

多硫化物微细粒浸染型金矿回收金试验研究

周光浪, 周东云

(云南黄金矿业集团股份有限公司, 昆明 650200)

摘要: 为回收某含碳高砷高硫微细粒复杂难处金矿中的金, 分别开展了全泥氰化浸出、浮选、焙烧、酸浸试验研究。结果表明, 采用常规的全泥氰化浸出和浮选工艺, 对金的回收效果均不好。采用“焙烧-全泥氰化浸出”工艺, 受矿石焙烧后新产生的金属氧化物包裹金的影响, 金浸出率仅有 72.25%。经研究发现, 采用酸溶方法, 对焙砂进行加温酸浸预处理, 可有效打开其被包裹的金, 从而提高对金的回收。采用矿石“焙烧-酸浸-水洗-碱浸-全泥氰化浸出”联合工艺, 金浸出率 88.52%。
关键词: 难处理金矿; 全泥氰化浸出; 焙烧; 酸浸

中图分类号: TD953 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)01-0047-07

Experimental study on gold recovery from polysulfide fine-grained disseminated gold mines

ZHOU Guanglang, ZHOU Dongyun

(Yunnan Gold Mining Group Co. Ltd., Kunming 650200)

Abstract: In order to recover gold from a complex and refractory gold ore containing carbon, high arsenic and high sulfur, different processing methods including all-slime cyanidation leaching, flotation, roasting and acid leaching were adopted. The results show that satisfactory recovery of gold can not be achieved via the conventional all-slime cyanidation leaching and flotation processes. Moreover, by using the process of “roasting-all-slime cyanidation leaching”, the gold leaching rate is only 72.25%, due to the influence of the newly generated metal oxides which will encapsulate gold after ore roasting. However, in this study, it has been found that this encapsulated problem can be overcome by acid-dissolving method to pre-treat calcine. Therefore, a combined process of “roasting-acid leaching-water washing-alkali leaching-full-slime cyanidation leaching” has been proposed to recover gold from a complex and refractory gold mines, with a gold leached rate of 88.52%.

Key words: refractory gold mine; full mud cyanide leaching; roasting; pickling

随着易处理金矿资源的不断开采利用, 复杂难处理金矿已成为产金的重要新型资源, 但如何合理、高效、环保地回收其中的金仍是目前的技术难题之一, 且针对难处理金矿预处理方法的研究也日益受到各界的高度重视。近年来, 其预处理方法虽不断进步, 但各种单一预处理工艺的优缺点仍比较突出, 对采用联合工艺的预处理研究是一个有潜力的发展方向和课题^[1-3]。

某多硫化物微细粒金矿属复杂难处理型金矿。该矿中载金矿物黄铁矿、毒砂粒度较细, 且多呈包裹体被脉石矿物紧密包裹, 在常规磨矿过程中很难

被解离, 且易与脉石形成贫连生体, 以及赋存于砷黄铁矿和毒砂中的晶格金, 采用常规工艺很难使其破坏、解离, 大大增加了回收金的难度。矿石中含碳、砷、硫较高, 选别过程中会产生“劫金”和药剂消耗过大等影响, 采用常规氰化浸出和浮选工艺对金的回收效果均不好。

为探索提高金回收率的有效方法, 对矿石首先进行细磨焙烧预处理, 使矿石中的金属硫化物转化为氧化物或硫酸盐, 形成疏松多孔结构, 让被包裹的金暴露出来, 便于下一步氰化浸出时与氰化物充分接触, 从而提高金的浸出率, 达到焙烧脱硫, 杂

质金属转态的目的^[4-7]。并针对焙砂中产生的金属氧化物包裹金问题,开展超细磨、酸溶、水洗、碱浸等预处理试验研究,通过各种预处理联合工艺,尽可能提高金的回收。

1 实验

1.1 原矿性质

该矿石中金属矿物主要为黄铁矿、毒砂,其次为赤铁矿、磁铁矿、钛铁矿。脉石矿物主要为石英、绢云母,其次为铁白云石、白云石、方解石等。有价元素主要为金,其含量为 2.09 g/t。有害元素主要为碳、砷,其含量分别为 2.12%、0.71%,且含硫较高,达 8.24%,原矿主要化学成分分析结果见表 1。

表 1 原矿主要化学成分分析结果

/%

Tab.1 Analysis results of main chemical components of raw ore

元素	Au*	Ag*	Cu	Pb	As	Zn	S
含量	2.09	1.82	0.02	0.003	0.71	0.15	8.24
元素	Fe	C	P	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
含量	11.30	2.12	0.339	38.13	6.71	2.62	10.24

*注: Au、Ag 单位为 g/t, 本文下同。

矿石中金的主要载体矿物是黄铁矿、毒砂,以单质自然金和晶格金两种形式赋存,其中晶格金约占 40%,主要赋存于砷黄铁矿和毒砂中,且金矿物粒度极细,大部分金矿物的粒度分布在 0.007 mm 以下。黄铁矿在矿石中的含量较高,但含金品位低,且整体粒度较细,常包裹其他细粒、微细粒矿物杂质,或被其他矿物包裹。毒砂在矿石中的含量低,但含金品位较高,常以细粒、微细粒浸染在矿石中,与黄铁矿之间嵌存关系密切,常见两者连晶嵌存在脉石中。

1.2 实验仪器及试剂

主要仪器为: 充气多功能浸出搅拌机、PHS-3C 精密 pH 计、电子天平、多用真空过滤机、单槽浮选机、锥形球磨机、马弗炉等。

主要试剂为: 氰化钠、氧化钙(分析纯)、硫酸铜、丁基黄药、丁铵黑药、松醇油、盐酸、硫酸等。

1.3 方法

1) 样品制备。首先采用颚式破碎机对样品进行粗碎,粗碎产品经筛分小于 10 mm 的部分进入对辊机进行细碎,大于 10 mm 的部分返回颚式破碎机再碎。细碎的产品经筛分大于 2 mm 的部分进入对辊机再碎,最终将样品的粒度破碎至小于 2 mm,破

碎好的样品经混匀后供检测分析和后续试验用。

2) 氰化浸出试验。采用浸出搅拌机进行全泥氰化搅拌浸出。根据试验方案,取一定量的样品在搅拌槽中配置所需要的矿浆浓度,然后启动搅拌机使矿浆搅拌均匀和分散,添加氧化钙调节矿浆的 pH 至所需要的值,根据试验需要情况,启动充气进行碱浸,达到设定的碱浸时间后,再添加所需要的氰化钠进行氰化浸出,达到设定的氰化浸出时间后停机,对样品进行过滤、烘干和检测分析。根据原矿品位、尾矿产率和品位计算浸出率。

3) 焙烧试验。根据试验方案,取一定量的样品放于陶瓷坩埚中,然后根据试验所需要的温度设置好马弗炉温度,启动马弗炉,待温度升高至所设定的温度时,将装有样品的陶瓷坩埚放于马弗炉中进行焙烧。达到设定的焙烧时间后,将陶瓷坩埚取出进行冷却,冷却后的样品称重、混匀。用所得样品进行氰化浸出试验。

4) 酸浸试验。根据试验所需要的温度设置好水浴锅的温度,启动水浴锅进行加热。根据试验方案,取一定量的样品放于烧杯中配置所需要的矿浆浓度,添加好所需要的酸量,待水浴锅温度升高至所设定的温度时,将装有样品的烧杯置于水浴锅中进行酸浸。达到设定的酸浸时间后,将烧杯取出冷却,冷却后的样品洗涤、过滤、烘干、称重。用所得样品进行氰化浸出试验。

2 结果与讨论

2.1 直接氰化

为探索采用直接氰化浸出的方法对矿石中金的回收情况,在氰化钠单耗为 5 kg/t,浸出时间为 48 h 等条件下,开展了不同磨矿细度下的全泥氰化浸出探索试验,结果如图 1 所示。

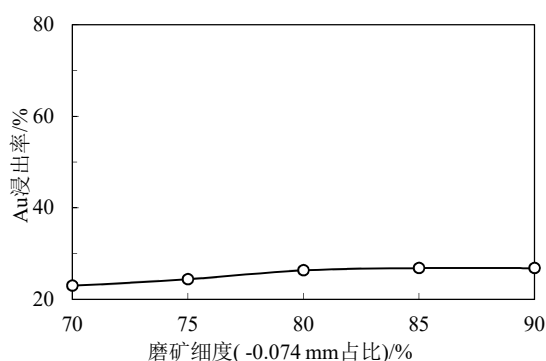


图 1 矿石直接氰化试验结果

Fig.1 Test results of direct cyanidation of ore

从图 1 可以看出,即使在磨矿细度为-0.074 mm 占 90%的条件下,金浸出率仅 26.79%。浸出渣中金品位约 1.5 g/t,表明针对这种类型的含金矿石,采用常规的氰化浸出工艺很难对金进行有效回收。

2.2 浮选回收金

结合矿石中金的赋存特性,采用浮选的方法来强化对黄铁矿、毒砂等载金矿物的回收,探索对金的回收效果^[8-9],开展了不同磨矿细度条件下的金浮选试验,工艺流程如图 2 所示,根据精矿产率和品位计算金回收率,结果见图 3。从图 3 可以看出,采用浮选工艺对金的回收有所提高。金精矿产率约 25%,金品位约 4.5 g/t,整体回收效果不理想。随着磨矿细度的提高,金回收率呈降低趋势,表明细磨后恶化了浮选环境,金的回收率降低。

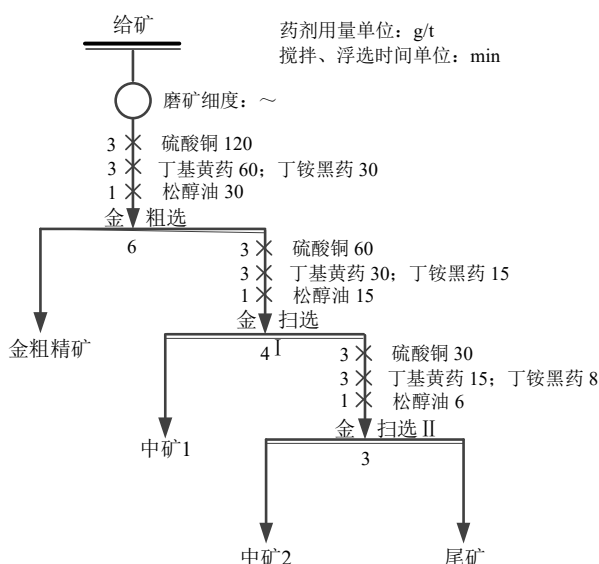


图 2 金浮选试验工艺流程

Fig.2 Test process flow of gold flotation

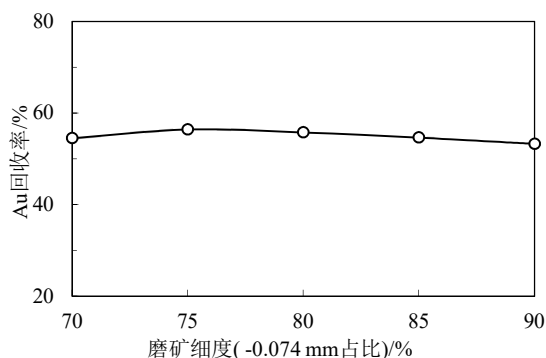


图 3 金浮选试验结果

Fig.3 Test results of gold flotation

2.3 焙烧-氰化浸出

结合矿石的性质特性分析,由于金嵌布粒度较细及包裹体的影响,采用常规细磨也很难使载金矿物有效单体解离或金裸露,且矿石中含 C、As、S 较高,在氰化或浮选作业中对药剂消耗较大,金难于有效回收。因此,对矿石进行焙烧预处理,以降低杂质元素带来的影响,同时通过焙烧使矿石变为疏松多孔状态和金裸露,再进行氰化浸出时可有效提高对金的回收,试验原则工艺流程见图 4。

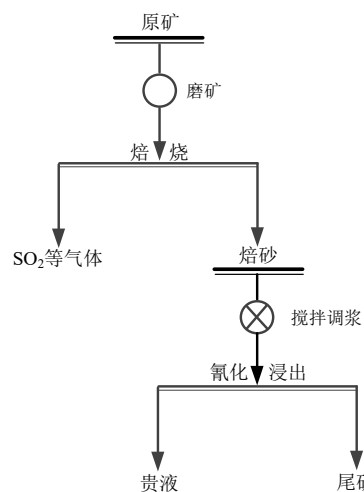


图 4 焙烧-氰化浸出试验原则工艺流程

Fig.4 Test principle and process flow of roasting-cyanidation leaching

2.3.1 磨矿细度

为使载金矿物尽可能的单体解离或金裸露,给氰化浸出创造有力条件,在焙烧温度为 650°C,焙烧时间为 2 h,氰化钠单耗为 3 kg/t,浸出时间为 36 h 等条件下,开展了矿石焙烧的磨矿细度条件试验,结果见图 5。

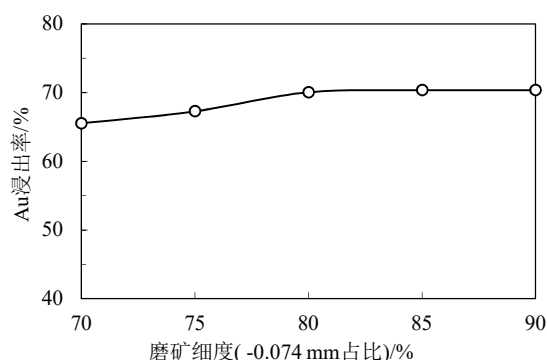


图 5 焙烧磨矿细度试验结果

Fig.5 Test results of roasting grinding fineness

从图5可以看出,当磨矿细度在-0.074 mm的占比高于80%后,金浸出率的变化较小,表明继续提高磨矿细度,对微细粒包裹金矿物的解离效果不明显。综合考虑,矿石焙烧的磨矿细度选择-0.074 mm占80%较适宜。

2.3.2 焙烧温度

焙烧过程中温度是影响焙砂质量的关键因素之一,温度过低或过高会造成矿石欠烧或过烧,影响金的回收,为选择适宜的焙烧温度,在焙烧时间为2 h,氰化钠单耗为3 kg/t,浸出时间为36 h等条件下,开展了焙烧温度条件试验,结果如图6所示。从图6可以看出,当焙烧温度高于600℃后,金的浸出率呈降低趋势,表明温度过高后,矿石会被烧结,对金的浸出不利。综合考虑,焙烧温度选择600℃较适宜。

2.3.3 焙烧时间试验

为探索焙烧时间对后续金浸出的影响情况,在氰化钠单耗为3 kg/t、浸出时间为36 h等条件下,开展了焙烧时间条件试验,结果见图7。从图7可以看出,当焙烧时间高于1.5 h后,金的浸出率呈下降趋势,表明焙烧时间过长,也会对金的浸出造成影响。综合考虑,焙烧时间选择1.5 h较适宜。

2.3.4 氰化钠用量试验

氰化过程中,氰化钠的浓度也是影响金浸出的关键因素,结合矿石焙烧选择的较佳条件,为探索氰化过程中氰化钠对金浸出的影响情况,在浸出时间为36 h的条件下,开展了氰化钠用量试验,结果见图8。从图8可以看出,当氰化钠的用量高于2 kg/t后,金的浸出率趋于稳定。综合考虑,氰化钠的用量选择2 kg/t较适宜。

2.3.5 氰化浸出时间试验

为进一步探索氰化过程中浸出时间对金浸出的影响情况,开展了浸出时间条件试验,结果见图9。从图9可以看出,当浸出时间高于24 h后,金的浸出率趋于稳定,继续延长浸出的时间,对金的浸出影响较小。综合考虑,氰化浸出时间选择24 h为宜。

2.3.6 综合条件试验

结合矿石焙烧、氰化浸出选择的较佳试验参数,开展了矿石“焙烧-氰化浸出”综合条件试验,磨矿细度为-0.074 mm占比80%的矿石经600℃,1.5 h焙烧后,焙砂产率为92.35%。焙砂经氰化浸出后尾矿含金0.63 g/t,金的浸出率72.25%。说明矿石采用“焙烧-氰化浸出”的工艺,可以进一步提高对金的回收,但金的整体回收效果仍不理想。为分析矿

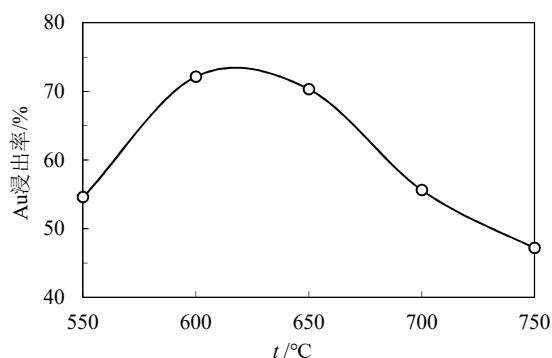


图6 焙烧温度试验结果

Fig.6 Test results of different baking temperatures

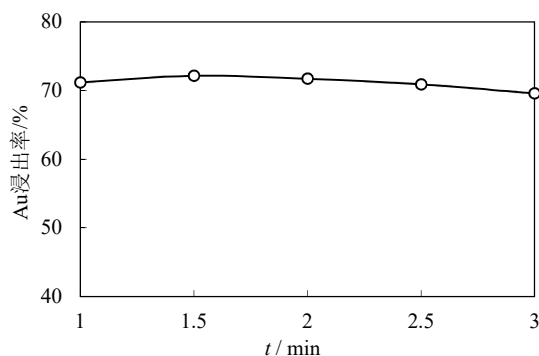


图7 焙烧时间试验结果

Fig.7 Test results of different roasting time

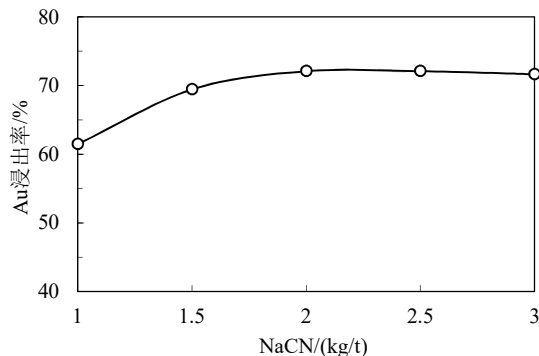


图8 氰化钠用量试验结果

Fig.8 Test results of different sodium cyanide dosage

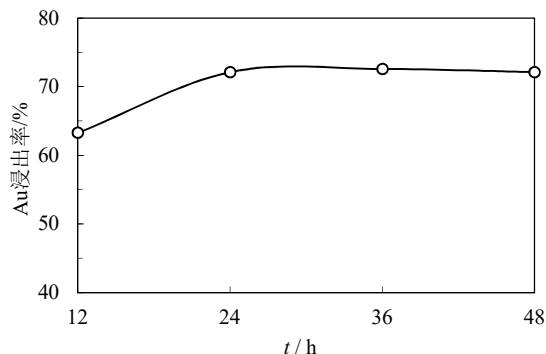


图9 氰化浸出时间试验结果

Fig.9 Cyanide leaching time test results

石焙烧后金浸出率提高较小的原因，对焙砂和氧化尾矿中金的嵌布特性进行了考察，结果列于表 2。

表 2 焙砂和氰化尾矿中金的嵌布特性分析

Tab.2 Analysis of gold embedding characteristics in calcine and cyanide tailings

嵌布状态	焙砂	氰化尾矿
单体及裸露金	65.51	微量
金属硫化物中金	5.53	13.01
金属氧化物中的金	25.65	80.48
脉石中的金	3.31	6.51
合计	100	100

从表 2 中可以看出，矿石经过焙烧以后劫金物质的影响已消除，金属硫化物基本被氧化。但焙砂中新产生了氧化物包裹金，且该部分金采用直接氰化的方法很难进行回收，导致金的回收降低。

2.4 焙砂超细磨氰化浸出

根据焙砂中金的赋存情况，为进一步打开被包裹的金，使金尽可能的单体解离或裸露，从而提高对金的回收，对焙砂开展了超细磨探索试验。即将焙砂磨至-0.016 mm 占 90%，在氰化钠用量为 2 kg/t、氰化时间为 24 h 等条件下开展氰化浸出试验。浸出数据表明，焙砂含金 2.26 g/t，尾矿含金 0.57 g/t，金浸出率 74.87%。即焙砂经超细磨预处理后，金的浸出率基本没有提升，表明焙砂采用超细磨的方法也很难使包裹金得到有效解离。

2.5 焙砂酸浸-氰化浸出

由于矿石焙烧后产生的金属氧化物包裹金影响了对金的进一步回收，采用细磨的方法也很难对包裹金进行物理破坏，为进一步提高对金的回收，采用酸溶金属氧化物，破坏其包裹体使金裸露，为金的氰化创造有利条件^[10-12]。因此，对焙砂开展了加温酸浸预处理，为有效降低焙砂中残留杂质对后续氰化浸出的影响，并再次对酸浸后的渣开展水洗、碱浸预处理，工艺流程见图 10。

2.5.1 酸种类及用量

在温度为 80℃，酸浸时间为 2 h 的条件下，分别采用盐酸、硫酸对焙砂进行酸浸预处理再氰化试验，结果分别见图 11、图 12。从图 11、12 可以看出，对焙砂进行酸浸预处理有利于矿石中金的浸出，经对比分析，采用盐酸预处理，对后续金的浸出效果较好，但盐酸用量相对较大，达 2800 kg/t。

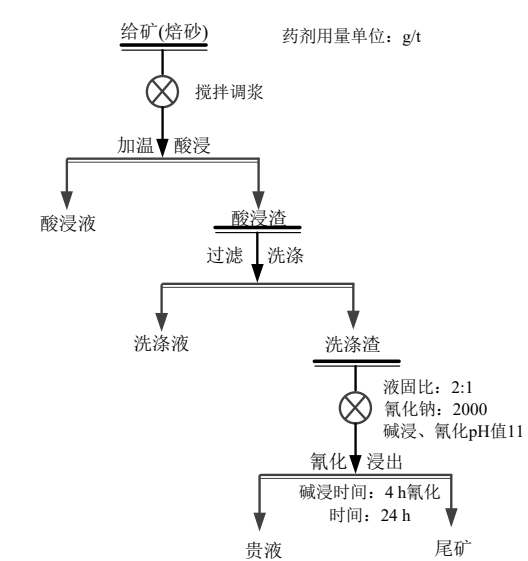


图 10 焙砂“酸浸-氰化浸出”试验工艺流程
Fig.10 Test process flow of "acid leaching - cyanide leaching" of calcine

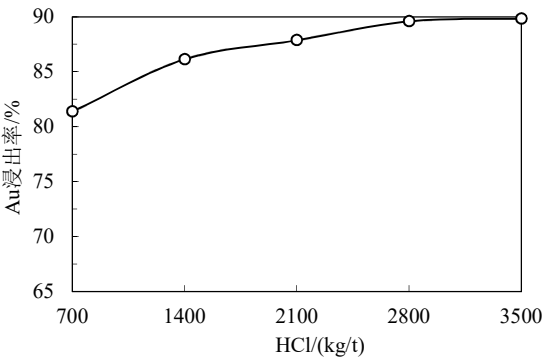


图 11 焙砂酸浸盐酸用量试验结果
Fig.11 Test results of different hydrochloric acid dosage for acid leaching of calcine

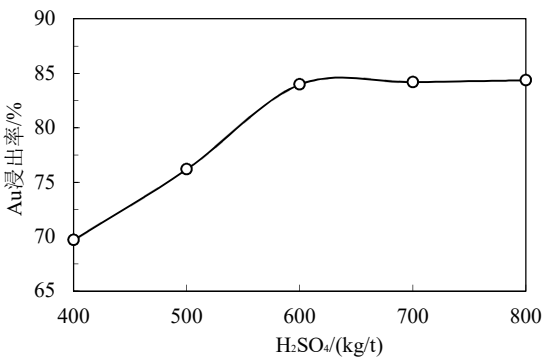


图 12 焙砂酸浸硫酸用量试验结果
Fig.12 Test results of different sulfuric acid dosage for acid leaching of calcine

2.5.2 酸浸温度试验

为进一步探索焙砂的酸浸温度对后续氰化浸出时金的浸出影响情况,采用盐酸对焙砂开展了酸浸温度条件试验(盐酸用量为 2800 kg/t, 浸出 2 h),结果见图 13。从图 13 可以看出,当温度高于 80℃后,酸浸渣进行氰化浸出时金的浸出率趋于稳定,综合考虑,酸浸温度选择 80℃较适宜。

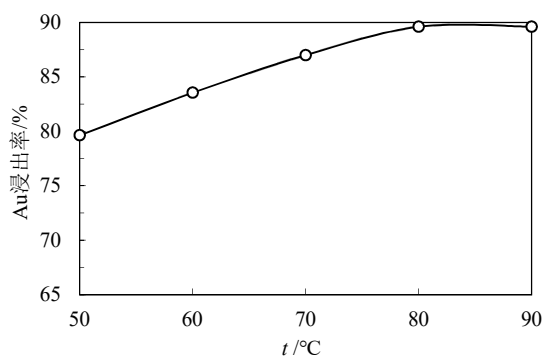


图 13 盐酸酸浸温度试验结果

Fig.13 Test results of different hydrochloric acid pickling temperature

2.5.3 酸浸时间

为进一步探索焙砂的酸浸时间对后续氰化过程中金的浸出影响情况,采用盐酸(盐酸用量为 2800 kg/t, 浸出温度 80℃)对焙砂开展了酸浸时间条件试验,结果见图 14。从图 14 可以看出,当酸浸时间高于 2 h 后,酸浸渣进行氰化浸出时金的浸出率变化较小,继续延长酸浸的时间,对后续金的浸出影响较小,综合考虑,酸浸时间选择 2 h 较适宜。

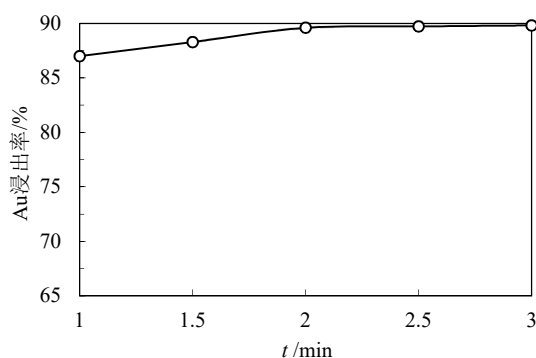


图 14 盐酸酸浸时间试验结果

Fig.14 Test results of different hydrochloric acid pickling time

焙砂“酸浸-氰化浸出”结果表明,酸浸预处理有利于焙砂中金的进一步浸出,提高金的有效回收。

2.6 综合条件试验

根据矿石焙烧、酸浸、氰化浸出选择的较优条件,开展矿石“焙烧-酸浸-氰化浸出”联合工艺综合条件试验,工艺流程见图 15。

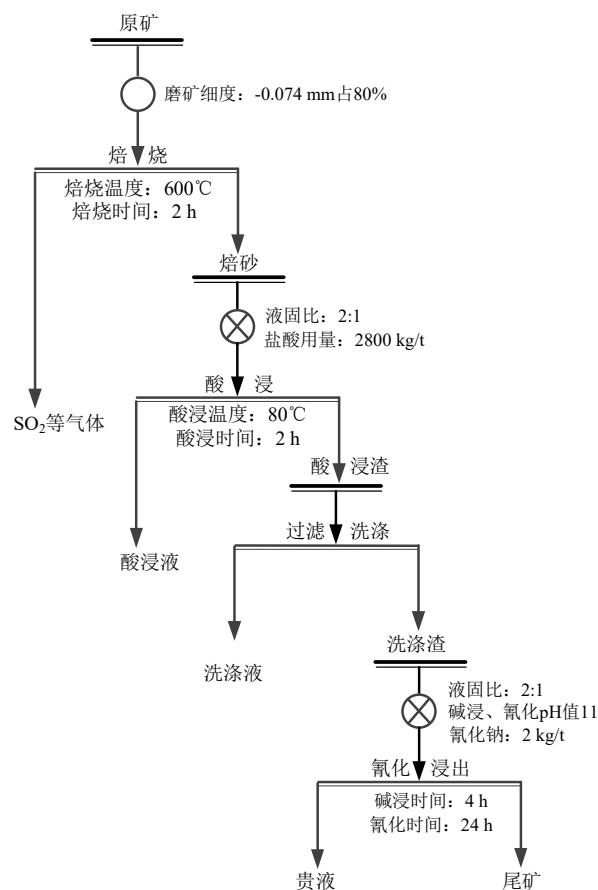


图 15 矿石综合条件试验工艺流程图

Fig.15 Process flow chart of comprehensive condition test

综合条件试验结果表明,矿石经焙烧后,焙砂渣产率为 92.35%;焙砂再用盐酸酸浸,酸渣产率为 67.05%;酸渣经预处理后进行氰化浸出,氰化尾矿含金 0.39 g/t,金浸出率达 88.52%。矿石采用焙烧、酸浸、碱浸进行预处理后,使金在氰化中的浸出效果得到较好改善,矿石中的金得到有效回收。

3 结论

1) 该矿石有价元素金品位为 2.09 g/t,有害元素主要为碳、砷,含量分别为 2.12%、0.71%。矿石中金的主要载体矿物是黄铁矿和毒砂,金以单质自然金和晶格金两种形式赋存,属于多硫化物微细粒

浸染型复杂难处理金矿,且矿石中黄铁矿和毒砂整体粒度较细,共生关系较复杂。

2) 采用常规全泥氰化工艺和浮选工艺很难对矿石中的金进行有效回收。矿石在磨矿细度-0.074 mm 占比 80%,经 600℃焙烧 1.5 h 预处理后,焙砂中金的氰化浸出率仅为 72.25%;这主要是由于焙烧后新产生的金属氧化物包裹金,阻碍了金的进一步浸出,即使采用超细磨的方法也很难使该部分金得到有效解离。

3) 采用盐酸(用量 2800 kg/t),在温度 80℃的条件下对焙砂酸浸处理 2 h,可有效打开其被包裹的金,在“焙烧-酸浸-水洗-碱浸-全泥氰化浸出”的联合工艺条件下,金浸出率 88.52%,金得到较好回收。

参考文献:

- [1] 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 Z L, YANG T Z. Treatment status for refractory gold ores[J]. Precious Metals, 2014, 35(1): 79-83.
- [2] 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): 38-43.
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): 38-43.
- [3] 李俊萌. 难处理金矿石预处理工艺及其选择[J]. 有色金属(选矿部分), 2002(5): 16-23.
LI J M. Pretreatment process and selection of refractory gold ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2002(5): 16-23.
- [4] 李沛伦,丘世澄,胡真. 硫精矿中难选金银焙烧浸出研究[J]. 贵金属, 2020, 41(3): 23-30.
LI P L, QIU S C, HU Z. Study on roasting and leaching of refractory gold and silver in sulphur concentrate[J]. Precious Metals, 2020, 41(3): 23-30.
- [5] 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.
- [6] 张建涛,程珪,陈帅,等. 脱除某难处理金矿中砷和硫的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(5): 12-16.
ZHANG J T, CHENG Y, CHEN S, et al. Study on removal of arsenic and sulfur from refractory gold ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(5): 12-16.
- [7] 董晓伟,陈永明,杨声海,等. 含碳金矿氧化焙烧-氰化法提金工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(10): 44-47.
DONG X W, CHEN Y M, YANG S H, et al. Study on gold extraction from carbon bearing ore by oxidizing roasting and cyanidation process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(10): 44-47.
- [8] 段胜红,高起方. 云南某铜金多金属矿中金的赋存特性及选矿工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(4): 32-46.
DUAN S H, GAO Q F. Study on the occurrence characteristics and beneficiation technology of gold in a copper-gold polymetallic ore in Yunnan province[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(4): 32-46.
- [9] 王国强,罗思岗,胡杨甲,等. 选冶联合工艺综合回收金的试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(5): 49-53.
WANG G Q, LUO S G, HU Y J, et al. Experimental study on the comprehensive recovery of gold by the flotation and metallurgy[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(5): 49-53.
- [10] 丘世澄,胡真,邱显扬. 焙烧氰化尾渣提金工艺研究现状[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 84-91.
QIU S C, HU Z, QIU X Y, et al. Research status of gold extraction process of roasting cyanide tailings[J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 84-91.
- [11] 师兆忠,王明瑞,占桂荣,等. 盐酸浸出焙烧金精矿工艺研究[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 43-47.
SHI Z Z, WANG M R, ZHAN G R, et al. Study on the process of leaching roasted gold concentrate by hydrochloric acid[J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 43-47.
- [12] 杨永斌,曾冠武,李蹇,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.