·选矿工程·

含高砷金矿浸金工艺研究现状

刘俊壮[1,2] 黄万抚[1]
(1.江西理工大学资源与环境工程学院; 2.陕西省地质矿产勘查开发局第一地质队)

摘 要:针对含高砷金矿中砷的伴生类型、高砷金矿浸出金的工艺特点,介绍了浮选-细菌预氧化法、氧化焙烧法、加压氧化法等主要浸金方法。同时,也对其他一些工艺方法的最新发展动态进行了研究,以便根据具体情况选择适用的工艺方法,使含高砷金矿浸金率得到提高,从而达到最佳经济指标。

关键词:高砷金矿;浸金工艺;研究进展
中图分类号:TD953 文献标识码:A 文章编号:1674-6082(2010)10-0026-04

Progress of gold leaching process from the high arsenic gold ore

Liu Jun Zhuang[1,2] Huang Wan fu[1]
(1. Resources and Environmental Engineering College of Jiangxi University of Scieuce and Technology;
2 Shaanxi Provincial Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of the first geological Team)

Abstract According to the associated type of arsenic existed in the gold ore, and the process characteristics of gold leaching from the high arsenic gold ore, traditional process of gold leaching were represented combining oxidation leaching with bacteria, roasting, pressure, chemical leaching. At the same time, the latest developments of the other methods has also been researched, so that the appropriate technology can be chosen depending on the specific situations, in order to increase the gold yield from the high arsenic gold ore, and acquire the maximum economic profits.

Keywords: High arsenic gold ore; Gold leaching process; Research progress

我国含砷金矿物储量丰富,广泛分布于西南、华南和西北、东北等地,其中辽、湘、桂、黔、甘、贵、川、豫、皖、吉等[1]地区主要为微细粒或显微细粒含高砷型金矿床,储量约在数百吨,此类矿石是公认的难处理矿之一,如何有效地并可持续地处理好含高砷金矿已成为研究关注的重点。高砷金矿较为常见的伴生组分主要是砷硫化物:毒砂、砷黄铁矿、黄铁矿、雄黄、雌黄等,除此之外,砷还与化学活泼性较差的铜伴生,生成的硫砷铜矿与黄铜矿共生于金矿中。具有代表性的是贵州烂泥沟原生金矿、南非的斯卡特雷德金矿。

含高砷金矿用常规氰化方法回收金且浸出率达不到50%以上,浸出液中砷含量大于1%,属于难处理难选矿石。据国内外有关数据显示,对金精矿中砷含量的指标要求小于0.3%[2],如果砷含量在0.3%以上,就属于难处理砷矿石,如果砷含量在1%以上,就属于难处理高砷矿石。针对这种情况,首先应对高砷金矿的原生矿进行处理,从伴生高砷矿物的金矿来说,金矿中砷的赋存状态常以物理包裹或化学结合的形式使金不能暴露在空气表面而在金表面形成砷酸钝化的致密薄膜,导致添加的药剂反应速率变慢而达不到回收精矿的目的。在某一条件下砷矿物分解时,直接氧化生成亚砷酸酐和 As_2S_3。As_2S_3 气体溶于溶液中与 OH^- 生成 AsO_3^{3-} (如果氧气过剩 As_2S_3 将会生成五氧化二砷,将难溶于碱),最终 AsS_3^{3-} 和 AsO_3^{3-} 在金表面生成致密膜防碍氧和 CN^- 通向金粒表面,使药剂与金难以发生作用,导致反应缓慢。由于高砷金矿属于显微细晶粒,在电子探针的检测下也很难发现,因此在浸金的过程中增加了相当的难度。

刘俊壮(1983-),男,硕士研究生,助理工程师,341000江西省赣州市。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1　高砷金矿浸金方法

1.1　浮选-细菌预氧化(BIOX)工艺

浮选-细菌预氧化(BIOX)工艺的机理是依靠氧化亚铁硫杆菌(简称 *T. f*)通过生物化学氧化作用使高砷硫铁化合物氧化、酶解成砷酸铁沉淀,暴露出自然金。反应的第一步为 *T. f* 菌种的间接氧化,通过细菌自身酶的代谢产物与硫化物发生的氧化还原反应。第二步为 *T. f* 菌种直接反应氧化黄铁矿、毒砂,实际就是细菌把电子从硫化物中带给氧的过程[3]。该过程反应较缓慢,所以在反应进行中要保证培养充足的细菌。

第一步细菌酶化反应:

阳极: $FeAsS \rightarrow Fe^{2+} + As^{3+} + e$

阴极: $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$

第二步细菌氧化:

$$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4$$

$$2FeAsS + 7O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 2FeAsO_4 + 2H_2SO_4$$

$$As^{3+} + 3H_2O = H_3AsO_3 + 3H^+$$

$$Fe^{2+} \xrightarrow{\text{细菌}} Fe^{3+} + e$$

$$Fe^{3+} + H_3AsO_3 \rightarrow FeAsO_3 + 3H^+$$

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$$

BIOX工艺流程由浮选、细菌预氧化(BIOX)、氰化浸金 3步完成。BIOX 工艺是国际上比较成熟的浸出工艺,该工艺优点: ①细菌对含高砷矿物的适应性和氧化效果很显著; ②固液分离后沉淀的砷铁酸盐稳定性很好,不会造成二次污染; ③该工艺无污染,投资最少,生产成本最低。南非 Gencor公司的 Genmin研究所进行半工业试验以 6t/d处理量,在 40℃下,氧化 5d,金浸出率达 95%;山东天承生物公司采用 BIOX 工艺处理含砷 4% 的金矿, 2001年投产,处理能力 100t/d[4]; 最近英美公司的 VaReefs金矿采用氧化铁硫杆菌和氧化铁螺旋菌处理 20t/d含砷金矿,回收率在 90% 以上。澳大利亚 Youanmi矿处理 120t/d金矿,回收率在 95% 以上。该工艺缺点是氧化亚铁硫杆菌菌种的最佳生长的适宜温度为 27~ 36℃, pH 值控制在 1.2~ 4.5,在达到这些条件后需氧量是细菌生长的客观条件,这时候需要压缩空气并在矿浆中进行充气,使矿浆中 S元素在氧化过程中释放能量遇到空气中的 CO_2 的碳源合成菌体,所以该工艺流程的难点在于如何更好的缩短氧化周期、设计高效低廉生物反应器、调节适宜细菌氧化最佳温度以及在充气过程使弥散度达到最佳值等问题。

随着高科技手段的飞速发展,微生物细菌氧化浸金工艺技术应从电化学、有益金属离子催化、细菌驯化、设备及流程精简、炭浆槽[5]等方面入手,来提高浸金率和浸金速度。MINBAC法在此基础上有所改进, 2002年初山东莱州黄金冶炼厂采用该法生产 100t/d含砷金精矿,回收率显著提高。细菌预氧化应用于高砷金矿的一个重要特点就是砷铁硫化物成分间相对反应速度的差异[6],由于毒砂和黄铁矿电位不同,黄铁矿电位高而被抑制,而毒砂的低电位先于黄铁矿氧化,速度差异使硫砷得到分离,所以就含高砷金矿而言,引入电化学电位调控有可能成为解决细菌预氧化法存在弊端的有效方法之一。

1.2　氧化焙烧法[7~9]

氧化焙烧-氰化浸出工艺是传统应用的工艺,也适用于含高砷金矿的预处理。机理是经过 600~ 900℃高温[10],利用空气(或富氧)在两段焙烧炉中焙烧,使高砷硫化物在第一段高温约 600~ 750℃除砷,第二段高温约 750~ 900℃除硫后,剩余的残渣成为疏松多孔的焙砂,焙砂中金颗粒的裸露使得氰化液能与其发生反应,从而达到浸出金的目的。在焙烧过程中燃烧生成的气体硫和三氧化二砷,用加固定剂的方式回收制备砷酸盐和硫酸盐。该法是近几十年才用于生产应用,焙烧法优点是简单、可靠,适应性强,除砷效果明显。我国湖南黄金洞金矿用两段焙烧综合回收率分别在 99.9%、90% 以上。该法缺点是需要严格控制好充氧量,过低达不到脱除的目的,过高导致物料结块,且炉气回收残余 As_2O_3 和 SO_2 的净化装置复杂、流程长、操作费用很高,所以在此法浸金的基础上肖松文[11]对含有高砷金矿浸金工艺进行稍许的改变,通过加熟石灰固硫砷再进行焙烧处理,其加钙焙烧的目的是将硫、砷固定在焙砂中而形成矿渣,矿渣中虽含有毒有害物质但是以固态形式产出不会污染环境,不需要处理。最终回收的金精矿浸出率较高,有的研究学者触类旁通,通过加盐焙烧固硫、砷也取得了很好的效果。

焙烧炉中的氧气浓度直接影响了焙烧效果,为了能更充分有效地氧化砷硫化物,达到脱砷、脱硫目的,目前国内通过改进焙烧炉设备,采用循环焙烧法及正在逐步应用于工业试验的环保型、低能耗型热解-氧化焙烧法、闪速焙烧法、微波焙烧法等提高了浸金率。澳大利亚采用循环焙烧沸腾炉设备在 650℃下焙烧含高砷金矿,然后在焙砂中用 NaCN 氰化浸金产出率则大于 95%。微波焙烧技术得到迅速推广,以优良设备为依托,大大降低了烟气中的

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

As_2O_3和 SO_2的浓度[12], 解决了传统焙烧造成的环境问题, 回收率达到 95%以上。

氧化焙烧使不易挥发的砷酸盐及部分砷化物很有可能依然包裹金颗粒上, 影响回收, 所以还需要附加碱(酸)浸、氰化等作业[13], 甚至还需要再磨、再浮选作业流程来完成。

1.3　加压氧化法[14 15]

加压氧化的机理是使高砷硫化物在 180~225℃[16]的高压斧中进行, 通过酸浸或碱浸加压氧化使暴露金均留在残渣中而得到金精矿, 这是使微金粒暴露的最前沿的湿法冶炼处理技术。

1.3.1　高压酸浸氧化

高压酸浸氧化法是在酸性液体中处理含高砷金矿, 在 160℃充气加温, 0.8MPa左右的氧压下作用 4~5h, 在低温小于 160℃的反应过程中砷硫化物氧化生成硫酸盐, 在高温大于 160℃时, 二价铁和三价砷进一步被氧化生成三价铁盐和砷酸盐, 最终全部的铁、硫及砷进入溶液生成铁盐和砷酸盐沉淀, 还有部分硫酸铁和黄钾铁钒沉淀, 因而不会向空气中排放二氧化硫和砷气体, 金浸出率很高。美国 Homestake采矿公司的 Sao Bento金矿首次投入使用此法, 后美国高尔德斯切克矿应用该工艺在高温 190℃下用高压斧处理砷黄铁矿金矿, 日处理能力 240t, 金浸出率达到 88%~95%[17]。

1.3.2　高压碱浸氧化

在碱性介质中加压氧化是一种与高压酸性氧化完全相反的机理, 相对于酸性加压氧化, 高压碱性氧化应用相对不多, 但是除了硅酸盐矿物以外, 采用中碱性条件下加压氧化处理含高砷硫金矿也有其优越性。主要原理是

$$4FeS_2 + 16NaOH + 15O_2 = 2Fe_2O_3 + 8Na_2SO_4 + 8H_2O$$

$$2FeAsS + 10NaOH + 7O_2 = Fe_2O_3 + 2Na_2AsO_4 + 2Na_3AsO_4 + 5H_2O + S_2\uparrow$$

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$$

控制温度 200℃以下, 中碱性条件下浸出赤铁矿物组分, 金矿中的砷和硫则分别生成砷酸盐和硫酸, 两者转化率在 96%以上, 该法优点与酸性氧化法相比, 具有氧化温度相对底、投资相对少、高压腐蚀小、试剂 NaoH可以循环使用等优越性。由于 NaOH试剂成本很高, 用石灰、氨水[4]代替 NaOH成为碱性加压氧化法首选介质。美国的迈克(Mercur)金矿[7]已建成 2个用该法处理的加工厂, 该选厂主要针对含砷化物、炭化物金矿, 规模日处理量 790t, 回收率 85%以上。

加压氧化工艺成熟、回收率高, 适合于大规模生产, 在处理量 1 200t/d[18], 加压氧化优于氧化焙烧, 优于细菌氧化; 在处理量小于 1 200t/d, 生物氧化法成本最低。

2　其他工艺方法

2.1　硝酸盐催化氧化法[19]

由于砷硫化物在水中溶解度低, 用循环再生的硝酸作催化剂使砷硫化物阴极电位提高, 扩大金粒间的孔隙率, 然后用氯化处理从而达到砷、硫、金分离的目的。该法氧化速度快, 充入气体在低温低压下可以自然操作进行, 投资基础建设和成本都比较低。目前应用最多的是 ARSENO法和 NITROX法。ARSENO法因处理含砷多矿物而得名, 此法处理高砷高硫化合物回收率大于 95%。甘肃舟曲县处理高砷金矿脱砷硫, 金回收率在 95%以上。ARSENO法的温度需要控制在 80℃以下再充入氧气或者空气, 与 ARSENO法相比, NITROX法是在常温常压下充入空气, 在浸金反应器外使矿浆中氮氧生成硝酸再转入反应器中可以循环使用等特点。

2.2　闪速氯化

闪速氯化是一种化学处理方法, 该法首次用于含碳质金矿。美国 Carlin金矿通过二次氧化用高价氯化铁盐或氯化钠作氧化剂浸出砷硫化物, 使其分解达到金粒暴露。北京矿冶研究总院对贵州的微细粒砷金矿采用此法, 回收率在 90%以上。但是该法成本较高, 加之我国目前对氯化物耐腐材料研究技术尚未成熟, 限制了其发展。

2.3　电化学氧化法[19]

由于砷黄铁矿及其它形式砷硫化物化学性质稳定, 随着环保问题的日益严重以及人们对砷危害环境认识的深入, 电化学氧化浸出在碱性条件下通过改变电极电位, 使其电位最小, 使 As离子在溶液中以砷酸盐形式沉淀分离。该法耗电能最低, 但尚处于实验阶段, 在不久的将来会应用于工业试验。

电化学不仅应用于砷硫化物试验研究, 而且应用于黄铜矿的浮选中, 通过研究黄铜矿和砷硫铜矿氧化性和可浮性, H·过[20]等学者从黄铜矿中分离浮选硫砷铜矿, 硫砷铜矿在电位高于 +0.2V时完全抑制黄铜矿, 成功地从黄铜矿中除去硫砷铜矿, 然后用氨氰体系浸出铜金矿石。通过电化学辅助方法对金铜矿石、铜金精矿的氯化浸出, 具有较好的效果。

2.4　超细磨高效浸金法

超细磨高效浸金法实际是边磨边浸的一种微型联合工艺, 该机理是超细磨机将砷黄铁矿金矿磨至

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

- 0. 004mm比例占到一半以上时, 能使包裹金裸露出来, 然后再强化氰化浸出效果 (两段 NaCN浸出)。含高砷金矿属于微细粒或显微细晶, 据加拿大某机构研究显示只有磨矿粒度达到 - 0. 004mm 左右为最佳标准。山西 216地质队采用此法对含砷金矿进行加工研究, 日处理量 30t, 在原来的浸出基础上浸出率提高了 8%。相对于国内设备技术水平限制, 国外的艾萨磨是目前高效优质的超细磨机, 该机内的钢珠直径仅为 1mm, 但处理量大、耗能极少、磨矿粒度超细。

2 5　Activox法

Activox法也是通过细磨和加压氧化的联合工艺来处理含砷硫化物金矿, 与 NITROX 法有相似之处, 亦在常温下, 低压氧化细磨的高砷金矿, 然后固液分离用石灰洗涤中和残渣, 再用氰化钠、活性炭吸附金, 回收率在 90% 以上, 浸渣环保。该法工艺优点是流程相对简单, 分离的砷酸盐比较稳定, 缺点是首先需要磨矿细度控制在 5~ 15μm, 并在浸出过程中需要根据残留的元素 S而控制氰化钠的用量及浸出条件。

2 6　真空挥发脱砷法

真空挥发脱砷法是哈萨克斯坦最新处理高砷金矿的方法, 并处于半工业试验研究阶段。该法原理是在真空中砷硫化物分解产生砷金属及部分砷硫化物, 在高蒸气压下升华, 再用冷凝器冷凝沉积, 然后提取气液体, 无毒无污染。吴国元[21]等人用真空脱砷法处理湖南黄金洞金矿的高砷硫化金精矿后效果显著, 在 70~ 750℃, 66~ 267kPa真空, 40min后, As、S脱除率达 95%、80% 以上, 脱砷后精矿中残留 0. 2% ~ 0. 6%, 冷凝物中 As、S含量 65% ~ 90% 和 1% ~ 9%。用传统工艺硫脲浸金脱砷效果加以验证, 效果比传统方法较好。

2 7　硫化挥发除砷法

硫化挥发除砷法是最近国外正在研制的一种新方法, 机理是使含高砷硫金矿在硫化气态下加热, 砷受硫气的硫化以硫化物挥发的形式回收达到脱除的目的, 优点是将高砷以 As-S聚合物形式存在金矿中, 其溶解度最低而达到除砷的目的。据中国湘西采用低料柱鼓风炉挥发再电解分金工艺, Au回收率达到 95% 以上。

3　结　语

高砷金矿浸金技术是处理难选金矿石有效技术之一。目前处于半工业试验阶段尚未成熟的新工艺方法将日益受到重视和关注, 比如: 硝酸盐催化氧化法、超细磨高效浸金法、Activox法、电化学氧化等较新联合工艺在保证环保、高效益基础上, 省去成本投资较高的预处理复杂程序, 将会取得一定的程度的实质进展。

参　考　文　献:

[1]　郑　晔. 难处理金矿石预处理技术及应用现状 [J]. 黄金, 2009 (1): 36~ 37.

[2]　叶国华, 童　雄, 张　杰. 含砷矿石的除砷研究进展 [J]. 国外金属矿选矿. 2006(3): 20~ 22

[3]　闵小波. 含砷难处理金矿细菌浸出基础理论及工艺研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2000 6~ 25.

[4]　朱长亮, 杨洪英, 汤兴光. 含砷难处理金矿和的细菌氧化预处理研究现状 [J]. 贵金属. 2010(1): 50~ 51.

[5]　黄孔宣. 国外提金工艺最新进展 [J]. 湿法冶金, 1996(1): 10~ 18.

[6]　徐晓军, 白荣林, 张　杰, 等. 黄金二次资源分行与提取技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009(1): 75~ 78.

[7]　李俊萌. 难处理金矿石预处理方法研究现状及其发展趋势 [J]. 金属矿山, 2003(4): 78~ 79

[8]　周　源, 田树国, 刘　亮. 高砷金矿脱砷预处理技术进展 [J]. 金属矿山, 2009(2): 98~ 99

[9]　田树国, 刘　亮. 高砷金矿预处理脱砷技术发展现状 [J]. 矿业工程, 2008(6): 26~ 27

[10]　陈　聪, 姚　香. 难处理金矿石预处理方法简述 [J]. 黄金科学技术, 2004(4): 27~ 28

[11]　肖松文, 梁经冬, 邱良邦. 难浸金矿加熟石灰焙烧处理工艺研究与发展 [J]. 矿产综合利用, 1993(5): 41~ 42.

[12]　崔永霞, 沈　艳. 难处理金矿石提炼技术研究进展 [J]. 黄金科学技术, 2007(15): 54~ 57.

[13]　鲍利军, 吴国元. 高砷硫金矿的预处理 [J]. 金属矿山. 2003 (3): 61~ 62.

[14]　徐晓军, 白荣林, 张　杰, 等. 黄金二次资源分行与提取技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

[15]　黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2008 258~ 268.

[16]　徐远志. 难浸金矿的预处理方法及影响其工艺选择的冶金学因素 [J]. 云南冶金, 1998, 27: 9~ 10

[17]　P. C 范. 阿斯韦根. 难浸金矿的生物氧化 - Genmin的经验 [J]. 国外金属矿选矿. 1996(1): 45~ 47.

[17]　刘汉钊. 难处理金矿石堆浸的预处理技术 [J]. 四川地质学报, 1997(3): 232~ 233

[18]　章慧英. Lone Tree矿的低温加压氧化法的研究 [J]. 铀矿冶, 1995(1): 22~ 23

[19]　鲁　剑, 张　勇, 吴盟盟. 电化学氧化法处理高氨氮废水的试验研究 [J]. 安全与环境工程, 2010(2): 51~ 53.

[20]　H• 过. 通过电化学控制浮选分离硫砷铜矿和黄铜矿 [J]. 国外金属矿选矿, 2006(3): 25~ 29

[21]　吴国元, 陈　景. 高砷硫化金矿真空脱砷工艺考察 [J]. 贵金属. 1993(3): 7~ 10

(收稿日期 2010-08-22)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net