

选冶试验

难处理金矿的球团包衣焙烧预氧化法研究

杨 强, 郭 民

(中国地质科学院, 北京 100037)

摘要:本文讨论了一种用于含硫砷碳难浸金矿的全新预处理方法—球团包衣焙烧氧化法。该过程的最大特点是在精矿和粘接剂形成的球团外侧覆盖一层由硫砷固定剂组成的包衣层。球团焙烧氧化产生的二氧化硫和三氧化二砷气体以硫酸钙和砷酸钙的形式被固定在包衣层中, 没有二氧化硫和三氧化二砷扩散到大气, 不需要烟气净化设施, 不会产生环境污染。总结了反应的热力学数据。试验所得指标为: 硫固定率大于 99.98%, 砷固定率大于 99.99%, 焙砂产率 74% (相对精矿), 去衣金损失率 0.63%, 焙砂金浸出率 91.71%~92.84%, 优于普通焙烧氧化法的 78.63%。

关键词:难处理金矿; 球团; 包衣; 焙烧

中图分类号: TD953 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2001)02-0001-06

1 前 言

黄铁矿、砷黄铁矿是最常见的载金矿物, 金以微细粒状包裹在黄铁矿、砷黄铁矿的矿物结构中。直接氰化不能有效地回收金, 因为金不能与氰化物溶液接触。欲从中提取金, 通常先进行预处理, 破坏包裹着金的黄铁矿、砷黄铁矿的结构, 使金解离, 氰化浸出时才能溶解回收。

国内外对这类金矿的预处理方法有广泛研究, 已发明多种预处理方法。主要有焙烧氧化法, 加压加热氧化法, 细菌氧化法及化学氧化法等。工业应用的预处理方法, 主要是焙烧氧化法, 少量使用加压加热氧化法和细菌氧化法。

焙烧氧化法虽然排放二氧化硫和三氧化二砷, 污染环境, 但仍然是目前处理含硫砷金矿的主要手段, 因为其优点也很明显。为了消

除或减少焙烧过程排放二氧化硫和三氧化二砷等有毒气体, 人们对焙烧氧化法作了很多研究, 发明了固硫固砷焙烧氧化法^[1~2]、球团焙烧氧化法^[13~15]、^[17~20]及富氧焙烧氧化法^[16]等新方法新工艺, 其共同点是减少了生产过程中气体的生成量, 使部分硫砷以盐的形式固定在焙砂中。

固硫固砷焙烧氧化法和石灰球团焙烧氧化法有三个主要问题: 一是与传统的焙烧氧化法的工艺流程基本相同, 硫砷固定不彻底, 仍然需要净化处理; 二是硫砷固定物(主要是 CaSO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$)与焙砂混合在一起, 不能有效分离, 在后续氰化提金工序中, 容易结垢^[11], 影响了工序的流畅; 三是硫砷固定物中存在耗氧耗氰成分(如 CaS 、 CaSO_3 等), 影响金的浸出, 增加药品消耗。

2 球团包衣焙烧氧化法

收稿日期: 2000-08-01

作者简介: 杨强(1961—), 男, 副研究员, 中国地质科学院副院长, 多年从事矿产综合利用研究和管理工

针对已有焙烧氧化法存在的缺点,我们发明了球团包衣焙烧氧化法。试验证明,某含砷硫化物金精矿采用球团包衣焙烧氧化法处理,其硫砷固定率大于 99.9%。

2.1 球团包衣焙烧氧化法的理论基础

黄铁矿、砷黄铁矿在有氧存在的条件下焙烧会发生氧化分解反应,生成气态二氧化硫、三氧化二砷及固态的铁氧化物。

碱金属氧化物(如 CaO)在一定温度下与气态的二氧化硫、三氧化二砷接触,发生化学合成反应,生成硫酸盐和砷酸盐(硫酸盐化和砷酸盐化)。

球团包衣焙烧氧化法与球团焙烧氧化法的最大区别在于,前者的球团分为内外两部分,内核是矿粉、粘结剂的混合物,在内核的外部有一层连续覆盖的、有一定厚度的、由硫砷固定剂组成的包裹层(称为包衣层)。包衣层的存在确保球团内部硫砷化物氧化时生成的气体在向外部扩散时被固定剂捕获,实现彻底固定硫砷。

球团焙烧氧化法之所以硫砷固定率不到 100%,是因为在球团的表层若干 mm 范围内的硫砷是固定不住的。

2.2 球团包衣焙烧氧化法的工艺流程

球团包衣焙烧氧化法包括原料制备、配料、混合料制粒、球团包衣、包衣球干燥、焙烧、焙烧球去衣及氰化提金等工序。

2.3 球团包衣焙烧氧化法的热力学分析

表 1 给出了黄铁矿氧化时可能发生的化学反应、氧化产物、硫酸盐化时可能发生的化学反应以及这些化学反应的吉布斯(Gibbs)自由能。

表 2 给出了砷黄铁矿氧化时可能发生的化学反应、氧化产物、砷酸盐化时可能发生的化学反应以及这些化学反应的吉布斯(Gibbs)自由能。

从表 1 吉布斯自由能相对大小上推断,黄铁矿氧化时,式 3 是主要的最先开始的反应。

黄铁矿的氧化反应是非基元反应,如果

表 1 与黄铁矿氧化、氧化产物硫酸盐化有关的化学反应方程式及吉布斯自由能数据

序号	反应式	$\Delta G=A+BT(kJ/mol)$
1	$SO_2+1/2O_2=SO_3$	$-97+0.09T$
2	$FeS_2+11/4O_2=1/2Fe_2O_3+2SO_2$	$-838+0.545T$
3	$FeS_2+8/3O_2=1/3Fe_3O_4+2SO_2$	$-811+0.072T$
4	$Fe_3O_4+1/4O_2=3/2Fe_2O_3$	$-81-0.022T$
5	$FeS_2+O_2=FeS+SO_2$	$-237+0.021T$
6	$FeS+2O_2=FeSO_4$	$-838+0.384T$
7	$FeS+5/3O_2=1/3Fe_3O_4+SO_2$	$-574+0.151T$
8	$Fe_2O_3+3SO_2+3/2O_2=Fe_2(SO_4)_3$	$-908+0.854T$
9	$Fe_2O_3+2SO_2+1/2O_2=2FeSO_4$	$-467+0.573T$
10	$FeSO_4+1/2SO_2+1/2O_2=1/2Fe_2(SO_4)_3$	$-199+0.175T$
11	$Ca(OH)_2=CaO+H_2O$	$112-0.145T$
12	$CaO+SO_2=CaSO_3$	$-241+0.215T$
13	$CaO+SO_2+1/2O_2=CaSO_4$	$-505+0.302T$
14	$Ca(OH)_2+SO_2=CaSO_3+H_2O$	$-175+0.185T$
15	$Ca(OH)_2+SO_2+1/2O_2=CaSO_4+H_2O$	$-438+0.295T$
16	$CaSO_3+1/2O_2=CaSO_4$	$-263-0.106T$

焙烧时间足够长,氧气供给量足够多,黄铁矿的最终氧化产物是大量赤铁矿,少量硫酸亚

铁(式 6 和 9)及硫酸铁(式 8 和 10)。

黄铁矿氧化的气体产物二氧化硫扩散到

包衣层时,将会与固定剂发生硫酸盐化反应。

熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 约在 770K 开始分解(式 11)。当温度高于熟石灰分解温度时,除了熟石灰吸收二氧化硫外,生石灰 CaO 也能

吸收二氧化硫生成硫酸钙(式 13,800K 的平衡常数约为 10^{17})和亚硫酸钙(式 12,800K 平衡常数约为 $10^{4.5}$)。

与黄铁矿的氧化反应一样,砷黄铁矿的

表 2 与砷黄铁矿氧化、氧化产物砷酸盐化有关的化学反应方程式及吉布斯自由能数据

序号	反应式	$\Delta G = A + BT(\text{kJ/mol})$
17	$\text{FeAsS} + 29/12\text{O}_2 = 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$	$-886 + 0.258T$
18	$\text{FeAsS} + 5/2\text{O}_2 = 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$	$-925 + 0.248T$
19	$\text{FeAsS} + 3/4\text{O}_2 = \text{FeS} + 1/2\text{As}_2\text{O}_3$	$-163 + 0.102T$
20	$\text{FeAsS} = \text{FeS} + 1/4\text{As}_4$	$-210 + 0.214T$
21	$1/2\text{As}_4 + 3/2\text{O}_2 = \text{As}_2\text{O}_3$	$-620 + 0.194T$
22	$1/4\text{As}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{AsO}$	$-29 - 0.015T$
23	$2\text{AsO} + 1/2\text{O}_2 = \text{As}_2\text{O}_3$	$-562 + 0.221T$
24	$1/2\text{As}_4 + 5/2\text{O}_2 = \text{As}_2\text{O}_3$	$-877 + 0.407T$
25	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{As}_2\text{O}_5$	$-272 + 0.223T$
26	$3\text{CaO} + 2\text{AsO} + 3/2\text{O}_2 = \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	$-1833 + 1.105T$
27	$3\text{CaO} + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	$-903 + 0.615T$
28	$\text{CaO} + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$	$-58 + 0.321T$
29	$2\text{CaO} + \text{As}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 = \text{Ca}_2(\text{AsO}_3)_2$	$-710 + 0.318T$
30	$1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2\text{As}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 = \text{FeAsO}_4$	$-116 + 0.083T$
31	$3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{AsO} + 3/2\text{O}_2 = \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$-1632 + 0.842T$
32	$3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{As}_2\text{O}_3 + 3/2\text{O}_2 = \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$-765 + 0.66T$
33	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{Ca}(\text{AsO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	$9 + 0.26T$
34	$2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{As}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 = \text{Ca}_2(\text{AsO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$-576 + 0.268T$
35	$3/2\text{Ca}_2(\text{AsO}_3)_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + \text{As}_2\text{O}_3$	$-168 + 0.163T$

氧化反应也是非基元反应,根据表 2 实际反应步骤可能是,首先按式 20,砷黄铁矿分解为磁黄铁矿和元素砷。元素砷按式 21~25 氧化成各种氧化物。

砷黄铁矿氧化的气体产物是二氧化硫和砷的各种氧化物(主要是三氧化二砷),二氧化硫的固定反应前面已经论述,在此不再重复。

砷的氧化物(主要是三氧化二砷)砷酸盐化发生在两个区域。在球团中,先期氧化产物赤铁矿与后期氧化的气体产物三氧化二砷反应生成砷酸铁,在包衣层存在熟石灰和生石灰,这两种物质都能吸收砷的氧化物形成各种砷酸盐。

根据分析,如果焙烧时间足够长,氧气供给量足够多,黄铁矿、砷黄铁矿的最终氧化产

物是赤铁矿,包衣层中硫酸盐化和砷酸盐化的最终产物是硫酸钙和砷酸钙。在焙砂中永久存在少量硫(以硫酸铁形式)和少量砷(以砷酸铁形式)。

3 实验

3.1 原料

本次研究所用金精矿是甘肃某矿区的浮选精矿,主要化学成分见表 3。

硫砷固定剂为熟石灰,化学纯, $\text{Ca}(\text{OH})_2 > 93.0\%$ 。

粘结剂为钙基膨润土。

3.2 实验方法

充分干燥的精矿和膨润土经配料,混合,加水制成 10~20mm 粒径的似球形球团。

球团与熟石灰一起包衣,制成包衣球,包

表 3 浮选精矿主要化学成分

元素	Au*	Ag*	S	As	Sb	Te	C	Zn	Cu
含量/%	140.29	16.99	30.21	8.25	3.37	0.0039	2.46	1.22	0.15

* Au、Ag 单位为 g/t。

衣时间的长短决定着熟石灰的用量，熟石灰的实际用量按照理论用量的倍数计。

包衣球的焙烧采用了两种方法。一是用马弗炉焙烧，升温速率小于 10℃/min，自然通风。另一种焙烧方法是使用干馏炉，试样放在水平放置的干馏管的中部，通过进气管向干馏管内鼓风，试样燃烧产生的烟气经碱性溶液两次吸附后排放。升温速率小于 5℃/min。

焙烧后的包衣球经去衣处理分离为焙砂和包衣层。粒状物料的分离方法很多，比较简单易行的有重选和磁选。球团包衣焙烧氧化法主要产物的密度分别为：赤铁矿 5.0～5.1，磁铁矿 4.8～5.3，硫酸钙 3.62，硫酸钙 2.8～3.0，重力分选难易系数约为 1.6，不适用重选分离。强磁选比较适合作为去衣手段，硫酸钙和硫酸钙是非磁性矿物（比磁化系数小于 $10 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ ），赤铁矿是弱磁性矿物（比磁化系数大于 $60 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ ）。

去衣所得焙砂作金的浸出实验。

3.3 结果和讨论

1. 焙烧温度与硫固定率、砷固定率的关系

图 1 给出了用干馏炉焙烧时焙烧温度与硫固定率、砷固定率的关系。从图 1 可以发现，利用熟石灰为固定剂的球团包衣焙烧氧化法，在很宽的温度范围都具有非常高的硫砷固定效果。在实验温度范围内当温度较低或者较高时砷的固定率有所下降，砷的固定率最低 99.13%（525℃）最高大于 99.99%（550 至 625℃）。硫的固定率随着温度的变化而在很窄的范围内发生变化，硫的固定率最低为 99.44%（600℃）最高为大于 99.99%（525℃）。

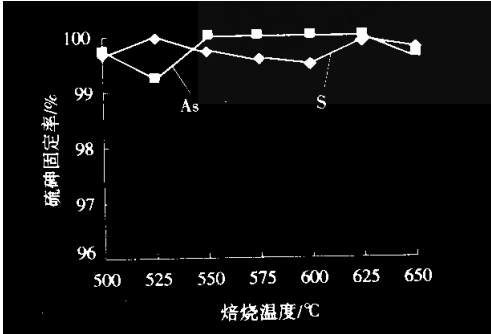


图 1 干馏炉焙烧温度与硫砷固定率的关系
焙烧条件：干馏炉焙烧，球团粒径约 13mm，包衣球粒径 15～16mm 焙烧时间 3h，升温速率小于 5℃/min，固定剂用量 2.07 倍。

图 2 给出了用马弗炉焙烧时焙烧温度与硫固定率、砷固定率的关系。由于固定剂用量较少，硫砷固定率较低。在试验温度范围，硫固定率基本上不随温度升高而变化，砷固定率随着温度升高而有增大的趋势。

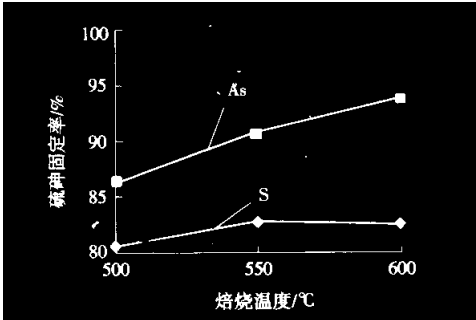


图 2 马弗炉焙烧温度与硫砷固定率的关系
焙烧条件：马弗炉焙烧，球团粒径约 20mm，包衣球粒径 23～25mm 焙烧时间 4h，升温速率小于 10℃/min，固定剂用量 1.09 倍。

2. 熟石灰用量与硫固定率、砷固定率的关系

图 3 给出了石灰用量从 0.57～2.07 倍条件下的硫固定率和砷固定率，随着石灰用量的增加，硫砷固定率增大，当石灰用量达到

理论用量的 1.5 倍时,硫砷固定率基本稳定。

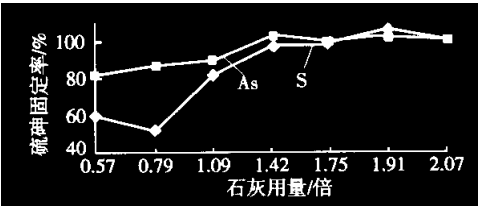


图 3 熟石灰用量与硫砷固定率的关系

3. 焙烧时间与硫固定率、砷固定率的关系

焙烧时间对硫砷固定率的影响不大。只是焙烧时间决定着焙烧效果(金浸出率),对于粒径 23~25mm 包衣球当焙烧时间小于 3h 时,包衣球内部存在未氧化的芯;当焙烧时间大于 4h 时,包衣球氧化非常彻底。

4. 去衣效果

经强磁(磁场强度大于 1.5T)分选,焙烧后的包衣球去衣效果良好。焙砂产率 74.1%(相对精矿),焙砂含金 176g/t,包衣层废料含金 1.3g/t,金损失率 0.63%。

5. 浸出率

图 4 给出了焙烧温度与金浸出率的关系。与其他焙烧氧化法不同,球团包衣焙烧氧化法的金浸出率不随温度变化而变化,没有明显的最佳焙烧温度。在试验温度范围,金的浸出率基本保持稳定,最低 91.71%(625 C),最高 92.84%(550 C)。

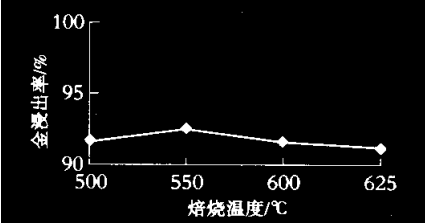


图 4 焙烧温度与金浸出率的关系

氰化条件:NaCN 浓度 0.1%,pH10,液固比 4:1,时间 24h。

4 结 论

1. 球团包衣焙烧氧化法可以将矿粉中的硫砷完全彻底地固定在包衣层中,硫固定率大于 99.98%,砷固定率大于 99.99%,焙烧

烟气不需经任何净化处理,可直接实现无污染排放。

2. 焙烧球经过去衣处理,焙砂和包衣层分离效果良好,焙砂产率 74.1%(相对精矿粉),金损失率小于 0.63%。

3. 焙砂产率低,品位高,焙砂中不含影响氰化及工艺流畅的杂质,不需要任何预处理(如水浸除钙等)可直接氰化,金的浸出率达到 91.71%,优于普通焙烧氧化法、固硫固砷焙烧氧化法。

4. 球团包衣焙烧氧化法的氧化速度受气体扩散控制,当外界温度高于硫化物着火点温度时,外界温度对氧化速度没有明显影响。球团被包衣层覆盖,不直接接触空气,外界空气流量和流速对氧化速度也没有明显影响。在很宽的环境温度范围内,都有高的硫砷固定率和金的浸出率。

5. 球团包衣焙烧氧化法,工艺流程简单,设备投资少,操作成本低,没有重大技术及设备问题,是含硫砷碳型难浸金矿最适宜的预处理方法。

[参 考 文 献]

- 1 胡 沁,等.含砷硫难处理金矿加 CaO 焙烧预处理研究[J]. 有色金属,1998(3):95—98
- 2 刘秀儒,等.含砷金矿碱焙烧法提金研究[J]. 黄金,1991(12):37—38
- 3 肖松文,等.难浸金矿加熟石灰焙烧-氰化浸出新工艺研究[J]. 黄金,1993(10):31—34
- 4 杨天足,等.含砷难处理金矿预处理研究—加石灰焙烧法[J]. 黄金,1994(2):31—34
- 5 邹珀.黄金洞金矿砷精矿回转窑焙烧脱砷工艺生产实践[J]. 黄金,1995(1):44—47
- 6 肖松文,等.难浸金矿焙烧处理的新进展[J]. 黄金,1995(4):31—34
- 7 温建康,等.高硫含砷金矿加碱焙烧-氰化浸出工艺研究[J]. 黄金,1996(9):34—36
- 8 曾子高,等.镇源金精矿选择性固砷焙烧-氰化浸出新工艺研究[J]. 黄金,1997(7):35—39
- 9 杨天足,等.难处理金矿加石灰焙烧焙砂中 CaS 的消除[J]. 黄金,1997(12):34—36
- 10 张鹏飞.难浸金矿加石灰焙烧工艺分析[J]. 贵

- 金属,1998,19(2):50—53
- 11 李智伟. 难浸金矿处理工艺新进展[J]. 有色金属设计,1998(3):10—15
- 12 Xu Shengming, et al., Non-pollution process for complex refractory silver-gold ores, 中国有色金属学报(英文), 1995(4):69—72
- 13 R. W. Bartlett, et al., The lime-concentrate-pellet roast process for treating copper sulfide concentrate, JOM, December 1973, 28
- 14 Kafui Nyavor, et al., Controlling SO₂ emissions in the roast of gold concentrate, JOM, December 1991, 32
- 15 US patent, N^o5074909, Gold and silver recovery method
- 16 US patent, N^o5123956, process for treating ore having recoverable gold value and including arsenic-, carbon-and sulfur-containing components by roasting in an oxygen-enriched gaseous atmosphere
- 17 US patent, N^o5254320, Method for roasting sulphide ores
- 18 R. W. Bartlett, et al., Fluidized bed roasting of lime copper concentrate pellets, METALL. TRANS. B, September 1976, 489
- 19 H. AHMADZAI, et al., Oxidation aspects of the lime-concentrate-pellet roasting process, METALL. TRANS. B, December 1983, 589
- 20 B. S. Terry, et al., Lime-concentrate process for roasting of copper-bearing sulphides, TRANS. INST. MIN. METALL. SECT. C103, September-December 1994, 193; Part 1-Part 3

A Study on Process of Pellet-Enveloping-Roasting for Pretreating Refractory Gold Concentrate

YANG Qiang, GUO Min

(Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, China)

Abstract: A novel process of Pellet-Enveloping-Roasting (PER) for pretreating refractory gold concentrate that contain arsenic, sulfur and carbon is investigated in this paper. The thermodynamic data is compiled. The pellet that make up of concentrate and binding agent is covered with the envelope that consist of SO₂ and As₂O₃ sorbent. SO₂ and As₂O₃ can be captured by envelope to form anhydrite and calcium arsenate, non SO₂ and As₂O₃ emissions into the atmosphere, non environmental damage, gas treating facilities are not required. The roasting residues and envelope can be effective separated. The results of PER for gold concentrate indicate that up to 99.99% and 99.98% of arsenic and sulfur can be fixed, 74% of roasting residues can be gained by concentrate, more than 91.71% gold extraction can be achieved and 78.63% by conventional roasting oxidation.

Key words: Refractory gold concentrate; Pellet; Enveloping; Roasting
万方数据