

# 微细浸染型难选冶金矿石碱性热压预氧化试验研究

林志坚

(珲春紫金矿业有限公司, 吉林 珲春 133300)

**摘要:** 贵州某金矿中金主要以包裹形式存在, 矿石中载金矿物主要是黄铁矿和毒砂、少量是硅酸盐矿物和碳酸盐矿物。载金矿物很细大多在 1~5 μm 之间, 呈超显微状态存在, 属含硫砷微细浸染型难选冶金矿。回收该金矿石中金需在碱性介质中进行氧化预处理, 使硫化矿物中的硫、砷、锑、铁分别被氧化成硫酸盐、砷酸盐、锑酸盐及赤铁矿, 最终导致硫化物晶体的破坏, 使其被包裹的金暴露出来, 得以用氰化法回收。通过对影响浸出的几个因素: 矿石粒度、碱用量、浸出温度、矿浆浓度、氧分压、浸出时间、SAA 用量等进行了试验研究, 择取优化条件, 金的浸出率可达到 90.1%。

**关键词:** 难选冶金矿石; 热压预氧化; 氰化浸金

**中图分类号:** TD953 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2012)03-0034-04

随着金矿的大规模开采, 容易选冶的金矿资源日渐枯竭, 难选冶金矿将成为今后提金工业的主要资源。难选冶金矿的储量占世界黄金总量的 60%, 因此, 处理难选冶金矿的技术开发与研究日益为人们所重视<sup>[1-2]</sup>。

微细浸染型难选冶金矿是我国继石英脉、蚀变岩之后的第三类新型金矿资源, 预处理这类难选冶金矿的方法, 目前主要有氧化焙烧法、高价金属盐法<sup>[3]</sup>、热压氧化法<sup>[4]</sup>、加压催化氧化酸浸法<sup>[5]</sup>和细菌氧化法<sup>[6]</sup>。热压预氧化-氰化提金的方法是处理难选冶金矿石的很有前途的方法, 该法特点是适应能力很强, 对锑、砷、铜等有害元素不敏感, 对环境友好, 既可以处理精矿, 又能处理原矿, 成为预处理含硫、砷金矿石或金精矿的有效手段。热压氧化预处理工艺有酸法和碱法两种, 当矿石中硫化物含量低 (<2%)、且碳酸盐含量较高 (>10%), 一般采用在碱性介质中的热压氧化预处理工艺。本研究用 Ca(OH)<sub>2</sub> 作为碱性试剂, 用热压碱浸预氧化法对贵州某微细粒浸染型金矿石预处理进行了一系列的试验研究, 取得了比较满意的结果。

## 1 矿石性质

### 1.1 矿石的结构、矿物组成及金的赋存状态

试验矿样为贵州某金矿原矿, 属含硫砷微细浸

染型难选冶金矿。工艺矿物学研究结果表明, 该矿石类型主要为生物碎屑灰岩, 次为砂岩类(砂岩、粉砂岩、泥质砂岩、钙质砂岩)。矿石中主要金属矿物为黄铁矿, 少量毒砂, 及微量黄铜矿、雄(雌)黄等。金主要以包裹形式存在, 矿石中载金矿物主要是黄铁矿和毒砂、少量是硅酸盐矿物和碳酸盐矿物。载金矿物很细大多在 1~5 μm 之间, 呈超显微状态存在, 属含硫砷微细浸染型难选冶金矿。

### 1.2 多元素化学分析

多元素化学分析结果见表 1。由于硫含量较低而钙镁等碱性脉石矿物含量高, 决定了热压氧化预处理应在碱性介质中进行。

表 1 原矿矿样多元素化学分析结果/%

Table 1 Chemical analysis results of multi-elements of run-of -mine

Au*	Cu	TFe	S <sup>(II)</sup>	S <sup>(VI)</sup>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO
29.82	0.03	4.21	1.79	0.34	28.82	5.36	7.25	0.35	9.22
Bi	Zn	As	Sb	Ni	Mn	Pb	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	LOSS
0.10	0.13	0.28	0.11	0.02	0.02	0.003	1.12	0.30	23.81

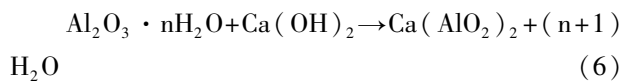
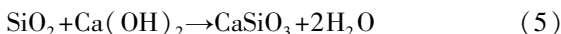
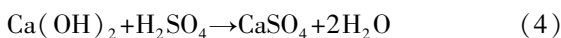
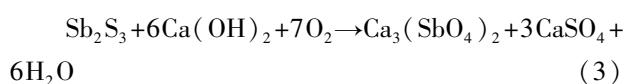
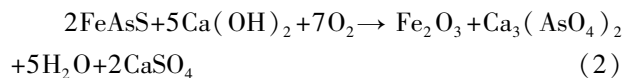
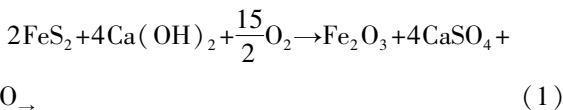
\* 单位为 g/t。

## 2 试验方法

热压浸出在 GCH 型 2L 搅拌高压釜中进行。将矿样和浸出剂按一定的液固比先在烧杯中浆化,然后将其倒入高压釜中加盖密封,通入部分氧气,边搅拌边升温,当温度升至要求时将氧气补充到一定的氧分压并计时,反应结束后通水冷却降温至 60℃ 以下后卸釜,矿浆用 XTLZ 型多用真空过滤器过滤,浸出渣用水淋洗烘干。用标准氰化法处理过滤后的矿浆,考察不同工艺操作条件对金氰化浸出率的影响。

## 3 试验基本原理

在碱性介质中进行氧化预处理,硫化矿物中的硫、砷、锑、铁分别被氧化成硫酸盐、砷酸盐、锑酸盐及赤铁矿,最终导致硫化物晶体的破坏,使其被包裹的金暴露出来,用氰化法回收,主要化学反应如下:



碱性条件下,硫铁矿、毒砂氧化分解主要以反应式(1)、(2)进行反应。

黄铁矿和毒砂氧化分解过程有关物质的  $\Delta G_f^0$  见表 2。

表 2 某些物质的  $\Delta G_f^0/\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} 298\text{K}$

Table 2  $\Delta G_f^0/\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} 298\text{K}$  of some materials

$\text{FeS}_2$	$\text{FeAsS}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaSO}_4$	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$
-166.94	-103.55	-237.19	-898.6	-741.0	-1435	-3060.18

由表 2 数据计算得方程(1)、(2)的  $\Delta G^0$  分别为 -3501.48KJ 和 -3157.03KJ,  $\Delta G^0$  值均为负值,且绝对值很大,所以从热力学角度来讲,在温度为 298K 和碱性条件下,FeAsS 与  $\text{FeS}_2$  容易分解。

## 4 结果与讨论

### 4.1 碱性试剂的选择

选用 NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作为浸出试剂,试验结果见表 3。

表 3 碱性介质的选择试验结果

Table 3 Selective test results of alkaline medium

No	NaOH 用量 / $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用量 / $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 用量 / $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	终点 pH 值	金浸出率 /%
1	85	-	-	6.8	88.2
2	-	70	-	6.6	87.6
3	-	-	70	6.6	86.9
4	20	50	-	6.7	86.4
5	30	40	-	6.8	87.5
6	20	-	50	6.9	82.8
7	30	-	40	7.1	84.6

由表 3 可以看出,采用 NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作为浸出试剂,金的浸出率都较理想,综合考虑金的浸出率及碱性试剂的成本,推荐采用的试剂为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

### 4.2 热压预氧化试验

热压预氧化过程主要是为了将金的载体矿物结构破坏,有利于后续氰化浸出金。

试验固定条件:粒度 -325 目 90%,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  用量 70kg/t、矿浆浓度 20%、氧分压 0.60MPa、浸出温度 200℃、浸出时间 3h。

#### 4.2.1 粒度对浸出率的影响

矿样粒度对浸出率的影响见图 1。从图 1 可以看出,随着浸出物料粒度减小,金浸出率显著提高。综合考虑成本因素,矿样粒度 -325 目 90% 较佳。

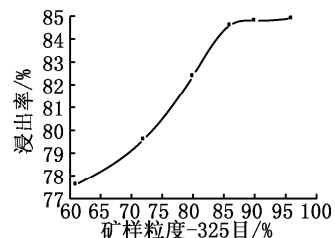


图 1 矿样粒度对浸出率的影响

Fig. 1 Influence of sample granularity on leaching rate

#### 4.2.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用量对浸出率的影响

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  用量对浸出率的影响见图 2。从图 2 可以看出,在  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  用量低于 70kg/t 时,随着  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  用量的增加,金浸出率增加;在  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  用

量高于 70kg/t 时,随着  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  用量的增加,金的浸出率反而降低。这是因为矿石本身钙盐含量比较高,反应过程中又生产一部分钙盐,这些钙盐大多数为不溶性的,将氧化反应过程中所暴露出的微粒金再次包裹(二次包裹现象),不利于氰化,导致金浸出率下降。因此,选择  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  用量为 70kg/t 为宜。

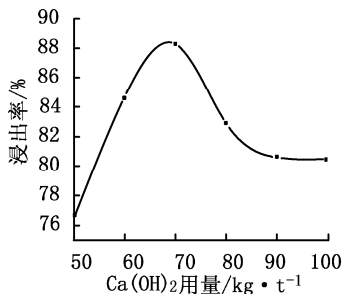


图 2  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  用量对浸出率的影响

Fig. 2 Influence of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dosage on leaching rate

4. 2. 3 浸出温度对浸出率的影响

浸出温度对浸出率的影响见图 3。从图 3 可以看出,在 180 ~ 200℃ 范围内,金浸出率随温度升高而呈上升趋势;而在 200 ~ 225℃ 范围内,随着温度升高金的浸出率略有降低。说明温度的进一步升高,碳酸盐、石英等脉石的化学活性也得到增强,在一定程度上与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  反应,将氧化反应过程中所暴露出的微粒金再次包裹(二次包裹现象),影响金的氰化浸出。因此,选择浸出温度为 200℃ 为宜。

4. 2. 4 矿浆浓度对浸出率的影响

矿浆浓度对浸出率影响的关系见图 4。从图 4 可以看出,矿浆浓度降低,金浸出率有所提高,降低矿浆浓度,将使处理量降低,增加生产成本;提高矿浆浓度,将使压力釜和搅拌器磨损增加,搅拌阻力增大。综合考虑设备的利用率及生产成本,矿浆浓度选择为 20% 为宜。

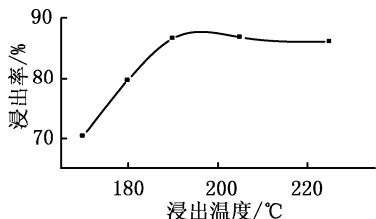


图 3 浸出温度对浸出率的影响

Fig. 3 Influence of leaching temperature on leaching rate

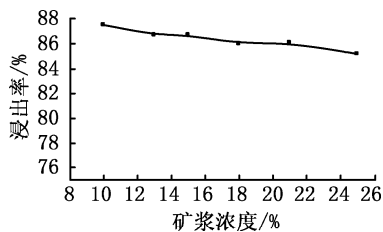


图 4 矿浆浓度对浸出率的影响

Fig. 4 Influence of pulp density on leaching rate

4. 2. 5 氧分压对浸出率的影响

氧分压对浸出率影响的关系见图 5。从图 5 可以看出,氧分压较低时 (<0. 60MPa),金的浸出率随着氧分压的增加显著提高。其原因是硫化矿在高压反应釜中的浸出,涉及到固、液、气三相体系,如果要加快硫化矿的氧化,就要增大氧气在液相中的溶解度。氧气的溶解度服从亨利定律,即  $W = KP_{O_2}$ ,所以提高氧气分压,能增大氧气的溶解度,加快氧化速度,从而在一定时间内增大硫化矿的氧化。当氧分压为 0. 60MPa 时,反应的供氧量已足够,这时氧化反应由动力学控制变为热力学控制,再继续增加氧分压对硫化矿的氧化影响不大;因此,选定最佳氧分压为 0. 60MPa。

4. 2. 6 浸出时间对浸出率的影响

浸出时间对浸出率的影响见图 6。从图 6 可以看出,在浸出时间为 3. 0h 时,金的氰化浸出率已达到较高值;再增加浸出时间,对金的浸出率影响不大。这是因为硫化矿物解除率与浸出时间的关系可用浸出过程速率方程式表示:  $V = -d_c/d_t = K_D(C_0 - C_s)$ 。式中  $C_0$  为液相中溶剂的浓度,  $C_s$  为固相表面上溶剂浓度,  $C_0 - C_s > 0$ , 则浸出过程永远是正值,所以浸出时间延长,硫化矿物解除率增大。但浸出时间不宜过长,否则硫化矿物解除率增加缓慢,降低设备的处理能力,投资费用加大。因此浸出最佳时间为 3. 0h。

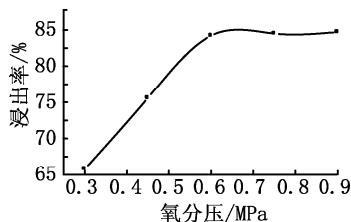


图 5 氧分压对浸出率的影响

Fig. 5 Influence of oxygen partial pressure on leaching rate

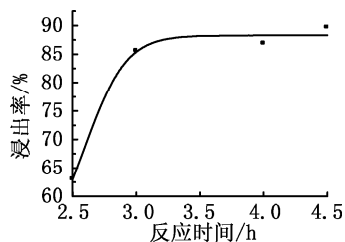


图6 浸出时间对浸出率的影响

Fig. 6 Influence of leaching time on leaching rate

#### 4.2.7 SAA 用量对浸出率的影响

SAA 用量对浸出率影响的关系见图7。从图7可以看出,SAA(木质素磺酸钙)对预氧化影响不大。

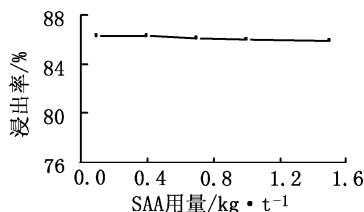


图7 SAA 用量对浸出率的影响

Fig. 7 Influence of SAA dosage on leaching rate

#### 4.3 综合条件试验

在上面单因子试验的基础上,进行了如下综合条件试验:粒度-325目90%,Ca(OH)<sub>2</sub>用量70kg/t、矿浆浓度20%、氧分压0.60MPa、浸出温度200℃、浸出时间3h。此时,金的浸出率为90.1%。

## 5 结论

1. 利用热压预氧化工艺对贵州某微细粒浸染型金矿石进行预氧化处理,可有效的解决硫化物包裹所造成的金难浸出的困难,其金的浸出率较高,可达到90%以上。

2. 热压碱浸法对微细粒浸染型金矿石预处理,结果表明,主要影响金的浸出率的因素有:矿石粒度、Ca(OH)<sub>2</sub>用量、浸出温度、矿浆浓度、氧分压、浸出时间等。

### 参考文献:

- [1]《浸矿技术》编委会编. 浸矿技术[M]. 北京:原子能出版社,1994.
- [2] 张兴仁. 难处理金矿提金工艺新进展[J]. 矿产综合利用,1996(1):34-40.
- [3] 许绍权、区德新. 从多金属硫化矿中提取金银的研究[J]. 黄金,1991(2):34-36.
- [4] Brunk, K. A. and Atwood, R. L., Process Mineralogy, Vassilios, A. H. and others eds., ATME1987, 5-14
- [5] 夏光祥、杨寒林、涂桃枝. 全国第二届湿法冶金第三届有色冶金物理化学学术会议论文集(上册)[C]. 长沙:中南工业大学科协编印,1991. 138-153.
- [6] 孙传尧,等. 黄金生产工艺指南[M]. 北京:地质出版社,2000. 254-255.
- [7] 孙传尧,等. 黄金生产工艺指南[M]. 北京:地质出版社,2000. 254-255.

## Study on Alkaline Hot-pressure Pre-oxidation for a Fine Disseminated Type refractory Gold Ore

LIN Zhi-jian

(Hunchun Zijin Mining Industry Co., Ltd., Hunchun, Jilin, China)

**Abstract:** The gold in an ore in Guizhou mainly exists in the form of parcel. The main gold-bearing minerals are pyrite, arsenopyrite, silicate and carbonate, the particle size of which is 1~5 $\mu$ m, existing in the state of ultramicroscopic and belonging to a fine disseminated type refractory gold ore containing sulfur and arsenic. To recover the gold in the ore, the oxidation pretreatment must be carried on in the alkaline medium to make sulfur, arsenic, antimony and iron oxidized into sulfate, arsenate, antimonite and hematite, finally leading to the damage of sulfide crystal so that the parceled gold is exposed and at last the cyanidation was used to recover. Experiment research was carried on through such factors affecting leaching as ore particle, alkaline dosage, leaching temperature, pulp density, oxygen partial pressure, leaching time and SAA dosage to select optimum condition. Finally, the leaching rate of gold reached 90.1%.

**Key words:** Refractory gold ore; Hot-pressure pre-oxidation; Cyanide leaching of gold