

氨氰浸金原理及研究进展

李绍英, 赵礼兵, 白丽梅, 赵留成, 高志明, 梁 冰, 马玉新
(华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063009)

摘 要: 氨氰浸出技术自从发明以来就被认为是从含铜难处理金矿资源中选择性回收金的一种有效方法。系统总结了目前国内外氨氰浸金的研究进展, 主要包括氨氰浸金的基本原理、浸出动力学研究、溶液化学研究、氨氰浸金实验室实验及工业应用研究现状, 对氨氰浸金过程中存在的问题及其未来的发展趋势做了评价。

关键词: 冶金技术; 氨氰浸出; 金; 动力学; 溶液化学; 研究进展

中图分类号: TF111, TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)04-0066-05

Principle and Research Progress of Gold Extraction with Ammonia-cyanide Solution

LI Shaoying, ZHAO Libing, BAI Limei, ZHAO Liucheng, GAO Zhiming, LIANG Bing, MA Yuxin
(College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, Hebei, China)

Abstract: Since the ammonia-cyanide leaching was developed in 1901, it has been considered as an effective method for selective extraction of gold from the refractory oxidized copper-gold ore. The latest status around the world of gold extraction using the ammonia-cyanide method is systematically reviewed in the present paper, including basic principle of the method, leaching dynamic, solution chemistry, laboratory tests and industrial application. The existing problem is discussed, and future developments are also prospected.

Key words: metallurgy; ammonia-cyanide leaching; gold; dynamics; solution chemistry; research progress

含铜金矿石是常见的难处理矿产资源之一, 其难以处理的原因是在采用传统氰化法浸出时, 由于铜矿物的溶解会大大增加氰化钠的耗量, 降低金的溶解速率, 同时会对浸出贵液中金的回收造成影响。根据计算, 当矿石中含有易于作用的铜矿物时, 氰化钠的质量耗量为易溶铜的 2.7 倍。在普通氰化条件下氧化铜矿物及次生硫化铜矿物例如赤铜矿、蓝铜矿、辉铜矿、孔雀石等能够迅速且完全的溶解于氰化钠溶液中。原生硫化铜被认为是对氰化影响最小的一种难溶铜矿物, 其溶解率也有 5.6%~20%^[1-2]。目前针对这类含铜难处理金矿, 一般采用 2 种方法回收金: 金铜分步提取与选择性浸金。金铜分步提取工艺主要包括硫酸浸铜-氰化浸金、焙烧浸铜-氰化浸金、生物浸出及加压氧化浸出等^[3-4]。选择性浸

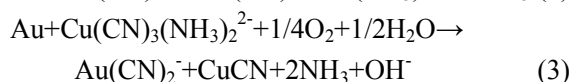
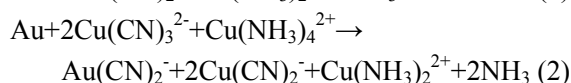
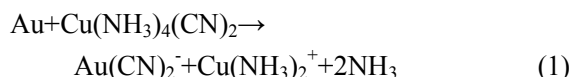
金工艺则包括硫代硫酸盐法、硫脲法、石硫合剂法、碘化浸金法等非氰浸出方法^[5-6]及氨氰浸出法。氨氰浸金自发明以来就被认为是从含铜难处理金矿中选择性回收金的一种有效方法。

为了促进氨氰浸金工艺的研究及发展, 本文系统总结了氨氰浸金的基本原理、浸出动力学及溶液化学研究、氨氰浸金实验室实验及工业应用研究现状, 并对存在的问题及其未来的发展趋势做了评价。

1 氨氰浸金基本原理

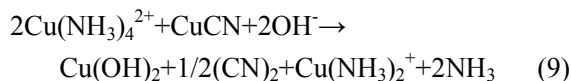
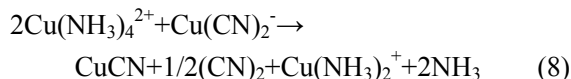
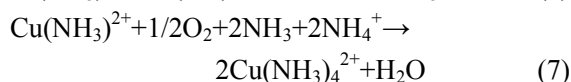
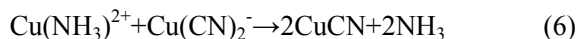
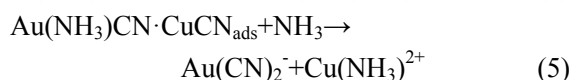
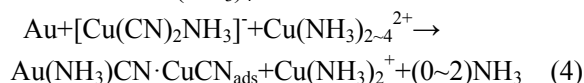
自 1901 年 Hunt 第一次提出利用氨氰体系浸金以来, 国内外多个研究机构及学者对其机理进行了研究, 但仍未形成统一的结论, 在研究初期主要存

在以下3种浸金机理。



反应(1)认为金是被一种混合的 $\text{Cu(II)-NH}_3\text{-CN}^-$ 配合物浸出的, 氨被认为能使 Cu(II) 的活性降低到能抑制它与 CN^- 起反应的水平。反应(2)认为氨能使可溶性的 Cu(II) 的数量控制在痕量的水平, 足够使金氧化, 但不会使氰化物氧化。反应(3)认为氨能形成一种反应活性的混合配合物, 在有氧气存在的条件下将金氧化。

针对这种情况, La Brooy 等^[7]经过研究, 提出在氨氰浸金体系中, 发生的反应如式(4)~(9)所示, 并且指出, 氧化速率和铜沉淀取决于溶液电位, 而溶液电位是由 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 浓度控制的。因此, 在充气浸出溶液中, 必须要监测并控制铜的总浓度和电位值, 来保证 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 浓度不能太高。



2 氨氰浸金动力学及溶液化学研究

La Brooy 等^[7]在1991年第一次系统地利用抛光的铜和金的旋转圆盘考察了氨氰浸金过程中铜及金的浸出速率。在充气、pH 值为10.5的条件下, 对所有人工合成的纯的氰化物溶液包括 NaCN 、 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 在有或者没有氨存在的情况下的浸金速率进行了研究, 当氰化物浓度为1 g/L时, 与游离 CN^- 的浸金速率相比, 配离子 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 浸金速率不变, 配离子 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的浸金速率降低了50%, 配离子 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 的浸金速率则为0。当 NH_3 的浓度为1 g/L时, NaCN 、 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 、

$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 溶液的浸出速率降低, 这是因为氨在金表面的强烈吸附, 阻碍了氰化物离子的接触。但是当利用 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 溶液进行浸金时, 氨的加入对浸出有利, 这是因为氨的加入阻止了金表面 $\text{AuCN} \cdot \text{CuCN}$ 的生成。

Zheng 等^[8]进行了更详细的电化学和旋转圆盘研究, 结果表明在含铜的氰化物溶液中, 铜氰配合物参与了金的浸出反应。在含铜和氰化物的溶液中加入氨, 会降低金的溶解速率, 但是当氰化物和铜的摩尔比接近1:1时, 氨的加入可促进金的浸出。

Vukcevic^[9]通过热力学计算证明 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 和 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 的产生是可能的, 动力学研究结果表明铜的氰化浸出速度通常比金快, 并且由于铜消耗溶液中的氰化物导致金的浸出受到抑制。

Jeffrey 等^[10]利用线性扫描伏安法及旋转电化学石英晶体微天平进行氨氰浸金体系中的电化学和动力学研究, 结果表明在有 Cu(I) 存在的情况下氰化浸金体系非常复杂。这是因为 Cu(I) 与氰化物的配离子, 降低了溶液中游离 CN^- 的浓度, 在有游离 CN^- 存在的条件下, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 可以浸金而 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 则不能。在没有铜存在的条件下, 氨的加入阻碍了金的浸出, 但是加入 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 后金的浸出速率增加很快。在有游离 CN^- 存在的溶液中浸金, 作为氨的配合物的 Cu^{2+} 的加入对浸出效果有严重不利影响, 这是因为 Cu^{2+} 与游离 CN^- 发生反应。但是假如加入足够的氨保持 Cu^{2+} 的稳定而不与 Cu(I) 氰配合物反应, Cu^{2+} 则可以作为额外的氧化剂存在。

谢敏雄等^[11]通过对氰化溶液中铜氰配位数的理论计算, 得到不同的氰化钠浓度下配位数的变化趋势及大小, 并且计算出流程中铜消耗的氰化钠用量, 对含铜金矿的氰化生产工艺具有指导作用。

Rees 等^[12]利用热力学数据计算了多种金属离子与氰化物形成的配离子对金的浸出作用。根据能斯特方程的计算结果, 在低氰化钠浓度条件下, 金属离子先与氰化物形成配合物, 然后分解释放出游离氰化物浸金。

Lu 等^[13]利用热力学数据计算了不同条件下(铜氰摩尔比、氰化钠浓度、pH 值及温度)铜氰配合物离子的分布规律及平衡电势, 并绘制出了对应的电位-pH 值图, 分析结果得到了电化学测试的验证。

3 氨氰浸金应用现状

氨氰浸金第一个专利是 Hunt 于1901年提出的,

后经 Jarman (1905)、Edquist (1937)、Putnam (1950) 等人^[7]进一步发展, 在西澳的 Paris 实施了堆浸工业试验。

20 世纪 90 年代, 国外学者对 TORCO 选厂的焙烧尾矿进行了实验室实验研究, 并最终进行了工业生产。实验室实验及工业生产结果表明: 利用氨氰体系浸出含铜尾矿, 其中金品位 3.1 g/t, 铜品位 0.8%~1%, 最终金的浸出率为 85%~90%, 浸出贵液含金 5~6 mg/L, 铜 100~200 mg/L, 氰化钠耗量也大大降低^[14-15]。但是在生产过程中发现氧气的加入对金浸出有很大作用, 而前期研究结果表明氧气对氨氰浸金过程无甚影响。截至目前, 尚未有明确的理论结果来解释这一现象。

夏光祥等^[16]针对含铜金精矿进行了氨氰浸出试验研究, 结果表明与通常的氰化法相比 NaCN 用量可减少 70%, 并且金的浸出率有所提高, 所得贵液含铜相当于铜的浸出率约 5%。

方兆珩等^[17]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, 并针对含高铜硫化矿的金矿进行浸出, 取得了良好的效果。

邓彤^[18]对含铜金精矿采用加氨、铁稳定剂等方法, 在相同的氰化物用量下可将常规氰化时不足 30%的金氰化率提高到 97%。

蔡世军等^[19]指出, 黑龙江老柞山金矿采用氨氰浸出技术处理含铜金矿石(含铜 0.35%), 金回收率由原来的 77.84% 提高到 84.22%, 回收率提高了 6.38%, 并且节约了大量的 NaCN。

田国峰等^[20]对某含铜金精矿进行氨氰浸出条件的实验, 指出氨氰体系浸出金的机理可能是铜氨配离子充当氧化剂, 而氰铜配离子(以 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 为主)充当浸金剂。

林鸿汉^[21]针对含铜热压酸浸渣利用氨氰法进行了工艺实验研究, 详细地考查了各操作条件对金银浸出率的影响, 最终金、银的浸出率分别达到 98.3%、82.7%。

程东会等^[22]针对山西某地含铜金精矿进行氨氰法、硫脲、硫代硫酸盐和分步浸取法多种浸出方法的对比试验, 结果表明氨氰法具有浸出率高、试剂廉价、工艺简单等明显的优点, 是该含铜金矿石回收金的有效方法。

李敦舫^[23]通过含铜氰化液中 $\text{Cu-NH}_3\text{-CN-H}_2\text{O}$ 系离子平衡浓度数学模型的分析 and 数值计算, 得到了氰化液中总铜浓度、游离氨浓度、游离氰根浓度、氰化液 pH 值和电位发生变化时氰化液中离子平衡

组成的变化情况, 从理论上初步分析了氨水在氨化浸金中的作用。

针对国外某含铜氧化金矿石, 科研人员分别进行了氨氰选择性浸金的研究^[3, 24-25], 实验内容包括搅拌浸出、柱浸等, 结果表明氨氰法对于含铜氧化金矿石具有良好的选择性。

针对某含硫化铜金矿, Bas 等^[26]采用氰化法、氨预处理及氨氰法进行处理, 结果表明氨预处理和氨氰浸出法在含硫化铜的金矿的处理中具有广阔的应用前景。

张文波^[27]对某碱性碳酸盐型难选冶含铜金矿进行氨氰浸出-炭浸工艺研究, 最终金的浸出率达到 86.0%, 在载金炭上铜金比约为 2.0, 金吸附率近 100%, 不存在铜、TDS 逐渐累积等问题。

薛丽华等^[28]介绍了铜氨配合物的性质, 分析讨论了催化作用及氧化作用机理, 不仅对深入了解硫代硫酸盐浸金的浸金原理有用, 而且对氨氰浸金原理的理解同样有着促进作用。

为了处理含铜氧化金矿, 中国某矿业公司的海外企业新建了一个 2000 t/d 规模的选厂。该选厂采用氨氰浸金工艺, 浸出贵液采用浓密机三段逆流洗涤, 贵液进入后续的处理。在给矿金品位 3~6 g/t、铜品位 0.7% 左右(铜的氧化率大于 90%)的条件下, 采用氨氰浸金工艺, 金的浸出率达到 80%~90%, 铜的浸出率较低, 贵液中铜离子浓度小于 100 mg/L, 对金的吸附效果影响不大。最终金的综合回收率达到 70%~85%, 实现了含铜难处理氧化金矿中金的浸出选择性浸出的工业应用。

4 结语与展望

目前, 氨氰浸金技术在浸金基本原理、动力学、溶液化学及应用等方面均有了较为深入的研究, 氨氰浸金工艺作为一种从含铜氧化金矿中选择性回收金的方法已在部分选矿厂工业生产中得到了应用, 并取得了较好的结果。但是氨氰浸金的基本理论研究仍存在不足之处, 例如氨氰浸出过程中作为氧化剂的可能是 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 O_2 , 甚至也有可能是 $\text{Cu}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_2^{2-}$, 目前尚无明确的结论, 部分研究结果也表明不同矿石在有或者无 O_2 的条件下, 金的浸出结果也截然不同。故为了更好的深入了解氨氰浸金工艺, 为工业生产提供技术依据, 促进黄金产业的发展, 尚需对氨氰浸金的基本理论研究进行更为系统、深入的研究。

参考文献:

- [1] 崔毅琦. 含铜难处理金矿石氨氰法浸出和吸附试验与机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
- [2] SHANTZ R, REICH J. A review of copper-cyanide metallurgy[J]. *Hydrometallurgy*, 1978, 3(2): 99-109.
- [3] 王中溪, 黄怀国, 熊明, 等. 某含铜金矿石氨氰柱浸提金试验[J]. *黄金科学技术*, 2013, 21(2): 90-93.
WANG Z X, HUANG H G, XIONG M, et al. Ammonia-cyanide column leaching of a copper bearing gold ore[J]. *Gold science and technology*, 2013, 21(2): 90-93.
- [4] 邱显扬, 宋宝旭, 胡真, 等. 某含铜金矿石氧化过程中铜的影响及解决途径[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2015(8): 50-53.
QIU X Y, SONG B X, HU Z, et al. Effect and solution of copper oxide dissolution on cyanide leaching process of copper-bearing gold ore[J]. *Nonferrous metals (extractive metallurgy)*, 2015(8): 50-53
- [5] 刘志楼, 杨天足. 难处理金矿的处理现状[J]. *贵金属*, 2014, 35(1): 79-83.
LIU Z L, YANG T Z. Treatment status for refractory gold ores[J]. *Precious metals*, 2014, 35(1): 79-83.
- [6] 刘有才, 朱忠泗, 符剑刚, 等. 碱性硫脲浸金的研究现状与发展趋势[J]. *贵金属*, 2013, 34(2): 78-81.
LIU Y C, ZHU Z S, FU J G, et al. Investigation status and development trend of leaching gold with alkaline thiourea [J]. *Precious metals*, 2013, 34(2): 78-81.
- [7] LA BROOY S R, KOMOSA T, MUIR D M. Selective leaching of gold from copper-gold ores using ammonia-cyanide mixtures[C]//*Proceedings extractive metallurgy conference*, Perth, Australian: Mineral metallurgy, 1991: 127-132.
- [8] ZHENG J, RITCHIE I M, LA BROOY S R, et al. Study of gold leaching in oxygenated solutions containing cyanide-copper-ammonia using a rotating quartz crystal microbalance[J]. *Hydrometallurgy*, 1995, 39(1/3): 277.
- [9] VUKCEVIC S. The mechanism of gold extraction and copper precipitation from low grade ores in cyanide ammonia systems[J]. *Minerals engineering*, 1997, 10(3): 309-326.
- [10] JEFFREY M I, LINDA L, BREUER P L, et al. A kinetic and electrochemical study of the ammonia cyanide process for leaching gold in solutions containing copper[J]. *Minerals engineering*, 2002, 15(2): 1173-1180.
- [11] 谢敏雄, 王宝胜, 丁辉. 含铜金精矿氰化过程铜氰配位数的计算及意义[J]. *黄金科学技术*, 2008, 16(5): 46-48.
- XIE M X, WANG B S, DING H. The theoretical calculation and significance to the coordination number of copper cyanide complexes by cyanidation-leaching for gold concentrate[J]. *Gold science and technology*, 2008, 16(5): 46-48.
- [12] REES K L, VAN DEVENTER J S J. The role of metal-cyanide species in leaching gold from a copper concentrate[J]. *Minerals engineering*, 1999, 12(8): 877-892.
- [13] LU J, DREISINGER D B, COOPER W C. Thermodynamics of the aqueous copper-cyanide system[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 66(1/3): 23-36.
- [14] COSTELLO M C, RITCHIE I C, LUNTD J. Use of the ammonia cyanide leach system for gold copper ores with reference to the retreatment of the torco tailings[J]. *Minerals engineering*, 1992, 5(10/12): 1421-1429.
- [15] MUIR D M. A review of the selective leaching of gold from oxidised copper-gold ores with ammonia-cyanide and new insights for plant control and operation[J]. *Minerals engineering*, 2011, 24(6): 576-582.
- [16] 夏光祥, 涂桃枝. 氨氰法从含铜金矿石中提金研究与工业实践[J]. *黄金*, 1995, 16(7): 26-29.
XIA G X, TU T Z. Gold leaching of copper-bearing gold ore by ammoniacal cyanide process and its industrial practice[J]. *Gold*, 1995, 16(7): 26-29.
- [17] 方兆珩, MUHAMMED M. 氨氰混合溶液浸取含铜硫化精矿中的金和银[J]. *中国有色金属学报*, 1992, 2(1): 39-45.
FANG Z H, MUHAMMED M. Gold and silver extraction from sulfide concentrate containing copper with ammonia cyanide solutions[J]. *China nonferrous metals*, 1992, 2(1): 39-45.
- [18] 邓彤. 含铜金矿石氰化过程的改进[J]. *有色金属*, 1994, 46(3): 53-57.
DENG T. Improvement of cyanidation of copper bearing gold ores[J]. *Nonferrous metals*. 1994, 46(3): 53-57.
- [19] 蔡世军, 王玲玲. 氨氰浸金技术在老柞山金矿的应用[J]. *黄金*, 2001, 22(1): 45-47.
CAI S J, WANG L L. Application of the technique of ammonia-cyanide leaching of gold in Laozuoshan Gold Mine[J]. *Gold*, 2001, 22(1): 45-47.
- [20] 田国峰, 赵蕾. 含铜金矿石氨氰体系浸金机理研究[J]. *黑龙江科技信息*, 2010(12): 18-19.
TIAN G F, ZHAO L. The mechanism of gold extraction in cyanide ammonia systems for copper-gold ores[J].

- Heilongjiang science and technology information. 2010(12): 18-19.
- [21] 林鸿汉. 氨氰法从铜金精矿热压酸浸渣中提金工艺研究[J]. 黄金科学技术, 2005, 13(5): 33-36.
- LIN H H. Recovery of gold from residues of hot-press acid leaching of copper-bearing gold concentrate by ammoniacal cyanide process[J]. Gold science and technology. 2005, 13(5): 33-36.
- [22] 程东会, 李国斌, 张晓燕, 等. 含铜金精矿选择性浸金研究[J]. 黄金, 2009, 30(3): 43-46.
- CHENG D H, LI G B, ZHANG X Y, et al. Selectively gold leaching research of gold concentrate containing copper[J]. Gold, 2009, 30(3): 43-46.
- [23] 李敦钊. 氨水对浸金氰化液离子平衡影响分析[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2001, 26(2): 12-15.
- LI D F. Analysis of influence of ammonia on ionic equilibrium in cyanide solution[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2001, 26(2): 12-15.
- [24] 黄怀国. 国外某含铜金矿氨氰法选择性浸出提金[J]. 矿产综合利用, 2014(5): 50-54.
- HUANG H G. Study on selectively leaching gold of a copper-gold ore with ammonia-cyanide leaching system [J]. Multipurpose utilization of mineral resources, 2014(5): 50-54.
- [25] 邹来昌. 某含铜氧化金矿石氨氰法浸金工艺试验研究[J]. 黄金, 2014, 35(4): 58-61.
- ZOU L C. Study on selectively leaching gold of a copper-gold ore with ammonia-cyanide leaching system[J]. Gold, 2014, 35(4): 58-61.
- [26] BAS A D, KOC E, YAZICI E Y, et al. Treatment of copper-rich gold ore by cyanide leaching, ammonia pretreatment and ammoniacal cyanide leaching[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2015, 25(2): 597-607.
- [27] 张文波. 某碱性碳酸盐型含铜金矿氨氰工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(11): 48-51.
- ZHANG W B. Ammonia cyanide leaching of alkaline carbonate copper-bearing gold mine[J]. Nonferrous metals (extractive metallurgy), 2014(11): 48-51.
- [28] 薛丽华, 童雄. 铜、金浸出过程中铜氨配合物的作用机理[J]. 湿法冶金, 2008, 27(1): 10-14.
- XUE L H, TONG X. Function mechanism of copper-ammonia complex on leaching of gold and copper[J]. Hydrometallurgy of China, 2008, 27(1): 10-14.

【上接第 65 页】

- [7] 唐道文, 杨聪, 王锐. 贵州某难浸金矿的热解实验研究[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 51-54.
- TANG D W, YANG C, WANG R. The study of pyrolysis experiment about some refractory gold mine in Guizhou province[J]. Precious metals, 2013, 34(1): 51-54.
- [8] 赵留成, 寇珏, 孙春宝, 等. 载金硫化物焙烧-自浸出过程研究[J]. 工程科学学报, 2015(8): 1000-1007.
- ZHAO L C, KOU J, SUN C B, et al. Roasting and self-leaching process research of gold-bearing sulfides[J]. Chinese journal of engineering, 2015(8): 1000-1007.
- [9] 胡小莲, 陈小泪, 谢巧玲. 高硫铝土矿氧化焙烧脱硫研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(3): 852.
- HU X L, CHEN X M, XIE Q L. Desulfuration of high sulfur bauxite by oxidation roasting[J]. Journal of Central South University (science and technology), 2010, 41(3): 852.
- [10] 钱方珺. 臭氧和三氯化铁氧化高硫高砷难浸金精矿的预处理试验研究[D]. 上海: 东华大学, 2009.
- QIAN F J. Experimental study in pretreatment of high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate by ozone and ferric chloride[D]. Shanghai: Donghua University, 2009.
- [11] 李峰, 丁德馨, 胡南, 等. 难处理含金硫精矿的焙烧氧化-硫代硫酸盐浸出[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 831-837.
- LI F, DING D X, HU N, et al. Roasting oxidation-thiosulfate leaching of gold from refractory gold-bearing sulfur concentrates[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2014, 24(3): 831-837.