

硫代硫酸盐浸金工艺研究进展

王 玉,詹伟泉,贾菲菲,宋少先

(武汉理工大学 资源与环境工程学院,湖北 武汉 430070)

摘要:综述了铜氨硫代硫酸盐浸金机制,介绍了矿石预处理及体系中铜、氨、硫代硫酸盐等组分、体系 pH、温度、氧气氛等条件对浸出的影响,以及提高金浸出率和浸出稳定性的强化方法、作用机制,指出硫代硫酸盐浸金体系存在的问题及改进方向。

关键词:硫代硫酸盐;金;浸出;机制;进展

中图分类号:TF803 .21;TF831

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2020)06-0451-08

DOI:10 .13355/j .cnki .sfyj .2020 .06 .001

含有硫砷化合物的金矿石或碳质型金矿石因矿物组成复杂导致金浸出率较低^[1-3]。目前,金的主流氰化浸出工艺对难处理矿石浸出效果不佳,且氰化物有剧毒,对环境有污染,不能满足现阶段绿色环保发展理念^[4]。硫代硫酸盐浸出工艺对环境友好,对金矿石浸出效果较好,对含碳、砷等难处理金矿石的浸出速度快、成本低且简单方便,被认为可替代氰化浸出工艺^[5-7]。

较为成熟的硫代硫酸盐浸金体系为铜氨(Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻)体系,整个浸金过程主要包括金氧化溶解和铜还原催化部分。铜氨体系虽然对金有较快的浸出速率、较高的浸出率,但因体系不稳定,限制了其大规模工业应用;此外,矿石组分复杂也对此工艺产生了较大影响。近年来,通过预处理改善矿石组分、研制稳定体系添加剂等方面有较多研究^[8-10]。从矿石预处理、浸出影响因素、体系稳定条件等方面介绍了硫代硫酸盐浸金工艺研究现状,以期为此工艺的广泛应用提供技术支持。

1 硫代硫酸盐浸金机制

铜氨体系的浸金机制有 2 种说法,如图 1 所示。

收稿日期:2020-04-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51704212,51974216,51704220);湖北省自然科学基金资助项目(2019CFB536)。

第一作者简介:王玉(1997—),女,硕士研究生,主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介:贾菲菲(1986—),女,博士,副教授,主要研究方向为湿法冶金。E-mail:feifeijia@whut.edu.cn。

网络出版时间:2020-11-23

网络出版地址:https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3012.TF.20201122.1829.001.html

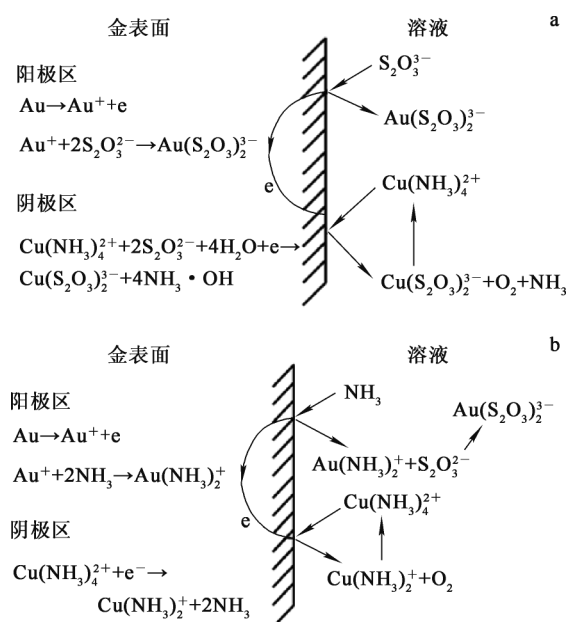
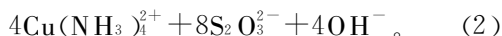
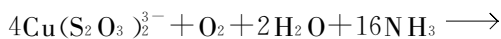
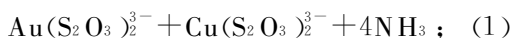
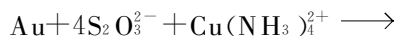


图 1 硫代硫酸盐的浸金机制

Au⁺在阳极区直接与溶液中的S₂O₃²⁻结合形成Au(S₂O₃)₂³⁻,Cu(NH₃)₄²⁺在阴极区被还原成Cu(S₂O₃)₂³⁻^[11-12]。在阳极区,存在Au⁺首先与NH₃形成Au(NH₃)₂⁺的中间过程;在阴极区,

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 得到电子后被还原成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, 接着再与溶液中的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 形成 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ [13-14], 而后与溶液中氧反应生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 实现铜的催化作用, 即二价铜离子与一价铜离子相互转化。当然, 具体反应依赖于体系中各组分浓度。

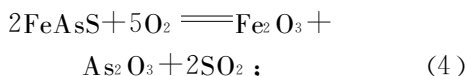
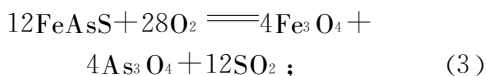


2 矿石预处理

矿石预处理是去除矿石中砷、锑等杂质成分, 主要利用物理、化学方法破坏杂质矿物晶格结构或使杂质氧化, 改变理化性能, 暴露出更多被包裹的金, 提高浸金率。常用预处理方法有焙烧氧化、加压氧化、生物氧化和化学氧化。

2.1 焙烧氧化

焙烧氧化法应用的较早, 对含高砷、高硫、高碳难浸金矿石有较好处理效果 [15-17]。高温下, 金矿石经焙烧, 其中的碳、硫、砷等组分与氧气发生氧化反应被解离, 暴露出更多的金。金一般被毒砂及黄铁矿包覆, 具体化学过程见式(3)~(6) [18]。焙烧能有效去除矿石中的杂质硫, 砷、锑硫化矿物会呈气态挥发, 碳质矿物因燃烧失去劫金能力。但焙烧温度升至 700 °C 时, 砷与金会形成熔点较低的砷金合金, 其挥发易造成金大量损失。为避免金的挥发损失, 可以采用两段焙烧法处理金矿石, 即一段在 500 °C 弱氧化条件下脱砷, 二段在 700 °C 氧化条件下脱硫脱碳, 使金得到解离 [19]。

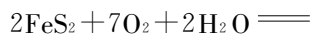
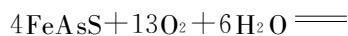


除两段焙烧外, 固化焙烧及微波焙烧也是基于传统焙烧而逐渐发展起来的。其中, 固化焙烧即利用钙盐、镁盐等物质与金作用, 固化焙烧过程中产生的 SO_2 等有毒硫化物气体, 降低环境污染。利用 CaCO_3 热分解产生的 CaO 吸收硫化物气体, 但过量 CaCO_3 会产生大量固体, 覆盖在金表面, 抑制金的浸出 [20]。微波具有选择性加热特性, 可实现砷硫等矿物的快速加热而分解, 然后与空气中的氧反

应, 从而使包裹金暴露出来 [21]。

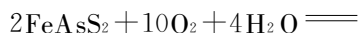
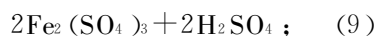
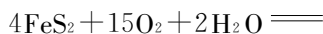
2.2 加压氧化

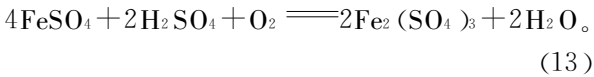
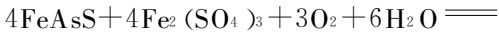
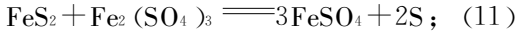
加压氧化法即通过升高温度、增加压强等方式, 促使砷、硫等杂质矿物发生氧化分解, 使金解离。根据体系中存在介质的不同, 一般可分为酸性加压氧化和碱性加压氧化 [22-23]。其中, 碱性热压适合处理碳酸盐含量高而硫化物含量低的金矿石; 酸性介质主要为硫酸。加压氧化反应见式(7)~(8) [24-25]。加压氧化对砷的固化具有独特优势。酸性加压氧化过程中, 砷被氧化为砷酸盐, 最终与体系中的铁离子结合形成非结晶型砷酸铁化合物 ($\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 但这种低温下形成的化合物并不稳定。酸性热压条件下形成的结晶性矿物臭葱石 ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 较稳定, 能够在较广范围内长期存在, 相比其他固砷方式具有更大优越性 [26-27]。



2.3 生物氧化

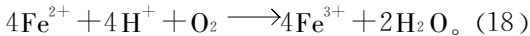
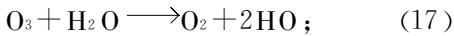
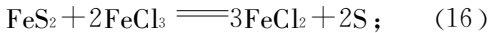
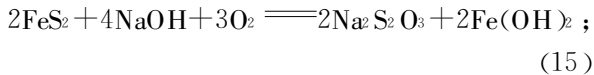
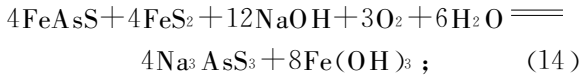
利用化能自养型嗜酸微生物腐蚀杂质矿物, 可以有效提高金浸出率。常用细菌主要为氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等嗜中温细菌, 生长温度 30~45 °C; 硫化芽孢杆菌等中等嗜热细菌, 生长温度 45~55 °C; 叶琉球菌、叶琉球古细菌等高温嗜热细菌, 生长温度 60~85 °C [28]。通常, 细菌会优先腐蚀金硫化矿物晶体边界和缺陷处, 并优先腐蚀金聚集区, 这种相对选择性腐蚀造成金矿石表面疏松多孔, 使接触面积增大 [29]; 同时, 细菌分泌的胶体状态的菌液能有效黏附在有机碳表面, 使碳质物失去劫金能力。生物氧化作用一般分为直接、间接和联合作用 3 种。直接作用指细菌直接附着在矿物表面, 利用新陈代谢直接与矿石中的硫化物发生反应, 见反应式(9)~(10) [30]; 间接作用是细菌分泌具有强氧化性的物质 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 H_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 H_2SO_4 将矿物氧化分解, 见反应式(11)~(13) [18, 31]; 联合作用则是生物氧化中的直接和间接作用共同作用于矿物表面。





2.4 化学氧化

化学氧化法是利用强氧化剂氧化溶解矿石中的硫、碳等杂质矿物,同时去除金表面钝化层。常用氧化剂有氢氧化钠、硝酸、氯气和臭氧等。常温常压下,利用氢氧化钠实现杂质矿物去除,见反应式(14)~(15)^[32];硝酸催化氧化法主要是利用硝酸极强的溶氧能力,提高溶液中氧气浓度,实现低温低压条件下催化氧化砷、硫等有害矿物^[33];氯气溶于水转化为具有强氧化性的 HClO,其能够有效降低碳质矿物的劫金能力^[34-35];臭氧一般与 FeCl₃ 共同作用于硫化物,FeCl₃ 可将包裹金的硫化物氧化,而臭氧凭借其较高的氧化还原电位实现 FeCl₃ 的再生,见反应式(16)~(18)^[36]。



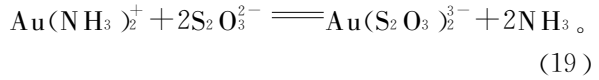
3 铜铵体系浸出金的影响因素

3.1 组分浓度的影响

3.1.1 氨浓度

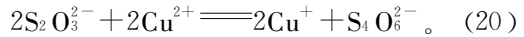
氨的存在对金浸出影响极大。氨具有降低来自铁氧化物、二氧化硅、硅酸盐和碳酸盐等外在杂质干扰能力,在硫代硫酸盐浸出体系中有重要作用^[37]。氨主要以 NH₃ 形式存在于体系中,易与 Cu²⁺ 形成稳定的铜氨配合物,也与金表面的 Au⁺ 配合形成 Au(NH₃)₂⁺^[38]。由于 NH₃ 的优先吸附,减缓了金表面 S₂O₃²⁻ 的直接吸附,改变了其表面双电层结构,极大地改善了金的钝化,见式(19);同时,NH₃ 的加入使金的电化学腐蚀电位降低,腐蚀电流密度增大,有利于金的溶解^[39]。另外,一定浓度的氨对硫代硫酸盐和铜离子的稳定有明显影响:氨的存在能很好地改善硫代硫酸

盐在纯水溶液中对 Cu(Ⅱ) 的迅速还原^[40-41]。但并非氨浓度越高,浸金效果越好,可能的原因是高浓度氨会导致溶液 pH 升高,使 Au(NH₃)₂⁺ 稳定性增强,不利于形成 Au(S₂O₃)₂³⁻;且较高浓度氨会导致 Cu(Ⅱ) 还原加速,从而造成 S₂O₃²⁻ 耗量增大,进而增大金的浸出难度。

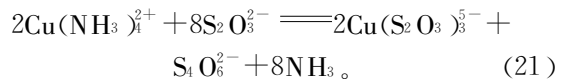


3.1.2 Cu²⁺ 浓度

在 Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻ 浸金体系中,Cu²⁺ 主要是氧化金。铜在溶液中主要以 Cu(NH₃)₄²⁺ 形式存在,通过 Cu(Ⅱ)与 Cu(Ⅰ)在体系中的相互转化催化金的溶解。事实上,Cu²⁺ 与 NH₃ 之间存在 5 级配合反应,分别对应 Cu(NH₃)₁²⁺、Cu(NH₃)₂²⁺、Cu(NH₃)₃²⁺、Cu(NH₃)₄²⁺、Cu(NH₃)₅²⁺。弱碱性条件下,Cu(NH₃)₄²⁺ 为主要存在形式,并且 [NH₃/Cu²⁺] 越大,Cu(NH₃)₄²⁺ 稳定区域越大,且氨铜比的增大也表示游离态铜离子的相对减少,一定程度上减弱了其与硫代硫酸之间的氧化还原反应,见式(20)。



若初始体系中 Cu²⁺ 浓度过低,会导致体系起始电位过高,金不易溶解^[42];若 Cu²⁺ 浓度过高,则会导致体系中的 S₂O₃²⁻ 被多余的 Cu²⁺ 消耗;但适当提高 Cu²⁺ 浓度,金的电化学腐蚀电位降低,金溶解量增大;且当 Cu(Ⅰ)被氧化成 Cu(Ⅱ)时,金表面的氧吸附钝化层被破坏,使金得到进一步溶解。提高铜浓度可明显促进 Cu(Ⅱ)-Cu(Ⅰ)混合产物中的 Na[Cu(NH₃)₄Cu(S₂O₃)₂]析出。Cu²⁺ 浓度增大也就意味着铜氨配合物浓度增大,铜氨配合物能够使金溶解加快 18~20 倍^[43],但较高浓度的铜氨配离子能够氧化 S₂O₃²⁻,造成硫代硫酸盐的消耗,见式(21)^[13]。通常,铜氨配合物引起硫代硫酸盐大量消耗需要氧气,而氧气又是 Cu(Ⅱ)再生的重要物质,因此在保证金浸出率的同时,还需要适当浓度的 Cu²⁺ 及适量氧气。适宜的氨、硫代硫酸盐浓度比可以维持 Cu(Ⅱ)和 Cu(Ⅰ)的高效转化。



3.1.3 硫代硫酸盐浓度

S₂O₃²⁻ 是一种亚稳态阴离子,同时具有氧化性和还原性,在溶液中不稳定易发生化学分解,溶

液浓度、pH、某些金属的存在及紫外线照射等都会影响它的稳定性。对于 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系,硫代硫酸盐浓度一般与金浸出率正相关。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在体系中主要是与 Au^+ 形成稳定的 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, 同时与 Cu^{2+} 发生配合形成 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ 。但由于结构的亚稳定性, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 易与溶液中的 O_2 、 H^+ 、 OH^- 、 $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ 和 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 等发生反应,且易降解,进而使反应机制复杂化^[44]。在有铜和氨存在条件下,一些 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在 pH 为 8~10 时被氧化为连四硫酸根,随氧化时间延长,连四硫酸根缓慢分解生成硫代硫酸根及连三硫酸根,反应见式(21)~(22)。硫代硫酸盐的氧化降解是铜氨配合物导致的,因此,控制 Cu^{2+} 浓度能够有效稳定硫代硫酸盐。Xu B. 等^[45] 通过分析边界轨道能认为,硫代硫酸盐浸出过程中,不同矿物成分的催化是加速硫代硫酸盐消耗的主要原因,即硫化物矿物消耗率排序为:硫铁矿>毒砂>黄铜矿>方铅矿>闪锌矿。此外, Breuer 等^[46] 研究结果表明:氧化电位低于 250 mV 时,硫代硫酸盐在这一区域内不会发生大范围氧化;电位大于 250 mV 时,硫代硫酸盐开始氧化。

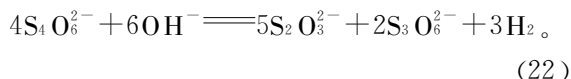


图 2 为硫代硫酸根与硫的其他氧化态在 pH=10 时的氧化状态^[47]。由于歧化作用,位于虚线以上的所有硫氧化态均不稳定,即 S^0 在 pH=10 时也会不成比例地形成硫离子和聚硫酸根。而在硫代硫酸盐浸金体系中,硫代硫酸根发生氧化产生连多硫酸根,会导致金浸出率急速下降。Nicol 等^[48] 通过 SERS 光谱发现,金表面钝化层的主要成分为单质硫和表面硫化物,次要成分是硫代硫酸盐及其氧化产物。连多硫酸根分解生成单质硫或硫聚体。Mirza 等^[49] 通过将金纳米电极分别置于连三和连四硫酸盐体系中,利用 SERS 光谱观察其表面发现,在连三硫酸盐体系中,单质硫为金表面主要钝化物,而在连四硫酸盐体系中,硫的聚合物为金表面主要钝化物。因此,硫代硫酸盐的不断氧化分解是钝化金表面的主要原因。但适当的游离态 NH_3 能够减缓硫代硫酸氧化分解,减少多硫化物在金表面造成的钝化物,从而促进金的溶解^[50-51]。

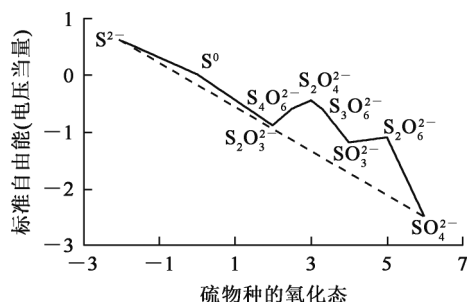


图 2 硫物种的氧化状态

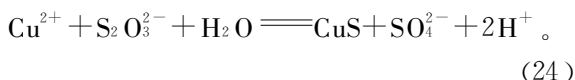
3.2 体系 pH

体系 pH 对 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系中各物质组分及含量有一定影响,进而会影响金浸出率。对于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,酸性条件下不稳定,易分解为二氧化硫和单质硫,见式(23),而强碱性条件下的消耗量也很大且与反应时间成正比,而弱碱性条件下较稳定不易分解^[49]。对于 Cu^{2+} ,强碱性条件下 (pH>12),由于体系中高浓度 OH^- 的强聚合作用,其稳定性降低生成 $\text{Cu}(\text{II})$ 沉淀;碱性条件下 (pH 为 9.5~10.0),以铜氨配合物形式稳定存在。对于 NH_3 ,当 pH<8 时,主要以 NH_4^+ 形式存在;当 pH>10 时,主要以 NH_3 形式存在^[14]。因此,硫代硫酸盐浸金反应发生在 pH 为 10 左右,且此时因 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 的缓冲作用使体系 pH 稳定^[52]。



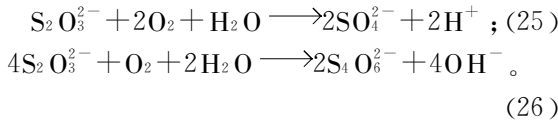
3.3 温度

$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系最佳温度一般为 25~50 °C^[53-54]。Abbruzzese 等^[55] 研究表明,温度升至 40 °C 后,金浸出率降低 20%,这一现象归因于温度升高减少了体系中的溶解氧,促进铜离子与硫代硫酸盐的氧化反应。该反应形成的硫化铜钝化了金表面,见反应式(24)^[56]。另外,随温度升高,硫代硫酸盐会分解,体系中的氨也会挥发,而溶解氧减少, $\text{Cu}(\text{II})$ 再生速率下降,加速 $\text{Cu}(\text{II})$ 的消耗,导致金浸出率下降^[38]。姜涛等^[57] 研究表明,当溶液中不含铜、氨时,硫代硫酸盐浸出过程受温度影响较大,但加入铜、氨后,浸金反应主要受扩散控制,升高温度会加速铜氨的扩散,温度影响远小于铜氨催化作用的影响。



3.4 氧气氛

氧气是 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系中的主要氧化剂,其含量对金浸出率影响较大。对于高砷、高硫金矿石,体系中注入氧气能够加快硫化物溶解释放出更多的金^[58]。同时,适当通入氧气可提高体系电位,减少 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ 的生成,而增加 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的生成;即使在浓度较低体系中,也可显著提高硫代硫酸盐稳定性。反之,在溶解氧含量低的无搅拌溶液中,硫代硫酸盐的分解导致铜硫化物沉淀,见反应式(24)^[59]。铜硫化物的析出与系统中氧的可用量有关,氧在体系中溶解度有限,使得金表面的铜还原催化缓慢,进而降低金浸出率^[53]。前文提到,铜氨配合物与氧气共同存在才能引起硫代硫酸盐大量消耗,若体系中氧含量过高,则硫代硫酸盐由原本的缓慢氧化变为加速氧化,见反应式(25)~(26)^[60-62]。因此,可通过充入适量氧气促进金在低氨或低铜浓度体系中的溶解,同时提高硫代硫酸盐的稳定性。



4 稳定条件

在 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系中,由于硫代硫酸盐存在易氧化分解等不稳定问题,导致金浸出率不高。为提高体系稳定性,一般选择加入适当的添加剂。添加剂作用有 3 种:抑制硫代硫酸盐氧化分解,如亚硫酸盐、硫酸盐等;阻止铜离子与硫代硫酸盐发生氧化还原反应,如乙二胺四乙酸(EDTA)、羧甲基纤维素(CMC)、腐殖酸(HA)等;参与金的溶解反应,提高金与硫代硫酸盐的配合速率,如氯化钠等。

4.1 亚硫酸盐

体系中加入亚硫酸盐,能够有效抑制硫代硫酸盐氧化分解。童雄等^[63]研究了向浸金体系(50 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 30 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 300 mg/L CuSO_4 , 氨水调 pH=10)中加入不同浓度 Na_2SO_3 , 结果表明:当 SO_3^{2-} 质量浓度在 10 g/L 时,硫代硫酸盐损失率从开始的 19.5% 下降到 6.0%;进一步提高 SO_3^{2-} 质量浓度至 50 g/L 时,硫代硫酸盐生成率为 181.5%,即硫代硫酸盐浓度相比浸出前大大提高。向体系中加入少量亚硫酸盐能够使硫代硫酸盐损失率迅速降低;而亚硫酸盐达一定浓

度时,硫代硫酸盐浓度会有一定程度提高^[64]。从化学平衡角度来讲,亚硫酸盐的存在,一方面促进连多硫酸盐分解形成硫代硫酸盐,另一方面抑制硫代硫酸盐分解,极大程度地减缓了硫代硫酸盐的氧化。此外,亚硫酸盐能够阻止硫化矿物在金表面覆盖形成钝化层。加入适量亚硫酸盐能够促进溶液中 Cu_2S 的形成,防止 CuS 沉淀生成,保证体系稳定;但若体系中加入过多亚硫酸盐,因亚硫酸根不稳定易形成硫酸根会导致溶解氧的大量消耗,同时体系中的铜氨配离子也会被亚硫酸根还原,从而影响整个浸金过程^[49,65]。

4.2 腐殖酸

腐殖酸(HA)是一种极其复杂的大分子有机混合物,分子结构中具有丰富的负电荷官能团,易从腐煤、泥煤和泥炭等物质中提取出来。图 3 是 HA 用量对硫代硫酸盐浸金体系的影响^[66]。可以看出,随 HA 质量浓度升高,硫代硫酸盐损失率下降,金浸出率明显提高。HA 添加剂主要通过体系电离产生的 HA 自由基离子与 $\text{Cu}(\text{II})$ 在轴向配位点发生配合,从而减弱 $\text{Cu}(\text{II})$ 与硫代硫酸盐的相互作用,减少硫代硫酸盐氧化消耗,从侧面提高金浸出率。另外,HA 具有丰富的负电荷官能团,在金表面具有非选择性吸附,可减弱 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在金表面的吸附,能很好地抑制钝化物在金表面的沉淀。此外,Xu B.等^[45]研究发现,HA 自由基离子吸附于金表面可形成一层起皱的薄膜,这使金表面因 HA 吸附未能形成钝化层,而 HA 亲水性也增强了金表面氧化浸出反应,造成金的严重腐蚀,极大提高金浸出率。

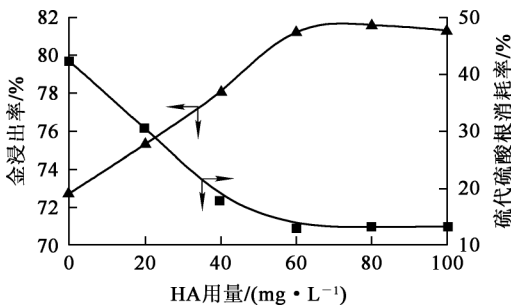


图 3 HA 用量对硫代硫酸盐浸出的影响

4.3 氯化钠

与前 2 种添加剂的促进机制不同,氯化钠不与 Cu^{2+} 配合,而是参与金的阳极反应使金浸出。无氨浸出液中添加适量氯化钠, Cl^- 在体系中的

作用与 NH_3 类似, Cl^- 会优先吸附于金表面, 与金形成 AuCl_2^- 配合物, 而后与体系中的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应, 生成稳定的 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 。由于中间物质 AuCl_2^- 的产生, 金的浸出反应活化能降低, 加快了金浸出速度^[67]。而向含氨浸出液中添加氯化钠, Cl^- 和 NH_3 均优先于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 向金表面扩散, 在某一合适浓度下, 会形成 $\text{Au}(\text{NH}_3)\text{Cl}$, 扩散到体系中最终被 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 取代^[68-69]。相比于 $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ 和 AuCl_2^- 等, $\text{Au}(\text{NH}_3)\text{Cl}$ 呈电中性不带电, 这一方面可以更快地从金表面脱除, 暴露更多新鲜金; 另一方面, 更易在体系中扩散, 增加与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的接触概率, 从而有效提高金浸出率。李汝雄等^[67] 在 0.8 mol/L $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $1.0 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ NH_3 体系中加入 1.0 mol/L NaCl , 在 50°C 条件下浸出 3 h , 金浸出率高达 98% 。

5 结束语

综上所述, 硫代硫酸盐浸出金受多种因素影响。预处理、添加剂及各影响因素均对浸出过程有巨大影响。硫代硫酸盐浸金技术较氰化浸出技术有一定优势, 但其浸出过程浸出机制较复杂, 硫代硫酸盐氧化消耗和金表面钝化问题仍需进一步研究。此外, 经硫代硫酸盐浸出的金配合离子难以被传统的吸附剂高效富集, 限制了该技术的规模化工业应用。因此, 今后应更多关注这些问题, 进一步研究, 找到解决办法, 从而推动该技术的发展, 实现金的绿色高效生产。

参考文献:

- [1] 黄怀国, 张卿, 林鸿汉. 难选冶金矿提取工艺工业应用现状[J]. 黄金科学技术, 2013, 21(1): 71-77.
- [2] 王成辉, 徐钰, 黄凡, 等. 中国金矿资源特征及成矿规律概要[J]. 地质学报, 2014, 88(12): 2315-2325.
- [3] 张良林. 绿色环保技术浸出难处理金银矿石的试验与机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2003.
- [4] HASAB G M, RASHCHI F, RAYGAN S. Chloride-hypochlorite leaching and hydrochloric acid washing in multi-stages for extraction of gold from a refractory concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2014, 142: 56-59.
- [5] GROSSE A C, DICINOSKI G W, SHAW M J, et al. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors: a review[J]. Hydrometallurgy, 2003, 69(1/2/3): 1-21.
- [6] 钟晋, 胡显智, 字富庭, 等. 硫代硫酸盐浸金现状与发展[J]. 矿冶, 2014, 23(2): 65-69.

- [7] FENG D, VAN DEVENTER J. Oxidative pre-treatment in thiosulphate leaching of sulphide gold ores[J]. International Journal of Mineral Processing, 2010, 94(1/2): 28-34.
- [8] 李勇, 彭伟, 刘洪波, 等. 从贵州某金矿石中氰化浸出金试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(2): 84-87.
- [9] 雷占昌, 韩斯琴图, 蒋常菊. 酸浸预处理提高金矿焙烧烟尘中金浸出率的研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(3): 107-109.
- [10] 张世鏢, 郑晔, 郝福来, 等. 一种协同降低硫代硫酸盐消耗量的方法: CN106086451A[P]. 2016-11-09.
- [11] 韩彬, 童雄, 谢贤, 等. 硫代硫酸盐浸金体系研究进展[J]. 矿产综合利用, 2015(3): 11-16.
- [12] 王旭峰. 新型硫代硫酸盐浸金体系研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
- [13] 蔡鑫, 崔毅琦, 何建, 等. 铜氨/胺体系下硫代硫酸盐浸金的电化学研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 156-159.
- [14] 许姣. 胺性硫代硫酸盐浸金电化学机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- [15] YANG Y, XIE Z, XU B, et al. Gold extraction from a high carbon low-grade refractory gold ore by flotation-roasting-leaching process [M]. New York: Springer International Publishing, 2015.
- [16] 彭志成. 难处理含金硫矿精矿氧化焙烧—碘化法浸出试验研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2014.
- [17] 赵思佳, 刘宇利. 高硫高硫难处理金精矿生物预氧化—氰化炭浸提金试验研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(1): 9-13.
- [18] 殷书岩, 赵鹏飞, 李少龙, 等. 难处理金矿预处理技术的选择[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(2): 30-34.
- [19] 孙聪, 林明国, 刘大学, 等. 高硫高硫金精矿回收有价金属工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(8): 52-55.
- [20] 崔礼生. 难选冶金矿石的微波预处理[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [21] 曾茂青. 微波能在难处理金矿中的应用[J]. 矿物学报, 2011, 31(增刊1): 743-744.
- [22] 杨洪英, 佟琳琳, 殷书岩. 湖南某难处理金矿的加压预氧化—氰化浸金试验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2007, 28(9): 1305-1308.
- [23] 杨风云. 难处理金矿石预处理工艺[J]. 科技传播, 2013, 5(6): 107-108.
- [24] 张伟晓, 闫娟沙, 张济文. 国外某含砷难处理金矿提金工艺试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(4): 56-59.
- [25] 李锋. 难处理金精矿加压氧化—氰化提金工艺研究[J]. 湿法冶金, 2003, 22(4): 183-187.
- [26] KRAUSE E, 聂国林. 砷酸铁化合物的溶解度和稳定性[J]. 湿法冶金, 1990(2): 21-35.
- [27] 谭希发. 难处理金矿的热压氧化预处理技术[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(9): 38-43.
- [28] 陈顺方, 钟文远. 难浸硫化金矿的微生物氧化预处理及应用现状[J]. 国外金属矿选矿, 2000, 37(2): 6-8.
- [29] 杨洪英, 马鹏程, 佟琳琳, 等. 低品位含砷难浸金矿的包裹生物氧化预处理方法: CN102230084A[P]. 2011-11-02.

- [30] 郑晔.难处理金矿石预处理技术及应用现状[J].黄金, 2009,30(1):36-41.
- [31] 刘汉钊,张永奎.难处理低品位金矿细菌堆浸的现状和前景[J].四川地质学报,1998,38(3):2-5.
- [32] 滕绍强,考永杰,栗贵莹.高金价矿常温常压碱浸预处理工艺的分析[J].化工设计通讯,2016,42(11):30.
- [33] 贺日应,HERIYING.硝酸氧化工艺预处理东北寨金精矿试验研究[J].黄金,2007,28(5):36-38.
- [34] MARSDEN J O,HOUSE I.The chemistry of gold extraction[J].Minerals Engineering,1992,5(9):1069-1070.
- [35] 利镇有,赵文焕.从高碳银精矿中提取金银的工艺研究[J].北京矿冶研究总院学报,1993(3):65-72.
- [36] 钱方珺,李登新,李青翠.黄铁矿型难浸金精矿的试验研究[J].矿业工程,2008(5):31-33.
- [37] MG 艾尔莫尔,黎林.金的硫化硫酸盐浸出法评述[J].国外金属矿选矿,2001,38(5):2-19.
- [38] 姜涛,许时,陈苾,等.硫代硫酸盐提金理论研究:金的阳极溶解[J].黄金,1991,12(9):41-45.
- [39] 项朋志,刘琼,黄遥.硫代硫酸盐浸金体系中铜氨影响研究[J].化学与生物工程,2017,34(12):14-16.
- [40] 白成庆.硫代硫酸盐溶金机理研究[D].昆明:昆明理工大学,2008.
- [41] 张成.硫代硫酸钠电化学氧化过程中 Au(111)晶面形貌研究及其机理分析[D].北京:中国矿业大学,2019.
- [42] 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(1):10-14.
- [43] TER-ARAKELYAN K.On technological expediency of sodium thiosulphate usage for gold extraction from raw material[J].Metallomics,1984(5):72-76.
- [44] SENANAYAKE G.Kinetic model for anodic oxidation of gold in thiosulfate media based on the adsorption of MS_2O_3 ion-pair [J]. Hydrometallurgy, 2005, 76 (3/4): 233-238.
- [45] XU B,YANG Y,LI Q,et al.Effect of common associated sulfide minerals on thiosulfate leaching of gold and the role of humic acid additive [J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 44-52.
- [46] BREUER P L,JEFFREY M I.An electrochemical study of gold leaching in thiosulfate solutions containing copper and ammonia[J].Hydrometallurgy,2002,65(2/3):145-157.
- [47] O'MALLEY G P.Recovery of gold from thiosulfate solutions and pulps with anion-exchange resins[D].Perth: Murdoch University,2002.
- [48] NICOL E A,BARON J Y,MIRZA J,et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy studies of the passive layer formation in gold leaching from thiosulfate solutions in the presence of cupric ion [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, 18(5):1469-1484.
- [49] MIRZA J,SMITH S R,BARON J Y,et al. A SERS characterization of the stability of polythionates at the gold-electrolyte interface [J]. Surface Science, 2015, 631: 196-206.
- [50] 贺俊傲,崔毅琦,何建,等.氨性硫代硫酸盐浸出金银过程中降低硫代硫酸盐消耗量研究进展[J].矿产保护与利用, 2019,39(5):160-166.
- [51] CHOO W L,JEFFREY M I.An electrochemical study of copper cementation of gold (I) thiosulfate [J]. Hydro-metallurgy, 2004, 71(3/4):351-362.
- [52] WOODS R,HOPE G A,WATLING K M,et al. A spectroelectrochemical study of surface species formed in the gold/thiosulfate system [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(7):105-113.
- [53] AYLMOORE M G,MUIR D M. Thiosulfate leaching of gold-A review [J]. Minerals Engineering, 2001, 14 (2): 135-174.
- [54] MOHAMMADI E, POURABDOLI M, GHOBETI-HASAB M,et al. Ammoniacal thiosulfate leaching of refractory oxide gold ore [J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 164: 6-10.
- [55] ABBRUZZESE C, FORNARI P, MASSIDDA R, et al. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy [J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1/2/3):265-276.
- [56] WEBSTER J G. Thiosulphate complexing of gold and silver during the oxidation of a sulphide-bearing carbonate lode system, Upper Ridges mine, P N G [C]//Australian Institute of Mining Metallurgy; Perth and Kalgoorlie Branches Regional Conference on Gold-Mining, Metallurgy and Geology. [S.l.]:[s.n.],1985,437-445.
- [57] 姜涛,许时,陈苾,等.硫代硫酸盐提金理论研究:金溶解动力学[J].黄金,1992,13(1):35-38.
- [58] FENG D,DEVENTER J S J V.The role of oxygen in thiosulphate leaching of gold [J]. Hydrometallurgy, 2006, 85(2/3/4):193-202.
- [59] BREUER P L,JEFFREY M I. Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(10):1071-1081.
- [60] 蒋培军,崔毅琦,谢贤,等.硫代硫酸盐浸银过程中氧化剂的作用机理分析[J].矿产保护与利用, 2017, 37 (5): 29-33.
- [61] 段玲玲,胡显智.硫代硫酸盐浸金研究进展[J].湿法冶金, 2007, 26(2):62-66.
- [62] CHU C K,BREUER P L,JEFFREY M I.The impact of thiosulfate oxidation products on the oxidation of gold in ammonia thiosulfate solutions [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(3):265-271.
- [63] 童雄,张良林,普传杰.氨性硫代硫酸盐浸金体系中硫代硫酸盐的消耗[J].有色金属工程,2005(2):69-72.
- [64] 何建,崔毅琦,贺俊傲,等.硫代硫酸盐浸金过程中添加剂的作用研究进展[J].矿产保护与利用, 2019, 39(2):131-135.
- [65] 字富庭,何素琼,胡显智,等.硫代硫酸盐浸金中硫代硫酸盐稳定性研究状况[J].矿冶, 2012, 21(3):33-38.
- [66] XU B,YANG Y,JIANG T,et al.Improved thiosulfate

leaching of a refractory gold concentrate calcine with additives[J].Hydrometallurgy,2015,152:214-222.

[67] 李汝雄,邝生鲁.硫代硫酸盐法添加氯化钠和十二烷基磺酸钠浸取金矿[J].化工冶金,1998(1):3-5.

[68] 李汝雄,邝生鲁.硫代硫酸盐法添加氯化钠、十二烷基磺酸

钠浸取金矿研究[J].北京石油化工学院学报,1997(2):27-31.

[69] 李汝雄,王建基,邝生鲁.用金的阳极溶解方法研究氯化钠在硫代硫酸盐浸金过程中的作用[J].黄金,2001,22(2):28-30.

Research Progress of Leaching of Gold With Thiosulphate

WANG Yu,ZHAN Weiquan,JIA Feifei,SONG Shaoxian

(School of Resources and Environmental Engineering,Wuhan University of Technology,
Wuhan 430070,China)

Abstract:The mechanism of copper-ammonia-thiosulphate leaching of gold is introduced .The effects of pretreatment of ore , components , pH , temperature and oxygen atmosphere on gold leaching are explained .The enhancing methods and mechanism of improving gold leaching rate and leaching stability are also introduced .The problems and improvement direction of thiosulphate leaching of gold system are pointed out .

Key words :thiosulphate ;gold ;leaching ;mechanism ;progress

欢迎订阅 2021 年《湿法冶金》

《湿法冶金》创刊于 1982 年,双月刊,是湿法冶金技术综合性刊物,中文核心期刊,主要刊登国内外关于有色金属、稀有金属、稀散金属及贵金属的湿法冶金工艺,选矿技术,有机材料(萃取剂、离子交换树脂、絮凝剂等)合成,化工过程自动控制,化工设备、选矿设备、仪器仪表的研制及应用,水处理技术,三废治理与环境保护技术,分析(物理分析、化学分析)方法等方面的新进展、科研成果和先进技术。

《湿法冶金》可供从事金属矿选矿、湿法冶金、化学化工、金属综合回收、三废治理、分析测试和环境保护等方面的科研、设计、生产人员及大专院校有关专业师生参阅。

《湿法冶金》国内统一刊号 CN11-3012/TF,国际标准刊号 ISSN 1009-2617,广告发布登记为京通市监广登字 20190002 号,由《湿法冶金》编辑部编辑出版,邮局发行及编辑部发行。2021 年定价 15.00 元/期,全年 90.00 元,全国各地邮局均可订阅,邮发代号 80-181。编辑部常年办理订刊业务。

通信地址:北京市通州区九棵树 145 号《湿法冶金》编辑部 吕志新(收)

邮编:101149

开户银行:工商银行北京九棵树支行

开户名:核工业北京化工冶金研究院

账号:0200 0498 0900 8800 221(汇款备注:《湿法冶金》订刊费)

联系电话:010-51674124,51674245,51675321

E-mail:shifayejin@163.com

投稿网址:http://sfyj.cbpt.cnki.net

广告联系:13911227093(陈先生)