

文章编号: 1004-0609(2005)08-1283-06

重金属强化含金矿石的氰化浸出^①

杨永斌, 李 骞, 姜 涛, 金勇士
(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 通过分析铊、铋、汞和铅等重金属强化金氰化溶解的电化学原理, 对含金氧化物矿石和难浸硫化物金精矿进行了重金属强化浸金研究。结果表明: 重金属对金氰化溶解的阳极过程有显著的强化作用, 但在常规供氧条件下, 金的溶解速率并未显著提高; 只有同时采用阴极强化措施, 才能使重金属起到显著提高金溶解速率的作用; 对于含金氧化物矿石, 单独采用重金属强化即可明显提高浸金速率, 如果在过氧化氢助浸的基础上添加重金属, 金的浸出速率会有更大幅度的提高; 对硫化物金精矿而言, 单独采用重金属无明显强化效果, 只有在添加过氧化氢作为辅助氧化剂的基础上, 重金属对金的浸出才能起到强化的作用, 该体系中过氧化氢起到了强化阴极过程和氧化硫化物的双重作用。

关键词: 金矿石; 氰化浸出; 重金属; 电化学

中图分类号: TF 111.3

文献标识码: A

Cyanide leaching of gold ores by heavy metal ions

YANG Yong-bin, LI Qian, JIANG Tao, JIN Yong-shi
(School of Resources Processing and Bioengineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The applications of heavy metals, such as thallium, bismuth, mercury and lead, to enhancement of cyanide leaching for gold occurring in an oxides ore and a sulfides concentrate, were studied on the basis of electrochemical investigation. The results indicate that these heavy metals greatly intensify the anodic process of gold cyanidation. However, under the conventional oxygen supplying condition, the gold dissolution rate does not observably increase, if the cathodic process was intensified at the same time, the heavy metals will improve the dissolution rate of gold markedly. During leaching of gold from an oxides ore, only adding heavy metals, gold leaching rate increases apparently, when they are associated with hydrogen peroxide, gold leaching rate will further increase. To sulfide gold concentrates, the heavy metals show remarkable enhancing effect on gold leaching only when they were used in combination with hydrogen peroxide, which not only promotes cathodic process of gold dissolution but also oxidizes sulfides that are apt to be oxidized.

Key words: gold ores; cyanide leaching; heavy metal; electrochemistry

氰化浸金法自诞生以来, 一直成为从矿石中提取金的主要方法^[1]。该法具有许多至今难以替代的优点, 但也存在着浸金速率慢等问题。多年来, 为了加快浸金速率, 国内外黄金工作者进行了大量的研究, 取得了显著的成效。纯氧工艺和过氧化

氢^[2~4]助浸工艺等加强氧化的措施已获得应用, 明显提高了金的浸出速率, 缩短了浸金时间。尽管如此, 金的浸出时间仍然需要 10~20 h, 甚至更长。因而, 在今后相当长时期内, 继续寻求强化浸金的措施和进一步缩短浸金时间, 仍将是提金工作者关

① 基金项目: 霍英东青年教师基金资助项目

收稿日期: 2005-01-26; 修订日期: 2005-05-09

作者简介: 杨永斌(1969-), 男, 博士研究生, 讲师。

通讯作者: 李 骞, 博士研究生; 电话: 0731-8830184; E-mail: snt212@mail.csu.edu.cn

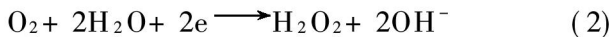
注的焦点问题之一。

众所周知,金的氰化溶解本质上是电化学反应过程^[5],即金在阳极失去电子构成阳极过程,氧在阴极得到电子构成阴极过程,反应式如下:

阳极区



阴极区



强化浸金过程实质上是通过强化电极过程来实现的。利用辅助氧化剂如纯氧,过氧化物等强化浸出措施均属阴极强化措施^[6,7]。在此基础上,要继续提高浸金速率,需要同时强化阳极过程。

文献[8~12]报道,在碱性氰化物溶液中添加少量(一般浓度小于 10^{-6} mol/L)铊、铋、铅和汞等重金属,能极大地加快金的阳极溶解速率。Fink 和 Putman^[13]研究发现添加铅、铋和铊盐能缩短金的溶解时间。Cathro 研究铊对金阳极溶解的影响时发现,当铊离子存在时,金的阳极溶解电流密度大大提高,且几乎可以消除钝化现象。Nicol 等^[14]的研究表明铅离子和汞离子能显著提高金的阳极溶解电流密度。

然而,到目前为止,有关重金属强化浸金的研究尚不够深入,其作用在浸金实践中还较少得到有效的利用。本文作者以某易浸含金氧化矿和某难浸硫化物金精矿为对象,研究了重金属汞、铋、铊和铅强化氰化浸金的行为特性。

1 实验

实验采用的两种矿样为某含金氧化矿和某浮选

硫化物金精矿。两种矿样的多元素分析结果和原料矿物组成分别如表 1 和 2 所列。从表 1 中可看出,对于硫化物金精矿,Cu、Fe、S 等杂质含量很高,而这些杂质元素离子将给氰化浸金速率带来很不利的影响。从表 2 中可看出,对于硫化物金精矿,除含金外,矿物的主体是黄铁矿、石英和长石。此外,还有较高含量的磁黄铁矿、白铁矿,它们属于快速氧化的硫化物^[15],对氰化过程有着严重的危害。含金氧化矿的主要矿物成分为石英,属易处理矿。

实验试剂主要有氰化钠、生石灰、过氧化氢、硝酸铊、硝酸铅、硝酸铋和硫酸汞。氰化钠为化学纯试剂,使用时配成一定浓度的溶液添加。生石灰为分析纯试剂,经研钵研磨后使用。过氧化氢(H_2O_2)为分析纯试剂,浓度为 30% 左右,密度为 1.1 g/mL。硝酸铊、硝酸铅、硝酸铋和硫酸汞为化学纯试剂,实验中都配制成浓度为 10^{-3} mol/L 的溶液添加。

电化学实验采用旋转圆盘电极在 273 型恒电位仪上进行。工作电极由纯度为 99.999% 的金粉制作而成,参比电极为甘汞电极,输出数据时通过电脑程序将电极电位转换成氢标电位,辅助电位采用铂片电极。实验中所有溶液均采用二次蒸馏水配置。溶液 pH 值采用 pH-S-3C 型酸度计测定,溶解氧浓度采用 JPB-607 型溶氧仪测定。固定条件:扫描速率为 1 mV/s,电极转数为 400 r/min, pH=11,实验温度为 25 ℃,NaCN 浓度为 0.01 mol/L。

浸出实验在 XJT 型搅拌机上进行,采用 d 150 mm×50 mm 锥型球磨机磨矿,每次实验矿样量为 50 g。先经球磨机磨至金精矿粒度的小于 75 μm 占 99.50%,然后将矿浆倒入容积为 400 mL 的玻璃浸

表 1 金矿成分分析

Table 1 Composition of gold ores(mass fraction, %)

Type of mineral	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe	S
Sulfides gold concentrate	5.78×10^{-3}	1.02×10^{-1}	1.05	0.470	1.37	31.10	38.20
Oxides gold ore	3.90×10^{-4}	7.20×10^{-5}	0.02	0.069	0.03	2.42	0.18

表 2 原料物相分析

Table 2 Phase composition of gold ores

Type of mineral	Main mineral	Minor mineral	Minim mineral
Sulfides gold concentrates	Pyrite, quartz, feldspar	Chalcopyrite, sphalerite, galenite, pyrrhotite, marcasite; epidote, dolomite, calcite, chlorite	Bornite, chalcocite, argentite, gold, electrum, silver, illite, kaolinite
Oxides gold ore	Quartz	Magnetite, chlorite, calcite	Electrum, gold, stephanite, pyrrargyrite, serpentine, pyrite, galena, sphalerite, chalcopyrite

出槽中,加水至给定的矿浆浓度。根据实验要求进行搅拌浸出,加生石灰(CaO)调整 pH 值。浸出结束后,用真空过滤机过滤矿浆,滤饼采用电热干燥箱干燥。采用原子吸收光谱法对浸出渣和滤液中的金含量进行分析。

2 结果与讨论

2.1 重金属强化金氰化溶解的电化学

为了分析重金属强化金氰化溶解的电化学原理,研究了存在重金属金溶解的阳极极化特性以及相关的阴极极化特性,并将阴、阳两极极化曲线(阴极电流密度取绝对值)绘于同一坐标图中(见图 1)。曲线 1 为无重金属时的阳极极化曲线;曲线 2~5 分别为添加汞、铋、铊和铅时的阳极极化曲线;曲线 6 和 7 分别为溶解氧浓度为 3.5 mg/L 条件下无 H₂O₂ 和有 H₂O₂ 时的阴极极化曲线。图中阴极曲线和阳极曲线的交点 $m_1 \sim m_9$ 所对应的电位为相应体系的混合电位,即金在该体系中发生溶解的电位,而所对应的电流密度为相应的溶解电流密度。

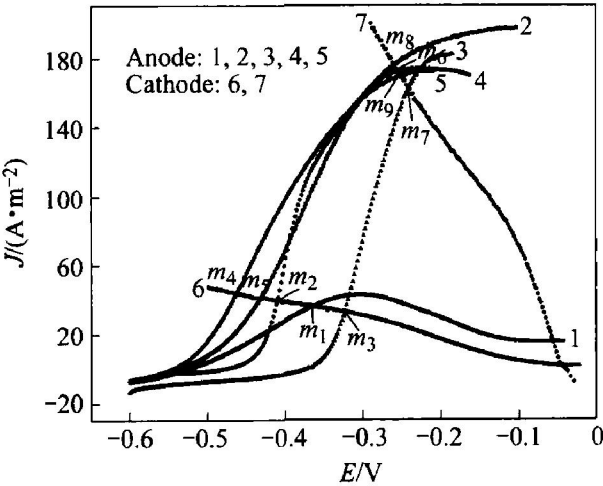


图 1 几种重金属强化金溶解的混合电位模型

Fig. 1 Mixed potential model in presence of heavy metals

- 1—Without heavy metal ions;
2— $c(\text{Hg}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$; 3— $c(\text{Pb}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$;
4— $c(\text{Tl}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$; 5— $c(\text{Bi}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$;
6—3.5 mg/L O₂; 7—3.5 mg/L O₂, 0.02 mol/L H₂O₂

从图 1 可以看出,在氰化物溶液中加入 10^{-5} mol/L 汞、铋、铊和铅等重金属时,金的阳极溶解电流密度大大提高,因此这些金属对金氰化溶解的阳极过程具有显著的强化作用。虽然添加重金属大大强化了金的阳极溶解过程,但在常规供氧条件下

(溶解氧浓度为 3.5 mg/L),由于阴极极化电流密度较低且极化曲线较平缓,因此,由阴、阳两极极化曲线的交点 $m_2 \sim m_5$ 所预测的金溶解电流密度比常规浸出(m_1 点)的有所提高,但幅度不大。

加入 H₂O₂ 以后,阴极极化电流密度大大提高,即阴极过程得到了强化。此时,在 $m_6 \sim m_9$ 点处出现了新的混合电位,与 $m_2 \sim m_5$ 及 m_1 点相比,电流密度大大提高。因此,通过同时强化阴极过程,重金属对阳极强化过程的强化作用可以起到显著强化金氰化溶解的效果。

以上分析表明,虽然重金属对金氰化溶解阳极过程具有显著强化作用,但要使这种作用在实际的金氰化溶解过程中得到充分发挥,需要采用过氧化氢等辅助氧化剂同时进行阴极强化。

2.2 无添加剂时金的浸出

在无添加剂条件下,两种矿石金浸出率随浸出时间的变化如图 2 所示。对于氧化物金矿石,浸出 8 h 即可达到 80% 以上的金浸出率,因此该矿属易浸金矿;对于硫化物金精矿,金的浸出速率很慢,金浸出率在长达 36 h 浸出时间内只有 52.33%,表明该矿是一种难以氰化浸出的金矿。这是由于硫化物金精矿中含有的磁黄铁矿、白铁矿等易氧化的硫化物在浸出过程中消耗氧,降低了矿浆溶液中的氧浓度,使金的浸出速率因为氧量的不足而下降所致。

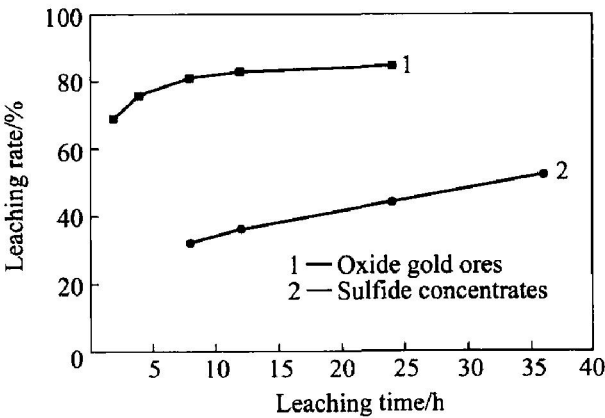


图 2 无助浸剂时浸出时间对浸金的影响

Fig. 2 Effect of leaching time on gold cyanidation under conventional condition

2.3 重金属强化含金氧化矿石的浸出

图 3~6 所示分别为重金属铊、铋、汞和铅与过氧化氢协同强化的浸出时间实验结果(重金属浓度为 10^{-5} mol/L)。从图 3~6 可以看出,对于含金氧

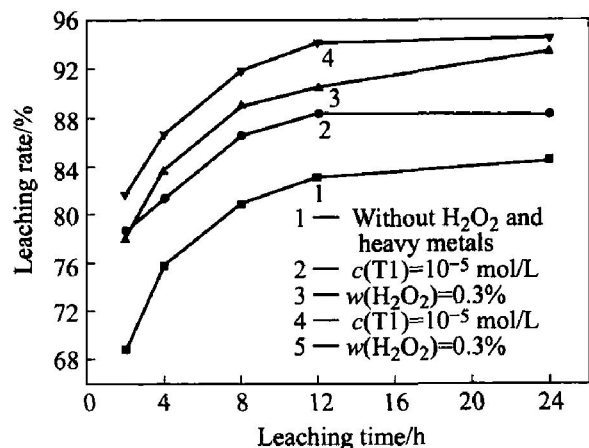


图 3 铊对浸金的影响

Fig. 3 Effect of thallium on gold cyanidation

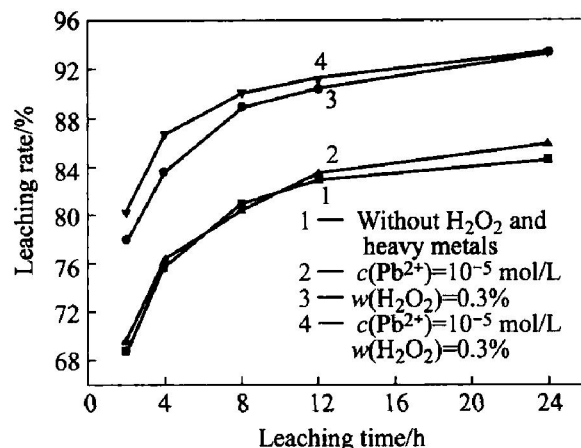


图 6 铅对浸金的影响

Fig. 6 Effect of lead on gold cyanidation

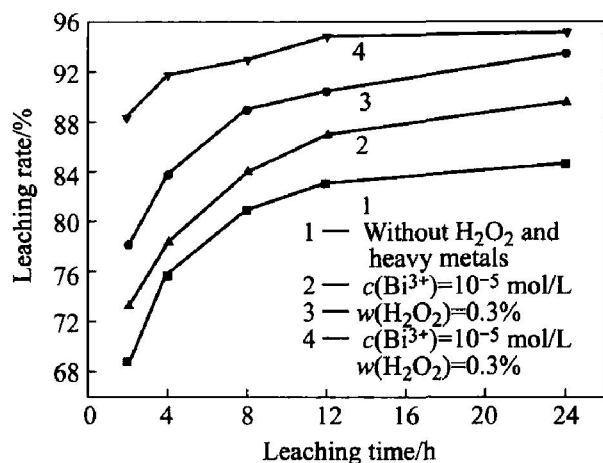


图 4 铋对浸金的影响

Fig. 4 Effect of bismuth on gold cyanidation

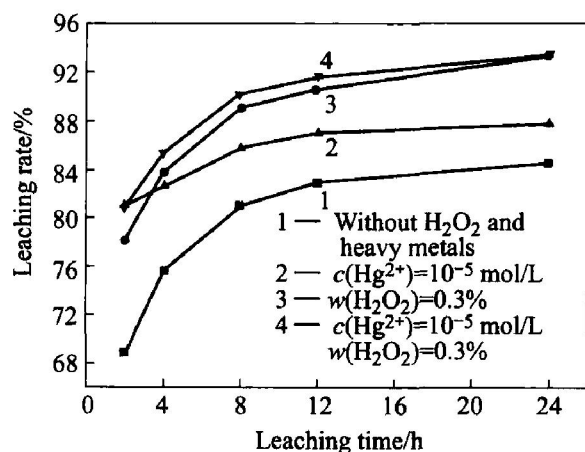


图 5 汞对浸金的影响

Fig. 5 Effect of mercury on gold cyanidation

化物矿石, 单独采用铊、铋、汞强化均可显著提高金的浸出速率, 相比之下, 铅的单独强化作用相对较弱。采用过氧化氢助浸时, 金的浸出速率同样可以获得大幅度的提高。

在过氧化氢助浸的基础上, 采用重金属离子进

行协同强化, 可进一步强化金的浸出过程, 金的浸出速率比单独采用重金属或过氧化氢助浸时都有了明显提高。用铊协同过氧化氢强化浸出 12 h, 浸出率达到 94.03%, 比不添加助浸剂浸出 24 h 的浸出率(84.55%)提高近 10%。用铋协同过氧化氢强化浸出 4 h, 浸出率达到 91.79%, 浸出 12 h, 浸出率达到 93.37%。相比之下, 汞协同过氧化氢强化浸出效果在过氧化氢单独助浸的基础上提高的幅度较小, 但比汞单独强化效果却有较大幅度的提高。而对于铅, 虽然协同过氧化氢强化效果比过氧化氢单独助浸提高的幅度不如前 3 种金属的大, 但与其单独强化浸出时并不明显的效果相比, 该金属在过氧化氢助浸的基础上还是显示了一定的强化效果。

综上所述, 对于含金氧化物矿石, 铊和铋在单独强化浸出和协同强化浸出中都表现出了明显的强化效果, 汞则在单独强化时比协同强化时作用的幅度大, 而铅则只有在协同过氧化氢强化浸出条件下才能产生一定的强化效果。

2.4 重金属强化硫化物金精矿浸出研究

图 7 所示为重金属(重金属浓度为 10^{-5} mol/L)单独强化时硫化物金精矿的浸出结果。从图 7 可以看出, 对于硫化物金精矿, 只添加重金属并没有明显强化浸金效果。这是由于该硫化物金精矿中含有大量磁黄铁矿和白铁矿, 对重金属强化浸金有两方面的影响: 1) 这些矿物成分易于氧化而消耗大量的氧^[18], 电化学上体现为过程受氧的阴极还原控制, 因而作为阳极过程强化的重金属难以达到显著提高金浸金速率的目的; 2) 这些矿物成分在水溶液中能发生一定程度的溶解, 硫离子进入溶液后与重金属离子发生沉淀反应, 降低了重金属离子的浓

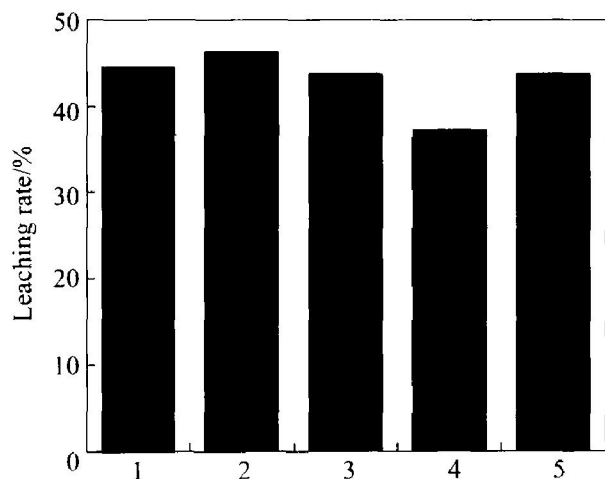


图 7 重金属对浸金率的影响

Fig. 7 Effect of heavy metals on leaching rate of gold

1 —Without heavy metals; 2 — Bi^{3+} ;
3 — Hg^{2+} ; 4 — Pb^{2+} ; 5 — Tl^+

度, 从而使其强化效果大大降低甚至消失。

图 8 所示为采用重金属铊、汞和铋与过氧化氢协同强化对硫化物金精矿浸金的实验结果。由图 8 可看出, 重金属在过氧化氢助浸的基础上可以起到显著强化浸金的效果, 金的浸出速率明显加快。这是由于过氧化氢的强氧化作用削弱了易氧化硫化物的上述不利影响, 强化了浸金的阴极过程, 使得重金属的强化作用得以发挥所致。汞与过氧化氢协同

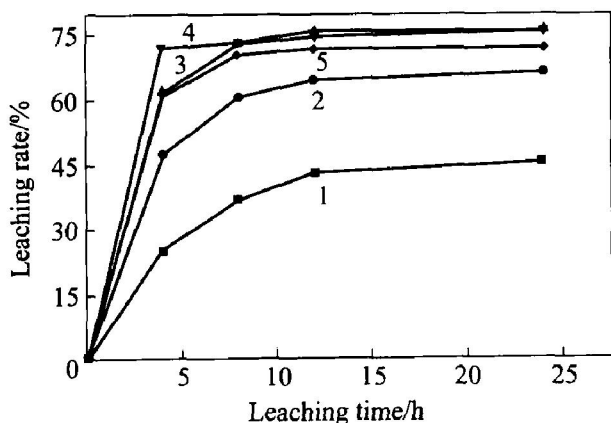


图 8 协同强化条件下浸出时间对浸出率的影响

Fig. 8 Effect of leaching time on leaching rate under co-operation leaching

1 —Without H_2O_2 and heavy metals;
2 — $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.3\%$;
3 — $c(\text{Tl}^+) = 10^{-5} \text{ mol/L}$, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.3\%$;
4 — $c(\text{Hg}^{2+}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.3\%$;
5 — $c(\text{Bi}^{3+}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.3\%$

强化时, 搅拌浸出 4 h, 金浸出率即达到了 72.33%, 而铊、铋协同强化浸出时, 搅拌浸出 8 h 时金的浸出率也达到 70% 以上, 比没添加助浸剂浸出 24 h 的浸出率 45.68% 提高将近 25%。

综上所述, 对于难浸的硫化物金精矿, 重金属只有在氧化剂助浸的条件下才能起到明显的强化浸金作用。

3 结论

1) 电化学研究表明, 铊、铋、汞和铅等重金属对金氰化溶解的阳极过程具有显著强化作用, 但在常规供氧条件下, 重金属的这种作用在实际的金氰化溶解中得不到充分发挥, 而只有同时采用阴极强化措施(如过氧化氢助浸)时, 才能使重金属起到显著强化氰化溶解作用。

2) 对于含金氧化物矿, 当重金属浓度为 10^{-5} mol/L 时, 铊和铋在单独强化和协同强化中都表现出了明显的强化效果, 汞则在单独强化时比协同强化时的作用幅度大, 而铅则只有在协同强化条件下才能产生一定的强化效果。

3) 对于难浸硫化物金精矿, 由于该矿中含有大量耗氧矿物, 消耗大量氧, 且硫的溶解降低了重金属离子的有效浓度, 因此单独添加重金属对浸金过程无明显强化效果。只有在添加过氧化氢等辅助氧化剂的基础上, 重金属对金的浸出才具有显著的强化作用。

REFERENCES

- [1] 胡沁, 郁强, 周传华, 等. 黄金洞焙砂浸金率低的原因分析[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 318 - 321.
HU Qin, YU Qiang, ZHOU Chuang-hua, et al. Analyses of low gold leaching rate of calcine of a gold mine [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 318 - 321.
- [2] 李德良, 唐鹤, 黄念东, 等. 选冶联合流程回收铜银金的工艺[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 615 - 620.
LI De-liang, TANG He, HUANG Nian-dong, et al. A united technique for recovering Au, Ag, Cu from mixed flotation concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(3): 615 - 620.
- [3] 张金叶, 王晓飞, 陈金武, 等. 过氧化氢在氰化浸金中的应用[J]. 黄金, 1991, 12(12): 42 - 44.

- ZHANG Jir-ye, WANG Xiao-fei, CHEN Jir-wu, et al. Utilization of H_2O_2 in gold cyanidation[J]. Gold, 1991, 12(12): 42 - 44.
- [4] 金镜潭, 印万忠, 王学猛. 过氧化物对含硫化物金矿石助浸的研究[J]. 国外金属矿选矿, 1997(3): 30 - 35.
- JIN Jing-tan, YIN Wan-zhong, WANG Xue-meng. Investigation of H_2O_2 on cyanidation leaching gold ores contain sulfide[J]. Metal Mine Concentration of Overseas, 1997(3): 30 - 35.
- [5] Kakovskii I A, Sheveleva L D. Effect of thallium salts on the dissolution rate of gold in cyanide solutions[J]. Elektrokimiya, 1975, 11: 1437 - 1439.
- [6] Jeffrey M I, Ritchie I M. Leaching of gold in cyanide solutions in the presence of impurities. I. The effect of lead[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(9): 3257 - 3262.
- [7] Jeffrey M I, Ritchie I M. Leaching of gold in cyanide solutions in the presence of impurities. II. The effect of silver[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(9): 3272 - 3276.
- [8] Kirk D W, Foulkes F R, Graydon W F. Gold passivation in aqueous alkaline cyanide[J]. J Electrochem Soc, 1980, 127(9): 1962 - 1969.
- [9] Cathro K J, Koch D F A. Electrocatalytic properties of surfaces modified by foreign metal adatoms[J]. J Electrochem Soc, 1964, 111: 1416 - 1420.
- [10] Sandenbergh R F, Miller J D. Catalysis of the leaching of gold in cyanide solutions by lead, bismuth and thallium[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(11): 1379 - 1386.
- [11] Guzman J M, Chimenos M A, Fernandez M, et al. Gold cyanidation with potassium per-sulfate in the presence of a thallium(I) salt[J]. Hydrometallurgy, 2000, 54: 185 - 193.
- [12] YANG Yong-bin, LI Qian, LI Guang-hui, et al. An Electrochemical Investigation on Intensification of Gold Cyanidation by Heavy Metal Ions[A]. Mark E. EPD Congress 2005 [C]. Schlessinger: TMS, 2005. 977 - 984.
- [13] Fink G G, Putman G L. The action of sulfide ion and of metal salts on the dissolution of gold in cyanide solutions[J]. Am Inst Min Metall Eng Trans, 1950, 187: 952 - 955.
- [14] Nicoil M J. The anodic behaviour of gold. Part 2: oxidation in alkaline solutions [J]. Gold Bulletin, 1980, 13: 105 - 111.
- [15] 常永强, 周文峰, 黄天贵, 等. 含金硫化矿加强预氧化的氰化浸出机理研究[J]. 矿产保护与利用, 1998(3): 40 - 43.
- CHANG Yong-qiang, ZHOU Wen-feng, HUANG Tian-gui, et al. Investigation on cyanidation leaching mechanism of sulfide ore contain Au through strong preoxidation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1998(3): 40 - 43.

(编辑 李艳红)