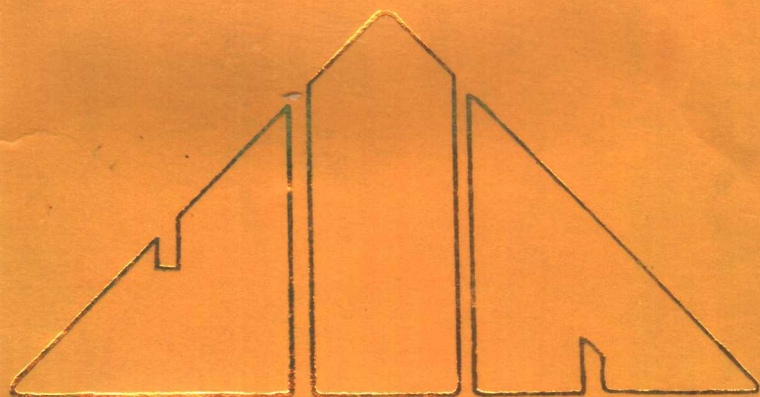


黄金科技丛书

金——砷矿石及其精矿 的选冶技术和工艺



938
41

SHENKUANGSHI JIQIJINGKUANG
DEXUANYE JISHUHE GONGYI

冶金工业部长春黄金研究所

黄金科技丛书

金-砷矿石及其精矿的 选冶技术和工艺

冶金工业部长春黄金研究所

出 版 说 明

金-砷矿石属于难处理的含金矿石之一。这类矿石的特点是：矿石中金的粒度微细，砷多以砷黄铁矿形式存在，而金则又往往被砷黄铁矿包裹。这样就给提金工艺造成许多困难。目前，在国内外黄金选冶实践中，从金-砷矿石及其精矿中提取金仍是一个急待研究和解决的难题。

现在国外在处理这类矿石时，广泛采用精矿焙烧脱砷，而后对烧渣氰化的方法。这对环境的污染十分严重。近年来，随着科学技术的不断发展，国外正在研究和制定一些湿法脱砷的新技术和新工艺。

我国许多地区都发现有含砷的金矿石，急待开发和利用。学习和研究国外黄金选冶新技术和新工艺，探索和制定脱砷提金新工艺是我国黄金生产和科研战线上面临的一项艰巨任务。为此，我们从近十年来国外发表的有关从金-砷矿石及其精矿中是取金的文献资料中选译了廿九篇文章，汇编和出版《金-砷矿石及其精矿的选冶技术和工艺》一书，供我国从事黄金生产和科研工作的工程技术人员以及各矿冶院校师生学习参考。书中详细介绍了国外用电化学氧化浸出、压热氧化浸出、细菌氧化浸出、真空热解挥发、硝酸分解和碱浸等方法以及火法和湿法冶金联合流程处理金-砷矿石及其精矿的研究状况和成果。

本书由张教五、郭硕朋、刘大为和李彦等翻译。金昌协、冯国臣、刘清恩、韩立岩校对。

由于译者水平有限，书中难免有错漏之处，敬请批评指正。

译者话

1985年6月

目 录

含碳的金—银—砷精矿的处理方法·····	张教五译 (1)
金—砷原料的处理和环境保护问题·····	张教五译 (8)
砷在含金矿石处理过程中的分布及其综合利用的前景 ·····	张教五译 (13)
金—砷矿石及其精矿的处理方法·····	张教五译 (19)
重有色金属生产中砷的分布和分离·····	张教五译 (25)
从含砷的金矿石中回收金·····	张教五译 (30)
贾特耶洛奈夫含砷金矿的焙烧方法·····	郭硕朋译 (35)
国外处理金—砷矿石的沸腾焙烧法·····	张教五译 (47)
对金—砷精矿焙烧的改进·····	张教五译 (66)
从难处理的含砷精矿中回收金·····	张教五译 (73)
含金砷黄铁矿的氯化焙烧·····	张教五译 (77)
金—钴—砷精矿的处理方法·····	张教五译 (83)
用真空热解挥发法从难选含金精矿中脱砷··	张教五译 (91)
用真空热解法从含金浮选精矿中分离砷的 工业试验·····	张教五译 (96)
含金—砷的硫化物精矿的压热氧化浸出····	张教五译 (100)
金—砷精矿和其他硫化物精矿的电化学氧化 浸出·····	张教五译 (108)
金—砷精矿的电化学浸出·····	张教五译 (114)
用硝酸分解含金—砷的硫化物精矿·····	张教五译 (118)
用细菌浸出法从难处理含砷矿石及其精矿中回收金的 无焙烧流程·····	张教五译 (122)
用扩大的连续装置进行细菌浸出的试验结果 ·····	张教五译 (126)

难处理的超细磨硫精矿的生物化学分解和金	
的浸出.....	刘大为译 (132)
在旋涡层中预处理后用浮选法分离金—砷—	
黄铁矿精矿.....	张教五译 (139)
含金的砷黄铁矿的浮选.....	张教五译 (143)
从含金的碳—砷矿石中回收金的工艺.....	张教五译 (151)
从难处理的硫化精矿中提取金和银的无焙烧	
工艺.....	刘大为译 (155)
用氰化—炭吸附法从砷黄铁矿精矿中回收金	
.....	李彦译 (160)
用阿塞诺 (Arseno) 法从砷黄铁矿中回收	
金.....	章伯银译 (170)
多硫化铵浸出含砷金矿和贫矿.....	王利群译 (173)
用硫化物—硫酸盐法从选矿厂含砷尾矿浆中	
脱砷.....	张教五译 (175)

含碳的金—银—砷精矿 的处理方法

И. Д. Фридман 等

当处理硫化物中含微粒浸染金的难选金精矿时，建议采用湿法冶金或火法冶金，以及包括湿法、火法的联合流程^[1-3]。

本文叙述了按照下列联合流程处理不同组成的含碳的金—银—砷精矿（浮选精矿和重选精矿）的对比结果：氧化焙烧—焙砂进行氰化^[1]；压热氧化浸出—浸出渣进行吸附氰化^[2]；细菌浸出—浸出渣进行吸附氰化^[3]。同时还研究了精矿的处理方法对吸附活性的影响。

研究时所用的精矿是按照重选—浮选流程分选微粒浸染状金—银硫化矿石时得到的。在分选过程中，富集到重选精矿中的金有75.9%，而进入浮选精矿中的银为75.5%。

精矿的化学组成，%

	浮选精矿 (93%—0.044毫米)	重选精矿 (55%—0.074毫米)
SiO ₂	23.2	2.22
Al ₂ O ₃	7.28	0.3
Fe ₂ O ₃	27.3	57.3
TiO ₂	0.8	0.4
MgO	0.4	0.3
CaO	0.84	0.84
MnO	0.03	0.08

K ₂ O	1.7	0.1
Na ₂ O	0.5	0.1
S _金	18.8	33.4
S _s	18.0	32.7
C _{有机}	11.5	0.47
Cu	0.11	0.05
Zn	0.58	0.2
Pb	0.8	4.4
As	7.5	19.6
FeS ₂	28.5	56.5
FeAsS	17.9	32.8

由于浮选精矿中活性碳物质的含量高，致使用直接氰化法回收贵金属更为困难，金回收率只能达到12.9%，银回收率为12.8%。

用直接氰化法处理含0.47%有机碳的重选精矿时，可获得较高的金属回收率：金为48.1%，银为80%。从磨矿细度为93%—0.044毫米的重选精矿和浮选精矿的物相分析来看，用氰化法（添加10%AM-2B阴离子交换树脂）可以从上述精矿中回收的贵金属分别为：金54.3%和40.9%，银84.1%和63.2%。

对浮选精矿进行三段氰化，每段必须更换氰化溶液和树脂。在金的回收率（41%）不变的情况下，可使银的回收率由63.2%提高到86.1%。现已证明，用氰化法无法回收的金主要与黄铁矿和砷黄铁矿共生，仅有少量金（2~3%）呈微粒浸染状存在于石英中。精矿中的银主要为简单的硫化物（螺状硫银矿）和磺酸盐（硫锑银矿和黝铜矿），其中在重选精矿中主要含螺状硫银矿，而浮选精矿中则主要含磺酸盐。这就是在进行吸附氰化时，银回收率低的原因。上述情况说明，必须采用其它

非常规的方法来处理这类精矿。

这类精矿可以用马弗炉进行一段、两段和三段焙烧。焙烧温度分别为 $500\sim 550^{\circ}\text{C}$ ， $600\sim 650^{\circ}\text{C}$ 和 850°C 。每段焙烧时间均为2小时。

进行压热氧化浸出试验时，使用了维什涅夫斯基研制的机械搅拌式钛质压热浸出器，其容积为1升。每次试验时的氧分压为1兆帕。矿浆液固比保持在4:1。精矿的磨矿细度为 $93\sim 95\% - 0.044$ 毫米，温度为 160°C 和 180°C ，氧化时间为1.5和3小时。

细菌浸出试验采用了氧化铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferro-oxidans*)。试验是在静态条件下，在分液漏斗中进行的。矿浆液固比 = 10:1并对矿浆进行充气搅拌。在恒温器中使矿浆温度保持在 $30\sim 33^{\circ}\text{C}$ ，浸出时间为100小时。

对原始精矿及其处理后产品氰化时的各种参数如下：
NaCN 浓度为 0.1%，CaO 浓度为 $0.01\sim 0.02\%$ ，液固比 = 3:1。CN型AM-2B树脂装入量为试料重量的10%，时间24小时。精矿的细度为 $93\sim 95\% - 0.044$ 毫米。

从表1得知，在含碳物质完全烧尽情况下，重选精矿经两段焙烧后的焙砂进行直接氰化，可保证得到很高的金属回收率：金为 $91.4\sim 95.5\%$ ，银为 $69.3\sim 79.0\%$ 。但从浮选精矿焙烧后焙砂中得到的回收率较低，金为 79.1% ，银为 $19\sim 24\%$ 。

这可能是由于浮选精矿在焙烧过程中，生成难以被氰化的贵金属化合物（浸染在氧化铁中的微粒金和易熔磺酸银等熔体）的结果。

在特定条件（HCl 18%，液固比 = 4:1，温度为 80°C ，时间2小时）下，用盐酸预先处理浮选精矿的焙砂后再进行氰化，贵金属回收率便可提高。这就证明上述推测是正确的。

试验中还发现，在浮选精矿的焙烧过程中，为了从盐酸预

表 1
处理精矿的条件和效果

产品和工艺流程	含金硫化物的分解										湿法冶金处理	
	温度, °C	处理的时间, 小时	处理的产品	产 品 中 的 含 量 %					产品的处理	产品率占精矿的, %	从精矿中回收的, %	
				As _金	As _s	S _金	SsO ₃	Ss	C _{有机}		Au	Ag
浮选精矿 氧化焙烧	500~550	2	焙砂	2.12	未测	0.50	未测	未测	2.6	不加处理	79.1	19.1
氰化	I 段500~550	2		0.52	0.09	0.76	未测	未测	未发现	用盐酸处理	81.3	85.0
	II 段600~650	2					未测	未测	未测	不加处理	79.1	24.0
压热氧化—吸附	180	1.5	不溶的残渣	8.4	未测	2.38	2.07	0.31	13.56	用盐酸处理	98.2	78.7
同 上	160	3	不溶的残渣	8.6	未测	2.53	1.48	1.05	11.86	不加处理	89.3	0
细菌浸出—吸附	30~33	100	不溶的残渣	5.67	0.94	未测	未测	未测	13.98	用石灰处理	90.0	88.0
重选精矿											82.8	0
氧化焙烧—氰化	I 段500~550	2	焙砂	0.06	未测	0.44	未测	未测	未发现	不加处理	83.4	86.0
压热氧化—吸附	II 段600~650										88.3	88.4
	180	1.5	不溶的残渣	27.5	未测	1.32	1.29	0.03	0.63	不加处理	66.9	99.5
同 上	160	3	不溶的残渣	26.0	未测	2.04	1.92	0.1	0.54	不加处理	97.0	87.0

(注) 原始品位%: 浮选精矿中As_金7.5, S_金18.8, Ss18, C_{有机}11.5, 重选精矿中含As_金19.6, S_金33.4, Ss32.68, C_{有机}0.47.

先处理后的焙砂中用氰化法最大限度地回收金银所需要的最佳参数不相一致。例如，对两段焙烧后的焙砂氰化时，金和银的回收率分别为98.2%和78.7%，对一段焙烧的焙砂氰化时，金和银的回收率仅为81.3%和85%。

但是，由于用盐酸处理焙砂的酸耗太大，部分金和银会从焙砂中进入溶液，从而必须增设从溶液中回收贵金属的工序。所以从经济上考虑，在工业生产条件下用酸处理的方法很不合算。

用压热浸出流程从精矿中回收贵金属，其回收率比焙烧流程高。

在这种情况下，浮选精矿的处理要比重选精矿更难一些。在最佳条件（温度为180℃时间1.5小时）下，对重选精矿和浮选精矿的压热浸出渣直接吸附氰化时，金的回收率分别为99.5%和90%。

从重选精矿的压热浸出渣中得到的银回收率和金相同，均为99.5%，而从浮选精矿的压热浸出渣中所得之银回收率仅为88%。因此，必须用石灰乳预先处理浮选精矿的压热浸出渣，以便脱除压热氧化过程中所生成的元素硫。

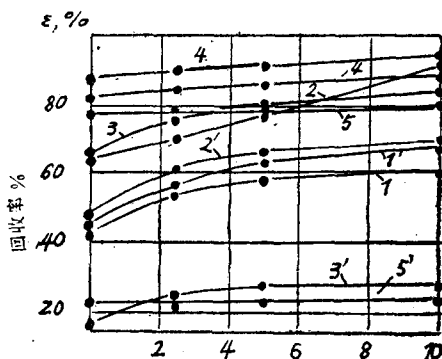
细菌浸出法仅用来对浮选精矿作了试验。试验结果（表1）表明：同焙烧工艺和压热氧化浸出工艺相比较，细菌浸出工艺对浮选精矿物质组成的影响不太敏感。所以对细菌浸出渣直接吸附氰化时，金和银的回收率均较高。在这种情况下，贵金属的回收率（金为88.3%，银为88.4%）与用压热浸出一石灰处理一对浸出渣吸附氰化的工艺流程处理浮选精矿的回收率大致相同。

对硫、砷和含碳物质的组成与精矿处理方法的的关系的研究结果表明：浮选精矿和重选精矿经过两段焙烧后，可使有机碳完全脱除，硫的氧化率分别为96%和98.7%，而进入气相中的

浮选精矿中含碳物质吸附特性的变化

表 2

硫化物分解方法	精矿中有机碳的含量, %		所处理的产 品	氰化时金回收率, %		用产品吸附金		吸附金络合物的抑程度, %
	分解前	分解后		加树脂	不加树脂	占已溶解的金量, %	相对的 %	
原始精矿	11.5	—	精 矿	60.7	42.5	29.8	100	0
压热氧化; 温度=160℃, 3 小时	11.5	9.6	不 溶 渣	85.0	66.6	21.6	72.4	27.6
温度=180℃, 1.5小时	11.5	10.4	不 溶 渣	89.0	66.2	25.6	85.9	14.1
细菌浸出 (100小时)	11.5	11.5	不 溶 渣	88.3	81.0	8.3	27.8	72.2
两段氧化焙烧	11.5	痕量	焙 砂	79.7	79.7	0	0	100



阴离子交换剂装量, %

对浮选精矿氰化时, 金、银回收率与硫化物分解方法
和阴离子交换剂装量的关系:

1—1'—原始精矿; 2—2'—压热氧化(180℃, 1.5小时);
3—3'—压热氧化(160℃, 3小时); 4—4'—细菌浸出 100
小时); 5—5'—两段氧化焙烧。1—5—金; 1'—5'—银

砷分别为 93.0% 和 99.2%。采用无焙烧工艺分解含金硫化物时, 则不能脱除精矿中的含碳物质, 而且砷仍旧留在固体渣

中：75~88% 呈氧化物状态，0.8~0.94% 呈硫化物状态。
87.9~97%的硫转入溶液中。

根据进行氰化时添加和不添加树脂的对比结果，对原始浮选精矿及其处理后的产品中含碳物质的吸附特性进行了评价。为了减少液相离子组成对氰化效果的影响，矿浆的液固比必须保持50:1。

试验结果（表2）表明：存在于细菌浸出和压热氧化浸出的不溶渣中含碳物质的吸附特性有所下降。但是，对固体渣进行吸附氰化时，树脂的装入量绝不能少于5%（见插图）。这是因为含碳物质也像以微粒分散状态存在于精矿中的天然吸附剂一样，具有很高的动力学特性^[4]。

参 考 文 献（略）

张教五 译自《Цветные металлы》1982. №6. с.86—89

金昌协 校对

金-砷原料的处理和 环境保护问题

Р. А. Исакова

随着砂金矿和单一金属的金矿储量及其精矿的不断减少，组成复杂的含砷物料的处理在金的冶金中的重要性也越来越大。在苏联哈萨克斯坦、中亚细亚和西伯利亚发现和正在开采的许多金矿床均属于难处理的金矿石。由于在这些矿石中存在砷的化合物，所以不仅难以从中提取金，而且对周围环境的威胁也很大。

某些金-砷精矿的处理工艺非常复杂，其原因在于精矿中存在含砷物质，而金呈细粒浸染状态并与砷黄铁矿和其它矿物紧密共生。

对于许多金-砷精矿来说，到目前为止仍没有很合理的处理工艺。这些精矿有些可以与其它多金属精矿混合一起处理，有些精矿则根本无法利用。

处理含金物料的最常用的方法是氰化法。但是用这一方法处理金-砷精矿时，金的回收率仅能达到45~80%。

金-砷精矿也可以和铜冶炼厂或铅冶炼厂的炉料一起进行熔炼，但其效果很不理想。因为砷分布在各种产品之中，使下一步处理工艺，特别是主金属的精炼作业复杂化，提高了冶炼成本，而且在冶炼过程中由于生成剧毒的三氧化二砷，使周围环境严重污染和恶化劳动条件。此外，用火法处理不含铜和铅的金-砷精矿时，由于主金属随炉渣的损失量大，故在经济上看

也是极不合算的。

在国外和苏联的生产实践中,从金-砷精矿中排除砷和回收金时,应用得最广的方法是对硫化物精矿进行氧化焙烧,然后对烧渣进行氰化或者将烧渣与铜冶炼厂或铅冶炼厂的炉料一起熔炼^[1,2]。

砷在硫化物精矿中主要呈砷黄铁矿形式存在。对砷黄铁矿进行氧化时,随之生成可挥发的三氧化二砷和铁的氧化物。一部分砷变为铁、铅和其他金属的砷酸盐,与烧渣一起进入下一段的处理作业中,其结果是降低了氰化作业的金回收率和使冶炼产品受到污染。对某些金-砷精矿来说,即使经过两段焙烧也不能完全除掉烧渣中的砷。

焙烧过程中生成的三氧化二砷为难冷凝的化合物,尤其是在对蒸汽煤气混合气进行强烈稀释时更是如此。在对金-砷精矿进行沸腾焙烧时也出现这种情况。为了捕收和净除气体中像三氧化二砷这样的剧毒化合物,就需要安装一些特殊的和价格昂贵的装置。

由于三氧化二砷的用途有限,所以在多金属精矿的焙烧过程中得到的大部分三氧化二砷必须存放在用混凝土浇灌的专用贮场中。而建筑这样的贮场的成本有时会超过主要的冶炼作业费用。所以解决金-砷精矿的合理处理问题仍然是现代冶金中的一项极为重要的经济和生态学上的任务。

随着氧化焙烧和从烧渣中进一步回收金的方法的不断完善,也制订了一些从硫化物原料中分离金和砷的新方法,如氯化冶金、细菌浸出、吸附和萃取法、直接的湿法冶金等等。真空高温分离法就是其中的一种。用这种方法可以在冶炼作业的开始阶段从含砷黄铁矿的硫化物精矿中排除砷,使之呈无毒的挥发物状态^[3]。

在中性气氛或者真空中加热,使砷黄铁矿分解并生成易蒸

发的金属砷和固态的磁黄铁矿。在对含砷黄铁矿精矿进行热处理过程中，采用真空方法不仅可以防止砷的氧化，而且可以降低焙烧温度（这一点在处理易烧结的精矿时尤为重要）和改善难稀释蒸汽的冷凝条件。含砷矿石及其精矿的真空热处理方法的主要优点是在一段处理过程中就能有效地排除砷，并且与砷的原始含量无关，也就是说这种方法有某些通用性和能够获得无毒的挥发物。

曾对哈萨克斯坦、中亚细亚和西伯利亚的各种不同的金-砷精矿（其中含砷0.6~34%；硫4~32%；铁11~35%；二氧化硅5~53.7%；氧化铝2.4~11%；碳0~22%；氧化钙1~18.7%；铜0~6%；金25~700克/吨）进行了实验室试验和扩大试验研究，其结果证明：在温度为650~700℃，剩余气体的压力为5~10毫米水银柱的条件下，在10~15分钟内可以使95%以上的砷从薄的或者假液化层中挥发掉。根据原始物料中砷黄铁矿和黄铁矿的比例不同，挥发物中含砷为64~99%，含硫34.1%。挥发物的组成变化大的原因在于：对砷黄铁矿和黄铁矿进行热分解时排出的砷和硫相互作用而在冷凝液中生成了硫化物。对纯砷黄铁矿矿石及其精矿进行真空热处理时，挥发物本身约含1%杂质的金属砷。所得到的金属砷和硫化砷混合挥发物可在中性介质中易于熔化并制成便于运输和保存的块体。

为了从烧渣中回收金，应将含0.1~0.3%砷的烧渣送到火法冶金或湿法冶金工段，用已知方法进行处理。对真空热处理后的烧渣进行直接氰化处理只是从低铁的无碳质物料中获得很高的金回收率。对于大多数精矿来说，在氰化之前应对真空热处理后的残渣进行盐酸处理以浸出铁的化合物，而当残渣中含有碳质岩页时，则应进行氧化焙烧以排除碳^[4]。按照这一方案，即使是处理像金-砷碳精矿那样的难处理精矿，金回收率也可达到97~98%。从上述原料中回收金的最简便方法是将烧渣与铜

冶炼厂或铅冶炼厂的炉料一起熔炼。

有关选择从真空热处理后的残渣中合理回收金的方法问题，需要根据各种具体条件并考虑到原料的不同组成（例如原料中是否存在有色金属、含碳页岩和铁的硫化物）、精矿产区特点（距离火法冶炼厂的远近以及是否有工业水源）等情况来加以解决。

对于所有的金-砷精矿来说，预先从精矿中除砷是一项共同的和最为复杂的工序。

为了实现对散粒物料的真空热处理，哈萨克苏维埃社会主义共和国科学院冶金和选矿研究所会同国立稀有金属科学研究所和中亚有色金属设计院研制成一种连续作业的真空振动设备。这种设备的主体是立式密闭加热振动运输机。扩大的半工业试验结果证明，当长时间使用时，这种设备的工作能力达到 700°C 。目前正对这些设备进行改造以便增加处理能力和提高产品质量。在振动器内，由于定向振动而形成的物料假液层具有很高的热交换和质量交换（振动层内的导热系数为固定层中导热系数的15~20倍）的性能，从而能使设备保持很高的单位处理能力，每昼夜为5—7吨/米²蒸发表面。

对哈萨克斯坦某矿区的金-砷精矿进行真空热处理脱砷半工业试验时，所用的设备为工业型振动真空热处理装置，其每昼夜处理能力为5吨精矿。试验结果证明，整个热处理过程的主要指标是正确和可靠的。

在温度为 $650-670^{\circ}\text{C}$ 、剩余压力为30—50毫米·水银柱的条件下，经过5—7分钟真空热处理后，从含As6.2%， SiO_2 24%， Al_2O_3 8.8%，Fe16.55%，Au80.7克/吨的精矿中挥发的砷达95—97%（烧渣中含砷为0.2—0.3%）。挥发物为硫化物与61—68%砷的混合物，并呈橙黄色粉末从冷凝器壁上散落下来。粉尘损失为7.4%，每昼夜的单位处理能力为2.5—4吨/

米²，每吨精矿的电耗为350千瓦·时。99.5%的金、94%的银集积在烧渣和返回的粉尘中。按照试验结果，为设计昼夜处理能力为10吨精矿的连续作用振动真空热处理装置编制了原始资料。苏联有色冶金工业部和哈萨克社会主义共和国科学院采取了许多措施以便在哈萨克斯坦的一个工厂来制造这种设备。

制造和使用工业型真空热处理设备不仅对于解决脱砷问题和扩大含金原料基地，而且对于脱砷和制定不冷凝的锡-砷精矿、锡-砷-铜精矿、钨-砷精矿和其它精矿的综合利用工艺流程都是必要的，因为对于这类精矿来说，直到现在仍然没有一个很合理的处理工艺流程。从多金属原料中预先脱砷，使其变成无毒状态，这在技术上看或是从经济上看都是极为重要的。

目前，已经具备了能制造出处理几吨散粒物料的真空热处理设备的理想条件。蒸汽喷射泵，大功率机械泵和升压泵的实际采用，就能使迅速制造出大容积真空设备的任务得以成功地解决。现在已能成批地制造真空系统所需的各种零件，也有各种特殊钢材。

研究和采用新的工艺流程和设备来降低废气中的砷、汞和二氧化硫的含量，不仅是个社会问题，而且也具有很大的经济意义。目前，有关方面的许多专家正在深入仔细地研究这一问题。这将会大大地加速这个涉及到全部环境保护工作的除砷问题的解决。使有关的企业都能认识到尽快地研究和解决这项不能提供直接经济效益，但能改善劳动卫生条件和周围环境的工作与本企业有着密切利害关系也是非常重要。迅速而正确地解决这些问题，在很大程度上将决定着实际应用的期限和能否采用真空高温分离法来处理含砷多金属原料。

参 考 文 献 (略)

张教五 译自苏联《Вестник АН КСРР》1979. №11.3—6

金昌协 校对