

高砷多金属矿中金和银的浸出实验研究

李小英¹, 彭建蓉¹, 白淑坤², 崔 涛¹, 包崇军¹

(1. 昆明冶金研究院, 昆明 650031; 2. 云南农业大学, 昆明 650106)

摘 要: 云南某地高砷多金属矿含有价金属铅、锌及稀贵金属金、银和铟, 常规回收方法环境污染严重, 因此采用加压氧化酸浸预处理, 锌铜进入酸浸液另行回收, 浸出渣硫脲浸出金和银, 在最佳条件下, 金和银浸出率可从未预处理的 11.29%和 14.17%、分别提高到 93.94%和 96.85%, 浸出速度也大大提高, 能获得较好的经济效益。

关键词: 有色金属冶金; 高砷多金属矿; 金; 银; 加压; 氧化酸浸

中图分类号: TF831, TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0037-05

Experimental Study Leaching of Au and Ag from High Arsenic Poly-metallic Ore

LI Xiaoying¹, PENG Jianrong¹, BAI Shukun², CUI Tao¹, BAO Chongjun¹

(1. Kunming Metallurgy Research Institute, Kunming 650031, China; 2. Yunnan Agricultural University, Kunming, Yunnan 650106)

Abstract: A high arsenic polymetallic ore in Yunnan have valuable and precious metals, lead, zinc, gold, silver and indium, The conventional recovery methods have serious environmental pollution, so the ore was pretreated by oxidizing acid pressure, and then to recovery zinc and copper from the acid leaching solution, gold and silver from the leaching residue leached by thiourea leaching. Under the optimal conditions, the leaching percentages of gold and silver was raise to 93.94% and 96.85% from 11.29% and 14.17% at no pretreatment respectively, the leaching speed is also greatly improved, it can obtain better economic benefits.

Key words: nonferrous metallurgy; high arsenic poly-metallic ore; gold; silver; pressure; oxidation acid leaching

随着金矿资源的开发利用, 易处理金矿资源日益减少, 难处理金矿成为黄金生产的重要原料。目前, 难处理金矿的金储量占世界金储量的 60%, 世界黄金总产量的 1/3 左右是产自难处理金矿, 这一比例今后将进一步增高。在我国, 已探明的黄金储量中, 有 30%为难处理金矿, 这些难处理金矿分布广泛, 矿石因含砷、含碳或者为多金属矿而难处理, 其中含砷矿最为常见。含高砷的难处理金矿至今不能得到很好的开发利用, 这类矿石除金呈微细粒嵌布外, 还含有较多的包裹金浸出的有害元素, 如砷、锑、硫和碳等^[1]。因此, 如何提高难处理金矿的金浸出率是今后提金的重要研究方向。高砷多金属矿

中金被毒砂、黄铁矿等硫化物包裹, 采用传统工艺氰化或硫脲直接浸出, 金的浸出率很低, 只有 15%左右, 因此浸金前需要对金矿进行预处理, 破坏包裹在微细金、超微细金表层的金属硫化矿物。

难处理金矿的预处理方法比较多, 如焙烧法、加压氧化法、细菌氧化法、硝酸氧化法等。焙烧氧化法是通过焙烧金矿, 破坏包裹金的组织从而使金裸露, 适合于处理含硫、砷较高的金精矿中金的回收, 该工艺处理速度快, 适应性较强, 综合回收效果好; 缺点是焙烧过程中产生大量的 SO_2 、 As_2O_3 等有毒气体, 环境污染严重, 工艺对环保设备要求严格, 工艺流程长, 设备投资大, 对于中小黄金矿

山难以推广应用。加压氧化法是在加压容器内,控制一定的温度和压力,对难处理金矿进行预处理,使硫化矿氧化,并将氧化解离出来的重金属和硫酸盐除去,然后采用氰化或其他浸金的方法进行浸取,该方法是替代焙烧法的较好方法,反应在液相中进行,不产生废气,氧化彻底,对物料成分不太敏感,环境友好,预氧化时间短,生产灵活性大,可回收其它有价金属如锌、铜等,与焙砂法相比有明显的优越性^[2-4]。

为了满足国内从难处理高砷多金属矿中回收金的技术要求,推广加压氧化预处理工艺,本文开展了在酸性介质中采用加压氧化多金属矿-硫脲浸出金银的工艺实验研究。

1 实验部分

1.1 矿样

实验用矿样取自云南某地高砷多金属矿,该矿物主要以黄铁矿、毒砂、闪锌矿、方铅矿、磁黄铁矿为主,夹杂有少量的黄铜矿和辉锑矿。脉石矿物主要为石英,其次为白云石、白云母、方解石和石膏等。主要载金矿物为黄铁矿、毒砂和石英,金粒的嵌存状态主要为赋存于黄铁矿及石英中的包裹金和赋存于黄铁矿、毒砂及石英的晶隙间的晶隙金。矿样的主要化学成分分析结果如表 1 所示。

表 1 高砷多金属矿的化学成分

Tab.1 The chemical composition of high arsenic poly-metallic ore

元素	Zn	Fe	Pb	Sb	Cu	As	S
含量/%	3.79	30.00	6.49	0.64	0.48	8.62	27.94
元素	C	Au*	Ag*	In*	SiO ₂	CaO	MgO
含量/%	0.62	38.1	212.5	29.6	12.78	2.36	0.50

*: 单位为 g/t

由表 1 可见,该矿砷、铁、硫的含量比较高,占总量的 66.56%,有价金属元素有锌、铅、锑、铜,稀贵金属有金、银和铟,该矿样属于典型的高砷多金属矿。

1.2 试剂及主要设备

试剂:分析纯的硫酸(H₂SO₄),工业纯瓶装 O₂(含量>99.5%),表面活性剂(吉林图门山力造纸厂生产的木质素磺酸钠)。

设备:容积为 2 L 的钛制高压釜、FDK 型控温

仪、真空抽滤机、水浴锅和电动机械搅拌器。

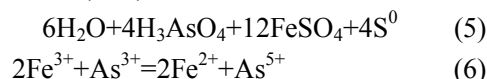
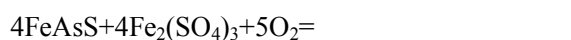
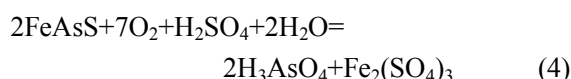
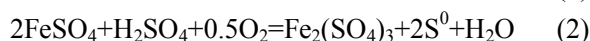
1.3 实验方法及原理

本实验研究采用高砷多金属矿加压氧化酸浸-硫脲浸金银的工艺,在研究过程中重点进行了高砷多金属矿预处理加压氧化酸浸试验,考察硫酸浓度、矿样粒度、反应时间及反应温度对硫脲浸出金、银浸出率的影响。

加压氧化酸浸预处理实验过程:实验在 FDK-高压釜中进行,每次实验使用高砷多金属矿样 120 g,在 2 L 釜胆内加入物料、硫酸溶液和表面活性剂木质素磺酸钠,放入高压釜密封后,开始加热升温,并同时启动搅拌和通氧气。待温度升至要求反应温度时,开始记录浸出时间。反应完成后,停止通氧气,用冷却水冷却至 80℃,打开高压釜,取出料浆、过滤。渣干燥后进行硫脲浸出金、银试验,硫脲浸出试验在水浴锅中进行。

硫脲浸出实验条件:加压浸出渣 50 g,矿浆浓度 12.5%,H₂SO₄调 pH=1.0~1.5,硫脲浓度为 15 g/L,Fe³⁺浓度 3.6 g/L,尿素及木质素磺酸钠为渣重的 1%,在 35℃下浸出 2 h。

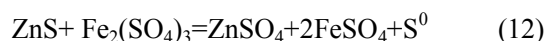
高砷多金属矿中主要矿物为黄铁矿(FeS₂)、毒砂(FeAsS)、闪锌矿(ZnS)、方铅矿(PbS)、磁黄铁矿(Fe_{1-x}S),夹杂有少量的黄铜矿(CuFeS₂)和辉锑矿(Sb₂S₃),在加压氧化酸浸过程中,它们分别可能发生的化学反应为^[5]:



(10)式中,Me代表Fe或Cu或Zn。



反应中生成的 FeSO₄ 进一步被氧化生成 Fe₂(SO₄)₃,生成的 Fe₂(SO₄)₃ 又与 ZnS 等硫化物发生以下反应:



从而起到加速浸出过程的作用,所生成的 FeSO₄ 又

按(2)反应再生成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

由以上反应可以看出, 加压酸浸过程中, 黄铁矿、毒砂、闪锌矿、方铅矿等在有氧气的作用下, 生成硫酸盐及单质硫, 生成的可溶性硫酸盐可通过萃取法回收有价金属锌、铜及稀散金属铟。高温条件下继续氧化可生成硫酸根, 而不产生单质硫, 因此加压酸浸过程也是一个产酸的过程。毒砂反应生成的 As^{3+} 在一定条件下可以被 Fe^{3+} 氧化成 As^{5+} 。黄铁矿是决定加压酸浸过程中砷的氧化状态的主要因素, 尽管 Fe^{3+} 是强氧化剂, 但不能直接将 As^{3+} 氧化成 As^{5+} , 而需与黄铁矿共同作用才能氧化 As^{3+} 。高砷多金属矿通过加压氧化酸浸预处理, 打开了包裹, 同时金和银得到富集。

2 结果与讨论

2.1 多金属矿直接硫脲浸出实验

硫脲浸出条件: 取 50 g 高砷多金属矿, 磨矿粒度为 -0.044 mm 占 90%, 矿浆浓度 12.5%, 用 H_2SO_4 调 pH 为 1.0~1.5, 硫脲浓度为 15 或 30 g/L, Fe^{3+} 浓度 4 g/L, 尿素及木质素磺酸钠为矿量的 1%, 在 35°C 下浸出 2 h。直接硫脲浸出试验结果见表 2。

表 2 直接硫脲浸出实验结果

Tab.2 Test results of direct thiourea leaching

硫脲浓度 (g/L)	原矿含量		浸出渣中含量		浸出率	
	金/(g/t)	银/(g/t)	金/(g/t)	银/(g/t)	金/%	银/%
15	38.1	212.5	33.8	147.6	11.29	30.54
30	38.1	212.5	32.7	145.2	14.17	31.67

从表 2 可知, 一般条件下的直接硫脲浸出, 金和银的浸出率都较低, 即使把硫脲浓度从 15 g/L 提高到 30 g/L 也无法提高它们的浸出率, pH 值控制在 1.0~1.5 可防止 Fe^{3+} 水解及硫脲氧化分解。金银浸出率低是由于矿中存在包裹金银浸出的有害元素砷、铁、锑、硫等。因此, 要提高金银浸出率需对原矿进行预处理。

2.2 硫酸浓度对金银浸出率的影响

加压氧化酸浸条件: 高砷多金属矿 120 g (-0.044 mm 占 90%), 液固比 6:1, 搅拌转速 700 r/min, 浸出温度 180°C , 浸出时间 3 h, 氧气压力 1.4 MPa, 改变硫酸浓度分别为 25、50、70、100 和 120 g/L, 浸出渣干燥称重后分别取 50 g 进行硫脲浸出实验。

金银浸出率与硫酸浓度的关系如图 1 所示。

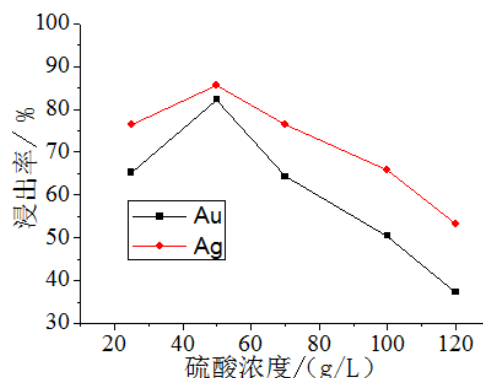


图 1 硫酸浓度对金银浸出率的影响

Fig.1 Sulphuric acid concentration on leaching rate of gold and silver

由图 1 的结果可以看出, 高砷多金属矿通过加压氧化酸浸预处理, 金银浸出率高于原矿直接硫脲浸出, 硫酸浓度为 25 g/L 时, 金浸出率为 65.24%, 银浸出率为 76.42%, 硫酸浓度为 50 g/L 时, 金浸出率提高至 82.25%, 银浸出率提高至 85.49%, 而后随着硫酸浓度的继续增加金银浸出率逐渐降低, 在硫酸浓度为 120 g/L 时, 金浸出率降至 37.17%, 银浸出率降至 53.21%。因此, 加压氧化酸浸预处理高砷多金属矿, 硫酸浓度不是越高越好。低酸度下的反应, 生成的硫酸铁发生水解形成赤铁矿; 高酸度下的反应, 生成的硫酸铁形成铁矾化合物。形成赤铁矿对随后的金银浸出有利^[5]。反应生成的元素硫不是一种中间产物, 事实上存在两个相互竞争的化学反应, 一个是元素硫, 一个是硫酸根, 硫酸浓度过高, 生成的元素硫无法转化成硫酸根, 元素硫包裹在矿物表面, 使反应难以继续进行; 硫酸浓度高, 反应溶液粘度变大, 反应扩散速度较慢, 影响预处理效果。由此可见, 合适的硫酸浓度为 50 g/L。

2.3 矿样粒度对金银浸出率的影响

加压氧化酸浸条件: 高砷多金属矿 120 g, 液固比 6:1, 搅拌转速 700 r/min, 浸出温度 180°C , 浸出时间 3 h, 氧气压力 1.4 MPa, 硫酸浓度 50 g/L, 改变矿样粒度分别为 -0.074 mm (占 95%), -0.044 mm (占 90%), -0.037 mm (占 95%), -0.030 mm (占 90%), 浸出渣干燥称重后分别取 50 g 进行硫脲浸出实验。金银浸出率与矿物粒度的关系如图 2 所示。

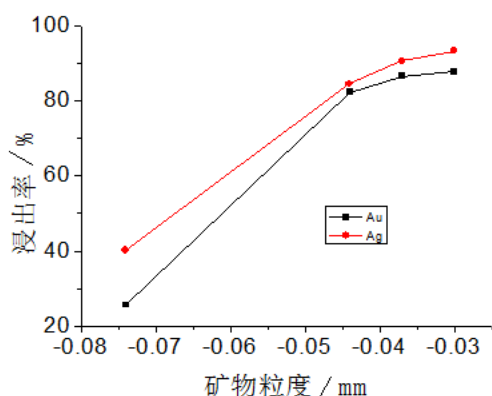


图 2 矿物粒度对金银浸出率的影响

Fig.2 Mineral particle size on leaching rate of gold and silver

由图 2 的结果可以看出,高砷多金属矿粒度大小对金银浸出率影响较大,在相同的加压氧化酸浸条件下,金银浸出率随着矿物粒度的变小而增大,矿物粒度从 -0.074 mm 逐步变细至 -0.030 mm,金浸出率从 25.64%提高至 90.68%,银浸出率从 40.12%提高至 93.34%。含金银的矿物以微细粒形态嵌布在黄铁矿、毒砂、方铅矿中,嵌布粒度仅有数个微米,要使其裸露出来,就需要细磨。因此,矿物粒度越细,预处理后金银浸出率越高;粒度越细,反应效果越好,但考虑到磨矿成本,合适的矿物粒度以 -0.044 mm 为佳。

2.4 反应时间对金银浸出率的影响

加压氧化酸浸条件:高砷多金属矿 120 g (-0.044 mm 占 90%),液固比 6:1,搅拌转速 700 r/min,浸出温度 180℃,氧气压力 1.4 MPa,硫酸浓度 50 g/L,改变浸出反应时间分别为 2、3、4、5 h,浸出渣干燥称重后分别取 50 g 进行硫脲浸出实验。金银浸出率与浸出反应时间的关系如图 3 所示。

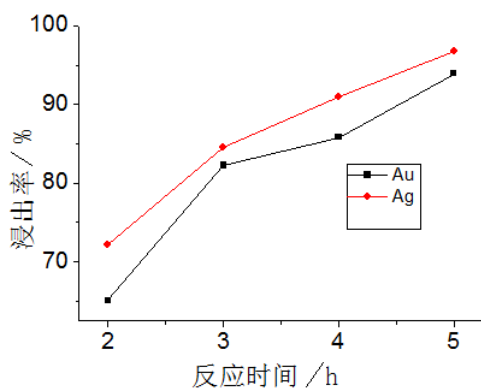


图 3 浸出时间对金银浸出率的影响

Fig.3 The times on leaching rate of gold and silver

由图 3 可知,浸出时间对金银浸出率的影响也较大,加压氧化酸浸反应时间应在 3 h 以上,因为高砷多金属矿需要硫酸的持续渗透及氧气的不断氧化才能使绝大部分有价金属锌、铅、铜和铟被溶浸出来。加压酸浸 5 h,金浸出率可达到 93.94%,银浸出率可达到 96.85%。因此,要提高金银浸出率,加压酸浸反应时间应在 3 h 以上。

2.5 反应温度对金银浸出率的影响

加压氧化酸浸条件:高砷多金属矿 120 g (-0.044 mm 占 90%),液固比 6:1,搅拌转速 700 r/min,氧气压力 1.4~2.0 MPa,硫酸浓度 50 g/L,浸出反应时间 3 h,改变浸出反应温度分别为 170、180、190 和 200℃,浸出渣干燥称重后分别取 50 g 进行硫脲浸出实验。金银浸出率与浸出反应温度的关系如图 4 所示。

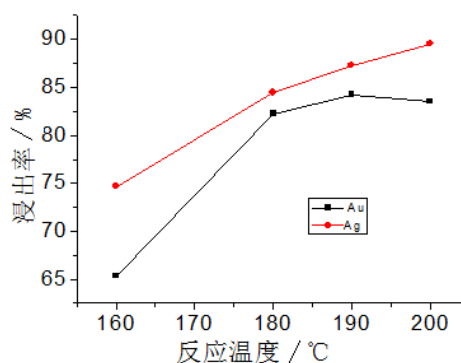


图 4 浸出温度对金银浸出率的影响

Fig.4 The temperature on leaching rate of gold and silver

由图 4 可知,温度对浸出率的影响显著,当温度从 160℃升高至 200℃时,金浸出率从 65.34%提高到 83.54%,银浸出率从 74.68%提高到 89.56%。温度高,反应形成的元素硫少,有助于硫脲浸出金银。温度越高要求釜耐压能力越强,对设备的要求就越加严格,因此,合适的温度控制在 180℃即可。

3 结论

(1) 高砷多金属矿直接硫脲浸出金银浸出效果较差,通过加压氧化酸浸预处理可大幅度提高金银的浸出率。

(2) 高砷多金属矿加压氧化酸浸预处理的较佳技术条件为:矿物粒度 -0.044 mm 占 90%,液固比 6:1,搅拌转速 700 r/min,氧气压力 1.4 MPa 以上,

硫酸浓度 50 g/L, 浸出反应时间 3 h 以上, 浸出反应温度 180℃。

(3) 硫脲浸出较佳条件为: 矿浆浓度 12.5%, H_2SO_4 调 pH 值为 1.0~1.5, 硫脲浓度为 15 g/L, Fe^{3+} 浓度 3.6 g/L, 尿素及木质素磺酸钠为渣重的 1%, 在 35℃ 下浸出 2 h。

(4) 采用加压氧化酸浸预处理高砷多金属矿, 最佳条件下金、银浸出率均能达到 90% 以上。

参考文献:

- [1] 张兴仁, 傅文章. 国内外主要类型难浸金矿的处理方法[J]. 国外金属矿选矿, 1998(7): 2-6.
- [2] 杨玮, 覃文庆, 刘瑞强, 等. 高砷难处理金精矿细菌氧

化-氰化提金[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1151-1157.

Yang W, Qin W, Liu R, et al. Extraction of Au from high arsenic refractory gold concentrate by bacterial oxidation-cyanidation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1151-1157.

- [3] Ehrlich H L. Past, present and future of biohydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2): 127-134.
- [4] 孙全庆. 难处理金矿石的碱法加压氧化预处理[J]. 湿法冶金, 1999(2): 14-18.
- [5] 杨显万, 邱定藩. 湿法冶金: 2 版[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 263-269.

(上接第 36 页)

- [8] Zhan L, Xu Z. Application of vacuum metallurgy to separate pure metal from mixed metallic particles of crushed waste printed circuit board scraps[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(20): 7676-7681.
- [9] Kovalevski S V, Kosyakov V I, Shelpakova I R. Cadmium purification by vacuum distillation in the presence of its oxide: thermodynamic modelling and experiment[J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 167(1): 208-211.
- [10] 周清平, 戴永年, 胡劲, 等. 真空蒸馏法从含铊渣中脱除镉的研究[J]. 稀有金属, 2009, 33(5): 733-736.
- Zhou Q, Dai Y, Hu J, et al. Removing Cd, Zn from thallium-containing dregs by vacuum distillation[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(5): 733-736.

- [11] 魏昶, 罗天娇. 真空法从粗钢中脱除镉锌铋铊铅的研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(6): 852-856.
- Wei C, Luo T. Removing Cd, Zn, Tl, Pb, Bi from crude indium by vacuum process[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(6): 852-856.
- [12] 库巴谢夫斯基 O, 奥尔考克 C B. 冶金热化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985.
- [13] Hultgren R, Desai P D, Hawkins D T, et al. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys [M]. Am Soc Metals, Metals Park, 1973.
- [14] 戴永年, 杨斌. 有色金属真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 19-86.