, 后者的各种原子靠共价键和离子键结合。贵金属原子进入金属相时, 其价电子可以与贱金属原子发生键合作用, 从而降低体系的自由能。熔钼有类似金属的性质, 所以可以捕集贵金属。

徐盛明^[21]曾提出富氧熔池熔炼—造钼铜捕金的方案, 并依此完成了湖南水口山半工业试验。试验中将铜精矿和砷硫金精矿按 1:1 配比配料, 并添加熔剂和焦粉, 经造粒后进入转炉中造钼熔炼, 产生的冰铜经过吹炼得到粗铜。金主要从阳极泥中回收, 砷等进入烟尘回收。该方法具有金回收率高, 烟气可制酸, 能耗低, 炉料适应性强等优点。但也存在着很大的不足: 在铜精矿与砷硫金精矿 1:1 时, 铜在渣中的损失达 3%, 冰铜的品位只有 8%, 如调低配比, 铜在渣中的损失会更大; 在烟尘中产生的热尘不易处理; 相对于传统的提金工艺, 火法需要更大的资金投入, 对矿物资源也有较大的需求。

何从行等人^[22]提出了一种以黄铁矿包裹金为原料富集金的方法。首先对此类包裹矿进行焙烧预处理脱出其中的硫和砷; 以此焙烧矿为原料, 加入焦炭, 配入石灰、石英等溶剂, 进行还原熔炼, 熔炼中的铁还原成生铁, 金富集于生铁中; 对富金生铁进行电解, 使金富集于阳极泥中。文献提到, 当铁的还原率在 75% 以上时, 金可在生铁中富集一倍。此法的优点是金的富集率高, 熔炼渣稳定, 可长期存放。

目前利用火法处理难处理金矿大多还处于研究

阶段, 工业上很难实现或实现的成本高。在提炼有色金属时, 金大多伴随着主金属而富集, 单独用火法熔炼的方法处理难处理金矿的难度很大, 但火法熔炼法仍是一种很好的处理难处理金矿的选择。

3 结论与展望

目前难处理金矿已成为黄金产业的重要资源, 难处理金矿有很多种处理方法, 基本可以归为强化氰化法、非氰化法、预处理法、火法熔炼法这4类。强化氰化是强化氰化的条件如加压或多次氰化等, 得到较高的浸出率; 非氰化法可以处理常规氰化不能处理的矿物且无剧毒物质, 但成本高, 目前在工业上较难实现; 预处理方法是现在最常用的方法, 一般为焙烧法、加压氧化法、细菌氧化法, 通过对矿物的预处理来打开黄铁矿毒砂等对金的包裹, 提高金的浸出率; 火法熔炼法利用金可以富集在金属或铈中的特性, 从而实现富集并回收金的目的。该方法富集率高, 处理量大, 但投资大、成本高, 需添加额外的精矿。

难处理金矿的难浸原因很多, 没有一种固定的最优方法。根据不同矿物采取不同的处理方法, 有时甚至需要多种方法共同处理, 这样才能达到更好地回收金的目的。

参考文献:

- [1] 杨振兴. 难处理金矿石选冶技术现状及发展方向[J]. 黄金, 2002, 23(7): 31-34.
Yang Z. The status quo of treating refractory gold ores[J]. Gold, 2002, 23(7): 31-34.
- [2] 刘汉钊. 难处理金矿石堆浸的预处理技术[J]. 四川地质学报, 1997, 17(3): 231-233.
Liu H. The pretreatment technology of refractory gold ores heap leaching[J]. Acta Geologica Sichuan, 1997, 17(3): 231-233.
- [3] Heming C A. Hydrometallurgy of precious metals recovery[J]. Hydrometallurgy, 1992, 30: 127-162.
- [4] 陶云杰. 阶段浸出及其生产实践[J]. 有色金属: 冶炼部分, 1987(3): 41-47.
Tao Y. Phase extraction and production practices[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 1987(3): 41-47.
- [5] Jha M C. Refractoriness of certain gold ores to cyanidation[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1987(2): 85-93.
- [6] 涂博, 张亚辉, 尤大海, 等. 难处理金矿非氰提金方法研究现状[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 73-81.
Tu B, Zhang Y, You D, et al. Research status of non-cyanide leaching technologies for refractory gold ores[J]. Precious Metals, 2013, 34(4): 73-81.
- [7] Abbruzzese C, Fornari P, Massidda R. A complete scheme of treatment of gold-bearing ores for gold recovery by thiourea leaching[C]//Hoberg H, von Blottnitz. Germany: Proceeding of the International Mineral Processing Congress, 1997: 561-569.
- [8] Deschenes G. Leaching of gold from a chalcopyrite concentrate by thiourea[J]. Hydrometallurgy, 1988, 20: 179-202.
- [9] Zipperian D. Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore[J]. Hydrometallurgy, 1988, 19: 361-375.
- [10] Breuer P L, Jeffrey M I. Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(10): 1071-1081.
- [11] 杨天足, 宾万达, 卢宜源. 含砷难处理金矿预处理研究(II)加石灰焙烧法[J]. 黄金, 1994, 15(4): 31-34.
Yang T, Bin W, Lu Y. Pretreatment of arsenical refractory gold concentrate-(II)roasting by addition of lime[J]. Gold, 1994, 15(4): 31-34.
- [12] 申开榜. 谈谈两段焙烧法预处理高硫砷难处理金精矿[J]. 云南化工, 2007, 34(5): 26-29.
Shen K. Discussion on pretreatment of leaching difficult gold concentrate containing high content of sulfur and arsenic by two stages roasting[J]. Yunnan Chemical Technology, 2007, 34(5): 26-29.
- [13] Gonzalez-Anaya J A, Nava-Alonso F, Pecina-Trevino E T. Use of Ozone for Gold Extraction from a Highly Refractory Concentrate[J]. Ozone: Science & Engineering, 2011, 33(1): 42-49.
- [14] 李峰. 难处理金精矿加压氧化-氰化提金工艺研究[J]. 湿法冶金, 2003, 22(4): 183-187.
Li F. Study on extraction of gold from refractory gold concentrate by pressure oxidation-cyanide leaching[J]. Hydrometallurgy, 2003, 22(4): 183-187.