

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.12.007

硫代硫酸盐浸金技术研究现状

符岩¹, 陈俊南¹, 谢锋¹, 王伟¹, 王剑²

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819

2. 江西理工大学 材料、冶金与化学学院, 江西 赣州 341099)

摘要:硫代硫酸盐因绿色无毒、浸金速率快、试剂价格便宜等优点被认为是最有前景的氰化替代试剂。系统综述了硫代硫酸盐浸金体系的工艺研究与发展现状,重点阐述了不同硫代硫酸盐浸金体系的工作原理,并针对传统硫代硫酸盐体系存在的问题与对策进行了讨论,分析了无氨-硫代硫酸盐浸金体系潜在的工业应用前景。新型硫代硫酸盐体系的开发与应用将为推动我国黄金行业技术进步和健康可持续发展提供理论借鉴和技术支撑。

关键词:硫代硫酸盐;非氰;浸金;无氨

中图分类号:TF831

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)12-0043-11

Research Status of Gold Leaching Technology with Thiosulfate

FU Yan¹, CHEN Junnan¹, XIE Feng¹, WANG Wei¹, WANG Jian²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

2. School of Materials, Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341099, Jiangxi, China)

Abstract: Thiosulfate is considered the most promising alternative reagent for cyanide due to its green, non-toxic, fast gold leaching rate and cheap reagent price. A systematic review of the development state of thiosulfate leaching systems was provided, and the principles of different thiosulfate leaching systems were emphatically described. The problems and countermeasures of conventional thiosulfate leaching systems were discussed, and the potential industrial applications of non-ammonia thiosulfate leaching systems were analyzed. The development and application of the new thiosulfate system will provide theoretical reference and technical support to promote technological progress and healthy sustainable development of gold mining industry in China.

Key words: thiosulfate; non-cyanide; gold leaching; non-ammonia

在过去的 30 年中,文献中已报道的可能取代氰化物的浸金试剂与方法超过 30 余种,包括硫代硫酸盐、硫脲、卤化物、硫氰酸盐和氨基酸等。其中,硫代硫酸盐因绿色无毒、浸金速率快、试剂价格便宜等优点被认为是最有前景的氰化替代试剂^[1-3]。硫代硫酸盐溶金的相关文献最早可以追溯到 White 于

1905 年发表的文章,记载了硫代硫酸钠溶液对金的缓慢侵蚀行为^[4]。Von Petera 于 1880 年首次采用硫代硫酸盐溶液浸出氯化焙烧预处理后的金矿或银矿^[5]。1978 年,BEREZOWSKI 等^[6]发表了使用硫代硫酸铵溶液浸出载金含铜硫化矿中贵金属(金和银)的专利,随后又报道了使用硫代硫酸铵溶液浸出

收稿日期:2023-07-15

基金项目:中央高校基本科研业务费项目(N182502044)

作者简介:符岩(1966-),男,高级实验师;通信作者:谢锋(1970-),男,博士,教授

硫化铜精矿氧化浸出渣中金和银的研究^[7]。KERLEY^[8-9]发表了两项使用含铜、氨的硫代硫酸铵溶液浸出难处理金矿(特别是含锰难处理金矿)中贵金属(金和银)的专利,然而,基于该专利所建立的浸金工厂却未能成功运行^[10-11]。1984年, Ter-Arakeyan等发现了铜离子(Cu^{2+})的存在可加速金在硫代硫酸盐溶液中的溶解^[12]。1994年, Newmont 黄金公司公开发表了使用铜-氨-硫代硫酸盐溶液堆浸劫金性质炭质金矿的专利^[13]。随后, Newmont 公司在美国内华达州成功建立了铜-氨-硫代硫酸盐溶液直接堆浸低品位含碳硫化金矿的工艺。截至2003年,已累积处理金矿124万t,累积产出黄金55 790盎司^[14]。此外,铜-硫代硫酸钙浸出工艺已在美国内华达州的 Goldstrike 金矿成功实现工业化应用^[15]。

目前,硫代硫酸盐浸金体系主要以铜-氨-硫代硫酸盐浸出体系为主。公开报道的硫代硫酸盐浸金体系大致可分为:氨-硫代硫酸盐浸金体系和无氨-硫代硫酸盐浸金体系。氨-硫代硫酸盐体系主要包括铜-氨、镍-氨和钴-氨-硫代硫酸盐体系;无氨-硫代硫酸盐体系主要包括氧-硫代硫酸盐、铜-硫代硫酸

盐、铜-乙二胺-硫代硫酸盐、铜-柠檬酸盐-硫代硫酸盐、铜-酒石酸盐-硫代硫酸盐、铁-EDTA/草酸-硫代硫酸盐等多种浸出体系。

1 硫代硫酸盐浸金的理论基础

硫代硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)是硫的含氧阴离子团之一,具有还原性、强络合能力和形成硫化物的能力。据文献报道,硫代硫酸根离子可与金、银、铂、铜、铁、镍和钴等多种金属形成络合离子^[16]。一价金离子与硫代硫酸根离子形成的络合离子包括 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ 和 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 两种,其中 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 络合离子的稳定性更强^[17-19]。

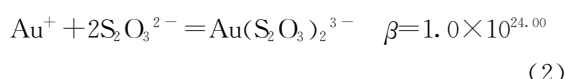
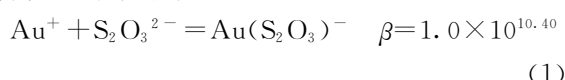
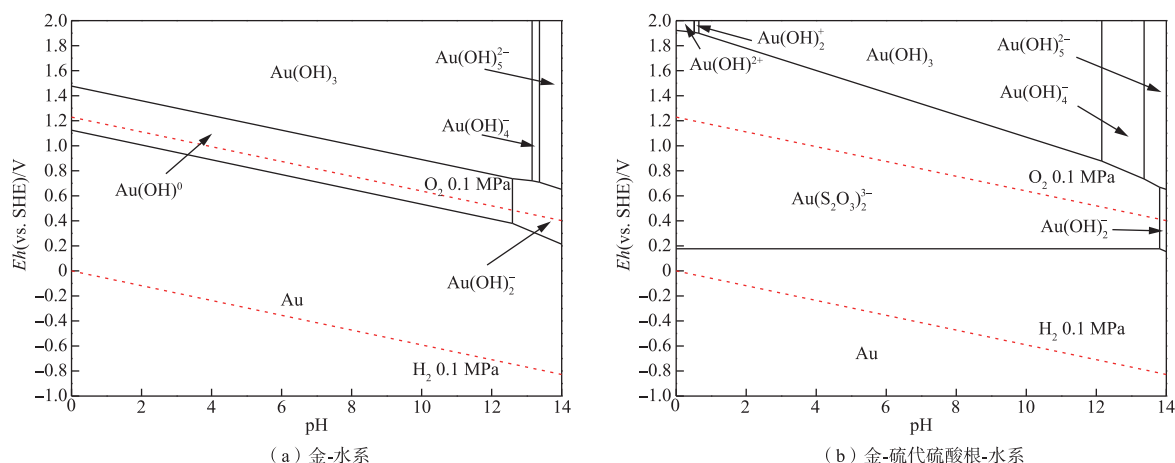


图1为金-硫代硫酸根-水系电位-pH图。可以看出,硫代硫酸盐的存在能极大地降低金在水溶液中的氧化电位, $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 配合物可稳定存在于水的热力学稳定区内,即硫代硫酸盐溶液浸出金在热力学上是可行的。



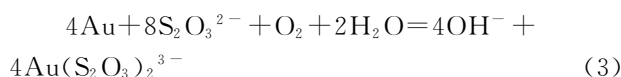
298 K, 0.1 MPa, $[\text{Au}]_{\text{T}} = 0.001 \text{ mol/L}$, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{T}} = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

图1 电位-pH图

Fig. 1 Eh-pH diagrams

但是浸出动力学研究表明,仅在水溶液中溶解氧的作用下,金在硫代硫酸盐溶液中的溶解速度非常缓慢,反应如式(3)所示^[4]。已有文献证实了金在碱性氧-硫代硫酸盐溶液中的溶解速率远低于铜-氨-硫代硫酸盐溶液和氰化物溶液^[20]。因此,基于铜-氨-硫代硫酸盐浸金工艺逐渐成为主要研究对象。同时,为了克服铜-氨-硫代硫酸盐体系因氨的使用所产生的氨氮废水等问题,又研究开发了多种无氨-

硫代硫酸盐浸金体系。



2 硫代硫酸盐浸金体系

2.1 铜-氨-硫代硫酸盐体系

AYLMORE等^[21]的研究表明:金在铜-氨-硫代硫酸盐溶液中主要以金-硫代硫酸根配合物($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$)

的形式存在。铜离子(Cu^+ 和 Cu^{2+})在氨-硫代硫酸盐溶液中可与配体氨、硫代硫酸根、氢氧根形成多种配合物。根据图 2 铜-氨-硫代硫酸根-水系电位-pH 图与图 3 铜配合物的物种分布图可知,在铜-

氨-硫代硫酸盐溶液浸出金的过程中,一价铜离子主要以 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ 配合物的形式存在,二价铜离子则主要以铜-四氨配合物($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)的形式存在。

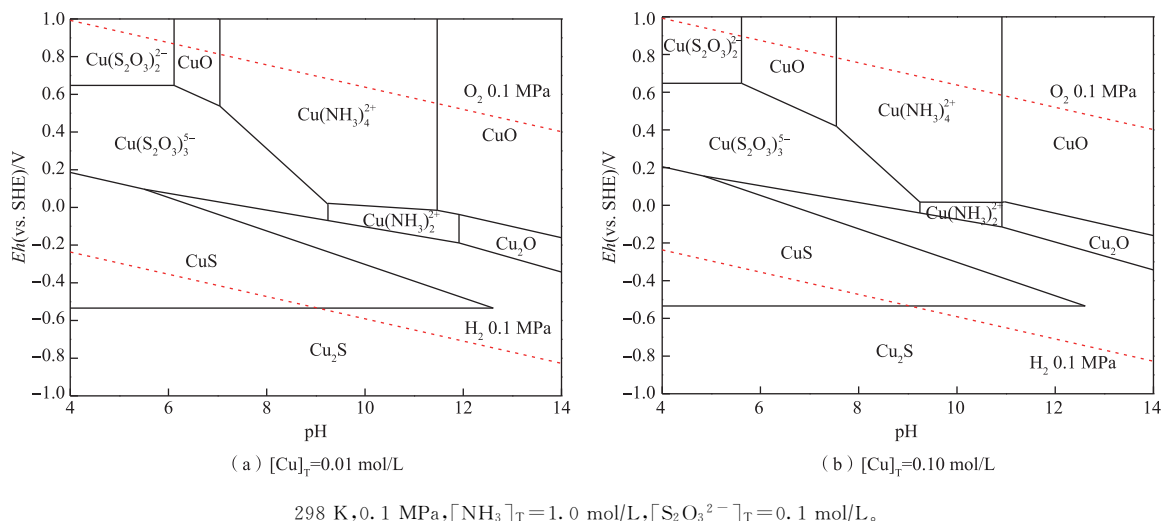


图 2 铜-氨-硫代硫酸根-水系电位-pH 图

Fig. 2 Eh-pH diagrams for copper-ammonia-thiosulfate-water system

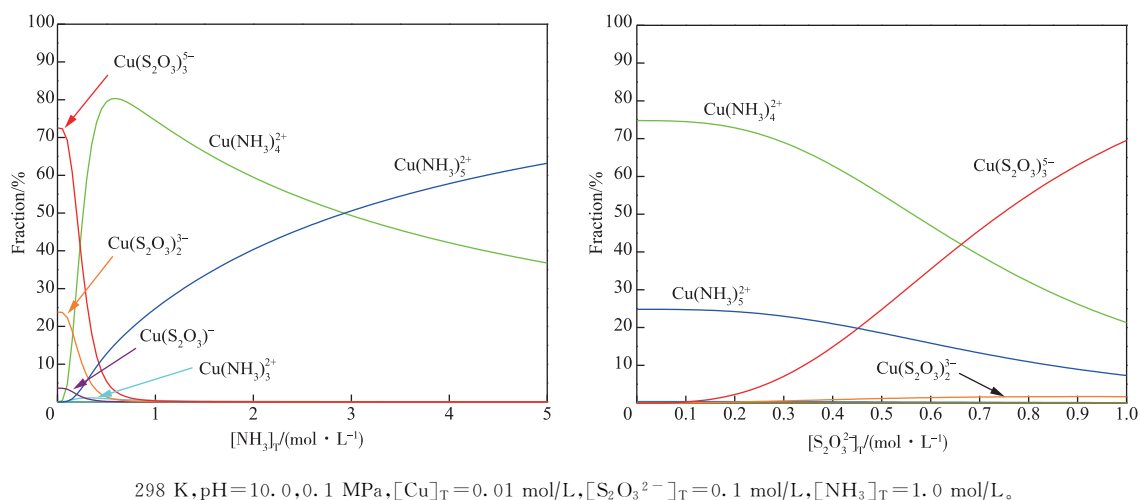
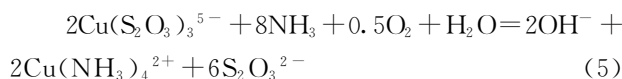
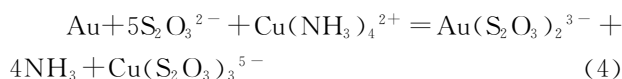


图 3 不同氨(a)和硫代硫酸盐溶(b)浓度下铜配合物的物种分布图

Fig. 3 Species distribution diagrams of copper complexes under different concentration of ammonia (a) and thiosulfate (b)

学者普遍认为,金在铜-氨-硫代硫酸盐体系的浸出机理如反应(4)和(5)所示^[22-23],即氨通过与铜络合形成铜-四氨配合物($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)来稳定铜;铜作为氧化剂,由 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配合物还原为 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ 配合物;金以 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 配合物的形式浸出;氧起到将 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ 配合物重新氧化为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配

合物的作用。铜-氨-硫代硫酸盐体系浸金过程的电化学催化机理^[21]如图 4 所示。



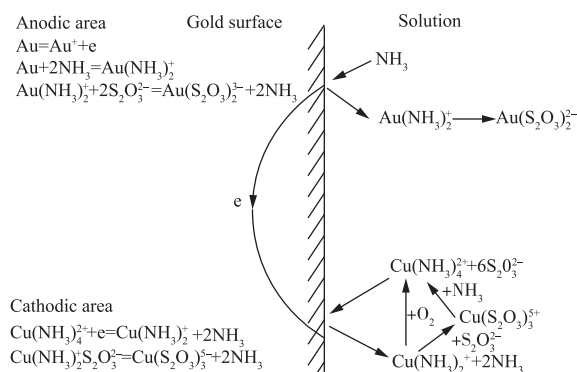
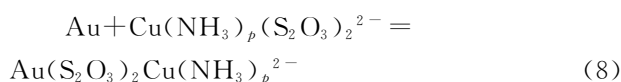
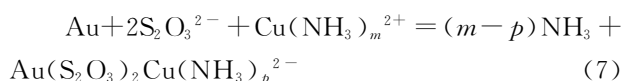
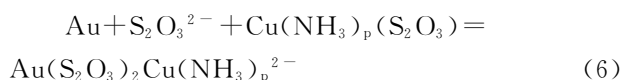


图4 铜-氨-硫代硫酸盐体系浸金过程的
电化学催化机理^[21]

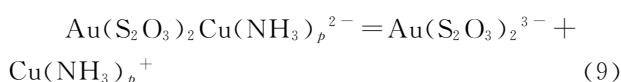
Fig. 4 Electrochemical catalytic mechanism of gold
leaching in copper-ammonia-thiosulfate system^[21]

SENANAYAKE^[24]认为金在铜-氨-硫代硫酸盐溶液中的溶解过程是以铜-氨-硫代硫酸根配合物的形式进行的,其反应过程如下:

吸附:



氧化还原反应(速率控制步骤):



2.2 镍-氨-硫代硫酸盐浸金体系

针对铜催化所引起的硫代硫酸盐试剂高消耗的问题,ARIMA等^[25]为减少试剂的消耗,使用镍替代铜作为硫代硫酸铵溶液浸金的催化剂。对于含金16 g/t的硅酸盐型金矿(粒度<75 μm),24 h浸金率可达95%,硫代硫酸铵的消耗量仅为1.2 kg/t,低于氰化浸出1.5 kg/t氰化钠试剂的消耗量。对于含铜(0~0.3%)和铁(4.3%~28.2%)的硫化金矿,在0.1 mmol/L的硫酸盐催化条件下,镍催化相较于铜催化可减少硫代硫酸盐消耗量约1~5 kg/t^[25]。ARIMA等^[26]使用强碱性阴离子交换树脂吸附回收镍-氨-硫代硫酸盐溶液中的金,结果表明:1 g/L的陶氏21K型强碱性阴离子交换树脂在镍-氨-硫代硫酸盐溶液中对金的吸附容量为95 mg/g。不同洗脱液对树脂载金的洗脱效率顺序为: $\text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{ClO}_4^-$ 。使用2.5 mol/L的 ClO_4^- 溶液可完全解吸载金量为5.0 mg/g的树脂^[26]。

XU等^[27]提出了从高铁、砷、锑复杂多金属硫化矿中提取金和银的分阶段浸出工艺。该工艺包含硫酸氧压浸出、硅氟酸浸出和两段镍-氨-硫代硫酸盐浸出三个步骤。经过硫酸氧压浸出和硅氟酸浸出后,硫化矿中98.2% Cu、95.8% Zn、95.7% Pb、91.6% Fe、71.1% As和48.8% Sb被分别脱除;经过两段镍-氨-硫代硫酸盐浸出后,金和银的浸出率分别为94.7%和96.8%^[27]。由于阴离子交换树脂对镍-氨配合物的吸附率极低,使得阴离子交换树脂吸附回收镍-氨-硫代硫酸盐浸出液时几乎不发生镍与金的共吸附^[28]。XU等^[28]结合镍-氨-硫代硫酸盐浸出与阴离子交换树脂(IRA-400)吸附回收的联合工艺提取金精矿焙砂中的金。与铜-氨-硫代硫酸盐浸出过程相比,硫代硫酸盐的消耗量从43.6 kg/t降低至19.5 kg/t,且浸出液循环利用5次后硫代硫酸盐消耗量可降低至13.5 kg/t。

2.3 钴-氨-硫代硫酸盐浸金体系

LIU等^[29]对钴-氨-硫代硫酸盐体系进行了热力学研究,认为氨催化金的阳极溶解,钴-氨配合物($\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$)催化氧的阴极还原。由于 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的还原电位低于 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$,且 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 配合物相较于 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 具有更加稳定的八面体结构,钴-氨-硫代硫酸盐体系浸出过程中的硫代硫酸盐消耗量低于铜-氨-硫代硫酸盐体系。在浸出金精矿焙砂的研究中发现金的浸出过程受固体产物层扩散控制;与铜-氨-硫代硫酸盐体系相比,钴-氨-硫代硫酸盐体系具备硫代硫酸盐消耗量低和浸金催化活性高(活化能低)的优点;由于强碱性阴离子交换树脂对钴配合物的亲和力较弱,载金树脂可经一步洗脱完成分离^[30]。

2.4 氧-硫代硫酸盐浸金体系

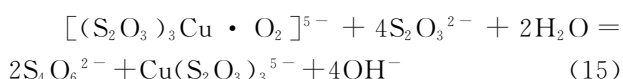
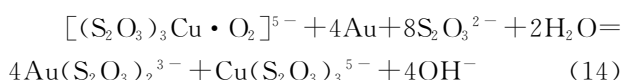
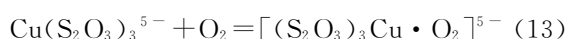
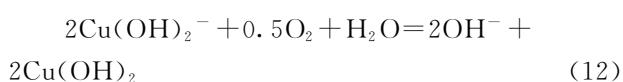
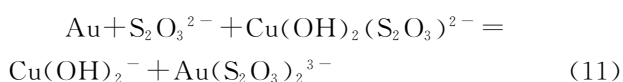
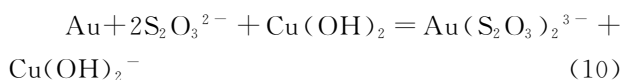
为克服氨的使用所引起的环境污染问题,并减少由 $\text{Cu}(\text{II})$ 氧化所造成的硫代硫酸盐试剂的大量分解与消耗,HACKL等通过提高压力(68.95~689.5 kPa)和温度(60~80 ℃)并使用不添加铜和氨的硫代硫酸盐溶液浸出金矿^[31]。结果表明,浸金率在6.0 h内可达到80%以上。该工艺具备环境友好、易于控制和硫代硫酸盐消耗量低等优点^[31]。NICOL等发现金在碱性氧-硫代硫酸盐溶液中的溶解速率明显慢于铜-氨-硫代硫酸盐溶液,硫代硫酸盐的氧化分解产物会在金表面形成硫的钝化层,阻碍金的溶解过程^[20]。SENANAYAKE等提出金在氧-硫代硫酸盐溶液中的浸出速率为 $10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,慢于氰化溶液2个数量级;采用

提高温度和溶解氧并降低铜浓度的方法能将金在氧-硫代硫酸盐溶液中的浸出速率提高 1 个数量级;在此基础上,添加硫化矿物可将金在氧-硫代硫酸盐溶液中的浸出速率提高至与氰化溶液相同数量级^[32]。此外,铈离子的添加能通过吸附作用来加快金在氧-硫代硫酸盐溶液中的溶解过程^[33]。

XU 等^[34]也对氧压-硫代硫酸盐浸出工艺进行了相关研究。结果表明:在氧压-硫代硫酸盐浸出过程中添加硫能原位生成硫代硫酸根,硫可由硫化金矿氧化预处理生成,从而提出了氧化预处理工艺与硫代硫酸盐浸出工艺联合处理硫化金矿的方法。YANG 等^[35]通过热力学计算证实了温度和压力的提升有利于硫代硫酸盐浸金的过程。采用 A-21S 的杜笙(Tulsion)牌强碱性阴离子交换树脂对氧压-硫代硫酸盐浸出液中的金进行回收。结果表明,1 g/L 的树脂用量可吸附浸出液中超过 98% 的金,使用氯化钠和亚硫酸钠的洗脱液可将树脂上吸附的载金全部解吸^[35]。虽然温度和压力的升高是有助于金在硫代硫酸盐溶液中的溶解,但也势必增加硫代硫酸盐消耗量,且金矿中金含量很低,加压操作会引起生产成本的大幅提高。因此,氧压-硫代硫酸盐浸出工艺更适用于处理高品位的含金物料。

2.5 铜-硫代硫酸盐浸金体系

SENANAYAKE^[36]认为金在铜-硫代硫酸盐溶液中的浸出机理如式(10)~(12)所示。而 Nicol 则认为金在铜-硫代硫酸盐溶液中的浸出过程是通过 $[(S_2O_3)_3Cu \cdot O_2]^{5-}$ 络合离子进行的,其机理如式(13)~(15)所示^[20]。研究表明:在室温(25℃)和不含氨的硫代硫酸盐溶液中, Cu^{2+} 起到加快金溶解速率的作用,且促进作用可能与 $[(S_2O_3)_3Cu \cdot O_2]^{5-}$ 络合离子有关。电化学研究也表明:铜离子浓度的增加促进硫代硫酸盐溶液中金阳极溶解^[20]。



巴里克黄金公司的研究人员使用铜-硫代硫酸

钙溶液浸出炭质金矿的氧压浸出渣。结果表明:金在铜-硫代硫酸钙溶液浸出的适宜 pH 要比氨-硫代硫酸盐浸出体系低;当 pH 较高时, SO_4^{2-} 会在金矿颗粒表面形成石膏($CaSO_4$)沉淀,导致金的回收率下降^[15]。此外,添加树脂可降低金的吸附损失,使金的回收率由 40% 提高至 80%^[15]。2014 年,巴里克黄金公司采用磨矿-加压氧化-硫代硫酸盐浸出(硫酸铜-硫代硫酸钙浸出体系)-树脂吸附工艺处理难处理含碳硫化金矿^[37],其工艺流程简图如图 5 所示。在树脂的洗脱阶段,先使用硫代硫酸铵剥离树脂中的杂质,如铜-硫代硫酸根配合物;随后以 $S_3O_6^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 组成的洗脱液洗脱阴离子交换树脂上金;洗脱过程中控制洗脱液的流速为 2 BV,洗脱液中金品位较高可直接用于金的电解沉积^[38]。

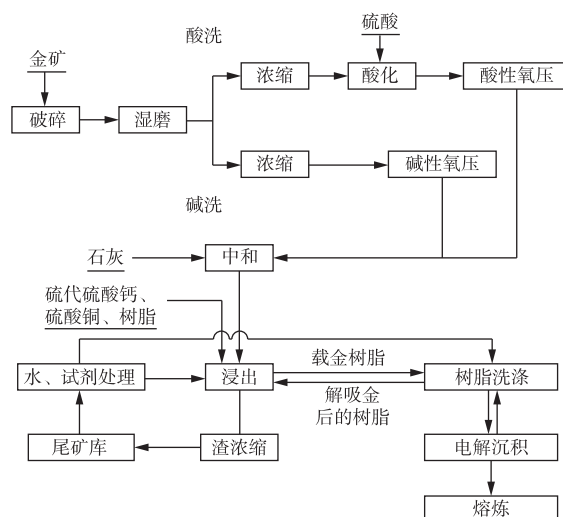
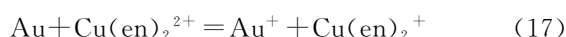


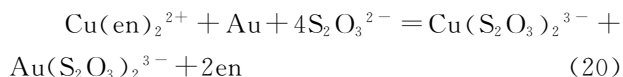
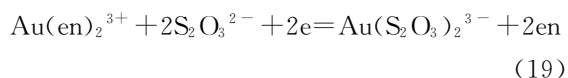
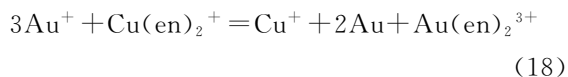
图 5 巴里克黄金公司硫代硫酸盐浸出工艺流程图^[37]

Fig. 5 Flow diagram of thiosulfate leaching gold process from Barrick Gold Corporation^[37]

2.6 铜-乙二胺-硫代硫酸盐浸金体系

2011 年,鑫亚国际有限公司公开发表了铜-乙二胺-硫代硫酸盐浸出与离子交换树脂吸附工艺提取金矿石中金的专利^[39]。随后,我国昆明理工大学的研究团队也对铜-乙二胺-硫代硫酸盐体系进行了一系列研究。采用 0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$ 、0.06 mol/L 乙二胺、0.005 mol/L $CuSO_4$ 和 1.5 kg/t 十六烷基三甲基溴化铵的浸出液处理金品位为 2.1 g/t 的某褐铁矿金矿,浸金率高达 94.3%,硫代硫酸钠的消耗量仅为 1.12 kg/t^[40]。金在铜-乙二胺-硫代硫酸盐溶液的溶解过程反应如式(16)~(20)所示^[40-41]。





当置换条件为 0.2 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、40 °C、40 min、400 r/min、pH=11.0、乙二胺/ Cu^{2+} 摩尔比为 6 和 Cu/Au^+ 质量比为 150 时,金的回收率为 95.4%,且 $\text{Au(S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 配合物在铜表面的还原符合准一级动力学模型^[42]。对于某高砷(1.67%)、高硫(9.51%)难处理金矿焙烧渣,与传统的铜-氨-硫代硫酸盐浸出体系相比,铜-乙二胺-硫代硫酸盐体系具备更宽泛的浸出 pH 区间;浸金率由 63.0% 提高至 80.3%,硫代硫酸盐消耗量由 11.3 kg/t 降至 4.14 kg/t^[43]。

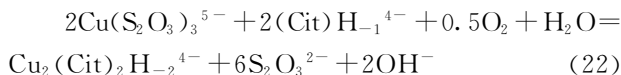
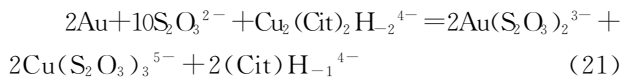
2.7 铁-EDTA/草酸-硫代硫酸盐浸金体系

CHANDRA 等^[44]提出了铁-草酸-硫代硫酸盐浸金体系并进行了一系列研究。当草酸与铁的摩尔比为 3 时,金的溶解速率能超过 24 h 保持稳定;硫脲可作为金浸出的催化剂,添加硫脲的铁-草酸-硫代硫酸盐体系与铜-氨-硫代硫酸盐体系相比具有浸金速率快和硫代硫酸盐消耗低的优点^[44]。JEFFREY 等发现铁-EDTA 或铁-草酸配合物对于硫代硫酸盐溶液在无氧条件下浸金是一种有效氧化剂^[45-46]。研究发现:铁-EDTA/草酸-硫代硫酸盐体系经过 7 d 无氧浸出后仍具备浸金能力;1 mmol/L 硫脲的添加能有效促进金的溶解;铁-EDTA 或铁-草酸配合物对硫代硫酸根反应活性较低,且不与硫脲发生反应。然而,硫化矿物(黄铁矿、磁黄铁矿)的存在会催化硫代硫酸根的分解,并迅速还原 Fe(III) 配合物为 Fe(II) ,金浸出率显著降低。因此,铁-EDTA/草酸-硫代硫酸盐体系在克服硫化矿物的影响后具有一定的金矿原地浸出应用前景^[45]。溶液 pH 对金在铁-EDTA/草酸-硫代硫酸盐体系中浸出十分重要。当 pH 小于 5 时,硫代硫酸根稳定性变差;pH 过高时,铁-EDTA 配合物的氧化能力会变弱,铁离子形成草酸铁沉淀;因此,金在铁-EDTA/草酸-硫代硫酸盐体系中浸出适当的 pH 为 6~7。此外,硫脲在促进金浸出的同时,也会加剧黄铁矿对硫代硫酸盐的分解作用^[47]。

2.8 铜-柠檬酸盐-硫代硫酸盐体系

为了克服传统铜-氨-硫代硫酸盐体系因氨的使用所引起的毒性,氨氮废水,和试剂消耗量高等问题,WANG 等^[48]提出了铜-柠檬酸盐-硫代硫酸盐浸

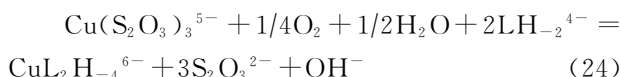
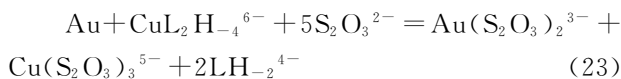
金体系,认为金在铜-柠檬酸盐-硫代硫酸盐体系的浸出机理反应如式(21)和(22)所示。 $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}/\text{Cu(S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ 对金在铜-柠檬酸盐-硫代硫酸盐溶液中的溶解起到催化作用。



研究表明,金在 70 °C 的铜-柠檬酸钠-硫代硫酸钠溶液中的溶解速率为 $0.1616 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,约为在相同温度硫代硫酸钠溶液的 10 倍^[49]。对易处理金矿的浸出结果表明,铜-柠檬酸盐-硫代硫酸盐体系的浸金率与氰化法相近,9.0 h 浸金率可达 96.1%,浸出速率远快于氰化法。对于碳质灰岩型金精矿,铜-柠檬酸盐-硫代硫酸盐体系的浸出能力与传统氰化或铜-氨-硫代硫酸盐体系相同^[48]。当浸出条件为 0.05 mol/L CuSO_4 、0.20 mol/L Na_3Cit 、0.05 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、70 °C、初始 pH=11.00 和 9.0 h,浸金率为 67.1%,硫代硫酸钠消耗量为 10.25 kg/t。炭质金精矿经 500 °C 的微波焙烧处理后,浸金率可提高至 90.1%,硫代硫酸盐的消耗量可降低至 4.81 kg/t。

2.9 铜-酒石酸盐-硫代硫酸盐体系

由于酒石酸具有与柠檬酸相似的结构和性质,CHEN 等^[50]通过引入酒石酸/酒石酸盐作为铜离子的络合配体,提出和构建了铜-酒石酸盐-硫代硫酸盐浸金体系。金在铜-酒石酸盐-硫代硫酸盐溶液中的浸出机理如式(23)和(24)所示。 $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}^{6-}/\text{Cu(S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ 对金在铜-酒石酸盐-硫代硫酸盐溶液中的溶解起到催化作用。



对于碳质灰岩型金精矿,铜-酒石酸盐-硫代硫酸盐溶液对金的浸出能力与氰化法或铜-氨-硫代硫酸盐体系相当^[50]。当浸出条件为 60 °C、0.1 mol/L CuSO_4 、0.3 mol/L H_2L 、0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、初始 pH=11.0 和浸出时间 9 h,金的浸出率为 73.13%,硫代硫酸盐消耗量可显著降低至小于 2 kg/t。对于高硫含铜金精矿,当浸出条件为 75 °C、0.1 mol/L CuSO_4 、0.3 mol/L Na_2L 、0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、初始矿浆 pH=11.0 和浸出时间 8 h,铜-酒石酸盐-硫代硫酸盐体系中金、银浸出率分别为 55.28% 和

26.01%, 硫代硫酸盐消耗量可忽略不计^[51]。氧化焙烧预处理可有效提高金、银的浸出率。在 400 °C 条件下焙烧 30 min 后, 金、银浸出率分别升高至 82.60% 和 70.38%。

3 存在的问题及对策

硫代硫酸盐浸金体系发展至今, 其工业应用仍存在着一些难题, 主要包括硫代硫酸盐消耗高、操作环境差, 以及浸出过程受操作条件(温度、pH 和溶解氧等)和金矿类型影响等。

3.1 硫代硫酸盐的高消耗问题

硫代硫酸根($S_2O_3^{2-}$)是一种亚稳态化合物, 在水溶液中易发生氧化分解。金属离子的氧化作用及伴生矿物的催化作用会进一步加剧硫代硫酸盐的消耗分解。因此, 硫代硫酸盐的高消耗问题已经成为限制硫代硫酸盐体系应用与发展的主要问题之一。

浸出过程中再生硫代硫酸根或提高硫代硫酸根离子的稳定性是解决硫代硫酸盐高消耗问题的主要对策。降低硫代硫酸盐消耗量的具体方法与对策如下:

1) 鼓入氮气(N_2), 适当降低矿浆中溶解氧的含量^[52];

2) 适当增加浸出矿浆浓度, 在不降低浸金率的前提下, 降低单位金矿的硫代硫酸盐消耗量^[52];

3) 以硫酸镍($NiSO_4$)或硫酸钴($CoSO_4$)代替硫酸铜($CuSO_4$)^[25, 29, 52];

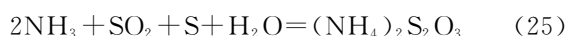
4) 添加一些无机阴离子或阴离子团, 如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等, 来弱化 $Cu(II)$ 对 $S_2O_3^{2-}$ 的反应活性, 降低硫代硫酸盐的消耗量^[53];

5) 添加亚硫酸根(SO_3^{2-})来提高 $S_2O_3^{2-}$ 的稳定性, 降低硫代硫酸盐的消耗量^[54];

6) 适当地降低试剂($CuSO_4$ 或硫代硫酸盐)的用量或使用浓度, 从而降低硫代硫酸盐的消耗量^[52, 55-56];

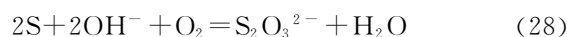
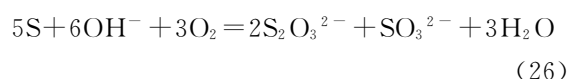
7) 添加 EDTA、氨基三乙酸(NTA)或腐殖酸等有机试剂来提高硫代硫酸根离子的稳定性, 降低硫代硫酸盐的消耗量^[52, 57-58];

8) 利用硫、二氧化硫气体(含金硫化铜精矿焙烧产生)和溶液中的氨再生硫代硫酸铵来降低硫代硫酸盐的消耗量, 如式(25)^[56]所示;



9) 利用硫化金精矿氧化预处理形成的硫再生硫代硫酸根来降低硫代硫酸盐的消耗量, 如式(26)~

(28)^[34]所示。



3.2 金表面的钝化问题

在硫代硫酸盐溶液浸出金或金矿的过程中, 金表面易形成钝化膜或被钝化, 从而阻碍了金的溶解过程。表 1 汇总了硫代硫酸盐溶液中金或金矿表面钝化膜的组成, 主要包括含铜硫化物(CuS_2 、 CuS 、 CuS_2), 硫、连多硫酸根($S_3O_6^{2-}$ 和 $S_4O_6^{2-}$)和聚硫化物(S_x^{2-} 、 $S_{n>4}$ 、 $S_{n>4}^{2-}$)等硫代硫酸根分解产物, 以及金矿伴生矿物的溶解产物。

针对硫代硫酸盐溶液浸出过程中金表面产生的钝化现象, $Cu(I)$ ^[59]、 $Cu(II)$ ^[60]、氨^[20, 60-63]、EDTA^[64]、硫脲^[65]、腐殖酸^[34, 66]和聚乙烯醇磷酸铵^[35]等试剂的添加已被证实有阻碍金表面钝化膜形成或消除钝化膜的作用。这些添加剂的使用是解决金表面钝化问题即提高浸出动力学的主要对策之一。

3.3 氨的环境污染问题

在传统的铜-氨-硫代硫酸盐浸金体系中, 氨的使用所引起的一系列潜在的问题和风险严重制约和阻碍了硫代硫酸盐浸金体系的发展与商业化应用。具体问题如下:

1) 氨难以处理、运输和储存。在生产、运输和使用过程中, 氨极易以氨气(NH_3)的形式挥发到空气中, 对周围操作人员的身体造成一定的损伤并污染环境。

2) 氨的使用增加了硫代硫酸盐浸金体系的复杂性, 且氨的不稳定性增加了体系对浸出条件的敏感性。

3) 浸出体系中氨的使用将会产生大量含氨/铵废水。直接向环境中排放未经净化处理的含氨/铵废水不仅会威胁水生动物的生存, 还会严重地污染水资源。目前, 世界各国对工业氨氮废水的净化和排放问题十分重视, 其排放已受到严格地监督与控制。因此, 由含氨废水的净化处理所引发的运营成本与经济可行性问题是阻碍铜-氨-硫代硫酸盐浸出体系大规模应用的障碍之一。此外, 金矿浸出渣中残留的氨也会对周边环境造成危害。

无氨-硫代硫酸盐浸金体系的应用是解决氨的使用所引发的问题的主要对策。但是, 文献中已报导的各类无氨-硫代硫酸盐浸金体系仍有待进一步改进和完善。

表 1 硫代硫酸盐溶液浸出过程中金或金矿表面钝化膜的组成
Table 1 Composition of passivation layer on gold or gold ore surface in thiosulfate solutions

序号	原料(金品位)	浸出条件	钝化膜的组成
1	0.2 mm 厚、20 mm ² 金箔(99.99%)	50 mg/L Cu ²⁺ 、0.5 mol/L NH ₃ · H ₂ O、 0.1 mol/L (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ 含或不含 0.125 mmol/L EDTA	元素硫、硫化铜(CuS) ^[64]
2	1.92 cm ² 金电极(99.5%)	0.01 mol/L CuSO ₄ 、0.4 mol/L NH ₃ · H ₂ O、 0.1 mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	硫(S ₈)、连多硫酸根(S ₃ O ₆ ²⁻ 和 S ₄ O ₆ ²⁻)、硫化铜(CuS) ^[61-62]
3	3.5 mm 直径金旋转圆盘电极(99.99%)	1.0 mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ 、0.1 mol/L NaOH	S ₂ O ₃ ²⁻ 氧化分解产生的类硫物质 ^[20]
4	2 mm 直径金电极	0.01 mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ 、0.5 mol/L Na ₂ S ₂ O ₄	S ₂ O ₃ ²⁻ 氧化形成的聚硫化物 (S _x ²⁻) ^[65]
5	0.2 mm 厚、20 mm ² 金箔(99.99%)，添加 1 或 6 g/L 褐铁矿	50 mg/L Cu ²⁺ 、0.5 mol/L NH ₃ · H ₂ O、 0.165 mol/L (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	铁氧化物，沉积于金表面的铜、硫 物质 ^[67]
6	刚抛光过的多晶金电极(99.99%)	0.1 mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ 、pH=10.0 和 2 500 min	硫化物(Au _x S _y)、连多硫酸根(S ₃ O ₆ ²⁻ 和 S ₄ O ₆ ²⁻)、聚硫化物(S _{n>4} /S _{n>4} ²⁻)、 硫(环状 S ₈) ^[60]
7	0.3 mm 厚、0.4 cm ² 金箔(99.99%)，添加 10 g/L 矿物	0.01 mol/L CuSO ₄ 、0.5 mol/L NH ₃ · H ₂ O、 0.3 mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ 、pH=10.0、(25±0.5) °C 和 8.0 h	铜物质和硫物质(CuS ₂ 、CuS、CuS ₂ 、 CuO、Cu(OH) ₂ 等) ^[66]
8	金精矿焙砂(105 g/t)	0.02 mol/L CuSO ₄ 或 NiSO ₄ 、1.0 mol/L NH ₃ · H ₂ O、0.4 mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ 、pH=10.0、 298 K 和 8.0 h	S ₂ O ₃ ²⁻ 氧化分解与伴生矿物溶解形 成的硫物质和铁物质 ^[28]
9	湖南省金矿(6.2 g/t)	0.5 mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ 、P(O ₂)=0.4 MPa、初始 pH=12.0、85 °C 和 4.0 h	FeOOH、Fe ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ 和 S ⁰ 等 ^[35]

4 结论

1)硫代硫酸盐被认为是未来最有前景的氰化物替代试剂,特别是在处理含铜或含碳金矿石方面。铜-氨-硫代硫酸盐浸出体系的应用及其改性在理论和工艺开发方面都得到了广泛的研究。然而与氰化法相比,硫代硫酸盐浸金工艺中金的总体回收率普遍较低,试剂消耗较高。尤其是铜-氨-硫代硫酸盐体系因氨的使用所引起的毒性、氨氮废水和试剂消耗等问题严重阻碍了该工艺的发展和应用。

2)近年来开发了多种非氨-硫代硫酸盐浸出体系。研究证实,含羧基或羟基官能团的有机配体与氨基配体相比,能有效减少硫代硫酸盐的消耗并提高金的浸出率。此外,EDTA、草酸盐、柠檬酸盐、酒石酸盐、HA、CMC/CMS、AAPP 等添加剂在硫代硫酸盐溶液中浸出金均表现出相似的效果。其中,酒石酸盐和柠檬酸盐的存在大大降低了铜离子对硫代硫酸盐的反应活性,硫代硫酸盐消耗量显著降低。

3)采用其他过渡金属化合物,如 Fe(Ⅲ)、Co(Ⅱ)、Co(Ⅲ)、Ni(Ⅱ)等替代铜基催化剂的使用在一定程度上降低了硫代硫酸盐的消耗量和提高金浸出率。铁基化合物对溶液 pH 和试剂浓度要求较为敏感,镍/钴基化合物的成本相对较高。上述硫代硫酸盐浸金体系工业化应用的经济性和可行性有待

进一步评估。

4)硫代硫酸盐浸出液中金的高效回收也是影响硫代硫酸盐浸出体系应用的关键因素。虽然已报道一些相关研究,例如使用阴离子交换树脂,但仍然缺乏确凿的证据证明树脂在硫代硫酸盐溶液中比碳在氰化物浸出溶液中更有效。

5)世界各地政府对氰化物尾矿处置的严格规定,为现有的氰化厂从氰化物转向硫代硫酸盐提供了经济可行性。如果能开发出合理的金回收率、良好的药剂回收或破坏及杂质控制的整体浸出一回收工艺,硫代硫酸盐金浸出体系的大规模工业化应用仍有较大发展空间。

参考文献

[1] AYLMOORE M G. Alternative lixivants to cyanide for leaching gold ores [J]. Developments in Mineral Processing, 2005, 15(5): 501-539.
[2] HILSON G, MONHEMIUS A. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? [J]. Journal of Cleaner Production, 2006, 14(12/13): 1158-1167.
[3] MANCHESTER K L. Man of destiny: the life and work of Fritz Haber [J]. Endeavour, 2002, 26(2): 64-69.
[4] WHITE H. The solubility of gold in thiosulphates and

- thiocyanates[J]. South African Journal of Science, 1905, 1(1): 211-215.
- [5] LIDDELL D M. Handbook of nonferrous metallurgy; vol. recovery of metals[M]. New York: McGraw-Hill, 1945.
- [6] BEREZOWSKY G S, SEFTON V B, GORMELY L S. Recovery of precious metals from metal sulphides; US4070182[P]. 1978-06-24.
- [7] BEREZOWSKY G S, SEFTON V B. Recovery of gold and silver from oxidation leach residues by ammoniacal thiosulphate leaching[A]. New Orleans: 108th AIME Annual Meeting, 1979: 17-34.
- [8] KERLEY J B J. Recovery of precious metals from difficult ores; US4369061[P]. 1983-01-18.
- [9] KERLEY J B J. Recovery of precious metals from difficult ores; US4269622[P]. 1981-05-26.
- [10] GONG Q, HU J. Treatment of sulfide gold concentrate containing copper with thiosulfate solution [J]. Engineering Chemistry and Metallurgy, 1990, 11(2): 145-151.
- [11] 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.
- [12] WAN R Y, LEVIER K M, CLAYTON R B. Hydrometallurgical process for the recovery of precious metal values from precious metal ores with thiosulfate lixiviant; US5354359[P]. 1994-10-11.
- [13] WAN R Y, LEVIER K M. Solution chemistry factors for gold thiosulfate heap leaching [J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 72 (1/2/3/4): 311-322.
- [14] CHOI Y, BARON J, WANG Q. Thiosulfate processing; from lab curiosity to commercial application [C]// Brisbane: Proceedings of the World Gold, 2013: 45-50.
- [15] HISKEY J B, ATLURI V P. Dissolution chemistry of gold and silver in different lixiviants [J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review, 2007, 4(1/2): 95-134.
- [16] GROSSE A C, DICINOSKI G W, SHAW M J. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors; a review[J]. Hydrometallurgy, 2003, 69(1/2/3): 1-21.
- [17] WEBSTER J G. The solubility of gold and silver in the system gold-silver-sulfur-oxygen-water at 25 °C and 1 atm[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50(9): 1837-1845.
- [18] SENANAYAKE G. Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems; critical issues on fundamentals and applications[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(6): 785-801.
- [19] AYLMOORE M. Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores [M]//Gold Ore Processing. Amsterdam: Elsevier, 2016: 485-523. DOI: 10. 1016/S0167-4528(05)15022-4.
- [20] ZHANG S, NICOL M. An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions. Part I: alkaline solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33(9): 767-775.
- [21] AYLMOORE M G, MUIR D M. Thiosulfate leaching of gold; a review[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(2): 135-174.
- [22] ABBRUZZESE C, FORNARI P, MASSIDDA R. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy [J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1/2/3): 265-276.
- [23] WAN R. Importance of solution chemistry for thiosulphate leaching of gold [C]//Proceedings of the World Gold 97, Singapore, 1997: 159-162.
- [24] SENANAYAKE G. Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper (II) solutions [J]. Hydrometallurgy, 2004, 75 (1/2/3/4): 55-75.
- [25] ARIMA H, FUJITA T, YEN W T. Using nickel as a catalyst in ammonium thiosulfate leaching for gold extraction [J]. Materials Transactions, 2004, 45 (2): 516-526.
- [26] ARIMA H, FUJITA T, YEN W T. Gold recovery from nickel catalyzed ammonium thiosulfate solution by strongly basic anion exchange resin [J]. Materials Transactions, 2003, 44(10): 2099-2107.
- [27] XU B, YANG Y B, LI Q. Stage leaching of a complex polymetallic sulfide concentrate; focus on the extraction of Ag and Au [J]. Hydrometallurgy, 2016, 159: 87-94.
- [28] XU B, LI K, DONG Z L. Eco-friendly and economical gold extraction by nickel catalyzed ammoniacal thiosulfate leaching-resin adsorption recovery [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 233: 1475-1485.
- [29] LIU X L, XU B, YANG Y B, et al. Thermodynamic analysis of ammoniacal thiosulphate leaching of gold catalysed by Co (III)/Co (II) using *Eh*-pH and speciation diagrams [J]. Hydrometallurgy, 2018, 178: 240-249.
- [30] XU B, LI K, LI Q. Kinetic studies of gold leaching from a gold concentrate calcine by thiosulfate with cobalt-ammonia catalysis and gold recovery by resin

- adsorption from its pregnant solution[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 213: 368-377.
- [31] JI J, FLEMING C, WEST-SELLS P G. A novel thiosulfate system for leaching gold without the use of copper and ammonia[C]//Hydrometallurgy 2003: 5th International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie, 2003: 227-244.
- [32] SITANDO O, DAI X, SENANAYAKE G. Gold dissolution in non-ammoniacal thiosulphate solutions: comparison of fundamentals and leaching studies[C]//The Southern African Institute of Mining and Metallurgy: World Gold Conference. Johannesburg, 2015-01-16.
- [33] BEK R Y, SHEVTSOVA O. The effect of thallium ions on the gold dissolution rate in thiosulfate electrolytes[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2012, 48(11): 1046-1051.
- [34] XU B, LI K, ZHONG Q, et al. Study on the oxygen pressure alkaline leaching of gold with generated thiosulfate from sulfur oxidation[J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 178-186.
- [35] YANG Y B, 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: 71-80.
- [36] SENANAYAKE G. Role of copper(II), carbonate and sulphite in gold leaching and thiosulphate degradation by oxygenated alkaline non-ammoniacal solutions[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(4): 409-426.
- [37] BARON J, CHOI Y, JEFFREY M. Double-refractory carbonaceous sulfidic gold ores [M]//Gold Ore Processing. Amsterdam: Elsevier, 2016, 909-918.
- [38] JEFFREY M, HEWITT D, DAI X. Ion exchange adsorption and elution for recovering gold thiosulfate from leach solutions [J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3/4): 136-143.
- [39] CHEN X, YEN W T. Process for extracting gold from gold-bearing ore; US7985277[P]. 2011-07-26
- [40] YU H, ZI F T, HU X Z. The copper-ethanediamine-thiosulphate leaching of gold ore containing limonite with cetyltrimethyl ammonium bromide as the synergist[J]. Hydrometallurgy, 2014, 150: 178-183.
- [41] CHEN X, YEN W T. Effect of lead ion and minerals on thiosulfate-gold leaching [C]//Hydrometallurgy 2008: 6th International of Symposium. Littleton, 2008: 760-768.
- [42] GUO L X, HU X Z, ZI F T. Substitution recovery of gold from copper-ethylenediamine-thiosulfate leaching solution with copper power [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2018, 59(3): 261-268.
- [43] WANG Q, HU X Z, ZI F T. Environmentally friendly extraction of gold from refractory concentrate using a copper-ethylenediamine-thiosulfate solution[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 214: 860-872.
- [44] CHANDRA I, JEFFREY M. A fundamental study of ferric oxalate for dissolving gold in thiosulfate solutions [J]. Hydrometallurgy, 2005. 77 (3/4): 191-201.
- [45] HEATH J, JEFFREY M, ZHANG H. Anaerobic thiosulfate leaching: development of in situ gold leaching systems [J]. Minerals Engineering, 2008, 21(6): 424-433.
- [46] ZHANG H, NICOL M, STAUNTON W. An electrochemical study of an alternative process for the leaching of gold in thiosulfate solutions[M]//Quebec: The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Treatment of Gold Ores, 2005: 243-257.
- [47] ZHANG H, JEFFREY M. A study of pyrite catalysed oxidation of thiosulfate [C]//Hydrometallurgy 2008: Proceedings of the 6th International Symposium. Phoenix, 2008: 769-778.
- [48] WANG J, XIE F, WANG W. Eco-friendly leaching of gold from a carbonaceous gold concentrate in copper-citrate-thiosulfate solutions [J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105204. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2019. 105204.
- [49] WANG J, XIE F, PAN Y, et al. Leaching of gold with copper-citrate-thiosulfate solutions [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2021, 43(7): 916-925.
- [50] CHEN J N, XIE F, WANG W, et al. Leaching of a carbonaceous gold concentrate in copper-tartrate-thiosulfate solutions[J]. Minerals Engineering, 2022, 183: 107605. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2022. 107605.
- [51] CHEN J N, XIE F, WANG W, et al. Leaching of gold and silver from a complex sulfide concentrate in copper-tartrate-thiosulfate solutions[J]. Metals, 2022, 12(7): 1152. DOI: 10. 3390/met12071152.
- [52] CHEN X, YEN W T, DESCHENES G. Improvement of thiosulfate stability in gold leaching [J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2003, 20(2): 68-72.
- [53] BREUER P L, JEFFREY M I. The reduction of copper(II) and the oxidation of thiosulfate and oxysulfur anions in gold leaching solutions [J]. Hydrometallurgy, 2003, 70(1/2/3): 163-173.
- [54] ZHANG X M, SENANAYAKE G. A review of

- ammoniacal thiosulfate leaching of gold: an update useful for further research in non-cyanide gold lixivants [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2016, 37(1/2/3/4/5/6): 385-411.
- [55] LANGHANS J W, LEI K P V, CARNAHAN T G. Copper-catalyzed thiosulfate leaching of low-grade gold ores[J]. Hydrometallurgy, 1992, 29(1): 191-203.
- [56] AYLMOORE M G. Treatment of a refractory gold-copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulfate leaching[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(6): 615-637.
- [57] AAZAMI M, LAPIDUS G, AZADEH A. The effect of solution parameters on the thiosulfate leaching of Zarshouran refractory gold ore [J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 131: 43-50.
- [58] XU B, YANG Y B, JIANG T. Improved thiosulfate leaching of a refractory gold concentrate calcine with additives[J]. Hydrometallurgy, 2015, 152: 214-222.
- [59] ZHANG H, DAI X, BREUER P. Factors affecting gold leaching in thiosulfate-O₂ solutions[C]//Cyanide Alleviation Forum, Proceedings of the ALTA 2013 Gold Sessions. Perth, 2013.
- [60] SMITH S R, ZHOU C, BARON J Y. Elucidating the interfacial interactions of copper and ammonia with the sulfur passive layer during thiosulfate mediated gold leaching[J]. Electrochimica Acta, 2016, 210: 925-934.
- [61] WATLING K, HOPE G A, JEFFREY M I. Surface products on gold leached in ammoniacal copper (II) thiosulfate solution [J]. The Electrochemical Society, 2006, 2(3): 121-132.
- [62] JEFFREY M, WATLING K, HOPE G. Identification of surface species that inhibit and passivate thiosulfate leaching of gold [J]. Minerals Engineering, 2008, 21(6): 443-452.
- [63] CHEN J Y, DENG T, ZHU G C, et al. Leaching and recovery of gold in thiosulfate-based system; a research summary at ICM [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 1996, 49(6): 841-849.
- [64] FENG D, DEVENTER J. Thiosulphate leaching of gold in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(2): 143-150.
- [65] ZELINSKY A G, NOVGORODTSEVA O N. Effect of thiourea on the rate of anodic processes at gold and graphite electrodes in thiosulfate solutions [J]. Electrochimica Acta, 2013, 109: 482-488.
- [66] XU B, YANG Y B, LI Q. Effect of common associated sulfide minerals on thiosulfate leaching of gold and the role of humic acid additive[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 44-52.
- [67] FENG D, VAN DEVENTER J. Effect of hematite on thiosulphate leaching of gold[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 82(3): 138-147.