doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.07.008

超声波对硫代硫酸盐浸金体系稳定性的影响

邓卓,李齐,陈俊南,谢锋,畅永锋,王伟

(东北大学 冶金学院,沈阳 110819)

摘要:探索了超声波作用对铜氨硫代硫酸钠浸金体系稳定性的影响。考察了不同浸出时间、温度、超声波功率、pH 和氨水浓度条件下,浸金体系内硫代硫酸根离子浓度以及 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 络合离子浓度变化规律。结果表明,超声波作用使硫代硫酸盐浸金体系稳定性有所降低,一定条件下可显著促进硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 络合离子浓度的降低。金矿石浸出试验表明,当 $Na_2S_2O_3$ 浓度为 0.1 mol/L、$CuSO_4$ 浓度为 0.03 mol/L、$NH_3\cdot H_2O$ 浓度为 0.45 mol/L 时,超声波作用能够显著提高浸金率,在较低浸出温度下引入超声波辅助浸出就能达到常规较高温度下的浸出效果。本研究为降低硫代硫酸盐浸金反应的温度开辟了新的路径。

关键词:铜氨硫代硫酸钠;浸金;超声波;稳定性

中图分类号:TF831 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2021)07-0042-07

Effect of Ultrasound on Thiosulfate Gold Leaching System

DENG Zhuo, LI Qi, CHEN Jun-nan, XIE Feng, CHANG Yong-feng, WANG Wei

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Effect of ultrasound on stability of copper ammonia sodium thiosulfate leaching gold system was explored. Changes of thiosulfate ion concentration and $Cu(NH_3)_4^{2+}$ complex ion concentration in gold leaching system under different conditions of leaching time, temperature, ultrasonic power, pH value and ammonia concentration were investigated. The results show that ultrasonic effect reduces stability of thiosulfate gold leaching system, and can significantly promote decomposition of thiosulfate ion and $Cu(NH_3)_4^{2+}$ complex ion concentration under certain conditions. Gold ore leaching test shows that when concentration of $Na_2S_2O_3$ is 0.1 mol/L, concentration of $CuSO_4$ is 0.03 mol/L, and concentration of $NH_3\cdot H_2O$ is 0.45 mol/L, ultrasonic effect can significantly increase gold leaching rate. and it is introduced. With aid of ultrasound, conventional higher temperature leaching effect can be achieved at lower temperature. This study opens a new research path for reducing temperature of thiosulfate leaching gold reaction.

Key words: copper ammonia sodium thiosulfate; gold leaching; ultrasonic; stability

氰化法在金提取领域仍然占据主导地位,但氰化物具有剧毒,会严重危害生态环境及人体健康[1]。因此国内外黄金选冶工作者对非氰浸金试剂进行了诸多探索,其中硫代硫酸盐已成为最有可能替代氰化物的浸金剂之一[2]。硫代硫酸盐相对便宜、无毒,浸金速率快,与金、银能形成络合能力很强的络合物[3],而且尤其适用于氰化法处理效果不好的碳质金矿。在传统的铜氨硫代硫酸盐浸金体系中,二价

收稿日期:2021-03-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1702252)

作者简介:邓卓(1995-),男,辽宁沈阳人,硕士研究生;**通信作者**:谢锋(1970-),男,博士,教授

铜离子可以与矿石中的金反应，使金以离子形态进入溶液，二价铜离子则被还原成一价铜离子：

$$Au+5S_2O_3^{2-}+Cu(NH_3)_4^{2+}=Au(S_2O_3)_2^{3-}+4NH_3+Cu(S_2O_3)_3^{5-} \quad (1)$$

尽管国内外对于硫代硫酸盐法浸金的研究很多[4-7]，但该法的大规模应用仍然存在较多的技术瓶颈，如硫代硫酸盐法存在药剂消耗量大等问题[8]。其中，由于常温下硫代硫酸盐浸金反应速率较慢，浸出过程需要较高温度(通常 70 ℃以上)才能有效进行。因此，探索能够有效提高硫代硫酸盐浸金体系反应速率的方法，对硫代硫酸盐浸金体系的应用具有重大的现实意义。

超声波在物质中传播时会产生力学效应、热学效应和化学效应等[9]。超声波在湿法冶金中的应用主要涉及到空化效应。超声空化能产生高速的微射流(300～1 000 m/s)[10]、强剪切力[11]和局部的高温，这些因素能够刷新粒子表面[12]，加快传质。这就在一定程度上使得某些在正常情况下难以发生甚至不能发生的化学反应变成可能，为化学反应开辟了新的通道[13-14]。在浸出过程中辅助超声，相对传统的常规浸出，超声空化效应可以加快浸出反应的进行，缩短反应时间、提高浸出效率、减少试剂用量[15-19]。

本文将超声波引用到硫代硫酸钠浸金体系中，对超声条件下该体系内硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 络合离子的稳定性进行详细研究，并考察超声波在金矿石浸出过程中的作用，为提高硫代硫酸盐浸金体系的反应速率提供新的技术路径。

1　研究方法

1.1　试验原料

硫代硫酸盐浸金溶液主要由五水合硫代硫酸钠、五水合硫酸铜和氨水等化学纯试剂配制。金矿石浸出试验采用的矿样有两种：

1)海南某金矿石。经化学分析和 XRD 物相分析(图 1a)，金矿样品的金品位为 8.0 g/t，主要有硅、铝、镁等元素组成，主要矿物组成为石英(SiO_2)。

2)灵宝某金精矿焙砂。经化学分析和 XRD 物相分析(图 1b)，金矿样品的金品位为 47.8 g/t，主要有铁、硅、硫等元素组成，主要矿物为石英(SiO_2)、赤铁矿(Fe_2O_3)、硫化亚铁(FeS)等。

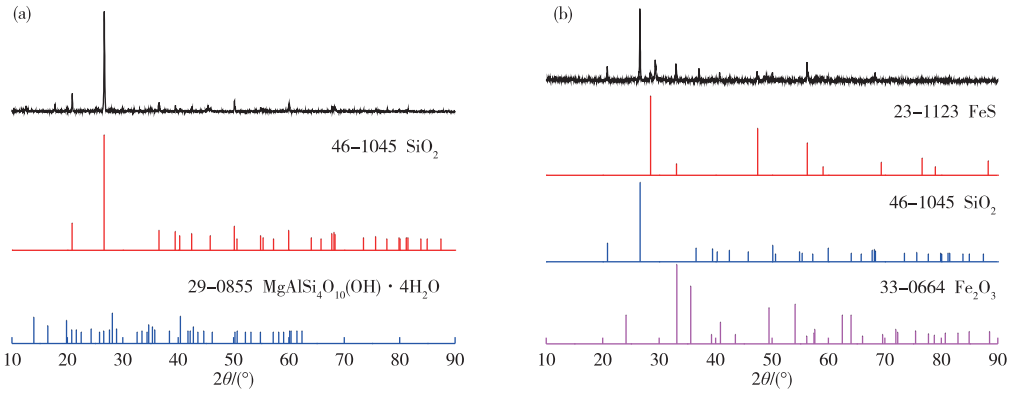


图 1　海南(a)和灵宝(b)某金矿石的 XRD 谱

Fig. 1　XRD analysis results of gold ore in Hainan(a)and Lingbao(b)

1.2　试验方法

铜氨硫代硫酸钠浸金体系的稳定性试验：主要考察浸出时间、温度、pH、氨水浓度和超声波功率对浸出体系稳定性影响的单因素试验。主要试验程序包括：量取配制好的不同浓度的铜氨硫代硫酸钠浸金剂 450 mL 置于试样瓶中，将其密封好后放入已经设定好温度的恒温水浴锅中进行恒温保存设定时间后，准确测量其中的硫代硫酸根离子浓度和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 浓度，并据此计算其分解率。

矿样的浸出试验主要程序包括：取配置好的铜氨硫代硫酸钠浸出剂 450 mL，浓度分别为 $Na_2S_2O_3$ 0.1 mol/L、$CuSO_4$ 0.03 mol/L、$NH_3\cdot H_2O$ 0.45 mol/L，固液比(质量体积比)为 1∶10(g/mL)，加入稀硫酸或氢氧化钠调节矿浆 pH 为 10.5，开启循环水浴锅，达到设定温度后，加入 45 g 金矿至玻璃反应器中并搅拌，同时开启超声仪，功率选择 600 W。反应结束后，对矿浆进行抽滤，留存滤饼与浸出液，检测硫代硫酸根离子、$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 以及溶液中金含量。

1.3　分析方法

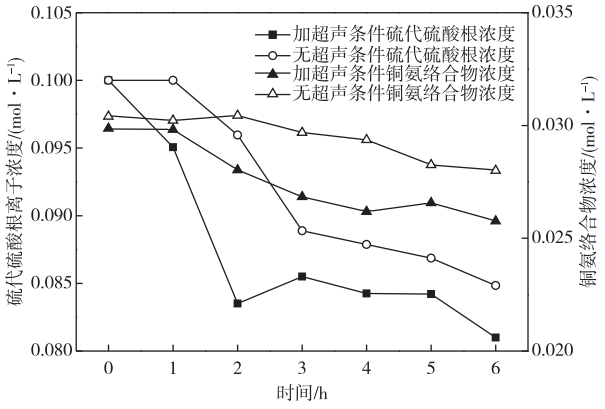
液体样品中的硫代硫酸根离子浓度采用碘量法分析。采用紫外分光光度法测量体系中 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 含量，$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 络合物在 620 nm 处有最大吸收峰。

2 结果与讨论

2.1 超声作用对硫代硫酸盐浸金体系稳定性的影响

2.1.1 浸出时间的影响

将配制的铜氨硫代硫酸盐浸金溶液放入恒温玻璃容器中,定期测量硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 的浓度,其浓度变化曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着浸出时间的延长,无论有无超声作用,硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 含量均呈下降趋势,即硫代硫酸根离子浓度和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 浓度都有所降低。在 6 h 内,超声波作用下的体系中硫代硫酸根含量减少了 15.79%,$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 含量减少了 13.8%;不加超声的体系中,硫代硫酸根含量减少了 15.15%,$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 含量只减少 7.9%。超声波的引入使其分解更多,表明超声作用对体系稳定性具有一定不利影响。



(0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$, 0.03 mol/L $CuSO_4$, 0.45 mol/L $NH_3 \cdot H_2O$, pH=10.5, 50 ℃, V=450 mL)

图 2 浸出时间对硫代硫酸根、$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 含量的影响

Fig. 2 Effects of leaching time on content of thiosulfate and $Cu(NH_3)_4^{2+}$

2.1.2 温度的影响

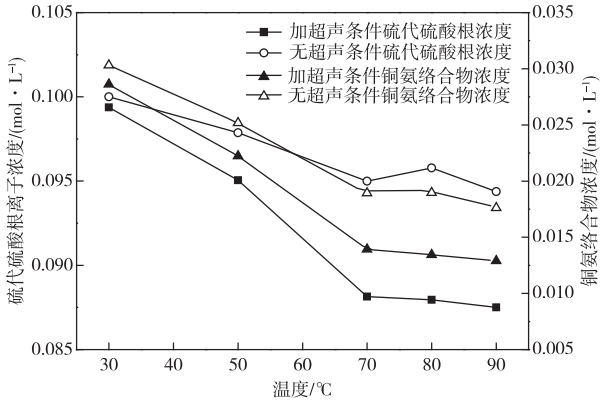
分别研究了 30、50、70、80、90 ℃下铜氨硫代硫酸盐体系在有无超声条件下的稳定性。硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 在不同温度下的的浓度如图 3 所示。从图 3 可以看出,无论是否有超声作用,随着温度的升高,硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 浓度均有所降低。当温度提高至 70 ℃时,硫代硫酸根离子浓度降低明显,在有超声条件下减少 11.86%,而常规不加超声条件下只减少 5%。在 50 ℃时,在不加超声下减少 16.1%,在有超声条件下减少 26%。当反应温度为 90 ℃时,溶液颜色变淡速度加快,硫代硫酸根含量减少 12.04%,$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 减少 57.02%。当溶液中铜络合物分解较多时,产生了黑色沉淀,XRD 分析表明为 CuS(图 4)。硫代硫酸盐的分解可能主要是因为 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 的氧化作用[20],涉及的反应主要有:

$$2Cu(NH_3)_4^{2+} + 8S_2O_3^{2-} = 2Cu(S_2O_3)_3^{5-} + S_4O_6^{2-} + 8NH_3 \quad (2)$$

$$2Cu(S_2O_3)_3^{5-} + 0.5O_2 + 2OH^- = 2CuO + 6S_2O_3^{2-} + H_2O \quad (3)$$

$$Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} + 2OH^- = CuS + SO_4^{2-} + 2H_2O \quad (4)$$

$$2Cu(S_2O_3)_3^{5-} + 2OH^- = Cu_2S + SO_4^{2-} + 5S_2O_3^{2-} + H_2O \quad (5)$$



(0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$, 0.03 mol/L $CuSO_4$, 0.45 mol/L $NH_3 \cdot H_2O$, pH=10.5, 1 h, V=450 mL)

图 3 浸出温度对硫代硫酸根、$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 含量的影响

Fig. 3 Effects of leaching temperature on content of thiosulfate and $Cu(NH_3)_4^{2+}$

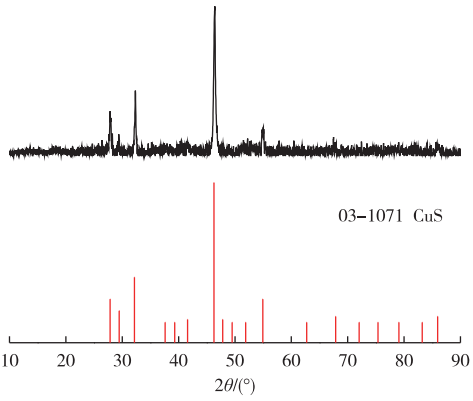
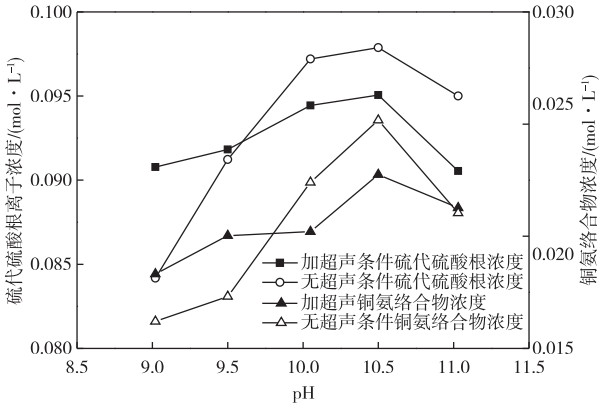


图 4 产生的黑色沉淀的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of black precipitate

2.1.3　pH 的影响

不同初始 pH 条件下,硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 的浓度变化如图 5 所示。从图 5 可以看出,当 pH 从 9 增大到 10.5 时,体系的稳定性增加,硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 浓度均有上升趋势,并在 pH＝10.5 时两种离子浓度达到最大。当 pH 为 10.5 时,不加超声中硫代硫酸根离子浓度相对初始浓度仅减少 2.13%,$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 浓度减少 16.1%,而超声条件下硫代硫酸根离子浓度减少 4.95%,$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 浓度减少了 24.17%。当 pH 继续增大到 11 时,两种离子稳定性略有下降。超声与不加超声试验结果均符合这个规律。这可能是因为,在 pH 较低的情况下,溶液中游离氨较少,铜离子主要以 $Cu(S_2O_3)_2^{2-}$ 形式存在,而在 pH 较高的溶液中,由于游离氨浓度增加,铜离子主要以 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 和 $Cu(NH_3)^{2+}$ 形式存在[21]。因此,铜氨络合离子的有效浓度主要由体系的 pH 决定,其浓度也会随 pH 增加而变大。



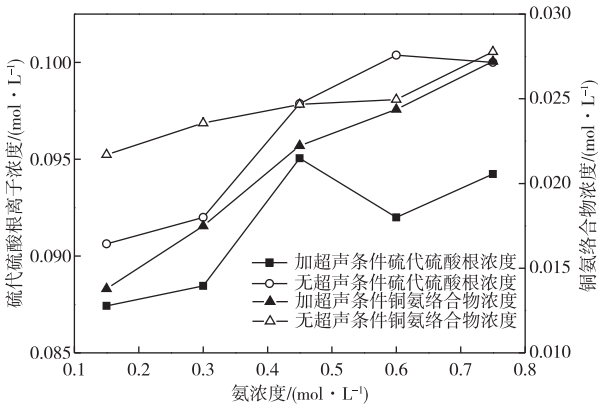
(0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$,0.03 mol/L $CuSO_4$,
0.45 mol/L $NH_3\cdot H_2O$,50 ℃,1 h,V=450 mL)

图 5　pH 对硫代硫酸根、$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 含量的影响

Fig. 5　Effects of pH value on content of thiosulfate and $Cu(NH_3)_4^{2+}$

2.1.4　氨的影响

氨在铜氨硫代硫酸盐体系中可以为体系提供较为稳定的碱性条件,有利于降低硫代硫酸盐由于 pH 过低造成的消耗[22]。选择氨水浓度分别为 0.15、0.30、0.45、0.60、0.75 mol/L。硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 的浓度变化如图 6 所示。从图 6 可以看出,无论是否加入超声波作用,随着氨水浓度的增加,铜氨硫代硫酸钠体系的稳定性也随之增加。当氨水浓度达到 0.60 mol/L 时,不加超声组中硫代硫酸根离子几乎没有损失,超声组中硫代硫酸钠根离子仅减少 8%。从图 6 还可以看出,氨水的浓度越高,$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 的浓度越高,当氨水浓度较低时,超声条件下的 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 浓度明显低于不加超声组,说明超声波的作用使得 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 在低氨浓度下显得很不稳定。



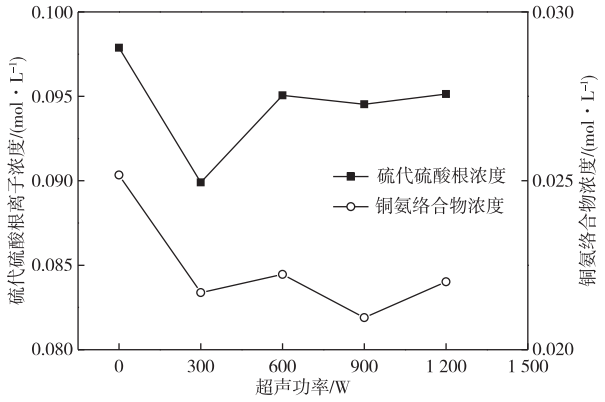
(0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$,0.03 mol/L $CuSO_4$,
1 h,pH＝10.5,50 ℃,V=450 mL)

图 6　氨浓度对硫代硫酸根、$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 含量的影响

Fig. 6　Effects of ammonia concentration on content of thiosulfate and $Cu(NH_3)_4^{2+}$

2.1.5　超声功率的影响

考察了超声波功率对体系稳定性的影响。超声功率选择 0、300、600、900、1 200 W。硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 的浓度变化如图 7 所示。从图 7 可以看出,超声波作用使体系内硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 浓度均呈下降趋势,但硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 减少量相近,在试验条件下,不同的超声功率对体系稳定性影响区别不大。不同功率下硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 减少百分比如表 1 所示。可以看出,随着超声功率增加,$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 分解率逐渐提高。



(0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$, 0.03 mol/L $CuSO_4$, 0.45 mol/L $NH_3 \cdot H_2O$, 50 ℃, pH=10.5, 1 h, V=450 mL)

图 7 超声功率对硫代硫酸根、$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 含量的影响

Fig. 7 Effects of ultrasonic power on content of thiosulfate and $Cu(NH_3)_4^{2+}$

表 1 不同功率下硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 减少百分比

Table 1 Reduction percentages of thiosulfate ion and $Cu(NH_3)_4^{2+}$ under different power /%

超声波功率/W	硫代硫酸根离子	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
0	2.13	16.10
300	10.10	27.70
600	4.95	25.90
900	5.47	30.17
1 200	4.86	26.64

2.2 超声波对金矿石浸出过程的影响

2.2.1 海南某金矿石的浸出

研究了 50 和 70 ℃以及 50 ℃+600 W 超声波作用下海南某金矿石的浸出效果。金浸出率与时间的变化如图 8 所示,浸出过程中硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 的浓度变化如图 9 所示。从图 8 可以看出,金浸出率随时间的增加而增加。当浸出温度由 50 ℃升高到 70 ℃时,浸金率也随之提高。50 ℃+超声波作用下的浸出效果要好于其他两组不加超声波的。然而,从图 9 可以看出,70 ℃浸出反应中硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 最不稳定,浓度降低较多。这意味着高温条件下不仅会造成硫代硫酸根离子消耗量增加,也会使 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 浓度降低。50 ℃+超声波作用浸出 0.5 h,金浸出率达到 82.7%。不加超声波作用时,50 ℃浸出 2 h 后,金浸出率才达到 80.8%,不加超声波作用 70 ℃浸出 1.5 h,金浸出率达到 82.5%。可见,在同样的浸出温度下,超声波的加入可以提高金浸出率,并且其提高效果优于升高浸出温度。

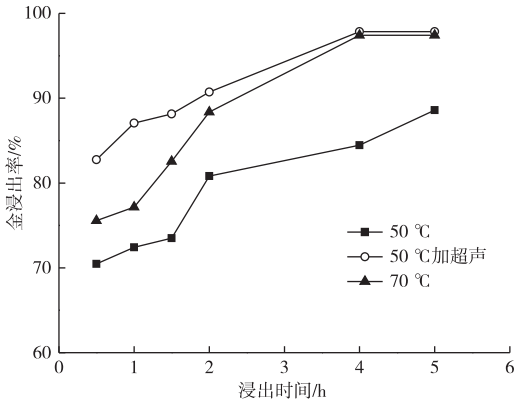


图 8 超声作用对海南金矿石的浸金率的影响

Fig. 8 Effects of ultrasound on gold leaching rate of Hainan gold ore

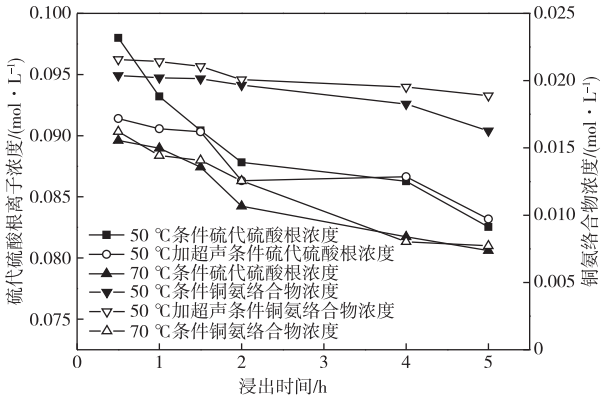


图 9 海南金矿浸出过程硫代硫酸根、$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 浓度变化

Fig. 9 Changes of concentration of thiosulfate and $Cu(NH_3)_4^{2+}$ during leaching of Hainan gold mine

2.2.2 灵宝某金精矿焙砂的浸出

研究了 50 和 70 ℃以及 50 ℃+600 W 超声波作用下灵宝某金精矿焙砂的浸出过程,金浸出率与时间的变化如图 10 所示,浸出反应前后硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 的浓度变化如图 11 所示。从图 10 可以看出,金的浸出率随着时间的增加而提高。当浸出反应温度为 50 ℃时,不加超声作用金的浸出率低于加超声波率。当温度由 50 ℃升高到 70 ℃时,金浸出率有所提高。50 ℃+600 W 超声波浸出 8 h,金浸出率为 70.8%,而在 70 ℃不加超声波的条件下浸出 8 h,金浸出率只达到 50.3%,可见,超声波的作用可以提高金浸出率,50 ℃加超声波的浸出效果要好于 70 ℃不加超声波的。因此,与海南金

矿类似,相比于提高浸出温度,在相同条件下加入超声波作用能更好地提高灵宝金矿焙砂的金浸出率。

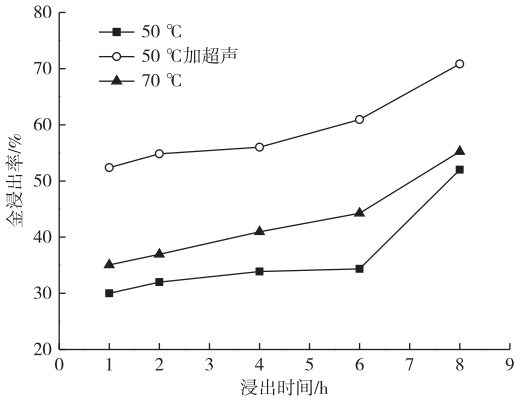


图 10　超声作用对灵宝金精矿浸金率的影响

Fig. 10　Effects of ultrasound on leaching rate of Lingbao gold concentrate

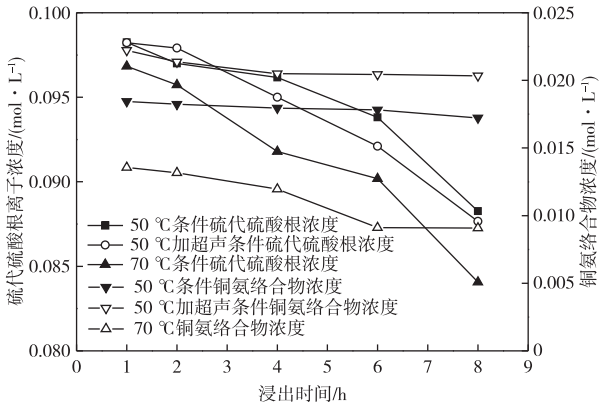


图 11　灵宝金矿浸出过程硫代硫酸根、$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 浓度变化

Fig. 11　Changes of concentration of thiosulfate and $Cu(NH_3)_4^{2+}$ during leaching of Lingbao gold mine

3　结论

1)超声波的加入,使得铜氨硫代硫酸钠体系稳定性略有降低。但在使用条件下,浸出 1 h 内,硫代硫酸根离子和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 含量减少不明显,体系相对较为稳定。温度对体系的影响较大,温度越高,体系越不稳定。当 pH 为 10.5 时,体系最为稳定。氨的浓度越高,体系越趋于稳定。不同的超声功率对体系稳定性的影响并不明显。

2)随着温度的增加,两种金矿金浸出率会有所提高。超声作用可以提高金浸出率,而且较低温度下加超声波的浸出效果要优于较高温度的,这为提高低温条件下铜氨硫代硫酸盐体系的金浸出率开辟了新的路径。

参考文献

[1] 张良,李东亮. 非氰化浸金方法综述[J]. 有色金属,2002,54(7):176-179.
ZHANG L, LI D L. Summary of non-cyanide gold leaching methods[J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(7): 176-179.

[2] 孙戬. 金银冶金[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社,1998:30-89.
SUN J. Gold and Silver Metallurgy[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 30-89.

[3] 姜涛,许时,陈荩. 硫代硫酸盐提金理论研究—浸金的化学及热力学原理[J]. 黄金,1992,13(2):31-34.
JIANG T, XU S, CHEN J. Theoreticalstudy on gold extraction from thiosulfate: The chemical and thermodynamic principles of gold leaching[J]. Gold, 1992, 13(2): 31-34.

[4] 曹昌琳. 低浓度硫代硫酸盐浸金[J]. 中国有色金属学报,1992,2(4):33-36.
CAO C L. Low-concentration thiosulfate leaching gold[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1992, 2(4): 33-36.

[5] LANGHANS Jr J W, LEI K P V, CARNAHAN T G. Copper-catalyzed thiosulfate leaching of low-grade gold ores[J]. Hydrometallurgy, 1992, 29: 191-203.

[6] SCHMITZ P A, DUYVESTEYN S, JOHNMN W P, et al. Ammoniacal thiosulfate and sodium cyanide leaching of pregrobbing gold strike ore carbonaceous matter[J]. Hydrometallurgy, 2001, 60: 25-40.

[7] 张丽霞. 用于金湿法冶金的硫代硫酸盐浸出[J]. 湿法冶金,1996,15(3):36-41.
ZHANG L X. Thiosulfate leaching for gold hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy of China, 1996, 15(3): 36-41.

[8] 孙鹏. 难处理铜金精矿硫代硫酸盐浸出试验[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(11):60-64.
SUN P. Study on leaching of refractory copper-gold concentrate with thiosulfate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(11): 60-64.

[9] 陈东,梁殿印,韩登峰,等. 超声波对常用浮选药剂分散乳化效果研究[J]. 有色金属(选矿部分),2011(3):50-53.
CHEN D, LIANG D Y, HAN D F, et al. Effect of ultrasonic treatment on the emulsion dispersion of common flotation reagent[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2011(3): 50-53.

[10] TZANAKIS I, LEBON G S B, ESKIN D G, et al.

Characterizing the cavitation development and acoustic spectrum in various liquids[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017,34:651-662.

[11] YUSOF N S M, BABGI B, ALGHAMDI Y, et al. Physical and chemical effects of acoustic cavitation in selected ultrasonic cleaning applications[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2015,29:568-576.

[12] RADZIUK D, MÖHWALD H. Ultrasonically treated liquid interfaces for progress in cleaning and separation processes[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016,18:21-46.

[13] 冯若,化茂.声化学及其应用[M].合肥:安徽科学技术出版社,1992.
FENG R,HUA M. Sonochemistry and Its Applications[M]. Hefei:Anhui Science and Technology Press,1992.

[14] 冯若.超声手册[M].南京:南京大学出版社,1999.
FENG R. Ultrasound Manual[M]. Nanjing: Nanjing University Press,1999.

[15] LI H Y, LI S W, PENG J H, et al. Ultrasound augmented leaching of nickel sulfate in sulfuric acid and hydrogen peroxide media[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018,40:1021-1030.

[16] MA J Y,ZHANG Y F,QIN Y H,et al. The leaching kinetics of k-feldspar in sulfuric acid with the aid of ultrasound[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 35: 304-312.

[17] WANG X, SRINIVASAKANNAN C, DUAN X H, et al. Leaching kinetics of zinc residues augmented with ultrasound[J]. Separation and Purification Technology, 2013,115:66-72.

[18] ZHANG L B, GUO W Q, PENG J H, et al. Comparison of ultrasonic-assisted and regular leaching of germanium from by-product of zinc metallurgy[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2016,31:143-149.

[19] ZHANG Y F,MA J Y,QIN Y H,et al. Ultrasound-assisted leaching of potassium from phosphorus-potassium associated ore[J]. Hydrometallurgy, 2016, 166:237-242.

[20] 聂彦合.连多硫酸盐对硫代硫酸盐浸金过程的影响及调控研究[D].昆明:昆明理工大学,2017.
NIE Y H. The effect of polythionate on the thiosulfate gold leaching process and its control[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2017.

[21] 李月娥.用硫代硫酸盐浸出贵金属热力学分析[J].贵金属,1984,5(3):10-19.
LI Y E. Thermodynamic analysis of leaching precious metals with thiosulfate[J]. Precious Metals, 1984, 5(3):10-19.

[22] 何建,崔毅琦,蒋培军,等.硫代硫酸盐浸金及回收过程中氨的作用研究现状[J].矿冶,2018,27(1):57-60.
HE J,CUI Y Q,JIANG P J,et al. Research status of the role of ammonia in thiosulfate leaching and recovery of gold[J]. Mining and Metallurgy, 2018, 27(1):57-60.