中南大学

博士学位论文

高稳定性碱性硫脲体系清洁浸金的理论基础研究

姓名：郑粟

申请学位级别：博士

专业：冶金环境工程

指导教师：柴立元

20060301

0.3mol·L^{-1}时，硫脲的分解率由72.5%降至33.8%。Na_2SiO_3不仅是碱性硫脲的高效稳定剂，而且对碱性硫脲溶金的促进作用比Na_2SO_3更为显著。

在对金及其常见伴生元素银、铜、镍和铁在不同配合剂体系中的热力学分析的基础上，采用循环伏安法和稳态极化法，研究了金、银、铜、镍和铁在不同配合剂体系中的电化学行为；基于配位理论，从硫脲分子的微观结构出发，对碱性硫脲体系选择性浸金进行了理论剖析。结果表明：Na_2SiO_3的加入在很大程度上提高了金的溶解电流，其最佳浓度为0.15mol·L^{-1}。含Na_2SiO_3的碱性硫脲溶液对金的溶解具有选择性，在0.58V时溶金效果最佳；而Na_2SiO_3和Na_2SO_3的同时加入使碱性硫脲溶液选择性溶金的最佳电势负移至0.42V，对金的选择性溶解更为明显，金、银、铜、镍和铁的溶解电流密度依次为3.83, 1.13, 0.73, 0.14和0.09 mA·cm^2。碱性硫脲溶液中金、银、铜、镍和铁分别以$Au(CS(NH_2)_2)_2^+$、$Ag(CS(NH_2)_2)_3^+$、$Cu(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$、$Ni(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$和$Fe(CS(NH_2)_2)_6^{2+}$的形式存在。$Au(CS(NH_2)_2)_2^+$中反馈$\sigma-\pi$配键的形成显著增强了其稳定性。在$Ni(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$，$Fe(CS(NH_2)_2)_6^{2+}$中，由于硫脲分子的特殊性，各配位体间硫原子和氮原子上电子云之间互相排斥，也会使其稳定性有所降低。碱性硫脲溶液中，Ag，Cu，Ni，Fe易于形成致密的硫化物钝化膜，也在一定程度上阻碍了金属的进一步溶解。

对不同矿物在碱性硫脲体系中的浸出行为进行了研究，得出了碱性硫脲体系对不同类型金矿浸出的适应性。借助现代测试技术考察了各种金矿浸出前后的表面形貌、粒度分布、比表面积的变化，分析了高稳定性碱性硫脲浸取金矿的动力学模型。碱性硫脲可用于浸取金矿，对于中科院微生物所的脱砷金矿浸金率高达82.68%。化学组成、物相结构与浸金率有很大关系，硫化矿中的硫严重影响了各种体系浸金率的提高。碱性硫脲适宜浸出硫含量低、经过预处理、以SiO_2为主的氧化矿，浸出前后物相基本无变化。所选择的金矿物中均含有大量耗碱物质，使溶液的pH值由12.5很快降至中性，稳定剂Na_2SiO_3在水溶液中具有强碱性，能维持体系的pH值在12左右，有利于浸出过程的进行。碱性硫脲体系中伴生金属浸出率小于0.1%，浸金具有显著的选择性。金矿样在碱性硫脲溶液中浸出前后表面形貌发生了很大的变化，浸出前金矿物表面较为光滑，而浸出后表面则有明显的腐蚀痕迹与孔洞。金矿物在碱性硫脲溶液中的浸出为受产物层阻力控制的收缩核反应模型，且收缩未反应核外为残物层。

采用循环伏安法、恒电流法、交流阻抗法、稳态极化曲线法等各种电化学测试技术，系统研究了碱性介质中硫脲的氧化分解电势、硫脲分解与浓度的关系；金在碱性硫脲溶液中阳极溶解的电化学行为及电化学动力学，各种条件(如硫脲浓度、溶液 pH 值、温度等)对金溶解的影响。硫脲的阳极氧化分解为不可逆反应。金在碱性硫脲溶液中更易于氧化溶解。金阳极溶解电流随溶液 pH 值的升高不断增大。随溶液温度的升高，金阳极溶解峰电流快速增加，峰电势负移，但是温度太高会增加硫脲自身的氧化分解。金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解为不可逆电荷转移反应，并存在金电极表面的钝化。

研究了金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解过程，确定了金的阳极溶解反应机理及动力学。金电极在碱性硫脲溶液中的阳极溶解过程的表观活化能为 14.91kJ·mol^{-1}，速度控制步骤为金硫脲配离子扩散离开电极表面过程。碱性硫脲溶液中，金的溶解机理为：

$$Au+SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_{ads} \quad (I)$$

$$Au[(SC(NH_2)_2)]_{ads} - e = Au[SC(NH_2)_2]_{ads}^{+} \quad (II)$$

$$Au[SC(NH_2)_2]^{+}_{ads} + SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_2^{+} \quad (III)$$

$$Au[SC(NH_2)_2]_2^{+} \text{—离开电极溶液界面向溶液本体扩散} \quad (rds) \quad (IV)$$

阳极过程表观传递系数$\bar{\alpha}$=0.0582，硫脲金配合离子向溶液扩散的扩散系数 D_0 为 6.04×10^{-6}cm^2·s^{-1}，硫脲的阳极反应级数为 2.0183≈2，OH$^-$的阳极反应级数为 0.0166≈0。金在碱性硫脲溶液中溶解的理论电化学动力学方程为：

$$i = nFKa^2_{CS(NH_2)_2}\exp(\frac{nF\varphi}{RT}) = FKa^2_{CS(NH_2)_2}\exp(\frac{F\varphi}{RT})$$

硫脲的阳极反应级数为 2，OH$^-$的阳极反应级数为 0，与实验测量值吻合。

关键词：碱性硫脲，稳定剂，清洁浸金，构效关系，金矿适应性，电化学行为，溶解机理，浸金选择性

ABSTRACT

Dissolution of gold in thiourea solution was reported firstly in 1941, and then the theory and process of gold leaching in thiourea solution have been most widely studied throughout the world mainly because thiourea is not detrimental to the environment, non-toxic to humans, and the dissolution of gold in thiourea solutions is much faster than in cyanide solutions, however, which is limited to acidic media. There exist some problems in acidic thiourea solution, such as, higher consumption of thiourea during gold dissolution, serious corrosion of equipments in acidic solution, no selectivity of gold leaching, complicated regeneration and purify procedures of lixiviums, which are the important reasons that acidic thiourea had not been widely applied industrially. In order to overcome the above disadvantages of acidic thiourea solution, gold leaching in alkaline thiourea solution was proposed, and accordingly some research works were carried out. However, thiourea is less unstable in alkaline media than in acidic one, so resolving the stability of thiourea in alkaline media has become the first item to apply it to industry. Since gold leaching in the alkaline thiourea solution is still at the developmental stage, a better understanding of the thermodynamics, a more comprehensive summarization of the research status, and a proper discussion of prospect should be put forward. Under the financial support of the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50004009), the stability of the alkaline thiourea system and the concerned fundamentals of green process of gold leaching were carried out. the objective of this dissertation is to offer theories for industrial application of gold leaching in alkaline thiourea solution, to insure continuous and harmonious development of gold industry through studying the fundamental and the key scientific problems of gold leaching in alkaline solution, and accordingly some innovative conclusions were obtained as follows:

Based on theory of molecular mechanics (MM), a structure-property relationship between the stability of alkaline thiourea and the structure of thiourea and sodium sulfite was built by a combination of software calculation of HYPERCHEM6.0 with the experiment of infrared spectrum. A double bond between carbon and nitrogen exists in aqueous thiourea because of isomer. Hydrogen-sulfur bond formed easily decreases the energy of HOMO of thiourea molecular, resulting

in the stability of thiourea in acidic media. It is difficult to form hydrogen-sulfur bond in alkaline thiourea, the energy of HOMO of thiourea molecular in alkaline medium is obviously higher than that in acidic medium, which causes instability of alkaline thiourea. Sodium sulfite molecular, however, forms a stable orbicular structure with thiourea molecular through interlink of couple isolated electrons, reducing HOMO value of thiourea, and improving the stability of alkaline thiourea without changing its property. It can be concluded from the view point of molecular force field that an efficient stabilizing reagent for alkaline thiourea must be satisfied with two conditions, i.e., easily forming hydrogen-sulfur bond and a stable orbicular structure with thiourea molecular in alkaline medium.

Under the guidance of "structure-property relationship", Na_2SiO_3 and Na_2SeO_3, being similar to Na_2SO_3 in structure, were chosen as highly efficient stabilizing reagents of alkaline thiourea solution substituting Na_2SO_3, more effective stabilizing reagent was optimized, and the influence of stabilizing reagent on stability of thiourea/decomposition rate of thiourea was investigated, and the improvement of stabilizing reagent on gold dissolution in alkaline thiourea solution was also studied in detail by virtue of electrochemical techniques. Stabilizing reagents Na_2SO_3 and Na_2SiO_3 decrease the decomposition rate of alkaline thiourea solution remarkably. Decomposition rate decreases with increasing the concentration of stabilizing reagent. The stabilizing effect of Na_2SiO_3 on alkaline thiourea is obviously better than that of Na_2SO_3, and it will be consumed excessively due to the oxidation reaction of Na_2SO_3 occurring in the potential range studied. The decomposition rate of alkaline thiourea reduces from 72.5% to 33.8% with adding 0.3mol/L Na_2SiO_3. Na_2SiO_3 is not only the highly effective stabilizing reagent of alkaline thiourea solution, but gold dissolution was accelerated much more obviously by Na_2SiO_3 than by Na_2SO_3.

On the base of thermodynamic analysis of gold and the coexisting elements, such as silver, copper, nickel and iron, in different complexing systems, the electrochemical behaviors were studied by electrochemical methods. The mechanism of gold dissolution selectively in alkaline thiourea solution was anatomied systemically according to chemical bond theory and complex theory. Addition of Na_2SiO_3 into alkaline thiourea solution improves the dissolution current density of gold to a large degree, and the optimal concentration of Na_2SiO_3 is $0.15mol{\cdot}L^{-1}$. Gold dissolves into alkaline thiourea containing Na_2SiO_3 selectively, at the potential of 0.58V, gold dissolution is optimal. However, alkaline thiourea solution containing

both Na_2SiO_3 and Na_2SO_3 has more evident selectivity for gold dissolution, the optimal potential moves negatively to 0.42V, and the selectivity was more evident, the anodic current densities of gold, silver, copper, nickel and iron were 3.83mA·cm^{-2}, 1.13mA·cm^{-2}, 0.73mA·cm^{-2}, 0.14mA·cm^{-2} and 0.09mA·cm^{-2} respectively. Au, Ag, Cu, Ni and Fe exist in alkaline thiourea solution in the form of $Au(CS(NH_2)_2)_2^+$、$Ag(CS(NH_2)_2)_3^+$、$Cu(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$、$Ni(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$ and $Fe(CS(NH_2)_2)_6^{2+}$ respectively. σ-π bond is formed in $Au(CS(NH_2)_2)_2^+$, which strengthens its stability markedly. In $Ni(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$ and $Fe(CS(NH_2)_2)_6^{2+}$, repulsion of electron clouds between S atom and N atom amongst complexes decreases their stabilities owning to the particularity of thiourea molecular. Moreover, the compact passivation layers of Ag^+, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+} with S^{2-}, being prone to form in alkaline thiourea solution, prevent their further dissolution to some extend.

In order to examine the flexibility of different gold ores leaching in alkaline thiourea system, six kinds of gold concentrates and calcines with different physical and chemical properties were chosen as objectives. The leaching behaviors in alkaline thiourea system with high stability, acidic thiourea system and alkaline cyanide system were compared. Changes of phase, surface appearance, particle distribution and specific surface area of six kinds of gold ores before and after leaching were studied in virtue of modern analytic techniques, e.g., XRD, SEM, and so on. The results indicate that alkaline thiourea solution can be used to leaching gold ore, for 4$^{\#}$ oxidized gold concentrate removed arsenic by microbe pretreatment the leaching rate of gold is up to 82.68%. Chemical components and phase are in connection with gold leaching rate, different gold ores are fit for different leaching system, and alkaline thiourea solution are suitable for the pretreated oxidized gold ores with low content of sulfur and in which the main phase was SiO_2, phase almost does not change before and after leaching basically. There exist a large number of substances consuming alkali in the gold ores chosen in the study, during the leaching process, the pH value of the system dropped from 12.5 to 7.0 quickly, while the stablizing reagent Na_2SiO_3 could maintain the pH value of system at about 12, which was propitious to the leaching process. The leaching rates of the coexisting metals in gold ores were less than 0.1% in alkaline thiourea system, which indicates that gold leaching in alkaline thiourea take on distinct selectivity. Generally speaking, leaching in alkaline thiourea solution, surfaces of gold ores with glaze change greatly to ones with coarseness, distinct trace and holes of corrosion. Gold ores leaching in alkaline

thiourea solution belong to the model of shrinking core reaction controlled by product layer, out of the shrinking core there is the residue layer.

Decomposed potential of thiourea oxidized in alkaline media and the relationship between decomposition and concentration of thiourea, electrochemical behaviors and electrochemical kinetics of anodic dissolving in alkaline thiourea solution, and the effects of various factors, such as the concentration of thiourea, pH value of solution, temperature, and so on, on gold dissolution were studied by kinds of electrochemical techniques in detail. Decomposing of thiourea is irreversible. Gold tends to dissolve in alkaline thiourea. Gold is prone to dissolve with pH value rises. High temperature accelerates the dissolution of gold, while too high temperature increases the decomposition of thiourea. Anodic dissolution of gold in alkaline is irreversible charge transfer reaction. There exists passivation on the surface of gold electrode when it is dissolving in alkaline thiourea solution.

The mechanism of gold dissolution is the theoretical foundations for gold leaching in thiourea solution. Anodic process, reaction mechanism and kinetics of gold dissolving in alkaline thiourea solution were studied in detail by electrochemical methods, such as cyclic voltammetry, chronopotentiometry, AC impedance, limear sweep voltammetry, and so on. Apparent activity energy of anodic process of gold electrode dissolving in alkaline thiourea solution is 14.91kJ·mol^{-1}. Rate determined step is the process of gold thiourea complex diffusing away from electrode surface to solution. In alkaline thiourea solution, gold dissolving mechanism is shown as follows:

$$Au+SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_{ads} \quad (I)$$

$$Au[(SC(NH_2)_2)]_{ads} - e=Au[SC(NH_2)_2]_{ads}^{+} \quad (II)$$

$$Au[SC(NH_2)_2]^{+}_{ads}+ SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_2^{+} \quad (III)$$

$Au[SC(NH_2)_2]_2^{+}$ – Diffusing away from the electrode surface to solution (rds) (IV)

Apparent transfer coefficient of anodic process is $\bar{\alpha}$ =0.0582, diffusion coefficient of thiourea gold complex is D_0=6.04×10^{-6}cm^2·s^{-1}, anodic reaction order of thiourea is 2.0183≈2, and anodic reaction order of OH^- is 0.0166≈0. The theoretical kinetics equation of gold dissolving in alkaline thiourea solution is deduced as:

$$i = nFKa^2_{CS(NH_2)_2} \exp(\frac{nF\varphi}{RT}) = FKa^2_{CS(NH_2)_2} \exp(\frac{F\varphi}{RT})$$

From the above equation it can be seen that anodic reaction order of thiourea is 2, anodic reaction order of OH^- is 0. The theoretical values of the kinetic parameters are consistent with experimental values very well.

Keywords: Alkaline thiourea, Stabilizing reagent, Green process of gold leaching, Structure-property relationship, Flexibility for different gold ores, Electrochemical behavior, Mechanism of gold dissolution, selectivity of gold leaching

原 创 性 声 明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名：郑雯　日期：2006年6月5日

关于学位论文使用授权说明

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文；学校可根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文。

作者签名：郑雯　导师签名：　日期：2006年6月5日

第一章 文献综述

1.1 引言

用湿法冶金的方式分离回收矿石或含金废料中金的方法很多，如氰化法、水溶液氯化法、碘化物法、溴化物法、硫代硫酸钠法、多硫化物法、硫氰酸盐法等等[1-2]。自十九世纪发现金能溶解于碱性氰化物溶液以来，黄金的提取冶炼得到了蓬勃发展，尤其是炭浆法、炭浸法、树脂矿浆法和氰化堆浸等先进技术的应用及基础动力学的深入研究，使氰化提金技术日臻完善[3-5]。氰化法[6-8]作为一种经典的浸金方法，其操作简单、金回收率高、生产成本低，经济效益显著，工艺成熟；氰化物是从矿物或废金件中浸出金最有效的浸出剂，已广泛应用于黄金工业中从一次或二次原料中提取金，尤其是氰化堆浸技术的全球性推广，更增强了其在黄金工业中的统治地位。目前，黄金产量的 70%仍然是由氰化法生产出来的[9-10]。然而氰化法的缺点始终受到人们的高度关注，最重要的是氰化物剧毒，对环境危害较大，污染严重，金的溶解动力学较慢，在一般氰化法操作条件下，在 0.5%NaCN 溶液中金理论预计的最大溶解速度仅为 $6\times10^{-9}mol\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$ 左右，生产周期长等缺陷[11]；另一方面，随着黄金矿产资源的开发利用，易处理金矿资源日趋减少，难处理金矿石的利用显得越来越重要。目前世界黄金产量的 1/3 左右来自难处理金矿，今后这种比例将进一步升高。而对这些低品位矿或难处理金矿氰化物浸出试剂消耗过大或受其它伴生金属元素的影响严重，浸出效果差[12-15]。因此，寻找一种新颖、高效、快速、方便、清洁、经济的浸金方法已成为矿冶界的重要课题及研究热点，而探索替代剧毒氰化物的有效浸金药剂是其中的重要领域[16-21]。寻求清洁、高效的浸金试剂早在氰化法建立之前就开始了，今后还会继续下去。经过几十年的努力，虽然提出了多种浸金试剂，鉴于金的化学特性、金矿特点以及氰化法某些突出的优点，在一定时期内，氰化法仍然是最常用的提金方法。

清洁生产是时代的要求，是世界工业发展的大趋势，是相对于粗放的传统工业生产模式的一种方式，概括的说就是：低消耗、低污染、高产出，是实现经济效益、社会效益与环境效益相统一的 21 世纪工业生产的基本模式。清洁提金技术是黄金工业的可持续发展的保障。

目前，研究开发较多的一些新的清洁浸金试剂主要有酸性硫脲、水溶液氯化法、溴化法、碘化法、硫代硫酸盐、硫氰酸盐等[22-38]。其优点表现为低毒、

清洁、高选择性和试剂消耗少等等[39-41]。但是这些试剂及其浸金新方法由于存在一些缺陷而尚未得以广泛应用，如：硫氰酸盐浸金体系中，在较低的电势下(小于 0V), SCN^-均是稳定的；在较高的电势下，SCN^-将被氧化，氧化产物为硫酸盐、碳酸盐、氨及其质子化物质，故硫氰酸盐并不是合适的浸金剂。硫代硫酸盐溶液中，硫代硫酸盐自身易被不可逆氧化为系列含硫化合物，使得浸金体系复杂化，严重影响浸金过程的进行，浸出时需要加热亦是其实现工业化的一个致命弱点。因此选择一种高效的代氰浸金试剂具有很重要的意义。另外，张箭[42]等人在理论分析的基础上，运用廉价石灰或消石灰、硫磺及添加剂通过火法或湿法合成了一种新型的溶金银试剂----石硫合剂(多硫化钙和硫代硫酸钙)，其水溶液是一种富含 S_x^{2-}和 $S_2O_3^{2-}$等在碱性介质中与金、银能形成稳定配离子的混合溶液。此石硫合剂在有添加剂存在下的碱性介质中可有效溶解金、银，效果较单一的试剂好。朱国才[43]等在热力学分析的基础上，通过考察硫代硫酸盐，多硫化物等多价态硫离子在浸取金过程中的作用，提出了碱性介质中元素硫歧化产物氧化浸金的工艺路线，并进行了实验验证，浸金率达到了 90%以上。

早在 1941 年苏联学者就首次报道了金银在硫脲溶液中的溶解报告，但一直未能引起足够的重视，直到 20 世纪 60 年代后期开始，世界各国对硫脲提金理论及工艺开展了广泛的研究[44-55]。尤其是上世纪七八十年代，在世界范围内形成了空前的硫脲浸金研究热。由于硫脲具有清洁、高效(在相同条件下，硫脲法溶金速度比氰化法大 10-12 倍)、受其它元素干扰小等特点，有关硫脲提金的热力学、动力学及机理研究异常活跃，取得了实质性的进展，计算得到了一些基础数据，在此基础上提出了许多工艺和专利[56-69]。苏联、美国、澳大利亚和加拿大等国采用硫脲法浸出金银都进行了工业试验，并投入小规模应用[70]。据报道，法国从 1977 年开始用硫脲从锌焙砂中提取金银；墨西哥科罗拉多矿从 1982 年起采用硫脲法处理含金尾矿；澳大利亚新英格兰锑公司从 1984 年开始用硫脲从金锑精矿中提取金；前苏联 20 世纪 80 年代也开始将硫脲法用于黄金生产[71-73]。我国开展硫脲法的研究也有几十年的历史，研制出的硫脲浸出—铁板置换工艺(又称一步法)，进行了多次工业试验[74-75]。在小型试验基础上，先后在峪耳崖、张家口金矿山进行了 $2t\cdot d^{-1}$ 规模的工业试验；龙水金矿处理 $10t\cdot d^{-1}$ 金精矿规模的硫脲提金车间曾投入生产[76-77]。但是，这些研究仅限于酸性介质[78-79]。

酸性硫脲浸金过程中硫脲首先被氧化为二硫甲脒，其进一步不可逆分解为氨基氰导致了硫脲的过多消耗[80]；硫脲易与金矿中其它金属反应致使其浸金效率降低、溶液再生与净化工序复杂；而且酸性溶液容易引起设备的腐蚀，这些均限制了酸性硫脲的工业化应用。一般认为，硫脲在碱性介质中比在酸性介质中更加不稳定，极易分解为硫化物和氨基氰，有结果报道硫脲溶金时 pH 值必须

小于 1.78，否则金不能溶解；即使金在不稳定的碱性硫脲溶液中有极少溶解，也几乎没有实际意义。这似乎使得许多人认为碱性硫脲溶液提金只能是一种设想。然而，我们课题组[81]对碱性硫脲从含金废料中选择性溶金这一具有很大经济意义的"设想"进行了研究，发现亚硫酸钠（称之为稳定剂）在一定程度上能抑制碱性硫脲的不可逆分解，实现了碱性硫脲溶液（pH 值大于 12）从废料中电化学选择性快速溶金。

本章将就最有希望取代氰化物浸金的硫脲法浸金机理、工艺研究进展、热力学、动力学、基础理论等加以阐述，找出了酸性硫脲法浸金存在的一些不足，以及碱性硫脲浸金尚待研究的基础理论与关键科学问题，提炼出本研究的思路及具体研究内容，并将基础理论与提金实践高度结合，以期为深入研究硫脲法提金过程的本质及完善硫脲提金新工艺提供理论指导。

1.2 酸性硫脲浸金研究进展

硫脲为有机配合剂，可与许多金属离子形成配合物。目前，硫脲已在化学和化工工业中获得广泛应用。在矿物加工及提取冶金领域，硫脲可作为金属硫化矿物的浮选药剂、金银的浸出剂及离子交换和溶剂萃取过程的洗提剂[82-89]等。在已报道的硫脲溶金的研究中，多属酸性介质，对碱性介质硫脲溶金则报道很少。人们对硫脲溶解金箔和矿石中的金粒的物理、化学及工艺条件进行了大量的试验，一些学者还对硫脲溶金的动力学进行了研究，找到了处理某些矿物原料类型中金溶解的最佳条件[90]，测定了某些有价值的热力学数据[91]，探讨了酸性硫脲浸金的机理[92-93]，这些均奠定了酸性硫脲浸金的工业应用基础。

1.2.1 酸性硫脲浸金机理

硫脲浸金是一种很有发展前途的清洁提金工艺，国内外对影响硫脲浸金的工艺条件进行了大量的研究，基础研究也有报道。然而硫脲浸金工艺至今在工业上的应用甚少，除了试剂消耗高等原因外，对硫脲浸金机理的认识不足也是限制其工业应用的原因之一。

硫脲(H_2NCSNH_2)易溶于水，是一种有机配合剂，可以与许多金属离子形成配合物，且具有还原性质。硫脲在酸性溶液中可被氧化为二硫甲脒($(SCN_2H_3)_2$)，在有氧化剂(如氧，Fe^{3+})存在时，金能强烈地与硫脲形成配位阳离子而迅速溶解，其反应为：

$$Au+2SC(NH_2)_2+1/4O_2+H^+=Au[SC(NH_2)_2]_2^++1/2H_2O \quad (1\text{-}1)$$

$$Au+2SC(NH_2)_2+Fe^{3+}=Au[SC(NH_2)_2]_2^{+}+Fe^{2+} \quad (1-2)$$

这些基本特性为酸性硫脲浸金的理论基础。

H.Wroblowa 和 M.Green[94]、В.И.Андреев[95]和高村[96-98]等人曾分别用不同方法研究过硫脲在黄金表面上的吸附。Wroblowa 和 Green 提出“电双层空腔”结构学说，并用 Blomgren 和 Bockris[99]所导出的吸附等温线公式对数据进行了处理。章健民等[100]在研究酸浸动力学的同时提出了硫脲溶金时的表面吸附络合物观点，溶金过程可用图 1-1 表示。

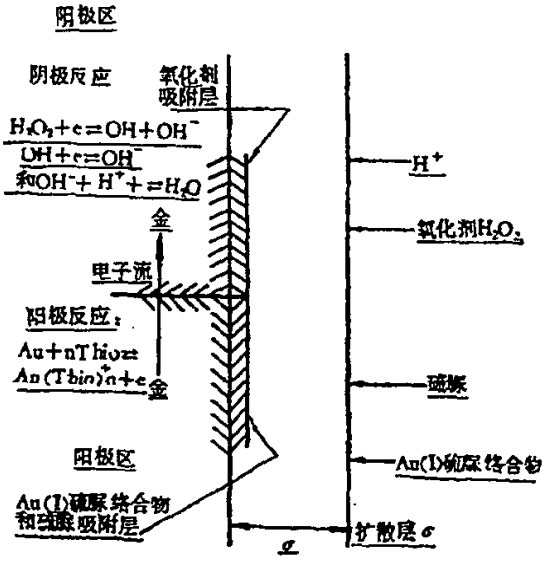


图 1-1 酸性介质中硫脲溶金过程示意图

Fig.1-1 Sketch of the process of gold dissolving in acidic media

金溶解速度的二次对数与硫脲浓度的对数成线性关系，说明硫脲首先在金表面吸附，当搅拌足够充分时，金的溶解速度取决于被吸附的硫脲浓度，其符合固体表面吸附的反应动力学规律。暴露于含有硫脲和氧化剂的酸性水溶液中的金表面上，硫脲、氧化剂、酸，甚至水分子均要在其上发生吸附作用。由于硫脲分子中的硫原子具有自由电子对，故可通过金和硫脲分子中的硫原子在金-硫间的作用，吸附于金表面活性点，使金原子的电子云分布发生变化，Au-Au(I)的氧化还原电势大幅度下降，从 Au^+/Au 的 1.68V 降至 $Au[CS(NH_2)_2]_2^+/Au$ 的 0.38V，金易失去电子与硫脲分子形成配合物转入溶液中，其电化学反应可表示为：

$$Au+2CS(NH_2)_2=Au[CS(NH_2)_2]_2^++e \quad (1\text{-}3)$$

在金表面的另一处活性点上，吸附于金表面上的氧化剂(H_2O_2)可以从金表面获得硫脲与金作用释放出的电子，发生如下的反应：

$$H_2O_2+e=OH+OH^- \quad (1\text{-}4)$$

$$OH+e=OH^- \quad (1\text{-}5)$$

用 H_2O_2 作为氧化剂，其在金表面上发生氧化还原反应时，产生的 OH^- 也会被吸附在金表面，从而使金表面上硫脲分子或氧化剂分子减少，不利于金的进一步溶解。

许多人的研究结果证明，在有氧化剂存在的条件下，金可溶于硫脲的酸性溶液中，且以硫脲的硫酸溶液溶金效果较好，同时证明金呈配阳离子 $Au(SCN_2H_4)_2^+$ 的形态存在于硫脲的酸性溶液中。因此，金在硫脲酸性溶液中的溶解属于电化学腐蚀过程。25℃时，$Au[CS(NH_2)_2]_2^+/Au$ 电对的标准氧化还原电势为 0.38V，故其能斯特方程式可写为：

$$\varphi_{Au(SCN_2H_4)_2^+/Au}=0.38+0.0591\lg a_{Au(SCN_2H_4)_2^+}-0.118\lg a_{SC(NH_2)_2} \quad (1\text{-}6)$$

硫脲溶液中金被氧化的电势仅与硫脲的浓度有关。若想降低 $Au[CS(NH_2)_2]_2^+/Au$ 电对的电势，以提高硫脲浸金的收率，可采用降低 $Au[CS(NH_2)_2]_2^+$ 离子的浓度和提高硫脲分子的平衡浓度的方法来实现，如及时采用金属置换法、吸附法、沉积法、溶剂萃取法或电积法提取浸出液中的金，即可达到降低硫脲金配离子浓度的目的。

Habashi F.等[101]曾对硫脲或氰化物溶解金银的动力学进行了研究，较一致地认为在氧化剂存在的条件下，溶金过程实质上是一个电化学氧化还原过程，根据电化学腐蚀机理，提出过著名的扩散过程控制模型，并测定了硫脲的扩散系数，在国内有关专著中曾获得广泛的引用。但该模型是在假定阴阳极电子转移速度均快于氧及硫脲分子通过边界层的传递速度，反应产物的扩散快于反应剂的扩散，并且阴阳极反应面首先而且均集中在金粒表面上，故其适应性颇为有限。Wadsworth[102]在 Kudryk[103]的试验结果及上述基础之上，提出了混合控制动力学模型。该模型较前者有了较大的改进，但仍未能考虑到工业生产中伴生矿物及脉石等的作用。Filmer[104]及 Paul[105]等在考虑了伴生矿物电化学作用基础之上，先后提出了阳极钝化机理，该机理在反映工业实际上无疑踏进了一大步，

但仍不够全面和缺乏定量分析。其实，由于原电池及成膜作用，矿物中的绝大多数硫化物及其氧化还原产物均使金的浸出速度降低，但如何才能消除该抑制作用呢？由于金和各种硫化物对氧的阴极还原均有不同程度的催化作用，王立川[3]等提出通过电化学催化可以抑制和消除硫化矿物及其产物对金浸出的阻碍作用，恢复金本来可以达到的浸出速度和浸出率。

程瑞学[106]从量子化学的观点出发探讨了硫脲浸金的微观机理，研究了硫脲的微观结构，论证了硫脲浸金的基本原理和实验中需要关注的问题，如溶液 pH 值、氧化剂的选择。郭观发[107-108]等人根据循环伏安和恒电流阶跃方法研究了硫脲浸金机理，结果表明：硫脲优先扩散到金表面形成化学吸附，金提供空轨道，接受硫原子的一对孤对电子形成配合物；在金表面发生电子转移形成 $Au(SC(NH_2)_2)^+$；$Au(SC(NH_2)_2)^+$接受一个硫脲分子形成稳定的 $Au(SC(NH_2)_2)_2^+$ 且向溶液中扩散，最后一步是浸金过程的速度控制步骤。此外，金在硫脲溶液中的溶解有明显的钝化现象，低浓度下呈一级反应特征。对硫脲提金溶解动力学的研究，进一步提示了二氧化硫在酸性硫脲浸出过程中的电化学还原----催化作用机理，使酸性硫脲浸金理论更加完善。

1.2.2 工艺条件与影响因素

硫脲浸金受诸多因素的制约，其中氧化还原电势、pH 值和硫脲浓度等对金的浸出率均相当敏感。在酸性硫脲浸金热力学分析及微观机理探讨的基础上，冶金工作者对硫脲浸金的工艺条件和影响因素进行了系统的研究[109-110]。

早在 1980 年，黄礼煌[111]从理论上论证了硫脲溶金的基本化学反应，并从化学和扩散动力学方面分析了影响硫脲溶金的主要因素，如介质 pH 值、溶液温度、硫脲浓度、氧化剂类型、杂质类型、硫脲浓度和溶解氧浓度的比值等，同时讨论了提高溶金效率、降低试剂消耗的可能途径。在此基础理论分析基础上，他们[112]于 1981 年提出了硫脲浸出----电积一步法提金，对其理论基础进行了阐述，研究并论证了影响该工艺技术经济指标的主要因素及其交互作用。日本的後藤佐吉[113]等人在研究室中以酸性硫脲法的工业利用为研究方向进行了一系列基础实验，即研究矿石中金与银的溶解所涉及的硫酸、硫脲及三价铁离子的浓度效果，浸出时间与浸出率的关系，以及浸出初期温度对金银溶解的影响等，并详细分析了各类影响的本质原因。

酸性硫脲浸金需要恰当的氧化还原电势，150-250mV。电势大于 250mV，硫脲消耗量会猛增；低于 150mV 金将不会被硫脲溶解。温度过高(>50℃)硫脲迅速分解，过低(<15℃)反应缓慢。操作时 pH 值宜低于 1.5，一旦 pH 值过高，溶

金速度显著下降。一般硫脲浓度越高，浸金率越高。彭铁辉[114]对酸性硫脲水溶液浸出金的最佳 pH 值进行了计算，得出：298K，pH 值为 2.36 时，金的浸出率最大，硫脲的转化率也最大。随着 pH 值下降或升高，金的浸出率均降低，硫脲的转化率降低。体系平衡时最佳 pH 值与溶液中反应物的初始浓度无关。

制约酸性硫脲浸金工业应用的一个重要原因是硫脲的消耗，为此，国内外有关黄金冶金工作者围绕降低硫脲的消耗及提高硫脲的浸金率开展了一些研究工作，取得了一定的成果。Hisky[115]和 Sandberg[116]等曾报道了处理一种混合硫精矿时，硫脲消耗大的原因是硫脲的自身氧化及其在矿石表面上的吸附，前者约占 20%，后者约占 80%。夏光祥[117]和 Kenna[118]指出浸出中硫脲总损失可达加入量的 10%-90%。在克服硫脲氧化损失方面，采取了控制硫脲氧化，如 Fell 法[119-120]和 MTL 法[121]，以及使硫脲的第一步氧化产物可逆还原的方法，如 SKW 法[122-123]。因此，如何阻止硫脲在矿石表面的吸附或在浸出矿浆脱金后如何使硫脲从矿石表面解吸并循环使用则成为重要的研究课题。

长春黄金研究所[124-126]对酸性硫脲提金进行了系统试验，根据化学平衡原理，尽量使矿浆中金的浓度保持在最低值，促使反应向溶金的方向进行，首次提出了硫脲浸金----铁置换沉积一步法，即 IIL 法，在浸出槽内悬挂铁板置换，定时取出铁板刮洗金泥，提高了浸金回收的效率。铁可使硫脲浸取液再生，硫脲再生率可达 80-95%。硫脲铁浆法中的铁不仅是金泥的载体，而且是金的硫化沉淀催化剂。从 1975 年开始，在小型试验的基础上，先后进行了扩大试验、半工业试验，已进行了工业应用，取得了较为满意的指标，使硫脲提金的部收率由 85%左右增至 93%以上。但是，此法的不足之处是酸耗和铁板耗量太大，这就促使研究人员对提金方法进行了改进，从有关金的溶解和电沉积方面进行了一些探索，找到了一些降低提金成本的方法，主要有利用单元组合的方法将硫脲金和贵液电解沉积结合起来，使金的浸出和回收同步化，大大减少了浸出液回收的工序，同时能使硫脲再生，循环利用，提高了硫脲的利用率，减少了硫脲的用量，达到了工业生产的要求。为减少浸金过程中硫脲的消耗，提高浸金率，邱廷省等人[127-128]将磁场作用于硫脲浸金过程中，使浸出体系的物理化学性质发生变化，促进药剂与矿物的相互作用，加速反应过程的进行，取得了良好的效果。刘建等人[129]从添加剂的角度入手，合成了一种用于硫脲法浸金过程的 Re-1 型混合固体添加剂，主要成份为有机酸。实验证实该添加剂可以改善硫脲浸金液状态，降低硫脲消耗，提高浸金效率，可使含砷硫化原生矿的一次浸出率达到 89%以上。

为解决硫脲消耗过多的问题，王清江[130]等采取了以下措施对浸取硫化金矿的工艺进行了改进：1) 矿粉先经焙烧后除去硫和砷；2)用 1mol·L^{-1} 硫酸浸出绝

大多数铜；3)在浸取过程中，加入 Fe^{3+}控制适当的电势，浸取 2 小时可以得到近 100%的浸金率；4)选用钢屑回收金，回收率大于 96%，可以循环使用浸取液中剩余的硫脲。

为降低硫脲的单耗，关键是在一定的氧化还原电势范围内操作，使金的浸出速度与硫脲消耗都比较满意，手段是控制三价铁离子浓度、空气量或还原剂 SO_2 等的用量，保持氧化还原电势为 0.2V(铂电极对甘汞电极)，此时金溶解速度较快，并保持硫脲与二硫甲脒的浓度比为 4：1 为宜。同时为减少二硫甲脒歧化反应所造成的硫脲损失，浸取宜在低硫脲浓度下进行，0.5-1g·L^{-1} 硫脲即可。将含 SO_2 的空气通入浸取矿浆中，可以降低硫脲分解损失，并能消除影响浸取的表面钝化层之生成[131-132]。

对于硫脲法提取金银时试剂消耗的问题，兰新哲[133-134]等在定量考查硫脲主要消耗去向氧化、吸附、杂质配位及降解动态过程的基础上，对各主要去向消耗进行了详细的机理研究。硫脲的配位损失取决于杂质性质及含量，并随着硫脲浓度和介质酸度的增大而加剧。针对酸性硫脲作为还原剂的过多消耗问题，李进善等[77,135-136]认为适当控制硫脲的初始浓度和溶液电位是减少硫脲消耗、保证金快速溶解的两个重要方面；金的硫脲配合物阳离子及硫脲和二硫甲脒本身皆易被原料中所含炭质物质及粘土和绿泥石之类的脉石强烈吸附。硫脲的分解不仅增加了硫脲的消耗，生成的硫化氢和元素硫还会使金粒表面钝化。硫脲浸金只有控制在较严格的条件和较狭窄的氧化电势范围进行，才能保证高的浸出速率和较低的硫脲消耗。此外，常在硫脲浸金过程中添加一些添加剂，如二氧化硫、硫化氢、连二硫酸、硫代硫酸盐等对硫脲浸金指标的提高均有不同程度的作用。尽管如此，在酸性溶液中，金矿中的铜、汞、铅、铋等的溶解以及作为氧化剂的 Fe^{3+}离子与硫脲生成络合物$[FeSO_4(CS(NH_2)_2)]^+$均造成硫脲的过多消耗，降低硫脲的溶金效率，增加生产成本。

对于酸性硫脲法浸金的研究对象则有金板和不同的金矿石，如直接开采出的金矿石、金精矿、金焙砂、铜阳极泥等等。广西横县地质矿产局的卓见东[137]用酸性硫脲浸出由矿体直接采集的矿石，在最佳条件硫脲 5g·L^{-1}，硫酸 5%，$FeCl_2$ 0.3%，浸取时间 0.5h，矿样粒度-0.19mm，矿浆比 1：1 下，得到金的浸出率为 96.8%，硫脲消耗为 1.5kg·t^{-1}。

汪怀仁[138]等运用酸性硫脲法研究了灵宝某金矿提供的金精粉，其中，Au 含量为 54g·t^{-1}，Ag 含量为 37g·t^{-1}，Cu、S、Fe、Zn 的含量分别为 2.5%、17.8%、7.1%、0.3%。浸出时各因素的影响研究结果表明：金的浸出率随硫脲浓度的增大而提高，适宜浓度为 0.8%；pH 值控制为 1.5-2.0；氧化剂硫酸铁过多过少均不利于金的浸出，最佳浓度为 0.3%；浸取温度控制在 40℃左右，过高过低均不

宜；浸取时间越长越好，考虑到生产效益，浸取时间取 10h 左右，在此浸取条件下，金的浸出率可达 95%以上。而闵勇[139]等对硫化金精矿浸出的研究结果则表明：硫脲浓度为 7g·L^{-1} 时，金的浸出率达最高值，浓度超过 7g·L^{-1} 后，金的浸出率逐渐下降；随氧化剂 Fe^{3+}浓度增大，金的浸出率升高，当超过一定限度后，浸金率反而下降，10g·L^{-1} 最佳；同样 pH 值，浸取温度，时间，均存在最佳值，分别为 2.45，45℃和 1.5h；而液固比则越大越好，考虑到药品消耗取 10:1 为宜。

意大利的 S.Ubaldini 研究了用硫脲浸出法从 4g·t^{-1}Au 的金矿中提取金的可行性。研究了温度、浸出剂浓度、矿浆浓度和浸出时间对溶金的影响。用活性炭吸附再电积的方法从母液中回收了金。在实验条件优化后可获得 80%的金总回收率。在最佳条件下试剂消耗为 5g·kg^{-1} 硫脲，5g·kg^{-1} 硫酸，0.5g·kg^{-1} 硫酸亚铁[140]。

对那些低品位的含砷含硫的难处理金矿在进行酸性硫脲浸出时，一般要对金矿进行脱砷脱硫的预处理[141-148]，以提高浸金率，使其符合工业生产的条件与指标。目前国内外已研究出各种有效的预处理方法，如焙烧氧化法[149-150]、压热氧化法[151]、细菌氧化法[152-156]、及化学氧化法[157]、电化学氧化法[158]等，之后再用已成熟的浸金方法提金，进行工业生产[159-160]。廖梦霞[161]等采用氧化亚铁硫杆菌对含砷金精矿进行了氧化预处理脱砷处理，脱砷率达 98%。生物浸渣用 SO_2—硫脲浸取体系浸出金，不仅降低了硫脲用量(3-5kg·t^{-1})，而且缩短了浸出时间，金的浸出率达 95%以上，取得了满意的效果。

为克服常规硫脲浸金经济指标差，操作条件苛刻等的缺点，李德良[162-164]等研究探索出了一种操作条件较温和(pH4-6)、浸金指标稳定、硫脲消耗量低的新浸金体系，对 pH 值范围明显拓宽，对设备的要求降低，操作更方便，可望为酸性硫脲浸金的工业化带来一线希望。

另外，为了探明硫脲浸出金银时，浸出液中杂质的行为，为溶液净化和回收硫脲工作打下基础，有必要研究硫脲浸出金银矿物时共存矿物的浸出行为。对于硫脲浸出银时其他矿物的行为，李自强[165]曾对硫脲浸出硫化矿时共存矿物 FeS_2、Sb_2S_3、$CuFeS_2$、FeAsS 的浸出行为进行了详细的研究，结果表明：酸性硫脲溶液浸出银时选择性良好，杂质铁、锑、砷、铜等因氧化反应而少量浸出，共存矿物氧化反应难易顺序为：$CuFeS_2$> Sb_2S_3>FeAsS> FeS_2。

酸性硫脲浸金的影响因素主要取决于硫脲本身的性质与结构和处理金矿的化学成分与物相结构。其中，硫脲本身的稳定性又尤为关键。由于硫脲的热不稳定性及易分解等特性使硫脲浸金只有控制在较严格条件和较窄的氧化电势范围内进行，才可以保证高的浸出速率和较低的硫脲消耗。综合文献资料，酸性硫脲浸金的典型工艺为：硫脲浓度 5g·L^{-1}，Fe^{3+}浓度 6.0g·L^{-1}，浸出时间 3-8h，固液比 1:4，温度控制在 20-25℃，pH 值用硫脲调至 0.5-1.0，此时金的浸出率较

高，一般可在90%以上。

目前，国内外对硫脲提金法的研究主要着眼于如何降低硫脲用量和生产成本。鉴于此，出现了如超声波强化、磁场强化硫脲提金的研究[166]。由此可见，酸性硫脲法的研究现状离工业实践还有一定的距离，因此，进一步研究、探索、优化硫脲浸金过程工艺条件，对在生产实践中采取相应措施，降低生产成本，提高经济效益有重要意义。

1.2.3 浸金氧化剂

Au^+在硫脲溶液中，能形成配离子$[Au(SC(NH_2)_2)_2]^+$，其标准电极电势为

$$[Au(SC(NH_2)_2)_2]^++e=Au+2SC(NH_2)_2 \qquad E_1=0.38V \qquad (1\text{-}7)$$

硫脲在酸性溶液中易氧化为二硫甲脒，相应地其标准电极电势为

$$(SCN_2H_3)_2+2H^++2e=2SC(NH_2)_2 \qquad E_2=0.42V \qquad (1\text{-}8)$$

由于(1-7)和(1-8)式电对的标准电极电势比较接近，因此，若金被氧化溶解的推动力越大，硫脲被氧化分解的推动力也越大，硫脲的分解越剧烈。在浸出的过程中，要使金氧化溶解又不使硫脲氧化分解，则要选用合适的氧化剂，并适当调整有关物质的浓度。因此，对于硫脲法浸金来说，适宜氧化剂的选择则显得相当重要。

如果体系中有很强的氧化剂如臭氧、双氧水、高锰酸钾、次氯酸钠、铬酸钾等，硫脲很不稳定，迅速被氧化而分解出现元素硫沉淀，使硫脲消耗增加。而且双氧水、高锰酸钾、铬酸钾等比较昂贵。最理想最便宜的氧化剂为空气中的氧，但氧在水中的溶解度很小，仅为$8.2mg\cdot L^{-1}$，相当于$0.26\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$(普通氧)，较为合适的氧化剂是三价铁盐、二硫甲脒、二氧化锰和溶解氧。据资料报道，虽然硫脲易于分解，但其初期分解产物二硫甲脒被证实具有一定的氧化性，可促进$Au[CS(NH_2)_2]_2^+$的形成[167]，因此，通过适当控制浸出体系的电势，使硫脲的分解产物二硫甲脒循环起氧化剂的作用，则可提高浸金率，降低硫脲消耗[168]。

1.2.4 酸性硫脲浸金的不足

虽然酸性硫脲浸金的一些工艺流程经过工业试验达到了一定的效果，但在硫脲溶金过程中，硫脲首先被氧化生成二硫甲脒，然后缓慢反应形成高价硫的生成物如硫磺，二硫甲脒的进一步分解增加了硫脲消耗，而且分解产物易使金钝化，降低了硫脲的溶金效率。酸性硫脲在H^+的催化作用下易于分解形成尿素

和硫化氢，酸性越高，硫脲消耗越大；而且酸性溶液引起设备腐蚀严重、溶液的再生和净化工序复杂等一系问题，这都是传统硫脲浸金法没能得到广泛工业应用的重要原因，也是酸性硫脲法浸金的严重不足之处[169]。

1.3 碱性硫脲浸金研究进展

为克服酸性硫脲提金过程存在的缺点，人们企图采用碱性硫脲溶液选择性提金；然而，硫脲在碱性溶液中不稳定，易分解为硫化物和氨基氰，而且有结果报道硫脲溶金时 pH 值必须小于 1.78，否则金不能溶解[39]。这似乎使得许多人认为碱性硫脲溶液提金只能是一种设想。然而，我们对碱性硫脲从含金废料中选择性溶金这一具有很大经济意义的“设想”进行了研究，并从硫脲在碱性介质中的稳定性入手，进行了大量探索，发现某种化学物质（称之为稳定剂）在一定程度上能抑制碱性硫脲的不可逆分解，实现碱性硫脲溶液从废料中电化学选择性溶金[170-172]。但是，发现的物质对碱性硫脲的稳定效果有限，金在溶解过程中仍易遭受硫脲分解产物的钝化；此外，以前的研究仅仅依赖于实验摸索，缺乏一套正确的理论方法，很难找到一种真正高效廉价的稳定剂。

碱性硫脲浸金尚处于发展之中，至于机理方面的研究除了我们的研究之外，几乎未见报道。因此，深入研究其基础理论对指导工艺实践将会起相当重要的作用。

1.3.1 工艺条件与影响因素

萨本嘉[173]等人曾对废镀金元件进行过碱性硫脲溶金的研究，在硫脲浓度为 8%，Na_2O_2 1.6%，氧气流量 0.33$dm^3 \cdot min^{-1}$，pH 值大于 13，温度为 303K 的条件下，鼓氧气 90 分钟后，金的溶解量仅 0.1$mg \cdot cm^{-2}$，而其基体金属镍、铁等则不受腐蚀，这一结果在碱性硫脲溶金方面取得了一定的进展，但如此低的溶解速率(比 0.5%NaCN 溶液中金的理论溶解速率 $6\times10^{-9} mol \cdot cm^{-2} \cdot S^{-1}$ 还小得多)和大量的硫脲消耗实际上没有太大的工业价值。为此，增强硫脲在碱性介质中的稳定性、减少硫脲消耗成了首要问题。

本课题组[81,174-176]采用线性电位扫描法系统地研究了金及其废料中常见元素在碱性硫脲介质中的阳极极化行为。在 pH 值为 12.5 的强碱性硫脲介质中，金比其废料中常见元素有优先溶解的趋势，阳极电位是决定金阳极溶解与否和关键因素。研究发现 Na_2SO_3 可以明显改善硫脲在碱性介质中的稳定性；提高金阳极或金－铁等混合阳极的极化电流，降低金阳极溶解的表观活化能，而且金

的溶解由反应控制转变为扩散控制；但却不改变碱性硫脲对含金废料中常见元素的钝化状态。Na_2SO_3加速金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解是因为其电化学还原和催化作用，阳极极化电位和Na_2SO_3的浓度对其参与阳极反应的机理有着关键性的影响。含金废料中常见元素如铁等有利于降低金－铁混合阳极中金溶解的表观活化能。恒电位电解的研究结果表明：在硫脲浓度为$0.1mol\cdot L^{-1}$，Na_2SO_3浓度为$0.5mol\cdot L^{-1}$，溶液温度323K，电解电位0.34V，pH值为12.5，添加剂丙酮浓度为2.5%等条件下，金阳极溶解效果为佳，在30分钟内其溶解量达到$304.3mg\cdot dm^{-3}$。含金废料中常见 银、铜、镍、铁因表面钝化几乎不溶解，而且由于伽伐尼（Galvanic）电偶效应，它们对金的阳极溶解有一定的促进作用。这说明金在含Na_2SO_3的碱性硫脲介质中的溶解具有极强的选择性。

1.3.2 温和氧化剂

从热力学的角度考虑，只要氧化剂的氧化电势大于0.38V，硫脲浸金反应即可进行，否则硫脲浸金过程不能进行[168]。

浸金过程中氧化剂的选用主要是调节浸出液的氧化电势。金在硫脲溶液中的溶解是电化学腐蚀过程，不加入氧化剂，由于不能形成微电池，金不能溶解。氧化剂的电势要高于金溶解形成硫脲配离子的电势。原则上氧化剂的电势愈高，氧化能力越强，这时金溶解的失去力也越大，但是氧化剂氧化能力太强，将使硫脲的分解反应和氧化成元素硫、HSO_4^-、SO_4^{2-}加剧，增大了硫脲的消耗。温和氧化剂的选择可使溶液的氧化电势维持在适宜的范围内，以保证金具有较高的浸出速率。而氧化剂用量的选择要保证金失电子以及与硫脲形成稳定配合物反应的顺利进行，而又要尽可能避免或减缓硫脲自身的氧化反应。由此可见，在硫脲浸金过程中，氧化剂的氧化性能及用量的选择是至关重要的。另外，氧化剂应该便宜、易得、还原产物不与硫脲形成稳定的配合物。

碱性溶液中硫脲氧化为二硫甲脒的反应及氧化还原电势如下：

$$(SCN_2H_3)_2 + 2H_2O + 2e = 2SC(NH_2)_2 + 2OH^-$$

$$E=0.42-0.064pH+0.032\log([(SCN_2H_3)_2]/[SC(NH_2)_2]^2) \qquad (1\text{-}9)$$

另外，在碱性介质中，氧气的氧化还原反应为：

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^- \qquad E^0=0.40V \qquad (1\text{-}10)$$

比较(1-9)和(1-10)式可以得知，二硫甲脒的氧化能力比氧气的氧化能力稍强，而且室温和常压下氧气在溶液中的溶解度太小，只有8.2mg/L。对于碱性硫

脲体系，其自身的分解产物可以用作氧化剂是这一体系的优势。只要解决了碱性硫脲的稳定性问题，这一体系将会在工业上得到广泛应用。

同酸性硫脲体系一样，如果碱性体系中有很强的氧化剂如臭氧、双氧水、高锰酸钾、次氯酸钠、铬酸钾等，硫脲很不稳定，迅速被氧化而分解，使硫脲消耗增加，而且这些氧化剂比较昂贵。最理想最便宜的氧化剂为空气中的氧，但氧在水中的溶解度很小，较为合适的氧化剂是三价铁盐，但碱性溶液中，简单的三价铁盐易形成沉淀而不宜采用。通过适当控制浸出体系的电势，使硫脲的分解产物二硫甲脒循环起氧化剂的作用，则可提高浸金率，降低硫脲的消耗。另外，具有中等氧化还原电势的 $Na_2S_2O_8$, $K_3Fe(CN)_6^{3-}$亦可作为碱性硫脲体系的温和氧化剂。

1.3.3 稳定剂

只要解决了碱性硫脲的稳定性问题，即可实现碱性硫脲浸金的工业应用。研究表明，Na_2SO_3 在一定程度上能抑制碱性硫脲的不可逆分解，实现碱性硫脲溶液从废料中电化学选择性溶金。研究[177]表明 Na_2SO_3 加速碱性硫脲溶金的机理为电化学还原催化作用。但是，Na_2SO_3 对碱性硫脲的稳定效果有限，金在溶解过程中仍易遭受硫脲分解产物的钝化；此外，以前的研究仅仅依赖于实验摸索，缺乏一套正确的理论方法，很难找到一种真正高效廉价的稳定剂。因此，建立稳定剂使碱性硫脲稳定的理论，继续探索碱性硫脲体系的高效稳定剂将具有十分重要的意义。

1.4 硫脲浸金液中金的回收

溶解金的回收是与金的浸出同等重要并与之平等发展起来的单元操作，是整个硫脲提金过程比较关键的一步，也是完善硫脲提金技术的最后一步。金提取工业的每一次发展都伴随有金回收技术的进步。

由于硫脲浸金液中，金含量极低，一般小于 $10mg \cdot L^{-1}$，因此，回收方法要求能够深度分离，即回收率要求能接近完全程度，才能使分离后溶液金含量降至实际应用要求。目前还缺乏有效的从硫脲浸出液和矿浆中提取金的技术，从而限制了硫脲浸出法的工业应用。

在探索金的回收技术中，主要有以下几种方法：如沉积法、电解法、活性炭吸附法[178-182]、离子交换法[183-184]、溶剂萃取法[185-187]、金属置换法[188]、加氢还原法[189-191]等。研究者们从工艺过程、机理、溶液性质等方面解释了分离回收金的效果和条件，促进了硫脲法浸金的研究进展[192-196]。

在大多数情况下，活性炭对金-硫脲配合物的吸附不伴随任何化学变化，即以 $Au[CS(NH_2)_2]_2^+$的形式吸附[197-199]。因此活性炭吸附法是从硫脲浸出液中回收金的一种好方法，金和硫脲形成配合物后可长期放置，结构稳定，并且具有吸附容量大的优点。按活性炭加入方式的不同，炭吸附法有炭浆法和炭浸法。前者是在浸出完成后将炭加入专门的吸附槽内从矿中吸附金；后者则是将炭加入到浸出槽中吸附金。活性炭吸附法吸附速度快，金回收率高，但活性炭吸附硫脲和其它杂质，使载金炭活脱过程复杂，条件苛刻[200-201]。曾有文献报道[202-204]，通过平衡动力学分析研究，用活性炭从硫脲中吸附金和银的动力学和机理，测定了其过程的扩散特性，计算得到了一些动力学和热力学常数，测定了金银硫脲解吸的最佳参数。通过在洗提液中使用活性炭添加剂和电化学活性炭，强化了金银的解吸过程，找到了由活性炭从硫脲溶液中或矿浆中配合和选择性萃取金银的方法。用乙醇和氢氧化钠作解吸剂，会取得较好的解吸效果。硫化钠也是一种对金-硫脲配合物很有效的洗脱剂，即使在室温下也可得到合适的解吸率，但在较高温度下解吸速率略快一些。低于 60℃，1 小时内就可得到大于 90%的解吸率。加入乙醇或其他极性有机溶剂可大大加速硫化钠的解吸速率[205-206]。

同步电解法是在含金浸出液的浸出槽中放入电极，通以直流电，使金溶解后能马上在电极板上沉积析出。含金配合物在电解的同时硫脲得以再生，因此硫脲用量相对较少。康勇[207]等采用硫脲浸出一含金贵液同步电解法在浸出槽中放入普通不锈钢电极作阳极，钛钢电极作阴极，通以直流电使金溶解后能马上在电极板上电解析出，实现同步电解。故同步电解法回收金值得进一步研究。

在对硫脲浸金液中回收金的研究中，离子交换树脂显示出独特的优点，如动力学性能好，吸附速度快，吸附容量高，且具有优良的分离作用等[208-212]。一些新型离子交换树脂对硫脲金的离子交换动力学特性的研究，也促进了回收金的离子交换技术的发展。胡小玲[213-216]等研究了 D001CC 强酸性阳离子交换树脂从硫脲浸金、银混合液中吸附分离硫脲金银的性能和机理。结果表明：在酸性介质中，该树脂对硫脲金、硫脲银配离子均有良好的吸附性能。对金银的吸附率分别为 88%和 97%。吸附容量金为 68.8mg·g^{-1}-resin，银为 99.1 mg·g^{-1}-resin。负载金银的树脂可分别用 NaCN- NaOH 溶液和 $Na_2S_2O_3$ 的 H_3BO_3-NaOH 缓冲溶液定量洗脱，达到了一定程度的金银分离，树脂经稀盐酸再生可重复利用，其吸附性能无明显变化[217]。

溶剂萃取法因其设备简单、操作灵活，对贵金属具有良好的选择性，在室温下就能对金进行萃取和反萃，逐渐得到了研究者的关注，并将其应用于从酸性硫脲浸金液中回收金。在回收硫脲浸取液中金的工艺研究中，石油亚砜具有价格低廉、清洁、来源丰富、可使用煤油作稀释剂和萃取率高等特点[218]。

用于回收金的置换法有铁置换沉积法、铝置换沉积法、锌置换沉积法和铅置换沉积法等[219-226]。置换沉积法因浸出和置换同时进行，不必经过固液分离，缩短了流程，简化了设备，节约了成本，并可提高金的回收率。硫脲—铁浆法提金工艺在广西龙水金矿曾获得成功应用[227]。铝粉和十二烷基硫酸钠构成的还原置换体系，可有效回收金，金置换率超过 99%。铝置换有一定的工业应用的可能性，但需要对铝粉的耗量、置换速度、沉淀物中金的含量等问题找到适宜的解决办法，否则是不经济的。

加氢还原法从硫脲浸取液中回收金，因其具有较好的选择性和对贵金属具有较强的还原沉积能力，并且在反萃取和洗涤过程中不破坏硫脲，使浸出液可很好地循环利用而得到应用。加氢还原法金的回收率很高，可达 97%，回收的金粉纯度较高，但其需要高温高压，从而使得设备投资过高。

从硫脲浸金液中回收金，采用离子交换负载容量欠高，寻求高效能树脂是一个重要的研究方向。活性炭不仅吸附金的硫脲配合物，还会吸附硫脲本身，吸附在炭上的金还可能会被载体炭还原，这都将给炭浆吸附和解吸工序带来新的问题。金属板置换能免去液固分离，并能减缓二硫甲脒进一步降解，但是不论金属板还是金属粉，都将增加金属和酸的消耗，引进外来杂质[228]。因此，浸金液的回收是完善硫脲法浸金的重要内容，有待更多、更深入的研究工作。

1.5 硫脲浸金过程基础理论研究进展

对硫脲这种配合剂而言，从分子水平上探讨硫脲与金的作用方式，从电化学角度研究硫脲溶液溶解金的反应机理，从动力学角度确定硫脲浸金的反应过程模型等等理论问题的研究，可为硫脲浸金工艺研究及工业应用提供理论上的依据。因此，从 1941 年硫脲法浸金开始研究以来，研究者们对此也开展过一定的理论研究[12,65,229-231]。

1.5.1 硫脲浸金过程热力学

金的原子序数为 79，位于化学元素周期表第六周期第一副族，属于铜族元素。金常见价态有 Au、Au^{+}和 Au^{3+}，Au^{2+}和 Au^{5+}很不稳定，仅见于某些配合物和富含有机质或氯化物的天然水中[232-233]。一价金及三价金在 25℃下还原为金的方程式及电极电势为：

$$Au^{+}+e=Au$$

$$\varphi_{Au^{+}/Au}=1.692+0.0591\lg a_{Au^{+}} \quad (1\text{-}11)$$

$$Au^{3+}+3e=Au$$

$$\varphi_{Au^{3+}/Au}=1.498+0.0197\lg a_{Au^{3+}} \quad (1\text{-}12)$$

上述(1-11)和(1-12)两个反应的标准还原电势数值很大，表明这两种离子在标准状态下是强氧化剂，在溶液中不稳定，很易被还原为金。

金的化学性质特别稳定，无配合剂存在时，一价金的化合物易分解而歧化为三价金离子和金属金：

$$3Au^{+}=Au^{3+}+2Au \qquad K=10^{13} \quad (1\text{-}13)$$

理论上，Au(I)和 Au(III)的外层电子层由于有 6s，6p 空轨道，因此，易同具有未共用电子的多种配位体形成配合物。根据路易士软硬酸碱理论，Au 属于软酸，故其倾向于与作为配体的软碱结合，因此，配位原子电负性越小的配体与金形成的配离子越稳定。三价金离子能与大多数无机和有机的配位体结合。与金浸出有关的金配离子及相应的累积稳定常数、标准还原电势如表 1-1 及表 1-2 所示[234]。

表 1-1 常见一价金配离子及累积稳定常数、标准还原电势

Table 1-1 common complexes of gold(I) and the cumulating stable constants, standard redox potentials

Molecular	Cumulating stable constant	Standard redox potential, V
$Au(CN)_2^-$	2×10^{38}	-0.64
$AuCl_2^-$	10^9	1.16
$AuBr_2^-$	10^{12}	0.96
AuI_2^-	4×10^{19}	0.57
$Au(SCN)_2^-$	1.3×10^{17}	0.67
$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	5×10^{28}	0.15
$Au[CS(NH_2)_2]_2^+$	9.1×10^{21}	0.38

假设溶液中 Au^+，$Au[CS(NH_2)_2]_2^+$离子的浓度为 10^{-4} mol·L^{-1}，由于浓度较低，故活度近似等于浓度。由金硫脲配合物的稳定常数可以计算出，金离子完全配合成金硫脲配离子所需硫脲的浓度为 $10^{-11.05}$ mol·L^{-1}，由此可见，金离子完全配合所需硫脲的浓度非常小。

表 1-2 常见三价金配离子及累积稳定常数、标准还原电势

Table 1-2 common complexes of gold(III) and the cumulating stable constants, standard redox potentials

Molecular	Cumulating stable constant	Standard redox potential, V
$Au(CN)_4^-$	Approx. 10^{56}	-
$AuCl_4^-$	10^{26}	1.00
$AuBr_4^-$	10^{32}	0.87
AuI_4^-	5×10^{47}	0.57
$Au(SCN)_4^-$	10^{42}	0.64

尽管开展硫脲溶金的研究较早，但是较为完整的热力学状态图(电势-pH 图)还不多，主要有国内黄礼煌[111]、储建华[234]及国外的 Gasper[65]等所绘制。

在水溶液中 Au，AuO_2 及 $Au(OH)_3$ 之间存在下列平衡：

$$AuO_2+H_2O+H^++e=Au(OH)_3$$

$$\varphi_{AuO_2/Au(OH)_3}=2.630-0.0591pH \quad (1\text{-}14)$$

$$Au(OH)_3+3H^++3e=Au+3H_2O$$

$$\varphi_{Au(OH)_3/Au}=1.457-0.0591pH \quad (1\text{-}15)$$

由(1-14)和(1-15)式可知，AuO_2 及 $Au(OH)_3$ 具有较高的还原电势，属于较强的氧化剂，但其氧化能力的大小还取决于溶液的 pH 值。

Au^{3+} 与 $Au(OH)_3$ 存在如下的平衡：

$$Au^{3+}+3H_2O=Au(OH)_3+3H^+$$

$$pH=-\frac{1}{3}\lg a_{Au^{3+}}-0.693 \quad (1\text{-}16)$$

根据上述各式绘制出的 25℃下 $Au\text{-}H_2O$ 系的电势-pH 图，如图 1-2 所示。图中两条虚线分别为由水中析出氧和析出氢的稳定上限和稳定下线，分别对应着如下的方程：

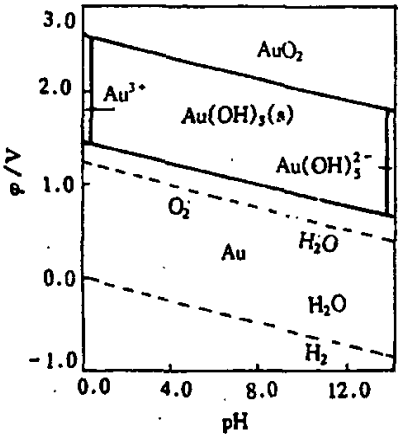
$$O_2+4H^++4e=2H_2O$$

$$\varphi=1.229-0.0591pH+0.0148\lg p_{O_2} \quad (1\text{-}17)$$

$$2H_2O+2e=2OH^-+H_2$$

$$\varphi = -0.0591pH - 0.02951\lg p_{H_2} \tag{1-18}$$

图 1-2 中的四条直线均在水稳定上限的上方，这表明 Au^+，Au^{3+}，AuO_2 及 $Au(OH)_3$ 在水溶液中都是不稳定的。它们能使水分解放出氧，而本身还原为金属金。因此，要实现水溶液中金的浸出，要同时有氧化剂和配合剂存在，氧化剂将金氧化为金离子后，溶液中的配合剂与金离子立即形成稳定的配合物，溶液中游离金离子的浓度及还原电位显著降低，金便会不断地被溶解浸出，属于电化学腐蚀过程。



[Au]=10^{-3}mol·L^{-1}，$p_{O_2} = p_{H_2} = 101325Pa$

图 1-2 Au-H_2O 系在 25℃时的电势-pH 图

Fig.1-2 φ-pH diagram of Au-H_2O system at 25℃

在氧化剂存在的条件下，金与硫脲作用后以 $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$的形式溶解于硫脲溶液中，其阳极反应为：

$$Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + e = Au + 2SC(NH_2)_2$$

$$\varphi = 0.38 + 0.0591\lg a_{Au[SC(NH_2)_2]_2^+} - 0.1182\lg a_{SC(NH_2)_2} \tag{1-19}$$

由式(1-19)可知，在硫脲溶液中金被氧化的电势与硫脲的浓度有关，硫脲浓度越高，越易被氧化。

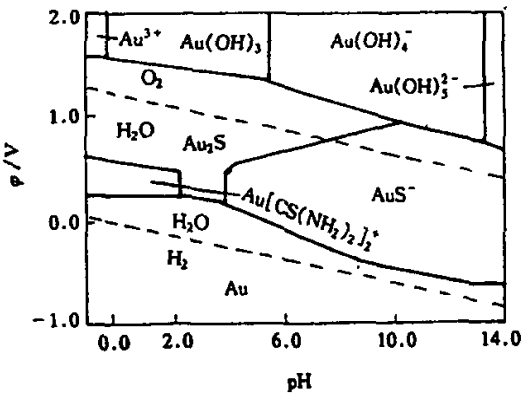
硫脲浸金体系可能发生的电化学反应及吉布斯自由能如表 1-3 所示。

表 1-3 硫脲浸金体系的电化学反应及吉布斯自由能

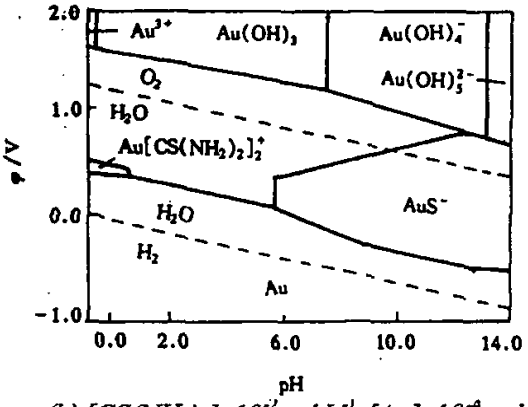
Table 1-3 Electrochemical reactions and the Gibbs free energy of gold leaching in thiourea system

Reactions	ΔG°, $kJ\cdot mol^{-1}$
$Au+HS^{-}=AuS^{-}+H^{+}+e$	34.016
$Au+S^{2-}=AuS^{-}+e$	-39.874
$Au(OH)_4^{-}+H_2O=Au(OH)_5^{2-}+H^{+}$	76.149
$Au(OH)_4^{-}+H^{+}=Au(OH)_3+H_2O$	-65.982
$4Au(OH)_4^{-}+C_2S_2N_4H_6+14H^{+}=2Au_2S+4NH_3+2CO_2+12H_2O-10e$	-441.872
$2Au(OH)_4^{-}+C_2S_2N_4H_6+6H^{+}=2AuS^{-}+4NH_3+2CO_2+4H_2O-6e$	-406.099
$2Au(OH)_5^{2-}+C_2S_2N_4H_6+8H^{+}=2AuS^{-}+4NH_3+2CO_2+6H_2O-6e$	-482.248
$Au^{3+}+3H_2O=Au(OH)_3+3H^{+}$	-38.786
$4Au^{3+}+C_2S_2N_4H_8^{2+}+4H_2O=2Au_2S+4NH_3+2CO_2+4H^{+}-10e$	-402.626
$4Au(OH)_3+C_2S_2N_4H_8^{2+}+8H^{+}=2Au_2S+4NH_3+2CO_2+8H_2O-10e$	-363.841
$2Au_2S+4NH_3+2CO_2+3C_2S_2N_4H_8^{2+}+4H^{+}=4Au[CS(NH_2)_2]_2^{+}+4H_2O-6e$	-74.768
$Au+2CS(NH_2)_2=Au[CS(NH_2)_2]_2^{+}+e$	37.112
$2Au+CS(NH_2)_2+2H_2O=Au_2S+2NH_3+CO_2+2H^{+}+2e$	51.087
$Au+CS(NH_2)_2+2H_2O=AuS^{-}+2NH_3+CO_2+2H^{+}+e$	119.202
$2Au[CS(NH_2)_2]_2^{+}+2H_2O=Au_2S+3CS(NH_2)_2+2NH_3+CO_2+2H^{+}$	13.976
$Au_2S+CS(NH_2)_2+2H_2O=2AuS^{-}+2NH_3+CO_2+2H^{+}$	68.074
$2Au_2S+C_2S_2N_4H_6+4H_2O=4AuS+4NH_3+2CO_2+2H^{+}-2e$	35.773

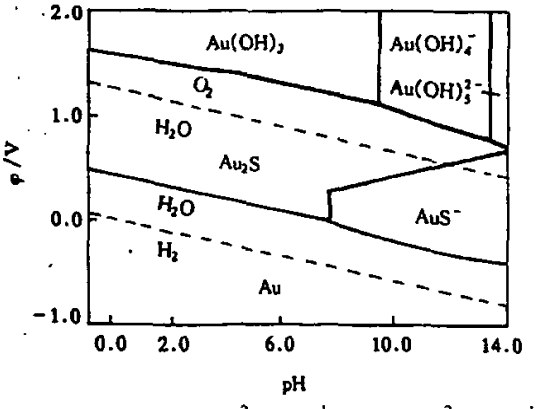
根据表 1-3 所列方程，绘制出 25℃下 $Au-CS(NH_2)_2-H_2O$ 系在不同硫脲浓度和不同金离子浓度下的电势-pH 图如图 1-3(a)至图 1-3(f)所示。由图可以看出，在硫脲浓度为 $10^{-2}mol\cdot L^{-1}$ 不变时，随金离子浓度的增大，$Au[CS(NH_2)_2]_2^{+}$的稳定区缩小，而 Au_2S 的稳定区不断扩大，在金离子浓度为 $10^{-2}mol\cdot L^{-1}$ 时，$Au[CS(NH_2)_2]_2^{+}$的稳定区不再存在。AuS^{-}的稳定区也随金离子浓度的增大而缩小。当金离子浓度不变时，随硫脲浓度增大，$Au[CS(NH_2)_2]_2^{+}$的稳定区扩大。而随 pH 值增大，$Au[CS(NH_2)_2]_2^{+}$的稳定区缩小。



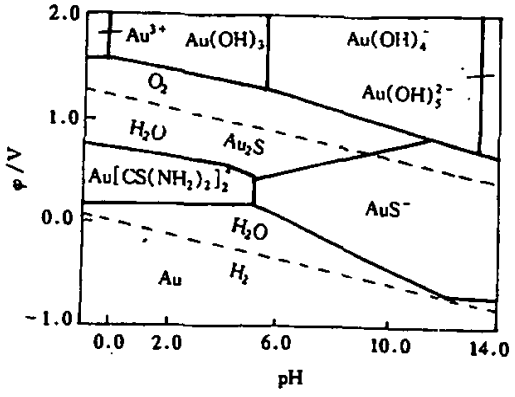
(a) $[CS(NH_2)_2]=10^{-2}mol\cdot L^{-1}$, $[Au]=10^{-6}mol\cdot L^{-1}$



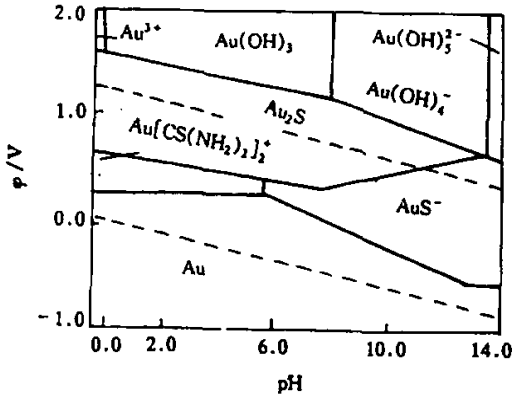
(b) $[CS(NH_2)_2]=10^{-2}mol\cdot L^{-1}$, $[Au]=10^{-4}mol\cdot L^{-1}$



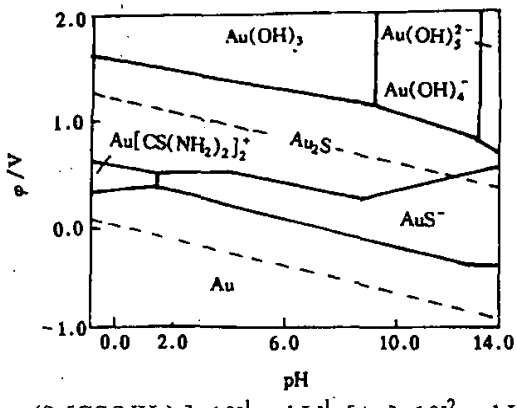
(c) $[CS(NH_2)_2]=10^{-2}mol\cdot L^{-1}$, $[Au]=10^{-2}mol\cdot L^{-1}$



(d) $[CS(NH_2)_2]=10^{-1}mol\cdot L^{-1}$, $[Au]=10^{-6}mol\cdot L^{-1}$



(e) $[CS(NH_2)_2]=10^{-1}mol\cdot L^{-1}$, $[Au]=10^{-4}mol\cdot L^{-1}$



(f) $[CS(NH_2)_2]=10^{-1}mol\cdot L^{-1}$, $[Au]=10^{-2}mol\cdot L^{-1}$

图 1-3 $Au\text{-}CS(NH_2)_2\text{-}H_2O$ 系电势-pH 图

Fig.1-3 φ-pH diagram of $Au\text{-}CS(NH_2)_2\text{-}H_2O$ system

综上所述，浸采用硫脲法浸出金时，必须控制适当的溶液电势和足够的硫脲浓度以及合理的酸度，在保证高浸出率和较快的浸出速度的同时，应尽可能使硫脲消耗最低。

1.5.2 硫脲浸金过程动力学

章健民[235]等研究了酸性溶液中硫脲浓度、溶液酸度、氧化剂过氧化氢的浓度对硫脲溶金影响的动力学规律，得出：金在酸性硫脲溶液中溶解速度的二次对数(loglogQ)与硫脲浓度的对数 $\log[CS(NH_2)_2]$成斜率为正的直线关系；盐酸浓度在 $0.3mol\cdot L^{-1}$ 以内，金溶解速度的二次对数(loglogQ)与溶液的 pH 值成反比，酸过高与硫脲的相互作用更明显[236]；当过氧化氢浓度低于 $0.05mol\cdot L^{-1}$ 时，金溶解速度的二次对数(loglogQ)与过氧化氢浓度的对数 $\log[H_2O_2]$成正比，浓度高于 $0.05mol\cdot L^{-1}$ 时，金溶解速度反而有所下降，这是由于过高浓度的强氧化剂过氧化氢使硫脲大量分解所致[237]。黄礼煌[111]通过分析阳极区硫脲向金表面的扩散速度及阴极区溶解氧向金表面的扩散速度，得出金溶解的动力学方程式，同时指出溶金时应保证一定的矿浆细度和搅拌强度，以增加接触面积、减少扩散层厚度；要使金以最大的速度溶解，溶液中硫脲的浓度与溶解氧的浓度应保持一定的比值，在室温下，此比值为 10-20。对酸溶物和还原性组分含量较高的含金原料，宜采用氧化焙烧或物理选矿等方法进行预处理。

Gabra[238]研究了酸性硫脲浸取黄铁矿型金矿的动力学过程，测定了 Fe^{3+}、Au、H_2SO_4 浓度及温度的影响，以及不同氧化剂存在下金的浸取率，认为浸取反应对$[Fe^{3+}]$及$[H^+]$为零级；对$[CS(NH_2)_2]$为一级，活化能为 $2.039kCal\cdot mol^{-1}$，当硫脲浓度较高及 Fe^{3+}浓度较低时，金片溶解速度与$[CS(NH_2)_2]$及$[Fe^{3+}]$均有关，并为化学反应及扩散混合控制。夏光祥[239]等对硫脲 IIL 法进行了基础性的研究，探讨了反应机理、提金的控制步骤、影响金浸取速度的因素、可溶性杂质的行为及降低硫脲消耗某些措施等，结果表明：酸性硫脲铁在矿浆浸出(IIL)法的作用原理在于铁置换金的同时，能减少硫脲的分解破坏损失，并能抑制矿石及其中所含炭质对金的吸附。浸金速度控制步骤为硫脲的扩散。为获得一定的金浸出率，所需浸出时间与硫脲浓度成反比，与浸取液固比无关。IIL 法提金过程是个多相的多电极的化学及电化学反应系统，在过程中还有新相的生成与消失。浸取时矿浆中的钢棒的作用有置换溶液中的金、银、铜等离子；还原二硫甲脒为硫脲；与氢离子作用生成氢；通过生成氢与表面上的硫生成硫化氢。

斯柯别耶夫[240]等研究了在酸性硫脲溶液中金溶解动力学，指出在硫脲浓度高的情况下，金的溶解速度实际上与硫脲浓度无关。由于金属配合物的形成，

硫脲和二硫甲脒浓度的降低实际上不影响其溶解的动力学，这是因为配合物和氧化剂的浓度要比金属浓度高好几个数量级。Li J.[241]等以二硫甲脒为氧化剂、运用旋转圆盘技术研究了金在酸性硫脲溶液中溶解的反应动力学，金的溶解速度受表面反应控制，且二硫甲脒的反应级数为 0.5，硫脲的反应级数为 1。

Fang Zhaoheng[242]研究了酸性硫脲溶液中从含有铜及其它有价金属的硫化金矿中浸出金银的动力学。基于收缩核模型，考察了不同工艺参数，如氧化剂，试剂浓度、反应温度，对金浸出率的影响。结果表明金银的初始溶解速度主要取决于硫脲浓度和溶液酸度，在一定程度上取决于加入溶液中的氧化剂。速率控制步骤为反应试剂在多孔固体层中的扩散。

以上研究者们对硫脲浸出金的动力学研究大多为动力学条件研究，至于硫脲浸出金矿的适应性及浸矿时的动力学模型尚需进一步研究。

1.5.3 硫脲浸金过程电化学

Groenewald[243-245]在 0.075-2.25g/L 硫脲及 2-200ppm Au^{+}条件下对金行为的电化学研究表明：当阳极过电势为 0.25V 时，金的溶解速度取决于硫脲到金表面的扩散速度。电势高，则大量电流消耗于硫脲氧化，生成二硫甲脒，甚至元素硫，并生成 Au_2S 黑色膜，阻碍金的溶解。

采用电氧化硫脲制备二硫甲脒的过程中发现铂网工作电极电势在 0.3V vs SCE 时，硫脲即开始缓慢氧化，生成二硫甲脒[246-247]。

朱屯[248]讨论了硫脲法提金中硫脲-二硫甲脒的电极电势、Fe(III)-硫脲体系的电势，以及金在硫脲溶液中的阳极溶解曲线及溶解速度。硫脲-二硫甲脒的电极电势与 pH 值无关，在电势-pH 图上为一斜率为零的直线。由于在一定条件下，Fe^{3+}与硫脲之间的氧化还原反应速度很慢，当反应未完成之前，两者均处于非平衡状态，所测得的电势不能用于计算体系中各电对的反应物之浓度。硫脲浓度和氧化电势是金溶解速度的决定因素。非平衡体系具有较高的游离硫脲浓度和氧化电势，因此，在此体系中金的溶解速度比已达到平衡的体系为快。如果浸取金矿的体系也处于非平衡状态，则不但浸取速度快，而且硫脲消耗少。随着过电势的增加，金的溶解速度也增加。当阳极电势未超过 0.3V 时，阳极电流效率为 100%，金的表面保持光亮，电极反应可逆。超过 0.4V，则金溶解的电流效率及金溶解速度下降，一部分电流是硫脲氧化的结果。生成的硫化金或析出的元素硫覆盖于金表面之上，金进入钝化区，表面出现暗色。

胡岳华[249]等采用循环伏安曲线和恒电流阶跃法研究了亚硫脲在硫脲浸金中的作用。研究结果表明酸性硫脲浸金过程中，亚硫酸存在下硫脲的稳定性增

大，溶液中硫脲的有效浓度增大，金溶解活化能降低，溶金速度明显加快。亚硫脲具有电化学还原催化硫脲浸金的作用。郭观发[107]等运用腐蚀电化学方法研究了金在酸性硫脲溶液中溶解的电化学动力学，计算得到有无二氧化硫时金溶解的活化能分别为 42.15KJ·mol^{-1} 和 29.95KJ·mol^{-1}，无二氧化硫时，金溶解过程为混合控制，受温度的影响较显著，有二氧化硫时，过程为扩散控制，金溶解受温度的影响较小，二氧化硫存在时金溶解过程的控制步骤发生了变化；二氧化硫的反应级数为 1，此电化学动力学结果进一步证实了作者所提出的二氧化硫在酸性硫脲浸金过程中的电化学还原—催化作用机理。

对于碱性硫脲溶液浸出金的电化学行为及金阳极溶解的电化学反应机理尚待进一步研究。

1.6 本课题的研究思路及内容

氰化法浸金使用已有一百多年，虽然氰化物剧毒，但至今使用仍很普遍，其统治地位近期内仍将继续。之所以这样，一方面在于其本身的不断发展，更主要的在于它是一种有效、简便、经济和成熟的经典方法。但由于某些矿物对试剂消耗过大或浸出效果差，特别是日趋严格的环境保护的要求，使氰化法的普遍使用现状并掩盖不住其它新兴的清洁浸金方法的发展，特别是像碱性硫脲法这样具有潜在浸金效果的代氰方法。

自从 1941 年次报道硫脲法提金以来，世界各国对硫脲提金的理论及工艺开展了广泛的研究，但仅局限于酸性介质。在酸性溶液中，杂质的存在造成硫脲的过多消耗，降低了硫脲的溶金效率，增加了生产成本；而且酸性溶液引起设备腐蚀严重、溶液的再生和净化工序复杂等一系列问题，这都是传统酸性硫脲法没能得到广泛工业应用的重要原因。为克服酸性硫脲提金过程存在的缺点，人们企图采用碱性硫脲溶液选择性提金；然而，硫脲在碱性介质中更不稳定，易分解为硫化物和氨基氰，因此解决碱性介质中硫脲的稳定性便成了碱性硫脲法浸金得以工业应用的首要问题。

碱性硫脲清洁浸金尚处于发展之中，对具有高效选择性碱性硫脲浸金体系还有很多基础理论及科学问题有待深入研究，一些关键问题的解决必将大幅度提高碱性硫脲的浸金率，使其早日实现工业应用，促进黄金工业的持续协调发展。

基于以上对前人文献工作的综合分析与评述，本研究拟对碱性硫脲法清洁浸金的基础理论开展以下几个方面的研究：

1) 基于有机化学中的“定量构效关系”，依据分子力学理论，采用

HYPERCHEM 6.0 化学计算软件，结合红外光谱等现代测试技术，研究硫脲分子的结构稳定性，建立已发现稳定剂亚硫酸钠的结构与碱性硫脲稳定性之间的“构效关系”，旨在为寻找、筛选或设计真正高效廉价的碱性硫脲稳定剂提供重要的理论依据。

2) 在“构效关系”理论的指导下，分析与 Na_2SO_3 结构类似的物质作为稳定剂的微观结构，借助电化学测试技术，优选比 Na_2SO_3 更高效的稳定剂，考查稳定剂对碱性介质中硫脲稳定性(分解率)的影响，系统研究稳定剂对碱性硫脲浸金的促进作用，以及高效稳定剂的适宜浓度及反应级数，以期为碱性硫脲成功应用于金矿物的浸取提供参考与指导。

3) 在对金及其常见伴生元素银、铜、镍和铁在不同配合剂体系中的热力学分析的基础上，采用循环伏安法和稳态极化法，研究金、银、铜、镍和铁在不同配合剂体系中的电化学行为；基于配位理论，从硫脲分子的微观结构出发，对碱性硫脲体系选择性浸金进行理论剖析，这将会突显本研究碱性硫脲体系的稳定性、高效性及浸金的选择性等优势。

4) 由于实际矿物的组成相当复杂，其浸出情况与精矿或焙砂本身的理化性质，如物相结构、化学组成、金的赋存状态等密切相关。因此，采用 XRD 技术分析各种金矿物浸出前后物相的变化，跟踪矿物浸出过程中体系 pH 值的变化，拟对不同矿物在碱性硫脲体系中的浸出行为进行研究，得出碱性硫脲体系对不同类型金矿浸出的适应性。借助现代测试技术，如扫描电镜 SEM，粒度分布等，考查各种金矿浸出前后的表面形貌、粒度分布、比表面积的变化，分析高稳定性碱性硫脲浸取金矿的动力学模型。同时，为了强化浸出过程，有效地提高金浸出率，拟将超声波引入到浸出过程中，探讨其强化作用效果，旨在为高稳定性碱性硫脲高效清洁浸金的工业应用提供理论依据。

5) 拟采用各种电化学测试技术，如循环伏安法、稳态极化法、Tafel 法、计时电势法等，系统研究碱性介质中硫脲的氧化分解电势、硫脲分解与浓度的关系；金在碱性硫脲溶液中阳极溶解的电化学行为及电化学动力学，各种条件(如硫脲浓度、溶液 pH 值、温度等)对金溶解的影响，旨在从电化学角度深入研究碱性硫脲浸金的本质。

6) 为了查清金在碱性硫脲溶液中阳极溶解机理及动力学，拟采用循环伏安法、恒电流法、交流阻抗法等电化学方法分步详细研究金在碱性硫脲溶

液中的阳极溶解过程，确定金的阳极溶解反应历程。用稳态极化曲线法及 Tafel 曲线法测定电极反应的动力学参数，如表观活化能、反应级数等，并从理论上推导电极反应速度的动力学方程，从中求得各动力学参数，以此进一步验证电极反应机理的正确性。

第二章　亚硫酸钠对碱性硫脲起稳定作用的构效关系研究

2.1 引言

自从 20 世纪 70 年代中期，Hansch 和 Free-Wilson 等[250]借助计算机技术建立的药物设计中结构-活性关系表达式，开创有机化合物结构和活性定量关系(定量构效关系，Quantitative Structure-Activity Relationship, QSAR)研究的先河以来，研究和分析物质分子的基本结构特征与其从实验室中表现出的一些性质及活性的关系，即所谓构效关系，已成为现代化学基础研究的重要内容，并得到了越来越多的化学、生物学、药学、环境科学研究者的重视。可以预计，对分子结构与性质或活性关系的充分阐释，将大大加速实现化学从经验科学向理论科学的过渡。

定量构效关系研究中的分子结构参数已经达 200 多个，一般可分为三类：间接结构参数(如理化参数)、分子几何结构方面的特征参数(如分子拓扑指数)和电子构型方面的特征参数(如某些量子化学方面的参数)。而其中，分子的电子构型包括原子的种类、价键的类型、偶极距、轨道构型、电子云密度、氢键、官能团及其它量子化学参数等。量子化学参数能够描述分子微观的电子构型和空间形态方面的性质，包括形状、价键特征、电子活性、分子的各个层次级别的结构等。电子云密度是原子之间静电力的源泉，其决定物质的性质和反应活性，用于表示分子之间的弱作用力。电子在分子轨道上的能量分布能够指示其反应活性。分子最高占据轨道 HOMO 能量水平表示分子进一步放出电子的容易程度，而分子最低空轨道 LUMO 能量水平表示一个分子进一步接受电子的能力。两者都能够比较准确地描述分子局部之间的相互作用和分子的反应活性。两者的差值可以表示分子的稳定性，差值越大，分子越稳定。立体结构或空间效应是影响分子之间按电子效应进行反应的主要因素。空间效应是指分子立体结构导致对反应中心的屏蔽或位阻效应。总之，量子化学参数具有明确的物理意义，以及比较客观、准确和形象等优点，能够从分子水平上详细地解析整个作用的过程，全面准确地分析受体的电子结构。

为克服酸性硫脲提金过程存在的缺点，人们企图采用碱性硫脲溶液选择性提金，但是碱性硫脲与酸性硫脲溶液相比，稳定性不好[251-252]。若要实现碱性硫脲溶液中溶解金，则首先必须解决碱性介质中硫脲的稳定性问题。对此，我们课题组首先开展了研究，发现亚硫酸钠（称之为稳定剂）在一定程度上能抑制

碱性硫脲的不可逆分解，实现碱性硫脲溶液从废料中电化学选择性溶金[253]。但是，发现的物质对碱性硫脲的稳定效果有限，金在溶解过程仍易遭受硫脲分解产物的钝化；而且以前的研究仅仅依赖于实验摸索，弄不清亚硫酸钠促进碱性硫脲稳定的根本原因，缺乏一套正确的理论方法，很难找到一种真正高效廉价的稳定剂；这些均导致碱性硫脲法仍然难以成功应用于金矿物的浸取。

因此，本章从分子结构出发详细分析硫脲分子的稳定性，基于有机化学中的“定量构效关系”，根据分子力学的基本理论，拟采用 HYCHEM 技术化学软件，结合红外光谱等现代测试技术，通过对比硫脲分子在相关介质中的最高占据分子轨道 HOMO，从分子力场[254-256]的角度详细阐明硫脲分子稳定与否的实质，旨在建立发现稳定剂亚硫酸钠和硫脲的结构与碱性硫脲稳定性之间的“构效关系(Structure-Activity Relationship)”，为寻找、筛选或设计真正高效廉价的碱性硫脲稳定剂提供重要的理论依据。

2.2 硫脲分子的结构

依据分子力学理论，采用 HYPERCHEM 6.0 化学计算软件对硫脲分子进行初步构型优化，寻找各模型的优势构象，得到能量较低的构型，用 PM3 方法优化，最后得到在 PM3 级别上能量最低的构型。硫脲分子的最优构型如图 2-1 所示。水溶液中硫脲分子形成异构体，硫脲分子中的碳氮单键转化为碳氮双键，这便是硫脲易转化为二硫甲醚的原因。

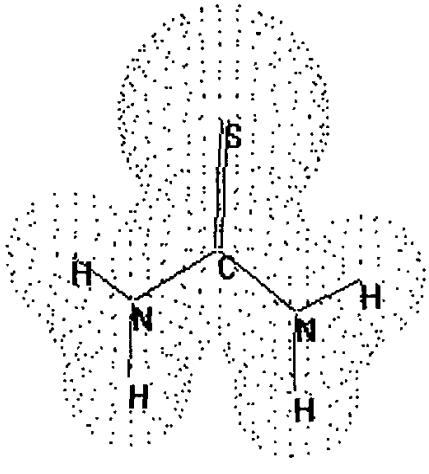


图 2-1 单一硫脲分子 PM3 最优构型

Fig.2-1 The optimum structure of PM3 of thiourea molecular

水溶液中硫脲分子的异构现象可由红外光谱的实验结果得到证明。图 2-2 为水为背景 NICOLET470 红外光谱仪上所测定的硫脲分子异构图谱。图中峰 1 的位置即是碳氮双键，明显表明硫脲异构体的存在，硫脲分子中碳氮单键可以转化为碳氮双键。

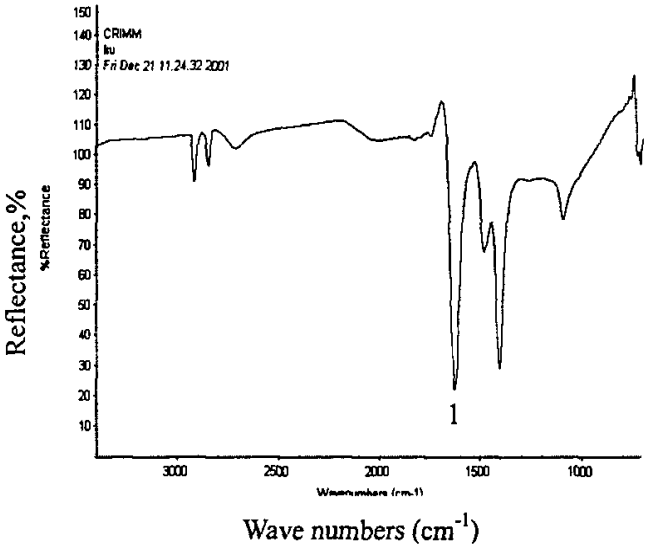


图 2-2 水溶液中硫脲异构体红外光谱图

Fig.2-2 Infrared spectrum of thiourea molecular isomer in solution

酸性、碱性及含有亚硫酸钠的碱性介质中，硫脲分子最优构型如图 2-3 至图 2-5 所示。

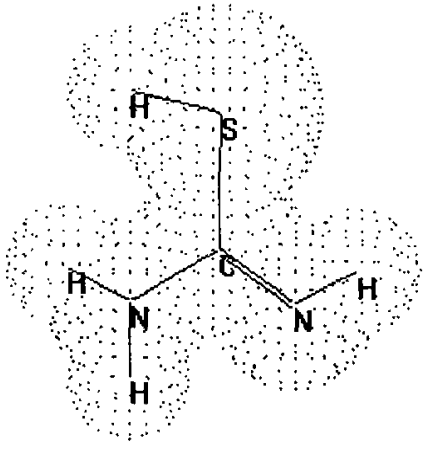


图 2-3 酸性介质中硫脲分子异构体 PM3 最优构型

Fig.2-3 The optimum structures of PM3 of thiourea molecular isomer in acidic media

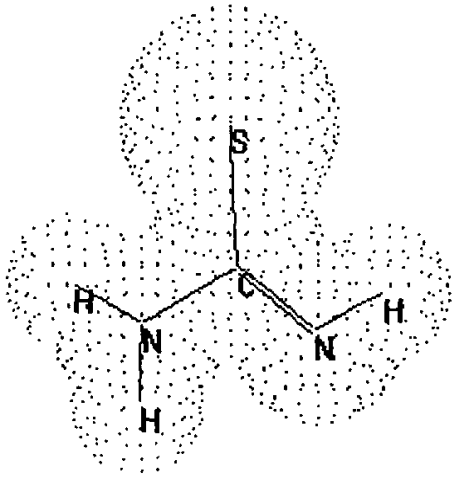


图 2-4 碱性介质中硫脲分子异构体 PM3 最优构型

Fig.2-4 The optimum structures of PM3 of thiourea molecular isomer in alkaline media

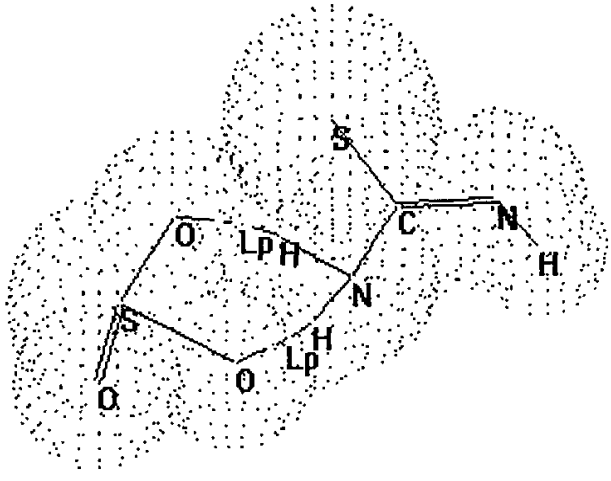


图 2-5 碱性亚硫酸钠介质中硫脲分子 PM3 最优构型

Fig. 2-5 The optimum structures of PM3 of thiourea molecular in alkaline media containing Na_2SO_3

在酸性溶液中，硫脲分子中的硫原子与氢结合形成共价键；而在碱性介质中，该共价键则不能形成；在含有亚硫酸钠的碱性溶液中，亚硫酸根分子中的

氧提供孤对电子与硫脲分子中的氢形成氢键，构成如图 2-5 所示的环状结构模型，从而使碱性介质中硫脲分子的稳定性得到加强。

2.3 硫脲分子的化学稳定性

硫脲，又名硫化尿素，分子式为 $SC(NH_2)_2$，分子量为 76.12，为白色有光泽的菱形六面晶体，密度为 1.405g·cm^{-3}，熔点为 180-182℃，温度更高时分解，易溶于水，20℃时在水中的溶解度为 9-10%，其水溶液呈中性。硫脲在水溶液中的热力学稳定性理论上可由其电势-pH 图说明。赵林治[257]等通过实验测定了在室温和加热条件下稳定性与溶液 pH 值的相对关系，并根据硫脲分解产物和硫脲分子结构讨论了硫脲的分解机理。硫脲在溶液中分解最终都生成 H_2S 和 NH_3。

硫脲在碱性溶液中的分解率随 pH 值的增加而增加，在加热条件下，当 pH>12 时，碱分解率急剧增加，室温条件下无氧化剂存在时硫脲的碱分解不严重。其分解过程可表示为：

$$S^{-}-\underset{\underset{{}^{+}NH_2}{\|}}{C}-NH_2+2OH^{-}\rightleftharpoons[S^{-}-\underset{\underset{{}^{-}HO\cdots H-{}^{+}N-H\cdots OH^{-}}{\|}}{C}-NH_2]\rightleftharpoons S^{2-}+NH_2CN+2H_2O \tag{2-1}$$

$$NH_2-C\equiv N+2H_2O\rightarrow 2NH_3+CO_2 \tag{2-2}$$

硫脲的酸分解随 pH 值的降低而增加，亦随温度升高而加快，但比碱分解弱，在 pH<2 时才比较明显。其分解过程可用下式表示：

$$S^{-}-\underset{\underset{{}^{+}NH_2}{\|}}{C}-NH_2+2H^{+}\rightleftharpoons[H^{+}\cdots S^{-}-\underset{\underset{H^{+}\ {}^{+}NH_2}{\vdots\ \|}}{C}-NH_2\rightleftharpoons H_2S+NH_2CN \tag{2-3}$$

$$NH_2-C\equiv N+2H_2O\rightarrow 2NH_3+CO_2 \tag{2-4}$$

硫脲在中性溶液中是稳定的，甚至在加热时也如此。但长时间加热时有 H_2S 和 NH_3 生成。这一点可用硫脲的水解反应来说明：

$$S=\underset{\underset{H_2N}{|}}{C}-NH_2+2H_2O=H_2S+2NH_3+CO_2 \tag{2-5}$$

硫脲在酸性溶液中具有还原性，可被氧化而生成多种产物。在室温下的酸

性溶液中，可比较容易地氧化为二硫甲脒$(SCN_2H_3)_2$，此外，还可生成其他氧化态较高的含硫产物(如元素硫和硫酸根等)，但反应速度较慢，硫脲的氧化反应可用下式表示：

$$2SC(NH_2)_2=(SCN_2H_3)_2+2H^++2e \tag{2-6}$$

$$CNNH_2+S+2H^++2e=SC(NH_2)_2 \tag{2-7}$$

$(SCN_2H_3)_2$/ $SC(NH_2)_2$ 电对的标准电势为 0.42V，故其能斯特方程式为：

$$\varphi_{(SCN_2H_3)_2/SC(NH_2)_2}=0.42+0.0295\lg a_{(SCN_2H_3)_2}-0.0591pH-0.0591\lg a_{SC(NH_2)_2}$$

由上式可知，当溶液中硫脲浓度一定时，随介质 pH 值的降低，$(SCN_2H_3)_2$/ $SC(NH_2)_2$ 电对的电极电势升高，硫脲的稳定性增加，不易被氧化；而当介质的 pH 值一定时，硫脲浓度越高，$(SCN_2H_3)_2$/ $SC(NH_2)_2$ 电对的电极电势越低，越易被氧化，稳定性降低。因此，采用硫脲溶金时，宜采用酸性溶液。

硫脲在碱性溶液中不稳定，易分解为硫化物和氨基氰，其反应式为：

$$SC(NH_2)_2+2NaOH=Na_2S+CNNH_2+2H_2O \tag{2-8}$$

分解生成的氨基氰可转变为尿素：

$$CNNH_2+H_2O=CO(NH_2)_2 \tag{2-9}$$

因此，在碱性介质中，硫脲可与溶液中的许多金属阳离子(如 Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{2+}等)生成硫化物沉淀[258]。因此，只要解决了硫脲在碱性介质中的稳定性问题，即可实现碱性硫脲溶液的浸金。

硫脲在酸性或碱性溶液中，加热时均会发生水解，其反应可用下式表示：

$$SC(NH_2)_2+2H_2O\xrightarrow{加热}CO_2+2NH_3+H_2S \tag{2-10}$$

因此，用硫脲浸金时，不宜采用高温。采用酸性溶液时，应分槽先将硫酸加入矿浆中，后加硫脲，以避免矿浆局部温度过高而使硫脲分解。

2.4 硫脲的分解反应

硫脲分子中由于硫原子的成键特点，硫羰基具有较大的反应活性，该体系的各种复杂动力学现象说明在硫脲的氧化过程中存在各种竞争反应，由于硫脲

氧化涉及的中间体较多，如 $HOSC(NH)NH_2$、$HO_3SC(NH)NH_2$、$NH_2(NH)CS\text{-}S\text{-}C(NH)NH_2$、$HO_2SC(NH)\cdot NH_2$ 等，使得其氧化还原反应的计量方程及反应机理非常复杂[259]。

金在硫脲酸性溶液中的氧化和溶解所使用的氧化剂也能使硫脲本身分解。硫脲分解一系列的连续步骤形成不同的氧化物。硫脲首先被氧化为二硫甲脒，此反应可逆，二硫甲脒被认为是金溶解的活性氧化剂。其它的氧化反应则不可逆，这就增加了硫脲的消耗。硫脲分解的最终产物取决于所使用氧化剂的氧化还原电势、溶解的分解电势及溶液的组成。硫脲的可能分解反应及产物如表 2-1 所示。

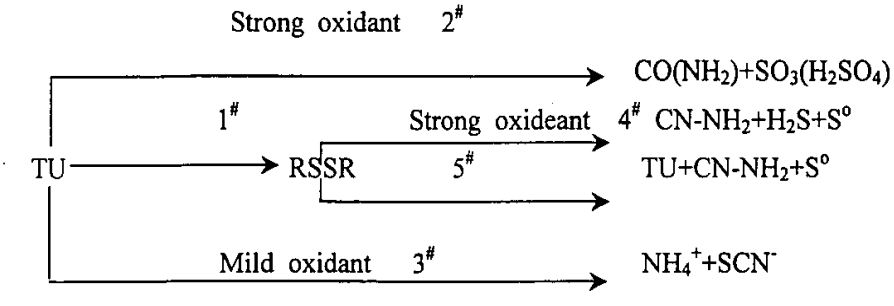
表 2-1 硫脲的可能分解反应

Table 2-1 Possible degradation reactions of thiourea

No.	Reactions
$1^{\#}$	$2CS(NH_2)_2=NH_2(NH)CS\text{-}SC(NH)NH_2+2H^++2e$
$2^{\#}$	$CS(NH_2)_2+4O=CO(NH_2)+SO_3$
	or $2CS(NH_2)_2+4O+4H_2O=CO(NH_2)+H_2SO_4$
$3^{\#}$	$CS(NH_2)_2=NH_4^++SCN^-$
$4^{\#}$	$NH_2(NH)CS\text{-}SC(NH)NH_2=2CN\text{-}NH_2+H_2S+S^o$
$5^{\#}$	$NH_2(NH)CS\text{-}SC(NH)NH_2=CS(NH_2)_2+CN\text{-}NH_2+S^o$
$6^{\#}$	$CS(NH_2)_2+2H_2O_2=H_2N\text{-}CSO_2\text{-}NH_2+2H_2O$

若体系中氧化剂的氧化性过强，如高锰酸钾，重铬酸钾等，硫脲会被氧化为尿素和硫酸盐；若氧化剂的氧化性适中或较弱时，硫脲则被氧化为二硫甲脒；但若氧化剂浓度不够高时，将会生成元素硫，氰氨和硫化氢。因此硫脲的分解主要有以下两种模式：

A：酸性溶液中



B：碱性溶液中

$$TU \xrightarrow{1^{\#}} RSSR \xrightarrow{4^{\#}} CN\text{-}NH_2+H_2S+S^{o} \xrightarrow{2^{\#}} CO(NH_2)+H_2SO_4$$

$$TU \xrightarrow{6^{\#}} RSOOH$$

其中：TU：硫脲，Thiourea, $CS(NH_2)_2$

RSSR：二硫甲脒，Formanidine disulfide, $NH_2(NH)CS\text{-}SC(NH)NH_2$

RSOOH：硫脲的二氧化物，Thiourea dioxide, $H_2N\text{-}CSO_2\text{-}NH_2$

数字表示表 2-1 中的反应序号。

碱性溶液中，有 H_2S、 HS^-、S^{2-}存在时，能抑制硫脲的分解，即硫脲的分解具有可逆性。

2.5　硫脲分子的结构稳定性

单一硫脲分子的分子轨道见图 2-6，通过 PM3 方法计算得到的硫脲的最高占据分子轨道（HOMO）的能量为-8.618071 eV，最低空的分子轨道（LUMO）能量为-0.270706 eV。从轨道分布上看，硫脲分子中轨道主要分布在硫原子上，因此，硫脲中的硫是硫脲分子中最活跃的组成部分，硫脲的分解与硫原子的行为有关。

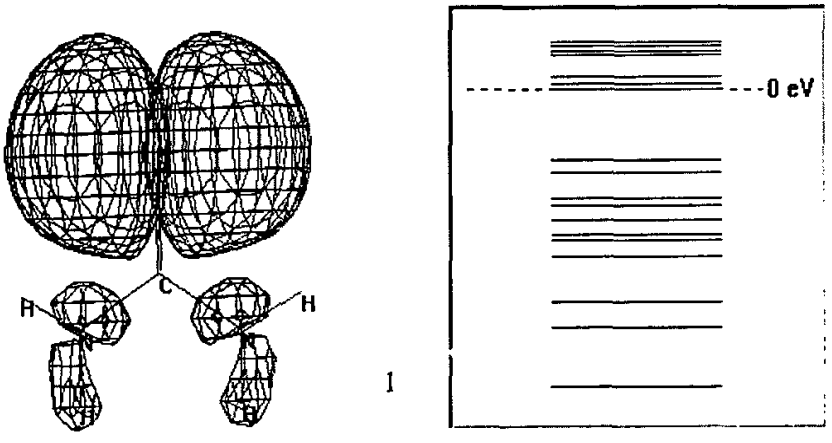


图 2-6　硫脲分子轨道分布

Fig.2-6 Orbit distribution of thiourea molecular

酸性水溶液介质中，硫脲分子形成异构体，硫脲中硫原子上形成氢键，这

一构型分子轨道图见图 2-7，此时，联氢硫脲异构体的最高占据分子轨道（HOMO）的能量为-9.576731 eV，最低空的分子轨道（LUMO）能量为-0.390146 eV。

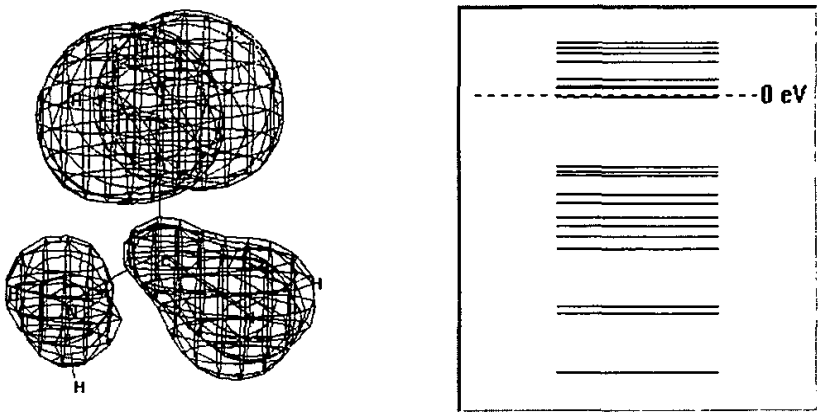


图 2-7 酸性介质中硫脲异构体分子轨道分布

Fig.2-7 Orbit distribution of thiourea molecular isomer in acidic solution

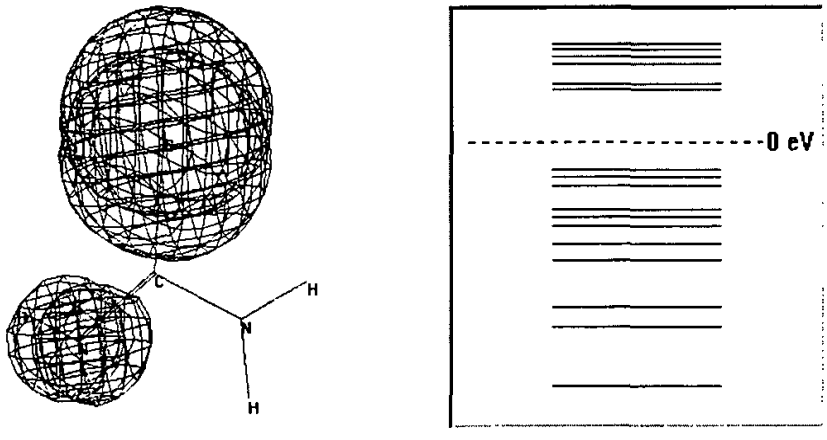


图 2-8 碱性介质中硫脲异构体分子轨道分布

Fig.2-8 Orbit distribution of thiourea molecular isomer in alkaline solution

碱性水溶液介质中，硫脲分子的轨道分布见图 2-8。通过对碱性水溶液中硫脲分子轨道计算，其最高占据分子轨道（HOMO）的能量为-3.403572 eV，最低空的分子轨道（LUMO）能量为 5.775981 eV。对比上述最优构型中的最高占据

分子轨道的能量不难看出，酸性介质中，硫脲分子的 HOMO 能量值，低于单一硫脲分子 HOMO 值，表明其不易氧化，这就是硫脲在酸性介质中较为稳定的原因。碱性介质中，硫脲分子的 HOMO 能量值，远高于单一硫脲分子及酸性硫脲之值，其稳定性远低于酸性介质中的硫脲；硫脲分子中硫易转化为其他物质，这便是碱性硫脲不稳定的根本原因。

2.6　亚硫酸钠促进碱性硫脲稳定的构效关系

通过用 PM3 方法计算硫脲在碱性亚硫酸钠中的分子轨道，得到硫脲与亚硫酸根形成稳定结构的分子轨道分布如图 2-9 所示。硫脲分子与亚硫酸根发生作用，通过氢键粘结，形成稳定的结构。硫脲分子 HOMO 能量值为-4.534400 eV，低于碱性介质中硫脲分子的值，说明亚硫酸根对硫脲具有一定的稳定作用，其原因是形成了稳定的环状结构。

由此可以推断，硫脲的高效稳定剂从分子力场的角度必须能降低硫原子的最高占据分子轨道（HOMO）的能量，即要满足两个条件：其一，在碱性介质中易与硫脲分子形成硫氢键；其二，与硫脲分子形成稳定的环状结构。

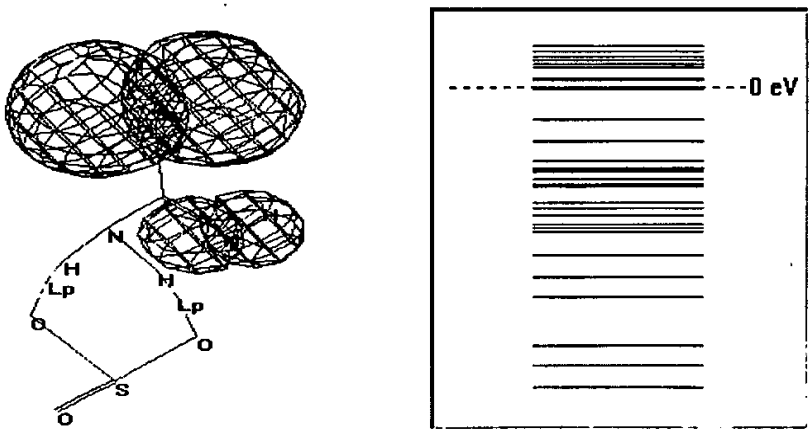


图 2-9 碱性亚硫酸钠介质中硫脲分子轨道分布

Fig.2-9 Orbit distribution of thiourea molecular in alkaline media containing Na_2SO_3

2.7 本章小结

1) 通过分子力场的结构分析和红外光谱的验证，发现水溶液中硫脲存在异构体，硫脲分子中碳氮单键可以转化为碳氮双键，是硫脲易转化为二硫甲醚

的原因。在酸性溶液中，硫脲分子中的硫原子与氢结合形成共价键；而在碱性介质中，该共价键则不能形成；在含有亚硫酸钠的碱性溶液中，亚硫酸根分子中的氧提供孤对电子与硫脲分子中的氢形成氢键，构成环状结构模型，从而使碱性介质中硫脲分子的稳定性得到加强。

2) 硫脲分解的最终产物取决于所使用氧化剂的氧化还原电势、溶解的分解电势及溶液的组成。硫脲分解一系列的连续步骤形成不同的氧化物。碱性溶液中，有 H_2S、 HS^-、S^{2-}存在时，能抑制硫脲的分解。

3) 硫脲分子中轨道主要分布在硫原子上，硫脲中的硫是硫脲分子中最活跃的组成部分，硫脲的分解与硫原子的行为有关。硫脲的 HOMO 能量为-8.618071 eV，LUMO 能量为-0.270706 eV。联氢硫脲异构体的 HOMO 能量为-9.576731 eV，LUMO 能量为-0.390146 eV。碱性水溶液中硫脲 HOMO 能量为-3.403572 eV， LUMO 能量为 5.775981 eV。能量数据比较表明：酸性介质中硫脲较为稳定，碱性介质中硫脲不稳定，分子中硫易转化为其他物质，这便是碱性硫脲不稳定的根本原因。

4) 碱性介质中，加入的亚硫酸根通过孤对电子与硫脲形成稳定的环状结构，使碱性介质硫脲分子 HOMO 能量值从-3.403572 eV 降低为-4.5344 eV，提高了碱性硫脲的稳定性。

5) 碱性硫脲的高效稳定剂从分子力场的角度必须能降低硫原子 HOMO 的能量，即要满足两个条件：其一，易与硫脲分子形成硫氢键；其二，与硫脲分子形成稳定的环状结构。

第三章　碱性硫脲浸金高效稳定剂的优选与研究

3.1 引言

在众多的代氰浸金试剂中硫脲是最有前景的一种，对于硫脲法浸金也进行过大量的研究。但是，至今硫脲法仍未得到广泛的工业应用。限制硫脲法浸金工业应用的一个主要原因是硫脲不稳定，易分解而造成过多消耗。在已报道的硫脲溶金的研究中，多属酸性介质，一般认为，硫脲在碱性介质中很不稳定，几乎难以浸金[260]。然而，只要解决了碱性硫脲的稳定性问题，即可实现碱性硫脲浸金的工业应用[261-263]。

在前面的研究中，依据分子力场的基本理论研究建立了亚硫酸钠和硫脲的结构与碱性硫脲稳定性之间的“构效关系”，所选稳定剂需满足“构效关系”限定的基本条件，以确保硫脲能够稳定存在于碱性溶液中。Na_2SO_3在一定程度上能抑制碱性硫脲的不可逆分解，但是Na_2SO_3对碱性硫脲的稳定作用及对金的溶解促进作用有限，仍需进一步优选高效的稳定剂。

本章旨在上述“构效关系”理论的指导下，分析与Na_2SO_3结构类似的物质作为稳定剂的微观结构，借助电化学测试技术，优选比Na_2SO_3更高效的稳定剂，考查稳定剂对碱性介质中硫脲稳定性(分解率)的影响，系统研究稳定剂对碱性硫脲浸金的促进作用，以及高效稳定剂的适宜浓度及反应级数，以期为碱性硫脲成功应用于金矿物的浸取提供参考与指导。

3.2 稳定剂选择的理论分析

由稳定剂亚硫酸钠对碱性硫脲起稳定作用的“构效关系”，选择与Na_2SO_3的分子结构相类似的Na_2SeO_3、Na_2SiO_3作为研究对象。Na_2SeO_3、Na_2SiO_3同样可通过氧原子与硫脲分子中的氢形成氢键，通过硒原子和硅原子上的孤对电子与硫脲分子的硫原子形成稳定的环状结构；而且偏硅酸根溶于水中具有胶体性质，与硫脲分子形成的环状结构能均匀分散于溶液中，使硫脲分子更加稳定。因此，初选Na_2SeO_3、Na_2SiO_3作为碱性硫脲的稳定剂并与Na_2SO_3的稳定效果进行系统的比较，以期优选出更加高效的稳定剂。

由化合物的氧化还原性质可知：无论是在酸性还是碱性介质中，硫脲不稳定的主要原因是其易被氧化，因此所选择的稳定剂从宏观上必须具有还原性质。虽然Na_2SeO_3和具有还原性质的Na_2SO_3结构相似，而且在Na_2SeO_3中硒的氧化

数为 4，但 Na_2SeO_3 为中等强度的氧化剂，因而，Na_2SeO_3 可能对碱性硫脲起不到稳定作用，反而会使硫脲易于氧化。

从微观结构上来看，硫脲 $CS(NH_2)_2$ 与 SO_3^{2-}, SiO_3^{2-}均属 AB_3 型结构，其分子中都存在着大的离域 π 键，硫脲分子为 π_3^4，SO_3^{2-}, SiO_3^{2-}分子为 π_4^6。由于硫脲分子中的 C=S 键键能(259.2kJ·mol^{-1})比 C=N 键键能(291.3kJ·mol^{-1})小，C=S 键易于断裂，硫原子变为 S^{2-}离子，C=N 键易离解出两个 H^+与 OH^-结合成水分子，在碱性介质中，由于有大量的 OH^-离子，故硫脲在碱性介质中很不稳定易于分解为硫化物和氨基氰。但若溶液中存在 SO_3^{2-}, SiO_3^{2-}时，因其分子结构相似，SO_3^{2-}, SiO_3^{2-}中的氧原子与硫脲分子 $CS(NH_2)_2$ 中的氢原子形成键构成一个能量极强的分子稳定场，从而提高了硫脲在碱性介质中的稳定性。

由此可见，在所选用的 Na_2SO_3, Na_2SeO_3 和 Na_2SiO_3 三种物质中，Na_2SiO_3 最有可能为碱性硫脲的高效稳定剂，而 Na_2SeO_3 则不宜作为稳定剂。

3.3 实验研究方法

稳态极化曲线的测量采用 CHI660A 电化学工作站。电极体系为三电极体系，电解槽为带有砂芯玻璃隔膜的 H 型电解槽，研究电极为铂丝电极(面积为 0.442mm^2)和金电极(面积为 1cm^2)，辅助电极为大面积铂片，参比电极为 1mol·L^{-1}NaOH 的 Hg/HgO 电极(-0.114V vs. SHE)，采用带有 Luggin 毛细管的盐桥用以消除不同溶液间的液体接界电势及降低溶液的欧姆电阻。研究电极在每次使用前先用 1000 目金相砂纸抛光至镜面光亮，然后用王水浸泡，二次蒸馏水洗涤。所研究的溶液用分析纯试剂及二次蒸馏水配制。实验时溶液温度由 DL501 型超级恒温器控制，每次实验前通氮气 15min 以除去溶液中的溶解氧。本研究中的电势均相对于标准氢电极（SHE）。

电化学行为研究中溶液的组成为：$CS(NH_2)_2$ 浓度为 0.1mol·L^{-1}, 稳定剂浓度为 0.25mol·L^{-1}。工艺条件为：pH 值 12.5, 温度 25℃，以铂电极为工作电极时的扫描速度取 1mV·s^{-1}，金电极为工作电极时的扫描速度取 10mV·s^{-1}。

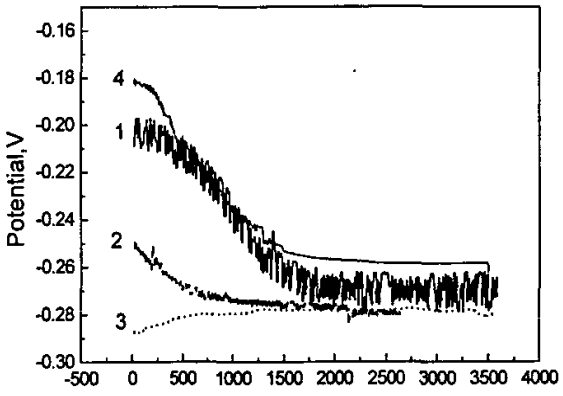
溶液中硫脲分解率是通过容量法[264]测得溶液中游离硫脲的含量，再经计算得出。容量法测定硫脲的基本原理为：在碱性介质中，碘与氢氧化钠生成的次碘酸钠定量地与硫脲作用生成尿素，多余的碘用硫代硫酸钠滴定。杂质的干扰可简单地加入一定量的高锰酸钾消除。

稳定剂对硫脲溶解金的净增电流是用某一电势下金在含稳定剂的碱性硫脲中的溶解电流与在不含稳定剂的溶液中的溶解电流及在仅含稳定剂溶液中的溶解电流之差。

3.4 稳定剂对碱性硫脲稳定性的影响

3.4.1 稳定剂对碱性硫脲开路电势的影响

Na_2SO_3, Na_2SiO_3 和 Na_2SeO_3 对碱性硫脲溶液的开路电势随时间变化关系的影响如图 3-1 所示。图中曲线 1 为硫脲溶液的开路电势随时间的变化。曲线 2, 3, 4 分别为加入 Na_2SO_3, Na_2SiO_3 和 Na_2SeO_3 后溶液的开路电势随时间的变化，各起始开路电势和稳定电势列于表 3-1。



pH 值 12.5, 温度 25℃, $CS(NH_2)_2$ 浓度为 0.1mol·L^{-1}, 稳定剂浓度为 0.25mol·L^{-1}

图 3-1　稳定剂对碱性硫脲溶液开路电势的影响

Fig.3-1 Effect of stabilizing reagents on the open circuit potentials of alkaline thiourea solutions

表 3-1　含不同稳定剂的碱性硫脲溶液的起始开路电势与稳定电势

Table 3-1　The original open circuit potentials and stable potentials of alkaline thiourea solutions containing different stable reagents

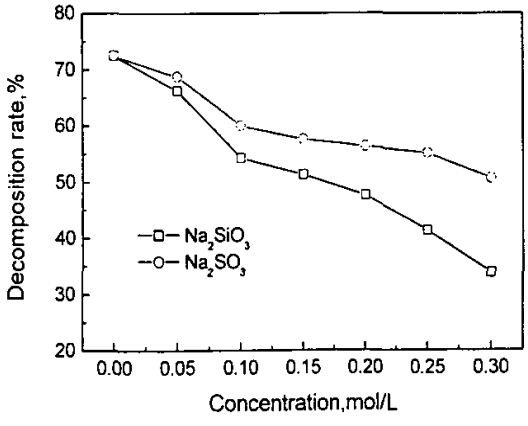
Different solutions	$CS(NH_2)_2$	$CS(NH_2)_2$ +Na_2SO_3	$CS(NH_2)_2$ +Na_2SiO_3	$CS(NH_2)_2$ +Na_2SeO_3
Original potential, V	-0.20	-0.25	-0.29	-0.18
Stable potentials, V	-0.26	-0.27	-0.27	-0.25

由表 3-1 中数据及图 3-1 均可看出：Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 的加入，碱性硫脲溶液的起始开路电势分别从-0.2V 降至-0.25V 和-0.29V，而且溶液经 500 秒左右即

可达到稳定状态，稳定电势均为-0.27V；而 Na_2SeO_3 则使溶液的起始开路电势和稳定电势均正移，分别从-0.2V 升至-0.18V，-0.26V 升至-0.25V，这样将使碱性硫脲更加不稳定，而且同碱性硫脲溶液一样，新配制溶液需 1500 秒以上才可达到稳定状态。由于 Na_2SiO_3 溶于水后呈碱性，结合式(2-6)硫脲分解的电极电势亦可知，随介质 pH 值的升高，$(SCN_2H_3)_2/SC(NH_2)_2$ 电对的电极电势降低，硫脲的稳定性增强。因此，由这几种物质对碱性硫脲开路电势的影响得知，Na_2SiO_3 是碱性硫脲的高效稳定剂，其次是 Na_2SO_3，而 Na_2SeO_3 的加入反而使碱性硫脲不稳定。

3.4.2 稳定剂对碱性硫脲分解率的影响

图 3-2 显示了稳定剂 Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 的浓度对碱性硫脲溶液稳定性的影响。当溶液中无稳定剂时，碱性介质中硫脲的分解率达 72.5%。由加入稳定剂后硫脲分解率的变化可明显看出，Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 大大降低了碱性介质中硫脲的分解率，随着稳定剂浓度的增大，硫脲的分解率逐渐降低，也就是说，稳定剂的加入使碱性硫脲的稳定性显著提高。而且 Na_2SiO_3 对硫脲的稳定作用比 Na_2SO_3 更为显著，Na_2SiO_3 浓度为 $0.15mol\cdot L^{-1}$ 时，硫脲的分解率为 51.3%，$0.3mol\cdot L^{-1}$ 时，硫脲的分解率降至 33.8%。由此可知，Na_2SiO_3 对碱性硫脲的稳定效果明显优于 Na_2SO_3。



pH 值 12.5，温度 25℃，$CS(NH_2)_2$ 浓度为 $0.1mol\cdot L^{-1}$

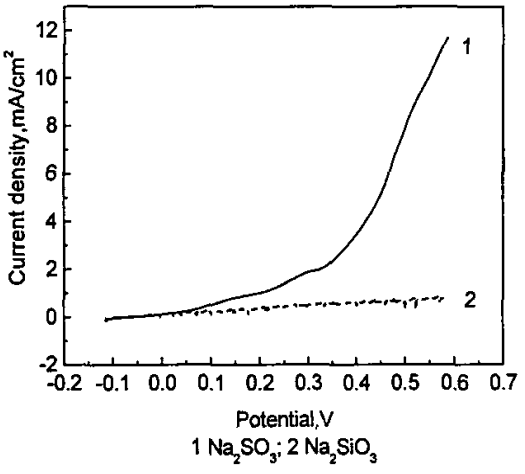
图 3-2　稳定剂对碱性硫脲分解率的影响

Fig.3-2 Effect of stabilizing reagents on the decomposition rate of alkaline thiourea

3.5 稳定剂对碱性硫脲溶金的影响

3.5.1 稳定剂 Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 在碱性溶液中的阳极行为

为考查 Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 在碱性溶液中本身是否发生氧化反应，用 Pt 电极对其阳极极化行为分别进行了研究，结果如图 3-3 所示。由图可知，随扫描电势的正移，Na_2SO_3 的阳极电流在 0.1V 处开始缓慢升高，0.35V 后随电势的正移电流迅速增大，由此可知，Na_2SO_3 在铂电极上发生了氧化反应，阳极电流反映的是其本身的氧化电流。而 Na_2SiO_3 在所研究的范围内，阳极电流始终很小，几乎不发生氧化反应。因此，在同等情况下，用 Na_2SiO_3 作为稳定剂不会造成药剂的过多消耗，比用 Na_2SO_3 更理想。



pH 值 12.5，温度 25℃，稳定剂浓度为 0.25mol·L^{-1}

Pt 电极，扫描速度 1 mV·s^{-1}

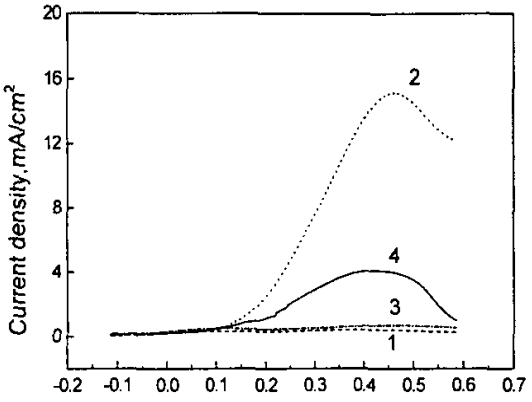
图 3-3　Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 在碱性溶液中的稳态极化曲线

Fig.3-3 Stable polarization curves of Na_2SO_3 and Na_2SiO_3 in alkaline media

3.5.2 稳定剂对金在碱性硫脲中阳极溶解的影响

为进一步查明稳定剂是否能提高碱性硫脲的浸金效率，采用阳极稳态极化曲线法分别考察了金电极在含有 Na_2SO_3, Na_2SeO_3, Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液中的电化学行为，结果如图 3-4 所示。由图中阳极电流的变化可以看出，在加入稳定剂后的碱性硫脲溶液中，金的阳极溶解电流有了很大的变化，Na_2SO_3, Na_2SiO_3 的加入使阳极电流大幅度提高，分别在 0.44V 和 0.42V 附近有一个阳极电流峰，其电流密度分别为 15mA·cm^{-2} 和 4mA·cm^{-2}，之后阳极电流开始下降，

电极表面出现了钝化现象，这是由于电势超过 0.42V 后，硫脲氧化分解的产物与金发生了反应引起的；Na_2SeO_3 对金的阳极溶解几乎没有影响。由此可以得知 Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 均可促进金的阳极溶解。



$CS(NH_2)_2$ 浓度为 0.1mol·L^{-1}，稳定剂浓度为 0.25mol·L^{-1}

pH 值 12.5，温度 25℃，扫描速度 10mV·s^{-1}

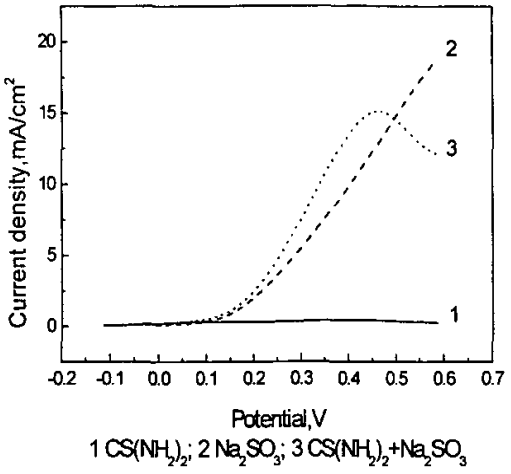
图 3-4　金电极在含不同稳定剂碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线

Fig.3-4 Stable polarization curves of Au electrode in different solutions

金电极在含有上述稳定剂的碱性硫脲溶液中的阳极极化曲线是总电流曲线，由金在硫脲溶液中溶解的电流、金在稳定剂溶液中的溶解电流及同一电势下硫脲本身或所加物质本身阳极氧化的电流总和。因此，根据总电流曲线只能初步说明稳定剂对碱性硫脲溶金是否有促进作用，若想得到各稳定剂对碱性硫脲溶金的促进作用大小，必须对各分电流及电流增量进行详细的研究。

3.5.3 稳定剂 Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 对碱性硫脲溶金的影响

金电极在碱性硫脲溶液、Na_2SO_3 溶液和含 Na_2SO_3 的硫脲溶液中的阳极行为如图 3-5 所示。由图中曲线可以看出，金电极在碱性硫脲溶液中的溶解电流很小，而在含有 Na_2SO_3 的溶液中具有很大的阳极电流，看起来 Na_2SO_3 对金的溶解有很大的促进作用，但由 Na_2SO_3 溶液中金电极的阳极电流及 Na_2SO_3 本身的氧化电流可知，金电极在含 Na_2SO_3 的硫脲溶液中的溶解电流虽然很大，但此电流中很大一部分为稳定剂本身的氧化电流，如 0.45V 处的阳极峰电流为 15.5mA·cm^{-2}，但在单纯 Na_2SO_3 溶液中此电势下的阳极电流密度达 13mA·cm^{-2}。



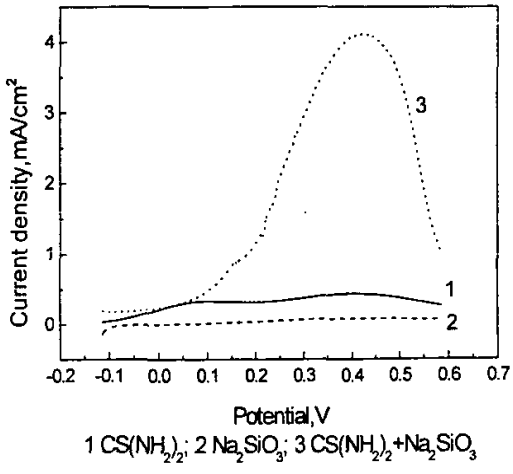
$CS(NH_2)_2$ 浓度为 0.1mol·L^{-1}，稳定剂浓度为 0.25mol·L^{-1}

pH 值 12.5，温度 25℃，金电极，扫描速度 10mV·s^{-1}

图 3-5　Na_2SO_3 对碱性硫脲溶液浸金稳态极化曲线的影响

Fig.3-5 Effect of Na_2SO_3 on the anodic polarization curves of Au electrode dissolving in alkaline thiourea solution

而 Na_2SiO_3 对碱性硫脲溶液浸金的影响却不一样，其结果如图 3-6 所示。



$CS(NH_2)_2$ 浓度为 0.1mol·L^{-1}，稳定剂浓度为 0.25mol·L^{-1}

pH 值 12.5，温度 25℃，金电极，扫描速度 10mV·s^{-1}

图 3-6　Na_2SiO_3 对碱性硫脲溶液浸金稳态极化曲线的影响

Fig.3-6 Effect of Na_2SiO_3 on the anodic polarizing curves of Au electrode dissolving in alkaline thiourea solution

由图可知，金电极在 Na_2SiO_3 溶液中没有发生阳极溶解；Na_2SiO_3 本身在所研究范围内亦无氧化现象存在，但在含有 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液中金的溶解电流明显提高，随着电势的正移，阳极电流逐渐升高，在 0.42V 左右达到最高值 $4mA\cdot cm^{-2}$，随后又开始下降，同样出现了钝化现象。由此可知，0.42V 以前 Na_2SiO_3 对金的阳极溶解有极大的促进作用。

3.5.4 稳定剂 Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 对碱性硫脲溶金的促进作用

上述结果表明 Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 对金的阳极溶解均有促进作用，但其促进作用的大小尚需进一步进行比较，以优选出高效的稳定剂。不同电势下，Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 对溶金的促进作用（净电流增量）如图 3-7 所示。由柱状图中不同电势下的柱高可以明显看出，Na_2SiO_3 对金溶解的促进作用明显优于 Na_2SO_3。含有 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液中，0.42V 阳极电流增加值达 $3.5mA\cdot cm^{-2}$，而含 Na_2SO_3 的溶液，金阳极溶解电流密度的净增加量为 $2.0mA\cdot cm^{-2}$。因此，Na_2SiO_3 对碱性硫脲溶液浸金具有较大的促进作用，为碱性硫脲溶液浸金的高效稳定剂。

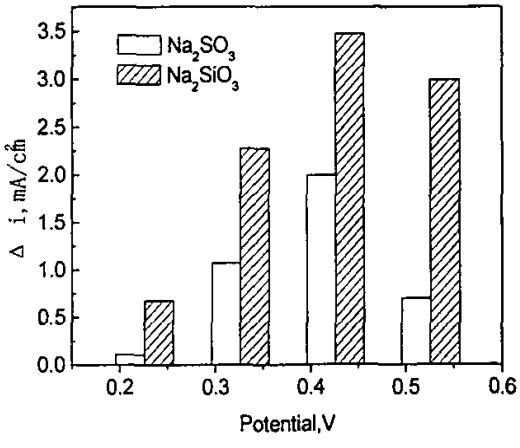
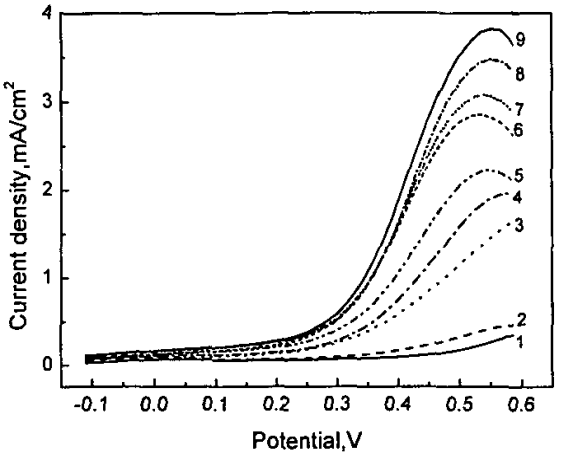


图 3-7　Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 对碱性硫脲溶液浸金的促进作用

Fig.3-7 The value-added current density of Au electrode dissolving in alkaline thiourea solution under different potentials

3.6 Na_2SiO_3 浓度对碱性硫脲浸金的影响

选用的 Na_2SiO_3 浓度范围为 0~0.3 mol/L。在 0~0.6 V 的电势范围内，Na_2SiO_3 浓度对碱性硫脲溶液中金阳极溶解的影响如图 3-8 所示。



$c(Na_2SiO_3)$/(mol/L):1—0；2—0.01；3—0.03；4—0.05

5—0.10；6—0.15；7—0.20；8—0.25；9—0.30

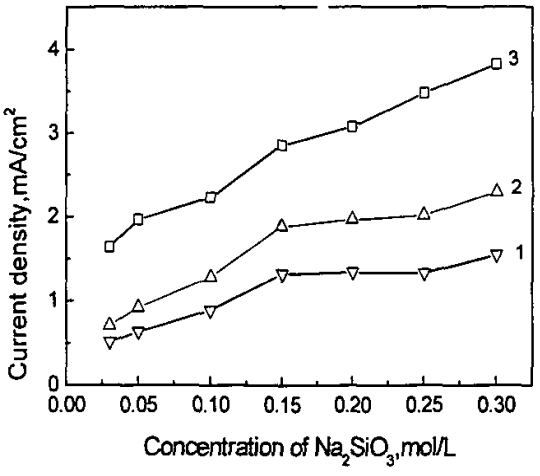
$CS(NH_2)_2$ 浓度为 0.1mol·L^{-1}，金电极，扫描速度 10mV·s^{-1}

pH 值 12.5, 温度 25℃

图 3-8　Na_2SiO_3 浓度对碱性硫脲溶液中金阳极溶解稳态极化曲线的影响

Fig.3-8 Effect of the concentration of Na_2SiO_3 on the polarization curves of Au anode dissolving in alkaline thiourea solution

由图 3-8 可以看出，Na_2SiO_3 的加入在很大程度上增大了金的溶解电流，在 0.5 V 时电流密度由 0.181 mA/cm^2 提高至 3.53 mA/cm^2。而且随 Na_2SiO_3 浓度的升高，阳极电流不断增大。Na_2SiO_3 浓度低于 0.15 mol/L 时，阳极出现钝化的电势随 Na_2SiO_3 浓度的升高逐渐向负方向移动，由 Na_2SiO_3 浓度为 0.05 mol/L 时的 0.55 V 负移到 0.15 mol/L 时的 0.51 V，继续升高 Na_2SiO_3 的浓度，阳极出现钝化时的电势不再发生变化。由于硫脲金配合物的标准电极电势和硫脲氧化分解为二硫甲脒的电势分别为 0.38 V 和 0.42 V，因此，研究中考查了电极电势分别为 0.38 V、0.42 V 及 0.51 V（阳极峰电流密度处）时，稳定剂 Na_2SiO_3 浓度与阳极电流密度的关系如图 3-9 所示。结果表明，金阳极溶解峰电流随 Na_2SiO_3 浓度的升高正比例的增大，而 0.38 V 和 0.42 V 处，在 Na_2SiO_3 的浓度低于 0.15 mol/L 时，随 Na_2SiO_3 浓度的升高，电流密度不断增大，在 Na_2SiO_3 的浓度高于 0.15 mol/L 时，随 Na_2SiO_3 浓度的继续增大，金阳极溶解电流密度增加较小。因此，综合考虑 Na_2SiO_3 的浓度取 0.15 mol/L 为最佳。



1—0.38 V 时电流；2—0.42 V 时电流；3—峰值电流

图 3-9　Na_2SiO_3 浓度对金阳极溶解峰电流的影响

Fig.3-9 Effect of the concentration of Na_2SiO_3 on peak current density of Au anode dissolution

图 3-8 中不同电极电势下相对应的阳极电流密度与 Na_2SiO_3 浓度的关系如表 3-2 所示。若用金的阳极溶解电流密度 i 表示其溶解速率，则由 Van't Hoffs 方程：

$$i=Kc^n \tag{3-1}$$

其中，c 为 Na_2SiO_3 的浓度；

n 为反应级数；

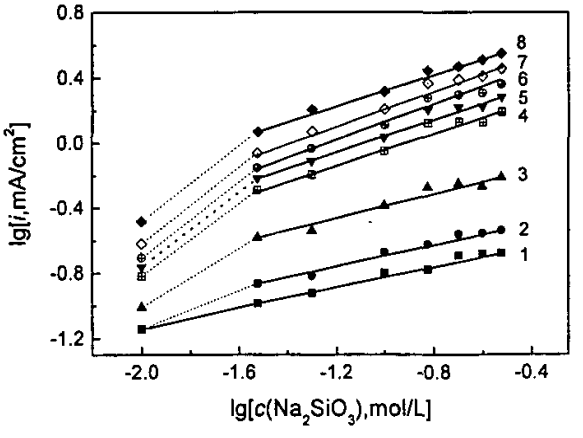
K 为常数。

可以求出 Na_2SiO_3 的表观反应级数 n。根据 $\lg i=K'+n\lg c(Na_2SiO_3)$作图得一直线，直线的斜率即为 Na_2SiO_3 的表观反应级数。对表 3-2 的数据取对数后，作出不同电势下 $\lg i$ 与 $\lg c(Na_2SiO_3)$之间的关系曲线如图 3-10 所示。由图中的虚线可以看出，当稳定剂浓度过低时，同一电极电势下，金电极的溶解很少，阳极电流很低。这说明稳定剂浓度过低不足以使硫脲稳定存在于碱性介质中，硫脲仍大量不可逆分解，高电势下其分解现象更为严重，因此应适当提高稳定剂的浓度。图 3-10 中高浓度下实验数据经线性拟合得不同电势下各直线的斜率 n (即 Na_2SiO_3 的表观反应级数)如图 3-11 所示。

表 3-2 不同电势下 Na_2SiO_3 浓度与金阳极溶解电流密度 i 的关系，mA/cm^2

Table 3-2 the relationship between the concentration of Na_2SiO_3 and current density of Au anode dissolution under different potentials

v/(V)	$c(Na_2SiO_3)$/(mol/L)							
	0.01	0.03	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
0.1V	0.0719	0.104	0.120	0.158	0.166	0.202	0.207	0.208
0.2V	0.0725	0.137	0.152	0.211	0.237	0.273	0.275	0.287
0.3V	0.0984	0.261	0.287	0.408	0.532	0.558	0.537	0.609
0.38V	0.152	0.512	0.635	0.888	1.32	1.34	1.33	1.54
0.4V	0.173	0.603	0.769	1.07	1.60	1.64	1.66	1.90
0.42V	0.197	0.701	0.919	1.28	1.89	1.97	2.02	2.29
0.45V	0.240	0.965	1.17	1.60	2.32	2.43	2.56	2.84
0.5V	0.330	1.17	1.60	2.06	2.78	2.94	3.23	3.53



v/(V):1—0.10；2—0.20；3—0.30；4—0.38；

5—0.40；6—0.42；7—0.45；8—0.50

图 3-10　不同电势下 lg$i$ 与 lg$c$(Na_2SiO_3)之间的关系

Fig.3-10 Relationship between lg$i$ and lg$c$(Na_2SiO_3) under different potentials

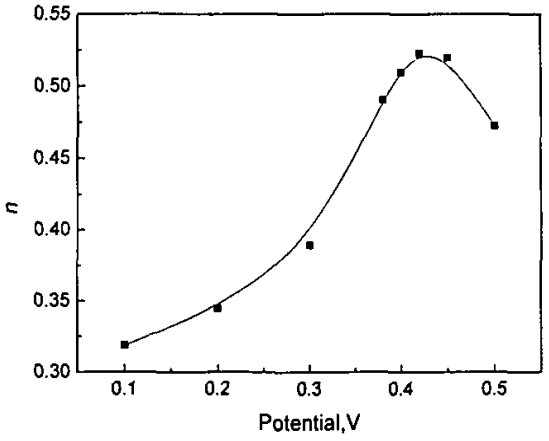


图 3-11　不同电势下 Na_2SiO_3 的表观反应级数 n

Fig.3-11 apparent reaction order of Na_2SiO_3 under different potentials

由图 3-11 中曲线的走势可知，Na_2SiO_3 在金溶解过程中的表观反应级数随电势的正移不断增大，直到 0.42 V，随后开始下降。这表明 Na_2SiO_3 的加入在电势低于 0.42 V 时不断促进金电极在碱性硫脲溶液中的阳极溶解，高于 0.42 V 电极开始钝化，Na_2SiO_3 对金溶解的促进作用又开始下降。电势在 0.38 V (硫脲金配离子的标准电势) 时，n 值为 0.491；电势为 0.42 V (硫脲分解为二硫甲脒的标准电势) 时，n 值最大，为 0.523, Na_2SiO_3 对金阳极溶解的促进作用最显著，若电势再升高，Na_2SiO_3 难以抑制硫脲的不可逆分解，金电极表面严重钝化，阳极电流降低，表现为 Na_2SiO_3 对金溶解的促进作用有所下降。

3.7 本章小结

1) 在“构效关系”理论指导下，结合物质的氧化还原性质，选择 Na_2SeO_3 和 Na_2SiO_3 作为碱性介质中硫脲的稳定剂，并与 Na_2SO_3 的稳定作用进行比较。

2) Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 的加入，碱性硫脲溶液的起始开路电势分别从-0.2V 降至-0.25V 和-0.29V，而且溶液经 500 秒左右即可达到稳定状态，稳定电势均为-0.27V；而 Na_2SeO_3 则使溶液的起始开路电势和稳定电势分别正移，至-0.18V 和-0.25V，将使碱性硫脲更加不稳定，而且同碱性硫脲溶液一样，需 1500 秒以上才可达到稳定状态。Na_2SiO_3 是碱性硫脲的高效稳定剂，其次是 Na_2SO_3，而 Na_2SeO_3 的加入反而使碱性硫脲不稳定。

3) Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 大大降低了碱性介质中硫脲的分解率，随着稳定剂浓度

的增大，硫脲的分解率逐渐降低。Na_2SiO_3 对碱性硫脲的稳定作用比 Na_2SO_3 更为显著，当碱性溶液中 Na_2SiO_3 浓度为 0.3mol·L^{-1} 时，硫脲的分解率由 72.5%降到 33.8%。Na_2SiO_3 对碱性硫脲的稳定效果明显优于 Na_2SO_3。

4) Na_2SO_3, Na_2SiO_3 的加入使阳极电流大幅度提高，分别在 0.44V 和 0.42V 附近有一个阳极电流峰，其电流密度分别为 15mA·cm^{-2} 和 4mA·cm^{-2}；Na_2SeO_3 对金的阳极溶解几乎没有影响。Na_2SO_3 在所研究的电势范围内发生了氧化反应，用 Na_2SO_3 作为稳定剂会造成其过多消耗，而 Na_2SiO_3 几乎没有发生变化。Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 均可促进金的阳极溶解，含有 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液中，0.42V 阳极电流增加值达 3.5mA·cm^{-2}，而含 Na_2SO_3 的溶液，金阳极溶解电流密度的净增加量为 2.0mA cm^{-2}，Na_2SiO_3 对碱性硫脲溶金的促进作用比 Na_2SO_3 更为显著，是碱性硫脲溶液的高效稳定剂。

5) Na_2SiO_3 的加入在很大程度上提高了金的溶解电流，在 0.5 V 时电流密度由 0.181 mA·cm^{-2} 提高至 3.53 mA·cm^{-2}。金阳极溶解峰电流随 Na_2SiO_3 浓度的升高正比例的增大。在 0.38 V 和 0.42 V 时，在 Na_2SiO_3 的浓度低于 0.15 mol·L^{-1} 时，随 Na_2SiO_3 浓度的升高，电流密度不断增大，在 Na_2SiO_3 的浓度高于 0.15 mol·L^{-1} 时，随 Na_2SiO_3 浓度的继续增大，金阳极溶解电流密度增加较小，Na_2SiO_3 的最佳浓度取 0.15 mol·L^{-1}。

6) Na_2SiO_3 在金溶解过程中的表观反应级数随电势的正移不断增大，在 0.42 V 处出现一个峰值。电势在 0.38 V 时，n 值为 0.491；0.42 V 时，n 值最大，为 0.523，该电势时 Na_2SiO_3 促进碱性硫脲溶液溶金的效果最佳。

第四章　高稳定性碱性硫脲溶液选择性溶金及机理研究

4.1 引言

前期对碱性硫脲的稳定性及其选择性溶金进行了研究，发现亚硫酸钠在一定程度上能抑制碱性硫脲的不可逆分解，促进金的溶解，并可实现碱性硫脲溶液从含金废料中选择性溶金，并且根据亚硫酸钠对碱性硫脲起稳定作用的“构效关系”，得到了对碱性硫脲的稳定性和促进金的溶解具有明显的作用的高效稳定剂硅酸钠。金矿或废金件中常常含有一些伴生的元素如银、铜、镍、铁等，这些元素将会严重影响金的浸出。因此，所选择的体系溶金是否有选择性对硫脲法的工业应用具有很重要的意义。

前一章的电化学研究结果表明碱性硫脲，尤其是含有稳定剂(Na_2SiO_3)的碱性硫脲溶液浸金具有优异的性能，如：浸金的选择性及高效性。为进一步确定含稳定剂的碱性硫脲溶液浸金的高效性及阐述含稳定剂的碱性硫脲是最佳的代氰浸金剂，本章在对金及其常见伴生元素银、铜、镍和铁在不同配合剂体系中的热力学分析的基础上，采用循环伏安法和稳态极化法，研究金、银、铜、镍和铁在不同配合剂体系中的电化学行为；基于配位理论，从硫脲分子的微观结构出发，对碱性硫脲体系选择性浸金进行理论剖析，这将会突出本研究碱性硫脲体系的稳定性、高效性及浸金的选择性等优势。

4.2 实验研究方法

电化学行为测试体系同 3.3 节。金、银、铜、镍、铁电极面积为 $1cm^2$。

溶液所含物质的浓度取：0.1 $mol\cdot L^{-1}$ $CS(NH_2)_2$，0.1 $mol\cdot L^{-1}$ KSCN，0.1 $mol\cdot L^{-1}$ NaCN，0.1 $mol\cdot L^{-1}$ $Na_2S_2O_3$，0.2 $mol\cdot L^{-1}$ Na_2SO_3，0.2 $mol\cdot L^{-1}$ Na_2SiO_3。工艺条件为：pH 值为 12.5，温度为 25 ℃，扫描速度为 10$mV\cdot s^{-1}$。溶液 pH 值由 NaOH 溶液或稀 H_2SO_4 调节。

4.3 热力学分析

硫脲的特点是在水溶液中与过渡金属离子形成稳定的阳离子配合物。由硫脲生成的配合反应一般按下式进行：

$$Me^{n+}+xCS(NH_2)_2=[Me(CS(NH_2)_2)_x]^{n+} \quad (4\text{-}1)$$

式中：Me 是金属，n 是价态，x 配位数。

由于实际矿物的组成非常复杂，除了脉石之外，常有很多伴生金属元素，在用硫脲法浸取矿石中的金时，应当注意矿石中共生的 Fe，Cu，Pb，Zn 等对金浸出行为的影响。表 4-1 列出了几种金属硫脲配合物的生成反应稳定常数，以从热力学角度分析金及常见伴生金属在不同配合剂体系中的行为。

表 4-1 几种金属硫脲配合物生成反应稳定常数

Table 4-1 Stable constants of several metal-thiourea complexes

Complex ions	$Log\beta_x$
$Au(CS(NH_2)_2)_2^+$	21.96
$Ag(CS(NH_2)_2)_3^+$	13.10
$Cu(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$	15.40
$Cd(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$	3.55
$Pb(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$	2.04
$Zn(CS(NH_2)_2)_2^{2+}$	1.77

由表 4-1 可以看出，金与硫脲形成最稳定的配合物，Cu，Fe 等也易形成稳定的配合物。由此看来，矿石中共生的金属 Fe，Cu，Pb，Zn 等可能会过多地消耗硫脲。因此，在利用硫脲浸金时，考虑这些共生金属的影响是很重要的。

另外，通过比较金及其伴生元素在不同配合剂体系中的标准电极电势，亦可从热力学角度寻找最佳的代氰浸金剂。根据金属离子的标准电极电势与配离子的稳定常数计算得到配离子的标准电势，如表 4-2 所示。

若金属离子的还原反应为：$M^{z+} + ze = M$

其标准电极电势为：$\varphi^0_{M^{z+}/M}$

配合物的平衡反应为：$M^{z+} + nL = ML_n^{z+}$

其不稳定常数为：$K_d = \dfrac{[M^{z+}][L]^n}{[ML_n^{z+}]}$

则配合物的还原反应为：$ML_n^{z+} + ze = M + nL$　其标准平衡电势为：

$$\varphi^0_{ML_n^{z+}/M} = \varphi^0_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF}\ln K_d \quad (4\text{-}2)$$

对于配合物电极反应：

$$ML_n^{z+} + ze = M + nL \tag{4-3}$$

其能斯特关系式为为：

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_O}{a_R} = \varphi^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{\gamma_O C_O}{\gamma_R C_R}$$

$$= \varphi^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{ML_n^{z+}}}{a_M a_L^n} = \varphi^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{\gamma_O C_{ML_n^{z+}}}{a_M(\gamma_R C_L)^n} \tag{4-4}$$

上式中 a_O、a_R 分别为氧化态 O 和还原态 R 的活度，γ_O、γ_R 分别为氧化态 O 和还原态 R 的活度系数。

表 4-2 各种金属配合物的标准电势(E^0, 25℃, *V vs. SHE*)

Table 4-2　Standard potentials of ML_n^{z+}/M (E^0, 25℃, *V vs. SHE*)

Electrode	Standard potential/V				
		CN^-	$CS(NH_2)_2$	$S_2O_3^{2-}$	SCN^-
Au	1.691	-0.573	0.380	0.155	0.662
Ag	0.799	-0.31	0.775	0.017	0.352
Cu	0.34	-0.429	0.754	-0.068	-0.27
Ni	-0.25	-1.175	-	-0.31	-0.285
Fe	-0.441	-1.475	-0.637	-0.468	-0.48

根据-ΔG=nFE 及计算得到的电势，可计算出各体系浸金时自由能的变化，电势负移，-ΔG 降低，有利于体系的浸金过程的进行。分析表中数据，由电势负移的程度可以看出，氰化物是最佳的浸金试剂，但其不仅剧毒而且浸金不具选择性，伴生元素大量溶解于溶液中，使得从浸出液中分离金的工序变得困难。虽然硫脲、硫代硫酸盐和硫氰酸盐的浸金效果不如氰化物，但它们无毒或低毒，对环境不造成影响。

1）硫氰酸盐浸金体系

硫氰酸盐浸金体系中，在较低的电势下（小于 0V），SCN^-均是稳定的；在较高的电势下，SCN^-将被氧化，氧化产物为硫酸盐、碳酸盐、氨及其质子化物质。反应式如下：

$$HSCN + 3H_2O + 2O_2 = NH_4^+ + H_2CO_3 + HSO_4^- \qquad pH=-2\sim2 \tag{4-5}$$

$$SCN^- + 3H_2O + 2O_2 = NH_4^+ + H_2CO_3 + SO_4^{2-} \qquad pH=2\sim6 \tag{4-6}$$

$$HSCN+2OH^-+H_2O+2O_2=NH_4^++HCO_3^-+SO_4^{2-}\quad pH=6\sim9 \tag{4-7}$$

$$HSCN+3OH^-+2O_2=NH_3(aq)+HCO_3^-+SO_4^{2-}\quad pH=9\sim11 \tag{4-8}$$

$$SCN^-+3OH^-+2O_2=NH_3(aq)+CO_3^{2-}+SO_4^{2-}\quad pH=11\sim14 \tag{4-9}$$

故硫氰酸盐并不是合适的浸金剂。

2）硫代硫酸盐浸金体系

碱性硫代硫酸盐溶液中，硫代硫酸盐自身易被不可逆氧化为系列含硫化合物，使得浸金体系复杂化。可能发生的反应如下：

$$2SO_3^{2-}+3H_2O+4e=S_2O_3^{2-}+6OH^- \qquad E^0=-0.58V \tag{4-10}$$

$$2SO_4^{2-}+5H_2O+8e=S_2O_3^{2-}+10OH^- \qquad E^0=-0.76V \tag{4-11}$$

$$SO_4^{2-}+H_2O+2e=SO_3^{2-}+2OH^- \qquad E^0=-0.93V \tag{4-12}$$

$$S_4O_6^{2-}+2e=2S_2O_3^{2-} \qquad E^0=0.08V \tag{4-13}$$

(4-10)~(4-13)式表明，硫代硫酸根的分解电势远远低于 $Au(S_2O_3)^{2+}/Au$ 的电势（0.38V），其分解产物将严重影响浸金过程的进行。

3）硫脲浸金体系

对于硫脲体系，虽然硫脲易于分解，但其初期分解产物二硫甲脒被证实具有一定的氧化性，可促进 $Au[CS(NH_2)_2]_2^+$的形成。酸性硫脲体系存在有伴生元素的大量溶解和设备的严重腐蚀等问题。碱性溶液中硫脲氧化为二硫甲脒的反应及氧化还原电势如下：

$$(SCN_2H_3)_2+2H_2O+2e=2SC(NH_2)_2+2OH^-$$

$$E=0.42-0.064pH+0.032\log([(SCN_2H_3)_2]/[SC(NH_2)_2]^2) \tag{4-14}$$

上式表明，作为金的浸出剂，碱性硫脲体系比硫代硫酸盐体系更稳定。

另外，在碱性介质中，氧气的氧化还原反应为：

$$O_2+2H_2O+4e=\!=\!=4OH^- \qquad E^0=0.40V \tag{4-15}$$

比较(4-11)和(4-12)式可以得知，二硫甲脒的氧化能力比氧气的氧化能力强，而且室温和常压下氧气在溶液中的溶解度太小，只有 $8.2mg\cdot L^{-1}$。对于碱性硫脲体系，其自身的分解产物可以用作氧化剂是这一体系的优势。只要解决了碱性

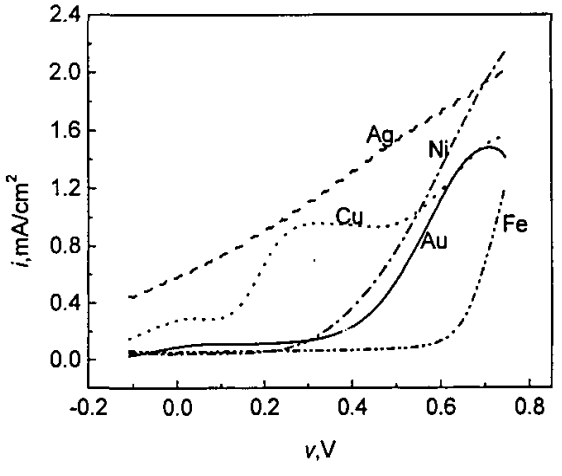
硫脲的稳定性问题，这一体系将会在工业上得到广泛应用。

前期的研究结果表明高效稳定剂 Na_2SiO_3 的加入可明显提高碱性介质中硫脲的稳定性，促进金的选择性溶解，因此碱性硫脲体系是最佳的代氰浸金体系。

4.4 金及其伴生金属在不同配合剂体系中的电化学行为

4.4.1 Au, Ag, Cu, Ni 和 Fe 在不同配合剂溶液中的电化学行为

金及其伴生元素银、铜、镍、铁在碱性硫脲(pH=12.5)、酸性硫脲(pH=1.5)、氰化物(pH=10)、硫代硫酸盐(pH=10)和硫氰酸盐(pH=1.5)溶液中的电化学行为如图 4-1~图 4-5 所示。图 4-1 表明，碱性硫脲体系中，银、铜、镍的阳极电流大于金和铁的阳极电流。碱性硫脲溶液浸金不具有选择性，伴生元素有较大的溶解趋势。实验过程中发现，银电极的表面形成了一层疏松的黑色膜，这是由于硫脲的分解产物与银电极表面发生的反应引起的，使金属表面发生了钝化，阻碍金属的溶解。图 4-2 表明，在酸性硫脲溶液中铜、镍、铁的阳极电流远远大于金和银的阳极电流。对于以铜、镍和铁为基体的废金件来说，在酸性溶液中无法实现选择性溶出金。从图 4-3 可以看出，镍和铁几乎不溶于碱性氰化物体系，在 0.1V 到 0.8V 很宽的电势范围内，金和银的溶解电流远大于铜的溶解电流。整个过程中我们发现银的表面由于钝化而呈灰色。

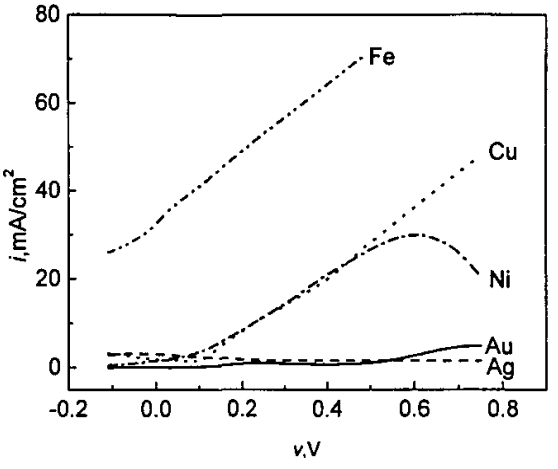


$CS(NH_2)_2$ 0.1 mol·L^{-1}

pH 值 12.5，温度 25 ℃，扫描速度 10mV·s^{-1}

图 4-1 金、银、铜、镍及铁电极在碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线

Fig.4-1 Stable polarization curves of Au, Ag, Cu, Ni and Fe electrode in alkaline thiourea solution

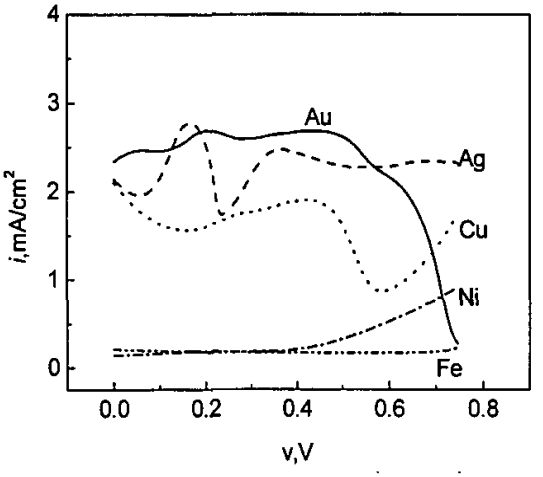


$CS(NH_2)_2$ 浓度 0.1 mol·L^{-1}

pH 值为 1.5，温度为 25 ℃，扫描速度为 10mV·s^{-1}

图 4-2 金、银、铜、镍及铁电极在酸性硫脲溶液中的稳态极化曲线

Fig.4-2 Stable polarization curves of Au, Ag, Cu, Ni and Fe electrode in acidic thiourea solution

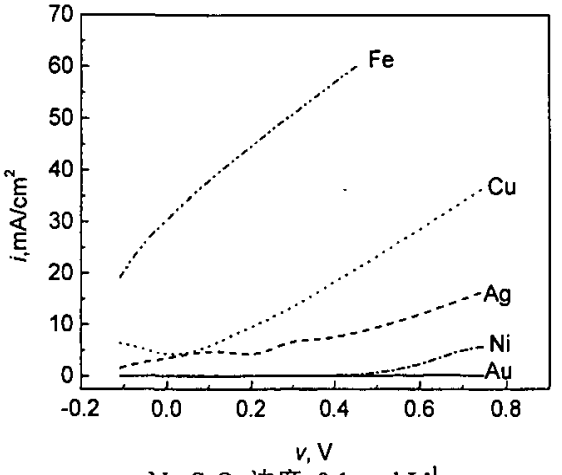


NaCN 浓度 0.1 mol·L^{-1}

pH 值为 10，温度为 25 ℃，扫描速度为 10mV·s^{-1}

图 4-3 金、银、铜、镍及铁在碱性氰化钠溶液中的稳态极化曲线

Fig.4-3 Stable polarization curves of Au, Ag, Cu, Ni and Fe electrode in alkaline NaCN solution

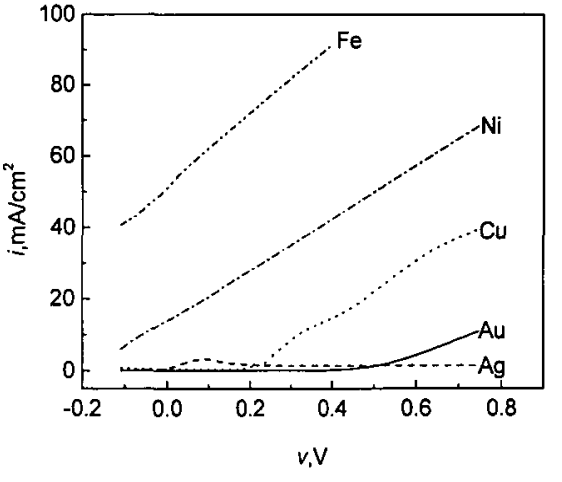


$Na_2S_2O_3$ 浓度 0.1 mol·L^{-1}

pH 值为 10，温度为 25 ℃，扫描速度为 10mV·s^{-1}

图 4-4 金、银、铜、镍及铁在碱性硫代硫酸钠溶液中的稳态极化曲线

Fig.4-4 Stable polarization curves of Au, Ag, Cu, Ni and Fe electrode in alkaline $Na_2S_2O_3$ solution



KSCN，0.1 mol·L^{-1}

pH 值为 1.5，温度为 25 ℃，扫描速度为 10mV·s^{-1}

图 4-5 金、银、铜、镍及铁电极在酸性氰酸钾溶液中的稳态极化曲线

Fig.4-5 Stable polarization curves of Au, Ag, Cu, Ni and Fe electrode in Acidic KSCN solution

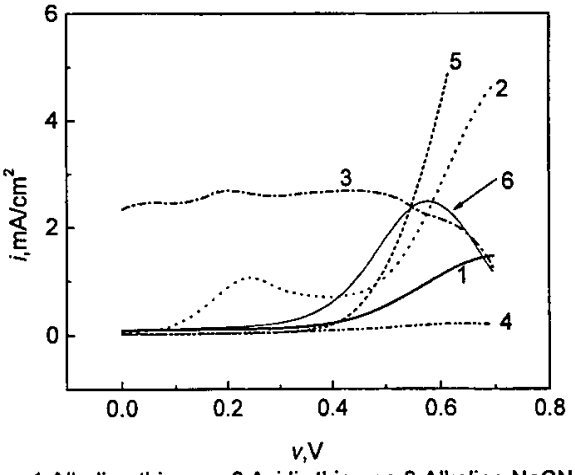
图 4-4 结果表明，在碱性硫代硫酸盐体系中，金和镍的溶解电流非常小，银的溶解电流较大，而铜和铁则大量溶解。由图 4-5 可以看出，在酸性硫氰酸盐

体系中，0.5V 以前金几乎不溶解；银在 0.2V 左右有一溶解峰，之后出现钝化阳极电流一直很小；铜、镍和铁则大量溶解。

综上所述，常用作基体金属的镍、铁和铜在酸性介质中比在碱性介质中易于溶解，即碱性溶液对金的溶解浸出具有选择性。在硫脲、硫代硫酸盐和硫氰酸盐体系中，硫脲溶液，尤其是碱性硫脲溶液是最佳的代氰浸金体系。

4.4.2 金在不同配合剂溶液中的阳极极化行为

金电极在碱性硫脲、酸性硫脲、氰化物、硫代硫酸盐、硫氰酸盐和含 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液中的阳极极化行为如图 4-6 所示。从图中可以明显看出，氰化物是最高效的浸金试剂，其次为酸性硫脲溶液和含稳定剂的碱性硫脲溶液，但前者溶金不具有选择性。0.5V 处，金在上述各溶液中的溶解电流密度分别为 0.556mA·cm^{-2}，1.088mA·cm^{-2}，2.616mA·cm^{-2}，0.145mA·cm^{-2}，1.267mA·cm^{-2} 和 1.805mA·cm^{-2}。



1 Alkaline thiourea; 2 Acidic thiourea;3 Alkaline NaCN
4 Alkaline $Na_2S_2O_3$; 5 Acidic KCNS; 6 Na_2SiO_3

温度为 25 ℃，扫描速度为 10mV·s^{-1}

图 4-6 金电极在不同溶液中的稳态极化曲线

Fig.4-6 Stable polarization curves of Au electrode in different solutions

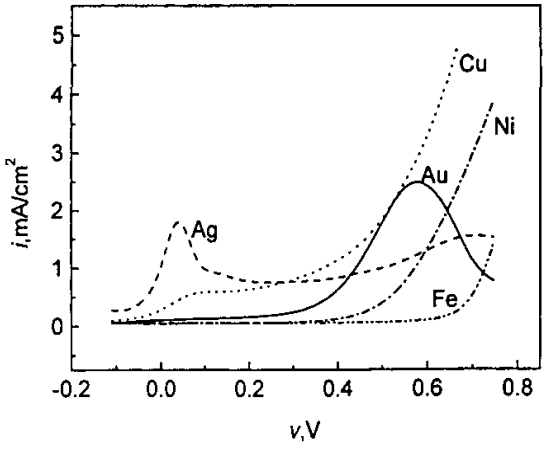
比较上述几种不同的浸金试剂，含有 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液浸金具有明显的选择性，而且在 0.5V 到 0.6V 的电势范围内，其浸金效果与氰化物相当。0.4V 到 0.65V 的电势范围内，除了氰化物体系外，含有 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液比任何其它溶液均有效。因此，碱性硫脲体系为具有高效选择性的代金体系。

本研究将为无氰浸金技术的发展提供重要的依据。

4.5 含稳定剂的碱性硫脲溶液溶金的选择性

4.5.1 含 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液溶金的选择性

已进行的研究表明 Na_2SiO_3 不仅是碱性硫脲的高效稳定剂，而且对碱性硫脲溶金具有显著的促进作用。在此对金及其常见伴生元素在含有 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液中的阳极溶解行为进行研究，结果如图 4-7 所示。银和金电极的阳极极化曲线分别在 0.15V 和 0.7V 处有一很大的电流峰，相应的峰电流密度值分别为 1.8mA·cm^{-2} 和 2.5mA·cm^{-2}。0.6V 之前镍和铁的溶解电流远小于金的溶解电流。与图 4-1 中的电流值大小相比较可以看出，稳定剂的加入金属的阳极溶解电流增加。金和银在含的 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液中的溶解具有一定的选择性。在 0.58V 处溶金效果最佳，除铜之外，金、银、镍和铁的阳极电流密度分别为 2.49mA·cm^{-2}, 1.22mA·cm^{-2}, 1.03mA·cm^{-2} 和 0.09mA·cm^{-2}。



$CS(NH_2)_2$ 0.1 mol·L^{-1}, Na_2SO_3 0.2 mol·L^{-1}

pH 值 12.5，温度 25℃，扫描速度 10mV·s^{-1}

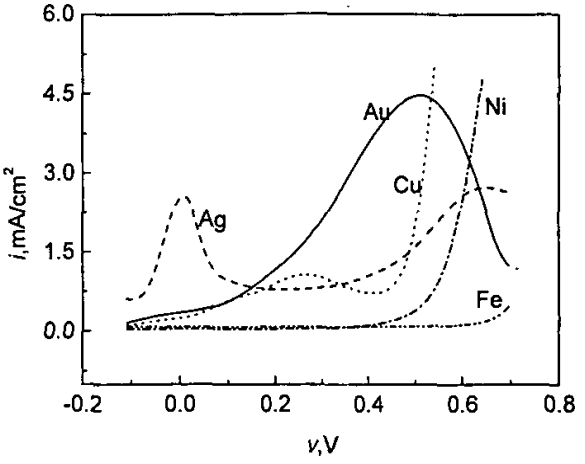
图 4-7 金、银、铜、镍、铁在含 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线

Fig.4-7 Stable polarization curves of Au, Ag, Cu, Ni and Fe electrode in alkaline thiourea solution containing Na_2SiO_3

4.5.2 含 Na_2SiO_3 和 Na_2SO_3 的碱性硫脲溶液溶金的选择性

Na_2SO_3 对金及其废料中常见金属在碱性硫脲溶液中的溶解具选择性，而

Na_2SiO_3对金溶解的选择性有限，其中铜的溶解电流仍较大。因此，对同时含有Na_2SO_3和Na_2SiO_3的碱性硫脲溶液溶解金及常见元素的电化学行为进行研究，结果如图 4-8 所示。



$CS(NH_2)_2$ 0.1 mol·L^{-1}, Na_2SO_3 0.2 mol·L^{-1}, Na_2SiO_3 0.2 mol·L^{-1}

pH 值 12.5，温度 25℃，扫描速度 10mV·s^{-1}

图 4-8　Au, Ag, Cu, Ni 和 Fe 在含有Na_2SiO_3和Na_2SO_3的碱性硫脲溶液中的线性扫描伏安曲线

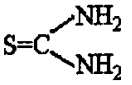
Fig.4-8 Linear sweep voltammograms of Au, Ag, Cu, Ni and Fe electrode in alkaline thiourea solution containing Na_2SiO_3 and Na_2SO_3

图示结果表明，银在 0.12 V 和 0.75 V 分别有一个电流峰，峰电流密度分别为 2.6 mA·cm^{-2}和 2.7 mA·cm^{-2}，0.1-0.5 V 之间银基本处于维钝状态，阳极电流密度较小。由金的阳极极化曲线可以看出，0.2 V 以后，金溶解的阳极电流迅速升高，在 0.6 V 处有一很大的电流峰，达 4.7 mA·cm^{-2}。由此可知，同时含有Na_2SO_3和Na_2SiO_3的碱性硫脲溶液溶解金具有更加明显的选择性，最佳电势负移至 0.42 V，此时金、银、铜、镍和铁的溶解电流密度依次为 3.83, 1.13, 0.73, 0.14 和 0.09 mA·cm^{-2}，金的溶解电流密度分别为银、铜、镍和铁的 3.4，5.2，27.3 和 42.6 倍。

4.6 碱性硫脲体系选择性浸金的配位理论剖析[265-266]

4.6.1 硫脲分子的微观结构

为了从微观结构及配位理论出发解释碱性硫脲浸金的选择性，首先对硫脲的微观结构加以讨论。一般讲硫脲的结构为：



其中碳原子的结构为$(2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1$，碳原子的一个 s 轨道和两个 p 轨道杂化生成三个 sp^2 轨道，其杂化轨道波函数为：

$$\varphi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}\varphi_5 + \sqrt{\frac{2}{3}}\varphi_{px} \tag{4-16}$$

$$\varphi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}\varphi_5 - \sqrt{\frac{1}{6}}\varphi_{px} + \sqrt{\frac{1}{2}}\varphi_{py} \tag{4-17}$$

$$\varphi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}\varphi_5 - \sqrt{\frac{1}{6}}\varphi_{px} - \sqrt{\frac{1}{2}}\varphi_{py} \tag{4-18}$$

由于波函数中不含有 p_z 轨道，故 φ_1，φ_2，φ_3 的对称轴都在 xy 平面上，即 sp^2 杂化轨道是在一个平面上，如图 4-9 所示。

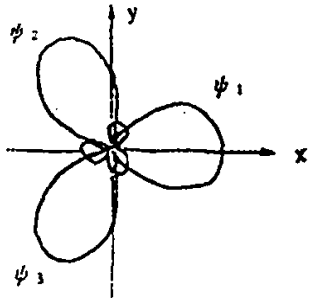


图 4-9 sp^2 杂化轨道电子云的角度分布图

Fig.4-9　Angle distribution diagram of atom cloud of sp^2 hybrid orbital

键角为 120°，成键能力 f=1.991。碳原子还剩下一个垂直于该平面的 $2p_z$ 轨道。碳原子的一个杂化轨道与硫原子的 $3p_x$ 轨道形成一个 δ 键，另外两个杂化轨道与两个氮原子的 $2p_x$ 轨道各形成一个 σ 键。硫原子的结构为 $(3s)^2(3p_x)^1(3p_y)^2(3p_z)^1$，硫原子除了用一个 $3p_x$ 轨道与碳原子的一个杂化轨道形成一个 σ 键外，还用一个 $3p_z$ 轨道与碳原子的 $2p_z$ 轨道形成一个小 π 键。如图 4-10 所示。

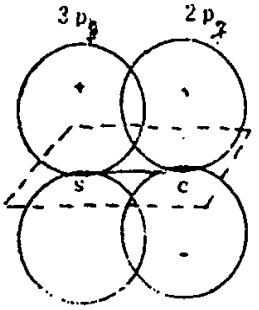


图 4-10　S 原子和 C 原子的小 π 键

Fig.4-10 small π bond between atom S and atom C

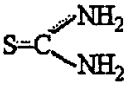
硫原子还剩下一对孤对电子$(3s)^2$以及$3p_y$轨道上有两个电子：



另外，两个氮原子除了各用一个轨道与碳原子的两个杂化轨道形成两个 σ 键外，还各用两个轨道与氢原子形成两个 σ 键，最后两个氮原子还各剩下一对孤对电子与硫和碳间的小 π 键



共轭形成一个离域分子轨道，即形成一个大的 π 键 π_3^4。另外一个氮原子也有一对孤对电子，但它不能再与硫和碳间的小 π 键共轭，由于大 π 键中再加上一对孤对电子便使大 π 键中反健轨道上填有电子，这样大 π 键便不稳定。因此，硫脲的分子结构如下所示：



因此，硫脲的化学结构存在如图 4-11 所示的共振形式。

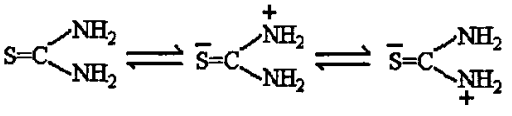


图 4-11 硫脲分子的微观结构

Fig.4-11 Microstructure of thiourea molecular

硫脲分子中硫原子和氮原子上都有孤对电子，故属于两可配位体，可以同时通过氮原子的非键电子或硫原子和金属离子选择结合。但由上面分析硫脲的

结构可知，作为一种强配位体，硫脲在不形成螯合配合物时，硫脲通常与金属离子通过硫原子配位，这一点可由硫脲及金硫脲配合物的红外光谱分析得到证实[106]。

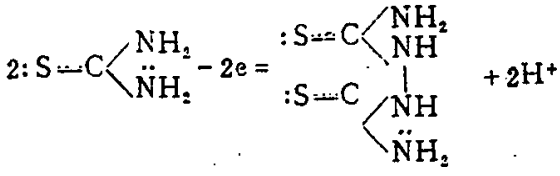
在硫脲分子中，由于离域分子轨道的形成，硫碳间小π键的双键成分减弱，碳氮键的双键成分加强。即由于大π键的形成以及硫原子上有一对孤对电子，这就决定了硫脲分子的一些性质及能与 Au^{+}形成配离子。例如，硫脲在水溶液中具有不稳定性。在碱性介质中由于大π键的形成，四个π电子作为一个整体地 S…C…N 中运动，从而使硫碳间小π键的双键成分减弱，另外，C-S 键能(62.0Kcal·mol^{-1})比 C-N 键能(69.7Kcal·mol^{-1})小，故键易从硫碳小π键间断裂，硫原子变成硫离子，碳氮键易离解为两个 H^{+}离子与 OH^{-}结合成为水，其反应为：

$$NH_2SCNH_2+2OH^{-}=S^{2-}+NH_2CN+2H_2O \qquad (4\text{-}19)$$

另外，在 pH<4 时硫脲有少量分解为 H_2S，亦属于上述分解形式，硫碳小π键断裂生成 S^{2-}，S^{2-}又与碳氮键中离解出的 H^{+}离子形成 H^2S，只有随 pH 值的降低，分解也就越小，相应地其反应式如下：

$$NH_2SCNH_2= NH_2CN+H_2S \qquad (4\text{-}20)$$

前已提及，硫脲具有还原性，在氧化剂的作用下易被氧化为二硫甲脒，这是由于氧化剂夺取了 S…C…N 大π键中的一个电子，从而使得碳氮键中离解出一个 H^{+}离子，其反应为：



(4-21)

所使用的氧化剂越强，硫脲越容易被氧化。

4.6.2 碱性硫脲体系中金属离子稳定存在的价态

金在化合物中表现为+3 和+1 两种价态，但以+3 价氧化数为最稳定，Au(III)形成配合物的倾向很大。但在硫脲溶液中，因为硫脲将 Au(III)还原为 Au(I)，故 Au 以 Au(I)形式存在。银的特征氧化数为+1，碱性硫脲溶液中以 Ag+的形式存在。从离子结构来说，Cu^{+}的外层电子排布为 $3d^{10}$，应该比 $Cu^{2+}(3d^9)$稳定，但在水溶液中，由于 Cu^{2+}具有较高的水合能(-2100KJ·mol^{-1})，因而在水溶液中 Cu^{2+}的化合物是稳定的。在碱性介质中，镍的最稳定氧化态是+2，且比铁的稳定性

要高。Ni^{2+}形成配合物的空间构型是平面正方形，Ni^{2+}离子居中，采用 dsp^2 杂化轨道容纳配位体的电子。在碱性介质中，铁的最稳定氧化态是+3，但硫脲具有较强的还原性，故铁以+2 价的形式存在。因此在碱性硫脲溶液中金、银、铜、镍和铁及相应离子的外层电子排布如表 4-3 所示。

表 4-3　金、银、铜、镍和铁及相应离子的外层电子排布

Table4-3 Arrangement of outer layer electrons in Au, Ag, Cu, Ni, Fe and their ions

metal	Electrons arrangement	Metal ion	Electrons arrangement
Au	$5d^{10}6s^1$	Au^+	$5d^{10}$
Ag	$4d^{10}5s^1$	Ag^+	$4d^{10}$
Cu	$3d^{10}4s^1$	Cu^{2+}	$3d^9$
Ni	$3d^84s^2$	Ni^{2+}	$3d^8$
Fe	$3d^64s^2$	Fe^{2+}	$3d^54s^1$

4.6.3 碱性硫脲体系中各金属硫脲配合离子的结构

按照浸出过程的量子化学机理研究可知，Au 参与化学反应的外层电子轨道可分为两类，即 σ 对称性的低能空轨道(σ 型 LUEO，Lower unoccupied electron orbitals) 和 π 对称性的高能满充轨道(π 型 HUEO，Higher Occupied Electron Orbitals)，如 Au^+的 $5d_{xy}^2 5d_{xz}^2$ 即 π 型 HUEO，$(sp)_1^0$ 及$(sp)_2^0$ 即 σ 型 LUEO，Au^{3+}的 $5d_{xy}^2 5d_{xz}^2$ 即 σ 型 HUEO，$(dsp^2)_1^0$, $(dsp^2)_2^0$, $(dsp^2)_3^0$, $(dsp^2)_4^0$ 即 σ 型 LUEO.

金(I)离子的最外层空轨道为$(6s)^0(6p_x)^0(6p_y)^0(6p_z)^0$，金原子以一个 6s 轨道与一个 6p 轨道进行杂化形成两个 sp 杂化轨道，含有 1/2s 和 1/2p 成分，这两个轨道是空轨道，它们可以接受 S 原子的一对孤对电子形成 σ 配键，如图 4-12 所示。

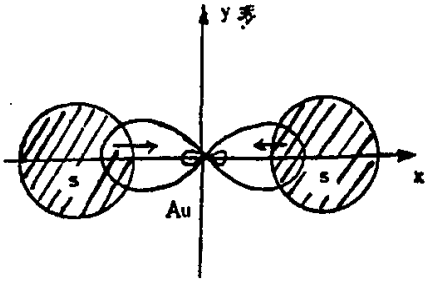


图 4-12 金的 σ 配键

Fig.4-12 σ complexing bond of Au

其空间构型呈直线型，夹角为 180°，成键能力 f=1.932。配离子 $Au(CS(NH_2)_2)_2^+$，结构如图 4-13(a)所示。另外两个未杂化的空的 5p 轨道与 sp 杂化轨道互相垂直。

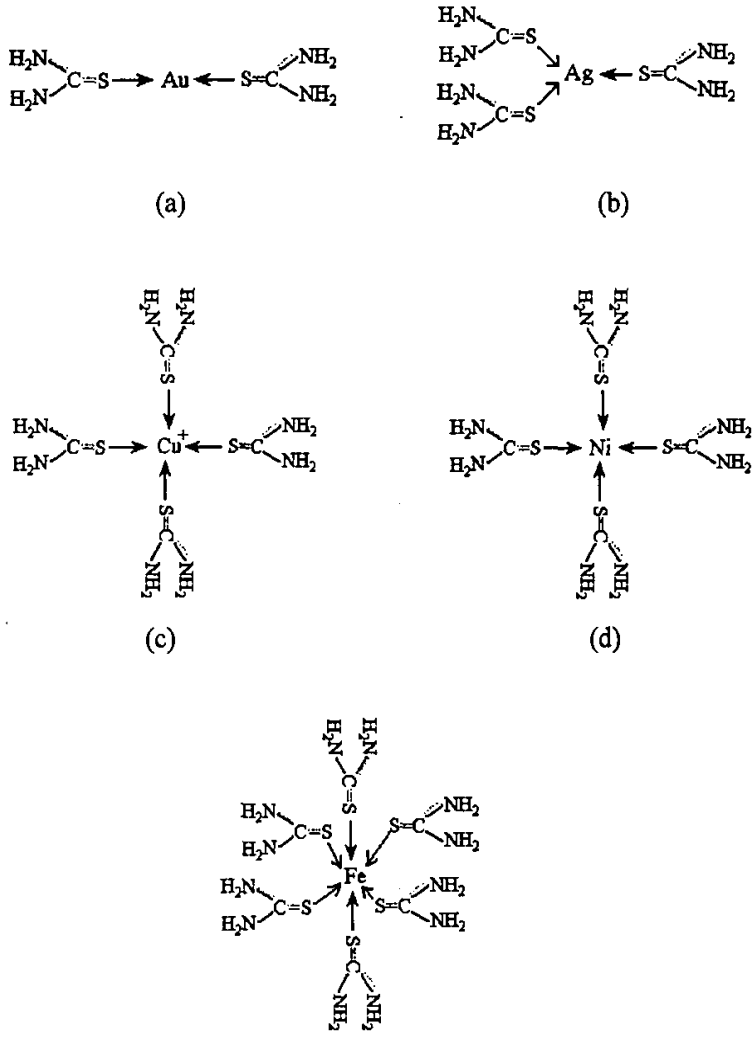


图 4-13　Au、Ag、Cu、Ni 和 Fe 离子与硫脲形成配合物的结构

Fig.4-13 Structures of complexes of Au, Ag, Cu, Ni and Fe with thiourea

银(I)离子的最外层空轨道为$(5s)^0(5p_x)^0(5p_y)^0(5p_z)^0$，银原子的一个 5s 轨道与两个 5p 轨道进行杂化形成三个 sp^2 杂化轨道，每个杂化轨道都含有 1/3s 和 2/3p 的成分，杂化轨道间的夹角为 120°，呈平面三角形。三个杂化轨道各接受一个硫脲分子中 s 原子的一对孤对电子通过 σ 配键(见图 4-14)，形成配离子 $Ag(CS(NH_2)_2)_3^+$，其空间构型为平面型，键角为 120°(见图 4-13(b))。

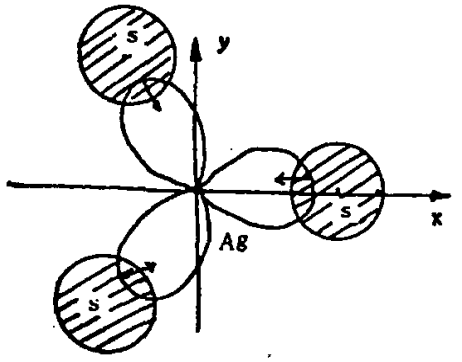


图 4-14 银的 σ 配键

Fig.4-14 σ complexing bond of Ag

另外，据报道[81]，溶液中银离子与硫脲还有可能形成 $Ag_2(CS(NH_2)_2)_3^{2+}$，$Ag(CS(NH_2)_2)_4^{+}$，$Ag(CS(NH_2)_2)_2^{+}$，$Ag(CS(NH_2)_2)^{+}$几种配合物，相应地稳定常数分别为 20.73，13.72，11.29 和 8.77。但是在本研究中的高稳定性碱性硫脲体系中硫脲的浓度很大，因此银离子均以 3 配位体 $Ag(CS(NH_2)_2)_3^{+}$的形式存在。

Cu^{2+}离子的最外层空轨道为$(3d_z)^1(4s)^0(4p_x)^0(4p_y)^0(4p_z)^0$，铜原子的一个 3d 轨道与 4s 轨道及两个 4p 轨道进行杂化形成 dsp^2 杂化，呈平面正方形，与四个硫脲分子配合(图 4-13(c))。

Ni^{2+}离子的最外层空轨道为$(3d_z)^0(4s)^0(4p_x)^0(4p_y)^0(4p_z)^0$，镍原子的一个空的 3d 轨道、与一个 4s 轨道和 2 个 4p 轨道杂化后形成 dsp^2 杂化轨道，呈平面正方形，同样与四个硫脲分子配合，如图 4-13(d)所示。

由于硫脲属于强配体，给电子能力较强，Fe^{2+}离子的价电子 $3d^54s^1$ 被激发为 $3d^6$(6 个电子成对排列)，空出的两个 3d 轨道和原来空的 4s 轨道、三个 4p 轨道组合成 d^2sp^3 杂化轨道，空间构型呈八面体型，与 6 个硫脲分子配合，如图 4-13(e)所示。

4.6.4 碱性硫脲体系浸金选择性的理论剖析

从配离子的结构来看，由于 sp^2 杂化轨道的成键能力大于 sp 杂化轨道的成键能力，银的平面型比金的直线型稳定，因此 Ag^+离子与硫脲的结合比 Au^+离子与硫脲的结合容易，硫脲浸出银比浸出金容易。但是对 Au^+离子来说要接受 2 对孤对电子，而 Ag^+离子则要接受 3 对孤对电子，这样便使中心离子 Au^+，Ag^+累积了过多的负电荷，必然排斥硫脲分子的接近，即排斥硫原子的孤对电子。这将会使 $Au(CS(NH_2)_2)_2^{+}$，$Ag(CS(NH_2)_2)_3^{+}$不稳定，而实际情况下，两个硫脲分

子的硫原子给予金两对孤对电子，三个硫脲分子的硫原子给予银三对孤对电子，而 Au^+、Ag^+离子的 d 轨道上充满 10 个电子，反过来又将 d 电子给予硫脲分子中的反键轨道 π 轨道形成 π 键，即形成了反馈键(σ—π 配键)，这种协同配位键比单独形成一种键强，因此 $Au(CS(NH_2)_2)_2^+$，$Ag(CS(NH_2)_2)_3^+$可以稳定存在。金与硫脲形成的反馈键如图 4-15 所示。

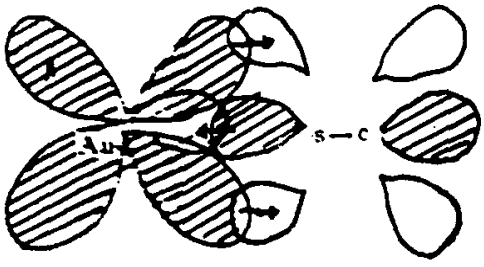


图 4-15 金与硫脲形成的反馈键

Fig.15 feedback bond formed between Au and $SC(NH_2)_2$

$Au(CS(NH_2)_2)_2^+$中反馈键的形成正好相互配合，相互促进，而 $Ag(CS(NH_2)_2)_3^+$中的反馈键则不如 $Au(CS(NH_2)_2)_2^+$中的配合得好，因此 $Au(CS(NH_2)_2)_2^+$比 $Ag(CS(NH_2)_2)_3^+$更稳定，由其稳定常数 22.1 和 13.6 也可以说明这一点。

由以上的结构分析可知，$Cu(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$的中心离子中有一个 3d 电子有可能被激发到能量较高的轨道，则中心 Cu^{2+}离子会强烈排斥硫脲分子，造成 $Cu(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$的稳定性降低，其稳定常数为 15.40。$Ni(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$和 $Fe(CS(NH_2)_2)_6^{2+}$分别为正方形和八面体，由于硫脲分子中硫原子和氮原子上电子云之间的排斥，也会使其稳定性有所降低。

表 4-4 各硫化物的标准生成自由焓，$kJ\cdot mol^{-1}$

Table 4-4 Standard formation free enthalpy of sulphide

Sulphides	Au_2S	Ag_2S	Cu_2S	CuS	NiS	FeS	FeS_2
ΔG_f^o	29.0	-80.4	-86.2	-49.0	-76.2	-97.6	-166.8

除了以上配合物的结构原因外，浸金的选择性与碱性硫脲体系中 Ag，Cu，Ni，Fe 易于形成致密的硫化物钝化膜也有关。稳定剂的加入在一定程度上提高了碱性体系中硫脲的稳定性，但由于硫脲结构的特殊性，硫脲分子中的 C=S 键

键能(259.2kJ·mol^{-1})比 C=N 键键能(291.3kJ·mol^{-1})小，C=S 键易于断裂，硫原子变为 S^{2-}离子，C=N 键易离解出两个 H^+，与在碱性介质中易与 OH^-结合成水分子，溶液中总会有 S^{2-}离子存在，Au，Ag，Cu，Ni，Fe 失去电子后形成的正离子会与 S^{2-}离子结合生成硫化物沉淀。由各硫化物的标准生成自由焓(见表 4)可知银、铜、镍、铁相应的硫化物易于形成且非常稳定，生成的致密硫化物膜阻碍了银、铜、镍、铁的进一步溶解，致使它们的浸出率很低。И·А·Каковский [267]等也指出由于在硫脲溶液中在银的表面上能生成致密的膜，故硫脲对银的溶解效果比金差些。因此，高稳定性碱性硫脲体系浸金具有很强的选择性。

4.7 本章小结

1）配合剂的加入降低了金属的标准电极电势，使其更易于溶解，氰化物使金的电极电势从 1.691V 降至–0.573V。从电极电势的角度考虑，氰化物体系是浸金的最佳体系。硫氰酸盐在较低的电势下(小于 0V), SCN^-是稳定的；在较高的电势下，SCN^-将被氧化，氧化产物为硫酸盐、碳酸盐、氨及其质子化物质；硫代硫酸盐自身易被不可逆氧化为系列含硫化合物，使得浸金体系复杂化，严重影响浸金过程的进行，浸出时需要加热亦是其实现工业化的一个致使弱点；酸性溶液中硫脲易与金矿中其它金属反应致使其浸金效率降低、溶液再生与净化工序复杂；而且酸性溶液容易引起设备的腐蚀；高效稳定剂 Na_2SiO_3 的加入可明显提高碱性介质中硫脲的稳定性，促进金的选择性溶解；因此，在酸性硫脲、碱性硫脲、硫代硫酸盐和硫氰化物体系中，碱性硫脲体系是最佳的代氰浸金体系。

2）0.5V 时，金在碱性硫脲、酸性硫脲、氰化物、硫代硫酸盐、硫氰酸盐和含 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液中的溶解电流密度分别为 0.556mA·cm^{-2}, 1.088mA·cm^{-2}, 2.616mA·cm^{-2}, 0.145mA·cm^{-2}, 1.267mA·cm^{-2} 和 1.805mA·cm^{-2}。含有 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液对金的溶解具有选择性，在 0.58 V 时溶金效果最佳，金的溶解电流分别为银，镍和铁的 2.04，2.42 和 27.7 倍；同时含有 Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液溶解金的最佳电势负移至 0.42 V，此时金、银、铜、镍和铁的溶解电流密度依次为 3.83 mA·cm^{-2}, 1.13 mA·cm^{-2}, 0.73 mA·cm^{-2}, 0.14 mA·cm^{-2} 和 0.09 mA·cm^{-2}，金的溶解电流密度分别为银、铜、镍和铁的 3.4，5.2，27.3 和 42.6 倍，具有很强的选择性，其浸金效果在 0.5V 到 0.6V 的电势范围内与氰化物相当。碱性硫脲体系是高效无毒且具有选择性的代氰浸金体系。

3）碱性硫脲溶液中金、银、铜、镍和铁分别以 $Au(CS(NH_2)_2)_2^+$、$Ag(CS(NH_2)_2)_3^+$、$Cu(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$、$Ni(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$ 和 $Fe(CS(NH_2)_2)_6^{2+}$ 的形式存在。$Au(CS(NH_2)_2)_2^+$ 中反馈 σ－π 配键的形成显著增强了其稳定性。在 $Ni(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$，$Fe(CS(NH_2)_2)_6^{2+}$ 中，由于硫脲分子的特殊性，各配位体间硫原子和氮原子上电子云之间互相排斥，也会使其稳定性有所降低。而且碱性硫脲溶液中，Ag，Cu，Ni，Fe 易于形成致密的硫化物钝化膜，也在一定程度上阻碍了金属的进一步溶解。因此，基于配位理论亦可圆满解释高稳定性碱性硫脲体系浸金具有的显著选择性。

第五章 碱性硫脲体系浸取金矿的适应性及动力学研究

5.1 引言

电化学研究表明 Na_2SO_3、Na_2SiO_3 能抑制碱性硫脲的不可逆分解，并可实现碱性硫脲溶液从含金废料中选择性溶金。但实际矿物的组成很复杂，其浸出情况与金精矿或金焙砂本身的理化性质，如物相结构、化学组成、金的赋存状态等密切相关。但是，报道中并未见此方面的研究。因此，对不同矿物在碱性硫脲体系中的浸出行为进行研究，得出碱性硫脲体系对不同类型金矿浸出的适应性将具有十分重要的理论及实践指导意义。

为考查碱性硫脲体系对不同类型金矿浸出的适应性，本研究选用了理化性质不同的浙江某硫化金精矿($1^{\#}$)、黄金洞浮选金精矿($2^{\#}$)、黄金洞金焙砂($3^{\#}$)、中科院微生物所脱砷氧化金精矿($4^{\#}$)、中原黄金冶炼厂金精矿($5^{\#}$)及经硫酸化焙烧、浸出后的金焙砂($6^{\#}$)等 6 种含金物料为研究对象，采用 XRD 技术分析各种金矿物浸出前后物相的变化，跟踪矿物浸出过程中体系 pH 值的变化，对其在高稳定性碱性硫脲体系、酸性硫脲体系及氰化物体系中的浸出行为进行了比较研究，以期得出碱性硫脲体系对不同类型金矿浸出的适应性；借助现代测试技术，如扫描电镜 SEM，粒度分布等，考查了 6 种金矿浸出前后的表面形貌及粒度分布、比表面积的变化，分析了高稳定性碱性硫脲浸取金矿的动力学模型；同时，为了强化浸出过程，有效提高金浸出率，将超声波引入到浸出过程中，探讨其强化作用效果，旨在为高稳定性碱性硫脲高效浸金的工业应用提供理论依据。

5.2 各种金矿物的化学组成

本研究所选金精矿或焙砂的化学组成如表 5-1 及表 5-2 所示。由表中 $1^{\#}$浙江某硫化金精矿的化学组成可知，此硫化金精矿为硫铁矿，含有大量的铁和硫，其次为锌，铜和铅的含量则相对较少，Ag 的含量是 Au 含量的 17.6 倍。$2^{\#}$和 $3^{\#}$分别为黄金洞浮选金精矿及其焙砂，由化学组成分析可知，黄金洞金精矿是一种典型的高砷高硫矿，砷的含量为 15.10%，硫的含量为 17.21%。铁和 SiO_2 的含量较多，分别为 22.30%和 24.89%，其次为 Al_2O_3，含量为 4.52%，而钙、镁、铅和镍的含量则较少。此矿物难处理的主要原因是硫的含量高，金的嵌布粒度细，部分包裹在毒砂、黄铁矿等硫化物中，部分以离子形式存在于毒砂的晶格中(即晶格金)。虽然目前采用了回转窑脱砷、硫工艺流程，但其脱砷效果较好，

脱硫效果不好，焙砂中仍含有 7.8%的硫，并以单质硫，$Fe_{1-x}S$，$Fe_{1-x-y}S$ 和 FeS_2 等形式存在[268]。由于硫化物包裹的金不能暴露于浸出液中，以及这些物质的存在会大量消耗浸出过程中的氧化剂，因此生产上存在的最大问题仍是焙砂直接氰化浸金回收率偏低[269-270]。4#氧化金精矿为中科院成都微生物所经微生物法处理脱砷后的矿物，砷的含量虽然较高，为 2-3%，但此金矿一则为氧化矿，再则经过微生物处理后得到了活化，故浸金率可能会较高。5#和 6#分别为中原黄金冶炼厂金精矿及焙砂，化学组成分析表明，金的含量只有 26.4 $g\cdot t^{-1}$，金精矿中铜、铅、铁、硫的含量均较高，且主要以黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等矿物存在，金、银呈类质同象存在于上述矿物中，与矿物共生，并以微粒、超微粒状态被硫化物所包裹，嵌布致密，分离困难，难以选出单一的金或有色金属精矿，属于难处理含金复杂多金属硫精矿。采用硫酸化焙烧、酸浸和盐浸，使铜、铅、锌等转化为水溶和酸溶形态的硫酸盐，铁转化为氧化物，最终得到多孔的、金充分暴露的氧化铁焙砂。相应地，焙砂中金、银的含量有所提高，金含量由 26.4 $g\cdot t^{-1}$ 提高到 33.0 $g\cdot t^{-1}$，银含量由 97.3 $g\cdot t^{-1}$ 提高到 107.6 $g\cdot t^{-1}$，而其中 S 的含量则由 27.87%降低至 2.38%。其它金属如 Pb、As、Zn 等经预处理已基本除去，如此，可在较大程度上提高金的浸出率[271-272]。

表 5-1　所研究金精矿和焙砂的化学组成，%

Table 5-1 Chemical components of gold concentrates and calcines studied,%

1#		2#		3#	
Element	Content	Element	Content	Element	Content
Au	57.8	Au	56.58	Au	116
Ag	1020	As	15.10	As	0.29
Cu	0.62	Fe	22.30	Fe	40
Pb	0.47	SiO_2	24.89	S	7.8
Zn	1.37	Al_2O_3	4.52	Sb	0.006
Fe	31.10	Mg	0.1	Cu	0.1
S	38.20	Pb	0.087	Zn	0.08
-	-	Ni	0.05	Ti	0.75
-	-	Ca	0.1	SiO_2	28.6
-	-	S	17.21	Al_2O_3	5.48
-	-	-	-	CaO	0.27
-	-	-	-	Pb	0.019

表 5-2　所研究金精矿和焙砂的化学组成，%

Table 5-2 Chemical components of gold concentrates and calcines studied,%

4#		5#		6#	
Element	Content	Element	Content	Element	Content
Au	51.4	Au	26.4	Au	33.0
As	2-3	Ag	97.3	Ag	107.6
SiO_2	-	Cu	1.39	Cu	1.14
Fe	-	Pb	4.9	S	2.38
S	-	Zn	1.21	Fe	32.64
-	-	As	0.18	SiO_2	-
-	-	Fe	29.80	-	-
-	-	S	27.87	-	-
-	-	SiO_2	-	-	-

注：表 5-1 及表 5-2 中 Au, Ag 的含量以 $g\cdot t^{-1}$ 表示。

5.3 实验研究方法

高稳定性碱性硫脲浸金工艺流程如图 5-1 所示。条件控制为：硫脲为 $0.1mol\cdot L^{-1}$，稳定剂 Na_2SiO_3 $0.1mol\cdot L^{-1}$，氧化剂 $0.05mol\cdot L^{-1}$，pH 值 12.5；浸出时间 4 小时。参照文献报道[12]本研究选择的酸性硫脲和氰化物浸金的工艺条件分别为：酸性硫脲体系：硫脲为 $10g\cdot L^{-1}$，H_2SO_4 $0.1mol\cdot L^{-1}$，Fe^{3+} $3g\cdot L^{-1}$，用稀硫酸调 pH 值为 1.5；浸出时间 4 小时。氰化物体系：NaCN $0.5g\cdot L^{-1}$，H_2SO_4 $0.1mol\cdot L^{-1}$，用氧化钙调 pH 为 10；浸出时间 12 小时。三种浸出体系的其它条件均为：温度 28℃，液固比为 10:1，固相量为 25g，采用直径为 5cm 的叶片式搅拌桨进行搅拌，速度控制为 500 r.p.m。

XRD 分析：采用的仪器是日本 Rigaku 公司生产的 X 射线自动衍射仪。进行物相分析时的条件是：CuKα 辐射，40KV，50mA，步宽 0.02°，扫描速度 $2^{\circ}\cdot min^{-1}$，扫描范围(2θ)为 10°~70°。

SEM 分析：用 JEOL 公司的 JSM-5600LV Scanning Electron Microscope 在 20KV 下分别以不同的放大倍数对样品的表面形貌进行观察。

粒度分析：将样品在溶液中超声分散后，用英国 Malvern 公司的 Microplus 激光粒径分析仪进行分析。其原理是依据不同大小的颗粒对入射激光产生不同

强度的散射光，再将不同强度的散射光经一定的光学模型与数学程序进行处理，以测定材料的颗粒大小与分布。

元素分析：金矿物中伴生金属元素含量的测定采用 ICP 法，所用仪器为 TJA-16 型等离子体发射光谱仪，其它物质用化学分析法测定。金、银、铜、镍、铁的浸出率采用原子吸收光谱及化学方法进行分析。采用的仪器为 WFX-120 A A Spectrophotometer。

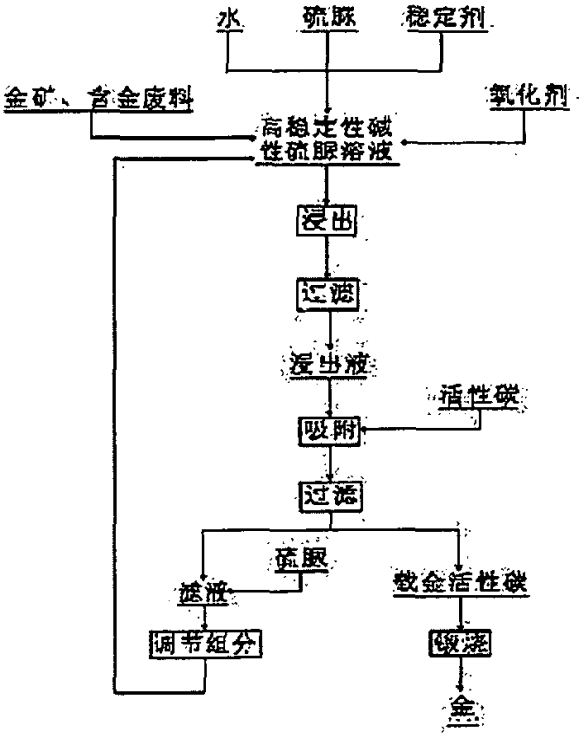
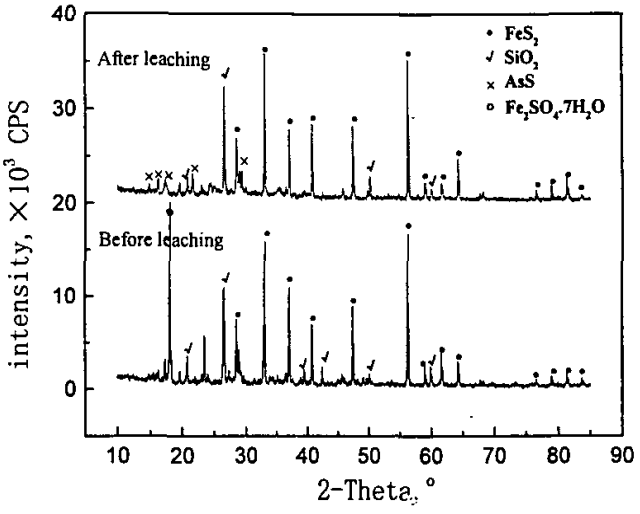


图 5-1 高稳定性碱性硫脲清洁浸金工艺流程

Fig. 5-1 Technique flow of gold leaching in alkaline thiourea solution with high stability

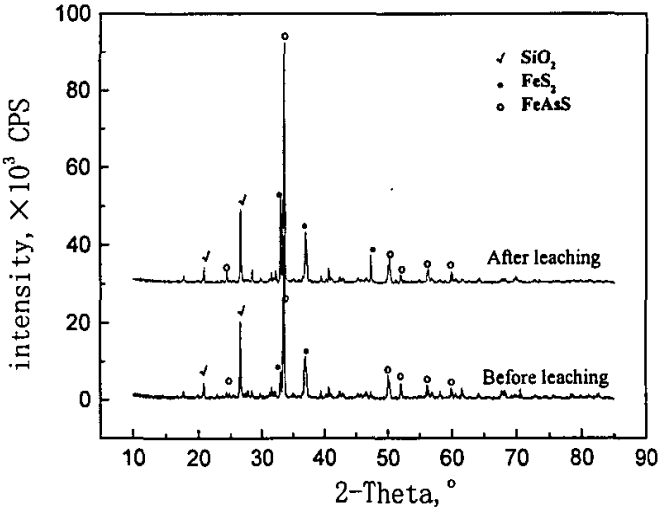
5.4 金精矿或焙砂浸出前后主要物相变化

为考察所研究金精矿和焙砂的主要物相组成与碱性硫脲体系中金浸出率的关系，对六种矿物及浸出后的渣进行了 XRD 分析，结果如图 5-2 所示。由图谱分析可知，浸出前浙江某硫化金精矿($1^{\#}$)主要物相组成为 FeS_2、FeS，另外还含有少量的 S 和 $FeSO_4{\cdot}7H_2O$；浸出后的金精矿仍以 FeS_2 为主，$FeSO_4{\cdot}7H_2O$ 相不再存在。



1# 浙江某硫化金精矿

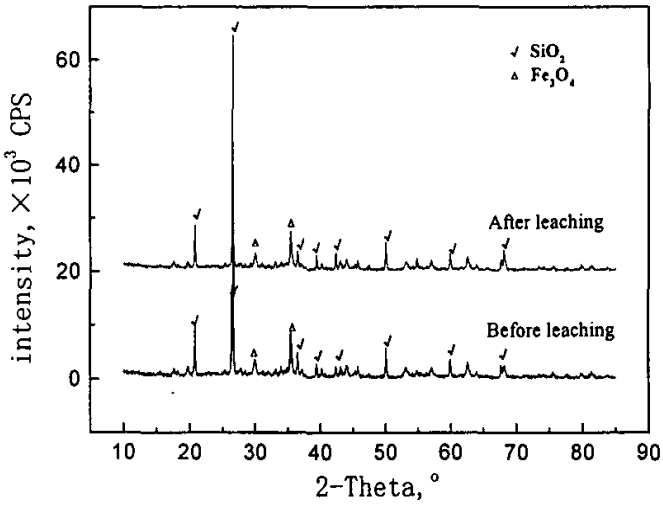
1# gold sulfurization concentrate



2# 黄金洞浮选金精矿

2# flotation gold concentrate of Huangjindong

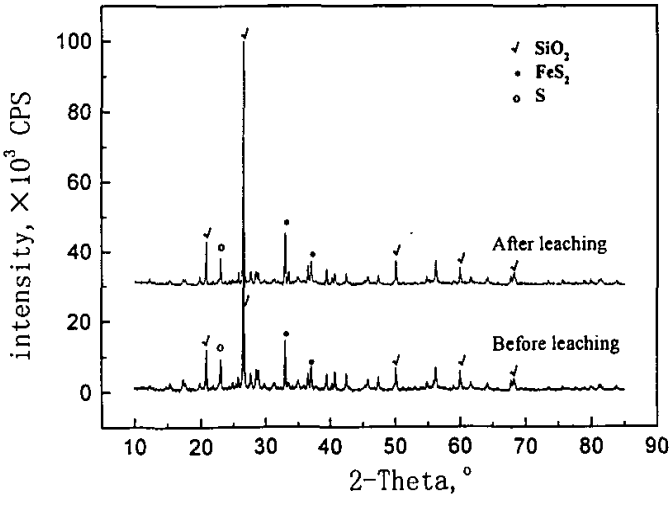
浸出前黄金洞浮选金精矿(2#)主要组成为 SiO_2、FeAsS，其次为 FeS_2 及少量的 $CaMgSi_2O_8 \cdot 14H_2O$；浸出后的渣中出现了明显的 FeS_2 的峰，且 FeAsS 的峰得到了显著加强。



3# 黄金洞金焙砂

3# gold cacine of Huangjindong

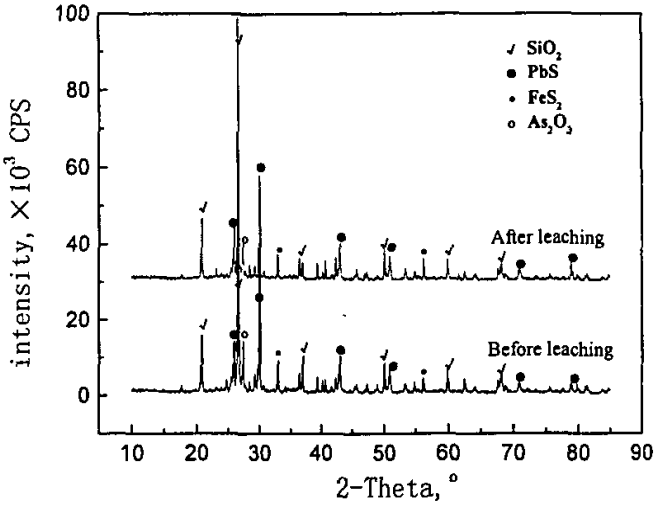
黄金洞浮选金精矿经回转窑脱砷、硫后所得焙砂(3#)的主要组成仍为 SiO_2，其次为带有磁性的铁氧化物 Fe_3O_4、Fe_2O_3 及未脱去的硫与铁形成的 Fe_7S_8；浸出后物相无变化，但在 2θ 为 27^0 时 SiO_2 的峰强有明显增大。



4# 中科院微生物所脱砷氧化金精矿

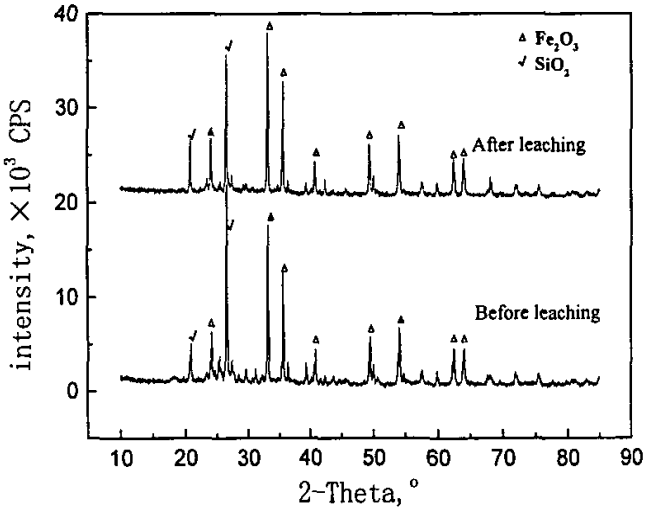
4# oxidized gold concentrate removed arsenic by microbe pretreatment of institute of microbe of Chinese Science Academic

中科院微生物所脱砷氧化金精矿(4#)其主要成分为 SiO_2，另含有少量的 FeS_2 和 S；浸出后物相基本无变化，但在 2θ 为 27^0 时 SiO_2 的峰强有了明显增大。



5# 中原黄金冶炼厂金精矿

5# gold concentrate of Zhongyuan gold smelter



6# 中原黄金冶炼厂金焙砂

6# gold calcine of Zhongyuan gold smelter

图 5-2 六种矿物浸出前后的 XRD 图谱

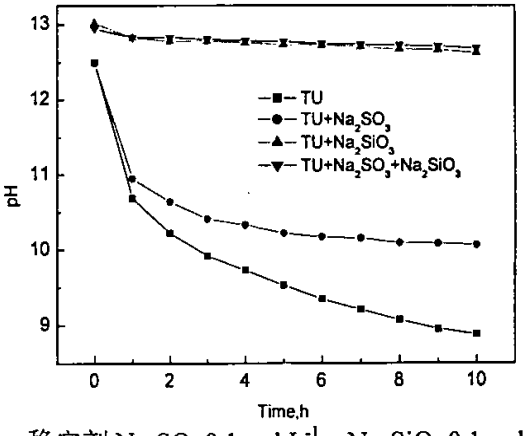
Fig.5-2 XRD patterns of 6 kinds of gold concentrates and calcines before and after leaching

中原黄金冶炼厂复杂金精矿(5#)主要组成为 α -SiO_2 和 PbS，还有少量的 FeS_2 和 $KAlSi_3O_8$；浸出后 SiO_2 的峰强加强，PbS 的峰减弱，物相基本无变化；中原黄金冶炼厂焙砂(6#)的主要组成为 α -SiO_2 和 Fe_2O_3；浸出后物相无变化，SiO_2 的峰强减弱。

由上述分析可知，碱性硫脲体系中 1#、2#金矿物浸出前后物相有所变化，而其余的金矿物在浸出前后物相基本无变化，只是某些角度的峰强稍有加强或减弱。

5.5 浸出过程中体系 pH 值的变化

研究中所选用硫化金精矿在碱性硫脲体系中浸出时体系 pH 值的变化如图 5-3 所示。



硫脲 0.1mol·L^{-1}，稳定剂 Na_2SO_3 0.1mol·L^{-1}，Na_2SiO_3 0.1mol·L^{-1}，温度 25℃

图 5-3 硫化金精矿在碱性硫脲溶液中浸出过程中体系 pH 值的变化

Fig.5-3 pH value changes during gold sulfuration concentrates leaching in alkaline thiourea solution

由图 5-3 可以看出，在不含有稳定剂的碱性硫脲溶液中，开始 2 小时 pH 值的变化很快，随后随着浸出时间的延长，pH 值逐步下降；含有稳定剂 Na_2SO_3 的碱性硫脲溶液在浸金过程中，开始的 1 小时内，pH 值下降显著，之后很快达到稳定状态，3 小时后，pH 值不再发生变化；而在含有 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液中，金精矿在浸出过程中体系的 pH 值基本不变。

体系 pH 值的变化也可以在一定层面上通过浸出过程的细微变化反映矿物的不同特性，为此，本研究详细考查了不同矿物在碱性硫脲体系浸出过程中体系 pH 值的变化，结果如表 5-3 所示。

由表中数据可明显看出，浸出开始时体系 pH 值调至 12.5，反应过程中 pH 值不断降低，浸出两小时后几乎达中性，此时加入 5g·L^{-1} 稳定剂 Na_2SiO_3，体系的 pH 值分别升为 11.98，12.24，12.24，12.31，12.32 和 11.28，继续反应 5 小时，体系的 pH 值变化已不是很明显，基本保持在 11-12 之间。若在配浸出液时即加入稳定剂 Na_2SiO_3，反应开始时的 pH 值为 13 左右，而后将体系 pH 值调至 12.5，经过几个小时的浸出后 pH 值仍然维持在 12-12.5 之间。由此可知，所选择的金矿物中均含有大量消耗碱物质；稳定剂 Na_2SiO_3 在水溶液中表现出来的碱性能维持体系的 pH 值在一定范围内，有利于浸出过程的进行。

表 5-3　所研究金精矿和焙砂在碱性硫脲中浸出过程 pH 值的变化

Table 5-3 pH value change during gold concentrates and calcines leaching in alkaline thiourea solution

	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Original pH value	7.07	7.77	8.43	8.87	9.71	7.27
Adjusting pH≈12.5 using NaOH						
leached for 0.5h	7.44	7.87	7.56	7.68	7.67	7.64
leached for 1h	7.24	7.48	7.35	7.37	7.48	7.44
leached for 1.5h	7.13	7.24	7.18	7.15	7.36	7.29
leached for 2h	7.08	7.16	7.12	7.08	7.33	7.27
added 5g/LNa_2SiO_3	11.98	12.24	12.24	12.31	12.32	11.28
Ending pH	10.57	11.73	11.67	11.74	11.91	10.92

硫化金精矿在不同体系中浸出时，浸出过程中体系pH值的变化如图5-4所示。由图可以看出，酸性硫脲溶液中浸出在pH基本保持在2以下，反应开始后前4小时溶液的pH值略有升高，之后基本维持不变；氰化物溶液浸金时，体系的pH值很快降到7左右，然后在此附近保持直到浸出结束；不含稳定剂的碱性硫脲浸金时，前2个小时体系pH值下降很快，之后则缓慢下降，最后达到10左右；含有稳定剂的碱性硫脲溶液浸金的整个过程中pH值一直维持在13左右。

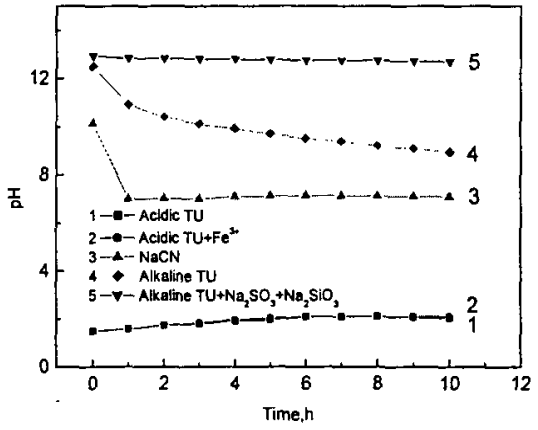


图5-4 硫化金精矿在不同体系浸出过程中pH值的变化

Fig.5-4 pH value change during sulfuration gold concentrates leaching in different solutions

5.6 碱性硫脲浸金效果研究

5.6.1 碱性硫脲体系浸金的选择性

为考察金矿中伴生金属对金浸出的影响，以中原黄金冶炼厂金焙砂($6^{\#}$)为例，研究了不同浸金体系中金及伴生金属的浸出率，结果如表 5-4 及图 5-5 所示。由表及图可明显看出：碱性硫脲体系中伴生金属几乎不被浸出，浸出率均小于 0.1%，浸金具有显著的选择性；而酸性硫脲体系和氰化物体系受其它伴生金属元素的影响严重，伴生金属元素的浸出率均较高，这样会使浸出液后续净化及再生工序复杂化。

表 5-4　$6^{\#}$金焙砂在不同浸金体系中金及伴生金属的浸出率，%

Table 5-4 Leaching rate of gold and coexisting elements of $6^{\#}$ gold calcine leached in different systems, %

System　leaching rate	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe
Alkaline thiourea	78.82	-	-	0.051	0.095	0.02
Acidic thiourea	89.65	21.08	36.29	2.10	54.75	6.19
Alkaline cyanide	92.83	23.04	20.16	-	1.82	-

注："-" 表示检测不出。

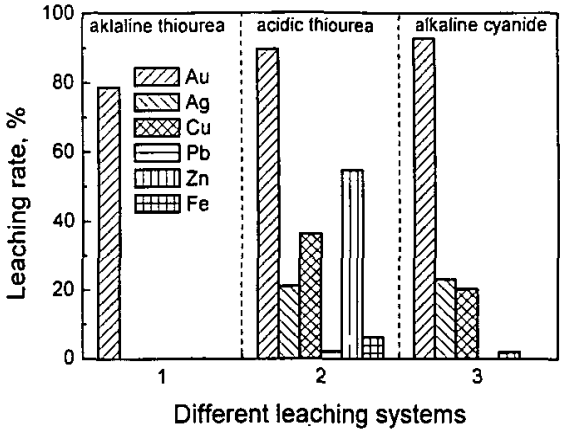


图 5-5　6#金焙砂在不同浸金体系中金及伴生金属的浸出率

Fig.5-5　Leaching rate of gold and the coexisting elements of 6# gold calcine leached in different systems

虽然碱性硫脲体系中金的浸出率没有酸性硫脲和氰化物体系中金的浸出率高，但这已推翻了文献[39]报道中硫脲溶金时 pH 值必须小于 1.78，否则金不能溶解说法。而且，如果解决了像金矿中的金及其它金属的钝化、矿物中的包裹金裸露及金矿中硫的影响等问题，必将大幅度提高碱性硫脲的浸金率。其次就是改善硫脲本身的浸金特性，如果能对硫脲进行改性，在硫脲分子中引入合适的官能团，提高其化学稳定性，增加其与金的配位能力，则可望进一步改善碱性硫脲浸金的效果。

5.6.2 各种矿物在不同浸出体系中的浸金率

为考察碱性硫脲体系对不同金矿物浸出的适应性，研究了各种矿物在不同浸出体系中的浸出率，结果如表 5-5 和图 5-6 所示。分析表中数据及图可知：碱性硫脲体系中中科院成都微生物所脱砷氧化金精矿(4#)和中原黄金冶炼厂经硫酸化焙烧、浸出后的金焙砂(6#)的浸金率较高，分别达 82.68%和 78.82%。浙江某硫化金精矿(1#)在碱性硫脲体系中的浸金率较低，而酸性硫脲体系和氰化物体系的浸金率则较高，因此，此矿不适合于碱性硫脲浸出。黄金洞浮选金精矿(2#)在三种体系中的浸出率均较低，必须经过预处理方可进行金的浸出。经回转窑脱硫、除砷后的黄金洞金焙砂(3#)在碱性硫脲体系中的浸出率仅为 40.91%，而在酸性硫脲和氰化物体系中的浸金率则较高。中原黄金冶炼厂金精矿(5#)在三种体系中的浸金率均不太高。

表 5-5　所选金精矿和焙砂在不同浸出体系中的浸金率，%

Table 5-5 the leaching rate of gold concentrates and calcines chosen in different leaching systems

System	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Alkaline thiourea	38.93	38.79	40.91	82.68	42.76	78.82*
Acidic thiourea	85.60	43.10	81.65	70.53	70.25	89.65
Alkaline cyanide	95.16	37.56	90.25	98.34	53.68	92.83

注：*为外场强化时的浸金率。

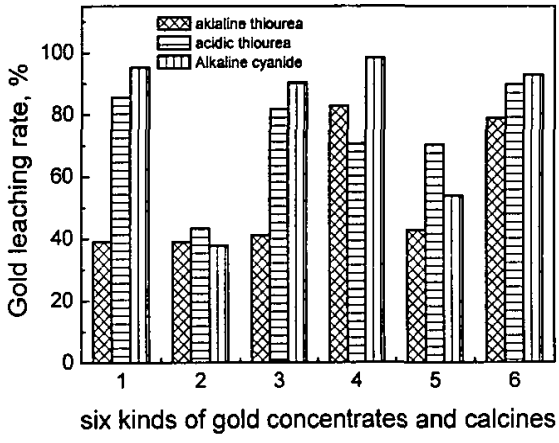


图 5-6　所选金精矿和焙砂在不同浸出体系中的浸金率

Fig. 5-6 Leaching rate of gold concentrates and calcines in different leaching systems

硫化矿中硫化物的存在对金的溶解有一定的影响，一种原因是由硫化物溶解产生的 S^{2-}或 HS^-能与金反应，在金的表面形成一层钝化膜，降低了金的溶解速率和浸出率；另一种原因是在硫化物表面存在动态还原电对，它会导致硫脲、氧、硫在硫化矿表面形成致密的配合物薄膜，这层薄膜具有钝化作用。碱性介质中，硫在金粒表面上有欠电势沉积作用，在基底物料与沉积组分之间形成一种低能化合物，从而使表面改性。

$$HS^-+Au=(Au)S^++H^++2e \qquad (5\text{-}1)$$

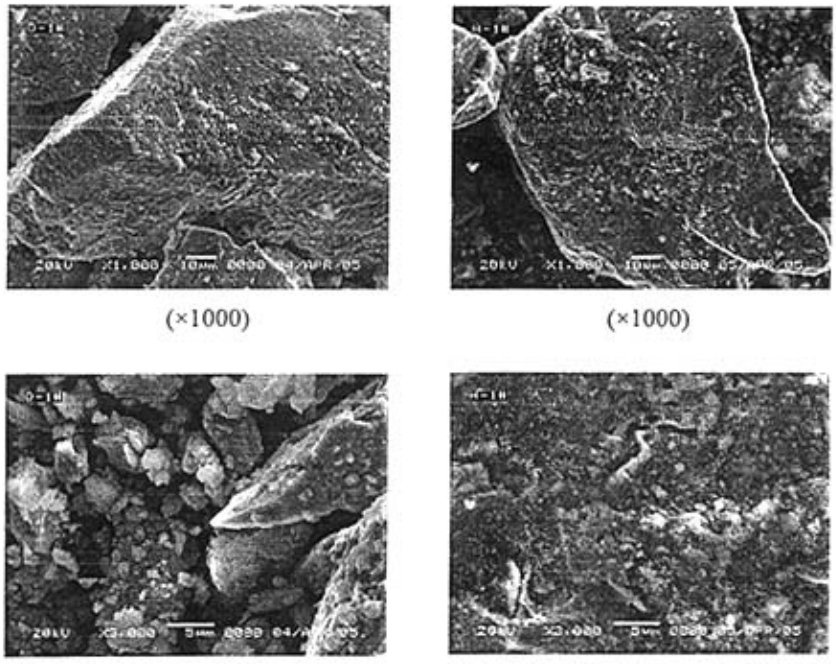
在由氧组成的电对中，形成硫化金薄膜的可能性比金的氧化或硫化物氧化成硫酸的可能性更大。随 pH 值的升高，这一趋势更为明显。故在有硫化物存在时，

任何一种电对的氧化还原反应都可能形成使金钝化的硫膜。细菌预氧化可以解决高砷、高硫、微细浸染包裹金等问题，氧化溶蚀使矿石中单体游离金含量明显增多。

结合所研究矿物的化学组成及物相分析可知：硫化矿中的硫严重影响了浸金率的提高，各体系中硫化矿的浸金率均较低；碱性硫脲体系适合浸出经预处理的物相主要为 SiO_2 的氧化矿。

5.7 六种金矿浸出前后表面形貌的变化

金矿浸出前后表面形貌的变化可直观地表达金矿在碱性硫脲溶液中的电化学氧化还原腐蚀情况及不同金矿腐蚀的不同，为此观察了研究所选用的6种金矿及经高稳定性碱性硫脲浸出后的表面形貌，如图5-7至5-12所示。照片中左上角的Q表示浸出前的矿物，H表示经高稳定性碱性硫脲溶液浸出后的矿物。



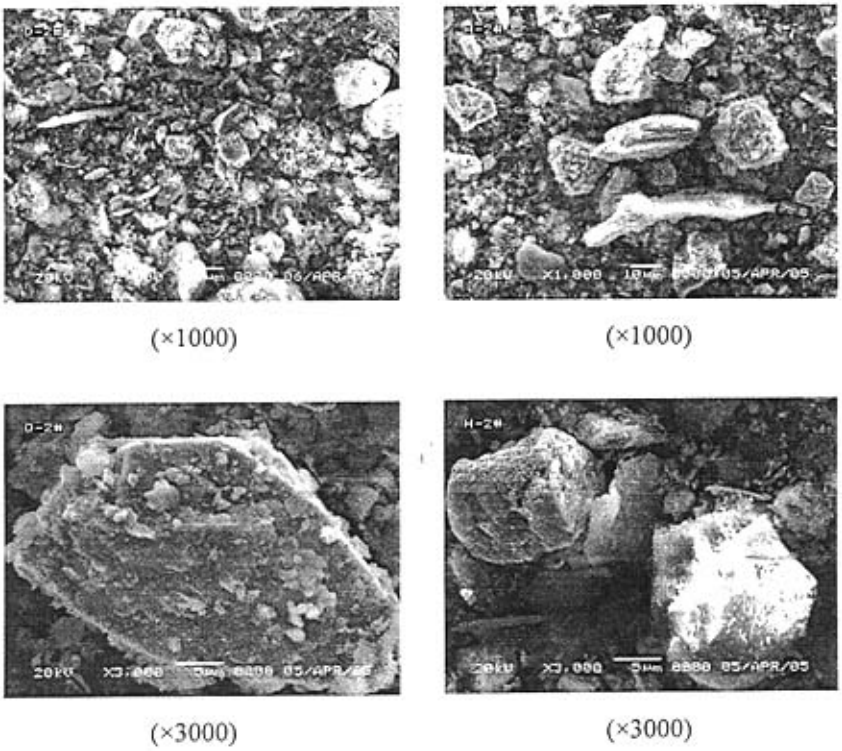
(×1000)　　(×1000)

(×3000)　　(×3000)

图5-7　1#硫化金精矿及在高稳定性碱性硫脲溶液中浸出后的SEM照片

Fig.5-7 SEM photos of 1# gold sulfurization concentrate and after leaching in alkaline thiourea solution with high stability

由图5-7可以明显看出，1#硫化金精矿在碱性硫脲溶液中浸出前后表面形貌发生了很大的变化，浸出前金矿物表面较为光滑，而浸出后表面则有明显的腐蚀痕迹，表面变得粗糙不平，有腐蚀的孔洞。



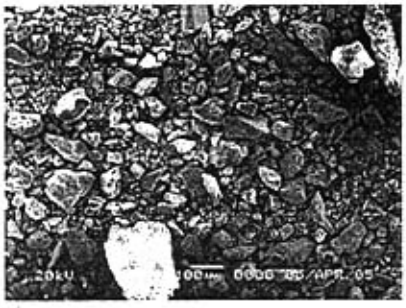
(×1000)　　(×1000)

(×3000)　　(×3000)

图5-8　2#黄金洞浮选金精矿及在高稳定性碱性硫脲溶液中浸出后的SEM照片

Fig.5-8　SEM photos of 2# flotation gold concentrate of Huangjindong and after leaching in alkaline thiourea solution with high stability

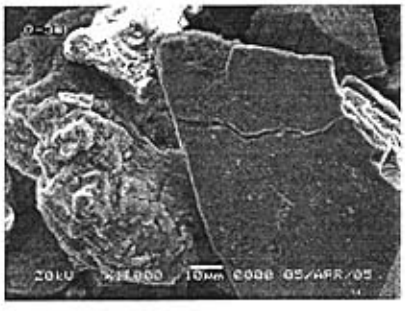
由图 5-8 可以看出，2#黄金洞浮选金精矿浸出前放大 1000 倍的照片上可明显看到较多较小的长条状，而浸出后基本上只有不规则的块状。由放大 3000 倍的照片可看到，浸出后金精矿的粒径减小，表面不再光滑，有浸蚀状，但是不是特别明显。



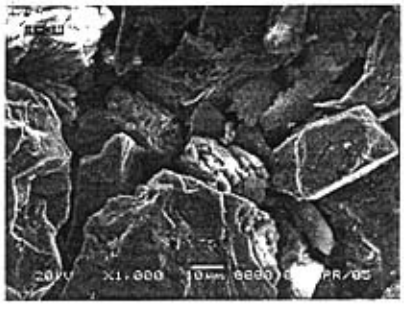
(×100)



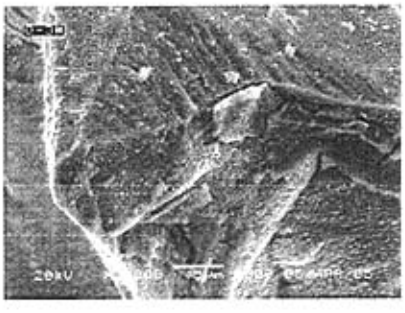
(×100)



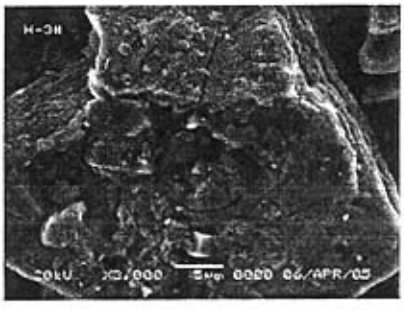
(×1000)



(×1000)



(×3000)



(×3000)

图5-9　3#黄金洞金焙砂及在高稳定性碱性硫脲溶液中浸出后的SEM照片

Fig.5-9　SEM photos of 3# gold cacine of Huangjindong and after leaching in alkaline thiourea solution with high stability

由图5-9可以看出，3#黄金洞金焙砂在碱性硫脲溶液中浸出前后放大100倍的照片矿物粒径大小基本相等，只是浸出后的金焙砂颗粒四周的棱角消失，变得平滑；放大1000倍的照片即可明显看到浸出后矿物表面有被层层腐蚀的现象，

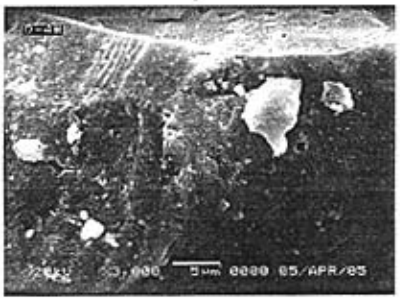
而通过比较金焙砂浸出前后放大3000倍的照片可显著看到浸出后矿物表面有大量被腐蚀的裂纹和孔洞。



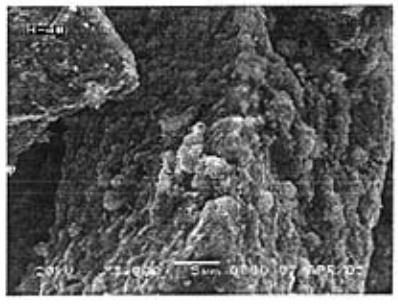
(×100)



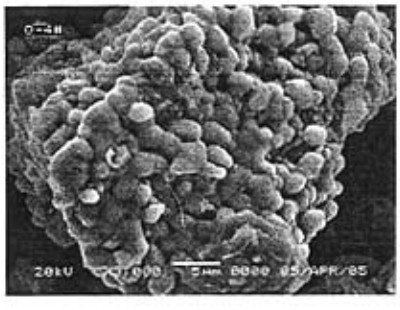
(×100)



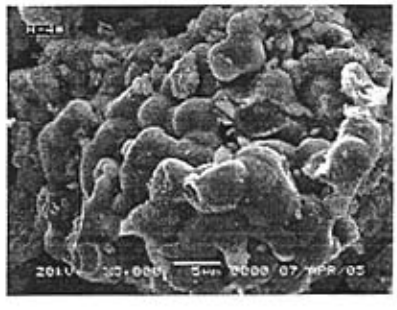
(×3000)



(×3000)



(×3000)



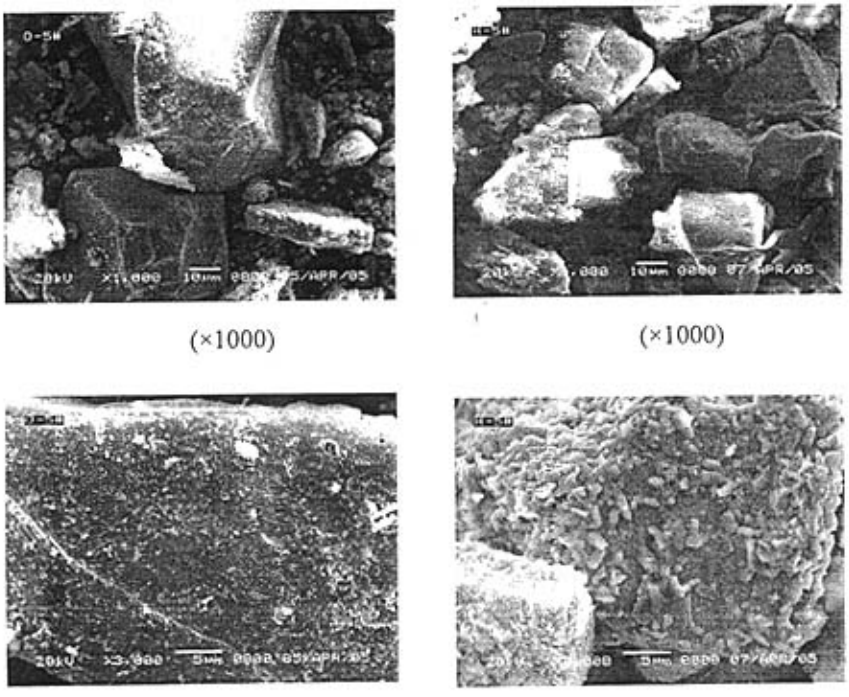
(×3000)

图5-10　4#中科院微生物所脱砷氧化金精矿及浸出后的SEM照片

Fig.5-10 SEM photos of 4# oxidized gold concentrate and after leaching in alkaline thiourea solution with high stability

通过与上述1#浙江某硫化金精矿和2#黄金洞浮选金精矿在碱性硫脲溶液中浸出前后表面形貌的变化进行比较，可以得出3#黄金洞金焙砂经脱硫脱砷有利于浸出过程的进行，高稳定性碱性硫脲体系浸出金焙砂时金的浸出率较高，即该体系适合浸出金焙砂，与上述实际矿物的浸出结论一致。

由图5-10中放大100倍的照片可以看出，4#氧化金精矿经浸出后的其平均粒径明显减小；比较放大3000倍的照片可得知，浸出后原先光滑的表面被浸蚀，表面上有许多小孔，有利于浸出液的扩散及矿物内部金的浸出，因此其浸金率很高。



(×1000)　　(×1000)

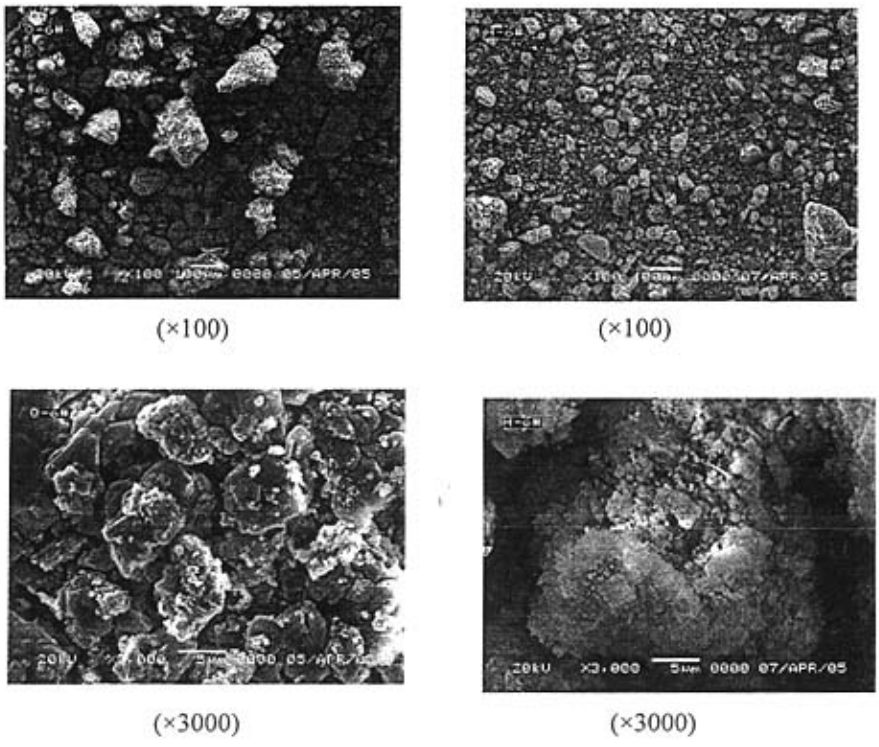
(×3000)　　(×3000)

图5-11　5#中原黄金冶炼厂金精矿及在高稳定性碱性硫脲溶液中浸出后的SEM照片

Fig.5-11　SEM photos of 5# gold concentrate of Zhongyuan gold smelter and after leaching in alkaline thiourea solution with high stability

图 5-11 中放大 1000 倍的照片上 5#中原黄金冶炼厂金精矿在浸出前后表面没有发生明显的变化，但仔细比较放大 3000 倍的照片便可看出矿物表面亦有被浸蚀的现象。

图 5-12 中比较放大 100 倍的照片可看到中原黄金冶炼厂的金焙砂在浸出后其粒度明显减小，放大 3000 倍的照片显示浸出前后金焙砂的表面形貌发生了较大的变化。



(×100)　　(×100)

(×3000)　　(×3000)

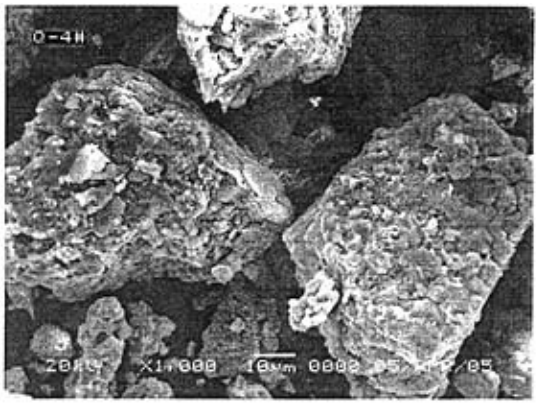
图5-12　6# 中原黄金冶炼厂金焙砂在高稳定性碱性硫脲溶液中浸出前后的SEM照片

Fig.5-12　SEM photos of 6# gold calcine of Zhongyuan gold smelter and after leaching in alkaline thiourea solution with high stability

结合本研究所选用6种金矿物在高稳定性碱性硫脲溶液中的浸金率，并分析浸出前后表面形貌的变化可知：该体系适合浸出氧化金矿或经预处理后的金矿，对于难处理金矿或高硫高砷金矿则浸金效果不佳。由粒度的减小可知，金矿物在碱性硫脲溶液中的浸出可能为收缩核反应模型。

为进一步说明4#中科院微生物所脱砷氧化金精矿及6#中原黄金冶炼厂金焙砂在高稳定性碱性硫脲溶液中的高的浸金率，特别对4#金精矿和6#金焙砂的表面进行进行了研究，4#金精矿放大1000倍和6#金焙砂放大5000倍的SEM照片如图5-13

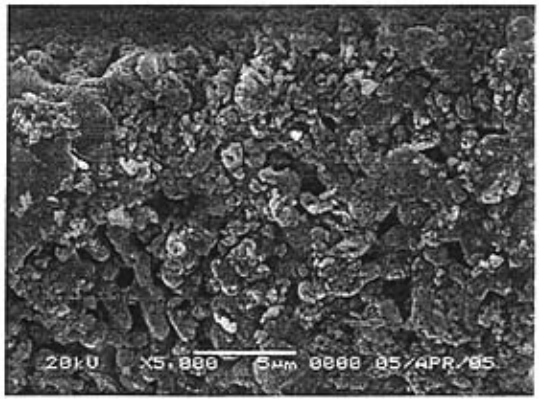
和图5-14所示。由图可明显看到4#金精矿和6#金焙砂浸金率高的原因除了金矿物经预处理脱除了有害元素之外，另一个主要的原因是因为它们的表面非常粗糙，而且有大量的微孔，如此就特别有利于浸出液向矿物内部的扩散及硫脲金配合物向溶液本体的扩散，相应地金的浸出率就得到了很大提高。



(×1000)

图5-13　4#中科院微生物所脱砷氧化金精矿的SEM照片

Fig.5-13　SEM photo of 4# oxidized gold concentrate removed arsenic by microbe pretreatment of institute of microbe of Chinese Science Academic



(×5000)

图5-14　6# 中原黄金冶炼厂金焙砂的SEM照片

Fig.5-14 SEM photo of 6# gold calcine of Zhongyuan gold smelter

5.8 碱性硫脲浸金动力学研究

5.8.1 金矿物浸出前后粒径分布及比表面的变化

湿法冶金中金属回收率及浸渣品位的高低也取决于物料中目的矿物的单体解离度。矿物的单体解离度越高、粒度越小，目的矿物暴露面积越大，则浸出效果越好。

为确定不同金矿在碱性硫脲溶液中浸出的液/固反应动力学模型，本研究考查了所选用的6种金矿及经高稳定性碱性硫脲浸出后渣的平均粒径、粒度分布及比表面积，结果如表5-6所示。由表5-6可知，除中原黄金冶炼厂金精矿(5号)以高稳定性碱性硫脲溶液浸出后粒径有所增大，比表面积减小外，其它5个金矿或焙砂浸出后粒径均减小，比表面积均增大。

表5-6 六种金矿在碱性硫脲溶液中浸出前后的粒径分布及比表面积

Table 5-6 Particle size distribution and specific surface area of six kinds of gold concentrates and calcines before and after leaching in alkaline thiourea solution

Sample	D(10)/μm		D(50)/μm		D(90)/μm		Specific S.A./$m^2 \cdot g^{-1}$	
No.	Begore	After	Begore	After	Begore	After	Begore	After
1	3.139	1.778	32.041	14.627	126.341	58.779	0.842	1.350
2	1.751	1.469	7.413	7.157	38.802	33.399	1.590	1.750
3	7.413	6.579	32.121	29.170	116.426	80.371	0.407	0.481
4	5.407	4.943	22.324	21.553	66.191	61.287	0.593	0.637
5	1.674	2.090	10.226	12.404	49.420	47.230	1.440	1.210
6	2.159	2.444	21.561	15.391	82.598	52.942	1.170	1.180

累积体积分数D(50)是表征颗粒粒径的一个重要参数，其物理意义颗粒粒径小于该数值的颗粒的体积加和占所有颗粒总体积的比例为50%，故也常写作D(v,0.5)，称之为中位径。D(50)仅仅是粒径平均值的一种表示方式，它还不能粒径的具体分布。要反映粒径分布，最简单的方式是再加上其它的累积体积分数值，人们经常使用的有D(10)，D(90)这两个参数。当然最直观全面地反映粒径分布的是粒径分布图。从粒径分布图的体积累积曲线上也可以分别读出D(10)，D(50)和D(90)的值。

研究所取6种金矿物及经高稳定性碱性硫脲溶液浸出后渣用激光衍射法进

行粒度分析的测定结果如图5-15至图5-20所示，图中标有Q的线为金矿物浸出前的粒径分布，标有H的线为浸出后金矿物的粒径分布。

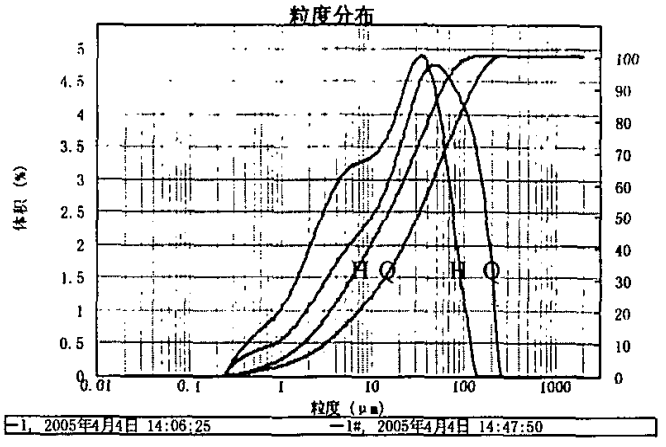


图5-15　1#硫化金精矿及在高稳定性碱性硫脲溶液中浸出后的粒度分布

Fig.5-15 Particle size distribution of 1# gold sulfurization concentrate and after leaching in alkaline thiourea solution with high stability

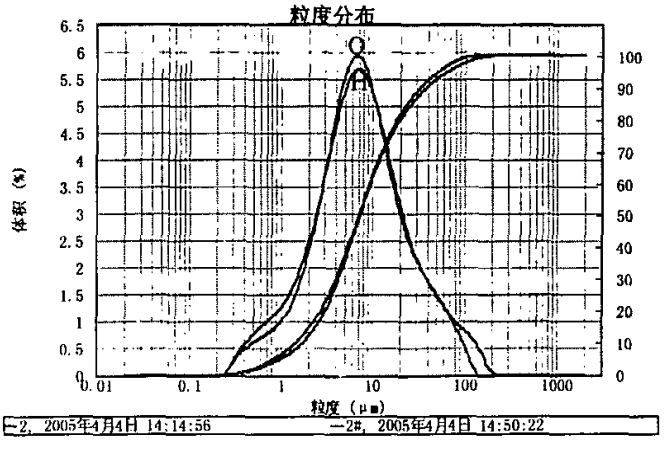


图5-16 2#黄金洞浮选金精矿及在高稳定性碱性硫脲溶液中浸出后的粒度分布

Fig.5-16 Particle size distribution of 2# flotation gold concentrate of Huangjindong and after leaching in alkaline thiourea solution with high stability

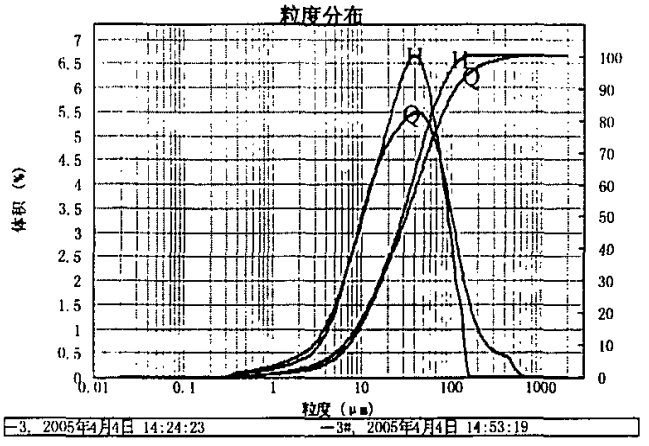


图5-17　3#黄金洞金焙砂及在高稳定性碱性硫脲溶液中浸出后的粒度分布

Fig.5-17　Particle size distribution of 3# gold cacine of Huangjindong and after leaching in alkaline thiourea solution with high stability

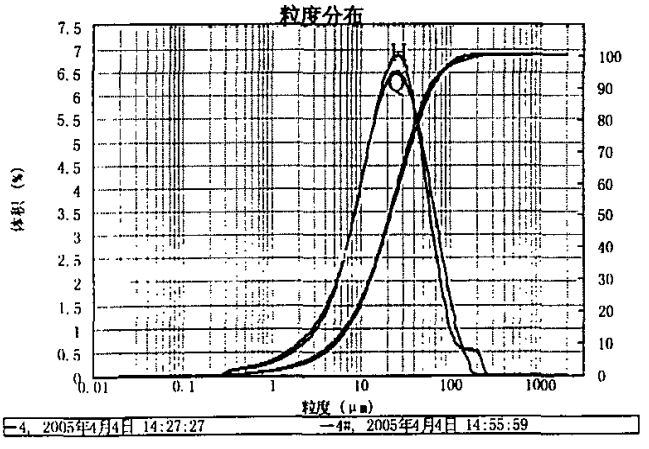


图5-18　4#氧化金精矿及在高稳定性碱性硫脲溶液中浸出后的粒度分布

Fig.5-18 Particle size distribution of 4# oxidized gold concentrate and after leaching in alkaline thiourea solution with high stability

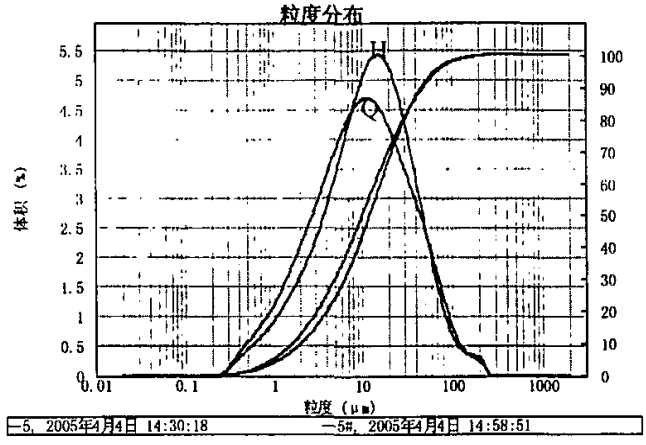


图5-19　5#中原黄金冶炼厂金精矿及在高稳定性碱性硫脲中浸出后的粒度分布

Fig.5-19　Particle size distribution of 5# gold concentrate of Zhongyuan gold smelter and after leaching in alkaline thiourea solution with high stability

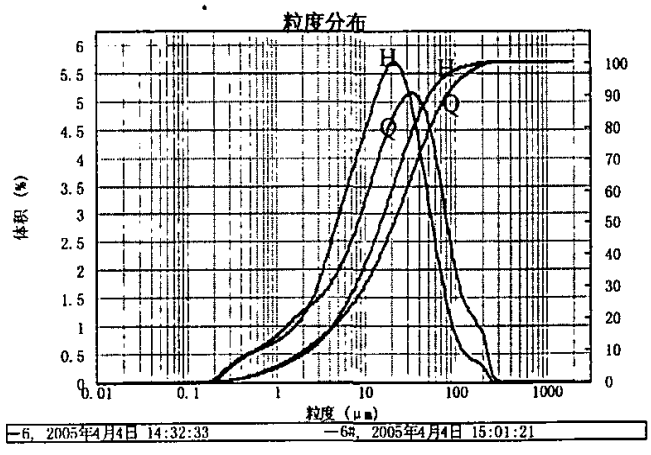


图5-20　6# 中原黄金冶炼厂金焙砂在高稳定性碱性硫脲溶液中浸出前后的粒度分布

Fig.5-20　Particle size distribution of 6# gold calcine of Zhongyuan gold smelter and after leaching in alkaline thiourea solution with high stability

由图5-15至图5-20可以看出1#和6#金矿样在浸出前后粒度分布的变化及平均粒径的减小较为明显，而其余4个金矿样粒度分布的变化不是很大，平均粒径稍有降低。

5.8.2 金矿物在碱性硫脲体系中浸出液/固反应模型的确定

金矿在碱性硫脲溶液中的浸出属于复杂非均相液/固反应过程，假设液/固相间的反应是由表面向中心发展，包括由对流传质和薄膜内分子扩散的外传质、扩散符合菲克定律的内传质以及化学反应，具体为以下几个步骤：

1) 经过金矿表面上的液膜层，溶液中的硫脲向金矿表面的扩散传质；
2) 硫脲经过残留的不被浸出的物料层的扩散传质；
3) 在金矿物表面上的化学反应；
4) 被溶浸的金经不被浸出的物料层由反应表面向外扩散；
5) 被溶浸的金经过金矿表面上的液膜层向溶液内的扩散。

在浸出完成之前，在颗粒中心有未反应核，而在其周围有固相产物层存在。

在金的表面上其它金属杂质的存在、晶格缺陷等造成了表面的各个点上电子能量的不均一性，因此在金的表面上形成局部的原电池，即金的局部表面有一部分成为阳极，另一部分成为了阴极。另外，在阳极区表面活性点上易于吸附溶液中的硫脲，形成吸附态的硫脲，吸附有硫脲的活性金失去一个电子，形成只有一个硫脲配位体的硫脲金配合物，然后其再与一个硫脲结合形成可溶性的最终产物硫脲金配合物进入溶液。在阴极区表面上则发生氧化剂得电子被还原的反应。故在阳极上发生反应：

$$Au + SC(NH_2)_2 - e = Au(SC(NH_2)_2)_2^+ \qquad (5\text{-}2)$$

本研究中以$Fe(CN)_6^{3-}$为氧化剂，在阴极表面上发生反应：

$$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-} \qquad (5\text{-}3)$$

硫脲浸金是一个多相反应，浸金过程是吸附、扩散、传质和反应多种步骤构成的复杂的液相和固相反应体系。在这些步骤中最慢的步骤对整个反应体系的总速率（表观反应速率）起决定作用，该步骤即是体系的控制步骤。一般而言，吸附的速率较快，而金的缔合过程化学反应也比较快，故硫脲浸金过程的控制步骤有可能是扩散控制。

多相反应的特征是反应在相的界面上进行，或者物质通过界面进入在相的内部进行，这就涉及到反应物和产物的传质问题。一般来说，多相反应要经过如下步骤：（1）反应分子扩散到界面；（2）分子在界面发生吸附作用；（3）被吸附的分子在界面进行反应；（4）产物从界面脱附；（5）产物扩散离开界面。由于浸出过程中高稳定性碱性硫脲溶液中硫脲的含量远远高于金矿物中金完全浸出所需的硫脲含量，因此，若浸出过程属于扩散控制，则最有可能是产物扩

散离开界面并进入溶液本体为控制步骤。

结合6种金矿物浸出前后的SEM表面形貌变化及粒度分析，可以断定金矿物在碱性硫脲溶液中的浸出为受产物层阻力控制的收缩核反应模型，且收缩未反应核外为残物层。图5-21为金矿物在碱性硫脲溶液中浸出的反应模型及硫脲的浓度分布示意图。

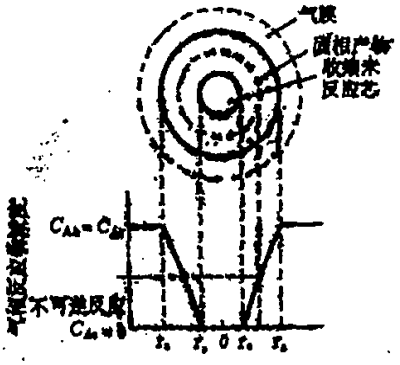


图5-21 金矿物在碱性硫脲溶液中浸出的反应模型

Fig.5-21 Reaction model of gold ore leaching in alkaline thiourea solution

5.9 碱性硫脲浸金体系温和氧化剂的选择

同其它浸金体系一样，硫脲浸金时，金也必须首先氧化为Au^+，然后Au^+与硫脲反应生成金的配阳离子，此过程的进行以存在具有足够氧化电势的氧化剂为前提。从热力学角度来看，只要所选择的氧化剂的氧化电势大于0.38V，硫脲浸金过程即可自发地进行；如果硫脲浸金体系没有氧化剂的参与，或者氧化剂的氧化电势低于0.38V，则硫脲浸金过程都不能进行。然而实际上，即使不加氧化剂，仍会有部分金被浸出，这是由于1）溶液中有一部分溶解氧；2）浸金体系中存在来自金矿物的固有氧化剂，如Fe^{3+}；3）硫脲自身的分解产物二硫甲脒的氧化作用。

浸金过程中氧化剂的选用主要是调节浸出液的氧化电势。温和氧化剂的选择可使溶液的氧化电势维持在适宜的范围内，以保证金具有较高的浸出速率。而氧化剂用量的选择要保证金失电子以及与硫脲形成稳定配合物反应的顺利进行，而又要尽可能避免或减缓硫脲自身的氧化反应。由此可见，在硫脲浸金过程中，氧化剂的氧化性能及用量的选择是至关重要的。另外，金在硫脲溶液中的溶解是电化学腐蚀过程，不加入氧化剂，由于不能形成微电池，金几乎不能溶解。氧化剂的电势要高于金溶解形成硫脲配离子的电势。原则上氧化剂的电势愈高，氧化能力越强，这时金溶解的能力也越大，但是氧化剂氧化能力太强，

将使硫脲的分解反应和氧化成元素硫、HSO_4^-、SO_4^{2-}加剧，增大了硫脲的消耗。另外氧化剂应该便宜、易得、还原产物不与硫脲形成稳定的配合物。另外，氧化剂还具有剥蚀金包裹体，提高矿浆温度等作用[273]。因此，浸出体系氧化剂的选择非常重要。

酸性硫脲浸金体系中的通用氧化剂Fe^{3+}存在如下的局限性：1) 酸性体系通常pH值为1-2，在这种强酸性环境中，Fe^{3+}氧化剂容易水解生成Fe_2O_3或其它的固体，而这种固体水解产物与硫脲处于不同的相，其氧化功能几乎丧失。2)氧化剂的氧化能力太强，其氧化电势远高于硫脲转化为二硫甲脒的电势，结果是硫脲被氧化为元素硫，使得硫脲消耗大幅度增加。

Au^+在硫脲溶液中，能形成配离子$[Au(SC(NH_2)_2)_2]^+$，其标准电极电势为

$$[Au(SC(NH_2)_2)_2]^+ + e = Au + 2SC(NH_2)_2 \qquad E_1 = 0.38V \qquad (5\text{-}3)$$

碱性溶液中硫脲氧化为二硫甲脒的反应及氧化还原电势如下：

$$(SCN_2H_3)_2 + 2H_2O + 2e = 2SC(NH_2)_2 + 2OH^-$$

$$E = 0.42 - 0.064pH + 0.032\log([(SCN_2H_3)_2]/[SC(NH_2)_2]^2) \qquad (5\text{-}4)$$

另外，在碱性介质中，氧气的氧化还原反应为：

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^- \qquad E^0 = 0.40V \qquad (5\text{-}5)$$

比较(5-4)和(5-5)式可以得知，二硫甲脒的氧化能力比氧气的氧化能力稍强，而且室温和常压下氧气在溶液中的溶解度太小，其在矿浆中的溶解度就更小。对于碱性硫脲体系，其自身的分解产物可以用作氧化剂是这一体系的优势。只要解决了碱性硫脲的稳定性问题，而这一问题已通过前述的研究工作得到了很好的解决，因此碱性硫脲浸金体系将会在工业上得到广泛的应用。

同样，如果碱性体系中有很强的氧化剂如臭氧、双氧水、高锰酸钾、次氯酸钠、铬酸钾等，硫脲很不稳定，迅速被氧化而分解，使硫脲消耗增加，而且这些氧化剂比较昂贵。最理想最便宜的氧化剂为空气中的氧，但氧在水中的溶解度很小($8.2mg\cdot L^{-1}$)，较为合适的氧化剂是三价铁盐，但碱性溶液中，简单的三价铁盐易形成沉淀而不宜采用。通过适当控制浸出体系的电势，使硫脲的分解产物二硫甲脒循环起氧化剂的作用，则可提高浸金率，降低硫脲的消耗。另外，具有中等氧化还原电势的 $Na_2S_2O_8$, $K_3Fe(CN)_6$ 亦可作为碱性硫脲体系的温和氧化剂。

浸金体系的温和氧化剂可以根据物质的氧化还原电势进行选择，一些铁盐

氧化剂的氧化还原电势如表5-7所示。

表5-7 铁盐氧化剂的氧化还原电势

Table 5-7 Ox-red potential of oxidants containing iron salt

电对	氧化还原电势，V	备注
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0.77	
$Fe(edta)^{-}/Fe(edta)^{2-}$	0.12	
$Fe(C_2O_4)_3^{2-}/Fe(C_2O_4)_3^{4-}$	0.02	
FeF_6^{3-}/FeF_6^{4-}	0.40	
$Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}$	1.10	
	0.72	0.5mol/L H_2SO_4/HCl
	0.56	0.1mol/L HCl
$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	0.45	pH 4-13
	0.46	0.01mol/L NaOH
	0.52	5mol/L NaOH

由表5-7看出，1) 可以通过改变不同的配体来调控Fe(III)/Fe(II)电对的电势值；2) 与配体配合后的铁配离子存在的pH值范围拓宽，不像Fe^{3+}离子一样易水解沉积，这对碱性介质中浸出金是至关重要的；3) 同一个电对，如$Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}$，$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$在不同的介质中氧化还原电势不同，这意味着可通过改变介质的pH值实现对氧化剂氧化能力的调控；4) 还可以通过选择含有不同配体的混合电对作浸出体系的氧化剂，使体系处于一种电势缓冲状态，以保持稳定的氧化速度和适宜的氧化电势。本研究选择$K_3Fe(CN)_6$为高稳定性碱性硫脲体系浸金的温和氧化剂。

5.10 外场强化对碱性硫脲浸金率的影响

为进一步提高中原黄金冶炼厂金焙砂的浸金率，本研究考查了外场对浸金率的影响，结果如图 5-22 所示。由图可知，不进行搅拌的静止堆浸金的浸出率最低，只有 20.56%；搅拌可在一定程度上提高金的浸出率，但提高并不明显，浸金率只有 25.86%；富氧和超声的引入可明显提高浸金率，使金的浸出率分别达到 56.06%和 66.97%；富氧超声联合作用可使金的浸出率提高至 78.82%。富氧条件下浸金率的提高是通过提高溶液中氧的溶解度，从而有效利用氧的温和

氧化作用引起的。

硫脲浸金是一个多相反应，浸金过程是吸附、扩散、传质和反应多种步骤构成的复杂的液固反应体系。超声波强化浸出过程主要是由于超声空化产生局部极端条件如超高温(>5000K)、超高压(>100MPa)产生自由基，从而缩短反应诱导时间，促进反应物的活化，降低反应活化能，同时产生的微冲流能有效地打破边界层，扩大反应界面，减弱或消除传质步骤的影响，从而对浸出过程起到强化作用[274-275]。超声波强度越高，金浸出率也越高[276]。超声强化浸出过程超声波空化时产生的微射流速度高达 1000m·ns^{-1}，可使多相系中物质交换的速度明显加快，并能引起固体颗粒表面性质发生变化，即可以破坏钝化的覆盖层，使矿物表面裸露出来，加速了金的浸出过程[277]。另外，超声浸出过程中溶液中的涡流可以破坏液固界面的层流，从而克服了浓度扩散的限制，并加速化学反应和电化学反应[278-279]。

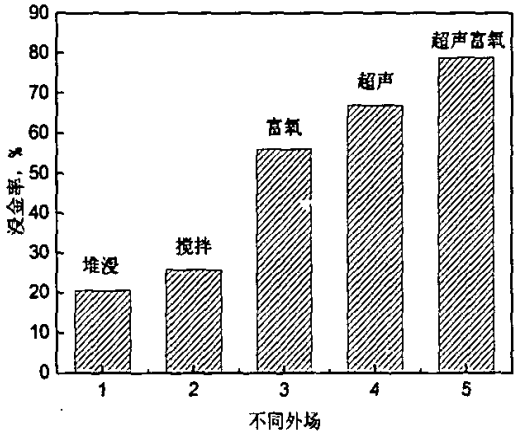


图 5-22　外场对 6#中原黄金冶炼厂金焙砂浸金率的影响

Fig.5-22 Effect of outerfield on gold leaching rate of 6# gold calcine of Zhongyuan gold smelter

5.11 浸出液中金的回收及硫脲的循环利用

富集和回收硫脲法浸出液中金的方法有多种，但是人们更倾向于使用活性炭吸附。活性炭本身的性质，如其比表面积，微孔数量，孔径分布，耐磨强度等是影响吸附效果的决定性因素。本研究中浸出液经活性炭吸附回收金，吸附率达 98%，之后用容量法分析其中各组分的含量，浓度进行调整后，实现了碱性硫脲溶液的循环再利用。

5.12 本章小结

1) 碱性硫脲可用于浸取金矿，对于中科院微生物所的脱砷金矿浸金率高达82.68%，高于酸性硫脲，低于氰化物体系浸金。这一结论推翻了报道中硫脲溶金时 pH 值必须小于 1.78，否则金不能溶解的说法。

2) 化学组成、物相结构与浸金率有很大关系，不同的矿物适合不同的浸出体系，硫化矿中的硫严重影响了各种体系浸金率的提高，各体系中硫化矿的浸金率均较低。碱性硫脲适宜浸出硫含量低、经过预处理、以 SiO_2 为主的氧化矿，浸出前后物相基本无变化。

3) 所选择的金矿物中均含有大量耗碱物质，使溶液的 pH 值由 12.5 很快降至中性，稳定剂 Na_2SiO_3 在水溶液中具有强碱性，能维持体系的 pH 值在 12 左右，有利于浸出过程的进行。

4) 碱性硫脲体系中伴生金属浸出率小于 0.1%，浸金具有显著的选择性，而酸性硫脲体系和氰化物体系受其它伴生金属元素的影响严重，浸金不具有选择性，使浸出液后续净化及再生工序复杂化。

5) 金矿样在碱性硫脲溶液中浸出前后表面形貌发生了很大的变化，浸出前金矿物表面较为光滑，而浸出后表面则有明显的腐蚀痕迹，表面变得粗糙不平，有腐蚀的孔洞。对于经过预处理的矿物和金焙砂浸出前后表面形貌的变化为更为明显。4#金精矿和 6#金焙砂浸金率高的原因除了金矿物经预处理脱除了有害元素硫、砷之外，另一个主要的原因是因为它们的表面非常粗糙，而且有大量的微孔，有利于浸出液的向矿物内部的扩散及硫脲金配合物向溶液本体的扩散，相应地金的浸出率就得到了很大提高。

6) 除中原黄金冶炼厂金精矿以高稳定性碱性硫脲溶液浸出后粒径有所增大，比表面积减小外，其它 5 个金矿或焙砂浸出后粒径均减小，比表面积均增大。金矿物在碱性硫脲溶液中的浸出为受产物层阻力控制的收缩核反应模型，且收缩未反应核外为残物层。

7) 从热力学及溶液反应化学角度出发，选择 $K_3Fe(CN)_6$ 为高稳定性碱性硫脲体系浸金的温和氧化剂。

8) 外场对浸金率的影响很显著，对于 6#中原黄金冶炼厂金焙砂，不进行搅拌的静止堆浸金的浸出率最低，只有 20.56%；搅拌可在一定程度上提高金的浸出率，但提高并不明显，浸金率只有 25.86%；富氧和超声的引入可明显提高浸金率，使金的浸出率分别达到 56.06%和 66.97%；富氧超声联合作用可使金的浸出率提高至 78.82%。

9) 研究中浸出液经活性炭吸附回收金，吸附率达 98%，之后用容量法分析其中各组分的含量，浓度进行调整后，实现了碱性硫脲溶液的循环再利用。

第六章　碱性硫脲溶液中金溶解的电化学行为研究

6.1 引言

在金生产的整个流程中，从电化学强化磨矿到电化学调控浮选，从浮选精矿电化学催化、腐蚀浸金到浸出液的吸附、置换、电沉积，几乎每一个单元均利用了电化学技术[280]。因此，详细研究金阳极溶解过程的电化学具有十分重要的意义。

本章拟采用各种电化学测试技术，如循环伏安法、稳态极化法、Tafel 法、计时电势法等，系统研究碱性介质中硫脲的氧化分解电势、硫脲分解与浓度的关系；金在碱性硫脲溶液中阳极溶解的电化学行为及电化学动力学，各种条件(如硫脲浓度、溶液 pH 值、温度等)对金溶解的影响，旨在从电化学角度深入研究碱性硫脲浸金的本质。

6.2 实验研究方法

为了研究金在碱性硫脲溶液中阳极溶解的电化学行为和动力学，本研究采用稳态和暂态循环伏安实验，研究中得到的电流-电势曲线可对不同的电极过程提供不同的特征参数，有可能将某些电极步骤分离出来，也可确定各产物生成的电势范围。计时电势实验得到电势-时间曲线中有一个很重要的参数—过渡时间 τ，根据过渡时间可判断电极产物是否可溶，是否存在硫脲的吸附，是否存在前置化学转化过程等，据此可分析推断电极过程机理[281-285]。

电化学行为研究中工艺条件控制为：pH 值 12.5, 温度 25℃，稳态极化曲线测量中以铂电极为工作电极时的扫描速度取 $1mV\cdot s^{-1}$，金电极为工作电极时的扫描速度取 $10mV\cdot s^{-1}$。

电化学行为测试同 3.3 节。图 6-1 为本研究中工作电极的示意图。图 6-2 为电化学测量装置示意图。

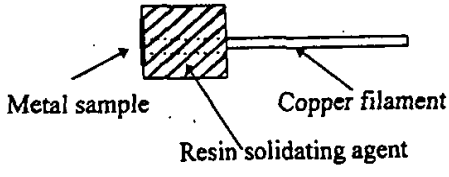


图 6-1 工作电极的示意图

Fig.6-1 The schematic diagram of working electrode

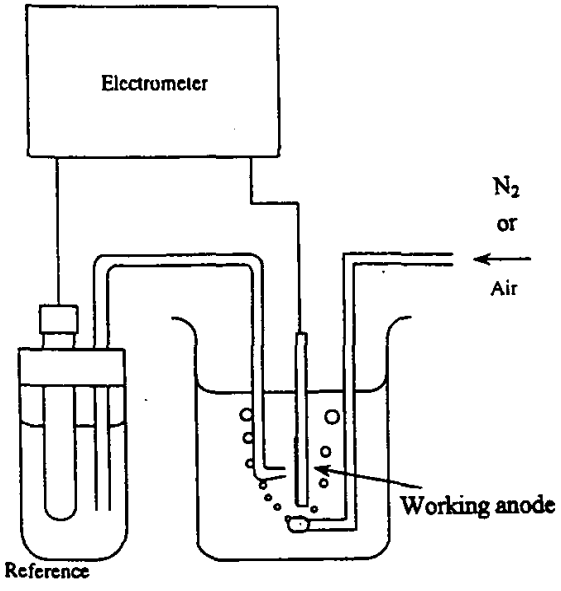


图 6-2 金在高稳定性碱性硫脲溶液中的电化学测量装置示意图

Fig.6-2 Experimental apparatus for studying electrochemical behaviors of gold leaching in alkaline thiourea solution with high stability

6.3 硫脲氧化分解的电化学行为研究

6.3.1 碱性溶液中硫脲的分解电势

Pt 电极在碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线如图 6-3 所示。

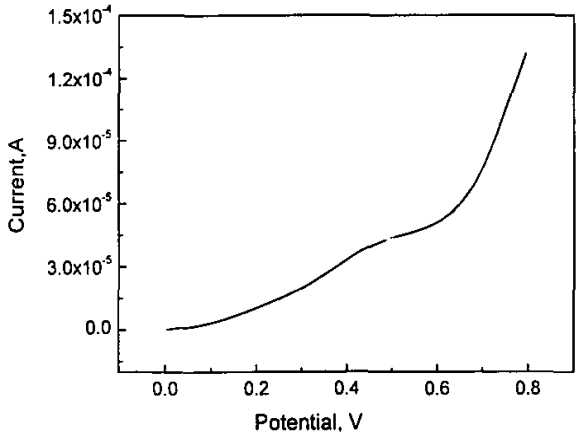


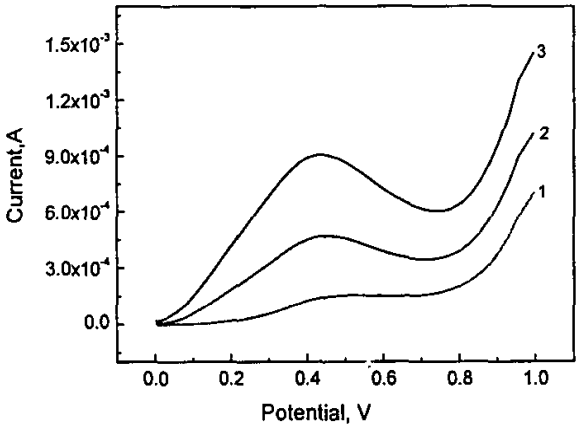
图 6-3 Pt 电极在碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线

Fig.6-3 Stable polarization curve of Pt electrode in alkaline thiourea solution

一般认为 Pt 电极在水溶液中不发生反应，因此，铂电极在碱性硫脲溶液中的电化学行为可以用来说明溶液中硫脲的氧化分解情况。由图可以看出，硫脲氧化分解峰电流对应的电势为 0.5V。这说明金无稳定剂的碱性硫脲溶液中的阳极溶解会伴随有硫脲本身的氧化分解，而电势太高则会出现氧气的析出。

6.3.2 硫脲分解与浓度的关系

铂电极在不同浓度硫脲溶液中的稳态极化曲线如图 6-4 所示。不同浓度硫脲溶液稳态极化曲线的峰电流与峰电势见表 6-1。



thiourea concentration:1-0.05mol·L^{-1},2-0.1 mol·L^{-1},3-0.15 mol·L^{-1}

图 6-4　Pt 电极在不同浓度碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线

Fig.6-4 Stable polarization curves of Pt electrode in alkaline thiourea solution with different concentrations

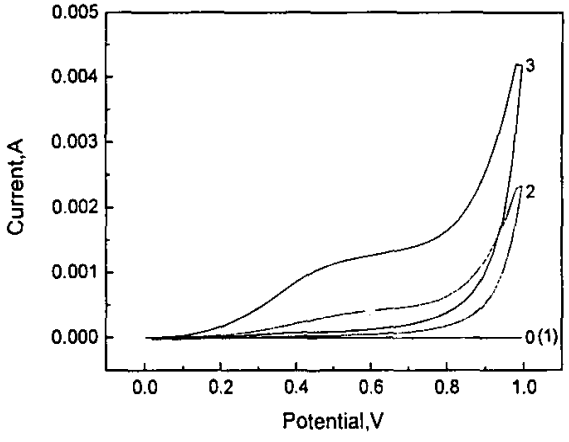
表 6-1 不同浓度硫脲溶液稳态极化曲线的峰电流与峰电势

Table 6-1 Peak current and peak potential of stable polarization curves of Pt electrode in alkaline thiourea with different concentrations

Concentration, mol·L^{-1}	Peak potential, V	Peak current, A
0.05	0.505	1.559×10^{-4}
0.10	0.455	4.740×10^{-4}
0.15	0.430	9.068×10^{-4}

由图 6-4 和表 6-1 可知，硫脲浓度增加，其氧化分解的峰电流增大，峰电势负移，硫脲分解加剧。因此，碱性硫脲溶液浸出金时，硫脲浓度不宜太高。由图还可以看出，体系中氧气的析了基本上在 0.8V 之后。因此，在实际浸出金矿物时，若对浸出体系施加外压，或通过氧化剂调节体系的氧化还原电势时，应使体系的电势控制在 0.8V 以下，以避免氧气的大量析出。

铂电极在不同浓度硫脲溶液中的循环伏安曲线如图 6-5 所示。图 6-6 为铂电极在不同浓度硫脲溶液中的快速循环伏安曲线。



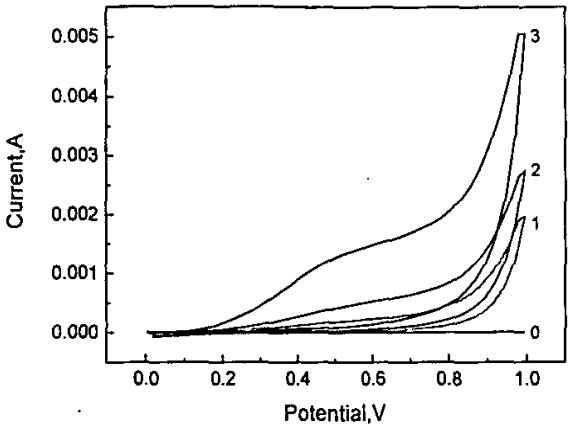
Scan rate=100mV·s^{-1}

thiourea concentration:0-0 mol·L^{-1}, 1-0.05mol·L^{-1}, 2-0.1 mol·L^{-1}, 3-0.15 mol·L^{-1}

图 6-5 铂电极在不同浓度碱性硫脲溶液中的循环伏安曲线

Fig.6-5 Cyclic voltammetrical curves of Pt electgrode in alkaline thiourea solutions with different concentrations

由图 6-5 和图 6-6 的循环伏安曲线可明显看出，只有氧化峰而回扫时没发现有还原峰，这说明硫脲的阳极氧化分解为不可逆反应。硫脲浓度较低时，如 0.05mol·L^{-1}, 硫脲的氧化分解电流很小。随硫脲浓度的增大，其起始分解电势逐渐变小，而分解峰电流显著增大，故浸出体系硫脲浓度不宜太高。其实，在实际浸出金矿物时，由于金矿中金的含均很低，即使采用低硫脲浓度的浸出液，溶液中硫脲的含量还是远远高于金矿中金完全浸出所需硫脲的量。



Scan rate=200mV·s^{-1}

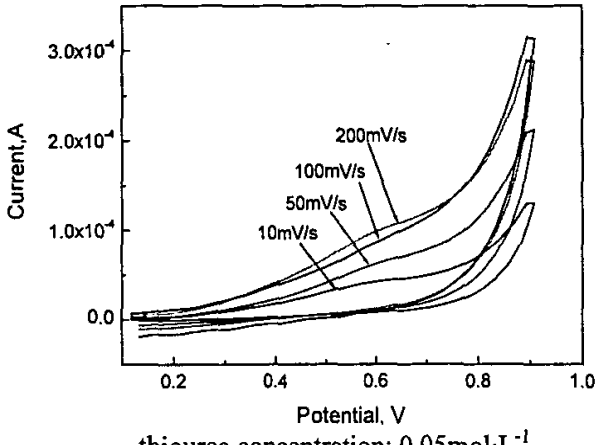
thiourea concentration:0-0 mol·L^{-1}, 1-0.05mol·L^{-1}, 2-0.1 mol·L^{-1}, 3-0.15 mol·L^{-1}

图 6-6 铂电极在不同浓度碱性硫脲溶液中的快速循环伏安曲线

Fig.6-6 Quick cyclic voltammetrical curves of Pt electrode in alkaline thiourea solutions with different concentrations

6.3.3 扫描速度对硫脲在碱性溶液中分解的影响

扫描速度对硫脲在碱性溶液中氧化分解的影响如图 6-7 所示。



thiourea concentration: 0.05mol·L^{-1},

图 6-7 不同扫描速度时铂电极在碱性硫脲溶液中的循环伏安曲线

Fig.6-7 Cycle voltametric curves of Pt electrode in alkaline thiourea solution at different scan rates

不同扫描速度时碱性硫脲溶液中 Pt 电极的循环伏安曲线上回扫也没有出现

硫脲氧化产物的还原峰，这亦可说明硫脲氧化的不可逆性。另外，随扫描速度的增大，硫脲氧化峰电流的增加先快后慢，具有后置反应的特征。

碱性介质中不同电势时碱性介质中硫脲氧化电流与扫描速度的关系如表6-2及图6-8所示。分析表中数据及图中曲线的走势可以看出，同一电势时，扫描速度低于 100 $mV\cdot s^{-1}$ 时，随扫描速度的增大，阳极电流升高较快；超过 100 $mV\cdot s^{-1}$ 后，随扫描速度的增大，硫脲氧化分解的电流增加变得缓慢，这同样说明存在后置反应。不同电势时，扫描速度对硫脲阳极氧化电流的影响类似。

表 6-2 不同电势时碱性介质中硫脲氧化电流与扫描速度的关系

Table 6-2 Relationship between current of thiourea oxidation and scan rate in alkaline media at different potentials

Potential, V	Current, $\times10^{-5}$A			
	10 mV/s	50 mV/s	100 mV/s	200 mV/s
0.40	1.173	2.263	3.809	4.057
0.50	3.064	4.028	5.795	6.727
0.55	3.759	5.195	7.13	8.409
0.60	4.246	6.205	8.555	9.823
0.65	4.564	6.982	9.881	10.86
0.70	4.908	7.768	1.28	11.891

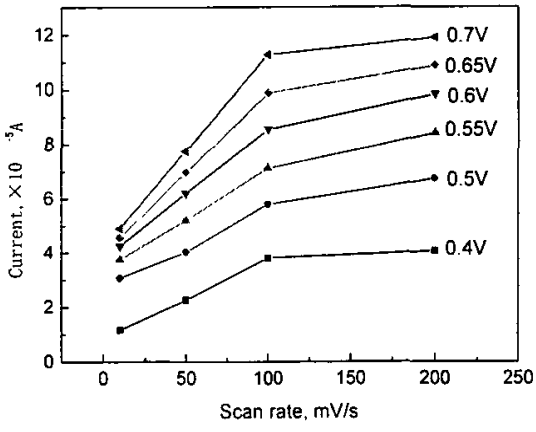
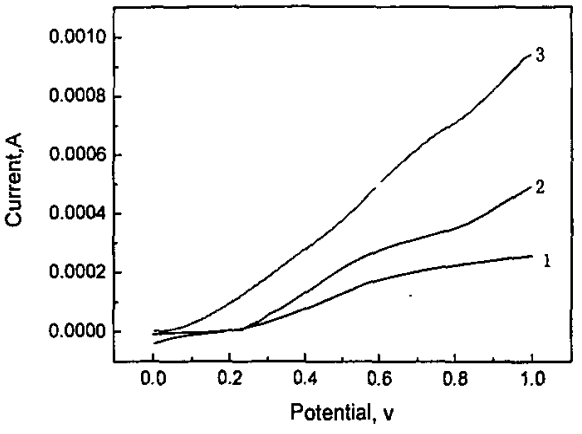


图 6-8 不同电势时硫脲氧化电流与扫描速度的关系

Fig.6-8 Relationship between current of thiourea oxidation and scan rate at different potentials

6.3.4 pH 值对硫脲在碱性溶液中分解的影响

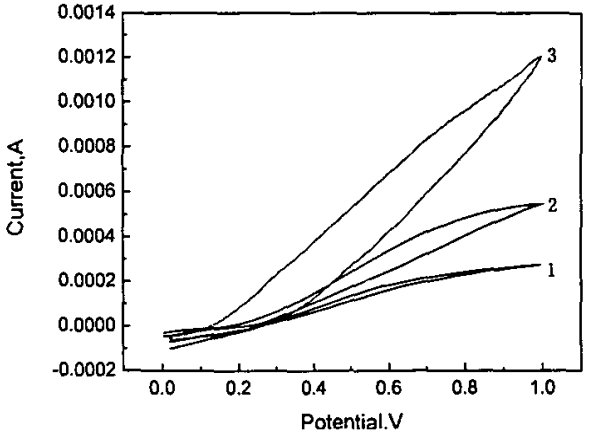
pH 值对硫脲在碱性硫脲溶液中氧化分解的影响如图 6-9 和图 6-10 所示。



pH value:1- 8.02, 2-9.50, 3-11.0

图 6-9 不同 pH 值时 Pt 电极在碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线

Fig.6-9 Stable polarization curves of Pt electrode in alkaline thiourea solution with different pH values



pH value:1- 8.02, 2-9.50, 3-11.0; Scan rate 50mV·s^{-1}

图 6-10 不同 pH 值时 Pt 电极在碱性硫脲溶液中的循环伏安曲线

Fig.6-10 Cyclic voltammetrical curves of Pt electrode in alkaline thiourea solution with different pH values

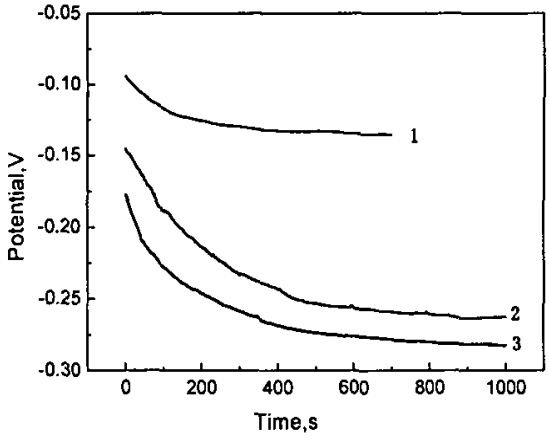
由图可知，随 pH 值的升高，硫脲的氧化分解趋于严重。因此，碱性硫脲浸出液的 pH 值不能太高，但是由前期研究中高稳定性碱性硫脲溶液浸出金矿物过程中体系 pH 值的变化可知，由于矿物中含有大量的酸性物质消耗大量的碱，因

此，实际浸出金矿时，体系的 pH 值最好能稳定在某一数值，即体系具有 pH 缓冲性能，而我们研究的碱性硫脲溶液的高效稳定剂 Na_2SiO_3 恰好具有此特殊性能。

6.4 金在碱性硫脲溶液中溶解的电化学行为

6.4.1 金电极在不同浓度碱性硫脲溶液中的开路电势

开路电势又称为稳定电势，自然电势，是电量平衡，质量并未达到平衡平衡条件下测得的电势值，即金属在该溶液中的腐蚀电势[286]。金在硫脲溶液中的静电势主要体现为硫脲在金表面的“吸附电层”的电势，其吸附过程符合胡南得里胥(Freundlich)吸附等温方程[81]。金电极在不同浓度碱性硫脲溶液中的开路电势随时间的变化曲线如图 6-11 所示。各起始开路电势和稳定电势列于表 6-3。



Thiourea concentration:1-0 mol·L^{-1}, 2-0.1 mol·L^{-1}, 3-0.2 mol·L^{-1}

图 6-11 金电极在不同浓度硫脲溶液中的开路电势-时间曲线

Fig. 6-11 Open circult potential-time curves of gold electrode in alkaline thiourea solution with different concentrations

表 6-3 金电极在不同浓度碱性硫脲溶液的起始开路电势与稳定开路电势

Table 6-3 The original open circuit potentials and stable open circuit potentials of gold electrode in alkaline thiourea solutions with different concentrations, V

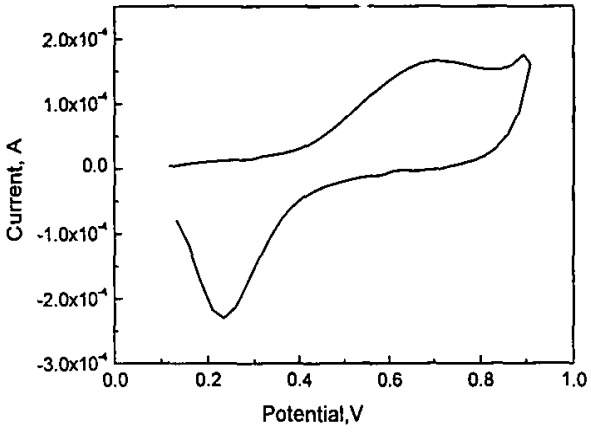
Different concentrations	0 mol·L^{-1}	0.1 mol·L^{-1}	0.2 mol·L^{-1}
Original potential	-0.124	-0.251	-0.208
Stable potential	-0.166	-0.271	-0.312

由表中数据及图 6-11 均可看出：随硫脲浓度的增大，金电极在碱性硫脲溶液中的起始开路电势和稳定开路电势均负移。这说明浸出液中硫脲浓度越大，金越容易被溶解腐蚀。开路电势达到稳定时的时间即是硫脲在金电极表面上吸附达到平衡的时间，也是硫脲的分解达到平衡的时间。硫脲浓度为 0mol·L^{-1} 时，OH^-在金电极表面的吸附较快便达到了平衡，而当硫脲浓度为 0.1 mol·L^{-1} 和 0.2 mol·L^{-1} 时，金电极在碱性硫脲溶液中达到稳定开路电势的时间为 800 秒。通常认为电解质在电极表面的吸附达到平衡很快，因此，金电极在碱性硫脲溶液中的开路电势需很长时间才稳定的原因是硫脲的分解引起的。

6.4.2 金在碱性硫脲溶液中各氧化峰对应反应的确定

6.4.2.1 金在碱性介质中的氧化峰与还原峰

金电极在碱性介质中的循环伏安曲线如图 6-12 所示。由图 6-12 可以看出，金在碱性介质中的循环伏安曲线上正向扫描时在 0.70V 处出现一氧化峰，反扫时在 0.22V 处出现一还原峰，根据电解液的组成(NaOH，H_2O)及电极(Au)判断，氧化峰和还原峰分别对应着金的氧化和溶液中金离子的还原。正向扫描时在 0.85V 之后阳极电流急速上升，有可能为氧气的大量析出造成的。



pH=12.5, Scan rate=50mV·s^{-1}

图 6-12 金在碱性介质中的循环伏安曲线

Fig.6-12 Cyclic Voltammetrical curve of gold electrode in alkaline media

为了进一步确定循环伏安曲线上氧化峰与还原峰对应的反应，特与文献[12]中的报道进行了比较。金在 0.1 mol·L^{-1}KOH(实线)和 1 mol·$L^{-1}$$HClO_4$(虚线)溶液中的循环伏安曲线如图 6-13 所示。

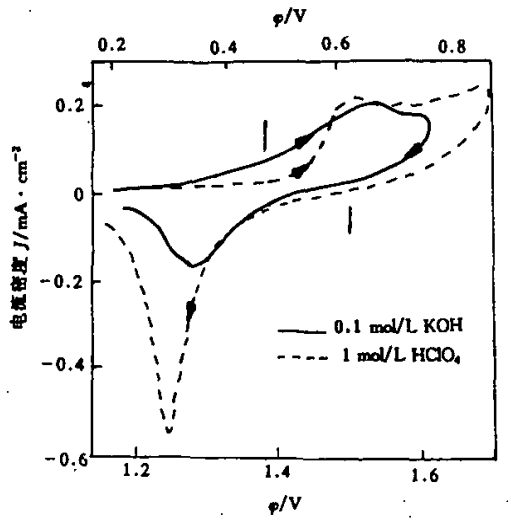


图 6-13　金在 0.1 mol·L^{-1}KOH 和 1 mol·L^{-1}$HClO_4$ 溶液中的循环伏安曲线

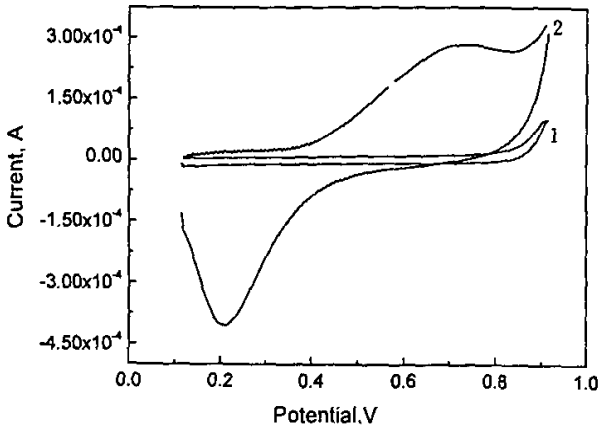
Fig.6-13 Cyclic voltammetrical curves of gold electrode in the solutions containing 0.1 mol·L^{-1}KOH and 1 mol·L^{-1}$HClO_4$ respectively

金在 0.1 mol·L^{-1}KOH 溶液中循环伏安曲线上氧化峰与还原峰对应的电势分别为 0.65V 和 0.35V。由于文献中未给出循环伏安法测量时的扫描速度，以及体系为 KOH 溶液，故与本研究中测量得到的金在碱性 NaOH 溶液中的氧化峰和还原峰对应的电势稍有偏差。但这同样可以说明本研究中金电极在碱性介质中的循环伏安曲线上的氧化峰和还原峰分别对应为金的阳极氧化和阴极还原。

6.4.2.2 碱性介质中金电极上氧气的析出电势

由于文献中的循环伏安曲线尚未扫描至 0.8V，故氧气的析出未能观察到。为进一步确定碱性介质中氧气在金电极上的析出电势，本研究测量了金及铂电极在碱性 NaOH 溶液中的循环伏安曲线，结果如图 6-14 所示。

在电化学研究中，由于铂在一般研究电势范围内不发生氧化还原反应，电化学测量曲线上的氧化还原峰均为溶液中离子的氧化还原反应，因此，若研究电解质的电化学行为，通常选择铂电极作为研究电极。由图 6-14 中铂电极在碱性介质中的循环伏安曲线可以看出，在电势为 0.85V 时开始析出氧气，0.9V 之后氧气大量析出。比较金电极在碱性介质中的循环伏安曲线可以确定 0.7V 处氧化峰电势之后，0.85V 开始再次出现的电流急速上升即为溶液中 OH^- 被氧化析出氧气的反应。



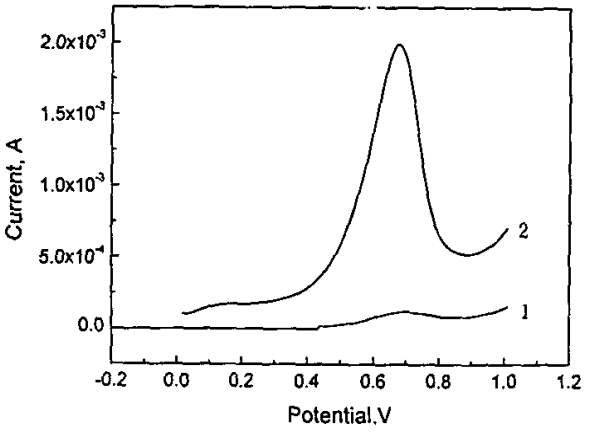
1-Pt electrode, 2-Au elecrode, pH=12.5, scan rate=50mV·s^{-1}

图 6-14 金及铂电极在碱性介质中的循环伏安曲线

Fig.6-14 Cyclic voltammetrical curves of gold electrode in alkaline thiourea solution and Pt electrode in alkaline media

6.4.2.3 碱性硫脲介质中金的氧化峰电势及氧气的析出电势

金电极在碱性 NaOH 溶液及碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线如图 6-15 所示，曲线上对应的氧化峰电流及峰电势如表 6-4 所示。



1-NaOH, 2-CS(NH_2)$_2$: 0.05 mol·L^{-1}

pH=12.5, Scan rate=10mV·s^{-1}

图 6-15 金电极在碱性介质及硫脲溶液中的稳态极化曲线

Fig.6-15 Stable polarization curves of gold electrode in alkaline media and in alkaline thiourea solution

表 6-4 金电极在碱性介质及碱性硫脲溶液中的氧化峰电流及峰电势。

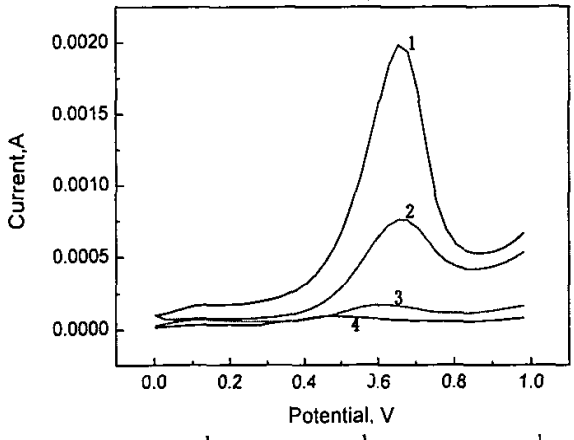
Table 6-4　Anodic peak current and peak potential of electrode dissolved in alkaline media and in alkaline thiourea solution respectively

Different media	NaOH	$CS(NH_2)_2$
Peak current,A	1.21×10^{-4}	19.93×10^{-4}
Peak potential,V	0.70	0.67

比较图 6-15 中金电极分别在碱性 NaOH 溶液和碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线及表 6-4 中对应的金的氧化峰电流及峰电势可以看出，溶液中硫脲的加入使得金的阳极氧化峰电势负移了 30mV，峰电流则提高了 14.5 倍，表明金在碱性硫脲溶液中更易于氧化溶解。两种溶液中氧气开始析出的电势均为 0.85V。

6.4.3 金阳极溶解与硫脲浓度的关系

以上的研究表明硫脲的加入使金在碱性介质中的阳极氧化溶解很容易进行，但是不是硫脲的浓度越高越好呢？因此就需要对硫脲浓度对金阳极溶解的影响进行研究。图 6-16 为金电极在不同浓度硫脲溶液中的稳态极化曲线，表 6-5 为对应的峰电流与峰电势。由图中曲线可明显看出，硫脲浓度越高，金阳极溶解的峰电流越小，峰电势也逐渐变小。这是由于硫脲的分解及其产物对金电极表面的钝化造成的。



$CS(NH_2)_2$:1-0.05 mol·L^{-1}; 2-0.1 mol·L^{-1}; 3-0.15 mol·L^{-1}; 4-0.2 mol·L^{-1}

图 6-16 金电极在不同浓度碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线

Fig.6-16 Stable polarization curves of gold electrode in alkaline thiourea with different concentrations

表 6-5 金电极在不同浓度碱性硫脲溶液中阳极溶解的峰电流与峰电势

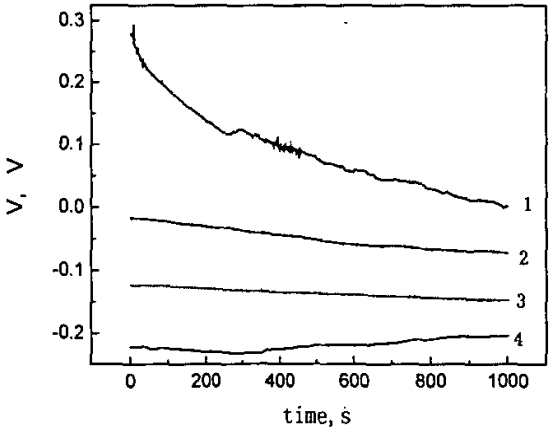
Table 6-5 peak current and peak potential of Au electrode dissolved in alkaline thiourea with different concentrations

Concentration, mol/L	Peak potential, V	Peak current,A
0.05	0.655	19.85×10^{-4}
0.10	0.655	7.605×10^{-4}
0.15	0.605	1.713×10^{-4}
0.20	0.480	0.9528×10^{-4}

6.4.4 pH 值对金在碱性硫脲溶液中溶解的影响

6.4.4.1 pH 值对金电极在碱性硫脲溶液中开路电势的影响

不同 pH 值时金电极在碱性硫脲溶液中的开路电势随时间的变化如图 6-17 所示，各 pH 值溶液的起始开路电势和稳定开路电势如表 6-6。



pH: 1-8.02, 2-9.5, 3-11, 4-12.5

$CS(NH_2)_2$: 0.1 mol·L^{-1}

图 6-17 pH 值对金电极在碱性硫脲溶液中的开路电势的影响

Fig.6-17 Effect of pH value on open circuit potentials of gold electrode in alkaline thiourea solutions

表 6-6　金电极在不同 pH 值碱性硫脲溶液中的起始开路电势与稳定电势

Table 6-6　The original open circuit potentials and stable open circuit potentials of gold electrode in alkaline thiourea solutions with different pH value, V

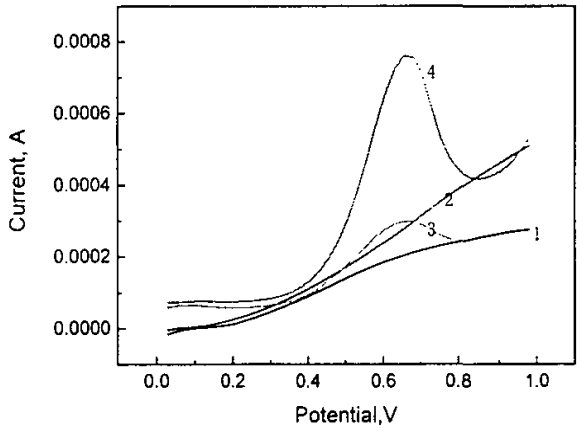
Different pH value	8.02	9.5	11	12.5
Original potential	0.278	-0.017	-0.123	-0.221
Stable potential	0.00127*	-0.0724	-0.147	-0.204

注：表中数据 0.00127 为 pH 值为 8.02 时溶液静置 1000 秒时金电极的开路电势。

由图中曲线趋势及表中数据可以看出，随溶液 pH 值的升高，金电极在碱性硫脲溶液中的开路电势下降，金易于溶解。pH 值为 8.02 时，静置了 1000 秒，金电极在溶液中的开路电势尚未稳定。pH 值为 9.5 和 11 时，随静置时间的延长，金电极在溶液中的开路电势不断下降，而 pH 值为 12.5 时，随静置时间的延长，金电极在溶液中的开路电势呈现先下降后上升的趋势，但变化不是很明显。

6.4.4.2 pH 值对金电极在碱性硫脲溶液中稳态极化曲线的影响

不同 pH 值时金电极在碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线如图 6-18 所示。



pH: 1-8.02, 2-9.5, 3-11, 4-12.5

$CS(NH_2)_2$: 0.1 $mol \cdot L^{-1}$

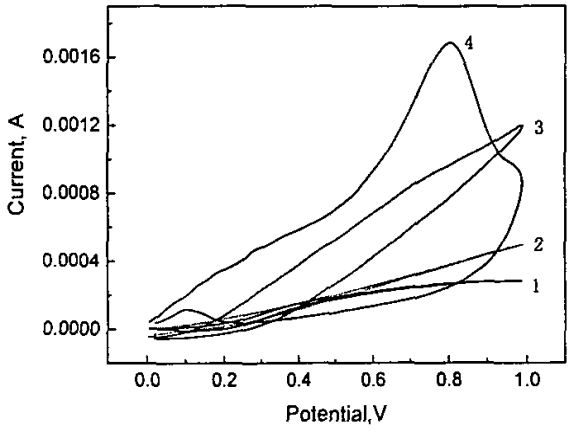
图 6-18 金电极在不同 pH 值碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线

Fig.6-18 Stable polarization curves of gold electrode in alkaline thiourea with different pH values

由图可以得知，低 pH 值时，随扫描电势的正移，阳极电流断增大；高 pH 值时，随扫描电势的正移，在 0.7V 处出现了一个金溶解的阳极电流峰，这是由于高 pH 值时，硫脲自身的氧化分解产物造成金电极表面钝化引起的，而且随 pH 值的升高，峰电流增大，说明 pH 值升高有利于金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解。

6.4.4.3 pH 值对金电极在碱性硫脲溶液中循环伏安曲线的影响

不同 pH 值时金电极在碱性硫脲溶液中的循环伏安曲线如图 6-19 所示。由图可明显看出，随溶液 pH 值的升高，金阳极溶解不断电流增大，当 pH 值为 12.5 时循环伏安曲线上出现了阳极氧化峰。另外，由循环伏安曲线还可以看出，金阳极溶解于碱性硫脲溶液中后在回扫过程中并未发现硫脲金的阴极还原峰，这说明硫脲金配离子能较稳定地存在于溶液中。



pH: 1-8.02, 2-9.5, 3-11, 4-12.5

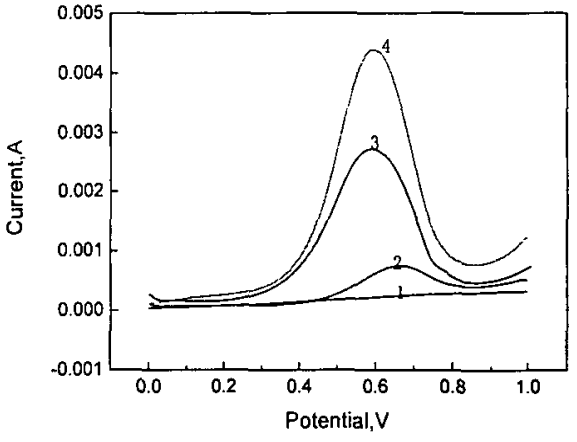
$CS(NH_2)_2$: 0.1 $mol \cdot L^{-1}$, scan rate:50 $mV \cdot s^{-1}$

图 6-19 金电极在不同 pH 值碱性硫脲溶液中的循环伏安曲线

Fig.6-19 Cyclic voltammetrical curves of gold electrode in alkaline thiourea with different pH values

6.4.5 温度对金在碱性硫脲溶液中溶解的影响

不同温度时金在碱性硫脲溶液中溶解的稳态极化曲线如图 6-20 所示。各极化曲线上的峰电流及峰电势如表 6-7。



Temperature:1-18℃, 2-25℃, 3-30℃, 4-35℃,

$CS(NH_2)_2$: 0.1 mol·L^{-1}

图 6-20 不同温度时金电极在碱性硫脲溶液中的稳态极化曲线

Fig.6-20 Stable polarization curves of gold electrode in alkaline thiourea at different temperatures

表 6-7 金电极在不同温度碱性硫脲溶液中阳极溶解的峰电流与峰电势

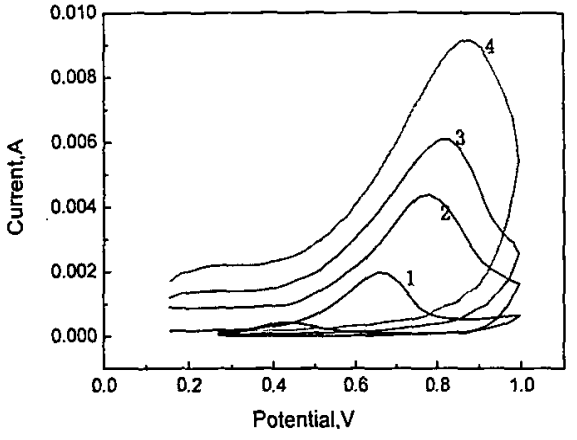
Table 6-7 peak current and peak potential of Au electrode dissolved in alkaline thiourea at different temperatures

Temperature, ℃	Peak potential, V	Peak current, A
18	-	-
25	0.655	7.605×10^{-4}
30	0.592	2.721×10^{-3}
35	0.596	4.387×10^{-3}

分析图中曲线走势及表中数据可知，温度为 18℃时，随扫描电势的正移，阳极电流在增大，但一直很小，而且稳态极化曲线上并没有出现阳极峰电流。这说明碱性硫脲溶液浸金温度不能太低，否则金的溶解太慢。随溶液温度的升高，金阳极溶解峰电流快速增加，峰电势负移，有利于金的溶解。但是温度太高，会增加硫脲自身的氧化分解，实际浸出时取室温即可。

6.4.6 扫描速度对金在碱性硫脲溶液中溶解的影响

不同扫描速度时金电极在碱性硫脲溶液中的循环伏安曲线如图 6-21 所示。不同扫描速度时循环伏安曲线上阳极氧化峰对应的峰电流与峰电势，见表 6-8。



1-10mV·s^{-1}; 2-50 mV·s^{-1}; 3-100 mV·s^{-1}; 4-200 mV·s^{-1}

$CS(NH_2)_2$=0.05mol·L^{-1}

图 6-21 不同扫描速度下金电极在碱性硫脲溶液中的循环伏安曲线

Fig.6-21 Cyclic Voltammetrical curves of gold electrode in alkaline thiourea solution at different scan rate

表 6-8 不同扫描速度时循环伏安曲线上阳极氧化峰对应的峰电势、峰电流

Table 6-8 peak current and peak potential of Au electrode dissolved in alkaline thiourea at different scan rates

扫描速度 υ，mV·s^{-1}	峰电势，V	峰电流，mA	$\upsilon^{1/2}$	$\ln\upsilon^{1/2}$
10	0.655	1.985	3.162	1.151
50	0.780	4.398	7.071	1.956
100	0.820	6.042	10.000	2.303
200	0.870	9.203	14.142	2.649

由图 6-21 和表 6-8 可知，随扫描速度的增加，阳极峰电流随之增大，峰电势明显正移。

在图 6-21 的循环伏安曲线上回扫时未出现阴极还原峰，说明在扫描电势范

围内未发生硫脲金配合离子的还原沉积，初步判断金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解为不可逆电极反应。除此之外，若金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解为不可逆电极反应，则电极反应在循环伏安曲线上表面有如下的几个特征：

1) 峰电势与扫描速度遵循如下的关系：

$$\varphi_p = \varphi^0 - \frac{RT}{\alpha nF}\left[0.783 + \ln\left(\frac{\alpha nFD_0}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} - \ln K_s\right] - \frac{RT}{\alpha nF}\ln v^{\frac{1}{2}} \tag{6-1}$$

即 φ_p 与 $\ln\upsilon^{1/2}$ 成直线关系。

根据 6-8 中的峰电势与扫描速度，做 φ_p 与 $\ln\upsilon^{1/2}$ 的关系(如图 6-22 所示)为线性关系，拟合直线为：

$$\varphi_p = 0.4932 + 0.143\ln\upsilon^{1/2} \qquad (R=0.9987) \tag{6-2}$$

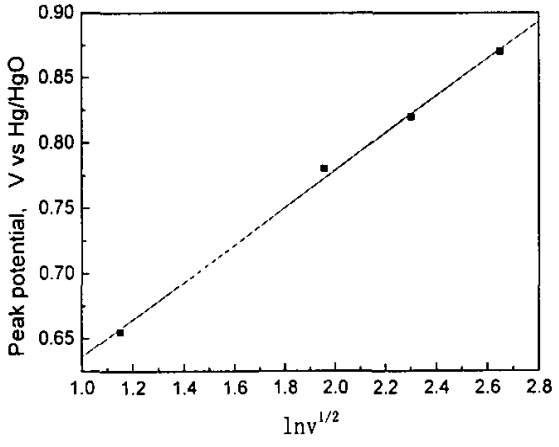


图 6-22 峰电势与扫描速度的关系

Fig.6-22 The relationship between peak potential and scan rate

2) 电势扫描速度增加 10 倍，峰电势向阳极方向移动 30/αnmV(25℃)。

本研究中扫描速度为 10 和 100mV/s 时，对应的峰电势分别为 0.655V 和 0.82V，差值为 165mV；而 30/αn=170mV，

3) 峰电流与 $\upsilon^{1/2}$ 成线性关系：

$$i_p = A + 2.99\times10^5 n^{\frac{3}{2}}(\alpha D_0)^{\frac{1}{2}} C_0^0 v^{1/2} \tag{6-3}$$

为此，做 i_p 与 $\upsilon^{1/2}$ 的关系，如图 6-23 所示，拟合直线为:

$$i_p=-0.1921+0.6515\upsilon^{1/2} \quad (R=0.9977) \qquad (6\text{-}4)$$

以上这些讨论充分说明了金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解为不可逆电荷转移反应。

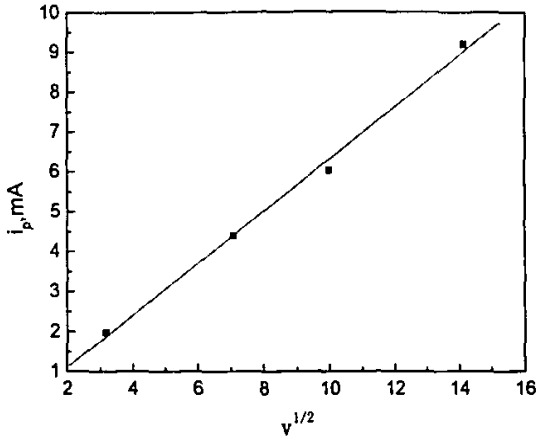


图 6-23 峰电流与扫描速度的关系

Fig.6-23 The relationship between peak current and scan rate

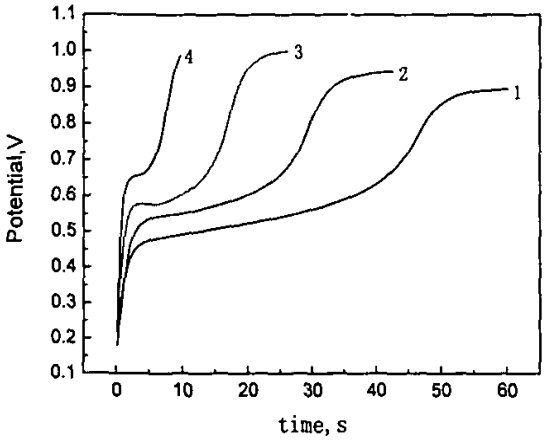
6.5 金在碱性硫脲溶液中溶解的计时电势研究

为了定性地描述金阳极溶解过程中失电子步骤，研究了阳极电流对金在碱性硫脲溶液中溶解的计时电势曲线及过渡时间的影响，结果如图 6-24，不同阳极电流时金在碱性硫脲溶液中溶解的电势及过渡时间见表 6-9。由图 6-24 可以明显看出，增大阳极电流，过渡时间随之减小，而金阳极溶解电势在硫脲浓度较低时，基本上维持在 0.59 左右。

表 6-9　不同阳极电流时金在碱性硫脲溶液中溶解的电势及过渡时间

Table 6-9 potential and transition time of Au electrode dissolved in alkaline thiourea at different anodic currents

Anodic current, mA	Dissolved potential，V	Transition time, s
0.06	0.500	40.5
0.08	0.554	24.7
0.12	0.580	14.1
0.25	0.658	5.36



$CS(NH_2)_2$：0.2 mol·L^{-1}

1-0.06mA, 2-0.08mA, 3-0.12mA, 4-0.25mA

图 6-24 阳极电流对金在碱性硫脲溶液中溶解过渡时间的影响

Fig.6-24 Effect of anodic current on transition time of Au dissolved in alkaline thiourea solution

在平面电极上发生不可逆电极过程时，其电势—时间曲线方程为：

$$\varphi_t = \varphi_{平} + \frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{nFK_f C_O^0}{i} - \frac{RT}{\alpha nF}\ln(1-(\frac{t}{\tau})^{\frac{1}{2}}) \qquad (6\text{-}6)$$

由上式可知，φ_t 与 $\ln(1-(\frac{t}{\tau})^{\frac{1}{2}})$ 成线性关系。

为此，本研究以图 6-24 中恒定电流 0.06mA 和 0.08mA 为例，做 φ_t 与 $\ln(1-(\frac{t}{\tau})^{\frac{1}{2}})$ 的关系，如图 6-25 所示，拟合直线为两条近似平等线，方程分别为：

$$\varphi_t = 0.4646 - 0.06052\ln(1-(\frac{t}{\tau})^{\frac{1}{2}}) \qquad (R=0.9999) \qquad (6\text{-}7)$$

$$\varphi_t = 0.5119 - 0.06170\ln(1-(\frac{t}{\tau})^{\frac{1}{2}}) \qquad (R=0.9984) \qquad (6\text{-}8)$$

由此可判断，金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解过程为不可逆电极过程。

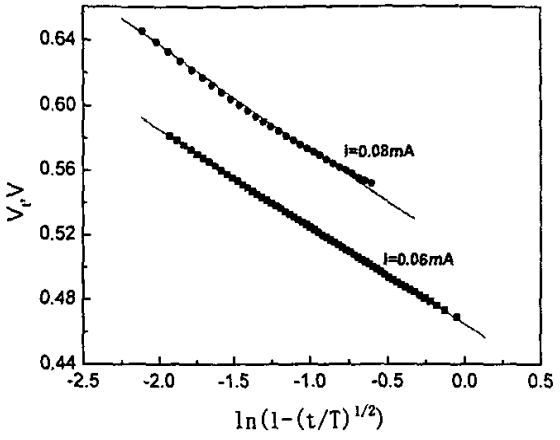


图 6-25 φ_t 与 $\ln(1-(\frac{t}{\tau})^{\frac{1}{2}})$ 的关系

Fig.6-25 Relationship between φ_t and $\ln(1-(\frac{t}{\tau})^{\frac{1}{2}})$

6.6 本章小结

1) 硫脲的阳极氧化分解为不可逆反应，其氧化分解峰电流对应的电势为 0.5V。硫脲浓度增加，峰电流增大，峰电势负移，硫脲分解加剧。随 pH 值的升高，硫脲的氧化分解趋于严重。

2) 随硫脲浓度的增大，金电极的起始开路电势和稳定开路电势均负移，金越容易被溶解腐蚀。金在碱性介质中的循环伏安曲线上正向扫描时在 0.70V 处出现一氧化峰，0.85V 之后阳极电流急速上升，氧气大量析出，反扫时在 0.22V 处出现一还原峰。碱性硫脲溶液中金的阳极氧化峰电势为 0.67V，峰电流比在碱性氢氧化钠溶液中的提高了 14.5 倍，表明金在碱性硫脲溶液中更易于氧化溶解，无回扫峰。

3) 由于硫脲的分解及其产物对金电极表面的钝化，硫脲浓度越高，金阳极溶解的峰电流越小，峰电势也逐渐变小。随溶液 pH 值的升高，金电极在碱性硫脲溶液中的开路电势下降，金易于溶解。随溶液温度的升高，金阳极溶解峰电流快速增加，峰电势负移，利于金的溶解，但是温度太高，会增加硫脲自身的氧化分解。随扫描速度的增加，阳极峰电流随之增大，峰电势明显正移。金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解为不可逆电荷转移反应。计时电势研究亦表明金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解过程为不可逆电极过程。

第七章 金在碱性硫脲溶液中的溶解机理研究

7.1 引言

硫脲浸金是一种很有发展前途的无毒提金工艺，国内外对影响硫脲浸金的工艺条件进行了大量的研究，基础研究也有报道。然而硫脲浸金工艺至今在工业上的应用甚少，除了试剂消耗高等原因外，对硫脲浸金机理的认识不足也是限制其工业应用的原因之一[287-289]。碱性硫脲浸金尚处于发展之中，至于机理方面的研究除了我们的研究之外，几乎未见报道。因此，深入研究其基础理论对指导工艺实践将会起相当重要的作用。为此，首先要弄清楚金在碱性硫脲溶液中的溶解机理，为进一步研究金矿在碱性硫脲溶液中的浸出机理提供一定的指导。

研究纯金属溶解动力学的经典方法是失重法，这种方法虽然简单，但准确性差，对金而言，由于反应失重量小，其结果将更加不准确，除非采用 EQMC 电化学微水晶天平跟踪记录溶解过程中重量的变化。因金的溶解过程属于电化学腐蚀，溶解速度可视为腐蚀速度，故可采用测定腐蚀速度的电化学方法来测定金的溶解速度，研究金的溶解动力学规律。

在碱性硫脲溶液中，金的溶液机理根据常识可能包括如下的一些步骤：

1) 硫脲向电极或矿物表面的扩散
2) 硫脲分子在电极或矿物表面活性上吸附形成吸附态，$Au+SC(NH_2)_2 \rightarrow Au[SC(NH_2)_2]_{ads}$
3) 硫脲被氧化为二硫甲脒，$2SC(NH_2)_2 + 2OH^- - 2e = (SCN_2H_3)_2 + 2H_2O$
4) 活性点上的金失去电子形成吸附态的金硫脲配离子，$Au[(SC(NH_2)_2)]_{ads} - e = Au[SC(NH_2)_2]_{ads}^+$
5) 二硫甲脒得电子转化为硫脲，$(SCN_2H_3)_2 + 2H_2O + 2e = 2SC(NH_2)_2 + 2OH^-$
6) $Au[SC(NH_2)_2]_{ads}^+$与硫脲分子结合形成 $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$，$Au[SC(NH_2)_2]^+_{ads} + SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_2^+$
7) $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$离开电极溶液界面，向溶液本体扩散

总反应为：$Au + 2SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + e$

但金的阳极溶解是否确实经历了上述一系列过程，二硫甲脒的如何对金阳

极溶解进行作用的，哪一步为速度控制步骤，各反应物的反应级数为多少及反应过程中的动力学参数如何等等这些问题均需要通过实验进行测定，才能准确地描述金的阳极溶解动力学过程。

基于此，拟采用循环伏安法、恒电流法、交流阻抗法等电化学方法一步一步详细研究金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解过程，确定金的阳极溶解反应历程。用稳态极化曲线法及 Tafel 曲线法测定电极反应的动力学参数，如表观活化能、反应级数等，并从理论上推导电极反应速度的动力学方程，从中求得各动力学参数，以此进一步验证电极反应机理的正确性。

7.2 实验研究方法

稳态极化曲线和 Tafel 曲线是经典的电化学研究方法，利用这种方法可以得到一些电极过程的动力学参数，如表观传递系数，交换电流密度，反应级数，表观反应活化能等，是研究电极过程机理的有效方法。

电化学测量同 3.3 节。电解液：$CS(NH_2)_2$ 0.1mol·L。

电化学行为研究中工艺条件控制为：pH:12.5, 温度 25℃，稳态极化曲线扫描速度取 $10mV\cdot s^{-1}$。

7.3 总电极反应的确定

金在化合物中表现为+3 和+1 两种价态，但以+3 价氧化数为最稳定，Au(III)形成配合物的倾向很大。在硫脲溶液中，由于硫脲具有还原性，其将 Au(III)还原为 Au(I)，故 Au 以 Au(I)形式存在。

金在碱性硫脲溶液中阳极溶解过程中，电极中的金失去一个电子，与硫脲分子形成 2 配位的配合物离子，这表明电极反应为一电子反应，溶液中金的存在形态为 $Au(CS(NH_2)_2)_2^+$。因此，金在碱性硫脲溶液中阳极溶解的总电极反应式为：

$$Au+2\ CS(NH_2)_2-e=Au(CS(NH_2)_2)_2^+ \qquad (7\text{-}1)$$

7.4 电极反应机理的确定

7.4.1 控制步骤性质的确定

硫脲浸金是一个多相反应，浸金过程是吸附、扩散、传质和反应多种步骤构成的复杂的液相和固相反应体系。在这些步骤中最慢的步骤对整个反应体系

的总速率（表观反应速率）起决定作用，该步骤即是体系的控制步骤。一般而言，吸附的速率较快，而金的络合过程也比较快，故硫脲浸金过程的控制步骤有可能是扩散控制或化学反应，它们均受温度影响。

循环伏安曲线表明金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解为不可逆电极过程，但此不可逆过程为电化学极化控制还是浓差极化控制需经进一步证明。而电极反应活化能的测定，对于判断电极反应过程是受扩散步骤控制还是受电化学反应步骤控制是很有效的[282]。当电极反应受扩散控制时，反应速度的温度系数较小，故电极反应的活化能较低，一般为 12~16kJ·mol^{-1}；而电化学反应为控制步骤时，其反应速度的温度系数较大，所以电极反应活化能较大，一般在 40kJ·mol^{-1} 以上。然而若有化学转化的前置步骤存在时，因其类似于扩散过程，故活化能的大小与前置反应的速度及主要存在形态离子的浓度有关。在不同温度下做稳态极化曲线，然后绘制不同温度下的η-logi 曲线，根据活化能与温度的关系

$$\log i_\eta = B - \frac{2.303E}{RT} \tag{7-2}$$

式中：i_η 为同一过电势下的电流密度；E 为活化能；T 为温度；R 为气体常数；对于一定的电极反应 B 为常数；上式表明 $\log i_\eta$ 与 $\frac{1}{T}$ 成直线关系，直线的斜率为 $-\frac{2.303E}{R}$。在同一过电势下，做 $\log i_\eta$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系，结果如图 7-1 所示。

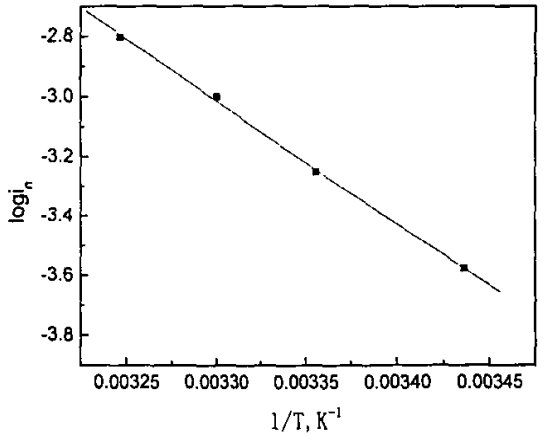


图 7-1 金在碱性硫脲溶液中溶解活化能与温度的关系

Fig.7-1 Relationship between activity energy and temperature during gold dissolved in alkaline thiourea solution

图中直线的斜率为-4131.26，线性相关系数为 0.9995，经计算得该过程的表

观活化能为 14.91kJ·mol^{-1}。

另外，交流阻抗复数平面图的构成亦可反应电极过程的各个步骤的性质，为此本研究对 pH 值为 12.5 时金电极在碱性硫脲溶液中的交流阻抗进行了测量，0.1-10000Hz, 电势控制为 0.58V，扰动信号为一幅值 Δφ=5mV 的正弦波，其结果如图 7-2 所示。交流阻抗图由一个反映电化学过程双电层充电容抗的半圆及一条浓差极化引起的直线组成。

由此可以断定，金电极在碱性硫脲溶液中的阳极溶解过程的速度控制步骤为金硫脲配离子扩散离开电极表面过程。

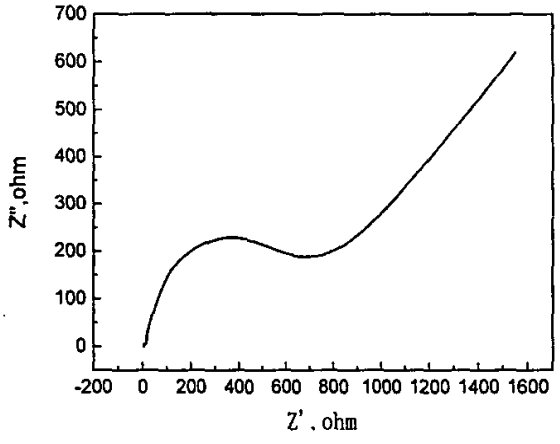


图 7-2 金在碱性硫脲溶液中的交流阻抗复数平面图

Fig.7-2 AC impedance diagram of Au electrode dissolved in alkaline thiourea solution

7.4.2 反应前硫脲在金电极表面吸附的确定

暴露于含有硫脲和氧化剂的酸性水溶液中的金表面上，硫脲、氧化剂、酸，甚至水分子均要在其上发生吸附作用。硫脲分子吸附于金表面一点，是通过金和硫脲分子中的硫原子在金-硫间的作用使金原子的电子云分布有了变化，也使 Au-Au(I)的氧化还原电势下降，金的溶解更容易。

金电极或金矿在硫脲溶液中溶解时，首先是硫脲吸附于电极或矿物表面，形成吸附态的硫脲分子，此吸附态的硫脲分子再与失去电子的一价金离子结合。为进一步确定硫脲的吸附性质，可运用恒电流技术进行研究。

当电流通过电极时，除消耗于吸附物或成相物的电化学反应外，如果溶液中存在反应物，还会消耗在扩散上，因此，在恒定的电流通过电极时，消耗的总的电量为：

$$Q = Q_\theta + Q_C = Q_\theta + \frac{n^2 F^2 \pi D (C^0)^2}{4i} \tag{7-4}$$

其中:Q_C 为溶液内部反应物扩散所需的电量；

Q_θ 为消耗于覆盖层或吸附层的电量。

由上式可知 Q(=i τ) 与 1/i 成线性关系，若直线不过原点，即有截距，则表明有吸附存在；若为过原点的直线，则表明无反应物在电极表面的吸附。

根据不同恒定电流时的计时电势曲线(图 6-27)，测定并计算得到不同恒定电流时的过渡时间及电量如表 7-1 所示，做 Q 与 1/i 的关系如图 7-3 所示，并进行线性拟合，得如下的关系：

$$Q=0.9844+0.08439\,\frac{1}{i} \qquad (R=0.9958) \tag{7-5}$$

由图 7-3 及拟合线性方程可见，直线不通过原点，消耗于吸附层的电量 Q_θ 为 0.9844mc·cm^2 不等于零。因此，恒电流阶跃法同样也可以说明金在碱性硫脲溶液中阳极溶解过程中存在硫脲在金电极表面的吸附。

露于含有硫脲和氢氧化钠的碱性水溶液中的金表面上，硫脲分子、氢氧根离子，甚至水分子均要在其上发生吸附作用。由于硫脲分子中的硫原子具有自由电子对，故可通过金和硫脲分子中的硫原子在金-硫间的作用，吸附于金表面活性点。因此，金在碱性硫脲溶液中溶解之前首先是硫脲吸附于金电极表面上。

表 7-1 不同恒定电流时的过渡时间及电量

Table 7-1 Transition time and charge Quantity of chronopotentiometrical curves with different currents

电流密度 i，mA/cm^2	过渡时间 τ	Q(iτ)
0.06	40.5	2.43
0.08	24.7	1.98
0.12	14.1	1.69
0.25	5.36	1.34

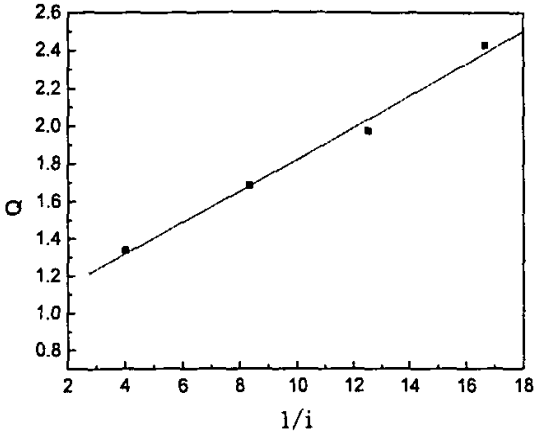


图 7-3 计时电势法中 Q 与 1/i 的关系

Fig.7-3 The relationship between Q and 1/i of chronopotentiometry

7.4.3 前置反应存在的判断

为了判断硫脲的分解产物是否参与了电极反应，可通过考查金阳极溶解前是否有前置化学转化反应存在。实验测定了电镀液在不同电流密度下的恒电流阶跃实验。若存在前置化学转化反应，实验数据应遵守如下的方程式[282]

$$i\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{nFAr\sqrt{\pi D}}{2} - \frac{i}{K\sqrt{K_1 + K_{-1}}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} erf\sqrt{(K_{-1} + K_1)\tau} \qquad (7\text{-}6)$$

式中 K_1 及 K_{-1} 分别为前置化学反应的正、逆反应速度常数，$K = \frac{K_1}{K_{-1}}$，D 为扩散系数，$r=a_O^0+a_R^0$ 为氧化态和还原态物质活度之和，A 为电极面积，τ 为过渡时间。

1）电流密度 i 较小

当电流密度 i 取一较小值，以致使 $\tau > \frac{4}{K_1 + K_{-1}}$，$erf\sqrt{(K_1 + K_{-1})\tau} = erf(2) \approx 1$ 时，(7-6)式可写为

$$i\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{nFAr\sqrt{\pi D}}{2} - \frac{i}{K\sqrt{K_1 + K_{-1}}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \qquad (7\text{-}7)$$

(7-7)式表明当电流密度较小时，$i\tau^{1/2}$ 与 i 成线性关系。

2）电流密度 i 较大

当电流密度 i 足够大，以致使 $\tau < \frac{0.1}{K_1 + K_{-1}}$，

$erf\sqrt{(K_1 + K_{-1})\tau} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{(K_1 + K_{-1})\tau}$ 时，(7-6)式可写为

$$i\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{nFAr\sqrt{\pi D}}{2(1+\frac{1}{K})} \tag{7-8}$$

（7-8）式表明当电流密度足够大时，$i\tau^{1/2}$ 与 i 无关。

将实验数据以 $i\tau^{1/2}$ 对 i 做图，得如图 7-4 所示的关系曲线。$i\tau^{1/2}$ 与 i 成线性关系，为一斜率为正值的直线；实验数据不遵守方程式(7-6)，这表明金电极溶液之前不存在前置化学转化反应，即硫脲在发生反应以前没有转化为其它物质。

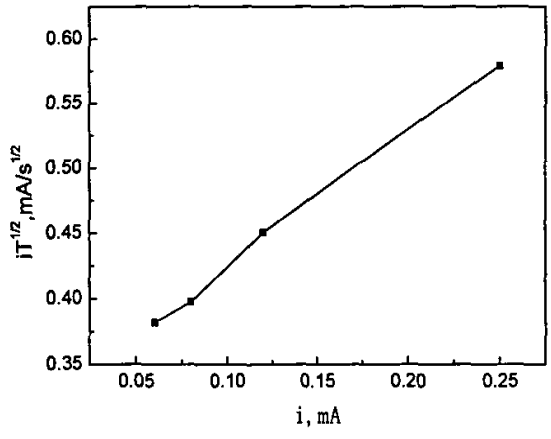


图 7-4 计时电势法中 $i\tau^{1/2}$ 与 i 的关系

Fig.7-4 The relationship between $i\tau^{1/2}$ and i of chronopotentiometry

7.4.4 电活性物质吸附的确定

如果有电活性物质在电极表面吸附，则循环伏安曲线中阳极峰电流 i_{pa} 与扫描速度 v 成正比，若扩散物质吸附于电极表面，则峰电流与 $v^{1/2}$ 亦成正比关系。

由 6.4 扫描速度对金电极在碱性硫脲溶液中溶解循环伏安曲线的影响，得出扫描速度与峰电势、峰电流的关系如表 7-2 及图 7-5 所示。

表 7-2 扫描速度与峰电流的关系

Table 7-2 Relationship between scan rate and peak current

Scan rate,$mV \cdot s^{-1}$	V_p,V	i_p,mA
10	0.655	1.985
50	0.780	4.398
100	0.830	6.095
200	0.880	9.038

图 7-8 中扫描速度与峰电流的关系(近似线性)表明，存在电活性物质吸附于电极表面。扫描速度为 $10mV \cdot s^{-1}$ 时，电流密度偏低是金电极表面钝化对慢速度扫描时金阳极溶解影响较大造成的。

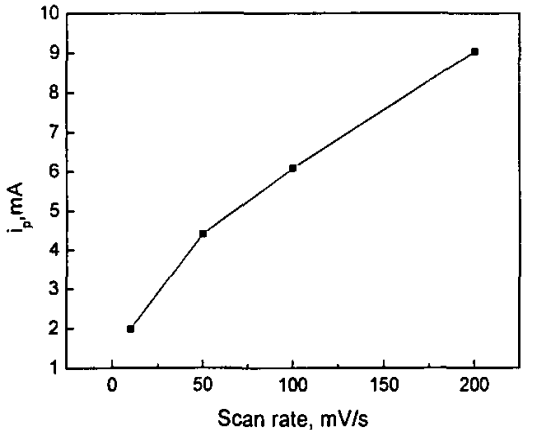


图 7-5 碱性硫脲溶液中 υ and i_p 的关系

Fig.7-5 The relationship between υ and i_p in alkaline thiourea solution

7.4.5 电极反应机理的确定

由以上的研究结果可以确定金在碱性硫脲溶液中阳极溶解过程中，首先是硫脲分子吸附于金电极表面的活性点上形成 $Au[SC(NH_2)_2]_{ads}$；之后发生吸附硫脲的活性金原子失去一个电子形成只有一个配位体的吸附态的金硫脲配离子；$Au[SC(NH_2)_2]_{ads}^{+}$ 再与一个硫脲分子结合形成 $Au[SC(NH_2)_2]_2^{+}$；最后则是 $Au[SC(NH_2)_2]_2^{+}$ 离开电极溶液界面向溶液本体扩散。第四步为电极过程的速度控制步骤。

因此，金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解反应机理，如下所示：

$$Au+SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_{ads} \quad (I)$$

$$Au[(SC(NH_2)_2)]_{ads} - e = Au[SC(NH_2)_2]_{ads}^{+} \quad (II)$$

$$Au[SC(NH_2)_2]^{+}_{ads} + SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_2^{+} \quad (III)$$

$$Au[SC(NH_2)_2]_2^{+} \text{—离开电极溶液界面向溶液本体扩散} \quad (rds) \quad (IV)$$

7.5 电极反应动力学参数的测定

7.5.1 表观传递系数的测定

表观传递系数用特征数值说明速度控制步骤的性质，它是电极反应机理的象征。不同的电化学反应机理，具有不同的表观传递系数值。因此表观传递系数是测定电极反应机理的最重要参数，是判断电极反应机理必须遵守的准则。

测量金阳极溶解过程的稳态极化曲线，根据阳极过程 Tafel 公式

$$\eta_a = \frac{-2.303RT}{\bar{\alpha}F}\lg i_0 + \frac{2.303RT}{\bar{\alpha}F}\lg i_a \quad (7\text{-}9)$$

做阳极过电势与电流密度的半对数关系曲线，如图 7-6 所示，拟合直线关系为：

$$\eta = 4.575 + 1.0159\lg i \qquad (R=0.9996) \quad (7\text{-}10)$$

由截距 4.575V 计算得到交换电流密度 $i_0=3.1376\times10^{-5}A\cdot cm^{-2}$，由 Tafel 斜率 1.0159 计算得到阳极过程表观传递系数 $\bar{\alpha}=0.0582$。

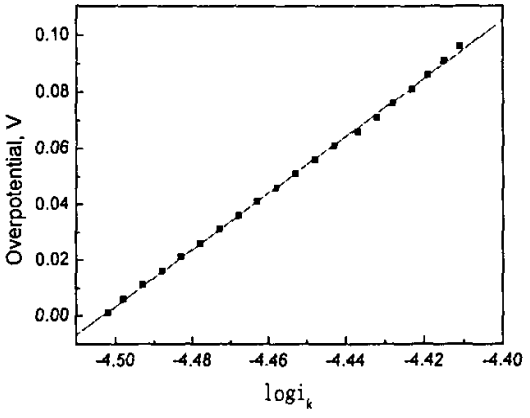


图 7-6 金阳极溶解过程过电势与电流密度的 Tafel 关系

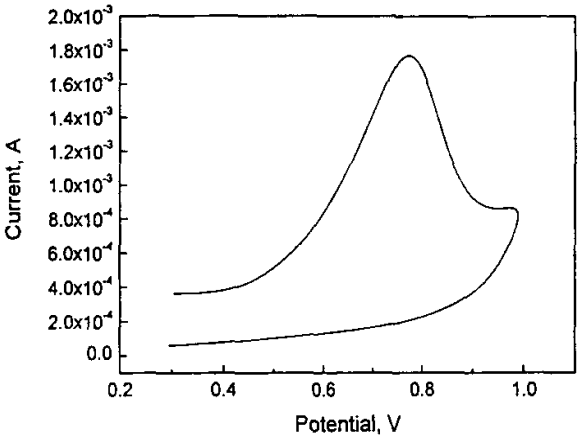
Fig.7-6 Tafel relationship between overpotential and current density of gold dissolved in alkaline thiourea solution

7.5.2 扩散系数的测定

不可逆电极反应循环伏安曲线的峰电流与扫描速度的关系为

$$i_p = 0.4958nF^{3/2}AC_0^0D_0^{1/2}\frac{\sqrt{\alpha n\upsilon}}{\sqrt{RT}} \tag{7-11}$$

其中 A 为电极面积，C_0^0 为反应物初始浓度，D_0 为扩散系数，υ 为扫描速度。实验测得扫描速度为 0.05V·s^{-1}，温度为 25℃时金电极在碱性硫脲溶液中的循环伏安曲线，如图 7-7 所示。



Scan rate=50mV·s^{-1}

图 7-7 金阳极溶解过程循环伏安曲线

Fig.7-7 Cyclic voltammetrical curve of gold dissolved in alkaline thiourea solution

图中阳极峰电流 i_p 为 5.599×10^{-4}A，阳极表观传递系数由 Tafel 曲线测得为 0.0582，根据上式求得扩散系数 D_0 为 6.04×10^{-6}cm^2·s^{-1}。通常情况下，非扩散控制的电极反应过程中，物质的扩散系数为 10^{-5}cm^2·s^{-1} 量级，此处 D_0 值偏小，是因为硫脲金配离子的半径较大导致扩散速度减缓引起的。

7.5.3 电化学反应级数的测定

电化学反应级数反映了电极反应历程中有关步骤的内在联系，故成为电化学反应机理的重要判断依据之一。测定方法为：在一定温度下，测量 i 组分在不同活度下的稳态极化曲线，根据阳极反应级数的定义式:

$$(\frac{\partial \lg i_a}{\partial \lg a_i})_{a_{j\neq i},\varphi,T} = Z_{i,a} \tag{7-12}$$

在 Tafel 区内某一恒定电势下，用 lgi 对 lga_i 做图得一直线，直线斜率即为 i 组分的电化学反应级数。

在 25℃下，改变浸出液中硫脲的浓度，分别做阳极 Tafel 曲线，在某一恒定电势下，得到硫脲的浓度与电流密度的关系如图 7-8 所示。由直线斜率求出硫脲的阳极反应级数为 2.0183≈2。

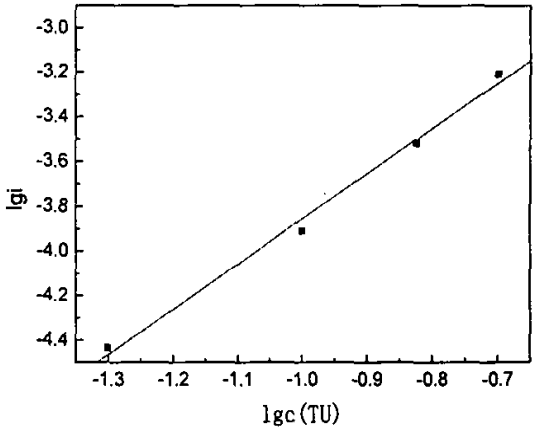


图 7-8 $CS(NH_2)_2$ 反应级数的确定

Fig.7-8 Determination of reaction order of $CS(NH_2)_2$

在 25℃下，改变浸出液的 pH 值，分别做金阳极溶解的 Tafel 曲线，在某一恒定电势下，得到 OH^- 浓度与电流密度的关系如图 7-9 所示。

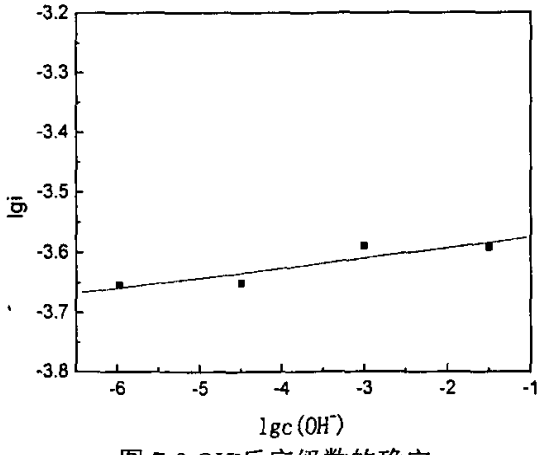


图 7-9 OH^- 反应级数的确定

Fig.7-9 Determination of reaction order of OH^-

由直线斜率求出 OH^-的阳极反应级数为 0.0166≈0。这说明 OH-离子其并没有参与金的阳极溶解过程，pH 值对金在碱性硫脲溶液中阳极溶解的影响是通过影响溶液中硫脲的浓度而起作用的。

7.6 电极反应动力学方程的理论推导

根据前面的分析测试结论，金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解机理可被确认为：

$$Au+SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_{ads} \quad (I)$$

$$Au[(SC(NH_2)_2)]_{ads} - e=Au[SC(NH_2)_2]_{ads}^{+} \quad (II)$$

$$Au[SC(NH_2)_2]^{+}_{ads}+ SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_2^{+} \quad (III)$$

$Au[SC(NH_2)_2]_2^{+}$—离开电极溶液界面向溶液本体扩散　（rds）　(IV)

假设 $Au[SC(NH_2)_2]_{ads}$ 的覆盖度为 θ_1，$Au[SC(NH_2)_2]_{ads}^{+}$的覆盖度为 θ_2。

假设步骤(I)是快反应，可以近似地认为反应处于吸附平衡状态，于是有

$$k_1 a_{SC(NH_2)_2}(1-\theta_1-\theta_2)=k_{-1}\theta_1 \quad (7\text{-}13)$$

假设 θ_1，θ_2 很小，则 $1-\theta_1-\theta_2$ 近似等于 1，于是

$$\theta_1=\frac{k_1 a_{SC(NH_2)_2}}{k_{-1}}=K_1 a_{SC(NH_2)_2} \quad (7\text{-}14)$$

其中　　$K_1=\frac{k_1}{k_{-1}}$。

假设步骤(II)也为快反应，亦处于平衡状态，故有

$$k_2\theta_1\exp(\frac{\alpha nF\varphi}{RT})=k_{-2}\theta_2\exp(\frac{-\beta nF\varphi}{RT}) \quad (7\text{-}15)$$

$$\frac{k_2}{k_{-2}}\frac{\theta_1}{\theta_2}\exp(\frac{nF\varphi}{RT})=1 \quad (7\text{-}16)$$

将 θ_1 代入得

$$\frac{K_2K_1a_{SC(NH_2)_2}}{\theta_2}\exp(\frac{nF\varphi}{RT})=1 \quad (7\text{-}17)$$

整理后得

$$\theta_2 = K_1 K_2 a_{CS(NH_2)_2} \exp(\frac{nF\varphi}{RT}) \tag{7-18}$$

其中，$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$。

反应(III)为电解质的电离平衡，电解质的电离平衡是容易达到的，所以反应(III)基本上处于平衡状态，则

$$K_3 = \frac{a_{Au(CS(NH_2)_2)_2^+}}{a_{CS(NH_2)_2} \cdot \theta_2} \tag{7-19}$$

于是有

$$a_{Au(CS(NH_2)_2)_2^+} = K_3 \theta_2 a_{CS(NH_2)_2} \tag{7-20}$$

反应(IV)为慢步骤，则

$$v_4 = K_4 a_{Au(CS(NH_2)_2)_2^+} \tag{7-21}$$

将以上所得 θ_2 和 $a_{Au(CS(NH_2)_2)_2^+}$ 代入上式得

$$v_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 a_{CS(NH_2)_2}^2 \exp(\frac{nF\varphi}{RT}) \tag{7-22}$$

即　　$i = nFKa_{CS(NH_2)_2}^2 \exp(\frac{nF\varphi}{RT}) = FKa_{CS(NH_2)_2}^2 \exp(\frac{F\varphi}{RT})$　　(7-23)

其中，$K=K_1K_2K_3K_4$。

上式即为金在碱性硫脲溶液中溶解的电化学动力学方程。

由电化学动力学方程可知，金溶解过程各反应物的级数为

$$(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg a_{CS(NH_2)_2}})_{a_{OH^-},\varphi,T} = 2$$

$$(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg a_{OH^-}})_{a_{CS(NH_2)_2},\varphi,T} = 0$$

由该机理的电化学动力学方程求得的电化学反应级数与实验结果吻合，由此进一步说明了上述所确定机理的正确性。

7.7 电极反应机理的表观传递系数论证

由多电子反应的电化学动力学方程可知

$$\bar{\alpha}=\frac{n-\vec{\gamma}}{v}-\alpha r \tag{7-24}$$

其中，$\vec{\gamma}$为速度控制步骤以前的电子转移步骤数；v为控制步骤计量数；若速度控制步骤为电子转移反应，r=1，若是电极表面转化反应，r=0；

根据提出的机理，直接读出$\vec{\gamma}$、v、n及r值，并设α=0.5，可以由上述方程式计算出阳极反应的表观传递系数，论证电极反应机理。

若步骤(I)为速度控制步骤，$\vec{\gamma}$=0，v=1，r=0，则$\bar{\alpha}$=1；

若步骤(II)为速度控制步骤，$\vec{\gamma}$=0，v=1，r=1，则$\bar{\alpha}$=0.5；

若步骤(III)为速度控制步骤，$\vec{\gamma}$=1，v=1，r=1，则$\bar{\alpha}$=0.5；

若步骤(IV)为速度控制步骤，$\vec{\gamma}$=1，v=1，r=0，则$\bar{\alpha}$=0。

将上述表观传递系数的计算值与实验测定值进行比较发现，第IV步为速度控制步骤时计算值与实验值较一致。因此金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解过程按上述机理进行是正确的。

7.8 本章小结

1) 金电极在碱性硫脲溶液中的阳极溶解过程的表观活化能为14.91kJ·mol^{-1}，速度控制步骤为金硫脲配离子扩散离开电极表面过程。交流阻抗法及恒电流阶跃法研究结果均表明金在碱性硫脲溶液中阳极溶解之前存在硫脲在金电极表面的吸附。金电极溶液之前不存在前置化学转化反应。硫脲的分解产物二硫甲脒并没有参与金的阳极溶解及与硫脲的配合过程。电极反应过程中存在电活性物质吸附于电极表面。

2) 碱性硫脲溶液中，金的溶解机理是：硫脲先吸附在金表面，金原子向吸附的硫脲分子的电荷转移形成$Au[CS(NH_2)_2]^+$，$Au[CS(NH_2)_2]^+$接受一个硫脲分子形成稳定的$Au[CS(NH_2)_2]_2^+$并向溶液中扩散，最后一步为速度控制步骤，即

$$Au+SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_{ads} \quad (I)$$

$$Au[(SC(NH_2)_2)]_{ads} - e = Au[SC(NH_2)_2]_{ads}^+ \quad (II)$$

$$Au[SC(NH_2)_2]^+_{ads} + SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_2^+ \quad (III)$$

$$Au[SC(NH_2)_2]_2^+ - \text{离开电极溶液界面向溶液本体扩散} \quad (\text{rds}) \quad (IV)$$

3) 阳极过程表观传递系数$\bar{\alpha}$=0.0582，硫脲金配合离子向溶液扩散的扩散系数

D_0 为 $6.04\times10^{-6}cm^2\cdot s^{-1}$，硫脲的阳极反应级数为 2.0183≈2，$OH^-$的阳极反应级数为 0.0166≈0。这说明 OH-离子其并没有参与金的阳极溶解过程，pH 值对金在碱性硫脲溶液中阳极溶解的影响是通过影响溶液中硫脲的浓度而起作用的。

4) 金在碱性硫脲溶液中溶解的理论电化学动力学方程为：

$$i = nFKa^2_{CS(NH_2)_2}\exp(\frac{nF\varphi}{RT}) = FKa^2_{CS(NH_2)_2}\exp(\frac{F\varphi}{RT})$$

硫脲的阳极反应级数为 2，OH^-的阳极反应级数为 0，与实验测量值吻合。

5) 表观传递系数理论论证表明第 IV 步为速度控制步骤时，计算值与实验值较一致，因此金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解过程按上述机理进行是正确的。

第八章 结论与建议

8.1 结论

氰化法提金由于某些矿物对试剂消耗过大或浸出效果差，特别是日趋严格的环保要求，寻求清洁、快速、高效的浸金试剂至关重要。硫脲法公认为是替代氰化法的最有前景的一种浸金方法，目前的研究仅仅局限于酸性介质。但酸性硫脲法因为废料或金矿中其他金属的溶解造成浸出试剂的过多消耗、溶液的再生和净化工序复杂，而且酸性溶液引起设备腐蚀严重，这致使传统硫脲法没能得到广泛工业应用。为克服酸性硫脲提金过程存在的缺点，我们提出用碱性硫脲浸金。经研究发现了亚硫酸钠（称之为稳定剂）在一定程度上能抑制碱性硫脲的不可逆分解，实现了碱性硫脲溶液（pH 大于 12）从废料中选择性溶金，从而推翻了"碱性硫脲不能溶金"之说。

本研究在综合评述硫脲法浸金机理、工艺研究进展、热力学、动力学等基础上，对碱性硫脲浸金尚待研究的一些理论基础与关键科学问题进行了提炼，开展了如下的研究工作：运用量子化学理论计算方法确定了稳定剂和硫脲的结构与碱性硫脲稳定性之间的"构效关系"，并拓展成了一套寻找某些特定需要物质的理论方法，据此找到了碱性硫脲的高效廉价稳定剂；基于配位理论，从硫脲分子的微观结构出发，对碱性硫脲体系选择性浸金进行了理论剖析；研究了不同矿物在碱性硫脲体系中的浸出行为，得出碱性硫脲体系对不同类型金矿浸出的适应性；从电化学角度深入研究了碱性硫脲浸金的电化学行为及金在碱性硫脲溶液中的溶解机理，得到了如下的重要结论：

（1）建立了亚硫酸钠对碱性硫脲稳定作用的"构效关系"

水溶液中硫脲易产生同分异构体而存在碳氮双键。单一硫脲分子的最高占据分子轨道（HOMO）的能量为-8.618071 eV，从轨道分布看，硫脲分子中轨道主要分布在硫原子上，因此，硫是硫脲分子中最活跃的组成部分，硫脲的分解与其行为密切相关。酸性水溶液介质中，硫脲中硫原子上形成氢键，联氢硫脲异构体的最高占据分子轨道（HOMO）的能量为-9.576731 eV，由于酸性硫脲分子易与氢形成硫氢键，降低了硫原子的最高分子占据轨道（HOMO）能量，使

其较为稳定。而通过对碱性水溶液中硫脲分子轨道的计算，其最高占据分子轨道（HOMO）的能量为-3.403572 eV，由于碱性硫脲分子不易形成硫氢键，硫原子的 HOMO 值明显高于酸性介质中相应值，因此极易被进一步氧化生成如二硫甲醚的物质。

在碱性硫脲溶液中加入亚硫酸根，它通过两对孤对电子与硫脲形成稳定的环状结构，在不改变硫脲分子性质的前提下降低了硫脲分子中硫原子的 HOMO 值，其值为-4.5344 eV，低于碱性介质 HOMO 值，因此亚硫酸根的加入促进了碱性硫脲的稳定性，究其原因是形成了稳定环状结构。

由此可以推断，硫脲的高效稳定剂从分子力场的角度必须能降低硫原子的最高占据分子轨道（HOMO）的能量，即要满足两个条件：其一，在碱性介质中易与硫脲分子形成硫氢键；其二，与硫脲分子形成稳定的环状结构。

（2）优选了碱性硫脲浸金的高效稳定剂

依据稳定剂亚硫酸钠对碱性硫脲起稳定作用的“构效关系”并从分子结构的角度分析，选用满足“构效关系”的 Na_2SO_3，Na_2SiO_3, Na_2SeO_3 等物质作为碱性硫脲的稳定剂。由这几种物质对碱性硫脲溶液开路电势的影响得知，Na_2SiO_3 对碱性硫脲的稳定效果最佳，其次是 Na_2SO_3。Na_2SiO_3 对碱性硫脲的稳定效果明显优于 Na_2SO_3，当 Na_2SiO_3 浓度为 0.3mol·L^{-1} 时，硫脲的分解率由 72.5% 降至 33.8%。

Na_2SO_3 在所研究的电势范围内发生了氧化反应，用 Na_2SO_3 作为稳定剂会造成其过多消耗，而 Na_2SiO_3 几乎没有发生变化。Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3 均可促进金的阳极溶解，含有 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液中，0.42V 阳极电流增加值达 3.5mA·cm^{-2}，而含 Na_2SO_3 的溶液，金阳极溶解电流密度的净增加量为 2.0mA·cm^{-2}，Na_2SiO_3 对碱性硫脲溶金的促进作用比 Na_2SO_3 更为显著，是碱性硫脲溶液的高效稳定剂。

在 0.38 V 和 0.42 V 时，在 Na_2SiO_3 的浓度低于 0.15 mol·L^{-1} 时，随 Na_2SiO_3 浓度的升高，电流密度不断增大，在 Na_2SiO_3 的浓度高于 0.15 mol·L^{-1} 时，随 Na_2SiO_3 浓度的继续增大，金阳极溶解电流密度增加较小，Na_2SiO_3 的最佳浓度取 0.15 mol·L^{-1}。Na_2SiO_3 在金溶解过程中的表观反应级数随电势的正移不断增大，在 0.42 V 处出现一个峰值。电势在 0.38 V 时，n 值为 0.491；0.42 V 时，n 值最大，为 0.523，该电势时 Na_2SiO_3 促进碱性硫脲溶液溶金的效果最佳。

（3）证实了含 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液体系溶金的选择性和高效性，基于配位理论剖析了其高效选择性的本质

Na_2SiO_3 的加入在很大程度上提高了金的溶解电流，在 0.42 V 时，Na_2SiO_3 对碱性硫脲溶液电化学溶金的促进作用最显著。

含有 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液对金的溶解具有一定的选择性，在 0.58V 处溶金效果最佳，除铜之外，金、银、镍和铁的阳极电流分别为 2.49mA·cm^{-2}, 1.22mA·cm^{-2}, 1.03mA·cm^{-2} 和 0.09mA·cm^{-2}；而 Na_2SiO_3 和 Na_2SO_3 的同时加入使碱性硫脲溶液选择性溶金的最佳电势负移至 0.42 V，对金的选择性溶解更为明显，金、银、铜、镍和铁的溶解电流密度依次为 3.83, 1.13, 0.73, 0.14 和 0.09 mA·cm^{-2}，金的溶解电流密度分别是银、铜、镍和铁的 3.4，5.2，27.3 和 42.6 倍。。表明：含有稳定剂的碱性硫脲溶液对金的溶解具有显著的选择性。

在碱性硫脲、酸性硫脲、氰化物、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、含 Na_2SiO_3 的碱性硫脲体系中，金在 0.5V 处的阳极溶解电流依次为 0.556mA·cm^{-2}, 1.088mA·cm^{-2}, 2.616mA·cm^{-2}, 0.145mA·cm^{-2}, 1.267mA·cm^{-2} 和 1.805mA·cm^{-2}。比较诸多浸金试剂，含有 Na_2SiO_3 的碱性硫脲溶液对浸金具有很强的选择性，而且在 0.5V~0.6V 之间的浸金效果与氰化物体系相当。

碱性硫脲溶液中金、银、铜、镍和铁分别以 $Au(CS(NH_2)_2)_2^+$、$Ag(CS(NH_2)_2)_3^+$、$Cu(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$、$Ni(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$和 $Fe(CS(NH_2)_2)_6^{2+}$的形式存在。$Au(CS(NH_2)_2)_2^+$ 中反馈 $\sigma-\pi$ 配键的形成显著增强了其稳定性。在 $Ni(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$，$Fe(CS(NH_2)_2)_6^{2+}$中，由于硫脲分子的特殊性，各配位体间硫原子和氮原子上电子云之间互相排斥，也会使其稳定性有所降低。而且碱性硫脲溶液中，Ag，Cu，Ni，Fe 易于形成致密的硫化物钝化膜，也一定程度阻碍了金属的进一步溶解。

（4）查明了高稳定性碱性硫脲浸取金矿的适应性，实现了碱性硫脲体系从金矿中选择性浸金

碱性硫脲可用于浸取金矿，对于中科院微生物所的脱砷金矿浸金率高达 82.68%。这一结论推翻了报道中硫脲溶金时 pH 值必须小于 1.78，否则金不能溶解的说法。

硫化矿中的硫严重影响了各种体系浸金率的提高，各体系中硫化矿的浸金率均较低。碱性硫脲适宜浸出硫含量低、经过预处理、以 SiO_2 为主的氧化矿，浸出前后物相基本无变化。所选择的金矿物中均含有大量耗碱物质，使溶液的 pH 值由 12.5 很快降至中性，稳定剂 Na_2SiO_3 在水溶液中具有强碱性，能维持体系的 pH 值在 12 左右，有利于浸出过程的进行。碱性硫脲体系中伴生金属浸出率小于 0.1%，浸金具有显著的选择性，而酸性硫脲体系和氰化物体系受其它伴生金属元素的影响严重，浸金不具有选择性，使浸出液后续净化及再生工序复

杂化。

金矿样在碱性硫脲溶液中浸出前后表面形貌发生了很大的变化，浸出前金矿物表面较为光滑，而浸出后表面则有明显的腐蚀痕迹，表面变得粗糙不平，有腐蚀的孔洞。对于经过预处理的矿物和金焙砂浸出前后表面形貌的变化为更为明显。金矿物在碱性硫脲溶液中的浸出为受产物层阻力控制的收缩核反应模型，且收缩未反应核外为残物层。

外场对浸金率的影响很显著，对于 6#中原黄金冶炼厂金焙砂，不进行搅拌的静止堆浸金的浸出率最低，只有 20.56%；富氧超声联合作用可使金的浸出率提高至 78.82%。

（5）找到了碱性硫脲浸金的温和氧化剂

采用电化学手段，从热力学及溶液反应化学角度出发，对氧化剂的筛选进行了研究，优选得到了适合碱性硫脲浸金的温和氧化剂 $K_3Fe(CN)_6$，而且还可通过改变体系的酸度对氧化剂的氧化能力进行调控。所找碱性硫脲浸金的温和高效的氧化剂能有效地将硫脲缓慢氧化为二硫甲脒，但又不致于造成硫脲的过多分解，从而实现碱性硫脲从矿石中快速浸金，同时保证降低硫脲的消耗。

(6) 弄清了金在碱性硫脲溶液中的电化学行为

硫脲的阳极氧化分解为不可逆反应，其氧化分解峰电流对应的电势为 0.5V。硫脲浓度增加，峰电流增大，峰电势负移，硫脲分解加剧。随 pH 值的升高，硫脲的氧化分解趋于严重。

随硫脲浓度的增大，金电极的起始开路电势和稳定开路电势均负移，金越容易被溶解腐蚀。金在碱性介质中的循环伏安曲线上正向扫描时在 0.70V 处出现一氧化峰，0.85V 之后阳极电流急速上升，氧气大量析出，反扫时在 0.22V 处出现一还原峰。碱性硫脲溶液中金的阳极氧化峰电势为 0.67V，峰电流比在碱性氢氧化钠溶液中的提高了 14.5 倍，表明金在碱性硫脲溶液中更易于氧化溶解，无回扫峰。

硫脲浓度越高，金阳极溶解的峰电流越小，峰电势也逐渐变小。随溶液 pH 值的升高，金电极在碱性硫脲溶液中的开路电势下降，金易于溶解。金阳极溶解电流随溶液 pH 值的升高不断增大。随溶液温度的升高，金阳极溶解峰电流快速增加，峰电势负移，利于金的溶解，但是温度太高，会增加硫脲自身的氧化分解。随扫描速度的增加，阳极峰电流随之增大，峰电势明显正移。金在碱性硫脲溶液中的阳极溶解为不可逆电荷转移反应。

(7) 确定了金在碱性硫脲溶液中的溶解机理

碱性硫脲溶液中，金的溶解机理是：硫脲先吸附在金表面，金原子向吸附的硫脲分子的电荷转移形成 $Au[CS(NH_2)_2]^+$，$Au[CS(NH_2)_2]^+$接受一个硫脲分子形成稳定的 $Au[CS(NH_2)_2]_2^+$并向溶液中扩散，最后一步为速度控制步骤，即

$$Au+SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_{ads} \quad (I)$$

$$Au[(SC(NH_2)_2)]_{ads} - e = Au[SC(NH_2)_2]_{ads}^+ \quad (II)$$

$$Au[SC(NH_2)_2]^+_{ads} + SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]_2^+ \quad (III)$$

$$Au[SC(NH_2)_2]_2^+ \text{一离开电极溶液界面向溶液本体扩散} \quad (rds) \quad (IV)$$

阳极过程表观传递系数$\bar{\alpha}$=0.0582，硫脲金配合离子向溶液扩散的扩散系数 D_0 为 $6.04\times10^{-6}cm^2\cdot s^{-1}$，硫脲的阳极反应级数为 2.0183≈2，$OH^-$的阳极反应级数为 0.0166≈0。这说明 OH-离子其并没有参与金的阳极溶解过程，pH 值对金在碱性硫脲溶液中阳极溶解的影响是通过影响溶液中硫脲的浓度而起作用的。

金在碱性硫脲溶液中溶解的理论电化学动力学方程为：

$$i = nFKa^2_{CS(NH_2)_2}\exp(\frac{nF\varphi}{RT}) = FKa^2_{CS(NH_2)_2}\exp(\frac{F\varphi}{RT})$$

硫脲的阳极反应级数为 2，OH^-的阳极反应级数为 0，与实验测量值吻合。

8.2 建议

本课题的研究不仅建立了一套寻找某些特定需要物质的理论方法，找到了碱性硫脲的高效廉价稳定剂，从根本上解决碱性硫脲的稳定性问题；而且成功地实现碱性硫脲从金矿中快速高效无毒浸金，这不仅丰富了硫脲法的提金理论，而且对实现碱性硫脲从金矿中快速高效无毒浸金，加快碱性硫脲浸金新方法转化为生产力提供了重要依据。但前期研究仍然存在不足之处，如：

(1) 所找稳定剂仅仅局限于现有物种的范围，从某种意义上不一定完全符合“构效关系”而最大限度地促进碱性硫脲在浸金过程中的稳定性，而且现有稳定剂对碱性硫脲的稳定作用的微观机理尚不十分清楚；

(2) 浸金体系中稳定剂、氧化剂在分子水平上与碱性硫脲之间的结构匹配关系，以及碱性硫脲溶金的配位过程不明确；

(3) 氧化剂及碱性硫脲的分解产物对碱性硫脲的稳定性及其选择性提金的影响规律缺乏深入的认识；

(4) 碱性硫脲浸金过程中仍然存在对高硫金矿适应性不好，金的浸出率未能

达到氰化浸出的指标，金矿中金及其它伴生金属的钝化、矿物中的包裹金裸露及金矿中硫的影响等问题尚需进一步研究。

因此，要实现碱性硫脲高效选择性浸金，还有一些关键问题急待解决：

1）依据分子设计理论和"构效关系"，设计作为高效稳定剂的新药剂

在碱性硫脲易分解微观机理研究结果的基础上，以分子互补（分子识别）为出发点，预先设定硫脲与稳定剂之间的结构关系，同时考虑稳定剂与碱性硫脲之间的几何适应性、电子结构适应性、能量适应性及机理模型适应性，运用量子化学理论计算方法，并使分子结构图像化、直观化以研究分子间作用的本质，设计与组装出具有稳定活性基团及期望功能的新颖药剂分子。

2）稳定剂、碱性硫脲与氧化剂之间的匹配

在分子水平上研究稳定剂、氧化剂在碱性硫脲体系中相互作用时微观结构上的诱导和契合，并反复进行验证，获得能够与碱性硫脲最佳匹配的高效稳定剂和温和氧化剂。

3）碱性硫脲体系的协同设计

站在工程设计、系统设计的高度，以并行设计思想为指导，以基团贡献原理为基础，定义出稳定剂、氧化剂等目标分子的各种限制条件，同时考虑分子设计，运用遗传算子产生符合这些条件的新分子结构，使每个分子都处于低能构象，共同的分子特色尽可能多地叠合在一起，使分子间叠合部分的体积尽可能的大。将宏观设计（目标分子构成基团的筛选）与微观设计（将基团排列组合为分子）有机结合，并进行自校正、协调，最终协同设计、组合优化出具有集成性功能的高稳定性碱性硫脲体系。

4）稳定剂的电催化机理及硫脲溶金的配位过程

根据稳态极化法，确定稳定剂在碱性溶液中的行为及反应。采用恒电流阶跃法确定稳定剂的电化学催化作用。由循环伏安法等电化学手段研究硫脲的分解过程，拟定稳定剂的电化学还原催化作用的反应历程及硫脲溶金的配位过程，并进行动力学参数的测定，验证稳定剂的电催化机理及硫脲溶金的配位过程。

5）硫脲浸金过程的物相变化

借助 XRD、SEM、TEM 等检测手段，研究碱性硫脲浸金过程中物相的变化，查明金矿中金及其它伴生金属的钝化、矿物中的包裹金裸露及金矿中硫的影响，以提出相应在解决这些问题的方法，寻找适当的去钝化剂、除硫剂，及

利用外场使包裹金裸露并强化浸出过程，提高浸出速度与效率。

6）碱性硫脲溶液浸金高效氧化剂、助溶剂及筛选

用 X 射线衍射和容量法确定金矿的主要矿物物相及组成；碘量法测定金矿及其中各种矿物成分的纯矿物对硫脲的吸附；用 SPS – 1200A 等离子光谱仪定量分析溶液中金、银、 锑、砷、铁、铜等各种元素，以此定量确定金矿在碱性硫脲体系中的溶解情况。采用典型的电化学三电极体系，研究金矿及其中矿物成分的纯矿物粉末碳浆电极在含有稳定剂的碱性硫脲溶液中的溶解行为，以此确定碱性硫脲溶液浸取金矿效果最佳时所需高效温和氧化剂的条件范围，从而采用实验优化方法对碱性介质中存在的氧化剂进行筛选。根据核磁共振(NMR)和顺磁共振(EPR)的结构分析实验方法，预测既与硫脲亲和又与矿物表面亲和的化学物质及其行为，以此作为碱性硫脲浸金过程的助溶剂，破坏矿物表面的钝化作用，加速金矿中金的浸出。综合统计技术和正交设计方法，研究金矿及其中各种矿物成分、以及在矿物存在时稳定剂、氧化剂、助溶剂、pH 值、电位、温度与硫脲浓度等各种因素对碱性硫脲体系的稳定性及其浸金过程的影响。最终筛选出满足最高金溶解速率、最低硫脲试剂消耗的最佳工艺条件。

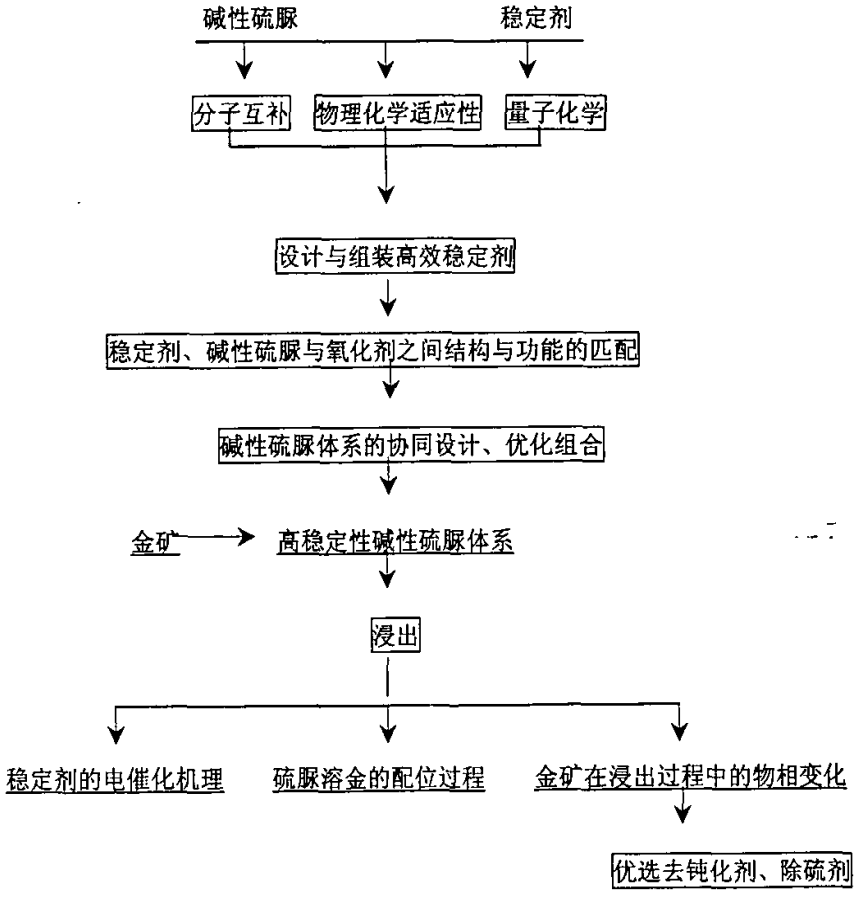
7）“稳定剂 – 氧化剂 – 碱性硫脲”溶液体系的浸矿特征

用 pH 计、铂电极 / 饱和甘汞电极监测溶液体系的 pH 和电位，研究体系中稳定剂、氧化剂及硫脲的浓度、电位、pH 值等参数与硫脲 / 二硫甲脒转化率的关系；采用旋转圆盘电极研究金及其共存元素的纯金属在碱性硫脲溶液中的溶解动力学，确定金选择性溶解的速率决定性步骤，同时对金溶解过程的主要应历程用电化学反应加以表征，以便有效控制金溶解过程硫脲 / 二硫甲脒的转化率；研究金矿中金选择性溶解与硫脲消耗对浸出条件的依赖性，实现碱性硫脲快速稳定浸取金矿。

8）碱性硫脲浸金过程中硫脲的分配行为

采用电化学水晶天平（EQCM）测定碱性介质中硫脲分解及金溶解所造成的硫脲质量变化和溶液混合电位之间的关系，利于有效控制硫脲低消耗时的溶液混合电位；用容量法和红外光谱法研究金矿浸出过程中硫脲以络离子、二硫甲脒、游离硫脲等形态存在的分布情况，确定浸金过程硫脲的分配参数，从而找出硫脲消耗的原因，以便抑制碱性硫脲的过多消耗。

可采取如下的技术路线：


碱性硫脲
稳定剂
分子互补
物理化学适应性
量子化学
设计与组装高效稳定剂
稳定剂、碱性硫脲与氧化剂之间结构与功能的匹配
碱性硫脲体系的协同设计、优化组合
金矿
高稳定性碱性硫脲体系
浸出
稳定剂的电催化机理
硫脲溶金的配位过程
金矿在浸出过程中的物相变化
优选去钝化剂、除硫剂

参 考 文 献

[1] 赵 捷, 乔繁盛主编. 黄金冶金[M]. 北京: 原子能出版社, 1998.

[2] 余继燮. 贵金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985:34-88.

[3] 王立川, 濮思珊, 史守民. 关于金银浸出时电化学催化[J]. 黄金, 1991, 12(3): 17-20

[4] 潘志兵. 堆浸提浸新进展[J]. 矿产综合利用, 1996, (3):25-30.

[5] 蔡淑馥, 张云. 堆浸提金原理和试验研究[J]. 贵金属地质, 1992, (4):236-242.

[6] 范 斌. 矿石中金的硫脲浸出研究[J]. 湿法冶金, 1999, (2):23-25.

[7] 秦海山, 任忠杰. 岩金堆浸含氰废渣污染及其防治措施[J]. 青海环境, 2000, 10(2):78-80.

[8] McQuiston, L.R., Shoemakdr,R.S., Gold and Silver Cyanidation Plant Practice Monograph[J], Soc.Min.Eng.,AIME,Hoboken,NJ. 1975. vol.l.

[9] 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):32－34

[10] 石同吉. 氰化提金技术发展现状评述[J]. 黄金科学技术, 2001, 9(6):22-29

[11] T.N.Lung, C.K.Chen. 金银与硫脲作用的化学性质[J], 黄金, 1982,3(1):48-53

[12] 姜 涛. 提金化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1998:14-326.

[13] 王 俊, 张全祯. 炭浆提金工艺与实践[D]. 北京: 冶金工业出版社, 2000:1-40.

[14] 聂树人, 索有瑞. 难选冶金矿石浸金[M]. 北京:地质出版社, 1997.

[15] 胡存杰, 陈小燕. 难浸矿石中金的提取[J]. 化学世界, 1997, (9):467-469.

[16] 刘汉钊, 张永奎. 难处理低品位金矿细菌堆浸的现状和前景[J]. 四川地质学报, 1998, 18(3):234-240.

[17] 黄云阶, 唐显裕. 某难浸金矿堆浸尾矿的利用[J]. 矿产综合利用, 2000, (1):13-16.

[18] 熊昭春, 彭红银. 难浸金预处理现状和应用前景[J]. 地质实验室, 1997, 13(3):208-214.

[19] Brent Hiskey, J., 1984. Thiourea leaching of gold and silver[J]. Practical Hydrometallurgy 1983.SME-ALME, New York:95-99

[20] Murthy, D.S.R., Dey, M.L., Roychowdhury, S.K., Mathur,S.B., Akerkar, D.D., 1992. Studies on extraction of refractory gold silver through thiourea

leaching[J]. In:Misra,V.N.,Halbe,D., Spottiswood, D.J.(Eds), Int.Conf.Ext. Metal. Gold Base Met. The AusIMM,:329-332.

[21] Robinson,P.C.,1983.Mineralpgy and treatment of refractory gold ores from the porgera deposit, Papua, New Guinea[J].Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C 92,83-89.

[22] 刘谟禧. 氰化法、硫脲法、水氯化法的比较与展望[J], 黄金, 1989, 10(4):25-29

[23] Murthy D.S.R. Prasad P.M. Leaching of gold and silver from Miller process dross through non-cyanide leachants[J]. Hydrometallurgy, 1996, 42(1):27-33

[24] Almeida M.F. 用氰化物、硫脲和氯化物水溶液浸出含银硫化物副产品[J], Mineral engineering, 1995, 8(3):257-271

[25] Muir D. New improvement in gold metallurgy, Proc.Inst[J]. Symp GddMetall. Winnipeg, Aug. 1987:23-26

[26] Hisshion R J, Waller C G. Recovering gold with thiourea[J]. Mining Magazine, 1984, 151(3):237-243

[27] Hiskey J.B. Atluri V.P. Dissolution chemistry of gold and silver in different lixiviants[J]. Miner.Process. Extract. Metall. Rev., 1988,(4):95-134

[28] 田丹碧. 从金银多金属硫化物矿中提取黄金的初步试验[J], 江苏化工 ,1996, 24(6):57-58

[29] Deng T.L. Liao M.X. Wang M.H. et al. Enhancement of gold extraction from biooxidation residues using an acidic sodium sulphite-thiourea system[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(2):263-268

[30] Swaminathan C. Pyke P. Johnston R.F. Reagent trends in the gold extraction industry[J]. Minerals Engineering, 1993,6(1):1-16

[31] Barbosa-Filho O. Monhemius A.J. Leaching of gold in thiocyanate solutions - part 3: rates and mechanism of gold dissolution[J]. Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 1994,103(May-Aug). Publ by Inst of Mining & Metallurgy p C117-C125

[32] 周源, 陈江安. 非氰药剂浸金进展[J], 南方金属, 2003, (10):6-8

[33] 钟平, 黄承玲, 胡跃华. 酸性水溶液氯化提金新方法与工艺的研究[J]. 江西有色金属, 2000, 14(4):27-29

[34] 范斌. 金的非氰化浸出研究(III)[J]. 铀矿冶, 2001, 20(2):135-138

[35] Deschenes,G., Literature survey on the recovery of gold from thiourea solutions

and comparison with cyanidation[J]. CIM Bull. 1986, 79 (895), 76-83.

[36] Tran , T. , Davis , A. , Song, J., Extration of gold in halide media[J]. In: Misra, V.N., Halbe,D., Spottiswood,D.J..(Eds).Proc.Int.Conf.Gold.Base Met .The AuSIMM, 1992: 323-327.

[37] Von Michaelis,H., The prospects for alternative leach reagents-can precious metal producers get along without cyanide[J].Eng. Min.J. 1987, 188(6),42-44.

[38] J.-C. LIN, J.-J. HUARNG. Electrochemical stripping of gold from Au-Ni-Cu electronic connector scrap in an aqueous solution of thiourea[J]. *Journal of applied electrochemistry*. 1994,24:157-165.

[39] 王周谭. 无氰浸金技术在我国的研究应用现状[J].黄金科学技术,1995,3(6):9-14.

[40] 李德良. 浸金药剂研究(I)非氰药剂的进展[J], 黄金, 1992,(10):32-36.

[41] 王政德. 氨性硫代硫酸盐对提高低品位金矿浸出率的试验研究[J]. 黄金, 1995(2):42-45.

[42] 张箭,兰新哲,丁峰,等.一种新的溶金银试剂----石硫合剂[J],黄金,1994,15(1):31-34.

[43] 朱国才, 陈家镛. 碱性介质中元素硫歧化产物浸金的研究[J], 有色金属(冶炼部分), 1996, (1):36-39

[44] 徐乃绢, 撒丁矿硫脲浸出试验[J], 外国黄金参考, 1983,37(10):12-20

[45] Gronewald T. Potential application of thiourea in the processing of gold[J]. J.S.African Inst.M&M. 1977,6(3):217-223.

[46] S.orgul, U.Altalay. Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore[J]. Hydrometallurgy, 2002,(67):71-77

[47] Caldeira,C.L., Cimineli, S.T. Thiourea leaching of a refractory gold ore. Proceeding of the XVIII[J]. Int.Min.Proc.Cong., Sydney, Vol.5. The Austrasion Institute of Mining and Metallurgy, Parkville, Australia, 1993:1123-1128

[48] Deng,T.L.,Liao, M.X., Wang, M.H., et al. Enhancement of gold extraction from biooxidation residues using an acidic sodium sulphite-thiourea system[J]. Miner.Eng. 2001,14(2):263-268

[49] Deschenes, G. Literature survey on the recovery of gold from thiourea solutions and the comparison with cyanidation[J].CIM Bull.,1986,(895):76-83

[50] D.S.R. Murthy, Vinod Kumar, K.V.Rao. Extraction of gold from an Indian low-grade refractory gold ore through physical beneficiation and thiorea

leaching[J], Hydrometallurgy, 2003,(68):125-130

[51] Zuo Guangju. Muhammed mamoun. Extraction of gold and silver by thiourea-based regeants[J]. Separation Science and Technology1989, 25(13-15):1785-1802

[52] N Gonen. Leaching of finely disseminated gold ore with cyanide and thiourea solutions[J]. Hydrometallurgy, 2003,(69):169-176

[53] Senanayake,G. Fundamentals and applications of metal-ligand complexes of gold(I/III) in non-cyanide gold processes[J]. *Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series*, n 2, *Green Processing 2004 - 2nd International Conference on the Sustainable Processing of Minerals*, 2004: 113-122

[54] Senanayake,G. Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: Critical issues on fundamentals and applications[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(6), 785-801

[55] Senanayake,G. Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper(II) solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2004,75(1-4),55-75

[56] Ubaldini S. Fornari P. Massidda R.et al. Innovative thiourea gold leaching process[J]. Hydrometallurgy, 1998, 48(1):113-124.

[57] Ninae Masakazu. Oboso Atsuhiro. takenakaYuka. et al. Synergistic extraction of gold from sulfuric acid solution containing thiourea[J]. Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals, 1991, 55(8):867-873

[58]Garban Cesar. Rao Mokka N. Process of lixivation od ores of gold with acidic solutions of thiourea. TMS Annual Meeting Feb 28-Mar 4 1999[J]. Minerals, Metals & Materials Soc (TMS) p 409-422

[59] Gbra, G., 1984. A kinetic study of the leaching of gold from pyrite concentrate using acidified thiourea[J]. In Kudryk, V., Corrigan, D.A., Liang, W.W.(Eds),precious Metal:Ming,Extration and Processing. The Metallurgical Society of AIME, Pennsylvania,USA,pp. 145-172.

[60] Hiskey,J.B., 1981. Thiourea as a lixiviant for gold and silver.In:W.J. Schlitt,W.C. Larson(Eds.),proceedings of 110th AIME Meeting[J],February, Chicago.Society of Mining Engineers,USA, pp.83-91.

[61] Örgül,S., Gold extraction from Kaymaz gold ore by thiourea leaching[J]. MSc theis,METU,Ankara,Turkey. 1999.

[62] Hisshion, R.J., Waller, C.G., 1984.Recovering gold with thiourea[J]. Min. Mag. 151(3), 237-243.

[63] La Brooy, S.R., Linge, H.G., Walker, G.S., 1994.Review of gold extraction from ores[J]. Miner. Eng. 7(10), 1213-1241.

[64] P.A. Farinha, M.J.N. Correia, J.R.Carvalho. Leaching of gold from a Portuguese concentrate with thiourea[J], Minerals Engineering,1992, 5(8):953~959.

[65] V.Gaspar, A.S.Mejerovich, M.A.Meretukov *et al.* Practical application of potential-pH diagrams for Au-$CS(NH_2)_2$-H_2O and Ag-$CS(NH_2)_2$-H_2O systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution[J], Hydrometallurgy, 1994, 34:369 ~381.

[66] Reinhold Gerhard Schulze, 硫脲浸出贵金属[J], 黄金, 1987,8(4):44-47

[67] Van Staden P.J. Laxen P.A. 'In-stope' leaching with thiourea[J]. Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy,1989, 89(8):221-229

[68] Calderia C.I. Cimimelli V.S.T. thiourea leaching of a refractory gold ore[J]. 18th International Mineral Processing Congress 1993 Publ by Australasian Inst of Mining & Metallurgy p 1123

[69] I. Chandra. M.I.Jeffrey. An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2004,(73):305-312

[70] Plaskin,I.N.,Kozhukeva,M.A.,1960,The solubility of gold and silver in thiourea[J]. Dokl.Akad.Nauk SSSR 31,671-674.

[71] R.G.Schulze. New aspects in thiourea leaching of precious metals[J]. *Journal of metals*, 1984,(7):62-65

[72] Ubaldini,S.,Fornari,P.,Massidda,R.,Abbruzzese,C.,1998.An innovative thiourea gold leaching prosess[J]. Hydrometalurgy 48,113-124.

[73] Angelidis,T.N.,Kydros,K.A.,1995. Selective gold dissolution from a roasted auriferous pyrite concentrate[J].Hydrometallurgy 37(1), 75-88.

[74] 唐林生, 傅丽荣. 非氰浸金剂研究进展(上) [J], 中国化工, 1995, (5):31-32.

[75] 林星, 林嵩岳, 田忠诚. 硫脲炭浸法从低品位微细铁帽金矿提金工艺研究[J]. 黄金科学技术, 1995, 3(3):37-42.

[76] 黄礼煌, 郑群英. 选矿手册(第 3 卷第 3 分册) [M], 北京:冶金工业出版社, 1991

[77] Zhu Tun. Redox reaction between thiourea and ferric iron and catalysis of sulphide ores[J]. Hydrometallurgy, 1992, 28(3):381-397

[78] 兰新哲, 张箭. 金的化学进展和回顾[J]. 黄金, 1991, 12(6):44-47

[79] Schmidt R. 金的酸性硫脲浸出和碳吸附[J], Int.J.Miner.Process. 1993,38(3/4): 257-265

[80] Zhang Y.Z. 从复杂难选金矿提取金的硫脲消耗的计算[J], EPD Congress:1996.2.4-9:Anaheim/waren G.W.1996:443-460

[81] 柴立元. 碱性硫脲从含金废料中选择性溶金的研究[D],中南工业大学博士学位论文, 长沙, 1997

[82] 刘晓瑭,张秀云,周师庸.用硫脲法从铜阳极泥中的金的研究[J], 黄金, 1995, 16(6):37-41

[83] Conradie P.J. 从强碱性金选择性树脂上解析及电解沉积金的研究[J], Hydrometallurgy, 1995, 37(3):349-366

[84] Veglio F. 硫酸溶液中以硫脲进行高岭土脱色过程实验研究[J], Hydrometallurgy, 1997, 45(1/2):181-197

[85] Prud'homme P.J.H. Bernard D. Deschenes G et al. Preliminary techno-economic evaluation of the extraction of gold from a chalcopyrite concentrate using thiourea[J]. Minerals Engineering, 1994, 7(4):435-448

[86] Yavuz Omer. Ziyadanogullari Recep. Recovery of gold and silver from copper anode slime[J]. Separation Science and Technology, 2000, 35(1):133-141

[87] Murthy D.S.R. Dey M.L. Chowdhury S.K.Roy. et al. Studies on extraction of refractory gold and silver through thiourea leaching[J]. AusIMM Extractive Metallurgy Conference Oct 26-28 1992. Publ by Australasian Inst of Mining & Metallurgy p 329-332

[88] P D Pyke. C Swaminathan. R F Johnston. An investigation into alternative eluants from activated carbon at atmospheric pressure[J]. Minerals engineering, 1997,10(8):817-849.

[89] S Ardiwilaga. Effects of cysteine and oxygen on recovery of cemented gold from leach liquors in a thiourea system[J]. Minerals Engineering, 1999,12(6):645-653

[90] Tremblay L. Deschenes G. Ghali E. et al. Gold recovery from a sulphide bearing gold ore by percolation leaching with thiourea[J]. International Journal of Mineral Processing 1996,48(3-4):225-244

[91] Lacoste-Bouchet Pierre, Deschenes Guy, Ghali Edward. Thiourea leaching of a copper-gold ore using statistical design[J]. Hydrometallurgy, 1998, 47(2-3):189-203

[92] 杨大锦, 廖元双, 徐亚飞, 等. 硫脲从含金黄铁矿中浸金试验研究[J], 黄金, 2002, 23(10):28-30

[93] Van Deventer J.S.J. Reuter M.A. Lorenzen L. et al. Galvanic interactions during the dissolution of gold in cyanide and thiourea solutions[J]. Minerals Engineering1990,3(6):589-597

[94] H.Wroblowa, M.Green, Electrochim,Acta, 8,679(1963)

[95] В.И.Андреев,В.Е.Казаринов,Электрохимия,10,1561,1739,1736(1974)

[96] Takmura,Tsutomu 等, 电气化学(日文), 41,823(2973)

[97] Holze R. Schomaker S. New results on the electrosorption of urea and thiourea on gold electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1990,35(3):613-620

[98] Gonzalo Garcia, Vicente A Macagno, Gabriela I. Lacconi. Study of thiourea adsorption onto polycrystalline gold electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2003, (48):1273-1277

[99] E.Blomgren,J.OM.Bockris, J.Phys.chem.,63,1475(1959)

[100] 章建民, 杨丙雨, 刘传胜, 等. 硫脲溶金机理的探讨----吸附络合物观点[J], 黄金,1980, 1(2):37-40

[101] Habash F. Principle of extractivemetallurgy,2,12-27(1970)

[102] Wadsworth M.E. mining engineering, 11,(1985)557-562

[103] Kudry K.V. Kellogg H.H. J. of metals,541-548,1954

[104] Filmer A.O.S.A.IMM 82(1982)90-95

[105] Paul R.L. J.Electroanl.Chem. 168(1984)157-162

[106] 程瑞学. 硫脲浸出金和银的微观机理[J]. 黄金, 1987,9(2):41-46.

[107] 郭观发, 胡岳华, 邱冠周. 硫脲提金理论研究----金溶解动力学[J]. 黄金, 1994,15(4):30-34.

[108] 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

[109] Andersen J.B. Fitzpatrick B.E. Duyvesteyn W.P.G. Thiourea processing at the Westwego Gold Project of Plenty River Mining Company[J]. Delft Progress Report, 1989,13(4):409-427

[110] Mcinnes Cheryl M. Sparrow Graham J. Woodcock James T. Thiourea leaching of gold from an oxidised gold-copper ore[J]. Gold Forum on Technology and Practices - "World Gold '89" Nov 5-8 1989. Publ by Australasian Inst of Mining & Metallurgy p 305-314

[111] 黄礼煌. 硫脲溶金机理的初步探讨[J], 黄金, 1980, 1(3):25-28,6

[112] 黄礼煌, 彭岫云. 硫脲浸出----电积一步法提金的试验研究[J]. 黄金, 1981, 2(4):31-35.

[113] 後藤佐吉. 应用酸性硫脲溶液浸出金和银[J], 黄金, 1987,8(6):43-48

[114] 彭铁辉. Fe^{3+}-硫脲水溶液浸出金最佳 pH 值的计算[J], 黄金, 1989, 10(5):39-41

[115] Hisky J B. Thiourea leaching of gold and silver technology update and additional applications[J]. J.M&M. Processing, 1984:173-179.

[116] Sandberg R G. A comparation of leaching gold by cyanidation, thiourea and chloride[J]. 国外黄金参考, 1985, 10(2):21-27

[117] 夏光祥. 硫脲提金研究[J], 化工冶金, 1987,8(4):24-30

[118] Kenna C. The extraction of gold from Bio-leached pyrite using novel thiourea leaching technology[J], personnal communication,1991,1-10

[119] 王洪烈. 硫脲法提金工业试验[J]. 黄金, 1980,1(2):23-27

[120] 孙远昌. 硫脲法浸出龙水金矿[J], 广西冶金, 1981,6(3):16-20

[121] 张箭. 无毒提金研究[M], 西安:陕西科技出版社, 1992:1-160.

[122] Schulze R J. New aspects in thiourea leaching of precious metals[J], J. Metals, 1984,6(4):62-65.

[123] Schulze R J. Leaching precious metals by thiourea[J], Erzmetall., 1989,39(2):20-30

[124] 张清波. 加温硫脲炭浸法提金新工艺研究[J]. 黄金, 1993,14(12):23-26.

[125] 李进善, 张福鑫, 黄淑兰, 等. 硫脲从低品位含金硫化矿及其焙砂酸浸渣中回收金[J]. 黄金, 1993, 14(8):32-36

[126] 陈益善 ,刘英伯 .锑废石废渣的硫脲铁浆法提金新工艺[J]. 黄金, 1998, 9(4):50-52.

[127] 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]. 南方冶金学院学报, 1999,20(4): 248-251,279.

[128] 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):32-34.

[129] 刘 建, 闫英桃, 曹成东. 一种新的添加剂(Re-1)在硫脲浸金中的应用[J]. 贵金属, 2001,22(2):20-24.

[130] 王清江, 程圭芳, 宗巍. 硫脲法浸取硫化金矿的工艺改进研究[J],华东师范大学学报（自然科学版）,1998,(1): 61-65.

[131] Kai Takami, Hagiwara Tamaki, Haseba Hiroko, et al. Reduction of thiourea

consumption in gold extraction by acid thiourea solutions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997,36(7):2757-2759

[132] Zhang Y.Z. Evaluation of thiourea consumption for gold extraction from complex and refractory gold ores[J]. TMS Annual Meeting Feb 4-9 1996, Sponsored by: TMS Minerals, Metals & Materials Soc (TMS) p 443-460

[133] 兰新哲, 张箭, 袁志昌, 等. 硫脲法提取金银试剂消耗研究[J], 西安冶金建筑学院学报, 1994, 26(2):167-171.

[134] 兰新哲. 硫脲法提取金银试剂消耗机理研究[D], 西安冶金建筑学院冶金系,1991,6.

[135] 李进善, 浸金体系中影响硫脲消耗因素的研究[J], 化工冶金, 1994, 15(3) : 229~234.

[136] Li Jinshan, Zhu Tun, Zhang Fuxin. Comparative study on the thiourea-leaching of gold and silver from a sulphide concentrate and its calcine[J]. Huagong Yejin/Engineering Chemistry & Metallurgy1993,14(4):311-318

[137] 卓见东. 酸性硫脲法提金的研究[J], 广西化工, 2000, 29(1):15-16

[138] 汪怀仁, 陈新峰. 硫脲法浸金研究[J], 河南教育学院学报（自然科学版）,1997,6(3):45-46

[139] 闵勇, 孙梅. 硫脲法浸金研究[J], 沈阳黄金学院学报, 1997, 16(4):313-317

[140] S.Ubaldini, P.Fornari, R.Massidda, et al. An innovative thiourea gold leaching process[J], Hydrometallurgy, 1998, (48)113-124

[141] 郑 煜. 从某难浸金矿石中浸出金的试验研究[J]. 湿法冶金,1999, (2):19-22.

[142] 李德良, 唐 鹤, 夏畅斌, 等. 硫酸预氧化难处理金矿石的工艺研究[J]. 黄金, 1998,19(11):35-37.

[143] 童 雄, 黄庆柴, 钱 鑫. 镇源浮选金精矿细菌氧化—硫脲浸金的试验研究[J]. 国外金属矿选矿, 1998,(4):37-38.

[144] 刘建, 胡小玲, 闫英桃. 含硫金矿的焙烧预处理及硫脲浸金研究[J],湿法冶金,1999,(3):13-16

[145] Tolley W.K. Seidel D.C. Supercritical water treatment of refractory gold ores. A status report[J]. Proceedings of the Gold '90 Symposium - Gold '90 Feb 26-Mar 1 1990. Publ by Soc of Mining Engineers of AIME p 451-460

[146] Verbaan B. Smith T. Bourne R.W. Novel processes for the treatment of sulphidic refractory gold concentrates[J]. AusIMM Extractive Metallurgy Conference Jul 1991 Publ by Australasian Inst of Mining & Metallurgy p

97-106

[147] Lawrence, R.W., Bruynesteyn, A., 1983. Biological preoxidation to enhance gold and silver recovery from refractory ores and concentrates[J]. Can. Min. Metall. CIM Bull. 76(857), 107-110.

[148] Mason, P.G.,1990. Energy requirements for the pressure oxidatiom of gold-bearing sulphides[J]. J.Met. 42(9), 15-18.

[149] 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):32-35

[150] 李国民，刘诚，刘金山.难处理金精矿固砷焙烧工艺研究[J]，有色冶炼 ,2000, 29(2):30-33

[151] Bruckard W.J. Sparrow G.J. Woodcock J.T. Gold and silver extraction from Hellyer lead-zinc flotation middlings using pressure oxidation and thiourea leaching[J]. Hydrometallurgy,1993,33(1-2):17-41

[152] 王艳荣，张清波．细菌氧化—硫脲浸金试验研究[J]，黄金，1999, 20(11):32-34

[153] Brierley James A. Wan Rong Yu Enhanced recovery of gold from a refractory sulfidic-carbonaceous ore using bacterial pretreatment and thiourea extraction[J]. Proceedings of the Gold '90 Symposium - Gold '90 Feb 26-Mar 1 1990. Publ by Soc of Mining Engineers of AIME p 463-466

[154] Murthgy D.S.R. Microbially enhanced thiourea leaching of gold and silver from lead-zinc sulphide flotation tailings[J]. Hydrometallurgy, 1990,25(1): 51-60

[155] Deng Tianlong, Liao Mengxia. Gold recovery enhancement from a refractory flotation concentrate by sequential bioleaching and thiourea leach[J]. Hydrometallurgy, 2002,63(3):249-255

[156] Wan R.Y. Luinstra L. brierley J.A. Gold recovery from refractory sulfidic-carbonaceous ore part II. Thiourea leaching following biooxidation-heap pretreatment[J]. TMS Annual Meeting Feb 12-16 1995. Sponsored by: TMS Minerals, Metals & Materials Soc (TMS) p 165

[157] 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]. Xiangtan Kuangye Xueyuan Xuebao/Journal of Xiangtan Mining Institute,1999, 14(1):39-43

[158] Abrantes L.M. Costa M.C. Electro-oxidation as a pre-treatment for gold

recovery[J]. Hydrometallurgy, 1996, 40(1-2):99-110

[159] 周源.某金矿石浮选—硫脲炭浸综合回收金银铜硫的工艺试验研究[J], 黄金, 2002, 23(20):41-43

[160] Kusnierova Maria. Sepelak Vladimir. Briancin Jaroslav. Effects of biodegradation and mechanical activation on gold recovery by thiourea leaching[J]. JOM, 1993, 45 (12):54-56

[161] 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

[162] 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):7-10.

[163] 李德良.一种带氧化-螯合作用的提金组合物[P], CN97107914.5.

[164] 李德良, 杨建, 邓文. 黄金浸出剂的分子设计研究(I) [J],黄金科学技术, 1998, (2):42-47

[165] 李自强, 梅津良昭. 硫脲浸出银时其他矿物之行为[J],贵金属, 1990, 11(4):8-16

[166] M. Salim Oncel, Mahir Ince, Mahmut Bavramoglu. Leaching of silver from solid waste using ultrasound assisted thiourea method[J]. Ultrasonic Sonochemistry, 2005, (12):237-242

[167] 若松贵英, 中广吉孝, 川口卓也, 等. 用酸性硫脲法回收印度尼西亚金矿中金的研究[J], 黄金, 1989, 10(2):52-56

[168] 童雄, 钱鑫, 黄伟. 硫脲浸金过程选择氧化剂的热力学判据研究[J]. 有色金属, 1997, 49（3）:52－54,81

[169] 张晓飞, 柴立元, 王云燕. 硫脲浸金新进展[J], 湖南冶金, 2003,(6):3-7

[170] Wei Dawei, Chai Liyuan, Ichino Ryoichi, et al. Gold leaching in an alkaline thiourea solution[J]. Journal of The Electrochemical Society,1999, 146(2):559~563.

[171] M. Okido, M. Ishikawa, CHAI Li-yuan. Anodic dissolution of gold in alkaline solutions containing thiourea, thiosulfate and sulfite ions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2002,12(3):519~563.

[172] Zhang Chanfu, Chai Liyuan, Zhong Haiyun, et al. Selective dissolution of gold in an alkaline thiourea solution by electrolysis[J]. Journal of Central South University of Technology, 1997,4(2): 73~78.

[173] 萨本嘉, 张方宇, 程华. 碱性硫脲溶金的研究[J], 黄金, 1984, 5(3):45~47.

[174] Chai, Liyuan, Masazumi, Okido. Dissolution theory of gold in alkaline thiourea

solution (I) anodic behavior on gold in alkaline thiourea solution containing Na_2SO_3[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*,1999,9(1):145~151.

[175] Chai, Liyuan, Masazumi, Okido. Dissoluuon theory of gold in alkaline thiourea solution (II) electrochemical study on Au-Fe mix anode in alkaline thiourea solution containing Na_2SO_3[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 1999,9(2):393~398.

[176]Chai, Liyuan, Masazumi, Okido. Dissolution theory of gold in alkaline thiourea solution (III) thermodynamics on dissolution of gold in alkaline thiourea solution containing Na_2SO_3[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* 1999,9(3):646~650.

[177] 柴立元, Masazumi Okido. Na_2SO_3 加速碱性硫脲溶金的机理初探[J], 湖南有色金属, 2001, 17(2):21-23

[178] 张云, 杨建元, 胡承祥. 活性炭从硫脲浸出液中金的工艺研究[J], 矿物岩石, 1999, 19(2):98-100

[179] Nakbanpote W. Thiravetyan P. Kalambaheti C. Preconcentration of gold by rice husk ash[J]. Minerals Engineering 2000,13(4):391-400

[180] Arriagada R. Garcia R. Retention of aurocyanide and thiourea-gold complexes on activated carbons obtained from lignocellulosic materials[J]. Hydrometallurgy, 1997, 46(1-2):171-180

[181] Juarez C.M. Oliveira J.F. Activated carbon adsorption of gold from thiourea solutions[J]. Minerals Engineering,1993,6(6):575-583

[182] Zouboulis A.I. Kydros K.A. matis K.A. Flotation of powdered activated carbon with adsorbed gold (I)-thiourea complex[J]. Hydrometallurgy, 1994,36(1):39-51

[183] 卢宜源, 宾万达. 贵金属冶金学[M], 长沙:中南工大学出版社,1990:416-430

[184] 邓彤. 浸出体系中金的回收[J], 黄金科学技术, 1994, 2(6):36-43

[185] 古国榜, 徐悦华. 石油亚砜在硫脲浸金液中萃取 Au(I)之机理[J], 贵金属, 1991,12(1):1-6

[186] 徐悦华, 程飞, 古国榜. 石油亚砜从酸性硫脲浸金液中萃取 Au(I)的性能及机理[J], 黄金, 1992, 13(7):49-52

[187] 程飞, 张振民, 古国榜. 石油亚砜从硫脲浸金液中萃取金的研究[J], 稀有金属, 1994, 18(3):179-182

[188] 闫英桃, 武西社, 刘建. SLS-H_2SO_4 体系中铝粉置换回收硫脲金的研究[J], 湿法冶金, 1998,(2):32-35

[189] 中国科学院化工冶金研究所编译. 黄金提取技术[M], 北京:北京大学出版社, 1991

[190] 崔毅琦, 童雄, 何剑. 从浸金溶液中回收金的研究概况[J], 有色金属(冶炼部分), 2004, (5):31-34,30

[191] 张锦瑞. 活性炭的特性及其吸附金的机理[J], 有色矿山, 1994,(5):39-42

[192] Ardiwilaga S. Effects of cysteine and oxygen on recovery of cemented gold from leach liquors in a thiourea system[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(6):645-653

[193] Zouboulis A.I. kydros K.A. Matis K.A. Recovery of gold from thiourea solutions by flotation[J]. Hydrometallurgy v 1993,4(1):79-90

[194] Yu Songling. Yu Jimin. Yu Zhongquan. 19-23 Alkyliminodimethylenephosphonic acid, a new extractant for gold from acidic thiourea solutions[J]. Hydrometallurgy, 1993, 32(2):181-188

[195] Sung Gyn Kim Yound Lee,Jong Kee Oh et al. recovery of gold from thiourea solution by solvent extration" [J].Han' guk Chanwom Konghak Hoechi, 1994,31(6):518-24.

[196] Masa Kazu Niinane, Atsuhiro Oboso et al . Synergistic extration of gold from sulfuric acid solution containg thiourea[J]. Nippon Kinzoku Gokkaishi, 1991,5(8):867-73.

[197] Lu Dajun, Bai Guanghui. Kinetics od the adsorption of gold from thiourea olution by charcoal[J]. Hydrometallurgy 1992,28(1): 95-109

[198] Schmidt Ricardo. Moya Sergio A. Forerster Juan E. et al. Carbon adsorption and leaching of gold by acid thiourea[J]. International Journal of Mineral Processing1993,38(3-4):257-265

[199] Soto Ana M. Machuca Ruth A. Adsorption of gold-thiourea complex on activated carbon[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1989,44(3):219-223

[200] Juarez C.M. Oliveira J.F. Recovery of gold from acidic solutions of thiourea by adsorption on activated carbon[J]. 18th International Mineral Processing Congress 1993 Publ by Australasian Inst of Mining & Metallurgy p 1425

[201] Lu Dajun. Bai Guanghui. Effect of the metallic ions on the adsorption of gold on activated carbon from a thiourea solution[J]. Kuangye Gongcheng/Mining

and Metallurgical Engineering, 1992, 12(4):66

[202] 徐莲芳, 高金昌. 环保型金回收新工艺[J], 黄金, 21(6):43-46

[203] Mensah-Biney R. Reid K.J. Hepworth M.T. Loading capacity of selected cation exchange resins and activated carbons for gold-thiourea complex[J]. Minerals Engineering,1995,8(1-2):125-146

[204] Hongguang Zhang, Ian M. Ritchie, Steve R. La Brooy, The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon[J]. Hydrometallurgy, 2004, (72):291-301

[205] 陶德宁. 负载金硫脲络合物活性炭的解吸方法比较[J]. 铀矿冶, 1995,1:66.

[206] 杨春芬, 王光灿. 金属离子的活性炭吸附及微波解吸[J]. 应用化学, 1995,12(3):110-112.

[207] 康勇, 罗茜, 胡志刚. 硫脲浸金新工艺的研究[J].矿冶,1997, 6(2):55-58

[208] Nakahiro Y. Horio U. Niinae M. et al Recovery of gold with ion exchange resin from leaching solution by acidothioureation[J]. Minerals Engineering, 1992, 5(10-12):1389-1400

[209] R.Mensah-biney, K.J. Reid, M.T. Hepworth. The loading capacity of selected cation exchange resins and activated carbons for gold-thiorea complex[J]. Minerals Engineering, 1995,8(1/2):125-146

[210] 李玉莲. 范善海, 张宝恩, 等. 用离子交换树脂从硫脲硫酸溶液中回收金银的研究[J]. 黄金, 1991, 12(5):33—38.

[211] 闫英桃, 刘建, 付照明. 在酸性溶液中用强酸树脂 D001 回收硫脲金[J]. 贵金属,1 998, 19(1):1－5.

[212] 闫英桃, 刘建. HDEHP－乙酸丁酯有机相萃取硫脲金的研究[J]. 湿法冶金, 1997, (3):8－12.

[213] 胡小玲, 岳红, 管萍, 等. D001CC 强酸性树脂吸附分离金银[J]. 西北大学学报, 1999, 29(5):279-281.

[214] 胡小玲,张生,管萍,等.大孔强酸性树脂吸附硫脲金[J], 过程工程学报, 2004, 4(5):397-380

[215] 胡小玲, 刘建, 兰斌明. CL－P204 萃淋树脂吸附硫脲金的研究[J]. 化学通报, 1993(1)45－47.

[216] 胡小玲, 岳红, 苏克和, 等. 001A 强酸性树脂吸附硫脲金的研究[J]. 西北工业大学学报, 1999, 17(5):615－618.

[217] 张箭, 张超云, 张格课. 酸性硫脲溶液中金银分离的研究(Ⅳ)离子交换树脂法[J]. 黄金, 1990,(3):24－29.

[218] 朱萍, 古国榜, 贾宝琼. P507 从酸性硫脲浸金液中回收金[J], 过程工程学报, 2002, 2(2):142-145

[219] 陈立三. 含金矿物硫脲铁浆法提金综述[J], 湖南有色金属, 1995, 11(4):29-34

[220] 闫英桃, 刘建, 李梦耀. 表面活性剂存在下金属置换回收金研究[J], 西北建筑工程学院学报, 2002, 19(1):67-71

[221] S. ardiwilaga. Effect of cysteine and oxygen on recovery of cemented gold from leach liquors in a thiourea system[J]. Minerals Engineering, 1999,12(6):645-653

[222] Zhang H.G. Doyle J.A. Kenna C.C. et al. Kinetic and electrochemical study of the cementation of gold onto mild steel from acidic thiourea solutions[J]. Electrochimica Acta, 1996,41(3):389-395

[223] Lee Hwa Young. Kim Sung Gyu. Oh Joug Kee. Cementation behavior of gold and silver onto Zn, Al, and Fe powders from acid thiourea solutions[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1997, 36(3):149-155

[224] Zhang Fuxing. Li Jingshan. Rapid determination of Fe^{2+} ion in thiourea leaching solution for extracting gold[J]. Huagong Yejin/Engineering Chemistry & Metallurgy, 1992, 13(4):353-356

[225] H G Zhang. J A Doyle C C Kenna. et al. A kinetic and electrochemical study of the cementation of gold onto mild steel from acidic thiourea solutions[J]. Electrochemica Acta.1996,41(5):389-395

[226] 刘建. 表面活性剂对金属置换硫脲金络离离子溶液中金的影响[J]. 稀有金属, 2001, 25(6):448—451

[227] 陈剑峰. 硫脲炭浆法提金初探[J], 黄金, 1994,15(8):29-31

[228] 张金叶, 陈金武, 王晓飞. 用制粒的铝粉回收硫脲含金液中的金[J], 黄金, 1997, 18(6):35-37

[229] 周永益. 用酸化硫脲溶液浸出金和银时氧化—还原电位—pH 图的实际应用[J], 有色矿冶, 1995,(1):55

[230] Fang Zhaoheng. Muhammed Mamoun. Leaching of precious metals from complex sulphide ores. on the chemistry of gold lixiviation by thiourea[J]. Mineral processing and extractive metallurgy review,1992,11(1-2):39-60

[231] 邓春春, 高孝恢, 化学应用与研究,1989,1(1):48

[232] 阮德水, 李卫萍. 金的化学[J]. 高等函数学报（自然科学版）, 2000,2(13):25-29.

[233] 李东亮编, 银金铂的性质及其应用[M]. 北京,高等教育出版社,1998

[234] 储建华, 硫脲溶金的热力学分析[J], 黄金, 1982, (2) : 46 – 51

[235] 章建民, 杨丙雨, 刘传胜, 等. 硫脲溶金机理的探讨----吸附络合物观点[J], 黄金, 1980, 1(2):37-40.

[236] Beilstein,Handbuch der Organischen chemie,Band 3, S.180;I.S.73.

[237] M.Hoffman, J.O.Edwards, Inorganic chemistry,16,3333(1977)

[238] G. Gabra, Precious Metal:Miu.Extr.,process., proc.lut.symp., Los Angelos, 1984:145-172.

[239] 夏光祥, 汪丹. 硫脲(IIL)法提金反应特性研究—工艺过程物理化学初探[J], 黄金,1988,9(6):49-56

[240] И.К.斯柯别耶夫, 在酸性硫脲溶液中金和锑化合物溶解动力学的研究[J], 黄金, 1989,10(9):60-62.

[241] Li J. Miller J.D. Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant[J]. Hydrometallurgy,2002, 63(3):215-223

[242] Fang Zhaoheng. Leaching kinetics of a Au-Cu sulfide concentrate with thiourea[J]. Huagong Yejin/Engineering Chemistry & Metallurgy, 1993,14(4):319-326

[243] T. Groenewald. The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea[J]. Hydrometallurgy, 1976, 1(3):277-290.

[244] T. Groenewald. J.S.Afr. IMM. 1977,77(1):217-230.

[245] T. Groenewald. J.App.Electrochem.1975,(5):71-78

[246] 任小玲, 周鸿勋. 电氧化硫脲制备二硫甲脒[J], 河南师范大学学报(自然科学版), 1998, 26(1):58-60,77.

[247] Kirchnerova J. A new simple voltammetric method for thiourea and thiourea dioxide determination[J]. Anal Lett. 1980,13(A12):1031-1040

[248] 朱屯. 关于硫脲法的几个基本问题的讨论[J], 黄金, 1989, 10(11):26-29

[249] 胡岳华, 徐竞. 亚硫酸在硫脲浸金中作用的电化学[J], 中国有色金属学报,1995,5(4):43-46

[250] 王鹏. 定量构效关系及研究方法[M], 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2004:1-47

[251] 夏光祥, 王丹. 硫脲法提金反应特性研究-工艺过程物理化学初探[J], 黄金, 1988, (6) : 49 – 527.

[252] R.G.Sandburg, Ferric Chloride,Thiouren and Brine Leach Recovery of Ag, Au

and Pb from Complex Sulfides[J], J. Metals, 1986, (6) : 18 - 22

[253] 柴立元，闵小波，钟海云,金在碱性硫脲溶液中的阳极行为[J],矿冶工程,1999（3）:53-56

[254] 孙振范. 微机 Windows 9x 平台上的分子模拟技术[J], 化学通报, 2000, (3):59-63

[255] 任译, 杨捷, 吴德印. 分子力场进展[J], 化学研究与应用,1998,(1):1-14

[256] 杨频, 高孝恢著, 性能结构化学键[M], 北京:高等教育出版社,1985:156

[257] 赵林治,杨书廷.硫脲稳定性研究[J],河南师范大学学报(自然科学版),1992,20(1):98-102

[258] Svarovsky, Serqe A.; Simoyi, Reuben H.; Makarov, Sergei V. A possible mechanism for thiourea-based toxicities: Kinetics and mechanism of decomposition of thiourea dioxides in alkaline solutions[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001,105(50):12634-12643

[259] 林娟娟,高庆宇,马克勤,等.硫脲氧化的非线性动力学研究—H_2O_2-$SC(NH_2)_2$-Cu^{2+}反应体系[J], 高等学校化学学报, 1996, 17(5):739-742

[260] Muir,David M. Aylmore, Mark G. Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing - Issues and impediments[J]. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2004, 113(1),C2-C12

[261] Hiskey J B. Thiourea leaching of gold and silver technology update and additional applications[J]. Minerals and Metallurgical processing, 1984,11:173-179.

[262] Hiskey J B. Thiourea as a lixiviant for gold and silver[J]. In:Schlitt W J, ed. Gold and silver leaching, recovery and economics. 1981.

[263] Filmer A D. A comparison of cyanide, thiourea and chlorine as lixiviants for gold. In: gold-mining[J], metallurgy and geology. Austranlia institute of mining and metallurgy.1984:219-287.

[264] 王晓飞, 张金叶. 容量法测定浸金液中的硫脲[J], 黄金, 1995, 16(4):47-49

[265] 周公度. 结构化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1989: 266~284.

[266] 张祥麟. 配合物化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989: 125~158.

[267] И·А·Каковский, 贵金属湿法冶金的理论研究[J],黄金,1981:2(1):60-63

[268] 张文兰, 胡文宣, 胡受奚, 等. 湖南黄金洞金矿毒砂中 Au 赋存状态的电子探针研究[J], 高校地质学报, 1997, 3(3):256-262

[269] 胡垚沁, 郁 强, 周传华, 等.黄金洞焙砂浸金率低的原因分析[J], 中国有色金属学报, 1998,8(2):318-321.

[270] 胡垚沁, 李国勋,周传华, 等. 金精矿的焙烧矿物学及残渣中金难浸原因的探讨[J], 有色金属, 1999,51(2):52-56.

[271] 董凤书, 贾学国, 寇文胜.中原黄金冶炼厂的设计与实践[J], 有色冶炼, 1996,(2):1-7.

[272] 李希科, 王安理,何 辉. 中原黄金冶炼厂回收金、银等金属生产实践[J], 黄金, 1998,19(2):39-41

[273] 童雄,钱鑫.氧化剂强化金浸出的机理研究[J],国外金属矿选矿,1997,(10):37-41,55

[274] 孙家寿,罗惠华,齐振龙,超声波作用下 $FeCl_3$ 浸出硫化铜精矿的研究[J],湿法冶金,1999,(1):22-24

[275] 杨春芬,杨中民,王光灿,等,难处理混合型金矿的浸金研究[J],云南化工,1995,(4):11-13,10

[276] 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,(4):11-13

[277] 秦炜, 郑涛, 原永辉, 等, 超声场对姜黄素提取过程的强化[J], 清华大学学报(自然科学版), 1998, 38(6):46-48.

[278] 罗曾义, 邓文海, 刘正元, 等. 超声强化氰化法浸出黄金的研究[J], 声学技术,1996,15(4):198-200

[279] 张平民. 工科大学化学（上册）[M]. 长沙:湖南教育出版社, 2002:69－111

[280] 孙家寿. 电化学提金技术[J], 湖北化工, 1994,(3):33-36.

[281] 龚竹青. 理论电化学导论[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1997: 180~182,139.

[282] 舒余德, 陈白珍. 冶金电化学研究方法[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1990: 159~162, 87~94, 214~216, 277.

[283] 田昭武. 电化学研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 240~246, 327.

[284] 查全性. 电极过程动力学导论（第二版）[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 407~415.

[285] A.J.巴德, L.R.福克纳著.谷林瑛, 吕鸣祥, 宋诗哲等译. 电化学方法原理及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986: 615.

[286] 姜晓霞, 王景韫. 合金相电化学[M], 上海:上海科学技术出版社,1984.

[287] Huang Zi-qing. Theory introduction of electrolyte solutions[B]. *Beijing: Press of science*, 1983: 84-86.