

次氯酸钠高碱高盐氧化分解贵州某难处理 金矿载金硫化矿的研究^{*}

周以富 高振敏

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

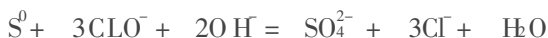
摘 要: 在我国南方广泛发育着产在富含有机质的海相细粒碳酸盐型沉积碎屑岩系的碳质难处理金矿。在这类金矿中金以微细粒自然金赋存在黄铁矿等载金矿物中, 常规氰化难以浸出, 浸出率大约为 10%。去除载金硫化矿物的包裹干扰是实现金浸出的有力措施, 次氯酸钠作为一种强氧化剂特别适合碳酸盐岩矿浆介质中氧化分解硫化矿去除金浸出的包裹干扰。黄铁矿的氧化分解受有效氯浓度、氯化钠浓度、液固比及 pH 等多种因素的干扰, 经次氯酸钠氧化分解后, 金的包裹干扰已基本消除, 金的浸出率可达 85%。

关键词: 次氯酸钠; 黄铁矿; 氧化分解; 包裹干扰

中图分类号: T F803 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-2518(2000)03-0036-07

1 前言

贵州某难处理金矿产在富含有机质的海相细粒碳酸盐型沉积碎屑岩系中, 金以自然金的形式呈微细粒包体嵌布在载金矿物黄铁矿及粘土矿物和碳质物中, 常规氰化无法打开包裹及排除劫金效应, 因而金的回收率较低, 不到 20%。此类金矿须经氧化预处理打开包裹并钝化炭质物后进行浸出方能比较满意地回收金^[1]。在影响金浸出的众多因素中, 黄铁矿是至关重要的一个, 因此分解包裹金的载金硫化矿是实现金浸出的关键环节。次氯酸钠是一种强氧化剂, 能氧化分解硫化矿物, 并实现金的浸出, 其原理为^[2]:



我们将以黔南州某地难处理金矿为例探索次氯酸钠分解黔南地区难处理金矿载金黄铁矿的特性, 为该区金矿的工业开发奠定一定的技术基础。

2 贵州某金矿地球化学特性及矿物学特征

该矿位于贵州黔西南丹寨县城东南直线距离 13 km(公路 22 km)处, 在丹寨汞矿东南直

* 收稿日期: 1999-08-27; 修回日期: 1999-12-25

基金项目: 中国科学院“九五”重大项目(A)(KZ951-A1-404)和贵州省“九五”攻关项目(黔科合工学(1998)1051)联合资助

作者简介: 周以富(1974-), 男, 硕士, 主要从事黄金提取开发研究及其过程污染控制研究。

线距离 5 km 处。成矿构造正处于松桃—独山北东向深大断裂带上,沿北西走向 $5^{\circ} \sim 10^{\circ}$ 、倾向 $60^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 的断裂分布,容矿构造为次一级的近东西向(走向为 $NE80^{\circ}$,倾向 $SE170^{\circ} \angle 85^{\circ}$)断裂,在 2 条近东西向的断裂带中均有矿体分布。成矿围岩为下寒武统乌训组泥灰岩、页岩、灰岩和白云岩组成;围岩蚀变强烈,主要表现为硅化、黄铁矿化、毒砂化、碳酸盐化,上部多为稀疏的石英—黄铁矿脉,向深部石英—黄铁矿细网脉逐渐增多,金矿化也随之增强,并伴有一定的辉锑矿化。该矿在成矿过程中有机质明显参与了成矿过程,无论矿石还是围岩均不同程度的含有有机质。其中白云岩含有机碳 17%,灰岩含 0.28%,泥灰岩含 1%,页岩含 0.44%,碳质页岩含 1.6%。

为探索该金矿的矿物组合特点,采取了该矿区不同的 3 个样点: PT98-5 PT98-6 PT98-3,并将 3 个矿点的矿石进行了全分析和 X 粉晶衍射分析。其结果见表 1 图 2 图 3 及图 4

表 1 3 种矿石的岩石全分析

项目 矿样	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	BaSO ₄	总计
PT98-3	78.8	0.12	7.15	6.67	0.33	0.06	0.40	0.10	0.08	1.81	3.77	0.07	/	/	99.3
PT98-5	54.2	0.20	3.32	2.32	1.74	0.22	3.20	9.65	0.07	0.74	11.6	0.09	/	11.7	99.3
PT98-6	61.3	0.20	9.66	3.48	1.72	0.18	2.71	5.30	0.09	2.69	7.75	0.18	4.1	/	99.2

* 分析者: 中国科学院地球化学研究所资源环境分析测试中心李荪容

根据矿区的地质概念及 3 样点 PT98-3 PT98-5 PT98-6 的岩石全分析和 X 粉晶衍射图谱分析并结合元素的硫含量和野外观察,可知各矿石的类型和特性。PT98-3 系原生矿石经不彻底的风化形成的,岩石中的石英含量相对较高,Ca Mg 值含量较低,Na K 含量不高且未检出碳酸盐岩,X 射线衍射则探明有石英、伊利石、褐铁矿、锐钛矿等;野外考察发现细小石英脉有红褐色的褐铁矿,这可能是由黄铁矿风化形成的;元素硫的含量较低,仅为 0.036%。PT98-5 和

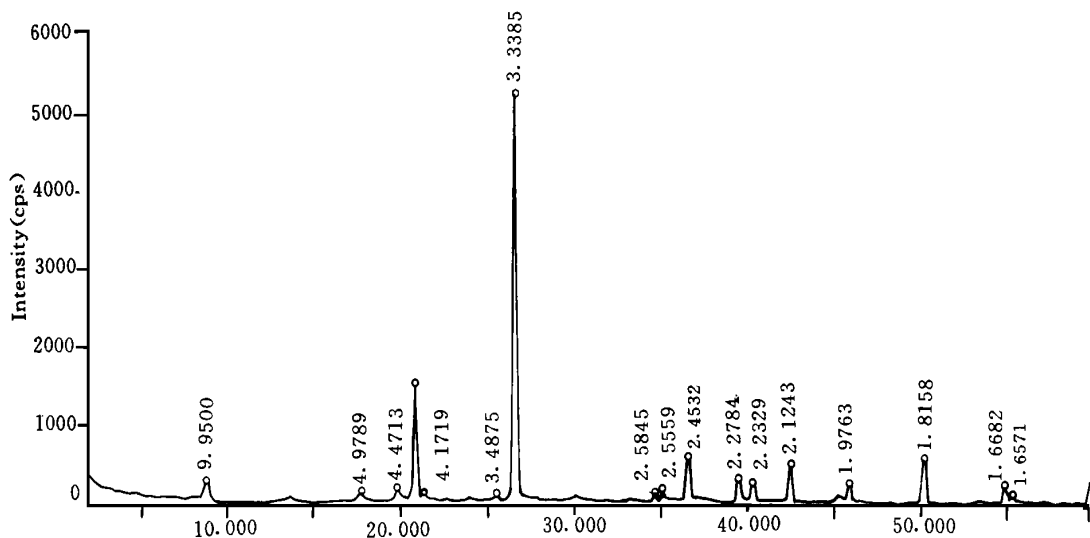


图 1 PT98-3 矿样 X 粉晶衍射图谱

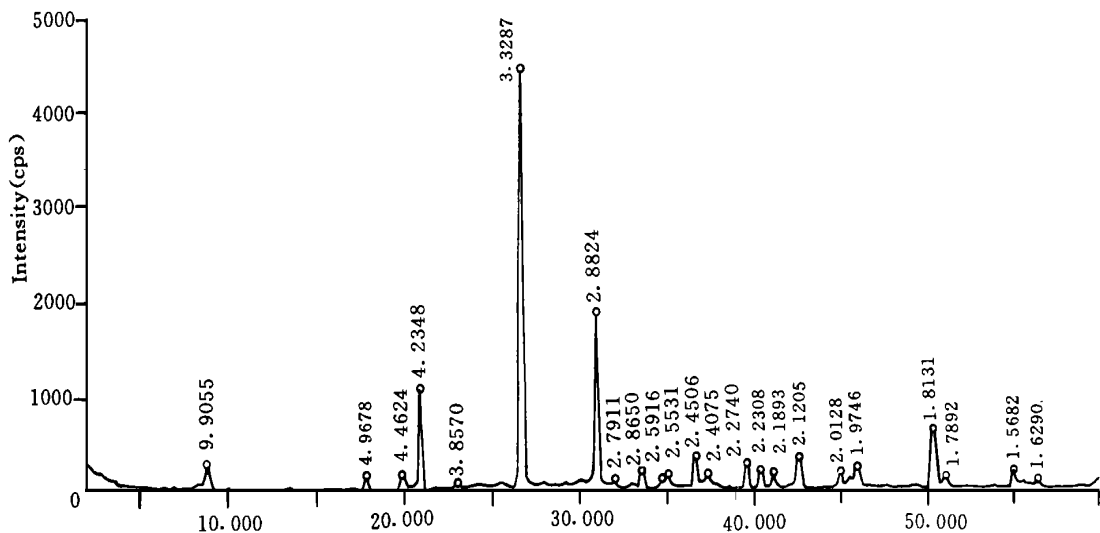


图 2 PT98-5矿样 X 粉晶衍射图谱

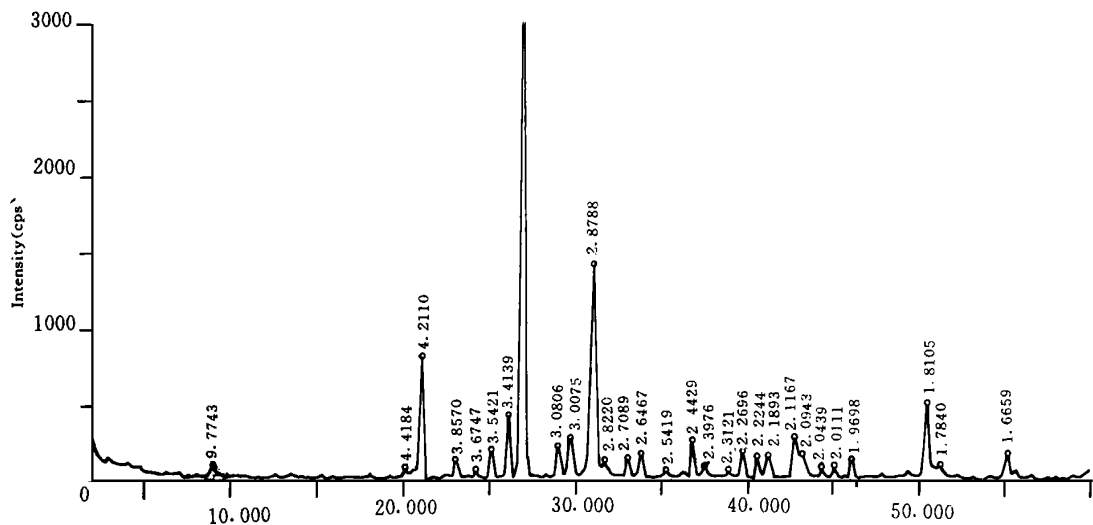


图 3 PT98-6矿样 X 粉晶衍射图谱

* 分析者: 中国科学院地球化学研究所 X 射线衍射实验室龚国洪

PT98-6均系原生矿石。PT98-5中除含有石英、伊利石、白云石、方解石外,还含有重晶石,野外考察该矿石含有黄铁矿,硫含量为 2.30%。这说明该矿石经过强烈的围岩蚀变,明显有硅化、碳酸盐化、伊利石化,且伴有重晶石,属典型的低温热液蚀变。而 PT98-6经 X 射线衍射含有石英、赤铁矿、伊利石、白云石等,野外考察含有黄铁矿,这说明该矿经历了部分氧化,有少部分黄铁矿遭受了氧化,变成了赤铁矿。

综上所述,该区矿石的矿物学组成主要分成 3 类:以石英为代表的硅酸盐矿物;以伊利石为代表的粘土矿物;以方解石、白云石为代表的碳酸盐矿物;同时还含有黄铁矿等硫化矿物,但该区矿物曾遭受过不同程度的风化,部分变成了赤铁矿和褐铁化。

至于 3 种矿石中金的赋存状态未进行过详细研究,但经直接氰化和焙烧氰化得知,PT98-3 的直接氰化率高达 94%,而经焙烧处理后其氰化率为 96.2%,由此表明 PT98-3 中金主要为

自然金,包裹金大约占 3.8%,可能赋存在粘土矿物中。PT98-5 直接氰化率为 9.83%,经氧化焙烧后氰化金的浸出率为 85%,由此说明金主要呈包裹金,可能是赋存黄铁矿、碳质物及粘土矿物中。PT98-6 的直接氰化率为 10.56%,而经氧化焙烧处理后金的氰化浸出率为 88%,这说明 PT98-6 中金仍然为包体金,可能是赋存在黄铁矿、碳质物、粘土矿物及碳酸盐矿物中。因此,该矿体中 PT98-3 属于半氧化型矿石,直接氰化率高,属易处理矿;而 PT98-5 及 PT98-6 则属于难处理矿,传统氧化法浸出率很低,尚不到 20%。

3 实验方法

研究采用常温常压下以玻璃器皿作反应容器,添加反应试剂进行机械搅拌浸出,矿粉的粒度为 -200 目,具体的粒径范围如表 2 所示:

表 2 3 种矿石的粒度组成 (μm)

项 目	PT98-5		PT98-2		PT98-6	
算术平均直径	18.11	77.9% < 30.00	15.47	87.1% < 30.00	20.09	74.5% < 30.00
调和平均直径	5.33	60.5% < 20.00	4.20	67.7% < 20.00	5.15	59.0% < 20.00
		70.5% < 25.00		78.5% < 25.00		67.4% < 25.00
几何平均直径	12.01	29.7% < 7.00	10.31	29.8% < 7.00	12.51	26.8% < 7.00
二次平均直径	22.5	47.9% < 15.00	19.20	47.9% < 15.00	25.97	48.9% < 15.00

* 上述粒度由中科院地化所环境地球化学国家重点实验室粒度分析仪 (FRITSCHE-analysetta20) 测定

4 载金硫化矿物的次氯酸钠氧化分解

该矿系主要为半氧化过度型矿石和原生矿石,金在原生矿石中主要呈包裹体赋存在黄铁矿等载金矿物中,需进行氧化预处理以期打开包裹。据次氯酸钠的氧化反应原理(电化学反应)可知,载金矿物的氧化、钝化与次氯酸钠的有效氯浓度、pH 氯化钠浓度及液固比有关,金的浸出率则与黄铁矿的氧化率有关。下面就次氯酸钠氧化分解黄铁矿的影响因素加以论述。

4.1 黄铁矿硫氧化率与金浸出率之相关性

在研究次氯酸钠解金的黄铁矿包裹时发现金的浸出率与黄铁矿的硫氧化率呈现一定的相关关系。

对于原生矿石 PT98-5 及 PT98-6 而言,金的浸出率与黄铁矿硫氧化率呈现一定的相关性,黄铁矿氧化率高,相应金的浸出率高,如图 5 和图 6 所示。

尽管两矿样的金浸出率与硫氧化率都具有相关性,但相关性的强弱分明。PT98-6 呈现强相关性,说明金主要赋存在黄铁矿中,打开其包裹直接影响金的浸出率;而 PT98-5 则呈现弱相关性,黄铁矿的氧化率仅为 30% 就可将金浸出 80% 以上,说明金并非主要赋存在黄铁矿中,可能还赋存在其它载金矿物中,如碳质物等。

4.2 黄铁矿硫氧化率的影响因素

经研究发现,黄铁矿的硫氧化率与有效氯浓度、氯化钠浓度、pH 液固比及反应时间有关。当有效氯增加时黄铁矿的氧化率随之增加,以 PT98-3 为例进行说明(图 7)。尽管有效氯的增加有利于黄铁矿的氧化,但受 pH 值的影响,pH 值(图 7)过高会出现铁矿物中出溶铁的氢氧化物的次生覆盖包裹阻碍黄铁矿的氧化。此外,黄铁矿硫氧化率随氧化时间的延长而加大;随液

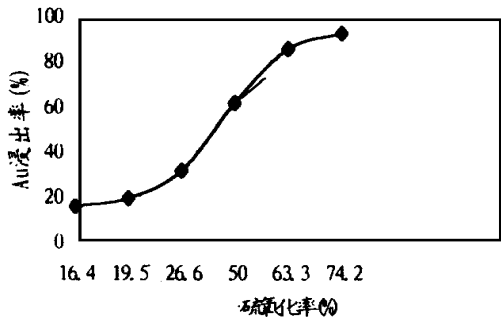


图 4 PT98-6金浸出率与硫氧化率的相关性
(上述数据为多因素综合作用的结果)

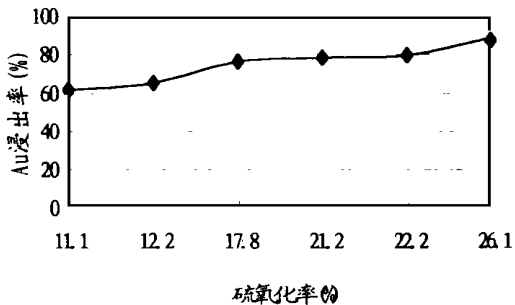


图 5 PT98-5浸出率与硫氧化率的相关性
(上述数据为多因素综合作用的结果)

固比、氯化钠浓度的增加而有所增加。具体表现如图 8 9 10 11 12 13所示

(1) 有效氯的影响

黄铁矿的氧化受有效氯浓度的影响最为显著,这可能是次氯酸钠在氧化过程中所起的作用决定的。在氧化过程中,矿浆必须保持一定的氧化电位(体现为有效氯浓度)以使黄铁矿得以氧化,金的包裹得以解离。否则,无法实现包裹金的解离。当有效氯浓度低而使矿浆的氧化电位较低达不到黄铁矿氧化电位时,将不能氧化黄铁矿而解离出包裹金(图 7)

(2) 浸取时间的影响

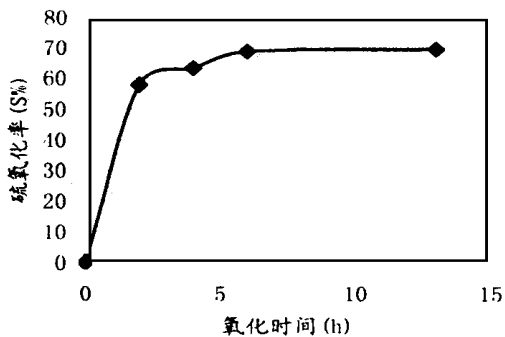


图 7 PT98-6硫氧化率与时间关系

$Cl_2\% = 2.58\%$ $L/S = 4:1$ $C_{NaCl}\% = 12\%$ $pH = 13.13$

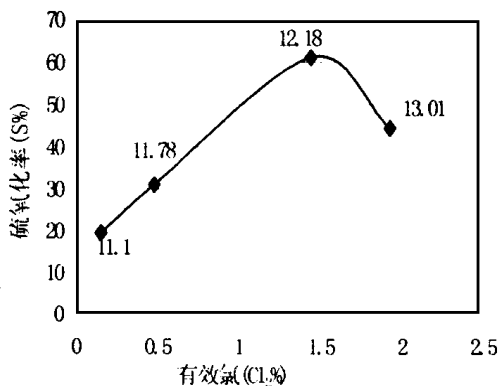


图 6 PT98-3硫氧化率与有效氯相关性

$L/S = 4:1$ $pH = 11.10-13.01$ $C_{NaCl}\% = 8\%$ $t = 8h$

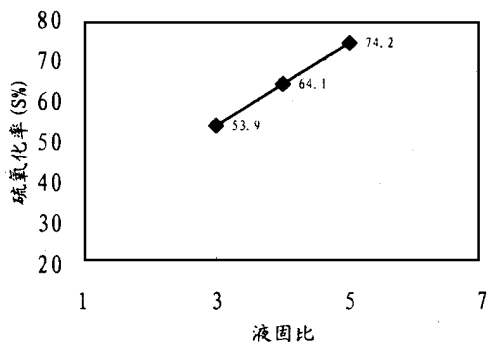


图 8 PT98-6硫氧化率与液固比关系

$Cl_2\% = 2.58\%$ $C_{NaCl}\% = 12\%$ $pH = 13.30$ $t = 8h$

浸取时间对黄铁矿氧化率有一定影响,初始阶段浸出率随时间迅猛增加,当浸取时间达 6 h时黄铁矿氧化率最高,随着浸取时间的延长黄铁矿的氧化率不再增加(见图 8)。

(3) pH的影响

加盐酸后排碳酸盐作用使矿浆中的有效氯浓度降低(次氯酸钠不稳定)使黄铁矿氧化率降

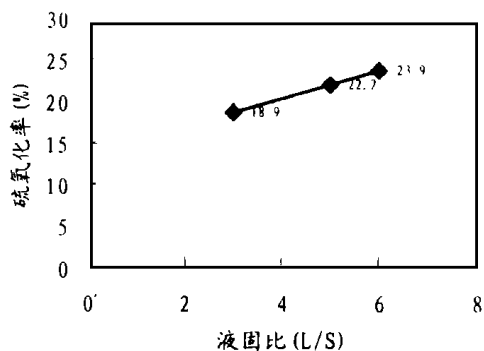


图 9 PT98-5 硫氧化率与液固比关系
 $Cl_2\% = 2.07\%$ $C_{NaCl}\% = 8\%$ $pH = 12.92$ $t = 8h$

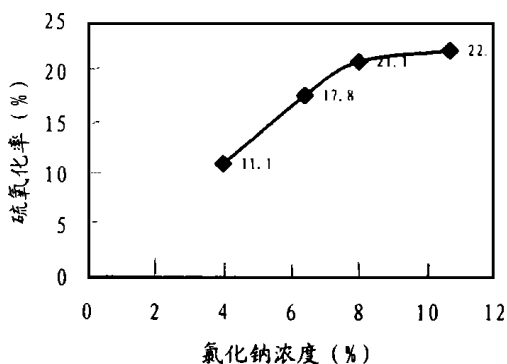


图 10 PT98-5 硫氧化率与氯化钠浓度关系
 $Cl_2\% = 2.07\%$ $pH = 12.92$ $L/S = 4:1$ $t = 8h$

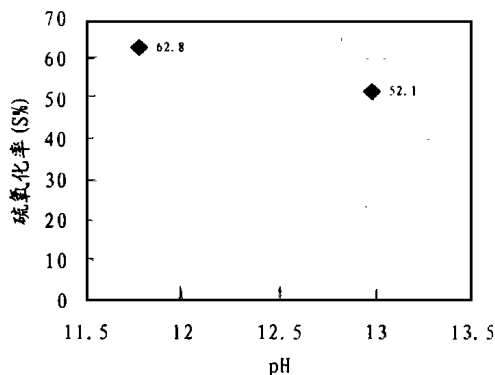


图 11 PT98-6 硫氧化率与 pH 关系
 $Cl_2\% = 1.44\%$ $C_{NaCl} = 8\%$ $L/S = 4:1$ $t = 8h$

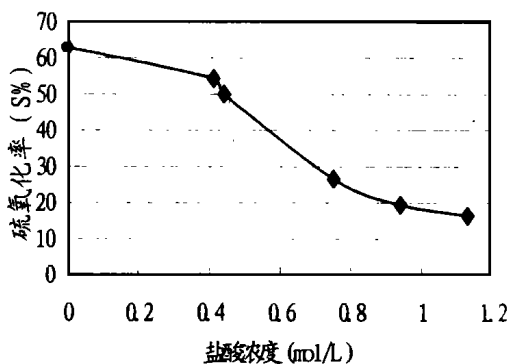


图 12 PT98-6 去碳酸盐度与硫氧化率关系
 $Cl_2\% = 1.925\%$ $L/S = 4:1$ $C_{NaCl} = 8\%$ $t = 8h$

低,且酸度越大黄铁矿氧化率越低,表明了黄铁矿氧化过程中次氯酸钠的有效氯浓度至关重要,必须保持一定的矿浆电位,否则无法氧化黄铁矿改善金的浸溶条件(图 12)。同时,pH 氯化钠浓度、液固比也相应有一定影响。pH 值高,铁的氢氧化物会覆盖在黄铁矿表面妨碍次氯酸钠的氧化(图 13)。

(4) 液固比的影响

加大液固比使黄铁矿能与足够的浸取液接触从而使反应更充分,氧化率更高,液固比对 PT98-6 中黄铁矿的硫氧化率要比 PT98-5 中黄铁矿的硫氧化率要显著得多,但均呈直线上升(图 9 10)。

(5) 氯化钠的影响

黄铁矿的硫氧化率随氯化钠浓度的增加而增加,但当达到 8% 后硫的氧化率就不随氯化钠浓度变化了,这可能是在黄铁矿晶体的表面形成了一层氯化物的水化膜,改善了黄铁矿的亲水性,加快了有效氯向其表面的扩散迁移;同时,由于氯离子的络合性能与铁形成络离子在一定程度上抑制了铁氢氧化物的次生包裹作用,从而改善了溶液固相的多相反应状况,如图 11 所示。

5 结语

贵州某金矿系产在黑色沉积岩系中的微细粒浸染型金矿,金主要赋存在黄铁矿等载金矿物中,直接氰化浸出率很低,只有将载金矿物黄铁矿氧化分解后方可实现金的浸出。次氯酸钠氧化分解包裹金的载金矿物效果较好,氯化钠在黄铁矿的氧化过程中扮演了重要角色,使金的浸出率达 85% 以上。因此,该矿采用次氯酸钠预处理浸出是可行的;由此及彼,用次氯酸钠法处理黔南地区的微细浸染型金矿具有广阔的前景。

参考文献

- [1] 中国科学院黄金科技领导小组办公室. 中国金矿研究新进展(第三卷). 黄金提取研究与开发 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996. 76- 79, 147- 160.
- [2] 邱冠周. 某难处理金精矿浸金新工艺试验研究 [J]. 黄金, 1997, 18(6): 32- 34.
- [3] 帕恩格姆. 难处理金矿石的加压氯化物浸出 [J]. 国外金属矿选矿, 1997, (8): 15- 20.
- [4] 黄孔宣. 用非氰化物从难浸复杂硫化矿物矿石中浸出金和银 [J]. 国外金属矿选矿 1993, (8): 11- 13

Oxidation of loading-gold sulfides with sodium hypochlorite from one refractory gold deposit in Guizhou province in the condition of high basicity and salinity

ZHOU Yi-fu, GAO Zhen-min

(*The Institute of Geochemistry of Chinese Academy Sciences, Guiyang 550002, China*)

Abstract There exists many refractory gold deposits occurring in the elastic carbonaceous rocks richening-organic compounds in sea facies. Gold exist as microgranual inclusion in the loading-gold minerals pyrites and carbons. Gold can't be leached by traditional leaching method with cyanides, and the leaching ratio is about 10%. Eliminating the inclusion of loading-gold sulfides is a powerful measure to make gold dissolve, sodium hypochlorite is a oxidant adapting to oxidize and decompose sulfides to eliminate inclusions to leach gold in carbonaceous pulp. The oxidation of pyrites is influenced by the concentrations of NaClO and NaCl, solution-solid ratio and pH. After the sulfides is decomposed by sodium hypochlorite, gold is exposed to be leach by sodium hypochlorite, the leaching ratio is up to 85% .

Key words Sodium hypochlorite; Pyrite; Decompose; Oxidize