

卡林型金矿的 $\text{HClO}_4\text{-FeCl}_3$ 浸出及正交试验研究

袁鑫¹, 蒋中刚², 唐道文^{1*}, 许才武¹, 邹涛¹, 邱洋¹

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州紫金矿业股份有限公司, 贵州黔西南 562205)

摘要: 采用 HClO_4 预氧化、 FeCl_3 进一步氧化络合方法联合浸出品位低、成分杂的卡林型金矿中的金。机理分析认为, 在浸出前期加入 HClO_4 将金属硫化物中的硫以高价态硫酸根离子、硫酸氢根离子等形式进入溶液而脱除, 减少单质硫形成钝化膜包裹从而阻碍金属硫化物的解离, 同时保证体系中一定初始浓度的 $[\text{Fe}^{3+}]$ 、 $[\text{Cl}^-]$, 有利于后续 FeCl_3 浸金。正交试验研究表明, 选定的4个因素对金浸出率的影响顺序为 HClO_4 体积分数 $>$ FeCl_3 浓度 $>$ 浸出温度 $>$ HClO_4 预氧化时间, 得到的较优浸出条件为 HClO_4 体积分数 6%、预氧化时间 1 h、 FeCl_3 浓度 1.8 mol/L、40°C 浸出 5 h, 在该条件下卡林型金矿金的浸出率为 71.02%。

关键词: 卡林型金矿; 联合浸出; 机理; 正交试验

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)03-0035-05

Study on $\text{HClO}_4\text{-FeCl}_3$ leaching and orthogonal test of Carlin-type gold ore

YUAN Xin¹, JIANG Zhonggang², TANG Daowen^{1*}, XU Caiwu¹, ZOU Tao¹, QIU Yang¹

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Zijin Mining Co. Ltd., Qianxinan 562205, Guizhou, China)

Abstract: Gold in Carlin-type gold ore with a low grade and mixed compositions was leached out by HClO_4 preoxidation treatment and FeCl_3 oxidation-complexation process. The mechanism analysis reveals that HClO_4 added in the early stage of leaching can oxidize the sulfur in the metal sulfide to high-valent sulfate ions and hydrogen sulfate, reducing the formation of passive film wrapped by elemental sulfur and accelerating the dissociation of metal sulfide. The initial concentration of $[\text{Fe}^{3+}]$ and $[\text{Cl}^-]$ in the system can facilitate the subsequent leaching of gold with FeCl_3 . The orthogonal test shows that the order of influence of the selected four factors on gold leaching rate is HClO_4 volume percentage $>$ FeCl_3 concentration $>$ extraction temperature $>$ HClO_4 preoxidation time. The optimum leaching conditions were obtained as follows: 6% of HClO_4 volume fraction, pre-oxidation for 1h, 1.8 mol/L of FeCl_3 and leaching at 40°C for 5 h. Under these conditions, the gold leaching rate from Carlin-type gold ore was 71.02%.

Key words: Carlin-type gold deposit; combined leaching; mechanism; orthogonal test

金矿是贵州的主要矿产资源之一, 但随着贵州易选冶金矿产资源的日益枯竭, 品位低、成分杂的卡林型金矿已成为生产黄金的主要来源^[1-3]。卡林型金矿主要分布在黔西南地区以及丹寨-三都县一带。贞丰-普安-册亨-望谟区域内先后发现 200 多个矿点,

其中不乏大型以及超大型金矿床, 金矿资源超过 1500 t, 已探明储量超过 600 t, 是贵州省乃至全国最重要的卡林型金矿集区^[4]。由于该类金矿中金的粒度极细, 赋存状态复杂, 同时伴有杂质元素及碳质物, 常规选冶工艺下金的回收率普遍较低^[5-7]。

收稿日期: 2022-08-29

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2019] 1412 号)

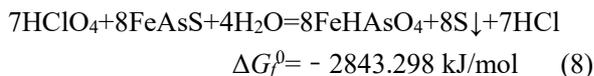
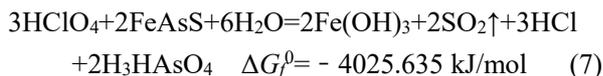
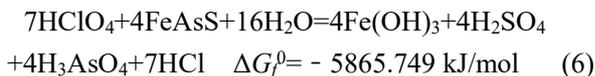
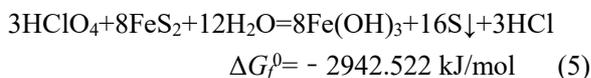
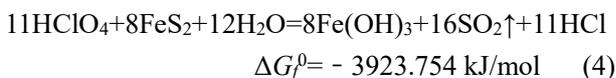
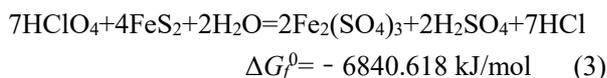
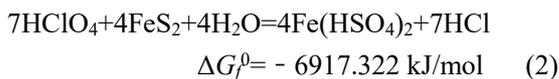
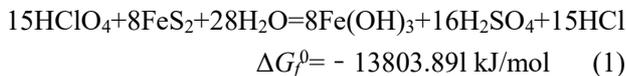
第一作者: 袁鑫, 男, 硕士研究生; 研究方向: 冶金工程; E-mail: 969934644@qq.com

通信作者: 唐道文, 男, 教授; 研究方向: 贵金属及冶金资源综合利用; E-mail: tangdaowen@sina.com

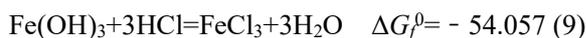
针对该类难浸金矿如何高效环保地提取有价值元素, 各国学者提出了多种非氰化提金方法, 但真正实现工业应用的不多^[8-9]。本文以贵州卡林型难浸金矿为研究对象, 提出以 HClO₄ 预氧化、FeCl₃ 进一步氧化络合的联合浸金新方法。同时运用高效经济的正交试验方法, 不仅可以合理安排试验减少试验次数, 还可以通过方差分析对试验结果进行更加直观的分析比对^[10-11]。

1 浸出机理

HClO₄(高氯酸)是一种强酸、强氧化剂, 具有强腐蚀性, 无色透明液体, 能与水任意比例相溶, 且其水溶液有很好的导电性。当 HClO₄ 溶液与黄铁矿、毒砂接触时, 可能发生如下反应^[12]:



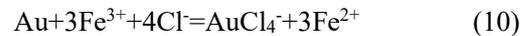
由上述反应式可知, HClO₄ 能将黄铁矿、毒砂氧化分解, 其中的 S 多会以高价态的+4、+6 价的形式存在, 生成单质硫 S⁰ 的倾向相对较小, 有利于矿物中金属硫化物的氧化解离与后续液固分离。同时, 上述反应生成的 Fe(OH)₃ 还可与 HCl 进一步反应, 生成一定量的 FeCl₃ 与 H₂O:



HClO₄ 作为预氧化剂加入后, 氧化硫化物的同时能生成一定量的 FeCl₃ 储备, 有利于后续 FeCl₃ 浸金。氯化铁是一种在湿法冶金中应用较多的氯盐, 无毒且廉价, 易于回收再生并有应用实例^[13]。

根据标准电极电位, Au⁺/Au 电极的 E⁰=1.692 V, Au³⁺/Au 电极的 E⁰=1.498 V。FeCl₃ 中 Fe³⁺/Fe²⁺ 电极的 E⁰=0.771 V, 小于金的最小氧化电位, 因此

Fe³⁺ 并不能直接氧化 Au。但在有 Cl⁻ 存在的条件下, Au 能与 Cl⁻ 络合形成金-氯络合物 (AuCl₄⁻), Au/AuCl₄⁻ 电极的 E⁰=0.994 V, 电位降低, 此时 FeCl₃ 将 Au 氧化络合为 AuCl₄⁻ 而进入溶液就较为容易了。氯化铁浸金反应为:



彭铁辉^[14]对氯化铁浸金进行了热力学分析, 在常温常压下只需保证体系中 Fe³⁺ 与 Cl⁻ 有足够浓度时, 氯化铁浸金的反应即可正向进行。对于氯化铁浸金的实际生产应用, 在湖南龙山已有使用酸性氯化铁溶液浸出砷锑金矿渣焙砂的相关报道, 其金浸出率可达 98%~99%, 比氰化法浸出率高 4%~6%, 渣中金品位由 3~5 g/t 降低至 0.75~1.5 g/t^[15]。

结合实验所用贵州难浸金矿石的化学组成及金品位, 为获得对该金矿中金的有效浸出所需理论用量, 由式(10)利用能斯特方程作如下计算:

$$E = \left(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}}^0 \right) - \frac{2.303RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{AuCl}_4^-} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^3}{a_{\text{Cl}^-}^4 \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (11)$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.771 \text{ V} \quad E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}}^0 = 0.994 \text{ V} \quad (12)$$

实验所用金矿金品位为 15.03 g/t, 铁的总含量为 2.99%, 假定其中 Fe(II) 占比 50%, 则若以 200 g 矿在 1000 mL 水溶液体系中浸出, 则此时溶液体系中金含量为 1.5×10⁻⁵ mol/L, Fe(II) 含量为 5.3×10⁻² mol/L。假设体系中 Au 全部转化为 AuCl₄⁻, 即 [AuCl₄⁻]=1.5×10⁻⁵ mol/L, [Fe²⁺]=5.3×10⁻² mol/L, 取离子活度系数为 1, 以离子浓度代替离子活度(a)。要使浸金反应正向进行, 则 E 必须大于零。不难算出, 当 [Fe³⁺]=1.4 mol/L 时, 需要 [Cl⁻] > 3.61 mol/L, 可使 E 大于零, FeCl₃ 浸金反应能正向进行。当 FeCl₃ 加入量为 1.4 mol/L 时, 此时 [Cl⁻]=4.2 mol/L > 3.61 mol/L, 即 FeCl₃ 浓度为 1.4 mol/L 时可将 200 g 矿粉中的金在 1000 mL 的溶液体系中浸出, 同时实验设计用 HClO₄ 作为预氧化剂提前加入浸金体系中, 将矿物中的 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺, 为后续 FeCl₃ 的氧化浸金提供一定浓度的 [Fe³⁺] 与 [Cl⁻], 有利于浸金。

2 实验

2.1 仪器及试剂

主要仪器包括 A3AFG 型火焰原子吸收分光光度计(北京谱析通用仪器有限公司), 1800 型 XRF 荧光光谱仪(日本岛津公司), 以及电热恒温干燥箱、精密 pH 计、超纯水器等。

主要试剂六水合三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、高氯

酸、盐酸、硝酸、氯化钠、氟化钠、无水乙醇、酒石酸、硫脲等均为市售分析纯试剂。

2.2 原料

实验用样品为为贵州紫金矿业的卡林型金矿石。该金矿床位于贵州省黔西南州贞丰县境内，矿物中金的粒度小于 2 μm 且占比 80%以上，金的赋存形式主要以显微-次显微级微粒嵌布于黄铁矿、毒砂等载金硫化物中。矿石外观呈致密块状灰岩，原矿经颚式破碎机破碎，锥形球磨机细磨后筛分至-74 μm 粒级占 92%以上，经充分混匀、干燥后装密封桶内留用。矿石化学组成见表 1。

表 1 矿石化学成分

成分	Al ₂ O ₃	Pb	S	Fe	Zn	C	Au*
含量	<0.01	<0.05	1.65	2.99	0.099	9.46	15.03
成分	Mn	Cu	SiO ₂	CaO	MgO	As	其他
含量	0.15	0.0016	8.78	24.6	13.9	0.14	38.17

*注：Au 含量单位为 g/t，本文下同。

2.3 实验操作

将预先经破碎、球磨、筛分、干燥混匀后的矿粉(-74 μm 粒级占 92%)取 50 g 置于 500 mL 洁净烧杯中，加入一定量 HClO₄，补加水至溶液总体积为 250 mL，浸泡(预氧化)一定时间，然后加入浸出剂(FeCl₃·6H₂O)，将烧杯放入设定温度的恒温水浴锅内，400 r/min 搅拌浸出。浸出结束后将矿浆用中速定性滤纸抽滤，滤饼在 75°C 恒温干燥箱中烘干得到浸出渣。用泡沫塑料富集-火焰原子吸收光谱法对浸出渣中的金含量进行测定，计算金的浸出率。

2.4 正交试验

结合前期单因素浸出实验所得数据，拟选定 HClO₄ 体积分数、HClO₄ 预氧化时间、FeCl₃ 浓度、浸出温度作为正交试验 4 个因素条件，对每个因素选取 3 水平条件进行比较。试验方案见正交试验设计表(表 2)。

3 结果与讨论

3.1 正交试验

按照正交试验设计表，依次做 1#~9# 样品实验，取 50 g 矿粉进行浸出，保持液固比 5:1，加入 FeCl₃ 后浸出 5 h，搅拌速度 400 r/min。试验结果如表 3 所列。

表 2 正交试验设计表

Tab.2 Table for orthogonal test design

因素	水平		
	1	2	3
A HClO ₄ 体积分数/%	4	6	8
B HClO ₄ 预氧化时间/h	0.5	1	1.5
C FeCl ₃ 浓度/(mol/L)	1.4	1.6	1.8
D 浸出温度/°C	40	45	50

表 3 正交实验结果

Tab.3 Orthogonal test results

编号	水平				金浸出率%
	A	B	C	D	
1#	1	1	1	1	61.23
2#	1	2	2	2	66.41
3#	1	3	3	3	63.86
4#	2	1	2	3	67.58
5#	2	2	3	1	69.97
6#	2	3	1	2	66.74
7#	3	1	3	2	68.79
8#	3	2	1	3	64.32
9#	3	3	2	1	67.69
K ₁	191.50	197.60	192.29	198.89	
K ₂	204.29	200.70	201.68	201.94	
K ₃	200.80	198.29	202.62	195.76	
k ₁	63.83	65.87	64.10	66.30	
k ₂	68.10	66.90	67.23	67.31	
k ₃	66.93	66.10	67.54	65.25	
R	4.27	1.03	3.44	2.06	
主次顺序	R(A)>R(C)>R(D)>R(B)				
最优水平	A ₂	B ₂	C ₃	D ₂	
最优组合	A ₂ B ₂ C ₃ D ₂				

3.2 极差分析

根据表 3 极差(R)分析结果可知，4 个因素的排序为：R(A)>R(C)>R(D)>R(B)，即 HClO₄ 与 FeCl₃ 联合浸金的影响因素大小排序为：HClO₄ 体积分数>FeCl₃ 浓度>浸出温度>HClO₄ 预氧化时间，同时得到两者在上述条件下浸出贵州难浸金矿的最优工艺条件为 A₂B₂C₃D₂。

3.3 方差分析

极差分析不能将正交试验过程中由于实验误差而产生的数据波动与实验因素改变引起的数据波动区分开，因此还需进行方差分析。探寻各因素对

HClO₄与FeCl₃联合浸金的浸出效果影响是否显著。试验选用L₉(3⁴)正交表,考察4个因素,每个因素设3个水平,每个水平做3次实验,共进行9组实验,即n=9, m=4, n_a=3, a=3。由于本试验中未设空白列作为误差列,将因素离差平方和中最小两项作为误差列。具体方差分析结果列于表4。

表4 方差分析结果

Tab.4 Results of variance analysis

方差来源	离差平方和	自由度	平均离差平方和	F值	显著性
A	29.13	2	14.565	7.1749	*显著
B	1.76	2	0.88	0.4335	
C	21.75	2	10.875	5.3571	*显著
D	6.36	2	3.18	1.5665	
误差	8.12	4	2.03		

由表4可知,因素A与因素C对金的浸出率影响效果显著,而因素B与因素D浸出温度则对金的浸出影响不显著,该分析结果与极差分析所得因素影响主次关系吻合。

从表3正交试验结果中发现,当HClO₄与FeCl₃联合浸出贵州难浸金矿时,金的浸出率均达到61%以上,高于FeCl₃单独浸金的浸出率,说明HClO₄的提前加入会对后续FeCl₃浸金起到促进、强化作用,降低FeCl₃浸金在热力学上的阻碍,同时减少体系中硫的成膜钝化,使更多的包裹金能暴露于浸出体系中,提高金的浸出率。在HClO₄体积分数6%、预氧化时间1 h、FeCl₃浓度1.8 mol/L、浸出温度40℃条件下得到金的最大浸出率69.97%。虽然此时FeCl₃加入量已超过理论计算完全浸出所需用量,但实际浸出结果与理论值仍有一定差距,这是由于FeCl₃溶液浸出后矿浆变得粘滞,过滤性较差导致抽滤时间很长,在没有外加搅拌的情况下会有较多游离的金-氯络合物残留于浸出渣中,难以洗出。本实验浸金过程均为一次浸出,若后续洗渣-二次浸出,金的浸出率有望进一步提高。

3.4 验证实验

由正交试验极差分析得到HClO₄与FeCl₃联合浸金的最优配比及工艺条件为A₂B₂C₃D₂,即HClO₄体积分数6%、预氧化时间1 h、FeCl₃浓度1.8 mol/L、浸出温度40℃。为验证此最优组合的稳定性与重复性,进行3组平行实验,分别取矿粉50 g,液固比5:1,固定加入FeCl₃后浸出时间5 h,定速搅拌400

r/min,3组平行试样在最优工艺条件A₂B₂C₃D₂下金的浸出率分别为70.88%、70.95%、71.25%,平均值为71.02%,说明在此条件下实验可重复性与稳定性较好。

3.5 浸出渣样XRD

分别对原矿、较优工艺条件下的浸出渣进行XRD扫描,结果如图1所示。

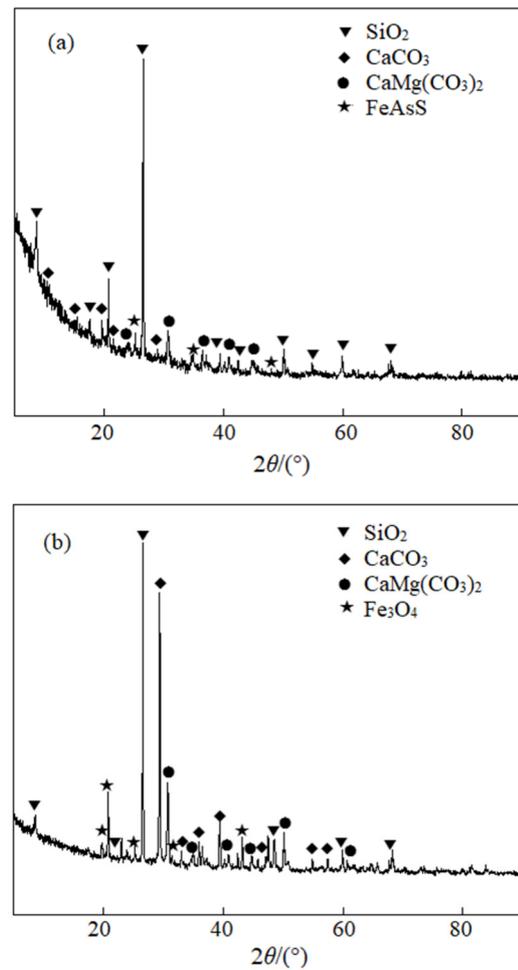


图1 原矿(a)及浸出渣(b)的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of the raw ore (a) and the leaching slag (b)

由图1可知,浸出渣主要物相为SiO₂、Ca(CO₃)₂、CaMg(CO₃)₂、Fe₃O₄;与原矿矿粉对比,原矿的XRD图谱中FeAsS衍射峰消失,出现了新的Fe₃O₄衍射峰。可推断出原矿中的毒砂在经过氧化后解离效果较好,印证了HClO₄对金属硫化物的氧化效果,同时HClO₄与FeCl₃联合浸出强化了对金属硫化物的分解作用,渣中含硫量及矿物粒径大幅减小,说明二者联合浸出效果良好。

4 结论

1) HClO_4 将黄铁矿、毒砂氧化分解, S 离子氧化为高价态形式存在, 并生成一定量的 FeCl_3 储备, FeCl_3 浓度为 1.4 mol/L 时可将 200 g 矿粉中的金在 1000 mL 的溶液体系中浸出。

2) 浸金影响因素大小排序为: HClO_4 体积分数 > FeCl_3 浓度 > 浸出温度 > HClO_4 预氧化时间, 浸出贵州难浸金矿的最优工艺条件为 HClO_4 体积分数 6%、预氧化时间 1 h、 FeCl_3 浓度 1.8 mol/L、浸出温度 40°C。

3) 在最优条件下, 分别取矿粉 50 g, 在液固比 5:1, 固定加入 FeCl_3 后浸出时间 5 h, 定速搅拌 400 r/min 下浸出, 金浸出率均值为 71.02%, 最大浸出率为 71.25%。

参考文献:

- [1] 李骞, 董斯宇, 许瑞, 等. 金矿提金技术及其研究进展[J]. 黄金, 2020, 41(9): 86-101.
LI Q, DONG S Y, XU R, et al. Gold extraction technology of gold mine and its research progress[J]. Gold, 2020, 41(9): 86-101.
- [2] 段明铭, 王苹, 杨鹏, 等. 甘肃某金矿浮选尾矿新型环保浸金剂浸出实验研究[J]. 黄金, 2021, 42(6): 74-77.
DUAN M M, WANG P, YANG P, et al. Experimental study on the leaching of flotation tailings from a gold mine in Gansu with a new type environment-friendly gold leaching reagent[J]. Gold, 2021, 42(6): 74-77.
- [3] LI Y, LI S M, LIU Q J, et al. Gold recovery from refractory gold concentrates by pressure oxidation pre-treatment and thiosulfate leaching[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2019, 55: 537-551.
- [4] 向洪. 贵州卡林型金矿地质特征及成矿作用[J]. 西部探矿工程, 2022, 34(06): 114-117.
XIANG H. Geological characteristics and mineralization of Carlin-type gold deposits in Guizhou Province[J]. West-China Exploration Engineering, 2022, 34(06): 114-117.
- [5] 何志强, 李栋, 田庆华, 等. 湿法提金技术发展历程及应用现状[J]. 黄金, 2022, 43(2): 65-74.
HE Z Q, LI D, TIAN Q H, et al. Development process and application status of wet technology technology[J]. Gold, 2022, 43(2): 65-74.
- [6] 姜美光, 章旭福, 胡龙臣. 贵州某卡林型金矿金赋存状态研究[J]. 云南冶金, 2020, 49(4): 17-20.
JIANG M G, ZHANG X F, HU L C. Study on the occurrence status of a Karlin type gold mine in Guizhou[J]. Yunnan Metallurgy, 2020, 49(4): 17-20.
- [7] 孙言鹏. 某难处理卡林型金矿选冶工艺研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.
SHUN Y P. Study on the smelting technology of a refractory Carlin gold mine[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, CAS), 2018.
- [8] 庞亿. 砷黄铁矿常压酸性氧化浸出机理的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
PANG Y. Study on the mechanism of atmospheric acid oxidation leaching of arsenopyrite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2018.
- [9] AHTIAINEN R, LUNDSTROM M. Cyanide-free gold leaching in exceptionally mild chloride solutions[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 234: 9-17.
- [10] 黄成戈, 唐道文, 蔡鹏源, 等. 漂白粉浸出贵州难浸金矿的正交实验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(2): 97-103.
HUANG C G, TANG D W, CAI P Y, et al. Orthogonal experiment of leaching in Guizhou[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, 11(2): 97-103.
- [11] 荀婧雯, 王宇斌, 雷大士, 等. 甘肃某金矿浮选正交试验研究[J]. 贵金属, 2020, 41(4): 56-60.
XUN J W, WANG Y B, LEI D S, et al. Research on orthogonal test of flotation of a gold ore in Gansu[J]. Precious Metals, 2020, 41(4): 56-60.
- [12] 曾帅. 不同晶面黄铁矿表面氧化机理的理论计算及实验研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2021.
ZENG S. Theoretical calculation and experimental study on the surface oxidation mechanism of different crystal surface pyrite [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2021.
- [13] WU J J, AHN J M, LEE J H. Gold deportment and leaching study from a pressure oxidation residue of chalcopyrite concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2021, 201: 105583.
- [14] 彭铁辉. 氯化铁溶液浸出金的热力学分析[J]. 黄金, 1990, 11(8): 30-32.
PENG T H. Thermodynamic analysis of ferric chloride solution[J]. Gold, 1990, 11(8): 30-32.
- [15] 田庆华, 王浩, 辛云涛, 等. 难处理金矿预处理方法研究现状[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(2): 83-89.
TIAN Q H, WANG H, XIN Y T, et al. Research status of refractory gold mine pretreatment method[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(2): 83-89.