

含锑金精矿碱性硫化钠浸出锑研究与工业实践

王宪忠¹, 张绍辉¹, 李明亮¹, 赵亚峰², 乔广军¹, 吕超飞^{1*}, 张新岗¹, 党晓娥³
(1. 潼关中金冶炼有限责任公司, 陕西 潼关 714399; 2. 中国黄金集团有限公司, 北京 100011;
3. 西安建筑科技大学 陕西省黄金资源重点实验室, 西安 710055)

摘要: 为了回收含锑金精矿中的锑, 减少锑对两段焙烧过程的影响, 对浮选富集得到的含锑金精矿进行硫化钠碱性浸出锑研究。优化实验表明, 在液固比 1.5:1 (mL/g), 氢氧化钠用量 20 g/L, 硫化钠用量 40 g/L, 反应温度 80℃, 浸出 30 min, 锑浸出率可达 98%以上。在此基础上, 采用焙烧炉余热将电解贫液加温至 80℃, 对液固分离方式、锑电积阴阳极板和冷冻结晶装置进行工艺改造, 使锑的浸出率>98%、阴极锑纯度>95%, 日产锑量增加 17.35%。

关键词: 有色金属冶金; 含锑金精矿; 硫化钠碱浸; 锑浸出率; 工艺改造

中图分类号: TD982, TF111 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)01-0042-05

Research and Industrial Practice of Leaching Antimony by Alkali Sodium Sulfide from Antimony Gold Concentrate

WANG Xianzhong¹, ZHANG Shaohui¹, LI Mingliang¹, ZHAO Yafeng²,
QIAO Guangjun¹, LÜ Chaofei^{1*}, ZHANG Xingang¹, DANG Xiaoe³

(1. Tongguan Zhongjin Smelting Co. Ltd., Tongguan 714399, Shaanxi, China;

2. China National Gold Group Co. Ltd., Beijing 100011, China;

3. Key Laboratory for Gold and Resources of Shaanxi, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In order to recover antimony from antimony concentrate bearing gold and reduce the influence of antimony on the two-stage roasting, the antimony gold concentrate after flotation enrichment has been studied by alkali sodium sulfide leaching. The results showed that the leaching rate of antimony is more than 98% by applying a liquid solid ratio of 1.5:1, 20 g/L of sodium hydroxide, 40 g/L of sodium sulfide, leaching 30 min at 80℃. For the lean electrolytic liquid, the leaching rate of antimony was more than 98% after it was heated to 80℃ by using roaster waste heat and treated by a modified separating method of liquid and solid, reforming anode and cathode plates of antimony and adding a freezing crystallization device. The purity of the resulted cathode antimony was more than 95%, and the daily production yield increased by 17.35%.

Key words: nonferrous metallurgy; antimony gold concentrate; alkali sodium sulfide leaching; antimony leaching rate; process transformation

难处理金精矿含有一定量的锑、砷、硫等, 对后续的氰化提金工序有害, 工业上通常采用氧化焙烧或者湿法氧压浸出等预处理方法脱除锑、砷、硫

有害物质^[1-10]。针对含锑金精矿用湿法工艺脱锑, 使锑金分离, 随后进行氰化浸出回收金, 分别获得锑与金的产品^[11]。湿法脱锑具有适用性强、产品灵

收稿日期: 2018-04-17

基金项目: 陕西省渭南市科技计划项目(2015TCZX-22)。

第一作者: 王宪忠, 男, 工程师, 研究方向: 冶炼生产技术管理。E-mail: 835692250@qq.com

*通讯作者: 吕超飞, 男, 工程师, 研究方向: 有色金属、贵金属选冶。E-mail: lvchaofei6294359@126.com

活、环境污染小等优点，主要包括酸法脱锑和碱法脱锑。碱法脱锑作为一种成熟的脱锑方法，常被用于处理锑金矿^[12-14]。

陕西某冶炼厂对金精矿经过选矿后得到含锑 8%~10%的金锑矿，由于锑品位较低，不能作为火法炼锑的原料^[15]，采用湿法脱锑-浸液电积回收锑。在生产现场浸锑条件、生产流程和设备考察的基础上，分析了锑浸出率较低及阴极锑产品纯度低的原因，对现有的硫化钠碱浸脱锑条件进行了优化，使锑浸出率和阴极锑产品纯度有了明显的提高。

1 工艺流程及存在问题

1.1 原工艺流程介绍

陕西省某冶炼厂处理含锑金矿工艺流程主要包括：1) 浮选调浆上料；2) 进行 1 次粗选，2 次扫选，2 次精选富集锑精矿；3) 浮选尾矿浓密机浓缩进入直接氰化提金工序；4) 浮选锑精矿经板框压滤后进行碱法脱锑；5) 脱锑矿浆经一次板框压滤；6) 滤饼皮带运输至浆化洗涤工序；7) 矿浆经板框二次压滤；8) 压滤后的脱锑精矿配矿进行两段焙烧-氰化提金；9) 含锑贵液进入无隔膜电积沉锑。工艺流程见图 1。

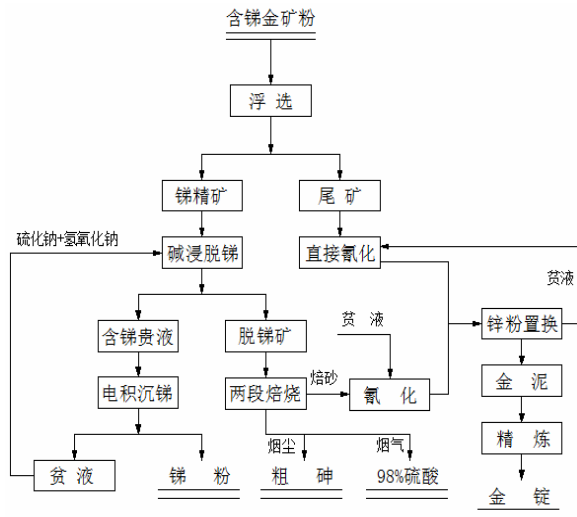


图 1 含锑金矿处理工艺流程

Fig.1 The recovery process of gold concentrate bearing antimony

1.2 碱浸沉锑流程存在的问题

1) 碱浸温度不足，锑浸出率偏低。由于冬季北方温度较低，硫化钠碱浸脱锑浸出槽未做保温措施，

浸出过程温度不足 80℃，锑浸出率<90%，含锑贵液锑浓度较低，达不到电积沉锑的要求。

2) 电解过程电流效率较低，日产锑量偏低。电积沉锑贫液长期循环调浆，致使无机盐含量较高，硫代硫酸钠、硫酸钠等多硫化物结晶堵塞管道，直接影响设备正常的运转和日投矿量，电流效率偏低，导致日产锑量无法达到设计要求。

3) 洗涤效率偏低。生产过程中，含锑金精矿浸出后，经一次板框压滤后进行浆化洗涤，二次压滤滤饼含水高，导致脱锑金矿粉锑品位较高，直接影响锑的回收率和后期两段焙烧效果。

4) 电解液温度较高，导致电解过程中会出现短路现象。

2 实验部分

2.1 实验材料及设备

实验所用含锑金精矿来自陕西某冶炼厂，原矿主要元素分析见表 1。

表 1 锑金精矿中的主要元素含量

Tab.1 Main element content of gold antimony								/%
组分	Au/(g/t)	Ag/(g/t)	Sb	As	S	Cu	Pb	
含量	48.10	21.96	3.79	4.20	12.34	0.12	0.07	
组分	Fe	C	Zn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	
含量	11.98	1.51	0.15	37.44	3.42	2.63	0.71	

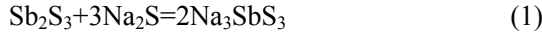
由表 1 可知，原矿中主要元素为金、硫、锑和砷。工艺矿物学分析表明，含锑金矿中金矿物主要为自然金，银矿物为碲银矿、自然银和辉银矿，金属矿物主要为辉锑矿、黄铁矿和毒砂，脉石矿物主要为石英、白云石和方解石。该锑金矿通过 1 次粗选、2 次扫选、2 次精选富集后的锑精矿，其中金、锑、砷及硫含量分别为 75.5 g/t、9.83%、9.27%、22.36%。将浮选精矿取样缩分后置于 95℃烘箱烘干，用于后续浸锑实验。

2.2 实验方法

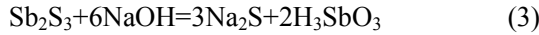
实验均在恒温水浴锅内进行，恒温水浴控制温度，并在浸出过程中采取保温措施，防止热量损失。每次称取 200 g 含锑金精矿于烧杯中，调浆后加入氢氧化钠，待 pH 和矿浆温度稳定后加入硫化钠浸出，浸出结束后过滤洗涤，滤渣烘干后分析锑含量，计算锑浸出率。

2.3 实验原理

辉锑矿在含锑金精矿中主要以 Sb_2S_3 形态存在,含有少量的锑华,以及铅锡、砷铋等硫化物,硫化钠碱浸 Sb_2S_3 反应如下:



当硫化钠用量不足时,氢氧化钠也可溶解 Sb_2S_3 ,反应如下:



为了抑制硫化钠的水解,添加一定量的氢氧化钠。由于体系是一个有液、固两相都参加的多相反应,浸出体系中所含的锑、硫、钠、砷等杂质组分在水中可形成多种复杂的配合离子。因此,所得浸出液成分较为复杂。

3 结果与讨论

3.1 硫化钠浓度对锑、金浸出率的影响

在含锑金精矿 200 g,液固比(L:S)=1.5:1 (mL/g,下同),氢氧化钠用量 20 g/L,80℃浸出 30 min,考察硫化钠浓度对金、锑浸出率的影响,如图 2 所示。

图 2 表明,锑和金的浸出率随硫化钠浓度的增加而增大,硫化钠浓度由 20 g/L 增加到 70 g/L,锑的浸出率由 93.18% 增加到 98.37%,金的浸出率由 17.17% 增加到 23.91%。硫化钠碱浸过程尽可能要减少金的浸出。综合考虑生产成本和浸出率,硫化钠浓度选取 40 g/L。

3.2 氢氧化钠浓度对锑、金浸出率的影响

SbS_3^{3-} 在溶液中的浓度与 pH 值呈正相关,为加速硫化锑在硫化钠中的溶解,添加适量的氢氧化钠是必要的。此外在硫化钠不足时,氢氧化钠对硫化锑也有一定的浸出作用^[16]。

在含锑金精矿 200 g, L:S=1.5:1 (mL/g),硫化钠用量 40 g/L,80℃浸出 30 min,考察氢氧化钠用量对锑、金浸出率的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可看出,随着氢氧化浓度的增加,锑的浸出率逐渐增大,这是由于在硫化钠浸锑体系中,氢氧化钠除起抑制硫化钠水解的作用外,氢氧化钠本身对锑的硫化物也有一定的溶解作用。当氢氧化钠浓度增至 20 g/L 时,锑的浸出率高达 98.07%,金的浸出率为 13.74%。当浓度由 20 g/L 增加至 40 g/L 时,锑的浸出率基本保持不变。金的浸出率随着氢氧化钠浓度的增加,浸出率变化不明显。综合考虑氢氧化钠浓度选择 20 g/L。

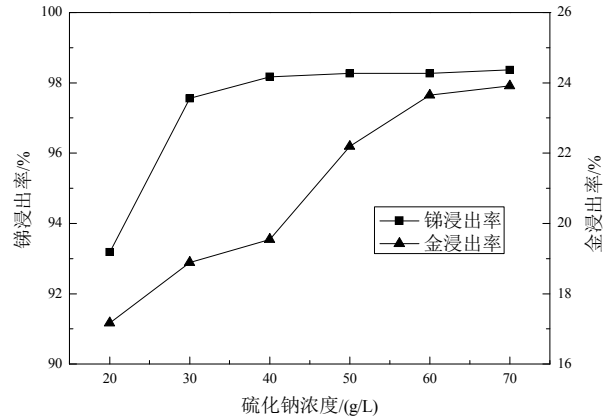


图 2 硫化钠浓度对锑、金浸出率的影响

Fig.2 Effect of Na_2S concentration on the leaching ratio of Sb and Au

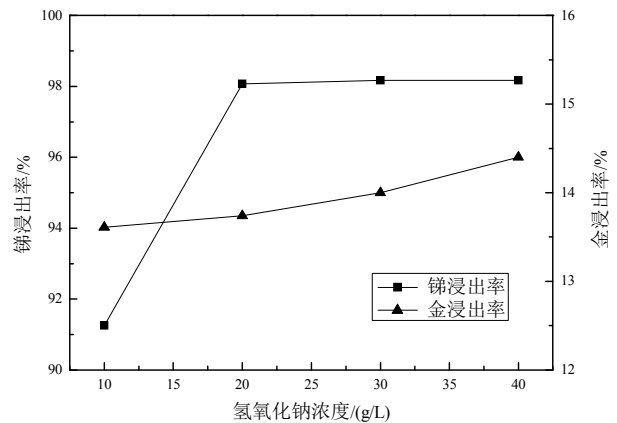


图 3 氢氧化钠浓度对锑、金浸出率的影响

Fig.3 Effect of $NaOH$ concentration on the leaching rate of Au and Sb

3.3 液固比对锑、金浸出率的影响

在硫化钠用量 40 g/L,氢氧化钠用量 20 g/L,80℃浸出 30 min,考察液固比对锑、金浸出率的影响。结果见图 4。

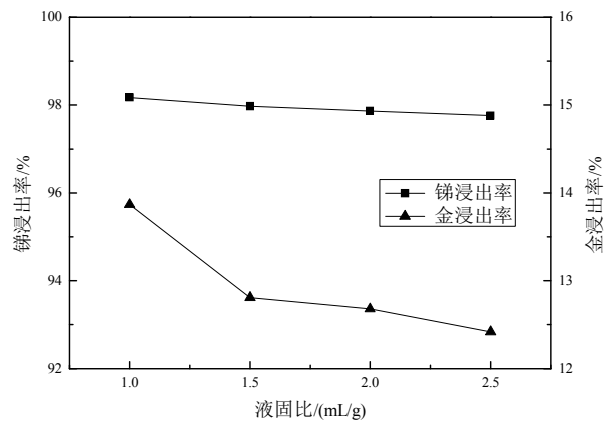


图 4 液固比对锑、金浸出率的影响

Fig.4 Effect of Liquid solid ratio on the leaching rate of Sb and Au

图4表明,以氢氧化钠作为保护碱进行硫化钠浸出,铈和金的浸出率均随液固比的增大而逐渐降低,但降低幅度较小,当液固比为1.5:1时,铈的浸出率高达97.97%,金的浸出率为12.81%,考虑到浸铈贵液后期电解沉铈要求,液固比选取1.5:1。

3.4 温度对铈、金浸出率的影响

实验条件:硫化钠用量40 g/L,氢氧化钠用量20 g/L,浸出液固比1.5:1,浸出时间30 min,考察浸出温度对铈、金浸出率的影响。结果见图5。

图5表明,铈和金浸出率均随浸出温度的升高而增大,当浸出温度为25℃时,铈浸出率达80.67%,金浸出率7.40%。浸出温度升高至90℃时,铈浸出率高达98.47%,金浸出率达13.87%。考虑到碱浸脱铈时尽可能要减少金的浸出,铈的最佳浸出温度选取80℃。

3.5 浸出时间对铈、金浸出率的影响

在硫化钠用量40g/L,氢氧化钠用量20 g/L,浸出液固比1.5:1,浸出温度80℃,考察了浸出时间对铈、金浸出率的影响。结果见图6。

图6表明,当浸出30 min时,铈和金的浸出率分别达到98.07%和12.55%,浸出90 min时,铈和金的浸出率达到最高值。浸出150 min,铈和金的浸出率降低至97.97%和12.81%。这是由于延长浸出时间,此时矿浆的氧化程度增大,氧化生成的硫代硫酸钠和亚硫酸钠使硫化铈在硫化钠溶液中的溶解度下降,导致铈浸出率降低^[17]。综合考虑铈和金的浸出率和工业上日处理矿量需求,浸出时间选取30 min。

4 工艺优化

通过对现有生产流程分析以及相关实验结果,对该冶炼厂铈浸出、电解工艺流程及设备进行优化,具体措施如下:

1) 提高碱浸脱铈温度。考虑到北方冬季寒冷,工业实际浸出温度不足80℃,利用焙烧炉余热对电解贫液加温,并对电解贫液管道和浸出槽采取保温措施,使浸出温度保持在80~85℃,铈平均浸出率达到98%以上。

2) 对板框压滤机进行改造,提高了洗涤效率。在进行浆化洗涤后,经二次板框压滤,实际脱铈矿含铈高达0.5%,直接影响铈的回收率和两段焙烧效果。采用隔膜压滤代替普通板框压滤,降低了脱铈矿品位,使两段焙烧金的氧化浸出率提高2%。

3) 电解贫液处理系统增加冷冻结晶设备,以结

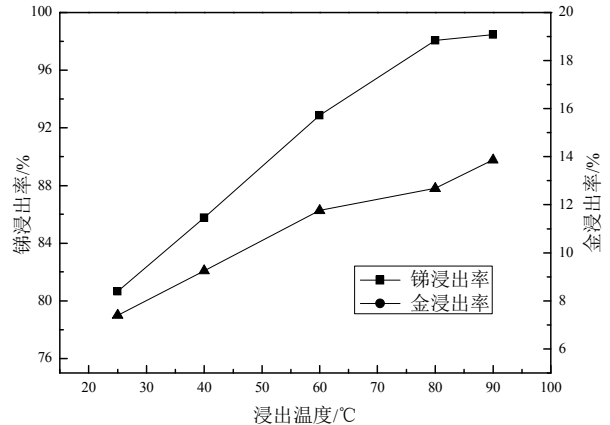


图5 浸出温度对铈、金浸出率的影响

Fig.5 Effect of the leaching temperature the leaching rate of Sb and Au

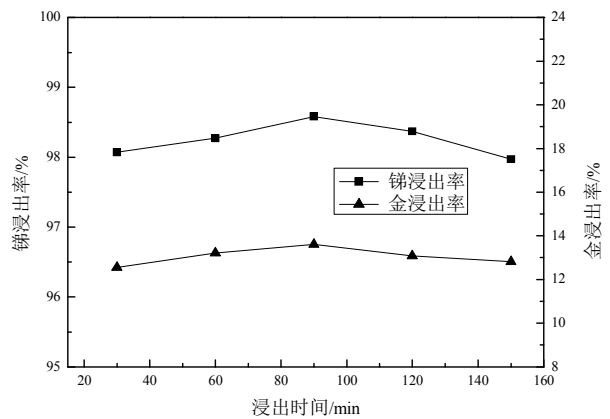


图6 浸出时间对铈、金浸出率的影响

Fig.6 Effect of the leaching time on the leaching rate of Sb and Au

晶其中的硫酸盐,防止了因硫酸盐结晶而导致的管道堵塞,提高了电流效率,同时也减少了贫液循环过程中多硫化物对金浸出的影响,提高了系统水的洁净度及铈电解电流效率,提高了阴极铈产量,减少了金的损失。

4) 对现有阴阳极板进行改造,将阴阳极板焊接为一体式,减少了电解过程短路现象的发生,产出品位为98%的优品质阴极铈。

5 结论

1) 导致陕西某冶炼厂铈浸出-电积沉铈过程铈回收率偏低的原因主要有浸出温度不足,洗涤效率偏低,电解液无机盐含量过高,电解过程电流效率过低,阴阳极板有短路现象出现等。

2) 含铈金精矿在硫化钠用量40 g/L,氢氧化钠用量20 g/L,浸出液固比1.5:1,80℃浸出30 min,铈浸出率达到98.07%。

3) 对现有浸锑-电解系统进行工艺优化, 通过提高锑金精矿浸出温度, 提高洗涤效率和电解效率, 该厂日产锑量增加 17.35%, 经济效益显著。

参考文献:

- [1] 袁朝新, 王云. 含砷、锑、碳难处理金精矿焙烧氰化提金工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2003(3): 32-34.
YUAN C X, WANG Y. Roasting and cyanide leaching process study on As, Sb and C content refractory gold concentrate[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2003(3): 32-34.
- [2] 李云, 袁朝新, 王云. 难处理砷金矿原矿焙烧试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2005(2): 21-23.
LI Y, YANG C X, WANG Y. Study on roasting of refractory arsenic-bearing gold ore[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2005(2): 21-23.
- [3] 李云, 王云, 袁朝新, 等. 提高含砷金精矿两段焙烧焙砂中金浸出率的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2010(6): 33-36.
LI Y, WANG Y, YUAN C X, et al. Study on improving gold extraction of two-stage roasting calcine from arsenic-bearing gold concentrate[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2010(6): 33-36.
- [4] 李云, 王云, 袁朝新, 等. 难处理复杂金矿循环流态化焙烧提金技术[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(3): 31-33.
LI Y, WANG Y, YUAN C X, et al. Roasting technology of refractory and gold ore using circulating fluid bed[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2011(3): 31-33.
- [5] 黄中省, 伍赠玲, 邹刚, 等. 难处理金精矿生物氧化-氧化炭浆提金试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(3): 34-38.
HUNG Z S, WU Z L, ZOU G, et al. Experimental research on bacterial oxidation-cyanidation CIL gold extraction for refractory gold concentrates[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2011(3): 34-38.
- [6] 李大江. 含砷金精矿的酸性热压氧化预处理试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(8): 28-31.
LI D J. Acidic pressure pre-oxidation of refractory gold ore containing arsenopyrite[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2011(8): 28-31.
- [7] 常耀超, 刘大学, 王云, 等. 含砷、锑难处理金精矿提金工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(10): 31-33.
CHANG Y C, LIU D X, WANG Y, et al. Gold extraction process study on refractory gold concentrate with As and Sb content[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2011(10): 31-33.
- [8] 段东平, 周娥, 陈思明, 等. 高砷硫金精矿提金研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(1): 39-41.
DUAN D P, ZHOU E, CHEN S M, et al. Investigation on gold recovery from high arsenic sulfur bearing gold concentrate[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2012(1): 39-41.
- [9] 金创石, 张延安, 曾勇, 等. 从难处理金精矿氯化浸金溶液中吸附金[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(3): 39-42.
JIN C S, ZHANG Y A, ZENG Y, et al. Gold adsorption from chlorination leaching solution of refractory concentrate[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2012(3): 39-42.
- [10] 谭希发. 难处理金矿的热压氧化预处理技术[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(9): 38-43.
TAN X F. Pressure oxidation pretreatment technology on refractory gold ore[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2012(9): 38-43.
- [11] 任晋, 杨天足, 刘伟锋, 等. 金锑精矿提金工艺的改进[J]. 贵金属, 2009, 30(4): 52-57.
REN J, YANG T Z, LIU W F, et al. Improvements on the gold extraction process form gold-antimony concentrate[J]. Precious metals, 2009, 30(4): 52-57.
- [12] 雷霆, 朱从杰, 张汉平. 锑冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 362-372.
LE T, ZHU C J, ZHANG H P. Antimony metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 362-372.
- [13] 王成彦, 邱定蕃, 江培海. 国内锑冶金技术现状及发展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002(5): 5-10.
WANG C Y, QIU D F, JIANG P H. Status and development of antimony metallurgy technology in China[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2002(5): 5-10.
- [14] UBALDINI S, VEGLIO F, FORNARI P, et al. Process flow-sheet for gold and antimony recovery from stibnite[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57(3): 187-199.
- [15] 靳冉公, 王云, 李云, 等. 碱性硫化钠浸出含锑金精矿过程中金锑行为[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(7): 38-41.
JIN R G, WANG Y, LI Y, et al. Behavior of gold antimony during leaching of Sb-bearing gold concentrate with sodium sulfide[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2014(7): 38-41.
- [16] 余群波, 韦其晋, 郭持皓. 高锑金精矿浸出试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2016, 34(12): 19-22.
YU Q B, WEI Q J, GUO C H. Study on leaching of high Sb-bearing gold concentrate[J]. China resources comprehensive utilization, 2016, 34(12): 19-22.
- [17] 赵瑞荣, 石西昌. 锑冶金物理化学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003: 112-113.
ZHAO R R, SHI X C. Antimony metallurgy physico-chemical[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 112-113.