微波焙烧预处理难浸金矿物

魏 莉[1]， 屈战龙[1]， 朴慧京[2]

(1. 沈阳理工大学材料科学与工程学院，辽宁 沈阳 110168；2. 装甲兵技术学院，吉林 长春 130117)

摘 要：采用微波焙烧法对难浸金矿进行了预处理，并对金的赋存状态、物相及焙砂的微观组织进行了分析. 结果表明，金以微粒金和次显微金存在，赋存状态为以硫化物包裹金和石英包裹金为主，需进行预处理打开硫化物包裹金，才能有效提高金浸出率. 微波焙烧预处理，焙烧时间为 15 min、温度为 480℃时，氰化浸出率为 92.03%；常规焙烧预处理，焙烧时间为 35 min、温度 770℃时，氰化浸出率为 86.63%. 经微波焙烧预处理后的焙砂，矿物界面变得疏松，颗粒表面产生了大量的孔隙，有利于矿物内的金与浸出剂接触，提高金的氰化浸出率；采用常规焙烧预处理后的焙砂，颗粒表面形貌没有明显的变化.

关键词：微波焙烧；预处理；难浸金矿物；浸出率

中图分类号：TD921 **文献标识码**：A **文章编号**：1009−606X(2009)S1−0056−05

1 前 言

难浸金矿石资源几乎遍及世界各产金国. 我国已查明或已基本查明高砷高硫金矿石中金的储量约 1000 t，占金矿床总储量的 30%左右. 这些难处理金矿石由于选冶技术的制约大多未被有效地开采利用，成为一种呆滞资源. 难浸金矿石的处理早已成为世界黄金选冶工作者不断探索和力求解决的一个重大课题[1,2]. 金矿石难浸的主要原因是细粒金或次显微金呈包裹或呈浸染状存在于硫化矿物中，即使细磨也难以使金粒暴露[3]. 常见的载金矿物为黄铁矿、砷黄铁矿和磁黄铁矿，对含有硫化物的金矿在氰化前必须经过预处理. 目前正在研究和初步得到实践应用的方法有氧化焙烧法、加压氧化法、细菌氧化法、化学氧化法、微波焙烧法等[4−7]. 每一种预处理技术都有一定的局限性. 采用何种预处理技术则要根据矿物特点来选择. 在环保要求日益严格的今天，难处理金矿的预处理技术既要符合环保要求，又要为下一步的氰化提金创造有利条件. 常规氧化焙烧法在焙烧过程产生大量的 SO_2 和 As_2O_3 等有害气体；加压氧化法对设备和材料要求高，控制条件要求严格；细菌氧化技术不适合处理含高砷高硫的矿石，对于生物反应器的要求较严；微波焙烧法以加热时间短、反应速度快而占有很大的优势，目前国外专门对微波焙烧法预处理难浸金矿石的工艺展开了研究[8]，美国的科罗拉多矿产研究院、加拿大 EMR 微波技术公司研究开发出了应用微波技术处理难浸金精矿的工艺技术[9−11]. 国内在这方面的研究还很少，处于实验室探索阶段.

本工作采用微波焙烧法预处理难浸金矿石，利用微波能够对矿石进行选择性加热的特点，使金精矿在界面上产生热应力的断裂，微观表面结构疏松，有效地促进有用矿物的单体解离和增加有用矿物的有效反应面积，有利于矿物内间的金与浸出剂接触，提高金的氰化浸出效果.

2 实 验

2.1 金精矿化学分析、物相及 TGA 分析

采用化学分析法确定矿物中各元素的含量；采用选择性溶矿方法对金矿物的物相进行分析；通过 6XB-PC 型正置金相显微镜观测矿物种类、形态特征、嵌布粒度；采用溶矿与金相显微镜联合法确定矿物的赋存状态.

采用北京光学仪器厂生产的 WCT-2C 型微机差热天平对精矿进行 TGA 分析. 将精矿放入氧化铝陶瓷坩埚中，以 5℃/min 的升温速度加热，记录 TGA 曲线.

2.2 焙烧实验

2.2.1 常规焙烧实验

将盛有 10 g，−200 目金精矿的石英坩埚放置于箱式电阻炉内，调整电流和电压至所需值，设置电阻炉的升温速度、升温时间及保温时间. 打开加热系统，开始焙烧，待电阻炉的温度升至所需温度时，保温 15 min. 关闭加热系统，打开炉门，将石英坩埚取出. 待试样冷却后秤重并记录.

2.2.2 微波焙烧实验

将盛有 10 g，−200 目(75 μm)金精矿的石英坩埚置于微波炉中间，关好炉门和放气阀，开冷却水，抽真空，直至 0.8 MPa. 启动微波. 调节功率调整至所需值. 7~8 min 后炉子开始升温，待物料达到所需温度时，取出物

收稿日期：2008−10−12，**修回日期**：2009−02−21

作者简介：魏莉(1969−)，女，吉林省敦化市人，博士，教授，主要研究方向为金属材料的表面防火涂层的制备与性能，E-mail: weilineu@163.com.

料，待物料冷却后称重并记录.

2.2.3 焙砂的 SEM 分析

将金精矿与焙烧所获得的焙砂研磨至–200 目，采用日立 S-3400N 型号电子扫描电镜进行颗粒形貌分析.

2.2.4 氰化浸出实验

将微波焙烧和常规焙烧得到的焙砂进行氰化浸出. 氰化钠用量为 8 g/t，浸出时间 36 h，固液比例为 1:4. 过滤、烘干、称重，计算浸出率.

$$\text{浸出率}\% = \frac{\text{滤液中金含量}}{\text{焙砂中金含量}} \times 100\% .$$

3　实验结果与讨论

3.1 金精矿的成份及工艺矿物学分析结果

3.1.1 金精矿的成份分析

金精矿的成份分析结果见表 1.

表 1　金精矿的成份

Table 1　Composition of the gold concentrate

Element	Au	Ag	As	Fe	S	C
Content (%)	24.82	11.84	0.70	13.55	12.11	2.97
Element	Cu	Pb	Zn	CaO	MgO	SiO_2
Content (%)	0.02	0.03	0.05	3.02	1.72	29.17

3.1.2 金矿物的赋存状态

金矿物的赋存状态分析结果表明，该精矿中的金矿物多为自然金，约占 80%，形状以角粒状、长角粒状、圆粒状为主. 通过团矿片、光片镜下检测发现最大金粒为 8.5 μm，其他多在 2~5 μm，金属硫化物中没有发现金矿物，经选择性溶矿试验及单矿物含金分析，金与硫化物关系非常密切，说明硫化物中的金为常规镜下难以分辨的微粒金和次显微金，含量占 89.54%，其中黄铁矿和白铁矿含金品位为 118.4 g/t 占金含量的 85.69%，其他硫化物含金品位为 93.31 g/t，占金含量的 9.10%. 金矿物的赋存状态及精矿中矿物相对含量分析结果见表 2.

表 2 金矿物的赋存状态

Table 2　Occurrence of gold in mineral

Occurrence of gold in mineral	Monomer and exposed	Wrapped by sulfide	Wrapped by carbonate	Wrapped by quartz	Summation
Relative content (%)	10.46	85.55	0.86	3.13	100.00

表 3 金精矿的物相分析结果

Table 3　Phase analysis of the gold concentrate

Metallic mineral		Non-metallic mineral	
Mineral type	Relative content (%)	Mineral type	Relative content (%)
Pyrite marcasite	27.98	Quartz sericite feldspar	48.48
Arsenopyrite	1.52	Graphite organic carbon	2.17
Stibnite	2.09	Calcite dolomite	17.60
Chalcopyrite sphalerite galena	0.16		
Sub-total	31.75	Sub-total	68.25
Total		100.00	

3.1.3 金精矿的物相分析

金精矿的物相分析结果表明，精矿中有价元素为金. 金属硫化物以黄铁矿、白铁矿为主，矿物以石英、绢云母为主，含有一定的碳质矿物. 金矿物嵌布粒度微细，以次显微金为主，含量占 89.54%. 金矿物的赋存状态以包裹金为主，含量占 89.54%，其中硫化物包裹金占 85.55%，石英包裹金占 3.13%，被包裹的金矿物采用机械磨矿无法使其裸露，需进行预处理打开硫化物包裹金，才能有效提高金浸出率.

3.1.4 精矿的 TGA 分析结果

精矿的 TG 分析结果显示，精矿只在 460℃处有一个放热峰，可根据此峰确定精矿的焙烧温度.

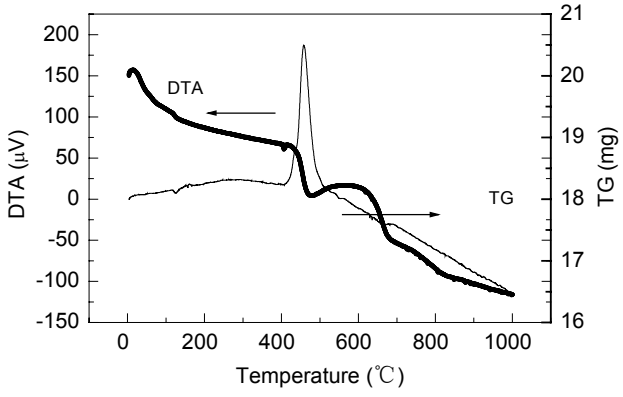


图 1 金精矿的 TGA 分析结果

Fig.1 TGA analysis result of gold concentrate

3.2 焙烧实验结果分析

3.2.1 焙烧时间和焙烧温度对失重率的影响

难处理含高硫的金精矿预处理中，采用常规焙烧，硫以 SO_2 的形式挥发出去，铁大部分氧化成赤铁矿(Fe_2O_3)，所有的金都留在焙砂中，经氰化浸出提取. 而采用微波焙烧，硫以单质硫形式挥发，铁变成 FeS，金都留在焙砂中. 经测量焙烧后矿物的失重率可知在焙烧过程中硫的挥发量，从而确定焙烧程度.

图 2 为焙烧时间对失重率的影响曲线. 可以看出，采用常规焙烧，焙烧时间为 35 min 时，矿物的失重率达到 13.34%. 而采用微波焙烧，焙烧时间为 8 min 时，失重率已达到 11.64%，在 15 min 时达到 13.04%，20 min 时就达到 13.45%. 这说明精矿在焙烧过程中，硫以二氧化硫或单质硫的形式挥发，使精矿的重量减少. 采用微波焙烧预处理，与传统的加热不同之处在于，它不需由表及里的热传导，而是通过微波在物料内部的能量耗散来直接加热物料. 根据物料性质(电导率、磁导率、介电常数)的不同，微波可以及时而有效地在整个物料内部产生热量，因此所用的时间要比常规焙烧少得多.

图 3 为焙烧温度与失重率关系曲线，可以看出，常规焙烧的温度 770℃时，矿物的失重率达 13.03%，微波焙烧的温度为 480℃时，矿物的失重率就达到 13.22%，而温度达到 570℃时，失重率为 13.7%. 这说明微波焙烧比常规焙烧所需要的温度低得多. 这与 TGA 分析结果相吻合.

3.2.2 氰化浸出结果

表 4 为不同条件下矿物氰化浸出结果. 可以看出，未经预处理的矿物，氰化浸出率只有 34.65%，采用焙烧预处理的矿物，其氰化浸出率为 86.63%，而采用微波焙烧预处理的矿物，氰化浸出率达到 92.03%.

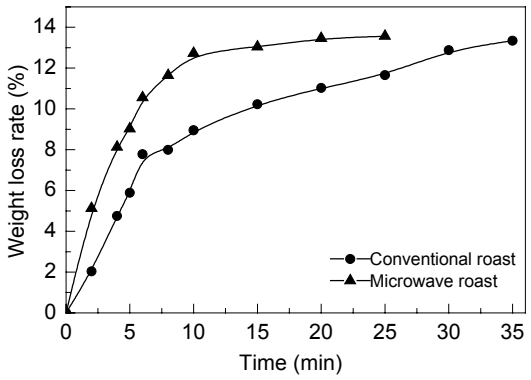


图 2 焙烧时间与失重率关系曲线

Fig.2 Relationship between roasting time and loosing rate

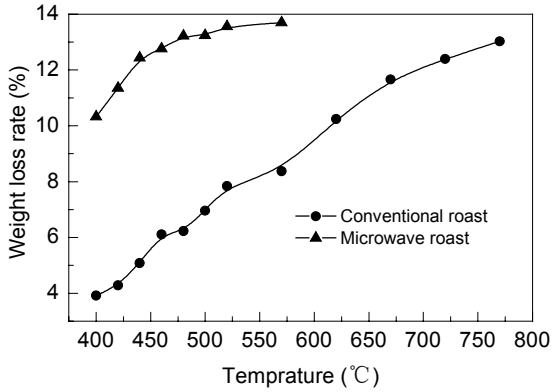


图 3 焙烧温度与失重率关系曲线

Fig.3 Relationship between roasting temperature and loosing rate

表 4 焙砂的氰化浸出结果

Fig.4 The results of cyanide leaching of the roasted product

No.	Condition	Amount of sodium cyanide (kg/t)	Leaching time (h)	Cyanide leaching rate (%)
1	Without pretreatment	8	36	34.65
2	Conventional roasting pretreatment	8	36	86.63
3	Microwave roasting pretreatment	8	36	92.03

在采用常规焙烧过程中，含高硫的难处理金矿物中，硫矿物发生氧化形成 SO_2 而挥发出去，有利于金的浸出，但产生的 SO_2 气体会污染环境，需进一步处理.

采用微波焙烧预处理，则是利用微波的选择性加热特点，大多数硫化矿具有较快的升温速度，这是由于它们在微波频率段具有较大的介电常数(ε=4.44~600, ε=0.025~90.0)[12]. 对于不同的正离子，升温速率明显不同，矿物中 Fe^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}的具有较快的升温速率；而 Sb^{3+}, Zn^{2+}, Ag^{+}等离子很难被微波加热. 而含有 Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+}的氧化矿不能很好地吸收微波，它们的升温速率在所测定的氧化矿中是最低的.

从前面的金精矿多元素及工艺矿物学分析结果可知，矿物中的含有 Fe^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}及 Sb^{3+}, Zn^{2+}, Ag^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+}，这些离子主要以黄铁矿、白铁矿及石英、绢云母、长石等形式存在，当微波穿过 Sb^{3+}, Zn^{2+}, Ag^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+}等物质或者从金属等表面反射则不产生热，而 Fe^{2+}等在微波的作用下，发生如下反应：

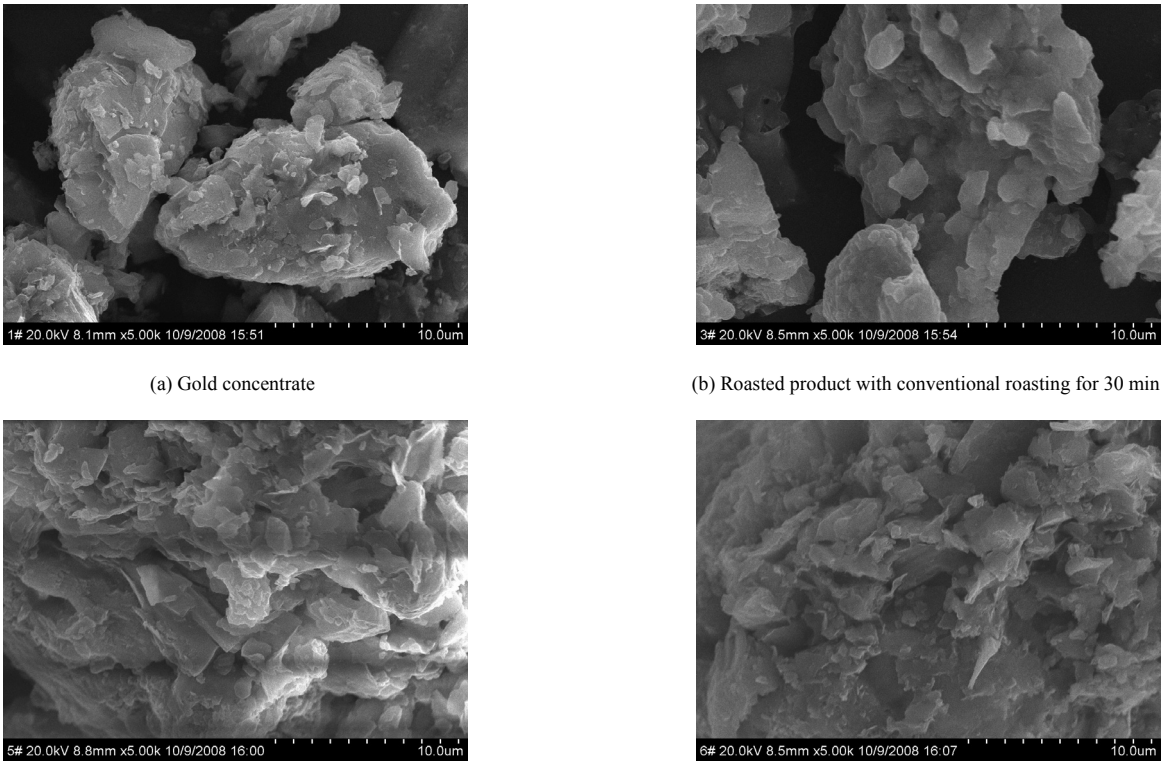
$$FeS_2 \xrightarrow{\Delta} FeS+S, \quad (1)$$

FeS_2 分解产生的 S 以单质的形式挥发，产生的气体使矿物基质产生裂纹和孔隙，有利于矿物内间的金与浸出剂接触，提高金的氰化浸出效果.

3.2.3 矿物的 SEM 结果分析

图 4 是金精矿及焙烧后焙砂的 SEM 照片. 可见，

未经焙烧预处理的金精矿颗粒，表面形貌光滑，结构致密. 采用常规焙烧 30 min 后的焙砂，表面形貌与金精矿没有明显的变化. 而经微波焙烧后的焙砂，表面结构疏松，且有大量的孔隙产生.



(a) Gold concentrate　　(b) Roasted product with conventional roasting for 30 min

(c) Roasted product with microwave roasting for 5 min　　(d) Roasted product with microwave roasting for 15 min

图 4　金精矿及焙砂的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the gold concentrate and roasted product

矿石中通常含有多种矿物(包括有用矿物和脉石矿物)，当用传统方法加热时，矿石中各种矿物的升温速率基本相同，它们被加热的温度也大大致相同，在矿物之间不会产生明显的温度差，矿石的显微结构也不会因加热而产生明显的变化. 当用微波加热时，由于组成矿石的各种矿物具有不同的性质，它们在微波场中的升温速率各不相同，因而矿石中的不同矿物会被微波加热到不同温度. 由于微波能够加热大多数有用矿物，而不加热脉石矿物，因而在有用矿物与脉石矿物之间会形成明显的局部温差，从而使它们之间产生热应力[9]. 当这种热应力达到一定程度时，会在矿物之间的界面上产生热应力的断裂，从而观察到焙砂表面结构变得疏松，且有大量的孔隙. 这些孔隙的产生可以有效地促进有用矿物的单体解离和增加有用矿物的有效反应面积，有利于矿物内间的金与浸出剂接触，提高金的氰化浸出效果.

4　结 论

通过对金精矿中金矿物的赋存状态及物相分析可知，含高硫的难处理金精矿中的金为常规镜下难以分辨的微粒金和次显微金，金矿物的赋存状态以硫化物包裹金和石英包裹金为主，被包裹的金矿物采用机械磨矿无法使其裸露，需进行预处理打开硫化物包裹金，才能有效提高金浸出率.

采用微波焙烧预处理，焙烧时间为 15 min、温度为 480℃时，失重率为 13%以上，氰化浸出率达到 92.03%. 而常规焙烧进行预处理，焙烧时间 35 min、温度 770℃时，矿物的失重率达到 13%以上，氰化浸出率为 86.63%；微波焙烧所用的时间、温度都要比常规焙烧低得多.

矿物的 SEM 结果分析结果表明，未经焙烧预处理与采用常规焙烧预处理的金精矿，颗粒表面形貌没有明显的变化；经微波焙烧预处理后，在矿物之间的界面上产生热应力的断裂，使得焙砂表面产生有大量的孔隙. 这些孔隙可以有效地促进有用矿物的单体解离和增加有用矿物的有效反应面积，有利于矿物内间的金与浸出剂接触，提高金的氰化浸出效果.

参考文献：

[1] Al-Harahsheh M, Kingman S. The Influence of Microwaves on the Leaching of Sphalerite in Ferric Chloride [J]. Chem. Eng. Process.,

2007, (46): 883−888.
[2] 杨振兴. 难处理金矿石选冶技术现状及发展方向 [J]. 黄金, 2002, (7): 31−34.
[3] 崔礼生, 韩跃新. 难选冶金矿石预处理现状 [J]. 金属矿山, 2005, 7: 6−9.
[4] 孙春宝, 魏德洲. 国内外难处理金资源的开发利用 [J]. 国外金属矿选难度矿, 2001, (8): 3−5.
[5] 塞伊 S A. 微波在矿业工程中的应用 [J]. 金属矿山, 2003, 6: 4−7.
[6] Al-Harahsheh M, Kingman S W. Microwave-assisted Leaching—A Review [J]. Hydrometallurgy, 2004, 73(3/4): 189–203.
[7] Patnaik N, Rao R B. Microwave Energy in Minerals Processing—A Review [J]. Mining Engineering of the Institute of Engineers (India), 2004, 84: 56−60.
[8] Huang M, Peng J, Yang J, et al. Microwave Cavity Perturbation Technique for Measuring the Moisture Content of Sulphide Minerals Concentrates [J]. Miner. Eng., 2007, 12: 1003−1100.
[9] Goodal W R, Leatham J D, Scales P J. A New Method for Determination of Preg-robbing in Gold Ores [J]. Miner. Eng., 2005, 18(12): 1135−1141.
[10] Nanthakumar B, Pickles C A, Kelebek S. Microwave Pretreatment of Double Refractory Gold Ore [J]. Miner. Eng., 2007, 20: 1109−1119.
[11] Amankwah R K, Yen W T, Ramsay J A. A Two-stage Bacterial Pretreatment Process for Double Refractory Gold Ores [J]. Miner. Eng., 2005, 18(1): 103−108.
[12] 金钦汉. 微波化学 [M]. 北京：化学工业出版社, 2000. 170−171.

Study on Pretreatment of Refractory Gold Ore by Microwave Roasting Method

WEI Li[1], QU Zhan-long[1], PIAO Hui-jing[2]

(*1. College of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang, Liaoning 110168, China;*
2. Armor Technique Institute of PLA, Changchun, Jilin 130117, China)

Abstract: Microwave roasting method was applied for the pretreatment of refractory gold ore (RGO). The occurrence, phase of gold and microstructure of roasted product were analyzed. The results showed that gold existed in tiny granular gold and sub-micro grain gold, the occurrence form of gold was mainly in gold-bearing sulfides and gold-bearing quartz. So pretreatment was required to break gold-bearing sulfides to enhance the leaching rate of gold. The cyanide leaching rate of gold was 92.03% by microwave roasting with roasting time of 15 min and roasting temperature at 480℃; and the cyanide leaching rate was 86.63% by conventional roasting with roasting time of 35 min and roasting temperature at 770℃. The ore becomes loose in interfaces of phases after microwave pretreatment, producing large amount of pores on the particle surfaces, which was beneficial to the contact between gold in the ore and leaching agent, and increased the cyanide leaching rate. With conventional roasting, there was no obvious change in the surface morphology of the particles of roasted product.

Key words: microwave roasting; pretreatment; refractory gold ore; cyanide leaching rate