

某金矿热压氧化后氰化浸金氰化钠消耗实验研究

罗 星, 李尽善, 周卫宁*, 冯吉福, 马荣锴

(中国有色桂林矿产地质研究院有限公司, 广西 桂林 541004)

摘 要: 简要介绍了我国难处理金矿资源现状、难选冶原因、预处理方法, 详细分析了该类资源中有害元素热压氧化过程的化学过程。针对某金矿热压氧化渣进行了炭浸氰化实验, 考察了 pH、调浆时间、底炭浓度、浸出时间对氰化钠消耗量的影响。实验证明, 经过热压氧化, 能够降低炭浸氰化过程中的氰化钠消耗量及氰化时间。针对实验样, 氰化钠消耗量仅为 0.27~0.29 kg/t, 浸出时间为 2~4 h, 浸出率为 95.34%。

关键词: 有色金属冶金; 难处理金矿; 热压氧化; 氰化钠; 炭浸法

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)04-0051-05

Research on the Dosage of Sodium Cyanide Used for Leaching Refractory Gold Ore after Pressure Oxidation Procedure

LUO Xing, LI Jinshan, ZHOU Weining*, FENG Jifu, MA Rongkai

(China Nonferrous Metal Guilin Geology and mining Co. Ltd., Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: The current situation of resource of refractory gold ore in China is briefly described, the reasons for difficulty in leaching and mineral processing, and pretreatment methods. The chemical process of harmful elements in the hot pressure oxidation is also discussed. Cyanide leaching tests of the refractory gold ore after the pressure oxidation were carried out, and the effects of the consumption of sodium cyanide, pH, pulping time, bottom carbon concentration and leaching time were investigated. The results show the pressure oxidation can reduce consumption of sodium cyanide and save the time in carbon leaching process. The leaching percentage of gold increased to 95.34% even when sodium cyanide consumption was 0.27~0.29 kg/t and the leaching time was 2~4 h.

Key words: nonferrous metallurgy; refractory gold ore ; pressure oxidation; sodium cyanide; carbon in leaching

在我国已查明的 3000 多吨独立金矿资源储量中, 难处理资源约占 1000 吨, 主要集中在滇黔桂和陕甘川等地区^[1]。随着表层的、易处理的金矿资源被大量开发利用, 易处理金矿资源日益枯竭, 现在大部分黄金企业都面临开发利用深部和难处理金矿资源的境地。难处理金矿资源造成难选冶特性的原因很多, 可能是“双重”或者“多重”原因, 可以用 5 个方面的因素概括^[2-4]: ① 金呈现亚显微结构,

小于 10 μm , 有些呈现浸染状或者包裹状, 一般磨矿难以打开这种包裹; ② 金矿物的载体硫化物少或者是金与脉石矿物共生关系密切, 尤其是存在于硅酸盐或者石英中的金, 不仅难以浮选回收, 在某些特定的预处理方法下也难以回收; ③ 金与不利于氰化浸出的黄铁矿、砷黄铁矿、硫化铜矿物等共生, 或者是赋存于这类矿物晶格中, 如果不经预处理不仅金回收率低, 而且氰化物消耗也高, 导致生产

收稿日期: 2015-03-27

基金项目: 中国有色集团科技计划项目(2014KJJH02)、广西科学研究与技术开发计划项目(桂科攻 14122006-25)。

第一作者: 罗 星, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 湿法冶金。E-mail: 570492050@qq.com

*通讯作者: 周卫宁, 男, 教授级高级工程师, 研究方向: 资源综合利用。E-mail: 116i@163.com

无法进行;④ 矿石中含有砷、铜、锑、汞、碲等杂质元素,该类杂质元素,如果在预处理或者浸出过程中处理不当,将致使金表面钝化,影响金的浸出速率及浸出率,或者增加氰化物的消耗量;⑤ 矿石中含有“劫金”性物质,该类“劫金”性物质主要是有机碳或者是石墨炭,以及部分粘土矿物,该类物质将吸附已经氰化浸出的金,导致金的浸出率低。

针对难处理金矿资源,目前的应用方法是进行预处理,预处理的方法主要是焙烧法、热压氧化法、生物氧化法和化学氧化法等。热压氧化法是一种和焙烧法、生物氧化法相匹敌的预处理方法,与另外 2 种方法相比有其独特的优势,热压氧化法工艺成熟。自 1985 年在美国迈克劳林建立第一座工厂至今,目前世界上至少有 15 家以上公司投入运行^[5]。热压氧化反应速度快,可在较短时间内完成硫化物矿物的氧化,且氧化彻底;同时砷和铁可形成稳定态的砷酸铁,多余的铁和硫经氧化可形成氧化铁和硫酸;矿石中存在的杂质元素,热压氧化后经过洗涤可进入酸液中,减少对后续氰化的影响,可以缩短氰化时间或降低氰化物的用量。本文对某金矿在热压氧化氰化浸金过程中氰化钠的消耗进行研究。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料来自贵州省某金矿,金的直接氰化浸出率为 9%,属于难处理金矿,该矿主要元素含量为:金 4.1 g/t、砷 0.37%、碳 1.52%、硫 6.3%,其光谱分析结果如表 1 所示。

表 1 金矿光谱分析结果

Tab.1 Constituents of gold sample

元素	Cu	Pb	Zn	Ag	Co	Ni	V
含量/ 10^{-6}	40	25	55	0.8	20	50	180
元素	Ti	Mn	Cr	W	Sn	Mo	As
含量/ 10^{-6}	10000	300	150	10	4	5	>1000
元素	Sb	Bi	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂
含量/ 10^{-2}	<10	0.3	≥10	7	5	<0.2	>50

其他实验原料:氰化钠,广州化学试剂厂,纯度≥95%;椰壳活性炭,河北承德净达活性炭制造公司,6~16 目。

1.2 实验设备

恒温水浴锅(金坛天竟实验仪器厂,HH-601

型);电动搅拌机(上海司乐仪器有限公司,HD2004W 型)。

1.3 实验方法

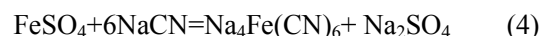
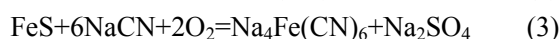
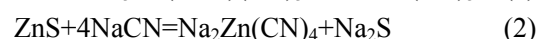
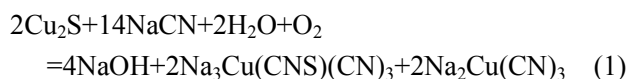
该矿经过一定条件下的热压氧化并洗涤过滤后,用氧化钙调浆,一定时间后加入一定量的 6~16 目椰壳活性炭,用炭浸工艺(CIL)浸金,浸出完成后用 40 目标准筛筛出活性炭,浸出渣洗涤后采用王水溶样-泡沫塑料吸附,ICP-OES 测定金含量。浸出溶液分析氰化钠含量,氰化钠分析采用硝酸银滴定法。

2 结果与讨论

2.1 热压氧化预处理降低氰化钠消耗原理

通过对难处理金矿“双重”或者“多重”难选冶特性分析知道,金的载体矿物主要是硫化物矿物,包括黄铁矿、毒砂、闪锌矿、硫化铜矿等,硫化物矿物的存在是造成氰化物大量消耗的主因,特别是经过浮选过的金精矿,硫化矿物得以富集,杂质元素含量高。同时,如果氧化或者洗涤不充分,会导致矿浆中存在低价态硫元素以及 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等离子,也是造成氰化钠消耗过大的主要原因。

硫化物矿物与氰化钠反应主要生成金属络合物,反应如下^[6-8]:



硫与氰化钠反应生成硫氰酸盐,反应如下:



从(1)~(5)可知,1 单位质量的 Cu_2S 、 ZnS 、 FeS 、 FeSO_4 、S 分别需要消耗 2.16、2.01、3.34、1.94 和 1.53 单位质量的 NaCN,同时还需要消耗矿浆中的氧气。所以,为了降低氰化物的消耗量,需要控制矿浆中铜在 0.1% 以下,同时硫化物矿物进行充分的氧化,避免生成 S、 Fe^{2+} 等离子。

热压氧化预处理一般控制温度为 170~225℃,压力为 1100~3200 kPa 及氧分压为 350~700 kPa,并且可以在 1~3 h 内使硫化物达到完全氧化,被包裹金暴露出来^[9]。热压氧化预处理过程,硫化矿物可被氧化及水解沉淀成赤铁矿、碱式硫酸铁、黄钾铁矾、臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和(或)碱式砷酸铁,多余的硫、铁氧化成硫酸和 Fe^{3+} ,铜和锌等硫化矿物可氧化成硫酸盐,在洗涤过滤中除去^[10]。总而言之,

热压氧化预处理通过较高的氧化率, 同时可通过氧化渣的洗涤过滤除去大部分杂质离子, 达到缩短氰化浸出时间和降低氰化钠消耗的目的。

本研究使用的氰化浸出原料是对贵州省某金矿采用热压氧化后获得, 热压氧化具体条件为: 氧分压 0.8 MPa, 温度 230℃, 矿浆浓度(质量分数, 下同)为 25%, 氧化反应 4 h。

2.2 矿浆 pH 值对氰化钠消耗的影响

氰化钠的水解与矿浆 pH 有很大的关系, 如果控制不当, 将是造成氰化物消耗的主因, 在 pH 较低条件下, 氰化钠会水解生成 HCN 而损失, 当 $\text{pH} \geq 9.5$, 氰化钠的分解才很缓慢。高压釜热压氧化预处理后的浸渣呈酸性, 需要在 CIL 氰化浸金之前加碱将矿浆调至碱性($\text{pH} \geq 9.5$), 本实验选用氧化钙(石灰)作为 pH 调节试剂。由于氧化钙粉加入矿浆不能迅速溶解, 在本实验中调浆时间为 12 h, 然后加氰化钠浸金。浸金条件为: 氰化钠初始浓度 0.725 g/L, 矿浆浓度 25%, 在室温下浸出 24 h。考查了氧化钙用量或矿浆 pH 值对氰化钠消耗的影响, 实验结果见图 1。

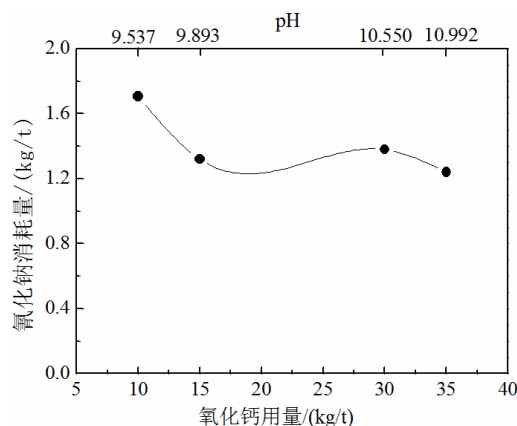


图 1 CaO 用量与矿浆 pH 值对氰化钠消耗的影响

Fig.1 The relationship between the amount of CaO/pH and consumption of NaCN

从图 1 可以看出, CaO 的用量对氰化钠的消耗有一定的影响, 即 CaO 用量增加或矿浆 pH 值增高时, 氰化钠消耗有降低的趋势, CaO 用量达到 35 kg/t 时($\text{pH}=10.992$), 浸出 24 h, 氰化物的消耗量为 1.24 kg/t。

在氰化浸出过程中, 有部分伴生矿物发生副反应可生成一些酸性化合物, 以及在热压氧化过程中, 溶解形成的离子对金的浸出起抑制作用或者消耗氰化物, 必须对矿浆进行浆化预处理, 消除以上因素

的影响。同时测定了调浆时间对氰化物消耗影响, 实验结果见图 2。

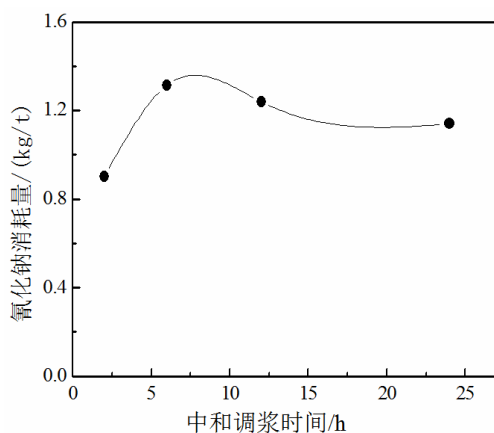


图 2 中和调浆时间对氰化钠消耗量的影响

Fig.2 The relationship between the time of neutralization and consumption of NaCN

从图 2 可以看出, 随着调浆时间的延长, 氰化钠的消耗量无显著变化。因此, 以下实验均采用加入氧化钙 35 kg/t, 调浆时间 2 h 以上进行。

2.3 底炭浓度对氰化钠消耗的影响

在氰化钠初始浓度 0.725 g/L, 室温, 浸出时间 24 h 条件下, 研究了底炭浓度对氰化钠消耗的影响, 实验结果见图 3。

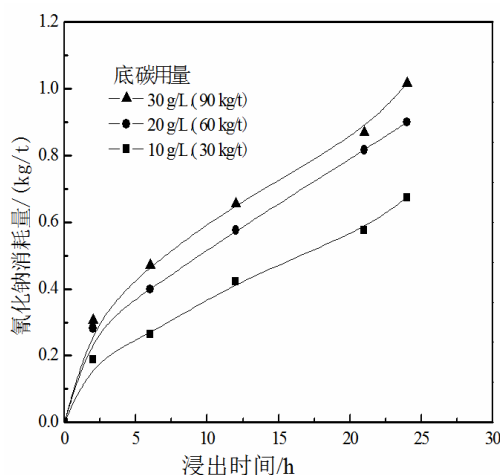


图 3 底炭浓度对氰化物消耗量的影响

Fig.3 The relationship between the concentration of carbon and consumption of NaCN

在有活性炭存在的条件下, 额外发生的活性炭催化氧化反应是导致氰根损失高的原因, 存在着一种消耗氧并产生氰酸根离子的反应机理, 取决于溶

液的不同情况,所产生的部分氰酸根会分解而生成氨、碳酸根及尿素的某种混合物,另外一些氰根由于活性炭吸附而损失^[11]。图 3 的结果显示,底炭浓度不同,氰化钠的消耗量不同,底炭浓度越大,氰化钠的消耗量越大;如果浸出反应进行到 24 h,加入活性炭量为 30 kg/t,氰化钠消耗不到 0.7 kg/t;但当活性炭加入量为 90 kg/t 时,氰化钠消耗高于 1.0 kg/t,同时在相同的活性炭底炭用量下,随着浸出时间的延长,氰化钠的消耗量也一直增加,说明活性炭对氰化钠存在一定的催化分解作用,从氰化物消耗以及金的吸附考虑,实验选用底炭浓度为 20 g/L (60 kg/t)。

2.4 氰化钠初始浓度对自身消耗的影响

对氰化钠浓度对自身消耗的影响进行了测定,结果见图 4。

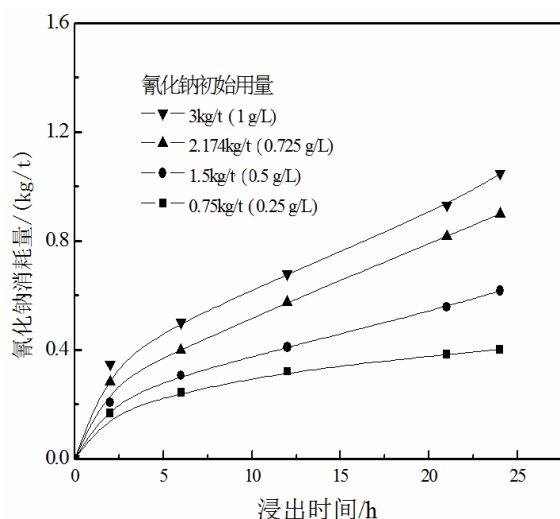


图 4 氰化钠初始浓度对氰化物消耗的影响

Fig.4 The relationship between the concentration of NaCN and consumption of NaCN

采用氰化法回收黄金,在保证金的浸出率的前提下,应尽可能的降低浸出作业的氰化钠浓度,可降低氰化钠的消耗以及减轻后续废水回用的处理工作量。在合理 pH 条件下,氰化钠浓度过高,是导致水解的主因,同时,随着溶液中氰化钠浓度的增大,杂质离子(如 Cu^{2+} 、 Fe^{2+})与氰化物络合反应速率显著增加,在工业生产中,通过降低初始氰化钠浓度达到降低氰化钠消耗也得到证实^[12-15]。从图 4 可以看出,不同氰化钠初始浓度对氰化物的消耗量有显著影响,即氰化钠初始浓度越低,氰化钠的消耗量越少。因此,实验选用氰化物初始浓度为 1.5 kg/t (0.5 g/L)的加入量为好。

2.5 浸出时间对氰化钠消耗的影响

在氰化钠浓度 0.5 g/L (1.5 kg/t),矿浆浓度 25%,底炭浓度 20 g/L (60 kg/t),室温条件下,测定了浸出时间对氰化物消耗的影响,结果见图 5。

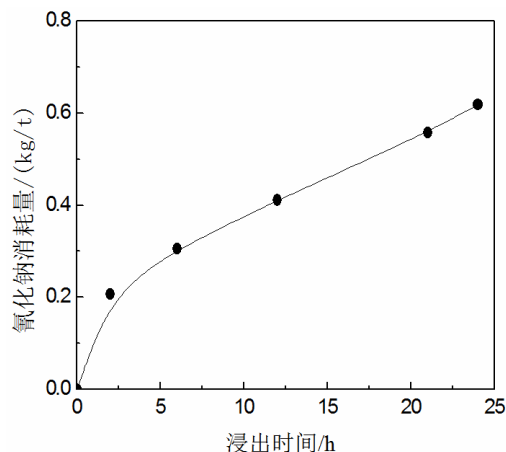


图 5 浸出时间氰化钠消耗量的影响

Fig.5 The relationship between the leaching time and consumption of NaCN

从图 5 可以看出,随着浸出时间的延长,氰化钠的消耗量不断的增加,当浸金反应进行 2 h,氰化钠消耗为 0.23 kg/t,当浸出 24 h,其消耗增加到 0.64 g/t。所以,对该矿应选用最佳的浸出时间 2~4 h 为适宜,同时金也在 2~4 h 内已经完成氰化浸出。

2.6 常规氰化浸出和 CIL 浸出氰化钠消耗的比较

常规氰化浸金条件为:氰化钠初始浓度 0.5 g/L、氧化钙用量 35 kg/t(矿)、室温,浸出 24 h。CIL 浸金实验与该条件相同,但在加活性炭 20 g/L 条件下进行,常规氰化浸出和 CIL 浸出实验结果见图 6。

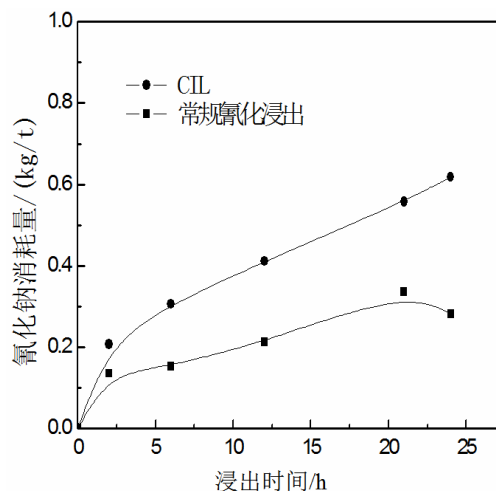


图 6 常规氰化浸出和 CIL 浸出对氰化钠消耗量的影响

Fig.6 The effect of conventional cyanide leaching and CIL on cyanide consumption

从图 6 可以看出, 在本实验条件下, CIL 与常规氰化浸出工艺相比, 氰化钠消耗增加了: 当浸金反应到 2 h, 常规浸金条件下氰化钠消耗为 0.14 kg/t, CIL 浸金为 0.22 kg/t; 浸出 24 h, 氰化钠消耗由 0.30 kg/t 增加到 0.62 kg/t, 其主要原因可能是活性炭对氰化钠存在吸附和催化分解作用。

2.7 优化条件验证实验

研究结果表明, CaO 添加量为 35 kg/t 为宜; 矿源中金的氰化浸出动力学较快, 氰化钠浓度 (0.75~3.0 kg/t)对金浸出率无明显影响, 但氰化钠消耗则随着氰化钠浓度增加而增加。综合上述结果, 优化浸取条件为: 首先加 CaO 35 kg/t 调节矿浆 pH 值≈10.5, 氰化钠初始浓度 0.5 g/L, 矿浆浓度 25%, 活性炭浓度 20 g/L, 室温下进行浸金验证, 结果列于表 2。

表 2 CIL 浸出综合条件验证试验结果
Tab.2 Test results of CIL synthesis conditions

No.	原矿品位/(g/t)	氰化浸出渣品位/(g/t)	终点氰化物浓度/(g/L)	金浸出率/%	氰化钠消耗/(kg/t)
1	4.45	0.21	0.414	95.34	0.27
2	4.45	0.21	0.404	95.34	0.29

表 2 结果显示, 在 CIL 浸出综合条件下进行的验证实验结果重复性好, 氰化钠消耗获良好结果。在该条件下, 氰化钠的消耗仅为 0.27~0.29 kg/t。

3 结论

- (1) 难处理金矿目前最有效的处理方法是进行预处理, 而热压氧化是适用范围最广的方法, 针对氰化过程对氰化物消耗造成重大影响的杂质元素, 通过热压氧化过程的走向分析, 各元素通过氧化后形成对氰化物消耗不造成影响的物相, 达到降低氰化物消耗的目的。
- (2) 通过对某难处理金矿(原矿)经过热压氧化后的渣进行氰化试验(CIL)研究, 重点研究了氰化过程中的氧化钙用量、调浆时间、底炭浓度、氰化钠初始浓度因素对氰化钠消耗的影响, 得出最佳工艺参数为: CaO 用量为 35 kg/t, 调浆时间 2 h, 底炭浓度为 60 kg/t, 氰化钠初始浓度 1.5 kg/t, 浸出时间 2~4 h, 在该参数下, 氰化钠的消耗仅为 0.27~0.29 kg/t, 金的浸出率为 95.34%。

参考文献:

[1] 席立永, 马金虎, 戴首平, 等. 我国黄金矿产资源与地质勘查形势的初步分析[J]. 西部探矿工程, 2011, 23(1): 129-131.

[2] 宋鑫. 中国难处理金矿资源及其开发利用技术[J]. 黄金, 2009, 30(7): 46-49.

Sun X. Refractory gold resources and relevant development and utilization technology in China[J]. Gold, 2009, 30(7): 46-49.

[3] 刘志楼, 杨天足. 难处理金矿的处理现状[J]. 贵金属, 2014, 35(1): 79-83.

Liu Zhilou, Yang Tianzu. Treatment status for refractory gold ores[J]. Precious Metals, 2014, 35(1): 79-83.

[4] 孙春宝, 魏德洲. 国内外难处理金矿资源的开发利用[J]. 国外金属矿选矿, 1996, 33(3): 3-5.

[5] 谭希发. 难处理金矿的热压氧化预处理技术[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2012(9): 38-43.

Tan Xifa. Pressure oxidation pretreatment technology on refractory gold ore[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2012(9): 38-43.

[6] 王洪忠. 降低金精矿浸出氰化钠用量的研究[J]. 黄金, 2007, 28(11): 34-36.

Wang Hongzhong. Research on reduction of sodium cyanide dosage in gold concentrate leaching[J]. Gold, 2007, 28(11): 34-36.

[7] 田治龙, 李中宇, 李瑞萍. 探讨降低氰化钠用量的新思路[J]. 有色金属: 选矿部分, 2002(6): 40-42.

[8] 徐天允, 王德荣, 吕建业. 降低氰化钠消耗的研究[J]. 黄金, 1991, 12(7): 41-44.

Xu Tianyun, Wang Derong, Lu Jianye. Study on lowering consumption of NaCN[J]. Gold, 1991, 12(7): 41-44.

[9] 张兴仁. 难浸金矿加压浸出工艺现状[J]. 国外黄金参考, 1991(10): 16-24.

[10] 张文波. 加压氧化浸出工艺的机理研究[J]. 黄金科学技术, 2011, 19(5): 40-44.

Zhang Wenbo. Research on the mechanism of pressure oxidation leaching process[J]. Gold Science and Technology, 2011, 19(5): 40-44.

[11] Adams M D, 许根福. 提金过程中氰根的化学行为-有/无活性炭存在时氰根损失的动力学[J]. 湿法冶金, 1991(04): 21-25.