

焙烧氰化尾渣提金工艺研究现状

丘世澄^{1,2}, 胡真², 邱显扬^{2*}

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083; 2. 广东省资源综合利用研究所, 广州 510651)

摘要: 焙烧氧化过程中铁物相出现熔融或再结晶, 对金造成二次包裹, 使焙砂中部分金仍难以浸出, 导致焙烧氰化尾渣金品位较高。破坏尾渣中铁氧化物对金的包裹可提高金的浸出率。综述了焙烧氰化尾渣主要提金工艺, 包括直接酸溶法、还原焙烧法、氯化法、炼铁-电解法、硫酸熟化法和硫脲法等。直接酸溶工艺简单, 金浸出效果较差; 还原焙烧法金浸出率高, 但工艺复杂、能耗大; 氯化焙烧法对矿石适应性强, 可综合回收有价金属, 但基建及维护费用高; 炼铁-电解法在富集金的同时可获得纯铁产品, 对矿石有较高的要求; 硫酸熟化法显著提高金银浸出率, 与直接酸溶法相比, 所需更高的温度与酸度; 硫脲法反应速率快、选择性好, 但生产成本较高。

关键词: 有色金属冶金; 氰化尾渣; 铁氧化物; 包裹金; 提金

中图分类号: TD954 **文献标识码:** A **文章编号** 1004-0676(2019)03-0084-08

Research Status of Gold Extraction Process of Roasting Cyanide Tailings

QIU Shicheng^{1,2}, HU Zhen², QIU Xianyang^{2*}

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510651, China)

Abstract: During the roasting oxidation process, the iron phase appears to melt or recrystallize, causing secondary encapsulation of gold, making it difficult for some gold in the calcined to be leached, resulting in higher gold grade in roasting cyanide tailings. Destroying iron oxide in the tailings can increase the leaching percentage of gold. The main gold extraction processes of roasting cyanide tailings were reviewed, including direct acid dissolution, reduction roasting, chlorination, iron making-electrolysis, sulfuric acid ripening method and thiourea method. The direct acid dissolution process is simple, but the gold leaching effect is poor. The reduction roasting method has high gold leaching percentage, but the process is complicated and the energy consumption is high. The chlorination roasting method has strong adaptability to ore and can comprehensively recover valuable metals, but infrastructure and maintenance costs high. The iron-electrolysis method can obtain pure iron products while enriching gold, which has higher requirements on ores. The sulfuric acid ripening method significantly increases the leaching percentage of gold and silver, and requires higher temperature than direct acid dissolution. Thiourea method has a fast reaction rate and good selectivity, but the production cost is high.

Keywords: nonferrous metallurgy; cyanide tailings; iron oxide; gold package; gold extraction

氰化尾渣为含金矿石经氰化后所产生的固体废物^[1], 其中常含有金、银、铜、铅、锌等有价金属, 具有较高的潜在经济价值^[2]。但氰化尾渣含有大量残留药剂及铅、砷等重金属, 对地下水源造

收稿日期: 2018-12-18

基金项目: 云南省科技计划项目(2018IB028)

第一作者: 丘世澄, 男, 硕士研究生, 研究方向: 稀有稀贵金属矿产资源综合利用。E-mail: 1146624099@qq.com;

通讯作者: 邱显扬, 男, 教授级高级工程师, 研究方向: 难处理稀贵、稀有金属矿产资源的高效综合利用。E-mail: qxyysy@163.com

成污染, 危及人类健康^[3]。此外, 氰化尾渣占用大量土地, 堆存时易发生塌方、滑坡等事故。在国家危险废物名录中, 氰化尾渣属无机氰化固体废物, 需严格进行管理与处理。

我国黄金产业发展迅猛, 2009年起, 我国黄金产量已连续8年居世界首位^[4]。每年我国黄金冶炼厂都会排放大量的氰化尾渣, 据不完全统计, 每年我国氰化尾渣排放量达2450万吨^[5]。随着对黄金资源的开发利用, 易处理金矿资源逐渐枯竭, 提取氰化尾渣中的有价金属, 消减其堆存量, 对实现资源可持续发展具有重大意义。本文对焙烧氰化尾渣含金量高的原因及强化尾渣金浸出效果的工艺进行综述, 为氰化尾渣的综合再利用提供参考。

1 焙烧氰化尾渣特性

我国黄金生产企业排放的氰化尾渣根据氰化浸出工艺的不同可分为焙烧氰化尾渣、全泥氰化尾渣、金精矿氰化尾渣及其他预处理工艺氰化尾渣, 其中, 焙烧氰化尾渣占比最大, 达50%以上。此类尾渣中TFe(总铁)含量一般大于30%, 金品位为1~7 g/t, 含银25~90 g/t^[6]。焙烧氰化尾渣中铁主要以赤铁矿形式存在, 非金属矿物主要是石英、长石等硅酸盐类物质, 其它金属元素主要以氧化物形式存在。焙烧氰化尾渣主要来源于高硫高砷等难处理金矿的氧化焙砂经过氧化浸出金后产生的渣。

难处理金矿必须经过预处理才能获得较好的金浸出效果。针对高硫难处理金矿, 常见的预处理工艺有焙烧氧化法、生物氧化法和加压氧化法^[7-9]等。焙烧氧化法的应用始于1989年诞生于澳大利亚的沸腾焙烧工艺^[10], 以其处理量大、操作简单和投资成本相对较低的优点在工业中得到广泛应用。在高温充气条件下, 矿石中砷硫化物、硫化物和碳化物等与氧气作用后发生燃烧、分解或失去活性, 形成疏松多孔的矿石结构, 被包裹的细粒金得以暴露且相对富集, 为后续提金作业提供良好的条件。但在焙烧过程中易出现局部高温或过烧, 铁物相出现熔融或再结晶对金造成二次包裹, 焙砂中被包裹的金仍难以浸出, 导致氰化尾渣金品位较高, 资源浪费。

铁氧化物在焙烧过程中极易对金产生二次包裹。Carter^[11]借助扫描电镜观测焙烧过程矿石形貌变化, 发现铁氧化物发生熔融或再结晶对金造成二次包裹, 该现象是金浸出率低的主要原因。王力军等^[12]对某高砷金精矿进行二段焙烧、氰化提金工业

实验, 氰化渣金物相分析显示, 在金品位为20.0 g/t的浸出渣中, 氧化铁包裹金达到15.2 g/t, 比例达到了76.0%。电镜分析表明, 矿石经二段焙烧后, 含金矿物比表面积降低形成所谓的“球化现象”, 导致对金的二次包裹。某氰化尾渣含金12.0 g/t, 袁朝新等^[13]用王水五段浸出该尾渣, 金浸出率与Fe₂O₃浸出率成正相关, 得出尾渣含金量高的主要原因是氧化铁对超细的不可见金粒的包裹。Robinson^[14]研究了多种难处理金矿在焙烧-氰化浸出过程中金的分配及存在形式。扫描电子显微镜下观测到, 部分金存在于Fe₂O₃封闭孔洞中, 不易与浸出剂接触反应而残留在氰化尾渣中。金的继续浸出只能依赖于Fe₂O₃相逐步溶解或产生更多的表面, 以此破坏铁氧化物对金的包裹, 从而达到较好的浸出效果。

焙烧氰化尾渣中的金、银多以微细粒和显微形态包裹于铁氧化物及脉石矿物中, 采用常规手段处理该类型尾渣, 金、银单体解离较低, 导致氰化尾渣中金、银回收率低; 此外氰化尾渣粒度较细, 结构复杂, 泥化现象严重且渣中含有残留氰化物, 若直接氰化浸出, 金、银浸出率较低。目前针对铁氧化物包裹型氰化尾渣的提金工艺主要有直接酸溶法、还原焙烧法、氯化法、炼铁-电解法、硫酸熟化法和硫脲法等。

2 氰化尾渣提金工艺

提高包裹型尾渣金浸出率最为直接的方法是进行磨矿细化, 破坏其包裹结构使金得以暴露。薛光等^[15]对焙烧氰化尾渣进行再磨试验, 结果表明金的浸出率随着尾渣细度的增加而增加, 当磨矿细度-0.038 mm占95%时, 金、银氰化浸出率分别为65%和41.5%。磨矿细度较高时, 继续增加细度, 能耗大幅提升, 部分包裹金依旧未得到暴露。且磨矿过细, 矿石颗粒具有较大的比表面积, 吸附浸出过程中已经进入液相的金, 导致金浸出率降低。而采用化学方法处理包裹型氰化尾渣具有使用灵活、方法种类多、资源综合利用等优点。根据尾渣及其铁氧包裹物特性, 选取适宜的化学预处理工艺, 对提高金浸出率、实现资源高效利用具有重大意义。

2.1 直接酸溶法

直接酸溶法即采用稀盐酸或稀硫酸溶解包裹金的铁氧化物。氰化尾渣经酸溶后结构变得疏松, 经固液分离, 酸浸渣送往后续提金作业。金的浸出率与铁的溶解效果密切相关, 铁溶解越多, 金浸出率

越高。酸溶浸出液含有铜、铅、锌等有价元素及可溶解的铁盐,可进一步综合利用。使用盐酸作为酸浸液时,酸溶浸出液残留酸度较低,但酸溶渣含有的大量氯离子易与金反应生成 $[\text{AuCl}_4]^-$,故工业上一般采用硫酸作为酸浸液。

采用酸溶法处理焙烧氰化尾渣时,铁物相进入到溶液中,破坏了对金、银的包裹结构,使金得到单体解离。苑宏刚等^[16]研究了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 两种不同晶形结构的氧化铁在不同酸溶温度、颗粒粒径和硫酸浓度下的溶出率。在 80°C 、硫酸浓度为 6 mol/L 条件下,2种不同晶型的氧化铁表现出较大的差异性, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 溶出率达 96.9% ,而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 溶出率仅为 30.2% 。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶型为六方晶系比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的立方晶系更加稳定,在酸溶过程中,前者 Fe^{3+} 不易分离出来,因此 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 溶出率更低。当焙烧氰化尾渣中铁氧化物晶形结构以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主时,可判定采用直接酸溶法处理该类尾渣的方法是不可行的。

某黄金冶炼厂氰渣金品位为 2.1 g/t ,银品位 63.7 g/t ,张福元等^[17]采用“酸溶-氰化法”处理该氰化尾渣。酸溶正交试验结果表明,矿浆浓度对铁溶出率影响最大。在矿浆浓度为 35% 、硫酸过剩系数 1.3 、酸溶时间为 150 min 条件下,铁溶出率达 97.8% ,最终金、银氰化浸出率分别达 87.0% 和 80.0% 。为破坏铁氧化物对金的包裹,尚军刚等^[18]采用高酸浸出氰化尾渣,在硫酸过剩系数为 3.5 、 65°C 酸溶 4 h 的条件下,铁溶出率为 93.33% ,氰化浸出后,金、银回收率分别为 90% 和 76.92% 。

强化酸溶法是在直接酸溶法基础上发展起来的,以解决直接酸溶过程中铁溶解率较低的问题,主要通过添加助浸剂、加温加压来实现。助浸剂的添加能降低溶液中 Fe^{3+} 的活度,有利于铁的继续溶解。例如,酸性条件下硫化物助浸剂能将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,降低溶液中 Fe^{3+} 的浓度,抑制其水解,减少溶液中氧化铁晶格的生成^[19]。酸度及铁盐的溶解度的提高可通过加温加压来实现,由此提出加压酸溶法。

某焙烧氰化渣金品位为 $6\sim 7\text{ g/t}$,铁物相对金的包裹导致二次氰化渣金品位依旧较高,为 $2\sim 3\text{ g/t}$ 。李绍卿等^[20]往氰化尾渣中加入适量的助浸剂,与一定量的活化剂产生协同作用,消除干扰元素的影响,金的氰化浸出率达 90% 以上。金程等^[21]用硫化物作为助浸剂,采用正交法分析酸浸时间、酸浸温度、硫酸用量、助浸剂用量对铁浸出率的影响。实验结

果表明助浸剂用量对铁浸出率的影响远远大于其他3个因素,随后依次为酸溶时间、硫酸用量、酸浸温度。分析矿石酸浸前后SEM图谱,酸浸使焙砂粒径变小,形貌发生明显变化,生成的固态硫磺对后续氰化浸出过程造成不利的影

响。直接酸溶法工艺简单,但稀酸环境下 Fe_2O_3 溶解趋势较小,三价铁离子容易发生水解且酸溶浸出液酸度较高。使用常规酸溶法处理金矿时,铁溶解率较低,部分金依旧处于包裹状态导致金综合回收率不高;加压酸溶法可改善铁的溶出效果,但需热压酸性条件,对设备要求较高;助浸剂的使用能提高金的浸出率,同时也引入了新的杂质,可能会对其它有价元素的综合利用带来不利影响。此外氰化尾渣中残留的氰化物遇酸会产生剧毒物氰化氢气体,存在一定安全隐患。

2.2 还原焙烧法

2.2.1 还原焙烧-酸溶法

还原焙烧-酸溶法是将焙烧氰化尾渣与还原剂在高温下焙烧,三价铁在不同焙烧条件下被还原为二价铁或金属铁,经酸浸后转化为可溶的二价铁盐。与直接酸溶法相比,经还原焙烧的酸浸过程可大幅减少酸用量。由于二价铁和金属铁在稀酸中的溶解性能优于三价铁氧化物,在常温常压下还原-酸溶法即可获得较好的铁溶解效果。

某氰化尾渣含金 5.6 g/t ,铁 9.6% ,铁主要以赤铁矿形式存在。 Fe_3O_4 与硫酸反应活性高于 Fe_2O_3 ^[22],为提高铁的浸出率,郑雅杰等^[23]添加 13.0% 尾渣质量的煤粉对该尾渣进行还原焙烧。还原焙烧温度为 850°C 、焙烧 100 min , Fe_2O_3 相转化为 FeO 或 Fe_3O_4 。在 105°C 、硫酸(浓度为 50%)用量系数为 1.2 的条件下,酸浸 3 h 后 93.7% 的铁得以溶解,最终金氰化浸出率为 92.4% 。经焙烧氧化-氰化浸出后,某氰化尾渣含金 2.0 g/t ,河南中原冶炼厂采用还原焙烧-酸浸工艺回收尾渣中的金^[24],含金尾渣与脱硫剂和还原剂在 1100°C 高温下反应,铁物相转变为金属铁,经酸浸后铁去除率超过 97% ,金银回收率超过 70% 。某氧化焙砂金含量大于 80 g/t ,刘维等^[25]采用煤粉或煤气作为还原剂,将铁氧化物还原为氧化亚铁,二段热压酸溶后获得较好的金、铁浸出率,分别为 97.2% 、 98.0% 。

还原焙烧-酸浸工艺将氰化尾渣中的铁氧化物还原为二价铁或金属铁,与直接酸溶法相比,该法可减少酸浸过程的酸用量,并获得较好的金、铁浸出率。但还原焙烧的温度较高,可能出现熔融现象,

使焙砂结构变得致密, 甚至对已暴露的金造成再次包裹, 这部分金即使通过酸浸处理也无法破坏其包裹结构。此外, 赤铁矿在还原焙烧过程会产生 Fe_3O_4 及 FeO 等中间产物, 当矿石中二氧化硅含量较高时, 两者易生成难溶于酸的铁橄榄石, 可能对金造成再次包裹。

2.2.2 还原焙烧-磁选法

还原焙烧-磁选法是先采用还原焙烧法处理非磁性的氰化尾渣(也称磁化焙烧), 铁物相转化成具有磁性的磁铁矿或单质铁, 焙砂再经磁选得到磁铁精矿, 磁选尾矿送往后续提金作业。与还原-酸溶法相比, 该法选用不耗酸的磁选代替酸浸, 可获得海绵铁或磁铁精矿的铁产品, 具有较高的经济价值。但在磁选过程中, 存在部分金进入到铁产品中, 因此, 此法适用于金、铁分离性较好的矿石。

某焙烧氰化尾渣含金 7.1 g/t, 铁 37.0%。针对此类高铁氰化渣, 张亚莉等^[26]提出了还原焙烧-磁选-氰化浸出工艺回收氰渣中的金、铁。在较低温度 300℃ 下通入 CO 气体, Fe_2O_3 被还原转化为 Fe_3O_4 。焙砂经磁选分离得到磁铁精矿, 回收铁后磁选尾矿金品位大幅提升, 减少了氰化提金作业的处理量, 最终铁回收率达 80%, 金回收率为 50%。Liu 等^[27]用焦粉还原含金 1.30 g/t、铁含量 35.55% 的氰化尾渣, 在 750℃ 下还原焙烧 75 min, 铁磁化率达 86.27%, 金浸出率为 46.14%。铁氧化物对金的包裹导致某高铁氰化尾渣中金含量较高, 李浩然等^[28]采用还原焙烧-磁选-氰化浸出工艺处理该尾渣。在 1050~1300℃ 高温下, 铁氧化物被还原为磁性铁, 破坏其对金的包裹, 金、铁回收率分为 75.0%、83.0%。

与其他工艺相比, 还原焙烧-磁选法提出了对铁的回收; 磁选后含金矿石质量减少且金品位得到提高, 减少了氰化浸出作业药剂消耗量, 节约了生产成本; 氰化尾渣主要成分为 SiO_2 , 可用于水泥或其他行业; 但还原焙烧法增加了焙烧过程, 工艺较为复杂, 能耗较大。

2.3 氯化法

2.3.1 高温氯化法

高温氯化法^[29]是在温度大于 800℃ 条件下, 添加氯化剂使氰化尾渣中有色金属(金、银、铜和锌等)及其硫化物和氧化物转变为气相或凝聚相的金属氯化物。该类物质通常具有高挥发性、水溶性较好的特点, 可通过高温挥发或浸出实现有价成分与脉石的分离。通常认为, 氯化剂在高温下分解成氯气和

氯化氢气体, 与金反应生成易挥发的 Au_2Cl_2 。

山东某焙烧氰化尾渣金品位为 8.52 g/t, 银品位为 35.56 g/t, 铜、铅、锌品位不低, 可综合回收利用。采用氯化法处理该尾渣, 金、银氰化浸出率较低, 资源未得到充分利用, 且氰化物会对环境、操作人员造成危害。为提高金回收率, 减少环境污染, 孙留根等^[30]采用高温氯化法处理该氰化尾渣。以 7% 焙砂量的 CaCl_2 作为氯化剂, 在 1100℃ 下氯化焙烧 2 h, 金挥发率达 97.52%, 银挥发率为 71.78%。多元素分析结果表明, 铜、铅、锌等有价金属组分具有较高的挥发率, 而二氧化硅、氧化镁、氧化铝和氧化铁等几乎不挥发, 实现了有价元素与绝大多数脉石的分离。

含金矿石经焙烧-氰化浸出后, 尾渣中有价金属元素多呈包裹状存在, 通常作为炼铁材料出售, 但尾渣中砷、铜、铅、锌等金属元素含量较高, 严重影响其售价, 且造成金银资源的浪费。潘贵等^[31]采用 CaCl_2 作为氯化剂, 在 1050℃ 焙烧某氰化浸渣, 金、银挥发率达 98%、80% 以上。某氰化尾渣含金 8.7 g/t, 含银 23.8 g/t, 李大江等^[32]采用高温氯化法回收尾渣中的金银。在 CaCl_2 添加量为 6%、氯化时间为 90 min、氯化温度为 1050℃ 下, 金、银挥发率分别为 97.4%、63.0%。依据目前氯化焙烧工业运行实践数据进行经济效益评估, 渣金品位及渣金是否计价是氯化焙烧能否盈利的关键因素, 渣金不计价时, 金品位大于 2.3 g/t 可实现盈利; 当渣金计价系数为 52% 时, 则要求渣金品位超过 6.3 g/t。

高温氯化法能有效回收焙烧氰化尾渣中的有价金属元素, 综合回收率高, 可获得较好的经济效益。但该法流程较长, 能耗较高, 对设备有较强的腐蚀性。且氯化挥发物的成分较为复杂, 给金的提取带来了一定的阻碍。

2.3.2 氯化浸出法

氯化浸出法是在盐酸体系中加入氯酸盐或次氯酸盐作为提金剂, 形成 $\text{Au-H}_2\text{O-Cl}$ 体系。其原理为: 浓盐酸体系中的氯离子被氯酸根或次氯酸根离子氧化, 生成二氧化氯与氯气, 氯气在酸性条件下与金生成金氯络合离子而被浸出^[33]。

刘洪晓等^[34]以氯酸钠作为氧化剂, 在盐酸浓度为 15%、氯酸钠用量为 60 kg/t 条件下进行氯化浸出实验, 金浸出率可达 92%, 浸出时间由 24 h 缩短至 4 h。田文学等^[35]以氯酸钠作为浸出剂, 金、银浸出率均超过 90%。山东某氰化尾渣金品位 5.28 g/t, 铁含量为 32.10%, 氰化尾渣中金与铁、铝等紧密嵌布,

难以实现金与杂质的分离。史娟华等^[36]以氯化钠、次氯酸钠为溶剂,在 50℃、液固比为 4:1、氯化钠浓度为 100 g/L 下浸出氰化尾渣,金浸出率可达 41% 以上。实验结果分析认为金浸出率较低可能与溶液浓度较低有关,当体系氯离子增多时,会促进金的络合反应,从而提高金的浸出率。

氯化浸出法通常采用堆浸形式,原料成本较低,有效避免矿泥进入氰化系统带来的不利影响,获得较高的金、银浸出率。但氯化浸出时产生的贵液为酸性,无法与碱性的氰化贵液混合进行置换提金,此外含氯溶液对设备耐腐蚀性要求较高。

2.4 炼铁-电解法

焙烧氰化尾渣铁含量较高时,可采用炼铁-电解法处理。高温条件下加入碳或一氧化碳将铁氧化物还原为铁水,而被包裹的金则溶于铁水,进入到铁相得到富集。以二氧化硅为主的炉渣与铁水不互溶,且存在较大的密度差。分离后的铁水经电解得到富金阳极泥和纯铁,阳极泥送往后续提金作业^[37]。

某含金硫砷精矿经氧化焙烧后,烧渣金含量为 9.82 g/t,铁质量分数达 60% 以上。选用氰化法处理此类烧渣,金浸出率效果差、铁资源难以利用。王勇等^[37]采用“炼铁富集金-电解分离金铁”工艺处理该烧渣,实验结果表明金、铁回收率与碳氧质量比成正相关。熔炼过程中,炉渣的熔点、粘度与炉渣二元碱度(CaO 与 SiO₂ 质量比)密切相关,可通过二元碱度改变炉渣熔点与粘度。调节矿石碳氧质量比为 0.93,二元碱度为 1.0,在 1500℃ 熔炼 1.5 h,在此条件下,熔炼所得生铁含金 16.0 g/t,铁质量分数达 97.27%。99% 的金富集于生铁中,经电解后金、铁回收率分别为 99.1%、97.5%。

炼铁工艺生产技术成熟可靠,过程稳定,可获得较好的指标。采用炼铁-电解法处理含金铁氰化尾渣,生产铁产品的同时兼顾金的回收,可增加企业利润。但该法需保证尾渣所含杂质较少及铁品位达到炼铁要求,可通过选矿工艺去除杂质、提高尾渣铁的品位。此外,炼铁-电解法适应性低,若氰化尾渣中其它有价金属价值较高,则会造成资源的浪费。

2.5 硫酸熟化法

硫酸熟化法^[38]是在将一定浓度的硫酸与焙烧氰化尾渣混合,加热至一定温度下反应熟化,使铁等金属氧化物与硫酸形成硫酸盐晶体,破坏了铁氧化物对金的包裹。熟化砂加水或酸洗涤,硫酸盐进入溶液而与固相分离,浸出渣送往后续提金作业。

杨永斌等^[39]从硫酸与铁氧化物反应的热力学

原理上分析硫酸熟化-水浸的可行性。一定浓度的三价铁离子与硫酸反应生成板铁矾 $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,板铁矾结晶降低了液相产物浓度,促进了铁氧化物的溶解,水浸过程只需较低的残酸浓度便可抑制 Fe^{3+} 的水解。在 250℃、硫酸(浓度为 75%)过量系数为 1.4、熟化时间 60 min 条件下,金氰化浸出率达 97.5%。蔡鑫^[40]采用 50% 浓度硫酸熟化某焙烧氰化尾渣,熟化砂再经 700℃ 温度下焙烧 3 h,尾渣金品位从 15.7 g/t 降至 2.2 g/t。

某焙烧氰化尾渣含金 6.15 g/t,银品位为 15.55 g/t,尾渣中铁氧化物载金占比达 98.37%,尾渣再磨后在 $\text{I}_2\text{-NH}_4\text{I}$ 体系下浸出,其浸出渣金品位高达 5.25 g/t。张跃红等^[41]为解决氰化浸渣含金过高问题,进行了“硫酸熟化-水淬-再磨-氰化提金”实验研究。往氰化尾渣加入浓硫酸,设定马弗炉温度为 300℃,熟化砂再磨后,金、银氰化浸出率分别为 79.97% 和 82.67%。尾渣熟化前后的微观结构由熟化前蜂窝状转变为疏松片状,有效破坏铁氧化物对金的包裹。

硫酸熟化法可破坏铁氧化物对金的包裹,工艺简单,铁去除率高,能显著提高金银浸出率。经熟化后,铁相转变为硫酸盐进入到浸出剂中,可用于制备聚合硫酸铁,资源综合利用效果好。但硫酸熟化过程会产生大量含砷等重金属离子的酸性废水,需采用大量石灰进行中和处理与达标排放。与直接酸溶相比,硫酸熟化法所需硫酸浓度高,另需增加蒸气加热设备。

2.6 硫脲浸出法

由于氰化工艺对环境具有一定的污染,国内外学者将眼光投向硫脲浸金等非氰浸出方法。硫脲浸金的原理是金在酸性介质中被 Fe^{3+} 氧化为 Au^+ ,并与硫脲生成稳定的络合物 $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$ 而被浸出,可用于焙烧氰化尾渣中金的浸出^[42]。

某两段焙烧氰化尾渣金品位为 5.50 g/t,铁氧化物包裹金比例为 50%,约 40% 金包裹于脉石矿物中,尾渣再氰化金浸出率小于 10%。王君等^[43]采用硫脲法浸出该尾渣,金浸出率达 63.44%。于先进等^[44]采用硫脲法浸出某焙烧氰化尾渣,在 60℃、硫脲用量为 2 kg/t、pH 为 1~1.5 条件下,金浸出率为 82.3%。

与氰化法相比,硫脲法溶金速度快,无污染、选择性较好。但硫脲浸法生产成本较高,需要在强酸介质下进行,浸出矿浆温度一般在 50℃ 以上,易腐蚀浸出设备,该法适用于金品位较高的焙烧氰化尾渣。

3 结语

1) 随着对黄金资源的开发利用,提取氰化尾渣中的有价金属,消减其堆存量,对实现资源可持续发展具有重大意义。

2) 焙烧氧化法是高硫难处理金矿最常见的预处理方法,过程中生成的铁氧化物对金的包裹是造成焙烧氰化尾渣含金量偏高的主要原因。

3) 破坏焙烧氰化尾渣中铁氧化物对金包裹依赖于预处理工艺的合理控制和优化,包括直接酸溶法、还原焙烧法、氯化法、炼铁-电解法、硫酸熟化法和硫脲法等,结合尾渣工艺矿物学研究和实际设备情况采取适宜的预处理工艺,对提高企业经济效益、实现资源综合利用具有重大意义。

参考文献:

- [1] 边振忠,傅平丰,李振宇. 焙烧氰化尾渣中金、银和铁的回收利用研究进展[J]. 贵金属, 2017, 38(3): 88-92.
BIAN Z Z, FU P F, LI Z Y. Research progress of recycling gold, silver and iron from roasted cyanide tailings[J]. Precious metals, 2017, 38(3): 88-92.
- [2] 林海. 氰化尾渣回收铜、金、银的研究[J]. 矿产保护与利用, 1998, 8(4): 44-45.
LIN H. Study on recovery of Cu, Au, Ag from cyanide tailings[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 1998, 8(4): 44-45.
- [3] 张博,张雁生,张家明,等. 氰化尾渣提金选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(6): 60-62.
ZHANG B, ZHANG Y S, ZHANG J M, et al. Flotation technology for gold reclaiming from cyanide tailings[J]. Mining and metallurgical engineering, 2017, 37(6): 60-62.
- [4] 牛翠祎,刘焯,张岱. 中国金矿成矿地质特征、预测模型及资源潜力[J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 1-12.
NIU C Y, LIU Y, ZHANG D. Metallogenic geological features, prediction models and resources potential of gold deposits in China[J]. Earth science frontiers, 2018, 25(3): 1-12.
- [5] 朱磊,康广风,李淑芬,等. 氰化尾渣多元素资源化回收技术研究[J]. 环境科技, 2010, 23(2): 5-8.
ZHU L, KANG G F, LI S F, et al. Research on multi-element resources of utilizing cyaniding tailings[J]. Environmental science and technology, 2010, 23(2): 5-8.
- [6] 王君,陈为亮,焦志亮,等. 从氰化尾渣中回收金、银的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2014(4): 54-58.
WANG J, CHEN W L, JIAO Z L. et al. Research progress on recovering gold and silver from cyanide residues[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2014(4): 54-58.
- [7] 李骞,齐伟,张雁,等. 碳质金矿生物预氧化研究进展[J]. 贵金属, 2018, 39(3): 72-78.
LI Q, QI W, ZHANG Y, et al. Advances in bio-preoxidation of carbonaceous gold ore[J]. Precious metals, 2018, 39(3): 72-78.
- [8] 郭金溢,蔡创开,丁文涛,等. 甘肃某难处理金矿预处理-氰化试验研究[J]. 矿产综合利用, 2018(2):57-60.
GUO J Y, CAI C K, DING W T. et al. Experimental study on pretreatment-cyanide of a refractory gold ore in Gansu province[J]. Multipurpose utilization of mineral resources, 2018(2): 57-60.
- [9] 田庆华,王浩,辛云涛,等. 难处理金矿预处理方法研究现状[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(2): 83-89.
TIAN Q H, WANG H, XIN Y T, et al. Research status of pretreatment of refractory gold ore[J]. Nonferrous metals science and engineering, 2017, 8(2): 83-89.
- [10] 曾斌. 多金属复杂金精矿综合回收金银铜工艺研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2014.
ZENG B. Process research on comprehensive recovery of gold, silver and copper of poly-metallic and complex gold concentrate[D]. Ganzhou: University of Technology of Jiangxi, 2014.
- [11] CARTER R. The influence of roasting temperature upon gold recovery from a refractory gold ore[D]. University of British Columbia, 1949.
- [12] 王立军,罗远辉,高洪山,等. 难处理金矿二次包裹现象研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(8): 424-428.
WANG L J, LUO Y H, GAO H S, et al. Study on the phenomenon of secondary coating of refractory gold mine[J]. Chinese journal of rare metals, 2005, 29(8): 424-428.
- [13] 袁朝新,汤集刚. 含砷金精矿的焙烧和氰化浸出试验及焙砂和浸渣的矿物学研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006(5): 28-30.
YUAN C X, TANG J G. Roasting and cyaniding test to arsenic-bearing gold concentrate and mineralogical study on calcine and residue[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2006(5): 28-30.
- [14] ROBINSON J J. The extraction of gold from sulphidic

- concentrates by roasting and cyanidation[J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 1988, 88(4): 117-130.
- [15] 薛光, 李先恩. 从焙烧氰化尾渣中回收金、银的试验研究[J]. 黄金, 2012, 33(8): 41-42.
XUE G, LI X E. Experimental research on gold and silver recovery from roasted cyanidation slags[J]. Gold, 2012, 33(8): 41-42.
- [16] 苑宏刚, 张震宾. 不同晶型氧化铁在硫酸中溶出率的研究[J]. 辽宁化工, 2010, 39(6): 597-600.
YUAN H G, ZHANG Z B. Study on the dissolution rate of different crystalline iron oxide in sulfuric acid[J]. Liaoning chemical industry, 2010, 39(6): 597-600.
- [17] 张福元, 张玉华. 氰渣综合利用提取金银的试验研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(S3): 335-338.
ZHANG F Y, ZHANG Y H. Study on the recovery of gold and silver from cyanide residue[J]. Rare metal materials and engineering, 2007, 36(S3): 335-338.
- [18] 尚军刚, 李林波, 刘佰龙. 高酸浸出处理氰化尾渣的实验研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2012, 40(1): 30.
SHAN J G, LI L B, LIU B L. Experiments on cyanide tailing by superacid leaching[J]. Metal materials and metallurgy engineering, 2012, 40(1): 30.
- [19] 金程, 王恩强, 李登新. 硫酸烧渣加压浸取铁[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(11): 6-8.
JIN C, WANG E Q, LI D X. Pressure reduction leaching iron from sulfate slag[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2011(11): 6-8.
- [20] 李绍卿, 王静, 刘香梅, 等. 从氰化尾渣中回收金的氰化工艺研究[J]. 黄金, 2004, 25(10): 37-39.
LI S Q, WANG J, LIU X M, et al. Study on cyanide processes to recovery gold from cyanide tailings[J]. Gold, 2004, 25(10): 37-39.
- [21] 金程, 李登新. 硫酸烧渣还原浸取铁[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(1): 9-12.
JIN C, LI D X. Reductive leaching of iron from sulfate slag[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2012(1): 9-12.
- [22] 占寿祥, 郑雅杰. 硫铁矿烧渣酸浸反应动力学研究[J]. 化学工程, 2006, 34(11): 36.
ZHAN S X, ZHEN Y J. Study on leaching kinetics of pyrite cinder[J]. Chemical engineering, 2006, 34(11): 36.
- [23] 郑雅杰, 龚昶, 孙召明. 氰化尾渣还原焙烧酸浸提铁及氰化浸金新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2426-2433.
ZHEN Y J, GONG C, SUN Z M. New technology of iron extraction and gold recovery from cyanide tailings by cyanide process after reduction roasting and acid leaching[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2014, 24(9): 2426-2433.
- [24] 薛光, 任文生, 彭国敏, 等. 一种金精矿冶炼烟气制酸系统废酸的回收利用方法: CN101920939A[P]. 2010-08-17.
XUE G, REN W S, PENG G M, et al. Method for recycling and utilizing waste acid in gold concentrate smelting flue gas sulphuric acid system: CN101920939A[P]. 2010-08-17.
- [25] 刘维, 张杜超, 刘昭成, 等. 一种含硫金精矿焙砂还原焙烧强化酸溶的方法: CN102690942A[P]. 2012-06-18.
LIU W, ZHANG D C, LIU Z C, et al. Method for reducing calcination of sulfur-containing gold concentrate by calcining and roasting to strengthen acid solution: CN102690942A[P]. 2012-06-18.
- [26] 张亚莉, 于先进, 张丽鹏, 等. 高铁氰化渣湿法处理的研究进展及工艺开发[J]. 山东冶金, 2010, 32(5): 3-5.
ZHANG Y L, YU X J, ZHANG L P, et al. Research progress on hydrometallurgical treatment of cyanide tailings with high iron content and process development [J]. Shandong metallurgy, 2010, 32(5): 3-5.
- [27] LIU B L, ZHANG C H, LI L B, et al. Recovery of gold and iron from the cyanide tailings by magnetic roasting [J]. Rare metal materials and engineering, 2013, 42(9): 1805-1809.
- [28] 李浩然, 张士元, 刘鹏伟. 一种含铁金矿氰化尾矿同步回收金和铁以及钴或镍的方法: CN201410455720.7[P]. 2014-12-17.
LI H R, ZHANG S Y, LIU P W. Method for synchronously recovering gold and iron and cobalt or nickel from iron-bearing gold ore cyanide tailings: CN 201410455720.7[P]. 2014-12-17.
- [29] 丁剑. 含金硫酸烧渣高温氯化提金的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
DING J. Research on the extraction of gold from gold-bearing pyrite cinder by high-temperature chlorination method[D]. Beijing: Chinese Academy of Science University, 2017.
- [30] 孙留根, 黄海辉, 徐晓辉, 等. 焙烧氰化尾渣回收有价金属试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(2): 15-18.

- SUN L G, HUANG H H, XU X H, et al. Study on recovery of valuable metals from roasting cyanidation residue[J]. *Nonferrous metals (Extractive metallurgy)*, 2017(2): 15-18.
- [31] 潘贵, 邵京明, 钱虎, 等. 金精矿焙砂氯化挥发多元素综合提取新技术研究[J]. *世界有色金属*, 2017(23): 230-232.
- PAN G, SHAO J M, QIAN H, et al. Study on new comprehensive recovery technology for chlorination volatilization of gold concentrate calcine[J]. *World nonferrous metals*, 2017(23): 230-232.
- [32] 李大江, 郭持皓, 袁朝新, 等. 氰化尾渣氯化焙烧提金工艺及经济性研究[J]. *中国资源综合利用*, 2018, 36(8): 45-49.
- LI D J, GUO C H, YUAN C X, et al. Technology and economic study on gold recover from cyanide tailings by chlorination roasting[J]. *China resources comprehensive utilization*, 2018, 36(8): 45-49.
- [33] 宋裕华. 氯化金中金量测定方法的研究[J]. *黄金*, 2013, 34(5): 73-75.
- SONG Y H. Study on determination method of gold content in gold chloride[J]. *Gold*, 2013, 34(5): 73-75.
- [34] 刘洪晓, 肖力, 宋裕华, 等. 金矿氰渣氯化挥发烟气回收工艺的技术研究[J]. *计算机与应用化学*, 2016, 33(8): 852-856.
- LIU H X, XIAO L, SONG Y H, et al. Study on the recovery process of cyanide residue in gold mine[J]. *Computers and applied chemistry*, 2016, 33(8): 852-856.
- [35] 田文学, 苗文胜, 池吉安. 焙烧-氰化含金尾渣中有价金属综合回收工艺: CN201110056552.0[P]. 2011-08-31.
- TIAN W X, MIAO W S, CHI J A. Comprehensive recovery process of valuable metals in roasting cyanide-containing gold tailings: CN201110056552.0[P]. 2011-08-31.
- [36] 史娟华, 于先进, 张亚莉. 氯化钠-次氯酸钠法从氰化渣中回收金[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2013(3): 35-37.
- SHI J H, YU X J, ZHANG Y L. Sodium chloride-sodium hypochlorite method for gold recovery from cyanide residue[J]. *Nonferrous metals (Extractive metallurgy)*, 2013(3): 35-37.
- [37] 王勇, 刘志宏, 马小波, 等. 含金硫砷精矿烧渣炼铁富集金的研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(1): 8-13.
- WANG Y, LIU Z H, MA X B, et al. Enriching gold by iron-making from roasting cinder of sulfur concentrate containing gold and arsenic[J]. *Journal of Central South University (Science and technology)*, 2013, 44(1): 8-13.
- [38] 曾冠武. 高铁高硫砷金精矿焙砂除铁提金技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- ZENG G W. Iron removal and gold leaching technology from the calcine of high iron sulfur and arsenic gold concentrate[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [39] 杨永斌, 曾冠武, 李骞, 等. 高硫砷金矿焙砂的硫酸熟化法预处理[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(9): 2380-2386.
- YANG Y B, ZENG G W, LI Q, et al. Pretreatment by sulfuric acid-curing of calcine roasting for gold ores with high sulfur and arsenic contents[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2014, 24(9): 2380-2386.
- [40] 蔡鑫. 难处理金矿二次焙砂硫酸熟化焙烧处理工艺及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- CAI X. Process and mechanism research on sulfatizing roasting dealing with two stage roasting calcines of refractory gold ores[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [41] 张跃红, 李云, 魏晋, 等. 氰化尾渣中铁的浸出对金银浸出率的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2015(12): 48-50.
- ZHANG Y H, LI Y, WEI J, et al. Effect of dissolving of ferric oxide from calcine cyanide residue on leaching of gold and silver[J]. *Nonferrous metals (Extractive metallurgy)*, 2015(12): 48-50.
- [42] ZHANG J T, SHEN S B, CHENG Y, et al. Dual lixiviant leaching process for extraction and recovery of gold from ores at room temperature[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 144: 114-123.
- [43] 王君, 陈为亮, 杨凯华, 等. 氰化尾渣提金预处理试验研究[J]. *黄金*, 2016, 37(2): 52-55.
- WANG J, CHEN W L, YANG K H, et al. Experimental study on the pretreatment of cyanide tailing before gold extraction[J]. *Gold*, 2016, 37(2): 52-55.
- [44] 于先进, 李怀梅, 张亚莉. 氰化尾渣硫脲浸金试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2012(5): 30.
- YU X J, LI H M, ZHANG Y L, et al. Experimental study on gold-leaching from cyaniding tailing with thioarea[J]. *Nonferrous metals (Extractive metallurgy)*, 2012(5): 30.