H₂SO₄分解铁-FeCl₃浸出焙烧金精矿中金

师兆忠^{a,b,c}, 王 丽^{a,b,c}, 周 华^{a,b,d}, 王明瑞^{a,b,c}, 韩艳霞^c, 刘 进^{a,b,d}, 孙瑞敏^{a,b,d}, 周永恒^{a,b,d} (开封大学 河南省先进材料与绿色过程工程技术研究中心^a 河南省先进碳化硅材料重点实验室^b 材料与化学工程学院^c 功能材料研究中心^d, 河南 开封 475000)

摘 要:采用硫酸分解焙烧金精矿,金从黄铁矿中解离的同时金得到了富集,可采用氯化铁溶液非 氰浸出金。研究了硫酸浓度及过量系数、分解温度对铁分解率的影响,优化工艺条件为,焙烧温度 180 ℃,反应时间 90 min,硫酸过量系数 1.2,在此条件下,铁分解率为 92.14%,金含量从原来的 51.7 g/t 提高到 106.1 g/t;研究了反应温度、液固比对氯化铁溶液浸出硫酸浸出渣中金的影响,优化 浸出条件为,液固比 1.5,80 ℃浸出 90 min,在此条件下,金浸出率 96.8%。 关键词:焙烧金精矿;硫酸;氯化铁;非氰浸金 中图分类号:TF831 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2023)03-0040-06

Extraction of gold from roasted gold concentrate by decomposing iron with H₂SO₄ combined with leaching with FeCl₃

SHI Zhaozhong ^{a, b, c}, WANG Li ^{a, b, c}, ZHOU Hua ^{a, b, d}, WANG Mingrui ^{a, b, c},

HAN Yanxia^c, LIU Jin^{a, b, d}, SUI Ruimin^{a, b, d}, ZHOU Yongheng^{a, b, d}

(Henan Engineering Research Center of Advanced Materials and Green Process ^a, Henan Provincial Key Laboratory for Advanced Silicon Carbide Materials^b, School of Material and Chemical Engineering ^c, Research Center of Functional Materials ^d,

Kaifeng University, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: Cyanide-free extraction of gold is a key technology for the sustainable development of gold smelting industry. Decomposing the roasted gold concentrate with sulfuric acid can dissociate gold from pyrite, realizing the enrichment of gold which facilitates the subsequent leaching process of gold with ferric chloride solution. The effects of sulfuric acid concentration, excess coefficient and temperature on the decomposition rate of iron were studied. The optimum decomposition temperature and time, and the optimum excess coefficient of sulfuric acid were 180 °C, 90 min and 1.2, respectively. Under these conditions, the decomposition rate of Fe was 92.14% and the content of gold increased from 51.67 to 106.1 g/t. For the leaching process, the optimum temperature and time, the liquid-solid ratio were 80 °C, 90 min and 1.5, respectively. Under these conditions, the gold leaching rate was 96.8%.

Key words: roasted gold concentrate; sulfuric acid; ferric chloride; non-cyanide leaching of gold

目前,氰化提金仍然是黄金冶炼行业的主要工艺。但氰化提金工艺存在以下不足:1)氰化提金所用原料氰化钠为剧毒物质,不符合绿色发展理念,环境污染是氰化提金的第一大瓶颈问题;2)氰化提

金的目标成份是矿石中的金,而金矿石中金的含量 为 *x~xx* g/t,因此,氰化提金每年将产生 2000 万吨 以上^[1]的氰化尾渣,而这些尾渣中含有铁、铅等有 价金属,氰化尾渣的资源化利用是黄金冶炼行业的

收稿日期: 2022-11-28

基金项目:河南省高校重点科研项目资助计划项目(21B610008);河南省科技攻关计划项目(No.162102210342);开封市科技发展计划项目(2103002)

第一作者:师兆忠,男,博士,教授;研究方向:过程清洁生产工艺; E-mail: 591864840@qq.com

41

第二大瓶颈问题;3)从理论上讲,氰化浸金属于扩 散控制的电化学腐蚀机理^[2],对于包裹金、连生体 金的浸取率较低。据统计,难处理金矿资源占探明 保有储量的比例一直维持在1/3左右^[3-5]。

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,研究较多的有硫 脲法^[6-9]、硫代硫酸盐法^[10-11]、多硫化物法^[12-14]、石 硫合剂法^[15-16]、氯化法^[17-21]等。现有非氰提金工艺 主要存在以下几个问题:1)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。 2)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。3)金的综合浸出率不高,

浸取剂用量较大,且不能循环利用。 根据现有氰化提金和非氰提金工艺存在的不 兄本立采用碎畛分解烧烧合糕矿中的饼,解离中

足,本文采用硫酸分解焙烧金精矿中的铁,解离出 包裹金,然后用氯化铁溶液浸出金,实现金和铁资 源的有效利用,减少尾渣排放。

1 实验

1.1 实验原料与试剂

1.1.1 原料和试剂

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。实验所用试 剂均为分析纯。

表1 焙烧金精矿主要成分(质量分数)

Tab.1 Component content in the roasted gold concentrate

元素	Fe	Si	Al	S	Ca	Au
含量	18.5%	18.1%	5.21%	2.95%	2.70%	51.7 g/t

2 mol/L 氯化铁(3 mol/L HCl)浸出液的配制:称 取 541 g FeCl₃·6H₂O,量取 250 mL HCl 置于 1 L 烧 杯中,加去离子水稀释至 1 L,搅拌。

1.1.2 仪器

原子吸收光谱仪(PE900T,铂金埃尔默公司); X 射线荧光光谱仪(Bruker S8,德国布鲁克公司);X 射线衍射仪(Bruker D8,德国布鲁克公司);水热反 应釜(LC-KH-100,力辰科技有限公司),最高工作 压力 3 MPa:集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S, 河南佰泽仪器有限公司)、循环水式多用真空泵 (SHB-III 循环水真空泵,郑州予创仪器设备有限公 司)、马弗炉(KSW-6-12A,北京中兴伟业仪器有限 公司)。

1.2 硫酸分解焙烧金精矿

称取 15 g 焙烧金精矿于 100 mL 水热高压反应 釜中,加入磁搅拌子,按照液固比要求加入一定浓 度的硫酸溶液,放入甘油浴中,开启磁力搅拌,加 热至设定分解温度,设定反应时间分别为 30、60、 90、120、150 min。反应后取出反应釜,冷却,过 滤、洗涤,滤饼(后文称为"硫酸浸出渣")在 105 ℃ 条件干燥 2 h,称重。用容量法测定铁含量,计算铁 分解率;铁分解率为硫酸浸出渣中的铁的质量与焙 烧金精矿中铁的质量之比。用活性炭吸附-原子吸收 光谱法测定浸出渣中金含量。

1.3 氯化铁溶液浸出硫酸浸出渣中的金

称取硫酸浸出渣 30 g 于 150 mL 三颈瓶中,按 照设定液固比(*L/S*, mL/g)要求加入一定量的氯化铁 溶液,开启搅拌,加热,设定时间分别为 30、60、 90、120 min 反应后,过滤,用原子吸收光谱法测 定滤液中金含量。金浸出率由浸出液中金与硫酸浸 出渣中金的质量之比计算得到。

2 结果与讨论

2.1 硫酸分解焙烧金精矿中的铁

2.1.1 硫酸理论用量计算

在硫酸分解焙烧金精矿时,矿物中的氧化铁、 氧化钙、氧化铝、氧化钾和氧化镁等会和硫酸发生 反应,浸出液中的主要成份为硫酸铁和过量硫酸, 以及少量铝、钙、镁、钾的硫酸盐,可进一步处理 后制成聚合硫酸铁或者氧化铁粉。据文献[22],在 高压下,温度高于160℃时,硫化物矿转化为硫酸 盐,焙烧金精矿中少量硫铁矿会转化为硫酸与氧化 钙反应生成硫酸钙,因此,未考虑氧化钙消耗硫酸。 根据表1数据,氧化钾、氧化镁含量较低,因此仅 考虑氧化铁和氧化铝的消耗硫酸用量,硫酸理论用 量计算如下:

n_{H2}sO₄=1.5m_{##A}×(ω_{Fe}/M_{Fe}+ω_{Al}/M_{Al}) (1) 式中, n_{H2SO4}为硫酸摩尔数, mol; 1.5 为铁化合 物和铝化合物与硫酸反应的化学计量系数; m_{#A}为 焙烧金精矿样品质量, g; M_{Fe}、M_{Al}分别为铁、铝 的相对摩尔质量, g/mol; ω_{Fe}、ω_{Al}分别为焙烧金精 矿样品中铁、铝的质量分数。按照 15 g焙烧金精矿 计算,硫酸理论用量为 0.12 mol。 2.1.2 硫酸用量倍数(E)对铁分解率的影响

按照 1.2 实验方法,硫酸浓度 5 mol/L,分解温度 160 ℃,硫酸用量依次为理论量的 1.0、1.2、1.4 倍,考察硫酸用量倍数(*E*)对铁分解率的影响,结果如图 1 所示。



Fig.1 Effect of the excess coefficient (E) on Fe decomposition rate

从图 1 可知,硫酸用量倍数增大,铁分解率呈现增加趋势,用量倍数在 1.0~1.2 之间更加明显, 用量倍数在 1.2~1.4 之间铁分解率增加缓慢,综合 考虑硫酸过量与铁分解率的变化,选择用量倍数 *E*=1.2。同时,当反应时间为 90 min 时,不管用量 倍数大小,均达到最大分解率。

2.1.3 硫酸浓度对铁分解率的影响

按照 1.2 实验方法,硫酸用量为 1.2 倍理论量, 分解温度选择 160 ℃,硫酸浓度依次为 4、5、6 mol/L,考察硫酸浓度对铁分解率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,当硫酸浓度为 5 mol/L 时,硫 酸对铁的分解率最高,硫酸浓度为 4 mol/L 时,硫 酸对铁的分解率最低,硫酸浓度为 6 mol/L 时,虽 然浓度增加,但是硫酸总体积减少,使反应体系液



Fig.2 Effect of sulfuric acid on Fe decomposition rate

固比下降,导致硫酸对铁的分解率并未随着浓度增加而增加。当反应时间为90min时,不管硫酸浓度高低,均达到最大分解率。因此,硫酸浓度选择 5mol/L。

2.1.4 温度对铁分解率的影响

按照 1.2 实验方法,硫酸用量为 1.2 倍理论量, 硫酸浓度 5 mol/L,分解温度依次为 120、140、160、 180、200 ℃,考察温度对铁分解率的影响,结果如 图 3 所示。



Fig.3 Effect of the temperature on Fe decomposition rate

从图 3 可知,温度越高,铁分解率呈现增加趋势,温度在 140~180 ℃之间增加更加明显,180~200 ℃之间铁分解率增加缓慢,反应温度为 180 ℃时,铁分解率已接近最大值,因此选择 180 ℃为最 佳焙烧温度。同时,当反应时间为 90 min 时,不管 温度高低,均达到最大分解率。

2.1.5 优化工艺条件下硫酸分解焙烧金精矿

选择分解温度为180°C,反应时间90min,硫酸过量系数1.2,按照1.2方法进行实验,得到硫酸分解浸出渣7.38g,渣率49.2%,铁含量2.96%,铁分解率为92.14%。硫酸分解浸出渣成分列于表2。从表2数据可知,硫酸分解焙烧金精矿90%以上的铁进入液相,大部分铝也随之被分解,大部分钙由于生成了硫酸钙留在浸出渣中。测定了焙烧金精矿及其硫酸浸出渣的XRD图谱,如图4所示。

表 2 硫酸分解浸出渣主要元素质量分数

Tab.2 Mass fraction of main elements in the residue from decomposition of sulfuric acid

	-						_
元素	Fe	Si	Al	S	Ca	Au	
含量	2.96%	35.7%	1.04%	3.21%	4.32%	106.1 g/t	



图 4 焙烧金精矿(a)及其硫酸浸出渣(b)的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of the roasted gold concentrate (a) and its sulphuric acid residue (b)

对比浸出前后的 XRD 图谱可知,硫酸钙衍射 峰明显增强,氧化铁衍射峰明显减弱,大部分铁进 入了液相。同时,由于大量铁等金属被溶出,金含 量从原来的 51.7 g/t 提高到 106.1 g/t,金富集 2 倍, 为用氯化铁溶液浸出金提供了有利条件。

2.2 氯化铁溶液浸出金

根据前期研究^[21]可知,当[Fe³⁺]=1.91 mol/L, [Fe²⁺]=0.0859 mol/L, [AuCl₄⁻]=2.2×10⁻⁶ mol/L, [Cl⁻]=8.87 mol/L,在浸出温度 60~90 ℃范围内,Fe³⁺ 可以自发氧化金。选择 HCl 浓度为 3 mol/L,[Fe³⁺]=2 mol/L 的氯化铁溶液进行浸出金的条件实验。 2.2.1 液固比对金浸出率的影响

按照 1.3 实验方法,浸出温度 80 ℃,液固比分 别选择 1.0、1.5、2.0,考察液固比对金浸出率的影 响,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着液固 比增加,金浸出率呈现增加趋势,随着浸出时间增 加,起初金浸出率呈明显增加趋势,当反应时间 90 min 时,*L/S*=1.5 和 2 时,金浸出率均大于 95%,选 择 *L/S* =1.5 为优化条件。

2.2.2 浸出温度对金浸出率的影响

按照 1.3 实验方法,设定液固比为 1.5,反应温 度依次为 60、70、80、90 ℃,考察浸出温度对金 浸出率的影响,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 随着温度增加,金浸出率呈现增加趋势,且在较低 温度时,增加趋势明显,当温度在 80~90 ℃时,金 浸出率增加不明显;随着浸出时间的增加,起初金 浸出率呈明显增加趋势,当反应时间大于 90 min 以 后,浸出率接近最大值,当温度在 80~90 ℃时,金 浸出率大于 95%。选择浸出温度为 80 ℃。





Fig.5 Effect of the liquid-solid ratio on Au leaching rate



Fig.6 Effect of the temperature on Au leaching rate

2.2.3 优化条件下金的浸出实验

根据前述实验条件,选择液固比=1.5,反应温度 80 ℃,反应时间 90 min 的优化条件下进行 H₂SO₄-FeCl₃浸出实验,与 FeCl₃直接浸出法结果对 比列于表 3。

表 3 FeCl3 浸出法和 H2SO4-FeCl3 浸出法对比

FeCla leaching method

Tab.3 Comparison between FeCl3 leaching method and H2SO4

reelly leaening method					
浸出方法	金浸出率/%	浸渣金含量/(g/t)			
FeCl3 浸出法	12.3	46.9			
H2SO4-FeCl3法	96.8	3.4			

FeCl₃ 浸出法浸出率低的原因可能是由于大部 分金包裹在赤铁矿内,很难直接被 FeCl₃ 浸出; H₂SO₄-FeCl₃ 浸出法采用硫酸进行分解赤铁矿,使金 暴露在外面,容易被 FeCl₃ 浸出,具有较高的金浸 出率。

H₂SO₄-FeCl₃ 浸出渣含金 3.4 g/t, 金浸出率为 96.8%。浸出渣主要成份为铁氧化物和硅化合物, 如果进一步提取其中的金, 会导致成本升高。从经 济效益角度分析, 浸出渣可以用于建筑材料, 可实 现固废的综合利用。

3 结论

 焙烧金精矿硫酸分解铁的优化工艺条件为:
 反应温度 180 ℃,反应时间 90 min,硫酸过量系数
 1.2。在此条件下,铁分解率为 92.14%,渣率 49.2%, 金含量从原来的 51.67 g/t 提高到 106.1 g/t,金富集
 2 倍,为用氯化铁溶液浸出金提供了有利条件。

2) 采用氯化铁溶液浸出硫酸浸出渣中金的条件实验,得出优化浸出条件为,反应温度 80 ℃,液固比 1.5,反应时间 90 min。在此条件下,浸出 渣含金 3.4 g/t,金浸出率 96.8%。

参考文献:

[1] 李婷, 尹艳芬, 方夕辉, 等. 从金氰化尾渣中回收铜,
铅, 锌, 硫的工艺技术现状[J]. 现代矿业, 2011(4):
28-29.

LI T, YIN Y F, FANG X H, et al. Technological status of recovreing copper lead zinc sulfur from gold cyaniding tailings[J]. Mordern Mining, 2011(4): 28-29.

[2] 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(1): 1-8.

LI J M. The current status and dvelopment tendency of pretreation process for refactory gold ores[J]. Hydrometallurgy of China, 2003(1): 1-8.

[3] 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 X. Refractory gold resources and relevant development and utilization technology in China[J]. Gold, 2009, 30(7): 46-49.

[4] 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 supply-demand

situation analysis of China's gold resources[J]. China Mining Magazine, 2009, 18(2): 8-11.

- [5] 康增奎. 我国难处理金矿资源开发的现状与问题研究
 [J]. 资源与产业, 2009, 11(6): 59-63.
 KANG Z K. Development and issue of refractory gold resources in China[J]. Resources and Industries, 2009, 11(6): 59-63.
- [6] 翟智卫. 硫脲类化合物研究概述[J]. 洛阳理工学院学报 (自然科学版), 2011, 21(3): 17-20.
 ZHAI Z W. Summary of study on thiourea derivatives[J].
 Journal of Luoyang Institute of Science and Technology (Natural Science Edition), 2011, 21(3): 17-20.
- [7] YANG X, SHI X, XU H, et al. Leaching of gold in acid thiourea-thiocyanate susing ferric sulfate as oxidant[J]. Supplemental Proceedings Materials Processing & Energy Materials, 2011: 299-307.
- [8] YANG X Y, MOATS M S, MILLER J D, et al. Thiourea-thiocyanate leaching system for gold[J]. Hydrometallrugy, 2011, 106(1/2): 58-63.
- [9] MILLER J D. A review of gold leaching in acid thiourea solutions[J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review, 2006, 27(3): 177-214.
- [10] 李坚, 孟智广, 华一新, 等. 硫脲浸出液电沉积金银的 电化学行为[J]. 重庆大学学报, 2014, 37(5): 64-70.
 LI J, MENG Z G, HUA Y X, et al. Electrochemical beahavior of gold and silver electrodeposited from thiourea leaching solution[J]. Journal of Chongqing University, 2014, 37(5): 64-70.
- [11] JEFFREY M I, BREUER P L, et al. The importance of controlling oxygen addition during the thiosulfate leaching of gold ores[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 72(1/4): 323-330.
- [12] ELEAZAR S R, JUAN H Á, ISAURO R 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.
- [13] ZHANG X M, SENANAYNKE G. A review of ammoniacal thiosulfate leaching of gold: An update useful

for further research in non-cyanide gold lixiviants[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2016, 113: 385-411.

- [14] 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.
- [15] 王治科,陈东辉,陈亮.硫氰酸盐浸金体系选择氧化剂的热力学判据[J].有色金属,2006,58(4):26-28.
 WANG Z K, CHEN D H, CHEN L. Thermodynamic criterion for oxidant selection in thiocyanate gold leaching[J]. Nonferrous Metals, 2006, 58(4): 26-28.
- [16] LI J, SAFARZADEH M S, MOATS M S, et al. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. part V: Process alternatives for solution concentration and purification[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113/114: 31-38.
- [17] 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.
- [18] ADMAS M D. Chloride as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores[M]//Gold Ore Processing: 2nd ed. Elsevier B V, 2006: 525-531. [2016-12-31]. http://dx.

doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00029-3.

[19] 师兆忠, 刘进, 王丽, 等. 盐酸浸出焙烧金精矿动力学研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2019, 44(5): 27-32.

SHI Z Z, LIU J, WANG L, et al. A study on kinetics of roasted gold concentrate leaching by hydrochloric acid[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science), 2019, 44(5): 27-32.

[20] 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):
56-60.
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): 56-60.

- [21] 师兆忠, 王明瑞, 占桂荣, 等. 盐酸浸出焙烧金精矿工 艺研究[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 43-47.
 SHI Z Z, WANG M R, ZHAN G R, et al. Study on the process of leaching roasted gold concentrate by hydrochloric acid[J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 43-47.
- [22]《黄金生产工艺指南》编委会. 黄金生产工艺指南[M]. 北京: 地质出版社, 2000: 254.

《贵金属》征订启事

发行方式:由《贵金属》编辑部自办发行。若需订阅,请将需求发至编辑部邮箱。

- 价格:《贵金属》期刊全年4期,定价¥25.00/期(含邮政普通印刷品邮寄费用,快递可到付)。 全年订阅¥100.00/4期。发票为增值税电子普通发票。
- 地 址:云南省昆明市高新技术开发区科技路 988 号 《贵金属》编辑部(邮编: 650106)
- 网 站: http://www.j-preciousmetals.com (可免费下载 2013 年以来的论文全文)
- 邮 箱: bjba@ipm.com.cn
- 电话: 0871-68328632