摘要

本研究在总结前人对含砷难浸金矿处理和机械活化强化浸出过程等研究工作的基础上，提出了如何用现代分析测试手段更进一步地研究机械活化强化湿法浸出的机理问题。以广西贵港含砷金精矿和载金矿物—黄铁矿和砷黄铁矿为试验物料，分别在常规的搅拌浸出设备、机械活化设备（搅拌磨、滚筒磨和振动磨样机）中进行试验，并结合扫描电镜和 X 射线衍射精确分析等手段，主要进行了如下几个方面的研究：

⑴ 次氯酸钠一步法浸金的工艺条件研究，找出影响金浸出率的主要因素；

⑵ 考察机械活化方法强化液固浸出过程的热力学和动力学；

⑶ 寻找不同机械活化方式对难处理金矿浸金的影响和强化效果；

⑷ 探讨表面不作喷涂处理能在扫描电镜下测试半导体矿物表面形貌特征的分析方法；

⑸ 通过表面形貌特征来研究机械活化强化浸出过程的机理；

⑹ 采用 X 射线衍射物相分析、差热分析和比表面分析等多种测试手段，进一步验证机械活化强化浸出过程和机理。

通过上述的研究，根据实验结果和理论分析，得到如下主要结论：

⑴ 在 NaOH—NaClO 体系中，Au、As、S 可以同时一步浸出，且 As、S 的浸出的热力学趋势较大，而 Au 主要以 $H_2AuO_3^-$和 $HAuO_3^{2-}$形式存在，但对应的热力学自发趋势相对较小；浸出过程受化学反应和内扩散的混合控制。

⑵ 在 NaOH—NaClO 浸金体系中机械活化有强化矿物浸出的作用。在次氯酸钠和氢氧化钠的初浓度分别为 2.3 和 1.0mol/L、液固比为 10 的条件下，在滚筒磨中用 ϕ4mm、含 $Al_2O_3$95%的刚玉球作活化介质活化浸出 50～60min 时，Au 浸出率达到峰值，由无活化时的 60%增加到 85%，提高了 40%左右；As 和 S 的浸出率也分别提高了 11 %和 27%。

⑶ 伴生矿物被激活、次氯酸钠受热分解损失和金精矿中有机碳的存在是 NaOH—NaClO 浸金体系中 Au 浸出率随反应时间的变化呈波峰形态的主要原因，提高次氯酸钠初浓度可消除这种影响。

⑷ 改进扫描电镜的分析方法可直观清楚地观察到矿物在机械活化作用后的表面形貌特征。经 X 射衍射高纯硅内标精确分析、晶胞常数、晶胞体积、晶面间距和无序度计算、差热、密度和比表面积分析，一致证实了在机械活化后

矿物晶体有无定形化物质的存在。在扫描电镜分析中矿物表面出现的絮状物是无定形化物质的形象表现。

⑸ 在机械活化浸出过程中，矿物获得能量使晶格变形并产生缺陷，表现为在矿物晶体上产生高能量高活性的无定形化物质，使反应物的$\Delta_f G_i^{\circ}$增加，热力学自发反应的趋势增大；使矿物与浸出剂的反应改变为无定形化物质与浸出剂的反应，由于改变了反应途径，降低了反应过程的活化能，从而使浸出过程得以强化。

⑹ 机械活化强化浸出过程的效果随活化时间的增加而增加，一般在活化60min后即有明显的活化效果。在实验所用的活化设备中，活化效果的大小顺序是：搅拌磨＞滚筒磨＞振动磨样机。高密度材质的磨介质其活化效果较好，而磨介质的直径取决于进入反应体系的固体物料的大小。对于反应过程存在可逆过程的气液平衡体系，以选用密封体系的滚筒磨所获得的强化浸出效果较好；当反应过程为不可逆过程时，选用敞开体系的搅拌磨其强化效果更为显著。对次氯酸钠浸金体系，以选用滚筒磨较为合适。

⑺ 在搅拌磨中用ϕ4mm、含$Al_2O_3$95%的刚玉球作活化介质活化60min时，毒砂的晶胞体积变化、无序度变化和晶面间距的变化分别增大了0.4%、11.0%和0.1%左右，特征放热峰值温度由未活化时的546.4℃下降到514.5℃；黄铁矿对应的变化分别增大了0.2%、8.0%和0.1%左右，特征放热峰值温度由未活化时的414.2℃下降到367.8℃。在相同的活化条件下，毒砂比黄铁矿更易活化。

此外，本研究解决了半导体矿物在扫描电镜下不作表面喷涂处理的测试问题，通过对机械活化强化浸出过程的机理研究，解释了原来需在苛刻条件（高温、高压、高浓度）下才能进行的反应，而在机械活化作用下却可以在较缓和的条件下进行、某些用常规热力学计算认为是不可能进行的反应，在机械活化作用下却能够顺利地自发进行到底、一些在常规条件下进行得较慢的反应而在机械活化作用下能够加速进行的原因。该研究结果可应用到各种浸出过程特别是浸出条件苛刻、浸出速率较慢的浸出反应、矿物加工和材料工程等领域，因而具有较大的实用价值。

关键词：机械活化，难浸金矿，强化浸出，浸出工艺，浸出机理

Abstract

On the basis of summarization of the research results on the treatments of arsenic refractory gold ores and the leaching process of mechanical activation enhancing leaching, how to further study on the mechanism of mechanical activation enhancing leaching has been put forward by means of using modern analysis and test apparatus. Following several questions have been researched using Guangxi Guiguang arsenic-bearing gold concentrate and gold-carrying minerals—pyrite and arsenopyrite as test materials in the normal stirring leaching equipment and mechanic activation equipment (stirring mill, rolling mill and vibrating grinder) respectively with the combination of modern analysis and test means, such as scanning electron microscope(SEM), X-ray diffraction (XRD) accurate analysis and so on:

① Researches on the technological conditions of one step leaching gold by sodium hypochlorite for finding the main influencing factors of gold leaching rate;

② Examining thermodynamics and dynamics of enhancing liquid solid leaching process using mechanical activation ways;

③ Looking for the effects of different mechanical activation ways on the gold leaching from refractory gold ore and the enhancing effects;

④ Exploring the analysis method to test the characteristics of shape and appearance of semiconductor minerals by SEM without coating on the surface;

⑤ Studying the mechanism of mechanical activation enhancing leaching by the characteristics of shape and appearance;

⑥ Further verifying the process and the mechanism of mechanical activation enhancing leaching by the use of various test means including XRD, differential thermal analysis(DTA), specific surface analysis and so on.

The following main conclusions have been obtained on the basis of the experimental results and theoretical analysis through above researches:

① In the system of NaOH — NaClO, Au, As and S can be leached simultaneously by one step, in addition, the leaching thermodynamics trends of As and S are bigger, but Au is mainly existed in the presence of $H_2AuO_3^-$ and $HAuO_3^{2-}$, the corresponding thermodynamics trend is smaller. The leaching process is

mix-controlled model by chemical control and inner diffusion control.

② Mechanical activation can enhance the mineral leaching in the leaching gold system of NaOH—NaClO. The leaching rate of Au is up to peak by using ϕ4mm corundum ball with 95% Al_2O_3 as activation medium for 50~60min in the rolling mill when the initial concentration of sodium hypochlorite and sodium hydroxide are 2.3 mol/L and 1.0mol/L respectively and liquid-solid ratio is10, the leaching rate of Au is increased to 85% from 60% without activation, about 40% Au leaching rate is promoted. The leaching rate of As and S also are enhanced by 11% and 27% respectively.

③ The activation of accrete minerals, the heating decomposition loss of sodium hypochlorite and the presence of organic carbon in gold concentrate are the main reasons for the change of Au leaching rate with the change of reaction time in wave peak state in the gold leaching system of NaOH—NaClO, it can clear this influence by increasing initial concentration of sodium hypochlorite.

④ The characteristics of shape and appearance of minerals after mechanical activation can be observed clearly and directly with improved SEM analysis way. Through XRD accurate analysis with the internal standard method of high-purified silicon, the calculation of unit cell constant, unit cell volume, interplanar distance and disordered degree, and the analysis of DTA, density and specific surface, the presence of amorphous substance on the mineral crystal after mechanic activation is verified unanimously. Floccule watched on the mineral surface in the analysis of SEM is live embodiment of amorphous substance.

⑤ In the leaching process of mechanical activation, minerals obtain energy and this energy makes crystal lattice distortion and produce defect, this embodiment is to produce high energy and high activity amorphous substance on the mineral crystal, $\Delta_f G_i^{\circ}$ of reactants is increased and trend of thermodynamic reaction is increased; the reaction between mineral and leaching reagents changes into the reaction between amorphous substance and leaching reagents, the leaching process is enhanced because the reaction route is changed and the activating energy is lowered.

⑥ The effect of mechanical activation enhancing leaching process is increasing with the increase of activate time, ordinarily the activation effect is obvious when

activation time is 60min. For our activation equipments used in the experiments, the increasing sequence of activation effect is: stirring mill＞rolling mill＞vibrating grinder. The effect of grinding medium of high density materials is better, but the diameter of grinding medium depends on the size of feeding solid materials. For gas-liquid equilibrium system existed reversible process in the reaction process, the effect of enhancing leaching by selecting closed system rolling mill is good; when the reaction process is irreversible, the effect of enhancing system by selecting open system stirring mill is obvious. It is suitable to select rolling mill for sodium hypochlorite leaching gold system.

⑦ The changes of unit cell volume, disordered degree and interplanar distance for arsenopyrite are increased by 0.4%, 11.0% and 0.1% respectively when the activatory time is 60min using ϕ4mm corundum ball with Al_2O_3 95% as activation medium to activate in the stirring mill, the temperature of the signature exothermal peak value is decreased to 514.5 ℃ from 546.4 ℃ without activation; the corresponding change of pyrite is increased by 0.2%、8.0% and 0.1% respectively, the temperature of the signature exothermal peak value is decreased to 367.8℃ from 414.2℃ without activation. Arsenopyrite is more easily activated than pyrite.

In addition, this research solved the test question of semiconductor minerals without coating on the surface under SEM. Through the mechanism studies of mechanical activation enhancing leaching, it better explains the reasons that the reactions occurred in rigorous condition （high temperature, high pressure or high concentrate）can take place in soft condition, the reactions impossibly occurred by normal thermodynamic calculation can finish spontaneously, and some reactions occurred slowly in normal condition can be accelerated to execute under the interaction of mechanical activation. This research has a high practical value because of its wide application in all kinds of leaching process, especially for those leaching reactions needing rigorous leaching conditions and possessing slow leaching rate and fields of mineral processing and material engineering.

Keyword: mechanical activation; refractory gold ores; enhancing leaching; leaching technology; leaching mechanism

1 前言

据资料[1]介绍，难浸金矿石中的金占全世界黄金储量的60%。除南非外，世界上大多数金产自热液型矿床，组成非常复杂，如我国天马山、苗龙、六梅和金牙等矿床的矿石为毒砂—黄铁矿型高砷金矿石，银山铜矿床、康家湾铅锌金矿床等矿石为多金属型高砷金矿石。在我国云南、贵州、广西以及四川、陕西、甘肃等省区交界的“金三角”地区，这种金矿石颇为丰富，且金的嵌布一般呈细粒或微粒和次显微粒状浸染在黄铁矿和毒砂中，不同程度地影响到矿石中金的氰化浸出和回收率。目前，世界上许多难浸金矿石的浸出率都不尽人意，不少宝贵的黄金进入尾矿，弃置于荒野；不少金矿床用常规的氰化法浸出还无法开发利用，因此，随着易选金矿的日益减少，从硫化物超微细粒型及其它难浸金矿石中提金已成为国内外黄金开发的热门课题和“举世公认的难题”，也表明黄金冶炼进入了一个新的发展阶段。

黄金的提取、炼制和使用，已有悠久的历史，但工业化生产的历史却只有一百余年。自20世纪70年代掀起的全球性“黄金热”以来，对难浸金矿石资源的开发技术和工艺过程研究取得了许多新技术和新工艺，特别是化学、化工、微生物等知识和技术的采用以及有色金属湿法冶炼新技术的引入，进一步推动了对难浸金矿石资源开发利用的发展。国外已开发了两段氧化焙烧、高温高压氧化及微生物三种预氧化技术，于80年代先后付诸于工业生产。然而，在这些方法中，由于存在环境污染、浸出时间长、设备庞大或浸出条件苛刻等问题，在应用中还受到许多制约，因此技术更先进、经济更合理、环境污染更少的预处理方法和非氰化一步浸出法迄今仍然是研究的热点，并且根据现有的浸金方法，迫切需要研究新的方法来对浸出过程进行强化。

机械活化属机械化学范畴，20世纪初，德国学者Ostwald[2]首先提出机械力化学这一概念，特别是1962年自Peters[3]发表第一篇有关“机械力化学”论文至今约40年时间，机械化学异军突起，成为一门新兴的交叉边缘学科，在无机材料合成、有机材料合成、磁性材料研制、湿法冶金、粉体改性、矿物加工等方面获得了广泛的应用。人们在研究中发现，机械力可激活晶体物质的化学活性，使通常需要在高温下进行的反应可在较低的温度下甚至在常温下进行；使某些在常规条件下不易进行或十分缓慢的反应得以进行或加快反应速度。由于机械活化的强化作用，目前已应用于钨矿原料碱分解的工业实践[4]，在铝土矿的浸出

[5-6]、复杂硫化矿综合回收有色金属[7-9]、黄铜矿的浸出[10]、独居石的分解[11]、锌精矿焙砂的浸出[12-13]和预处理含砷金矿强化氰化浸金[14-16]等方面的工艺研究也有报道。然而对于机械活化是如何强化矿物浸出的机理研究不多，赵中伟[17-18]、Urakaev[19]、Boldyrev[20]和 Chen[21]等曾分别用分形几何学、化学反应的活化能变化、X 射线衍射物相分析、差热分析和核子 γ—谐振光谱法来研究过矿物在机械活化后的结构变化和动力学方程，以揭示机械活化对矿物浸出反应的加速效应，但要完全弄清机械活化强化浸出的机理并使之上升为系统的理论来指导更多的工业实践，这方面的工作目前还正在起步。

由于机械活化首先发生在固体表面，因此人们习惯用 X 射线衍射、差热、能谱、表面吸附和电镜等手段来研究过程的机理。然而含砷金矿中，作为主要的载金矿物——黄铁矿和毒砂为非导电体，在扫描电镜分析中，按传统的分析方法必须在表面喷金使其导电，这就导致矿物在机械活化后的表面形貌发生了变化，使表面形貌特征失真，对这一技术问题的解决，目前尚未见报道。

鉴于国内外目前的研究状况，本研究试图在解决非导电体在电镜下不用喷涂表面而能更完整确切地观察矿物表面形貌特征的测试问题的基础上，通过对机械活化后载金矿物——黄铁矿和毒砂表面形貌特征变化的分析和晶体点阵参数变化的精确测定和计算，弄清在机械活化作用下强化次氯酸钠一步法浸出广西贵港六梅含砷金精矿的浸出机理。该研究结果既有它的特殊性，也有它的普遍性，其普遍性可望在各种浸出过程特别是浸出条件苛刻、浸出速率较慢的浸出过程、矿物加工和材料工程等领域中得到应用，将具有重要的指导意义。此外，对系统地研究机械化学理论和开发难浸金矿石处理新工艺具有一定的学术价值。

2 文献综述和本研究的设想

2.1 含砷难浸金矿石的浸金工艺

2.1.1 含砷难浸金矿石的难浸因素

所谓难浸金矿石，一般是指那些经细磨后采用常规氰化法不能有效浸出的金矿石，有些作者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。根据难浸金矿石矿物学的特点，难浸金矿石可分为硫化矿、碳质矿和碲化矿三类。由于砷硫共生的特点，含砷矿多为硫化矿，是最常见最大的一类难浸金矿。在这类矿物中，载金矿物主要是黄铁矿和毒砂，从矿物学的角度来分析，通常认为造成这类含砷金矿难浸的主要原因有如下几方面[22-25]：

1．金呈显微金、次显微金或晶格金等形式包裹在硫化矿物内，以至于通过细磨也不能被解离或暴露在氰化物溶液中。

2．与金紧密共生的其它元素化合物是易耗氧及耗氰的物质，如磁黄铁矿、毒砂、辉锑矿、辉铜矿，可能溶解形成氰化络合物，从而降低氰化物溶液的活性。此外，硫化矿物溶解过程中迅速消耗氧，而金在氰化溶解过程中也需要氧，因而会抑制金的溶解。

3．矿石中存在具有吸附性较强的物质，如有机碳等，它会在氰化浸出液中吸附已溶解的金络合物，形成所谓的“劫金”现象。

4．矿石中存在氧化铁、锑及铅等化合物，在焙烧和浸出过程中，它们会在金粒表面形成保护膜，妨碍金的浸出。

5．金以不溶性合金或化合物形态存在，如含铅、锑、砷矿物在还原焙烧时形成了难溶含金化合物，使氰化失去作用。

6．当金与其它导电矿物接触时，金的阳极溶解被钝化。

近年来，人们对赖以生存的空间的环境保护越来越重视，各国政府对工业废水、废气的质量控制也越来越严格。美国政府环保署规定了空气中含砷废气的允许排放标准为 0.5mg/m^3 以下，我国也相应制定了废气及废水排放标准（废水中砷最高允许排放浓度为 0.5mg/L，车间空气中最高容许浓度为 0.3mg/m^3）。显然含砷金矿中的砷无疑是金矿加工过程的一个重要污染源，对砷矿物处理是否得当将决定该工艺的实际应用价值。另一方面，从经济的角度来看，如果不考虑成本，矿石中的金几乎可以完全地提取出来，但在市场经济的社会里，失

去了经济概念，也就丧失了生产的社会意义，因此，对含砷难浸金矿石的处理还应考虑到生态环境和经济上的难浸因素[1]。

2.1.2 预处理法

针对含砷难浸金矿石的难浸原因，这种金矿石不适合用常规的氰化法浸出，人们首先想到的就是如何排除或削弱影响氰化浸金的一系列难浸因素，然后再用传统的氰化法浸金，这就是预处理法的由来。预处理法的实质在于使用各种手段将被包裹的金粒裸露出来和破坏碳质物质，使之能与氰化物之类的溶剂接触而被溶解即浸出。由于难浸的因素繁多，因而研究者研究了许多形形色色的预处理法，见表 2-1[26]，其中目前工业上应用最为成熟的预处理工艺是焙烧氧化法和加压氧化法，生物氧化法正逐步走向工业化，从技术、经济、环保等角度来看，各种预处理方法都有各自的适应性。

表 2-1　难处理金矿石预处理方法

方法	适用于
焙烧氧化	含砷、硫和有机碳的金精矿
加压氧化	硫化物、锑化物包裹金原矿、精矿，但不能氧化矿石中的有机碳
生物氧化	硫化物包裹金的原矿、精矿，搅拌浸、堆浸
碳浸法	含中等“劫金”碳的金精矿
超细磨	微细包裹金原矿、精矿
氯化氧化	硫化物矿石
其它方法	热压充氧强化氰化、硝酸氧化法、电化学氧化法、金铜矿氰化—氰化物再生法、加压氨浸法等

2.1.2.1 焙烧氧化法

焙烧氧化作为处理含硫砷难浸金矿的预处理方法已有 60 年的历史[27]，它是基于黄铁矿、毒砂和有机碳等载金矿物在高温条件下氧化或焙烧后可生成多孔状的焙砂，其发生的化学反应为：

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow \quad (2\text{-}1)$$

$$2FeAsS + 5O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + As_2O_3\uparrow + 2SO_2\uparrow \quad (2\text{-}2)$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2\uparrow \quad (2\text{-}3)$$

焙烧是一种传统的氧化方法，焙烧温度一般在 650～750℃，其优点是工艺

成熟、技术可靠、操作简单、适应性强，对含硫、砷、碳、锑、汞等难浸金矿都适用，且可综合回收硫、砷、汞等物质。我国湖南黄金洞金矿、贵州丹寨金矿均采用该法处理难浸金精矿或原矿石，收到了良好的效果。但焙烧过程中产生大量的 SO_2 和 As_2O_3 等有毒气体对环境造成了严重的污染，收尘系统也较复杂，因此其应用范围受到限制[28-30]。

焙烧氧化法重新焕发活力是从 1989 年循环沸腾炉在金矿石焙烧厂中顺利投入使用后开始的，并在此基础上发展了富氧焙烧[27]、闪速焙烧[31]、无污染固硫砷焙烧[32-33]等新技术。

循环沸腾焙烧技术于 20 世纪 60 年代由德国鲁奇公司开发的，最初用于氧化铝的焙烧，在难浸金矿处理上的应用始于 80 年代后期。第一台工业规模处理难浸金矿的循环沸腾焙烧炉由鲁奇公司在西澳大利亚的卡尔古里设计，处理能力为 575 t/d，处理含硫为 33.3%的金精矿，该厂于 1989 年正式投产[34]。

与传统沸腾焙烧相比，循环沸腾焙烧用于难浸金矿的处理有如下优点：能极好地除去碳和硫，焙砂质量好，金回收率高，可以往焙烧炉中直接喷入燃油或使用富氧燃烧，可实现热量回收、烟气处理乃至无污染焙烧工艺。因此，美国在 1990 年后陆续投产的几家原矿焙烧厂都采用了这种技术[27]。

富氧焙烧法[27-28]即在焙烧过程中通过氧气，与空气焙烧法相比，其显著特点是将烟气体积减小，从而降低了烟气对环境的污染，还能为硫酸厂生产高浓度的 SO_2 烟气；缩短焙烧时间并产出高质量的焙砂。美国 Independence 公司使用富氧焙烧工艺处理 Jerritt Cayon 含碳金矿石，金浸出率从直接浸出的 20%提高到90%，且基本上解决了环境污染问题。南非细卡森特金矿处理含硫 32～40%、砷 2～3%、有机碳 2%的金精矿，金浸出率由 60%提高到 90%，同时回收了烟气中 97%的 As_2O_3。刘汉钊[35]等用二段氧化法对四川东北寨金矿进行过试验，金的浸出率由零提高到 82%以上。

固硫砷无污染焙烧是利用矿石中已有的钙镁盐或添加熟石灰，使焙烧过程中产生的 SO_2、As_2O_3 生成不挥发的砷酸盐和硫酸盐而固定在焙砂中，从而使烟气中的 SO_2、As_2O_3 浓度大大降低，从根本上克服了传统焙烧法污染环境的缺点。1990 年美国 Cortez 金矿第一次在世界上成功地采用了固化焙烧工艺[36]，其后 Syama 金矿应用该工艺也获得了成功。我国的肖松文[37]等对黄金洞金矿的高砷高硫金精矿进行了加熟石灰固硫砷焙烧工艺的研究，取得了满意的结果：含 As 11.94%、S 12.98%、Au 76.25 g/t 的金精矿添加 88%的熟石灰制粒，在 650℃下

固化焙烧 2h，硫、砷固化率达 92～95%，焙砂金浸出率为 88～89%。杨天足[38]等也进行过同样的研究，并取得了相似的结果。戴曦[39]等对贵州丹寨浮选含硫砷金精矿进行了加石灰焙烧—氰化浸金的研究，也取得了硫砷固化率在 99%以上、金氰化浸出率从直接氰化浸出的 0%提高到 94%的效果。这些研究结果表明，通过固化焙烧工艺，能有效地消除硫、砷造成的环境污染，且可提高金的浸出率，特别适合于含 S、As、C 等微细粒浸染型金矿。

2.1.2.2 生物氧化法

生物氧化法又称细菌氧化法，是基于某些细菌（如氧化铁硫杆菌）具有氧化硫化矿的能力而发展起来。细菌氧化含硫砷难浸金矿石中的硫化物和砷化物后，使被包裹的微粒金解离出来，然后用氰化法把金浸出，其主要特点是对环境友好，无加压加温的潜在危险，流程简单，投资小，操作成本低，能耗低，但氧化速度较慢，矿浆浓度、酸碱度和温度等条件控制较苛刻。

该法用于难浸金矿石处理的历史并不长，国外在 20 世纪 70 年代末才开始这方面的应用研究[40]，1986 年，在南非的 Fairview 建起了世界上第一个处理能力为 10 t/d 的细菌氧化提金厂，首次实现了难浸金矿细菌氧化的工业化，该厂处理的精矿为含 Au 120 g/t、S 20%、As 8%的黄铁矿和毒砂，金的回收率达 95%以上，目前国外已建成近 10 座处理能力为 20 t/d 以上的生物氧化提金厂。

生物氧化黄铁矿和毒砂的反应为[41-42]：

$$2FeS_2+7O_2+2H_2O\rightarrow 2FeSO_4+2H_2SO_4 \quad (2\text{-}4)$$

$$2FeAsS+6.5O_2+3H_2O\rightarrow 2FeSO_4+2H_3AsO_4 \quad (2\text{-}5)$$

$$2FeSO_4+H_2SO_4+0.5O_2\rightarrow Fe_2(SO_4)_3+H_2O \quad (2\text{-}6)$$

细菌将二价铁催化氧化为三价铁，故上述反应可写为以下总反应[42-43]：

$$2FeS_2+7.5O_2+H_2O\rightarrow Fe_2(SO_4)_3+H_2SO_4 \quad (2\text{-}7)$$

$$2FeAsS+7O_2+H_2SO_4+2H_2O\rightarrow Fe_2(SO_4)_3+2H_3AsO_4 \quad (2\text{-}8)$$

三价铁可催化黄铁矿和毒砂氧化：

$$7Fe_2(SO_4)_3+FeS_2+8H_2O\rightarrow 8H_2SO_4+15FeSO_4 \quad (2\text{-}9)$$

$$Fe_2(SO_4)_3+2FeAsS+6O_2+4H_2O\rightarrow 4FeSO_4+H_2SO_4+2H_3AsO_4 \quad (2\text{-}10)$$

二价铁进一步氧化成三价铁，从而使生物反应得以继续。

我国生物氧化预处理浸金工艺的应用研究起步于 60 年代，目前已进行生产试验阶段。1980 年中科院曾对广西平南六岭浮选含砷金精矿进行生物脱砷研究，细菌预氧化脱砷率为 70～80%，金的浸出率为 87%。1993 年，吉林冶金研究院

完成了南岔金精矿细菌预氧化—氰化提金小试，经 4.5*d* 的生物预氧化后，金的氰化浸出率由常规氰化的 36.69%提高到 96.22%。1995 年在南岔金矿完成了 25 kg/d 规模的半工业试验[44]。同年，沈阳黄金学院[45]采用细菌氧化法，处理辽宁温杖子金矿（含 Au 8.8 g/t, Cu 2.7%），金浸出率达到 94%；处理安徽铜陵马山金矿（含 Au 26.3g/t, As 6.83%, Cu 1.4%），金浸出率达 92%；处理广西贵港六梅金矿（含 Au 8.0 g/t, As 1.52%），金浸出率达 87%。王金祥[46]采用生物氧化法处理陕西某含锑矿尾渣（含 Au 3～5 g/t），金的浸出率由常规氰化浸出的 22.84%提高到 72.99%。魏以和[47]等处理崇阳含砷浮选金精矿（含 Au 31.04 g/t, As 2.32%），经半年连续细菌氧化浸出试验，金浸出率由直接氰化浸出时的 40%提高到 76%。中矿陕西生物工程中心[48]于 1995 年完成难浸金精矿生物预氧化的实验室试验，1996 年 10 月建成 1～2 t/d 半工业试验基础，1997 年 8 月完成高砷难处理金精矿生物氧化半工业试验研究，1998 年 8 月在西安建成于我国首家日处理 10t 难浸金精矿的生物氧化提金厂，经过半年的生产调试，1999 年 3 月投入正式工业化生产。

2.1.2.3 加压氧化法

加压氧化法是在高温、有氧条件下加压浸出，将硫化物和砷化物氧化为硫酸盐和砷酸盐而使金解离的一种预处理方法。其主要反应与生物氧化法类似[49]，此外，如果氧化条件适当（100～106℃）并有大量三价铁盐存在时，可产生元素硫：

$$2FeS_2+2H_2SO_4+O_2 \rightarrow 2FeSO_4+2H_2O+4S^\circ \quad (2\text{-}11)$$

$$FeS_2+Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3FeSO_4+2S^\circ \quad (2\text{-}12)$$

$$4FeAsS+4H_2SO_4+5O_2 \rightarrow 4HAsO_2+4FeSO_4+2H_2O+4S^\circ \quad (2\text{-}13)$$

$$2FeAsS+7Fe_2(SO_4)_3+8H_2O \rightarrow 16FeSO_4+3H_3AsO_4+5H_2SO_4+6S^\circ \quad (2\text{-}14)$$

加压氧化过程中生成的元素硫是有害的，采用高温高氧压有助于抑制元素硫的产生[50]。

根据反应体系中介质的酸度不同，加压氧化法可分酸性和碱性加压氧化法，目前认为酸性加压法是氧化含砷难浸金矿石最好的方法。该法最早用来处理镍精矿和锌精矿[51]，1985 年，美国 Homestak 公司首先采用此法处理 McLaughlin 金矿，并从此得到快速发展，在美国[52]、加拿大[53]、巴西[54]等国相继进行了工业化生产。目前采用的加压氧化工艺，一般都在 170～225℃、1100～3200kPa、氧分压为 350～700kPa 的条件下进行，并且通常都能在 1～3h 内使硫化物基本

上达到完全氧化和使难浸金完全解离[22]。

我国近年来在加压氧化工艺方面也有较多的研究，广东有色金属研究院[23]对莲花山钨矿砷钴尾矿（含 As 20.20%、Co 0.96%、Au 6 g/t）采用加压氧化，金浸出率可达 81.7%。中科院化冶所[55]用加压氧化法处理甘肃坪定金矿（Au 12 g/t、As 13.5%、有机碳 0.221%），加入石灰并在 220℃、3200kPa 条件下氧化，金的氰化浸出率可达 85%；采用氨水加压氧化法处理贵州丹寨金精矿（含 Au 22 g/t、As 2%）时，在 85℃、50～400kPa 条件下，金的浸出率可达 80～85%；应用石灰加压氧化法处理四川东北寨金矿（含 Au 4.9 g/t、As 1.7%、有机碳 0.59%）时，在 220℃、3200kPa 条件下，可保持金的氰化浸出率＞85%。1997 年至 1999 年，长春黄金研究院与核工业部北京化工冶金研究院合作[26,56]，采用原矿碱性热压氧化—氰化提金工艺，从吉林省某难浸金矿石中回收金，金浸出率由常规氰化浸出的 45%提高到 92%，目前已完成了小试和扩大试验，正计划建设规模为 200 t/d 的碱性热压氧化氰化提金厂。

加压氧化浸出工艺具有对环境污染少，排出的尾液含 H_2SO_4 和 As 较低，氧化过程效率高，金回收率高等特点，实践证明，该工艺是当今处理含砷难浸金矿的一种较有效的方法。

2.1.2.4 化学氧化法

化学氧化法也称水溶液氧化法，是近年来引起人们广泛注意的对难浸金矿石进行预处理的有效方法之一。该法通过低压或常压下添加化学试剂来代替其它氧化法中所需的氧，使载金矿物——黄铁矿和毒砂分解，把金解离出来，然后氰化浸出。氧化剂主要有臭氧、过氧化物、氧化性酸、高锰酸盐、二氧化锰、氯气、高氯酸盐、次氯酸盐、卤化物等。目前成功地应用于工业生产的化学氧化法有氧化还原法（Redox）和氯化法。

氧化还原法以硝酸氧化法为典型代表，用硝酸氧化矿石的反应为：

$$3FeS_2+18HNO_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3+Fe(NO_3)_3+3H_2SO_4+15NO\uparrow+6H_2O \quad (2\text{-}15)$$

$$3FeAsS+14HNO_3+2H_2O \rightarrow 3FeAsO_4 \cdot 2H_2O+3H_2SO_4+14NO\uparrow \quad (2\text{-}16)$$

硝酸氧化法可分为 Nitrox 工艺[57]和 Arseno 工艺[58-59]。这两种工艺的区别在于 NO 的再生或循环使用的方法不同，Nitrox 法中 NO 的吸收和再生循环是在浸出器之外单独进行（外循环）的，可以利用空气代替纯氧气，并在常压下进行，但该法有大量的 $Ca(NO_3)_2$ 参与循环，有元素硫生成，从而干扰氰化浸出过程。Arseno 工艺中 NO 的吸收和再生是在浸出器中同时完成的，Demopoulos [60]认为，

浸出过程中起作用的是亚硝酸而不是硝酸，相应的平衡为：

$$2NO_2(g)+H_2O \rightleftharpoons HNO_2+HNO_3 \quad (2\text{-}17)$$

$$2HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3+2NO(g)+H_2O \quad (2\text{-}18)$$

为了避免 Nitrox 法的缺点，NO、NO_2 在浸出系统内直接加压，在 80°C、506kPa 下进行时，浸出时间为 15min，与 Nitrox（1~3h）相比，浸出时间大大缩短，但该法需纯氧作氧化剂，氧化过程中砷生成亚砷酸盐而不是砷酸盐。

Nitrox 法是加拿大 Prochem 公司 1982 年针对含砷难浸金矿提出的，当时以 5 kg/h 进行微型中试，到 1988 年，已为安大略省的 Serpent 河金矿设计了处理量为 100 t/d 的工厂。1989 年加拿大曼尼托巴省的 Snow Lake 金矿采用 Arseno 法，设计了处理量为 12.5 万吨/年的提金厂。1994 年 7 月，哈萨克斯坦的 Bakyrchik 金矿采用与 Arseno 法相类似的 Redox 法，处理量为 0.5 t/h，金回收率为 88%[61]。

我国对化学氧化法预处理含砷难浸金矿也有研究。杨天足[62]等用重铬酸钠作氧化剂，在硫酸介质中浸出，脱砷率可达 95%以上。赵天从[63]等研制了一种催化氧化新工艺，在浸出过程中添加 N_{113} 催化剂到硫酸介质中，利用 MnO_2 分解毒砂和黄铁矿，在 100℃、硫酸用量为 400g/t 和反应时间 4h 的工艺条件下，对含 Au 76.00 g/t、Ag 5.00 g/t、As 9.74%、Sb 0.07%、S 16.8%、Fe 20.31%的金精矿进行脱砷预处理，脱砷率可达 95.5%左右，再用多硫化钠浸出时，金浸出率在 98.5%以上。夏光祥[64-65]等发明的氨性水溶液法可以提取含砷金矿石中的雄黄和雌黄，脱砷率可达 97%，氰化浸金率可达 92%。

2.1.3 非氰化一步法

绝大多数预处理含砷难浸金矿工艺，在分解、破坏金的包裹体后都采用氰化提金法。氰化法虽然工艺简单，成本低廉，但氰化物的毒性令人生畏。为了克服这一缺点，自氰化法诞生之日起，非氰化法的研究就引起了人们的关注。近年来，国内外研究的主要非氰药剂种类有硫脲、硫代硫酸盐、多硫化合物、氯化物、溴试剂、碘试剂、石硫合剂和类氰化合物等几十种[1]，但其中大部分因价格昂贵等因素未见进一步报道。目前对含砷金矿较有工业意义的非氰化一步浸金法有硫脲法、硫代硫酸盐法和氯化法等。这些方法避免了预处理后需清洗预处理剂的复杂流程，且具有浸金速率高、无毒和流程简单的特点。虽然目前在工业上获得应用的报道还很少，但被认为是一种先进的提金方法，代表着高新技术在浸金行业的发展趋势。

2.1.3.1 硫脲法

自 1941 年，前苏联学者 Plakin 等首先提出硫脲溶金技术以来，各国研究工作者一直在努力[66]。1968 年罗马尼亚提出硫脲法提金工艺，1972 年前苏联在列别基内金矿建立了第一座用硫脲法提金的工业性试验厂，1976 年以后，各国开展了硫脲法对矿石的适应性和对难浸金矿的可行性研究，到 80 年代，苏、美、法、澳、加等国都进行了工业性试验。近 60 年的研究表明，硫脲可处理中等难度的难浸金矿石[1]，在浸金过程中，As、Sb、Pb、Cu 等元素并不像氰化法那样妨碍金的溶解，硫脲与金在酸性条件下反应生成金硫脲的络阳离子 $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$的速度要比金与氰化物反应的速度快得多[67]，但该法存在硫脲耗量过大和金表面钝化严重两大问题，在硫脲法提金过程中通入 SO_2 可大幅度降低硫脲消耗和明显减轻元素硫钝化金粒表面的影响。

国内对硫脲法的工艺研究始于 1972 年，长春黄金研究院等单位[66]先后进行过大量的研究，对我国某金矿的三种含砷浮选金精矿与氰化浸出进行了对比试验，结果表明采用硫脲法的金浸出率均高于氰化法，在 600 kg/d 的扩大试验中金的平均浸出率大于 92%。在基础研究方面，郭观发、胡岳华[68-69]等做了许多工作，用硫脲法处理难浸金矿石的试验也有报道[70]。但硫脲价格昂贵、生产成本高和生产过程稳定性差等缺点仍制约着该法的推广和应用。

2.1.3.2 硫代硫酸盐法

硫代硫酸盐法提金是基于金可与硫代硫酸盐形成稳定的络合物[71]：

$$4Au^+ + 8S_2O_3^{2-} + 2H_2O + O_2 = 4Au(S_2O_3)_2^{3-} + 4OH^- \quad (2\text{-}19)$$

当溶液中存在 Cu^{2+}和 NH_3 时，也能与金形成稳定的络合物[72]：

$$Au^+ + 5S_2O_3^{2-} + Cu(NH_3)_4^{2+} = Au(S_2O_3)_2^{3-} + 4NH_3 + Cu(S_2O_3)_3^{5-} \quad (2\text{-}20)$$

早在二十世纪初，就有人提出使用硫代硫酸盐回收贵金属[73]，1957 年前苏联学者曾研究了纯金在氨性硫代硫酸盐中的溶解热力学，1972 年日本研究了 Cu^{2+}对 $S_2O_3^{2-}$溶金的催化作用及其影响因素，1981 年美国对含铜、锰难处理金矿进行了 $S_2O_3^{2-}$浸出研究，1983 年前苏联获得了用硫代硫酸盐处理含铜、锰等复杂金矿的专利[66]。

近年来，我国也开展了该方面的研究工作。1984 年以来，沈阳黄金学院、沈阳矿冶所、东北大学、中国科学院化工冶金研究所、中南工业大学等单位进行了硫代硫酸盐浸金的热力学[71]、动力学[74-75]、浸出机理[76-77]和试验研究[78]，

1987 年新疆有色金属研究所[79]在国内最先采用硫代硫酸钠体系进行全流程循环浸取扩大试验和半工业试验，1991-1992 年在伊宁金矿完成了 4.5t/d，工业试验生产车间的设计、安装和工业试验，金银浸出率分别为 93.93%和 85.02%。

硫代硫酸盐法[80]较之氰化法毒性小，浸出速度快，浸出剂用量小，浸出过程受外来阳离子干扰较小，特别适合处理含 Cu、Mn 和少量 As 的难浸金矿，金浸出率一般可达 90%以上。但浸出时需控制一定的温度，浸出指标不稳定，浸出剂难循环，有氨存在时，氨的挥发会恶化生产环境。

2.1.3.3 氯化法

氯化法是最早的化学提金法[81]，早在 16 世纪就有人采用食盐水溶液从矿石中提银[66]。1848 年曾用氯水或硫酸加漂白粉的溶液从矿石中成功地浸出金，并用硫酸亚铁从浸出液中沉淀出金[82]，1880 年澳大利亚、加拿大对焙烧后的金矿采用水溶液氯化法提金，直到 1887 年由英国人 MacArthur 首先研制出氰化浸出工艺之后，当时比较昂贵的氯化法即被取代，并很快被人们所遗忘，1944 年又由 Putnam 提出应对氯化浸出法重新进行评价，20 世纪 70 年代又重新引起了人们的重视[83]。1966 年劳克尔斯坦等对南非梅雷尔（Merril）型泥矿采用过氯化法浸出金，美国对卡林型含碳金矿采用次氯酸盐预处理，可使金的浸出率从 33%提高到 90%以上，1988 年美国 Newmont 公司针对难浸含硫含碳金矿石的处理，进一步开发了闪速氯化提金技术，氯气的利用率由直接氯化浸出的 33%提高到 84%[28]。

1988 年以来，我国也开展了对氯化法的研究[66]。北京矿冶研究总院对贵州苗龙含碳的砷锑硫金矿采用焙烧——水氯化法提金工艺，金的浸出率达 91.44%，对河北含 Au 12.21 g/t、As 0.67%的某金矿，采用氯化提金工艺，与氰化法相比，浸出时间缩短 19h，金浸出率提高 1.69%，对甘肃某金矿进行 1t/d 氯化提金的扩大试验，当物料含 Au4g/t，细度为-0.074mm 占 50%时，经 6h 氯化浸出，金浸出率可达 85～90%。此外，湖南有色金属研究所、烟台大学、昆明理工大学等分别对龙山、平江、乳山和北衙等难浸金矿进行过氯化浸金的试验和研究，也取得了较好的结果和进展，然而这些试验和研究，绝大多数还停留在对难浸金矿的预处理和酸性介质中进行的阶段。

氯化法最初是用于含碳含砷难浸金矿的预处理的。1988 年加拿大安大略省皇后大学 Yen[84]等在堆浸处理碳质金矿时，发现用次氯酸钠进行预处理时，有一部分金被溶解在溶液中，于是成功地研制出一步法浸金工艺——加压氯化法。

该法往高压釜中加入酸性的次氯酸盐溶液后，使反应物料在高压釜内氧化和浸出同时进行，省去了中和和氰化工序，金的浸出率可达 97%。Demopoulos[85]等也提出了在 NaCl-HCl-H_2SO_4-O_2 浸出体系中，在高压釜中同时实现硫化物氧化和金溶解的一步法工艺，在温度为 200℃、H_2SO_4 和 NaCl 的浓度分别为 3 mol/L 和 4 mol/L、氧分压为 2000kPa 的条件下，金、银浸出率分别达到 99.0%和 99.5%。

酸性介质中氯化法提金的化学原理为：

$$2Au+2HCl+3Cl_2=2H(AuCl_4) \quad (2\text{-}21)$$

$$4Au+16NaOCl+12HCl=4NaAuCl_4+12NaCl+6H_2O+5O_2 \quad (2\text{-}22)$$

该法浸出速度快，能使劫金的有机碳失去活性，但若原料中含有大量的硫化物和其它还原物质时，浸出剂消耗量很大。此外，在酸性条件下进行时，含氯溶液对设备有极强的腐蚀性，因而酸性氯化法的使用受到许多限制，这就推动了碱性氯化法的研究和发展。

近年来，随着氯碱工业的发展，在碱性介质中采用次氯酸盐进行氯化一步法浸金的工艺研究日趋活跃。1994 年，方兆珩[86]等首先报道了在 pH=8-12 范围内用次氯酸钠对贵州某地含 Au 3.94～4.07 g/t、As 0.22%、S 1.16、有机碳 0.15～0.30%的原生金矿进行氯化浸金的试验研究，金的浸出率由常规氰化浸出的 26～28%提高 85%。李岭值[87]、范斌[88]和周以富[89]等分别在中性、碱性和高碱高盐条件下，用次氯酸钠对某难浸金矿进行过浸出试验，也取得了金浸出率大于 85%的效果。王淀佐[90]、毛暗章[91]和李德良[92]等对 NaClO-NaOH 体系中一步法浸金的热力学、pH-Cl 图和载金矿物的分解动力学作了系统的研究，并分别用广西贵港、湖南怀化某高砷高硫难浸金精矿进行了试验，在碱性和室温条件下，用次氯酸钠作浸出剂，采用边磨边浸的操作工艺，金的浸出率可达 91.9-95%。

2.1.4 小结

1、焙烧是处理含硫、含砷难浸金矿的一种可行的、传统的预处理方法，也是目前处理含“劫金”碳质矿石的最佳方法，但焙烧过程中存在着 SO_2 和 As_2O_3 气体泄漏的潜在危险，因此固硫砷焙烧是焙烧氧化法的发展方向。

2、加压氧化法是氧化含砷难浸金矿较为理想的方法，从工艺和环保的观点来看，它具有许多胜过焙烧法的优点。在近年来发展的新工艺中，酸法工艺在工业生产中仍占主要地位。

3、生物氧化法是一种环保型的预处理方法，目前与加压氧化和焙烧氧化法

成鼎足之势，但在经济性和环保方面更胜一筹，是一种具有广阔前景的方法。该法特别适用于处理毒砂、含碳质黄铁矿、含碳质金－锑－砷精矿等难处理金矿石和低品位金矿石。

4、常温常压下的化学氧化法是目前预处理含砷金矿的发展趋势，它较适合于预处理含毒砂和黄铁矿的金矿石，具有金浸出率高，工艺操作简单等优点。

5、非氰化一步法工艺是一种无污染、流程短的方法，它是处理难浸金矿的一种先进的提金方法，但其工艺和理论研究还没有预处理法成熟，尚未在工业上得到验证，各国研究者还正在努力。

2.2 机械活化强化矿物浸出技术

2.2.1 固体化学反应的机械活化

2.2.1.1 机械活化的基本概念

固体物质在摩擦、碰撞、冲击、剪切等机械力的作用下，使晶体结构及物化性能发生改变，使部分机械能转变成物质的内能，从而引起固体的化学活性增加，这一效应称之为机械活化，它属于机械化学的范畴。

机械化学又称机械力化学，这一词最早用于生物化学中筋收缩之类的化学能转变成机械运动能等同生物机能有关的现象中，其后这一名词已用到内容完全不同的其他领域。当前所指的机械化学，是指通过压缩、剪切、摩擦、延伸、弯曲、冲击等手段，对固体、液体、气体物质施加机械能，诱发这些物质的物理化学性质变化，使固体与其接触的气体、液体、固体发生化学变化的一系列现象，研究上述现象内在规律和应用的学科称为机械化学，它同热力学、电化学和光化学等学科一样，是化学领域的一个分支[93]。

2.2.1.2 机械活化的历史沿革

20 世纪初，德国学者 Ostwald[2]首先提出了由机械力诱发化学反应的机械力化学（Mechanochemistry）这一概念，但当时只是从化学分类的角度来认识的，对机械力化学的原理了解还很少。自 50 年代开始，奥地利学者 Peters 和他的助手 Pajoff 等做了大量关于机械力诱发化学反应的研究，在此基础上，于 1962 年在第一届欧洲粉体会议上发表了题为《机械力化学反应》的论文[3]，阐述了粉碎技术与机械力化学的关系，介绍了当时机械力化学的研究成果，明确指出了机械力化学反应是由机械力诱发的，强调了机械力的作用。此后，Smekal 也提出

了用“机械活化”来描述在化学组成不变的情况下因机械能效应而导致固体化学活性增强的现象[94]。1984 年，Heinicke[95]在他的专著中又提出了“摩擦化学”这一新分支，实际上，摩擦化学可归属为机械化学。

自 Peters 的论文发表至今近 40 年时间，机械化学的研究取得了很大的进展。在苏联、日本等国家都相继发表了很多论文和专著，Kubo 和 Avvakumov 等的《无机物的机械化学》和《无机化学中的机械合成方法》两部专著集中反映了机械化学在合成化学、固体化学和材料化学等基础理论研究和成果。美国化学文摘（CA）和工程索引（EI）也分别用 Mechanical Chemistry 和 Mechanochemistry 作为关键词检索，国际上每年还召开一次摩擦学术会议[96]。一些国家还为机械化学成立了专门的研究机构，如俄罗斯科学院的固态化学和机械化学研究所。在日本、德国、美国、前苏联和捷克及斯洛伐克等国的科学家倡导下，1991 年正式成立了隶属于国际理论和应用化学联合会（IVPAC）的国际机械化学会，定期召开国际学术会议，并创办了《国际机械化学与机械力合金化》（UHMMA）这一学术期刊[97]。

2.2.1.3 机械活化的应用和发展

40 年来，研究者们发现固体经机械活化后具有许多与常规化学学科不同的特点和功能[17]：

（1）晶体物质会发生晶型转变，并改变固体原来的物化性质。

（2）机械力作用下可以诱发产生一些利用热能难于或无法进行的化学反应。

（3）固体经机械活化后发生的化学反应与热化学反应有不同的反应机理。

（4）与热化学相比，机械化学受周围环境条件的影响较小。

（5）某些经机械活化后的固体物质所发生的化学反应可沿常规条件下热力学不可能发生的方向进行，反应速度有时要比热化学反应快几个数量级。

由于这些特点与功能，使机械化学的研究得到了迅速的发展和应用[98]。

在材料领域，对固体机械活化的研究始于 20 世纪 50 年代，Takahashi[99]在对粘土作长时间粉磨时，发现粘土不仅有部分脱水，同时结构也发生了变化。70 年代，美国 INCO 公司的 Beugjanuin 首先发现机械活化处理可以制备合金，并迅速发展为一种制备合金粉末的新技术——机械化合金技术，目前正广泛用于制备弥散强化超合金、非晶态超合金、磁性材料、超导合金和金属间化合物[100]。80 年代以来，这一新兴学科更扩展到冶金、合金、化工等领域。李洪桂、刘茂

盛[101]等首先将白钨精矿的碱分解过程与机械活化过程相结合，1985 年获得了“白钨精矿与黑白钨混合矿碱分解方法及设备”发明专利，并成功地转入了工业生产实践，在国内 10 多个厂家获得了应用[102]。90 年代后，对机械活化的研究和应用更加活跃。Saito[103-104]和 Senna[105]在无机材料学科领域做了大量的工作和应用开发，华南理工大学[106]对水泥熟料矿物在粉磨时引起矿物结晶程度退化和矿物活性作了初步的研究，南京化工大学的研究发现[107]，在 525#纯硅酸盐水泥中掺入 30～35%经机械活化的粉煤灰仍能达到原来 525#硅酸盐水泥的强度标准。中南大学利用搅拌磨的机械活化作用制备了 SiC-M/滑石粉复合粉体[108]、β-TCP 粉末[109]。清华大学和兰州化学物理研究所还分别建立了国家摩擦化学和固体润滑开发实验室。此外，在粉体加工[93,110-113]、化学合成[96,114-116]、润滑与节能[117-120]、新型合金与功能材料[121-124]、环境保护[97, 125]和湿法冶金[4-16, 97, 126-128]等领域也有很多应用的报道。

2.2.2 固体化学反应机械活化的机理

2.2.2.1 固体反应活性的产生及行为

固体物料在机械力的作用下，由于结构和物化性质发生了变化，使固体处于活化状态，并较一般情况下具有更高的反应活性。人们研究发现，并非所有施加的机械能都可以转化为被固体吸收的能量，只有在施加机械作用时能使固体引起热力学的不稳定状态，且有比热力学稳定状态更高的能量，固体才会储存机械能并获得比原来更高的反应活性。因此，从结晶学上考虑，固体活性的增强主要是由于晶格缺陷、晶格畸变（无定形化）、比表面积和表面能等因素的变化引起的。

固体颗粒在受机械力的研磨作用后，最初表现出的外观变化是颗粒细化，即颗粒粒径变小和相应的比表面积增大。当颗粒达到一定细度时，范德华力的显著增大足以在相邻质点的接触区引发质点局部塑性变形和相互渗透，使质点间开始附着聚集，导致粒径增大而比表面积逐渐减小，最终不再随细磨时间而变化[126]。Filio[129]等对 Al_2O_3 粉末进行的研究发现，经 120min 粉磨时，比表面积从 23 m^2/g 上升至 33 m^2/g，继续粉磨后，比表面积却急剧下降，甚至比原来的比表面积还小，从电子显微镜下可明显观察到颗粒的团聚现象。由于固体表面作用着与内部能量不同的力，处于高能状态，具有比内部过剩的表面能和自动缩小的趋势。因此，在固体颗粒粉碎细化的同时，体系的表面能相应增加[110]。

晶格缺陷是指偏离规则晶体结构的状态，按几何学的角度可分为点缺陷、线缺陷(位错)和面缺陷三类。固体在粉磨过程中发生晶格缺陷和畸变时，晶格扰乱或由于局部发热造成粒子内部的温度差、相变等而引起内部能量分布不均匀，使得粒子内蓄存着残余应力。在冲击和摩擦力的作用下，颗粒表层中质点排列的无序化程度甚至可能接近到能储量极大的无定形物质。当颗粒细化到不再随磨矿时间而变化时，它不再发生脆性破坏，而是发生塑性变形，这实质上是位错的增殖和移动。颗粒发生塑性变形需消耗机械能，同时在位错之处贮存能量，这就形成了固体颗粒的活化点，从而增强并改变了材料的化学活性[130]。

因生成晶格缺陷和畸变导致反应活性增大的研究早有报道[110]。Schwab 等在 ZnO 和 $CuSO_4$ 体系的固相反应中，事先将 Li_2O 添加到 ZnO 相，由于点缺陷的产生，使反应的活化能降低，反应速度大大加快，Szabo 等在 $NiO-Fe_2O_3$ 体系和 $PbCl_2-BaO$ 体系的反应中也可看到同样的现象。英庆缓[106]在对水泥熟料的机械活化研究时也发现，随着粉磨的进行，C_3S 矿物晶粒尺寸减小，晶格畸变增大，矿物 C_3S 特别是 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 无定形量增加。由于晶体无定形化和晶格畸变程度增加以及晶粒尺寸减小，促进了熟料矿物的水化，而晶格畸变则是影响水泥水化速度的重要因素。这些研究表明，晶格缺陷和无定形化程度的增加使固体颗粒的能储量增加，使固体得以激活而获得活性，最终导致反应的活化能降低，反应速度增大。

由于晶格变形，使晶格常数发生了变化，因此，经 X 射线衍射分析得不到理想的 X 射线衍射图，而是衍射峰弥散宽化，强度减弱，由此可用 X 射线衍射分析法来研究固体晶格的变化，用衍射峰强度 I 来定量研究固体经机械活化后的无序度 R($R=1-\Sigma I_{活}/\Sigma I_{原}$)的大小[126]。日本学者久保辉一郎[131]通过研究石英在粉碎过程中 X 射线衍射图的变化时发现，随着粉磨时间的增加，衍射峰强度逐渐减弱，并宽化弥散，说明表面形成的无定形层在逐渐增加，粉碎 76h 后，衍射峰强度明显减弱，到 400h 后，衍射峰全部消失，几乎接近无定形结构的硅胶的图谱，见图 2-1。

固体物料在机械力的作用下，除了断裂和塑性变形的结构变化外，还发生许多物理和化学性质的变化。

早在 20 世纪 50 年代初，Bowden 和 Tabor[132]等在研究金属表面在受压滑动磨擦过程中发现，在极短的瞬间 (10^{-3}~10^{-4}s)就可以产生超过 1000K 的高温。在常规条件下，黑钨矿和苏打需加热至 800~1000℃，才能进行生成钨酸钠的反应。

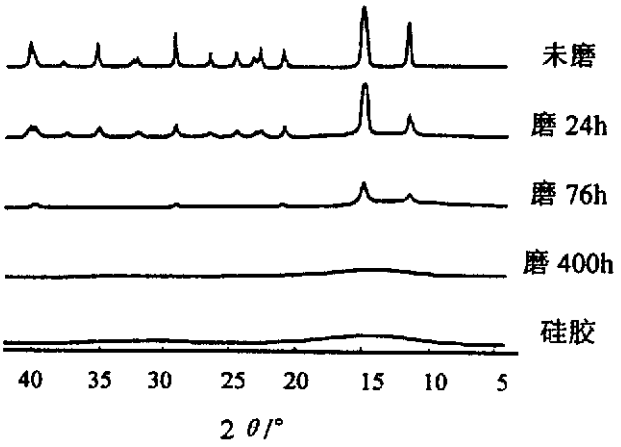


图 2-1 石英细磨过程的 XDR 图

李运姣[4]等根据球磨机中长时间对黑钨矿与苏打进行研磨时，有相当一部分黑钨矿与苏打反应生成 Na_2WO_4 的现象，估计研磨冲击的瞬间，接触处的温度可达1000℃左右，压力约为 1.5kPa。其实，固体表面温度因粉磨摩擦而升高的事实早已在实践中被人们所认识，在摩擦过程中绝大部分摩擦力转化为成热能，在塑性变形中位错的流动也能使位错区的温度升高，脆性变形(断裂)中所消耗的大部分能量也转化为热能，因此，在物料细磨过程中，固体物料与研磨体接触处会出现局部性的瞬时的温度和压力升高。在应力 σ 的作用下，以速度为 v 的位错移动中温度的升高ΔT 和断裂时的温升ΔT，都可用理论或经验式来计算[133]。

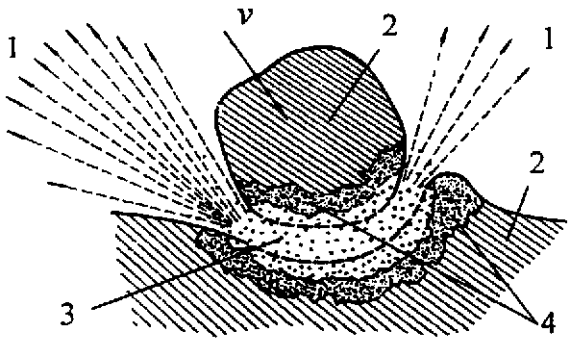
此外，在物料的细磨过程中，摩擦诱导发射电子和诱导发光，晶体断裂面的电荷化过程和放出晶格组分都会导致物质的能储量增加[133]。从高激发状态诱发的等离子体产生的电子能量可以超过 10eV，而一般热化学反应在温度高于 1000℃时的电子能量也只有 4eV，即使是光化学紫外电子的能量也不会超过 6eV，因此，固体矿物在机械力的作用下，矿物晶体的内能迅速增大，从而处于高能的活化状态[134]。

机械活化后的固体，由于处于热力学的不稳定状态，因此物料的热力学函数发生了改变，表面自由能增大、反应途径改变以及反应活化能下降，会诱发许多常规热力学认为不能自发进行或平衡常数较小、自发进行的程度不高的反应在机械活化作用得以顺利进行，会使许多原来反应速度较慢的反应得以大大加快，使原来反应条件苛刻的反应，能在比较缓和的条件下进行。

2.2.2.2 机械活化机理研究进展

尽管固体物料在各种机械力的作用下得到活化已被研究者得以证实，但固体在机械力摩擦作用下常常扰乱表面状态；过程中常有多种形式的变化互相影响，并常常自发地产生二次过程，由于施加到固体上的能量传递衰减机理到目前还不清楚，再加以能量的加入在时间和空间上是不规则的，所以施加在固体上的能量以及物理和化学作用引起的能量变化，不便定量确定；过程中除机械能作用外，还决定于许多其它如接触面积、温度、压力等参数。因此，目前还没有哪一种理论能完全定量且合理地解释机械活化效应的众多现象，但普遍公认的解释机械活化机理的理论可归纳为如下两类。

(1)Thiessen[135]等创立的等离子体模型。等离子体是由气体放电产生的密度相等的正、负带电粒子和不带电粒子组成的高度离子化的导电气体。该模型认为当固体颗粒以高速与另一个固体表面碰撞时，会立即在亚微观变形区出现一个“能量泡”(energy bubble)，在很短的时间内导致激发状态、晶格松驰和结构裂解，发射出高能电子和离子形成等离子区，如图 2-2 所示[119]。从高激发状态诱



1—外激电子放出；　2—正常结构
3—等离子区；　4—结构不完整区

图 2-2　等离子体模型

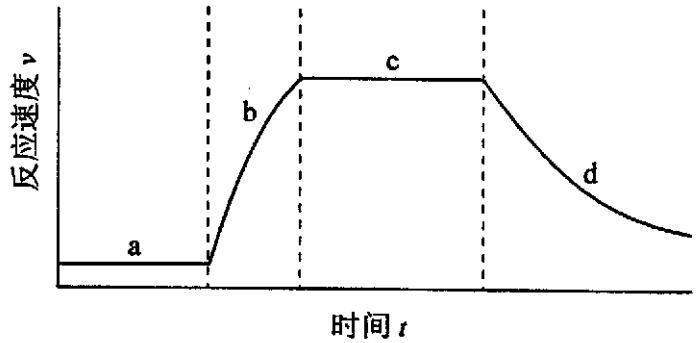
发的粒子中电子能量可以超过 10eV，这一等离子区处于高能状态，粒子能量不服从 Boltzman 分布，在等离子的小区域内(10^{-1}-10 μm)，高能状态的寿命仅存在 10^{-8}~10^{-7}s 的极短瞬间，随后体系能量迅速下降并逐渐趋缓，最终部分能量以塑性变形的形式储存在固体物系中 [17,95] 。该模型解释了机械活化后有可能进行通常情况下热化学所不能进行的反应、使固体物质的热化学反应温度降低和反应速度加快的原因。

(2)以 Schoene[95, 119, 133, 136]为代表的活化态热力学模型。认为活性固体是一种热力学上和结构上很不稳定的状态，矿物颗粒因在超细磨过程中产生晶格缺陷、晶型转变和非晶化，以及因表面化学键断裂而产生不饱和键、自由离子和电子等原因，导致矿物晶体内能增高，其自由能和熵值都较稳定态固体要高，而且物质内部迅速发展的裂纹使其顶端温度和压力增高，顶端温度甚至可达 1300K 以上[134, 137-138]。颗粒的非晶化是晶体结构无序化导致位错形成、流动及互相作用共同产生的结果，颗粒在无定形化过程中，内部贮存的能量远远大于单纯位错贮存的能量[139]，处于高能的不稳状态。因此认为矿物晶体结构的非晶化和无定形化是反应活性提高和反应速度加快的根本原因。

这两类典型模型的共同点认为固体受机械力作用后，固体的物化状态已经不是原来的稳定状态，而是处于高能高活性状态，只是对造成这种高能高活性状态的原因有不同的解释而已。对不同的固体，在不同的机械力作用下，人们认为这种高能状态的诱发原因是不相同的，有的可能介于两者之间或者是共同作用引起的。在摩擦润滑方面，王汝霖[133]认为等离子体是在很强的机械激发下产生的，对于润滑条件下一般没有这么强的机械激发，等离子体出现的机率至少现在还没有足够的证据和数据，因此他比较倾向于过程中形成弹性压力、高温、摩擦放电、新生面和结构缺陷的解释。方全国[137]对煤系煅烧高岭土在瓷球磨机中研磨 16h 后进行电子能谱分析，发现元素氧的 1s 电子结合能在研磨前后变化很大，考虑到测试误差的影响，在仪器的灵敏度放宽到±0.1~±0.4eV 时，O_{1S} 电子结合能差的变化为+0.6eV~-1.3eV，因而断定经研磨后的矿样氧元素电子发生了化学位移，发生了机械力的破键作用，这一研究结果事实上是证实了第二类模型。然而，对于大多数研究，因为对这种高能状态没有确切和足够的定量数据，因而就没有明确用哪一种理论来解释。

研究表明[4,17,133]，固体物料被机械活化后发生化学反应时，其反应历程一般可按图 2-3 所示的曲线进行描述。在没有机械作用时，反应物料的活性较低，反应不进行或以很小的速度进行(线段 a)；引入机械作用后，由于物料的活性增加，使反应速度迅速增大(线段 b)；在恒定施加机械能情况下，发生恒速的化学反应(线段 c)；在取消机械作用后，反应速度则迅速衰减(线段 d)。显然，机械活化作用与化学反应结合时会对反应过程产生明显的影响。

目前，对固体机械活化的研究和应用正在逐步深入和扩大，但比起其它学科的发展要缓慢得多，其主要因是物质在机械力作用下所涉及到的物理与化学



a—无机械活化；　　b—机械活化作用诱导期
c—机械作用下稳定反应；　d—中断机械活化作用

图 2-3　机械化学反应历程示意图

现象十分复杂，很难用一种理论完全定量合理地解释所产生的各种现象。虽然有人建立了数学模型和新的理论，但仍然没有实质性的突破，许多工作仍局限于对实验现象的解释，在实验的定量描述方面也有一定困难。然而，随着更多研究者的积极参与，它的物理化学原理将逐渐被揭示，预期在不久的将来，定量地研究固体机械活化的行为将能实现。

2.2.3 机械活化在矿物强化浸出中的应用

矿物浸出既是湿法冶金过程中的重要环节，又是从化学矿物中湿法提取有效成分或净化矿物制备化工产品的重要化工单元操作之一，而浸出操作又往往是整个过程的控制步骤，因此，强化浸出过程对湿法冶金和化工生产都具有重要的现实意义。

为了强化浸出过程，通常采用高温、高浓度、高细度和强搅拌等方法，究其本质是强化浸出反应的外部过程。而将机械能施加到固体物料的表面和内部，使晶体结构和物化性质发生质的变化，使固体的反应活性提高，实际上是强化了反应的内部过程，因此在浸出过程中已获得了许多工业应用。

2.2.3.1 轻金属矿的浸出

从铝土矿中浸出铝的传统方法是拜尔法。根据热力学计算[5]，三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石在碱溶液中（100℃）的反应平衡常数分别为 0.644，0.272 和 0.084，即使在 210℃时平衡常数也只有 1.0，说明反应正向进行的趋势很小。而我国铝土矿普通含一水硬铝石，因此要使铝浸出通常的浸出温度在 260-280℃以上，这种方法，设备复杂，能耗较高。引入机械活化作用后，浸出率和浸出

条件得到大大的改善。

Pawlek[140]分别对三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石进行了湿法浸出研究，发现在机械活化作用下，磨矿 15min、浸出温度为 90℃时，这三种矿物的溶出率分别达到 100%、98.7%和 99.5%，这一研究结果对强化传统的拜尔法具有重要的实际意义。李运姣[6]等用热磨机械活化反应器，对以一水硬铝石为主的广西平果铝土矿进行了溶出研究，在 225℃、溶出原液 α_k 为 3.2、液固比为 2.5 和溶出反应时间 2h 的条件下，Al_2O_3 的溶出率达 96.6%，比相同条件下在高压釜中反应的溶出率提高了 18%。刘今[5,141]等对广西平果铝矿和山西普铝矿也做了机械活化强化浸出的试验，研究发现，对于山西铝矿，机械活化使脱硅反应在温度为 80℃、Na_2O_k 浓度为 100g/L 的条件下，能在 10min 内较彻底地进行，使精矿的铝硅比提高到 20～40，为拜尔法的实施创造了条件。与原有的脱硅条件（温度 150℃，Na_2O_k300～400g/L，时间 2～8h）相比可知，脱硅反应的条件得到了大大的改善。在拜尔法溶出反应中，机械活化后，发现经预脱硅的山西普铝和广西平果铝矿中的一水硬铝石结构都发生了变化，从而降低了溶出温度及溶出用碱液浓度，并提高了溶出速率。

高岭土矿也是铝原料之一，由于矿物中主要含 α 型 Al_2O_3，通常要经过煅烧把 α 型 Al_2O_3 转化为 γ 型或在高温高压条件下进行酸浸才能溶出铝。Agliette[142]等用平均粒径为 1μm 的结晶完好的高岭土进行的研究表明，冲击和磨矿作用引起高岭土结构的紊乱、晶格的断裂和错动，长时间磨矿导致形成非晶态物质。用硫酸分解，当酸浓度为 0.4mol/L、反应温度为 150℃、反应时间为 60min 时，经预先粉磨 7min 的高岭土的铝浸出率由未活化时不到 50%增至 100%；当初酸浓度降至 0.2mol/L 时，经预先活化 12min 也能使铝浸出率由未活化时的 25%升高到 100%[143]。

Berger[144]等对锂辉石进行了浸出分解的研究，在机械活化作用后，分解温度由原来的 190～200℃下降到 95℃，且锂的浸出率超过 90%。

2.2.3.2 重金属矿的浸出

热力学计算表明，在标准状态下，铜不能置换水中的氢的（$\Delta_r G^\circ$=113kJ/mol >0），但将铜粉和水同时研磨 5～6 天时，发现约有 2%的铜与水发生反应而置换出氢气[4]，这表明机械活化作用可以强化铜矿的浸出。

通常情况下，直接湿法处理复杂重金属矿可综合回收有色金属，但浸出率不高。Amer[145]发现，对含 Ni 1.8%、Co 0.16%、Cu 1.2%的硫化矿，在 110℃、

氧分压为 1.0MPa 条件下用 6M H_2SO_4 浸出 90min，Ni 和 Co 的回收率仅为 69%和 30%，若将该矿物在振动磨中活化 3h 后再用上述条件浸出，则 Ni、Co 和 Cu 浸出率分别达到 90%、60%和 87%，而铁溶解率仅为 10%。

前苏联学者 Кулебакин 研究了镍黄铁矿和斑铜矿在电磁磨的机械活化作用下对浸出效果的影响，结果发现，对含 Ni 29.5%的镍黄铁矿精矿活化 60min 后，在硫酸介质中，反应温度为 108℃、氧分压为 1.0MPa、反应时间为 2h 的条件下，镍的浸出率由未活化时的 11.4%升高到 68.7%；对含 Cu 50.4%的斑铜矿精矿活化 60min 后，在 130℃、氧分压为 1.0MPa、反应时间为 1.5h 时，铜的浸出率由未活化时的 4.73%提高到 43%[4]。在 110℃、氧分压为 1.5～2.0MPa 和 H_2SO_4 介质条件下，用离心行星磨活化的黄铜矿，可在 1～2h 内将铜全部浸出，浸出速度是未活化时的 2～3 倍[126]。

捷克学者 Balaz 等对含 Cu、Pb、Zn、Sb 等硫化矿的机械活化强化浸出做了大量的工作。用 Na_2S 碱性溶液对硫砷铜矿（Cu_3AsS_4）在搅拌磨中进行机械活化浸出时发现，机械活化后，对 As 的浸出具有更强的选择性，在对浸渣进行 XRD 和 XPS 的分析后发现，矿物浸出砷后转化为 CuS[146]。将黝铜矿精矿用 Na_2S 溶液在反应温度为 84～96℃、液固比为 4.8～2.5 的搅拌磨中活化反应 20min 时，Sb、As 和 Hg 的浸出率分别达到 98%、73%和 85%，能耗为 82～157kwh/t；活化反应时间超过 40min 时，Sb 和 As 几乎全部浸出[147]。对含黝铜矿、黄铜矿和黄铁矿的复杂硫化矿精矿的浸出研究时也得到了相似的结果：对该矿物用 Na_2S 碱性溶液，在液固比为 3.3～4.4、常压、反应温度为 88～95℃的条件下，在加能磨中活化反应浸出 40～60min，Sb 几乎全部浸出，而 Cu 和 Ag 等有价金属留在固相中[148]。将辉锑矿在行星磨机中活化 20min，用 NaHS 在 20～72℃温度范围内浸出时，其浸出速度比未活化时高 10 倍，反应活化能由 28kJ/mol 降低到 13kJ/mol[149]。

Maurice[150-151]等研究了在机械活化作用下加入三氯化铁浸出镍黄铁矿和黄铜矿的原因，通过 XDR 和矿物的分解动力学分析，发现在粉磨过程中不仅增加了比表面积，而且矿物晶格的缺陷密度在不断增加，使反应速度得以加快。Balaz[152]在用三氯化铁浸出方铅矿时，在[Fe^{3+}]为 0.01～0.6M、温度为 30～65℃、用行星磨机活化反应 5～30min 条件下，也发现方铅矿在活化过程中发生的结构微应变对反应速度的影响很敏感的现象。

对锌精矿的机械活化强化浸出前人也有报道。Kammel[153]等研究了在

H_2SO_4-$Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中用搅拌磨活化闪锌矿的浸出效果，发现在常压条件下，活化反应时间不到 10min，锌的浸出率由未活化时的 68%增加到 95%以上，浸出速度明显加快。Balaz[154]等用振动磨机械活化闪锌矿时，也有同样的强化效果：在振动磨中对含 Zn 44.6%的闪锌矿活化 7.5～60min 后，在常温常压下用 4%H_2O_2 溶液浸出 2h，Zn 的浸出率由未活化时的 17%增加到 65～100%。

近年来，我国对用机械活化强化浸出黄铜矿、锌精矿中有价金属的研究也做了许多工作。赵中伟[155]等把锌精矿在振动磨中活化 20min 后，用 0.25mol/L $FeCl_3$ 和 0.3mol/L HCl 的溶液在 55℃下浸出 20min 和 40min，锌的浸出率分别达到 95%和 98%，而未活化的锌精矿即使在 0.5mol/L $FeCl_3$、0.5mol/L HCl 和 90℃条件下浸出 20min，Zn 的浸出率仅为 58%。李希明[156]等对湿法炼锌中的锌焙砂和锌焙砂中浸渣进行了研究，发现在搅拌磨中活化锌焙砂 15min 后，在硫酸浓度为 100g/L，液固比为 2，反应温度为 70℃的条件下，浸出 90min，Zn 的浸出率由未活化时的 70%升高到 95%；对锌焙砂中的浸渣，经机械活化 60min 后，可在通常的酸浸条件下，使难以浸出的铁酸锌得以有效分解，在 50℃时浸出 120min，锌的浸出率由未活化时的 50%提高到 80%。周金云[13, 157]对锌浸出渣中的铁酸锌进行了选择性的浸锌研究，结果表明，浸渣经机械活化后，锌的浸出率可提高 1～2%，而铁的浸出率却降低了 13.8%～27.9%，实现了选择性的铁锌分离浸出。李洪桂[10]等研究了机械活化作用下黄铜矿的物化变化和对浸出速度的影响，黄铜矿在行星磨中活化时，随着活化时间的延长，黄铜矿晶格内的晶格畸变逐渐增加，当活化时间超过 30min 后这种趋势减弱。活化 40min 后黄铜矿与 HNO_3 反应的活化能由未活化时的 81.5kJ/mol 降至 65.3kJ/mol。在反应温度为 70℃，1.5mol/L H_2SO_4 和 0.5mol/L HNO_3 的溶液中反应 20min 时，铜浸出率由未活化时的 12%增加到接近 70%。

2.2.3.3 **稀有金属矿的浸出**

机械活化强化稀有金属矿浸出的研究主要集中在独居石、钨精矿、磷灰石、辉钼矿和锌浸渣等含有稀有金属的原料。在国外，前苏联学者做的工作较多，我国中科院化冶所和中南工业大学等单位也做了许多研究。

国外较早的报道是 1985 年前苏联学者Михаилов在差动式行星磨机中研究了机械活化对钨精矿的物化性质和浸出效果的影响[4]。首先对含 WO_3 52.0%的白钨精矿机械活化 2min，然后在 225℃、Na_2CO_3 用量为理论量的 2 倍、液固比为 4、保温浸出时间为 2～4h 的条件下，WO_3 浸出率由未活化时的 82.8%提高到

96.5%；对含 WO_3 为 64.5%的黑钨精矿，在相同的条件下，WO_3 浸出率由未活化时的 20.7%提高到活化后的 40.9%。同年Прянхина 也报道了在行星磨机活化白钛石然后用 H_2SO_4 分解的强化效果[4]，经机械活化 45min 后，其分解率由未活化时的 29.3%增加到 93.3%。

1986 年，Пикуль 等对锌焙砂中性浸渣中提取铟、镉、锌进行了研究[126]。结果发现，将浸渣在离心式行星磨机中机械活化 15min，铁酸盐结构被明显破坏，而铟、镉、锌的浸出率由原来未活化时的 84.4%、36.8%和 36.0%分别提高到 96.1%、80.1%和 76.3%。

1991 年，Вогомолов 等对辉钼矿的强化浸出进行了研究[126]，将含 Mo 38.17%的钼精矿在粉磨机中活化后，发现其表面积增大，无定形结构增多，在 360～355K 下用 30%HNO_3 溶液浸出时，分解速度达到未活化的 1.4～2.38 倍，钼的浸出率提高了 35%。

1997 年，保加利亚学者 Todorovsky[158]等研究了机械活化作用对从磷石膏中浸出稀土元素的影响，将含稀土 0.37%的磷石膏先经干式或湿式机械活化，然后用 10%HCl 和 7%H_2SO_4 混合液进行浸出，稀土元素的回收率由原来未活化时的 44～48%提高到 62～70%。

我国自 80 年代初开始进行了机械活化碱分解钨精矿的研究。李军[159]等在热磨机中加入 300g/LNaOH，在反应温度为 105℃的条件下边活化边浸出黑钨精矿，反应 3h 后，反应的表观活化能从未活化时相同分解条件下的 95.8kJ/mol 下降到 77.4kJ/mol，浸出率也由未活化时 66.8%提高到 85.8%。李洪桂[101-102,160] 等成功地开发了一项机械活化碱分解钨矿物原料新工艺，它将机械活化作用和化学分解作用有机地结合起来，边活化边浸出，使矿物在低碱耗、短时间内得到很高的分解率。对白钨精矿，碱用量为理论量的 2.5 倍，在 150℃下反应 2h 时，分解率可达 98.13%；对黑钨矿，碱用量为理论量的 1.5 倍，分解 1h 可达 99.49%的分解率；对黑白钨混合矿，在碱用量为理论量的 2.4～2.9 倍时，在 150℃下反应 1h，分解率大于 98%。1985 年，该工艺获得了国家专利[161]，目前已成功地用于国内 18 家钨矿原料处理和钨业生产厂家[162-165]。李希明 [166] 等研究了预先机械活化对白钨精矿浸取行为的影响，结果表明，将白钨精矿细磨活化 60min 后，在液固比为 3、反应温度为 60℃的条件下，在 25%HCl-Na_3PO_4 介质中浸出 60min 时，浸出率也由未活化时相同反应条件下的 8%提高到 99%以上。

1988 年，孙培梅[11]等把钨矿原料碱分解的工艺扩展到独居石等稀土精矿的

分解。据计算，反应 $CePO_4(s)+3NaOH(l) \rightleftharpoons Na_3PO_4(l)+Ce(OH)_3(s)$在 25℃时的平衡常数很小（$2.13\times10^{-3}$），反应的自发程度不大。试验发现，当碱用量为理论量的 1.60～1.72 倍（精矿量的 0.65～0.70 倍），反应温度为 160℃，在热球磨设备中边活化边反应 2～3h 时，稀土分解率可达 99%以上，与未活化的工艺相比，碱用量减少了 30%，回收率提高 2%。

杨华明[167]等研究了搅拌磨机械活化回收钼浸渣中钼的新工艺，结果发现，在搅拌磨中边活化边浸出时，与原有工艺相比，矿浆浸出温度降低，处理时间缩短 1/2，Na_2CO_3 用量降低 60%，钼浸出率提高 15%。

2.2.3.4 难处理贵金属矿的浸出

Zhizhaev[168]等对以黄铁矿为主、伴生少量石英和黄铜矿的矿物（含 Fe 44.1%、Cu 0.38%、Ni 0.12%、Co 0.16%、S 50%）在涡流磨和离心式行星磨中处理后的热分解进行了研究，发现在这种高能磨机中即使处理很短时间，对黄铁矿的氧化反应也有很大的加速作用。Balaz[169]等对黄铁矿也做过同样的研究，发现在行星磨机中，FeS_2 的结构缺陷很明显，对分解反应[$FeS_2(s)\rightarrow FeS(s)+S(g)$]有加速作用；在研究毒砂的热分解时，也有同样的效果[170]。近年来，Warris[171]和 Eymery[172]等通过穆斯堡尔光谱、X 射线衍射和扫描电镜分析都发现在球磨机活化过程中 FeS_2 转化为 $FeSO_4$，并由低自旋态的 Fe^{2+}转变为高自旋态的 Fe^{2+}。这些研究表明当贵金属被以黄铁矿、毒砂为基质的矿物包裹时，可以通过机械活化的方式来强化浸出。

Balaz[9]等的工作证实了上述的研究，将含银 0.21%的黝铜矿用行星磨处理 45min，在含 $(NH_2)_2CS$ 10g/L、$Fe_2(SO_4)_3$ 5g/L、H_2SO_4 1%的溶液中常温浸出 120min，Au 的浸出率由未活化时小于 10%提高到 48%。Rossovsky[14]对含毒砂 21%、黄铁矿 15%、金 32 g/t 的浮选金精矿进行细磨活化后氰化浸出，在细磨至 10μm 时，金的氰化浸出率由细磨至 40μm 时的 73%增加到 98%，获得了明显的强化浸出效果。浸染金粒小于 1μm 的毒砂经机械活化后，用 30～40g/L NaOH、0.15% NaCN 及 5.0g/L 胺酸溶液与离子交换树脂 AM-25 一道进行吸附浸出 48h，金的回收率可由未经机械活化时的 8～10%增加到 79.4%[126]。

近年来，我国中南工业大学在机械活化强化难浸金矿浸金方面做了许多工作。李洪桂[173]等对黄铁矿经 40min 机械活化后发现，氰化浸出反应活化能从未活化时的 69kJ/mol 降至 48kJ/mol，在 0.5mol/L HNO_3、1.5mol/L H_2SO_4 溶液中，在 60℃下浸出 45min，可使黄铁矿完全溶解，使微粒金暴露。赵中伟[17]系统地

研究了难浸金矿中主要载金矿物——黄铁矿和毒砂在多种活化设备（振动球磨机，行星式离心球磨机、滚筒式球磨机和振动磨样机）作用下不同活化时间的活化效果，在 HNO_3—H_2SO_4 溶液中浸出反应的表观活化能变化可分别从 73.9kJ/mol 和 54.5kJ/mol 降至 47.5kJ/mol 和 34.0kJ/mol。难浸含金硫化矿在机械活化后，在 25～40℃、20～50kPa 氧压下，用酸预处理湖南黄金洞金矿，渣的氰化浸金率达 95.41%；用碱预处理时，渣的氰化浸金率达 87.54%；用碱处理万年银金矿，渣的氰化浸金率达 90%，银浸出率达 60%，使“难处理矿”变成了“易处理矿”。王淀佐、邱冠周和毛暗章[90-91,174]等研究了在 NaClO—NaOH 体系中用瓷球滚筒球磨活化浸出广西贵港高砷硫难浸金精矿，活化反应 20min 时，金的浸出率由未活化时几乎为零增加到 91.9%，1h 内可达到 96.8%，实现了金的一步浸出工艺。李德良[92]等对湖南怀化某含砷难处理金矿的试验研究也取得了类似的结果。黄云峰[175]等用超细磨碱预处理镇源浮选金精矿，金的氰化浸出率达到 80%，而不经超细磨碱浸预处理，其直接氰化浸出率＜10%。闵小波[176]等在对广西凤山金牙金矿的研究时发现，在没有球磨活化时，常规氰化法的金浸出率几乎为零，若把球磨、碱化预处理和氰化浸出结合起来同时进行，金的一次浸出率可达到 80.5%，脱硫率为 53.3%，脱砷率为 52.1%，使金的浸出过程得以较大的强化。

2.3 本研究的基本设想

事实表明，机械活化可以强化矿物的浸出，使许多在常规条件下热力学认为不可能进行的反应得以进行；使许多反应进行很慢的过程得以大大加快；使一些原来要求在苛刻条件下才能进行的反应可以在较缓和的条件下进行，因此，机械活化在湿法冶金、化工矿物浸出等方面的应用将会愈来愈广泛。

正如前面综述前人研究成果时所指出的，由于机械活化作用下所涉及的物理和化学现象十分复杂，目前许多研究工作还局限于对实验现象的解释，对活化机理的定量表示、活化作用的可比性、活化方式和工业应用等方面还存在许多尚未解决的问题。在强化难浸金矿的浸出方面，中南大学的赵中伟[17]和毛暗章[91]曾做过大量的工作，他们对载金矿物——黄铁矿和毒砂在不同的机械活化设备、不同的活化时间和不同的活化方式的动力学进行了系统的研究，赵中伟还就机械活化后物料的表面形貌特征、热分解特性和结构特性作过简述。但对黄铁矿和毒砂这类半导体矿物在机械活化作用下如何能更准确地在扫描电镜下

观察其活性表面特征的分析方法，以及对通过 X 射线衍射精确测定和计算晶胞参数、晶面间距和晶体结构的无定形化等方面目前尚未见研究报道。毛暗章就 NaClO-NaOH 体系实现一步法浸金的热力学曾做过系统的分析，并对在瓷球滚筒磨中强化浸金的工艺做过研究，然而，对于不同机械活化方式下的活化效果和不同的难浸金矿如何获得优化的工艺条件的研究还不够深入。

由于实验矿物是以毒砂和黄铁矿等载金矿为主的难浸金精矿，且金主要呈包裹状赋存于这两种矿物之中，如何加速破坏载金矿物，使金充分暴露而达到强化浸金的目的，一直是人们研究的方向。鉴于前人的工作，本研究的目的是研究固体物质在机械活化作用下强化矿物浸出的机理。通过现代的分析手段和方法的改进，直观地描述固体表面受机械活化后的形貌特征变化、定量地表征无定形化程度和晶格常数等晶体缺陷与活化强度之间的变化关系，其中心内容是通过物相分析，揭示强化浸出的本质，使“难浸”金矿转化为“易浸”金矿，解释 NaClO-NaOH 体系在机械活化作用下实现一步法浸金和强化的原因，为浸金工艺的实施提供可靠的理论依据。

3 原料矿物特征、仪器设备和分析方法

3.1 原料性能和矿物特征

3.1.1 金精矿

实验所用的金矿为广西贵港六梅含砷浮选金精矿，主要载金矿物是毒砂和黄铁矿，脉石主要为石英和粘土矿物，金的粒度微细，为不可见金，多在0.3~5μm。金赋存于毒砂中最多，且多被结晶粒度极其细小的毒砂所包裹，其次为黄铁矿，呈微细粒浸染状嵌布于硫化矿物中，此外，还有少部分金赋存于硅酸盐矿物内。矿物中还含有有机碳，直接氰化的金浸出率只有2.4%[177]。实验试样的化学组成、物相组成、金含量物相分析和粒度分布分别见表3-1、表3-2、表3-3和表3-4，X射线能谱图（EDAX）和衍射图（XRD）分别见图3-1和图3-2。

表3-1　金精矿的主要化学组成　　w/%

Au	As	S	Si	Zn	Fe	Cu	Ca	Al	Mn
71.8×10^{-4}	7.54	10.60	20.59	1.79	13.33	0.08	1.03	4.61	0.08

表3-2　金精矿的物相组成　　w/%

FeAsS	FeS_2	FeS	SO_2	$Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$	$Al_2O_3{\cdot}H_2O$
17.09	11.08	2.16	43.29	2.69	8.76

$CaCO_3$	ZnS	FeSi	$PbAl_2O_4$	$CuFeS_2$	$Mn_2O_3{\cdot}H_2O$	$AlFeO_3$
2.69	2.78	2.04	1.70	0.24	0.13	0.14

表3-3　金含量的物相分析

物相	游离金	碳酸盐中金	硫化物中金	硅酸盐中金	其他	合计
ρ(Au)/(g·t^{-1})	0.80	1.40	47.30	21.10	1.20	71.8
所占比例/%	1.11	1.95	65.88	29.39	1.67	100.00

3.1.2 黄铁矿和毒砂

黄铁矿和毒砂是难浸金矿的主要载金矿物，为了研究这些矿物在机械活化作用下的行为，试验矿物为柿竹园东坡矿和瑶岗仙经手工精选的黄铁矿和毒砂，其纯度分别为98.8%和98.6%，粒度分布见表3-4。经x射线衍射分析所用矿样

分别为立方晶系的黄铁矿和单斜晶系的毒砂，见图 3-3。毒砂和黄铁矿的 x 射线能谱图（EDAX）分别见图 3-4、图 3-5。

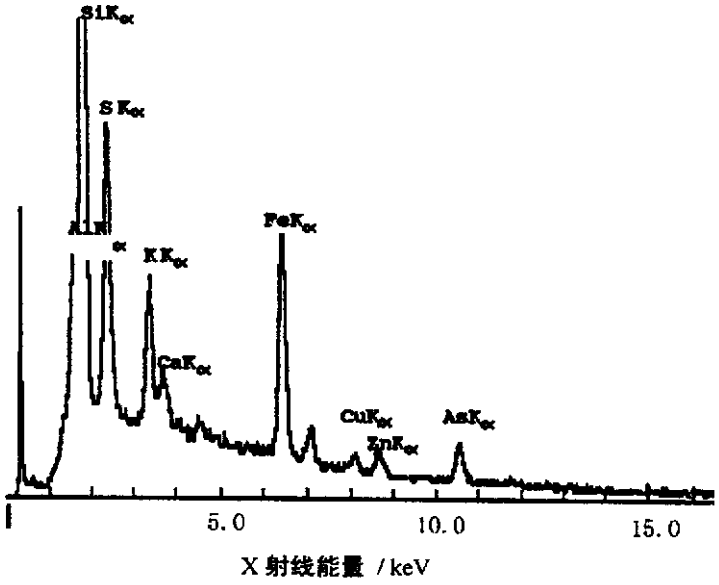


图 3-1 六梅金精矿 EDAX 图

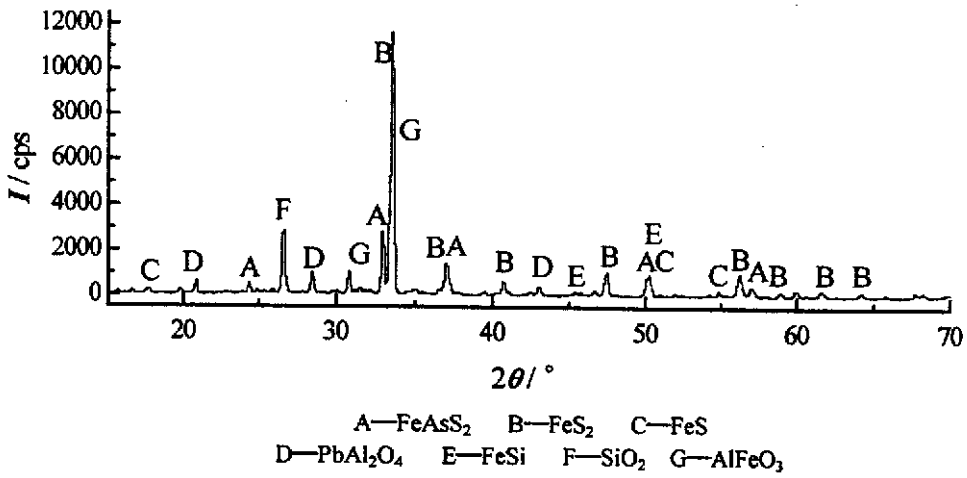
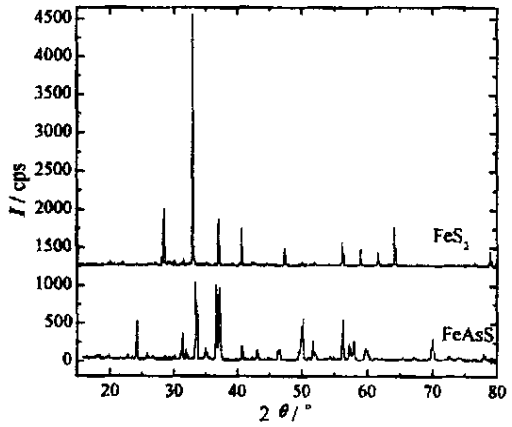


图 3-2 六梅金精矿 XRD 图

表 3-4　试验矿物的粒度分布

颗粒直径	累积质量分数 η/%		
d/μm	毒砂	黄铁矿	金精矿
0.0	0.0	0.0	0.0
2.8	0.6	0.7	1.3
3.9	1.5	1.1	2.4
5.5	2.7	1.8	4.0
7.8	5.3	3.2	4.6
11.0	8.1	4.4	7.6
16.0	14.3	7.9	12.7
22.0	25.3	14.4	18.8
31.0	40.3	22.9	31.1
44.0	64.3	39.4	45.2
62.0	82.9	58.6	58.6
88.0	94.2	73.2	74.6
125.0	99.3	86.0	91.0
176.0	100.0	96.1	100.0



Cu, 50kV, 200mA

图 3-3 毒砂和黄铁矿 XRD 图

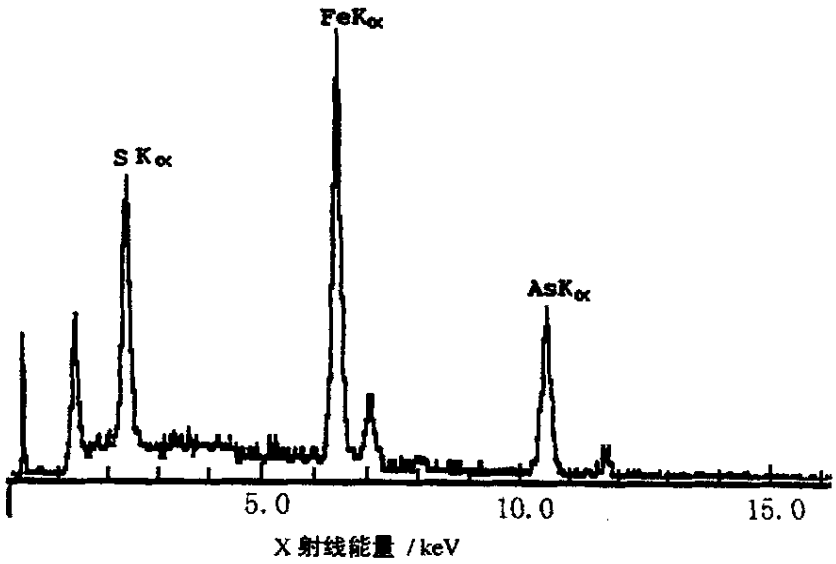


图 3-4 毒砂 EDAX 图

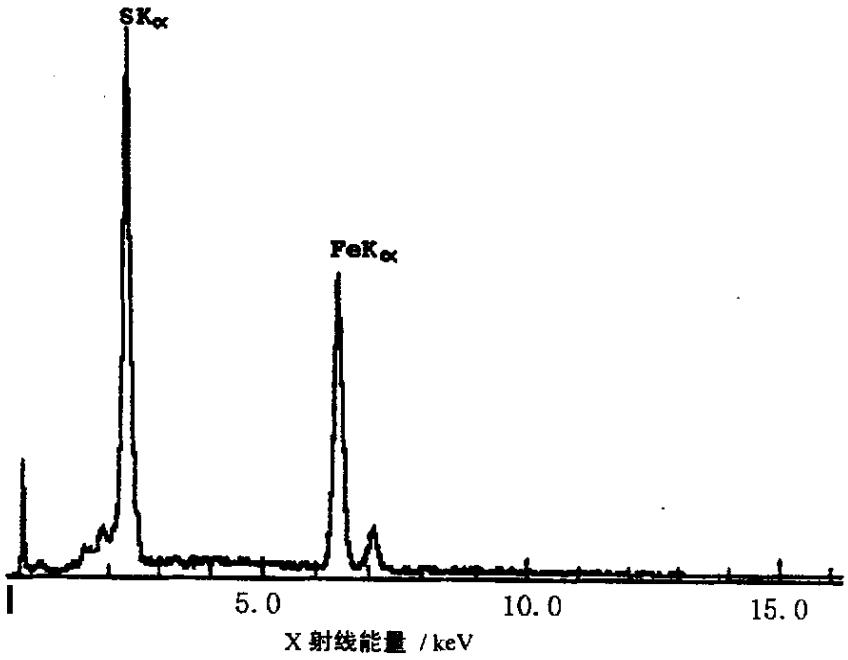


图 3-5 黄铁矿 EDAX 图

3.1.3 浸金剂和辅助原料

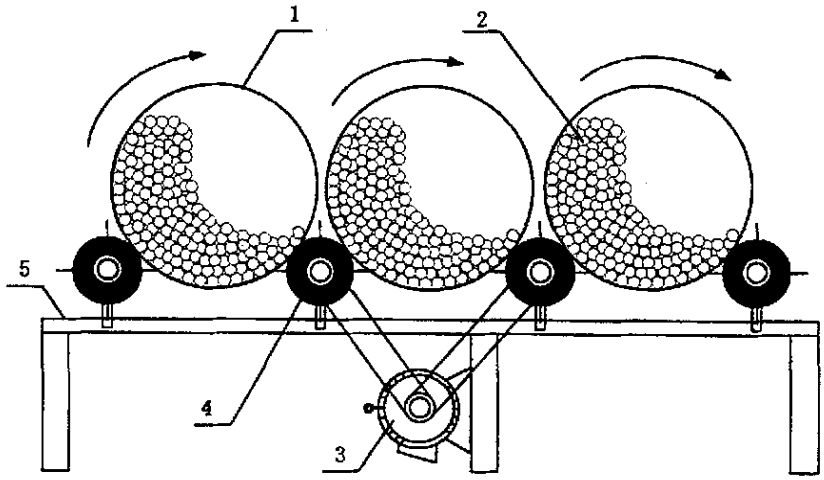
浸金剂为广西南宁化工集团公司生产的工业级次氯酸钠（有效氯为 10～13%，游离碱 0.5%，因该产品易分解，每次实验前测定其含量），氢氧化钠为 96%粒状分析纯固碱，此外，为保证贵液中 Au 的稳定性，滤液中加入 10%王水作为贵液稳定剂和稀释剂。分析有效氯、游离碱、S、 Fe 和 As 含量、浸渣中的 Au 含量所用的双氧水、硫代硫酸钠、可溶性淀粉、碘化钾、氯化钾、对苯二酚、联苯胺、盐酸、磷酸二氢钠、磷酸、氟化氢铵等药品均为分析纯试剂所配成。

3.2 试验仪器设备和分析方法

3.2.1 机械活化与浸出设备

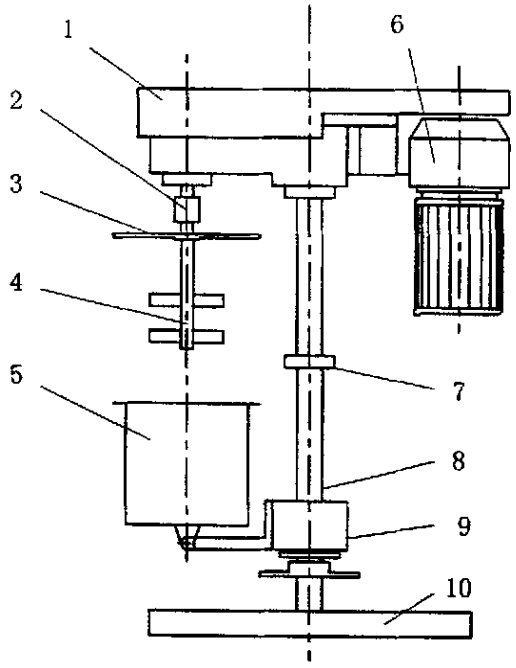
实验所用的机械活化设备为滚筒磨、搅拌磨和振动磨样机等三种。

滚筒磨为自制的四轴联动可变频调速的滚筒装置上放置的塑料磨筒，如图 3-6 所示，在装置上可同时放置三排直径为 ϕ87mm、长度为 200mm、有效容积为 1150ml 的磨筒，磨筒上带有密封装置。试验时，每次在磨筒中加入球磨介质 500ml、矿样 50.0g。通过变频调速器使磨筒中磨介质呈泻落与抛落的临界状态。



1—磨筒　2—磨介质　3—调速电机　4—传动装置　5—机架

图 3-6 滚筒磨装置



1. 主轴箱
2. 联轴器
3. 盖板
4. 搅拌轴
5. 磨筒
6. 调速电机
7. 限位环
8. 立柱
9. 提升装置
10. 机座

图 3-7　搅拌磨装置

搅拌磨由普通 ϕ16 钻床改装而成（见图 3-7），配置调速电机，可根据实验需要调节搅拌轴的转速。磨筒为内径 ϕ135mm、高 170mm、有效容积为 2000ml 的瓷罐。试验时，每次加入球磨介质 1000ml、矿样 100.0g。

振动磨样机由江西南昌化验制样机厂生产（GJ-A 型），转速为 965rpm，研钵为 ϕ120mm×50mm 刚玉体，呈部分凹球状，有效容积为 300ml。使用时用 200ml、ϕ4mm 的刚玉磨球代替原呈部分凸球形的刚玉磨块，每次装料量为 20.0g，实验装置如图 3-8 所示。

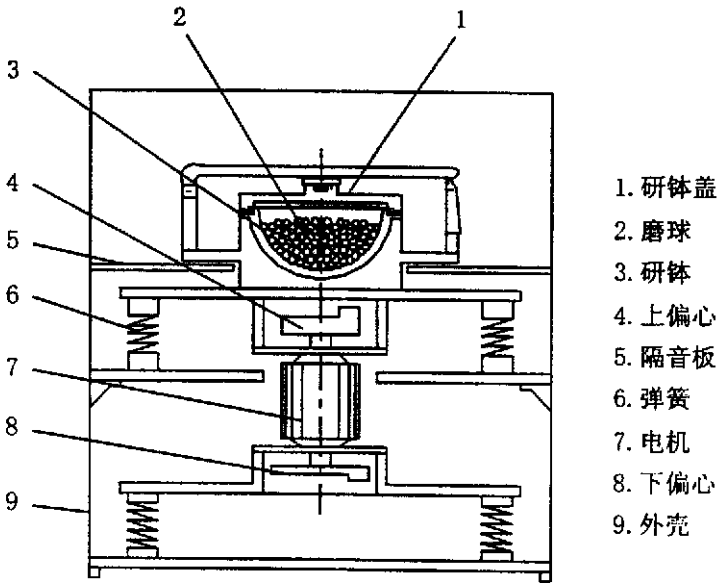


图 3-8 振动磨样机

在对难浸金矿进行浸出工艺研究时，搅拌磨和滚筒磨的磨筒均可作为浸出反应器，可根据需要选用边活化边反应或先活化后反应的浸出方式。根据这两种活化设备的结构特点，在浸出时，滚筒磨为密封设备，可视为封闭体系，而搅拌磨不带密封装置，可视为敞开体系。

磨介质选用不锈钢球、含氧化铝 95%的刚玉球和玻璃球三种球介质，其密度分别为 7.82、3.54、2.45g/ml。刚玉球的直径有 ϕ2、ϕ3、ϕ4 和 ϕ5mm 等四种，不锈钢球和玻璃球的球径均为 ϕ4mm。

3.2.2 测试仪器

实验测试通过现代测试手段，由中国科技大学分析测试中心（差热分析）、广西大学工业测试与研究中心（表面形貌分析和能谱分析）、广西地矿测试研究

中心（矿样成分分析）、广西大学化学化工学院分析室（粒度分布和化学分析）和广西大学材料科学研究所（X 射线衍射物相分析）等单位协助完成，所用主要测试仪器为：

DT-50 型热分析仪　　（日本岛津公司）
SA-CP3 型颗粒分析仪　（日本岛津公司）
S-570 型扫描电镜　　（日本日立公司）
PV9900 型能谱仪　　（日本飞利浦公司）
Z-8000 石墨炉原子吸收光谱仪　　（日本日立）
18080 火焰原子吸收光谱仪　　（日本日立）
D/MAX 2500-PC 型 X 射线衍射仪　（日本理学）
ICPQ-100 型光量计　　（日本岛津）
723 型分光光度计　（山东高密分析仪器厂）

3.2.3 活化效果的检验方法

固体颗粒经机械活化后所产生的活化效果包括化学性能和物理性能两方面。在化学性能方面，通常用化学动力学的特征参数如表现活化能和浸出反应级数的变化来检验，这方面的工作前人[17]已作过系统的研究，在此不再重复。本研究主要通过检测矿物在机械活化作用下发生的一系列物相变化来研究活化效果与浸出率的关系。

3.2.3.1 表面形貌特征

液固浸出反应发生在相界面—固体表面，活化后表面发生的一系列变化与活化强度有关，且直接影响到浸出效果，因此，精确观察矿物表面形貌特征的变化可形象地揭示机械活化强化浸出反应的本质，这方面的工作主要通过高分辨率的扫描电镜来进行检测。

3.2.3.2 无序度

无序度指晶体的无定形化程度，它是晶体发生缺陷后的一个重要特征，前人曾报道[9,126]用 X 射线衍射峰的强度变化来定量研究固体的无序度大小。设 $I_{活}$、$I_{原}$分别为活化矿样和原矿样的积分强度，它正比于各对应衍射峰的面积，则无序度 R 可用下式计算：

$$R = 1 - I_{活} / I_{原} \tag{3-1}$$

当 X 射线衍射峰的峰背比（峰强度/背景基线强度）很大、扫描各衍射角步

长Δθ很小并相等时，可以用峰值强度的累积值来代替：

$$R = 1 - \Sigma i_{活} / \Sigma i_{原} \tag{3-2}$$

式中 $i_{活}$和 $i_{原}$分别为活化矿样和原矿样各晶面衍射峰的强度。

3.2.3.3 晶体变形度

晶体点阵参数（包括晶面间距、晶胞常数、晶胞角度和晶胞体积等）的变化大小是研究晶体发生缺陷大小的重要手段之一。晶体变形度可用晶格变形度（$\Delta d/d$）和晶胞变形度($\Delta V/V$)来表示。

晶体在受到机械力的作用后会发生晶格变形，晶面间距 d 发生变化，衍射峰半高宽 β 增加。根据谢勒（Scherrer）公式，晶粒大小 D 与衍射峰半高宽的关系为：

$$\beta = k \cdot \lambda / D\cos\theta \tag{3-3}$$

式中，k 为常数，λ 为所用 x 射线的波长（已知），θ 为衍射角。

晶面间距发生变化时，晶格变形度（$\Delta d/d$）与衍射峰半高宽变化量 β' 的关系可通过布拉格(Bragg)公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 微分求得下式：

$$\beta' = k\Delta\theta = -k\frac{\Delta d}{d}\frac{\sin\theta}{\cos\theta} \tag{3-4}$$

将式(3-3)、(3-4)相加后整理得：

$$\cos\theta(\beta + \beta') = \frac{k\lambda}{D} - k\frac{\Delta d}{d}\sin\theta \tag{3-5}$$

式中 $(\beta + \beta')$ 为实测的衍射峰半高宽。以 $\cos\theta(\beta + \beta')$ 为纵轴，以 $\sin\theta$ 为横轴作图，可回归出一直线，由直线的斜率求出晶格变形度（$\Delta d/d$），由截距求出结晶粒子的大小 D[93]。对于等轴晶系的黄铁矿，由 D 值可计算出晶胞体积 V，然后根据机械活化前后的 V 值变化 ΔV 求得晶胞变形度（$\Delta V/V$）。但对于单斜晶系的毒砂，由 D 值不易计算晶胞体积。

另一种获取晶体变形度的方法是在 x 射线衍射分析时用高纯硅作内标的精确测定法，通过精确测定晶体各晶面的 x 射线衍射谱，然后根据晶格理论，采用美国 JADE 软件进行相分析，并精确计算出各晶面间距 d 和晶胞体积 V 等点阵常数，最后计算出晶格变形度$\Delta d/d$ 和晶胞变形度$\Delta V/V$。这种方法虽然分析过程比较复杂，但处理数据比较简单，故本文工作用此法来研究晶体在机械活化后的晶体变形度。

3.2.3.4 差热分析

固体颗粒经机械活化后产生的能储量变化，在受热后释放的能量会有不同的变化，通过差热分析的手段可以观察到固体分解的难易程度，从而表征固体被活化的程度，并从另一角度来判断机械活化的效果。

3.2.3.5 浸出率

浸出率表征了机械活化强化浸出的最终效果。本研究主要是测定并计算难浸金精矿在经不同强度的机械活化后在次氯酸钠浸出剂中的浸出率，包括金浸出率、硫浸出率和砷浸出率。

在浸出反应结束后，用 723 分光光度计比色法分析酸化滤渣中的可溶 Fe^{2+} 的浓度，用 ICPQ-100 光量计测定滤液中的 As 含量，用燃烧碘量法分析矿渣中的 S 含量，然后综合计算 As、S 的浸出率。

在一定量的滤液中加入稀王水作 Au^{3+}的稳定剂，然后送原子吸收光谱仪分析滤液中的金含量，也可取滤渣经王水溶化，活性炭富集及氢醌容量法测定滤渣中的金含量，最后计算出 Au 的浸出率。

3.3 表面形貌特征分析方法的改进

矿物的浸出过程是液固相的表面反应过程，机械活化使浸出反应得以强化，必然与两相接触的界面密切相关。在机械活化作用下，被活化的矿物所产生的晶格变形和各种缺陷必然通过矿物表面的各种性质反映出来。尽管通过动力学测定，可知活化能有所下降，但这仅仅是机械活化的一个结果，并不能在微观上解释活化能下降的原因和过程，而通过研究矿物表面在发生机械活化作用后的形貌特征变化则可形象地观察到强化浸出过程的机理，因此，采用扫描电镜的表面形貌分析可认为是研究机械活化强化浸出过程机理的一种重要手段。

根据扫描电镜二次电子成像原理，被观测物的表面必须是良好的导电体。对半导体和非导电体，通常在测试前进行表面喷金或喷炭处理，否则，被测物在高压电子束的作用下，在强电场中会放电并被电子束击倒，不能成像或成像模糊，放电后的微细粉末甚至会将镜头污染。然而，经表面喷涂技术处理后，只能观察到矿物表面实体的形貌特征，对于矿物表面浮现的絮状活性物质会被喷涂物掩盖而破坏，无法正确表征矿物表面的真实形貌。

本课题研究的黄铁矿和毒砂属半导体，如采用传统的喷涂技术来观察表面形貌特征必然导致错误的结果。为解决上述问题，在电镜分析室有关人员的协

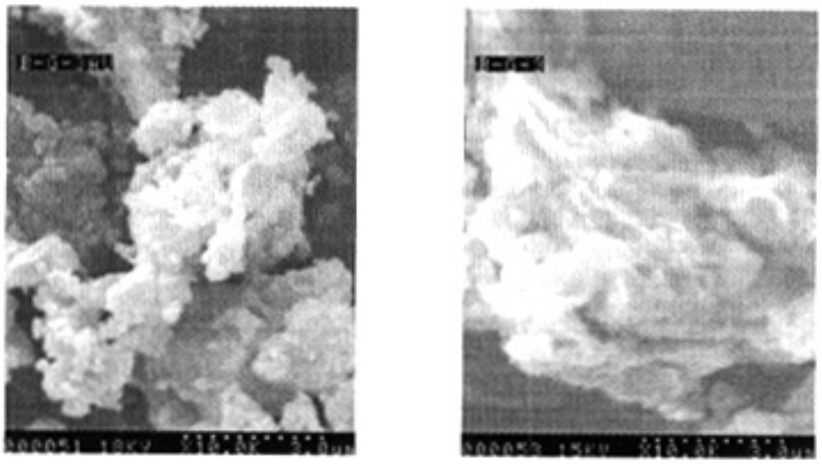
助下，作者做了大量试验工作，对分析方法进行了如下几方面的改进：

1、在满足高放大倍数和不降低清晰度的前提下，尽可能地降低扫描电压，以降低被测物在电子束中的电场强度。

2、用极其稀少的样品分散到工作台边缘，在高压电场中让强大的电子束通过导电的工作台作为受电体而放电，从而避免了被测物料在高压电场中放电。

3、制样时，工作台与物料的连接选用导电双面胶，使不占物料的空间为良导体。当使用普通双面胶时，应根据物料占据的面积确定其粘接面积的大小，尽量减少不良导体所占的面积。

经上述处理后，在实际测定中获得了较好的检测效果。对机械活化后的同一物料，当表面不作喷涂处理时，可观察到物料表面浮现一层疏松、多孔的云状絮状物覆盖着整个颗粒表面，而在表面喷金后，由于絮状物被涂层覆盖后压紧而被破坏，使这层活性物质不清晰甚至不复存在。图 3-9 是从大量的 SEM 照片中选出的表面喷金和不喷涂处理时典型的对比图之一，图中的形貌明显可区分出不同分析方法之间的差别，也表明了分析方法的改进使在扫描电镜下形象地、直观地研究机械活化强化矿物浸出过程的机理成为可能。



(1) 表面喷金　　(2) 表面不喷金

图 3-9 毒砂在机械活化后的 SEM 照片(×10000)

4 机械活化强化浸出过程的理论分析

4.1 次氯酸钠一步法浸出含砷硫化金精矿的热力学

本研究所指的含砷硫化金精矿是以黄铁矿和毒砂为主要载金矿物的金精矿，因此本部分主要讨论黄铁矿、毒砂和金在次氯酸钠体系中的热力学。

4.1.1 Fe-As-S 体系的热力学分析

在水溶液中，毒砂、黄铁矿及其氧化产物的热力学稳定性可由 E-pH 图来描述。1984 年，Osseo-Assare[178]等给出了常温下 Fs-As-S 体系的 E-pH 图(见图 4-1)，图中铁、砷、硫的浓度均为 10^{-4}mol/L，由图可知：

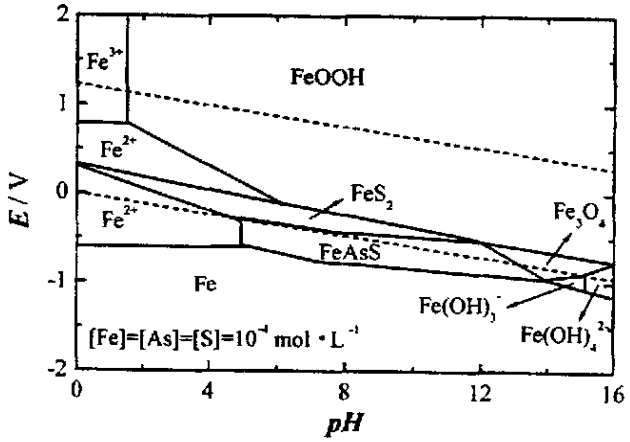


图 4-1　Fe-As-S 体系电位-*pH* 图（298K）

1、在整个 pH 值范围内，FeAsS 氧化的电极电位很低，用一般常见的氧化剂(如空气)就能使其氧化溶解，在较高的氧化电位和酸性条件下，溶液中 Fe、As 主要以高价物相($FeHSO_4^{2+}$、H_3AsO_4)存在，在较低电位和酸性条件下主要以低价物相如 $FeHSO_4^{+}$和 H_3AsO_3 的形式存在。

2、随着 pH 值的增加，氧化反应所需的电位变得更负，在热力学上对毒砂和黄铁矿的氧化更有利，但溶液中 Fe 不能以稳定的离子形式存在，而是出现沉淀，在一定条件下，以针铁矿(FeOOH)的固相形式存在。

3、与黄铁矿相比，毒砂氧化的电位更低，即毒砂比黄铁矿更容易氧化，这对于金主要赋存于毒砂的难浸金矿处理是极其有利的。

4.1.2 S-H_2O 体系的热力学分析

Ernest Peters[179]对 S-H_2O 体系进行过系统的研究，其 E-pH 图如图 4-2 所示。在 pH<7 时，在溶液中元素硫能稳定存在，即在酸性条件下，浸出反应会析出元素硫，毒砂和黄铁矿的氧化会被生成的元素硫薄膜所阻碍，当 pH>7 时，元素硫不稳定，会发生转化，在转化过程中，硫的价态变化趋势为：

$$S^{2-}\rightarrow S^{-1}\rightarrow S^{0}\rightarrow S^{2+}\rightarrow S^{4+}\rightarrow S^{6+}$$

因此，在碱性条件下，FeS_2 和 FeAsS 中的 S 最终以稳定的 SO_4^{2-} 形式存在。

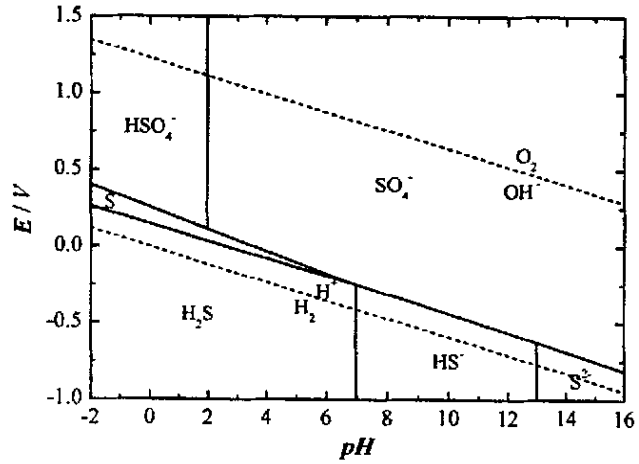


图 4-2　S-H_2O 体系 *E-pH* 图（298K）

根据以上分析，以 O_2 作氧化剂，在碱性溶液中毒砂和黄铁矿氧化的反应为：

$$FeAsS+5OH^-+3.5O_2=AsO_4^{3-}+SO_4^{2-}+FeOOH+2H_2O \quad (4\text{-}1)$$

$$FeS_2+3OH^-+4O_2=2SO_4^{2-}+FeOOH+H_2O \quad (4\text{-}2)$$

由文献[180]的数据可计算出上述两反应的标准 Gibbs 自由能 $\Delta_r G^\circ$ 分别为 -1258.57kJ/mol 和-1582.44kJ/mol，此值为负，且绝对值较大，因此反应热力学趋势较大，可自发进行。

4.1.3 Cl-Au-H_2O 体系的热力学分析

4.1.3.1 Cl-H_2O 体系的平衡

根据实际测定，Cl-H_2O 体系中可能存在的离子和化合物很多，其中处于溶解状态的有 Cl^-、Cl_2、HClO、ClO^-、$HClO_2$、ClO_2^-、ClO_3^-和 ClO_4^-，处于气体状态的有 HCl、Cl_2、Cl_2O 和 ClO_2 等，要全面地讨论这些物质间的反应平衡是比较

复杂的。这里只讨论 Cl-H_2O 体系中存在的主要物态如 Cl^-、Cl_2、HClO 与 ClO^- 之间的平衡关系[24,181-182]：

$$Cl_2(g) + 2e = 2Cl^- \quad (4-3a)$$

$$E = 1.359 + 0.0295\lg[Cl_2] - 0.0591\lg[Cl^-] \quad (4-3b)$$

$$ClO^- + 2H^+ + 2e = Cl^- + H_2O \quad (4-4a)$$

$$E = 1.716 - 0.0591pH + 0.0295\lg[ClO] - 0.0295\lg[Cl^-] \quad (4-4b)$$

$$HClO + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O \quad (4-5a)$$

$$E = 1.495 - 0.0295pH + 0.0295\lg[HClO] - 0.0295\lg[Cl^-] \quad (4-5b)$$

$$ClO^- + H^+ = HClO \quad (4-6a)$$

$$pH = 7.485 - \lg[HClO] - \lg[ClO^-] \quad (4-6b)$$

$$2HClO + 2H^+ + 2e = Cl_2(g) + 2H_2O \quad (4-7a)$$

$$E = 1.63 - 0.0591pH + 0.0591\lg[HClO] - 0.0295\lg[Cl_2] \quad (4-7b)$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O \quad (4-8a)$$

$$E = 1.231 - 0.0591pH \quad (4-8b)$$

根据上述六个反应所对应的 E-pH 关系，在标准状态下，当$[Cl^-]=[ClO^-]=[HClO]=[Cl_2]=1.0mol/L$ 时，Cl-H_2O 体系的 E-pH 图如图 4-3 中实线所示，图中虚线为$[Cl^-]=10mol/L$ 时的情况，由图可知，在不很高的电位条件下，在相当宽的 pH 范围内，Cl^-是稳定的；在酸性条件下，HClO、Cl_2 和 Cl^-达到某一平衡，共存

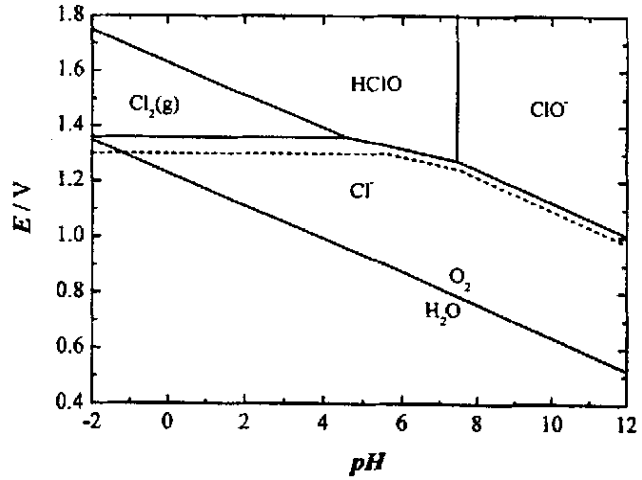


图 4-3　Cl-H_2O 体系电位-*pH* 图（298K）

于体系之中：在碱性条件下，主要以 ClO^-形式存在为主，Cl_2、HClO 和 ClO^-的电位高于 O_2的电位，因此，在碱性条件下，在 Cl-H_2O 体系中 ClO^-氧化毒砂和黄铁矿的反应将进行得更彻底，它们的反应为：

$$FeAsS + 7ClO^- + 5OH^- \rightarrow FeOOH + SO_4^{2-} + 7Cl^- + AsO_4^{3-} + 2H_2O \quad (4\text{-}9)$$

$$FeS_2 + 7.5ClO^- + 4OH^- \rightarrow FeOOH + 2SO_4^{2-} + 7.5Cl^- + 1.5H_2O \quad (4\text{-}10)$$

经计算，上述两反应的标准 Gibbs 自由能 $\Delta_r G^\circ$ 分别为-2098.0 和-2216.6kJ/mol，比较式(4-1)和(4-2)的 $\Delta_r G^\circ$ 可知，在 Cl-H_2O 体系中，用 ClO^-代替 O_2 作氧化剂时的 $\Delta_r G^\circ$ 更负，因此，毒砂和黄铁矿更容易发生氧化溶解反应。

4.1.3.2　Au-H_2O 体系的平衡

在 Au-H_2O 体系中存在如下主要反应[182-183]：

$$Au^+ + e = Au \quad (4\text{-}11a)$$

$$E=1.692 + 0.0591\lg[Au^+] \quad (4\text{-}11b)$$

$$Au^{3+} + 3e = Au \quad (4\text{-}12a)$$

$$E=1.498 + 0.197\lg[Au^{3+}] \quad (4\text{-}12b)$$

$$Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e = Au + 3H_2O \quad (4\text{-}13a)$$

$$E=1.457 - 0.0591pH \quad (4\text{-}13b)$$

$$AuO_2 + H_2O + H^+ + e = Au(OH)_3 \quad (4\text{-}14a)$$

$$E=2.630 - 0.0591pH \quad (4\text{-}14b)$$

$$Au^{3+} + H_2O = Au(OH)_3 + 3H^+ \quad (4\text{-}15a)$$

$$pH = -\frac{1}{3}\lg[Au^{3+}] - 0.693 \quad (4\text{-}15b)$$

$$2H_2O + 2e = 2OH^- + H_2 \quad (4\text{-}16a)$$

$$E=-0.0591pH \quad (4\text{-}16b)$$

根据上述方程和式(4-8b)，在 $P_{O_2} = P_{H_2}$ =101325Pa、$[T_{Au}]=10^{-4}$mol/L 时，Au-H_2O 体系的 E-pH 图如图 4-4 所示。由图可知，Au^{3+}/Au 的电极电位很高，Au^+、Au^{3+}、$Au(OH)_3$ 和 AuO_2 等在水溶液中都是不稳定的，而 Au 是稳定的，这表明 Au 不能被水中溶解的氧所氧化，也不能被普通的酸碱和氧化剂所溶解。相反，溶液中的金离子及其化合物则很容易被还原为金，因此金的浸出液必须及时处理或采用稳定措施。

4.1.3.3　Cl-Au-H_2O 体系的平衡

在 Cl-Au-H_2O 体系中，当 Au^{3+}与 Cl^-形成配合物时，其氧化电位大大降低：

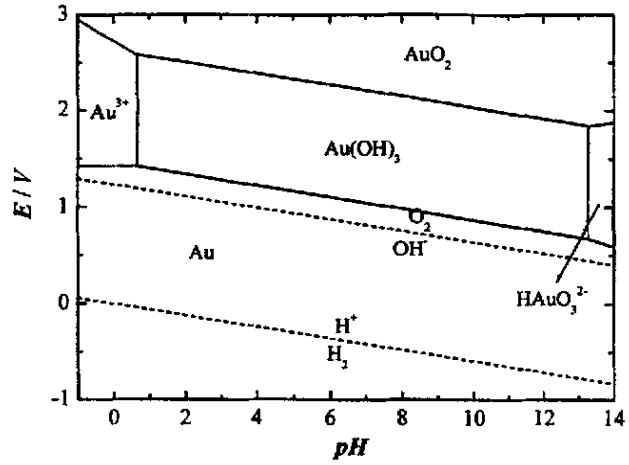


图 4-4　Au-H_2O 体系电位-*pH* 图（298K）

$$AuCl^- + 3e = Au + 4Cl^- \quad (4\text{-}17a)$$

$$E=0.986 + 0.01986\lg[AuCl_4^-] - 0.0788\lg[Cl^-] \quad (4\text{-}17b)$$

在$[Au^{3+}]=10^{-2}$mol/L、$[Cl^-]$=2mol/L、[HClO]=$[ClO^-]=6\times10^{-3}$mol/L、P_{O_2}=101325Pa，P_{Cl_2}=10132.5Pa 时，Pourlmix[184]给出了体系的 E-pH 图如图 4-5 所示。该图表明在该体系中能稳定存在的金氯化络离子只有 $AuCl_4^-$一种，且 $AuCl_4^-$仅在强酸性介质(图中 pH<5)和较高的电位范围内稳定存在(图中线段 AB、AC 所夹的范围)。当 pH 增加和 O_2/H_2O 电对的电位降低时，$AuCl^-$会因被水还原而变得不稳定，但当体系中$[Au^{3+}]$减小或$[Cl^-]$增加时，$AuCl_4^-$的稳定区将扩大，前人[182]利用溶液中

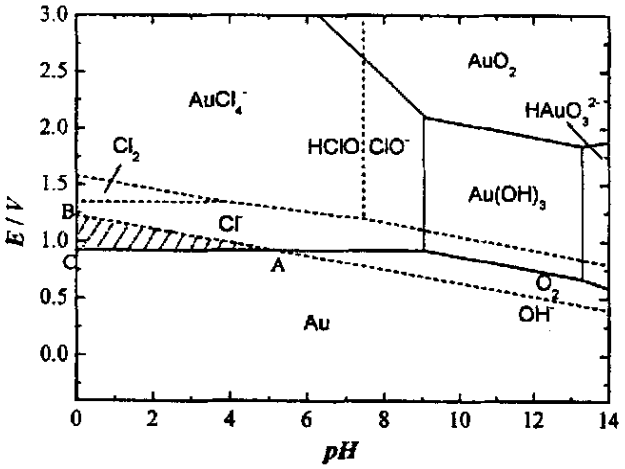


图 4-5　Cl-Au-H_2O 体系电位-*pH* 图（298K）

物质同时平衡原理，计算了当[T_{Cl}]=5mol/L、[T_{Au}]=10^{-4}mol/L 时，$AuCl_4^-$在溶液中稳定存在的 pH 值升高到 7，因此，在酸性的 Cl-H_2O 体系中可使 Au 氧化溶解。

在碱性体系中，随着 pH 增加，溶解的氯趋向于变为次氯酸，然后变为次氯酸根离子，它们都有氧化金的能力，但 $AuCl_4^-$会生成 $Au(OH)_3$ 和 AuO_2 沉淀。当继续碱化时，$Au(OH)_3$ 表现出两性而复又溶解于强碱溶液中，生成 $H_2AuO_3^-$并进一步生成 $HAuO_3^{2-}$。根据碱性强度的大小，其可认为进行如下反应：

$$Au + 3/2ClO^- + 3/2\ H_2O = Au(OH)_3(aq) + 3/2Cl^- \quad (4\text{-}18)$$

$$Au(OH)_3(aq) + OH^- = H_2AuO_3^- + H_2O \quad (4\text{-}19)$$

$$H_2AuO^{3-} + OH^- = HAuO_3^{2-} + H_2O \quad (4\text{-}20)$$

$$HAuO_3 + OH^- = AuO_3^{3-} + H_2O \quad (4\text{-}21)$$

根据文献[90]的推导，经计算，上述反应的标准 Gibbs 自由能 $\Delta_r G^\circ$ 分别为 -30.23、-12.96、-3.72 和 11.38kJ/mol，这表明在标准状态下，这些反应的热力学趋势愈来愈小，当 pH>13 时，Au 能在碱性的 Cl-H_2O 体系中溶解，并以 $H_2AuO_3^-$ 和 $HAuO_3^{2-}$为主要存在形式，其 E-pH 图见图 4-6。

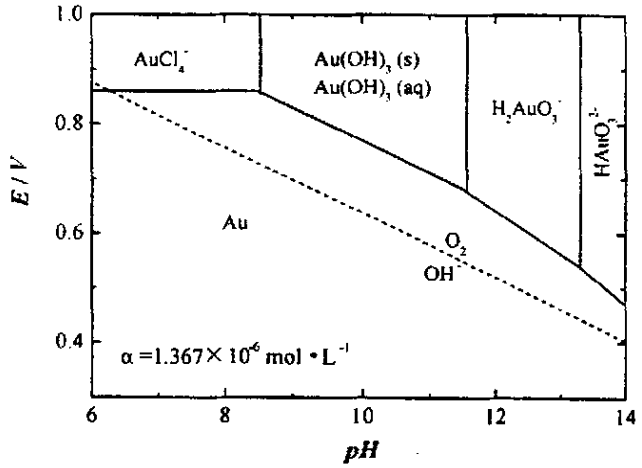


图 4-6　Cl-Au-H_2O 碱性体系电位-*pH* 图（298K）

4.2 载金矿物氧化的动力学

黄铁矿和毒砂是含砷难浸金矿中主要的载金矿物，前人对这些矿物在碱性体系中的氧化动力学已作过系统的研究，本部分引述这些内容的目的在于通过这些动力学的规律来研究机械活化强化浸出这些矿物的原理。

4.2.1 黄铁矿的氧化

毛暗章[185]等研究了硫酸介质中黄铁矿与氯酸钠的氧化动力学，其反应为：

$$2FeS_2 + 5ClO_3^- + H_2O = 2Fe^{3+} + 4SO_4^{2-} + 5Cl^- + 2H^+ \quad (4\text{-}22)$$

用-0.055~+0.048mm 窄粒级范围的黄铁矿在氯酸钠的浓度为 0.2~0.8mol/L、硫酸浓度为 0.18~1.08mol/L 的范围内做试验，测得 $NaClO_3$ 及 H^+对黄铁矿的表观反应级数分别为 0.75 和 0 级，反应的表观活化能为 73.1kJ/mol，动力学模型为：

$$1-(1-\alpha)^{1/3} + \beta[1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{2/3}] = kt \quad (4\text{-}23)$$

上式表明，在该体系中反应过程符合化学反应与固膜扩散共同控制的混合模型，FeS_2 颗粒表面有元素硫层形成。

在碱性的次氯酸钠体系中[91]，反应式按式(4-10)进行。在反应温度为 20℃、NaClO 和 NaOH 浓度分别为 0.534 和 1.187mol/L、搅拌速度为 1200rpm、黄铁矿的粒度为-0.074~+0.065mm 范围内，反应的表观活化能为 45.02kJ/mol，而对 NaClO 没有确定的反应级数，浸出率 x 与浸出时间 t 的关系为：

$$1-(1-x)^{1/3} + 12.4[1-\frac{2}{3}x-(1-x)^{2/3}] = 0.00659\,t + 0.008 \quad (4\text{-}24)$$

表明在实验条件下，FeS_2 的氧化过程也属于化学反应与内扩散联合控制。当浸出达到一定的时间后，内扩散阻力的影响占主导地位，以致于浸出速度随时间的增长而显著下降，最后，致密的固相生成膜层的扩大使反应接近终止。

4.2.2 毒砂的氧化

在碱性加压氧化过程，毒砂分解反应的速率可由下式描述[186]：

$$-\frac{dn_{FeAsS}}{dt} = k\exp(\frac{-15100}{RT})[OH^-]^{0.27}\,p_{O_2}^x \quad (4\text{-}25)$$

式中 P_{O_2}为反应器中氧气的分压(kPa)，上式表明，该分解反应的速度与氧化剂的浓度有直接的关系，反应对碱浓度的反应级数表现为 0.27，表观活化能为 15.1kJ/mol，数值较小，说明化学反应不是过程的控制步骤。

Scanchez[187]等采用循环伏安法对碱性介质中毒砂的氧化做过研究，认为其氧化过程通过以下两个步骤来实现：

(1) $FeAsS + 6H_2O = Fe(OH)_3 + H_2AsO_3^- + S^\circ + 7H^+ + 6e$ (4-26)

(2) $H_2AsO_3^- + H_2O = HAsO_4^{2-} + 3H^+ + 2e$ (4-27)

$S^\circ + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$ (4-28)

在 pH>7 的溶液中，由于毒砂表面形成了氢氧化铁的薄膜而阻止了毒砂的进一步氧化。

Dunn[188]等认为，毒砂在碱性介质中的加压氧化过程的总反应为：

$$2FeAsS + 10OH^- + 7O_2 = Fe_2O_3 + 2AsO_4^{3-} + 2AsO_4^{3-} + 2SO_4^{2-} + 5H_2O \quad (4\text{-}29)$$

反应过程中产生红色的三氧化二铁沉淀是其氧化产物的明显特征，改变 pH 值、氧压、温度及搅拌速度等因素，均有三氧化二铁产生。当 pH=13.5 时，毒砂表面被一层厚而疏松的氧化铁层所覆盖，随着 pH 值降低至 7 时，氧化铁层变得薄且致密。

Rossvsky[14]在研究含砷难处理金矿石的碱浸预处理工艺时，发现细磨后的毒砂在 NaOH 溶液中能被部分氧化成 AsS_3^{3-}：

$$3FeAsS + 9NaOH + 4O_2 = Na_3AsS_3 + 2Na_3AsO_4 + 3Fe(OH)_3 \quad (4\text{-}30)$$

Lin[189]等研究了毒砂在氯化物溶液中的电化学氧化，认为氧化分两个阶段完成：

(1)元素硫及低价亚砷酸盐的产生。

(2)元素硫氧化成硫酸盐和砷酸盐的形成。

过程中生成的中间产物——元素硫层会阻碍毒砂的继续氧化溶解。

毛暗章[91]用常规动力学研究法，研究了在碱性次氯酸钠溶液中毒砂氧化溶解的动力学。实验结果表明，反应的表观活化能较小(18.36kJ/mol)，表面化学反应不是过程的控制步骤；浸出模型的表达式 $1-2x/3-(1-x)^{2/3}$ 与反应时间 t 呈线性关系，说明毒砂氧化溶解反应是典型的固体产物层扩散控制过程。

4.3 机械活化强化浸出过程的理论分析

4.3.1 热力学分析

由前面含砷金精矿氧化分解的热力学分析可知，在碱性条件下，无论是用空气中的 O_2 还是用次氯酸钠作氧化剂，毒砂和黄铁矿氧化分解反应的标准 Gibbs 自由能 $\Delta_r G^\circ$ 都有较大的负值，所以从热力学角度考虑，反应是能顺利地自发进行的。但在金的氧化溶解反应中，次氯酸钠在强碱下与金反应和 $Au(OH)_3$ 碱化反应的标准 Gibbis 自由能的负值都较小，表明热力学上的自发趋势并不大。在实际操作中，通过改变反应条件(P、V、T)来改变反应过程的 $\Delta_r G$ 的大小是有限的，并势必导致反应条件苛刻，而通过改变反应物质的内部特性，可从本质上

改变反应过程的热力学趋势。

设有一简单的液固浸出反应：

$$A(s)+B(aq) \rightarrow C(aq) \tag{4-31}$$

在标准状态下，若A为未经机械活化即没有缺陷的理想晶体，各物质的生成Gibbs自由能分别为$\Delta_f G^\circ_{A理}$、$\Delta_f G^\circ_B$和$\Delta_f G^\circ_C$，反应的Gibbs自由能$\Delta_r G^\circ_{理}$可用下式求出：

$$\Delta_r G^\circ_{理}=\Delta_f G^\circ_C-(\Delta_f G^\circ_{A理}+\Delta_f G^\circ_B) \tag{4-32}$$

当固体物料A在机械活化过程产生晶格变形和结构缺陷后，能储量增大，晶格被活化，其生成Gibbs自由能$\Delta_f G^\circ_{A实}$就会发生变化，$\Delta_f G^\circ_{A实}$在绝对值上应大于理想晶体的生成Gibbs自由能$\Delta_f G^\circ_{A理}$。假设A活化后增加的生成Gibbs自由能为$\Delta_f G^\circ_{A活}>0$，则：

$$\Delta_f G^\circ_{A实}=\Delta_f G^\circ_{A理}+\Delta_f G^\circ_{A活} \tag{4-33}$$

机械活化后反应(4-31)的Gibbs自由能$\Delta_r G^\circ_{实}$为

$$\Delta_r G^\circ_{实}=\Delta_f G^\circ_C-(\Delta_f G^\circ_{A实}+\Delta_f G^\circ_B) \tag{4-34}$$

将式(4-33)代入上式得：

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ_{实}&=\Delta_f G^\circ_C-(\Delta_f G^\circ_{A理}+\Delta_f G^\circ_{A活}+\Delta_f G^\circ_B)\\&=[\Delta_f G^\circ_C-(\Delta_f G^\circ_{A理}+\Delta_f G^\circ_B)]-\Delta_f G^\circ_{A活}\end{aligned}$$

即：

$$\Delta_r G^\circ_{实}=\Delta_r G^\circ_{理}-\Delta_f G^\circ_{A活} \tag{4-35}$$

上式表明了固体物料A在机械活化前后反应(4-31)的Gibbs自由能的变化关系。当无活化时，$\Delta_f G^\circ_{A活}=0$，则$\Delta_r G^\circ_{实}=\Delta_r G^\circ_{理}$，这时，标准状态下反应过程的自发性取决于原反应Gibbs自由能$\Delta_r G^\circ_{理}$的大小，即当$\Delta_r G^\circ_{理}<0$时过程自发进行；当$\Delta_r G^\circ_{理}=0$时过程达平衡；当$\Delta_r G^\circ_{理}>0$时反应不能自发进行。

当固体物料A被机械活化后，该反应过程是否自发进行不仅取决于$\Delta_r G^\circ_{理}$，而且还与$\Delta_f G^\circ_{A活}$有关：

(1)当$\Delta_r G^\circ_{理}=0$时，若固体物料A较难活化或活化的强度很低，即$\Delta_f G^\circ_{A活}\approx 0$，则反应仍处于原有的平衡状态。

(2)当$\Delta_r G^\circ_{理}=0$、但固体物料A可被活化，即$\Delta_f G^\circ_{A活}>0$时，则$\Delta_r G^\circ_{实}<0$，表明在没有机械活化时已处于化学平衡状态的反应，在机械活化的作用下仍可继续自发进行下去。

(3)当$\Delta_r G^\circ_{理}>0$时，若固体物料A较易活化或活化的强度很高，且足以使$\Delta_f G^\circ_{A活}>\Delta_r G^\circ_{理}$，则有$\Delta_r G^\circ_{实}<0$，这就表明在无机械活化时热力学认为是不可能进行的反应，而在通过机械活化后却有自发进行的趋势。

对于其它类型的浸出反应，如：

$$A(s)+B(aq) \rightarrow D(s) \tag{4-36}$$

$$A(s)+B(aq) \rightarrow C(aq)+D(s) \tag{4-37}$$

与反应(4-31)的区别在于生成了固相产物层。对于上述两类反应，在机械活化作用下，不仅固体物料 A 被活化，而且固相产物层 D 也被机械剥离，因此，对于固相产物层扩散控制的反应，可使反应界面不断更新，对强化反应更为有利。

以上是用标准摩尔反应的 Gibbs 自由能变化来判断标准状态下反应过程进行的方向的，对于操作条件下的实际反应过程，可用化学亲和势 A 来判断：

$$A=-\Delta_r G^{\circ}_{实}-RT\ln\left(\frac{a_C}{a_A\cdot a_B}\right)\begin{cases}>0 & \text{反应自发进行}\\ =0 & \text{反应达平衡}\\ <0 & \text{不能自发进行}\end{cases} \tag{4-38}$$

显然，对于相同的浸出反应，机械活化对活度商没有影响，但对 $\Delta_r G^{\circ}_{实}$ 有影响，因此最终体现机械活化对浸出热力学影响的是固体物料 A 在活化后增加的生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G^{\circ}_{A活}$ 的大小。由于机械活化后使 $\Delta_f G^{\circ}_{A活}$ 增加，导致 $\Delta_r G^{\circ}_{实}$ 减小，最终使化学亲和势 A 增大，从而使反应过程的热力学趋势变大，这就是机械活化强化浸出过程的热力学原理，结果使原来需在苛刻条件（高温、高压、高浓度）下才能进行的反应，而在机械活化作用下却可以在较缓和的条件下进行；某些用常规热力学计算认为是不可能进行的反应，在机械活化作用下却能够顺利地自发进行到底。

4.3.2 动力学分析

固体在机械活化过程中，由于晶格变形和出现各种结构缺陷，必然使固体晶体的能储量增加，假设由于机械活化使固体晶体增加的能量为 $\Delta E_{a活}\geqslant 0$，则活化后实际反应的活化能 $\Delta E_{a实}$ 与未活化的理想晶体的反应活化能 $\Delta E_{a理}$ 的关系为：

$$\Delta E_{a实}=\Delta E_{a理}-\Delta E_{a活} \tag{4-39}$$

显然，$\Delta E_{a实}\leqslant\Delta E_{a理}$。根据 Arrhenius 方程，理想晶体的反应速率常数 $k_{理}$ 和活化后实际晶体的反应速率常数 $k_{实}$ 可分别用下式表示：

$$k_{理}=k_{0理}\exp(-\Delta E_{a理}/RT) \tag{4-40}$$

$$k_{实}=k_{0实}\exp(-\Delta E_{a实}/RT) \tag{4-41}$$

假设活化前后反应的指前因子 k_0 变化可忽略，即 $k_{0理}\approx k_{0实}$，将式(4-39)代入式(4-40)后与式(4-41)比较，整理得：

$$\frac{k_{实}}{k_{理}} = \exp\left(\Delta E_{a活}/RT\right) \tag{4-42}$$

$\because\ \Delta E_{a活} \geqslant 0$

$\therefore\ \exp(\Delta E_{a活}/RT) \geqslant 1$

则有 $k_{实} \geqslant k_{理}$，即机械活化后的反应速率常数大于活化前的反应速度常数。

如果用反应速率常数 k 对活化能 ΔE_a 的变化率来描述活化能对反应速率的影响，可对 Arrhenius 方程求导后整理出下式：

$$\frac{dk}{k} = \frac{\Delta E_a}{RT}\left(-\frac{d\Delta E_a}{\Delta E_a}\right) \tag{4-43}$$

式中($-d\Delta E_a/\Delta E_a$)和 dk/k 分别是活化能降低的相对值和对应的反应速率常数增加的相对值。上式表明，在恒温条件下，速率常数增加的相对值随活化能降低的相对值呈线性关系，其斜率为($\Delta E_a/RT$)。对一般反应来说，化学反应的活化能在40～800kJ/mol之间，在常温条件下和上述活化能范围内，将式（4-43）作图（见图 4-7）后可知，ΔE_a 愈大，由于活化能的降低而引起速率常数增加的数值就愈大，因此，机械活化对原来反应活化能较高、反应速率较慢的反应尤为敏感，

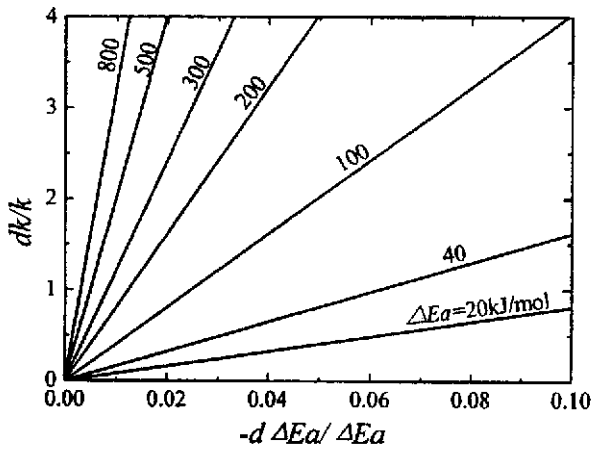


图 4-7　ΔE_a 的变化对 k 的影响(298K)

过程的强化效果也特别明显。当ΔE_a=40kJ/mol，若由于机械活化使活化能ΔE_a降低 2%，可计算出反应的速度常数 k 值相应增加了 32.3%，这意味着达到相同浸出率时反应时间减少了 1/3，也表明了即使是活化能较小、反应速度较快的反应，机械活化对反应过程的速率也有明显的影响。

值得注意的是，上述结论是假设 $k_{0理} \approx k_{0实}$ 的前提下得出的，经研究发现[17]，

在机械活化的作用下，在反应活化能降低的同时指前因子 k_0 也相应减少了，因此机械活化强化浸出过程的速率不能简单地由式（4-42）计算。

对于碱性溶液中用次氯酸钠处理含砷难浸金矿体系，根据前面讨论的热力学和动力学可知，毒砂和黄铁矿与次氯酸钠发生的热力学趋势较大，但在形成 SO_4^{2-} 时，存在 300kJ/mol 的能势垒[190]，从 S^0 转变成 SO_4^{2-} 在动力学上的阻力较大，同样地，As、Fe 元素由低价态向高价态转化的过程中也存在同样的动力学问题。另一方面，过程中生成的中间产物——元素硫层和固体产物——$Fe(OH)_3$ 或 Fe_2O_3 会覆盖矿物表面，阻碍了矿物继续氧化溶解。采用高温、高压的措施，在动力学上可极大地强化矿物的浸出，但对属于固体产物层扩散控制和化学反应与内扩散联合控制的反应，则不能获得明显的强化效果。而矿物在机械活化后，在动力学上，一方面改变了反应途径、降低了反应过程的活化能，使反应速度加快；另一方面，机械作用使固体产物层产生机械剥离，使反应界面不断更新，不断减小固体产物层的扩散阻力，从而使浸出过程得以进一步强化，这就是机械活化强化次氯酸钠的一步法浸出含砷难浸金矿的动力学基础。

4.4 小结

1．热力学分析表明，在碱性的次氯酸钠体系中，毒砂和黄铁矿氧化溶解反应的 Gibbs 自由能的绝对值很大，比用空气氧化溶解时的值更负，反应过程是自发的，在酸性或强碱性的 $Cl\text{-}H_2O$ 体系中 Au 都能溶解浸出，但 Au 离子存在的形式不同，因此，在 NaOH-NaClO 体系中 Au、FeAsS、FeS_2 可同时浸出，可实现一步法浸金。

2．无论在酸性还是在碱性条件下，黄铁矿的氧化过程均属化学反应与扩散共同控制的混合模型。在次氯酸钠碱性介质中，毒砂的氧化溶解是典型的固体产物层扩散控制过程。因此，固体产物层的扩散阻力是影响黄铁矿和毒砂在常规浸出时浸出速率的重要因素。

3．机械活化作用下，固体物料的生成 Gibbs 自由能增加改变了物料的基础热力学性质，打破了原有的热力学平衡，因此，可以使一些原来热力学趋势较小的反应得以自发进行，使原来具有自发趋势的反应进行得更加彻底。

4．对于液固相属固体产物层扩散控制的反应过程，在机械活化作用下，不仅可剥离固体产物层使反应界面不断更新、减少反应阻力，更重要的是改变了反应途径，降低了反应的活化能，使反应速率大大提高。

5 机械活化强化浸出含砷难浸金矿的工艺研究

从体系中回收金，前人[91]已做过系统的工作。为了研究机械活化对浸出含砷难浸金矿的强化效果，本文首先用常规浸出法对次氯酸钠一步浸金法的主要工艺参数进行研究，以便获得较好浸出效果时的最佳工艺条件，然后在相同的工艺条件下引入机械活化手段，研究机械活化强化浸出过程的规律。

5.1 次氯酸钠一步法浸金试验

试验原料、浸出剂和浸出率的分析方法与前所述相同，浸出设备为恒温水浴中放置的 500ml 三颈烧瓶，采用上搅拌并配套水封密封装置，试验装置图见图 5-1。

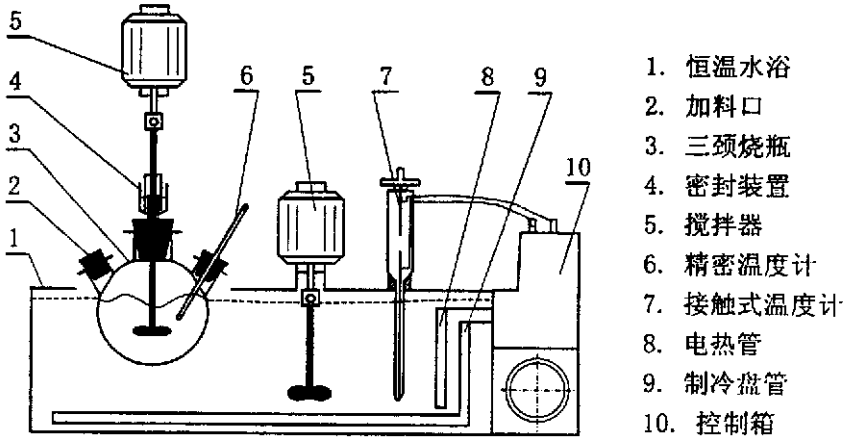


图 5-1 次氯酸钠浸出含砷金精矿试验装置图

5.1.1 工艺条件对浸出率的影响

在液固相反应中，由于反应在相界面上进行，因此整个过程包括扩散过程和化学反应过程两大部分，影响过程速率的因素除温度、浓度、反应时间外，还应考虑粘度、液固比、固体粒度、比表面利用率、扩散速率、搅拌速度等因素的影响。对于某一确定的液固系统，当搅拌速度、反应温度恒定时，其它扩散因素影响的变化也相对较小，因此，在此只考察浸出剂初浓度、液固比、反应时间对浸出率的影响。

根据热力学分析，在 NaOH-NaClO 体系中，Au、FeAsS 和 FeS_2 可认为按式（4-9）、（4-10）、（4-18）、（4-19）和（4-20）进行反应，浸出剂的理论耗用量和

初始浓度也按上述反应式的化学计量数计算，在NaClO的理论用量为n=0.8～1.8倍（对应的初浓度为1.18～2.97 mol/L）、NaOH初浓度为0.30～2.00 mol/L、液固比R=7～25和反应时间t=0～110min范围内，Au、As、S各浸出率随工艺条件变化的实验结果列于表5-1。

表5-1　次氯酸钠浸出含砷金精矿实验结果（常温）

实验编号	工艺条件					实验结果				
	NaClO的理论倍数	NaClO初浓度	NaOH初浓度	液固比	反应时间	NaClO终浓度	NaOH终浓度	浸出率		
								S	As	Au
	n	/(mol·L^{-1})	/(mol·L^{-1})	R*	/ min	/(mol·L^{-1})	/(mol·L^{-1})	/%	/%	/%
A-1	0.80	1.18	1.00	10	80	0.0308	0.5787	34.33	48.20	42.12
A-2	1.00	1.51	1.00	10	80	0.0935	0.5423	44.80	54.42	58.75
A-3	1.15	1.76	1.00	10	80	0.0604	0.4604	46.15	64.99	66.42
A-4	1.30	2.01	1.00	10	80	0.1312	0.4467	54.86	68.08	69.52
A-5	1.55	2.49	1.00	10	80	0.4268	0.3242	55.34	69.89	66.12
A-6	1.80	2.97	1.00	10	80	0.8951	0.3312	51.30	67.41	63.23
B-1	1.45	2.30	0.30	10	80	1.5556	0.0797	19.34	12.44	9.79
B-2	1.45	2.30	0.50	10	80	0.7924	0.0896	34.83	41.42	39.70
B-3	1.45	2.30	1.00	10	80	0.3340	0.4241	51.45	69.04	66.42
B-4	1.45	2.30	1.50	10	80	0.2734	0.7933	54.63	70.75	63.65
B-5	1.45	2.30	2.00	10	80	0.1672	1.1576	61.62	70.67	65.93
C-0	1.45	2.30	1.00	10	0	2.2276	0.9992	0.00	0.00	0.00
C-1	1.45	2.30	1.00	10	20	0.9479	0.5963	35.35	42.61	40.64
C-2	1.45	2.30	1.00	10	50	0.7141	0.4814	45.11	62.13	53.68
C-3	1.45	2.30	1.00	10	80	0.3340	0.4241	51.45	69.04	66.42
C-4	1.45	2.30	1.00	10	110	0.2617	0.3574	53.98	72.79	68.94
D-1	1.45	3.35	1.00	7	80	0.6263	0.1141	46.95	58.15	55.49
D-2	1.45	2.23	1.00	10	80	0.3340	0.4241	51.45	69.04	64.31
D-3	1.45	1.42	1.00	15	80	0.1934	0.5649	55.60	70.64	65.15
D-4	1.45	1.05	1.00	20	80	0.1609	0.6251	52.87	68.03	57.80
D-5	1.45	0.83	1.00	25	80	0.2116	0.7155	48.69	60.64	50.67

* R = 液体质量/固体质量

5.1.1.1 浸出剂初浓度

浸出剂即次氯酸钠和氢氧化钠，就浸金而言，浸出剂主要指次氯酸钠，氢氧化钠主要起稳定溶液的作用。当液固比固定不变时，次氯酸钠和氢氧化钠初浓度的变化意味着两物质用量的变化，因此，两物质的用量也可用其初浓度来表示。在常温、液固比为10、反应时间为80min条件下，当NaOH初浓度为

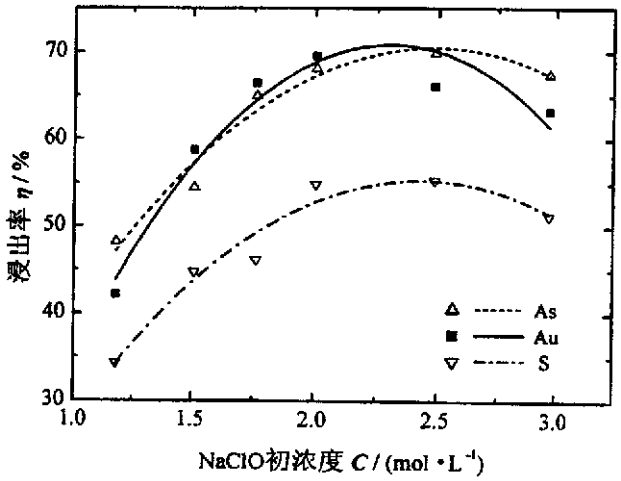


图 5-2 次氯酸钠用量对浸出率的影响

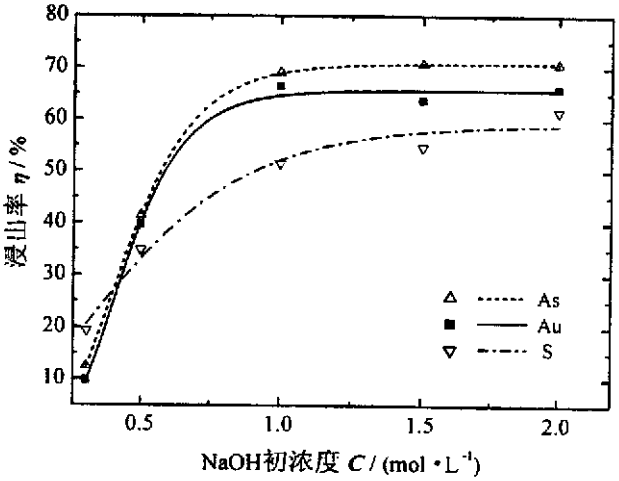


图 5-3 氢氧化钠用量对浸出率的影响

1.0mol/L 时，次氯酸钠用量对浸出率的影响如图 5-2 所示；当 NaClO 初浓度为 2.3mol/L 时，氢氧化钠用量对浸出率的影响见图 5-3。

由图 5-2 可知，NaClO 初浓度较小时各浸出率随 NaClO 用量的增加而提高。在 NaClO 初浓度为 2.2～2.6mol/L 范围内，各浸出率都达到各自的最大值，Au、As、S 的浸出率分别为 70%、70%和 55%。此后，再提高 NaClO 的用量，各浸出率已不再提高，甚至有下降的趋势。这种现象可认为是由于 NaClO 浓度过高诱发热分解，使溶液中有效氯浓度下降造成的。

图 5-3 的结果告诉我们，在较低的 NaOH 初浓度时，NaOH 用量对浸出率的

影响与 NaClO 用量对浸出率的影响规律是相同的，即 Au、As、S 各浸出率随浸出剂用量的增加而增加，但这种趋势在 NaOH 初浓度为 1.0mol/L、Au、As 和 S 的浸出率分别达到 65%、70%和 50%后便逐渐平缓，即达到一定的浸出率后增加 NaOH 的用量已不能明显提高浸出率，也没有下降的趋势。

5.1.1.2 液固比

常温条件下，当 NaOH 初浓度为 1.0mol/L、NaClO 用量为理论用量的 1.45 倍、反应时间为 80min 时，Au、As、S 各浸出率随液固比的变化关系如图 5-4 所示。图中表明，当 R 约为 10 时，浸出率较高，当 R 大于 10 时，浸出率开始

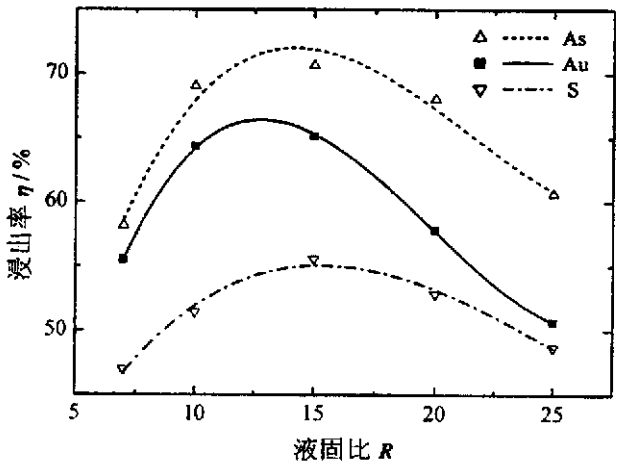


图 5-4 液固比对浸出率的影响

明显下降。这一规律可认为是由于反应过程是扩散和化学反应混合控制的过程，在 R 较小时，随着 R 的增大，矿浆的粘度降低，可提高过程的扩散速率，有利于传质过程的进行，所以，浸出率随 R 增大而增大；而 NaClO 的用量是按固体用量计算的，为定值，当 R 增大时，浸出液中 NaClO 的初浓度则下降，因而使浸出率下降。由于扩散和化学反应的相反影响作用，浸出率与液固比的关系会出现极大值。

5.1.1.3 反应时间

在液固比为 10、次氯酸钠和氢氧化钠初浓度分别为 2.30 和 1.0mol/L 及常温条件下，Au、As、S 各浸出率随反应时间的变化关系如图 5-5 所示。由图可知，各浸出率都随着反应时间的增加而增加，在反应的初始阶段，浸出率增加较快，反应到 60min 后，浸出率增加的变化值已很小。

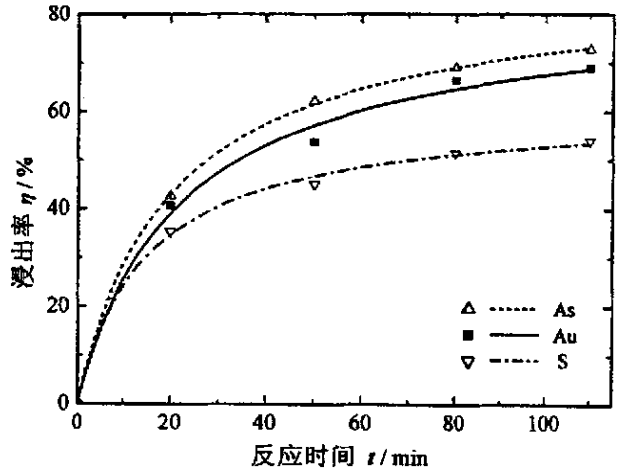


图 5-5 反应时间对浸出率的影响

5.1.2 讨论

5.1.2.1 关于 Au、As、S 浸出率的差别

从图 5-2、图 5-3、图 5-4 和图 5-5 各图中不难看出，在相同的浸出条件下：

(1) As 的浸出率远高于 S 的浸出率；

(2) Au 的浸出率与 As 浸出率相当；

(3) 在整个实验范围内，Au、As、S 各浸出率的变化规律相同。

上述规律表明，在碱性的次氯酸钠浸出体系中，毒砂比黄铁矿更易浸出，这与前面的热力学分析是一致的。另一方面，Au 主要赋存在毒砂中，且 Au 的浸出速率与 FeAsS 的浸出速率相当，这些结果表明，前面的动力学分析和 Au 主要赋存在于 FeAsS 中的分析是正确的。这些浸出率之间的规律表明，在实际浸出工艺中，对 FeAsS 浸出过程进行强化就意味着对 Au 浸出的强化，这对指导实际生产有着极其重要的意义。

5.1.2.2 关于浸出剂浓度在反应过程中的变化

浸出剂用量的大小对浸出率的变化有很大的影响，因此研究浸出剂在反应过程中的变化对了解浸出规律有重要的作用，表 5-1 已列出在各种工艺条件下对应的数值。常温下，在液固比为 10、NaClO 和 NaOH 的初浓度分别为 2.3 和 1.0mol/L 条件下，浸出剂浓度在反应过程中的变化规律如图 5-6 所示。由图可知，在反应初始的 10min 内浸出剂的浓度急剧下降，尤其是 NaClO 的浓度下降更为迅速，对应的浸出率也增加较快；而在反应后期，浸出剂浓度下降的趋势逐渐

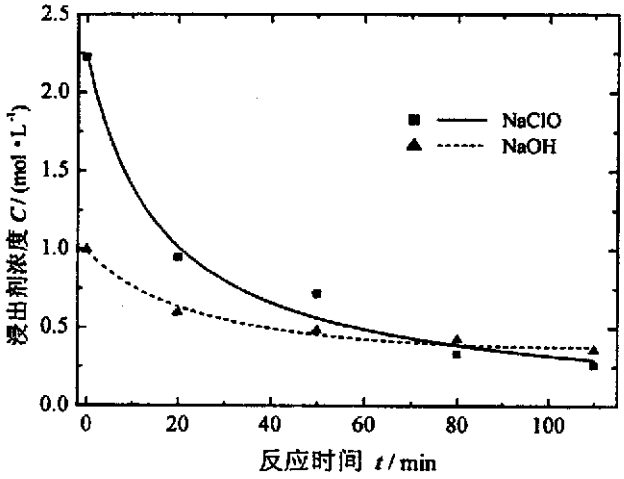


图 5-6 浸出剂浓度在反应过程中的变化

平缓，各浸出率的变化也不明显，这些现象说明浸出剂与 FeAsS 和 FeS_2 的反应过程属扩散和化学反应共同控制：在反应前期，浸出剂浓度较高，固相产物层很薄，阻力很小，反应推动力较大，对应的宏观反应速率较快，而在反应后期则相反。可见，在浸出过程的前期以化学反应控制为主，后期以扩散为主，因此，强化后期扩散速率将有利于浸出率的提高；另一方面，由于反应前期速率较快，热效应也很明显，体系的温度急剧升高，会造成 NaClO 的分解损失，因此，在实际工艺中，采用矿物逐次加料、保持体系中有适宜 NaClO 浓度的方法，对减少 NaClO 的损失和提高浸出率有很大的帮助。

5.1.2.3 工艺条件的选择

工艺条件的选择一方面要考虑应能获得较高的 Au 浸出率，另一方面还要考虑实际操作的可能性。根据上述工艺条件对浸出率影响的规律，单纯地提高浸出剂的浓度、延长反应时间会造成物料消耗和生产成本提高，是不切实际的。经综合考虑，在实验范围内较优的工艺条件为：次氯酸钠的用量为理论用量的 1.45 倍（对应的初浓度为 2.3mol/L），NaOH 的初浓度为 1.0mol/L，液固比为 10，反应时间为 80min。在此工艺条件下，Au 的浸出率可达到 66%左右。

5.2 机械活化浸金的强化效应

事实表明，在 NaOH-NaClO 体系中处理含砷难浸金矿时可实现 Au、As、S 同时浸出，但金的浸出率并不高。为了强化这一浸出过程，改善工艺条件，本部分内容引入机械活化的手段，主要研究与机械活化有关的工艺参数对浸出率

的影响。在常温、液固比为 10、NaClO 和 NaOH 初浓度分别为 2.3 和 1.0mol/L 的条件下，不同活化设备、磨球材质、磨球直径等因素对浸出过程影响的实验结果列于表 5-2。

5.2.1 粒度的变化

在常温下，当液固比为 10、磨球直径为 ϕ4、次氯酸钠和氢氧化钠的初浓度分别为 2.3 和 1.0mol/L 时，考察了不同磨球材质在滚筒磨中活化浸出 45min 后反应物料的粒度分布情况，如图 5-7 所示。经回归分析，物料粒度分布符合罗辛

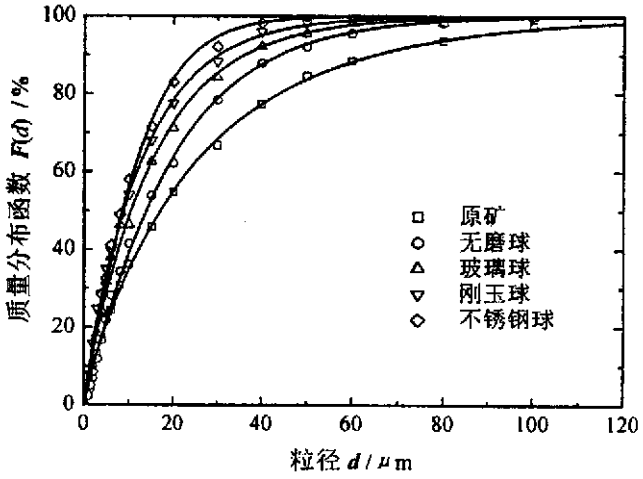


图 5-7 磨球材质对粒度分布的影响

—拉姆勒尔(Rosin-Rammler)分布，即：

$$F(d)=100\{1-\exp[-(\frac{d}{a})^m]\} \tag{5-1}$$

式中 m 为分布模数，a 为粒度模数，又称特征粒度。经计算，用不锈钢球、刚玉球和玻璃球处理时 a 值分别为 11.70、12.73 和 15.18μm，结合图 5-7 可知，磨球材质的密度愈高，在相同活化反应条件下，物料的粒度愈细，粒度分布也愈窄。在实验范围内，三种磨球使物料细化的效果与它们对应的材质密度的大小顺序是一致的：

不锈钢球>刚玉球>玻璃球　　即：高密度球>中密度球>低密度球

与粉碎理论中磨机生产能力随磨球材质比重的增加成正比的结论也是相符的。

此外，在有磨球介质时，物料的粒度均比无介质时小，而这种细化在机械活化反应过程中包括机械粉碎使粒径变小、比表面增大和对固体表面结构改变的效果，因此，它们对强化液固浸出过程有着重要的作用。

表 5-2 机械活化浸出含砷金精矿实验数据表

反应条件：常温，液固比为 10，NaClO 和 NaOH 初浓度分别为 2.3 和 1.0 mol/L

实验序号	机械活化参数	活化反应时间/min	浸出率			实验序号	机械活化参数	活化反应时间/min	浸出率		
			Au/%	As/%	S/%				Au/%	As/%	S/%
G-BL4-1		10	30.21	25.00	20.24	G-YH2-1		10	20.18	19.18	18.68
G-BL4-2		20	50.14	45.00	37.00	G-YH2-2		20	35.58	35.68	35.94
G-BL4-3		40	76.63	65.00	54.50	G-YH2-3		40	60.63	59.83	49.83
G-BL4-4	滚筒磨	60	80.14	72.68	62.84	G-YH2-4	滚筒磨	60	70.63	69.82	59.90
G-BL4-5	ϕ4mm	70	57.32	74.60	63.51	G-YH2-5	ϕ2mm	70	66.85	74.20	60.62
G-BL4-6	玻璃球	90	29.04	77.70	69.20	G-YH2-6	刚玉球	90	45.23	75.65	66.84
G-BL4-7		110	13.32	79.08	69.87	G-YH2-7		110	31.26	76.69	68.26
G-BL4-8		130	5.95	80.11	70.54	G-YH2-8		130	24.10	76.69	67.54
G-BL4-9		170	4.85	79.70	70.22	G-YH2-9		170	18.00	76.36	68.26
G-BX4-1		10	13.16	17.16	17.00	G-YH3-1		10	18.71	17.91	20.83
G-BX4-2		20	30.00	44.95	34.98	G-YH3-2		20	39.13	38.50	40.63
G-BX4-3		40	70.00	69.45	58.80	G-YH3-3		40	72.88	62.11	56.63
G-BX4-4	滚筒磨	60	89.20	82.53	72.63	G-YH3-4	滚筒磨	60	82.47	73.86	66.79
G-BX4-5	ϕ4mm	70	50.00	85.00	74.05	G-YH3-5	ϕ3mm	70	61.38	76.35	68.56
G-BX4-6	不锈钢球	90	10.00	87.53	77.25	G-YH3-6	刚玉球	90	29.27	77.77	74.66
G-BX4-7		110	3.75	89.10	79.37	G-YH3-7		110	17.42	78.48	75.66
G-BX4-8		130	1.99	89.80	80.28	G-YH3-8		130	10.97	79.55	76.69
G-BX4-9		170	1.08	88.07	80.85	G-YH3-9		170	5.57	79.89	76.92
G-YH4-1		10	20.00	24.69	19.21	G-YH5-1		10	22.82	21.71	17.06
G-YH4-2		20	40.00	44.90	36.00	G-YH5-2		20	40.56	41.84	34.83
G-YH4-3		40	78.00	64.26	55.00	G-YH5-3		40	75.25	65.31	53.70
G-YH4-4	滚筒磨	60	82.50	76.00	64.51	G-YH5-4	滚筒磨	60	80.14	77.77	64.40
G-YH4-5	ϕ4mm	70	57.20	78.76	68.87	G-YH5-5	ϕ5mm	70	57.32	80.97	67.59
G-YH4-6	刚玉球	90	22.63	80.11	73.56	G-YH5-6	刚玉球	90	20.90	83.09	70.10
G-YH4-7		110	10.00	81.18	74.59	G-YH5-7		110	10.52	83.09	73.27
G-YH4-8		130	2.11	83.56	74.78	G-YH5-8		130	4.59	83.83	73.72
G-YH4-9		170	1.66	82.89	74.35	G-YH5-9		170	1.59	83.83	73.96
G-00-1		10	21.8	21.26	20.91	J-00-1		30	11.77	50.52	37.82
G-00-2		20	42.45	36.76	36.32	J-00-2		45	30.11	62.16	50.26
G-00-3		40	53.54	59.03	44.73	J-00-3	搅拌磨	60	40.92	70.41	59.06
G-00-4		60	61.66	68.74	50.42	J-00-4	无磨球	75	46.49	74.57	65.13
G-00-5	滚筒磨	70	66.08	72.65	53.11	J-00-5		90	48.78	75.31	68.16
G-00-6	无磨球	90	69.04	73.10	58.80	J-YH4-1		30	39.60	57.65	46.00
G-00-7		110	70.49	73.62	60.14	J-YH4-2	搅拌磨	45	66.15	71.92	61.78
G-00-8		130	71.23	73.62	61.17	J-YH4-3	ϕ4mm	60	56.66	80.56	69.36
G-00-9		170	69.04	72.65	61.16	J-YH4-4	刚玉球	75	37.64	83.95	74.53
						J-YH4-5		90	31.00	86.56	76.62

为了研究机械活化使颗粒细化的实质，在上述的活化反应条件下，选用同一磨球材质研究了不同活化时间下粒度分布的变化情况，图 5-8 为以不锈钢球为活化介质在不同活化反应时间条件下对粒度分布的影响。根据 5.1 的实验结果可知，在反应时间达 80min 后浸出率已基本没有变化，而从图 5-8 中比较反应时间为 60min 和 120min 两条粒度分布曲线可知，其粒径变小的趋势已不明显，表明机械活化作用在反应后期对颗粒粒径变小的作用不大，这也意味着机械活化作用并不仅仅是对固体物料的机械粉碎，而且还主要表现为对固体表面结构的改变。机械活化的这一作用也正是机械活化强化浸出过程的主要原因之一。

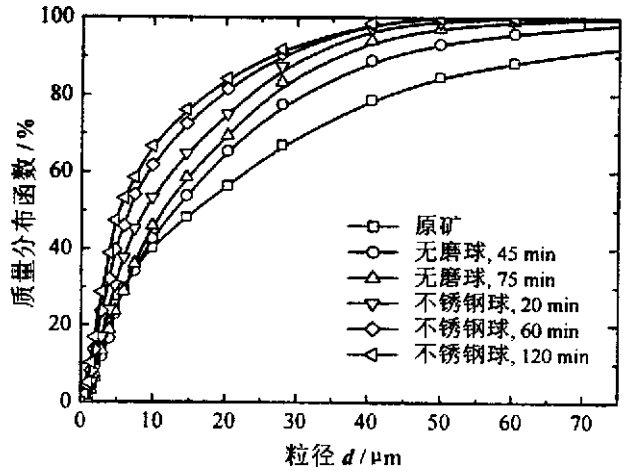


图 5-8 不同活化时间时的粒度分布

5.2.2 磨球材质对浸出率的影响

在上述相同的反应条件下，考察了不锈钢球、刚玉球和玻璃球等三种不同材质的磨球对 Au、As、S 各浸出率的影响，分别见图 5-9、图 5-10 和图 5-11 所示。由图可知，在实验范围内不同材质的磨球对浸出率影响的趋势是一致的，包括浸出率随反应时间变化趋势的一致性和磨球材质对浸出率提高趋势的一致性。对浸出率的提高的强弱顺序依然是：高密度球>中密度球>低密度球。然而，不同材质的磨球对 Au、As、S 各浸出率强化的程度是有差别的，尤其是对 Au 浸出率的影响变化极大（见图 5-9）。

在反应初期，Au 浸出率随反应时间增加而提高，当反应进行到 50～60min 时，Au 浸出率出现峰值。在峰值范围内 Au 浸出率远高于没有活化时的 Au 浸出率，对于高密度的不锈钢球，Au 浸出率的峰值可达到 90%以上，比没有活化时

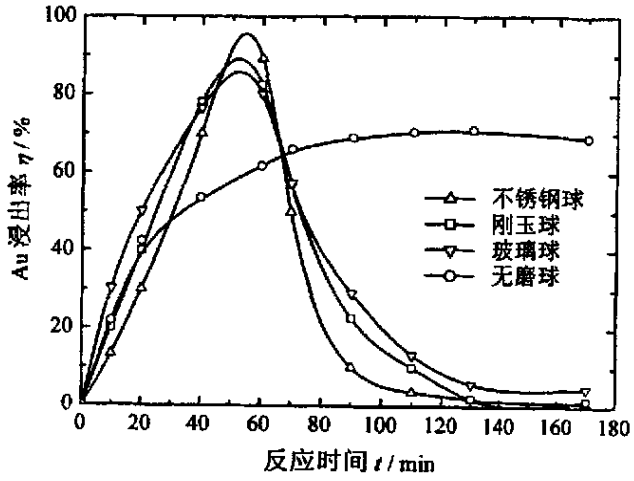


图 5-9 磨球材质对 Au 浸出率的影响

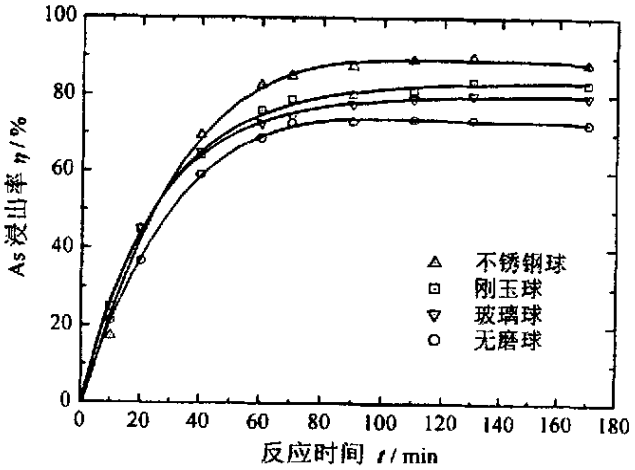


图 5-10 磨球材质对 As 浸出率的影响

的 Au 浸出率（60%）提高了 50%。反应时间大于 60min 后，Au 的浸出率明显下降，70min 后甚至低于无机械活化时的浸出率。从图中还可看到，随着磨球材质密度的提高，Au 浸出率变化曲线的峰值越高，曲线的宽度愈窄。

在实验条件下，当活化反应至 80min 后，As 和 S 浸出率随反应时间的增加而提高的趋势逐步趋于平缓。此时，用不锈钢球、刚玉球和玻璃球作活化介质所对应的 As 浸出率分别为 87%、80%和 72%，比无活化时的 As 浸出率分别提高了 20%、11%和 7%左右。对应的 S 浸出率也分别达到 75%、71%和 67%，比无活化时的 S 浸出率分别提高了 34%、27%和 20%左右。上述结果表明，磨球材质对 As、S 浸出率的影响也体现出采用高密度磨球的浸出率高于低密度磨球

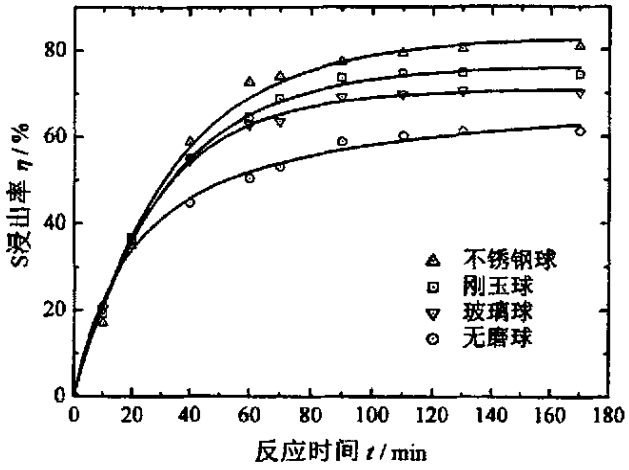


图 5-11 磨球材质对 S 浸出率的影响

时的规律，但始终保持随着活化反应时间的延长，As、S 浸出率不断提高的趋势，其浸出率均高于无活化时的情况。

5.2.3 磨球直径对浸出率的影响

在上述条件下，选用刚玉球，考察了不同磨球直径对 Au、As、S 各浸出率的影响分别如图 5-12、图 5-13 和图 5-14 所示。上述图形分别与图 5-9、图 5-10 和图 5-11 各图比较后可知，磨球直径的大小对浸出率影响的规律与不同磨球材质对浸出率影响的规律是相同的，但磨球直径的大小有一个最佳值。根据传统的粉碎理论，磨球直径的大小主要取决于物料进口粒度的大小，在试验条件下，

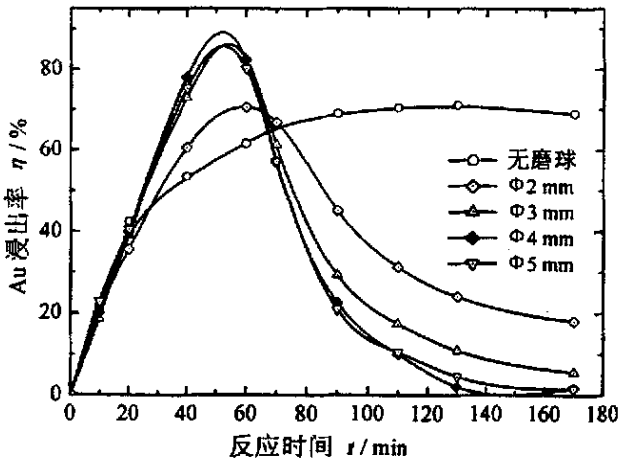


图 5-12 磨球直径对 Au 浸出率的影响

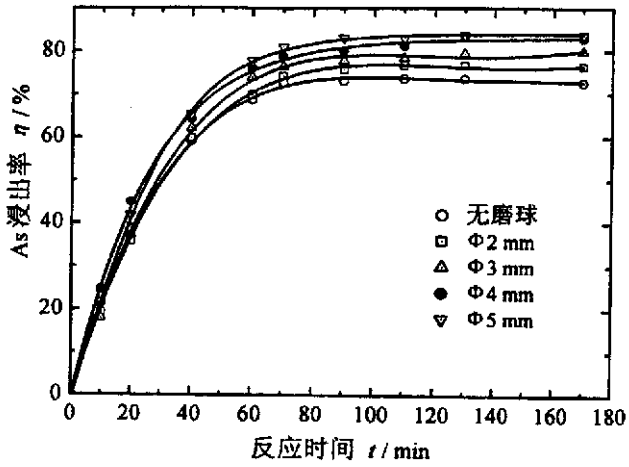


图 5-13 磨球直径对 As 浸出率的影响

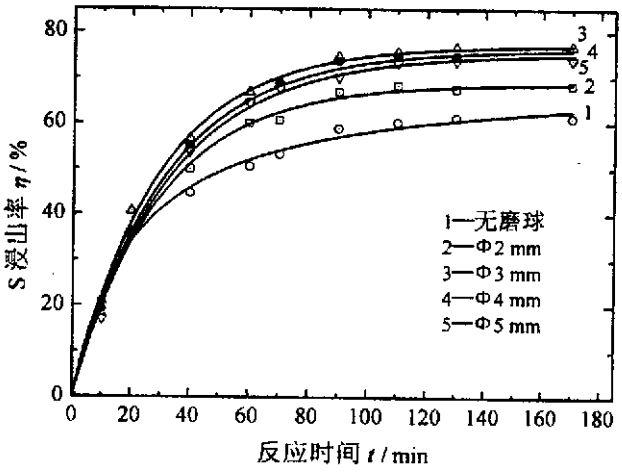


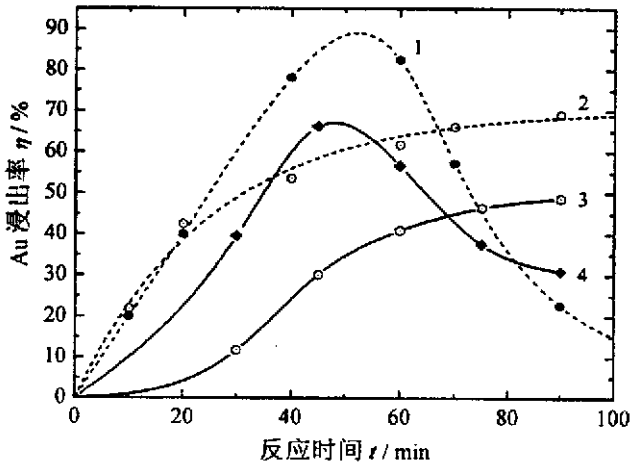
图 5-14 磨球直径对 S 浸出率的影响

采用直径为 ϕ3~5mm 的磨球作活化介质时可获得较高的浸出率，过大或过小的磨球直径所对应的浸出率均偏低，这一规律对 Au、As、S 各浸出率均适用。用直径为 ϕ4mm、含 $Al_2O_3$95%的刚玉球作活化介质、活化反应时间为 50~60min 时，Au 浸出率的最大值可达 85%，比相同反应条件下无活化时的 Au 浸出率（60%）提高了 40%。

5.2.4 活化设备的影响

前面研究的仅是滚筒磨对浸出率的影响，在上述的反应条件下，选用 ϕ4mm 球径的刚玉球，分别测定了滚筒磨和搅拌磨在不同活化反应时间对 Au、As、S 各浸出率的影响，实验结果如图 5-15、图 5-16 和图 5-17 所示。由图可知，在其

它条件相同的情况下，不同类型的活化设备对浸出率影响的趋势是一致的，即对 Au 浸出率的影响仍出现峰值，As、S 的浸出率也是随着活化反应时间的增长而增加，60min 后增加的趋势逐步平缓。然而，对各浸出率强化的效果是有差别的，在搅拌磨反应中 Au 浸出率低于滚筒磨，其最大值甚至与在滚筒磨中无磨球活化时的浸出率相差不大，表明敞开体系的搅拌磨对 Au 的强化效果并不明显，而在封闭体系的滚筒磨中活化反应时，对 Au 的浸出却有明显的强化效果。对于 As 和 S 浸出率的影响，搅拌磨的强化效果均高于滚筒磨。实验结果表明，由于



1—滚筒磨，Φ4mm 刚玉球；　2—滚筒磨，无磨球
3—搅拌磨，无磨球；　4—搅拌磨，Φ4mm 刚玉球

图 5-15 活化设备对 Au 浸出率的影响

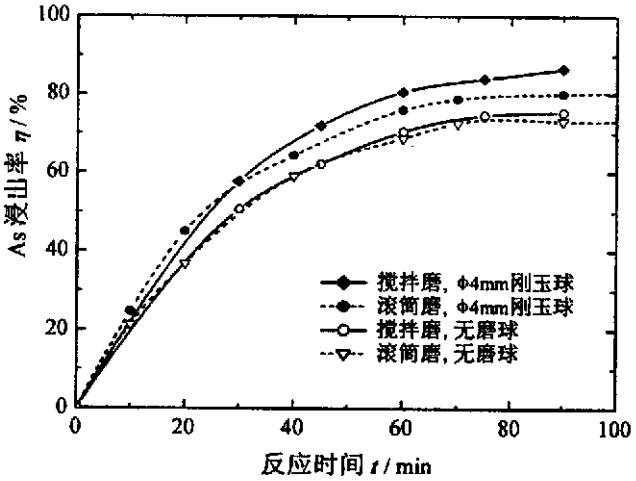


图 5-16 活化设备对 As 浸出率的影响

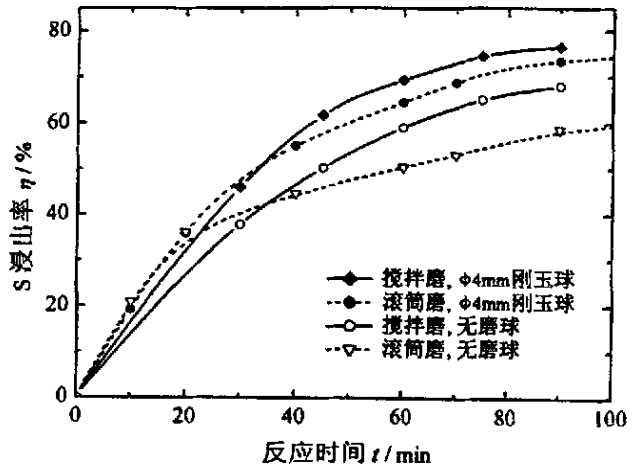


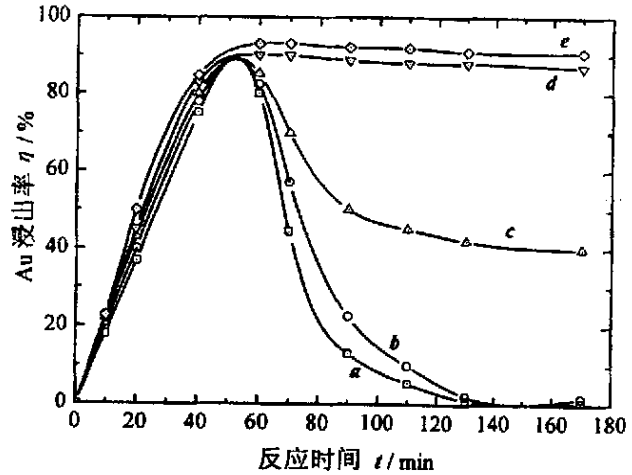
图 5-17 活化设备对 S 浸出率的影响

活化设备的种类不同，物料在设备中的运动特点和施力方式也不同，因而物料所获得的能量和活化效果也不同，这点将在下节着加以讨论。

5.2.5 讨论

5.2.5.1 浸出剂浓度对金稳定性的影响

NaClO 既是毒砂和黄铁矿的氧化剂，又是浸金剂，因此它是体系中主要的浸出剂，NaOH 主要起稳定 ClO^-和调节溶液碱度的作用。为了进一步研究反应后期 Au 浸出率下降的原因，在液固比为 10，NaOH 的浓度为 1.0mol/L，在滚筒磨



NaClO 初浓度/(mol · L^{-1})：a—2.0; b—2.3; c—2.8; d—3.5; e—4.0

图 5-18　NaClO 初浓度对 Au 浸出率的影响

中用 ϕ4mm 刚玉球作机械活化介质，用不同的次氯酸钠初浓度做试验（见图5-18），发现随着次氯酸钠初浓度的增加，在反应后期 Au 浸出率下降的趋势得到改善。在较高的次氯酸钠浓度时（≥3.5mol/L），金浸出率在达到峰值后随反应时间的增加几乎保持不变，即 Au 浸出率的峰值问题得到解决，Au 浸出率趋于稳定。其原因有如下几个方面：

(1) 伴生矿物的激活，吸附溶液中不稳定的 Au^{3+}是造成体系中 Au 浸出率呈现波峰出现的主要原因。

机械活化对毒砂和黄铁矿有较强的活化作用，在较短的时间（≤60min）即可激活。在 NaClO 浓度还比较高的反应初期，这些载金矿物就被氧化溶解，并使金充分暴露，一方面金微粒也被活化，另一方面，较高的 NaClO 浓度可加速 Au 浸出，因此 Au 的浸出率在反应初期迅速提高。但在反应的后期，由于 NaClO 浓度的迅速降低，使 Au^{3+}在溶液中的稳定性下降。而更重要的是，在机械活化反应过程中，不仅金和包裹金的矿物被活化，实际上与其伴生的其它矿物也同时被激活。随着机械活化的进行，被激活的载金矿物不断反应消耗而减少，而被激活的不参与反应的伴生矿物将不断累积增多，因此，在次氯酸钠浓度大大下降导致溶液中 Au^{3+}稳定性降低的同时，大量被激活的其他矿物将溶液中已溶出的 Au^{3+}重新吸附回矿物中，造成溶液中溶解的金浓度不断下降，这就是 Au 浸出率呈波峰出现的主要原因。

(2) 次氯酸钠在反应过程中分解导致溶液中 Au^{3+}稳定性下降，也是 Au 浸出率随反应时间延长而出现峰值变化的原因之一。

次氯酸钠浓度的大小在体系中起着决定性的作用，但次氯酸钠溶液的热稳定性很差，当反应温度高于 35℃时分解速率迅速加快。在次氯酸钠浸金体系中，在反应前期，由于次氯酸钠的浓度较高，反应较激烈，很容易使体系产生“飞温”现象。实验时，即使在冰浴中反应也很难控制。此外，由于次氯酸钠的分解，势必使溶液中次氯酸钠的浓度下降，并严重影响到 Au^{3+}的稳定性。因此，在反应后期，Au 溶解的逆过程加快，从而导致 Au 浸出率随活化反应时间的延长而降低，因而在反应过程的某一时刻，金浸出率会出现峰值。

对于 As 和 S 的浸出，由于次氯酸钠与黄铁矿或毒砂的反应是不可逆过程，生成的产物较稳定，不受次氯酸钠浓度变化的影响，因此，As 和 S 的浸出率始终保持随活化反应时间的延长而增加的趋势。

(3) 矿物中存在“劫金”的有机碳，也会造成浸出过程中 Au 浸出率呈波峰

出现。

次氯酸钠溶液是一种很强的氧化剂，可以氧化并破坏矿物中的有机碳，这是次氯酸钠处理这类难浸金矿石的重要依据。在同一个体系中，由于有机碳会吸附溶液中的溶解金，因此，在反应过程中会与次氯酸钠展开对 Au^{3+}的争夺。在反应初期，由于次氯酸钠的浓度较高，因此次氯酸钠与 Au^{3+}的结合能力大于有机碳吸附金的能力，因而表现为 Au 浸出率随着反应的进行在不断提高。随着机械活化和反应的进行，一方面，NaClO 浓度的降低使 NaClO 与 Au^{3+}的结合能力减弱，另一方面，有机碳被破坏，也降低了吸附 Au^{3+}的能力，当两者的作用达到平衡时，Au 浸出率达到最大值。随后，由于 NaClO 与载金矿物的不断反应，浓度大大降低，对 Au^{3+}的结合能力逐步减弱并小于未被破坏的有机碳对 Au^{3+}的吸附能力时，溶液中的 Au^{3+}则被有机碳吸附，使 Au 的浸出率逐渐下降。

根据以上分析，在机械活化浸金过程中，溶液中次氯酸钠浓度的大小，对 Au^{3+}的稳定性和破坏有机碳的吸附能力有很大的影响。在实际工艺中，应保持 NaClO 有较高的浓度（≥3.5mol/L）。在低浓度(2.3mol/L)操作时，应把握反应的时机，在 Au 浸出率达到最大值范围时及时对溶液进行后续处理。

5.2.5.2 关于磨球材质和直径选择问题

磨球是能量传递的介质，磨球制度的优劣直接影响到机械能转变成物料能储量的大小，即直接影响到物料反应活性的大小。磨球材质密度愈高，一方面，固体物料获得的动能愈大，使物料的粉碎效果越好，另一方面，对固体的磨擦冲击力也愈大，使固体表面结构变化的能力也随之增大，矿物愈易活化且被激活的成分愈多，因此固体反应的活性愈高，对浸出率影响的效果愈好。然而材质的选择还应从反应物系的性质、磨球的强度和操作成本上综合考虑。从物系性质看，磨球材质不能被浸出剂所腐蚀、破坏，粉化的材质不能污染反应体系；从磨球强度的角度看，磨球应不易被粉碎，硬度愈高愈好；从经济的角度考虑，应以降低操作成本为原则。因此，在实际生产中应综合考虑。

根据粉碎理论，当物系和磨球材质确定后，磨球直径的大小与粉碎物料进口粒度大小之间以有定量的关系。当矿物粒度较粗时，应选择大直径的介质；当粒度较细时，应选择小直径的介质，使物料能获得最大的能量而发生粉碎和机械活化。

5.2.5.3 关于活化设备类型选择问题

在滚筒磨中，当磨球在泻落式状态工作时，固体物料在磨球介质间主要受到磨剥作用，当磨球处于抛落状态时，物料在底脚区主要受到磨球抛落的强烈冲击作用，其次受到磨球滚动的磨剥作用，当磨球处于离心状态时，滚筒、磨球和物料间不发生相对运动，将失去磨矿作用，因此，滚筒磨的转速受临界转速限制。而在搅拌磨中，滚筒是静止的，磨球和固体物料在搅拌器的搅动下，产生冲击、摩擦和剪切等作用，使物料粒径变小并发生表面结构的变化，这种作用随着搅拌转速的增加而增强，不受临界转速的限制，因此搅拌磨的活化效果强于滚筒磨。但在次氯酸钠浸金体系中，根据实验结果可知，对 Au 浸出率，滚筒磨优于搅拌磨，而对 As、S 浸出率，搅拌磨又优于滚筒磨，因此，对实际浸出体系还应考虑如下问题：

(1) 实验所用的滚筒磨是封闭体系，浸出反应中分解出的气体在体系内形成一定的分压，并达到一种动态的气液平衡，在物料滚动过程中，气体被碱液吸收重复使用，使溶液中有效氯的下降较搅拌磨体系要慢，因而可获得较高 Au 浸出率。而实验所用的搅拌磨是敞开体系，过程中分解的次氯酸钠使溶液中的有效氯下降，由于分解出的气体逸出体系外没有再利用，从而导致体系中的 Au 浸出率相对较低。因此，对浸出剂会分解、体系中存在气液平衡的反应，选用封闭体系的滚筒磨比敞开体系的搅拌磨对浸出过程的强化更为有利。若同是封闭体系，应选用活化效果较好的搅拌磨。

(2) 由于 As、S 在次氯酸钠浸出体系中不存在可逆浸出的问题，因此，在相同的反应时间条件下，在搅拌磨中的 As、S 浸出率均高于滚筒磨中的浸出率。由此可推之，对于浸出体系不受气液平衡影响的机械活化浸出反应，无论是封闭体系还是敞开体系，选择搅拌磨对浸出过程的强化更为合适。

5.3 小结

1．在 NaOH—NaClO 体系中可实现 Au、As、S 一步法浸出，常温下，在 NaClO 和 NaOH 初浓度分别为 2.3 和 1.0mol/L、液固比为 10、反应时间为 80min 时，Au 的浸出率可达 66%，As 和 S 的浸出率分别达 69%和 51%。

2．Au 主要赋存于毒砂中，强化毒砂的浸出将有助于 Au 的浸出。

3．机械活化对矿物颗粒的作用并不仅仅是使颗粒粒径变小，而主要表现为对固体表面结构的改变，这对增加固体反应活性、破坏固体表面产物层和提高

反应过程的扩散速率有极其重要的作用。

4．在机械活化次氯酸钠一步法浸金过程中，由于浸出剂的分解损失、金精矿中有机碳的存在和伴生脉石被同时激活，Au 浸出率随时间的变化会出现峰值现象，而伴生脉石矿物被机械激活是产生这种现象的主要原因。提高 NaClO 初浓度，可提高溶液中 Au^{3+}的稳定性，消除 Au 浸出率出现峰值现象的影响。

5．在机械活化浸出过程体系中，高密度磨介质比低密度磨介质的强化效果要好，但磨球直径的大小存在最佳值问题。常温下，在 NaClO 和 NaOH 的初浓度分别为 2.3 和 1.0mol/L、液固比为 10 的条件下，在滚筒磨中用 ϕ4mm 的刚玉球作活化介质活化反应 50～60min 时，Au 浸出率达到峰值，Au 浸出率由无活化时的 60%提高到 85%，增加了 40%左右，用同规格的不锈钢球作活化介质时，Au 浸出率提高到 90%以上，比无活化时增加了 50%。As、S 浸出率始终保持随活化反应时间的延长而增加的趋势，60min 后这种变化趋势变得平缓。在上述条件下，用用 ϕ4mm 的刚玉球作活化介质时，As、S 的浸出率分别比无机械活化时提高了 11%和 27%。

6．对于浸出过程存在可逆反应的气液平衡体系，选用封闭体系的滚筒磨比敞开体系的搅拌磨的强化浸出效果要好；当反应过程为不可逆过程时，无论是封闭体系还是敞开体系，搅拌磨的浸出效果将更为显著。

§6 机械活化强化矿物浸出的机理研究

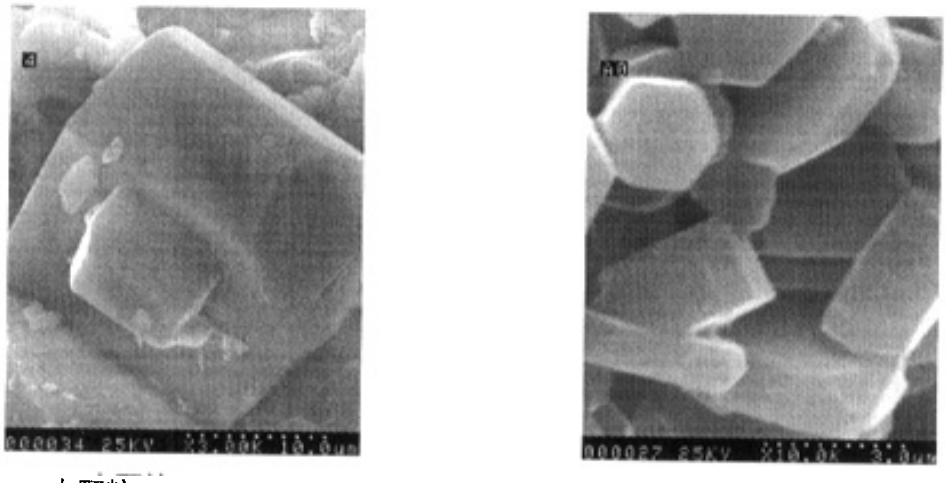
为了弄清机械活化强化矿物浸出过程的机理，本章用现代分析手段，在改进扫描电镜的分析方法（即表面不喷金）后，从矿物表面受机械力作用后所发生的形貌特征变化入手，在不同的机械活化设备（滚筒磨、搅拌磨、振动磨拌机）中，用难处理金矿常见的载金矿物——黄铁矿和毒砂的纯矿物做试验，在各种设备中分别活化 10、30 和 60min 条件下，通过对磨矿产物进行扫描电镜（SEM）、X 射线能谱分析（EDAX）、X 射线衍射（XRD）和差热分析（DTA），然后根据这些分析结果所揭示的内在联系，探索并验证机械活化强化矿物浸出过程的机理，为机械活化的进一步研究与应用提供可靠的理论根据。

实验所用的黄铁矿和毒砂、检测仪器和方法、机械活化设备可参阅§3，活化介质为 ϕ4mm、含 $Al_2O_3$95%的刚玉球。根据活化设备的有效容积大小，所加物料量有所差异，在滚筒磨、搅拌磨和振动磨样机中分别加入 500、1000 和 200ml 的磨球和 50、100 和 20g 的矿样，在活化设备中干式活化至规定时间后，取出进行分球装瓶密封存放，然后进行分析测试。

§6.1 表面形貌特征的变化

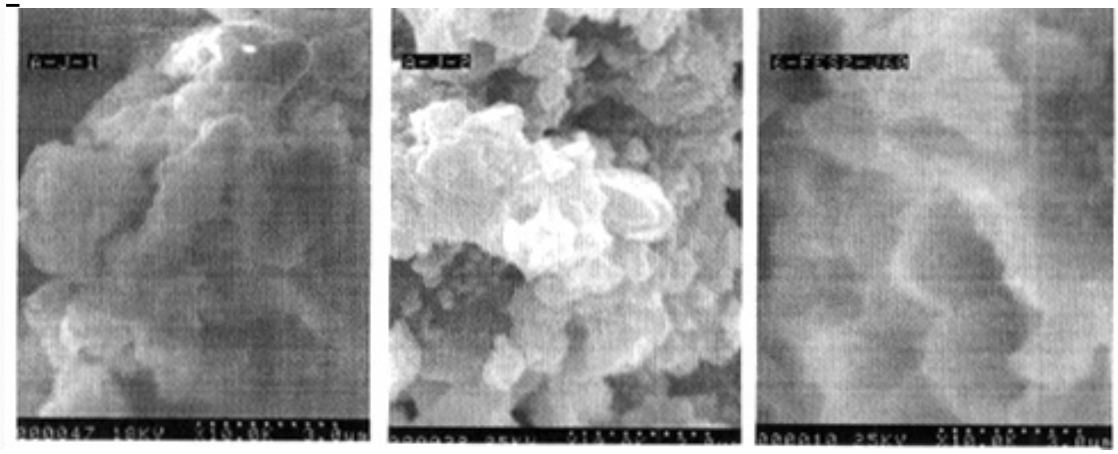
§6.1.1 黄铁矿表面形貌特征的变化

为了比较各种不同机械活化强度对表面形貌特征的影响，首先对黄铁矿在没有活化作用时进行 SEM 分析，如图 6-1 所示，并以此作为活化的比较基准，



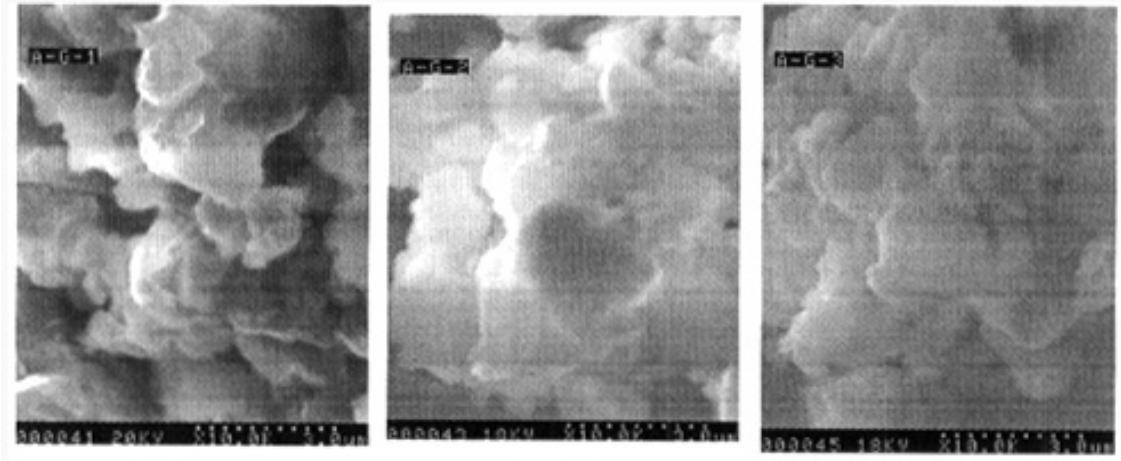
大颗粒(×3000)　　小颗粒(×10000)

图 6-1 活化前黄铁矿的 SEM 照片



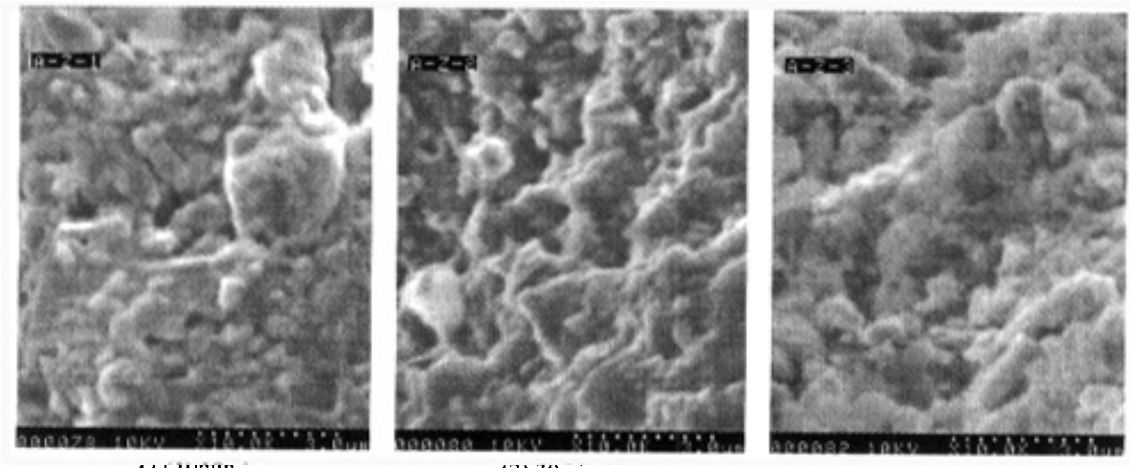
(1) 10min (2) 30min (3) 60min

图 6-2 黄铁矿在搅拌磨中活化后的 SEM 照片(×10000)



(1) 10min (2) 30min (3) 60min

图 6-3 黄铁矿在滚筒磨中活化后的 SEM 照片(×10000)



(1) 10min (2) 30min (3) 60min

图 6-4 黄铁矿在振动磨样机中活化后的 SEM 照片(×10000)

然后在搅拌磨、滚筒磨和振动磨样机中分别进行 10、30 和 60min 机械活化后的 SEM 分析照片如图 6-2、图 6-3 和图 6-4 所示。

由图 6-1 可知，活化前黄铁矿的颗粒虽然尺寸不一，但表面光滑致密，轮廓清晰可辩，颗粒间可见有明显的边界，并可观察到黄铁矿等轴晶系的晶界。机械活化作用后，从图 6-2～4 中各活化条件下的 SEM 照片可知，颗粒间的界面已消失，表面呈现云状疏松的絮状物，经粒度分布分析，活化后颗粒的平均粒径有所减小，但变化极小，而从 SEM 照片中却难以辩认颗粒的大小，即使放大到 10000 倍也辨别不出颗粒的边界。用 X 射线能谱面扫描对这层絮状物进行分析如图 6-5 所示，比较活化前黄铁矿的 EDAX 图（图 3-5）可知，这层絮状物的成分与黄铁矿完全相同。由此可见，矿物晶体在机械活化后发生晶格变形和缺陷，使能储量增加，在矿物的表面表现为形成一层高活性高能量的无定形化絮状物，这层无定形化絮状物的存在，形象地揭示了机械活化强化浸出过程的本质。

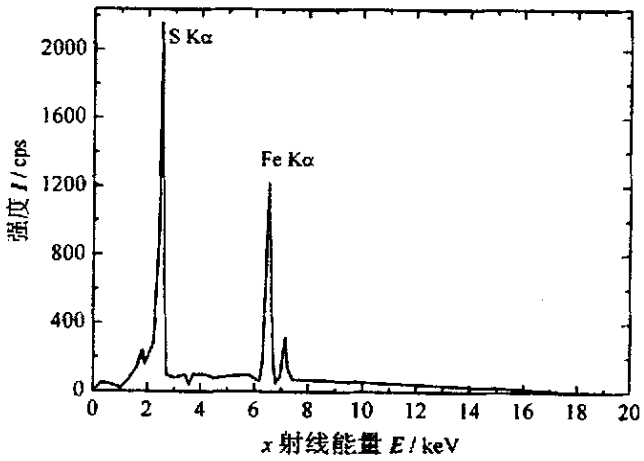


图 6-5 机械活化后黄铁矿表面絮状物的 EDAX 图

从图 6-2～4 中还可看到在相同的活化设备中，随着活化时间的增长，颗粒表面愈模糊，无定形化絮状物愈多，表明颗粒的活化程度愈高，这一规律，在搅拌磨、滚筒磨和振动磨样机中都有相同的情况。

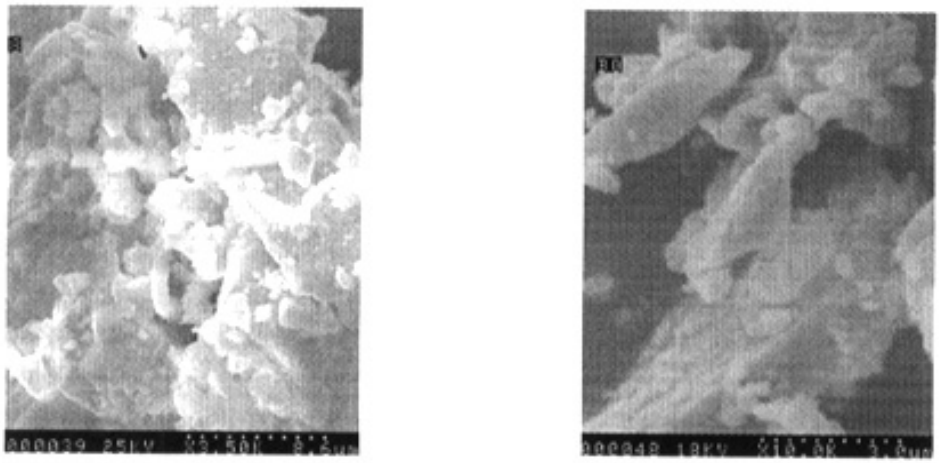
对于不同的活化设备，在相同活化时间的条件下，从 SEM 照片可看到以搅拌磨中颗粒表面出现的絮状物最多、最明显，即活化程度最高，表明搅拌磨的活化效果最好，这与上一章中所得的结论是一致的。实验条件下，三种活化设备的活化效果高低依然为：

搅拌磨＞滚筒磨＞振动磨样机

§6.1.2 毒砂表面形貌特征的变化

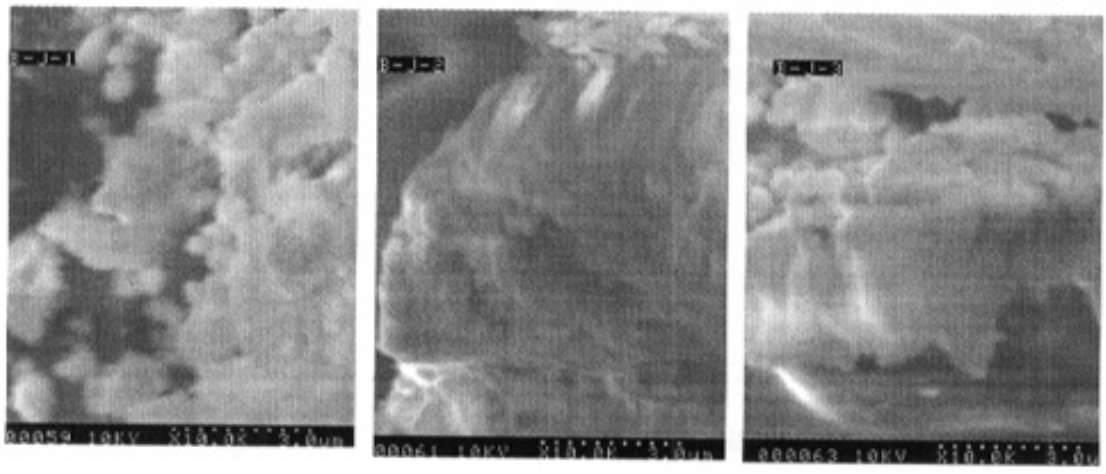
毒砂在机械活化前的 SEM 照片如图 6-6 所示，由图可知，在所选的扫描点上毒砂的粒径虽比黄铁矿小，但在扫描电镜中颗粒的边界也清晰可辨，可看到明显的不规则边角，小颗粒附在大颗粒上，表面光滑致密，毒砂单斜晶系的晶界明显。

图 6-7、图 6-8 和 6-9 分别是毒砂在搅拌磨、滚筒磨和振动磨样机中活化 10、30 和 60min 后的 SEM 照片。由图可看到，毒砂矿物表面的形貌特征变化与黄铁矿活化后的情形相似，表现为颗粒大小难辨，颗粒间没有明显的分界面，且更



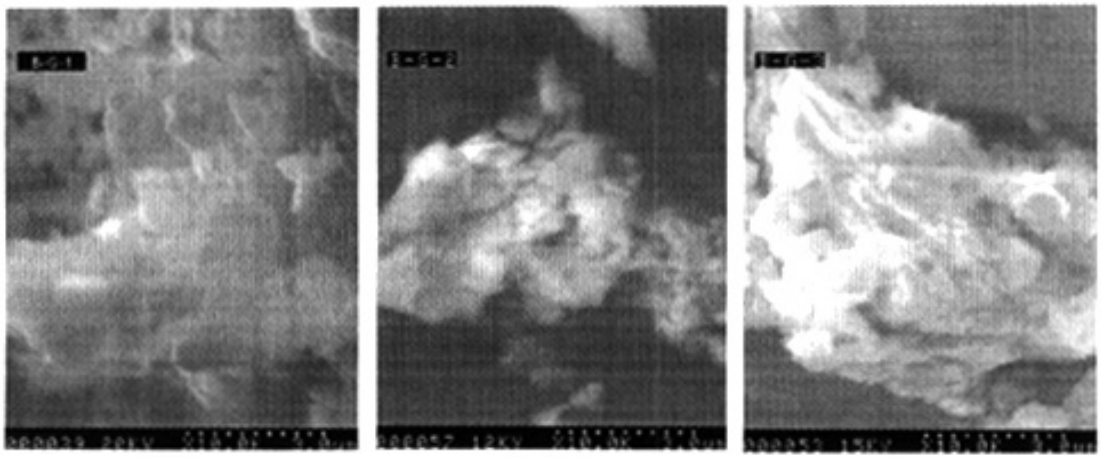
(×3500)　　(×10000)

图 6-6 活化前毒砂的 SEM 照片



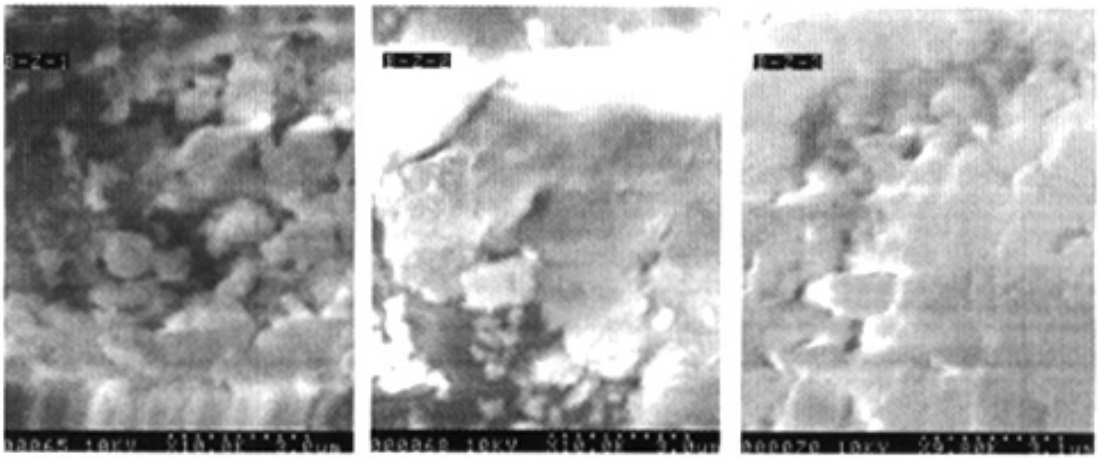
(1) 10min　　(2) 30min　　(3) 60min

图 6-7 毒砂在搅拌磨中活化后的 SEM 照片(×10000)



(1) 10min　　(2) 30min　　(3) 60min

图 6-8 毒砂在滚筒磨中活化后的 SEM 照片(×10000)



(1) 10min　　(2) 30min　　(3) 60min

图 6-9 毒砂在振动磨样机中活化后的 SEM 照片(×10000)

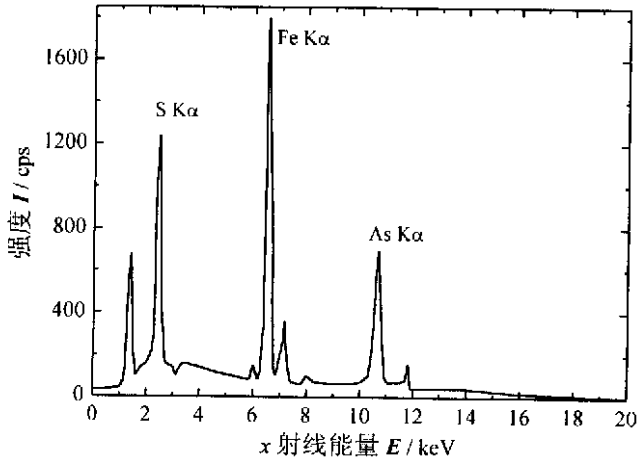


图 6-10 机械活化后毒砂表面絮状物的 EDAX 图

重要的是在矿物表面覆盖了一层疏松多孔的无定形絮状物。经 X 射线能谱分析，这层絮状物（图 6-10）的组成与活化前的毒砂（图 3-4）是相同的。由于这层絮状物高度分散、疏松，是高能量高活性的物质，因此在浸出反应中将会优先反应，且速度极快，从而使浸出反应得以强化。因此，该物质的出现，将有利于说明机械活化作用强化浸出过程的机理，对研究机械活化有着极其重要的作用。

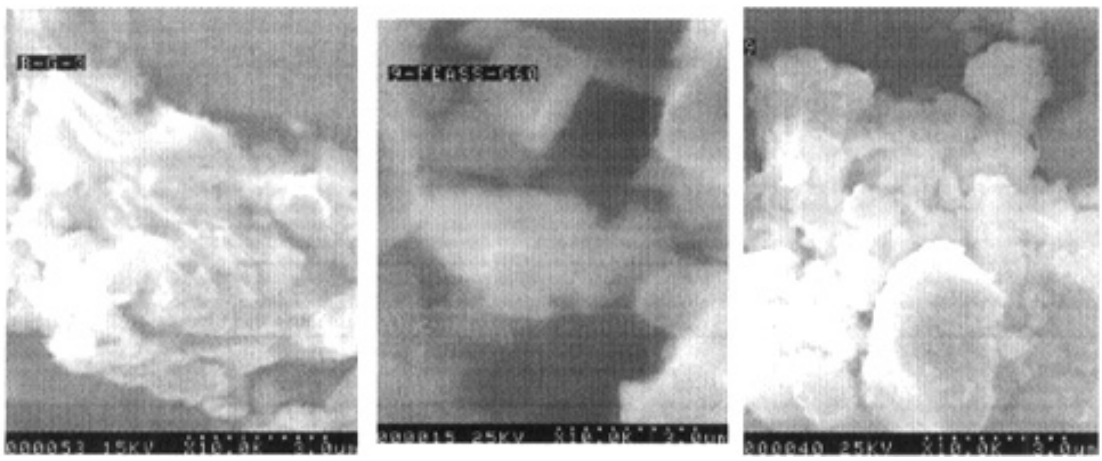
§6.1.3 活性物质的稳定性

根据能量最低原理，物系有保持最低能量而处于稳定状态的趋势，因此处于高能状态的无定形活性物质是不稳定的。为了研究上述活性层的稳定性，我们对机械活化后的矿样进行密封存放，并对不同存放周期的矿样进行扫描电镜分析，对应的 SEM 照片如图 6-11 和图 6-12 所示。上述照片分别与 §6.1.2 中对应的活化设备、活化时间和未经存放的 SEM 照片对比可知，无论是黄铁矿还是毒砂，均存在以下规律：

（1）在存放一定时间后，矿物的颗粒界面逐渐变得清晰，絮状物由原来的疏松多孔性变得致密光滑并逐步消失。

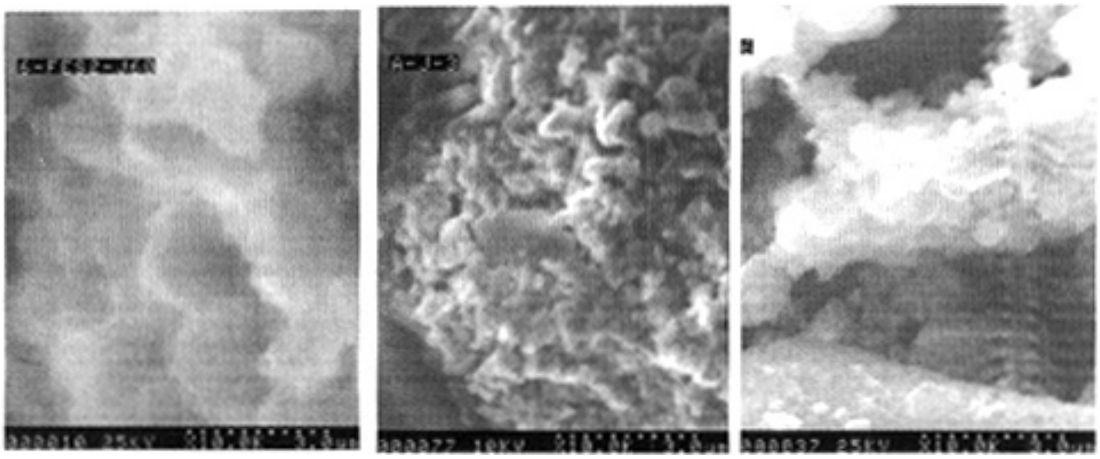
（2）存放时间愈长，无定形絮状物消失得愈严重，存放三周后，各种活化条件下所产生的絮状物均基本消失。

依照上述规律，为获得较好强化效果，在机械活化强化浸出反应的操作中，对于先活化后反应的操作方式，必须对活化后的矿样及时处理。



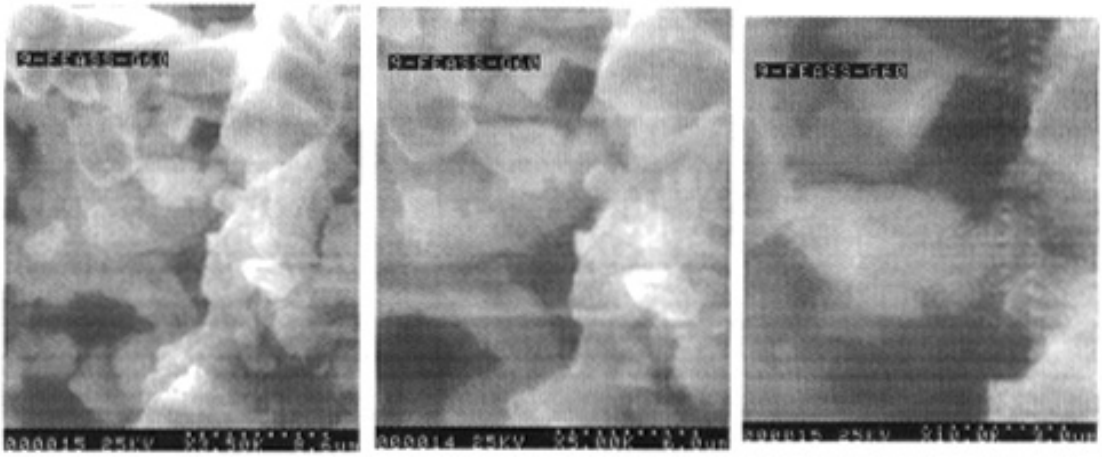
(1) 未存放　　(2) 存放 1 周　　(3) 存放 3 周

图 6-11 毒砂在滚筒磨中活化 60min 后不同存放周期的 SEM 照片（×10000）



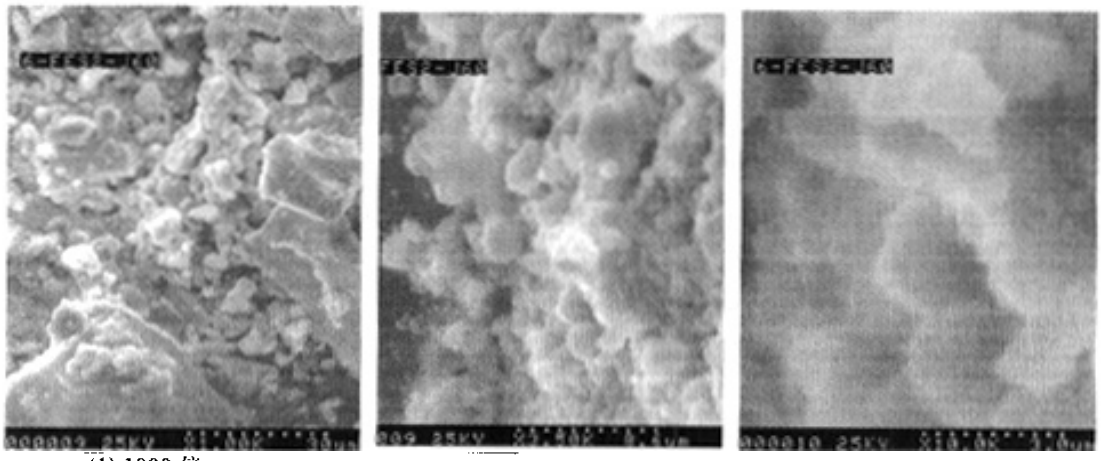
(1) 未存放　　(2) 存放 1 周　　(3) 存放 3 周

图 6-12 黄铁矿在搅拌磨中活化 60min 后不同存放周期的 SEM 照片（×10000）



(1) 3500 倍　　(2) 5000 倍　　(3) 10000 倍

图 6-13 毒砂在滚筒磨中活化 60min 后不同放大倍数的 SEM 照片



(1) 1000 倍　　(2) 3500 倍　　(3) 10000 倍

图 6-14 黄铁矿在搅拌磨中活化 60min 后不同放大倍数的 SEM 照片

6.1.4 讨论

6.1.4.1 关于分析方法与放大倍数

在扫描电镜分析中发现，相同的物质在不同的放大倍数下所观察到的表面形貌特征是有区别的，而放大倍数的选择从研究者的角度看，一般以能清楚观察到表面形貌为原则，但从仪器的特性来讲，受检测对象的特性和仪器的分辨率限制，有一极限值。对于象黄铁矿类型的半导体矿物，当放大倍数超过 3500 倍时，由于高压电子束扫射到半导体矿物时会放电，使扫描电镜的工作状态不稳定，导致图象的分辨率下降，严重时甚至污染镜头而失去分辨能力，因此按传统的分析方法不容易看到这层无定形絮状物的存在。本文所用的分析方法通过如 3.3 中所述的措施改进后，放大倍数可增加到 10000 倍甚至更高。比较不同放大倍数的分析结果可知（见图 6-14），在 10000 倍时更能确切地观察到机械活化后矿物表面的形貌特征。因此，分析方法的改进，为研究机械活化强化矿物浸出过程的机理奠定了基础，它对系统研究机械活化理论有极其重要的作用。

6.1.4.2 关于无定形化絮状物

在 SEM 分析中要确定无定形化絮状物质的存在，还应消除仪器本身可能造成的假象。在分析研究时发现，用在毒砂或黄铁矿表面不作喷涂处理的传统分析方法，当放大倍数超过 3000 倍时，可明显看到样品台上的矿粒有被击翻的现象，其成象模糊，有类似絮状物出现的假象。如果用这样模糊的图象并认为在矿物表面存在有活性物质，显然是不正确的。我们经对原分析方法改进后，完全排除了上述的影响，比较图 6-1～14 中各 SEM 照片可知，同一种矿物在相同的活化设备但活化时间不同时，在 10000 倍的高放大倍数下，可明显区分出絮状物存在的差别。此外经存放一定时期后，在高放大倍下可看到絮状物逐步消失，而不是模糊的图象。因此可以认为这层絮状物是由于机械活化后才出现的，是活化后客观存在的。

为证实经机械活化后矿物表面有无定形化絮状物的存在，后面各节将根据无定形化物质的活性，分别通过 X 射线衍射分析、晶格参数的计算、无定形化的计算、差热分析和比表面分析等手段来验证其存在。

6.1.4.3 关于机械活化强化矿物浸出的机理

机械活化作用下，矿物表面无定形化絮状物的客观存在，使矿物的浸出过程得以强化，其整个过程可认为是按如下两个步骤进行的：

（1）矿物晶体获得能量，产生颗粒细化和晶格畸变，在颗粒表面产生高能量高分散度的无定形化物质。

$$矿物 \xrightarrow{机械活化} 无定形化物质 \tag{6-1}$$

矿物获得能量，一方面使颗粒发生 Gibbs 自由能变化：

$$\Delta G = C\Delta T + E_f \Delta F \tag{6-2}$$

式中 C 为温度变化区间ΔT 内的平均热容，E_f为产生单位新表面积所需的能量，即比表面能，ΔF 为因颗粒细化产生的新表面积。上式表明，产生的无定形化物质愈多，ΔF 就愈大，对应的ΔG 就愈大，体系的能量就愈高，愈不稳定。

另一方面，矿粒的其他状态参数包括晶体中键能等都将发生变化，对于单位质量的分散体，键能 E_k 可表示为[143]：

$$E_k = n_i e_i + n_s e_s = (n-n_s)e_i + n_s e_s = ne_i - n_s(e_i - e_s) \tag{6-3}$$

式中 $n = n_i + n_s$ 是系统的原子总数（其中 i 表示颗粒内部原子，s 表示颗粒表面原子），$ne_i = E_u$ 是颗粒活化前或粉碎前晶体的键能，$n_s(e_i - e_s) = E_f F$ 为表面能。这样，式（6-3）可写成：

$$E_k = E_u - E_f F \tag{6-4}$$

且有

$$\Delta E_k = \Delta E_u - \Delta E_f F \tag{6-5}$$

分散体键能（粉碎前）可视为一不变量，随着比表面积 F 和比表面能 E_f的增大，晶体的晶格能迅速减小而极易产生键断裂现象而形成晶格缺陷。因此，矿物在机械活化用下会产生无定形化的物质，一方面使矿物晶体的生成 Gibbs 自由能增大而处于高能状态，另一方面使矿物晶体不断产生产生缺陷。由于 Gibbs 自由能的增大，即式（4-35）中 $\Delta_f G^{\circ}_{A活}$ 增大，使过程的自发趋势增大。

（2）无定形化物质与浸出剂反应生成产物

$$无定形化物质 + 浸出剂 \longrightarrow 产物 \tag{6-6}$$

在这一步中，由于无定形化物质是高能量高活性的物质，这使反应所需的活化能大大降低，即 $\Delta E_{a实} \ll \Delta E_{a理}$，此外，由于在整个反应过程中，反应的途径改变了，因此，最终使反应速度得以大大加快。

在液固浸出反应中，对于存在内扩散控制时，固体颗粒的内表面利用率是影响宏观反应过程速率的重要参数。机械活化作用下，固体颗粒表面产生高度分散的无定形化物质，使浸出剂直接与无定形化物质起反应，过程的扩散速率大大提高，内表面利用率增加，从而使整个过程得以强化。

由于无定形化物质的出现，对于液固相浸出反应的强化效应还可以用分数维动学模型[191]来解释。考虑液固反应的简单情况：

$$A\ (aq) + bB(s) \rightarrow cC\ (aq) \tag{6-7}$$

界面化学反应的分数维动力学模型为：

$$\frac{t}{t_0} = 1-(1-\alpha)^{(3-D)/3} \tag{6-8}$$

式中，t_0为固相 B 的浸出率 α=1（完全反应）时所需的反应时间，D 为颗粒表面反应物质的分数维，表面愈粗糙，反应物质的分数维愈高，将式（6-8）作图如图 6-15 所示。由图可知，随着 D 值的增大，在同一反应时间 t 下所达到的浸出率就愈高，表明浸出速率愈快。对于无定形物质，其分数维 D 极大，在理论上达到某一浸出率时所需的时间极短，属飞速反应，但由于在实际的机械活化过程中，所产生的无定形化物质的多少受活化条件的限制，可认为无定形化物质与浸出剂的反应（式 6-6）不是过程的控制步骤，而无定形化物质的产生（式 6-1）才是浸出过程的控制步骤。因此，机械活化的强度愈高，过程中产生的无定形化物质就愈多，反应过程的速率就愈高。

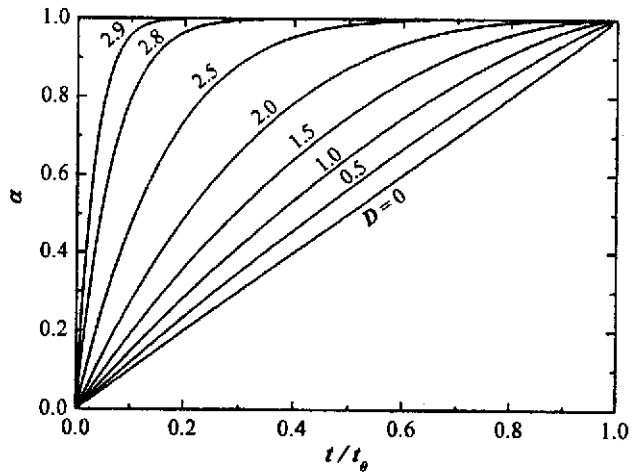


图 6-15　D 与（t/t_0）和 α 的关系曲线

6.2 晶体点阵参数的变化

X 射线衍射分析是物相组成分析的有效手段，在机械活化过程中，晶体发生变形和缺陷，从有序的晶体结构向无定形化变化是一种晶形或相的转变过程，形成无定形絮状物的数量虽然很少，但只要属于相的变化，都可以通过 X 射线

衍射分析来测定。此外，通过用高纯硅作内标分析，还可对晶体的晶胞常数和晶面间距进行精确测定和计算。

取前面所述各机械活化条件下的矿样，在 D/MAX2500-PC 型 X 射线衍射仪（CuK_2，石墨单色器、管压 40kV，管流 125mA）对各矿样进行高纯硅内标精确分析，所得 XRD 图见图 6-16、图 6-17 所示。

6.2.1 晶胞参数的变化

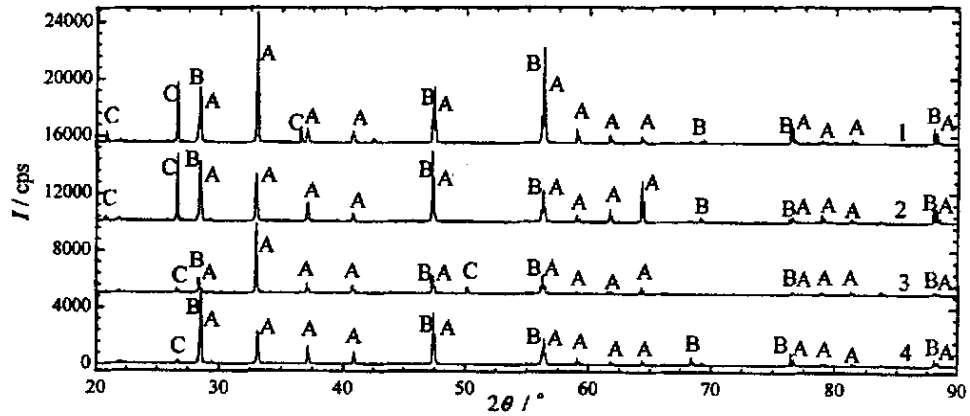
6.2.1.1 黄铁矿晶胞参数的变化

使用 PDF 数据库（1999 年版）并采用美国 JADE 软件，对图 6-16 所测定的 X 射线衍射数据进行相分析和晶体点阵参数的精确计算，将不同机械活化条件下黄铁矿晶体晶胞参数的分析结果列于表 6-1。

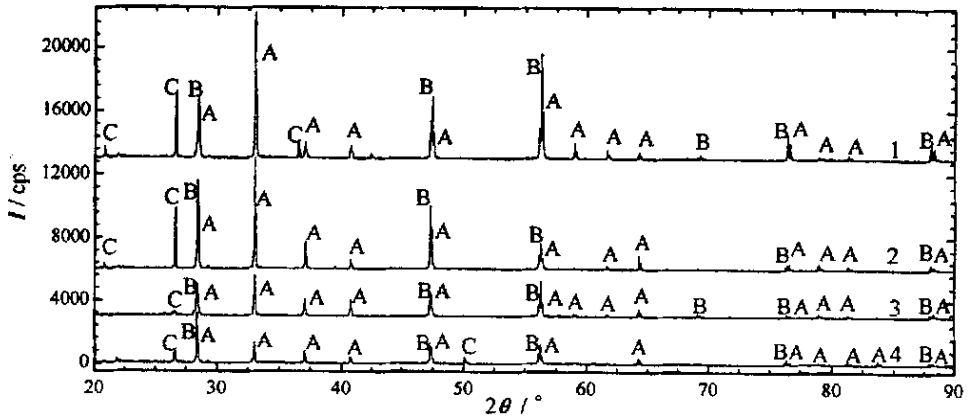
表 6-1 不同活化条件下黄铁矿的晶胞参数变化

矿样编号	活化条件	晶胞常数 /(10^{-10}m)	晶胞体积 V /(10^{-30}m^3)
A0	纯矿物，未活化	5.4179	159.04
AG1	滚筒磨中活化 10min	5.4180	159.04
AG2	滚筒磨中活化 30min	5.4183	159.07
AG3	滚筒磨中活化 60min	5.4203	159.25
AJ1	搅拌磨中活化 10min	5.4181	159.05
AJ2	搅拌磨中活化 30min	5.4188	159.11
AJ3	搅拌磨中活化 60min	5.4207	159.28
AZ1	振动磨样机中活化 10min	5.4179	159.04
AZ2	振动磨样机中活化 30min	5.4183	159.07
AZ3	振动磨样机中活化 60min	5.4186	159.09

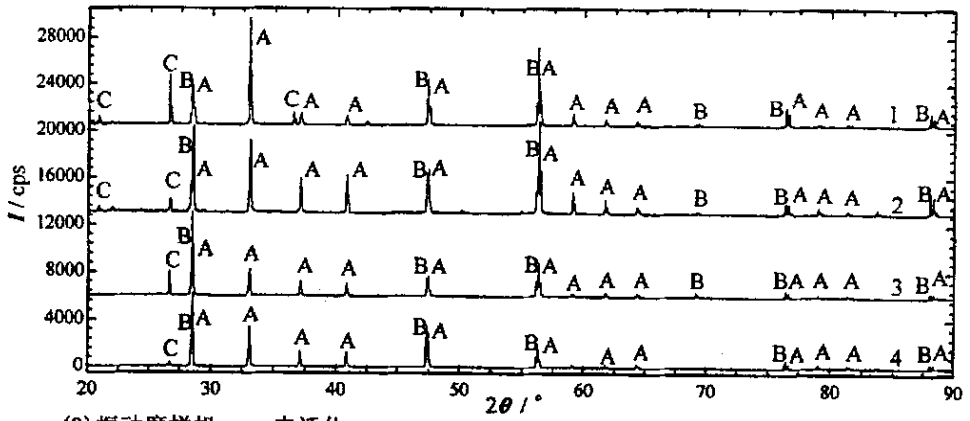
由表 6-1 的分析数据可知，黄铁矿是等轴晶系，经机械活化后，各晶胞常数和晶胞体积都有不同程度的增加，其变化的大小随活化时间和活化设备类型的变化而呈抛物线的上升趋势（见图 6-18 和图 6-19）。图中表明，活化时间小于 30min 时，晶胞参数的变化并不明显，30min 后变化明显增大，活化时间达 60min 时，黄铁矿晶体在搅拌磨、滚筒磨和振动磨样机中活化后晶胞体积比未活化时分别增大了 0.15%、0.13%和 0.03%。这与前面活化浸出过程所得的“活化时间愈长，S 的浸出率愈高”的实验结果以及表面形貌分析中所出现的无定形化絮状物的多少是完全一致的；与前面所得的“搅拌磨的活化效果优于滚筒磨”以及从 SEM 照片中所得到的“搅拌磨活化作用时，无定形化絮状物较多较明显”的实验结果也是完全吻合的。



(1)搅拌磨：1—未活化　2—10 min　3—30 min　4—60 min　A—FeS_2　B—Si　C—SiO_2

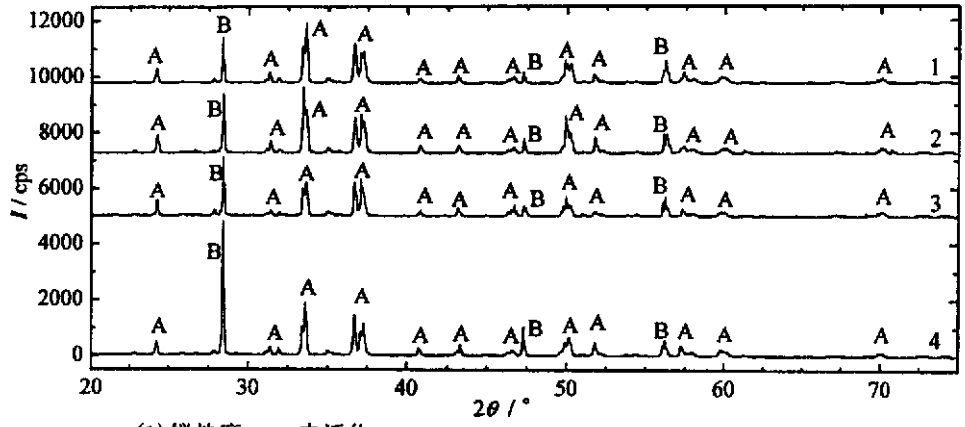


(2)滚筒磨：1—未活化　2—10 min　3—30 min　4—60 min　A—FeS_2　B—Si　C—SiO_2

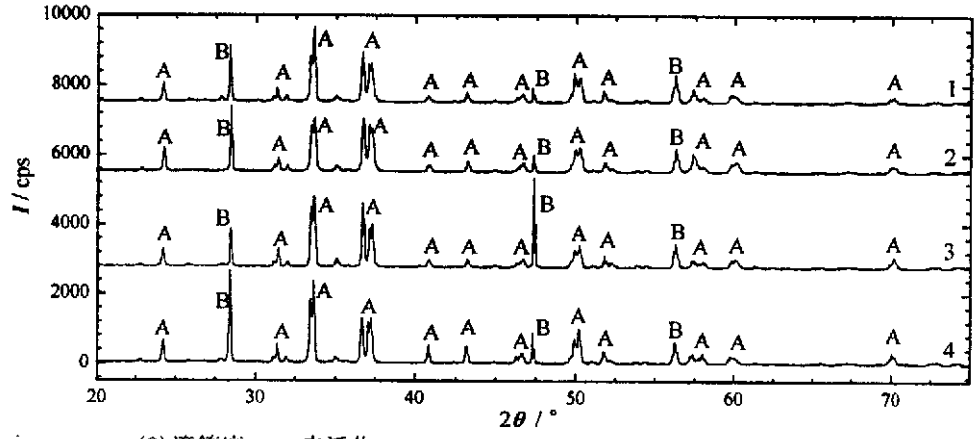


(3)振动磨样机：1—未活化　2—10 min　3—30 min　4—60 min　A—FeS_2　B—Si　C—SiO_2

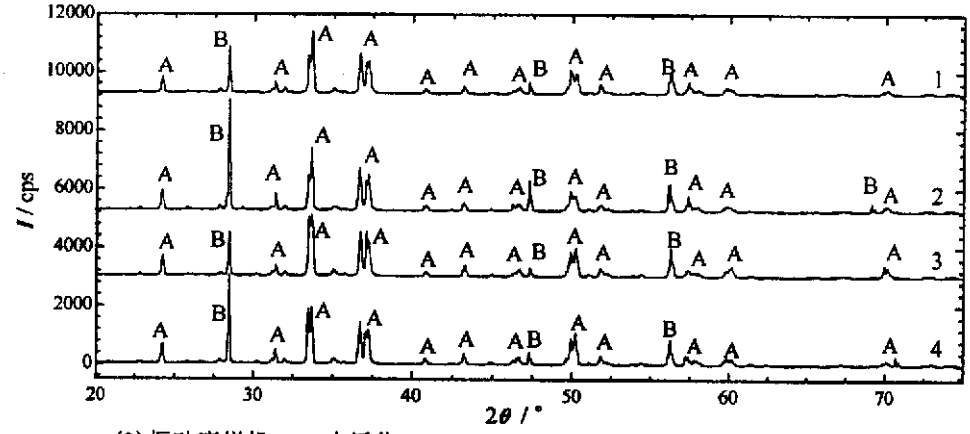
图 6-16 不同机械活化条件下黄铁矿的 *XRD* 图谱



(1) 搅拌磨：1—未活化　2—10 min　3—30 min　4—60 min　A—FeAsS　B—Si



(2) 滚筒磨：1—未活化　2—10 min　3—30 min　4—60 min　A—FeAsS　B—Si



(3) 振动磨样机：1—未活化　2—10 min　3—30 min　4—60 min　A—FeAsS　B—Si

图 6-17 不同机械活化条件下毒砂的 *XRD* 图谱

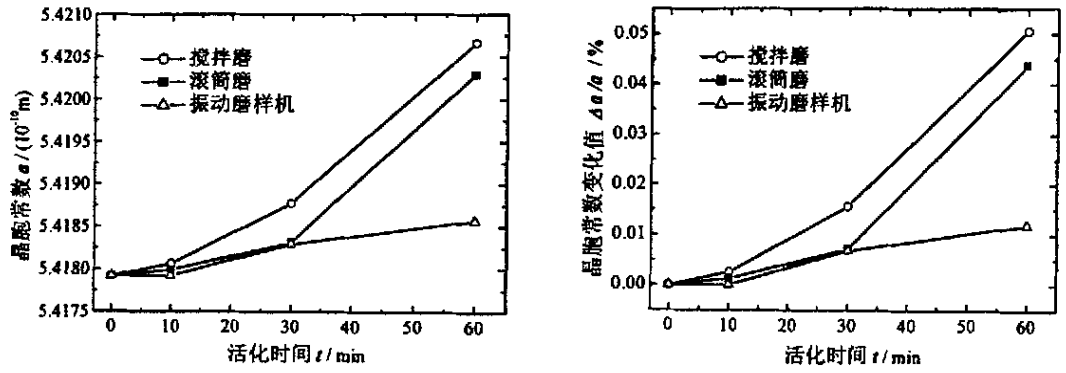


图 6-18 黄铁矿晶胞常数随活化时间的变化关系

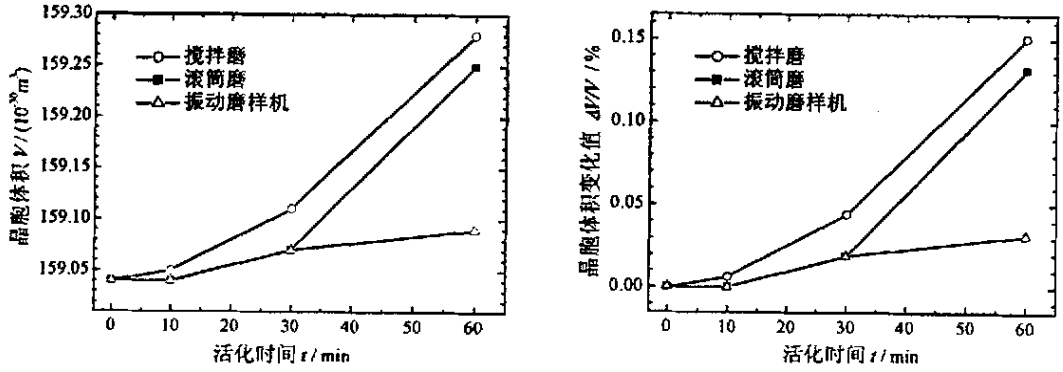


图 6-19 黄铁矿晶胞体积随活化时间的变化关系

6.2.1.2 毒砂晶胞参数的变化

经对图 6-17 的 XRD 数据进行分析计算，不同机械活化条件下毒砂晶体的晶胞参数变化列于表 6-2。从表中数据可知，属于单斜晶系的毒砂，在不同条件的机械活化作用下，晶胞常数的变化并不像黄铁矿那样总是单调递增的，而是

表 6-2 不同活化条件下毒砂的晶胞参数变化

矿样编号	活化条件	晶胞常数				晶胞体积
		a /(10^{-10}m)	b /(10^{-10}m)	c /(10^{-10}m)	β /°	V /(10^{-30}m^3)
B0	纯矿物，未活化	5.7478	5.6923	5.7866	112.23	159.04
BG1	滚筒磨中活化 10min	5.7509	5.6920	5.7848	112.32	159.04
BG2	滚筒磨中活化 30min	5.7533	5.6929	5.7878	112.34	159.07
BG3	滚筒磨中活化 60min	5.7603	5.6948	5.7916	112.37	159.25
BJ1	搅拌磨中活化 10min	5.7524	5.6906	5.7866	112.35	159.05
BJ2	搅拌磨中活化 30min	5.7553	5.6918	5.7842	112.26	159.11
BJ3	搅拌磨中活化 60min	5.7586	5.6938	5.7927	112.27	159.28
BZ1	振动磨样机中活化 10min	5.7399	5.7063	5.7733	112.13	159.04
BZ2	振动磨样机中活化 30min	5.7540	5.6926	5.7860	112.40	159.07
BZ3	振动磨样机中活化 60min	5.7557	5.6923	5.7859	112.23	159.09

在某一方向变大，在另一方向上则有可能缩小，也有可能增大；活化后的晶胞角度 β 也发生类似的变化，这表明单斜晶系的毒砂在机械活化作用时晶胞常数的变化要比等轴晶系的黄铁矿的变化更复杂。然而，从晶胞体积的变化可发现，随着活化时间的增加，晶胞体积增大的趋势始终是单调上升的，如图 6-20 所示。各种活化设备中，在相同的活化时间条件下，以在搅拌磨活化时晶胞体积增加的程度最大，其次是滚筒磨和振动磨样机。其增大的差异随着活化时间的增长而逐渐增大，在活化 60min 时，晶胞体积的变化值也有明显的区别。与黄铁矿的结果相比可知，在相同的实验条件下，毒砂晶胞体积的相对增加量远高于黄铁矿：在搅拌磨中活化 60min 时，毒砂晶胞体积比未活化时增加了 0.4%，而黄铁矿只增大了 0.15%。这一结果与表面形貌分析时毒砂表面比黄铁矿表面呈现较明显的无定形化絮状物以及活化浸出时 As 的浸出率高于 S 的浸出率的实验结果是完全一致的。

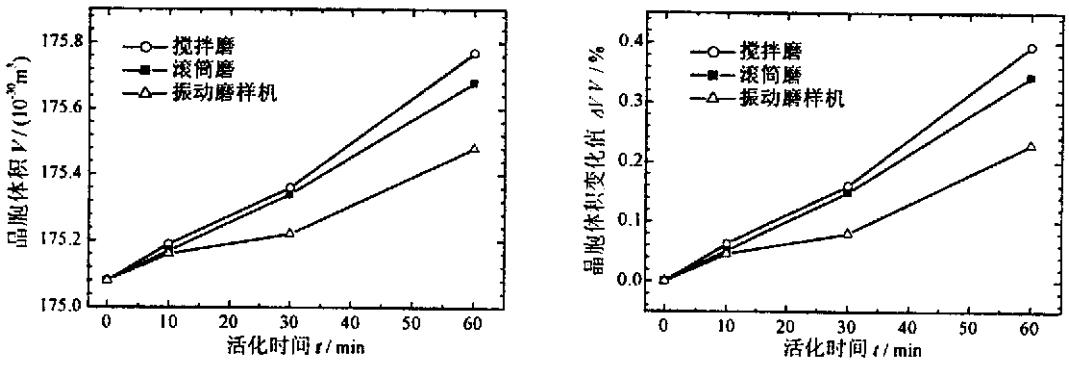


图 6-20 毒砂晶胞体积随活化时间的变化关系

6.2.2 晶面间距的变化

6.2.2.1 黄铁矿晶面间距的变化

根据 X 射线衍射分析数据，经相关软件处理分析，在各种不同机械活化条件下黄铁矿晶面间距变化的计算结果列于表 6-3。

由表 6-3 的数据可知，在机械活化作用下，黄铁矿晶体各晶面的晶面间距都比未活化时的晶面间距要大，表明机械活化作用后，部分黄铁矿晶体已经不是原来致密的低能状态，而是转变为疏松并处于高能状态的无定形化絮状物。晶面间距普遍增大的规律，与晶胞体积变大一样，是表面形貌特征分析中观察到无定形化絮状物存在的又一重要证据。

表 6-3　黄铁矿活化前后各晶面的晶面间距变化

hkl	晶面间距 d / (10^{-10}m)									
	未活化	搅拌磨			滚筒磨			振动磨样机		
		10min	30min	60min	10min	30min	60min	10min	30min	60min
111	3.1275	3.1276	3.1280	3.1291	3.1276	3.1277	3.1289	3.1275	3.1277	3.1279
200	2.7085	2.7086	2.7089	2.7099	2.7085	2.7087	2.7097	2.7085	2.7087	2.7088
210	2.4226	2.4226	2.4229	2.4238	2.4226	2.4227	2.4236	2.4226	2.4227	2.4229
211	2.2115	2.2115	2.2118	2.2126	2.2115	2.2116	2.2125	2.2115	2.2116	2.2118
220	1.9152	1.9153	1.9155	1.9162	1.9152	1.9153	1.9160	1.9152	1.9153	1.9154
311	1.6333	1.6333	1.6335	1.6341	1.6333	1.6334	1.6340	1.6333	1.6334	1.6335
222	1.5638	1.5638	1.5640	1.5645	1.5638	1.5639	1.5644	1.5638	1.5639	1.5639
023	1.5024	1.5024	1.5026	1.5032	1.5024	1.5025	1.5031	1.5024	1.5025	1.5026
321	1.4478	1.4478	1.4480	1.4485	1.4478	1.4479	1.4484	1.4478	1.4479	1.4479
331	1.2427	1.2428	1.2429	1.2434	1.2428	1.2428	1.2433	1.2427	1.2428	1.2429
420	1.2113	1.2113	1.2115	1.2119	1.2113	1.2114	1.2118	1.2113	1.2114	1.2114
332	1.1549	1.1549	1.1551	1.1555	1.1549	1.1550	1.1554	1.1549	1.1550	1.1551
422	1.1057	1.1058	1.1059	1.1063	1.1058	1.1058	1.1062	1.1057	1.1058	1.1059

图 6-21、图 6-22 和图 6-23 分别是黄铁矿在搅拌磨、滚筒磨和振动磨样机中不同活化时间时黄铁矿晶体主要晶面的间距变化。由图可知，各主要晶面的晶面间距随活化时间增加而变大。机械活化的前 30min，晶面间距的变化并不明显，

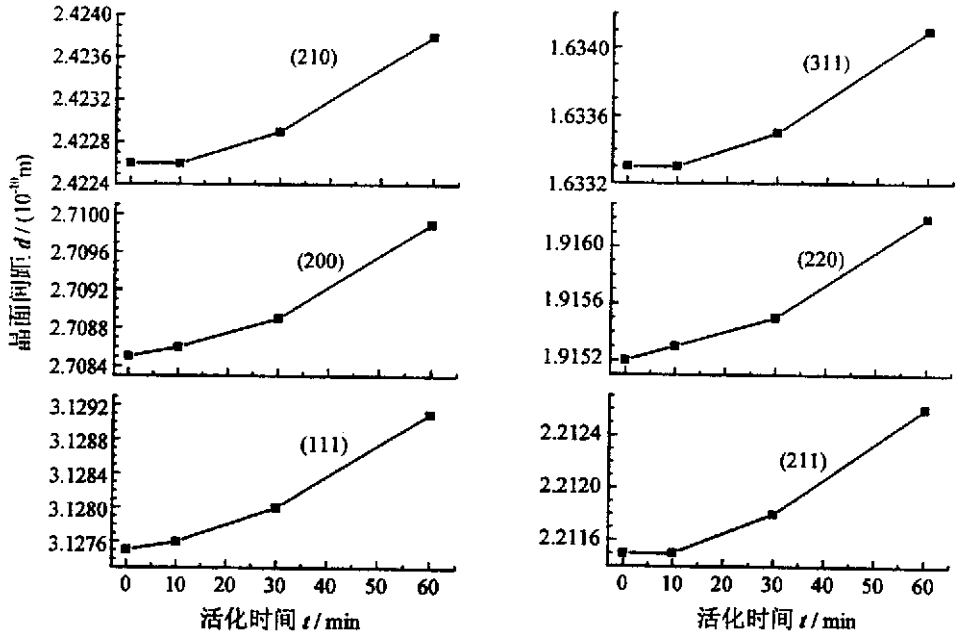


图 6-21 搅拌磨中黄铁矿主要晶面的间距变化

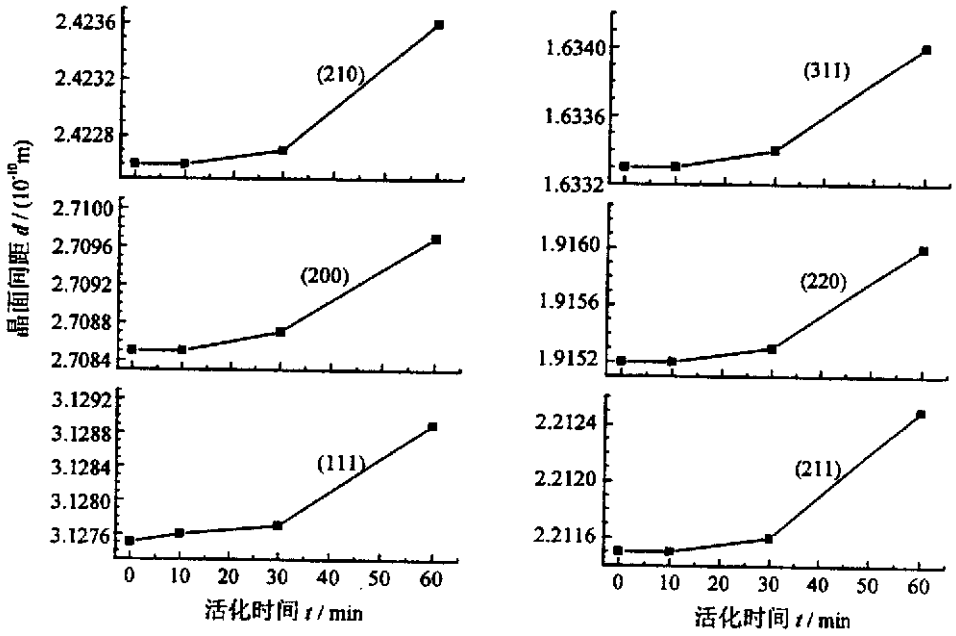


图 6-22 滚筒磨中黄铁矿主要晶面的间距变化

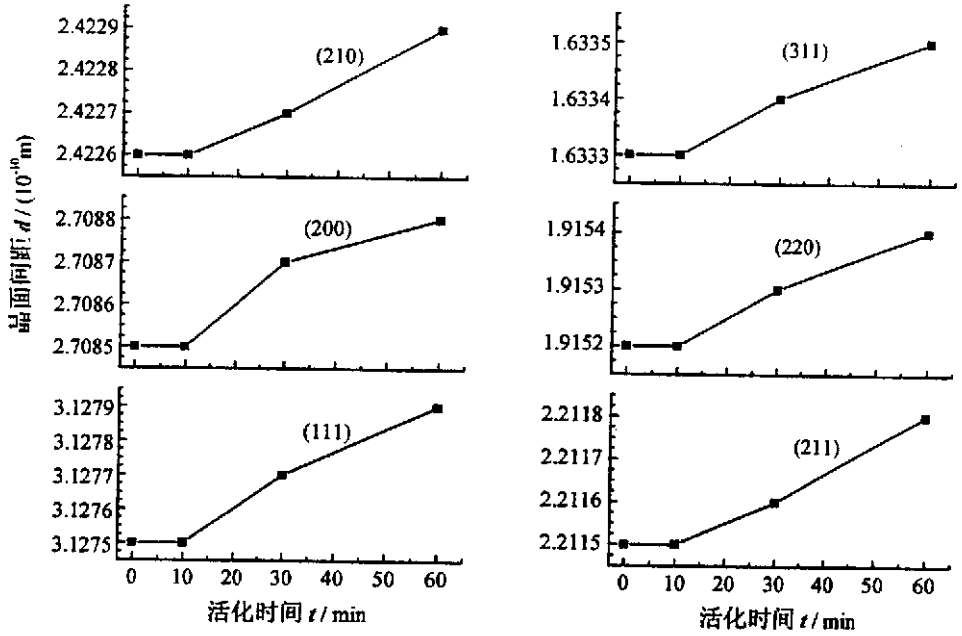


图 6-23 振动磨样机中黄铁矿主要晶面的间距变化

30min 后，这种变化明显增大。比较它们在相同晶面、相同活化时间时的晶面间距变化可知，搅拌磨中晶面间距增加的数值较大，其次是滚筒磨，振动磨样机更次之，这也表明搅拌机磨的活化作用较强，与前面分析的结果是完全吻合的。

为了更确切地研究各种不同机械活化条件下对晶面间距变化的影响，我们选用各晶面间距相对变化的平均值($\overline{\Delta d/d}=\frac{1}{n}\sum \Delta d/d$)来表征晶面间距变化的大小。经计算，各种不同活化设备条件下对应的晶面间距相对变化的平均值($\overline{\Delta d/d}$)列于表 6-4。用图 6-24 更直观地显示了不同活化条件下晶面间距的变化规律，它与黄铁矿晶胞参数随活化时间的变化关系是完全一致的。

表 6-4　黄铁矿活化后各晶面间距相对变化的平均值

	搅拌磨			滚筒磨			振动磨样机		
	10min	30min	60min	10min	30min	60min	10min	30min	60min
$\Delta d/d$ 平均值 /%	0.0022	0.0148	0.0509	0.0016	0.0067	0.0434	0.0000	0.0067	0.0122

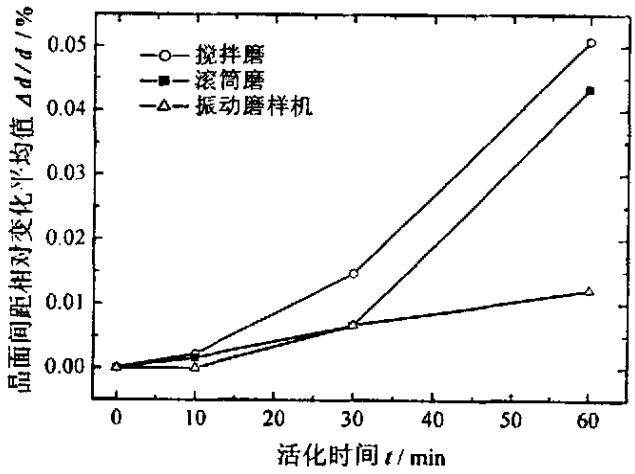


图 6-24　黄铁矿活化后各晶面间距相对变化的平均值

6.2.2.2 毒砂晶面间距的变化

用与黄铁矿同样的处理方法，各种不同机械活化条件下毒砂的晶面间距变化的计算结果列于表 6-5。从表 6-5 中的数据可知，在机械活化作用下，晶面间距增大的规律性与黄铁矿的情形基本上是相同，在主要晶面上晶面间距的变化规律也有类似情况，分别如图 6-25、图 6-26 和图 6-27 所示，不同活化条件下毒砂晶面间距相对变化的平均值列于表 6-6。从晶面间距变化的平均值（见图 6-28）

表 6-5　毒砂活化前后各晶面的晶面间距变化

hkl	晶面间距 d / (10^{-10}m)									
	未活化	搅拌磨			滚筒磨			振动磨样机		
		10min	30min	60min	10min	30min	60min	10min	30min	60min
110	3.8849	3.8863	3.8891		3.8867			3.8900	3.8867	3.8899
-111	3.6658	3.6659	3.6652		3.6652			3.6625	3.6671	3.6653
-102	2.8682	2.8682	2.8666		2.8671	2.8687	2.8709	2.8602	2.8682	2.8672
020	2.8462	2.8453	2.8459	2.8469	2.8460	2.8464	2.8474	2.8532	2.8461	2.8462
111	2.7956	2.7969	2.7997	2.8018	2.7973	2.7979	2.7991	2.8001	2.7960	2.8010
002	2.6755	2.6759	2.6766	2.6803	2.6757	2.6767	2.6778	2.6740	2.6748	2.6779
200	2.6576	2.6601	2.6632	2.6646	2.6600	2.6608	2.6633	2.6585	2.6600	2.6640
-112	2.5614	2.5612	2.5602	2.5633	2.5606	2.5618	2.5636	2.5570	2.5614	2.5607
-211	2.5496	2.5508	2.5514	2.5529	2.5503	2.5513	2.5540	2.5468	2.5517	2.5515
021	2.5128	2.5123	2.5129	2.5143	2.5127	2.5133	2.5142	2.5173	2.5127	2.5133
120	2.5091	2.5090	2.5101	2.5110	2.5095	2.5099	2.5111	2.5141	2.5096	2.5104
-121	2.4470	2.4467	2.4467	2.4480	2.4468	2.4474	2.4488	2.4494	2.4474	2.4469
012	2.4214	2.4215	2.4221	2.4251	2.4215	2.4223	2.4233	2.4213	2.4209	2.4232
210	2.4080	2.4098	2.4122	2.4134	2.4098	2.4105	2.4125	2.4098	2.4099	2.4128
-202	2.3958	2.3965	2.3953	2.3978	2.3953	2.3967	2.3995	2.3880	2.3973	
-212	2.2082	2.2086	2.2078	2.2099	2.2078	2.2089	2.2112	2.2029	2.2094	
121	2.1294	2.1297	2.1311	2.1324	2.1301	2.1305	2.1314	2.1336	2.1296	
102	2.0914	2.0924	2.0944	2.0967	2.0926	2.0931	2.0939	2.0932	2.0913	2.0956
-122	2.0203	2.0200	2.0196	2.0214	2.0198	2.0206	2.0217	2.0200	2.0203	2.0199
-221	2.0144	2.0148	2.0153	2.0163	2.0147	2.0154	2.0170	2.0150	2.0155	2.0154
211	1.9577	1.9591	1.9616	1.9629	1.9594	1.9598	1.9610	1.9605	1.9586	1.9624
022	1.9494	1.9493	1.9497	1.9515	1.9494	1.9500	1.9507	1.9511	1.9491	1.9503
220	1.9424	1.9432	1.9445	1.9454	1.9433	1.9438	1.9451	1.9450	1.9434	1.9449
-222	1.8329	1.8329	1.8326	1.8340	1.8326	1.8334	1.8349	1.8312	1.8335	1.8326
-113	1.8249	1.8248	1.8243	1.8268	1.8244	1.8253	1.8263	1.8219	1.8247	1.8248
-311	1.8135	1.8148	1.8158	1.8168	1.8145	1.8152	1.8172	1.8121	1.8153	1.8160
031	1.7883	1.7879	1.7883	1.7891	1.7883	1.7886	1.7892	1.7921	1.7883	1.7885
-131	1.7642	1.7638	1.7640	1.7647	1.7640	1.7644	1.7652	1.7671	1.7643	1.7641
-213	1.7510	1.7510	1.7501	1.7522	1.7504	1.7513	1.7528	1.7464	1.7514	1.7503
013	1.7021	1.7023	1.7027	1.7049	1.7022	1.7028	1.7034	1.7015	1.7017	1.7035
221	1.6819	1.6827	1.6843	1.6853	1.6829	1.6833	1.6842	1.6848	1.6825	1.6849
131	1.6333	1.6333	1.6340	1.6348	1.6336	1.6339	1.6345	1.6369	1.6334	1.6344
202	1.6046	1.6058	1.6078	1.6092	1.6060	1.6063	1.6071	1.6068	1.6050	1.6087
-123	1.5954	1.5953	1.5950	1.5968	1.5951	1.5957	1.5966	1.5943	1.5953	1.5954
230	1.5442	1.5444	1.5452	1.5459	1.5446	1.5450	1.5458	1.5469	1.5447	1.5455
-313	1.5378	1.5382	1.5375	1.5390	1.5375	1.5384	1.5400	1.5334	1.5387	1.5375
023	1.5114	1.5114	1.5118	1.5135	1.5115	1.5119	1.5125	1.5118	1.5111	1.5124
-232	1.4875	1.4873	1.4872	1.4882	1.4873	1.4878	1.4887	1.4878	1.4878	1.4873
222	1.3978	1.3984	1.3998	1.4009	1.3987	1.3990	1.3996	1.4000	1.3980	1.4005
-323	1.3929	1.3931	1.3926	1.3938	1.3926	1.3933	1.3946	1.3902	1.3935	1.3926
123	1.3442	1.3445	1.3453		1.3446	1.3450	1.3454	1.3455	1.3440	1.3460
321	1.3396	1.3405	1.3419	1.3427	1.3406	1.3409	1.3418	1.3415	1.3402	1.3424
014	1.3023	1.3024	1.3028	1.3045	1.3024	1.3028	1.3033	1.3017	1.3019	1.3034
033	1.2996	1.2995	1.2998	1.3010	1.2996	1.3000	1.3005	1.3007	1.2994	1.3002
410	1.2940	1.2952	1.2966	1.2972	1.2951	1.2955	1.2967	1.2946	1.2951	1.2970
-224	1.2807	1.2806	1.2801	1.2817	1.2803	1.2809	1.2818	1.2785	1.2807	1.2803
-422	1.2748	1.2754	1.2757	1.2765	1.2751	1.2756	1.2770	1.2734	1.2758	1.2758
042	1.2564	1.2562	1.2564	1.2572	1.2564	1.2566	1.2571	1.2587	1.2563	1.2567

更易观察到其变化的规律性，即搅拌磨的活化作用最强，其次是滚筒磨和振动磨样机。对同一活化设备，随着活化时间的增长，毒砂晶面间距变化的平均值就愈大，即晶格的变形和缺陷愈严重，产生无定形化絮状物就愈多，这些变化规律与前面的分析和实验结果是完全一致的。

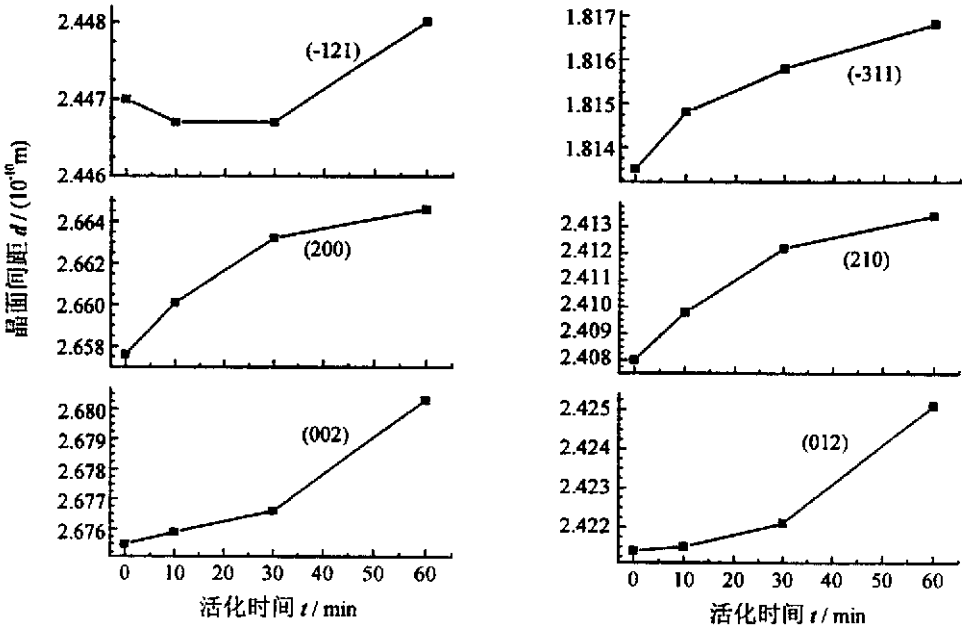


图 6-25 搅拌磨中毒砂主要晶面的间距变化

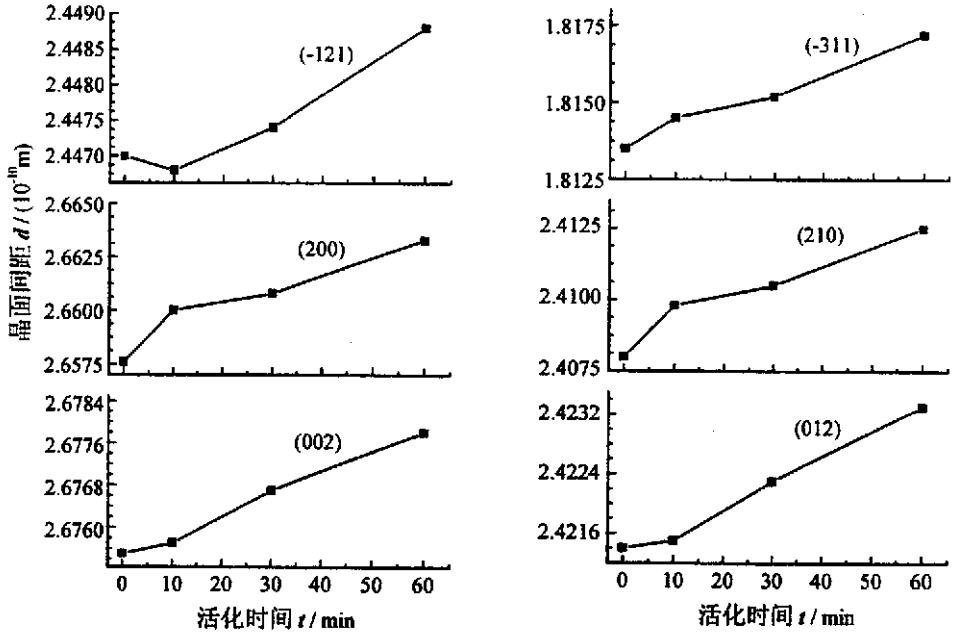


图 6-26 滚筒磨中毒砂主要晶面的间距变化

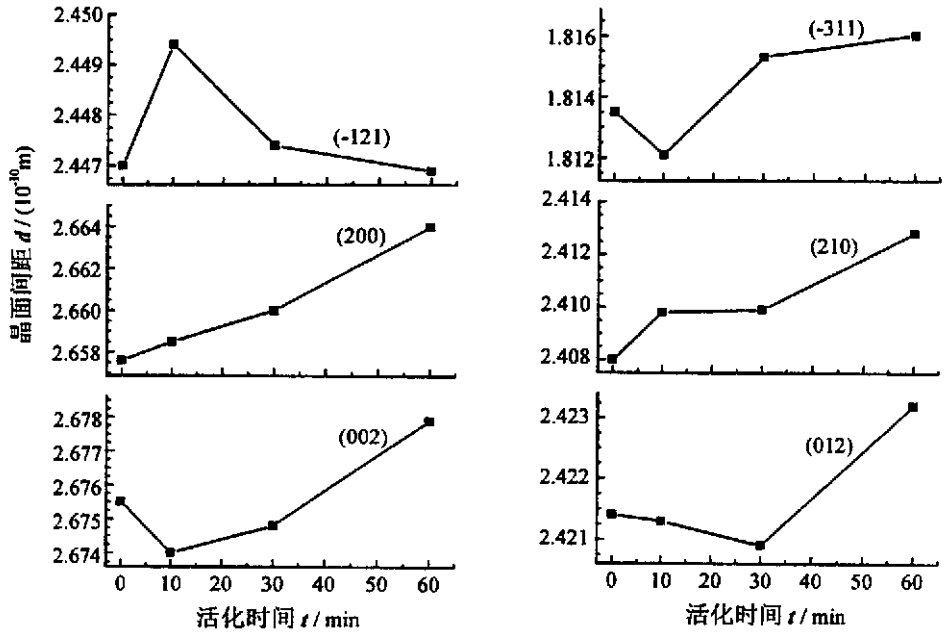


图 6-27 振动磨样机中毒砂主要晶面的间距变化

表 6-6　毒砂活化后各晶面间距相对变化的平均值

	搅拌磨			滚筒磨			振动磨样机		
	10min	30min	60min	10min	30min	60min	10min	30min	60min
$\Delta d/d$ 平均值 / %	0.0188	0.0482	0.1293	0.0155	0.0480	0.1100	0.0175	0.0221	0.0749

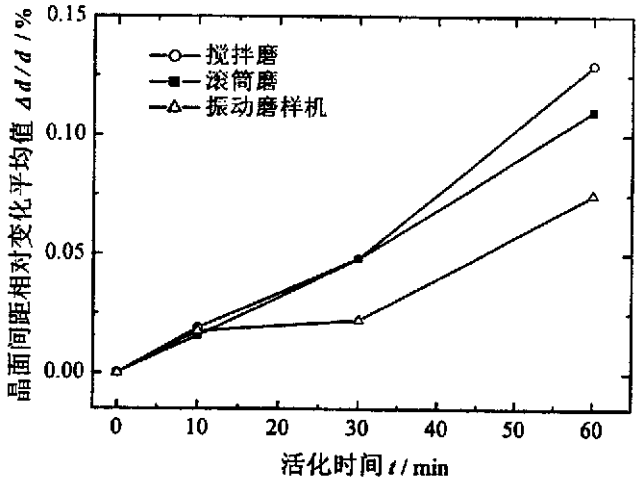


图 6-28　毒砂活化后各晶面间距相对变化的平均值

此外，比较图 6-24 和图 6-28 可知在相同的活化条件下，毒砂晶体的晶面间距变化的平均值远大于黄铁矿的数值，在活化 60min 时，黄铁矿在搅拌磨、滚筒磨和振动磨样机中晶面间距变化的平均值分别为 0.05%、0.044%和 0.012%，而毒砂晶面间距变化的平均值分别为 0.13%、0.11%和 0.07%，这也说明毒砂比黄铁矿更易活化，与 SEM 分析时在毒砂表面出现的无定形化絮状物比黄铁矿多且明显、机械活化浸出时 As 浸出率高于 S 浸出率以及晶体点阵参数变化等实验结果是完全一致的。

6.2.3 讨论

6.2.3.1 关于 XRD 数据的分析与处理

在 SEM 照片中，机械活化后在矿物表面上呈现的絮状物，仅仅是晶体无定形化的一种现象，要证实它的存在需要用无定形化的其它特性来检验，晶胞常数、晶胞体积和晶面间距的分析测定是对部分晶体无定形化检验的一种手段。由于机械活化作用时，产生的无定形化物质与活化强度的大小有关，一般产生无定形化的数量不多，因而在对它的分析检验时，对仪器和分析方法的精度要求较高。本实验所用的 X 射线衍射仪是日本 90 年代末的产品，采用高纯硅作内标， 用 1999 年版 PDF 数据库，用美国 JADE 软件进行相分析和点阵常数的精确测定，其晶格参数的精度可达到 0.0001×10^{-10}m，这为用晶胞参数的变化来研究机械活化后晶体的晶格变形和缺陷提供了可靠的保证，因此本节中晶胞参数的数值保留小数点后第四位是有效的。

6.2.3.2 关于晶体点阵参数变化与活性

根据 XRD 的分析原理和晶体理论，晶面间距、晶胞常数和晶胞体积等点阵参数存在一定的内在联系：晶面间距的变化是晶胞体积变化的微观形式，晶胞常数或晶胞体积的变化是晶面间距变化的宏观表现。从微观上看，机械活化使晶面间距发生了变化，有些晶面间距减小了，但大部分的晶面间距都增大了，因此在宏观上表现为晶胞体积随活化时间的增加而增大。由于无活化时的晶体结构处于最紧密、最低能量的状态，其结构也是最稳定的，要使晶格松弛、晶格畸变必须克服晶体的键力做功，这样，变形后的晶体必然具有比原来更高的能量。由 XRD 的分析结果可知，黄铁矿或毒砂在机械活化后，各晶面间距、晶胞常数和晶胞体积等点阵参数都增大了，因此，导致物料内能的增加、活性的提高是毫无疑问的。

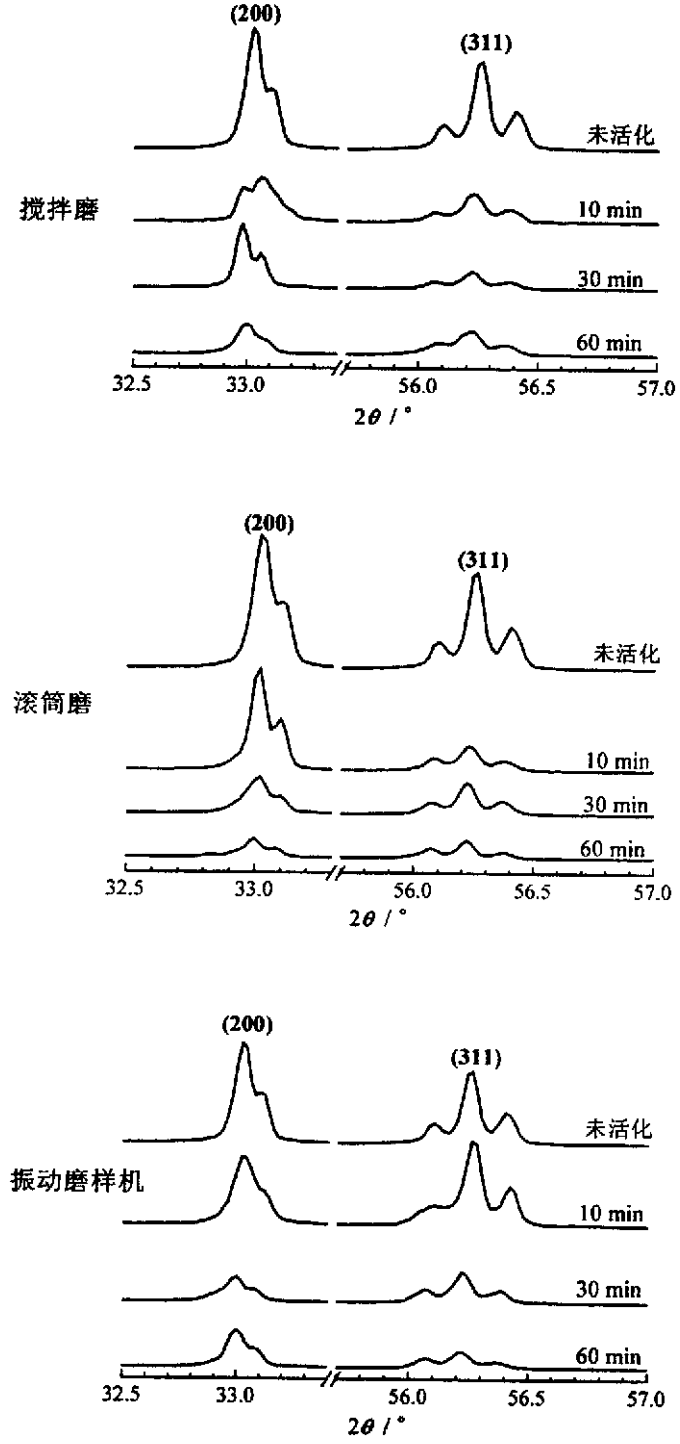


图 6-29　机械活化后黄铁矿 XRD 谱线的主强峰谱图

6.3 晶体无序度的变化

根据以上的检测的分析，在机械活化作用下，毒砂和黄铁矿晶体表面产生部分和局部的无定形化絮状物是客观存在的，这里将通过 X 射线衍射谱图，定量地计算不同活化条件下产生的无定形化絮状物的数量。

6.3.1 黄铁矿的无序度

为了研究晶体中无定形化物质的存在，我们首先观察晶体 X 射线衍射谱线中各主强峰的变化情况，图 6-29 为不同活化条件下黄铁矿 XRD 谱线的主强峰图谱。从图中可发现，机械活化后，对应的衍射峰强度明显下降，波峰弥漫变宽，衍射角前移，这表明机械活化后黄铁矿晶体发生了部分或局部的相变化，由于过程中没有其它物质参与化学反应，因此，根据 XRD 谱线的这种变化规律，可认为是由于矿物晶体产生了无定形化而引起的。

无序度可用 X 射线衍射峰的积分强度式（3-1）或式（3-2）来计算。各种机械活化条件下，由图 6-16 XRD 谱线所确定的无序度计算结果列于表 6-7，图 6-30

表 6-7　机械活化后黄铁矿的无序度变化

	搅拌磨			滚筒磨			振动磨样机		
	10min	30min	60min	10min	30min	60min	10min	30min	60min
无序度/%	2.83	6.30	8.21	2.17	5.33	7.27	1.20	2.97	5.10

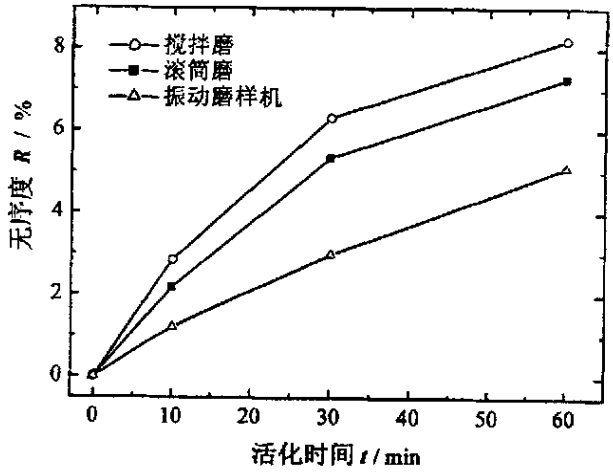


图 6-30 机械活化后黄铁矿的无序度变化

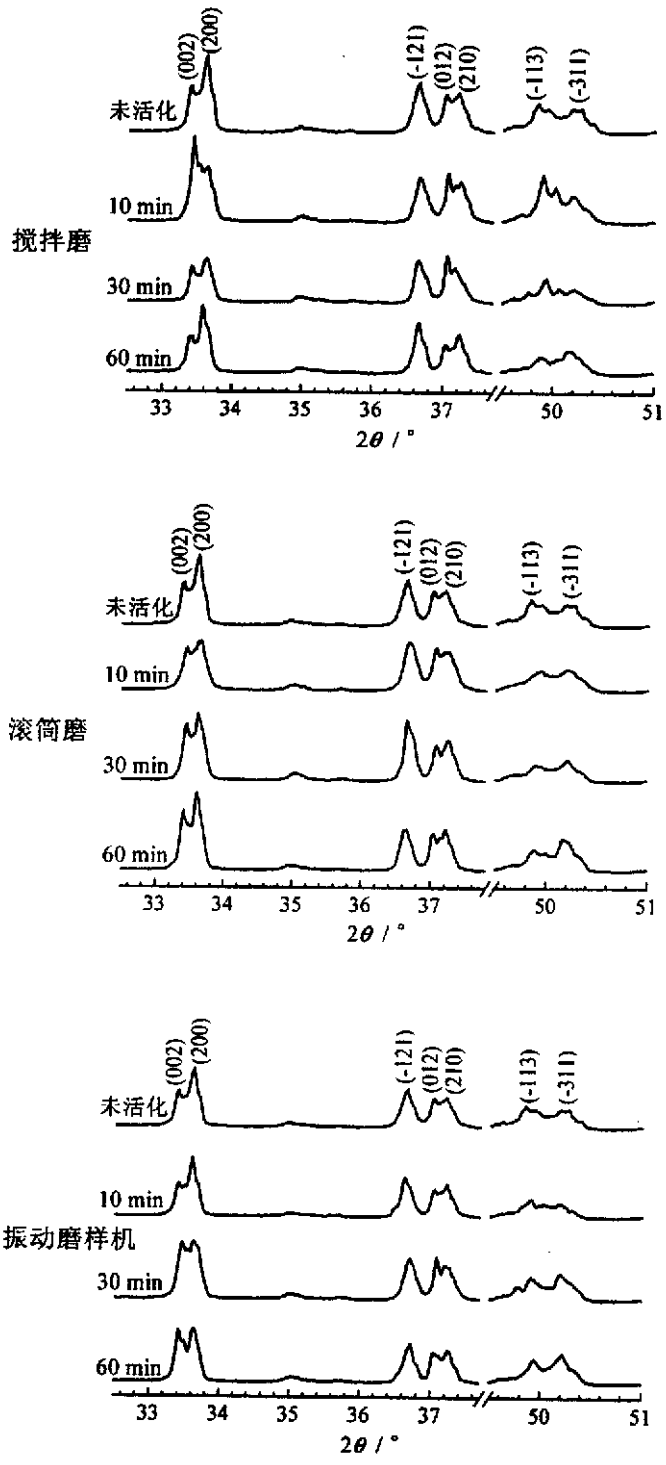


图 6-31　机械活化后毒砂 XRD 谱线的主强峰谱图

形象地表达了黄铁矿在不同机械活化作用时无序度的变化规律。经数据回归分析可知，对同一活化设备，随着活化时间的延长，无序度呈抛物线状增大。在相同活化时间时，各种活化设备使无序度增大的顺序为：

搅拌磨＞滚筒磨＞振动磨样机

在搅拌磨中活化 60min 时，黄铁矿的无序度为 8.21%，即有 8.21%规整的黄铁矿晶体转变成无定形化物质，这就从量的关系表征了无定形化物质的多少与机械活化强度的关系，也正是在机械活化浸出反应时这些无定形化物质的存在和不断出现，使浸出过程得以大大强化。

6.3.2 毒砂的无序度

从不同的活化条件下毒砂 XRD 谱线的主强峰图谱（见图 6-31）中发现，机械活化后主强峰的变化与黄铁矿活化后的变化规律是相同的，即峰强度下降，波峰弥漫增宽，衍射角前移。但由于毒砂属单斜晶系，比等轴晶系的黄铁矿要复杂，因此主强峰的变化也稍为复杂，要确切地研究其活化效果，也应从 X 射线衍射谱图 6-17 中计算出无序度，才能定量分析。

与黄铁矿的处理方法一样，各种条件下，无序度的计算结果及变化规律见表 6-8 和图 6-32 所示。由图可知，在相同的活化时间下，毒砂无序度的变化的大小

表 6-8　机械活化后毒砂的无序度变化

	搅拌磨			滚筒磨			振动磨样机		
	10min	30min	60min	10min	30min	60min	10min	30min	60min
无序度/%	3.01	7.64	10.93	2.39	5.97	8.61	2.24	4.14	5.99

依然是：

搅拌磨＞滚筒磨＞振动磨样机

与机械活化黄铁矿的结果一样，活化时间愈长，无序度增加得愈显著。在搅拌磨中活化 60min 时，毒砂晶体产生的无序度接近 11%，比相同活化条件下黄铁矿产生的无序度（8.21%）增大了 34%，从而进一步证明了毒砂比黄铁矿更容易活化的结论。

6.3.3 讨论

比较图 6-30 和图 6-32 可知，无论是黄铁矿还是毒砂，随着活化强度的增强

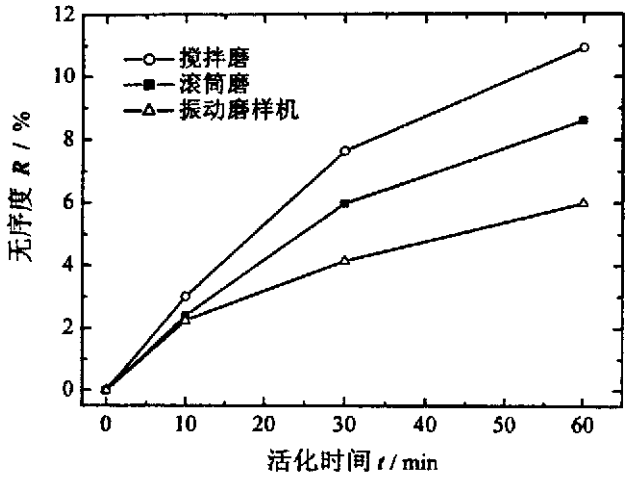


图 6-32 机械活化后毒砂的无序度变化

而无序度增加的规律是相同的，它们都呈抛物线状递增。在相同的机械活化作用下，毒砂产生的无序度高于黄铁矿，而难浸金矿的金主要集中在毒砂，因此，毒砂晶体中无定形化物质的出现，为强化金的浸出创造了良好的条件。而在浸出过程中，As 的浸出率高于 S 的浸出率的原因不仅与 FeAsS 较易活化有密切的关系，还与 FeAsS 在浸出体系中较易反应有关。机械活化后，矿物晶体无序度的变化更进一步证明了机械活化作用下矿物表面获得的能量，首先转化为对矿物晶体的无定形化，然后高活性高能量的无定形化物质与浸出剂快速反应，从而使浸出过程得以大大强化的机理。

6.4 晶体热分解特性、密度和比表面的变化

6.4.1 黄铁矿的差热分析

不同活化条件下黄铁矿的差热分析结果如图 6-33 所示。由图可知，机械活化后，在相同的活化设备中，各放热峰对应的温度均有所下降。以搅拌磨中活化后的实测结果为例，其第一个特征放热峰温度在未活化时为 414.2℃，分别经 10、30 和 60min 活化后，对应的放热峰温度分别下降到 409.9、373.7 和 367.8℃，表明活化时间愈长，放热峰出现的温度下降得愈多；当分别在搅拌磨、滚筒磨和振动磨样机中活化 60min 时，其第一个特征放热峰温度分别下降到 367.8、377.8 和 405.0℃，表明在相同的活化时间时，以在搅拌磨中活化使放热峰对应的温度下降得较为显著。

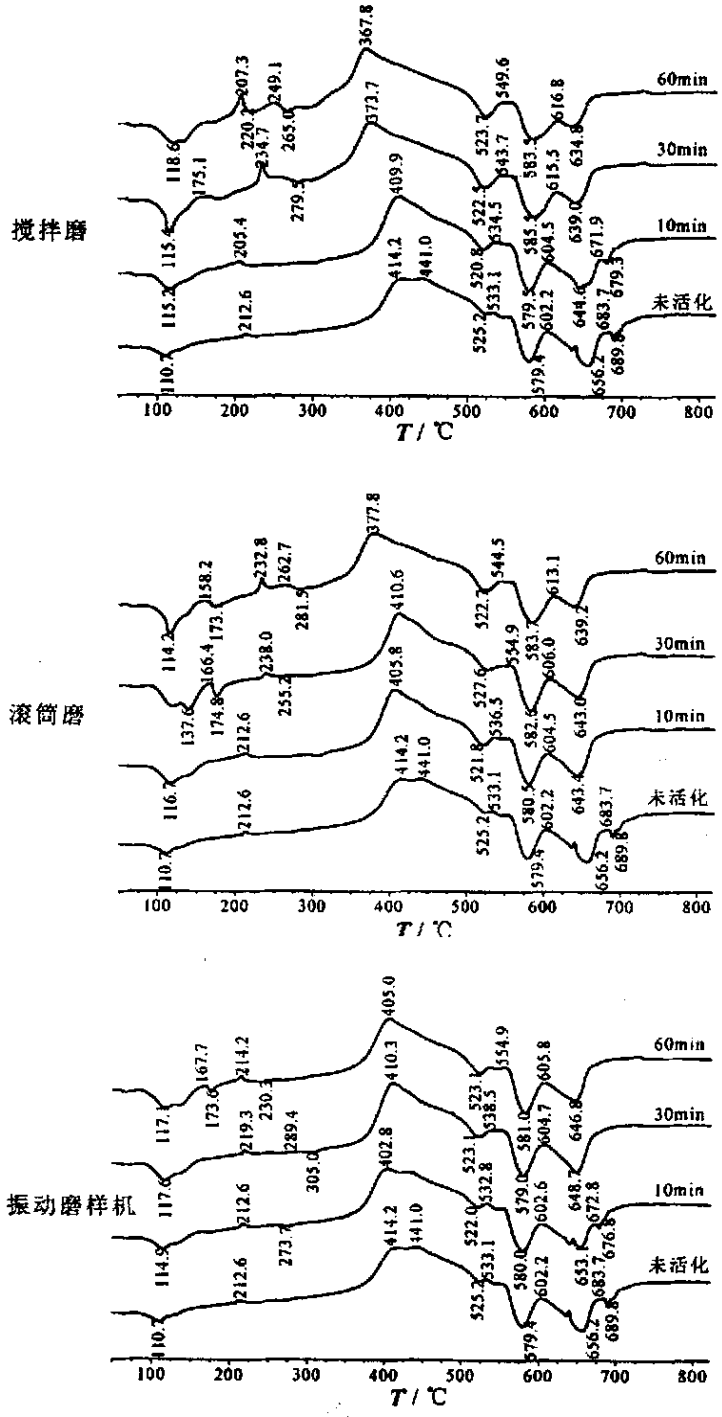


图 6-33 机械活化后黄铁矿的 *DTA* 图谱

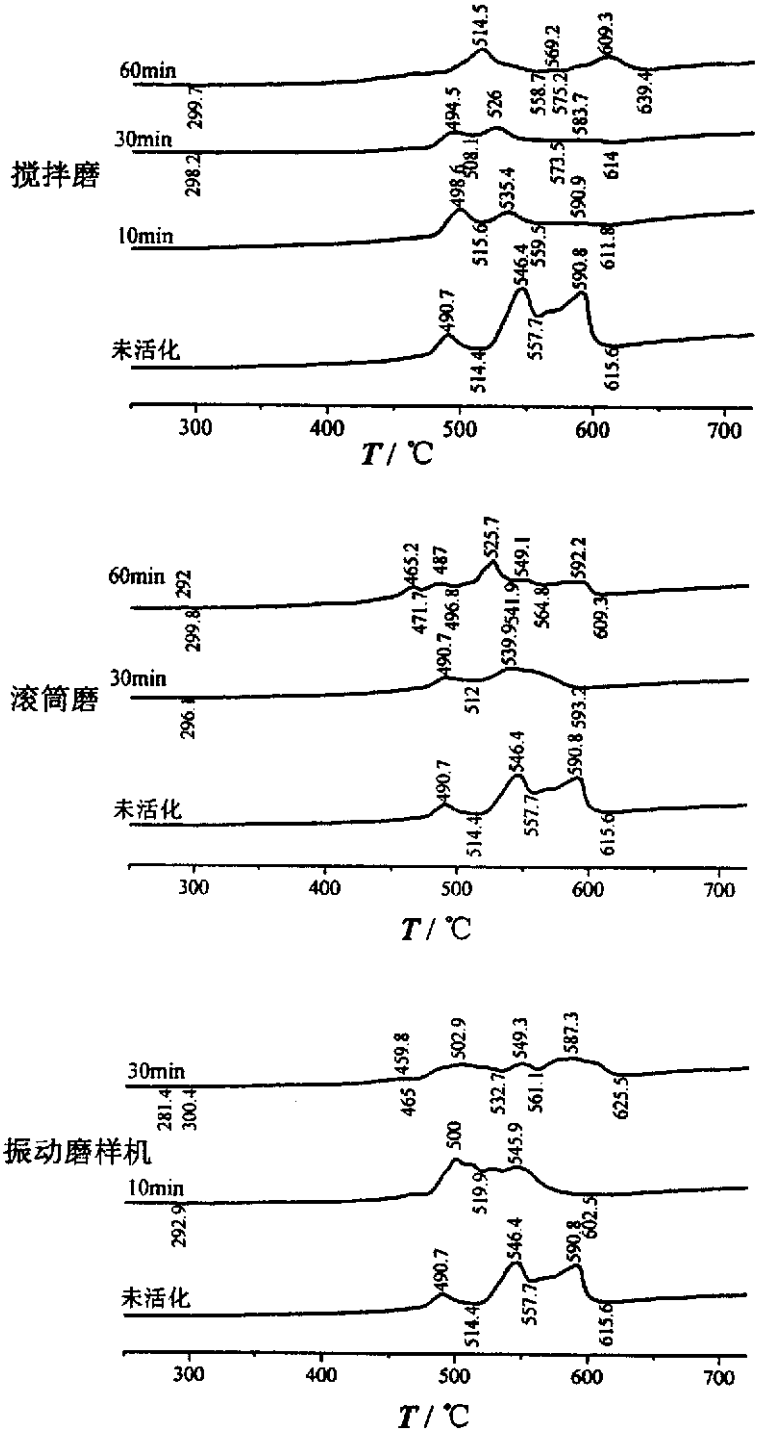


图 6-34 机械活化后毒砂的 *DTA* 图谱

经活化后，黄铁矿受热分解的温度下降，表明黄铁矿的分解更为容易，证明黄铁矿的活性提高了，这也正是无定形化物质存在的具体表现。放热峰温度下降得愈多，说明无定形化物质存在就愈多，黄铁矿的活性就愈高。此外，在机械活化作用后的 DTA 曲线上在 300℃附近有多次放热和吸热的小峰出现，表明在机械活化作用下，晶体的放热曲线或热焓发生了改变。

6.4.2 毒砂的差热分析

不同活化条件下毒砂的差热分析结果见图 6-34。图中各放热峰的对应温度的变化与黄铁矿活化后的情形基本相同，也存在放热峰温度前移和在 300℃附近出现小峰的现象，且搅拌磨使矿物分解温度下降的幅度大于其余两种磨机；在搅拌磨中分别活化 10、30 和 60min 时，其特征放热峰温度由未活化时的 546.4℃分别下降到 535.4、526.0 和 514.5℃，对其余两种活化设备，也存在活化时间愈长，对应的放热峰温度愈低的规律。

6.4.3 黄铁矿的密度和比表面变化

机械活化后黄铁矿密度和比表面积的变化前人已作过类似的研究，为了验证矿物表面无定形化物质的存在，在此借助文献[17]的结果来说明。在振动磨中，黄铁矿经活化后密度和比表面积变化的数据列于表 6-9，变化规律见图 6-35。

表 6-9　黄铁矿在振动磨中活化后的密度和比表面积变化

活化时间 / min	0	10	20	40
密度 /(10^6g·m^{-3})	4.890	4.745	4.735	4.601
比表面积(BET 法) /(m^2·g^{-1})	0.08	1.30	1.76	2.26

上述实验数据表明，随着活化时间的增长，黄铁矿晶体的密度下降，而比表面积却迅速增加，这正是物质无定形化后的具体表现，是无定形化物质重要特性之一，表明黄铁矿经机械活化后确实有无定形化物质的存在。

6.4.4 讨论

矿物部分或局部晶体无定形化后，表面变得非常疏松，处于高能和高度分散状态，X 射线衍射分析的结果表明晶胞常数和晶胞体积增加，证实晶格也有部分或局部处于松散状态，与本节得出的“密度降低和比表面积增加”的结果是完全一致的。

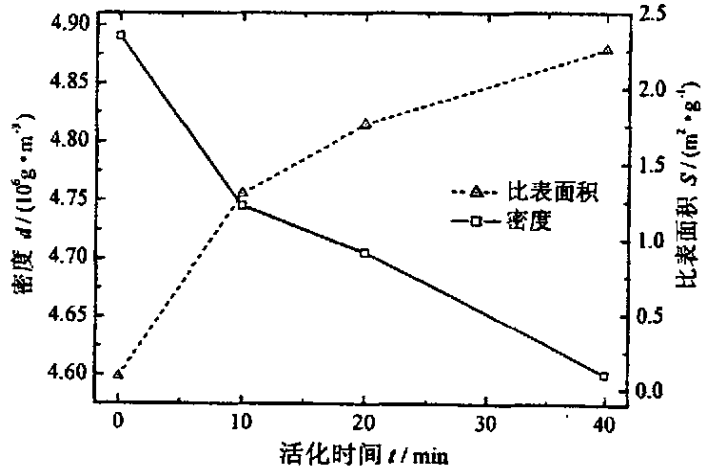


图 6-35 黄铁矿在振动磨中活化后的密度和比表面积变化

由于无定形化物质处于高能量状态，在加热时更加容易分解，即加热分解时所需的能量必然下降，这就是解释了本节实验所得的“放热峰对应温度下降或放热峰温度前移”的结果，也证实了实验结果的正确性。

处于高度分散状态的物质，其吸附能力很强，极易吸附空气中的水。当加热至 100℃时，只能脱附游离水，而无定形化物质吸附的水份必须达到较高的温度（300℃左右）才能脱除，实验中在 300℃附近产生吸热小峰，也正是脱附无定形化物质所吸附的水分的必然结果。

根据以上讨论，本节的结果再次证实了机械活化后无定形化物质的存在。

6.5 小结

1、机械活化作用下无论是黄铁矿还是毒砂经改进后的扫镜电镜分析，在高放大倍数的 SEM 照片上，发现矿物表面浮现一层高度分散的絮状物，经 X 射线衍射分析，用高纯硅内标对矿物进行相分析和点阵常数的精确计算、差热分析、无序度的计算、密度和比表面积分析等多种现代测试手段检验，证实矿物表面出现的絮状物是无定形化物质。在机械活化作用下，矿物晶体产生的无定形化物质是客观存在的。

2、在验证无定形化物质客观存在的基础上，提出了机械活化作用下，矿物得以强化浸出的机理是：

（1）矿物获得能量使晶格变形并产生缺陷，表现为在矿物晶体上产生高能量、高度分散和高活性的无定形化物质；

（2）浸出剂与高能量、高度分散和高活性的无定形化物质迅速进行化学反应并生成产物。

在活化过程中，首先在矿物晶体积储能量并转化为 Gibbs 自由能，使热力学趋势增大，反应的推动力增加，在动力学上，处于高度分散的无定形化物质减小了过程的扩散阻力，同时无定形化物质的分形维数增加，反应过程的途径发生了变化，以及矿物晶体获得的能量使反应所需的活化能下降，从而使反应速率得以加快。

3、通过对各种不同活化设备强化效果比较可知：搅拌磨较好，滚筒磨次之，振动磨样机较差。活化时间愈长，矿物晶体上产生的无定形化物质就愈多，强化浸出的效果愈好。相同活化条件下，毒砂比黄铁矿所产生的无定形化物质要多，表明毒砂比黄铁矿更易活化，各种现代测试手段的分析结果是完全一致的。在搅拌磨中用 ϕ4mm 含 $Al_2O_3$95%的刚玉球作活化介质活化 60min 时，毒砂的晶胞体积增大了 0.4%，晶面间距增大的平均值为 0.1%，产生的无序度接近 11.0%，特征放热峰温度由 546.4℃下降到 514.5℃，而黄铁矿对应的数值分别为 0.2%，0.1%和 8.0%，特征放热峰温度由 414.2℃下降到 367.8℃。

7 结论

1、本文系统地总结了前人对含砷难浸金矿石浸金工艺的研究工作、机械活化在矿物强化浸出中的应用和对固体化学反应机械活化机理的研究进展，指出了本学科前沿目前研究存在的问题，在此基础上，提出了本文要解决的问题和设想。

2、通过对含砷难浸金矿石中主要载金矿物——毒砂和黄铁矿以及两性化合物 $Au(OH)_3$ 在 Fe—As—S、S—H_2O 和 Cl—Au—H_2O 体系中的热力学分析，论证了在 NaOH—NaClO 溶液中，Au、As、S 是可以同时一步浸出的原理，其中 As、S 的热力学趋势较大，Au 主要以 $H_2AuO_3^-$和 $HAuO_3^{2-}$形式存在，对应反应的热力学自发趋势相对较小。

在碱性体系中，毒砂和黄铁矿的氧化分解受化学反应和内扩散的混合控制，过程中元素 S° 是中间产物，由 S^{2-}形式氧化至 SO_4^{2-}时要克服 300kJ/mol 的能势垒，在动力学上存在较大的阻力。

3、用广西贵港六梅含砷金精矿做试验，在没有机械活化时，在次氯酸钠和氢氧化钠的初浓度分别为 2.3 和 1.0mol/L、液固比为 10、浸出时间为 80min 的优化条件下，Au、As、S 的浸出率分别为 66%、69%、51%，在相同的浸出条件下，在滚筒磨中用 ϕ4mm、含 $Al_2O_3$95%的刚玉球作活化介质活化浸出 50～60min 时，Au 浸出率达到 85%并出现峰值。在此活化反应时间的条件下，As 和 S 的浸出率分别提高了 11%和 27%，实验证实了机械活化确有强化矿物浸出的作用。

4、在 NaOH—NaClO 体系中用机械活化强化含砷金精矿一步浸金时，Au 浸出率随反应时间的变化呈波峰形态，在 50～60min 时达到最大值，其原因为：

（1）机械活化强化矿物浸出的同时，对伴生矿物也有激活作用，由于反应后，溶液中 NaClO 浓度大大下降，降低了对 Au^{3+}离子的络合能力，结果被活化的伴生矿物吸附回矿渣中。

（2）局部反应温度过高，使次氯酸钠分解损失和与载金矿物继续反应消耗，使溶液中次氯酸钠浓度大大下降，降低了已溶出的 Au^{3+}离子在溶液的稳定性。

（3）金精矿中赋存有少量的有机碳是发生“劫金”现象的另一原因。当未被 NaClO 破坏的有机碳与 Au^{3+}离子吸附的能力大于反应后溶液中 NaClO 对 Au^{3+}的络合能力时，即会发生“劫金”现象。

因此，提高溶液中次氯酸钠的浓度是稳定 Au^{3+}离子浓度的可靠保证；把握

反应时机，在 Au 达到最大浸出率时及时进行液固分离及提金处理，是降低次氯酸钠消耗和获得较高 Au 浸出率的有效措施。

5、扫描电镜分析方法的改进是研究机械活化后矿物表面发生形貌特征重大变化的前提。对载金矿物活化样进行高放大倍数的 SEM 分析后发现，机械活化后矿物表面存在一层高能量、高分散度和高活性的絮状物，经 X 射衍射分析后的晶胞常数、晶胞体积、晶面间距和无序度计算，差热分析、密度和比表面积分析等现代分析手段，证实了这层高度分散的絮状物是无定形物质。

6、无定形化物质的存在，增加了物质的生成 Gibbs 自由能，使热力学自发反应的趋势增大。使矿物与浸出的反应改变为无定形化物质与浸出剂的反应，即改变了反应途径，同时也降低了反应的活化能，增加了矿物的分形维数和扩散速率，这就是机械活化强化矿物浸出的机理和使反应速率加快的原因。

7、在搅拌磨中用 ϕ4mm、含 $Al_2O_3$95%的刚玉球作活化介质活化 60min 时，毒砂的晶胞体积变化、无序度变化和晶面间距的变化分别增大了 0.4%、11.0%和 0.1%左右，特征放热峰温度由未活化时的 546.4℃下降到 514.5℃；黄铁矿对应的变化分别增大了 0.2%、8.0%和 0.1%左右，特征放热峰温度由未活化时的 414.2℃下降到 367.8℃。比较毒砂和黄铁矿的活化效果可知，在相同的活化条件下，毒砂比黄铁矿更易活化。

8、在相同的活化设备中，强化效果随活化时间的增加而增加，一般在活化 60min 后即有明显的活化效果。在实验条件下，各种活化设备的活化效果大小依次为：

搅拌磨＞滚筒磨＞振动磨样机

各种仪器分析的结果与上面的结论是完全一致的。在各种活化设备中，采用高密度材质的磨介质其活化效果较好，而磨介质的直径取决于进入反应体系的固体物料的大小。对于反应过程存在可逆过程的气液平衡体系，以选用封闭体系的机械活化设备所获得的强化浸出效果较好；当反应过程为不可逆过程时，选用搅拌磨的强化效果更为显著。对次氯酸钠浸金体系，以选用封闭体系的活化设备较为合适。

致　谢

本文工作是在导师王淀佐教授、邱冠周教授和刘雄民教授的精心指导下完成的，论文中的成果无不凝聚着他们的心血和智慧，他们那高瞻远瞩的洞察力、渊博的才华、严谨的治学态度、摄取知识的方法、高深造诣的专业知识和慈母般的关怀，使我的学位论文得到完成，受益匪浅，终身难忘，在此特向他们表示衷心的感谢。

本课题得到国家自然科学基金（29766001）和广西科学基金（桂科配9824007）的资助。

论文工作在广西大学完成，并自始至终得到广西大学化学化工学院各级领导的关怀和支持。学校测试中心电镜分析室的王宝棣教授、材料科学研究所 X 射线衍射分析室的曾令民教授和黄纪蓉工程师、广西地矿分析测试研究中心的刘吉生高级工程师等为共同研究解决分析方法问题给予了大力的支持、照顾和帮助，中国科技大学韦奇博士后和在日本留学的冯庆革博士给我提供了很多实验测试的方便，广西大学的龚琦、曹德光、李浩璇、王宁章和粟海锋等副教授、潘柳萍高级工程师、黄小凤实验师等人对论文的工作提供了许多帮助，中南大学的徐競高级实验师以及师兄弟们对论文的工作也给予了莫大的关心，在此一并致谢。



参考文献

[1] 聂树人，索有瑞．难选冶金矿石浸金[M]．北京：地质出版社，1997.

[2] Ostwald W. Handbuch der allgemeinen chemie[M]. Verlagsanstalt: Leipzig, 1919: 71.

[3] Peters K. Mechanochemische Reaktionen [J]. Frankfurt, 1962: 78-98.

[4] 李运姣，李洪桂，刘茂盛，等．浅谈机械活化在湿法冶金中的应用[J]．稀有金属与硬质合金，1993，(3)：38-42.

[5] 刘　今，龙志奇，巩前明，等．力化学对铝土矿溶出的作用[J]．中南工业大学学报，1999，30(3)：266-269.

[6] 李运姣，李洪桂，刘茂盛，等．平果铝土矿机械活化溶出的研究[J]．中南矿冶学院学报，1994，25(1)：49-54.

[7] Welham Nicholas J. Effect of extanded milling on minerals [J]. CIM Bulletin, 1997, 90(1007): 64-68.

[8] Balaz P, Kammel R. Application of attritors in hydrometallurgy of complex sulfide ores [J]. METALL, 1996, 50(5): 345-347.

[9] Balaz P, Ficeriova J, Sepelak V, et al. Thiourea leaching of sliver from mechanically activated tetrahedrite [J]. Hydrometallurgy, 1996, 43(1-3): 367-377.

[10] 李洪桂，杨家红，赵中伟，等．黄铜矿的机械活化浸出[J]．中南工业大学学报，1998，29(1)：28-31.

[11] 孙培梅，李洪桂，李运姣，等．机械活化碱分解独居石新工艺[J]．中南工业大学学报，1998，29(1)：36-38.

[12] 李运姣，李洪桂，孙培梅，等．湿法炼锌浸出渣的处理[J]．中南工业大学学报，1996，27(6)：671-675.

[13] 周金云，李洪桂，李运姣．锌浸出渣的选择性酸浸研究[J]．广东有色金属学报，1997，7(1)：32-36.

[14] Rossovsky S N. Alkaline leaching of refractory gold arseno-sulphide concentrate [J]. CIM Bulletin, 1993, 86: 971-972.

[15] 杨华明，邱冠周．细磨氰化浸金新工艺的研究[J]．稀有金属，1999，23(1)：13-15.

[16] 孟宇群，吴敏杰，段礼锁．TW 塔式磨浸机在处理含砷难浸金精矿中的应用[J]．黄金，1999，20(7)：40-41.

[17] 赵中伟．含金硫化矿的机械化学及其浸出工艺研究[D]．长沙：中南工业大学，1995.

[18] 赵中伟．从分形几何学看机械活化对化学反应的加速效应[J]．稀有金属与硬质合金，1998，(1)：1-4.

[19] Urakaev F Kh, Boldyrev V V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices, 1. Theory [J]. Powder Technology, 2000, 107(1): 93-107.

[20] Boldyrev V V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids [J]. Solid State Ionics, 1993, 63-65: 537-543.

[21] Chen Y，Hwang T，Marsh M，et al．Study on mechanism of mechanical activation[J]．Materials Science & Engineering A (Structural Materials：Properties，Microstructure and Processing)，1997，A226-228：95-98.

[22] 郭长阁．含砷难浸金矿的处理综述[J]．国外金属矿选矿，1995，(3)：1-7.

[23] 王菊香．浅淡含砷金矿提金前的预处理工艺及合理选择[J]．冶金矿山设计与建设，1997，29(6)：23-26，34.

[24] 姜　涛．提金化学[M]．长沙：湖南科学技术出版社，1998.

[25] Fleming C A．Hydrometellurgy of precious metals recovery [J]．Hydrometallurgy，1992，30：127-162.

[26] 王力军，刘春谦．难处理金矿石预处理技术综述[J]．黄金，2000，21(1)：38-45.

[27] 黄孔宣．国外难浸矿石处理厂知多少[J]．国外黄金参考，1993，(7)：31-32，封三.

[28] 张秀华．难选冶金矿石预处理工艺现状[J]．湿法冶金，1998，(3)：13-18.

[29] 刘汉钊．难处理金矿石难浸的原因及预处理方法[J]．黄金，1997，18(9)：44-48.

[30] 肖松文，曾子高，梁经冬．难浸金矿预处理技术的现状与发展[J]．国外金属矿选矿，1996 (7)：8-11.

[31] 许鹏秋．难浸金矿石的处理工艺[J]．国外黄金参考，1993，(12)：5-11.

[32] 肖松文，梁经冬．难浸金矿焙烧处理的新进展[J]．黄金，1993，14(6)：27-30.

[33] 郭保群．难浸贵金属矿石的石灰焙烧[J]．国外黄金参考，1993，(12)：35-38.

[34] 李智伟．难浸金矿处理工艺新进展[J]．有色金属设计，1998，25(3)：10-15，45.

[35] 刘汉钊，金永铎．富砷炭超微细粒金矿提金工艺探寻[J].国外金属矿选矿，1996，33(3)：16-20.

[36] 刘建军，梁经冬，曾子高等．国内外固化焙烧难浸金矿工艺的现状及我国应用的前景[J]．国外金属矿选矿，1997，(2)：34-39.

[37] 肖松文，梁经冬．难浸金矿石加熟石灰焙烧处理工艺研究与发展[J]．矿产综合利用，1993，(5)：40-43.

[38] 杨天足，宾万达．含砷难处理金矿预处理研究——(Ⅱ)加石灰焙烧法[J]．黄金，1994，15(2)：31-35.

[39] 戴　曦，宾万达．难浸金矿加石灰焙烧—氰化浸金工艺方法[J]．贵金属，2000，21(1)：18-21.

[40] 黄　强．难浸金矿石细菌氧化工艺应用的进展[J]．国外黄金参考，2000，(7-8)：38-45.

[41] Ubaldini S，Veglio F，Toro L，et al．Biooxidation of arsenopyrite to improve gold cyanidation：study of some parameters and comparison with grinding [J]．International Journal of Mineral Processing，1997，52：65-80.

[42] Breed A W，Hansford G S．Studies on the mechanism and kinetics of bioleaching [J]．Minerals Engineering，1999，12(4)：383-392.

[43] Barrett J，Hughes M N．Mechanism of the bacterial oxidation of arsenopyrite-pyrite

mixtures: The identification of plant control parameters [J]. Minerals Engineering, 1993, 6(8-10): 969-975.

[44] 李丽洁. 难处理金矿细菌预氧化浸出工艺研究现状及进展[J]. 矿产保护与利用, 1999, (3): 41-44.

[45] 王恩德, 杨　立. 难选金矿石的细菌浸出[J]. 黄金, 1996, 17(1): 25-28.

[46] 王金祥. 细菌氧化含金锑矿尾渣的试验研究[J]. 黄金, 1996, 17(12): 40-42.

[47] 魏以和, 钟康年, 王　军, 等. 微生物氧化处理崇阳难浸金矿(半连续试验)[J]. 国外金属矿选矿, 1996, (3): 21-25.

[48] 郑存江, 张辉, 冯明伸, 等. 难浸含砷金精矿生物预氧化生产实践[J]. 2000, 21(11): 31-36.

[49] Hille S, Raudsepp R. Pressure oxidation performance at Porgera: 1995 to 1997[A]. Sixth Mill Operator's Conference '1997[C], Papua: Publ. Australas. Inst. Min. Metall. 1997: 27-35.

[50] Demopoulos G P, Papangelakis V G. Acid pressure oxidation of refractory gold mineral carriers [A]. Salter R S, Wyslouzil D M, McDonald G W. Proceedings of the international symposium on gold metallurgy[C]. Pergamon: New York N. Y. 1987, 341-357.

[51] 黄孔宣. 国外难浸金矿石处理工艺述评[J]. 国外黄金参考, 1992, (3): 封二, 1-10.

[52] Turney J R, Smith R J, Janhuen Jr W J. The application of acid pressure oxidation to the McLaughlin refractory ore[A]. Jha M C, Hill S D, Precious Metals'89[C], Warrendale: TMS, 1988, 25-45.

[53] Weir D R, Berezowsky R M G S. 难处理金原料的湿法加压氧化[A]. 赵挺, 乔繁盛. 黄金冶金[C]. 北京: 原子能出版社, 1988, 376-389.

[54] Carvalho T M, Haines A K, Silva E J Da, et al. Start-up of the sherrit pressure oxidation process at Sao Bento[A]. Proc. Randol Perth Int. Gold conf. [C], Perth : Randol. Golden. Co. 1988: 152-156.

[55] 中国科学院黄金科技工作领导小组办公室. 中国金矿研究新进展(第Ⅰ卷上篇)[M]. 北京: 地震出版社, 1994: 325-345.

[56] 周绍銮, 孙全庆, 张晓泓, 等. 难处理金矿石的加压浸出技术[J]. 铀矿冶, 1997, 16(4): 237-244.

[57] Van Weert G, Fair K J, Schneider J C. Prochem's NITROX process [J]. CIM Bulletin, 1986, 79(895): 84-85.

[58] Beattie M J V, Ismay A. Applying the redox process to arsenical concentrates[J]. JOM. 1990, 42(1): 31-35.

[59] Raudsepp R, Peters E, Beattie M J V. Process for recovering gold and silver from refractory ores[P]. US Pat: 4647307, 1987-03-03.

[60] Demopoulos G P, 张兴仁. 难选金矿选冶工艺的新进展[J]. 国外金属矿选矿, 1991, (3):

1-9.
[61] 高兴斋. 用过氧化氢氧化分解废矿堆中的氰化物[J] . 国外黄金参考，1994，(11)：26-29.
[62] 杨天足，陈庆邦，卢宜源，等. 含砷难处理金矿预处理研究——(1)重铬酸钠浸出法[J]. 黄金，1992，13(12)：33-37.
[63] 赵天从，龙炳清，乐颂光. 湿法常压催化分解毒砂和黄铁矿的研究[J]. 黄金，1987，8(2)：37-40.
[64] 夏光祥，韩宝玲，杨寒林，等. 自含砷的难冶金矿中回收金银和雌黄的方法[P]. 中国专利：CN1103669A，1995-06-14.
[65] 夏光祥，石　伟，涂桃枝，等. 氨浸法预处理含砷难浸金矿石的应用研究[J]. 黄金，1996，17(10)：28-33.
[66] 罗家珂. 黄金提取与环境保护[J]. 矿冶，2000，9(1)：92-98.
[67] Groenwald T. The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea[J]. Hydrometallurgy，1976. 1(3)：277-290.
[68] 郭观发，胡岳华，邱冠周. 硫脲提金理论研究——金溶解动力学[J]. 黄金 1994，15(9)：30-33.
[69] 胡岳华，郭观发，邱冠周，等. 硫脲浸金机理的电化学研究[J]. 黄金科学技术，1995，3(2)：43-48.
[70] 周　红. 难浸金矿石的硫脲浸取法[J]. 冶金分析，1997，17(2)：46-47.
[71] 姜　涛，许时，陈葸. 硫代硫酸盐提金理论研究——浸金的化学及热力学原理[J]. 黄金，1992，13(2)：31-34.
[72] Abbrlirree C，张丽霞. 用于金湿法冶金的硫代硫酸盐浸出[J]. 湿法冶金，1996，(3)：36-41.
[73] Zipperian D. Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore [J]. Hydrometallurgy，1988，19(3)：361-375.
[74] 姜　涛，许　时，陈　葸，等. 硫代硫酸盐提金理论研究——金溶解动力学[J]. 黄金，1992，13(1)：35-38.
[75] 龚乾，胡洁雪，曹昌林. 硫酸根存在下硫代硫酸铵溶液浸出硫化金精矿中金的动力学研究[J]. 中国有色金属学报，1994，4(1)：16-20.
[76] 姜　涛，许　时，陈　葸，等. 硫代硫酸盐提金理论研究——金的阳极溶解[J]. 黄金，1991，12(9)：41-45.
[77] 姜　涛，许　时，陈　葸，等. 硫代硫酸盐提金理论研究——阴极过程及浸金机理[J]. 黄金，1991，12(10)：32-37.
[78] 周国华，李焕然，容庆新. 室温下用氨性硫代硫酸盐从含铜金矿中浸出金[J]. 矿产综合利用，1999，(5)：15-18.
[79] 张一鸣. 硫代硫酸钠法提金新工艺工业试验研究[J]. 新疆有色金属，1994，(4)：21-26.
[80] 姜　涛. 含铜金矿提金工艺及其理论研究[D]. 长沙：中南工业大学，1990.

[81] Robert S. Shoemaker precions metals [A]. Kudryk D A, Corrigan D A, Liang W W. Mining Extraction and processing [C]. The metallurgical Society of AIME, 1984, 3-10.

[82] 孙　戬. 金银冶金[M]. 北京：冶金工业出版社，1986.

[83] Yen W T, Pindred R A, Lam M P. Hypochlorite Leaching of Gold Ore [A]. Advances in Gold and Silver Processing [C]. Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration. 1990: 67-74.

[84] Yen W T, Pindred R A. Pressure Oxidation of Refractory Gold Ore with Sodium Hypochlorite [J]. Precious Matals. 1989, (6): 335-343.

[85] Demopoulos G P, Papangelakis V G. 难处理金矿的酸法加压氧化[A]. 赵捷，乔繁盛. 黄金冶金[C]. 北京：原子能出版社，1988，448-460.

[86] 方兆珩，谢慧琴，马　其，等. 次氯酸钠溶液浸取细微金矿的研究[J]. 中国有色金属学报，1994，3(5)：9-13.

[87] 李岭值. 氯碱浸金新工艺[J]. 中国有色金属学报，1996，6(增刊 2)：223-225.

[88] 范　斌. 金的非氰化浸出研究(I)[J]. 湿法冶金，2000，19(2)：27-29.

[89] 周以富，高振敏. 次氯酸钠高碱高盐氧化分解贵州某难处理金矿载金硫化矿的研究[J]. 黄金科学技术，2000，8(3)：36-42.

[90] 王淀佐，毛暗章，邱冠周，等. FeAsS、FeS_2、Au 的 NaClO-NaOH 体系热力学分析与金的一步浸出[J]. 有色金属，1998，50(1)：40-44.

[91] 毛暗章. 高砷硫难处理金精矿浸金新工艺与理论研究[D]. 长沙：中南工业大学，1997.

[92] 李德良，黄念东，许中坚，等. 无害化一步提取工艺处理含砷难处理金矿的研究[J]. 稀有金属，2001，25(2)：94-97.

[93] 卢寿慈. 粉体加工技术[M]. 北京：中国轻工业出版社，1999.

[94] 赵中伟，赵天从，李洪桂. 固体机械力化学[J]. 湖南有色金属，1995，11(2)：44-48.

[95] Heinicke G. Tribochemistry [M]. Berlin: Hanser, 1984.

[96] 熊仁根，游效曾，董竣修. 机械化学及其应用[J]. 化学通报，1995，(4)：7-11.

[97] 李希明，陈家镛. 机械化学在资源和材料化工及环保中的应用[J]. 化工冶金，2000，21(4)：443-448.

[98] Boldyrev V V. Mechanical activation of solids and its application to technology [J]. J. Chim. Phys. Phys. -Chim. Boil., 1986, 83(11~12): 821-829.

[99] Takahashi H. Effect of dry grinding an kaolin minerals: I. kaolinite [J]. Bull chem Soc Jpn, 1959, 32(3): 235-245.

[100] 章新桥，张东明. NbC 粉末的机械合金化合成[J]. 中国有色金属学报，1995，5(1)：87-89.

[101] 李运姣，孙培梅，刘茂盛，等. 白钨精矿的机械活化碱分解[J]. 中国有色金属学报，1995，5(3)：27-29.

[102] 李洪桂，刘茂盛，戴朝嘉，等. 钨矿物原料碱分解的新工艺研究[J]. 稀有金属，1988，

7(3)：190-194

[103] Zhang Qiwu，Kasai E，Saito F．Mechanochemical change in gypsum when dry ground with hydrated minerals [J]．Powder Technology，1996，87：67-71．

[104] Mi G，Saito F，Hanada M．Mechanochemical synthesis of afwillite by room temperature grinding [J]．Inorganic Mater．1996，3(11)：587-591．

[105] Liao Jiefan，Senna M．Enhanced dehydration and amorphization of $Mg(OH)_2$ in the oresence of ultrafine SiO_2 under mechnochemical conditions [J]．Thermochimica Acta，1992，210：89-102．

[106] 英庆缓．水泥熟料机械力化学活化[D]．广州：华南理工大学，1988．

[107] 钟白茜，张少明．粉煤灰的活性与激活措施[J]．粉煤灰综合利用，1995，(4)：41-43．

[108] 杨华明，邱冠周．搅拌磨机械化学改性制备复合粉体的研究[J]．中南工业大学学报，1997，28(6)：536-537．

[109] 杨华明，邱冠周．搅拌磨机械化学法合成β-TCP 粉末[J]．化工冶金，1999，20(1)：62-65．

[110] 李　冷，曾宪滨．粉碎机械力化学的进展及其在材料开发中的应用[J]．武汉工业大学学报，1993，15(1)：23-26．

[111] 李　冷，日下英史，中广吉孝．硅灰石的微粉碎与物性研究[J]．中国粉体技术，1999，5(4)：15-18．

[112] 孔德玉．机械力化学表面改性叶蜡石填料的性质及应用[J]．非金属矿，1998，21(5)：19-20，29．

[113] 杨慧芬，周张健，蒋胜昔，等．伊利石的机械力化学改性研究[J]．中国矿业，1998，7(2)：62-64．

[114] Pajakoff S．Mechanochemical reaction II [J]．Oesterr Chem．Z，1985，86(3)：48-51

[115] Mendelovici E，Villalba R，Sagarzazu A．Distinctive Mechanochemical Transformation of Manganosite into Manganite by mortar dry grinding[J]．Materials Research Bulletin，1994，29(2)：167-174．

[116] Wu Z H，Matsuoka M，Lee D Y，et al．Mechanochemistry of lignin VI Mechanochemical reactions of β-1 lignin model compounds[J]．Mokuzai Gakkaishi，1991，37(2)：164-171．

[117] 金　强，金人海，朱　敏，等．摩擦化学的应用与进展[J]．化工时刊，1997，11(7)：10-13．

[118] 欧　凤，李　晓．应用摩擦化学的节能润滑技术[M]．北京：中国标准出版社，1991．

[119] 郑林庆．摩擦学原理[M]．北京：高等教育出版社，1994．

[120] Dong J X，Xin Z M，Zhou C H，et al．Study on organic silicides Used as Friction-Modifier in Lubricating Oil[J]．Lubrication Engineering，1990，46(12)：777-782．

[121] Schaffer G B，Mc Cormick P G．Mechanical Alloging [J]．Meterials Forum，1992，16：91-97．

[122] 师昌绪．90年代的新型材料[J]．化工进展，1991，(5)：12-20.

[123] Ding J，McCormick P G，Street R．Magnetization Processes in Hig Coercivity $SmCo_5$ and Sm_2Fe_{17} Nx Prepared by Mechanical Alloying [A]．Proc IUMRS International Conference on Advanced Materials [C]．Tokyo，1993.

[124] 徐　僖．新技术在高分子材料科学与工程中的应用[J]．化工进展，1995，(4)：11-13.

[125] Millet P，Calka A，Williams JS. Formation of Gallium Nitride by a Novel Hot Mechanical Alloying Process[J]．Appl．Phys．Lett，1993，63(18)：1-4.

[126] 陈世瑄．机械活化及其在浸出过程中的应用[J]．上海有色金属，1998，19(2)：91-96.

[127] 黄云峰，王文潜，钱　鑫．机械化学及其在矿物加工中的应用[J]．金属矿山，1999，(5)：17-20.

[128] 刘友勤，陈　莲．对边磨边浸氰化提金工艺的探讨[J]．甘肃有色金属，1998，(2)：6-8，12.

[129] Filio J，Sugiyama K，　Kasai E，et al．Effect of dry mixed grinding of talc，kaolinite and gibbsite on preparation of cordierite ceramics [J]．Journal of Chem．Eng．Japan，1993，26(5)：565-569.

[130] 李　冷．粉碎机械力化学理论及实验方法[J]．国外金属矿选矿，1991，(9)：36-42.

[131] 久保辉一郎．ソカノケミストリ—概论[M]．东京：东京化学同人，1978.

[132] Bowden F P，Tabor D. The Friction and Lubrication of Solids [M]. Oxford at the Clarenden Press，1954.

[133] 王汝霖．润滑剂摩擦化学[M]．北京：中国石化出版社，1994.

[134] 杨家红，李洪桂，赵中伟，等．矿物机械活化基础理论的研究进展[J]．稀有金属与硬质合金，1996，(4)：38-42.

[135] Thiessen P A，Meyer K，Heinicke G．Principles of Tribochemistry[M]．Berlin：Akad．Verlag，1967.

[136] Schoene R．Increasing the activating of the surface of crystals by bombardment with solid particles[J]．Chem．Ing．Tech.，1969，41(5-6)：282-288.

[137] 方全国．高岭土细磨过程机械力化学与助磨剂吸附特性的研究[J]．矿冶，1997，6(3)：37-41.

[138] 林　海，陈秀枝，松全元，等．煤系煅烧高岭土颗粒湿法超细化过程的机械力化学效应[J]．中国矿业，1998，7(5)：54-57.

[139] Otsuka Makoto，Kaneniwa Nobuyoshi．　Noncrystallization of chloramphenicol palmitate crystals by grinding and its mechanism[J]．J．Soc．Powder Technology Japan．1986，23(2)：63-67.

[140] Pawlek F. The leaching behavior of bauxite during mechanical-chemical-treament [J]. Light Metals，1992，(2)：91-95.

[141] 刘　今，巩前明，吴若琼，等．低品位铝土矿预脱硅工艺及动力学研究[J]．中南工业

大学学报，1998，29(2)：145-148.

[142] Aglietti E F，Porto Lopez J M，Pereira E. Mechanochemical effects in kaolinite grinding Ⅰ：Textural and physicochemical aspects[J]. International Journal of Mineral Processing，1986，16：125-133.

[143] 郑水林. 超细粉碎原理、工艺设备及应用[M]. 北京：中国建材工业出版社，1993.

[144] Berger A，Boldyrev V，Menzheres L. Mechanical activation of β-spodumene[J]. Materials Chemistry and Phycics，1990，25(4)：339-350.

[145] Amer A M. Investigation of the direct hydrometallurgical processing of mechanically activated complex sulphide ore，Akarem area，Egypt[J]. Hydrometallurgy，1995，38(3)：225-234.

[146] Balaz P，Achimovicova M，Bastl Z，et al. Influence of mechanical activation on the alkaline leaching of enargite concentrate[J]. Hydrometallurgy，2000，54(2)：205-216.

[147] Balaz P，Sekula F，Jakabsky S，et al. Application of attrition grinding in alkaline leaching of tetrahedrite [J]. Minerals Engineering，1995，8(11)：1299-1308.

[148] Balaz P. Mechanochemical processing of complex sulphide ores [J]. Materials Science Forun，1999，312：215-220.

[149] Balaz P，Briancin J，Sepelak V，et al. Non-oxidative leaching of mechanically activated stibnite [J]. Hydrometallurgy，1992，31(3)：201-212.

[150] Maurice D，Hawk J A. Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopyrite [J]. Hydrometallurgy，1998，49(1-2)：103-123.

[151] Maurice D，Hawk J A. Ferric chloride leaching of a mechanically activated pentlandite-chalcopyrite concentrate [J]. Hydrometallurgy，1999，52(3)：289-312.

[152] Balaz P. Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena [J]. Hydrometallurgy，1996，40(3)：359-368.

[153] Kammel R，Pawlek F，Simon M，et al. Oxidizing leaching of sphalerite under atmospheric pressure[J]. Metall，1987，41(2)：158-161.

[154] Balaz P，Ebert I. Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite [J]. Hydrometallurgy，1991，27(2)：141-150.

[155] 赵中伟，赵天从，李洪桂，等. 机械活化对硫化锌精矿浸出动力学的影响[J]. 有色金属，1995，47 (2)：81-83，107.

[156] 李希明，陈家镛，Kammel R，等. 机械活化对铁酸锌浸取行为的影响[J]. 有色金属，1991，43 (2)：44-47.

[157] 周金云. 锌浸出渣的选择性酸浸研究[D]. 长沙：中南工业大学，1995.

[158] Todorovsky D，Terziev A，Milanova M. Influence of mechanoactivation on rare earths leaching from Phosphogypsum [J]. Hydrometallurgy，1997，45(1-2)：13-19.

[159] 李　军，李洪桂，刘茂盛，等. 氢氧化钠与黑钨矿反应动力学研究[J]. 中南矿冶学院

学报，1985，16（4）：128-136.

[160] 刘茂盛，李洪桂，孙培梅，等. 机械活化苏打溶液分解白钨中矿试验研究[J]. 中南矿冶学院学报，1994，23（3）：321-325.

[161] 李洪桂，刘茂盛，思泽全，等. 白钨精矿及黑白钨混合矿碱分解工艺及设备[P]. 中国专利：CN85100350.8，1985-04-01.

[162] 陈天鸽. 热球磨碱分解高钙黑钨矿及白钨精矿技术在我厂的应用[J]. 江西冶金，1998，18（3）：11-12.

[163] 赵中伟，李洪桂，刘茂盛，等. 柿竹园钨中矿处理方法选择[J]. 稀有金属与硬质合金，1996，（1）：1-3.

[164] 张贵清，张启修，肖连生，等，处理高钼白钨精矿生产 APT 的新工艺[J]. 中国有色金属学报，1998，8（增刊 2）：472-474

[165] 孙培梅，李洪桂，李运姣，等. 机械活化苛性钠分解柿竹园白钨矿的研究[J]. 中南工业大学学报，1999，30（3）：248-251.

[166] 李希明，陈家镛，Kammel R. 细磨活化对白钨矿浸取行为的影响[J]. 金属学报，1991，27（6）：B371-375.

[167] 杨华明，邱冠周. 搅拌磨机械化学法处理钼渣的新工艺[J]. 中国钼业，1998，22（3）：13-15.

[168] Zhizhaev A M，Kim A P. Effect of mechanical activation on thermal transformation of pyrite concentrate [J] . Fiziko-Tekhnicheskie Problemy Razrabotki Polezngkh Iskopaemykh，1992，(3)：96-100.

[169] Balaz P, Briancin J. Reactivity of mechanicallg activated pyrite[J]. Solid State Ionics, 1993, 63-65：296-300.

[170] Balaz P，Balassaova M. Thermal decomposition of mechanically activated arsenopyrite [J]. Journal of Thermal Analysis，1994，41(5)：1101-1107.

[171] Warris C J, McCormick P G. Mechanochemical processing of refractory pyrite [J]. Minerals Engineering，1997，10(10)：1119-1125.

[172] Eymery J P，Ylli F. Study of a mechanochemical transformation in iron pyrite[J]. Journal of Alloys and Compounds，2000，298：306-309.

[173] 李洪桂，赵中伟，赵天从. 机械活化黄铁矿的物理化学性质[J]. 中南工业大学学报，1995，26（3）：349-352.

[174] 邱冠周，毛暗章，唐谟堂，等. 某难处理金精矿浸金新工艺试验研究[J]. 黄金，1997，18（6）：32-35.

[175] 黄云峰，王文潜，钱　鑫. 超细磨预处理难浸金矿石的研究[J]. 黄金，1999，20（3）：28-31.

[176] 闵小波，柴立元，钟海云. 浅淡机械球磨在难处理金矿浸出中的应用[J]. 中国有色金属学报，1998，8（增刊 2）：587-590.

[177] 欧启安，黄方方．广西难处理金精矿提金工艺技术研究的进展[J]．广西地质，1999，12（2）：71-74．

[178] Osseo-Assare K，Xue T，Ciminelli V S T．Solution Chemistry of Cyanide Leaching Systems[A]．Kudryk V，Corrigan D A，Liang W W，et al．Precious Metals：Mining，Extraction and Processing[C]．Warrendale ：TMS-AIME．1984，171-176．

[179] Ernest Peters．Advances in Mineral Processing[A]，Proceedings of a symp．honoring N．Arbiter on his 75th birthday[C]．New Orleans，P．Somasundaraneds．SME，1986：445-462．

[180] 林传仙，白正华，张哲儒．矿物及有关化合物热力学数据手册[M]．北京：科学出版社，1985．

[181] 中南矿冶学院冶金研究室，氯化冶金[M]．北京：冶金工业出版社，1978．

[182] 钟竹前，梅光贵．化学位图在湿法冶金和废水净化中的应用[M]．长沙：中南工业大学出版社，1986．

[183] Adamson R J．Gold Metallurgy in South Africa[M]．Johannesbury：Cape and Tranasvaal Printers Ltd，1973．

[184] Pourlmix M．Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution [M]．London：Pergamon Press，1966．

[185] 毛暗章，邱冠周，李德良，等．黄铁矿氯酸钠氧化动力学研究[J]．中国有色金属学报，1996，6（增刊2）：132-135．

[186] Koslides T，Ciminelli V S T．Pressure oxidation of arsenopyrite in alkaline solution [J]．Hydrometallurgy，1992，30：87-106．

[187] Scanchez V M，Hiskey J B．Electrochemical behavior of arsenopyrite in alkaline media[J]．Miner．Metal．Process．1991，(2)：1-6．

[188] Dunn J G，Fernandez P G．The effect of experimental variables on the multiple peaking phenomenon observed during the oxidation of pyrite[A]：Pap．Presented at the 13th International Precious Metals Conference[C]．Montreal.1987：5-13．

[189] Lin H K，Zheng Z M．Electrochemical oxidation of arsenopyrite in chloride solutions[J]．Hydrometallurgy，1996，42：411-424．

[190] 王淀佐，胡岳华．浮选溶液化学[M]．长沙：湖南科学技术出版社，1988．

[191] 杨显万，邱定蕃．湿法冶金[M]．北京：冶金工业出版社，1998：186-194．

攻读博士学位期间发表的学术论文

1. 第二作者. 软锰矿湿法常压催化分解黄铜矿的研究[J]. 广西大学学报（自然科学版）,1996, 21(4)：346-350.
2. 第三作者. 难浸金矿的水化学氧化预处理和元素硫的生成[J]. 广西化工，1996，25（3）：22-25.
3. 第三作者. 软锰矿和黄铜矿同时浸出的研究[J]. 广西化工，1996，25（4）：7-10.
4. 第三作者. 黄铜矿与软锰矿同时浸出工业硫酸铜和工业硫酸锰[A]. 陈声宗，曹声春，梅焕谋，等. 化工研究进展[C]，北京：化学工业出版社，1996. 135-137.
5. 第三作者. 钠基膨润土的合成和特性研究[J]. 硅酸盐通报，1997，（增刊）：453-455.
6. 第二作者. 辉钼矿与滑石的分选试验[J] . 湖南有色金属，1997，13（1）：15-16.
7. 第一作者. Applications of flocculant in bleaching and washing of kaolin[J]. Journal of Central South University of Technology (English Edition). 1999，6(2)：120-123.
8. 第二作者. 圆盘塔二氧化碳吸收实验装置的改造[J]. 广西大学学报（自然科学版），1999，24(增刊)：67-69.
9. 第一作者. 膨润土酸活化工艺的试验研究[J]. 化工矿物与加工，2000，29(10)：7-9.
10. 第一作者. 宁明膨润土湿法提纯工艺研究[J]. 化工矿物与加工，2000，29(11)：5-8.
11. 第一作者. 含砷难浸金矿次氯酸钠一步法浸金理论与技术[J]. 广西大学学报（自然科学版），2000，25（3）：197-201.
12. 第一作者. 用次氯酸钠处理难浸金矿的工艺研究[J]. 金属矿山，2000 年 9 月（增刊）：153-154.
13. 第二作者. 磨介质对机械活化难处理金矿浸金的影响[J]. 有色金属，2000，52（4）：118-120.
14. 第一作者. 机械活化强化浸出过程的理论分析及其应用[J]. 有色金属，2000，52（4）：136-138.
15. 第一作者. 用机械活化方法强化难处理金矿浸金过程的研究[J]. 矿产综合利用，2001，(1)：12-15.
16. 第一作者. 机械活化作用下载金矿物的形貌特征[J]. 金属矿山，2001，（1）：31-33.
17. 第一作者. 次氯酸钠一步法浸金的原理与试验研究[J]. 化工矿物与加工，2001，（1）：15-18，8.