

超临界水氧化法选冶难选金矿石的初步实验

马承愚¹, 姜安玺¹, 彭英利², 杨建军²

(1. 哈尔滨工业大学市政及环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 石家庄开发区奇力科技有限公司, 河北 石家庄 050035)

摘要:介绍了超临界水氧化法(SCWO)选冶难选金矿石的初步实验,采用 SCWO 技术,在反应温度 550°C、操作压力 25 MPa 及反应时间 10 min 时,使难选金矿石回收率从 35%提高到 92.8%。在超临界水氧化反应过程中,有机物被氧化为 CO₂ 和水,S 氧化为硫酸盐,沉积于渣中;虽然 As 被氧化生成 As₂O₃,但由于几乎不溶于超临界流体,最终固定在渣中。氧化反应后排放的超临界水清洁,符合国家《污水综合排放标准》,并且不排放有害气体,整个选冶过程符合清洁生产工艺要求。
关键词:超临界水氧化;难选金矿石;选冶;回收率

中图分类号:TF831 文献标识码:A 文章编号:1009-606X(2004)05-0420-04

1 前言

超临界水氧化法(SCWO)是以超临界水为介质进行的氧化过程,与常规状态相比,水在超临界状态物理化学性质截然不同,超临界水极象一个中等强度极性的有机溶剂。在常规水中易溶解的无机物(特别是盐类)在超临界水中的离解常数和溶解性却很低。有机物和氧气与超临界水可完全混溶,在短时间内,有机物几乎完全被氧化生成二氧化碳和水,无机类原子,如硫、砷等转变成无机盐或氧化物,由于在超临界水中几乎不溶,将作为沉积物与固体物质一同析出。SCWO 法具有反应速度快、反应完全彻底等特点。该技术自 20 世纪 80 年代开始应用以来,目前在高浓度难降解有机废液、污泥及垃圾处理、废旧塑料回收等方面得到了广泛应用。

在金矿开采方面,随着易处理金矿资源的日趋减少,难处理金矿资源的合理、高效、环保地开发已成为人们面对的主要问题。我国难处理金矿资源储量大,已探明的黄金约有 1000 t 左右,占总量的 1/4。该类矿石的主要特点为硫、砷和碳含量均较高,用常规的氰化提金工艺,金回收率一般为 20%~35%。目前多采用氧化焙烧工艺进行预处理,又会造成 As₂O₃ 和 SO₂ 的污染。本工作应用 SCWO 技术对难处理金矿石进行选冶,利用 2.1 L+1.7 L 两级 SCWO 反应器,以空气作为氧化剂,对难处理金矿石选冶进行了初步实验。

2 实验及分析方法

2.1 实验材料

金矿石粉末:金矿石研磨,再过筛,以保持颗粒粒径在 0.5 mm 以下。金矿石样来自河北省某金矿,其成分分析见表 1。实验配水为去离子水。

表 1 金矿石分析结果

Table 1 Analysis of the gold ore (%)

Au	As	S	Total C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO
5.0 g/t	2.0	2.3	2.9	51.2	9.8	3.1	3.7	2.5	8.0

2.2 实验装置

实验装置是利用自行设计制造的 SCWO 系统, 其流程如图 1 所示。

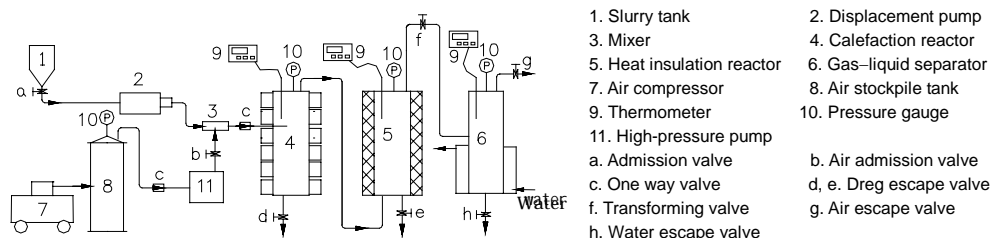


图 1 超临界水氧化金矿选冶实验装置

Fig.1 Experimental apparatus of refractory gold ore dressing and smelting in supercritical water oxidation

2.3 实验方法

在实验装置中, 将金矿石粉末与水调制成 10%(ω)的浆液放入浆液桶 1 中, 打开进浆阀 a, 用高压柱塞泵 2 加压, 同时启动空气压缩机 7, 将空气打入储气罐 8 中, 打开进气阀 b, 经高压空气泵 11 加压后与浆液在混合器 3 中混合, 部分空气溶入液相中, 气液混合后一同进入 1.7 L 的加热反应器 4; 采用高磁频电加热套对其加热, 使反应器内达到水的超临界状态($T>380^{\circ}\text{C}$, $P>25\text{ MPa}$); 为使反应更加彻底, 再串联一级 2.2 L 的保温反应器 5, 此反应器外围包缠有保温材料, SCWO 反应在 2 个反应器中充分进行, 在每个反应器底部安装有卸渣阀(d, e); 经 SCWO 后流体经减压阀减压后进入气液分离器 6, 气液分离器下半部分为水冷套管, 在顶部和底部分别安装有气、液排放阀(g, h); 液体从底部排液阀 h 排出, 气体从顶部排气阀 g 排出. 从反应器排出的固体渣冷却至室温后进行称重、分析; 气体采用吸收瓶收集、分析; SCWO 排放水直接分析。

2.4 分析方法

2.4.1 金分析

称取 20 g 试样, 经灼烧-王水分解-泡沫塑料吸附-硫脲解吸-原子吸收法测定. 金矿石回收率为

$$\frac{\text{矿石中含金质量}-\text{提炼出的金质量}}{\text{矿石中含金质量}} \times 100\%.$$

2.4.2 全硫分析

将金矿石试样与艾士试剂(氧化镁:无水碳酸钠=2:1)混合灼烧, 生成碳酸盐, 使硫酸根离子生成硫酸钡沉淀, 即可计算出全硫含量. 硫回收率为

$$\frac{\text{矿石中全硫质量}-\text{排渣中全硫质量}}{\text{矿石中全硫质量}} \times 100\%.$$

2.4.3 总碳的测定

称取金矿石粉末试样在氧气中燃烧, 生成水和 CO_2 , 用二氧化碳吸收液(二氧化锰溶液)吸收, 由吸收剂的增重计算试样中碳的含量. 总碳去除率为

$$\frac{\text{矿石中总碳质量}-\text{排渣中总碳质量}}{\text{矿石中总碳质量}} \times 100\%.$$

2.4.4 As_2O_3 分析

在碘化钾和氯化亚锡存在下, 用强酸溶液使五价砷逐步氧化成气态砷化氢(肿), 用二乙氨基二硫化基甲酸银-三乙醇胺的三氯甲烷溶液吸收肿, 用分光光度法测定其含量。

2.4.5 化学需氧量(COD_{Cr})的分析

在强酸溶液中,以一定量的重铬酸钾溶液氧化水中还原性物质,用硫酸亚铁溶液回滴,根据用量计算出 COD_{Cr}.

3 结果及讨论

采用 SCWO 法对难选金矿石进行选冶,分别计算实验前后试样中所测元素的含量及其回收率、转化率和去除率,结果见表 2.

表 2 超临界水氧化法对难选金矿石选冶实验结果

Table 2 Experimental result of the dressing and smelting of refractory gold ore by SCWO

Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Reaction time (min)	Reclaimable rate of Au (%)	Removal of total C (%)	Resultant rate of total S (%)
440	24	4	78.1	84.2	75.2
470	24	4	80.5	85.1	77.2
500	24	4	85.2	85.8	79.3
530	24	4	87.6	86.1	81.2
550	24	4	89.5	87.2	82.1
470	25	4	83.6	85.6	78.2
530	25	6	89.1	90.1	82.3
550	25	6	89.9	91.0	83.4
470	25	10	90.1	89.2	84.1
530	25	10	91.2	91.6	85.3
550	25	10	92.8	93.1	85.3

3.1 超临界水氧化的总 C 去除率

由表 2 可见,在 SCWO 反应过程中,包裹微细金粒表面的含碳化合物发生氧化反应,大分子有机物分解成小分子有机物,有些则直接分解成 CO₂ 和水,最后经气排放阀排出.随着反应温度提高、压力增大、反应时间延长,含碳化合物氧化反应更加彻底,在反应温度为 550°C、反应器内压力 25 MPa、反应时间达到 10 min 时,金矿石中总碳去除率达到 93.1%.

3.2 超临界水氧化的 S 回收率

金矿石中的 S 元素以无机硫和有机硫形式存在.从 S 的 SCWO 反应机理来看,S 氧化过程中将有部分氧化成 S 的中间产物,再进一步氧化生成 SO₄²⁻.SO₄²⁻是较稳定的化合物.通常金矿石焙烧时,S 被氧化成 SO₂,排入大气后将对环境造成污染.采用 SCWO 法,S 虽经氧化形成 S 的不同氧化物,最终成为 SO₄²⁻,但在超临界水中溶解度非常小,从排放的气相中检测到 SO₂ 气体浓度极小.反应温度升高、压力加大、反应时间延长,有利于包裹在金矿石表面的微细颗粒 S 的脱离,生成的 SO₄²⁻离子也越多.在反应温度 530~550°C、压力 25 MPa、反应时间 10 min 时,全 S 回收率为 85.3%.

3.3 超临界水氧化的金回收率

难处理金矿石粉未经 SCWO 处理后,有机物被氧化成 CO₂ 和水,成为无害气体;随着 S 被氧化成 SO₄²⁻;As 等无机物元素也会氧化成 As₂O₃ 等无机物,在超临界水中溶解度甚微,几乎与超临界流体分离,沉积于反应器底部的固相中,最终从反应器底部卸渣阀排出,不会带入分离器.从反应器卸出的金矿石渣疏松多孔,甚至有小于 1 mm 的金单质颗粒,这为下一步金浸出创造了极好的条件.表 2 数据显示,随着反应温度和压力的增加、反应时间的延长,金的回收率不断上升,当反应温度为 550°C、反应器内压力达到 25 MPa、反应时间达到 10 min 时,金的回收率可达 92.8%.

3.4 难选金矿石超临界水氧化的气相产物

用四氯汞钾溶液吸收不同压力、温度段 SCWO 实验排放的气体,再与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺

溶液反应,用比色法定量分析.结果表明,气相中几乎未检测出 SO_2 ; 同样条件(温度、压力等)下排出的气体用二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺的氯仿溶液吸收,在波长为 530 nm 下进行比色分析,结果同样显示排放气体中未检出 As_2O_3 成分.这是因为在 SCWO 中富氧条件的存在, SO_2 进一步氧化成硫酸盐沉降于矿石渣中; As_2O_3 在超临界水中的溶解度与在常规水中的常数截然不同,几乎不溶,同样沉积于矿石渣中,不会随超临界流体进入分离器.

3.5 排水中 COD_{Cr} 浓度

排水中总有机污染物的量通常用 COD_{Cr} 浓度表示,从排液口 h 排出的水经测试,其 COD_{Cr} 70 mg/L,符合国家《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中的一级标准,说明水质是清洁的.

4 结论

(1) 采用 SCWO 技术对金矿石进行选冶,随着温度升高、压力增大及反应时间延长,金的回收率有所提高,在反应器内温度达到 550°C 、压力为 25 MPa、反应 10 min 时,回收率达到 92.8%.

(2) SCWO 技术能有效脱除包裹微细金粒的砷、硫等杂质,总 C 的去除率可达到 93.1%.

(3) 采用 SCWO 法选冶金矿石,虽然压力和温度均高于加压氧化法($T=70\sim 190^\circ\text{C}$, $P=1.5\sim 2.0$ MPa),但反应时间较短($t=10$ min).

(4) 采用 SCWO 法选冶金矿,有机物可彻底氧化成无害化的 CO_2 和水,无机杂元素形成无机盐彻底沉降于反应器底部, S 和 As 等无机物元素氧化生成硫酸盐和 As_2O_3 等无机物,但几乎不溶于超临界流体,不会进入大气环境,排放水达到国家《污水综合排放标准》(GB8978-1996)的一级标准.整个过程全密闭操作,不产生任何有害气体,符合清洁生产及环境保护的要求.

参考文献:

- [1] 杨振兴. 难处理金矿石选冶技术现状及发展方向 [J]. 黄金, 2002, 31(7): 31-35.
- [2] 于又华. 黄金选冶技术现状与发展 [J]. 黄金科学技术, 2001, 9(2): 29-32.
- [3] 罗德生. 用焙烧-氰化工艺从难选金矿石中浸出金的探讨 [J]. 中国资源综合利用, 2001, 2: 10-11.
- [4] 朱自强. 超临界流体技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 503-512.
- [5] 马承愚, 姜安玺, 彭英利. 超临界流体技术在环境科学中的应用进展 [J]. 现代化工, 2002, 22(11): 17-20.
- [6] 苏根利, 谢鸿森, 丁东业, 等. 超临界水的物理化学性质及意义 [J]. 地质地球化学, 1998, 26(2): 83-89.
- [7] Tomiyasu H, Kim S Y, Tsukahara T, et al. Physicochemical Study on Supercritical Fluids and Their Industrial Use [J]. Progress in Nuclear Energy, 2000, 31(3): 411-416.

Preliminary Exploration on Dressing and Smelting of Refractory Gold Ore by Supercritical Water Oxidation

MA Cheng-yu¹, JIANG An-xi¹, PENG Ying-li², YANG Jian-jun²

(1. Sch. Municipal & Environ. Eng., Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150090, China;
2. Shijiazhuang Development Region Qili Sci-Tech Co., Ltd., Shijiazhuang, Hebei 050035, China)

Abstract: The preliminary exploration on dressing and smelting of refractory gold ore by supercritical water oxidation(SCWO) was investigated. When oxidation reaction time is 10 min, temperature is 550°C and pressure is 25 MPa, the recovery rate of refractory gold ore can be from 35% or less to 92.8%, organic compounds can be oxidized to carbon dioxide and water, sulfur can be oxidized to sulfate and be sedimentated. Although arsenic is oxidized to arsenic trioxide, it dissolves hardly into supercritical fluid and is sedimentated too. Effluent water is clear, with a quality meeting the national integrated wastewater discharging standard. There is no pollutant in effluent air, it is promising for cleaner dressing and smelting of refractory gold ore.

Key words: supercritical water oxidation; refractory gold ore; dressing and smelting; recovery rate