

摘 要

随着世界上易处理金矿资源的日渐枯竭,金的提取已逐步转向难浸金矿石提取。这类金的回收必须经过复杂的预处理过程,是世界性难题,更是我国黄金资源开发利用中亟待解决的问题。因此开发研究新的提金工艺技术具有重要意义。

本论文通过对云南镇沅老王寨金矿的提金工艺现状及其矿物相分析研究后,在 NITROX 法和 ARSENO 法的基础上,通过改进氧化装置以及在近一年的时间内反复摸索、试验,提出了硝酸预氧化—摩擦脱硫—氰化浸出工艺。整篇论文完成如下具体工作:

1、通过对国内外难处理金矿提金工艺研究现状的了解和分析,提出了本文的研究课题。

2、对老王寨金矿的提金工艺现状进行了综述,分析了当前所存在的问题。即传统的焙烧法产生了大量的烟气,收尘压力大,工艺中还增加了细磨、碱洗工艺,工艺复杂。固硫焙烧法则产生了水溶性的硫酸钙,不利于氰化浸出。生物氧化法虽然具有浸出率高和环境友好的优点,但存在氧化时间过长、初期投资高、操作不易控制的缺点。均不是老王寨金矿理想的提金工艺。

3、通过对摩擦脱硫探索试验研究、硝酸氧化氰化浸出工艺与硝酸氧化摩擦脱硫氰化浸出工艺试验结果对比与分析、摩擦脱硫在理论上可行性探索及其机理探索、摩擦脱硫与细磨作用对氰化浸出率的贡献比较试验、摩擦脱硫工艺影响因素的试验探讨以及与试剂脱硫对后续氰化浸出工艺效果比较等方面的探索研究。说明摩擦脱硫在提高氰化金浸出率的实际可行性。

4、在硝酸氧化摩擦脱硫工艺中氧化和脱硫在反应容器同时进行,省去了再在容器外脱硫这一工艺,缩短了工艺流程,达到消除了产物硫的二次包裹的目的,提高了氧化程度和浸出率,其最高浸出率为 87.4%而原矿直接浸出率为 9.4%。而且还提高了反应速度,缩短了反应时间,实现了硝酸的循环利用,减少了硝酸的消耗。

5、根据金溶解速度理论和实际的情况选取了氰化浸出工艺参数,并对氰化提金机理进行相关的研究和探讨。

关键词: 硫化金矿; 硝酸预氧化; 摩擦脱硫; 氰化浸出

Abstract

The extraction of gold has been gradually turned into treating refractory gold bearing-materials with the running decrease in easy processing ores. To recover the gold from refractory materials is a worldwide difficult problem, especially in China, for which can be effectively recovered only after the complex pretreatment which depends on the mineralogical and liberation characteristics of gold. So it is significant to develop new extracting gold mine crafts.

The paper puts forward the new craft of the nitric acid pre-oxidizing—friction desulfuration—cyanide leaching through analyzing research of extracting gold mine craft and material photograph of laowangzhai of zhenyuan in Yunnan in the present condition proceeds, and again and again groping and experiment in a year. The accomplished concrete work of whole experiment is following.

1、putting forward the research problem by understanding and analyzing the present condition of the crafts of difficult processing ores in abroad and at home.

2、The thesis summarized the present condition of craft of extracting of laowangzhai, and analyzed the current existed problem. The traditional baking method produced large quantity's smoke, whose pressure of accepting dust is big. The craft still increased craft of fine grinding and alkali washing, which is complicity. The fixed sulphur baking produce the water-soluble sulfuric acid calcium, which make against the cyaniding lixiviation. Although bio-oxidization method has advantages of high rate of lixiviation and amity environment, it exists disadvantage of long time of oxidization, the high early investment and not easily controlling operation. All is not ideal craft of extracting gold of laowangzhai.

3、It shows practicable to apply to the friction desulfuration to raise the gold leaching rate through exploring experiment research, comparing and analyzing the experiment data of the crafts of the nitric acid pre-oxidizing

—cyanide leaching and the nitric acid pre-oxidizing—friction desulfuration
—cyanide leaching, exploring theoretical feasibility and mechanism of the
friction desulfuration, comparing the contribute to raising the gold leaching
rate between friction desulfuration and grinding function, discussing the
affecting elements of the craft and comparing the gold leaching rate between
the craft of friction desulfuration and reagent desulfuration after friction
desulfuration.

4、The craft shorten the schedule because pre-oxidizing and desulfuration
occurs in the same reactor at the same time in the craft of nitric acid
pre-oxidizing—friction desulfuration—cyanide leaching.

The craft achieve the aim of eliminating resultant sulfur pacing the mineral
and gold, and raise the oxidizing degree and the leaching rate which, when
the rate of original material is 9.4%, the top rate is 87.4%. On the other hand
it also enhance the reaction velocity, shorten reaction time, realize the
cycle use of nitric acid to save the nitric acid.

5、According to the theory of the gold resolving speed and the factual
conditions of the mineral, the paper chooses the craft parameter of cyanide
leaching and discuss the mechanism of cyanide leaching.

Key words: Sulfur gold mineral Nitric acid pre-oxidization
Friction desulfuration Cyanide leaching

昆明理工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名： 谭枚春

日 期：2005 年 5 月 18 日

关于论文使用授权的说明

本人完全了解昆明理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留、送交论文的复印件，允许论文被查阅，学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印或其他复制手段保存论文。

(保密论文在解密后应遵守)

导师签名： 陈云昭 论文作者签名： 谭枚春

日 期：2005 年 5 月 18 日

第一章 绪 论

1.1 引言

随着金矿大规模开采,易浸的金矿资源日渐枯竭,难处理金矿将成为今后黄金工业的主要资源。据统计,目前世界黄金总产量的1/3左右是产自难处理金矿。在我国已探明的金矿储量中,有30%为难处理金矿无法直接氰化回收,难浸金矿的处理成了我国黄金生产发展的瓶颈,也成为当前黄金工业提金的关键问题。

“难浸”金矿石指用常规氰化法不能得到满意金回收率的矿石。微细粒金矿是我国主要的难浸金矿,矿石中硫化矿物及砷矿物包裹亚显微金,阻碍金的氰化。或者含有机碳质物,吸附已溶解的金,造成所谓“劫金”效应。而包裹金与劫金两大难题的结合,致使金矿氰化难上加难。这种双重难浸,加上高砷,构成了我国难浸金矿石的主要特点。我国目前已探明的金工业储量因缺乏有效的处理方法而成为无法利用的“呆矿”。研究开发回收这类金矿资源的新技术,就成了黄金提取研究的主要方向之一。^[1]

1.2 难浸金矿的特性及研究现状概述

1.2.1 金矿的矿物学性质^[2-6]

难浸金矿(Refractory gold ores)一般是指那些采用常规氰化法难以有效浸出的金矿石,也有作者根据浸金难度(按直接氰化可能达到的金浸出率)把难浸金矿石定义为经细磨后金的氰化浸出率小于80%的金矿石^[3,6]。造成金矿石难以浸出的矿物学因素主要有以下几种^[4-6]:

(1)氰化难溶含金矿物及化合物的存在。在氰化物溶液中不溶解的物质大致上有如下几种:含金矿物如碲化物、方锑金矿、黑铋金矿,以及含铅、锑、砷矿物还原焙烧时形成的含金化合物。虽然不溶性的含金矿物和含金化合物仅少量存在,但是它们在处理过程中所占的金损失比例可能很大。

(2)包裹金的存在。易溶于氰化物溶液中的自然金可能以包裹体的形式存在于氰化物不能溶解的矿物中。呈显微状固相包裹体形式产出的金,是指那些颗粒极其细微、作为机械混入物被包裹在其他矿物之中的金矿物和含金矿物。它们或被矿物包裹(色体金),或嵌布于矿物晶隙之间(间隙金),或沿矿物微裂隙充填(裂隙金)。金包裹体可能很小,即便细磨都不能使其有效解离或者暴露于氰化物溶液中。以包裹金的形式产出的金,多见于黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、毒砂等硫化物以及

磁铁矿、白钨矿、黑钨矿、石英、方解石、白云石、重晶石等金矿床矿物中。

(3) 劫金物质的存在。某些矿石中的碳质物可能以吸附金络合物的“活性”炭形式存在，具有劫金作用，造成金随尾矿流失。除劫金作用外，与含碳矿物结合的金很难被氧化，而有机碳生成的腐殖酸等亦干扰氰化过程。另外，矿石中泥含量多也会造成金的流失。

(4) 耗氰物质的存在。砷、锑、铜、铁、锰、镍、铀等金属硫化矿物溶解过程中大量消耗溶液中的氰化物和溶解氧，因此硫化矿物的存在会抑制金的溶解。伴生矿物和溶解生成的物质，如硫化物离子、硫代硫酸盐、亚砷酸盐和亚铁离子等都会严重干扰金的氰化浸出。

(5) 表面膜的生成以及金的阳极溶解钝化。在焙烧预处理和氰化浸出过程中，金粒的表面可能会形成一层薄膜，阻止金的溶解。这层薄膜可能是氧化铁和(或者)铅、锑和(或者)砷、硫化合物的沉淀物等。此外，金在与锑、铋、锑等导电矿物接触时有可能发生金的阳极溶解钝化，这也会阻止金的进一步溶解。

1.2.2 难浸金矿的难选冶性^[2, 6-11]

根据上述难浸金矿的矿物学性质，可以把难浸金矿分为硫化矿、“劫金”矿、砷化矿三大类^[6]。这里就这三类难浸金矿分别简述其难选冶性。

(1) 硫化矿。难浸金矿中以高硫高砷硫化矿最为常见。金通常呈显微或次显微的微细粒浸染状存在于这些硫化矿物中，或与之共生。黄铁矿是最常见的载体矿物，其次为砷黄铁矿。此外，金还产于磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、辉锑矿等硫化物矿床中。金的氰化浸生率与硫化物的脱除直接相关。

影响含金硫化矿难以浸出的因素主要有物理、化学和电化学三个方面：

①物理因素：在许多难浸硫化矿中，由于低含量的金通常呈次显微细粒存在于硫化物颗粒内，而硫化物颗粒自身又经常浸染于石英或其他脉石中，致使氰化过程中 CN^- 难以到达金粒表面。通过氧化焙烧等可以将黄铁矿最终氧化为疏松的赤铁矿，提高金的氰化浸出率。

②化学因素：虽然黄铁矿在碱性氰化液中基本不起化学反应，但磁褐铁矿和其他许多贱金属硫化矿则能在某种程度上发生反应，而这类反应会消耗溶液中的氰化物和氧，因此不利于金的浸出。此外，氰化物溶液中有贱金属氰化合物或砷化物存在时，也会对金的沉淀产生不良影响。

③电化学因素：有时某些硫化矿物难浸也可能是由于金与其他导电矿物接触时，发生了金的阳极溶解钝化作用。因此，有时尽管进行超细磨，但浸出效果仍不理想，就应考虑将导电性硫化矿物转变为非导电性氧化矿物。

(2) “劫金”矿。金矿石中往往存在许多吸附性较强的物质, 如石墨、长烃链有机碳等碳质物和粘土、粉细石英、铝硅酸盐等。

碳质矿石难以氰化浸出有两个原因: 一是氰化浸出过程中, 金一旦被浸出就会被矿石中的含碳物质所吸附, 即发生了所谓的“贵损”。这种情况下可以采用浮选法除去含碳物质, 或者用煤油或其他药剂钝化或覆盖碳粒表面, 也可以采用炭浸法工艺, 以防止“贵损”发生; 二是部分金与含碳物质发生化合。这种结合的金很难被氧化, 而有机碳生成的腐殖酸等亦干扰氰化过程。

氰化浸出时, 这些吸附性很强的物质会将金氰络合物吸附而使之重新被固定在矿石或尾矿中, 而且矿石中的有机物在氰化过程中还会大量消耗浸液中的氧。此类矿石中的金不能用混汞法提取, 因为以石墨形式存在的碳质物会聚集在汞表面而造成混汞作业的恶化^[2]。

(3) 碲化矿。碲化金矿在氰化液中溶解速度很慢, 甚至完全不溶, 即他们不能被直接氰化。要使他们氰化溶解, 首先要使碲化物氧化。

金矿石的难选冶性是常规的易选冶矿石相比较而言的。但一个矿床能否开发, 不仅从矿石自身的难浸性考虑, 还必须从经济背景、环保限制方面加以考察和论证。选冶工艺技术的可行是前提, 环境允许是必备条件, 最终的落脚点是经济上可行性。

1.2.3 难选金矿石的预处理

预处理是提高难浸金矿金浸出率的前提条件。它是通过物理、化学和机械动力等方法破坏难浸金矿物的晶格结构及消除各种有害杂质, 使包裹金暴露出来。目前, 国外已在工业上使用的预处理方法有氧化焙烧法、湿法加压氧化法和微生物氧化法三种: 国内在工业上应用最成熟的工艺是氧化焙烧和湿法加压氧化处理工艺, 微生物氧化法、化学氧化法正逐步走向工业化。从技术、经济、环保等角度来看, 各种方法都有各自的适应性和优越性。

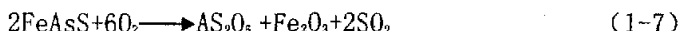
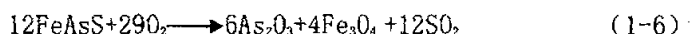
鉴于高硫金矿的化学难浸性, 普通的氰化法是行不通的, 因此, 在未找到合适的非氰化浸金方法时, 一般在氰化前进行预处理。其核心是把包裹金的主矿物或影响氰化的组分氧化, 从而使溶解氧和氰化物易于达到金粒表面而溶解金。对于高硫金矿的预处理, 黄金工作者已经作了大量的工作, 概括而言, 可归结为三大基本技术: 氧化焙烧、湿法氧化、生物氧化法、化学氧化法。这三种技术各有其优缺点, 下面就其各自特点作简单评述。

1.2.3.1 氧化焙烧预处理^{[1][3][12][13][14]}

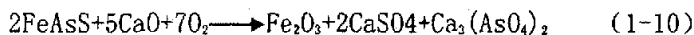
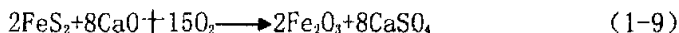
焙烧氧化法是最传统的预处理方法, 焙烧的作用是使硫化物分解以暴露金粒;

使砷、锑的硫化物以氧化状态挥发掉；使含碳物质失去活性，使呈显微细粒状的金富集在一起，焙烧后的烧渣疏松多孔^[14]，这均为下一步的浸出创造了良好的动力学条件。

对于含黄铁矿和砷黄铁矿矿物，一般采用两段焙烧工艺。第一段焙烧在弱氧化气氛中进行，以得到低砷含量的焙砂，其成份主要为磁铁矿或磁黄铁矿。第二段焙烧在强氧化气氛中进行，磁铁矿转换为赤铁矿。焙烧过程的化学反应如下^[15]。



近年来，在传统氧化焙烧工艺基础上发展起来的固化焙烧工艺，即加入石灰（或熟石灰）的固化焙烧，能使绝大部分砷和部分硫发生反应，生成相应盐类固定于焙砂中，其主要反应为：



为防止生成的 CaSO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 对金的包裹，合理控制石灰加入量、焙烧温度和焙烧时间，可获得易于浸出金的焙砂。

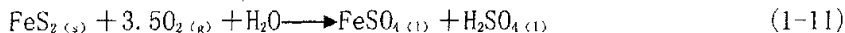
焙烧氧化法是最传统的预处理方法，随着技术的进步和市场需求，此法近年来得到新的发展。早期使用的有多室炉焙烧、回转窑焙烧、马弗炉焙烧。沸腾炉氧化焙烧金矿石始于1974年，两段沸腾焙烧、原矿循环沸腾炉焙烧(CFB)法是近几十年才得到应用。两段焙烧、循环焙烧以及正在发展的热解氧化焙烧法、闪速焙烧法、微波焙烧法都以解决环保，降低耗能，提高浸出率和增加焙烧强度为目的和动力。焙烧法从普通沸腾焙烧到循环焙烧直至闪速焙烧，气体线速度在呈直线上升。物料运动速度更快，物料停留时间更短。焙烧氧化法特点是适应性强，但随着环保要求的提高，废气治理成本提高，该法受到湿法预处理方法的挑战。

1.2.3.2 湿法氧化预处理^{[1][7][16-21]}

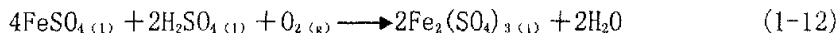
(1) 湿法加压氧化预处理技术

加压氧化的物理化学主要是黄铁矿和砷黄铁矿的氧化反应，其中黄铁矿的加

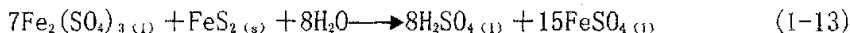
压氧化分解按下式进行:



二价铁在高温下进一步氧化为三价铁:

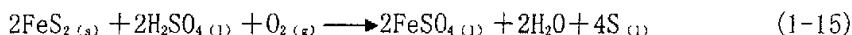


三价铁可催化黄铁矿的氧化,同时三价铁亦可沉淀反应:



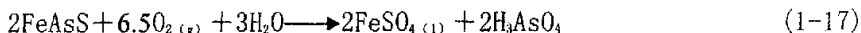
生成 Fe_2O_3 的 H_2SO_4 上限为 55g/L (170℃) 和 70g/L (200℃), 加入 Mg_2SO_4 可使硫酸提高到 100g/L。

黄铁矿的另一氧化产物是元素硫:



FeS_2 的结晶形态对氧化条件影响很大,白铁矿远比黄铁矿易于氧化,结晶比较完全的黄铁矿比结晶不完全的黄铁矿更难氧化,因此矿物学分析显得很重要。

砷黄铁矿的氧化反应为:



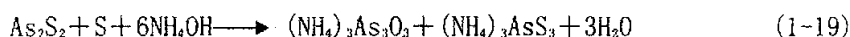
加压氧化法中应避免元素硫的产生,高温高氧压(200℃ 以上)有助于抑制元素硫的产生。

实际上,加压预处理方面早在 1940 年~1950 年间 Sherritt Gordon 公司与 Construction 公司就用加压氧化法处理镍钴硫化精金矿,从 1985 年以来 Homestake-Mclaughline 等十多家金矿建成了加压浸出厂。这些厂的投资大,生产能力大,操作管理要求高,多用于大型金矿。加压氧化法的特点是:①黄铁矿和毒砂的氧化产物都是可溶的,因此无论金颗粒多么细都会被解离,从而金的回收率较高;②不带来烟气污染问题;③避免元素硫的生成;④设备设计和材质要求高;⑤对大规模处理厂经济上合理,但具有压力危险及设备防腐等问题;⑥加压氧化法比生物氧化法对操作和维护水平要求的更高。我国的金矿多为中小型矿,国外现有的高压氧化技术一时尚难适合我国一般的中小型矿。况且加压氧化后硫铁主要以硫酸亚铁存在,砷铁主要以砷酸亚铁存在,可以对有价元素进行综合利

用。

(2) 湿法常压氧化预处理技术

欲显著降低氧化酸浸的温度和压力, 需要寻找一个有效而实用的催化系统, 使硫化矿物能在较低温度和压力下快速氧化分解, 这是湿法冶金的一个重要方向。根据反应液的不同, 常压氧化预处理技术又可分为碱浸预处理和酸浸预处理; 工业上常用的碱浸试剂有氨、碳酸钠、苛性钠、硫化钠等, 研究较多的是氨。含砷硫化矿在氨水中涉及的反应有:

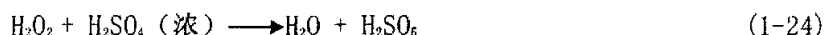


硫化钠溶液预处理的原理是硫化钠能分解难浸矿石 As、Sb、Hg 等的硫化物, 使其生成相应的可溶性硫代酸盐:



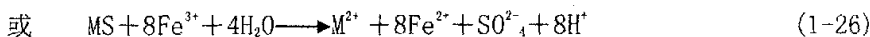
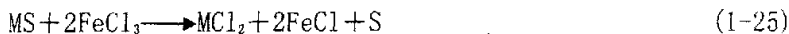
为防止硫化钠水解, 常用苛性钠与之混合作为浸出剂。经过氨浸或硫化钠溶液处理, 能脱出大部分砷, 进而采用其它方法脱硫, 最终浸出金。

酸浸预处理的方法现见于报道的有以下几种: 过一硫酸法、湿法氯化法、硝酸预氧化法。过一硫酸是一种氧化性能比 H_2O_2 更强的氧化剂, 在 pH 值较低时是稳定的。过一硫酸是通过在浓硫酸中加入 H_2O_2 获得的:



过一硫酸可氧化硫化矿, 对砷黄铁矿氧化效果更佳, 但因其强氧化性, 对设备的要求较高, 因此尚未得到工业应用。

湿法氯化法所用的试剂不是氯气, 而是次氯酸盐、高价氯化铁盐和铜盐以及氯化钠等。高价氯化铁盐和铜盐是一系列硫化矿物预浸出的理想氧化剂, 试验表明, 高价铁盐浸出硫化物从难到易的顺序如下: 辉钼矿、黄铁矿、镍黄铁矿、辉钴矿、闪锌矿、方铅矿、辉铜矿、磁黄铁矿; 高价铜盐浸出硫化物从难到易的顺序如下: 黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辉铜矿。通过硫化物的分解, 可使包裹的金粒暴露出来, 从而易于氰化浸出。其反应方程式如下:



上式中 M 代表二价金属。反应式中有硫酸根生成, 但实际浸出时主要生成元素硫, 这可能是因为生成硫酸根的方程式反应较慢之故。

氯化钠溶液可作为白铅矿、吸附型稀土矿和难浸金矿氯化焙烧后矿的浸出剂, 也可作为添加剂而与盐酸或其它浸出剂混用以提高溶液中的 Cl^- 浓度, 从而提高被浸出组分在溶液中的溶解度。氯化钠浸出上述物质的实质是使难溶 PbCl_2 、 AgCl 等转变为可溶性的配合物。

硝酸预氧化法又有两种工艺: NITROX 工艺和 ARSENO 工艺^[15]。用硝酸提取铜、铀、钼、镍、钴和银的工艺业已完成。所有这些工作都涉及所研究的元素的溶解及其随后与溶解的其它元素的分离。由于金不被硝酸溶解, 并且与其它的酸不溶物混杂在一起, 所以含金矿石和精矿的硝酸处理与上述情况不同。经过近几十年的发展, 工艺成熟的有 NITROX 工艺及 ARSENO 工艺。

NITROX 工艺比 ARSENO 要早, 加拿大安大略省布兰谱顿的 Hydrochem 开发公司在 Serpent 河畔建立了一座日处理能力为 100t 的 NITROX 示范厂。流程中所用矿石化学成分如下: Fe27%、As10.8%、S23.2%、Au3.7%、 H_2O 10%。其工艺流程如图 1.1 所示。

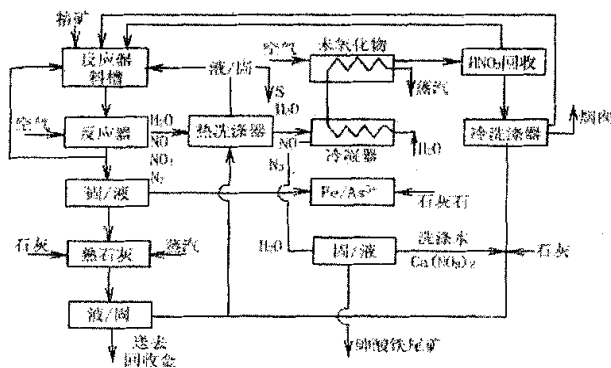


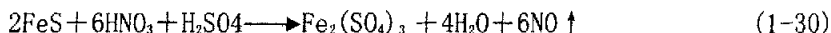
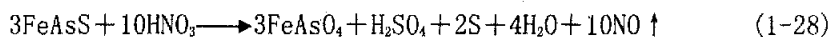
图 1.1 NITROX 工艺详细流程图

砷黄铁矿与有滤液的硝酸钙在一起调浆, 然后与从反应器出来的部分硫酸铁、砷酸和硝酸溶液接触。沉淀石膏, 并生成硝酸而使矿浆酸化:

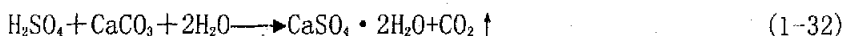
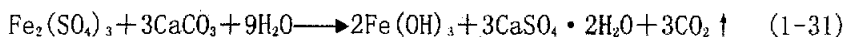


NITROX 法是采用产出的硫酸与滤液中的硝酸钙反应重新产出硝酸。实际上, 这使硝酸退出反应器, 以防止亚砷酸盐的形成和进入溶液, 转变为硝酸钙, 再在反应器料槽中产生硝酸。由于铁、砷和硫全部溶解, 离开反应器系统, 所以氧化后的精矿质量显著减小, 通常为原来的三分之一弱。溶液加入石灰石, 沉淀砷、铁、硫。

气流系统是很简单的, 氧化仅需要部分空气进入反应器系统。这可使气流中的氧和一氧化氮耗尽。蒸发的硝酸和微量的二氧化氮经热洗涤后, 从气流中冷凝出的低浓度硝酸盐水被用来作为系统的洗涤水, 然后通入剩下的空气以回收额外的硝酸。硝酸氧化硫化铁的反应如下:



至于溶解的铁、砷和硫的沉淀反应, 化学反应如下:



从上面的反应式可以看到, 除了从砷黄铁矿形成少量的硫外, 物料中所有的硫要用碳酸钙中和, 这使得碳酸钙成为 NITROX 法中的主要消耗品。

ARSENO 工艺是阿辛诺矿业公司研制成功的一种低温和低压的氧化过程, 只需在 100°C 和 700kPa 氧压下, 浸出硫化物不到 15 分钟就可使其完全氧化分解。ARSENO 工艺是硝酸氧化法的另一变种, 浸出过程起主要作用的不是硝酸而是亚硝酸, 相应的反应方程为:



由于氧化速度快, 浸出时间短, 因而不会有大量的沉淀生成。所有的铁、砷和硫酸盐均在溶液中, 这样使金得以富集, 对随后的浸金十分有利。反应生成的气体, 在气体分离器中回收后返回利用。

矿浆进行固液分离, 通常所得到固体残渣的质量为原矿的 20% 左右, 所以金回收工序规模很小。金的浸出速度很快, 一般 12 小时就足够了。

溶液的处理同 NITROX 法, 加入石灰石, 生成硫酸钙, 砷酸铁沉淀等, 该部分

沉淀在 ARSENO 工艺的特点是采用低压氧化,而且所需的处理时间短,与其它几种工艺相比,具有以下优点:

(1) 对物料中硫的含量不太敏感。阿辛诺公司所做的实验表明,对含硫量在 1%~50% 的物料,效果都非常理想,金的提取率都达到了 90% 以上。

(2) 与传统的焙烧法相比,可省去处理 SO_2 气体和 As_2O_3 产品的工序。矿石或精矿中的硫被氧化成硫酸盐,并在下一步被沉淀为硫酸钙;存在于物料中的砷被氧化成砷酸盐,并以砷酸铁的形式沉淀。

(3) 高压氧化浸出法需要在压力为 1~1.2Mpa、温度为 200℃ 的条件下进行 15 分钟,易于在工业上实现。

(4) 不需要增加其它工艺就可以使伴生的银达到很高的回收率,又因在浸出过程中没有形成黄钾铁矾,因此所有的已溶解的银也可以从溶液中进行回收。

作为一种新的预处理方法,ARSENO 工艺还具有不完善的地方,虽然和高压氧化法相比,压力降低了很多,但仍然有 7 个大气压的压力;在处理原矿时,由大量的钙盐参与浸金过程。但瑕不掩瑜,该法在处理高硫、高砷金矿方面独具特色,在工业上易于实现,假以时日,该方法可成为处理高硫砷金矿的主要方法。这方面中科院做了许多工作,他们开发了催化氧化酸浸预处理技术 (COAL 法),利用硝酸的氧化能力及其还原氮氧化物易被氧化再生成硝酸的特点,加上表面活性剂在 100℃ 和 200~400KPa 条件下氧化矿浆中的各种硫化物和砷化物,解离被包裹的金,金的氰化浸出率有显著提高。该法的操作成本高,对于中等品位的金精矿和浮选回收率不高的矿山没有吸引力。他们开发了氨浸铜离子催化法处理矿石中的雌黄、雄黄,生成亚砷酸盐,然后氰化浸金的专利技术,但矿石中的砷、硫、铁不便回收利用。中科院化冶所还开发了水溶液氯化法预处理含砷原生金矿,该法消除了硫、砷对氰化的影响,但还存在几个问题:在氯化预处理过程中,有部分金被浸出,若电位控制不好,可能有些已浸溶的金随次氯酸钠洗液损失;若预处理后,矿浆中的次氯酸钠没洗干净,则会破坏氰化液中的氰化钠,增加成本,降低金的浸出率。该法的预处理成本高,操作不方便、污染环境,对耗氯量高的硫化矿不适用。该法也难以回收矿石中的硫、砷、铁。硝酸法的主要参数可见表 1.1。

表 1.1 硝酸法技术参数

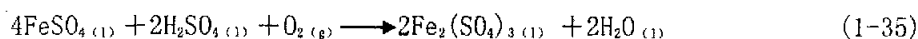
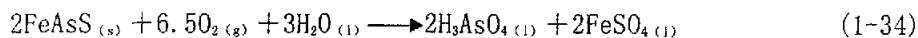
方法	w(HNO ₃)/%	温度 t/℃	压力 p/kPa	备注
Redox	9	200	405.3 (空气或氧气)	—
Arseno	16	70	405.3 (空气或氧气)	—
Nitrox	10	90	101.33(空气)	—
COAL	8g/L	100	200~400(氧气)	—

1.2.3.3 电化学氧化法

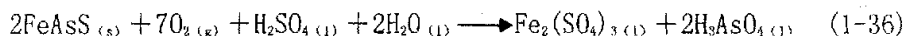
电化学氧化法是利用电极反应氧化黄铁矿或砷黄铁矿。电化学氧化法对于黄铁矿和砷黄铁矿的氧化产物与加压氧化、细菌氧化基本一样，是使矿物生成砷酸铁、硫酸铁等物质从而解离金。同其它方法相比，此法不带来大气污染，不存在高压问题，没有生物法苛刻的要求，同时氧化速度较快。因此，电化学法的研究受到重视。电化学法的电解质体系有硫酸、硝酸、盐酸等。据文献记载，含金黄铁矿和砷黄铁矿在电场的作用下，矿物的微观结构会发生变化，使矿物的孔隙率提高 2~6 倍，从而使金易于浸出。如金矿石金品位为 10g/t，10min 处理完毕，金浸出率达到 84%，处理电压 6~8V，电流 0.75~1.0A，效果显著。俄罗斯已进行了 500kg/批规模的电化学预处理扩大试验。

1.2.3.4 生物氧化预处理技术^{[1][14][22-27]}

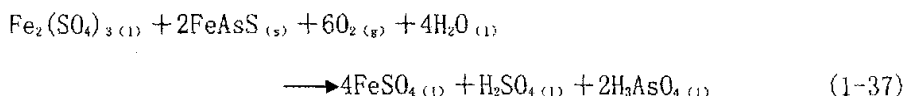
生物氧化法主要是针对硫化矿物（如黄铁矿和毒砂等），利用中温菌，如氧化铁硫杆菌（*thiobacillus ferrooxidans*）、氧化硫杆菌（*thiobacillus thiooxidans*）以及氧化亚铁钩端螺旋菌（*leptospirillum ferrooxidans*）和高温菌种（*acidianus brierleyi* 和 *metallosphaera sadula*）的氧化，释放出被包裹的金，便于氰化浸出。生物氧化黄铁矿和砷黄铁矿的反应与加压氧化相类似，生物氧化砷黄铁矿的反应为：



细菌将二价铁催化氧化为三价铁，故以上二反应可以写为以下总反应：



三价铁与砷黄铁矿反应:



二价铁进一步氧化为三价铁,从而使反应继续。随着环保要求的提高和生物技术的发展,生物氧化法得到了发展。于1990年投产的(美国)Gold—Tonkin Spring 金矿,开创了生产型生物提金的先导。目前,细菌氧化难处理金矿石可分为搅拌槽氧化浸出和堆浸。对精矿一般采用搅拌浸,对于低品位矿石则多采用堆浸。提供氧气,降低反应中心温度,保证生物活性是生物氧化中的关键问题。堆浸和无毒提金的技术的结合在Newmont公司进行的2万吨规模的生物堆浸低品位含碳金矿石、氨水/硫代硫酸盐提金工艺实验得到体现。Geobio公司堆浸技术注重透气和降温,该公司1998年和1997年分别为AGC(Ashanti Goldfield company)和Tres Amigos金矿建设了堆浸示范工厂。生物氧化—硫脲提金可以避免对矿浆的中和,是一种无毒提金新工艺。表1.5为生物氧化法的试验厂和工业实例。

细菌氧化的主要特点为:

- (1) 对环境友好,即无焙烧法的烟气治理要求,又无加压法高压的潜在危险;
- (2) 流程简单,投资小,操作成本低,能耗低,对操作水平要求低;
- (3) 生物氧化法对小规模处理厂经济上更合理,与此法相比,加压氧化法对大规模处理厂经济上更合理(1200t/d以上);
- (4) 缺点是要求矿浆浓度、酸碱度控制、温度控制条件较苛刻,而且氧化速度较慢;

国内细菌氧化—氰化提金工艺研究近十几年来发展很快,但大部分还停留在试验室研究阶段,近年来,取得了一些突破性进展,中科院微生物研究所和兰州化学物理研究所分别从矿山分离筛选得到中温菌株T—3和中度嗜热菌株T—901并进行适应性培养,化工冶金研究所用微生物所移代培养的T—3菌株对国内十数个矿山的含砷金精矿进行了搅拌反应器生物氧化研究,证明T—3菌株可以有效地用于难浸金矿的细菌氧化预处理,对毒砂的氧化效果尤为明显,奠定了我国中高温细菌浸金的基础。西安有已建10t/d细菌氧化提金试验厂的报道。但是,生物预氧化法也只是从硫砷难处理矿石中单一地回收金,距大规模工业化应用还有一

定的距离。达不到综合利用资源的目的。

目前,世界上已建成的细菌氧化厂多处热带或亚热带地区,年平均气温较高。而我国幅员辽阔,南北地区温差较大,细菌氧化工艺对温度要求比较敏感。因此,在工程设计时应考虑地区差异,选择适宜的菌种和操作条件。有资料报道,乌兹别克斯坦将与南非某公司合作,在本国建立世界上规模最大的细菌氧化厂,这将为我国北方地区建立细菌氧化厂提供借鉴,使该项工艺在我国广泛应用成为可能。

1.2.4 难选金矿石的强化氰化

目前,氰化法是唯一被广泛采用的工艺成熟的提金方法,但是,氰化法的缺点也是众所周知的。近几十年来,也有不少新的提金方法被报道,它们是酸性硫脲法、硫代硫酸盐法、煤油团聚法、水氯化法、多硫化物法溴化法等。然而,这些方法中只有水氯化法有过工业应用报道,但是,该法因为有很多无法克服的缺点而得不到推广,更多的只是用于预处理,煤油团聚法具有无毒、成本低于氰化法且回收率高的优点,但对于包裹金及硫化物伴生金无能为力,可以考虑预处理后用该法替代氰化法,只是需要进一步研究技术工艺路线。由于在提金工艺上难以有突破性进展,人们转而在氰化前的预处理上大做文章。

1.2.4.1 多段浸出^{[28][29]}

多段浸出主要用于处理含氰可溶性杂质的难选金矿石。所谓多段浸出就是在每段浸出后排出几乎被杂质离子饱和的溶液,再次进行氰化浸出,浸出段数视浸出指标而定。

1.2.4.2 吸附浸出^{[28][30]}

炭浸法是炭浆法的一种改革,它是在同一槽内同时完成金的浸出和 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 离子在活性炭上的吸附。炭浸法适于处理由于矿石中存在能吸附金的物质而使金难以浸出的金矿石。炭浸法最初用于处理炭质金矿。在氰化浸金的同时在浸出液中加入过量的活性炭使其与炭质物竞争吸附,从而减小或消除炭质物质的有害作用。美国的默丘金矿采用炭浸法处理炭质金矿,日处理量 2722t,金的回收率为 75~83%。另据报道,前苏联已采用离子交换树脂代替活性炭,以达到同样的目的。

1.2.4.3 加压氰化^[28]

据报道,加压氰化特别适合含铋的金原料。在管式反应器中进行的加压氰化表明,金的提取率可达 82~87%,而采用常压常规氰化浸出时,金的提取率仅为

1%。

南非曾把加压氰化工艺用于处理某些锑、砷难选金矿，获得了 91.9%（锑精矿）和 76.6%（砷精矿）的金回收率，而常压浸出时分别为 61.5%和 42.6%。加压氰化不仅适用于难选金矿石，还能极大地提高易选金矿石的回收率和浸出速度。例如，对某含金 17.6g/t 的易选矿石在 30℃ 和 2500Kpa 的压力下浸出时，仅用了 15min，金的浸出率就达到 98%，而在常压下对同一矿石进行氰化浸出时，24 小时后金的浸出率才达到 96%。

1.2.4.4 搅拌强化^{[28][31]}

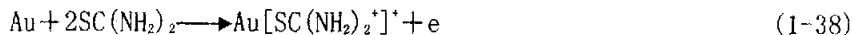
除了上述几种浸出方法外，强烈搅拌、震荡搅拌脉冲搅拌也能提高难选金矿的浸出率，因这些均是通过改变搅拌条件，故称为搅拌强化。南非一工厂处理重选粗精矿的氰化过程是在具有强烈搅拌的密封槽中进行的，氰化槽中有两个叶轮，一个为了提高氧的分散度，另一个是为了改善固体物料循环。由于改善了浸出过程的动力学条件，氰化 17h 就使金的浸出率超过 97%。

1.2.5 难选金矿石的非氰化浸出^{[28][32-37]}

氰化法提金虽然工艺简单、成本低廉，但是氰化物的毒性十分令人生畏。为了克服这一缺点，自氰化法诞生之初，非氰化法的研究就开始了。先后报道的浸金试剂达几十种之多，但其中大部分因价格贵等因素未见进一步报道。近几年研究较多的是硫脲法、硫代硫酸盐法、氯化法、多硫化铵法、有机晴法等。遗憾的是，到目前为止这些方法在工业上得到应用的还很少，氰化法仍然占据中心地位。作者认为，就目前来看，与其说用非氰化法取代氰化法，不如说去补充它。大量试验研究已表明，非氰化法能够处理许多常规氰化法不能有效处理的难选金矿石。

1、硫脲法

在各种非氰化法中硫脲法是研究得最多的一种。硫脲与金在酸性条件下反应生成金硫脲的络阳离子 $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$ 。金与硫脲反应的速度要比金与氰化物的速度快得多。见式 (1-29) 和 (1-30)。



反应需要在氧化介质中进行。在各种氧化剂中， Fe^{3+} 最有效。但是若 Fe^{3+} 或硫脲过剩，对金的浸出是不利的，因为两者能形成稳定的铁硫脲络合物。此外，

1%。

南非曾把加压氰化工艺用于处理某些锑、砷难选金矿,获得了 91.9% (锑精矿) 和 76.6% (砷精矿) 的金回收率,而常压浸出时分别为 61.5% 和 42.6%。加压氰化不仅适用于难选金矿石,还能极大地提高易选金矿石的回收率和浸出速度。例如,对某含金 17.6g/t 的易选矿石在 30℃ 和 2500Kpa 的压力下浸出时,仅用了 15min,金的浸出率就达到 98%,而在常压下对同一矿石进行氰化浸出时,24 小时后金的浸出率才达到 96%。

1.2.4.4 搅拌强化^{[26][31]}

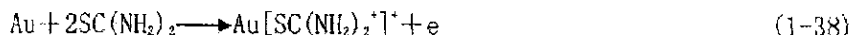
除了上述几种浸出方法外,强烈搅拌、震荡搅拌脉冲搅拌也能提高难选金矿的浸出率,因这些均是通过改变搅拌条件,故称为搅拌强化。南非一工厂处理重选粗精矿的氰化过程是在具有强烈搅拌的密封槽中进行的,氰化槽中有两个叶轮,一个为了提高氧的分散度,另一个是为了改善固体物料循环。由于改善了浸出过程的动力学条件,氰化 17h 就使金的浸出率超过 97%。

1.2.5 难选金矿石的非氰化浸出^{[28][32-37]}

氰化法提金虽然工艺简单、成本低廉,但是氰化物的毒性十分令人生畏。为了克服这一缺点,自氰化法诞生之初,非氰化法的研究就开始了。先后报道的浸金试剂达几十种之多,但其中大部分因价格贵等因素未见进一步报道。近几年研究较多的是硫脲法、硫代硫酸盐法、氯化法、多硫化铵法、有机晴法等。遗憾的是,到目前为止这些方法在工业上得到应用的还很少,氰化法仍然占据中心地位。作者认为,就目前来看,与其说用非氰化法取代氰化法,不如说去补充它。大量试验研究已表明,非氰化法能够处理许多常规氰化法不能有效处理的难选金矿石。

1、硫脲法

在各种非氰化法中硫脲法是研究得最多的一种。硫脲与金在酸性条件下反应生成金硫脲的络阳离子 $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$ 。金与硫脲反应的速度要比金与氰化物的速度快得多。见式 (1-29) 和 (1-30)。



反应需要在氧化介质中进行。在各种氧化剂中, Fe^{3+} 最有效。但是若 Fe^{3+} 或硫脲过剩,对金的浸出是不利的,因为两者能形成稳定的铁硫脲络合物。此外,硫脲过剩,对金的浸出是不利的,因为两者能形成稳定的铁硫脲络合物。此外,

在酸性氧化介质中硫脲易被氧化为二硫甲脒而造成硫脲损失, 伴随二硫甲脒的生成, 浸出液酸度增大, Fe^{3+} 浓度下降。据报道, 添加 SO_2 可使这些损失降到最低程度。从硫脲的浸出液中回收金的方法已报道的有铁置换法、活性炭吸附法、离子交换法等。

硫脲法可处理中等难度的难选金矿石, 对铜、锌、砷、锑等杂质不敏感。最近有报道, 采用硫脲法处理含铜高达 21.0% 的黄铜矿精矿, 金的浸出率高达 95%。还曾研究过用硫脲法处理卡林型炭质金矿, 获得了 80% 的金回收率。

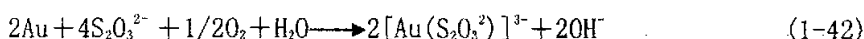
2、硫代硫酸盐法

硫代硫酸盐法提金是金能与硫代硫酸盐形成稳定的络合物:

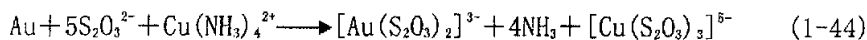
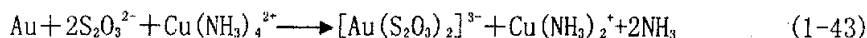


$$K = 1.0 \times 10^{26} \quad (1-41)$$

通常提金反应如下式:



大量研究结果表明, Cu^{2+} 在硫代硫酸盐浸金过程中起着重要作用, 在硫代硫酸盐浸金过程中加 Cu^{2+} 几乎成为定则。尽管对 Cu^{2+} 的作用机理还不清楚, 但在氨性硫代硫酸盐溶液中的浸金反应有些作者写成如下形式:



两式虽然在反应产物上有差别, 但在本质上都认为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 的还原是金溶解的阴极过程。

硫代硫酸盐较不稳定, 易氧化分解而损失, 但通过适当的控制 PH 值 (在碱性范围) 和添加 Cu^{2+} 可将硫代硫酸盐的损失降到最低程度。硫代硫酸盐适合处理含铜、锰、砷的难选金矿石, 如最近一篇论文在研究了用硫代硫酸盐法从含锰 (MnO_2 存在) 为 7Kg/t 的流纹石中提取金, 获得了高达 90% 的金浸出率。从含铜高的金原料中提金研究也有报道, 均获得令人满意的结果。

硫代硫酸盐提金工艺目前存在的问题是, 浸出需要在加热条件下进行, 因浸出温度区较窄, 工艺不易控制, 浸出指标不稳定, 难以实现工业化, 因此必须研究在常温常压下浸金的工艺。由于浸出剂初始浓度高, 添加量大, 需循环使用方

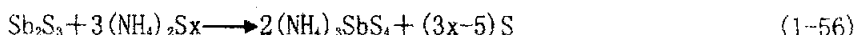
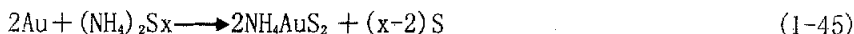
能在经济上可行,但循环浸出就可能产生液体膨胀等问题,因此尚需研究。此外,还需进一步研究从硫代硫酸盐的浸出液中回收金的适当方法,而不能照搬氰化体系的方法。

3、氯化法

水溶液氯化法提金由来已久。最近的研究表明,水溶液氯化法能有效的浸出难选金矿石及含金渣中的金。据称,水溶液氯化法在处理含有耗氰化物的氧化铜、磁黄铁矿及含碳等难选金矿石方面要优于氰化法。

4、多硫化氨法

据报道,这种方法具有选择性好、无污染等优点,特别适合于处理含砷和铋的难选金矿石。用多硫化铵浸出含砷、铋金矿石时,金和铋以下列反应进入溶液:



金以 NH_4AuS 形式进入溶液,铋以 $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ 形式进入溶液,砷转入渣相。进入溶液中的金采用活性炭吸附法回收。

这种方法的主要问题是浸出剂的稳定性差,浸出过程需有稳定剂存在,从浸出液中回收金的条件严格。

5、有机腈法

据报道,有机腈法从炭质金矿石中浸金时,金的浸出率往往比氰化法高,其主要原因是含碳物质对已溶解的金的吸附作用减弱了,而吸附作用减弱的原因是金与有机腈相互作用生成的有机络合物的分子的大小超过了炭质颗粒内空隙的大小。

有机腈法的主要缺点是易挥发、有毒性,成本不高;从它们的浸出液中回收金较困难。

1.2.6 结束语

随着黄金价格的不断上升和易选金矿资源的不断减少,难选金矿资源的开发利用变得日益重要。研究和探索各种难选金矿石的处理方法、提高难选金矿石的回收率具有非常重要的现实意义。

难选金矿石的处理方法分三类:预处理后氰化、强化氰化、非氰化浸出。预

处理是从矿物原料本身出发,通过改变浸出原料的物理化学性质达到提高难选金矿石回收率的目的;强化氰化则是从浸出的外部条件入手,采用不同于常规氰化的措施和条件以有效地回收难选金矿石中的金;非氰化浸出则是采用非氰溶剂替代氰化物从难选金矿石中浸出金。

在三类方法中,预处理是各类难选金矿普遍适用的方法。由于焙烧法存在环境污染问题、生物氧化法的氧化速度慢、周期长,因而目前最有工业应用价值的是化学氧化法,加压化学氧化已经用于工业生产。采用联合工艺也是难处理金矿石预处理的一个发展方向。强化氰化是处理某些中等难选金矿石的非常有效的方法,如炭浸法处理碳质粘土类金矿、多段浸出处理含铜金矿等,这些方法均已在工业上得到应用。非氰浸出在难选金矿的处理方面显示了良好的前景,它能处理许多氰化法难以有效浸出的金矿石,随着非氰化法自身的不断完善,它将成为难选金矿石的重要方法。

对某一具体难选金矿石来说,其难选的原因可能不止一种,可采用的处理方法也不止一个,采用什么方法处理,除考虑金的回收率外,还必须综合考虑经济、环境污染等因素。

1.3 存在的问题和建议

在前面提到的诸多预处理方法中,真正得到工业应用的为数不多,其原因在于这些方法还存在较多缺陷,焙烧法虽然具有风险小、操作简便的特点,特别是处理既有硫化矿物包裹金,又有碳质物劫金的矿石时具有好的效果。但在加盐焙烧尚未发明以前,传统焙烧工艺有许多弊端,焙烧存在过烧或欠烧造成的二次难浸,而且环境污染大,面对环保的要求,多段焙烧出现是解决了过烧、欠烧以及焙烧气氛控制问题,但环境问题仍然是不可解决主要的问题;加盐焙烧有时成本太高。因此焙烧法的环境问题是它生命受到挑战的主要原因。而细菌氧化因技术本身不够成熟或工艺复杂,一个因素控制不好,就可能导致细菌的死亡,而耐高温细菌的培养更是一大难题,所以要求管理控制非常高,同时对设备的耐蚀性能要求也较高。湿法化学预处理具有焙烧工艺不具备的优点,它处理硫化矿最主要的优点之一是可以将原料中的绝大部分硫氧化为 H_2SO_4 ,金浸出率高,综合利用有价值元素,但它的成本过高是湿法化学的一大问题。

常压碱浸预处理对矿石的处理能脱除大部分砷,尚需进一步脱硫处理,硝酸预氧化法中的 NITROX 工艺是在常压和 $90^\circ C$ 温度条件下进行,能完全氧化 Fe、S、As。它具有在常压下进行、砷以砷酸铁的形式存在、金浸出率高、银回收率高的优点,

但缺点是有元素硫生成,干扰氰化; ARSENO 法氧化速度快、浸出时间短(15min)、沉淀生成少、有利氰化浸出,其缺点是生成了亚砷酸盐和元素硫。前苏联在矿石预处理方面曾做了大量工作,先后进行过碱煮,电解,硝酸分解等方法。碱煮和电解的缺点是 NaOH 消耗量大;按理论量计算,每分解一吨黄铁矿需 330 公斤 NaOH,每吨 FeAsS 则需要 1.23 吨,而实际消耗则远远超过了这一数值。有人曾经硝酸氧化-氰化工艺中加了一道碱煮脱硫的工序,从金的浸出率来看,脱硫后的效果较好,但因此会消耗大量的酸和碱。^[39]目前从湿法冶金含硫渣中回收元素硫的方法很多,但高压倾析法、蒸馏法、制粒筛分法等,存在设备复杂,渣含硫量高、分离效果不很好等缺点,尚未得到广泛使用;四氯乙烯和甲苯等有机溶剂萃取法由于目前没有合适的设备,处理成本高,等原因,也未能普遍使用; Na_2S 浸出溶硫法则由于耗用试剂种类多,数量大,使其系统变得复杂,而且该法浸出速度慢,能耗也高。此外,湿法氧化处理后的氧化渣需充分洗涤除去残留的酸和溶解的铜、铁等有碍氰化的物质。^[39]总之,焙烧法、化学氧化法、细菌法各有其优缺点,在将来一段时间内在工业上将处于并存状态,并都将会有新的技术发展和延伸。细菌氧化法和化学氧化法由于其环境友好,目前研究最为活跃。在这种情况下,开发一种经济有效、绿色的预处理方法已成为当前之所需。

1.4 本文的研究方向及主要工作

前面分析中提到诸多难处理矿石以及预处理和提金方法,由于试验条件及时间、论文篇幅有限,本课题的研究方向是老王寨含金硫化矿提金工艺研究。通过对老王寨现有的研究成果以及矿物性质的分析,采用新方式进行试验,在研究过程中,拟讨论以下问题:

- (1) 全面分析老王寨金矿已有的研究成果;
- (2) 为了解决硝酸催化氧化过程中产物硫对未氧化的矿粒和已解离金的二次包裹,设计新的工艺硝酸自循环催化氧化摩擦脱硫氰化浸出工艺,考察矿粒粒度变细和摩擦脱硫对后续氰化浸出工艺中的影响强弱;
- (3) 通过试验讨论硝酸自循环催化氧化的一些工艺参数。
- (4) 在确定合理的预氧化工艺条件后对在此条件下获得的精金矿氧化渣进行氰化浸出工艺参数选取;
- (5) 在上述所以试验进行完毕后,本课题针对所获得的所有数据进行技术、经济和环保效益的分析,以确定试验是否达到了预期的目的。

第二章 老王寨金矿的研究现状和研究成果

2.1 引言

老王寨金矿位于镇沅县和平牙口乡,属于哀牢山脉中段的西坡。矿区长 12 公里,宽 2~2.3 公里,面积 35 平方公里。它是我国目前发现的屈指可数的大型至超大型金矿之一。

该金矿在大地构造上,处于扬子准地台与三江褶皱系接合部位西侧,哀牢山韧性剪切带与九甲断裂带之间。含矿地层为上古生界浅变质岩系,上三叠通一碗水组也部分含矿。矿体严格受北西向和近东西向两组断裂控制。容矿岩石为沿断裂带分布的蚀变超基性岩、玄武岩、云煌岩、花岗岩及其破碎围岩^[40]。

2.2 老王寨金矿研究综述

老王寨金矿的矿石特点决定了它的难浸性,常规的氰化提金方法浸出率很低,不到 10%。由于现有的提金工艺对老王寨金矿不能取得满意的效果,采出矿石无法就地产金,矿石只能卖出。但由于该金矿石中砷的含量比较高,所以价格一直很低,矿山的经济效益不是很好。矿山如果要想建成为大型黄金基地,势必要有自己的黄金冶炼工厂,因此,从九十年代初,矿山就在全中国范围内组织开展提金工艺的研究,但一直没有得到很好的解决。在进行本论文提金工艺研究以前,有必要对已经进行的一些研究成果做一简单的介绍,分析各个工艺的优缺点,以期对本文的研究有一借鉴。

2.2.1 焙烧—氰化工艺^{[38][41][42]}

焙烧氧化法是处理难浸矿石、特别是硫化矿的传统方法。就现有的技术水平而言,焙烧法是最经济的预处理方法。

该工艺为王文潜等人研究。所用矿石为老王寨金精矿,矿石的多元素分析结果见表 2.1。

表 2.1 矿石多元素分析

元素	Au(g/t)	Ag	Fe	S	As	C	Sb
含量 (%)	66	<5	24.35	26.48	1.29	2.00	0.37

元素	Cu	Zn	Pb	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
含量 (%)	0.061	0.033	0.015	26.07	5.93	4.18	1.85

试验在以硅炭管为加热元件并配有可控硅调压器控温的管式炉中于静态条件下进行。加热升温过程如下：低温入炉，并以 20℃/min 的升温速率加热到 600℃，停留一小时。焙砂用不同的方法处理，然后进行氰化提金。氰化条件固定为：NaCN 浓度为 0.1%，氰化时间为 24 小时，室温，液固比 4:1、pH 值 10.5~11.5。结果示于表 2.2。

表 2.2 焙砂不同预处理条件下的实验结果

焙砂预处理方法	金浸出率 (%)
不处理	86.0
磨至-200 目	87.8
磨至-300 目	89.8
不磨，酸洗	86.1
不磨，碱洗	88.5
磨至-200 目，酸洗	87.9
磨至-200 目，碱洗	90.4

试验最佳浸出率为 90.4%。在进行进一步的优化试验后，确定的最终工艺为：焙烧—细磨—碱洗—氰化。金的浸出率达到 91%以上。

该工艺虽然取得了较高的浸出率，但是，该法使用传统的焙烧法，焙烧过程中产生大量的烟气，收尘压力较大，工艺中增加了细磨、碱洗工艺，与传统焙烧法相比，工艺复杂。如果该工艺能很好的解决焙烧烟气污染问题，简化工艺流程，其工业应用将指日可待。

2.2.2 固硫焙烧—多硫化物浸出工艺^{[38][42]}

该方法为海宝光等人研究。固硫焙烧法实质在于让配入的石灰在加热状态下与矿石中的硫和砷反应生成钙硫化物或钙砷化合物，从而在一定程度上消除三氧化二砷和二氧化硫对环境的污染。与传统的焙烧法相比，污染得到比较有效的控制。但是，固硫焙烧过程中会产生具有水溶性的硫化钙，对后续氰化浸金不利。鉴于此，浸金方法采用多硫化物法。

所用试料主要化学元素分析结果如下表 2.3。

表 2.3 金精矿化学成分分析

组分	Au (g/t)	As	S	Sb
含量(%)	50. 0	4. 78	23. 77	2. 85

精矿配入一定比例的石灰，混匀后焙烧。焙砂的 X 射线分析表明，硫化物主要以硫化钙的形式存在。

焙砂采用多硫化物法浸金，最终的金浸出率为 80%左右。

多硫化物法浸金面临的问题是从多硫化物中提取金的方法还没有很好的解决，此外，多硫化物稳定性差，浸金过程中需要加入稳定剂，这些都限制着它的工业应用。

2.2.3 生物氧化—浸出工艺^[43、44]

生物氧化法由于对环境比较友好，在冶金方面越来越受到重视。对老王寨金矿的研究中，生物氧化方面的也较多。这其中有余忠清等人研究的生物氧化—氰化浸出工艺和童雄等人研究的生物氧化—硫脲浸出工艺。

余忠清等人研究的生物氧化—氰化浸出工艺所用试料的化学成分如表 2.4 所示。

表 2.4 试料成分分析

成分	As	Fe	S	SiO ₂	C
含量(%)	2. 55	33. 14	31. 60	15. 27	2. 17

采用的菌种为经过在含砷黄铁矿的培养液中培养的。试料经过 14 天的氧化后，铁的氧化率达到 67.12%，金的浸出率也达到了 86.86%。

童雄等人研究的生物氧化—硫脲浸出工艺与传统的生物氧化工艺相比，该法在氧化条件上做了改进，由一般的矿浆液固比 4:1 变为 1:1，搅拌条件由充气搅拌该为不搅拌，节省了大量的动力。

所用试料的化学成分分析结果如表 2.5 所示。

表 2.5 试料成分表

成分	Au	Fe	S	As	C
含量(%)	75. 0	24. 72	19. 08	2. 05	2. 90

试料先经过硫酸酸化，稳定矿浆的 pH 值为 2，固定矿浆的液固比为 1:1，细菌分批加入。氧化 14 天后，调整溶液的 pH 值为 1，加入硫脲浸金。金的最终浸出率为 83.51%。

两种生物氧化法金的浸出率都很高，说明细菌氧化矿石中的硫化物氧化地比较彻底，硫化矿包裹的金暴露比较充分。

生物氧化工艺面临的主要问题还是其氧化时间过长。14 天的氧化时间在工业实现上将面临很多问题：设备需要很多，从而使得氧化所需场地很大，初期的投资很高。如果能培养出耐中高温的细菌，缩短氧化时间，生物氧化工艺的前景将是光明的。

2.2.4 超声波强化硝酸氧化—氰化提金工艺

该方法是张培科等在传统硝酸氧化工艺的基础上，引入了超声波。该工艺反应溶液最高温度为 85℃，超声波三次，每次 20 分钟，总计一小时。试验反应结果见表 2.6^[38]。

表 2.6 实验结果一览表

试验编号	1	2	3	4	5
项目					
氧化条件	直接氧化		超声波强化氧化		
氧化渣处理	不处理	不处理	碱脱硫	不处理	不处理
浸金方法	电解	氰化	电解	电解	氰化
金的浸出率	43.9%	66%	85.8%	50.9%	79.5%
可行性	不可行	不可行	可行，成本高	不可行	可行

该工艺取得了 80%左右的浸出率，氧化后矿渣无须处理，在一定程度上节约了成本，因此具有一定的可行性。张培科等还进行了硝酸氧化—碱煮脱硫—电解工艺的研究，浸出率比超声波强化硝酸氧化—氰化提金工艺高 6.33 个百分点，但该工艺成本高，而且用电解的方法不适合处理含硫量高的矿石。以上两种工艺浸出率都达到了 80%左右，但超声波的作用范围有限，需研究开发工业级的超声波强化硝酸氧化设备。

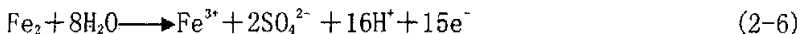
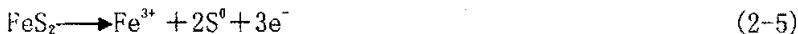
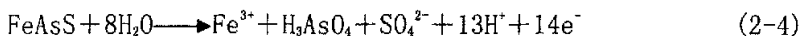
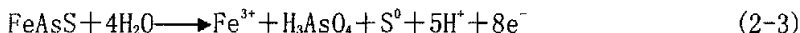
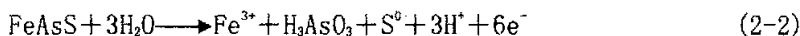
从现有资料来看，以上工艺在工业化方面，还各有要解决的问题。本文希望能探讨在原有湿法氧化的基础上，改进新的工艺，使老王寨金矿得以充分利用。

2.3 老王寨金精矿提金路线分析

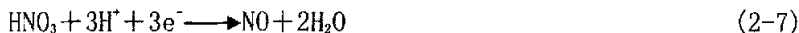
从老王寨金矿的成果以及本课题所做的前期工作来看, 本文决定采用湿法氧化的方法, 即在张丽珠等所做的硝酸氧化—试剂脱硫—氰化提金工艺的基础上, 通过改进反应装置以及调整工艺过程, 引入硝酸氧化—摩擦脱硫—氰化提金, 从而达到降低成本、综合利用的目的。

试验所用的方法与 ARSENO 法和 NITROX 法相同, 均以硝酸作氧的载体氧化硫化矿物, 硝酸还原为 NO, 经氧氧化, 最终回归为硝酸, 综合前人的工作, 其过程化学可作如下概述。^[45]

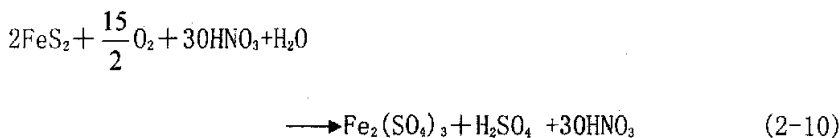
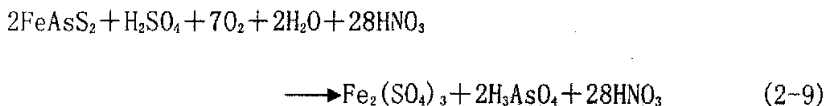
(1) 硫化矿氧化:



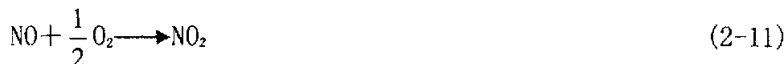
(2) 氮氧化物还原:



(3) 以氮氧化物作催化剂的硫化矿氧化反应化学计量式:



(4) 以氧作氧化剂在有水存在下与 NO 反应生成 NO₂、HNO₃:



硝酸的循环基本由下列三步组成:

第一步, 浸出。



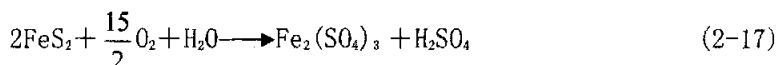
第二步, 气相反应。



第三步, NO_2 的吸收:



总的反应:



在硝酸氧化—氰化提金工艺中, 硝酸回收是主要问题, 为解决该问题, 试验选用新装置, 通过搅拌形成的液膜以及氧化过程中的自消耗, 使反应生成的大部分 NO 直接与 O_2 反应后形成 HNO_3 , 另一部分氧化后的 NO_2 气体溶于反应器中搅拌形成液膜而形成 HNO_3 , 实现了硝酸的自循环。另一方面, 从硝酸氧化硫化矿的原理以及实际操作过程中可以发现硫的产生不可避免。新生态的硫会形成二次包裹, 妨碍未氧化矿粒的进一步氧化, 降低金的浸出率。因此, 如何克服金的二次包裹将是改进工艺中需要解决的问题。张培科和张丽珠等曾分别利用超声波的能量和萃取试剂使硫脱离金的表面, 取得了一定的效果, 但鉴于超声波装置的自身限制和试剂有毒性, 因此本试验采用了氧化脱硫同时同地进行的摩擦脱硫方法。该方法过程操作简便, 缩短工艺流程。从而为老王寨金矿的提金路线提供新的选择方向。

2.4 本章小结

本章对老王寨金精矿的性质以及提金工艺的研究进行了全面的阐述, 通过对焙烧法、固硫焙烧法、生物氧化法和超声波强化硝酸氧化氰化法进行了深入的分析后, 探讨了在原有湿法氧化的基础上, 通过改进新的工艺, 使老王寨金矿得以充分利用。

第三章 试验物料、设备和方法

3.1 试验原料及性质

试验所用的试样来自老王寨浮选后金精矿，该金矿成矿作用属于热液成矿作用。黄铁矿—碳酸岩—娟云母阶段和碳酸岩—多金属硫化物阶段是该金矿主要成矿阶段，其主要矿物成分是：金属矿物为自然金、黄铁矿、毒砂、辉锑矿、硫锑铜矿、砷黝铜矿等；非金属矿物为石英、娟云母、铁白云石、方解石、蛇纹石、绿泥石等。矿区黄铁矿普遍发育，是主要的载金矿物。

矿体中黄铁矿以自形一半自形晶为主，粒径较细（0.001~0.2mm），呈稠密浸染状、脉状及不规则脉状分布；近矿围岩中黄铁矿中细粒（0.1~0.5mm），呈星散状或团块分布，根据野外观察和室内显微镜下鉴定。热液作用生成的黄铁矿可分为5个世代，在本矿山中3、4世代的黄铁矿与成矿关系最为密切，数量也较多。各世代黄铁矿与成矿关系最为密切，数量也较多。各世代黄铁矿的一般特性见表3.1。

浮选金精矿的物相分析表明：砷物相中毒砂等硫化物占了90%以上，全砷1%以上；硫物相中硫化物占了95%以上，全硫25%以上；铁矿物中硫化铁占了85%以上，总铁达到20%以上；从金的赋存状态分析中可看出，硫化物包裹金占85%以上，硅酸盐包裹金占11%上，单体自然金只占1%左右。此外金矿中还含有2%左右的碳。诸多分析说明该矿为一难处理金矿，直接氰化浸出，金的浸出率不到10%。需要进行预处理才能有效浸金。

黄铁矿的化学成分以砷含量高为特征。中南工业大学测试中心曾对部分黄铁矿的化学成分进行分析，其分析结果见于表3.2。

从表中不难看出，黄铁矿中砷的含量较高，这是因为金在成矿过程中呈Au—As（Sb）—S络合物形式迁移，较高的As、Sb有利于金的矿化富集。但同时，由于砷的含量较高，给金的氰化提取造成了一定的麻烦。

表 3.1 老王寨金矿黄铁矿特征

世代	数量、分布	粒度 (mm)	共生矿物	含金量
5	少、近矿围岩	0.05~0.1 均匀	方解石、石英	无
4	多、矿体	0.005~0.2 均匀	方解石、石英、铁白云石、辉锑矿、 毒砂、硫岩矿物	富
3	多、矿体	0.001~0.2 均匀	娟云母、方解石、石英、铁白云石、 毒砂、	富
2	少、近矿围岩	0.02~0.5 较均匀	石英、白钨矿	贫
1	少、破碎带	0.1~0.5 不均匀	石英、绿泥石、娟云母、蛇纹石	贫

表 3.2 老王寨金矿黄铁矿化学成分表

世代	产状	成分					Fe/S
		Fe	S	As	Te	Cu	
1	围岩	46.94	52.29	0.59	0.13	0.02	0.515
2	石英脉	46.93	53.46	0.15	0.12	0.12	0.504
	围岩	46.28	52.62	0.91	0.11	0.02	0.505
	矿体	45.42	52.81	3.71	0.84	0.28	0.494
3	矿体	44.70	53.52	1.55	0.12	0.03	0.479
	矿体	45.42	53.72	0.49	0.12	0.12	0.485
4	矿体	44.41	52.03	3.20	0.06	0.10	0.490
	矿体	45.45	52.55	1.81	0.15	0.01	0.496

试料中主要元素化学分析结果如表 3.3。

表 3.3 矿石多元素分析

元素	Au(g/t)	Ag	Fe	S	As	C	Sb
含量 (%)	77.3	<5	22.7	26.23	1.32	2.20	0.36
元素	Cu	Zn	Pb	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
含量 (%)	0.062	0.033	0.015	26.07	5.93	4.18	1.85

均匀混合原矿样，从中取出 1000g 进行颗粒级别分筛试验。原矿样颗粒分布情况如图 3.1 所示。

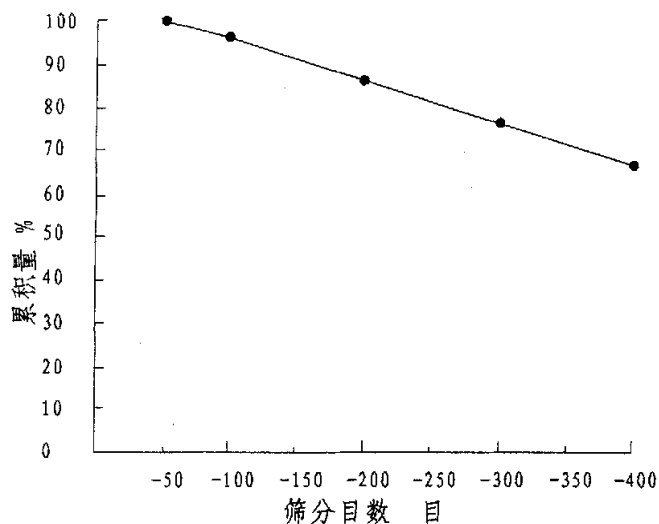


图 3.1 原矿样颗粒粒度分布曲线

3.2 试验设备

试验设备：预处理试验所用设备为自制预氧化设备，氧化设备电机型号为 Y90L4 功率为 1.5KW。不同摩擦棒直径比为 1: 2。

反应器内压力测量用不锈钢压力表；氧气供应用氧气罐。

氰化浸出所用的搅拌机为 78HW-1 型恒温磁力搅拌器，以其磁力搅拌进行工作，转速容易控制。

所用的浸出槽为实验室用的三角烧瓶 500ml。

浸出中的充气设备为家用型小充气泵。

固液分离采用真空过滤，所用设备为真空泵。

试验所用设备和仪器见表 3.4

序号	设备和仪器名称	型号规格	生产厂家
1	预氧化设备	—	实验室自研
2	压力表	浙制 03820307	雷尔达仪表有限公司
3	浸出搅拌器	78HW-1	杭州仪表机电厂
4	光学读数分析天平	TG328	湘仪天平仪器厂
5	旋片式真空泵	2XZ-4	北京中兴伟业仪器有限公司
6	空气泵	家用	—

3.3 试验药剂

试验药剂：试验所用药剂见表 3.5

试验药剂一览表 3.5

名称	化学式	规格	产地
碱石灰	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	分析纯	沈阳化学试剂有限公司
氰化钠	NaCN	分析纯	上海化学试剂有限公司
碱	NaOH	分析纯	云南师范大学试验化工厂
硝酸银	AgNO_3	分析纯	云南师范大学试验化工厂
碘化钾	KI	分析纯	上海化学试剂有限公司
硝酸	HNO_3	分析纯	成都金山化工试剂厂
氧气	O_2	工业用	昆明氧气厂

3.4 试验方法、测试方法和评判指标

3.4.1 试验方法

本试验分为两大步骤，首先对金精矿进行摩擦脱硫于氧化处理得到可直接浸金金矿，其次预氧化后的金矿氰化浸出研究过程。

在预氧化处理过程中，金精矿经混匀，制成1000克/袋的试样。进行了单因素试验，并就摩擦脱硫的机理进行研究。考察了摩擦脱硫前后氰化浸出的情况和矿粒磨细后对氰化浸出的影响程度，探讨了各参数对预氧化摩擦脱硫效果的影响规律和摩擦脱硫在预氧化过程中的作用及可行性。

在氰化浸出阶段，氧化矿渣经混匀、缩分制成 100 克/袋。分别对矿浆浓度、氰化物的浓度、碱的浓度、浸出时间等参数进行了优化试验。还对伴随元素对浸金影响以及环境控制进行了分析。

预处理工艺为硝酸催化摩擦脱硫预氧化工艺，其工艺流程见图 3.2。氰化浸出工

艺图见图 3.3。

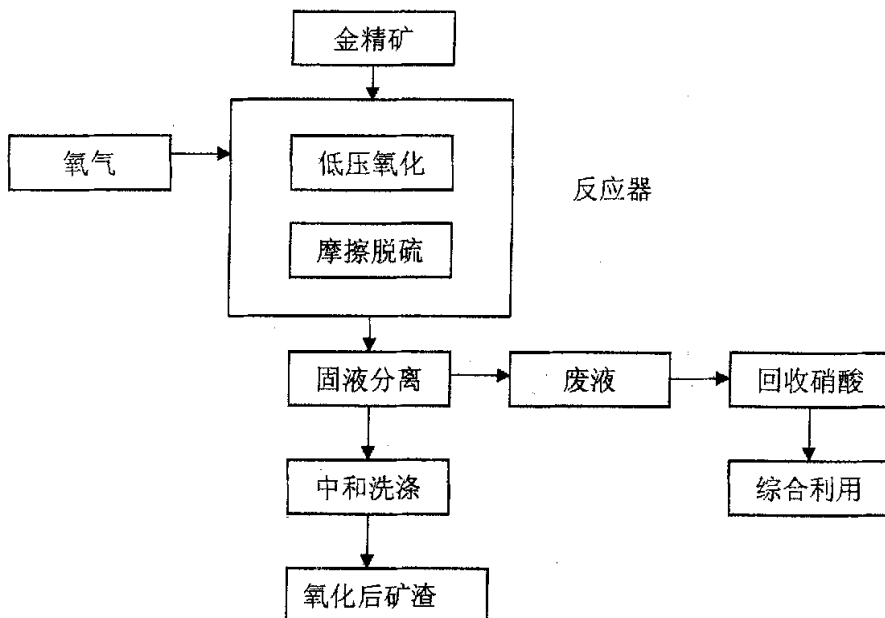


图 3.2 氧化预处理工艺流

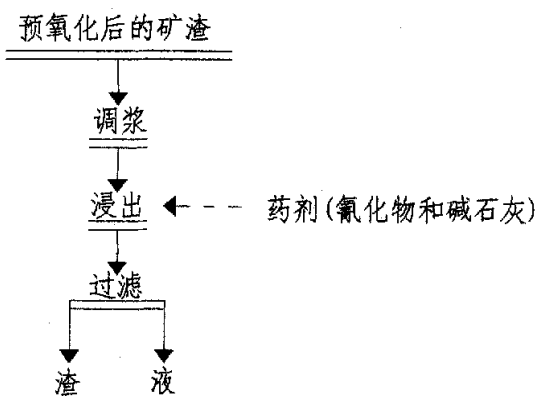


图 3.3 氰化浸出工艺图

3.4.2 测试方法

(1) 氧化程度测试是采用：

$(\text{氧化前原料重} - \text{氧化后矿渣}) / \text{氧化前原料重}$ ；

(2) 氧化渣浸出率

- (3) 碱的浓度测定采用草酸滴定法;
- (4) 氰化物浓度测定采用银量法 (即过量的银阴离子与氯化钾试剂指示终点);
- (5) 原矿样和浸渣中金的品位送到昆明贵所用定量法测定;

3.4.3 评判指标

预氧化阶段: 氧化完成后将氧化产物沉淀, 用清水洗涤到溶液不显酸性为止, 除去矿粒表面的残留物质, 烘干, 称重。预氧化评判指标主要看的是氧化后氧化矿渣的重量与金精矿原料的重量的比来衡量。这个比值越小, 那说明氧化渣产率越低, 氧化程度越高。当然最后要看的还是氧化渣的浸出率。

氰化浸出阶段: 经预处理的试料在搅拌浸出槽中氰化浸出一定时间后, 过滤使固液分离, 清洗浸渣, 烘干, 取样化验, 分析浸渣含金品位, 与原矿含金品位比较, 计算金浸出率, 计算方法有两种如:

1) 实际金的浸出率计算方法

$$\text{金的浸出率} = (M_1 S_1 - M_2 S_2) / M_1 S_1$$

2) 理论金的浸出率计算方法

$$\text{金的浸出率} = (S_1 - S_2) / S_1$$

两式中:

M_1 —— 氧化渣重

M_2 —— 浸渣重

S_1 —— 氧化渣品位

S_2 —— 浸渣品位

在以后的试验中浸出率都是理论值。

第四章 老王寨精金矿提金工艺研究

4.1 硝酸自循环氧化氰化浸出工艺研究

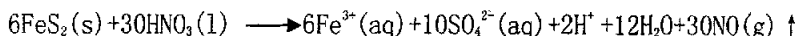
4.1.1 引言

硝酸湿法氧化法是利用硝酸的氧化能力及其还原氮氧化物易被氧化再生成硝酸特性从而实现硝酸循环使用特点的一种提金工艺,是难浸金矿石的主要预处理方法之一。黄铁矿和毒砂的硝酸氧化产物都是可溶的,因此,氧化后的产物重量较氧化前大大降低,金颗粒解离程度很高,金的回收率较高;由于硝酸氧化能力强、硝酸盐溶度积大,处理金精矿时适应性强,尤其是处理高硫、高砷金矿方面独具特色。

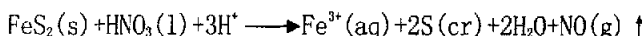
在 NITROX 法和 ARSENO 法中硝酸的循环采用了不同的方法, NITROX 法中 NO 的氧化和 NO₂ 的吸收都是在矿石氧化反应器以外的容器中进行,据理论计算需要多级氧化吸收后, NO 才能达到 90% 以上转化为硝酸,且转化时产生大量低浓度的硝酸,不便循环使用。 ARSENO 法中 NO 的氧化和 NO₂ 的吸收虽然是在矿石氧化反应器内完成,硝酸能得到很好的利用,但需要较高的温度和压力对设备要求较高。对此,经过充分论证和研究后,本试验设计了一种特殊的装置,在 80℃ 左右下使 NO 的氧化和 NO₂ 的吸收在矿石氧化反应器内完成,能较好地实现硝酸的循环使用。

4.1.2 硝酸自循环氧化机理

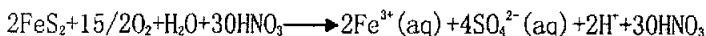
常压下,硝酸仍具有氧化硫化矿的能力,对于可能发生的反应方程式,做化学热力学分析,计算结果如下(反应的温度在 90℃ 左右,计算时取 90℃,即 363K):



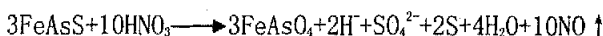
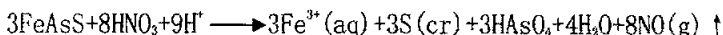
$$\Delta G = -6294.1 + 5.1T = -4441.9 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = -183.6 + 0.086T = -152.4 \text{ kJ/mol}$$

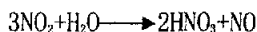
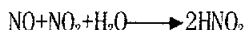


$$\Delta G = -3096.5 + 2.23T = -2286.5 \text{ kJ/mol}$$



从所计算的结果来看,反应均可发生。同时还有大量的一氧化氮生成这为自循环

提供了途径。在本试验中是利用工业氧气把反应生成的 NO 氧化成 NO_2 ，在密封的反应器中被氧化矿浆吸收转化成 HNO_2 和 HNO_3 ，生成的 NO 又被氧化成 NO_2 ，被水吸收后转化成 HNO_3 并又产生 NO，如此反复循环实现了硝酸的循环使用和内部再生。其反应方程如下：



因此在反应器内有氧存在时，就会有硝酸的再生。这样从整个反应看来硝酸只是一种在中间起催化作用的催化剂。

4.1.3 FeS_2 催化氧化机理^{[1][47]}

FeS_2 是难浸金矿中的主要硫化物， FeS_2 在硫酸溶液中加压氧化浸出文献中已有详细的报道。在小于 2000kPa 压力下，氧化溶液速度与 P_{O_2} 呈一级线形关系，过程为化学控制，活化能为 50~55kJ/mol。

在催化氧化酸浸条件下，中科院化工冶金研究所研究表明：

1、在 100℃，400kPa P_{O_2} 及 1000r/min 下，溶液含 H_2SO_4 9.2g/L、 HNO_3 4.6g/L 及 FeS_2 20g/L，浸取液中仅存在 Fe^{3+} 而无 Fe^{2+} ，有别于 H_2SO_4 体系，即有少量 HNO_3 存在下， Fe^{2+} 极易氧化；元素 S⁰ 的生成量随时间而增加，但趋势缓慢，最终存在的 S⁰ 极不易氧化，此量占总硫量的 15%，这低于 H_2SO_4 介质中的 33% 的数据。

2、表面活性剂木质素磺酸钠 (SL) 的加入量为 0~1.25mg/g FeS_2 ，则有利于反应，缩短反应诱导期，并且 S⁰ 生成量较低。当 SL>1.25mg/g 时，则不利于反应，反应诱导期增加。显然，加入微量表面活性剂，利于 FeS_2 颗粒表面润湿性及中间产物 S⁰ 的亲水性，但加入过多，由于其在颗粒表面吸附量增加，占据了更多的表面活性位置，妨碍了氧化剂 NO_3^- 的吸附及氧化反应，故不利。

3、在 500~1000r/min (即 1.4~2.92m/s 线速) 范围变化时，搅拌 FeS_2 的氧化速度无影响。在 300~500kPa 范围变化氧分压，亦无影响，这均表明扩散过程不是反应控制步骤。

4、硝酸的存在及其浓度变化 (0~12 g/L) 对氧化速度影响显著。广泛的研究表明， NO_3^- 的吸附控制着反应速度。

5、温度影响显著。在 70~115℃ 范围内，当木质素磺酸钠用量为 0 及 1.25 mg/g FeS_2 时，视活化能分别为 38.5 及 50.6 KJ/mol，表明反应过程并非物理扩散所

控制。

6、 FeS_2 的平均颗粒直径变化范围为 $0.163 \sim 0.037\text{mm}$ 时,表明 FeS_2 氧化速度与颗粒平均初始直径成反比。

7、当加入 $0 \sim 1.1\text{g/L Fe}^{3+}$ 时,对 FeS_2 氧化浸取无影响。加入 0.5g/L Cu^{2+} 时,亦无影响;但增加到 1g/L Cu^{2+} 时,则不利于氧化反应,这与 Cu^{2+} 占据活性中心而不利于 NO_3^- 的活性吸附有关。

根据上述实验结果,可推测 FeS_2 在 $\text{O}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_3$ 水溶液中浸取反应与在 $\text{O}_2-\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中浸取反应相仿,唯用 NO_3^- 代替了 O_2 ,亦即反应的控制步骤可能是迁移电子到被吸附在表面的 NO_3^- 的传递。

4.1.4 FeAsS 在催化氧化酸浸中的反应^{[1][47]}

FeS_2 和 FeAsS 是两种常见的难浸金矿的截金矿物。国外学者已对在 $130 \sim 180^\circ\text{C}$ 、 1MPa 氧分压下用硫酸对 FeAsS 的反应动力学进行了研究,认为其氧化过程遵循表面反应控制的收缩本反应芯模型。但对于 FeAsS 在 $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ 体系中的反应,即在催化氧化酸浸条件下的反应,尚未见报道。为此,夏光祥等以天然的毒砂单矿物研究了在 $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ 体系中催化氧化酸浸的动力学规律,有关结论如下:

(1) 在反应体系中,砷的溶解速率低于铁的溶解速率,As(III)在溶液中占多数,其与 As(V) 的含量之比随时间增加而有所降低。渣相中存在的物相有产物 $\alpha-\text{S}^\circ$; 未反应的 FeAsS 及 SiO_2 等杂质。

(2) 当搅拌速率在 $400 \sim 1000\text{ min}^{-1}$ 、氧分压在 $500 \sim 1500\text{ kPa}$ 范围内时,二因素对砷黄铁矿的氧化速率均无明显的影响。

(3) 随着加入的初始硝酸浓度的增加,砷黄铁矿的氧化速率也跟着增加。

(4) 增加体系的反应温度,砷黄铁矿的氧化速率也随之增加。由于受体系中的硝酸的行为的影响,反应体系的温度效应不明显。

(5) 砷黄铁矿的氧化速率与颗粒的初始粒径成反比。

(6) 在实验条件下,向体系中加入 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 对砷黄铁矿的浸取无催化作用。

(7) 温度低于 110°C , S° 的产率与温度变化无明显关系;初始酸度低时,会加速 S° 的形成,从而增加 S° 的产率;初始硝酸浓度的变化对 S° 的产率无明显的影响。

4.1.5 硝酸氧化试验

试验条件:称原矿样 1000g 、硝酸浓度 20% 、固液比为 $1:2$ 、筒体转速为 43r/min 、通入工业氧气(氧压为 10MP)、粗电炉丝加温。

进行两次试验,当加入硝酸溶液不在有黄烟产生时表示反应结束。试验结果如表 4.1 所示。

表 4.1 硝酸氧化试验结果

编号	硝酸浓度 (v/%)	温度 (℃)	压力	反应时间 (h)	氧化渣重 (g)
1	20	80~83	常压	6.5	540
2	20	80~83	常压	6	560

氧化完成后将氧化产物过滤,取出氧化渣,用清水洗涤三次,除去矿粒表面的残留物质,烘干,称重。从表 4.1 可知,试验 1 氧化渣产率为 54%,试验 2 氧化渣产率为 56%。

滤液单独处理,向滤液中加入 FeS 与其中的硝酸发生反应,生成元素硫和氮氧化物。导出氮氧化物经水或稀硝酸吸收后成为硝酸,从而实现硝酸的回收。

4.1.6 氧化渣氰化浸出试验

把上面氧化矿渣取其中 100g 用 2%NaCN、固液比 1:2 浸出 72 小时、PH=10,用氢氧化钠或氢氧化钙清夜来调节。其结果如表 4.2 所示。

表 4.2 氧化渣氰化浸出试验

编号	氰化钠浓度	固液比	氧化渣品位	浸渣品位	浸出率
1	2‰	1:2	143.1	64.3	55
2	2‰	1:2	138.0	65.5	52.5
3	2‰	1:2	77.3	70	9.4

编号 3: 是没有氧化过的原矿直接浸出率

从表 4.2 可以看出,试验 1 与试验 2 氧化渣得氰化浸出率与原矿相比都得到了很大的提高,比原矿直接浸出时的浸出率提高 40%多,分别为 55%和 52.5%,原矿为 9.4%。这说明单纯的硝酸氧化能使一些自然金暴露出来,与氰化物直接接触。但这样的浸出率与现在工业上的要求还很远,还不很理想。追其原因一是氧化程度不过,载金物晶体破坏不够,金没有得到充分的暴露。另一个原因在常压下硝酸氧化硫化矿,元素硫的产生是不可避免的,产生大量的元素硫包裹了未氧化的矿粒和已解离的自然金,妨碍了进一步的氧化和金的后续浸出。

4.2 硝酸自循环氧化摩擦脱硫氰化浸出工艺研究

4.2.1 概述

为了解决上述的问题：一是氧化程度不高的问题；二是氧化过程中产物元素硫的二次包裹，本文设计出了硝酸循环氧化摩擦脱硫氰化浸出工艺。

硝酸氧化时硫化物中的硫主要生成元素硫，并累积在矿物颗粒表面，包裹从硫化物中解析出的金微粒，包裹已氧化和未氧化的矿粒，妨碍未氧化矿粒的进一步氧化和已氧化矿粒的提金过程。元素硫的生成量随时间而增加，但趋势缓慢，最终存在的硫极不易氧化。夏光样等以天然 FeAsS 单矿物研究了在 $\text{HN}03\text{—H}2\text{S}04\text{—H}20\text{—O}2$ 体系中催化氧化酸浸的动力学规律时发现渣相中存在的物相有产物 $\alpha\text{—S}^0$ ；未反应的 FeAsS 及 SiO_2 等杂质^[1]。Demopoulous 通过对黄铁矿酸化加压氧化的化学过程研究，经测定，反应产物的分布是时间、温度、酸度和矿浆浓度的函数。图 4.1 是黄铁矿的氧化温度对产物分配的影响图^[48]。

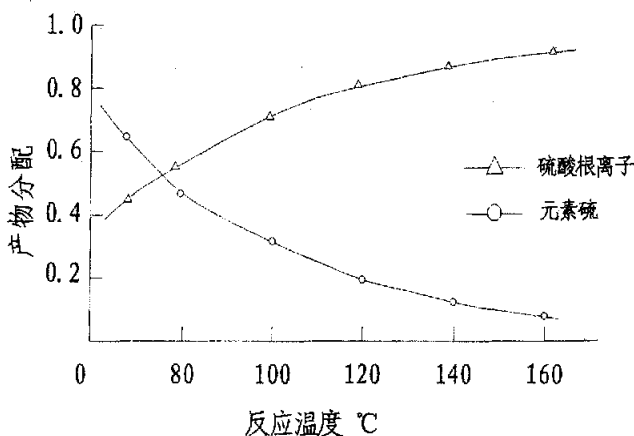


图 4.1 黄铁矿的氧化—温度对产物分配的影响

从图可以看出反应温度在 80℃左右是有大量的元素硫产生。所以怎么防止产物硫对未氧化矿粒和已解离金的二次包裹是当前的一大课题。

因此，氧化渣脱硫工序是常压低浓度硝酸氧化的必须环节。据已查阅的文献，氧化渣脱硫方法主要有：

- 通过加压将矿石中的硫直接氧化成硫酸盐，并进一步沉淀为硫酸钙。
- 通过碱煮脱硫，采用氢氧化钠、硫化钠等试剂将氧化后矿渣中硫脱出。

- c、 采用加热条件下向反应器中添加热石灰石溶解氧化渣中的硫。
- d、 采用浮选方法脱出氧化渣中的元素硫。
- e、 采用萃取试剂脱硫。

上述方法中,加压氧化脱硫法对设备要求较高,需要耐腐蚀性强的设备;而碱煮脱硫由于要中和反应液中的硝酸,需消耗大量的碱,导致脱硫成本高;用添加石灰石脱硫的方法会使工艺流程复杂化,同时还存在经济问题;浮选脱元素硫虽然有过报道,但未见有工业方面的应用;张丽珠在萃取试剂脱硫方面进行研究过,取得了一定的效果,但萃取试剂有毒易挥发也是一个问题。

本节在分析了上述氧化渣脱硫的方法以后,设计和采用一种与预氧化同时同地进行的新的脱硫方法—摩擦脱硫。摩擦脱硫设想是在预氧化过程中利用介质(摩擦钢棒)彼此之间或介质与高压釜内壁之间因夹有被硫包裹的矿粒和已解离的金而不能彼此直接接触,介质与介质之间以及介质与筒体之间相对运动产生研磨和磨削力直接作用于包裹在未氧化矿粒和已解离自然金表面的硫,而使其表面的包裹硫脱落,露出新的矿粒表面和已解离自然金的脱硫方法。本节通过对摩擦脱硫探索试验研究、硝酸氧化氰化浸出工艺与硝酸氧化摩擦脱硫氰化浸出工艺试验结果对比与分析、摩擦脱硫在理论上可行性探索及其机理探索、摩擦脱硫与细磨作用对氰化浸出率的贡献比较试验、摩擦脱硫工艺影响因素的试验探讨以及与试剂脱硫对后续氰化浸出工艺效果比较等方面的探索研究。说明摩擦脱硫在提高氰化金浸出率的实际可行性。摩擦脱硫在自制一套密封设备中与氧化同时进行。由于氧化与脱硫同时同地进行所以后面所说的摩擦脱硫是伴随氧化的。氧化的矿渣也是脱硫矿渣。所以后面都称为氧化摩擦脱硫。

这些研磨作用对预氧化工艺也产生了积极的作用。根据磨矿学和机械力化学理论。研磨对各种凝聚态物质作用时,除了使研磨物质产生破碎、细化和微细化等直观变化而消耗一部分机械能外,还有相当一部分储存在颗粒体系内部,使研磨物质产生物理、化学变化,如表面结构、表面性质、表面成份及内部晶格畸变、缺陷、非晶化、游离基生成、外激电子发射和等离子态等一系列变化^[52];能大大加强物质传质过程,改变化学反应的状态,特别是能够清洗或者破坏矿物表面产生的硫薄膜,或者反应过程中生成的钝化膜,从而利于矿物表面保持高度活性,使氧气和有效成份迅速扩散到矿物表面和裂隙中,同时使反应产物迅速脱离矿物表面进入液相,因而提高了传质效率和化学反应的速率。所以本节还在有研磨作用的情况下对硝酸自循环氧化的工艺参数做了说明。

4.2.2 摩擦脱硫机理探索^[49-51]

摩擦脱硫要用的是介质与介质之间以及介质与筒体内壁之间的作用力来实现,所以对摩擦脱硫机理探索主要是根据磨矿学来阐述的。

4.2.2.1 摩擦脱硫在理论上的可行性研究^[51]

在磨矿学里,除了全部介质处于离心运动状态(如图4.4(D)所示)的情况外,其余各种运动状态下均存在介质与介质以及介质与衬板(在本设备中没衬板,只是光滑的反应器内壁。这样介质的滑动较大,磨削作用较强。^[50])之间的相对运动,因而对介质与衬板之间以及介质与介质之间夹有的矿粒均有力的作用。这些力不外乎有三种:冲击力、剪切力和压力^[51]。

冲击力产生冲击破碎作用。冲击破碎是磨矿机中破碎粗块的主要破碎形式。这种力对本试验中脱硫作用不大。

压力产生压碎作用。主要靠的是抛落下来的介质对下面的介质产生冲击,形成动压力,粉碎矿粒。这种力对本试验脱硫也没什么作用。

剪切力对矿粒产生研磨作用。H. N. 戈尔什科娃通过试验与计算指出:研磨是物料细磨的主要作用。虽然剪切力是细磨的主要作用,那么剪切力必能磨削本试验中矿粒和已解离金表面的元素硫。而且按岩石破坏的最大剪应力理论,必须最大剪应力 τ_M 达到抗剪强度时破碎行为才能发生。而岩石的 $\sigma_{剪}$ 还是比较大,仅次于 $\sigma_{压}$,因此,剪切力破坏只有在矿粒粒度较细时容易发生,应为细粒需要的绝对破坏力不大。所以这种力对本试验原矿细磨也有作用。

从上面磨矿过程三种力的分析来看,摩擦脱硫在理论上是完全可能的。

4.2.2.2 介质的充填率^[49]

介质充填率定义为:(介质体积+介质缝隙所占体积)/反应容器体积。图4.2位静止时筒体剖面图。图中阴影部分为介质所占面积。设筒体有效截面积为 F ,阴影部分所占面积为 S ,筒体有效内长为 L ,则介质的充填率为:

$$\varphi = \frac{SL}{FL} \times 100\% = \frac{S}{F} \times 100\% \quad (4-1)$$

图中 R 为反应器有效内半径,弦 AB 所对的圆心角为 $2a$, h 为介质表面层与筒体中心线的垂直距离。夹角为 Q 的 OAB 扇形面积等于:

$$S_A = \frac{1}{2} R^2 Q$$

式中：\$Q\$按弧度计。

$$\frac{Q}{2} = 0.0175 \arccos(h/R) \quad (\text{弧度})$$

设弦 AB 长等于 \$b\$, 则

$$b = 2h \cdot \operatorname{tg}[\arccos(h/R)]$$

由此得

$$\Delta OAB = \frac{1}{2} bh = h^2 \operatorname{tg}[\arccos(h/R)]$$

又得介质所占面积

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2} R^2 Q - h^2 \operatorname{tg}[\arccos(h/R)] \\ &= R^2 \{0.0175 \arccos(h/R) - (h/R)^2 \operatorname{tg}[\arccos(h/R)]\} \end{aligned} \quad (4-2)$$

又圆的面积 \$F = \pi R^2\$, 将 \$F\$ 值及 (4-3) 式代入 (4-1) 得:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{\pi} \{0.0175 \arccos(h/R) \\ &\quad - (h/R)^2 \operatorname{tg}[\arccos(h/R)]\} \times 100\% \end{aligned} \quad (4-3)$$

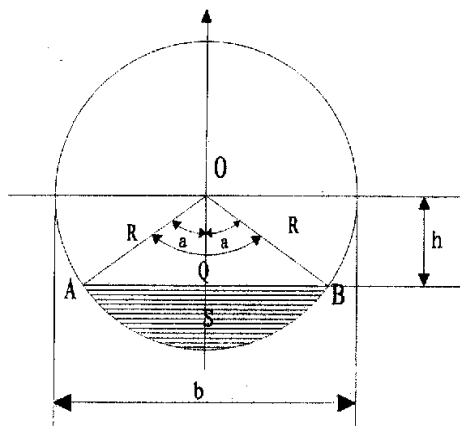


图 4.2 静止时介质充填率截面图

在实际生产中测得 \$h\$ 和 \$R\$ 后, 即可算出介质的充填率。但利用公式 (4-3) 计算

太麻烦，为此常采用简化公式：

当 $\varphi > 14\%$ 时 φ 的近似公式为：

$$\varphi = 50 - 61.2\left(\frac{h}{R}\right) \quad \%$$

当 $\varphi < 14\%$ 时 φ 的近似公式为：

$$\varphi = 50 - 56\left(\frac{h}{R}\right) \quad \%$$

本文对钢棒为 5 根和 10 根作了试验。充填率计算都是按简化公式计算，其计算结果如下：

5 根钢棒的充填率：

$$\begin{aligned} \varphi &= 50 - 56\left(\frac{h}{R}\right) \quad \% \\ &= 3.3\% \end{aligned}$$

10 根钢棒的充填率：

$$\begin{aligned} \varphi &= 50 - 56\left(\frac{h}{R}\right) \quad \% \\ &= 8.9\% \end{aligned}$$

式中 R 为转筒的半径 15cm；

H 为实测的距离，5 根和 10 根分别为 2.5cm 和 4.0cm；

从上面计算来看，充填率比较低与磨矿不同，根据磨矿经典理论学磨矿时的充填率一般 30% 以上。在这里主要是针对试验摩擦脱疏来设计，所以都比较低。

4.2.2.3 介质的临界转速^[50]

临界转速是刚好出现离心运动状态时的筒体旋转速度。

如图 4.3 所示，当反应器以线速度 v 带着钢棒升到 A 点时，由于钢棒重量 G 的法向分力 N 和离心力 C 相等，钢棒即作抛物落下。如果反应器的速度增加，钢棒开始抛落点也就提高。到了反应器的转速增加到某一值 v_c ，离心力大于钢棒的重量，钢棒升到反应器顶点 Z 不再落下，发生了离心运转。由此可见，离心运转的临界条件是：

$$C \geq G$$

令 m 为钢棒的质量， g 为重力加速度， n 为反应器每分钟的转速， R 为钢棒的中心轴线到反应器中心的距离， α 为钢棒脱离圆轨迹连心线 OA 与垂直轴的夹角。当反

反应器的线速度为 v ，钢棒升到 A 点时：

$$C = N \quad \text{或} \quad \frac{mv^2}{R} = G \cos \alpha$$

因 $G=mg$ ，代入上式

$$v^2 = Rg \cos \alpha$$

因 $v = \frac{\pi R n}{30}$ ，代入上式，得到

$$n = \frac{30\sqrt{g}}{\pi\sqrt{R}} \sqrt{\cos \alpha}$$

取 $g=9.81$ 米/秒²，则 $\pi \approx \sqrt{g}$ ，于是

$$n = \frac{30}{\sqrt{R}} \sqrt{\cos \alpha}, \text{ 转/分}$$

R 的单位为米。当转速为 v_c ，相应的每分钟转数为 n_c 时，钢棒上升到顶点 Z，不再落下，发生离心化。此时， $C=G$ ， $\alpha=0$ ， $\cos \alpha=1$ ，从而

$$n_c = \frac{30}{\sqrt{R}} \sqrt{\cos \alpha} = \frac{42.3}{\sqrt{D}}, \text{ 转/分}$$

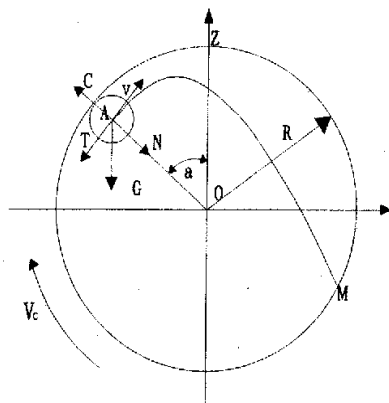


图 4.3 离心运动时钢棒的受力状况

本试验反应器的实测直径为 30cm 所以得本反应器的临界转速为：

$$n_c = \frac{30}{\sqrt{R}} \sqrt{\cos \alpha} = \frac{42.3}{\sqrt{D}}$$

$$n_c = 77.5 \quad \text{转/分}$$

反应器的实际转速与 n_c 的比值用百分率来表示, 交做转速率 (ψ) 即:

$$\psi = \frac{n}{n_c} \times 100\%$$

在本试验中 5 与 10 根钢棒时反应器的实际转速为 43r/min, 则 5 与 10 根钢棒时的转速率为:

$$\psi = \frac{43}{77.5} = 55.5\%$$

其外层脱离角计算为:

$$\cos \alpha = \psi^2$$

得:

$$\alpha = 72^\circ$$

4.2.2.4 脱硫介质运动形态

介质运动形态主要与介质数量、筒体转速及筒体内壁情况有关。介质钢棒在高压釜反应器运动形态根据磨矿学可能有四种状态。图 4.4 是一定量介质充填率比和转速率的情况下, 介质运动的四种主要形态示意图^[50]。

在反应器转速不高时, 全部棒荷向上偏转一定角度, 其中每根钢棒都围绕自己的轴线转动。当球荷的倾角超过钢棒在钢棒表面上的自然休止角时, 钢棒即沿此斜坡滚下。钢棒的这种运动呈泻落状态。如图 4.4 (A) 所示。在这种情况下介质对物料几乎没有冲击作用, 对物料作用全靠介质的磨剥来完成, 所以效率较低。但本论文中, 钢棒的主要作用不是用来磨矿而是用来摩擦脱硫, 需要的正是这种研磨和磨削作用。当高压釜反应器转速高于临界转速时, 高压釜反应器旋转产生的离心力使球介质随筒体内壁一起旋转, 并且形成一个圆环, 呈离心状态, 如图 4.4 (D) 所示。由于在这种状态下, 介质之间以及介质与筒体内壁之间不再有相对滑动, 所以也就不再对物料进行粉碎和磨削。而当高压釜反应器转速略低于临界转速时, 全部介质会随筒体提升一定高度, 而后离开圆形轨道沿抛物线轨迹作自由落体运动, 呈抛落状态, 如图 4.4 (C) 所示。在这种状态下, 介质对物料主要以冲击作用为主, 用来磨矿效率最佳, 生产中一般调节介质充填率和转速率, 使介质运动处于此状态。还有一种情况是介质处于泻落式或混合式运动状态。混合式运动状态是泻落式和抛落式运动状态的过渡类型, 见

图 4.4(B)。

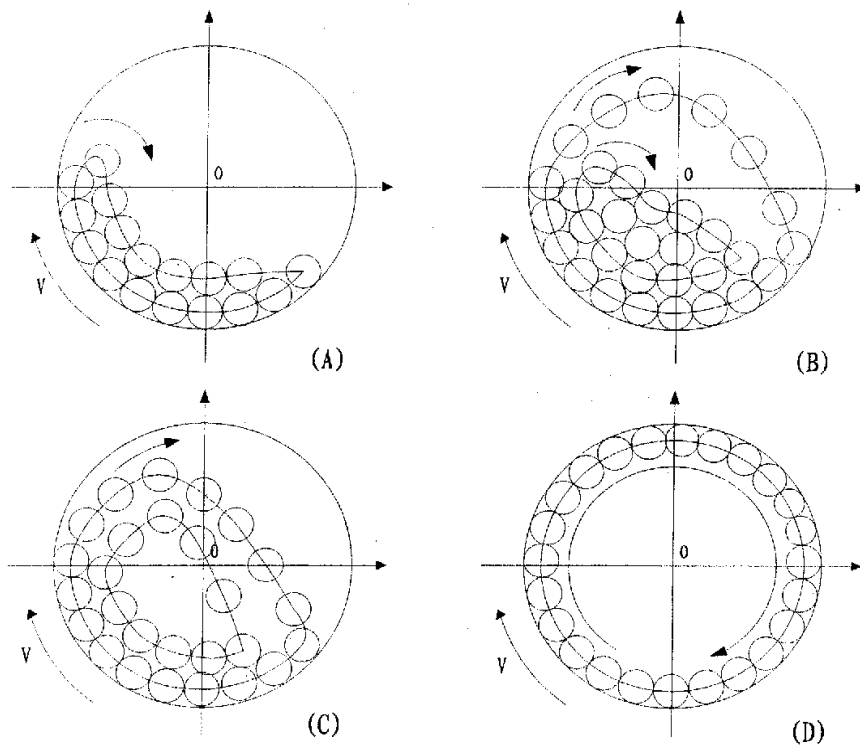


图 4.4 介质运动状态

工业棒磨机的经典理论对磨矿运动提出的最佳运动轨迹是“抛落式”，其主要作用是冲击，由于如图 4.4 (C) 所示。但在对老王寨金矿预氧化氰化浸出工艺研究中钢棒的目的不用来磨矿和碎矿而主要用来脱硫，要是磨削，所以主要针对棒量比较少情况进行试验探索。

根据磨矿学中转速率、充填率、介质层半径的关系可知，为了保证最内层介质也能处于抛落状态，充填率与转速必有一确定关系。而且这种关系又有临界点，过了这种临界点，磨机的转速不足以使内层介质作抛落，于是处于泻落状态。这些关系可用理论公式：

$$\varphi = \frac{1}{2\pi\psi^4} \left| (\pi - 2a)\cos 2a + \sin 2a - a + \sin 4a \right|_{a_2}^{a_1}$$

式中:

φ —— 充填率;

ψ —— 转速率;

α —— 脱离角;

α_1 —— 最外层脱离角;

α_2 —— 最内层脱离角;

所以在理论上可以通过这理论公式可以判定介质的运动状态。而本试验钢棒是比较少的, 充填率不到 10%, 外层介质的脱离角为 72° , 而磨矿学中内层最大的脱离角为 $73^\circ 44'$, 所以在理论上还可能出现抛状态。

但通过试验观察: 5 根钢棒属于少量, 充填率为 3.3%, 介质在反应器最低点作摆动, 这与李启衡书上说的一致^[50]。如图 4.5 (A); 10 根钢棒时, 充填率为 8.9%, 通过试验观察发现钢棒是作类似图 4.5 (B) 运动状态的运动。这两种运动形态的优劣要通过试验来讨论。

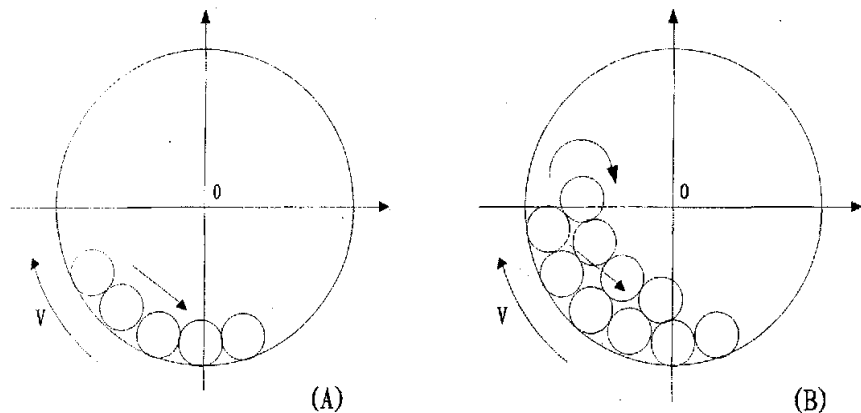


图 4.5 试验时 5 根和 10 根钢棒的运动形式

4.2.2.5 钢棒上力的分析^[50]

如 4.6 图, 在介质中任意取一钢棒 A_i (图中圆为钢棒的横切面), 它处于棒的重

量 G 的作用下, 并且有离心力 C 。 G 的切向分力 T ($T=G\sin\alpha$) 使质点 A_1 沿切线方向运动; G 的法线方向分力 N ($N=G\cos\alpha$) 在第三和第四象限与离心力的方向相同, 在第二与离心力的方向相反。 C 与 N 的合力的反力, 配合上与 A_1 接触处的摩擦系数 (f), 构成摩擦力为 F , 它的方向与 T 的方向相反, 阻止 T 力沿切线方向运动。当钢棒与筒壁没有相对运动的情况, T 力和 F 力是相等的。钢棒受力 C 和力 N 压着, 与反应器成一整体, 随反应器以同样的线速度 V 作圆曲线运动上升到 A_3 点。在此处, 力 C 和力 N 的大小相等方向相反, $F=0$, 切线分力 T 为后面的球上升时的推力所抵消。于是, 钢棒脱离筒壁, 成为自由的, 像与水平线成一角度并以速度 V 抛出物体那样, 受自身重量的作用, 作抛物线下落, 当速度 V 比较小时, 钢棒就只会滚下来作泻落运动。

当磨机转速过高时, 球上升到了顶点 Z , 但离心力 C 比钢棒重量 G 大, 钢棒就不会下落, 发生了离心运转。

介质中的每一根钢棒, 都受到大小相等方向相反的 T 力和 F 力形成的力偶的作用, 因此都是围绕着自身的轴转动的, 如图4.6 (B) 表示的情况。

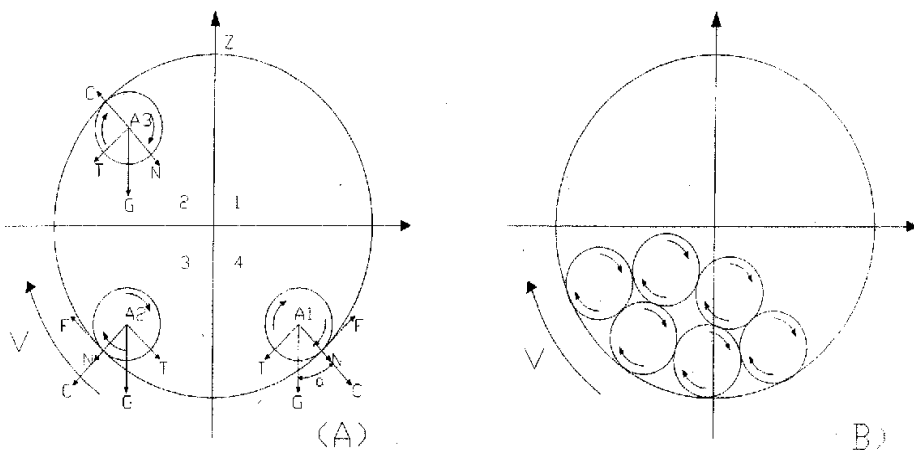


图4.6 作用于钢棒的力

4.2.3 硫的物理化学性质

硫为黄色晶状固体, 不溶于水, 可不同程度溶于二硫化碳、苯、热的苯胺、热的四氯化碳及液氨中。硫有许多同素异形变体, 即不同的分子组合会产生溶解性、密度、

结晶形式均不相同的变体。不同晶系的硫的物理性质，亦有所差异，可以参见表 4.3。

表 4.3 不同晶系硫的主要物理性质

性质	理想值	自然值	性质	理想值	自然值
固相冰点, ℃			临界温度, ℃		1040
斜方硫	112.8	110.2	临界压力, Mpa		11.75
单斜硫	119.3	114.5	临界体积, ml/g		2.48
固相密度(20℃), g/cm ³			折射率 n ¹¹⁰	1.929	
斜方硫		2.07	熔化热, J/g		
单斜硫		1.96	斜方硫→单斜硫 95.5℃		11.25
非晶质		1.92	斜方硫→液态硫(S ₈), 112.8℃		49.8
沸点, ℃		444.6	单斜硫→液态硫(S ₈), 118.9℃		38.5
液相密度, g/cm ³			斜方硫的热膨胀(线性)		
125℃		1.7988	0~13℃	4.567 × 10 ⁻⁵	
130℃		1.7947	13~50℃	7.433 × 10 ⁻⁵	
140℃		1.7865	50~78℃	8.633 × 10 ⁻⁵	
150℃		1.7784	78~97℃	20.67 × 10 ⁻⁵	
气相密度(444.6℃, 101.3kPa), g/L		3.64	98~110℃	103.2 × 10 ⁻⁵	

性质	理想值	自然值	性质	理想值	自然值
比热容, J/(kg·K)					
斜方硫(24.9~95.5℃)	C _p =468+0.814T				
单斜硫(-4.5~118.9℃)	C _p =465+0.908T		电阻率, Ω·cm		
液态硫(S ₈) (118.9~444.6℃)	C _p =706+0.65T		20℃	1.9×10 ¹⁷	
气态硫(S) (25~1727℃)	C _p =709-0.034T-3.5×10 ⁶ T ⁻²		110℃	4.8×10 ¹²	
(S ₂)(25~1727℃)	C _p =558+0.018T-5.2×10 ⁶ T ⁻²		400℃	8.3×10 ⁶	
表面张力, mN/m			磁化率, m ³ /mol		1.539
120℃		60.83	斜方硫(18℃)		1.539
150℃		57.67	单斜硫(112℃)		1.539
			液态硫(220℃)		1.539

硫可形成-2, +6, +4, +2, +1 价的化合物。硫的一些性质可见表 4.4。在硫的多种同素异形体中, 参与一般化学反应的, 大多为八元环硫。

硫是一个相当活泼的元素。在室温下, 硫能和氟直接作用, 在加热的情况下可同氯、碘、氮、磷、金、铂、铋等直接化合; 在干燥的氧气中, 硫可逐渐氧化生成二氧化硫; 在空气中燃烧, 主要生成二氧化硫及少量三氧化硫; 在有铁存在的条件下, 硫与盐酸反应生成硫化氢; 硫与浓硫酸加热至 200℃时, 产生二氧化硫。有溴存在时, 硫与浓硝酸反应生成硫酸, 并伴有强烈的放热反应; 在 150~200℃时, 液态硫与氢反应形成硫化氢; 在室温条件下, 硫易与铜、银、汞结合, 也能与钠、钾、钙、铷反应生成硫化物; 硫与锌、锡、铁、铝反应时需加热。硫与氯化钾或锌粉混合会发生强烈爆炸。

硫还参与大量有机反应, 硫的有机化合物构成了有机物质的一个重要分支。

表 4.4 硫的一些性质

项目	数值	项目	
原子的电离能, eV		原子的电负性	
I_1	10.360	Pauling	2.58
I_2	23.33	Allred-Rochow	2.44
I_3	34.83	原子的共价半径, pm	103
I_4	47.30	Pauling 离子半径, pm	
I_5	72.68	S^{2-}	184
I_6	88.049	S^{6+}	29
原子的电子亲合能, eV	2.077		

4.2.4 氧化摩擦脱硫氰化浸出探索试验

4.2.4.1 硝酸氧化摩擦脱硫试验

试验进行条件: 称取原矿样 1000g、硝酸体积百分比为 20%、固液比为 1: 2、通入工业氧气 (氧压 10MP)、钢棒数量为 10 根。在试验过程中没有黄烟产生时表示试验已经完成。氧化试验结果见表 4.5。把硝酸氧化摩擦脱硫完后的氧化渣中和、洗净、烘干各取其中 100g 在相同的氰化条件下 (2‰NaCN, PH10.5, 浸出时间 72h) 浸出。其试验结果如表 4.6 所示。

表 4.5 硝酸氧化结果

编号	硝酸浓度 (v/%)	温度 (℃)	压力	反应时间 (h)	氧化渣重 (g)
1	20%	80~100	常压	2	416
2	20%	80~100	常压	2	420
3	20%	80~100	常压	2	428
4	20%	80~100	常压	2	422

表 4.6 氧化摩擦脱硫探索试验结果

编号	NaCN 的 浓度 (‰)	固液比	浸出时间 (h)	氧化渣品位 (g/t)	浸渣品位 (g/t)	浸出率 (%)
1	80~83	1:2	72	185.82	23.0	87.6
2	80~83	1:2	72	184.05	23.4	87.3
3	80~83	1:2	72	180.61	24.3	86.5
4	80~83	1:2	72	183.18	24.4	86.9

从表 4.5 和 4.6 可以看出,在该工艺中氧化渣产率为 42%左右,氧化渣的浸出率能达到 86~87%。氧化程度比较高,浸出率也比较理想,这说明该工艺对本原矿具有可行性。

4.2.5 试验结果比较与分析

4.2.5.1 两种工艺试验结果比较

两种工艺试验比较结果如表 4.7 所示。表中编号 1 代表硝酸氧化氰化浸出工艺,编号 2 代表硝酸氧化摩擦脱硫氰化浸出工艺。

从表 4.7 可以看出,工艺 2 的氧化渣产率与工艺 1 相比大约降低了 10%多,这表明工艺 2 的氧化程度比工艺 1 的高;与工艺 1 相比,工艺 2 的浸出率提高了 30%多,而且还大大缩短了反应时间,由 6 小时缩短到了 2 小时。这说明两个问题:第一、20%硝酸溶液氧化时,在硝酸氧化摩擦脱硫氰化浸出工艺中钢棒在硝酸氧化方面做了贡献;第二钢棒对后续氰化浸出工艺的浸出率作了贡献。

表 4.7 两种工艺试验比较结果

编号	反应时间	氧化渣重	浸出率
1	6.5	540	55
1	6	560	52.5
2	2	416	87.6
2	2	420	87.3
2	2	428	86.5
2	2	422	86.9

4.2.5.2 氰化浸出率提高的原因分析

工艺 1 中原因在前面已得到分析, 在这里主要分析工艺 2 中的原因。

钢棒起到脱硫的作用, 即利用介质(摩擦钢棒)彼此之间或介质与高压釜内壁之间因夹有被硫包裹的矿粒和已解离的金而不能彼此直接接触, 介质与介质以及介质与筒体之间相对运动产生研磨和磨削力直接作用于硫包裹的未氧化矿粒和已解离自然金, 而使其表面的包裹硫脱落, 露出新的矿粒表面和已解离自然金, 为后续氰化浸出工艺扫清障碍。但在试验过程中, 钢棒有研磨作用, 也就有磨矿的作用。根据磨矿学和机械力化学理论^[52], 研磨对各种凝聚态物质作用时, 除了使研磨物质产生破碎、细化和微细化等直观变化而消耗一部分机械能外, 还有相当一部分储存在颗粒体系内部, 使研磨物质产生物理、化学变化, 如表面结构、表面性质、表面成份及内部晶格畸变、缺陷、非晶化、游离基生成、外激电子发射和等离子态等一系列变化, 可能影响到氧化程度。那么在相同的氧化条件下是钢棒的脱硫作用提高了氧化程度, 剥离了已解离自然金表面的硫还是矿粒变细在后续氰化工艺提高了金的浸出率呢? 这要通过试验来验证。

为了验证这之间的关系, 通过试验设计考察了矿粒变细对后续氰化浸金的贡献和摩擦脱硫对氰化浸金的贡献。

4.2.5.3 矿粒粒度变细对浸出贡献考察

这个试验是考察矿粒粒度变细对氰化浸出的贡献。在试验前设计两个方案并对这两个方案矿样中-400 目所占比例和在相同条件下(2% NaCN、PH=10.5 浸出时间 72h)氰化浸出率进行比较, 来考察矿粒粒度变细对氰化浸金的贡献。方案一: 硝酸氧化摩擦脱硫氰化浸出; 方案二: 在反应器内用 10 根钢棒单纯磨矿两小时后不再氧化就直

接浸出。两方案矿粒度比较结果如表 4.8 所示。氰化浸出比较结果如表 4.9。

表 4.8 矿粒度比较结果

方案号	-400 目含量 (%)	氧化渣重 (g)	磨细后矿料重 (g)
1	99.82	416	—
2	98.2	—	943

表 4.9 氰化浸出结果比较

方案号	浸出前品位	浸渣品位	浸出率
1	185.8	23	87.4
2	81.97	64.5	21.3

从表 4.8 可以看出,这两种方案-400 含量很相近,相差不到 2 个百分点,以-400 目作为比较基准话,这两个方案矿粒度大小可以说是相同。但是从表 4.9 可以知道,这两方案的氰化浸出率却相差很远。方案一:硝酸氧化摩擦脱硫的浸出率可达到 87.4%,方案二的浸出率却不 25%。这说明在硝酸氧摩擦脱硫氰化浸出工艺中,钢棒对金矿的磨细对氰化浸出所作的贡献不大。

4.2.5.4 摩擦脱硫对浸出贡献考察

对棒作用的考察在相同情况下通过两组试验来考察。一组是在反应器内有钢棒情况下进行氧化,即氧化和脱硫同时进行,然后对氧化渣进行浸出;二组先在反应器内用钢棒直接磨矿,然后在没钢棒情况下氧化磨细的矿料,浸出氧化渣。

一、单纯磨矿试验

试验条件:矿料为 1 千克、无硝酸、脱硫钢棒 10 根、固液比 1:2、转速为 43r/min、时间 2h。其结果如表 4.10 所示。

表 4.10 单纯磨矿试验

编号	原矿样重 (g)	-400 目含量 (%)	磨后的矿重 (g)
1	1000	97.8	953
2	1000	98.3	956

二、磨细后矿的氧化试验

试验条件：矿样为上试验 1 与试验 2 磨细后的矿料、硝酸体积浓度为 20%、无钢棒、固液比 1: 2 、通入工业氧气（氧化压 10MP）。其结果如表 4.11 所示。

表 4.11 磨细后矿的氧化试验

编号	温度 (℃)	压力	时间 (h)	氧气耗量 (升)	-400 目含量 (%)	氧化渣重 (g)
1	80~83	常压	2.5	3.6	99.80	500
2	80~83	常压	2.5	3.48	99.86	503

三、氰化浸出对比试验

对 1、2 组的氧化渣在相同的条件下进行氰化浸出，2 组试验原料是上面磨细后矿氧化的氧化渣。其结果如表 4.12 所示。

表 4.12 棒脱硫作用考察结果

组号	原矿样重 (g)	磨细后矿 重 (g)	氧化渣重 (g)	氧化渣品 位(g/t)	浸渣品位 (g/t)	浸出率 (%)
1	1000	—	416	185.8	23.0	87.4
1	1000	—	420	184.0	23.4	86.9
2	1000	953	500	154.6	54.1	65
2	1000	956	503	153.7	54	64.8

从表 4.12 可以看出，钢棒在硝酸氧化过程中减少了氧化渣产率，在没有钢棒情况下，氧化渣产率为 50%左右，而在有钢棒时，氧化渣产率却只有 42%左右，提高了氧化的程度，另外浸出率有明显的提高，提高率达到 20%多。这说明在一组中，已解离的自然金与游离的氰化物接触的比较充分，摩擦起到剥离包裹在未氧化矿粒和已解离自然金粒表面硫的作用。另外从表 4.10 和表 4.11 的-400 含量对比来看，发现硝酸氧化也能使矿粒粒度变细。

4.2.6 影响摩擦脱硫因素研究

在预氧化过程中对脱硫的影响因素很多，在这里分别对介质充填率和矿浆浓度对脱硫的影响进行试验，其后的氧化渣在相同条件下进行氰化(2% NaCN, PH10.5, 浸出 72h)，根据金的氰化率判断其影响效果，进而确定最佳工艺操作条件。在试验中，除考察的变量发生变化外，其它变量保持不变。

4.2.6.1 介质充填率的影响试验

试验条件：原料为 1 千克、固液比为 1: 2、硝酸体积百分比 20%、反应时间 2h、氧压为 10MP、在相同情况下的浸出（2‰ NaCN, PH10.5, 浸出 72h）。在这种条件下分别对充填率为 3.3%和 8.9%进行试验。其结果如表 4.13 所示。

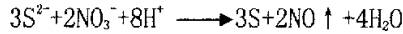
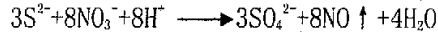
表 4.13 介质充填率的影响试验结果表

编号	原料重 (g)	充填率 (%)	氧化渣重 (g)	氧化渣品 位(g/t)	浸渣品位 (g/t)	浸出率 (%)
1	1000	9.6	420	184.04	23.4	87.2
2	1000	9.6	436	177.29	25.0	85.9
3	1000	9.6	428	180.6	24.3	86.5
4	1000	3.3	435	177.8	42.3	76.2
5	1000	3.3	430	179.8	41.7	76.8
6	1000	3.3	432	178.9	43.0	75.9

从表 4.13 可以看出，充填率为 8.9%比充填率为 3.3%要好。其原因分析如下：介质对摩擦脱硫过程的影响，主要是通过介质的运动形态来实现的。充填率为 3.3%时，钢棒在容器内底部单层排列，作滚动，在这种情况下由于介质重量较小，介质彼此之间的磨削作用被削弱，由于钢棒量少，滑动会使钢棒之间存在间隙，没有力的传导，只存在棒与容器内壁之间的研磨。所以脱硫效果就会明显的减小，影响到后续氰化浸出工艺，其浸出率在 76%左右。而充填率为 8.9%时，钢棒在容器内作泻落式运动，介质滚落到最低点时也与反应器内壁或介质之间有冲击作用，所以在试验时有轻微的撞击声。但滚动过程中则是剪切作用，这表明泻落工作状态下，剪切力的研磨作用是主要的作用形式，能充分利用剪切力[]。所以矿料在钢棒间有很强磨削作用，加强对硫包裹的已解离金的剥离。能比较好剥离包裹已解离金的硫解决后续氰化浸金工艺硫包裹金的问题。其浸出率比 3.3%的提高大约 10 个百分点达到 86%左右，其最高达到 87.2%。所以充填率为 8.9%的泻落式优于充填率为 3.3%的滑动。

4.2.6.2 硝酸用量选取

在反应过程中，硝酸的浓度不宜过高也不宜过低，如果矿石中的硫完全氧化成硫酸根离子或单质硫，可根据以下化学反应方程式计算所需的硝酸量：



当反应完全按生成 SO_4^{2-} 的反应发生时, 每一百克精矿需要硝酸量为 137.7g, 根据浓度为 65%~68% 硝酸 (密度大约为 1.42 克/ml) 可以换算成 149 毫升溶液。当反应完全按生成 S 的反应发生时, 需要硝酸量为 34.5g, 根据硝酸的浓度可以换算成 37.4 毫升溶液。反应中若有 60% 的硫氧化成 SO_4^{2-} , 其余氧化成硫, 则所需溶液量为 97.6 毫升。考虑到反应是在密封反应器内进行, 所以在实际试验时选用的硝酸体积百分比为 20%。试验时固液比为 1:2, 这就是说 100g 原矿氧化所用的硝酸溶液为 40 毫升。在试验时发现反应两个小时后, 已无黄烟产生。另外由于试验时是密封反应, 加上氧气的通入, 硝酸大部分能在反应器内吸收循环利用。所以当冷却后大部分硝酸还留在氧化渣溶液里, 氧化渣溶液的硝酸可以回收利用。这样一来减少了硝酸的消耗, 节约了成本。

对于硝酸对氧化和氰化浸出的影响,^[53]方兆珩试验研究表明酸用量是决定精矿氧化速度的最主要因素, 加入硝酸加入浓度过低时, 矿石的氧化速度很慢。另一方面, 他试验结果表明, 在实验条件下提高硝酸量也有利于提高氰化浸出率。

4.3 摩擦脱硫再试剂脱硫试验

脱硫试剂采用硫化氨, 其比较结果如表 4.14。编号 1 为硝酸氧化摩擦脱硫后再试剂脱硫氰化浸出结果; 编号 2 为硝酸氧化摩擦脱硫氰化浸出结果。

表 4.14 比较结果

编号	氧化渣品位	浸渣品位	浸出率
1	178.9	36.5	79.6
2	178.9	43	75.9

从表 4.14 可以看出, 摩擦脱硫后再试剂脱硫对浸出率有所提高, 但提高不大, 只提高了 3.7%。说明还有少量元素硫包裹已解离的金。

4.4 氧化滤液硝酸的回收利用^[48]

硝酸的回收包括气相和液相硝酸回收, 气相硝酸的回收就是前面所说的硝酸在容器内循环利用。在这里主要讲氧化后氧化滤液里硝酸的回收。回收的方法是向滤液中加入 FeS 或废铁屑与其中的硝酸发生反应, 生成元素硫和氮氧化物。导出氮氧化物经水或稀硝酸吸收后成为硝酸, 从而实现硝酸的回收。其流程图如下:

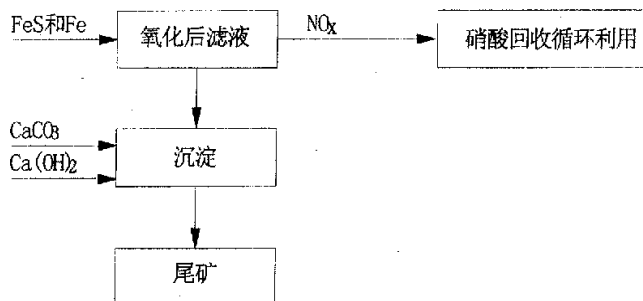


图 4.7 氧化滤液硝酸的回收流程

4.5 工艺比较

与 NITROX 工艺相比, 本方法具有两大突出特点: 第一、实现了常压下硝酸在氧化器中的循环使用, 解决了因硝酸损耗大而导致氧化工艺成本高的问题。第二、氧化和脱硫同时同地进行, 缩短了工艺流程, 降低工艺成本, 摩擦脱硫的脱硫效果显著, 使阻碍常压稀硝酸氧化工艺实施的元素硫包裹问题得到较好解决。与其他硝酸工艺的比较结果见表 4.15。

从比较结果来看, 本工艺采用较低的硝酸浓度在常压下进行, 对设备的密封性和防腐性要求比其他几种方法都低, 具有设备上和工艺技术上易于实现的优点, 采用较低浓度的硝酸且可在氧化反应器内循环使用, 采用氧化和脱硫同时同地进行, 保证了常压低浓度硝酸氧化工艺的可操作性。

本工艺虽然只是针对老王寨金精矿研究出的提金新技术, 但它是一种广普性的新技术, 由于硝酸能很好的溶解含银硫化矿物、含铜硫化矿物以及含砷硫化矿物, 不仅可以处理普通金精矿, 而且还可以处理高砷或含铜、含银等需综合利用的难处理金精矿, 应用前景广阔。

4.15 硝酸工艺比较

工艺 项目	稀硝酸自循环 氧化-摩擦脱硫 -氰化工艺	NITROX 工艺	ARSONE 工艺	COAL 法
工作环境	常压, 温度 83 ℃ 对设备要求不 高, 硝酸浓度 2mol	常压, 对设备要 求不高, 温度 80~100℃, 硝酸 浓度 4mol 左右	7atm, 温度 100 ℃~110℃, 对 设备材料要求 较高, 硝酸浓度 4mol 左右	压力 200~400kPa, 对 设备材料要求 较高, 温度 100℃ 硝酸浓度 0.2mol 左右
调理剂	-	-	-	木质素磺酸钠
硝酸的循环 利用	在反应器内进 行	在反应器外的 容器中吸收	在反应器内进 行	在反应器内进 行
尾液的处理	部分循环	部分循环	部分循环	部分循环

4.6 本章小结

- (1) 阐述硝酸自循环催化氧化机理以及黄铁矿和砷黄铁矿的氧化机理;
- (2) 在对老王寨精金矿采用硝酸自循环催化氧化氰化浸出工艺中, 金的浸出率比较低, 才达到 50%。说明单纯采用硝酸自循环氧化氰化浸出工艺是行不通。其主要原因是氧化时的硫包裹未氧化的矿粒和已解离的金;
- (3) 提出了硝酸自循环氧化摩擦脱硫氰化浸出工艺, 阐述硫产生和硝酸循环原理, 探索了摩擦脱硫在理论上的可行性及其机理, 对硝酸自循环氧化摩擦脱硫氰化浸出工艺进行探索性试验, 证明硝酸自循环催化氧化工艺比硝酸自循环催化氧化工艺好, 能使氰化浸出率提高到 87.4%, 说明钢棒在其中发挥重大作用;
- (4) 分析老王寨精金矿氰化浸出率提高可能原因。通过对矿粒粒度变细对后续氰化浸出的影响和钢棒脱硫对后续氰化浸出工艺影响的探讨, 证明矿粒粒度变细对氰化浸出贡献不大, 肯定了摩擦脱硫的作用;
- (5) 在采用硝酸自循环催化氧化摩擦脱硫氰化浸出工艺中, 探讨了介质运动形态对摩擦脱硫的影响。泻落工作状态下, 剪切力的研磨作用是主要的作用形式, 能充分利用剪切力充分起到脱硫作用;
- (6) 通过对硝酸用量理论计算, 加上考虑到反应在密封反应器内进行这一情况, 选取了硝酸的浓度为 20%。由于在封闭反应器内硝酸能很好的被循环利用, 减少了硝酸的消耗, 节约了成本。另外还探讨了硝酸浓度对氧化速度及浸出率的影响;

(7) 通过对摩擦脱硫氰化浸出与摩擦脱硫后再试剂脱硫氰化浸出的浸出率比较, 说明元素硫基本没有再包裹已解离的金;

(8) 阐述了氧化液中硝酸的回收方法, 对硝酸进行了回收, 减少了废液硝酸对环境的污染。

(9) 在硝酸自循环氧化摩擦脱硫工艺中氧化和脱硫在反应容器同时进行, 省去了再在容器外脱硫这一工艺, 所以缩短了工艺流程, 达到消除了产物硫的二次包裹的目的, 提高了氧化程度和浸出率;

(10) 该工艺提高了反应速度, 缩短了反应时间, 实现了硝酸的循环利用, 减少了硝酸的消耗, 提高了金的浸出率。

第五章 氰化浸出

5.1 氰化浸出试验

将洗涤、烘干的氧化渣浸出试样100克放入三角烧瓶中，按先后顺序加入CaO和NaCN。由于CaO的加入使矿浆过滤性变好，也可先经过滤处理，滤液返回利用，渣再进入氰化。浸出系统见图5.1

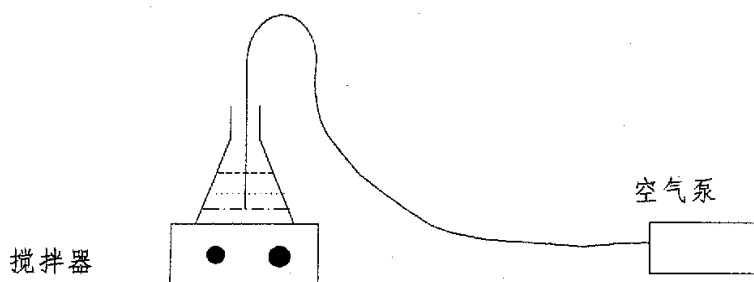


图5.1 氰化浸出系统图

氰化钠的浓度每12小时更换一次浸出液，化验更换前后氰化钠的浓度。氰化浸出后，用真空过滤进行贵液与矿渣的分离。洗涤、烘干后的矿渣送昆明贵金属研究所化验。

5.1.1 浸出过程中氰化钠浓度^[9]

金溶解时，所需氰化物和氧的浓度是成比例的，这是下面原理讨论所得的结论。溶液中氰化物浓度的调整是通过控制氰化物投入量来实现的。氧浓度则是借助充气机械向溶液中充气达到的。试验表明，在氰化物浓度低于0.05%时，由于氧在溶液中的溶解较大，以及氧和氰化物在稀溶液中的扩散速度较快，金的溶解速度随氰化物浓度的增加而直线上升到最大。以后，随着氰化物浓度的增加而金的溶解速度上升缓慢。当氰化物浓度超过0.15%后，尽管再增大氰化物浓度，金的溶解速度不但不会增大，反而略有降低（图5.2），这可能是由于氧和 CN^- 的比例失调，以及溶液PH增加，使氰离子发生水解引起的。考虑到被浸矿浆内有元素硫，所以浸出试验时取氰化浓度为0.2%。

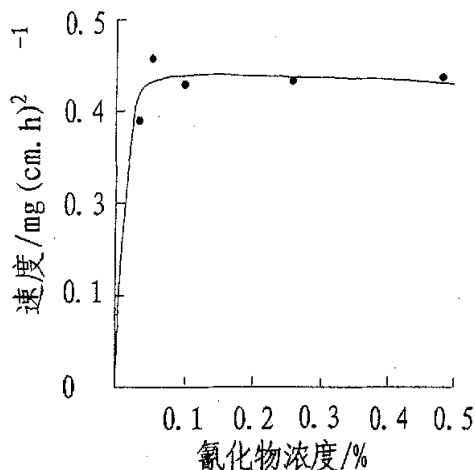


图5.2不同氰化物浓度对金溶解速度的影响

5.1.2 浸出过程中碱的浓度^[9]

氰化作业时通常加入若干数量的碱，其作用有三：防止氰化物水解损失；中和过程中产生的矿酸；黄铁矿氧化时，除生成硫酸（ H_2SO_4 ）外，还生成一些硫酸亚铁（ $FeSO_4$ ），与氰化物作用生成 $Fe(CN)_6^{4-}$ ，当溶液中有碱和氧时硫酸亚铁（ $FeSO_4$ ）可氧化为 $Fe_2(SO_4)_3$ ，再与碱作用生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀， $Fe(OH)_3$ 与氰化物不发生反应，因而，加入碱起到保护氰化物的作用，加入的碱称为保护碱^[9]。

但碱量过多而造成 PH 值过高时，金的溶解速度会明显降低^[9]。由于本试验氧化采用的是硝酸，氧化渣还有硫酸铁，所以在氰化进出试验时选取 PH 为 10-11 之间。

5.1.3 矿浆浓度对浸金影响^[9]

矿浆的浓度对金的浸出率有一定影响，当矿浆的浓度较高时，会直接影响到氰化钠和氧的扩散速度、金粒与溶液的接触，并对金粒和溶液间的相对流动产生阻碍作用，从而降低金的浸出效果；当矿浆的浓度较低时，矿浆粘度少，氰化溶液中的氰离子与溶解氧向金粒表面扩散速度就大，从而提高金的溶解速度和浸出率，但在实际生产中浓度低则矿浆体积大，需加大设备和增加用药量。本试验最终确定浸出过程中的矿浆浓度为30%。

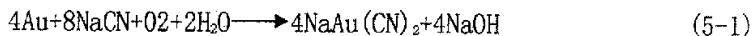
5.2 氰化浸金原理

5.2.1 金氰化法浸出的原理研究

在氰化物溶液中溶解金的反应机理有多种理论解释, 但归纳起来主要有以下六种理论^[9, 21]。

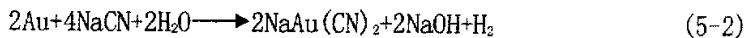
(1) 埃尔斯纳(Elsner, 1846年)的氧论

该理论认为, 金在氰化物溶液中溶解时, 氧是必不可少的, 其反应方程式为:



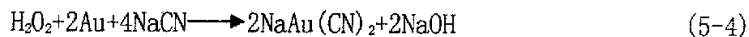
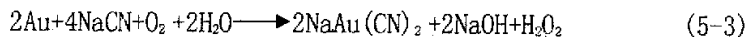
(2) 杰宁(Janin, 1888, 1892年)的氢论

珍尼不承认氧是氮化物溶解金必不可少的论述, 认为反应过程必然会释放出氢, 过程可以以下式表示:



(3) 博德兰德(Bodlander, 1896年)的过氧化氢论

该理论认为, 金在氰化物溶液中的溶解分两步进行, 中间生成过氧化氢, 并可从溶液中检测出来:



此两反应式相加, 其结果和埃尔斯纳方程是相同的。

巴尔斯基(Barsky)测定了亚金银络离子生成的自由能, 通过计算得到反应自由能, 得出上述各反应式的热力学平衡常数。

方程式(5-1), $K=10^{66}$

方程式(5-2), $K=10^{-99}$

方程式(5-3), $K=10^{16}$

方程式(5-4), $K=10^{49.8}$

根据 $\Delta G^0 = -RT \ln K$,

则 方程式(5-1), $\Delta G^0 < 0$

方程式(5-2), $\Delta G^0 > 0$

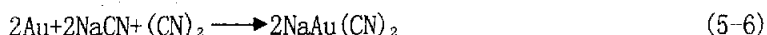
方程式(5-3), $\Delta G^0 < 0$

方程式(5-4), $\Delta G^0 < 0$

因此, 埃尔斯纳和博德兰德所提出得反应方程均能进行, 而杰宁提出的反应方程无法进行。

(4) 克里斯蒂(Christy, 1896年)的氰论

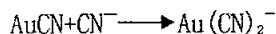
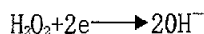
该理论认为, 对金的溶解而言, 释放出氰气必须有氧, 且生成氰是促进金起反应的活化剂。



但是两年以后(1898年)斯凯(Skey)和帕克(Park)提出了明确的证据, 证实了含氰的水溶液不可能溶解金, 否定了克里斯蒂的氰论。

(5) 汤普森(Thompson, 1934年)的腐蚀论

他认为金在氰化物溶液中的溶解类似于金属腐蚀, 在该过程中, 溶于溶液中氧被还原为过氧化氢和羟基离子, 所以金氰化浸出过程的电化学反应可表示为:



这些反应已为后来的实验所证实。

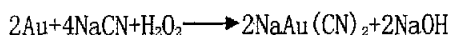
(6) F·哈巴什(Habashi, 1966年)的电化学溶解论

他通过浸出动力学研究指出^[54]氰化物溶液浸出金的动力学实质上是电化学溶解过程, 大致遵循下列反应方程:



该结论基于下述事实:

- 1) 每溶解2mol金, 便消耗1mol(分子)氧;
- 2) 每溶解1mol金, 便消耗2mol(分子)氰化物;
- 3) 溶解金时形成过氧化氢, 每溶解2mol量金便产出1mol(分子) H_2O_2 ;
- 4) 试验表明, 无氧存在时, 金在氰化物与过氧化氢溶液中的溶解系一缓慢的过程, 因为:

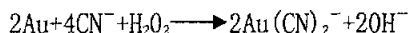
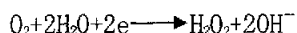


的反应是很少发生的。事实上, 当溶液中存在大量过氧化氢时, 会将氰离子氧化为

对金不起作用的氰根离子而抑制金的溶解:

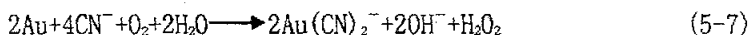


尽管上述几种金在氰化物中溶解的理论存在差异, 但R. W. 朱里(Zurilla, 1969年)等^[55]通过收集和测量从金表面扩散出来(不再参与反应)的 H_2O_2 实验表明:85%的金是按照博德兰德的过氧化氢论(式5-3)溶解的, 只有15%的金是按埃尔斯纳的氧论(式5-1)溶解的, 即 O_2 的还原不是直接生成 OH^- , 而总是涉及中间产物 H_2O_2 的生成, 而生成的 H_2O_2 又能促进 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的形成:

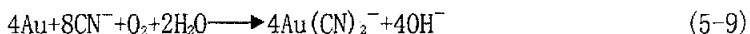


这一反应是通过向溶液中供入空气而溶解的 O_2 来实现的。这个结论通过向溶液中加入少量 H_2O_2 能使金的氰化溶解速度稍微增加, 若大量加入 H_2O_2 则会使金粒表面钝化而降低溶解速度而得到有力的证明。

综上所述, 在本论文硫精矿氰化浸金过程中, 金氰化溶解的化学反应方程也可表示为:



其综合式为:



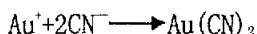
5.2.2 氰化物溶解金的反应和速度研究

由于金粒表面不均匀或存在晶体缺陷等原因, 金粒表面各点的活性不同。在本论文中硫精矿氰化浸金过程中, 金从其表面的阳极区失去电子进入溶液中, 与此同时, 溶液中的氧则从金粒表面的阴极区获得电子而被还原为过氧化氢。金的电化学溶解如图5.3所示。

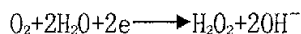
在金的电化学溶解过程中, 一般认为化学速度较快, 其溶解速度受扩散过程控制, 氰化溶金速度主要取决于溶解中氧和游离氰化物的扩散速度。

阳极区和阴极区的反应分别为:

阳极区



阴极区



进一步反应时 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{OH}^-$

在电化学腐蚀系统中, 影响阴、阳极极化的最重要因素是浓差极化, 它由菲克定律确定:

$$\text{阳极区} \quad \frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = \frac{D_{\text{CN}^-}}{\sigma} A_2 \{ [\text{CN}^-] - [\text{CN}^-]_i \} \quad (5-10)$$

$$\text{阴极区} \quad \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{D_{\text{O}_2}}{\sigma} A_1 \{ [\text{O}_2] - [\text{O}_2]_i \} \quad (5-11)$$

式中: $\frac{d[\text{CN}^-]}{dt}$ 和 $\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ 分别为 CN^- 和 O_2 的扩散速度, $\text{mol}(\text{分子})/\text{s}$;

D_{CN^-} 和 D_{O_2} 分别为氰化物 and 溶解氧的扩散系数, cm^2/s ;

$[\text{CN}^-]$ 和 $[\text{O}_2]$ 分别为整体溶液中 CN^- 和 O_2 的浓度, $\text{mol}(\text{分子})/\text{ml}$;

$[\text{CN}^-]_i$ 和 $[\text{O}_2]_i$ 分别为界面处 CN^- 和 O_2 的浓度, $\text{mol}(\text{分子})/\text{ml}$;

A_1 和 A_2 分别为阴极和阳极发生反应的表面积, cm^2 ;

σ 能斯特界面厚度, cm ;

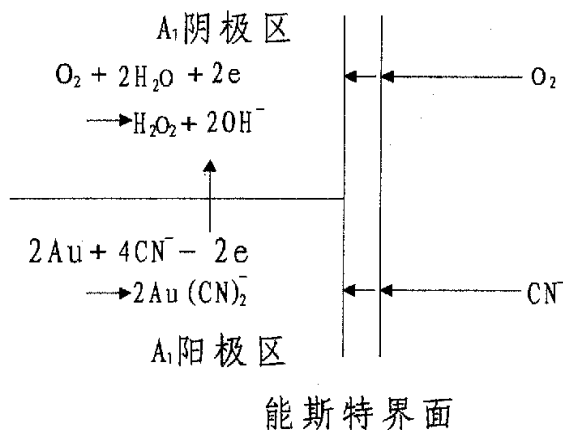


图 5.3 金在氰化物溶液中的溶解图

若金粒表面的化学反应速度很快, CN^- 和溶解 O_2 一到达金粒表面即被消耗掉, 也就 $[\text{CN}^-]_i = 0$ 和 $[\text{O}_2]_i = 0$, 则有:

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{D_{\text{O}_2}}{\sigma} A_1 [\text{O}_2]$$

$$\frac{d[CN^-]}{dt} = \frac{D_{CN^-}}{\sigma} A_2[CN^-]$$

由于金溶解速度是氧消耗速度的二倍，是氰化物消耗速度的二分之一，所以金的溶解速度可表示为：

$$\text{金的溶解速度} = 2 \frac{d[O_2]}{dt} = 2 \frac{D_{O_2}}{\sigma} A_1[O_2]$$

$$\text{或} \quad \text{金的溶解速度} = \frac{1}{2} \frac{d[CN^-]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{D_{CN^-}}{\sigma} A_2[CN^-]$$

反应达到平衡时：

$$2 \frac{D_{O_2}}{\sigma} A_1[O_2] = \frac{1}{2} \frac{D_{CN^-}}{\sigma} A_2[CN^-]$$

但因为和水相相接触的总表面积 $A = A_1 + A_2$ ，所以，

$$\text{金的溶解速度} = \frac{2AD_{CN^-}D_{O_2}[CN^-][O_2]}{\sigma\{D_{CN^-}[CN^-] + 4D_{O_2}[O_2]\}} \quad (5-12)$$

当氰化物浓度低时，和分母中的第二项相比，其第一项可以忽略不计，因此式（5-10）可简化为：

$$\begin{aligned} \text{金的溶解速度} &= \frac{1}{2} \frac{AD_{CN^-}}{\sigma} [CN^-] \\ &= K_1[CN^-] \end{aligned}$$

即氰化物浓度低时，金的溶解速度仅取决于溶液中氰化物浓度。

同理，当氰化物浓度高时，（5-10）分母中的第二项可以忽略不计，此时等式（5-10）可简化为：

$$\begin{aligned} \text{金的溶解速度} &= 2 \frac{AD_{O_2}}{\sigma} [O_2] \\ &= K_2[O_2] \end{aligned}$$

即氰化物浓度高时，金的溶解速度仅取决于溶液中溶解氧的浓度。

反应达到平衡时：

$$\text{金的溶解速度} = 2 \frac{D_{O_2}}{\sigma} A_1[O_2] = \frac{1}{2} \frac{D_{CN^-}}{\sigma} A_2[CN^-]$$

$$\text{即} \quad D_{CN^-}[CN^-] = 4D_{O_2}[O_2] \quad (5-13)$$

此时,金的溶解速度达到极限值。氰化物和溶解氧扩散系数平均值为^[7]:

$$D_{O_2} = 2.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{CN^-} = 1.83 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

即二者极限溶解速度的摩尔平均比值:

$$\frac{[CN^-]}{[O_2]} = 4 \frac{D_{O_2}}{D_{CN^-}} = 4 \frac{2.76 \times 10^{-5}}{1.83 \times 10^{-5}} \approx 6$$

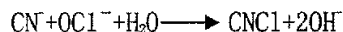
即氰化浸出剂中游离氰浓度与溶解氧浓度的比值为6时,金的溶解速度达最大值。因此,氰化浸金过程中,单纯提高溶液中的氰化物浓度或溶解氧的浓度均无法使金的溶解速度达最大值,只有同时分析和控制溶液中的氰化物浓度和溶解氧的浓度,使二者的摩尔浓度比约等于6时,氰化浸金的速度才能达到最大值。

5.3 尾液除氰

大多数氰化物属剧毒、高毒物质,使用过程中要避免对环境造成污染。氰化物对环境的污染,主要是指含氰废水外排所造成的河流(地面水)、饮用水(地下水)的污染。由于氰化物在空气中存在的时间仅十几分钟,故一般不会造成大气的污染。GB8487-87规定可游离氰化物总量 $\leq 0.5 \text{ mg/L}$ 。

在碱性条件下,漂白粉 $[\text{Ca}(\text{ClO})_2]$ 是一种强氧化剂,它能氧化废水中的氰化物[56]。反应可分为两个阶段,首先把氰化物氧化成氰酸盐,再进一步氧化成二氧化碳、氨或氮气。

第一阶段反应:



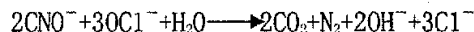
即为:



第二阶段反应:



或为:



5.4 本章小结

(1) 阐述氰化浸金的机理,金溶速度与溶液中游离氰化物浓度和溶液中氧浓度之间的关系。溶液中氧的浓度与溶液中游离氰化物浓度之比为6时,金的溶解速度最快。

(2) 根据金溶解速度理论和实际的情况选取了氰化钠的浓度;

- (3) 阐述了氰化浸出操作中碱的作用，结合实际情况确定了PH值得大小；
- (4) 阐述矿浆浓度的影响和试验实际的情况；
- (5) 氰化浸出过程中存在一个合适的浸出时间，通过单元氰化钠的消耗来确定浸出的时间；
- (6) 对尾液除氰化物阐述，以保证达标排放保护环境；

第六章 试验方案经济技术与效益分析

6.1 引言

本论文通过对老王寨金精矿提金工艺的研究,提出了常压稀硝酸自循环氧化摩擦脱硫—氰化浸金的新型提金工艺路线,该工艺采用了新的氧化技术和新的脱硫方法,缩短了工艺流程,提高了反应速率和氧化程度,缩短了反应时间,提高工艺的可操作性,氰化浸金的结果表明,该工艺技术氧化和提金效果均显著,本章将从技术、经济和环保三个方面进行分析。

6.2 技术可行性

本文提出的这条提金工艺路线是在 NITROX 法、ARSENO 法和 COAL 法的基础上,通过改进反应装置和选用不同的脱硫方法,使操作工艺简化、可靠,在处理老王寨金精矿的提金过程中取得了较好的效果,特别是在弥补这几种传统的硝酸预氧化法的缺陷方面,更是取得了实质性的进展,这一点从金的氰化结果和硝酸的循环使用方面可以得到证实。本论文所用的方法是在氧化容器中,用稀硝酸氧化硫化矿物,在常压和 83℃ 左右的条件下,将产生的 NO 用工业氧气氧化为 NO₂,采用液膜吸收技术生成了硝酸,并成功地实现了在反应器里硝酸的再生和循环使用。通过这一过程,降低了硝酸的用量。本文研究出的常压稀硝酸自循环氧化过程所需要的氧化设备在工业上易于实现,操作简单,试验效果证明技术可行。

另一方面, NITROX 工艺虽然具有在常压下进行,金浸出率较高,银回收率高的优点,但硝酸循环在反应器外进行,产生大量低浓度硝酸,不便循环使用,反应中还有大量 Ca(NO₃)₂ 参与循环,元素硫的生成也干扰了氰化浸出; ARSENO 法具有氧化速度快、时间短、沉淀生成少,有利氰化浸出的特点,但该法对设备要求较高,并有元素硫的生成,对下一步的氰化会产生一定的影响; COAL 法虽降低了反应的压力,但还是在压力条件下进行,并且元素硫的问题没有得到彻底的解决,三种方法均有一个共同点就是元素硫的生成。反应中元素硫的生成时由于在金的表面形成了二次包裹,不利于后续的浸出过程。因此,本文针对这个问题采用了摩擦脱硫的新脱硫方法,力求提高硝酸氧化程度和获得高的浸金率。硝酸氧化氰化浸出工艺和下酸氧化浸出工艺对比试验结果表明,钢棒在脱硫起到很好作用,提高了氧化程度和金的浸出率。由

于氧化脱硫同时同地进行,使本项金精矿氧化技术可靠程度大为提高,解决了氧化产物硫对已解离金的二次包裹。

6.3 经济可行性

本文提出的常压稀硝酸自循环氧化—摩擦脱硫—氰化提金工艺路线,其技术可行性前面已得到说明。

难浸金矿处理方案的确定受多种因素制约:一方面是资源本身的特点,矿石的品位和加工性质如浸染粒度、矿物组成及共生关系,甚至矿山规模与地理位置等;另一方面是技术方法的特点,包括它的工艺适应性、可靠性、经济性及环境影响等。每种技术都有其适宜的对象,需针对具体矿山资源进行方案、技术、经济及环境的综合评价,才能说明其经济技术的可靠性。

本论文所采用的方法是针对老王寨金精矿的提金工艺。虽然湿法氧化法的技术风险比焙烧法的高,但在环保方面则远优于焙烧法。从对老王寨金精矿前期试验的研究中发现,由于矿石中含有某些杂质元素,焙烧后烧渣中金出现了 10%左右的负平衡,说明该金矿可能不适合用焙烧法处理。在经济上该法比传统的硝酸氧化法较大程度上降低了硝酸消耗,另外本试验采用钢棒的摩擦脱硫,存在钢棒的磨损,但这种方法氧化和脱硫同时同一容器进行,缩短了工艺流程,而且不要把氧化和脱硫分离进行单独的脱硫,也不要脱硫试剂。既提高了工艺的可靠性,又降低了工艺成本,在经济上有进一步试验研究的价值。生物预氧化法由于处理时间较长,场地需求大,设备投资高,工艺操作要求严格,是否适合老王寨金精矿提金还有待研究。

除此以外,摩擦脱硫彻底解决了元素硫对未氧化颗粒和已解离金形成二次包裹的不利影响,使金的氰化浸出率要比不脱硫的硝酸氧化法的更稳定更高,从而进一步提高经济效益。

6.4 环保可行性

环保可行性是极其关键的一项指标,它可以决定一种工艺或技术的命运,若一种工艺或技术无法通过环保论证,则无论它在技术经济上是如何的优越,都是没有生命力的。

在本文所提出的常压稀硝酸自循环氧化—摩擦脱硫—氰化提金工艺,与焙烧相比对环境的污染要小得多。因不产生焙烧烟气,彻底解决了烟气的污染问题。反应容器密封性能好,硝酸被还原的产物一氧化氮在反应容器内被氧气氧化成二氧化氮,二氧化氮溶于水生成硝酸,硝酸在反应容器循环利用,而且这循环过程是体积减少的,只要控制好氧气的通入量,反应容器内不会出现压力太高,不会有二氧化氮漏出造成空气污染。氧化后的溶液,用低含量的高活性硫化物和铁屑处理过,回收硝酸,滤渣用

石灰石处理,采用加入石灰石的方法中和,使铁和砷以沉淀的形式分离。当中和至中性时,加入硫酸,上一步加入的过量的钙离子以硫酸钙的形式沉淀、过滤,可得到分子级的硫酸钙,该产品可作为化学试剂出售。从试验效果来看,该产品质量较好,其销售收入足以抵偿该工艺消耗的硫酸价格,而且易达到排放标准。所以整个氧化过程不会排出污染污染环境。此外,有色金属氧化的目的是浸出有色金属并从溶液中分离、回收,矿石中所含的硫在硫酸介质中很容易氧化成元素硫而从浸出渣中回收,然后将浸出渣废弃。将含金矿物氧化的目的则是破坏毒砂、黄铁矿等的晶格而释放出金,再从氧化渣中氰化浸出。氰化浸出液中氰化物用漂白粉处理氧化成二氧化碳、氨或氮气,所以也不会污染环境。

6.5 本章小结

本章通过对老王寨金精矿提金工艺的试验研究,采用新的氧化方法和脱硫方法,并从技术、经济和环保三个方面对工艺的可行性进行了分析。通过分析得出该工艺无论在技术、经济和环保上均具有可行性。

第七章 结 论

7.1 本文的主要结论

1、试验所用的试样来自老王寨浮选后金精矿。矿区黄铁矿普遍发育，是主要的载金矿物。而矿体中黄铁矿以自形一半自形晶为主，粒径较细（0.001~0.2mm），呈稠密浸染状、脉状及不规则脉状分布；近矿围岩中黄铁矿中细粒（0.1~0.5mm），呈星散状或团块分布。从金的赋存状态分析中可看出，硫化物包裹金占85%以上。应此试样要破坏包裹的硫化物使金颗粒单体解离或部分暴露。

2、对老王寨难处理精金矿硝酸预氧化工艺进行了研究，证实了产物硫的二次包裹是老王寨硝酸预氧化氰化浸出工艺的一个妨碍金浸出的主要因素。因此通过对云南镇沅老王寨金矿的提金工艺现状及其矿物相分析研究后，提出了硝酸预氧化—摩擦脱硫—氰化浸出工艺。通过对摩擦脱硫探索试验研究、硝酸氧化氰化浸出工艺与硝酸氧化摩擦脱硫氰化浸出工艺试验结果对比与分析、摩擦脱硫在理论上可行性探索及其机理探索、摩擦脱硫与细磨作用对氰化浸出率的比较试验、摩擦脱硫工艺影响因素的试验探讨以及与试剂脱硫对后续氰化浸出工艺效果比较等方面的探索研究。得出如下结论：

（1）、在温度 80℃左右，酸性介质中钢棒摩擦情况下，试验表明钢棒对预氧化氧化程度和浸出率做出比较大的贡献。在有钢棒情况下，硫化矿得到比较好氧化，其氧化渣产率最低降到 41.6%。与没钢棒情况下相比氧化渣产率降低了 8%多，而且大大的提高了金的浸出率，最高达到 87.4%，比没钢棒情况下高出了 30%；

（2）、研磨介质也起到了磨细矿粒的作用，但通过矿粒变细对浸出的贡献考察试验表明单就矿粒的-400 目含量来看在-400 目含量相差不到 2%情况下，分别为 98.2%和 99.8%，磨矿至与硝酸氧化摩擦脱硫后氧化渣粒度相同时，浸出率远比不上后者相差 60%多，浸出率分别为 87.4%和 21.3%。这试验表明钢棒在反应容器的磨矿作用对氰化浸出没什么贡献；

（3）、通过细磨—硝酸氧化—氰化浸出与硝酸氧化摩擦脱硫—氰化浸出的浸出率比较试验表明研磨作用比较成功剥离包裹在未被氧化的矿粒和已解离金表面的硝酸还原产物硫，提高原矿的氧化程度，解决了后续氰化浸出工艺新生硫二次包裹金的问题。

题;

(4)、研磨介质的运动形态是影响摩擦脱硫的一个重要因素, 10 根棒的泻落式运动形式优于 5 根棒的摆动;

(5)、通过对硝酸用量理论计算, 加上考虑到反应在密封反应器内进行这一情况, 选取了硝酸的浓度为 20%。由于在封闭反应器内硝酸能很好的被循环利用, 减少了硝酸的消耗, 节约了成本。

(6)、通过对摩擦脱硫氰化浸出与摩擦脱硫后再试剂脱硫氰化浸出的浸出率比较, 说明元素硫基本没有再包裹已解离的金摩擦脱硫已解决了元素硫的二次包裹问题;

(7)、在硝酸氧化摩擦脱硫工艺中氧化和脱硫在反应容器同时进行, 省去了再在容器外脱硫这一工艺, 缩短了工艺流程, 达到消除了产物硫的二次包裹的目的, 提高了氧化程度和浸出率, 其最高浸出率为 87.4%而原矿直接浸出率为 9.4%。而且还提高了反应速度, 缩短了反应时间, 实现了硝酸的循环利用, 减少了硝酸的消耗。

3、受硝酸自循环氧化摩擦脱硫工艺的启发, 作者曾提出 高压氧超细磨氧化氰化提金工艺。此工艺由于时间限制, 未能得到充分的论证实施, 但就其理论探索, 可作一综述, 为进一步的研究奠定基础。硫化矿精矿在适当设备中研磨到为下一步氧化阶段激活硫化矿表面的活度, 一般在 5—15 μm 范围。在细磨工序后, 采用氧气高压釜边磨边氧化精矿。温度 100℃, 氧的剩余压力小于 1000kPa。在这种条件下, 停留时间 1—2h。总的反应是放热反应, 一旦反应在进行中, 不需要往高压釜内再加额外的热量。反应完后直接往反应容器内加碱、氰化物在 1000KPa 氧压下边搅拌边浸出。浸完往容器内加碳吸附, 再进行解析。这样避免使用硝酸, 提高可操作性。

4、通过技术经济分析及环保论证, 本论文试验研究的硝酸预氧化—摩擦脱硫—氰化的提金工艺用于处理硫化矿包裹金的难选金矿不失为一种技术经济及环保可行性均较好的工艺, 尤其是采用不同摩擦脱硫和密封装置预氧化的思路, 虽然与传统的硝酸氧化法类似, 但试验结果表明, 采用该提金工艺提高了硝酸的利用率, 缩短了反应时间, 降低了成本, 有利于环境的保护。所以称其为一种新颖的、经济的、环保型的提金工艺并不为过。

7.2 本文的不足和建议

本文虽然获得了一些有意义的结果, 但是, 纵观本文前前后后, 还是有很多不足之处, 也有一些建议, 鉴于此, 有必要在此进行说明, 为在以后的研究中做一些铺垫

工作。

1、由于时间的有限，导致了对该工艺所做的试验验证工作还远远不够，所以不能提供该工艺全面的优化参数，氧化过程中硝酸的实际消耗没有获得，自制的设备采用外部加热，加热效果不好，不知道容器内温度情况以及对氧化和脱硫的实际影响。在以后的研究中应继续完成上述未做的工作。

2、由于试验及化验条件所限，一般只化验最终矿渣中的含金量，对于硝酸氧化后的氧化渣中金的含量只能根据计算所得，无法得知硫化矿的实际氧化率和元素硫的实际产率，因此，亦无法定量得知摩擦脱硫在氧化过程中真正效果，只知道提高了浸出率。对-400 目以下的矿粒分布由于没有好的仪器无法测得，对矿粒变细对浸出贡献也是不很精确的。因此，在以后还应进一步加强这方面的研究。

3、受硝酸自循环氧化摩擦脱硫工艺的启发，提出高压氧超细磨氧化氰化提金工艺中，但没做进一步的探索研究，以确定其最后的效果。但是，由于时间，特别是试验条件所限，没有能够进行深入研究，是一大遗憾。

致 谢

本论文是在导师陈玉明副教授的悉心指导下完成的，在此对导师表示深深的谢意。

在整个试验的完成期间，还得到了吴玉兰老师和，的大力的支持和帮助。如果没有他们的悉心指导和大力帮助，论文要获得十分满意的结果是很困难的。两位老师为人师表，知识渊博而且治学严谨，对我严格要求，使我获益匪浅。陈老师还经常的关心我的生活，我非常感动，在此表示感谢。在短暂的学习生活中，我不仅从他们身上学到了许多的专业知识，更重要的是学到了恩师的高尚的品格，他们严谨的治学态度也将是我今后学习的榜样。

在两年多的研究生学习生活中，庙延钢教授、戴老师等以及国资源院的各位领导、老师、同学在学习上给我很大的帮助，师兄袁利伟硕士和代利明硕士、我研究生同学对我的学习、生活和毕业论文也对我帮助多多，此外给我帮助的还有舍友包胜志硕士、徐冬春硕士，在此一并向他们表示感谢。

最后我还要感谢我的一些社会朋友给予我大力的帮助。并再一次的向我的导师陈玉明老师表示感谢。

谭枚春

2005 . 5 . 13

参考文献

- [1] 中国科学院黄金科技工作领导小组办公室. 中国金矿研究新发展 第三卷. 北京: 冶金工业出版社, 1996, 9
- [2] 王喜良, 童雄, 强化含金矿石提金的理论与实践. 云南: 科技出版社, 1999
- [3] 聂树人, 索有端, 难选冶金矿石浸金. 北京: 地质出版社
- [4] 王文潜, 王喜良, 难浸金矿预处理方法评价及进展. 湿法冶金, 1998, (3): 1—5
- [5] Fleming C A , Hydrometallurgy Of Precious metal recovery. Hydrometallurgy, 1992, 30:127—162
- [6] Gasparrini C, Gold: mineralogy and metal extraction. In: Precious Metals' 82, 1982, 103—115
- [7] 姜涛, 提金化学. 湖南: 科学技术出版社, 1998
- [8] 李培铮, 吴延之, 黄金生产加工技术大全. 湖南: 中南工业大学出版社, 1995
- [9] 孙猷, 金银冶金 (第二版). 北京: 冶金工业出版社, 1998
- [10] 张兴仁, 难选金矿化学选矿新工业研究. 国外金属矿选矿, 1988, (4): 2—9
- [11] 李强 译, 难浸金矿石的矿物学特性及处理方法. 国外金矿选矿, 1990, 8: 17—21
- [12] 郭长阁, 含砷难浸金矿的处理综述. 国外金属矿选矿, 1995, 3: 40—41
- [13] 郭长阁, 含金硫化矿氧化预处理综述. 国外金属矿选矿, 1996, 3: 38—40
- [14] 王力军, 刘春谦, 难处理金矿石预处理技术综述. 黄金, 2000 (1): 38—45
- [15] 姜涛, 吴振祥, 从难浸金矿石中回收金的理论与实践. 国外金属矿选矿, 1989, 8, 36—43
- [16] G. P. Demopoulos , etc, "Recent advances in refractory gold processing," CIM Bulletin. vol. 82, NO. 931, 1989, 85—91
- [17] D. Robert. Weir. etc, "Refractory gold: the role of pressure oxidation," The proceedings of Gold 100. sec, vo 275—286
- [18] Lane white, "Treating of refractory gold ores," Mining Engineering. 1990, NO. 2 168—174
- [19] N. C. Wall etc "Gold Beneficent," Mining Magazine. May 1987, 393—401
- [20] 黄金生产工艺指南编委会. 黄金生产工艺指南. 北京: 地质出版社, 2000, 1
- [21] 黄礼煌, 金银提取技术 (第二版). 北京: 冶金工业出版社, 2000, 8

- [22]H. L. Ehrlich, "Recent advances in microbial processing. May 1988, 58-60
- [23]S. R. Hutchins etc, "Microbial pretreatment ores," The 116th Annual AIME Meeting
- [24]Richard W. Lawrence etc, "Biological Pre-oxidation of a pyrite gold concentrate". in Frontier Technology in Mineral processing
- [25]H. R. Lawrence etc, "Biological pre-oxidation to enhance gold and Concentrate," CIM Bulletin. 76, 875, 107-110, 1983
- [26]彭担任, 难浸金矿石预处理评述. 国外金属矿选矿, 1994 (11): 40-41
- [27]J. B. Hiskey etc, "Dissolution chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants". Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1988, Vol. 4, 95-134
- [28]姜涛, 胡熙庚, 关于难选金矿石的处理. 黄金, 1991 (5): 26-31
- [29]陶元杰, 黄金. 1987, NO. 3, 41-47
- [30]董智虞等译 "某些金矿难以氰化的原因及其处理途径,". 矿产综合利用, 1998, NO. 2, 85-93
- [31]H. Von. Michaelis, "Innovation in gold and silver recovery". The proceedings of 14th international symposium on mineral processing, 1982, 10
- [32]J. B. Hiskey, "Thiourea Leaching of Gold and Silver-Technology update and Additional Application". Minerals and Metallurgical processing, Vol. 1, November 1981, 173-179
- [33]R. G. Schulze, "New Aspects in Thiourea Leaching of Precious Metal". Journal of Metal. Vol. 36, NO. 6 June 1984, 62-65
- [34]G. Deschenes, "Leaching of Gold from Chalcopyrite Concentrate by Thiourea" [J]. Hydro-metallurgy, 20(1998) 179-202
- [35]D. Zipperian etc, "Gold and Silver Extraction by Ammoniacal Thiosulfate leaching from a Rhyolite ore". Hydro-metallurgy, 19(1988) 361-375
- [36]J. B. Hiskey etc, "Dissolution chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants". Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1988, Vol. 4, 95-134
- [37]王康林, 难处理金矿石的细菌氧化预处理研究现状. 黄金科学技术, 2001, (1): 19-24

- [38]张培科, 老王寨金矿提金工艺研究. 未发表, 2002, 3
- [39]邓日章, 赵天从, 钟竹前等. 从含硫浸出渣中回收元素硫的研究. 中南矿冶学院学报, 1992 (3): 287~291
- [40]薛传东, 镇沅老王寨金矿床的围岩蚀变特征. 昆明理工大学学报, 1997 (4): 1-6
- [41]昆明冶金研究院, 含砷高硫金精矿焙烧—氰化工艺研究. 云南冶金, 1999 (8): 30-36
- [42]海光宝, 镇沅金矿固硫焙烧焙砂多硫化物浸出工艺研究. 云南冶金, 2000(4)37-39
- [43]童雄等, 镇沅浮选金精矿细菌氧化—硫脲浸金的实验研究. 国外金属矿选矿, 1998, 4:37-38
- [44]余忠清等, 云南镇沅县载金黄铁矿的生物氧化—氰化浸金研究. 昆明理工大学学报, 1992, 5:18-22
- [45]陈寿椿, 唐春元等, 重要无机化学反应 (第三版). 上海: 上海科学技术出版社, 1994
- [46]陈玉明, 张丽珠, 王勋业, 金精矿常压稀硝酸自循环氧化浸金工艺研究. 矿产综合利用, 2003, 6: 7-10
- [47]Wei Xiao na and Xia Guang xiang. Trans. Nonferrous Metals soc. China, 1993, 3(3):12
- [48]赵捷, 乔繁盛, 黄金冶金. 原子能出版社, 1988, 12
- [49]陈炳辰, 磨矿原理. 冶金工业出版社, 1989, 11
- [50]李启衡, 碎矿与磨矿. 冶金工业出版社, 1995, 12
- [51]段希祥, 曹亦俊, 球磨机介质工作理论与实践, 冶金工业出版社, 1999, 8
- [52]陈鼎, 严红革, 黄培云, 机械力化学研究进展. 稀有金属, 2003(2): 21
- [53]方兆珩, 夏光祥. 高砷难处理金矿的提金工艺研究. 黄金科学技术, 2004, 12(2): 35-40
- [54]F.Habashi, Principles of Extractive Metallurgy (Volume:2, Hydrometallurgy), New York, 1970
- [55]R. W. Zurilla, et al, USBM Technical Progress Rpt, No. 23, 15 May, 1969