金铜精矿中性催化加压浸出预处理工艺

李滦宁[1],梁宏伟[1],赵淑杰[1],刘娟丽[2],
陈 博[1],王 岚[1],崔玉果[3],于长江[3]

1. 吉林大学化学学院,长春 130026
2. 西北民族大学化工学院,兰州 730030
3. 吉林集安利源黄金有限责任公司,吉林 集安 134211

摘要:针对金铜精矿采用中性催化加压预处理工艺,经试验,在温度180 ℃、氧分压1.8 MPa、催化剂0.14 mol/L的基本条件下,Cu浸出率为99.4%,浸液中残留∑Fe质量浓度仅为3.52 g/L,对后续回收Cu的精炼工艺非常有利。氧化渣以氯化浸金工艺浸出Au、Ag,浸出率分别为98.2%、90.3%,有价元素回收率高,工艺简单,环境效益好。

关键词:金铜精矿;中性催化加压浸出;预处理

中图分类号:TF803.21 **文献标志码**:A **文章编号**:1671-5888(2011)04-1186-06

Pretreatment Process Technology of Neutral Catalytic Pressure Leaching in Gold and Copper Concentrates

LI Luan-ning[1], LIANG Hong-wei[1], ZHAO Shu-jie[1], LIU Juan-li[2],
CHEN Bo[1], WANG Lan[1], CUI Yu-guo[3], YU Chang-jiang[3]

1. *College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130026, China*
2. *College of Chemical Technology, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730030, China*
3. *Jilin Ji'an Li'yuan Gold Co., Ltd, Ji'an 134211, Jilin, China*

Abstract: The pretreatment method based on catalytic pressure in neutral conditions was used for leaching gold and copper concentrates. The results suggested that 99.4% of Cu could be leached out from gold and copper concentrates when temperature was 180℃, partial pressure of oxygen was 1.8 MPa and amount of catalyst was 0.14 mol/L. The total of Fe was only 3.52 g/L in leachate, which was beneficial to recovery of Cu in the follow-up process. In the residue, 98.2% of Au and 90.3% of Ag could be leached out by chloride leaching gold process. The pretreatment process was straightforward and the environmental benefits.

Key words: gold and copper concentrates; neutral catalytic pressure leaching; pretreatment process

0 引言

在黄金提取工艺中,预处理是处理难浸矿石的关键工艺。金铜精矿属难处理矿石的一种,传统工艺为硫酸化(氧化)焙烧除硫,焙砂酸浸除铜,酸浸渣氰化浸金[1]。该工艺在我国虽已成功应用于黄金生产,但存在诸多问题,如酸浸除铜工段产生大量含重金属硫酸盐废水,制酸系统产生的废稀酸及氰化浸

收稿日期:2010-10-11
基金项目:吉林省科学技术厅项目(20000124);吉林省校企合作项目;集安市利源黄金有限责任公司项目
作者简介:李滦宁(1952—),女,河北滦县人,教授,主要从事湿法冶金研究,E-mail:luanningli-628@163.com
通信作者:梁宏伟(1967—),男,河南驻马店人,副教授,主要从事无机材料方面的研究,E-mail:lianghw@jlu.edu.cn。

金等对环境造成严重污染，在环境保护被日益重视的今天，逐渐被限制使用。

目前，世界范围内已工业化应用的替代工艺有加压氧化、细菌氧化等预处理工艺[2-4]。近年来，随着易浸矿石资源的急剧减少，对难处理矿石的需求快速增加，因此有必要针对我国资源特点，选择通用性强、操作简单、经济合理的预处理工艺进行深入研究，才可使我国难处理金矿资源得以充分开发利用。

加压氧化与焙烧、细菌氧化相比具有氧化彻底、金回收率高、可以满足与金伴生的多金属综合回收的需要，并对环境友好，是具有良好发展前景的预处理工艺[5]。加压氧化分为酸性氧化、碱性氧化和中性氧化 3 种，我国目前对酸性加压氧化研究较多，并有个别黄金企业开始工业化生产，对碱性加压氧化也有报道[6]，主要针对以碳酸盐为主的含金矿石。酸性加压氧化主要问题在于：对设备腐蚀较为严重；在较低温度和压力状态下，对复杂硫化物的氧化会造成硫的产物不同难以控制；单质硫回收利用的工艺操作繁琐，经济效益不高，并对金产生包裹，降低金的回收率。另外，我国目前对加压浸出的研究集中在以不影响金的氰化指标的前提下，未考虑与金矿同时共伴生的多金属综合回收利用，影响了金矿资源的综合经济效益。

以难处理金铜精矿为例，选择中性催化压氧预处理工艺进行试验研究。即在中性介质中（水溶液）以氮类物进行催化氧化浸出[7-8]，将硫化物氧化、铜浸出、铁分离 3 个工艺过程一步完成，工艺废水中的硫酸盐和浸金尾渣中铁可回收再利用。由于氮类物的催化作用，该反应不需过高温度和压力，在较低的氧分压下可使任何硫化物氧化；反应速度快，所用容器体积较小，对设备腐蚀较轻，只采用简单不锈钢材质即可，便于工业化；反应中少量的氮化物几乎可全部进入高压闪蒸时的气相中，因此不会引起环境和经济问题。该工艺简单，无有害烟气排放，是具有可持续发展的绿色环保工艺。

1　实验

1.1　实验原料

矿样来自吉林省珲春紫金矿业有限公司的浮选金-铜精矿。矿石中金属矿物主要为黄铜矿，次之为褐铁矿、黄铁矿和磁黄铁矿，少量的白铁矿、毒砂、闪锌矿、方铅矿、辉铅铋矿等。铜主要以原生硫化铜存在，原生硫化铜矿主要是指黄铜矿和方黄铜矿，金主要赋存在其中，因此本试验针对的矿物主要是黄铜矿、黄铁矿。

自然金主要赋存在黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿中，部分金还以次显微金的形式赋存在各类金属矿物中，属于难处理的多金属含金矿石。

主要矿物含量（w_B/%）：黄铜矿 35、褐铁矿 21、黄铁矿 20、磁黄铁矿 13、白铁矿 7、其它 4。

铜物相分析结果：自由氧化铜 1.36%、结合氧化铜 0.17%、次生硫化铜 0.73%、原生硫化铜 10.32%、总铜 12.58%。

主要元素分析结果（w_B）：Au 34.89×10^{-6}、Ag 117.65×10^{-6}、Cu 12.35×10^{-2}、S 26.22×10^{-2}、Fe 21.80×10^{-2}。

1.2　实验方法

催化加压氧化在 2 L 不锈钢高压釜中进行，矿样与普通自来水按比例在烧杯中混合，倒入高压釜中加盖、密封、搅拌，搅拌速度 350 r/min，通入氧气，当温度达到要求时计时，将氧分压随时保持指定压力范围。当加压氧化结束后，以冷水降温，排出矿浆。矿浆抽滤后测定滤液 pH、Fe 含量，滤饼洗净后烘干、称重，取固定样测铜，计算铜浸出率。

试验固定条件：样重 80 g，粒度 −0.074 mm。

1.3　中性催化加压浸出原理

采用氮类物为催化剂在水溶液中进行催化氧化浸出，其原理可能为：当在实际反应中添加或由反应物产生氮中间物 NO^+ 时，NO^+ 与矿物反应会使硫化物氧化生成单质硫，在高温或高浓度氮类物的作用下单质硫完全氧化为硫酸盐：

$$2MeS_{(s)} + 4NO^+_{(aq)} \rightarrow 2Me^{2+}_{(aq)} + 2S^0 + 4NO_{(g)}\text{。} \quad (1)$$

反应生成的 NO 气体在加压氧化体系中聚集在反应釜上部空间，与供给的氧发生反应生成 NO_2，然后再与 NO 反应生成 NO^+，反应为

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}\text{，} \quad (2)$$

$$2NO_{2(g)} \leftrightarrows 2NO_{2(aq)}\text{，} \quad (3)$$

$$2NO_{2(aq)} + 2NO_{(aq)} + 4H^+ \rightarrow 4NO^+_{(aq)} + 2H_2O\text{。} \quad (4)$$

由于 NO^+ 是连续再生的，因此总净反应为

$$2MeS_{(S)} + 4H^+ + O_{2(g)} \rightarrow 2Me^{2+}_{(aq)} + 2S^0 + 2H_2O\text{。} \quad (5)$$

氮类物在总反应中的作用是 NO^+ 充当媒介将氧送到固体硫化物颗粒表面，使反应在升高的氧化还原电位下（$\varphi^{\ominus}NO^+/NO=1.45$ V）进行，因此无需

较高的温度和压力即可将硫化物氧化为硫酸盐，反应中氮类物氧化作用并不明显，主要为催化作用。

1.4 金铜精矿催化加压浸出机理

根据1.3所述催化基本原理，金铜精矿在氮类物作用下，可能发生如下反应：

$$CuFeS_2 + 4NO^+ \rightarrow Cu^{+2} + Fe^{+2} + 2S^0 + 4NO\ , \quad (6)$$

$$FeS_2 + 4NO^+ \rightarrow Fe^{+2} + 2S^0 + 4NO\ 。 \quad (7)$$

硫化物矿物在氮类物作用下被氧化生成相应金属离子、单质硫及NO：

$$S^0 + 3/2O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4\ , \quad (8)$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 1/2O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O\ , \quad (9)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2SO_4\ 。 \quad (10)$$

硫在高温和氧的作用下最后可被氧化为SO_4^{2-}进入溶液，与水中释放的H^+形成H_2SO_4。浸出液的酸性主要来源于矿物中的硫和铁的水解，硫氧化为SO_4^{2-}的比例越大，则浸出液的酸性越大。铁在溶液中的产物为$FeSO_4$和$Fe_2(SO_4)_3$，在低酸度和高温条件下，可产生一系列水解产物于氧化渣中，其中主要为赤铁矿。

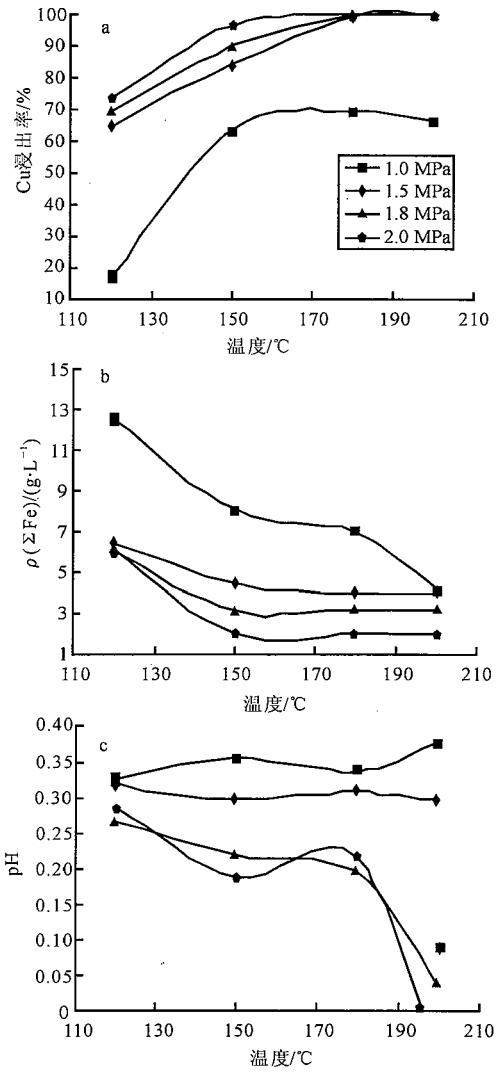
2 结果与讨论

从工艺的通用性、综合回收能力和合理性考虑：希望加压氧化浸出后金铜精矿中的金属硫化物完全氧化为硫酸盐，铜形成可溶性硫酸铜浸出，铁以沉淀形式与铜分离；硫化物晶格中呈次显微状金裸露出来，以提高金的回收率，同时避免出现单质硫造成后续工艺的麻烦。由1.3分析得知，不同氧化产物取决于不同的氧化条件。因此，笔者就温度、氧分压、时间、催化剂用量对浸出的影响、固液比、矿浆体积等工艺条件进行了如下试验。

2.1 温度、氧分压对催化加压浸出的影响

温度，压力两个因素在反应过程中起主导作用。提高温度，有利于打破硫化物晶格；氧分压不足，不能使硫化物充分氧化。因此首先对不同温度、压力的交互影响予以讨论，试验结果见图1。

由图1a、b知：当氧分压一定、温度开始增高时，浸液中Cu浸出率和$\rho(\Sigma Fe)$分别增加和下降很快，150 ℃后浸出率增加和$\rho(\Sigma Fe)$下降变缓。从动力学观点分析，温度对硫化矿加压浸出的影响取决于其对浸出限制步骤的影响。在催化剂作用下随温度升高反应速度迅速加快，因此，浸液中Cu浸出率及



a. Cu浸出率；b. 浸液中∑Fe；c. 浸液pH。

图1 Cu浸出率、浸液中∑Fe及浸液pH与浸出温度及氧分压关系

Fig. 1 Effect of temperature and pressure on leaching rate of Cu, ∑Fe in solution, pH of solution

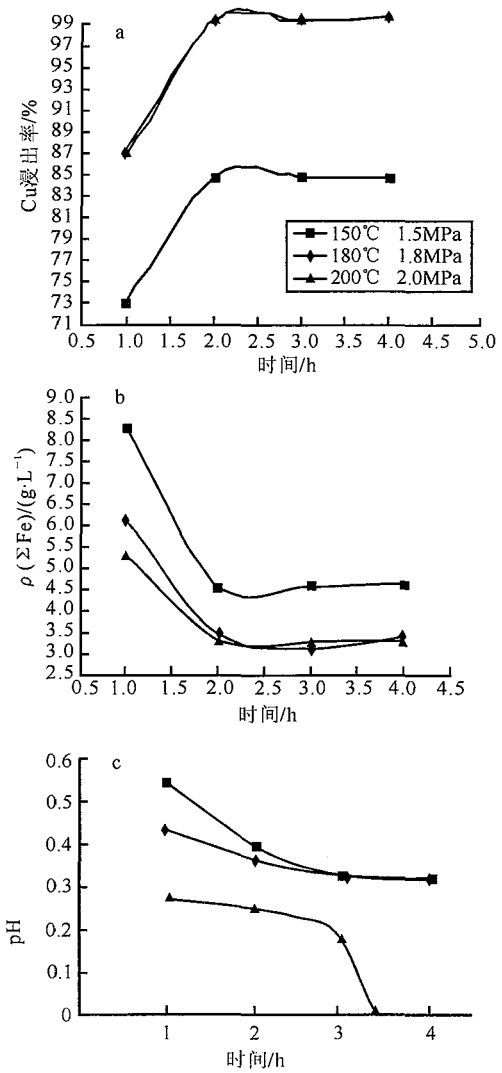
残留的∑Fe迅速提高和下降；当继续提高温度时，如150～180 ℃，矿物表面产物的增加，影响了溶解氧扩散和吸附到矿物表面的速度，受溶解态氧扩散步骤控制，Cu的浸出和Fe的氧化速度变慢。180 ℃以上，即使再提高氧分压，也无法提高浸出效果。因此影响浸出的决定因素为温度。当温度一定时，随氧分压升高，可使Cu浸出率增加，∑Fe的含量下降。根据反应机理，金属硫化物的氧化产物为$S^{2-} \rightarrow S^0 \rightarrow SO_4^{2-}$，Cu为$Cu^{2+}$，Fe为$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Fe_2O_3$。其中：$S^0/S^{2-}$的标准氧化还原电位为−0.48 mV，

SO_4^{2-}/S^0 为 0.357 mV，Fe^{3+}/Fe^{2+} 为0.771 mV；从电对的标准电位分析，S^0 氧化为 SO_4^{2-} 和 Fe^{2-} 氧化为 Fe^{3-} 的电位值都较高，相应体系的氧化能力对浸出影响较大，因此温度一定时，氧分压即为主要因素。升高氧分压使溶液中 Cu 浸出率增高，$\rho(\sum Fe)$ 降低。

图 1c 显示，浸液 pH 随温度和氧分压提高开始变化较慢，当温度为 180 ℃、氧分压为 1.8 MPa 和 200 ℃、2.0 MPa 时，浸液中 pH 突然下降，是因为浸液 pH 由硫的氧化和铁的水解所致，间接说明此条件下氧化浸出效果最好，综合各因素确定此条件为加压氧化适宜的温度和氧分压。

2.2　时间对催化加压浸出的影响

根据试验 2.1 确定的温度和氧分压条件，又选择了 150 ℃和 1.5 MPa 进行浸出时间对比试验，结果见图 2。由图 2a、b 可见：在温度为 180 ℃、氧分压为1.8 MPa 和 200 ℃、2.0 MPa 时的浸出结果好于温度 150 ℃、氧分压 1.5 MPa，并随时间的增加 Cu 浸出率上升和浸出液中的 $\rho(\sum Fe)$ 下降很快，浸出 2 h 后，其结果基本保持不变，进一步说明温度和氧分压是加压浸出的关键因素。由于在密闭容器内当温度大于 100 ℃后氧气溶解度随温度、氧分压增加呈上升趋势，使氧化能力增强，因此 Cu 浸出率随温度、氧分压升高而提高，浸液中 $\rho(\sum Fe)$ 也随之下降，即当温度和氧分压确定之后，氧化能力即确定。因此可认为在温度 180～200 ℃、氧分压 1.8～2.0 MPa 的条件下，只需浸出 2 h，Cu 浸出率即达到 99%以上，浸出液中残留的 $\rho(\sum Fe)$ 为 3 g/L 左右。图 2c 浸出液的 pH 随时间增加逐渐下降，说明在合适的温度和氧分压条件下，随时间增加硫氧化能力和铁的水解反应渐强。



a. Cu 浸出率；b. 浸液中∑Fe；c. 浸液 pH。

图 2　Cu 浸出率、浸液中∑Fe 及浸液 pH 与浸出时间变化关系

Fig. 2　Effect of leaching time on leaching rate of Cu, ∑Fe in solution, pH of solution

2.3　催化剂对加压浸出的影响

2.3.1　催化剂对反应速度的影响

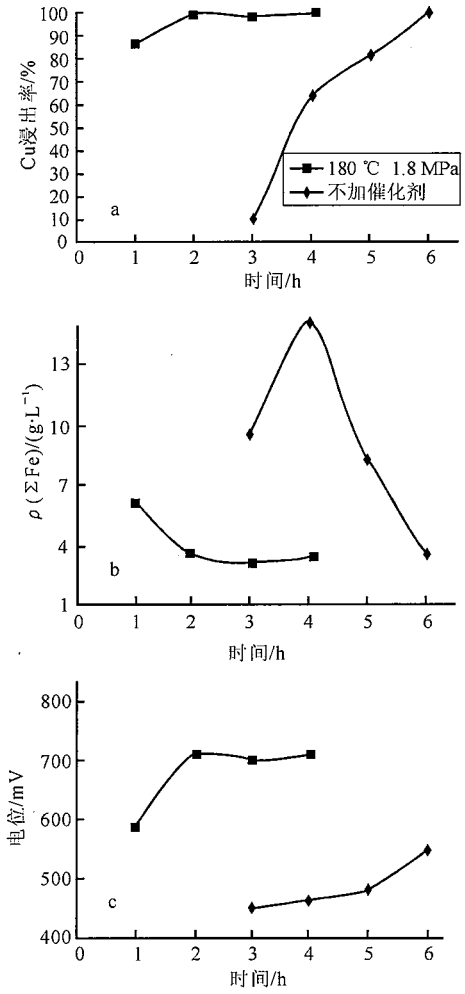
根据反应机理，催化剂的加入会使反应速度迅速增加，并可使系统氧化还原电位升高，在较低的温度和氧分压下，可将硫化物氧化。本试验，以加与不加催化剂分别进行试验（温度 180 ℃，氧分压 1.8 MPa，固液比为 1∶10），结果见图 3。

由图 3 可知：不加催化剂时，3 h 后才开始反应，6 h 后 Cu 浸出率才达到 99.8%，浸液中残留 $\rho(\sum Fe)$ 为 3.56 g/L；而加催化剂只需 2 h 反应即可达到此结果。不加催化剂浸液中电位值仅为 449 mV，6h 后才升至 548 mV，加催化剂后电位值为 592 mV，反应结束可达 713 mV；由此可见，氮类物的加入确实使反应在升高的氧化还原电位下进行，从而明显提高了反应速度。

2.3.2　催化剂用量试验

根据试验确定催化加压浸出时间为 2 h，在此条件下进行催化剂用量试验，结果见图 4。

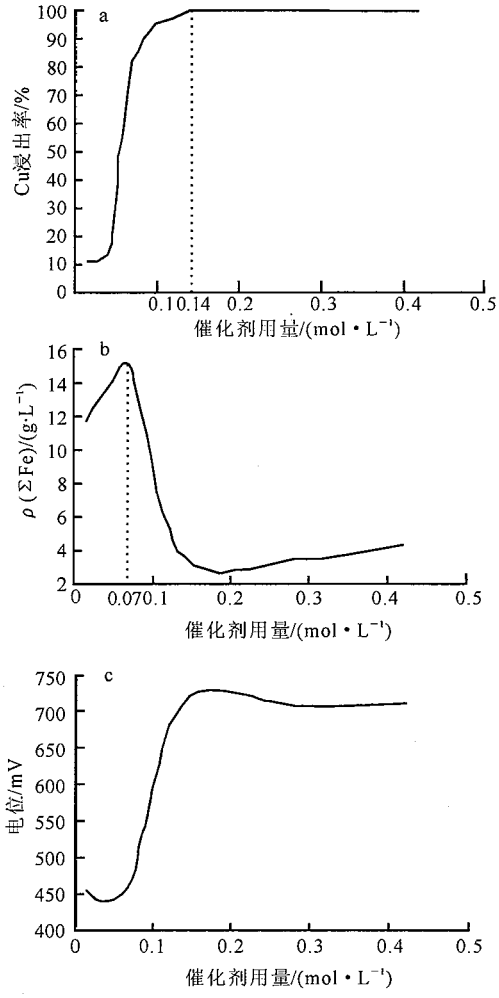
由图 4 可见：铜的浸出率随着催化剂用量的增加而增大，浸液中残留的 ∑Fe 在催化剂用量大于 0.07 mol/L 时迅速下降，超过 0.2 mol/L 时又逐渐上升；氧化还原电位随催化剂用量的增加而增加，当超过 0.2 mol/L 趋于不变。催化剂浓度为 0.14



a. Cu 浸出率;b. 浸液中残留∑Fe;c. 浸液电位。

图 3 催化剂对 Cu 浸出率、浸液中残留∑Fe 及氧化还原电位的影响

Fig. 3 Effect of catalyst on leaching rate of Cu, ∑Fe in solution, oxidation-reduction potential



a. Cu 浸出率;b. 浸液中残留∑Fe;c. 浸液电位。

图 4 催化剂用量对 Cu 浸出率、浸液中残留∑Fe 及浸液电位值的影响

Fig. 4 Effect of catalyst dosage on leaching rate of Cu, ∑Fe in solution, potential of solution

mol/L 时,铜的浸出率为 99.8%,浸液中残留的 $\rho(\sum Fe)$ 为 3.2 g/L,因此以此条件为宜。

2.4 固液比试验

固液比大,有利于铜的浸出,但影响作业效率;固液比小,会增加搅拌难度;适当的固液比是提高浸出效果的保证,在 180 ℃,氧分压 1.8 MPa,催化剂浓度 0.14 mol/L 条件下,确定固液比为 1∶6。

2.5 矿浆体积试验

釜腔的体积是一定的,矿浆所占体积越大,则氧气所占的体积就越小。因此,二者体积比例不当,浸出率必然下降,二者比例适当,可使浸出率达最大。由试验确定:矿浆与釜腔体积比在 1∶2 时 Cu 的浸出率基本维持在 99%以上,浸液中 $\rho(\sum Fe)$ 维持在 3～5 g/L;体积比大于 1∶2 时,Cu 浸出率急剧下降,残留的∑Fe 浓度上升,因为此时釜内空腔中氧气不足,导致压氧浸出效果不好。因此,矿浆与釜腔体积比为 1∶2 比较适宜。

2.6 金铜精矿中各元素浸出结果

由以上试验得出催化加压浸出适宜工作条件为:温度 180 ℃,氧分压 1.8 MPa,加压浸出时间 2 h,催化剂用量 0.14 mol/L,固液比 1∶6,矿浆与釜腔体积比为 1∶2。在此条件下,对金铜精矿进行加压氧化浸出,氧化渣采用自行研制的氯化浸金工艺(浸出条件:氯化剂用量 8 kg/t(矿样),浸液氯化

钠浓度 50 g/L，浸液 pH＝3，浸出时间 8 h，浸出温度为室温，固液比 1∶4)。浸出金、银综合试验结果：Cu 浸出率 99.4%、浸液残留 $\rho(\sum Fe)$3.52 g/L、氧化渣 $w(Au)57.19\times10^{-6}$、氧化渣 $w(Ag)192.9\times10^{-6}$、Au 氰化浸出率 98.2%、Ag 氰化浸出率 90.3%、浸金渣的质量分数为($\sum Fe$)38.24%。浸金渣 Fe 物相分析见图 5。

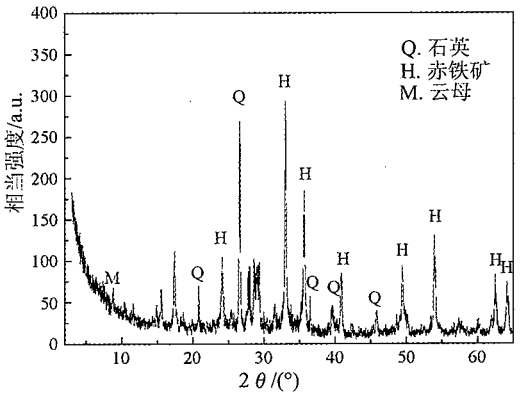


图 5　浸金渣 Fe 物相分析图

Fig. 5　Phase analysis of Fe in residue after gold leaching

3　结论

1)对浮选金铜精矿采用氮类物在水溶液介质中进行催化加压预处理，试验研究了温度、压力、反应时间、催化剂等对浸出行为的影响。结果表明：温度是决定因素，当温度确定之后，氧分压起主导作用。催化剂使反应氧化还原电位升高，反应速度加快，避免过高的温度和压力条件。浸出液最终 pH 为 0.03～0.31，为弱酸性，对设备腐蚀较轻。

2)试验优化了催化加压浸出的工艺条件，确定了工艺参数，充分研究了 Cu 与 Fe 在浸液中的分离及回收，Cu 浸出率达到 99.4%，浸液中残铁仅为 3.52 g/L，基本达到 Cu、Fe 分离；氧化渣采用自行研制的氰化浸金工艺，不产生含氰废水，Au、Ag 浸出率分别为 98.2%和 90.3%，浸金渣 $\sum Fe$ 的质量分数为 38.24%，物相分析以赤铁矿为主，可回收再利用。从工艺条件上保证了回收 Cu、Fe、Au、Ag 等多金属元素，说明该工艺作为难处理金铜精矿的预处理工艺是可行的，还可扩大到其它含多金属类型的难处理金精矿的应用上。

3)该法对硫的氧化为完全氧化，硫以硫酸盐形式存在于工艺废水中，使加压浸出工艺过程简单，废水中的硫酸盐可以化工技术、膜技术和生物技术回收利用。

参考文献(References)：

[1] 邱廷省，聂光华，尹艳芬，等. 硫化铜矿加压预氧化浸出行为的研究[J]. 矿冶工程，2008，4(2)：56－59.
QIU Ting-sheng, NIE Guang-hua, YIN Yan-fen, et al. Study on pressure preoxidation leaching process of copper sulphide ores[J]. Mining and Metallurgicall Enginieering, 2008, 4(2):56－59.

[2] Li Qingcui, Li Dengxin, Qian Fangjun. Pre-oxidation of high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate by ozoneand ferric ions in acidic media[J]. Hydrometallurgy, 2009(1):61－66.

[3] 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)：1305－1308.
YANG Hong-ying, TONG Lin-lin, YIN Shu-yan. Experimental investigation on pressure preoxidation for refractory gold concentrate in Hunan with cyaniding leaching[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2007, 28(9):1305－1308.

[4] Gericke M, Pinches A, Rooyen J V van. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate using an extremely thermophilic culture[J]. Int J Miner Process, 2001, 62:243－255.

[5] 黄怀国. 从含铜金精矿综合回收金银铜硫的湿法冶金工艺研究[J]. 黄金科学技术，2004，12(2)：27－34.
HUANG Huai-guo. Comprehensive recovery of Au、Ag、Cu and S_0 from copper-bearing gold concentrate using hydrometallurgical metnod[J]. Gold Science and Technology, 2004, 12(2):27－34.

[6] 孙全庆. 难处理金矿石的碱法加压氧化预处理[J]. 湿法冶金，1999，6(2)：14－18.
SUN Quan-qing. Technology in high pressure oxidation of alkali-pretreated for refractory gold ores[J]. Hydromentallurgy of China, 1999, 6(2):14－18.

[7] 王永慧. 铜矿石和精矿氮类物催化加压浸出的应用与经济估算[J]. 中国有色冶金，2009(1/2)：61－69.
WANG Yong-hui. The application ang economics of NSC catalyzed pressure leaching of copper ores and concentrates[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2009(1/2):61－69.

[8] 张凤君，马玖彤，李滦宁，等. 硫化矿中铜镍的浸取研究[J]. 长春科技大学学报，1998，28(2)：231－234.
ZHANG Feng-jun, MA Jiu-tong, LI Luan-ning, et al. Study on leaching technology of Cu and Ni from brassil[J]. Journal of Changchun University of Science and Technology, 1998, 28(2):231－234.