



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112280991 A

(43) 申请公布日 2021.01.29

(21) 申请号 202011235157.4

C22B 3/46 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.08

(71) 申请人 郑州大学

地址 450000 河南省郑州市高新区科学大道100号

申请人 河南郑大矿冶工程科技有限公司

(72) 发明人 宋翔宇 翟晓辰 张振 王君玉  
李荣改 许来福 王文 张红涛

(74) 专利代理机构 郑州科维专利代理有限公司  
41102

代理人 赵继福

(51) Int. Cl.

C22B 11/00 (2006.01)

C22B 3/12 (2006.01)

C22B 3/44 (2006.01)

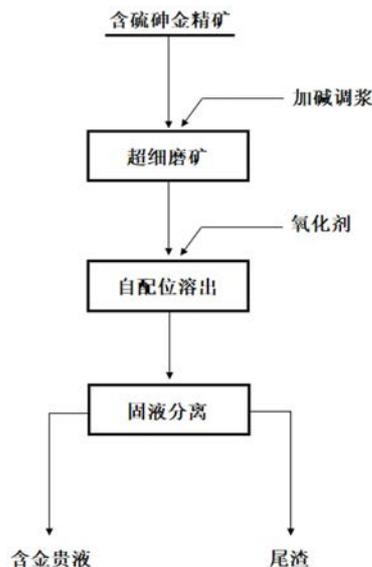
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺,本发明是利用含金硫化矿物中的硫,在碱性体系中直接原位生成具有氧化和配位能力的多硫化物(S<sub>x</sub><sup>2-</sup>)来浸出金。本发明在常温常压条件下,在碱性介质中利用氧化剂促使砷黄铁矿、黄铁矿等载金硫化矿物中的硫反应生成多硫化物,这些多硫化物不仅具有氧化性同时具有配位能力,能立即原位与金反应生成络合物而溶出,整个过程不引入其它有毒溶金药剂,绿色环保。经对多个金精矿样品进行自配位溶出试验,金浸出率分布在85%-95%之间。



1. 一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺,其特征在於:利用硫化矿自身的硫氧化产生的多硫根离子( $S_x^{2-}$ ),与金反应生成溶于水的金硫络合物,从而原位溶出金。

2. 权利要求1所述的一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺,其特征在於:利用“ $NaOH+O_3+H_2O$ ”作为碱性氧化体系,通过控制 $NaOH$ 和 $O_3$ 的加入量,调控矿浆体系的pH值和氧化电位,从而促使硫化矿中的硫氧化为具有氧化和配位能力的多硫根离子( $S_x^{2-}$ ),从而将硫化矿中的金原位溶出。

3. 权利要求1所述的一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺,其特征在於,包括以下步骤:

(1) 将细磨后的金精矿分别用水和 $NaOH$ 调至适宜的浓度和碱度;

(2) 步骤(1)调浆后的矿浆进入串联的数个密闭高效搅拌槽中,并顺流通入臭氧 $O_3$ ,进行碱性硫化矿氧化和金的自配位溶出;

(3) 利用碱性氧化过程中硫化矿氧化产生的 $S_x^{2-}$ 离子,与金进行配位反应,生产可溶性金硫配合物,从而实现金和硫的自配位溶出提金;

(4) 金硫自配位溶出结束后,矿浆进行固液分离,含金滤液部分通过锌粉置换或离子交换树脂回收金;残余臭氧通过臭氧破坏器处理后无害排放;

(5) 提金后的贫液由于具有较高碱度,通过加入 $Fe^{3+}$ 和 $Ca^{2+}$ 沉淀脱除 $SO_4^{2-}$ 和 $AsO_4^{3-}$ 后,可返回系统重新利用。

4. 权利要求1-3所述的一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺,其操作步骤如下:

(1) 将含硫砷金精矿通过超细磨机细磨至 $-0.038\text{ mm}$ 占比不小于95%;

(2) 将细磨后的金精矿分别用水和 $NaOH$ 调浓度和碱度,矿浆质量浓度保持在25%-40%,碱度pH值不小于12;

(3) 调浆后的矿浆进入串联的密闭高效搅拌槽中,并顺流通入臭氧 $O_3$ ,进行碱性硫化矿氧化和金的自配位溶出,作用时间为48-96小时;

(4) 作用结束后,矿浆进行固液分离,滤液部分通过锌粉置换或离子交换树脂回收金,残余臭氧通过臭氧破坏器处理后无害排放;

(5) 提金后的贫液通过加入 $Fe^{3+}$ 和 $Ca^{2+}$ 沉淀脱除 $SO_4^{2-}$ 和 $AsO_4^{3-}$ 后,可返回系统重新利用。

5. 权利要求4所述的一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺,其特征在於:所述的搅拌槽个数6-12槽;搅拌槽采用多级串联的目的是防止物料短路;采用密闭高效搅拌槽的目的是防止臭氧泄露。

6. 权利要求4所述的一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺,其特征在於:臭氧 $O_3$ 的通入量为 $0.05\sim 5\text{ g/L}\cdot\text{h}$ 。

7. 权利要求4所述的一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺,其特征在於:含硫砷金精矿中硫和砷的含量分别大于10%和5%。

## 一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺

[0001]

### 技术领域

[0002] 发明属于选矿冶金技术领域,具体涉及一种含硫砷金精矿的金硫自配位溶出提金工艺。

### 背景技术

[0003] 我国现已探明的黄金地质储量中,约有1200 t属于含硫砷难处理金矿资源,约占探明储量的1/4,其中硫化矿包裹微细粒浸染型金矿是主要的难处理金矿类型。由于此类金矿中金以微细粒状态包裹于硫化矿物中,经过浮选后的产品为典型的含硫砷难处理金精矿,这类金精矿在浸出提金前必须先预氧化处理以打开硫化物包裹,然后再通过氰化或其它工艺浸出提取金。

[0004] 目前,国内外对含硫砷难处理金精矿的预氧化处理方法大致可分为三大类:焙烧氧化法、生物氧化法和化学氧化法。焙烧氧化法工业应用最广泛,但其在生产过程中存在重大缺陷:焙烧过程不但成本高,而且产生大量硫砷的氧化物进入空气中,污染严重;生物氧化法具有生产环境友好、适应性强、生产工艺运行稳定可靠等优点,但也存在氧化周期长、工艺设备要求高、后续氰化浸出需调节碱度等缺点,直接导致生产成本较高。化学氧化法依据矿浆pH的不同大致可将其分为碱法和酸法两种预处理方法,依据反应压力条件的不同又可分为常压预处理和热压预处理。酸法及热压法由于需要加压、加温、酸性等苛刻条件,存在成本高、设备要求高(耐酸腐蚀)、过程难控制(存在高压危险)、废液循环利用技术不成熟及环境污染等缺点,因此,生产中较少得到大规模应用。碱法工艺虽然设备腐蚀小,但仍存在药剂消耗量大,成本高等缺点。上述三大类预处理方法除自身存在缺点外,其后续的浸金过程中仍然需使用剧毒氰化物,排出废水及尾渣中氰化物的残留仍然存在毒害污染问题。

[0005] 目前国内外对金的浸出仍然是氰化法占据主导地位,关于无氰提金工艺的研究很多,但由于都存在成本、设备、工艺等方面的缺陷,工业上应用较少。

[0006] 因此,开发出具有设备要求低、生产成本低、过程易控制及环境污染小等优点的新工艺,以解决该类难处理金精矿的环保提金工艺,是一个值得研究的问题。

[0007]

### 发明内容

[0008] 为了解决现有含硫砷难处理金精矿提金技术中存在的不足,本发明提供了一种,不仅能够降低生产成本、简化工艺流程、并且实现提金过程的绿色环保的含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺

本发明是这样一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺,包括以下步骤:

(1)将含硫砷金精矿进行超细磨矿,目的是使金的硫化物包裹层变薄,便于硫化物在氧

化剂作用在溶蚀,从而使微细粒金裸露,易于后期溶出。

[0009] (2)将细磨后的金精矿分别用水和NaOH调至适宜的浓度和碱度。

[0010] (3)调浆后的矿浆进入串联的数个密闭高效搅拌槽中,并顺流通入臭氧 $O_3$ ,进行碱性硫化矿氧化和金的自配位溶出。

[0011] (4)利用碱性氧化过程中硫化矿氧化产生的 $S_x^{2-}$ 离子,与金进行配位反应,生产可溶性金硫配合物,从而实现金和硫的自配位溶出提金。

[0012] (5)金硫自配位溶出结束后,矿浆进行固液分离,含金滤液部分通过锌粉置换或离子交换树脂回收金;残余臭氧通过臭氧破坏器处理后无害排放。

[0013] (6)提金后的贫液由于具有较高碱度,通过加入 $Fe^{3+}$ 和 $Ca^{2+}$ 沉淀脱除 $SO_4^{2-}$ 和 $AsO_4^{3-}$ 后,可返回系统重新利用。

[0014] 一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺,包括以下步骤:

步骤(1)含硫砷金精矿的磨矿细度为 $-0.038$  mm占比不少于95,含硫砷金精矿中硫和砷的含量分别大于10%和5%;

步骤(2)细磨后的含硫砷金精矿分别用水和NaOH调浓度和碱度,矿浆质量浓度保持在25%-40%之间,碱度保持pH值不小与12;

步骤(3)调浆后的矿浆进入的串联密闭高效搅拌槽的个数一般在6-12槽之间,臭氧 $O_3$ 的通入量控制在 $0.05\sim 0.2$  g/L·h之间,进行碱性硫化矿氧化和金的自配位溶出,作用时间一般为48-96小时;

步骤(3)中,搅拌槽采用多级串联的目的是防止物料短路;采用密闭高效搅拌槽的目的是防止臭氧泄露;

步骤(5)中,固液分离采用板框压滤机进行过滤。含金贵液采用锌粉置换或离子交换树脂回收金。

[0015] 积极有益效果:本发明采用"NaOH+ $O_3$ + $H_2O$ "作为碱性氧化体系,在一定的矿浆浓度下,通过调控NaOH和 $O_3$ 的加入量,调控矿浆体系的pH值和氧化电位,从而促使硫化矿中的硫氧化为具有氧化和配位能力的多硫根离子( $S_x^{2-}$ ),直接将硫化矿中的金原位溶出,实现了金精矿中金和硫的自配位溶出,不需要再加入氰化物进行氰化。整个工艺过程实现了短流程、绿色、低成本提金的目的。

## 附图说明

[0016] 图1为本发明的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0017] 下面将结合实施例对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述。其中涉及的数值、分数或比例如无标注,均为质量数值、质量分数或质量比例。

[0018] 工业生产中预氧化和金硫自配位溶出过程为连续过程,应用的设备为多个串联的高效搅拌槽。实验室试验时为不连续过程,预氧化和溶出过程均在一个搅拌槽里完成。以下实施例均为实

一种含硫砷金精矿金硫自配位溶出提金工艺,其特征在于,包括以下步骤:

(1)将细磨后的金精矿分别用水和NaOH调至适宜的浓度和碱度;

(2) 步骤(1)调浆后的矿浆进入串联的数个密闭高效搅拌槽中,并顺流通入臭氧 $O_3$ ,进行碱性硫化矿氧化和金的自配位溶出;

(3) 利用碱性氧化过程中硫化矿氧化产生的 $S_x^{2-}$ 离子,与金进行配位反应,生产可溶性金硫配合物,从而实现金和硫的自配位溶出提金;

(4) 金硫自配位溶出结束后,矿浆进行固液分离,含金滤液部分通过锌粉置换或离子交换树脂回收金;残余臭氧通过臭氧破坏器处理后无害排放;

(5) 提金后的贫液由于具有较高碱度,通过加入 $Fe^{3+}$ 和 $Ca^{2+}$ 沉淀脱除 $SO_4^{2-}$ 和 $AsO_4^{3-}$ 后,可返回系统重新利用。

#### [0019] 实施例1

取含硫砷金精矿1 kg,金精矿中金、硫和砷的品位分别为45.52 g/t、35.64%和7.18%,在磨矿浓度50 %条件下超细磨至-0.038mm90%,然后把矿浆全部移至搅拌槽中,用水调节矿浆浓度为30%,搅拌槽转速1400 rpm,加入氢氧化钠调节矿浆pH为11~12,臭氧通入量为0.15 g/L·h,预氧化自配位浸出处理72小时,过滤,矿渣洗涤三次后烘干,缩分取样分析金、硫和砷的品位,计算金浸出率及硫砷的氧化率。

#### [0020] 实施例2

取含硫砷金精矿1 kg,金精矿中金、硫和砷的品位分别为27.78 g/t、31.45%和5.65%,在磨矿浓度50 %条件下超细磨至-0.038mm90%,然后把矿浆全部移至搅拌槽中,用水调节矿浆浓度为30%,搅拌槽转速1400 rpm,加入氢氧化钠调节矿浆pH为11~12,臭氧通入量为0.1 g/L·h,预氧化自配位浸出处理72小时,过滤,矿渣洗涤三次后烘干,缩分取样分析金、硫和砷的品位,计算金浸出率及硫砷的氧化率。

#### [0021] 实施例3

取含硫砷金精矿1 kg,金精矿中金、硫和砷的品位分别为65.47 g/t、33.83%和11.54%,在磨矿浓度50 %条件下超细磨至-0.038mm90%,然后把矿浆全部移至搅拌槽中,用水调节矿浆浓度为30%,搅拌槽转速1400 rpm,加入氢氧化钠调节矿浆pH为11~12,臭氧通入量为0.2 g/L·h,预氧化自配位浸出处理80小时,过滤,矿渣洗涤三次后烘干,缩分取样分析金、硫和砷的品位,计算金浸出率及硫砷的氧化率。

#### [0022] 实施例4

取含硫砷金精矿1 kg,金精矿中金、硫和砷的品位分别为15.47 g/t、26.51%和5.54%,在磨矿浓度50 %条件下超细磨至-0.038mm90%,然后把矿浆全部移至搅拌槽中,用水调节矿浆浓度为30%,搅拌槽转速1400 rpm,加入氢氧化钠调节矿浆pH为11~12,臭氧通入量为0.15 g/L·h,预氧化自配位浸出处理80小时,过滤,矿渣洗涤三次后烘干,缩分取样分析金、硫和砷的品位,计算金浸出率及硫砷的氧化率。

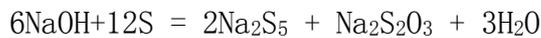
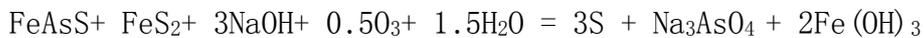
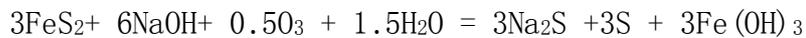
[0023] 上述四个实施例的技术指标如下:

金精矿性质	金浸出率/%	硫氧化率%	砷氧化率/%
<b>实施例1</b> 金含量: 45.52 g/t 硫含量: 35.64 % 砷含量: 7.18%	91.35	41.23	76.77
<b>实施例2</b> 金含量: 27.78 g/t 硫含量: 31.45 % 砷含量: 5.65 %	88.44	45.36	73.54
<b>实施例3</b> 金含量: 65.47 g/t 硫含量: 33.83 % 砷含量: 11.54 %	90.58	51.77	81.06
<b>实施例4</b> 金含量: 15.47 g/t 硫含量: 26.51 % 砷含量: 5.54 %	85.19	38.58	72.63

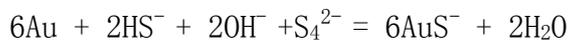
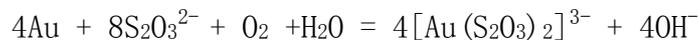
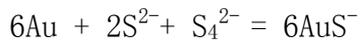
本发明的原理如下:

本发明选择臭氧作为氧化剂,除了臭氧绿色环保之外,还因为臭氧的氧化还原电势(2.07 V)仅次于氟(2.5 V),其氧化性足以氧化各种金属硫化物和砷化物。当臭氧溶解在水中,臭氧迅速分解成氢氧自由基,变成更强的氧化剂。由于臭氧强的氧化能力,在氧化处理硫化矿中,臭氧是很好的选择,即增加氧化电势又增加氧气量,臭氧为在溶液中氧化硫化矿创造了极有利的氧化条件。

[0024] 硫化矿物氧化产生多硫化物的机理:



金和硫的自配位溶出机理:



以上实施例仅用于说明本发明的优选实施方式,但本发明并不限于上述实施方式,在所述领域普通技术人员所具备的知识范围内,本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替代和改进等,其均应涵盖在本发明请求保护的技术方案范围之内。

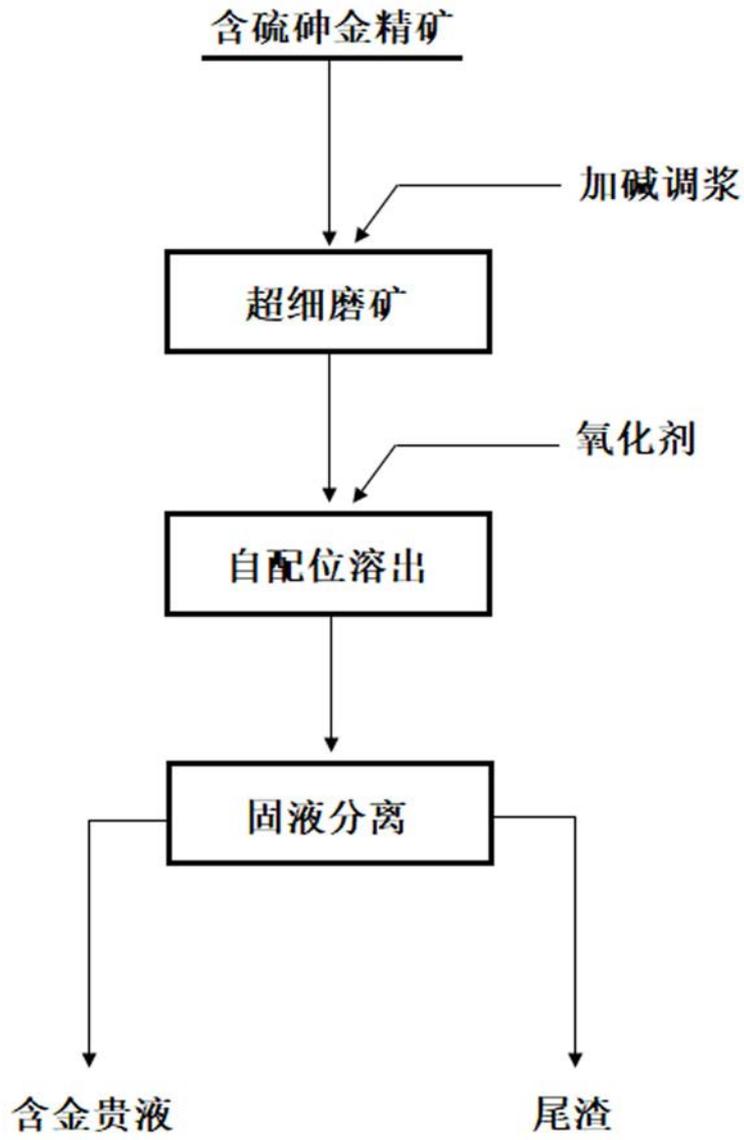


图1