

# 氨水对浸金氰化液离子平衡影响分析

李敦钊

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 通过对含铜氰化液中 Cu-NH<sub>3</sub>-CN-H<sub>2</sub>O 系离子平衡浓度数学模型的分析 and 数值计算, 研究了氰化液中各因素对离子平衡的影响, 从理论上初步分析了氨水在氰化浸金中的作用。

关键词: 氨水; 氰化液; 金; 铜; 离子平衡

中图分类号: TF111.3

文献标识码: A

文章编号: 1007-855X(2001)02-012-04

## 0 引言

近年来, 黄金工业迅速发展, 易处理金矿资源正日渐枯竭, 难处理金矿成为提金的重要原料. 为了提高金的浸出率和降低生产成本, 世界各国在研究诸如焙烧氧化法、加压氧化法、细菌氧化法、化学氧化法等多种氰化浸金前预处理方法的同时, 研究了在不改变现有工艺流程的条件下, 向氰化浸金溶液体系中加入助浸剂来减少氰化物的消耗, 从而提高金的浸出率的处理措施, 其中将氨水加入氰化液中已成为处理含铜金矿石重要的助浸手段. 夏光祥等<sup>[1,2]</sup>针对含铜金矿石在直接氰化时, 只有加入大量的氰化钠等才能获得较高的金浸出率的缺点, 研究了在氰化液中添加氨水的作用机理, 认为氨不并不是通过稳定 Cu<sup>2+</sup> 离子, 阻止 CN<sup>-</sup> 的氧化来强化金的溶解, 而是通过生成铜氨配位离子作为催化剂, 从而促进金的溶解. 实验表明氨氰法能够大幅度降低氰化物的消耗, 达到较高的金的浸出率. 针对生产中遇到的一些问题, 本文拟对 Cu-NH<sub>3</sub>-CN-H<sub>2</sub>O 体系的溶液离子平衡进行分析, 探讨氨氰法的一些影响因素.

## 1 氨氰法氰化液中化学反应平衡分析和计算数学模型

### 1.1 化学反应平衡分析

氰化液中 Cu-NH<sub>3</sub>-CN-H<sub>2</sub>O 系的化学反应包括金属离子 Cu<sup>2+</sup>、Cu<sup>+</sup>、Au<sup>+</sup> 等与配位体 NH<sub>3</sub>、CN<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup> 形成配合物的反应, 以及弱酸弱碱的离解平衡反应等. 由于矿石中溶出的 Cu<sup>2+</sup> 经过一系列反应后与 CN<sup>-</sup> 反应仅能形成一价铜离子 Cu<sup>+</sup> 的氰配合物, 同时考虑到获得化学反应平衡稳定常数数值的可能性, 略去了多核配合物的化学反应平衡式, 将氰化液体系中可能存在的化学反应平衡式列于表 1 中.

### 1.2 计算数学模型

氨氰溶液中铜、金、氨、氰根离子的总浓度分别表示为 [Cu]<sub>T</sub>、[Au]<sub>T</sub>、[NH<sub>3</sub>]<sub>T</sub>、[CN]<sub>T</sub>, 根据同时平衡原理, 由表 1 所列各化学反应平衡式可得到各离子总浓度的质量平衡方程式.

氨氰溶液中 Cu<sup>2+</sup>、Cu<sup>+</sup> 与 NH<sub>3</sub>、CN<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup> 形成配合物, 各种含铜离子的总浓度 [Cu]<sub>T</sub>:

$$[Cu] = [Cu]^{2+} + [Cu^+] + \sum_{i=1}^4 [Cu(NH_3)_i]^{2+} + \sum_{j=1}^2 [Cu(NH_3)_j]^+ + \sum_{k=1}^4 [Cu(CN)_k]^{1-k} + \sum_{l=1}^4 [Cu(OH)_l]^{2-l} \\ = [Cu]^{2+} + [Cu^+] + \sum_{i=1}^4 \beta_i [Cu^{2+}][NH_3]^i + \sum_{j=1}^2 \beta_j [Cu^+][NH_3]^j + \sum_{k=2}^4 \beta_k [Cu^+][CN]^k + \sum_{l=1}^4 \beta_l [Cu^{2+}][OH^-]^l$$

收稿日期: 2000-04-12;

作者简介: 李敦钊 (1965~), 男, 在读博士生, 副教授; 主要研究方向: 有色金属冶金.

表 1 各种可能的化学反应平衡式

序号	学反应平衡式
1	H <sup>+</sup> +HO <sup>-</sup> →H <sub>2</sub> O
2	NH <sub>3</sub> +H <sup>+</sup> →NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
3	H <sup>+</sup> +CN <sup>-</sup> →HCN
4	Cu <sup>2+</sup> +NH <sub>3</sub> →Cu(NH <sub>3</sub> ) <sup>2+</sup>
5	Cu <sup>2+</sup> +2NH <sub>3</sub> →Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
6	Cu <sup>2+</sup> +3NH <sub>3</sub> →Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>
7	Cu <sup>+</sup> +2NH <sub>3</sub> →Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
8	Cu <sup>2+</sup> +4NH <sub>3</sub> →Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>
9	Cu <sup>+</sup> +2NH <sub>3</sub> →Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
10	Cu <sup>+</sup> +2CN <sup>-</sup> →Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
11	Cu <sup>+</sup> +3CN <sup>-</sup> →Cu(CN) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
12	Cu <sup>+</sup> +4CN <sup>-</sup> →Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
13	Au <sup>+</sup> +2CN <sup>-</sup> →Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
14	Cu <sup>2+</sup> +OH <sup>-</sup> →Cu(OH) <sup>+</sup>
15	Cu <sup>2+</sup> +2OH <sup>-</sup> →Cu(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
16	Cu <sup>2+</sup> +3OH <sup>-</sup> →Cu(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>
17	Cu <sup>2+</sup> +4OH <sup>-</sup> →Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
18	Cu <sup>2+</sup> +e→Cu <sup>+</sup>

其中  $i, j, k, l$  表示各配合物的配合数,  $\beta$  为累计生成常数.

氨氰溶液含金离子有  $\text{Au}^+$ 、 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , 其总浓度  $[\text{Au}]_{\text{T}}$ :

$$[\text{Au}]_{\text{T}} = [\text{Au}^+] + [\text{Au}(\text{CN})_2^-] = [\text{Au}^+] + \beta_m [\text{Au}^+][\text{CN}^-]^2$$

在给定的 pH 值条件下, 温度为 298 K 时,  $k_w = 10^{-14}$ , 即  $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14}$ ; 又由表 1 式 2 得:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}$$

其中平衡常数  $K = 10^{9.27}$  [3], 则

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] \cdot 10^{9.27-\text{pH}} \quad (3)$$

氨氰溶液中含  $\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_4^+$  的总浓度为  $[\text{NH}_3]_{\text{T}}$ :

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3]_{\text{T}} &= [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + \sum_{i=1}^4 i[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}] + \sum_{j=1}^2 j[\text{Cu}(\text{NH}_3)_j^+] \\ &= [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + \sum_{i=1}^4 i\beta_i[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^i + \sum_{j=1}^2 j\beta_j[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]^j \end{aligned} \quad (4)$$

由表 1 式 3 可得:

$$\frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]} = 10^{9.4} \quad (5)$$

氰根的总浓度  $[\text{CN}]_{\text{T}}$ :

$$[\text{CN}]_{\text{T}} = [\text{CN}^-] + \sum_{k=2}^4 k\beta_k[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^k + 2\beta_m[\text{Au}^{2+}][\text{CN}^-]^2 \quad (6)$$

氨氰溶液的电位是由其中的氧化剂或还原剂等量的多少来控制的, 在浸金过程中溶解的  $\text{Cu}^{2+}$  将按表 1 式 18 转变为  $\text{Cu}^+$ , 它们与电位的表示为:

$$E = 0.1631 + 0.0591 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \quad (7)$$

其中  $E$  表示溶液的电位, 当溶液电位不变时,  $[\text{Cu}^{2+}]$  与  $[\text{Cu}^+]$  比值不变.

通过以上分析, 在氨氰溶液中未知平衡浓度的离子数可知共有 21 个, 从表 1 中可知  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Au}^+$  与  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{OH}^-$  的配合反应的质量平衡式有 14 个, 上述金属离子和配合体的总浓度质量平衡式 (1)、(2)、(4)、(6) 共计 4 个, 及电位平衡方程式 (7), 可组成由 19 个方程式组成的质量平衡方程组. 通过给定  $[\text{Cu}]_{\text{T}}$ 、 $[\text{Au}]_{\text{T}}$ 、pH 和电位  $E$ . 并给出上述 21 个未知数中的 2 个, 如游离的  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CN}^-$  浓度, 则可以解出质量平衡方程组的数值解, 进而得到氨氰溶液中离子平衡浓度数值.

## 2 计算结果及讨论

### 2.1 计算结果

在进行计算的过程中, 配合物与金属离子的累计生成常数尽量选同一离子强度或相近值, 选用的有关数据列于表 2 中. 由于氨氰溶液中各离子浓度都很小, 可以认为是稀溶液, 在计算过程中以各离子浓度代替其活度进行计算.

一般在生产过程中添加的氰化物为氰化钠, 计算过程中氰根浓度用氰化钠浓度表示. 将表 2 的数据代入质量平衡方程组中. 根据实际生产过程中各离子可能的总浓度范围, 确定计算过程中各离子总浓度变化范围及条件为: (1) 铜总浓度变化,  $[\text{Cu}] = 0.5 \sim 5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{NH}_3] = 2 \text{ g/L}$ ,  $[\text{NaCN}] = 0.8 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 10.5$ ,  $E = -0.2 \text{ V}$ ; (2) 游离氨浓度变化,  $[\text{Cu}]_{\text{T}} = 1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{NH}_3] = 0.5 \sim 9 \text{ g/L}$ ,  $[\text{NaCN}] = 0.8 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 10.5$ ,  $E = -0.20 \text{ V}$ ; (3) 游离氰根浓度变化,  $[\text{Cu}]_{\text{T}} = 1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{NH}_3] = 2 \text{ g/L}$ ,  $[\text{NaCN}] = 0.3 \sim 1.2 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 10.5$ ,  $E = -0.20 \text{ V}$ ; (4) 氨氰溶液 pH 值变化,  $[\text{Cu}]_{\text{T}} = 1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{NH}_3] = 2 \text{ g/L}$ ,  $[\text{NaCN}] = 0.8 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 10.5$ ,  $E = -0.20 \text{ V}$ ; (5) 氨氰溶液电位变化,  $[\text{Cu}]_{\text{T}} = 1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{NH}_3] = 2 \text{ g/L}$ ,  $[\text{NaCN}] = 0.8 \text{ g/L}$ ,  $E = -0.5 \sim 0.3 \text{ V}$ . 在所有计算过程中取金离子总浓度为  $6 \text{ g/m}^3$ .

由上述给定的数据和计算条件可以求得氨氰溶液中一价铜离子  $\text{Cu}^+$  的氰配合物总浓度

$\sum_{k=2}^4 [\text{Cu}(\text{CN})_k]^{1-k}$ 、游离氰根浓度  $[\text{CN}^-]$  和游离氨浓度  $[\text{NH}_3]$  占该离子总浓度(如铜氰配合物中含铜占总铜  $[\text{Cu}]_T$ ) 百分数随各有关条件变化的曲线图,如图1~5所示(图中曲线分别表示铜氰配合物、游离氰根和游离氨所占百分数值)。

表2  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Au}^+$  与  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{OH}^-$  形成配合物的累计生成常数<sup>[3][4]</sup>

配位数	1	2	3	4	配合物
$\lg \beta_1$	4.15	7.65	10.54	12.67	$\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{NH}_3$
$\lg \beta_2$	5.93	10.58			$\text{Cu}^+$ 与 $\text{NH}_3$
$\lg \beta_3$		24.0	28.59	30.30	$\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{CN}^-$
$\lg \beta_4$	7.0	13.68	17.00	18.50	$\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{OH}^-$
$\lg \beta_m$		38.3			$\text{Au}^+$ 与 $\text{CN}^-$

2.2 结果讨论

由计算结果可知,氰化液中金离子几乎全部生成金氰配合物,一、二价铜( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$ )游离离子浓度极小,铜的配合物绝大部分是一价铜的氰配合物,铜氨配合物或铜羟基配合物几乎不存在.由图1~5结果可作以下分析。

2.2.1 氰化液中总铜浓度变化

氰化液中  $[\text{Cu}]_T$  变大时,一价铜的氰配合物及液离氨占各自离子总浓度的百分数值不变,而游离氰根占总氰浓度的百分数值则逐渐变小,说明有更多的氰根与增加的一价铜离子形成配合物而减小了游离氰根浓度。

2.2.2 游离氨浓度变化

当氨浓度变化时,一价铜的氰配合物、游离氨和游离氰根占各离子总浓度的百分数值不变,说明氨对

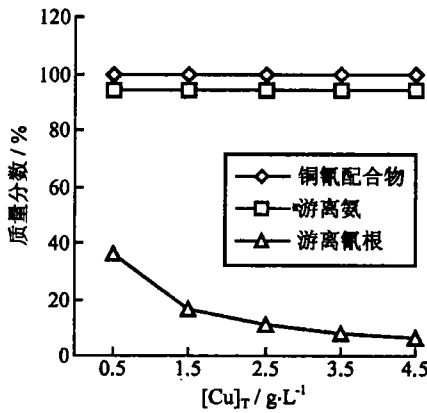


图1 总铜浓度变化对各组成影响

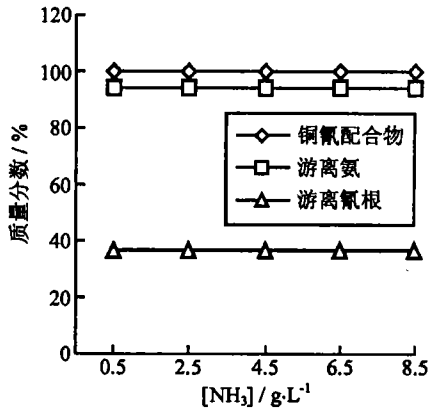


图2 氨浓度变化对各组成影响

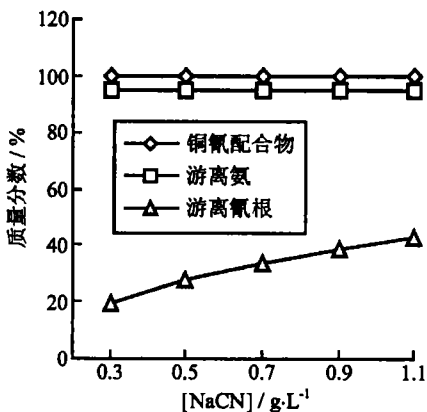


图3 氰根浓度变化对各组成影响

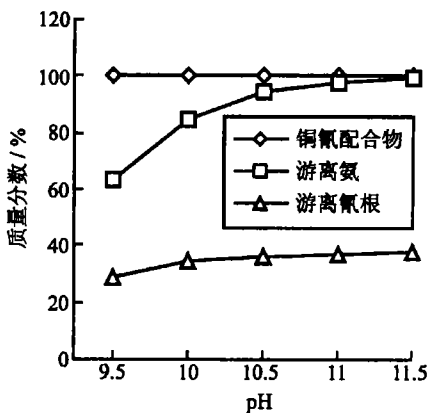


图4 pH值变化对各组成影响

氰化液中的离子配位平衡过程没有影响,即不能代替铜氰配合物中的氰根,不能使更多的氰根游离出来,从而增加游离氰根浓度来促进金的溶解。

### 2.2.3 游离氰根浓度变化

当游离氰根浓度变化时,一价铜的氰配合物和游离氨占各离子总浓度的百分数值不变,而游离氰根占总氰浓度的百分数值增大.说明由于一价铜与氰根强大的形成配合物能力,在铜浓度较低时,绝大部分铜离子转变为一价铜形成铜氰配合物,相比而言铜氨配合物的浓度可以忽略不计.当氰根浓度增大时,由于铜离子浓度有限,进一步形成配合物的可能性很小,此时也没有铜氨配合物中的氨配位体可以被替代,因而出现了铜氰配合物及游离氨所占各离子总浓度百分数值不变的情况.进一步的计算发现,只有当游离氰根浓度趋于极小时,一价铜氰配合物中含铜占总铜浓度的百分数才会发生急剧变化.

### 2.2.4 氰化液的 pH 值变化

当氰化液的pH值变大时,游离氨和游离氰根占各离子总浓度的百分数值变大,而铜氰配合物所占百分数值不变,即对溶液配合物的稳定性没有影响,仅是 $\text{NH}_3$ 与 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CN}^-$ 与 $\text{HCN}$ 之间的相互转变而已.

### 2.2.5 氰化液的电位发生变化

当氰化液的电位发生变化时,所分析的各离子的浓度与其总浓度的百分数值均不变,说明氰化液中的离子平衡没有变化.就游离的一、二价铜离子而言,随氰化液的电位发生变化时,游离的一、二价铜离子已经形成了铜氰配合物,游离的一、二价铜离子浓度相对而言数值极小,因而电位变化改变一、二价铜离子浓度的比值从而改变氰化液离子平衡的作用也就随之大大减小.

## 3 结论

通过对氰化液中 $\text{Cu-NH}_3\text{-CN-H}_2\text{O}$ 系影响离子平衡的因素进行分析,初步了解了当总铜浓度、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.结果表明,氰化液中铜的配合物绝大部分是一价铜 $\text{Cu}^+$ 的氰配合物,添加氨水等对配合物的存在形式不会改变,铜的氨配合物和羟基配合物几乎不存在,并且铜的主要离子组成形式并不随所讨论的影响因素的改变而发生变化.说明在用氨氰法处理含铜金矿时,氨不能取代铜氰配合物中的氰根.可能是氨化合物的催化机理促进了金的溶解,从而提高了金的浸出率.

### 参考文献:

- [1] 夏光祥,等.氨氰法从含铜矿石中提金研究与工业实践[J].黄金,1995,(7):26~27.
- [2] 夏光祥,等.氨浸法预处理含砷难浸金矿石的应用研究[J].黄金,1996,(10):28~33.
- [3] 钟竹前,梅光贵.湿法冶金过程[M].长沙:中南工业大学出版社,1988.42.
- [4] 印永嘉.大学化学手册[M].济南:山东科学技术出版社,1985.314~325.

## Analysis of Influence of Ammonia on Ionic Equilibrium in Cyanide Solution

LI Dun-fang

(The Faculty of Materials and Metallurgical Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Through analysis of mathematical model of ionic equilibrium concentrations in  $\text{Cu-NH}_3\text{-CN-H}_2\text{O}$  system in cyanide solution containing copper, the influence of factors on ionic equilibrium in cyanide solution was discussed, and the effect of ammonia on dissolution of gold in cyanide solution was initially analyzed in theory.

**Key word:** Ammonia; Cyanide Solution; Gold; Copper; ionic equilibrium

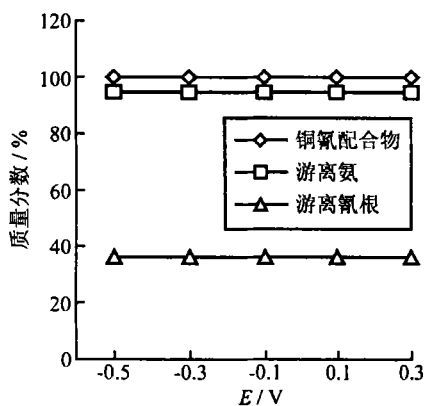


图5 电位变化对各组成影响