

次氯酸钠浸金电化学及难浸金矿浸出实验研究

陈亮^{1,2}, 唐道文^{1,2*}, 管桂超¹, 高鹏¹, 燕璞¹, 刘宪超¹

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025;

2. 贵州冶金资源综合利用工程研究中心 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 用恒电位仪测定了不同次氯酸钠浓度和 pH 的条件下金阳极溶解极化曲线, 拟合得到自腐蚀电位(E_{corr})、自腐蚀电流密度(I_{corr})以及线性极化电阻(R_p), 并进行难浸金矿的搅拌浸出验证实验。结果表明, 在不同浓度条件下金腐蚀速率先增大后减小, 在浓度 0.75 mol/L 时金阳极开始钝化, 浸出实验结果与电化学研究结果一致; 不同 pH 实验条件下金的腐蚀速率随 pH 增加而逐渐增大, 但 pH 超过 12 后浸出率稍有下降, 浸金结果与电化学研究结论略有不同。

关键词: 有色金属冶金; 次氯酸钠; 极化曲线; 电化学; 浸金

中图分类号: TF831, O646.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)04-0039-05

Electrochemical Profile of Leaching Gold with Sodium Hypochlorite and Experiment on Leaching A Refractory Gold Ore

CHEN Liang^{1,2}, TANG Daowen^{1,2*}, GUAN Guichao¹, GAO Peng¹, YAN Pu¹, LIU Xianchao¹

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Province Engineering Research Center of Metallurgical Resources Comprehensive Utilization, Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Saving, Guiyang 550025, China)

Abstract: The polarization curves of gold anodic dissolution under different concentration conditions of sodium hypochlorite and pH values were measured by using a potentiostat, and the self-corrosion potential (E_{corr}), the self-corrosion current density (I_{corr}) and the linear polarization resistance (R_p) were calculated by the curve-fitting method. These parameters were subjected to the verification of actual leaching process of a refractory gold ore. The results showed that the gold corrosion rate first increased and then decreased with the augment of sodium hypochlorite concentrations. The gold anode started to passivate at the concentration of 0.75 mol/L. The outcomes of the actual leaching experiments were in good agreement with the electrochemical profile. The corrosion of gold accelerated with the increase of pH values, resulting in an increase of the leaching rate. However, the leaching rate would decreased slightly after the pH value exceeded 12, which is slightly different from the results of the electrochemical studies.

Key words: nonferrous metallurgy; sodium hypochlorite; polarization curve; electrochemistry; leaching gold

氯化法浸金具有流程短, 浸出率高, 原料范围宽的特点, 并且对影响氯化过程的某些杂质(如铜、硫、砷等)的选择性较好, 易于净化^[1-2]。氯具有强氧化性, 可和大部分元素发生反应, 在与金的反应

中, 它既是氧化剂同时又是络合剂。在 Au-H₂O-Cl 体系的 E-pH 图中^[3-4], 金会被氯氧化并形成络合物, 故称水氯化浸金法。次氯酸钠作为氯化浸金主要的一种氯化物, 其实质是在氧化剂存在的条件下氧化

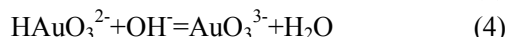
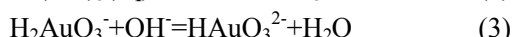
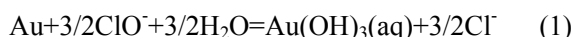
收稿日期: 2017-05-17

基金项目: 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2010]2003)。

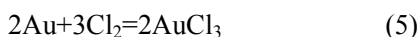
第一作者: 陈亮, 男, 硕士研究生, 研究方向: 有色金属冶金。E-mail: 3440088@qq.com

*通讯作者: 唐道文, 男, 教授, 研究方向: 有色金属冶金, 钢铁冶金, 冶金资源综合利用。E-mail: tangdaowen@sina.com

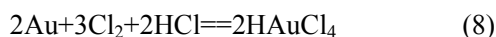
金使其与 Cl^- 络合而进入溶液^[5-6]。作为一种高效的非氰浸金工艺,其主要针对的是难浸金矿^[7-11]。在我国已探明的金矿资源中,难浸金矿占到 1/4,所以对含硫、砷化物的难浸金矿的研究受到重视^[12-13]。金创石等^[14]研究了氯化法对难浸金矿的加压氧化浸出,效果明显。朱萍等^[15]通过超声强化原位电氯化法浸出难浸金矿,认为超声波能加速破坏或溶解包裹金的矿物膜。黎铨海^[16]研究了次氯酸钠一步浸金的原理,认为在 $\text{Au}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系下,根据碱度的大小,发生如下反应:



关于次氯酸钠浸金可用下列反应式表示:



总反应为:



氯化浸金工艺可以追溯到 1848 年,但国内对于其进行电化学研究的报道却寥寥无几。本研究通过稳态极化法研究金阳极在次氯酸钠中的溶解情况,并通过对难处理金矿的实际浸出实验,用 2 种研究结果相互印证,探求最佳工艺条件,寻求更加可靠的理论依据。

1 实验部分

1.1 矿样

本实验矿样来自贵州省某矿业的含硫砷化物的难浸金矿。分析表明,矿石中的金粒度极细,以显微-次显微形态被硫化物包裹。样品中的金品位为 17.10 g/t。其主要化学成分见表 1。

表 1 矿石的化学组成

Tab.1 The chemical composition of ore								%
元素	Fe	C	S	As	CaO	MgO	Au/(g/t)	
含量	2.99	9.46	1.65	0.14	24.6	13.9	17.10	
元素	Cu	Mn	Zn	Pb	SiO_2	Al_2O_3	其他	
含量	0.0016	0.15	0.099	<0.05	8.78	<0.01	38.17	

1.2 电化学测试

使用恒电位仪(Bio-Logic 公司 VSP 型),采用动电位稳态线性极化方法,由高到低进行扫描速率试验。采用的扫描速率为 1 mv/s,扫描范围为 -2V ~ (0~2) V,以金电极(金质量分数>99.99%)作为工作电极,铂片电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极。分别对不同次氯酸钠浓度、pH 条件下的金电极做动电位扫描得到对应金阳极溶解的极化曲线,然后进行塔菲尔(Tafel)曲线拟合,得到金阳极溶解的自腐蚀电位(E_{corr})、自腐蚀电流密度(I_{corr})以及线性极化电阻(R_p)。每次实验扫描 3 次,取 3 次扫描结果相同时所测得极化曲线作为有效数据。

1.3 搅拌浸出实验及测定

取 50 g 磨好的矿样(粒度小于 200 目以下占 95%以上),以次氯酸钠作为浸出剂,用氢氧化钠调节 pH,恒温水浴锅控制温度,磁力搅拌器调整搅拌速度进行浸出实验。用活性炭富集-硫代米蚩酮吸光度法对浸出渣进行金含量分析,得到金的浸出率。

2 结果与讨论

2.1 金阳极电化学行为

2.1.1 次氯酸钠浓度对金阳极溶解的影响

图 1 为在实验温度 30℃,溶液 pH 为 12,扫描速率为 1 mV/s,次氯酸钠浓度分别为 0.30、0.45、0.60、0.75、0.90、1.05 mol/L 条件下的金阳极溶解的极化曲线。拟合数据见表 2,不同次氯酸钠浓度时腐蚀电流密度和电位的关系曲线如图 2 所示。

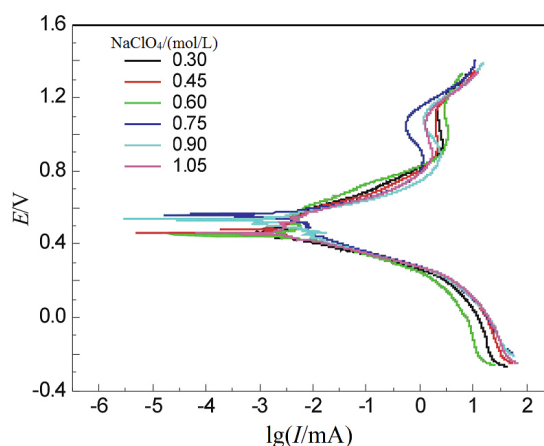


图 1 金在不同 NaClO_2 浓度条件下腐蚀的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of the anodic dissolution of gold in different sodium hypochlorite concentrations

表 2 不同 NaClO 浓度条件下 Tafel 曲线拟合数据

Tab.2 Tafel curve fitting data at different sodium hypochlorite concentrations

NaClO / (mol/L)	0.30	0.45	0.60	0.75	0.90	1.05
$I_{corr}/(\mu A/cm^2)$	0.881	1.021	1.063	1.343	0.491	0.542
E_{corr}/mV	447.7	462.0	461.8	459.0	536.6	560.1
$R_p/(10^4 \Omega)$	2.229	1.747	1.661	1.329	3.315	2.957

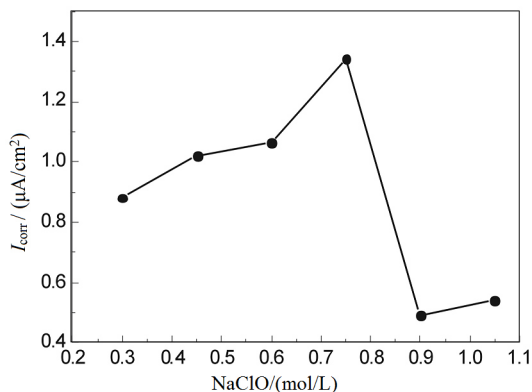


图 2 腐蚀电流密度和 NaClO 浓度的关系

Fig.2 Relationship between the corrosion current and sodium hypochlorite concentration

由表 2 和图 2 可知,次氯酸钠浓度从 0.30 mol/L 增大到 0.75 mol/L, 则 I_{corr} 从 $0.881 \mu A/cm^2$ 增大到 $1.343 \mu A/cm^2$, R_p 从 $2.229 \times 10^4 \Omega$ 减小到 $1.329 \times 10^4 \Omega$, 说明金腐蚀速率随着次氯酸钠浓度的增大而增大。 E_{corr} 变化很小, 表明次氯酸钠浓度的增大并未对金腐蚀的难易程度有较大的影响。在此区间内, 由于次氯酸钠浓度的增大, 导致金的溶解平衡电位(电流密度为零时的电位)负移, 使金在可以更低电位下开始溶解, 降低了腐蚀难度, 并使金氯络合物的稳定性提高, 从而促进金的腐蚀速率增加。当次氯酸钠浓度从 0.75 mol/L 继续增大时, I_{corr} 却陡然降低, R_p 也随之增大, 表明此时金腐蚀速率受到抑制, E_{corr} 急剧增大, 此时金的腐蚀倾向变小, 其原因如式(1)所示。由于生成 $Au(OH)_3$ 过快, 无法及时扩散, 导致金阳极的钝化, 从而抑制了金腐蚀速率, 使金的腐蚀难度增大。

2.1.2 pH 对金阳极溶解的影响

图 3 是在 30℃时, 次氯酸钠浓度 0.75 mol/L, 扫描速率为 1 mv/s, 溶液 pH 分别为 10.5、11.0、11.5、12.0、12.5、13.0 条件下的金阳极溶解的极化曲线, 拟合数据见表 3, 不同 pH 腐蚀电流密度和电位的关系曲线如图 4 所示。

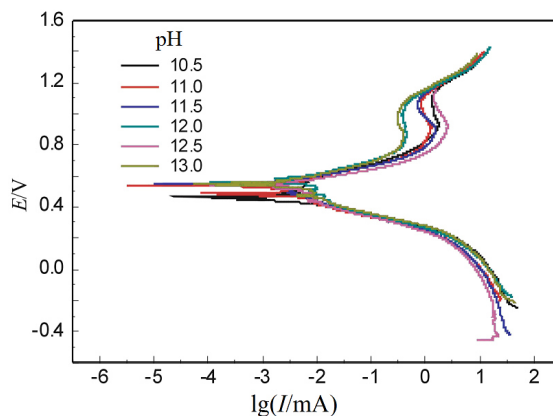


图 3 金在不同 pH 条件下腐蚀的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of the anodic dissolution of gold at different pH values

表 3 金在不同 pH 条件下 Tafel 曲线拟合数据

Tab.3 Gold Tafel curve fitting data at different pH conditions

pH	10.5	11.0	11.5	12.0	12.5	13.0
$I_{corr}/(\mu A/cm^2)$	1.207	1.345	1.846	2.185	2.832	3.204
E_{corr}/mV	495.1	509.6	514.4	519.4	493.6	548.3
$R_p/10^4 \Omega$	1.524	1.460	1.119	1.018	0.771	0.831

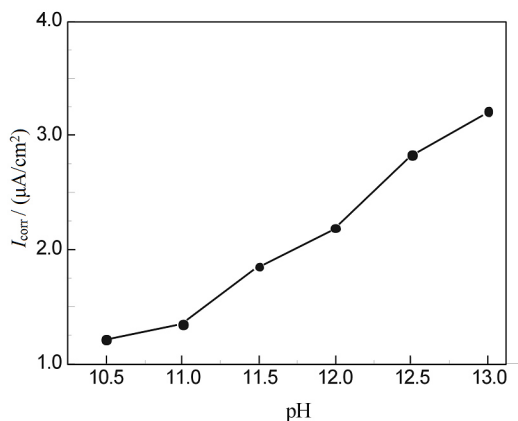


图 4 腐蚀电流密度和 pH 的关系

Fig.4 Relationship between the corrosion current curves and pH

由表 3 和图 4 可知, 随着 pH 增大到 13.0, 金阳极的 I_{corr} 从 $1.207 \mu A/cm^2$ 增大到 $3.204 \mu A/cm^2$, 说明金的腐蚀速率随 pH 的增大而增大。 R_p 从 $1.524 \times 10^4 \Omega$ 减小到 $0.831 \times 10^4 \Omega$, 表明随着 pH 的增大, 金的腐蚀倾向也随之增大, 说明强碱性有利于金的溶解。

金腐蚀速率之所以随 pH 值的增大而增大, 是因为 pH 值提高, 使溶液碱性增强, 促进金溶解的 $Au(OH)_3$ 与 OH^- 反应生成 $H_2AuO_3^-$ 的进行, 如式(2)

所示。 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 的消耗又可以促进 Au 向 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 的转化, 如式(1)所示, 进而提高了金腐蚀速率。

2.2 次氯酸钠搅拌浸金

2.2.1 次氯酸钠浓度对金浸出率的影响

矿样 50 g, 时间 4 h, 温度 30°C , 溶液 pH 为 12, 搅拌速度 400 r/min, 次氯酸钠浓度分别为 0.30、0.45、0.60、0.75、0.90、1.05 mol/L。考察不同次氯酸钠浓度下的难处理金矿的金浸出效率, 结果如图 5 所示。

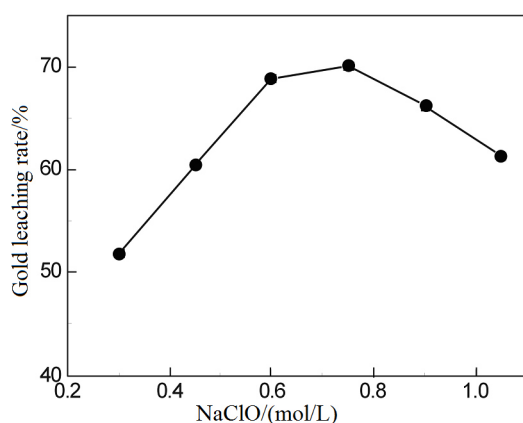


图 5 NaClO 浓度与金浸出率关系

Fig.5 Relationship between the concentration of sodium hypochlorite and gold leaching rate

由图 5 可知, 次氯酸钠浓度从 0.3 mol/L 提高到 0.75 mol/L 时, 金的浸出率迅速从 51.90% 上升至 70.12%; 当次氯酸钠浓度继续增加时, 浸出率则开始下降。

浸出实验与电化学实验中金阳极溶解的规律基本一致。除了上述原因外, 金矿浸出时随着次氯酸钠用量增加, 矿浆中的有效氯含量也增加, 促使 FeAsS 、 FeS_2 分解, 从而打开金的包裹。当次氯酸钠浓度超过 0.75 mol/L 后, 浸出率有下降趋势, 是因为次氯酸钠浓度过高发生热分解, 使溶液中有效氯浓度下降, 考虑到次氯酸钠浓度过于增大会使试剂成本提高, 金矿浸出过程中次氯酸钠浓度以 0.75 mol/L 为宜。

2.2.2 pH 对金浸出率的影响

矿样 50 g, 浸出时间 4 h, 次氯酸钠浓度 0.75 mol/L, 温度 30°C , 搅拌速度 400 r/min, 溶液 pH 值分别为 10.5、11.0、11.5、12.0、12.5、13.0。考察不同 pH 下难处理金矿的金浸出效率, 结果如图 6 所示。

从图 6 可看出, 金的浸出率虽然与 pH 值也有一定关系, 但是在选定的 pH 值区间内, 金的浸出

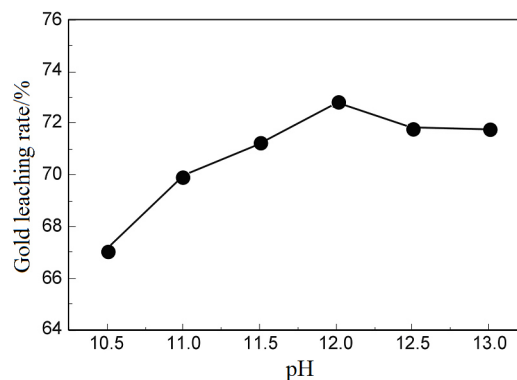


图 6 pH 与金浸出率关系

Fig.6 pH and gold leaching rate curve

率增加并不明显, 在整个 pH 值试验范围内曲线变化较为平缓。在 pH 值为 12.0 时浸出率达到最高的 72.80%, 与次氯酸钠中金阳极溶解的规律并不完全一致。

在碱性条件下, NaClO 能将 FeS_2 和 FeAsS 氧化并同时浸出 Au, 由于浸出过程中硫砷化物等其它物质消耗了大量的 OH^- , 导致溶液中 NaOH 含量下降, 碱性降低, 使金与氯反应减弱, 从而降低了溶液 pH 值对溶金过程的影响, 但在溶液 pH 值为 10.5 到 12.0 的区间内, 依然能观测出浸出率的提高。当溶液 pH 值大于 12.0 时, 浸出率变化平缓且略有下降, 是因为在高碱度条件下生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体能吸附一部分的金, 影响了金含量测定结果。由此可得出此类金矿浸出最佳 pH 值为 12。在浸出实验中, 可以通过添加 NaOH 使溶液 pH 稳定在最佳值, 以获得更高的浸出率。

3 结论

1) 不同次氯酸钠浓度下的线性扫描实验表明, 金的腐蚀速率先增大后减小, 在浓度为 0.75 mol/L 时达到最大。其原因在于随次氯酸钠浓度增大, 溶解平衡电位负移, 腐蚀难度降低; 但次氯酸钠浓度过高会生成 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 过快, 导致金阳极的钝化。实际浸出实验验证了此结果, 并确定次氯酸钠最佳浓度为 0.75 mol/L。

2) 不同 pH 条件下的电化学研究表明, 金的腐蚀速率随 pH 增大而逐渐增大。这是因为溶液强碱性促使了反应中 Au 向 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 的转化。而实际浸出实验中金的浸出率随 pH 增大而变化较小, pH 超过 12 后有略有下降, 与电化学实验规律稍有偏差。确定次氯酸钠溶液中金腐蚀速率的最佳 pH 为 13,

在难浸金矿中浸出的最佳 pH 为 12。

3) 不同 pH 的电化学实验和浸出实验结果不完全一致, 是因为实际浸出过程中硫砷化物等物质消耗了大量 OH⁻, 使金与氯反应减弱。当溶液 pH 超过 12 后, 生成的 Fe(OH)₃ 胶体能吸附一部分的金, 影响了实验结果。

参考文献:

- [1] HILSON G, MONHEMIUS A J. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future[J]. *Journal of cleaner production*, 2006, 14(12/13): 1158-1167.
- [2] BAGHALHA M. Leaching of an oxide gold ore with chloride/hypochlorite solutions[J]. *International journal of mineral processing*, 2007, 82(4): 178-186.
- [3] 金剑石, 张延安, 牟望重, 等. 液氯化法浸金过程热力学[J]. *稀有金属*, 2012(1): 129-134.
KIM C S, ZHANG T A, MU W Z, et al. Thermodynamics of gold chlorination leaching process[J]. *Chinese journal of rare metals*, 2012(1): 129-134.
- [4] 燕璞, 刘宪超, 唐道文, 等. 用次氯酸钠从卡林型金矿石中浸出金的热力学[J]. *湿法冶金*, 2016, 147(3): 196.
YAN P, LIU X C, TANG D W, et al. Thermodynamics on leaching of gold from carlin type gold ore using sodium hypochlorite[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2016, 147(3): 196.
- [5] 巩海娟, 李深宁, 赵淑杰, 等. 从氯化浸金稀溶液中提取金、银工艺研究[J]. *黄金*, 2009, 30(11): 38-42.
GONG H J, LI L N, ZHAO S J, et al. Research on gold and silver extraction from chloride gold leaching dilute solution[J]. *Gold*, 2009, 30(11): 38-42.
- [6] 李民权, 关玉蓉. 氯化浸金机理研讨[J]. *黄金*, 2003, 24(2): 35-38.
LI M Q, GUAN Y R. Study on mechanism of chlorination-leaching gold[J]. *Gold*, 2003, 24(2): 35-38.
- [7] OFORI-SARPONG G, OSSEO-ASARE K, TIEM M. Fungal pretreatment of sulfides in refractory gold ores[J]. *Minerals engineering*, 2011, 24(6): 499-504.
- [8] HASAB M G, RAYGAN S, RASHCHI F. Chloride-hypochlorite leaching of gold from a mechanically activated refractory sulfide concentrate[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 138(6): 59-64.
- [9] NAM K S, JUNG B H, AN J W, et al. Use of chloride-hypochlorite leachants to recover gold from tailing[J]. *International journal of mineral processing*, 2008, 86(1/4): 131-140.
- [10] 刘宪超, 蒋中刚, 唐道文, 等. 难浸金矿石的次氯酸钠浸出试验研究[J]. *湿法冶金*, 2014, 138(6): 413-415.
LIU X C, JIANG Z G, TANG D W, et al. Experimental study on leaching of gold from a refractory gold ore using sodium hypochlorite[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2014, 138(6): 413-415.
- [11] GHOBEITI H M, RASHCHI F, RAYGAN S. Comparison of cyanide and chloride-hypochlorite leaching of a ball milled refractory gold concentrate with ultra-fine particles[J]. *Advanced materials research*, 2013, 829(1): 869-873.
- [12] 杨玮, 覃文庆, 刘瑞强, 等. 高砷难处理金精矿细菌氧化-氰化浸出[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(5): 1151.
YANG W, QIN W Q, LIU R Q, et al. Extraction of Au from high arsenic refractory gold concentrate by bacterial oxidation-cyanidation[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2011, 21(5): 1151.
- [13] LI Q, LI D, QIAN F. Pre-oxidation of high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate by ozone and ferri-c ions in acidic media[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 97(1): 61-66.
- [14] 金剑石, 张延安, 曾勇, 等. 液氯化法从难处理金精矿加压氧化渣中浸金的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012(S2): 569-572.
KIM C S, ZHANG T A, ZENG Y, et al. Study on chlorination leaching of gold from pressure oxidation residue of refractory gold concentrate[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2012(S2): 569-572.
- [15] 朱萍, 李坤芳, 周鸣, 等. 超声强化原位电氯化法浸取难处理金矿[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 275(6): 1091-1095.
ZHU P, LI K F, ZHOU M, et al. Study of in situ leaching gold from refractory gold ores with method of ultrasonic-aided electro-chlorination[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2009, 275(6): 1091-1095.
- [16] 黎铨海. 机械活化强化含砷金精矿浸出的工艺及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
LI X H. Study on technology and mechanism of mechanical activation enhancing leaching of gold concentrate containing arsenic[D]. Changsha: Central South University, 2002.