**碱性硫化物浸出含锑金精矿中金的动力学研究**

**doi**：10.3969/j.issn.1007-7545.2019.02.011

靳冉公1，路冰川2，王世福3，孙豪3

(1.北京矿冶科技集团有限公司，北京 100160；

2.招远市招金金合科技有限公司，山东 招远 265400；

3.甘肃招金贵金属冶炼有限公司，甘肃 临洮730500 )

**摘要**：分别在20~70 ℃、硫化钠浓度20~80 g/L范围内对含锑难冶炼金矿碱性湿法脱锑过程中金的浸出动力学进行研究。结果表明：在该范围内碱性硫化钠浸出锑金矿过程中，金的表观活化能*E*a=10.948 kJ/mol，表观活化能较小，表明在考察范围内，金浸出主要受反应物扩散过程控制；在碱性硫化钠浸金过程中，仅从表观速率来看该反应未达到平衡时，硫化钠在溶解金的反应中级数为3.07。

**关键词**：含锑金精矿；浸出动力学；表观活化能；反应级数

**中图分类号：TF811 文献标志码：A 文章编号：1007-7545（2019）11-0000-00**

**Study on Gold Leaching Kinetics from Sb-bearing Gold Concentrate with Alkaline Sulfide**

JIN Ran-gong1, LU Bing-chuan2, WANG Shi-fu3, SUN Hao3

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. Zhaojin Jinhe Technology Limited Co., Zhaoyuan 265400, Shandong, China;

3. Gansu Zhaojin Precious Metal Limited Co., Lintao 730500, Gansu, China）

**Abstract**：Leaching kinetics of gold from refractory antimony-bearing gold ores with alkaline sulfide under the condition of 20~70 ℃ and sodium sulphide concentration of 20~80 g/L was studied. The results show that apparent activation energy for gold leaching with sodium sulfide is *E*a=10.948 kJ/mol within the scope. Lower value of *E*a shows that gold leaching is controlled by diffusion of reactants. During gold leaching with sodium sulfide, when leaching reaction does not reach equilibrium only from perspective of apparent rate, reaction series of sodium sulfide in gold dissolution is 3.07.

**Key words**：Sb-bearing gold concentrate; leaching kinetics; apparent activation energy; reaction order

在我国西北地区以及俄罗斯部分地区发现含锑4%~12%、金40~70 g/t的金精矿。针对此种难处理矿物，北京矿冶科技集团将传统碱性湿法炼锑工艺与黄金冶炼工艺相结合，开发了碱性硫化物浸出—电积—焙烧—氰化的综合处理工艺，分别对矿物中金、锑进行回收，并进行了工业实践，取得了很好的效果[1-4]。但是在碱性硫化钠体系浸出含锑金精矿过程中，金难以避免地与锑伴随浸出，不利于金与锑的分离[5-6]。为更好地了解金在浸出过程中的行为，本文从动力学角度对其进行了相关研究。

**1 锑金矿浸出动力学模型的选择**

含锑精金矿与碱性硫化钠溶液反应属于液固反应，基本没有新的固相生成，反应产物为极易溶于水的硫代亚锑酸钠，可以将其看作在矿物颗粒表面的液固反应。因此可从颗粒缩小缩芯模型[7]研究其反应动力学，当反应分别为流体滞流膜扩散控制和化学反应控制时，动力学方程[8]分别为：

1-2/3*x*-(1-*x*)2/3=*kt* （1）

1-(1-*x*)1/3=*kt* （2）

式中各符号的含义见文献[8]。

在给定试验条件下，硫化钠浓度与金锑浸出速率之间表观反应级数可以通过Van’t Hoff提出的微分法计算得到：

ln *k*=*n*×ln *C*Na2S+ln Z （3）

其中，*k*为表观速率常数；Z为常数；*C*Na2S表示硫化钠浓度。

**收稿日期**：2019-06-04

**基金项目**：国家高技术研究发展计划（863计划）项目（2011AA06A104）；北京矿冶科技集团青年科技创新基金项目（QC-201727）

**作者简介**：靳冉公（1988-），男，山西大同人，硕士，工程师.

以ln *k*对ln *C*Na2S做图可得一直线，其斜率为反应级数*n*。

温度对浸出反应的影响由阿伦尼乌斯公式表示：

ln *k*=-*Ea*/*RT*+B

可由不同条件下的动力学方程求出表观速率常数进行直线拟合，从拟合直线斜率计算得到表观活化能*Ea*，并根据活化能的大小判断浸出反应的控制步骤。

浸出过程主要由以下阶段组成：溶剂分子向固体表面扩散；固相与溶剂发生化学反应生成易溶化合物；生成物离开界面向溶剂内扩散。其中最慢的阶段控制着反应速度。如果化学反应速度最慢，则认为反应受化学反应步骤控制，其特点是反应速度与温度成正比，且有较大的表观活化能（*Ea*>41.86 kJ/mol），而反应速度与搅拌强度关系不大。如果反应的扩散速度比化学反应速度慢得多，则认为受扩散步骤控制，此时反应温度系数较小且表观活化能较低（7.5~21 kJ/mol）[9]。

**2 锑金矿金浸出动力学试验研究**

浸出溶液均为分析纯化学试剂及去离子水配制。试验在电子控温磁力搅拌玻璃容器中进行。加入药剂和矿样后，再加入去离子水并加热到预定温度进行浸出，到取样时间后用蠕动泵将矿浆抽出待测样品，过滤后对溶液中金属含量进行检测。浸出均在液固比1︰1条件下进行。分别对原矿及浸出液中金的含量进行测定，然后进行金浸出率的计算。

**2.1 不同温度下金浸出曲线**

在液固比1︰1、硫化钠浓度240 g/L、氢氧化钠20 g/L的条件下，分别考察不同温度时金的浸出率，试验过结果见图1。



**图1 不同温度下金浸出曲线**

**Fig.1 Gold leaching curves at different temperatures**

将不同温度条件下的金浸出率分别采用式（1）和式（2）进行拟合，拟合结果如表1所示。对比表1不同模型的*R*2可知，金浸出主要受反应物扩散过程控制。

**表1 不同反应温度下控制模型拟合结果**

**Table 1 Fitting results of control model at different temperatures**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *T*/K | 化学反应控制模型 | 内扩散控制模型 |
| 拟合方程 | *R*2 | 拟合方程 | *R*2 |
| 293 | 1-(1-*x*)1/3=8.47×10-4*t*+9.87×10-4 | 0.916 53 | 1-2/3*x*-(1-*x*)2/3=3.23×10-5*t*-4.42×10-5 | 0.989 96 |
| 308 | 1-(1-*x*)1/3=1.41×10-3*t*+2.16×10-3 | 0.909 32 | 1-2/3*x*-(1-*x*)2/3=3.77×10-5*t*-4.19×10-5 | 0.991 35 |
| 323 | 1-(1-*x*)1/3=1.60×10-3*t*+2.41×10-3 | 0.921 00 | 1-2/3*x*-(1-*x*)2/3=5.19×10-5*t*-5.63×10-5 | 0.992 02 |
| 343 | 1-(1-*x*)1/3=1.72×10-3*t*+4.12×10-3 | 0.885 91 | 1-2/3*x*-(1-*x*)2/3=6.12×10-5*t*+1.05×10-5 | 0.981 03 |

**2.2 反应表观活化能的计算**

当其他条件都固定时，根据克兰克—金斯特林—布劳希特因方程以及Arrhenius公式：

1-2/3*x*-(1-*x*)2/3=*K*0exp(-*Ea*/*RT*)*t*

将上两边微分，并取对数得：

lnd[1-2*x*/3-(1-*x*)2/3]/d*t*=-*Ea*/*R*×*T*-1*+*ln *K*0

以1/*T*为横坐标、以lnd[1-2*x*/3-(1-*x*)2/3]/d*t*为纵坐标进行直线拟合，拟合结果如图2所示，拟合得到的直线方程为

*Y*=-1316.85651*X*-5.83571

因此，从该直线的斜率可以求得*Ea*=10.948 kJ/mol。



**图2 lnd[1-2*x*/3-(1-*x*)2/3]/d*t*~1/*T*拟合曲线**

**Fig.2 Fitting curve of lnd[1-2*x*/3-(1-*x*)2/3]/d*t*~1/*T***

**2.3 不同硫化钠浓度下金浸出曲线**

在液固比1︰1、浸出温度20 ℃、氢氧化钠20 g/L的条件下，分别对不同硫化钠浓度时金浸出率进行考察，金的浸出曲线见图3。采用式（1）对不同硫化钠浓度条件下金的浸出过程进行拟合，结果见表2。



**图3 不同硫化钠添加量下金浸出曲线**

**Fig.3 Gold leaching curves under different sodium sulfide concentrations**

**表2 不同硫化钠浓度下内扩散控制模型拟合**

**Table 2 Fitting results of conversion layer diffusion model at different Na2S concentrations**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硫化钠浓度/(g·L-1) | 内扩散控制模型拟合结果 | *R*2 |
| 20 | 1-2/3*x*-(1-*x*)2/3=5.1×10-7*t*-3.32×10-7 | 0.945 77 |
| 40 | 1-2/3*x*-(1-*x*)2/3=9.1×10-6*t*-1.43×10-5 | 0.969 45 |
| 60 | 1-2/3*x*-(1-*x*)2/3=2.3×10-5*t*-4×10-5 | 0.989 96 |
| 80 | 1-2/3*x*-(1-*x*)2/3=3.2×10-5*t*-4.42×10-5 | 0.989 96 |

**2.4 硫化钠在金浸出反应中的级数**

当其他条件固定时，就不同的初始硫化钠浓度而言，半经验方程式为：

1-2/3*x*-(1-*x*)2/3=*K*×(*C*Na2S)*a*×*t*

对上式两边微分，再取对数可得：

lnd[1-2*x*/3-(1-*x*)2/3]/d*t*=*a*×ln *C*Na2S+ln *K* （4）

因此，以ln *C*Na2S为横坐标、以lnd[1-2*x*/3-(1-*x*)2/3]/d*t*为纵坐标作出一条直线，该直线的斜率就是*a*的值。将表2的数据按照式（4）进行拟合，拟合结果如图4所示。得到的直线方程为

*Y*=3.06722*X*-10.04273

因此*a*=3.06722。即硫化钠浓度在浸出金过程中反应级数为3.07。



**图4 lnd[1-2*x*/3-(1-*x*)2/3]/d*t*~ln *C*Na2S拟合曲线**

**Fig.4 Fitting curve of lnd[1-2*x*/3-(1-*x*)2/3]/d*t*~ln *C*Na2S**

**3 结论**

1）在20~70 ℃范围内，碱性硫化锑浸出锑金矿过程中金的表观活化能*Ea*=10.948 kJ/mol，金浸出主要受反应物扩散过程控制。

2）在20~80 g/L范围内，硫化钠浓度在溶解金的反应中级数为3.07。

**参考文献**

[1] 张大伟，王云，靳冉公，等. 碱性硫化钠浸出含锑金精矿的试验与工业实践[J]. 有色金属（冶炼部分），2017（9）：1-4.

[2] 靳冉公，王云，李云，等. 碱性硫化钠浸出含锑金精矿过程中金锑行为[J]. 有色金属（冶炼部分），2014（7）：38-41.

[3] 常耀超，王云，王云，等. 含砷、锑难处理金精矿提金工艺研究[J]. 有色金属（冶炼部分），2011（10）：31-33.

[4] 张立征，靳冉公，戚兴传，等. 含锑金精矿的硫化钠碱性浸出液中锑电积试验[J]. 有色金属（冶炼部分），2015（10）：22-24.

[5] 朱国才，方兆衍，陈家镛. 多硫化物浸出含金硫化矿的研究[J]. 贵金属，1994，15（2）：26-30.

[6] 朱国才. 多硫化物及硫代硫酸盐浸出金体系研究[D]. 北京：中国科学院化工冶金研究所，1993.

[7] 赵瑞荣. 锑冶金物理化学[M]. 长沙：中南大学出版社，2003：135-136.

[8] 白猛，郑雅杰，刘万宇，等. 硫化砷渣的碱性浸出及浸出动力学[J]. 中南大学学报(自然科学版)，2008，39（2）：268-272.

[9] 李洪贵. 冶金原理[M]. 北京：科学出版社，2005：157-159.