

氰氨混合溶液浸取含铜硫化精矿中的金和银^①

方兆珩^②

(中国科学院化工冶金研究所)

Muhammed M^③

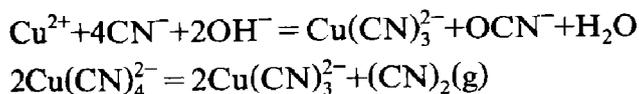
(瑞典, 皇家工学院)

摘 要

研究了含铜硫化精矿中氰化浸取金和银时加氨和其它铜络合剂的作用, 及其用于降低氰化物消耗的可能性。用计算程序分析了氰氨混合溶液中铜和其它金属离子的热力学平衡取向。实验研究表明钠溶液中加入氨和 EDTA 有协同浸取作用, 金的浸取率从 86% 提高到 99%。浸取时间可缩短, 同时银的浸取率也大幅度提高, 并能有效地降低氰的消耗量。

关键词: 金, 硫化矿, 氰氨混合浸取

氰化法直接回收含铜硫化矿中的金是一个迄未完全解决的难题。硫化铜矿物的有害影响是双重的, 大多数硫化铜矿物, 如辉铜矿、斑铜矿和硫砷铜矿等, 在氰化物溶液中溶解度极大, 室温下溶解率已超过 65%, 最难溶的黄铜矿也有 5.6% 的溶解率^[1]。同时, 进入溶液的 Cu^{2+} 离子对氰有降解作用, 其反应可表示为^[2]:



氰化浸金动力学的基础研究表明, 溶液中的铜降低金的浸取率。因此, 矿石中存在可溶性硫化铜矿将增加氰化物和石灰的消耗, 降低金和银的浸取速率和浸取率。

早已提出用氰氨混合溶液浸取金-铜氧化矿的方法, 并在尾矿处理中取得一定效果^[3]。Putnam 进一步研究表明, 1 g/l NaCN 含氨溶液具有最高的浸金速率^[4]; 最近, 这种处理方法被用在澳大利亚 Paris 的高铜氧化尾矿 (Cu 1.2%, Au 6g/t) 的堆浸中。Ruane 指出, 加入 5 kg/t NH_3 可使氰化钠的消耗量

从 20 kg/t 减至 1.55 kg/t, 金和铜的浸取率分别达到 70% 和 35%; 并认为浸取中铜氨络离子是浸取金的氧化剂, 其反应可表示为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2 + \text{Au} = \text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+} + \text{Au}(\text{CN})_2^-$

然而, 至今未见到应用氰氨混合溶液浸取高铜硫化矿中的金的有关文献。本文拟论述我们在这方面的试验研究结果。

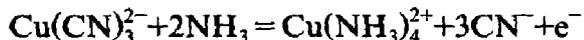
1 热力学平衡分析

由于矿石中溶出的 Cu^{2+} 离子与 CN^- 反应仅形成一价铜的氰络合物; 氰氨混合溶液中氰和氨的竞争络合反应, 使该体系的化学反应极为复杂。为了简化, 只考虑溶液平衡时的取向。计算的基本溶液成份为: 10 mM Cu^{2+} , 10 mM Fe^{3+} , 1 mM Au^+ 和 1 mM Ag^+ 。该溶液成份与氰化浸取矿石时的母液成份相当。总氨浓度取为 25 mM, 接近于 1 g/l。考虑到室温下空气氧化浸取条件, 取 $\text{pe} = 10$ 。平衡常数数值取自参考文献^[5,6]。平衡计算利用微机程序完成。

①于 1991 年 10 月 28 日收到;

②助研; ③教授

图1是Cu-NH₃-CN-H₂O体系的优势图,表示氨浓度和溶液pH对平衡络合物组成有影响。如图所示,氨浓度超过0.1M时,铜氰络合离子渐次被铜氨离子取代,主要为Cu(NH₃)₄²⁺,少量为Cu(NH₃)₃²⁺,其反应可表示为



因此,氧化气氛有利于平衡反应向左移动。

图2显示CN-NH₃-EDTA溶液中有关离子的平衡取向,当EDTA的浓度超过0.01M时,溶液中的铜完全与EDTA络合。

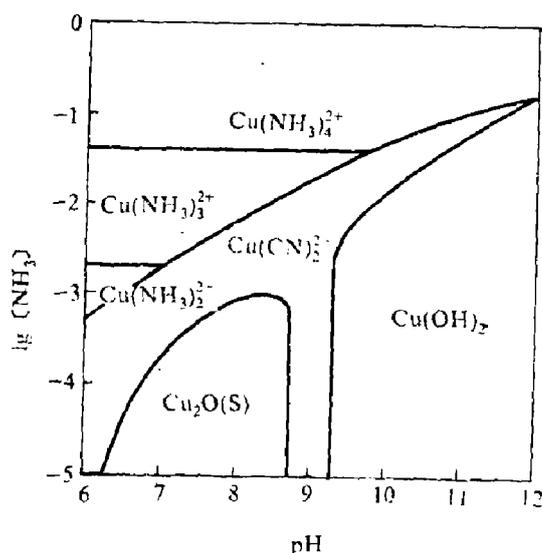


图1 Cu-CN-NH₃-H₂O体系的平衡优势区

式搅拌器中进行,转速固定在700 r/min。实验在室温下完成,固液比为1/10 (g/ml),通空气作氧化剂。

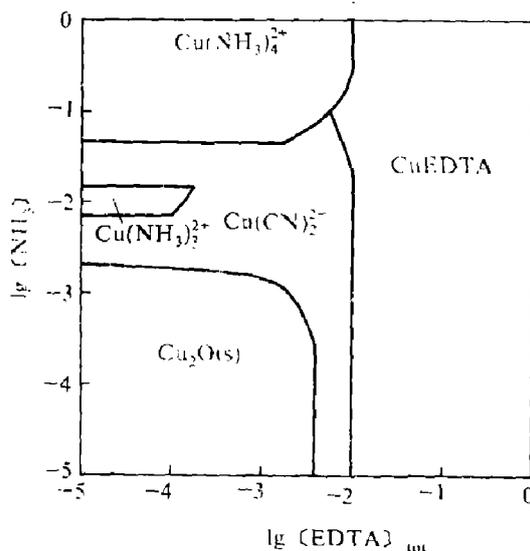


图2 Cu-CN-NH₃-EDTA-H₂O体系的平衡段势区

浸取液中的Au、Ag、Fe、Cu、Pb等金属元素用ARL3520型ICP-AES(电感耦合等离子体原子发射光谱)分析。固体物料用硝酸-盐酸混合液(王水)溶样后蒸干,再溶于5N盐酸溶液,用ICP-AES测定。浸取溶液中的自由氰根用FIA(流动注入法)测定,光度计作检测器。方法原理基于自由氰根在磷酸盐缓冲液(pH=6)中与铬黑T反应生成CNCl,然后在吡啶和巴比土酸混合液中反应形成一种有色化合物,吸收峰波长为576 nm。

2 实验

含铜硫化精矿由瑞典Boliden矿山公司选择和提供。其化学成份如表1。

矿物组成以黄铁矿为主,其次为磁黄铁矿和黄铜矿,以及少量的铅和锌的硫化物。硅酸盐脉石约占22%。矿石磨至100为-100目。

实验中所用试剂皆为分析纯,溶液用去离子水制备。浸取试验在一个2000 ml螺旋浆

3 实验结果和讨论

3.1 氰-氨混合溶液浸取

利用实验设计方法先完成了五变量二水平的8组预备实验,并用统计方法估计了影响因素的作用。五变量包括氰和氨的浓度,加入三乙醇胺和EDTA,以及通空气水溶预处理。

表1 试样的化学成份

元素	Cu	Fe	Pb	Zn	S	As	Ni	Hg	Au	Ag
wt.-%	7.02	28.47	0.42	24.80	0.024	0.004	0.0018	59-62*	87-90*	

* Au和Ag的单位是g/t

各个因素对浸取速率、最终浸取率及最大可能浸取率的影响由“STATGRAPHICS”计算机程序进行估计。金和银的实验结果及其统计估算结果分别列于表2和表3。表中各因素符号的表义为: A—氰化钠; B—三乙醇胺; C—EDTA; D—氨; E—预浸处理。

如表所示, 氰和氨是决定金浸取速率的二个主要影响因素, 加入EDTA及其与氨的交互作用则是第二位的因素; 同时加入

EDTA和三乙醇胺使金的浸取速率降低。此外, 在某些条件下金的浸取率随时间下降, 表明可能发生了金的沉淀或吸附反应; 金的最高浸取率则受氰化钠、氰和EDTA三个主要因素的影响。

与金的浸取情况相似, 银的浸取率主要取决于氨和氰的浓度。预浸处理似乎不利于提高银的浸取速率。决定最终浸取率的主要因素则是氨和EDTA的浓度。预浸处理明显地减少

表2 金浸取的实验结果和因素估计

实验号	浸取时间, h				浸取率, %	
	0.5	1.0	2.0	8.0	24	Max
1	30.2	36.6	52.0	62.1	68.5	52.0
5	30.2	36.6	52.0	62.1	68.5	52.0
8	38.5	60.0	51.0	19.0	9.5	60.0
3	21.2	26.3	27.1	28.0	16.2	40.0
2	64.7	76.1	80.7	90.0	93.0	93.0
7	40.1	54.3	62.8	84.4	91.8	91.8
4	9.8	10.8	13.0	44.3	46.6	46.6
6	75.4	89.6	94.6	99.9	98.8	99.9
因素影响的估计						
ave+ABD+ACE+BCDE	43.5	53.9	57.8	64.1	64.7	71.9
A+BD+CE+ABCDE	24.0	33.0	29.2	16.0	17.2	28.0
B+AD+ABCE+CDE	0.3	-5.6	-7.7	0.5	-2.1	-4.6
AB+D+BCE+ACDE	32.2	32.2	38.6	40.4	47.3	24.6
C+ABCD+AE+BDE	8.0	7.5	10.0	31.1	35.8	21.3
AC+BCDE+E+ABDE	-3.6	-4.5	2.7	8.9	8.3	-2.5

表3 银浸取的实验结果和因素估计

实验号	浸取时间, h				浸取率, %	
	0.5	1.0	2.0	8.0	24	Max
1	9.7	11.8	13.6	2.4	2.3	25.6
5	16.1	17.2	16.9	6.1	1.7	17.2
8	9.0	8.4	6.1	2.5	5.5	9.0
3	32.5	34.0	35.8	41.7	4.9	41.7
2	28.4	36.4	42.7	52.3	44.3	52.3
7	21.4	25.3	26.4	35.9	13.4	35.9
4	3.6	3.8	4.7	10.8	2.1	10.8
6	36.8	40.0	42.6	54.5	12.1	54.5
因素影响的估计						
ave+ABD+ACE+BCDE	19.7	22.1	23.6	25.8	10.8	30.9
A+BB+CE+ABCDE	14.0	14.0	13.7	17.6	-5.5	12.9
B+AD+ABCE+CDE	1.6	-1.1	-2.6	3.2	-9.3	-3.8
AB+D+BCE+ACDE	14.3	16.9	20.2	23.9	10.2	25.3
C+ABCD+AE+BDE	5.7	8.5	11.0	25.4	14.4	15.0
AC+BCD+E+ANDE	-0.9	-1.5	-2.9	-3.9	-4.9	0.8

银的浸取率。加氨浸取期间银的沉淀或吸附尤为严重,其24 h的浸取率在任何条件下都低于其最高浸取率。溶解测定及其统计计算表明,决定铜溶解速率的主要因素是氨,加入EDTA和氨的浓度则是第二位的影响因素。预处理有降低铜溶解速率的作用。加入氨使铜的最终浸取率大幅度提高。除了三乙醇胺作为铁的专一络合剂促进铁的溶解外,EDTA和氨同样有利于铁的溶出,尤其当EDTA和三乙醇胺同时存在时。预浸处理和高浓度氰溶液则有降低铁溶出量的作用。铅的溶解速率和溶解量都取决于EDTA和氨的加入量。而预浸处理、高浓度溶液和加入三乙醇胺都能降低铅的浸取量。

因此,初步试验表明氨和EDTA是决定金和银浸取率及贱金属溶解量的二个最主要的影响因素。

3.2 氨的影响

不变氰浓度下不同氨浓度对金浸取率等的影响示于图3。由图可见,在1 g/l氰化钠

溶液中,金的浸取速率和浸取率都因加入氨而增加;但在4 g/l氰化钠溶液中,却随着氨的加入和浓度提高而下降。为了探求其原因,曾用氧电极测定了各种溶液中的相对含氧量,测定结果列于表4。高浓盐溶液中氧含量降低8-15%,扩散系数也相应减少,而金的氰化溶解速率受控于氧在溶液中的扩散^[9]。

银的浸取情况因氨的加入而变得复杂。如图4所示,在1 g/l的氰化钠溶液中,银的浸取速率因氨的加入而骤增;浸取1-2 h后银的总浸取率又急骤下降,说明溶液中发生了银的沉淀反应。然而,在4 g/l的氰化钠浸取溶液中银浓度明显下降的时间随溶液中氨浓度的提高而后推。浸取过程中因鼓入空气作氧化剂,氨的浓度随时间而下降;络合物的浓度也随着溶液中金属离子浓度的增加而下降。当溶液中没有足够的络合配体支持银离子的络合时,则发生沉淀反应,最可能的形式是银的硫化物,因其溶度积极低。

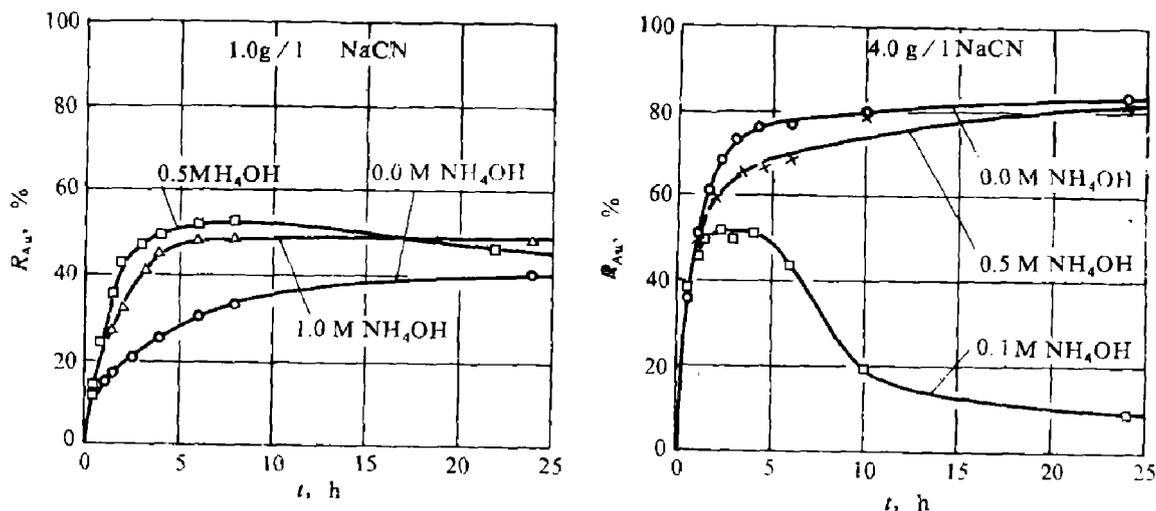


图3 氨及浸取时间(t)与金浸取率(R_{Au})的关系

表4 溶液中的相对含氧量

溶液成分	NaCN, g/l	0	1.0	1.0	1.0	2.0	4.0
	NH ₄ OH, M	0	0.05	0.2	1.0	1.0	1.0
相对含氧量		1.00	0.96	0.94	0.93	0.92	0.88

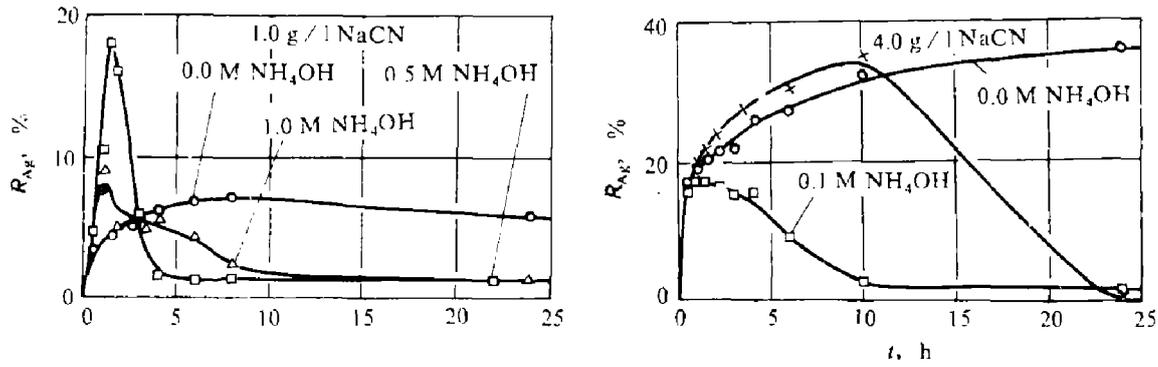


图 4 氨及浸取时间(t)与银浸取率(R_{Ag})的关系

图 5 显示不同氨浓度下铜的浸取曲线。由于氨是铜的强络合剂，铜的溶解速率和溶解量明显地随着氨的加入和浓度的提高而增加。氨对铁溶解的影响取决于氰的浓度，低氰溶液中氨的加入促使铁呈 $FeOOH$ 形式沉淀，溶液中仅有痕量的铁存在。高氰溶液中铁的溶解量则随氨的浓度增加而提高。

3.3 EDTA 的影响

氰氨混合溶液中加入 EDTA 时，金、银、铜和铅的浸取曲线分别示于图 6-9。由图可见，金和银的浸取率皆因加入 EDTA 而增加，低浓度氰 (1 g/l) 溶液中其影响尤为明显。银浸取率的提高幅度大于金。同样，铜、铁和铅的浸取量也因 EDTA 的加入而增加。铅溶解量的增加最为明显，在 4 g/l 氰氨溶液中，铅的溶解量因加入 EDTA 而增加几十

倍。结果表明，不含氰的氨和 EDTA 的混合溶液对金银铜和铁都没有明显的浸取作用，只有对铅有一定的浸取能力。浸取过程中自由氰的测定结果示于图 10。从这些结果可以看出：(1)含 EDTA 的浸取液中自由氰的浓度明显地高于同样条件下未加 EDTA 时浸取液的浓度；(2)浸取初期溶液中的氰浓度随时间而上升，2 h 左右达到最高值，然后又下降。

浸取液中 EDTA 的浓度从 0.01 M 提高到 0.2 M 时，其提高金、银浸取率的效果似乎反而减弱，而铜、铁等金属的溶解量则骤增。

3.4 讨论

在氰化钠高达 4 g/l (40 kg/t) 的浸取液中。金和银的浸取率分别为 85% 和 36%，说明实验用的含铜硫化精矿属于难浸矿。

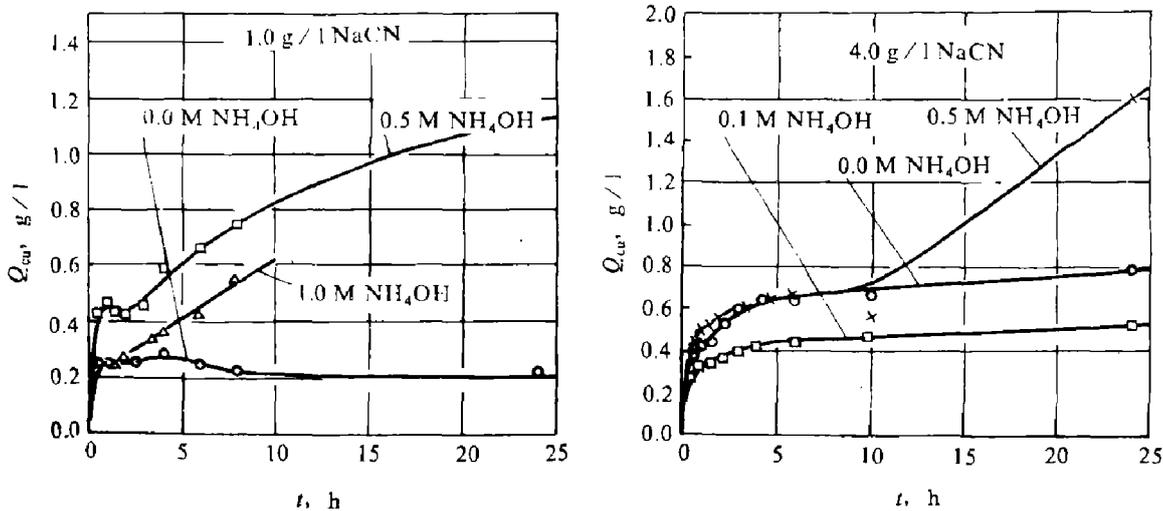


图 5 氨及浸取时间(t)与铜的溶解量(Q)的关系

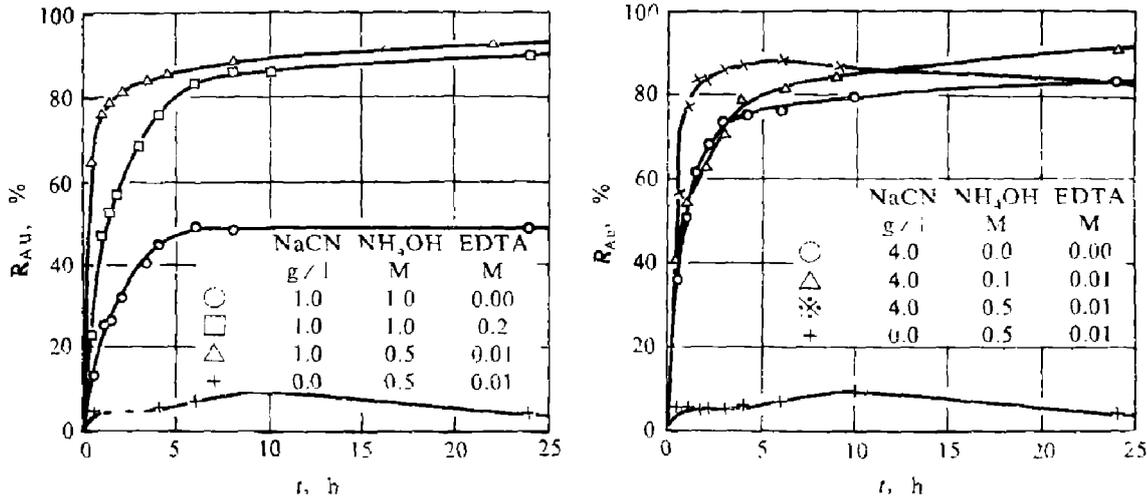


图6 EDTA对金浸取率 (R_{Au}) 的影响

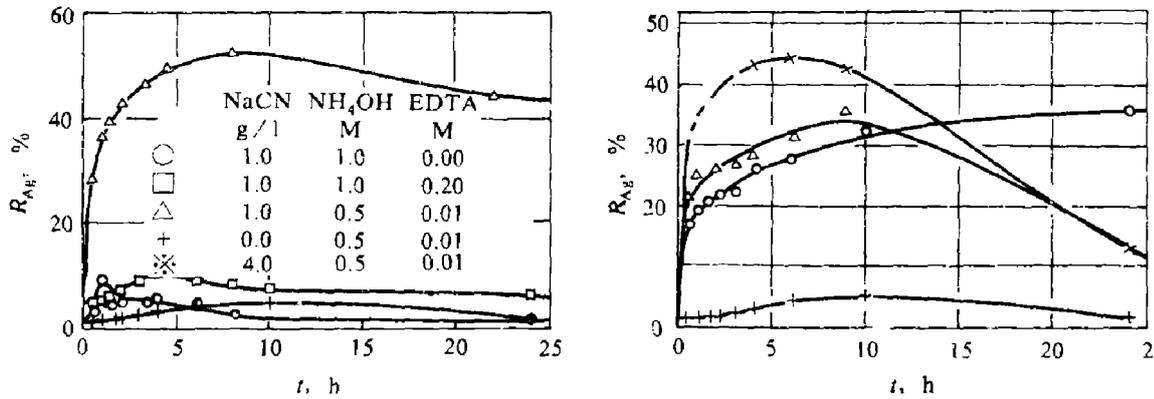


图7 EDTA对银浸取率 (R_{Ag}) 的影响

氰化浸取率低的原因之一是铜、铁和铅等金属硫化物的溶解并生成氰络合物，消耗了大部分溶液中的氰。因此，加入非氰络合剂能取代或部分地取代贱金属络合物中的氰，能有效地提高金的浸取率。如平衡计算所表明的那样，高氨溶液中铜氰络离子能部分或全部地被铜氨络离子所取代；加入EDTA至0.01 M的浓度则可完全取代氰离子中的氰，因为EDTA是一种比氨更强的铜络合剂。实验结果表明，浸取溶液中加入一定量EDTA时使氰的浓度明显提高。然而，单独加入氨的情况却有所不同。虽然低浓度氰溶液中(如1 g/l)，浸取初期金的浸取速率因氨的加入而略有提高，但溶液中自由氰的浓度却没有增

加。相反，高氰浸取溶液中氨的加入使金的浸取速率和浸取率降低。实际上，加入氨后铜的溶解量随浸取时间而急剧增加，使高氰溶液中铜离子不可能完全被氨取代，反之，可能消耗过量的氰，妨碍了金的浸取。

由于氨是银的强络合剂，氨对银的浸取影响不同于金。在低氰溶液浸取银的初期，虽因氨的加入而明显改善其浸取效果；但鼓入空气后却使自由氨从溶液中逐渐逸出，已浸取并与氨络合的银不能长期被保持在溶液中，溶液中银的浓度在浸取数小时后急剧下降。值得注意的是，加入氨后，银在24 h内的浸取率明显低于同样条件下未加氨时的浸取率，表明氨对银的沉淀反应有一定的促进作用。加入EDTA

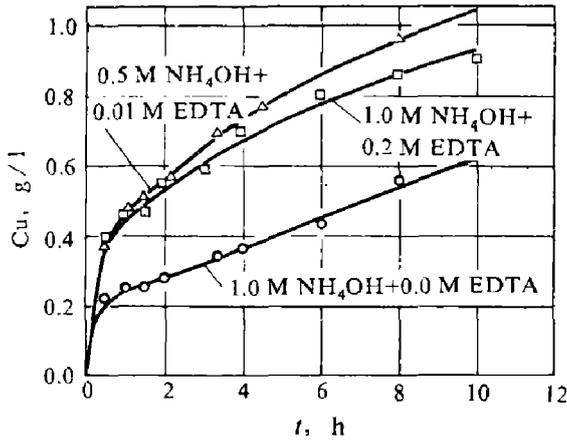


图8 EDTA对铜浸取率 (R_{Cu}) 的影响

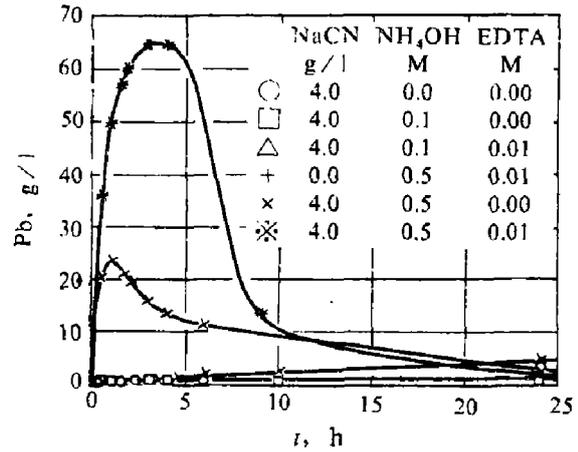


图9 EDTA对铅的浸取率 (R_{Pb}) 的影响

能明显地提高银的浸取率, 说明贱金属的溶解和络合明显地干扰银的氰化浸取。

氰化钠溶液中氨和 EDTA 对贵金属的协同浸取作用是一个重要影响因素。4 g/l 氰化钠溶液中, 含 0.01 M EDTA 和 0.5 M 氨时, 金几乎全部被浸出, 银的浸取率也高达 55%。这是单一氰溶液或氰氨溶液难以达到的。银的浸取率低可能是由于矿物学方面的原因。Ag₂S 是热力上极稳定的化合物, 平衡计算表明, HS⁻ 或 S²⁻ 离子的浓度在 10⁻⁸ M 水平时, Ag₂S 就不可能被氰化浸取。鉴于实验用矿石属硫化精矿, 在硫化物表面及其附近的局部区域, 因动力学方面的原因, HS⁻ 或 S²⁻ 的浓度达到这一水平是极其可能的。因此, 矿石中的硫化银难以完全被氰化浸取, 溶解的银与矿石共同放置时发生沉淀反应也可能缘因于此。由此推测, 炭浸法或加树脂浸取极可能使银的浸取率提高。

4 结论

含铜硫化精矿的氰化浸取中, 氨有可能部分取代铜络离子中的氰, 在低氰溶液中能提高金的浸取率。氰氨浸取液中同时加入 EDTA

时, 明显地增加了溶液中氰的浓度, 因而有效地提高了金和银的浸取率, 在适当条件下, 可完全浸取含铜硫化精矿中的金, 银的浸取率也明显高于单一氰化钠溶液或氰氨溶液的浸取水平。此外, 通空气水溶预处理对提高金和银的浸取率有一定效果。含一定量 EDTA 的氰氨混合液浸取含铜硫化金精矿是一种可能的处理途径。然而, 氨和 EDTA 的加入使金属的溶解量也增加很多, 为后续处理带来一些问题。

参考文献

- 1 Hedley N, Tabachnik H. Chemistry of Cyanidation, Mineral Dressing Notes No.23, American Cyanamid Co., 1958
- 2 Ford-Smith M H The Chemistry of Complex Cyanides, London: Pergamon Press, 1964
- 3 Hunt B.U.S.patent No.689, 190, Dec.17 1901
- 4 Putnam G L.Chem.Eng.and Min.Review (U.S.), 1950, June: 347
- 5 Sille L G.Matell A E.Critical Stability Constants Vol.4, Inorganic Ligands, New York: Plenum.Press, 1976
- 6 Hogfeldt E.Stability Constants of Metal-Ion Complexes, part A, Inorganic Ligands, London: Pergamon Press, 1982