

基于 QCM-D 技术的氰化浸金速率影响规律研究^①

汤亦婧, 朱阳戈, 赵志强, 罗思岗, 胡志凯, 赵杰, 张晓亮

(矿冶科技集团有限公司 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628)

摘要: 采用耗散型石英晶体微天平(QCM-D)实时监测浸金反应过程的微观质量变化,研究了氰化浸金速率的变化规律。结果表明:氰根离子质量浓度 55.2 mg/L 时,将体系内溶解氧质量浓度从 1.5 mg/L 提高至 8.5 mg/L,浸金速率可从 430.9 ng/(cm²·min) 提升至 514.8 ng/(cm²·min),提高了 19.5%;溶解氧质量浓度 8.5 mg/L 时,将氰根离子质量浓度从 22.6 mg/L 提高至 55.2 mg/L,浸金速率可从 60.1 ng/(cm²·min) 提升至 514.8 ng/(cm²·min),提高了 7.6 倍。浸金速率与氰根离子质量浓度和溶解氧质量浓度的比值(c_{CN^-}/c_{O_2})相关,室温下 $c_{CN^-}/c_{O_2} \approx 6$ 时,浸金速率较快。

关键词: 氰化浸出; 反应速率; 溶解氧; 石英晶体微天平; 金矿; 浸金

中图分类号: TF111

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2025.01.022

文章编号: 0253-6099(2025)01-0118-05

Change Rule of Gold Leaching Rate in Cyanide Solution Based on QCM-D Technology

TANG Yijing, ZHU Yangge, ZHAO Zhiqiang, LUO Sigang, HU Zhikai, ZHAO Jie, ZHANG Xiaoliang

(BGRIMM Technology Group, State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China)

Abstract: Quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D) was used to monitor the micro-mass change during the gold leaching process for exploring the variation of gold leaching rate in cyanide solution. It is found that with a cyanide ion concentration of 55.2 mg/L and the dissolved oxygen concentration in the system increased from 1.5 mg/L to 8.5 mg/L, the leaching rate of gold can be increased from 430.9 ng/(cm²·min) to 514.8 ng/(cm²·min), up 19.5%; with the dissolved oxygen at the mass concentration of 8.5 mg/L, an increase in the cyanide ion concentration from 22.6 mg/L to 55.2 mg/L can lead to the gold leaching rate up to 514.8 ng/(cm²·min) from 60.1 ng/(cm²·min), presenting a 7.6-fold improvement. It is concluded that the gold-leaching rate has something to do with the ratio of cyanide ion concentration to dissolved oxygen concentration (c_{CN^-}/c_{O_2}). The gold leaching rate is higher with $c_{CN^-}/c_{O_2} \approx 6$ at the room temperature.

Key words: cyanide leaching; reaction rate; dissolved oxygen; quartz crystal microbalance (QCM); gold ore; gold leaching

氰化浸出是从细粒金矿石中提取金、银的主要方法^[1],它具有工艺成熟、提取率高、对矿石适应性强等优点^[2]。自 1889 年新西兰科鲁恩矿建成了世界上第一座氰化提金厂至今,氰化提金已有 100 多年的历史^[3]。氰化浸金的机理主要包括氧论、氢论、过氧化氢论、氰论和腐蚀论,通过大量试验和实践验证,氧论、过氧化氢论和腐蚀论被大多数研究者认同。腐蚀论认为金在氰化物溶液中的溶解是一个电化学腐蚀过程^[4],溶解时金表面的阳极和阴极两部分构成短路^[5],

金在阳极给出电子并形成金氰配合物,氧气在阴极被还原成过氧化氢,生成金氰配合物的速率主要取决于氰根离子和氧的浓度^[6]。

耗散型石英晶体微天平(quartz crystal microbalance with dissipation, QCM-D)是 20 世纪 60 年代初发展起来的一种非常灵敏的质量检测仪器,其测量精确度可达纳克级^[7],理论上可以测到的质量变化相当于单分子层或原子层的几分之一,已被广泛应用于化学、生物、医学和表面科学等领域。QCM-D 在研究金属溶解机理,尤其

① 收稿日期: 2024-08-14

基金项目: 中国和乌兹别克斯坦政府间联合研发项目(2022YFE0126700)

作者简介: 汤亦婧(1995—),女,黑龙江大庆人,硕士,工程师,主要从事有色、稀贵金属选矿工艺及药剂研发工作。E-mail: tangyijing@bgrimm.com

是在产物可溶的金属阳极溶解方面也有较多应用,主要集中在研究金属薄膜溶解速度与介质 pH 值、浓度等因素对反应速度的影响规律以及电极过程机理等方面^[8]。

本文利用 QCM-D 对浸金反应过程的微观质量变化进行实时监测,获得氰化浸金过程中石英晶体谐振器表面质量随时间的变化规律,研究溶解氧及氰根离子浓度对氰化浸金速率的影响规律。

1 试验设备及试验方法

1.1 试验设备及试剂

试验用 QCM-D 为瑞典百欧林公司的 QSence E4 型石英晶体微天平,它主要由石英晶体谐振器、样品平台、流动池、蠕动泵、驱动电路以及控制软件等工作单元组成^[9]。QCM-D 是基于石英晶体压电效应发展起来的一种测量仪器^[10],根据其共振频率变化(Δf)和能量耗散因子变化(ΔD)可以精确测量出石英晶体谐振器表面物质纳克级的质量变化情况。石英晶体芯片是 QCM-D 的核心部件,可以根据需求在其工作电极上涂镀不同的待测物质。本次试验的待测物质为厚度 10 nm、直径 10 mm 的金镀层。

其他试验设备包括美国哈希公司 HQ-30D 型溶解氧测试仪、雷磁 PHB-4 型 pH 计。试验试剂为工业级氰化钠、分析纯级氢氧化钠、氮气等。

1.2 试验方法

配制不同氰根离子质量浓度及溶解氧质量浓度的试验溶液,通过蠕动泵将溶液泵入液体池,经过石英晶体芯片表面发生反应后再从出液口泵出。谐振器表面发生反应时,会输出共振频率变化(Δf)和能量耗散因子变化(ΔD)的电信号,经过计算机模拟和计算后分别输出两者随时间的变化曲线,从而判断吸附层性质并计算得到谐振器的质量改变量(Δm)随时间的变化。

根据 Sauerbrey 公式,当吸附层为刚性吸附时,即吸附层厚度较薄且均匀,溶剂黏弹性不变($\Delta D \leq 5.0 \times 10^{-6}$)^[11],可推导出谐振器的频率改变量 Δf 与谐振器的质量改变量(Δm)满足线性关系^[12]:

$$\Delta m = -\frac{c}{n} \Delta f \quad (1)$$

式中: c 为常数, $c = 17.8 \text{ ng}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Hz})$; n 为谐波数,本文取 $n = 1$ 。

2 结果与讨论

2.1 氰化浸金速率的影响因素分析

金的氰化浸出过程是在固、液、气三个界面进行的

多相化学反应,反应步骤包括:① 反应物氰根离子和溶解氧由溶液内部向矿粒表面及裂隙中扩散;② 金表面发生氧化还原反应;③ 反应生成物从金表面脱离向溶液转移。

金在含氧氰化物溶液中的电化学溶解过程见图 1。

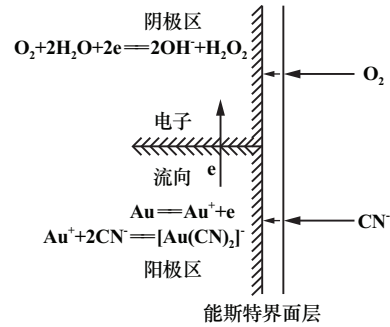
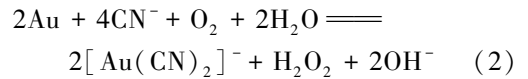


图 1 金在含氧氰化物溶液中的电化学溶解过程

Fig. 1 Electrochemical dissolution process of gold in oxygen-containing cyanide solution

浸金反应的总反应为:



依据 Fick 定律,可得:

$$v_{\text{O}_2} = \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} S_1 (c_{\text{O}_2} - c_{\text{O}_2}^0) \quad (3)$$

$$v_{\text{CN}^-} = \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta} S_2 (c_{\text{CN}^-} - c_{\text{CN}^-}^0) \quad (4)$$

式中: v_{O_2} 和 v_{CN^-} 分别为 O_2 和 CN^- 的扩散速度, mol/s ; D_{O_2} 和 D_{CN^-} 分别为 O_2 和 CN^- 的扩散系数, cm^2/s ; c_{O_2} 和 c_{CN^-} 分别为溶液内部 O_2 和 CN^- 浓度, mol/mL ; $c_{\text{O}_2}^0$ 和 $c_{\text{CN}^-}^0$ 分别为金表面上 O_2 和 CN^- 浓度, mol/mL ; S_1 和 S_2 分别为发生阴极和阳极反应的表面积, cm^2 ; δ 为界面层厚度, cm 。

金属表面的化学反应速度很快,金的浸出速度主要取决于溶液中 O_2 和 CN^- 的扩散速度, O_2 和 CN^- 扩散到金表面时会立刻发生反应而被完全消耗,所以可认为金表面的 O_2 和 CN^- 浓度为 0,即 $c_{\text{O}_2}^0 = c_{\text{CN}^-}^0 = 0$,则式(3)~(4)可简化为:

$$v_{\text{O}_2} = \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} S_1 c_{\text{O}_2} \quad (5)$$

$$v_{\text{CN}^-} = \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta} S_2 c_{\text{CN}^-} \quad (6)$$

由以上分析可得,金的浸出速度 v_{Au} 是消耗氧速度的 2 倍,是消耗氰化物速度的 0.5 倍,可得:

$$v_{\text{Au}} = 2v_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}v_{\text{CN}^-} = 2 \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} S_1 c_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta} S_2 c_{\text{CN}^-} \quad (7)$$

与液相接触的金属总表面积 S 为: $S = S_1 + S_2$, 代入式(7), 可得:

$$v_{\text{Au}} = \frac{2SD_{\text{CN}^-}D_{\text{O}_2}c_{\text{CN}^-}c_{\text{O}_2}}{\delta D_{\text{CN}^-}c_{\text{CN}^-} + 4\delta D_{\text{O}_2}c_{\text{O}_2}} \quad (8)$$

氰根离子浓度很低时, 式(8)中分母的前一项可忽略不计, 可得:

$$v_{\text{Au}} = \frac{S}{2\delta} D_{\text{CN}^-}c_{\text{CN}^-} = K_1c_{\text{CN}^-} \quad (9)$$

溶解氧浓度很低时, 式(8)中分母的最后一项可忽略不计, 可得:

$$v_{\text{Au}} = \frac{2S}{\delta} D_{\text{O}_2}c_{\text{O}_2} = K_2c_{\text{O}_2} \quad (10)$$

式中 K_1 和 K_2 均为常数。

由式(9)和式(10)可知, 溶液中氰根离子浓度很低时, 金浸出速度仅与溶液中 CN^- 浓度有关; 溶液中溶解氧浓度较低时, 金浸出速度仅与溶液中 O_2 浓度有关。

联立式(9)和式(10)可求得氰化物和溶解氧处于最佳浓度时的配比为:

$$\frac{c_{\text{CN}^-}}{c_{\text{O}_2}} = \frac{4D_{\text{O}_2}}{D_{\text{CN}^-}} \quad (11)$$

在 25 °C 室温下 $D_{\text{O}_2}/D_{\text{CN}^-}$ 平均值约为 1.5, 由此可推出 $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{O}_2} \approx 6$ 时可达金的极限溶解速度。

2.2 QCM-D 试验测定

为验证上述氰化浸金速率的影响因素分析结果, 利用 QCM-D 对不同氰根离子浓度和溶解氧浓度条件下浸金反应过程的微观质量变化过程进行实时测定。采用氢氧化钠调节超纯水的 pH 值至 11, 作为背景溶液, 并以此配制不同溶解氧质量浓度和 CN^- 质量浓度的浸出剂溶液, 反应均在 25 °C 室温条件下进行。首先以 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的流速泵入超纯水, 待系统 Δf 稳定后(波动小于 1 Hz), 泵入 pH=11 的背景溶液, 待系统 Δf 再次稳定后再泵入待测溶液。

2.2.1 溶解氧质量浓度对浸金速率的影响

以氰化钠配制 CN^- 质量浓度 55.2 mg/L 的浸出剂溶液, 测得溶液的溶解氧质量浓度为 8.5 mg/L, 另外通过鼓入氮气的方法吹脱溶液中的溶解氧, 得到溶解氧质量浓度 1.5 mg/L 的低氧溶液, 进行不同溶解氧质量浓度条件下的 QCM-D 试验, 得到谐振器的频率改变量 (Δf) 及能量耗散改变量 (ΔD) 随时间的变化曲线, 如图 2 所示。由图 2 可知, 向系统中通入浸出剂溶液后(从 a 处开始), Δf 立即呈与时间正相关的线性关系上升, 说明浸出剂与谐振器表面的金发生了化学反应;

$\Delta D < 2.0 \times 10^{-6}$, 表明谐振器表面发生的能量耗散改变量较小, 可认为产生的为刚性吸附。待反应稳定后, 开始向系统通入超纯水进行冲洗(从 b 处开始), Δf 上升速度逐渐减缓, 之后稳定在某一值, 说明浸出剂与谐振器表面的金发生的反应是不可逆的; ΔD 先突减后逐渐恢复至初始状态, 说明冲洗过程中谐振器表面的药剂和生成的其他物质等被冲走, 表面性质产生了变化, 待冲洗完杂质后, 谐振器又回到了反应前的状态, 反应前后谐振器表面性质变化不大。

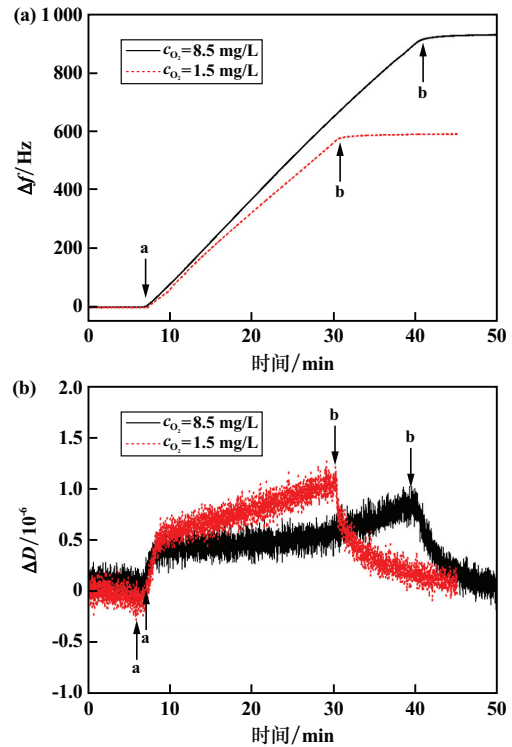


图2 不同溶解氧质量浓度下石英晶体谐振器 Δf 和 ΔD 随时间的变化

Fig. 2 Changes of Δf and ΔD of quartz crystal resonator with time at different dissolved oxygen concentrations

由于金镀层在谐振器表面产生的吸附为刚性吸附, 满足 Sauerbrey 公式(式(1)), 谐振器质量改变量与频率改变量呈线性关系, 由此可计算得到谐振器质量改变量随时间的变化曲线, 见图 3。从 0 至 a 处为向系统泵入超纯水和背景溶液的阶段, 谐振器表面质量未发生改变; 从 a 处开始, 泵入浸出剂使得谐振器表面质量立即下降, 且与时间呈负相关的线性关系, 说明谐振器表面发生了匀速的化学反应, 金镀层上的金被浸出剂溶解导致谐振器表面质量下降; 从 b 处开始通入超纯水进行冲洗, 谐振器表面的杂质被冲走, 产生缓慢的质量下降, 冲洗完成后质量趋于稳定。溶解氧质量浓度高的试验组 Δm 下降速度更快, 说明反应进行的速度较快。

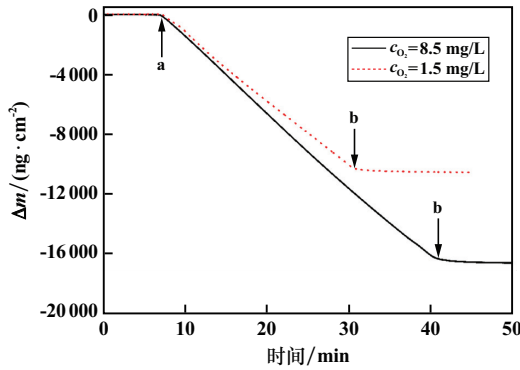


图 3 不同溶解氧质量浓度下石英晶体谐振器表面质量随时间的变化

Fig.3 Changes of mass on surface of quartz crystal resonator with time at different dissolved oxygen concentrations

2.2.2 氰根离子质量浓度对浸金速率的影响

采用氰化钠配制 CN⁻ 质量浓度分别为 55.2 mg/L 和 22.6 mg/L 的浸出剂溶液, 经溶氧仪测得溶液的溶解氧质量浓度为 8.5 mg/L, 进行不同氰根离子质量浓度条件下的试验, 得到谐振器的频率改变量 (Δf) 及能量耗散改变量 (ΔD) 随时间的变化曲线, 结果如图 4 所示。分析过程同上。系统的 $\Delta D < 2.0 \times 10^{-6}$, 说明谐振器表面产生的是刚性吸附。

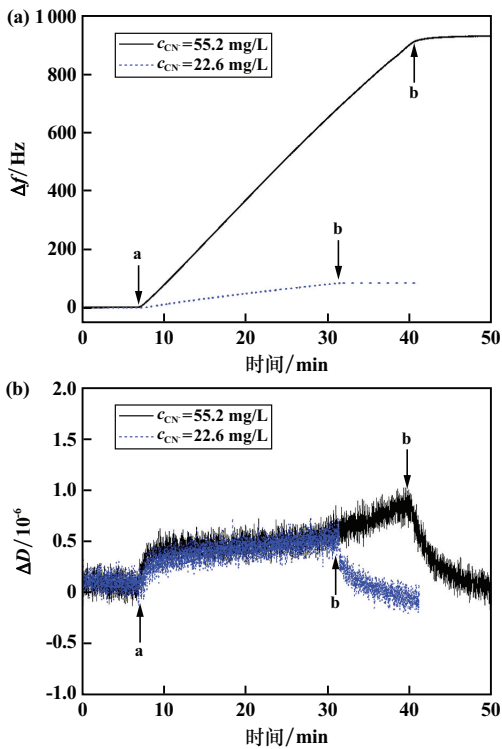


图 4 不同氰根离子质量浓度下石英晶体谐振器 Δf 和 ΔD 随时间的变化

Fig.4 Changes of Δf and ΔD of quartz crystal resonator with time at different cyanide ion concentrations

依据 Sauerbrey 公式计算得到谐振器的质量改变量随时间的变化曲线如图 5 所示。从 a 处开始向系统泵入不同氰根离子质量浓度的浸出剂溶液, 谐振器表面质量迅速发生变化, 呈与时间线性相关的下降趋势, 说明泵入系统的浸出剂与谐振器表面金镀层的金发生了化学反应被溶解, 谐振器表面质量减少, 其中氰根离子质量浓度较高的试验组质量下降更迅速, 说明浸金速度更快。

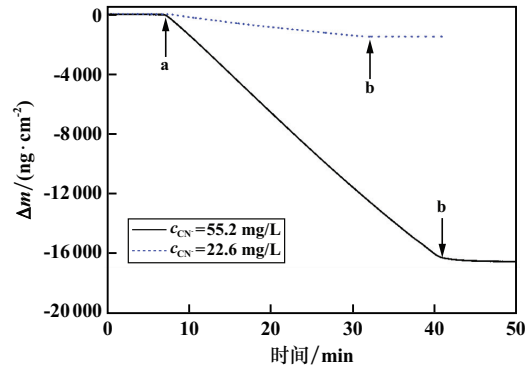


图 5 不同氰根离子质量浓度下石英晶体谐振器表面质量随时间的变化

Fig.5 Changes of mass on surface of quartz crystal resonators with time at different cyanide ion concentrations

2.3 基于 QCM-D 试验的氰化浸金影响规律分析

根据 QCM-D 试验得到的石英晶体谐振器表面质量随时间变化曲线, 通入浸出剂溶液的阶段 (从 a 处至 b 处), Δm 与时间呈线性关系, 其斜率即为浸金速率, 计算结果见表 1。结果表明, 体系中氰根离子浓度足量但溶解氧浓度较低时, 金的浸出速率仅与溶解氧浓度相关, 将溶解氧质量浓度从 1.5 mg/L 提升至 8.5 mg/L, 金的浸出速率从 430.9 ng/(cm²·min) 提高到 514.8 ng/(cm²·min), 提高了 19.5%; 体系中溶解氧浓度足量但氰根离子质量浓度较低时, 金的浸出速率仅与氰根离子质量浓度相关, 将氰根离子质量浓度从 22.6 mg/L 提升至 55.2 mg/L, 金的浸出速率可从 60.1 ng/(cm²·min) 提升至 514.8 ng/(cm²·min), 提高了 7.6 倍; 浸金速率同样与 c_{CN^-}/c_{O_2} 相关, 室温下, $c_{CN^-}/c_{O_2} \approx 6$ 时, 金的浸出速率较快, 这与氰化浸金速率的影响因素分析结果一致。

表 1 浸金速率计算结果

Table 1 Calculation results of gold leaching rate

编号	$c_{CN^-}/$ (mg·L ⁻¹)	$c_{O_2}/$ (mg·L ⁻¹)	浸金速率/ [(ng/(cm ² ·min) ⁻¹]	c_{CN^-}/c_{O_2}
1	55.2	1.5	430.9	36.8
2	55.2	8.5	514.8	6.5
3	22.6	8.5	60.1	2.7

3 结论

1) 氰化浸金速率的影响因素分析结果表明, 氰化浸金体系内的氰根离子浓度与溶解氧浓度是影响金溶解速率的关键因素, 溶液中氰根离子浓度较低时, 金的浸出速度仅与溶液中的 CN^- 浓度有关; 溶液中溶解氧浓度较低时, 金的浸出速度仅与溶液中的 O_2 浓度有关。25 °C 室温下, $c_{CN^-}/c_{O_2} \approx 6$ 时可达到金的极限溶解速率。

2) 利用石英晶体微天平对氰化浸金反应过程进行实时监测, 结果表明: 室温、氰根离子质量浓度 55.2 mg/L 条件下, 将体系内溶解氧质量浓度从 1.5 mg/L 提升至 8.5 mg/L, 金浸出速率可从 430.9 ng/($cm^2 \cdot min$) 提升至 514.8 ng/($cm^2 \cdot min$), 提高了 19.5%; 溶解氧质量浓度 8.5 mg/L 条件下, 将氰根离子质量浓度从 22.6 mg/L 提升至 55.2 mg/L, 金浸出速率可从 60.1 ng/($cm^2 \cdot min$) 提升至 514.8 ng/($cm^2 \cdot min$), 提高了 7.6 倍。

3) $c_{CN^-}/c_{O_2} \approx 6$ 时, 金浸出速率较快, 验证了氰化浸金速率的影响因素分析结果。

参考文献 (References):

- [1] 孙传尧. 选矿工程师手册(第4册)[M]. 北京:冶金工业出版社, 2015.
SUN Chuanyao. Handbook for mineral processing engineers (the 4th volume)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015.
- [2] 李光胜, 吴金甜, 徐超, 等. 新催化体系硫代硫酸盐法提金[J]. 矿冶工程, 2024, 44(3):100-105.
LI Guangsheng, WU Jintian, XU Chao, et al. Gold extraction by thiosulphate leaching in new catalytic system[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(3):100-105.
- [3] 张锦瑞. 提金技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 2013.
ZHANG Jinrui. Gold extraction technique[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.
- [4] 陈利娟, 李骞, 杨永斌, 等. 金氰化溶解过程的电化学行为及形貌特征[J]. 矿冶工程, 2021, 41(4):88-92.
CHEN Lijuan, LI Qian, YANG Yongbin, et al. Electrochemical performance and morphology of gold dissolved in cyanide solution[J]. Metallurgical Engineering, 2021, 41(4):88-92.
- [5] 姜涛, 杨永斌. 催化浸金电化学基础与技术[M]. 长沙:中南大学出版社, 2011.
JIANG Tao, YANG Yongbin. Electrochemistry and technology of catalytic leaching of gold[M]. Changsha: Central South University Press, 2011.
- [6] 张太雄, 崔丙贵, 张津铭, 等. 氰化提金工艺中溶解氧的重要性及常见问题分析探讨[J]. 黄金, 2017, 38(7):53-55.
ZHANG Taixiong, CUI Binggui, ZHANG Jiming, et al. Importance of dissolved oxygen in cyanidation gold extraction process and analysis of commonly seen problems[J]. Gold, 2017, 38(7):53-55.
- [7] 侯英, 谢冬冬, 黄贵臣, 等. QCM-D 研究油酸钠浮选体系浮选药剂与磁铁矿的吸附机理[J]. 中国矿业大学学报, 2019, 48(4):889-894.
HOU Ying, XIE Dongdong, HUANG Guichen, et al. Study of adsorption mechanism between flotation reagents and magnetite in sodium oleate flotation system using QCM-D[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2019, 48(4):889-894.
- [8] 汪川, 王振尧, 柯伟. 石英晶体微天平工作原理及其在腐蚀研究中的应用与进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008(5):367-371.
WANG Chuan, WANG Zhenyao, KE Wei. Application of quartz crystal microbalance (QCM) and advancement in corrosion research[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008(5):367-371.
- [9] 任爱军, 孙传尧, 朱阳戈. 磷酸酯淀粉在赤铁矿阳离子反浮选脱硅中的抑制作用及 QCM-D 吸附研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(4):99-104.
REN Aijun, SUN Chuanyao, ZHU Yangge. Depression and QCM-D adsorption study of phosphate ester starch in the reverse flotation of quartz from hematite with cationic collector[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(4):99-104.
- [10] 张璐, 庞林江, 陆国权, 等. QCM 传感器的应用研究进展[J]. 传感器与微系统, 2023, 42(4):5-9.
ZHANG Lu, PANG Linjiang, LU Guoquan, et al. Application research progress of QCM sensor[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2023, 42(4):5-9.
- [11] 寇珏, 郭玉, 孙体昌, 等. 2 种阴离子捕收剂在石英表面的吸附机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(11):4005-4014.
KOU Jue, GUO Yu, SUN Tichang, et al. Adsorption mechanism of two different anionic collectors on quartz surface[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2015, 46(11):4005-4014.
- [12] 郭玉, 寇珏, 孙体昌, 等. 十二烷基磺酸钠和月桂酸在石英表面的吸附机理研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(2):50-54.
GUO Yu, KOU Jue, SUN Tichang, et al. Adsorption mechanism of sodium dodecyl sulfate and lauric acid on quartz by QCM-D[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(2):50-54.
- 引用本文: 汤亦婧, 朱阳戈, 赵志强, 等. 基于 QCM-D 技术的氰化浸金速率影响规律研究[J]. 矿冶工程, 2025, 45(1):118-122.
TANG Yijing, ZHU Yangge, ZHAO Zhiqiang, et al. Change rule of gold leaching rate in cyanide solution based on QCM-D technology[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025, 45(1):118-122.