

# 含硫试剂浸金技术的研究现状

崔春利<sup>1</sup>, 赵留成<sup>1,2</sup>, 张锦瑞<sup>1,2</sup>, 赵礼兵<sup>1,2</sup>

(1. 华北理工大学矿业工程学院, 河北 唐山 063210;

2. 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 河北 唐山 063210)

**摘要:** 本文介绍了含硫试剂的发展现状,对硫脲、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、石硫合剂四种含硫非氰试剂的浸金机理及应用进行了系统论述,含硫浸金试剂具有无毒或低毒性、对砷、碳、铜等杂质元素适应性强、浸出效率高等优点,分析了含硫试剂对不同类型的难处理金矿的浸出效果及适应性,对难处理金矿的清洁高效开发,建设绿色环保矿山具有一定指导意义。

**关键词:** 含硫试剂; 难处理金矿; 非氰浸金; 清洁环保

**中图分类号:** TD953 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4051(2018)12-0112-06

## Research status of sulfur-containing reagent gold leaching technology

CUI Chunli<sup>1</sup>, ZHAO Liucheng<sup>1,2</sup>, ZHANG Jinrui<sup>1,2</sup>, ZHAO Libing<sup>1,2</sup>

(1. College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;

2. Key Laboratory of Mining Development and Safety Technology Hebei Province, Tangshan 063210, China)

**Abstract:** The development status of sulfur-containing reagents is introduced, and systematically summarizes the leaching mechanism and application of four sulfur-containing non-cyanide reagents such as thiourea, thiosulfate, thiocyanate and stone sulfur. Sulfur immersion gold reagent has the advantages of non-toxic or low toxicity, strong adaptability to impurity elements such as arsenic, carbon and copper, and high leaching efficiency. The leaching effect and adaptability of sulfur-containing reagents to different types of refractory gold ore are analyzed. It is of guiding significance for the clean and efficient development of refractory gold mines and the construction of green and environmentally friendly mines.

**Keywords:** sulfur-containing reagent; refractory gold deposits; non-cyanide immersion gold; clean and environmental protection

随着黄金产量的逐年提高,易采、易选、易浸金矿资源减少,难采、难选、难浸金矿资源储量逐渐增加,已占探明保有储量的 30% 左右,成为黄金生产的重要来源。难处理金矿由于金的嵌布粒度极细,大部分以显微或次显微甚至晶格金的形式与硫化物生成固溶体,或被黄铁矿、毒砂、磁黄铁矿等硫化矿

物包裹<sup>[1]</sup>,或含 As、Cu、Sb、Te 等有害杂质元素在浸出过程中大量消耗氰化物和溶解氧<sup>[2-4]</sup>,或存在碳质物和黏土矿物<sup>[5]</sup>,致使氰化浸出率低于 80%,甚至更低,并且氰化浸出时间长、氰化物价格昂贵、具有剧毒性,对人体和周围的生态环境造成严重危害,非氰浸金试剂逐渐受到人们的关注。

含硫浸金试剂具有无毒性或低毒性、对砷、碳、铜等杂质元素适应性强、浸出效率高等特点,是难处理金矿清洁高效、绿色环保开发的重要方法。本文论述了硫脲、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、石硫合剂四种含硫试剂的浸金机理及其应用,进一步完善难处理金矿的非氰浸出技术。

## 1 硫脲

### 1.1 硫脲浸金原理

硫脲(又称硫化尿素, Thiourea)分子式为 SC

收稿日期: 2018-05-29 责任编辑: 宋菲

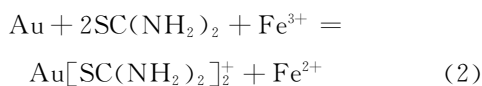
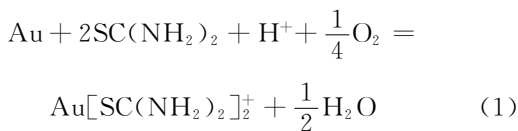
基金项目: 河北省自然科学基金项目资助(编号:E2017209168);河北省科技计划项目资助(编号:16274017)

第一作者简介: 崔春利(1993—),女,硕士研究生,研究方向为矿产资源综合利用, E-mail: 1984917364@qq.com。

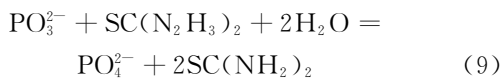
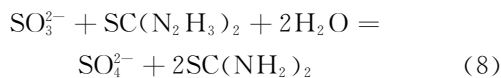
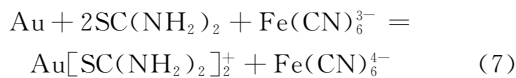
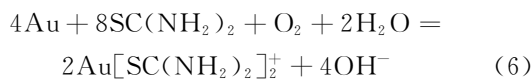
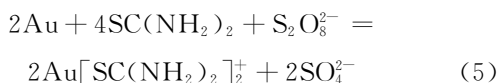
通讯作者简介: 赵留成(1986—),男,汉族,博士,讲师,主要从事贵金属矿选冶理论与工艺方面的教学与研究, E-mail: zhaoliucheng2006@163.com。

引用格式: 崔春利, 赵留成, 张锦瑞, 等. 含硫试剂浸金技术的研究现状[J]. 中国矿业, 2018, 27(12): 112-117. doi:10.12075/j.issn.1004-4051.2018.12.026

(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 易溶于水, 是一种具有还原性的有机配合剂。硫脲在碱性条件下不稳定, 易分解成硫化物和氨基氰; 在酸性 (pH < 2) 的条件下, 常采用 Fe<sup>3+</sup> 和 O<sub>2</sub> 作为氧化剂, 使金与硫脲能够迅速地形成络合阳离子, 见式(1)和式(2)。同时, 硫脲易被氧化成二硫甲醚, 见式(3), 二硫甲醚是高活性氧化剂, 能促进金的溶解。但是, 过量的二硫甲醚会进一步分解为硫化物或硫, 阻碍金的浸出。龙怀中<sup>[6]</sup>发现 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 能与二硫甲醚发生了还原反应, 降低硫脲的不可逆分解, 提高硫脲的稳定性。在硫脲浸出金动力学研究中, 白静等<sup>[7]</sup>建立了硫脲浸出的动力学方程  $1 - 2/3\eta - (1 - \eta)^{2/3} = K_D t$ , 确定了其浸金过程受固体产物层控制, 并且金浸出率受多重因素影响。



硫脲一般在酸性条件下具有较好的浸出效果, 但酸性条件对浸出设备要求严格, 为改善硫脲浸金环境, 近年来学者对碱性条件下的硫脲浸金进行了大量的研究工作。张晓飞等<sup>[8]</sup>、柴立元等<sup>[9]</sup>、WANG 等<sup>[10]</sup>研究发现碱性条件下 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 等能够一定程度上抑制硫脲的不可逆分解, 并且其氧化电势均高于 Au[SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup>/Au 的标准电极电位 0.38 V, 对硫脲浸金具有促进作用。郑粟等<sup>[11]</sup>研究了碱性条件下硫脲的选择性溶金原理, 研究结果表明 Au[SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> 中反馈 δ-π 配位键的形成显著增强了其稳定性, Ni[SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 Fe[SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> 配位体间硫原子和氮原子上电子云间相互排斥, 降低了其稳定性, Ag、Cu、Ni、Fe 易于形成致密的硫化物钝化膜, 阻碍金的进一步溶解。王云燕等<sup>[12]</sup>在 pH 值为 12.5 的条件下, 确定了硫脲的分解电势为 0.5 V, 并且发现在 pH 值为 8.02~11 的范围内, 随 pH 值的升高, 硫脲氧化分解加剧, 低碱度并具有缓冲性能的溶液环境, 能够提高硫脲的稳定性, 有利于金的浸出。在碱性条件下, 常采用 O<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>、K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 作氧化剂, 反应式见式(4)~(9)。



## 1.2 硫脲浸金的应用

1941 年, Plakin 等首次提出酸性硫脲浸金方法<sup>[13]</sup>, 20 世纪 80 年代引起人们的广泛关注, 经过大量的试验探究, 硫脲成为一种日益成熟的低毒含硫浸金试剂。

马龙<sup>[14]</sup>针对含 Cu 13.03%、Au 41.20 g/t 的吉林某难处理金精矿进行了硫脲浸出试验研究, 在硫脲浓度为 40 g/L、液固比为 4:1、浸出时间 8 h 的条件下, 金和铜浸出率分别为 91.00% 和 2.41%, 相比直接氰化工艺, 金的浸出率提高了 34%, 铜的浸出率降低了 12%, 可见硫脲能选择性浸出金。

针对高砷、高硫、高碳的难处理金精矿, 一般采用预处理的联合工艺或者添加辅助剂以提高浸出率。刘家弟等<sup>[15]</sup>针对含 As 4.06%、S 31.43%、C 7.45%、Au 91.25 g/t 的新疆某高砷、硫、碳难处理金精矿进行了焙烧预处理-硫脲浸出试验研究, 经 800 °C 气氛下的密闭焙烧 30 min 和鼓风焙烧 30 min 两次预处理工艺, 焙砂在细度 -0.038 mm 占 95%、常温常压浸出时间为 5~6 h 的条件下, 金的浸出率大于 93%。和晓才等<sup>[16]</sup>对某金品位为 5.51 g/t 的硫化物包裹型金矿石进行了加压氧化-硫脲浸出工艺研究, 金的浸出率为 85%, 通过添加尿素、木质磺酸钠两种辅助剂, 金的浸出率均超过 90%, 可见辅助剂能提高硫脲的浸金性能。

硫脲法也常用于浸取固体废弃物中的金。程进等<sup>[17]</sup>采用硫脲法回收电镀污泥中的金, 在硫脲 10 g/L、氧化剂 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 2 g/L、pH 值为 1.5、浸出温度为 40 °C、浸出时间为 12 h 的条件下, 金的浸出率高达 85% 以上。白建峰等<sup>[18]</sup>研究硝酸预处理-硫脲浸金工艺处理废旧手机线路板试验研究, 用稀硝酸预处理掉 Cu、Ag、Ni 等其他杂质元素, 在氧化剂 Fe<sup>3+</sup> 0.3%、硫脲 12 g/L、pH 值为 1.5、浸出温度为 30 °C 的最佳条件下磁力搅拌浸出 2 h, 金浸出率超过 88%。

在碱性硫脲浸金体系研究方面, 郑粟等<sup>[19]</sup>对含 As 2%~3%、Au 51.4 g/t 的某金精矿进行了碱性硫脲与酸性硫脲的浸出对比试验, 结果表明, 碱性硫脲金

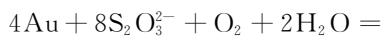
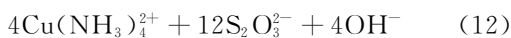
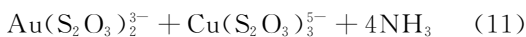
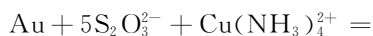
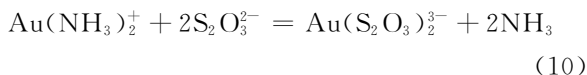
的浸出率达到 82.68%，相比酸性硫脲，金的浸出提高了 12.15%。白安平<sup>[20]</sup>对某含 Au 2.20 g/t 易浸多金属硫化金矿石进行硫脲浸出，在硫脲 1.5 kg/t、(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 1.5 kg/t、pH 值为 11.5、空气充量为 0.8 L/min 的条件下浸出 8 h，金的浸出率为 54.27%。

硫脲浸金法对铜、砷和锑等杂质敏感程度低。酸性硫脲浸金特点：浸金速率快、浸出率高，对浸出设备防腐程度要求高；稳定性差，需添加抑制氧化分解的辅助剂；硫脲价格较贵，生产成本相比氰化法较高。

## 2 硫代硫酸盐

### 2.1 硫代硫酸盐浸金原理

硫代硫酸盐(Thiosulphate)易氧化、分解，所以相对稳定的铜-氨-硫代硫酸盐浸金体系成为研究热点。在铜氨体系中<sup>[21-22]</sup>，Cu<sup>2+</sup>为浸金催化剂；NH<sub>3</sub>用来与 Au<sup>+</sup>形成不太稳定的 Au(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>，优先于 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>吸附在金矿表面防止金被钝化，与 Cu<sup>2+</sup>形成稳定的 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>络合物，同时还作为浸出体系提供碱性环境；S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>最终与 Au<sup>+</sup>形成稳定的 Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>络合物来提取矿石中的金；浸出过程通常会加入 SO<sub>2</sub>或 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>来抑制分解。O<sub>2</sub>作氧化剂时，发生的反应见式(10)~(12)，总反应式见式(13)。



姜涛等<sup>[23]</sup>从电化学角度研究了金的阴阳极扩散行为，认为在阳极 NH<sub>3</sub> 优先扩散到金粒表面与 Au<sup>+</sup>结合，生成 Au(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>，进入溶液后被 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>取代，形成更稳定的 Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>，见式(10)；在阴极，Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>在阳极表面得到电子被还原为 Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>5-</sup>，见式(11)；进入溶液又被氧化为 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>见式(12)。项朋志等<sup>[24]</sup>研究发现硫代硫酸盐浸金体系中，Cu<sup>2+</sup>与 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的还原峰电流同趋势增大又同时趋于稳定，Cu<sup>2+</sup>与 NH<sub>3</sub>络合后生成的 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>对 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>还原峰电流有协同作用。近年来的研究表明，氨有毒且易挥发，其在非氨硫代硫酸盐体系中用于溶解金的最佳 pH 值根据氧化剂类型或系统而变化，在含有 Fe<sup>3+</sup>、草酸盐或 EDTA 的硫代硫酸盐溶液中，最佳 pH 值范围为 4~7<sup>[25]</sup>。

### 2.2 硫代硫酸盐浸金的应用

20 世纪初，VON PATERA 提出了用硫代硫酸盐法处理贵金属，即矿石先经氯化焙烧后再用硫代硫酸盐浸出。硫代硫酸盐法日渐受到关注，是一种能替代氰化物最有应用前景的环境友好型浸金试剂。

含铜金矿的自身铜离子可做浸金系统中的氧化剂和催化剂。林志坚<sup>[26]</sup>对吉林某含 Cu 12.24%、Au 39.4 g/t 的浮选金精矿进行了硫代硫酸盐浸金试验研究，在 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4 mol/L、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 0.5 mol/L、pH 值为 9、浸出时间 24 h 的条件下，金浸出率大于 92%，相比氰化法浸出率提高了 43%。雷力<sup>[27]</sup>研究含 Cu 0.265%、Au 2.31 g/t 的难浸金矿石，通过添加 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30 g/L、CuSO<sub>4</sub> 5 g/L 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 g/L 构建 Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>体系，金浸出率高达 92.64%。张开永等<sup>[28]</sup>采用预浮选-硫代硫酸盐浸金工艺处理含 Cu 0.41%、Au 4.96 g/t 的金矿石，经过一粗一精浮选流程，预浸 4 h、浸出 24 h 的两次连续浸出工艺，最终金浸出率高达 86% 以上，取得较好的指标。

对于含碳金矿，容易形成劫金碳，金优先被劫金碳吸附，大量的金损失在尾渣中，导致金浸出率不高。唐云等<sup>[29]</sup>对某微细粒浸染型含有机 C 2.51%、Au 3.46 g/t 的碳质原生金矿，考察碱性热压预处理-硫代硫酸盐浸金试验研究，矿石经热压预处理可使有机碳降至 0.72%，其氧化产物进行 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸金试验，金浸出率达 88.76%，浸金指标良好。

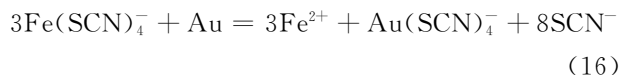
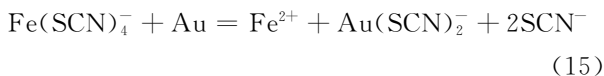
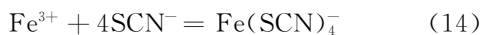
对于复杂多金属难选金矿，含有多种杂质离子致使性质复杂不稳定，因而浸出速度和浸出率都会受到很大程度的影响。邓文等<sup>[30]</sup>以贵州某难浸金精矿为原料(含 As 8.16%、Sb 5.15%、S 15.05%、Au 36.90 g/t)，采用焙烧预处理-硫代硫酸盐浸出工艺，焙砂在磨矿细度 -0.038 mm 占 88.92%、CuSO<sub>4</sub> 0.1 mol/L、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 mol/L 的条件下浸出 2 h，可得到浸出率高达 92.10%。砷黄铁矿和黄铁矿的存在影响金的浸出率，YANG 等<sup>[31]</sup>发现砷黄铁矿能促进硫代硫酸盐分解成各种连多硫酸盐，并在金表面形成钝化层，钝化层主要成分是 Cu<sub>2</sub>S 或 Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>5-</sup>、单质 S、FeOH 和砷酸盐。FENG 等<sup>[32]</sup>发现黄铁矿能催化硫代硫酸盐分解为连四硫酸盐，使金的钝化现象更为严重。

硫代硫酸盐法对锑、铜、砷、硫等杂质元素敏感性小；浸出效率和经济效益都明显优于氰化法，是一种重要的无氰浸金技术。但硫代硫酸盐法条件严格，所以这种方法目前还没有大规模应用。

### 3 硫氰酸盐

#### 3.1 硫氰酸盐浸金原理

硫氰酸盐 (Thiocyanate) 是一种有  $\text{SCN}^-$  的类卤化物, 硫氰酸盐在弱酸性溶液中性质稳定, 与  $\text{Au}^+$ 、 $\text{Au}^{3+}$  配合能力强, 对浸出体系中贵金属具有理想的选择性。硫氰酸根离子与  $\text{Au}^+$  和  $\text{Au}^{3+}$  有较强的络合能力, 有一价金的  $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$  和三价金  $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$  两种产物。根据浸出环境与矿物性质的不同, 常用氧化剂有  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等, 其中酸性浸出时常用  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ , 碱性浸出时常用  $\text{O}_2$ 。 $\text{Fe}^{3+}$  作为氧化剂时 ( $\text{pH}=1\sim 3$ ), 其反应见式(14)~(16)。



在浸出机理上, 陈建勋等<sup>[33]</sup>利用旋转圆盘技术研究  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{SCN}^-$  体系的浸金动力学理论, 证明了  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{SCN}^-$  体系能够溶金, 溶金过程不受转速、时间、 $\text{Zn}^{2+}$  浓度等因素控制, 而受化学反应控制, 其中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度影响最显著, 并推导出动力学方程, 求得反应活化能为 57.27 kJ/mol。LI 等<sup>[34]</sup>认为酸性环境下  $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$  能稳定存在的电势随硫氰酸盐浓度的增大而降低, 且浸出体系的电势范围应控制在 0.6~0.7 V 之间。

#### 3.2 硫氰酸盐浸金的应用

1905 年, WHITE<sup>[35]</sup>首次报道硫氰酸盐可作为浸金试剂, 但一直被人们所忽视, 直到 20 世纪 90 年代国内陆续开展了硫氰酸盐浸金技术大量研究工作, 作为快速、高效的浸金方法被人们接受。

在酸性浸金体系研究方面, 冀少华等<sup>[36]</sup>对某冶炼渣 (含 Au 59.3 g/t, Cu 0.58%, As 7.33%), 在软锰矿作氧化剂、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  作络合剂、 $\text{pH}$  值为 1 条件下浸取金, 得到金浸出率为 81%。宋岷蔚等<sup>[37]</sup>研究四川某含 Au 59.3 g/t, As 7.45% 金精矿, 对比  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{MnO}_2$  两种氧化剂的浸出效果, 金浸出率分别为 96.1%、93.8%, 可见  $\text{Fe}^{3+}$  的浸出效果优于  $\text{MnO}_2$ 。

在碱性浸金体系研究方面, 胡燕清等<sup>[38]</sup>对某高砷、硫难处理金矿进行加压氧化预处理-硫氰酸盐浸出试验, 在  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  4.46 mol/L、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  3.00 mol/L、 $\text{Cu}^{2+}$  1.5 g/L 的条件下, 金的浸出率为 61.7%, 可见碱性浸出效果不如酸性浸出。在双氧水浸金体系

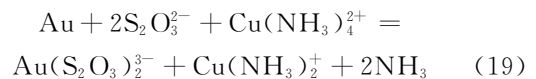
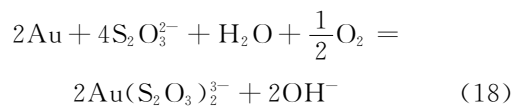
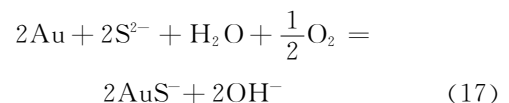
研究方面, 梁昌金等<sup>[39]</sup>采用硫氰酸盐对废旧线路板中的金进行回收, 随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的增加, 金的浸出率先增加后降低, 金浸出率最高达 96%。这是因为  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化还原电势为 1.77 V, 明显高于浸金体系的电势范围, 氧化能力更强, 所以浓度过高会氧化消耗  $\text{SCN}^-$ 。王治科等<sup>[40]</sup>回收废旧电路板中具有经济价值的金, 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.05 mol/L、 $\text{SCN}^-$  0.4 mol/L 条件下浸出 8 h, 金浸出率高达 90% 以上。

硫氰酸盐法常规需要在酸性条件下进行, 浸液性质稳定, 设备需要防腐蚀。但酸性浸出所需浸液的浓度较大, 不能有效循环使用, 加大试剂消耗等。碱性浸出设备不需要防腐、对矿石适应性强, 近年来兴起的双氧水体系, 其氧化还原产物是水, 是未来研究趋势。

### 4 石硫合剂

#### 4.1 石硫合剂浸金原理

石硫合剂 (Lime-Sulfur-Synthetic-Solution, 简称 LSSS) 是由无毒、廉价易得的石灰和硫磺合成的一种含硫非氰浸金试剂<sup>[41]</sup>, 是以硫代硫酸钙 ( $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ) 和多硫化钙 ( $\text{CaS}_x$ ) 为主的混合溶液, 其浸金实质是复杂的硫代硫酸盐浸金和多硫化物浸金两者的协同作用。因而石硫合剂具有优越的浸金性能, 对难处理金矿石中碳、铜、砷、铅等杂质元素抵抗能力更强、浸金性能更好。其主要溶金反应式见式(17)~(18)。若体系中存在  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , 可加速  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  和 Au 的络合反应, 见式(19)。



浸金机理为电化学-催化机理<sup>[42]</sup>, 即在含有  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{NH}_3$  的 LSSS 体系中,  $\text{NH}_3$  在阳极催化  $\text{S}_x^{2-}$  和  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  与  $\text{Au}^+$  的络合反应, 而铜氨络离子则在阴极催化氧的还原反应。石硫合剂浸金体系属于亚平衡态体系, 赵留成等<sup>[43]</sup>研究发现添加  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  能维持体系稳定性,  $\text{SO}_3^{2-}$  能有效抑制  $\text{S}_x^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的氧化分解和促进 S、CuS、 $\text{Cu}_2\text{S}$  沉淀物的返溶; 添加  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  能提供碱性环境、能与  $\text{Cu}^{2+}$  生成  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 。李汝雄等<sup>[44]</sup>认为在氨性石硫合剂中添加  $\text{Cl}^-$  能很大程度提高金浸出率, 是因为  $\text{Cl}^-$  能与  $\text{Au}^+$  反应生成  $\text{Au}(\text{NH}_3)\text{Cl}$ , 配体又能被硫代

硫酸根所取代生成 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 。

#### 4.2 石硫合剂浸金应用

1991年我国发明的石硫合剂法浸金新工艺,对顽固金矿、电子废弃物有强适应性和强针对性,被视为一种清洁高效的浸金试剂的替代品。在石硫合剂浸金过程中,氧化剂的氧化和浸出剂的分解是影响体系稳定的主要因素,因此,需在LSSS体系中添加稳定剂或络合剂对石硫合剂改性,提高浸出性能<sup>[45]</sup>。

陈怡等<sup>[46]</sup>研究江西某含C 8.12%、Au 9.09 g/t的碳质金精矿,600 °C焙烧3 h,焙砂经石硫合剂浸出,在混合辅助剂为 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0.08 mol/L和NaCl 0.75 mol/L、浸出温度为50 °C的条件下浸出5 h,金浸出率最高可达到96%,此法处理碳质金精矿效果极佳。

我国在石硫合剂提金试验研究方面取得了可观的研究成果,认为石硫合剂对高硫、高砷、高铅等多金属矿适应性优于氰化法。周军等<sup>[47]</sup>研究某黄铁矿和毒砂包裹型难处理金矿,在 $\text{SO}_3^{2-}$  0.1 mol/L、

$\text{Cu}^{2+}$  0.06 mol/L、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  1.0 mol/L、浸出温度50 °C的条件下浸出4 h,浸出率超过80%。郁能文等<sup>[48]</sup>对某含Au 300 g/t、Pb 37.1%的高铅顽固金精矿,经过二段石硫合剂浸出工艺处理后,浸出率超过99%。刘有才等<sup>[49]</sup>对某金品位为2.54 g/t的难浸金原矿矿石,提出了石硫加碱催化合剂浸金工艺,添加氧化剂 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,金浸出率达72.6%,比氰化法提高了4.5%。随着人们对资源利用意识的逐渐增强,用石硫合剂法对二次资源的回收进行了深入研究。李晶莹等<sup>[50]</sup>利用石硫合剂法处理废旧电路板,金的浸出率能达到85%以上。

石硫合剂法是在碱性条件下浸金,对设备防腐性能要求低,浸出对金矿石适应性广,且对杂质离子的针对性强,浸出速率快,浸出时间为氰化法的1/8~1/4。但石硫合剂的热稳定性较差,浸金过程中需要加入稳定剂、pH值调节剂、氧化剂等辅助剂,而使浸出体系复杂。

根据硫脲、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、石硫合剂四种含硫浸金试剂的浸金机理及应用,其特点见表1。

表1 各种含硫试剂浸金方法比较

含硫试剂种类	浸金速率	络合物稳定性	药剂耗量	可浸难处理金矿种类	浸出环境要求	对杂质元素的适应性
硫脲	氰化法的4~5倍	不稳定,浸金体系复杂	消耗量大,药剂昂贵	含金黄铜矿、卡林型碳质金矿等	常规酸性,逐渐拓展碱性	比氰化物好
硫代硫酸盐	快	热稳定性差,易氧化分解	消耗量大,药剂便宜	含Cu、C、As、Sb等多金属矿石	碱性环境	对杂质不敏感
硫氰酸盐	较快	比硫脲稳定	耗量较大	高砷、高硫等多金属矿石	常规酸性,逐渐拓展碱性	适应性强
石硫合剂	氰化法的1/4	稳定性较差	耗量较大,药剂廉价	高硫、高铅、高砷等多金属矿石	碱性环境	适应性强

## 5 结论

1) 增强含硫试剂的稳定性,降低药剂用量。由于含硫试剂均易氧化分解,致使稳定性较差、药剂耗量大。选择合适的辅助剂,如代替 $\text{Fe}^{3+}$ 的新型氧化剂、抑制含硫试剂分解的添加剂、提高浸出速率的催化剂等,是今后研究开发的重点。

2) 寻找酸碱调整剂的替代品。目前兴起的非氨体系浸金具有很大的优势,虽取得了一些成果,但还未被广泛与深入的探讨。因此,如何使酸碱调整剂更好地循环利用和维持浸出环境的稳定性是未来研究热点。

3) 浸出液组分复杂,完善含硫浸金机理。碱浸是未来发展趋势,然而浸出效果不理想。因此需加强理论研究,继续完善含硫试剂浸金机理。

## 参考文献

- [1] FRASER K S, WALTON R H, WELLS J A. Processing of refractory gold ores[J]. Minerals Engineering, 1991, 4(7-11): 1029-1041.
- [2] KYLE J H, BRUER P L, BUNNEY K G, et al. Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their deportment in gold processing: Part II: deportment in gold ore processing by cyanidation[J]. Hydrometallurgy, 2012, 111-112: 10-12.
- [3] ZHANG J, SHEN S, CHENG Y, et al. Dual lixiviant leaching process for extraction and recovery of gold from ores at room temperature[J]. Hydrometallurgy, 2014, 144-145: 114-123.
- [4] SYED S. Recovery of gold from secondary sources—a review[J]. Hydrometallurgy, 2010, 115-116: 30-51.
- [5] 王帅, 李超, 李宏照. 难浸金矿预处理技术及其研究进展[J]. 黄金科学技术, 2014, 22(4): 129-133.
- [6] 龙怀中. 硫脲浸金过程中亚硫酸的促进作用[J]. 有色金属: 选

- 矿部分,2002(5):33-36.
- [7] 白静,白建峰,戴珏,等.废旧手机电路板酸性硫脲浸金过程动力学[J].环境工程学报,2016,10(3):1400-1405.
- [8] 张晓飞,柴立元,王云燕.硫脲浸金新进展[J].湖南冶金,2003,31(6):3-7.
- [9] 柴立元,闵小波.亚硫酸钠对碱性硫脲稳定作用的构效关系[J].中南工业大学学报:自然科学版,2002,33(5):473-476.
- [10] WANG Y Y, CHAI L Y, MIN X B, et al. Optimization of efficient stable reagent of alkaline thiourea solution for gold leaching[J]. Journal of Central South University, 2003, 10(4):292-296.
- [11] 郑粟,王云燕,柴立元.基于配位理论的碱性硫脲选择性溶金机理[J].中国有色金属学报,2005,15(10):153-159.
- [12] 王云燕,柴立元.硫脲在碱性介质中的电化学行为[J].中国有色金属学报,2008,18(4):733-737.
- [13] GAŠPAR V, MEJEROVICH A S, MERETUKOV M A, et al. Practical application of potential-pH diagrams for Au-CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and Ag-CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution[J]. Hydrometallurgy, 1994, 34(5):369-381.
- [14] 马龙.吉林某难处理含铜金精矿硫脲浸金试验研究[J].矿产综合利用,2011(4):18-21.
- [15] 刘家弟,刘凤春.难浸金精矿硫脲浸金试验研究[J].矿业研究与开发,2017,37(9):36-39.
- [16] 和晓才,谢刚,李怀仁,等.用加压氧化-硫脲浸出法从滇西低品位金矿石中回收金[J].湿法冶金,2012,31(2):99-102.
- [17] 程进,刘承先.硫脲法电镀污泥中提金研究[J].广东化工,2012,39(13):46-47.
- [18] 白建峰,白静,王鹏程,等.酸性硫脲浸出废旧手机线路板中金的研究[J].矿冶工程,2015,35(2):87-90.
- [19] 郑粟,王云燕,柴立元,等.高稳定性碱性硫脲体系对不同类型金矿的适应性[J].过程工程学报,2005,5(3):289-294.
- [20] 白安平.碱性硫脲浸金影响因素及浸出机理研究[D].北京:北京有色金属研究总院,2017.
- [21] SENANAYAKE G. Gold leaching by thiosulphate solutions; a critical review on copper(II)-thiosulphate-oxygen interactions [J]. Minerals Engineering, 2005, 18:995-1009.
- [22] JING T, CHEN J, XU S. Electrochemistry and mechanism of leaching gold with ammoniacal thiosulfate [C] // XVIII International Mineral Processing Congress, 1993:1141-1146.
- [23] 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.
- [24] 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):14-16,42.
- [25] SITANDO O, SENANAYAKE G, DAI X, et al. A review of factors affecting gold leaching in non-ammoniacal thiosulfate solutions including degradation and in-situ, generation of thiosulfate[J]. Hydrometallurgy, 2018, 178:151-175.
- [26] 林志坚.吉林某含铜金矿硫代硫酸盐浸金试验研究[J].矿产综合利用,2012(4):35-38.
- [27] 雷力.硫代硫酸盐法从某含铜难处理金矿石中浸金试验研究[J].黄金,2012,33(10):40-43.
- [28] 张开永,刘渝燕,张军.预浮选-硫代硫酸钠浸金试验研究[J].中国矿业,2013,22(2):89-91.
- [29] 唐云,唐立靖,王在谦.微细浸染金矿碱性热压预处理-硫代硫酸钠浸金[J].矿冶工程,2016,36(1):63-67.
- [30] 邓文,伍荣霞,刘志成,等.焙烧预氧化-硫代硫酸盐浸出某难处理金精矿[J].矿冶工程,2017,37(3):114-117.
- [31] YANG Y B, ZHANG X, BIN X U, et al. Effect of arsenopyrite on thiosulfate leaching of gold[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(10):3454-3460.
- [32] FENG D, VAN DEVENTER J S J. Thiosulphate leaching of gold in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(2):143-150.
- [33] 陈建勋,庞锡涛. Fe(III)-SCN<sup>-</sup>体系浸金的动力学理论研究[J].湿法冶金,1997,16(3):16-21.
- [34] LI J, SAFARZADEH M S, MOATS M S, et al. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part II: the leaching kinetics[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113-114:10-18.
- [35] WHITE H A. The solubility of gold in thiosulphates and thiocyanates[J]. Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa, 1905, 6:109-111.
- [36] 冀少华,安莲英,唐明林.硫氰酸盐法从工业废渣中浸取金银的实验研究[J].矿产综合利用,2009(1):43-44.
- [37] 宋岷蔚,刘菁,俞海平.硫氰酸铵法提金工艺研究[J].矿冶工程,2013,33(2):84-87.
- [38] 胡燕清,杨声海,陈永明.某毒砂金矿硫氰酸盐氨性体系加压氧化提金探索试验[J].有色金属:冶炼部分,2012(9):34-37.
- [39] 梁昌金,马传净.中性环境中硫氰酸盐浸取废旧线路板中的金[J].贵金属,2015,36(4):56-62.
- [40] 王治科,郭翔,叶存玲.硫氰酸盐-双氧水体系回收废电路板中的金[J].有色金属:冶炼部分,2015(1):57-61.
- [41] 张秋利,兰新哲,宋永辉.金精矿的含硫试剂浸出工艺研究[J].有色金属:冶炼部分,2007(3):31-33.
- [42] 彭伟,童雄,张自江,等.云南某金精矿氰化提金试验研究[J].矿冶,2017,26(4):44-48.
- [43] 赵留成,孙春宝,李绍英,等. SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、Cu<sup>2+</sup>对高硫金精矿石硫合剂浸出的影响[J].黄金,2013,34(10):63-67.
- [44] 李汝雄,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].北京石油化工学院学报,1999(2):22-25.
- [45] AYLMORE M G, MUIR D M, STAUNTON W P. Effect of minerals on the stability of gold in copper ammoniacal thiosulfate solutions—the role of copper, silver and polythionates[J]. Hydrometallurgy, 2014, 143(3):12-22.
- [46] 陈怡,宋永辉.某碳质金精矿石硫合剂法浸出试验研究[J].黄金,2012,33(3):43-46.
- [47] 周军,张秋利,兰新哲,等.含硫试剂对某难处理金精矿的浸出研究[J].金属矿山,2008(3):103-105.
- [48] 郁能文,张箭.用石硫合剂(LSSS)法从高铅金精矿浸出金[J].贵金属,1994,15(1):10-14.
- [49] 刘有才,朱忠泗,符剑刚,等.某金矿石的石硫加碱催化剂法浸金研究[J].稀有金属,2013,37(1):123-129.
- [50] 李晶莹,黄璐.石硫合剂法浸取废弃线路板中的金的试验研究[J].黄金,2009,30(10):48-51.