贵州某难浸金矿的热解实验研究

唐道文,杨 聪,王 锐,黄碧芳 (贵州大学 材料与冶金学院,贵阳 550003)

摘 要:为探索难浸金矿的热解行为,采用 STA409PC 型同步热分析仪在惰性气氛下对贵州某难浸 金矿进行热重试验研究。热重试验结果表明: 该金矿在 20~1200℃失重可分为 3 个阶段,即硫的升 华失重、砷的升华失重、碳酸盐的分解失重,总失重率为 20.86%,热重试验数据与矿石的化学成分 基本吻合。对比浸出试验结果表明: 难浸金矿经 650℃焙烧 1 h 后浸出率可由 12.3%提高到 85.4%。 可显著提高黄金的浸出率。

关键词:有色金属冶金;热重分析;难浸金矿;TG曲线;热解 中图分类号:TF831,P575.6 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2013)01-0051-04

The Study of Pyrolysis Experiment about Some Refractory Gold Mine in Guizhou Province

TANG Daowen, YANG Cong, WANG Rui, HUANG Bifang (The Material and Metallurgical College, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: To explore the pyrolysis behavior of the refractory gold ore in Guizhou, a refractory gold ore in Guizhou was studied in the thermogravimetric experiment with Setsys Evolution (STA409PC) under the inert atmosphere. The results of thermo-gravimetric experiment showed that the weight loss of this gold ore at the temperature of $20\sim1200^{\circ}$ C could be divided into three stages, namely, the sublimation weight loss of sulfur, the sublimation weight loss of arsenic, and the decomposition weight loss of carbonate. The rate of overall weight loss was 20.86%. The data were mainly consistent with the chemical composition of the ore. The leaching rate could be increased from 12.3% to 85.4% with roasting the refractory gold ore for 1 h at the temperature of 650°C. It can increase the leaching rate of gold significantly.

Key words: nonferrous metallurgy; thermogravimetric analysis; refractory gold ore; TG curves; pyrolysis

贵州省是中国的产金大省,已探明黄金储量为 250 吨以上,主要集中在黔西南州的贞丰、兴仁, 以及黔东南等地,其中难浸金矿约占 90%以上。贵 州的难浸金矿属卡琳型金矿,其特点是矿石中金颗 粒很细并被包裹于载体矿物中,如毒砂、硫化物、 碳酸盐矿物中,以不可见金或次显微金状态存在, 不能被氰化物直接浸出。这些金矿采用常规氰化浸 出,金浸出率仅为 15%左右,目前对此类矿石主要 采用高温焙烧、细菌氧化的预处理方法,提高其浸 出率^[1]。 热重法是在温度程序控制下,测量物质质量与 温度之间关系的技术。选择合适的升温速率和气氛 可以精确分离化合物中的主要成分,并通过计算 TG 曲线上各个平台之间的质量变化,可以定量分 析出试样的各温度范围内的失重情况。本实验使用 德国 Netzsch 公司生产的 STA409PC 型同步热分析 仪研究贵州某难浸金矿石在惰性气氛下的热分解 行为。

收稿日期: 2012-06-25

基金项目:贵州省科学技术基金(黔科合J字[2010]2003)资助。

第一作者: 唐道文, 男, 硕士, 副教授, 研究方向: 冶金环保。E-mail: tangdaowen@sina.com

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料为贵州黔西南州某金矿,矿石呈 灰色、致密状。该矿石金绝大部分以超显微状态分 散在微细硫化矿物和毒砂中,而这些载金矿物本身 的粒度也很微细且含金量不稳定,还伴生大量的白 云石和硅酸盐矿物,属极难选冶的大型超微细浸染 型金矿^[2]。经贵州地矿局检测,矿样的金品位为 15.03 g/t。

1.2 矿石成分

对矿样进行 XRD 分析结果见图 1。XRD 分析 结果表明矿石中主要矿物有白云石、方解石、黄铁 矿、毒砂、石英、雄黄、辰砂、高岭土等矿物。其 中的金主要被硫化物、毒砂等所包裹,导致其浸出 率较低^[3-4]。



Table 1 Chemical analysis result of the sample ore

7500 5000 2500 0 30 40 50 60 70 80 1172 01-174-Au-Gold 01-174-Au-G

图 1 原矿样品的 XRD 分析结果 Fig.1 XRD analysis results of undressed ore samples

2θ/°

对原矿及 650℃氧化焙烧后矿样的主要成分分 析结果如表 1 所示。

元素	S	Fe	As	CaO	MgO	SiO ₂	Au/(g/t)
原矿成分/%	1.65	2.12	1.33	25.60	15.50	8.28	15.03
650℃焙烧后矿样成分/%	0.01	2.70	未检出	26.89	16.23	8.24	16.43

1.3 实验设备

德国 Netzsch 公司 STA409PC 型同步热分析仪。 其主要性能参数为:温度范围 20~1500℃;升降温 速率 0.01~50 K/min;气氛:惰性,氧化,还原; 升温方式有静态和动态 2 种。

1.4 实验过程

矿样用球磨机细磨1 h,使所得矿样粒度小于 0.075 mm占94%以上,称取混合均匀后的矿样15 mg 放入刚玉坩埚内,将样品坩埚放入仪器内,并选择 洁净的空坩埚进行参比。实验中的控制条件:压力 为常压,升温速率10 K/min,温度控制范围为 25~1200℃,持续通入高纯氮气(氮气对难浸金矿 的热解为惰性气体),流速为40 mL/min。

2 结果及讨论

2.1 实验结果

图 2 为金矿经 20℃升温至 1200℃的 TG-DTG 曲线,历时 2 h 后,矿石残余质量为 78.12%。

2.2 结果分析

由图 2 中 TG 曲线可以看出从室温升至 400℃ 阶段增重约 2%,增重的主要原因是矿样对氮气有

一定吸附作用,致使少量的氮气扩散到矿样的外表 面和内部孔隙而增重。此后,矿样的失重大致分为 3 个阶段。即① 硫的升华失重阶段,温度区间为 400~600℃,失重率1.85%;② 砷的升华失重阶段, 温度区间为 600~635℃,失重率 1.53%;③ 碳酸盐 的分解失重阶段,温度区间为 635~1200℃,失重率 18.5%。以下对 3 个阶段分别进行讨论。

2.2.1 硫的升华失重

雄黄(AsS)在 322℃开始熔化^[5],436℃熔融 态雄黄分解为 As 和 S,如式(1); 辰砂(HgS)在 454℃以上分解生成 Hg 和 S₂,如式(2); 当温度到 达 498℃时,黄铁矿(主要成分 FeS₂)开始分解为 FeS 和 S 单质,如式(3);在氮气气氛中加热至 500 ℃时,毒砂(FeAsS)开始分解,如式(4),析出元 素砷并在残渣中生成磁黄铁矿(FeS)^[6-7]。常压下 硫的沸点为 444.6℃,式(1)、(2)、(3)生成的硫单质 会直接升华,硫蒸汽挥发,伴随失重,如式(5)。

- $4As_{(s)} \rightarrow 4As_{(s)} + S_{2(g)} \tag{1}$
- $2HgS_{(s)} \rightarrow 2Hg_{(g)} + S_{2(g)}$ (2)
- $2\text{FeS}_{2(s)} \rightarrow 2\text{FeS}_{(s)} + S_{2(g)} \tag{3}$
- $FeAsS_{(s)} \rightarrow FeS_{(s)} + As_{(s)}$ (4)
- $S_{(s)} \rightarrow S_{(g)}$ (5)



此外,528℃伊利石开始脱出部分结构水,晶格 破坏;在530~600℃时,矿物中的硅酸盐,如高岭 石(Al₄[Si₄O₁₀](OH)₈),560℃高岭石脱出结构水,晶 格破坏,伴随失重。 由图可以看出该阶段的失重率为 1.85%,该阶段的失重主要是由雄黄、辰砂、黄铁矿热分解产生的硫单质升华所引起,并有少量结晶水的脱除。





(6)

2.2.2 砷的升华失重[8-9]

砷的升华温度为 613℃,在 600~635℃温度区 间内的失重主要是砷的升华,即式(6),雄黄、毒砂 热解产物砷在此温度范围失重,由图得到该区域内 失重率为 1.53%,即砷占矿石的比例约为 1.53%, 这与化学分析结果砷含量为 1.33%基本吻合。

$$As_{(s)} \rightarrow As_{(g)}$$

2.2.3 碳酸盐矿物的热解失重

在 635℃时高镁白云石 CaMg₃(CO₃)₄开始分解 生成 MgO 和 CaCO₃,放出 CO₂,如式(7),伴随失 重;735℃白云石分解,生成 MgO 和 CaCO₃,放出 CO₂,如式(8),伴随失重;837℃吸热效应,白云石 中的 MgCO₃分解,生成 MgO 放出 CO₂,伴随失重, 如式(9)。该温度范围内主要为白云石在高温下分 解,放出二氧化碳,失重率为 16.98%。计算得样品 中的 MgO 含量为 15.44%。

$$CaMg_3(CO_3)_{4(s)} \rightarrow 3MgO_{(s)} + CaCO_{3(s)} + 3CO_{2(g)} \quad (7)$$

$$CaMg(CO_3)_{2(s)} \rightarrow CaCO_3 \cdot MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$$
(8)

$$MgCO_{3(s)} \rightarrow MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$$
(9)

930℃时 CaCO₃开始分解生成 CaO 放出 CO₂, 伴随失重, 如式(10)。

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$
(10)

由于实验设定的最高温度为1200℃,同时由于 升温时间不足的原因,碳酸钙未完全分解,不能计 算得到矿石中碳酸钙的含量,但计算得到矿石中氧 化镁含量为15.44,此结果和化学数据中得到的镁含量基本吻合。

3 氰化浸金试验

由于贵州省难浸金矿中金大多是赋存在黄铁 矿、毒砂的包裹中,打开硫化物包裹使金暴露,利 于后期的氰化浸出,而在试验时当温度升高到 635℃,硫化物已经被分解。因此在难浸金矿惰性焙 烧预处理过程中,焙烧温度在 650℃即可。根据以 上试验结果,确定焙烧温度为 650℃,焙烧时间为1 h。浸出工艺参数为:氰化钾用量1kg/t矿,液固比 为2:1,氰化浸出时间24 h,pH为10~11,中等强 度搅拌浸出。在此条件下进行浸金对比试验,金矿 的浸出率由原矿的 12.3%上升到 85.4%。试验结果 表明将贵州该难浸金矿进行中温焙烧预处理,能大 幅度地提高金的浸出率(见表 2)。

表 2 氰化浸出对比试验

Table 2 Comparative test of cyanide leaching

试验编号	试验条件	浸出率/%	
A-1	原矿直接浸出	12.10	
A-2	原矿直接浸出	12.57	
B-1	焙烧(650℃,1 h)后浸出	85.36	
B-2	焙烧(650℃,1 h)后浸出	84.54	

4 结论

(1) 由热重曲线可以看出该金矿在 20~1200℃ 失重可分为 3 个阶段,即 S 的升华失重、As 的升华 失重、碳酸盐的分解失重,总失重率为 20.86%。

(2) 由热重曲线计算得到矿石中的砷含量、 MgO含量与化学分析得到的含量基本吻合。

(3) 原矿经 650℃焙烧 1 h 后,金的浸出率可由 原来的 12.3%提高到 85.4%。

参考文献:

- 刘汉钊.国内外难处理金矿焙烧氧化现状和前景[J].国 外金属矿选,2005,42(7):5-10.
- [2] 陈景河, 邹来昌. 贵州水银洞金矿 200td 工业生产试验

报告[R]. 福建紫金矿业股份有限公司, 2009.

- [3] 杨晓峰, 刘全军. 贵州某卡林型金矿选矿试验研究[J].矿治, 2008, 3(17): 26-29.
- [4] 王学娟, 刘全军. 贵州水银洞低品位卡林型金矿矿石选 矿试验[J]. 有色金属:选矿部分, 2007(5): 28-31.
- [5] 刘振海,山立子.分析化学手册 8-热分析[M].北京:化 学工业出版社,2004.
- [6] 范福南,范秀娥,刑富.矿物热重差分析的应用[J].岩 矿测试,2003,22(2):154-157.
- [7] Swash P M, Ellis P. 含砷金矿的焙烧-矿物学透视[C].
 兰德堡: 1986 年国外黄金会议译文集, 1986: 220-234.
- [8] 胡沁, 郁强, 周传华, 等. 砷黄铁矿及含砷硫金金矿氧 化焙烧过程的热分析[J]. 有色金属, 1997, 49(1): 79-81.
- [9] 戎景雄. 砷黄铁矿和砷矿的热分解和蒸汽压测定[J]. 硫酸工业, 1977(S2): 60-83.

(上接第 50 页)

- [12] Zhao Chang, Lin Guan-ping, Chen Li-li, et al. Preparation of molecular imprinted film based on chitosan/ nafion/ nano-silver/ poly quercetin for clenbuterol sensing[J]. Food Chemistry, 2011, 129(2): 595-600.
- [13] 姜忠义, 贾琦鹏. 分子印迹技术及其应用[J]. 石油化工, 2002, 31(8): 668-670.
- [14] Wei Shuting, Michael Jakusch, Boris Mizaikoff. Capturing molecules with templated materils-Analysis and rational design of molecularly imprinted polymers[J]. Analytica

Chimica Acta, 2006, 578(1): 50-58.

- [15] Kim Seong Soo, Kim Seon Jeong, Moon Yoon Duk, et al. Thermal characteristics of chitin and hydroxypropyl chitin[J]. Polymer, 1994, 35(15): 3212-3216.
- [16] Amin Shahab Ansari, Pazouki Mohammad, Hosseinnia Azarmidokht. Synthesis of TiO₂-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against E. coli[J]. Powder Technology, 2009, 196(3): 241-245.