



黄金提纯技术详解 与工艺流程大全

冶金工业出版社

目 录

第一章黄金粗炼技术.....	1
第一节炼金原料.....	1
一、氰化金泥	
二、重砂	
三、汞膏	
四、铜绵或碳纤维阴极电积金	
五、载金炭灰	
六、硫酸烧渣金泥	
七、硫脲金泥	
第二节金泥的火法工艺.....	4
一、酸溶	
二、焙烧或烘干	
三、熔炼	
四、金泥火法工艺流程	
第三节金泥的湿法处理.....	14
一、氰化金泥湿法工艺流程	
二、控电氯化处理金泥	
三、用氯化法处理氰化金泥	
四、湿法—火法联合流程	
第四节硫脲金泥的处理.....	18
一、硫脲金泥的化学组成及试验条件	
二、硫酸化焙烧—稀酸除杂—熔炼工艺	
三、硫脲金泥的液氯化处理	
第五节汞膏的处理.....	20
一、汞膏分离与洗涤	
二、汞膏压滤	
三、汞膏蒸馏	
第六节湿法处理铜绵和金泥产纯金.....	26
一、金泥湿法处理产纯金工艺	
二、铜绵阴极湿法处理产纯金工艺	
三、酸液和废液输送与处理	
四、推荐试验流程的结论	

第二章黄金精炼技术.....	30
第一节黄金精炼概述.....	30
一、精炼系统	
二、精炼原料	
三、精炼方法	
四、金银的计量和成色	
第二节金的火法精炼.....	34
一、硫磺共熔法	
二、辉锑矿共熔法	
三、食盐共熔法	
四、硝石氧化熔炼法	
五、氯化熔炼法	
第三节金的化学法精炼.....	36
一、硫酸浸煮法	
二、硝酸分银法	
三、王水分金法	
四、草酸还原精炼法	
五、自动催化还原精炼新方法	
第四节金的电解法精炼.....	41
一、金电解精炼原理	
二、金电解精炼实践	
三、电解精炼制备高纯金	
四、电解精炼金闭路循环新工艺——F 工艺	
第五节金的溶剂萃取法精炼.....	54
一、二丁基卡必醇萃取提纯金	
二、仲辛醇萃取提纯金	
三、混合醇萃取提纯金	
四、乙醚萃取精炼高纯金	
五、二异辛基硫醚萃取精炼金	
六、甲基异丁基酮萃取提纯金	
七、二仲辛基乙酰胺萃取提纯金的研究	
八、用 MINATAUR 溶剂萃取法精炼金	
九、磷类、季胺、亚砷萃取提纯金	
结束.....	82

第一章 黄金粗炼技术

第一节 炼金原料

根据矿石性质不同,各选金厂有不同的工艺流程。选矿产品供给炼金的主要原料有氰化金泥、重砂、汞膏、钢绵或碳纤维阴极电积金、焚烧后的载金炭灰、硫酸烧渣金泥、硫脲金泥、含金废料等,其组成是不同的。

一、氰化金泥

在氰化法提金中,用锌粉或锌丝从含金的贵液中置换得到的一种富含金银的近似黑色的泥状沉淀物叫氰化金泥。

由于矿石性质和含杂的不同,金泥成分变化也很大,所含贱金属主要是锌、铅、铜,大致组分为:金 10% ~ 50%,银 1% ~ 5%,锌 10% ~ 50%,铅 5% ~ 30%,铜 2% ~ 15%,二氧化硅 2% ~ 20%,硫化物 1% ~ 6%,钙 1% ~ 5%,铁 0.4% ~ 3%,有机物 1% ~ 10%,水 25% ~ 40%。金泥的成分对炼金工艺的选择起着决定的作用。金泥中锌主要来自置换过程中的过量加入的锌粉或锌丝,铅主要来自置换时加入的铅盐(如醋酸铅、硝酸铅等),铜主要来自矿石,一部分被氰化物溶解的铜又被锌置换后而留在金泥中,金泥中铁、硫、二氧化硅等主要来自矿石,这些成分含量多少取决于置换前贵液净化的程度。

二、重砂

重砂也称作毛金。它是用重选法获得的富含金的物料。重砂中金颗粒比较大,经人工淘洗后,含金可过 50% 以上,主要杂质为铁、石英和硫化物矿物。冶炼前在 850℃ 左右的温度下焙烧脱硫。

三、汞膏

汞膏也称作汞齐。它是用混汞法提金过程中得到的一种金与汞的合金。送去炼金前的汞膏已挤去多余的汞。汞膏中主要含有金与汞,有时还夹有一些矿砂。汞膏含金一般为 30% ~ 40%。汞膏经蒸馏处理即得海绵金(蒸馏渣),含金约 60% ~ 80%,有的高达 90%,并含银、汞、铜、铁等金属及二氧化硅。

四、钢绵或碳纤维阴极电积金

它是用堆浸炭吸附法、炭浆法、树脂矿浆法提金中解吸贵液电积的阴极产物,含有钢绵残留物、铜、锌等杂质,一般经电积产出的载金钢绵中,金与钢绵的重量比从 1.3:1 到 9.3:1,有的甚至高达 20:1。

五、载金炭灰

在含有溶解金的低品位废液矿浆、含有可溶性金的废渣(如土氰化渣)采用氰化物作抑制剂的含金多金属分离的浮选矿浆中,因含金品位低,所用活性炭成本较高,所以采用焦炭吸附金,然后将吸附金的焦炭焚烧,得到的炭灰称作载金炭灰。

六、硫酸烧渣金泥

它是由化工厂的含金硫酸烧渣,经再磨、焙烧、氰化后,用锌置换得到的产物。由于烧渣的金品位低(0.4~10g/t),浸出率不高,其金泥品位低。

七、硫脲金泥

硫脲金泥是用硫脲铁浸出(11TL)从金精矿中提取的。特点是金泥量大,含铁、铜、铅等杂质多,并夹杂着矿泥,金品位很低,难于直接造渣熔炼。

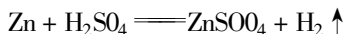
还有各种含有废旧物料,都是炼金的原料。

第二节 金泥的火法工艺

火法工艺主要包括酸溶、焙烧和熔炼三步。

一、酸溶

所谓酸溶,就是以稀硫酸(10%~15% H_2SO_4)溶液为溶剂,洗涤、溶解金泥,使金泥中可溶于稀硫酸的成分溶解而从金泥中分离出来。锌易溶于稀硫酸:



铜等可溶性物质,也被溶解,金泥中的银也有可能少量溶解。由于酸溶时产生大量氢气,所以酸溶操作须在有机械搅拌装置的槽子中进行,槽上应有烟罩,使氢气及时排出。

为了减少金泥中的锌量,酸洗前先用筛子把较粗的锌粒、锌丝筛去。为了防止反应过剧而引起喷溅,加入稀硫酸不宜过快,并应加入冷水降温。

若金泥含有砷,则会产出砷化氢,氰化氢气体,这些都是剧毒气体,所以酸溶槽必须密封,并设有烟罩。

硫酸的消耗量 ,一般为锌重量的 1.5 倍。酸溶时间一般为 3h ,澄清为 3h。

经硫酸酸溶后的金泥成分发生显著变化 ,表 8－1－1 为某厂用硫酸处理后氰化金泥成分的变化。从表 8－1－1 中可看出 ,经硫酸溶解后 ,金泥中金含量明显增加 ,锌明显降低 ,而铅含量也升高 ,这是因为铅以硫酸铅形态留在渣中。

表 8－1－1 用硫酸处理后氰化金泥成分的变化(%)

试样号	Au	Ag	Zn	Pb	Cu	S	其 他
1	$\frac{19.3}{52.0}$	$\frac{1.88}{4.58}$	$\frac{48.17}{4.23}$	$\frac{8.74}{24.23}$	$\frac{0.47}{1.49}$	$\frac{4.19}{2.63}$	余 量
2	$\frac{17.78}{25.76}$	$\frac{1.58}{2.37}$	$\frac{21.97}{6.80}$	$\frac{26.64}{40.34}$	$\frac{0.79}{1.39}$	$\frac{5.90}{6.37}$	余 量

分子为原金泥成分 ,分母为酸处理后浸出渣成分。

在某些情况下 ,用 31% ~ 32% 的盐酸溶液代替硫酸。此时 ,除锌外 ,几乎全部铅、钙也都可溶解。因此 ,盐酸浸出渣中贵金属的含量高于硫酸浸出渣中的含量。盐酸处理后渣成分变化见表 8－1－2。

表 8－1－2 用 31% ~ 32% 盐酸溶液处理后氰化金泥成分的变化(%)

试样号	Au	Ag	Zn	Cu	Pb
1	$\frac{4.07}{38.7}$	$\frac{7.09}{22.4}$	$\frac{40.0}{1.8}$	$\frac{0.6}{0.31}$	$\frac{8.45}{1.2}$
2	$\frac{5.51}{41.8}$	$\frac{5.72}{42.0}$	$\frac{55.0}{0.7}$	$\frac{2.52}{9.6}$	$\frac{7.90}{0.45}$
3	$\frac{10.45}{43.1}$	$\frac{6.70}{21.0}$	$\frac{37.5}{0.4}$	$\frac{0.37}{1.3}$	$\frac{8.6}{0.5}$

分子为原金泥成分 ,分母为盐酸处理后浸出渣成分。

处理含铜金矿所得的氰化金可含 30% Cu。金属铜不溶于硫酸和盐酸。所以 ,这种氰化金泥进行酸处理不能制出适合下一步处理的合格产品。因此 ,高铜金泥先用硫酸除锌 ,然后 ,再用硫酸进行浸出并加入一些氧化剂—硝酸铵(NH_4NO_3) 二氧化锰以及氯化铁等。除铜之外 ,也有少量贵金属溶解。用金属铁沉淀出贵金属。氧化浸出可使氰化金泥中的含铜量降低到 1% ~ 4%。

经酸溶后 ,进行液固分离 ,金泥再经水洗 ,压滤后 ,金泥成为滤饼。

二、焙烧或烘干

焙烧的目的是为了除去酸溶金泥滤饼中的水分,使金泥中的贱金属及其硫化物氧化成氧化物或硫酸盐,为下一步熔炼创造条件。

南非工厂采用电炉焙烧,每炉分层放置 6~12 个铁盘,每盘装金泥 60kg,焙烧时间为 16h,温度保持在 600~700℃,产品为粉状焙砂。因焙烧和熔炼时容易造成飞扬损失,后来有些工厂改为 840~860℃下烧结工艺。

我国氰化厂置换的金泥,一般不进行焙烧,酸溶金泥烘干后直接送去熔炼。烘干的金泥中除一部分铅呈硫酸铅存在外,其余都是金属状态存在。烘干温度 110~120℃。

三、熔炼

(一) 炼金基本原理

由金的性质可知,金的化合物非常不稳定,容易分解出金属金。金在任何温度下都不直接被氧所氧化,也不溶于酸中。因此,在干燥后的金泥中,金仍然是单体的金属而不是任何化合物。只要温度超过金的熔点 1064℃(银的熔点 960.5℃),金即熔化。但是,金在熔融的铅、锌、铜等金属中的溶解度很大。如果金泥中含有较多的上述金属,则金会和它们生成合金。所以在熔炼金泥时必须加入一些熔剂以除去金、银之外的金属和非金属杂质。

熔炼的目的是利用金相对密度(19.26)较大与渣相对密度较小的差别和金不溶于渣的性质,把金银与金泥中的杂质分开。

金泥中的大部分杂质以氧化物状态存在,这些氧化物有酸性的、碱性的和两性的。当配入一些熔剂熔炼时,这些杂质互相作用或与熔剂作用,生成炉渣而浮在金属金上面。将熔融物倾注到锥形模中,待冷却凝固后将渣层敲去,将金银合金再熔炼铸成金锭。炉渣中通常含有不少金银,需要另作处理。因此,选择良好的炉渣成分和性质特别重要。

炉渣的成分及性质,对熔炼效果有决定性的影响。易熔炉渣不但可以消耗较小的燃料,而且可以在较短的时间内熔化并获得必要的过热,创造良好的金银与渣的分离条件。反之,如果炉渣是难熔的,则不但会使用于熔化炉料的燃料消耗增加,并且使作业时间延长,渣与金银分离不好,从而使金银的回收率下降。因此,炼金的方法要根据矿石的性质和当地的具体条件来决定。应尽量提高金银的回收率,降低燃料和熔剂的消耗。

(二) 炼金炉

用于炼金的炉子主要有可控硅中频感应炼金炉、转炉、坩埚炉、箱式电炉、电弧炉以及反射炉、膛式炉等。

1. 可控硅中频感应炼金炉

可控硅中频感应炼金炉主要用于黄金矿山全泥氰化、金精矿氰化锌置换金泥和炭浆厂电解金泥的冶炼、各种含金冶炼渣的冶炼、合质金与成品金银的熔铸。其特点是 (1) 采用 KGPS 型 1500Hz 可控硅中频电源装置, 控制部分采用集成电路, 升温快, 热效率高, 耗电少, 炉内熔融物对坩埚冲刷作用小, 运行稳定可靠, 噪音小, 操作和维修简便。(2) 与转炉相比劳动条件好, 安全, 即使向坩埚内没熔完的物料上添加不太干的炉料, 也没有“放炮”的危险。(3) 采用振动成型的新型石墨坩埚, 质量稳定, 致密无砂眼、耐腐蚀、耐磨损, 比用废电极车削制成的坩埚寿命长一倍, 并减少了因漏渗、漏炉和石墨漂浮带来的麻烦。(4) 金损失少, 冶炼回收率达 99% 以上, 渣中含金低, 在 100g/t 以下, 合质金成色高, 达 90% 以上, 并能回收大部分白银。(5) 经济效益好, 生产成本比油炉炼金低 50% 左右, 对于年产氰化金泥 25t 的黄金矿山而言, 比转炉可多获经济效益 40 万元/a 左右, 而且当月金属平衡好, 资金周转快。为尽量减少金银损失, 可配备电收尘装置。

可控硅中频感应炼金炉目前有三种型号: KGPS-30/1.5, KGPS-50/1.5, KGPS-100/1.5, 前者(30kW)用于合质金、成品金银熔铸及小型炭浆厂电解金泥冶炼;后者(100kW)主要用于锌粉置换金泥冶炼;50kW 的主要用于炭浆厂电解金泥或小型锌粉置换金泥的冶炼。该炼金炉是由 KGPS 型可控硅中频电源装置及 GWLJ 型中频感应炼金炉炉体两部分组成的, 如图 8-1-1 所示。

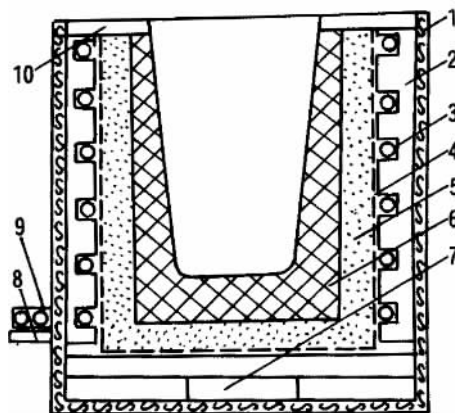


图 8-1-1 中频炉炉体结构示意图

1—炉壳 2—电木板支架 3—铜感应圈 4—玻璃丝布 5—石英砂打结 6—石墨坩埚;
7—耐火砖底垫 8—冷却水管 9—导电铜板 10—石棉板

用可控硅中频感应炼金炉冶炼氰化金泥的常用工艺流程图如图 8-1-2 所示。将含水 50% 以上的湿金泥烘干(不烘干也可冶炼,但时间长,坩埚寿命短)和配好的熔剂装入中频炉的石墨坩埚内,通电升温约 100min,金泥熔毕,继续升温,使熔渣流动性进一步提高,然后停电静置,使金银较完全地富集在铅、铜等合金里,与熔渣很好分离。将此中间合

金经水淬,用常规硝酸分银法提纯金(同时回收银),烘干金粉熔铸即得合格的合质金。

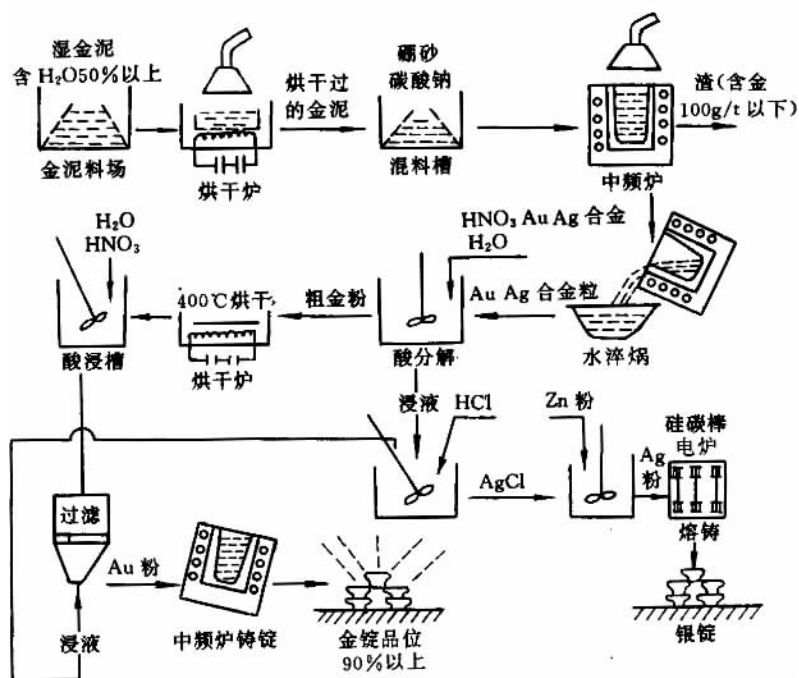


图 8-1-2 用中频炼金炉冶炼金泥工艺流程

2. 转炉

在使用可控硅中频感应炼金炉以前,转炉是大中型金矿就地产金的主要熔炼设备。与坩埚炉相比,其金泥处理量大,金回收率高(达 98% 左右),成品质量好,成本低。国内炼金用转炉直径多为 0.9~1.5m,长度在 1.8m 以内,容量(干金泥)180~350kg 左右,有的达 500kg。其外壳是用厚度为 10mm 左右的钢板制成,端盖中心有装设烧嘴的燃烧孔,通过齿轮传动可以使炉体旋转一定角度,以便加料和倾倒熔融物。炉衬材质为镁砖、高铝砖或耐火料(捣固)硅线石。

转炉冶炼操作工序主要分升温、投料、熔炼、排渣、铸锭和停炉。

(1) 升温 首先用木柴烘炉 4~8h,当炉温升至 800℃ 时,又需 8~10h,可以点燃柴油或煤气,再经 4~6h,炉温达 1200~1300℃。

(2) 投料 把炉口转向侧边,投料时要停火,小心地将拌好的炉料放入炉中,最好采用一次投料,这样炉温稳定,又可避免物料外喷伤人。

(3) 熔炼 经常摇动炉体,让物料尽量直接受火焰加温,必要时用铁工具搅拌熔体和物料,加速炉料熔化。用仪器测定炉温。

(4) 排渣 当炉料全部熔化后熔体不再翻腾了,静止半小时后开始分两次排渣,第一次排出 80% 的渣,第二次排出 15% 的渣。

(5) 铸锭 炉渣基本排完就可把合金熔体注入铸模中,铸锭剩余的炉渣可预热铸模,亦可覆盖在熔体上面,冷却后铸锭表面较好。

(6) 停炉 熔炼全部结束后,要立即停止加温。用耐火粘土与黄泥将燃烧孔和炉口封住,逐渐降温以便延长炉衬的寿命。

3. 坩埚炉

坩埚炉结构简单,砌筑方便,操作容易,投资少,见效快。尽管工作条件差,劳动强度大,坩埚寿命短,金回收率低,已被大中型矿山淘汰,却仍然在一些小型矿山大量使用。

焦炭与燃柴油坩埚炉结构如图 8-1-3 所示。炉体用耐火粘土和粘土砖砌成,外围红砖。炉盖中央有排烟孔,炉墙下部有吹风口。

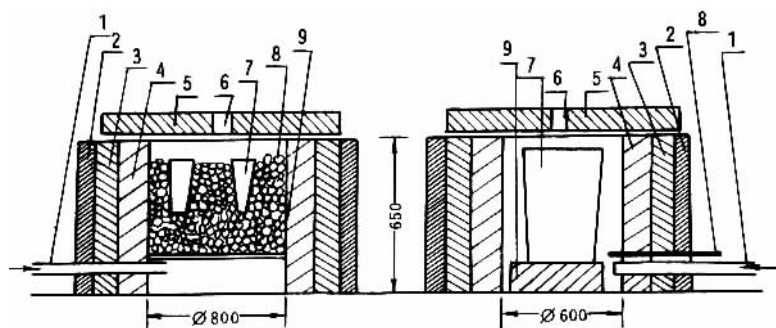


图 8-1-3 焦炭与燃柴油坩埚炉

1—吹风口 2—红砖 3—保温砖 4—耐火砖 5—炉盖 6—排烟口 7—坩埚 8—焦炭 9—炉底

有些坩埚炉用耐火砖砌成锥形,炉底用 2~3 层耐火砖错缝铺砌,用耐火泥灌缝,砌体与钢板焊成的炉壳间填以石棉灰或硅藻土之类的隔热材料。炉顶用耐火砖压顶缩口,以保证火焰充满整个炉膛。以重油或柴油为燃料的燃烧器安在炉子下部中央或切口部位。根据需要确定所用坩埚材质(石墨或耐火粘土质)和数量。

坩埚炉冶炼操作分为 4 个阶段:

(1) 升温 用焦炭或柴油加热,使炉温达到熔炼程度。

(2) 入炉 坩埚在入炉前应预热,以免坩埚炸裂,然后把炉料装入坩埚内一起入炉。

(3) 熔化 炉温高达 1250℃ 的条件下,保持冶炼造渣 0.5~2h。

(4) 铸锭 熔化充分后再提高炉温,至 1300℃ 时立即用夹钳将坩埚从炉内取出,迅速准确地把熔体倒入铸模内。浇铸前应将铸模预热和涂上一层炭黑,以保证金锭能顺利地倒出。

4. 箱式电阻炉

高温箱式电阻炉熔炼金泥工作环境好,炉温易控制,操作时间短,适于小型金矿使用。其常用型号为 RJX37-13(也有用 RGX14-13 型的),加热功率 37kW,最高加热温度 1350℃,每炉装 3 号坩埚 6 个,每个坩埚装料 2kg,熔炼操作时间 2h。

5. 电弧炉

电弧炉在国外使用于大型黄金矿山的金泥冶炼,成本比使用小转炉低 40% 左右。南非金矿用装有 3 个石墨电极的埋弧电炉,冶炼经过焙烧的氰化金泥。电极升降通过电气或液压装置控制,熔炼温度为 $1200 \sim 1400^{\circ}\text{C}$,熔炼周期为 3h(其中 1h 加料,1.5h 熔化,0.5h 排渣浇铸)。炉容 750kg,先加金泥和熔剂 90 ~ 100kg,再分步加入至 750kg。

(三) 熔剂与配料

1. 熔剂

炼金熔剂主要有苏打、石英砂、硼砂、硝石、氯化钠、氧化铅等。

(1) 苏打(Na_2CO_3) 是一种碱性(又称盐基性)熔剂。其特点是能够改善炉渣的流动性。易与酸性物质二氧化硅生成硅酸钠,还易与硫化物生成硫化钠或硫酸盐,可作为脱硫剂。

(2) 石英砂 是一种最强的酸性熔融剂,也是炉渣中的主要成分。它与金属氧化物化合生成硅酸盐,几乎是任何造渣的基础。当金泥中二氧化硅不够时,需加入硅石(石英砂)作熔剂,以保护坩埚或炉衬免受盐基性熔剂的侵蚀。但是要避免过量,因为用量过多,炉渣粘度增高,能使金损失于炉渣中,同时也使燃料耗量增加,但是它可使炉渣的相对密度降低。一般可用碎玻璃代替二氧化硅。渣粘度还会随温度而变化,温度越高渣粘度就越低。

(3) 硼砂 它是一种流动性极强的酸性熔融剂,极易熔化。因为在熔化时有体积膨胀的特性,若用量过多,可使炉料溢出坩埚外。在开始熔融时,往往产生大量气体,容易使部分含金物料被这些气体带走造成损失。

硼砂的另外作用,在于帮助炉料造渣和主要降低各种炉渣的熔点,是金属氧化物的良好熔剂。当金泥含硅量多时,硼砂用量不宜过多。否则形成坚硬的玻璃质炉渣,不易与金银分开。

(4) 硝石 它是强氧化剂,因它在高温下分解时放出初生态氧,其氧化力极强,使金属的硫化物和银的氯化物以及砷和锑的化合物氧化。也有采用二氧化锰作为氧化剂的。

(5) 氯化钠(食盐) 也是一种覆盖剂,因为食盐不能渗入炉渣而悬浮在渣的上面,所以用于隔绝空气及洗涤坩埚周边,防止金泥附着。

(6) 氧化铅 是极易熔融的盐基性熔剂,也有氧化和除硫的作用。它被还原成金属铅后,可作为金银的捕收剂。氧化铅对于硅石的亲和力极大。由于氧化铅价格较贵,且炉料中二氧化硅不足时,坩埚或炉衬易被腐蚀,所以一般不用氧化铅,只是在化验分析作业的火法试金中常用。

2. 配料

熔炼金 造渣是关键。渣型的选择极为重要 ,一般采用酸性炉渣。熔剂配料 ,主要依据金泥的性质和主要成分来确定。熔炼氰化金泥(含锌的沉淀物)的一般配料情况如表 8-1-3。

表 8-1-3 100 份金泥所需配料的数量

物料的组成	含矿砂少的纯洁金沉淀物	含矿砂少、含锌多的金沉淀物	含矿砂多的金沉淀物
金的沉淀物	100	100	100
苏 打 / %	4	15	35
硼 砂 / %	50	50	35
石英砂 / %	3	15	—
萤 石 / %	—	—	2

3. 炼金对配料要求

金泥或重砂和含金富集物料中都含有许多杂质。配料的目的是把那些贱金属和非金属杂质与熔剂在 1250 ~ 1300℃ 下进行反应 ,造成良好炉渣 ,以便有效地回收金银。其次是相对密度大的金、银在熔融体中下沉 ,在铸模中与炉渣分层。造渣是熔炼的关键 ,它对冶炼的技术经济指标起着决定性作用。因此 ,在炼金过程中对配料有如下要求 :

(1)在熔点不低于金银和造渣反应所必须的温度条件下 ,温度愈低愈好 ,一般应在 1050 ~ 1150℃。

如果熔点过高 ,则熔化困难 ,高熔点渣需要高的炉温 ,燃料消耗势必增多 ,从而给熔炼过程造成困难。

(2)炉渣应该具有较小的粘度。渣粘度高 ,渣与金银合金的分离就十分困难 ,导致金银回收率下降 ,并会影响炉子的生产能力 ,甚至熔体在炉缸或坩埚内放不出来 ,发生重大事故。所以 ,要尽量降低渣的粘度。

(3)要尽可能降低炉渣的相对密度 ,有利于在熔融体中的金和银下沉而炉渣上浮 ,使合质金与炉渣分离。

(4)炉渣量愈少愈好 ,选择的熔剂愈便宜愈好 ,也就是造成一种在熔炼上经济效果最好的渣。由于渣量少 ,所需加入的熔剂少 ,同时熔化渣的燃料消耗也会减少。为了降低炉渣中的金银溶解数量 ,提高金银的回收率 ,应注意减少渣量。

(5)熔炼配料要适应造渣成分的需要 ,应尽可能使金银以外的金属都有备无患造渣而不进入金银合金里。总之 ,在选择炉渣时 ,必须把上述各种条件综合起来全面考虑 ,以保证最高的金银回收率。

某些氧化物的自身熔点是较高的 ,如 :二氧化硅 1710℃ ,氧化钙 2570℃ ,氧化铝 2050℃ ,氧化锌约 1900℃ ,在通常熔炼温度(1300℃)下 ,它们都不能单独熔化。但是当这

些氧化物成为化合物的时候 ,其硅酸盐和铝酸盐等的熔点便会降低。往配料中添加熔剂的目的 ,就是为了使这些氧化物在高温下进行化学反应 ,生成盐类而调整炉渣成分降低熔点。

四、金泥火法工艺流程

金泥火法及金泥经过预处理的冶炼工艺流程 如图 8 - 1 - 4 所示。

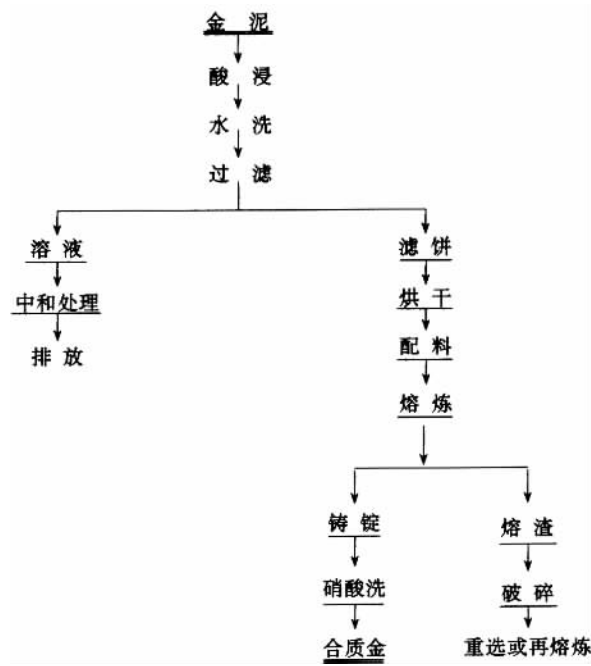


图 8 - 1 - 4 金泥冶炼工艺流程

(一) 金泥的处理

例如霍姆斯特克矿业公司莱德厂 ,金泥占该公司生产精炼原料的 56%。它是从东部矿砂处理厂压滤机上刮下来装在密封容器中运到精炼厂的。此沉淀物约含金 274g/kg。到精炼厂后 ,将金泥称重 ,取样和干燥。在 3m×6m 蒸汽盘上干燥到约含 10%水分。干燥后 ,加入熔剂 ,并在 408kg 压力下压成 4.5kg 重的压块 ,再去熔炼。熔剂加量为 274g/kg 金泥 ,其组成为 :

熔剂名称	苏打粉	硝酸钠	硼砂	石英
占干金泥重量的百分数/%	12	45	43	40 各种

品位金泥的熔剂按比例配好 ,同时就可添加。

金泥处理在天然气加热的 $\varphi 6\text{cm}$ MONARCH ROCKWELL 单室炉中进行。炉子总容量为 500kg。有一台备用的同能力的 LINDBERG 型 62 - ss 炉。两台炉衬均为 $M_{ono}T-9$ 型的

KAISER 铸制耐火材料。熔炼温度为 1100 ~ 1200℃。每炉熔炼时间为 1.5 ~ 2h。金泥熔炼过程的反应主要是锌的氧化和通过造渣带走氧化渣的过程。当炉料完全熔化时 ,炉渣就成液体。将它倒入渣包车中 ,使其冷却 ,然后收集道尔合金锭。这粗金锭平均含 80.0% 金和 17.0% 银。然后将它称重、取样、贮存 ,为精炼准备好原料。炉渣平均含金 622g/t ,送单独氰化系统回收金。

(二)电积金钢绵阴极的处理

霍姆斯特克公司莱德厂 ,从炭浆工艺系统来的电积阴极由沉积在 3.2kg 中等级别钢绵上的金和银所组成。此阴极重约 45kg ,约含 75% 金和 15% 银 ,其余是铜。回收金银的熔剂有：

熔剂名称	硝酸钠	硼砂	石英
占阴极重量百分数/%	30	40	30

炉料由各占一半的阴极和混合熔剂所组成。把炉料放在装有 125 号炭的炭化硅坩埚中 ,此坩埚则放在煤气加热的可倾式 MONARCH 炉中。为保证炉料尽可能完全熔化 ,坩埚中放少量钢绵 ,然后加一满勺熔剂。重复操作 ,直到所有钢绵阴极和熔剂都放到坩埚中为止。炉温上升到 1100℃ ,使炉料在 1.5h 内熔化。把熔体倒入锥形铸铁模中 ,使之冷却 1.5h。把由炉渣和金银合金组成的锥形块从锥形模中倒出。将贵金属锭与炉渣分离 ,送取样处钻孔取样分析。然后称重粗金锭。产出金银锭成色为金 815、银 170。此锭占精炼厂原料的 15%。将其贮存 ,供下一步用噤勒分金法精炼。

(三)重矿(精矿处理)处理

重选回收的精矿再用重选摇床精选。最终精矿平均含金 50% ,把它送到粗炼厂。加硼砂、硝酸钠和石灰熔炼。倒出炉渣 ,产出成色 780 粗金银锭。称重后 ,贮存供下一步精炼。

(四)载金炭灰

像弗马尼厂那样载金炭不用酸洗 ,而是用水漂洗以除去夹带的矿浆 ,排出载金炭 ,在普通的干燥箱中干燥 ,温度为 110 ~ 120℃ ,按 30kg/盘送入燃烧炉 ,在空气存在下 ,650℃ 煅烧 3d ,炭变成灰 ,其重量为原载金炭的 8% ,灰含金量达 60 ,000g/t。加助熔剂按如下配比：

炉料品种	灰	Na ₂ CO ₃	石英	硼砂
炉料重量/kg	5	1.5	1.0	6
占炉料百分数/%	37	11	8	44

第三节 金泥的湿法处理

一、氰化金泥湿法工艺流程

```

graph TD
    A[金泥] --> B[除Cu、Zn]
    B --> C[液]
    B --> D[渣]
    C --> E[回收Cu、Zn]
    D --> F[浸银]
    G[HNO3] --> F
    F --> H[液]
    F --> I[渣]
    H --> J[Cl- -> 沉银]
    J --> K[液弃]
    J --> L[AgCl]
    L --> M[还原]
    M --> N[铸锭]
    N --> O[银锭]
    I --> P[氯化]
    P --> Q[液]
    P --> R[渣]
    R --> S["(返氧化)"]
    Q --> T[还原]
    T --> U[液]
    T --> V[金粉]
    U --> W[置换]
    W --> X[液弃]
    W --> Y[金泥]
    Y --> Z["(返氯化)"]
    V --> AA[铸锭]
    AA --> AB[金锭]

```

(一)主要技术条件

(2) 氨浸浸银氨水浓度为 10% ,温度为常温 ;固液比 :以终点含银 20~30g/L 为准。

(3) 银还原主要技术条件温度为 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 加入量为银量的三分之一。

(4) 金氯化主要技术条件温度为 $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$,氯化时间为 $3 \sim 4\text{h}$,始液酸度 H_2SO_4 为 50g/L ,始液 NaCl 含量为 40g/L 。

(5) 金还原主要技术条件温度为常温。

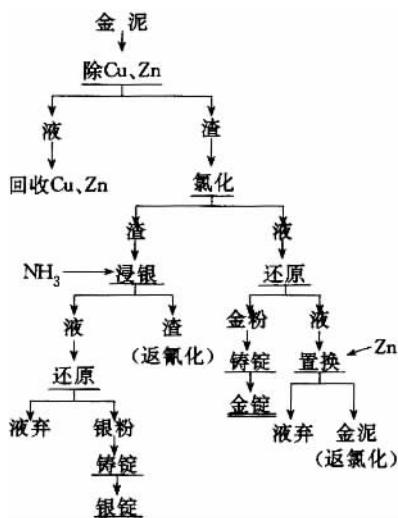


图 8-1-6 氰化金泥湿法流程之二

(二) 湿法工艺的优缺点

该工艺生产规模可大可小,生产周期短,无铅害,金银直收率和总收率较接近,一般情况下金银回收率可以达到 99%,这是工艺的优点。其最大缺点是工艺连续性强,生产管理要求高,过滤洗涤较麻烦,需要有配套设备。

二、控电氯化处理金泥

1950 年卡尔古利 (Kalguli) 矿业公司用液氯化法处理金泥,然后用亚硫酸钠还原,生产出含金 99.8% 的产品。后来南非也进行了试验,用 SO_2 还原,得到含金 99.99% 的金。

1984 年我国用控制电位氯化法处理金泥试验成功,其流程如图 8-1-7 所示,试验采用我国二矿金泥。金泥不经酸溶解,直接在 4mol/L HCl 介质中,通入氯气控制溶液电位为 0.46V,在 90℃ 及固液比 = 1:10 的条件下浸出 7h, Cu、Pb、Zn 浸出率均在 99% 以上。

含 Cu、Pb、Zn 的氯化液,冷却至室温,结晶析出 PbCl_2 近 90%,母液用铁置换出铜粉,水解法析出 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 后弃去。金、银的损失率分别为 0.1% 和 0.3%,控电氯化渣率为 30% ~ 32%,氯化渣成分 (%) 为: Au 31.79、Ag 35.33、Cu 0.087、Zn 0.023、Pb 0.092、Fe 0.855。

控电氯化渣在 80℃ 1 ~ 3mol/L HCl 中,通氯气 6 ~ 8h。金呈 AuCl_4^- 溶入溶液:



金氯化率为 99.7%。银呈氯化银留于渣中,银回收率为 99.5%。液氯化渣率为 50% 左右,其成分 (%) 为: Au 0.171、Ag 62.45、Cu 0.003、Zn 0.073、Pb 0.023、Fe 0.015。

含金氯化液在 70 ~ 80℃、pH = 1.5 ~ 2 的条件下,加固体草酸还原金,得到的海绵金含

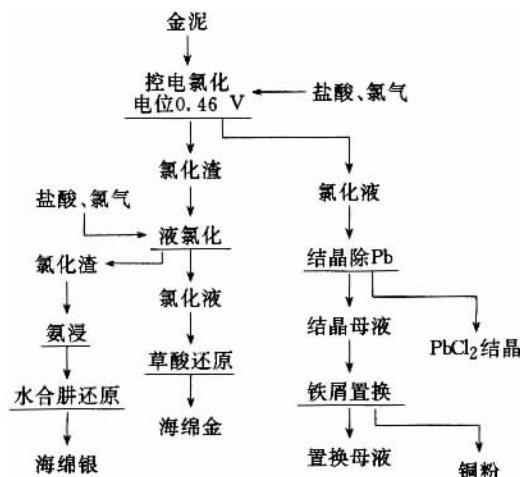
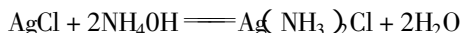


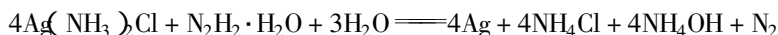
图 8-1-7 控电氯化处理金泥流程

金 99% 左右,还原率为 99% 以上。草酸还原后母液再加锌粉置换,金回收率可提高到 99.9% 以上。

含氯化银的氯化渣,在 30℃ 下用含 NH_4OH 125g/L 的溶液浸出 3~4h,银浸出率为 99.6%。



得到含银 35~40g/L 的氨溶液,在 50~60℃ 下加水合肼还原:



得到含银 99% 左右的海绵银,还原率达 99.9%。

三、用氯化法处理氰化金泥

氰化金泥用 30%~32% HCl 溶液处理两次,这时 Zn 、 Pb 、 Fe 、 CaO 及其他酸溶性杂质都可溶解。经过洗涤和干燥后,渣加入熔剂熔炼金银合金。从盐酸溶液和洗涤水中再次回收贵金属,然后利用锌粉置换出铅和铜。

用水解净化法除铁后,从溶液中沉淀出碳酸锌,进而煅烧成氧化物。这种流程可以保证较高的贵金属回收率 ($\text{Au}99.9\%$ 和 $\text{Ag}99.4\%$),并可副产回收锌、铅和铜,作为相应成品送至有色金属冶炼厂。这种金泥处理流程的主要缺点是不能制取纯金。澳大利亚和南非所制定的金泥处理流程如图 8-1-8 所示。用硫酸处理氰化金泥,使酸溶性的杂质溶解。所得浆液(不过滤)用氯气进行氯化。结果,全部金(99.8%)可以溶解:



银呈 AgCl 形式留在不溶渣中。氯化后浆液进行过滤,利用 SO_2 气体从滤液中沉淀金属金:

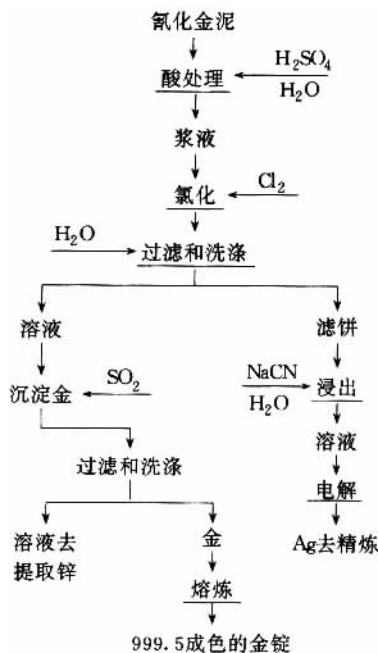
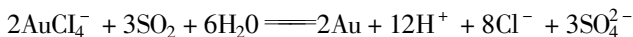


图 8-1-8 用氯化法处理氰化金泥



所得金再熔铸成金锭。用 5% NaCN 溶液从氯化处理后的残渣中浸出银和少量剩余金。所得溶液进行电解,沉积出金属银。金作为杂质同时沉淀。阴极银送去进行精炼。按此流程,不能回收的金损失率不超过 0.04%。这一流程的优点是可以制取 999.5 成色的纯金属金,在很多情况下,不需要补充精炼。

四、湿法—火法联合流程

山东某黄金冶炼厂是一座生产规模为 50t/d 的浮选金精矿氰化厂,其工艺流程为原矿脱药—氰化浸出—锌粉置换—金泥冶炼。金泥冶炼原采用火法造渣硝酸溶浸提金工艺流程。冶炼厂投产后,因浮选厂矿石性质发生变化,矿石含铜增加,致使金精矿含铜达 2.20%,因而金泥成分发生较大变化,含铜高达 49.21%,而金品位只有 3.5%。经过一系列的探索,找到一种适合于处理该厂金泥的流程,即湿法—火法联合处理流程,使金的回收率由原来的 96.78% 提高到 99.80%。其工艺为(1)硫酸除锌(2)硝酸除铜(3)火法造渣;(4)硝酸分金(5)熔炼、铸锭(6)氯化钠沉淀高温熔融回收银(7)铁屑置换回收铜。该厂还对火法、湿法、湿法—火法三种工艺进行比较,并在实际生产中证实湿法—火法联合流程的优越性。

第四节 硫脲金泥的处理

用硫脲浸出金—铁板置换的金泥 ,其含金品位较低 ,含有大量的铜、铁、硫等杂质 ,因此 ,必须经过除杂处理方可熔炼成合质金。

一、硫脲金泥的化学组成及试验条件

硫脲金泥的化学组成见表 8 - 1 - 4。其冶炼流程如图 8 - 1 - 9 所示。试验条件：

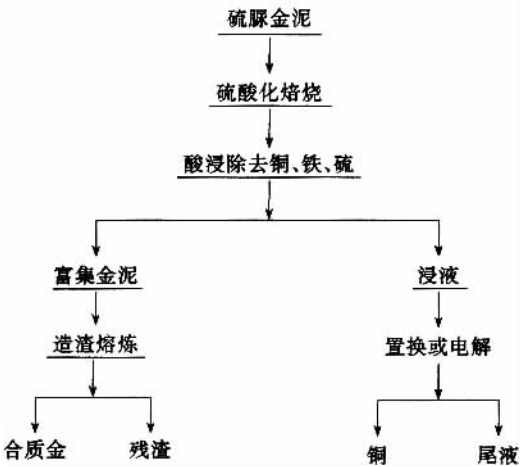


图 8 - 1 - 9 硫脲金泥冶炼工艺流程图

表 8 - 1 - 4 硫脲金泥的化学组成

成分	Au	Ag	Cu	Fe	S	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O - 3
含量/%	4.0	1.61	14.14	15.66	21.06	0.71	2.02	18.84	2.95

- (1)硫酸化焙烧 温度 380 ~ 400℃ ,时间 90min。
- (2)浸出除铜、铁、硫 :浸液硫酸浓度 1.56% ,固液比 1:8 ,浸出温度 90 ~ 95℃ ,时间 8h。
- (3)熔炼合质金与熔剂配料比 :碳酸钠 1 ,二氧化硅 0.2 ,硼砂 0.1 ,硝石 0.1 ,熔炼温度 1250℃。

二、硫酸化焙烧—稀酸除杂—熔炼工艺

- (1)铜浸出率 99% 以上 ,铁浸出率 50% ,金银几乎无损失 ,金泥含金品位富集到 10% 左右。
- (2)造渣熔炼金回收率为 99.75% ,银的回收率为 93.65% ,获得合质金含金 74.55% ,含银 24.18% ,渣中残存金品 0.013%。

(3)综合回收铜为 99.81% ,铜粉含铜为 81.55%。

通过试验可证明 ,如果采用直接熔炼 ,会由于金泥中大量的铜、铁、硫杂质 ,造成熔时产生冰铜 ,而金、银将富集于冰铜之中 ,再从冰铜中提金是不合算的。至于除铜、铁、硫的方法可采用先焙烧后用稀硫酸浸出除铁、铜、硫 ,也可采用不经焙烧而用硫酸高铁和硫酸把硫化铜溶出 ,除去 95.92% 的铜 ,再用硫脲浸出金—电解沉积金全湿法流程 ,其硫脲浸出率为 98.5% ,电解回收金为 99% 以上 ,熔炼得合质金 ,含金品位为 80% 以上 ,银为 13% 以上 ,还可以用混酸除铜铁 ,再用稀王水溶金 ,然后用亚硫酸钠、亚硫酸、氯化亚铁、二氧化硫还原沉淀金。

采用硫酸化焙烧、稀酸除杂不仅工艺可行 ,而且也是比较经济的。

三、硫脲金泥的液氯化处理

峪耳崖金矿采用硫脲法提金 ,金泥曾用坩埚熔炼法熔炼 ,铸锭。经生产实践证明 ,坩埚熔炼法冶炼金泥存在劳动强度大 ,工艺条件不佳 ,合质金品位低 ,金熔融分布不匀 ,冶炼回收率较低 ,冶炼成本高等缺点。通过试验改用液氯化法从硫脲金泥中提取黄金并用于生产。

(一)液氯化法提金试验

1. 金泥成分分析

硫脲金泥是含金硫精矿经过硫脲浸出、铁板置换所得的黑色沉淀物 ,它是一种成分复杂的混合物 ,其化学成分见表 8-1-5。

表 8-1-5 硫脲金泥化学分析结果(%)

元素	Au(g·t ⁻¹)	Ag(g·t ⁻¹)	Cu	Fe	S	SiO ₂	CaO	Mg	Al ₂ O ₃
品 位	9550	4400	6.5	15.66	20.36	19.42	0.33	0.35	2.95

2. 氯化浸出条件

经过条件试验后 ,找到固液比 1:2、起始酸度为 0.6molHCl、温度为 60~80℃、时间为 4h ,搅拌下通入氯气 ,其氯化率达 99.7%。如果硫脲金泥经过焙烧后再通氯气浸出 ,时间可以缩短至 2h。而氯气耗量与金泥重量等同。

由于硫脲金泥较细(—325 目 ,占 90%) ,加上在氯化后有些两性元素水解 ,形成胶体 ,给过滤造成困难 ,因此在氯化泥浆过滤之前加入聚丙烯酰胺絮凝 ,加快了过滤速度。过滤滤液为贵液 ,从氯化贵液中提出 ,采用在还原之前先搅拌驱氯 2h ,再加入还原剂亚硫酸钠 ,其加入量为贵液中含金量的两倍。获得的还原沉淀物及还原后贫液用活性炭捕收的金 ,总回收率为 99.7%。

(二)液氯化法与坩埚熔炼法的比较

液氯化法与坩埚熔炼法对比分别见表 8-1-6、表 8-1-7 和表 8-1-8。

表 8-1-6 液氯化法提金工业生产指标

金泥含量 (g·t ⁻¹)	尾渣含金 (g·t ⁻¹)	氯化率/%	贫液含金 (g·m ⁻³)	还原与活性炭 捕收率/%	总直收率/%
12460	65	99.48	0.2	99.99	99.40

表 8-1-7 液氯化法与坩埚熔炼法技术指标对照

提金方法	渣内含金(g·t ⁻¹)	合质金品位/%	直收率/%
坩埚法	> 1000	20 ~ 30	94 ~ 96
液氯化法	< 100	97 ~ 99	99 以上

表 8-1-8 处理 100kg 金泥两种方法材料消耗比较

提金方法	材料消耗				合 计
坩埚法	石墨坩埚	硼 砂	碱 面	柴 油	480 元
	330 元	60 元	25 元	65 元	
液氯化法	氯气	亚硫酸钠	盐 酸	滤 纸	40.4 元
	35 元	0.4 元	3.00	2.00	

通过工业实践证明 ,液氯化法具有设备简单 ,容易实现 ,劳动强度低 ,成本低 ,直收率高等优点。

第五节 汞膏的处理

汞膏在炼金前必须进行处理 ,不能直接冶炼。因为其中含汞高达 30% ,必须首先回收其中的汞。汞膏处理一般包括汞膏洗涤、压滤和蒸馏三个主要作业。

一、汞膏分离与洗涤

从混汞板、混汞溜槽、捣矿机和混汞筒获得的汞膏 ,尤其是从捕汞器和混汞筒得到的

汞膏混杂有大量的重砂矿物、脉石及其他杂质,须经分离和洗涤后才能送去压滤。

从混汞板刮取的汞膏比较纯净,只须进行洗涤就可送去压滤。汞膏洗涤作业在长方形操作台上进行,操作台上敷设薄铜板,台面周围钉有 20 ~ 30mm 高的木条,以防止操作时流散的汞洒至地面上,台面上钻有孔,操作时流散的汞可经此孔沿导管流至汞承受器中。从汞板上刮取的汞膏放在瓷盘内加水反复冲洗,操作人员戴上橡皮手套用手不断搓揉汞膏,以最大限度地将汞膏内的杂质洗净。混入汞膏中的铁屑可用磁铁将其吸出。为了使汞膏柔软易洗,可加汞进行稀释。用热水洗涤汞膏也可使汞膏柔软易洗,但会加速汞的蒸发,危害工人健康。在安全措施不具备条件时,不宜采用热水洗涤汞膏。杂质含量高的汞膏呈暗灰色,洗涤作业应将汞膏洗至明亮光洁时为止,然后用致密的布将汞膏包好送去压滤。

从混汞筒和捕汞器中获得的汞膏含有大量的重砂矿物和脉石等杂质,通常先用短溜槽或淘金盘使汞膏和其他重矿物分离。国外较常采用混汞板、小型旋流器等各种机械淘洗混汞筒内产出的汞膏。图 8-1-10 为南非许多金矿山使用的尖底淘金盘结构图,其圆盘直径为 900 ~ 1200mm,盘底下凹,周边高 100mm,圆盘后部与曲柄拉杆相连,圆盘前端支承在可滚动的导辊上,经伞齿轮传动,借曲柄机构使圆盘做水平圆周运动,将混汞筒产出的汞膏置于圆盘中,由于圆盘的旋转运动和水流的冲洗作用,汞膏中央带的脉石被送至盘的前端经溜槽排出,密度大的汞膏聚集于圆盘中心,经排出口排出。每台直径为 1200mm 的尖底淘金盘每日可处理 2 ~ 4t 混汞筒产物。

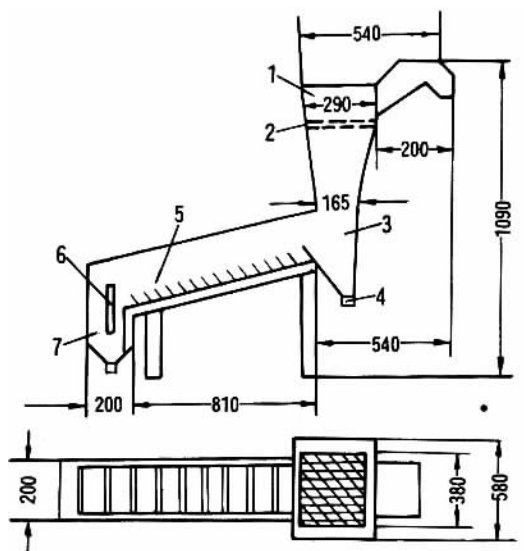


图 8-1-10 尖底淘金盘

- 1—尖底圆盘 2—拉杆 3—曲柄机构 4—导辊;
5—伞形齿轮 6—溜槽 7—汞膏放出口

我国研制的重砂分离盘的结构与尖底淘金盘相似,圆盘直径为 700mm,周边高 120mm,作业时间为 1.5~2.0h,一次可处理 60~120kg 混汞筒产物。

国外还有一种汞膏分离器,其结构如图 8-1-11 所示。将被分离的物料送入料斗,经筛网除去粒度较粗的脉石,通过筛网的细粒物料落入前端捕集箱,在此箱内用水流强烈冲洗物料,使细粒脉石颗粒经阶段格条进入末端捕集箱中,汞膏则留在前端捕集箱和格条中,用机械设备初步清理出来的汞膏送去进行洗涤,其洗涤方法与洗涤混汞板汞膏的方法相同。

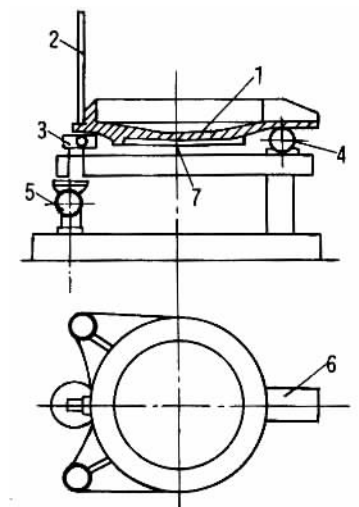


图 8-1-11 汞膏与重砂分离器

1—受料斗 2—筛网 3—前端捕集箱 4—螺帽 5—格条 6—闸门 7—末端捕集箱

二、汞膏压滤

汞膏压滤作业是为了除去洗净后的汞膏中的多余汞,以获得浓缩的固体汞膏(硬汞膏),常将此作业称为压汞。压汞作业所用的压滤机视生产规模而定。生产规模小时,常手工操作的螺杆压滤机或杠杆压滤机。生产规模大时,可用气压或液压压滤机。压滤机结构简单,各金矿山均可自制。

金矿山常用的螺杆压滤机的结构如图 8-1-12 所示。底盘上钻有孔并可拆卸。操作时将包好的汞膏置于底盘上,并与圆筒牢固固定,旋动手轮使螺杆推动活塞下移挤压汞膏,汞膏中的多余汞被挤出,经底盘上的圆孔流出并收集于压滤机下部的容器中。拆卸底盘即可取出硬汞膏。

硬汞膏的金含量取决于混汞金粒的大小,通常金含量为 30%~40%。若混汞金粒较粗,硬汞膏的金含量可达 45%~50%。若混汞金粒较细,硬汞膏的金含量可降至 20%~25%。此外,硬汞膏的金含量还与压滤机的压力及滤布的致密程度有关。

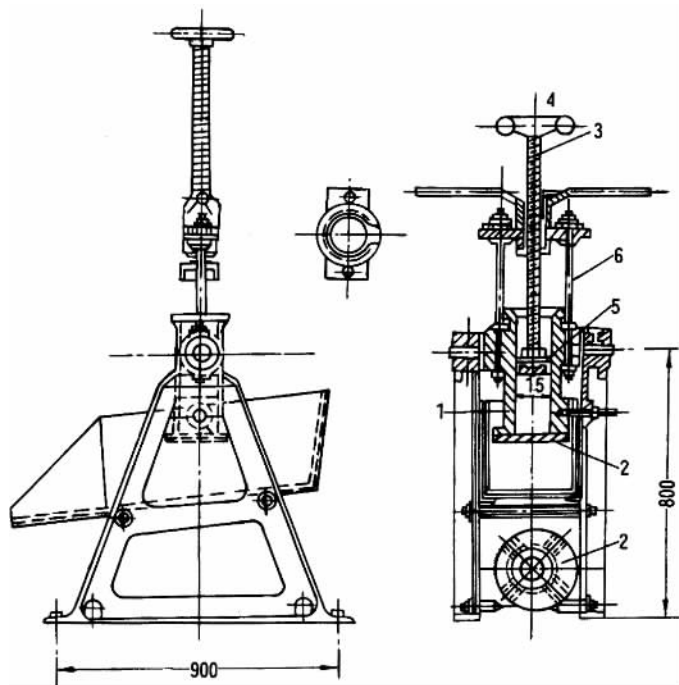


图 8-1-12 螺杆式汞膏压滤机

1—铸铁圆筒 2—底盘 3—螺杆 4—手轮 5—活塞 6—支架

汞膏压滤回收的汞中常含 0.1% ~ 0.2% 的金,可返回用于混汞。回收汞的捕金能力比纯汞高,尤其当混汞板发生故障时,最好使用汞膏压滤所得的回收汞。当混汞金粒极细和滤布不致密时,回收汞中的金含量较高,以致回收汞放置较长时间后,析出的金沉于容器底部。

三、汞膏蒸馏

由于汞的气化温度(356℃)远低于金的熔点(1063℃)和沸点(2860℃),常用蒸馏的方法使汞膏中的汞与金进行分离,金选厂产出的固体汞膏可定期进行蒸馏。操作时将固体汞膏置于密封的铸铁罐(锅)内,罐顶与装有冷凝管的铁管相连。将铁罐(锅)置于焦炭、煤气或电炉等加热炉中加热,当温度缓慢升至 356℃ 时,汞膏中的汞即气化并沿铁管外逸,经冷凝后呈球状液滴滴入盛水的容器中以加以回收。为了充分分离汞膏中的汞,许多金选厂将蒸汞温度控制在 400 ~ 450℃,蒸汞后期将温度升至 750 ~ 800℃,并保温 30min。蒸汞时间约 5 ~ 6h 或更长,蒸汞作业汞的回收率通常大于 99%。

蒸汞设备类型因生产规模而异。小型矿山多用蒸馏罐,大型矿山多用蒸馏炉。小型蒸馏罐的结构如图 8-1-13 所示。其技术规格见表 8-1-9。

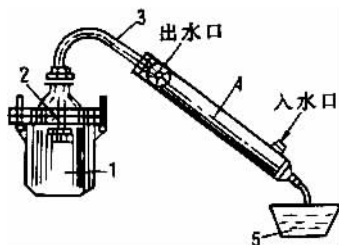


图 8-1-13 汞膏蒸馏罐

1—罐体 2—密封盖 3—导出铁管 4—冷却水套 5—冷水盆

表 8-1-9 汞膏蒸馏罐技术规格

罐 形	规格/mm		汞膏装入量/kg	设备重量/kg
	直 径	长 度		
锅炉形蒸馏罐	125 ~ 150	200	3 ~ 5	38
圆柱形蒸馏罐	200	500	15	70

用蒸馏罐蒸馏固体汞膏时应注意以下几点：

(1) 汞膏装罐前应预先在蒸馏罐内壁上涂一层糊状白垩粉或石墨粉、滑石粉、氧化铁粉, 以防止蒸馏后金粒粘结于罐壁上。

(2) 蒸馏罐内汞膏厚度一般为 40 ~ 50mm, 厚度过大易使汞蒸馏不完全, 延长蒸馏加热时间, 汞膏沸腾时金粒易被喷溅至罐外。

(3) 汞膏必须纯净, 不可混入包装纸, 否则, 回收汞再用时易发生汞粉化现象。汞膏内混有重矿物和大量硫时, 易使罐底穿孔, 造成金的损失。

(4) 由于 AuHg_2 的分解温度(310℃)非常接近于汞的沸点(356℃), 蒸汞时应缓慢升温。若炉温急剧升高, AuHg_2 尚处于分解时汞即进入升华阶段, 易造成汞激烈沸腾而产生喷溅现象。当大部分汞蒸馏逸出后, 可将炉温升至 750 ~ 800℃(因 Au_2Hg 的分解温度为 402℃, Au_3Hg 的分解温度为 420℃), 并保温 30min, 以便完全排出罐内的残余汞。

(5) 蒸馏罐的导出铁管末端应与收集汞的冷却水盆的水面保持一定的距离, 以防止在蒸汞后期罐内呈负压时, 水及冷凝汞被倒吸入罐内引起爆炸。

(6) 蒸汞时应保持良好通风, 以免逸出的汞蒸气危害工人健康。

大型金矿山可用蒸馏炉蒸汞, 蒸馏炉的类型较多。图 8-1-14 所示的为其中的一种, 该炉的蒸馏缸为圆筒形, 直径为 225 ~ 300mm, 长 900 ~ 1200mm, 蒸馏缸前端有密封门, 相对的另一端与引出铁管相连, 引出铁管带有冷却水套。将汞膏置于多孔铁片覆盖的铁盒中, 再将铁盒放入蒸馏缸中。图 8-1-15 为蒸馏汞膏用的电炉的结构图。

蒸馏回收的汞经过滤除去其中机械夹带的杂质后, 再用 5% ~ 10% 的稀硝酸(或盐

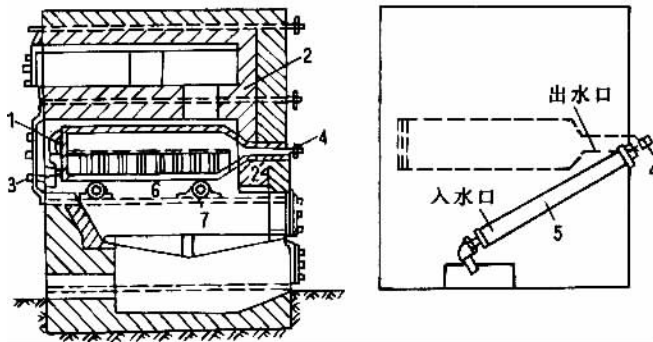


图 8-1-14 汞膏蒸馏炉

1—蒸馏缸 2—炉子 3—密封门 4—导出铁管 5—冷却水套 6—铁盒 7—管形支座

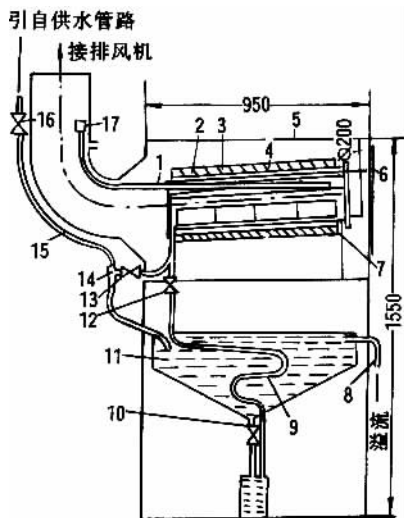


图 8-1-15 汞膏蒸馏电炉

1—热电偶 2—隔热外壳 3—加热元件 4—蒸罐 5—箱体 6—箱门 7—盛料罐；
8—溢出管 9—蛇形管 10—溢流阀 11—沉降槽 12, 13, 16—阀；
14—喷射器 15—管路 17—球形阀

酸)处理以溶解汞中所含的贱金属,然后将其返回混汞作业再用。

汞膏蒸馏产出的蒸馏渣称为海绵金,其金含量为 60% ~ 80%(有时高达 80% ~ 90%)其中,尚含少量的汞、银、铜及其他金属。海绵金一般采用石墨坩埚于柴油或焦炭炉中熔炼成合质金。若海绵金中金银含量较低,二氧化硅及铁等杂质含量较高时,溶炼时可加入 Na_2CO_3 及少量 NaNO_3 、硼砂等进行氧化熔炼造渣,除去大量杂质后再铸成合质金。大型金矿山也可采用转炉或电炉熔炼海绵金。当海绵金中杂质含量高时,也可预先经酸浸、碱浸等作业以除去大量杂质,然后再熔炼铸锭。金银总量达 70% ~ 80% 以上的海绵金可铸成合金板送去进行电解提纯。

第六节 湿法处理钢绵和金泥产纯金

不管采用什么样的浸出工艺,都要从贵液中用锌粉置换,或者是炭吸附,炭解吸和电积法等来回收溶解了贵金属。一些较大的氰化厂,在处理金泥或钢绵阴极时都采用火法冶炼铸成合质金锭。这些合质金锭可以销售给冶炼厂,或者就地炼成纯的金锭和银锭。而大多数小金矿不能建一个黄金冶炼厂,必须把金泥和钢绵阴极销售给某一个冶炼厂。销售时因金银含量低,在价格上带来损失,同时还要花化验费、包装费、运输费和运输保险费,这与就地冶炼的费用和效益相比较,使得一些小金矿的收益有所下降,本文将介绍美国有人研究用湿法冶金方法从金泥和钢绵阴极中产出高纯金。

该方法是美国一个大型金矿取得的。金泥元素成分如下:银 0.35%、金 14.4%、一氧化碳 10.2%、一氧化碳及其他 16.45%、铜 0.9%、汞 0.6%、铅 2.1%、硫 4.6%、二氧化硅 25.7%、锌 9.4%、其他氧化物 15.3%。湿金泥在室温空气干燥 120h,干金泥磨到 100% ~ 100 目。贵金属的阴极钢绵是美国矿务局在内华达州雷诺中间试验厂采用炭解吸—电积的方法得到的。阴极用烘箱干燥、称重、把不同地区来的阴极切成很多碎块,人工混合成原矿样。用常规火试金法分析样品,钢绵阴极含量,金为 20.65%、银为 4.84%、铜为 0.14%。

经过试验推荐的工艺流程如图 8-1-16 和图 8-1-17 所示。

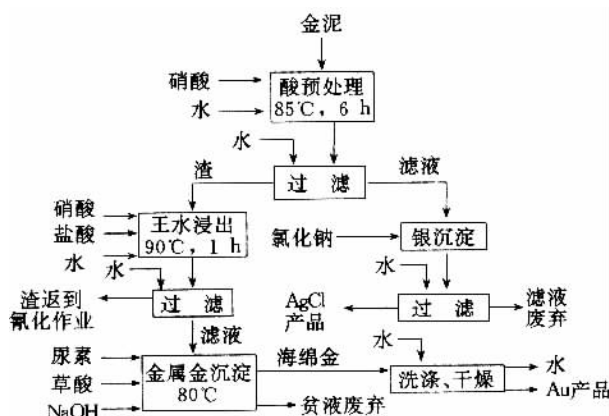


图 8-1-16 用化学方法冶炼金泥流程图

一、金泥湿法处理产纯金工艺

为了溶解银和贱金属,金泥需要用酸预处理,并分出含金硅质残渣。

把 1kg 的金泥缓慢地加入 10L 6mol/LHNO₃ 的溶液中,矿浆加热到 85℃搅拌浸煮 6h,

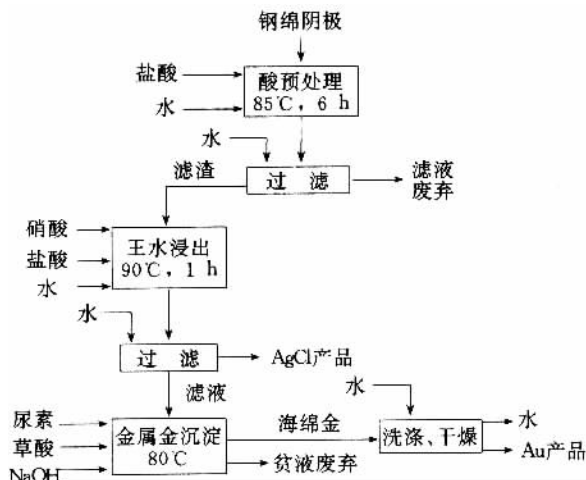


图 8-1-17 用化学方法处理钢绵阴极工艺流程图

热过滤。滤渣用水洗涤。洗涤水和酸性滤液合并,以回收其中的银。

往酸性溶液和洗涤液中加氯化钠使其沉淀,使银以氯化银形式产出。在室温条件下,超过化学计算量 10 倍的氯化钠(化学计算用量每克银需用 0.54gNaCl) ,加到硝酸浸液中,轻轻地搅拌溶液 5min。然后过滤,在滤液中,再加入 1gNaCl 。如果发现氯化银还在沉淀,那么以上的工序还要重复地进行,还要按以上方法加氯化钠,直到看不见氯化银沉淀为止。在某些情况下,氯化钠用量可能要超过计算量的 30 倍。氯化银产品用蒸馏水洗涤,再用低温烘干($<100^{\circ}\text{C}$)。

用王水浸出的方法从硝酸预先浸出过的硅质残渣中回收金。把硝酸浸出残渣分成两份,一份用稀王水(稀王水是用 36% 浓度的盐酸 150mL、70% 浓度的硝酸 100mL 酸制成的)造浆,每 100g 试料加 2L 稀王水。溶液加热到 90°C 时,连续搅拌浸煮 1h。然后用纤维滤纸热滤泥浆,除去酸性滤液,滤渣用蒸馏水洗涤,直到在滤液中看不见黄色为止。酸性滤液和洗涤水合并。第一次王水浸渣储存,待送到氰化工艺处理。硅质残渣第二份试料用酸性滤液造浆,处理工序与第一份硅质试料相同。第二次王水浸渣储存,待进一步用稀王水浸出。

用草酸从王水浸液中沉淀金属金。把含有 AuCl_3 的贵液(稀王水浸液)加热到 80°C 时,再按下述方法处理。

(1)缓慢地添加粒状尿素,每次加 1 g,直到有气泡出现为止。为了使金泥沉淀,所需要的草酸化学计算用量是取决于贵液中已知金的含量,或者估算金的含量(溶液中,每克金需要 0.69g 草酸)。在 10min 内开始沉淀,或者沉淀停止了,那么都需要加入 30% 浓度的氢氧化钠,以提高 pH 值,使之达到 10。在温度为 80°C 时,浸煮溶液,直到沉淀结束为止。

(2) 加入以计算量为 10% 的草酸。如果发现没有沉淀, 或者停止沉淀了, 那么都要再加氢氧化钠, 使 pH 达到 10 以上。浸煮溶液, 直到沉淀停止为止。重复进行, 直到溶液黄色消失为止。为放出夹杂的气体和刮掉容器侧面和底部的金, 用刮刀把沉淀物刮在一起成为海绵体。收集金时, 要倾析贫液, 分析残渣的含金量。

(3) 用蒸馏水洗涤海绵金, 在温度 100℃ 时进行干燥。经分析, 海绵金的成色为 997 ~ 999。

二、钢绵阴极湿法处理产纯金工艺

为了溶解钢绵, 需要用盐酸预处理阴极。把 1kg 钢绵阴极缓慢地加到 10L 5mol/L 的 HCl 溶液中, 搅拌的同时, 使温度达到 90℃, 矿浆浸煮 1 h, 然后进行热滤, 用蒸馏水洗涤。

为了回收金和银, 需要用王水浸出盐酸预处理过的阴极残渣。把这些残渣分成两份试样, 一份试样用王水造浆。每 100g 试样用 2L 王水(王水用浓度为 36.5% 的盐酸 100mL、浓度 70% 的硝酸 150mL 酸制成的)。矿浆加热到 90℃, 搅拌浸煮 1h。用玻璃纤维滤纸进行热滤。除去酸性滤液, 滤渣再用蒸馏水连续洗涤, 直到洗涤水滤液没有黄色为止。将酸性滤液和洗涤滤液合并。滤渣(第一次王水浸出的残渣) 是 AgCl 产品, 其含银可以达到 70% ~ 74%。

盐酸浸渣第二份试样用滤液造浆按上述方法处理。第二次王水浸渣储存, 待用稀王水进一步处理。

用 $(\text{COOH})_2$ 从最后的溶液中沉淀出金属金的处理工序与处理金泥相同。

三、酸液和废液输送与处理

使用的酸性溶液是腐蚀剂, 应特别小心输送管理。所有浸出作业都必须在防腐蚀的容器内进行, 并且要在有通风罩或通风良好的地方进行。所有在场人员都要戴上适当的化学防毒口罩及劳保手套, 穿劳保服装, 酸溶液和酸雾不能与眼睛、皮肤接触。

废酸液外排前的中和要注意, 酸碱溶液混合时会发生激烈反应, 应特别小心。中和过的废酸溶液 pH 值在 6 ~ 7 之间。废液排放要按国家环保条例执行。

四、推荐试验流程的结论

试验结果表明, 金泥和钢绵阴极是能够用化学方法精炼的。并且可以产出纯金属金和氯化银沉淀。用化学方法精炼金泥和钢绵阴极, 可以回收 99.9% 的金。金泥用硝酸预处理可以把金、银和贱金属分开, 用氯化钠沉淀法从硝酸浸液中将银以氯化银形式回收; 用盐酸法能使钢绵阴极中金的金、银和贱金属分离, 银以氯化银沉淀形式回收, 有时还会有少量的金。

用王水可以从硝酸和盐酸预先浸出的残渣中溶解金。用草酸和 SO_2 能从王水浸出溶

液中沉淀出金属金。用草酸还原产出的金 ,其成色达 998 ~ 999。用 SO_2 还原产出的金 ,其成色达 970 ~ 988 ,用硝酸热浸可以把金的成色提高到 998。用火法精炼时 ,金的成色为 999.9。

第二章 黄金精炼技术

第一节 黄金精炼概述

一、精炼系统

精炼是一个包括许多工艺过程或者工艺步骤的系统。这些工艺步骤有三个作用：第一个作用是富集、分离和提纯有经济价值的金属。在贵金精炼中，有经济价值的金属是金、银和铂族金属。可以互换的熔炼和精炼这两个词，在技术上，它们所指的是操作的不同。在精炼中原料是金属，在熔炼中，原料是某些像硫化物或氧化物之类的混合物。第二个作用是分离和回收杂质和副产品。进入精炼厂的任何金属是有经济价值的，必须用像有价金属那样更加小心来处理。设计了构成精炼系统很多工序，以除去要回收的或以副产品形式销售的特殊杂质。对精炼系统而言，处理这些非贵金属的工艺比处理有价的贵金属的工艺步骤对总成本产生的影响更大。第三个作用是残渣的安全处理。在未经加工的原料中，不属上述的头两类的任何物质仍然必须用许可的满意的方法回收和处理。用原料和进入精炼厂杂质的混合物的组成来限定精炼作业的总成本。一旦特殊杂质进入精炼厂，就要采用“现在付钱或者以后付钱”的方法。在预精炼过程中，在精炼阶段或者在粗炼阶段之后，在废水处理的辅助操作中，可以除去杂质。精炼工艺的趋向是把残渣的量减至最小。残渣可能是需要土地填埋的和使产品或副产品产量最高的危害物。

有两种基本类型的精炼方法，即一次性使用化学药品和在稳定状态或在半稳定状态下重复使用化学药品。一次性使用的化学药品不需要进一步解释。在稳定状态工作，特殊的成分或化合物的浓度在特定的工艺步骤中仍保持不变，应将浓度保持在预定的水平。显而易见，在一个工艺步骤中，由于杂质的积累，需用其他步骤除去它们。并且为了恢复期望的成分要加入纯物质。在半稳定状态工作，该作业开始非常干净，即杂质很少，该作业一直到累积杂质到最高限度为止。在这个工序中停止作业，清除所有的物质，然后又开始新的周期。因此在稳定状态与半稳定状态之间的差别在于前者，杂质排放出和纯物料的补充或多或少是在连续的基础上。在后一种情况下，杂质排出是在周期结束时进行的，纯物料补充是在周期开始时进行。很多稳定状态工序采用很多倍化学药剂，并且在经济上和环保上比一次性作业效率更有效。

二、精炼原料

精炼的原料来自两种资源类型 ,原生资源和再生资源。按定义 ,原生资源来自地球 ,原生金是一种用采矿技术直接从地下提取的。再生资源包括非采矿资源的精炼原料。精炼厂的原料是各种各样的。熔炼处理过的金 – 锌渣 ,汞膏蒸馏后的海绵金 ,砂矿及矿石选别所得的重砂以及从硫脲再生液制得的钢绵阴极粗金 ,大部分金呈合金形式。上述物料的化学成分相当复杂。除金和银之外 ,还含有杂质铜、铅、汞、砷、锑、锡、铋及其他元素。杂质含量达 200 成色以上。金银合金是在精炼粗铅和处理铜电解阳极泥时制取的。这些合金一般含金和银总量为 97% ~ 99%。除上述形式的原料外 ,送往精炼厂的还有各种合金、生活及工业废料、钱币等。在个别原料中 ,铂系金属数量也很可观。送往精炼厂的某些产物成分见表 8 – 2 – 1。在我国一些厂由氰化金泥获得的粗金 ,含金量可达 15% ~ 37% ,最高也不超过 50% ,汞膏蒸馏后炼出的粗金含金在 50% ~ 70% 左右 ,重砂炼得的粗金含金量可达 80% ~ 92%。因为粗金中含杂质较多 ,因此需要进一步精炼。

表 8 – 2 – 1 精炼厂原料成分

物 料	含 量(成 色)			
	Au	Ag	Pt	Pd
处理金 – 锌渣的合金	700 ~ 900	50 ~ 250		
汞膏蒸馏后的海绵金	700 ~ 900	50 ~ 250		
重 砂	750 ~ 950	10 ~ 250		
硫脲再生液的阴极粗金	750 ~ 950	50 ~ 150		
炼铅厂合金	1 ~ 35	450 ~ 995	0.01	0 ~ 0.1
铜电解阳极泥合金	10 ~ 100	850 ~ 950	0 ~ 1.5	0 ~ 3
废料、钱币	0.1 ~ 1	500 ~ 850	—	—

三、精炼方法

金的精炼方法有火法、化学法、溶剂萃取法和电解法。目前主要采用电解法 ,其特点是操作简便 ,原材料消耗少 ,效率高 ,产品纯度高且稳定 ,劳动条件好 ,且能综合回收铂族金属。溶剂萃取法提纯是在适应于电子工业对纯度要求越来越高而发展起来的 ,在贵金属领域已引起普遍重视。化学法是采用化学法提纯 ,主要用于某些特殊原料和特定的流程中 ,火法为古老的金银提纯方法 ,目前使用的不多。

四、金银的计量和成色

(一)金银的计量

自古以来金银计量随着度量衡制的变化而变化 ,各国计量单位不一。新中国成立以后 ,统一了我国的度量衡 ,金、银以千克或吨为单位 ,但多年来我国以两来计量(一两为 31.25g)。当今各国计量单位繁多 ,通常用盎司 ,也有用喱、磅、本尼威特、公吨、短吨等。常用计量单位换算系数见表 8-2-2 中。

表 8-2-2 常用黄金计量单位换算表

重 量	金衡喱	本尼威特	金衡盎司	常衡盎司	金衡磅	g
1 金衡喱(gr.)	1	0.041666	0.0020833	0.00228571	0.000142857	0.0648
1 本尼威特	24	1	0.05	0.0548571	0.00342857	1.5552
1 金衡盎司(t. oz)	480	20	1	1.0971428	0.0685714	31.104
1 常衡盎司(av. oz)	437.5	18.2292	0.911458	10.0625	28.35	
1 金衡磅(t. lb)	5760	240	12	13.165714	0.822857	373.248
1 常衡磅(av. lb)	7000	291.666	14.58333	16	1	453.6
1 克(g)	15.432	0643	0.03215	0.035274	0.0022046	1
1 千克(kg)	15432	643	32.15	35.274	2.2046	1000

(二)金合金颜色

任何黄金制品 ,包括金锭 ,均铸有表示纯度、国家、炼金厂和铸锭日期的标记。黄金的成色有不同的表示方法。金可与多种金属生成合金 ,金基合金的含金量即为其成色。金合金或金锭常只表示其中的金含量 ,不表明其他金属或杂质的含量。金合金的颜色随添加金属的种类和数量而变化 ,常见金基合金的颜色见表 8-2-3。

表 8-2-3 常见金合金的颜色

合金颜色	合金组成/ %		
	金	银	铜
绿 色	75	25	0
浅绿黄色	75	21.4	3.6
浅黄色	75	16.7	8.3
鲜黄色	75	12.5	12.5

合金颜色	合金组成/%		
	金	银	铜
浅红色	75	8.3	16.7
橙黄色	75	3.6	21.4
红 色	75	0	25

(三)金银成品标准

金含量的常用表示法为百分含量表示法 ,我国 YB116 – 70、YB117 – 70 规定的金、银成品的质量标准见表 8 – 2 – 4。

表 8 – 2 – 4 金银成品国家质量标准

名称	代号	化学成分/%			规 格		
		金或银不小于	杂 质	杂质总和不大于	形状	尺寸/mm	重量/kg
高纯金		99.999		0.001	粒状或锭		
1 号金	Au – 1	99.99	{ Ag ,Cu、Fe、 Pb、Bi ,Sb	0.01	锭		10.89 ~ 13.30
2 号金	Au – 2	99.95	Ag ,Cu、Fe	0.05	锭		10.89 ~ 13.30
高纯银		99.999		0.001	粒	瓶 装	0.05
特号银	Ag – 01	99.99	{ Au、Cu、Fe、Pb、 Bi、Sb ,C ,S	0.01	锭	370 × 135 × 30	15 ~ 16
1 号银	Ag – 1	99.95		0.05	锭	370 × 135 × 30	15 ~ 16
2 号银	Ag – 2	99.9		0.1	锭	370 × 135 × 30	15 ~ 16

首饰业、金币和金笔制造业中常用开(K)表示黄金的成色。K 金按成色高低分为 24K、22K、20K、18K、14K、12K、9K、8K 等。1K 的含金量为 4. 1666%。24K 金的含金量为 99.998% ,视为纯金 ,22K 金的含金量为 91.6652%。

我国民间判断金成色的谚语为 :七成者青、八成者黄、九成者紫、十成者足赤。自古有“ 金无足赤 ”之说 ,即使是 6 个“ 9 ”的高纯金也含有微量的铜、锌、锡等杂质。

五、熔铸成品金锭

熔铸成品金锭的材料主要为电金以及达标准要求的化学法 ,萃取法提纯产出的纯金。

一般采用柴油地炉熔化以提高炉温,地炉的构造与煤气地炉相同。采用 60 号坩埚,经烘烤并检查无损坏后,每坩每次加入电金 35 ~ 60kg,逐渐升温至 1300 ~ 1400℃,待金全部熔化并过热时,金液呈赤白色,加入化学纯硝酸钾和硼砂各 10 ~ 20g 造渣。

锭模为敞口长方梯形铸铁平模。加工后的内部尺寸为:长 260 mm(上) 235 mm(下),宽 80mm(上) 55mm(下) 高 40mm。用柴油棉纱擦净锭模,置于地炉盖上烘烤,烘烤温度为 150 ~ 180℃,点燃乙炔,熏上一层均匀的烟,水平放置(用水平尺校平),待浇铸。

经造渣和清渣后,取出坩埚,用不锈钢片清理净坩埚口的余渣,在液温 1200 ~ 1300℃,模温 120℃ ~ 150℃ 下,将金液沿模具长轴的垂直方向注入模具中心。浇铸速度应快、稳和均匀,避免金液在模内剧烈波动。金液注入位置应平稳地左右移动,以防金液侵蚀模底。

为了保证锭面平整,避免缩坑,某厂浇完一块锭后立即用硝酸钾水溶液浸透纸盖,再用预热至 80℃ 以上的砖严密覆盖,动作应快而准确。待锭冷凝后,将其倾于石棉板上,立即用不锈钢钳将其投入 5% 稀盐酸缸中浸泡 10 ~ 15min,然后,将其取出用自来水洗刷净,并用纱布抹干后再用无水酒精或汽油清擦表面。质量好的金锭经清擦后应光亮如镜。每坩埚铸锭 3 ~ 5 块,化验样 3 ~ 4 根,金锭含金 99.99% 以上,每块重 10.8 ~ 13.3kg。经厂检验员检验合格后,用钢码打上顺序号、年、月,按块磅码(精度百分之一克),开票交库。废锭重铸。

许多厂已改铸小锭,不盖纸和砖。在敞口平模内铸成厚 5 ~ 25mm 的薄锭。由于厚度小,冷凝快不形成缩孔,但常在锭面中间出现凹陷和锭面气泡。某些厂用小型坩埚熔铸金铸,一坩铸一块,先称好重量再加入。金液注入模中后,在金锭表面撒少许硼砂以氧化杂质,再浇冷水,用嘴反复吹动,可洗去浮渣和使金锭表面先冷却,避免缩坑。浇水动作应轻和适时,应在锭面生成冷凝膜后浇水以免将锭面冲成坑。

第二节 金的火法精炼

通常把金、银的火法精炼称为坩埚熔炼法。此法是分离和提纯金的古老方法。由于劳动强度大,环境差,生产效率低,原材料耗量大,产品纯度不高,近代已很少采用。其方法主要有:

一、硫磺共熔法

该法是将金银合金加入硫磺中进行共熔炼,此时银及铜等重金属成硫化物进入渣中,金仍以金属状态沉于坩埚底部,从而达到分离的目的。然后再通过还原熔炼硫化物以回收其中的银。

二、辉锑矿共熔法

此法是将一份金银合金,加入两份辉锑矿(Sb_2S_3)中进行共熔炼,待全部物料熔化后,

倾入预热的模中。此时 ,金锑合金便沉于模子底部 ,含少量金的硫化银、硫化锑等聚于模子上部。冷却后分离 ,再将硫化物进行几次熔炼 ,以完全分离金。金锑合金经氧化熔炼除去锑后 ,再加硼砂、硝石和玻璃一起熔炼 ,使残留的杂质造渣 ,以提高金的纯度。最后还原熔炼硫化物以回收其中银。

三、食盐共熔法

该法是将金银合金粒与食盐、粉煤混合进行熔炼 ,银即生成氯化银浮起 ,金不被氯化而留在坩埚底部。分离后 ,再还原熔炼氯化银以回收其中的银。

四、硝石氧化熔炼法

该法是将含有杂质的金银合金与硝石进行共熔炼 ,在熔炼过程中少量铜等重金属被氧化造渣。而银或金银合金便得到提纯。

五、氯化熔炼法

氯化法基于各种金属与氯作用的化学亲和力不同 ,而选择性地把杂质金属分别氯化除去。金属氯化的顺序 ,是按该金属生成氯化物的反应自由焓的大小来判断 ,见表 8－2－5。其顺序为 :Zn、Pb、Cu、Ag、Bi、Au。这样 ,就可选择性地使杂质和银氯化而金不被氯化。

表 8－2－5 金属氯化物性能

氯 化 反 应	△G/kJ	熔 点/℃	沸点/℃
$Au + \frac{3}{2} Cl_2 \rightleftharpoons AuCl_3$	- 32.34	288	407
$Au + \frac{1}{2} Cl_2 \rightleftharpoons AuCl$	- 35.15		
$Bi + \frac{3}{2} Cl_2 \rightleftharpoons BiCl_3$	- 212.84	233	439
$Ag + \frac{1}{2} Cl_2 \rightleftharpoons AgCl$	- 219.41	455	1564
$Cu + \frac{1}{2} Cl_2 \rightleftharpoons CuCl \rightleftharpoons$	- 236.0	429	1212
$Pb + Cl_2 \rightleftharpoons PbCl_2$	- 314.0	498	954
$Zn + Cl_2 \rightleftharpoons ZnCl_2$	- 369.28	317	732

另外 ,从表 8－2－5 中还可以看出 ,AuCl₃ 的熔点和沸点都很低 ,但金不易氯化 ,所以氯化过程很容易防止 AuCl₃ 的形成。银虽较铋易于氯化 ,但 AgCl 的沸点很高 ,可以控制

温度 ,不让它气化 ;其他金属易于氯化 ,生成的氯化物不仅熔点低 ,沸点也较低 ,均可利用控制温度的方法使它们的氯化物气化除去。

用氯气精炼时 ,采用粘土坩埚。它是套装在石墨坩埚中的。氯化时间根据杂质含量和被处理的金属量来决定 ,例如精炼 20kg 含 90% 的金需要 1h ,12kg 含 60% 的金需 2.5h。这样 ,只要在坩埚中覆盖一层 30 ~ 40mm 的硼砂就可把金、银熔化 ,然后往熔体中通氯 ,并控制温度不超过 1250℃ ,则 Zn、Pb、Cu、Bi 等均可氯化挥发除去 ,而银以 AgCl 熔体状态覆盖在金熔体上面。将 AgCl 熔体倒入模中 ,从坩埚中取出金 ,表面净化再熔化。金可达到 99.65% ,Ag 可达 0.35% ,Cu 可达 0.05% ~ 0.06% 及其他重金属。AgCl 用铁置换法提取金属银。

第三节 金的化学法精炼

金的化学法精炼 ,是基于金不溶于硝酸或煮沸的浓硫酸 ,而银以及其他金属能溶解其中的基本原理。主要有硫酸浸煮法、硝酸分银法和王水分金法。

一、硫酸浸煮法

此法适用于含金量不大于 33%、含铜量小于 10%、含铅量不大于 0.25% 的金银合质金的精炼。在高温下用浓硫酸进行浸煮 ,使合金中的银和铜等贱金属形成硫酸盐而被除去 ,以达到提纯金的目的。此法浓硫酸的消耗量很大 ,约为合质金质量的 3 ~ 5 倍。

浸煮时 ,先将合质金熔化并水淬成粒状或铸(或压制)成薄片 ,置于铸铁锅中 ,分多次加入浓硫酸 ,在 160 ~ 180℃ 下搅拌浸出 4 ~ 6h 或更长时间。浸煮中 ,银及铜等杂质便转化成硫酸盐。浸煮完成后 ,冷却 ,倾入衬铅槽中 ,加热水 2 ~ 3 倍稀释后过滤。并用热水洗净除去银、铜等硫酸盐。再加入新的浓硫酸进行加温浸出 ,经反复浸出洗涤 3 ~ 4 次 ,最后产出的金粉经洗净烘干 ,金的品位可达 95% 以上 ,干燥后加熔剂熔炼 ,产出的金成色可达 996 ~ 998。浸出的硫酸盐溶液和洗液 ,用铜置换银(如合金中有钯时 ,被溶解的钯也和银一道被还原)后 ,再用铁置换铜。余液经蒸发浓缩除去杂质后回收粗硫酸。

二、硝酸分银法

硝酸分解的速度快 ,溶液含银饱和浓度高 ,一般在自然条件下进行(不需加热或在后期加热以加速溶解) ,故被广泛采用 ,通常采用 1:1 的稀硝酸溶解银。为最大限度地除去银 ,硝酸分银前应预先将合金水淬成粒状或压制成薄片状 ,并要求合质金中含金量不大于 33% ,以加速银的溶解和提高金的成色。

硝酸分银作业 ,可在带搅拌的不锈钢或耐酸搪瓷反应釜中进行。加入水淬合金后 ,先用少量水润湿 ,再分次加入硝酸 ,加入硝酸后 ,反应便很剧烈 ,放出大量棕色的二氧化氮气

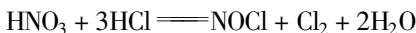
体,加入硝酸不宜过速,以免反应过于剧烈而冒槽。在一般情况下,当逐步加完硝酸,反应逐渐缓慢后,抽出硝酸银溶液,加入一份新硝酸溶解。经反复 2~3 次,残渣经洗涤烘干后,再加入硝石于坩埚中进行熔炼造渣,便可获得纯度 99.5% 以上的金锭。

硝酸银溶液可用食盐处理得到氯化银沉淀,再用锌和硫酸还原银,加熔剂熔化即可得纯度达 99.8% 左右的纯银锭。也可用铜置换回收之,如合金中含有铂钯、在溶解过程中进入溶液,在用铜置换时,铂钯与铜一起被还原。

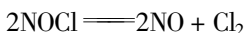
三、王水分金法

该方法适用于含银量低于 8% 的粗金,用王水溶解金,使银成氯化银沉淀而被分离出去。

王水溶金的作用,是由于硝酸将盐酸氧化生成氯和氯化亚硝酰:



氯化亚硝酰是反应的中间产物,它又分解为氯和一氧化氮:



氯与金作用,生成氯化物进入溶液。其总反应式为:



王水分金,是将不纯粗金水淬成粒状或轧制成薄片,置于耐烧玻璃容器或耐热瓷缸中进行,按每份金分数次加入 3~4 份王水,在自热或后期加热下进行溶解,溶解完后进行静置、过滤,再浓缩赶硝,然后用硫酸亚铁、亚硫酸钠、或草酸进行还原,得到海绵金。海绵金经洗涤、烘干、铸锭,可产出 99.9% 或更高成色的纯净黄金。

产出的 AgCl 可用铁屑或锌粉置换回收银,还原金后液,用 Zn 粉置换产出铂、钯精矿,集中送分离提纯铂族金属。

四、草酸还原精炼法

草酸还原精炼的原料一般为粗金或富集阶段得到的粗金粉,含金品位 80% 左右即可。先将粗金粉溶解使金转入溶液,调酸后以草酸作还原剂还原得纯海绵金,经酸洗处理后即可铸成金锭,品位可达 99.9% 以上。其流程如图 8-2-1 所示。

(一) 粗金溶解

粗金溶解方法有二:王水溶解法与液氯化法。王水溶解酸耗大、放出大量有害气体、劳动条件差,操作麻烦,工业上已不采用。液氯化法相对比较简单、经济、适应性强、设备易解决、劳动条件较好,工业上多已开始采用。

液氯化法就是在常压下,于盐酸水溶液中通入氯气进行的氯化反应(详见第四篇第四

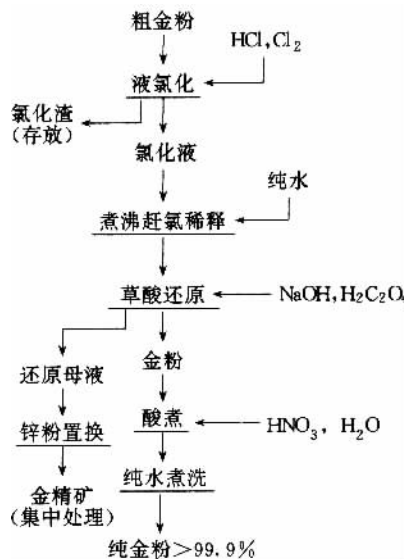
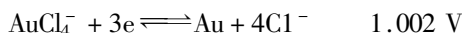
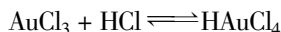
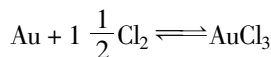
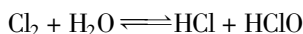


图 8-2-1 某厂草酸还原精炼流程图

章第一节液氯化浸出金)。氯气为强氧化剂,其电位为 1.35V ($\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$),由于氯气在水中的反应 ($\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2$) 使其电位提高到 1.59V ,而金的标准电极电位是:



低于 1.59V ,所以金可被氯气氧化而溶解,其溶解反应为:



影响氯化过程的因素有如下几点。

(1) 溶液成分 溶液酸度高有利于提高氯化效率,适量加入硝酸能加速氯化速度,加入适量硫酸对杂质特别是铅、铁、镍的溶解可起一定的抑制作用,溶液中有 NaCl 存在也可提高氯化效率,但 NaCl 会明显增加 AgCl 的溶解,故如有金银分离目的则不宜加入 NaCl ,同时 NaCl 会降低氯气的溶解度,从而使氯化速度减慢。溶液酸度一般控制在 $1 \sim 3\text{mol/L}$ HCl 范围内。

(2) 温度 氯化过程是放热反应,开始 $1 \sim 2\text{h}$ 即可使溶液温度升到 $50 \sim 60^\circ\text{C}$,故开始通氯气时的温度不宜过高,以 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 为宜。适当提高氯化过程的温度会加快氯化反应,但随着温度的提高氯气的溶解度会下降。实践证明,氯化过程以控制在 80°C 左右为

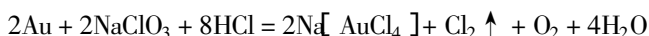
宜。

(3)液固比 一般溶液:固体 = 4 ~ 5:1 为宜,溶液量太少会影响氯化效率,太多则使设备容量增大,且能耗增大。

(4)时间 氯化时间的长短主要取决于反应速度的快慢,故除与上述诸因素有关外,加强搅拌,改善通氯方式,使气、固、液三相充分混合改善扩散条件,则可大大加快氯化速度、缩短氯化时间。一般在 4 ~ 6h 之内,反应基本完成。

液氯化操作视处理量的大小,可在搪瓷釜内进行,也可在三口烧瓶中进行。除设备密闭外,反应尾气需以 10% ~ 20% NaOH 溶液吸收处理,以免有害气体溢出,污染环境。

液氯化也可用氯酸钠代替氯气,其反应是:



该方法已在国内使用。

(二)草酸还原

用于金氯酸溶液还原的还原剂有草酸、抗坏血酸、甲醛、氢醌、二氧化硫、亚硫酸钠、硫酸亚铁、氯化亚铁等。其中草酸选择性好、速度快、实际应用较多。其反应为:



影响还原反应的因素如下:

(1)酸度从反应可知,反应过程将产生酸,为使金反应完全需加碱中和,以保持 $\text{pH} = 1 \sim 1.5$ 为宜。

(2)温度常温下草酸还原即可进行,加热时反应速度加快。但因反应过程放出大量 CO_2 气体,易使金液外溢,一般以 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 为宜。

草酸还原操作是将王水溶解或液氯化液加热至 70°C 左右,用 20% NaOH 调溶液 pH 值至 $1 \sim 1.5$,搅拌下,一次加入理论量 1.5 倍的固体草酸,反应开始激烈进行。当反应平稳时,再加入适量 NaOH 溶液,反应又加快,直至加入 NaOH 溶液无明显反应时,再补加适量草酸,使金反应完全。过程中始终控制溶液 $\text{pH} 1 \sim 1.5$,反应终了后静置一定时间。经过滤得到的海绵金以 1:1 硝酸及去离子水煮洗,以除去金粉表面的草酸与贱金属杂质,烘干后即可铸锭,品位大于 99.9%。

还原母液用锌粉置换,回收残存的金。置换渣以盐酸水溶液浸煮,除去过量锌粉,返回液氯化工序。

五、自动催化还原精炼新方法

不采用电解的方法使金沉积下来,一般使用自动催化还原法。1981 年美国专利发明了一种能自动催化还原得到化学沉积金的新方法。呈 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 形式的可溶金盐溶液,

含有周期表中少量的Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ族金属,尤其含有这几族内的铅、镓、铟、铊、锗、锡、铅、铋和砷等金属为宜。所用这些金属呈可溶性盐,其浓度在 0.05 ~ 100mg/L 之间。把这样的呈可溶性盐的金属加入到沉积槽中,槽内放置由黄铜制成的网络,含有可溶性金盐 0.1 ~ 20g/L,最好为 1 ~ 10g/L,通过加入足够的碱金属氰化物使沉积槽达到稳定(氰化物浓度为 0.1 ~ 50g/L),还原剂氢硼化物或二甲氨基甲硼烷(DMAB),缓冲剂磷酸盐或硫代硫酸盐,使作为稳定剂的氢氧化钾,氢氧化钠或氰酸钾、氰酸钠,在强碱介质中保持着 BH_4^- 和 BHOH_3^- 之间的化学平衡
$$\text{BH}_3\text{OH}^- + 3\text{Au}(\text{CN})_2^- + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BO}_2^- + \frac{3}{2}\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Au} + 6\text{CN}^-$$
,调整 $\text{pH} \geq 10$,同时加入络合剂氮川三醋酸(NTA)或 1,2-二氨基环己烷四醋酸(DC-TA)等络合Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ族的金属,并加入乙二醇或乙酰丙酮等稳定剂,以便稳定已络合后的金属盐。升高温度至 70 ~ 90℃,缓慢搅拌,在不同的时间内即可沉积出不同量的金,此金质量为“分析纯”质量。

例 1 由黄铜制的 100cm² 网络放在沉积槽内,升温至 73℃,溶液组成(g/L):Au(以 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 形式加入)2, KCN 10, NaBH_4 3, KOH 2。缓慢搅拌沉积槽内溶液,20min 后槽内有 0.2μm 厚的金沉积下来。如果往上述槽内加入以醋酸铅形式的铅 2mg/L,槽内的金失去原有的稳定性,开始沉积,7min 后就有沉积物出现。

除了开始往沉积槽内加浓度为 9.05mg/L 的铅(以醋酸铅的形式加入)以外,都采用与上述相同的步骤和还原条件,该槽保持良好的稳定性,20min 后金沉积 0.65μm 厚。

例 2 沉积槽内放置 50cm² 的网络,金溶液组成(g/L)为:Au(以 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 形式)3, KCN 3, NaBH_4 3, Na_3PO_4 (缓冲剂)5, NaOH 8, 醋酸 0.5, 铋(以二酒石酸盐形式)1 mg/L, pH = 12, 搅拌 30min, 有 1.2μm 厚的金沉积下来。

例 3 把 100cm² 网络放入沉积槽内,温度 70℃,溶液组成(g/L)为:Au(以 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 形式)2, KCN 3, NaBH_4 2.5, Na_3PO_4 4, NaOH 2, 糖 0.15, As(以 As_2O_3 形式)0.2 mg/L, pH = 12.2。适当地搅拌 20min, 有 1.1μm 厚的金沉积下来,40min 后厚度达 2.5μm, 大约 1 h 有 95% 的金沉积下来,沉积金 2.5μm 厚。

例 4 在 70℃ 条件下,把 100cm² 网络放入槽中,溶液组成如下:Au(以 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 形式)3g/L, NaBH_4 3g/L, KCN 2g/L, KOH 1 g/L, 铊(以硫酸盐形式)0.2mg/L, 葡萄糖酸钠 6g/L, pH = 12。在强烈搅拌下,45min 后有 2.8/μm 厚的金沉积下来,60min 后有 3.7μm 厚的金沉积,沉积的金为溶液含金的 97%。

专利指出:不采用电解的方法沉积金,而用自动催化还原的方法在强碱介质中实现对可溶性金盐沉积金必须做到(1)改善沉积槽内金属组成,这些金属是Ⅱ、Ⅳ、Ⅴ族的铅、镓、铟、铊、锗、锡、砷、锑、铋;(2)要求沉积槽内所含可溶性金盐浓度在 0.1 ~ 0.2g/L 之间,碱金属氰化物浓度为 0.1 ~ 50g/L 之间;(3)周期表中Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ金属浓度在 0.05 ~ 100mg/L 之间;(4)加入络合剂和稳定剂或者两者之一以后,金属浓度应在 0.1 ~ 500mg/L 之间;(5)

要逐步加入缓冲剂,使 pH 值连续保持在 10 以上 (6)要逐步加入络合剂,使之上述所提金属形式络合物 (7)络合物是三醋酸钠盐、四醋酸钠盐、五醋酸钠盐 (8)络合剂稳定剂其中的一个试剂的浓度常常在 0.1 ~ 10g/L 之间,最好在 0.1 ~ 100g/L 之间。

第四节 金的电解法精炼

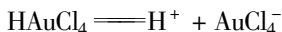
用于金电解的原料一般含金在 90% 以上。如铜阳极泥经银电解处理所得的二次黑金粉,金矿经银分离所得的粗金粉以及其他粗金等。将粗金配以硝石、硼砂熔铸成阳极板、经电解得到纯金。银则从阳极泥中回收。与化学法精炼相比,电解法具有生产费用低,产品纯度高,操作安全清洁,无有害气体,并可附带回收铂族金属等优点。

一、金电解精炼原理

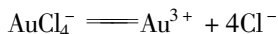
金电解精炼,以粗金作阳极,以纯金片作阴极,以金的氯化络合物水溶液和游离盐酸作电解液。电解过程可近似地用下列电化系统表示:

$\text{Au(纯)} \mid \text{HCl} \mid \text{HAuCl}_4 \mid \text{H}_2\text{O} \mid \text{Au(粗)}$

金氯氢酸是强酸,完全电离:



AuCl_4^- 部分电离为 Au^{3+} 阳离子:



但其电离常数很小, $K = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{AuCl}_4^-]} = 5 \times 10^{-22}$, 因此,可以认为金在电解液中呈

AuCl_4^- 状态。

在水溶液中 AuCl_4^- 离子可水解:



然而,在酸性溶液中实际上不会发生水解。因此,可以认为电解液中金以阴离子 AuCl_4^- 形式存在。

(一) 阴极反应

阴极发生金还原,其主要反应是:



该反应的标准电位为 +0.99V, 因此,与这一反应竞争的氢还原反应实际上被排除。

由于电解液中还有 AuCl_2^- 离子,故在阴极还有一价金的还原反应:

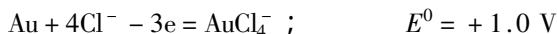


该反应的标准电位为 1.04V。与三价金很接近有同时放电的可能。但增大电流密度就可减少 1 价金离子的生成。

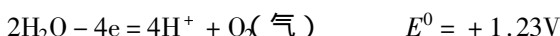
由上可知 ,若三价金计算的阴极电流效率也会出现超 100%。

(二) 阳极反应

阳极金溶解转入溶液：



由于氯和氧的标准电位比金的电位正得多：



所以在正常电解条件下 ,在阳极不可能析出氯和氧。但是 ,金典型和最重要的阳极行为是它的钝化倾向。当金转化为钝化状态时 ,阳极停止溶解。阳极的电位向正电位方向移动 ,直到可析出氯气的数值(由于 O_2 在金上的超电压高于 Cl_2 ,故先析出 Cl_2)。

钝化现象极为不利 ,在阳极不是发生金的有效溶解过程 ,而是发生氯离子氧化的有害过程 ,使电解液中金贫化 ,并毒化车间空气。

图 8-2-2 为金的阳极溶解极化曲线图。由数据可见 ,金转为钝化状态取决于电解液的温度 ,特别是取决于其中盐酸的浓度。例如 ,如果在 $0.1\text{mol/LHAu} - \text{Cl}_4$ 溶液中不含游离盐酸 ,在温度为 20°C 的条件下 ,电流密度很低(图 8-2-2 ,曲线 6)的情况下 ,金开始钝化 ,而在同样溶液中 ,含 1mol/LHCl ,甚至在电流密度为 1500A/m^2 (图 8-2-2 ,曲线 1)时 ,金仍然活性很强。因而 ,为避免阳极钝化和析出氯气 ,电解液必须有足够高的酸度和温度。在这种情况下 ,使用的阳极电流密度越大 ,电解液中的盐酸的浓度应该越高 ,温度也应该越高。提高盐酸的浓度和温度 ,不但可消除金的钝化 ,而且可提高电解液的电导率 ,因此 ,可减少电能消耗。

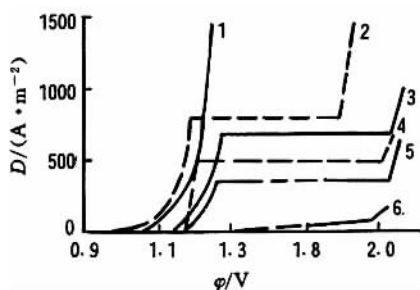
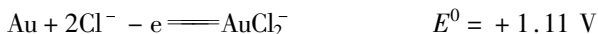


图 8-2-2 不同 HCl 浓度和温度下 0.1mol/LHAuCl_4 溶液中金阳极溶解极化曲线图

1—1 mol/L HCl 20°C 2—0.1 mol/L HCl 80°C 3—0.25 mol/L HCl 20°C ;

4—0.1 mol/L HCl 50°C ;5—0.1 mol/L HCl 20°C 6—不加 HCl 20°C

电解金的另一个重要特性,是阳极溶解时金不仅以阴离子 AuCl_4^- 的形式,而且也以阴离子 AuCl_2^- 的形式转入溶液:



由于一价金的电化当量比三价金大,按三价计算的阳极电流效率也会超过 100%。阴离子 AuCl_4^- 和 AuCl_2^- 之间有平衡关系:



但这一歧化反应的平衡常数相当小,实际上阳极生成的 AuCl_2^- 的浓度超过了平衡值,上述不成比例的反应平衡式向右移动,同时,部分金呈细粉状沉入阳极泥中。由阳极泥中回收金需要增加工序,因此,应尽力防止金粉生成。实践证明,进入阳极泥的金量随着电流密度的增高而减少。

(三) 杂质行为

金电解精炼过程中,阳极上的杂质金属,如银、铜、铅及铂族金属,凡比金更负电性的,都电化溶解而进入电解液,只有铂族金属中铑、钌、铱、铱等不溶而进入阳极泥中。进入电解液中的杂质,有些因浓度不高,一般也不易在阴极上析出,有些(如 PbCl_2)在电解液中溶解度低而沉淀到阳极泥中,铜的浓度一般较高,有可能在阴极析出,影响电金的质量。因此,阳极中的铜宜控制不超过 2%,铂钯进入电解液后,积累到一定程度,就应处理加以回收。

阳极中最有害的成分是银。银可以电化溶解,但银与盐酸很容易生成 AgCl ,它难溶于电解液中,当银的数量不多时,可从阳极脱落,沉入阳极泥中,如银的数量较多,则附着在阳极表面上,造成阳极钝化,使电解精炼难以进行。为了解决银的危害,金的电解精炼时,往电解槽中输入直流电的同时,也输入交流电,形成非对称性的脉动电流。脉动电流的变化如图 8-2-3 所示。一般要求交流电的 $I_{\text{交}}$ 应比直流电的 $I_{\text{直}}$ 大,其比值为 1.1 ~ 1.5,这样得到的脉动电流的 $I_{\text{脉}}$ 随着时间的变化,时而具有正值,时而具有负值。当其达到峰值时,阳极上瞬时电流密度突增。此时,阳极上有大量气体析出, AgCl 薄膜即被气泡所冲击,变疏松而脱落;当电流成负值时,电极的极性也发生瞬时的变化,阳极变成阴极,则 AgCl 的形成将受到压抑。使用脉动电流,不仅可以克服 AgCl 的危害,还可提高电流密度,从而减少金粉的形成,还可以提高电解液的温度。脉动电流的电流和电压,可用下列公式计算:

$$I_{\text{脉}} = \sqrt{I_{\text{直}}^2 + I_{\text{交}}^2}$$

$$E_{\text{脉}} = \sqrt{E_{\text{直}}^2 + E_{\text{交}}^2}$$

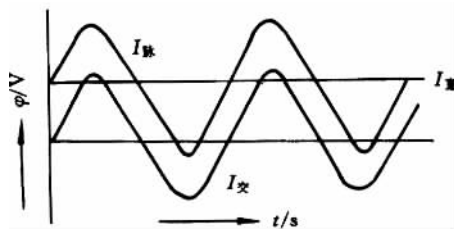


图 8-2-3 脉动电流变化图

二、金电解精炼实践

(一) 阴极片的制作

金电解精炼的阴极片用纯金制成。纯金片可用轧制法制成,也可用电积法制取。

电积法是在金电解精炼时,用轧制板作阴极,并在轧制板上涂层薄蜡,边部涂厚蜡,进行电解,金在极板上析出成一薄片后,即把薄片剥下,然后加工成电解精炼用的纯金阴极片。近年来,多数工厂都采用轧制法制取阴极片。

(二) 粗金阳极板的熔铸

电解前先将金原料熔铸成粗金阳极板。当原料为合质金或其他含银高的原料时,应在熔铸前先用电解法或其他方法分离银。

粗金阳极板,一般盛装在石墨坩埚内于柴油地炉中熔铸。地炉和坩埚容量的大小、视生产规模而定,一般常用 60 ~ 100 号坩埚。如用 100 号坩埚,则每锅熔炼粗金 75 ~ 100kg。为提高阳极板的纯度,需往原料中加入少量硼砂和硝石,在 1200 ~ 1300℃ 温度下熔化造渣 1 ~ 2h。原料熔化后,还可根据造渣情况加入少量硝石等氧化剂进行造渣。在过程中由于强烈的氧化和碱性炉渣的侵蚀,坩埚液面的部位常会受到严重侵蚀,甚至被烧穿。为此,可视坩埚情况加入适量洁净干燥的碎玻璃,用以中和碱渣来保护坩埚,并吸附液面的渣。熔炼造渣完成后,用铁质工具清除液面浮渣,取出坩埚,浇铸于经预热的模内。浇铸时不要把阳极模子夹得太紧,以免阳极板在冷凝时断裂。由于金阳极小,冷凝速度快,因此除要烤热模子外,浇铸的速度亦要快。阳极板的规格各厂不一,在某些工厂为 160mm × 90mm × 10mm,每块重 3 ~ 3.5kg,含金在 90% 以上。待阳极板冷凝后,撬开模子,趁热将板置于 5% 左右的稀盐酸液中浸泡 20 ~ 30min,除去表面杂质,洗净凉干送金电解精炼。

(三) 电解液的制备

制取金电解液有两种方法,一是用王水溶金法,另一种是隔膜电解法。

王水溶金法,是把王水($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$)与金片置于容器中加热至沸,使金溶解而成,然后把硝酸驱去。此法虽较简便,但赶硝比较麻烦。

隔膜电解法,是用粗金作阳极,用纯金作阴极,用稀盐酸作电解液进行电解。电解装置如图 8-2-4 所示。电解槽为陶瓷或塑料槽,阴极同素陶瓷坩埚作隔膜,槽中电解液用 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 2:1$ 配成,坩埚中电解液用 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ 配成。坩埚内液面高于电解槽液面 5~10mm。通入脉动电流,阳极粗金溶解,金以 Au^{3+} 进入阳极电解液(即电解槽中的电解液)中,由于受坩埚隔膜的阻碍, Au^{3+} 不能进入阴极电解液(即素陶瓷坩埚中的电解液)中,而 H^+ 、 Cl^- 可以自由通过。这样,阴极上无金析出,而只放出氢气, Au^{3+} 便在阳极液中积累起来,最后可制得含金 250~300g/L,含盐酸约 250g/L,相对密度为 1.33~1.4 的溶液。可用此溶液配成金电解精炼的电解液。

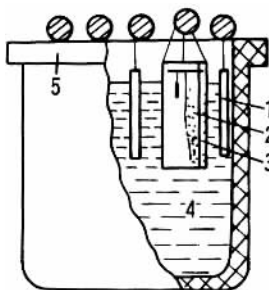


图 8-2-4 隔膜电解装置

1—阳极 2—阴极 3—隔膜 4—电解液 5—电解槽

(四) 电解槽

金电解精炼用的电解槽,可用耐酸陶瓷方槽,也可用 10~20mm 厚的塑料板焊成的方槽。为了防止电解液漏损,电解槽外再加保护套槽。槽子构造及尺寸如图 8-2-5 所示。

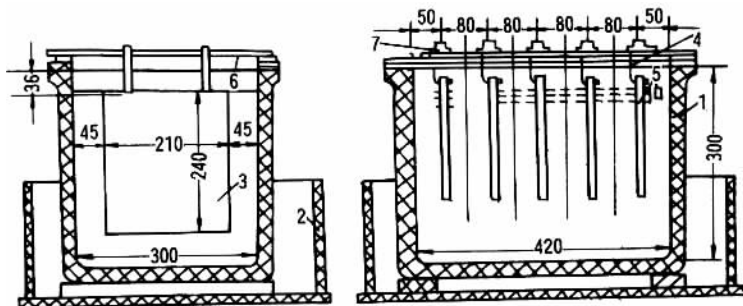


图 8-2-5 盆电解槽

1—耐酸陶瓷槽 2—塑料保护槽 3—阴极 4—阳极吊钩 5—粗金阳极 6—阴极导电棒 7—阳极导电棒

(五) 电解操作

在电解槽中 ,先注入配好的电解液 ,然后把套好布袋的阳极 ,垂直挂入槽中 ,再依次相间挂入阴极片。槽内的两极是并联的 ,而槽与槽之间是串联的。电极挂好后 ,再调整电解液 ,使液面略低于阳极挂钩。送电后要检查电路是否畅通 ,有无短路、断路现象 ,测量槽电压是否正常。待阴极析出金到一定厚度后 ,可取出另换新阴极片。阳极溶解到残缺时不能再用 ,应取出更换新阳极。阳极袋中的阳极泥 ,要精心加以收集。

(六) 金电解精炼的技术经济指标

金电解精炼的电解液 ,一般含 Au 250 ~ 350g/L、HCl 200 ~ 300g/L ;在高电流密度作业时 ,含金宜高些 ;电解液中含铂不宜超过 50 ~ 60g/L ,含钯不宜超过 5g/L。电解液的温度 ,一般为 50℃ ,如采用高电流密度可高达 70℃ ,电解液不必加热 ,只靠电解的电流作用即可达到上述温度。

电流密度应尽量高些 ,一般为 700A/m² ,国外有的厂高达 1300 ~ 1700A/m²。如采用高电流密度 ,宜提高阳极品位、电解液中金、盐酸的浓度。电流效率主要指直流电的电流效率 ,因电金的析出是靠直流电的作用。一般工厂的阴极电流效率可达 95%。

槽电压与阴极品位、电解液成分和温度、极间距、电流密度等有关 ,一般为 0.3 ~ 0.4V。

电能消耗也是指直流电的单消 ,即每生产 1 kg 电金所消耗的直流电量。

表 8 - 2 - 6 列出了某些工厂金电解精炼的主要技术经济指标。

表 8 - 2 - 6 某些工厂金电解精炼技术经济指标

项 目	1 厂	2 厂	3 厂
阳极含金 / %	90	> 88	96 ~ 98
电解液成分 ;Au/g·L ⁻¹	250 ~ 300	250 ~ 350	250 ~ 350
HCl/g·L ⁻¹	250 ~ 300	150 ~ 200	200 ~ 300
电解液温度 /℃	30 ~ 50	50 ~ 70	50 ~ 70
阴极电流密度 /A·m ⁻²	200 ~ 250	500 ~ 700	450 ~ 500
极间距 /mm	80 ~ 90	120	90
电流效率 / %	95	—	> 98
槽电压 /V	0.2 ~ 0.3	0.1 ~ 0.8	0.4 ~ 0.6
残极率 / %	20	—	15 ~ 20
阴极金品位 / %	99.96	99.95	99.98

(七)金电解精炼产品及处理

1. 电金

出槽后的阴极金 称为电金 ,应先用净水冲洗 ,去掉表面的电解液、洗液 ,但不能弃去。电金送去铸锭。熔铸在坩埚中进行 ,熔化温度为 1300°C 。熔化后金液表面 ,宜用火硝覆盖(勿用炭覆盖)。铸模宜预热 ,熏上一层烟火 ,以利脱模。浇注应特别小心 ,防止金液外溅。铸成的金锭脱模后 ,要用稀盐酸淬洗 ,并用洁净纱布蘸上酒精 ,擦拭金锭表面 ,使之发亮。电金成色在 999.6 以上。

2. 残极

电解一定时间后 ,阳极溶解到残缺不堪 ,称为残极。残极取出后 ,要精心洗刷 ,收集其表面的阳极泥 ,然后送去与二次黑金粉一起熔铸成新的阳极。

3. 阳极泥

金电解精炼的阳极泥产出率为阳极重量的 20% ~ 25% ,其主要成分为金、银 ,也有少量铂族金属。一般送去与一次黑金粉或二次黑金粉一道熔铸。

4. 电解废液

金电解精炼的电解液 ,含铂、钯量超过 $50 \sim 60\text{g/L}$ 时 ,宜送去回收铂、钯。但电解液中仍含有金 $250 \sim 300\text{g/L}$,所以回收铂、钯之前 ,应先将金回收。回收的办法有加锌置换法和加试剂还原法。多数工厂用后一种方法。所用的还原剂为硫酸亚铁或二氧化硫。

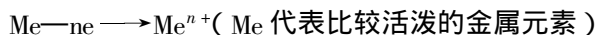
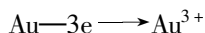
三、电解精炼制备 5^{N} 高纯金

电子行业广泛应用金及其合金材料作内引线 and 焊料。过去一般采用 99.99% 金作原料生产金材或配制金合金。如今都使用 99.999% 金(5^{N})作为电子行业中的用金。北京有色稀土研究所采用 5^{N} 高纯金作为原料试制生产球焊金丝及其他合金材的实践证明 ,成品率和使用性能都有很大的提高和改善。

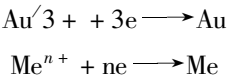
5^{N} 的高纯金可用很多方法获得 ,如萃取、离子交换 ,甚至化学还原分离等 ,都可获得 5^{N} 高纯金。但有的方法较为繁琐 ,有的方法投资相对较大。电解精炼是提高金的纯度最为实用方法的一种 ,不仅除杂质效果好 ,而且流程短 ,操作简便。本文就是介绍采用二次电解精炼制备 5^{N} 高纯金的实验结果。

(一)电解精炼制备高纯金的原理与工艺

电解精炼时 ,以粗金作阳极 ,用不被电解介质腐蚀的惰性钽金属片作阴极。通电时 ,阳极主要发生如下反应 :



阴极主要发生下列反应：



从上述阳极和阴极过程看 ,如果选择适当槽电压(即适当控制阴极电流密度) ,控制阴极只有 $\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \longrightarrow \text{Au}$ 析出 ,而使 Me^{n+} 不析出或基本不析出 ,仍留于电解液中 ,这样金就得到了纯化。电解液为 AuCl_3 、 HCl 溶液。工艺流程如图 8-2-6 所示。电解用原料含 Au 量不小于 99.9% ,其杂质分析结果为 ,Fe 0.005%、Mg 0.00006%、Pb 0.005%、Al 0.0002%、Bi 0.002%、Ni 0.005%、Cu 0.045%、Ag 0.025%、Zn 0.0005%、Ga 0.00004%、Sb0.004%。阳极板尺寸为 150 mm×100 mm×10 mm ,阴极钽片尺寸为 150 mm×100 mm×1.5mm。电解槽用 300mm×300mm×200mm 玻璃方缸。

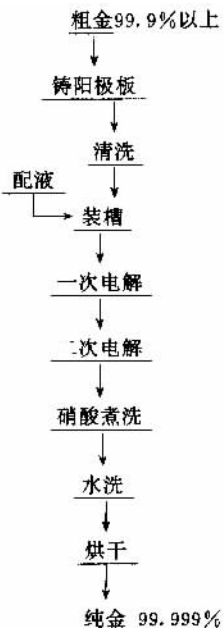


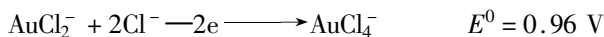
图 8-2-6 电解精炼制备 5^N 纯金流程图

一次配液用 4^N 金 ,二次配液用 5^N 金。组成 : AuCl_3 60 ~ 80g/L , HCl 50 ~ 60mL/L。极距 :一次为 100mm ,二次为 150mm。电解温度 40 ~ 60℃ ,槽电压 0.5 ~ 1.2V ,阴极电流密度 360 ~ 480 A/m^2 。

一次电解金板直接作为二次电解阳极。一次与二次电解串联。配液所用盐酸、硝酸试剂一次为分析纯 ,二次为优级纯。水用去离子水 , δ_{m} 以上。次阳极金板装入用涤纶布做的布袋内 ,以收集阳极泥。电解过程要根据情况适当补液和补盐酸。

(二) 电解过程中主要现象

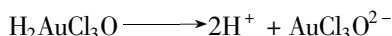
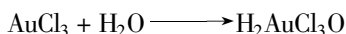
(1) 通电时, 阳极逐渐溶解, 阴极不断有金析出。随着时间延长, 有少量极微细金粉沉淀于槽底, 并逐渐增多。这是由于在电场的作用下, 阳极溶解不仅有 Au^{3+} 进入电解液, 而且有 Au^+ 转入电解液, 使电解液中存在如下平衡:



从上述平衡电位可知, 电位很接近, 建立平衡很缓慢, 所以当一价金离子转入溶液的数量超过平衡所需数值时, Au^+ 就会发生歧化反应, 即 $2\text{AuCl}_2^- \longrightarrow \text{Au} \downarrow + \text{AuCl}_4^-$ 。故有极微小的金粒沉淀于槽底。这种现象使金离子不能全部迁移到阴极放电析出金, 影响电解金的产量, 因此应当尽量避免。试验证明, 要完全克服是较难的, 但通过适当控制电解温度和电流密度, 可以改善这种现象, 使尽量少的金粉沉淀于槽底。

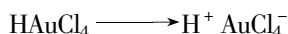
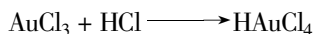
(2) 阳极有时发生钝化。即阳极金在电场的作用下, 不继续以 Au^{3+} 转入电解液, 造成电解液中 Au^{3+} 贫乏, 甚至中断电解。

阳极钝化现象是由于盐酸浓度很低时, AuCl_3 与水反应生成含 Cl、Au、O 的络合阴离子:



$\text{AuCl}_3\text{O}^{2-}$ 迁移到阳极放电析出氧, 造成阳极钝化, 不再溶解。

阳极钝化直接影响电解的进行, 必须加以克服。出现钝化时, 适当加入盐酸就可以消除钝化。因为在盐酸存在时, AuCl_3 溶于水就不会生成含氧、金、氯的络合阴离子, 而生成金氯氢酸络合物。



因此在电解过程中, 为了防止阳极钝化, 要定期适当补充盐酸, 使电解液始终维持一定的盐酸浓度。

(三) 金电解过程中杂质的行为

1. 一次电解金(和二次电解金)杂质分析

一次电解金(和二次电解金)杂质分析结果: $\text{Fe } 1 \times 10^{-4} \% (2.4 \times 10^{-5})$, $\text{Bi } 5 \times 10^{-4} \% (< 1 \times 10^{-5})$, $\text{Pb } 2.5 \times 10^{-4} \% (< 1 \times 10^{-5})$, $\text{Ga } < 1 \times 10^{-5} \% (< 1 \times 10^{-5})$, $\text{Cu } 1.2 \times 10^{-4} \% (< 1 \times 10^{-5})$, $\text{Ag } 7 \times 10^{-4} \% (6.8 \times 10^{-4})$, $\text{Ni } 1.3 \times 10^{-4} \% (< 1 \times 10^{-5})$, $\text{Mg } 4 \times 10^{-5} \% (< 1$

$\times 10^{-5}$), Al $5 \times 10^{-5}\%$ ($< 1 \times 10^{-5}$), Zn $6 \times 10^{-5}\%$ ($< 1 \times 10^{-5}$), Sn $4 \times 10^{-4}\%$ ($< 2 \times 10^{-6}$)。

与原料结果对照可知,金的电解提纯除去杂质的效果是明显的,不仅能除去元素种类多,而且每次每个元素除去的程度也很大,一般都在两个数量级以上。最差的也有一个数量级以上。99.9%金经两次电解,纯度可达99.999%以上。这是由于杂质元素的标准电极电位比Au小得多的结果。

部分元素的标准电极电位 E^0 : Fe—0.43V, Ni—0.23V, Ga—0.58V, Zn—0.76V, Sb 0.145V, Cu 0.34V, Bi 0.16V, Pb 0.126V, Mg—2.37V, Al—2.07V, Ag 0.8V, Au 1.50V。

由此可见,Fe、Ni、Ga、Zn、Sb、Cu、Bi、Pb、Mg、Al、Ag的 E^0 都比Au的 E^0 小得多,故在电解时,阳极金以 Au^{3+} 、 Au^+ 转入电解液的同时,它们也都会以离子状态进入电解液,并向阴极迁移。由于电解液中 Au^{3+} 是主体,根据能斯特公式判断,Au的实际电极电位比上述杂质元素的电极电位要大得多。所以在阴极发生金析出的电极过程,而杂质元素则不析出或基本不析出,仍留在电解液中,使金与它们很好地分离。

2. 二次电解金用浓硝酸煮除Ag

从二次电解金杂质的分析结果可知,经过两次电解后,Ag绝大部分被除去,降至 $6.8 \times 10^{-4}\%$,但与其他元素相比,除Ag效果相对差些。这可能是由于两个因素(1)电解液盐酸浓度较高,AgCl的溶解度较大,而Ag的 E^0 为0.8比较高。 Ag^+ 有可能在阴极析出。(2) $\text{Ag} - e \rightarrow \text{Ag}^+$ 转入电解液后,与 Cl^- 作用生成AgCl沉淀,虽然有布袋收集进入阳极泥,但极细的银粉,也有可能穿透布袋进入整个电解液而沉淀夹入阴极金中,并带入二次电解槽,继续机械夹带入阴极。为了继续除去Ag,采用浓硝酸煮洗二次电解金。其结果Ag为 $3.4 \times 10^{-4}\%$,比二次电解金的结果($6.8 \times 10^{-4}\%$)低半个数量级。

由此可见用含99.9%的粗金,在选定的电解条件下,经两次电解,其金的纯度可达到99.999%以上的高纯金。

四、电解精炼金闭路循环新工艺——J工艺

金精炼技术有很长的历史,电解法和王水法是著名的方法。电解法的一大优点是在相对投资小的条件下,容易获得99.95%~99.99%的金。缺点是大量黄金必须以电解液和电极形式储存,工艺速度比王水法慢,在大规模生产中,电解槽存金涉及到大量资金、利息。

在王水法中,用王水溶解金(粗金),用化学试剂部分还原溶液中所含的金,以得到纯度为99.99%的金。要求(1)必须知道溶液中可溶金的总量(2)适当调整还原条件的酸度(3)进行部分还原(一般为理论值的80~90%)。王水法的主要优点是不需要像电解液和电极那样储存金,投入至产出的时间非常短。缺点是产生一氧化氮和氯化氢废气和

大量的强酸性废水。为保证满意的环境条件,必须有废气洗涤器和废水处理设备。

在金精炼工艺中通常使用强酸(王水、盐酸等等)和有毒的化学药品(氰化物等),这些都是影响生态环境。J工艺是在这样的背景下发展起来的,该工艺的特点是环境满意,工艺速度快。J工艺是一种金精炼新工艺,其工艺要点概述如下(1)再生返回系统溶液以便在隔膜电解槽里生产化学试剂(I_2 , KOH)(2)用碘和碘化物溶液溶解粗金(3)去掉不溶解杂质(4)用强碱(KOH)选择还原金(5)从溶液中分离金粉(6)用电沉积法除去可溶杂质(铂、银、钯等)(7)系统溶液返回。

J工艺的优点是(1)不产生废气和废水(2)J工艺只用电能操作,不加化学药剂(3)工艺速度比电解法快约3~5倍(4)从纯度为99.5%的粗金中经处理可获得纯度高于99.99%的金。

(一) J工艺流程

J工艺流程如图8-2-7所示。

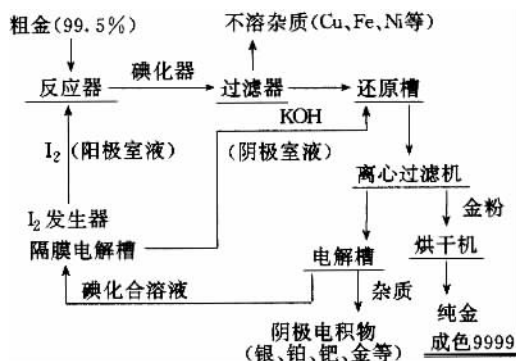


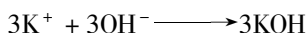
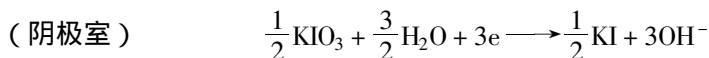
图8-2-7 J工艺流程图

在 I_2 发生器中用电解法从系统溶液中生产化学试剂(I_2 , KOH)。在反应槽里,用碘和碘化物溶液把粗金溶解成碘化金。用过滤器除去不溶杂质,在还原槽时,用从 I_2 发生器产生的强碱(KOH)选择性的还原碘化金。以纯金粉形式沉淀。用离心过滤器从溶液中分离金粉,并用烘干机烘干。溶液(滤液)在电解槽里电解,可溶杂质(铂、银、钯等)在阴极上沉积,无杂质溶液以系统溶液形式返回。

(二) J工艺的构成

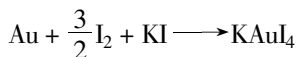
1. 系统溶液系统溶液包含碘化钾(KI)、碘酸钾(KIO_3)和氢氧化钾(KOH)。KI用于制造使金溶成碘酸钾的碘。金从 KIO_3 溶液中被还原。在 I_2 发生器里电解碘酸钾溶液以便在阴极把碘酸钾分解成碘化钾。氢氧化钾用于把系统溶液的pH值调节到12~14,在此pH范围内还原碘化金。

2. I_2 发生器用隔膜电解技术设计 I_2 发生器, I_2 发生器一般用于苏打工业。 I_2 发生器用隔膜将阳极室和阴极室分开, 每室的溶液不能混合, 阴极和阳极都是镀铂钛板, 隔膜是一种阳离子交换膜。在阳极碘由系统溶液的碘化钾中制取, 碘酸钾不进一步氧化。在阴极, 系统溶液的碘酸钾被还原成碘化钾和氢氧根, 不产生氢气, 因为碘酸钾氧化还原电位比产生氢气的电位低, 如果产生氢气, 工艺的物料平衡就被破坏, 不可能存在封闭的化学系统。阳极室溶液中剩余的钾离子, 由于电位梯度通过阳离子交换膜转移到阴极室。在阴极室内制备 KOH 溶液。这些反应式如下表示:



3. 反应器

反应器是一个装有 300kg 粗金粒的柱, 把从 I_2 反应器来的碘和碘化物溶液装入, 通过反应器的底部并到达顶部。粗金溶解速度取决于碘供应量, 此反应如下所示:

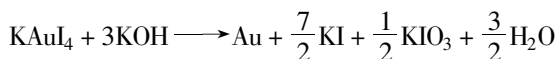


4. 过滤器

过滤器从碘化金溶液中除去不溶杂质, 含金溶液调整到微碱性, 贱金属(铁、镍、铜等)将变成不溶的氢氧化物或碘化物。在这个作业中, 除去大部分贱金属。

5. 还原槽

在还原槽中, 碘化金溶液用 I_2 发生器的阴极室溶液中的碱选择性地还原, 获得高纯金粉。在这个作业中, 溶液由强碱组成, 与系统溶液的碱度相同。还原反应式如下:



还原槽安装在工厂的最高位置。槽的底部连接到一个离心过滤机。

6. 离心过滤机

从反应槽底部把金泥排到离心过滤机中, 金粉和溶液分离, 金粉用纯蒸馏水彻底清洗, 并转入干燥机上。蒸馏液作清洗水返回再用, 滤液返回到系统溶液里。

7. 干燥机

干燥机是一自旋转式干燥机, 湿金粉约在 5min 内完全干燥。

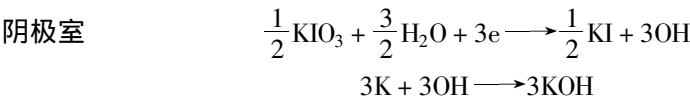
8. 电解槽

这是作为溶液净化系统。离心过滤机的滤液含有可溶杂质(铂、银、钯等)和未还原的碘化金。以致杂质(铂、钯、银等)和未还原金在电解槽阴极上沉积, 并从溶液中分离。在这个作业后, 溶液可再用, 并作为系统溶液返回。

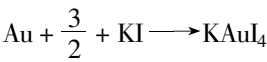
(三) J 工艺的物料平衡

J 工艺的各种反应式如下：

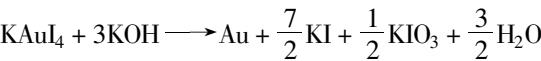
碘发生器和碱溶液(I₂—发生器)



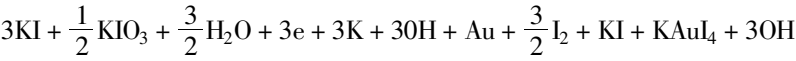
粗金溶解(反应器)



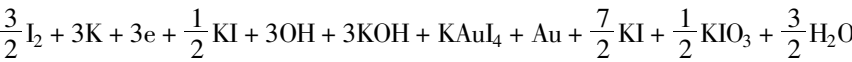
碘酸钾金反应(反应容器)



上述每个反应式的左边之和为：



每个右边之和为：



每个左边之和正好等于右边之和 ,所以 J 工艺化学反应能组成一个极好的封闭系统 J 工艺控制只需用电力 ,不需再增加化学试剂。

(四) J 工艺的金的质量

J 工艺可从 99.5% 粗金中获得 99.995% 金或纯度更高的金。工业工厂粗金和纯金的试金分析结果见表 8-2-7。

表 8-2-7 J 工厂投入粗金与产出纯金的分析结果

No	金/ %	Ag/ %	Cu/ %	Pt/ %	Pd/ %	Fe/ %	Ni/ %	Pb/ %
1	投入 99.59	4000×10 ⁻⁴	38×10 ⁻⁴	10×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	12×10 ⁻⁴	—	<1
	产出 99.998	5×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<1×10 ⁻⁴	—	—
2	投入 99.93	380×10 ⁻⁴	50×10 ⁻⁴	43×10 ⁻⁴	110×10 ⁻⁴	87×10 ⁻⁴	—	4
	产出 99.997	6×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<1×10 ⁻⁴	<1×10 ⁻⁴	<1×10 ⁻⁴
3	投入 99.98	110×10 ⁻⁴	12×10 ⁻⁴	15×10 ⁻⁴	28×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	—	—
	产出 99.999	<1×10 ⁻⁴	<1×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<1×10 ⁻⁴	—	<1×10 ⁻⁴

已经确定 J 工艺可以提供环境污染问题极好解决的办法。工业规模的工厂能在短短的 3h 之内以 50kg/h 的速度使 99.5% 粗金提纯到 99.995% 纯金。

第五节 金的溶剂萃取法精炼

溶剂萃取法提金 60 年代以来进展很快。60 年代初,沈阳冶炼厂开始研究乙醚提金流程,并用于工业,生产出 99.999% 高纯金。1971 年加拿大国际镍公司阿克顿(Acton)精炼厂用二丁基卡必醇(即二乙二醇二丁醚),从氯化物溶液中萃取金,1980 年该厂又用二丁基卡必醇、二辛基硫醚和 TBP 连续萃取分离金、铂、钯,获得 99.99% 成品金。1983 年金川有色公司冶炼厂也成功地投产二丁基卡必醇萃取分离金、铂、钯工艺。上海冶炼厂和邵武冶炼厂相继使用仲辛醇从铜阳极泥氯化物溶液萃取金。

金的萃取剂很多,多种中性、酸性或碱性有机试剂,如醇类、醚类、酯类、胺类、酮类和含硫试剂均可作为金的萃取剂。金与这些试剂能形成稳定络合物并溶于有机相,这就为 Au^{3+} 的萃取分离提供了有利条件。但是由于与金伴生的某些元素往往会和金一道萃取进入有机相,而降低了萃取的选择性,加之金的络合物较稳定,要把它从有机相中反萃取出来比较困难。因而,金的萃取分离工业化正在克服这些不利因素发展着。随着新的络合剂的出现和实验工作的进展。近年来,金的萃取分离用于工业生产的实践越来越多。

萃取法提纯金效率高,工序少,产品纯度高,返料少,操作简便,适应性强,生产周期短,金属回收率高,不但可用于金的提取,还可用于金的精炼。目前用工业实践的原液多为金和铂族金属的混合溶液,如含金的铂族金属精矿、铜阳极泥、金矿山和氰化金泥及各种含金边角料等等。其品位低至百分之几,高至百分之几十,将其溶解转入溶液后,金均以金氯酸形式存在于溶液中。

此外,磷酸三丁酯(TBP)与十二烷的混合液,TBP 与氯仿的混合液,仲辛醇等均可萃取分离金和铂族金属,金的萃取率达 99.0%,有机相与草酸溶液加热还原即可反萃金。用乙醚和长碳链的脂肪醚在酸度不高的条件下萃取,也能生产高纯金。用甲基丁酮从金和铂族金属萃取金,萃取率可达 99.0%,异癸醇既适用于金和铂族金属与贱金属的分离,又适于从高浓度原液中萃取金。

当用醚、醇、酮萃取金时,铜、镍等贱金属均不被萃取或少量萃取,载金有机相中夹带的贱金属用酸洗涤即可除去。因而,可以用于从存在大量贱金属的溶液中,选择性地提取金或回收金。

为保证有较高的经济效益,工业上用溶剂萃取法提纯金的原液,金浓度常在 1 ~ 20g/L。

本章主要是介绍有工业价值的精炼工艺,尤其是含氧萃取剂,如二丁基卡必醇,仲辛醇、混合醇、乙醚、甲基异丁基酮、二仲辛基乙酰胺(N5O3)、含硫(如二异辛基硫醚)和含磷

萃取剂近年来也给予极大关注。磷类与胺类的开发 ,人们的出发点在于从氰化溶液中萃取金 ,这方面前面金的提取与回收已有介绍。精炼的手段已开始将几种工艺联合起来 ,如氯化—还原萃取—电解等。本章还介绍南非用 MinataurTM溶剂萃法精炼金的新工艺 ,但遗憾的是该文章没有详细萃取剂资料 ,甚至连名称都保密。

一、二丁基卡必醇萃取提纯金

二丁基卡必醇(dibutyl Carbitol)全称为二乙二醇二丁醚 ,简称 DBC。分子式 $C_{12}H_{26}O_3$, $M = 218$, $d = 0.888$,无色或淡黄色液体 ,低毒。有类似洗涤液的清爽气味 ,低挥发性、高闪点。水中溶解度为 0.3% ,具有较高的稳定性。1968 年英国 Brunel 大学研究了 DBC 的萃金性能 ,1971 年开始将 DBC 试用于金的萃取生产。在盐酸溶液中 DBC 对金的萃取能力很强 ,选择性较好 ,能从复杂料液中(如铜阳极泥、铂族金属浓缩)萃取金。因此 ,DBC 是金的优良萃取剂。

(一)二丁基卡必醇萃取金的性能

实验在水相酸度 1mol/L HCl 相比 1:1 萃取时间 1min 时 ,改变水相中金离子浓度(由 400 ~ 3000 $\mu\text{g}/10\text{ mL}$)观察到 DBC 萃取的效率都在 99.9% ;而水相酸度从 1 mol/L 增至 6mol/L 萃取率有点下降(0.16%) ,因此酸度宜于 1 ~ 2mol/L ;另外在没有添加稀释剂时 ,萃取在 1 min 即达到平衡。

1. 稀释剂存在下二丁基卡必醇的萃金性能

稀释剂与 DBC 组成的萃取体系对金的萃取产生了重要影响。实验选用环己烷、三氯甲烷、二甲苯、液体石蜡、正辛烷、磺化煤油等六种稀释剂 ,除液体石蜡由于本身粘度大外 ,其他的都能达到很快分层。其中二甲苯和磺化煤两种体系 ,当 DBC 含量为 70% 时 ,对金的萃取率已达到最高值。磺化煤油价廉 ,所以是首选稀释剂。

2. 协萃剂存在下二丁基卡必醇的萃金性能

实验观察 TBP ,正辛醇、异戊醇、甲基异丁基酮(MIBK)作为 DBC 的协萃剂的作用 ,发现这四种协萃剂其萃取率都达到高峰值 ,分层也很迅速 ,其中以异戊醇及 MIBK 组成的协萃体系更好。

(二)DBC 体系反萃取及再生萃取金性能

用 2% 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 1% 的 Na_2SO_3 作为反萃取剂 ,对 DBC 100%、DBC 70% - 煤油、DBC70% - 二甲苯、DBC 80% - 正辛烷负载金的饱有体系进反萃取实验 ,实验结果表明 ,所选用的三种稀释剂体系对金的萃取与未稀释的 DBC 一致 ,反萃取效果也较好 ,但再生萃取时 ,只有 DBC - 煤油与 DBC 未稀释一致。在此还应指出的是使用亚硫酸钠溶液时 ,可以在常温进行反萃取 ,这比用草酸溶液更为经济。

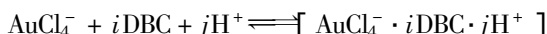
(三) DBC 萃取金的选择性

为了提取金的实际需要,这里仅考察 DBC 对铜、铁、银的萃取能力。实验结果,DBC 对铜不萃取,在 1mol/L HCl 酸度下,对铁基本上不萃取。因此,通过萃取可以分离除去铜、铁。对银的处理在浸出时将金、银分开或先萃取后再进行分离。

(四) DBC 萃取金的机理探索

当金离子浓度和水相酸度保持一定条件下,应用平衡移动法对金与 DBC 的萃合物组成进行了测定。

假定萃取过程以下式表示时:



则

$$\bar{K} = \frac{[\text{AuCl}_4^- \cdot i\text{DBC} \cdot j\text{H}^+]}{[\text{AuCl}_4^-][\text{DBC}]^i[\text{H}^+]^j} = \frac{D}{[\text{DBC}]^i[\text{H}^+]^j}$$

\bar{K} 为浓度萃取平衡常数,对上式取对数即得:

$$\lg \bar{K} = \lg D - i \lg [\text{DBC}]_0 - j \lg [\text{H}^+]$$

$$\lg D = i \lg [\text{DBC}]_0 + j \lg [\text{H}^+] + \lg \bar{K}$$

由此可见,式中 $[\text{DBC}]_0$ 为萃取剂浓度,应等于 $[\text{DBC}]$ (起始浓度) 与 $[\text{AuCl}_4^- \cdot i\text{DBC} \cdot j\text{H}^+]$ (萃合物浓度相减),因萃合物浓度很小,可以忽略不计。故 $[\text{DBC}]_0$ 可用 $[\text{DBC}]$ 代替。其次,在确定浓度下 \bar{K} 为一个特定常数。因此,将 $\lg D$ 对 $\lg [\text{DBC}]_0$ 作图,所得直线斜率 i 即为与金离子结合的 DBC 分子数,即金的配位数。然后作 $\lg D - \lg [\text{H}^+]$ 图,所得直线的斜率 j 即为与金结合的氢离子数。

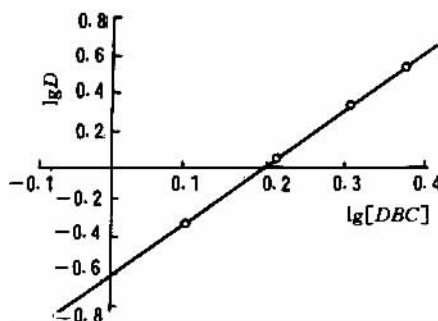


图 8-2-8 $\lg D - \lg [\text{DBC}]$ 图

用 $\lg D - \lg [\text{DBC}]$ 作图示于图 8-2-8,从图上得到直线的斜率为 3,因 $i = 3$,Au 的周围有 3 个 DBC 分子进行配位。在实验条件同前时,改变水相酸度作 $\lg D - \lg [\text{H}^+]$ 图,从图

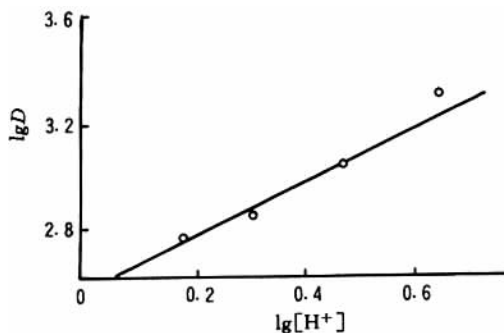
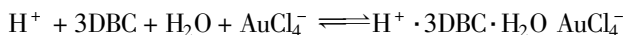


图 8-2-9 $\lg D - \lg [H^+]$ 图

8-2-9 求得直线斜率为 1, 即 $j = 1$ 。有一个 H^+ 离子参加到萃合物组成中。

通过实验并综合有关文献, 可以认为在此萃合物中含有 $AuCl_4^-$ 、 H_3O^+ 及三个 DBC 分

子。三个 DBC 分子中的醚氧键 $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ R \end{array}$ 的氧原子上的孤对电子分别与水合氢离子中的三个氢以氢键相联结, 然后再与 $AuCl_4^-$ 离子缔合成萃合物 $[H^+ \cdot 3DBC \cdot H_2O \cdots AuCl_4^-]$ 所以, 是属于离子缔合机理。总的平衡反应过程是:



$$\bar{K} = \frac{[H^+ \cdot 3DBC \cdot H_2O \cdots AuCl_4^-]}{[H^+] [AuCl_4^-] [H_2O] [DBC]^3}$$

萃合物分子结构如图 8-2-10 所示。

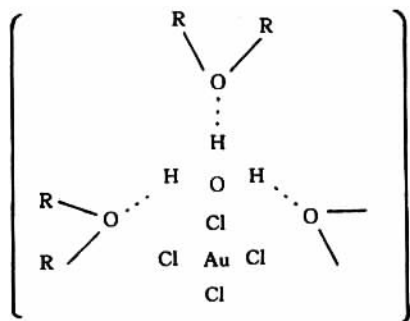


图 8-2-10 $Au-DBC$ 萃合物结构示意图

最后根据萃取作图法, 求得此萃合物的萃取平衡常数为 $K = 1.1 \times 10^{-3}$ 。这说明 $Au-DBC$ 萃合物有一定的稳定性, 符合萃取分离的要求。

(五) 二丁基卡必醇萃取精炼金的应用实例

1. 金川蒸馏钨钨残渣中萃取金

二丁基卡必醇对金具有优良的萃取性能,在萃取时两相中金的平衡浓度如图 8-2-11 所示。从图 8-2-11 可见,当有机相中 Au^{3+} 的浓度高达 25g/L 时,萃余液 Au^{3+} 浓度不到 10mg/L,其分配比为 2500。实验表明,金几乎可完全萃取。不同酸度下各种金属的萃取情况如图 8-2-12 所示。从图可见,除 Sb、Sn 外,在较低酸度下其他金属萃取甚微,均可与金有效地分离。

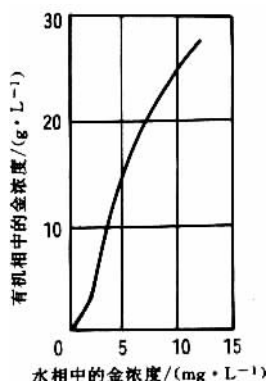


图 8-2-11 金在两相中的平衡

二丁基卡必醇的萃取速度很快,30s 即可达到平衡。对金的萃取容量在 40g/L 以上。有机相中夹带的杂质,可用 0.5mol/L 溶液洗涤除尽,相比为 1:1,如图 8-2-13 所示。

二丁基卡必醇萃金,因其分配比大,故反萃困难。可将载金有机相加热至 70~85℃,用 5% 草酸溶液还原 2~3h,金即可全部被还原,得到金黄色海绵金。经酸洗、水洗、烘干,即可熔铸成锭,品位 99.99%。具体工艺流程如图 8-2-14 所示。

(1) 料液组成

料液	Au	Pt	Pd	Rh	h	Fe	Cu	Ni
组成/g·L ⁻¹	3	11.72	5.18	0.88	0.36	2.39	6.32	5.60

(2) 操作条件

1) 萃取相比为 1:1,级数为 4,温度为室温,混合澄清时间各为 5min,料液酸度为 2.5mol/LHCl。

2) 洗涤 0.5mol/L HCl,相比为 1:1,级数为 3,温度为室温,混合澄清时间各为 5min,萃取洗涤均在箱式萃取器中进行。

3) 还原还原剂为 5% 草酸溶液,用量为理论量的 1.5~2 倍,温度为 70~85℃,搅拌时间为 2~3h。

4) 结果金萃取率为 >99%,金回收率为 98.7%,金产品纯度为 99.99%。

2.(加拿大)国际镍公司阿克顿精炼厂

国际镍公司阿克顿生产流程与设备如图 8-2-15 与图 8-2-16 所示。

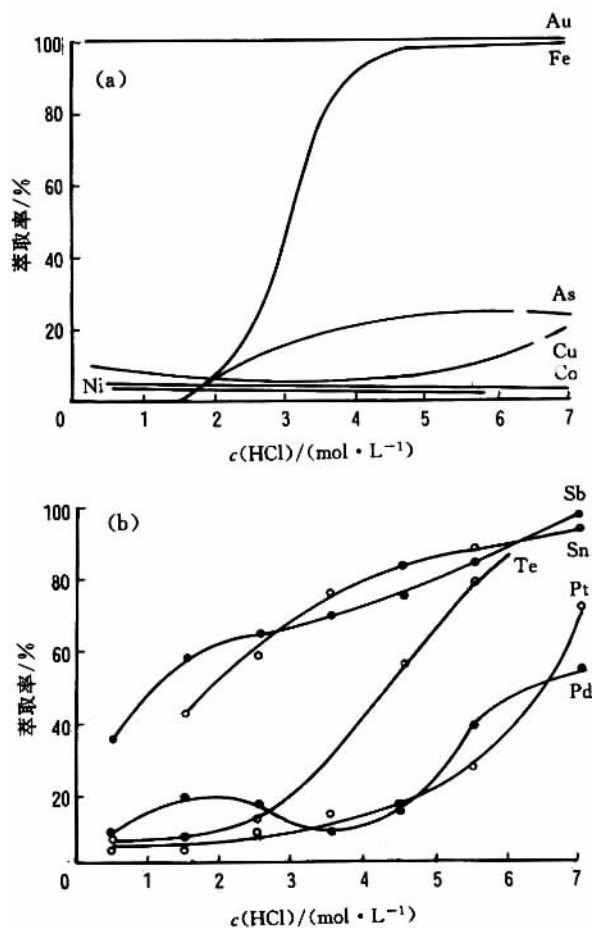


图 8-2-12 不同盐酸浓度下金的萃取率

(a)—不同盐酸浓度下金、铁、砷、钴、铜、铂的萃取(萃取条件 相比 1:1);

(b)—不同盐酸浓度下铂、铋、锑、锡、碲的萃取(萃取条件 相比 1:1)

料液组成为: Au 4 ~ 6g/L, Pt, Pd 各 25g/L, Os, Ir, Ru 微量, Cu, Ni, Pb, As, Sb, Bi, Fe, Te 等总量不超过 20%, 盐酸浓度 3mol/L, Cl^- 总浓度 6mol/L, 相比 1:1。萃取混合器 200L, QVF 玻璃制成, 配有 QVF 玻璃高速涡轮搅拌器。萃取澄清后, 从底部排出水相, 有机相留于萃取器内, 再进行新液萃取。一般在有机相含金达 25g/L 时即为终点。载金有机相用 1.5mol/L 盐酸洗涤 3 次, 除杂后送还原器还原。

还原反应器外部以电阻丝加热, 并带有搅拌桨与排气装置, 还原温度不少于 90℃。反应结束后, 经冷却、澄清将有机相虹吸排出返回使用, 再过滤分离金粉。产出的金粉先用稀盐酸洗涤除杂, 再用甲酸洗涤吸附的有机相, 最后熔融、水淬成金粒, 其纯度达 99.99%。

实践证明, 上述流程较过去采用的硫酸亚铁还原 - 电解流程周期短, 成本低。但是有

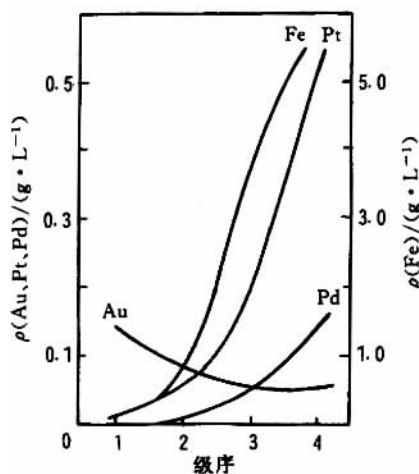


图 8-2-13 载金有机相四级逆流洗涤情况

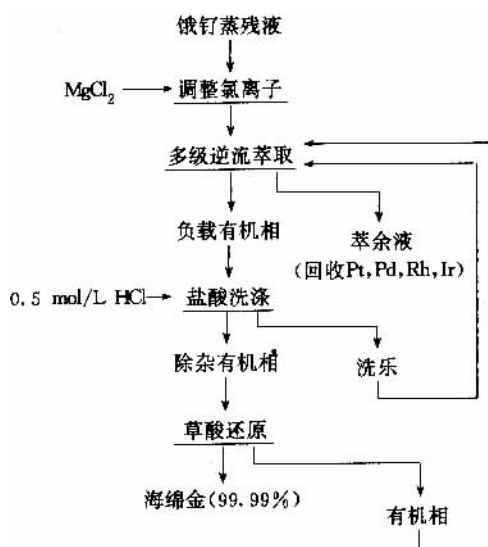
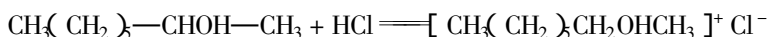


图 8-2-14 金川铂族金属生产中萃取金的流程

机相在萃取过程中损失率高达 4% ,在生产成本上占有很大比重。

二、仲辛醇萃取提纯金

仲辛醇化学分子式为 $C_8H_{17}OH$,其结构式为 $CH_3(CH_2)_5-CHOH-CH_3$ 。密度 0.82、沸点 $178 \sim 182^\circ C$,无色、易燃 ,不溶于水。在强酸溶液中能形成祥盐 ,如在盐酸溶液中即形成祥盐离子缔合体 :



如以 R 代表 $CH_3(CH_2)_5CH_2CH_3$,则可将缔合体简写为 $[ROH]^+ Cl^-$,其与氯金酸的萃取

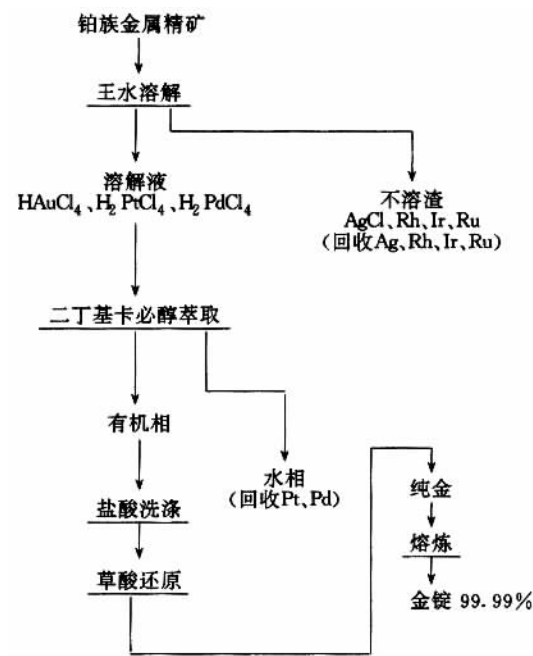


图 8-2-15 阿克统精炼厂萃金流程

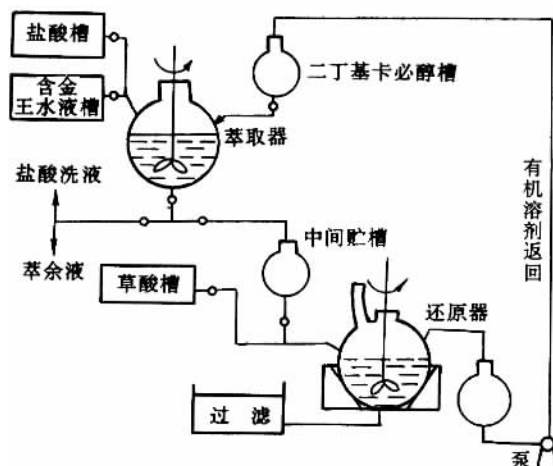


图 8-2-16 二丁基卡必醇萃取金的流程及设备

反应为：



$[\text{ROH}]\text{AuCl}_4$ 也是一种络盐,与草酸的还原反应是：



我国邵武冶炼厂用液氯化法分离阳极泥中的金银,获得含金铂钯及铜铅硒等贱金属的氯化液,然后用仲辛醇萃取金,获得较好的效果。萃取条件是:国产工业仲辛醇萃金前用等体积的 1.5mol/L HCl 溶液饱和,氯化液酸度为 1.5mol/L HCl 相比视氯化液含金浓度

而定,仲辛醇萃金容量在 50g/L 以上,一般有机相:水相 = 1:5,萃取温度为 25 ~ 35℃,萃取时间为 30 ~ 40 min,澄清时间为 30min,机械搅拌为 500 ~ 600r/min。

还原条件:有机相含金以 40 ~ 50g/L 最好,草酸溶液浓度为 7%,有机相:水相 = 1:1,还原温度达 90℃ 以上,搅拌速度为 500 ~ 600r/min,还原反应时间为 30 ~ 40min。

上海冶炼厂使用与上述相同条件,用仲辛醇从含金氯化液中进行两级逆流萃取,金萃取率在 99% 以上,获得的金锭品位为 99.98%。

反萃取后的有机相同等体积 2mol/L HCl 洗涤返回使用,过程中有机相损失小于 4%。

萃余液以铜置换回收其中的金、铂、钯等。实验表明,用仲辛醇处理铜阳极泥的液氯化液,只有当氯化液中 Au:Pt + Pd 50 倍时,对金才有较好的选择性。

三、混合醇萃取提纯金

用混合醇—煤油萃取金,盐酸浓度和硫酸浓度对金的萃取的影响行为相似,如图 8-2-17 和图 8-2-18 所示。萃取容量与萃取率的关系如图 8-2-19 所示。图 8-2-19 上两条曲线相交处的金容量为实际控制容量。在此容量下用 40% 混合醇—煤油进行 3 级逆流萃取,金的萃取率可高于 99%。

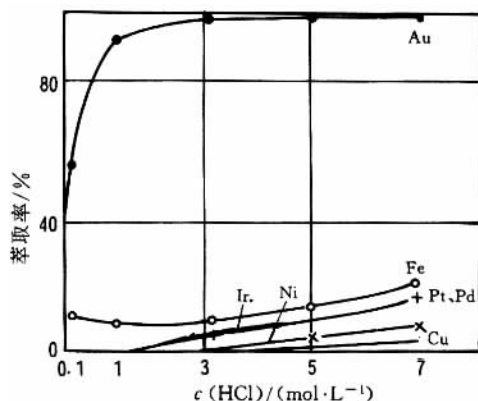


图 8-2-17 盐酸浓度对萃取的影响

工业料液含 Au 0.70g/L, Pt 4.63g/L, Pd 1.7g/L 以及铯、铊和铜、镍等,硫酸和盐酸总酸度为 3mol/L。以 40% 混合醇—煤油作萃取剂,经 3 级逆流萃取,金的萃取率大于 99%,铂和钯的萃取率为 1% ~ 3%,铯、铊和铜、镍基本不萃取。载金有机相用 3mol/L HCl 洗涤,铜、镍、铁的洗脱率均近 100%。用草酸溶液、亚硫酸钠溶液、酸化去离子水或蒸馏水反萃取金,反萃取率也都接近 100%。反萃取液加热还原得到的金属金,先后用 1 mol/LHCl 和 1mol/L HNO₃ 煮沸 1h,获得金的纯度大于 99.95%。

四、乙醚萃取精炼高纯金

晶体管、各种集成电路及精密仪表等电子技术需用高纯金。通常将 99.9% 金(金粉

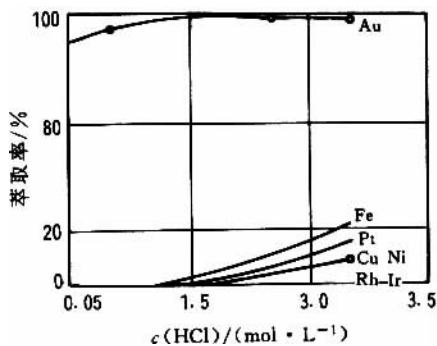


图 8-2-18 硫酸浓度对萃取的影响

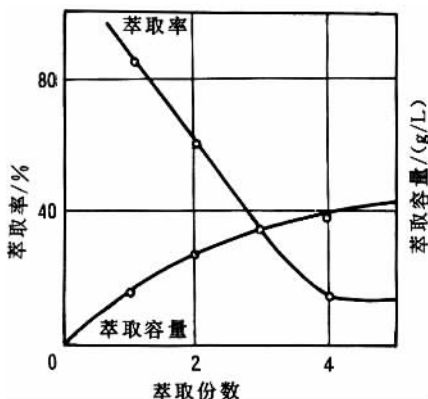
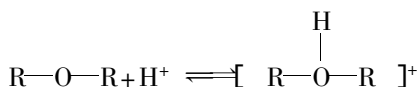


图 8-2-19 金的萃取率与萃取容量的关系

或阴极金)用王水溶解或电解造液的办法制备较纯的氯金酸溶液,再用乙醚萃取,经反萃后以二氧化硫还原,即可得到品位 99.999% 的高纯金。其萃取生产工艺流程如图 8-2-20 所示。

(一) 乙醚萃金机理

乙醚($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)为无色透明易挥发液体。沸点为 34.6°C ,其蒸气与空气混合极易爆炸,属一级易燃体,密度为 0.715。乙醚萃金是基于在高浓度盐酸溶液中能与酸形成详离子(R代表 C_2H_5):



详离子 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}-\text{O}-\text{R} \end{array} \right]^+$ 与络阴离子 $[\text{AuCl}_4]^-$ 结合形成中性详盐:

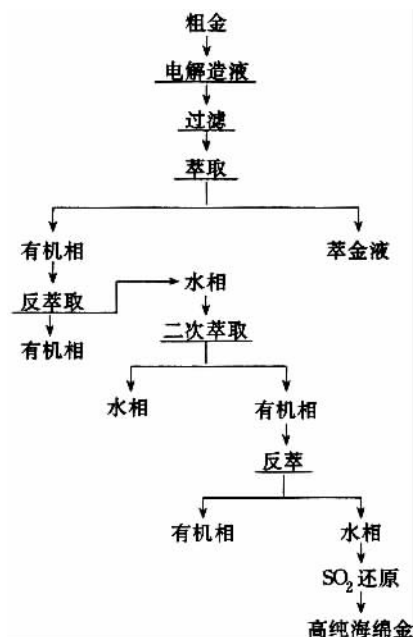
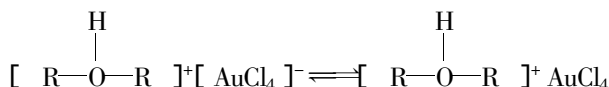


图 8-2-20 乙醚萃取精炼高纯金生产流程示意图



此详盐可溶于过量的乙醚,从而转入有机相与水相中杂质元素分离。详盐只能存在于浓盐酸溶液中,遇水后详盐即分解,乙醚被取代出来,Au³⁺便又转入水相:

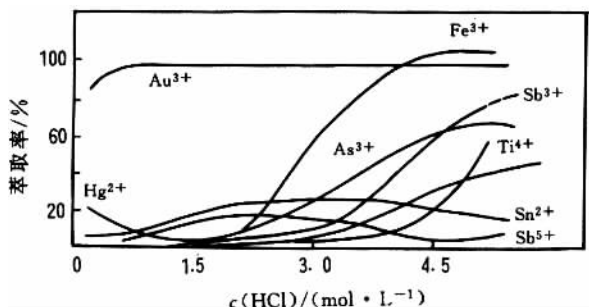
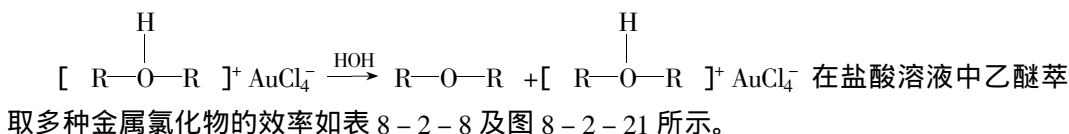


图 8-2-21 不同金属在不同酸度下的萃取率

表 8-2-8 在 6mol/L HCl 中乙醚对各种金属的萃取率

金属离子	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Ti ⁺	Pb ²⁺	Bi ²⁺
萃取率/%	0	95	0.2	0	97	0	0	0

金属离子	Sn ²⁺	Sn ¹⁺	Sb ⁵⁺	Sb ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	Se	Te
萃取率/%	15~30	17	81	66	2~4	68	微	34

(二)高纯金的制取

1. 萃取原液的制备

以 99.9% 金(海绵金或工业电解金)用王水溶解法或隔膜电解造液法制取。电解造液法是将 99.9% 金铸成阳极,经稀盐酸(HCl:H₂O = 1:3)浸泡 24h,用去离子水洗至中性,然后进行电解造液。

2. 造液条件：

电流密度为 300~400 A/m²,槽电压为 2.5~3.5V,初始酸度为 3mol/L HCl,至阳极溶完为止,最终溶液含 Au 为 100~150g/L。调酸至 1.5~3mol/L 的 HCl,待萃取。

3. 萃取与反萃取

乙醚萃金及蒸馏反萃过程及装置如图 8-2-22 所示。

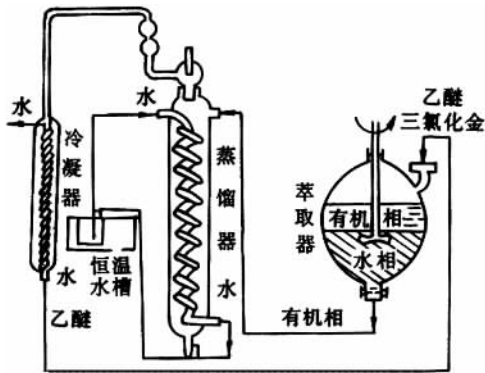
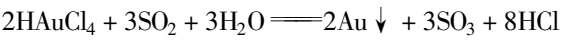


图 8-2-22 萃取设备示意图

萃取条件 相比 1:1,室温,搅拌 10~15min,澄清 10~15min。将有机相注入蒸馏器内,加入 1/2 体积的去离子水,用恒温水浴的热水(开始 50~60℃,最终 70~80℃)通过蒸馏器,同时进行乙醚的蒸馏与金的反萃。蒸馏出的乙醚经冷凝后返回使用。反萃液含金约 150g/L。调酸至 1.5mol/L 的 HCl,进行二次萃取与反萃,条件与一次同。二次反萃液调酸至 3mol/L 的 HCl,含金 80~100g/L,待二氧化硫还原：



为保证金粉质量,二氧化硫气体还原前需洗涤净化,所用装置如图 8-2-23 所示。 SO_2 属有毒气体,还原操作应在通风橱内进行,还原尾气需以 NaOH 溶液吸收处理,以防污染。

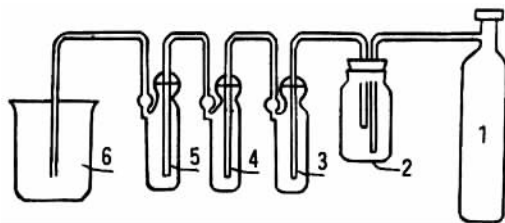


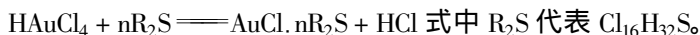
图 8-2-23 二氧化硫还原金装置

1— SO_2 瓶 2—缓冲瓶 3—浓 H_2SO_4 瓶 4— CaCl_2 瓶 5—纯水瓶 6—装 AuCl_3 烧杯

还原所得海绵金经硝酸煮沸 30~40min,去离子水洗至中性、烘干、包装即为产品。我国某厂已有十几年生产经验,生产高纯金品位均在 99.999% 以上,金总回收率大于 98%。

五、二异辛基硫醚萃取精炼金

二异辛基硫醚为无色透明的油状液体,无特殊臭味,与煤油等有机溶剂可无限混溶。分子式: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{S}$, 分子量 258, 密度 $0.8485\text{g}/\text{cm}^3$ (25℃), 沸点 $> 300^\circ\text{C}$, 粘度 $35200\text{Pa}\cdot\text{s}$ (25℃)。其萃取反应式为:



实验得知,酸度对 Au^{3+} 的萃取基本无影响。从图 8-2-24 可见,在很低酸度下也可达到定量萃取金,而 Pt^{4+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 均不被萃取, Fe^{3+} 只在盐酸 2mol/L 时才有少量被萃取, Pd^{2+} 、 Hg^{2+} 明显地与 Au^{3+} 共萃取。因此,若无 Pd^{2+} 、 Hg^{2+} 存在,则萃取 Au^{3+} 的酸度范围较宽,并能有效地使金与其他杂质分离。

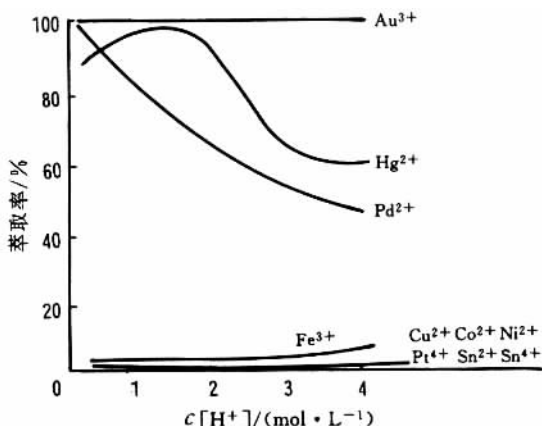
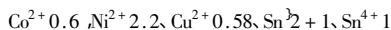
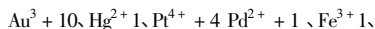


图 8-2-24 酸度对二异辛基硫醚萃金和某些杂质元素的影响

有机相—50% 二异辛基硫醚—煤油 水相—金属离子浓度(g/L):



萃取剂浓度以 50% 硫醚为宜 ,硫醚浓度太低易出现第三相 ,含金有机相不易保持稳定 ,这是由有机相的萃取容量与相比所决定的。

实验还表明 ,温度的变化对萃取率影响也不大 ,从 13 ~ 38℃ 金的萃取率均在 99.98% 以上。但低于 30℃ 时容易生成第三相。萃取若要在常温下进行 ,可在有机相中添加一定量的醇作为三相抑制剂。

二异辛基硫醚的萃金速度相当快 ,实验表明 ,金在 5s 内就可达到定量萃取。

萃金的有机相经稀盐酸洗涤除杂后 ,用亚硫酸钠的碱性溶液作反萃取剂 ,在室温下即可使有机相中的金以金亚硫酸根络合阴离子完全转入水相 ,其反应是 :



再用盐酸将含金反萃液酸化 ,使亚硫酸钠体系转为亚硫酸体系 ,金即从亚硫酸钠溶液中析出 ,经过滤得到海绵金 ,稀盐酸洗涤后 ,烘干铸锭。

有机相经稀盐酸再生可反复使用 ,故萃取剂消耗甚少。

我国某厂也进行了实践 ,其生产流程主要包括 :王水溶解、两级萃取、洗涤 ,两级反萃取加浓 HCl 酸化析金。然后洗涤烘干 ,海绵金熔铸等过程。其萃取条件是原液含金 50g/L ,酸度 2mol/L HCl ,有机相为 50% 二异辛基硫醚 – 煤油(含三相抑制剂) ,相比为 1:1 ,级数为 2 ,温度为常温 ,萃取时间为 1min ,金萃取率 99.99%。

洗涤用 0.5mol/L 的 HCl。

反萃取条件 :反萃液为 0.5mol/LNaOH + 1 mol/LNa2SO ,两相接触时间为 5—10min ,级数为 2 ,反萃取率为 99.1%。

萃取和反萃均在离心萃取器内进行。

酸化条件 :温度 50 ~ 60℃ ,盐酸用量为与亚硫酸钠等当量的盐酸。金析出率为 99.97%。

在上述条件下 ,金的回收率可达 99.99% ,纯度与电解金相当 ,见表 8-2-9。

表 8-2-9 萃取精制金的光谱分析

杂质元素	Mg	Cu	Ag	Pb	Sn	Fe	Ni	Bi	Sb	Al	Pd	Pt	Rh	Ir
含量/%	0.58 × 10 ⁻⁴	0.23 × 10 ⁻⁴	~ 30 × 10 ⁻⁴	< 5 × 10 ⁻⁴	< 10 × 10 ⁻⁴	6.5 × 10 ⁻⁴	< 4 × 10 ⁻⁴	< 4 × 10 ⁻⁴	< 10 × 10 ⁻⁴	< 10 × 10 ⁻⁴	8.5 × 10 ⁻⁴	< 5 × 10 ⁻⁴	< 5 × 10 ⁻⁴	< 10 × 10 ⁻⁴

六、甲基异丁基酮萃取提纯金

甲基异丁基酮为无色透明液体 ,属中性含氧萃取剂 ,分子式(CH₃)₂CHCH₂COCH₃ ,沸点 115.8℃ ,闪点 27℃ ,易燃 ,密度 0.8006 ,在水中溶解度为 2%。在氯络金酸溶液中萃金时形成不稳定的详盐离子缔合物(CH₃)₂CHCH₂COCH₃H⁺ AuCl₄⁻。同样它易于被草酸还原。

试验得知,甲基异丁基酮对金的萃取容量可达 90.5g/L 。金及各杂质元素在不同水相酸度下的萃取曲线如图 8-2-25 所示。从图可见,在较低酸度下金就可完全被萃取,而其他杂质元素的萃取率不到 1%。

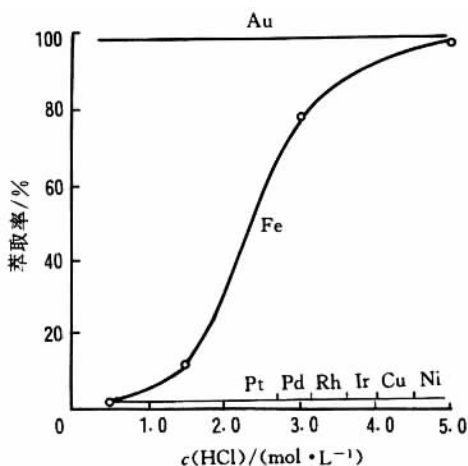


图 8-2-25 各元素萃取率与水相盐酸浓度的关系

用甲基异丁基酮萃取如下成分的溶液: Au 0.87g/L , Pt 2.65g/L , Pd 1.55g/L , Rh 0.2g/L , Ir 0.18g/L , Cu 5.32g/L , Ni 7.3g/L , Fe 0.09g/L 。酸度 0.5mol/L HCl 。相比 $\text{O/A} = 1:1 \sim 2:3$ 级萃取,萃取时间为 5min ,用 $0.1 \sim 0.5\text{mol/L}$ 的 HCl 洗涤两次,金萃取率达 99.9% ,并与其他杂质有效分离。

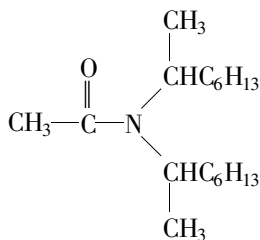
经洗涤后的有机相,用 5% 草酸溶液,在 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 下进行还原蒸发,不定时搅拌,待有机相完全挥发后,经过滤,洗涤,烘干即可得到纯度 99.99% 的海绵金,直收率达 99.8% 。有机相经蒸发冷凝回收后,返回使用。

我国某厂曾用甲基异丁基酮从含多种贵金属溶液中萃取分离金,相比 $1:1$,12 级逆流萃取,萃取原液酸度 5mol/L HCl ,萃取金的萃取率为 $99\% \sim 99.9\%$ 。

甲基异丁基酮沸点、闪点低,易燃,需蒸发冷凝再生。目前国内尚未用于生产。

七、二仲辛基乙酰胺 (N503) 萃取提纯金的研究

N503 是一种酰胺类化合物,它属含氧萃取剂,原名 $\text{N,N}-\text{二}(1-\text{甲基庚基})\text{乙酰胺}$,即二仲辛基乙酰胺,代号 N503。结构式为:



含量 > 95% ,密度在 25℃时为 0.8514 ~ 0.8700g/cm³ ,折光率 n_{25}^D 1.4540 ~ 1.4560 ,粘度 τ^{25} 18500 + 1000Pa · s ,凝固点—54℃ ,闪点 158℃ ,燃点 190℃ ,在水中溶解度 \leq 10mg/L (25℃) ,毒性 LD₅₀ 8.98/kg 属无毒。

金川镍钴研究设计院与上海有机所用 N503 对金川钨钉蒸残液中的金 ,进行萃取纯金的半工业试验。试验结果表明 :N503 对金具有优良的萃取性能 ,萃取的主要技术性能能与现行生产用的 DBC 工艺媲美 ,还具有水溶性小、价格低、试剂来源广等优点 ,是萃金较为理想的工业型萃取剂 ,现介绍如下。

(一)不同盐酸浓度对 N503 萃取金的影响

从图 8 - 2 - 26 看出 ,金在不同酸度条件下均有较高的萃取率 ,而其他金属在低酸度条件下萃取率较低 ,在 3mol 儿 HCl 以上随着酸度的增加萃取率上升 ,由此 N503 萃取金的原始水相以 1 ~ 3mol/L 为宜 ,金的萃取率大于 99% ,酸度低于 2mol/L ,铂族金属的萃取率较低 ,贱金属几乎不被萃取 ,所以只要在洗涤过程控制好酸度 ,载金有机相的铂、钯和贱金属都可被洗脱除去 ,而金的洗脱率极小。

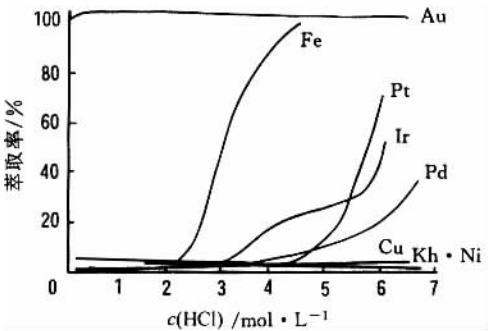


图 8 - 2 - 26 盐酸浓度对 N503 萃金、铂、钯、铱、铑和铁、镍、铜的影响

从图 8 - 2 - 26 与图 8 - 2 - 12 相比 ,就可以看出 N503 萃取金的选择性与二丁基卡必酞 (DBC) 萃取金的选择性很相似。实验结果表明 :萃余液含金 N503 为 0.003g/L ,DBC 为 0.009g/L ,萃金率 N503 为 99.77% ,DBC 为 99.16% ,两者也很相近。另外 ,N503 和 DBC 萃金的机理都属离子萃取 ,是以离子缔合的络盐萃取 ,金是以络阴离子 AuCl_4^- 形式被萃入有机相。因此 ,N503 有可能用于钨、钨蒸残液中萃取金。

(二)N503 萃金半工业试验

1. 试验物料

萃取剂 N503 - 磺化煤油 ,料液 :金川公司冶炼厂钨钉蒸残液 ,成分见表 8 - 2 - 10。酸洗剂 0.2 ~ 1.0mol/L 盐酸 ;反萃取剂 :NaAc ,酸平衡液 :1.5mol/L HCl。

表 8-2-10 钼钨蒸残液成分

编号	酸度/(mol·L ⁻¹)	成分/(g·L ⁻¹)							
		Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Cu	Ni	Fe
A-1	2.7	0.49	4.11	1.84	0.178	0.197	6.84	3.17	2.00
A-2	2.5	2.17	6.95	3.05	0347	0.335	0.10	5.32	2.98
A-3	1.96	2.21	4.85	3.34	0.249	8.42	7.35	3.82	
A-4	2.27	1.65	4.46	3.54	2.220	0.239	6.03	7.35	3.94

2. 试验条件

萃取 流比 O/A = 1:2 ,三级萃取 ,常温。

反萃取 流比 O/A = 3:1 ,三级 ,常温 ,反萃取 NaAC。

洗涤 酸洗剂 0.2 ~ 1mol/L HCl ,流比 O/A = 5:1。

酸平衡 :反萃后的有机相用 1.5mol/L HCl 洗一次 ,此酸反复使用 ,随每批料液更换。

检测方法 :萃余液含量控制 ,用结晶紫—萃取分光光度法进行半定量检测。

3. 试验结果

(1)萃取及反萃取。整个萃取及反萃取过程 ,基本稳定 ,两相分层快 ,界面清晰 ,结果见表 8-2-11 6-2-12、6-2-13。

表 8-2-11 各级萃取和反萃取结果

编 号	料液金浓度/(g·L ⁻¹)	萃取段水相金浓度/(g·L ⁻¹)			反萃取段水相金浓度/(g·L ⁻¹)		
		第一级	第二级	第三级	第一级	第二级	第三级
A-1	2.09	0.15	0.009	0.005	5.07	2.83	0.019
A-2	1.44	0.11	0.0047	0.002	9.175	5.00	0.41
A-3	1.44	0.622	0.062	0.0026	6.08	2.24	0.27

表 8-2-12 N503 萃取金结果

编号	原 液			萃 余 液			萃取率/%
	体积/L	金浓度/(g·L ⁻¹)	含金量/g	体积/L	金浓度/(g·L ⁻¹)	含金量/g	
A-1	552.3	0.49	270.63	655.00	0.002	1.31	99.52
A-2	276.7	2.17	600.44	384.30	0.003	1.15	99.81
A-3	229.0	2.21	506.09	367.50	0.003	1.10	99.78
A-4	481.6	1.65	794.64	524.40	0.0005	0.26	99.97

表 8-2-13 金反萃取结果

编号	金反萃取液			反萃取率/%	从脱胶液反萃取直收率/%
	体积/L	金浓度/(g·L ⁻¹)	含金量/g		
A-1	165.20	1.62	269.24	99.97	99.8
A-2	124.00	4.83	598.92	99.94	99.75
A-3	109.00	4.63	524.67	99.94	99.72
A-4	92.80	8.55	793.44	999.98	99.85

从表 8-2-11 可以看出 ,萃取一级 ,萃取率达 90% 以上。从表 8-2-12 和表 8-2-13 可以看出 ,萃取率和反萃取率均在 99.5% 以上 ,萃取两级就可以达到金的定量萃取 ,反萃取三级可使金反萃完全。

另取一份载金 3.47% 的有机相 ,用 5% 草酸溶液在 80℃ 恒温水浴中搅拌 ,还原反萃金 ,金还原速度极快 ,30min 后有机相黄色消退 ,1h 后将有机相过滤送样分析 ,反萃后有机相含金 0.0068g/L ,反萃取率达 99.72% 。使用草酸还原反萃取金 ,反萃取率较高 ,但存在流程不能连续的问题。

(2) 洗涤效果与产品质量。根据盐酸浓度对 N503 萃取 Au、Pt、Pd、Rh、h 和 Fe、Ni、Cu 的影响 ,当料液在 1~6mol/LHCl 之间 ,金的萃取率均大于 99% ,酸度低于 2mol/L 铂族金属的萃取率较低 ,贱金属几乎不被萃取。所以只要控制洗涤过程的酸度 ,酸洗液控制在 2mol/L 以下 ,效果最好。则载金有机相的金洗脱率极小 ,而铂、钯及贱金属都可以被洗脱除去。其洗涤过程为闭路循环。其洗涤效率如表 8-2-14。

表 8-2-14 各级洗涤效果

批号	级数	成 分 (g·L ⁻¹)							
		Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Cu	Ni	Fe
A-1	第一级	0.221	0.053	0.016			0.019	0.0099	0.011
	第二级	0.208	< 0.0005	0.0028			0.0079	0.0023	0.0044
	第三级	0.183	< 0.0005	< 0.0005			0.0071	0.002	0.0036
A-2	第一级	0.070	0.177	0.051	0.023	0.017	0.015	0.012	0.0088
	第二级	0.065	0.023	0.006	0.004	0.0039	0.0052	0.0012	0.004
	第三级	0.037	< 0.0005	< 0.0005	0.002	0.0011	0.0036	0.0008	0.0035
A-3	第一级	0.096	0.177	0.057	0.023	0.018	0.038	0.040	0.042
	第二级	0.093	0.021	0.0061	0.007	0.0039	0.0049	0.0012	0.0038
	第三级	0.078	< 0.0005	< 0.0005	0.004	0.0012	0.0042	0.0012	0.0032

载金有机相经洗涤后进行反萃 ,因此反萃液中杂质甚微(详见表 8-2-15)。既保证了成品金的质量 ,又使铂、钯不分散。由表 8-2-16 海绵金成分分析可见 ,除 A-1 浓缩过程操作不当带入微量的铁 ,使含金为 99.98% 外 ,其余含金均达 99.99% ,符合国家一号金的标准。

表 8-2-15 金反萃液成分

编号	成分/(g·L ⁻¹)							
	Au	Pt	Pa	Rh	Ir	Cu	Ni	Fe
A-1	1.62	<0.0005	0.018	0.002	0.0001	0.0052	0.0046	0.0018
A-2	4.83	<0.0005	0.021	0.002	0.00005	0.0006	0.0006	0.0002
A-3	4.63	<0.0005	0.0009	0.0004	0.00006	0.0049	0.0019	0.0076
A-4	8.55	0.003	0.0008	0.00035	0.00073	0.0065	0.0007	0.0026

从表 8-2-14、表 8-2-15 看出 ,洗涤第三级水相含铂钯已小于 0.0005g/L ,金反萃液含铂为 0.003~0.0005g/L ,钯 0.021~0.0009g/L ,经多次使用后有机相的铂钯含量也小于 0.0005g/L ,这些结果充分说明了 N503 萃金过程中有机相虽经多次使用 ,铂钯并不积累 ,因此不影响铂钯的回收。

成品金光谱定量分析结果见表 8-2-16。

表 8-2-16 成品金光谱金定量分析结果

编号	杂质元素含量/%							
	Ag	Cu	Fe	Bi	Sb	Pb	Pt	Pd
A-1	0.0034	0.0016	0.01	0.0007	0.0007	0.0007	无	无
A-2	0.0034	0.0016	0.013	0.0007	0.0007	0.0007	无	无
A-3	0.0034	0.0016	0.013	0.0007	0.0007	0.0007	无	无
A-4	0.0034	0.0016	0.013	0.0007	0.0007	0.0007	无	无

(3)金的沉淀及回收率。金的反萃取液经自然过滤除去有机相后浓缩 ,煮沸加草酸还原 ,所得海绵金用稀酸煮洗 ,蒸馏水洗净 ,烘干得成品海绵金。从脱胶液至海绵金的平均直收率达 99.54% ,总收率达 99.7%。

反萃后有机相中金浓度分析仅 0.039g/L 左右只占金总量的 0.36% ,由于有机相循环使用 ,不影响金的回收。

(4)有机相的损耗及抗氧化性。N503 在水中的溶解度极小 ,仅 10mg/L ,溶解损失可忽略不计 ,故有机相的损失主要是机械夹带和跑冒滴漏。

试验过程中 ,有机相与具有强氧化性的料液进行萃取 ,有机相经十多次循环使用 ,萃取率不变。用红外光谱检验此有机相 ,并与未使用过的有机相比较 ,未发现有新峰产生 ,只在 3500cm^{-1} 处 ,杂质二胺的吸收峰减小 ,这表明 N503 经长期使用后 ,由于二胺水溶性较大 ,逐渐被洗去 ,这不但不会影响萃取率 ,还有利于提高选择性。这一结果说明 N503 具有较强的抗氧化能力和化学稳定性。

(三) N503 萃金与 DBC 萃金相比较

(1)技术指标	N503 萃金	DBC 萃金
萃取率(%)	99.71	99.57
反萃取率(%)	99.93	99.95
直收率(%)	99.54	99.52
总收率(%)	99.70	99.57
成品金纯度(%)	99.99	99.99
(2)在水中溶解度(25℃) $\leq 10\text{mg/L}$ 0.3%		
(3)有机相来源	属定型产品	没有工业品
有机相合成方法	简单	较难
(4)有机相价格	< 4 元/kg(配好) 45 元 /kg	
(5)毒性试验	无毒	有毒
(6)操作情况	直接反萃连续操作间歇操作	

整个工艺流程简单易行 ,使用级数少 ,连续操作 ,工业生产易于实现 ,因此 N503 是一种良好的萃金萃取金 ,是有工业价值的。

八、用 MinataurTM溶剂萃取法精炼金

MinataurTM法(Mintek 法精炼金的替代技术)是一种采用溶剂萃取技术生产高纯金的新工艺。该工艺经中间工厂试验成功的证实之后 ,一座 24t/a 的工业生产厂已在弗吉尼亚的 Harmony 金矿投入运行。这种方法的工业应用不仅代表了金精炼技术的明显进步 ,而且也有助于推进在黄金市场合理调整方面的重要变革。

从中间工厂生产的金含量变化很大的产品中 ,经精炼得到纯度 99.99% 或 99.999% 的金。该工艺过程的构成为 :固体物料的氧化浸出 ,从浸出液中选择性溶剂萃取金 ,去除杂质和高纯金粉的沉淀。本文对该工艺做了概述 ,介绍了从精炼银的阳极泥和电积金的阴极淤渣中以 5kg/d 产量生产高纯金的两个中间工厂试验的选择性结果 ,并提供了一些有关经济效益方面的资料。

在 Mintek 开发的、从氯化物介质中化学精炼金的溶剂萃取法对于从银、铂族金属

(PGMS)和贱金属中选择性萃取金,已显示出了明显的优势,有可能应用于从各种物料中精炼金。

(一)生产工艺

Minataur™工艺由三个操作单元组成,如图 8-2-27 所示。用常规方法,在氧化条件下于 HCl 溶液中浸出不纯金物料,这时,大部分贱金属和铂族金属也被溶解。浸出液用溶剂萃取进行纯化,金被选择性萃入到有机相中,而其他可溶性金属离子则留在萃余液中。在反萃取负载有机相产生纯而浓的金溶液之前,应将少量共萃杂质从有机相上洗涤下来。反萃后的有机相返回到萃取回路中。萃取段富含 HCl 的萃余液返回浸出阶段,但需排放少量以控制该液流中杂质的积累。

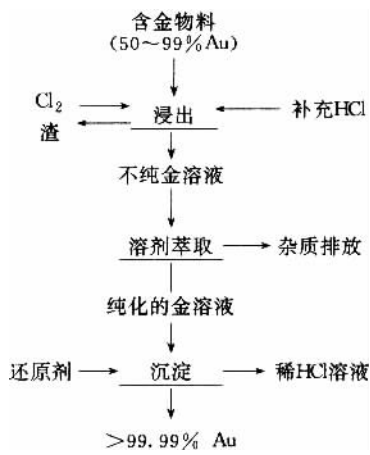


图 8-2-27 Minataur™工艺流程图

用直接还原法从负载反萃取液中回收粉状金。该工序得到的金还需要进一步精炼,所用还原剂的选择取决于所要求的纯度。用草酸沉淀生产出纯度为 99.999% 的金,而用二氧化硫沉淀则生产出 99.99% 的金。

(二)中间工厂试验

Minataur™工艺已在两个生产能力为 5kg/d 金的中间工厂试验中得到了验证。第一个试验在墨西哥托雷翁的 Met - Mex - Penoles 银精炼厂连续进行了 3 个星期,所用条件适合生产 99.999% 的金。原料为电解精炼银回路中的含金阳极泥。该阳极泥通过热硝酸浸出银而得到浓集。该中间工厂试验期间所处理的物料经分析含 98.9% 金。

第 2 个试验进行了 5 个星期,处理了来自南非 Virginia Pandgold 的 Harmony 金矿的常规炭浆电积回路中的含金阴极淤渣。这种物料约含金 67%,其他组分为银、硅和各种贱金属。两个试验期间所处理的原料组成列于表 8-2-17。

表 8-2-17 中间工厂试验原料的平均组分

元 素	Penles/ %	Harmony/ %
Au	98.9	67
Ag	0.9	8.6
Fe	0.09	0.4
Cu	0.002	3.6
Ni	—	0.5
Pb	0.016	0.4
Zn	0.003	0.7
Al	—	0.4
Si	—	5.1
Mg	—	0.2
Pt	0.021	—
Pd	0.012	—

1.浸出

浸出操作以间歇方式进行。原料在 6mol/ L⁺HCl 中浸出 ,同时将氯气连续喷入到浸出反应器中。浸出后 ,从含金溶液中过滤出固体渣。

中间工厂试验结果见于表 8-2-18。Pd[AKn -]bles 原料金含量高 ,故产出很少量的渣。用 Harmony 原料时 ,大部分氯化了的银以氯化银形式沉淀。银可用常规方法进行回收 ,并使任何未溶解的金直接返回到浸出段。

表 8-2-18 中间工厂最佳浸出结果

参 数	Penoles	Harmony
浸出时间/h	2 ~ 3	2
金浸出率/ %	99.2	99.3
原料含金量/ %	98.9	67
浸出液中金浓度(g·L ⁻¹)	74	65
原有金残留在渣中的量/ %	0.85	0.67
渣中金含量/ %	99.5	2.2

2.溶剂萃取

给入溶剂萃取回路的典型浸出液的组分和产生的相应负载反萃液(LSL)组分比较见

表 6-2-19。所用萃取剂对金比对其他金属有明显的选择性 痕量 Se 是进入负载反萃液中的最主要杂质。在稳定条件下 ,溶剂萃取回路的操作效率见表 8-2-20。

表 8-2-19 浸出液和负载反萃液典型组成

元 素	Penoles		Harmony	
	浸出液/(g·L ⁻¹)	负载反萃液/(g·L ⁻¹)	浸出液/(g·L ⁻¹)	负载反萃液/(g·L ⁻¹)
Ag	73.6	124.0	73.1	88.5
Ag	0.53		0.63	
Al			0.15	
Cu	0.001		16.3	
Fe	0.12		0.58	
Mg			1.00	
Ni			1.06	
Pb			1.35	
Pd	0.005	< 0.002	0.004	< 0.002
Pt	0.031	< 0.002	0.007	< 0.004
Se	0.007	0.01	0.10	0.005
Si			0.08	
Sn		0.008	0.001	
Te	0.04		0.012	
Zn	0.004	< 0.001	1.28	

表 8-2-20 溶剂萃取回路的操作效率

参 数		Penoles	Harmony
萃取	金的萃取率/%	> 99	> 99
	负载有机相中的金/(g·L ⁻¹)	128	83
	萃余液中金的浓度/(mg·L ⁻¹)	< 100	< 100
反萃取	反萃取/%	94	> 96
	负载反萃液中 Au 杂质总量/%	> 99.988	> 99.97

未尝试将萃余液中金浓度降低到 0.1 g/L 以下 ,因为这种溶液的大部分可返回到浸出段。某厂家正在生产的金矿实施这种工艺时 ,通过将这种要排放的液流添加到主氰化浸出炭浆吸附回路中而加以回收利用。所排放的液流中 ,剩余的金也可在单独的沉淀段

进行回收。处理高含金物料时 ,必须排放适当量的萃余液 ,以控制杂质含量至最小程度。

在两个工厂和实验室利用加速试验条件进行研究期间 ,严密监测了有机相的长期稳定性 ,其组成相当稳定 ,试验期间未观察到任何变化。通过工厂的合理设计和操作 ,试剂损失降到最低 ,估计生产成本降低 0.03 卢比/kg 金。

3. 还原

在 Penoles 试验期间 ,试验了以草酸和二氧化硫作还原剂从负载反萃液中沉淀金。使用草酸可使选择性进一步提高 ,能够获得纯度为 99.9999% 的金 ,而使用二氧化硫气体时 ,还原速度较慢 ,成本高 ,难于控制 ,获得的金纯度为 99.99%。表 8-2-21 示出了两个试验所得金的典型分析结果 ,为进行比较也示出了 99.99% 金的 ASTM 规格 ,分析了 36 种杂质元素 ,其中大部分未测出。

表 8-2-21 高纯金的典型分析结果

元 素/%	ASTM ^① 99.99%	Penoles ^②	Harmony ^②
Au	99.99	> 99.999	> 99.99
Ag/10 ⁻⁴	90	0.2	2
Cu/10 ⁻⁴	50	0.2 ^③	0.8
Pd/10 ⁻⁴	50	0.1 ^③	< 0.5
Fe/10 ⁻⁴	20	0.3	0.32
Ph/10 ⁻⁴	20	0.2 ^③	< 0.2
Si/10 ⁻⁴	50	0.3 ^③	
Mg/10 ⁻⁴	30	0.1 ^③	0.7
As/10 ⁻⁴	30	0.8 ^③	
Bi/10 ⁻⁴	20	0.1 ^③	
Sn/10 ⁻⁴	10	0.2 ^③	< 0.5
Cr/10 ⁻⁴	3	0.1 ^③	
Ni/10 ⁻⁴	3	0.4	0.9
Mn/10 ⁻⁴	0.1 ^③		

①可允许的最低金含量 ,可允许的最大其他杂质含量 ;②由差值法确定的金 ;③分析方法检出限 (ICP-MS)。

(三)工艺的技术经济性

根据中间工厂试验数据 ,初步估算了生产能力为 24t/a 的工厂的投资和操作费用 ,见表 8-2-22。费用估算从湿的、不纯金渣运到工厂开始 ,直到得到熔融的、可用于铸锭的

纯金结束。估算中 ,假定原料中金、银比值为 9:1 ,有完整的基本设施(现有厂房、公用设备、分析设备、安全设施、技术监控措施)。投资费用不包括所有的税金、股金、预生产费用、试验研究和所有试运行费用 ,但包括技术费用)。估算固定资金时 ,仅包括直接分摊到精炼操作中的劳动工资。维修费和保险费不包括在内。假定按单班 8h 工作制 ,每年运转 330d ,中和后的萃余液在工厂界区内排放。

表 8-2-22 具有 24t/d 精炼能力的 MinataurTM法工厂和生产费用估算

费 用 项 目	费 用
投资费/R	3450000
生产费用/(R·a ⁻¹)	
可变的费用	359000
固定的费用	417000
费用/(R·kg ⁻¹ ,Au ⁻¹)	32

值得注意的是 ,准确分析高纯金需要特殊的仪器 ,另外 ,高纯金获准高价出售需要有分析方法的认证书 ,装备一个分析实验室的费用 ,可适当地打入到工艺投资中。由于溶剂萃取操作是连续的 ,少量的金残留于该回路中。

(四)讨论

1. 其他物料

阳极泥含金(Penoles)平均约为 99% ,根据日常资料 ,而阴极淤渣组成中(Harmony)金在 48% ~ 82% 之间变化。其他能令人满意地进行处理的物料包括锌沉淀固体物 ,金重选精矿和来自金冶炼厂生产线的废渣。小规模浸出试验已证实了这些物料的可浸出性 ,产出的浸出液适合于溶剂萃取。

在保证金可溶解方面 ,物料的矿物学是很重要的。物料粒度影响浸出动力学 ,因此 ,最好将物料磨细。

2. 金的滞留

金在回路中的滞留时间很大程度上取决于物料性质和工厂的运转情况。采用连续生产时 ,由于最小槽体积和最佳化工序 ,从加入物料到浸出 ,到生产出高纯度金粉 ,有可能使金的回路中的滞留时间减少到不足 24h ,然后干燥金粉 ,最后熔融并铸成便于运输和可出售的产品。

3. 与其他方法的比较

(1)Wohlwill 电解精炼法。已确认的生产高纯金的主要技术是 Wohlwill 电解精炼法。在一般操作中 ,不纯金被铸成阳极 ,在 HCl/HAuCl₄ 电解液中电解精炼。阳极平均寿命为

22h。22h 之后 ,剩余的阳极材料再循环使用。所得金纯度一般为 99.99%。

在 Wohlwill 工艺过程中 ,由于金需要铸成阳极 ,所以金的滞留是很显著的。金在电解液中的高度富集(约 100g/L)和在回路中的有效循环 ,二者都消耗阳极(~ 25%) ,并损失到阳极泥中(达到 30%)。MinataurTM法在减少金在回路中的滞留时间和循环数量方面有明显的优点。如果需要 ,金的纯度可超过 99.99%。

(2) Inco 溶剂萃取法。1972 年 ,英国 Inco 欧洲有限公司在 Acton 贵金属精炼厂采用溶剂萃取法精炼金 ,使用的萃取剂是二丁基卡必醇。尽管用这种溶剂能从 HCl 溶液中定量萃取金(金负载达到 30g/L)并对铂族金属具有选择性 ,但不易反萃取。洗涤之后 ,用草酸从负载有机相中直接还原回收金。因为不希望在连续溶剂萃取体系中形成第三相 ,尤其是固体相 ,所以反萃取以间歇方式进行。

这种方法的主要缺点是补充溶剂的费用较高 ,因为每个循环中溶剂损失达到 4% ,这种萃取剂的水溶解度较高(约 3g/L) ,又相当昂贵 ,萃取液必须经蒸馏回收萃取剂。在从有机相还原金期间 ,溶剂也易于被金粉吸附。

比较而言 ,MinataurTM法则使用的是廉价的、低水溶性的、容易获得的有机试剂。补充费用仅占工艺操作费用的很小一部分。从这种萃取剂上反萃取金较容易 ,不需要从负载有机相中直接还原金和省去了固体污物或有机相的分离。如果需要的话 ,可使还原连续进行。这种萃取体系对金的选择性比对贱金属和铂族金属的选择性要高 ,可获得很纯的负载反萃液 ,用廉价的还原剂可生产出纯度为 99.99% 的金。

(五) 发展现状

根据两个中间工厂成功的试验和对技术经济与市场销售可行性的研究 ,在 Harmony 金矿建立了采用 MinataurTM法的工业金精炼厂并已投入运转。工厂设计能力为每月精炼金 2000kg。该工厂相当小 ,仅占地 70m²(不包括大量试剂和气体的贮存) 。除了生产金条、金粒、金粉以外 ,Randgold 公司还计划在原地建立一座珠宝加工厂。

历史上 ,南非所有的黄金都一直由 Rand 精炼厂精炼 ,通过南非储备银行单独销售。几年前 ,由于法规放宽 ,允许 Rand 精炼厂直接向国内市场出售其 1/3 的黄金。1996 年 11 月 ,Randgold 公司得到储备银行以及贸易工业部的许可 ,建立起了自己的精炼厂 ,独立出售其 1/3 的黄金。这种管理有望对 Harmony 的投资结构起到积极作用 ,并提高其长期效益。

Harmony 金矿精炼金 ,包括熔融后生产多余金锭的现行费用是 267 卢比/kg 金。预计实施 MinataurTM法后 ,该金矿每年将节省生产费用 3.6 百万卢比。

(六) 结论

采用溶剂萃取技术生产高纯金的新工艺已成功地用于各种不同特性的含金物料。这

种方法的经济性相当有吸引力。第一座工业生产厂已投入运行。

MinataurTM法与常规的电解精炼法相比 ,其优点在于明显地减少了金的滞留时间 ,容易操作控制 ,能够在非常宽松的回路中生产出高纯金。该方法对于含相当数量贱金属的物料特别有吸引力。

但令人遗憾的是 ,文章自始至终没有涉及萃取剂的名称及其细节。

九、磷类、季胺、亚矾萃取提纯金

(一)磷类萃取提纯金

磷酸三丁酯(TBP)和丁基膦酸二丁酯(DBBP)可从酸性和碱性溶液中萃取金。负载有机相可在低离子强度和高温条件下实现反萃取或直接电解反萃取。

在离子浓度足够大的碱性溶液中 ,TBP 和 DBBP 是金的有效溶剂化萃取剂。

TBP 萃取金受稀释剂的影响 ,见表 8-2-23。大多数稀释剂与 TBP 组成的体系 ,金的萃取率均 > 90%。其中正丁醇-液体石蜡-煤油体系的萃取率和纯 TBP 相近。磺化煤油和正丁醇体系分相快 ,液体石蜡和纯 TBP 体系则难分相。稀释剂还影响金的反萃取 ,用 Na₂SO₃ 反萃取时 ,所有稀释剂体系的反萃取率均接近 100% ,但相分离良好的只有环己烷和磺化煤油体系。用 Na₂SO₃ 反萃取时 ,环己烷、磺化煤油、二甲苯、液体石蜡和苯体系的反萃取率均大于 70% ,但只有前三种体系的相分离效果好。

表 8-2-23 稀释剂对 TBP 萃取金的影响

体系	环己烷	磺化煤油	液体石蜡	二甲苯	苯	正丁醇	戊醇	氯仿	纯 TBP
萃取率/%	97.0	98.5	99.0	96.0	90.0	99.5	96.8	61.0	99.5

TBP 萃取金的选择性与本身浓度有关 ,100% TBP 对金的萃取没有选择性。50% TBP-二甲苯萃取金的选择性很好 ,可使 Au³⁺ 同 Sb⁵⁺、Fe³⁺、Zn²⁺ 及其他一些元素分离。

由于氰亚金酸盐离子具有独特的溶剂化特性 ,用 DBBP 萃取金氰络阴离子时 ,其萃取率随阴离子电荷降低而提高 ,电荷一定时则随阴离子体积增大而提高 ,其选择性顺序为 : Au(CN)₂⁻ >> Ag(CN)₂⁻ >> Cu(CN)₂⁻ > Zn(CN)₄²⁻、Ni(CN)₄²⁻、Fe(CN)₆³⁻。金的萃取选择性系数比过渡元素的氰化络阴离子高 1000 倍。

二(2-乙基己基)二硫代磷酸(D₂EHDTPA)萃取金的速度很快 ,达到平衡时间仅需 2min。用 0.027mol/L D₂EHDTPA-煤油从 41.4mg/L Au 的溶液中萃取金 ,结果表明 ,在广泛的酸度范围内有很强的萃取能力。硫脲溶液是金的有效反萃取剂。用含 1mol/L HCl 的 0.5mol/L 硫脲反萃取 ,可定量反萃取金。用 HCl/H₂O₂ 为 9/1 的混合溶液也可以反萃取金。

利用 $D_2EHDTPA$ 在无机酸中对金的选择性可以分离多种伴生金属。

(二) 季胺萃取提纯金

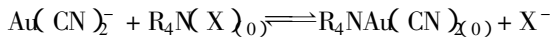
胺对质子的亲合能力低,很难在高 pH 下萃取金氰络阴离子。加入有机磷氧化物,如 TBP、DBBP,能使有机胺的碱度增大,提高其亲质子能力,使萃取的 pH 提高,从而能从碱性溶液中萃取金。有机磷氧化物使 $pH_{1/2}$ (即胺碱度) 递增顺序为:磷酸酯 < 膦酸酯 < 亚膦酸酯 < 氧膦。DBBP 对胺碱度影响强度顺序为:叔胺 < 仲胺 < 伯胺。

加中性有机磷的胺类从氰化物溶液中萃取金,以叔胺为例,平衡反应可用下式表示:

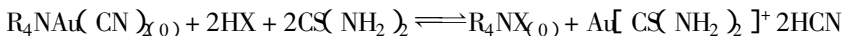


胺-有机磷体系萃取氰化物阴离子顺序,对仲胺-中性有机磷为: $Fe(CN)_6^{4-} < Fe(CN)_6^{3-} < Cu(CN)_4^{3-} < Ni(CN)_4^{2-} < Zn(CN)_4^{2-} < Ag(CN)_2^- < Au(CN)_2^-$ 。

季胺盐对金氰络离子有很大亲和力,萃取时发生交换反应:



季胺 Aliquat 336 对金氰络阴离子的选择性比贱金属高。载金有机相中 Zn 、 Ni 可用 0.5mol/L $H_2SO_4 \sim 0.05mol/L$ HCl 混合溶液洗涤除去。有机相中的金通常要在空气搅拌下用酸性硫脲才好反萃取,形成金硫脲络阳离子 $Au[CS(NH_2)_2]^+$ 而脱离胺的基:



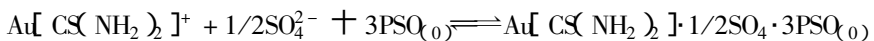
式中 $X = Cl^-$ 或 HSO_4^- 。

反萃取时产生的氢氰酸 HCN 在水中的浓度高时,对反萃取不利,可通过空气搅拌除去。气流中的 HCN 经 $NaOH$ 吸收后返回使用。

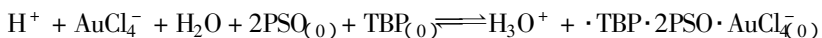
(三) 亚砷

亚砷有二烷基亚砷和石油亚砷。二烷基亚砷是二烷基硫醚氧化的产物。石油亚砷是由石油硫化物氧化得到的。亚砷是金的有效萃取剂,在亚砷中金的分配比为 10^3 。

石油亚砷 PSO 是一种中性萃取剂,以磺化煤油作稀释剂,对金的萃取能力优于 TBP。石油亚砷-煤油萃取金的硫脲络阳离子溶剂化反应为:



石油亚砷-TBP-甲苯萃取金有明显协萃效应,协萃过程反应为:



石油亚砷无毒、价廉,是一种潜在工业应用萃取剂。