

含金焙砂超能活化预处理—环保体系浸金研究

郭学益^{1,2}, 陈汝臻^{1,2}, 张磊^{1,2*}

(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)

摘要:针对氰化法提金工艺存在的氰化物剧毒及环境污染等难题,创新提出超能活化预处理—环保体系浸金新工艺,采用超能活化预处理方法打开含金焙砂中被包裹的金相,有效解决含金焙砂提金不理想的问题。采用环保提金剂对超能活化样品实现清洁提金,在温度25℃、环保提金剂用量1.2 g/L、活性炭用量30 g/L、液固比4、反应时间3 h、空气流量2.0 L/min、搅拌速度400 r/min、pH值11.0~11.5的最优条件下,金浸出率达96.2%左右,可实现含金焙砂的高效清洁提取。

关键词:含金焙砂;超能活化;环保浸金;非氰提金;清洁提金;预处理

中图分类号:TF831

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2025)03-0025-06

doi:10.11792/hj20250304

引言

金作为一种极其重要的贵金属,其价值不仅源于其稀缺性,更体现在其广泛的应用范围和经济价值^[1]。在全球范围内,金矿的储量分布具有显著的不均匀性^[2]。根据最新发布数据,中国黄金储量约为3 000 t,全球排名第5^[3]。氰化法是中国黄金冶炼行业主要的提金方法,具有100多年历史,但该提金工艺所采用的氰化物为剧毒物质,且提金过程中会产生大量难以处理的含氰废水和废渣^[4-6],若管理不善易引发潜在环境污染问题。

根据生态环境部发布的《黄金工艺污染防治技术政策》,企业提金工艺应向非氰或低氰浸金体系方向转变^[7-9]。在目前的非氰提金研究中,硫脲法^[10-11]浸金速度快,环境污染小,但试剂消耗量大;多硫化物法^[12-14]浸金速度相对较快,选择性强,但热稳定性差,对设备密闭性能要求严格;卤素法^[15-16]污染小,效率高,但对设备腐蚀较为严重,且选择性较差;硫代硫酸盐法^[17-19]选择性强,环境污染小,但对浸出条件要求苛刻。

目前所研究非氰提金方法均存在不足,本研究所用含金焙砂裸露金占比约82%,存在部分金被矿物包裹,无法有效提取。为更好地实现金清洁环保提取,本文提出含金焙砂超能活化预处理—环保体系浸金新工艺。超能活化是基于湿法冶金领域热力学理论、动力学强化理论和工艺矿物学机理研发而成,通过利用物料和介质在高速旋转运动条件下产生的超

高能冲击力,使颗粒接触表面出现无序化,晶格出现畸变,形成位错形式的晶格缺陷。在增强矿物化学活性的同时,可高效打开矿物对金的包裹,降低矿物颗粒粒度,增加矿物比表面积,强化金浸出过程动力学反应^[20-21],实现金的高效浸出。而环保体系浸金则采用以碳化三聚氰酸钠为主要成分的环保提金剂,实现超能活化样品中金高效清洁提取。本研究不仅为含金焙砂资源化利用提供了一条高效、清洁、环保的途径,且该技术原理具有一定的普适性,可以运用于其他领域的预处理工艺中。

1 试验研究

1.1 试验原料

试验原料为湖南某黄金公司产出的含金焙砂,该金精矿经110℃干燥后磨细并筛分,过孔径74 μm筛。含金焙砂化学成分分析结果见表1。由表1可知:该含金焙砂中金品位为33.41 g/t,含铁45.64%,含砷0.82%,含铅0.85%,含锌1.47%。

表1 含金焙砂化学成分分析结果

Table 1 Chemical composition analysis results of gold-bearing roasting slag

成分	Au ¹⁾	Fe	As	Pb	Zn	Cu	S	Al ₂ O ₃	Mn
w/%	33.41	45.64	0.82	0.85	1.47	0.15	0.35	2.21	0.43

注:1)w(Au)/(g·t⁻¹)。

1.2 试验方法

按一定液固比取适量含金焙砂和一定体积纯水置于烧杯中,搅拌器搅拌均匀,开启超能活化预处理

收稿日期:2024-11-19; 修回日期:2024-12-08

基金项目:国家自然科学基金项目(52404373)

作者简介:郭学益(1966—),男,教授,博士,研究方向为有色金属资源循环及先进材料制备等;E-mail:xyguo@csu.edu.cn

*通信作者:张磊(1991—),男,博士,副教授,研究方向为有价金属清洁提取及固废无害化处理;E-mail:zhang_lei@csu.edu.cn

装备,控制设备频率为45 Hz,电动机带动腔体内销棒高速运转,矿浆进入超能活化装备腔体内与研磨介质充分碰撞接触,矿物颗粒变小。通过控制超能活化装备频率控制超能活化效果,通过控制气动隔膜泵的通气速度进而控制超能活化装备的出料速度。超能活化过程中开启冷却水,控制超能活化预处理过程中的温度,防止超能活化过程中出现过热现象。反应结束后关闭超能活化装备。超能活化预处理试验结束后,需用清水多次清洗超能活化装备,避免腔体内残留浆料腐蚀设备。

按一定液固比取适量超能活化样品和一定体积的纯水置于烧杯中,烧杯置于恒温水浴锅中以维持浸金反应温度恒定,开启数显电动搅拌器,设置目标转速,缓慢加入适量氢氧化钠调节矿浆pH值至10.5~11.5。待矿浆pH稳定后,加入一定量提金剂和活性炭进行浸金反应。反应结束后,开启循环水式多用真空泵,将矿浆过滤分离,浸出渣烘干磨细后送样检测,载金炭进一步处理回收金,尾液循环使用或进一步处理。

1.3 分析检测

样品中金元素的分析采用火试金分析,铁、硫、砷等元素的定量分析采用美国热电公司IRIS interpid III XRS型电感耦合等离子体发射光谱仪分析仪(ICP-AES)测定。样品的微观形貌采用扫描电子显微镜(SEM)(Japan jeol JSM-6360LV, 20 kV)进行分析。采用自动比表面积和孔径分析仪(SSA, Quadra-

sorb SI)对矿物比表面积和孔径分布进行分析检测。采用PSD湿法分析(Malvern Mastersizer 2000, America)对矿浆粒径分布情况进行分析。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。金浸出率按式(1)计算。

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

式中: η 为金浸出率(%); m_0 和 w_0 分别为样品质量(g)和金质量分数(%); m 和 w 分别为浸出渣质量(g)和金质量分数(%)。

2 试验结果和讨论

2.1 超能活化预处理

在不同超能活化时间条件下,含金焙砂的吸附曲线及其孔隙比表面积和累积孔隙体积示意图见图1。由图1-a)可知:含金焙砂在相对压力(P/P_0)=0~1.0条件下,未经处理(0 min)和经过15 min处理的样品吸附量从4.89 cm³/g增加至61.26 cm³/g,说明吸附能力随着超能活化时间的延长而增强。由图1-b)可知:含金焙砂的孔隙比表面积和累积孔隙体积均随着超能活化时间的增加而增大。当超能活化时间为15 min时,超能活化样品的孔隙比表面积达到39.6 m²/g,累积孔隙体积为0.12 cm³/g。结果表明,超能活化预处理能够显著提升含金焙砂孔隙比表面积和累积孔隙体积。

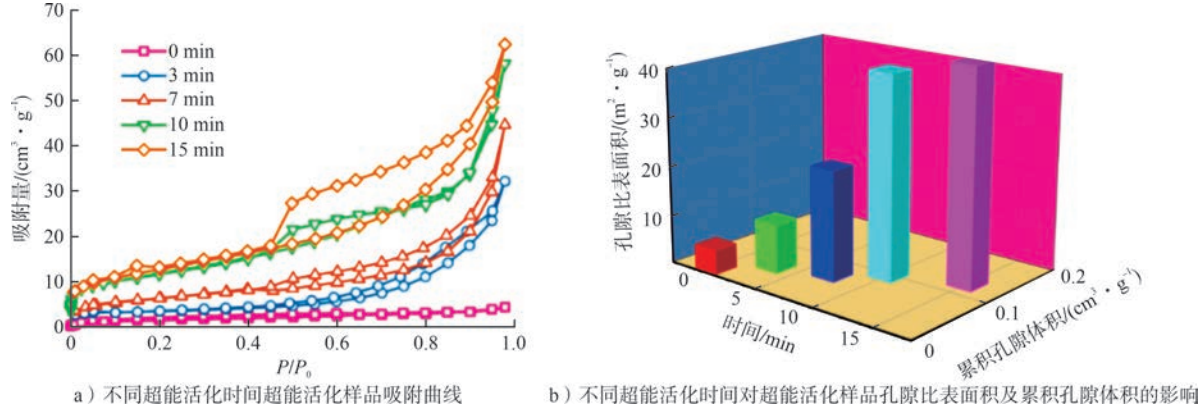


图1 不同超能活化时间下含金焙砂吸附曲线(a)及其孔隙比表面积和累积孔隙体积(b)
Fig. 1 Adsorption curve of gold-bearing roasting slag under different superactivation times (a) and its porosity-specific surface area and cumulative pore volume (b)

常规含金焙砂样品与超能活化预处理后含金焙砂(超能活化样品)颗粒粒径分析见图2。由图2可知:相较于常规含金焙砂样品,超能活化样品的粒径显著减小,其 $D_v(50)$ 值从常规含金焙砂样品的约28.27 μm降低至约2.28 μm,说明超能活化浸出技术能显著降低浸出渣的粒径。超能活化预处理技术能够有效减小颗粒粒径,增加孔隙比表面及累积孔隙体积,从而有利于浸金剂与含金焙砂中的金充分接触,进而提高金浸出率。

常规含金焙砂与超能活化样品的XRD谱图见图3。由图3可知:超能活化样品颜色较常规含金焙砂颜色深。常规含金焙砂和超能活化样品主要物相均为Fe₃O₄、SiO₂和Fe₂O₃,超能活化样品中Fe₃O₄物相峰强度较常规含金焙砂中低,这是由于机械活化过程中部分Fe₃O₄晶型被破坏。经超能活化预处理后,主峰剖面变宽,这是由于超能活化过程中晶粒尺寸的减小和晶格畸变的增加导致剖面宽度的增加。

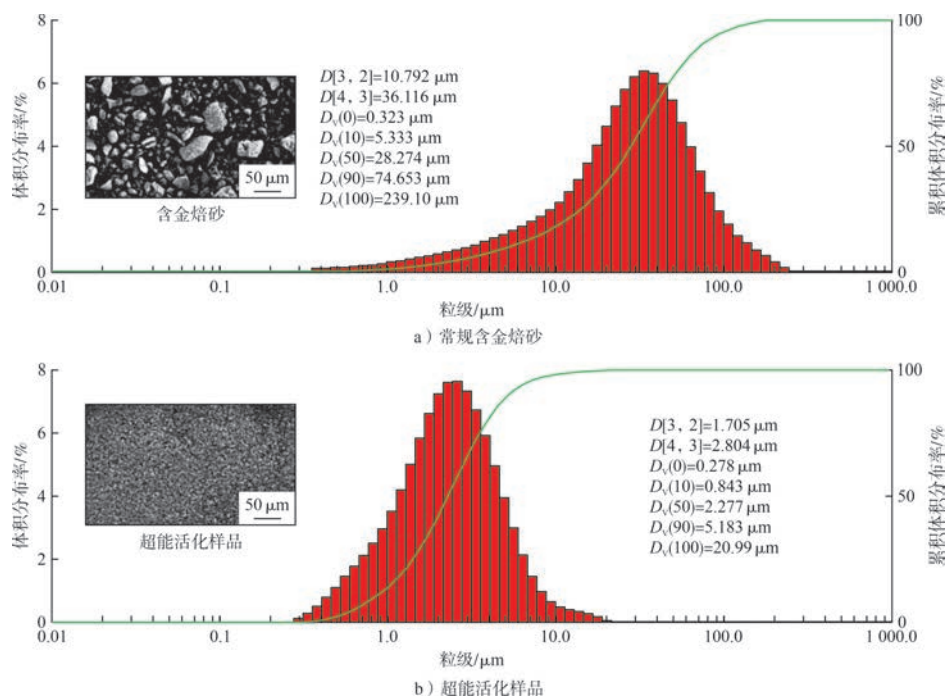


图 2 常规含金焙砂(a)与超能活化样品(b)颗粒粒径分析

Fig. 2 Particle size analysis of conventional gold-bearing roasting slag (a) and superactivated sample (b)

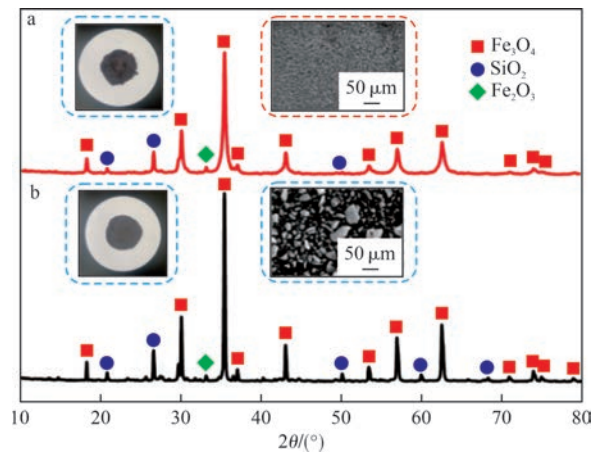


图 3 常规含金焙砂(a)与超能活化样品(b)的XRD谱图

Fig. 3 XRD energy spectrum diagram of gold-bearing roasting slag (a) and superactivated sample (b)

常规含金焙砂与超能活化样品的SEM图片见图4。由于铁氧化物和 SiO_2 在中性体系性质较为稳定,不易溶解,含金焙砂存在铁、硅高度富集情况,偶见少量砷

富集情况(见图4-a中黄色圆圈区域)。超能活化样品颗粒尺寸较小,铁元素分布较为均匀,仍存在少量硅元素高度聚集情况(见图4-b中黄色圆圈区域)。

超能活化样品的扫描电镜图像和EDS谱图见图5。由图5可知:区域3白色絮状物颗粒较小,主要成分为铁氧化物,超能活化装备可快速降低矿物粒度,高效打开铁氧化物对金的包裹,实现铁氧化物包裹金的高效浸出,区域1和区域2为 SiO_2 ,表面致密光滑,颗粒较大,易对金形成包裹,这与金物相分析结果一致。

2.2 碱性体系非氰环保浸出

试验所用环保提金剂具有毒性低、金浸出速度快、环境友好等优点。以超能活化样品为原料,在温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、活性炭用量 30 g/L 、液固比4、反应时间3 h、空气流量 2.0 L/min 、搅拌速度 400 r/min 、pH值 $11.0\sim 11.5$ 的条件下,考察不同环保提金剂用量对超能活化样品中金浸出率的影响,试验结果见图6。由图6

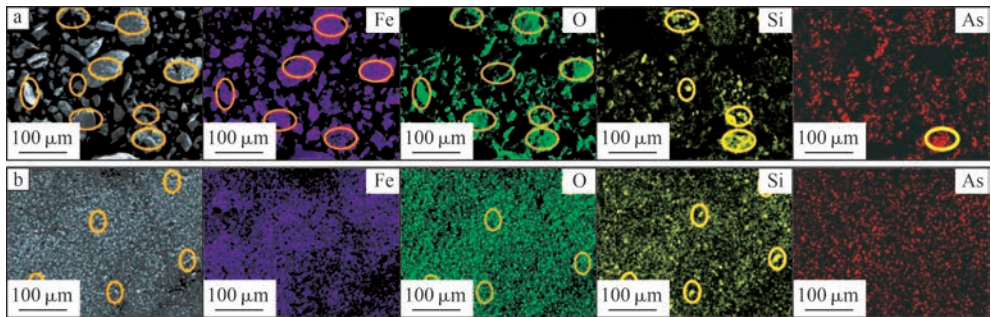


图 4 常规含金焙砂(a)与超能活化样品(b)的SEM图片

Fig. 4 SEM images of conventional gold-bearing roasting slag (a) and superactivated sample (b)

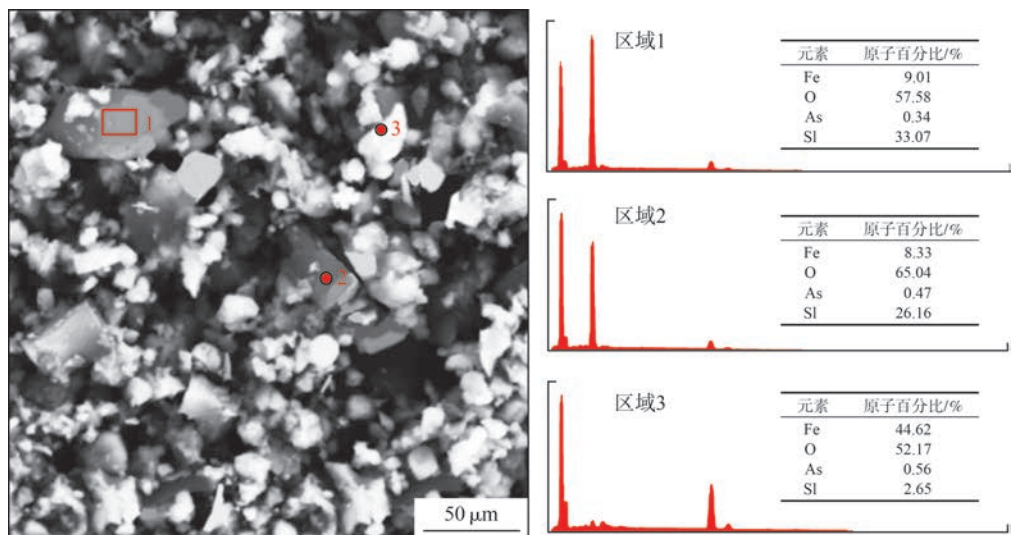


图5 超能活化样品的SEM图像和EDS图谱

Fig. 5 SEM images and EDS spectrum diagram of the superactivated sample

可知:提高环保提金剂用量可有效提高金浸出率。当环保提金剂用量分别为0.4 g/L和0.8 g/L时,金浸出率分别为55.6 %和81.2 %;继续增加环保提金剂用量至1.2 g/L时,金浸出率为92.7 %。当环保提金剂用量超过1.2 g/L时,金浸出率基本不变。说明适当升高环保提金剂用量,促进金与浸出剂接触反应,利于金的浸出。综合考虑,环保提金剂用量选取1.2 g/L。

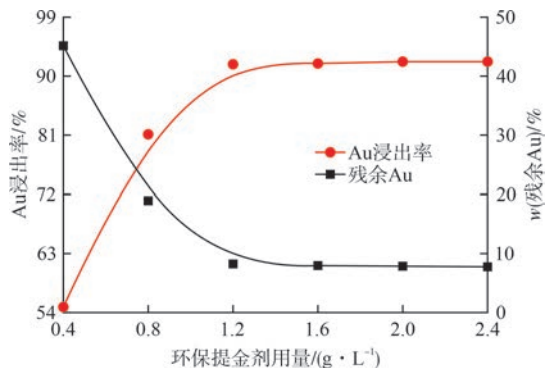


图6 环保提金剂用量对超能活化样品中金浸出率的影响

Fig. 6 Effect of environmentally friendly leaching reagent dosage on gold leaching rate of superactivated sample

以超能活化样品为原料,在温度25℃、环保提金剂用量1.2 g/L、活性炭用量30 g/L、反应时间3 h、空气流量2.0 L/min、搅拌速度400 r/min、pH值11.0~11.5的条件下,考察不同液固比下超能活化样品中金浸出率变化趋势,试验结果见图7。由图7可知:当液固比由3上升至4时,金浸出率由83.3 %上升至92.7 %。继续升高液固比至7时,金浸出率为93.3 %,金浸出率变化较小。当液固比较低时,溶液固相含量较高,黏度大且流动性差,不利于分子之间相互扩散,阻碍金的浸出。但过高的液固比不仅会导致生产能力下降,而且体系中产生大量废水需要处理,增加生产成本。综上所述,液固比选取4。

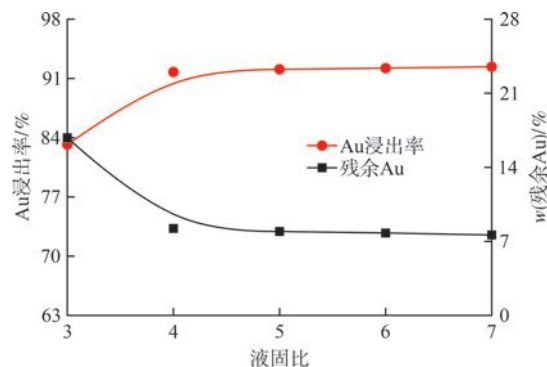


图7 液固比对超能活化样品中金浸出率的影响

Fig. 7 Effect of liquid-solid ratio on gold leaching rate of superactivated sample

以超能活化样品为原料,在环保提金剂用量1.2 g/L、活性炭用量30 g/L、液固比4、反应时间3 h、空气流量2.0 L/min、搅拌速度400 r/min和pH值11.0~11.5的条件下,考察了不同温度下超能活化样品中金浸出率变化趋势,试验结果见图8。由图8可知:当温度由20℃升高至50℃时,金浸出率由87.5 %升高至93.7 %。继续升高温度至60℃,金浸出率为93.9 %,金浸出率变化较小。适当升高温度,分子热运动剧烈,浸金剂与金接触更加充分,可有效提高金浸出率。当温度升高至60℃时,溶液蒸发较快,对浸出体系液固比有一定影响。综合考虑,选取温度为50℃。

以超能活化样品为原料,在温度50℃、环保提金剂用量1.2 g/L、活性炭用量30 g/L、空气流量2.0 L/min、液固比4、搅拌速度400 r/min、pH值11.0~11.5的条件下,考察不同反应时间下超能活化样品中金浸出率变化趋势,试验结果见图9。由图9可知:当反应时间由1 h上升至5 h时,金浸出率由80.8 %上升至95.8 %。继续增加反应时间至6 h,金浸出率为96.1 %,金浸出率变化较小。随着反应时间延长,金

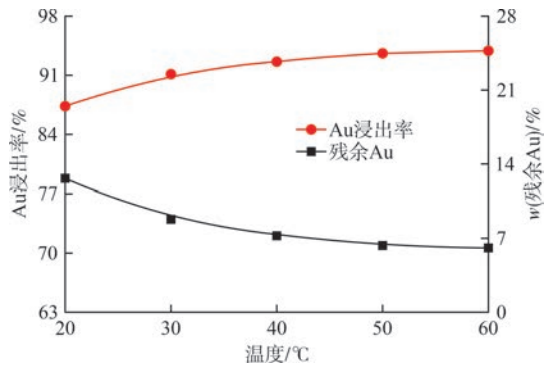


图8 温度对超能活化样品中金浸出率的影响

Fig. 8 Effect of temperature on gold leaching rate of superactivated sample

浸出率逐渐升高,但浸出时间过长会导致生产周期变长和能耗增加的问题。综合生产周期和能耗考虑,选取反应时间5 h为优化条件。

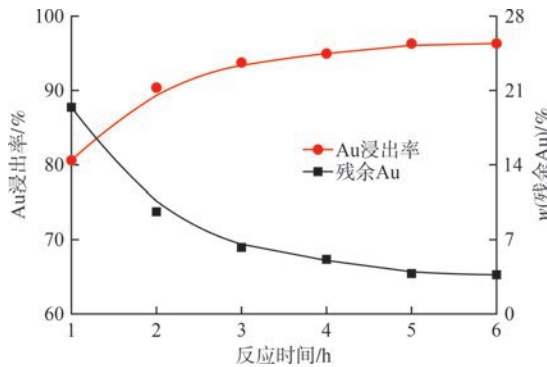


图9 反应时间对超能活化样品中金浸出率的影响

Fig. 9 Effect of reaction time on gold leaching rate of superactivated sample

以超能活化样品为原料,在温度 50 ℃、环保提金剂用量 1.2 g/L、活性炭用量 30 g/L、液固比 4、反应时间 5 h、空气流量 2.0 L/min、搅拌速度 400 r/min 和 pH 值 11.0~11.5 的最优条件下,开展多次浸出试验,结果见图 10。由图 10 可知,5 次浸出试验金浸出率均保持在 96.2 % 左右。

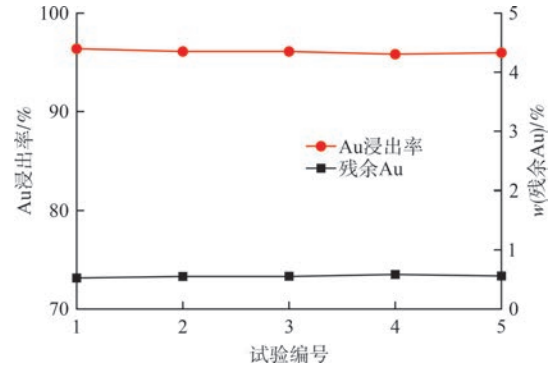
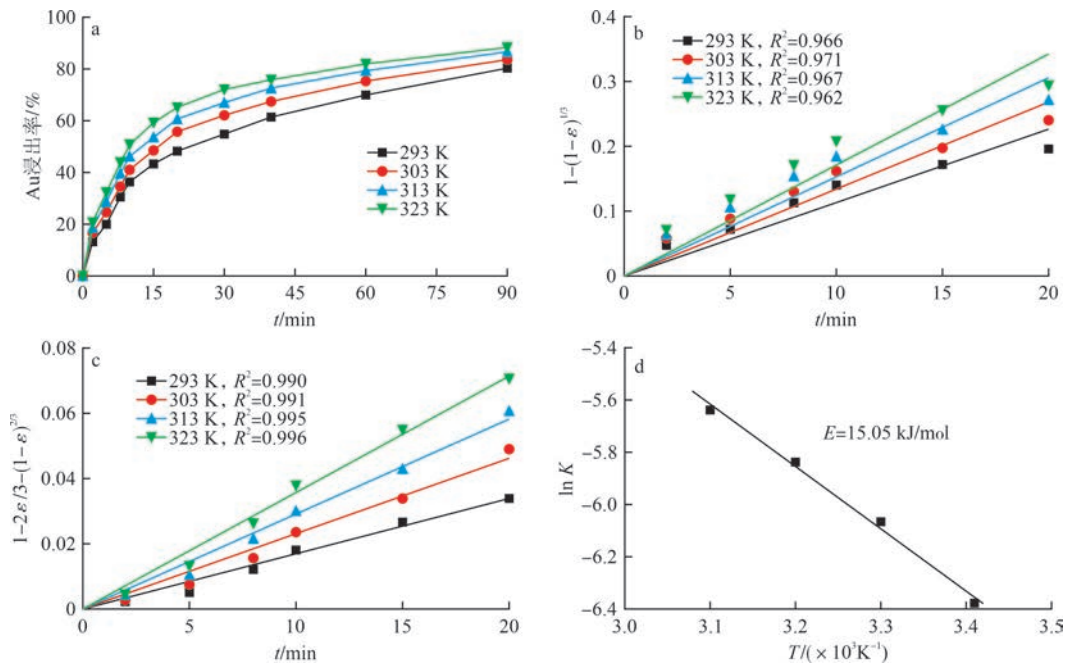


图10 超能活化样品中金浸出率

Fig. 10 Gold leaching rate of the superactivated sample

在上述条件下开展超能活化样品浸金动力学研究,结果见图 11、表 2。由图 11-a) 可知:选取 293 K (20 ℃)、303 K (30 ℃)、313 K (40 ℃) 和 323 K (50 ℃) 条件下金浸出率随时间的变化规律进行动力学拟合,金浸出率随时间的延长快速增大,而后逐渐放缓,参考动力学拟合选点原则,选取 0~20 min 金浸出率数据进行动力学拟合。

化学反应控制动力学拟合相关系数为 0.962~0.971,内扩散控制动力学拟合相关系数为 0.990~



a) —不同温度下金浸出率随时间的关系 b) —不同温度下 $1-(1-\varepsilon)^{1/3}$ 与 t 的关系
c) —不同温度下 $1-2\varepsilon/3-(1-\varepsilon)^{2/3}$ 与 t 的关系 d) —浸出过程的阿伦尼乌斯图

图11 超能活化样品浸金动力学研究

Fig. 11 Gold leaching kinetics study of superactivated sample

表2 温度293~323 K时 $1-(1-\varepsilon)^{1/3}$ 、 $1-2\varepsilon/3-(1-\varepsilon)^{2/3}$ 与 t 的关系
Table 2 Relationship between $1-(1-\varepsilon)^{1/3}$ 、 $1-2\varepsilon/3-(1-\varepsilon)^{2/3}$ and t at temperatures of 293–323 K

T/K	方程	相关系数 R^2
293	$1-(1-\varepsilon)^{1/3}=0.011t$	0.966
303	$1-(1-\varepsilon)^{1/3}=0.013t$	0.971
313	$1-(1-\varepsilon)^{1/3}=0.015t$	0.968
323	$1-(1-\varepsilon)^{1/3}=0.017t$	0.962
293	$1-2\varepsilon/3-(1-\varepsilon)^{2/3}=0.0017t$	0.990
303	$1-2\varepsilon/3-(1-\varepsilon)^{2/3}=0.0023t$	0.991
313	$1-2\varepsilon/3-(1-\varepsilon)^{2/3}=0.0029t$	0.995
323	$1-2\varepsilon/3-(1-\varepsilon)^{2/3}=0.0036t$	0.996

0.996,拟合结果相关性显著,能很好地满足线性回归关系。依据回归方程可计算出表观活化能为15.05 kJ/mol,结合动力学拟合结果,超能活化样品环保提金剂浸出主要受内扩散步骤控制。

3 结 论

含金焙砂经超能活化预处理后,可降低浸出渣粒径,有效增大超能活化样品的吸附能力、孔隙比表面积及孔隙体积,充分实现渣中金与外界的联系,有利于实现高效浸金。在温度 50 ℃、环保提金剂用量 1.2 g/L、活性炭用量 30 g/L、液固比 4、反应时间 5 h、空气流量 2.0 L/min、搅拌速度 400 r/min 和 pH 值 11.0~11.5 的最优条件下,环保浸金体系工艺的金浸出率达到 96.2 % 左右,可以实现含金焙砂的清洁高效提取。超能活化样品动力学拟合结果表明,浸出体系主要受内扩散步骤控制。

[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] 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.
[3] 中国黄金协会.中国黄金年鉴 2024[M].北京:中国黄金协会,2024.

[4] WANG L, WANG H, MA B, et al. Research on gold extraction from uyttenbogaardtite via in situ microzone analysis[J]. Hydrometallurgy, 2019, 186: 170–175.
[5] REES K L, VAN DEVENTER J S J. The mechanism of enhanced gold extraction from ores in the presence of activated carbon[J]. Hydrometallurgy, 2000, 58(2): 151–167.
[6] TAN H, FENG D, LUKEY G C, et al. The behaviour of carbonaceous matter in cyanide leaching of gold[J]. Hydrometallurgy, 2005, 78(3/4): 226–235.
[7] 许晓阳.难处理金矿石加压氧化—氰化提金技术研究[J].黄金, 2020, 41(4): 50–53.
[8] 杨洪英,佟琳琳,殷书岩.湖南某难处理金矿的加压预氧化—氰化浸金试验研究[J].东北大学学报(自然科学版), 2007, 28(9): 1 305–1 308.
[9] 张伟晓,闻娟沙,张济文.国外某含砷难处理金矿提金工艺试验[J].有色金属(冶炼部分), 2019(4): 56–59.
[10] RIZKI I N, TANAKA Y, OKIBE N. Thiourea bioleaching for gold recycling from ewaste[J]. Waste Management, 2019, 84: 158–165.
[11] LEE H, MOLSTAD E, MISHRA B. Recovery of gold and silver from secondary sources of electronic waste processing by thiourea leaching[J]. JOM, 2018, 70(8): 1 616–1 621.
[12] 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.
[13] 朱国才,方兆珩,陈家塘.多硫化钠浸取含金硫化矿的研究[J].贵金属, 1994, 15(2): 26–31.
[14] 海光宝.镇沅金矿固硫焙烧焙砂多硫化钠浸出工艺研究[J].云南冶金, 2000, 29(2): 37–39.
[15] BAGHALHA M. The leaching kinetics of an oxide gold ore with iodide/iodine solutions[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113/114: 42–50.
[16] TUNCUK A. Lab scale optimization and two-step sequential bench scale reactor leaching tests for the chemical dissolution of Cu, Au & Ag from waste electrical and electronic equipment (WEEE) [J]. Waste Management, 2019, 95: 636–643.
[17] ZELINSKY A G, NOVGORODTSEVA O N. Study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2013, 138: 79–83.
[18] 刘琳. 锌粉置换法回收铜—乙二胺—硫代硫酸盐浸金液中金的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
[19] OLVERA O G, DOMANSKI D F R. Effect of activated carbon on the thiosulfate leaching of gold [J]. Hydrometallurgy, 2019, 188: 47–53.
[20] 郭学益,张磊,田庆华,等.一种超级浸出装置:201920562543.0[P]. 2020–03–13.
[21] BALÁŽ P, ERIKA DUTKOVÁ. Fine milling in applied mechano-chemistry[J]. Minerals Engineering, 2009, 22: 681–694.

Study on superactivation pretreatment–environmentally friendly gold leaching from gold-bearing roasting slag

Guo Xueyi^{1,2}, Chen Rucan^{1,2}, Zhang Lei^{1,2}

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

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

Abstract: To address the challenges of cyanide toxicity and environmental pollution in conventional cyanidation gold extraction, this study proposes an innovative process combining superactivation pretreatment with an environmentally friendly leaching system. The superactivation pretreatment effectively exposes encapsulated gold phases in gold-bearing roasting slag, overcoming inefficiencies in traditional gold recovery. An environmentally friendly leaching agent was employed for clean gold extraction. Under optimal conditions: 25 °C, environmentally leaching agent dosage of 1.2 g/L, activated carbon dosage of 30 g/L, liquid-solid ratio of 4, reaction time of 3 h, air flow rate of 2.0 L/min, stirring speed of 400 r/min, and pH 11.0–11.5, gold leaching efficiency reached 96.2 %, enabling high-yield and eco-friendly extraction from gold-bearing roasting slag.

Keywords: gold-bearing roasting slag; superactivation; environmentally friendly gold leaching; non-cyanide gold extraction; clean gold extraction; pretreatment