

综合评述

难选金矿非氰化浸金原理及研究进展

吴志鹏^{1,2}, 王星星³, 祁磊^{1,4}, 杨斌⁵, 戴惠新¹

- 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
- 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102268;
- 普洱市检验检测院, 云南 普洱 665099;
- 鹤庆北衙矿业有限公司, 云南 大理 671000;
- 云南迪庆有色金属有限责任公司, 云南 迪庆 674401

中图分类号: TD953¹.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)02-0116-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.016

摘要 目前难处理金矿最常用的提金方法为氰化浸金, 其浸出效率高、成本低; 但氰化物具有剧毒性, 严重影响环境、危及人体健康, 且需要对废水进行无氰化处理。为此, 选矿工作者进行了大量的非氰浸金工艺研究, 非氰浸金具有低毒、环保等优点, 已成为难处理金矿石开发利用的研究热点。对此, 详细综述了硫代硫酸盐法、氨基酸法、硫氰酸盐法、石硫合剂法、硫脲法、卤素浸金法、生物浸金法、多硫化物法等非氰化浸金法的基本原理及研究进展, 分析了其存在的优点与缺点, 并对非氰浸金技术的发展方向进行了展望。

关键词 非氰浸金; 硫代硫酸盐法; 氨基酸法; 硫脲法; 石硫合剂法; 硫氰酸盐法; 生物浸金法

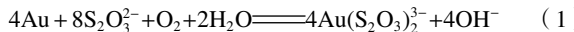
引言

黄金作为一种稀贵金属, 在珠宝首饰、金融、医学、国防、航空航天等领域都有着广泛应用。随着黄金资源的长期开采, 优质金矿逐渐枯竭, 含砷、炭、高硫的难处理超细粒金矿成为黄金的主要来源。这些难处理金矿通常是被黄铁矿和毒砂等硫化物包裹的超细粒金矿, 采用常规的氰化浸出效果较差, 因为在氰化过程中硫和砷均可在金颗粒表面形成薄膜, 阻止金的继续浸出, 难以满足生产要求^[1]。另外, 由于氰化物本身含有剧毒, 其不仅会危害人体健康, 同时也会对环境造成危害。因此近年来, 许多选矿工作者对非氰浸金技术进行了广泛研究。相较于传统氰化浸金法, 非氰浸金具有低毒、环保等优点, 可以显著减少对人体健康的危害以及环境的污染, 但普遍药剂用量大, 成本高, 浸出效率低。非氰浸金已成为难处理金矿石开发利用的研究热点。

1 硫代硫酸盐法

硫代硫酸盐浸金是通过金与硫代硫酸根离子形

成可溶性的配合物实现金的浸出, 其反应式见式(1):



$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在酸性条件下易分解, 而在碱性条件下相对稳定, 且能与金生成稳定的金硫代硫酸盐络合物 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 和 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ 。此外, 碱性环境有助于提高金的溶解度, 使金更容易形成稳定的络合物。但在常温常压、无催化剂的条件下, 硫代硫酸盐的浸金速度非常缓慢; 通过添加铜氨、镍氨和钴氨等其他催化剂, 形成金的络合物, 其络合物可以催化金的溶解。

硫代硫酸盐浸金体系分为有氨浸金、无氨浸金以及协同浸金三类。氨浸体系主要包括铜氨、镍氨和钴氨硫代硫酸盐浸出体系, 通过加入铜氨、镍氨和钴氨等络合物进行氧化还原反应, 促进金的溶解, 形成稳定的络合物, 提高浸出效率。金属氨络合物在反应中可以提高金的溶解度, 降低反应活化能, 缩短反应时间。同时, 它也能增加浸出剂和矿石表面之间的接触机会, 使浸出反应更加高效。无氨浸出体系指在硫代硫酸盐浸金过程中, 加入腐殖酸钠(HA)、聚磷酸铵醇(AAPP)、乙二胺四乙酸(EDTA)、草酸盐、柠檬酸盐、

收稿日期: 2024-06-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(52364033); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金项目(BGRIMM-KJSKL-2023-12); 云南省科技厅科技计划项目(202401AU070174)

作者简介: 吴志鹏(1999—), 男, 硕士, 主要从事复杂难选有色金属浮选理论和微细粒难选颗粒研究, E-mail: 1292290318@qq.com。

通信作者: 王星星(1993—), 女, 助理工程师, 主要从事质量管理与检测, E-mail: 675537448@qq.com。

乙二胺(EDA)和氨基酸等有机化合物。这些有机物通过络合作用、缓冲作用和螯合作用等多种机制共同作用,从而促进氧化反应,显著提高金的浸出效率和选择性。协同浸金则是通过硫代硫酸盐与其他辅助试剂协同作用进行金矿浸出的技术,其目的是优化浸出效果,减少单一试剂的缺陷,具有较好的环保特性。

1.1 有氨浸金

铜-氨-硫代硫酸盐浸金作为目前最常用的有氨浸金方法,铜离子充当氧化剂,氨作为络合剂与铜离子形成其络合物,提高反应的稳定性和选择性。除此之外,氨还可以用来调节反应系统的pH值。在含有硫化矿的金矿处理过程中,维持适当的pH值对于金属的浸出至关重要^[2]。通常需要高含量的氨来增强硫代硫酸盐的稳定性并加快金浸出速率。

相比传统铜氨硫代硫酸盐浸金体系,人们发现用钴取代铜可以实现更高的金浸出率。Dong等^[3]研究了铜氨、镍氨和钴氨在硫代硫酸盐浸金中的效果,发现钴氨催化剂表现最佳,金的浸出率达到了90.2%,硫代硫酸盐消耗量为30.6 kg/t。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 作为催化剂具有强氧化性,可以促进硫代硫酸盐分解,浸出率得到有效提高,由于 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 具有八面体结构,与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 之间只有静电引力,很难发生配位反应,故钴-氨催化剂的硫代硫酸盐消耗量明显低于铜-氨催化剂。

1.2 无氨浸金

近20年来,出现了多种非氨硫代硫酸盐浸出工艺,以克服硫代硫酸盐的高消耗量以及氨有毒性且不稳定等问题。含有氨基、羧酸盐或羟基的有机化合物被引入到硫代硫酸盐浸金系统中,例如添加腐殖酸钠(HA)、聚磷酸铵醇(AAPP)、乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺(EDA)等试剂,通过调节反应条件,促进金络合或沉淀,稳定金离子,进而影响金的提取和分离过程。腐殖酸钠和柠檬酸盐是通过络合作用稳定金离子,聚磷酸铵醇则是发挥抑制作用影响反应动力学,而EDTA、草酸盐和乙二胺(EDA)则作为强络合剂,与金离子形成稳定络合物,有助于金在水溶液中的稳定存在和后续分离过程。

Yang等^[4]发现在高温和常压且不添加铜和氨的情况下,进行硫代硫酸盐浸出实验,发现引入聚磷酸铵醇(AAPP)后,硫代硫酸盐的消耗量大幅降低,金的浸出率显著提高。AAPP具有带负电荷的磷酸盐和羟基,通过非选择性吸附使金和钝化物质的表面都带负电荷,产生静电排斥,阻止了钝化物质在矿物表面的沉淀,有效地抑制了钝化物质在矿粒表面的吸附,从而改善金的浸出。此外,AAPP还可以通过减弱伴生矿物对硫代硫酸盐氧化的催化作用,降低硫代硫酸盐消耗量。

Xu等^[5]研究了腐殖酸钠(HA)对某金精矿进行硫代硫酸盐浸金。结果表明,腐殖酸钠可以吸附在矿物表面使其带负电,有效防止金和含金矿物表面形成钝化层,促进金矿物的溶解;通过添加腐殖酸钠,金的浸出率提高了10.7个百分点,硫代硫酸盐的消耗量降低了29.2%。

Wang等^[6]系统地研究了铜-柠檬酸盐-硫代硫酸盐体系中金的浸出行为。结果表明,柠檬酸盐浓度的增加会促进铜-柠檬酸盐络合物的形成,由于其络合物具有催化作用,可以促进金的浸出。此外,铜-柠檬酸盐络合物与硫代硫酸盐的反应活性低于铜-氨络合物,因此可以显著降低硫代硫酸盐消耗量。

1.3 协同浸金

硫代硫酸盐协同浸金是一种利用硫代硫酸盐与其他辅助试剂协同作用进行金矿浸出的技术。常用药剂包括酒石酸、甘氨酸、硫脲等。酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)作为一种含有两个羧基和两个羟基的有机酸,可替代氨用于浸金。Chen等^[2]提出了在铜-酒石酸盐-硫代硫酸盐体系中浸金,并使用单核络合物作为催化剂,如图1所示。在金表面的阳极区,金离子与硫代硫酸根离子反应,在浸出液中形成稳定的络合物。同时,铜-酒石酸盐络合物在金表面的阴极区域获得电子,并被还原为亚铜-硫代硫酸盐络合物,提高了硫代硫酸盐和酒石酸铜配合物的稳定性,从而加快金的浸出速度。

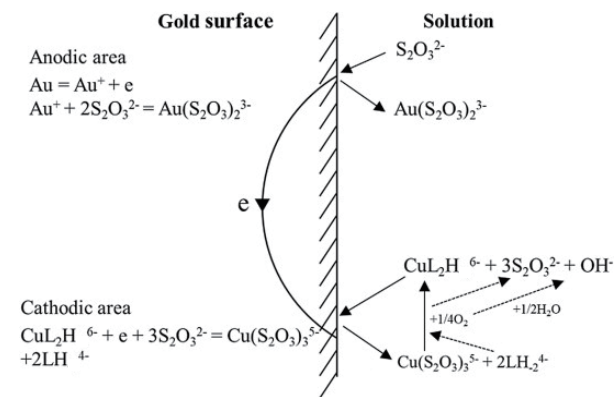


图1 在铜-酒石酸盐-硫代硫酸盐溶液中单核铜-酒石酸盐络合物(CuL_2H_6^-)对金浸出的催化机理^[2]

Fig. 1 Catalytic mechanism of gold leaching by mononuclear copper-tartrate complexes (CuL_2H_6^-) in copper-tartrate-thiosulfate solutions^[2]

Wang等^[7]提出了一种新型的铜-甘氨酸-硫代硫酸盐协同浸金体系。研究发现,甘氨酸与铜离子形成的络合物比氨更稳定,降低了混合溶液电位,从而可以在更宽的pH范围内减少硫代硫酸盐的消耗。此外,甘氨酸还可以优先吸附在金表面,与金形成更稳定的甘氨酸络合物 $\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2^-$,从而提高金的浸出率。

Lin等^[8]提出了硫脲-硫代硫酸盐协同浸金的方法,研究了硫脲的浸出条件及其浸出机理。研究发现,

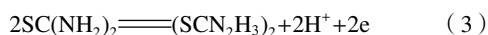
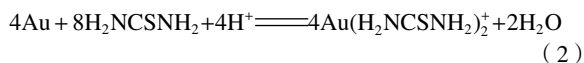
由于硫脲与金的稳定常数低于硫代硫酸盐与金的稳定常数,硫脲可以抑制钝化层的形成,从而提高金的浸出率,且硫脲-硫代硫酸盐协同浸出加快了金的浸出速度。

1.4 小结

硫代硫酸盐浸金法近年来取得显著进展,主要表现在工艺优化、添加剂应用、新型催化剂开发和联合浸出技术方面。其优点在于低毒性、环保性、高选择性和适应性强,但存在工艺复杂、药剂消耗高和回收难度大等缺点。未来的发展方向是进一步优化工艺条件、开发新型催化剂、应用联合浸出技术、实现浸出液的综合利用,并推动技术的工业化应用,以提高金提取效率和经济效益。

2 硫脲法

硫脲 $[H_2NCS(NH_2)_2]$ 是一种由碳、硫、氮、氢四种元素组成的有机化合物,在碱性介质中不稳定,容易分解为硫化物和氨基氰,氨基氰进一步水解生成尿素,而在酸性条件下,硫脲具有较好的稳定性,可作为有效的络合剂与金反应形成稳定的络合物。在酸性体系中,金与硫脲之间可发生络合反应,生成二价金硫脲配合物,反应如式(2)所示。此外,硫脲在该过程中还可被氧化为二硫甲脒 $(SCN_2H_3)_2$,反应过程如式(3)所示。



单一硫脲浸金存在浸出速率较低、在酸性环境下易分解、硫脲消耗量大以及容易分解产生有毒的二硫化硫等问题。此外,单一硫脲对一些难处理矿石的浸出效果不佳,无法有效地溶解被包裹的金,导致回收率较低。为了克服这些缺点,通常需要结合其他方法,如表面活性剂或生物氧化,来提高浸金效果。

2.1 表面活性剂-硫脲法

木质素磺酸钠(CMN)和六偏磷酸钠(SHMP)都可以作为表面活性剂,有效减少硫脲氧化分解产生的硫和其他有害物质。它们通过分散、增溶、稳定悬浮液、络合以及防止沉淀等多种作用机制,显著提高金的浸出效率和选择性。这些表面活性剂不仅可以改善浸出剂与矿石的接触条件,还可以减少杂质的干扰和矿物表面钝化现象,确保浸金过程的顺利进行和金的高效回收。

在硫脲浸金过程中,硫脲分解产生的硫物质和二硫甲脒化物会在金表面形成由硫、硫化物等组成的致密涂层,从而导致金浸出的钝化。为了降低钝化层对

浸金效率的影响,Guo等^[9]在浸出阶段加入木质素磺酸钠(CMN)添加剂,如图2所示。由于CMN含有酚羟基、醛基和醚甲基等官能团,具有非选择性吸附特性,可使矿物和单质硫带负电荷,相互排斥,改善溶液的分散性,有效抑制单质硫等钝化物质在矿物表面的析出,金浸出率从84.42%提高到96.51%。因此,一定量的CMN可以提高硫脲的金浸出率。

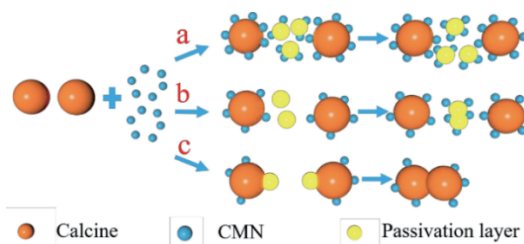


图2 CMN相互作用的示意图^[9]

Fig. 2 Schematic diagram of CMN interaction^[9]

Li等^[10]采用柠檬酸盐作为表面活性剂,对某石英脉型金矿进行硫脲浸出, Fe^{3+} 作为氧化剂,柠檬酸盐水解产生的草酸根(ox^{2-})和柠檬酸根(cit^{3-})与 Fe^{3+} 产生络合反应,生成 $Fe(ox)^+/Fe(ox)^{2+}$ 和 $Fe_2(cit)(OH)_2$ 络合物,稳定了 Fe^{3+} ,从而减少硫脲的消耗。

2.2 生物氧化-硫脲法

生物氧化-硫脲法(TU)是利用微生物(如嗜酸氧化菌)氧化矿石中的硫化物,使其转化为可溶性硫酸盐和铁氧化物,从而破坏矿石结构,释放包裹在其中的金。这一过程不仅有助于提高后续浸金的浸出率,还降低了硫脲浸金的难度和药剂消耗,使金的提取更加高效。生物氧化-硫脲法被认为是一种比氰化法更环保、更有效的从难浸硫化金矿中回收金的方法。

Guo等^[11]设计了一种生物氧化浸出-TU浸出两步工艺,利用嗜酸硫杆菌属和嗜酸细杆菌属产生的生物效应,在硫脲浸出过程中使 Fe^{3+} 作为氧化剂,保持酸性环境,减少硫脲消耗。且微生物将 Fe^{3+} 的浓度保持在合适的范围内,并去除了元素硫的钝化作用。因此,在不添加其他氧化剂或还原剂的情况下,可以获得较高的金浸出率。

任传裕等^[12]采用生物氧化-酸性硫脲浸金联合工艺,将含铜金精矿焙砂经过酸浸脱铜预处理后,利用生物氧化过程产生的大量 Fe^{3+} 离子以及矿浆所具备的强酸性环境, Fe^{3+} 在后续的反应中可作为有效的氧化剂。生物预氧化与硫脲浸金工艺二者相结合,相辅相成,避免了传统氰化浸金工艺中的酸碱性问题。如避免在碱性条件下操作氰化物的需求,从而减少了氰化物分解和氢氰酸释放的风险;简化工艺流程,减少酸碱中和步骤和处理难度;降低环境污染风险。

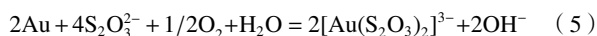
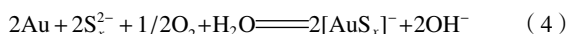
2.3 小结

硫脲浸金法近年来在研究中取得了一些进展,其

优点在于操作简单、技术成熟、适用于低品位金矿的提取,但硫脲浸金法存在对环境造成一定的污染、处理过程中产生废水等问题。未来发展方向包括优化工艺流程、提高提取效率、减少环境污染,并结合超声波辅助浸出、电化学浸出等其他技术手段进行强化。

3 石硫合剂法

石硫合剂是由石灰、硫磺和水按一定比例配制而成的红褐色液体,其主要成分为多硫化钙和硫代硫酸钙,在石硫合剂中配入稳定剂、氧化剂、催化剂,就可制备成浸金用的改进型石硫合剂。石硫合剂法具有溶金能力强、稳定性好、适应性强等优点,但生产成本高。石硫合剂中含有多种硫离子,它们与金均可形成稳定的配合物,促使多硫化钙和硫代硫酸钙协同作用于金的浸出。其主要浸金反应过程为式(4)、(5):



孟宇群等^[13]采用石硫合剂法对某微细粒砷黄铁矿包裹金矿进行浸出实验,发现采用边磨边碱式预氧化—继续搅拌碱式预氧化—搅拌浸出工艺,金的浸出率可达到91.5%。边磨边浸能有效提高浸出率,通过磨矿破坏矿物颗粒表面的包覆层,增加了金的暴露面积,同时加入石硫合剂强化了浸出效果,氧化预处理进一步增加了浸出剂与金的接触面积,从而提高了浸出效率。

石硫合剂浸金在难处理金矿中具有应用潜力,选择性较高,操作复杂度较高,且可能会产生含硫废水,需要有效处理以减少环境污染。未来的发展方向包括优化石硫合剂的配制,提高其在复杂矿石中的适应性;探索石硫合剂与其他金提取方法的组合应用,推动其在金属提取行业的广泛应用和发展。

4 多硫化物法

多硫化物浸金法是利用多硫化物溶液中的多硫阴离子(HS^- 、 S_x^{2-})与金(金属态或矿物态)发生氧化还原反应,生成可溶性的金多硫络合物。多硫化物法浸金最常用的是多硫化钠溶液,为深红色澄清液体,遇酸分解析出元素硫。该法的优点是选择性高、污染少,特别是针对某些难浸矿物(如含砷、含炭的矿物)具有较好的浸出效果^[14],但也存在浸金反应速度较慢、多硫化物溶液在储存和使用过程中容易发生分解、影响浸出效果等缺点。

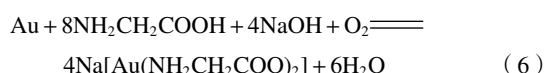
Wen等^[15]研究了碱性多硫化钠溶液对含金锑矿石中金的浸出行为,采用水热法制备了多硫化钠,通过XRD、激光拉曼光谱和电化学工作站研究了多硫

化钠的成分。研究发现,多硫化物具有氧化剂和络合剂的双重作用,其中 Na_2S_4 和 Na_2S_5 在金的浸出中起着关键作用,多硫化钠对含金锑矿具有较好的提金能力。

多硫化物浸金法近年来在研究中取得了显著进展,根据目前所面临的问题,未来的发展方向包括优化多硫化物的稳定性,改进工艺条件,提高浸出效率,减少环境污染,探索多硫化物与其他浸金剂的协同作用,以实现更高效和更环保的金浸出工艺。

5 氨基酸浸金

氨基酸浸金利用氨基酸中的胺基团、羧基与金发生配位反应,生成可溶性的金络合物。氨基酸浸金最常用的方法是甘氨酸浸金,甘氨酸可在较宽的pH、Eh和温度范围内与金形成稳定的络合物^[16],其反应过程如式(6)。氨基酸浸金的优点是选择性好、操作条件温和、对环境友好;然而,其浸出动力学较慢、成本较高、氨基酸消耗量大等缺点在实际应用中也需要克服。



Oraby等^[17]研究了在过氧化氢存在的情况下,采用甘氨酸溶液进行金的浸出。研究发现,甘氨酸在碱性环境中可以作为金的浸出剂,在较高的pH值下,过氧化物分解后产生大量氢氧自由基,增强了金的溶解,从而有效地提高了金浸出率。

氨基酸浸金法作为一种环保的金浸出技术,未来的研究应致力于优化浸出条件,提高浸出效率,降低成本,结合辅助氧化剂和络合剂、改进工艺条件以及开发新型氨基酸复合体系,以提高浸出效率和降低成本,推动氨基酸浸金技术的工业化应用。

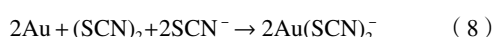
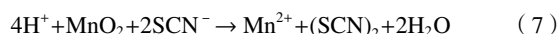
6 硫氰酸盐浸金

硫氰酸盐作为最有前途的氰化物替代品之一,具有毒性低、化学稳定性高、药剂消耗低等优点。硫氰酸盐浸金主要由浸出剂(NH_4SCN^-)和氧化剂(Fe^{3+})组成,通过电化学腐蚀溶解金,形成络合离子 $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ 进入溶液,实现金的提取。在硫氰酸盐浸金过程中,pH值、氧化剂种类、预处理对浸金过程都会产生影响。

6.1 pH值

pH值对硫氰酸盐浸金的影响较大。在酸性条件下,硫氰酸盐更容易与金形成配合物,促进金的溶解,硫氰酸盐更容易将金从矿石中浸出。但过高的pH值导致硫氰酸盐分解或者与其他物质发生反应,从而降低浸金效率,过低的pH值则使硫氰酸盐的配位能力下降,同样影响浸金效果。张建元等^[18]对某低硫金精矿进行了硫氰酸盐浸金实验研究,研究表明,在较低

的 pH 值下更有利于促进金的浸出反应(见式 7、式 8)。当 $\text{pH} \leq 3$ 时, 硫氰酸根离子与三价铁形成深红色的配离子 $\text{Fe}(\text{SCN})_x^{3-x}$ ($x=1 \sim 6$), 促进部分氧化铁表面铁的溶解, 使包裹的金颗粒暴露出来, 从而增加金与硫氰酸根的接触面积, 有助于提高金的浸出率。此外, 游离的三价铁也能继续氧化溶解金, 促进化学反应(式 9)的进行。在最佳浸出条件下, 焙烧金精矿的金浸出率可提高到 97.1%。



6.2 氧化剂

在硫氰酸盐浸金体系中, 硫氰酸盐(NH_4SCN)易受氧化剂的氧化分解影响, 导致浸出剂消耗量增加, 限制了硫氰酸盐浸金技术在大规模工业应用中的推广。Wu 等^[19]提出了一种采用硫氰酸铵-甘氨酸混合体系进行协同浸出的实验方案, 探究了甘氨酸在硫氰酸盐浸金中的作用以及对硫氰酸盐消耗的影响。研究表明, 甘氨酸的加入提高了混合溶液的电位, 降低了溶液的还原性, 从而降低了硫氰酸铵的消耗。此外, 甘氨酸还具有较强的溶解金能力, 有助于提高金的浸出率。

碘具有强氧化性, 在硫氰酸盐浸金的过程中, 促使金从矿石中被溶解出来。因此, 谢良军等^[20]提出了一种以碘为氧化剂的碘-硫氰酸盐浸金体系, 并研究了碘盐对金浸出率的影响。在实验条件为 pH 接近中性、温度为 25 °C、硫氰酸铵质量浓度为 60 g/L、固液比为 1 : 40、碘质量浓度为 12 g/L、震荡速率为 300 r/min、反应时间为 1 h 时, 金的浸出率达到 92%。这是由于碘和硫氰酸盐能形成稳定的化合物如 I_2SCN 和 $\text{I}(\text{SCN})_2$, 这些化合物不易水解, 从而提高了浸出率。乐观等人^[21]发现, 当在酸性硫氰酸盐体系中适量添加三价铁离子时, 金的溶解速度会显著增加; 但添加过量的三价铁离子可能导致硫氰酸根离子发生氧化等反应, 从而阻碍金与硫氰酸盐的反应过程。

6.3 预处理

预处理在硫氰酸盐浸金体系中也是一个重要影响因素, 朱一等^[22]对加拿大赫姆洛矿区金品位为 3.39 g/t 的石英脉型金矿石进行了浸出实验。采用硫氰酸钠作为浸金药剂, 探究焙烧预处理对金矿浸出效率的影响。结果显示, 经过焙烧处理后, 原矿中的炭质物和硫化矿(主要为黄铁矿)被氧化, 被微细颗粒包裹的自然金得到解离。与此同时, 焙烧处理消除了炭质物对金络合离子的吸附作用, 使金的浸出率得到显

著提高。

6.4 小结

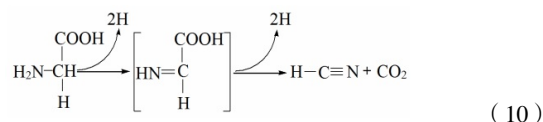
硫氰酸盐浸金研究进展主要集中在提高浸取效率和环境友好性方面。硫氰酸盐浸金的优点包括操作简单、成本较低、适用于复杂矿石, 同时具有较高的金属回收率。然而, 其浸取速度较慢、浸出后的废液处理和再循环利用问题也是需要解决的挑战之一。未来的发展方向包括开发更有效的催化剂、改进浸金工艺以减少环境影响。

7 生物浸金

生物浸金是一种从难浸含金矿石(精矿)中提取金的环保高效方式, 相对于传统氰化法更具优势。该方法利用微生物(通常为细菌)从矿石中提取金。其原理主要涉及微生物对金矿中金化合物的氧化还原作用、在适宜条件下金的溶解以及细菌的代谢活动。常用的微生物包括巨大芽孢杆菌、紫色杆菌、绿脓杆菌和枯草芽孢杆菌等。根据浸出矿物的种类, 微生物浸金可分为以下三类: 自养型细菌浸金、异养型细菌浸金、多种细菌协同浸金。硫化矿浸出主要由自养型菌进行, 这些微生物通过直接产生的酶参与硫化矿物的浸出, 包括自身介导的浸出和通过代谢产物间接浸出两种方式。非硫化矿浸出主要由异养型细菌参与, 这类微生物通过产生有机酸和代谢产物与非硫化矿物发生生化反应, 间接参与浸出过程。

7.1 自养型细菌

李导远等^[23]利用巨大芽孢杆菌进行浸金实验, 研究发现在甘氨酸作用下, 巨大芽孢杆菌生成氰化物离子和非离解形式的氢氰酸, 在生长后期及细胞死亡阶段, 氢氰酸会转化为无毒的 β -氰基丙氨酸, 所产生的氰化物与矿石中的金发生配合反应, 生成金的氰化配合物, 将金浸出到溶液中, 实现金的浸出。此外, 研究还发现紫色杆菌内含有 6 种氢氰酸合成酶, 具备较强的产氰能力。该菌可通过代谢作用与有机碳源(如甘氨酸)合成次级代谢产物—氢氰酸, 并与矿石中的金发生络合反应, 生成可溶性的金氰络合物, 如式(10)所示。氢氰酸与金的反应机制如(式 11)所示, 该反应在氧气存在下生成二氰金酸根 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 并释放氢氧根离子, 从而实现金的有效浸出。



葛忠英等^[24]对紫色杆菌浸出金进行了研究,发现紫色杆菌能够利用有机物甘氨酸产生次生代谢产物氢氰酸,氢氰酸与金发生化学反应生成氰金络合物,促进对金的浸出。紫色杆菌在代谢产生氢氰酸的过程中,特定的操纵基因组编码了与氢氰酸合成相关的甲酸脱氢酶和两个氨基酸氧化酶,这些酶通过催化反应生成氢氰酸,实现对金的提取。

7.2 异养型细菌

安妮等人^[25]利用绿脓杆菌提取贵金属,并研究了绿脓杆菌产氰量以及浸金的影响因素。研究发现,甘氨酸作为HCN的代谢前体,可以直接用作底物或可以稳定HCN合成酶的物质,促进绿脓杆菌合成氰化物。甘氨酸用量控制在7.5 g/L时,可以达到最高的浸金率。但添加过多或者过少甘氨酸时,都不利于绿脓杆菌产生CN⁻,导致浸出率低。

7.3 多种细菌协同

除了单一微生物浸金方法外,多种微生物联合浸金也是一种高效的浸金方式,即利用多种微生物菌株协同进行金矿石浸出。这种方法旨在充分发挥不同细菌菌株在金浸出过程中的特殊功能,从而提高浸金效率。郭洋等人^[26]利用荧光假单胞菌和绿脓杆菌进行浸金实验,结果发现绿脓杆菌的生长繁殖能力较荧光假单胞菌强,但产氰量较低。当两种细菌加入比例相当时,两种细菌优势互补,荧光假单胞菌的产氰量较高,绿脓杆菌的生长速度快,可增强对环境变化的抵抗力,从而获得较好的浸金效果。Anvita等^[27]采用硫脲(TU)与枯草芽孢杆菌(BS)和乳杆菌(LS)组成的复合菌群联合浸金,研究发现使用这种组合进行浸金时,金的浸出率比单独使用硫脲浸出增加了58百分点。多种细菌的协同作用减少了对化学药剂的需求,从而使金的回收更加环保。

7.4 小结

生物浸金法作为一种利用微生物、植物或其代谢产物来提取金属金的环保技术,其优点包括环保无污染、操作简单等,能够有效解决传统浸金法中存在的环境污染和能源消耗问题。但生物浸金法也面临着一些挑战,如提取效率相对较低、浸出时间长等。未来的发展方向包括优化生物浸金体系,提高提取效率和速度,探索生物浸金法与其他技术的结合应用,实现更加可持续和高效的金矿提取过程。

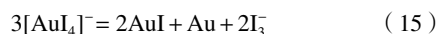
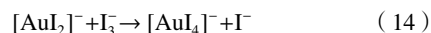
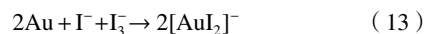
8 卤素浸金

卤族元素能够表现出活跃的的化学性质,具有强氧化性,能够直接与金属反应生成相应的盐类。卤素离子(包括Cl⁻、Br⁻、I⁻)能够与金离子形成相对稳定的配

合物。基于这一性质,常常将卤素离子与其他药剂配合使用,作为金的浸出剂。

8.1 碘化浸金

碘化法是一种卤素浸金的方法,具有浸出速率快、适应性广(特别适用于含铜、砷等难处理杂质元素的金矿石)、对环境友好等优点,但在高温高酸条件下会对设备产生腐蚀。碘化浸金是指采用含有一定比例的I₂与I⁻的混合溶液作为浸出剂进行金矿的浸出。其中I⁻作为络合剂,I₂充当氧化剂,与金形成AuI₂⁻和AuI₄⁻等络合物,以促进金的浸出。反应如式(12)~(16)所示:



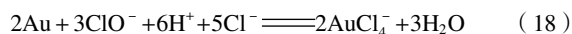
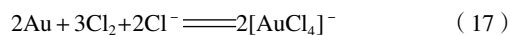
Meng等^[28]对贵州的格塘金矿进行浸出实验,结果显示,在相同碘浓度下,提高碘离子浓度有利于金的浸出。当初始碘化钾浓度控制在0.55 mol/L左右时,浸出效果基本保持稳定。当浸出液中的碘浓度恒定时,适当增加碘离子浓度可以有效增加反应的能斯特反应电动势,降低浸出反应的自由能,进而促进金的浸出。在相同碘浓度下,碘离子浓度的增加有利于金的浸出。

梁昌金等^[29]尝试使用氨作为辅助络合剂,正交实验结果显示,氨水的加入改变了碘化物体系中的化学平衡,使I⁻和I₃⁻取代IO₃⁻成为主要离子,形成NH₄IO₃络合物,促进了碘和碘化物的溶解,从而提高了金的浸出率并降低了成本。

8.2 氯化浸金

氯化浸金是利用氯离子与金矿石中的金发生氧化还原反应来实现金的浸出,可分为湿法氯化浸金、氧化焙烧氯化浸金、固相氯化浸金和气相氯化浸金。

湿法氯化浸金是最常用的方法,通常使用氯气和水或酸性介质,形成可溶性金氯络合物,其反应过程见式(17)、(18)。氧化焙烧氯化浸金则需要更高温度和氯气浓度,通过氧化焙烧后使用氯气浸出金。相比之下,固相氯化浸金、气相氯化浸金对设备和矿石要求更高,因此运用较少。



Pak等^[30]对某高硫难浸金精矿进行了加压氧化预

处理和氯化浸出实验,研究发现,当 pH 低于 7.8 且电位高于 0.9 V 时,金以稳定的 $[\text{AuCl}_4]$ 络合物形式存在。在较高的电位和中性或酸性条件下,金以 $[\text{AuCl}_4]$ 的稳定形式溶解,而在弱碱性环境中,金开始以氢氧化物 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 的沉淀形式存在。因此,氯化浸金过程中应保持中性或酸性条件,并维持较高的电位,可以促使金以稳定形式溶解,从而提高金的浸出率。

超声波和氯化-氧化的协同浸金技术结合可以提高金矿石与浸出剂之间的质传递和反应速率。Fu 等^[16]对云南某金矿矿石进行浸出实验,研究发现,超声波产生的微射流、冲击波和声流等力学效应,强化了液体湍流和涡流扩散,促进了液-液界面和液-固界面的剥离和侵蚀,从而促进金的提取过程。此外,随着超声功率的提高,空化效应增强,对传质和界面反应也有显著影响,金的浸出率从 68.55% 提高到 91.3%。

8.3 溴化浸金

溴作为一种潜在的黄金提取剂,具有毒性较低、浸金速度快、回收率高、工艺简单等优势。但由于其浸出环境呈酸性,溴本身具有挥发性、腐蚀性和毒性等特性,因此,研究人员提出了利用溴化物和氧化剂原位生成 Br_2 的方法进行黄金浸出。这种溴化物浸出体系具有浸出速度快、无毒性等优点,并且适用于较宽 pH 范围内的金浸出,甚至可以在中性溶液中实现。

N-溴代琥珀酰亚胺(简称 NBS)是一种多功能溴化剂,用于有机合成和医药工业。研究表明,NBS 可原位生成活性溴和溴的自由基,与金反应生成 $[\text{AuBr}_4]$,促进金的浸出。Liu 等^[31]研究了 NBS 作为辅助剂对浸金过程的影响。研究发现,加入 NBS 后,溴从骨架中分离出来,在温和条件下与金反应生成 $[\text{AuBr}_4]$ 。在低 NBS 浓度下,活性 Br_2 和 Br 的自由基不足,导致氧化效率低,而增加浓度则加快了扩散传质,增加了氧化剂吸附在金表面的数量,从而提高了金的氧化溶解和浸出率。

在炭质难处理金矿的氰化提金过程中,含炭物质会吸附浸出液中的金氰化物络合物,使用氰化法处理效果不佳。为此,研究者们采用溴酸盐和氯化铁溶液开发了一种高效、低毒的提金方法。Wang 等^[32]针对来自云南黄金矿业的高硫高砷炭质难处理金矿石,利用溴酸盐-氯化铁溶液浸出金,发现降低溴化金络合物的浓度并增加络合剂的浓度可以降低金的氧化电位,促进金的浸出。溴酸根离子因其较高的氧化电位,使得这种方法在处理难溶金矿石时具有更高的效率。

由于溴非常危险且难以安全储存和运输,研究者们开发了一种由 NaBr 、 NaOCl 和 HCl 组成的替代溶剂,储存比溴更安全。Rui 等^[33]利用氯和溴的混合物,在反应器中原位生成次卤化物,氯具有氧化溴化物的能力。因此,反应过程只需要低浓度的溴化物,从而

降低了药剂的消耗,金同时被氯和溴浸出,浸出率得到显著提高。

8.4 小结

卤素浸金法作为一种利用卤素化合物提取金的技术,近年来在研究中逐渐受到关注。其优点在于操作简单、提取速度快、适用于多种金矿类型等,但卤素浸金法也存在一些缺点,如对环境造成一定污染、反应条件较为严苛等。未来发展方向可能包括优化浸出剂,降低对环境的影响,寻找更环保的卤素替代物,提高提取效率和选择性,探索与其他提取技术的结合应用,实现更加环保和高效的金矿提取方法。

9 结论

(1)在硫代硫酸盐浸金过程中,如果不加任何添加剂,浸金速率缓慢,通过添加铜氨催化剂可加速金的溶解,但催化剂也会分解硫代硫酸盐,导致药剂消耗增加;硫氰酸盐法对设备要求低,同时解决了设备腐蚀和化学污染问题,实现了贵金属资源的回收,符合环保和生产双赢的理念。

(2)酸性硫脲法在当前研究中备受关注,因为它具有低毒、快速浸金、温和条件和环保等优点;生物浸金具有环保、可再生性、低成本和对设备要求相对较低等优点,但受到微生物活性、环境条件和金矿石物化性质的影响;卤素浸金在工业中应用较少,但其浸金速度快、选择性好的特点为未来金属提取展示了广阔前景。

(3)氨基酸浸金作为一种环保、安全的新型无氰浸金方法,具有良好的应用前景,然而,其反应速度较慢、药剂消耗量大、再生和回收困难等缺点需要改进。石硫合剂作为一种无氰浸金剂,因其环保性好、氧化性强和浸出速度较快,具有较好的应用价值,然而,其试剂稳定性差、成本较高和对杂质敏感等缺点需要在工业应用中解决,未来的研究应致力于优化浸出条件,提高试剂的稳定性和经济性。

随着进一步研究和实践,这些方法在金提取方面的潜力将被揭示,为可持续发展和环保的金属选冶技术做出更大贡献。

参考文献:

- [1] GUI Q, FU L, HU Y, et al. Oxidative pretreatment of refractory gold ore using persulfate under ultrasound for efficient leaching of gold by a novel eco-friendly lixiviant: demonstration of the effect of particle size and economic benefits[J]. Hydrometallurgy, 2023, 221: 106-110.
- [2] CHEN J, XIE F, WANG W, et al. Leaching of a carbonaceous gold concentrate in copper-tartrate-thiosulfate solutions[J]. Minerals Engineering, 2022, 183: 107605.
- [3] DONG Z, JIANG T, XU B, et al. A systematic and comparative study of copper, nickel and cobalt-ammonia catalyzed thiosulfate processes for eco-friendly and efficient gold extraction from an oxide gold

- concentrate[J]. *Separation and Purification*, 2021, 272: 118929.
- [4] YANG Y, GAO W, XU B, et al. Study on oxygen pressure thiosulfate leaching of gold without the catalysis of copper and ammonia[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 187. DOI:10.1016/j.hydromet.2019.05.006.
- [5] 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.
- [6] WANG J, XIE F, WANG W, et al. Leaching of gold from a free milling gold ore in copper-citrate-thiosulfate solutions at elevated temperatures[J]. *Minerals Engineering*, 155[2024-07-26]. DOI:10.1016/j.mineng.2020.106476.
- [7] WANG J, WANG R, PAN Y, et al. Thermodynamic analysis of gold leaching by copper-glycine-thiosulfate solutions using Eh-pH and species distribution diagrams[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 179: 107438.
- [8] LIN Y, HU X, ZI F. Synergistical thiourea and thiosulfate leaching gold from a gold concentrate calcine with copper-ammonia catalysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327(2): 124928.
- [9] GUO X, ZHANG L, TIAN Q, et al. Stepwise extraction of gold and silver from refractory gold concentrate calcine by thiourea[J]. *Hydrometallurgy* 2020, 194: 105330.
- [10] LI K, LI Q, ZHANG Y, et al. Improved thiourea leaching of gold from a gold ore using additives[J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 222: 106204.
- [11] GUO Y, GUO X, WU H, et al. A novel bio-oxidation and two-step thiourea leaching method applied to a refractory gold concentrate[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 213–221.
- [12] 任传裕, 武彪, 尚鹤. 生物预氧化-酸性硫脲浸金联合工艺[J]. *矿冶*, 2020, 29(4): 61–67.
REN C Y, WU B, SHANG H. Combined process of biological pre-oxidation and gold leaching with acid thiourea[J]. *Mining and Metallurgy*, 2020, 29(4): 61–67.
- [13] 孟宇群, 代淑娟, 宿少玲. 某微细粒砷黄铁矿包裹金矿的非氰浸出研究[J]. *贵金属*, 2019, 40(3): 33–42.
MENG Y Q, DAI S J, SU S L, et al. Study on non-cyanide extraction for a ore micro-fine gold enclosed by arsenopyrite[J]. *Precious Metals*, 2019, 40(3): 33–42.
- [14] 印万忠, 廖彦. 金矿石的新型环保浸出剂研究现状与应用进展[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(1): 118–130.
YIN W Z, MIAO Y. Research Status and application progress of environment - friendly leaching agents for gold ores[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(1): 118–130.
- [15] WEN Q, WU Y, WANG X, et al. Researches on preparation and properties of sodium polysulphide as gold leaching agent[J]. *Hydrometallurgy*, 2017: S0304386X16304029.
- [16] FU L, ZHANG L, WANG S, et al. Synergistic extraction of gold from the refractory gold ore via ultrasound and chlorination-oxidation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37: 471–477.
- [17] ORABY E A, EKSTEEN J J. The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine-peroxide solutions and their adsorption on carbon[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 152: 199–203.
- [18] 张建元, 刘昱辰, 王洪凯. 金精矿硫氰酸盐浸金试验研究[J]. *选矿与冶炼*, 2021, 7(42): 63–77.
ZHANG J Y, LIU Y C, WANG H K. Experimental study on gold leaching from gold concentrates by thiocyanate[J]. *Beneficiation and Smelting*, 2021, 7(42): 63–77.
- [19] HAO W, FENG Y, HUANG W, et al. The role of glycine in the ammonium thiocyanate leaching of gold[J]. *Hydrometallurgy*, 2019. DOI:10.1016/j.hydromet.2019.01.019.
- [20] 谢良军, 冷桂平, 李颖欣. 碘-硫氰酸盐体系浸取废旧线路板中的金[J]. *韩山师范学院学报*, 2017, 38(6): 61–66.
XIE L J, LENG G P, LI Y X. Gold Leaching from waste circuit boards by iodine-thiocyanate system[J]. *Journal of Hanshan Normal University*, 2017, 38(6): 61–66.
- [21] 乐观. 硫氰酸盐对金及其主要伴生硫化矿物的溶解行为研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2020: 1–68.
LE G. Dissolution behavior of gold and its main coexistent sulfide minerals in acid thiocyanate solutions[D]. Beijing: Beijing Nonferrous Metals Research Institute, 2020: 1–68.
- [22] 朱一民, 周振亚, 张凇. 硫氰酸钠在难处理金矿浸出中的应用[J]. *金属矿山*, 2020, 8(1): 91–96.
ZHU Y M, ZHOU Z Y, ZHANG L. Application of NaSCN in leaching refractory gold ore[J]. *Metal Mine*, 2020, 8(1): 91–96.
- [23] 李导远. 巨大芽孢杆菌浸出金矿试验研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2018: 1–55.
LI D Y. Experimental study on leaching of gold ore by bacillus megaterium[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2018: 1–55.
- [24] 葛忠英, 李晶莹, 安妮, 等. 紫色色杆菌从废旧电子线路板中浸出金的研究[J]. *贵金属*, 2017, 38(1): 48–52.
GE Z Y, LI J Y, AN N, et al. Study on gold leaching by chromobacterium violaceum from waste printed circuit boards[J]. *Precious Metals*, 2017, 38(1): 48–52.
- [25] 安妮. 绿脓杆菌从废弃线路板中浸金的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019: 1–73.
AN N. Study on gold leaching from the waste printed circuit boards by pseudomonas aeruginosa[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019: 1–73.
- [26] 郭洋. 产氧细菌在废弃线路板中浸金的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020: 1–68.
GUO Y. Study on Leaching of gold from waste circuit boards by using cyanogenic bacteria[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020: 1–68.
- [27] SHEEL A, PANT D. Thiourea bacillus combination for gold leaching from waste lithium-ion batteries[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, 15: 100789.
- [28] MENG Q, YAN X, LI G. Eco-friendly and reagent recyclable gold extraction by iodination leaching-electrodeposition recovery[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 323: 129115.
- [29] 梁昌金, 马传净. 碘-氨浸出体系用于废旧印刷线路板中金的浸取[J]. *黄金科学技术*, 2019, 27(5): 784–788.
LIANG C J, MA C J. Iodine-ammonia leaching system for leaching gold from waste printed circuit boards[J]. *Gold Science and Technology*, 2019, 27(5): 784–788.
- [30] PAK K S, ZHANG T A, KIM C S, et al. Research on chlorination leaching of pressure-oxidized refractory gold concentrate[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 194(1–3): 105325.
- [31] LIU X, WANG Y, XIAO L, et al. Eco-friendly and rapid extraction of gold by in-situ catalytic oxidation with n-bromosuccinimide[J]. *Heliyon*, 2022, 8(6): E09706.
- [32] WANG Q, HU X, ZI F, et al. Extraction of gold from refractory gold ore using bromate and ferric chloride solution[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 136: 89–98.
- [33] SOUSA R, FUTURO A, FIÚZA ANTÓNIO, et al. Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 118: 16–23.

Principles and Research Progress of Non-cyanide Leaching of Refractory Gold Ores

WU Zhipeng^{1,2}, WANG Xingxing³, QI Lei^{1,4}, YANG Bin⁵, DAI Huixin¹

1. School of Land and Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China;

3. Pu'er Inspection and Testing Institute, Pu'er 665099, Yunnan, China;

4. Heqing Beiya Mining Co., Ltd, Dali 671000, Yunnan, China;

5. Yunnan Diqing Nonferrous Metals Limited Liability Company, Diqing 674401, Yunnan, China

Abstract: Cyanide leaching is currently the most commonly used method for extracting gold from difficult-to-treat ore, due to its high leaching efficiency and low cost. However, the use of cyanide is associated with significant environmental and human health risks due to its high toxicity, and further treatment of waste water. As a result, there has been a significant amount of research into non-cyanide leaching processes. Non-cyanide leaching of gold is a low-toxicity process that offers numerous environmental and other benefits. It has become an important area of research in the development and exploitation of gold ore. In this regard, the principle and research progress of eight non-cyanide leaching methods are reviewed, such as the thiosulfate method, the amino acid method, the thiocyanate method, the rock sulfide synthesis method, the thiourea method, the halogen leaching method, the bioleaching method, and the polysulfide method, and their advantages and disadvantages are summarized. Finally, The development direction of non-cyanide gold leaching technology is also prospected.

Keywords: non-cyanide gold leaching; thiosulfate method; amino acid method; thiourea method; lime-sulfur-synthetic solution method; thiocyanate method; biological gold leaching

引用格式: 吴志鹏, 王星星, 祁磊, 杨斌, 戴惠新. 难选金矿非氰化浸金原理及研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(2): 116-124.

WU Zhipeng, WANG Xingxing, QI Lei, YANG Bin, DAI Huixin. Principles and research progress of non-cyanide leaching of refractory gold ores[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(2): 116-124.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn