综合评述

黄金选冶技术进展*

杨剧文，王二军
（洛阳市黄金工业公司，河南 洛阳，471001）

摘 要：从重选、浮选、氰化及非氰化无毒提金法等方面简述了黄金的选别技术以及浸出金后的提金工艺及其发展，特别介绍了难处理金矿的预处理技术。

关 键 词：金矿；选别；氰化法；预处理；非氰化法
中图分类号：TD953；TF831 文献标识码：A 文章编号：1001－0076（2007）04－0034－05

Progress of Mineral Processing and Metallurgy for Gold Ores

YANG Jv－wen，*WANG Er－jun*
（Luoyang City Gold Industrial Company，Henan 471001，China）

Abstract：The technology of mineral processing of gold ores and extracting process after gold soaking were summarized from the acts of gravity concentration，flotation，cyanidation process and cyanide free process，especially the pretreatment of refractory gold ores.

Key words：gold ores；mineral processing；cyanidation process；pretreatment；cyanide free process

金具有亲硫性，常与硫化矿如黄铁矿、毒砂、方铅矿、辉锑矿等密切共生；易与亲硫的银、铜等元素形成金属互化物。金的矿物可分为自然金、与硫化铁伴生的金、与砷和（或）锑矿物伴生的金、碲化金、与铜伴生的金、与铅和锌伴生的金、炭质矿石、河水或海水中可溶金、红土矿金与有机或生物金。

针对不同的金矿石类型，采取不同的提金工艺。提金工艺包括重选法、浮选法、堆浸法、氰化法、非氰化法即无毒提金工艺等。国内的黄金选冶工艺流程有单一重选、单一浮选、重选—浮选、混汞—浮选、全泥氰化—锌粉置换、全泥氰化炭浆、全泥氰化树脂提金工艺、浮选＋金精矿氰化、堆浸工艺等。根据需要，经常采用联合工艺流程，如重选—浮选，浮选—氰化（精矿或尾矿氰化），氰化—浮选，以及重选（浮选）—炭浸工艺等均在国内外黄金矿山应用。

1 黄金选矿

1.1 重选法

重选法多用于选别砂金，以及在浮选和浸出前回收单体解离的粗粒金。重选新设备发展迅速，如在线压力跳汰机、尼克尔瑟跳汰机、自动摇床、法尔肯选矿机和尼尔森选矿机等都取得了较好的效果[1]。其中最具代表性的是尼尔森（Knelson）选矿机。昆士兰州矿床有限公司生产的赖切特5层圆锥选矿机，具有双层一单层—双层一单层工作层，它可用在炭浆工艺前，回收单体解离金，粗选、精选及扫选作业可在同一个设备中完成。克德洛夫斯克选矿厂处理原矿含金11.5 g/t、硫化物2%～3%的矿石，金回收率达到86%～90%。莫洛德茨洛选矿厂含金21～24 g/t、硫化物低于3%，金回收率已经达到

* 收稿日期：2007－03－03
作者简介：杨剧文（1963－），男，河南洛阳人，地质工程师，学士，现主要从事金属矿山技术服务、生产管理。

万方数据

92% ~94%。美国加里弗尼亚州北部的圣湖安金矿初碎在地下进行,地表选厂由一排 6 台 1 065 × 1 065 mm 粗选跳汰机进行选别,然后再由二次、三次跳汰机进行两次选别,尾砂通过一台螺旋溜槽与矿泥分离,跳汰精矿用摇床进行富集,最后再由一台直径 0.9 m 旋转螺旋盘精选,产品含金 95%,直接入炼[2]。

重选回收单体金可直接产出成品且无污染,对粗粒金的优先提取可避免金流失在尾矿中,大大缩短氰化浸出时间和降低氰化物消耗,因此作为一种重要的辅助提金手段,在磨矿系统中用重选法直接回收粗颗粒金相当普遍。在设备方面,国外选金厂主要向大型化发展。据报道,一种全自动旋流黄金重选机正准备推向市场,该设备是一种全新的、无污染、高回收率的选矿机械,能够取代化学方法选金,不使用任何药剂及化合物介质,从根本上防止汞污染。不仅可回收单体金,还可回收细粒金、微细粒金及伴生金属矿物,金属回收率高于混汞法回收黄金的 1 倍以上,是俄罗斯脉冲旋流选金机黄金回收率的 4 倍。综合回收率可达 80% ~90%。

1.2　浮选法

浮选是黄金生产中选别硫化矿应用最广泛的选矿工艺,它主要用于处理较细浸染的脉金矿石,常将金浮选入铜、铅精矿中,然后从这些精矿中提取金,所以对原料中含有色金属的矿石来说是比较经济合理的流程,它可以实现多金属综合利用,它的缺点是对氧化矿的回收率低,对粗颗粒金捕收比较困难。浮选设备的一个重要进展就是柱式浮选槽的应用,与传统浮选槽相比,浮选柱可以提高回收指标,降低投资和生产成本等。

高效黄金浮选捕收剂的研制,组合用药,发挥多种药剂的协同效应,在原有药剂中引入新的活性功能团,以强化药剂功能,改善和增强药剂使用效果,调整矿浆状态等是浮选药剂应用研究的发展方向[3]。近年来已经有不少黄金浮选新药剂,如 Y89 系列,该药剂能有效提高黄金回收率。在药剂分子设计方面,中南大学的蒋玉仁等人采用量子化学的 GPT 微扰理论,建立了黄金浮选捕收剂分子设计的能量判据,并对黄金、黄铜矿和黄铁矿三种矿物进行了量子化学计算,对三十多种可能的黄金浮选捕收剂的结构进行了计算和分析,从中筛选出了六类结构式,进行了药剂合成和相应的浮选试验[4]。

万方数据

生物浮选是近年来原生金矿选矿领域的一项新突破,主要利用生物的各种吸附能力和改变矿物表面性质的能力代替传统的选矿药剂或作为助剂而展开的。研究表明,许多微生物或其代谢产物可成为浮选用的捕收剂、絮凝剂和调整剂等,其中微生物产生的次生代谢产物具有一定的絮凝作用,并已经得到证实。美国学者经研究证实,表面草分枝杆菌其表面的多种基因团,可作为硫化金矿的选择性絮凝剂。另外,微生物作为难选金矿浮选调整剂的研究近年也有一定进展。

2　氰化提金

2.1　氰化提金理论及技术发展

现代研究表明,氰化提金金的溶解本质上是电化学过程[5],即在一定电位条件下,金在氰化物溶液中发生阳极氧化反应及阴极还原反应,其阳极氧化溶解反应式为:$Au + 2CN^- = (CN)_2^- + e$,阴极还原反应包括 $Au(CN)_2^-$ 的还原以及氧的还原,反应过程为:$Au(CN)_2^- + e = Au + 2CN^-$,$O_2 + 2H_2O + 2e = H_2O_2 + 2OH^-$。在碱性溶液中,氧的还原仅在负的电位下才能以较大的速度进行,无氰化物时氧的还原是通过形成过氧化氢这个中间产物而进行的,过氧化氢进一步还原为氢氧根离子的程度取决于溶液的 pH 值、搅拌条件、电位和溶液中存在的微量重金属离子等因素,氰化物存在时氧的还原速度一般较慢,添加少量的重金属离子可以显著提高金的阳极溶解速度和氧的阴极还原速度。混合电位模型表明,金在氰化物溶液中的阳极溶解,同时伴随着氧的阴极还原,在没有施加任何外部电流时浸没于充气的碱性氰化物溶液中的金粒表面将发生氰化溶解,金的溶解速率由阳极过程速率对于氧的阴极还原速率这一要求决定。

对于氰化工艺的研究改进有采用多段氰化、泥砂分别氰化、干式氰化法以及适宜的工艺条件。泥砂分别氰化时,矿泥用搅拌槽氰化处理,矿砂用渗滤法氰化处理,在氰化钠浓度为 0.03%、pH = 11 时,金的总回收率达 95% ~96%。干式氰化即采用特殊的干式粉磨机粉碎矿石,然后调浆氰化处理,基建投资少,适合于缺水地区。加拿大路平金矿采用在磨矿后矿浆预先充气,在浸出阶段矿浆浓度为 45%、

NaCN 0.29kg/t 的条件下进行。试验表明回收率随硝酸铅的加入量而变。加入适量硝酸铅有助于可溶硫化物的氧化和分解硫代亚砷酸盐,加速金的溶解速度。

如何强化难浸金矿的氰化效果,降低氰化物用量,减少环境污染是氰化提金目前发展的重点和需要解决的问题。

2.2 难浸金矿石预处理

对于采用氰化物难浸出的金矿,一般需要进行预处理。对难处理金的矿物学研究表明[6],难处理金矿是由于下列原因造成的:(1)矿物中金被其它矿物包裹或以难溶金化合物形式存在。(2)由于矿石中其它物质干扰了氰化浸金作用。如碳质矿,消耗氰化物及氧的物质(黄铜矿、磁黄铁矿、砷化物及 Fe 等),加工过程形成的包裹(如焙烧时形成)。对于难浸金矿,有效的办法是改变氰化条件以及氰化前进行预处理。可通过强烈氰化、加压氰化以及加入助氧剂等来改变氰化条件,强烈氰化是南非为解决经混汞预处理后的重选粗粒精矿氰化而研制的一种方法,氰化过程是在具有强烈搅拌的密封衬胶的低碳钢槽中进行的,要求的氰化条件比常规氰化时高,这一方法可推广应用于处理硫化物或碳化物含量低的中等难浸的矿石,但氰化过程在较剧烈的条件下进行,对设备的规格和材料要求较严格,此外药剂的消耗量较高。加压氰化是原西德鲁奇公司开发的新工艺。研究表明,在0.5 ~2 MPa 的剩余氧压下进行加压氰化浸出时,约 5 ~30 min 内就可使金的浸出率达到 90% 以上[7],而常规氰化则需 24 h,此工艺已在南非用于处理某些含锑、砷的难浸金矿。在浸出过程中使用氧化剂(纯氧或过氧化物),可以有效提高金银提出率、加快浸出速度及提高提出的选择性等。常用的预处理方法有焙烧、加压氧化和生物氧化三种,用氧化预处理工艺回收的黄金产量占黄金总产量的 10%[7]。

焙烧可以使砷锑的硫化物以氧化态挥发掉,使含炭物质失去活性,使呈显微细粒的金暴露、富集在一起,为氰化浸金创造良好的动力学条件等。焙烧的优点是简单、可靠,但是对环境污染较大,而且对不能实现自热焙烧的矿石或精矿进行焙烧成本较高。最近几年国外正在研究开发热解—氧化焙烧法、闪速焙烧法和微波焙烧法等更加有效的焙烧技术,虽然目前还处于试验研究阶段,但像微波焙烧工艺等已显示出了良好的工业应用前景[8],目前大型工业化微波设备的研制是该技术发展的关键。

加压氧化包括高压氧化、低压氧化、高温加压氧化。加压氧化酸浸或用加压氧化碱浸对矿石进行预处理、先除去矿石中的 S、As、Sb 等有害杂质,使金充分暴露然后用氰化法回收。长春黄金研究院与核工业北京化工冶金研究院合作,针对吉林浑江金矿的难处理矿石,通过采用碱性热压氧化釜内快速氰化提金工艺技术,有效地氧化分解了载金硫化物,使金浸出率从直接氰化的低于 47% 提高到 92% 以上,并且完成了 800 ~1 000 kg/d 的扩大性试验。

生物预氧化是近年来发展起来的一种新兴工艺,其基本原理是通过生物酶的作用,对金属硫化矿物进行分解,从而使金矿物得到解离。与热压和焙烧工艺相比,克服了焙烧工艺产生二氧化硫及氧化砷等有毒有害气体污染,砷最后生成砷酸铁化合物,比生成气体化合物再回收利用要安全和更加环保,另外也无需加压处理所需要的昂贵的耐腐蚀设备,所以生产投资较少,成本低,安全洁净,操作简便,但需要氧化时间长,矿浆浓度低,且需要大容积搅拌槽。目前世界上大约有 5 ~6 个国家成功地应用了该项技术。2000 年我国第一座 50 t/d 难浸金精矿生物氧化—氰化提金车间在烟台市黄金冶炼厂(现为烟台市黄金冶炼有限责任公司)投产,生物氧化车间由磨矿、生物预氧化、洗涤、中和及中和渣过滤、氰化及氰化渣过滤、金回收共 6 个工序组成,经过两年的生产实践,回收率基本稳定在 95% 以上[9]。

除了上述三种氧化预处理技术,还有化学氧化工艺,化学氧化工艺包括常压和低压氧化以及加压化学氧化。对于氧化剂,研究较多的是氧气、铁离子、氯气和次氯酸盐,硝酸氧化法是化学氧化法的研究重点之一,除酸性介质外,碱性介质中加压氧化也有不少研究。试验表明水氯化或次氯酸盐氧化是处理炭质难浸金矿的有效方法。

虽然难浸出金矿的预处理有许多方法,但大多都是在实验室研究阶段,能够应用到工业上的主要还是以焙烧和氧化等传统方法为主。近年来生物氧化预处理是一个重要的发展方向,有可能会成为难处理金矿的重要方法。

2.3 浸出金的回收

对于浸出后的提金工艺,包括锌粉置换法、活性

万方数据

炭吸附法、离子交换树脂法等。我国黄金矿山现有氰化厂基本采用两类提金工艺流程,一类是以浓密机进行连续逆流洗涤,用锌粉置换沉淀回收金的所谓常规氰化法提金工艺流程(CCD 法和 CCF 法),另一类则是无需过滤洗涤,采用活性炭直接从氰化矿浆中吸附回收金的无过滤氰化炭浆工艺流程。

2.3.1　活性炭吸附法

活性炭吸附金银可以从浸出清液、浸出矿浆、浸出过程中来完成,这三种情况相应地称之为炭柱法(CIC)、炭浆法(CIP)和炭浸法(OIL)。

炭柱法的革新是采用可动式炭吸附柱[10],这种吸附柱不是把炭从一柱输送到另一柱,而是将吸附柱与炭一起向前移动,可一直移动到酸洗作业。炭浆法是用活性炭从浸出矿浆中吸附提取已溶解的组分的工艺方法,适于处理在搅拌槽内的氰化矿泥或细磨矿石和砂粒,省去了矿石加工过程中贵液分离、澄清等工序,可节省投资和经营费用。炭浸法是炭浆法提金工艺一种较新的革新,与炭浆法的区别在于浸出与吸附同时进行,即在同一槽内同时完成矿石中的氰化浸出和金氰离子在活性炭上的吸附。同炭浆法的先浸出后吸附相比,由于炭浸法是边浸出边吸附,所以可减少了吸附浸出槽,因而可减少基建投资,但炭浸法明显的缺点是活性炭的荷载量较小,炭耗量大。在发达国家的炭浆系统中,炭种普遍采用了强度高、耐磨损的椰壳炭[11]。

2.3.2　离子交换树脂法

前苏联是世界上使用树脂矿浆法提金法最早的国家,1949 年英国公司使用 IR - 4B 型弱碱性阴离子交换树脂从碱性氰化液中提金获得成功。树脂法适于处理含泥量较大的金矿石,也适于处理焙烧后的含金黄铁矿以及堆浸的低浓度含金液,载金能力比活性炭高,在常温常压下能有效解吸,且在常温常压下即可再生。树脂比活性炭有更高的载金容量和吸附速度,机械强度高、耐磨损和抗挤压,不易被有机物、黏土所污染,且树脂不吸附矿浆中的钙,对处理古有机物、泥质、炭质和砷矿物的矿装,树脂矿浆法比炭法好,生产成本较低。含吸附金的物质(如含炭物质为粘土矿石)的矿石用离子交换法效果较好。但缺点是树脂选择性比活性炭差,粒度细、密度比活性炭小、耐磨性差,容易吸附在矿浆表面,因此含有其它金属氰络合物离子多的矿浆宜采用炭浆法处理。

3　非氰提金理论及技术

无毒非氰的浸出法包括硫脲法、硫代硫酸盐法、卤化法、多硫化铵法、有机腈法、微生物法等,常用的浸出剂有硫脲、氯气、溴、碘、氨、硫代氰酸盐、硫代硫酸盐以及生物浸金,而较具工业意义的还属硫脲和溴。大量试验研究表明,非氰化法能够处理许多常规氰化法不能有效处理的难浸金矿石。

3.1　硫脲法

硫脲与金在酸性条件下反应生成金硫脲的络合阳离子 $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$,硫脲与金的反应速度比金与氰化物快,且选择性好,浸出速度快,对铜、砷、锑、炭的敏感程度明显低于氰化法,与氰化法相比,在处理阳极泥、含金铀矿、酸浸渣、细菌浸渣等原料时有一定优越性。硫脲在酸性或碱性溶液中加热会发生水解,因此不宜采用高温浸金,而且适合于在酸性溶液中浸金。因为硫脲易于氧化分解,因此需选择适当种类、适宜用量的氧化剂及适宜的硫脲保护剂,以防硫脲过氧化消耗。由于易分解造成硫脲耗量过大且价格较贵以及浸出矿浆为酸性、浸出设备需防腐、对易浸矿石的浸金率比氰化法低、缺乏从硫脲溶液中有效回收金银的优良方法等不足,与氰化提金相比,不具经济优势。我国推出了硫脲浸出—铁板置换工艺(硫脲铁浆法)、加温硫脲炭浸工艺、硫脲电积法、硫脲树脂法等工艺。从硫脲浸出液中回收金的方法有:铝置换沉淀法、活性炭吸附法、离子交换法、电积法、溶剂萃取法和氢氛下加压还原法等[12]。

3.2　卤化法

卤化法包括氯化法及溴化法等。氯化法提金分氯化挥发法(亦称干氯化法或高温氯化法)和水氯化法两种,水溶液氯化法能有效地浸出难浸金矿石及含金渣中的金,在处理含有耗氰化物的氧化铜、磁黄铁矿及含炭等难浸金矿石方面优于氰化法。Great Lake 化学公司为了评价溴与氰化物浸金的效果,对溴化提金工艺进行了系统的研究,结果表明,作为金的浸出剂,溴优于氰化物。主要表现在以下几个方面:(1)价格便宜。(2)浸出率高。矿石经过必要的预处理,可达到与氰化提金相同的浸出率(90% ~95%)。(3)浸出速度快。用 4 h 浸出相当

万方数据

于用氰化物浸出 24 ~ 48 h 的浸出结果。(4)在低浓度时,无毒、无腐蚀性。(5)药剂可循环使用。(6)从溶液中回收金方便,可采用氰化法的回收工艺[13]。但是试剂价格较贵,耗量偏高,溴蒸汽有一定刺激性气味且强烈腐蚀设备。具有典型意义的溴化法提金工艺是生物浸出 D - 法提金工艺、K - 法提金工艺和 Geobrom 系列浸金试剂提金工艺,后者在降低溴蒸气逸出、减轻溴对人和设备侵蚀方面更有优势。

3.3 硫代硫酸盐法

硫代硫酸盐是含有 $S_2O_3^{2-}$ 基团的化合物,能与金形成稳定的络合物 $Au(S_2O_3)_2^{3-}$,硫代硫酸盐浸金具有速度快、浸出率高、对杂质不敏感、无毒无污染等优点,特别适合处理含铜、锰、砷的难浸金矿石,但是浸取过程相当复杂,对硫代硫酸盐和铜离子浓度相当敏感,存在的主要问题是浸出需要在加热条件下进行,浸出温度区间小,工艺不易控制,浸出指标不稳定,难以实现工业化,而且浸出剂需要初始浓度高,添加量大因而试剂耗量高、难于循环使用导致浸金成本偏高。如何降低浸出过程中的硫代硫酸盐消耗量、提高黄金浸出效率,是硫代硫酸盐浸金的主要发展方向。

3.4 生物法

生物氧化是一种间接作用过程,而生物浸金则是直接过程,其工艺过程就是利用微生物的代谢产物氨基酸能够溶解金而实现的。上世纪初,人们首次发现金与腐烂的植物混合时金会被溶解,到 20 世纪 60 年代法国人首次尝试利用细菌浸取红土矿物中的金,之后前苏联也证实了微生物及其代谢产物氨基酸能够溶解金。到目前为止,冶金专家已经对氨基酸、朊、肽、核素酸的浸金性能进行较大范围的研究。生物浸金技术的最大优势是洁净,它避免了氰化物剧毒和其它化学制剂对环境的污染,是寻求新型浸金剂的主要方向之一。

在黄金资源日趋贫细杂的状况下,生物浸出具有明显的优势。高效微生物的培养、驯化和筛选是黄金生物浸出的关键。随着生物技术的发展,采用基因技术对菌种进行设计和培养已经成为了可能,为黄金微生物浸出技术发展奠定了很好的基础。

4 结 语

传统黄金选矿方法的发展主要集中在高效选金设备和浮选新药剂的开发方面。黄金的浸出技术目前虽然有许多新工艺,但氰化法仍然是工业生产上使用的主要方法,硫代硫酸盐、硫脲法提金已经在一些地方获得成功,但从生产过程的稳定性和浸出效果来看仍然不如氰化法。采用现代生物技术对微生物进行基因重组和设计,是开发高效黄金浸出菌种的有效途径,微生物浸金是今后低品位、难浸出金矿发展的重点。

参考文献:

[1] 卡斯蒂尔 K,等. 离心重选设备的评述[J]. 国外金属矿选矿,2003,(11):4 - 6.
[2] 胡春融,杨凤. 黄金选冶技术发展述评[J]. 黄金,2000,(1):29 - 37.
[3] 阙铎,潘琳,阙煊兰. 国内外选矿药剂评述[J]. 国外金属矿选矿,1999,(7):24 - 25.
[4] 蒋玉仁. 黄金浮选剂设计与合成及结构性能关系研究[D]. 长沙:中南工业大学博士学位论文,1994.
[5] 江涛. 提金化学[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,1998.
[6] 龚乾. 黄金选冶技术动向[J]. 黄金科技动态(采选冶技术),1990,(3):27 - 31.
[7] J · O · 马尔斯顿. 世界黄金加工技术概况[J]. 国外金属矿选矿,2007,(1):4 - 8.
[8] 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.
[9] 谢纪元,刘青廷,朱战胜. 烟台市黄金冶炼厂金精矿生物氧化—氰化提金工艺[J]. 黄金,2003,(9):31 - 32.
[10] 叶飞跃,陈耀远. 黄金选冶发展现状[J]. 世界有色金属,1992,(4):2 - 8.
[11] 胡春融,杨凤,杨迎春. 黄金选冶技术现状及发展趋势[J]. 黄金,2006,(7):29 - 35.
[12] 贺爱平. 黄金选冶中无毒工艺技术的研究与应用[J]. 中南冶金地质,1997,(2):78 - 86.
[13] 许鹏秋(译). 大规模溴化提金的进展[J]. 国外黄金参考,1992,(7):28 - 29.

万方数据