

盐酸浸出焙烧金精矿工艺研究

师兆忠, 王明瑞, 占桂荣, 娄童芳, 韩艳霞

(开封市化工清洁生产重点实验室, 开封大学 材料与化学工程学院, 河南 开封 475000)

摘要: 研究了盐酸浓度、反应温度、液固比和反应时间对盐酸浸出焙烧金精矿的影响, 用正交试验优化工艺条件。单因素实验表明, 盐酸浸出焙烧金精矿的浸出率与盐酸浓度、反应温度和反应时间呈正相关趋势, 液固比为 1.5:1 时具有最大的金浸出率。正交试验表明, 在所选择的因素水平范围内, 盐酸浓度影响最为明显, 反应温度和反应时间影响较大, 液固比影响最小。在优化反应条件下(盐酸浓度 8 mol/L、液固比 1.5:1、90℃浸出 90 min), 金的浸出率达到 95.53%。盐酸浸出后焙烧金精矿中大量赤铁矿被浸入溶液, 释放包裹金的同时增加了 Fe^{3+} 浓度, 促进了金的浸出。

关键词: 有色金属冶金; 焙烧金精矿; 浸出; 正交试验; 盐酸

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)03-0043-05

Study on the Process of Leaching Roasted Gold Concentrate by Hydrochloric Acid

SHI Zhaozhong, WANG Mingrui, ZHAN Guirong, LOU Tongfang, HAN Yanxia

(Key Laboratory of Clean Production Technology of Chemical Industry, School of Material and Chemical Engineering, Kaifeng University, Kaifeng 475000, Henan, China)

Abstract: The influence of the concentration of hydrochloric acid, reaction temperature, liquid-solid ratio and reaction time on leaching roasted gold concentrate by hydrochloric acid was studied. Single-factor experiments showed that the leaching percentage of gold concentrate was positively correlated with the concentration of hydrochloric acid, reaction temperature and reaction time. The maximum gold leaching percentage was obtained when the liquid-solid ratio was 1.5:1. Orthogonal tests showed that the concentration of hydrochloric acid had the most obvious influence, and that the reaction temperature and reaction time had a great influence, and that the liquid-solid ratio had the least influence. The optimum reaction conditions was 8 mol/L hydrochloric acid, reaction temperature of 90℃, reaction time of 90 min, liquid-solid ratio of 1.5:1. Under the optimized condition, the leaching percentage was 95.53%. After hydrochloric acid leaching, a large amount of hematite in the roasted gold concentrate was immersed into the solution, which increased the concentration of Fe^{3+} and promoted the leaching of gold.

Key words: nonferrous metallurgy; roasted gold concentrate; leaching; orthogonal test; hydrochloric acid

自 1890 年在南非建成第一个氰化厂之后, 氰化法便迅速占据了提金工艺的主导地位^[1-2]。氰化法提金虽然具有对矿石类型适应性广、成本低及回收率高等优点, 但是, 氰化法提金也存在以下几个方面的不足, 限制了其可持续发展。1) 氰化浸金属于扩

散控制的电化学腐蚀机理^[3], 对于包裹金、连生体金的浸取率较低。2) 氰化提金仅仅提出了矿石中的金, 氰化尾渣中铁、铅等有色金属没有得到回收, 其堆放造成土地资源和矿产资源的浪费。据统计, 我国每年氰化尾渣排放量达到 2000 万吨以上^[4]。

收稿日期: 2018-12-24

基金项目: 河南省高校重点科研项目(18A150037)、开封基础前沿研究专项(1908002)、开封大学博士基金(BS2016001)

第一作者: 师兆忠, 男, 教授, 博士, 研究方向: 过程工业清洁生产工艺/工业固废资源化利用。Email:591864840@qq.com

3) 浸金速度慢, 浸出过程易受铜、铁、铅、锌、铋、碲、砷和硫等杂质的干扰。4) 氰化物污染环境。氰化法提金过程中产生的废水、废气和废渣含有一定量的氰化物, 对环境造成污染。5) 氰化法难处理金矿越来越多, 据统计, 中国难处理金矿占保有储量的 1/3 左右^[5-6]。

鉴于氰化法提金存在的问题和不足, 许多专家学者研究了多种非氰化提金工艺方法, 研究较多的有硫脲法^[7-8]、硫代硫酸盐法^[9-11]、多硫化物法^[12]、石硫合剂法、氯化法^[13-14]、溴化法^[15]等。归纳以上几种非氰提金工艺, 主要存在以下几点不足: 1) 从理论上讲, 上述非氰化浸金属于扩散控制的电化腐蚀机理, 对于包裹金的浸取率较低。2) 延续氰化提金思路, 只考虑金的选择性浸出, 没有综合考虑金矿中铁及其它有价金属的回收及利用, 产生较多固体废弃物。3) 不能有效提取包裹于黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿之中或赋存在上述矿物与石英晶隙之间的金, 只能提取部分游离金。4) 金的综合浸出率不高, 浸取剂用量较大, 且不能循环利用。

本文针对氰化法和现有非氰提金方法存在的不足, 采用盐酸浸出焙烧金精矿(氧化铁型), 首先盐酸与氧化铁等金属氧化物反应, 解离出包裹金, 形成的氯化铁和盐酸体系在一定条件下浸出金。基于前期浸出机理的讨论^[16], 本文进一步研究反应温度、盐酸浓度、反应时间和液固比等因素对金浸出率的影响。

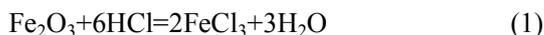
1 实验部分

1.1 原料、试剂和仪器

所用焙烧金精矿由新疆某矿业公司提供, 属于黄铁矿型金矿, 具体化学成分见表 1。所用试剂均为分析纯。PE900T 原子吸收光谱仪用于金含量测定, Bruker S8TIGER X 射线荧光光谱仪用于矿物中其他元素的测定, Bruker D8 X 射线衍射仪(XRD)用于物相分析。

1.2 实验原理

盐酸浸取焙烧金精矿主要反应如下:



当溶液中 FeCl_3 达到一定浓度且有游离盐酸存在时, Fe^{3+} 能够将金氧化进入溶液, 反应如下:



1.3 实验方法

称取 30 g 焙烧金精矿于 150 mL 三颈瓶中, 按照液固比要求加入一定浓度的盐酸溶液, 开启搅拌

表 1 焙烧金精矿主要化学成分(质量分数)

Tab.1 Mass fraction of roast gold concentration /%				
Ingredient	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO
Content	31.82	30.66	7.37	2.78
Ingredient	PbO	MgO	$\text{Au}/10^{-6}$	
Content	0.17	2.18	38.7	

和加热, 反应完成后过滤、洗涤。滤液放置室温后, 加入 0.3 g 活性炭搅拌吸附, 1 h 后过滤, 载金活性炭在 700℃ 焙烧 1 h, 用王水溶解定容, 用 PE900T 原子吸收光谱仪测定金含量, 计算金浸出率; 滤饼在 105℃ 条件干燥 2 h, 称重, 用化学分析方法测定滤饼中的铁含量, 计算铁浸出率。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 温度对金浸出率的影响

选择 HCl 浓度 6 mol/L, 液固比 2:1 (mL/g), 反应时间 90 min, 考察不同温度对金浸出率的影响, 结果如图 1 所示。

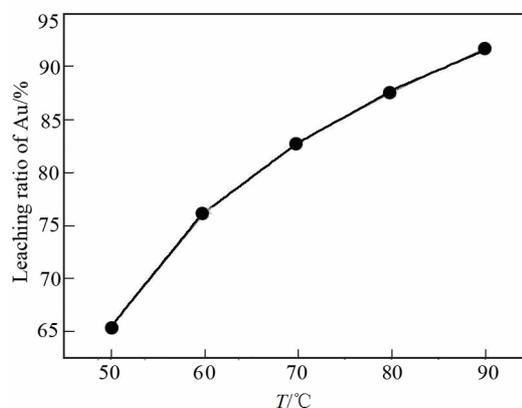


图 1 温度对金浸出率的影响

Fig.1 Effect of temperature on leaching ratio of Au

从图 1 中可以看出, 随着温度的增加, 金浸出率均呈现增加趋势。尽管温度越高有利于浸出, 但是温度在 100℃ 及以上时, 会造成盐酸的大量蒸发, 因此后续实验选择温度 90℃。

根据能斯特方程:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (3)$$

$$\varphi_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}} = \varphi_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{AuCl}_4^-}/\text{Au}}{\alpha_{\text{Cl}^-}^4} \quad (4)$$

两个电对的标准电极电位分别为： $\varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}=0.771\text{ V}$ ， $\varphi^0_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}}=0.994\text{ V}$ ，在标准状况下 Fe^{3+} 氧化金是不可能的，只有改变氧化态和还原态的浓度以及反应温度才可能促进反应发生。随着温度升高以及 $\alpha_{\text{Fe}^{3+}}/\alpha_{\text{Fe}^{2+}}$ 比值增大，促进浸出反应的进行。

2.1.2 盐酸浓度对金浸出率的影响

选择温度 90°C ，液固比(L/S)=2:1 (mL/g)，浸出时间 90 min，考察不同盐酸浓度对金浸出率的影响，结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出，盐酸浓度的增加金浸出率呈增大趋势，2~6 mol/L 浓度范围内，金浸出率增加较为明显，因为在此浓度范围内， Fe^{3+} 的浸出率增加明显，从而促进氧化络合反应的右移：



由图 2 可见，8~10 mol/L 浓度范围内金浸出率较为接近。因此，选择盐酸浓度 8 mol/L 作为后续实验的条件。

2.1.3 液固比对金浸出率的影响

选择温度 90°C ，盐酸浓度 8 mol/L，浸出 90 min，考察液固比对金浸出率的影响，结果如图 3 所示。

从图 3 中可看出，当液固比为 1.5:1 时，具有最大的金浸出率，原因是当液固比为 1:1 时，反应体系物性较差，不利于 Fe^{3+} 的扩散，限制了金的氧化络合反应，但液固比较大时虽然有利于 Fe^{3+} 的扩散，但是， Fe^{3+} 浓度明显下降，也不利于金的氧化络合反应。因此，选择 1.5:1 的液固比是适合的。

2.1.4 时间对金浸出率的影响

选择温度 90°C ，盐酸浓度 8 mol/L，液固比 1.5:1 mL/g，考察浸出时间对金浸出率的影响，结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出，随着时间的增加，浸出率呈增加趋势，90 min 以前，浸出率增加明显；90 min 之后，浸出率增加趋势平缓，因此，反应时间选择 90 min。

2.2 正交试验

2.2.1 正交试验设计

通过前期单因素实验结果，选择反应温度(A)、反应时间(B)、盐酸浓度(C)和液固比(D)为影响因素，确定 4 因素 4 水平范围，见表 2。根据正交实验方案得到不同条件下的结果见表 3。

在所选择的因素水平范围内，从表 3 可以看出，盐酸浓度影响最为明显，反应温度和反应时间影响较大，液固比影响最小。根据实验结果，绘制正交试验趋势图如图 5，最优反应条件为 A4B4C2D3。

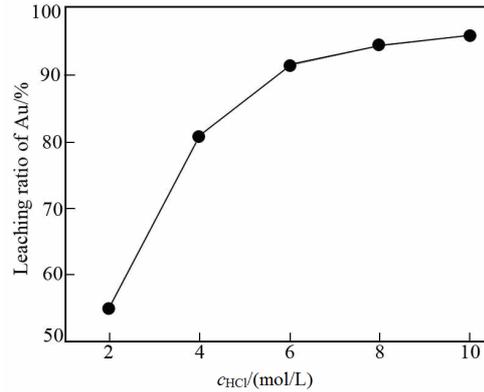


图 2 盐酸浓度对金浸出率的影响

Fig.2 Effect of HCl concentration on leaching ratio of Au

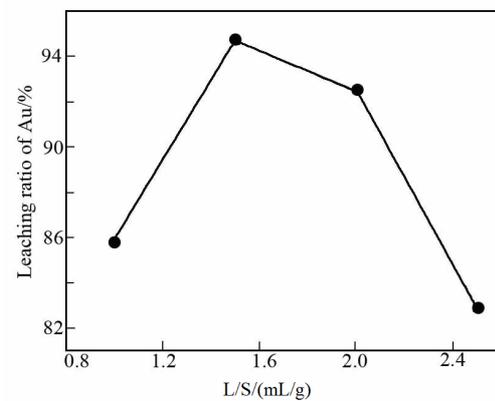


图 3 液固比对金浸出率的影响

Fig.3 Effect of liquid-solid ratio on leaching ratio of Au

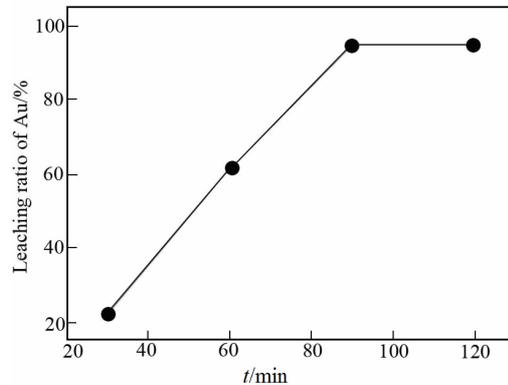


图 4 浸出时间对金浸出率的影响

Fig.4 Effect of leaching time on leaching ratio of Au

表 2 正交试验因素及水平

Tab.2 Factors and levels for orthogonal test design

水平	因素			
	盐酸浓度 (A)/(mol/L)	反应温度 (B)/ $^\circ\text{C}$	液固比 (C)/(mL/g)	反应时间 (D)/min
1	2.0	60	1.0	30
2	4.0	70	1.5	60
3	6.0	80	2.0	90
4	8.0	90	2.5	120

表3 正交试验结果

Tab.3 Results of orthogonal test design

编号	A/(mol/L)	B/°C	C/(mL/g)	D/min	金浸出率/%
1	2.0	60	1.0	30	43.94
2	2.0	70	1.5	60	73.39
3	2.0	80	2.0	90	85.74
4	2.0	90	2.5	120	88.74
5	4.0	60	1.5	90	85.83
6	4.0	70	1.0	120	82.2
7	4.0	80	2.5	30	77.04
8	4.0	90	2.0	60	87.74
9	6.0	60	2.0	120	81.97
10	6.0	70	2.5	90	84.68
11	6.0	80	1.0	60	90.34
12	6.0	90	1.5	30	90.77
13	8.0	60	2.5	60	88.26
14	8.0	70	2.0	30	85.01
15	8.0	80	1.5	120	91.54
16	8.0	90	1.0	90	92.37
K_1	291.81	332.81	347.76	357.18	
K_2	310.0	325.28	344.66	359.62	
K_3	308.85	341.53	340.46	338.72	
K_4	296.76	339.73	348.62	344.45	
k_1	97.27	110.94	115.92	119.06	
k_2	103.3	108.43	114.89	119.87	
k_3	102.95	113.84	113.49	112.91	
k_4	98.92	113.24	116.21	114.82	
R	21.72	16.56	10.89	17.29	
主次顺序				A>B>D>C	
最优组合				A4B4C2D3	

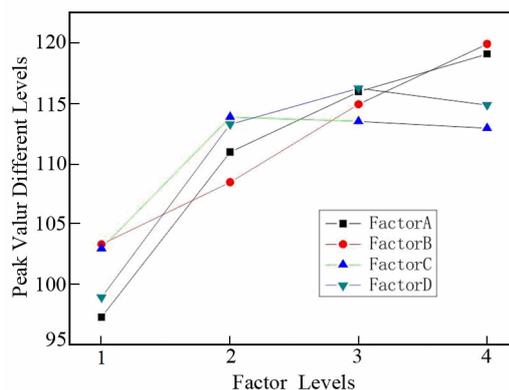


图5 正交试验趋势图

Fig.5 Orthogonal test trend graph

2.2.2 优化条件下的浸出实验

优化实验条件为: 盐酸浓度 8 mol/L, 反应温度 90°C, 反应时间 90 min, 液固比 1.5:1。在此条件下进行浸出, 金浸出率为 95.53%。分析浸渣的化学成分(表 4), 并对金精矿浸出前后的 XRD 图谱进行对比分析(图 6)。

将表 4 中浸出渣化学成分与表 1 对比可见, 经过盐酸浸出, 约 2/3 的赤铁矿被浸出, 形成了 FeCl₃-HCl 浸金体系, 使 95% 以上的金被浸出。对比金精矿浸出前后的 XRD 图谱, 焙烧金精矿(图 6(a))的主要成分为石英(Quartz)、赤铁矿(Hematite)和白云石(Muscovite), 铁在金精矿中的物相为 Fe₂O₃, 易与盐酸反应。可以明显看出浸出渣(图 6(b))中赤铁矿被浸出, 一方面增加了体系中 Fe³⁺ 的浓度, 另一方面释放出了大部分的赤铁矿包裹金, 加速了金的浸出。

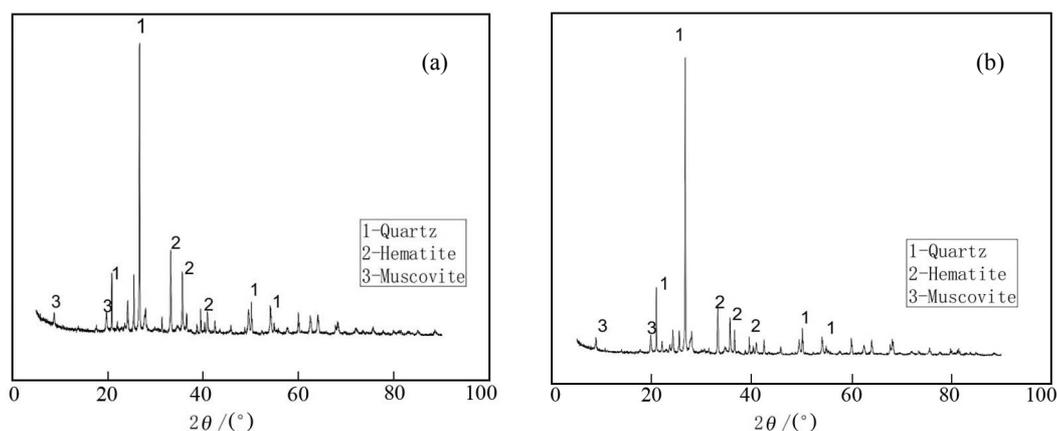


图6 焙烧金精矿(a)和浸出渣(b)的 XRD 图谱 Fig.6 XRD patterns of roasting gold concentration (a) and leaching residue (b)

表4 浸出渣主要化学成分(质量分数)

Tab.4 Mass fraction of leaching residue /%				
Ingredient	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
Content	11.47	2.18	44.22	0.97
Ingredient	PbO	CaO	Au/10 ⁻⁶	
Content	0.01	1.36	2.36	

3 结论

1) 单因素实验表明,盐酸浸出焙烧金精矿的浸出率与盐酸浓度、反应温度和反应时间呈正相关趋势,液固比为1.5:1时具有最大的金浸出率。

2) 正交试验表明,在所选择的因素水平范围内,盐酸浓度影响最为明显,反应温度和反应时间影响较大,液固比影响最小。根据实验结果,最优反应条件为盐酸浓度8 mol/L,反应温度90℃,反应时间90 min,液固比1.5:1。

3) 在优化反应条件下,金浸出率为95.53%,浸出渣中约2/3的赤铁矿被浸出。对比焙烧金精矿浸出前后的XRD图谱,可以看出赤铁矿的衍射强度明显降低。赤铁矿进入溶液中,一方面增加了体系中Fe³⁺的浓度,另一方面释放出了大部分的赤铁矿包裹金,加速了金的浸出。

参考文献:

- [1] ADAMS M D. Advances in gold ore processing: chapter 20[M]. Elsevier, 2005.
- [2] HABASHI F. One hundred years of cyanidation[J]. Mining and metallurgical bulletin, 1987, 80(905): 108.
- [3] 刘洪萍, 杨志鸿. 湿法冶金-浸出技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016.
- [4] LIU H P, YANG Z H. Hydrometallurgy-leaching technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016.
- [4] 李婷, 尹艳芬, 方夕辉, 等. 从金氰化尾渣中回收铜、铅、锌、硫的工艺现状[J]. 现代矿业, 2011(4): 28.
- [5] LI T, YIN Y F, FANG X H, et al. Technological status of recovering copper, lead, zinc, sulfur from gold cyaniding tailings[J]. Modern mining, 2011(4): 28.
- [5] 李俊萌. 难处理金矿石预处理工艺现状与发展[J]. 湿法冶金, 2003, 22(1): 1-8.
- [6] LI J M. The current status and development tendency of pretreatment process for refractory gold ores[J]. Hydrometallurgy of China, 2003, 22(1): 1-8.
- [6] 张永涛. 中国黄金矿产资源开发及矿产品供需形势分析[J]. 中国矿业, 2009, 18(2): 8-11.
- ZHANG Y T. The development status and supplydemand situation analysis of China's gold resources[J]. China mine magazine, 2009, 18(2): 8-11.
- [7] YANG X, SHI X, XU H, et al. Leaching of gold in acid thioureathiocyanate solutions using ferric sulfate as oxidant[J]. Supplemental proceedings materials processing & energy materials, 2011: 299-307.
- [8] YANG X, MOATS M S, MILLER J D, et al. Thioureathiocyanate leaching system for gold[J]. Hydro-metallurgy, 2011, 106(1/2): 58-63.
- [9] ELEAZAR S R, JUAN H A, ISAURO I L, et al. Leaching of silver contained in mining tailings, using sodium thiosulfate: A kinetic study[J]. International journal of mineral processing, 2016, 160: 6-11.
- [10] ZHANG X M, SENANAYNKE G. A review of ammoniacal thiosulfate leaching of gold: An update useful for further research in non-cyanide gold lixivants [J]. Mineral processing and extractive metallurgy review, 2016, 113: 385-411.
- [11] XU B, YANG Y B, LI Q, et al. Effect of common associated sulfide minerals on thiosulfate leaching of gold and the role of humic acid additive[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 44-52.
- [12] SPARROW G J, WOODCOCK J T. Cyanide and other lixiviant leaching systems for gold with some practical applications[J]. Mineral processing and extractive metallurgy review, 1995, 14: 134-140.
- [13] LI X M, KE J J, MENG X H, et al. Chlorine leaching of gold-bearing sulphide concentrate and its calcine[J]. Hydrometallurgy, 1992, 29 (1/3): 205-215.
- [14] ADAMS M D. Chloride as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores[M]//Gold Ore Processing. Elsevier, 2016: 525-531.
- [15] 陈耿涛. 硫氰酸铵溶液从硫化银锰精矿脱锰富银渣中氧压选择性提银[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- CHEN G T. Oxidative pressure selective leaching silver from silver-rich residue of the demangannized silver-manganese sulfide concentrate in ammonium thiocyanete solution[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [16] 师兆忠, 占桂荣, 韩艳霞. 一步法浸取氰化尾渣中金、铁、铅的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(9): 56.
- SHI Z Z, ZHAN G R, HAN Y X. Experimental study of leaching of Au, Fe and Pb from gold cyanidation tailings using one step process[J]. Environmental science & technology, 2016, 39(9): 56.