

黄金洞焙砂浸金率低的原因分析^①

胡 沁 郁 强 周传华 李国勋
(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要 采用 TG- DTA 热分析法、X 射线衍射法对黄金洞焙砂的结构进行了研究, 结果表明, 黄金洞焙砂中仍含有 8% 的硫, 并以单质硫, Fe_{1-x}S , $\text{Fe}_{1-x-y}\text{S}$ 和 FeS_2 等形式存在。由于硫化物包裹的金不能暴露于氰化液中, 以及这些物质的存在会大量消耗氰化过程中所需要的氧, 因而导致黄金洞焙砂浸金率低。而此焙砂分别经 300 ℃, 580 ℃焙烧处理后, 焙砂氰化浸金率相应地提高到 91. 7% 和 93%。因此黄金洞焙砂浸金率低的原因是脱硫阶段氧化气氛不足, 脱硫不完全, 是焙砂欠烧而非过烧造成的。

关键词 黄金洞焙砂 成分 含硫量 氰化浸金
中图法分类号 TF831

黄金洞金矿位于湖南省平江县黄金乡境内, 由金塘、金牧、杨山庄三矿段组成。现已开采金塘矿区 1[#]、3[#] 脉。黄金洞金精矿是一种典型的高砷高硫矿, 现今采用回转窑脱 As、S 流程, 生产上存在的最大问题是焙砂直接氰化浸金回收率低。

金的氰化浸出率与焙砂本身的性质、化学结构密切相关。为了探讨黄金洞焙砂的结构特点, 找出其氰化浸出率低的原因, 本文的研究工作阶段对这种焙砂进行了 TG- DTA (Thermogravimetry- Differential Thermal Analysis) 分析; 根据 TG- DTA 的实验结果, 对焙砂在不同温度下于空气气氛中进行处理; 采用 X 射线衍射分析方法对黄金洞焙砂和在不同温度下再处理后的焙砂进行了分析, 并对黄金洞焙砂和黄金洞焙砂再烧后产物进行了氰化实验, 从

而揭示了焙砂结构与金氰化率之间的关系。

1 实验

黄金洞焙砂的主要化学成分见表 1。

1. 1 焙砂的 TG- DTA 分析

采用日本 RIGAKU 8150 热分析仪。图 1 为黄金洞焙砂的 TG- DTA 曲线, 实验升温速率为 10 ℃/ min, 样品质量 18. 2 mg, 加热气氛为空气。从图 1 可看出, 焙砂在 200 ℃~ 300 ℃之间有放热反应发生, 同时体系质量减小; 在 400 ℃~ 520 ℃之间有放热反应发生, 反应体系质量增加; 在 600 ℃~ 650 ℃之间, 体系质量减小, 反应有微量的吸热。

1. 2 焙砂的再焙烧处理和硫含量分析

实验采用水平管状炉, 每次取焙砂量为

表 1 黄金洞焙砂的主要成分
Table 1 Main compositions of Huangjindong calcine (%)

Elements	Au/(g·t ⁻¹)	As	Fe	S	Sb	Cu	Pb	Zn	Ti	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Content	116	0. 29	40	7. 8	0. 006	0. 1	0. 019	0. 08	0. 75	28. 6	5. 48	0. 27

①冶金部国家黄金局“九五”科技攻关项目 95- 521- 01- 01 收稿日期: 1997- 01- 15; 修回日期: 1997- 03- 27
胡 沁, 女, 27 岁, 博士

35 g, 空气流量为 0.2 m³/h, 根据 TG- DTA 实验结果, 设定焙烧温度分别为 $t_1=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_2=580\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_3=680\text{ }^{\circ}\text{C}$, 焙烧时间为 1 h。每次焙烧后的焙砂取 3 g 左右分析其中的硫含量。实验结果见表 2。

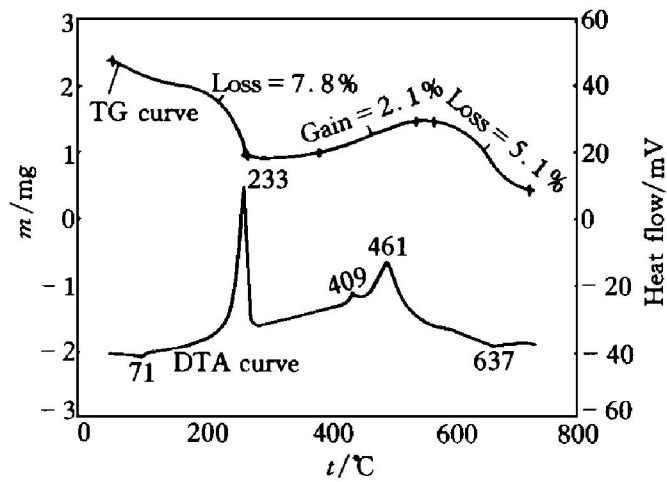


图 1 黄金洞焙砂的 TG- DTA 图

Fig. 1 TG- DTA curves of Huangjindong calcine

表 2 氰化浸金率及焙砂样中的 S 含量
Table 2 Various cyanidation rates and sulphur contents of samples

Sample	Huang Jing Dong calcine	Product of 300 °C roasting	Product of 580 °C roasting	Product of 680 °C roasting
Cyanidation rate/ %	83	91.7	93	89.5
Content of sulphur/ %	7.8	5.05	1.93	0.38

1.3 氰化实验

取矿样 30 g 左右, 矿样粒度为 < 38 μm (- 400 目), NaCN 用量为每吨矿 6 kg, 溶液 pH 11~ 12, 浸出时间为 48 h。浸出完毕后, 经洗涤、过滤, 残渣烘干送检分析渣含金量。试样氰化浸金率结果见表 2。

1.4 X 射线分析

采用荷兰 APD-10 型 X 射线衍射仪, 铜靶加石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描速率为 4(°)/min。

图 2(a) 为黄金洞焙砂的 X 射线衍射图谱, (b), (c), (d) 分别为此焙砂在 330 °C, 530 °C, 670 °C 下焙烧后的 X 射线衍射图谱。图中 1,

2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 分别代表 S, SiO₂, Fe₂O₃, Fe_{1-x}S, γ-Fe₂O₃, Al₂O₃, FeS₂, Fe₂(SO₄)₃ 的第一主强峰。

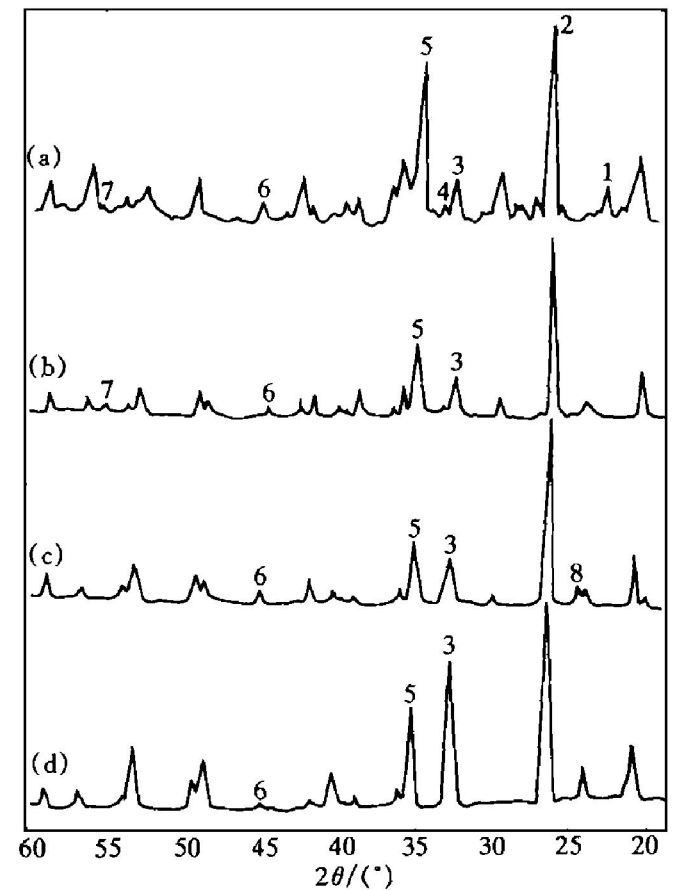


图 2 黄金洞焙砂及其分别经 300 °C, 580 °C, 680 °C 再烧产物的 X 射线分析图谱

Fig. 2 XRD curves of Huangjindong calcine and products of calcine by re-roasting

- (a) —Huang Jing Dong calcine;
- (b) —Product of 300 °C re-roasting;
- (c) —Product of 580 °C re-roasting;
- (d) —Product of 680 °C re-roasting

2 讨论与分析

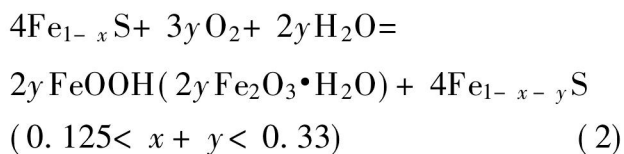
从图 2(a) 可见, 黄金洞焙砂中含有的物质有 SiO₂, Al₂O₃, γ-Fe₂O₃, Fe₂O₃, 同时还有单质硫, Fe_{1-x}S 和 FeS₂。谱线(b)表明 γ-Fe₂O₃ 的量减少, 而 Fe₂O₃ 量增加, 但其相对于 γ-Fe₂O₃ 的量来说仍然只占少数; S 和 Fe_{1-x}S 的衍射峰消失, FeS₂ 的衍射峰仍然存在, SiO₂ 和 Al₂O₃ 的衍射峰没有变化。由于黄金洞回转窑

焙烧操作中金精矿是由窑尾加入的,它首先在低温区(约 650 °C)与含 SO₂ 的低氧炉气相遇,使砷优先氧化挥发,随着物料向窑头移动,砷逐渐脱除,行至窑头较高温度区(750~ 800 °C)与较高浓度氧气相遇,从而有利于硫化铁的氧化脱硫^[1]。但从表 1 可知焙砂中仍含有 S 7.8%,说明该焙烧条件不能使硫全部氧化脱除。黄铁矿在此焙烧温度下会发生如下分解反应^[2]:



当焙烧气氛中的氧气不足时, Fe_{1-x}S 和 S 可能不会全部被氧化。当物料从窑头转出,马上进入水冷排料螺旋系统^[1],物料中的硫来不及完全挥发,经水冷后残留在物料中,因而焙砂的 X 射线衍射图中出现了单质硫和磁黄铁矿的衍射峰。

考虑到回转窑出炉的焙砂温度高达 600 °C ~ 700 °C,同时残杂着大量的 SO₂ 和 SO₃ 气体,一经水淬,溶液必为酸性。磁黄铁矿在较高温度下受酸作用后,会在表面形成 FeOOH 氧化层,同时内层形成缺铁性硫化物。Buckley 和 Woods^[3]认为该反应可表示为:



XPS 光谱研究^[4,5]表明,酸性溶液处理后的磁黄铁矿的表层中硫的晶体结构以线性链状形式存在, S—S 键长接近于元素 S(S₈),且 S(2P_{3/2}) 的 BE 向高处位移 2.2 eV 左右,即 S(2P_{3/2}) 键能从 S²⁻ 的 161.1 eV 位移至多硫化物的 162.7~ 163.0 eV,比元素 S₈ 仅低 0.6~ 0.2 eV 左右。据此可认为磁黄铁矿受酸作用后表层形成的缺铁性硫化物类似于多硫化物(如 S₂²⁻, S_nⁿ⁻, S_n⁽ⁿ⁻¹⁾⁻ 等)。Михлин^[6]认为经酸处理磁黄铁矿后形成的多硫化物比较活泼,在 210 °C 左右就能发生氧化放热反应。

从上面的分析可知,图 1 的 DTA 曲线在 200 °C~ 300 °C 之间的放热峰对应的反应可能就是多硫化物的氧化反应。

图 2 谱线(c)与谱线(b)相比可以看出 γ-Fe₂O₃ 的量继续减少, Fe₂O₃ 的量继续增加, γ-Fe₂O₃ 量与 Fe₂O₃ 量接近相等, FeS₂ 的峰消失,出现了微弱的 Fe₂(SO₄)₃ 峰形, SiO₂ 和 Al₂O₃ 的峰没有变化。从图谱线(c)的 FeS₂ 峰的消失到谱线(d)的 Fe₂(SO₄)₃ 峰出现,可知图 1 中在 400 °C~ 520 °C 之间的放热反应为:



谱线(d)和谱线(c)的区别为: γ-Fe₂O₃ 的峰消失, Fe₂O₃ 的峰得到增强, Fe₂(SO₄)₃ 对应的峰消失了, SiO₂ 和 Al₂O₃ 的峰没有变化。说明在 600 °C~ 650 °C 之间发生的反应为:



对应图 1 的 TG 失重和 DTA 的较小吸热峰。

从图 2 谱线(a)~ (d)可见 γ-Fe₂O₃ 峰不断变弱,直至消失,而 Fe₂O₃ 峰不断增强。说明随着温度的提高, γ-Fe₂O₃ 变得不稳定,而 Fe₂O₃ 的稳定性增强。

从上面的分析可知:黄金洞回转窑焙烧金精矿,脱砷效果较好,但由于反应气氛含氧不足导致脱硫效果欠佳,在水淬冷却的焙砂中硫主要以单质 S, Fe_{1-x}S, Fe_{1-x-y}S 和 FeS₂ 等形态存在,由于硫化物对金的包裹,致使其浸金率低。焙砂经 300 °C 和 580 °C 再烧后,含 S 量降低,浸金率得到提高,这是因为一方面包裹的金得到了暴露,另一方面,这些耗氧物质的减小能使金氰化率得以提高^[7]。而经过 680 °C 再焙烧后,含 S 量仅为 0.38%,浸金率反而降低了,这是因为经高温后生成的 Fe₂O₃ 使其比表面减少^[8],金被重新包裹的缘故。

根据上面的实验结果,可以认为黄金洞焙砂氰化浸金率低是由于欠烧造成的,低温再烧可以提高黄金洞焙砂浸金率。

3 结论

黄金洞回转窑焙烧含砷、硫金精矿,其脱砷效果好,但硫脱得不完全。由于黄金洞焙砂中仍含有 8% 的硫,分别以单质 S, Fe_{1-x}S,

$Fe_{1-x-y}S$ 和 FeS_2 等形式存在于焙砂中, 因而导致黄金洞焙砂浸金率仅为 83%。此焙砂分别经 300 °C, 580 °C 处理后, 焙砂中硫含量下降至 5.05% 和 1.93%, 焙砂氰化浸金率相应地提高到 91.7% 和 93%。焙砂经 680 °C 再烧后, 焙砂中的 $Fe_2(SO_4)_3$ 全部转化为 Fe_2O_3 , 硫含量下降至 0.38%, 但其浸出率反而下降为 89.5%。这与经高温后生成的 Fe_2O_3 使其比表面的减少有关。因此黄金洞焙砂浸金率低的原因是脱硫阶段氧化气氛不足, 脱硫不完全, 焙砂欠烧而非过烧。此焙砂经低温再烧处理可以大大提高其氰化浸金率。

REFERENCES

1 Zou Po(邹 珀). Huangjin(黄金), 1995, 16(1):

44– 47.

2 Hare I C, Hurst H J *et al.* Chem Soc Faraday Trans I, 1988, 84(9): 3071– 3077.

3 Buckley A N and Woods R. Appl Surf Sci, 1985, 22/23: 472.

4 Buckley A N and Woods R. Appl Surf Sci, 1985, 22/23: 280.

5 Jones C F. Appl Surf Sci, 1992, 55: 65.

6 Михлин Ю Л. Журнал Неорганической Химии, 1995, 40(8): 1247– 53.

7 Lu Yiyuan(卢宜源). Guijinshu Yejin Xue(贵金属冶金学). Changsha: Central South University of Technology Press, 1990: 81– 85.

8 Arriagada F J and Osseor-Assare K. Precious Metals: Mining, Extraction, and Processing. Warendale, PA, TMS of AIME, 1984: 367– 385.

ANALYSIS OF LOW GOLD LEACHING RATE OF CALCINE OF A GOLD MINE

Hu Yaoqin, Yu Qiang, Zhou Chuanhua and Li Guoxun

Beijing General Research Institute of Nonferrous Metals,

Beijing 100088, P. R. China

ABSTRACT The phase structure and thermal properties of calcine of a gold mine in Huangjindong, Pingjiang, Hunan, were studied by means of TG-DTA and X-ray diffraction. The experimental results showed that the calcine contained 8% sulphur in the forms of S, $Fe_{1-x}S$, $Fe_{1-x-y}S$ and FeS_2 . The sulphur and sulfide had a deleterious effect on the cyanidation of auriferous calcines because they tended to cover the gold and the gold could not contact with cyanide solution. After the calcine was roasted at 300 °C and 580 °C, the gold leaching rate reached 91.7% and 93% respectively. The low gold leaching rate of Huangjindong calcine was due to the removal of sulphur in an anoxic atmosphere and in an incomplete reaction, and the calcine was under roasting not over roasting.

Key words gold calcine component sulphur content gold leaching rate

(编辑 袁赛前)