

高镍铜阳极泥脱铜渣中金银的碘化浸出行为^{*}

常占河¹, 路殿坤², 谢锋², 畅永锋², 王伟²

(1 东北大学 科技产业集团 沈阳东创贵金属材料有限公司辽宁 沈阳 110015; 2 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:针对高镍阳极泥碳酸钠焙烧-碱浸-酸浸所得脱铜渣中金银的碘化浸出行为进行了研究,在室温下考查了碘离子与碘分子摩尔比、碘浓度和时间对金银浸出率的影响。得到了室温下最佳的浸出条件:固液比1:30,碘离子 I^- 与碘 I_2 的摩尔比为2:1,原始碘浓度17.5 g/L,浸出时间1 h。此时金的一次浸出率达到96.62%,银浸出率为0.39%。经过碘化浸出,原料中存在的 $AgCu_3Cu(AsO_4)_3$ 转化成AgI。将碘化法一段浸出渣继续进行二段浸出,可以使金的总浸出率达到98.72%,银浸出率为0.88%。试验结果表明,通过二段碘化浸出能够选择性浸出金,而绝大多数银仍留在浸金渣中,便于实现金银的分离和回收。

关键词:高镍铜阳极泥;金;银;碘化浸出

中图分类号:TF803.2 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2016)06-0031-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2016.06.007

Leaching Behavior of Gold and Silver in I^-/I_2 System from Copper Anode Slime with High Nickel Content

CHANG Zhanhe¹, LU Diankun², XIE Feng², CHANG Yongfeng², WANG Wei²

(1. Shenyang Dogchuang Precious Metals Material Co. LTD, NEU Science & Technology Industry Co. LTD, Northeastern University, Shenyang 110015, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The leaching behavior of gold and silver from decopperization residue of copper anode slime with high nickel content in I^-/I_2 system was investigated in this study. The effects of I^-/I_2 mole ratio, iodine concentration and leaching time on the leaching rate of gold and silver were examined. The results showed that the optimal condition under room temperature was as follows: mole ratio of I^- and I_2 was 2:1, initial I_2 concentration was 17.5 g/L, and leaching duration was 1 h. Under this condition, the recovery rate of gold and silver were 96.62% and 0.39%, respectively. Then $AgCu_3Cu(AsO_4)_3$ in raw material transforms into AgI in I^-/I_2 system. In the second leaching step, the total recovery rate of gold reached up to 98.71%. Experimental results showed that the selective leaching of gold could be accomplished through two stage leaching with I^-/I_2 system. Meanwhile, majority of silver in raw material still existed in leaching residue, which was convenient for separation of gold and silver.

Key words: copper anode slime; gold; silver; iodide leaching

铜阳极泥是铜电解精炼过程的副产品,产率为电解铜产量的0.2%~1.0%,富含稀有金属和贵金属。

* 收稿日期:2016-07-14

作者简介:常占河(1967-),男,大学本科,工程师。

属,因而是一种获取稀贵金属的重要原料^[1-4]。铜阳极泥的处理工艺主要分以下三类:第一类是应用最为广泛的火法工艺流程,主要包括:硫酸化焙烧蒸硒继酸浸脱铜,熔炼法还原贵铅,氧化精炼分银,金银电解精炼,硒、碲提取等几个步骤;第二类是选冶联合处理工艺流程,主要包括:湿法分离铜、硒-浮选分离贵金属-精矿分银炉熔炼-金银电解精炼-尾矿提取锡铅等有价金属;第三类是湿法工艺流程主要包括:氧化酸浸脱铜-控电氯化浸出硒-Na₂SO₃或氨水浸出银-硝酸溶铅-盐酸介质中NaClO₃或氯气氧化溶解铂、钯、金溶解^[5-7]。综上所述,无论是哪种方法,都是先选择性脱除铜、硒等贱金属,然后再进行金银的分离和提取。

铜阳极泥的性质、组成和存在形式依据厂家采用的原料、生产使用的工艺和操作不同而存在差异^[8]。只有针对性地处理不同组成的阳极泥,才能收获更好的环境和经济效益。国内某公司产出的铜阳极泥镍含量高达45%左右,镍主要以NiO、NiO₂、(Ni、Fe)₃O₄的形态存在^[9-10]。目前,可供该公司选择的已工业化应用的工艺流程有两种:一是利用硫酸化焙烧蒸硒,再酸浸脱铜和镍;二是采用加压浸出以脱除镍铜,再利用硫酸化焙烧蒸硒。这两种方法都需要硫酸化焙烧,处理过程中设备腐蚀严重而且会有SO₂溢出,工作环境条件差。所以希望研究出一种环境友好的清洁处理方法。为此,采用碱化焙烧、碱浸脱硒和酸浸脱铜和碲的组合工艺预处理此类高镍的阳极泥,能够清洁地分离硒、碲和铜。如果对预处理残渣中的金银通过湿法浸出回收,将有助于实现该阳极泥中稀散元素和金银的短流程清洁利用。

在湿法浸出工艺中,金银的氰化浸出是主导工艺,但是阳极泥中的可溶性重金属较多,会使氰化物消耗剧增。因此氰化浸出工艺不适合阳极泥中金银的浸出,需要在非氰体系中浸出金银。目前主要的非氰化工艺有硫氰酸盐法、氯化法、溴化法、生物法、碘化法、硫脲法、硫代硫酸钠法。在这些方法中,碘化法具有无毒性、金浸出率高、浸出速率快、条件温和等优点。同时碘化银难于溶解,碘化体系有实现金选择性浸出的可能性,因而受到较多关注^[11]。

本工作以高镍阳极泥碱化焙烧-碱浸脱硒-酸浸脱铜碲得到酸浸渣为原料,研究金银的碘化浸出行为,为碘化提金的应用研究奠定基础。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本试验的原料是国内某公司生产的高镍铜电解阳极泥经过碳酸钠碱化焙烧-碱浸脱硒-酸浸脱铜碲预处理得到酸浸渣,作为金银浸出研究的原料,阳极泥和酸浸渣原料的XRD衍射分析分别见图1和图2。

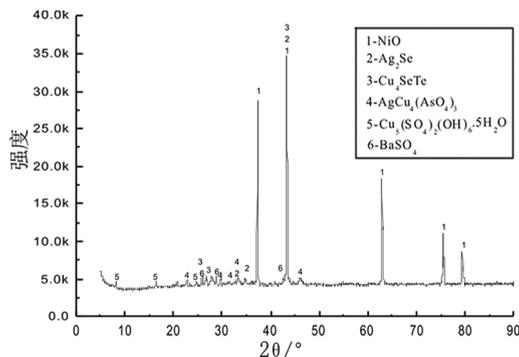


图1 铜阳极泥 XRD 分析结果

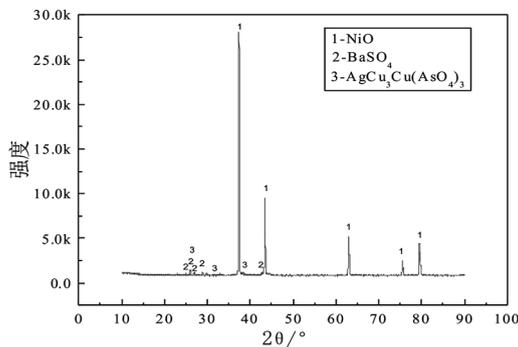


图2 酸浸渣 XRD 分析结果

从图1、图2的对比可知,经过焙烧浸出处理的酸浸渣去除了阳极泥中的硒、碲、铜等元素的复合化合物。但阳极泥中的NiO和硫酸钡依然存在,少部分的铜与银形成砷酸盐。通过分析在酸浸渣中金银含量可知,含Au为229.2 g/t,Ag为1.92%。

1.2 试验装置与研究方法

碘化浸出试验在集热式恒温加热磁力搅拌器中进行。首先取一定数量用铝箔包裹的烧杯,按试验需要编号。按照每批试验设计分别准确称取所需的碘和KI的量,并将其配制成30 mL的碘-碘化钾溶液,分别装入预先编号的铝箔包裹的烧杯中。将编号的烧杯放入磁力搅拌器中,并加热到设定的试验

温度。分别准确称取所需的酸浸渣量加入到各烧杯中,开启磁力搅拌浸出到设定的时间,过滤并量取滤液体积。分析液相金银含量并计算金银的浸出率。

1.3 化验检测方法

浸出液中的金银含量采用原子吸收分光光度法分析 碘离子采用紫外可见分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 I⁻/I₂摩尔比对金银浸出率的影响

本批试验液固体积质量比(ml/g)为 30 : 1,原

始碘浓度 10 g/L,温度 25 ℃,浸出时间 4 h,摩尔比 $n(I^-) : n(I_2)$ 分别为 2 : 1、5 : 1、8 : 1、11 : 1 和 14 : 1。表 1 是在浸出液中主要碘物种浓度与溶液性质之间的变化数据。图 3 是金银浸出率的变化规律曲线。

由图 3 可见在 $n(I^-) : n(I_2)$ 为 2 : 1 时 Au 浸出率最高,达到 87.68%。当碘离子对单质碘的摩尔比 $n(I^-) : n(I_2)$ 从 2 : 1 增长到 14 : 1 时, Au 的浸出率逐渐下降;金浸出率的这一变化趋势与图 4 中的电位变化趋势相同,显示出碘化浸金更具电位依赖的特性。

表 1 浸出液主要碘物种浓度及溶液性质的变化

编号	浸前 pH	浸前电位/mV	浸后 pH	浸后电位/mV	原始[I ⁻]/(mmol·L ⁻¹)	原始[I ₃ ⁻]/(mmol·L ⁻¹)	浸出液 Au/(mmol·L ⁻¹)	浸出液 Ag/(mmol·L ⁻¹)
1	3.92	662.8	2.61	654.8	19.975	24.498	0.0357	0.00927
2	3.98	591.8	3.02	599.8	120.123	33.976	0.0355	0.0806
3	4.28	572.8	3.08	574.8	243.366	38.738	0.0348	0.285
4	4.40	555.8	3.17	549.8	363.022	40.694	0.0328	0.715
5	3.85	547.8	3.01	534.8	493.059	43.104	0.0292	1.576

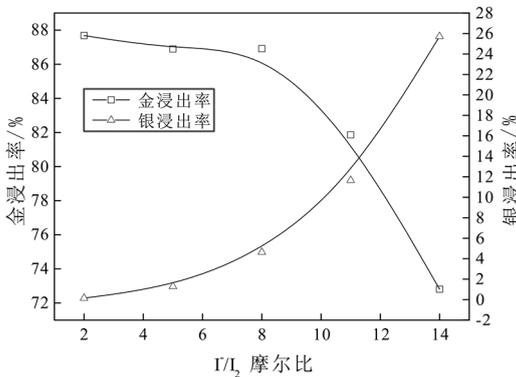
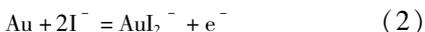


图 3 I⁻/I₂摩尔比对金银浸出率的影响

从碘化溶金的热力学来看,金的碘化浸出既是一个氧化过程,又是一个络合过程。有研究认为,在碘化法浸金过程中,I₂ 首先与 I⁻ 形成的 I₃⁻, I₃⁻ 离子作为金的氧化剂,而 I⁻ 离子作为 Au 离子的配合剂,碘化浸金的化学反应见反应式(1)^[12]。



在碘化浸金的反应机理上,有研究认为碘化浸金是一个电化学反应,金的阳极溶解反应见方程式(2):



根据文献报道的标准生成自由焓^[13-14]计算,金

的氧化溶解电位(3):

$$E_{Au/AuI_2^-} = 0.574 + 0.0591 \lg [AuI_2^-] - 0.118 \lg [I^-] \quad (3)$$

按照表 1 中的 AuI₂⁻ 和 I⁻ 浓度计算,当摩尔比 $n(I^-) : n(I_2)$ 分别为 2、5、8、11 和 14 时,金浸出的平衡电位分别为 0.513、0.420、0.383、0.361、0.342 V。由此可见,当 I⁻/I₂ 摩尔比升高时,浸金所需的氧化还原电位降低,会加速金的浸出。但实际结果与此相反,虽然溶液的氧化还原电位也同时降低(见表 1),但都超过浸金的平衡电位,满足金的溶解要求。而且溶液的氧化还原电位降低幅度远不及浸金平衡电位的降低。因此,碘化浸金浸出率的逐渐降低或许另有原因。

对于碘化浸金的机理,也有文献报导认为在 I⁻ 过量时,金的阳极氧化溶解也会按照反应式(4)生成 AuI₄⁻,随后 AuI₄⁻ 迅速发生歧化反应,形成 AuI,继而与 I⁻ 络合形成 AuI₂⁻^[15]。在碘化物浸金的溶液体系中,金主要的存在方式为 AuI₂⁻。



$$E_{Au/AuI_4^-} = 0.644 + 0.0592 \lg ([AuI_4^-]/[I^-][I_3^-]) \quad (5)$$

鉴于该反应的标准氧化还原电位较高,AuI₄⁻ 的浓度要足够低才能保持该反应的进行。因此当溶液的氧化还原电位随着 I⁻/I₂ 摩尔比的增加而降低时,

浸出体系中的 AuI_4^- 浓度会更低,从而降低了 AuI_2^- 的生成速率,导致金的浸出率逐渐下降。由此可见,金的溶解机理很可能是通过反应式(4)进行。

Ag 的浸出率随 I^-/I_2 摩尔比的升高而提高,当 $n(I^-) : n(I_2)$ 在 14 : 1 时达到 25.71%。这是因为当 I^- 离子浓度较低时,Ag 与 I^- 提高了形成 AgI 沉淀;当 I^- 离子浓度逐渐升高时,银与碘可能形成 AgI_2^- , AgI_3^- , AgI_4^- 系列络合物^[13]。

在碘-碘化物体系中,即使摩尔比 $n(I^-) : n(I_2)$ 较高,Ag 的浸出效果仍较差,所以采用碘化浸出体系难以高效浸出 Au 和 Ag。当摩尔比 $n(I^-) : n(I_2) = 2 : 1$ 时,Ag 的浸出率仅有 0.15%,而 Au 高达 87.68%。因此,降低摩尔比 $n(I^-) : n(I_2)$,采用碘化浸出体系选择性浸出 Au,Ag 可大多残留于浸金渣,初步地分离金银。

综上,基于 Au 的选择性浸出,较低的摩尔比 $n(I^-) : n(I_2)$ 为宜。但摩尔比 $n(I^-) : n(I_2)$ 如果过低,则导致碘不易溶解在碘化钾溶液中。最佳摩尔比 $n(I^-) : n(I_2)$ 是 2 : 1, Au 浸出率较高而 Ag 基本不浸出。

2.2 原始碘浓度对金、银浸出率的影响

在碘化浸金中,原始碘浓度直接影响 I_3^- 离子的浓度,作为氧化剂的 I_3^- 离子的浓度影响金被氧化的程度。当摩尔比为 $n(I^-) : n(I_2)$ 为 2 : 1 时,原始碘浓度对金浸出率的影响结果如图 4 所示。

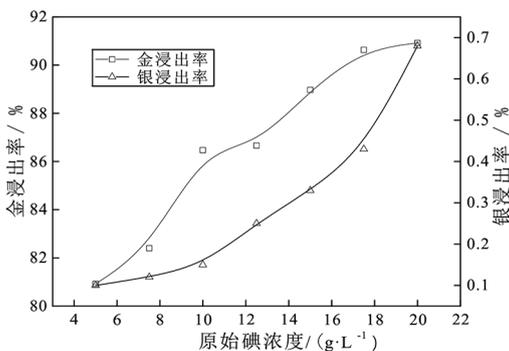


图 4 原始碘浓度对金、银浸出率的影响

由图 4 可以得出,随着原始碘浓度从 5 g/L 增至 20 g/L, Au 的浸出率从 80.92% 上升到 90.92%,然而当原始碘浓度 > 17.5 g/L 时, Au 的浸出率基本不改变。同时, Ag 的浸出率虽有所提升,由 0.10% 升至 0.68%。但其总体浸出率较低,因此 Au 的选

择性浸出效果明显。基于选择性浸出金,当原始碘浓度设为 17.5 g/L 时, Au 的浸出率为 90.63%,与最高浸出率 90.92% 十分接近,而银的浸出率低于 0.5%。因此,选择碘化浸金过程中,最佳原始碘浓度 17.5 g/L。

2.3 浸出时间对金、银浸出率的影响

本组试验条件设定原始碘浓度为 17.5 g/L, 摩尔比 $n(I^-) : n(I_2)$ 为 2 : 1, 浸出时间分别为 0.25 h、0.5 h、0.75 h、1 h、2 h、3 h、4 h、5 h 和 6 h, 研究浸出时间对金、银的碘化浸出率的影响, 试验结果见图 5。

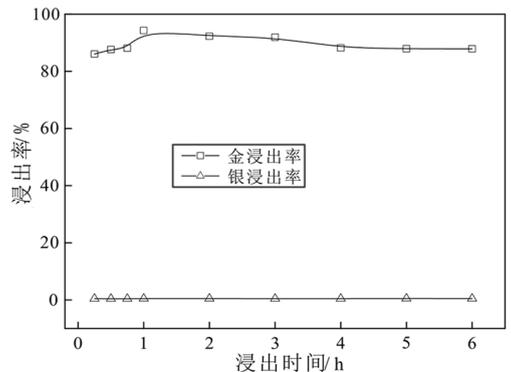


图 5 浸出时间对金、银浸出率的影响

由图 5 可知,浸出时间从 0.25 h 增至 6 h, Au 的浸出率先增加后缓慢降低。由 0.25 h 延长到 1 h, Au 的浸出率随着时间延长而快速增高,当达到 1 h 时浸出率 94.30% 为最高值,该法浸金效率显著。1 h 以后的 Au 浸出率缓慢下降,4 h 以后的 Au 浸出率维持在 88% 附近,这可能与浸出时间的延长有关系。Ag 与 I^- 离子生成 AgI 沉淀,降低了 I^- 离子浓度,从而抑制了 Au 的进一步浸出。因此,为了保持较高的金浸出率,选定最佳浸出时间为 1 h。

2.4 碘化浸金最佳条件的试验与结果分析

设计平行放大试验考察碘化浸金规律的重现性,两组的试验原料均为原来的 5 倍,试验条件为以上研究取得的最佳条件。

2.4.1 最佳试验条件的验证

试验条件为:固液比为 1 : 30,碘离子与碘的摩尔比 $n(I^-) : n(I_2)$ 为 2 : 1,原始碘浓度 17.5 g/L,浸出时间为 1 h,试验温度为室温。

浸出液主要碘物种浓度及溶液性质的变化如表 2 所示。

表2 浸出液主要碘物种浓度及溶液性质的变化

编号	浸前 pH	浸前电位/mV	浸后 pH	浸后电位/mV	原始 $[I^-]$ /mmol/L	原始 $[I_3^-]$ /mmol/L	Au 浸出率 /%	Ag 浸出率 /%
1	4.24	592.6	2.98	588.6	79.695	73.594	97.61	0.39
2	4.14	593.6	2.94	589.6	79.585	73.494	95.62	0.39

由表2可知,两组放大试验中,Au浸出率分别达97.61%、95.62%,平均浸出率96.62%;Ag浸出率仅0.39%。Au浸出率比小型单因素试验结果略高,表明放大后的试验状况更易满足高Au浸出率的动力学条件。

在浸出前和浸出后,溶液的pH分别大约维持在4和3。浸出前后的电位基本未改变,约590 mV,能够发生浸金的氧化还原反应。放大后的试验参数与小型试验结果无明显差别,浸出液静置较长时间后仍然可稳定工作,以上表明浸金的重现性良好。

2.4.2 最佳条件浸金渣的XRD分析

将该浸金渣进行XRD分析,结果见图6。

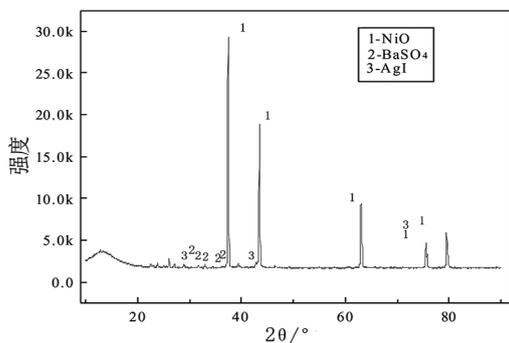


图6 碘化法浸出渣XRD分析

将图6与图2浸出原料的XRD对比分析得到,碘化浸金的残渣中原来的 $AgCu_3Cu(AsO_4)_3$ 消失,新生AgI,主体物相氧化镍和硫酸钡未变化,表明碘化法浸金中 I^- 离子与银结合而成AgI。随着浸出时间的延长,Au浸出率略有下降,可能与AgI的生成降低 I^- 离子浓度有关。

2.5 碘化法二段浸金

本次用的原料为碘化法前面放大浸金试验的浸出残渣,部分Au未浸出,将这些收集渣进行碘化法二段浸金,碘化法一段浸Au混合渣中的金含量为22.7 g/t,银含量为1.54%。二段浸出条件也选择一段碘化浸出的最佳条件,试验检测结果见表3。

由于碘化法一段浸金平均浸出率为96.62%,相

当于还有3.38%金未浸出。因此金的总浸出率为 $96.62\% + 3.38\% \times 0.6211 = 98.72\%$ 。同样,银的总浸出率为0.88%。

表3 二段碘化浸出试验结果

浸前电位/mV	浸前pH	浸后电位/mV	浸后pH	Au 浸出率/%	Ag 浸出率/%
597.6	4.16	594.6	3.38	62.11	0.49

由此可见,经过两段碘化浸出,金的总浸出率可以达到98%以上,而银的浸出率维持在0.88%,基本上可以实现金的选择性浸出。

3 结论

针对碳酸钠碱化焙烧-碱浸脱硒-酸浸脱铜筛后所得的酸浸渣原料,采用碘化法浸出金银:碘化浸金的最佳条件为:液固比30:1,碘离子与碘的摩尔比 $n(I^-):n(I_2)$ 为2:1,原始碘浓度17.5 g/L,温度25℃,浸出时间为1h。此最优条件经过验证,金浸出率平均达96.62%,银浸出率在0.5%以下。

碘化法浸金时原料 $AgCu_3Cu(AsO_4)_3$ 物相中的Ag转化为AgI。

经过两段碘化浸出,金的总浸出率可以达到98%以上,而银的总浸出率维持在0.88%,基本上可以实现金的选择性浸出。

参考文献:

- [1] 柳青,王吉坤.国内主要厂家处理工艺流程改进状况[J].南方金属,2008,161(2):25-27.
- [2] 邱光文,徐远志.高镍铜阳极泥湿法处理工艺流程研究[J].有色金属设计,2000,27(2):19-24.
- [3] Yavuz O, Omer R. Recovery of gold and silver from copper anode slime [J]. Separation Science and Technology, 2000, 35(1): 133-141.
- [4] Donmez B, Sevim F, Colak S. A study on recovery of gold from decopperized anode slime [J]. Chemical Engineering & Technology, 2001, 24(1):91-95.
- [5] 侯惠芬.从铜阳极泥中综合回收重有色金属和稀、贵金属[J].上海有色金属,2000,21(2):88-93.

- [6] 王小龙,张昕红. 铜阳极泥处理工艺的探讨[J]. 矿冶, 2005,14(2):46-48.
- [7] 钟菊芽. 大冶铜阳极泥处理过程中有价金属元素物质流分析研究[D]. 长沙:中南大学,2010.
- [8] 郭学益,肖彩梅,钟菊芽,等. 铜阳极泥处理过程中贵金属的行为[J]. 中国有色金属学报,2010,20(5):991.
- [9] 杨洪英,陈国宝,彭驭风,等. 高镍铜阳极泥预处理富集金银的研究[J]. 东北大学学报,2013,34(3):399-403.
- [10] 王玮,唐尊球,陈晓东. 论金川集团有限公司原生铜精矿及二次铜精矿所产阳极泥处理工艺[J]. 有色冶金设计与研究,2002,23(3):16-17.
- [11] 钟俊. 非氰浸金技术的研究及应用现状[J]. 黄金科学

技术,2011,19(6):59-60.

- [12] 吕进云. 碘化浸金机理及工艺条件的研究[D]. 哈尔滨:黑龙江科技学院,2010.
- [13] J. BRENT HISKEY, V. P. ATLURI. Dissolution chemistry of gold and silver in different lixivants [J], Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review, 1988, 4(1-2):95-134.
- [14] 王治科,陈东辉,陈亮. 碘化物浸金过程的热力学分析[J]. 稀有金属,2006,30(2):193-196.
- [15] 曹永吉. 关于应用碘法回收金的探讨[J]. 贵金属, 1989,10(3):8-12.

(上接第30页)

矿、菱铁矿和褐铁矿,脉石矿物主要为石英、铁白云石和云母,矿物组成多样,嵌布关系复杂,分选难度大,是一种难选贫铁矿石。

(2)制粒—回转窑磁选焙烧—磁选工艺结合了原矿细粒级含量高的特点,粉矿在添加质量比为8%的水和1%的膨润土时,制粒小球性能良好,能满足回转窑磁化焙烧的要求,工艺具有可行性。

(3)制粒小球在焙烧温度750℃,兰炭质量配比2.5%,填充率20%的条件下焙烧60min,焙烧矿中磁铁矿中的铁分布率达到90.80%,焙烧效果良好。焙烧矿磨至-0.074mm占85%,通过一粗一扫一精流程,获得铁品位56.16%、回收率85.84%的精矿。选矿指标相比现场强磁选工艺有较大提升,为高效利用此类铁矿石提供了借鉴。

参考文献:

- [1] 王岩,邢竖文,张增杰,等. 我国查明低品位铁矿资源储

量分析[J]. 矿产综合利用,2014(5):15-17.

- [2] 刘杰,周明顺,翟立委. 中国复杂难选铁矿的研究现状[J]. 中国矿业,2011,20(5):63-66.
- [3] 印万忠. 难选铁矿石选矿技术[M]. 北京:化学工业出版社,2014.
- [4] 张志荣,刘千帆. 酒钢桦树沟红铁矿预选研究及应用[J]. 矿冶工程,2007,27(2):33-37.
- [5] 王开忠,郭荣标. 高配比镜铁矿的生产实践[J]. 山西冶金,2013(4):19-21.
- [6] 李萌,白丽梅,王学涛,等. 某镜铁矿石焙烧磁选试验研究[J]. 矿产保护与利用,2014(3):18-22.
- [7] 王秋林,陈雯,余永富,等. 复杂难选褐铁矿的闪速磁化焙烧试验研究[J]. 矿产保护与利用,2010(3):27-30.
- [8] 肖军辉,张昱. 某鲕状高磷赤、褐铁矿回转窑磁化焙烧试验研究[J]. 金属矿山,2010(3):43-47.
- [9] 陈铁军,黄献宝,张一敏,等. 一种细粒难选铁矿回转窑磁化焙烧方法:ZLCN2014 104120246[P]. 2014-10-29.