

# 硫酸根存在下硫代硫酸铵溶液 浸出硫化金精矿中金的动力学研究<sup>①</sup>

龚 乾 胡洁雪 曹昌琳

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

## 摘 要

含铜的氨性硫代硫酸铵溶液浸取合铜硫化金精矿中金的反应过程分为前期反应、后期反应两个阶段。前期为界面反应控制, 后期为反应剂通过固体反应产物层的扩散过程控制。整个浸取过程都受载金矿物腐蚀反应所控制。体系中硫酸铵可能有两种作用: ①  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{NH}_3$  组成缓冲液; ②  $\text{SO}_4^{2-}$  抑制  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  氧化分解。体系中  $\text{Cu}^{2+}$  作为氧化剂, 氧气使  $\text{Cu}^{2+}$  再生。

**关键词:** 硫代硫酸盐 金 浸取动力学 硫化矿

含铜的氨性硫代硫酸盐溶液浸取金的动力学已有不少人研究过。张文阁等<sup>[1]</sup>用核心收缩模型解释了硫代硫酸盐溶液浸出矿石中金、银过程的基本动力学特征。同时指出铜离子是活性的易再生的浸矿剂。姜涛等<sup>[2-3]</sup>用测定金属腐蚀速度的方法研究硫代硫酸盐溶液浸金的动力学规律。并用电化学催化机理来解释, 即氨在阳极催化了硫代硫酸根与金的络合反应, 铜氨络离子在阳极催化了氧的还原反应。龚乾等<sup>[4]</sup>曾提出用硫代硫酸盐—硫酸盐溶液代替硫代硫酸盐—亚硫酸盐溶液浸出金。本文就是在硫酸根存在下研究硫代硫酸铵溶液浸出硫化矿中金的动力学特征。试图了解硫酸根对浸金动力学的影响。硫化矿中载金矿物多为黄铁矿、黄铜矿。黄铁矿最难分解, 因此金溶解过程的基本特征应与黄铁矿分解过程的基本特征有联系。

本文试图用黄铁矿的氧化规律来解释浸出矿石中金的动力学数据。

## 1 实验仪器和方法

试料为经浮选后的含铜硫化金精矿。80wt.-%通过200目筛。其全分析结果见表1。金精矿经显微镜观察, 含有下列物相: 黄铁矿、黄铜矿、辉铜矿、斑铜矿、孔雀石、褐铁矿。脉石主要为石英和方解石。含金物相主要是黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿。实验容器为500 mL四口圆底玻璃瓶, 用电动机带动玻璃浆叶搅拌器。实验过程中通入一定量的空气。四口瓶

表1 硫化金精矿化学全分析结果

元素	Au*	Ag*	CaO	MnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Cu
含量 (wt.-%)	57.1	50.2	0.39	0.048	28.9	0.32	0.28	5.89
元素	Co	Pb	Zn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	S	
含量 (wt.-%)	0.042	<0.03	0.1	37.95	5.75	0.42	20.59	

\* Au、Ag 的单位为 g/t

① 本课题为 5907416 国家自然科学基金资助课题; 于 1992 年 6 月 28 日收到初稿

置于恒温水浴中, 水浴温度波动±1℃。气体先经过同一浓度的氨溶液预饱和。实验时先将配好的浸取用液放入四口瓶中, 在恒温水浴中缓慢搅拌加热十分钟, 使溶液达到要求的温度, 然后通空气, 加矿样, 计算时间。加矿样5 min后取溶液样分析金浓度。一般每隔15 min取样一次, 每次取样2 mL。用原子吸收法直接测定金。文中浸出速度数据以溶液分析结果计算, 浸出率以实验结束时浸渣分析结果计算。浸取用液用分析试剂配制。硫代硫酸铵溶液过滤后使用。

## 2 实验结果

含铜硫化金精矿中金在含铜的氨性硫代硫酸铵-硫酸铵溶液中溶解的一般情况见图1。从图上可明显看到, 金溶解可分两个阶段。最初5 min快速溶解。以后溶解速度显著降低, 1.5~2 h后金溶解过程停止。以图1的数据代入不同的浸取模型进行计算。所得结果见图2。

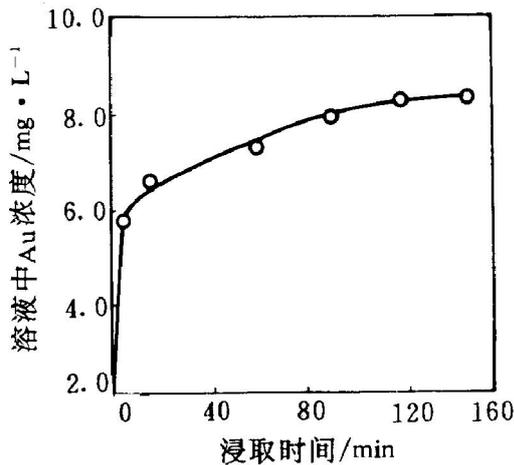


图1 溶液中金浓度随时间的变化

试验条件: 0.7 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 液: 固=6:1,  
1.0 mol/L NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, 50℃  
0.5 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 850 min<sup>-1</sup>,  
4g/L Cu<sup>2+</sup>, 0.7 L/min 空气

从图2看出, 整个过程分为两个阶段。浸取5 min后到金溶解结束可用反应物通过固体反应产物层扩散过程描述。即图2中模型3。

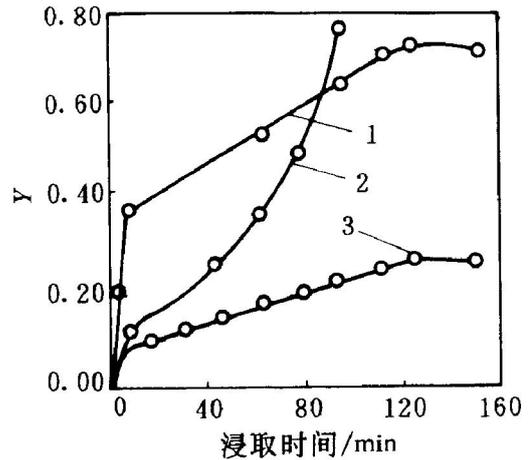


图2 浸取模型

$$1-Y = 1 - (1-a)^{t/5} \times 10;$$

$$2-Y = \frac{1}{3} \ln(1-a) - [1 - (1-a)^{t/5}] \times 10^2;$$

$$3-Y = 1 - \frac{2}{3} a - (1-a)^{t/5} \times 10^2 = K_{\text{固}} t \times 10^2;$$

式中  $a$  为浸出率(%),  $t$  为时间(min)

初看模型1也很合适, 但细看起来, 模型1在60 min后就偏离线性。另外用磨得更细的矿石浸出时, 模型1就更多地偏离线性, 如图3所示, 所以用模型3不用模型1。根据图2, 以后实验数据都用  $K_5$ 、 $K_{\text{固}}$  两个常数表示。  $K_5$  为浸取前5 min金的平均溶解速度(mol/s),  $K_{\text{固}}$  是按模型3求出的常数(min<sup>-1</sup>)。它包括反应物的摩尔体积、反应物在固体产物层中的扩散系

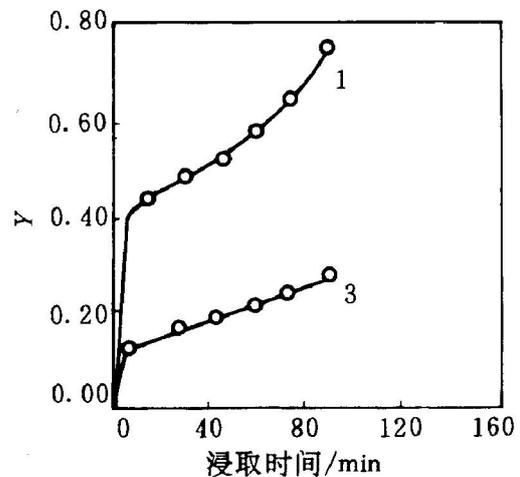


图3 浸取模型

1,3 意义同图2;

矿石粒度<300目, 其它条件同图1

数、反应物浓度、颗粒半径等因子。实验时间一般都为 1.5 h。

### 2.1 硫酸铵浓度的影响

在浸出液中加入硫酸铵,可加快浸取速度并提高浸取率(见表 2)。其关系可归纳为  $K_5 \propto [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]^{0.14}$ ,  $K_{\text{固}} \propto [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]^{0.12}$ 。加入硫酸铵后,浸金过程基本特征没有什么变化。即整个浸取过程无论是加硫酸铵还是不加硫酸铵都可分为两个阶段。溶液中硫酸铵浓度过高对浸取不利。

表 2 硫酸铵浓度影响

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /mol · L <sup>-1</sup>	$K_5 \times 10^7$ /mol · S <sup>-1</sup>	$K_{\text{固}} \times 10^3$ /min <sup>-1</sup>	浸出率 Au(wt.-%)
0	1.0	1.37	89.0
0.2	1.2	1.53	91.0
0.5	1.3	1.63	94.0
0.8	1.5	1.71	96.3
1.0	1.4	1.73	95.8

试验条件同图 1

### 2.2 搅拌速度的影响

搅拌速度与浸出速度之间的关系可归纳为  $K_5 \propto 9.3 \times 10^{-9} \omega^{1/2}$ ,  $K_{\text{固}} \propto 1.1 \times 10^{-4} \omega^{1/2}$ ,  $\omega$  为搅拌速度 (min<sup>-1</sup>)。

### 2.3 温度影响

温度在 20~60℃ 范围变化时金浸出速度和浸出率都随温度升高而升高。但升高幅度不大。由  $K_5$  计算得活化能 3.1 kJ · mol<sup>-1</sup>。由  $K_{\text{固}}$  计算得活化能为 10 kJ · mol<sup>-1</sup>。温度对  $K_{\text{固}}$  影响比较明显。

### 2.4 硫代硫酸铵浓度的影响

实验结果可表示为:  $K_5 \propto [(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]^{0.05}$ ,  $K_{\text{固}} \propto [(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]^{0.21}$ 。硫代硫酸根的浓度变化对  $K_5$  的影响很小。这表明  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  只是作为金的络合剂,不参与控制步骤反应,而络合作用是较快的。

### 2.5 氢氧化铵浓度的影响

初步实验表明,用不含自由氨的含铜硫酸铵溶液浸取含铜硫化金精矿中金,金浸出率非

常低。加 0.5 mol/L 氨后金浸出率显著提高;继续加氨,浸取率虽有提高但不显著。 $K_5 \propto [\text{NH}_3]^{0.2}$ ;  $K_{\text{固}} \propto [\text{NH}_3]^{1.53}$ 。

### 2.6 铜离子浓度的影响

实验结果符合下列关系:  $K_5 \propto [\text{Cu}^{2+}]^{0.69}$ ,  $K_{\text{固}} \propto [\text{Cu}^{2+}]^{0.76}$ 。空气输入量对  $K_5$  几乎没影响,对  $K_{\text{固}}$  影响显著。 $K_{\text{固}} \propto Q_{\text{O}_2}^n$ ,  $Q_{\text{O}_2}$  为空气输入量,  $n$  为常数,约 0.5。

### 2.7 矿石粒度的影响

这里所谓矿石粒度皆指上一级筛与下一级筛孔直径的平均值。粒度对实验结果影响归纳为  $K_5 = 4 \times 10^{-9} \frac{1}{d}$ ,  $K_{\text{固}} = 3.11 \times 10^{-6} \frac{1}{d^2} \frac{1}{H_0} d$  为平均直径。 $H$  为固体产物层厚度。 $K_5$  随粒度增大而减小。粒度减小对  $K_{\text{固}}$  影响有两方面:一是扩散面增加对反应有利;另一是初期反应加速,固体反应产物增加,对后期反应不利。两者谁占优势,就显示谁的影响。

## 3 讨论

### 3.1 主要的反应系列

浸取系统中除  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  被氧化分解的一系列反应外,主要涉及金氧化溶解络合反应、载金矿物氧化等。载金矿物主要为黄铜矿、黄铁矿。根据黄铁矿、黄铜矿在氨性硫酸铵溶液中阳极氧化规律的研究<sup>[5]</sup>,在实验条件下(-0.15V),黄铁矿的腐蚀电流极小,实际上是氧在其上放电。黄铜矿的腐蚀电流达  $1.6 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>。据姜涛等<sup>[2-3]</sup>测定结果,在同样条件下金的腐蚀电流约  $2 \sim 8 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>。可以看到黄铁矿最难分解。要浸出黄铁矿中所包含的金,首先要使黄铁矿分解。经扫描电镜分析,矿石中金除部分呈单体金外,大部分嵌布在黄铁矿中,少量赋存在黄铜矿和斑铜矿中。因此硫代硫酸铵溶液浸取金的动力学过程应为黄铁矿腐蚀反应所控制。X 光衍射分析表明浸取渣中黄铜矿的峰高比原矿的低。说明浸取过程中黄铜矿受到破坏。黄铁矿峰高虽未明显变化,但扫描电子显微镜上拍的照片表明:浸取后黄

铁矿颗粒有明显的浸蚀现象。颗粒变得疏松而多孔。用含铜的氨性硫代硫酸铵溶液浸取含铜少含铁多的硫化金精矿, 然后浸渣用 X 光衍射仪测定, 黄铁矿峰高比原矿有所降低。这说明在浸取过程中的确发生了黄铁矿的腐蚀过程。在氧作氧化剂时, 黄铁矿虽难氧化, 但在铜离子作为氧化剂时, 在铜离子浓度比较高的某些局部区域, 黄铁矿是有可能被腐蚀的。

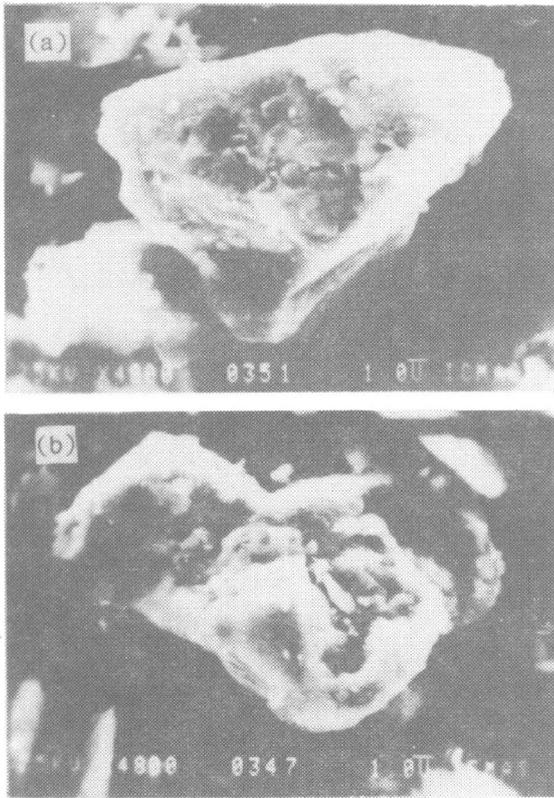


图4 黄铁矿的浸蚀现象

a—精矿中黄铁矿 b—浸渣中黄铁矿

### 3.2 前期反应和后期反应

浸取 5 min 之前的前期反应, 应是部分单体金以及颗粒表面的黄铜矿、斑铜矿及黄铁矿氧化后暴露的金的溶解反应。经过这一阶段反应后, 颗粒表面为固体反应产物所包裹, 反应进入反应剂通过固体反应产物扩散控制的反应阶段。固体产物层可能有黄铁矿、黄铜矿氧化产生的铁氧化物, 元素硫以及溶液中铜沉淀形成的硫化铜。反应剂通过产物层后与未被氧化的黄铜矿、黄铁矿作用使金暴露, 接着氧化溶

解。也可能包括反应剂通过微孔扩散到颗粒内部与矿石内部的游离金作用。搅拌速度对  $K_5$ 、 $K_{固}$  都有影响, 但不像完全是液体扩散控制那样显著。这说明  $K_5$ 、 $K_{固}$  都含有次要的液相扩散过程。

### 3.3 反应速度与各实验变量间关系

其关系可归纳为:

$$K_5 = K_1 [Cu^{2+}]^{0.69} [NH_3]^{0.2} [(NH_4)_2SO_4]^{0.14}$$

$$[(NH_4)_2S_2O_3]^{0.05} \omega^{1/2} \frac{1}{d} e^{-3.1/RT}$$

$$K_{固} = K_2 [NH_3]^{1.53} [Cu^{2+}]^{0.76}$$

$$[(NH_4)_2S_2O_3]^{0.21} [(NH_4)_2SO_4]^{0.12}$$

$$Q_{O_2}^0 \frac{1}{d^2} \frac{1}{H} \omega^{1/2} e^{-10/RT}$$

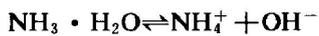
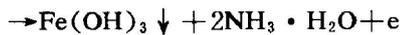
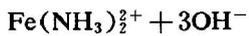
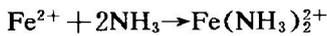
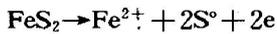
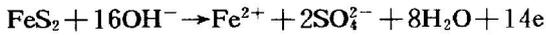
$K_5$  与空气进入量无关, 因此作为金的氧化剂只能是铜离子而不是氧。氧的作用只是使铜离子再生。短时间内氧的影响不明显, 时间长了氧影响显著。所以空气进入量对  $K_{固}$  影响显著。前期反应扩散组份是铜离子; 后期反应扩散组份可能既包含铜离子也包含氧。从  $K_{固} \propto [NH_3]^{1.53} [Cu^{2+}]^{0.76}$  关系看, 可更明确地说氧化剂是  $Cu(NH_3)_2^+$ , 因为  $Cu^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+$ 。铜离子与  $NH_3$  是 1:2 的关系。但热力学分析结果应是  $Cu(NH_3)_4^2+$ 。 $S_2O_3^{2-}$  浓度对  $K_5$  影响较小。说明控制反应不涉及  $S_2O_3^{2-}$ 。 $NH_3 \cdot H_2O$  与  $NH_4^+$  的影响可能是说明 pH 的影响。只用含铜的硫代硫酸铵溶液浸取, 金浸取率很低。加 0.5 mol/L 氨后浸取率显著提高, 再继续加氨, 变化不显著, 溶液中 pH 变化正是这种趋势。因为无自由氨的硫代硫酸铵溶液 pH 较低, 加少量氨后 pH 显著增加, 并与溶液中  $NH_4^+$  组成缓冲液。继续加氨, pH 增加不多。pH 对金浸出率的影响, 可能是由 pH 对黄铁矿氧化分解影响的结果。文献<sup>[5]</sup>指出在固定电位下, 黄铁矿在氨、硫酸铵溶液中阳极氧化电流与  $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、温度的关系可归纳为:

$$i = K [NH_3]^{0.18} [(NH_4)_2SO_4]^{0.14} e^{-12.1/RT}$$

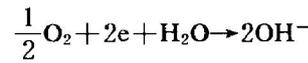
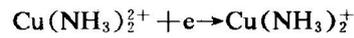
这与  $K_5$  同  $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、温度关系类似。说明金溶解与黄铁矿腐蚀有密切关系。硫酸铵的反应级数为正值, 说明  $(NH_4)_2SO_4$  中

$\text{NH}_4^+$ 在抑制 pH 升高的同时还增加  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  浓度。 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  浓度增加有利于稳定二价铁氨络合物、铜氨络合物、金氨络合物,促进黄铁矿分解。文献<sup>[6]</sup>还指出 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中 $\text{SO}_4^{2-}$ 能抑制 $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的氧化分解。

下列反应式定性解释了黄铁矿阳极氧化电流与实验变量间的关系:



在含铜的氨性硫代硫酸铵溶液中,二价铜氨络离子起氧化剂作用,氧使二价铜离子再生。因此应有:



用这一系列反应可定性解释金溶解速度与各变量间的关系。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 对 $K_{\text{固}}$ 的影响比 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 小,说明 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与金的络合作用对金的后期溶解过程有影响。

### 参考文献

- 1 张文阁,王振忠,李玉玲. 有色金属,1987,39(4):71-76.
- 2 姜 涛等. 黄金,1992,13(1):35-38.
- 3 姜 涛等. 黄金,1991,12(10):32-36.
- 4 龚 乾,胡洁雪. 89103529X1989.
- 5 龚 乾,胡洁雪,耿 强,刘劲松等. 中国化学会第七届全国电化学会议文集,1993,9.
- 6 胡洁雪,龚 乾等. 化工冶金,1991,12(4):301-305.