

硫代硫酸盐溶液 浸金研究

龚 乾 胡洁雪 等著

前 言

非氰化提金中，硫代硫酸盐法以其浸取率高、无毒、快速等优点受到重视，特别是处理含金硫化矿有独特优势，近十年来国内外此项研究工作相当活跃。本文着眼于从我国含铜硫化精矿等氰化法难处理金矿的提金研究，探讨在某些易处理金矿上用硫代硫酸盐法代替氰化法的可能性。研究的重点放在降低试剂消耗，保证浸取液的循环使用方面。在工艺改进研究中提出了下列观点：（1）用稳定的硫酸盐代替不稳定的亚硫酸盐；（2）用铁粉代替锌粉置换金；（3）用低浓度硫代硫酸盐溶液代替高浓度硫代硫酸盐溶液。在浸金工艺应用研究中探讨了用硫代硫酸盐溶液处理几类金矿石的可能性，系统分析了硫代硫酸盐在流程各环节中的损失，得出了降低渣夹带损失是降低硫代硫酸盐损失的主要环节的结论。在机理性研究中，浸取过程中的矿物学研究填补了硫代硫酸盐浸金研究领域中的空白。用载金矿物黄铁矿的腐蚀行为来说明浸取硫化矿中金的动力学比用金的溶解特性能更好地说明浸取过程。利用硫化银低溶度积的原理很好地阐明了在浸取硫化矿中金银时，一般银浸取率总是低于金浸取率的现象。在“铜氨溶液中亚硫酸根，硫代硫酸根的氧化”一文中， $S_2O_3^{2-}$ 氧化速度随硫代硫酸根浓度变化图为正确地选择 $Cu^{2+}:NH_3:S_2O_3^{2-}$ 比值提供了一个科学的方法。

对审阅过本书的林恒、马照伟、王永录、黄孔宣、李瑞兴等同志表示诚挚的谢意。

由于著者水平所限，书中一定有不妥和错误之处，希广大读者批评指正。

作者

1994年6月

目 录

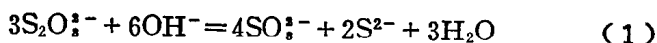
1 硫代硫酸盐溶液浸金工艺的改进.....	1
1.1 硫代硫酸盐提金过程中硫酸盐代替亚硫酸盐的探讨	1
1.2 从硫代硫酸盐溶液中回收金	8
1.3 低浓度硫代硫酸盐浸金.....	16
2 硫代硫酸盐溶液浸金工艺的机理	26
2.1 铜氨溶液中亚硫酸根、硫代硫酸根的氧化.....	26
2.2 黄铁矿、黄铜矿在氨性硫酸铵溶液中阳极氧化的研究.....	32
2.3 硫酸根存在下硫代硫酸铵溶液浸出硫化金精矿中金 的动力学研究.....	35
2.4 硫代硫酸盐溶液浸取硫化金精矿中银的动力学研究	45
2.5 含铜硫化金矿浸取的矿物学研究.....	55
3 硫代硫酸盐溶液浸金工艺的应用	64
3.1 用硫代硫酸盐-硫酸盐溶液从含铜硫化金精矿中回 收金.....	64
3.2 硫代硫酸盐法处理含铜硫化金精矿	80
3.3 用硫代硫酸盐法从含金烧渣中提金.....	90
3.4 硫代硫酸盐法处理含铁硫化金精矿.....	94
3.5 含铜硫化金矿的综合利用	101
4 硫代硫酸盐溶液中微量金的分析测定	109
4.1 铁置换原子吸收光谱法测定微量金和银	109
4.2 原子吸收法直接测定硫代硫酸铵溶液浸金系统中 的金	113

1 硫代硫酸盐溶液浸金 工艺的改进

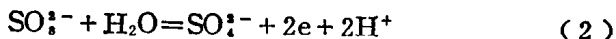
1.1 硫代硫酸盐提金过程中硫酸盐代替亚硫酸盐的探讨^①

前 言

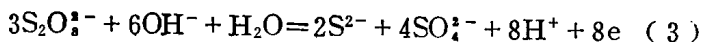
用硫代硫酸盐溶液可从含铜等硫化矿中提金。这一方法有许多优点，如无毒，反应速度快，提取率高等^[1]。但也有缺点，就是在氧化气氛中，硫代硫酸盐本身会被氧化消耗。B. J. Kerley^[2, 3]曾指出：为了使溶液中硫代硫酸根保持稳定可以加0.1~2% SO_4^{2-} 。他认为在碱性溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 易发生歧化反应：



所以 SO_3^{2-} 的存在可抑制 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的分解作用。但是 SO_3^{2-} 本身也是一个不稳定物质，它在浸取过程中会被氧化成硫酸根：



其结果是硫代硫酸盐损失转化成亚硫酸盐损失。并没有从根本上解决试剂消耗过高问题。反应(1)与反应(2)相加可得反应(3)：



从反应(3)可看出，如果加入适量 SO_4^{2-} ，将有利于抑制 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化分解。如果能用硫酸盐代替亚硫酸盐，那就可减

① 本文首次发表于《化工冶金》，12 (1991)，No. 4.

少试剂消耗。因为硫酸根是一个非常稳定的物质，在浸取过程中不会消耗，同时 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在浸取过程中会或多或少地被氧化成 SO_4^{2-} 。因此，用 SO_4^{2-} 代替 SO_3^{2-} ，在浸取液返回时就不需要像补充亚硫酸盐那样补充硫酸盐，只是在第一次浸取过程开始前加入适量硫酸盐就行了。本文用实验证实了这种想法。

实验设备及方法

浸取实验是在500ml四口瓶中进行的。用25W马达带动搅拌器搅拌。实验过程中通入一定量的空气或氧气，四口瓶放在恒温水浴中。水浴温度波动 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。为了保持氨浓度恒定，气体先经过同浓度的氨溶液进行预饱和。

浸取液是用分析纯硫代硫酸钠、亚硫酸钠、硫酸铵、硫酸铜、氨水、去离子水配制而成。

电极电位测定用铂电极作指示电极，饱和氯化钾甘汞电极作参比电极。两者间的电位差用HF-3直流毫伏计测量。实验结果一般用固体分析结果计算浸出率。部分实验进行了液渣分析对照。两者相差在 $\pm 5\%$ 以内。

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 等含硫组份的分析按文献[4]中所述方法进行。

实验结果

1. 不同系统中电位变化

硫代硫酸盐溶液浸¹金以及氧氧化 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 等都涉及电子转移反应。因此测定不同系统的电位应可了解系统的反应情况。为了解 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 在硫代硫酸盐浸金过程中的作用，测量了以下系统的电位以资比较。各系

统都是在40℃，并通入1l/min流量的空气下进行测定的。

- (1) 1mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 2.0mol/l NH_3 (E-010)
- (2) 1mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 2.0mol/l NH_3 ; 0.1mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (E-008)
- (3) 1mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 2.0mol/l NH_3 ; 0.1mol/l Na_2SO_3 (E-009)
- (4) 1mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 2.0mol/l NH_3 ; 0.1mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 1.0g/l Cu^{2+} (E-005)
- (5) 1mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 2.0mol/l NH_3 ; 0.1mol/l Na_2SO_3 ; 1.0g/l Cu^{2+} (E-006)

从图1-1看出，由于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的缓慢氧化，体系电位向正方向移动。从图1-2看出，当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、氨水系统加入0.1mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后，体系电位变得平稳。说明体系中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 没有什么变化。向 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 NH_3 体系加入 Na_2SO_3 时，体系电位变负。随着时间的延长，电位逐渐向正方向移动，说明 SO_3^{2-}

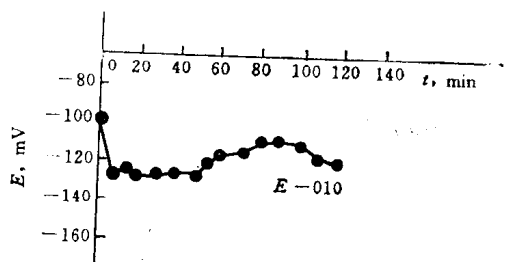


图 1-1 电位-时间图

逐渐被氧化。图1-3表明向 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_3 、氨水体系加入 Cu^{2+} ，体系电位很快稳定在一个值上。这说明两个问题：

- (1) SO_3^{2-} 在 Cu^{2+} 存在下很快被氧化。(2) 体系电位主要

为 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 电对电位控制。 Cu^{+} 在氧存在下，很不稳定，很快被氧化成 Cu^{2+} 。所以在一定的 Cu^{2+} 浓度下电位是稳定的。这也说明 Cu^{2+} 是起传递电子的作用。图1-3还表明，加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的体系比加亚硫酸钠的体系的电位高20mV。这说明这种体系用于溶金时有利于金的溶解反应。体系电位高是因为 SO_3^{2-} 是体系中不饱和硫氧化还原体系中的氧化态。氧化态浓度高了电位会增加。因而导致体系混合电位增加。

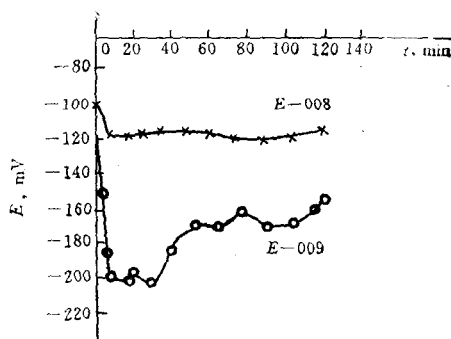


图 1-2 电位-时间图

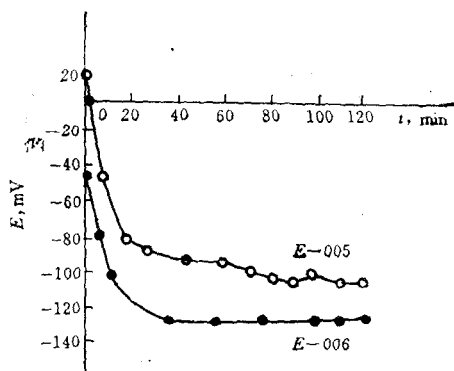


图 1-3 电位-时间图

2. 不同系统中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 的变化

这一组实验是通过分析系统中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 的变化考察 SO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 的作用。实验溶液总体积为250ml。实验时配制的已知浓度溶液在实验过程中每隔半小时取5ml样品去分析 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 。实验进行2h。由于温度低(40℃)，时间短，进入溶液的空气又先经过预饱和液，所以实验前后溶液体积，除去取样体积外，基本没有变化。测定结果可直接比较。溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 是以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_3 形式加入。零时间浓度即起始溶液 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 Na_2SO_3 的浓度。不同系统的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 浓度变化见表1-1。把10号实验与8号、9号实验结果比较可以看出： Na_2SO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的存在都抑制了 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的氧化。这与电位测定结果一致。9号实验中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度虽没变化，但加入的 SO_3^{2-} 被消耗了。所以从整体来看没节约试剂。从9号、16号实验结果估计，在溶液搅拌条件下， SO_3^{2-} 被空气氧化的速度大约为 $1 \times 10^{-5} \text{mol/s}$ SO_3^{2-} 。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的存在对 SO_3^{2-} 氧化没有显著影响。但当溶液中存在 Cu^{2+} 时， SO_3^{2-} 的氧化速度会加快。这可从17号实验看出：在 1g/l Cu^{2+} 存在下， SO_3^{2-} 的氧化速度为 $2 \times 10^{-5} \text{mol/s}$ 。如果铜离子浓度增高， SO_3^{2-} 氧化速度还会加快。6号实验表明，氨性溶液中如既有 Cu^{2+} 存在又有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 存在，则 SO_3^{2-} 浓度变化得更快。在20分钟内可从配制时的大约 0.1mol/l 下降到取样分析时的 0.01mol/l 。把5号与6号实验结果比较，又一次证实： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 Na_2SO_3 有相同的作用，即 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度变化相同。5号、6号实验的溶液就是一般矿石浸取时所用的溶液。18号实验表示实际浸取过程中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 浓度的变化。在这个实验中，铜浓度为 2g/l ，用氧气代替空气，所以 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 消耗比较快。由此可以推测，尽可能降低铜浓度，降

表 1-1 各溶液中 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 浓度随时间变化

(2.0mol/l NH_4OH , 1l/min 空气, 40℃, 搅拌)

No.	[Na_2SO_3] mol/l	[$(NH_4)_2SO_4$] mol/l	[Cu^{2+}] g/l	反应时间 min	[$S_2O_3^{2-}$] mol/l	[SO_3^{2-}] mol/l
10	0	0	0	0	1.0	0
				60	0.98	0
				120	0.93	0
8	0	0.1	0	0	0.93	0
				60	0.93	0
				120	0.93	0.02
9	0.1	0	0	0	0.93	0.08
				60	0.93	0.02
				120	0.92	0.005
16	0.1	0	0	0	0	0.085
				60	0	0.055
				120	0	0.013
17	0.1	0	1	0	0	0.07
				60	0	0.005
				120	0	0
5	0	0.1	1	0	0.93	0.005
				60	0.88	0.01
				120	0.88	0.005
6	0.1	0	1	0	0.93	0.01
				60	0.88	0.01
				90	0.88	0.015
18 ^①	0.2	0	2	0	0.92	0.019
				60	0.86	0.030
				120	0.81	0.030

①含硫金精矿, L:S=4:1, 1l/min O_2 .

低氧气用量，是降低试剂消耗的主要措施。

3. 浸取实验结果比较

电极电位测定结果及分析结果都表明，在硫代硫酸盐溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 Na_2SO_3 都有抑制 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化分解的作用。因此对于从矿石中溶解金来说，它们的存在都应该是有利的。表1-2的结果证实了这一点。这是分别用含有硫酸铵、亚硫酸钠的硫代硫酸盐溶液浸取含铜硫化金精矿所得结果。这表明不加 Na_2SO_3 ， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的浸取实验结果偏低，加入 Na_2SO_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 所得结果几乎一样。金浸取率全都提高了。

表 1-2 浸取A矿石所得实验结果

(矿: Au 50.4g/t; MnO 0.048%; Fe_2O_3 28.9%;
Cu 3.19%; C 0.042%; S 20.6% 2mol/l (NH_4OH)
1.0mol/l $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$; 1g/l (Cu^{2+}) 搅拌, 11/min 空气)

温度 ℃	反应时间 h	(Na_2SO_3) mol/l	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mol/l	L:S ml:g	浸取率 Au %
50	2.0	0.1	0	300:60	94.5
50	1.0	0.1	0	300:60	92.0
40	1.0	0	0.1	300:60	94.6
50	1.0	0	0.2	300:60	94.7
40	1.0	0	0.3	300:60	95.6
40	2.0	0	0.4	300:60	95.6
40	1.0	0	0.2	300:60	95.2
50	2.0	0	0	280:70	83.0
40	1.0	0	0.2	300:100	94.0
40	1.0	0	0.2	300:100	93.7

结 论

(1) 在硫代硫酸盐浸金系统中加入亚硫酸盐虽能降低

硫代硫酸盐损失，提高金浸出率，但亚硫酸盐本身在浸出过程中消耗了。

(2) 在硫代硫酸盐浸金系统中加硫酸盐，也能降低硫代硫酸盐的损失，提高金浸出率。但本身不会被消耗。因此，可用硫酸盐完全代替亚硫酸盐。

(3) 在浸出系统中 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 的损失与铜浓度及供氧量有关。在保证金浸出率的前提下，尽可能降低铜浓度，减少供氧量。

参 考 文 献

- [1] 龚乾、胡洁雪，化工冶金，11(1990)，2，144~152。
- [2] Kerley, B. J., US Pat. No.4 269 622, 1981.
- [3] Kerley, B. J., US Pat. No.4 369 061, 1983.
- [4] 柯尔蜀夫, I. M., 容量分析 (卷三), 科学出版社, 1963, 第263~276。

1.2 从硫代硫酸盐溶液中回收金^①

前 言

目前，从矿石中用湿法提取金，主要采用氰化法。但由于矿石的开发利用越来越广泛，许多所谓的“难处理矿”应用氰化法处理不能很好地回收贵金属。另外，氰化物的毒性对环境的污染和对人体健康的损害越来越引起环保部门及冶金工作者的注意。这些都迫使人们寻找一种无毒试剂代替有毒

①本文首次发表于《化工冶金》，10(1989)，No.2。

的氰化物。

目前研究较多的无毒试剂中，最有希望在某些场合取代氰化法的有酸性硫脲法，水溶液氯化法和硫代硫酸盐法。其中硫代硫酸盐法特别适合于含Cu、Mn的硫化矿。硫代硫酸盐不仅无毒且浸金反应速度很快。Kerley⁽¹⁾与Perez⁽²⁾对硫代硫酸盐浸取过程都做了详细的研究。本文仅限于讨论从硫代硫酸盐溶液中回收金。因为到目前为止，这方面的研究还很少。Kerley曾提出用锌置换金，然后用硫化物沉淀溶液中的锌。Perez用铜置换金。此法虽有一定的优点，但铜昂贵，并且置换过程要将溶液pH降低。为了选择一个较好的从硫代硫酸盐溶液中回收金的方法。本实验室对多种可能的回收金的方法进行了考察。这些方法包括活性炭吸附法，聚胺脂泡沫吸附法，锌粉、铜粉、铁粉置换法。

实 验 方 法

实验时，量取300ml含金的硫代硫酸盐溶液，放在500ml三角瓶中，然后加入反应物（活性炭、锌粉、铁粉等），用搅拌器搅拌一定时间后，过滤。分析反应前后溶液中的含金量。

含金溶液是用氨性硫代硫酸钠溶液浸取含铜硫化矿得到的浸取液。溶液pH约在10.5~11之间。使用前分析溶液的 $S_2O_3^{2-}$ 、Cu、Au、 NH_3 、总 NH_3 含量。Au采用原子吸收分光光度法，Cu和 $S_2O_3^{2-}$ 采用碘量法， NH_3 和总 NH_3 采用酸硷滴定法。

实 验 结 果

在本实验的控制条件下，即溶液pH10~11，溶液温度

20~40℃, 氨性硫代硫酸盐溶液中的金没有被聚胺脂泡沫吸附。

理论上铜应能置换金。但在本实验控制条件下, 加入溶液中金量的10~100倍并经HCl洗涤后的铜粉, 搅拌4~8h后, 溶液中金未见减少。并且加入溶液铜粉越多, 溶液中出现的兰色铜化合物沉淀越多。

初步实验表明: 活性炭能吸附溶液中金。锌粉、铁粉能置换溶液中金。

1. 用活性炭吸附金

实验用活性炭为杏核炭。粒度大于20目。在使用前将它用酸浸泡4h, 然后水洗、碱洗、再水洗到中性。105℃烘干备用。

活性炭从硫代硫酸盐溶液中吸附金的量随时间的变化见表1-3。

表 1-3 金吸附率随时间的变化
(30℃, 电磁搅拌, 溶液体积300ml, 活性炭6g)

溶 液 组 份				反应时间	Au吸附率
[Au] mg/l	[Cu ²⁺] g/l	[S ₂ O ₃ ²⁻] mol/l	[NH ₃ +NH ₄ ⁺] mol/l	h	%
3.40	1.54	0.81	2.84	2	26.0
				5	26.0
				23	24.0
3.40	0.88	0.66	2.66	6	26.0
				23	32.0

从表1-3数据表明, 在本实验条件下, 活性炭吸附金效

率不高。并且2h后吸附速度变慢，再增加时间，吸附率也增加不大。

温度对金吸附率的影响见图1-4。由图1-4可见，在本实验条件下，温度对金的吸附有很大的影响。随着温度的升高，炭对金的吸附率降低。到了50℃，炭对金的吸附率达到零。说明低温有利于炭吸附金。

pH对炭吸附金有影响，结果见表1-4。由表1-4可见pH对金的吸附率的影响随pH降低吸附率升高。

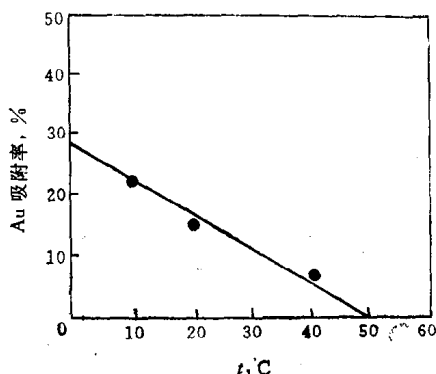


图 1-4 温度对金吸附率的影响

(3.8mg/l Au, 2.0g/l Cu^{2+} 2.71mol/l $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$,
0.91mol/l $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, pH11.3, 3.0h, 3gC, 300ml)

炭加入量对金吸附率影响见图1-5。

由图1-5结果看，在300ml实验溶液体积的情况下，加入9g以上碳量，金的吸附率不再增加。说明在pH大于10的硫代硫酸盐溶液中用活性炭吸附金是不适宜的。不但炭消耗量大，金吸附率低，而且由于炭吸附氨，增加氨耗。

2. 用锌粉置换金

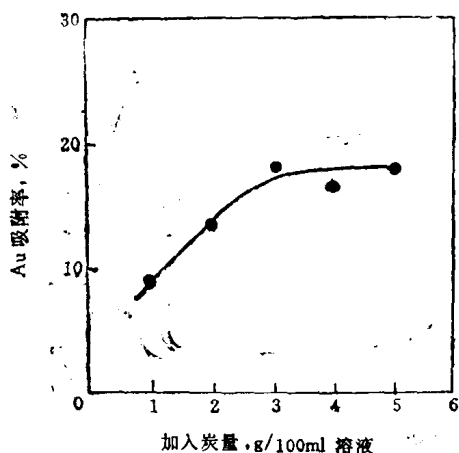


图 1-5 活性炭量对金吸附率的影响
(40℃, 1.0h, pH11.3, 300ml)

表 1-4 pH对金吸附率的影响
(40℃, 1.0h, 12gC, 300ml, 电磁搅拌)

溶液pH	10.0	10.5	11.3
金吸附率, %	29.5	23.0	16.4

实验用锌粉为分析级试剂。

所用料液主要成份为: 0.90mol/l $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, 2.06mol/l $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$, 2.0g/l Cu^{2+} , 3.8mg/l Au

实验结果见表1-5。

从表1-5可以看出,在加入锌粉量相当于溶液中的铜含量后,在本实验条件下都可使溶液中金沉淀完全。为了与浸取过程很好联接建议采用以下条件: $\text{Zn}:\text{Cu}=1:1$, 30℃, pH=10.5, 60min。

表 1-5 锌粉置换金结果

温度, °C	pH	时间, min	锌粉用量, Zn:Cu	金置换率, %
40	10.0	30	1:1	99.9
30	11.3	60	1:1	99.9
20	10.5	90	1:1	99.7
30	10.5	30	1.5:1	99.9
20	10.0	60	1.5:1	99.9
40	11.3	90	1.5:1	99.9
20	11.3	30	2:1	99.5
40	10.5	60	2:1	98.4
30	10.0	90	2:1	99.9
50	11.3	40	0.1:1	0
40	11.3	80	0.1:1	0
40	11.3	40	0.25:1	13

锌虽然很完全地置换金,但也将铜完全置换,并使大量锌进入溶液。这样,不但消耗大量锌,而且由于锌进入溶液,溶液中的锌对金的浸出有影响,所以置换后的溶液要除锌后才能返回使用。溶液中锌对金浸出的影响见表 1-6。又由于大量铜被置换,浸液中又要补加铜,这都是很不经济的。另外含金锌泥中含有很多硫化物。要从中获得金,还需要进行浮选处理或煅烧处理。

表 1-6 锌对金浸出率的影响

溶液中锌浓度, g/l	0	1	2	4	6
金浸出率, %	94.3	94.2	92.7	90.0	91.2

3. 用铁粉置换金

实验用铁粉为分析级试剂。含Fe°大约88%。使用前用稀硫酸洗去表面氧化物后立即使用。实验中所说加入铁粉量