

# 黄金 冶炼 方法

黄金冶炼产品为成品金。冶炼有粗炼和精炼之分。精粗炼产品为合金（俗称合质金），我国黄金矿山就地产金多为合质金，直接交售给银行。黄金富矿块和各种金精矿运往有色冶炼厂加工提炼成品金（俗称含量金）。建国 40 年来，黄金冶炼和综合回收发展较快，冶炼技术和工艺装备水平不断提高，冶炼成本日益降低，促进了黄金生产的发展。

## 1. 黄金矿山金的就地冶炼

70 年代以前，黄金生产处于初步发展阶段，除少数矿山开始采用氰化法提金工艺外，矿山就地产金主要是从砂矿重选所得的自然金和精矿的冶炼，以及混汞法提金工艺产出的汞膏为原料就地冶炼，就地产金量仅占总产量的 30%，70% 的金依靠有色冶炼厂回收。

1970 年以后，黄金生产逐步发展，氰化法提金工艺日益广泛地应用，矿山就地产金量日渐增多，1985 年矿山成品金的产量已占全国黄金产量的 70%，选厂产出的精矿产品大部分就地氰化冶炼产出成品金。

矿山就地冶炼多数采用传统的坩埚法熔炼，因生产工艺和处理物料性质不同，所产合质金的含金量也不一样，直接交售银行因含金量不高或含银不计价等原因，有的矿山为提高质量和经济效益采取了化学法除杂再次熔炼或电解法进行金银分离精炼。焦家金矿曾于 1984 年试验采用水冶新工艺，将氰化金泥经电氯化除去贱金属（用水溶液氯化法提金和氨浸法提银）获得含金品位 99.9% 成品金和含银 99.9% 的银锭，金泥中的铜、铅也同时回收（用湿法处理金泥有被推广的趋势）。招远金矿成功地研制出一种  $\Phi 1.5 \times 1.8\text{m}$  的转炉熔炼金泥，取代了过去的坩埚熔炼，降低了成本，改善了劳动条件。这一方法在山东新城金矿等矿山普遍推广应用，效果较好。

招远冶炼厂是我国自行研究、设计和建设的第一家黄金冶炼厂，专门处理多金属硫化物金精矿，以提取黄金为主，同时回收银、铜、铅、硫等，是综合冶炼、化工为一体的新型企业。招远冶炼厂的建成投产，为我国黄金生产冶炼工艺填补了一项技术空白，采用焙烧-酸浸-（盐浸）-氰化浸出联合工艺，解决了长期以来采、选、冶之间的生产矛盾，解决了金精矿长途外运损失（年损失率 2%~3%），运输压力大和综合利用问题。

该厂生产流程的设计，吸收国内外先进经验，采用真空带式过滤机作浸渣的洗涤过滤设备，采用轴流式氰化浸出槽进行三次浸出、三次固液分离和浸渣的洗涤，工艺流程先进。

## 2. 有色冶炼厂伴生金的回收

在黄金生产中，多金属矿石伴生金的回收占有相当的地位。金和铜、铅等有色金属一道被选入精矿中，在铜、铅冶炼中，金、银得到回收。为增产黄金，全国一些有色冶炼厂先后建起贵金属综合回收车间，到 1985 年止，全国已有 20 余个，除沈阳冶炼厂外，主要还有株洲、上海、云南、重庆、武汉、富春江等冶炼厂及天津、太原电解铜厂等。其中，沈阳、上冶、株冶三大冶炼厂伴生金的产量，占全国伴生金总产量的 90% 以上，是我国黄金生产的一支重要力量。这些企业伴生金的回收系基于在铜铅冶炼过程中，金银富集在粗铜和粗铅内，电解精炼粗铜和粗铅时，金银沉积于电解阳极泥中，因此，从阳极泥中提取金银是回收伴生金银的主要途径。

铜阳极泥的处理工艺，得到了较快的发展，通过不断改革和创新，使传统的火法生产流程更加成熟和完善，半湿法联合流程和全湿法工艺新流程试验成功并先后投入生产，使

我国冶炼技术和装备水平都有较大的提高。如火法脱铜工序的改进，有价元素的综合回收，炉体的改进和吸尘系统的完善等等。还有电解槽的改造，中频炉的推广应用等都使火法冶炼工艺逐渐成熟和完善，使技术经济指标提高。由于火法冶炼工艺流程具有技术条件稳定，工艺成熟、综合利用程度高，对原料的适应性强，处理能力大，成本费用低等优点，至今仍是沈冶、株冶和上冶等冶炼厂普遍应用的方法。富春江冶炼厂、武汉冶炼厂、重庆冶炼厂先后采用全湿法流程新工艺都取得明显效果。云南冶炼厂、天津电解铜厂采用选冶联合流程获得成功并投产，也取得显著的经济效益。硫酸烧渣提金工艺的试验成功与应用，也为我国黄金生产和充分利用资源创出了新路。

先是氰化物浸出： $8\text{CN}^- + 4\text{Au} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 4\text{OH}^-$ ;

然后用活泼金属还原： $\text{Zn} + 2[\text{Au}(\text{CN})_2]^- = [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{Au}$ ;

金在矿石中的含量极低，为了提取黄金，需要将矿石破碎和磨细并采用选矿方法预先富集或从矿石中使金分离出来。黄

金选矿中使用较多的是重选和浮选，重选法在砂金生产中占有十分重要的地位，浮选法是岩金矿山广为运用的选矿方法，目前我国 80%左右的岩金矿山采用此法选金，选矿技术和装备水平有了较大的提高。

### （一）破碎与磨矿

据调查，我国选金厂多采用颚式破碎机进行粗碎，采用标准型圆锥碎矿机中碎，而细碎则采用短头型圆锥碎矿机以及对辊碎矿机。中、小型选金厂大多采用两段一闭路碎矿，大型选金厂采用三段一闭路碎矿流程。

为了提高选矿生产能力，挖掘设备潜力，对碎矿流程进行了改造，使磨矿机的利用系数提高，采取的主要措施是实行多碎少磨，降低入磨矿石粒度。

### （二）重选

重选在岩金矿山应用比较广泛，多作为辅助工艺，在磨矿回路中回收粗粒金，为浮选和氰化工艺创造有利条件，改善选矿指标，提高金的总回收率，对增加产量和降低成本发挥了积极的作用。山东省约有 10 多个选金厂采用了重选这一工

艺，平均总回收率可提高 2%~3%，企业经济效益好，据不完全统计，每年可得数百万元的利润。河南、湖南、内蒙古等省（区）亦取得好的效果，采用的主要设备有溜槽、摇床、跳汰机和短锥旋流器等。从我国多数黄金矿山来看，浮—重联合流程（浮选尾矿用重选）适于采用，今后应大力推广阶段磨矿阶段选别流程，提倡能收、早收的选矿原则。

### （三）浮选

据调查，我国 80%左右的岩金矿山采用浮选法选金，产出的精矿多送往有色冶炼厂处理。由于氰化法提金的日益发展和企业为提高经济效益，减少精矿运输损失，近年来产品结构发生了较大的变化，多采取就地处理（当然也由于选冶之间的矛盾和计价等问题，迫使矿山就地自行处理）促使浮选工艺有较大发展，在黄金生产中占有相当的重要地位。通常有优先浮选和混合浮选两种工艺。近年来在工艺流程改造和药剂添加制度方面有新的进展，浮选回收率也明显提高。据全国 40 多个选金厂，浮选工艺指标调查结果表明，硫化矿浮选回收率为 90%，少数高达 95%~97%；氧化矿回收率为 75%左右；个别的达到 80%~85%。近年来，浮选工艺流程的革新改造以及科研成果很多，效果明显。阶段磨浮流程，重—浮联合流程等，是目前我国浮选工艺发展的主要趋势。如湘西

金矿采用重—浮联合流程，进行阶段磨矿阶段选别，获得较好指标，回收率提高 6% 以上；焦家金矿、五龙金矿、文峪金矿、东闯金矿等也取得一定的效果。又如新城金矿，原流程为原矿直接浮选，由于含泥较高（矿石本身含泥高，再加采矿尾砂胶结充填强度不够，带入部分泥砂）使选矿指标连续下降。经考查试验，采用了泥砂分选工艺流程，回收率由 93.05% 提高到 95.01%，精矿品位 135g/t 提高到 140g/t，稳定了生产。金厂峪金矿由于原矿品位逐年下降，因此使浮选指标降低，经与沈阳黄金学院等单位合作试验研究采用分支浮选工艺，提高了浮选指标和精矿品位。这一科研成果（于 1988 年 1 月黄金总公司通过了技术鉴定），为浮选工艺改造得到了新的启示。当然，浮选法和其他方法一样不是万能的，不可能对所有含金矿石都有效，主要还要考虑矿石性质，在选择工艺流程时，需进行多方面的论证和试验。

近几年来，为提高分选效果，在工艺不断改进的同时，对药剂添加制度和混合用药方面也作了不少改进和研究，在加药实现自动控制方面也有新的进展。

#### （四）化选-水冶提金工艺

##### 1. 混汞法提金

混汞法提金工艺是一种古老的提金工艺，既简便，又经济，适于粗粒单体金的回收。我国不少黄金矿山还沿用这一方法。随着黄金生产的发展和科学技术进步，混汞法提金工艺也不断得到了改进和完善。由于环境保护要求日益严格，有的矿山取消了混汞作业，为重选、浮选和氰化法提金工艺所取代。

在黄金生产中，混汞法提金工艺仍有其重要的作用，在国内外均有应用实例。目前河北张家口、辽宁二道沟、吉林夹皮沟、山东沂南等不少金矿应用了此工艺。辽宁二道沟金矿原为单一浮选流程，根据矿石性质改为混汞加浮选联合流程，总回收率提高 7.81% (混汞回收率达 64.6%)，尾矿品位由 0.74g/t 降到 0.32g/t，年获效益为 158 万元。混汞法提金工艺关键在于如何采取防护措施，消除汞毒污染。

## 2. 氰化法提金工艺

氰化法提金工艺是现代从矿石或精矿中提取金的主要方法。氰化法提金工艺包括：氰化浸出、浸出矿浆的洗涤过滤、氰化液或氰化矿浆中金的提取和成品的冶炼等几个基本工序。我国黄金矿山现有氰化厂基本采用两类提金工艺流程，一类



是以浓密机进行连续逆流洗涤，用锌粉置换沉淀回收金的所谓常规氰化法提金工艺流程（CCD法和CCF法），另一类则是无须过滤洗涤，采用活性炭直接从氰化矿浆中吸附回收金的无过滤氰化炭浆工艺流程（CIP法和CIL法）。

常规氰化法提金工艺按处理物料的不同又分两种：一种是处理浮选金精矿或处理混汞、重选尾矿的氰化厂。采用这种工艺的多是大型国营矿山。如河北金厂峪；辽宁五龙、河南杨寨峪；山东招远、新城、焦家、三山岛金矿。另一种是处理泥质氧化矿石，采用全泥搅拌氰化的提金厂。如吉林海沟；黑龙江团结沟；安徽新桥金银矿等矿山。

我国早在30年代已开始使用氰化法提金工艺。台湾金瓜石金矿在1936~1938年期间，采用氰化-锌粉置换工艺提取黄金，年产黄金15万两。

进入20世纪60年代后，为了适应国民经济的发展，大力发展矿产金的生产，在一些矿山先后采用间歇机械搅拌氰化法提金工艺和连续搅拌氰化法提金工艺取代渗滤氰化法提金工艺。1967年，首先在山东招远金矿灵山和玲珑选金厂实现了连续机械搅拌氰化工艺生产黄金，氰化法提金由70%提高到93.23%，从此连续机械搅拌氰化法提金工艺在全国各大金矿迅速获得推广。1970年金厂峪金矿、1977年五龙金矿氰

化厂相继建成投产，此后国内又陆续建成投产了一批机械搅拌氰化厂，氰化法提金工艺进入了一个新的发展阶段。

黄金生产的不断发展和金矿资源的迅速开发，自 20 世纪 80 年代起泥质高的含金氧化矿石大量增加，开发对这类矿石进行全泥氰化搅拌浸出的研究，并在黑龙江团结沟金矿建设一座日处理 500t 矿石的氰化厂，1983 年投入生产。从此，全泥氰化法提金工艺日渐推广应用，先后在河南、吉林、河北、陕西、内蒙古等地采用此法建厂提金。与此同时，为解决泥质氧化矿石在浓密过滤固液分离上的困难，于 1979 年 11 月长春黄金研究所开始对团结沟金矿的矿石采用无过滤的炭浆法提金工艺，进行了历时两年的试验研究，获得了成功。在此基础上，于 1984 年 8 月在河南灵湖金矿自行设计利用国产设备建成我国第一座日处理 50t 矿石的炭浆法提金厂。使我国氰化法提金工艺向前迈进了一大步。炭浆法提金工艺成为处理泥质氧化矿石的岩金矿山就地产金的重要方法之一。此后在吉林、河南、内蒙古、陕西等地建起了炭浆法提金厂。1984 年末，冶金工业部黄金局为推动炭浆法提金工艺在我国的应用，移植消化国外先进技术和设备，与美国戴维麦基公司合作，在陕西省西潼峪金矿、河北省张家口金矿，分别建起了一座日处理矿石 250t（西潼峪）和一座 450t（张

家口)的炭浸提金厂。据调查张家口金矿达到 93.54% (1988 年炭浆回收率为 90.25%) 的回收率。

依\*科学大搞技术革新的试验研究,使我国黄金生产技术水平有较大提高。如金厂峪金矿研究采用锌粉代替锌丝置换金泥成功,使置换率达到 99.89%,金泥含金品位明显提高,锌耗量由原锌丝置换的 2.2kg/t 降到 0.6kg/t,生产成本大幅度降低。继而在招远、焦家、新城、五龙等矿山推广应用也取得明显效果。低品位氧化矿石的堆浸工艺,在丹东虎山金矿试验成功后,相继在河南、河北、辽宁、云南、湖北、内蒙古、黑龙江、吉林、陕西等省区推广应用,经济效果明显,为低品位氧化矿的开发利用开辟了道路。据不完全统计,我国目前采用堆浸法生产的黄金年产量达到万两以上(仅河南省堆浸生产的黄金累计为 1.3 万两),但与发达国家相比,我国堆浸规模较小,一般为  $1\times 10^3\sim 3\times 10^3$ t/堆,万 t/堆的较少,在技术上也存在较大的差距,1988 年陕西太白县双王金矿大型万吨级堆浸场投产,取得可喜的成果(矿石品位 1.5g/t)。

国外先进技术和设备的引进消化(如美国的高效浓密机,双螺旋搅拌浸出槽,日本的马尔斯泵,带式过滤机等),使我国黄金生产在装备水平和技术水平上又有了进一步的提高,

同时也促进了我国黄金生产设备向高效、节能、大型化、自动化方向发展。在硫脲提金、硫代硫酸盐提金，预氧化细菌浸出，加压催化浸出，树脂吸附等新工艺的科学研究方面，近年来也有新的进展。1979 年长春黄金研究所进行硫脲提金试验获得成功，并于 1984 年在广西龙水矿建成一座日处理浮选金精矿 10~20t 的硫脲提金车间（1987 年通过部级鉴定）。其他工艺虽处于试验研究阶段和正准备建厂投产，足以说明我国提金技术已发展到一个新的水平。

### 怎样从矿石中提取黄金

**单一浮选** 适用于处理粗、中粒自然黄金铁矿石。经破碎后的矿进入球磨机，磨细呈矿浆后进入浮选。在浮选中，用碳酸钠作调整剂，使黄金上浮。同时用丁黄药与胺黑药作补收剂，使金矿粉与矿渣分离，产出金精矿粉。

**混汞浮选** 适用于处理自然金嵌布粒度较粗，储存在黄铁矿和其它硫化矿石。与单一浮选不同的是在磨矿后加汞板进行金回收，回收率可达 30-45%。混汞后的矿浆，通过分级机溢流进行浮选。为使更好地生成汞金，磨矿时加添一定浓度的碳酸钠、苛性钠等，可使汞金回收率提到 70% 。

**重力选矿** 系利用黄金与其它矿物比得的差异性进行浮选。比重差异愈大，更易于分离。将含金矿沙置入圆筒筛，

通过高压水进行流矿，大于筛孔的砾砂经溜槽、皮带输送入尾矿场；小于筛孔的矿沙通过公配器输入 1-3 段圆跳汰机，经 3 段跳汰机精矿自流入摇床，进行粗、细、扫选，生产出精沙矿。此法多用于流沙矿，细碎后的矿石也可适用。

炭浆法提金工艺 这种工艺是 80 年代世界最先进的提金方法，用在处理含金褐铁矿氧化矿石的选别效果更佳。1983 年，中国黄金总公司对潼关金矿的选矿工艺决定改造，引用美国戴维 麦基公司的炭浆提金新工艺。炭浆法即在氧化浸出的同时，进行活性炭吸附，提高金的浸出率。其流程包括：两段闭路破碎，两段磨矿，挽流器溢流产品 - 200 目占 95%，而后进入浓密机，将矿浆浓度由 18-20% 浓缩为 42-45% 左右，再经缓冲槽进入浸出吸附槽，进行浸出作业，同时用椰子壳制成的活性炭吸附，得出最终产品载金炭。尾矿用高频完全筛回收碎活性炭中的金，而后用液氯处理含氰尾液。金回收以解析、电解、酸洗等方法获得。解析用高浓度氰化物、高碱度，进行高温高压将载金炭中的金解析下来，再将载析下来的溶液送电解回收。电解槽以钢棉为阴极、不锈钢为阳极，使金吸附在钢棉上，解析下来的活性炭用盐酸洗涤，附去碳酸钙以及其他杂质，最后在返 600℃ 的回转窑中再生。此项工艺经过 1986 - 1987 年的试行情况分析，1987 年的浸出率比 1986 年 5 个月平均指标低 5.73 个百分点，为 81.36%。而且各月浸出率波动较大，最低为 33%，最高达 98.4%。原

因是矿厂中硫化物及铜的含量比 1984 年 1 月和 5 月分别由国内、国外试验分析的结果都有增加的趋势，银、铝、铜增加亦较显著，影响炭浆工艺的浸出效果。故于 1987 年改造了一条浮选流程，把部分含铜较高的硫化矿用浮选法处理，既利用了原浮选系列闲置设备，又保证了炭浆法的浸出率。

## 冶 炼

经过各种选矿方法生产出金精矿粉、加入  $\text{KNO}_3$  氧化剂及银和硼砂。当炉温升到  $700^\circ\text{C}$  时，毛金熔化，炉温升至  $1000^\circ\text{C}$ ，熔液开始沸腾，渣液呈飘浮状，白炽明亮的金质下沉平静，当炉温加温至  $1250^\circ\text{C} - 1350^\circ\text{C}$  时，渣液表面亮度变暗，经数次扒去渣液，生产出纯金。总过程是通过熔化使溶液中的过剩硫等化合物氧化除去。

电解直接冶炼 此法为潼关金矿所采用，以钢棉为阴极直接熔炼得金银合质金。由于此法原设计所得合质金，金银不易分离，交售时白银不予计价，钢棉一次使用混入渣，成本太大。现改为水洗电解钢棉，得金银泥，一般品位为 22-28% 的金，15-20% 的银，在金银分离反应时银、铜、铁等渣质进入溶液，而金不溶解，呈红棕色状态存在，而后将金泥水洗、烘干和溶剂一起冶炼。

## 一、概述

以焙烧—酸浸—氰化工艺处理浮选金精矿的黄金冶炼厂，其酸浸系统的工艺管道、搅拌槽、浓密机、中间贮槽等，常常会生成大量的结晶物，随着时间的推移，这些结晶物不断长大，在管道和槽壁上沉积，造成管道堵塞、设备停止运转等一系列故障因素，严重影响生产的正常进行。每年因为清理结晶物需耗费大量的人力、物力和时间，这种情况在冬季尤为严重。

本文作者针对这一问题进行了独立研究，从分析结晶物的化学成分着手，循序研究了结晶物的形成过程，试用盐类结晶理论解释这一现象发生的全过程，据此提出了解决这一问题的技术方案，并从技术经济的角度论证了现行方法的优缺点，为今后彻底解决这一长期困扰黄金冶炼企业的难题作出了前期基础性工作。

## 二、酸浸结晶物形成机理

### 1、结晶物的化学组成

查阅相关技术资料得知，酸浸结晶物在有色金属湿法冶炼工艺过程中都不同程度地存在，一般认为主要是  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [1]，其中尚夹杂有其他成矿物质。在这种认识的指导下，首先对结晶物进行了化学定性分析：第一，取典型结晶物肉眼观察，其晶型外观与硫酸钙的晶型完全相同；第二，将样品以适当溶剂溶解后调整至碱性溶液，加少量乙二醛双缩[2-羟基苯胺]，简称 GBHA，生成红色螯合物沉淀，这是  $\text{Ca}^{2+}$  的特效鉴定反应；将试液用  $\text{HCl}$  酸化，在所得清液里加  $\text{BaCl}_2$  溶液，生成  $\text{BaSO}_4$  白色沉淀，表示  $\text{SO}_4^{2-}$  存在。定性分析还检出了镁离子，从而判明了结晶物的主要化学成分为钙、镁的硫酸盐，其他为二氧化硅、氧化铁等矿物。某厂外委定量分析结果为： $w\text{Ca}15.6\%$ ， $w\text{Mg}1.03\%$ ，换算成相应的硫酸盐分别为  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}68\%$ ， $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}10.45\%$ ， $\text{SiO}_25.3\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_36.1\%$ 。

## 2、酸浸结晶物形成机理

黄金冶炼厂生产原料为浮选金精矿，浮选金精矿一般用石灰调整为弱碱性介质进行生产，加之金矿石本身含有一定量的钙、镁氧化物，当高温焙砂用稀酸浸出时，大量的钙、镁不可避免地转入溶液中，在系统中，这些杂质离子随溶液温度的逐步降低，其过饱和度逐渐增大，如遇固体悬浮物的



成核作用，则有结晶析出的趋势。某厂焙砂中钙、镁含量为  $\text{CaO} 1.12\%$ ， $\text{MgO} 0.21\%$ ，酸浸液中  $\text{Ca}$  约  $600\text{—}800\text{mg/L}$ ，由此可以看出，由进厂原料带入的钙、镁是结晶物产生的主要原因。但是，由于原料紧缺，冶炼厂无法采取控制引入  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  的措施来防止结晶物的生成。以  $\text{CaSO}_4$  为例，在常温下，其溶度积常数为  $K_{\text{sp}} = 9.1 \times 10^{-6}$ ，则其溶解度  $L$ ，根据查表所得的溶度积常数计算出不同温度下  $\text{CaSO}_4$  的溶解度如表 1 所示。

在酸浸溶液流经的系统中，管道及贮槽的内壁受矿浆的冲击和摩擦而变的粗糙，酸浸浓密机的溢流中仍含有一定量的固体悬浮粒子，这些固体悬浮粒子在粗糙的管壁或槽壁沉积下来。含有大量  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的热溶液通过后续工艺设备迁移时，温度不断下降，其过饱和度逐渐增大，趋向形成  $\text{CaSO}_4$  结晶，此时沉积在容器表面的固体矿泥粒子与新生的  $\text{CaSO}_4$  晶胞互相碰撞，固体矿泥粒子起着晶种的作用，诱导  $\text{CaSO}_4$  晶体的生成和长大，此即所谓的异相成核作用。在结晶物形成过程中，有时由于结晶速度太快，以致表面吸附的杂质粒子来不及离开结晶物表面就被沉积上来的结晶物所覆盖，这样杂质就被包藏在结晶物内部，引起共沉淀现象，这种现象就是吸留 (occlusion) 和包夹 (inclusion)。生产实践中所观察到的结晶物颜色为红色而非无色结晶体，多半是

由于结晶形成过程中包夹和吸留的氧化铁矿泥所致。溶解了大量钙、镁的溶液体系，对溶液的温度、过饱和度、搅拌强度、pH 值以及洁净程序都非常敏感，任何微小的尘粒都可以作为晶核而引起结晶或沉淀，这种现象可通过简单的实验加以解释：现场采取酸浸浓密机溢流，用双层或多层慢速定量滤纸过滤，放置过夜。仍然可以观察到结晶物产生。盐类结晶理论指出，结晶物颗粒愈小，其强度和溶解度愈小；而当结晶经过一段时间的“陈化”作用后，小晶体逐渐转变为大晶体，其结构也发生转变，由初生成时的结构转变为另一种更稳定的结构，溶解度大大减小。有时由于溶液的快速冷却会使晶体在某一区域优先成长，生成针状和发状晶体。晶型沉积物在溶液持续的压力下，互相胶结在一起，其胶结强度随着晶体颗粒的增大和陈化时间的延长而不断增大，这就是为什么结晶物十分坚硬难以清理的原因。总之，酸浸系统结晶物沉积的过程是十分复杂的，既有“均相成核”，又有诱导作用的“异相成核”，还有包夹和吸留作用的共沉淀现象。国内某大型有色冶金企业，锌焙砂中  $\text{CaO}+\text{Mg}$  1.5-1.8%，热酸浸出液中含钙高达 0.6-0.8 克/升，其工艺管道中的结晶物日平均增长达 1 毫米，必须定期人工清理，否则将造成管道堵塞，严重影响生产。

### 三、防止及消除酸浸结晶物技术措施

## 1、机械法

在有色冶金企业中，最常见的是人工清理，如使用钝器敲打管道的外部，或者依次拆卸局部管道的办法来加以清理，当拆卸管道时，必须停产；堵塞严重的，还要更换管道；大型设备如浓密机，需等停产检修时清理结晶物，每年因清理结晶物需耗费大量的人力、物力，由此造成的直接、间接经济损失十分严重。

## 2、化学法

化学法防止  $\text{CaSO}_4$  结晶物的生成，是基于在水溶液中， $\text{Ca}^{2+}$ 和  $\text{Mg}^{2+}$ 有较明显的形成配合物的趋势，例如它们都能和多磷酸根阴离子结合生成螯合物，也能与 EDTA 形成配合物： $\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+}) + \text{EDTA} [4-] \rightarrow [\text{M}(\text{EDTA})]^{2-}$  市场上常见的除垢剂多为含有能够与钙、镁形成配合物的化学试剂，但是，这类除垢剂应用范围有限，一般只在中性或略偏两性的介质中使用，不能在强酸性介质中使用。有资料〔2-〕报道，异丙烯膦酸—丙烯酸共聚物对硫酸钙有良好的阻垢性能，此共聚物可在较宽的  $\text{Ca}^{2+}$ 浓度、 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度、温度和 pH 值范围内使用，是一种较好的水处理剂。综观这些化学试剂，虽然

都有对  $\text{CaSO}_4$  结晶的除垢、阻垢使用，但其本身价格昂贵，因而其应用受到了限制。

### 3、物理化学法

根据水溶液中  $\text{CaSO}_4$  的化学平衡式，可以采取相应的措施，使需要的时候产生  $\text{CaSO}_4(\text{固})$ ；不需要的时候产生  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ，自然的我们可以选择预先人为结晶的方法消除结晶物对后续工艺的影响，但这需要增加工序和设备，导致成本增加，这又是我们所不希望产生的结果。

### 4、现行技术措施评价

传统的人工清理(机械法)简单易行，但费时费力，效率低下，与现代化生产极不相称；化学法有其自身的局限性，第一，使用条件有限，因为这些试剂的有效成分大多是无机或有机盐类，如聚磷酸盐，EDTA 等，这些化合物可与酸或其它杂质反应，降低其使用性能，因此一般应用于中性水如锅炉等的水垢处理；第二，除垢速度慢，如某厂生产的除垢剂添加剂加在锅炉水中除垢需时 20-40 天之久；第三，试剂消耗量大，运行成本较高，如在锅炉水中一般  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  含量很低，使用这些试剂的成本相对来说还不算高，而对于冶金企

业溶液中含有大量 Ca、Mg，每天的液体流量达数千立方，加上这些试剂与杂质离子发生沉淀、配合反应的消耗，使用这些添加剂的费用是惊人的。还有，使用这些添加剂对企业后续工艺如铜萃取工艺的影响都应考虑进去。物理化学法(结晶法)是一种有前途的方法，这种方法对后续工艺无任何影响，虽然要增加工序和设备，产出的结晶物需要再处理，仍值得我们开展进一步的深入研究。

#### 四、结语

通过对黄金冶炼厂酸浸系统结晶物化学成分的分析，试用盐类结晶理论阐明了结晶物的形成机理，对现行的工艺措施进行了技术经济评估，根据盐类结晶理论所揭示的结晶机理，可以有目的地控制结晶的产生，如采取在酸浸浓密机后设备结晶槽，消除  $\text{CaSO}_4$  结晶物对后续工艺设备的有害影响，有待于今后深入研究、开发，力争从根本上解决这一长期困扰黄金冶炼企业生产的难题。

参考文献：]

〔1〕 吴明军等. 有色冶炼, 2001, (5): 25

〔2〕 赵彦生. 〔J〕. 水处理技术, 2002, 28(2): 86

〔3〕 无机化学(上、下册) 〔M〕. 1991.

〔4〕 初级化学 〔M〕. 人民教育出版社

〔5〕 分析化学 〔M〕. 高等教育出版社

作者简介:

韩英东, 中金股份中原黄金冶炼厂, 冶炼工程师;

唐应刚, 中金股份中原黄金冶炼厂, 选矿工程师。