

碘化物对金精矿碘化浸出过程的影响

李绍英, 王海霞, 孙春宝, 赵留成, 阎志强

(北京科技大学 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用碘-碘化物浸出体系, 从碘初始含量、碘与碘化物摩尔比和浸出液 pH 值 3 个影响因素入手, 考察不同碘化物(碘化铵、碘化钾和碘化氢)对金精矿碘化浸出过程的影响。结果表明: 在碘初始含量为 1%, 碘与碘化物摩尔比为 1:8, 浸出液 pH 值为 7, 液固比为 4:1, 搅拌速度为 600 r/min, 浸出时间为 4 h, 温度为 25 °C 的条件下, 用碘化铵或碘化钾作为碘化浸金的络合剂, 金的浸出率均能达到 90%左右, 而用碘化氢(其水溶液为氢碘酸)作络合剂时, 金的浸出率仅有 75%。考虑到不同碘化物浸金效果差异及工业应用的可行性等因素, 确定碘化钾为适宜的金精矿碘化浸出络合剂。

关键词: 金精矿; 碘化物; 浸出; 碘初始含量; 碘与碘化物摩尔比

中图分类号: TF111

文献标志码: A

Effects of different iodides on gold concentrates leaching process in iodine-iodide solution

LI Shao-ying, WANG Hai-xia, SUN Chun-bao, ZHAO Liu-cheng, YAN Zhi-qinang

(Key Laboratory for High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines, Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Using the iodine-iodide leaching system, the effects of different iodides (ammonium iodide, potassium iodide, hydrogen iodide) on gold concentrates leaching process were discussed from the influence factors, such as initial iodine content, iodine and iodide ratio and solution pH value. The results show that, when ammonium iodide or potassium iodide is used as complex agent, under the conditions of initial iodine content of 1%, iodine and iodide molar ratio of 1:8, pH value of 7, liquid-solid ratio of 4:1, stirring speed of 600 r/min, leaching time of 4 h and temperature of 25 °C, the gold leaching rates are around 90%; whereas the gold leaching effect is poorer when hydrogen iodide(aqueous solution is hydroiodic acid) is used as complex agent, and the gold leaching rate is only 75%. Considering the difference of leaching effect and availability of industry and so on, potassium iodide is the suitable complex reagent of gold concentrate leaching in iodine-iodide solution.

Key words: gold concentrate; iodide; leaching; initial iodine content; iodine and iodide molar ratio

目前, 世界各国提金方法主要以氰化法为主。氰化法提金工艺简单, 金回收率高, 浸出过程容易控制, 对矿石适用性强^[1]; 但是它也存在着一些不容忽视的缺点: 氰化物有剧毒, 环境污染大; 浸金速度慢; 对细粒包裹金、高砷、高硫、含有机碳的难处理金矿石浸出效果差; 浸出过程易受铜、铁、铅、锌和硫等杂质的影响^[2-3]等。因此, 人们一直在致力于非氰浸出剂

的研究。随着科学技术的进步, 黄金提取工艺有了很大的发展。国内外已有的非氰提金工艺主要有硫脲法、硫代硫酸盐法、石硫合剂法、卤素提金法、丙二腈法(有机腈法)、硫氰化物法和多硫化物法等^[4-7]。

碘化法是一种非氰化提金法, 早在 20 世纪 90 年代, 国外一些研究人员就开始对碘化浸金进行研究, 并取得了一定的成果。QI 等^[8-9]研究了金在碘-碘化物

溶液中的动力学及电化学行为, 结果表明金的溶解遵循一级反应动力学, 一级反应速率与圆盘旋转速度的二次方成正比; 金在碘化物溶液中主要以一价金和三价金的形式存在。ANGELIDIS 等^[10]利用旋转圆盘技术对金在碘-碘化物体系中的溶解进行了研究, 发现适当调整溶液中碘和碘化物的浓度, 金的溶解即可自发进行, 且金的溶解速率远比在氰化物或硫脲中快。BAGHALHA^[11]针对含碳矿石(有机碳含量为 1.6%)及氧化矿石分别进行了碘化浸出试验, 金的浸出率分别为 20%和 89%。李桂春等^[12]对戈塘金矿含碳原生矿进行了碘化浸出试验, 试验证明, 碘化浸金浸出速度快, 金浸出率高, 药剂无毒, 对设备腐蚀程度小^[13]。然而不足之处在于碘和碘化物价格昂贵, 工业应用受到阻碍, 故研究人员把工作重点放在了减少碘和碘化物的用量及其回收上^[14-15], 但是不同类型的碘化物对浸出是否有影响却少有研究。

碘化浸金时需要加入碘化物, 这是因为碘微溶于水, 在常温下 100 g 水只可溶解约 0.02 g 碘, 但如果水中存在碘离子时会使其溶解度增大($I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$, $K=713$)。另外, 金的所有浸出过程都要求在有络合剂存在的条件下对金进行氧化, 氧化剂和络合剂共同存在是金溶解的必要条件。碘化浸金时, I_2 是氧化剂, I^- 和 I_3^- 则是络合剂^[16]。不同碘化物, 其化学性质各异, 配制成的浸出液也各有差异。因此, 研究不同碘化物对浸出是否有影响及其影响规律意义重大, 对碘化浸金具有指导作用, 同时可避免不必要的环境问题。

1 实验

1.1 试验原料及试剂

试验所用矿样为福建双旗山矿业责任有限公司生产的浮选金精矿。双旗山金矿矿物组成简单, 金属矿物主要是黄铁矿, 脉石矿物主要为石英和长石。金多以自然金形式存在。在原生矿石中, 自然金呈他形粒状充填于黄铁矿孔洞中, 或呈短脉状、粒状充填于黄铁矿碎裂缝和裂隙中, 少量呈他形粒状、脉状分布在石英中。在风化矿石中, 自然金多呈齿状、浸染状、星点状与褐铁矿相嵌连生, 或包裹于褐铁矿中。

委托北京矿冶研究总院对浮选金精矿做了多元素分析, 结果见表 1。

试验所用试剂如表 2 所列。

表 1 化学多元素分析结果

Table 1 Results of chemical multielement analysis (mass fraction, %)

Au*	Ag*	As	Fe	S
60.62	102	0.13	21.54	22.48

* Unit: g/t

表 2 试验试剂一览表

Table 2 Reagent list

Molecular formula	Manufacturer	Remark
I_2	Xilong Chemical Industry Incorporated Co.Ltd	AR($\geq 99.8\%$)
NH_4I	China North Region Special Chemical Reagent Development Center(Tianjin)	AR($\geq 99.0\%$)
KI	Xilong Chemical Industry Incorporated Co.Ltd	AR($\geq 99.0\%$)
HI	Sinopharm Chemical Reagent Co.,Ltd	AR($\geq 45.0\%$)
HCl	Sinopharm Chemical Reagent Co.,Ltd	AR(36.0%–38.0%)
NaOH	Beijing Chemical Plant	AR($\geq 96.0\%$)

1.2 试验方法

碘化浸金试验原则流程图如下:

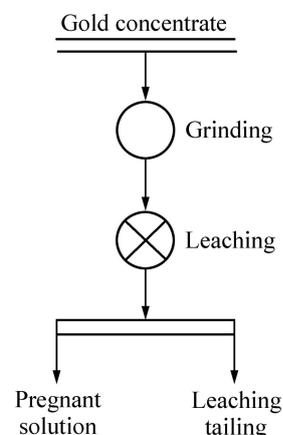


图 1 碘化浸出试验流程

Fig. 1 Test process of iodine-iodide leaching

采用实验室 XMB- $\Phi 200 \times 240$ 棒磨机进行磨矿, 磨矿浓度 50%。磨矿结束后, 过滤, 低温烘干, 混匀, 缩分, 每一份矿样取 50 g 以备后续试验使用。

用 500 mL 的烧杯做反应器, 用 MY3000-6 智能型混凝试验搅拌机搅拌, 并且计时进行浸出试验。浸出液的 pH 值用配制好的盐酸(1%, 质量分数)或氢氧化钠溶液(10%, 质量分数)调节, 用梅特勒-托利多 DELTA320 pH 计进行准确测量。

浸出完成后, 用循环水式多用真空泵抽滤。贵液保存为浸出剂再生做准备; 尾渣洗涤干净后送至北京矿冶研究总院做含金分析, 并由此计算浸出率。

2 结果与讨论

DAVIS^[17]的电化学研究表明, 碘的溶金速度比氰化物快十几倍, 其溶解速率主要取决于碘和碘化物的浓度及浸出液的 pH 值。在 Γ 浓度一定时, 可以通过提高 I_2 的浓度来提高氧化反应的电位, 以提高金的溶解速度; 在 Γ 浓度为 0.02~0.5 mol/L 范围内时, 金的溶解速度强烈地依赖 Γ 的浓度; 浸出液 pH 值在酸性至中性范围内时, 金的溶解速率并无明显变化, pH 值超过 10 之后溶金速度明显下降。

本文作者在考察了磨矿细度对浸出率影响的基础上, 从碘初始含量、碘与碘离子摩尔比和浸出液 pH 值 3 个影响因素着手, 研究碘化铵、碘化钾和碘化氢对金精矿中金浸出的影响。

2.1 磨矿细度对浸出率的影响

浸出试验条件如下: I_2 初始含量为 1%(相对于水的质量), 碘单质与碘化钾的摩尔比为 1:8, pH 值为 7, 液固比为 4:1, 搅拌速度为 900 r/min, 浸出时间为 4 h, 温度为 25 °C。试验结果见表 3。

表 3 不同磨矿细度浸出试验结果

Table 3 Leaching test results of different grinding fineness

Grinding time/min	Grinding fineness/%		Gold grade of residue/(g·t ⁻¹)	Gold extraction/%
	<44 μm	<74 μm		
—	63.95	44.97	19.76	67.40
5	99.18	80.49	10.40	82.84

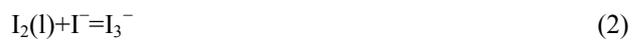
从表 3 看出, 金精矿直接浸出浸出率仅为 67.40%; 当磨矿细度粒径小于 74 μm 的颗粒占 99.18%、粒径小于 44 μm 的颗粒占 80.49%时, 浸出率为 82.84%, 与直接浸出相比, 浸出率提高了 15.44%。对于浸出来说, 矿石粒度越细越有利于有用矿物和浸出液相互接触并发生反应, 浸出率越高, 但是矿石细磨会增加生产成

本。因此, 本研究磨矿细度控制在粒径小于 74 μm 的颗粒占 99%。

2.2 碘初始含量对金浸出率的影响

矿石浸出时, 先在固-液界面上发生反应, 形成一层紧附矿粒表面的液层, 即扩散层。而后, 浸出剂和浸出产物必须穿过这个扩散层到达或者离开固-液界面。因此, 浸出液中与矿粒表面的浸出剂的浓度差是影响浸出速率的主要因素之一。因矿粒表面试剂浓度很小, 所以, 影响浸出速率的主要是浸出剂的初始浓度^[18]。

金在碘-碘化物溶液中溶解时发生的化学反应为:



阳极反应为



阴极反应为



总的反应为



根据热力学计算可知, 式(6)和(7)的标准电动势分别为-0.038 和-0.036 V, 可见碘化浸金反应在标准状态下不能自发进行。

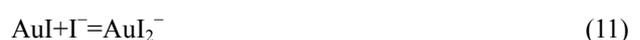
反应(6)和(7)的能斯特方程分别为

$$E = -0.038 + \frac{0.05917}{2} \lg \{ [\alpha(I_3^{-}) \times \alpha(\Gamma^{-})] / \alpha^2(AuI_2^{-}) \} \quad (8)$$

$$E = -0.036 + \frac{0.05917}{6} \lg \{ [\alpha^3(I_3^{-})] / [\alpha^2(AuI_4^{-}) \times \alpha(\Gamma^{-})] \} \quad (9)$$

式中: α 为不同离子的活度。

由于体系中存在过量的碘离子, 反应生成的 AuI_4^{-} 会迅速发生歧化反应, 生成碘化金, 进而又溶解在过量的碘化物中^[19]。



因此, 在碘化浸出时, 反应主要以方程(6)的方式进行。

由式(8)可知, 改变体系中 Γ 、 I_3^- 、 AuI_2^- 和 AuI_4^- 的浓度, 反应电动势可能变为正值, 反应即可自发进行。当体系中 Γ 浓度和金碘络合物离子浓度一定时, 浸金反应的电动势随着 I_3^- 浓度的增加而增大, 反应的吉布斯自由能随之减小, 反应进行的程度随之增大。而在碘-碘化物溶液中, 当 Γ 浓度一定时, I_3^- 浓度随着 I_2 用量的增加而增大($I_2 + \Gamma \rightleftharpoons I_3^-$)。因此, 在碘化浸金体系中, 金的浸出率随着 I_2 加入量的增加而增大。

试验条件如下: $n(I_2):n(\Gamma)=1:8$, 液固比为 4:1, pH 值为 7, 搅拌速度为 600 r/min, 时间为 4 h, 温度为 25 °C。 I_2 初始含量分别为 0.4%、0.6%、0.8%、1.0% 和 1.2%, 试验结果见图 2。

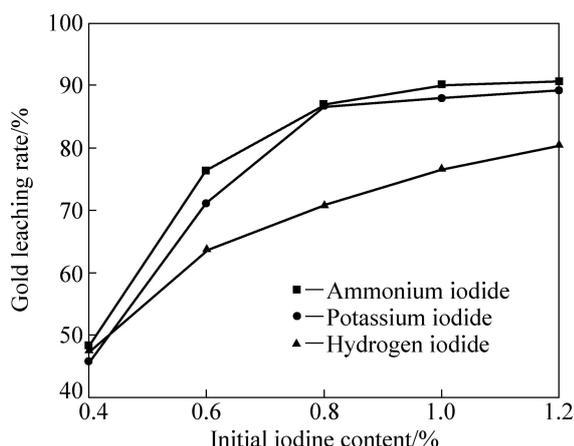


图 2 碘初始含量对金浸出率的影响

Fig. 2 Effect of initial iodine content on gold leaching rate

从图 2 可以看出, 不论选择何种碘化物, 金的浸出率都随着浸出液中 I_2 初始含量的增大而增加, 这与前述理论研究结果一致。当 I_2 含量增加到 1.0% 时, 使用碘化铵或碘化钾时金的浸出率几乎可达 90%, 之后继续增加 I_2 含量, 浸出率无明显变化。用氢碘酸浸出效果较差, 浸出率最高只达到 80%。

2.3 碘与碘离子摩尔比对金浸出率的影响

金的标准电位很高, 是一种极其稳定的元素, $Au^+ + e = Au$, $E^\ominus = 1.73$ V, 因此在浸出时必须加入配位剂。从式(8)可知, 当体系中 I_2 和金碘络合物浓度一定时, 浸金总反应的能斯特反应电动势随着 Γ 用量的增加而增大, 反应自由能随之减小, 反应进行的程度随之增大, 金的浸出率即随之升高。

试验条件如下: I_2 初始含量为 1%, 液固比为 4:1, pH 值为 7, 搅拌速度为 600 r/min, 时间为 4 h, 温度为 25 °C。碘与碘离子的摩尔比分别为 1:4、1:6、1:8、1:10 和 1:12。试验结果如图 3 所示。

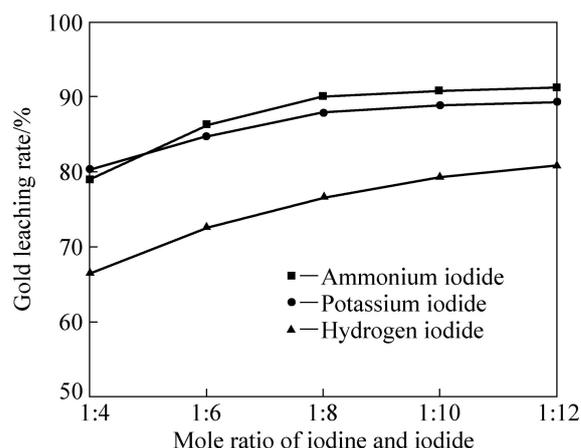


图 3 碘与碘离子的摩尔比对金浸出率的影响

Fig. 3 Effect of mole ratio of iodine and iodide on gold leaching rate

从图 3 可以看出, 固定 I_2 含量不变时, 不论选用何种碘化物, 金的浸出率随着浸金体系中碘化物用量的增加而升高, 这与之之前理论研究相符合。用碘化铵或碘化钾做络合剂, 当 $n(I_2):n(\Gamma)$ 达到 1:8 后反应基本达到平衡, 金的浸出率达 85% 以上, 之后, 继续增大碘化物用量, 浸出率变化不大。相同条件下, 使用氢碘酸浸金效果不佳。

2.4 浸出液 pH 值对金浸出率的影响

从 DAVIS 等^[20]绘制的 $Au-\Gamma-I_2-H_2O$ 体系中主要组分平衡浓度和 pH 值的关系图中可以看出: 当体系中初始金浓度为 0.1 mol/L、 Γ 浓度为 0.1 mol/L, I_2 浓度为 0.01 mol/L 时, 反应平衡后主要物质为 I_3^- 、 I_2 、 IO_3^- 和 AuI_2^- 。在 $pH < 9.5$ 时, I_3^- 是主要物种, AuI_2^- 的浓度主要受 I_3^- 的影响; 而在 $pH > 9.5$ 时, IO_3^- 成为溶液的主要组分, AuI_2^- 在 $pH > 10$ 时则失去稳定性。当 I_2 含量升高时, 体系中出现固体 AuI 。虽然 I_3^- 浓度增加, 但 AuI_2^- 浓度变化并不明显, 这说明 I_2 含量高时出现的 AuI 沉淀使金表明钝化, 降低了金的浸出率。这就说明碘化浸金不适合在碱性溶液中进行。

试验条件如下: I_2 初始含量为 1%, $n(I_2):n(\Gamma)=1:8$, 液固比为 4:1, 搅拌速度为 600 r/min, 时间为 4 h, 温度为 25 °C。pH 值分别为 4、5.5、7、8.5 和 10。试验结果见图 4。

从图 4 可以看出, $pH < 7$ 时, 不论选用何种碘化物, 金的浸出率都随着 pH 值的增大而升高; 在弱酸性至中性范围内, 金的浸出率达到较高水平; $pH > 8.5$ 之后, 浸出率明显下降, 这是因为碱性环境溶金速度下降, 同时 AuI_2^- 也失去了稳定性, 这跟前述理论研究

的碘化浸金不适于在碱性溶液中进行是一致的。同上两个条件试验一样,相同条件下,用氢碘酸作为络合物时金的浸出率相对较低。

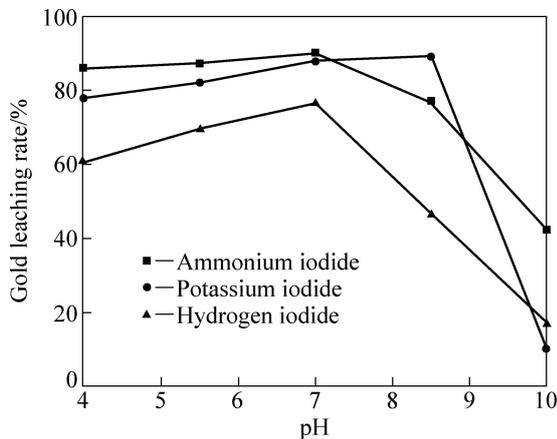


图4 pH值对金浸出率的影响

Fig. 4 Effect of pH value on gold leaching rate

2.5 不同碘化物浸金结果分析

从以上试验结果可知,用碘化铵或碘化钾做碘化浸出络合剂时,金的浸出率相近,均能达到90%左右。但是碘化铵是强酸弱碱盐,水解后溶液显酸性,浸出液pH值不容易控制,从而会影响金的浸出;碘化铵易潮解,露置空气中及见光析出碘而变黄。如果工业生产中使用时,由于化学性质不稳定碘化铵会分解释放出氨气而导致工厂工作环境变差。因此,不建议用碘化铵做金精矿碘化浸出络合剂。

使用氢碘酸做络合剂金的浸出率最高只有80%左右。这可能是由以下两方面原因造成的:1) 氢碘酸是一种强还原剂,有氧气存在时容易被氧化而游离出碘单质($4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$),使得浸金体系中 I^- 浓度降低, I_3^- 活性离子也随之减少,金的浸出率随之下降;2) 氢碘酸的沸点为 126.7°C ,容易挥发,在机械搅拌过程中损失严重,浸金体系中 I^- 浓度减少,不能和 I_2 形成合理配比产生 I_3^- ,因而影响了金的浸出。另外,氢碘酸具有强腐蚀性,其蒸气或烟对眼睛、皮肤、粘膜和呼吸道有强烈的刺激作用,故氢碘酸不适合用来做碘化浸出络合剂。

碘化钾是一种强电解质,其水溶液呈中性或微碱性,碘-碘化钾浸金体系无需调整pH值即为中性,简化了试验步骤;碘化钾化学性质较稳定,只在潮湿空气中微有吸湿性,不会对浸出造成太大的影响。

通过比较3种碘化物的化学性质和浸金效果,碘化钾最适合作金精矿碘化浸出络合剂。

3 结论

1) 不同碘化物对金精矿中金的浸出的影响不同。在碘初始含量为1%,碘单质与碘化物摩尔比为1:8,浸出液pH值为7,液固比为4:1,搅拌速度为600 r/min,浸出时间为4 h,温度为 25°C 的条件下,用碘化铵或碘化钾作为碘化浸金的络合剂,金的浸出率能达到90%左右。而用碘化氢作络合剂时金的浸出率仅有75%。

2) 对3种碘化物的浸金效果及化学性质进行比较,最终确定碘化钾为适宜的金精矿碘化浸出络合剂。

3) 碘化浸金适合在弱酸性至中性溶液范围内进行,不仅浸金效果好,而且有效减少了对设备的腐蚀。

4) 碘化浸金比氰化法浸出快,且药剂无毒,对环境无污染,是一种很有前途的环保型浸金方法。所用碘和碘化物虽然价格昂贵,但可以考虑通过循环使用来降低成本。

REFERENCES

- [1] 吕进云. 碘化浸金机理及工艺条件的研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江科技学院, 2010: 2-3.
LÜ Jin-yun. Study on the mechanism and technical conditions of iodine leaching of gold[D]. Harbin: Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2010: 2-3.
- [2] WILMOT J C, MILOSAVLJEVIC E B, SOLUJIC L, HENDRIX J L. Fate of cyanide in gold ores containing reduced sulphur minerals[C]//Processing of XXIV International Mineral Processing Congress. Beijing: Science Press, 2008: 2958-2964..
- [3] DAI X, JEFFREY M. The effect of sulfide minerals on the leaching of gold in aerated cyanide solutions[J]. Hydrometallurgy, 2006, 82: 118-125.
- [4] 玉涵, 胡显智. 氰化及非氰化提金方法综述[J]. 云南冶金, 2010, 39(3): 9-12.
YU Han, HU Xian-zhi. Review of gold-leaching technologies by cyanidation and non-cyanidation[J]. Yunnan Metallurgy, 2010, 39(3): 9-12.
- [5] 李桂春, 卢寿慈. 非氰化提金技术的发展[J]. 中国矿业, 2003, 12(3): 1-5.
LI Gui-chun, LU Shou-ci. The development of non-cyanidation gold lixiviating technology[J]. China Mining Magazine, 2003, 12(3): 1-5.
- [6] 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: 1158-1167.
- [7] SYED S. Recovery of gold from secondary sources—A

- review[J]. Hydrometallurgy, 2012, 115/116: 30-51.
- [8] QI P H, HISKEY J B. Dissolution kinetics of gold in iodide solutions[J]. Hydrometallurgy, 1991, 27: 47-62.
- [9] QI P H, HISKEY J B. Electrochemical behavior of gold in iodide solutions[J]. Hydrometallurgy, 1993, 32: 161-179.
- [10] ANGELIDIS T N, KYDROS KA, MATIS K A. A fundamental rotating disk study of gold dissolution in iodine-iodide solutions[J]. Hydrometallurgy, 1993, 34: 49-64.
- [11] BAGHALHA M. The leaching kinetics of an oxide gold ore with iodide/iodine solutions[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113: 42-50.
- [12] 李桂春, 卢寿慈. 碘化浸金试验研究[J]. 中国矿业, 2004, 13(7): 66-68.
LI Gui-chun, LU Shou-ci. Experimental investigation for iodine leaching of gold[J]. China Mining Magazine, 2004, 13(7):66-68.
- [13] 李桂春, 卢寿慈. 碘法浸金的研究 [J]. 矿冶工程, 2003, 23(6): 53-55.
LI Gui-chun, LU Shou-ci. Research on iodine leaching of gold[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23(6): 53-55.
- [14] 李桂春, 吕进云. 降低碘化浸金碘用量的途径[J]. 黑龙江科技学院学报, 2009, 19(6): 417-419.
LI Gui-chun, LÜ Jin-yun. Methods of reduce iodine dosage in iodide leaching of gold[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology, 2009, 19(6): 417-419.
- [15] 李桂春, 纪守峰, 王会平. 碘化浸金时从浸出液中提金及碘再生方法研究[J]. 矿冶工程, 2006, 26(3): 42-45.
LI Gui-chun, JI Shou-feng, WANG Hui-ping. Research of cementing gold out from iodide leaching liquor and recovering of iodide liquor[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006, 26(3): 42-45.
- [16] 方兆珩. 浸出[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 20-22.
FANG Zhao-yan. Leaching[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2007: 20-22.
- [17] DAVIS A. Gold dissolution in iodide electrolytes[J]. Hydrometallurgy, 1991, 26: 163-177.
- [18] 《浸矿技术》编委会. 浸矿技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1994: 113.
Editorial Committee of *Leaching Technology*. Leaching technology[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1994: 113.
- [19] 曹永吉. 关于应用碘法回收金的探讨[J]. 贵金属, 1989, 10(3): 8-12.
CAO Yong-ji. A method for recovery of gold with iodine[J]. Precious Metals, 1989, 10(3): 8-12.
- [20] DAVIS A, TRAN T, YOUNG D R. Solution chemistry of iodide leaching of gold[J]. Hydrometallurgy, 1993, 32: 143-159.

(编辑 何学锋)