



微波焙烧预处理难浸含金硫精矿

陈 伟^{1,2}, 丁德馨^{1,2}, 胡 南², 李 峰^{1,2}

(1. 南华大学 核资源工程学院, 衡阳 421001;

2. 南华大学 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 衡阳 421001)

摘 要: 对难浸含金硫精矿进行微波焙烧, 考察微波功率、矿量(即样品质量)和焙烧时间对样品质量损失率和浸出率的影响。结果表明: 当微波功率为 16 kW、焙烧时间为 50 min、矿量为 900 g 时, 样品质量损失率可达 28.12%, 浸出率可达 71.56%, 较原矿直接碘化浸出率(9.82%)有了大幅提高。利用 XRD 和 SEM 技术分析焙烧前后样品的成分和表面形貌, 微波焙烧后的样品较原矿更为松散、多孔, 更利于浸出。

关键词: 含金硫精矿; 金; 微波焙烧; 预处理; 浸出率; 表面形貌

中图分类号: TD921

文献标志码: A

Pretreatment of refractory gold-bearing sulfur concentrates by microwave roasting

CHEN Wei^{1,2}, DING De-xin^{1,2}, HU Nan², LI Feng^{1,2}

(1. School of Nuclear Resource Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. Key Discipline Laboratory for National Defence for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: After roasting refractory gold-bearing sulfur concentrates by microwave, the influences of microwave power, the ore mass and roasting time on sample mass loss rate and leaching rate were investigated. The results show that sample mass losing rate is 28.12% and iodide leaching rate is 71.56% after 900 g raw ore is roasted for 50 min at power of 16 kW, and the leaching rate after microwave pretreatment increases greatly than that of raw ore rate (9.82%). With the XRD and SEM technology analyzing mineral composition and surface morphology, roasted sample is more beneficial to leaching than raw ore because of ore inside becoming loose and generating plenty of pores.

Key words: gold-bearing sulfur concentrate; gold; microwave roasting; pretreatment; leaching rate; surface morphology

黄金自古以来就是世界货币, 在国际流通和国内流通中均扮演者重要角色。目前, 中国已成为全球第二大黄金需求市场, 并且规模还在不断扩大, 与此同时, 中国是黄金年产量最高的国家^[1-3]。我国难处理金矿石占总储量的 30%~40%, 若采用常规的处理方法处理这类矿石很难取得理想的浸金效果^[2,4]。国内外用来预处理难处理金矿石的方法主要有焙烧氧化法、加压氧化法、生物氧化法和化学氧化法^[5-8]。微波焙烧氧

化在矿物加工中的应用是近年来发展起来的一种新技术, 微波加热具有加热迅速、选择性强及内部加热等特性^[9-10]。矿石中通常含有各种有用矿物和脉石矿物, 由于组成矿石的各种矿物具有不同的性质, 因而对微波的吸收存在差异, 采用微波辐射加热矿物时, 会出现不同的升温速度^[5]。这种现象会导致不同矿物之间产生较大的热应力, 当这种热应力大到一定程度时, 就会在不同矿物之间的界面产生裂隙, 裂隙的产生可

以有效地促进有用矿物单体的解离和增加有用矿物的有效反应面积, 提高有用矿物的回收率。

目前, 国内外已经在微波焙烧氧化处理难处理金矿石方面有了一定研究。在国外, 这方面具有代表性的是加拿大 EMR 微波工艺公司, 该公司利用微波加热技术成功地击裂或改变了包围金矿石有用矿物的硫化物、含碳及其他元素的包裹层^[11]。NANTHAKUMAR 等^[12]研究了利用直接和间接的微波焙烧方式处理含黄铁矿和含碳难处理金矿的预处理, 发现采用间接微波焙烧能更好地去除矿石中的有机碳。谷晋川等^[13]分别对固体状态下的矿样 A 和矿浆中的矿样 B 进行微波预处理后进行氰化浸出。最终实验结果表明, 与常规氰化浸出相比, 微波预处理能有效提高浸出效果。魏莉等^[14]发现微波焙烧所需温度和时间比常规焙烧要低很多, 焙烧过后的焙砂颗粒表面出现大量孔隙, 有利于金与浸出剂接触。本文作者针对含金硫精矿含硫高达 49.93%, 国内外对于此类高硫矿石微波预处理浸金的研究还较少, 探讨了微波焙烧预处理难浸含金硫精矿的最佳工艺条件, 观察并分析了焙烧前后矿石的表面形貌变化及其原理。

1 实验

1.1 实验原料

来自某矿山的铅锌金矿经过浮选后, 大部分金矿物富集到了硫精矿中, 粒径小于 74 μm 的占 70%, 硫精矿的主要化学成分见表 1, 由于硫品位高达 49.93%, 且直接浸出率低, 因此, 属于典型的难浸金矿^[6, 15-16]。原矿的 XRD 谱如图 1 所示, 原矿中金属矿物主要为黄铁矿(FeS₂), 其他矿物的衍射强度很弱, 脉石矿物主要为石英。此类矿石中的金易包裹于黄铁矿和砷黄铁矿中, 需进行预处理打开包裹金, 才能有效提高金的碘化浸出率^[17]。同时, 对硫精矿进行了 TGA 分析,

表 1 含金硫精矿的成分

Table 1 Composition of gold-bearing sulfur concentrate (mass fraction, %)

Au ¹⁾	Ag ¹⁾	S	Fe	As	Zn
6.08	40.46	49.93	41.86	1.24	0.362
Pb	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cu
0.33	3.26	2.08	0.91	0.075	0.027

1) g/t.

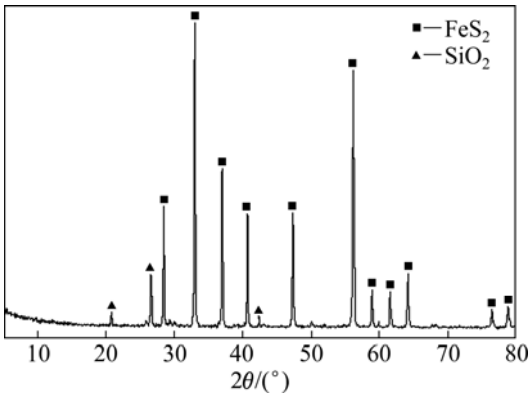


图 1 含金硫精矿的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of gold-bearing sulfur concentrates

将 31 mg 硫精矿放置于氧化铝坩埚中, 以 10 K/min 的升温速率加热, 记录并分析结果。

1.2 实验方法

1.2.1 微波焙烧实验

将盛放有已称取质量样品的刚玉坩埚放置于微波加热腔中, 打开冷却水, 开启微波。调节微波功率, 控制辐照时间, 关闭微波电源后, 取出坩埚并趁热翻动, 直至冷却, 然后称取质量并记录。微波炉顶部安装有抽风机抽出废气, 并对废气进行无污染处理。本实验中所用微波炉为湖南景远微波科技有限公司提供的实验微波炉, 微波频率为 2.45 GHz, 微波腔内的样品温度由热电偶进行测量, 其测温范围为 0~1300 ℃, 加热前, 将热电偶放置于样品表面以下 5 mm, 记录加热过程中样品内部温度变化。

1.2.2 XRD 和 SEM 分析

在最佳焙烧条件下, 对焙烧后的硫精矿进行 XRD 分析, 对焙烧前后的硫精矿进行 SEM 分析, 观察样品表面形貌。

1.2.3 碘化浸出实验

采用 I₂-KI 浸出体系对微波焙烧后的样品进行搅拌浸出, 浸出剂中 I₂ 的质量分数 1%, I₂ 和 KI 质量比 1:8, 液固比 4:1, 浸出时间 4 h, 搅拌速度 230 r/min。将微波焙烧后的样品破磨至粒径小于 74 μm, 取样 10 g 进行浸出, 过滤后, 将滤渣干燥并称取质量。

1.3 分析方法

用王水溶解滤渣, 利用泡塑吸附原子吸收法测定滤渣中金的品位, 从而得出金的浸出率(R):

$$R = \frac{\rho_1 m_1 - \rho_2 m_2}{\rho_1 m_1} \times 100\%$$

式中: R 为金的浸出率, %; ρ_1 为浸出前样品中金品位, g/t; ρ_2 为滤渣中金品位; m_1 为浸出前样品的质量, g; m_2 为滤渣中金的质量, g。

2 结果与分析

2.1 合金硫精矿的 TGA 分析

含金硫精矿的 TGA 分析结果如图 2 所示。由图 2 可知, 当温度达 650 °C 左右时, 样品的损失率曲线趋向平稳, 而当温度过高时, 样品易出现烧结, 甚至造成部分金挥发^[18], 因此, 650 °C 为该样品的最佳氧化焙烧温度。由表 1 可知, 含金硫精矿的主要矿物组成为黄铁矿, 同时, 还有少量的砷黄铁矿, 在空气气氛下进行微波焙烧, 会发生如下一系列反应^[19-20]:

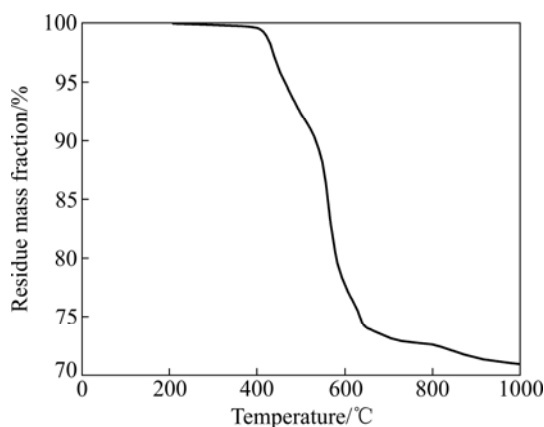
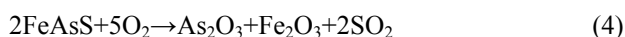


图 2 含金硫精矿的 TGA 分析结果

Fig. 2 TGA analysis result of gold-bearing sulfur concentrate

2.2 微波功率对样品加热温度、质量损失率和浸出率的影响

取 500 g 样品在不同微波功率情况下加热 40 min, 不同微波功率下的样品温度、质量损失率、浸出率影响如图 3 所示。由图 3 可知, 当微波功率为 4 kW 时, 焙烧 40 min 后, 物料温度只有不到 400 °C, 样品的质量损失率和浸出率非常不理想。这说明当功率较低时, 只有少量样品被氧化, 严重阻碍金的浸出。当微波功率分别为 13 和 16 kW 时, 样品焙烧 40 min 后的温度均超过 650 °C, 特别是当微波功率为 16 kW 时, 样品在 30 min 时便达到 651 °C, 最终温度可达 675 °C, 达

到了微波处理样品的最佳温度。此时, 样品质量损失率为 26.63%, 浸出率为 65.03%, 而未经微波焙烧处理的样品破磨至粒径小于 74 μm 后, 矿样浸出率仅为 9.82%, 经微波焙烧后样品的浸出效果得到大幅改善。因此, 选择 16 kW 作为微波焙烧的最佳功率。AMANKWAH 等^[18]选用了 600 W 作为金精矿的最佳微波焙烧功率, 更高的功率会导致矿石烧结和融化; 欧阳国强等^[21]采用额定功率为 18 kW 的微波设备对石煤焙烧 60 min, 温度为 700 °C, 钒的浸出率可取得较为理想的结果。实验发现, 加热到预定时间后, 取出物料置于空气气氛下, 趁高温不断翻动直至冷却, 可有效防止物料烧结。

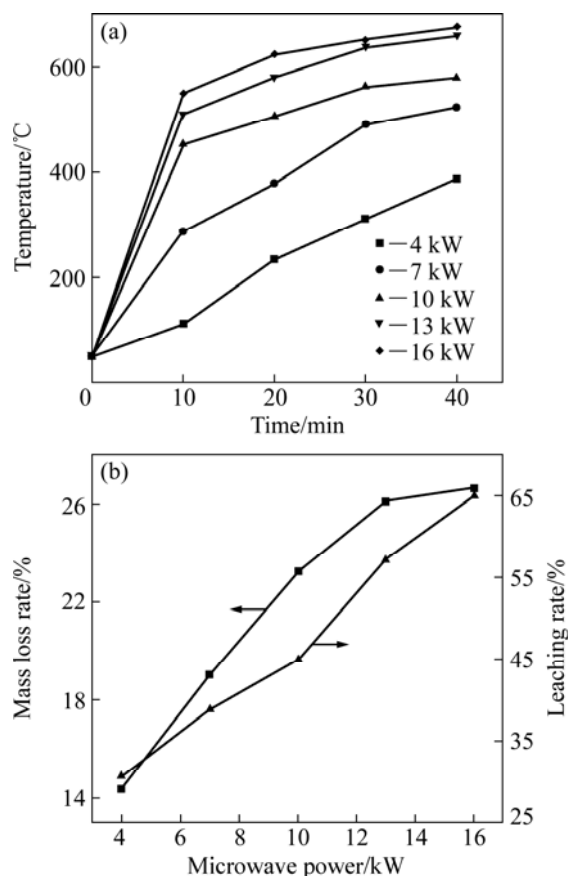


图 3 微波功率对样品温度以及损失率和浸出率的影响

Fig. 3 Effects of microwave power on sample temperature (a) and sample mass loss rate and leaching rate (b)

2.3 矿量对样品的质量损失率和浸出率的影响

在微波功率 16 kW、焙烧 40 min 的情况下, 矿量对样品质量损失率和浸出率的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 当样品质量较少时, 在坩埚底部铺设较薄时, 样品内部产生的热量容易扩散, 不利于样品内部热量的聚集, 造成温度难以上升, 从而导致样品升温情况很不理想; 当样品较多, 坩埚底部铺设较厚

时, 虽然温度升高, 但是样品内部与空气接触受阻, 导致样品不能氧化完全, 从而影响焙烧效果。因此, 选择合适的矿量可以使样品得到较好的氧化氛围, 有利于提高焙烧效果。当焙烧矿量为 900 g 时, 质量损失率为 27.84%、浸出率为 68.97%, 可取得该条件下的最佳焙烧效果。

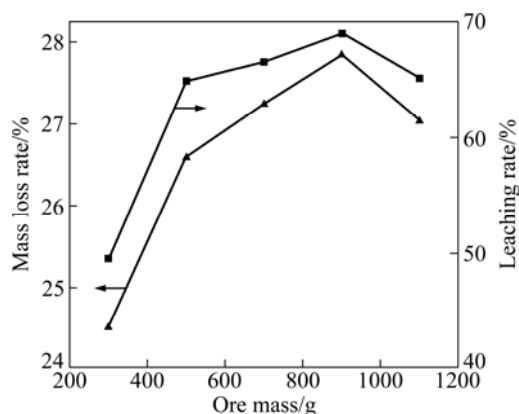


图 4 矿量对样品质量损失率和浸出率的影响

Fig. 4 Effect of ore mass on mass loss rate and leaching rate of sample

2.4 焙烧时间对样品质量损失率和浸出率的影响

焙烧时间对样品氧化效果的影响非常明显^[10]。在微波功率为 16 kW、矿量为 900 g 时, 焙烧时间对样品质量损失率和浸出率的影响如图 5 所示。从图 5 可看出, 较短的时间不利于样品氧化, 20 min 时, 样品质量损失率 21.31%、浸出率 44.21%; 50 min 时, 样品质量损失率 28.12%、浸出率 71.56%, 浸出率和质量损失率分别有了明显提高, 但是继续焙烧, 样品质量损失率和浸出率基本不再变化。因此, 50 min 是最

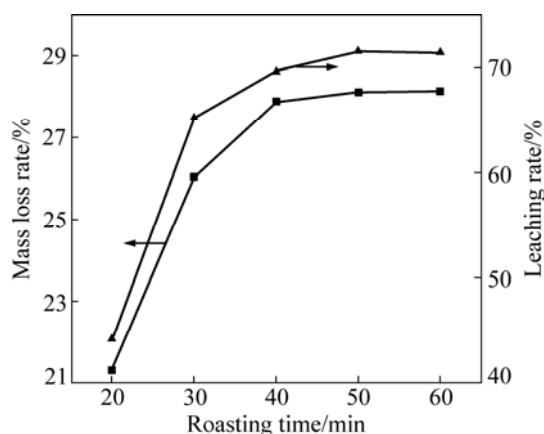


图 5 焙烧时间对样品质量损失率和浸出率的影响

Fig. 5 Effect of roasting time on mass loss rate and leaching rate of sample

佳焙烧时间。李峰等^[20]选用的常规焙烧时间 2 h 可以达到最佳的焙烧效果, 而采用微波焙烧可以缩短预处理时间。

2.5 焙砂的 XRD 和 SEM 分析

在微波功率 16 kW、矿量 900 g、焙烧 50 min 时, 焙砂的 XRD 谱如图 6 所示。对比图 1 和 6 可知, 样品的物相在微波焙烧前后发生了明显改变, 焙烧前, 样品的组成为 FeS_2 和 SiO_2 ; 焙烧后, FeS_2 被氧化成 Fe_2O_3 , SiO_2 保持不变。微波焙烧破坏了黄铁矿等对金的包裹, 改善了金的浸出环境。

焙烧前后样品的 SEM 像如图 7 所示。由图 7 可

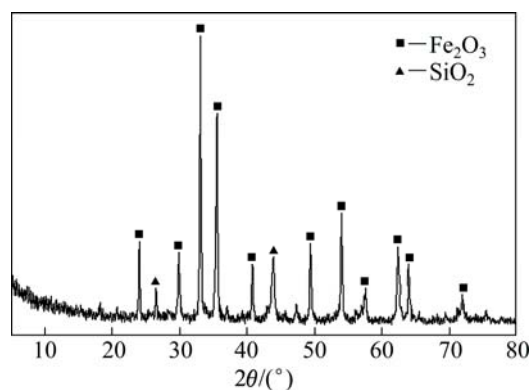


图 6 焙砂的 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of roasted product

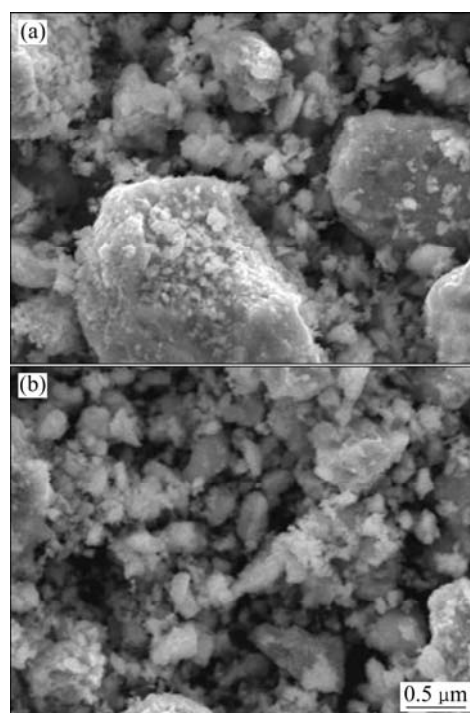


图 7 焙烧前后样品的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of raw ore (a) and roasted product (b)

知,焙烧前的硫精矿颗粒较大,结构致密,表面光滑;而经微波焙烧后,颗粒细小均匀且松散多孔,比表面积较之原矿增加明显。微波加热时,不同的矿物的升温速率各有不同,因此,矿物之间会形成温差,产生热应力^[5, 14]。特别是当硫精矿发生氧化反应的时候,其本身就是放热反应,产生大量的热会进一步促使物料升温,导致不同矿物之间的温差拉大,热应力也会随之增大,从而使不同矿物结合处产生裂缝。同时,硫精矿氧化后产生的气体从裂缝中溢出,使裂缝变大,导致矿石蓬松多孔。微波焙烧对硫精矿的改变有利于浸出剂与样品的接触,大大改善了浸出环境,从而提高了金的浸出效果。

3 结论

1) 当微波功率为 16 kW、矿量为 500 g、焙烧时间为 30 min 时,含金硫精矿便可以达到最佳焙烧氧化温度(650℃)。

2) 当微波功率为 16 kW、矿量为 900 g、焙烧时间为 50 min 时,样品的质量损失率可达 28.12%、浸出率可达 71.56%,远高于未焙烧时原矿的浸出率(9.82%)。

3) 样品焙烧前后的 XRD 谱和 SEM 结果显示,微波焙烧破坏了黄铁矿等对金的包裹,样品的表面形貌发生明显改变,焙烧后样品更适合与浸出剂充分接触,有利于浸出。

REFERENCES

- [1] 罗 栋,王艳楠.我国金矿资源现状与找矿方向[J].资源与产业,2013,15(4): 51-57.
LUO Dong, WANG Yan-nan. Situation and prospecting orientation of gold mineral resources in China[J]. Resources & Industries, 2013, 15(4): 51-57.
- [2] 涂 博,张亚辉,尤大海,黄俊玮.难处理金矿非氰提金方法研究现状[J].贵金属,2013,34(4): 73-81.
TU Bo, ZHANG Ya-hui, YOU Da-hai, HUANG Jun-wei. Research status of non-cyanide leaching technologies for refractory gold ores[J]. Precious Metals, 2013, 34(4): 73-81.
- [3] 周小玲,黄爱华,司 静.我国黄金资源现状及关键找矿技术发展研究[J].甘肃科学学报,2014,26(3): 106-109.
ZHOU Xiao-ling, HUANG Ai-hua, SI Jing. Research on China's gold resources and key prospecting technology[J]. Journal of Gansu Sciences, 2014, 26(3): 106-109.
- [4] 宋 鑫.中国难处理金矿资源及其开发利用技术[J].黄金,2009,30(7): 46-49.
SONG Xin. Refractory gold resources and relevant development and utilization technology in China[J]. Gold, 2009, 30(7): 46-49.
- [5] HAQUE K E. Microwave energy for mineral treatment processes—A brief review[J]. Mineral Processing, 1999, 57(1): 1-24.
- [6] 邢志军,高金昌,杨成瑞.碳质金矿石预处理方法研究进展[J].黄金,2014,35(6): 58-61.
XING Zhi-jun, GAO Jin-chang, YANG Cheng-rui. Development progress of pretreatment options for the carbonaceous gold ores[J]. Gold, 2014, 35(6): 58-61.
- [7] 朱长亮,杨洪英,汤兴光,范有静,佟琳琳.含砷难处理金矿的细菌氧化预处理研究现状[J].贵金属,2010,31(1): 48-52.
ZHU Chang-liang, YANG Hong-ying, TANG Xing-guang, FAN You-jing, TONG Lin-lin. Current status of studies on bacterial pre-oxidation and leaching of refractory gold ores with As[J]. Precious Metals, 2010, 31(1): 48-52.
- [8] BREED A W, HANSFORD G S. Studies on the mechanism and kinetics of bioleaching[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(4): 383-392.
- [9] MA S J, LUO W J, MO W, SU X J, LIU P, YANG J L. Removal of arsenic and sulfur from a refractory gold concentrate by microwave heating[J]. Minerals Engineering, 2010, 23: 61-63.
- [10] 王德英,孙广周,罗 兴,王 蓓.微波焙烧在难选铁矿中的应用前景[J].矿产综合利用,2013(2): 1-3.
WANG De-ying, SUN Guang-zhou, LUO Xing, WANG Bei. Application prospect of microwave roasting in refractory iron ores[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013(2): 1-3.
- [11] AMANKWAH R K, YEN W T, RAMSAY J A. A two-stage bacterial pretreatment process for double refractory gold ores[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(1): 103-108.
- [12] NANTHAKUMAR B, PICKLES C A, KELEBEK S. Microwave pretreatment of a double refractory gold ore[J]. Minerals Engineering, 2007, 20: 1109-1119.
- [13] 谷晋川,刘亚川,谢扩军,张允湘.难选冶金矿微波预处理研究[J].有色金属,2003,55(2): 55-57.
GU Jin-chuan, LIU Ya-chuan, XIE Kuo-jun, ZHANG Yun-xiang. Microwave pretreatment of refractory gold ores[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(2): 55-57.
- [14] 魏 莉,屈战龙,朴慧京.微波焙烧预处理难浸金矿物[J].过程工程学报,2009,9(1): 56-60.
WEI Li, QU Zhan-long, PIAO Hui-jing. Study on pretreatment of refractory gold ore by microwave roasting method[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(1): 56-60.
- [15] 李俊萌.难处理金矿石预处理方法研究现状及其发展趋势[J].稀有金属,2003,27(4): 478-481.
LI Jun-meng. Current situations of refractory gold ore's

- pretreatment method research and its tendency[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(4): 478-481.
- [16] 张文轩, 钟 宏, 符剑刚, 闻振乾. 难浸金矿石预处理工艺研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(3): 62-66.
- ZHANG Wen-xuan, ZHONG Hong, FU Jian-gang, WEN Zhen-qian. The latest development of pretreatment of refractory gold ores[J]. Rare Metals and Cement Carbides, 2008, 36(3): 62-66.
- [17] LI Q C, LI D X, 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: 61-66.
- [18] AMANKWAH R K, PICKLES C A. Microwave roasting of a carbonaceous sulphidic gold concentrate[J]. Minerals Engineering, 2009, 22: 1095-1101.
- [19] QI Y Q, LI W, CHEN H K. Desulfurization of coal through pyrolysis in a fluidized-bed reactor under nitrogen and 0.6% O₂-N₂ atmosphere[J]. Fuel, 2004, 83(6): 705-712.
- [20] 李 峰, 丁德馨, 胡 南, 彭志成, 陈伟. 难处理含金硫精矿的焙烧氧化-硫代硫酸盐浸出[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 831-837.
- LI Feng, DING De-xin, HU Nan, PENG Zhi-cheng, CHEN Wei. Roasting oxidation-thiosulfate leaching of gold from refractory gold-bearing sulfur concentrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(3): 831-837.
- [21] 欧阳国强, 张小云, 田学达, 李 熠, 谢 森. 微波焙烧对石煤提钒的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 23(2): 503-509.
- OUYANG Guo-qiang, ZHANG Xiao-yun, TIAN Xue-da, LI Yi, XIE Sen. Effect of microwave roasting on vanadium extraction from stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 23(2): 503-509.

(编辑 李艳红)