

难处理金矿热压氧化工艺研究

舒荣波^{1,2}, 陶秀祥², 刘亚川¹, 程 蓉¹

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心,
四川 成都 610041;
2. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221004)

摘要:本试验以国内某超细难处理金矿为研究对象,开展酸性热压氧化工艺研究;分析了温度因素对硫化矿物氧化、元素迁移和金氰化浸出等的影响。试验结果表明,通过温度变化可影响黄铁矿和砷黄铁矿氧化反应速率,进而对S、Fe和As元素的迁移状态产生影响。反应温度越高黄铁矿和砷黄铁矿氧化越彻底,有利于金的氰化浸出;完全氧化后金的浸出率约为94%。浮选金精矿中的黄铁矿、砷黄铁矿逐渐氧化转变为砷酸铁盐、铁砷硫硅等多元素共沉物质,未发现有碱式硫酸铁或铁矾物相,反应生成的各种沉淀产物对浸出率无显著影响。

关键词:难处理金矿;热压氧化;氰化浸出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.04.015

中图分类号:TD982 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2016)04-0065-05

难处理金矿石需在浸出前进行预处理,其目的是使金与包裹矿物解离或消除碳、砷、锑和硫等有害元素的影响,预处理方法主要为焙烧氧化、生物氧化和热压氧化。热压氧化是利用空气或富氧在高温高压条件下破坏硫化矿及部分脉石矿物的晶体结构,使包裹的金暴露出来,以利于后续金的氰化浸出。相对于焙烧氧化和生物氧化,热压氧化具有反应速度快、无烟气污染、适应性强、金回收率高等特点,被认为是最有效的预处理工艺。

国内早期以碱性热压氧化研究为主,但该工艺存在试剂消耗大和固砷问题。近年来,酸性热压氧化工艺逐渐成为研究重点。本研究针对某超细难处理金矿,开展酸性热压氧化工艺研究;主要从黄铁矿/砷黄铁矿氧化、元素迁移变化和金氰化浸出等方面对反应温度对热压过程的影响,以掌握酸性热压氧化过程中的矿物变化规律及其关联因素。

精矿, -75 μm 50%, 平均金品位为 45.25 g/t。其化学多项分析及物相分析结果分别见表1、2。由表1可知,原料中主要成分有硅、铝、铁、硫、砷等。工艺矿物学研究表明该样品中主要脉石矿物为石英、辉石、绿泥石、黑云母和长石等,主要载金矿物为黄铁矿和砷黄铁矿,金主要以显微不可见形态包裹于黄铁矿和砷黄铁矿等硫化矿物中。结合物相分析和化学分析结果测算可知,黄铁矿占比约为17.79%,砷黄铁矿占比约为29.17%。

表1 原料多项化学分析结果/%

Table 1 Multiple chemical analysis results of the materials

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	FeO
35.01	6.68	2.00	0.24	2.00	1.16	2.51
TFeO	S	As	C	MnO	Au*	TiO ₂
19.32	15.51	11.73	1.81	0.16	45.25	0.47

* 单位为 g/t。

1 试验材料与方法

1.1 试验样品

试验样品为国内某超细难处理金矿的浮选金

收稿日期:2016-01-21; 改回日期:2016-01-28

基金项目:资源节约与综合利用技术应用示范项目(12120113088100)资助

作者简介:舒荣波(1981-),男,主要从事低品位复杂硫化矿选冶新技术研究工作。

表 2 原料物相结果

Table 2 Phase results of materials

名称	氧化铁	硫化铁	硅酸盐铁	合计
含量/%	4.07	17.47	0.11	21.75
占有率/%	18.71	80.78	0.51	100.00
名称	砷铅矿	硫化砷	砷酸盐	合计
含量/%	0.11	13.42	0.02	13.55
占有率/%	0.81	99.04	0.15	100.00
名称	自然硫	硫酸盐	硫化物	合计
含量/%	0.03	0.37	15.25	15.65
占有率/%	0.19	2.36	97.45	100.00

1.2 试验试剂

试验用主要试剂硫酸、氰化钠、硝酸铅、氧化钙和次氯酸钙,均为分析纯。其中,硫酸用于原料的酸化预处理,氧化钙用于浸出液中和与浸渣氰化前调浆,氰化钠用于浸渣氰化浸金,次氯酸钙用于氰化浸出液的无害化处理。

1.3 试验设备和方法

热压氧化试验均在 2 L 高压反应釜中进行,该反应釜内矿浆的搅拌与混合采用 3 叶片推进式叶轮,采用 2 kw 的电热线圈进行外部加热,搅拌转速和反应温度由控制器控制。首先,将金精矿样品置于反应釜内,再添加 1 L 稀硫酸溶液;然后调整安装好反应釜并检查气密性然后加热搅拌。在 60℃ 预先搅拌酸化 15 min 并排除反应产生的二氧化碳,然后加热至预定温度,最后供应氧气进行热压氧化试验。热压氧化反应完成后,停止加热,卸下加热外套,采用自然风和冷却水进行矿浆快速降温,卸料并进行过滤、定容、烘干和取样等操作,将固体渣样和液体样送分析检测。

常规氰化浸出在 250 mL 磁力搅拌槽中进行,控制矿浆浓度 15%,加入硝酸铅并用氧化钙调节体系 pH 值后预浸 0.5 h,加入 5 kg/t 的氰化钠,总浸出时间为 24 h,过滤烘干后的固体渣样送分析,氰化浸出液无害化处理后排放。

1.4 样品分析测试方法

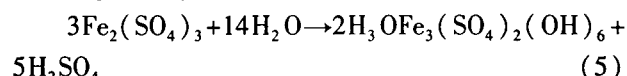
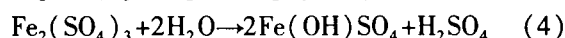
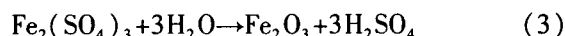
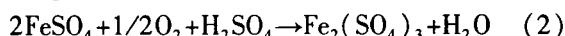
液体样品中的 Fe 和 As 采用原子吸收光谱法分析,液体样品中的 S 采用硫酸钡重量法测定;固体样中 Fe 和 As 经溶解后对液体采用原子吸收光谱法分析,固体样中 S 采用高温管式炉燃烧、碘量法滴定分析,浸出渣中金的分析采用火试金重量法测定。固体样品经制片后进行扫描电镜形貌分析、电子探针面扫描和微区分析。试验过程中溶液的氧化还原电位采用铂电极,饱和甘汞电极组成双电极体系,用梅特勒电位计测定,pH 值用梅特勒酸度计测定。

2 试验结果与讨论

2.1 难处理金矿热压氧化机理

酸性热压氧化是目前常用的难处理金矿预处理方法,在酸性体系下黄铁矿和砷黄铁矿与氧气和水等发生高温氧化反应,逐渐转化为相应的铁盐、硫酸盐和砷酸盐,整个晶体结构被破坏,包裹金得以解离释放,从而有利于后续氰化提金。

黄铁矿在酸性热压氧化体系下主要生成 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 等,其中 Fe^{3+} 大多以赤铁矿、碱式硫酸铁或铁矾的形式沉淀,其反应过程如下:



砷黄铁矿在酸性热压氧化体系下主要生成 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 和 AsO_4^{3-} 等,其中 Fe^{3+} 和 AsO_4^{3-} 基本以臭葱石的形式沉淀,其反应过程如下:

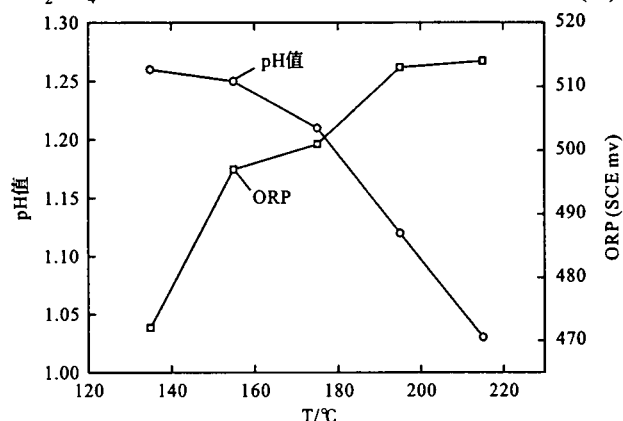
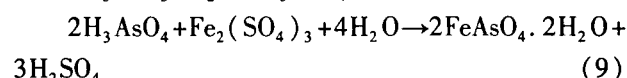
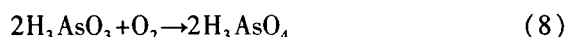
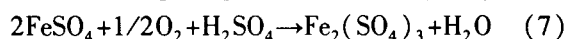
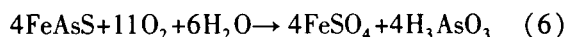


图 1 反应温度与液相 pH、ORP 的关系

Fig. 1 The relationship between temperature and pH & ORP in liquid phase

有必要说明的是,上述铁砷的沉淀产物形态主要取决于体系酸度、温度和对应的反应物浓度等。

2.2 试验条件与溶液分析

试验条件:固体浓度 100 g/L、氧分压 0.4 MPa、搅拌转速 800 r/min、驻留时间 120 min、初始硫酸浓

度 10 mL/L,考察不同温度对矿物溶解的影响。

在上述试验条件下,随着反应温度的升高(图1),反应终点的液相氧化还原电位(ORP)从 470 mv 逐渐增加至 515 mv,反应终点的液相酸度值(pH值)从 1.27 下降至 1.03;由于在该体系中氧化还原电位主要取决于液相中 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 比值,酸度值主要取决于液相中 $[\text{H}^+]$ 浓度;故此可知温度升高后,反应终点的 $[\text{Fe}^{3+}]$ 占比和 $[\text{H}^+]$ 浓度增加。

2.3 元素硫的迁移变化

试验样品的工艺矿物学和化学分析表明,元素硫主要赋存于黄铁矿和砷黄铁矿中。在上述试验条件下,随着黄铁矿和砷黄铁矿的不断氧化,元素硫在反应过程中先以 SO_4^{2-} 形式从固相迁移至液相,液相中 SO_4^{2-} 浓度逐渐升高;当液相中 Fe^{3+} 浓度达到一定限值后,液相中 SO_4^{2-} 将以反应式(4)或(5)与 Fe^{3+} 一起以碱式硫酸铁或铁矾沉淀迁移回固相。由图2可知,液相中S元素占比从135℃时的61.10%上升至175℃的84.45%,再逐步回落至215℃的77.10%。结合溶液酸度值变化可知,S元素的沉淀进一步释放出酸,pH值降低。

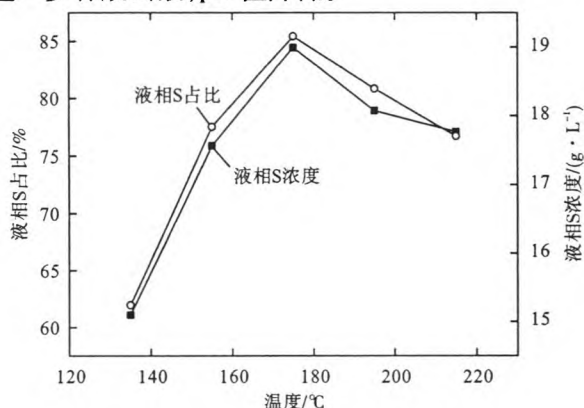


图2 液相中元素S的变化情况

Fig. 2 Change of element S in liquid phase

各试验样品的S元素面扫描分析表明,未反应时S元素呈清晰可见的聚集相态赋存,主要富集与黄铁矿和砷黄铁矿中。在135℃热压氧化120 min后,大量黄铁矿和砷黄铁矿被氧化,S元素的聚集相态数量和表现尺度明显减少,大量S元素进入液相,几乎没有S元素以分散相态存在;电子探针微区分析表明,S元素聚集相态为黄铁矿、砷黄铁矿以及少量硫酸钙。在215℃热压氧化120 min后,黄铁矿和砷黄铁矿氧化殆尽,只有极少量的S元素的以微细颗粒聚集相态存在,绝大部分S元素以微细分散相态存在;电子探针微区分析表明,S元素聚集相态为硫酸钙,S元素分散相态为铁砷硫硅等多元素共沉

物质有些类似铁矾相(见图3),未发现有碱式硫酸铁相。

2.4 元素铁的迁移变化

试验样品的工艺矿物学和化学分析表明,元素铁主要赋存于黄铁矿、砷黄铁矿和氧化铁矿中;依据热压氧化反应机理,氧化铁矿、黄铁矿和砷黄铁矿中的Fe元素均先以 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 形式从固相迁移至液相,液相中 Fe^{2+} 浓度升高, Fe^{2+} 进一步被氧化为 Fe^{3+} ;当液相中 Fe^{3+} 达到一定限值后即发生(3)、(4)、(5)、(9)所示的沉淀反应,形成臭葱石、碱式硫酸铁或铁矾沉淀再次迁移回固相。结合溶液氧化还原电位变化可知,温度越高溶液中 Fe^{3+} 占比越大,越有利于Fe元素的沉淀;液相中元素Fe的变化情况见图3,由图3可知,当温度从135℃升高到215℃时,液相中Fe元素含量从41.96%逐步降至18.08%。

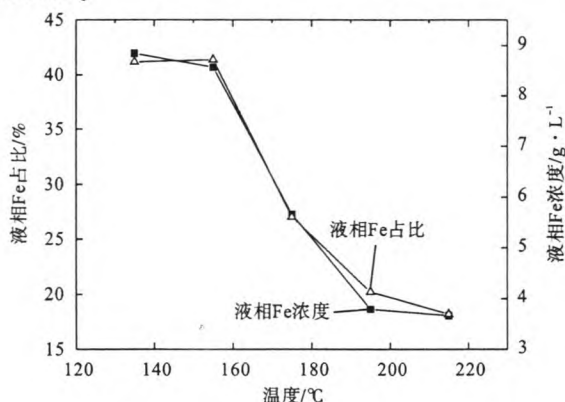


图3 液相中元素Fe的变化情况

Fig. 3 Change of element Fe in liquid phase

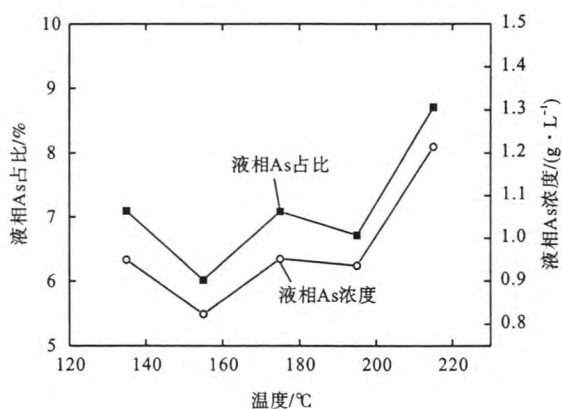


图4 液相中元素As的变化情况

Fig. 4 Change of element As in liquid phase

各试验样品的Fe元素面扫描分析表明,未反应时Fe元素呈清晰可见的聚集相态存在,主要富集于黄铁矿、砷黄铁矿、钛铁矿和赤铁矿中。在135℃热

压氧化 120 min 后,铁元素的聚集相态数量和表观尺度明显减少,同时存在少量分散形态的 Fe 元素。由电子探针微区分析可知,Fe 元素聚集相态为黄铁矿、砷黄铁矿以及少量钛铁矿,Fe 元素的分散相态为砷酸铁盐。在 215℃ 热压氧化 120 min 后,可见少量的 Fe 元素聚集相态,主要为钛铁矿类难反应的物相,大部分的 Fe 元素均以微细分散相态存在。Fe 元素聚集相态为钛铁矿,Fe 元素分散相态为砷酸铁盐和铁砷硫硅等多元素共沉物质。

2.5 元素砷的迁移变化

试验样品的工艺矿物学和化学分析表明,元素砷主要赋存于砷黄铁矿中;依据热压氧化反应机理,砷黄铁矿中的 As 元素均先以 As^{3+} (H_3AsO_3) 形式从固相迁移至液相,液相中 As^{3+} 浓度升高并进一步被氧化为 As^{5+} (H_3AsO_4);当液相中 As^{5+} 和 Fe^{3+} 达到一定限值后发生(9)所示的沉淀反应,形成臭葱石沉淀再次迁移回固相。由于液相中 Fe 元素含量高,在整个试验过程中 As 的沉淀效果较好,试验结果见图 4。由图 4 可知,在 135℃ 至 195℃ 之间液相中 As 元素占比均维持在 7% 左右,215℃ 时液相砷占比提高至 8.71%;分析认为随着温度提高,液相砷的波动上升状态取决于砷黄铁矿的氧化程度和体系酸度。

各试验样品的 As 元素面扫描分析表明,未反应时 As 元素呈清晰可见的聚集相态赋存,主要富集在砷黄铁矿中。在 135℃ 热压氧化 120 min 后,As 元素的聚集相态数量和表观尺度明显减少,但仍清晰可见,同时存在少量分散形态的 As 元素。由电子探针可知,As 元素聚集相态为砷黄铁矿,Fe 元素的分散相态为砷酸铁盐。在 215℃ 反应 120 min 后,可见少量的 As 元素聚集相态,大部分 As 元素呈微细分散相态,部分脉石矿物周围有显著的 As 元素富集圈;电子探针微区分析表明,As 元素聚集相态为砷酸铁盐,Fe 元素分散相态为铁砷硫硅等多元素共沉物质。

2.6 浸出渣氰化提金

试验条件:固体浓度 200 g/L、温度 25℃、氰化时间 24 h、氰化钠用量 6 kg/t、辅助剂用量 5 kg/t、保护碱为氧化钙,矿浆 pH 值范围 10~11,考察不同温度预氧化对氰化浸金的影响,试验结果见图 5。

图 5 表明,随着热压氧化预处理温度的提升,包裹金的硫化物氧化程度越高,渣相中金的氰化浸出率也显著提高。135~195℃ 区间,黄铁矿和砷黄铁矿氧化程度不断提升,金的氰化浸出率快速增加至 90% 以上;195℃ 以后,氰化浸出率基本恒定在 94%。结合液相 S 占比变化可知,在 S 元素未大量

沉淀前,液相 S 占比与金的氰化浸出率正相关;在 S 元素与 Fe 大量生成分散相态为铁砷硫硅等多元素共沉物质后,液相 S 占比与金的氰化浸出率完全无关。上述现象同时表明,热压氧化过程中的各种沉淀产物对金的氰化浸出无显著影响。

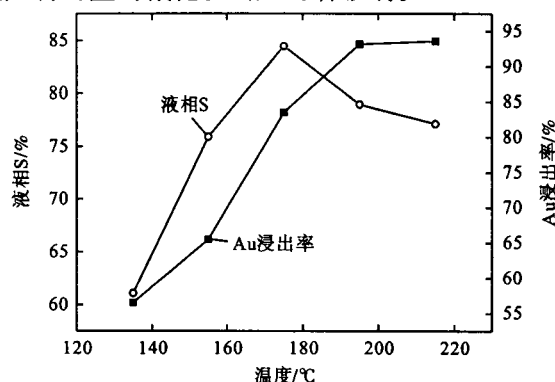


图 5 不同温度渣相氰化浸金结果

Fig. 5 The relationship between temperature and the leaching rate

3 结 论

热压氧化是一种处理难处理金矿的高效方法,该方法在碱性和酸性介质中均可操作,但由于试剂消耗和砷酸钠难处理的问题,酸性介质体系倍受青睐。本试验通过分析酸性介质中难处理金精矿氧化溶解与温度的关系,获得一些初步结论:

反应温度越高黄铁矿和砷黄铁矿氧化越彻底,反应终点的氧化还原电位增高、pH 值降低。固液样品分析测试结果表明,S、Fe 和 As 元素均发生了固→液→固的转变,反应前固相中的黄铁矿、砷黄铁矿逐渐转变为砷酸铁盐、铁砷硫硅等多元素共沉物质,未发现单一的碱式硫酸铁或铁矾物相。通过温度变化可影响黄铁矿和砷黄铁矿氧化反应速度,进而对 S、Fe 和 As 元素的迁移状态产生影响。浸出渣中金的氰化浸出率仅与包裹金的硫化物氧化程度相关,反应生成的各种沉淀产物对浸出率无显著影响。

参考文献:

- [1] 周绍奎,孙全庆,周晓泓,等. 难处理金矿石的加压浸出技术[J]. 铀矿冶,1997,16(4):237-244.
- [2] 黄怀国. 某难处理金精矿的酸性热压氧化预处理研究[J]. 黄金,2007,28(6):35-39.
- [3] 郑晔. 难处理金矿石预处理技术及应用现状[J]. 黄金,2009,30(1):36-41.
- [4] Hu Long, David G. Dixon. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study. [J] Hydrometallurgy, 2004,73:335-349.

- [5] Tomasz Chmielewski, Witold A. Charewicz. The oxidation of Fe(II) in aqueous sulphuric acid under oxygen pressure [J]. Hydrometallurgy, 1984, 12: 21-30.

- [6] C. L. Corkhill, D. J. Vaughan. Competitive bioleaching of pyrite and chalcopyrite [J]. Applied Geochemistry, 2009, 24: 2342-2361.

Research on Pressure Oxidation for Refractory Gold Concentrate

Shu Rongbo^{1,2}, Tao Xiuxiang², Liu Yachuan¹, Cheng Rong¹

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China;
2. China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China)

Abstract: The acid pressure oxidation for a fine refractory gold concentrate was studied, and the effect of temperature on the oxidation of sulfide minerals, the migration of element and gold cyanide leaching was studied. Experimental results show that the reaction rate of pyrite and arsenopyrite was influenced by temperature, and the transforming state was also influenced. The higher the reaction temperature is, the higher the oxidation of pyrite and arsenopyrite is more thorough, which is helpful for cyanide leaching of gold. the gold cyanide leaching rate was about 94% after being thoroughly oxidized. In the solid phase, pyrite and arsenopyrite had transformed gradually into Ferric arsenate or the co-deposition that was containing iron, arsenic, sulfur, silicon, and other elements. The precipitation produced during the reaction had no significant effect on cyanide leaching.

Keywords: Refractory gold ore; Pressure oxidation; Cyanidation

(上接 77 页)

参考文献:

- [1] 何桂春, 冯金妮, 毛关心, 等. 组合捕收剂在锂云母浮选中的应用研究[J]. 非金属矿, 2013(4): 29-31.
- [2] 陈明星, 贺伯诚, 喻建章. 宜春钽铌矿锂云母浮选技术改造实践[J]. 有色金属: 选矿部分, 2005(2): 6-8.
- [3] 吕子虎, 卫敏, 吴东印, 等. 提高铁锂云母精矿产品质量的试验研究[J]. 中国矿业, 2012(4): 98-99, 111.
- [4] 陈小爱. 提高锂云母精矿品位及回收率的试验探讨[J]. 江西有色金属, 2007(3): 18-19.
- [5] 黄万抚, 肖莞华, 李新冬, 等. HT 选锂剂提高锂云母精矿品位及回收率研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2012(4): 76-78.

Experimental Research on Flotation of Lithia Mica of a Rubidium Polymetallic Ore in Gansu

Long Yunbo, Zhu Changluo, Yang Lei

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The main mineral composition in a rubidium polymetallic ore in Gansu is simple, among which feldspar, quartz, mica are the main elements. Rubidium mainly exists in lithium potassium feldspar, and lithia mica. Tantalum and niobium mainly exist in the form of iron, manganese ore, iron tantalum and niobium, tantalum niobium iron manganese ore and manganese ore. The disseminated extent range of the mica ore is wide and the disseminated relation is complex, so it's difficult for gravity separation. The method of flotation was adopted in the test. based on the basic study of the ore properties of the polymetallic ore, the process of gringding-desliming-flotation was adopted. The mica concentrate with the Rb_2O grade of 0.75% and the recovery of 28.31% was obtained. The test results can provide technical reference for the development and utilization of 1 lithia mica. of this kind of polymetallic ores.

Keywords: Lithia Mica; Desliming; Flotation