



富贵锑控电位氯化浸出选择性分离贱金属

刘伟锋, 刘好男, 孙百奇, 陈霖, 张杜超, 杨天足

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要:为实现从富贵锑中富集提取金的目的, 提出采用控电位氯化浸出方法选择性分离富贵锑中贱金属。详细考察了各因素对贱金属浸出率的影响, 查明了最优条件下贵金属的溶解行为, 采用富贵锑粉置换回收浸出液中的贵金属。结果表明: 提高盐酸浓度、增加液固比、提高反应温度和减小双氧水的加入速度均可以提高贱金属的浸出率; 但增大双氧水过量系数会导致金属氧化沉淀。在最优条件下, 铜、镍、锑和铅的浸出率均大于 99.0%, 金和银的浸出率分别为 0.16% 和 84.40%, 浸出渣中金含量达到 96.0%。浸出液冷却结晶过程会析出氯化铅, 金和银的置换率均达到 99.0% 以上。该方法实现了富贵锑中贱金属有效分离和金高效富集的双重目的。

关键词: 富贵锑; 氯化浸出; 控电位; 贱金属; 金

文章编号: 1004-0609(2019)-02-0396-08

中图分类号: TF818

文献标志码: A

地球化学研究表明, 在内生金矿床的形成过程中, 金易与砷和锑等特征元素共同迁移和富集^[1], 但它们的共存却导致了此类金矿极难选冶的问题, 其中, 锑金矿就是一种典型的提取金和锑的重要资源, 由于锑金矿中金与锑矿物致密共生^[2], 所以必须采用火法冶炼才能分别回收金和锑^[3]。

锑金精矿处理工艺主要有中国的鼓风炉挥发熔炼工艺^[4]和俄罗斯的电炉熔炼工艺^[5]。在鼓风炉熔炼过程中, 大部分锑以锑氧形式挥发, 锑氧再经过还原熔炼和火法精炼产出精锑, 少量锑被还原后以贵锑形式产出, 贵锑进一步吹炼使金富集在富贵锑中。俄罗斯的电炉熔炼工艺则是锑金精矿在电炉中还原熔炼产出粗锑, 粗锑吹炼使大部分锑挥发产出锑氧, 并使金富集在富贵锑中。所以, 锑金精矿冶炼的中间产物富贵锑是提取金的重要原料。

富贵锑通常采用电解工艺处理, 该工艺已在湖南辰州矿业股份有限公司应用五十余年^[6], 即富贵锑首先熔铸成阳极板, 然后置于氟硅酸体系中电解精炼, 使金富集在阳极泥中, 阳极泥再经过硝酸浸煮、坩埚熔炼和马弗炉吹炼得到合质金。近年来, 随着锑金精矿中杂质金属含量的上升, 这些杂质进一步富集在富贵锑中, 使得原有的富贵锑电解工艺存在处理时间长、环境污染严重和金属回收率低的缺点^[7], 已经成为原

有电解工艺正常运行的“瓶颈”。

为实现从富贵锑中富集提取金的目的, 提出采用控电位氯化浸出工艺选择性分离富贵锑中贱金属, 即富贵锑磨细后在盐酸体系中加入双氧水控电位氧化浸出, 使锑、铅、铜和镍等贱金属氧化溶解, 使金和银富集在浸出渣中, 浸出液经过冷却结晶析出氯化铅, 冷却后液经中和水解依次回收锑、铜和镍, 浸出渣进一步提纯产出四九金^[8]。本文详细考察了盐酸浓度、液固比、温度、双氧水过量系数和双氧水加入速度对电位和贱金属浸出率的影响, 实现了贱金属有效脱除和贵金属高效富集的目的, 本研究为控电位选择性分离技术的发展提供了有益的指导。

1 实验

1.1 原料

实验原料是锑金矿鼓风炉熔炼过程产出的富贵锑, 是提取金的重要原料, 富贵锑经过磨矿并筛分, 以保证 100% 通过孔径为 74 μm 的标准筛, 其主要成分是见表 1。

实验用盐酸 (HCl , $w(\text{HCl}) \geq 36.5\%$) 和双氧水 (H_2O_2 , $w(\text{H}_2\text{O}_2) \geq 30.0\%$) 均为分析纯。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51404296); 中国博士后科学基金面上资助项目(2016M602427)

收稿日期: 2018-01-16; **修订日期:** 2018-04-10

通信作者: 陈霖, 副教授, 博士; 电话: 15111045540; E-mail: chenlin0210@csu.edu.cn

富贵锑的 XRD 谱见图 1。从图 1 可以看出, 富贵锑中锑、铅、铜和镍主要以金属单质和合金两种形态存在。

富贵锑的 SEM 像和 EDS 谱见图 2, 富贵锑的 SEM

表 1 富贵锑的主要化学成分

Table 1 Compositions of noble antimony (mass fraction,%)					
Au	Ag	Sb	Cu	Pb	Ni
1.25	0.25	51.32	18.84	13.68	4.34

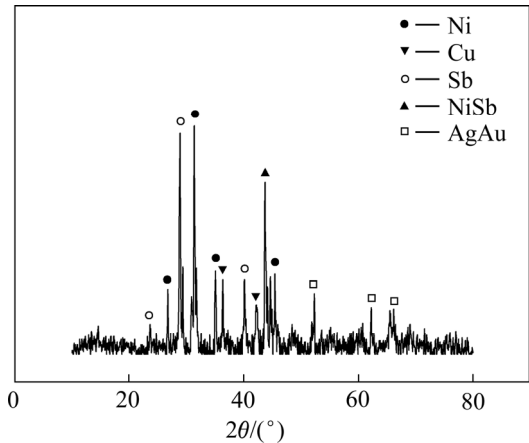


图 1 富贵锑的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of noble antimony

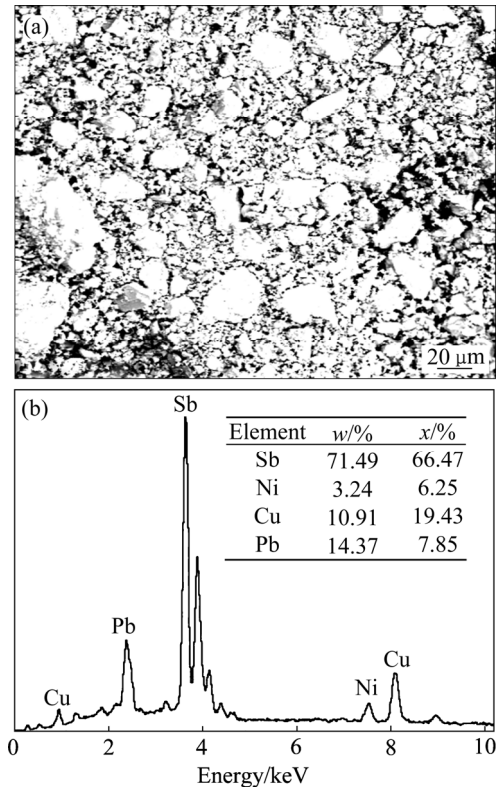


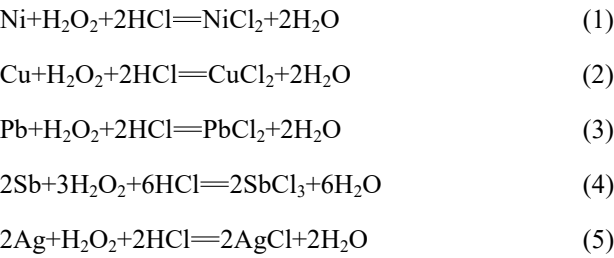
图 2 富贵锑的 SEM 像和 EDS 谱
Fig. 2 SEM image(a) and EDS spectrum(b) of noble antimony

像很亮, 说明原料反光具有明显的金属光泽, 与 XRD 的结果相吻合, 元素都是以金属单质或合金形式存在。

1.2 控电位氧化浸出原理与实验方法

1.2.1 原理

在盐酸溶液中加入双氧水控电位氧化浸出, 使贱金属锑、铅、铜和镍等氧化溶解进入浸出液, 使银氧化为氯化银并与金同时富集进入浸出渣, 实现贵贱金属的初步分离。控电位氯化浸出过程发生的化学反应如下:



根据反应式(1)~(5)计算出的盐酸和双氧水用量为理论量。

1.2.2 实验方法

控电位氯化浸出富贵锑的实验在 500 mL 的三角烧杯中进行。三角烧杯置于配备有磁力搅拌器的恒温水浴锅中, 并配有电位计测定溶液电位。将选定浓度的盐酸溶液转移至三角烧杯中, 并加热到指定温度, 开启搅拌, 依据选定的液固比加入定量的富贵锑粉末, 采用保鲜膜密封, 反应一段时间溶解后, 检测溶液电位并通过恒流泵以一定速度加入一定量的双氧水进行氯化浸出, 反应结束后检测电位, 后经真空抽滤, 实现液固分离。溶液量取体积, 沉淀物依次用浓度 4.0 mol/L 的盐酸溶液和温度 95 °C 的热水洗涤后烘干称重。实验过程中所使用电位计带有橡皮塞, 因此在测量电位过程中烧杯口均处于密封状态。金属浸出率是各金属的溶解量占总金属量的质量分数, 按式(6)计算:

$$L_{\text{Me}} = \left(1 - \frac{m_{\text{residue}} \times w_{\text{residue}}}{m_{\text{material}} \times w_{\text{material}}} \right) \times 100\%$$

(6)

式中: L_{Me} 为金属浸出率, %; m_{material} 和 m_{residue} 分别为原料和浸出渣的质量, g; w_{material} 和 w_{residue} 分别为原料和浸出渣中的金属含量(质量分数), %。

1.3 分析检测与表征

固体样品用王水溶解后采用 ICP-AES 分析仪测定金属含量(美国热电公司 IRIS Interprid III XRS 型电感耦合等离子体发射光谱仪), 固体样品中金和银含量用火法试金方法测定。固体样品的物相采用 XRD 衍射

仪识别(日本理学的 TTRAX-3 型, 相应的测试电压为 40 kV, 测试电流为 250 mA, 扫描条件为 10 (°)/min)。固体样品的形貌采用 SEM 表征 (Japan Jeol JSM-6360LV instrument operating at 20 kV)。

溶液电位采用电位计监测, 以梅特勒公司生产的 MT320-SpH 计为显示仪, 以铂电极作工作电极, 甘汞电极作参比电极, 溶液中金属离子混合电位是显示电位与甘汞电极电位之和, 其按照式(7)计算:

$$\varphi_T = \varphi_A + \varphi_R \quad (7)$$

式中: φ_T 为溶液真实电位; φ_A 为电位计显示电位; φ_R 为不同温度下甘汞电极的电位, 本文中所有电位均为电位计显示电位(φ_A)。

2 结果与讨论

本研究详细考察了盐酸浓度、液固比、温度、双氧水过量系数和双氧水加入速度等因素对控电位浸出过程中溶液电位和金属浸出率的影响。

2.1 盐酸浓度的影响

合适的盐酸浓度有利于提高富贵锑中贱金属的分离效果^[9]。初始条件: 富贵锑 20 g、液固比(L/S)为 6:1、双氧水过量系数 1.15 倍、双氧水加入速度 0.5 mL/min、温度 80 °C 和时间 2 h, 考察了盐酸浓度对溶液电位和金属浸出率的影响, 结果见图 3。

由图 3(a)可以看出, 随着盐酸浓度的增加, 富贵锑的溶解电位缓慢降低, 而溶液的氧化电位则缓慢增加, 说明提高盐酸浓度有利于促进控电位氧化浸出过程达到平衡。

由图 3(b)可知, 随着盐酸浓度的提高, 铜和镍的浸出率变化较小, 而锑和铅的浸出率逐渐升高, 而渣率则逐渐降低然后保持不变。当盐酸浓度由 3.5 mol/L 增加至 5.5 mol/L 时, 渣率由 40.0% 迅速降低至 1.5% 左右, 锑和铅的浸出率分别由 50.0% 和 35.0% 提高至 99.0%, 铜和镍的浸出率始终维持在 99.0%。继续增加盐酸浓度, 渣率始终维持在 1.5% 左右, 各金属浸出率均在 99.0% 以上。结合金属浸出率和渣率可知, 盐酸浓度对锑和铅的浸出率影响较大, 主要是由于较低酸度(<5.5 mol/L)下反应产物三氯化锑容易水解生成氯氧锑沉淀, 而且较低酸度下铅氧化为氯化铅的过程不彻底, 使得锑和铅的浸出率低; 相对应地, 渣率的增加较为明显。

根据反应式(1)~(5)计算得到, 理论上需要的盐酸

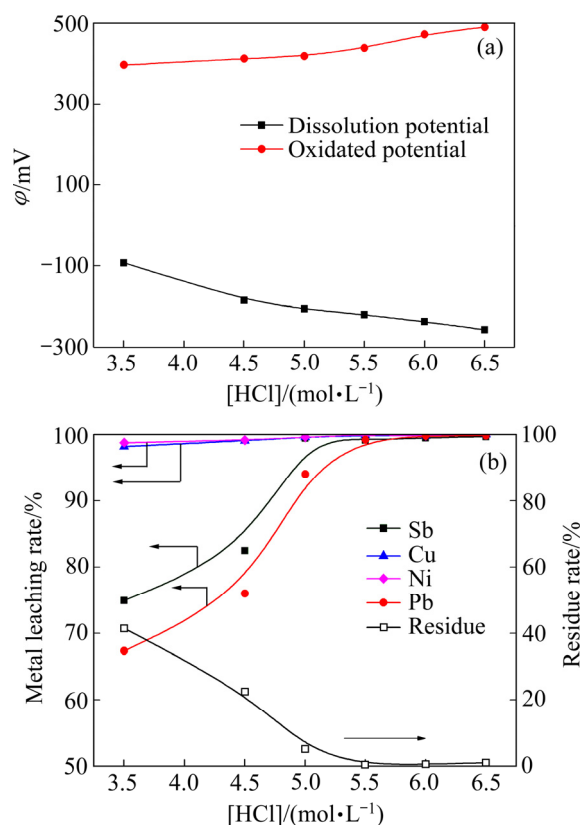


图3 盐酸浓度对浸出过程的影响

Fig. 3 Effect of HCl concentration on leaching process: (a) Potential; (b) Metal leaching rate

浓度为 4.0 mol/L, 为了防止三氯化锑的水解, 文献[10]介绍要求过量的盐酸浓度最少为 1.5 mol/L, 即总的盐酸浓度需要保持在 5.5 mol/L 以上。另外, 由于氯化银又会与氯离子生成配合物溶解^[11], 且银浓度呈现随着氯离子浓度增加逐渐增加的趋势。因此, 综合考虑金属浸出率、盐酸消耗量和后续溶液中金属回收, 选择最佳盐酸浓度为 5.5 mol/L。

2.2 液固比的影响

液固比是溶液体积(mL)与富贵锑质量(g)之比。初始条件: 富贵锑 20 g、盐酸浓度为 5.5 mol/L、双氧水过量系数 1.15 倍、双氧水加入速度 0.5 mL/min、温度 80 °C 和时间 2 h, 考察了液固比对溶液电位和金属浸出率的影响, 结果见图 4。

从图 4(a)可以看出, 当富贵锑加入盐酸溶液后溶解电位始终保持在 -175~-200 mV, 随着液固比的增大, 终点电位则逐渐增加, 其与金属浸出率的变化是完全一致的。

由图 4(b)可以看出, 随着液固比的增大, 铜和镍的浸出率始终维持不变, 锑和铅的浸出率先增加后降

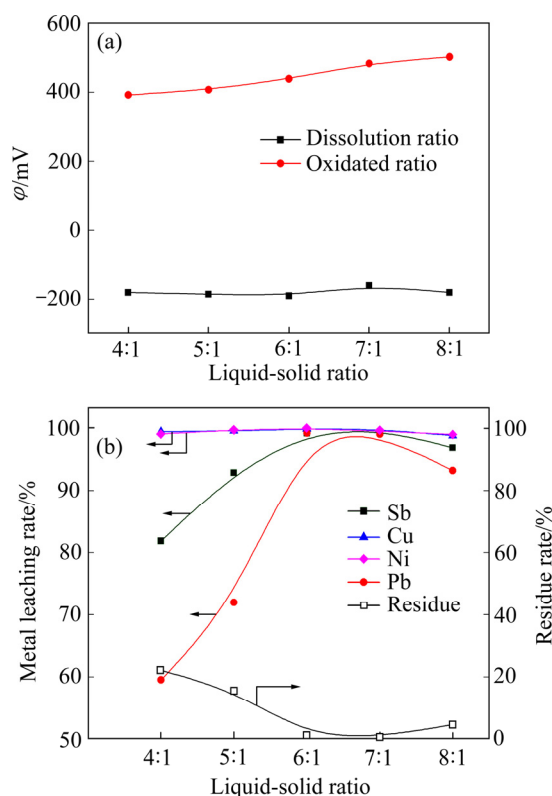


图 4 液固比对浸出过程的影响

Fig. 4 Effect of liquid-solid ratio on leaching process: (a) Potential; (b) Metal leaching rate

低, 相对地渣率先降低后增加。当液固比由 4:1 增大至 6:1 时, 铜和镍的浸出率始终维持在 99.0%, 而锑和铅的浸出率分别由 70.5% 和 30.3% 提高至 99.0%, 相对地渣率由 20.0% 降低至 1.5% 左右, 继续增加液固比, 锑浸出率有所下降, 原因是 Sb(III) 被氧化为 Sb(V), 而 Sb(V) 在此酸度下会发生水解进入浸出渣^[12], 进而导致浸出率下降, 对应地渣率有所上升。所以, 为了减小盐酸消耗, 选择液固比为 6/1 是合理的。

2.3 温度的影响

提高反应温度有利于促进化学反应进行。初始条件: 富贵锑 20 g、盐酸浓度为 5.5 mol/L、液固比 6:1、双氧水过量系数 1.15 倍、双氧水加入速度 0.5 mL/min 和时间 2 h, 考察了温度对溶液电位和金属浸出率的影响, 结果见图 5。

从图 5(a)可以看出, 升高反应温度, 当富贵锑加入盐酸溶液后溶解电位逐渐降低, 并最终保持在 -200 mV 左右, 说明富贵锑在高温溶解过程中更容易达到平衡。而温度升高后终点电位先是急剧增加, 然后保持在 450 mV 左右。

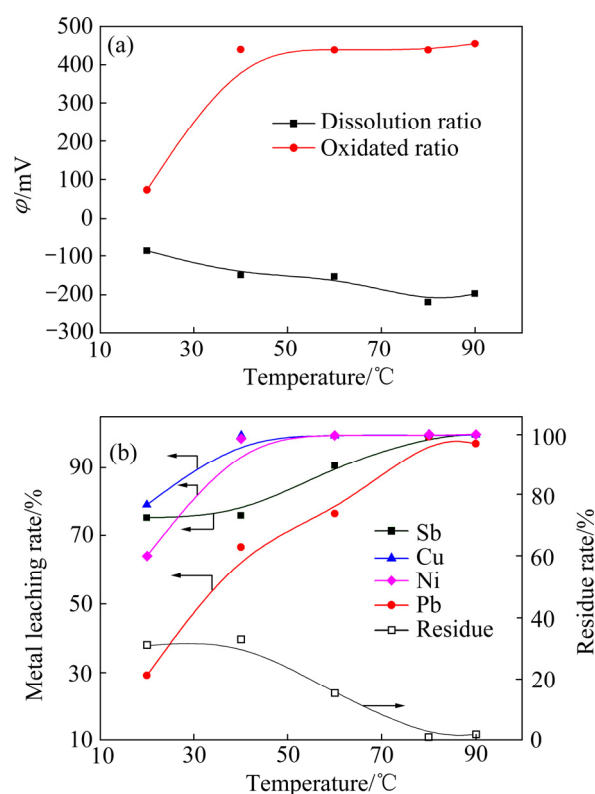


图 5 温度对浸出过程的影响

Fig. 5 Effect of temperature on leaching process: (a) Potential; (b) Metal leaching rate

由图 5(b)可以看出, 随着温度的升高, 金属浸出率逐渐增加, 渣率逐渐减小。当温度不小于 40 °C 时, 铜和镍的浸出率均达到 99.0% 以上, 说明富贵锑中的铜和镍非常容易氧化溶解; 而只有温度达到 80 °C 时, 锑和铅的浸出率才能同时达到 99.0%, 此时渣率降低至 1.5% 左右, 说明温度对锑和铅的氧化溶解过程影响较大; 当温度达到 90 °C 时, 铅的浸出率略有降低, 这是由于双氧水的反应活性受温度影响较大^[13], 随着温度的升高, 反应活性逐渐增大, 但是温度过高容易导致双氧水分解, 降低其使用效率。同时由于反应温度升高容易引起溶液挥发, 所以选择最佳温度为 80 °C。

2.4 双氧水过量系数的影响

溶液电位的调节是通过控制双氧水过量系数实现的。初始条件: 富贵锑 20 g、盐酸浓度为 5.5 mol/L、液固比 6:1、温度 80 °C、双氧水加入速度 0.5 mL/min 和时间 2 h, 考察了双氧水过量系数对溶液电位和金属浸出率的影响, 结果见图 6。

从图 6(a)可以看出, 当富贵锑加入盐酸溶液后, 溶解电位始终保持在 -200 mV 左右, 随着双氧水过量系数的增加, 终点电位显著增加, 尤其是双氧水过量

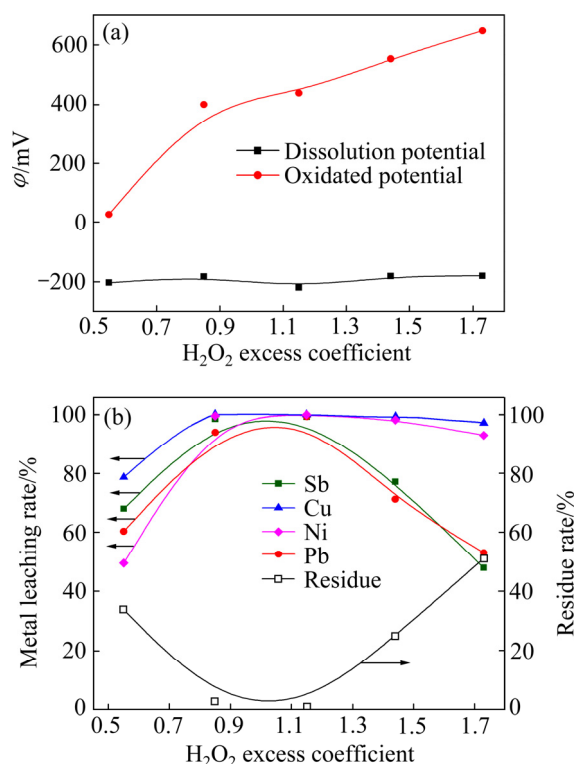


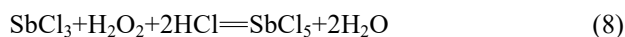
图6 双氧水过量系数对浸出过程的影响

Fig. 6 Effect of H₂O₂ excess coefficient on leaching process:

(a) Potential; (b) Metal leaching rate

系数为 1.15 时, 氧化电位已经增加至 450 mV, 继续增加双氧水用量, 则氧化电位继续增大。

由图 6(b)可以看出, 随着双氧水过量系数的增加, 金属浸出率先增加后降低, 相反, 渣率则先急剧降低后急剧增加。当双氧水过量系数由 0.55 增加至 0.85 时, 铜和镍的浸出率均大于 99.0%, 渣率由 35.0% 降低至 3.0%; 继续增加双氧水过量系数至 1.15 时, 锑和铅的浸出率才增加至 99.0% 以上, 渣率继续降低至 1.5%; 继续增大双氧水的过量系数, 各金属浸出率均有所降低, 其中锑和铅的浸出率降低幅度较大, 相对应的渣率则急剧增大。结合图 6(a)所示的氧化电位变化及式(7)计算可知, 当显示电位 ϕ_A 为 550 mV 时, 真实电位 ϕ_T 已经达到 750 mV 以上, 经查明三价锑氧化为五价锑的标准电极电位为 750 mV, 故在盐酸体系中 Sb(III) 可以被双氧水氧化成 Sb(V)^[15], 发生的化学反应见式(8):



由于反应过程消耗盐酸, 导致溶液中盐酸浓度降低, 使得五价锑发生水解, 同时铅、铜和镍也会部分夹杂进入水解沉淀物, 进而导致这些金属的浸出率有

所降低。这说明加入过多的双氧水不利于提高金属浸出率, 为了使得富贵锑控电位氧化过程有效控制, 采用控制电位方式控制双氧水的加入量, 选择显示电位为 450 mV 比较合理。

2.5 双氧水加入速度的影响

由于受反应速度的限制, 控制合理的双氧水加入速度是非常重要的。初始条件: 富贵锑 20 g、盐酸浓度为 5.5 mol/L、液固比 6:1、温度 80 °C、溶液电位 450 mV、双氧水过量系数 1.15 和时间 2 h, 考察了双氧水加入速度对溶液电位和金属浸出率的影响, 其结果见图 7。

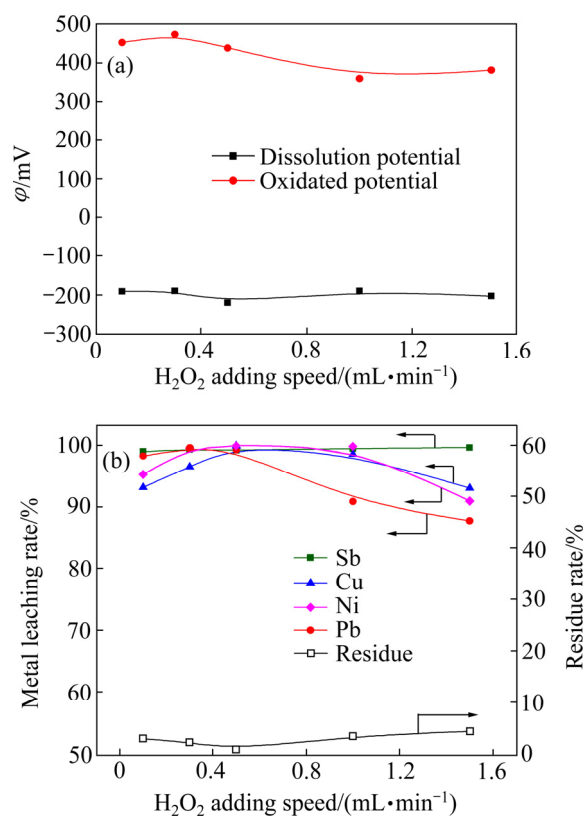


图7 双氧水加入速度对浸出过程的影响

Fig. 7 Effect of adding rate of H₂O₂ on leaching process: (a)

(a) Potential; (b) Metal leaching rate

从图 7(a)可以看出, 当富贵锑加入盐酸溶液后溶解电位始终保持在 -200 mV 左右, 随着双氧水加入速度的增加, 终点电位缓慢降低, 当双氧水加入速度达到 1.0 mL/min 时, 氧化电位明显降低至 350 mV, 说明双氧水加入速度过快, 不利于反应过程达到最佳效果。

由图 7(b)可以看出, 随着双氧水加入速度的增加, 铜、镍和锑的浸出率始终保持在 99.0% 以上, 而铅的浸出率则逐渐降低, 当双氧水加入速度由 0.5 mL/min

提高至 1.0 mL/min 时, 铅浸出率由 99.0%降低至 88.0%, 相对应地渣率则由 1.5%提高至 5.0%, 说明双氧水加入速度对铜、镍和锑浸出率的影响较小, 而对铅则有着非常明显的影响。究其原因, 可能是增加双氧水加入速度后, 部分双氧水未反应就已经分解, 导致氧化不完全, 进而致使铅浸出率下降。这也从侧面反映了富贵锑中的铅比其他金属更难氧化。综上所述, 选择双氧水加入速度 0.5mL/min 为最优条件。

2.6 最优条件

确定了富贵锑控电位氯化浸出的最优条件如下: 盐酸浓度 5.5 mol/L, 液固比 6:1, 温度 80 ℃, 溶液电位 450 mV, 双氧水加入速度 0.5 mL/min(盐酸溶液总体积 120 mL)。在最优条件下进行了 100 g 级的扩大试验, 浸出渣产率为 1.30%, 铜、镍、锑和铅的浸出率均大于 99.0%以上, 浸出渣的化学成分见表 2。

由表 2 可以看出, 浸出渣中锑、铜和镍的含量均小于 0.01%, 相对应地这三种金属在浸出液中浓度较高, 仍然有少量铅残留在浸出渣中。金和银进入浸出渣中的含量分别为 99.84%和 15.6%, 说明在控电位氯化浸出过程中金会富集进入浸出渣, 而大部分银则会溶解进入浸出液。浸出渣的 XRD 谱见图 8。

表 2 浸出渣及浸出液中的金属成分

Table 2 Compositions of residue and leachate		
Element	Residue rate/%	Leachate concentration/(g·L ⁻¹)
Au	96.00	0.003
Ag	3.00	0.28
Sb	<0.01	71.85
Cu	<0.01	26.74
Pb	1.15	3.54
Ni	<0.01	6.17

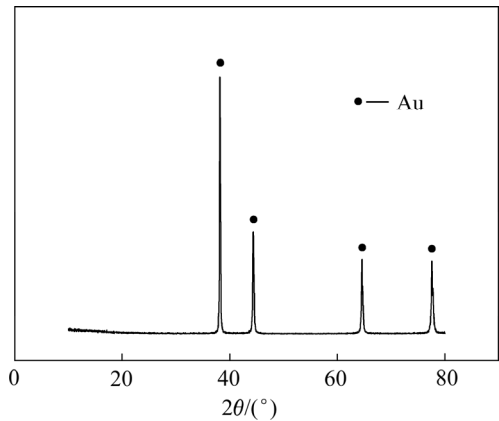


图 8 浸出渣的 XRD 谱
Fig. 8 XRD pattern of leaching residue

由图 8 可以看出, 浸出渣中主要物相为单质金, 未观测到银、锑、铅、铜和镍的对应物相, 可能是由于这些金属的含量太低的原因。

2.7 浸出液冷却结晶析出氯化铅

对比分析表 2 中浸出渣和浸出液主要成分, 由表 2 可以看出, 在控电位氯化浸出过程中, 虽然大部分铅氧化为氯化铅后溶解, 但是由于氯化铅溶解度随着温度降低而逐渐降低, 导致氯化铅结晶析出。氯化铅在不同温度下的溶解度见表 3。

浸出液在冷却过程析出氯化铅(渣)晶体, 其主要成分见表 4。

表 3 氯化铅在不同温度下的溶解度

Table 3 Solubility of PbCl ₂ at different temperatures						
0 ℃	15 ℃	25 ℃	45 ℃	65 ℃	80 ℃	100 ℃
0.64	0.91	1.05	1.55	2.08	2.54	3.20

表 4 氯化铅渣的化学成分

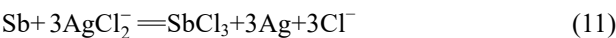
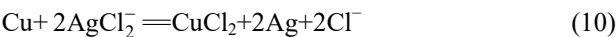
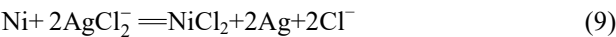
Table 4 Compositions of PbCl ₂ residue (mass fraction, %)					
Au ¹⁾	Ag ¹⁾	Pb	Sb	Cu	Ni
22.0	800.0	64.52	<0.01	<0.01	<0.01

1) g/t

由于浸出液冷却时氯化铅结晶析出, 所以浸出液中铅的浓度降低至 3.54 g/L。由表 4 可以看出, 浸出液中溶解的金和银会部分析出^[16], 氯化铅渣中金和银的含量分别 22.0 g/t、800.0 g/t。

2.8 浸出液置换回收银

对比表 1 和 2 可以看出, 浸出渣中金和银的质量比为 32, 明显大于富贵锑中金和银的质量比 5, 主要是控电位氯化浸出过程大部分银溶解进入浸出液, 所以提出从浸出液中用置换法回收银和金。利用富贵锑还原浸出液中的银氯配合离子, 还原渣再返回控电位氯化浸出过程, 还原过程发生的化学反应如下:



还原条件: 浸出液 200 mL、富贵锑粉用量 2 g, 温度 80 ℃和时间 2 h, 溶液中金浓度由 3 mg/L 降低至 0.03 mg/L 以下, 金还原率达到 99.0%, 溶液中银浓度由 280 mg/L 降低至 1.40 mg/L, 银的还原率达到

99.5%，说明采用富贵锑粉还原回收溶液中的金和银是可行的。还原后液再加入烧碱控制不同的 pH 值分别回收锑、铜和镍。

3 结论

1) 确定了富贵锑控电位氯化浸出过程最优条件如下：盐酸浓度为 5.5 mol/L，液固比 6:1，温度 80 ℃，溶液电位 450 mV，双氧水加入速度 0.5 mL/min(盐酸溶液总体积 120 mL)。浸出过程渣率为 1.30%，铜、镍、锑和铅的浸出率均大于 99.0%，金和银的浸出率分别为 0.16%和 84.40%，浸出渣中金含量达到 96.0%，实现了富贵锑中贱金属有效分离和金高效富集双重目的。

2) 提高盐酸浓度、增加液固比、提高反应温度和减小双氧水加入速度均可以提高贱金属浸出率，增强贱金属分离效果。增加盐酸浓度有利于防止锑的水解沉淀，适当增大液固比有利于贱金属的溶解，提高反应温度可以增强双氧水的利用效率，减小双氧水加入速度可以减缓双氧水的分解；过度增大双氧水过量系数会导致贱金属氧化沉淀，所以必须通过电位控制双氧水过量系数。

3) 浸出液冷却结晶过程会析出氯化铅，同时有少量金和银随氯化铅同时析出，氯化铅渣中铅、金和银的含量分别为 64.52%、22.0 g/t 和 800 g/t；向浸出液中加入富贵锑粉置换可以有效回收贵金属，金和银的置换率均大于 99.0%。

REFERENCES

- [1] 王永磊, 徐 珏, 张长青. 中国锑矿成矿规律概要[J]. 地质学报, 2014, 88(12): 2208–2215.
WANG Yong-lei, XU Yu, ZHANG Chang-qing. A summary of the ore-forming rules in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(12): 2208–2215.
- [2] 杨天足. 贵金属冶金及产品深加工[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 210–248.
YANG Tian-zu. Precious metals and products processing[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 210–248.
- [3] LIU Wei-feng, DENG Xun-bo, RAO Shuai, YANG Tian-zu, CHEN Lin, ZHANG Du-chao. Selection on the process of enriching gold by smelting from refractory gold ores[C]// Characterization of Minerals, Metals and Materials 2017. Berlin: Springer International Publishing, 2017: 481–488.
- [4] 赵天从. 锑[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- ZHAO Tian-cong. Antimony[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987.
- [5] CORBY G A. The metallurgy of antimony[J]. Chemie der Erde-Geochemistry, 2012, 72(S4): s3–s8.
- [6] LIU Wei-feng, YANG Tian-zu, JIANG Ming-xi, LIU Wei, DOU Ai-chun. Improvements on the process of gold-antimony concentrate smelting in China[C]// TMS 2008 Annual Meeting and Exhibition. San Diego, CA: Wiley, 2008: 121–128.
- [7] 刘伟锋. 控电位选择性氯化分离贵锑中贵贱金属的工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006.
LIU Wei-feng. Selective chlorination of controlled potential for separation of precious metals and base metals from the gold-antimony alloy[D]. Changsha: Central South University, 2006.
- [8] 刘伟锋, 孙百奇, 刘亮强, 张杜超, 杨天足, 陈 霖. 一种富贵锑控电位分离并回收贱金属的方法: 中国, 201710728018.7[P]. 2017–08–23.
LIU Wei-feng, SUN Bai-qi, LIU Liang-qiang, ZHANG Du-chao, YANG Tian-zu, CHEN Lin. A method for separation and recovery of base metals from rich antimony potential: China, 201710728018.7[P]. 2017–08–23.
- [9] LIU Wei-feng, RAO Shuai, WANG Wen-yao, YANG Tian-zu, CHEN Lin, ZHANG Du-chao. Selective leaching of cobalt and iron from cobalt white alloy in sulfuric acid solution with catalyst[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 141: 8–14.
- [10] 郑国渠, 黄荣斌, 潘 勇. 含氟三氯化锑溶液中和水解产物的物相[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(8): 1278–1282.
ZHENG Guo-qu, HUANG Rong-bin, PAN Yong. Phases of antimony trichloride solution containing fluorine neutralization-hydrolysis products[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(8): 1278–1282.
- [11] TIAN Qing-hua, WANG Heng-li, XIN Yun-tao, LI Dong, GUO Xue-yi. Ozonation leaching of a complex sulfidic antimony ore in hydrochloric acid solution[J]. Hydrometallurgy, 2016, 159(1): 126–131.
- [12] LIU Wei-feng, YANG Tian-zu, XIA Xing. Behavior of silver and lead in the selective chlorination leaching process of gold-antimony alloy[J]. Transaction of Nonferrous metals Society of China. 2010, 20(2): 321–329.
- [13] 郑国渠, 支 波, 陈进中. 五氯化锑的水解过程[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(9): 1628–1633.
ZHENG Guo-qu, ZHI Bo, CHEN Jin-zhong. Hydrolysis process of antimony pentachloride[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(9): 1628–1633.
- [14] 洪东峰, 隋述会, 吴文辉. PP 生产中工况条件对催化剂活性多因素影响的影响面模型[J]. 石油学报(石油加工), 2014, 30(3): 522–526.
HONG Dong-feng, SUI Shu-hui, WU Wen-hui. Response

- surface model of multi-factors of conditions affecting catalytic activity of catalyst in polypropylene production[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2014, 30(3): 522–526.
- [15] 朱元保, 沈子琛, 张传福. 电化学数据手册[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1985: 135–164.
- ZHU Yuan-bao, SHEN Zi-chen, ZHANG Chuan-fu. *Electrochemical data manual*[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1985: 135–164.
- [16] TIAN Qing-hua, XIN Yun-tao, YANG Li, WANG Xue-hai, GUO Xue-yi. Theoretical simulation and experimental study of hydrolysis separation of SbCl_3 in complexation-precipitation system[J]. *Transaction of Nonferrous metals Society of China*, 2016, 26(8): 2746–2753.

Selectively separating base metals from noble antimony by chlorination leaching with controlling potential

LIU Wei-feng, LIU Hao-nan, SUN Bai-qi, CHEN Lin, ZHANG Du-chao, YANG Tian-zu

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to enrich gold from noble antimony, chlorination leaching with controlling potential was proposed to selectively separate base metals from noble antimony. The effects of various factors on the leaching rate of base metals were investigated. The precious metals in leachate were replaced by noble antimony. And the optimal conditions were gotten. The results show that increasing the concentration of HCl , the liquid-solid ratio and reaction temperature, and decreasing the adding rate of H_2O_2 are helpful for the base metal leaching. However, increasing the excess coefficient of H_2O_2 can lead to the metal oxidizing sedimentation. Under the optimal conditions, the leaching rates of Cu, Ni, Sb and Pb reach more than 99%, respectively, the leaching rates of gold and silver are 0.16% and 84.40%, respectively, and the content of gold in residue is 96.0%. PbCl_2 precipitated after leaching solution cools and the replacement rate of gold and silver reaches more than 99.0%. The method achieves the dual purpose that effectively separating of base metals and enriching gold from noble antimony.

Key words: noble antimony; chlorination leaching; controlling potential; base metal; gold

Foundation item: Project(51404296) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2016M60247) supported by the Postdoctoral Science Foundation of China

Received date: 2018-01-16; **Accepted date:** 2018-04-10

Corresponding author: CHEN Lin; Tel: +86-15111045540; E-mail: chenlin0210@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)