

国家自然科学基金

纳米铁粉—过硫酸铵氧化预处理对某微细浸染型金矿非氰浸出的影响及量子化学计算

李宜昌¹, 唐云^{1,2}, 李国辉¹, 李帅¹, 代文治^{1,2}

1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025

中图分类号: TD953^{·1}; TD925^{·6}; TF803.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)01-0050-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.07.014

摘要 以微细浸染型原生金矿石为研究对象, 采用纳米铁粉(nZVI)-/过硫酸铵(APS)体系氧化预处理载金黄铁矿后加入非氰浸金剂, 并运用量子化学计算 nZVI-APS 体系产生的中间体 $SO_4^{\cdot-}$ 强化氧化黄铁矿的反应路径。试验结果表明: 在 APS 用量 4 kg/t、nZVI 用量 4 kg/t、预处理时间 4 h、NaOH 用量 10 kg/t、浸金剂金蝉用量 10 kg/t 和浸出时间 2 h 条件下, 获得金的浸出率为 87.93%。量子化学计算结果表明: 在 nZVI-APS 体系中, 黄铁矿的氧化预处理反应路径为第一过渡态(TS1)→中间体(IC)→第二过渡态(TS2), 其中 TS1 是该体系产生 $SO_4^{\cdot-}$ 的速控步; Fe^{2+} 与 APS 中的 S 原子、O 原子和 O 桥键均产生吸附, 而 O 桥键上的吸附成键最为稳定; $SO_4^{\cdot-}$ 均能氧化黄铁矿中的 Fe 和 S, 其中 Fe 是主要的反应活性点。

关键词 金矿; 氧化预处理; 非氰浸出; 量子化学计算; 纳米铁粉; 黄铁矿; 过硫酸铵

引言

截至 2020 年底, 我国黄金资源储量为 14 727.16 t, 连续 5 年保持在万吨以上, 黄金产量也已连续多年高居世界第一^[1]。但是黄金资源持续不断的开采利用, 导致金矿品位不断降低。当前, 难处理金矿资源在国内已探明地质储量中占比达到了 1/3^[2], 研究表明与中深层侵入岩有关的微细浸染型金矿占探明地质储量的 15%^[3]。由于易处理金矿资源储量减少和黄金价格上升, 微细浸染型金矿的开发利用价值越来越高。微细浸染型金矿床中, 金主要以超显微或显微包裹、半包裹形态存在于黄铁矿、毒砂、水云母等载金矿物中, 使用常规选矿工艺难以有效回收矿石中的金^[4-8]。因此必须根据难处理矿石的具体情况选择适当的预处理方法, 通常采用物理、化学、微生物等方法打开硫化矿物对金的包裹, 同时预先消除妨碍金浸出的“劫金”有害物质^[9-12]。焙烧氧化法、加压氧化法、化学氧化法和生物氧化法等预处理技术是处理难选矿石的重要环节, 其目的是使被包裹的微细粒金充分分离出来, 增大金与浸出剂的接触机会, 进而提高金的浸出率。

由于焙烧氧化法存在能耗高、易造成环境污染, 加压氧化法投资大和生物氧化法浸出时间长、对环境敏感等缺点, 因此学者们一直致力于研究环保、低成本和高效的氧化预处理技术。化学氧化法是在特定条件下通过强氧化性物质将金表面的包裹体去除的一种预处理方法, 该方法可分为硝酸氧化法、碱浸法、过氧化物氧化法、氯气氧化法和高锰酸钾氧化法等, 对含炭质和含硫金矿石具有较优的预处理效果。氧化预处理技术的整体发展方向是采用湿法替换火法, 采用常温常压取代高温高压, 鉴于此, 化学氧化法是近几年研究的主要方向^[13-16]。本项目组^[17-18]引进污水处理中的高级氧化技术氧化预处理载金黄铁矿研究发现, 基于硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术可以较好的氧化黄铁矿。过硫酸盐在水中首先电离生成过硫酸根离子($S_2O_8^{2-}$), 在过渡金属活化的作用下 $S_2O_8^{2-}$ 分解产生氧化能力很强的 $SO_4^{\cdot-}$, 化学反应式如下所示:



活化 $S_2O_8^{2-}$ 产生 $SO_4^{\cdot-}$ 后, 其会在水溶液中发生化学反应, 并且形成 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 共存的状态, 化学反应式如

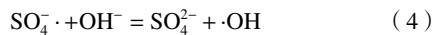
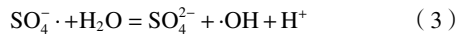
收稿日期: 2022-08-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51864010); 贵州省省级科技计划项目(黔科合基础[2017]1404, 黔科合平台人才[2018]5781)

作者简介: 李宜昌(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 矿产资源综合利用及难选矿石分选。

通信作者: 唐云(1971-), 女, 教授, 博士研究生导师, E-mail: ytang2@gzu.edu.cn。

下所示:



Ma 等^[17]以过硫酸钾作为氧化剂,当过硫酸钾浓度为 0.407 mol/L,温度升至 70 °C 时,黄铁矿的氧化率可以达到 73.69%,常温条件下添加硫酸亚铁或过氧化氢有利于提高黄铁矿氧化率。Tang 等^[18]以过硫酸铵(APS)为氧化剂,纳米铁粉(nZVI)作为引发剂,黄铁矿氧化浸出 1 h 后其氧化率达到 92.69%。

量子化学计算的方法日趋成熟,目前已成功应用于研究各种化学物质的能量、结构和性质、化学反应、界面化学反应以及揭示矿物表面和捕收剂之间的相互作用机理^[19-21]。项目组前期将纳米铁粉—过硫酸盐氧化体系应用于黄铁矿纯矿物中,取得了可喜的效果。本研究采用纳米铁粉—过硫酸铵体系氧化预处理微细浸染型原生金矿,通过氧化溶蚀载金黄铁矿等硫化物,同时消除有机碳等还原性物质^[18],为后续高效浸金作业创造良好的环境。采用 VASP 软件模拟计算 Fe^{2+} 与 APS 反应机理,以及中间体 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在黄铁矿表面的吸附情况,运用量子化学计算研究 nZVI-APS 体系强化氧化预处理黄铁矿的反应机理,为氧化黄铁矿提供理论指导。

1 试验样品及研究方法

1.1 试验样品和药剂

试验样品取自贵州某地微细浸染型原生金矿石,其金的品位为 6.92 g/t,其中游离金为 0.37 g/t,碳酸盐中金为 0.506 g/t,氧化物中金为 0.239 g/t,硫化物中金为 2.251 g/t,矿石中载金矿物主要为黄铁矿等硫化物,且有机碳含量达到 4.26%。由于矿石中部分金以显微-次显微形式被包裹在黄铁矿中,且存在有机碳等有害元素,因此采用金蝉浸金剂直接浸金作业时仅取得 53.78% 的浸出率,需要通过氧化预处理后才能有效浸金。

试验所需药剂如下所示:nZVI(纳米铁粉)为分析纯,购自广州金属冶金有限公司;APS(过硫酸铵)为分析纯,购自天津科密欧化学试剂有限公司;NaOH 为分析纯,购自天津市永大化学试剂有限公司;金蝉环保型黄金选矿剂为工业级,购自广西森合高科技股份有限公司。

1.2 试验方法

在矿浆质量浓度 150 g/L 的条件下,加入 APS 和 nZVI 进行一定时间的氧化预处理,然后加入 NaOH 调节矿浆 pH,再加入金蝉浸金剂进行浸出。将浸渣过滤、烘干、制样,然后测定浸渣中金品位。

1.3 浸出率的计算

称取 5 g 浸出渣放入马弗炉,在 650 °C 条件下焙烧 2 h,然后转移至锥形瓶中,加入 100 mL 约 10% (V/V)王水,在电热板上加热蒸发至 20~40 mL 取下,加入 100 mL 蒸馏水并加入改性制备的海绵吸附,然后用 5 g/L 硫脲、2%(V/V)盐酸溶液加热解脱被吸附在改性海绵上的金,直接用火焰原子吸收分光光度计测定溶液中金浓度,进而计算出浸出率。金的浸出率计算公式:

$$\eta = 1 - \frac{m_2\alpha_2}{m_1\alpha_1} \quad (5)$$

式中: η —金的浸出率,%; m_1 —原矿质量,g; α_1 —原矿品位,%; m_2 —浸渣质量,g; α_2 —浸渣品位,%。

1.4 量子化学模拟计算参数设置

采用 VASP 软件包进行模拟计算分析。基本计算参数设计如下:截断能 400 eV;电子自洽收敛标准 10^{-4} eV/Å ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$);原子弛豫收敛标准 -0.01 eV/Å;K 点网格 $2 \times 2 \times 2$;交换关联泛函 PAW-PBE;其他参数为默认值。

2 试验结果与讨论

2.1 APS 用量试验

在矿浆质量浓度 150 g/L、nZVI 用量 3 kg/t、氧化预处理时间 4 h、NaOH 用量 10 kg/t、浸出剂用量 10 kg/t、浸出时间 2 h 条件下,进行 APS 用量试验,试验结果如图 1 所示。随着 APS 用量的增加,金浸出率逐渐增加,当用量为 4 kg/t 时浸出率较高,达到 78.38%,而随着 APS 用量的继续,浸出率开始下降,这是由于试验中添加的 nZVI 用量较少,不能提供充足的 Fe^{2+} 引发 APS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来氧化黄铁矿等包裹金和浸出过程中“劫金”物质,反而高浓度的 APS 则会使得 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 Fe^0 、 Fe^{2+} 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 之间发生一系列复杂的催化、氧化、溶解反

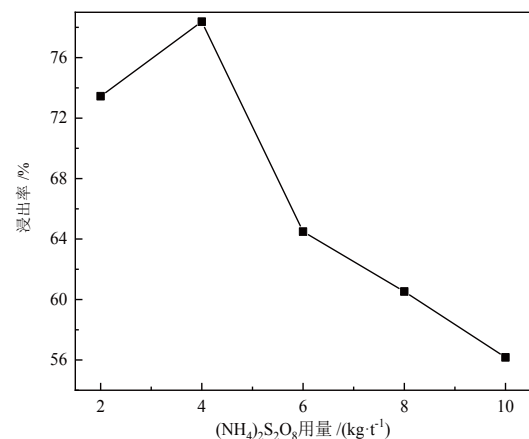


图 1 APS 用量对金浸出率的影响
Fig. 1 Effect of APS dosage on gold leaching rate

应^[22],降低氧化预处理效果,因此过量的 APS 反而不利于金的浸出。考虑后续试验可以提高 nZVI 用量来提高金的浸出率,因此综合考虑后续试验中采用 APS 用量为 4 kg/t。

2.2 nZVI 用量试验

在 APS 用量优化试验基础上,探索 nZVI 的最佳用量,试验结果如图 2 所示。nZVI 用量的增加有利于金的浸出率提高,当 nZVI 用量 4 kg/t 时浸出率最高,达到 87.93%,再继续增大用量反而不利于金的浸出。试验结束后观察磁力搅拌转子可以发现,过量的 nZVI 并不能完全参加反应,而是被吸附在磁力搅拌转子上,过量的 nZVI 既会造成了药剂的浪费又会淬灭 SO_4^{2-} ^[23]。因此后续试验 nZVI 用量确定为 4 kg/t。

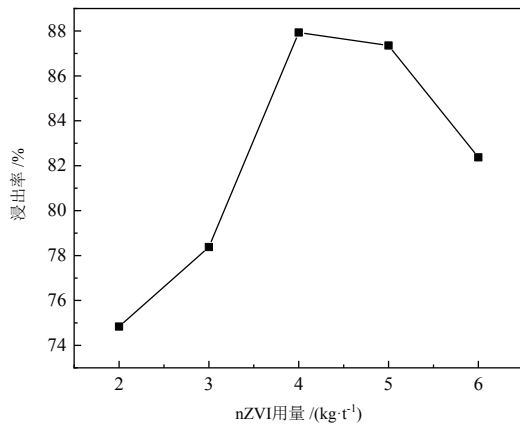


图 2 nZVI 用量对金浸出率的影响
Fig. 2 Effect of nZVI dosage on gold leaching rate

2.3 NaOH 用量试验

试验所用浸金剂的最佳作用条件是在碱性环境中,而前期氧化预处理会使得矿浆处于酸性环境中,因此试验过程中需要添加 NaOH 来调节 pH 值,进行不同 NaOH 用量试验,试验结果如图 3 所示。NaOH 用量对浸出率有较大影响,随着 NaOH 用量的增加,

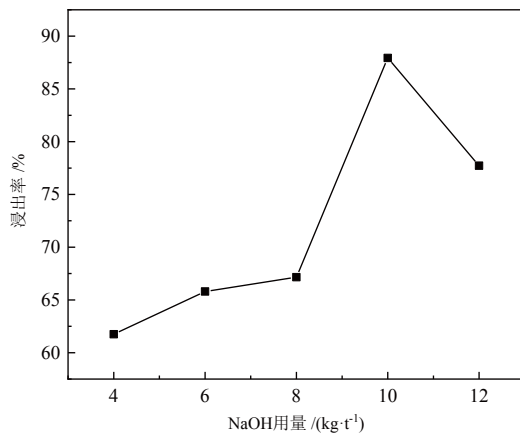


图 3 NaOH 用量对金浸出率的影响
Fig. 3 Effect of NaOH dosage on gold leaching rate

金浸出率逐渐增加,但是过量后会导致金浸出率降低。这是因为添加适量的 NaOH 可以为后续浸出过程创造适宜的 pH 值,使得浸出剂的作用效果更好,但 NaOH 用量过大时,pH 值过高反而会抑制浸出剂的作用效果,同时预处理过程中生成的 Fe^{3+} 也会和 OH 反应生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀,可能包裹在矿石表面影响后续浸出。因此综合考虑确定 NaOH 用量为 10 kg/t。

2.4 浸出剂用量试验

图 4 是不同浸出剂用量对金浸出率的影响结果。当浸出剂用量为 10 kg/t 时,浸出率最高,达到 87.93%。浸出剂浓度较低时难以将矿石中的金全部浸出,而随着浸出剂用量增加,单位体积矿浆中浸出剂与金反应几率增大,因此金的浸出率逐渐增加。当浸出剂用量进一步增加时,金的浸出率反而会降低,这是因为当矿浆处于碱性环境时,浸出剂浓度增加会导致浸金剂氧化速度加快,致使金的浸出率会下降^[24]。故后续试验选择浸出剂用量为 10 kg/t。

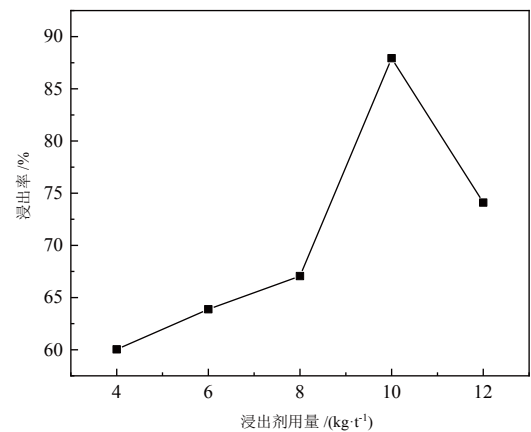


图 4 浸出剂用量对金浸出率的影响
Fig. 4 Effect of leaching agent dosage on gold leaching rate

2.5 预处理时间试验

图 5 是不同预处理时间的试验结果。当氧化预

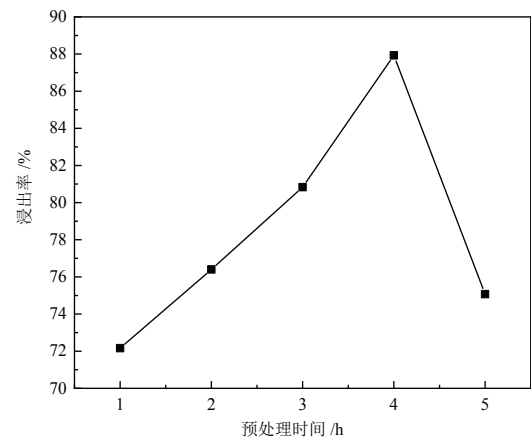


图 5 预处理时间对金浸出率的影响
Fig. 5 Effect of preprocessing time on gold leaching rate

处理时间增加到 4 h 时可以提高金浸出率, 此时 nZVI-APS 体系对矿浆中包裹金的矿物和后续浸出试验中的“劫金”物质进行氧化处理, 使其充分氧化不会对后续浸金造成不利影响。但是当氧化预处理时间超过 4 h 后, 金浸出率则会下降, 可能是在氧化预处理过程中, 随着时间的延长金矿表面会生成新的包裹物质, 降低浸出剂与金的接触面积^[25], 从而使得金的浸出率下降。因此, 确定氧化预处理最佳时间为 4 h。

2.6 浸出时间试验

图 6 是浸出时间对金浸出率的影响, 增加浸出试验时间, 金的浸出率表现为先增加后降低的趋势。当浸出时间为 2 h 时, 金的浸出率可以达到 87.93%, 而当浸出时间增加至 5 h 时, 金的浸出率只有 70.37%。导致这一现象的原因可能是随着浸出反应的进行, 石英等矿物会消耗 NaOH, 使得矿浆的 pH 值发生改变, 不利于浸出剂与金发生络合反应, 而且随着反应时间的延长, 可能有钝化膜在矿石表面生成, 进而影响金的浸出率。所以确定最佳浸出时间为 2 h。

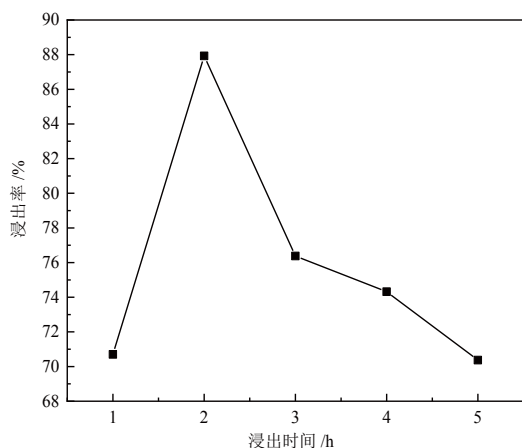


图 6 浸出时间对金浸出率的影响
Fig. 6 Effect of leaching time on gold leaching rate

2.7 nZVI-APS 体系产生 $SO_4^{\cdot-}$ 的 DFT 研究

由于 nZVI 缓慢释放提供 Fe^{2+} , Fe^{2+} 与 APS 发生高级氧化反应生成了 $SO_4^{\cdot-}$, 因此首先在 Materials Visualizer 可视化窗口界面构建 Fe^{2+} 和 APS 反应模型, 然后采用 VASP 软件进行几何优化和单点能计算, APS 模型和 Fe^{2+} 模型如图 7 所示。APS 模型中 S-O 键键长处于 1.334~1.508 Å 之间, O-O 键键长为 1.480 Å, O-N 键键长为 1.185 Å, N-H 键键长在 1.141~1.253 Å 之间。计算所得 APS 的能量 $E_{APS} = -86.37$ eV, Fe^{2+} 的能量 $E_{Fe^{2+}} = -0.60$ eV。

Fe^{2+} 分别吸附在 APS 的 S 点位、3 个不同 O 点位与 O 桥键点位, 示意图如图 8 所示。

采用 VASP 软件分别进行 Fe^{2+} 在 APS 不同点位上的吸附能计算, 结果如表 1 所示。吸附能计算公式为:

$$E_{ads} = E_{APS/Fe^{2+}} - (E_{APS} + E_{Fe^{2+}}) \quad (1)$$

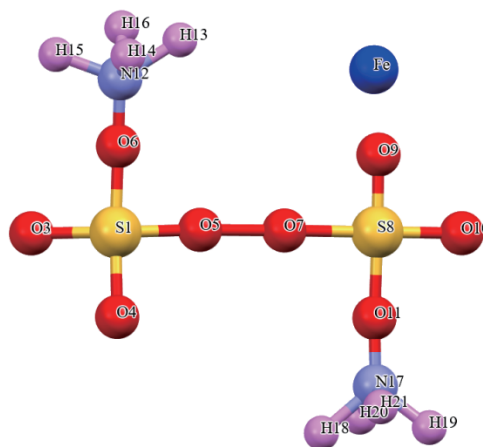
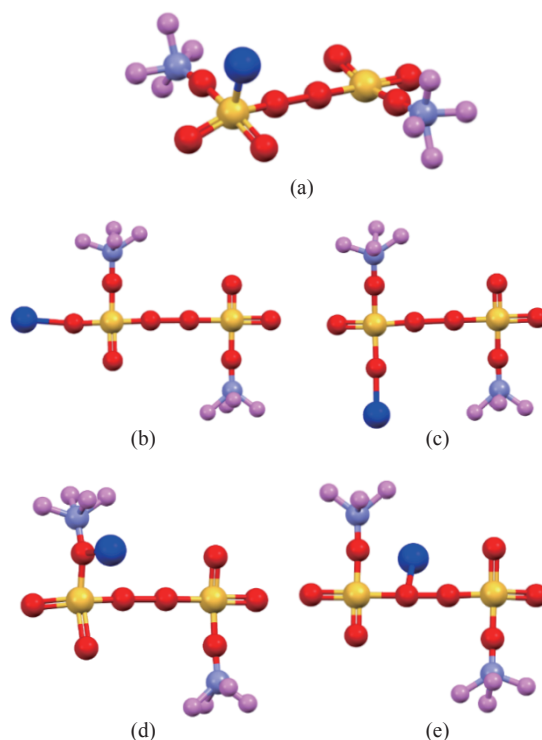


图 7 APS 与 Fe^{2+} 模型
Fig. 7 APS and Fe^{2+} model



(a) S 点位吸附; (b) O1 点位吸附; (c) O2 点位吸附; (d) O3 点位吸附; (e) O 桥键吸附

图 8 Fe^{2+} 在 APS 不同点位吸附模型

(a) S site adsorption; (b) O1 site adsorption; (c) O2 site adsorption; (d) O3 site adsorption; (e) O bridge adsorption

Fig. 8 The adsorption model of Fe^{2+} at different sites of APS

表 1 不同吸附点位吸附能计算结果 /eV
Table 1 Calculation results of adsorption energy at different adsorption sites

能量	S 点位	O1 点位	O2 点位	O3 点位	O 桥键点位
$E_{APS-Fe^{2+}}$	-87.37	-92.14	-91.72	-89.26	-95.41
E_{ads}	0.59	-4.18	-3.76	-1.29	-7.45

通过表 1 可以看出, 不同点位吸附点位的吸附能有较大区别, 其中 Fe^{2+} 在 S 原子点位的吸附能为 0.59 eV, Fe^{2+} 在 O 桥键点位的吸附能为 -7.45 eV, Fe^{2+} 在不

同 O 原子点位的吸附能分别为 -4.18 eV、-3.76 eV 和 -1.29 eV, 表明 Fe²⁺在 APS 上最稳定的吸附结构是在 O 桥键点位上的吸附, 此时 Fe 与两个 O 原子成键的键长分别为 2.082 Å 和 2.288 Å。通过表 2 中键长的数据可知, APS 在吸附 Fe²⁺后会对其结构造成影响, 随着 Fe²⁺的吸附会对吸附点位附近的原子成键造成较大影响, S 点位和 3 个不同 O 点位的吸附会造成周围原子成键的键长略有增加, 而在 O 桥键点位的吸附则使得 S₂O₈²⁻中相连接的两个 O 原子距离缩短, 形成更加稳定的结构。

表 2 不同吸附点位 APS 构型的键长 /Å
Table 2 Bond lengths (Å) of APS configurations at different adsorption sites

键	S 点位	O1 点位	O2 点位	O3 点位	O 桥键点位
S ₁ -O ₂	1.488	1.508	1.508	1.508	1.508
S ₁ -O ₄	1.575	1.492	1.616	1.616	1.492
S ₈ -O ₉	1.373	1.334	1.334	1.373	1.334
O ₅ -O ₇	1.480	1.480	1.480	1.480	1.345
O ₆ -N ₁₂	1.246	1.185	1.185	1.213	1.185
N ₁₂ -H ₁₃	1.228	1.228	1.228	1.228	1.228
Fe ²⁺ -吸附点位	1.683	1.876	1.752	1.993	2.082

针对 Fe²⁺在 O 桥键点位形成最稳定吸附构型, 进行了过渡态搜索, 确定 Fe²⁺激发 APS 产生 SO₄^{·-}的反应路径, 图 9 是 Fe²⁺吸附在 APS 的 O 桥键时反应路径图。计算结果表明在 Fe²⁺与 APS 反应生成 SO₄^{·-}的过程中会产生两个过渡态(第一过渡态 TS1、第二过渡态 TS2)和一个中间体(IC)产物。Fe²⁺作用位点为 O 桥键附近, 通过 Fe²⁺的作用, 首先 O 桥键逐渐变大直至断裂, TS1 状态下 O 桥键键长为 2.563 Å, TS2 状态下 O 桥键键长为 3.360 Å, 远大于稳定状态下的 1.345 Å, 导致 O-O 键断裂; 并且 O-N 键也逐渐增大, 由稳定状态下的 1.185 Å 增加至 TS2 状态时的 1.799 Å, 最终 APS 反应分解为一个 SO₄^{·-}和一个 SO₄²⁻, 两个 NH₄⁺, 还有一个 Fe³⁺。反应过程中 TS1 需要克服的能垒为 3.84 eV, 中间体产物的能量比 TS1 降低了 1.92 eV, TS2 过程需要克服的能垒则为 -1.88 eV, 最终产物的能量将比 TS2 降低了 2.27 eV, 与初始状态相比则降低了 2.23 eV。TS1 能垒远远高于 TS2 过渡态的能垒, 由此可以判断 TS1 是 APS 分解产生 SO₄^{·-}反应速率的决定性步骤。

2.8 SO₄^{·-}氧化黄铁矿 DFT 研究

黄铁矿的晶格参数如表 3 和表 4 所示, 构建 2×2×1 超晶胞, 切表面为 (100) 面, 固定底层原子后进行吸附模拟计算, 其中 SO₄^{·-}模型采用 2.7 计算所得模型, 不同吸附点位如图 10 所示。图 10 为 SO₄^{·-}在黄铁矿晶体上吸附的模型, S 吸附 Fe 时键长为 2.039 Å, O 吸附 S 时键长为 1.458 Å, O 吸附 Fe 时键长为 1.326 Å。

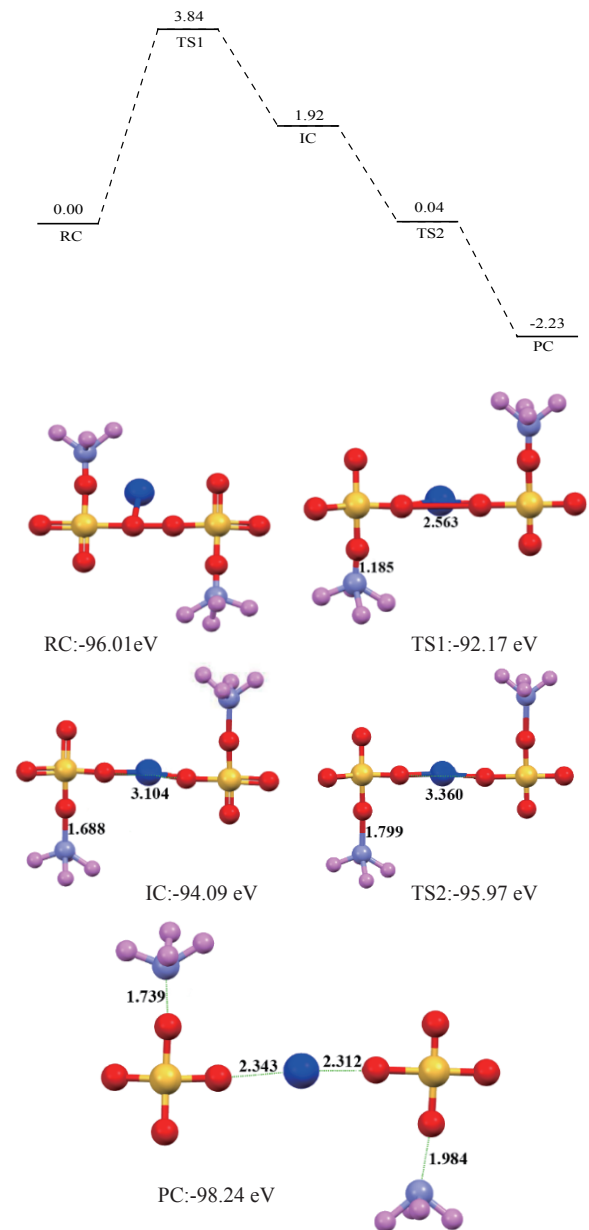


图 9 APS 的 O 桥键吸附 Fe²⁺反应路径
Fig. 9 The O bridge bond of APS adsorbs Fe²⁺ reaction pathway

表 3 黄铁矿晶格参数
Table 3 Pyrite lattice parameters

a=b=c	α=β=γ
5.428 1 Å	90°

通过计算可知, 初始状态下黄铁矿能量为 -1 106.68 eV, SO₄^{·-}能量为 -57.38 eV。SO₄^{·-}中 S 吸附在黄铁矿晶体中 Fe 点位的吸附能为 -3.41 eV, O 吸附在 S 点位时吸附能为 -0.81 eV, O 吸附在 Fe 点位时吸附能为 -5.42 eV。吸附能计算结果表明, SO₄^{·-}在黄铁矿上的作用位点为 Fe 原子, 且首先是 O 以共价键方式吸附在 Fe 上, 从而使黄铁矿氧化分解, 也可表明 Fe 是黄铁矿的高反应活性位点。SO₄^{·-}在黄铁矿表面吸附时, 主要是 SO₄^{·-}中的 S 和 Fe、O 和 Fe 发生反应, 黄铁矿表面上的 S 则较

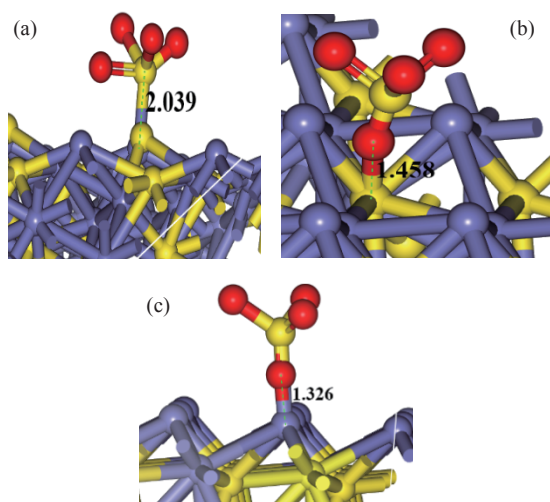


图 10 SO_4^{2-} -黄铁矿吸附模型: (a) S 吸附 Fe; (b) O 吸附 S; (c) O 吸附 Fe

(a) S adsorption of Fe; (b) O adsorption of S; (c) O adsorption of Fe

Fig. 10 SO_4^{2-} -pyrite adsorption model

表 4 黄铁矿原子位置

Table 4 Pyrite atomic positions

Atom	X	Y	Z
Fe	0	0	1
S	0.385 04	0.385 04	0.385 04

难参与反应。

3 结论

研究采用了 nZVI-APS 体系氧化预处理微细浸染型原生金矿, 并用非氰浸金剂金蝉进行浸金试验, 通过量子化学计算了 nZVI-APS 体系产生 SO_4^{2-} 的反应机理, 以及 SO_4^{2-} 在黄铁矿上的作用位点, 所取得结果如下:

(1) 氧化预处理微细浸染型金矿石浸出试验结果表明, 在矿浆质量浓度 150 g/L、APS 用量 4 kg/t、nZVI 用量 4 kg/t、氧化预处理时间 4 h、NaOH 用量 10 kg/t、金蝉浸出剂用量 10 kg/t、浸出时间为 2 h 的试验条件下, 金的浸出率可以达到 87.93%。

(2) Fe^{2+} 与 APS 反应模拟计算表明, Fe^{2+} 主要作用于 APS 的 O 桥键点位上, Fe^{2+} 与 APS 反应生成 SO_4^{2-} 的过程存在 TS1 和 TS2 两个过渡态, TS1 需克服的能垒为 3.84 eV, 由此可判定 TS1 是 APS 分解产生 SO_4^{2-} 反应速率的关键步骤。

(3) SO_4^{2-} 在黄铁矿表面吸附模拟计算表明, SO_4^{2-} 中的 S 和 O 主要分别吸附在黄铁矿表面的 Fe 原子上, 吸附能分别为 -3.41 eV 和 -5.42 eV, 表明 Fe 点位是 SO_4^{2-} 与黄铁矿作用的高反应活性位点。

参考文献:

[1] 中国黄金年鉴: 我国黄金资源量连续 15 年增长[J]. 黄金科学技术, 2021, 29(4): 611.

China Gold Yearbook: China's gold resources have increased for 15 consecutive years[J]. Gold Science and Technology, 2021, 29(4): 611.

[2] 李夕兵, 周健, 黄麟淇, 等. 中国黄金矿山开采技术回顾与展望[J]. 黄金, 2020, 41(9): 41-50.

LI X B, ZHOU J, HUANG L Q, et al. Review and prospect of gold mining technology in China[J]. Gold, 2020, 41(9): 41-50.

[3] 牛翠祎, 刘焯, 张岱. 中国金矿成矿地质特征、预测模型及资源潜力[J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 1-12.

NIU C W, LIU Y, ZHANG D. Metallogenic geological features, prediction models and resources potential of gold deposits in China[J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(3): 1-12.

[4] 牛会群, 佟琳琳, 袁水平, 等. 卡林型金矿碳质物特征及其去碳方法研究现状[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(6): 33-39.

NIU H Q, TONG L L, ZHONG S P, et al. Research status on carbonaceous matter characteristic and decarbonization of carlin-type gold ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(6): 33-39.

[5] 崔毅琦, 陈海亮, 董鹏, 等. 卡林型金矿预处理技术研究现状[J]. 黄金, 2014, 35(10): 61-63.

CUI Y Q, CHEN H L, DONG P, et al. Research on the status of pretreatment techniques for carlin-type gold deposits[J]. Gold, 2014, 35(10): 61-63.

[6] 张博, 李诺, 陈衍景. 热液矿床金的赋存状态及研究方法[J]. 地学前缘, 2018, 25(5): 251-265.

ZHANG B, LI N, CHEN Y J. Occurrence state of gold in hydrothermal deposits and related research methods[J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(5): 251-265.

[7] 刘一浩, 薛春纪, 赵云, 等. 我国热液金矿中黄铁矿的载金性研究[J]. 现代地质, 2020, 34(1): 1-12.

LIU Y H, XUE C J, ZHAO Y, et al. Research on auriferous pyrite in hydrothermal gold deposits, China[J]. Geoscience, 2020, 34(1): 1-12.

[8] 董再蒸, 韩跃新, 高鹏. 卡林型金矿化学氧化预处理技术研究现状[J]. 金属矿山, 2015(12): 92-97.

DONG Z Z, HAN Y X, GAO P. Research status on chemical pre-oxidation for carlin-type gold ore[J]. Metal Mine, 2015(12): 92-97.

[9] 吴冰. 复杂难处理金矿石预处理工艺研究现状及进展[J]. 黄金, 2020, 41(5): 65-72.

WU B. Current status and progress of the research on complex refractory gold ore pretreatment technology[J]. Gold, 2020, 41(5): 65-72.

[10] KOOHESTANI B, DARBAN A K, MOKHTARI P, et al. Influence of hydrofluoric acid leaching and roasting on mineralogical phase transformation of pyrite in sulfidic mine tailings[J]. Minerals, 2020, 10(6): 10060513.

[11] 殷书岩, 赵鹏飞, 陆业大, 等. 加压氧化技术在难处理金矿上的应用[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(1): 28-30.

YIN S Y, ZHAO P F, LU Y D, et al. Application of POX technology on refractory gold ores[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(1): 28-30.

[12] YIN L, YANG H Y, LI X, et al. Changes of microbial diversity during pyrite bioleaching[J]. Journal of Central South University, 2020, 27(5): 1477-1483.

[13] CHAN T, COLLINS M, DENNETT J, et al. Pilot plant pressure oxidation of refractory gold-silver concentrate from Eldorado Gold Corporation's Certej Project in Romania[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2015, 54(3): 252-260.

[14] AMANKWAH R K, OFORI-SARPONG G. Microwave roasting of flash flotation concentrate containing pyrite, arsenopyrite and carbonaceous matter[J]. Minerals Engineering, 2020, 151: 106312.

[15] MARCHEVSKY N, BARROSO QUIROGA M M, GIAVENO A, et al.

- Microbial oxidation of refractory gold sulfide concentrate by a native consortium[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(5): 1143-1149.
- [16] 马方通, 高利坤, 董方, 等. 难处理金矿预处理及强化氰化技术研究现状及进展[J]. 黄金, 2016, 37(4): 51-55.
- MA F T, GAO L K, DONG F, et al. Pretreatment of refractory gold ores and current research status and progress of intensified cyanidation process[J]. Gold, 2016, 37(4): 51-55.
- [17] MA J, TANG Y, YANG D Q, et al. Kinetics of advanced oxidative leaching of pyrite in a potassium peroxy-disulphate solution[J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2020, 120(2): 165-172.
- [18] TANG Y, LI G H, YANG Y, et al. Oxidation of gold-bearing pyrite by ammonium persulfate[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2021, 7(3): 1280-1292.
- [19] SILVA J C M, DOS SANTOS E C, HEINE T, et al. Oxidation mechanism of arsenopyrite in the presence of water[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(48): 26887-26894.
- [20] JIN J Q, MILLER J D, DANG L X, et al. Effect of surface oxidation on interfacial water structure at a pyrite (100) surface as studied by molecular dynamics simulation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 139: 64-76.
- [21] XIAN H Y, ZHU J X, TAN W, et al. The mechanism of defect induced hydroxylation on pyrite surfaces and implications for hydroxyl radical generation in prebiotic chemistry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 244: 163-172.
- [22] 胡静文, 王艳红, 顾帼华, 等. 选矿废水的净化处理技术及机理研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(4): 35-42.
- HU J W, WANG Y H, GU J H, et al. Research progress on purification technology and mechanism of mineral processing wastewater[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 35-42.
- [23] 占鹏, 孙微, 廖小龙, 等. Fe₀活化氧化体系处理垃圾渗滤液实验研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(12): 37-41.
- ZHAN P, SUN W, LIAO X L, et al. Experimental study on landfill leachate treatment by Fe₀ activated oxidation system[J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(12): 37-41.
- [24] 吕超飞, 党晓娥, 贡亚新等. 环保型“金蝉”浸出剂处理金精矿的试验研究[J]. 黄金, 2014, 35(5): 60-64.
- LV C F, DANG X E, YUN Y X, et al. Experimental research on the extraction of gold from the concentrates by environment-friendly Jinchan leaching agents[J]. Gold, 2014, 35(5): 60-64.
- [25] 唐云, 杨典奇, 唐立靖, 等. 微细浸染型难选金矿两段预处理-非氰化浸出研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(1): 60-63.
- TANG Y, YANG D Q, TANG L J, et al. Experimental research on non-cyanide leaching of micro-disseminated gold ore with two-stage pretreatment[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(1): 60-63.

Effect of Nano Iron Powder-ammonium Persulfate Oxidation Pretreatment on Non-Cyanide Leaching of a Fine Disseminated Gold Ore and Quantum Chemical Calculation

LI Yichang¹, TANG Yun^{1,2}, LI Guohui¹, LI Shuai¹, DAI Wenzhi^{1,2}

1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Nonmetal Mineral Resources, Guiyang 550025, China

Abstract: A micro-disseminated primary gold ore was taken as the research object and the gold-bearing pyrite was pretreated with the nano iron powder (nZVI)-ammonium persulfate (APS) system before treated with a non-cyanide leaching agent. The reaction path of oxidized pyrite enhanced by the intermediate $\text{SO}_4^{\cdot-}$ produced by nZVI-APS system, was calculated by quantum chemical calculation. The results showed that the leaching rate of gold reached 87.93% under the conditions of APS dosage of 4 kg/t, nZVI dosage of 4 kg/t, pretreatment time of 4 h, NaOH dosage of 10 kg/t, leaching agent of gold cicada dosage of 10 kg/t, and leaching time of 2 h. Notably, quantum chemical calculations revealed that the reaction path of oxidation pretreatment of pyrite in the nZVI-APS system was the first transition state (TS1) → intermediate (IC) → second transition state (TS2), where TS1 was the rate-controlling step for the production of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ in the system. Specifically, Fe^{2+} adsorbed with the S atom, O atom, and O bridge bond in APS, with the adsorption bond on the O bridge bond exhibiting the most stability. Additionally, the $\text{SO}_4^{\cdot-}$ could oxidize Fe and S in pyrite, with Fe serving as the main active site.

Keywords: gold ore; oxidation pretreatment; non-cyanide leaching; quantum chemical calculation; iron nanoparticle; pyrite; ammonium persulfate

引用格式: 李宜昌, 唐云, 李国辉, 李帅, 代文治. 纳米铁粉—过硫酸铵氧化预处理对某微细浸染型金矿非氰浸出的影响及量子化学计算[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 50-56.

LI Yichang, TANG Yun, LI Guohui, LI Shuai, DAI Wenzhi. Effect of nano iron powder-ammonium persulfate oxidation pretreatment on non-cyanide leaching of a fine disseminated gold ore and quantum chemical calculation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(1): 50-56.