

室温下用氨性硫代硫酸盐从含铜金矿中浸出金

周国华¹, 李焕然², 容庆新²

(¹中南工业大学矿物工程系, 湖南 长沙 410083)

(²中山大学化学系, 广东 广州 510275)

摘要:本研究确定室温下用含铜的氨性硫代硫酸盐溶解金的重要参数, 包括 $S_2O_3^{2-}$ 、 Cu^{2+} 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 SO_3^{2-} 、pH 和浸出时间等。其中 $S_2O_3^{2-}$ 、 Cu^{2+} 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、pH 对金的浸出十分敏感。实验结果表明, 在 $0.3-0.4M S_2O_3^{2-}$ 、 $0.02M Cu^{2+}$ 、 $0.45M NH_3 \cdot H_2O$ 、 $0.2\% SO_3^{2-}$ 、pH 9-10 的条件下浸取含铜金矿 12-24h, 金的浸出率可达到 95% 左右。

关键词:硫代硫酸盐; 浸金; 含铜金矿

中图分类号:TD953 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(1999)05-0015-04

1 前言

氰化法浸金是目前最成熟、最经济的浸金工艺。但由于氰化法适应性窄, 不适于处理含铜、锰、碳、锑、硒、碲的硫化金矿。另外, 氰化物是剧毒物质, 对环境污染严重。因此, 人们一直在寻找新的无毒、适应性广的浸金剂以取代氰化物。其中硫代硫酸盐以其无毒、浸出率高、适应性广而引起人们的兴趣, 并对其浸金的热力学^[1,2,3]、动力学^[4,5]、浸出机理^[6,7]

进行了研究。根据硫代硫酸盐法溶解纯金的动力学研究成果, 大多数硫代硫酸盐法浸金工艺都在最佳浸出温度 50-60℃ 间进行研究。为考察该法应用于堆浸、坑浸、地浸的可行性, 本文进行室温下硫代硫酸盐浸取含铜金矿的研究。

2 原料及实验方法

试验所用的金矿取自广东某地, 其化学成分见表 1。

表 1 含铜金矿化学成分(%)

Au(g/t)	Cu	S	Mg	Pb	Si	Mn	Fe	Ni	Al	Na	Zn	Ti	Ag	Co	Ca	Cr
18.4	0.684	4.48	0.50	0.002	>10	0.02	5.00	0.002	3.00	0.20	0.01	0.08	0.0003	0.002	0.05	0.003

实验是在康式振荡器上进行(振荡次数为 200 次/min)。将配制好的浸出液 100mL 和矿样 50g 放入 500mL 玻璃瓶中, 并将瓶子固定于振荡器上振荡。定时取 1mL 浸出液, 用原子吸收分光光度法分析金含量, 计算金的浸出率。实验所用的试剂 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 Na_2SO_3 等均为分析纯。

3 实验结果与讨论

3.1 硫代硫酸钠浓度对金浸出率的影响

如图 1 所示, 硫代硫酸钠浓度范围为 0.1-0.5M。当浓度在 0.1-0.2M $S_2O_3^{2-}$ 范围内, 金的最初浸出率先随时间增加而增大, 到一定时间后, 金浸出率达到极大值。再延长浸出时间, 则金的浸出率下降。这种未预料到的现象是由于铜离子把大部分 $S_2O_3^{2-}$ 氧化消耗所致。据铜、硫代硫酸盐、氨体系的 Eh-pH 图^[3], $S_2O_3^{2-}$ 降低, 固体化合物(特别是 Cu_2S) 的稳定性区域扩大。作者^[5]特别指出, Cu_2S 的存在可导致溶液中已溶出的贵金属

又沉淀下来。本研究中 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] > 0.2\text{M}$ 时, 此现象不存在。当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为 0.5M 时, 其浸出金的初始速度比 $0.2-0.4\text{M}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 慢。其原因是当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度增大时, 溶液中最主要的化合物 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ 起催化作用, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 浓度则相应减小, 导致金的浸出速度变慢。

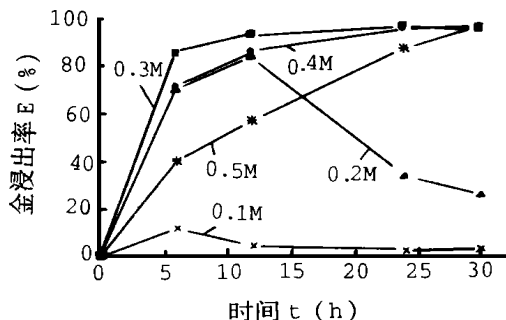
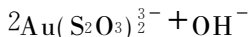
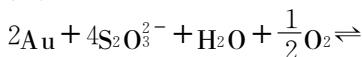


图 1 硫代硫酸盐浓度对金浸出率影响

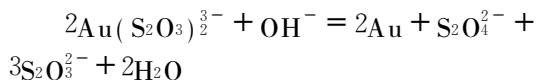
条件: 20°C , 0.02M Cu^{2+} , $0.45\text{M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $0.2\%\text{SO}_3^{2-}$, pH 9.0, 矿样-150 目。

3.2 浸出液 pH 对金浸出率的影响

如图 2 所示, 在 pH 7.0-11.2 范围内, 随浸出时间的增加, 金的浸出率也增加。其中以 pH 9-10 时金的浸出速度最快, 最终浸出率也最大。pH > 10.00 时, 不利于以下反应的进行:



另外, 当溶液 pH 太高时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可能作为还原剂将已溶解的金又还原成金属状态^[3]:



众所周知, 在硫代硫酸盐浸金中, 铜氨络离子起催化作用。当 pH < 9.0 时, 溶液中铜氨络离子浓度相应减小, 导致金的初始浸出速度及浸出率明显降低。

3.3 铜离子浓度对金浸出率的影响

如图 3 所示, 金的浸出率起初随铜离子浓度的增加而增加, 但铜离子浓度大于 0.02M 时, 最终浸出率低于 0.02M Cu^{2+} 时金的浸出率。众所周知, 铜离子能将硫代硫酸

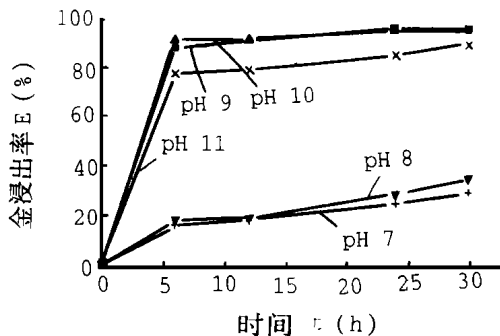


图 2 pH 对金浸出率的影响

条件: 20°C , $0.4\text{M S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0.02M Cu^{2+} , $0.45\text{M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $0.2\%\text{SO}_3^{2-}$, pH 9.0, 矿样-150 目。

根离子氧化成连四硫酸根^[8]。因此铜离子浓度过大, 消耗硫代硫酸根亦越大, 导致金的最终浸出率不高。

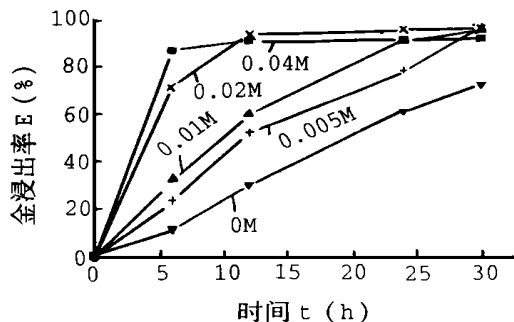


图 3 铜离子浓度对金浸出率的影响

条件: 24°C , $0.4\text{M S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.45\text{M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $0.2\%\text{SO}_3^{2-}$, pH 9.0, 矿样-150 目。

3.4 氨浓度对金浸出率的影响

如图 4 所示, 氨的添加量对金的浸出率影响很大。金的初始浸出率随氨浓度的增加而增加。无氨时金提取动力是缓慢的。此时, 溶液中铜离子以 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ 形式存在, 金的浸出率极低。当氨浓度大于 0.45M 时, 最终浸出率反而比 0.45M 氨的浸出率低。在固定 pH = 9.0 的情况下, 氨水总浓度愈大 (> 0.45M 时), 则溶液中 NH_4^+ 的浓度也愈大, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 减少, 溶液中铜离子主要以 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ 型体存在^[3], 起催化作用的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 型体相对减少, 其催化能力也相应减弱。从图 4 可知, 较适宜的氨水浓度为

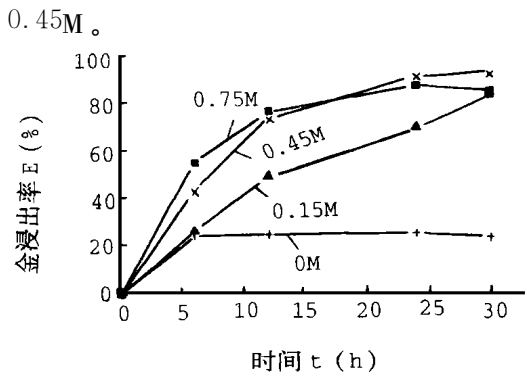


图 4 氨浓度对金浸出率的影响
条件: 25℃, 0.4M S₂O₃²⁻, 0.02M Cu²⁺, 0.45M NH₃·H₂O, 0.2%SO₃²⁻, pH 9.0, 矿样-100 目。

3.5 亚硫酸根浓度对金浸出率的影响
kerley 认为^[9]使用亚硫酸盐可以控制浸出过程中溶液的稳定性。如表 2 所示,在试验范围内,SO₃²⁻ 存在对金的浸出率影响不大。

表 2 SO ₃ ²⁻ 浓度对金浸出率的影响					
金 浸 出 率 (%)	时间 (h)				
		6	12	24	30
0		83.1	92.6	93.2	95.0
0.2		83.0	91.0	94.3	95.0
0.4		83.6	93.5	93.8	96.0
0.6		86.7	93.1	94.0	96.4

条件: 20℃, 0.4MS₂O₃²⁻, 0.02M Cu²⁺, 0.45M NH₃·H₂O, pH 9.3, 矿样-150 目。

3.6 温度对金浸出率的影响
如图 5 所示,随室温温度升高,金浸出速度加快,最终浸出率也增加。25℃时,浸出 12h,即可获 95%的金浸出率。

3.7 矿样粒度对金浸出率的影响
如图 6 所示,矿样粒度越细,金越易浸出。150 目的矿浸 24h 可获 95%的金浸出率。

3.8 固液比对金浸出率的影响
如表 3 所示,金的最初浸出速度和最终浸出率随固液比增加而稍有增加。本实验均选用固液比为 1 : 2。

综上所述,得出在室温下硫代硫酸盐浸

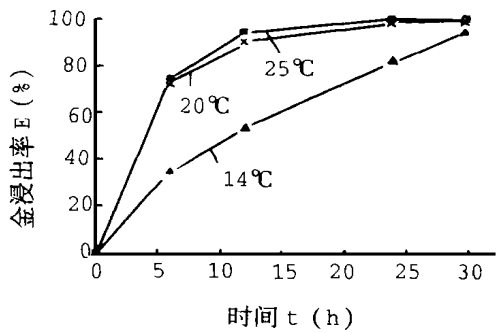


图 5 温度对金浸出率的影响
条件: 0.4M S₂O₃²⁻, 0.02M Cu²⁺, 0.45M NH₃·H₂O, 0.2%SO₃²⁻, pH 9.0, 矿样-200 目。

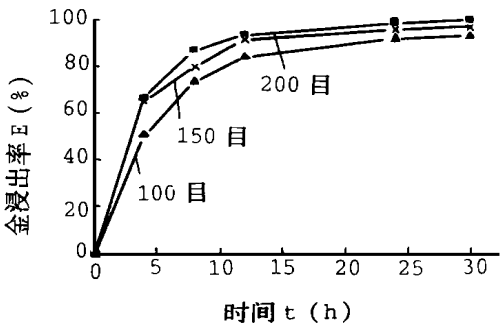


图 6 矿样粒度对金浸出率的影响
条件: 23℃, 0.4M S₂O₃²⁻, 0.02M Cu²⁺, 0.45M NH₃·H₂O, 0.2%SO₃²⁻, pH 9.0。

表 3 固液比对金浸出率的影响					
金 浸 出 率 (%)	时间 (h)				
		6	12	24	30
固液比	1 : 1	63.7	83.7	91.1	92.1
	1 : 2	63.7	83.5	93.1	93.9
	1 : 3	67.3	90.4	93.5	95.0

条件: 23℃, 0.4MS₂O₃²⁻, 0.02M Cu²⁺, 0.45M NH₃·H₂O, 0.2%SO₃²⁻, pH 9.3, 矿样-100 目。
取含铜金矿的适宜条件为 0.3 - 0.4 MS₂O₃²⁻, 0.02M Cu²⁺, 0.45M NH₃·H₂O, 0.2%SO₃²⁻, pH 9-10, 浸出 12-24h。

3.9 两种不同类型金矿的浸出研究
将以上室温下硫代硫酸盐浸取含铜金矿中所得出的适宜条件用于浸取两种不同类型的金矿,并分析浸出前、后硫代硫酸盐的浓

度,计算其消耗量,实验结果见表 4。

表 4 两种不同类型金矿的浸出率
及浸出过程中硫代硫酸盐消耗量

矿 种	金含量 (g/t)	$S_2O_3^{2-}$ (M) (浸取前)	$S_2O_3^{2-}$ (M) (浸取后)	$S_2O_3^{2-}$ 消 耗率 (%)	金浸出 率 (%)
广东某地 氧化型金矿 (200 目)	19.68	0.4208	0.1760	58.17	97.6
广东某地 含铜金矿 (200 目)	18.40	0.4195	0.1930	53.33	97.8

注:温度 17℃,浸取 22h。

从表 4 结果看出,硫代硫酸盐法处理两种不同类型的金矿都获较高的金浸出率。尤其值得注意的是,在浸金过程中,硫代硫酸盐的消耗量约为 50%—60%,其消耗的原因及减少消耗的方法有待进一步研究。

4 结 论

铜离子浓度、硫代硫酸盐浓度、氨浓度、溶液 pH 对金的浸出十分敏感。

室温下, 0.3—0.4M $S_2O_3^{2-}$, 0.02—0.04M Cu^{2+} , 0.45M $NH_3 \cdot H_2O$, 0.2% SO_3^{2-} , pH 9—10, 浸出时间 12—24h, 金的浸出率约为 95%。

浸金过程中,约 50%—60%的硫代硫酸盐被消耗。其消耗的原因和减少其消耗的探

索研究将对硫代硫酸盐浸金法的工业应用有积极的意义。

[参 考 文 献]

[1] 王利群译. 在氨性硫代硫酸盐溶液中金的溶解速度[J]. 国外黄金参考, 1982(11) : 33—38

[2] 李月娥, 等. 用硫代硫酸盐浸出贵金属的热力学分析[J]. 贵金属, 1984, 5(3) : 10—19

[3] D· Zipperian· Gold and Silver Extraction by Ammoniacal Thiosulfate Leaching from a Rhyolite Ore· Hydrometallurgy. 1988, 19(3) : 361_ 375

[4] 郭平译. 关于金在含氨的碱性硫代硫酸钠溶液中溶解的研究[J]. 黄金, 1984(2) : 52—57

[5] 姜涛, 等. 硫代硫酸盐提金理论研究——金溶解动力学[J]. 黄金, 1992, 13(1) : 35—38

[6] 姜涛, 等. 硫代硫酸盐提金理论研究——金的阳极溶解[J]. 黄金, 1991, 12(9) : 41—45

[7] 姜涛, 等. 硫代硫酸盐提金理论研究——阴极过程及浸金机理[J]. 黄金, 1991, 12(10) : 32—36

[8] Byerly, J· J· Kinetics and mechanism of the oxidation of thiosulfate ions by copper (II) ions in aqueous ammonia solution· J· Chem· Soc·, Dalton Trans·, 1973, 889_ 893

[9] Kerley, B· J·, U· S· Patent 4269622, 1981

Gold Extraction by Ammoniacal Thiosulfate Leaching from
a Gold Ore Containing Copper at Room Temperature

ZHOU Guo-hua¹, LI Huan-ran², RONG Qing-xin²

(¹ Central South University of Technology, Changsha, Hunan, China)

(² Zhongshan University, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: An investigation has been carried out to identify the important parameters in the dissolution of gold from a gold ore containing copper using ammoniacal thiosulfate solution containing copper at room temperature, these parameters include thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$), sulfite (SO_3^{2-}), copper ion (Cu^{2+}) and ammonia (as NH_4OH) concentration in leaching solution, and leaching time and pH. The leaching process is quite sensitive to thiosulfate, ammonia and copper concentration, and leaching pH in the experimental solution. The experimental results show that it is possible to solubilize about 95% of gold values at 0.3—0.4M $S_2O_3^{2-}$, 0.02M Cu^{2+} , 0.45M $NH_3 \cdot H_2O$, 0.2% SO_3^{2-} , pH 9—10 and leaching for 12—24h.

Key words: Thiosulfate; Leaching gold; Gold ore containing copper