



复杂金精矿铁硫酸溶渣控电位 氯化浸出富集贵金属金

张福元¹, 徐 亮¹, 赵 卓¹, 郑雅杰²

(1. 安徽工业大学 冶金工程学院, 马鞍山 243032;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要:以复杂难处理金精矿火法造铈捕金所得铁铈合金的硫酸浸出渣为原料,采用控电位氯化浸出工艺分离酸溶渣中的 Cu、As、Sb 等主要杂质元素,贵金属 Au 单向富集得到高品位金泥, Au 泥经过硫酸化焙烧脱硫进一步富集贵金属金。结果表明:双电极体系控电位氯化浸出优化条件为 $[H^+]$ 5mol/L、浸出电位 380 mV、液固质量比 5:1、温度 85 ℃和搅拌浸出 2 h,所得渣率为 28.2%,浸出渣中 Cu、As、Sb 含量分别降到 0.18%、0.095%、0.084%,浸出率分别达到 99.6%、99.8%、99.8%,浸出渣主要成分 Si 和 S 的含量分别为 29.39%和 22.72%,Au 品位富集到 2.609%;浸出渣硫酸化焙烧脱硫的烧成率为 66.5%,S 含量降至 0.87%,脱硫率为 96.2%,焙砂的主要物相为 SiO₂和单质金,Au 品位富集到 3.937%。复杂金精矿铁铈合金酸溶渣通过控电位氯化浸出除杂—焙烧脱硫可将贵金属金有效富集。

关键词:铁铈合金;酸浸渣;控电位;氯化浸出;金

文章编号:1004-0609(2020)-05-1153-08

中图分类号:TF84

文献标志码:A

贵金属黄金因其具有众多优良的理化性能,在首饰、金条、电子、工业催化等领域具有极其重要且不可替代的作用,尤其是黄金的货币储备功能,大力敦促了世界各国黄金冶炼技术的快速发展。据中国黄金协会统计,2018 年我国黄金产量达到 401.119 t,连续 12 年位居全球第一,其中金矿产金达到 345.973 t,约占总产量的 86.52%。随着易采易冶黄金资源的日益减少,难处理金精矿逐步成为我国主要的金矿资源^[1]。

针对难处理金精矿,国内外开展了大量的实验研究以提高金的回收率,主要有强化氰化浸出、非氰浸出、预处理除杂和火法熔炼等工艺。强化氰化浸出^[2-3]及预处理除杂^[4-7]基本能够处理较复杂金精矿,氰化物的使用导致环保压力较大;研究较多的硫脲法^[8-9]和硫代硫酸盐法^[10-11]等非氰工艺能够处理较多常规氰化无法处理的金矿,但由于药剂成本、循环使用性能等多方面原因工业应用实例较少;火法熔炼工艺^[12-13]将复杂金精矿掺入铜精矿或铅精矿进行“造铈捕金”熔炼,可有效避免金精矿中 Sb、As、C 等有害元素对金回收率的影响,该工艺在贵金属回收率和有价金属综合回收方面具有其他工艺无法比拟的优势,成为黄金冶炼新工艺研究热点,并在国内数家大型铜冶炼企业

得到初步应用,该类工艺在电解阳极泥末端工序回收金、银贵金属,大量贵金属分散积压于整个流程、贵金属工艺流程长、资金积压较严重。

针对典型难处理含砷含锑复杂金精矿,配入石灰、石英和焦炭等辅料进行还原熔炼^[14-16],可以得到渣相和铈相,由于渣相和铈相的化学键合方式不同,贵金属由渣相进入铈相能够降低体系自由能,熔炼所得铈相对贵金属具有良好的捕集能力^[17]。该工艺可直接采用复杂难处理金精矿为原料造铈熔炼,避免配入铜、铅火法冶炼系统将贵金属品位稀释、延长贵金属回收工艺流程,成为难处理复杂金精矿颇具应用前景的非氰工艺,并在国内初步应用。铈相通过廉价硫酸直接浸出后可将贵金属单向残留在浸出渣中,较原料富集 200~400 倍,浸出渣的主要成分为造铈过程富集的铜、Sb、As、Si 及酸性浸出过程未反应完全的铁和硫等元素,贵金属金品位可以达到数千 g/t。

针对高品位含金物料较成熟的处理工艺主要有硫酸化焙烧^[18]、热压浸出^[19]、氧化焙烧^[20]等,该类工艺主要针对铜阳极泥预处理而开发,便于后续贵金属的分离富集。本实验的原料成分、元素物相状态、杂质种类等多方面与阳极泥均有较大差异,现有工艺不适

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51574003, U1703130)

收稿日期:2019-04-16; **修订日期:**2019-06-28

通信作者:赵 卓,副教授,博士;电话:0555-2311571; E-mail: 254517279@qq.com

合处理铁钨合金酸溶渣。根据铁钨合金酸溶渣的特性,采用湿法控电位氯化浸出工艺分离 Cu、As、Sb 等杂质元素,得到低含杂高品位金泥,浸出液可通过活性铜回收银,水解分离有价元素 Sb, Fe 粉置换回收有价元素 Cu,分铜液进行固砷处理。为该类物料的处理提供了一条行之有效的思路。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料来自某冶炼厂复杂金精矿造钨捕金生产的铁钨合金,采用硫酸浸出铁钨合金所得酸溶渣。由于原料放置时间较长,存在一定的自然氧化现象,首先控制液固比 2:1、温度 85 °C、硫酸调节矿浆 pH=1 左右、搅拌常规浸出 2 h,固液分离前采用孔径为 840 μm 标准筛除去大颗粒杂质,滤饼采用真空干燥防止二次氧化,常规浸出渣的化学成分如表 1 所示。

表 1 铁钨合金酸溶渣化学成分

Table 1 Chemical composition of acid leaching residue of iron matte alloy (mass fraction, %)

Cu	Sb	Fe	As	Si	S	Au
14.14	12.64	12.53	11.77	9.07	8.10	0.763
Pb	Cr	Al	Mo	Ni	V	Ag
0.695	0.482	0.432	0.353	0.396	0.202	0.064

由表 1 可知,原料的主要组成元素为 Cu、Sb、Fe、As、Si 和 S,有价值元素 Cu、Sb 含量分别为 14.14% 和 12.64%,有害元素 As 含量高达 11.77%,贵金属 Au 品位达到 0.763%,为高品位含金物料,其他杂质元素含量较低。

为了进一步明确原料主要组成元素的物相状态,实验对其进行了 XRD 物相分析,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,原料的 XRD 谱出现 CuS 衍射峰,且峰型较差,说明 CuS 的结晶度较差,其他主要成分为非晶态而未出现明显衍射峰。

1.2 实验原理

复杂难处理金精矿直接还原熔炼所得铁钨合金中的大部分元素以低价态形式存在,酸溶渣成分基本保持原有价态,为进一步富集贵金属金,需将原料中的主要杂质元素氧化浸出,转化为溶解度较大的离子态。通过控制浸出系统电极电位,可选择性浸出 Cu、Sb、

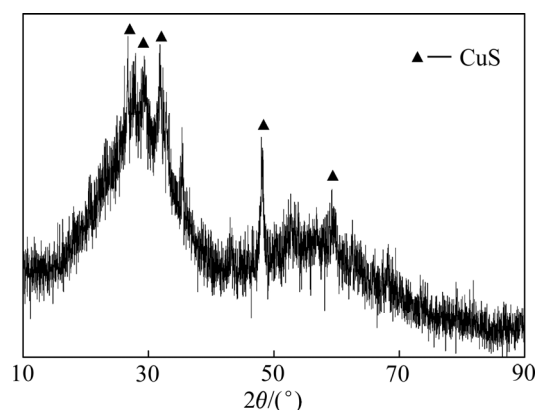


图 1 原料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of raw material

Fe、As 和 S,使 Cu、Sb 和 As 等杂质主要以氯化物形态进入溶液,贵金属 Au 和不溶性的 Si 富集在浸出渣,杂质 Fe 和 S 会部分溶解进入浸出液。氯化体系中相关元素电极反应及标准电位如表 2 所示。

表 2 相关元素的电极反应及标准电位

Table 2 Electrode reaction and standard electrode potential of related elements

Element couple	Electrode reaction	Standard electrode potential/V
Au ³⁺ /Au	$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002
Ag ⁺ /Ag	$\text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0.337
Sb ³⁺ /Sb	$\text{SbCl}_4^- + 3\text{e}^- = \text{Sb} + 4\text{Cl}^-$	0.17
As ³⁺ /As	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.247

由表 2 可知,贵金属 Au $\varphi_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}}^\ominus = 1.002 \text{ V}$,电极电位值最高,化学性质稳定、不易被氧化,Cu、Sb 和 As 的标准电位大小顺序为 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = 0.337 \text{ V} > \varphi_{\text{As}^{3+}/\text{As}}^\ominus = 0.247 \text{ V} > \varphi_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^\ominus = 0.17 \text{ V}$,Cu 的标准电位较 As 和 Sb 高,热力学较 As 和 Sb 稳定;贵金属 Au 和 Cu 的电位差达到 0.665 V,通过控制浸出体系的电位小于金的标准电位、大于 Cu 的标准电位,即浸出电位在 0.342~1.00 V,贵金属 Au 不溶解而杂质元素溶解在浸出剂中,即可实现贵金属与杂质的分离。同时,原料中的 Ag 可被氧化为 Ag⁺,由于大量 Cl⁻ 的存在,Ag 可形成 AgCl 主要留在浸出渣中。本实验浸出体系中以惰性铂片电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,所测电位是溶液中金属离子的混合电位和参比电极电位之差。

1.3 实验方法与工艺流程

实验原料经过酸洗、筛杂过滤后, 通过真空干燥箱烘干, 经磨细、混合、缩分后待用。在盐酸体系下, 采用 NaClO_3 为氧化剂, 通过控制浸出矿浆的混合氧化还原电位, 将原料中的 Cu 、 As 、 Sb 等杂质氧化进入浸出液, 少量 Ag 以络合物形式进入浸出液, 采用活性 Cu 粉分离沉淀 Ag , 分银后的液体采用水解工艺分离有价值元素 Sb , 分锑液采用廉价铁粉置换工艺回收铜, 分铜液再采用铁盐沉淀工艺处置有害元素砷, 部分脱砷液可返回浸出工序回用, 从而实现原料中多种元素的分离并富集贵金属。具体工艺流程如图2所示。

1.4 分析检测

固体样品采用 X 射线荧光光谱仪(ARL Advant' X Intellipower 3600)定性半定量分析, D8ADVANCE 型号 X 射线衍射仪进行物相分析, 溶液中微量元素采用日本岛津 ICPS-7510 分析检测; 铜量的测定采用短碘量法, 砷量的测定采用溴酸钾滴定法, 锑量的测定采用硫酸铈滴定法。

2 结果与讨论

2.1 $[\text{H}^+]$ 对多元素浸出率的影响

准确量取 200 mL 浸出液放入 400 mL 烧杯中, 搅

拌条件下在水浴锅中加热至 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, 按液固质量比为 5:1 加入 40 g 原料, 采用 NaClO_3 调控浸出电位 360 mV 反应 2 h, 考察 $[\text{H}^+]$ 对渣率和铜、砷、锑浸出率的影响, 结果如图3所示。

由图3可知, 随 $[\text{H}^+]$ 的增加, 浸出渣率逐渐降低, $[\text{H}^+]$ 由 1 mol/L 增加到 3 mol/L 时, 浸出渣率由 78.2% 降低到 63.6%; 而后随 $[\text{H}^+]$ 升高到 5 mol/L 时, 渣率快速降低至 28.4%。 Cu 的浸出率随 $[\text{H}^+]$ 的增加呈缓慢上升趋势, 在 $[\text{H}^+]=4\text{ mol/L}$ 时, 浸出率基本稳定在 81% 左右。 Sb 和 As 的浸出率在 $[\text{H}^+]=1\text{ mol/L}$ 时较低, 尤其 Sb 的浸出率仅为 0.386%, 随着 $[\text{H}^+]$ 的增加 Sb 和 As 的浸出率快速增加; 在 $[\text{H}^+]=5\text{ mol/L}$ 时, Sb 和 As 的浸出率分别达到 93.7% 和 84.3%。虽然 As 、 Sb 作为同族元素具有较多类似性质, 但由于所处周期不同, 两者也具有较多性质上的差异; 在浸出过程中, As 进入溶液主要以 H_3AsO_3 形式存在, Sb 主要以 SbCl_3 形式进入溶液, 在浸出过程中, 两者随酸度的变化具有类似的反应趋势。采用 HCl 作为浸出剂, 一方面可以提供浸出所需的酸性环境, 另一方面氯离子作为金属离子的络合剂有助于 Cu 、 Sb 和 As 的浸出; $[\text{H}^+]$ 对 Sb 的浸出率影响较大, 主要原因是浸出过程产生的 Sb^{3+} 在较低酸度下可水解产生不溶性的 SbOCl 沉淀, 导致 Sb 的浸出率降低。综合考虑 HCl 挥发和腐蚀性能, 选择 5 mol/L 为适宜的浸出浓度。

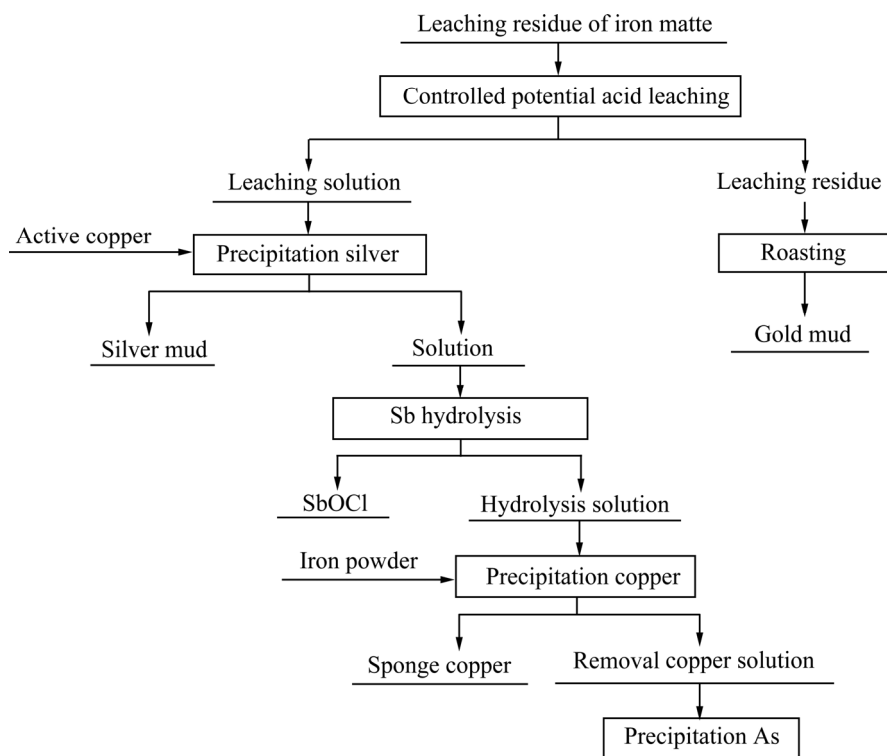


图2 综合处理工艺流程图

Fig. 2 Flowsheet for enrichment of gold from raw material

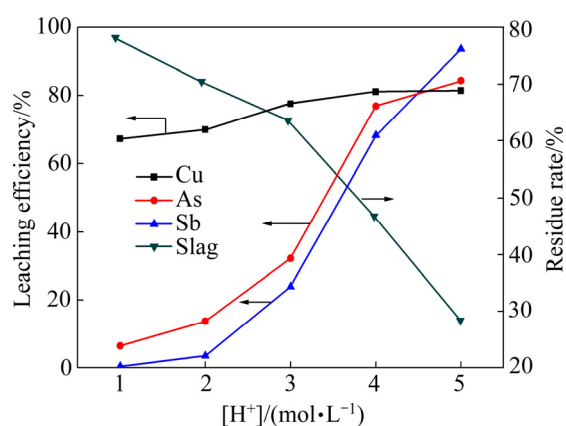


图3 $[H^+]$ 对渣率和金属浸出率的影响

Fig. 3 Effect of $[H^+]$ on residue rate and leaching efficiency of metals

2.2 浸出电位对多元素浸出率的影响

准确量取 200 mL 浸出液放入 400 mL 烧杯中, $[H^+]$ 浓度为 5 mol/L, 搅拌条件下在水浴锅中加热至 55 °C, 按液固质量比为 5:1 加入 40 g 原料, 采用 $NaClO_3$ 调控浸出电位反应 2 h, 考察浸出电位对渣率和铜、砷、锑浸出率的影响, 结果如图 4 所示。

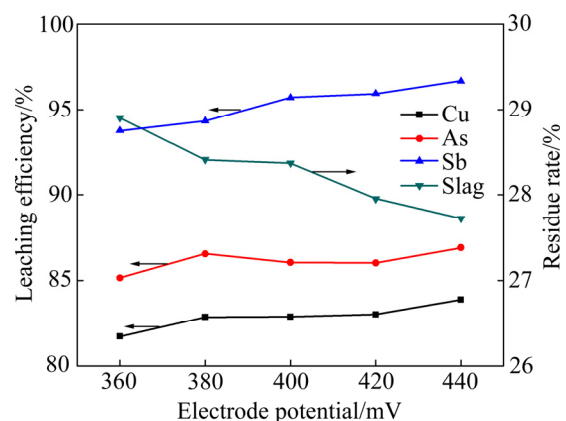


图4 电位对渣率和金属浸出率的影响

Fig. 4 Effect of electrode potential on residue rate and leaching efficiency of metals

由图 4 可知, 在浸出电位控制 360~440 mV, 渣率基本稳定在 27%~29%, 且随着浸出电位的增加, 渣率逐渐由 28.9%降低到 27.7%。Cu 和 As 的浸出率在电位 360~380 mV 区间内具有相同的趋势, 浸出率先逐渐升高, 电位到达 380 mV 时, 其浸出率基本稳定, 而后随着电位的增加浸出率基本不变, Cu 和 As 的浸出率分别稳定在 83%和 86%。Sb 的浸出率随浸出电位的增加而逐渐升高, 在浸出电位为 360 mV 时, Sb 的浸出率 93.8%; 在浸出电位到达 440 mV 时, 浸出率

增加到 96.7%。较高的浸出电位具有较强的氧化性, 有利于金属离子的氧化浸出, 但过高的浸出电位可能导致少量贵金属金的溶解。因此, 在满足浸出要求下应尽量降低浸出电位, 有利于减少氧化剂用量。因此, 选择浸出电位为 380 mV 进行除杂富集贵金属。

2.3 温度对多元素浸出率的影响

准确量取 200 mL 浸出液放入 400 mL 烧杯中, HCl 浓度为 5 mol/L, 按液固质量比为 5:1 加入 40 g 原料, 采用 $NaClO_3$ 控制电位 380 mV 反应 2 h, 考察浸出温度对渣率和 Cu、As、Sb 浸出率的影响, 结果如图 5 所示。

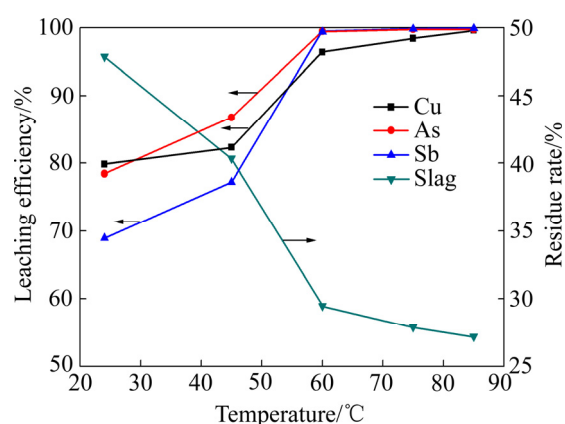


图5 温度对渣率和金属浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching temperature on residue rate and leaching efficiency of metals

由图 5 可知, 随着浸出温度的升高, 渣率逐渐下降, 在 24 °C 时, 浸出渣率为 47.9%; 温度升高到 60 °C 时, 渣率降低到 29.5%; 再升高温度时, 渣率基本稳定在 27%左右。Cu 的浸出率随温度的升高而逐渐提高, 温度到达 45 °C 时, 浸出率由 79.8%提高到 82.4%; 再升高温度时, Cu 的浸出率快速提高, 85 °C 时, 达到 99.6%。As 和 Sb 的浸出率在温度低于 65 °C 时受温度影响大, 温度由 45 °C 升高到 65 °C 时, As 和 Sb 的浸出率分别达到 99.5%和 99.4%, 均具有较高的浸出率。升高浸出温度有利于降低矿浆黏度, 加快粒子移动速率, 增加粒子碰撞几率, 从而加快反应速率, 但过高的温度会导致能耗增加, 同时增加浸出剂蒸发量。综合考虑选择 85 °C 为较好的浸出温度。

2.4 液固比对多元素浸出率的影响

准确量取 200 mL 浸出液放入 400 mL 烧杯中, 控制 HCl 浓度为 5 mol/L, 加入 40 g 原料, 采用 $NaClO_3$ 调控浸出电位 380 mV, 浸出温度 85 °C 反应 2 h, 考察

浸出液固比对渣率和 Cu、As、Sb 浸出率的影响, 其结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 浸出渣率随浸出液固比的增加而降低, 当液固比从 3:1 增加到 4:1 时, 浸出渣率由 44.2% 降低到 29.8%, 再增加浸出液固比时, 渣率基本保持在 29% 左右, 浸出反应基本达到平衡。Cu 的浸出率随浸出液固比的增加而缓慢上升, 液固比由 3:1 增加到 5:1 时, 浸出率由 85% 增加到 99% 左右。液固比对 As 和 Sb 的浸出率影响较大, 液固比为 3:1 时, As 和 Sb 的浸出率分别为 74.4% 和 57.4%, 此时, 渣率较高为 44.2%。液固比较小时, 浸出液中金属离子浓度较高、盐度较大, 溶液黏度的增加不利于浸出反应的进行; 液固比增加至 4:1 时, As 和 Sb 的浸出率增加较快, 分别到达 99.4% 和 99.4%, As 和 Sb 的浸出基本达到平衡。适当的浸出液固比有利于降低溶液黏度、加快反应速率, 同时得到适宜金属离子浓度的浸出液, 综合考虑选择 5:1 为适宜的浸出液固比。

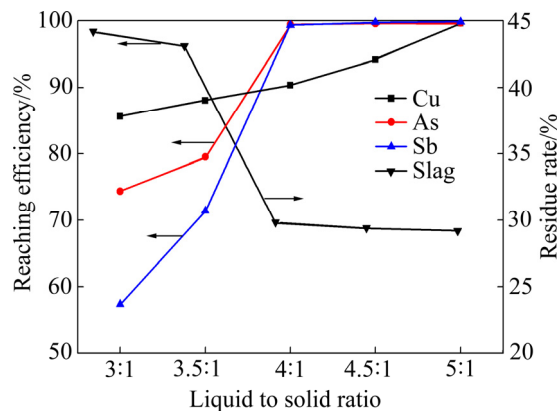


图 6 浸出液固比对渣率和金属浸出率的影响
Fig. 6 Effect of liquid to solid rate on residue rate and leaching efficiency of metals

2.5 浸出时间对多元素浸出率的影响

准确量取 200 mL 浸出液放入 400 mL 烧杯中, 控制 HCl 浓度为 5 mol/L, 加入 40 g 原料, 采用 NaClO₃ 调控浸出电位为 380 mV, 控制温度为 85 ℃, 考察浸出时间对渣率和 Cu、As、Sb 浸出率的影响, 结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 浸出渣率随浸出时间的延长逐渐降低, 浸出时间达到 2 h 时基本稳定在 28% 左右。Cu 的浸出率随浸出时间的延长而逐渐增加, 受浸出时间的影响较大; 浸出时间由 0.5 h 增加到 2 h 时, 浸出率由 78.2% 增加到 99.4%。As 和 Sb 的浸出率随浸出时间的延长而缓慢增加, 在反应时间内变化不大, 表明在较短时间内 As 和 Sb 的浸出达到平衡; 浸出时间为 2 h

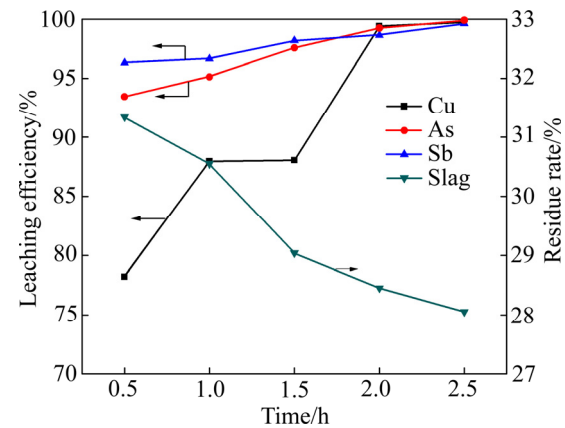


图 7 浸出时间对渣率和金属浸出率的影响
Fig. 7 Effect of leaching time on residue rate and leaching efficiency of metals

时, As 和 Sb 的浸出率分别为 98.7%、99.3%。综合考虑能耗、处理能力等因素, 选择 2 h 为适宜的浸出时间。

2.6 综合条件实验

由上述单因素条件实验得出适宜的综合工艺参数: 准确量取 20 mL 浸出液放入 400 mL 烧杯中, 控制 HCl 浓度为 5 mol/L, 加入 40 g 原料, 采用 NaClO₃ 调控浸出电位为 380 mV, 在浸出温度为 85 ℃ 条件下搅拌浸出 2 h。反应结束后固液分离, 计算渣率及 Cu、As、Sb 的浸出率($n=3$), 结果如表 3 所示, 浸出渣的分析结果如表 4 所示。

由表 3 可知, 优化条件浸出实验的渣率为 28.2%, 原料中近 71% 的成分被溶解进入浸出液中; 浸出液中

表 3 优化条件浸出实验结果

Experiment No.	Residue rate/%	Leaching efficiency/%			Leaching solution/(mg·L ⁻¹)	
		Cu	As	Sb	Au	Ag
1	28.6	99.7	99.8	99.8	Trace	15.23
2	28.0	99.6	99.8	99.8	Trace	17.64
3	28.2	99.7	99.7	99.9	Trace	16.81
Average	28.3	99.7	99.8	99.8	Trace	16.56

表 4 优化实验浸出渣分析结果

Table 4 Analysis results of leaching residue in integrated experiments (mass fraction, %)

Si	S	Au	Al	Cr	Fe	V
29.39	22.72	2.609	1.41	1.59	2.25	0.69
K	Ti	Cu	Cl	Pb	As	Sb
0.49	0.38	0.18	0.13	0.12	0.095	0.084

贵金属 Au 的含量为微量, Au 基本全部富集到浸出渣中;原料中的主要杂质元素 Cu、As 和 Sb 的浸出率分别达到 99.6%、99.8%和 99.8%。

由表 4 可知,实验原料经过优化条件浸出后,浸出渣主要成分 Si 和 S 的含量分别为 29.39%和 22.72%,贵金属金的品位富集到 2.609%,Cu、As 和 Sb 的含量较原料大幅降低,含量分别为 0.18%、0.095%和 0.084%。该原料经过控电位浸出后,主要杂质 Cu、As 和 Sb 均得到有效分离,贵金属金单向富集,有利于下一工序贵金属的分离提纯。

2.7 浸出渣硫酸化焙烧脱硫

优化实验浸出渣中 S 含量达到 22.72%,大量 S 的存在可对贵金属造成部分“包裹”,从而影响金的湿法浸出效率。实验对浸出渣进行了硫酸化焙烧脱硫处理:称取优化实验浸出渣平铺于焙烧盘中,厚度不大于 3 mm,控制焙烧温度 650 ℃富氧焙烧 2 h,无火星后再焙烧 0.5 h,浸出渣烧成率为 66.5%,焙砂的成分结果如表 5 所示,焙砂和浸出渣的 XRD 谱如图 8 所示。

由表 5 可知,浸出渣经过焙烧后 S 含量由原来的 22.72%降到 0.87%,脱硫率达到 96.2%;焙砂的主要成分为 Si,含量达到 37.41%,贵金属 Au 的品位进一步得到了富集,高达 3.937%,其他杂质含量较低。

表 5 焙砂成分结果

Table 5 Analysis results of calcine (mass fraction, %)				
Si	Au	Al	Fe	Cr
37.41	3.937	2.33	2.64	1.85
S	V	K	Ti	Cu
0.87	0.82	0.65	0.47	0.34

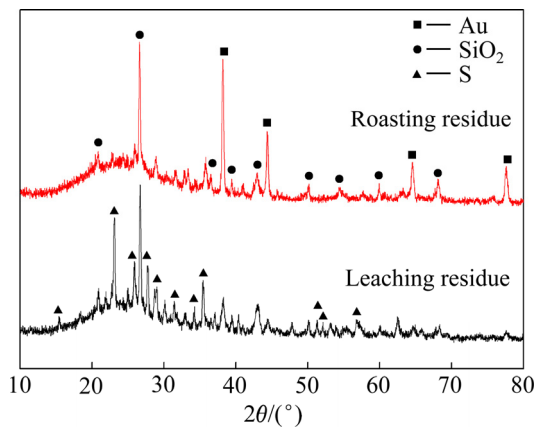


图 8 浸出渣和焙砂的 XRD 谱
Fig. 8 XRD patterns of leaching residue and calcine

由图 8 可知,优化实验浸出渣 XRD 谱的峰型较原料峰型理想,浸出渣的 XRD 谱中主要出现 SiO₂、S、Au 的衍射峰,其中 S 和 SiO₂ 的衍射峰比较明显,CuS 衍射峰明显消失,原料中的 CuS 通过控电位氯化浸出 Cu 基本全部进入浸出液;浸出渣的 XRD 谱中出现明显单质 S 的衍射峰,单质 S 易对贵金属形成“包裹”而不利金的湿法分离富集。浸出渣采用硫酸化焙烧脱硫所得焙砂的 XRD 谱中,单质 S 的衍射峰基本消失,出现明显的 SiO₂ 和 Au 的衍射峰,通过焙烧脱硫为后续金的分离富集创造了良好条件。

3 结论

1) 针对复杂金精矿造铁铈捕金酸浸后所得含有较多 Cu、As、Sb 杂质的酸溶渣,提出采用酸性氯化体系控电位除杂工艺,通过考察多因素对浸出过程的影响,确定了优化条件:[H⁺]为 5 mol/L、电位为 380 mV、温度为 85 ℃、液固比为 5:1 时搅拌浸出 2 h,该条件下浸出渣率为 28.2%,Cu、As 和 Sb 的浸出率分别为 99.6%、99.8%、99.8%。

2) 优化条件浸出渣的主要成分为 Si、S 和 Au,含量分别为 29.39%、22.72%和 2.609%;浸出渣通过硫酸化焙烧工艺进行脱硫,S 的脱除率达到 96.2%;焙砂的主要成分为 Si 和 Au,其含量分别为 37.41%和 3.937%。原料通过控电位氯化浸出除杂-浸出渣硫酸化焙烧脱硫处理,贵金属金得到有效富集。

REFERENCES

[1] 宋鑫. 中国难处理金矿资源及其开发利用技术[J]. 黄金, 2009, 30(7): 46-49.
SONG Xin. Refractory gold resources and relevant development and utilization technology in China[J]. Gold, 2009, 30(7): 46-49.

[2] 邱廷省, 熊淑华, 夏青. 含砷难处理金矿的磁场强化氰化浸出试验研究[J]. 金属矿山, 2004(12): 32-34.
QIU Ting-sheng, XIONG Shu-hua, XIA Qing. Study on treating arsenic-bearing refractory gold ore by magnetic field-intensified cyanidation leaching[J]. Metal Mine, 2004(12): 32-34.

[3] 许怀凤, 孙敬锋, 廖璐, 李红立, 瞿建新. 某金矿石的过氧化物强化氰化浸出试验研究[J]. 湿法冶金, 2013, 32(3): 138-139.
XU Huai-feng, SUN Jing-feng, LIAO Lu, LI Hong-li, ZI

- Jian-xin. Experimental study on strengthen cyanide leaching of gold using peroxide from a gold ore from inner mongolia[J]. Hydrometallurgy of China, 2013, 32(3): 138-139.
- [4] WANG Yong-liang, XIAO Li, LIU Hong-xiao, QIAN Peng, YE Shu-feng, CHEN Yun-fa. Acid leaching pretreatment on two-stage roasting pyrite cinder for gold extraction and co-precipitation of arsenic with iron[J]. Hydrometallurgy, 2018, 179: 192-197.
- [5] AL-HARAHSEH M, KINGMAN S, BRADSHAW S. The reality of non-thermal effects in microwave assisted leaching systems?[J]. Hydrometallurgy, 2006, 84: 1-13.
- [6] KONADU K T, SASAKI K, KANETA T, OFORI-SARPONG G, OSSEO-ASAREA K. Bio-modification of carbonaceous matter in gold ores: Model experiments using powdered activated carbon and cell-free spent medium of *Phanerochaete chrysosporium*[J]. Hydrometallurgy, 2017, 168: 76-83.
- [7] 金创石, 张延安, 曾 勇, 牟望重. 难处理金精矿的加压氧化-氯化浸出实验[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2011, 32(6): 826-830.
- JIN Chuang-shi, ZHANG Ting-an, ZENG Yong, MOU Wang-zhong. Experiment on pressure oxidation for refractory gold concentrate with chlorination leaching[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2011, 32(6): 826-830.
- [8] 白安平, 宋永胜, 李文娟, 屈 伟. 增氧条件下的碱性硫脲浸金实验[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(11): 2363-2369.
- BAI An-ping, SONG Yong-sheng, LI Wen-juan, QU Wei. Gold leaching of alkaline thiourea under oxygen supplementation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(11): 2363-2369.
- [9] 刘家弟, 刘凤春. 难浸金精矿硫脲浸金试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2017, 37(9): 36-39.
- LIU Jia-di, LIU Feng-chun. Experimental study on gold leaching from refractory gold concentrate by thiourea[J]. Mining Research and Development, 2017, 37(9): 36-39.
- [10] YANG Yong-bin, ZHANG Xi, XU Bin, LI Qian, JIANG Tao, WANG Ya-xuan. Effect of arsenopyrite on thiosulfate leaching of gold[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(10): 3454-3460.
- [11] XU Bin, LI Ke, LI Qian, YANG Yong-bin, LIU Xiao-liang, JIANG Tao. Kinetic studies of gold leaching from a gold concentrate calcine by thiosulfate with cobalt-ammonia catalysis and gold recovery by resin adsorption from its pregnant solution[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 213: 368-377.
- [12] 侯金刚, 董凤书, 赵俊蔚, 薛树斌, 蹇令兰. 造铕捕金工艺处理复杂金精矿试验研究[J]. 黄金, 2013, 34(6): 60-62.
- HOU Jin-gang, DONG Feng-shu, ZHAO Jun-wei, XUE Shu-bin, JIAN Ling-lan. Treatment of complex gold concentrates by made matte[J]. Gold, 2013, 34(6): 60-62.
- [13] 梁高喜, 任飞飞, 王伯义, 韩战旗. 富氧底吹造铕捕金工艺处理复杂精矿的生产实践[J]. 黄金, 2017, 38(11): 61-63.
- LIANG Gao-xi, REN Fei-fei, WANG Bo-yi, HAN Zhan-qi. Production practice of gold collection in matte from complex concentrates with oxygen enriched bottom blowing process[J]. Gold, 2017, 38(11): 61-63.
- [14] 罗虹霖, 刘 维, 覃文庆, 刘瑞增, 郑永兴, 杨 康, 韩俊伟. 复杂难处理金精矿还原固硫熔炼富集金[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(12): 3129-3115.
- LUO Hong-lin, LIU Wei, QIN Wen-qing, LIU Rui-zeng, ZHENG Yong-xing, YANG Kang, HAN Jun-wei. Enriching gold from refractory gold concentrate by reducing sulfur-retention smelting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(12): 3129-3115.
- [15] 叶龙刚, 胡宇杰, 夏志美, 陈艺锋, 文 平. 一种铈金矿和含金黄铁矿烧渣协同熔炼富集有价金属的方法. 中国: CN201611107849.4[P]. 2017-05-31.
- YE Long-gang, HU Yun-jie, XIA Zhi-mei, CHEN Yi-feng, WEN Ping. A method for synergistic smelting and enrichment of valuable metals from antimony-gold ore and gold-bearing pyrite cinder. China: CN201611107849.4[P]. 2017-05-31.
- [16] 何从行, 刘志宏, 刘智勇, 马小波, 李启厚, 朱德庆. 一种黄铁矿包裹型金矿富集金的方法. 中国: CN201010550872.7[P]. 2011-05-11.
- HE Cong-xing, LIU Zhi-hong, LIU Zhi-yong, MA Xiao-bo, LI Qi-hou, ZHU De-qing. Method for enriching gold from pyrite-packed gold ores. China: CN201010550872.7[P]. 2011-05-11.
- [17] 陈 景. 火法冶金中贱金属及铕捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学, 2007, 9(5): 11-15.
- CHEN Jing. Discussion on the micro-mechanism of precious metals trapped in pyro-metallurgical processes by base metals and matte phase[J]. Engineering Science, 2007, 9(5): 11-15.
- [18] 谢圣中, 侯晓川, 卓晓军. 铜电解阳极泥焙烧脱硒工艺研究[J]. 中国铝业, 2017, 41(6): 6-9.

- XIE Sheng-zhong, HOU Xiao-chuan, ZHUO Xiao-jun. Technology research of electrolytic copper anode slime for roasting selenium[J]. China Molybdenum Industry, 2017, 41(6): 6–9.
- [19] HE Shan-ming, WANG Ji-kun, XU Zhi-feng, WANG Jin-liang, GAN Lei. Removal of copper and enrichment of precious metals by pressure leaching pretreatment of copper anode slime in sulfuric acid medium[J]. Precious Metals, 2014, 35(4): 48–53.
- [20] 杨永斌, 胡 龙, 李 骞, 殷 维, 徐 斌, 姜 涛, 饶雪飞. 从脱铜阳极泥中浸出贵金属的预处理工艺研究[J]. 贵金属, 2017, 38(1): 60–64.
- YANG Yong-bin, HU Long, LI Qian, YIN Wei, XU Bin, JIANG Tao, RAO Xue-fei. Pretreatment process for leaching precious metals from decopperized anode slime[J]. Precious Metals, 2017, 38(1): 60–64.

Enrichment of gold from iron matte sulfuric acid leaching residue from refractory gold concentrate by controlled potential chloridizing leaching

ZHANG Fu-yuan¹, XU Liang¹, ZHAO Zhuo¹, ZHENG Ya-jie²

(1. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China;

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

Abstract: The leaching residue of iron matte from the pyrometallurgical matte making process of refractory gold concentrate was used as the raw material to separate the impurities of Cu, As, and Sb with the controlled potential chloridizing leaching process. The precious metal Au was enriched and high-grade gold mud was obtained, which was sent to sulfation roasting desulfurization for further enrichment of Au. The results show that the double-electrode controlled potential chloridizing leaching conditions are 5 mol/L for H^+ concentration, 380 mV for leaching potential, 5:1 for liquid to solid ratio, 85 °C for temperature and 2 h for leaching time. The residue rate is 28.2%, and the contents of Cu, As and Sb are decreased to 0.18%, 0.095%, and 0.084% with the leaching rates of 99.6%, 99.7% and 99.8%, respectively. The contents of Si and S in the leaching residue are 29.39% and 22.72%, and the Au content is enriched to 2.609%. The sulfation roasting desulfurization of the leaching residue achieved the firing rate of 66.5%. The S content is declined to 0.87% with the desulfurization rate of 96.2%. The major phases of the calcine are SiO_2 and metallic Au, with the Au content being enriched to 3.973%. The precious metal Au is effectively enriched by controlled potential chloridizing leaching and roasting desulfurization of the iron matte leaching residue from refractory gold concentrate.

Key words: iron matte alloy; acid leaching residue; controlled potential; chloridizing leaching; gold

Foundation item: Projects(51574003, U1703130) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2019-04-16; **Accepted date:** 2019-06-28

Corresponding author: ZHAO Zhuo; Tel: +86-555-2311571; E-mail: 254517279@qq.com

(编辑 李艳红)