分类号：TD953　　密级：
UDC：673　　编号：

工学硕士学位论文

微波焙烧预处理难浸金精矿的研究

硕士研究生：屈战龙
指导教师　：魏　莉　教授
学科、专业：材料学

沈阳理工大学

2011 年 06 月

Y1946576

分类号：TD953　　密级：
UDC：673　　编号：

工学硕士学位论文

微波焙烧预处理难浸金精矿的研究

硕士研究生　：屈战龙
指导教师　　：魏　莉　教授
学位级别　　：工学硕士
学科、专业　：材料学
所在单位　　：沈阳理工大学
论文提交日期：2010 年 12 月 27 日
论文答辩日期：2011 年 06 月 9 日
学位授予单位：沈阳理工大学

Classification Index: TD 953
U.D.C: 673

A Thesis for the Degree of M. Engineering

The Study on Pretreatment Refractory Gold Concentrate by Microwave Roasting

Candidate : Quzhanlong
Supervisor : Prof. Weili
Academic Degree Applied for : Master of Engineering
Speciality : Materials Science
Date of Submission : December twenty-seventh, 2010
Date of Examination: June ninth, 2011
University: Shenyang Ligong University

沈阳理工大学
硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明:本论文的所有工作，是在导师的指导下，由作者本人独立完成的。有关观点、方法、数据和文献的引用已在文中指出，并与参考文献相对应。除文中已注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经公开发表的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者（签字）：
日　期　　：2011年 6月 20日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解沈阳理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即：沈阳理工大学有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权沈阳理工大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：　　指导教师签名：
日　　期：2011年6月20日　　期：2011年6月20日

摘 要

随着黄金资源的不断开发利用，容易开采、易处理的金矿资源越来越少，难浸金矿石资源几乎遍及世界各国。因此，难浸金矿将成为未来提取黄金的主要趋势。

本文采用微波焙烧方法对含硫难浸金精矿进行预处理，考察了微波焙烧时间，焙烧温度，焙烧功率等工艺条件，考察了不同添加剂和焙烧气氛对实验结果的影响。并对微波焙烧前后金矿物表面的显微结构变化进行了分析；实验采用碘-碘化钾浸出法，通过测定不同焙烧条件下金矿的浸出率，与常规焙烧预处理进行比较，获得了微波焙烧预处理难浸金矿的最佳工艺条件。

研究结果表明：在真空条件下，添加剂为次氯酸时，采用微波焙烧预处理难浸金矿物，当焙烧功率为4.5KW，焙烧温度为570℃，焙烧时间为20min时，金的浸出率为92.03%，而采用常规焙烧预处理，金的浸出率最高只有75.24%。SEM结果表明：未经焙烧预处理的金精矿，表面形貌光滑，棱角分明，结构致密。经在空气中焙烧后，金精矿的表面结构没有明显改变，没有孔隙和裂缝。而经微波焙烧后的焙砂，表面结构疏松，呈层片多孔状，说明微波的作用使得包裹在金颗粒外层的硫化物产生了大量裂缝，这有利于浸出液进入矿物体内部，从而提高了金的浸出率。

关键词：难处理金精矿；常规焙烧；微波焙烧；浸出率

Abstract

With the development and utilization of the resources of gold minerals continually, the minerals of easy to mining and deal with is becoming less and less, refractory gold minerals is distributed all of the country on the world. The refractory gold minerals will become a main trend for future gold minerals extracting.

In this thesis, the refractory gold concentrate containing the sulfur elements was pretreated by microwave roasting. The progress parameters such as roasting time, temperature, power and leaching rate were investigated, the effect of different additives and roasting atmosphere on the experiment results were also investigated. The change of microstructure of gold minerals before and after microwave roasting was analyzed. The best progress parameters were obtained of the pretreatment of refractory gold minerals by microwave roasting through measuring the leaching rate of gold with iodine-potassium iodide methods in different condition, and comparing with usual roasting.

The results shows, adopting microwave roasting to pre-treat refractory gold minerals with the hypochlorous acid as adding agent under vacuum, when the power is 4.5KW, roasting temperature is 570℃ and roasting time is 20min, the leaching rate of gold reaches to 92.03%. However, the leaching rate of gold only reaches to 75.24% by usual roasing pretreatment. SEM micrographic shown, the surface of un-pretreated gold concentrate is smoothly, angularly and dense. After roasted under air, the surface structures of gold concentrate have no change obviously, have no pores and cracks. The surface of calcine is loose with layer structure, after pretreated by microwave roasting. It has proved that microwave energy forces the sulfide which wrap the gold grain generated a lot of cracking, it is help for leaching liquid go through into the minerals interior, and the gold leaching rate is raised.

Keywords: refractory gold concentrates; usual roasting; microwave roasting; leaching rate

目 录

第 1 章 绪论 1
1.1 前言 1
1.2 常见预处理方法 3
1.2.1 焙烧氧化法 3
1.2.2 加压氧化法 5
1.2.3 化学氧化法 7
1.2.4 微生物氧化法 10
1.3 微波原理 12
1.3.1 微波的性质 12
1.3.2 微波加热原理及特点 13
1.3.3 微波在难处理金矿物中的应用 14
1.4 碘化法浸出 15
1.4.1 热力学因素 16
1.4.2 碘—碘化物浸金原理 17
1.5 国内外研究现状 18
1.6 本课题研究内容 21
1.7 课题研究的目的、意义 21
第 2 章 试验物料、设备和方法 23
2.1 原料 23
2.2 实验仪器和药品 23
2.3 实验方法 25
2.3.1 常规焙烧 25
2.3.2 微波焙烧 25
2.4 焙砂浸出 26
2.5 焙砂表面形态分析 27

第 3 章　实验结果与讨论 28
3.1 金精矿化学分析及物相分析 28
3.2 金精矿差热分析 29
3.3 空气中微波焙烧 30
3.4 微波真空焙烧 32
3.5 酸对微波真空焙烧的影响 32
3.6 碱和盐及氧化剂对微波真空焙烧的影响 33
3.7 自来水对微波真空焙烧的影响 36
3.8 次氯酸对对微波真空焙烧的影响 38
3.8.1 微波功率的影响 38
3.8.2 焙烧时间的影响 39
3.9 常规焙烧和微波焙烧的比较 43
3.9.1 温度对失重率和浸出率的影响 43
3.9.2 时间对失重率和浸出率的影响 48
3.10 焙烧对焙砂微观组织的影响 54
第 4 章　结论 57
参考文献 58
攻读硕士学位期间发表的论文和获得的科研成果 63
致　谢 64

第 1 章 绪论

1.1 前言

从公元前 5000 年的新石器时代开始，人类就开始开采金矿。据经济学家估算，世界黄金的生产总量，自人类发现黄金以来至本世纪 80 年代约生产 9～12.4 万吨。本世纪以来，随着科学技术的进步，黄金开采和生产技术的飞速发展，黄金产量得以飞速增长[1]。

在人类活动中，黄金最早的用途主要是供作货币、首饰和装饰品。金除用于金的首饰和装饰品外，在医疗上也有使用，如金的放射性同位素已用于肝脏病的检查和癌症治疗等；随着现代科学技术的进步，金在航天、电子、信息技术和新材料工业的新的应用日益增多，它为黄金的工业应用开发了广泛的领域，这一时期大致是 1950 年开始的，故人们把 1950 年以来称为黄金的工业时代。

鉴于金具有优良的稳定性、延展性、韧性和良好的导电、导热性。因而其工业应用范围日益扩大，消费量不断增长。今天，随着黄金资源的开发利用，容易开采、易处理的金矿资源越来越少，人们逐渐转向利用难处理的金矿资源，尤其是黄金价格持续走高，难处理黄金资源愈加引起人们的关注。难浸金矿石资源几乎遍及世界各产金国。储量约占世界黄金储量的 2/3。世界主要产金大国都存在着大量难选冶金矿石。如美国、加拿大、澳大利亚、前苏联、巴西、南非等国都有较大的储量。在我国，难选冶金矿石已查明或已基本查明高砷高硫金矿石中金的储量约 1000 吨，占金矿床总储量的 30%左右。分布范围非常广，在云南、贵州、陕西、甘肃、广东、广西、新疆、四川、 湖南、 吉林、 黑龙江等十余省均有不同程度的分布，特别是桂、云、贵、川、陕、甘等金三角地区，难处理金矿资源更加丰富[2]。

难处理金矿石[3](又称难浸、难选冶金矿石、顽固金矿石)是指富含砷、硫、碳等杂质，在常规浸出条件下，金回收率低的金矿石。一般以氰化搅拌浸出率 80%作为界限，低于此值者即为难处理金矿石，典型的难处理矿石直接浸出率仅为

10%～30%。难浸的黄金资源种类繁多，成因各异[5-10]。

目前难处理金矿石基本分为三类：

(1) 包含非硫化脉石组分(硅石或碳酸盐)包裹金矿石：此类矿石中金粒太小，用磨矿无法使之解离，造成氰化液很难与金粒接触。

(2) 金以极微细粒形态被包裹在硫化矿物(黄铁矿和砷黄铁矿)中，这是目前最多的一类难浸金矿石。砷在金矿石中常以硫化物(雄黄、雌黄、毒砂等)形式存在，它们极易溶解于碱性氰化液中，砷的硫化物会分解消耗矿浆中的氧和氰化物而降低金的溶解速度，并且砷的硫化物在碱性矿浆中分解生成的产物都与金的表面接触，在金粒表面生成一层薄膜，阻碍了金、氧和氰化物的相互作用；隔断了浸出剂与金的充分接触，当硫离子达到一定浓度时，生成的硫化亚金薄膜阻碍金的溶解；矿石中含有的黄铁矿及其氧化产物和磁黄铁矿的氧化产物能够消耗氰化物；降低了氰化浸出的效果，此类矿石通过磨细也不能使包裹的金粒与氰化液接触。在此类型中，含砷 3%以上，含碳 1%～2%，含硫 5%～6%。用常规氰化提金工艺，金浸出率一般为 20%～50%，且需要消耗大量的 NaCN；采用浮选工艺富集时，虽能获得较高的金精矿品位，但精矿中砷、碳、锑等有害元素含量高，使下一步提金工艺难以进行。

(3) 碳质金矿石：因这类矿石含有活性炭型的有机碳，浸金时，金氰络合物被上述有机碳从溶液中所“劫持”。

目前，国内外对难处理金矿的主要预处理方法有氧化焙烧法、加压氧化法、微生物氧化法、化学氧化法、过氧化物氧化法、微波氧化法等。而对于难处理金矿的无氰毒浸金法也有硫脲法、卤化法、多硫化物法、硫代硫酸盐法、聚磷酸盐法、高温氨化法、浮选法、碘法浸金法等。

微波氧化法是目前正在研究的一种利用超高频电磁波对难浸矿石进行预氧化的新工艺，微波是指波长从 1mm～1m 左右的电磁波，指频率为 0.3～300GHz，位于电磁波谱红外线和无线电波之间的电磁波[11]。

微波是一个十分特殊的电磁波段，虽然介于无限的电波和红外辐射之间，但其产生、传输和应用的原理与它们不同[12]，其中只有 915MHz 和 2450MHz 用于民用，微波在金属和一些物质中发生反射，引起分子振动，从而产生热量。微波加热具有升温速度快、加热效率高、促进化学反应速率、本身不产生任何气体和易

于自动控制等优点。微波加热是一种新的加热方式，它是作用于物料内部的体积加热过程，完全不同于传统的外加热方式。微波加热具有热效率高、加热速度快、加热均匀和清洁无污染，且只要符合标准要求就安全可靠等优点[13]。

微波加热技术应用于矿冶方面目前尚处于试验研究阶段。矿物具有不同的介电常数而有不同的吸波特性，由于各种矿物所吸收的微波量不同，所以各种矿物的升温速率也不同，吸波物质的升温极为迅速，会造成矿物间发生不同的反应，即微波加热具有选择性，可以使矿石中的一种矿物被加热或产生化学变化和物相转变，而不直接影响到其他矿物。基于这种理论，可以用微波处理难浸金矿石或金精矿，促使其分解，将矿石中被硫、碳、砷等矿物包裹的金分离出来，使难浸矿石变为易浸，因此微波加热可以作为难浸金矿的预处理方法之一。许多资料表明，微波处理可以作为难处理金矿的预处理手段，提高难处理金的氰化浸出率[14]。

本文通过微波预处理，寻找最佳的微波预处理难浸金矿石的工艺条件。

1.2 常见预处理方法

常见难浸金矿石的预处理方法有很多，目前，主要的预处理方法有焙烧氧化法、加压氧化法、化学氧化法和微生物氧化法等。

1.2.1 焙烧氧化法

焙烧仍是目前难处理金矿石最常用的预处理方法[15]。是国内外多年来广为应用的成熟方法，只要作业条件选择适宜，它可将硫、砷、碳、碲等有害杂质氧化成其对应的氧化物气体进入气相，从而除去这些有害杂质，并使金载体矿物程疏松多孔结构，可简化冶金作业，降低成本，提高回收率。

焙烧氧化技术是在高温下，借助空气或人工加入的氧气使包裹金的含硫、含砷矿物氧化分解，使得矿物中的硫和砷氧化为对应的气体氧化物，暴露出包裹在其中微粒金。主要化学反应为[16]：

$$12FeAsS(s)+29O_2(g)=4Fe_3O_4(s)+3As_4O_6(g)+12SO_2(g) \quad (1.1)$$

$$2FeAsS(s)+6O_2(g)=Fe_2O_3(s)+As_2O_5(g)+2SO_2(g) \quad (1.2)$$

$$16FeAsS(s)+12FeS_2(s)+45O_2(g)=14Fe_2O_3(s)+16AsS(g)+24SO_2(g) \quad (1.3)$$

$$FeAsS \rightarrow FeS+As \quad (1.4)$$

$$4As+3O_2 \rightarrow 2As_2O_3 \quad (1.5)$$

$$3FeS+5O_2 \rightarrow Fe_3O_4+3SO_2 \quad (1.6)$$

$$2FeS+3.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+2SO_2 \quad (1.7)$$

$$3FeS_2+8O_2 \rightarrow Fe_3O_4+6SO_2 \quad (1.8)$$

$$2FeS_2+5.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+4SO_2 \quad (1.9)$$

固化焙烧多为加入的石灰或矿石中白云石分解后与硫和砷的氧化物反应，生成固体硫酸盐和砷酸盐。

$$2CaO(s)+2SO_2(g)+O_2(g)=2CaSO_4(s) \quad (1.10)$$

$$3CaO(s)+As_2O_5(g)=Ca_3(AsO_4)_2(s) \quad (1.11)$$

焙烧氧化法主要有四种：

第一种是缺氧磁化焙烧工艺，即在空气不足的条件下焙烧金精矿，使砷挥发。研究表明采用此法可除去原料中 90%～98%的砷。

第二种主要采用由矿石干燥磨矿、循环沸腾焙烧、烟尘和尾渣处理三部分组成的焙烧系统来焙烧处理高砷微细粒含金黄铁矿石。采用该法可使金回收率达到 85%～90%。

第三种是高砷金精矿二段焙烧工艺，即在缺氧气氛下脱砷，在氧化气氛下脱硫，产出疏松多孔焙砂，使金的氰化浸出率达到 90%以上，且可以综合回收砷、硫。

第四种是采用原矿固化焙烧提金工艺，利用原料中的碳酸盐或添加适量的钙盐、钠盐或消石灰，使硫、砷在焙烧过程中生成 As_2O_3 和 SO_2 大部分与钙、镁结合成不挥发的硫酸盐和砷酸盐而固定于焙砂中，大大降低烟气中的 As_2O_3 和 SO_2 的浓度，解决了传统焙烧氧化法的环境污染问题[17-20]。但固化焙烧的固定剂成本较高，焙砂中生成的砷酸盐、硫酸盐需进行二次处理(中和沉淀)，目前尚处于实验室研究阶段。Taylor P. R，Nyavor Kafui 等人的研究结果表明，在焙烧含黄铁矿、砷黄铁矿等的难浸金矿石时加入钙盐，或用石灰制粒后固化焙烧，效果均很好。美国的 Cortez 金矿是世界上首家采用固化焙烧工艺的工厂，其后 Syama 金矿也应用成功。美国加纳的 Ashanti 金矿中含 C、S、As 都较高，对该矿石加石灰球团焙烧，SO_2 吸收率达 95%，金浸出率超过 90%。我国东北大学用砷金矿配苏打、硝石焙烧，然后氰化浸金，金浸出率大于 96%。长沙矿冶研究院将难浸金矿石与钠盐或钙盐一起混合均匀。制成球团，然后焙烧。加钠盐时，金的浸出率达 96%，但工艺流程复杂，投资成本高；加钙盐时，金的浸出率可达 90%，其工序简单，有

利于环保。

焙烧的目的是使包裹金的硫化物分解为多孔的氧化物而使金充分暴露出来，产出有利于浸出的疏松、多孔状焙砂[21]。传统的焙烧氧化法是一种可靠的预处理方法，既可用于处理原矿，亦可用于处理精矿。焙烧温度一般为 500～750℃分两段焙烧。其优点是工艺成熟，技术可靠，操作简单，适应性强，对含砷、硫、碳、锑、汞等物料都适用；投资和成本相对较低；若砷、硫、汞有回收价值时，还可以综合回收。但焙烧产生的 SO_2、As_2O_3 等等有毒气体，严重污染环境，而且当温度高于 700℃时，砷和金会生成低沸点的砷金合金而挥发，造成金的损失。随着环保要求的提高，废气治理的成本提高，其应用范围受到了很大的限制。近年来，氧化焙烧工艺仍在不断发展，开发出了许多新的富氧焙烧和固化焙烧新工艺[22]。在焙烧设备方面，德国鲁奇式循环沸腾炉和瑞典波立公司密闭收尘系统研制获得成功并得到广泛的应用。

1.2.2 加压氧化法

加压氧化分解法是目前较常用的一种氧化脱硫、砷的方法。具有减少排液中重金属含量、氧化速度快、不排放有害气体、等优点。自 1984 年首次在 Mchughlin 金矿得到应用后发展迅速，国外已经有十余家厂矿应用此方法，但在我国尚处于试验研究阶段。

加压氧化分解法可用于处理矿石，也可以用于处理精矿。其原理是在高温高压、有氧的条件下，加入酸或碱以分解矿石中包裹金的硫、砷化合物，使矿石中的硫砷化合物包裹金暴露出来，进而达到提高金氰化回收率的目的。黄铁矿的加压氧化分解按下式进行：

$$FeS_2(s)+3.5O_2(g)+H_2O(l)=FeSO_4(l)+H_2SO_4(l) \quad (1.12)$$

二价铁在高温高压下进一步氧化为三价铁：

$$4FeSO_4(l)+2H_2SO_4(l)+O_2(g)=2Fe_2(SO_4)_3(l)+2H_2O(l) \quad (1.13)$$

三价铁可催化黄铁矿的氧化，同时三价铁亦可沉淀反应：

$$7Fe_2(SO_4)_3(l)+FeS_2(s)+8H_2O(l)=8H_2SO_4(l)+15FeSO_4(l) \quad (1.14)$$

$$Fe_2(SO_4)_3(l)+3H_2O(l)=Fe_2O_3(s)+3H_2SO_4(l) \quad (1.15)$$

生成三氧化二铁和硫酸的上限为 55g/L (170℃)和 70g/L (200℃)，加入 Mg_2SO_4 可使硫酸提高到 100g/L。

黄铁矿的另一氧化产物是元素硫：

$$2FeS_2(s)+2H_2SO_4(l)+O_2(g)=2FeSO_4(l)+2H_2O(l)+4S(s) \quad (1.16)$$

$$S(l)+1.5O_2(g)+H_2O(l)=H_2SO_4(l) \quad (1.17)$$

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

砷黄铁矿的氧化反应为：

$$2FeAsS(s)+6.5O_2(g)+3H_2O(l)=2FeSO_4(l)+2H_3AsO_4(l) \quad (1.18)$$

$$2FeAsS+5O_2=Fe_2O_3+2SO_2+As_2O_3 \quad (1.19)$$

$$4FeAsS+3O_2=2Fe_2O_3+4AsS \quad (1.20)$$

加压氧化法的原理是在高温、高压、有氧条件下，用酸或碱分解矿石中包裹金的硫、砷矿物，使金暴露出来。加压氧化法可在酸性、碱性介质中进行，也可在中性介质中进行其中，酸性介质在工业上应用较多。采用碱性介质浸出虽有作业温度低、设备腐蚀轻、Fe 能氧化成 Fe_2O_3 进入渣中等优点，但硫、砷会被溶解并生成可溶性的硫酸钠和砷酸钠，其中尤以砷酸钠处理困难。且采用碱性介质，试剂氢氧化钠价高消耗大，若原料中含有 Hg 和 Tl 时还会释放出他们的污染物质。加压氧化法是目前氧化难浸金矿石较为理想的方法之一。根据分解硫化矿物的介质不同可分为酸性加压氧化法、碱性加压氧化法和加压中性浸出氧化法[23-28]。

(1) 加压酸浸氧化法

当物料为酸性或弱碱性时，采用酸性加压氧化法。采用加压酸浸工艺不但能有效处理高硫的金精矿，即使含硫仅为 4%～5%的矿石也足以实现自身的氧化，Sb、Pb 等有害杂质影响较小，金的回收率一般都很高。在生产费用中，氧化费占 60%，中和费用约占 25%。

酸性加压氧化法的操作条件通常是温度 170～225℃、总压力 1～3.2MPa、氧分压 350～700kPa，设备主要是耐酸砖衬里或衬铅的多室碳素钢制卧式高压釜，一般 1～3h 可使硫化物达到完全氧化。这种方法适合于各种矿石和精矿，金回收率较高，且不向空气中排放二氧化硫或砷。在目前，它是氧化难处理金矿石最好的方法，但其投资大，生产成本高。自 1985 年美国霍姆斯特克公司的麦克劳林(Mclaughlin)金矿率先将酸性加压氧化法用于工业生产后的 10 年里，巴西的 Sao Bento，美国的 Getchell，Goldstrike，Lone Tree，加拿大的 Campbell 及巴布亚新几内亚的 Porgera 等相继建立了处理原矿或金精矿的酸性加压氧化预处理厂。

(2) 加压碱浸氧化法

当原料为强碱性时，采用碱性加压氧化法。碱性加压氧化法的操作条件一般为100～200℃、总压力>3MPa，产出主要成分为Fe_2O_3的残渣，硫和砷则以硫酸盐和砷酸盐形式完全溶解。这种方法的优点是氧化温度低，高压釜腐蚀轻；缺点是试剂费用高，含砷渣不好处置。因矿石中含有大量方解石而不宜采用酸性加压氧化法，美国Mercur金矿是世界上第一个采用碱性加压氧化法的厂家。该厂在压力3.2MPa、温度220℃、pH>8条件下对碳质硫化矿及老尾矿(含金约3g/t、硫约2%、碳酸盐约16%、雄黄、碳少量，日处理量700t)进行碱性热压预处理，使金的浸出率达到81%～96%，矿石的预处理成本约8.5美元每吨。

(3) 加压中性浸出氧化法

此法是加拿大赖特(Wright)工程公司为美国犹他州默库尔和内华达州和哥特切尔两矿山含碳黄铁矿金矿设计的中性加压氧化预处理工厂，此两厂的规模分别为750t/d和3000t/d。浸出作业是在225℃和不加试剂pH7～8条件下进行的。

1.2.3 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预处理难浸金矿石的有效方法之一，主要用于含碳质和非典型的黄铁矿金矿石。化学氧化法是在矿浆体系中添加强碱性或强酸性氧化剂，通过控制一定的温度和压力，使得氧化反应得以进行，从而使金暴露解离，以达到氰化提金的目的。常用的氧化剂有氯气、次氯酸钠、臭氧、过氧化物、高锰酸盐、高氯酸盐、二氧化锰、重铬酸盐、碱、卡洛酸和硝酸等[29-40]。

常用的方法有以下几种：

(1) 氯化法

氯化法是用氯气对难处理金矿石进行氧化的预处理方法。其理论基础在于氯气的化学性质非常活泼，它易获得电子而成为负离子，可以直接和金属化合成盐类，是最强的氧化剂之一。液相氯及其溶于水后形成的HClO具有强氧化性，能氧化矿石中的硫化物及碳质物，是预处理碳质难浸金矿石的有效方法。

70年代，美国Carlin金矿采用氯化法处理碳质矿石(这类矿石不仅砷含量高，而且有机碳含量也高，含有机碳约15%)取得成功，金的浸出率由32%提高到90%。为了减少氯气用量，Carlin金矿又成功地研究出“二次氧化法”(又称为双氧化法)，即第一阶段是在碳酸钠存在的条件下，鼓入空气完成的；第二阶段再用氯化法使

矿石达到完全氧化。这种方法能使某些组分的炭钝化，使黄铁矿部分氧化并暴露出包裹金。之后，美国 Newmont 公司研制出一种“闪速氯化”工艺，用它来处理难选的含金硫化物矿物和碳质金矿石。这种“闪速氯化”体系，使氯气高度分散，氯气的利用率高于 90%，金浸出率由直接浸出的 33%提高到 84%，矿成功应用我国北京矿冶研究总院对贵州砷锑、 硫、 碳含量较高的细粒嵌布难处理金矿石采用焙砂水氯化法浸出，金浸出率达 91.48%。

氯化法在作业过程中有氯气逸出，氯气是一种剧毒气体，在一战时曾用于制备毒气弹，对人体有强烈刺激和毒性，对农作物和植物也有损害，设备必须防腐并密封，以保护环境，氯气氧化法不适合处理含硫量超过 4%以上的金矿。

(2) 次氯酸盐法

氰化浸出前用次氯酸盐处理低品位含金碳酸盐矿石，可明显提高金的浸出率。次氯酸盐法所选用的试剂通常为 $Ca(ClO)_2$ 和 NaClO, 在室温下金的回收率与 NaClO 用量成正比，但达到某一限度后，再提高 NaClO 用量也不会提高金的浸出率。由于次氯酸盐成本较高，且对设备腐蚀也较严重，使得该方法的大规模应用受到了限制。

(3) 硝酸氧化法

硝酸是黄铁矿、毒砂和有色金属硫化物最有效的氧化剂。硝酸氧化法是一种以硝酸作催化剂，在低温、低压条件下氧化黄铁矿和砷黄铁矿的预处理方法，可细分为 HMC 法、Arseno 法、Redox 法、Nitrox 法。HMC 法始于澳大利亚。Redox 法是以硝酸作催化剂，在低温低压条件下氧化黄铁矿和砷黄铁矿。Arseno 是 Redox 法的低温工艺翻版，是为处理含砷矿物发展起来的。Nitrox 法与 Arseno/Re2dox 法相似，其区别主要为：Nitrox 法是氧化后先进行石灰/石膏沉淀，之后进行 NOx 分离，而后者是先分离 NOx，后沉淀。

加拿大的一家金矿矿厂在温度为 90℃，压强为一个标准大气压强下，用硝酸处理含砷金矿 2～3 小时，可使矿物中的 Fe、S、As 等完全氧化，金的浸出率可达 90%以上。巴布亚新几内亚的怀特道格金精矿采用 Arseno 法在 100 ℃和 500kPa 下氧化后氰化，金浸出率大于 90%。我国长春黄金研究院针对甘肃舟曲细浸染型高砷金矿石，在 $HNO_3$3mol/L、氧压 018kPa、温度 100℃氧化浸出、氰化提金，金总回收率为 86.18%。陕西庞家河原生矿和精矿在温度 80～90℃低压硝酸催化氧化后

加压氰化，金浸出率均达 92%。前苏联研究用硝酸处理含砷金矿，浸渣氰化提金回收率可达 95%以上。该法的缺点是酸耗较大。广东有色金属研究院以此法处理新疆哈图金矿，硝酸耗量为每吨精矿 639kg，即使增加硝酸回收，硝酸耗量也达每吨精矿 470kg。我国夏光祥对硝酸氧化法进行长期试验研究，提出了催化氧化硝酸浸出法(COA 法)，用该法对含砷金精矿、含铜砷金精矿、含铜铅金精矿、含黄铁矿金精矿、含锑砷金精矿进行催化氧化法预处理，精矿中的金浸出率可达 95%～99%。

硝酸氧化法是一项正在形成的技术，但它仍没超出加温加压的范畴，且硝酸再生问题没有得到很好解决，工艺的优越性有待经过工业化生产实践的证实。

(4) 过氧化物氧化法

过氧化物氧化法也称 PAL 法，即过氧化物辅助浸出法，氧化剂主要有 H_2O_2，Na_2O 和 CaO_2。在浸金过程中加入过氧化物可保证氰化浸出过程能够在恒定的最近氧浓度下进行，加速金的浸出速度，提高了金的浸出率，降低生产成本。

今年来，许多国家对 PAL 法进行了一系列的改进，提出了在 PAL 工艺中添加适量的磷酸盐，硼酸盐和锰的化合物，改善其效果，另外，在高 pH 下，用 CaO_2 代替 H_2O_2 可减少活性较大的 H_2O_2 所发生的副反应使用起来效果更好。

(5) 碱法

碱法所用试剂有 NaOH，KOH，$Ca(OH)_2$。对于含毒砂和辉锑矿的金矿石来说，氰化浸出之前可在适当的碱性溶液中预先充气，使这些矿物表面氧化形成砷酸盐、锑酸盐等，消除对氰化的消极影响。对于玻尔盖拉精矿，研究了黄铁矿的碱性氧化作用，发现 NaOH 比 Na_2CO_3 或 $Ca(OH)_2$ 的效果好。常规氰化法金的浸出率只有 25%～30%，而采用碱法预处理后，金的浸出率提高到 60%～70%。前苏联有人采用碱法处理难浸含金硫化精矿，精矿磨至-40Λm 后再用氢氧化钠或氢氧化钾分解，发现精矿分解所需氢氧化钠用量主要取决于砷和硫的含量，NaOH 最佳用量为 200 kg/t 精矿；试验还发现，采用 Na_2CO_3 和石灰的混合物代替 NaOH 效果也较好。但也有人认为，碱法预氧化对有机碳含量较高的金矿石不适用。

(6) 电化学氧化法

电化学氧化法是用导电性较强的电解质溶液(硫酸、硝酸、盐酸等)作介质，通过电极反应来氧化黄铁矿或砷黄铁矿。含金黄铁矿和砷黄铁矿在电场的作用下，

微观结构发生变化，孔隙率提高2～6倍，从而使金易于浸出。为了在硝酸法中避免元素硫的生成，须在高温或高压下氧化矿物，通过电化学氧化可以避免高温和高压。

电化学氧化法被认为是一种有效的砷金矿预处理方法，与其它方法相比，它不带来大气污染，不存在高压问题，没有生物法苛刻的要求，同时氧化速度较快。但此法电解质耗量较大，耗电较高，预处理成本较高。

(7) N113 催化氧化法

在硫酸介质中加入了软锰矿，添加催化剂 N113，可在常压和 100℃条件下分解毒砂和黄铁矿，过程中加入的软锰矿(或经氧化焙烧的碳酸锰)可转化为硫酸锰产品。N113 催化不但价廉，且反应后生成的还原物很容易被 MnO_2 氧化再生。

此法适用于砷硫共存的体系中，砷的脱出率远大于硫，可以通过条件控制选择性脱砷使之与黄铁矿分离。在缺乏锰矿资源的地区，可改在密封条件下供氧以代替 MnO_2。

1.2.4 微生物氧化法

微生物预处理工艺即生物氧化技术，是看近些年来研究的重要方法之一，随着环保要求的提高和生物技术的发展，微生物氧化法发展迅速[41-42]。

微生物氧化的基本原理与热压氧化相类似，但也有许多不同。主要是利用自然界中的微生物，优选出嗜硫、铁的浸矿菌种，经过适应性培养、驯化，在适宜的环境下，利用微生物的直接作用和代谢产物的间接作用，直接和间接地氧化、分解硫化矿晶体，把金的包裹体—黄铁矿、砷黄铁矿破坏，使金充分暴露解离，为氰化提金创造有利条件。

利用细菌浸出黄铁矿始于 20 世纪前 20 年，1947 年分离并表征氧化铁硫杆菌年代以后开始难浸硫化物金矿生物预处理，细菌对硫化矿的作用通常被分为三种：直接作用、间接作用和联合作用。其中直接作用就是指浸矿细菌附着矿石表面与矿石中的硫化矿物发生作用，使硫化矿物氧化溶解，在此过程中细菌获得生长所需的能量。有如下反应：

$$2FeS_2+7O_2+2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 2FeSO_4+2H_2SO_4 \quad (1.21)$$

$$4FeSO_4+O_2+2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{细菌}} 2Fe_2(SO_4)_3+2H_2O \quad (1.22)$$

$$2FeAsS_2+10O_2+4H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} Fe_2(SO_4)_3+2H_3AsO_4+H_2SO_4 \quad (1.23)$$

间接作用则是指矿石在细菌代谢过程中所产生的硫酸高铁是一种强氧化剂，在硫酸作用下发生化学溶解作用。反应是：

$$FeS_2+7Fe_2(SO_4)_3+8H_2O=15FeSO_4+8H_2SO_4 \quad (1.24)$$

$$4FeAsS+4Fe_2(SO_4)_3+5O_2+6H_2O=12FeSO_4+4H_3AsO_4+4S \quad (1.25)$$

而反应所产生的硫酸亚铁又被细菌氧化成为硫酸铁，形成新的强氧化剂，使这种间接作用不断进行下去：

$$4FeSO_4+2H_2SO_4+O_2 \xrightarrow{细菌} 2Fe_2(SO_4)_3+2H_2O \quad (1.26)$$

$$2S+3O_2+2H_2O \xrightarrow{细菌} 2H_2SO_4 \quad (1.27)$$

所谓联合作用并不是一种新的作用，其实是指细菌直接作用和化学氧化间接作用共同存在的情况。在实际情况下直接作用和间接作用往往是同时存在的，不过有时以直接作用为主，有时又以间接作用为主。无论是直接作用还是间接作用，都会发生由细菌作用导致的二价铁的氧化，目前对这种氧化的机理还没有完全搞清楚。

生物氧化法目前应用最多的细菌是氧化亚铁硫杆菌。它是一种亲酸的化学自养菌，以含硫、铁等元素的无机盐为养料，通过铁和硫的氧化获取生命的能量。它们自身适应于在含金属的强酸 (pH1～3)溶液中生活，且在 30～40℃温度范围内最活跃。同时，在生物氧化过程中产生的有害元素经石灰铁盐法沉淀后堆存，不会对环境和大气造成污染。前者是微生物在新陈代谢作用下，将不溶性的硫化物直接氧化成可溶性硫酸盐，后者则是利用细菌新陈代谢的产物—Fe^{3+}使硫化物氧化。氧化的特点是在黄铁矿、砷黄铁矿共存的金精矿中优先氧化并溶解砷黄铁矿，另外细菌沿金及硫化矿物晶界及晶体缺陷部位进行化学腐蚀，并优先腐蚀金聚集区，这种选择性腐蚀结果导致矿石形成多孔状，为氰化浸出创造了有利条件。此外，氧化过程常会使碳钝化，使碳失去或降低“劫金”能力。

目前，细菌浸出法可用于原矿或精矿，分为堆浸或搅拌槽氧化浸出两种方式。对精矿一般采用搅拌浸出，对于低品位矿石则多采用堆浸。一般操作条件为：氧化时间 4～6d，液固体积质量比 4:1，pH：2.0～2.2，温度 40～50℃。

通过 Pronk 等、Balakrnshnan 等以及 Goode 和 Cladden 等的研究表明[43-46]，细菌多采用氧化铁硫杆菌。而 Kinabo Crispin 提出生物氰化法处理砷黄铁矿，然后选择氰化提高 Au 收率；还有 Mihaylov 等人比较了生物氰化后用硫脲提金和氰化提金的优缺点；Sagdiern 等称采用生物氧化含砷金矿再氰化，可使金收率由直接氰化

法的65%提高到91%以上。

细菌氧化法对环境友好，既无焙烧法的烟气治理问题，又无加压法的潜在危险，在生物氧化过程中产生的有害元素经石灰铁盐法沉淀后堆存，不会对环境和大气造成污染，而且流程简单，操作方便，投资小，生产成本低，能耗低，小规模处理厂采用更经济，适合在有矿山的金矿建规模较小的工厂。其缺点是：矿浆浓度低、易腐蚀铁器、细菌有耐温要求、处理速度慢、生产周期长。但随着现代生物技术的发展及人们对环保意识的增强，生物氧化法将会发挥出巨大的生命力。

1.3 微波原理

1.3.1 微波的性质

微波是一种频率介于 300MHz～300GHz，波长在 1mm～1m 之间的电磁波。它位于电磁波谱的红外辐射(光波)和无线电波之间(见图 1.1)[47]。

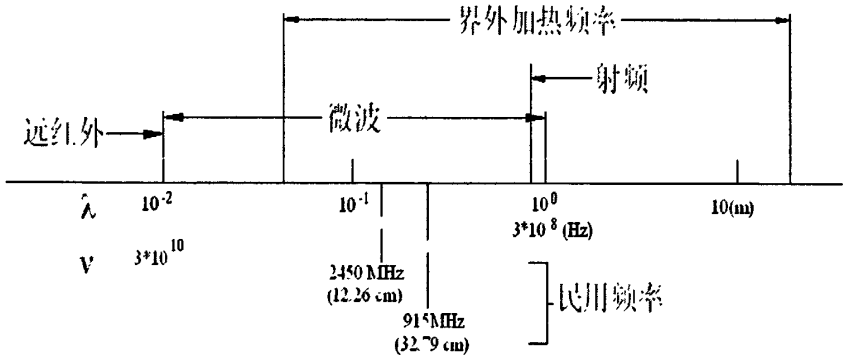

图 1.1 微波在电磁波谱中的位置

Fig1.1 The location of microwave in the electromagnetic spectrum

微波是一种十分特殊的电磁波段，尽管微波介于无线电波和红外辐射之间，但却不能仅将低频无线电波和高频红外辐射的概念加以推广的办法导出微波的产生、传输和应用的原理。连续的低功率微波可用 Gunn 二极管或速调管作振荡器产生，100W 以上的微波功率则常用磁控管来产生。微波的波长包括三个频段：特高频 UHF：频率在 300MHz～3GHz 之间。超高频 SHF：频率在 3GHz～30GHz 之间。极高频 EHF：频率在 30GHz～300GHz 之间[48]。

微波主要应用于通讯和加热两大领域。澳大利亚规定了两种加热频率：微波

被广泛的应用在通信领域，在工业，科学，医疗及仪器仪表方面，联邦通信委员会也分配了一定的频率范围。但其中只有和 2450MHz、915MHz 用于民用。家用频率为 2450MHz，工业用频率为 915MHz。这两种频率的微波在真空中的相应波长为 12.5cm 和 32.8cm。

1.3.2 微波加热原理及特点

(1) 微波加热原理

微波加热与传统加热方式不同，常规加热是由外部热源通过热辐射由表及里的传导方式加热，而微波则不须要由表及里的热传导，而是通过微波在物料内部的能量耗散来直接加热物料。微波加热是将微波电磁能转变成为热能，这个过程与物质内部分子的极化有着密切的关系[49]。

微波能对物质的加热是通过偶极分子旋转和离子传导两种机理来实现的。通过离子迁移和极性分子的旋转使分子运动，但不引起分子内部结构的改变，被作用物质分子从相对静态瞬间转变成动态，即极性分子接受微波辐射能量后，通过分子偶极以每秒数十亿次的高速旋转产生热效应。由于此种瞬间变态是从被作用物质内部进行的内加热，所以其加热速度快、反应灵敏、受热体系均匀。

微波加热物料很大程度上取决“耗散”系数，该系数为介电损失系数与物料的介电常数之比。介电常数是物料阻碍微波通过它的能力的一种度量。损失系数是物料耗散能量能力的度量，也就是说，损失系数表示以热形式耗散到物料中而损失的微波能量的大小，在一定频率下，材料之损耗系数越大，微波辐射能穿透机会越小，即材料吸收能量之能力越强，因此，具有高的损失系数的物料更容易被微波加热[50]，实际上，离子传导和偶极旋转是微波能量损失的两个重要机理。

根据参加极化的微观粒子种类，电介质分子极化大约可分成电子极化、原子极化、偶极子转向极化(取向极化)和界面极化。微波场中的加热主要是偶极子转向极化和界面极化方式实现的。作为一种高频电磁波，微波对处于微波场下的物质发生作用，物质中的分子在电场作用下被电离而极化，形成极化分子，极化分子具有正负二极，它们在电场中产生定向排列。物料内的极化分子随着微波电磁场的交替变化，发生高频振荡，分子运动产生热量，这就是微波炉加热的原理。微波加热具有传统加热方式无法比拟的优点，微波氧化法是超高频电磁波在矿冶领域应用的开拓，尚处于试验阶段[51]。

(2) 微波加热的特点：

① 及时性：用微波加热矿物物料时，微波能以光速在物体中传播，瞬间就能把微波能转化为物质的热能，并将热能渗透到被加热物质中，无需热传导过程，加热非常迅速。只要有微波辐射，物料即刻得到加热。反之，物料就得不到微波能量而立即停止加热。

② 整体性：微波是一种穿透力强的电磁波，能穿透物体的内部，向被加热材料内部辐射微波电磁场，推动其极化分子的剧烈运动，使分子相互碰撞、摩擦而生热。因此其加热过程在整个物体内同时进行，透热深度和波长处于同一数量级，可达几厘米到十几厘米，升温迅速，温度均匀，温度梯度小。

③ 选择性：并非所有材料都能用微波加热，不同材料由于其自身的介电特性不同，其对微波的反应也不相同。

④ 高效性：微波进行加热时，介质材料能吸收微波，并转化为热能，而设备壳体金属材料是微波反射型材料，它只能反射而不能吸收微波(或极少吸收微波)。所以，组成微波加热设备的热损失仅占总能耗的极少部分。

⑤ 安全环保：常规加热一般采用矿物燃料作为能源，其燃烧产生的二氧化碳被称为产生“温室效应”的主要成分。而微波加热所用能源为电能，对环境没有污染。

1.3.3 微波在难处理金矿物中的应用

早在1967年，福德和帕[52]就用微波能量加热试剂级金属氧化物和金属硫化物。微波频率为2450MHz，每次加热的样品重量为10～20不等。作者得出结论：黑色化合物能够迅速加热至100℃，其加热速度比浅色化合物快得多。而且，翁和廷戈[53]亦报道了几种金属氧化物的微波加热行为，将试验结果与已发表的数据进行了比较，并按加热速度分为超热活性、热活性、加热困难和热惰性四类。试验结果表明微波能够有效地加热矿物和无机化合物[54]。

1984年，陈等人报道了用微波2450MHz加热40种不同矿物的结果[55]。由于在微波加热过程中，他们难以准确测定样品的温度，故而没有报道加热的温度，而只列出了输人的微波能量，鉴定了加热前和加热后矿物样品的性质。试验结果可分成三类：

① 不或几乎不发热，矿物性质没有任何改变。

② 发热，有些矿物具有一定的热稳定性。

③ 有些矿物则分解并迅速反应生成另一种产物。

试验结果表明大多数硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、一些氧化物和硫化物属于第一类。人造和天然黄钾铁矾以及一些金属氧化物如赤铁矿、磁铁矿和锡石很容易加热，属于第二类。大多数硫化物、硫酸盐和砷化物均属于第三类。

矿物在微波加热中的行为取决于它们的组成，例如，当铁部分地取代闪锌矿中的锌而成高铁闪锌矿时，其对微波能量变得比较敏感。这些结果表明微波能量可以在矿物处理和金属回收过程中找到用途。

美国矿山局报道了一些矿物和试剂级无机化合物微波加热的试验结果[56]，微波频率为 2450MHz。每次试验粉末样品用量均 25.0g，样品的温度是用 K 型热电偶进行检测。试验结果表明，微波加热能使炭和大多数金属氧化物(如 NiO、MnO_2、Fe_3O_4、Co_2O_3、CuO 和 WO_3 等)获得很高的温度。微波能很好地加热大多数金属硫化物，但样品外形会发生变化。金属粉末和一些重金属卤化物也能很好被加热；脉石矿物(如石英、方解石和长石)不受热。试验结果还表明，在用微波快速加热能让微波穿过的非金属基质中的金属基质中的金属矿物时，会产生很大的热应力，从而在矿物边缘出现微小裂缝。这种裂缝有助于提高磨矿效率和矿物的浸出率。

1.4 碘化法浸出

氰化法是从矿石中回收贵金属最普遍的方法。氰因对金具有选择能力强、反应耗量相对低(1.0～1.5kg/t)、价廉等优点，成为最普及的工业溶剂。但它的高毒性是氰化物溶剂的重大缺陷，因此，生产中排出的水以及投入尾矿场之前的生产尾矿，必须要脱除氰和氰化物[64]。

近年来，很多国家都在研究金的非氰浸出剂，并取得了一定成果。其中，卤素化合物特别是碘、溴回收贵金属的研究在美国、俄罗斯得到了较快发展，但利用碘 —碘化物溶液进行金浸出的报道很少。Davis[65]、Marun[66]等从热力学、动力学方面对碘浸金过程中的溶液进行过一些探讨，Седельникова[67]等对金的阴离子络合物 $[AuX_2]^-$的稳定性(X^-)阴离子进行了比较：$CN^- > I^- > Br^- > Cl^- > NCS^- > NCO^-$，并从中得出结论：金的碘、溴络合物的强度比金氰络合物稍差，但比氯、硫氰化物、氰酸盐的络合物要强。同氰化物相比，碘是无毒药剂，被广泛应用于医学领域。因此 研究用碘从矿石中浸出金是完全可行的。

1.4.1 热力学因素

根据 Au-I-H_2O 体系中的热力学数据进行热力学计算，由计算结果绘制该体系的 Eh-pH 图 如图 1 所示。体系中金浓度为 10^{-5}mol，I^-浓度为 10^{-3}mol。

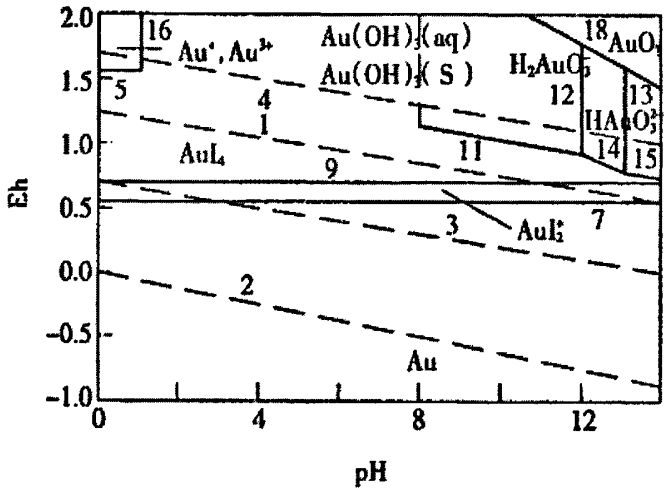

图1　25℃时Au- I-H_2O体系Eh-pH图

Fig 1 Eh-pH diagram of, Au-I-H_2O system at 25℃

从图 1 中可以明显看出，在水的稳定性界限内，金同碘形成两个稳定的络合物：AuI_4^-和 AuI_2^-。两种络合物在 pH=0～14 是稳定的，其中，AuI_4^-最稳定。 同时发现，溶液在碘质量分数较低、电位较高、pH 较高时会出现金的氧化物。

按照 J.N.Marun 的研究，计算 Au- I_2-I^--H_2O 体系中主要反应的平衡常数：

$$I_2+I^-\rightarrow I_3^- \qquad (K_1=10^{2.84})$$

$$2Au+I^-+I_3^-\rightarrow 2AuI_2^- \qquad (K_3=10^{2.84})$$

$$2Au+I^-+I_3^-\rightarrow 2AuI_4^-+ I^- \qquad (K_3=10^{2.84})$$

$$Au+I+I_3^-\rightarrow AuI_4^- \qquad (K_2=10^{2.84})$$

根据不同 $n(I_2):n(I^-)$和水溶液 pH 关系确定最稳定的化合物类型。当 pH < 8、$n(I_2):n(I^-)$=0.1 或 0.35 时，形成的化合物类型为 I_3^-、AuI_2^-、I_2；当 pH > 10 时，形成 IO_3^-。如果 $n(I_2):n(I^-)$=0.5，则在 pH < 8 时会形成简单的、不溶的金的碘化物。该碘化物可钝化金的表面，并阻挠可溶的 AuI_2^-络合物的形成。因此，研究过程中 $n(I_2):n(I^-)$应小于 0.5。

1.4.2 碘—碘化物浸金机理

对碘化浸金机理的分析，是在结合对碘化浸金热力学、动力学分析及浸金实验的基础上，计算出 Au-I_2-I^-体系中的主要产物，确定反应物和生成物的主要成分，从而确定碘化浸金的化学反应。

经计算和分析得出：在 Au-I_2-I^-体系中金的溶解是 I_3^-和 I^-共同作用的结果，二者缺一不可。因此，在该体系中金的溶解反应是：

$$Au+I+I_3^-=AuI_4^-$$

$$2Au+I^-+I_3^-=2AuI_2^-$$

由图1可知，尽管AuI_4^-的稳定区域很大，但它的平衡电位较高(高于AuI_2^-的平衡电位)，在正常情况下不会出现，只有在溶液的平衡电位较高时才会存在。因此，在 Au-I_2-I^-体系中主要的溶金反应是$2Au+I^-+I_3^-=2AuI_2^-$，即金溶解进入溶液，配合物的种类是AuI_2^-。

对碳质氧化矿样进行了氰化浸出实验。NaCN 溶液质量分数为 0.1%，pH=11，浸出时间为 12h，原矿的金浸出率为 80%，矿样经 750℃焙烧，再经氰化浸出(条件同前)，金浸出率可达 95%。焙烧矿样用 $\omega(I_2)$=1%、$n(I_2):n(I^-)$=1:10 的溶液浸出 4h，金浸出率平均可达到 93%以上。.

采用化学或电化学沉积金、置换沉淀、预浓缩(树脂或活性炭吸附)实验方法从浸出液中回收金。得出的最合理的金回收方法：活性炭吸附浸出液中的金，用化学法解吸，解吸液再用电解法沉积金。碘回收再用可以用电解法，也可以采用化学法完全回收。

采用电化学方法从富含碘的浸出液中沉积金时，在体系中进行的电解过程可按下列形式完成：电解含金的碘溶液，金在阴极沉淀，碘在阳极还原。在阳极碘的阴离子被氧化，为避免阴极的金再次被溶解，阳极和阴极的空间用离子交换膜隔开。

在进行电化学沉积金实验过程中，金的沉积效率取决于电解槽中金的浓度。金的浓度越高，电解速度越快，金几乎完全沉积在阴极。相反，从贫液中沉积金的时间就要延长，因而，电能消耗就会增加，经济上不合算。金的沉积最大程度上可达到 95%(电解槽金质量浓度>40mg/L)。

当浸出含金 3～8t 的碳质氧化矿物时，可得到含金 2～5mg/L 的贫液，用电解

法处理效果不明显，因此，为提高金浓度，采用活性炭吸附的方法。将吸饱金的活性炭，用 10%碘化钾溶液加酒精在 t=60～80℃进行解吸，解吸所得到的解吸液经电化学沉积金，在阴极沉积金的同时，阳极室得到了再生的含碘溶液返回再用。在金的电解过程中，达到了碘的充分再生。经过几次浸出、还原、过滤、氧化循环，溶液中的杂质太多，成为废液。此时，向废液中缓慢加入过量的双氧水并搅拌，溶液中所有形式的碘都以元素碘的形式沉淀下来：

$$2I^{-}+2H^{+}+H_2O_2 \rightarrow I_2+2H_2O$$

沉淀出来的碘可以用真空过滤机过滤，然后在稀释的酸溶液作用下用去离子水冲洗，带走其中的碱性金属，再用去离子水冲洗一遍，通过真空干燥的碘，可以用来配制新的碘—碘化物溶液。

经过几个循环，过滤出碘以后，废液中的碱金属离子浓度很高，这些溶解的碱性金属可以通过加入碱金属过氧化物如 Na_2O_2，形成碱金属氧化物沉淀出来。

碘化法是一种环保的浸金方法，比氰化法节省环保费用。实验证明，碘化法处理含碳金矿时，金浸出率高，时间短(4h 即可)，可有效降低碳的“劫金”量，但要求药剂浓度高(可有效回收利用，综合成本低)。碘化法浸金可以在中性条件下进行，大大减小了对浸金设备的腐蚀，金的回收率可达 93%以上。回收的碘的耗量明显比氰化物低。碘的电化学再生保证碘完全恢复循环再用(除去浸渣形式的损失)。在使用含碘溶剂时。可以省掉消除尾矿危害的工艺环节。

碘化法浸金是一种行之有效的新的提金方法，经过深入的实验研究和实践探索，短期内，在实际生产中有望能取代传统的氰化物提金。

1.5 国内外研究现状

微波焙烧在冶金中的应用是近年来发展起来的一种冶金新技术。它利用成熟的微波技术，对矿石进行辐射，而能达到其它方法无法达到的效果。世界上一些发达国家都很重视这一新技术的研究。早在 1967 年，Ford 和 Pei 就用微波对碳和 17 种氧化物及硫化物进行过照射，发现一些化合物在 1min 内就能被加热到摄氏几百度。他们提出了用微波加热来提取金属，并提出了在减压条件下分解矿石[57]。Kruesi 和 Frahm 在 20 世纪 80 年代初期的研究表明微波加热能够促进硫化矿的焙烧[58]。Worner 已经证明，微波加热在黑色金属和有色金属的火法冶金过程中均有很大的应用前景，几乎所有工业上使用的金属都可以用微波进行处理[59]。自 80 年

代以来，关于微波在冶金中的应用研究日益增多，微波被用于矿石的破碎、从矿石中提取稀有金属和重金属、工业废料的处理等等。虽然还有许多问题需要解决，但这些成果已经表明了微波在冶金中潜在的应用价值。

在难处理金矿中，通常含有多种矿物(包括有用矿物和脉石矿物)。当用传统方法加热时，矿石中各种矿物的升温速率基本相同，它们被加热的温度大致相同，在矿物之间不会产生明显的温度差。如果在加热过程中，矿物没有晶型转变、相变或化学反应发生，则矿石的显微结构通常不会因加热而发生明显的变化。

当用微波加热时，矿物中不同物质具有不同的介电常数而有不同的吸波特性，由于各种矿物对微波的吸收量不同，所以各种矿物的温升也不同，吸波物质的温升极为迅速，会造成矿物间发生不同的反应，即微波加热具有选择性，可以使矿石中的一种矿物被加热或产生化学变化和物相转变，而不直接影响到其他矿物。基于这种理论，可以用微波处理难浸金矿石或金精矿，促使其分解，将矿石中被硫、碳、砷等矿物包裹的金分离出来，使难浸矿石变为易浸，因此微波加热可以作为难浸金矿的预处理方法之一。表 1.1 列出了难浸金矿中的主要元素和矿物的升温速率[60]。

表 1.1 微波加热时不同物质的升温速率

Table 1.1 The heating rates of different materials during microwave heating

元素/矿物	温度(K)	时间(s)	升温速率(K/s)
Fe	1041	420	1.77
S	436	360	0.38
C	1556	60	21.00
FeS	800	100	5.02
Al_2O_3	430	150	0.88
CaO	449	150	1.01
MgO	362	150	0.43
SiO_2	346	150	0.32

由于微波加热对于具有不同正离子矿物或化合物的升温速率明显不同。含有Fe^{2+}、Co^{2+}、Mo^{4+}、Cu^{+}、Sn^{2+}、Pb^{2+}的矿物和化合物具有较快的升温速率，而含有Sb^{3+}、Zn^{2+}、Ag^{+}的矿物和化合物则很难被微波加热。其原因可以认为是这些矿物

和化合物在化学键性质上不同所致。阴离子 S^{2-} 因其离子半径大而容易被阳离子极化，当其与金属阳离子形成矿物或化合物时，阴阳离子之间就很容易引起极化现象，因此其升温速率快。由于组成矿石大多数硫化矿石和硫化物具有较快的升温速率，而脉石矿物几乎不吸收微波，因而在有用矿物和脉石矿物之间会形成明显的局部温差，从而使它们之间产生热应力，当这种热应力达到一定的程度时，就会在矿物之间的界面上产生裂缝，裂缝的产生可以有效地促进有用矿物的单体解离和增加有用矿物的有效反应面积。

难处理金精矿多数是黄铁矿型多金属硫化矿石。这类矿石中的金颗粒被包裹在黄铁矿或砷黄铁矿中，直接用常规的氰化法浸出，金的浸出率通常很低。用微波辐射对这种难处理金精矿进行预处理，可以把金、砷和硫从矿石基体中分离出来，分离出来的金矿物可用常规的氰化法浸出。

一般黄铁矿和砷黄铁矿焙烧的反应方程式如下：

$$FeAsS \rightarrow FeS+As \tag{1.28}$$

$$4As+3O_2 \rightarrow 2As_2O_3 \tag{1.29}$$

$$3FeS+5O_2 \rightarrow Fe_3O_4+3SO_2 \tag{1.30}$$

$$2FeS+3.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+2SO_2 \tag{1.31}$$

$$3FeS_2+8O_2 \rightarrow Fe_3O_4+6SO_2 \tag{1.32}$$

$$2FeS_2+5.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+4SO_2 \tag{1.33}$$

上述反应主要在温度600℃的范围、从氧气装置内以压缩气体形式提供过量氧气条件下发生的，是强烈的放热反应，释放的烟气中含有大量的SO_2和As_2O_3气体，污染环境。

在一个设计适当的反应器内应用微波加热，可以获得同样的效果，并且不会有明显的SO_2和As_2O_3气体生成，反应如下：

400℃、空气循环控制(控制加氧量)：

$$3FeS+2O_2 \rightarrow Fe_3O_4+3S \tag{1.34}$$

$$或2FeS+1.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+2S \tag{1.35}$$

这些反应是半放热反应，最终物料中的铁是赤铁矿，使物料可以适用氰化浸出回收金。

国外，美国的科罗拉多矿产研究院专门对微波焙烧法预处理难浸金矿石的工

艺展开了研究。加拿大EMR微波技术公司研究开发出了应用微波技术处理难浸金精矿的工艺技术，并且建成投产了处理量约10t/d的一个中试厂，难浸金精矿或金矿石经微波焙烧预处理后，金回收率可达90%以上，而未经处理的浸出率只有30%[61]。该技术是在低氧条件下通过控制焙烧时氧的含量而降低二氧化硫的析出，但这种方法最终还是要进行烟尘处理。

我国在20世纪80年代开始了这一领域的研究，对微波的等离子化学和微波合成及化学反应方面取得了有益的成果。对于微波加热处理矿石方面，针对金属氧化矿石、硫化矿石的研究较多。专门对难浸金矿石的预处理方面只有昆明理工大学和四川大学等进行了初步的实验研究，金的浸出率也可达到90%以上。但都是采用直接微波焙烧的方法，对于含硫量高的矿物，仍会有大量的二氧化硫产生。同时对于微波焙烧机理，金、硫等元素在微波过程中的行为、赋存状态、矿石的微观组织结构、界面行为等的理论问题没有进行深入的探索。目前的研究成果还不能应用于工业化生产。

近年来，我国对微波焙烧的技术条件进行了较为深入的研究，使金的浸出率达到90%以上；通过对焙烧过程中添加剂的选用，硫的析出方式以及对矿石的微观组织结构、界面行为的分析研究，已经对微波焙烧预处理技术有了初步的了解和掌握。技术一但成熟可进一步推动我国黄金工业的快速发展，使我国的黄金产量和效益跃上一个新台阶，为我国国民经济的健康发展奠定坚实的基础。

1.6 本课题研究内容

本课题采用微波焙烧预处理对难浸金矿物进行研究。

(1) 对微波焙烧难浸金矿物的主要工艺参数进行探索，综合考察了微波功率、焙烧时间、焙烧气氛、焙烧温度等对浸出率的影响。

(2) 与常规焙烧比较，考察微波焙烧的优点。

(3) 微波焙烧对矿物微观组织的影响。

1.7 课题研究的目的、意义

在人们日益重视低碳环保的今天，难处理金矿的预处理技术既要符合节能环保要求，又要为下一步的氰化提金创造有利条件。从目前的应用情况看，还没能够大规模地采用某一种方法来处理大量被呆滞的资源，这严重制约了我国难浸金矿石的综合利用。因此要想充分利用我国难处理金矿石的资源，必须取得研究工

艺上的突破。

本课题提出基于真空条件下，微波焙烧预处理难浸金矿石的新方法。即将浮选后的金精矿采用微波焙烧进行预处理，利用微波对矿石的选择加热特点，使金精矿中的金以单体形式解离，使金从矿石中分离出来，解离后的金即可用常规的氰化法浸出。在真空条件下，硫以单质硫形式析出，通过冷凝回收硫磺。

由于微波加热速度快，可大大降低能源的消耗。同时硫以单质形式回收，而不是以二氧化硫的形式析出，不需要尾气处理环节，实现了整个工艺的绿色环保，是真正的绿色节能环保新方法。

第 2 章　试验物料、设备和方法

2.1 原料

本文采用我国某金矿含高硫高砷的金精矿。

2.2 实验仪器和药品

主要实验仪器有梯度电阻炉(如图 2.1 所示)、MHTD1800 型多用途实验室微波炉 (如图 2.2)，坩埚(石英，陶瓷)、研磨钵、磁力搅拌仪、电子天平、真空泵、过滤漏斗、烧杯、锥形瓶、量筒、导管、橡胶管、胶皮塞、滤纸等。

表 2.1 SXT-6-14-4B 梯度电阻炉主要技术参数

Table 2.1 Main parameters of SXT-6-14-4B gradient resistance furnace

试验仪器	型号
梯度电阻炉	SXT-6-14-4B
电源	AC 380V
炉膛尺寸	250×150×100
额定功率	6KW×4
最高加热温度	1400℃

表 2.2 MHTD1800 型多用途实验室微波炉主要技术参数

Table 2.2 Main parameters of MHTD1800 multi-purpose laboratory microwave oven

名称	参数
输入电源电压	380V±10%
输入视在功率	7KVA
微波频率	2445MHz
微波最大输出功率	6KW
工作环境温度	0～40℃
微波泄漏量	符合国家安全标准

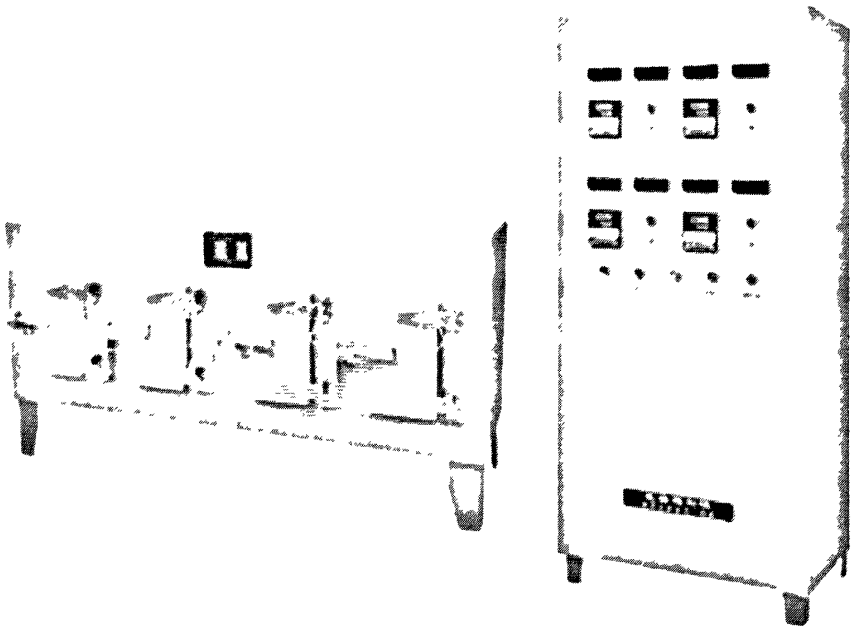

图 2.1 梯度电阻炉

Fig 2.1 Gradient resistance furnace

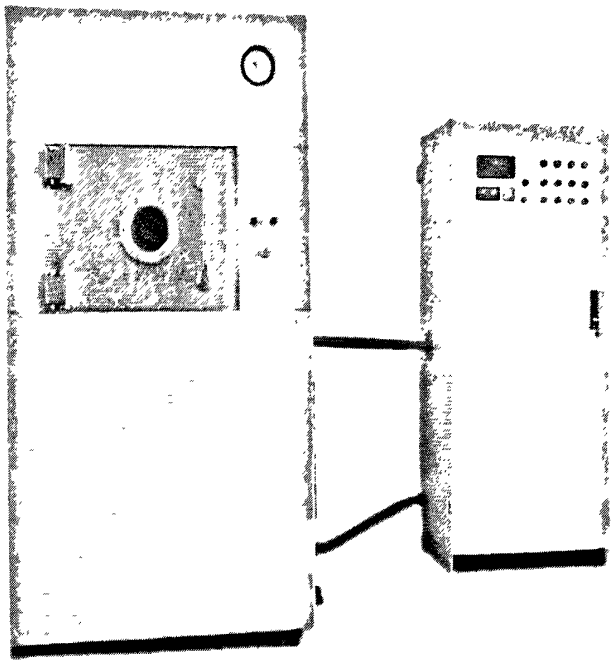

图 2.2 MHTD1800 型多用途实验室微波炉

Fig 2.2 MHTD1800-type multi-purpose laboratory microwave oven

主要实验药品：

(1) 碱类：氢氧化钠 NaOH，氢氧化钙 $Ca(OH)_2$。

(2) 酸类：盐酸，硫酸，硝酸，双氧水等。

(3) 盐类：碳酸钠、硝酸钠，硫代硫酸钠，高锰酸钾等

2.3 实验方法

2.3.1 常规焙烧

(1) 用石英坩埚称取-200 目的金精矿粉 10g。

(2) 将试样置于箱式电阻炉内，设置电阻炉的升温速度为 8℃/min、达到预定温度后，分别设置不同温度、不同时间进行焙烧，将焙烧后的试样秤重并记录实验结果。

2.3.2 微波焙烧

(1) 空气气氛中微波焙烧

用石英坩埚盛取-200 目金精矿矿粉，置于石英坩埚中，置于微波炉中间，在空气气氛中用微波炉处理若干时间，关掉电源，打开炉门，自然冷却，称重并记录实验结果。

(2) 真空中微波焙烧

在 MHTD1800 型多用途实验室微波炉中焙烧，通过控制微波功率，焙烧时间，焙烧气氛，在不同条件下进行微波焙烧预处理，寻找最佳实验条件。

① 用石英坩埚盛取-200 目金精矿 10g。

② 将盛有 10 g 试样的石英坩埚置于微波炉中间，打开放气阀，关好炉门，开冷却水，合电源。

③ 打开真空泵，抽真空，当真空度达到 0.8MPa 时，关闭抽气阀。

④ 开启微波启动开关，缓慢升高微波功率至所需共功率。

⑤ 微波开启后，要注意炉内情况和真空度，遇到异常要及时关闭微波。

⑥ 实验完毕后先关闭微波，再开启放气阀，平衡气压后打开炉门。

⑦ 开炉门后，取出试样，待试样冷却后称重并记录实验结果。

⑧ 依照上述步骤，分别完成焙烧时间为 10min，15min，20min，25min，30min，35min，40min 实验，记录实验结果。

(3) 金精矿与添加剂混合微波焙烧

依照上述真空中焙烧步骤，在不同时间下，向金矿中添加不同添加剂焙烧。

① 矿粉+酸：

向金精矿矿粉中加入不同的酸，将之后的矿粉制成潮湿状，装入石英坩埚，放入微波炉，进行真空焙烧。

② 矿粉+碱、盐、氧化剂等：

向金精矿矿粉中分别加入 H_2O_2、$KMnO_4$、NaOH、$Ca(OH)_2$、Na_2CO_3 等以及它们的混合物，装入石英坩埚在微波炉中进行真空焙烧。

③ 矿粉+自来水

向金精矿矿粉中直接添加自来水，将之后的矿粉制成潮湿状，装入石英坩埚适度压实，放入微波炉，进行真空焙烧。

④ 矿粉+次氯酸

向金精矿矿粉中加入次氯酸溶液制成潮湿状，装入石英坩埚适度压实，放入微波炉中，抽真空焙烧，记录实验结果。

2.4 焙砂浸出

将常规焙烧和微波焙烧后的焙砂用碘化法进行浸出。浸出液中的碘和碘化钾的质量分数分别6%和14%，焙砂和浸出液按固液质量比1:4的比例进行。

(1) 配制浸出液：分别称取碘和碘化钾重量 2.4g 和 5.6g，加入蒸馏水 32g，配制成 6%的碘和 14%碘化钾溶液。

(2) 搅拌：将焙烧后的试样取 10g 放入上述溶液中。使其固液比例达到 1:4，用磁力搅拌仪进行搅拌。搅拌时间为 3 小时。

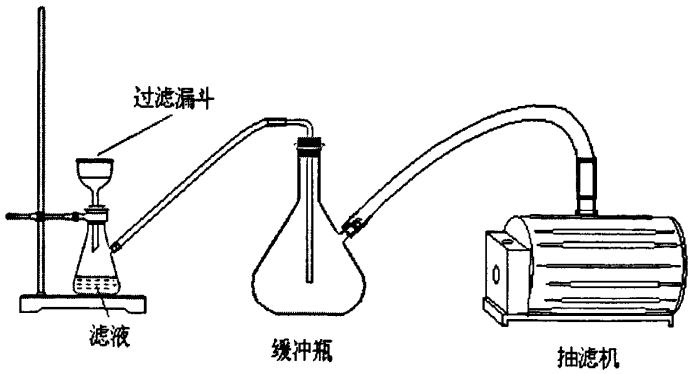

图2.3 抽滤系统

Figure 2.3 Schematic diagram of the leaching system

(3) 过滤：搅拌结束后，使用由真空泵，缓冲瓶，锥形瓶，过滤漏斗组成的抽滤系统(见图 2.3)将溶液中的固体和液体分离开，清洗 2 到 3 次，保证可溶性金全部进入滤液中。将液体装入可封口的瓶中避免其挥发，等待下一步的检测。

(4) 测定浸出率，记录实验结果。

2.5 焙砂表面形态分析

将金精矿原矿、常规焙烧和微波焙烧所获得的焙砂研磨至-200 目，采用日立 S-3400N 型号电子扫描电镜进行颗粒形貌分析。

第 3 章　实验结果与讨论

3.1 金精矿化学分析及物相分析

该精矿中金为常规显微镜下难以分辨的显微金和次显微金，自然金占 80%，单体裸露金 10.46%，形状以角粒状、长角粒状、圆粒状为主。原矿直接氰化浸出，浸出率只有 10.63%。金精矿成分化学分析结果如表 3.1 所示，物相分析结果如表 3.2 所示。

表 3.1 金精矿成分

Table 3.1 Composition of the gold concentrate

元素	Au g/t	As	Fe	S	C	Sb	Cu
含量(%)	25.2	3.3	15.04	15.27	1.44	0.037	0.017
元素	Pb	Zn	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	—
含量(%)	0.021	0.028	3.87	1.91	44.46	8.00	—

表 3.2 金精矿的物相分析结果

Table 3.2 Phase analysis of the gold concentrate

金属矿物		非金属矿物	
矿物种类	相对含量(%)	矿物种类	相对含量(%)
黄铁矿、白铁矿	27.98	石英、绢云母、长石	45.48
毒砂	7.18	石墨、有机碳	2.17
辉锑矿	2.09	方解石、白云石	14.94
黄铜矿、闪锌矿	0.12		
方铅矿	0.04		
合计	37.41		62.59
总计		100	

从表中可以看出，金精矿中金的含量为 25.2g/t，脉石矿物以石英、绢云母、长石为主，占矿物总含量多 45.48%；硫化物以黄铁矿(FeS_2，NaCl 型结构)、白铁矿(FeS_2，斜方晶系)为主，占总含量的 27.98%；含有少量毒砂(FeAsS)以及少量的石墨和有极强“劫金”能力的有机碳。其特点是含硫和 SiO_2 高，金以显微金、次显微金形式包裹于毒砂和黄铁矿中。含量 89.54%，其中硫化物包裹金占 86.41%，

石英包裹金占 3.13%，被包裹的金矿物采用普通机械磨矿无法使其裸露，因此需进行预处理，打开矿中的硫化物和脉石包裹金，才能有效提高金的浸出率。矿物中砷、碳的物相分析结果如表 3.3、3.4 所示：

表 3.3 砷物相分析结果

Table 3.3 Phase analysis of the arsenic

相别	As/硫化物	As/氧化物	全砷
含量(%)	3.28	0.02	3.3
相对含量(%)	99.4	0.6	100.00

表3.4 碳物相分析结果

Table 3.4 Phase analysis of the carbon

相别	碳酸盐	有机碳	石墨	全碳
含量/%	0.65	0.41	0.38	1.44
相对含量/%	44.44	28.47	26.39	100.00

从表中可以看出，砷的存在状态以硫化物为主，占总含量的 99.4%，氧化砷只占很少一部分。碳的存在状态以碳酸盐为主，占总含量的 45.14%，有机碳和石墨各占 28.47%和 26.39%。

3.2 金精矿差热分析

金精矿差热分析结果如图 3.1 所示，金精矿在 520℃处有一个放热峰，可根据此峰确定金精矿的焙烧温度范围为 400℃～600℃。

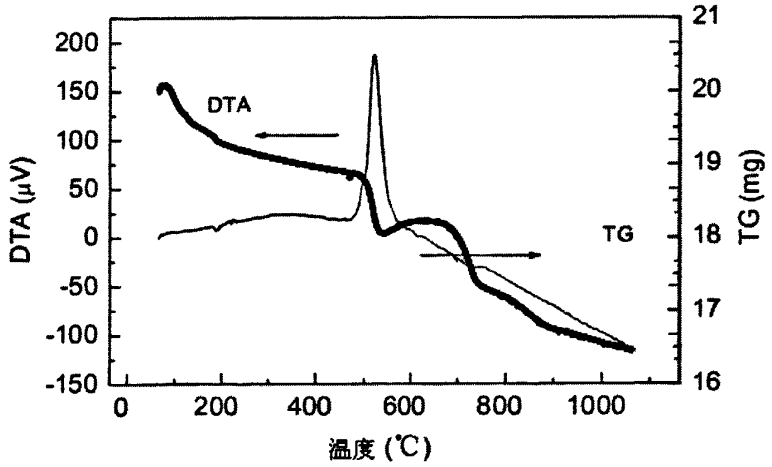

图 3.1 金精矿的 TGA 分析结果

Fig 3.1 TGA result of gold concentrate

3.3 空气中微波焙烧

将试样置于微波炉中，在空气气氛中进行焙烧。实验开始七分钟后，就有白烟产生，有无色刺激性气味的气体二氧化硫 SO_2 产生，实验结束后，金精矿矿粉氧化成红褐色，将微波预处理后的焙砂用碘化法进行浸出，最大浸出率为 88.31%，所得实验结果如表 3.5 所示：

表 3.5 空气气氛中微波焙烧结果

Table 3.5 Results of Microwave roasting in air

试样编号	试样质量/g	焙烧时间/ min	焙烧功率/ KW	浸出率/%
1	10	8	4.5	68.7
2	10	10	4.5	70.6
3	10	15	4.5	76.5
4	10	20	4.5	88.3
5	10	25	4.5	88.31
6	10	30	4.5	88.2
7	10	35	4.5	88.3
8	10	40	4.5	88.27
9	10	45	4.5	88.29

由表 3.5 可以看出，当固定微波焙烧功率为 4.5KW 时，伴随着焙烧时间的延长，金矿的浸出率不断上升，由 68.7%上升到 88.31%，浸出率在 20 分钟之前增长迅速，20 分钟之后浸出率随时间延长无明显增长，稳定在 88.3%。

由于金精矿是在有氧气存在的条件下进行微波预处理的，在微波预处理的最初几分钟内试样并无显著变化，从第七分钟开始，试样产生大量白烟，有刺激性气味的气体 SO_2 生成，在发烟期间，矿样逐渐变红。随着微波预处理时间的延长，产生的白烟逐渐减少，20 分钟之后，矿样再无可见的白烟产生。因此可知，焙烧过程中，矿粉中的黄铁矿、白铁矿以及少量碳被氧化分解，As 和 C、S 氧化成 As_2O_3 和 CO_2、SO_2 而挥发，Fe 被全部氧化成 Fe_2O_3，所以矿粉变成了红褐色，在微波焙烧预处理后，用碘化法进行浸出(固液比 1:4，磁力搅拌仪搅拌 3h)，金矿的浸出率由原矿直接浸出的 10.63%提高到 88.31%。

在微波焙烧过程中，FeS_2 发生了以下反应：

$$2FeS_2+5.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+4SO_2 \qquad (3.1)$$

$$2FeS_2+1.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+4S \quad (3.2)$$

$$2FeS_2+3.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+2SO_2+2S \quad (3.3)$$

$$3FeS+5O_2 \rightarrow Fe_3O_4+3SO_2 \quad (3.4)$$

$$2FeS+3.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+2SO_2 \quad (3.5)$$

$$3FeS_2+8O_2 \rightarrow Fe_3O_4+6SO_2 \quad (3.6)$$

FeAsS 发生的反应如下：

$$2FeS_2 \cdot FeAsS \rightarrow 4FeS+2AsS \quad (3.7)$$

$$2FeAsS+5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+2SO_2+As_2O_3 \quad (3.8)$$

$$4FeAsS+3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3+4AsS \quad (3.9)$$

$$FeAsS \rightarrow FeS+As \quad (3.10)$$

$$3FeS+5O_2 \rightarrow Fe_3O_4+3SO_2 \quad (3.11)$$

$$4As+3O_2 \rightarrow 2As_2O_3 \quad (3.12)$$

微波焙烧预处理难浸金矿物具有加热速度快、处理时间短、热效率高、加热均匀等优点。是因为微波的选择性加热特性，当微波穿过石英等对微波透明的物质或者从金属等表面反射时则不产生热。矿物中的 Fe、C、S 等元素及其化合物则具有较快的升温速率。由于组成金矿中大多数硫化矿石和硫化物具有较快的升温速率，而脉石矿物几乎不吸收微波，因而在硫化矿物和脉石矿物之间会形成明显的局部温差，从而使它们之间产生热应力，当这种热应力达到一定的程度时，就会在矿物之间的界面上产生裂缝，裂缝的产生可以有效地促进矿物中的包裹金的单体解离和增加硫化矿物的有效反应面积。

在微波作用下，黄铁矿、砷黄铁矿首先转变成磁黄铁矿，矿物分解产生的铁、砷和硫很快与空气中的 O_2 发生作用，生成 Fe_2O_3，As_2O_3，SO_2。微波作用于难浸金矿矿样后，使黄铁矿、砷黄铁矿等矿物分解，产生的气体使矿物基质产生裂纹和孔隙，有利于矿物内部的金与浸出剂接触，矿物中的少量有机碳也氧化成 CO_2，降低了浸出过程中有机碳的“劫金”量，提高了金的浸出率。但由于微波预处理是在空气气氛中进行，焙烧过程中产生 SO_2 及少量的 As_2O_3 等气体污染物会进入空气，对环境产生危害，尤其是砷的氧化物具有剧毒，因此需要改进焙烧工艺。

3.4 微波真空焙烧

将金精矿矿样直接放入微波炉中进行真空焙烧，实验效果很不明显，在实验

过程中，矿物的焙烧温度始终没有超过500℃，也没有产生大量的烟雾，对焙烧后的焙砂进行浸出，浸出率只有32%～38.9%。

由此可见，若直接将金矿矿粉放入微波炉中进行真空焙烧，金的浸出率并没有提高多少，原因是微波加热矿物很大程度上取决于矿物的“耗散”系数，虽然金矿中的Fe、S、C等元素以及他们的化合物对微波吸收较强的物质，但由于矿物中的脉石SiO_2、方解石$CaCO_3$、Al_2O_3、MgO的含量超过了50%，而这些物质对微波几乎透明，所以在真空条件下，金矿矿粉升温很慢，不足以产生较大的热应力而使矿物中的不同矿物相分离，因此未产生大量的孔隙和裂纹，所以金矿中的黄铁矿、砷黄铁矿并未分解多少，矿粉中S、As、C也并未进入气相。造成焙砂中硫、砷、碳的含量过高，阻碍的金与浸出液的接触，降低了金的浸出率，因此需添加一定的添加剂才能提高金的浸出率。

3.5 酸对微波真空焙烧的影响

表3.6 酸对微波真空焙烧浸出率的影响

Table 3.6 Effect of acid on leaching rate by microwave vacuum roasting

试样编号	试样成份	焙烧时间及功率	实验现象	浸出率%
1	矿+蒸馏水	7min 4.5KW	无明显实验现象，水蒸发，温度未超过500℃	15.9
2	矿+盐酸(1mol/L)	8min 4.5KW	试样变红。	32.9
3	矿+盐酸(1mol/L)	15min 4.5KW	试样变成红褐色。	51.3
4	矿+盐酸(2mol/L)	8min 4.5KW	试样变成红褐色	55.6
5	矿+盐酸(2mol/L)	10min 4.5KW	试样变红。	35.7
6	矿+盐酸(2mol/L)	15min 4.5KW	试样变成红褐色。	55.6
7	矿+硝酸(2mol/L)	10min 4.5KW	无明显现象	20.7
8	矿+硝酸(2mol/L)	15min 4.5KW	无明显现象	20.9
9	矿+硫酸(2mol/L)	15min 4.5KW	无明显现象	17.6

将金矿矿粉与不同种类的酸混合后，盛入石英坩埚放入微波炉中进行真空焙烧，焙烧实验结果如表3.6所示。从表中可以看出，加入盐酸之后再进行微波真空

焙烧，金的浸出率有大幅度提高，最高达到了 55.6%，相比原矿直接氰化浸出的 10.63%和直接真空焙烧的 32%～38.9%，浸出率提高了很多。在这一过程中，盐酸与金矿作用，发生了一系列复杂的化学反应，使得金矿中的铁以及绝大部分金属氧化物被溶解，部分硫、砷、碳及其化合物被溶解或分解，改善金矿矿粉对微波的吸收能力，使得金矿的浸出率明显提高，但相对微波空气气氛中焙烧的 88.31%。金的浸出率提高的并不多。

加入稀硫酸和稀硝酸之后再进行微波真空焙烧，浸出率并未有明显变化，因此需要寻找新的添加剂。

3.6 碱和盐及氧化剂对微波真空焙烧的影响

表 3.7 不同添加剂微波焙烧结果

Table 3.7 Results of microwave roasting with different additives

编号	试样成份	加热时间	最高温度	微波功率	试验现象
1	10g 矿粉 +5g(NaOH)	7min	640℃	2KW	功率达 2KW 时 矿粉迅速熔融烧结成块
2	10g 矿粉 +8g$KMnO_4$	15min	570℃	5.6KW	功率达 2KW 时，矿粉飞溅，复加热，迅速熔融烧结
3	10g 矿粉 +5g(NaOH) +8g$KMnO_4$	8min	627℃	2KW	加热过程中发生轻微爆炸，功率达到 2KW 时，矿粉如熔岩一般沸腾，最高温度达到了 627℃，最后矿物烧结。
4	矿粉 +30%(H_2O_2)	15min	＜500℃	4.5KW	无明显变化
5	10g 矿粉 +5g(NaOH) +30%(H_2O_2)	15min	672℃	4KW	功率达到 2KW 时，坩埚内的矿粉开始熔融，石英坩埚壁上出现像流星一样极细的火流，功率达到 4KW 时温度 672℃，最后矿物烧结。
6	10g 矿粉 +5g(NaOH) +30%(H_2O_2) +8g$KMnO_4$	15min	672℃	4KW	功率达到 2KW 时，坩埚内的矿粉开始熔融，火星四溅，功率达到 4KW 时温度 672℃，矿物最后烧结。
7	矿粉 +Na_2CO_3	20min	580℃	4.5KW	实验开始 13 分钟起火，部分烧结
8	矿粉+$Ca(OH)_2$	15min	＜500℃	4.5KW	无明显变化
9	矿粉 + $Na_2S_2O_3$	15min	＜500℃	4.5KW	无明显变化
10	矿粉+硝酸钠钠	15min	＜500℃	4.5KW	无明显变化

将金矿矿粉与双氧水、高锰酸钾和氢氧化钠等添加剂混合，盛入石英坩埚，放入微波炉中抽真空焙烧。实验结果如表 3.7 所示。

由表中可以看出，在金矿矿粉中添加氢氧化钠后，实验反应剧烈，原因是 NaOH 的加入，增加微波吸收介质量，加速升温过程，使得反应温度迅速上升至 640℃。然而 NaOH 可以与矿物中的脉石直接反应，形成熔融的玻璃态物质，使得反应物最终烧结，导致之后的浸出试验无法进行，发生的化学反应有：

$$3FeS_2+6NaOH\rightarrow 3FeS+2Na_2S+Na_2SO_3+3H_2O \quad (3.13)$$

$$3FeS_2+2FeAsS\rightarrow 5FeS+As_2S_3 \quad (3.14)$$

$$As_2S_3+6NaOH\rightarrow Na_3AsS_3+Na_2AsO_3+3H_2O \quad (3.15)$$

$$As_2S_3+3Na_2S\rightarrow 2Na_3AsS_3 \quad (3.16)$$

$$SiO_2+2NaOH\rightarrow Na_2SiO_3+3H_2O \quad (3.17)$$

高锰酸钾 $KMnO_4$ 是一种强氧化剂，对大多数化学反应都能起到氧化剂、催化剂的作用，在微波加热过程中，高锰酸钾首先分解成锰酸钾 K_2MnO_4、二氧化锰 MnO_2 和氧气 O_2，释放出氧气，导致矿粉飞溅，当温度高于 530℃时，二氧化锰分解为四氧化三锰和氧气：

$$3MnO_2\rightarrow Mn_3O_4+O_2 \quad (3.18)$$

产生的氧气与矿粉发生剧烈反应，致使反应不得不中途停止，待冷却之后再重新加热，矿粉迅速熔融烧结成块。

双氧水是过氧化氢 H_2O_2 的水溶液，是一种强氧化剂，通常用于消毒和配制消毒液，双氧水在碱性介质中的分解速率远比在酸性介质中大，少量的 Fe^{2+}、Mn^{2+}、Cu^{2+}、Cr^{3+}等粒子的存在能大大加速 H_2O_2 的分解，光照、遇热或有催化剂(如 MnO_2)存在时也能迅速分解，生成水和氧气。在金矿矿粉中添加双氧水后，双氧水与金矿矿粉发生剧烈反应，产生大量热量和气体，直接将矿粉氧化成红褐色。原因是矿物中的金属氧化物使得双氧水迅速分解，产生大量氧气，由于刚生成的的氧气是原子状态的氧，具有强烈的氧化性，与矿物中的铁元素发生反应，将铁氧化成红褐色的三氧化二铁，致使矿粉显红褐色，将双氧水处理后的样品放入微波炉里真空焙烧，试样无明显变化。该反应的化学反应方程式为：

$$2FeS_2+11H_2O_2\rightarrow Fe_2O_3+4SO_2+11H_2O \quad (3.19)$$

$$2FeAsS+10H_2O_2\rightarrow Fe_2O_3+2SO_2+As_2O_3+10H_2O \quad (3.20)$$

在金矿矿粉中同时添加 $KMnO_4$ 和 NaOH 或 NaOH 和 H_2O_2 或高锰酸钾和氢氧化钠、双氧水三者同时添加。实验反应剧烈，焙烧时的最高温度达到了 672℃，由此可见，这三种添加剂的加入极大的提高了矿粉对微波的吸收能力，使得试样在微波加热后短短几分钟的时间内就上升到很高的温度。但由于在微波加热过程中，添加剂与矿粉反应剧烈，试样很快烧结，导致之后的浸出试验无法进行，所以同时添加双氧水、高锰酸钾和氢氧化钠以失败告终。

高锰酸钾及双氧水的加入使得焙烧试样中有氧化剂存在，一方面使得即使在真空条件下，金矿中的 S、As、C 等也能与氧化剂反应，生成其对应的氧化物 SO_2、As_2O_3、CO_2 进入气相；但另一方面，由于氧化剂和矿物混合在一起，造成反应太过剧烈，使矿物中黄铁矿、砷黄铁矿分解后的硫砷氧化物 As_2O_3 和 SO_2 等还没来得及从矿物中挥发出来进入气相，就在有 O_2 存在的条件下与矿粉中的 NaOH 反应生成对应的硫酸盐和砷酸盐 Na_2SO_4、Na_3AsO_4，将硫和砷固定在焙砂中，减少了 As_2O_3 和 SO_2 的挥发，同时矿物中的二氧化硅是酸性氧化物，在加热条件下可以和 NaOH 反应烧结成块，使得大多数试样烧结。微波处理后的试样烧结成了玻璃状的块状固体，难以研磨，金矿中的金粒也被包裹在其中，无法浸出。该过程中发生的化学反应有：

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4+MnO_2+O_2 \quad (3.21)$$

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O+O_2 \quad (3.22)$$

$$4FeS_2+11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2 \quad (3.23)$$

$$2FeAsS+5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+2SO_2+As_2O_3 \quad (3.24)$$

$$4NaOH+2SO_2+O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4+2H_2O \quad (3.25)$$

$$6NaOH+As_2O_3+O_2 \rightarrow 2Na_3AsO_4+3H_2O \quad (3.26)$$

$$SiO_2+2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3+3H_2O \quad (3.27)$$

在矿粉中添加碳酸钠 Na_2CO_3，试验开始 13min 起火，试样部分烧结，最高焙烧温度达到 580℃。在矿粉中分别添加氢氧化钙 $Ca(OH)_2$、硫代硫酸钠 $Na_2S_2O_3$ 以及硝酸钠 $NaNO_3$ 之后，微波真空焙烧无明显变化，焙烧温度从始至终都未超过 500℃。虽然 $Ca(OH)_2$ 也显碱性，但其效果却不如 NaOH 和 Na_2CO_3 明显。$Na_2S_2O_3$ 中的硫为+2 价，可以和矿物中的负二价硫发生氧化还原反应，生成零价态的硫单质，但实际反应并未如预料中的顺利，原因是矿物是一个混合物，并不是一个纯净物，

其他物质的存在阻碍了不同价态的硫之间的氧化还原反应。$NaNO_3$ 虽具有一定的氧化性，但在本实验中却不明显，所以必须寻找新的添加剂，新的添加剂必须能够改善矿粉对微波的吸收能力，但不能与矿粉烧结。

3.7 自来水对微波真空焙烧的影响

金精矿矿粉直接加自来水(水过量)在微波炉中真空焙烧，水剧烈沸腾，迅速蒸发，焙烧前后矿样颜色并无明显变化，温度也未超过 500℃。制成小团块后，仍没有明显改善，但加水制成潮湿状样品再适当压实，则有明显改进，许多试样焙烧温度都超过 500℃，甚至产生火焰，样品表面变红，焙烧过程中产生大量烟雾，在坩埚壁及微波炉炉壁上析出一层黄色凝聚物。将微波真空焙烧之后的试样称取 10g，用碘化法浸出，所得实验结果如表 3.8 所示：

表 3.8 添加自来水的微波焙烧结果

Table 3.8 Results of mcrowave roasting with water

试样/状态	焙烧功率	焙烧温度	焙烧时间	实验现象	浸出率/%
1 (水过量)	4KW	<500℃	15 min	无明显现象	14.6
2 (团 块)	4KW	<500℃	15 min	无明显现象	15.2
3 (潮湿压实)	4KW	517℃	10 min	产生大量烟雾	19.2
4 (潮湿压实)	4KW	520℃	15 min	产生大量烟雾	19.7
5 (潮湿压实)	4KW	525℃	20 min	产生大量烟雾	20.1
6 (潮湿压实)	4.5KW	540℃	25 min	产生大量烟雾	20.2

由表 3.8 可以看出，金矿矿粉加自来水制成潮湿状再适当压实后微波焙烧，实验现象明显，焙烧温度也超过了 500℃，虽然大多数试样都烧结成块，没烧结的试样金的浸出率也只有 20%左右，但是在炉壁上凝结有清晰可见的一层黄色凝聚物。化学和 X 射线分析表明：炉壁上黄色凝聚物为硫单质。同时，焙砂中的金含量高于原料中的金含量，证明了硫是由矿粉中挥发出来的。由此为真空回收硫单质提供了重要依据。

在此微波焙烧过程中，发生的反应主要有：

$$4FeS+8H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_2+4H_2S \quad (3.28)$$

$$FeS_2 \rightarrow FeS+S \quad (3.29)$$

$$FeAsS \rightarrow FeS+As \quad (3.30)$$

$$4FeS_2+6HClO \rightarrow Fe_2O_3+2FeCl_3+8S+3H_2O \quad (3.31)$$

$$4FeAsS+6HClO \rightarrow Fe_2O_3+2FeCl_3+4AsS+3H_2O \quad (3.32)$$

$$2Fe(OH)_3+HClO \rightarrow Fe_2O_3+HCl+2H_2O \quad (3.33)$$

$$3HClO+H_2S \rightarrow 3HCl+SO_2+H_2O \quad (3.34)$$

$$4FeS+6HClO \rightarrow Fe_2O_3+2FeCl_3+4S+3H_2O \quad (3.35)$$

$$2HClO \rightarrow 2HCl+O_2 \quad (3.36)$$

$$3FeS_2+2O_2 \rightarrow Fe_3O_4+6S \quad (3.37)$$

$$4FeS_2+3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3+8S \quad (3.38)$$

$$C+SO_2 \rightarrow CO_2+S \quad (3.39)$$

$$2C+SO_2 \rightarrow 2CO+S \quad (3.40)$$

$$2FeS_2 \cdot FeAsS \rightarrow 4FeS+2AsS \quad (3.41)$$

反应中生成的单质硫在 444.45℃时变为硫蒸汽，在炉壁上遇冷凝聚出单质硫，砷则与硫形成硫砷化合物的形式从矿粉中挥发出来。自来水中含有的极少量次氯酸在微波真空焙烧工作中起到了氧化剂的作用，水在焙烧过程中起到了很重要的作用，因为水是极性分子，对微波有极强的吸收能力，在直接加水(水过量)焙烧过程中，水还没来得及和矿粉发生反应就被迅速蒸干，所以试样在焙烧前后颜色并无多大变化，焙烧温度未超过 500℃，浸出率也只有 15%作用，相比于原矿直接浸出的 10.63%几乎没有提高。

在加水压实后，减缓了水蒸发的速率，加之水对微波的强烈吸收，增加了矿物对微波的吸收并使之与矿物发生反应，加之压实后，矿物自身的密度也提高了，降低了对外的热辐射，促进了黄铁矿(FeS_2)、砷黄铁矿(FeAsS)的分解，因而在反应过程中，现象明显，但最后的浸出率并不高，原因就在于矿物中的硫、砷都以负价态存在，要想使硫变成单质硫从中挥发出来，就必须使用有效的氧化剂，能将负价态的硫氧化为零价态的单质硫。

常规焙烧之所以能处理难浸金矿物，就在于它能利用空气中的氧气氧化金矿中的硫和砷以及少量的有机碳，使之变成气态的二氧化硫、三氧化二砷和二氧化碳，从矿物中挥发出来，减少了焙烧中的硫、砷含量，从而减少了浸出过程中金

的损耗和浸出液的消耗，提高了金的浸出率，而在微波真空焙烧过程中没有氧气存在，只靠自来水中微弱的次氯酸来做氧化剂，其氧化硫的能力极其微弱有限，所以用自来水处理后的试样焙烧后浸出率只有 20%左右，但这却为我们提供了一个非常好的借鉴，在真空中焙烧，必须使用一种有效的氧化剂，该氧化剂既不能与矿粉反应烧结，也不能把硫直接氧化成 SO_2 或 SO_3，而是要氧化成硫单质，使之从矿物挥发出来，使之冷凝回收，避免对空气造成污染。

3.8 次氯酸对微波真空焙烧的影响

向矿粉中加入次氯酸溶液制成潮湿状，盛入石英坩埚并压实，放入微波炉中抽真空焙烧，在微波焙烧过程中，实验现象明显，许多试样的焙烧温度都超过了500℃，最高焙烧温度超过 600℃，样品表面变红，产生大量烟雾，实验结束后，在炉壁上析出一层黄色的硫单质。待焙烧结束后，将所得焙砂做金的浸出实验，测定浸出率。记录不同焙烧功率、不同焙烧时间、矿物的失重率、以及焙砂中的硫含量和砷含量。所的实验结果如下：

3.8.1 微波功率的影响

固定微波焙烧时间 15min，不同微波焙烧功率对浸出率和焙烧温度对浸出率的影响曲线如图 3.2、3.3 所示：

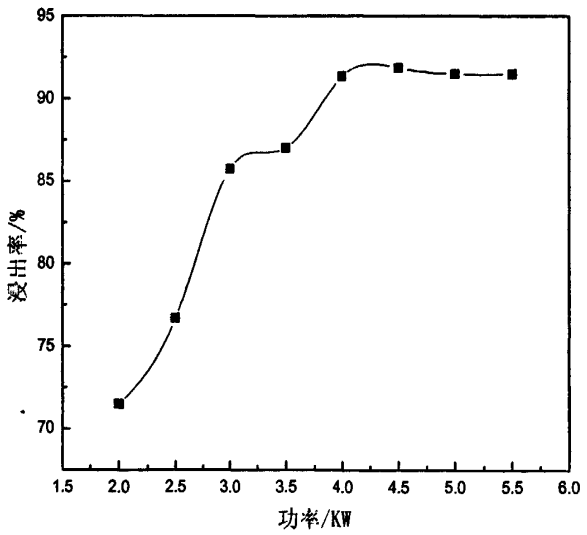

图 3.2 微波焙烧功率-浸出变化曲线

Fig 3.2 Relationship curve of microwave roasting power and leaching rate

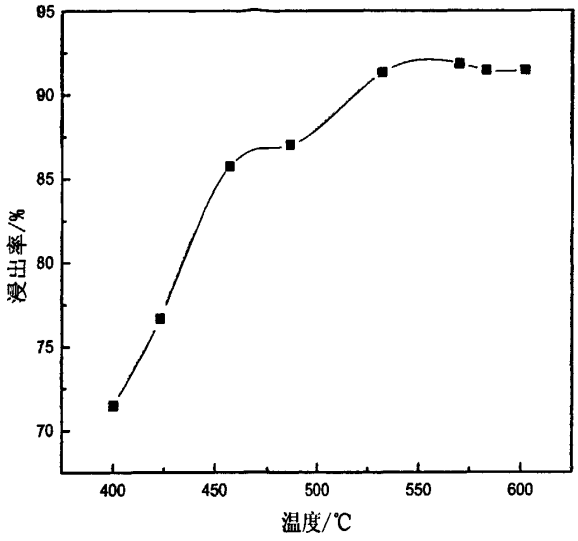

图 3.3 微波焙烧温度-浸出率变化曲线

Fig 3.3 Relationship curve of microwave roasting temperature and leaching rate

由图 3.2 可以看出，当焙烧时间固定为 15min 时，随着功率的增大，浸出率在功率小于 4KW 时增长迅速，超过 4KW 之后增长缓慢，在功率为 4.5KW 时有最大的浸出率 91.87%，之后曲线趋于水平，当功率超过 5.5KW 之后，试样烧结，无法浸出，所以无法测定浸出率，原因是当功率过大之后，物料升温过于迅速，使得样品中的 S、As 还未来得及分解，就被和其他物质一起烧结成块，所以微波真空焙烧的最大功率不应超过 5.5KW。

由图 3.3 可知，温度对浸出率的影响与功率的影响类似，焙烧温度随微波功率的增加而升高，浸出率在焙烧温度 570℃时达到最大值，原因是微波焙烧的温度主要取决于微波的输出功率和物质的吸收能力，由于所用试样为同一物料，焙烧温度随微波功率的增加而呈线性升高，至于温度的微小波动则是因为不同试样之间的微小差别造成的。

综上所述，可以确定金矿在微波真空焙烧条件下的最佳焙烧功率为 4.5KW，最佳焙烧温度为 570℃。

3.8.2 焙烧时间的影响

矿粉加入次氯酸后，浸出率明显提高，未经微波焙烧的样品直接浸出浸出率

就达到 56.7%。经微波焙烧后，浸出率最高达到了 92.03%，焙砂中的硫含量和砷含量分别降至 1.46%和 0.143%，比原矿降低了很多。微波焙烧时间对金精矿浸出率、失重率以及焙砂中硫、砷含量的影响曲线如图 3.4-3.7 所示：

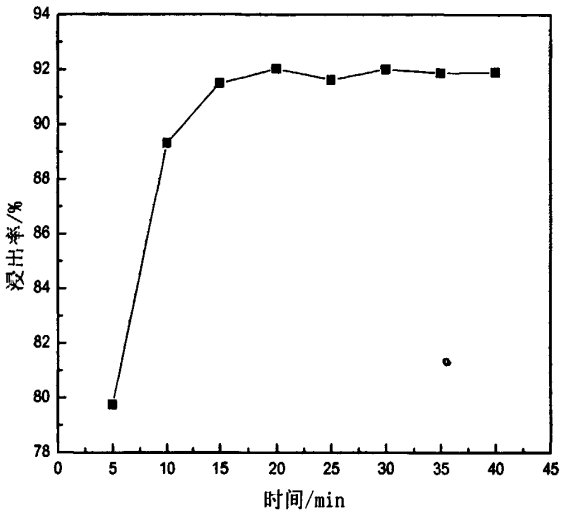

图 3.4 微波焙烧时间与浸出率关系

Fig 3.4 Relationship between microwave roasting time and leaching rate

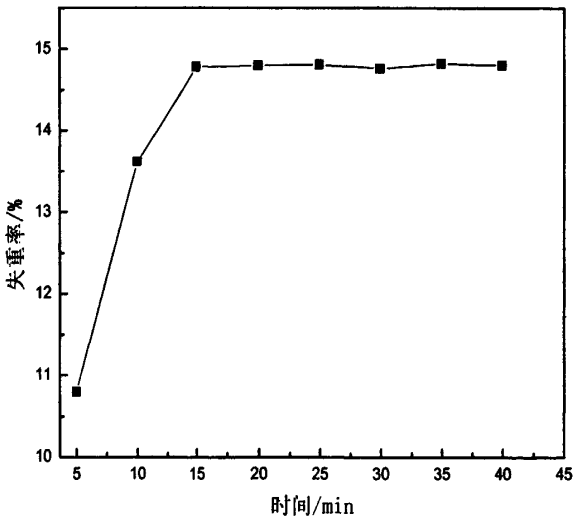

图 3.5 微波焙烧时间与失重率关系

Fig 3.5 Relationship between microwave roasting time and losing weight rate

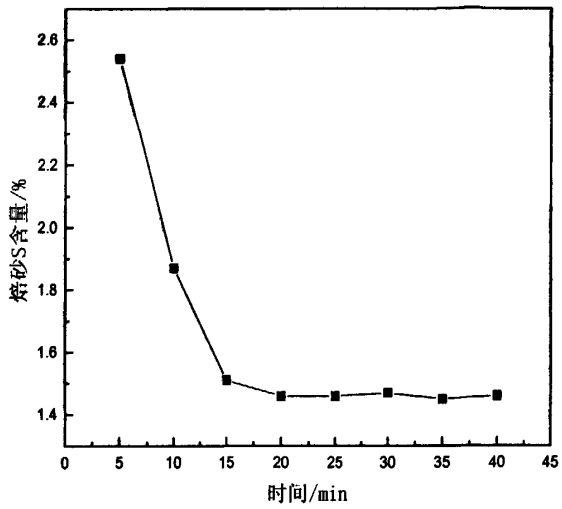

图 3.6 微波焙烧时间与焙砂 S 含量关系

Fig 3.6 Relationship between microwave roasting time and sulfur content in calcine

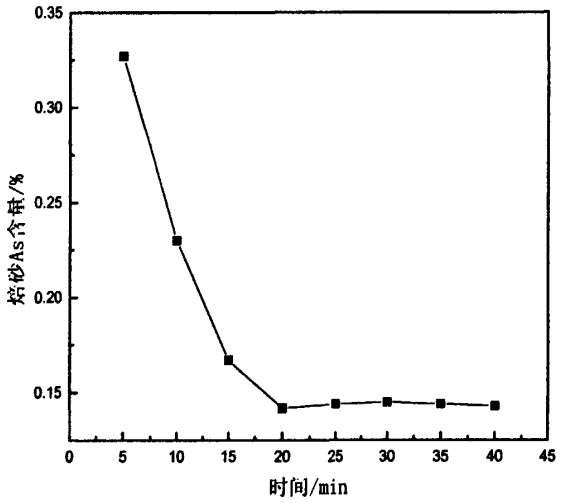

图 3.7 微波焙烧时间与焙砂 As 含量关系

Fig 3.7 Relationship between microwave roasting time and arsenic content in calcine

由图 3.4、3.5 可以看出，在微波功率保持 4.5KW，焙烧温度保持 570℃不变时，伴随着焙烧时间的延长，金精矿的浸出率和失重率迅速上升，在焙烧时间只有 5min

时浸出率就达到了 79.75%，失重率达到了 10.8%，前 15min 内增长迅速，反映在图像中两者的曲线斜率非常大，浸出率在 20 分钟时达到最大值 92.03%，之后曲线趋于水平，浸出率稳定在 92%左右，没有多大提高。失重率虽在 35min 处达到最大值 14.82%，但从 20min 后就稳定在 14.8%。考虑到能耗的影响，最佳焙烧时间为 20min。

由图 3.6 可以看出，伴随着微波焙烧时间的延长，焙砂中的硫含量逐渐降低，在前 15 分钟里下降迅速，曲线迅速降低，反映出微波加热的从内部加热特性以及迅速性，使金矿中的硫化物迅速分解，硫以单质形式挥发进入真空中。20 分钟后，焙砂中的硫含量趋于平稳。接近 1.46%。

由图 3.7 可以看出，焙砂中砷的残留量变化情况和硫类似，在 20 分钟时达到最小值 0.143%，20 分钟之后曲线趋于水平。在微波加热过程中，砷以单质形式分解析出，在析出的过程中，砷和硫形成硫砷化物，以 AsS、As_2S_3、As_2S_5 等形式挥发进入气相，在炉壁上冷凝析出。

由以上分析可知，金精矿矿粉中加入次氯酸后，金的浸出率明显提高，再经过微波焙烧处理后，浸出率大大提到，最高达到了 92.03%，矿物对微波的吸收能力大大提高，硫磺以单质形式析出，使得炉壁上凝结出了黄色的硫单质，也证明了在微波焙烧过程中黄铁矿的分解使得硫以单质形式析出，

焙烧过程中发生的化学反应有：

$$2FeS_2+11HClO\rightarrow 2FeCl_3+4SO_2+5HCl+3H_2O \quad (3.42)$$

$$FeS_2+2FeCl_3\rightarrow 3FeCl_2+2S \quad (3.43)$$

$$2FeS_2+2H_2O+SO_2\rightarrow 2Fe(OH)_2+5S \quad (3.44)$$

$$2Fe(OH)_2+HClO\rightarrow Fe_2O_3+HCl+2H_2O \quad (3.45)$$

$$FeS_2\rightarrow FeS+S \quad (3.46)$$

$$4FeS+6HClO\rightarrow Fe_2O_3+2FeCl_3+4S+3H_2O \quad (3.47)$$

$$4FeS+8H_2O\rightarrow 4Fe(OH)_2+4H_2S \quad (3.48)$$

$$3HClO+H_2S\rightarrow 3HCl+SO_2+H_2O \quad (3.49)$$

$$FeS+2HCl\rightarrow H_2S+FeCl_2 \quad (3.50)$$

$$SO_2+2H_2S\rightarrow 3S+2H_2O \quad (3.51)$$

$$2FeCl_2+HClO+2H_2O\rightarrow Fe_2O_3+5HCl \quad (3.52)$$

$$2FeCl_3+3H_2O\rightarrow Fe_2O_3+6HCl \quad (3.53)$$

$$4FeS_2+6HClO\rightarrow Fe_2O_3+2FeCl_3+8S+3H_2O \quad (3.54)$$

$$4FeAsS+6HClO\rightarrow Fe_2O_3+2FeCl_3+4As+4S+3H_2O \quad (3.55)$$

$$FeAsS\rightarrow FeS+As \quad (3.56)$$

$$2HClO\rightarrow 2HCl+O_2 \quad (3.57)$$

$$3FeS_2+2O_2\rightarrow Fe_3O_4+6S \quad (3.58)$$

$$4FeS_2+3O_2\rightarrow 2Fe_2O_3+8S \quad (3.59)$$

$$C+SO_2\rightarrow CO_2+S \quad (3.60)$$

$$2C+SO_2\rightarrow 2CO+S \quad (3.61)$$

$$3FeS_2+2FeAsS\rightarrow 5FeS+As_2S_3 \quad (3.62)$$

$$As_2S_3+2S\rightarrow As_2S_5 \quad (3.63)$$

$$2FeS_2\cdot FeAsS\rightarrow 4FeS+2AsS \quad (3.64)$$

从化学反应式中可以看出，微波焙烧过程中次氯酸能够氧化难浸金矿物中的黄铁矿和砷黄铁矿，使其中的硫和砷以单质形式挥发，同时微波的选择加热特性使得不同矿物的升温速度不同，在不同矿物相之间造成很大的热应力，使得不同矿物相之间因热应力的作用而分裂，留下大量的孔隙和裂缝，同时提高了矿物对微波的吸收面积，加速了硫化物和砷化物的分解速率，使得矿物中被硫化物、砷化物包裹的金颗粒暴露出来，增大了金粒与浸出液的接触面积，提高金的浸出率。同时金在次氯酸溶液中反应迅速，因而增加了金的浸出率。反应式为：

$$2Au+3HCl+3HClO\rightarrow 2AuCl_3+3H_2O \quad (3.65)$$

$$2AuCl_3+2HCl\rightarrow H(AuCl_4)+H^+{+}(AuCl_4)^- \quad (3.66)$$

综上所述，微波焙烧预处理难浸金矿物的最佳时间是 20 分钟。

3.9 常规焙烧和微波焙烧的比较

3.9.1 温度对失重率和浸出率的影响

固定焙烧时间 20min，不同温度下，微波焙烧和常规焙烧的温度对失重率和浸出率的影响曲线如图 3.8、图 3.9 所示。温度对焙砂硫/砷含量的影响曲线如图 3.10、图 3.11 所示。

从图 3.8、3.9 可以看出，当常规焙烧温度为 770℃时，矿物的失重率和浸出率有极大值 13.04%和 88.62%；微波焙烧的温度为 486℃时，矿物的失重率就达到

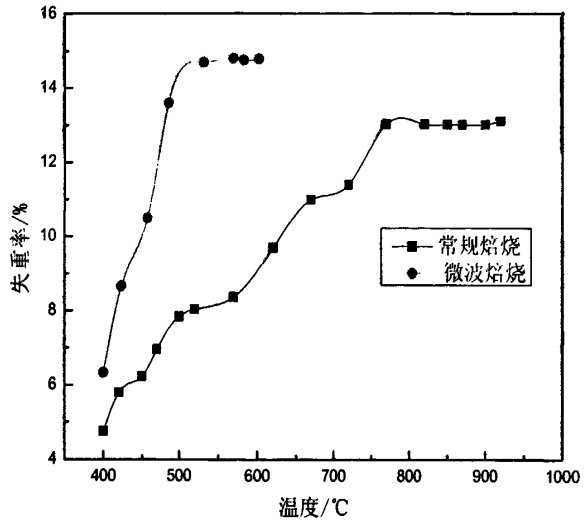

图 3.8 焙烧温度与失重率曲线

Fig.3.8 Relationship curve of roasting temperature and losing weight rate

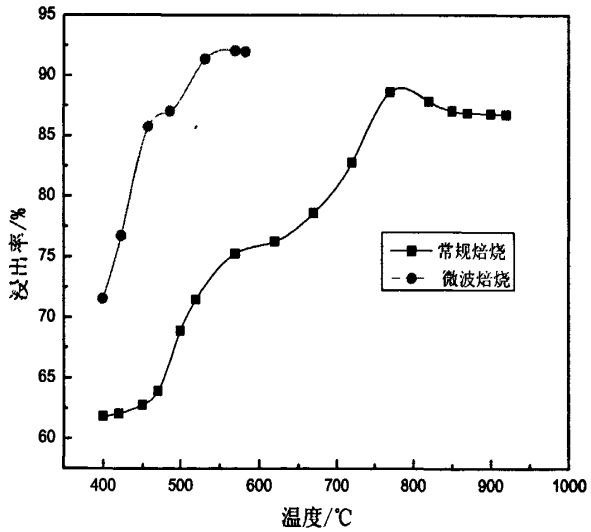

图 3.9 焙烧温度与浸出率曲线

Fig.3.9 Relationship curve of roasting temperature and leaching rate

13.6%，浸出率就达到 87.03%，而当温度达到 570℃时，失重率和浸出率分别为 14.8%、92.03%。这说明微波焙烧比常规焙烧所需要的温度低得多。这与金矿的差

热分析结果相吻合。

从图 3.10、3.11 可以看出，温度对焙砂中的硫砷含量的影响与失重率、浸出

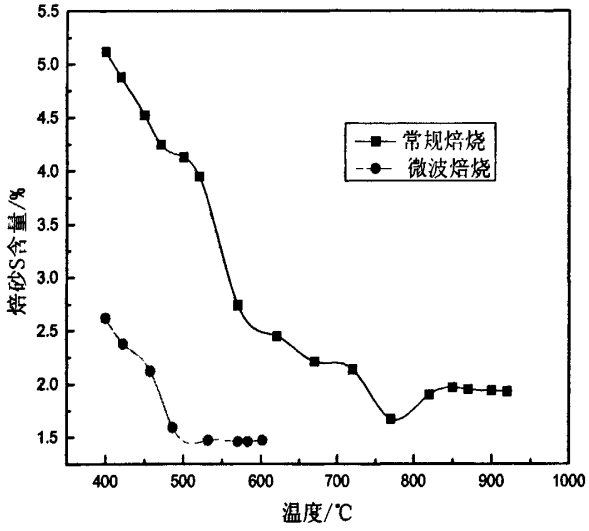

图 3.10 焙烧温度与焙砂 S 含量关系曲线

Fig 3.10 Relationship curve of roasting temperature and sulfur content in calcine

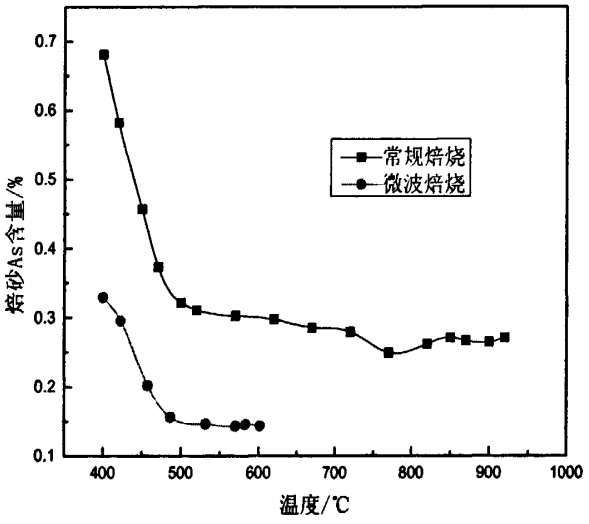

图 3.11 焙烧温度与焙砂 As 含量关系曲线

Fig 3.11 Relationship curve of roasting temperature and arsenic content in calcine

率曲线类似，只不过一个是上升的，一个是下降的。当常规焙烧温度为770℃时，焙砂中的的硫含量和砷含量有最小值1.67%和0.249%，而微波焙烧的温度为486℃时，焙砂中的的硫含量和砷含量就达到1.59%和0.156%，而当温度达到570℃时，焙砂中的的硫含量和砷含量分别为1.46%、0.143%。这说明微波焙烧过程中硫砷的分解速率比常规焙烧快得多，所需要的温度也低得多。

在常规焙烧中，黄铁矿，砷黄铁矿等随着焙烧温度的升高而不断氧化分解，造成金矿的失重率和浸出率不断增大，770℃以前，黄铁矿、砷黄铁矿分解迅速，硫和砷的迅速脱离使得焙砂中硫、砷含量大大降低，因而在后续的浸出过程中，使得焙砂中的金与浸出液充分反应，浸出率的迅速提高，金矿的失重率和浸出率都在不断提高，770℃是达到最大值。770℃以后失重率和浸出率曲线都趋于平稳甚至略有下降，原因是焙烧过程中生成的 As_2O_3 具有很强的挥发性，当温度高于120℃时即开始升华进入炉气中，当温度超过770℃以后，炉内的氧化剂(空气以及已被氧化的 SO_3 和 Fe_2O_3 等)会使尚未挥发的 As_2O_3 氧化成挥发性较小的 As_2O_5。随着炉温的增高，三价砷氧化为五价砷，当炉料中存在碱金属或碱土金属氧化物时，生产的五价砷便与碱金属或碱土金属氧化物化合成比较稳定的砷酸盐。而金矿中含有的3.87%的CaO、1.91%的MgO无疑为这一反应提供了原料，发生的化学反应方程式如下：

$$As_2O_5+3CaO\rightarrow Ca_3(AsO_4)_2 \quad (3.67)$$

$$As_2O_5+3MgO\rightarrow Mg_3(AsO_4)_2 \quad (3.68)$$

砷酸盐的存在使得焙砂中的砷含量增加，阻碍了后续浸出过程中金与浸出液的充分反应，降低了金的浸出率，虽然矿物中的砷含量仅有3.3%，看起来似乎砷的含量微乎其微，不足以对金的浸出造成影响，事实上并非如此，原因是金矿中的金含量仅为25.2g/t，换算成百分含量为 2.52×10^{-3}%，砷的含量为金的1310倍，而矿物中CaO的含量为3.87%，是砷含量的1.17倍，由此可见，即使焙砂中残留有千分之一的砷，也会对金的浸出率造成影响，因此在焙烧过程中，矿物中的砷要是不能有效的除掉，对随后的浸出会有很大的影响。

高价砷的生成和还原程度，与温度、炉内气氛和炉气排出速度及炉料中碱金属或碱土金属含量等因素有关，为了控制这三个因素，金矿的常规焙烧应分两段进行，即先在弱氧化气氛中脱砷，后在较高的温度和空气过剩的氧化气氛中脱硫，

以提高砷的挥发率，降低焙砂中的含砷量。

失重率和浸出率在770℃时达到最大值，但在770℃以上略有降低，原因是虽然黄金的沸点高达2860℃，金矿在不高于1300℃的通常条件下熔炼，金的挥发损失是微不足道的，但在含砷金矿焙烧时，尽管温度较低，金的损失却很大。这主要是由于砷的存在，当温度T>700℃时，砷和金会生成低沸点的砷金合金而挥发。当焙烧温度低于650℃时，含砷矿物则会首先挥发出砷，而不会生成易挥发的砷金合金，从而可减少金的挥发损失。原因是当温度升高时，焙砂中的金会损失掉，温度越高，损失越大。

在常规焙烧过程中，黄铁矿、砷黄铁矿氧化生成在SO_2、As_2O_3和Fe_2O_3，硫砷以SO_2、As_2O_3的形式挥发出去，矿物中含有的少量碳也氧化成CO_2挥发出去，铁元素大部分氧化成红褐色的赤铁矿(Fe_2O_3)，所有的金都留在焙砂中，焙烧过程中发生的化学反应方程式如下：

$$12FeAsS(s)+29O_2(g)=4Fe_3O_4(s)+3As_4O_6(g)+12SO_2(g) \quad (3.69)$$

$$2FeAsS(s)+6O_2(g)=Fe_2O_3(s)+As_2O_5(g)+2SO_2(g) \quad (3.70)$$

$$3FeS+5O_2\rightarrow Fe_3O_4+3SO_2 \quad (3.71)$$

$$2FeS+3.5O_2\rightarrow Fe_2O_3+2SO_2 \quad (3.72)$$

$$2FeS_2+5.5O_2\rightarrow Fe_2O_3+4SO_2 \quad (3.73)$$

$$2FeS_2+1.5O_2\rightarrow Fe_2O_3+4S \quad (3.74)$$

$$3FeS_2+8O_2\rightarrow Fe_3O_4+6SO_2 \quad (3.75)$$

$$FeAsS\rightarrow FeS+As \quad (3.76)$$

$$4As+3O_2\rightarrow 2As_2O_3 \quad (3.77)$$

由上述反应式可见，常规焙烧能产生大量的SO_2和少量的As_2O_3，且生成的气体直接进入大气中，对环境造成很大污染。这是常规焙烧的一个很大缺点。

在微波真空焙烧过程中，由于次氯酸的作用，黄铁矿中的硫及少量的砷黄铁矿并没有被氧化成SO_2及少量的As_2O_3，而是以硫单质和硫砷化合物的形式析出，通过冷凝回收，可以得到硫单质，避免了对环境造成的污染，焙烧过程中发生的化学反应主要有：

$$2FeS_2+11HClO=2FeCl_3+4SO_2+5HCl+3H_2O \quad (3.78)$$

$$2FeS_2+2H_2O+SO_2=2Fe(OH)_2+5S \quad (3.79)$$

$$2Fe(OH)_2+HclO=Fe_2O_3+HCl+2H_2O \quad (3.80)$$

$$FeS_2 \rightarrow FeS+S \quad (3.81)$$

$$2FeCl_3+3H_2O \rightarrow Fe_2O_3+6HCl \quad (3.82)$$

$$4FeS_2+6HClO \rightarrow Fe_2O_3+2FeCl_3+8S+3H_2O \quad (3.83)$$

$$FeS_2+2FeCl_3 \rightarrow 3FeCl_2+2S \quad (3.84)$$

$$2FeS_2+2H_2O+SO_2 \rightarrow 2Fe(OH)_2+5S \quad (3.85)$$

$$2FeCl_2+HClO+2H_2O \rightarrow Fe_2O_3+5HCl \quad (3.86)$$

$$2FeCl_3+3H_2O \rightarrow Fe_2O_3+6HCl \quad (3.87)$$

$$2FeS_2 \cdot FeAsS \rightarrow 4FeS+2AsS \quad (3.88)$$

$$FeAsS \rightarrow FeS+As \quad (3.89)$$

微波焙烧过程中会有 $FeCl_3$ 产生，但 $FeCl_3$ 具有氧化性，可以将硫砷阴离子氧化为硫单质和硫砷化合物，而且 $FeCl_3$ 不稳定，只要有水存在，即使在真空中焙烧，依然会生成 Fe_2O_3 和 HCl，HCl 进入气相中，所以焙砂中最后只剩下 Fe_2O_3，由于是在真空中焙烧，所以产生的硫、砷单质及化合物极易挥发进入气相，减少了焙烧中的硫和砷含量，使得金的浸出率大大提高。

综上所述可以看出：常规焙烧的最佳温度为 770℃，微波焙烧的最佳温度为 570℃。微波焙烧比常规焙烧所需要的温度低得多，微波焙烧使得矿物中的硫和砷最终以硫单质和硫砷化合物形态全部进入气相，通过冷凝可以全部回收，没有因为温度过高而造成三价砷氧化为五价砷，造成金的浸出率降低，因而减少了能耗，而且微波焙烧过程中没有二氧化硫和三氧化二砷产生，有利于节能和环保，这是微波焙烧的一个明显优势。

3.9.2 时间对失重率和浸出率的影响

固定焙烧温度 570℃，不同焙烧时间下，比较微波焙烧与常规焙烧不同时间的失重率和浸出率。时间对失重率、浸出率和焙砂中的金含量的影响曲线如图 3.12、3.13、3.14 所示：

由图 3.12、图 3.13 可以看出，固定焙烧温度 570℃，采用常规焙烧，焙烧时间为 60 min 时，矿物的失重率和浸出率达到最大值 8.679%、76.22%。失重率曲线在 20min 之后趋于水平，浸出率曲线则在 40min 之后趋于水平。

采用微波焙烧，焙烧时间为 5min，功率 4.5KW 时，失重率和浸出率就已分别达到 10.8%和 79.75%，在 20min 时浸出率达到最大值 92.03%，失重率达到 14.80%，

虽不是最大值，但超过 20min 之后曲线趋于平稳，稳定在 14.8%，失重率曲线和浸

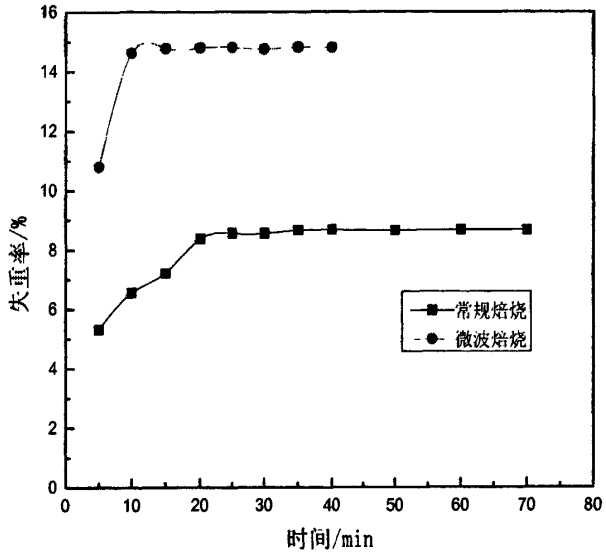

图 3.12 焙烧时间与失重率关系曲线

Fig 3.12 Relationship curve of roasting time and losing weight rate

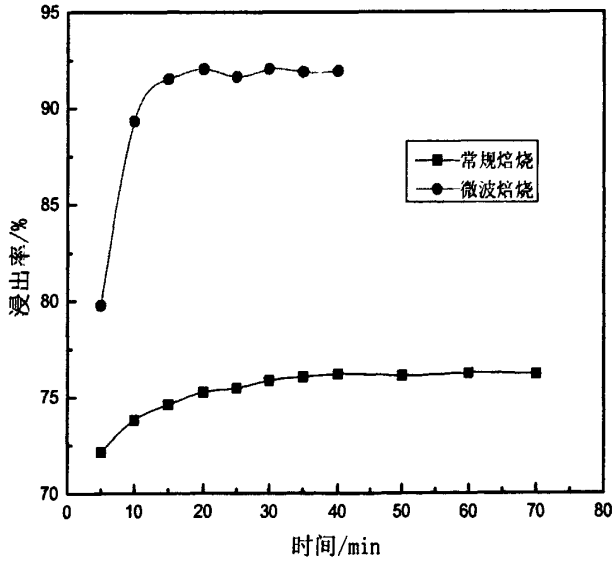

图 3.13 焙烧时间与浸出率关系曲线

Fig 3.13 Relationship curve of roasting time and leaching rate

出率曲线在 0～15min 内上升迅速，在 20min 之后两条曲线都趋于水平，由此可见微波焙烧所需要的时间比常规焙烧短得多，而且失重率和浸出率也比常规焙烧高得多。

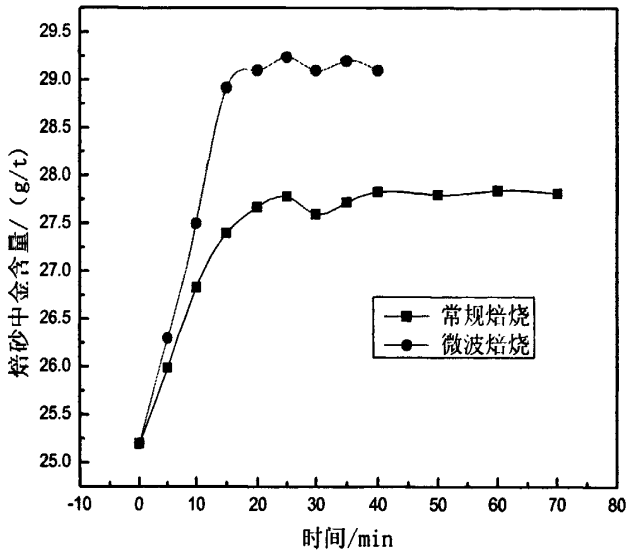

图 3.14 焙烧时间与焙砂中金含量关系曲线

Fig 3.14 Relationship curve of roasting time and gold content in calcine

由图 3.14 可以看出，原矿中的金含量为 25.2g/t，在焙烧过程中，伴随着硫砷矿物的不断分解，金在焙砂中的含量逐渐升高。在常规焙烧中，焙烧时间 60 min 时，焙砂中的金含量达到最大值 27.85g/t，曲线在 40min 之后趋于水平，稳定在 27.83g/t。在微波焙烧过程中，焙砂中的金含量增长迅速，在 20 分钟时就达到 29.1g/t，25 分钟处达到最大值 29.34g/t。之后曲线趋于平稳，焙砂金含量稳定在 29.1g/t。

金精矿在常规焙烧过程中，矿物中的黄铁矿与其它硫的化合物中的硫全部氧化为 SO_2 挥发进入气相，砷则氧化为 As_2O_3，使的焙砂中的硫、砷含量减少，有利于金的浸出，从而使金的浸出率从原矿直接浸出的 10.63%提高到 76.22%，但产生的 SO_2 等气体会严重污染环境，需要进一步的尾气处理。焙烧后所有的金都留在焙砂中，Fe 则氧化为 Fe_2O_3，矿粉中所含有的少量碳及少量砷也已氧化为 CO_2 及砷的氧化物逸出，其它各金属元素如 Zn、Pb、Cu、Sb 等也已被氧化为其对应的氧

化物或稳定盐类，此时焙砂中的物质全部为不挥发的物质，所以其质量不会随焙烧时间的延长而减少，焙烧曲线趋于水平。再增加焙烧时间，只会增加能耗，而不会提高金的浸出率。

采用传统方法加热时，热能是由外部热源通过热辐射和热传导的方式由表及里的加热，因此矿石中各种矿物的升温速率基本相同，它们被加热的温度大致相同，在矿物之间不会产生明显的温度差。

采用微波焙烧预处理，则是利用微波的选择性加热，微波加热不须要由表及里的热传导，而是通过微波在物料内部的能量耗散来直接加热物料。微波加热是将微波的电磁能转变成为热能，这个过程与物质内部分子的极化有着密切的关系。

微波对物质的加热是通过偶极分子旋转和离子传导两种机理来实现的。通过离子迁移和极性分子的旋转使分子运动，但不引起分子内部结构的改变，被作用物质分子从相对静态瞬间转变成动态，即极性分子接受微波辐射能量后，通过分子偶极以每秒数十亿次的高速旋转产生热效应。由于此种瞬间变态是从被作用物质内部进行的内加热，所以其加热速度快、反应灵敏、受热体系均匀。

微波加热矿物很大程度上取决“耗散”系数，该系数为介电损失系数与矿物的介电常数之比。介电常数是物料阻碍微波通过它的能力的一种度量，损失系数是物料耗散能量能力的度量，也就是说，损失系数表示以热形式耗散到物料中而损失的微波能量的大小，在一定频率下，矿物损耗系数越大，微波辐射能穿透机会越小，即矿物吸收能量的能力越强，因此，具有高的损失系数的物料能够更容易被微波加热。

矿物中不同物质具有不同的介电常数和介电损失系数，因而对微波的吸收量不同，导致不同矿物的升温速率也不同，难浸金矿中的主要元素和矿物的升温速如表 3.9 所示[60]。

表 3.9 微波加热时不同物质的升温速率

Table 3.9 Heating rates of different materials during microwave heating

化学/矿物名称	化学式	温度(T/K)	时间(t/s)	升温速率(K/s)
铁	Fe	1041	420	1.77
硫	S	436	360	0.38
石墨	C	1556	60	21.00
硫化亚铁	FeS	800	100	5.02

黄铁矿	FeS_2	1292	405	2.45
磁黄铁矿	$Fe_{1-x}S_2$	955	40	16.43
方铅矿	PbS	1010	120	5.93
闪锌矿	ZnS	430	150	0.89
氧化铝	Al_2O_3	430	150	0.88
氧化镁	MgO	362	150	0.43
石英	SiO_2	346	150	0.32
方解石	$CaCO_3$	347	255	0.19

由表中可以看出，矿物中的 C 具有最快的升温速率 21℃/s ，Fe、S、Cu、Pb 等元素也具有较快的升温速率，而 Sb、Ag、Zn 等元素则很难被微波加热。矿物中的 Al_2O_3、CaO、MgO、SiO_2 等则对微波几乎透明。

金矿中大多数硫化物，如 FeAsS、FeS_2、FeS 等，在微波频率段具有较大的介电常数，因而在微波场中升温极为迅速(FeS、C 的升温速率分别为 5.02℃/s、21℃/s)，SiO_2、Al_2O_3 的升温速率分别为 0.32℃/s、0.88℃/s，它们在微波场中的升温速率在所测定的氧化物中是最低的，这两类物质主要以黄铁矿(FeS_2)、白铁矿(FeAsS)和石英(SiO_2)、绢云母、长石等形式存在，当微波穿过矿物时，石英、绢云母、长石等物质都微波几乎不吸收，不产生热量，而 FeS_2、FeAsS、FeS_2 等在微波的作用下则迅速升温，发生如下反应：

$$FeS_2 \rightarrow FeS+S \tag{3.90}$$

$$2FeS_2 \cdot FeAsS \rightarrow 4FeS+2AsS \tag{3.91}$$

$$FeAsS \rightarrow FeS+As \tag{3.92}$$

FeS_2 中的硫是负一价，在微波加热过程中发生氧化还原反应，一部分硫被还原，化合价降低，另一部分被氧化，化合价升高，生成硫单质，分解产生的 S 主要以单质的形式挥发，极少量的与砷形成 AsS、As_2S_3、As_2S_5 等挥发，这些矿物的分解和产生的气体使矿物基质产生大量的裂纹和孔隙，而且这种不等速的升温使得矿石中不同矿物之间产生形成明显的局部温差，产生热应力，当这种热应力达到一定的程度时，就会在不同矿物之间的界面上产生裂缝，裂缝的产生可以有效地促进有用矿物的单体解离和增加有用矿物的有效反应面积。使矿石中被脉石、黄铁矿等矿物包裹的金分离出来，有利于矿物内部的金与浸出剂接触，提高金的浸出率。

表 3.10 为不同条件下矿物碘化法浸出结果。可以看出，未经过预处理的金精矿原矿，浸出率只有 10.63%。在同样的焙烧温度 570℃下，采用常规焙烧预处理，最高浸出率为 76.22%，而采用微波焙烧预处理的矿物，最高浸出率达到 92.03%。由此可见，微波焙烧是一种有效的金矿预处理理办法。

表 3.10 焙砂的碘法浸出结果

Table 3.10 Calcine leaching results by the iodine method

序号	状态	温度/℃	焙烧时间/min	浸出率/%
1	原矿	常温	0	10.63
2	常规焙烧	570℃	60	76.22
3	微波焙烧	570℃/4.5KW	20	92.03

3.10 焙烧对焙砂微观组织的影响

对焙烧后的焙砂进行表面形貌分析，所得 SEM 图像如下：

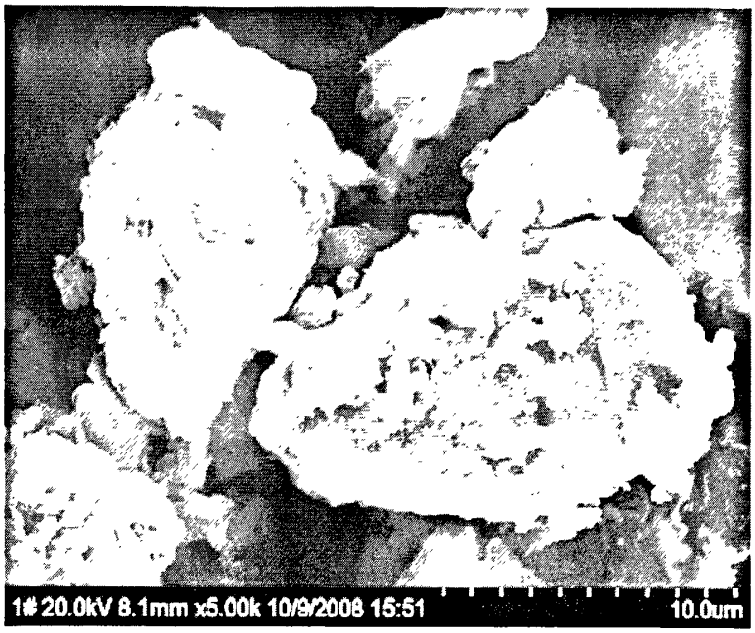

图 3.15 原矿 SEM 照片

Fig 3.15 SEM micrograph of raw gold mineral

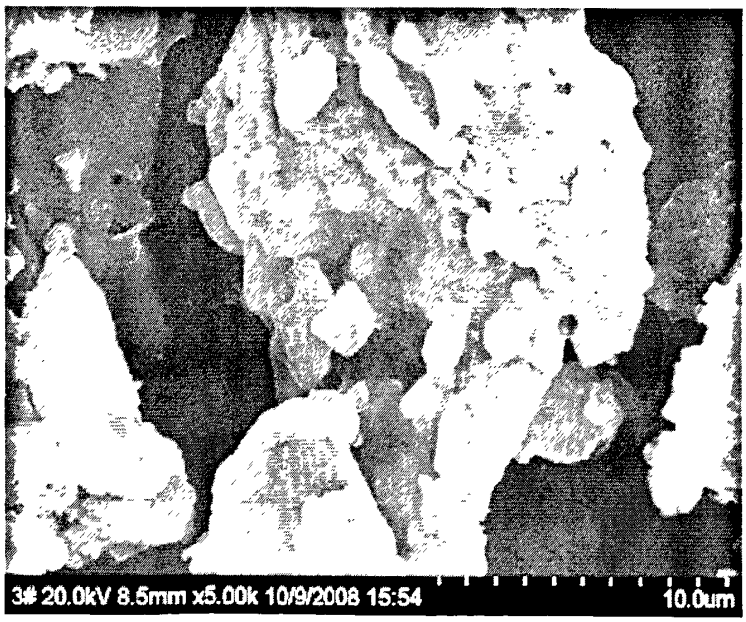

图 3.16 常规焙烧 30min 后矿物的 SEM 照片

Fig 3.16 SEM micrograph of raw gold mineral had been roasted for 30min by conventional roasting

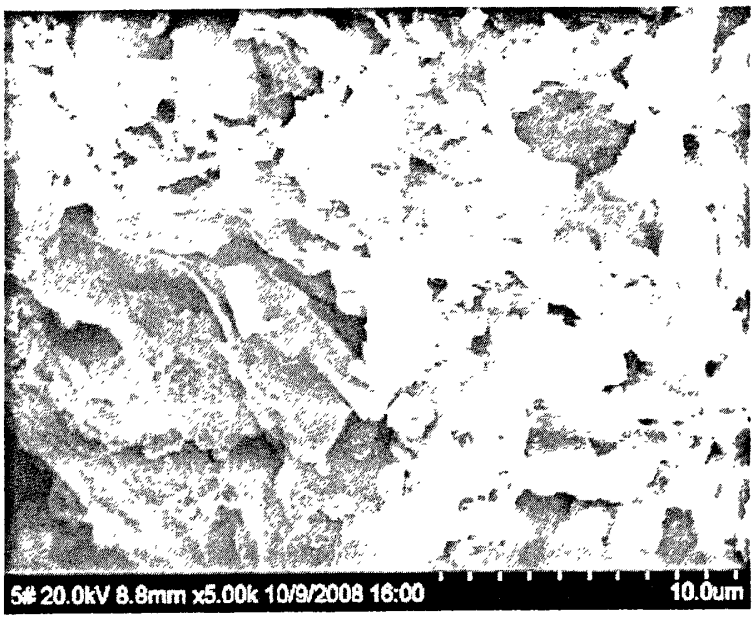

图 3.17 微波焙烧 5min 后矿物的 SEM 照片

Fig 3.17 SEM micrograph of raw gold mineral had been roasted for 5min by microwave roasting

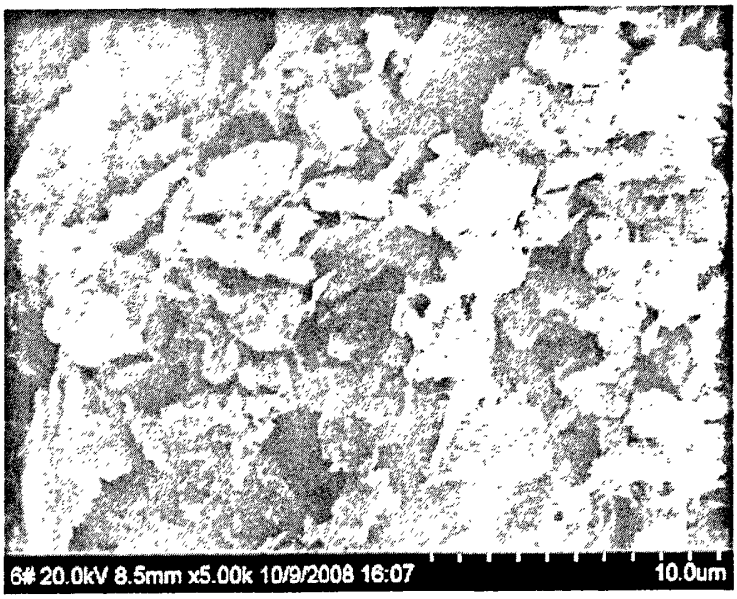

图 3.18 微波焙烧 15min 后矿物的 SEM 照片

Fig 3.18 SEM micrograph of raw gold mineral had been roasted for 15min by microwave roasting

图 3.15～3.18 为金精矿原矿及焙烧后焙砂的 SEM 照片。由图中可见看出，未经焙烧预处理的金精矿颗粒，表面形貌光滑，棱角分明，结构致密。采用常规焙烧 30 min 后的焙砂，表面结构与金精矿原矿没有明显区别，但棱角圆滑了许多，

原因是原矿是机械研磨，物理粉碎后的颗粒，矿物晶体结构没有发生变化，因而棱角分明，而经常规焙烧后，由于高温下的空气氧化作用，使得金矿中的黄铁矿，毒砂等大量分解，因而矿物颗粒棱角变得圆滑，但并没有产生孔隙和裂缝。而经微波焙烧后的焙砂，表面结构疏松，产生大量碎片，且有大量的孔隙产生，因为微波加热时不同升温速率产生的热应力使得不同矿物之间产生裂缝。

用传统方法加热时金矿时，矿石中各种矿物的升温速率基本相同，它们被加热的温度大致相同，在矿物之间不会产生明显的温度差，如果矿物没有晶型转变、相变或化学反应发生，则矿石的显微结构通常不会因加热而发生明显的变化，只有处于矿物颗粒表面的物质才能与空气中的氧气充分反应，而矿物内部的则很难充分反应，采用细磨可以提高浸出率，就是因为细磨提高了矿物的表面积，使得更多的矿物与氧气反应。

用微波加热时，矿粉中的不同矿物具有不同的介电常数，因而对微波的吸收量不同，所以各种矿物在微波场中的升温速率也不同，这种不同的升温速率会导致不同矿物产生不同的膨胀或收缩速率，因而在矿物之间的界面上产生热应力，当这种热应力超过矿物之间的界面结合力的时候，就会使结合的界面分裂，产生裂缝，产生的裂缝有两个作用，一是增加了矿粉的比表面积，使得矿物中更多的物质与外界发生反应，二是在浸出过程中使焙砂更容易与浸出液反应，提高浸出率。用微波处理金矿时，由于金矿中的大多数硫化物(如 FeAsS、FeS_2、FeS 等)在微波频率段具有较大的介电常数，因为阴离子 S^{2-}离子半径大而容易被阳离子极化，当其与金属阳离子形成矿物或化合物时，阴阳离子之间就很容易引起极化现象，因而在微波场中升温极为迅速，而矿物中的 Al_2O_3、脉石等则对微波几乎透明不吸收，这样就使得在微波场过程中，黄铁矿、白铁矿与脉石等矿物之间产生热应力，当微波的功率足够大时，就使得黄铁矿、毒砂等与脉石之间产生裂缝，而黄铁矿分解产生的硫以单质形式挥发，在矿石中留下大量孔隙，这些裂缝和孔隙的大量存在使得被脉石，黄铁矿包裹的显微金颗粒大量暴露出来，裂缝和孔隙的大量存在也使得在金矿浸出过程中焙砂能与浸出液充分反应，提高浸出率，使难浸矿石变得易浸，所以矿样在经过微波焙烧预处理后，浸出率才能由原矿直接浸出的10.63%提高到92.03%。

结 论

本文通过对微波焙烧金精矿和常规焙烧金精矿的比较，得到如下结论：

(1) 微波焙烧预处理难浸金矿物的最佳工艺条件为：功率 4.5KW，焙烧温度 570℃，焙烧时间 20min。

(2) 在焙烧时间为 20min 时，微波焙烧的温度为 486℃时，矿物的浸出率就达到 87.03%，当温度达到 570℃时，浸出率为 92.03%，而常规焙烧 770℃才有最大浸出率 88.62%。微波焙烧比常规焙烧所需要的温度低得多。

(3) 在焙烧温度为 570℃时，微波焙烧 5min，浸出率就已达到 79.75%，20min 时有最大浸出率 92.03%。而常规焙烧 60 min 才有最大浸出率 76.22%。微波焙烧所用的时间比常规焙烧短得多。

(4) 未加添加剂的矿样微波真空焙烧后的浸出率只有 32%～38.9%，添加次氯酸的矿样浸出率达到了 92.03%，焙烧后，炉壁上凝结出了黄色的硫单质，证明了在微波焙烧过程中黄铁矿，砷黄铁矿的分解使得硫以单质形式析出。

(5) SEM 结果分析结果表明：未经处理与采用常规焙烧预处理的金精矿，颗粒表面结构没有明显区别，没有产生孔隙和裂缝。在微波焙烧过程中，矿物不同相之间的界面发生断裂以及黄铁矿的分解，使得焙砂表面产生大量裂缝和孔隙，使得被脉石，黄铁矿包裹的显微金、次显微金粒暴露出来，在金矿浸出过程中焙砂能与浸出液充分作用，提高浸出率，使难浸矿石变为易浸。所以微波焙烧能有效提高金的浸出率。

对比两种焙烧方法可以看出，微波焙烧预处理难浸金矿物具有加热速度快，浸出率高，反应迅速，安全环保等优点，可极大缩短难浸金矿石预处理时间，降低能耗，从而达到节能高效的目的。同时硫以单质形式回收，实现整个工艺的绿色环保，是真正绿色的节能环保新方法。

参考文献

[1] 孙戬. 金银冶金[M]. 第2版. 北京:冶金工业出版社, 2001:5-80.

[2] 张秀华. 难选冶金矿石预处理工艺现状. 湿法冶金[J]. 1998, 67:13-15.

[3] Mihaylov, Bogidar V, et al. Gold recovery from a low grade ore employing biolo -gical pretreatment in columns [J]. Biohydrometal Technical Proc Int Biohychro -metal Symp, 1993(1):499-511.

[4] 王力军, 刘春谦. 难氰化金矿石预处理技术综述[J]. 黄金. 2000(1):38-45.

[5] Monroy M, et al. Heap-bioleaching of simulated refractory sulfide gold ores by thiobacillus. Biohydrometall [J]. Technol Proc Int Bilohydromet all Symp. 1993 (1):489-498.

[6] Tohnston R. Bionlogical treatment of Bendigo refracatory gold ores possibilities for the future [J]. F:Pub Australas Inst Min Metal, 1994(7):35-37.

[7] 张秀华. 难选冶金矿石预处理工艺现状[J]. 湿法冶金, 1998, 67(3):15-17.

[8] Lawrenel, Richard W. Biooxidation for the treatment of refractory gold ores and concentratesa canadion perspective[J]. CIM Bull, 1994, 87(985):58-65.

[9] 刘汉钊. 难处理金矿石堆浸的预处理技术[J]. 四川地质学报, 1997, 17(3):231 -233.

[10] Harke K.E. 矿物处理过程中的微波能量[J]. 国外金属矿选矿, 2000(1):18-20

[11] 魏莉, 贾微. 难浸金矿石预处理新工艺[J]. 黄金, 2003, 24:29-31.

[12] Hutdins S R, Brierley J A, and Brierley C L, Microbial pretreatment of refracto -ry sulphide and carbonaceous gold ores improves the economics of gold recovery, Mining Engineering, 1998(1): 2492-2541.

[13] 谷晋川, 刘亚川, 谢扩军等. 难选冶金矿微波预处理研究[J]. 有色金属, 2003, 55(2):55-57.

[14] 马尚文, 孟庆芳. 难浸金矿石提金研究现状[J]. 河南大学学报(自然科学版), 1996, 2:34-77.

[15] 崔礼生, 韩跃新. 难以氰化金矿石的预处理现状[J]. 有色矿业, 2005, 21:54-57

[16] 崔永霞, 沈艳. 难处理金矿石提炼技术研究进展[J]. 黄金科学技术, 2007, 15(3):53-57.

[17] Lindstroem E. Oxidation and reduction of arsenic by sulfolobus acidocaldarius strain BC [J]. Biotechnology, 1992, 12(2):133-155.

[18] 周丽, 文书明, 李华伟. 难浸金矿预处理技术及其应用[J]. 国外金属矿选矿, 2004, 33(4):7-10.

[19] 徐天允, 徐正春. 金的氰化与冶炼[J]. 沈阳黄金学院学报, 1991:31-35.

[20] 胡春融, 杨凤, 杨迥春. 黄金选冶技术现状及发展趋势[J]. 黄金, 2006, 27(7):29-35.

[21] Robinson P C. Institution of Miningand Metallurgy. Transation Section, 1983 (1):83-891.

[22] 李俊萌. 难处理金矿石预处理工艺现状与发展. 湿法冶金, 2003, 31(5):21-29

[23] 于雪, 焦永会. 微细粒低品位金矿石提金工艺研究[J]. 有色矿冶, 2003, 6:72-75.

[24] 刘汉钊. 国内外难处理金矿焙烧氧化现状和前景[J]. 国外金属矿选矿, 2005, 7:5-10.

[25] V·A·卢加诺夫等. 含砷金矿石的处理工艺[J]. 国外金属矿选矿, 2004, 11:14-18.

[26] 薛光, 于永江, 任文生.金精矿焙烧氰化工艺中新型调整剂的研究[J]. 中国有色冶金, 2006, 2:36-39.

[27] 王力军, 刘春谦. 难处理金矿石预处理技术综述[J]. 黄金, 2001, 1:38-45.

[28] Marninn, Meiss L R, Garsiar I A. Gold bearing ore processing with iodineiodide solutions[A]. Procssding of the International Mineral Processing Congress Aache-n [C]. Germany, 1997, 4:381.

[29] Simmons G L. Minerals and Metallurgical Processing [M], 1994:286-289.

[30] 从自范. 氯化法处理氰化金泥[J]. 有色矿冶, 2007, 23(1):25-27.

[31] 屈时汉. 酸性水氯化法浸金的电位控制[J]. 黄金, 1991(7):30-34.

[32] 吴永胜. 用水氯化法从废水沉渣中提取金银小型试验研究[J]. 湿法冶金,

2006, 20(1):41-43.

[33] 吴海国. 高砷金精矿焙砂氯法浸金试验研究[J]. 湖南有色金属, 2007(4):50-55.

[34] 黄礼煌. 金银提取技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 1995:229-233.

[35] 范斌. 高锰酸钾对金氰化浸出率的影响[J]. 铀矿冶, 2000, 19(2): 135-137.

[36] Smith E H. Metallurgy and Mineral Processing Plant at St. Joe's Indio Mine in Chile. Mining Engneering, 1986, 38(10):971-979.

[37] 陈玉明, 张培科, 张丽珠等. 金精矿超声波强化硝酸预氧化提金研究[J]. 中国矿业, 2004, 13(2):55-60.

[38] 贺日应. 硝酸氧化工艺预处理东北寨金精矿试验研究[J]. 黄金 2007(5):33-35

[39] 曹会兰. H_2O_2 在氰化法中辅助浸金的研究[J]. 渭南师范学院学报, 2003(3):61-62.

[40] 薛光. 加氢氧化钠提高焙烧-氰化法银浸出率的试验研究[J]. 贵金属 2002, 10, 5:19-21.

[41] Davis A, Trant, Youngd. Solution chemistry of iodide leaching of Gold [J]. Hyd-rometallurgy, 1993, 32:43-159.

[42] 李方全, 张永奎, 陈宁等. 某高硫砷难浸金精矿的细菌氧化预处理[J]. 金属矿山, 2007, 2:56-57.

[43] 王金祥, 胡振亚. 金矿石堆浸前预处理工艺[J]. 黄金, 2005(7):45-47

[44] 盛艳玲, 韩晓光, 李珊. 某中硫含铜金矿石的细菌与预氧化-堆浸提金试验研究[J]. 黄金, 2003, 24(3):38.

[45] Von. Miehaeis. Innovationin gold and silver recovery. The proeeeding of 14th international sym Posiumon mineral proeessing [J]. 1982, 10:14.

[46] Hiskeyet J.B.etal. Dissolutioni Ulineral chemistry of Gold and Silver in Differe-nt Lixiviants Mineral Processing Extractive Metallurgy Review, 1988, 4:95-134.

[47] 王康林. 难处理金矿石的细菌氧化预处理研究现状. 黄金科学技术, 2001, (1):19-24.

[48] 崔礼生, 韩跃新. 难以氰化金矿石的预处理现状[J]. 有色矿业, 2005, 7:18-21.

[49] K. E. 哈克. 矿物处理过程中的微波能量[J]. 国外金属矿选矿, 2000, 1:20-27.

[50] 孙家寿. 微波在矿物化学处理中的应用[J]. 湖南有色金属, 2000, 17(6):9-10.

[51] Kazi E, Haque L. Microwave energy formineral treatment processes a briefrevie -w [J]. Int Jminer Process. 1999, 57:1.

[52] Huang and J H, Rowson N A. Heating eharae teristi esand deeom Position of Pyriteandmar casi teina microwave field Minerals Engineerin, 2001, 14:1113-1117.

[53] Kazi E. Haque Microwave energy for mineral treatment processes-a brief review. Int.J.Miner. Process, 1999, 57:7.

[54] 姜良友, 高延峰. 微波技术在黄金矿业中的应用[J]. 有色矿冶, 2005, 21 (4):18-19.

[55] 郑大中, 郑若峰, 刘红英. 微波辐射在提取铀金及环境保护中的应用[J]. Hydr -ometallurgy of China, 2002(6):55-58.

[56] 蔡卫权, 李会泉, 张懿. 微波技术在冶金中的应用[J]. 过程工程学报, 2005, 5(2):228-232.

[57] 彭金辉, 杨显万. 微波能技术新应用[M]. 昆明:云南科技出版社, 1997, 11 (10):14.

[58] Cha C Y, Kim D S. Microwave Induced Reactions of Sulfur Dioxide and Nitroge –n Oxides in Char and Anthracite Bed [J]. Carbon, 2001, 39(8):1159-1166.

[59] Aguilar J A, Gomez I. Microwaves Applied to Carbothermic Reduction of Iron Ore Pellets [J]. J.Microwave Power Electromagn. Energy, 1997, 32(2):65-72.

[60] 刘继胜. 微波烧结工作原理及工业应用研究[J]. 机电产品开发与创新, 2007, 20(2):20-23.

[61] 魏明安, 张锐敏. 微波处理难浸微细粒包裹金的试验研究[J]. 矿冶, 2001, 10(1): 74-77.

[62] 魏莉, 屈战龙, 朴慧京. 微波焙烧预处理难浸金矿物[J]. 过程工程学报, 2009, 9(1):59-63.

[63] 李桂春, 卢寿慈. 含炭难处理金矿石碘法浸出[J]. 北京科技大学学报, 2003, 25(6):501-503.

[64] 李桂春, 王会平. 用碘—碘化物溶液从含金矿石中提取金[J]. 黑龙江科技学院学报, 2005, 15(6):340-342.

[65] DAVIS A, TRAN T, YONG D. Solution chemistry of iodide leathing of Gold [J]. Hydeometallurgy, 1993, 32:43-159.

[66] MARUN I N, MEISSL R I, GARSIA R A. Gold bearing ore processing with iodine solutions[A]. Procssding of the XX International Mineral Processing Cong -ress Aachen[C]. Germany, 1997, 4:381-391.

[67] Седедьникова Г В, эКрылова Г С. Йол-и бромсолержащие остворители золо -та[J]. 2001, (3):43-52.

攻读硕士学位期间发表的论文和获得的科研成果

[1] 屈战龙, 魏莉, 朴慧京. 微波焙烧预处理难浸金矿物[J]. 过程工程学报, 2009, 9(1):59-63.

致 谢

本文是在我的导师魏莉教授的悉心指导下完成的。在攻读研究生期间导师给予了我很大的指导和支持。魏老师渊博的学识，严谨、科学的治学作风，忘我的工作态度以及敢于创新的精神使我收益匪浅，终生难忘，并将激励我勇于创新，开拓新的未知领域。

本文的实验、分析测试以及论文完成过程中得到了魏莉老师的极大的帮助和全力支持，帮助我解决实验过程中遇到的理论及操作的诸多问题，并给了我不少的有益的启迪，使得论文得以如期完成，在此表示衷心的感谢。

三年以来，学校的老师们教会了我许多专业知识和做人的道理，在学习和生活上给予了我莫大的支持和帮助。实验室的孙宇、李彦博、陈睿博、王俊等在论文完成期间给予了我很多的帮助，我的同窗学友们也给了我许多支持和帮助，在此一并表示感谢！

最后，感谢我的父母和家人多年来对我的支持和理解，慈母手中线，游子身上衣。他们对我的无私爱护、帮助和支持，使我得以顺利完成学业的必备条件。他们的朴实淳厚，正直无私，教会了我许多做人的道理，是我一生用之不尽的力量源泉和财富！

作者

2011 年 6 月