

缅甸某高硫高砷金矿碱浸预处理工艺研究

张文杰, 赵 瑜, 童 雄, 张胜东, 谢 贤*

(昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南省金属尾矿资源二次利用工程研究中心, 昆明 650093)

摘 要: 针对缅甸某高硫高砷金矿中毒砂和黄铁矿包裹金浸出率低的问题, 采用碱浸预处理工艺处理该矿石。确定了磨矿时间、固液比等工艺条件, 重点考察预处理过程中的 pH、催化剂 ZNT 用量、时间、氧化剂用量等因素对金浸出率的影响。结果表明, 用 NaOH 调节 pH=13, 磨矿细度-38 μm 含量占 90%, 再添加 10 kg/t 催化剂 ZNT, 40 kg/t 氧化剂 H_2O_2 , 在固液比 1:6 的条件下预处理 12 h, 能有效去除包裹金的硫和砷。预处理后的矿样在浸金药剂(1[#]金虎提金剂) 20 kg/t、矿浆 pH=13 的条件下浸出 24 h, 金浸出率提高了近 30 个百分点。

关键词: 有色金属冶金; 高硫高砷; 金矿; 碱浸

中图分类号: TD953 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2021)03-0051-07

Study on the alkaline leaching pretreatment technology of a high-sulfur and high-arsenic gold mine in Myanmar

ZHANG Wen-jie, ZHAO Yu, TONG Xiong, ZHANG Sheng-dong, XIE Xian*

(Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Yunnan Province Engineering Research Center for Reutilization of Metal Tailings Resources, Kunming 650093, China)

Abstract: Aiming at the low leaching rate of arsenopyrite and pyrite-coated gold in a high-sulfur and high-arsenic gold mine in Myanmar, an alkaline leaching pretreatment process were developed to treat the gold mine. The effects of grinding time, solid-liquid ratio, pretreatment pH, catalyst ZNT dosage, pretreatment time, oxidant dosage and other factors on the gold leaching rate were investigated. The results showed that sulfur and arsenic encapsulating gold were effectively removed under the following conditions: adjusting pH=13 using NaOH, the grinding fineness -38 μm content accounted for 90%, adding 10 kg/t of catalyst ZNT and 40 kg/t of oxidant H_2O_2 , pretreating with 1:6 of solid-liquid ratio for 12 h. After pretreatment, The pre-treated ore samples were leached for 24 hours under the conditions of 20 kg/t of gold leaching agent (1[#] Jinhu gold extracting agent) and slurry pH=13, and the gold leaching rate increased by nearly 30 percentage points.

Key words: non-ferrous metallurgy; high sulfur and high arsenic; gold ore; alkaline leaching

黄金作为重要的战略性资源在材料、货币、首饰等领域有着广泛应用, 同时在社会的发展中有重要地位^[1-2]。金矿作为不可再生资源, 随着全球对黄金需求的不断增加, 资源日益枯竭, 易处理加工的金矿资源日渐贫瘠, 难处理金矿已成为主要资源来

源^[3-4]。提高难处理金矿的选别工艺, 对黄金产业的可持续发展具有重大意义。

高硫高砷金矿是一种常见难处理金矿, 由于含有大量毒砂、硫化矿等物质, 将金包裹其中, 导致裸露在外金大幅减少, 直接浸出往往效果较差, 达

收稿日期: 2021-01-06

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U1802252)

第一作者: 张文杰, 男, 博士研究生, 研究方向: 稀贵金属提取分离纯化。E-mail: 18088266534@163.com

*通信作者: 谢 贤, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 矿物加工工程。E-mail: kgxianxie@126.com

不到预期^[5-7]。在处理这类金矿时,往往需要进行预处理,抑制或消除砷硫物质对浸出过程的干扰和影响。其中,焙烧氧化法由于操作简便、工艺成熟而被广泛应用^[8]。在高温条件下,使金包裹体被打开,金能暴露出来,为浸出奠定基础。孙聪等^[9]采用两段焙烧工艺处理高硫高砷金矿,先在 550℃条件下焙烧 1 h,再提高温度至 700℃焙烧 1 h,有效破坏包裹金结构,再在氰化钠用量 6 kg/t 的条件下浸出 48 h,金浸出率超过 90%。杨永斌等^[10]将经过硫酸熟化预处理的高硫砷金矿进行焙烧氧化,在 250℃条件下熟化 1 h,能有效降低金矿中 Fe 的含量,金浸出率 97.5%。虽然焙烧氧化法对高硫高砷金矿的适应性强,但也存在过烧现象,金容易被氧化物二次包裹,降低后续的浸出率,同时焙烧会产生大量 SO₂ 和 As₂O₃ 等有毒气体,污染环境,回收利用难度大^[11-12]。除了焙烧氧化法,还有湿法氧化法、浮选法、电积法等^[13-16]。虽然这些预处理手段能提高金浸出率,但存在工艺不够成熟、成本较高等弊端。田树国^[17]在常温常压下碱浸预处理高砷金矿,以双氧水和高锰酸钾作助剂能有效提高砷的脱除率,预处理后的金矿金浸出率达到 84%,也为后续类似金矿预处理提供参考。

缅甸某金矿经浮选选硫后金精矿的初步工艺矿物学分析表明,硫和砷质量分数均超过 25%,属于

典型高硫高砷金矿,传统焙烧氧化法会产生大量 SO₂ 和 As₂O₃ 等有毒气体,不仅使生产操作环境恶劣,还污染环境。因此,急需新的预处理工艺来处理该金矿。本文采用碱浸预处理工艺,提高该金矿金的浸出率,为类似高硫高砷金矿预处理提供借鉴。

1 实验部分

1.1 实验原料

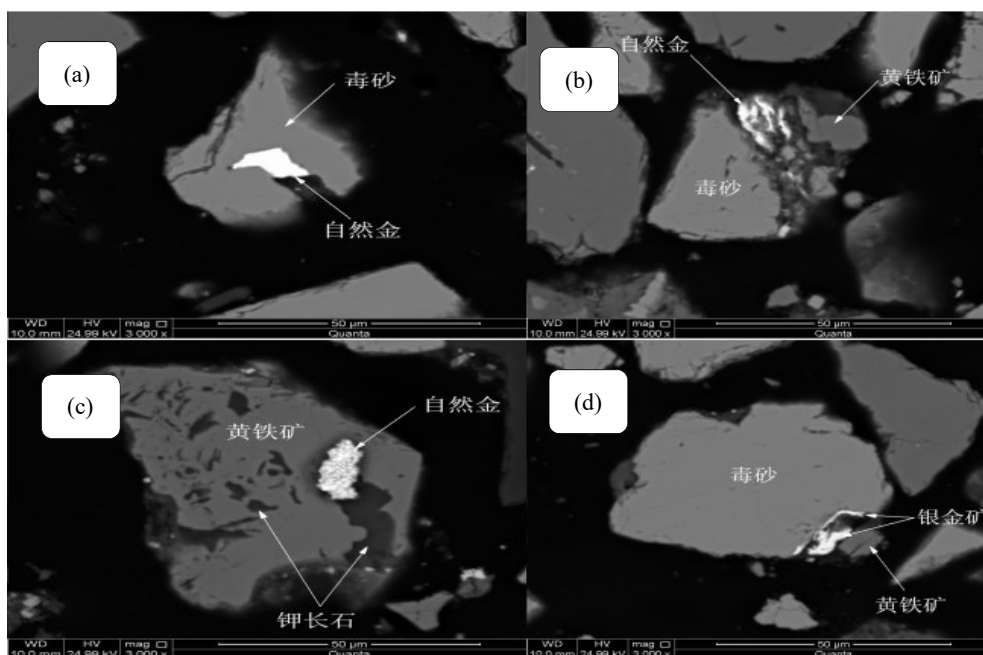
实验用试剂均为工业级试剂。实验所用金矿来源于缅甸某地区,经过浮选选硫后的金精矿,其化学成分列于表 1。根据元素含量推测精矿中主要金属矿物有毒砂(FeAsS)和黄铁矿(FeS₂)。试料金品位较高,达到 28 g/t,此外,砷、硫含量均很高,属于典型高硫高砷型难处理金矿。

在此基础上,对金精矿进行扫描电镜(SEM)分析,探究金矿物的嵌布特征,结果如图 1 所示。

表 1 金矿的化学成分

Tab.1 Chemical composition of gold ore

元素	Au	Ag	As	S	Fe	C	Pb
含量	28.0 g/t	34.4 g/t	25.74%	25.75%	32.54%	0.64%	1.00%
元素	Zn	Cu	Si	Ca	Mg	Al	
含量	0.74%	0.118%	2.39%	0.058%	0.045%	0.55%	



(a). 自然金包裹于毒砂中(Natural gold is wrapped in arsenopyrite); (b). 自然金包裹于毒砂和黄铁矿中(Natural gold is wrapped in arsenopyrite and pyrite); (c). 自然金包裹于黄铁矿中(Natural gold is wrapped in pyrite); (d). 银金矿包裹于毒砂中(Silver-gold ore is wrapped in arsenopyrite)

图 1 金矿的 SEM 图像 Fig.1 SEM images of gold mine

由图1可见,自然金、银金矿与毒砂、黄铁矿的共生关系极为紧密,多数以包裹体形式包裹于毒砂和黄铁矿颗粒中或沿毒砂、黄铁矿裂隙分布;部分与毒砂、黄铁矿连生;少量以单体颗粒形式存在。

1.2 实验方法

称取 100 g 混合均匀矿样至球磨机中,同时向磨机中加入 5 g 氢氧化钠(pH=13),一定量催化剂(ZNT)和氧化剂,磨至粒度 $-38\mu\text{m}$ 的占比超过 90%以上。再向磨好的矿浆中加入一定量水在不同固液比条件下充分反应浸出,待浸出结束后,将滤渣洗涤 3 次至中性,置于恒温干燥箱中干燥,烘干后制样,测定渣中金含量,计算金的浸出率。实验流程如图 2 所示。

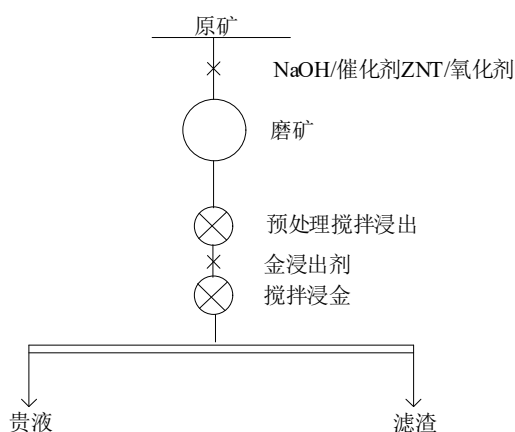


图2 金矿预处理浸出实验流程图

Fig.2 Flow chart of gold ore pretreatment leaching experiment

2 结果与讨论

2.1 磨矿时间对粒径的影响

原矿样 100 g, 在相同的条件下置于球磨机中。考察不同磨矿时间对原矿粒级的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 随着磨矿时间增加, $-38\mu\text{m}$ 粒级矿样占比逐渐增加, $+38\sim 75\mu\text{m}$ 和 $+75\mu\text{m}$ 粒级矿样逐渐减少。当磨矿时间为 20 min 时, $-38\mu\text{m}$ 粒级矿样占比超过 90%, 达到 92.95%。因此, 磨矿时间控制在 20 min 最佳。

2.2 磨矿时间对金浸出率的影响

固定磨矿浓度 50% (磨矿调碱用 5 g NaOH)、浸出液固比 6:1、催化预处理时间 24 h、浸出时间 24 h、催化剂用量 10 kg/t (磨机加药)、浸出剂(1#金虎提金剂)用量 20 kg/t 等条件不变, 不同磨矿时间对金浸出率影响, 如图 4 所示。

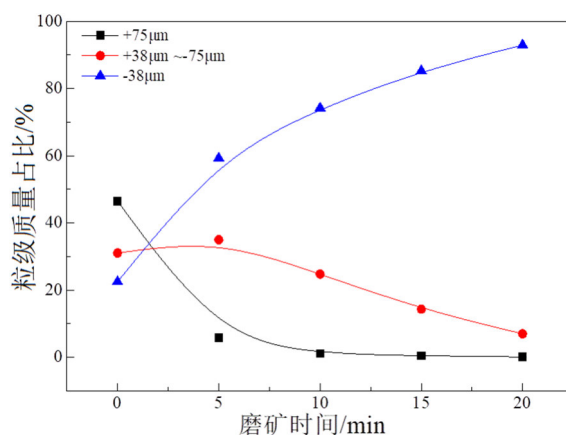


图3 磨矿时间对粒级的影响

Fig.3 The influence of grinding time on particle size

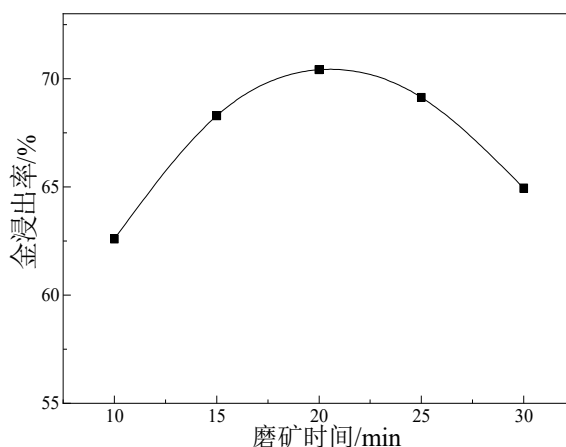


图4 磨矿时间对金浸出率的影响

Fig.4 The influence of grinding time on gold leaching rate

由图 4 可见, 随着磨矿时间增加, 金浸出率先增加再降低, 在磨矿时间为 20 min 时, 金的浸出率达到最大值 70.72%。这主要是由于随着磨矿时间增加, 使包裹金表面被充分破坏, 裸露在外的金占比逐渐增加, 因此浸出率会显著提高。当磨矿时间进一步增加时, 原矿粒级过细, 比表面积过大, 一定程度上吸附浸出药剂, 从而降低金浸出率。

2.3 固液比对金浸出率的影响

固定磨矿浓度 50% (磨矿调碱 5 g NaOH)、磨矿时间 20 min、催化预处理时间 24 h、浸出时间 24 h、催化剂用量 10 kg/t (磨机加药)、浸出剂(1#金虎提金剂)用量 20 kg/t、pH=13 不变。考察固液比对金浸出率的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5 可见金浸出率随着固液比的增加而提高, 当固液比为 1:6 时, 金浸出率达到最佳(72.56%)。

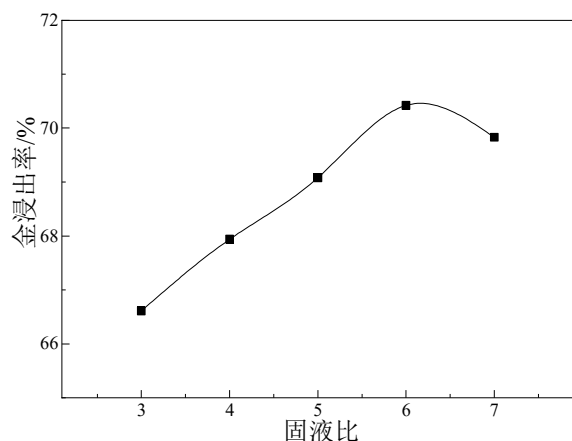


图 5 固液比对金浸出率的影响

Fig.5 The effect of solid-liquid ratio on gold leaching rate

2.4 是否预处理对比实验

在磨矿时间 20 min、磨矿浓度 50%(磨矿调碱 5 g NaOH)、浸出液固比 6:1、搅拌速度 800 r/min、浸出时间 24 h 等浸出条件相同情况下,对一组原矿在催化预处理时间 12 h、催化剂(ZNT)用量 10 kg/t 条件下进行预处理。分析预处理对原矿金浸出率的影响,结果如表 2 所列。相比于不预处理直接浸出,预处理后金的浸出率提高 20 个百分点以上,故该矿需进行氧化预处理。

表 2 是否预处理对金浸出率的影响

Tab.2 The impact of pretreatment on gold leaching rate

预处理	浸出后质量/g	浸出后金含量/(g/t)	金浸出率/%
是	92.79	9.1	70.79
否	91.21	16.9	46.81

2.5 预处理条件优化实验

2.5.1 预处理 pH 对金浸出的影响

维持磨矿浓度 50%(磨矿调碱 5 gNaOH)、磨矿时间 20 min、催化预处理时间 24 h、浸出时间 24 h、催化剂(ZNT)用量 10 kg/t (磨机加药)、浸出剂(1#金虎提金剂)用量 20 kg/t、浸出 pH=13 等条件不变,分别考察氢氧化钠和氧化钙作预处理 pH 调节剂对金和砷浸出率的影响,结果如图 6 和表 3 所示。

由图 6 和表 3 可见,氢氧化钠调碱时,砷和金浸出率随着 pH 增加而增加;氧化钙调碱时,出现砷和金浸出率的显著降低,且发现浸出渣质量大于最初原矿用量 100 g,其原因可能在于:钙的加入导致体系中浸出的砷形成大量砷酸钙沉淀进入浸渣;砷酸钙在矿石表面的吸附罩盖钝化了砷和金的氧化浸出,导致浸出指标下降。综上所述,确定预处理

表 3 预处理 pH 对砷浸出率的影响

Tab.3 The influence of pretreatment pH on arsenic leaching rate

预处理 pH	浸出后质量/g	浸出后砷含量/%	砷浸出率/%
10	97.11	21.2	20.02
11	96.68	20.4	23.37
12	93.32	18.7	32.20
13	91.43	17.5	37.84
11(CaO)	109.14	20.6	12.65
12(CaO)	109.88	21.1	9.93

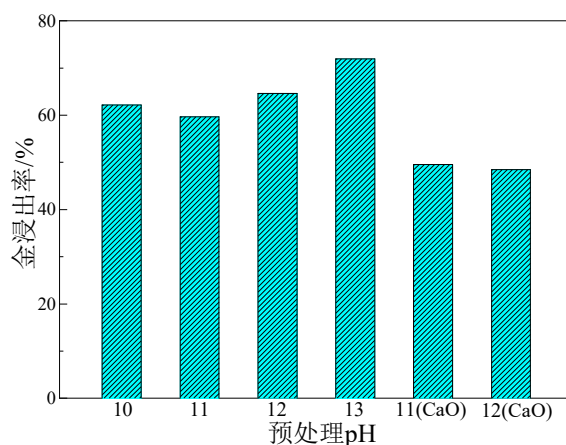


图 6 预处理 pH 对金浸出率的影响

Fig.6 The influence of pretreatment pH on gold leaching rate

在氢氧化钠调节 pH=13 的强碱条件下进行。

2.5.2 预处理催化剂(ZNT)用量对金浸出的影响

在磨矿浓度 50%(磨矿调碱 5 gNaOH)、磨矿时间 20 min、预处理 24 h、浸出时间 24 h、浸出剂(1#金虎提金剂)用量 20 kg/t、浸出 pH=13 不变的情况下,改变预处理催化剂 ZNT 用量,考察其对金浸出率的影响,结果如图 7 所示。

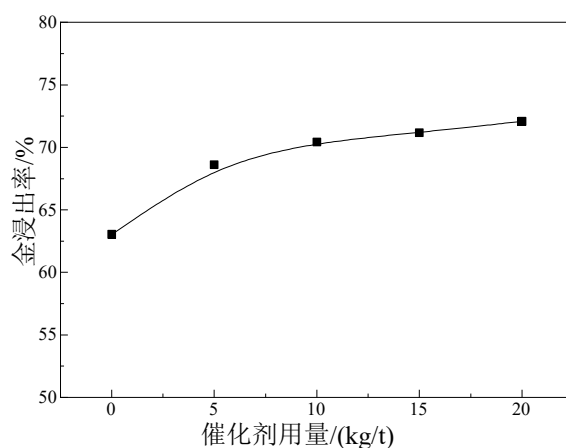


图 7 ZNT 用量对金浸出率的影响

Fig.7 The influence of ZNT dosage on gold leaching rate

ZNT 催化剂具有一定氧化性,在磨矿磨矿过程中能氧化部分包裹与金的硫和砷,使金的裸露率增加。由图 7 可见,随着催化剂用量增加,金浸出率先显著上升,催化剂用量超过 10 kg/t 后增幅减小。综合考虑,确定催化剂用量 10 kg/t 为最佳。

2.5.3 预处理时间对金浸出率影响

保持磨矿浓度 50%(磨矿调碱 5 gNaOH)、磨矿时间 20 min、浸出时间 24 h、催化剂用量 10 kg/t、浸出剂(1#金虎提金剂)用量 20 kg/t、浸出 pH=13 等条件不变,考察预处理时间对金浸出率的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可见,随着预处理时间增加,金浸出率先显著上升,超过 12 h 后基本保持不变;综合考虑,确定预处理浸出时间为 12 h。

2.5.4 氧化剂对金浸出率的影响

保持磨矿浓度 50%(磨矿调碱 5 gNaOH)、磨矿时间 20 min、浸出时间 24 h、催化剂用量 10 kg/t、浸出剂(1#金虎提金)用量 20 kg/t、浸出 pH=13 等条件不变,对比分析氧化剂双氧水、次氯酸钠、次氯

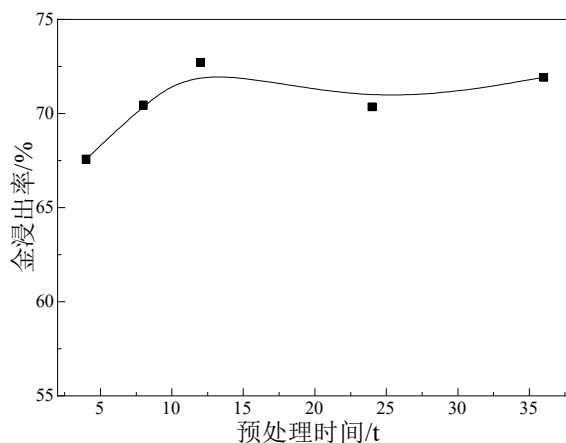
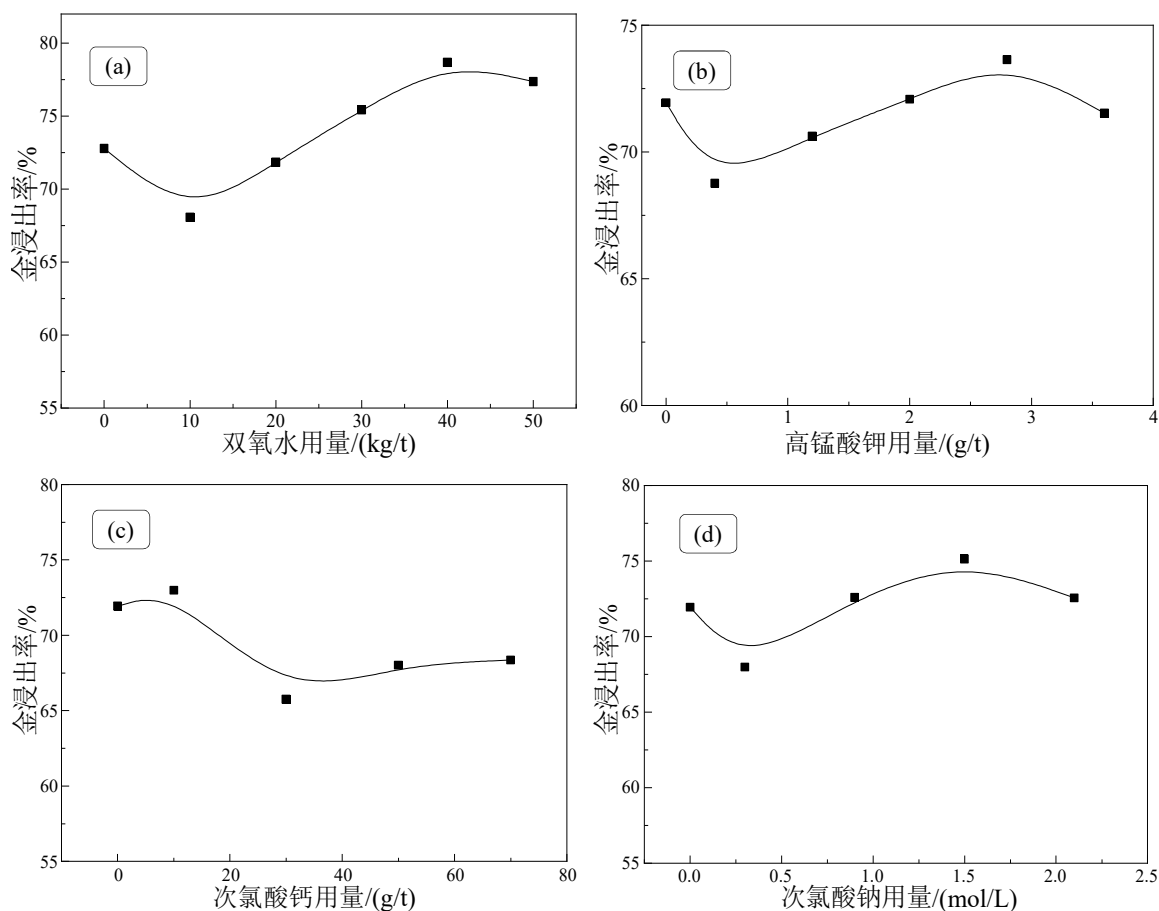


图 8 预处理时间对金浸出率的影响

Fig.8 The effect of pretreatment time on gold leaching rate

酸钙和高锰酸钾用量对金浸出率的影响,实验结果如图 9 所示。氧化剂的添加能有效提高附着与金表面硫和砷的溶解,裸露的金能与浸出剂直接结合,从而提高浸出率。



(a). H₂O₂; (b). KMnO₄; (c). Ca(ClO)₂; (d). NaClO

图 9 不同氧化剂用量对金浸出率影响

Fig.9 The influence of different oxidant dosages on gold leaching rate

由图 9 可知,随着氧化剂用量增加,金回收率基本均表现出先下降,再上升然后趋于稳定。其中,次氯酸钙作氧化剂时,对金浸出率提升效果较弱。比较 4 种氧化剂指标发现,双氧水用量 40 kg/t 时可取得最好浸出率,为 78.69%。

在此基础上,进一步探究了氧化剂加药点对金浸出率的影响。在其它条件不变的情况下,对比分析氧化剂在磨矿前和磨矿后添加对金浸出率的影响,结果见表 4。由表 4 可知,在磨矿前加氧化剂,可比磨矿后加氧化剂提高金浸出率约 2 个百分点,这表明磨矿过程强化了双氧水的氧化作用。实验中将氧化剂加在磨机中。

表 4 预处理氧化剂加药点对金浸出率影响

Tab.4 Effect of pretreatment oxidant dosing point on gold leaching rate

氧化剂 加药点	浸出后 质量/g	浸出后 金含量/(g/t)	金浸出率/%
磨矿前	92.79	7.3	76.51
磨矿后	91.21	8.1	74.44

3 结论

1) 缅甸高硫高砷金矿经磨矿后直接浸出效果较差,在磨矿时间 20 min、浸出液固比 6:1、搅拌速度 800 r/min、浸出时间 24 h 的条件下直接浸出,金的浸出率仅为 46.8%。

2) 预处理实验表明,在磨矿细度-38 μm 含量超过 90%,固液比 6:1,催化剂(ZNT) 10 kg/t,氧化剂双氧水 40 kg/t,氢氧化钠调浆 pH=13 的条件下,充分预处理 12 h。再采用 20 kg/t 浸出剂(1#金虎提金剂)提金,经过 24 h 浸出后,金浸出率达到 76.51%,增加了近 30 个百分点。

参考文献:

[1] 李骞,董斯宇,许瑞,等. 金矿提金技术及其研究进展[J]. 黄金, 2020, 41(9): 86-101.
LI Q, DONG S Y, XU R, et al. Gold extraction technology from gold mines and its research progress [J]. Gold, 2020, 41(9): 86-101.

[2] 邱显扬,梁冬云,洪秋阳,等. 难处理金矿石的工艺矿物学及可选冶特性分析[J]. 贵金属, 2020, 41(2): 36-44.
QIU X Y, LIANG D Y, HONG Q Y, et al. Analysis of technological mineralogy and optional smelting character-

istics of refractory gold ore [J]. Precious Metals, 2020, 41(2): 36-44.

- [3] CLEMENT O, ERIC A A, SHADRACH F, et al. Adsorption studies of sulphidic refractory gold ore [J]. Powder Technology, 2020, 375: 310-316.
- [4] Anon. Significantly reduce cyanide consumption in refractory gold-ore treatment [J]. Chemical Engineering, 2020, 127(8): 9-15.
- [5] 孙敏,谷晓恬,朱一民,等. 陕西某难处理金矿预处理-浸出试验研究[J]. 金属矿山, 2020(8): 97-101.
SUN M, GU X T, ZHU Y M, et al. Pretreatment of a refractory gold mine in Shaanxi: Experimental study on leaching [J]. Metal Mine, 2020(8): 97-101.
- [6] 贾玉娟. 高砷高硫金矿焙砂碱介质物相重构及非氰浸金[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
JIA Y J. Alkali-medium phase reconstruction and non-cyanide leaching of gold in calcine of high-arsenic and high-sulfur gold mine [D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [7] 曾冠武. 高铁高硫砷金精矿焙砂除铁提金技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
ZENG G W. Research on the technology of removing iron and gold from high-iron, high-sulfur, arsenic gold concentrate calcine [D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [8] 杨绍晶,刘全军,罗帅. 高砷金精矿硫代硫酸盐浸出试验研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9(12): 55-61.
YANG S J, LIU Q J, LUO S. Experimental study on thiosulfate leaching of high arsenic gold concentrate [J]. Nonferrous Metal Engineering, 2019, 9(12): 55-61.
- [9] 孙聪,林明国,刘大学,等. 高砷高硫金精矿回收有价金属工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(12): 52-55.
SUN C, LIN M G, LIU D X, et al. Research on the recovery of valuable metals from high-arsenic and high-sulfur gold concentrate [J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2016 (12): 52-55.
- [10] 杨永斌,曾冠武,李骞,等. 高硫砷金矿焙砂的硫酸熟化法预处理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 24(9): 2380-2386.
YANG Y B, ZENG G W, LI Q, et al. Pretreatment of high-sulfur-arsenic gold calcine by sulfuric acid curing method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 24(9): 2380-2386.

- [11] 张雁, 李骞, 杨永斌, 等. 含硫砷金矿一段焙烧脱除硫和砷的热力学研究[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 52-57.
ZHANG Y, LI Q, YANG Y B, et al. Thermodynamic study on the removal of sulfur and arsenic from sulfur-containing arsenic gold mine by roasting [J]. Precious Metals, 2017, 38(2): 52-57.
- [12] 马书妍. 含砷金矿的预处理及多金属回收[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
MA S Y. Pretreatment and polymetallic recovery of arsenic-bearing gold deposits [D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [13] 黄中省, 伍赠玲, 邹刚, 等. 难处理金精矿生物氧化-氯化炭浸法提金试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(3): 34-38.
HUANG Z S, WU Z L, ZOU G, et al. Bio-oxidation of refractory gold concentrate by carbon monochloride leaching method for gold extraction [J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2011(3): 34-38.
- [14] 张永禄, 王成彦, 陈永强, 等. 高砷铋金精矿矿浆电解生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(11): 16-20.
ZHANG Y L, WANG C Y, CHEN Y Q, et al. Production practice of slurry electrolysis of high arsenic and antimony gold concentrate [J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2014(11): 16-20.
- [15] 孙留根. 难处理金矿提金的现状及发展趋势[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(4): 38-42.
SUN L G. Current status and development trend of gold extraction from refractory gold mines [J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2015(4): 38-42.
- [16] 彭晓. 某含碳高砷微细粒金矿提金工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
PENG X. Research on gold extraction technology from a carbon-containing high-arsenic fine-grained gold mine [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [17] 田树国. 高砷金矿常温常压碱浸预处理工艺研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2008.
TIAN S G. Normal temperature and pressure alkaline leaching pretreatment technology of high-arsenic gold mine [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2008.

上接第【50】页

- [6] 赵雨, 王欢, 贺小塘, 等. 硫酸加压溶解法从氧化铝基废催化剂中回收铂[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 37-40.
ZHAO Y, WANG H, HE X T, et al. Recovering platinum from alumina-based spent catalysts by sulfuric acid pressure dissolution [J]. Precious Metals, 2016, 37(2): 37-40.
- [7] 董海刚, 赵家春, 杨海琼, 等. 铵盐焙烧-酸浸法从石油重整废催化剂中富集回收铂的研究[J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 23-27.
DONG H G, ZHAO J C, YANG H Q, et al. Enrichment and recovery of Pt from spent petroleum reforming catalyst by ammonium salt roasting-acid leaching process [J]. Precious Metals, 2014, 35(S1): 23-27.
- [8] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013.
LIU S J. Metallurgy of platinum group metals [M]. Changsha: Central South University Press, 2013.
- [9] 陈景. 铂族金属氧化还原反应的规律[J]. 贵金属, 1991, 12(1): 7-16.
CHEN J. Some rules on redox reaction of platinum group metals [J]. Precious Metals, 1991, 12(1): 7-16.
- [10] 赵家春, 吴跃东, 童伟锋, 等. 高纯铂制备技术研究进展[J]. 贵金属, 2020, 41(1): 92-97.
ZHAO J C, WU Y D, TONG W F, et al. Research progress on preparation of high purity platinum [J]. Precious Metals, 2020, 41(1): 92-97.
- [11] 全国化学标准化技术委员会无机化工分会. 工业铝酸钠: HG/T 4518-2013 [S]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
SAC/TC63/SC1. Sodium aluminate for industrial use: HG/T 4518-2013 [S]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.