

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.04.012

生物预氧化—酸性硫脲浸金联合工艺

任传裕^{1,2,3} 武彪^{1,2} 尚鹤^{1,2} 温建康^{1,2} 张其东^{1,2,4}

(1. 有研科技集团有限公司生物冶金国家工程实验室, 北京 101407;

2. 有研资源环境技术研究院(北京)有限公司, 北京 101407;

3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088;

4. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

摘 要: 详细介绍了生物预氧化技术的原理、硫脲浸金法的反应机理和研究进展, 以及生物预氧化—酸性硫脲浸金联合工艺的研究现状及其应用前景。采用生物预氧化—酸性硫脲浸金联合工艺处理新疆某低品位难处理金矿, 对影响硫脲浸金的因素进行了实验探索, 得到了该体系下较优的硫脲浸出条件为: 温度 25 ℃、pH 值 1.5、液固比 5:1、硫脲浓度 25 kg/t、浸出时间 5 h、搅拌速度 350 r/min, 金浸出率最高可达 97.84%。

关键词: 有色金属冶金; 生物预氧化; 酸性; 硫脲浸金

中图分类号: TD953 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2020)04-0062-06

Combined process of biological pre-oxidation and gold leaching with acid thiourea

REN Chuan-yu^{1,2,3} WU Biao^{1,2} SHANG He^{1,2} WEN Jian-kang^{1,2} ZHANG Qi-dong^{1,2,4}

(1. National Engineering Laboratory of Biohydrometallurgy, GRINM Group Co. Ltd., Beijing 101407, China;

2. GRINM Resources and Environment Tech. Co. Ltd., Beijing 101407, China;

3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;

4. GRIMAT Engineering Institute Co. Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: The principle of bio-oxidation pretreatment technology, reaction mechanism and research progress of thiourea gold leaching, and the research status and application prospect of the combined process of bio-oxidation pretreatment and gold leaching with acid thiourea are introduced in detail. The combined process was used to treat a low-grade refractory gold deposit in Xinjiang, and the factors affecting the leaching of gold with thiourea were studied experimentally. The optimum leaching conditions of thiourea under this system were obtained as follows: temperature 25 ℃, pH value 1.5, liquid-solid ratio 5:1, thiourea concentration 25 kg/t, leaching time 5 h, stirring speed 350 r/min, the highest gold leaching rate is 97.84%.

Key words: non-ferrous metals metallurgy; biological pre-oxidation; acidity; gold thiourea leaching

由于全球黄金产量的增加, 易处理金矿逐渐减少, 难处理金矿储量增加, 后者已逐步成为黄金生

产的重要来源^[1-2]。包裹型金矿是存在最为广泛的一种难处理金矿, 其中的金被硫酸盐、硅酸盐等包裹, 浸出困难。包裹型金矿具有载金矿物颗粒微细、有害杂质含量高、包裹金比例大等特点^[3-4]。此类矿物需要预氧化处理, 去除包裹在金微粒表面的矿物后才能进行黄金的进一步提取^[5]。

生物氧化法是利用微生物将难处理金矿中金的

收稿日期: 2019-12-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574036, 51704028)

第一作者: 任传裕, 硕士研究生, 研究方向为微生物冶金和湿法冶金。E-mail: renchuan-yu0908@163.com

通信作者: 武彪; E-mail: angelwbiao@sina.com

包裹物氧化解离,使金颗粒暴露出来,然后再进行提金^[6-7]。生物预氧化工艺以其工艺简单、环境友好以及低成本等突出特点,在预氧化难处理金矿中,将得到更广泛的应用^[8-9]。一般认为,微生物对矿物的生物氧化作用机理主要分为三种,即直接作用、间接作用与复合作用^[10-11]。

目前研究中使用的较常见浸矿微生物为嗜酸氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*,简称 *A. f.*)、嗜酸氧化硫硫杆菌(*Acidithiobacillus thiooxidans*,简称 *A. t.*)、氧化亚铁钩端螺旋菌(*Leptospirillum ferrooxidans*,简称 *L. f.*)^[12]。*L. f.* 属微生物能氧化 Fe^{2+} , *A. t.* 属微生物能氧化 S 及还原态硫化物并进行有机化能自养。微生物最适生长 pH 值范围为 1.5~1.8。一般工业生产中通常将 *A. t.* 属微生物与 *L. f.* 属微生物混合使用,工业应用前景良好。

在提金工艺中,氰化法自诞生以来,因其经济效益高、工艺成熟、能适应多种矿石的优势,是目前应用最广泛的提金方法。然而,氰化物由于其具有毒性且对环境有不利影响,已经受到发展制约^[13]。因此,需要找出一种能替代氰化物的高效环保浸金药剂。

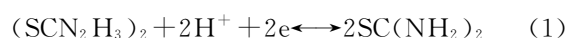
非氰浸金法主要有硫代硫酸盐浸金法、卤素及其化合物浸金法、多硫化物和石硫合剂浸金法以及硫脲浸金法。在上述非氰浸金法中,硫脲是最有希望的浸金药剂之一^[14]。

硫脲在碱性溶液中不稳定,易分解为硫化物和氨基氰,氨基氰继续分解生成尿素^[15]。在酸性溶液中,硫脲可被氧化为二硫甲脒,二硫甲脒是对溶金反应很重要的氧化剂,因此,硫脲浸金法应在酸性溶液中进行,但若二硫甲脒产生的量较多,就会分解为硫或硫化物,且反应不可逆,分解产物会附着在金的表面,从而阻止金的进一步浸出,且会消耗大量试剂^[16]。

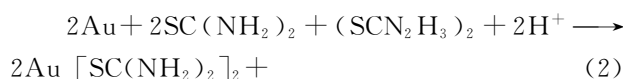
在酸性硫脲溶液中,金被氧化后,与硫脲络合并以络合物形式进入溶液。根据硫脲与金反应的氧化还原电位,较优的氧化剂为氧气和 Fe^{3+} ,但因氧在溶液中较难溶解,因此 Fe^{3+} 是最合适的氧

化剂^[17]。

在酸性介质中,二硫甲脒也不是特别稳定,可与 H^+ 反应被氧化成硫脲:



在酸性溶液中,二硫甲脒作氧化剂,金与硫脲发生反应:



二硫甲脒继续分解:



反应(4)不可逆,使部分二硫甲脒分解,导致其在溶液中的浓度降低。由化学可逆反应平衡定理可知,反应向生成物方向进行,导致硫脲过度消耗^[18]。

在严峻的环保形式下,非氰浸金新技术和新工艺的发展成为必然趋势。硫脲浸金法以其低毒、高效、选择性强等优势,使得硫脲成为替代氰化物的优良药剂,但因硫脲易于分解、消耗量大等问题,从而限制了其在工业中的大范围应用^[16]。

生物预氧化后的矿浆呈酸性,采用硫脲浸金,无需酸碱转化,省去氰化提金的矿浆酸碱转化步骤,既节省了药剂成本,也避免了二次包裹的形成。生物预氧化后的产物 Fe^{3+} 可以在后续的反应中作为氧化剂。因此,生物预氧化与硫脲浸金工艺二者相结合,相辅相成,避免了传统氰化浸金工艺中的酸碱性问题。但酸性条件下的硫脲浸金也存在选择性差、对设备有较强腐蚀性和硫脲氧化耗量大等缺点,需要进一步研究解决。

1 实验

实验用样品来自新疆某低品位难处理金矿。对实验所用样品进行矿石多元素分析及金的物相分析,结果见表 1~2。

该矿样中的金以硫化物包裹金为主,占总金的 46.61%,其次为解离金和裂隙金,占总金的 45.08%,还有 6.4%的金以硅酸盐包裹金形式产出,该部分包裹金难以回收利用,采用传统选冶技术提金难以产生经济效益。

表 1 矿石多元素分析

Table 1 Multi-element analysis of ore

/%

成分	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	S	As	Fe	Sb	Cu	SiO ₂	总石炭	有机碳	Ca	Mg	Pb	Al	Zn
含量	2.36	<5.0	2.21	0.81	3.61	0.074	0.002 3	65.49	1.22	0.12	2.52	0.83	0.028	16.99	0.008 2

注: 1)单位为 g/t

表2 磨矿细度—0.074 mm 占 75%时金的物相

Table 2 Phase of gold with grinding fineness of —0.074 mm accounting for 75%

相别	单体解离金、裂隙金	碳酸盐包裹金	金属氧化物中金	硫化物包裹金	硅酸盐包裹金	合计
含量/(g·t ⁻¹)	1.064	0.045	微量	1.100	0.151	2.36
分布率/%	45.08	1.91	微量	46.61	6.40	100.0

原矿经破碎、磨矿至细度为—0.074 mm 占 75%后备用。生物预氧化所用细菌为保存在生物冶金国家工程实验室的氧化浸矿菌种,预氧化条件设定为:矿浆浓度 10%、细菌接种量 10%、温度 30 ℃、初始 pH 值 1.5、预氧化时间 15 d。预氧化结束后过滤矿浆,将得到的滤饼自然晾干,经破碎制样后得到预氧化渣样品。

生物预氧化—酸性硫脲浸金条件实验分别对硫脲浸出过程中的硫脲用量、浸出 pH 值、浸出时间、浸出温度、液固比、搅拌速度等条件设计并开展了单因素条件实验,以期找出在生物预氧化体系下酸性硫脲浸金的较优浸出条件。

2 结果与分析

2.1 硫脲用量对金浸出率的影响

设置硫脲用量分别为 5、15、25、35、45 kg/t,控制其他条件为:浸出 pH 值 1.5、浸出时间 5 h、浸出温度 25 ℃、液固比 5:1、搅拌浆转速 350 r/min,实验结果如图 1 所示。

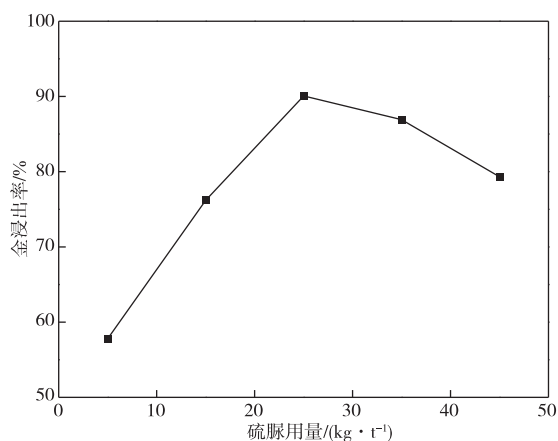


图1 硫脲用量对金浸出率的影响

Fig.1 Effect of thiourea dosages on the gold leaching rate

从图 1 可以看出,随着硫脲用量的增加,金的浸出率升高速度较快,在硫脲用量为 25 kg/t 时,金浸出率最高,但继续增大硫脲用量,金浸出率反而下降,这是因为,硫脲用量过低,金不能与其完全络合,导致金浸出率低。硫脲用量过高时,由于

其氧化形成的二硫甲脒分解,影响金的浸出,导致浸出率下降。浸出过程较优硫脲用量为 25 kg/t。

2.2 浸出 pH 值对金浸出率的影响

设置浸出溶液 pH 值分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5,控制其他条件为:硫脲用量 25 kg/t、浸出时间 5 h、浸出温度 25 ℃、液固比 5:1、搅拌速度 350 r/min,实验结果如图 2 所示。

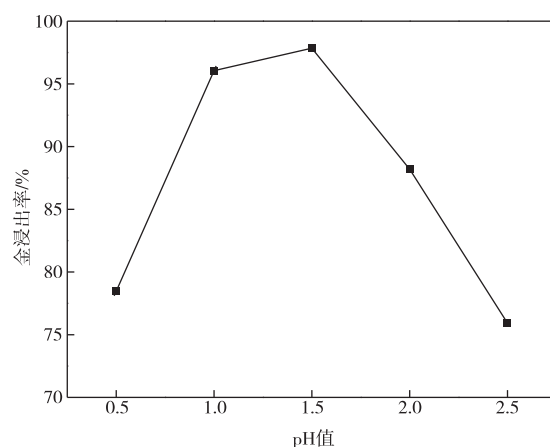


图2 浸出 pH 值对金浸出率的影响

Fig.2 Effect of leaching pH values the gold leaching rate

从图 2 可以看出,随着浸出 pH 值的升高,金的浸出率先升高后降低。在 pH 值为 1.5 时,金浸出率最高,但随浸出 pH 值继续升高,金浸出率下降明显。这是因为,浸出 pH 值过低不利于硫脲氧化,导致二硫甲脒的含量偏低,不利于浸出。浸出 pH 值过高则会导致硫脲分解过快,消耗大量药剂,从而使金浸出率降低。浸出过程较优 pH 值为 1.5。

2.3 浸出时间对金浸出率的影响

设置浸出时间分别为 1、3、5、7、9 h,控制其他条件为:硫脲用量 25 kg/t、浸出 pH 值 1.5、浸出温度 25 ℃、液固比 5:1、搅拌速度 350 r/min,实验结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着浸出时间的延长,金的浸出率先升高后降低。浸出 5 h 时的金浸出率最高,但继续延长浸出时间,金浸出率开始下降。这是因为,浸出时间过短,硫脲与金无法完全络合,导致浸出效果降低,浸出时间过长会导致硫脲被

Fe^{3+} 过度氧化，析出单质硫，析出的单质硫吸附一定量的金，导致浸出率降低。浸出过程的较优浸出时间为 5 h。

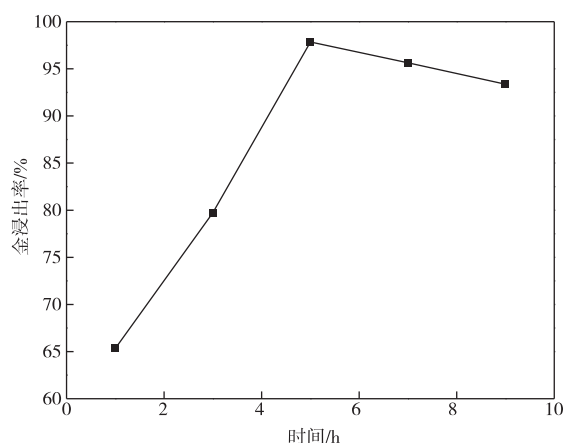


图 3 浸出时间对金浸出率的影响

Fig. 3 Effect of leaching time on the gold leaching rate

2.4 浸出温度对金浸出率的影响

设置浸出温度为 20、25、30、35、40 $^{\circ}\text{C}$ ，控制其他条件为：硫脲用量 25 kg/t、浸出 pH 值 1.5、浸出时间 5 h、液固比 5 : 1、搅拌速度 350 r/min，实验结果如图 4 所示。

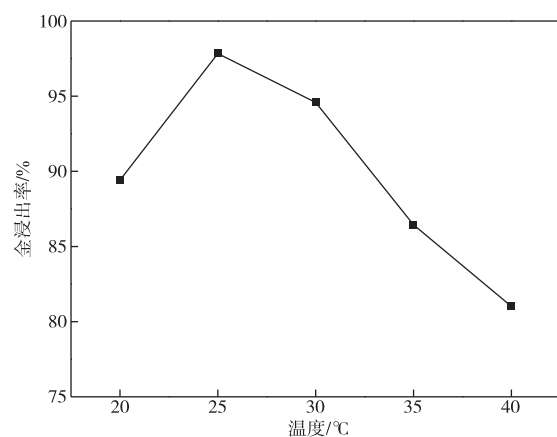


图 4 浸出温度对金浸出率的影响

Fig. 4 Effect of leaching temperature on the gold leaching rate

从图 4 可以看出，随着浸出温度的升高，金浸出率先升高，后降低，浸出温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时，金的浸出率最高，但高温不利于浸出。这是因为，浸出温度越高，越容易使硫脲氧化，不利于金的浸出；浸出温度偏低时，不利于金与硫脲的络合反应发生，导致在相同浸出时间下，浸出率偏低。浸出过

程的较优浸出温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.5 液固比对金浸出率的影响

设置液固比为 1 : 1、3 : 1、5 : 1、7 : 1、9 : 1，控制其他条件为：硫脲用量 25 kg/t、浸出 pH 值 1.5、浸出时间 5 h、浸出温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速度 350 r/min，实验结果如图 5 所示。

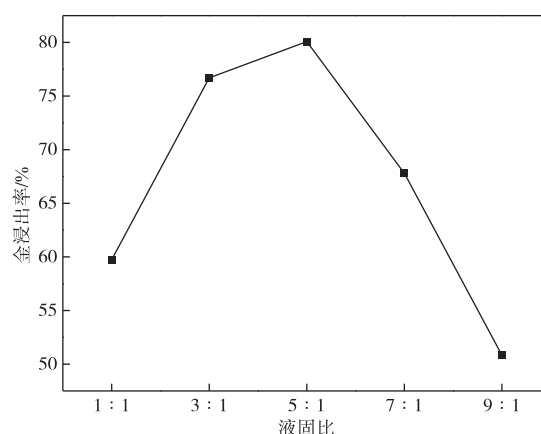


图 5 液固比对金浸出率的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on the gold leaching rate

从图 5 可以看出，随着液固比的升高，金浸出率先升高后降低，在液固比为 5 : 1 时，金的浸出率最高，但继续增大液固比，金的浸出率呈逐渐下降趋势。液固比过低意味着矿浆更加黏稠，会导致硫脲与金的有效接触不足，影响浸出效果。液固比过高，会使硫脲因不必要的氧化消耗而降低浸出率。浸出过程的较优液固比为 5 : 1。

2.6 搅拌速度对金浸出率的影响

设置搅拌速度为 200、250、300、350、400 r/min。控制其他条件为：硫脲用量 25 kg/t、浸出 pH 值 1.5、浸出时间 5 h、浸出温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、液固比 5 : 1，实验结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出，随着搅拌速度的增加，金的浸出率逐渐增加并趋于平衡。当搅拌速度为 350 r/min 时，金的浸出率最高，继续增大搅拌转速，金的浸出率变化不明显。由于外加机械搅拌可有效增大硫脲与金的接触，加快络合反应速率，减少浸出时间。搅拌转速过低对浸出的实际效果影响不大，转速过快会导致硫脲的氧化加剧，考虑到实际生产成本等因素，转速在满足基本要求的条件下不应过高，浸出过程合适的搅拌转速为 350 r/min。

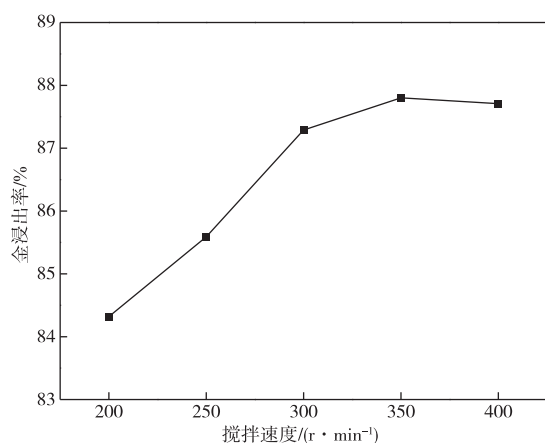


图6 搅拌速度对金浸出率的影响

Fig. 6 Effect of stirring speed on the gold leaching rate

3 结论

1)生物氧化—酸性硫脲浸金联合工艺充分利用了生物氧化后产生的大量 Fe^{3+} 以及矿浆的强酸性特点,用其处理新疆某低品位难处理金矿,可以获得比较理想的技术指标,工艺可行。

2)实验室实验获得较优浸金参数条件为:硫脲耗量 25 kg/t、浸出 pH 值 1.5、浸出温度 25 ℃、液固比 5:1、搅拌速度 350 r/min,该条件下金的浸出率最高可达 97.84%。

3)生物氧化—酸性硫脲浸金联合工艺为酸性条件下浸金提供了新思路,且硫脲有利于环保,是一种有发展前景的提金工艺。

参考文献

- [1] 崔春利,赵留成,张锦瑞,等.含硫试剂浸金技术的研究现状[J].中国矿业,2018,27(12):112-117.
CUI C L, ZHAO L C, ZHANG J R, et al. Research status of sulfur-containing reagent gold leaching technology [J]. China Mining Magazine, 2018, 27(12): 112-117.
- [2] LA BROOY S R, LINGE H G, WALKER G S. Review of gold extraction from ores [J]. Minerals Engineering, 1994, 7(10): 1213-1241.
- [3] 贾玉娟,王晓辉,程伟,等.难处理金矿非氰浸金研究进展[J].工程科学学报,2019,41(3):307-315.
JIA Y J, WANG X H, CHENG W, et al. Research progress on non-cyanide leaching of refractory gold ores [J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(3): 307-315.
- [4] XU B, YANG Y B, JIANG T, et al. Improved thiosulfate leaching of a refractory gold concentrate calcine with additives [J]. Hydrometallurgy, 2015, 152: 214-222.
- [5] 尚鹤,温建康,武彪.高硫含砷难处理金精矿生物预氧化及微生物种群研究[J].稀有金属,2013,37(6):976-983.
SHANG H, WEN J K, WU B. Bio-pretreatment and community analysis for high sulfur arsenic-bearing refractory gold concentrate [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(6): 976-983.
- [6] 刘顺亮.微生物浸矿技术的现状及展望[J].江西化工,2017(5):46-48.
LIU S L. Present situation and prospect of microbial leaching technology [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2017(5): 46-48.
- [7] 张琛,郑红艾,周笑绿,等.生物浸出技术的发展及其电化学研究现状[J].金属矿山,2014(12):122-128.
ZHANG C, ZHENG H A, ZHOU X L, et al. Bioleaching development and electrochemical research status [J]. Metal Mine, 2014(12): 122-128.
- [8] 王帅,李超,李宏煦.难浸金矿预处理技术及其研究进展[J].黄金科学技术,2014,22(4):129-134.
WANG S, LI C, LI H X. Research progress of pretreatment technologies of refractory gold ores [J]. Gold Science and Technology, 2014, 22(4): 129-134.
- [9] 姚国成,阮仁满,温建康.难处理金矿的生物预氧化技术及工业应用[J].矿产综合利用,2003(1):33-39.
YAO G C, RUAN R M, WEN J K. Biooxidation pretreatment technology for refractory gold ores and its commercial application [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2003(1): 33-39.
- [10] 许世伟.用微生物氧化预处理—硫脲法综合回收金尾矿中金的研究[D].包头:内蒙古科技大学,2014.
XU S W. Gold recovery from tailings by microorganism oxidation pretreatment-thiourea comprehensive method [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2014.
- [11] 吴建平.硫化铜矿除铜渣中镍的选择性浸出特性实验研究[D].南昌:南昌大学,2010.
WU J P. Research on the selective leaching property of nickel copper slag from copper sulfide [D]. Nanchang: Nanchang University, 2010.
- [12] 张析,王军,王进龙.生物浸出技术及其应用研究进展[J].世界有色金属,2016(14):110-112.
ZHANG X, WANG J, WANG J L. Research

- progress of bioleaching technology and its application [J]. *World Nonferrous Metals*, 2016(14): 110-112.
- [13] 肖力, 王永良, 钱鹏, 等. 非氰提金技术研究进展 [J]. *黄金科学技术*, 2019, 27(2): 292-301.
XIAO L, WANG Y L, QIAN P, et al. Advances in non-cyanide process for gold smelting [J]. *Gold Science and Technology*, 2019, 27(2): 292-301.
- [14] 朱萍, 古国榜. 从酸性硫脲浸金溶液中回收金的方法 [J]. *黄金*, 2001, 22(11): 28-32.
ZHU P, GU G B. Recovery of gold from acidic thiourea leaching solution of gold [J]. *Gold*, 2001, 22(11): 28-32.
- [15] 高鹏. 硫代硫酸盐浸出贵州卡林型金矿的实验研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
GAO P. The leaching experiments of carlin-type gold deposit in Guizhou by sodium thiosulfate [D]. Guiyang: Guizhou University, 2017.
- [16] 李骞, 沈煌, 张雁, 等. 硫脲浸金研究进展 [J]. *黄金*, 2018, 39(1): 66-69.
LI Q, SHEN H, ZHANG Y, et al. Research progress of thiourea gold leaching process [J]. *Gold*, 2018, 39(1): 66-69.
- [17] 胡欣欣, 贺基文, 闫宝华, 等. 硫脲浸金试验研究 [J]. *黄金*, 2015, 36(8): 49-52.
HU X X, HE J W, YAN B H, et al. Experimental research on thiourea gold leaching process [J]. *Gold*, 2015, 36(8): 49-52.
- [18] 马方通, 高利坤, 董方, 等. 硫脲浸金及置换法从硫脲溶液中回收金研究现状[J]. *湿法冶金*, 2017, 36(4): 257-261, 270.
MA F T, GAO L K, DONG F, et al. Situations of leaching and replacement of gold in acidic thiourea solution [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2017, 36(4): 257-261, 270.

(上接第 8 页)

- [17] 张明天, 侯克鹏, 孙伟, 等. 麦坝矿区某矿段采场结构参数优化研究 [J/OL]. *化工矿物与加工*: 1-9 [2020-02-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1492.TQ.20200120.0852.002.html>.
ZHANG M T, HOU K P, SUN W, et al. Study on optimization of stope structure parameters in a section of Maiba mining area [J/OL]. *Industrial Minerals & Processing*: 1-9 [2020-02-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1492.TQ.20200120.0852.002.html>.
- [18] 戚伟, 朱乾坤, 赵兴东, 等. 三山岛金矿新立矿区西南翼破碎岩体稳定性控制数值模拟研究 [J]. *有色金属(矿山部分)*, 2019, 71(4): 88-94.
- QI W, ZHU Q K, ZHAO X D, et al. Numerical simulation study on stability control of fractured rock mass in southwest flat of Xinli mining area of Sanshandao gold mine [J]. *Nonferrous Metals (Mining Section)*, 2019, 71(4): 88-94.
- [19] 周宗红, 侯克鹏, 任凤玉. 分段空场崩落采矿法顶板稳定性分析 [J]. *采矿与安全工程学报*, 2012, 29(4): 538-542.
ZHOU Z H, HOU K P, REN F Y. Roof stability analysis of sub-level open stope and caving mining method [J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2012, 29(4): 538-542.