

硫代硫酸盐溶液浸取硫化金精矿中银的动力学研究^①

龚 乾 胡洁雪

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

摘 要

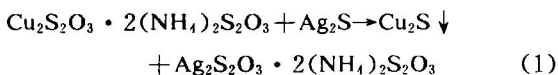
含铜的氨性硫代硫酸盐溶液浸取含铜硫化金精矿中银的动力学特征与浸取金类似, 可分为前期反应、后期反应。只是初期溶解速度慢些, 最终浸取率低些。浸取过程除与黄铁矿腐蚀过程有关外, 银的络合与沉淀对浸取过程也有影响。 $[S_2O_3^{2-}]/[S^{2-}]^{1/2}$ 比值控制最终浸取率。

关键词: 硫代硫酸盐 银 浸取动力学 硫化矿

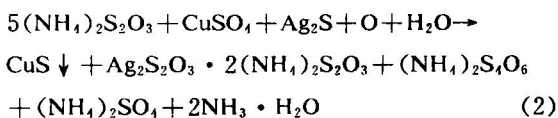
硫代硫酸盐溶液浸取硫化金精矿中金、银, 金虽有较高的浸取率, 但银浸取率低^[1, 2]。要提高银浸取率, 有必要研究银的浸出动力学。

Zipperian^[3]等详细地分析了银与硫代硫酸盐系统的热力学。在一般浸取条件范围内, 银与硫代硫酸根形成络合物 $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ 。因为系统中有铜, 如果发生硫化亚铜沉淀, 会引起银共沉淀损失。所以要控制一定的电位-pH 条件, 避免硫化亚铜沉淀。Багдасарян 等^[4]指出金属银在硫代硫酸钠溶液中溶解动力学为扩散过程控制。当用不含铜的硫代硫酸钠溶液溶解银时, 银盘上有元素硫和硫化银沉积物。当用含铜的硫代硫酸钠溶液溶解银时, 银盘上除元素硫、硫化银外, 还有硫化铜。银溶解活化能为 21.4 kJ/mol。加亚硫酸钠能阻碍在银表面上生成硫和硫化物。有文章提到银存在能加速金的溶解, 但银溶解度降低了。硫代硫酸盐中金的浓度愈高就愈加抑制银的溶解。Flett 等^[5]研究了硫代硫酸盐溶液浸取硫化银的化学原理。一般认为硫代硫酸铵与硫酸铜作用形成硫代硫酸亚铜-硫代硫酸铵络合物, 然后它与硫化银作

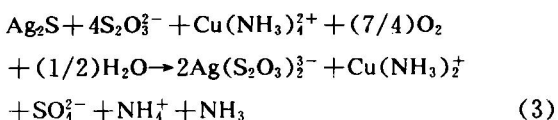
用使其溶解。其反应为



$Ag_2S_2O_3 \cdot 2(NH_4)_2S_2O_3$ 溶于水, 而 $Ag_2S_2O_3$ 和 $Ag_2S_2O_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_3$ 都不溶于水。所以起始硫代硫酸盐浓度应比起始铜浓度大 2.5 倍。在硫化银颗粒上形成的不透水的 Cu_2S 膜阻碍浸出反应。Flett 等的结果表明, 在通空气的条件下, 浸出反应可表示为



即铜沉淀物为 CuS 而不是 Cu_2S 。 CuS 对反应的阻力小。加入过量硫代硫酸盐以及亚硫酸盐可减少连四硫酸盐生成并避免银和硫化铜混合物再次沉淀。但加入亚硫酸盐后, 银的提取率降低了。张文阁等^[1]报导他们在氨性硫代硫酸盐溶液浸取硫化矿中金、银的实验中未发现 CuS 产物。因此认为浸取硫化银的反应可能是



① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1993年6月28日; 修回日期: 1993年10月11日

浸出反应的活化能为 2.3~12 kJ/mol。

1 实验结果

试样、实验设备及方法见文献[6]。

含铜硫化金精矿中银、铜在氨性硫代硫酸铵-硫酸铵溶液中溶解的一般情况见图 1 及图 3。浸取溶液中铜浓度比加入的铜浓度略高并随时间上下波动。最大值与最小值之差随实验条件而变。在所有实验中都没观察到溶液中金、银浓度受铜浓度变化的影响。矿石中银在 5 min 后溶解速度比 5 min 前的溶解速度慢得多, 所以银溶解像金一样亦可分为前期反应和后期反应^[6]。与金不同的现象是: 金的初期反应在所有实验中都是在 5 min 内结束。银不同, 在低温、低铜浓度、低硫代硫酸盐浓度的实验中, 初期反应时间都多于 5 min, 如图 4 所示。将图 1 数据代入已知浸取模型^[7], 进行计算得图 2。从图 2 看, 所用两种模型都能描述后期浸取过程。但从 V_{s1} 及 V_{s2} 随矿石粒度及液固比变化趋势看, 用模型 1 能得到合理解释。故以后的数据都用模型 1 处理, 求出 V_{s1} 。模型 1 表示反应剂通过固体反应产物层的扩散控制反应过程。这与处理金的数据方法一样^[6]。

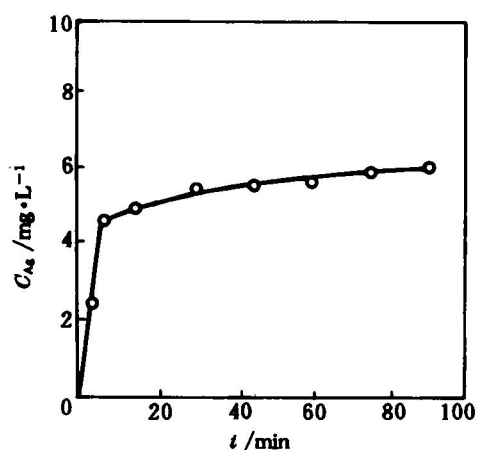


图 1 银浓度随时间的变化

试验条件: 0.7 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$; 1.0 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
0.5 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 4 g/L Cu^{2+} ; 50 °C;
液: 固 = 6:1; 850 r/min; 0.7 L/min 空气

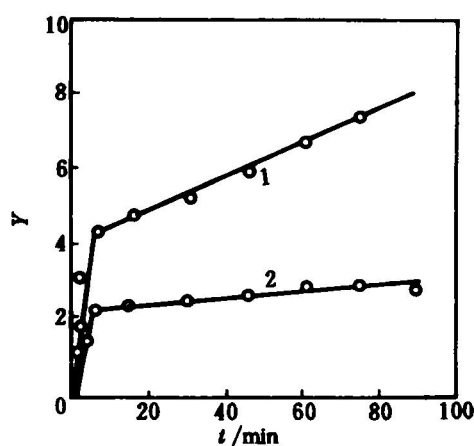


图 2 浸取模型(据图 1 中数据计算)

$$1-Y = [1 - 2R/3 - (1-R)^{2/3}]^{3/2} \times 10^2 = V_{s1}t \times 10^2;$$

$$2-Y = [1 - (1-R)^{1/3}] \times 10 = V_{s2}t \times 10$$

式中 R —银浸取率(%); t —时间(min)

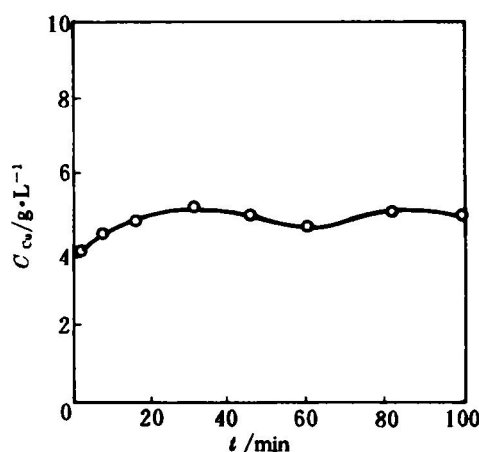


图 3 铜浓度随时间的变化

试验条件同图 1

表 1 为硫酸铵浓度对浸取银的影响。加入硫酸铵浓度在 0.8 mol/L 以下时, 银浸取率、浸出速度都有所提高。可归纳为: $V_s \propto [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]^{0.13}$, $V_{s1} \propto [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]^{0.25}$ 。 V_s 为前 5 min 银平均溶出速度。 V_{s1} 按图 2 模型 1 求出。

搅拌速度 (ω) 对 V_s 影响较小。对 V_{s1} 影响较大。可归纳为 $V_{s1} = 2.2 \times 10^{-5} \omega^{1/2}$ 。它表明液相扩散对后期反应有影响。

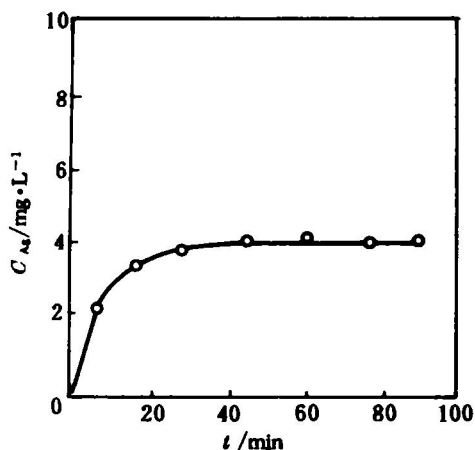


图 4 银浓度随时间的变化

试验条件: 0.7 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$; 1.0 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
0.5 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 4 g/L Cu^{2+} ; 20 °C;
液: 固 = 6: 1; 850 r/min; 0.7 L/min 空气

表 1 硫酸铵浓度的影响

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /mol · L ⁻¹	$V_3 \times 10^3$ /mol · s ⁻¹	$V_{S1} \times 10^4$ /min ⁻¹	银浸取率 %	铜浓度波动 范围/g · L ⁻¹
0	8.6	3.26	54.4	4.15~4.29
0.2	9.0	3.92	56.4	4.13~4.25
0.5	10.0	4.43	63.7	4.25~4.48
0.8	11.0	4.62	57.6	4.15~4.29
1.0	9.1	3.27	55.2	4.15~4.52

注: 浸取时间 90 min, 其它条件同图 1

在 60 °C 以下, 温度升高, 银浸取率、浸出速度都有所提高。由 V_3 算得活化能为 7.23 kJ · mol⁻¹, 由 V_{S1} 算得活化能为 1.93 kJ · mol⁻¹。活化能较低, 可能表明: (1) 控制步骤涉及表面吸附反应; (2) 温度升高, 铜硫化物、银硫化物表面膜增多, 减少了表面吸附位置。

硫代硫酸根浓度对 V_3 及 V_{S1} 的影响归纳为

$$V_3 \propto [(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]^{0.15}$$

$$V_{S1} \propto [(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]^{0.33}$$

氨浓度增加, V_3 、 V_{S1} 、银浸出率都有所增加, 它可表示为 $V_3 \propto [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{0.38}$, $V_{S1} \propto [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{0.45}$ 。增加氨浓度会增加 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 络合物的稳定性, 有利于浸出, 同时也增加了 OH^- 浓度。如果把 V_3 、 V_{S1} 与 OH^- 浓度联系起来, 则有: $V_3 \propto [\text{OH}^-]^{0.54}$, $V_{S1} \propto [\text{OH}^-]^{0.54}$ 。氢氧离子浓度的影响比氨显著。

铜离子浓度影响符合下列关系式: $V_3 \propto$

$[\text{Cu}^{2+}]$, $V_{S1} \propto [\text{Cu}^{2+}]^{0.57}$ 。 V_3 与铜离子浓度的一次方成比例, 而与通氧量几乎无关。这进一步表明: Cu^{2+} 是作为氧化剂起作用, 而不是作为催化剂起作用; 氧只是使铜离子再生, 所以对 V_{S1} 有影响, $V_{S1} \propto Q_{\text{O}_2}^n$ 。 Q_{O_2} 为空气进入量, n 为常数, 约 0.2。

矿石粒度影响: 用上一级筛与下一级筛筛孔直径的平均值表示矿石粒度。粒度实验结果可归纳为: $V_3 \propto 1/\bar{d}$, $V_{S1} \propto 1/\bar{d}^2$ 。 $\bar{d}$ 为矿石粒度平均直径(mm)。粒度变化对 V_{S2} 几乎没影响。

液固比影响: 在相同的足够量的液体中, 固相量增加, 即反应量增加, 初期反应的固体产物层增厚, 通过固体反应产物层扩散的速度下降。表 2 为 V_3 、 V_{S1} 、 V_{S2} 随液固比不同而变化的趋势。

表 2 液固比影响

液固比 mL: g	$V_3 \times 10^7$ /mol · s ⁻¹	$V_{S1} \times 10^4$ /min ⁻¹	$V_{S2} \times 10^3$ /min ⁻¹	银浸出率 %	铜浓度波动 范围/g · L ⁻¹
2: 1	2.2	0.74	0.43	33.0	5.37~5.61
4: 1	1.6	4.50	1.16	59.6	5.37~5.75
6: 1	1.0	4.43	1.24	63.7	4.01~4.48

注: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度 0.5 mol/L, 其它条件同表 1

2 讨 论

(1) 银的浸出规律与金类似, 只是早期浸出速度慢些, 最终浸出率低些。初期反应速度 V_3 与各变量的关系可归纳为

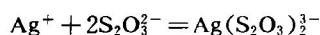
$$V_3 = K_1 [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{0.38}$$

$$\cdot [(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]^{0.15} \cdot 1/\bar{d} \cdot e^{-7.23/RT}$$

这与黄铁矿腐蚀电流与氨、硫酸铵、温度的关系类似($i = K [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{0.18} [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]^{0.14} e^{-12.1/RT}$)^[8]。这进一步证明硫化金精矿中金、银的溶解与黄铁矿腐蚀有关^[6]。与金的初期溶解速度($V_3 = K_1 [\text{Cu}^{2+}]^{0.69} [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{0.2} [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]^{0.14} [(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]^{0.05} e^{-3.1/RT}$)比较一下, 可看出 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对银溶解速度的影响比金显著, 这表明银溶解的控制步骤与银的络合作用有关。因为银在硫代硫酸盐溶液中很易生成硫化银沉淀, 如果没有络合作

用银是难以溶解的。按 Flett 等的数据用硫代硫酸钠溶液浸取 Ag_2S , 6h 后溶解的银为 0.0016 mol 估算, Ag_2S 溶解速度为 $7.4 \times 10^{-8} \text{ mol/s}$, 这与本文 V_s 值相近。据测定^[9], 在用含铜的硫代硫酸盐溶液浸取含铜硫化金精矿时, 浸取液中都含有 S^{2-} , $[\text{S}^{2-}]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ 在 0.1 以上。假定实验溶液中 $[\text{S}^{2-}]$ 为 0.07 mol/L, 如果没有络合反应, 银离子浓度只有 $1.6 \times 10^{-19} \text{ mg/L}$ 。因此无论矿石中银是以金属银状态存在, 还是以硫化银状态存在, 在硫代硫酸盐溶液中都表现为硫化银的络合溶解。在浸出银的过程中, 黄铁矿首先被铜离子氧化腐蚀, 把金属银和硫化银暴露出来, 然后铜离子与 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 Ag^+ 起反应, 使银溶解。浸出液中的银既存在着溶解过程又存在着硫化银沉淀过程, 所以银的溶解速度比金低。

(2) 用硫代硫酸盐溶液浸取硫化矿石中金、银, 银浸取率一般都低于金。除矿石本身性质影响外, 主要原因可能是硫化银溶度积极低。浸取液中又总有一定的 S^{2-} 。 S^{2-} 一方面来自 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 歧化反应, 另一方面主要来自硫化矿中易溶硫化物溶解出的 S^{2-} , 所以 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 存在范围比电位-pH 图上标记的小。因为存在



所以 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 浓度为

$$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} = K [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 / [\text{S}^{2-}]^{1/2}$$

显然, 要提高 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 浓度, 必须提高 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2/[\text{S}^{2-}]^{1/2}$ 比值。据测定, 在浸取过程中, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2/[\text{S}^{2-}]^{1/2}$ 的值是降低的, 因而可推断矿石中易溶硫化物含量越少, 银浸出率会越高。用硫代硫酸盐溶液浸出招远硫化金精矿, 银浸出率可达 90%^[10], 证实了这一推论。

3 结 论

(1) 硫代硫酸盐溶液溶解含铜硫化金精矿中银像溶金一样, 可分为前期反应(V_s), 后期

反应(V_{s1})。前期反应为界面化学反应控制, 后期反应处在反应剂通过产品层扩散和液相扩散混合控制区。在液固比一定的条件下, 其它变量对 V_s 、 V_{s1} 影响可归纳为

$$V_s = K_1 [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{0.38}$$

$$\cdot [(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]^{0.15} [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]^{0.13}$$

$$\cdot 1/\bar{d} \cdot e^{-7.23/RT}$$

$$V_{s1} = K_2 [\text{Cu}^{2+}]^{0.57} [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{0.45}$$

$$\cdot [(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]^{0.33} [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]^{0.25}$$

$$\cdot Q_{O_2} \omega^{1/2} \cdot 1/\bar{d}^2 \cdot e^{-1.93/RT}$$

控制界面化学反应速度的主要因素是黄铁矿的腐蚀反应。银的沉淀与络合也影响银的溶解速度和浸取率。

(2) 二价铜离子在浸取银的过程中起氧化剂作用; 空气中氧只是使 Cu^{2+} 再生。

(3) 银浸出率的高低由浸取液中 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2/[\text{S}^{2-}]^{1/2}$ 比值决定, 要提高银浸出率必须提高浸取液中这一比值。

(4) 溶液中铜浓度随时间变化上下波动; 银浓度没有随铜浓度波动而波动。

参考文献

- 1 张文阁等. 有色金属, 1987, 39(4): 71-76.
- 2 龚乾, 胡洁雪. 见: 中国科学院黄金科技领导小组办公室编, 黄金提取研究. 北京: 科学出版社, 1992, 87-97.
- 3 Zipperian D, Raghavan S, Wilson J P. Hydrometallurgy, 1988, 19(3): 361-375.
- 4 Багдасарян К.А. и др. Изв. В. У. З. Цитная Металлургия, 1983, (5): 64-68.
- 5 Flett D S, Derry R, Wilson J C. Trans Inst Min Metall, 1983, 92: C216-C223.
- 6 龚乾等. 中国有色金属学报, 1994, 4(1): 16.
- 7 Wadsworth M E. In: Sohn H Y, Wadsworth M E(eds), Rate Processes of extractive Metallurgy. New York: Plenum Press, 1979.
- 8 龚乾等. 见: 《应用化学》编辑部编, 中国化学会第七届全国电化学会议论文集. 长春: 1993.
- 9 龚乾, 胡洁雪. CN89103529X. 1989.
- 10 胡洁雪, 龚乾. 黄金科技动态, 1992, (5): 30-34.