硫代硫酸盐浸金理论及实践

黄万抚 (南方冶金学院) 王淀佐 (北京有色金属研究总院) 胡永平 (北京科技大学)

【摘要】 对硫代硫酸盐的性质、浸金机理、浸金中的影响因素及硫代硫酸盐浸金实践进行了研究,指出硫代硫酸盐是最具工业应用前景的非氰浸金试剂之一。

关键词 硫代硫酸盐 浸金试剂 非氰试剂

引 言

由于氰化物剧毒及对环境的影响,寻找非氰化物黄金浸出剂是国内外都正在进行的重要课题。硫代硫酸盐浸金被认为是取代氰化物浸金的最有希望的方法之一,尤其是对含铜砷高的难处理金矿石的浸出,具有比氰化物更快的浸出速率和更高的浸出率。

1 硫代硫酸盐浸金原理

1.1 硫代硫酸盐性质

硫代硫酸盐是含有 $S_2O_3^{2-}$ 根的化合物,在酸性介质中硫代硫酸盐发生分解:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ = H_2O + SO_2 + S \quad (1)$$

因此,必须在碱性介质中使用硫代硫酸盐。在碱性溶液中添加 SO_3^{2-} 根有利于 $S_2O_3^{2-}$ 的稳定,这是因为在碱性溶液中 $S_2O_3^{2-}$ 易产生歧化反应:

$$3S_2O_3^{2-} + 6OH^- = 4SO_3^{2-} + 2S^{2-} + 3H_2O \quad (2)$$

所以,硫代硫酸盐浸金应与 SO_3^{2-} 盐配合使用。

1.2 浸金原理

有 O_2 存在时,硫代硫酸盐与金能形成稳定的络合物[1,2]。

$$4Au + 8S_2O_3^{2-} + 2H_2O + O_2 = 4Au(S_2O_3)_2^{3-} + 4OH^- \quad (3)$$

这就是硫代硫酸盐浸金的基本反应。当溶液中存在 Cu^{2+}、NH_3、$S_2O_3^{2-}$ 时,硫代硫酸根也能与金形成稳定的络合物[3]:

收稿日期 1998-03-16
黄万抚 江西省赣州市南方冶金学院资源系 341000

~ 150%,其中,回采面积小、施工难度大的采场取小值;回采面积大、施工难度小的采场取大值。

我矿采场的回采面积大小不一,这是客观存在的,因此,回采面积是影响采场综合生产能力的一个客观因素。

由公式(1)和公式(2),加上采场安全系数和采矿方法系数,我们可以推出如下采场综合生产能力的经验计算公式:

$$A = f_1 f_2 \sqrt{0.32SC} \quad (3)$$

式中: A ——采场综合生产能力(t/d);

S ——回采面积(m^2);

C ——采出强度(%);

f_1 ——采场安全系数;

f_2 ——采矿方法系数。

由公式(3)可以看出,影响采场综合生产能力的客观因素,包括采场的安全状况、回采面积和采矿方法,决定着采场客观生产能力;影响采场综合生产能力的主观因素,即采出强度,决定着采场的主观生产能力。因此,只有改善采场的客观条件,发挥我们的主观能动性,加强采矿和出矿管理,才能最大限度地提高采场的综合生产能力。

10 结 语

影响采场综合生产能力的因素很多,抓住主观上和客观上的主要因素,进行分析和试验,并采取有效措施,就能提高采场的综合生产能力。如采取种种措施改善采场的安全状况、采用非均匀布孔装药的微差爆破技术、采用全断面梯式回采顺序、采用混合式采矿方法、采取固定作业面施工的劳动组织形式、采取大中小采场相结合的采充平衡管理原则及提高采场的采出强度等,都是提高采场综合生产能力的有效途径。

编辑:崔 岱

The effective method to improve synthetic productivity of stope

Geng Maoxing (San-Shan-Dao Gold Mine, Shandong Gold Group Ltd.) Sang Maozhen (Shangdong Gold Group Ltd.)

Abstract: How to analyse the subjective and objective factors and make test as well as take effective measures to improve synthetic productivity of stope of San-Shan-Dao Gold Mine are introduced in this paper.

Keywords: synthetic productivity of stope; stoping area; mining method; mining intensity

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$Au + 5S_2O_3^{2-} + Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Au(S_2O_3)_2^{3-} + 4NH_3 + Cu(S_2O_3)_3^{5-} \quad (4)$$

络合物 $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ 在 pH8.5～10.5 时最稳定。超过此 pH 值金以二胺络合物存在。

$$Au(S_2O_3)_2^{3-} + 2NH_3 \rightleftharpoons Au(NH_3)_2^{+} + 2S_2O_3^{2-} \quad (5)$$

在还原条件下,金属态的金是稳定的,此时,金不可能用硫代硫酸盐浸出。

通常用于浸金的硫代硫酸盐主要的为硫代硫酸钠和硫代硫酸铵。两者均为无色或白色粒状晶体。

1.3　Cu^{2+} 的影响

大量的研究表明,在硫代硫酸盐浸金中 Cu^{2+} 的存在能加速金的溶解。原因是 Cu^{2+} 与 NH_3 形成的 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 在浸金过程中起氧化剂的作用[4]。姜涛等认为这是属于电化学催化机理[5,6]:

$$Au + 2S_2O_3^{2-} + Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Au(S_2O_3)_2^{3-} + Cu(NH_3)_2^{+} + 2NH_3 \quad (6)$$

在溶液中 O_2 的作用下,$Cu(NH_3)_2^{+}$ 会很快转化为 $Cu(NH_3)_4^{+}$,从而起催化剂的作用。

$$Cu(NH_3)_2^{+} + 2NH_3 - e \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \quad (7)$$

但是,若 $S_2O_3^{2-}$ 浓度太高,则会破坏 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 络合物,对浸金不利[3]:

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + 3S_2O_3^{2-} + e \rightleftharpoons Cu(S_2O_3)_3^{5-} + 4NH_3 \quad (8)$$

1.4　温度的影响

姜涛等[6]认为,在无铜、氨时,硫代硫酸盐浸金的溶解过程受混合控制,此时温度影响显著。当浸出温度由 25℃提高到 50℃时,金的溶解速度升高 2.4 倍;当铜、氨存在时,浸金过程受扩散控制,且受温度影响较小。当添加 0.01mol/L 的铜氨络离子和 0.5mol/L 氨时,金的溶解活化能为 15.54kJ/mol,比无铜、氨时金的溶解活化能 27.99kJ/mol 大幅度降低。在温度 25℃时,由于铜、氨的加入,金的溶解速度比无铜、氨时升高 152.2 倍。此说明铜、氨离子的催化作用远远大于温度效应。铜、氨存在时,增加温度仅仅是促进反应物的扩散作用。

2　硫代硫酸盐浸金实践

2.1　硫代硫酸盐浸出铜精矿中的金[1]

铜精矿组成为:Cu 24.6%,Zn 3.56%,Fe 30.3%,S 34.3%,Au 5.5g/t,Ag 132.5g/t。主要矿物为黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、磁黄铁矿等,精矿粒度小于 44μm。

浸出条件:空气搅拌;矿浆温度 50℃;pH9.9～10.1;$(NH_4)_2S_2O_3$ 100g/L;矿浆固体含量 400g/L;矿浆中 Cu^{2+} 浓度控制在 3～5g/L;浸出时间 3h。

浸出结果:金浸出率大于 97%,银浸出率 33%。

2.2　低品位金的浸出试验[7,8]

试料:自然金-黄铁矿蚀变岩型含金原生矿石。金以自然金为主,主要分布于黄铁矿、石英矿物中。化学组成为:Cu 0.45%,S 1.14%,Au 3.92g/t,Fe 4.35%,CaO 1.53%,MgO 1.69%,SiO_2 58.72%。

试验方法:试料磨至 -74μm50%～80%,矿浆 pH8～10,充入空气,恒温搅拌浸出。

最佳条件:Na_2SO_3 0.2mol/L;$(NH_4)_2S_2O_3$ 0.5mol/L;$NH_3 \cdot H_2O$ 3.3mol/L;$CuSO_4$ 1.7g/L;浸出温度 50℃;液固比 8∶1;浸出时间 3h;磨矿细度 -74μm 80%。

试验结果:金浸出率 96.1%,比氰化浸出率高 8%。

2.3　难处理金精矿焙烧后浸出试验[9]

原料多元素分析结果:As 4.78%,S 23.77%,Sb 2.85%,Au 50.0g/t。

焙烧条件:原料与石灰按一定比例均匀混合后焙烧。所得焙砂固砷率 99%以上,固硫率 97.54%。焙砂含硫 5.38%,主要为硫化钙。

浸出条件:矿浆温度 80℃;浸出时间 3h;用一定浓度的硫化钠加入元素硫制取硫代硫酸盐,在 Na_2S 含量 76g/L 时获得金浸出率 80%。

与氰化浸出相比,两者浸出率相近,但硫代硫酸盐浸出时,无需预先除去硫化钙,且具有浸金速度快、试剂毒性小等优点。

2.4　含铜金精矿的浸出[10]

原料主要成分:Au 110.44g/t,Ag 139.54g/t,Cu 2.61%,Pb 0.205%,Zn 0.361%,Fe 35.56%,S 36.04%。

试验方法:在 XJT 型浸出搅拌器中进行,试料磨矿 20min 后,将配制好的硫代硫酸盐溶液与之混合,获贵液为 Au 24～25mg/L,Cu 5.4～5.6g/L,pH9.5～10.0。

结果获得各浸出率为:Au 96%,Ag 87%,Cu 31%。

2.5　硫化物尾矿中金的浸出[11]

原料是 Pb、Zn 硫化物浮选尾矿。主要成分:Au 1.75g/t,Ag 22.5g/t,Zn 0.07%,Pb 0.5%,Fe 11.1%,Cu 0.4%,Mg 5%,S 9.8%,硅质脉石等。

试验:25%固体尾矿,硫代硫酸盐含量 0.5mol/L,温度 50℃时,金的浸出率 90.9%,浸出时间 3h。

浸金速率与 $S_2O_3^{2-}$ 浓度关系为:

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$V = K[S_2O_3^{2-}]^n = 1.05 \times 10^{-6}[S_2O_3^{2-}]^{0.75}$

二级连续逆流浸出试验: 矿浆浓度 12%, $(NH_4)_2S_2O_3$ 0.5mol/L, 反应器转速 2000r/min。通入空气 2dm³/min, 浸出 90min 后, 各种金属浸出率为 Au 99%(其中第一段为 89%), Ag 27%, Fe 0.2%, Zn 1.4%, Pb 43%, Cu 36%。

经济效果评价: 该矿石氰化法金的浸出率仅 50%, 而硫代硫酸盐法达 99%, 且环保成本低。估计若采用氰化法就地浸出成本为 3.72 美元/g, 本法采用槽浸的成本为 4.59 美元/g。

3 硫代硫酸盐浸金工艺存在问题

硫代硫酸盐浸金工艺目前主要存在以下问题:

(1) 浸出矿浆需加温, 一般为 40~60℃。

(2) 工艺要求较严格, 不易控制。

(3) 浸出剂耗量大, 成本偏高, 必须使浸出剂循环使用, 以降低成本。为此, 有人提出以铁粉代替锌粉或用铜粉来置换回收金, 以有利于浸出液的循环使用。

(4) 银浸出率低。

总之, 硫代硫酸盐浸金工艺尚有待进一步完善。

4 评 价

硫代硫酸盐作为一种重要非氰化物浸出试剂, 对难处理金矿石如含铜、砷、锑、碳质金矿石中金的浸出回收, 无论是在浸出率, 或经济上都显示出优于氰化物, 尤其是氰化物具剧毒性, 污染环境, 使开发非氰浸金试剂愈加重要, 这就是为什么硫代硫酸盐等非氰浸金试剂受到日益重视的原因。

5 结 论

(1) 必须在碱性介质中使用硫代硫酸盐, 向溶液中添加 SO_3^{2-} 有利于 $S_2O_3^{2-}$ 的稳定。

(2) 硫代硫酸盐浸金必须在氧化条件中进行, 此时硫代硫酸盐与金能形成稳定的络合物。

(3) Cu^{2+} 存在能促进金的溶解。

(4) 无铜、氨离子存在时, 硫代硫酸盐浸金的溶解过程受混合控制; 有铜、氨离子存在时, 温度升高仅促进反应物的扩散作用, 金的溶解主要依赖于铜、氨离子的催化作用。

(5) 对含金铜精矿、低品位金矿石、难处理金矿焙砂及硫化物尾矿中金的浸出试验可知, 硫代硫酸盐具有浸出速度快、浸出率高的特点。但也还存在工艺要求严格, 浸出剂耗量大, 银浸出率低的缺点。

参考文献

1 蔡殿忱等. 金矿石化学处理工艺学. 沈阳: 东北大学出版社, 1996: 5.

2 姜涛等. 硫代硫酸盐提金理论——浸金的化学及热力学原理. 黄金, 1992, (2): 31.

3 C. Abbrllrree S 等. 湿法冶金, 1996, (3): 36.

4 李玉照等. 黄金选冶. 西安: 西安冶金建筑学院, 1993: 334~336.

5 姜涛等. 硫代硫酸盐提金理论研究——阴极过程及浸金机理. 黄金, 1991, (10): 32.

6 姜涛等. 硫代硫酸盐提金理论研究——金溶解动力学. 黄金, 1992, (1): 35.

7 马尚文等. 难浸金矿石的预处理. 黄金, 1993, (6): 39.

8 王政德. 氨性硫代硫酸盐对提高低品位金浸出率的试验研究. 黄金, 1995, 16(2): 42.

9 杨天足等. 难处理金矿石加石灰焙烧焙砂的多硫化物浸出. 黄金, 1995, (10): 29.

10 李玉玲等. 含铜金精矿硫代硫酸盐炭浆法提金的研究. 有色矿冶, 1991, (3): 31.

11 A. Bleck-Belten 等. 用硫代硫酸盐浸出硫化物尾矿中的金. 湿法冶金, 1998, (1): 26.

编辑: 李玉敏

Theory and practice of leaching gold by thiosulfate

Huang Wanfu et al.

(South Institute of Metallurgy et al.)

Abstract: The property, gold-leaching mechanism, factors influencing gold-leaching and the leaching practice of thiosulfate are investigated. The authors point out that thiosulfate is one of the most prospective noncyanide gold leaching agent used in commercial scale.

Keywords: thiosufate; gold leaching agent; noncyanide agent

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net