

超声强化原位电氯化法浸取难处理金矿

朱 萍¹, 李坤芳¹, 周 鸣², 张新胜³

(1. 上海大学, 上海 200072)

(2. 中芯国际集成电路制造(上海)有限公司, 上海 201203)

(3. 华东理工大学, 上海 200237)

摘 要: 对采用超声波和非超声波两种条件下原位电化学生成氧化剂浸取难处理金矿进行了研究。结果表明: 采用超声波能够显著地提高金的浸出率, 且缩短浸取反应时间。在没有超声波条件下采用原位电氯化法浸取 6 h, 金的浸出率为 54.84%; 但在超声波作用下, 金的浸出率可达 90.68%。另外, 通过对浸取前后矿渣的 XRD 图谱比较可知, 没有使用超声强化的电氯化浸取后矿渣表面检测到元素硫, 而用超声作用的矿渣表面则没有检测到硫。并由此分析了超声波对金矿浸出的作用机理和对电极反应的影响。

关键词: 难处理金矿; 超声波; 电氯化法; 浸出率

中图分类号: X758

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1091-05

近年来, 随着黄金矿产资源的开发利用, 易处理金矿资源日趋减少, 难处理金矿已逐渐成为提金的主要原料。各国科技工作者都在积极探索难处理金矿的有效浸取方法, 目前研究较多的处理方法主要分为 3 类: 预处理后氧化、强化氧化、非氧化浸出。其中非氰化法主要有硫脲法^[1,2]、硫代硫酸盐法^[3,4]和氯化法^[5-7]等。氯化法集矿石的预处理、浸出和回收在同一系统中进行, 有工艺流程简单、成本低、环境污染小等优点。电氯化法是氯化法的一种, 一般采用电解碱金属盐溶液析出氯气作为浸出剂浸出矿石中的金, 该方法避免了氧化剂运输过程中对存储设备密闭、耐腐蚀性等要求高的缺点。

湿法冶金中超声波的应用研究证明超声波能有效地加速矿的浸出^[8-10], 这主要是由于超声波在液体介质中的巨大能量能使介质质点获得很大的加速度, 能引起空化作用, 液体中的微小气泡(空穴)会发生的一系列动力学过程: 振荡、扩大、收缩乃至崩溃。超声波的空化作用和传统搅拌技术相比更容易实现介质均匀混合, 消除局部浓度不均匀, 提高反应速度, 刺激新相的形成, 对团聚体还可以起到剪切作用, 因此对矿物浸出能起到强化作用。

目前, 有关酸性介质中一步电氯化法浸取难处理金矿的研究国内涉及较少, 超声波辅助电氯化法浸取难处理金矿的研究更未见报道。本工作研究了在有无

超声波作用条件下原位电氯化法浸取难处理金矿, 并对超声波对电极反应的影响和对金矿浸出的作用机理进行了分析, 这为浸取难处理金矿的工业化研究提供基础。

1 实 验

实验所采用的难处理金矿矿样的主要元素组分如表 1 所示。矿样进行 X 射线粉末衍射图谱分析如图 1 所示。确定其矿物组分主要有 FeS₂, FeAsS, As₂O₃, CaSO₄, SiO₂ 等物质。黄铁矿和砷黄铁矿是难处理金矿的主要矿物成分, 金通常以自然金的形式呈微细粒包体嵌布在载金矿物黄铁矿和砷黄铁矿中, 在这种情况下, 矿石即使进行超细磨也不能使金微粒完全暴露, 从而阻止了金粒子与浸金试剂的有效接触, 妨碍了金的浸出。若要取得理想的金浸出率, 必须破坏硫化矿物的包裹, 使得金暴露出来而能接触到浸金试剂^[11]。因此分解或破坏包裹金的硫化矿和砷黄铁矿是实现该难处理金矿金浸出的关键环节。

实验设备有自制电解槽, 超声波清洗机(上海杰理科技有限公司 360-L), 直流稳压电源(上海长春

表 1 难处理金矿矿样主要元素组分

Table 1 Elements components of refractory gold ore

| Element | Au | Ag | Fe | As | Si | Al | S |
|-------------|--------|--------|-------|------|------|------|-------|
| $\omega/\%$ | 0.0021 | 0.0077 | 25.42 | 9.13 | 6.66 | 2.22 | 23.21 |

收稿日期: 2008-06-23

基金项目: 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室开放基金项目(YA0130304)和上海大学重点学科(TO105)资助

作者简介: 朱 萍, 女, 1971 年生, 博士, 副教授, 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200072, 电话: 021-56333164

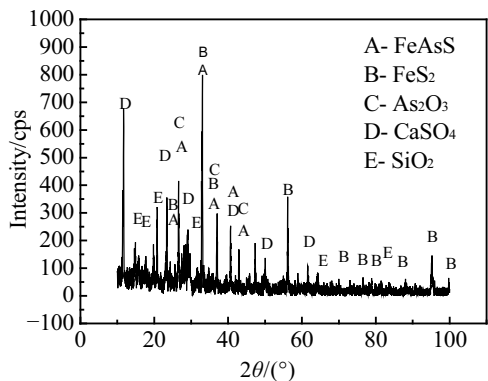


图 1 难处理金矿矿样 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of refractory gold ore

电器仪表厂 WY1), 722 可见分光光度计(上海第三分析仪器厂)、ICP 光谱仪(上海精密科学仪器有限公司 220 V/25 W)等。实验用试剂药品均为分析纯。

实验采用自制三室电解槽如图 2 所示。左边阳极室内为 250 mL 稀盐酸和一定量的矿粉形成的矿浆, 右边阴极室内为 250 mL 的 0.1mol/L 氢氧化钠电解质, 中间中室内为饱和氯化钠溶液, 放至与另外两室齐高。阳极室与中室之间以阴离子交换膜相隔, 阴极室与中室之间以阳离子交换膜相隔。阳极采用表面积为 32 cm² 的析氯钛阳极, 阴极采用表面积为 32 cm² 石墨电极, 实验电流为 2 A。非超声实验矿浆在恒温磁力搅拌器作用下搅拌均匀, 超声波条件实验矿浆在超声波作用下混合均匀。在一定的反应初始盐酸浓度、温度、固液比条件下, 浸出一定时间后, 将矿浆过滤, 定容。取其滤液采用 ICP(Inductively coupled plasma)光谱分析法分析测定其中金的浓度, 计算金的浸出率。

2 结果与讨论

2.1 常规氰化法实验

为了确定原料难处理金矿的难浸程度, 采用常规氰化法浸取金矿。在室温下将磨细至 90 μm 占 92%~

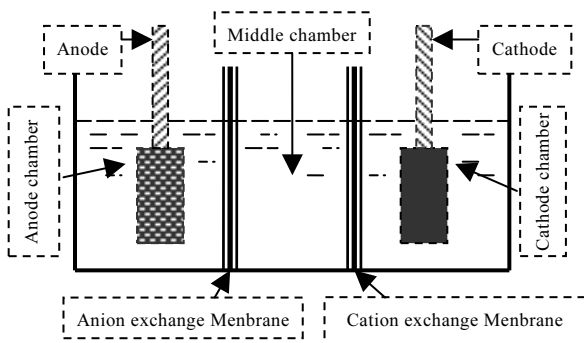


图 2 实验装置示意图

Fig.2 Sketch map of experiment set-up

95%矿样用 0.03%KCN 溶液在烧杯内配制成液固质量比为 3:1 的矿浆 250 mL, 调节 pH 在 10.5 左右, 边曝气边磁力搅拌, 浸出 4、6、8、12、24 h 后, 测定金的浸出率, 结果如图 3 所示。氰化法浸出 24 h 浸出率仅为 24.51%, 因此该金矿属于高度难处理金矿。

2.2 电化学方法浸取难处理金矿实验

2.2.1 盐酸初始浓度

电解槽控制温度为 65 °C, 固液比为 1:20, 超声条件下浸出时间为 2 h, 非超声条件下浸出时间为 6 h。比较在超声和非超声 2 种操作条件下, 不同盐酸浓度(0.1、0.3、0.5、1 mol/L)对金矿中金的浸出率的影响, 结果如图 4 所示。在非超声条件下, 金的浸出率均随盐酸初始浓度的增加呈先上升后下降趋势, 超声波条件下的浸出率相对于非超声的要高出很多, 说明超声波的应用能够有效提高金的浸出率。盐酸初始浓度在 2 种条件下均为 0.3 mol/L, 可使金的浸出率达到最大值。这是因为酸初始浓度增加, 增强对金矿矿物结构的破坏, 扩大反应界面, 提高金的浸出率。金在氯气浸金体系中的氯化浸出是一个氧化络合过程, 络合剂是盐酸, 氧化剂是次氯酸和氯气。据化学热力学平衡, 本实验条件下金的稳定络合物为 Au³⁺的络合物。

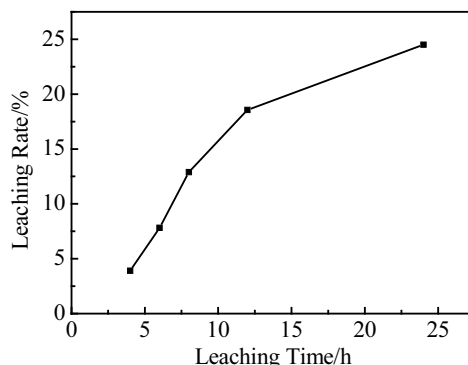


图 3 常规氰化法时间对金浸出率的影响

Fig.3 Influence of cyanide leaching time on leaching rate of gold

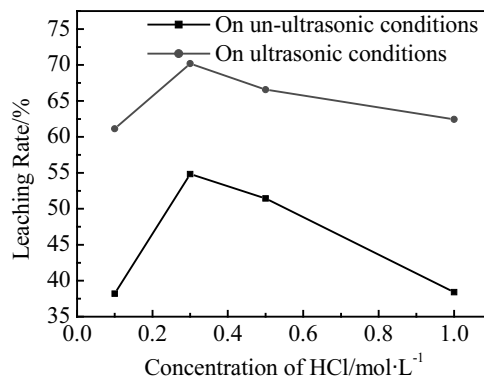
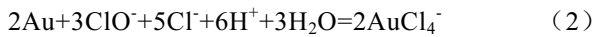


图 4 初始 HCl 浓度对金浸出率的影响

Fig.4 Effect of concentration of HCl on leaching rate of gold

浸金体系中金浸出的全反应如式 (1) 和式 (2) :



然而初始酸度进一步升高却会抑制氯气的水解反应 (3), 因此会降低氧化剂的有效使用率, 使金的浸出率降低。



2.2.2 固液比

电解槽控制温度为 65 °C, 盐酸初始浓度为 0.3 mol/L, 超声波条件下浸出时间为 2 h, 非超声条件下浸出时间为 6 h。比较在超声和非超声 2 种操作条件下, 不同的固液比 (1:10, 1:20, 1:25, 1:30) 对金矿中金的浸出率的影响。结果如图 5 所示。在超声和非超声 2 种操作条件下, 金的浸出率均呈下降趋势, 但非超声波条件下降低幅度比较大。这是因为相同溶液量中含的氧化剂量一定, 但固液比增加使得等量氧化剂所需处理的矿量增加, 因此浸出率就会相对降低。由于超声波产生的高温、高压及振荡作用加速了矿物颗粒的粉碎能促进矿物的浸出, 同时这些高压震荡作用使得矿浆分布非常均匀, 原因是固液比增加而矿浆粘力增强、搅拌阻力增大等相对减小, 因此在超声波条件下固液比的影响会相对减小。

2.2.3 浸出时间

电解槽控制温度为 65 °C, 固液比 1:20, 盐酸初始浓度为 0.3 mol/L, 比较在超声和非超声 2 种操作条件下, 不同反应时间 (超声波在 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 6 h; 非超声波在 4, 6, 8, 12 h) 对金矿中金的浸出率的影响, 结果如图 6 所示。在超声和非超声 2 种条件下, 金的浸出率均随着电解时间的延长而上升, 但在同样的浸出时间下, 金的浸出率在超声波条件下明显高于非超声条件。在超声波条件下浸出 6 h 金的浸出率为 82.47%, 而非超声下浸出 6 h 金的浸出率仅为 54.84%。因此超声波的应用使金的浸出速度得到了极大的提高。

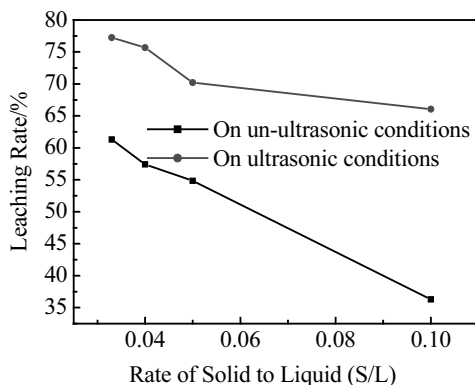


图 5 固液比对金浸出率的影响

Fig.5 Effect of liquid to L/S ratio on leaching rate of gold

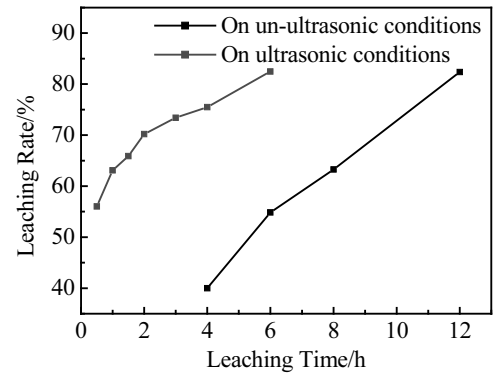


图 6 浸出时间对金的浸出率的影响

Fig.6 Effect of leaching time on leaching rate of gold

2.2.4 反应温度

实验采用盐酸初始浓度为 0.3 mol/L, 固液比 1:20, 超声条件下浸出时间为 2 h, 非超声条件下浸出时间为 6 h。比较在超声和非超声 2 种操作条件下, 不同温度 (35, 40, 50, 65 °C) 条件对金的浸出率的影响。结果如图 7 所示。在超声和非超声 2 种条件下, 金浸出率都是随着温度的升高呈先升高再降低趋势, 在 50 °C 时为最高值。这是因为温度升高使矿物表面腐蚀反应速度加快, 加大了金与氧化剂接触的机会, 因此金的浸出速度加快, 从而提高了金浸出率。然而温度越高, 氯气越难溶于水, 次氯酸的分解速度也越快, 所以温度的继续升高造成氧化剂量的损失, 因此在温度升到一定程度又会使金浸出率降低。

2.3 超声波对浸矿过程的作用机理分析

从以上试验结果可以看出在超声波条件下金的浸出率明显要高于非超声条件。在文献[8~10]中, 人们认为含硫矿在浸出过程中会在矿粒的表面形成了一层固体硫膜, 并阻碍矿粒与浸出剂的有效接触, 从而影响矿物的浸出。图 8 为超声波和非超声波条件下矿渣的 XRD 图谱。通过图 1 与图 8 对比, 可以看到在原矿

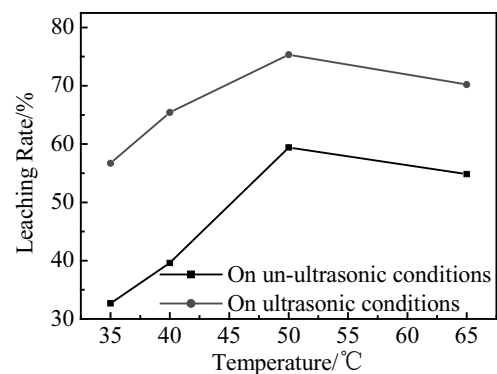
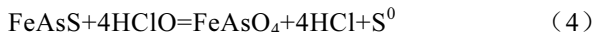


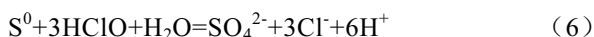
图 7 温度对金浸出率的影响

Fig.7 Effect of temperature on leaching rate of gold

和超声波条件下矿渣没有硫单质，而在非超声条件下矿渣中明显有硫单质存在。这一方面是因为在浸出过程中有生成硫单质，反应如式(4)及式(5)：



而在超声波条件下超声波能产生的微射流能削弱或减弱边界层，加大传质速度，破坏或溶解矿物表面的单质硫和钝化膜阻力膜，使矿物表面裸露出来，扩大反应界面，促进矿物的氧化浸出过程，硫单质在氧化剂条件下被氧化，硫单质可被氧化成 SO_4^{2-} ，反应如式(6)：



另一方面由于液相中气泡在特定声波作用下，瞬间产生热点，还有使传声媒质的质点产生振动位移、速度、加速度的机械效应及传声媒质吸收声能转化为热能的热效应，这同样可改善化学反应条件，起到强化浸出作用。

超声波对矿物能起到强化浸出作用，同时也会对电极表面产生影响。超声空化微射流形成对溶液的强烈搅拌作用，不断清洁和活化电极表面，生成的氯气会迅速在电极表面脱气，使气泡不致妨碍电流通过，从而提高电极表面的传质速率。但超声也会在电极表面发生孔蚀作用，加快对电极的磨损。由于电极在使

用过程会被磨损，超声波强烈声波振动使得电极表面的磨损加快，加速电极的老化。电极磨损前后的显微观察表明，电极表面的涂层严重损伤，这样的电极在使用过程中生成氯气的效率会降低，进而影响矿物的浸出效率。这是超声波在原位电氧化法浸矿中的不利影响，其解决方法有待进一步研究。

3 结 论

1) 超声波的应用，使金的浸出速度大大加快。在同等条件下，使用超声波强化浸出 6 h 金的浸出率为 82.47%，而非超声下浸出 6 h 金的浸出率仅为 54.84%。

2) 超声波能起到强化浸出作用，这是因为超声波能破坏或溶解矿物表面的单质硫和钝化膜阻力膜，促进矿物的氧化浸出过程。同时，可以对电极表面产生清洁作用，提高电极表面的传质速率。但超声波的应用也会加速的电极表面的老化。

参考文献 References

[1] Dong Chunyan(董春艳), Li Bile(李碧乐), Chi Xiaoguo(迟效国) *et al. Gold(黄金)*[J], 2005, 8(26): 34

[2] Xia Qing(夏青), Yin Yanfen(尹艳芬), Nie Jinxia(聂锦霞) *et al. Multipurpose Utilization of Mineral Resources(矿产综合利用)*[J], 2007(5): 3

[3] Tang Qingguo(汤庆国), Jiang Yi(姜毅), Tang Jianan(谈建安) *et al. Gold Science and Technology(黄金科学技术)*[J], 2003, 11(5): 23

[4] Meng Yuqun. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2005, 15(5): 1178

[5] Linge H G, Welham N J. *Minerals Engineering*[J], 1997, 10(6): 557

[6] Li Xuanhai(黎铨海), Su Haifeng(粟海锋), Huang Zuqiang(黄祖强) *et al. Chemical Mineral & Process(化工矿物与加工)*[J], 2001(1): 15

[7] Li Qian(李 骞), Yang Yongbin(杨永斌), Jiang Tao(姜 涛) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2006, 16(11): 1791

[8] Fu Jiangan(符剑刚), Zhong Hong(钟 宏), Peng Bin(彭 斌). *The Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报)*[J], 2005, 5(4): 389

[9] Guo Min(郭 敏), Yang Xuefeng(杨雪峰). *Chemical Intermediate(化工中间体)* [J], 2007, 15: 15

[10] Cheng Jingquan(程敬泉), Yao Suwei(姚素薇). *Plating and Finishing(电镀与精饰)*[J], 2005, 27(1): 16

[11] Fang Zhaoheng(方兆珩), Xia Guanxiang(夏光祥). *Gold Science and Technology(黄金科学技术)*[J], 2004, 12(2): 35

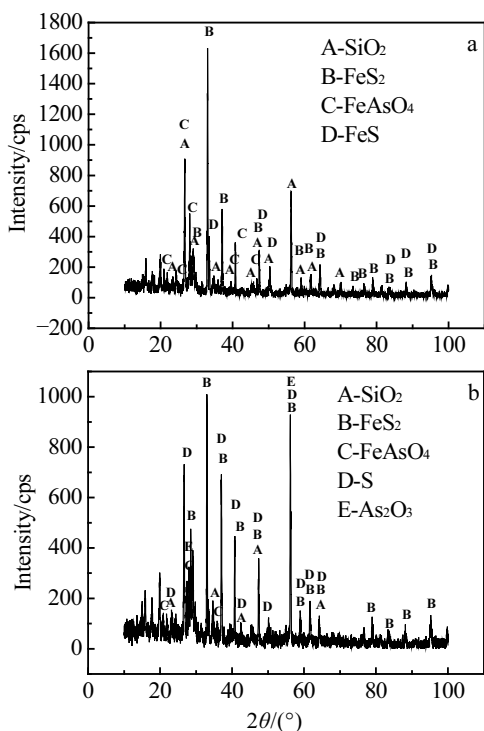


图 8 超声(a)和非超声(b)波条件下矿渣的 XRD 图谱
Fig.8 XRD patterns of leached residue of ultrasonic (a) un-ultrasonic (b)

Study of in Situ Leaching Gold from Refractory Gold Ores with Method of Ultrasonic-Aided Electro-Chlorination

Zhu Ping¹, Li Kunfang¹, Zhou Ming², Zhang Xinsheng³

(1. Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Semiconductor Manufacturing International (Shanghai) Corporation, Shanghai 201203, China)

(3. East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Oxidant was prepared by the method of electrochemistry in situ leaching gold from refractory gold ores under the ultrasonic-aided and un-ultrasonic-aided conditions. Result show that the application of ultrasonic condition greatly increases the leaching rate and shortens the reaction time while the conventional cyanide method is adopted, the gold leaching rate after leaching 24 h is only 25% of the refractory gold ores. In the equal conditions, under the un-ultrasonic-aided in situ leaching conditions the leaching rate is 54.84% after leaching 6 h, whereas under the ultrasonic conditions the leaching rate grows to 90.68% after leaching 6 h. Otherwise, through comparison the X-ray diffraction patterns of ores and slag it is found that there exists element sulfur on the surface of un-ultrasonic-aided electro-chlorination leaching slag, and no sulfur on ultrasonic surface of the slag. And the effect of ultrasonic-aided condition on the electrode reaction and the mechanism of ultrasonic-aided leaching gold from refractory gold ores are analyzed.

Key words: refractory gold ore; ultrasonic; electro-chlorination; leaching efficiency

Biography: Zhu Ping, Ph. D., Associate Professor, College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, 0086-21-56333164