

文章编号: 1004-0609(1999)03-0615-05

选冶联合流程回收铜银金的工艺^①

李德良¹ 唐鹤¹ 黄念东¹ 夏畅斌¹ 王淀佐²

(1. 湘潭工学院化工冶金研究所, 湘潭 411201;

2. 北京有色金属研究总院, 北京 100080)

摘 要: 采用 DX 低碱度抑制剂, 用 NaOH 调节 pH, 在 pH=9~10 的范围内浮铜抑硫, 使混合精矿中的有价金属与黄铁矿分离, 再选精矿产率 20%~30%, 尾矿含金低于 3.0 g/t。在较低的压力下(氧压 0.4~0.6 MPa)对所得精矿进行氧压氨浸, 使硫转化为硫酸铵, 铜进入溶液, 金银留在浸渣中。分选中金、银、铜回收率分别为 95%, 90% 和 85%; 分选条件为 pH=9.5, 捕收剂用量 200 g/t, DX 抑制剂 3 kg/t。低压氨浸铜浸出率为 95%, 浸出压力 0.5 MPa, 温度 120 ℃, 时间 3 h, 氨浓度 45 g/L。氰化浸出金、银浸出率为 97% 和 95%, 置换率 99% 和 98%。金、银、铜总回收率分别为 94%, 84% 和 81%。

关键词: 浮选精矿; 铜硫分离; 压力浸出

中图分类号: TD925.7

文献标识码: A

我国黄金选厂大多数采用重选(混汞)一混合浮选的工艺流程, 选出的浮选精矿中 80% 以上是黄铁矿和石英等无价矿物, 铜、银、金品位一般较低, 分别为 1%~6%, 100~600 g/t 和 30~50 g/t, 但销售中铜、银常须计价^[1~5]。从这类物料中提取有价金属的工艺具有多样性。火法冶炼厂是配矿冶炼, 从阳极泥中回收金、银, 如株冶、沈冶、云冶等; 大型湿法冶炼厂是先焙烧(制酸), 然后提取铜(铅), 最后氰化提取金、银, 如济源黄金冶炼厂、中原冶炼厂等。以上这两类企业的共同点是综合回收效果好, 但固定投资巨大。中型企业中流行的工艺是配矿氰化, 即配以大量铜、锌含量低的矿粉使贱金属足够低, 如莱州冶炼厂等; 这类企业的特点是投资额中等, 但银、铜的综合回收差, 因此这类企业的利润甚微。造成这种结果的原因除银、铜回收差外, 还有无价矿物(硫和石英)占用了大量的仓储运输费用和生产处理费用, 并使设备利用率大幅降低^[6~10]。处理

这类物料的技术困难表现在: (1) 传统高碱抑硫选矿工艺使金损失于硫精矿中, 因此, 无价矿物难以通过常规选矿方法分离, 冶金处理量太大, 造成成本居高难下; (2) 含干扰氰化杂质多, 使直接氰化的氰化钠耗量高、浸出率低且浸出过程拖尾严重, 技术经济指标恶化甚至出现亏损; (3) 综合回收难度大, 火法有环境污染问题, 高压酸性氧化有元素硫问题且设备要求高、投资大、管理难。本研究采用低碱度分选技术预先对浮选精矿进行抛尾, 使黄铁矿和石英等无价矿物与铜、银、金分离, 得到进一步富集的金、银、铜精矿进行低压碱性无污染湿法提铜, 浸渣提取金、银, 使冶金处理量减少 3/4, 成本下降, 有望成为中、小型矿山处理这类物料的实用工艺。

1 试验原料及方法

原料来自山西太原忻州附近的浮选产品,

① 山西省自然科学基金资助项目 960724 收稿日期: 1998-06-20; 修回日期: 1998-10-06

李德良(1964-), 男, 副教授, 博士

经化验知其含量如表 1，铜物相分析见表 2。

表 1 原料组成分析

Table 1 Composition analysis of material							
Cu	Pb	Zn	Hg	FeS ₂	SiO ₂	Ag	Au
6.0%	2.0%	0.3%	0.02%	70.2%	7.3%	500 g/t	46 g/t

表 2 铜物相鉴定(%)

Table 2 Characterization of copper minerals (%)			
Oxidized Cu	Metal Cu	Combined Cu	Sulfide Cu
16.5	3.80	6.80	72.90

从表 1 和表 2 可见：大量无用矿物(FeS₂, SiO₂)混杂于产品中是这类产品处理费用高、生产效益差的客观原因，能有效地除去它们是加工这类原料的关键之一。可溶铜(包括自然铜和氧化铜)相对含量超过 20%，直接氰化的技术可能性很小，因此在提取金、银前必须预处理脱铜。根据以上考虑提出的综合回收流程为：原料(混合浮选精矿)→铜、硫分选→Cu-Ag-Au 精矿→提铜(氧压氨浸)→Au-Ag 渣→氰化(锌置换)提取金、银。

试验中铜、硫分选用单槽浮选机，每次取样 500 g，预处理脱铜过程每次用 100 g 分选产品。温度、压力采用电子仪器自动控制，浸铜之后的渣进行氰化提金、银。试验中固体料中的金、银、铜采用容量滴定的方法测定，液体中的金、银、铜采用原子吸收测定。

2 结果及讨论

2.1 铜硫分选(分选工艺为一粗一精二扫)

2.1.1 分选粒度选择

表 3 是原料粒度对分选效果的影响(采用丁黄药和黑药作混合捕收剂，物理脱药，下同)。

可以看出，原料需适当再磨后才能获得好的分选指标，因为原料是一段磨矿产出的混合精矿，粗粒级较多，金有一部分被黄铁矿和脉石包裹，再磨粒度以< 0.045 μm 的占 60% 左

表 3 分选粒度选择

Particle size	Concentrate grade			Recovery/ %		
	Cu/ %	Ag/(g·t ⁻¹)	Au/(g·t ⁻¹)	Cu	Ag	Au
< 0.074 μm 70%	16.12	1124	121.2	78	81	86
< 0.074 μm 90%	19.13	1430	135.6	84	85	90
< 0.045 μm 60%	21.22	1802	174.6	88	90	95

右为宜，在这样的粒度下金、银、铜的分选回收率可分别达 95%，90% 和 85% 以上，以下的实验均采用这一粒级。

2.1.2 分选 pH

从表 4 可以看出，铜、硫分选时 pH 对金、银的回收率及品位的影响十分明显，而对铜指标的影响较小，pH = 9~ 10 是适宜的浮选范围，此时金、银、铜的品位及回收率均较高。

表 4 pH 对铜硫分选的影响

pH	Concentrate / % (in vol.)	Concentrate grade			Recovery/ %		
		Cu/ %	Ag/(g·t ⁻¹)	Au/(g·t ⁻¹)	Cu	Ag	Au
7	70	7.82	665	63.4	91	93	96
8	55	9.81	837	79.9	90	92	95
9	35	15.28	1293	124.8	89	90	95
9.5	25	21.22	1802	174.6	88	90	95
10	23	22.91	1913	184.3	85	88	92
11	22	22.52	1949	187.2	82	85	90
12	22	22.23	1888	172.5	81	83	82

捕收剂：200 g/t；DX：3.0 kg/t

低碱度抑制剂 DX 由亚硫酸钠、腐植酸钠等组成，实验发现其用量大于 2.5 kg/t 后即效果稳定(一直至用量 12 kg/t 为止)，因此本工艺中均按 3 kg/t 用量添加。经分选后典型的尾矿含量为 Au 2.78 g/t，Ag 63 g/t，Cu 1.03% (它们可打到原粗选系统循环)。

2.2 铜选择性浸出

通过以上铜硫分选，使铜、银、金进一步富集在铜精矿中，抛尾 2/3 以上，典型的分选精矿组成见表 5。

对于这种铜、金、银价值均相当可观的物料，先提出铜，然后用氰化提取金、银是显而易见的原则流程^[6~ 10]。本研究采用氨体系浸铜，使浸出设备的加工和维护简化，操作时一般压力低于 0.6 MPa，温度 100 ℃左右，液固比维持在 3~ 4，浸出周期在 4 h 以内。实验在

表 5 分选精矿组成

Elements	Contents	Mineral
Cu	20.50%	CuFeS ₂ , Cu ₂ S, CuS
Ag	1 650 g/t	Ag ₂ S
Au	175 g/t	Au

FYX-1 型 1L 高压釜中完成，每次取物料 100 g，实验中通过自动取样装置定时取样分析液体中的铜。本文主要叙述氧压、氨浓度、时间和温度对浸铜的影响。

2.2.1 氧气分压的影响

在液固比 $L/S=2$ ，初始 $[NH_3]=45\text{ g/L}$ ，温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$ ，搅拌强度 400 r/min ，反应时间 3 h 的条件下考察了不同氧气分压对铜浸出率的影响(见图 1)。

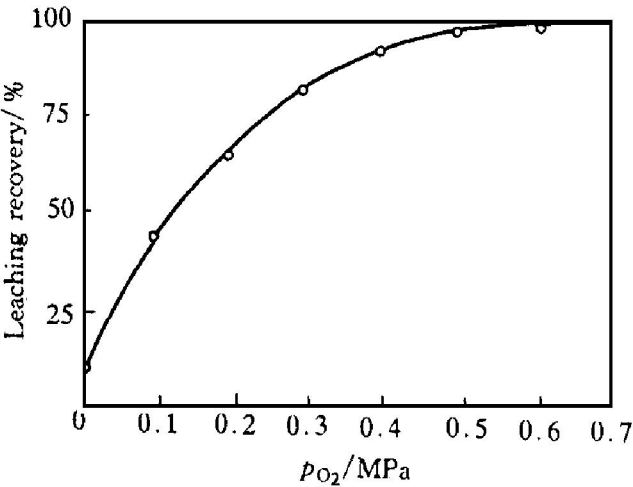


图 1 氧分压与铜浸出率的关系曲线
Fig. 1 Effects of oxygen pressure on copper leaching

根据亨利定律知溶解在液相的氧浓度与压力成正比，因此，提高氧分压对铜浸出无疑是有好处的。氧压越高意味着其浸铜速度越快，为达到一定的铜浸出率(结合氧化铜，即使加压也较难浸出)，在一定的浸出时间内存在一个氧压临界条件，如图所示，固定浸出时间为 3 h ，保持铜浸出率在 95% 的临界氧压为 0.45 MPa 。

2.2.2 氨浓度的影响

图 2 是固定氧压 0.5 MPa ，改变初始氨浓度(其它条件同上)对铜浸出的影响，可以看出，氨浓度越大，铜浸出效果越好，但考虑到

后续工序中氨挥发损失引起的成本问题，选氨初始浓度为 45 g/L 即可(以下同)。

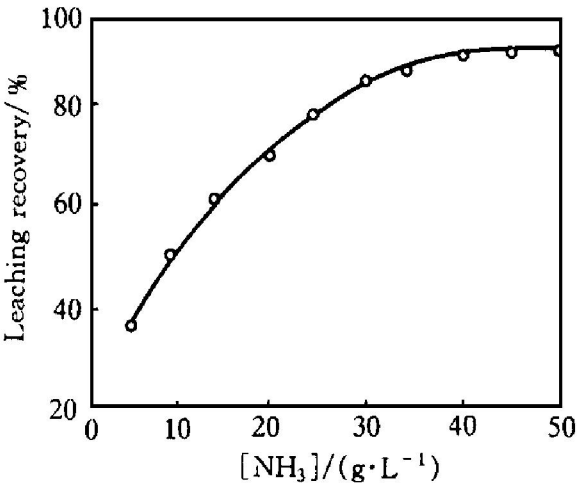


图 2 氨浓度与铜浸出率的关系曲线
Fig. 2 Effects of ammonia concentration on copper leaching

2.2.3 温度的影响

图 3 是改变浸出温度(其它条件同上)对铜浸出的影响。

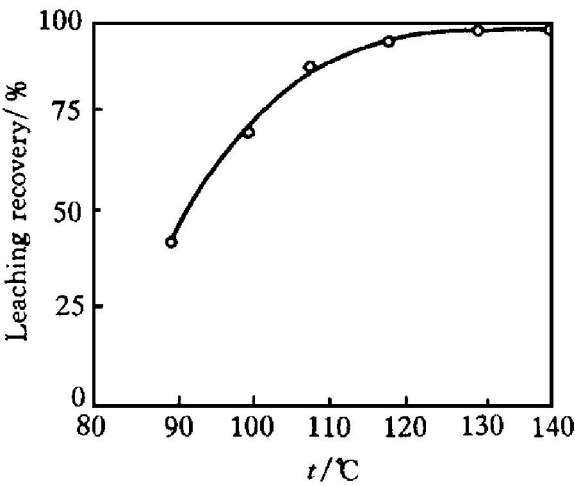


图 3 温度对铜浸出的关系曲线
Fig. 3 Effects of temperature on copper leaching

可以看出，温度在 $115\text{ }^\circ\text{C}$ 以上后对铜浸出的影响就较小，这可能与元素硫的熔点 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 有关，在该温度附近，硫熔化后的氧化反应活性增加。在同样的初始氨浓度和氧分压下，提高温度将意味着增加体系内压，因为 NH_3 和 O_2 皆为气体，这意味着能耗增大且设备要求提高，因此本工艺一般选 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 作浸出温度。

其它条件如液固比、时间等因素未作研

究,浸铜液中未检测出银离子,说明银与金一起全部转入了浸出渣中,浸液中的铜经蒸氨后可得氧化铜,氨可循环使用。

2.3 金、银提取

典型的浸出渣成分为: Au 249 g/t, Ag 2335 g/t, Cu 1.61%。由于银含量高,采用高氰化钠浓度及富氧浸出,在 XJT-1 型搅拌浸出机中进行浸出,工艺参数如下:

NaCN 浓度 0.95%, L/S = 3, 温度 (20±5) °C, O₂ 流量 3.5 dm³/h, 转速 960 r/min, 时间 30 h, pH= 10~11。

氰化浸出贵液的金属含量及锌置换后的对应值如表 6 所示。

表 6 浸出及置换效果

Table 6 Results of cyanidation and zinc precipitation

Element	Pregnant soln. concentration / (g·t ⁻¹)	Poor soln. concentration / (g·t ⁻¹)	Recovery of precipitation / %
Au	79.6	0.8	99
Ag	766.5	16.3	98
Cu	232.7	9.6	96
Element	Composition of residue / %	Composition of leaching tailings	Cyanidation recovery / %
Au	3.10	6.3 g/t	97
Ag	28.3	104.5 g/t	95
Cu	8.45	1.37%	
Zn	46.6		
Others	13.6		

可以看出,虽然金、银浸出率较高,但浸渣仍有较高的价值,不便丢弃,可采用常规浮选工艺使浸渣中的有价金属得到富集而进行动态系统循环(详情将另文讨论)。虽然锌粉的置换效果很好,但金泥中铜的含量较高,使金、银、铜分离步骤较繁杂,因此,或许火法是处理这种氨浸渣的另一种选择(进入铜系统,从阳极泥中收金、银)。

3 结语

本工艺的特点是选、冶、化联合,表现在:

(1) 低碱度抑硫浮铜。抑硫的常规工艺是高碱

度石灰工艺,这种工艺虽然对黄铁矿抑制得很好,但对金银也有抑制;本研究中采用 DX 低碱度抑制剂,用烧碱做 pH 调整剂,在 pH= 9~9.5 的范围内浮铜(铅),使尾矿(硫)中金品位保持在 3.0 g/t 以下,精矿产率稳定在 20%~30% 之间,达到了既大量抛尾、又避免金损失于尾矿中的目的,使分选产品中铜、银、金品位大幅度提高,后续冶金的处理量锐减,因而总的生产成本和投资可望比其它工艺更低。(2) 低压氨浸铜。硫化矿无污染提铜的常规方法有三氯化铁法、氯化铜法和酸性加压氧化,它们的共同不足之处是产生元素硫,而使后续工艺复杂化;本法采用低压氨浸,低压设备加工容易,也没有腐蚀问题,副产品 (NH₄)₂SO₄ 是很好的肥料和化工原料,使该段的单元操作成本下降。(3) 脱铜渣氰化浸出率高,贵液锌粉置换效果好,金泥中金、银含量较高。

分选中金、银、铜回收率分别为 95%, 90% 和 85%, 低压氨浸中铜浸出率 95%、氰化浸出中金、银浸出率为 97% 和 95%, 置换率 99% 和 98%, 即金、银、铜总回收率为 94%, 84%, 和 81%。

REFERENCES

- Deschenes G *et al.* Int J Miner Process, 1997, 50 (3): 128.
- Deng Tong and Muir D. In: Cheng Jiayong, Yang Songqing and Deng Zuoqing eds. Proceedings of the International Conference on Hydrometallurgy, Vol. 1. Changsha: International Academic Publishers, 1992: 423~428.
- Xu Deqing(许德清). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1993, 3(4): 24.
- Xu Shaoquan(许绍权). Gold(黄金), 1991(12), 34.
- Li Deliang(李德良) *et al.* Gold and Silver Industry(金银工业), 1996, (3): 19.
- Demopoulos G P *et al.* In: Zhao Jie(赵捷) and Qiao Fansheng(乔繁盛) eds. Gold Metallurgy(黄金冶金). Beijing: China Atomic Energy Press, 1988:

- 448~ 460.
- 7 Li Deliang(李德良) *et al.* Journal of Xiangtan Mining Institute(湘潭矿业学院学报), 1997, 12(3): 66.
- 8 Fang Zhaozheng and Muhammed M. In: Cheng Jiayong, Yang Songqing and Deng Zuoqing eds. Proceedings of the International Conference on Hydrometallurgy, Vol. 1. Changsha: International Academic Publishers, 1992: 429~ 434.
- 9 Li Deliang(李德良) *et al.* Gold(黄金), 1993, (5): 37.
- 10 Li Deliang(李德良) *et al.* Conservation and Utilization of Mineral Resources(矿产保护与利用), 1997, (4): 26.

A united technique for recovering Au, Ag, Cu from mixed flotation concentrate

Li Deliang¹, Tang He¹, Huang Niandong¹, Xia Changbin¹, Wang Dianzuo²

1. Institute of Chemical Metallurgy,

Xiangtan Polytechnic University, Xiangtan 411201, P. R. China

2. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China

Abstract: A weak alkaline processing technique was used to treat the flotation concentrate to separate Cu, Ag, Au from pyrite, by using sodium hydroxide as pH adjusting reagent and DX as depressant. The recovery of product was 20% ~ 30% and the gold content in the tailings was below 3.0 g/t. As a result, lots of useless minerals were discarded, the grade of useful minerals was increased and the later metallurgical volume was restricted. Then under lower leaching pressure (0.4~ 0.6 MPa), the product was leached by ammonia to extract copper, the chemical byproduct is $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and Au/Ag residue. So many problems such as elemental sulfur and higher demands of equipment confronted frequently in the traditional process were avoided. The leaching residue was cyanided to recover gold and silver in the presence of rich oxygen. The separation recovery of gold, silver and copper were 95%, 90% and 85% respectively, under the condition of pH= 9.5, DX consumption 3 kg/t and collector dosage 200 g/t. The recovery of copper in ammonia leaching was 95%, under the condition of oxygen pressure 0.5 MPa, temperature 120 °C, leaching time 3 h and NH_3 45 g/L. The total recovery index for Au, Ag, Cu were 94%, 84% and 81%, respectively.

Key words: flotation concentrates; separation of copper and sulphur; pressure leaching

(编辑 袁赛前)