

造钼熔炼富集含砷难处理金矿中金的研究

杨天足, 卢一帆, 张杜超*, 刘伟锋, 陈霖, 令红斌
(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 在含砷难处理金矿中添加氧化铜造钼熔炼, 将金和银富集在铜钼中。通过单因素实验法研究了造钼熔炼过程中主要元素的行为, 得到造钼熔炼的最佳条件为: 质量比 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.5$ 、 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=2.0$, 物料中铜的总含量为 5%, 熔炼温度为 1300℃, 保温时间为 60 min, 此时金银在铜钼中得到有效富集。金在钼相中的品位为 78.3 g/t, 回收率可达到 99.98%; 钼相中铜的回收率为 98.64%; 渣相中砷和硫含量都很低。物相分析表明铜钼相中的铜和铁主要是以 CuFeS_2 、 FeS 、 Cu_2S 和 Cu 存在, 对金具有富集作用。

关键词: 黄金; 含砷难处理金矿; 造钼熔炼; 低品位铜钼

中图分类号: TF831 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2019)02-0005-07

Enriching Gold from Refractory Arsenic-bearing Gold Ore by Matte Smelting Method

YANG Tianzu, LU Yifan, ZHANG Duchao*, LIU Weifeng, CHEN Lin, LING Hongbin
(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Copper oxide was added to a refractory arsenic-bearing gold ore and then smelted. Gold and silver were captured by the copper-matte produced during smelt. By single-factor experiment, the optimum conditions of making the matte were as follows: $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.5$, $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=2.0$, the copper content in the mixed material was 5%, smelting temperature was 1300℃, holding time was 60 min. Under these conditions, gold and silver could be efficiently enriched in the copper-matte. The gold content in matte was 78.3 g/t, with a recovery rate of 99.98%, while 98.64% of copper added was found in the matte. The contents of both arsenic and sulfur in the slag were very low. The phase analysis of the copper-matte reveals that copper and iron are mainly present in the states of CuFeS_2 , FeS , Cu_2S and Cu which have enriching effect on gold.

Key words: gold; refractory arsenic-bearing gold ore; matte smelting; low grade copper-matte

含砷难处理金矿是当前自然界中储量最大且极难处理的一种金矿。该矿石中的金通常以亚显微态或浸染状态赋存在黄铁矿、磁黄铁矿和毒砂的晶格中, 使得在浸出过程中金无法与氰化溶液接触, 导致金的浸出率低。为了提高金的回收率, 含砷难处理金矿在氰化法提金之前常常对其进行预处理, 以便将包裹金的黄铁矿、磁黄铁矿和毒砂分解破坏, 使被其包裹的金裸露, 从而消除影响金浸出率的因

素^[1-2]。预处理的方法主要有: 化学氧化法^[3]、硝酸氧化法^[4]、加压氧化法^[5]、细菌氧化法^[6-10]、固化焙烧法^[11]、微波焙烧法^[12]和氧化焙烧法^[13-14]等。含砷难处理金矿经这些方法预处理后, 采用传统的氰化法对其进行金的氰化提取, 金的回收率大幅度上升。然而这些方法不同程度地存在金的回收不完全、设备材质要求高、投资大、伴生有价金属回收率低、预处理周期长、环保成本高、原料适应性差等缺点。

收稿日期: 2019-01-21

基金项目: 国家重点研发计划项目 (NO.2018YFC1901604)、国家自然科学基金青年科学基金(51404296)、湖南省自然科学基金青年基金项目(2018JJ3678)。

第一作者: 杨天足, 男, 博士, 教授, 研究方向: 稀贵金属冶金。E-mail: tianzuyang@csu.edu.cn

*通讯作者: 张杜超, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 重金属和贵金属冶金。E-mail: zdc015@sina.com

利用铜、铅、铋、锑等金属是良好的贵金属捕集剂的性质处理难处理金矿，是目前冶金界认为处理难处理金矿比较理想的一种方法。Jones 等^[15]比较了造锍熔炼捕集贵金属的优点和缺点，认为造锍熔炼不易发生炉壳失效，并达到了很高的铂族金属的回收率；存在的主要问题是硫排放的问题。Lanyon^[16]研究了用铜、铁和铅做捕集剂从炉渣和冰铜中回收金，发现用冰铜和铅做捕集剂，金的回收率较高，但金在炉渣和烟尘中损失较大，用铁做捕集剂则效果不理想。

中国国内一些冶炼企业采用将难处理金矿与硫化铜精矿或者硫化铅精矿等搭配在一起进行火法熔炼，进而将难处理金矿中的金富集在粗铜或粗铅中，从而进行后续综合回收。然而，由于铜、铅火法冶炼过程中需对入炉原料中铜或铅的品位进行限制，因此通常搭配入炉的难处理金矿数量有限，缺乏灵活性。为了解决该问题，作者结合近年来对熔池熔炼的深入认识，提出进行含铜物料与难处理金矿造低品位铜锍富集难处理金矿中金的工艺研究。借助冶炼过程中所产出的含铜物料，通过与难处理金矿搭配后进行造锍熔炼来捕集金，相对于铜和铅冶炼富集金工艺，所采用的含铜物料来源广泛，购买成本较低，同时该工艺将冶炼重点集中在经济价值巨大的金上，实现金的连续富集，由此简化其后续提金工艺流程，降低投资成本和生产成本。

利用低品位冰铜从难处理金矿中富集金，在理论上和实际应用中都有重要的研究意义，但是对于其捕集金机理的研究目前并不深入。本文加入氧化铜与难处理金矿熔炼造低品位铜锍，研究熔炼过程中主要元素对金的富集效果的影响，并借助 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜-能谱(SEM-EDS)等分析手段表征金与铜锍物相的相互关系，探究造低品位铜锍富集难处理金矿中金的机理，为难处理金矿中金的提取提供一种新思路。

1 实验

1.1 实验原料

实验过程中所用的氧化铜、二氧化硅、碳酸钙均为分析纯试剂。

含砷难处理金矿为中南黄金冶炼厂的矿石，经细磨、筛分后其粒度小于 150 目，化学成分分析结果如表 1 所列，样品的 X 射线衍射(XRD)分析结果如图 1 所示。

表 1 含砷难处理金矿的主要成分(质量分数)

Tab.1 Chemical composition of the refractory arsenic-bearing gold ore (mass fraction)

成分	Au	Ag	Cu	S	As	Fe
质量分数	40.25 g/t	36.5 g/t	0.14%	23.01%	6.7%	26.21%
成分	K	Ti	SiO ₂	Ca	Al ₂ O ₃	
质量分数	0.65%	0.28%	22.11%	4.78%	7.03%	

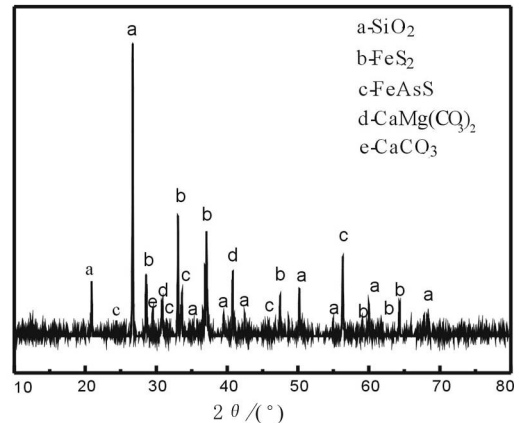


图1 含砷难处理金矿的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of the refractory arsenic-bearing gold ore

从表 1 可以看出，金精矿中硫、铁和砷的含量分别为 23.01%、26.21%和 6.70%。从图 1 可以看出，含砷难处理金矿主要矿物组成为黄铁矿、砷黄铁矿、二氧化硅等，这与典型的含砷难处理金矿的组成是类似的。

1.2 实验方法

首先将含砷难处理金矿与氧化钙、二氧化硅等按照一定的渣型进行配料、称重和混合，然后再加入分析纯的氧化铜进行混合，控制加入炉内原料的铜含量。接着将入炉原料加入坩埚内，置于井式炉中(VTF-1600，合肥科晶)中，以 8 °C/min 的升温曲线开始升温，同时通过刚玉管在坩埚上方 1 cm 处以 10 mL/min 的速度通入氮气保护，待温度升至设定的反应温度时，将刚玉管通入的气体切换为氧气后插入熔体 4 cm 深处进行造锍熔炼反应；反应完成后，将刚玉管移至坩埚熔体上方 1 cm 处并将气体切换为氮气，在该反应温度下保温澄清一定的时间后，快速从炉内取出坩埚进行冷却降温。待熔炼产物冷却至常温后，轻轻破碎坩埚，分别对熔炼渣和冰铜相进行称重和取样分析。

1.3 分析表征

1) 渣相和钼相中高含量铜的测定采用碘量法。实验的渣相和钼相经酸分解后,用乙酸铵调节酸度,氟化氢铵掩蔽铁,在 pH3.0~4.0 的低酸溶液中,二价铜与碘化钾中游离出的碘作用,用淀粉做指示剂,标准硫代硫化钠溶液滴定。

2) 低含量的铜以及砷的分析采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测定。渣和铜钼经过盐酸溶样、稀释,用 ICP-AES 测定铜和砷的含量。

3) 金和银的测定采用火法试金法。铜钼为低品位冰铜,用灰皿灰吹,对灰吹后的金进行称量;得到的金银颗粒再用硝酸(1+7)溶解,得到的金粒称重测定;银的分析采用硫氰酸钾滴定法:将火法试金所得金银颗粒加稀硝酸溶解其中的银,以硫酸铁铵为指示剂,用硫氰酸钾标准溶液滴定到淡红色。

4) 采用日本理学公司 SmartLab 型设备进行 X 射线衍射分析,采用日本岛津公司 XRF-1800 型设备进行 X 射线荧光分析,采用日本电子株式会社 JSM-6360LV 型设备进行扫描电镜观察及能谱分析(SEM-EDS),采用美国热电公司 IRIS Interprid III XRS 型设备进行 ICP-AES 分析。

2 结果与讨论

2.1 CaO 与 SiO₂ 质量比的影响

调整物料总的含铜量 5%,原料中铁硅比为 1.68,在 1300℃熔炼,保温 1 h,研究钙硅质量比($m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$),以下简称钙硅比)对渣相和钼相中的元素分布,以及金和银回收率的影响,结果如图 2 和图 3 所示。图中(s)代表渣相(slag), (m)代表钼相(matte), ω 为该元素的质量分数,回收率以 R 表示。从图 2 和图 3 可以看出,随着物料钙硅比的增加,钙硅比的改变影响了渣的黏度,金的回收率先增加后降低。当物料钙硅比低于 0.3 时,钼相在渣中的夹杂较多,导致金和银的回收率都不高。随着钙硅比增加,破坏了渣相中高黏度 SiO₄²⁻网状结构,渣的熔点和黏度也开始降低,铜的回收率会增大,但之后会稍微下降,金的回收率也随之提高。但钙硅比过高时,渣的熔点也会提高,导致金的回收率下降。当钙硅比为 0.5 时金的回收率最高,为 99.45%,渣相和钼相的分层效果较好。

2.2 FeO 与 SiO₂ 质量比的影响

物料总的含铜量 5%,钙硅比为 0.5,在 1300℃熔炼,保温 1 h,研究铁硅质量比($m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$),

以下简称铁硅比)对渣相和钼相中的元素分布,以及金和银回收率的影响,结果如图 4 和图 5 所示。

由图 4 和图 5 可知,随着物料铁硅比的升高,金回收率先增大后减小。当铁硅比较小时,此时渣的黏度较大,钼相在渣中的夹杂较多,致使金的回收率较低。随着铁硅比的增大,渣型变好,金的回收率提高。但当铁硅比过大时,需加入大量的氧化铁,加大了 FeO 和 FeS 互溶性,渣相中 FeS 量变大,增大了金的损失。铁硅比为 2.0 时金的回收率最高,为 99.64%,此时所需加入的氧化铁量较少。

2.3 熔炼温度的影响

在铁硅比为 2,物料总的含铜量 5%,钙硅比为 0.5,保温为 1 h,研究熔炼温度对渣相和钼相中的元素分布,以及金和银回收率的影响,结果如图 6 和图 7 所示。

从图 6 中可以看出,随着温度升高,渣中金、银的含量逐渐下降,钼相中金和银的含量逐渐上升,钼相中铜的含量逐渐上升。说明升高熔炼温度可以提升造钼效果,有利于金和银在铜钼相中的富集。然而砷在渣相和钼相中都出现缓慢下降,说明温度的增加使得部分砷挥发进入烟尘中。从图 7 可以看出,熔炼温度为 1200℃时,金回收率不高,因为达不到所需的反应温度,物料没有完全熔化,渣相和钼相没有充分分层。当温度由 1250℃升至 1300℃,钼相形状更加规则,渣的黏度和表面张力下降,金和铜的回收率有了明显的提升,1300℃时金的回收率达到了 99.81%。升高到 1350℃时,金的回收率与 1300℃时基本相同,但银回收率有明显增加,但需消耗更多热量,反而会降低经济效益,因此 1300℃作为熔炼温度最佳。

2.4 保温时间的影响

控制铁硅比为 2,物料总的含铜量 5%,钙硅比为 0.5,在 1300℃熔炼,研究保温时间对渣相和钼相中的元素分布,以及金和银回收率的影响,结果如图 8 和图 9 所示。

由图 8 和图 9 可知,随着保温时间的延长,金和铜的回收率逐渐上升。保温 10 min 时,可以明显看到有钼相夹杂在渣中,所以此时金和铜回收率较低。当保温时间延长到 50 min 后,金和银的回收率变化不大,此时的金回收率为 99.84%。说明保温沉降 50 min,渣相和钼相已经分离得很好,但 60 min 钼相比 50 min 的重,可能是沉降时间仍不足,且保温 60 min 时金回收率为 99.98%最高,所以保温时间以 60 min 为最优。

2.5 物料铜含量的影响

控制铁硅比为 2, 钙硅比为 0.5, 在 1300℃ 熔炼, 保温时间 1 h, 合物料中铜含量对渣相和铇相中的元素分布, 以及金和银回收率的影响, 结果如图 10 和图 11 所示。图 10 表明, 随着混合物料中铜含量的增加, 所产出的铜铇含铜量逐渐上升, 渣中的

铜和砷含量基本保持不变。图 11 可以看出, 随着混合物料中铜含量提高, 金的回收率逐渐升高。当物料铜含量为 5% 时, 金的回收率为 99.98%, 所以物料中含铜 5% 为最优。混合物料中配入铜过低时, 所产出的铜铇含铜低, 可能需要后续的多次富集实现金银的回收。

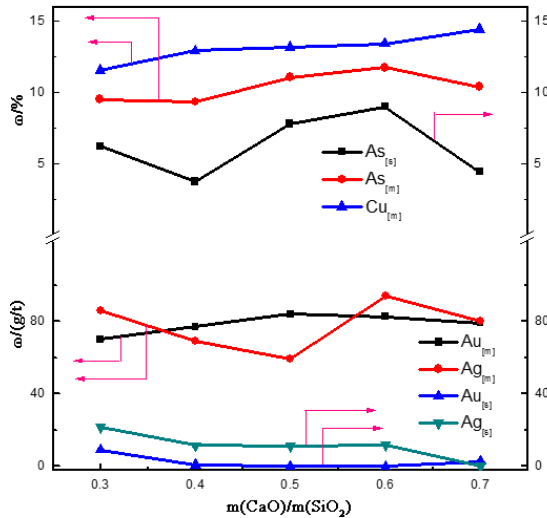


图 2 钙硅质量比对各元素在渣相和铇相中分布的影响

Fig.2 Effect of $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ on distribution of each element

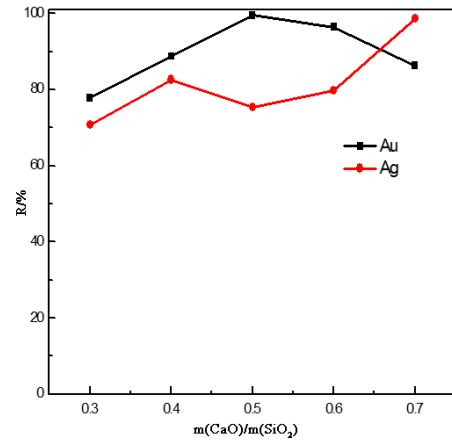


图 3 钙硅质量比对金银回收率(R)的影响

Fig.3 Effect of $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ on recovery (R) of gold and silver

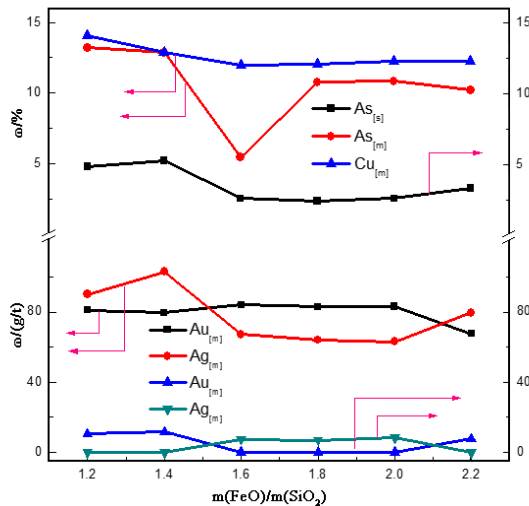


图 4 铁硅质量比对各元素在渣相和铇相中分布的影响

Fig.4 Effect of $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ on distribution of each element

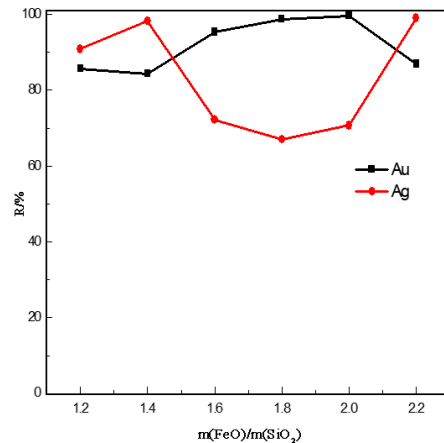


图 5 铁硅质量比对金银回收率的影响

Fig.5 Effect of $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ on recovery of gold and silver

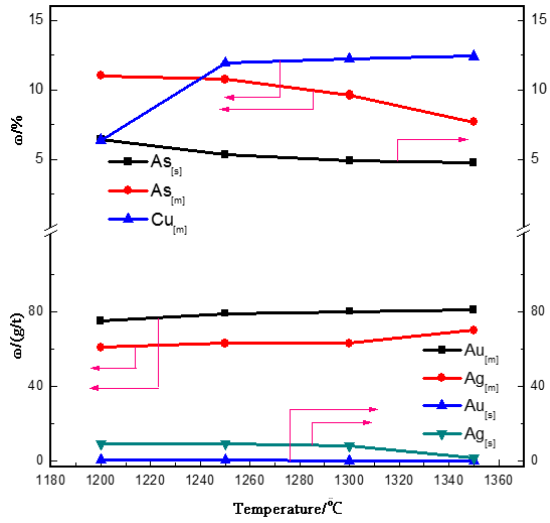


图 6 熔炼温度对各元素在渣相和钼相中分布的影响

Fig.6 Effect of temperature on distribution of each element

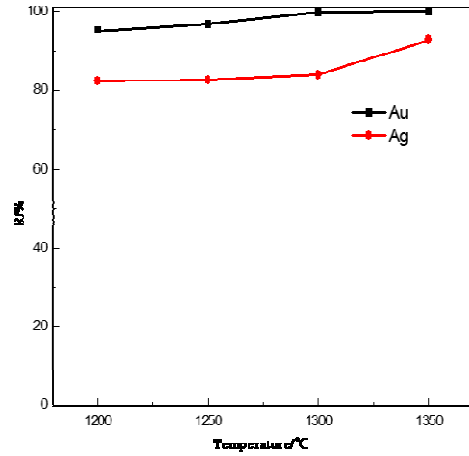


图 7 熔炼温度对金银回收率的影响

Fig.7 Effect of temperature on recovery of gold and silver

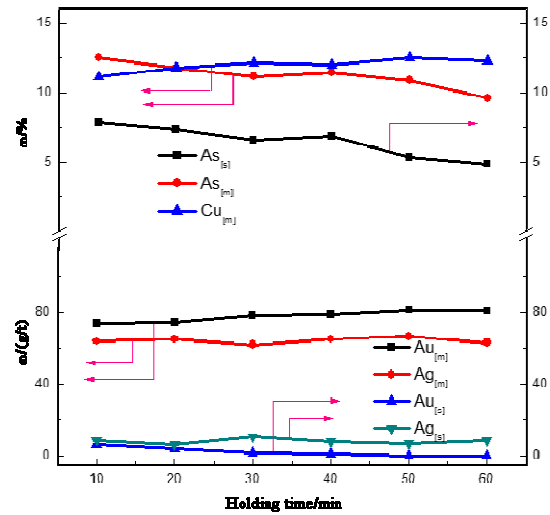


图 8 保温时间对各元素在渣相和钼相中分布的影响

Fig.8 Effect of holding time on distribution of each element

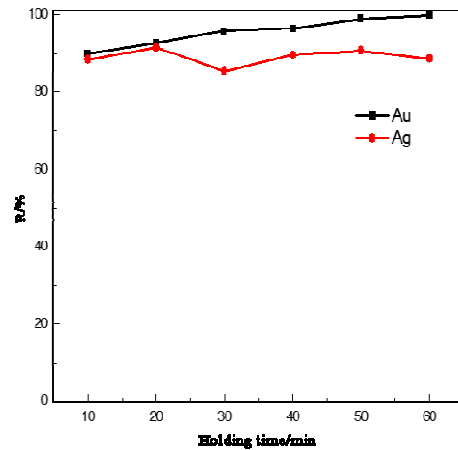


图 9 保温时间对金银回收率的影响

Fig.9 Effect of holding time on recovery of gold and silver

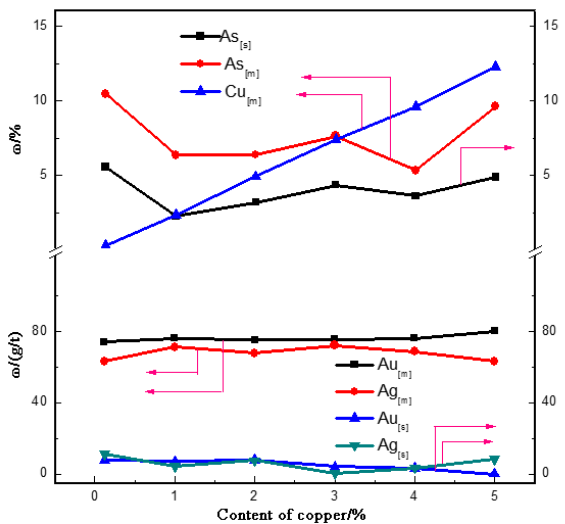


图 10 铜的含量对各元素在渣相和钼相中分布的影响

Fig.10 Effect of content of copper on distribution of each element

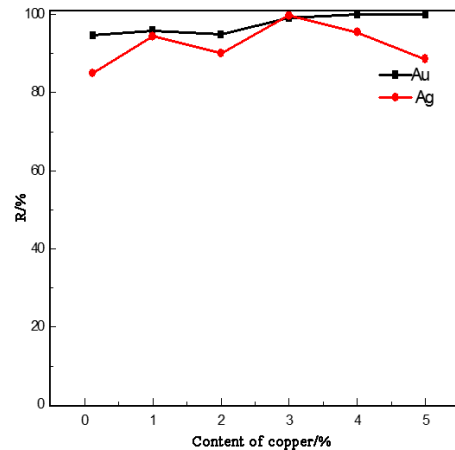


图 11 铜的含量与金银回收率的关系

Fig.11 Effect of content of copper on recovery of gold and silver

2.6 综合条件实验

通过对上述影响金富集效果的因素进行分析后,用 1 L 的粘土坩埚进行综合条件实验。主要实验条件为:含砷难处理金矿 500 g,钙硅比为 0.5,铁硅比为 2.0,熔炼温度为 1300℃,保温时间 60 min,金矿与氧化铜混合后的物料中铜含量为 5%。在综合条件实验下,得到 286.8 g 铜铁硫相,217.04 g 渣相,通过对渣相和硫相进行化学成分,结果如表 2 所列。

表 2 综合条件实验产物元素质量分数

Tab.2 Chemical composition (mass fraction) of comprehensive condition experiment product

Element	Au/(g/t)	Ag/(g/t)	Fe/%	S/%	Cu/%
Matte	78.3	54.76	48.34	28.37	10.63
Slag	—	—	13.18	0.31	0.19
Element	As/%	Si/%	Ca/%	Al/%	Pb/%
Matte	1.41	1.11	0.65	0.31	0.20
Slag	0.53	27.63	15.73	4.48	0.02

从表 2 可见,在综合条件实验下,硫相中金的品位达到 78.3 g/t,铜的含量为 10.63%,此时,金的回收率为 99.98%,铜的回收率为 98.64%;渣相中砷和硫的含量都很低,分别为 0.53%和 0.31%。

2.7 物相分析

对综合条件实验所得铜硫相进行物相分析表征。从 XRD 图谱(图 12)可以看出,通过造硫熔炼,铜硫相中的铜和铁主要是以 CuFeS_2 、 FeS 、 Cu_2S 、 Cu 物相存在,由此可推测铜硫相对金具有高效的富集作用。进一步对铜硫相进行 SEM 观察(图 13),并对铜硫进行元素面扫描分析发现,铜硫几乎所有颗粒均由铜、铁和硫组成,元素面扫描结果(表 3)表明铜硫中铜、铁和硫含量较高,金均匀分布在硫化铜和硫化铁物相中;进一步证明了铜硫对金的高效捕集效果。

表 3 铜硫相中元素含量的 SEM-EDS 面扫描结果

Tab.3 Chemical composition of SEM-EDS area scan for the copper matte

Element	Cr/%	S/%	Fe/%	Cu/%	Au/%
Mass fraction	6.01	22.05	52.79	13.99	5.16
Atom fraction	5.79	34.47	47.38	11.04	1.31

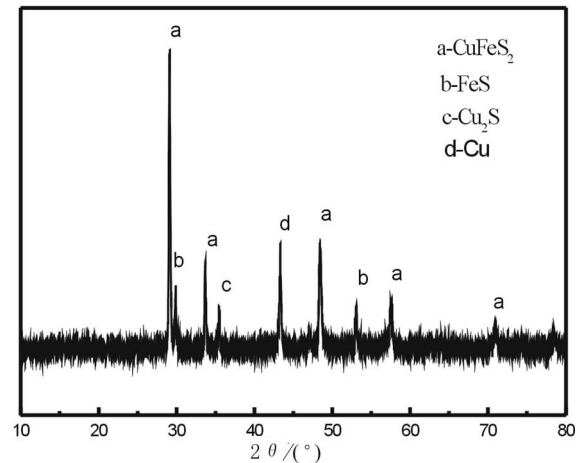


图 12 综合实验条件硫相的 XRD 图谱

Fig.12 XRD patterns of comprehensive condition experiment matte

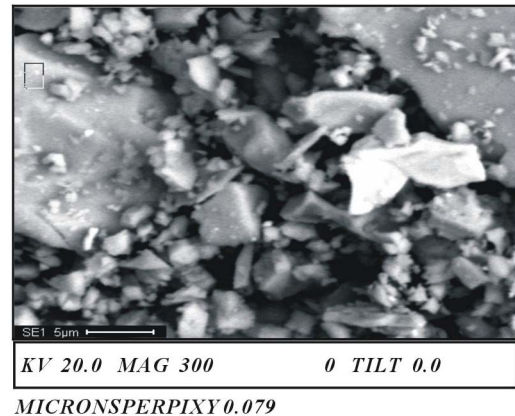


图 13 综合实验条件下铜硫相的 SEM 图像

Fig.13 SEM images of comprehensive condition experiment matte

3 结论

1) 在含砷难处理金矿中添加氧化铜造硫熔炼,可以实现金银的高效富集回收。钙硅质量比、铁硅质量比会影响渣的黏度,从而影响金银的回收率,熔炼温度和保温时间主要影响金银的沉降速度来影响金银的回收率。

2) 最佳熔炼条件为: $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.5$, $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=2.0$, 熔炼温度为 1300℃,保温时间 60 min,物料铜含量为 5%。在此条件下铜硫相中铜的含量为 10.63%,回收率为 98.64%;金的品位为 78.3 g/t,回收率为 99.98%。

3) 物相分析表明铜钽中铜和铁主要以 CuFeS_2 、 FeS 、 Cu_2S 和 Cu 存在, 这些物相对金具有富集作用。

参考文献:

- [1] SABA M, MOHAMMAD Y A, RASHCHI F. Diagnostic pre-treatment procedure for simultaneous cyanide leaching of gold and silver from a refractory gold silver ore[J]. *Minerals engineering*, 2011, 24(15): 1703-1709.
- [2] 邱廷省, 聂光华, 张强. 难处理含铜金矿石预处理与浸出技术现状及进展[J]. *黄金*, 2005, 26(8): 30-33.
QIU T S, NIE G H, ZHANG Q. Present situation and development of pretreatment and leaching technology for refractory copper-bearing golden ore[J]. *Gold*, 2005, 26(8): 30-33.
- [3] DUNN J G, CHAMBERLAIN A C. The recovery of gold from refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis-oxidation[J]. *Minerals engineering*, 1997, 10(9): 919-928.
- [4] GAO G L, LI D X, ZHOU Y. Kinetics of high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate oxidation by dilute nitric acid under mild conditions[J]. *Minerals engineering*, 2009, 22(2): 111-115.
- [5] GUDYANGA F P, MAHLANGU T, ROMAN R J, et al. An acidic pressure oxidation pretreatment of refractory gold concentrates from the KweKwe roasting plant, Zimbabwe[J]. *Minerals engineering*, 1999, 12(8): 863-875.
- [6] LI Q C, QIAN F J. Pre-oxidation of high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate by ozone and ferric ions in acidic media[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 97(1/2): 61-66.
- [7] DENG T L, LIAO M G. Gold recovery enhancement from a refractory flotation concentrate by sequential bio-leaching and thiourea leach[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 63(3): 249-255.
- [8] 崔日成, 杨洪英, 富瑶, 等. 不同含砷类型金矿的细菌氧化-氰化浸出[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(3): 694-699.
CUI R C, YANG H Y, FU Y, et al. Bacterial oxidation-cyanidation leaching for varied arsenal-bearing golden ore[J]. *Chinese journal of nonferrous metals*, 2011, 21(3): 694-699.
- [9] LANGHANS D. Biooxidation of an arsenic-bearing refractory gold ore[J]. *Minerals engineering*, 1995, 8(1/2): 147-158.
- [10] UBALDINI S, TORO L, ABBRUZZESE C. Combined bio-hydrometallurgical process for gold recovery from refractory stibnite[J]. *Minerals engineering*, 2000, 13(14/15): 1641-1646.
- [11] LIU J, CHI R, ZENG Z. Selective arsenic-fixing roast of refractory gold concentrate[J]. *Metallurgical and materials transactions B*, 2000, 31(6): 1163-1168.
- [12] AMANKWAH P K, PICKLES C A. Microwave roasting of a carbonaceous sulphidic gold concentrate[J]. *Minerals engineering*, 2009, 22(13): 1095-1101.
- [13] ANGELIDIS T N, KYDROS K A. Selective gold dissolution from a roasted auriferous pyrite-arsenopyrite concentrate[J]. *Hydrometallurgy*, 1995, 37(1): 75-88.
- [14] HOL A, RENATA D, GUS V W. The effect of anaerobic processes on the leach ability of an arsenopyrite refractory ore[J]. *Minerals engineering*, 2011, 24(6): 535-540.
- [15] JONES R T, GELDENHUYS I J. The pros and cons of reductive matte smelting for PGMs[J]. *Minerals engineering*, 2011, 24(6): 495-498.
- [16] LANYON M. 使用悉罗熔炼反应器从难处理矿石和精矿中回收金[J]. *中国有色冶炼*, 1988(5): 21-32.
LANYON M. Recovery of gold from refractory ores and concentrates using a siro smelting reactor[J]. *China nonferrous metallurgy*, 1988(5): 21-32.