难处理金矿预处理及金回收技术进展

李攀灏, 焦 芬*, 吴奕彤, 符力文
(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 随着优质金矿不断被开发消耗, 难处理金矿占比不断地提高, 从难处理金矿中回收金是金产业未来发展的必然趋势。本文简要分析了难处理金矿浸出困难的原因, 介绍了焙烧氧化法、热压氧化法、生物氧化法、机械活化法、微波法 5 种预处理技术和氰化法、硫脲法、硫代硫酸盐法、卤素法、火法 5 种金回收技术的研究进展, 并比较了 5 种预处理技术和 4 种湿法金回收技术的优势与不足。在此基础上对难处理金矿预处理和金回收技术的前景进行了展望。

关键词: 有色金属冶金; 回收金; 难处理金矿; 预处理

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)04-0087-10

Pretreatment and gold extraction status for refractory gold ores

LI Gong-hao, JIAO Fen*, WU Yi-tong, FU Li-wen

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: With the continuous exploitation and consumption of high-quality gold ores, the proportion of refractory gold ores is increasing. Recovering gold from refractory gold ores is the inevitable trend of the future development of gold industry. The causes of difficult leaching of refractory gold ores are briefly analyzed in this review, and the research progress of five pretreatment technologies including roasting oxidation, hot pressing oxidation, biological oxidation, mechanical activation and microwave, as well as five gold recovery technologies including cyanidation, thiourea, thiosulfate, halogen and pyrometallurgical are also introduced. The advantages and disadvantages of five pretreatment technologies and four wet-process gold recovery technologies are compared. Finally, future developments in the pretreatment methods and the recovery technology of refractory gold ores are prospected.

Key words: nonferrous metallurgy; gold recovery; refractory gold ores; pretreatment

难处理金矿指细磨后浸出率仍在 80% 以下的矿石, 根据选冶难度可将其分为易选难冶型矿石和难选难冶型矿石^[1]。易选难冶型矿石一般与硫化矿伴生, 并以易浮的硫化矿作为载体矿物。但硫化矿中一般含有铜、锌、汞等元素, 会大量消耗药剂, 降低金的浸出效果, 因此被称为易选难冶型矿石。而难选难冶型矿石的情况则更为复杂, 一般存在以下这些特点:

1) 金与脉石矿物共生密切, 例如毒砂、黄铁矿

等矿物, 金会以包裹状分布于这些脉石矿物中^[2], 在一般的碎磨过程中金难以暴露表面, 导致在浸出时金无法与液相密切接触。

2) 脉石矿物中存在有害矿物导致难以回收, 例如黄铁矿、白铁矿等矿物, 此类矿物在氰化浸出时会同时消耗浸液中的氧气、碱和氰^[3], 抑制浸出的进行, 黄铜矿、褐铁矿、闪锌矿等矿物则会消耗氰, 与金起到竞争作用^[4-6], 并产生具有抑制作用的硫酸等物质; 辉铋碲矿则会与金形成原电池, 导致金的

收稿日期: 2022-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(No.51604302、No.51574282)

第一作者: 李攀灏, 男, 硕士研究生。研究方向: 复杂难选金矿资源的回收。E-mail: 826569466@qq.com

*通信作者: 焦 芬, 女, 博士, 副教授。研究方向: 复杂难处理矿产资源分离。E-mail: jfen0601@126.com

钝化^[1]。

3) 脉石中存在具有劫金特性的物质, 比如高活性的石墨、有机碳^[7-8]、粘土类矿物^[9]等, 导致浸出的金被这些矿物吸附, 降低了金的回收率。

对不同种类的难处理金矿采用合适的预处理技术方法可以有效提高金回收效率, 常用预处理方法有氧化焙烧法、热压氧化法、生物氧化法、机械活化法及微波法等, 常用的金回收方法包括氰化浸出、非氰化浸出(硫脲法、硫代硫酸盐法和卤素法)和火法富集。

1 难处理金矿预处理技术

1.1 焙烧氧化法

焙烧氧化法主要用于处理有机碳、硫和砷含量较高的金矿石^[10]。通过氧化焙烧, 外层矿物中的有机碳、硫和砷转化为对应的氧化物, 并得到疏松的焙砂, 扩大了金与液相的接触面积, 提高浸出的效率, 反应为:

三氧化二砷在较高温度下会与氧化铁反应产生致密的砷酸铁覆盖在金上, 阻碍后续的浸出:

根据原矿砷含量的不同, 将氧化焙烧分为一段和二段两种方法。砷含量低时采用一段焙烧, 砷含量较高时采用二段焙烧。第一段采用弱氧化气氛, 使硫化矿中的铁转化为 Fe_3O_4 , 同时进行硫和砷的脱除, 第二段采用强氧化气氛, 将 Fe_3O_4 氧化为 Fe_2O_3 , 进行深度脱硫并打开硫化物对金的包裹^[11]:

满露梅^[12]对某卡林型金矿采取多种预处理方法, 其中焙烧法取得了最好的效果, 使后续的浸出率达到了 90% 以上; 唐道文等^[13]研究了贵州某卡林型金矿的脱硫与浸金关系得出, 在 700°C 下焙烧 1.5~2 h 可以充分打开硫化物的包裹, 使金浸出率提高到 90% 左右; Liu 等^[14]对难处理金矿采用 Na_2SO_4 辅助焙烧, 将金回收率从 72.5% 提高到 83.4%, 在采用 Na_2S 改善铋对金的干扰后, 金回收率提高到 95% 左右。

焙烧氧化法作为一种成熟的预处理方法, 具有操作简单, 成本较低, 可用范围广等优点, 但是由于在焙烧过程中难免会产生剧毒的 As_2O_3 , 需要谨

慎处理, 以免对人身安全和环境造成危害, 此外要控制焙烧温度和时间, 以免发生焙烧程度不足或过度导致外层矿物没有完全氧化或者焙烧产物包裹在金表面, 影响后续浸出。因此采用焙烧法要进行预实验确定合适的工艺条件, 为后续的高效浸出打下基础。

1.2 热压氧化法

热压氧化法包括酸性热压氧化和碱性热压氧化。酸性热压氧化法是在高温、高压、含氧条件下, 将矿石磨细、酸化后送入反应釜中, 使外层矿物在酸性介质中发生一系列物理化学反应, 使金暴露出来。此法主要用于处理酸性或弱碱性的金矿石, 外层矿物是毒砂时会有如下反应:

碱性加压氧化法以氢氧化钠作为介质, 更适合处理碱度较高的碳酸盐型矿石, 硫、砷、铁转化为对应的酸根或氧化物:

吴冰^[15]认为热压氧化法的过程主要受温度、总压、矿浆浓度及氧气分压等因素的影响, 以酸为介质时, 反应温度 170°C~225°C, 总压 1.0~3.2 MPa, 氧分压 350~700 kPa, 反应 1~3 h 时可完全脱去外层矿物中的硫和砷。黄怀国等^[16]采用热力学分析及热力学实验, 对多个影响因素进行了研究, 进一步确定了温度在 195°C~200°C 之间, 总压力在 5.5~6.0 MPa 之间, 浸出时间 3 h 左右为最适的碱性浸出条件。Soleymani 等^[17]对不同条件下的压力氧化情况进行了研究, 结果表明碱性条件更适合金的溶解, 酸性条件有利于后续的浸出。

相比于酸性热压浸出法, 碱性热压浸出法对设备的腐蚀更小, 但介质成本更高, 浸出率较低。总体来看, 加压浸出法的应用范围较为广泛, 浸出率高, 对环境污染较小, 但是对设备耐腐蚀性要求较高, 维修成本较高, 因此限制了此法的使用, 提高设备耐腐蚀性, 降低设备投入是热压浸出法推广的关键。

1.3 生物氧化法

生物氧化法是指在有氧条件下, 通过微生物作用将外层矿物氧化分解, 破坏包裹层使被包裹的金露出的预处理方法^[18]。目前用于工业生产的菌种包括氧化亚铁酸硫杆菌、氧化硫硫杆菌、氧化亚铁硫

杆菌、铁氧化钩端螺菌、硫化叶菌^[19]、白腐真菌^[20]等。学界认为这些微生物有直接作用和间接作用两种处理矿石的方法，并且在处理过程中这两种作用同时存在^[21]。

直接作用时，微生物会附着在矿物表面，对矿物进行氧化分解，将硫化矿中的硫氧化为硫酸根离子进入到溶液中：

间接作用时，在微生物的作用下，溶液中的 Fe^{2+} 首先被氧化为 Fe^{3+} ， Fe^{3+} 被矿物中的硫化物重新还原为 Fe^{2+} ，从而使硫进入溶液中：

Juan 等^[22]采用氧化亚铁酸硫杆菌处理黑铁矿并进行了铅、金和银的回收研究，在经过生物预处理后铅的回收率提高至 96.4%，金的回收率提高至 86.4%。Fomchenko 等^[23]提出了二段处理法，将经氧化亚铁酸硫杆菌、铁氧化钩端杆菌、耐温氧化硫硫杆菌等处理后含有三价生物铁的浸出液进行预氧化，之后用硫化细菌处理预氧化的矿物。相比于一段处理法，二段处理法的处理速度为一段处理法的 1.5~2 倍，且浸出率相较于一段处理法的 82.4% 更高，达到了 94.1%。Amankwah 等^[24]对高硫高碳的金矿同样进行了二段预处理，第一段经氧化硫硫杆菌、氧化亚铁硫杆菌和铁氧化钩端杆菌等细菌脱硫后回收率为 81.1%，第二段经西唐氏链霉菌进行脱碳处理后回收率上升至 94.7%。

生物浸出法作为一种新兴的金矿预处理技术，具有低成本、低污染、低能耗、浸出率高、流程简单、操作容易等优点，缺点是处理时间受菌种生长情况影响较大、选择性受影响较大。综合来看，生物氧化法具有较强的应用潜力。

1.4 机械活化法

机械活化法^[25]是矿物颗粒在外加机械力(挤压、磨剥、剪切、冲击)的作用下产生了一定的形变，部分机械能转化为内能，使矿物颗粒的化学活性增加。机械作用改变对化学活性的影响最早由 Ostwald^[26]提出，后续不少学者^[27-32]进行了矿物的活化机理研究，认为在经过细磨处理后，矿石产生塑性形变，使破坏矿物原有的晶格遭到破坏，造成了晶格畸变和晶格缺陷，非晶化程度增加，形成位错并在位错处储存能量，降低了发生反应所需要的活化能，使

得矿物的化学活性发生改变。

国外某机构将某种金品位为 4.59 g/t，硫品位为 4.85% 的难浸金矿石磨至 $P_{80}=200$ 目、 $P_{80}=625$ 目和 $P_{80}=1250$ 目后进行了金浸出率的测量，结果表明在 $P_{80}=1250$ 目时金浸出率达到 70.2%，能耗为 42 kW·h/t，处于可接受的范围内，证明了超细磨作为金矿预处理方法的可行性^[33]。Alp 等^[34]对 Kaletaş 金矿(金品位为 6.8 g/t)进行了预处理-浸出研究，没有经过预处理和经过氧化焙烧(焙烧温度 400°C~600°C)的金浸出率均在 50%~70% 之间，而经过细磨处理后金浸出率达到 93%。Hasab 等^[35]研究了机械活化对氯化物-次氯酸盐浸出的影响，未经处理的金矿经过 6 h 浸出后浸出率为 37.2%，而经过 45 min 的球磨后仅需 0.5 h 就可回收 100% 的金，并且在机械活化后削弱了温度对浸出过程的影响。

1.5 微波法

微波法是根据不同矿物吸热能力的差异，采用微波辐射处理矿物使矿物吸收微波能量，在接触面出现热应力，使矿物产生大量的微裂缝，从而打开外层矿物的包裹，提高金的浸出率。微波法兼有焙烧的效果，具有高效、可控性高、加热均匀、排放物少、环境友好等优点，但是仍处于试验阶段，并未被广泛应用。

Nanthakumar 等^[36]对来源于 Barrick Gold Strike 的双难选金矿进行了微波预处理实验。热重分析结果表明，在微波预处理过程中涉及黄铁矿的氧化、含碳物质的氧化和碳酸盐的分解。研究者对此矿石进行了微波直接处理和间接处理(以磁铁矿作为基底)的研究。受到矿石自身性质的影响，间接处理的效果比直接处理更好，采用间接处理 40 min 即可达到 98% 的氰化浸出率，并且比常规加热方法热效率更高，更加节能。Hu 等^[37]发现了适量的水可以缩短微波处理所需要的时间并提高硫的去除率和金的浸出率。不含水时，经微波处理 50 min 后，样品的最高温度为 678°C，硫去除率为 69.21%，金浸出率仅为 65.47%，而含水量为 9% 的湿样经微波焙烧 30 min 后，最高焙烧温度达到 833°C，硫去除率提高到 87.95%，金浸出率 75.08%。其原因在于水的蒸发扩大了矿石比表面积，使得矿石内部更容易与空气中的氧气发生反应，使硫去除率和金浸出率提高。

表 1 总结了以上 5 种金矿预处理技术的特点、优势与不足。通过实例可以看出，各种预处理技术都在难处理金矿中占有一席之地。

表 1 难处理金矿预处理技术对比

Tab.1 Comparison of the pretreatment methods for refractory gold ores

预处理技术	优势	不足	应用实例
焙烧氧化法	预处理效果好；适用性广；成本 本低；工艺简单；技术成熟	耗能较高；会产生 SO ₂ 、As ₂ O ₃ 等有害物质	中国紫金金山冶炼厂 ^[38]
热压氧化法	预处理效果好，处理速度快； 适用性广；污染小	工艺复杂，生产成本较高；对设备 耐腐蚀性要求高，维护费用高	美国麦克劳林金矿 ^[38] ；加拿大 Sherritt Gordon Mines 公司 ^[39]
生物氧化法	适用性广；污染小，基本无副 产物；成本低；工艺简单	建造成本高， 对处理条件要求较为苛刻	加纳 Ashanti goldfields 公司 ^[40]
机械活化法	技术成熟，工艺简单，投资较 少；运行成本低	耗能较高；对矿石的种类 和可磨性有一定要求	澳大利亚 KCGM 金矿 ^[41]
微波法	预处理效果好；适用性广泛； 污染小	耗能较高；设备复杂，成本高； 技术不成熟	加拿大 EMR 公司 ^[42]

2 金回收技术

2.1 湿法浸出

2.1.1 氰化法

氰化浸出法是目前应用范围最广的金矿处理方法^[43-45]，反应为：

Bidari 等^[46]探究了雌黄、黄铁矿和闪锌矿对金氰化浸出的影响，实验表明，溶解氧和 pH 对雌黄的溶解有着较大的影响，并且溶解过程中伴随着 pH 和电位的改变；黄铁矿在 pH > 13 时失去了稳定性，有利于金的浸出；而闪锌矿对预处理过程没有反应。通过改进实验条件后，金的浸出率由 69.35% 提升至 80.66%。由于目前的金矿以难处理金矿为主，不利于常规的氰化浸出，众多学者^[47-51]研究了氰化浸金的动力学和影响条件，以便提高实际矿石浸出时的浸出率和浸出速率。

氰化浸出法作为一种较为经典的提金方法，具有消耗少，方法简单，浸出率高，能够处理大部分金矿石，便于大型化和自动化。但由于氰化物具有很强的毒性，浸金废水处理不当会对周边自然环境产生恶劣的影响。因此，寻找低成本、高效、安全、环保的金矿浸出药剂作为氰化物的替代品非常必要。目前非氰化物浸金主要包括硫脲法、硫代硫酸盐法和卤素法。

2.1.2 硫脲法

硫脲(H₂NCSNH₂)是一种易溶于水的有机含硫化合物，对金具有很强的络合能力。硫脲在酸性条件下较为稳定，并且可以与金反应：

在存在 Fe³⁺的情况下，硫脲与金的反应被认为是一个电化学腐蚀过程^[52]：

溶液呈酸性时，硫脲具有一定的还原性，在室温下会被氧化为二硫甲醚^[53]：

硫脲在碱性条件下易分解产生尿素，造成额外的消耗：

二硫甲醚是较为活泼的氧化剂，对金的浸出具有一定的辅助作用^[54]。在一定的条件下可以分解为硫脲、氨基氰和单质硫：

因此，二硫甲醚的分解产物会覆盖在矿物表面，阻碍后续的浸出，故硫脲法一般需要酸性环境。Guo 等^[55]以木钠、尿素、Fe³⁺等作为添加剂，采用硫脲法对某难处理金矿进行了金、银的二段浸出研究并进行了中试。结果表明，在硫脲用量 8 g/L 时，直接采用硫脲浸出可以获得 84.42% 金回收率和 44.15% 的银回收率；在木钠用量 0.9 g/L，尿素用量 2 g/L，Fe³⁺用量 3 g/L 时，仅需 6 g/L 的硫脲用量即可获得 88.71% 金回收率和 52.65% 银回收率。在经机械活化后金和银回收率分别达到 96.51% 和 70.43%。中试中金、银回收率分别达到 96% 和 68%。Guo 等^[56]对新疆某难处理金矿进行了生物氧化-两段硫脲浸出实验，金回收率达到 95%。在硫脲消耗量相差不大

的情况下具有比一段硫脲浸出(回收率 92.2%)更高的回收率, 并且不需要添加氧化剂和还原剂。虽然此法的效率不如一段浸出, 但不增加额外成本且对环境友好, 具有较高的应用价值。

硫脲法具有浸出速度快、污染小等优点, 不足之处在于成本较高, 对设备要求较高等。

2.1.3 硫代硫酸盐法

在适当的条件下, 硫代硫酸钠的溶液可以溶解金:

由于硫代硫酸钠不稳定, 会被氧气氧化产生沉淀, 使金表面钝化, 影响后续的浸出:

Aylmore 等^[57]认为氨和 Cu^{2+} 的存在可以减弱钝化的影响, 有利于金的溶解:

硫代硫酸钠会在酸性条件下产生单质硫沉淀:

因此, 在采用硫代硫酸盐浸出时需要采用碱性条件。刘翔等^[58]采用 $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系, 对国外某微细浸染型金矿进行了硫代硫酸盐法浸出金的研究。结果表明, 在不进行预处理的情况下也可取得较好的金浸出效果。硫代硫酸钠的浓度是主要的影响因素, 硫酸铵和适量的亚硫酸钠可作为稳定剂降低硫代硫酸钠的用量, 稳定溶液 pH 值, 最佳的浸出条件下金的回收率为 73.26%。Dong 等^[59]比较了铜、镍、钴与氨的络合离子对硫代硫酸盐浸出-树脂回收情况的差异。结果表明, 钴-氨具有最好的催化效果, 在硫代硫酸盐用量为 30.6 kg/t 情况下可以取得 90.2% 的金浸出率; 而采用镍-氨浸出时, 在硫代硫酸盐的用量与钴法相差不大的情况下仅有 81.2% 的浸出率; 铜-氨浸出的浸出率虽然达到 88.3%, 但是硫代硫酸盐消耗量高达 53.6 kg/t。在后续的解吸和贫液循环过程中钴-氨法仍保持 85% 以上的浸出率和 95% 以上的回收率。综合来看, 钴-氨法相较于常用的铜-氨法更加优秀, 有希望取代铜-氨法, 具有一定的应用前景。

硫代硫酸盐法具有浸出率高、环境友好等优点, 并且硫代硫酸盐法受铜、铋、砷等元素影响较小, 因此其具有一定的经济效益。但是该法一般需要引入其他金属离子辅助浸出, 并且使用条件较为严格, 稳定性较差, 因此不利于大规模应用。

2.1.4 卤素法

卤素法提金的原理为卤素离子在溶液中可以与金络合, 形成 $[\text{AuX}_2]^-$ 或者 $[\text{AuX}_4]^-$ ($\text{X}=\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}$)。因此卤素法有氯化法、溴化法和碘化法。

1) 氯化法。氯化法浸金的原理主要是 Cl_2 及其溶于水产生的 HClO 与金反应生成 $[\text{AuCl}_4]^-$ 使金进入溶液:

张文岐等^[60]以盐酸为介质, 氯酸钠为氧化剂进行了浸出实验:

正交实验表明, 温度对浸出的影响最大, 时间的影响最小。工业扩大实验表明, 采用氯酸钠和盐酸替代氯气可以达到同样的浸出效果, 取得 94.60% 的平均浸出率。Pak 等^[61]对高硫金矿进行了氯化浸出的热力学研究, 结果表明, 氧化还原电位在 1.0 V 保持 2 h 以上, 氯化物浓度的提高和 $[\text{AuCl}_4]^-$ 浓度的降低有利于氯化浸出, 在最佳条件下金的浸出率为 96.54%。Adams 等^[62]针对难选金矿提出了低能耗、低污染、高回收率(金银回收率均达到 95% 以上)、适用性广泛的 Kell 法并取得了专利^[63]。

2) 溴化法。溴化法浸出金的反应机理如下:

由于溴不易保存, 因此采用 NaBr 、 NaBrO 和盐酸等代替溴。Sousa 等^[64]以 Castromil 金矿作为对象研究了温度、液固比、氧化剂等条件对溴化法的影响。结果表明, 高温和较低的液固比有利于溴化浸出, 最佳的条件下金浸出率为 73%; 在添加 H_2O_2 、 Fe^{3+} 和氯化物等氧化剂后, 金浸出率为 80%; 经焙烧预处理后, 金浸出率提高到 89%。

3) 碘化法。碘化法主要反应为:

Wang 等^[65]对福建双旗山金矿进行了碘化浸出金的研究。通过热力学计算, 验证了 I_3^- 浸出金的可能性, 优化工艺条件后获得 85% 的金浸出率。庞朝霞^[66]分析了 $\text{I}_2\text{-KI-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KI-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{KI-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 三个浸出体系下的金的溶解效率并确定了最佳浸金条件。结果表明, $\text{I}_2\text{-KI-H}_2\text{O}_2$ 体系中

$m(I_2)/m(I)$ 处于 0.25~0.3 的范围内才会有较好的浸金效果, KI 浓度处于 0.2~0.22 g/mL 范围、双氧水 (30%) 用量为 KI 溶液体积的 3.5%~5% 时可以取得较好的浸出率, 浸出时间仅需要 8~10 min; KI-HNO₃-H₂O₂ 体系需控制好硝酸和双氧水的加入量和顺序, 避免碘单质的产生, 在 KI 用量为 0.3 g/mL、硝酸和双氧水用量为 KI 溶液体积的 7.5% 浸出效果最佳, 浸出时间为 10 min 左右; KI-H₂SO₄-H₂O₂ 体系在 KI 用量为 0.3 g/mL、硫酸(60%)用量为 KI 溶液体积的 5%、双氧水用量为 KI 溶液体积的 7.5% 时仅需 5 min 左右即可完全浸出。

卤化法毒性较低、处理时间较短、浸出效果较

好, 但存在生产成本较高、对设备的要求较高等缺点, 在碘化法中表现得尤为明显, 在未来还需进一步改善。

2.1.5 氰化法和非氰化法对比

非氰浸出法存在着成本较高、稳定性差、浸出体系复杂、操作难度较高等问题尚待解决。但是由于其较高的浸出效率和较低的环境污染, 随着我国向资源节约型、环境友好型社会迈进, 采用非氰化浸出金将是未来浸出法提金的发展方向。综合来看, 湿法提金方法中氰化法仍占主流, 表 2 为几种湿法浸金技术的比较。

表 2 湿法浸金技术对比

Tab.2 Comparison of the wet gold extraction methods

浸出方法	优势	不足	应用实例
氰化法	回收率高; 成本低; 技术成熟, 便于生产的自动化	氰化物毒性高, 会产生污染; 浸出速度较慢; 对碳、砷、铜、铋含量较高的金矿处理效果较差	美国 Arizona 工厂 ^[67] ; 土耳其 Ovacik 金矿 ^[68]
硫脲法	回收率高; 环境友好, 污染小	对 pH 要求较高, 稳定性较差; 硫脲价格较高, 成本较高; 需要酸性条件, 对设备耐腐蚀性要求较高	墨西哥科罗拉多金矿 ^[69]
硫代硫酸盐法	回收率高; 环境友好, 污染小	对 pH 要求较高, 稳定性差; 需要碱性条件, 设备耐腐蚀性要求高; 需要引入其他离子, 浸金体系复杂	美国 Goldstrike 金矿 ^[70] ; 美国 Newmont 公司 ^[71]
卤素法	浸出速度快, 回收率高; 环境友好, 污染小; 投资少	药剂消耗量大; 技术不成熟	南非 PGM 矿场 ^[62] ; 加拿大 Kaljas 公司 ^[72]

2.2 火法富集

火法回收金是利用高温下铜、铁、钴、镍等贱金属熔化捕集金、银、铂等贵金属, 而硫、硅、砷等杂质元素会形成渣相浮于表面从而与贵金属分离。陈景^[73]认为贱金属捕集贵金属的机理是熔铈具有类金属的性质, 且与渣相结构差异较大。

Seitkan 等^[74]对哈萨克斯坦的 Bakyrchik 金矿进行了火法处理。Bakyrchik 金矿为双难选金矿, 其中砷含量为 1.4%, 碳含量达到 4%, 采用常规的氰化浸出仅有 26%~28% 的浸出率。通过模拟计算和实验, 采取 DMR 工艺可使 97% 的金进入到铅锭中, 94%~95% 的砷与铁结合, 实现了金砷分离。杨天足等^[75]通过添加氧化铜造铈熔炼并采用单因素法确定最佳条件, 在 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.5$ 、 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=2.0$, 铜总含量为 5%, 温度 1300°C, 熔炼时间为 1 h 时, 金回收率达到 99.98%, 铜回收率达到 98.64%, 取得了良好的回收效果。

火法回收金的损失率小, 回收率高, 适用性广, 但能耗较高, 要预先脱除砷和铋, 排污量大, 因此限制了此法的使用。

3 结语

1) 焙烧氧化法、热压氧化法和生物氧化法在世界范围内取得了广泛的工业化应用, 机械活化法、微波法也被一些企业所采纳。这些预处理技术具有独特的优势区间, 在使用时需根据待处理物料的性质进行合理选择。因此, 在未来需要根据各种难处理金矿的特点完善现有工艺技术, 扩大各种预处理技术优势, 做到在经济、环保两个方面齐头并进。

2) 从金回收技术来看, 火法富集能耗较高, 与节能环保有所冲突。湿法浸出中较为清洁的非氰浸出法由于试剂消耗量大、稳定性差等问题限制了其大规模应用, 目前金回收的主流技术仍是氰化法。未来需要解决非氰浸出的经济性、稳定性、适用性和降低氰化浸出的污染性, 开发完善非氰浸出的工艺设备和降低氰化法的污染将是以后的研究热点。

参考文献:

[1] 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.
- SONG X. Refractory gold resources and relevant development and utilization technology in China[J]. Gold, 2009, 30(7): 46-49.
- [2] CELEP O, ALP B, DEVECI H. Improved gold and silver extraction from a refractory antimony ore by pretreatment with alkaline sulphide leach[J]. Hydrometallurgy, 2011, 105(3/4): 234-239.
- [3] BAS A D, LARACHI F, LAFLAMME P. The effect of pyrite particle size on the electrochemical dissolution of gold during cyanidation[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 367-375.
- [4] CELEP O, SERBEST V. Characterization of an iron oxy/hydroxide (gossan type) bearing refractory gold and silver ore by diagnostic leaching[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1286-1297.
- [5] BAS A D, KOC E, YAZICI Y E, et al. Treatment of copper-rich gold ore by cyanide leaching, ammonia pretreatment and ammoniacal cyanide leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(2): 597-607.
- [6] REES K L, DEVENTER J V. Role of metal-cyanide species in leaching gold from a copper concentrate[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(8): 877-892.
- [7] RIINA A, MARI L, JUSSI L. Preg-robbing verification and prevention in gold chloride-bromide leaching[J]. Minerals Engineering, 2018, 128: 153-159.
- [8] CLEMENT O, SELORM M, KENNETH A, et al. Reducing preg-robbing in carbonaceous gold ores using passivative or blanking agents[J]. Minerals Engineering, 2021, 170: 106990.
- [9] TREMOLADA J, DZIOBA R, BERNARDO-SÁNCHEZ A, et al. The preg-robbing of gold and silver by clays during cyanidation under agitation and heap leaching conditions [J]. International Journal of Mineral Processing, 2010, 94(1/2): 67-71.
- [10] 雷占昌, 虞洁, 马红蕊. 难处理金矿预处理技术现状及进展[J]. 现代矿业, 2014, 30(5): 23-24.
- LEI Z C, YU J, MA H R. Statue and development of pretreatment technology for the refractory gold ore[J]. Modern Mining, 2014, 30(5): 23-24.
- [11] 张磊, 郭学益, 田庆华, 等. 难处理金矿预处理方法研究进展及工业应用[J]. 黄金, 2021, 42(6): 60-68.
- ZHANG L, GUO X Y, TIAN Q H, et al. Research progress and industrial application of pretreatment methods for refractory gold ores[J]. Gold, 2021, 42(6): 60-68.
- [12] 满露梅. 复杂卡林型金矿选冶联合工艺的研究与探索[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(3): 63-69.
- MAN L M. Research and exploration on the combined technology of beneficiation and metallurgy for complex Carlin type gold deposits[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(3): 63-69.
- [13] 唐道文, 高鹏, 陈亮, 等. 焙烧预处理过程中硫的转化对浸金的影响[J]. 贵金属, 2016, 37(4): 63-65.
- TANG D W, GAO P, CHEN L, et al. The influence of desulfurization on gold leaching in the process of roasting pretreatment[J]. Precious Metals, 2016, 37(4): 63-65.
- [14] LIU X L, LI Q, ZHANG Y, et al. Improving gold recovery from a refractory ore via Na₂SO₄ assisted roasting and alkaline Na₂S leaching[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 133-141.
- [15] 吴冰. 复杂难处理金矿石预处理工艺研究现状及进展[J]. 黄金, 2020, 41(5): 65-72.
- WU B. Current status and progress of the research on complex refractory gold ore pretreatment technology[J]. Gold, 2020, 41(5): 65-72.
- [16] 黄怀国, 江城, 孙鹏, 等. 碱性(石灰)热压氧化预处理难浸金矿工艺的机理研究[J]. 稀有金属, 2003(2): 249-253.
- HUANG H G, JIANG C, SUN P, et al. A mechanism study on technology of pretreatment of refractory gold ores by alkaline (lime) hot-press oxidation[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003(2): 249-253.
- [17] SOLEYMANI M, SADRI F, GHAHREMAN A. Effect of mixing acidic and alkaline pressure oxidation discharges with different ratios on gold thiosulfate leaching efficiency [J]. Hydrometallurgy, 2021, 205: 105744.
- [18] 李丽洁. 难处理金矿细菌预氧化浸出工艺研究现状及进展[J]. 矿产保护与利用, 1999(3): 43-46.
- LI L J. Current status and progress: Studies on bacterial preoxidation and leaching of refractory gold ores[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1999(3): 43-46
- [19] 郝福来. 生物冶金技术的发展及其在黄金行业中的应用现状[J]. 黄金, 2019, 40(5): 51-56.
- HAO F L. Development of biometallurgical technology and its application status in gold production industry[J]. Gold, 2019, 40(5): 51-56.
- [20] KONADU K T, SASAJI K, KANETA T, et al. Bio-modification of carbonaceous matter in gold ores: Model experiments using powdered activated carbon and cell-free spent medium of *Phanerochaete chrysosporium*[J].

- Hydrometallurgy, 2017, 168: 76-83
- [21] TRIBUTSCH H. Direct versus indirect bioleaching[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2/3):177-185.
- [22] JUAN L T, NIEVES I G, ALFONSO M, et al. An alternative approach to recover lead, silver and gold from black gossan (polymetallic ore) study of biological oxidation and lead recovery stages[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 207: 510-521.
- [23] FOMCHENKO N V, KONDRAT'EVA T F, MURAVYOV M I. A new concept of the biohydrometallurgical technology for gold recovery from refractory sulfide concentrates[J]. Hydrometallurgy, 2016, 164: 78-82.
- [24] AMANKWAH R K, YEN W T, RAMSAY J A. A two-stage bacterial pretreatment process for double refractory gold ores[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(1): 103-108.
- [25] 黎铨海. 机械活化强化含砷金精矿浸出的工艺及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002: 13.
- LI X H. Study on technology and mechanism of mechanical activation enhancing leaching of gold concentrate containing arsenic[D]. Changsha: Central South University, 2002: 13.
- [26] OSTWALD W. Handbuch der allgemeinen chemie[J]. Nature, 1919, 115(2889): 374.
- [27] YANG F Q, WU C. Mechanism of mechanical activation for spontaneous combustion of sulfide minerals[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 276-282.
- [28] ANDRIĆA L, TERZIĆB A, ZAGORKA A P, et al. Comparative kinetic study of mechanical activation process of mica and talc for industrial application[J]. Composites Part B - Engineering, 2014, 59: 181-190.
- [29] 田磊, 张廷安, 吕国志, 等. 机械活化对闪锌矿物化性质及焙烧动力学的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(12): 3535-3542.
- TIAN L, ZHANG T A, LU G Z, et al. Effect of mechanical activation on physical and chemical properties and roasting kinetics of sphalerite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(12): 3535-3542.
- [30] 何奥希, 陈晋, 李毅恒, 等. 机械活化在矿物浸出过程中的应用研究[J]. 矿产综合利用, 2018(4): 1-6.
- HE A X, CHEN J, LI Y H, et al. Application and research on mechanical activation in mineral leaching[J]. Multi-purpose Utilization of Mineral Resources, 2018(4): 1-6.
- [31] POURGHARAMANI P, AKHGAR B N. Characterization of structural changes of mechanically activated natural pyrite using XRD line profile analysis[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 134: 23-28.
- [32] PETERS K. Mechanochemische reaktionen[M]. Frankfurt, Legend Press, 1962: 78-98.
- [33] 唐国标. 超细磨在难浸金矿的应用[J]. 有色冶金设计与研究, 2014, 35(1): 9-12.
- TANG G B. Application of ultra fine grinding in refractory gold ores[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2014, 35(1): 9-12.
- [34] ALP I, CELEP O, DEVECI H, et al. Evaluation of refractory behaviour of Kaletaş (Turkey) gold ore[R]. The 19th International mining Congress and Fair of Turkey: Karadeniz Technical University Trabzon, 2005
- [35] HASAB M G, RAYGAN S, RASHCHI F. Chloride-hypochlorite leaching of gold from a mechanically activated refractory sulfide concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2013, 138: 59-64.
- [36] NANTHAKUMAR B, PICKLES C A, KELEBEK S. Microwave pretreatment of a double refractory gold ore[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(11): 1109-1119.
- [37] HU N, CHEN W, DING D X, et al. Role of water contents on microwave roasting of gold bearing high arsenic sulphide concentrate[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 161: 72-77.
- [38] 黄怀国, 张卿, 林鸿汉. 难选冶金矿提取工艺工业应用现状[J]. 黄金科学技术, 2013, 21(1): 71.
- HUANG H G, ZHANG Q, LIN H H. Research and application status of extraction technology for the refractory gold ore[J]. Gold Science and Technology, 2013, 21(1): 71.
- [39] 孙留根, 袁朝新, 王云, 等. 难处理金矿提金的现状及发展趋势[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(4): 38.
- SUN L G, YUAN C X, WANG Y, et al. Status and development of gold extraction from refractory gold ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(4): 38.
- [40] LUNT D, BRIGGS N. Gold ore processing[M]. 2nd ed. Elsevier, 2016: 873-883.
- [41] 王志江, 李丽, 刘亚川. 超细磨技术在难处理金矿中的应用[J]. 黄金, 2014, 35(6): 54-57.
- WANG Z J, LI L, LIU Y C. Application of ultra-fine grinding technology in refractory gold ores[J]. Gold, 2014, 35(6): 54-57.
- [42] 赵俊蔚, 郑晔, 邢志军, 等. 微波处理碳质金矿石技术研究[J]. 黄金, 2008, 29(3): 35-38.
- ZHAO J W, ZHENG Y, XING Z J, et al. Researches on carbon-bearing gold ore treatment with microwave[J].

- Gold, 2008, 29(3): 35-38.
- [43] WANG Q, HU X Z, ZI F T, et al. Extraction of gold from refractory gold ore using bromate and ferric chloride solution[J]. Minerals Engineering, 2019, 136: 89-98.
- [44] ANDERSON C G. Alkaline sulfide gold leaching kinetics [J]. Minerals Engineering, 2016, 92: 248-256.
- [45] NAZARI A M, GHAREMAN A, BELL S. A comparative study of gold refractoriness by the application of QEMSCAN and diagnostic leach process[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 169: 35-46.
- [46] BIDARI E, AGHAZADEH V. Alkaline leaching pretreatment and cyanidation of arsenical gold ore from the Carlin-type Zarshuran deposit[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2018: 283-293.
- [47] ASAMOAH R K, WILLIAM S, JONAS A M. Alkaline cyanide leaching of refractory gold flotation concentrates and bio-oxidised products: The effect of process variables [J]. Hydrometallurgy, 2018, 179: 79-93.
- [48] KIM R, GHAREMAN A. The effect of ore mineralogy on the electrochemical gold dissolution behavior in various cyanide and oxygen concentrations: Effect of sulfidic ores containing heavy metals[J]. Hydrometallurgy, 2019, 184: 75-87.
- [49] EHSAN B, VALEH A. Pyrite from zarshuran Carlin-type gold deposit: Characterization, alkaline oxidation pretreatment, and cyanidation[J]. Hydrometallurgy, 2018, 179: 222-231.
- [50] KASAINI H, KASONGO K, NAUDE N, et al. Enhanced leachability of gold and silver in cyanide media: Effect of alkaline pre-treatment of jarosite minerals[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(15): 1075-1082.
- [51] 慕杰, 杨俊龙, 郭艳华, 等. 难选氧化金矿氰化助浸试验研究[J]. 贵金属, 2021, 42(1): 11-15.
- MU J, YANG J L, GUO Y H, et al. Experimental study on cyanide leaching of refractory oxidized gold minerals[J]. Precious Metals, 2021, 42(1): 11-15.
- [52] 朱忠泗. 硫脲类非氧化浸金药剂的制备及应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014: 10-11.
- ZHU Z S. Research on preparation and application of non-cyanide gold leaching agents mainly from thiourea[D]. Changsha: Central South University, 2014: 10-11.
- [53] 杨晓亮. 湖南某地金精粉预处理及硫脲氧化浸出研究[D]. 西安: 长安大学, 2014: 7-8.
- YANG X L. Preprocessing of gold powder from somewhere of Hunan and thiourea leaching process research[D]. Xi'an: Chang'an University, 2014: 7-8.
- [54] 曹赓, 郭军康, 任倩, 等. 非氰化法浸金的技术进展及发展趋势[J]. 应用化工, 2021, 50(6): 1672-1676.
- CAO G, GUO J K, REN Q, et al. Research progress and development trend of non-cyanide gold leaching[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(6): 1672-1676.
- [55] GUO X Y, ZHANG L, TIAN Q H, et al. Stepwise extraction of gold and silver from refractory gold concentrate calcine by thiourea[J]. Hydrometallurgy, 2020, 194: 105330.
- [56] GUO Y J, GUO X, WU H Y, et al. A novel bio-oxidation and two-step thiourea leaching method applied to a refractory gold concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 213-221.
- [57] AYLMOORE M G, MUIR D M. Thiosulfate leaching of gold - A review[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(2): 135-174.
- [58] 刘翔, 王永良, 韩培伟, 等. 硫代硫酸盐法浸出某微细浸染型金矿中的金[J]. 矿冶, 2021, 30(3): 129-137.
- LIU X, WANG Y L, HAN P W, et al. Leaching of gold from microdisseminated oxidized gold ore by thiosulfate method[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(3): 129-137.
- [59] DONG Z L, JIANG T, XU B, et al. A systematic and comparative study of copper, nickel and cobalt-ammonia catalyzed thiosulfate processes for eco-friendly and efficient gold extraction from an oxide gold concentrate[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 272: 118929.
- [60] 张文岐, 熊亚东. 氰化法浸金工艺研究与实践[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(1): 5.
- ZHANG W Q, XIONG Y D. Research and practice of leaching gold by chlorination process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(1): 5.
- [61] PAK K S, ZHANG T A, KIM C S, et al. Research on chlorination leaching of pressure-oxidized refractory gold concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2020, 194: 105325.
- [62] ADAMS M, LIDDELL K S, SMITH L A. Cyanide-free recovery of metals from polymetallic and refractory gold concentrates by the KellGold process[J]. Hydrometallurgy, 2020, 196: 105431.
- [63] LIDDELL K S, ADAMS M D, SMITH L A, et al. Kell hydrometallurgical extraction of precious and base metals from flotation concentrates-piloting, engineering, and implementation advances[J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2019, 119(June 2019): 585.
- [64] SOUSA R, FUTURO A, FIÚZA A, et al. Bromine leaching

as an alternative method for gold dissolution[J]. Minerals Engineering, 2018, 118: 16-23.

[65] WANG H X, SUN C B, LI S Y, et al. Study on gold concentrate leaching by iodine-iodide[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2013(4): 323-328.

[66] 庞朝霞. 碘化法浸取金的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012: 26-42.

PANG C X. Research on gold leaching by iodization[D]. Shanghai: East China University of Technology, 2012: 26-42.

[67] MCCLELLAND G E, POOL D L, EISELE J A. Agglomeration-heap leaching operations in the precious metals industry[R]. Renonv US: Department of the Interior Bureau of Minesic, 1983.

[68] AKCIL A. Potential bioleaching developments towards commercial reality: Turkish metal mining's future[J]. Minerals Engineering, 2003, 17(3): 477-480.

[69] 吉玮, 景苏, 刘建兰, 等. 硫脲的制备方法及应用[J]. 化工时刊, 2004(5): 10-15.

JI W, JING S, LIU J L, et al. Synthesis and application of thiourea[J]. Chemical Industry Times, 2004(5): 10-15.

[70] AYLMOORE M G, Chapter 28-Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores[M]. Australia Perth, Elsevier B V, 2016: 485-523.

[71] XIE F, CHEN J N, WANG J, et al. Review of gold leaching in thiosulfate-based solutions[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2021, 31(11): 3506-3529.

[72] 张兴仁. 溴化法提金工艺的研究及其前景[J]. 黄金, 1993(2): 35-39.

ZHANG X R. Research on bromide leaching of gold and its future[J]. Gold, 1993(2): 35-39.

[73] 陈景. 火法冶金中贱金属及铋捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学, 2007(5): 11-16.

CHEN J. Discussion on the micro-mechanism of precious metals trapped in pyrometallurgical processes by base metals and matte phase[J]. Strategic Study of CAE, 2007(5): 11-16.

[74] SEITKAN A, REDFERN S. Processing double refractory gold-arsenic-bearing concentrates by direct reductive melting[J]. Minerals Engineering, 2016, 98: 286-302.

[75] 杨天足, 卢一帆, 张杜超, 等. 造钼熔炼富集含砷难处理金矿中金的研究[J]. 贵金属, 2019, 40(2): 5-11.

YANG T Z, LU Y F, ZHANG D C, et al. Enriching gold from refractory arsenic-bearing gold ore by matte smelting method[J]. Precious Metals, 2019, 40(2): 5-11.

《贵金属》简介

《贵金属》(Precious Metals)季刊创办于1980年,为昆明贵金属研究所和中国有色金属学会共同主办、国内外公开发行的学术期刊。主要报道8个贵金属元素(Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru)在冶金、材料、化学、分析测试等科技领域的研究论文、综合评述。

《贵金属》为中国科技核心期刊,并入编《中文核心期刊要目总览》(2020年版)。期刊被中国知网、万方、维普和超星等全文数据库收录。《贵金属》影响因子一直位于国内同类期刊前列(见附表),是国内外贵金属科技人员重要参考资料来源。

附表: 2016~2020年《贵金属》期刊主要评价指标

评价年份	总被引频次	影响因子	影响因子排名	他引率	基金论文比
2020	407	0.699	11	0.66	0.51
2019	305	0.468	13	0.66	0.73
2018	299	0.435	13	0.68	0.65
2017	282	0.466	15	0.67	0.62
2016	344	0.659	8	0.71	0.69

[数据来源:中国科学技术信息研究所《中国科技期刊引证报告(核心版)》2017~2021年版,影响因子排名为在金属材料类期刊中的排名]。

《贵金属》采用电子邮件投稿。联系方式:

地址: 云南省昆明市高新技术开发区科技路988号《贵金属》编辑部(邮编: 650106)

网站: <http://www.j-preciousmetals.com> 邮箱: bjba@ipm.com.cn 电话: 0871-68328632