

# 难处理金矿非氰提金方法研究现状

涂 博, 张亚辉\*, 尤大海, 黄俊玮

(武汉理工大学 资源与环境工程学院, 武汉 430070)

**摘要:** 简要叙述了难处理金矿资源现状, 分别介绍了硫脲法、硫代硫酸盐法、卤素法、石硫合剂法等非氰提金方法的浸出机理及国内外最新研究状况, 综合比较各种方法的优缺点, 最后指出其今后发展方向。

**关键词:** 有色金属冶金; 难处理金矿; 浸出; 非氰方法

**中图分类号:** TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)04-0073-09

## Research Status of Non-cyanide Leaching Technologies for Refractory Gold Ores

TU Bo, ZHANG Yahui\*, YOU Dahai, HUANG Junwei

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

**Abstract:** The status of refractory gold ore resources is briefly reviewed, and the leaching mechanisms and latest research situation in China and abroad for non-cyanide gold leaching technologies, such as the leaching process with thiourea, with thiosulfate and with halogen as well as LSSS process, are introduced. The advantages and drawbacks of the technologies are compared. The development directions for non-cyanide processes in future are proposed.

**Key words:** nonferrous metallurgy; refractory gold ores; leaching; non-cyanide processes

### 1 难选金矿资源分布现状

黄金作为一种金融战略储备, 对于国家具有极其重要意义。我国2012年的黄金产量达到380 t, 居世界首位。但随着经济的发展, 人们对黄金的消费需求不断增大以及易处理金矿的大量开采, 如何利用难处理金矿资源对我国黄金产业的可持续发展意义重大。

难处理金矿<sup>[1-2]</sup>主要指: ① 在工艺矿物学上, 金矿呈浸染状或是本身粒度较细且被脉石矿物包裹, 机械磨矿很难达到单体解离的要求, 金不易暴露与浸出液接触; 或者金矿石中含有劫金碳或粘土矿物, 二者均能吸附已溶解的金, 粘土矿物还能增加氰化物消耗, 使得金浸出困难。② 在化学组成上,

高砷、高硫类金矿(一般含砷3%以上, 含硫5%以上), 这些杂质矿物能够消耗大量的氰化物, 降低了氰化法浸出该类矿物的经济性。③ 在电化学上, 碲、铋、锑等矿物使金的阳极溶解钝化, 浸出反应缓慢。

据资料估计<sup>[2]</sup>, 目前我国已探明的难处理金矿的储量在1500~2000 t之间, 约占总储量的30%~40%, 各产金省份均有分布, 主要矿区列于表1。

尽管难处理金矿在我国金矿储量中具有较大比重, 但是常规的浸金技术处理效果很不理想, 虽然已经提出了诸如焙烧氧化、加压氧化、微波焙烧、细菌氧化等预处理技术并取得的一定的成效, 但工艺的复杂化不可避免的带来经济成本的增加; 另一方面, 随着世界各国对环保的益发重视, 氰化物的剧毒性迫使人们转向开发有效地非氰提金方法。

事实上非氰提金技术的研究发展历史由来已

收稿日期: 2013-04-10

第一作者: 涂 博, 男, 硕士研究生, 研究方向: 有色金属、贵金属选矿及湿法冶金新方法研究。E-mail: 409329452@qq.com

\*通讯作者: 张亚辉, 男, 博士生导师, 教授, 研究方向: 金属矿选矿、材料化学、纳米材料制备。E-mail: yahui.zhang@whut.edu.cn

久,但是由于氰化浸金存在经济、稳定等优越性使非氰浸金没有得到足够的重视。近来研究表明,非氰浸金方法对于难处理金矿处理有其独特优势,其方法主要有<sup>[3]</sup>硫脲法、硫代硫酸盐法、卤素及其化合物浸金法、石硫合剂法等。非氰浸金因其高效、针对性强的特点越来越受到人们的重视,为今后难处理金矿的开发利用提供了技术支持。

表1 我国难处理金矿矿区分布

Tab.1 Distribution of refractory gold mines in China

省份	矿区
甘肃	阳山金矿田(微细粒、含碳砷)、舟曲坪定矿区、岷县鹿儿坝矿区
陕西	镇安金矿田、煎茶岭金矿
新疆	包谷图、铁厂沟、阿希金矿
广西	金牙金矿(碳质)、那林金矿
云南	镇源金矿(含碳、砷)
贵州	烂泥沟矿区、紫木函矿区、丫他矿区(碳质)、戈塘金矿(碳质)、板其金矿(碳质)、水银洞金矿
江西	金山矿区
安徽	马山矿区
四川	东北寨矿区(含砷、碳)
广东	长坑矿区

## 2 硫脲法

### 2.1 硫脲浸金机理

硫脲分子式为 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ,常作金银浸出剂。金在硫脲中浸出实质上是电化学腐蚀溶解过程,在通常条件下,Au被氧化成 $\text{Au}^+$ 的电极电位 $E^0=1.692\text{ V}$ 。酸性的硫脲溶液中,加入合适的氧化剂,Au被氧化成 $\text{Au}^+$ 后被硫脲络合,生成金的配位阳离子 $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ ,其反应式为:



$\text{Au}/\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ 电极的电位 $E^0=0.38\text{ V}$ ,金被氧化的电极电位降低了,因此金在硫脲溶液中浸出更为容易。

### 2.2 硫脲浸金的影响因素

在硫脲浸金中,影响金浸出率的主要因素有pH、硫脲浓度、氧化剂用量、浸出时间等。姜涛等人<sup>[4]</sup>研究了不同硫脲和金离子浓度下 $\text{Au}-\text{CS}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的电位 $\psi$ -pH图,发现 $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ 仅在较低的pH和较窄的电位下稳定,这要求较强的酸性

介质和合适的氧化剂。通常浸金溶液的酸性介质为 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{pH}=0.8\sim 2.1$ ,氧化剂为 $\text{Fe}^{3+}$ ,其反应式为:



在金浸出初期,浸出率随着pH值的降低而升高,但进行到一定程度后,随着pH值降低,金的浸出率不发生变化;硫脲的浓度越高,金的浸出率越高,在氧化条件下,硫脲会被氧化生成二硫甲脒 $(\text{SCN}_2\text{H}_3)_2$ ,所以一般硫脲的用量需远远大于金溶解的理论需求量。胡岳华等<sup>[5]</sup>在研究硫脲浸金机理的电化学过程中发现,金在硫脲中的溶解随着pH值的升高和硫脲浓度的增大出现明显的钝化现象。 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度越高,越能促进金的溶解,但是有资料<sup>[6]</sup>显示随着浸出时间的增加, $\text{Fe}^{3+}$ 浓度高的体系反而比浓度低的体系浸出率有所下降。硫脲浸金的浸出时间较短是其较之氰化浸金的一个优点,通常浸出时间5 h左右浸出率便可达到90%以上。Yang Xiyun、Moats Michael S等<sup>[7]</sup>研究了 $\text{Fe}^{3+}$ 、硫脲、硫氰酸盐浓度在硫脲-硫氰酸盐浸金体系中的影响作用,这一混合浸金体系的金浸出率要高于 $\text{Fe}^{3+}$ -硫脲或者 $\text{Fe}^{3+}$ -硫氰酸盐单独体系的浸出率。

### 2.3 硫脲浸金的应用现状

由于硫脲浸金方法的药剂消耗大、酸度高,对设备腐蚀性较大,这些因素限制了该方法的推广应用。近些年针对这些缺陷进行了相关改进,其主要途径有3种:

(1) 改变浸金的介质和氧化剂的种类。张晓飞等<sup>[8-10]</sup>采用碱性介质进行硫脲浸金,通过加入稳定剂 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 抑制硫脲在碱性溶液的不可逆分解,并选用铁氰化钾作氧化剂,对以石英为主要物相的氧化型金矿,金的浸出率可达80%以上。廖梦霞等<sup>[11]</sup>对含砷金精矿进行生物预氧化脱砷,生物浸渣采用 $\text{SO}_2$ -硫脲浸金体系,由于溶液中 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 的存在,使得二硫甲脒还原为硫脲,该试验中硫脲的用量减少了29%。李德良等<sup>[12]</sup>采用碱性介质中可溶、电位适宜的三价铁络合物替代常规的 $\text{Fe}^{3+}$ 氧化剂进行金浸出,与传统方法相比,浸出指标相同,pH范围拓宽,硫脲用量减小,经济性显著提高。

(2) 通过外加超声波或磁场来强化硫脲浸金。罗仙平、邱廷省等<sup>[13-14]</sup>利用磁场强化硫脲浸金,发现磁场可降低高砷金矿体系的表现活化能,从而促进金的溶解,在磁场强度120 kA/m,磁化时间30 min,其它试验条件相同的情况下进行对比试验,金的浸出率大幅度提高。念保义<sup>[15]</sup>采用超声波和磁力搅拌相结合的方式对硫脲浸金,金的浸出率大

大提高, 试验最佳工艺条件为超声波强度100 W, 处理时间30 min, 搅拌速度600 r/min, 搅拌120 min。

(3) 对金矿预处理后再进行硫脲浸金。焙烧预处理是降低硫脲用量的一种有效途径, 张钦发等<sup>[16]</sup>对湖南七宝山含金褐铁矿石进行中温焙烧, 焙烧温度580℃, 焙烧时间30 min, 通过焙烧预处理改善含金褐铁矿易于泥化的缺点, 缩短了浸出时间, 并改变溶液中 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 比值, 使硫脲的用量由原来的6 kg/t降到800~1000 g/t, 浸出率可达80%。李德良等采用硫酸作为氧化剂处理含砷金矿<sup>[17]</sup>, 重量比硫酸:矿粉=3:1, 温度240~260℃, 时间2~3 h, 采用机械搅拌的方式, 处理后的渣采用硫脲浸出时的浸出率在95%以上。

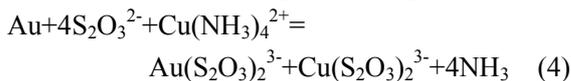
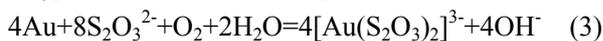
硫脲能有效的处理含金黄铜矿矿石、含硫金矿及卡林型碳质金矿。马龙<sup>[18]</sup>对某难处理含铜金矿进行了硫脲浸出试验, 在矿浆pH=1, 液固比=4:1, 不额外添加 $\text{Fe}^{3+}$ , 硫脲用量40 g/L时, 常温(20℃)浸出8 h, 金的浸出率可由氧化浸出的57.14%提升至90%左右。Tanriverdi M等<sup>[19]</sup>对含硫的Ovacik金矿采用硫脲等3种方法进行试验对比, 用硫脲浸出该金矿的浸出率远高于氧化法且浸出时间短, 试剂消耗量小于硫代硫酸盐法。

硫脲浸金在替代氰化浸金上有极大潜力, 其关键是如何解决好硫脲用量, 降低成本, 加强硫脲浸金机理的研究, 寻求合适的氧化剂。

### 3 硫代硫酸盐法

#### 3.1 浸出机理

硫代硫酸盐浸金法因其浸金速度快, 浸出率高, 对杂质不敏感及无毒等优点有望成为取代氰化浸金的首选方法。硫代硫酸盐浸金体系中通常选用的硫代硫酸盐为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 同时加入适量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$ 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 其反应过程为<sup>[4]</sup>:



姜涛等<sup>[20-23]</sup>对硫代硫酸盐浸金热力学原理和电化学过程进行了研究, 式(3)和(4)反应中的自由能 $\Delta G^0$ 均为负值, 表明浸金过程在热力学上是可行的;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 能与Au形成 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 络离子,  $\text{Au}/\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的电极电位为-0.128 V, 远低于 $\text{Au}^+/\text{Au}$ 电极电位1.692 V, 使得溶金的反应很容易进行。Au的阳极溶解机理为: 表面金氧化生成 $\text{Au}^+$ ,  $\text{NH}_3$ 优先

扩散到Au的表面, 与 $\text{Au}^+$ 形成 $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ , 由于体系中的 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的稳定常数大于 $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ 的稳定常数, 最终 $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ 被 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 取代生成 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 。其电极反应为:



$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 在金的表面还原生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ , 进入溶液中形成更稳定的 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ , 然后 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 被 $\text{O}_2$ 氧化为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , 电极反应为:



总的电极反应如图1所示。

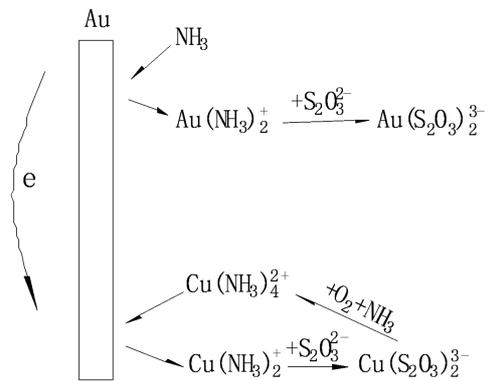


图1 硫代硫酸盐浸金电化学机理示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrochemistry mechanism involved in thiosulfate leaching process

#### 3.2 硫代硫酸盐法浸金现状

针对硫代硫酸盐浸金存在的问题, 目前对硫代硫酸盐浸金的研究主要集中在以下方面: ①降低硫代硫酸盐的消耗。童雄等<sup>[24]</sup>研究了硫代硫酸盐的消耗规律, 随着 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{NH}_4^+$ 浓度的增大,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的损失率上升; pH=8~9.7时,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度有所增加;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 对降低 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的损失具有明显的效果, 但必须注意控制添加量。近些年来, 国外报道在硫代硫酸盐浸金体系中加入EDTA或者CMC(羧甲基纤维素)能够稳定硫代硫酸盐, Alonso-Gómez A R等<sup>[25]</sup>研究发现尽管EDTA对稳定硫代硫酸盐有利, 但是在处理含铅金矿时, EDTA也加强了铅的浸出, 对于提金是不利的, 添加 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 可抑制Sabinas金精和Bolivian矿石中铅的溶解。Feng D等<sup>[26]</sup>在浸出含硫金矿时添加了少量的CMC, 减少了硫代硫酸盐的钝化作用和加强矿浆颗粒的分散作用, 从而提高了浸出率。另外, 在硫代硫酸盐中添加氨基酸, 一方面氨基酸能与 $\text{Cu}^{2+}$ 形成稳定的化合物, 减少硫代硫酸盐和 $\text{Cu}^{2+}$ 的反应;

另一方面能够稳定硫代硫酸盐<sup>[27]</sup>。② 浸金过程中的影响因素及其机理。 $\text{Cu}^{2+}$ 在氨性体系中以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 形式存在,作为氧化剂和催化剂,由图1看出铜离子在体系中可以循环使用。张良林等<sup>[28]</sup>对该浸金体系从热力学角度推导出 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 可作氧化剂,并通过试验得出适量的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 对金的浸出效果较好。另外,适量 $\text{O}_2$ 对浸出率的提高也有一定的促进作用。黄万抚等<sup>[29]</sup>对含铜金矿也进行了类似的试验研究。

### 3.3 硫代硫酸盐法处理难浸金矿

硫代硫酸盐浸金法处理含铜金矿、含碳金矿及复杂多金属金矿等难浸金矿效果较好。对含铜金矿其铜离子本身就可以作为浸金体系中的氧化剂和催化剂,林志坚<sup>[30]</sup>采用硫代硫酸盐-氨水浸出体系,在0.4 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、0.5 mol/L  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、液固比2:1的条件下,常温搅拌24 h,浸出率达到92%。此外还有研究<sup>[31]</sup>报道在浸金体系中加入强化剂溶解金表面的钝化膜以提高含铜金矿浸出率。含碳金矿由于其含碳组分的“劫金”性质使得很难得到高的金浸出率,汤庆国等<sup>[32]</sup>研究发现在氨性-硫代硫酸盐体系中活性炭劫金性能有效地被抑制,使其不能有效吸附 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 络离子。硫代硫酸盐浸金是在氨性环境中进行的,这就避免了脉石矿物中的氧化铁、硅酸盐和碳酸盐溶解,已有研究<sup>[23]</sup>证实了在溶液中添加 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 等金属离子时,溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的损失较小,说明了这些金属离子对该浸金体系的影响较小,可用来处理复杂多金属金矿。国外Hashemzadehfini Mohsen等<sup>[33]</sup>通过机械活化作用以提高硫代硫酸盐浸出复杂含硫金矿的浸出率,研究了磨矿时间、球径、转速和钢球比对浸出率的影响。

硫代硫酸盐方法中铜的理论消耗量为零,氨也可以循环使用,如果能减少硫代硫酸盐消耗量,则该方法具有较大前景。

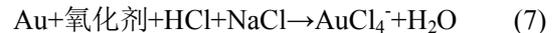
## 4 卤素及其化合物法

### 4.1 氯化法

#### 4.1.1 氯化浸金机理

氯化浸金的历史由来已久,最初以氯气作为氧化剂,后改用含氯盐作氧化剂,克服了氯气浸金的弊端并且效果更为明显。王治科等<sup>[34]</sup>从热力学角度分析了氯化浸金的规律,表明在 $\psi^0(\text{氧化剂}) > \psi^0(\text{AuCl}_2^-/\text{Au}) = 1.12 \text{ V}$ 条件下,金将以络合物的形态浸出,并且由于 $\psi^0(\text{AuCl}_4^-/\text{Au}) = 0.99 \text{ V}$ ,氧化电位更

低,金将优先以此种络合离子浸出。氯化浸金的反应方程式可以概括为以下形式:



常用的氧化剂有: $\text{Cl}_2$ 、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{ClO}_2$ 和 $\text{NaClO}$ 等。

李明全等<sup>[35]</sup>讨论了氯气作为氧化剂浸金的机理,通过试验证明了浸金体系中先是原子氯和原子氧参与氧化还原反应的推论。另有利用有机物ZLT即载氯体物质提金的方法<sup>[36]</sup>,在具备无机氯化物浸金优势的同时还有更快的溶金速度、无需加温加热等优点,但受杂质离子干扰严重且对金属具有腐蚀性,对设备要求过高。

#### 4.1.2 氯化法应用现状

氯化浸金方法多用来处理碳质和含砷类难浸金矿。次氯酸盐因其强氧化性可使碳对金的吸附作用钝化,还能氧化包裹金的硫化物如砷黄铁矿、黄铁矿等,使金暴露从而使浸出金更为容易,方兆珩<sup>[37]</sup>采用氯化法浸出碳质金矿,结果表明次氯酸钠浸取碳质金矿浸出率可达80%以上,显著优于氰化工艺,试验还证明次氯酸钠的初始浓度对浸出率的影响较大。黎铉海等<sup>[38]</sup>结合氯化浸金体系的*E-pH*图论述了次氯酸钠浸金的基本理论,并探讨了次氯酸钠浸出含砷金矿的优点。Baghalha Morteza<sup>[39]</sup>在室温下利用氯化物-次氯酸盐体系浸出氧化型金矿,考察了 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和 $\text{NaClO}$ 、 $\text{OCI}^-$ 浓度以及 $\text{HCl}$ 浓度对浸出率的影响。实验表明在利用 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 浸出时,46 h回收率仅达58%,远远低于使用 $\text{NaClO}$ 时的效果;在 $\text{OCI}^-$ 浓度超过10 g/L且加入适量盐酸的情况下,金的回收率在相当短的时间可达到70%以上。邱冠周等<sup>[40]</sup>对高砷、高硫金矿采用次氯酸钠浸金体系,利用瓷球边磨边浸,在最优的次氯酸钠和氢氧化钠浓度条件下浸出率可达96.8%,通过试验证明,瓷球的磨剥作用能够抑制硫化物被氧化生成的固相物质对金浸出的阻碍作用。目前氯化法浸出在阳极泥等处理中已有工业应用,美国、南非等地也早有利用氯气浸出含砷碳质金矿的实例<sup>[41]</sup>。

近代氯化法处理难浸金矿的优点在于能够将预处理和浸金过程统一,实现一步浸金<sup>[40-41]</sup>。关键在于如何做好除砷、硫及浸金的衔接工作,寻找更为有效的氧化剂,避免新生成的固相物质对金的包裹。

### 4.2 溴化法

溴化浸金的机理与氯化浸金类似,不同之处在于:① 溴饱和和溶液溶金的速率大于相同条件下的饱和氯溶液;② 按照元素周期律,溴的氧化性低于氯,因此不会溶解矿石中的一些金属,受杂质金属离子

的干扰较小。溴化法浸金的化学方程式为:

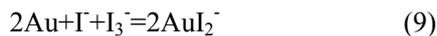


我国对于溴化提金的研究较少,主要有 $\text{Br}_2$ + $\text{NaBr}$ 体系和 $\text{NaBrO}_3$ + $\text{HBr}$ 体系,在此基础上有用廉价的 $\text{NaCl}$ 代替 $\text{NaBr}$ 的方法<sup>[42]</sup>,刘建华等<sup>[43]</sup>将某硫化矿在 $800^\circ\text{C}$ 条件下焙烧,在 $0.3\text{ mol/L NaBr}$ 、 $0.08\text{ mol/L FeCl}_3$ 、适量 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{NaClO}$ 的条件下浸出6 h,浸出率可达75%。由于无机溴试剂的蒸气压较高,腐蚀性较强,有人采用有机溴试剂来解决这一问题,如美国Great Lakes生产的Geobrom系列溴化浸金试剂。其中Geobrom3400很早就有利用的报道<sup>[44]</sup>,浸金率可达90%以上,且成本和氰化法相当。李宗站等<sup>[45]</sup>对难浸金精矿在常温常压下进行强碱预处理,在 $\text{pH}=14$ 、液固比2:1、木质素磺酸钠 $1.2\text{ kg/t}$ 、预处理48 h之后,利用Geobrom5500+ $\text{NaBr}$ 体系浸出。浸出条件为: $\text{pH}=5$ 、液固比4:1、 $c[\text{Geobrom5500}]=2\text{ g/L}$ 、 $c[\text{NaBr}]=6\text{ g/L}$ 、常温下浸出6 h, Au的浸出率可达90%且Ag的浸出率可达99%。

溴化法浸金还存在着试剂用量大,试剂昂贵等缺点,使其难以工业化应用,对如何从浸出液中再生溴进行循环利用也将是今后溴化法提金需要解决的重点。

### 4.3 碘化法

与其他卤素浸金不同的是,碘化法中生成的配合物为 $\text{AuI}_2^-$ ,金离子为+1价,其稳定性高于同系金络合物。反应化学方程式为:



由反应式可知,增加碘和碘化物的用量对浸出有利。

目前我国对于碘化浸金的研究主要集中在碘化浸金的机理分析、对碳质金矿的处理以及降低碘用量的方法等方面。王治科<sup>[46]</sup>、李贵春等<sup>[47]</sup>从热力学的角度对碘化浸金过程进行了分析,结合 $E\text{-pH}$ 图,说明了碘化浸金重要影响因素为碘和碘化物用量。李桂春、卢寿慈<sup>[48-49]</sup>对贵州戈塘金矿含碳氧化矿进行了试验研究,表明碘化浸金体系对于含碳金矿处理效果好,浸出时间短。碘化浸金的药剂用量大且药剂成本高,因此如何减少碘的用量也是其需要解决的问题,李桂春<sup>[50-52]</sup>提出降低碘用量的途径有:适当延长浸出时间、添加助氧剂、 $\text{NaClO}$ 替代单质碘、电解再生等,并且采用次氯酸钠-碘化物浸金体系对辽宁五龙金矿矿样进行了试验研究, $\text{NaClO}$ 用量为矿浆体积的7%~9%时,浸出率在85%以上,表明采用 $\text{NaClO}$ 替代单质碘可达到降低成本的目的。

Baghalha Morteza<sup>[53]</sup>采用碘化物-碘浸金方法对含碳金矿和氧化型金矿进行处理,含碳金矿的金浸出率仅为20%,在 $c[\text{碘化物}]=20\text{ g/L}$ 、 $c[\text{I}_2]=4\text{ g/L}$ 的条件下,氧化型金矿浸出率6 h达到77%,24 h浸出率可达89%。

目前对于碘化浸金的研究较少,还存在着很多不足之处,今后可加强碘浸金机理以及碘循环利用的研究。

## 5 石硫合剂法

石硫合剂(Lime-Sulfur-Synthetic-Solution,简称LSSS)由石灰和硫磺合成,其配比为:石灰:水:硫磺:氧化剂:还原剂=1:(10~50):(2~3):(0.1~0.75):(0.1~0.2),混合搅拌加热1 h后过滤的清液即为提金所用试剂,浸金的有效成分为 $\text{CaS}_x$ 和 $\text{CaS}_2\text{O}_3$ 。该方法<sup>[54]</sup>对高硫、高铅、高砷难浸金精矿有较好效果。

石硫合剂提金是由多硫化物和硫代硫酸盐共同作用的结果,多硫化物及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 均可以与金形成稳定的络合物。陈江安等<sup>[55]</sup>对LSSS浸金的氧化动力学进行了综述,并根据动力学模型从理论上推测各因素对浸金的影响。石硫合剂法对氨水的浓度要求较高,对成本和环境不利,可在浸金过程中通过添加 $\text{NaCl}$ 来降低氨水的用量<sup>[56]</sup>,条件为: $c[\text{NH}_3]=0.5\sim 0.8\text{ mol/L}$ , $c[\text{NaCl}]=0.8\text{ mol/L}$ ,液固比为3:1,时间4 h,浸出率可达94%。

在石硫合剂法基础上发展的改性石硫合剂法(ML)<sup>[57]</sup>,用含亚硫酸根离子、二价硫离子、铜氨络离子等可溶性化合物为添加剂,以硫代硫酸盐及多硫根为成分调节剂,使石硫合剂改性。周军等<sup>[58]</sup>对ML稳定性进行了研究,表明游离氨、低温、添加 $\text{SO}_3^{2-}$ 对其稳定性有益,有利于金的浸出。

石硫合剂浸金体系复杂,药剂种类较多且相互之间易反应,影响因素多稳定性较差,尚需进一步改进,简化工艺、加强对多种难浸金矿的适应性研究有利于其早日实现工业化应用。

## 6 总结

综合以上提金方法的特点,将其优缺点列示于表2。经对比,笔者认为卤素浸金法中的氯盐浸金各项指标均较好,如能解决浸出温度较高的问题,实现常温浸出,可望较快实现工业化应用。

显然,目前尚难以寻找一种适合所有难浸金矿

的普适提金方法,在保证高效、经济、环保的条件下因料制宜,根据矿石性质选择合适的浸出方法,并且在加强对现有的方法研究的同时还可以开拓思路,寻求新的提金方式。高效、经济、环保是今后非氰提金方法的衡量标准,也是非氰提金技术的发展方向。其中,高效:加强浸出剂和金反应的历程

和机理研究,从微观上了解浸出过程,提高浸出率;经济:选择廉价易得且稳定性好的试剂,避免杂质对试剂的消耗,同时尽可能简化工艺流程、降低成本;环保:必须意识到氰化法给环境带来的危害,减少氰化法的使用,努力推动非氰浸金方法的研究与应用。

表2 各种浸金方法特点

Tab.2 Features of various gold leaching processes

项目	硫脲法	硫代硫酸盐法	卤素及其化合物浸金法	石硫合剂法	氰化法
溶金速率	比氰化法快5倍左右	速度快	氯化:速度很快;溴化:溶金能力强于王水;碘化:比氰化法快10倍	速度较快	较快
络合物稳定性	硫脲不稳定,易分解,浸金体系复杂	热稳定性差,浸金机理复杂	$AuBr_4 > AuCl_4 > AuI_2^-$	稳定性较差	稳定性最好
药剂消耗	消耗量大,药剂昂贵	消耗量大,价格便宜	药剂消耗量最少,氰盐法的成本最低,其他两种药剂昂贵	药剂廉价	约为卤素1.5倍
可浸难选金矿种类	含金黄铜矿、卡林型碳质金矿等	含铜、含碳、含砷复杂多金属矿物等	氯化:碳质金矿、含砷精矿等;溴化:对难浸金矿适应性较好;碘化:氧化型金矿及工业废料金的回收	高铅难浸金矿等	对难浸金矿处理效果差
浸出环境要求	要求酸性环境,对设备要求高	对温度控制要求高	氯化:对浸出温度要求高;溴化:溴蒸气腐蚀设备;碘化:无较高要求	介质为碱性,对设备要求不高	pH要求在10左右
金属的选择性	比氰化物好	对杂质不敏感	对金属的选择性一般	适应性强	易受杂质离子的干扰
环保性	被列为可疑致癌物	无毒	氯化:含氰盐浸出无毒;溴化:刺激性臭味;碘化:无毒	无毒	氰化物剧毒

### 参考文献:

- [1] 李卫,谭凯旋.我国难处理金矿的研究现状与开发前景[J].湖南地质,1999,18(2):201-205.  
Li Wei, Tan kaixuan. Current situation of the researches and development foreground of the refractory gold ore in china[J]. Hunan Geology, 1999, 18(2): 201-205.
- [2] 宋鑫.中国难处理金矿资源及其开发利用技术[J].黄金,2009,30(7):46-49.  
Song Xin. Refractory gold resources and relevant development and utilization technology in China[J]. Gold, 2009, 30(7): 46-49.
- [3] 吕进云,李桂春.几种典型的非氰提金法研究进展[J].现代矿业,2009(8):11-13.  
Lv Jinyun, Li Guichun. Research progress of several typical non-cyanide gold leaching technologies[J]. Modern Mining, 2009(8): 11-13.
- [4] 姜涛.提金化学[M].长沙:湖南科学技术出版社,1998.38-50.
- [5] 胡岳华,郭观发,邱冠周,等.硫脲浸金机理的电化学研究[J].黄金科学技术,1995,3(2):43-48.
- [6] 聂树人,索有瑞.难选冶金矿石浸金[M].北京:地质出版社,1997.
- [7] Yang Xiyun, Moats Michael S, Miller Jan D, et al. Thiourea-thiocyanate leaching system for gold[J]. Hydrometallurgy, 2011, 106(1): 58-63.
- [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.  
Zhang Xiaofei, Chai Liyuan, Wang Yunyan. New research progresses of gold leaching in thiourea solutions[J]. Hunan Metallurgy, 2003, 31(6): 3-7.
- [9] 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.  
Zheng Su, Wang Yunyan, Chai Liyuan, et al. Adaptability

- of gold leaching from different ores in highly stable alkaline thiourea solutions[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2005, 5(3): 289-294.
- [10] 王云燕, 柴立元, 闵小波, 等.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 对碱性硫脲溶液选择性溶金的影响[J]. *中南工业大学学报: 自然科学版*, 2003, 34(6): 611-614.  
Wang Yunyan, Chai Liyuan, Min Xiaobo, et al. Effect of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  on gold dissolution selectively in alkaline thiourea solutions[J]. *Journal of Central South University of Technology: Natural Science*, 2003, 34(6): 611-614.
- [11] 廖梦霞, 邓天龙, 汪模辉, 等. 难处理含砷金精矿的生物预氧化: 硫脲浸金工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 1998(6): 17-20.  
Liao Mengxia, Deng Tianlong, Wang Mohui, et al. A study on bacterial dearsenication of refractory gold concentrate arsenic-containing with thiobacillus ferrooxidans and gold leaching by thiourea[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1998(6): 17-20.
- [12] 李德良, 唐鹤, 夏畅斌, 等. 一种温和的硫脲浸金工艺研究[J]. *湿法冶金*, 1998(4): 7-15.
- [13] 罗仙平, 邱廷省, 付丽珠. 磁场强化硫脲提金技术的热力学研究[J]. *南方冶金学院报*, 1999, 20(4): 248-251.  
Luo Xianping, Qiu Tingsheng, Fu Lizhu. Study on thermodynamics of gold leaching process with thiourea intensified by magnetic-field[J]. *Journal of Southern Institute of Metallurgy*, 1999, 20(4): 248-251.
- [14] 邱廷省, 罗仙平, 付丽珠. 磁场强化硫脲浸金试验研究[J]. *黄金*, 1999, 20(9): 32-35.  
Qiu Tingsheng, Luo Xianping, Fu Lizhu. Study on gold leaching with thiocarbamide intensified by magnetic-field[J]. *Gold*, 1999, 20(9): 32-35.
- [15] 念保义, 郑炳云. 超声波强化硫脲提金的研究[J]. *化学工程师*, 2001, 85(4): 11-13.  
Nian Baoyi, Zheng Bingyun. Study on gold leaching process with sulfourea intensified by ultrasonic wave[J]. *Chemical Engineer*, 2001, 85(4): 11-13.
- [16] 张钦发, 田忠诚. 贫细微含金褐铁矿石硫脲法浸金研究[J]. *黄金*, 1998, 19(6): 32-36.  
Zhang Qinfa, Tian Zhongcheng. Study on extraction of gold from tiny-limonite ore containing small amount of gold by using thiocarbamide as extractant[J]. *Gold*, 1998, 19(6): 32-36.
- [17] 李德良, 黄念东, 宋和付, 等. 用硫酸氧化预处理从难处理金矿中提金的无害化工艺研究[J]. *湘潭矿业学院学报*, 1993, 14(1): 39-43.  
Li Deliang, Huang Niandong, Song Hefu, et al. Studies of a non-toxic process to extract gold from refractory ores by the pretreatment of sulfuric acid oxidation[J]. *Journal of Xiangtan Mining Institute*, 1993, 14(1): 39-43.
- [18] 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.  
Ma Long. Extraction of gold from a refractory gold concentrate containing chalcopyrite by thiourea leaching in Jilin[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2011(4): 18-21.
- [19] Tanrıverdi M, Mordoğan H, İpekoğlu Ü. Leaching of ovacık gold ore with cyanide, thiourea and thiosulphate[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(3): 363-365.
- [20] 姜涛, 许时, 陈蓁. 硫代硫酸盐提金理论研究-浸金的化学及热力系原理[J]. *黄金*, 1992, 13(2): 31-34.  
Jiang Tao, Xu Shi, Chen Jin. A theoretical study on gold extraction by thiosulfate leaching chemical and thermodynamical principles of gold leaching[J]. *Gold*, 1992, 13(2): 31-34.
- [21] 姜涛, 陈蓁. 硫代硫酸盐法浸金[J]. *黄金* 1990, 11(1): 34-39.  
Jiang Tao, Chen Jin. A review on thiosulfate leaching gold[J]. *Gold*, 1990, 11(1): 34-39.
- [22] 陈蓁, 姜涛, 许时. 硫代硫酸盐浸金电化学研究(I)金的阳极溶解行为及机理[J]. *中南矿冶学院学报*, 1993, 24(2): 169-173.  
Chen Jin, Jiang Tao, Xu Shi. Electrochemistry of gold leaching with thiosulfate(I) Behaviour and mechanism of anode dissolution of gold[J]. *J Cent South Inst Min Metal*, 1993, 24(2): 169-173.
- [23] 姜涛, 许时, 陈蓁. 硫代硫酸盐浸金电化学研究(II)阴极行为及浸金机理[J]. *中南矿冶学院学报*, 1993, 24(2): 174-180.  
Jiang Tao, Xu Shi, Chen Jin. Electrochemistry of gold leaching with thiosulfate(II) Cathodic behaviour and leaching mechanism of gold[J]. *J Cent South Inst Min Metal*, 1993, 24(2): 174-180.
- [24] 童雄, 张艮林, 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, 57(2): 69-77.  
Tong Xiong, Zhang Genlin, Pu Chuanjie. Thiosulfate consumption in gold ammonia-thiosulfate leaching solution[J]. *Nonferrous Metals*, 2005, 57(2): 69-77.
- [25] Alonso-Gómez A R, Lapidus G T. Inhibition of lead

- solubilization during the leaching of gold and silver in ammoniacal thiosulfate solutions (effect of phosphate addition)[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 99(1/2): 89-96.
- [26] Feng D, Van Deventer J S J. Thiosulphate leaching of gold in the presence of carboxymethyl cellulose (CMC) [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(2): 115-121.
- [27] Feng D, Van Deventer J S J. The role of amino acids in the thiosulphate leaching of gold[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(9): 1022-1024.
- [28] 张良林, 童雄, 徐晓军. 氨性硫代硫酸盐浸金体系中氧化剂选择探讨[J]. *金属矿山*, 2005(11): 31-33.  
Zhang Genlin, Tong Xiong, Xu Xiaojun. Discussion on oxidant selection for ammoniacal-thiosulfate gold leaching system[J]. *Metal Mine*, 2005(11): 31-33.
- [29] 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.  
Huang Wanfu, Wang Dianzuo, Hu Yongping. Theory and practice of leaching gold by thiosulfate[J]. *Gold*, 1998, 19(9): 34-36.
- [30] 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.  
Lin Zhijian. Recovery of gold from a copper-bearing gold ore by thiosulfate leaching in Jilin[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2012(4):35-38.
- [31] 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.  
Abimit, Feng Mingzhao, Ma Anmin, et al. Study on intensifying leaching of gold by thiosulfate[J]. *Gold*, 1999, 20(1): 39-41.
- [32] 汤庆国, 姜毅, 谈建安, 等. 难浸碳质金矿中金的浸出研究[J]. *黄金科学技术*, 2003, 11(15): 23-27.  
Tang Qingguo, Jang Yi, Tan Jianan, et al. Study of leaching gold on refractory carbonaceous gold ores[J]. *Gold Science and Technology*, 2003, 11(15): 23-27.
- [33] Hashemzadehfini M, Ficeriova J, Abkhoshk E, et al. Effect of mechanical activation on thiosulfate leaching of gold from complex sulfide concentrate[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(12): 2744-2751.
- [34] 王治科, 陈东辉, 陈亮. 热力学分析氯化浸金体系规律[J]. *稀有金属*, 2006, 30(5): 703-706.  
Wang Zhike, Chen Donghui, Chen Liang. Thermodynamic analysis of common regularities for gold chlorination leaching systems[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2006, 30(5): 703-706.
- [35] 李民权, 关玉蓉. 氯化浸金机理研讨[J]. *黄金*, 2003, 24(2): 35-38.  
Li Minquan, Guan Yurong. Study on mechanism of chlorination-leaching gold[J]. *Gold*, 2003, 24(2): 35-38.
- [36] 石嵩高, 李世祯. ZLT氯化法浸出金、银新工艺[J]. *黄金*, 2010, 2 (31): 37-40.  
Shi Songgao, Li Shizhen. ZLT chlorination process for extracting gold and silver[J]. *Gold*, 2010, 2 (31): 37-40.
- [37] 方兆珩. 碳质微细粒浸染型金矿的直接氯化浸出工艺[J]. *黄金科学技术*, 2002, 10(2): 30-34.  
Fang Zhaoheng. Hypochlorous leaching of refractory carbonaceous micro-cize gold ores[J]. *Gold Science and Technology*, 2002, 10(2): 30-34.
- [38] 黎铉海, 潘柳萍, 粟海锋, 等. 含砷难浸金矿次氯酸钠一步法浸金理论与技术[J]. *广西大学学报: 自然科学版*, 2000, 25(3): 197-201.  
Li Xuanhai, Pan Liuping, Su Haifeng, et al. Theory and technique of one step leaching gold from refractory arsenical gold ores[J]. *Journal of Guangxi University: Natural Science Edition*, 2000, 25(3): 197-201.
- [39] Baghalha Morteza. Leaching of an oxide gold ore with chloride/hypochlorite solutions[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 82(4): 178-186.
- [40] 邱冠周, 毛暗章, 唐谟堂, 等. 某难处理金精矿浸金新工艺试验研究[J]. *黄金*, 1997, 18(6): 32-35.  
Qiu Guanzhou, Mao Anzhong, Tang Motang, et al. Study on leaching of refractory gold concentrate containing arsenic and sulphur[J]. *Gold*, 1997, 18(6): 32-35.
- [41] 周源, 陈江安. 非氰药剂浸金进展[J]. *南方金属*, 2003(134): 6-8.  
Zhou Yuan, Chen Jiangan. An overview on gold leaching with non-cyanide reagents[J]. *Southern Metals*, 2003 (134): 6-8.
- [42] 凌敏, 陈超球. 金矿的溴氧化浸出工艺试验[J]. *有色金属: 选矿部分*, 2004(1): 27-30.  
Lin Min, Chen Chaoqiu. Process study on leaching gold from sulfide ore with bromine[J]. *Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy*, 2004(1): 27-30.
- [43] 刘建华, 陈赛军. 溴化法浸取硫化矿中的金[J]. *化工时刊*, 2003, 17(4): 38-39.  
Liu Jianhua, Chen Saijun. Leaching gold from sulfid ore by method of bromide[J]. *Chemical Industry Times*, 2003, 17(4): 38-39.

- [44] 张兴仁. 溴化法提金工艺的研究及其前景[J]. 黄金, 1993, 14(2): 35-38.  
Zhang Xingren. Reseach on bromide leaching of gold and its future[J]. Gold, 1993, 14(2): 35-38.
- [45] 李宗站. 难浸金精矿常温常压强碱预处理及溴化浸出试验研究[D]. 济南: 山东理工大学, 2011.
- [46] 王治科, 陈东辉, 陈亮. 碘化物浸金过程的热力学分析[J]. 稀有金属, 2006, 30(2): 193-195.  
Wang Zhike, Chen Donghui, Chen Liang. Thermodynamic analysis for gold leaching with iodide[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(2): 193-195.
- [47] 李桂春, 吕进云. 碘化浸金过程的基本理论[J]. 黑龙江科技学院学报, 2009, 19(5): 345-347.  
Li Guichun, Lv Jinyun. Basic theory of iodide leaching of gold process[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2009, 19(5): 345-347.
- [48] 李桂春, 卢寿慈. 含炭难处理金矿石碘法浸出[J]. 北京科技大学学报, 2003, 25(6): 501-503.  
Li Guichun, Lu Shouci. Iodine leaching of gold from lean gold ore with charcoal[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2003, 25(6): 501-503.
- [49] 李桂春, 卢寿慈. 碘化浸金试验研究[J]. 中国矿业, 2004, 13(7): 66-68.  
Li Guichun, Lu Shouci. Experimental investigation for iodide leaching of gold[J]. China Mining Magazine, 2004, 13(7): 66-68.
- [50] 李桂春, 纪守峰, 王会平. 碘化浸金时从浸出液中提金及碘再生方法研究[J]. 矿冶工程, 2006, 26(3): 42-44.  
Li Guichun, Ji Shoufeng, Wang Huiping. Research of cementing gold out from iodide leaching liquor and recovering of iodide liquor[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006, 26(3): 42-44.
- [51] 李桂春, 吕进云. 降低碘化浸金碘用量的途径[J]. 黑龙江科技学院学报, 2009, 19(6): 417-419.  
Li Guichun, Lv Jinyun. Methods of reduce iodine dosage in iodide leaching of gold[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2009, 19(6): 417-419.
- [52] 李桂春, 吕进云. 次氯酸钠-碘化物浸金的实验研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(1): 44-46.  
Li Guichun, Lv Jinyun. Experimental study on gold leaching with sodium hypochlorite-iodide[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(1): 44-46.
- [53] Baghalha M. The leaching kinetics of an oxide gold ore with iodide/iodine solutions[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113: 42-50.
- [54] 傅平丰, 孙春宝, 康金星, 等. 石硫合剂法浸金的原理、稳定性及应用研究进展[J]. 贵金属, 2012, 33(2): 67-70.  
Fu Pingfeng, Sun Chunbao, Kang Jinxing, et al. Progress of gold extraction mechanism, stability of extraction reagents and its application of lime-sulphur-synthetic-solution (LSSS) method[J]. Precious Metals, 2012, 33(2): 67-70.
- [55] 陈江安, 周源. 石硫合剂浸金体系的探讨[J]. 现代矿冶, 2009, 30(1): 41-42.  
Chen Jiangan, Zhou Yuan. Discussion on gold leaching system by LSSS[J]. Modern Mining, 2009, 30(1): 41-42.
- [56] 陈江安, 周源. 某金矿石石硫合剂法浸金工艺研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2004(5): 16-18.  
Chen Jiangan, Zhou Yuan. Technical study on leaching gold ores of a mine by lime-solphur-synthetic-solution process[J]. Nonferrous Metals: Processing Section, 2004(5): 16-18.
- [57] 兰新哲, 张箭. 改性石硫合剂提取贵金属的方法: 中国, CN95113736.0[P]. 1996-08-07.
- [58] 周军, 兰新哲, 宋永辉. 改性石硫合剂(ML)浸金试剂稳定性研究[J]. 稀有金属, 2008, 32(4): 531-534.  
Zhou Jun, Lan Xinzhe, Song Yonghui. Study on stability of ML reagent[J]. Chinese Journal of Rare Metal, 2008, 32(4): 531-534.