

首届全国金银选矿学术会议

論 文 集

第三分册

(金 银 选 矿)

中国金属学会选矿学术委员会
中国选矿科技情报网 编
冶金部黄金情报网

1983.9

目 录

五、化学选矿

1. 采用离子交换树脂从氧化矿泥中提金工艺的研究.....吉林省冶金研究所 王忠弼 (1)
2. 硫脲一步法提金的展望.....江西省冶金学院 黄礼煌 广东省工学院 陆林梯 曾宪洲 (12)
3. 锌粉置换工业实践.....冶金部金厂峪金矿 侯雨风 (19)
4. 碳浆法及其在黄金氰化生产中的应用.....冶金部矿冶研究总院 张心平 (33)
5. 氰化闭路试验.....冶金部有色冶金设计研究总院 谢纪元 (44)
6. 全泥氰化法污水处理.....长春黄金设计院 尚世荣 (49)
7. 用波浪式pH法大幅度降低药耗.....广西冶金研究所 唐朝颢 李毓英 (63)
8. 用硫脲—电解法从高砷高碳低品位全精矿中是取金.....广西冶金研究所 唐朝颢 李毓英 (71)
9. 从对龙水金精矿的处理研究中看硫脲法, 水氯法提金的新进展.....广西黄金公司 黄永星 (74)
10. 从铜选厂废料中回收黄金.....中条山有色金属公司矿冶研究所 王志平 (83)
11. 用选冶联合工艺从焊锡电解阳极泥中回收银的试验.....云锡中心试验所 李锦林 (88)
12. 采用阶段浸洗提高黄金氰化总回收率.....冶金部招远金矿 徐天允 (93)
13. 锌粉置换设计和工业生产实践.....冶金部招远金矿 徐天允 (101)
14. 采用渗滤槽浸法从含金氧化矿中提取金的研究.....中南冶金地质研究所 佟维道 蓝枚春 (115)
15. 从湿法炼铜浸出渣中回收黄金的实践.....大宝山矿中心实验所 王冬勤 (124)
16. 株冶窑渣中银的回收及有价金属的综合利用.....昆明冶金研究所 刘名玉 陈荣驾等 (133)
17. 湿法处理铅阳极泥工艺研究.....昆明冶金研究所 于大华 (140)

六、其它

1. 含银黄铁矿烧渣的离析—浮选研究.....江苏省冶金研究所 李生元 彭正英 赵克智(161)
2. 二异辛基硫醚萃取银的数学模型.....清华大学化工系 丛进阳(172)
3. 硫醚萃取剂化学稳定性的研究.....清华大学化工系 廖史书(180)
- ✓ 4. 粘附法回收黄金的初步研究.....广西冶金研究所 曾令学 陆青亮 黄宜裕(185)
5. 酸化法回收处理含氰污水的工业生产实践.....冶金部招远金矿 王志孝(190)
6. 浅谈海水选矿与防腐蚀.....三山岛金矿 李富治(196)
7. 使用混合药剂提高选金指标.....沈阳冶金选矿药剂厂 蒲英复 丹东五龙金矿选矿厂 徐恩聚(206)
8. 选金试验结果与金化验误差关系的探讨.....山东省冶金学院 王树茂(210)

七、情报资料

1. 国外黄金科研新动向.....吉林省冶金研究所 金昌协 长春黄金研究所 张教伍(217)
2. 苏联铅锌(多金属)选矿厂回收贵金属的一些做法.....冶金部情报研究总所 殷俊良译(238)
3. 国外黄金选矿与黄金选矿药剂.....冶金部长沙矿冶研究所情报图书室 丰于惠(243)
4. 国外金银资源的经济展望.....冶金部情报研究总所 盛桂液(250)
5. 用硫醇加成聚合物捕收金.....广西冶金研究所 唐朝颀译 李仁福校(257)

五、化学选矿

采用离子交换树脂吸附从氧化矿泥中 提金工艺的研究

王 忠 弼

吉林省冶金研究所

一、前言

平谷金矿选矿厂处理的矿石为高泥质含金氧化矿石。矿石中含泥量高达30%以上,矿泥含金相当于金的原矿品位8—10g/T。这部份金以微观和亚微观状态赋存于氧化矿泥中,金的粒径5—10微米。矿泥很难沉淀,因此生产中无法过滤。故此这部分金长期随同矿泥而流失。一九六九年至一九七一年期间我们针对这部份矿泥中的金进行了试验研究。

在不改变现厂原流程的前提下,我们制定了“泥”“砂”分浸的新工艺。采用水力旋流器将选矿厂排放的混采尾矿分离成“矿砂”和“矿泥”。矿砂送渗滤氰化进行处理。矿泥进行氰化浸出,树脂吸附。结果表明:矿浆树脂法处理含有大量无定形氧化矿泥时金的回收率为最佳。小试、半工业性试验和工业性试验结果见表一。载金树脂经非选择性电解洗脱,其阴极产物为金泥,送火法冶炼。电洗后的树脂经再生处理返回再用。

研究结果还表明:该工艺可以解决氰化过程由于矿泥不沉淀而造成的过滤十分困难或无法过滤的难题。由于阴离子交换树脂在矿浆中的吸附作用,改善了金的氰化浸出,加速了金的溶解速度。最新研究结果表明:矿浆树脂法提金还可以解决氰化贵液中由于铜离子含量高、而引起锌丝(或锌粉)沉淀金十分困难的难题。该工艺的特点是:流程短,设备简单易造

表 1

试验规模	作业名称及指标:									金总回收率(%)
	氰化浸出			树脂吸附			电解洗脱			
	矿泥品位(g/T)	浸渣品位(g/T)	浸出率(%)	贵液品位(克/米³)	贫液品位(克/米³)	吸附率(%)	洗前树脂含金(mg/g)	洗后树脂含金(mg/g)	洗脱率(%)	
小型试验	10.00	1.00	90.00	1.67	0.10	94.00	2.32	0.07	96.99	81.06
半工业性试验	10.05	1.84	81.49	1.95	0.21	89.50	2.22	0.14	93.70	68.35
工业生产试验	10.47	1.53	85.56	1.73	0.103	94.11	1.22	0.06	95.00	76.49

二、选矿厂生产概述

平谷金矿选矿厂是一座日处理矿量50吨的选金厂。金的原矿品位10g/t。选矿厂的生产工艺流程是：两段开路碎矿，一段闭路磨矿。在球磨机与分级机之间装有混汞板捕收球磨机排矿中的单体金。磨矿细度-200目55%。分级机溢流给入第二段混汞板，进行第二次混汞。混汞尾矿直接进入沉砂池。粗中粒矿砂在沉砂池中自然沉淀。由于矿砂的干扰作用有很少一部份（大约5%左右）矿泥也随同矿砂一起沉淀下来，做为渗滤氧化的原矿。但是这部份矿泥不能全部投入渗滤氧化物作业中去，只能投入一小部份矿泥，如果全部投进去，它将破坏渗滤氧化作业。由于矿泥的覆盖，氧化液无法渗入矿砂中去，因此渗滤氧化无法进行。余者矿泥（占矿泥量95%）全部随同尾矿一齐排放掉。因此矿泥中的金也全部随同尾矿一起流失。经分析矿泥中金品位与原矿品位相似，为8—10克/吨。选矿厂生产工艺流程图1。



三、矿泥物质组成研究

该矿泥物质组成比较简单，有用矿物除金和银之外，其他矿物都没有回收价值。矿泥中以褐铁矿为主。三氧化二铁含量最高，其余矿物砷、锑、镍、钴等元素含量为微量或没有。含金氧化矿泥的特点是：矿泥的组成粒度细小，其中-200目含量>90%，矿泥中金的粒度组成更为细小，其粒径为5—10微米，以微观和亚微观状态存在于矿泥中。矿泥中金的品位为10克/吨。由于矿泥沉淀十分困难而造成无法过滤。故此金随矿泥的流失成了当时生产中的“老大难”问题。

四、试验与研究

采用阴离子交换树脂从氧化矿泥中吸附金的试验研究工作是在平谷金矿选矿厂进行的。试验与研究是由三部份组成的：（一）室内小型试验。（二）扩大和半工业性试验。（三）工业性生产试验。

（一）室内小型试验：

1. 样品的采制：

含金氧化矿泥小型试验的样品采自平谷金矿选矿厂混采尾矿沉砂池溢流口处。整个样品分三次采完，每次所采取的含金氧化矿泥经自然晒干，打碎，称重，混均后装袋作为小型试验的原料。

2. 小型试验：

含金氧化矿泥提金试验是在选矿厂试验室进行的。经过流程对比和方法研究，最后确定采用阴离子交换树脂从矿浆中吸附金的新工艺。氰化浸出，阴离子交换树脂吸附金小型试验所确定的工艺流程见流程图2。小型试验结果见表2。

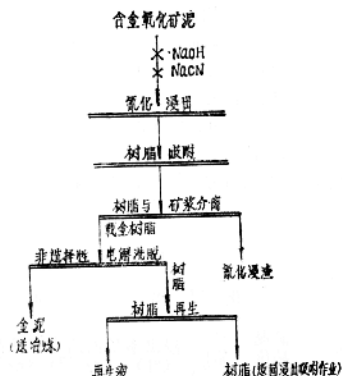
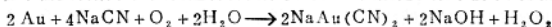


图2 矿浆树脂法吸附提金工艺流程

由于矿泥和金的组成粒度细小，因此在氰化浸出过程不需要再磨矿，只需进行再调浆便可。金在氰化矿浆中按下列反应进行：



金在碱性氰化物矿浆溶液中溶解形成比较稳定的化合物 $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ ，当它与阴离子交换树脂接触时便发生吸附作用。

在回收金的过程中，氰化物浓度是浸出吸附过程的重要因素之一。一方面，因为氰化物的浓度决定着从固相中提取金的回收率；另一方面，它又与离子交换剂对金的吸附容量有关。提高氰化物的浓度在一定程度上会防止次级过程的发生和取消对扩散作用的限制，但同时又会降低浸出的选择性和提高总的氰化物用量，而在吸附过程中又会降低金的吸附容量。

小型试验确定的氰化浸出，树脂吸附的最佳工艺条件如下：

氰化物浓度：0.06—0.08%。

氢氧化钠浓度：0.05%。

浸出时间：8小时。

矿浆浓度：20%。

阴离子交换树脂吸附作业：

树脂用量：6—9公斤（干树脂）/吨（矿泥）

树脂吸附时间：6—8小时。

树脂吸附容量：1.85—2.32毫克/克（干）。

树脂型号的选择：717*阴离子交换树脂。

树脂循环次数：10次。

非选择性电解洗脱作业：

NaCNS浓度：1.6N。

NaOH浓度：0.02N。

极板间距：80毫米。

极板厚度：阴极：铅板：厚1mm。

阳极：石墨板：厚10mm。

阴极电流密度：>300安培/米²。

电流浓度：0.6安/升时。

电解洗脱时间：30小时。

在研究阴离子交换树脂从矿浆中吸附金的过程，研究了阴离子交换树脂吸附工艺的全套设备，其中包括树脂与矿浆的分离方式，非选择性电解洗脱设备，树脂再生设备等。

表2

试验规模	作 业 名 称 及 指 标									金总回收率(%)
	氧 化 浸 出			树 脂 吸 附			电 解 洗 脱			
	矿泥品位(g/T)	浸渣品位(g/T)	浸出率(%)	贵液品位(g/M ³)	贫液品位(g/M ₃)	吸附率(%)	洗前树脂含金mg/g(干)	洗后树脂含金mg/g(干)	洗脱率(%)	
小型试验	10.00	1.00	90.00	1.67	0.10	94.00	2.32	0.07	96.99	81.06

试验所选用的氯型717*强碱性阴离子交换树脂和氯型704*弱碱性阴离子交换树脂均系上海树脂厂生产的。其形状为球形小颗粒，直径0.3—1.2毫米。其颜色为淡黄色和灰白色。离子交换树脂是一种具有正（或负）电荷的网络，并伴有等量的相反电荷的离子。网络上的正（或负）电荷离子是固定不动的，而网络间的离子是可以移动的，像海绵状球体，海绵孔中的离子可离开孔洞浮游出去。为保持海绵体为电中性，溶液中的其他离子就进入孔洞，这就发生了交换。离子交换树脂就是含有能与溶解电解质离子相交换的活性离子基团的人工合成的高分子固体物质，含金络合物NaAu(CN)₂就是溶解电解质离子之一。在阴离子交换剂上，除了金之外还在不同程度上吸附存在于矿浆液相中的其他阴离子；铜、锌、铁以及其他元素。为了解决矿浆过滤困难或无法过滤的难题，在氧化浸出过程采用了阴离子交换树脂从矿浆中吸附被溶解的金、银和贱金属铜、铁等杂质。

在从氰化矿浆中吸附回收金的过程中实现了从固相中再回收金，所以矿浆与离子交换树脂的接触时间将取决于金的溶解速度。这一过程的速度取决于下述平衡向右移动的情况：



由于离子交换树脂的吸附作用，氰化矿浆中的 NaAu(CN)_2 的浓度梯度在不断的发生变化，平衡向右移动，因此加快了金的溶解速度。研究结果完全证实了这一点。

(二) 扩大与半工业性试验：

1. 试验样品的制备：

为了验证小型试验所确定的各项工艺条件，一九七〇年我们又在矿上进行了扩大试验和半工业性试验。考虑既不影响生产又能保证试验的正常进行，我们采用了水力旋流器对选矿厂排放的混汞尾矿进行泥砂分离，-140目矿泥由旋流器溢流管排出，+140目矿砂由旋流器底部排砂嘴排出。矿泥即为矿浆树脂法吸附金试验的原矿，矿砂送渗滤氰化作业进行处理。

2. 扩大试验和半工业性试验：

扩大试验是在 $\phi 1000 \times 1000\text{mm}$ 浸出槽中进行的。氰化浸出2小时，将处理好的树脂一次性的投入矿浆中吸附金。经验证后树脂的用量修正为5公斤/吨(矿泥)。其他条件全完与小型试验条件相同。试验结果见表3，试验流程见流程图三。

扩大试验结果

表3

试验规模	矿泥品位(g/T)	浸渣品位(g/T)	浸出率(%)	贵液品位(g/M ³)	贫液品位(g/M ³)	吸附率(%)	树脂含金(吸附容量)mg/g(干)	浸出吸附回收率(%)
扩大试验	11.02	1.33	88.00	1.90	0.13	93.29	2.32	82.10

为了进一步考核在工业条件下实现离子交换树脂吸附提金工艺的可能性，曾在 $\phi 1000 \times 1000$ ， $\phi 2500 \times 2500$ ， $\phi 2000 \times 2000$ ， $\phi 1000 \times 1000\text{mm}$ 4台串联的浸出槽中进行了半工业性浸出吸附试验，以及在 $\phi 780 \times 1100\text{mm}$ 的锥底圆柱形塑料电解洗脱槽中对半工业性试验所得之树脂进行了电解洗脱试验。

浸出吸附作业6个班的平均指标如下：

原矿品位：10.05克/吨：

浸出率81.50%。

浸渣品位：1.835克/吨：

贵液品位：1.95克/米³：

吸附率89.50%。

贫液品位：0.21克/米³：

电解洗脱作业的指标如下：

洗前树脂含金2.22毫克/每克树脂。

洗后树脂含金0.14毫克/每克树脂。

电洗效率：93.70%

总回收率：81.50% × 89.50% × 93.70% = 68.35%。

氰化物耗量为2.2公斤/吨(矿泥)，氢氧化钠耗量为1.6公斤/吨(矿泥)。半工业性试验共处理矿泥34.43吨，总含金量为346g，尾矿中损失63.3g，浸出282.7g，残留在矿浆中29.5g，树脂吸附金257.2g，回收7两黄金。生产成本每两224.75元。

试验结果证明：采用离子交换树脂吸附工艺从含金矿泥中提金，在技术上是可行的，在经济上是合理的。试验结果偏低，是由于试验设备不配套，矿浆浓度太低，浸出时间不足6小时等因素造成的。

(三) 连续工业性生产试验：

为了进一步验证所拟定的工艺流程的技术经济合理性，曾在工业生产条件下进行了一系列的试验，取得了一定的成果，现简述如下：

1. 试验流程描述：

连续工业性生产试验流程见流程图4。

选矿厂混采尾矿经固定筛脱去部分木屑及粗级别矿砂之后，由砂泵给入 $\phi 100$ 及 $\phi 125\text{mm}$ 的水力旋流器。旋流器排出的沉砂经原有之排矿沟送渗滤氰化作业，旋流器排出的溢流给入6个串联配置的 $\phi 2000 \times 2000\text{mm}$ 的浸出槽中，与矿浆给入的同时往第一个浸出槽内加入所需浓度之 NaOH 和 NaCN ，以及适量的氯型717⁺强碱性阴离子交换树脂。用 $300 \times 600\text{mm}$ 双层振动筛将最后一个浸出槽排出矿浆和树脂分离，矿泥（浸渣）用

FeSO_4 脱毒后废弃。分出之树脂在用固定筛和上水流去掉木屑及矿砂之后送电解洗脱作业。电解洗脱是在 $\phi 780 \times 1100\text{mm}$ 锥底圆柱形塑料电洗槽中进行的。电解质采用 2N NaCNS 和 0.2N NaOH 的混合液（ $\text{pH} = 12-13$ ），树脂与电洗液之比 $= 1:8$ （固：液），阳极采用石墨炭板、阴极采用铅皮，由硅整流器供以直流电。在阴极电流密度为 $400-500\text{安/米}^2$ ，搅拌速度为 360转/分 的条件下，通电20小时。电解洗脱结束后，由阴极上取下沉淀物（金泥）送冶炼加工。电洗后之树脂用 $5\% \text{NaOH}$ 溶液处理饱和之后用水冲洗至中性，然后用 $5\% \text{HCl}$ 溶液处理，直至 HCl 浓度不再变化，树脂再次用水冲洗呈中性，然后重新用于浸出吸附作业。用过的碱、酸溶液在用相应的碱和酸补充到必要的浓度后重复使用。

2. 水力旋流器溢流粒度特性及金属分布：

由取样的筛析结果看出：溢流中 -200 目粒级的产率为 81.15% 。金属主要富集在 -325 目。筛析产品分析结果见表4。

3. 工业性生产试验设定的参数：

浸出吸附作业：

液固比 $= 4$ ：（即固体含量为 20% ）。

NaCN 浓度： 0.08% ；

NaOH 浓度： 0.05% ；

浸出时间： > 8 小时；

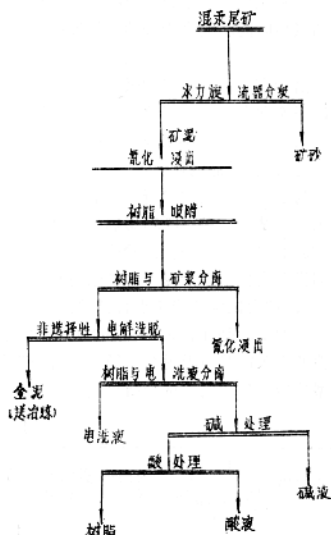


图3 氰化浸出树脂吸附扩大试验流程

表 4

粒 级 (目)	产 率 (%)	金 属 分 布 率 %
+ 140	7.39	7.05
- 140 + 200	11.46	2.80
- 200 + 325	11.09	7.94
- 325	70.06	82.21
合 计	100.00	100.00

吸附时间：6 小时；

氯型717*树脂加入量：5 公斤干树脂/每吨矿泥。

班处理矿量：> 6 吨干矿泥。

电解洗脱作业：

液固比 = 8；

NaCNS浓度：2N；

NaOH浓度：0.02N；（起始时溶液pH = 12 - 13）

电流密度：400—500安/米²；

电洗时间：20小时；

电流浓度：1 安/米²；

4. 工业试验参数实测结果：

浸出吸附作业：

液固比 = 6（固体含量为16.28%）；

NaCN耗量：2.6公斤/每吨矿石；

NaOH耗量：2.0公斤/每吨矿石；

浸出时间：8 小时；

吸附时间：6 小时；

平均班处理矿量：5.85吨干矿泥；

电解洗脱作业与设定条件相符。

5. 工业生产试验指标：

浸出，吸附作业工业试验指标见表 5。

平均的浸出吸附总效率 = $85.56 \times 94.11\% = 80.52\%$ 。

电解洗脱作业：

电解洗脱作业指标见表 6。

6. 实际成本概算：

7 月 5 日——7 月 7 日浸出吸附作业成本概算见表 7。

每两黄金浸出吸附作业成本82.12元。本试验树脂完全损耗是按 20 次循环计算的，从10 次循环结果来看树脂循环使用将超过20次。树脂的寿命将在工业生产中进一步来探讨。

表 5

日 期	作 业 指 标	浸 出			吸 附			树脂含金 品位毫 克/克(干)
		原矿泥 品位 (克/吨)	浸渣金 品位 (克/吨)	浸出率 (%)	贵液品位 (克/米 ³)	贫液品位 (克/米 ³)	吸附率 (%)	
7月5日8点—16点		8.40	1.20	85.71	1.38	0.162	88.40	1.62
16点—24点		10.80	2.00	81.48	1.34	0.040	97.40	1.36
7月6日0—8点		12.00	1.60	86.66	2.36	0.077	96.60	1.30
8—16点		10.80	1.60	85.18	2.00	0.128	93.50	1.33
16—24点		9.20	1.20	86.29	1.20	0.130	89.10	0.98
7月7日0—8点		11.00	1.60	86.20	2.08	0.077	90.20	1.51
平 均		10.47	1.53	85.56	1.73	0.103	94.11	1.35

表 6

洗前树脂含金 (mg/g)	洗后树脂含金 (mg/g)	洗脱率 (%)	NaCNS消耗量 (%)
1.135	0.04	96.04	
1.215	0.063	94.60	
平 均		95.00	9.24

表 7

消耗项目名称	数 量	单 位	单价 (元)	金额 (元)
NaOH	70	公斤	0.477	33.39
NaCN	91	公斤	4.650	423.15
Fe ₂ SO ₄	290	公斤	0.220	63.80
动力电	80.48	度	0.068	5.40
照 明				2.00
水	300	米 ³	0.20	60.00
树 脂	175/20	公斤	14.00	122.50
人 工	4 × 6	个	55/25.50	51.84
合 计				762.10

电解洗脱作业成本主要随树脂的含金量变化而变化。

近年来对不同矿种的研究结果进一步表明，树脂的吸附容量随着矿种中金的品位和含杂的变化而变化。例如A矿金精矿品位Au112克/吨，含铜0.07%时，矿浆中贵液含金为55克/米³，树脂吸附容量为29.6mg/g(干)。B矿金精矿品位Au56.50克/吨，含铜0.25%，矿浆贵液品位27.20g/M³，树脂吸附容量5.49mg/g(干)。C矿金精矿品位Au31.33g/T、Cu0.4%、pb2.33%、Zn2.41%，树脂吸附容量仅为1.3mg/g(干)。上述结果完全可以说明电解洗脱成本随着树脂含金量的变化而变化。当树脂含金量为1.215mg/g(干)与树脂含金量为29.6mg/g(干)相比时，其比值为23.6倍。因此电洗成本本身就相差23.6倍。研究结果完全证实了电解洗脱的成本随着树脂含金量的变化而变化。

当三个电洗槽呈串联配置时、每次电洗所需用的成本见表8。

每次电洗可处理树脂75公斤(干树脂)，树脂电解成本每两最高可达100元，最低成本每两30元。

浸出吸附及电解洗脱总成本为

最高成本：

$$82.12\text{元} + 100\text{元} = 182.12\text{元}$$

最低成本：

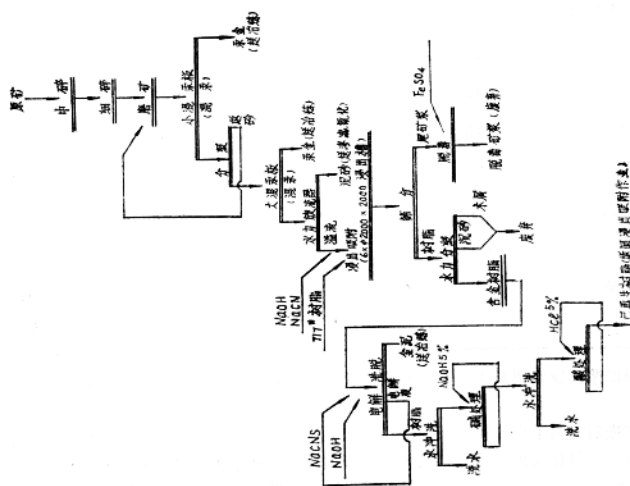
$$82.12\text{元} + 30\text{元} = 112.12\text{元}。$$

表 8

消耗项目名称	数 量	单 位	单价(元)	金额 (元)
NaCNS	16.38	公斤	5.10	83.54
HCl	15	公斤	0.17	2.55
NaOH	15	公斤	0.48	7.20
水	30	米 ³	0.02	0.60
工 人	6	人	2.00	12.00
电	168	度	0.068	11.40
其 他				5.00
合 计				121.69

采用矿浆树脂吸附新工艺金总回收率提高22.94%。为研究矿浆树脂吸附新工艺奠定了基础。

经改进后的离子交换树脂吸附是离子交换树脂在矿浆中进行。含金氧化矿泥(或金精矿)经浓缩脱水，氰化浸出后进行逆流吸附。载金树脂从氰化浸出前端第一个吸附槽经振动筛将载金树脂与矿浆分开。矿浆进入氰化浸出槽继续进行氰化浸出。这样既解决了树脂的吸附容量又解决了氰化矿浆贫液的含金量。逆流吸附的段数以三段吸附为好。最新研究结果表明：采用高浓度矿浆进行氰化浸出既能大幅度降低氰化物的消耗量，又能进一步的提高树脂



的吸附容量。改进后的氰化浸出,树脂吸附工艺流程见流程图五。设备配置见设备配置平面示意图。

图 6 氯化浸出、树脂连续全逆流吸附工艺设备视示图

1. 氰化浸出、离子交换树脂吸附提金新工艺, 适合于从矿泥含量高的氧化矿泥中提金 (例如赤卫淘金矿、团结淘金矿的含金矿泥)。它改善了氰化浸出条件, 提高了氰化浸出率。实践结果表明: 该工艺完全可以解决由于矿泥含量高 (原生矿泥和次生矿泥), 氰化浸出无法过滤的难题。它以简单的筛分代替了复杂的浓缩、过滤、洗脱等工序, 大大地简化了氰化工艺流程。

参 考 文 献

- [1] 矿产综合利用..... P57—64
地质部矿产部矿产综合利用研究所。
- [2] 湿法冶金.....夏光祥著
- [3] 采用离子交换树脂从平谷金矿氧化矿泥中提金的试验报告.....
.....长春黄金研究所, 1971年。
- [4] 超细磨矿氰化矿浆树脂法提金工艺的研究.....吉林省冶金研究所。1979年

硫脲一步法提金的展望

黄礼煌

江西冶金学院

陆林娣 曾宪洲

广东工学院

一、序 言

目前国内外采用的氰化提金法, 工艺成熟, 技术经济指标也较高, 其缺点是不宜用于处理砷、锑、铋、碳等元素含量高的含金矿物原料及氰化废液严重污染环境。为了寻找非氰溶金试剂, 国内外均进行了广泛的研究。目前认为较有前途的非氰溶金试剂是硫脲。硫脲溶金的研究已有近半个世纪的历史, 近20多年来以含金矿物原料为试料进行了大量工艺条件试验和部分基础理论研究, 但至今未见用于工业生产的报导。国内在七十年代长春黄金研究所等单位对硫脲提金进行了大量试验工作, 黄金所首创了硫脲浸出一铁置换一步法工艺, 经工业试验验证, 证明该工艺是可行的。近几年来国内许多单位均开展了硫脲提金的试验工作, 发表了不少有关这方面的研究成果, 标志着我国的硫脲提金研究工作进入了一个新的阶段。

有关一步法提金的问题, 国外报导了从氰化矿浆中提金的试验结果和炭浆法生产情况[1,2,3,4], 尚未见硫脲一步法提金的报导。国内也只报导了硫脲浸出一铁置换法的工业试验结果[5]和矿浆电积法的探索试验结果[6]。为了进一步完善硫脲一步法提金工艺, 论证各种硫脲一步法提金工艺的可行性及主要影响因素间的相互关系, 几年来, 我们先后进行了矿浆直接电积法、矿浆树脂法和炭浆法提金工艺的探索试验研究工作, 并在此基础上对矿浆直接电积法进行了较系统的研究, 以寻求直接电积的主要工艺参数和电积槽的结构参数。现就主要试验结果进行归纳总结, 并就一步法提金的基础理论和工艺问题进行某些探讨。有不当之处, 望加指正。

二、理论基础

目前较一致地认为金在硫脲酸性液中的溶解属电化学腐蚀过程,其溶解过程可用下列电化方程表示:



$$E = 0.38 + 0.0591 \log a_{\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2^+} - 0.118 \log a_{\text{SCN}_2\text{H}_4}$$

$$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad (2)$$

$$E = 0.77 + 0.0591 \log a_{\text{Fe}^{3+}} - 0.0591 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$(\text{SCN}_2\text{H}_3)_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{SCN}_2\text{H}_4 \quad (3)$$

$$E = 0.42 + 0.0295 \log a_{(\text{SCN}_2\text{H}_3)_2} - 0.0591 \text{pH} - 0.0591 \log a_{\text{SCN}_2\text{H}_4}$$

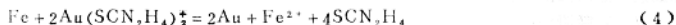
由方程(1)可知,只要保证足够高的硫脲平衡浓度和降低 $\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2^+$ 离子浓度即可提高金的浸出率。由方程(3)可知,要增加硫脲的平衡浓度,除适当增加硫脲用量提高其初始浓度外,还必须降低介质的pH值,故应采用硫脲酸性液作浸出试剂,且介质pH值应随硫脲浓度的提高而下降,一般正常硫脲用量(约 10^{-2}M)时的pH值以1~1.3为宜^[7]。由方程(1)(2)可知,高价铁离子可以作为硫脲酸性溶液金的氧化剂,而且由于酸性液中 Fe^{3+} 离子浓度可调节,浸出时可采用较高的硫脲浓度。因此,虽然硫脲酸性液溶金在热力学上较氰化法差,但氰化法靠溶解氧作氧化剂,常压时矿浆中的溶解氧浓度低(约 $0.26 \times 10^{-3}\text{M}$),而硫脲酸性浸出矿浆中的高价铁离子浓度较高(达 $0.1 \sim 0.2\text{M}$),氧化速率较大,故硫脲酸性液溶金在动力学上较氰化法有利,使硫脲酸性液溶金的速率较氰化法高。

为了使浸出时的矿浆中的 $\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2^+$ 离子浓度维持在废弃标准值(约 10^{-6}M)以下,就须在溶金的同时采用适当的方法使已溶金不断地沉积析出,使金的浸出和沉积同时进行。我们将这种浸出和沉积同时进行的提金方法简称为一步法。要在工业上实现硫脲一步法提金工艺,目前较现实的方案是金属置换法、矿浆电极法、矿浆树脂法和炭浆法。虽然离子浮选法和矿浆溶剂萃取法等也可降低矿浆中的 $\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2^+$ 离子浓度,但目前尚难于工业生产。金属置换法和矿浆电极法为电化学方法,而矿浆树脂法和炭浆法为吸附法。

(一) 电化学沉积法:

1. 金属置换法:

由于浸出矿浆中 $\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2^+$ 离子浓度较低(约 10^{-4}M),其平衡电位较低,故须采用负电性金属作置换剂才能有较大的沉积速率和较高的沉积率,但浸出矿浆的pH值约为1.0,所以置换剂的电性不能太负,否则酸溶严重。如用铁作置换剂时的主要反应为:



$$\Delta E = 2e a_{\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2^+} / a_{\text{Fe}} - e_{\text{Fe}^{2+}} / \text{Fe}$$

$$= 1.2 + 0.118 \log a_{\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2^+} - 0.236 \log a_{\text{SCN}_2\text{H}_4} - 0.0295 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$2\text{H}^+ + \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \quad (5)$$

$$\Delta E = -0.0591 \text{pH} + 0.441 - 0.0295 \log p_{\text{H}_2} - 0.0295 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$

当 $\text{pH} = 1.0$, $p_{\text{H}_2} = 1$ 大气压时:

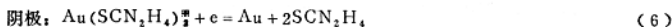
$$\Delta E = 0.382 - 0.0295 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$

从上述方程可知,铁置换已溶金的推动力相当大,置换速率高,可得到较高的沉积率,而且置换已溶金的推动力随置换剂的负电性的增大而增加,同时置换过程本身不消耗硫脲,

游离出来的硫脲可返回矿浆重新参加浸出。但铁置换时铁的酸溶是不可免的，其酸溶量随介质酸度和置换剂负电性的增大而增大。因此，铁的置换时的酸耗量和置换板耗量较大，已溶金的置换沉积和金的浸出之间存在一定的矛盾。

2. 矿浆电积法：

电积时的主要电极反应为：



$$E^0 = +0.401 \text{ 伏}$$



$$E^0 = +0.42 \text{ 伏}$$



$$E^0 = +0.77 \text{ 伏}$$

对比（1）（6）式，可知已溶金在阴极沉积恰为金浸出的逆反应，电沉积过程本身不消耗硫脲，也不产生妨碍过程进行的反应产物，游离出来的硫脲可返回用于浸出，唯一消耗的仅是少量电能。对比阳极反应式，可知最易进行的是（8）式，氢氧离子不断被氧化而在阳极析出氧气，有利于将矿浆中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，由于 $E^0\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 较高，矿浆中的 Fe^{2+} 主要靠溶解氧将其氧化为 Fe^{3+} 。但 $\frac{E^0(\text{SCN}_2\text{H}_3)_2/\text{SCN}_2\text{H}_4}{E^0\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ 较低，当电流密度达一定值后，硫脲的阳极氧化是难免的，故矿浆电积法的关键之一是选择适宜的电流密度，以达到既可使已溶金最大限度地阴极沉积析出，又可防止硫脲在阳极被过氧化的目的。

直接电积时极板直接与矿浆接触，原料中的硫化物和自然金等导电颗粒会粘附于极板上成为极板的一部分。当电流密度达到一定值后，粘附于阳极上的自然金及其连生体颗粒有可能直接被氧化而呈 $\text{Au(SCN}_2\text{H}_4)_2^{+}$ 离子转入溶液中，从而可加速金的溶解。为此，原料应预先磨至适当的细度，电积槽内的矿浆应进行适当的搅拌循环，才能充分发挥阳极氧化溶解的作用。在浸出一电积过程中，已溶金除在阴极上沉积外，还可能在粘附于阴极板上的导电矿粒表面沉积，粘附的导电矿粒易受矿浆的冲刷而脱落。因此，应定期地刷洗阴极表面以回收沉积在粘附于阴极板的导电矿粒上的金，阴极板宜用光滑平整的极板。刷洗所得的阴极泥可单独处理或返回浸出。

（二）吸附法：

在硫脲浸出液中，金呈 $\text{Au(SCN}_2\text{H}_4)_2^{+}$ 络阳离子形态存在，故可用阳离子交换树脂或中、高温活化的活性炭作吸附剂使已溶金从液相转入吸附剂中。用阳离子交换树脂吸附金时，只吸附金络阳离子、氢离子和其它金属阳离子，而不吸附阴离子和中性分子。采用活性炭作吸附剂时，除吸附金络阳离子、氢离子和其它金属阳离子外，还可以吸附阴离子和中性分子。由于金络阳离子的浓度较低，因此，可预计吸附剂对金的有效吸附容量较低，试剂用量较电积法会高些。吸附剂荷金后可用筛分法将其与矿浆分离，洗涤后再用洗提法回收吸附剂中所吸附的金。