

含碳砷金精矿加碳酸钠氧化焙烧^①

V·A·鲁甘诺夫 E·N·沙英
(哈萨克国立工业大学, 阿拉木图 480013)

李汉广 郭炳昆
(中南工业大学, 长沙 410083)

摘 要 将黄铁矿、砷黄铁矿和含砷金精矿与碳酸钠和碳混合, 进行了氧化焙烧的理论分析和试验研究。结果表明, 在 723~973 K 温度范围内, 黄铁矿和砷黄铁矿中的硫和砷氧化生成非挥发水溶性硫酸钠和砷酸钠。当用水浸出焙砂时, 砷和硫全部转入溶液中。水浸渣用二氧化硫气体处理后, 用氰化法浸出残渣, 可使金的回收率达 95.5%~96%。

关键词 含砷精矿 黄铁矿 砷黄铁矿 碳酸钠 氧化焙烧

中图法分类号 TF803.11

当含金矿物中含有碳、砷时, 金的提取变得非常复杂。处理这种含砷、碳金精矿的主要任务是对矿物进行分解的同时将砷转变为毒性小的化合物和分离硫与碳。目前, 采用的主要方法有以下几种:

(1) 将原矿或精矿进行一段或两段氧化焙烧, 使砷和硫以氧化物形态转入气相并对焙砂进行火法或湿法冶金处理^[1];

(2) 将含金精矿熔炼成冰铜或粗金属, 此时, 砷分配在气相(以三氧化物形态)、炉渣(以砷酸盐形态)和冰铜或粗金属中^[2];

(3) 除砷硫化焙烧, 砷以硫化物的形态进入升华物, 碳和部分硫以氧化物的形态转入气相^[3, 4];

(4) 沸腾层真空炉分解焙烧, 将砷以硫化物形态转入升华物^[5];

(5) 应用各种氧化剂进行氧化性浸出, 将砷转化为水溶性砷酸盐^[6, 7];

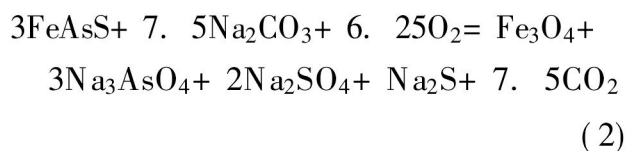
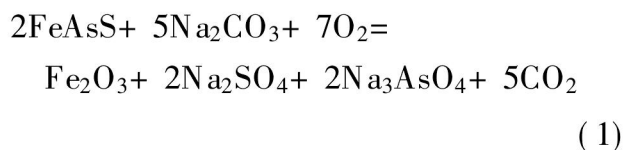
(6) 在有碱存在时进行高温氧化焙烧。该法是处理含砷、硫和碳的复杂矿物的方法之一, 它可以把砷和硫转化为非挥发水溶性化合物并使碳氧化。使用最普遍的是钠的碳酸盐和硫酸盐, 它们已在金属制取^[8, 9]和有色冶金中

间产物的处理^[10, 11]中得到应用。

本文介绍黄铁矿、砷黄铁矿和含硫砷金精矿在有碳酸钠存在时进行氧化焙烧的理论和工艺, 得出了不让砷和硫转入气相并促进碳气化的工艺参数, 研究了从焙砂中提取金的方法。

1 热力学分析

在 $\text{FeS}_2\text{-Na}_2\text{O-O}_2\text{-C}$, $\text{FeAsS-Na}_2\text{O-O}_2\text{-C}$ 和 $\text{FeAsS-FeS}_2\text{-Na}_2\text{O-O}_2\text{-C}$ 体系中有可能进行大量的反应, 生成砷和硫的各种化合物: 砷酸盐、砷化物、硫酸盐、硫化物、氧化物等等。下面列出体系中可能的总反应和局部反应。黄铁矿和砷黄铁矿与碳酸钠氧化焙烧反应的吉布斯自由能的热力学计算结果列于表 1。焙烧计算温度的上限为在该温度下反应主要产物之一的硫酸钠不会发生熔化。

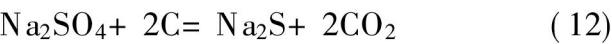
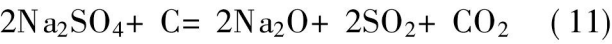
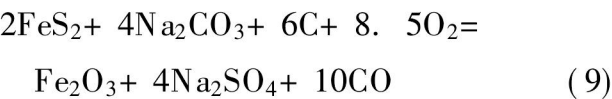
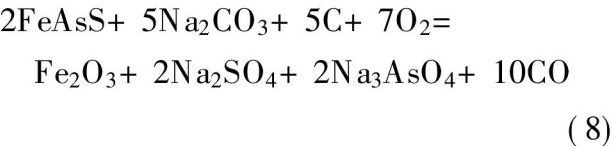
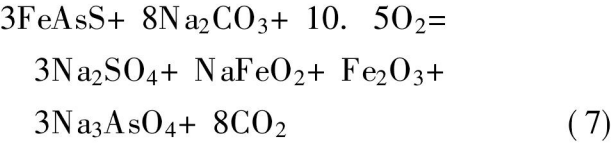
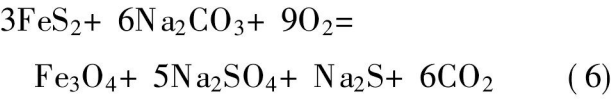
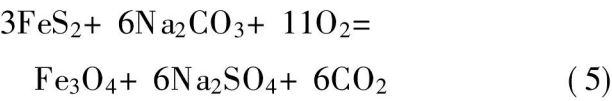
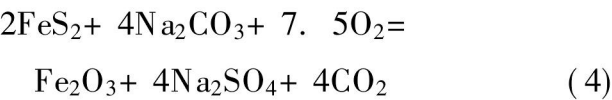
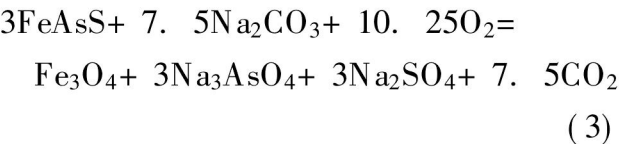


① 国家外国专家局资助项目 960514 Z 005 收稿日期: 1998-02-12; 修回日期: 1998-04-14
V·A·鲁甘诺夫, 男, 60 岁, 博士, 教授

表 1 碳酸钠存在时黄铁矿和砷黄铁矿
氧化反应的吉布斯自由能值

Table 1 Gibbs free energy of oxidation of
pyrite and arsenopyrite in existence of Na₂CO₃

T / K	- ΔG / kJ						
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
773	490	385	585	650	640	515	270
873	480	375	500	630	620	505	250
973	460	360	450	610	605	490	230



从表 1 中可以看出，在有碳酸钠存在时，砷黄铁矿和黄铁矿的氧化反应在很宽的温度范围内都是可能进行的。从热力学分析最可能进行的是黄铁矿的氧化反应（反应式（4），（5））。在升高温度时，所有反应的标准吉布斯自由能值均减少并为负值。在有碳存在时，黄铁矿和砷黄铁矿氧化反应进行的可能性稍有增加（反应式（8），（9））。当体系温度在 773~ 1 000 K 范围时，碳气化反应（反应式（10））的标准吉布斯自由能的变化范围为 0~ - 80 kJ/

mol。在有碳存在时生成氧化钠和二氧化硫（反应（11））的可能性实际上不增加，即不会发生析出二氧化硫进入气相的过程。但是，硫酸钠还原生成硫化物（反应式（12））是可能的。随着温度的升高，反应的热力学势向更负的方向移动，硫化钠和铁的低价硫化物的生成，有利于生成硫代硫酸盐。

2 动力学研究

根据反应求出气体组成及其析出速度来确定反应速度。采用差热分析法研究在有碳酸钠和碳存在时黄铁矿和砷黄铁矿的氧化结晶过程机理。对原料、反应最终产物和中间产物进行 X 射线相分析和岩相分析。

试验原料为无水碳酸钠和用氢氟酸（HF）处理活性碳制备的碳。黄铁矿和砷黄铁矿单矿物的粒度为 100~ 150 μm，其组成（%）如下。

黄铁矿：Fe 46. 1，S 53. 78，SiO₂ 0. 09，Au 0. 012，Ag 0. 003；

砷黄铁矿：Fe 34. 25，S 19. 60，As 45. 7，SiO₂ 0. 08，Ag 0. 008，Au 0. 0094。

将试样置于石英反应器内并加热至给定温度。通入反应器的空气预先除去二氧化碳和硫。随空气通入的氧量超过按反应式（8）和（9）所需的理论量 3~ 4 倍。焙烧后的焙砂和反应器一起冷却并用化学法、岩相学法和 X 射线法进行分析。反应的气态产物在恒温箱中采用电导分析法分析氧化物、二氧化碳和硫的氧化物的含量。研究温度为 723，773，873 和 973 K。实验表明，试样在 993 K 下发生部分融化，而在 1023 K 下完全融化，因此应低于 973 K 焙烧。实验研究了在用空气氧化时碳酸钠耗量、试样中碳的含量、黄铁矿和砷黄铁矿的比例对上述矿物的氧化速度和氧化率的影响。

根据热重分析和 X 射线分析确定，碳酸钠与黄铁矿及砷黄铁矿的氧化产物——硫和砷的氧化物相互作用，生成非挥发性砷酸钠和硫酸钠。此时，铁有 93% ~ 95% 氧化成赤铁矿，7% ~ 5% 氧化成磁铁矿。研究表明，当温度由

773 K 提高到 973 K 时, 相互作用速度增加至原来的 1. 9~ 2. 0 倍, 而此时的反应率则增加到 1. 4~ 1. 5 倍。只有在 973K 的温度下黄铁矿和磁黄铁矿的氧化率才能达到 100%, 并且在此时生成的氧化物实际上全部结合成砷酸盐和硫酸盐。在 723, 773 和 873 K 下得到的焙砂中残留有未曾反应的黄铁矿和砷黄铁矿。黄铁矿和砷黄铁矿的反应率, 在 723 K 下分别为 75% 和 68%, 773K 下分别为 84% 和 90%, 873K 下分别为 96% 和 98%, 只有在 973 K 下经过 12 min 才达到 100% 的反应率。研究确定, 随着时间的延长, 过程由动力学区过渡到扩散区。在碳酸钠耗量为理论量的 150% 时, 砷和硫向砷酸盐和硫酸盐转化最完全。

有碳存在时, 黄铁矿和砷黄铁矿的氧化焙烧机理要复杂一些。X 射线分析确定, 在 873 K 和 973 K 下生成硫化钠; 在更低的温度下, 没有发现有硫化钠的生成。生成的硫化钠和铁的低价硫化物作用生成硫代硫酸盐。用差热分析、热重分析和 X 射线分析证实, 在焙烧产物中存在 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 2\text{FeS}$ 和 $5\text{Na}_2\text{S}\cdot 2\text{FeS}$ 。在热谱图上发现, 在 893 K 和 743 K 下有与 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 2\text{FeS}$

和 $5\text{Na}_2\text{S}\cdot 2\text{FeS}$ 的生成相关的热效应。

3 工艺试验

3. 1 氧化焙烧

将加入碳酸钠的含碳砷金精矿置于马弗炉内, 加热至给定温度, 按给定时间保温, 从炉内取出并在空气中冷却。原料和焙烧产物采用化学、岩相和 X 射线方法分析。含碳砷金精矿的组成为 (%): As 6. 06, S 12. 02, Fe 14. 25, C (指有机碳) 12. 61, SiO_2 31. 50, Al_2O_3 13. 24, Au 70 g/t。碳酸钠耗量、温度和焙烧时间对焙烧时砷、硫和碳的行为影响如表 2, 3 和 4。用于焙烧的碳酸钠耗量为精矿量的 50%, 100%, 150%。

研究结果表明, 在碳酸钠耗量少于 100% 时, 约有一半的砷和 13% 的硫转入气相 (表 2)。温度升高有利于碳的气化, 当温度为 973 K 时, 碳的气化率达到 99%。如焙烧时间少于 1 h, 则无法保证黄铁矿和砷黄铁矿氧化过程的完成, 但焙烧时间超过 1 h 也并不能改善过程的指标。对焙砂进行的 X 射线和岩相学分析表

表 2 碳酸钠耗量对焙烧指标的影响 (焙烧温度 973 K, 时间 1 h)

Table 2 Effect of Na_2CO_3 quantity on roasting (973 K, 1 h)

Product	Na_2CO_3 consumption/ %	Yield		Content/ %			Recovery rate/ %		
		g	%	As	S	C	As	S	C
Mixed sample		150	100	4. 01	8. 01	8. 45	100	100	100
Roasted product	50	110	73	2. 96	9. 45	0. 24	54	87	3
Mixed sample		200	100	3. 01	6. 01	6. 34	100	100	100
Roasted product	100	149	74	3. 83	6. 94	0. 15	96	86	1. 8
Mixed sample		250	100	2. 41	4. 81	5. 07	100	100	100
Roasted product	150	185	74	3. 05	5. 34	0. 16	93. 7	82	2. 3

表 3 温度对焙烧指标的影响

Table 3 Effect of temperature on roasting

Product	T / K	Yield		Content/ %			Recovery rate/ %		
		g	%	As	S	C	As	S	C
Roasted product	773	160	87	3. 62	6. 58	0. 39	96	88	5. 0
Roasted product	873	122	74	3. 58	6. 44	0. 37	73	65	3. 5
Roasted product	973	124	75	3. 52	6. 61	0. 06	73	68	0. 6

Na_2CO_3 consumption quantity 100%, roasting time one hour

表 4 时间对焙烧指标的影响

Table 4 Effect of time on roasting

Product	Time/ min	Yield		Content/ %			Recovery rate/ %		
		g	%	As	S	C	As	S	C
Roasted product	30	157	86	3. 47	6. 96	1. 09	91	91	14
Roasted product	60	122	74	3. 95	7. 92	0. 26	80	80	2. 5
Roasted product	120	120	73	3. 97	7. 95	0. 21	79	80	2. 0
Roasted product	180	122	74	3. 93	7. 88	0. 1	80	80	1. 0

Na₂CO₃ consumption quantity 100%, roasting temperature 973 K,

明，增加焙烧时间会增加碳酸钠和炉料中硅、铁和铝的氧化物作用，并生成相应的钠的铝硅酸盐和铁酸盐，这会增加碳酸钠的消耗并使从焙砂中提取金和碳酸钠再生过程复杂化。

试验数据经过数学处理得到的含碳砷金精矿氧化焙烧过程的回归方程如下：

$$Y_1 = 97.2 - 1.40X_1 + 1.26X_2 - 0.30X_3 \tag{13}$$

$$Y_2 = 83.25 - 0.95X_1 + 2.28X_2 - 1.85X_3 \tag{14}$$

式中 Y_1 —砷进入焙砂的提取率，%； Y_2 —硫进入焙砂的提取率，%； X_1 —碳酸钠相对精矿量的消耗量，%； X_2 —焙烧温度，℃； X_3 —焙烧时间，min。

因此，在 973 K 下，当原始精矿量和碳酸钠耗量相等时，焙烧 1h 焙砂中残留的碳量为原始碳量的 1%~2%（焙砂中碳的含量低于 0.1%）。

3. 2 焙砂水浸出和滤渣的氰化

为了使砷和硫分离并得到适于氰化的产物，将焙砂水浸出并随后对滤渣进行二次洗涤。浸出和滤渣洗涤温度为 323~333 K，液固比为 2:1，浸出时间 60 min，每个阶段的洗涤时间 30 min。浸出渣的氰化条件为：pH=9~11，氰化物浓度 0.1%，液固比 3:1，时间 40 h。

浸出时，95%~97% 的砷和硫以钠的硫酸盐和砷酸盐形式转入溶液中。浸出渣的组成为（%）：As 0.3~0.5，S 0.2~0.4，C 0.5~0.8。由金精矿至焙砂水浸出滤渣金的总回收率为 99.0%~99.1%。

浸出渣直接进行氰化时，金进入溶液的提取率不超过 70%~75%。岩相分析和 X 射线分析表明，金回收率低的原因是在焙烧过程中生成了铝硅酸盐和铁酸盐钝化膜以及滤渣中残余的碳对金和金的氰化配合物的吸附。

为了降低钝化膜对氰化过程的影响和提高氰化提取金的回收率，用 SO₂ 对滤渣进行活化处理^[10, 11]。采用含 25%（体积分数）SO₂ 的气体混合物，通入浆化的滤渣中进行鼓泡。浆化液固比为 10:1，鼓泡时间为 15 h。经过 SO₂ 对滤渣的处理，部分铁、铝和硅进入溶液，金实际上全部留在残渣中。氰化时金由残渣至溶液的回收率为 95.5%~96.0%。

4 结论

理论和工艺研究表明，高砷含金物料与碳酸钠进行氧化焙烧并随后将焙砂水浸，可以将硫和砷全部转化为水溶性硫酸盐和砷酸盐并将它们分离出去。在这个过程中，金的损失不超过 0.9%~1.0%。采用 SO₂ 对滤渣进行活化处理后再按标准氰化工艺提取金，金进入溶液的提取率可达 95.5%~96.0%。

REFERENCES

1 Desomber R K, Fernandez R, Mcanany L *et al.* In: Randol Gold Forum ' 96. 1996: 239– 248.

2 Ванюков А В и др. Металлургия, 1988: 208.

3 Исабаев С М и др. Наука, 1986: 184.

4 Luganov V A, Sajin E N and Plakhin G A. In: Copper ' 95– Cobre ' 95, V, IY, 1995: 409– 419.

- 5 Исакова Р. Ф., Нестеров В. Н., Челхгаев Л. С. Химическая Промышленность Казахстана, 1969, Наука, 1973: 254. 41: 28.
- 6 Sobel K. E., Foo K. A., Whellok J. G. *et al.* In: Randol 10 По лывянный И. Р., Демченко Р. С. Наука, 1967: Vancouver ' 92, 1992: 159– 164. 180.
- 7 Simmons G. In: Randol Gold Forum ' 96. 1996: 11 Чугаев Л. Е., Бу ланный В. Г. Цветная 199– 208. Металлургия, 1967, (4): 26.
- 8 Конти Н. Патент Японии, 1959: И5255. 12 Собо ль С. Н., Форш Т. М. Цветные Металлы, 1974, (2): 43.
- 9 Сушков К. В., Си лина Ю. К. Металлургия и

OXIDIZING ROASTING OF CARBON-BEARING ARSENIC-GOLD CONCENTRATES IN PRESENCE OF SODIUM CARBONATE

V. A. Luganov and E. N. Sajin

Kazakh National Technical University, Republic of Kazakhstan, Almaty 480013

Li Hangang and Guo Bingkun

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT Theoretical and experimental data showed that if pyrite, arsenopyrite or arsenic-gold concentrates, are mixed with sodium carbonate and carbon, and then roasted, sulfur and arsenic can be transformed into sulfate and arsenate at temperature 723~ 973 K. Sulfate and arsenate are soluble and the residues can be treated with SO₂ and then with cyanide. The recovery rate for gold can reach 95. 5% to 96%.

Key words arsenic-gold concentrates pyrite arsenopyrite sodium carbonate oxidizing roasting

(编辑 袁赛前)