

硫代硫酸盐浸出脱铜阳极泥中金、银和钯的研究

杨俊奎¹, 徐斌^{2*}, 李科², 高伟², 马永鹏²

(1. 青海铜业有限责任公司, 西宁 810000; 2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 密度泛函计算和热力学分析表明, 相较于 Au(I)和 Ag(I)离子, Pd(II)离子更容易与 $S_2O_3^{2-}$ 发生配位反应, 3种元素均可被氨性硫代硫酸盐溶液浸出。脱铜阳极泥中高含量的锡和锑对硫代硫酸盐浸出贵金属无明显影响, 但铅以 PbO 形态存在时会覆盖在贵金属表面抑制浸出。硫代硫酸盐对脱铜阳极泥中贵金属的直接浸出率低; 阳极泥先经氢氧化钠预处理去除部分铅后浸出率有所提高; 经碳酸盐转化-醋酸预处理可去除阳极泥中 93.8%的铅, 硫代硫酸盐对金、银和钯的浸出率达到 88.0%、93.4%和 80.7%。X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析表明, 醋酸预处理后阳极泥颗粒表面没有出现 PbO 钝化层。

关键词: 有色金属冶金; 脱铜阳极泥; 贵金属; 醋酸预处理; 硫代硫酸盐浸出

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)04-0001-11

Leaching Au, Ag and Pd from Decopperized Anode Slime by Thiosulfate Solutions

YANG Junkui¹, XU Bin^{2*}, LI Ke², GAO Wei², MA Yongpeng²

(1. Qinghai Copper Industry Co. Ltd., Xining 810000, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The results of DFT (density functional theory) calculation and thermodynamics analysis show that $S_2O_3^{2-}$ is easier to coordinate with Pd(II) than Au(I) and Ag(I), and that the three elements can be leached by ammoniacal thiosulfate solution. High contents of Sn and Sb in the decopperized anode slime exerted no evident effect on the thiosulfate leaching of precious metals, but Pb that existed in the form of PbO could cover the surface of precious metals and thus inhibited their leaching. A low leaching rate of precious metals was attained by direct thiosulfate leaching of the slime. The leaching rate was improved after removing part of the Pb by sodium hydroxide pretreatment. After carbonate transformation-acetic acid pretreatment, 93.8% of Pb was removed, and as much as 88.0% of Au, 93.4% of Ag and 80.7% of Pd could be extracted by thiosulfate leaching. The results of XRD and XRF indicate that no passivation layer was observed on the surface of anode slime particles.

Key words: nonferrous metallurgy; decopperized anode slime; precious metals; acetic acid pretreatment; thiosulfate leaching

铜阳极泥是粗铜电解精炼的副产品, 通常含有许多有价值元素, 如金、银、铂、铜、硒、铅和锡^[1-2], 被认为是贵金属提取的重要来源之一^[3-4]。目前, 我国大部分铜阳极泥用传统的火法工艺进行处理^[5]。阳极泥首先经硫酸化焙烧后, 再通过硫酸浸出, 能

有效地回收铜。酸浸渣进一步还原熔炼得到的铅经转炉吹炼后, 可获得金-银-铂(铂族金属)合金。合金经电解合金可得到金属银, 电解银阳极泥经火法熔炼得到粗金, 从金电解后的电解液中可回收铂族金属。尽管传统火法工艺已经非常成熟, 但是在转炉

收稿日期: 2018-06-17

基金项目: 国家自然科学基金(51504293)。

第一作者: 杨俊奎, 男, 本科, 高级工程师, 研究方向: 铜冶炼及有色金属综合回收生产技术。E-mail: 369177646@qq.com

*通讯作者: 徐斌, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 有色冶金、矿物加工。E-mail: xubincsu@csu.edu.cn

中会产生砷、锑、铅烟尘, 如果没有精细的处理过程, 这些烟尘将会造成严重的大气污染^[6]。自 2007 年以来, 一些炼铜企业引进了一种改进的火法冶炼工艺^[7], 即在阳极泥中, 通过常压酸浸和氧压酸浸溶解铜。然后将浸出渣转移到卡尔多炉进行还原熔炼和随后的吹炼, 从而得到金-银-铂族金属合金, 并从烟气中回收硒。在改进的工艺中, 对烟尘进行处理产生的问题较少, 原因是卡尔多炉有更好的密封性能^[8]。然而, 烟尘的有害影响并不能完全消除, 因为砷、锑、铅的氧化物颗粒太细, 不能被完全捕获^[9]。

国内还有些冶炼企业也采用半湿法工艺来处理铜阳极泥, 富春江冶炼厂和重庆冶炼厂是两个非常典型的代表^[5]。富春江冶炼厂的工艺过程中, 阳极泥经硫酸化焙烧-硫酸浸出, 再用 4.5~6.0 mol/L 氨进行浸出获得银, 铅溶解于硝酸后, 用氯酸钠作氧化剂通过氯化浸出提取金和铂族金属。重庆冶炼厂的工艺过程中, 阳极泥经低温氧化焙烧(<375℃)后, 通过硫酸浸出溶解铜和硒, 然后通过上述氯化浸出提取金和铂族金属; 随后, 用亚硫酸钠从氯化浸出渣中浸出银。这两种工艺过程中, 通过添加还原剂可以使金、银分别从富液中沉淀出来。金沉淀后, 通过锌粉置换回收铂族金属。半湿法冶金过程虽然可以避免有毒烟尘的产生, 但是氨浸出过程的工作环境十分恶劣^[10]。并且, 在高浓度的溶液中, 亚硫酸盐常常结晶析出, 会导致管道的堵塞^[11]。此外, 氯化浸出会严重腐蚀设备并释放有毒的氯, 而且对贱金属的选择性差^[12-14]。硫代硫酸盐法因其对环境污染小, 对设备腐蚀程度低和反应选择性好等优点, 成为最有希望替代氰化法来提取金和银^[15-20]。此外, $S_2O_3^{2-}$ 也能与 Pt(II)和 Pd(II)形成稳定的 $Pt(S_2O_3)_4^{6-}$ 和 $Pd(S_2O_3)_4^{6-}$ 络阴离子^[21-22]。然而, 用硫代硫酸盐从铜阳极泥中浸出贵金属的研究很少。

湖南某铜冶炼厂用重庆冶炼厂工艺处理高金、银、钯、锡、铅和锑阳极泥, 用氧化焙烧-硫酸浸出回收铜。为了解决上述冶炼问题, 本文选用硫代硫酸盐法从该脱铜阳极泥中浸出金、银和钯, 并考察伴生金属元素(尤其是铅)对浸出过程的影响。

1 实验和计算方法

1.1 材料与试剂

脱铜阳极泥经磨矿成粉末状, 使其-38 μm 粒级

在 90%以上。物料在 90℃下干燥 24 h 后供实验用。

实验中所用的试剂, 包括硫代硫酸钠、硫酸铜、氨、氢氧化钠、碳酸钠和醋酸等, 均为分析纯试剂; 实验用水为超纯水。

1.2 预处理和浸出实验

所有预处理实验均在带夹套的玻璃反应器中进行, 带有搅拌器、冷凝器、温度计。反应器与恒温水浴锅相连来控制反应温度。硫代硫酸盐浸出实验在 1 L 带夹套的玻璃反应器中进行, 反应器结构与预处理过程类似。

预处理和硫代硫酸盐浸出实验的矿浆浓度分别为 25.0%和 16.7%, 当矿浆转移到反应器中时, 立即以恒速 300 r/min 进行搅拌。如果矿浆温度需要升高, 则同时加热。硫代硫酸盐浸出过程的温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 通过添加 1.0 mol/L NaOH 溶液调节体系 pH 值为 10.0, 每隔 30 min 调节一次 pH, 使 pH 值保持为 10.0。当反应完成后, 用真空过滤机对矿浆进行抽滤, 得到的滤渣在预处理和浸出过程都要充分洗涤。根据浸出液的含量分析结果, 计算各金属浸出率和溶解率。

1.3 测定分析

1) 元素分析: 用高频红外碳硫分析仪(无锡英之诚, HW2000B)测定固体中的 S 含量。用原子吸收光谱仪(Shimadzu, AA-6800)测定固体中的其他元素。测定硫代硫酸钠浓度时, 在滴定前加入一定量的 EDTA 溶液和甲醛, 以消除四氨合铜络合物和亚硫酸盐的干扰, 以碘量法(指示剂为 Vitex)指示终点。

2) 化学物相分析: 首先, 通过光学显微镜和电子探针显微分析仪的组合使用确定元素赋存的物相, 然后进行选择溶解, 最后通过适当的工艺流程和化学试剂以确定元素在物相中的含量^[18, 23]。

3) 图谱分析: 用 X 射线衍射仪(Rigaku, D/Max 2500)进行料渣粉末的 XRD 分析, 用 X 射线光电子能谱仪(Thermo Fisher, ESCALAB 250Xi)进行料渣的 XPS 分析。

1.4 计算方法

1) 复杂离子结合能的密度泛函理论(DFT)计算: 用 ChemOffice 2010 建立离子的初始几何模型, 这些模型经 MM2 和 PM3 方法初步优化^[24], 得到的模型在 Gaussian 03 软件中 B3LYP/6-31G (d)水平下进行进一步的优化^[25]。

2) Eh-pH 图: 用奥特昆普 HSC Chemistry 5.0 软件和 Smith 等^[26]与殷维^[27]的热力学数据构建。

2 结果与讨论

2.1 原料的组成

脱铜阳极泥样品的化学成分分析结果如表 1 所示，贵金属和主要贱金属元素的物相组成如表 2 和表 3 所列，样品的 XRD 谱图如图 1 所示。

由表 1~3 及图 1(a)可知，脱铜阳极泥中贵金属金、银和钯含量分别高达 112.4、4417.5 和 95.3 g/t，贱金属锡、铅和锑含量分别为 46.20%、10.59%和 7.24%。阳极泥主要组成为 SnO₂、PbSO₄ 和 Fe(SbO₄)₃，大多数锡、铅和锑分别以 SnO₂、PbSO₄ 和 SbO₃形式存在。阳极泥中暴露的可浸出(单体+连生)金、银和钯分别为 88.52%、89.13%和 81.53%，值得注意的是高达 16.37%的钯以 PdO 的形式存在。

表 1 脱铜阳极泥化学组成

Tab.1 Chemical composition of the decopperized anode slime

元素	Au/(g/t)	Ag/(g/t)	Pd/(g/t)	Sn/%	Pb/%	Sb/%
含量	112.4	4417.5	95.3	46.20	10.59	7.24
元素	S/%	As/%	Fe/%	Ni/%	Cu/%	—
含量	1.75	0.22	2.32	1.52	0.93	—

表 2 脱铜阳极泥中贵金属元素的物相组成

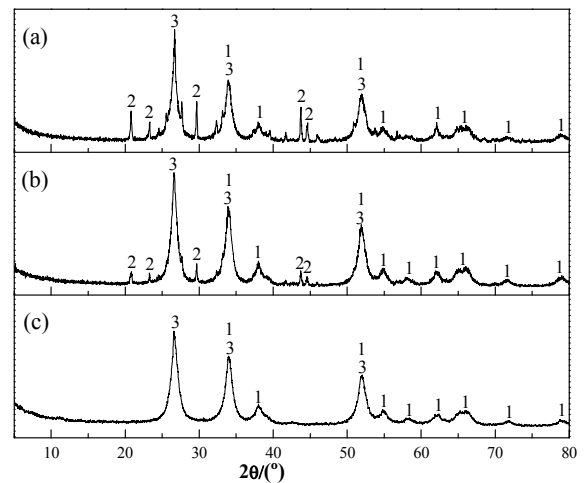
Tab.2 The phase constitutions of precious metal elements in the decopperized anode slime

元素	物相	含量/(g/t)	分布/%
Au	暴露的金	99.5	88.52
	氧化物包裹	7.6	6.76
	硫化物包裹	5.3	4.72
	合计	112.4	100.00
Ag	暴露的银	3937.2	89.13
	硫化银	210.9	4.77
	硫化物包裹	146.9	3.33
	氧化物包裹	82.8	1.87
	硅酸盐包裹	39.7	0.90
合计	4417.5	100.00	
Pd	暴露的钯	77.7	81.53
	钯氧化物	15.6	16.37
	氧化物包裹	1.3	1.36
	硅酸盐包裹	0.7	0.74
合计	95.3	100.00	

表 3 脱铜阳极泥中贱金属元素的物相组成

Tab.3 The phase constitutions of base metal elements in the decopperized anode slime

元素	物相	含量	分布
Sn	氧化锡	44.17	95.61
	碱性硫酸锡	1.51	3.27
	锡酸盐	0.52	1.12
	合计	46.20	100.00
Pb	硫酸铅	9.14	86.34
	铅矾	0.80	7.55
	氧化铅	0.62	5.87
	硫化铅	0.03	0.24
	合计	10.59	100.00
Sb	锑酸盐	6.04	83.50
	氧化锑	1.07	14.75
	硫化锑	0.13	1.75
	合计	7.24	100.00



(a). 脱铜阳极泥(Decopperized anode slime), (b). NaOH 预处理渣(NaOH pretreatment residue), (c). 醋酸预处理渣(CH₃COOH pretreatment residue); 1-SnO₂, 2-PbSO₄, 3-Fe(SbO₃)₃

图 1 阳极泥物料的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of decopperized anode slime materials

2.2 DFT 计算

Zhang^[22]和姜涛^[28]发现 S₂O₃²⁻与 Au⁺、Ag⁺和 Pd²⁺很容易形成 Au(S₂O₃)₂³⁻、Ag(S₂O₃)₃⁵⁻和 Pd(S₂O₃)₄⁶⁻，25℃时，其 lgK 值分别为 30.7、12.8 和 35.0。最终优化的几何模型如图 2 所示，这些复杂离子对应的 DFT 计算结果列于表 4。

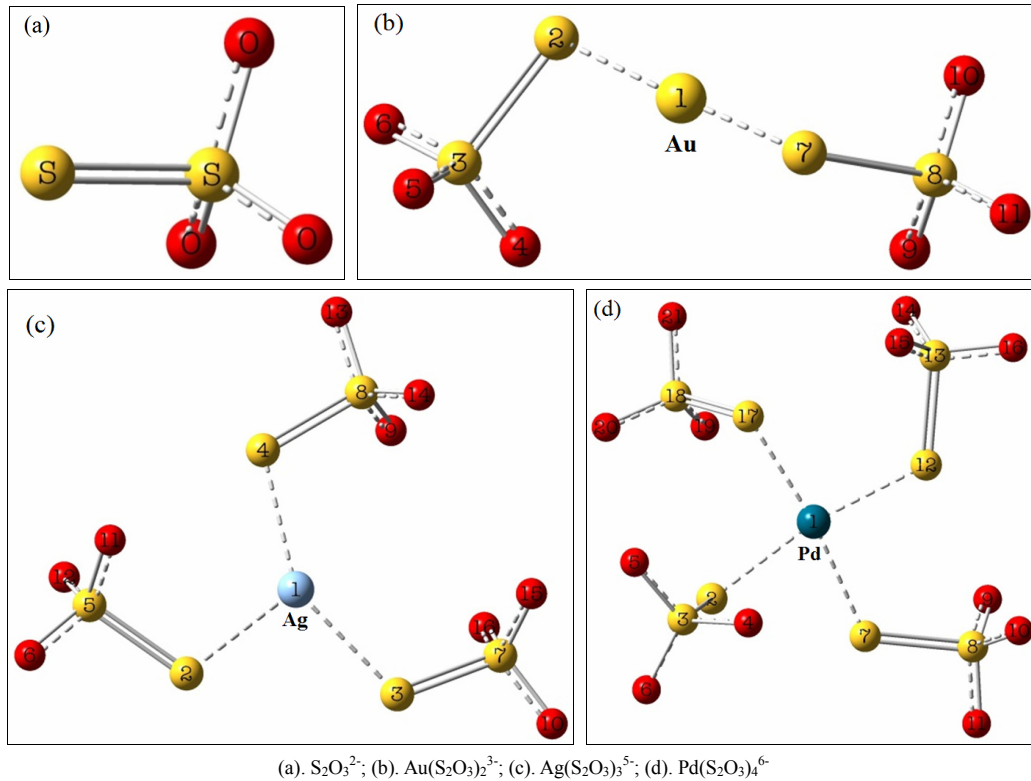


图 2 硫代硫酸盐配合物的优化结构 Fig.2 Optimized structures of thiosulfate complexes

表 4 三种配离子的 DFT 计算结果

Tab.4 The DFT calculation results of three kinds of complex anion

配离子	$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	$Ag(S_2O_3)_3^{5-}$	$Pd(S_2O_3)_4^{6-}$
S-M 键距/nm	0.237	0.261	0.243
S-M-S 键角/(°)	177.61	115.80, 145.83, 98.37	95.17, 94.52, 78.04, 92.46
结合能/(kJ/mol)	-367.51	-119.63	-663.70

根据表 4 结果, $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ 、 $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$ 和 $Pd(S_2O_3)_4^{6-}$ 的结合能分别为 -367.51、-119.63 和 -663.70 kJ/mol。配离子的结合能越负, 越容易生成配合物^[29]。所以, $S_2O_3^{2-}$ 与 3 种贵金属离子的络合反应顺序为 Pd(II)>Au(I)>Ag(I)。

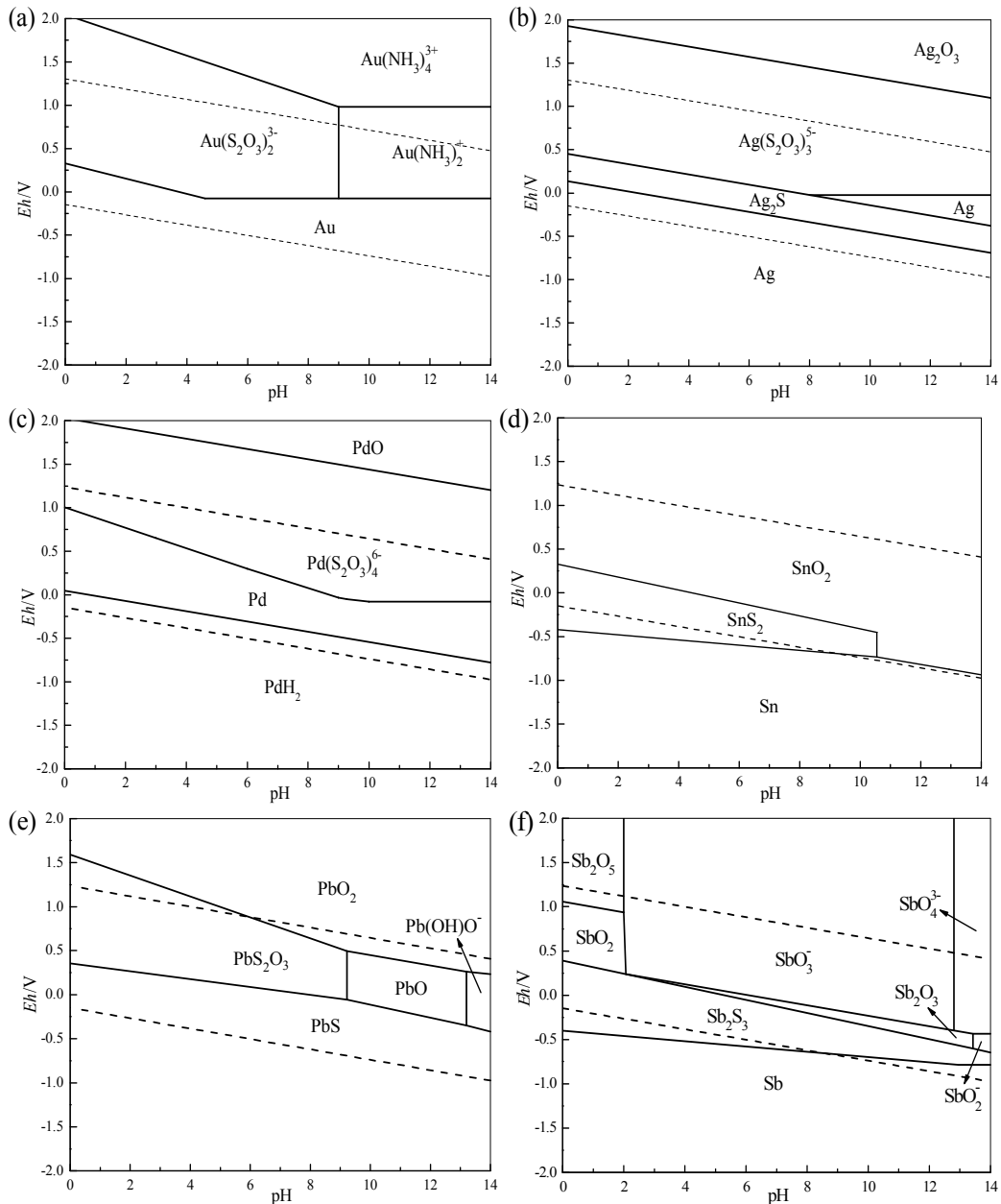
2.3 热力学分析

Eh-pH 图是热力学分析的一个重要工具, 通过对比在一定范围下的电极电位可大致判断反应发生的可能性, 在湿法冶金中有着广泛的应用。图 3 为脱铜阳极泥中贵金属(金、银和钯)和贱金属(锡、铅和铋)元素在氨-硫代硫酸盐-水体系中的 *Eh-pH* 图。

就热力学而言, 氨性硫代硫酸盐溶液能有效浸出金、银和钯(如图 3(a)~(c)所示)。金-氨-硫代硫酸盐-水体系的 *Eh-pH* 图(图 3(a))与 Chen^[30] 的研究结果基本一致: 在碱性浸出液(pH>9)中, 优势物相是

$Au(NH_3)_2^+$; 当 pH<9 时优势物相为 $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ 。然而, 在实际浸出液中, $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ 被认为是唯一的物相^[31-33]。原因可能是 HSC Chemistry 5.0 软件高估了 $Au(NH_3)_2^+$ 的 lgK 值, 或是由于离子的非理想行为^[22], 即当混合了其他种类离子时, 单一离子的活度被改变^[28]。如图 3(b)和 3(c)所示, 浸出液中银和钯的优势物相分别是 $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ 和 $Pd(S_2O_3)_4^{6-}$ 。 $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ 和 $Pd(S_2O_3)_4^{6-}$ 的 lgK 值分别为 12.5 和 12.8, 由于这两种离子有相近的稳定常数, 因此通常共存于实际浸出液中^[22]。此外, 在硫代硫酸盐浸出过程中, 硫化银可以被还原成金属银, 而金属银也将被进一步氧化成 $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$ 。银-氨-硫代硫酸盐-水体系的 *Eh-pH* 图(图 3(b))与姜涛^[28] 的研究结果基本一致。

对比贱金属元素的 *Eh-pH* 图, 锡(如图 3(d)所示)和铋(如图 3(f)所示)与硫代硫酸根的配离子没有任何稳定区, 因此, 氨性硫代硫酸盐溶液不能溶解锡和铋。图 3(d)表明, SnS_2 能被氧化为 SnO_2 , 在脱铜阳极泥中, SnO_2 是锡的优势相, 且非常稳定。图 3(f)表明, Sb_2S_3 能被氧化为 Sb_2O_3 , Sb_2O_3 能被进一步氧化为 SbO_3^- 。铋在阳极泥中的主要物相为 SbO_3^- , SbO_3^- 在溶液中非常稳定; 当 pH>12.8 时, 容易形成 SbO_4^{3-} 。然而, 大多数情况下^[15-16, 18] 实际硫代硫酸盐浸出液的 pH<11, 故铋不会以 SbO_4^{3-} 的形态存在。



(a). Au(0.1 mmol/L)-NH₃-S₂O₃²⁻-H₂O; (b). Ag(0.1 mmol/L)-NH₃-S₂O₃²⁻-H₂O; (c). Pd(0.1 mmol/L)-NH₃-S₂O₃²⁻-H₂O; (d). Sn(1.0 mol/L)-NH₃-S₂O₃²⁻-H₂O; (e). Pb(1.0 mol/L)-NH₃-S₂O₃²⁻-H₂O; (f). Sb(1.0 mol/L)-NH₃-S₂O₃²⁻-H₂O

图 3 贵金属和贱金属的 Eh-pH 图(0.6 mol/L S₂O₃²⁻, 1.0 mol/L NH₃, 25°C, 101.3 kPa)

Fig.3 Eh-pH diagrams of precious metal elements and base metal in 0.6 mol/L S₂O₃²⁻, 1.0 mol/L NH₃, 25°C and 101.3 kPa

PbS₂O₃ 在近酸性(pH<9.2)区域存在稳定区(图 3(e)), 同时 PbS 在碱性溶液中(pH>9.2)能被氧化为 PbO, 为了更好地揭示铅的溶解行为, 在计算过程中通常排除 PbSO₄ 的干扰^[30]。在碱性介质中, PbSO₄ 能够转化为 PbO:



方程(1)在 25°C 下的平衡常数高达 1.7×10^{19} ^[27]。图 3(e)中 Pb-Au-NH₃-S₂O₃²⁻-H₂O 体系的 Eh-pH 图与 Feng 等^[34]研究一致, 但是没有出现 PbOH⁺、Pb₃O₄

和 AuPb₂, 这可能主要是因为铅浓度较高。Feng 等人^[34]发现 PbO 可以附着在贵金属表面而阻碍浸出过程, 因此在浸出中应重点关注铅对浸出的影响。

2.4 硫代硫酸盐直接浸出

采用硫代硫酸盐直接浸出铜阳极泥, 改变硫代硫酸盐浓度(0.2~1.0 mol/L)、铜(II)浓度(0.01~0.05 mol/L)、氨浓度(0.6~1.4 mol/L)和浸出时间(2~10 h), 考察反应条件变化对浸出的影响, 结果如图 4 所示。

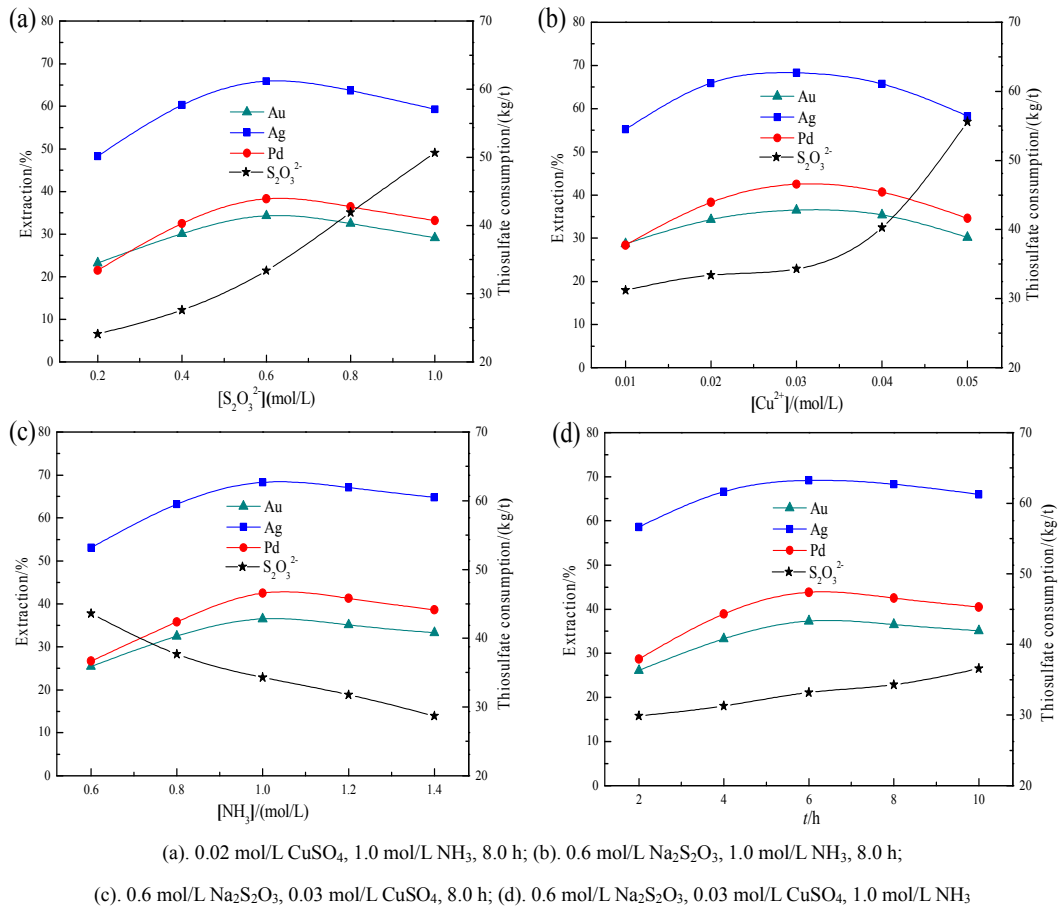


图 4 反应条件对硫代硫酸盐直接浸出率的影响 Fig.4 Effects of reaction conditions on direct thiosulfate leaching rates

由图 4 可见, 金、银和钯的浸出率均随反应条件的增强先增加后减小。图 4(a)、(b)和(d)浸出率降低的原因可能是由于硫代硫酸盐消耗过大而出现过多的钝化物质^[33, 35-36]。而图 4(c)中浸出率减小的原因可能是由于高浓度的氨导致铜(II)活性和混合矿浆电位变低^[31, 37-38]。硫代硫酸盐的消耗在横坐标范围内一直增加, 却随着氨浓度增加而减小(图 4(c)), 其原因可能是铜(II)的活度和混合电位的降低^[18]。

根据图 4 的结果, 硫代硫酸盐浸出的最佳反应条件为: 硫代硫酸盐浓度为 0.6 mol/L, 硫酸铜浓度为 0.03 mol/L, 氨浓度为 1.0 mol/L, 浸出时间为 6 h。在此条件下, 金、银和钯的浸出率分别为 37.3%、69.2%和 43.8%, 硫代硫酸盐消耗为 33.2 kg/t-阳极泥。贵金属的浸出率低于表 2 中的化学物相分析结果, 即脱铜阳极泥中暴露于浸出液中的金、银和钯未被充分溶解, 这可能是由于伴生金属的不利影响。从图 4(b)可看出, 当 Cu²⁺浓度超过 0.03 mol/L 时, 金的浸出率明显下降, 硫代硫酸盐的消耗明显增加, 在阳极泥中铜可以在氨性硫代硫酸盐溶液中部分溶解^[5]。所以, 若脱铜不完全, 即阳极泥中铜含量较高, 会对硫代硫酸盐浸出贵金属产生不利影响。伴

生金属的影响宜通过碱处理(NaOH 预处理)或酸处理(醋酸预处理)去除。

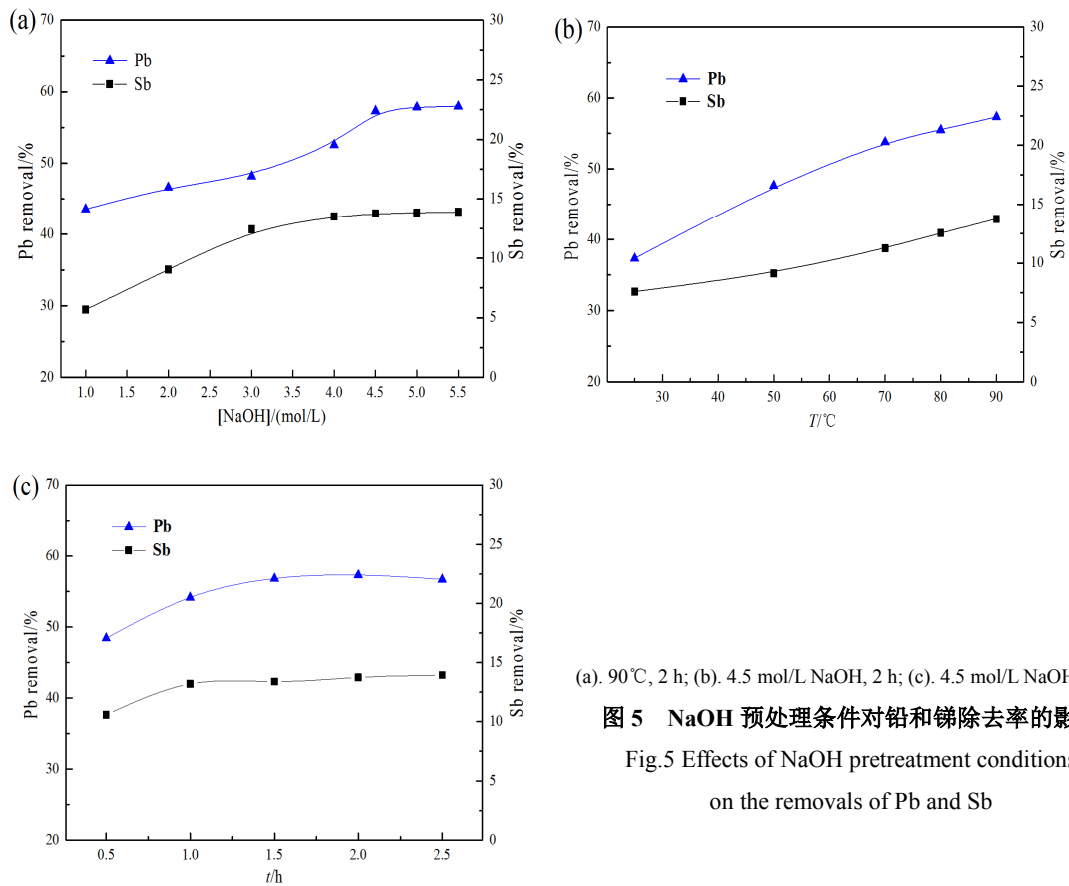
2.5 氢氧化钠预处理-硫代硫酸盐浸出

2.5.1 氢氧化钠预处理

宋庆双等^[5]和殷维^[27]发现在脱铜阳极泥中, 铅的主要物相 PbSO₄ 在热的 NaOH 浓溶液中能转化为可溶性的 PbO₂²⁻:



基于这一反应, 考察了 NaOH 预处理的反应条件对铅和镉去除率的影响, 结果如图 5 所示; 考察了硫代硫酸盐直接浸出和不同预处理-浸出方式的处理结果, 如表 5 所列。由图 5 可见, 铅的去除率随 NaOH 浓度(1.0~4.5 mol/L)和反应时间(0.5~2.5 h)的增加而增加, 随后保持基本不变; 随着温度(25~90 °C)升高, 铅的去除率持续增加, 为避免溶液体积因蒸发过度减少, 最高温度限定在 90 °C。同时测定的数据表明, 镉去除率的变化趋势与铅基本一致, 而锡的溶解可忽略不计。因此, NaOH 预处理的最佳条件为: NaOH 的浓度为 4.5 mol/L、反应温度为 90 °C、反应时间为 1.5 h。在此条件下, 得到预处理渣的渣率为 87.50%。NaOH 预处理渣的 XRD 谱图



(a). 90°C, 2 h; (b). 4.5 mol/L NaOH, 2 h; (c). 4.5 mol/L NaOH, 90°C

图 5 NaOH 预处理条件对铅和锑除去率的影响
Fig.5 Effects of NaOH pretreatment conditions on the removals of Pb and Sb

表 5 不同方式预处理后硫代硫酸盐浸出实验结果对比

Tab.5 Comparison of results of direct thiosulfate leaching after different pretreatment

处理方式	渣率	项目	Au/(g/t)	Ag/(g/t)	Pd/(g/t)	Sn/%	Pb/%	Sb/%
硫代硫酸盐直接浸出	90.35%	渣成分	78.0	1504.4	59.2	51.04	10.94	8.01
		浸出率	37.3%	69.2%	43.8%	0.2%	6.7%	<0.1%
NaOH预处理-硫代硫酸盐浸出	87.50%	渣成分	128.4	5045.0	108.9	52.48	5.22	7.15
		溶解率	<0.1%	0.1%	<0.1%	0.6%	56.9%	13.6%
	92.88%	渣成分	44.1	992.9	38.0	56.35	5.35	7.70
		浸出率	68.1%	81.7%	67.6%	0.3%	4.9%	<0.1%
醋酸预处理-硫代硫酸盐浸出	83.21%	碳酸盐转化渣	114.2	4487.5	96.8	46.93	10.76	7.35
		醋酸预处理渣	137.2	5391.3	116.3	56.36	0.80	8.83
	93.16%	溶解率	<0.1%	<0.1%	<0.1%	0.1%	93.8%	0.1%
		渣成分	17.6	383.7	24.1	60.28	0.86	9.47
		浸出率	88.0%	93.4%	80.7%	0.4%	0.8%	<0.1%

如前图 1(b)所示，与脱铜阳极泥原料(图 1(a))相比，SnO₂ 和 Fe(SbO₃)₃ 的峰几乎不变，而 PbSO₄ 的峰明显变弱但仍然清晰。这表明在脱铜阳极泥中，部分铅能通过预处理除去。

在脱铜阳极泥中，可溶解的铅和锑分别为 56.9%和 13.6%，但是金、银、钯和锑几乎不溶解。

锑的低溶解率可能是因为锑的所有物相中只有氧化锑在预处理过程中可以溶解：



NaOH 预处理后锑的溶解率(13.6%)与氧化锑在阳极泥总锑中的比例(14.75%，表 3)相近，这一结果支持了式(3)的假设。

2.5.2 后续硫代硫酸盐浸出

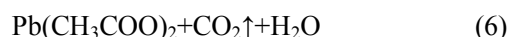
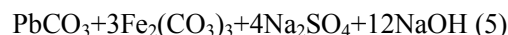
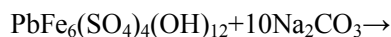
将得到的 NaOH 预处理渣用 2.4 确定的最佳条件进行硫代硫酸盐浸出, 结果如前表 5 所列。表 5 结果表明金、银和钯的浸出率分别为 68.1%、81.7% 和 67.6%, 浸出渣渣率为 92.88%, 硫代硫酸盐消耗量为 31.35 kg/t-阳极泥。贵金属的浸出效果仍不理想, 可能是由于 NaOH 预处理不能完全去除铅, 宜采用酸性介质预处理。

2.6 醋酸预处理-硫代硫酸盐浸出

2.6.1 醋酸预处理

硫酸铅和铅矾都能转换为碳酸铅, 碳酸铅容易溶解于酸性介质中^[18], 可以采用酸预处理去除。Xu 等^[18, 39]发现硅氟酸也可以作为预处理剂, 但因其释

放的氟化氢气体对人体有害, 因此宜选用醋酸^[40]。醋酸预处理前, 在液固比为 3:1、Na₂CO₃ 浓度为 0.6 mol/L、反应时间为 3 h 的条件下, 对脱铜阳极泥进行碳酸盐转化处理^[40], 实验所得转化渣的组分如前表 5 所示。碳酸盐转化和醋酸预处理过程中主要发生的反应为:



考察了醋酸预处理条件对铅去除率的影响, 如图 6 所示(预处理温度为 25±0.5℃)。

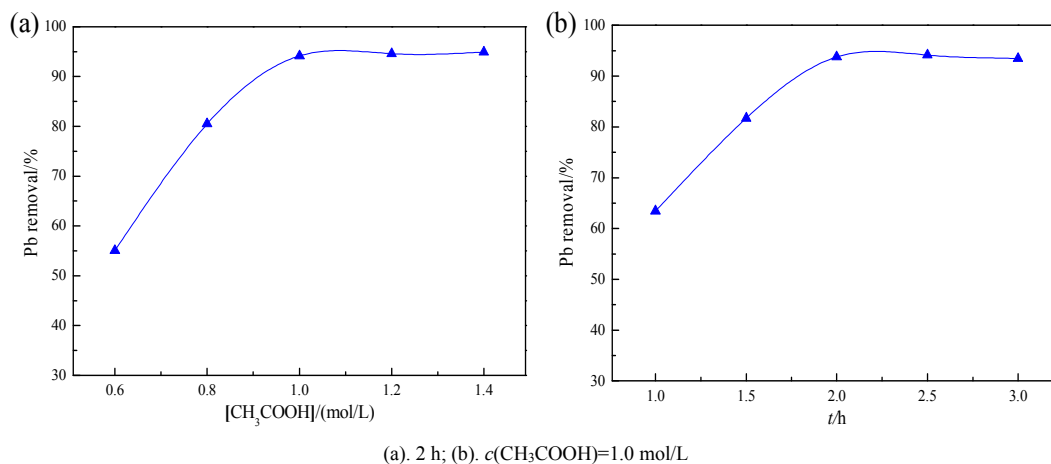
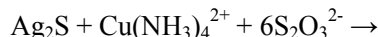


图 6 醋酸预处理反应条件对铅去除率的影响 Fig.6 Effects of acetic acid pretreatment conditions on Pb removal

由图 6 可见, 铅的去除率随醋酸浓度(0.6~1.4 mol/L)和反应时间(1.0~3.0 h)的增加而增加, 随后保持不变。锡和锑在醋酸预处理过程中不溶解。最佳反应条件为醋酸浓度 1.0 mol/L, 反应时间 2.0 h。醋酸预处理的渣率为 83.21%, 其 XRD 谱图如图 1(c) 所示, 与图 1(a)相比, SnO₂ 峰和 Fe(SbO₃)₃ 峰几乎不变, 但 PbSO₄ 峰完全消失, 表明碳酸盐转化-醋酸预处理可以有效去除料泥中的铅。预处理结果如前表 5 所列, 醋酸预处理溶解了转化渣中高达 93.8% 的铅, 而金、银、钯、锡和锑均未溶解。

2.6.2 后续硫代硫酸盐浸出

采用 2.4 的最佳条件对醋酸预处理渣进行硫代硫酸盐浸出, 结果如前表 5 所列。结果表明金、银和钯的浸出率分别为 88.0%、93.4% 和 80.7%, 浸出渣率为 93.16%, 硫代硫酸盐的消耗量为 32.80 kg/t-阳极泥。银的浸出率高于脱铜阳极泥中单体银和连生银这两者所占的总比例。这是因为 Ag₂S 也能通过替代机制被氨性硫代硫酸盐溶液有效浸出^[37]:



钯的浸出率相对较低, 可能是因为阳极泥中 PdO 难于被浸出, PdO 的生成是由于阳极泥氧化焙烧过程中钯被氧化^[27]。与 NaOH 预处理-硫代硫酸盐浸出相比, 醋酸预处理-硫代硫酸盐对贵金属的浸出率明显更高, 这可能是因为醋酸预处理过程中铅脱除更彻底。从浸出数据可以推断出, 锡和锑对贵金属浸出没有明显的不利影响。

2.7 浸出渣中铅的 XPS 分析

对硫代硫酸盐浸出前后的不同预处理渣进行 XPS 分析, 以鉴别铅在渣表面的物相, 结果如图 7 所示。XPS 图谱中 137.7 和 139.5 eV 处的峰分别来源于 PbO 和 PbSO₄^[41-42]。由图 7 可见, 渣表面的铅主要以 PbO 形式存在。对比峰面积发现, NaOH 预处理渣的 PbO 含量高于醋酸预处理渣的含量。硫代硫酸盐浸出前, NaOH 预处理渣表面上的 PbO 可能是源于预处理期间 PbSO₄ 的转换(如前式(1)); 而在

醋酸预处理渣表面上的 PbO 可能来源于脱铜阳极泥中残留的 PbO ，因为铅的其他物相已经在预处理过程溶解了。硫代硫酸盐浸出后，经 NaOH 预处理过的浸出渣表面峰明显变强，而醋酸预处理过的浸出渣表面峰稍微变弱。峰变强的原因是预处理过程除铅率低，使得相当多的 PbSO_4 残留在 NaOH 预处理渣颗粒内部； PbSO_4 在氨性硫代硫酸盐溶液中转化为 PbO ，生成的 PbO 通过某种方式迁移到渣的表面^[30]。峰变弱的原因因为醋酸预处理渣中的 PbO 在浸出过程中将发生轻微溶解，溶解的低浓度 Pb^{2+} 可以在金表面形成 AuPb_2 合金，因此加速金的浸出^[34]。

经 NaOH 预处理后硫代硫酸盐浸出渣的刻蚀-XPS 光谱如图 8 所示。渣表面经 Ar^+ 刻蚀 5 min 后，铅的主要物相是 PbO ；刻蚀 10 min 后的主要物相是 PbSO_4 ，其很可能是渣基体中主要的含铅物相。此外，基体中铅含量低于表面铅含量，这可能是因为在浸出过程中 PbO 的迁移。

经醋酸预处理后硫代硫酸盐浸出渣的刻蚀-XPS 光谱如图 9 所示。经不同时间刻蚀后，铅的主要物相均为 PbO ，应为残渣基体中主要的含铅物相。随刻蚀时间延长，更深度部分的铅含量略有升高，可能是在较浅深度下 PbO 与溶剂接触而被溶解。

综上所述，可以推断出在 NaOH 预处理后用硫代硫酸盐浸出贵金属浸出率低的原因是：预处理过程中在悬浮颗粒表面产生了 PbO 钝化层，其作为物理屏障，阻碍了金、银和钯与浸出剂的接触^[34-35]。在醋酸预处理和其后的硫代硫酸盐浸出过程中却没有出现这样的钝化层，因此贵金属浸出率较高^[43]。

3 结论

本文采用硫代硫酸盐法从高锡、铅和铈的脱铜阳极泥中浸出金、银和钯，研究了贵金属的浸出特性，以及主要伴生金属元素锡、铅和铈对浸出效果的影响，考察了不同预处理方式对浸出率的影响。得到以下结论：

1) 矿物分析结果表明，脱铜阳极泥主要组成为 SnO_2 、 PbSO_4 和 $\text{Fe}(\text{SbO}_4)_3$ ，其中暴露(单体+连生)的金、银和钯分别为 88.52%、89.13%和 81.53%，这些暴露的贵金属是该阳极泥主要的可浸出成分。

2) DFT 计算表明， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与三种贵金属离子在理想溶液中发生配位反应由易至难的顺序为 $\text{Pd}(\text{II}) > \text{Au}(\text{I}) > \text{Ag}(\text{I})$ 。

3) 热力学 Eh-pH 图分析表明，金、银和钯均可被氨性硫代硫酸盐有效浸出。在脱铜阳极泥中锡

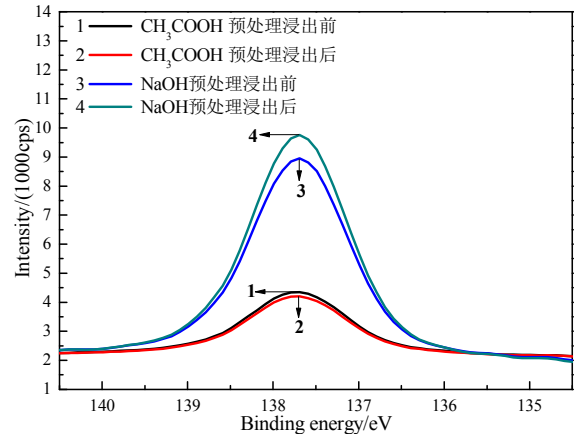


图 7 预处理-浸出前后的渣中铅的 $4f_{7/2}$ XPS 谱图

Fig.7 XPS spectra of Pb $4f_{7/2}$ of residues before and after pretreatment-leaching

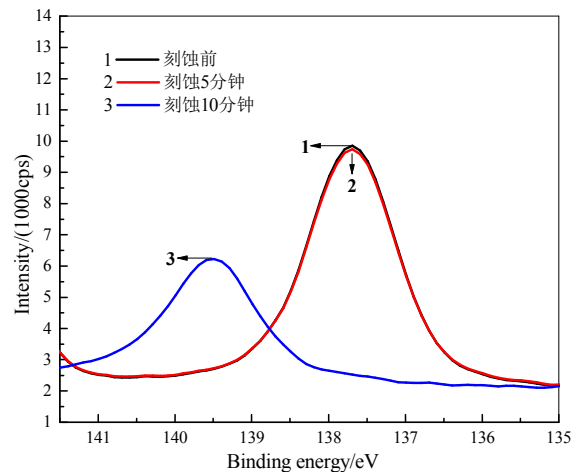


图 8 NaOH 预处理-浸出后的渣中铅 $4f_{7/2}$ 的刻蚀-XPS 谱图

Fig.8 Etching-XPS spectra of Pb $4f_{7/2}$ of residues after NaOH pretreatment-leaching

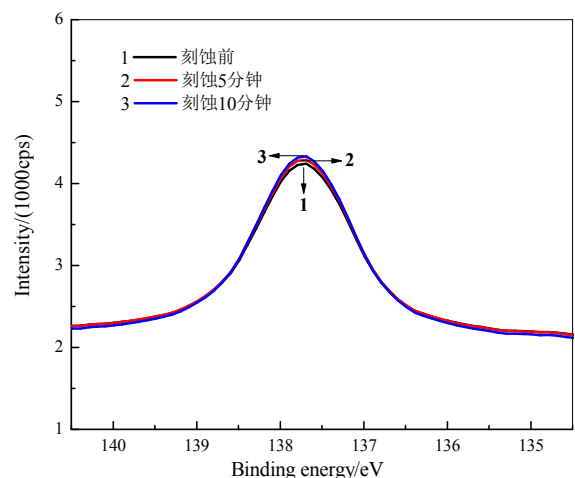


图 9 醋酸预处理-浸出后的渣中铅 $4f_{7/2}$ 的刻蚀-XPS 谱图

Fig.9 Etching XPS spectra of Pb $4f_{7/2}$ of residues after CH_3COOH pretreatment-leaching

和锑(主要物相为 SnO 和 Sb₂O₃)非常稳定, 不能被碱性硫代硫酸盐溶液溶解; 但铅(以 PbO 形态存在)会附着在贵金属表面而阻碍浸出过程, 在浸出前应予以去除。

4) 在优化条件下对铜阳极泥进行硫代硫酸盐直接浸出, 金、银和钯的浸出率分别为 37.3%、69.2%、43.8%。阳极泥经 NaOH 预处理后, 可除去 56.9%的铅和 13.6%的锑, 金、银和钯的硫代硫酸盐浸出率分别达 68.1%、81.7%和 67.6%, 效果仍然不理想。采用碳酸盐转化-醋酸预处理后, 转化渣中的铅脱除率高达 93.8%, 金、银和钯的硫代硫酸盐浸出率达到 88.0%、93.4%、80.7%, 可浸出成分基本被完全浸出。

5) X 射线光电子能谱(XPS)表征结果显示, 经碳酸盐转化-醋酸预处理后, 残留的少量铅以 PbO 形式存在, 未形成表面 PbO 钝化层, 因此具有较高的浸出率。

参考文献:

- [1] LI D, GUO X Y, XU Z P, et al. Leaching behavior of metals from copper anode slime using an alkali fusion-leaching process[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 9-12.
- [2] RANJBARR R, NADERI M, OMIDVAR H, et al. Gold recovery from copper anode slime by means of magnetite nanoparticles (MNPs)[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 143: 54-59.
- [3] DÖNMEZ B, EKINCI Z, ÇELİK C, et al. Optimisation of the chlorination of gold in decopperized anode slime in aqueous medium[J]. *Hydrometallurgy*, 1999, 52(1): 81-90.
- [4] HAVUZ T, DÖNMEZ B, ÇELİK C. Optimization of removal of lead from bearing-lead anode slime[J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2010, 16(3): 355-358.
- [5] 宋庆双, 符岩. 金银提取冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
SONG Q S, FU Y. The extractive metallurgies of gold and silver[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [6] 孙召明. 铜阳极泥中锑的回收与提纯及其基础理论研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
SUN Z M. Study on recovery and purification of tellurium from copper anode slime and relative fundamental theory[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [7] 简锡明, 谢永金. 卡尔多炉处理铜阳极泥工艺评述[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014(10): 20-23.
JIAN X M, XIE Y J. Review of treatment of copper anode slime with Kaldor furnace[J]. *Nonferrous metals (Extractive metallurgy)*, 2014(10): 20-23.
- [8] SCHLESINGER M E, KING M J, SOLE K C, et al. *Extractive metallurgy of copper*[M]. 5th ed. Oxford: Elsevier, 2011.
- [9] 吕建军. 卡尔多炉渣全湿法综合利用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
LÜ J J. The Study on comprehensive utilization of Kaldor slag using hydrometallurgical process[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [10] EKSTEEN J J, ORABY E A. The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type[J]. *Minerals engineering*, 2015(70): 36-42.
- [11] 杨天足, 窦爱春, 江名喜, 等. 氯离子浓度对氨水浸出氯化银的影响[J]. *贵金属*, 2006, 27(4): 6-11
YANG T Z, DOU A C, JIANG M X, et al. Influence of concentration of chlorine ion on leaching of silver chloride by ammonia[J]. *Precious metals*, 2006, 27(4): 6-11.
- [12] HASAB, M G, RAYGAN S, RASHCHI F. Chloride-hypochlorite leaching of gold from a mechanically activated refractory sulfide concentrate[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 138: 59-64.
- [13] HASAB M G, RASHCHI F, RAYGAN S. Chloride-hypochlorite leaching and hydrochloric acid washing in multi-stages for extraction of gold from a refractory concentrate[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 142: 56-59.
- [14] XU B, YANG Y B, LI Q, et al. Fluidized roasting-stage leaching of a silver and gold bearing polymetallic sulfide concentrate[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 147/148: 79-82.
- [15] AAZAMI M, LAPIDUS G T, AZADEH A. The effect of solution parameters on the thiosulfate leaching of Zarshouran refractory gold ore[J]. *International journal of mineral processing*, 2014, 131: 43-50.
- [16] LAMPINEN M, LAARI A, TURUNEN I. Ammoniacal thiosulfate leaching of pressure oxidized sulfide gold concentrate with low reagent consumption[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 151: 1-9.
- [17] PUENTE-SILLER D M, FUENTES-ACEITUNO J C, NAVA-ALONSO F. A kinetic-thermodynamic study of silver leaching in thiosulfate-copper-ammonia-EDTA solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 134/135: 124-131.
- [18] XU B, YANG Y B, LI Q, et al. Stage leaching of a complex polymetallic sulfide concentrate: Focus on the extraction of Ag and Au[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 159: 87-94.
- [19] YANG Y B, ZHANG X, XU B, et al. Effect of arsenopyrite on thiosulfate leaching of gold[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*,

- 2015, 25(10): 3454-3460.
- [20] YU H, ZI F T, HU X Z, et al. The copper-ethanediamine-thiosulphate leaching of gold ore containing limonite with cetyltrimethyl ammonium bromide as the synergist[J]. Hydrometallurgy, 2014, 150: 178-183.
- [21] MPINGA C N, EKSTEEN J J, ALDRICH C, et al. Direct leach approaches to platinum group metal (PGM) ores and concentrates: A review[J]. Minerals engineering, 2015, 78: 93-113.
- [22] ZHANG S. Oxidation of refractory gold concentrates and simultaneous dissolution of gold in aerated alkaline solutions[D]. Western Australia: Murdoch University, 2004.
- [23] XU B, YANG Y B, LI Q, et al. The development of an environmentally friendly leaching process of a high C, As and Sb bearing sulfide gold concentrate[J]. Minerals engineering, 2016, 89: 138-147.
- [24] LIU G, ZHONG H, DAI T, et al. Investigation of the effect of N-substituents on performance of thionocarbamates as selective collectors for copper sulfides by ab initio calculations[J]. Minerals engineering, 2008, 21(12): 1050-1054.
- [25] HUANG Z, ZHONG H, WANG S, et al. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: ethane-1,2-bis(dimethyl-dodecyl-ammonium bromide)[J]. Chemical engineering journal, 2014, 257(6): 218-228.
- [26] SMITH R M, MARTELL A E, MOTEKAITIS R J. Critically selected constants of metal complexes database, Version 5.0 Software[DB]. National Institute of Standards and Technology: USA, 1998.
- [27] 殷维. 脱铜阳极泥中贵金属的硫代硫酸盐浸出行为研究[D]. 长沙: 中南大学, 2015.
YIN W. Research on the behavior of precious metal from decopperized anode slime by thiosulfate leaching[D]. Changsha: Central South University, 2015.
- [28] 姜涛. 提金化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1998.
JIANG T. Chemistry of extractive metallurgy of gold[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1998.
- [29] BIGLER D J, PETERSON L W, CAFIERO M. DFT and MP2 study of the effects of mutations on the binding of ligands within the SULT1A3 active site[J]. Computational and theoretical chemistry, 2015, 1068(5): 63-71.
- [30] CHEN X. Associated sulfide minerals in thiosulfate leaching of gold: problems and solutions[D]. Canada: Queen's University, 2008.
- [31] BREUER P L, JEFFREY M I. An electrochemical study of gold leaching in thiosulfate solutions containing copper and ammonia[J]. Hydrometallurgy, 2002, 65(2): 145-157.
- [32] SENANAYAKE G. Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper(II) solutions[J]. Hydrometallurgy, 2004, 75(1): 55-75.
- [33] XU B, YANG Y B, JIANG T, et al. Improved thiosulfate leaching of a refractory gold concentrate calcine with additives[J]. Hydrometallurgy, 2015, 152: 214-222.
- [34] FENG D, DEVENTER J S J V. The role of heavy metal ions in gold dissolution in the ammoniacal thiosulphate system[J]. Hydrometallurgy, 2002, 64(3): 231-246.
- [35] CHEN X. Thiosulfate stability in gold leaching process [D]. Canada: Queen's University, 2001.
- [36] JEFFREY M I, WATLING K, HOPE G A, et al. Identification of surface species that inhibit and passivate thiosulfate leaching of gold[J]. Minerals engineering, 2008, 21(6): 443-452.
- [37] DEUTSCH J L, DREISINGER D B. Silver sulfide leaching with thiosulfate in the presence of additives part I: copper-ammonia leaching[J]. Hydrometallurgy, 2013, 137(5): 156-164.
- [38] JEFFREY M I. Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia-thiosulfate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2001, 60(1): 7-16.
- [39] XU B, ZHONG H, JIANG T. An investigation of oxygen pressure acid leaching of gacun complex Cu-Pb bulk concentrate[J]. Rare metals, 2012, 31(1): 96-101.
- [40] 王俊娥. 铜阳极泥综合回收技术研究[J]. 矿产保护与利用, 2013(5): 39-43.
WANG J E. Study on comprehensive utilization technique of copper anode slime[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2013, 5: 39-43.
- [41] NEFEDOV V I, FIRSOV M N, SHAPLYGIN I S. Electronic structures of $MRhO_2$, MRh_2O_4 , $RhMO_4$ and Rh_2MO_6 on the basis of X-ray spectroscopy and ESCA data[J]. Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 1982, 26(1): 65-78.
- [42] ZINGG D S, HERCULES D. Electron spectroscopy for chemical analysis studies of lead sulfide oxidation[J]. Chemischer informationsdienst, 1978, 9(50): 1992-1995.
- [43] 杨永斌, 胡龙, 李骞, 等. 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 Y B, HU L, LI Q, et al. Pretreatment process for leaching precious metals from decopperized anode slime[J]. Precious metals, 2017, 38(1): 60-64.