

低浓度硫代硫酸盐浸金^①

曹昌琳 胡洁雪 龚乾

(中国科学院化工冶金研究所)

摘 要

为了降低硫代硫酸盐浸金工艺中试剂材料的消耗,考察了硫代硫酸盐用量,铜的加入量及氨浓度对金浸取率的影响。结果表明:在适当条件下,用0.2 mol/L 硫代硫酸铵浸取液可使金浸出率达95%。与目前一般使用的硫代硫酸盐浸金方法相比,试剂消耗大为降低,同时减少了渣夹带损失,减轻了洗涤负荷,使工艺易于实施。

关键词: 金 浸取 硫代硫酸盐 硫化矿

非氰化提金中,硫代硫酸盐法以其浸取率高、无毒、快速等优点得到重视,特别是处理含金硫化矿有其独特优势。近十几年来国内外研究工作相当活跃,梅津良之等^[1]用纯金样品实验,指出金的溶解必须在 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 存在下才能进行,并讨论了 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 稳定存在的条件。Zipperian等^[2]处理了含金3 g/t的矿,在 Cu^{2+} 浓度变化相当大的范围内比较了金的溶解情况,并通过pH-Eh图对体系中可能存在的反应进行了热力学分析。田雨琛等^[3]考察了铜浓度对硫化金精矿中金浸出率的影响,指出在不加铜时,金浸出率为79%,加铜后达97%左右。龚乾等^[4]对Kerley^[5]及Perez^[6]的工艺提出改进,即加入稳定的硫酸盐代替不稳定的亚硫酸盐,以便降低浸出过程中硫代硫酸盐的消耗,但过程中使用的硫代硫酸盐浓度较高,洗涤工序负担很重。要想进一步降低硫代硫酸盐的消耗,应尽可能降低浸取液中硫代硫酸盐的浓度。

1 实验材料和方法

实验原料用浮选后的硫化金精矿,主要矿

物为黄铁矿、黄铜矿,还有辉铜矿和斑铜矿等。脉石为石英和方解石。除部分单体金外,大部分金赋存在黄铁矿中,少量在黄铜矿及斑铜矿中。浮选金精矿成分全分析见表1。

表1 浮选金精矿成分

元素	Au	Ag	Cu	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
wt.-%	62 g/t	60 g/t	3.19	20.6	38.0	5.8	28.9	0.39
元素	Mg	C	Co	Pb	Zn	MnO ₂	Na ₂ O	-
wt.-%	0.28	0.42	0.042	<0.03	0.1	0.048	0.32	

磨矿粒度为90%通过250目

浸取实验是在500 mL园底烧瓶中进行的。搅拌速度为850 r/min,充入空气的速度约1 L/min,气体经与浸取液成分相同的溶液予饱和,反应温度由恒温水浴控制,波动范围 ± 1 K。

浸取液用试剂硫代硫酸铵、硫酸铵、硫酸铜、氨水与去离子水配制。其pH值一般为10~10.5。浸取实验通常以3:1或6:1的液固比,每次取50克矿石浸出2 h。金浸出率通过用原子吸收光谱分析原矿与尾矿中的含金量来计算。在一部分实验浸取过程中,定时取样分析硫代硫酸根与亚硫酸根的含量,以监测它们的变化。

^①本课题属国家自然科学基金59074156资助项目;本文于1992年3月16日收到

2 结果与讨论

2.1 铜氨溶液浸金

图1为 Au-S₂O₃²⁻-NH₃-H₂O 系 Eh-pH 图。图中阴影位置为氨性硫代硫酸盐体系浸取金的 pH 值和电位值范围。从热力学观点看, 金在浸取液中存在的稳定形式为 Au(NH₃)₂⁺ 络离子, 但在用硫代硫酸盐溶液实际浸出时金是否以 Au(NH₃)₂⁺ 形式存在呢? 若是, 则有可能用不含硫代硫酸盐的铜氨溶液提取金, 以此大大降低浸出过程中的试剂消耗。下面通过不含 S₂O₃²⁻ 的铜氨浸取液的一组正交实验来探讨。表2为因素位级表, 表3为浸取结果。

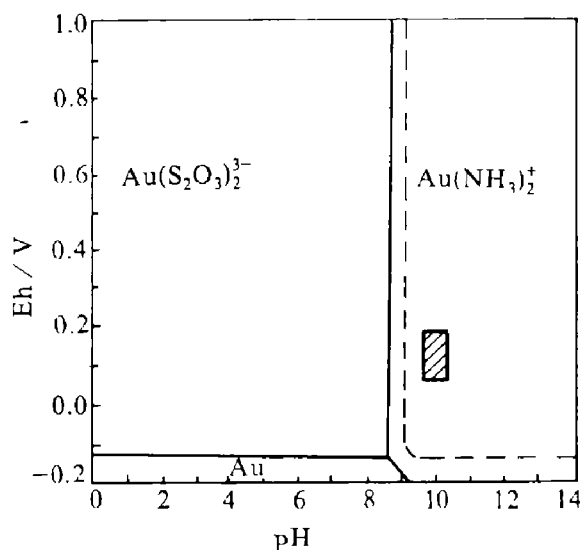


图1 Au-S₂O₃²⁻-NH₃-H₂O 系 Eh-pH 图

条件: S₂O₃²⁻-1 mol/L;

NH₃/NH₄⁺-1 mol/L; NH₃/NH₄⁺-3 mol/L

上述实验说明在不加 S₂O₃²⁻ 的铜氨溶液中, 金的浸取率很低, 最高仅为 22.9%。这意味着在铜氨溶液中, 金可以溶解出一些, 生成 Au(NH₃)₂⁺, 但可能由于 Au(NH₃)₂⁺ 络离子的稳定性很差, 所以浸取率不高。

曾试图在不含 S₂O₃²⁻ 的铜氨浸液中加入其它添加剂来促进金的溶解, 试验过 Ag⁺, MnO₂, Cl⁻, Br⁻ 等物质。加入 Ag⁺ 及 MnO₂ 反而使浸取率下降, 加入 Cl⁻ 不起作用, 加入 Br⁻ 使浸取率由 20% 提高到 36.6%。而当浸

液中含有 S₂O₃²⁻ 时, 再加入 Br⁻ 并不能使浸取率进一步提高。

表2 因素位级表

因素	NH ₄ OH / mol · L ⁻¹	(NH ₄) ₂ SO ₄ / mol · L ⁻¹	Cu ²⁺ / g · L ⁻¹	温度 / K
水平 1	2	0.2	3	333
水平 2	3	0.5	4	343
水平 3	4	0.8	5	353

2.2 硫代硫酸盐的作用

对表3所列铜氨浸取液, 曾在浸取过程中每隔 30 min 取样分析浸液中是否产生 S₂O₃²⁻ 离子及 SO₃²⁻ 离子。结果表明在浸取过程中从矿石生成的 S₂O₃²⁻ 与 SO₃²⁻ 离子非常少。这说明想在 353 K 以下利用硫化矿本身在浸取过程中生成 S₂O₃²⁻ 来促进浸取是不可能实现的。

表3 L₉(3⁴)铜氨溶液浸金实验

No	NH ₄ OH / mol · L ⁻¹	(NH ₄) ₂ SO ₄ / mol · L ⁻¹	Cu ²⁺ / g · L ⁻¹	温度 / K	金的浸出率 / %
	A	B	C	D	
1	1(2)	1(0.2)	3(5)	2(343)	14.0
2	2(3)	1	1(3)	1(333)	20.3
3	3(4)	1	2(4)	3(353)	15.9
4	1	2(0.5)	2	1	13.9
5	2	2	3	3	20.1
6	3	2	1	2	16.0
7	1	3(0.8)	1	3	21.5
8	2	3	2	2	22.9
9	3	3	3	1	22.6
水平 1	49.4	50.2	57.8	56.8	
水平 2	63.3	50.0	52.7	52.9	
水平 3	54.5	67.0	56.7	57.5	
R [*]	13.9	17.0	5.1	4.6	

* R: 水平差值

一般氨性硫代硫酸盐浸取液含 S₂O₃²⁻ 为 0.7 mol/L 以上, 金的浸取率可达 95% 以上。降低浸液中 S₂O₃²⁻ 的浓度不利于金的浸出, 但可能减少硫代硫酸盐的加入量, 对于节省试剂、减轻洗涤负荷都大有好处。为此在保证金达到满意的浸取率的前提下, 进行了低浓度硫代硫酸盐浸金的探索, 图2是实验结果。

不含硫代硫酸盐的铜氨浸液中金浸出率很低, 加入 S₂O₃²⁻ 后金浸取率很快上升。当浸液中 S₂O₃²⁻ 达 0.2 mol/L 时金浸出率可达 97.7%。加入少量 S₂O₃²⁻ 就可使金大量进入液相,

说明金在浸液中的存在形式以 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 络离子为主。虽然由图 1, 从热力学的角度分析当 $\text{pH}=10$ 时, $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ 络离子相对比较稳定, 但实际浸出时可能还是以 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 络离子稳定得多。另一方面, 在不含氨而含有铜及硫代硫酸盐体系中浸金时, 实验表明金浸取率极低, 大约只有 4% 左右。看来在氨性硫代硫酸盐体系中, 金可能首先与氨结合成为易生成但不稳定的 $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ 络离子, 然后再转变为稳定的 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 络离子。

对含 0.2 mol/L $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的铜氨溶液, 在浸取过程中每隔 30 min 取样分析 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 SO_3^{2-} 离子的浓度, 结果见表 4。

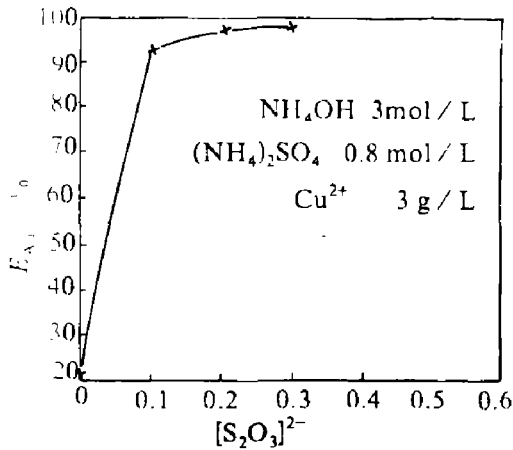
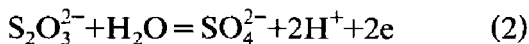
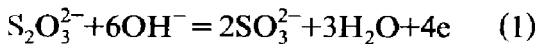


图 2 硫代硫酸盐浓度对金浸取率的影响

条件: $L:S=6:1$, 搅拌速度 850 r/min^{-1} , 2 h, 333 K , $\text{pH} 10.2$, 充气速度 1 L/min

硫代硫酸铵一经加入, 立即产生了一定量的亚硫酸根。浸取时 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的浓度在短时间内基本保持不变, SO_3^{2-} 浓度稍有下降。体系中可能存在的反应为:



2.3 浸取时间及液固比

表 5 示不同浸取时间的影响。前四个实验是在 333 K 温度下进行的, 可以看出浸取 1 h 金浸出率最高, 随时间延长浸取率有所下降。后两个实验在 303 K 温度下进行, 其浸取率不高, 但也明显显示出金浸取率随时间的增加而下降, 原因之一可能是浸取液中的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 随时

间延长而氧化分解了。

表 4 浸取过程中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 SO_3^{2-} 浓度

浸取时间 / min	浓度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_3^{2-}
0	0.14	0.08
30	0.13	0.07
60	0.13	0.07
90	0.14	0.06
120	0.11	0.05

条件: $\text{NH}_4\text{OH}-4 \text{ mol/L}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-0.3 \text{ mol/L}$, $\text{Cu}^{2+}-3 \text{ g/L}$; $L:S=2:1$, 搅拌速度 850 r/min , 333 K , 充气速度 1 L/min , $\text{pH} 10.2$

表 5 浸取时间的影响

No	L:S	温度 / K	时间 / h	金浸取率 / %
G1	3:1	333	1.0	97.4
G2	3:1	333	1.5	96.7
E2	3:1	333	2.0	94.4
G3	3:1	333	3.0	93.5
D4	6:1	303	2.0	51.9
D5	6:1	303	4.0	21.8

条件: $\text{NH}_4\text{OH}-3 \text{ mol/L}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-0.8 \text{ mol/L}$, $\text{Cu}^{2+}-3 \text{ g/L}$, 充气速度 1 L/min , $\text{pH} 10.2$, 搅拌速度 850 r/min

液固比对金浸出率也有影响。如图 3, 在浸取液浓度相同的条件下, 液固比大的浸取率高。实验浸取时用 3:1 比较合适。

2.4 反应温度

表 2 的正交试验中, 温度在 $333 \sim 353 \text{ K}$ 之间变化。根据级差可知在这个范围内温度改变对金浸取率的影响不大。

图 4 为 $303 \sim 343 \text{ K}$ 下的浸取结果。 303 K 时金浸取率很低, 仅 51.9%; 313 K 时迅速提高到 88.9%, 333 K 时达最大值 97.7%, 超过 333 K 则不再上升。

以上几组实验表明可用较低浓度的硫代硫酸盐溶液浸取金。这将大大降低这一过程的试剂消耗, 因为硫代硫酸盐溶液浸金系统的试剂损失主要有两个方面, 一是浸取过程中氧化分解损失, 二是浸取渣经洗涤后的夹带损失。已经证明前一项损失与浸取系统的进氧量、铜离子浓度及液固比有关; 后一项与浸取系统的试剂浓度及洗涤方式、洗涤级数有关。若用 0.7 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 经三级逆流洗涤后

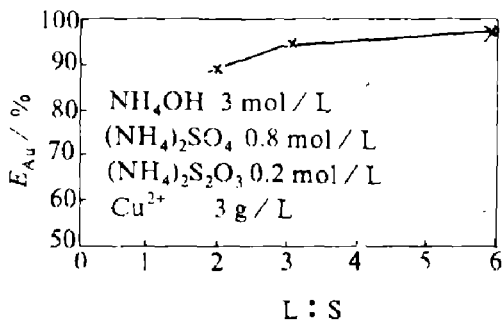


图3 液固比的影响

条件: pH 10.2, 搅拌速度 850 r/min,
333 k, 充气速度 1 L/min

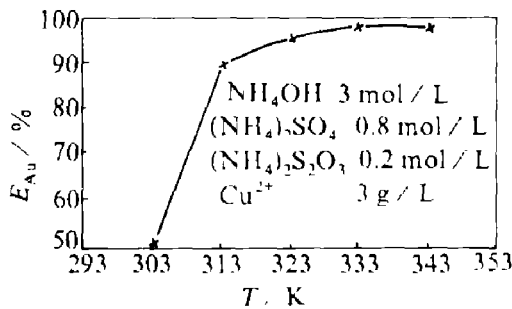


图4 温度对金浸取率的影响

条件: 搅拌速度 850 r/min, L : S = 6 : 1,
2h, pH 10.2, 充气速度 1 L/min

渣夹带损失的 $(NH_4)_2O_3$ 约 4.8 kg/t, 如用 0.2 mol/L 的 $(NH_4)_2S_2O_3$, 渣夹带损失只有 1.4 kg/t. 这些测定充分表明降低浸取系统中的试剂用量对降低试剂消耗, 减轻洗涤负荷有重

要意义。分析测定表明降低浸取过程中硫代硫酸盐浓度对降低浸取过程硫代硫酸盐分解损失没有多大作用。

3 结论

用不含硫代硫酸盐的铜氨溶液浸取金时, 金浸取率很低, 只有 20% 左右。浸取过程取样分析表明在 80 K 温度以下, 浸取过程中从硫化矿石生成的 $S_2O_3^{2-}$ 与 SO_3^{2-} 几乎为零。

可以使用 0.2 mol/L 的低浓度硫代硫酸盐氨性溶液浸取硫化金精矿, 金浸取率达 95% 以上。其反应条件为

NH_4OH — 3mol/L, $(NH_4)_2SO_4$ — 0.5~0.8 mol/L, $(NH_4)_2S_2O_3$ —0.2 mol/L, Cu^{2+} — 3 g/L; 333 K, 2 h, L : S = 3 : 1, 充气速度 1 L/min

参考文献

- 1 梅津良之等. 黄金, 1984, 6: 38-40.
- 2 Zipprian D *et al.* Hydrometallurgy, 19, 361-371.
- 3 田雨琛等. 黄金, 1987, 2: 30-33.
- 4 龚 乾等. 化工冶金, 1990, 11(2): 145-151.
- 5 Kerley B J. U. S. Patent NO. 4 269 622, 1981, and NO. 4 369 061, 1983.
- 6 Perez A E. U. S. Patent, NO. 4 654 078, 1987.