

超声波强化氰化法浸金的研究

王仕兴¹, 彭金辉¹, 张立波¹, 郑金庆², 关长青²

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南省特种冶金重点实验室, 教育部非常规冶金重点实验室, 昆明 650093;

2. 云南金山矿业有限公司, 昆明 654100)

摘 要: 考察了超声波强化浸出过程中主要影响因素对金浸出率的影响。结果表明, 超声强化手段在浸出过程中具有明显的作用。采用超声强化浸出 5 h 后最高浸出率为 80.5%。功率适当时超声波促进了金的浸出, 但是过大的超声功率反而降低了金的浸出率。保证足够的氰化钠用量是超声强化浸金的重要条件。超声强化浸出的主要作用机理是超声波破坏了矿料钝化的复盖层, 加速了固液界面的流动和交换, 从而加速了化学和电化学反应。

关键词: 有色金属冶金; 超声; 强化; 氰化; 浸出; 金

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0019-04

Ultrasonic Enhancing Cyanidation Method for Leaching of Gold

WANG Shixing¹, PENG Jinhui¹, ZHANG Libo¹, ZHENG Jinqing², GUAN Changqing²

(1. Provincial Key Laboratory of Intensification Metallurgy, Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Gold Mountain Co. Ltd., Kunming 654100, China)

Abstract: The main factors that influence gold leaching rate were investigated during the ultrasonic enhancing leaching process. The results showed that ultrasonic method has obvious effect in leaching process. The highest leaching rate is 80.5% after ultrasonic leaching for 5 hours. The appropriate ultrasonic power promoted the gold leaching rate. However, the higher ultrasonic power decreased the gold leaching rate. Enough concentration of NaCN is an important condition of ultrasonic leaching. The ultrasound enhanced leaching mechanism is that ultrasound break passivation coating, accelerate the solid-liquid interface flow and exchange, thus accelerate chemical and electrochemical reaction.

Key words: nonferrous metallurgy; ultrasonic; enhancing; cyanidation; leaching; gold

金的生产工艺——氰化法自问世以来的一百余年间, 由于它具有工艺简便、投资少、成本低、回收率高而被广泛应用^[1-4]。特别近几十年来, 炭浆法(包括炭浸法)、树脂浆法、堆浸法、槽浸法等氰化工艺技术的相继开发和应用, 使得氰化提金工艺继续保持其优先地位^[5-8]。但由于世界许多产金国的富矿和易处理矿石日见减少, 某些矿床(如南非)开采深度不断增加, 这些都使黄金生产成本不断提高。难浸金矿石的储量占世界金矿总储量的 60%, 随着

易浸金矿资源的日渐枯竭, 难浸金矿石中金的回收日益显示出其重要地位, 目前世界黄金产量的三分之一以上来自难浸金矿, 并且这一比例仍在提高^[9]。据不完全统计, 目前我国已探明的黄金储量中, 有 30%为难处理金矿, 其主要分布在辽、湘、桂、黔、甘、皖、吉等地区。因此, 随着易浸金矿的日益减少, 从硫化物超微细粒型及其它难浸金矿石中提金已成为国内外黄金开发的热门课题和“举世公认的难题”, 也表明黄金冶炼进入了一个新的发展阶段。

超声技术是 20 世纪发展起来的一种高新技术, 是一种新兴的、多学科交叉的边缘科学。超声作为声学研究领域的重要组成部分, 其依赖于声能量与物质之间的一种独特的相互作用。它分为功率超声和超声检测两大类。功率超声又称为强超声, 是指利用超声功率对物质进行处理、加工。超声检测又称为检测超声, 利用它来采集信息, 尤其是材料内部信息。强超声在物质中传播时, 会产生一系列的效应, 如力学效应、化学效应、热学效应、生物效应等^[10]。目前超声技术的应用领域已经相当广泛, 为化工、食品、生物、医药等学科的研究开拓了新领域。

超声波能引发、促进和控制化学反应, 在金浸出领域的研究等中得到了工作者的重视并且也取得了一定进展。金的氰化溶解过程常受扩散控制。若在超声振荡(频率 18 kHz, 声强 0.5 W/cm^2)条件下进行金的氰化过程, 可使过程速度比常规氰化溶解提高 3 倍; 而对浮选精矿中金的氰化溶解速度更可提高 3~5 倍。此外采用超声还有助于提高金的氰化溶解率。赵文煊^[11]研究了用超声波强化浸出银精矿中的金银, 在超声波作用下, 进行了氰化浸出银精矿中金银的小型试验、扩大试验及工业试验研究; 试验结果表明, 该法具有金银浸出率高、浸出时间短、氰化钠单耗低等优点。在最佳试验条件下, 金银浸出率分别为 97%~99%和 95%~96%, 浸出时间仅是常规氰化浸出时间的 1/3, 氰化钠单耗下降。罗曾义等^[12]研究了采用高强度超声波强化浸出金的过程, 结果表明采用高强度超声强化浸出黄金时能取得较好效果的, 条件适当, 可提高浸出速度几十倍, 对难处理金矿这种现象更明显; 保证足够的反应空气量和氰化钠用量是超声强化浸金的重要条件。

通过以上论述可以看出, 超声波对金浸出过程确实能起到有效的强化作用。低频超声振荡(20~40 kHz)对外扩散、内扩散控制的湿法冶金过程有相当大的强化作用, 对处于动力学区的某些水冶过程也有一定的促进效果, 因此超声强化是很有应用前景的新技术。本实验针对云南金山公司原矿进行了超声强化浸出实验。

1 实验部分

1.1 矿样及实验设备

矿样选用云南金山公司原矿, 平均含金量 3.23 g/t, 将矿样研磨至-200 目备用, 其余所用试剂均为

分析纯。实验主要设备是原子吸收分光光度计、超声波发生器(频率 28.2 kHz、功率 120 W, 180 W 和 1 kW)、多功能充气浸出机。

1.2 实验方法

取矿样 300 g, 加入 800 mL 水后加入氢氧化钠在 1 kW 的条件下进行超声预处理 3 h, 处理完后过滤、洗涤、烘干备用。取氢氧化钠处理后的矿样 150 g, 加入 600 mL 水, 加入 1 g 氧化钙, 加入浓度为 0.12 g/mL 的氰化钠溶液, 气体流量为 180 L/h, 搅拌速度 500 r/min, 并用超声强化金的浸出。浸出完毕后, 抽滤并洗涤残渣, 残渣烘干后, 用火试金-原子吸收测定残留的金, 计算浸出率。

2 结果与讨论

2.1 超声波对金浸出速度的影响

超声波对浸出的强化作用主要是声空化能把能量集中起来, 液相中气泡在特定声波的作用下崩溃, 能量随之释放出来, 瞬间产生热点, 即声空化动力学过程, 在正常的液体介质中形成高温、高压区, 温度可达 5000 K, 压力达 50 MPa, 温度随时间变化率达 10^9 K/s , 从而大大加快了反应速度^[13]。同时, 声空化现象的形成伴随有具有湍流特征的水力学急流, 降低了外扩散阻力, 消除了固体表面薄膜, 在固体颗粒表面聚集了大量缺陷, 使溶液内和固体颗粒中的传质作用和药剂在颗粒表面的化学吸附作用得以加强^[14]。为了研究超声波在金矿浸出中的作用, 我们进行了对比试验。首先称原矿样品 100 g 加入 400 mL 水, 然后加入 0.65 g 氰化钠, 用 10% 的氧化钙溶液调 $\text{pH} > 12$, 通空气量 60~100 L/h, 连续搅拌 5 h。其次采用浓度 15% 的氢氧化钠在频率 28.2 kHz 和功率 1 kW 条件下超声预处理 3 h, 预处理渣洗涤后进行了常规氰化浸金试验。氰化浸金条件为: 氰化钠用量 12 kg/t, $\text{pH}=10\sim12$, 磁搅拌浸出时间 5 h。对比试验结果如表 1 所示。

表 1 对比试验结果

Tab.1 The result of the comparative experiment

序号	氢氧化钠超声 预处理时间/h	超声浸出 时间/h	常规浸出 时间/h	浸出率/%
1	0	0	5	0
2	3	0	5	44.3
3	3	5	0	73.4

从表 1 可以看到, 没有超声预处理和超声强化浸出的样品浸出率为零, 在超声波预处理后采用常规浸出浸出率为 44.3%, 而采用超声预处理和超声浸出的浸出率为 73.4%。表 1 结果表明, 超声既能强化预处理也能强化浸出。浸出过程刚开始时其速度可能受外扩散控制, 即决定于通过相界面上扩散层的传质速度。此时搅拌浆液即可降低扩散层厚度而使浸出反应速度增大。但是随着搅拌强度的提高, 愈来愈多的固相质点将波浆流带走, 即不能进一步提高固、液两相的相对运动速度和减小扩散层厚度, 因而浸出速度即不再增大。在超声振荡场中进行浸出过程, 则由于产生有涡流特征的流体动力学流, 将有助于清除外扩散阻力而显著强化受外扩散控制的浸出过程。利用超声波可破坏固体颗粒表面的钝化膜, 超声空化流还能消除或减弱界面层的阻碍, 强化传质过程^[15]。因而它可使多相系中的物质交换速度明显加快。现已证明, 采用涡流可以破坏固液两相界面的层流, 从而克服浓度扩散的限制, 加速化学反应和电化学反应。在最佳的条件下, 金由固相转入液相的浸出速度明显提高。因此, 若将超声波应用于金精矿、难处理精矿和含金黄铁矿的氰化, 来强化金的浸出过程是很有前途的。

2.2 超声波功率对金浸出的影响

分别以不同超声波强度浸出 5 h 后的浸出率, 如图 1 所示。

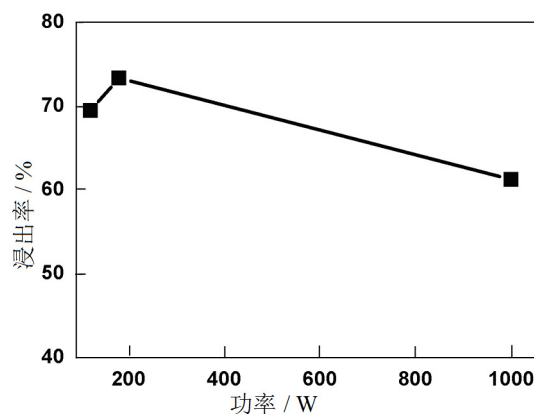


图 1 超声波功率对金浸出的影响

Fig.1 Effect of ultrasonic power on the leaching ratio

由图 1 可知, 随超声波强度增加, 金浸出率先增大后减小。这主要是因为氰化钠浸金体系是属于扩散控制, 增大超声波强度, 超声的空化效应和机械效应可增大固液界面的湍动程度; 同时空化产生的微射流会促进溶剂向固体表面扩散以及固体粒子

(金的微粒)从固体主体中逸出的过程, 因而促进了金的浸出和传质, 提高了金的浸出率^[13]。而超声波强度为 120 W 和 180 W 时浸出率非常接近。这可能是因为体系中扩散速度提高到一定界限, 体系的表观速率不再是扩散控制, 而是化学反应控制, 或传质和反应共同控制。但是与连续超声处理比较, 周期性地短时间的超声处理能获得更高的金溶解率。超声波功率 1 kW 时金的浸出率反而降低, 可能是由于大功率的超声作用使氰化钠分解, 降低了溶液中氰化钠的浓度。

2.3 氰化钠浓度对金浸出率的影响

金的浸出率与溶液中的氰化钠浓度密切相关, 因此考察氰化钠的浓度对金的浸出率的影响具有重要意义。图 2 是氰化钠用量对浸出率影响的关系图。

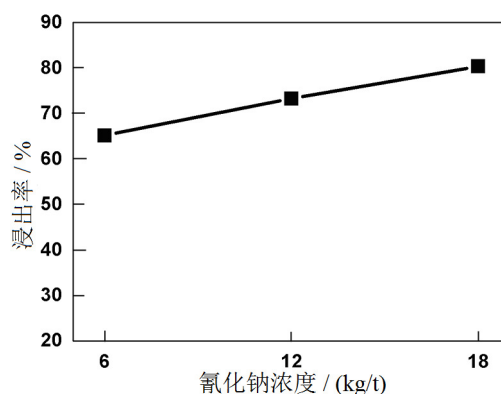


图 2 氰化钠用量对浸出率的影响

Fig.2 Effect of NaCN concentration on the leaching ratio

从图 2 中可以看出, 提高氰化钠用量, 可以提高金的氰化浸出率, 但当氰化钠的浓度增加 3 倍时, 金的浸出率仅仅增加了 15%。这是因为低浓度氰化物溶液中氧的溶解度较大, 氰离子和氧的扩散速度较大, 有利于氰化浸出反应的进行^[16]。兼顾浸出率和成本, 氰化钠用量 12 kg/t 为佳。

3 结论

采用超声强化浸出金能取得较好的效果, 条件适当, 可显著提高浸出速度几十倍, 浸出时间缩短至几个小时, 浸出率达到 80.5%。超声波功率应当适当, 过大的超声功率将破坏氰化钠, 会降低金的最终浸出率。超声强化浸金, 保证足够的氰化钠用量是重要条件。超声波破坏矿料钝化的复盖层, 加速固液界面的流动和交换, 从而加速化学和电化

反应,可能是超声强化浸出取得明显效果的主要作用机理。总之采用超声强化碱预处理和超声强化浸出是完全可行的。

参考文献:

- [1] 郭振杰. 提金新工艺—氰化法[J]. 内蒙古科技与经济, 2007(24): 75-77.
- [2] 刘春尧, 肖永战. 氰化浸金废水零排放工艺的实践及其改进的探讨[J]. 节能与环保, 2005(8): 39-41.
- [3] Breuer P L, Jeffrey M I. Copper catalyzed oxidation of thiosulfate by oxygen in gold leach solutions[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(1): 21-30.
- [4] 胡春融, 杨凤. 黄金选冶技术发展评述[J]. 黄金, 2000, 21(1): 29-37.
Hu C, Yang F. A review of the technical development of mineral processing and smelting[J]. Gold, 2000, 21(1): 29-37.
- [5] Habashi F. A short history of hydrometallurgy[J]. Hydro-metallurgy, 2005, 79(1): 15-22.
- [6] Louis W Cope. 槽浸——一个被忽视的工艺[J]. 中国矿业, 2000(4): 12-16.
- [7] 付绸琳, 钟雄, 付高明. 仙人岩地表金矿石氰化浸出试验[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2013(6): 37-39.
Fu C, Zhong X, Fu G. Experiment of cyanide leaching of Xianrenyan surface gold ore[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2013(6): 37-39.
- [8] 韩春国. 东溪金矿树脂矿浆法提金工艺试验研究与生产实践[J]. 黄金, 2013, 34(4): 53-55.
Han C. Experimental study on gold extraction by resin-in-pulp method in Dongxi gold mine and its production practice[J]. Gold, 2013, 34(4): 53-55.
- [9] 聂树人, 索有瑞. 难选冶金矿石浸金[M]. 北京: 地质出版社, 1997.
- [10] 陈东, 梁殿印, 韩登峰, 等. 超声波对常用浮选药剂分散乳化效果研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2011(3): 50-53.
- [11] 赵文焕. 超声波强化浸出(PUL 法)金生产应用可行性研究[J]. 矿冶, 1996, 5(4): 51-54.
Zhao W. Study on industrial application of ultrasonic wave-aided leaching of gold from gold ore[J]. Mining Metallurgy, 1996, 5(4): 51-54.
- [12] 罗曾文, 邓文海, 羽正之, 等. 超声强化氰化法浸出黄金的研究[J]. 声学技术, 1996, 15(4): 198-200.
- [13] 沈耀亚, 赵德智, 许凤军. 功率超声在化工领域中的应用现状和发展趋势措施[J]. 现代化工, 2000, 20(10): 14-18.
Shen Y, Zhao D, Yu Z, et al. Current situation of applications of high-intensity ultrasound in the chemical industry and its development trend[J]. Modern Chemical Industry, 2000, 20(10): 14-18.
- [14] 张斌, 陈启元. 超声波在湿法冶金中的应用进展[J]. 湿法冶金, 2001, 20(3): 113-115.
Zhang B, Chen Q. The application advancement of ultrasonic in hydrometallurgy[J]. Shifa Yejin, 2001, 20(3): 113-115.
- [15] 艾纯明, 王贻明, 吴爱祥, 等. 硫化铜矿的超声波强化浸出[J]. 中国有色冶金, 2010(6): 68-70.
Ai C, Wang Y, Wu A, et al. Ultrasonic wave enhancing leaching of copper sulfide ore[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010(6): 68-70.
- [16] 孙秀兰, 马少健, 阙绍娟, 等. 广西某金矿石氰化浸出试验研究[J]. 矿业工程, 2010, 8(3): 34-35.
Sun X, Ma S, Que S, et al. Experimental research on cyanidation leaching of a gold ore from Guangxi province[J]. Mining Engineering 2010, 8(3): 34-35.