

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.06.011

难处理金矿加压预氧化扩大连续试验

蔡创开

(紫金矿业集团股份有限公司 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室,福建上杭 364200)

摘要:贵州水银洞金矿为含砷、炭质的“卡林型”难处理金矿,通过常规工艺处理无法产生效益,为开发这类金矿资源,通过工艺对比,选择加压预氧化工艺进行试验研究。小型试验结果表明,在推荐条件下,硫氧化率 $>99\%$,金浸出率 $>94\%$ 。为获得工业设计需要的研究数据,自主建设一套可连续投料的加压预氧化中试系统,并顺利完成扩大连续试验,在温度 $210\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、加压氧化 $60\sim 90\text{ min}$,氧分压 $0.6\sim 0.8\text{ MPa}$ 条件下,硫平均氧化率大于 97% ,金平均浸出率 96% ,验证了小试结论,打通了整体工艺流程,为工业应用提供了设计依据。

关键词:难处理金矿;加压预氧化;扩大连续试验

中图分类号:TF831

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)06-0066-06

Continuous Pilot Experiment of Pressure Pre-oxidation of Refractory Gold Ore

CAI Chuang-kai

(State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-grade Refractory Gold Ores,
Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang 364200, Fujian, China)

Abstract: Guizhou Shuiyindong Gold Mine is a “Carlin-type” refractory gold mine containing arsenic and carbon, which cannot produce benefits through conventional processing. In order to develop this type of gold resources, through process comparison, the pressurized pre-oxidation process is selected for experimental research. Test results of multi-factor laboratory study show that sulfur oxidation rate is $>99\%$ and gold leaching rate is $>94\%$ under the recommended conditions. In order to obtain research data required by industrial design, a set of pressurized pre-oxidation pilot system with continuous feeding is built independently and pilot test is successfully completed. Under the conditions of pressurized oxidation at $210\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ for $60\sim 90\text{ min}$ with oxygen partial pressure of $0.6\sim 0.8\text{ MPa}$, average oxidation rate of sulfur is higher than 97% and average leaching rate of gold is 96% , which verifies the conclusion of laboratory research and opens up the overall process flow. It provides an important design basis for industrial application of this process.

Key words: refractory gold ore; pressure pre-oxidation; continuous pilot experiment

贵州水银洞金矿累计查明金资源量 260 t ,远景储量突破 300 t ^[1-2]。矿石含砷、炭质、金颗粒微细和浸染状构造,属难选冶的“卡林”型金矿石^[3]。矿山

原先采用常压氧化—氰化工艺,取得了较好的经济效益。由于矿石金品位逐年降低,硫品位升高,且原辅材料价格大幅上涨,原有工艺已经无效而停

收稿日期:2021-01-05

作者简介:蔡创开(1981-),男,福建漳州人,高级工程师

产。该矿石部分可浮选,金精矿含砷、含碳,复杂难处理,不能利用原有工艺回收,外售价格低,经济效益不佳,亟需通过技术创新扭转企业经营的不利局面。

卡林型金矿含有机碳和微细粒金,常规磨矿不能有效解离被包裹的金,常规工艺提金效果差^[4-6]。因含砷高,焙烧法受到限制,生物氧化法氧化效率低、处理周期长^[7-8],为了摆脱企业困境,实现持续稳定发展,结合矿石性质及地区特点,开展加压预氧化工艺研究,并建成一套先进的可连续投料的加压预氧化中试系统,顺利完成扩大连续试验,解决了缺乏连续试验数据的问题,为工业化的实施提供了重要依据。

1 矿石性质

试验所用矿样为贵州水银洞金矿提供,含 Au 20.52 g/t, Ag 0.85 g/t,其他元素多元素分析结果(%): Cu 0.03、As 1.02、Fe 22.58、总硫 22.32、S²⁻ 21.44、Zn 0.09、总碳 7.35、有机碳 3.71。金物相分析结果(%): 裸露金 1.22、碳酸盐及氧化物包裹金 0.83、硫化物包裹金 94.32、硅酸盐包裹金及其它 3.62。

该金矿属碳酸盐型矿石,在加压氧化前需脱除碳酸盐^[9]。加压氧化是硫氧化的过程,氧化液中的硫酸可以回用于脱除碳酸盐。基于酸平衡方面的考虑,浮选金精矿配入一定比例的高品位原矿,以控制原料硫品位,试验用矿为配矿后的样品。矿石的砷、有机碳含量较高,金 94% 以上为硫化物包裹。岩矿鉴定表明,该“卡林”型金矿金呈微细粒浸染型存在于黄铁矿、毒砂中,采用常规氰化工艺浸出率极低(<20%),需要采用较彻底的预处理手段破坏硫化物包裹,并抑制有机碳“劫金”效应才有可能获得较高的金浸出率^[10-12]。

2 小型试验研究

小型试验使用的加压釜为 GSHA-2 型 2 L 试验釜,样品经预处理脱除碳酸盐后,转移到加压釜进行加压预氧化,氧化后过滤、洗涤,进行 CIL 氰化提金。

加压氧化小型试验主要考察指标为硫的氧化率和氧化渣的金浸出率,考察因素有温度、氧分压、矿浆浓度、矿浆细度、停留时间等,由于该金矿的金大部分为微细粒金,研究结果表明,硫氧化率要达到 97% 以上才能获得高的金浸出率。小型试验确定的较优工艺条件为:矿石粒度—0.045 mm 占 82%、反应温度 215~220 ℃、氧分压 0.5~0.7 MPa、矿浆浓度 20%、停留时间 90 min。

氧化渣过滤洗涤后进行 CIL 氰化提金,该综合条件下完成的一组平行试验结果如表 1 所示,氧化渣金物相分析结果(%): 裸露金 93.98、碳酸盐及氧化物包裹金 0.91、硫化物包裹金 2.24、硅酸盐包裹金及其它 2.87。

从表 1 以及氧化渣金物相分析结果可看出,矿石经加压氧化后氧化彻底,硫氧化率大于 99%,氧化后暴露金比例达到 93.98%,使得金得以氰化浸出,浸出率达到 94% 以上。

表 1 小试综合条件试验结果

Table 1 Test results of comprehensive conditions

编号	氧化渣			氰渣含 Au/ (g·t ⁻¹)	Au 浸出率/ %
	渣率/%	S ²⁻ /%	硫氧化率/%		
1	86.41	0.23	99.15	1.37	94.23
2	88.12	0.23	99.05	1.35	94.20

3 扩大连续试验系统介绍

小型试验结果良好,但实验室里均为单釜间歇试验,与工业上连续生产的工况差别较大,在工业上是否能够达到实验室的效果,连续生产后指标会不会下降,这些都是项目工业化前需要回答的问题,特别是在国内尚无金矿加压氧化成功案例的背景下,单纯以小型试验结果进行工业设计风险较大。因此,开展加压预氧化连续扩大试验的工作显得尤其必要。

因国内冶金实验室罕见能真正实现连续投料的加压预氧化中试系统,为了推进该项目的产业化进程,紫金矿业集团斥资 1 000 多万元筹建了一套“200 L 加压预氧化中试系统”(图 1),该系统功能齐全,配备预浸、高压給料、高压水泵、矿浆加热、闪蒸排料、废气分离器功能设备及配套的氰化、中和、压滤等公共辅助设施,占地 2 000 m²。采用 PLC 控制系统,在中央控制室实现对模块的自动控制和监测,降低了劳动强度和安全风险。该模块根据停留时间不同,处理能力达到 500~1 000 kg/d,其主要技术参数为:处理物料为金/铜/镍/钴/钼/锌矿;反应气体为氧气;反应釜为 4 隔室连续反应釜;设计压力 6.0 MPa;反应釜容积 200 L;设计温度 270 ℃;氧分压 0.6~1.2 MPa;停留时间 1~3 h。

在缺乏经验借鉴条件下,项目组通过近 4 个月的摸索,逐一完成了給料泵、高压釜搅拌、氧气计量、闪蒸阀、PLC 控制系统等的改造和优化,整体设备调试成功,并开始投料运行。

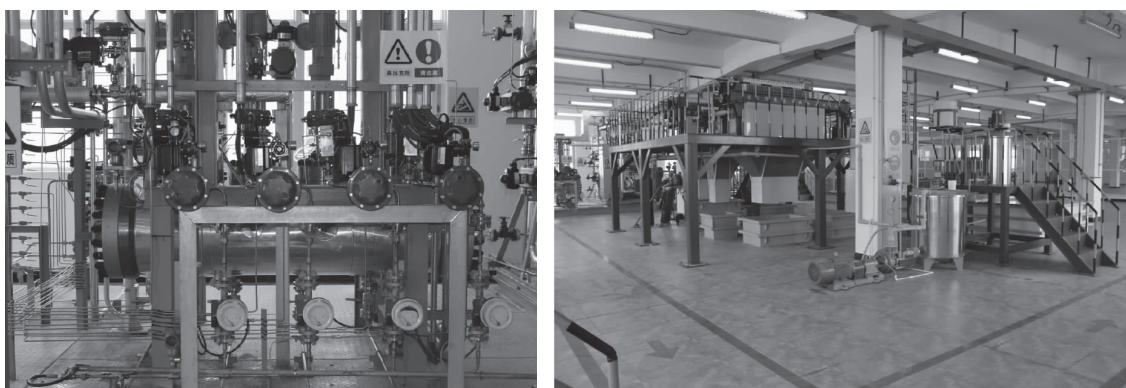


图1 扩大试验装置

Fig. 1 Expansion test device

4 扩大连续试验

4.1 扩试工艺流程

扩大试验工艺流程图如图2所示。

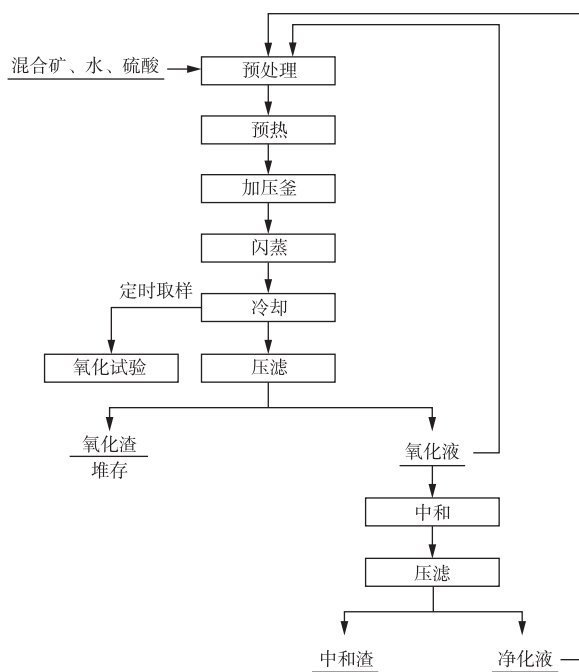


图2 扩试工艺流程图

Fig. 2 Expansion process flow chart

4.2 扩试操作流程

样品准备:精矿与原矿制备成混合矿浆,作为扩大试验原料(含硫为18%~20%),混合矿浆用清水(后期用氧化浸出液)和浓硫酸预处理,脱除碳酸盐。

高压釜启动升温:经过前期对浸出模块的冷水和热水联动试车,完成相应设备检查后,开启高压给料泵,填充高压釜,同时开启预热器,高压釜通入氮

气升压,高压浸出模块升温,待高压釜温度升至设定温度(210℃)后,完成高压釜升温操作。

投料:将高压给料泵切换至泵送矿浆,按设定的流量泵送预酸化矿浆至高压釜,将氮气切换成氧气,调节四个隔室的氧气阀门开度,调节四个隔室的搅拌转速,调节换热器功率,调节排气阀保证压力稳定,调节冷却水阀门开度控制釜内温度,直至高压浸出模块稳定运行,稳定运行规定时间后,开始每小时在相应取样口取氧化矿浆样品。浸出模块闪蒸矿浆泵至板框压滤机,滤液进氧化浸出液滤液槽,用于返回调浆用,取滤渣洗涤后进行氰化提金试验。

其它配套试验:利用原料及热压氧化浸出的中间产品,在实验室完成了溶液除杂试验、氰化试验、中和试验、废渣的毒性浸出鉴别试验等,各类矿浆的絮凝剂筛选、沉降试验和压滤试验。对扩大试验产生的产品分别进行了物理、化学性质分析。

4.3 工艺参数

中试过程连续投料运行,结合小试结果每隔一段时间后分别对温度、停留时间等主要工艺参数进行适当调整,考察对氧化效果的影响和提金效果影响,每个稳定阶段时长7~12 h,具体条件如表2所示。

表2 扩大试验各阶段参数

Table 2 Expansion test parameters of each stage

阶段	温度/℃	停留时间/h	调浆液	处理量/(kg·h ⁻¹)
1	210	60	清水	36
2	220	60	清水	36
3	220	90	清水	24
4	220	60	返液	36
5	210	60	返液	36
6	210	90	返液	24

注:氧分压控制在0.6~0.8 MPa

4.4 试验结果

4.4.1 设备运行情况

由于前期调试及准备工作充分,扩大连续试验顺利完成,工艺参数控制稳定。鉴于文章篇幅有限,仅对比较有代表性的第4阶段工艺参数控制情况进行介绍。从图3可看出,该试验阶段加压釜的给料流量、温度、总压控制均较为平稳,反应正常进行。

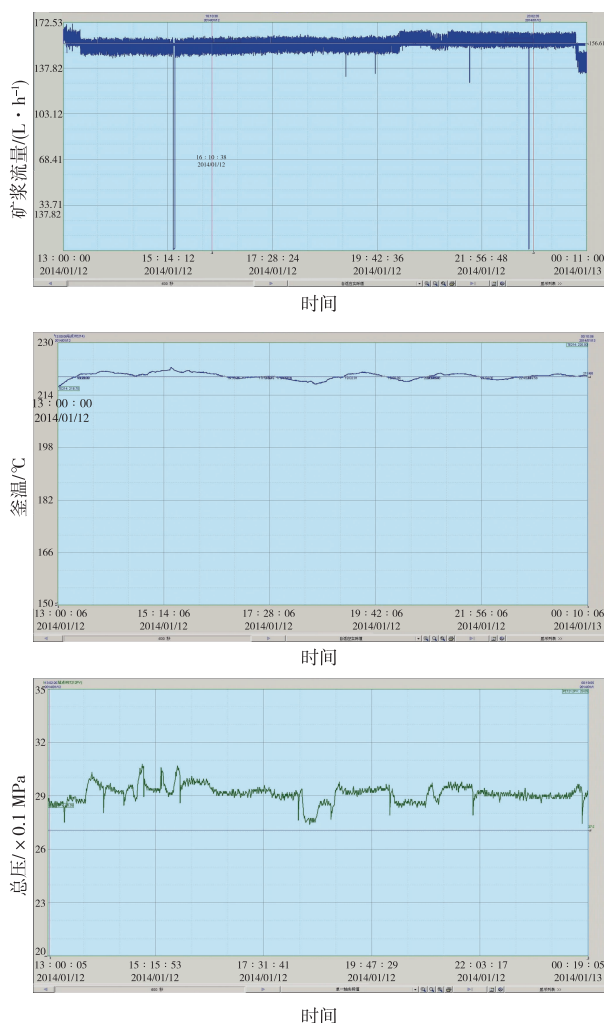


图3 第4阶段工艺参数控制曲线
Fig. 3 process parameter control curves of 4th stage

4.4.2 硫氧化率及金浸出率情况

第4阶段硫氧化率及金浸出率情况如图4所示,该阶段硫氧化率大多在97%以上,平均97.35%,氧化渣氰化金浸出率均大于95%,平均96.64%。

4.4.3 氰渣含金

连续试验期间氧化渣取样氰化,氰渣金品位基本降至1 g/t以下(如图5所示),平均金品位0.8 g/t,连续试验获得良好结果。

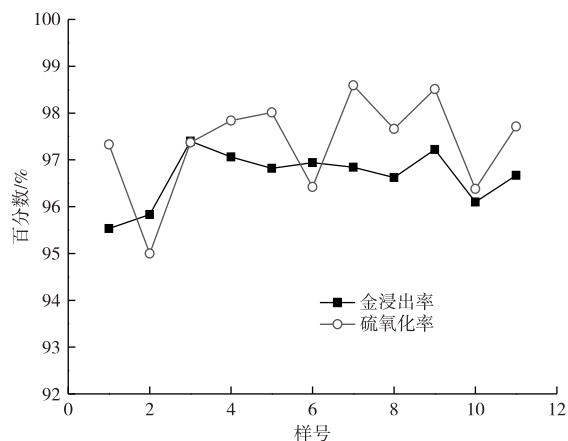


图4 第4阶段硫氧化率及金浸出率曲线
Fig. 4 Sulfur oxidation rate and gold leaching rate curves of fourth stage

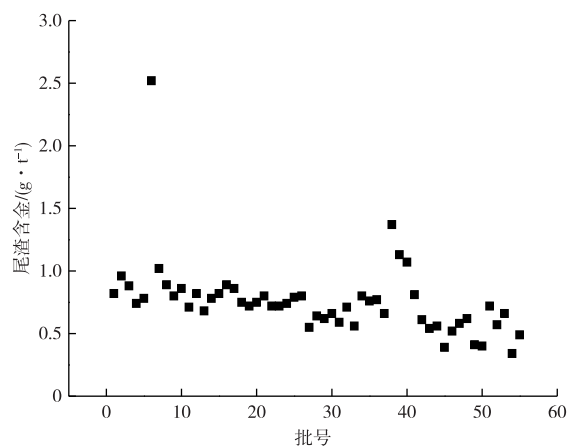


图5 连续试验过程氰渣金品位分布情况
Fig. 5 Distribution of gold content in cyanide residue in continuous test

4.4.4 扩大连续试验指标

通过扩大试验获得工艺连续运行的技术指标,考察了温度、停留时间等关键因素的影响,并在模拟溶液循环回用中考察砷、铁等元素的反应规律及走向,取得了可靠的工艺数据,为工业应用提供了重要的设计依据。表3为中试6个阶段平均获得的指标,其中加压预氧化参数见表2。

氰化提金:矿浆浓度35%,石灰调节pH=10~11,活性炭密度25 g/L,氰化钠用量2.5 kg/t,氰化浸出时间24 h。

中和除杂:一段用20%石灰石浆中和至pH=3.5~4,保温70~75℃,反应时间60 min;二段石灰乳中和至pH=8~9,保温70~75℃,搅拌时间60 min,铁、砷沉淀率都在99.99%以上。

表3 扩大试验指标

Table 3 Test results obtained by expansion test

名称	项目	指标(平均)
加压预氧化	硫氧化率	97.1%
	渣率	78.0%
	尾渣 S^{2-}	0.2%
氰化提金	金浸出率	96.0%
	氰渣含金	0.8 g/t
中和除杂	砷(总)沉淀率	>99.9%
	铁沉淀率	>99.9%
	净化液含砷	<0.2 mg/L
药剂消耗	氧气	240 m ³ /t(标态)
	石灰石	220 kg/t
	石灰	160 kg/t
	氰化钠	2 kg/t

4.4.5 废渣毒性鉴别

采用 GB 5085.3—2007 危险废物鉴别标准及 HJ/T 299—2007 毒性浸出方法对 3 个中和渣综合样进行毒性鉴别,结果如表 4 所示。中和渣浸出液中 As、Hg 等有害元素含量均低于危险固废鉴别标准的浓度限值,属一般固废。

表4 中和渣毒性浸出试验结果

Table 4 TCLP test results of neutralization residue

编号	As/(mg·L ⁻¹)		Hg/(mg·L ⁻¹)	
	测定值	国标限值	测定值	国标限值
浸出液 1	0.056		0.000 33	
浸出液 2	0.078	5	0.000 26	0.1
浸出液 3	0.038		0.000 18	
平均	0.057	—	0.000 26	—

5 结论

1) 贵州水银洞金矿含砷、有机碳高,属难选冶“卡林”型金矿石,直接氰化提金金浸出率低于 20%,小型试验采用加压预氧化处理后氰化,金浸出率可以提高到 94% 以上。

2) 日处理吨级的扩大连续试验顺利完成,在温度 210~220 ℃、加压氧化时间 60~90 min,氧分压 0.6~0.8 MPa 的条件下,连续运行后指标良好,硫平均氧化率大于 97%,金平均浸出率 96%,验证了小型试验的结果,金浸出率甚至优于小试。可见,该金矿采用加压预氧化是可行的,工艺高效、环保,有良好的应用及推广前景。

3) 扩试打通了整体工艺流程,获得加压氧化连续运行的重要数据,为工艺的工业应用提供了重要的设计依据,为下一步的工业化实施奠定了良好基础。

参考文献

- [1] 潘谋成. 黔西南水银洞卡林型金矿床中金的赋存特征及成因研究[D]. 南京: 南京大学, 2012.
PAN M C. Study on the occurrence characteristics and genesis of gold in the Shuiyindong Carlin-type gold deposit in southwestern Guizhou[D]. Nanjing: Nanjing University, 2012.
- [2] 刘建中, 杨成富, 王泽鹏, 等. 贵州省贞丰县水银洞金矿床地质研究[J]. 中国地质调查, 2017, 4(2): 32-41.
LIU J Z, YANG C F, WANG Z P, et al. Geological research of Shuiyindong gold deposit in Zhenfeng county, Guizhou province [J]. Geological Survey of China, 2017, 4(2): 32-41.
- [3] 邱小平, 孟凡强, 于波, 等. 黔西南灰家堡金矿田成矿构造特征研究[J]. 矿床地质, 2013, 32(4): 784-794.
QIU X P, MENG F Q, YU B, et al. Research on metallogenic regulation of gold-rich deposits and features of metallogenetic structure in Huijiabao gold field, southwest of Guizhou, China [J]. Mineral Deposits, 2013, 32(4): 784-794.
- [4] 崔毅琦, 陈海亮, 董鹏, 等. 卡林型金矿预处理技术研究现状[J]. 黄金, 2014, 35(10): 61-63.
CUI Y Q, CHEN H L, DONG P, et al. Research on the status of pretreatment techniques for Carlin-type gold deposits[J]. Gold, 2014, 35(10): 61-63.
- [5] 牛会群, 佟琳琳, 袁水平, 等. 卡林型金矿碳质物特征及其去碳方法研究现状[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(6): 33-39.
NIU H Q, TONG L L, ZHONG S P, et al. Research status on carbonaceous matter characteristic and decarbonization of Carlin-type gold ore[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(6): 33-39.
- [6] OUYANG Y F, LIU J S, ZHOU Y G, et al. Discussion on some problems in study of Carlin-type gold deposits[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2011, 26(2): 151-154.
- [7] 杨振兴. 难处理金矿石选冶技术现状及发展方向[J]. 黄金, 2002, 23(7): 31-35.
YANG Z X. The status quo of treating refractory gold ores[J]. Gold, 2002, 23(7): 31-35.
- [8] 田庆华, 王浩, 辛云涛, 等. 难处理金矿预处理方法研究现状[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(2): 83-89.
TIAN Q H, WANG H, XIN Y T, et al. Research status of pretreatment of refractory gold ore[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(2): 83-89.
- [9] 许晓阳, 熊明, 蔡创开, 等. 某碳质金矿石加压预氧化—氰化工艺研究[J]. 黄金, 2017, 38(11): 50-53.

- XU X Y, XIONG M, CAI C K, et al. Research on the pressure preoxidation-cyanidation process treating a carbonaceous gold ore[J]. Gold, 2017, 38(11): 50-53.
- [10] 刘汉钊. 难处理金矿石难浸的原因及预处理方法[J]. 黄金, 1997, 18(9): 44-48.
- LIU H Z. The cause of difficulty in leaching and preoxidation methods of refractory gold ore[J]. Gold, 1997, 18(9): 44-48.
- [11] 徐远志. 难浸金矿的预处理方法及影响其工艺选择的冶金学因素[J]. 云南冶金, 1998, 27(增刊 1): 9-13.
- XU Z Y. Pretreatment processes of refractory gold ore and metallurgical factors for the selection of them[J]. Yunnan Metallurgy, 1998, 27(S1): 9-13.
- [12] 张秀华. 难选冶金矿石预处理工艺现状[J]. 湿法冶金, 1998, 17(3): 14-19.
- ZHANG X H. Status quo of pretreatment technology for refractory metallurgical ores[J]. Hydrometallurgy of China, 1998, 17(3): 14-19.

(上接第 45 页)

- [13] 黄启飞, 王菲, 于泓锦, 等. 废汽车三元催化剂回收利用研究[J]. 环境保护, 2018, 46(16): 17-21.
- HUANG Q F, WANG F, YU H J, et al. Research on environmental management of the recycling of waste three-way catalyst[J]. Environmental Protection, 2018, 46(16): 17-21.
- [14] 丁龙, 杨建广, 闫万鹏, 等. 从堇青石型失效汽车尾气催化剂中富集铂族金属试验研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(5): 376-383.
- DING L, YANG J G, YAN W P, et al. Enrichment of platinum group metals from cordierite-type automotive exhaust catalyst[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(5): 376-383.
- [15] 李勇, 贺小塘, 熊庆丰, 等. 熔炼法从失效汽车尾气催化剂中富集回收铂钯铑[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(8): 40-43.
- LI Y, HE X T, XIONG Q F, et al. Recovery of platinum group metals from spent auto-catalysts by smelting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(8): 40-43.