

卡林型金精矿加压氧化—铁矾分解—非氰提金研究

陈汝璨¹,张磊^{1,2*},郭学益^{1,2},田庆华^{1,2},李栋^{1,2},袁水平³

(1. 中南大学冶金与环境学院; 2. 中国有色金属工业协会中国清洁冶金工程研究中心; 3. 福州大学紫金地质与矿业学院)

摘要:某卡林型金精矿为典型难处理金精矿,绝大部分金被黄铁矿和砷黄铁矿包裹,直接浸出时金浸出率仅为 7.8 %。针对卡林型金精矿提金困难、氰化提金污染严重等问题,创新性提出了加压氧化—铁矾分解—非氰提金方法。卡林型金精矿经加压氧化预处理和铁矾分解处理可实现包裹金的高效解离,氧压渣和破矾渣在反应时间 2 h、活性炭用量 50 g/L、搅拌速度 400 r/min、温度 30 ℃、pH 值 1.3~1.5、空气流量 2 L/min、液固比 4:1、硫脲用量 4 g/L 条件下,金浸出率分别为 76.2 % 和 86.1 %,实现了卡林型金精矿的高效、清洁提取。

关键词:卡林型金精矿;加压氧化;铁矾分解;非氰提金;包裹金

中图分类号:TD953

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2024)03-0027-05

doi:10.11792/hj20240307

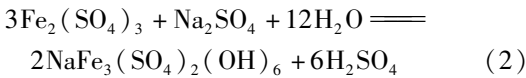
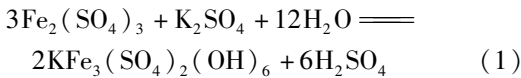
引 言

黄金是稀缺的战略性金属,广泛应用于饰品、货币储备及高科技产业,在国民经济及社会发展中有着不可替代的作用^[1]。据美国地质调查局数据,全世界已查明的黄金资源量为 8.9 万 t,其中约 1/3 的金矿资源为难处理金矿石,随着优质资源的日益消耗,这一比例仍在不断增加,已成为制约黄金产业发展的重要因素^[2]。

为有效地从难处理金矿石中回收金,国内外开展了大量预处理提金研究^[3-4],主要方法可分为火法预处理和湿法预处理^[5]。焙烧法为火法预处理^[6-7],湿法预处理可分为加压氧化法、生物氧化法及其他化学氧化法等。加压氧化法作为近年来的新工艺,可有效解决焙烧预处理过程中 SO₂ 或 As₂O₃ 污染环境等问题^[8];生物氧化预处理具有原料适用性广、硫化物分解彻底、反应速度快、金回收率高、环境友好等优点,但过程中生物活性不稳定,存在氧化速度慢等问题^[9-10];其他化学氧化法在实际应用中也都存在各自的缺点。

大多数难处理金矿石通过加压氧化预处理后不需要对氧压渣进行二次预处理,采用常规浸金方法即可实现金的高效回收。然而,本研究所采用的高砷、高硫、高碳、微细粒的“卡林型”金精矿,作为典型难处理金精矿,性质特殊,绝大部分金被黄铁矿、砷黄铁矿等包裹,若直接氰化浸出金回收率不到 10 %。该金精矿含有少量含 K⁺ 的云母类矿物,加上浮选过程中加入大量含 Na⁺ 的碳酸盐,在酸性高温高压富氧的

加压预氧化处理过程中,易生成铁矾,对部分裸露金形成二次包裹,反应方程式见式(1)、式(2)。



目前,火法提金方法主要为高温捕集法,根据金富集与回收原理,通过造钼熔炼的方法来处理难处理金矿,该方法存在投入成本高、烟气污染严重等问题。湿法提金方法有氰化法、硫脲法、石硫合剂法、卤素及其化合物法等^[11-15]。氰化法是现代黄金提取的主要方法,虽然应用广泛,但是存在生产周期长,工作环境恶劣,环境污染严重,浸出过程中产生大量含氰废水、废渣等缺点^[16]。因此,研究一种新的环境友好型非氰提金方法刻不容缓。

基于此,本文针对难处理金精矿提金困难、氰化提金污染严重等问题,创新性提出了卡林型金精矿加压氧化—铁矾分解—非氰提金方法(见图 1)。采用 XRD、ICP、MLA、SEM-EDS 等分析手段对卡林型金精矿预处理前后矿相进行工艺矿物学分析,明晰预处理矿相重构过程;通过查明多元素相转化热力学条件,对铁矾分解机理进行分析,构建二段破矾精准调控机制;开展非氰提金因素试验,确定了非氰提金优化参数,实现了金的高效、清洁提取。本研究不仅为卡林型金精矿资源化利用提供了一条高效、清洁、环保的途径,且技术原理具有一定的普适性,可以运用于其他领域的加压氧化预处理工艺中。该技术的提

收稿日期:2023-10-06; 修回日期:2023-12-28

基金项目:博士后创新人才支持计划(BX20230438);湖南省环保厅环境保护科研课题(HBKYXM-2023022)

作者简介:陈汝璨(2000—),男,硕士研究生,研究方向为金清洁提取;E-mail:chen_rc@csu.edu

* 通信作者:张磊(1991—),男,博士,研究方向为金清洁提取及含砷固废无害化处理;E-mail:zhang_lei@csu.edu.cn

出丰富了加压氧化预处理工艺。

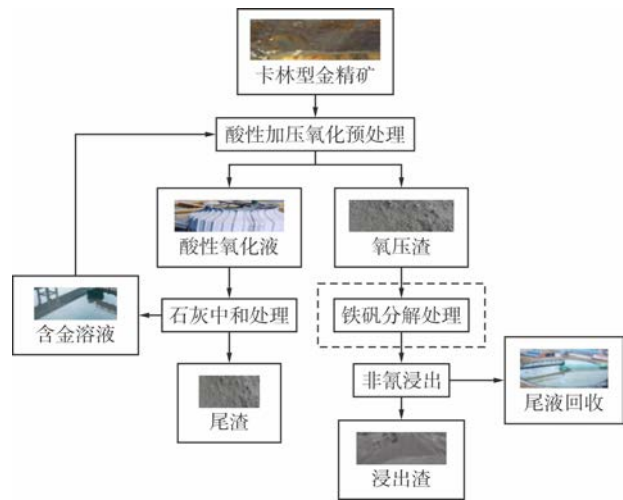


图1 卡林型金精矿加压氧化—铁矾分解—非氰提金示意图
Fig.1 Schematic diagram of pressure oxidation – iron alum decomposition – non-cyanide gold extraction of Carlin-type gold concentrate

1 试验研究

1.1 试验原料

试验原料取自贵州某黄金冶炼公司产出的卡林型金精矿,该金精矿经 110 ℃ 干燥后磨细并筛分,过孔径 – 74 μm 筛。矿石矿物组成分析结果见表 1。该金精矿中金属硫化物主要为黄铁矿、砷黄铁矿,偶见方铅矿、闪锌矿;脉石矿物主要有石英、碳酸盐、云母、石墨(有机碳)等;金属氧化物主要有褐铁矿等。

表 1 矿石矿物组成分析结果

Table 1 Analysis results of mineral composition in ore			
矿物名称	相对含量/%	矿物名称	相对含量/%
黄铁矿	37.35	有机碳	11.21
砷黄铁矿	3.48	云母	5.73
碳酸盐	21.61	褐铁矿	1.32
石英	19.24	闪锌矿	0.04
方铅矿	0.02		

1.2 试验方法

对卡林型金精矿进行酸化预处理,以消除矿石中碳酸盐对加压氧化过程的影响。而后补加硫酸,控制酸化终点 pH 值为 1.0 ~ 1.5,搅拌均匀后将矿浆移入 2 L 酸性加压氧化反应釜中,在温度 220 ℃、氧分压 0.8 MPa、总压 2.3 ~ 2.6 MPa、搅拌速度 550 r/min、时间 2.5 h 条件下进行加压氧化预处理。预处理结束后,待反应釜温度和压力降低至适宜值,将矿浆取出洗涤过滤后,氧压渣进行破矾处理。

将氧压渣按液固比 3 : 1 加入反应釜中,加入氢氧化钠控制 pH 值为 11 ~ 12,破矾温度控制在 90 ℃ ~

95 ℃,待破矾结束后,采用二段逆流洗涤得到破矾渣进入非氰浸出工序。每次称取一定质量的破矾渣置于反应釜中,加入一定量纯水,配成一定液固比的溶液体系,补加适量硫酸调节 pH 值为 1.5 ~ 2.0,搅拌均匀后加入适量硫脲,并通入空气。浸出过程实时添加硫酸控制 pH 在适宜区间,反应完成后真空过滤,取浸出液量体积,浸出渣用洗涤水分两次倾倒洗涤,滤饼在 110 ℃ 下烘干后称量。

1.3 分析检测与表征

样品中金元素的分析采用火试金法,铁、硫、砷等元素的定量分析采用 ICP – AES 分析仪(美国热电公司 IRIS interpid III XRS 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪)测定。样品的微观形貌采用 SEM (Japan jeol JSM – 6360LV, 20 kV) 进行分析。样品的物相组成采用 X 射线衍射(日本理学 TTRAX – 3 型,测试电压为 50 kV,测试电流为 300 mA,扫描条件为 10°/min) 进行分析。金浸出率计算公式见式(3)。

$$\eta = (1 - \frac{mw}{m_0w_0}) \times 100 \% \quad (3)$$

式中:η 为浸出率(%);m₀ 和 m 分别为样品质量(g)和浸出渣质量(g);w₀ 和 w 分别为样品和浸出渣中金质量分数(%)。

2 试验结果与讨论

2.1 酸性加压氧化预处理

卡林型金精矿及氧压渣金物相分析结果见表 2。由表 2 可知:预处理后,裸露金分布率由 4.23 % 增加至 80.36 %,酸性加压氧化预处理工艺可有效打开金的包裹,大部分硫化物中包裹金得到释放和暴露,利于金的浸出。氧压渣中铁化合物包裹金为 13.64 %,较卡林型金精矿升高 10.07 百分点,这是由于酸性高温高压条件下,矿相重构过程中生成铁矾,铁矾较稳定,在卸压降温过程中铁矾未完全溶解,部分单质金被铁矾包裹。

表 2 卡林型金精矿及氧压渣金物相分析结果

物相	卡林型金精矿		氧压渣	
	w/(g · t ⁻¹)	分布率/%	w/(g · t ⁻¹)	分布率/%
裸露金	0.62	4.23	15.88	80.36
铁化合物包裹金	0.52	3.57	2.69	13.64
黄铁矿包裹金	10.70	73.16	0.42	2.12
砷黄铁矿包裹金	1.71	11.69	0.15	0.74
硅酸盐包裹金	1.07	7.35	0.62	3.14
总计	14.62	100.00	19.76	100.00

卡林型金精矿及氧压渣硫、碳物相分析结果见表 3。由表 3 可知:酸性加压氧化预处理过程中,硫

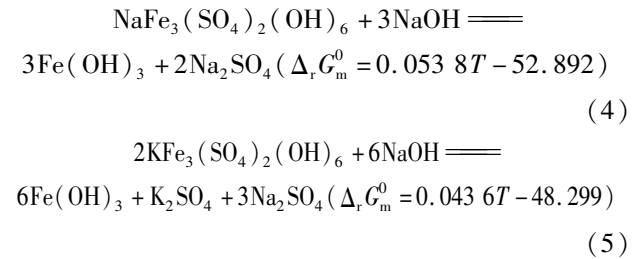
化物几乎完全氧化分解,氧化效果良好。由于硫氧化动力学因素,仍然存在1.09%单质硫未被氧化,其可能对金形成包裹,不利于金的浸出。氧压渣中有机碳占比98.36%,碳酸盐占比降低至1.64%。卡林型金精矿经酸性加压氧化预处理后,碳酸盐几乎分解完全。氧压渣中有机碳对金有吸附作用,因此在浸金过程中考虑采用炭浸法。

表3 卡林型金精矿及氧压渣硫、碳物相分析结果
Table 3 Analysis results of sulfur and carbon physical phases in Carlin-type gold concentrate and oxygen pressure residue

物相	分布率/%	
	卡林型金精矿	氧压渣
硫物相	硫化物	93.69
	硫酸盐	2.46
	单质硫	3.85
碳物相	碳酸盐	21.53
	有机碳	78.47

2.2 氧压渣铁矾分解

铁矾矿物形成及分解示意图见图2。铁矾类矿物的形成是一个吸热的过程,在加压氧化预处理卸压过程中,体系温度和硫酸铁浓度较高,卡林型金精矿含有少量含K⁺的云母类矿物,加上原生矿在浮选过程中加入的碳酸钠引入大量Na⁺,易生成性质稳定的铁矾类矿物,在酸性溶液中具有很小的溶解度,对部分裸露金形成二次包裹。将氧压渣按液固比3:1加入反应釜中,加入氢氧化钠控制pH值为11~12,搅拌速度450 r/min,破矾温度控制在90℃~95℃,反应时间2 h。在高温强碱体系中,铁矾类矿物与氢氧化钠反应吉布斯自由能小于0,易与氢氧化钠反应生成不溶于水的氢氧化铁沉淀,氢氧化铁沉淀可使反应正向进行,加速铁矾分解,打开铁矾对金的二次包裹,有利于浸出剂与金的接触,实现金的高效浸出,反应方程式及吉布斯自由能见式(4)、式(5)。



卡林型金精矿、氧压渣和破矾渣 XRD 物相图谱见图3。由图3可知:卡林型金精矿中主要物相为二氧化硅、碳酸钙镁、黄铁矿,氧压渣中主要物相为铁矾、硫酸钙和二氧化硅,破矾渣中主要物相为二氧化硅、氧化铁和硫酸钙。

卡林型金精矿、氧压渣和破矾渣 EDS 物相图谱

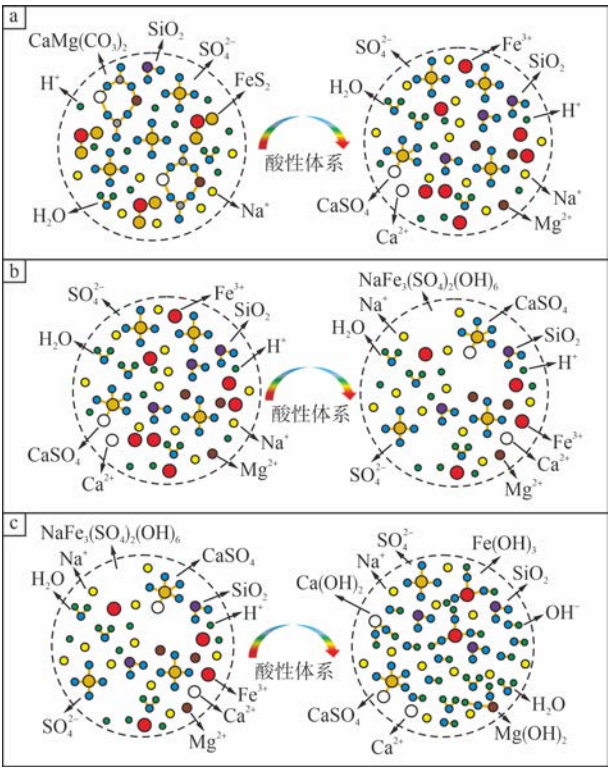


图2 铁矾矿物形成及分解示意图
Fig. 2 Schematic diagram of formation and decomposition of iron and alum minerals

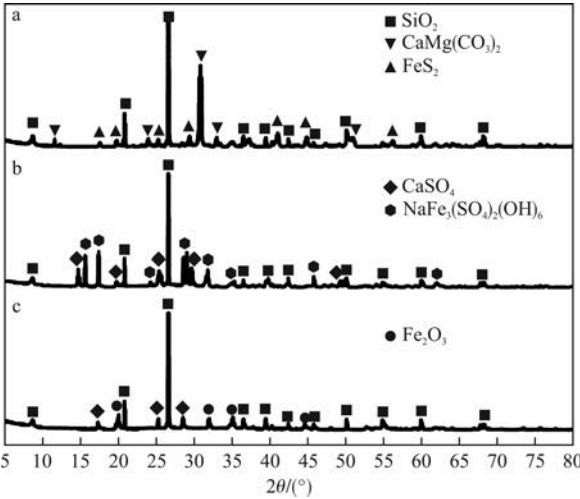


图3 卡林型金精矿(a)、氧压渣(b)和破矾渣(c) XRD 物相图谱
Fig. 3 XRD physical phase spectra of Carlin-type gold concentrate (a), oxygen pressure residue (b) and alum destruction slag (c)

见图4。由图4可知:区域1中硅原子数量占比为25.67%,氧原子数量占比为67.17%,区域1主要物相可能为二氧化硅。区域2中铁原子数量占比为34.01%,硫原子数量占比为61.26%,区域2主要物相可能为黄铁矿。区域3中氧原子数量占比为67.49%,镁原子数量占比为16.08%,钙原子数量占比为13.82%,区域3主要物相可能为碳酸钙镁。区域4中氧原子数量占比为67.49%,硅原子数量占

比为 31.37 % ,区域 4 主要物相可能为二氧化硅。区域 5 中氧原子数量占比为 59.07 % ,铁原子数量占比为 23.15 % ,硫原子数量占比为 14.57 % ,区域 5 主要物相可能为硫酸铁。区域 6 中氧原子数量占比为 70.03 % ,钙原子数量占比为 12.78 % ,硫原子数量占比为 13.71 % ,区域 6 主要物相可能为硫酸钙。区域 7 中硅原子数量占比为 16.01 % ,氧原子数量占比

为 77.33 % ,区域 7 主要物相可能为二氧化硅。区域 8 中硅原子数量占比为 8.59 % ,铁原子数量占比为 22.65 % ,氧原子数量占比为 61.00 % ,区域 8 主要物相可能为二氧化硅和氧化铁。区域 9 中硅原子数量占比为 13.85 % ,铁原子数量占比为 13.73 % ,氧原子数量占比为 57.84 % ,钙原子数量占比为 14.12 % ,区域 9 主要物相可能为二氧化硅、氧化钙和氧化铁混合物。

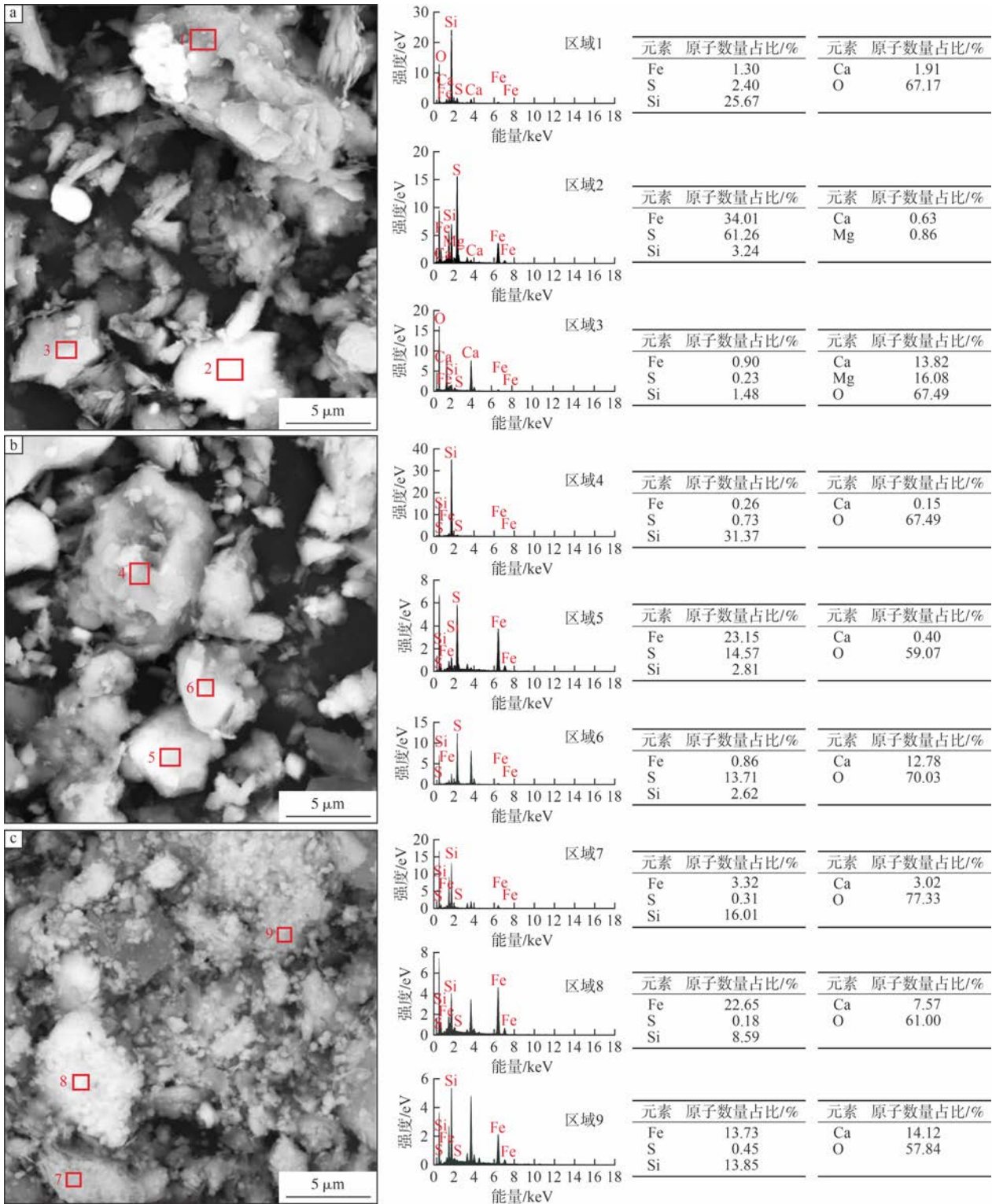


图 4 卡林型金精矿 (a)、氧压渣 (b) 和破矾渣 (c) EDS 物相图谱

Fig. 4 EDS physical phase spectra of Carlin-type gold concentrate (a), oxygen pressure residue (b) and alum destruction slag (c)

2.3 硫脲非氰提金

在反应时间 2 h、活性炭用量 50 g/L、搅拌速度 400 r/min、温度 30 ℃、pH 值 1.3 ~ 1.5、空气流量 2 L/min、液固比 4:1 条件下,开展卡林型金精矿、氧压渣和破硫渣 3 种不同原料的硫脲用量试验,试验结果见图 5。

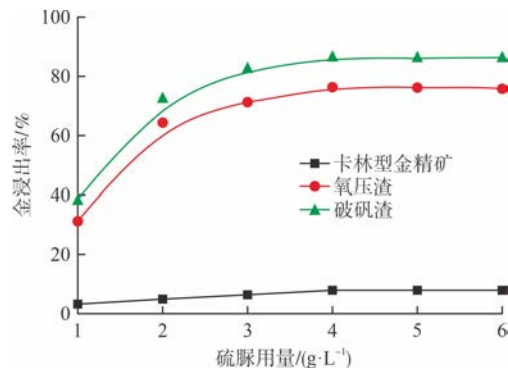


图 5 硫脲用量试验结果

Fig. 5 Test results of thiourea dosage

当硫脲用量为 4 g/L 时,卡林型金精矿、氧压渣和破硫渣中金浸出率分别为 7.8 %、76.2 % 和 86.1 %,卡林型金精矿中金浸出率较低,酸性加压氧化预处理可有效提高金的浸出率。经过碱性体系铁矾分解后,破硫渣中金浸出率较氧压渣可进一步提高 9.9 百分点。试验结果表明,酸性加压氧化预处理和碱性体系铁矾分解均可有效提高硫脲体系金浸出率。

3 结 论

1) 某卡林型金精矿绝大部分金被包裹,经酸性加压氧化预处理后,裸露金由 4.23 % 增加至 80.36 %,酸性加压氧化预处理工艺可有效打开金包裹。

2) 氧压渣中铁化合物包裹金为 13.64 %,表明酸性加压氧化过程中生成铁矾对单质金二次包裹。

3) 氧压渣经碱性铁矾体系预处理后,破硫渣硫脲非氰提金体系金浸出率可由 76.2 % 提高至 86.1 %,碱性铁矾工序可有效实现铁矾分解包裹金的解离。

[参考文献]

- [1] 国土资源部. 中国矿产评估报告[M]. 北京:地质出版社,2014.
- [2] 中国黄金协会. 中国黄金年鉴 2021[M]. 北京:中国黄金协会,2021.
- [3] 郭学益,张磊,田庆华,等. 氧压渣非氰体系浸金及其机理[J]. 中国有色金属学报,2020,30(5):1 131-1 141.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 肖松文,刘建军,梁经冬. 难浸金矿焙烧处理的新进展(II)[J]. 有色金属(冶炼部分),1995,16(4):31-34.
- [7] 宋裕华,韩培伟,王建光,等. 复杂金精矿焙烧预氧化-氰化提金工艺研究[J]. 计算机与应用化学,2018,35(1):62-71.
- [8] WU J J, AHN J, LEE J. Gold department and leaching study from a pressure oxidation residue of chalcocopyrite concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2021, 201:105583.
- [9] GAHAN C S, SUNDKVIST J, SANDSTROM Å. Use of mesalime and electric arc furnace (EAF) dust as neutralising agents in biooxidation and their effects on gold recovery in subsequent cyanidation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(9):731-738.
- [10] WANG G, XIE S, LIU X, et al. Bio-oxidation of a high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate using a two-stage process[J]. Minerals Engineering, 2018, 120:94-101.
- [11] XU B, YANG Y, LI Q, et al. The development of an environmentally friendly leaching process of a high C, As and Sb bearing sulfide gold concentrate[J]. Minerals Engineering, 2016, 89:138-147.
- [12] WANG Q, HU X, ZI F, et al. Environmentally friendly extraction of gold from refractory concentrate using a copper-ethylenediamine-thiosulfate solution[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 214:860-872.
- [13] 杨天足,陈希鸿,宾万达,等. 多硫化钠浸金研究[J]. 中南矿冶学院学报,1992,23(6):687-691.
- [14] MARTENS E, ZHANG H, PROMMER H, et al. In situ recovery of gold: Column leaching experiments and reactive transport modeling[J]. Hydrometallurgy, 2012, 125/126:16-23.
- [15] EKSTEEN J J, ORABY E A. The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type[J]. Minerals Engineering, 2015, 70:36-42.
- [16] ORABY E A, EKSTEEN J J, KARRECH A, et al. Gold extraction from paleochannel ores using an aerated alkaline glycine lixiviant for consideration in heap and in-situ leaching applications[J]. Minerals Engineering, 2019, 138:112-118.

Research on pressure oxidation – iron alum decomposition – non-cyanide gold extraction of Carlin-type gold concentrate

Chen Rucan¹, Zhang Lei^{1,2}, Guo Xueyi^{1,2}, Tian Qinghua^{1,2}, Li Dong^{1,2}, Zhong Shuiping³

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University;

2. China Clean Metallurgy Engineering Research Center, China Nonferrous Metals Industry Association;

3. Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University)

Abstract: A Carlin-type gold concentrate is a typical refractory gold concentrate, and most of the gold is encapsulated in pyrite and arsenopyrite, with a gold leaching rate of only 7.8 % by direct leaching. In order to address the difficult gold extraction and severe pollution caused by cyanide leaching in Carlin-type gold concentrate, a gold extraction method using pressure oxidation – iron alum decomposition – non-cyanide gold extraction was proposed. The encapsulated gold can be effectively dissociated after pre-treatment by pressure oxidation and iron alum decomposition. The gold leaching rates of oxygen pressure residue and alum destruction slag were 76.2 % and 86.1 %, respectively, under the following conditions: reaction time of 2 h, activated carbon dosage of 50 g/L, stirring speed of 400 r/min, temperature of 30 ℃, pH value of 1.3 – 1.5, air flow rate of 2 L/min, liquid-solid ratio of 4:1, and thiourea dosage of 4 g/L. This method realizes efficient and clean extraction of Carlin-type refractory gold concentrate.

Keywords: Carlin-type gold concentrate; pressure oxidation; iron alum decomposition; non-cyanide gold extraction; encapsulated gold