

硫代硫酸盐浸金体系研究进展

韩彬, 童雄, 谢贤, 杨波

(昆明理工大学国土资源工程学院, 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室,
云南省金属矿尾矿资源二次利用工程研究中心, 云南 昆明 650093)

摘要:根据催化氧化剂的不同,将硫代硫酸盐浸金体系分为标准铜氨体系与非铜氨体系,并对这两大浸金体系进行了综述。论述了标准 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系中硫代硫酸根、氨、铜离子以及氧气等因素在该体系下的具体作用及影响;非铜氨体系中 $\text{Cl}^-\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Cu}^{2+}\text{-en-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 $\text{Fe}^{3+}\text{-(C}_2\text{O}_4\text{)}^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系的概述、原理和优缺点等。

关键词:硫代硫酸盐;浸出;金;铜氨体系;非铜氨体系

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2015.03.003

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2015)03-0011-06

由于氰化物剧毒及对环境的影响,黄金的高效经济非氰浸出剂已成为国内外研究的重要课题。由于硫代硫酸盐是一种能替代氰化物最有应用前景的无毒浸金试剂,从而被广泛的研究^[1-3]。硫代硫酸盐的优势在于它能与金生成稳定络合物,具有浸金速度快、无毒性、污染少、使用简单方便、成本低等优点,尤其在处理含铜金矿、碳质金矿、含复杂硫化物金矿等氰化法难以处理的矿石具有良好的浸出效果。同时,也存在许多问题,包括硫代硫酸盐消耗量大、不稳定,浸出液组分复杂,氨的环境问题以及金的回收困难等^[4-7]。所以对硫代硫酸盐浸金体系的深入研究具有十分重要的意义。

本文根据硫代硫酸盐浸金过程中催化氧化剂的不同,将硫代硫酸盐浸金体系分为标准铜氨体系与非铜氨体系,并对这两大浸金体系进行综述,包括标准铜氨体系中硫代硫酸根、氨、铜离子以及氧气等因素的具体作用及影响;非铜氨体系中 $\text{Cl}^-\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Cu}^{2+}\text{-en-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 $\text{Fe}^{3+}\text{-(C}_2\text{O}_4\text{)}^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等浸金体系的概述、原理以及应用等。

1 标准 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系

$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系是经过国内外学者长

期的研究形成的一种硫代硫酸盐浸金的标准体系。1900年, Von Patera 提出了用 Von Patera 法(氯化焙烧-硫代硫酸盐浸出金银矿石中金银的方法)处理贵金属,之后该方法在南美富银硫化矿和墨西哥的拉科罗拉多矿山得到了应用。在20世纪70年代期间,前苏联对氨性硫代硫酸盐进行了大量研究,并发现了在氨性硫代硫酸盐体系下铜离子可以加速金的浸出, $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系初步形成。之后,这一体系被广泛的研究。M. G Aylmore 和 D. M. Muir 等^[8]从浸出机理、热力学等方面论述了硫代硫酸盐浸金体系。 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系浸金机理属于电化学-催化机理,硫代硫酸根离子与阳极表面上的金离子发生反应,使金溶解并形成 $\text{Au(S}_2\text{O}_3\text{)}_2^{3-}$ 进入溶液体系中;溶液中存在的 $\text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+}$ 从金表面阴极部分获得电子,直接还原为 $\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+$;当体系中存在过多的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 NH_3 时, $\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+$ 会转变为 $\text{Cu(S}_2\text{O}_3\text{)}_3^{5+}$;在有氧的条件下,溶液中 $\text{Cu(S}_2\text{O}_3\text{)}_3^{5+}$ 又被氧化成 $\text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+}$,如果溶液中存在 $\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+$,它会被氧化成 $\text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+}$ 。此外,在 $\text{pH}>10$ 并有氧存在时,氨水溶液中的 $\text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+}$ 使硫代硫酸盐氧化成连四硫酸盐,延长反应时间,连四硫酸盐发生歧化,生成连三硫酸盐和硫代硫酸根离子。所以当体系中

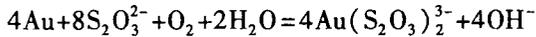
收稿日期:2014-11-06

作者简介:韩彬(1989-),男,硕士研究生,主要研究方向为资源综合利用。

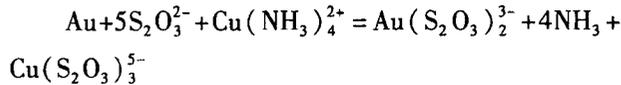
存在氨和硫代硫酸根络合基团以及 Cu(II)/Cu(I) 氧化还原电对时, Cu-NH₃-S₂O₃²⁻ 体系的化学反应非常复杂。为了更加清楚的了解 Cu-NH₃-S₂O₃²⁻ 体系中各化合物的作用及影响, 对主要影响因素逐个分析。

1.1 硫代硫酸根

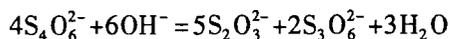
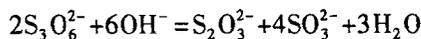
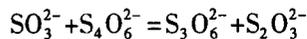
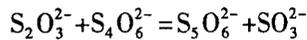
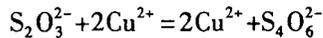
S₂O₃²⁻ 在浸金体系中主要是作为金的络合配位体, 使金形成 Au(S₂O₃)₂³⁻ 溶解于溶液中。氧气作为氧化剂时, 金的溶解可用以下反应式表示:



研究表明, 金与硫代硫酸盐形成的络合物 Au(S₂O₃)₂³⁻ 在金的络合物中最稳定, 稳定常数高达 26.5 ~ 28。但是在碱性或中性硫代硫酸盐溶液中, 在中等用量的氧化剂存在时, 金溶解很慢。在 Cu(II) 作为氧化剂时, 金与硫代硫酸根结合成络合物的速度显著加快, 金的溶解可用以下反应式表示:



此外, 硫代硫酸根在 Cu-NH₃-S₂O₃²⁻ 体系还存在一系列的复杂的化学反应, 主要的反应^[9-11, 14] 如下:

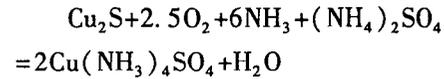
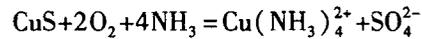
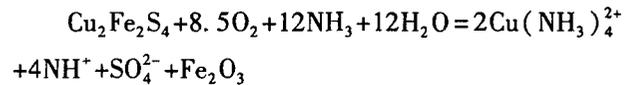
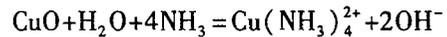


可见, 硫代硫酸盐是一个亚稳态化合物, 易氧化、分解, 在铜氨溶液中分解成连多硫酸盐和硫酸盐等多种产物, 造成了硫代硫酸盐的消耗量过大, 所以硫代硫酸根的消耗及其稳定性一直是 Cu-NH₃-S₂O₃²⁻ 体系浸金的研究热点。童雄等^[12] 分别从模拟浸出环境和实际浸金过程两方面研究了硫代硫酸盐的消耗规律。研究发现在氨性条件下硫代硫酸盐的消耗率随 Cu²⁺ 和 NH₄⁺ 浓度的增加而增加, 实际矿物柱浸与搅拌浸出的硫代硫酸盐的消耗率基本一致。

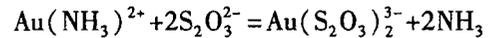
1.2 氨

氨的主要作用是浸出含铜金矿中的混合铜矿或者与硫酸铜形成 Cu(NH₃)₄²⁺ 并使其稳定。虽然在氨溶液中金溶解是可能的, 但是动力学试验表明, 在室温下不能用氨溶液浸出金, 仅在温度高于 80℃ 时氨溶液才能溶解金。氨溶解混合铜矿的反应^[13-14]

如下:



此外, 氨的存在不仅可防止金矿石中氧化铁、二氧化硅、硅酸盐和碳酸盐的溶解, 而且能优先于硫代硫酸盐吸附在金表面上, 与金形成金氨络合物, 而不被钝化。氨与金离子反应形成金氨络合物, 再与硫代硫酸根离子反应, 其反应如下:

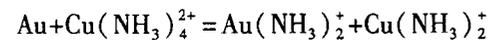


氨可将铜络合成铜的氧化态, 所以氨的浓度直接影响 Cu(II) 配合物的稳定性, Cu(II)/Cu(I) 电对的电位, 进而影响到铜与硫代硫酸盐的反应速率及金在硫代硫酸盐溶液中的溶解速率。M. I. Jeffrey^[15] 系统的研究了铜氨硫代硫酸盐体系中氨的作用与消耗。试验表明, 在硫代硫酸盐浓度为 0.2 mol/L, 铜浓度为 25 mmol/L 时, 氨的最佳浓度为 0.4 mol/L, 此时浸出速率最大。低于此浓度时, 大量的 Cu(II) 与硫代硫酸盐反应, 使与金作用的四氨基铜络合物的量大大降低, 从而影响浸金的速率; 而高于此浓度时, Cu(II)/Cu(I) 电对的氧化电位降低, 导致反应的驱动力下降。

对 Cu-NH₃-H₂O 系电位-pH 图的研究表明^[16], [NH₃]/[Cu²⁺] 比值越大, Cu(NH₃)₄²⁺ 稳定区域越大, 金浸出率越高。此外, 金浸出率低的主要原因是溶液中的氨量不足, 根据 Cu(NH₃)₄²⁺ 的稳定常数 (4.7×10¹²) 可以近似计算出, 要达到较高的浸出率, 浸出结束时剩余的 NH₃ 浓度要在 2.5 mol/L 以上。

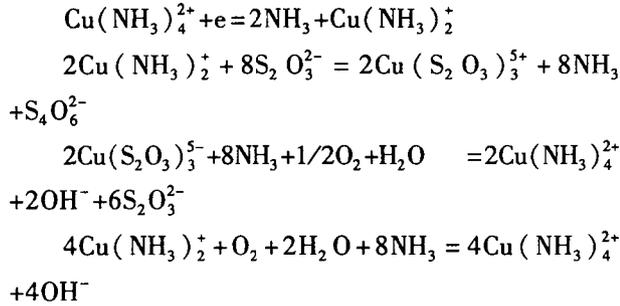
1.3 铜离子

在温度低于 60℃ 的铜氨体系下, 铜离子能与 NH₃ 形成对金溶解起催化作用的 Cu(NH₃)₄²⁺, 从而使金快速的溶解。大量的试验证明, 溶液中的铜离子可使金的溶解速度增快 18 ~ 20 倍, 其化学反应^[17] 如下:



在 Cu(NH₃)₄²⁺ 存在条件下, Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻ 体系较复杂, 溶液中存在的 Cu(NH₃)₄²⁺ 从金表面阴极

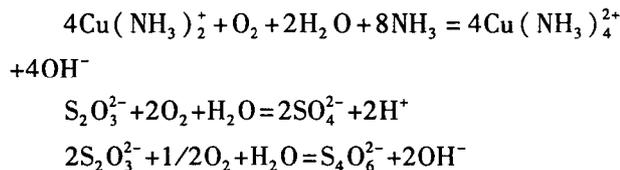
部分获得电子,直接还原为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$,有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 存在时, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 转变为 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$,然后溶液中 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ 被氧化成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 。如果溶液中有 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$,它会被氧化成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$,反应^[18]如下:



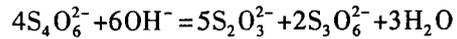
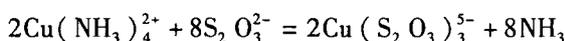
在实际生产中,铜离子影响的直观体现是铜离子的浓度的影响。周国华、李焕然等^[19]进行了室温下用氨性硫代硫酸盐从含铜金矿中浸出金的试验,试验结果表明,金的浸出率起初随着铜离子浓度的增加而增加,当铜离子浓度等于 0.02 mol/L 时,金的浸出率最好;当铜离子浓度大于 0.02 mol/L 时,金的浸出率反而下降。张卿^[20]对某含砷难处理金矿进行了硫代硫酸盐浸出试验研究,结果表明,铜离子浓度对硫代硫酸盐浸金有明显的影响,少量铜离子的加入可显著提高金的浸出率,铜离子浓度在 0.06 mol/L 时,金浸出率达到最大值。

1.4 氧气

氧气的主要作用是作为氧化剂使 $\text{Cu}(\text{I})$ 氧化成 $\text{Cu}(\text{II})$,同时能将 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化成 SO_4^{2-} 和 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$,反应方程式^[10,21]如下:



硫化铜沉淀与体系中氧的存在有关,在氧不足或缺少氧化剂的低电位情况下, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 易分解并与铜离子形成黑色硫化铜沉淀。在溶液中氧的溶解度低和氧在金表面上还原速度慢,所以在不用铜催化剂,只有氧时氧与金的反应缓慢,从而降低了金的溶解度。在无氧存在的碱性条件下,氨溶液中的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 使硫代硫酸盐先氧化成 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$,再经歧化反应形成 $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。反应方程式^[22]如下:



此外,学者对氧在硫代硫酸盐浸金过程中的作用进行了深入研究。D. Feng 和 J. S. J. van Deventer^[22]研究了纯金和矿石体系中氧在硫代硫酸盐浸出金过程中的作用,并采用氮气作为对比。研究表明,纯金体系中有氧存在时金的溶解率下降。空气和氧气的存在使硫代硫酸盐耗量增大并使金钝化。氮气极大地提高了金的溶解率,在高氮气流速下,这种效果更明显。在矿石体系浸出过程中,鼓入空气使金的总回收率提高较多,而鼓入氮气,金的总回收率仅稍有提高。氧的注入加强了硫化物的溶解,使更多的金得以释放。氮气的注入则阻碍硫化物的腐蚀过程,影响了金的总回收率。

2 非标准铜氨体系

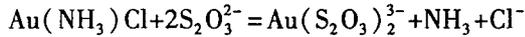
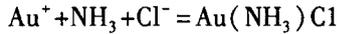
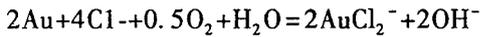
由于标准铜氨硫代硫酸盐浸金体系存在硫代硫酸盐消耗量大、不稳定,浸出液组分复杂,氨的环境问题以及金的回收困难等缺点,国内尚无产业化应用。虽然学者针对这些问题对该体系进行了改善,但仍然不理想。为了寻找新的途径,学者们通过研究新的催化氧化剂替代铜氨氧化剂,构成了新的硫代硫酸浸金体系,主要包括 $\text{Cl}^- - \text{NH}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Ni}^{2+} - \text{NH}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Cu}^{2+} - \text{en} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 $\text{Fe}^{3+} - (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。

2.1 $\text{Cl}^- - \text{NH}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系

在标准铜氨体系中,铜离子可以加速金的溶解,但是存在着 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ 氧化还原对使得溶液中化学反应复杂化、不含铜金矿浸出成本高、溶液组分复杂及后续金的回收困难等不利因素。然而,氨性硫代硫酸盐溶液中加入 NaCl 同样可以提高金的浸出率,达到满意的浸金效果,与添加 Cu^{2+} 相比, $\text{Cl}^- - \text{NH}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系具有后续处理工艺简单、污染小、环保等优点。目前,该体系研究主要为氯化钠以及十二烷基磺酸钠等,以氯化钠效果较佳^[23-24]。

在氨性的硫代硫酸盐溶液下,加入氯离子同样可以加速金的溶解。当 NH_3 与 Cl^- 比例适当时,体系中会生成 AuCl_2^- 电中性配离子,且会扩散到溶液中,配体则被 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 所取代,生产 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$,所以添加适量的 Cl^- 还可以明显地降低 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的消耗量,起到稳定 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的作用。此外,由于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在酸性介

质中易发生水解,因此反应必须在碱性溶液中进行。具体的化学反应^[25-26]如下:



徐秀丽,李晶莹^[27]采用该浸金体系对废旧手机中金的浸出进行了研究。研究表明,用 NaCl 替代 Cu^{2+} 作为催化剂进行浸金时,金的浸出率与 NaCl 浓度呈正相关关系,当浓度达到 0.8 mol/L 时,金的浸出率达到最大值,继续增大 NaCl 浓度,金的浸出率开始下降,但下降趋势不如增加氨浓度的下降趋势明显,这可能是由于氨浓度对浸金的影响大于氯化钠浓度的影响。

2.2 $\text{Ni}^{2+}-\text{NH}_3-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系

$\text{Ni}^{2+}-\text{NH}_3-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系的电化学机理与 $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系十分相似,其电化学机理见图 1。该体系的主要优势在于 Ni^{2+} 在氨水体系中较 Cu^{2+} 稳定,难以形成相应的氧化还原电对,所以该体系较为稳定,硫代硫酸盐的消耗较低,且采用 Ni^{2+} 取代 Cu^{2+} 也能取得较好的浸金效果。

Arima H, Fujita T 等^[28]对 $\text{Ni}^{2+}-\text{NH}_3-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系进行了系统的研究。研究表明,在磨矿细度-74 μm 100%, NiSO_4 浓度 0.0001 mol/dm³、 NH_4OH 浓度 0.5 mol/dm³ 以及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度 0.05 mol/dm³ 的药剂条件下,浸出 24 h,金的浸出率达到 95%。硫代硫酸盐的消耗量仅为 1.2 kg/t,远远优于同条件下 $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系中硫代硫酸盐的消耗。

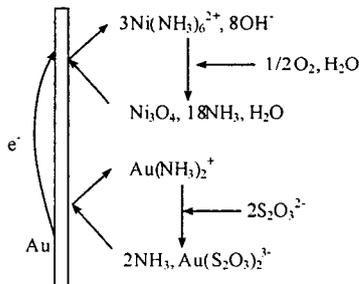
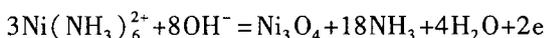


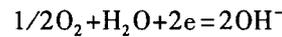
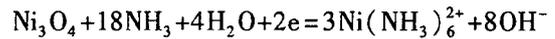
图 1 $\text{Ni}^{2+}-\text{NH}_3-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系中金浸出电化学机理

Fig. 1 The electrochemical mechanism of gold leaching in the $\text{Ni}^{2+}-\text{NH}_3-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ system

阳极区:



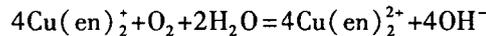
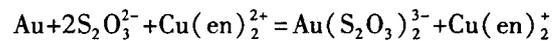
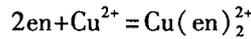
阴极区:



2.3 $\text{Cu}^{2+}-\text{en}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系

$\text{Cu}^{2+}-\text{en}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系是多胺类化合物替代标准浸金体系中的氨根,使多胺类化合物与 $\text{Cu}(\text{II})$ 形成多胺类化合物合 $\text{Cu}(\text{II})$ 配离子,从而替代标准浸金体系中的铜氨配离子。学者对 $\text{Cu}^{2+}-\text{en}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系进行大量研究^[29-32],目前研究较多的多胺类化合物有乙二胺、二乙烯三胺以及三乙烯四胺等。

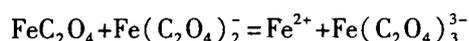
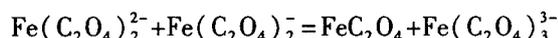
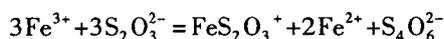
以乙二胺为例,分析该体系的浸金原理。在 $\text{Cu}^{2+}-\text{en}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系中,铜离子和乙二胺生成稳定的乙二胺合 $\text{Cu}(\text{II})$ 配离子,乙二胺中有两个 N 原子可以作为配位原子,能同时与配位数为 4 的 Cu^{2+} 配位,形成具有环状结构的螯合物 $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$,主要化学反应^[29]如下:



胡显智等^[29-32]对多胺类化合物的硫代硫酸盐浸金体系进行了系统的研究。针对某含金 2.78 g/t、铜 0.18% 的金矿,在磨矿细度-74 μm 95%,矿浆浓度 40%,硫代硫酸钠 0.03 mol/dm³、乙二胺 0.003 mol/dm³、 $\text{Cu}(\text{II})$ 0.0015 mol/dm³ 药剂条件下,形成乙二胺合 $\text{Cu}(\text{II})$ 配离子。按常规调节矿浆 pH 值为 11,搅拌浸出 6 h,可获得金浸出率 87.3%。硫代硫酸钠消耗量仅为 3.5 kg/t,与标准 $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系硫代硫酸钠消耗量降低了 18 kg/t。此外,他们还采用二乙烯三胺和三乙烯四胺对不同的金精矿进行了研究,浸金效果都非常显著。

2.4 $\text{Fe}^{3+}-(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系

标准的铜氨浸金体系中, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 和 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ 等离子之间处于循环状态,从而导致硫代硫酸盐的持续的消耗,而 $\text{Fe}^{3+}-(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金体系中,根据草酸根浓度的不同, Fe^{3+} 与 $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ 形成 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 与 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 间并不处于循环状态,只是通过影响体系的电极电势,进而影响金的浸出,所以硫代硫酸盐消耗少。主要化学反应方程式^[33]如下:



I. Chandra, M. I. Jeffrey^[33]对利用草酸铁代替铜氨络合物作为氧化剂硫代硫酸盐浸金体系进行了基础理论研究。发现浸出液的 pH 值是该体系能否成功的关键之一,一般在 pH 值 4.0~6.4 间进行,这是由于硫代硫酸盐在 pH 值过低条件下易分解,Fe(C₂O₄)₂⁻在 pH 值高于 6.4 则会转化为氢氧化铁沉淀。其次,发现草酸与铁的比率能影响金的浸出速率,该比率控制着氧化剂的种类和反应性。当 Ox/Fe 较低时,金的溶解速度初始时高,但随着三价铁的络合物逐渐被还原,浸金速度下降;当 Ox/Fe 摩尔比为 3 时,金的溶解速度不随时间而改变。在类似的浸出条件下,该浸金体系比铜氨浸金体系金的浸出速度要快。

胡显智等^[34]以铁(Ⅲ)氰化合物替代铜氨络合物对青海某一原矿含金 2.45 g/t、含铜 0.18% 的金矿进行了研究。研究表明,在磨矿细度-74 μm 90%,矿浆浓度 50%,药剂用量:硫代硫酸钠 0.01 mol/dm³、铁氰化钾 0.1 mol/dm³、硫脲 0.001 mmol/dm³,pH=11 的条件下,搅拌浸出 9 h,金的浸出率为 87.3%。硫代硫酸盐消耗量仅为 3.3 kg/t,相比铜氨络合物为催化氧化剂,其他药剂用量相同条件下,硫代硫酸盐用量减少 15.2 kg/t。此外,铁(Ⅲ)氰化合物-硫代硫酸盐浸金法还具有适用范围广(pH 值 8~13 间都有良好的浸金效果),浸出液组分简单,金的回收较易,浸金的过程无 CN⁻及游离氰,对环境友好等优点。

与标准铜氨浸金体系对比,Fe³⁺-(C₂O₄)₂²⁻-S₂O₃²⁻浸金体系的主要优点是硫代硫酸盐的消耗少,且 Fe³⁺价格低廉,Fe/Fe²⁺具有足够的电势对金进行氧化。所以 Fe³⁺-(C₂O₄)₂²⁻-S₂O₃²⁻浸金体系具有优良的研究应用前景。

3 结 语

目前,标准 Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金体系仍然存在硫代硫酸盐消耗量大、不稳定,浸出液组分复杂,氨的环境问题以及金的回收困难等众多有害因素,学者针对这些问题做了大量研究来改善和强化该浸金

体系,主要集中在三个方面,一是保持硫代硫酸盐的稳定性;二是在低浓度氨溶液中维持溶液中的铜离子浓度,使金持续催化氧化;三是延长金的浸出时间来减少金的钝化。在非铜氨体系的研究上,虽取得了一些成果,但还未被广泛与深入的探讨。今后,需要进一步研究的领域包括减少硫代硫酸盐消耗,硫代硫酸盐的稳定性以及开发与研究新的高效催化氧化剂,克服黄金的钝化等。

参考文献:

- [1] Thomas, K. G, Fleming, C, Marchbank, A. R, et al. Gold recovery from Refractory Carbonaceous Ores by Pressure Oxidation, Thiosulphate Leaching and Resin-in-Pulp Adsorption. US 5785736A[P]. 1998-07-28.
- [2] Aylmore, M. G, Muir, D. M. Thiosulphate leaching of gold—a review[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(2), 135-174.
- [3] Muir, D. M, Aylmore, M. G. Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing—issues and impediments [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy 2004, 113(1): 2-12.
- [4] 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.
- [5] D. Feng, J. S. J. van Deventer. Thiosulphate leaching of gold in the presence of ethylene diamine and acetic acid (EDTA) [J]. Minerals Engineering, 2010(23): 143-150.
- [6] D. M. 穆尔,张兴仁,李长根. 用硫代硫酸盐替代氰化物作为提金工艺中的一种浸出剂—问题与障碍[J]. 国外金属矿选矿, 2005, 42(3): 5-12.
- [7] D. Feng, J. S. J. van Deventer. Thiosulphate leaching of gold in the presence of carboxymethyl cellulose (CMC) [J]. Minerals Engineering, 2011(24): 115-121.
- [8] M. G. Aylmore, D. M. Muir. Thiosulfate leaching of gold—a review [J]. Minerals Engineering, 2001, 14(2): 135-174.
- [9] 安英莉,刘海顺,任纪连. 硫代硫酸盐在提金领域的应用进展[J]. 江西有色金属, 2004, 18(2): 24-26.
- [10] 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): 24-26.
- [11] 刘克俊,李剑虹,李长根. 用硫代硫酸盐溶液浸出和回收金[J]. 国外金属矿选矿, 2005(3): 10-15.
- [12] 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, 2005(2): 69-73.
- [13] 刘志雄. 氨性溶液中含铜矿物浸出动力学及氧化铜/锌矿浸出工艺研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [14] Gamini Senanayake. Role of copper(II), carbonate and sul-

- phite in gold leaching and thiosulphate degradation by oxygenated alkaline non-ammoniacal solutions [J]. *Minerals Engineering*, 2005(18):409-426.
- [15] M. I. Jeffrey. Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia-thiosulfate solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 60(1):7-16.
- [16] 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.
- [17] 黄万抚, 王淀佐, 胡永平. 硫代硫酸盐浸金理论及实践 [J]. *黄金*, 1998, 19(9):34-36.
- [18] P. L. Breuer, M. I. Jeffrey. Copper catalysed oxidation of thiosulfate by oxygen in gold leach solutions [J]. *Minerals Engineering*, 2003(16):21-30.
- [19] 周国华, 李焕然, 容庆新. 室温下用氨性硫代硫酸盐从含铜金矿中浸出金 [J]. *矿产综合利用*, 1999(5):15-18.
- [20] 张卿. 某含砷难处理金矿超声强化浸金试验研究 [J]. *矿产综合利用*, 2010(4):12-14.
- [21] 阿不里米提, 冯明昭, 马安民, 等. 强化硫代硫酸盐浸金研究 [J]. *黄金*, 1999, 20(1):39-41.
- [22] D. Feng, J. S. J. van Deventer, The role of oxygen in thiosulphate leaching of gold [J]. *Hydrometallurgy*, 2007(85):193-202.
- [23] 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, 5(2):27-31.
- [24] 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, 18(1):77-82.
- [25] 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.
- [26] 梁新宇, 陈东辉. 硫代硫酸钠法添加 Cu 浸取废弃电子线路板中的金 [J]. *环保科技*, 2007, 13(3):29-32.
- [27] 徐秀丽, 李晶莹. 硫代硫酸盐法浸取废旧手机中的金 [J]. *青岛科技大学学报:自然科学版*, 2011, 32(2):172-175.
- [28] Arima H, Fujita T, Yen W T. Using nickel as a catalyst in ammonium thiosulfate leaching for gold extraction [J]. *Materials Transactions*, 2004, (45):516-526.
- [29] 白成庆. 硫代硫酸盐浸金机理研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- [30] 胡显智, 字富庭, 段玲玲, 等. 一种多胺类化合物为添加剂的硫代硫酸盐提金方法 [P]. 中国专利: CN101775490A, 2010-07-14.
- [31] 字富庭, 胡显智, 段玲玲, 等. 以三乙烯四胺为添加剂的硫代硫酸盐提金方法 [P]. 中国专利: CN101760629A, 2010-06-30.
- [32] 字富庭, 胡显智, 白成庆, 等. 以二乙烯三胺为添加剂的硫代硫酸盐提金方法 [P]: 中国专利: CN101760628A, 2010-06-30.
- [33] Chandra I, Jeffrey M. A fundamental study of ferric oxalate for dissolving gold in thiosulfate solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2005(77):191-201.
- [34] 胡显智, 字富庭, 何素琼, 等. 一种铁(III)氰物盐类为氧化剂的硫代硫酸盐提金方法 [P]. 中国专利: CN102534204A, 2012-07-14.

Progress of Thosulfate System in Gold Leaching

Han Bin, Tong Xiong, Xie Xian, Yang Bo

(Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology,

State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization,

Yunnan Province Engineering Research Center for Reutilization of Metal Tailings Resources, Kunming Yunnan, China)

Abstract: Thiosulfate system in gold leaching can be divided into the ammonia-thiosulfate-copper system and the non-copper-ammonia system according to the different catalytic oxidizer, and the thiosulfate system in leaching gold was summarized. Besides, the role and influence of copper ion, ammonia, oxygen and sulfur acid root factors in $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ system were discussed. The principle and advantages and disadvantages of $\text{Cl}^-\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-en-S}_2\text{O}_3^{2-}$ and $\text{Fe}^{3+}\text{-(C}_2\text{O}_4\text{)}^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ in gold leaching system were overviewed.

Keywords: Thiosulfate; Leaching; Gold; Ammonia-thiosulfate-copper system; Non-copper-ammonia system