

从复杂硫化精矿中浸取金和银^①

1. 氰化浸取动力学的研究

方兆珩

(中国科学院化工冶金研究所)

Muhammed M

(瑞典, 皇家工学院)

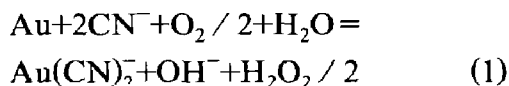
摘 要

报导了从含铜硫化金精矿中氰化浸取金和银的动力学。实验考察了室温下氰化过程中精矿粒度、矿浆搅拌强度、初始氰浓度和氧分压等过程参量对金和银溶解动力学的影响。其实验数据以未反应核收缩模型进行数学处理, 得到一个关联初始氰浓度和氧分压的溶解速度常数表达式。速率模型和贵金属氧化溶解的电化学机理相符, 并表明氰离子和溶解氧分子扩散通过金粒表面的多孔层是速率控制步骤。

关键词: 氰化浸取 金 银 动力学

尽管传统的氰化浸金技术已沿用了一百多年, 至今仍非常有效地用于提金的工业生产。这主要是由于氰化法在工艺上较简单, 投资和成本都较低。近年来由于在金的氰化浸取基础研究方面的进展, 及其与工厂实践的相互联系, 在解释浸取机理, 提高浸取速度和浸取率, 缩短浸取时间, 减低氰的消耗等方面取得了长足的进步。特别是碳浆技术的引入和普及, 更加强了氰化浸取在黄金工业中的重要地位。然而此流程也存在无法克服的缺点, 如金溶解的动力学较慢, 对人的健康和环境有毒害作用等。且氰化过程易受矿石中 Cu、S、As、Fe 等杂质元素的影响而降低效果。因此, 某些基础研究可能有助于改善该流程。本文是含铜硫化精矿中浸取金和银的系列研究之一, 报导氰化浸取动力学方面的研究成果。

金在氰化物溶液中的氧化溶解的总反应可表示为^[1]



在金粒表面不同地点发生的金的阳极溶解和络合及氧的阴极还原二个反应组成的电化学反应模型, 已得到实验证实和普遍承认, 并能用以解释其它络合剂存在时的氧化络合溶解。金圆盘氰化溶解实验表明, 整个溶解过程的速率控制步骤是溶液中氰根和氧分子在固液界面上的扩散, 金溶解的宏观速率方程可表示为^[2]

$$\text{Rate} = \frac{2AD_{\text{CN}}D_{\text{O}}[\text{CN}^-][\text{O}_2]}{\delta(D_{\text{CN}}[\text{CN}^-] + 4D_{\text{O}}[\text{O}_2])} \quad (2)$$

式中 D_{CN} 和 D_{O} 分别是氰根和氧分子的扩散系数; δ 是扩散层厚度; A 是金的反应表面积; $[\]$ 表示浓度。

然而, 在矿石的浸取过程中, 还包括更多的影响金的溶解速率的过程参量, 如矿石粒度, 矿浆浓度, 搅拌强度等。由于金普遍以自然金形式存在于矿石中, 其溶解速率过程可以用未反应核收缩模型描述。以核收缩模型为基础的几种不同速率控制步骤的速率方程可总结如表 1^[1,3]。

①于 1992 年 1 月 22 日收到

表 1 不同速率的控制步下的速率的方程

反应式	$A+bB_s=cC+dD_s$	
速率控制步骤	速率方程	常数(t_c)表达式
扩散通过固液界面层	$t=t_c\alpha$	$\beta_B r_o / (3bD_A C_{Ab})$
表面化学反应	$t=t_c[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$\beta_B r_o / (bK_r C_{AB})$
扩散通过多孔	$l=[t_c(1-3(1-\alpha)^{2/3}+2(1-\alpha))]$	$\beta_B r_o^2 / (6bD_c C_{Ab})$
产物层扩散		

* t ——反应时间(浸取时间); t_c ——常数, 反映完全浸取所需时间 ($\alpha=1$); r_o ——反应物 B 的初始核半径; α ——反应物 B 的已反应分数; K_m ——质量传递系数; K_r ——化学反应常数; D_c ——多孔层中 A 的扩散系数; C_{Ab} ——反应剂 A 的总体浓度。

1 实验

实验所用硫化铜—金精矿的元素分析和矿物成份列于表 2。

表 2 精矿的化学和矿物成份

元 素	Cu	Fe	Pb	Zn	S
wt.-%	9.3	36.4	1.84	0.77	30.7
元 素	As	Ni	Hg	Au	Ag
wt.-%	0.024	0.004	0.0018	55.0~56.3	150
矿物成分	CuFeS ₂	ZnS	PbS	FeAsS	FeS ₂
wt.-%	20.7	1.15	2.12	0.0033	11.9
矿物成分	FeS _{1.1}	硅酸盐			
wt.-%	37.0	20.9			

* 表中 Hg 的单位为 mg/kg; Au 和 Ag 的单位为 g/t

本实验所用试剂皆为分析纯, 溶液用去离子水配制。实验在 0.5 L 带档板的圆筒形带套

玻璃反应器中完成, 反应器的温度由与此相连的恒温水浴控制和调节。玻璃搅拌浆由无级可变速马达带动, 转速用光学测速仪测定。动力学实验过程中, 每隔一定时间用注射器抽取 5~10 mL 混合矿浆, 并立即用微型压滤器过滤, 溶液留用分析。计算浸取率时考虑取样引起的体积变化。

实验中溶液 pH 值由插入矿浆中的复合玻璃电极直接测出, 并连续纪录。金属(Cu, Fe, Au, Ag, Pb, Zn)含量由原子吸收光谱(Perkin-Elmer Model 603)按标准工作曲线法测定。溶液中的自由氰根和氧浓度测定方法如文献[4]。

2 实验结果

预备试验表明, 固液比对金和银的浸取速率没有明显的影响, 因此, 在所有动力学实验中, 固液比都是 1: 10。

不同搅拌速度下金的浸取曲线如图 1 所示。它表明当转速超过 600 r/min 时对浸取速度已无影响。以下实验中转速皆固定为 700 r/min。矿石不同初始粒度似乎不影响浸取速率, 如图 2 所示。整个实验中, 精矿都磨至全部通过 120 目。

空气鼓泡氧化条件下, 不同初始氰化钠浓度时的金和银的浸取曲线示于图 3。氧浓度对浸取速率的影响的实验, 是依靠鼓入不同比例

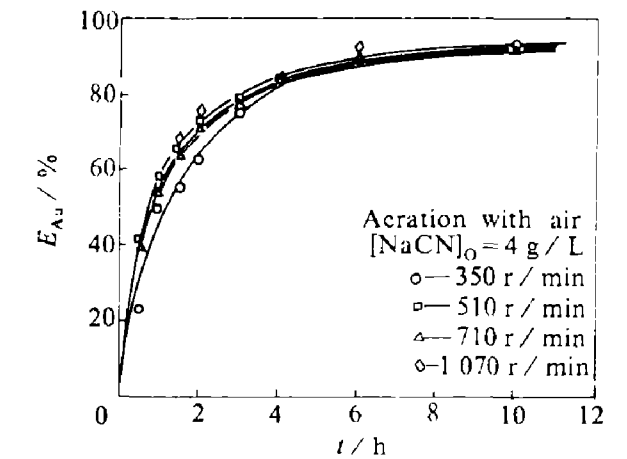


图 1 不同搅拌速度下金的氰化浸取速率 E_{Au} 与浸取时间 t 的关系

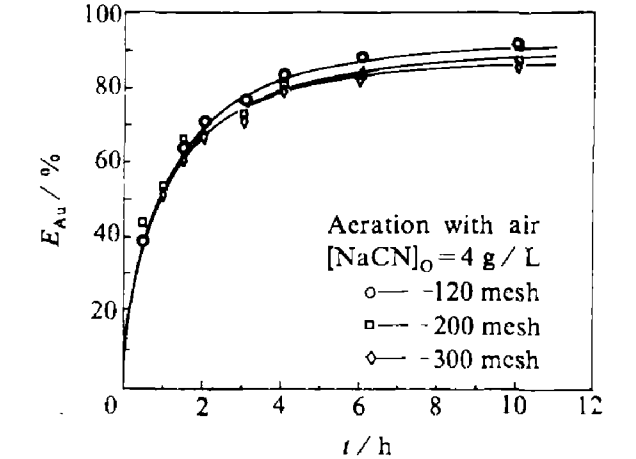


图 2 不同精矿粒度时金的氰化浸取速率 E_{Au} 与浸取时间 t 的关系

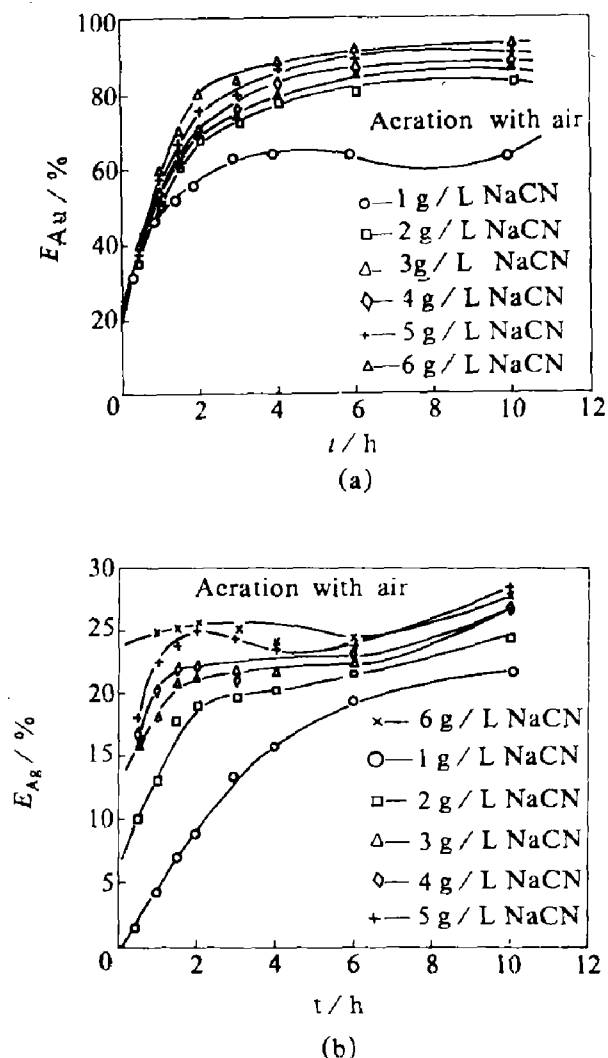


图3 不同初始氰浓度时的氰化浸取速率 E 与浸取时间 t 的关系
(a)— E_{Au}/t ; (b)— E_{Ag}/t

的氧和压缩空气完成的。由氧电极在浸取期间进行在线监测,并随时调节。在不鼓气体,鼓空气,鼓混合气体和纯氧时,其相对含氧量测定分别为 0.01, 0.21, 0.5 和 1.0。固定初始氰浓度时不同氧压下金和银的浸取曲线示于图 4。固定氧分压下浸取过程中溶液中的自由氰根浓度曲线示于图 5。

3 讨论

3.1 浸取动力学模型

以三种不同控制步骤的速率方程为基础,

利用统计分析程序对实验数据进行数学处理。因为实验过程中,自由氰根的浓度变化很大,计算中作为变量处理,采用其某一时刻的实测值为该时刻的瞬时值。不同控制步骤时的速率方程表达式如表 3 所示:

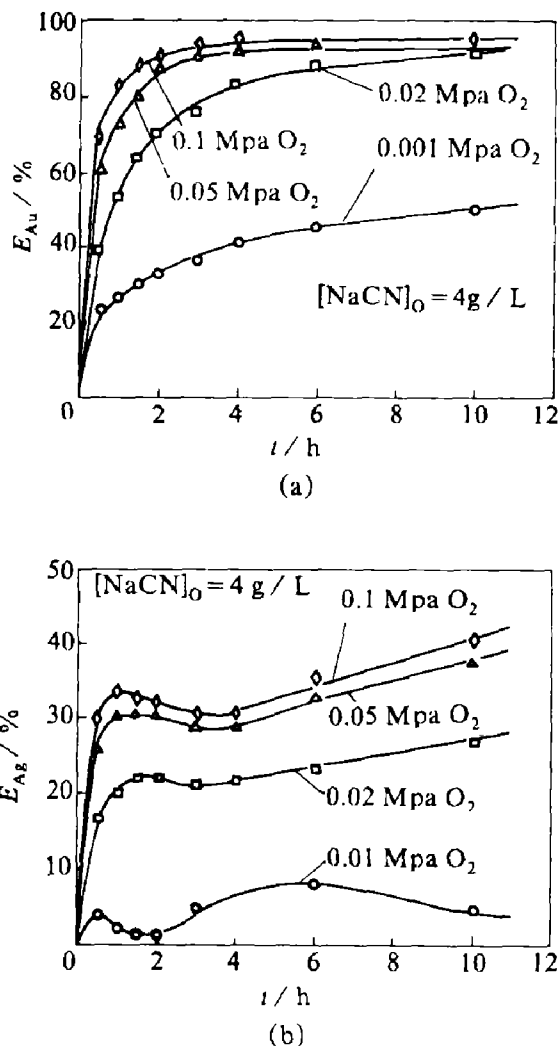


图4 不同氧分压下的氰化浸取速率 E 与浸取时间 t 的关系
(a)— E_{Au}/t ; (b)— E_{Ag}/t

表3 不同控制步骤时的速率方程

控制步骤	速率方程 ^[3]	$y = R_d t$
固液界面内扩散	y 表达式	
表面化学反应	$\alpha / C_{free CN}$	
多孔产物层内扩散	$[1 - (1 - \alpha^{1/3})] / C_{free CN}$	
	$[1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)] / C_{free CN}$	

根据以上速率表达式对金和银的溶解数据进行回归计算,其统计计算结果分别列于表 4

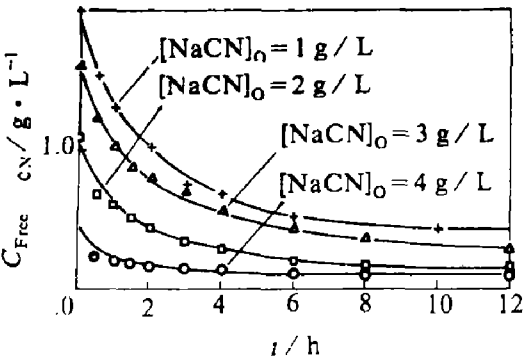


图5 浸取过程中自由氰的浓度 ($C_{free\ CN}$) 变化

和表5。

根据表4和5中所列相关系数的比较可认为金和银的氰化浸取速率由反应剂通过多孔层的扩散速度所控制。此模型用于以下有关讨论中。

表4 不同浸取条件下金溶解速率控制模型的回归计算结果*

$[O_2]$	$[NaCN]_0$ / $g \cdot L^{-1}$	RCM	LT /h	R_0	R^2
0.2	1.0	FD	3.0	1.09 ± 0.10	0.9765
0.2	1.0	CR	3.0	0.633 ± 0.043	0.9534
0.2	1.0	SD	3.0	0.407 ± 0.009	0.9985
0.2	2.0	FD	3.0	0.635 ± 0.045	0.9854
0.2	2.0	CR	3.0	0.307 ± 0.021	0.9908
0.2	2.0	SD	3.0	0.274 ± 0.009	0.9965
0.2	3.0	FD	3.0	0.372 ± 0.019	0.9848
0.2	3.0	CR	3.0	0.189 ± 0.008	0.9936
0.2	3.0	SD	3.0	0.189 ± 0.005	0.9986
0.2	4.0	FD	3.0	0.307 ± 0.012	0.9898
0.2	4.0	CR	3.0	0.159 ± 0.011	0.9905
0.2	4.0	SD	3.0	0.159 ± 0.008	0.9932
0.01	4.0	FD	3.0	0.089 ± 0.010	0.9648
0.01	4.0	CR	3.0	0.036 ± 0.009	0.9898
0.01	4.0	SD	3.0	0.0160 ± 0.0001	0.9998
0.5	4.0	FD	3.0	0.717 ± 0.041	0.9903
0.5	4.0	CR	3.0	0.466 ± 0.037	0.9815
0.5	4.0	SD	3.0	0.193 ± 0.006	0.9983
1.0	4.0	FD	3.0	1.047 ± 0.074	0.9854
1.0	4.0	CR	3.0	0.682 ± 0.050	0.9841
1.0	4.0	SD	3.0	0.214 ± 0.015	0.9907

* RCM——速率控制步骤;LT—用于动力学模型回归计算的浸取时间范围;FD—固液界膜内扩散控制;CR—表面化学反应控制;SD—多孔层内扩散控制; R^2 —相关系数

3.2 表观速率常数的关联式

实验表明，金和银的溶解速率主要取决于

初始氰浓度和氧分压，氧分压对提高浸取速率的效果更明显。金和银氰化溶解的表观速率常数 R_0 与初始氰浓度的关系示于图6，与氧分压的关系示于图7。根据图6的结果，固定氧分压时，金溶解的速率常数与初始氰浓度的关系可用方程 $R_{0(Au)} = k_1 / (k_2 + [CN^-])$ 进行拟合，而银溶解的速率常数则与初始氰浓度无关。非线性拟合计算的结果列于表6，并用虚线示于图6。从图7可知，固定初始氰浓度时，金和银的 R_0 与氧浓度的关系都可用方程 $R_0 = [O_2] / (k_3 + k_4[O_2])$ 进行拟合。非线性拟合计算的结果列于表6，并用虚线示于图7。并联以上两个表示式，可得到溶解速率常数表达式

$$R_0(Au) = \frac{p_1 [O_2]}{[CN^-] + p_2 [O_2] + p_3}$$

(4)

$$R_0(Ag) = \frac{p_1 [O_2]}{p_2 + [O_2]}$$

(5)

根据实验数据用非线性回归方法估算参数 p_i 并计算统计误差和相关系数，结果也列于表6。

比较(2)和(4)两个速率表达式，可看出两者在形式上是一致的。(2)式是由园盘溶解实验得到的，速率过程由界面扩散控制。在表达式(4)中，分子上没有氰的浓度，因为本文的速率方程中氰根被当作变量处理。

3.3 溶解机理

硫化铜精矿中金和银的氰化浸取的动力学数据表明，速率由反应剂通过多孔(产物)层的扩散控制。然而，在金的溶解反应式(1)中，没有反映出溶解后有固体产物生成。实际上，硫化精矿的氰化浸取过程不同于园盘实验，金在硫化精矿中并非完全解离和裸露，至少部分地嵌布在基质矿物中，如硫化物；况且在精矿的氰化过程中，几种反应都可在金表面生成固体膜，甚至固体产物层。首先，金在氰化溶解中表面易生成钝化膜，包括某些碱性金氰络合物 $Au(OHCN)_x^{[4,5]}$ 及一价金的氢氧化物和氰化物的表面吸附中间产物，例如 $[AuOH]_{abs}^{[6]}$ ，或

$[\text{AuCN}]_{\text{abs}}^{[7]}$ 等。此外, 氰化浸取过程中其它离

表5 不同浸取条件下银溶解速率控制模型的

回归计算结果

$[\text{O}_2]$	$[\text{NaCN}]_0$ / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	RCM	LT /h	R_0	R^2
0.2	1.0	FD	1.5	0.126 ± 0.019	0.9877
0.2	1.0	CR	1.5	0.045 ± 0.013	0.9867
0.2	1.0	SD	1.5	0.0088 ± 0.0008	0.9907
0.2	2.0	FD	1.5	0.099 ± 0.006	0.9908
0.2	2.0	CR	1.5	0.045 ± 0.004	0.9945
0.2	2.0	SD	1.5	0.0091 ± 0.0013	0.9987
0.2	3.0	FD	1.5	0.077 ± 0.007	0.9901
0.2	3.0	CR	1.5	0.036 ± 0.006	0.9951
0.2	3.0	SD	1.5	0.0092 ± 0.0014	0.9991
0.2	4.0	FD	1.5	0.071 ± 0.003	0.9897
0.2	4.0	CR	1.5	0.029 ± 0.007	0.9907
0.2	4.0	SD	1.5	0.0086 ± 0.0006	0.9950
0.01	4.0	FD	1.5	0.0239 ± 0.065	0.9295
0.01	4.0	CR	1.5	0.008 ± 0.003	0.9585
0.01	4.0	SD	1.5	0.0004 ± 0.0002	0.9863
0.5	4.0	FD	1.5	0.191 ± 0.034	0.9657
0.5	4.0	CR	1.5	0.073 ± 0.009	0.9721
0.5	4.0	SD	1.5	0.0235 ± 0.0018	0.9898
1.0	4.0	FD	1.5	0.256 ± 0.038	0.9787
1.0	4.0	CR	1.5	0.099 ± 0.014	0.9826
1.0	4.0	SD	1.5	0.0362 ± 0.0016	0.9981

子的沉淀反应也可能是多孔产物层的来源。例如, 与铜同时从矿物中溶解的铁将在碱性溶液中形成铁的复杂氢氧化物沉淀, 如 FeOOH 。实验发现溶液中的铜离子在金粒表面形成某种类型的氧化物或氢氧化物, 对金的氰化有钝化作用^[8]。因此, 这些产物可能形成钝化膜, 反应剂通过该膜的传质过程在宏观上相当于通过多孔层。

实验数据表明, 精矿中金的氰化溶解动力学与其电化学机理相符。在金的氰化溶解过程中, 金的氧化并与氰络合的阳极反应和阴极氧的还原反应分别在金粒表面的不同地点分别发生, 由于反应区内反应剂浓度几乎为零, 任何反应剂向阳极反应区和阴极反应区扩散的速度将决定整个过程的速率, 因而属于混合控制。这样, 氰浓度和氧浓度在表现反应的速率常数表达式具有对等或对称的形式。然而, 随着条件的改变, 控制步骤将随之转移。例如, 固定氧分压(固定氧扩散速度)的情况下, 溶解速率

表观上取决于溶液中的氰浓度, 随着氰浓度提高到一定程度, 氰的扩散传质速度已大大超过氧的速度, 反应区内氧的浓度接近于零, 氰浓度的继续增加将不再影响金的溶解速率。

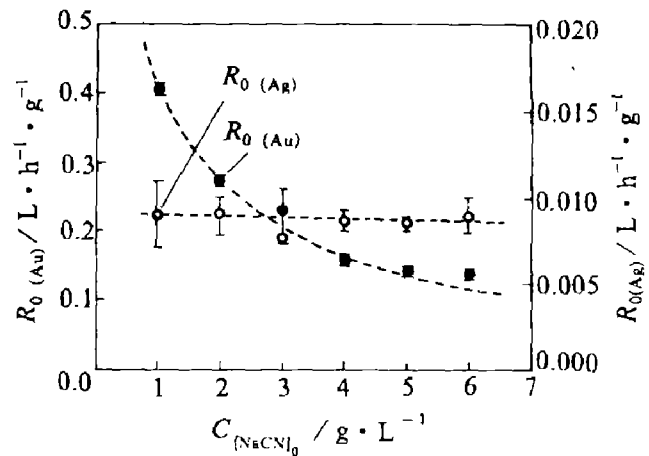


图6 不同初始氰浓度 $C_{[\text{NaCN}]_0}$ 时的速率常数 R_0

表6 速率常数表达式中的参数值

参 数	金的溶解过程	银的溶解过程
k_1	0.836 ± 0.060	—
k_2	1.065 ± 0.188	—
R^2	0.9867	—
k_3	0.236 ± 0.006	0.101 ± 0.027
k_4	0.104 ± 0.013	1.76 ± 0.68
R^2	0.9985	0.9954
p_1	0.231 ± 0.015	0.139 ± 0.029
p_2	0.056 ± 0.007	1.78 ± 0.73
p_3	0.142 ± 0.007	—
R^2	0.9906	0.9916

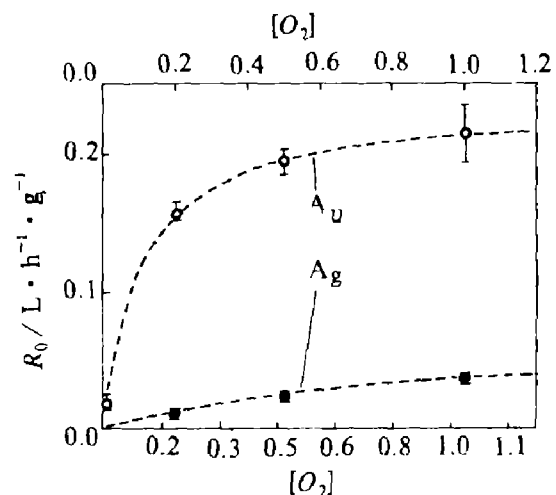
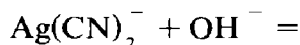


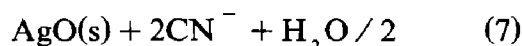
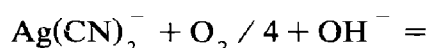
图7 不同氧分压 $[\text{O}_2]$ 下的速率常数 R_0

银的溶解行为与金明显不同。银的浸取率

在浸取 2 h 左右有一下降变化, 而后又在一定时间后上升。因此可认为部分已溶解的银可能发生某种沉淀反应。Osseo-Asare 曾在 $\text{Ag} \cdot \text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系的平衡图中指出, 低 pH、低浓度氰和高浓度氧的溶液中, 形成 AgCN 沉淀是完全可能的^[9]。平衡计算表明^[10], 浸取过程中当自由氰浓度下降时, 也可能生成 Ag_2O 或 AgO , 如



及



溶液中银浓度随浸取时间而下降, 也很可能是硫化物的吸附反应或如下的沉淀反应:



该反应是否发生, 取决于 S^{2-} 离子的浓度。平衡计算表明, 当 $[\text{S}^{2-}] > 10^{-8}$ 及 $[\text{CN}^-] < 0.01 \text{ mol/L}$ 时, 则产生硫化银沉淀。此外, 银的这种浸取行为还与矿物组成有关, 精矿中银的矿物至少有氰化钠溶液中易溶的(20 wt.-%左右)和不易溶的两类, 因而有不同的浸取速率和行为。由于以上这些原因, 银的溶解动力学较为复杂, 只有初期的一段很短的时间, 其溶解动力学数据才符合核收缩模型。

4 结论

(1) 硫化铜精矿中金和银的氰化浸取速率过程可用未反应核收缩模型描述, 其速率控制步骤是溶液中氧和氰分子通过金粒表面上的多孔层的扩散。其宏观速率方程可表示为

$$y = \frac{[(1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha))]}{C_{\text{freeCN}}} = R_0 t$$

(2) 精矿的氰化过程中, 矿浆浓度、粒度和搅拌强度对金和银的浸取速率没有大的影响。浸取速率主要取决于溶液中氰和氧的浓度, 高氧分压更有利于提高速率。在实验条件下, 宏观的金、银表观速率常数表达式分别为

$$R_0(\text{Au}) = \frac{0.231[\text{O}_2]}{0.056[\text{CN}^-] + [\text{O}_2] - 0.142}$$

$$R_0(\text{Ag}) = \frac{0.139[\text{O}_2]}{2.78 + [\text{O}_2]}$$

(3) 精矿中金的溶解动力学与金的电化溶解模型相符。发生在金粒表面不同区域的阳极和阴极反应, 对整个过程的速率都有相当大的影响, 速率过程属混合控制。

参考文献

- 1 Habashi F. Principles of Extractive Metallurgy, Volume 2, Hydrometallurgy. NY: Gordon and Breach, 1970.
- 2 Habashi F. Metall. Trans. (U.S.), 1966, (Sept): 263
- 3 Levenspiel. O. Chemical reaction engineering. 372, New York: John Wiley & Sons Inc. 1972.
- 4 方兆珩, Muhammed M. 中国有色金属学报, 1992, 2 (1): 39-45
- 5 Cathro K J, Koch D F A. J. Electrochem. Soc., 1964, 111: 1416.
- 6 Kirk D W, Foulkes F R, Graydon, W F. J. Electrochem., 1978, 125: 1478
- 7 Kirk E T, Foulkes F R, Graydon W F. J. Electrochem., 1980, 127: 1962.
- 8 MacArthur D W. J. Electrochem., 1972, 119: 672.
- 9 Hedley N Tabachnick H. Chemistry of cyanidation, Mineral Dressing Notes, 231, June 1958.
- 10 Xue T, Osseo-Asare K. Metall. Trans. B, 1985, 16B: 455.
- 11 Zhang Y, Fang Z, Muhammed M. Submitted to the second conference on hydrometallurgy in Changshu, China, 1992.