论文分类号 TF041　　单 位 代 码 10183
密　　级 公 开　　研 究 生 学 号 2004332077

吉　林　大　学

硕　士　学　位　论　文

碳质金矿氯化-氧化焙烧预处理的研究

Study on The Pre-oxidizing Treatment of Carbonaceous Gold Ore by Chlori-oxidition Roast

作者姓名：刘 娟 丽
专　　业：分析化学
导师姓名：李 滦 宁
及 职 称：副 教 授

学 位 类 别：理学硕士
论文起止年月：2004 年 9 月至 2007 年 6 月

吉林大学硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的硕士学位论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。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。

学位论文作者签名：

日期：　　年　　月　　日

《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》投稿声明

研究生院：

本人同意《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》出版章程的内容，愿意将本人的学位论文委托研究生院向中国学术期刊（光盘版）电子杂志社的《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》投稿，希望《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》给予出版，并同意在《中国博硕士学位论文评价数据库》和 CNKI 系列数据库中使用，同意按章程规定享受相关权益。

论文级别： ■硕士 □博士

学科专业： 分析化学

论文题目：碳质金矿氯化氧化焙烧预处理的研究

作者签名： 指导教师签名：

年 月 日

作者联系地址（邮编）：

作者联系电话：

作者姓名	刘 娟 丽	论文分类号	TF041
保密级别	公　　开	研究生学号	2004332077
学位类别	理学硕士	授予学位单位	吉 林 大 学
专业名称	分析化学	培养单位 (院、所、中心)	化学学院
研究方向	现代分离技术	学习时间	2004 年 9 月至 2007 年 6 月
论文中文题目	碳质金矿氯化氧化焙烧预处理的研究		
论文英文题目	Study on The Pre-oxidizing Treatment of Carbon-aceous Gold Ore by Chlori-oxidition Roast		
关键词 (3-8 个)	氯化氧化焙烧；碳质金矿；硫化矿；预处理工艺		

导师情况	姓　名	李滦宁	职称	副 教 授
	学历学位	大　学	工作单位	吉林大学 化学学院

论文提交日期	2007 年　月　日	答辩日期	年　月　日
是否基金资助项目	否	基金类别及编号	
如已经出版，请填写以下内容			
出版地（城市名、省名）		出版者（机构）名　　称	
出版日期		出版者地址 (包括邮编)	

内 容 提 要

近年来国内外发现大量的碳质金矿石，并对碳质金矿的矿物化学特征和碳质的主要类型做了大量的研究。但是在预处理、浸金方面仍然没有一种比较高效、安全、成本低的方法，很多种预处理工艺终因种种问题而未工业化应用。因此对这类矿石的预处理工艺仍然是一个很棘手的问题。

本文针对碳质金矿的矿物学特征，提出一种新的预处理方法—— 氯化－氧化焙烧法。采用该方法对碳质金矿进行预处理，可使金浸出率由原来的28%提高到95%以上。

试验主要研究各种焙烧参数对除碳、除硫的影响，对碳质金矿氯化－氧化焙烧的影响因素有氯化剂用量、温度、供氧量、焙烧时间等。通过实验发现，加入氯化剂后，尾渣中残碳、残硫量明显低于不加；而硫含量的高低对碳质金矿氯化－氧化除碳效果起到决定性因素。

因此我们进一步对烟气成分进行分析及其影响因素进行了进一步考查。分析发现，加入氯化剂后有Cl_2产生，而且各因素对Cl_2的产率有一定的影响。研究认为：氯化－氧化焙烧除碳、除硫主要是：通过加入氯化剂氯化剂反应释放出Cl_2　　Cl_2、O_2进一步对碳、硫进行氯化－氧化，而达到除碳、除硫的目的。并通过反应热力学计算进行了解释。

关键词：碳质金矿；碳质物；硫化矿；预处理；氯化氧化焙烧

目　录

1　绪　论.....1
前　言.....1
1.1　难处理金矿概述.....1
1.1.1　难处理金矿性质.....1
1.1.2　难处理金矿的分类.....3
1.1.3　难处理金矿预处理方法综述.....4
1.1.4　难处理金矿的处理方法选择原则.....10
1.2　碳质难处理金矿的矿物特征及预处理方法.....11
1.2.1　碳质金矿的矿物学特征.....11
1.2.2　碳质金矿预处理工艺综述.....14
1.3　国内外对碳质金矿预处理方法的最新研究进展.....18
1.3.1　硫代硫酸盐浸金.....18
1.3.2　次氯酸钠预处理法.....18
1.3.3　有机化合物氧化预处理.....19
1.4　实验研究内容.....19
2　实验原理、设备及测试方法.....21
2.1　实验原理.....21
2.2　试剂、仪器及装置.....22
2.2.1　试剂.....22
2.2.2　仪器.....23
2.2.3　实验装置图.....23
2.3　实验及测试方法.....23
2.3.1　氯化－氧化焙烧法.....23
2.3.2　焙渣中碳、硫含量测试方法.....24
2.3.3　烟气成分测试方法.....24
3　结果与讨论.....27

3.1 物料来源及成分.....27
3.1.1 A 样多元素及物相分析.....27
3.1.2 B 样多元素及物相分析.....29
3.2 氯化-氧化焙烧除碳、除硫的试验研究.....30
3.2.1 氯化-氧化焙烧实验初试.....30
3.2.2 氯化剂用量对除碳、除硫的影响.....32
3.2.3 温度对除碳、除硫的影响.....33
3.2.4 供氧量对除碳、除硫的影响.....35
3.3 氯化-氧化焙烧烟气成分分析及其变化规律.....36
3.3.1 氯化剂的加入与烟气成分分析的关系.....36
3.3.2 CO_2 与影响因素之间的关系.....38
3.3.3 SO_2 与影响因素之间的关系.....40
3.3.4 Cl_2 与影响因素之间的关系.....42
3.4 小结.....43
4 氯化-氧化除碳、除硫机理初探.....44
4.1 差热差重分析.....44
4.2 矿样的氯化－氧化机理.....45
4.2.1 氯化－氧化除碳机理.....45
4.2.2 氯化－氧化除硫反应机理.....48
4.3 结论.....49
结 语.....51
参 考 文 献.....52
中 文 摘 要.....II
Abstract.....4
致 谢

1 绪 论

前 言

进入21世纪后,黄金在世界经济中仍发挥着重要的作用。黄金的生产与储备仍然是衡量一个国家综合国力的重要标志。随着黄金价格的不断攀升,进一步激发了各产金国对黄金矿产资源开发的浓厚兴趣,在世界范围内掀起了新一轮的采金热潮。在整个黄金生产技术中,选冶技术的研究与开发对黄金工业的发展一直发挥着较大的影响。随着黄金资源的逐年开采,高品位易选矿石不断减少,低品位难处理矿石所占比例越来越大。如何最大限度地开发利用黄金矿产资源,建立环境友好型的黄金生产企业,实现黄金工业的可持续发展,是我们所面临的艰巨课题[1]。

我国难处理金矿资源较为丰富,且分布广,类型各异,有效合理利用这部分资源可为“十五”期间我国黄金生产的发展增添后劲,并可解决制约我国黄金生产发展的资源“瓶颈”问题[2]。我国在对难处理矿及低品位矿的选冶技术与国外相比差距还很大,近年来的研究和实践取得了一些进展,但还未达到工业开发应用的阶段。尤其对于难处理含砷、碳质、微细浸染型金矿提金的预处理技术开发与应用,是解决我国现有的储量在千吨以上的难处理金矿提金的关键技术[3]。

1.1 难处理金矿概述

1.1.1 难处理金矿性质

难处理金矿石又称难选冶金矿石、难浸金矿石、顽固金矿石等。这些名称或概念主要是就矿石本身的特性而言的。多数文献中,将难浸金矿石、难选冶金矿石均称为难处理金矿石。化学法浸出是金矿石提金的方法之

一，而氰化浸金又仅属众多化学法中的一种——盐浸法。但是，岩金矿石提金最经济、最普遍运用的方法是氰化浸出法，人们大都以氰化浸出的难易来衡量金矿石的特性和价值。一般把使用全泥氰化的浸出率低于 80%的金矿石称之为难处理金矿石(Refractory gold ore)[4, 5]。

1. 金矿石自身的难浸性

金矿石自身的难浸性主要是指搅拌浸出时矿石的难浸性。

金在地壳中是比较稀少的元素之一，金在各类矿床和矿石中的赋存状态多种多样，有经自然力风化搬运重新堆积的砂金矿床，其中的金多呈各种粒度的游离颗粒，易于提取；深埋地下的原生脉金、浸染金、与其他金属矿共生的金矿床，其中有的金呈单体游离金，较易提取；有的颗粒较细，比较难选，有的颗粒极细且与其他金属矿物或杂质紧密共生甚至被其他矿物包裹，极难提取。搅拌浸出时矿石的难选冶性是指矿石经细磨后仍有相当一部分金不能用常规氰出法有效浸出的难浸金矿石。

2. 经济上的难选冶性

如果不考虑成本，矿石中的金几乎可以百分之百地提取出来，也就谈不上难选冶或难浸的问题。但是，失去了经济概念，也就丧失了生产的社会意义。在现实生产中，人们在考虑需求的同时，更重要的是必须从经济可行性上加以审视。以矿物原料生产产品，为达到必须的产品品级(含量标推)，可能会导致回收率过低，或因回收率过低，而导致产品成本超过产品的收益。前文所述矿石自身的难选冶性也正是从经济的角度论述的。因为选冶成本超过销售收入的选冶方法显然不具有经济性。

经济地从金矿石中提金，也同尾矿、尾液的有效和适当处理密切相关。“三废”的处理经费也必须计入成本。因此，依据具体金矿石的特点和矿区所处经济环境条件，对提金方法、流程及设备等的选择和论证就至关重要。

3. 环保限制上的难选冶性

某些矿石的难选冶性是因为它们只能用某些药剂才能回收，而这些药剂的使用会对环境和人体健康造成影响和损害。或者所使用的药剂在低浓度下是允许的，而选冶金所必需的高浓度超过了当地安全生产和环保规章所允许的范围。在工业发展导致地球环境不断恶化的今天，难选冶金矿石中金的提取方法选择将越来越困难。比如：混汞法提金的汞危害、焙烧预氧化的烟气污染、氰化提金的氰毒及其他物理的、化学的提金方法对环境可能造成的恶化。早就引起人们的关注，并加以不同程度的限制以至明令禁止。在难浸金矿石提金的问题上，环境限制因素必须加以考虑。

环境恶化对某些含金岩石的经济评价亮起了红灯。在金矿石提金中，依赖于氰化、焙烧和其他技术，由于可能的化学物质和气体的逸出，政府和公众很为关切。有时可导致矿床(矿石)无法开采利用。因此，在提金的方法选择上，必须同时甚至优先考虑到“三废”的处理问题[6、7]。

1.1.2 难处理金矿的分类

难处理金矿的分类[8]：包括物理难处理和化学难处理。

1. 物理难处理

金可能以亚显微形式或极细地分散于硫化物中，或与硫化物生成固溶体，这类赋存形式的金属于物理难处理，是由于氰化物离子不能进入致密的硫化物颗粒内部与亚显微尺寸的金颗粒接触。劫金物质存在，如矿石中的碳质物可吸附金的络合物，造成金的流失。

2. 化学难处理

耗氰物质的存在，例如脉石基质与硫化物矿物发生反应，后者分解出离子与用来溶解金的氰化物相结合，使氰化物浓度降低，属于化学难处理．如亚铁离子、硫化物离子、硫代硫酸盐和亚砷酸盐，能消耗氰化物溶解金

所必须的氧气，而且这些物质使已被氧化的金有重新沉淀的倾向。导电矿物的存在，金与硫、铋、锑等导电矿物形成某些化合物，使金的阴极溶解被钝化。

以上这些情况下，为了使金适合于后续的氰化浸出，在氰化作用之前必须进行破坏硫化物的氧化预处理和除去碳质物的劫金作用。

难处理金矿可分为：

1. 非硫化物脉石包裹型。这类矿石中金粒太小，很难通过细磨解离。在氰化浸出时，金粒很难接触氰化液。

2. 硫化物包裹型。金被包裹在黄铁矿和砷黄铁矿等硫化矿物中，细磨也不能使包裹金粒接触浸出液。

3. 碳质物型。这类矿石在氰化浸出时，金氰配合物会被矿石中的碳质物等从溶液中“劫取”。

4. 耗氰耗氧型。在氰化浸出时，矿石中存在的某些杂质如砷、硫、铜、锑等会抢先与浸液中的氧及氰化物反应(耗氰耗氧)，或阻碍、影响金的浸出。

5. 难溶型。碲化物中金在氰化物溶液中溶解很慢．甚至不溶[6、9、10]。

1.1.3 难处理金矿预处理方法综述

我国对难处理金矿的研究始于 80 年代中期,国家黄金管理局组织有关单位进行了研究,“八五”期间组织了攻关,对各种氧化预处理方法进行了研究,对于含金硫化矿在选矿上也取得了实验室成果[7]。

难处理金矿已成为本世纪重要的开发利用的矿产资源。国外对该类金矿石研究及开发比较早，工艺日臻成熟和完善。难处理金矿主要的提金预处理工艺主要有：焙烧法、加压氧化法、生物氧化法和微波焙烧法等工艺。

1. 焙烧法

焙烧法可以分为氧化焙烧和氯化焙烧。

氧化焙烧[10~13]是有色金属选冶中的传统工艺，也是处理含金硫化矿，特别是含碳质硫化矿通用的可靠方法。焙烧的目的是使硫化物分解以暴露金粒，使砷、锑的硫化物呈氧化态挥发掉，使碳质物燃烧除去或失去活性，使呈微细粒状存在的金相对富集，以便为下一步氰化浸金提供良好的动力学条件。焙烧法的优点是简单、可靠，但传统的焙烧法在作业中会放出大量 SO_2，As_2O_5 等有毒气体，严重污染环境；炉气的收尘净化装置复杂，流程长，增加了生产费用，降低了企业的经济效益。而且在焙烧过程中焙烧温度比较高，一般要求 550℃以上，对于含碳质硫化矿要求温度会更高(800℃以上)。从能源，设备各方面的要求都限制了氧化焙烧的应用[14]。

氧化焙烧法是在高温借助空气或氧气使包裹金的砷硫矿物氧化分解，使包裹的金暴露出来，主要的化学反应如下。

$$12FeAsS + 29O_2 ===4Fe_3O_4+3As_4O_6+12SO_2 ；\quad (1\text{-}1)$$

$$2FeAsS +6O_2===Fe_2O_3 +As_2O_5+2SO_2 ；\quad (1\text{-}2)$$

为了消除砷及硫的氧化物，加人石灰或白云石，使之与砷和硫的氧化物反应，生成固体硫酸盐和砷酸盐，这种焙烧叫做固化焙烧[15,16]。其反应如下：

$$2CaO + 2SO_2 + O_2=== 2CaSO_4 ；\quad (1\text{-}3)$$

$$3CaO + As_2O_5 === Ca_3(AsO_4)_2 ；\quad (1\text{-}4)$$

氧化焙烧法是最为传统而且有效的一种氧化预处理技术，其优势在于：①处理速度快、适应性强；②副产品可以回收利用；③对含有“ 劫金 ” 碳质物的矿石可以处理。不足之处在于：①焙烧过程产生大量的 SO_2 和 As_2O_3 等有害气体；②工艺要求严格；③受到硫酸市场的影响和制约；④工艺流程长而且复杂。由于环境保护要求越来越严格，限制了它的发展；⑤在焙烧过程中，能造成硫化矿的“ 过烧 ”，影响金的回收；⑥在含砷高

的金精矿中，焙烧温度超过 700℃后，砷与金生成低熔点的砷金合金而挥发，造成金损失[10,11]。

氯化焙烧[17]可以说是在直接氯化和氧化焙烧预处理的基础上发展起来的。氯化焙烧是指在一定条件下，借助氯化剂的作用，使物料中的某些组分转变为气相或凝聚相的氯化物，以使有价金属和其它组分分离富集的过程。

根据焙烧作业温度条件的不同，氯化焙烧可以区分为中温氯化焙烧和高温氯化焙烧两种类型。前者因为焙烧温度不高(600℃左右)，生成的金属氯化物基本上呈固态存留在焙砂中，随后需要用浸出作业使氯化物溶出而与焙砂分离，因而常常称为氯化焙烧—浸出法；后者则因为焙烧温度比较高，生成的金属氯化物呈蒸汽状态挥发或者呈熔融状态而可以直接与固体焙烧矿或脉石分离。使氯化物呈蒸汽状态挥发的焙烧方法，又常常称为氯化挥发焙烧法。这两种焙烧方式，都会造成金损失和分散。焙砂失重大、可溶性组分含量低，焙砂中硫、砷固定率低。而且，能量消耗大，设备要求高等因素的影响，都限制了其工业化应用。

2. 加压氧化法[11,18]

加压氧化法是在高温、有氧条件下加压浸出，将硫化物氧化为硫酸而使金解离，以便下一步氰化浸出。依使用介质不同，可细分下述4种方法：

(1)酸性加压浸出法。通常在温度180℃～210℃和总压力为1000～3200Kpa、氧化分压为350～700 Kpa的条件下操作，通常在1～3h可使硫化物达到完全氧化，矿石中的砷黄铁矿与氧发生化学反应，使被包裹的金暴露出来。主要的化学反应如下：

$$4FeAsS+13O_2+6H_2O====4FeSO_4+4H_3AsO_4；\quad (1\text{-}5)$$

$$4FeAsS+7O_2+2H_2O==== 4FeSO_4+4S+4H_3AsO_4；\quad (1\text{-}6)$$

$$2S+3O_2+2H_2O====2H_2SO_4；\quad (1\text{-}7)$$

在加压氧化过程中，化学反应速度快，在较短的时间内，砷硫化物就会被氧化分解完全。

该法的优势在于：①氧化产物可溶，反应分解彻底；②无有害气体产生，对环境友好；③原矿与精矿均可处理；缺陷是：①由于高温高压，对设备和材料要求高，有一定的安全隐患；②维护成本高；③控制条件要求严格，否则反应产生的硫会再次包裹金，影响金的回收；④生产成本高；⑤不适合含有“劫金”碳质的矿石；⑥对于砷、硫矿物不能回收利用。

(2)硝酸氧化加压浸出。在硝酸介质中通氧气或用硝酸盐作催化剂，空气氧化，条件不太苛刻。此法优点是砷处于非常稳定的状态，可从尾矿中排出，投资和成本也比酸性加压法低。该方法可细分为自动催化低压氧化法和“Redox”法(包括高温180～210℃与低温85～89℃两种)。我国吉林省冶金研究所对甘肃舟曲高砷金矿石，中科院化工冶金所对黑龙江团结构微细浸染型金精矿进行小型室内试验，但因多种原因而未能工业生产。

(3)碱性加压氧化法。一般在温度100～200℃，pH＝7～8和较高压力(总压力大于3000Kpa)条件下操作，产物是主要由Fe_2O_3组成的残渣，硫和砷则以盐类型式完全溶解。其特点是氧化温度低和对高压釜的腐蚀轻，缺点为试剂费用高及残渣难处理。该法前苏联曾进行过研究，我国对吉林浑江金矿的含碳金精矿进过研究，均未获突破。

(4)加压氯化浸出法。美国矿物局开发出氯化物—氧气在90~120℃、200～300Kpa条件下浸出难处理金矿的新方法，在高压釜同时实现硫化物氧化和金的溶解。由于同时实现金和银的浸出，既省成本又保证环境安全，其缺点是设备腐蚀严重和高压釜衬里的钛材料在纯氧环境中会自燃。

3. 细菌氧化法[18~25]

目前黄金工业上应用的细菌氧化法，主要是为了氧化硫化矿物(黄铁矿和毒砂)，在矿石的氧化过程中对碳质物有少部分氧化或钝化作用，但

不能消除碳质物对氰化的影响。因此，细菌对碳质物的作用程度，目前还在深入研究中。在处理含碳金矿方面的应用受到限制。

利用细菌浸出黄铁矿始于 20 世纪前 20 年代，1947 年分离并表征氧化铁硫杆菌[18]。20 世纪 70 年代以后开始难浸硫化物金矿生物预处理[19]。细菌对硫化矿的作用通常被分为 3 种:直接作用、间接作用和联合作用[25]。其中直接作用就是指浸矿细菌附着在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:

$$2FeS_2+7O_2+2H_2O====2FeSO_4+2H_2SO_4；\quad (1\text{-}7)$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4==== 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O；\quad (1\text{-}8)$$

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，和硫酸作用下发生化学溶解作用。反应如下：

$$8FeS_2 + 7Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O====15\ FeSO_4+8H_2SO_4；\quad (1\text{-}9)$$

$$4FeAsS+ 4Fe_2(SO_4)_3+5O_2+6H_2O====12FeSO_4+4H_3AsO_4+4S\quad (1\text{-}10)$$

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。

$$4FeSO_4+O_2+2H_2SO_4====2Fe_2(SO_4)_3+2H_2O；\quad (1\text{-}11)$$

$$2S+3O_2+2H_2O====2H_2SO_4;\quad (1\text{-}12)$$

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。细菌氧化工艺采用的细菌种类主要是氧化亚铁硫杆(Thiobacillusferrooxidaps)、氧化硫硫杆菌(Thiobacillusthiooxidans)、氧化亚铁钩端螺(Leptospirillumferrooxidans)、叶硫球(Sulfolobus)以及嗜热硫氧化菌(Sulfobacilusthmosulfidooxidans)[26]。它们属

于能自养菌，好氧。这些细菌的繁殖速度较慢，要通过常规的技术缩短细菌氧化的时间是很难的。通过基因改良技术能否达到提高其氧化速度的目的，到目前还没有答案。

细菌氧化技术实验室研究的内容是细菌本身的活性、耐砷性、耐温性、耐酸性、培养基类型、细菌对矿石的选择性及细菌与硫化物矿物反应的机理等；细菌氧化技术工业应用研究的主要内容是反应器的充气方式、热交换方式、搅拌方式、反应器连接方式。细菌氧化技术的优点是:1.可以处理含砷含硫矿物；2.产生的有毒物较少；3.工艺成熟。不足在于:1.矿浆浓度偏低，预处理时间较长；2.不适合处理含砷高的矿石；3.对于生物反应器的充气器要求较严；4.产生的尾液需要进行中和处理；⑤投资较高，生产成本偏高；⑥需要适合矿石的菌种；⑦不适合含有“ 劫金 ”碳质的矿石。

4. 微波氧化法[27~29]

微波是频率大约在 300MHz－300GHz 即波长在 100cm~1mm 范围内的电磁波。它是一个十分特殊的电磁波段，虽然介于无线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。其中只有 915MHz 和 2450MHz 用于民用。

微波加热与一般的常规加热方式不同，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，而微波则是材料在电磁场中由介质损耗而引起的加热。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。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。微波加热具有即时性、整体性、选择性、能量利用的高效性等特性，与普通方式的加热相比具有加热速度快；反应迅速；加热均匀的特点。因此，利用微波加热处理难氰化的金矿石，对矿物进行选择性加热，解决了冷中心的问题。加热时间短，能耗降低，能够使被包裹的金很容易暴露出来，使以后处理工艺变得容易。国内外对于微波处理难氰化的金矿石研究比较多，但大都处于实验室研究。比较典型的是加拿大 N.B 省 Frederction 市 EMR 微波技术公司，该公司研制开发出了应用微波技术处理难浸金精矿和原矿石的工艺，并且已经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用微波焙烧预处理后，金回收率可达 90%以上，而未经处理的物料只能在 30%左右。南非 Bateman 公司正在与 EMR 公司合作采用微波从难选矿石中回收金、铜和其它金属。国内河北沙坡峪金矿进行了 20 t/d 的一个中试厂，但由于种种原因没能进行下去。

还有其他一些如电化学法、硫代硫酸盐法、真空脱砷法、离析焙烧法等，这些处理方法都有其特点，但也各有利弊。不再作一一介绍[11]。

1.1.4 难处理金矿的处理方法选择原则[30]

近年来，各主要产金国对难处理金矿处理方法的研究非常重视，处理方法不断进步。方法的关键是氧化预处理。氧化工艺的选择取决于诸多相互关连的因素，如矿床规模、矿石矿物学(金的赋存状态)、金回收率与硫化物氧化程度的关系、可操作性与技术风险、副产品的价值与市场、环境因素、投资费、生产成本以及利润等等。这些因素需要综合考虑，结合上述对难处理金矿的介绍，在表1中给出了难浸金处理方法选择的一般原则[30]。

表1　难浸金处理方法选择的一般原则

含金矿物	冶金过程难点	处理方法
黄铁矿	回收率低、试剂消耗多	焙烧、压氧、细菌
白铁矿、黄铁矿	金颗粒细、不能用研磨	高压氧化、焙烧
砷黄铁矿	使金暴露	细菌氧化浸出
含碳矿物	金被碳吸附、与碳结合	炭浆法、氯化、焙烧
碲化物	金以碲化物形式存在	焙烧
包裹物	细金粒被石英或黄铁矿之类基岩包裹	细磨

1.2　碳质难处理金矿的矿物特征及预处理方法

1.2.1　碳质金矿的矿物学特征

产于黑色(或含碳)岩系和沉积岩系中的金矿，是世界重要金矿类型之一。上世纪初黄金工业界就已认识到金矿中的碳质物对氰化浸出的有害影响。从金的提取冶金角度出发，“ 碳质金矿 ”最初定义为“ 一种含有机碳的难浸矿石，矿石中的有机碳能和金氰络合物发生作用，因而不能用常规氰化法加以处理 ”[31]。最著名的碳质金矿包括美国的卡林金矿和乌兹别克斯坦的穆龙套金矿，加拿大、澳大利亚、新西兰及我国均发现了相当多的大型碳质金矿床。

国内外的研究认为，在微细粒金矿原生矿床的形成过程中，尤其以沉积岩为熔矿岩石的金矿形成过程中，碳质物具有重要作用。卡林金矿、我国四川的东北寨金矿及黔桂滇金三角的一些金矿床中都含较高的碳质和有机碳。一般认为，原生矿石中含有机碳化合物在 0.2%以上时，将严重干扰金的氰化提取过程，被称为碳质金矿。除了受碳质物的有害影响外，微细粒碳质金矿还具有一般难浸矿的矿物学特性，如金以硫化物或粘土矿物中的微细(显微和超显微)包裹体存在。这类碳质金矿中多数金与黄铁矿

或其它硫(砷)化物共生，矿石的化学和矿物成分上与正常矿石的差异，除了含较高的碳外，铝、钾、镓、钛、钒、铊、磷、钡等几种元素的含量也较高，也含有较多的石英、热液粘土矿物(主要为高岭土)、重晶石和某些TiO_2矿物[31，32]。

为了经济有效地处理碳质金矿，近年来对矿石中碳质物的组成、性质及其对氰化影响机理，进行了较深入的探讨和研究。然而，由于多数金矿床中矿化矿脉浸入围岩中赋存有碳质物的矿带，使碳质物以复合矿物的形式存在；加上碳质物在矿石中含量较低，粒度细微(最细达 0.002 至 0.005mm)，单矿物的分离比较困难，矿石中碳质的存在形式至今尚未完全研究清楚。

在一些微细粒浸染型和变质岩型金矿床中，碳质物是主要载金矿物之一。美国卡林地区的 Jerrit Cayon 金矿中，大部分金以亚显微粒度存在于碳质物中；我国板其金矿的碳质单矿物中含金 53.6g/t；丫它金矿的碳质中含金 27.32g/t；戈塘金矿某些矿样中，包裹在碳质中的金占包裹金的 46.5%，碳质物中的含金量在个别样中可高达百余 g/t[32]。但对多数难处理碳质金矿来说，碳质物中的金所占比例较小，大部分金与黄铁矿等硫化物密切共生。

碳质金矿中碳质物主要有三种类型:固体(元素)碳、高分子碳氢化合物的混合物及与腐殖酸类相似的有机酸，后二者合称为有机碳。矿石中存在的碳质物，一般认为是热液活动期带入了少量有机质[33~36](可能包括碳氢化合物)的结果。

固体碳有石墨、非晶无定型元素碳和晶体发育不良的假石墨(兼有非晶和石墨二种构造体系)三种结构形式，主要成分为碳，一般不含金。但也可能含有一些杂质元素，如 S、Ti、Al 等。固体碳，尤其是无定形碳，在氰化浸出过程中具有活性炭的性能，吸附已浸溶的金氰络离子。矿石中

天然碳的粒度一般都很细。

目前有关碳质金矿中有机质组分的资料较少，有机组分的结构尚不十分清楚。美国的卡林矿的碳质金矿中，有机碳高达 2.15%，有人认为大部分(50%以上)有机质为腐殖酸类等有机酸；但在该矿较深部位的矿石中，认为大部分碳质物为石墨碳和活性炭。国外一些研究认为，碳质矿石中的有机组分由：

(1)不与氰金络离子相互作用的长链碳氢化合物；

(2)与氰金酸盐形成络合物的有机酸[37](类似于腐殖酸)组成。

化学分析表明，矿石中的有机组分中含有 C、H、O、N 和 S 等，某些矿石中的有机质可能不含 N，如美国 Prestea 矿石中的有机质含 66.86% C、18.15%S、10.45%H 及 1.65%O。红外光谱分析结果，证实有机质中存在 CH_2、CH_3、－COOH 及 C＝O 等基团或官能团结构，但不能确定是否存在含－N 和－S 结构的官能团[38]。

碳质物中金的具体存在形式，目前尚不十分清楚。利用核磁共振等现代物理化学检测方法，也未发现金与有机碳质间的化学键结合的充分证据，因而认为以超微粒级包裹体、吸附或胶体吸附是主要形式。不溶性有机质因具有芳核及脂肪族侧链(长链碳氢化合物)等能团，具有与石墨和活性炭类似的芳香核构成的平行状结构，在氰化浸取中与金氰络离子的作用与活性炭的吸附机理极为相似。腐殖酸型有机碳质，则具有更多的缩合干核和更强的化学络合(螯合)反应的官能团，与金氰络合离子作用，因而碳质中存在某种化学结合金是完全可能的。某些干酪根中发现存在极细微硫化物，从成矿机制出发，有机碳质中的金可能与硫化物包裹体有关[39]。

由此，在金的氰化浸取过程中，矿石中的碳质物主要有二种有害影响：第一，碳质物是金的主要载体矿物之一，含有或包裹有微细粒金；第二，碳质物在氰化浸取过程中吸附已浸溶金，即所谓“劫金”作用。从而妨碍

金的氰化浸出。例如，在有腐殖酸存在的条件下，对氧化矿进行氰化，由于 $Au(CN)^{2-}$被腐殖酸络合而使金的回收率基本为零[40]。

至于碳质物中的碳氢化合物。它本身并不与 $Au(CN)^{2-}$发生反应，且大多存在于活性炭表面，所以实际上是降低了碳的劫金活性，研究者在这一点上似乎是一致的。

因此，该类型矿石在氰化浸出之前必须经过预氧化处理以消除其难浸因素：即不仅要氧化分解包裹金粒的硫化矿物，而且必须消除碳质物吸附金氰络离子的能力[41]。

1.2.2 碳质金矿预处理工艺综述

一种矿石当它含有天然的碳质物料、球状的黄铁矿和其它粘土物料以及有机碳等组分时，因为它们都能从矿浆中抢先吸附金氰络合物，故又称之为“劫金”矿石。近年来国内外都发现了大量这类金矿石，为解决它们的处理问题曾采用过很多种工艺方法，对这类矿石进行预处理的方法主要有氧化预处理、炭浸法、抑制法以及生物氧化法等[39]。

1. 碳质难浸金矿的氧化预处理

(1)焙烧预处理

氧化焙烧是一种最经典的预处理方法，虽存在着污染等问题，但最终因它具有工艺简单、操作简便和适用性强等优点，所有很多企业至今仍在使用。近年来还对焙烧工艺作了很多改进，出现了一些革新技术，不仅减少了污染而且还提高了焙烧效果。美国在1987年还兴建了两座大型焙烧工厂分别用于处理硫化矿和碳质金矿[5]。

氧化焙烧预处理原理如前 1.1.3.1 所述。在此不再重复。

鉴于目前我国难处理金矿的压力氧化设备没有很好的解决，生物氧化又有很多的局限性等不利因素，新型焙烧方法应成为我国的主要发展方

向。因为焙烧简单实用，我国具有较好的基础，几乎可以处理各种类型的难处理金矿。然而新装置、新工艺的问世，摒弃了传统焙烧法环境污染严重的弊端。给焙烧法注入了新的活力，新的焙烧法在我国难处理金矿预氧化上有广阔的前景，尤其在碳质金矿的处理方面[41]。

(2)碱性氯化法[5、42、43]

对碳质“劫金”矿石一般都是先采用碱性氯化法使其氧化，以使“劫金”组分失效，然后再进行氰化浸金。大量研究表明，这是解决碳质难浸组分比较有效的的一种方法。其实质就是往矿浆中通人氯气作为一种强氧化剂，使矿石中的碳质组分氧化。流程中还包括先加热矿浆，再加入Na_2CO_3并通入大量空气，这样就可大大降低后续氯气氧化过程中的耗氯量(又称“二次氧化法”)。经氯化处理后再用炭浸法或常规氰化法处理。

(3)闪速氯化法[5、43]

虽然用氯化法对碳质矿石进行预处理已被证明是有效的，但由于矿石中的硫化物与氯气的反应，比碳质与氯气的反应更快，消耗大量氯气。因此，最近 Newmont 公司已对传统的水溶液氯化法作了改进，使通入的氯气高度分散，在搅拌良好的反应器内于 70℃下处理碳质矿石。由于氯气分散效果好，使浸出时间从数小时缩短到 30min。这就是所谓的闪速氯化法，此法平均可提高 6%的金浸出率，并降低 25%氯气耗量。

(4)电化学氧化法[43]

美国矿务局最近开发了一种在矿浆中就地产生次氯酸离子的技术。这种电化学氧化的技术是往矿浆中加入氯化钠之后，将电极放入矿浆中并通以电流，矿浆中就会产生次氯酸盐，它能使碳质矿石氧化。当把这项技术用于处理卡林和 Mereur 型碳质矿石时，都获得了较好的效果。氯气价格以及供电能力使这项技术在经济上受到限制。

2. 炭浸法 、炭氯浸法[42、43]

处理碳质矿石的第二种方法是在有活性炭存在的情况下对它们进行浸出，这就是著名的炭浸法工艺。但该工艺只适用于处理不太难浸的金矿石。

在炭浸法的基础上，Devoe－Holbein 公司已研制出一种模拟生物螯合过程并能选择性回收特种金属离子的合成树脂。还研制出一种能选择性回收金氰络离子的介质，后者对金氰络离子具有强烈的亲和力，完全能与“ 劫金 ”组分进行竞争。其解吸与再生费用也明显低于活性炭，并且在有可溶性铜氰络合物存在的情况下，这些介质也能适用于选择性回收金。

美国在 80 年代末还发明了一种从碳质金矿中提金的新技术，即采用氯化物浸出和离子交换树脂吸附，可回收溶液中 95%的金。该法适于处理含金的碳质矿石或碳质矿与氧化矿的混合矿。例如用 1.0－1.5%(体积)树脂吸附剂与 0.1g/L 氰化物溶液处理磨细的矿浆，随后使树脂与矿浆分离，解吸回收金，树脂再生。用这种方法处理含 3g/t Au、>1%C 的矿石时，金回收率>90%。

最近又研制出一种用氯化法处理难浸的碳质和硫化矿石的提金方法。该法是将氯气和活性炭加入到已细磨后的矿浆中，故称之为炭氯浸法(ClLO)。在上述条件下金溶解成金氯络合物，然后在炭粒表面还原为金属金。浸出完成后从矿浆中筛出载合炭再进行金的回收处理。

研究结果表明，用这种方法处理时有机碳的活性降低，但不妨碍金在活性炭上的吸附。在这种情况下金被浸出并被活性炭吸附。对于高碳质矿石所达到的回收率，比处理难浸的原生硫化矿石时要高。用传统的氰化法浸出两种碳质矿石时回收率分别为 5.5%和 46%，而采用这种炭氯浸法时，在活性炭上的金回收率分别为 90%和 92%。

3. 使用抑制剂和添加剂[5、45]

通过添加表面活性剂覆盖碳质物表面的活性点，使碳质物不被浮选。

或者通过添加吸附金能力比碳质物强的离子交换树脂等抑制有机碳的有害影响。

成都科大研制的一类高效抑制剂能明显降低碳质组分吸附氰化亚金的速度和能力，其抑制能力是煤油的 5－10 倍。同时还研制出一类高效促进剂，它们能大大加快吸附剂(活性炭或树脂)对氰化亚金的吸附速率和提高金的浸出率。采用本工艺处理碳质粘土含量为 10%的黔西南某大型金矿矿样，二级串连炭浸流程的浸出率和吸附率分别为 98%和 94.8%，而采用煤油抑制剂对比实验结果分别为 78.3%和 76.7%。

他们最近又研制出几种复合高效抑制剂，对全国八省区 10 余个不同类型的碳质矿样进行了对比浸出试验，取得了良好的结果。

4. 微生物处理法[5、46]

如前所述，微生物氧化是处理难浸金矿的很有效的途径之一。目前已有一种用微生物处理钝化碳质物的工艺已取得专利。该工艺是用异样菌(一种菌类的组合物)，有 brunneneio-Unisetiatus 曲霉菌、黄青霉菌、脱氮产碱杆菌、洋葱假单胞菌和 Freundi 柠檬酸细菌等。对一种用常规氰化法浸出率为零的碳质硫化物金矿，先经微生物(氧化亚铁硫杆菌)氧化硫化物后，金浸出率为 55.5%，而经微生物氧化后再用这种菌类组合物处理，以钝化“劫金”碳，金浸出率可提高到 74.4%。

组成组合物的细菌是以卡林金矿的碳质硫化矿石的样品中得到的。这个组合物叫做“卡林黑”。从组合物分离出的细胞鉴定为 Oryrihabitans 假单胞菌、喜麦芽糖的假单胞菌、无色细菌和土壤细菌。

综上所述，对于碳质金矿的预处理方法主要有：氧化焙烧法，炭浆法，氯化法，抑制法等。传统的氧化焙烧法虽然焙烧温度较高、流程长、生产成本高等缺点，但是由于简单实用，可以处理各种矿石，在我国具有较好的基础，是目前运用比较广泛的一种。炭浆法只适合不太难浸的金矿石，

而且活性碳的回收也是所面临的又一难题。氯化法处理含碳金矿石效果虽然比较好，但是受到氯气价格限制、操作安全隐患等影响。

近年来国内外都发现了大量的这类矿石。为解决它们的预处理问题曾用过很多种工艺方法，但是这些方法终因各种各样的局限性而未能推广。因此，提出一种经济、高效、适应性广的预处理工艺，是我们亟待解决的问题。

1.3 国内外对碳质金矿预处理方法的最新研究进展[5]

1.3.1 硫代硫酸盐浸金

美国矿务局的研究表明，硫代硫酸盐不仅能从低品位氧化矿石中浸出金，而且还是处理低品位碳质金矿的一种经济方法。美国 Newmont 公司用硫代酸铵堆浸金含碳质组分的金矿石。与氰化物(如 NaCN)不同，硫代硫酸铵能在有碳质组分存在的条件下浸出金。该工艺已于 1994 年 12 月获得专利。

1.3.2 次氯酸钠预处理法

Sawyer 等人研究了用次氯酸钠溶液预处理碳质金矿石后再堆浸。堆内华达州的碳质金矿石进行了试验，矿石中总碳量和有机碳含量分别为 4.87－2.63%和 2.50－1.50%这些矿样能从含氰化物的溶液中吸附 85%的金氰络合物，这是矿石极为难浸的主要原因。试验结果表明，次氯酸钠能有效地氧化碳质组分，经它处理后再氰化时金的总浸出率在 85%以上。而只用次氯酸钠浸出时金浸出率也在 60%以上，这表明次氯酸钠也是一种有效的金浸出剂。

1.3.3 有机化合物氧化预处理

美国 Ensci 公司最近推出一种新方法，即利用木质素、单宁或含 O－醌官能团的芳族化合物进行预氧化处理。例如，在矿石 pH=9～13 的条件下，添加 1～10%的木素磺酸钠充氧浸金。处理含 1.6g/t Au 的碳质金矿石，回收率为 77.8%，而传统氰化法仅为 57.8%。

综上所述的各种碳质金矿预处理工艺，均处在试验室研究及小规模试验生产阶段。

1.4 实验研究内容

针对上述现有各种预处理方法的优缺点，结合焙烧法的简单实用和氯化法对碳质金矿较好的处理效果，提出了一种新的除碳、除硫预处理工艺—氯化－氧化焙烧工艺，即在矿样中加入相应的氯化剂(R－Cl)n，再进行焙烧。经研究发现，碳质金矿氯化－氧化焙烧预处理之后，金浸出率由原来的 28%提高到 95%以上。

本实验主要研究各种焙烧参数对除碳、除硫的影响，对碳质金矿氯化－氧化焙烧的影响因素有氯化剂用量、温度、供氧量、焙烧时间等，根据尾渣中碳、硫的残留量与除碳、除硫的关系发现，随着氯化剂的加入量的增加，尾渣中碳、硫残留量在不断减少，过量氯化剂反而造成残碳、残硫提高；提高温度、加大进氧量都有利于碳、硫的去除，但不同矿样、应以试验为依据。提高温度可使氯化－氧化反应速度加快，在实际生产中应在氯化剂、温度、进氧量等条件确定后，再以焙烧时间参数对设备定型为宜。

根据研究氯化剂用量、进氧量与烟气中 Cl_2， CO_2、SO_2 的关系，通过对含碳量相同、硫含量不同的矿样对比试验进一步发现，硫含量偏低除碳、除硫效果不好，原因是即使增加再多的氯化剂，或提高温度和进氧量

都不能产生较多的 Cl_2，从而证明 Cl_2 的产生与矿石中硫的含量有重要关系。

因此进一步对 Cl_2 的产生机理、碳质物氯化－氧化反应以及硫化矿氯化－氧化反应进行了热力学计算。通过热力学计算在理论上对 Cl_2 的产生、氯化－氧化焙烧反应除碳、除硫的机理、硫含量对氯化－氧化反应的影响以及反应温度提前的原因作了进一步的解释。

通过研究，无论是在应用于预处理工业，还是对氯化－氧化焙烧机理更进一步的研究，都有其一定的意义。

2 实验原理、设备及测试方法

2.1 实验原理

氯化－氧化焙烧预处理原理：

在贵金属矿物原料的氯化－氧化焙烧工艺中，从便与反应、操作安全以及成本各个方面考虑，我们选用固体氯化剂(R-Cl)n。

固体氯化剂(R-Cl)n的氯化作用，主要是通过分解出Cl_2来实现的。

氯化－氧化焙烧中的主要物相反应：

矿样与氯化剂(R-Cl)n混匀，在一定温度并有空气存在的条件下，(R-Cl)n发生下列反应：

$$MS + (R-Cl)n + O_2 \rightarrow (R)n-SO_4 + MCln \quad (2\text{-}1)$$

$$C + O_2 === CO_2 \quad (2\text{-}2)$$

式中，MS代表Cu、Pb、Zn、Fe等的硫化物，如黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等；C 代表碳质物。

在200℃以上生成的二氯化铁，在有氧存在下转变成三氯化铁、三氧化二铁，并析出氯：

$$6FeCl_2 + 3O_2 === 2FeCl_3 + 2Fe_2O_3 + 3Cl_2 \quad (2\text{-}3)$$

在300℃左右、有氧存在下，三氯化铁脱氯生成三氧化二铁或四氧化三铁：

$$4FeCl_3 + 3O_2 === 2\ Fe_2O_3 + 6Cl_2 \quad (2\text{-}4)$$

$$6FeCl_3 + 4O_2 === 2\ Fe_3O_4 + 9Cl_2 \quad (2\text{-}5)$$

以上各反应释放出来的氯直接对金属硫化物进行氯化反应：

$$2MS + 2Cl_2 === 2MCl_2 + S_2 \quad (2\text{-}6)$$

$$2MS + 3Cl_2 === 2MCl_2 + S_2Cl_2 \quad (2\text{-}7)$$

$$MS + 2Cl_2 === MCl_2 + SCl_2 \quad (2\text{-}8)$$

(2-6)~ (2-8)式中生成的S_2、S_2Cl_2、SCl_2是不稳定的。S_2在有空气的焙烧条件下生成SO_2，S_2Cl_2在120℃左右便分解为SCl_2及S_2，而SCl_2在300℃以上即完全分解为相应元素[17、47]。

从以上反应得出，碳质物、硫化物矿样氯化－氧化焙烧的固相反应产物主要是Cu、Pb、Zn等的氯化物，大量的铁氧化物和少量的可溶性铁(硫酸盐、氯化物)，气相反应产物为CO_2、SO_2、Cl_2、HCl等。

通过以上反应，矿样中的含碳金属硫化物、硫砷化物、如碳质、黄铁矿、毒砂等，完全分解，矿物彻底破坏，原来呈包裹状态的金转变为暴露状态，且不易被吸附和再次包裹，因而有利于金的氰化浸出。

关于碳质物在氯化－氧化焙烧过程中的行为目前还不完全清楚。但是在低温加入氯化剂、空气存在的条件下，进行氯化－氧化焙烧，在烟气中检测到 CO_2，说明碳质金矿中的碳质物被氧化。而在富氧焙烧中，碳质物需在高温(700~750℃)、富氧的条件下才可以分解，生成 CO_2，H_2O(g)等氧化物。

2.2 试剂、仪器及装置

2.2.1 试剂

1. 氯化剂 (R-Cl)n

2. 吸收液

(1) 5‰NaOH 吸收液

(2)5%乙醇胺－乙醇吸收液

3. 碘酸钾、硝酸银优级纯；EDTA、 DPD、氢氧化钠、碘化钾、乙醇胺等为分析纯；工业乙醇

2.2.2 仪器

722 型光栅分光光度仪(山东高密彩虹分析仪器有限公司)；

DDS-307 电导率仪(上海雷磁仪器厂)；

SRJK-2-13A 型管式炉(沈阳电炉厂)；

WCT-2c 型差热差重分析仪

50ml多玻气体吸收瓶。

2.2.3 实验装置图

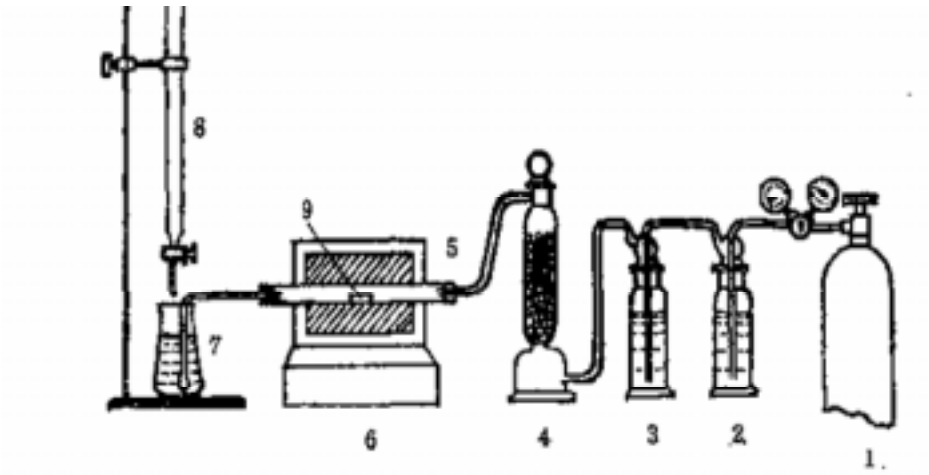


图 1 实验装置图

1—空气压缩机，2－40%KOH(除去空气中 CO_2)，3－浓硫酸(除去空气中水分)，4－无水 $CaCl_2$ 干燥塔，5－橡皮塞，6－管式炉，7－吸收用高型烧杯，8－滴定管，9－磁舟

2.3 实验及测试方法

2.3.1 氯化－氧化焙烧法

按一定比例将氯化剂和矿样混匀，研磨，放入磁舟里。将磁舟置入一定供氧量、温度的管式炉中加热数小时。加热的烟气进行烟气成分分析；

焙渣进行焙渣含量分析。

2.3.2 焙渣中碳、硫含量测试方法

1. 焙渣中碳含量测试方法：

称取 0.5g 焙渣，放在 7*7cm 的磁舟中，置入 1200℃的管式炉中加热 10 分钟，烟气用 5%的乙醇胺－乙醇溶液吸收。(用电导法测)分别读取初始和 10 分钟后的电导率值。计算焙渣中碳含量。

2. 焙渣中硫含量的测定

碳酸钠－氧化锌半熔法熔矿

准确称取 0.2～0.5g 试样，置于预先盛有 3～5g 碳酸钠—氧化锌(3:2)混合熔剂的 30ml 瓷柑涡中，搅匀，上面再盖以 l～2g 混合熔剂。盖上坩锅盖，放入高温炉中，逐渐升高温度至 750～800℃，在此温度保持 1 时。取出冷却，置于 250ml 烧杯中，加入 100m1 热水浸取，洗出坩锅及盖，如溶液呈绿色，加乙醇数滴使锰酸盐还原。加热煮沸数分钟，并捣碎半熔物。趁热过滤于 400ml 烧杯中，用热的 2%碳酸钠溶液洗涤沉淀 6～8 次。

硫的测试方法：

在滤液中加入几滴甲基橙指示剂，用 1:1 盐酸中和至显红色并过量 2m1，用水调节溶液的体积到 300m1。溶液加热至沸(赶尽二氧化碳)，加入氯化钡溶液使其与硫酸根形成硫酸钡沉淀，滤出后灼烧称重，换算为硫的含量。

2.3.3 烟气成分测试方法

1. Cl_2 的测试方法(检出限为 0.05～1.5mg/L)

Cl_2 的测试方法：

氯化－氧化焙烧样品时，用装有 5‰NaOH 溶液的多玻吸收瓶吸收烟

气。焙烧结束后，取试样 10m1 加水至 50ml。加入 1M 硫酸溶液 1.0m1 并于 1min 后加入 2M 氢氧化钠溶液 2.0ml，用水稀释至标线。各管分别转移至在不超过 1min 前加入 5m1 缓冲液和 5mlDPD 试剂的第二个 100m1 比色管中，摇匀。然后将混合溶液装入 10ml 比色皿，并在 2min 内，以水为参比于 510nm 波长下测量吸光度。记录从校准曲线上读取的浓度。

校准曲线的绘制

向一系列 100m1 比色管中，分别加入碘酸钾标准溶液 0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00、15.00ml，加水至 50ml。加入 1.0m1 硫酸镕瓶并于 1min 后加入 2.0ml 氢氧化钠溶液，用水稀释至标线。各管分别转移至盛有 5m1 缓冲液和 5m1DPD 试剂的 100ml 比色管中。然后将各配制好的标准溶液相继装入比色皿，并立即按测 Cl_2 所用相同条件进行测量吸光度。最后绘制校准曲线。

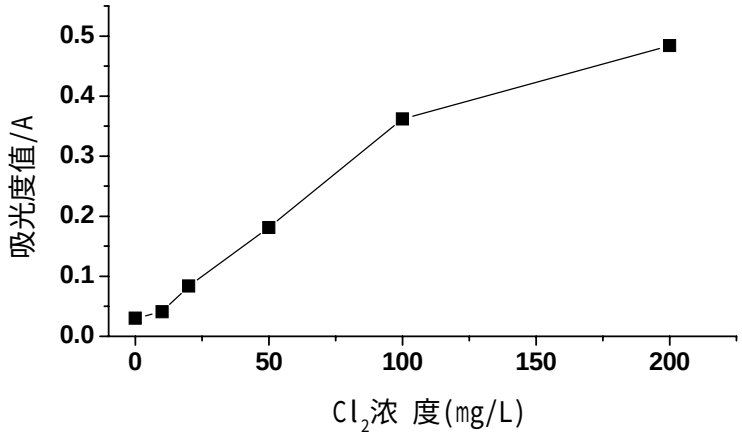


图 2　Cl_2 校准曲线

2. SO_2 的测试方法

氯化－氧化焙烧过程中，烟气端如图 2，酸性 KI 溶液(滴几滴 1%淀粉溶液，KIO_3 溶液滴至浅蓝色)做吸收液，用 KIO_3 标准溶液滴定，至蓝色不褪去为止。记录滴定数，计算 SO_2 的浓度。

3. CO_2 的测试方法

氯化－氧化焙烧过程中，烟气用 5%的乙醇胺－乙醇溶液吸收。(用电导法测定)分别读取初始和 10 分钟后的电导率值。计算焙渣中碳含量。

4. 总氯的测定方法

氯化－氧化焙烧样品时，用装有 5‰NaOH 溶液的多玻吸收瓶吸收烟气。焙烧结束后，取试样 20m1，加入几滴酚酞指示剂，用 1%HNO_3 调节酸度至红色刚刚消失。用 $AgNO_3$ 标准溶液滴定。记录滴定数，并计算总氯含量。

5. 总硫的测定方法

氯化－氧化焙烧样品时，用装有 5‰NaOH 溶液的多玻吸收瓶吸收烟气。焙烧结束后，取试样 20m1 加少许 H_2O_2，用 EDTA 容量测定 SO_4。计算烟气中总硫含量

3 结果与讨论

本试验拟以两种矿样为原料，对影响氯化－氧化焙烧除碳、除硫的因素氯化剂用量、供氧量及温度进行研究，并对焙烧烟气中碳、硫主要反应产物与氯(氯化剂加入量)、氧(供氧量)、硫(硫含量不同矿样)的关系进行探讨，以确定各工艺参数之间的关系，并对其反应机理作初步探索。

3.1 物料来源及成分

本实验所采用的矿样均来自吉林省某矿山的浮选金精矿，分为 A 样与 B 样,粒度分别为(-74um 占 85%)、(-74um 占 87%)。

3.1.1 A 样多元素及物相分析

表 2 A 样多元素分析结果

元素	含量（10^{-2}）	元素	含量（10^{-6}）
SiO_2	16.07	Au	35.23
Al_2O_3	5.14	Ag	4500
Fe_2O_3	26.22	Cu	6900
CaO	1.15	Zn	562
MgO	0.53	Cd	4500
S	33.04	Ni	210
C	7.09	Sn	61
As	0.14	Sb	500
Pb	2.80	Ti	3500

由表 2 可见金精矿中 S 33.04%，C7.09%，主要有价元素为 Au、Ag，但品位偏低，同时有伴生品位较低的 Cu、Pb、Cd 等金属元素，为典型高硫、高碳型难冶选复杂金银精矿。

表 3 A 样金精矿主要矿物组成及相对含量

矿物	含量（%）	矿物	含量（%）

黄铁矿	65.09	石英	10.12
闪锌矿	3.98	非晶型碳[#]	8.12
黄铜矿	2.23	绢云母	7.11
方铅矿	0.56	金红石	0.15
银矿物 *	0.1±	有机碳	0.15
金	微量	其它 * *	余量

注：* 银矿物计有银黝铜矿、含砷的银黝铜矿、辉铜银矿、硫锑铜银矿、砷硫锑铜银矿、硫铜银矿、辉铜银矿、自然银、金银矿、汞金银膏、角银矿等，以银的硫盐矿物为主。

* * 包括长石、黑云母、绿泥石、重晶石、白铅矿和褐铁矿等。

[#] 光片镜下鉴定结果(见图 3)。



图 3　A 样中单质碳的光片镜下图



图 4　石墨碳的光片镜下图

A 样 X 射线衍射图见图 5：

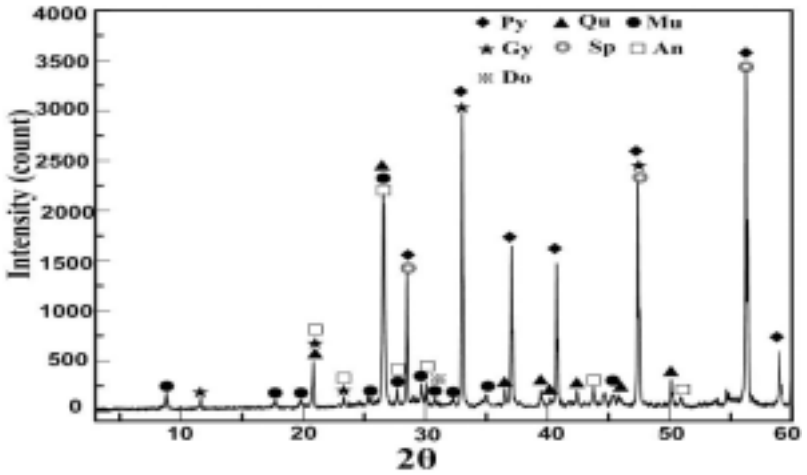


图 5　A 样 X 射线衍射图

注：Py-黄铁矿 65%，Qu -石英 10%，Mu -白云母 10%，Gy-石膏 5%，Do-白云石 2%，Sp-闪锌矿 3%，其它 5%

由表 3、图 5 可见，金属矿物主要以硫化物为主，矿石中碳以非晶型

碳形式存在，包裹金，有机碳很少。载金矿物主要为黄铁矿、单质碳。

3.1.2 B 样多元素及物相分析

表 4 B 样多元素分析结果

元素	含量（10^{-2}）	元素	含量（10^{-6}）
SiO_2	37.11	Au	46.51
Al_2O_3	3.56	Ag	99.89
Fe_2O_3	21.01	Cu	5400
CaO	2.23	Zn	768
MgO	0.45	Cd	37
S	17.02	Ni	236
C	5.69	Sn	28
As	0.33	Sb	643
Pb	0.89	Ti	4500

由表 4 可见金精矿中 S17.02%，C5.96%，主要有价元素为 Au，Ag 品位偏低，同时有伴生品位较低的 Cu、Pb、Cd 等金属元素，为低硫、高碳石英脉型金精矿。

表 5 B 样金精矿主要矿物组成及相对含量

矿物	含量（%）	矿物	含量（%）
黄铁矿	47.34	石英	30.56
闪锌矿	2.22	非晶型碳#	5.43
黄铜矿	3.56	绢云母	10.43
方铅矿	2.43	磁黄铁矿	3.05
银矿物 *	0.1±	褐铁矿	2.78
金	微量	有机碳	0.16

注：# 光片镜下鉴定结果。

B 样 X 射线衍射图见图 6：

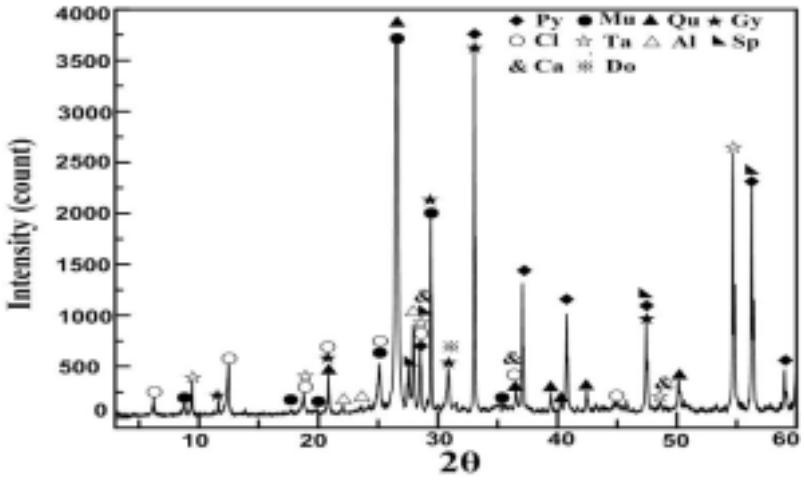


图 6　B 样 X 射线衍射图

Py-黄铁矿 47%，Mu -白云母 10%，Qu -石英 30%，Gy -石膏 2%，Cl-绿泥石 10%， Ta- 滑石 2%，Al-长石 2%，Sp -闪锌矿 3%，Ca-方解石 2%，Do-白云石 2%，其他 2%

由表 5、图 6 可见，金属矿物主要以硫化物为主，矿石中碳以非晶型碳形式存在，化学分析结果和探针分析结果其主要成分为单质碳，有机碳很少。其主要为构造成因，也是该矿石中的主要载金矿物之一。

根据上述分析结果表明，A、B 两种矿样虽硫含量高低不同，但均属高碳型难处理金精矿(其中碳质物主要为非晶型单质碳)，所以这两种金精矿必须进行预处理除碳、除硫后才能有效提金。

3.2　氯化-氧化焙烧除碳、除硫的试验研究

3.2.1　氯化-氧化焙烧实验初试

为研究分析加入氯化剂后不同因素对除碳、除硫的影响，我们分别选择了 A 样—高硫（质量分数 ）、B 样—低硫(质量分数)进行了加氯化剂和不加氯化剂焙烧试验，结果见图 7、8。

1. 对比焙烧实验：

实验条件：A、B 样重 0.5g，供氧量 0.028m^3/h，焙烧 4h

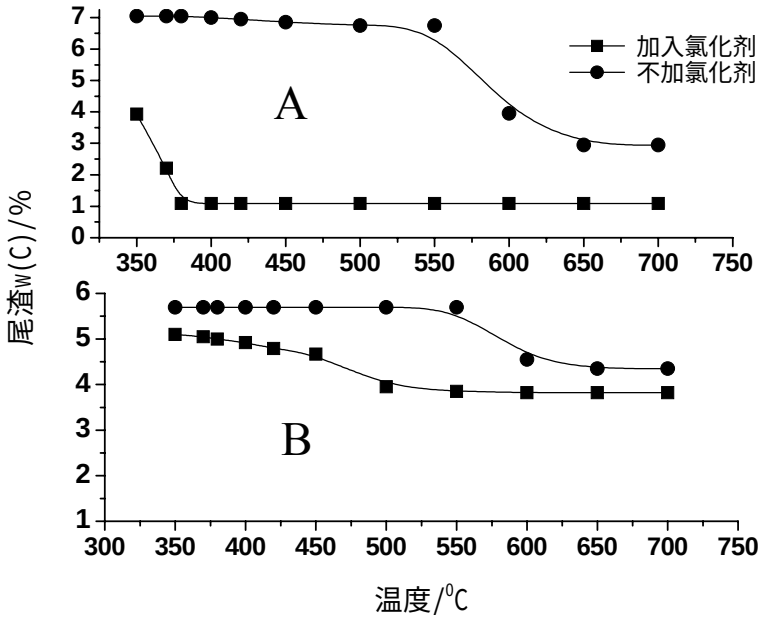


图 7　加氯化剂与不加氯化剂除碳对比试验

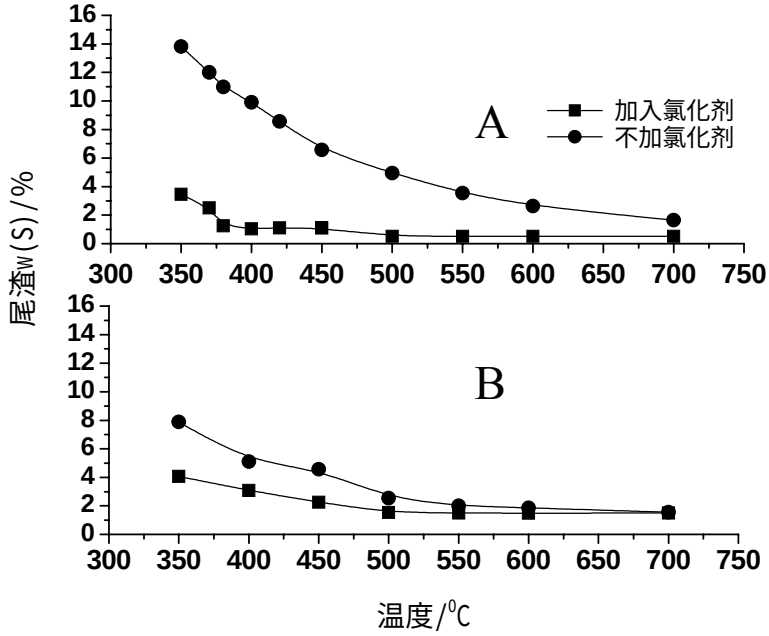


图 8　加氯化剂与不加氯化剂除硫对比试验

由图 7、8 可以看出：

1. 同一温度下，加入氯化剂焙烧，A、B 样尾渣中残碳、残硫量均低于不加氯化剂。

2. 随着温度的升高，A、B 样尾渣中碳、硫含量降低，说明温度对氯化－氧化焙烧除碳、除硫有明显作用。

3. 在相同温度、相同氯化剂用量条件下，A 样碳、硫去除效果好于 B 样，说明含硫量不同除碳、除硫能力不同。

因此，碳、硫的去除在供氧量一致的条件下与氯化剂、温度、矿样的含硫量有关。下面以 A、B 两样进行焙烧对比实验，进一步研究上述因素对除碳、除硫的影响。

3.2.2 氯化剂用量对除碳、除硫的影响

根据试验 3.2.1，氯化剂的加入对矿样中碳、硫的去除起到了直接作用，为进一步研究氯化剂的影响规律，本实验对 A、B 矿样配比了不同量氯化剂在不同温度下进行焙烧实验，结果见图 9、10：

实验条件：A、B 样重 0.5g，供氧量 0.028m^3/h，焙烧 4h

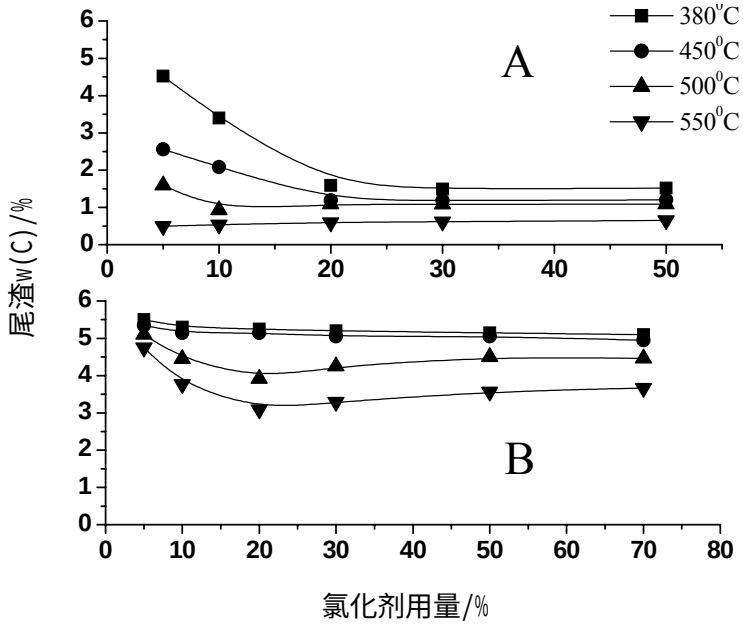


图 9　尾渣中残碳量随氯化剂用量变化曲线

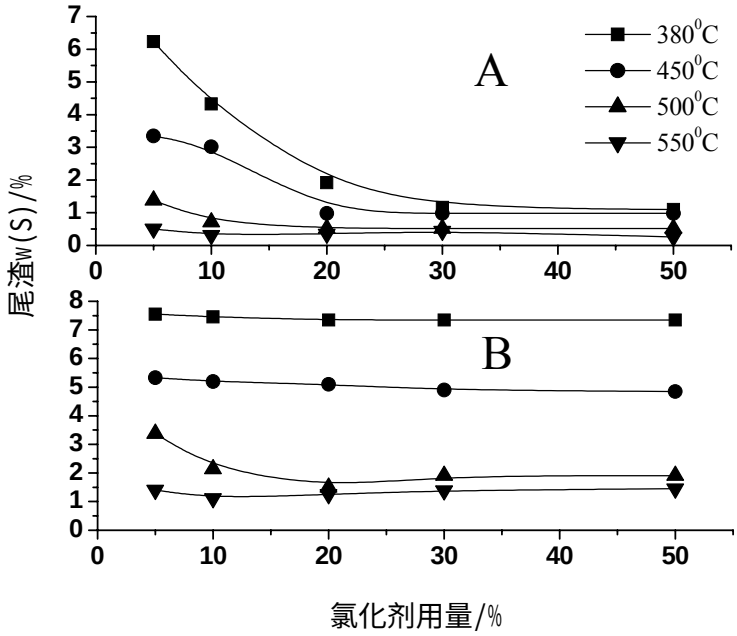


图 10　尾渣中残硫量随氯化剂用量变化曲线

由图 9、10 可以看出：

1. 同一温度下，随着氯化剂用量的增加，尾渣中碳、硫含量逐渐降低(A 样最低为 0.5%、0.45%)；当继续增加氯化剂用量时，尾渣中碳、硫含量略有上升，可根据矿样中残碳、残硫的最低量确定氯化剂用量。

2. 不同温度下，尾渣中碳、硫含量的变化规律基本与上相同。但焙烧温度提高，尾渣中碳、硫含量达到最低时所需氯化剂用量不同，即提高温度可降低氯化剂用量。

3. 无论怎样增加氯化剂用量，B 样尾渣中碳、硫含量始终大于 A 样。说明温度一定，氯化剂用量一定条件下，矿样中硫的含量对除碳、除硫效果的好坏起决定作用。

3.2.3　温度对除碳、除硫的影响

依据 3.2.2，提高温度可降低氯化剂用量。本试验进行了不同氯化剂

用量的温度试验，初定氯化剂用量为 5%、10%、20%。结果见图 11、12。

实验条件：A、B 样重 0.5g，供氧量 0.028m^3/h，焙烧时间 4h

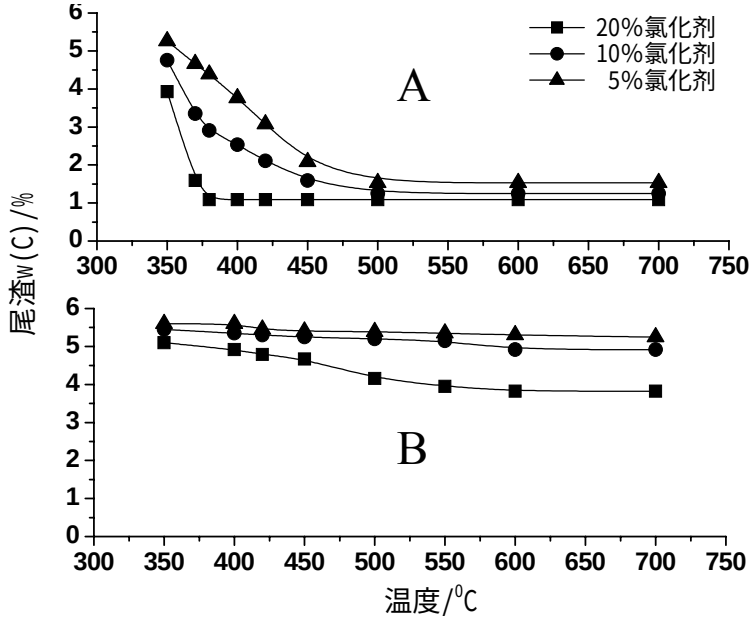


图 11　尾渣中残碳量随温度变化曲线

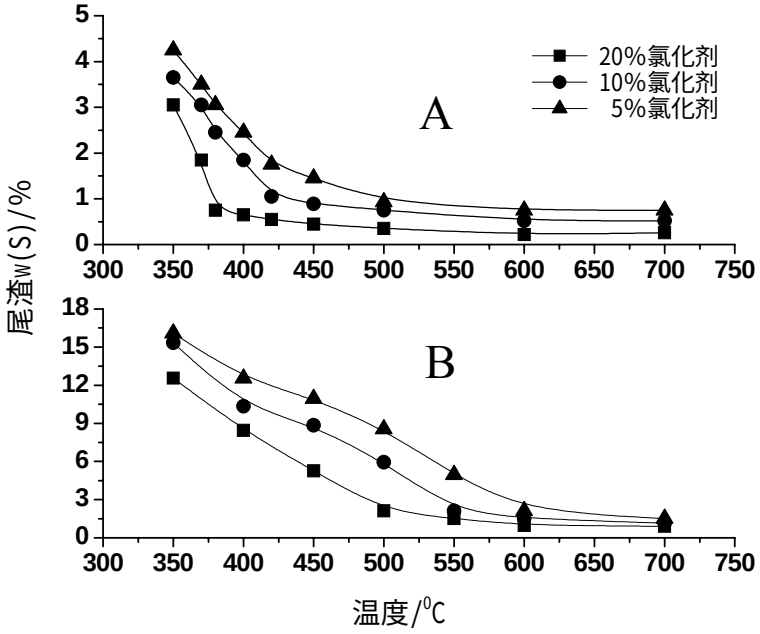


图 12　尾渣中残硫量随温度变化曲线

由图 11、12 可以看出：

1. 随着温度的升高，A、B 两样尾渣中碳、硫含量均呈下降趋势；当温度 500～550℃时，尾渣中碳、硫含量趋于稳定。

2. 氯化剂用量较少，升高温度才可以取得较好的除碳、除硫效果。

3. 无论怎样升高温度 B 样残碳、残硫量高于 A 样。

3.2.4 供氧量对除碳、除硫的影响

在氯化-氧化焙烧反应中，须在一定供氧量条件下进行。因此，氧量、及空气流速对除碳、除硫有重要的影响，试验结果见图 13、14。

实验条件：A、B 样重 0.5g，氯化剂用量 20%，焙烧时间 4h

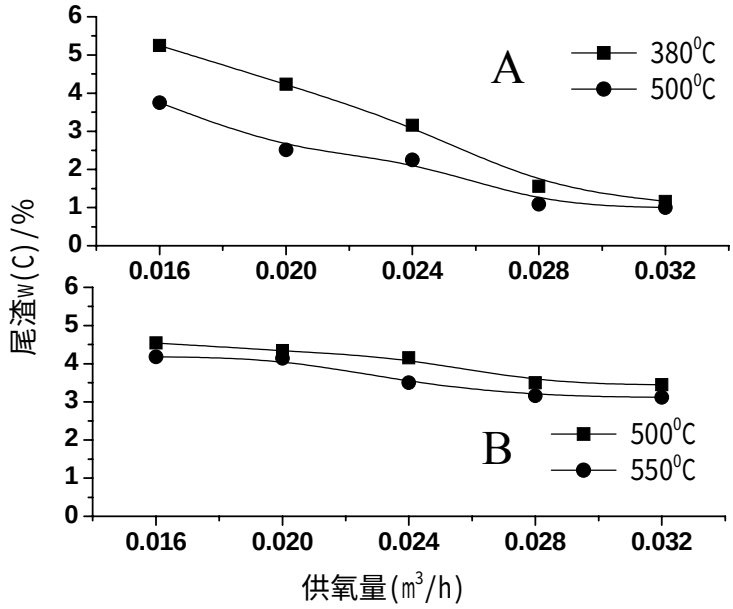


图 13　尾渣中残碳量随供氧量变化曲线

由图 13、14 可以看出：

1. 随着供氧量的增加，尾渣中残碳、残硫量逐渐降低。当供氧量为 0.028m^3/h，残碳、残硫量趋于稳定。

2. 相同供氧量条件下，温度较高，尾渣中残碳、残硫量较低。

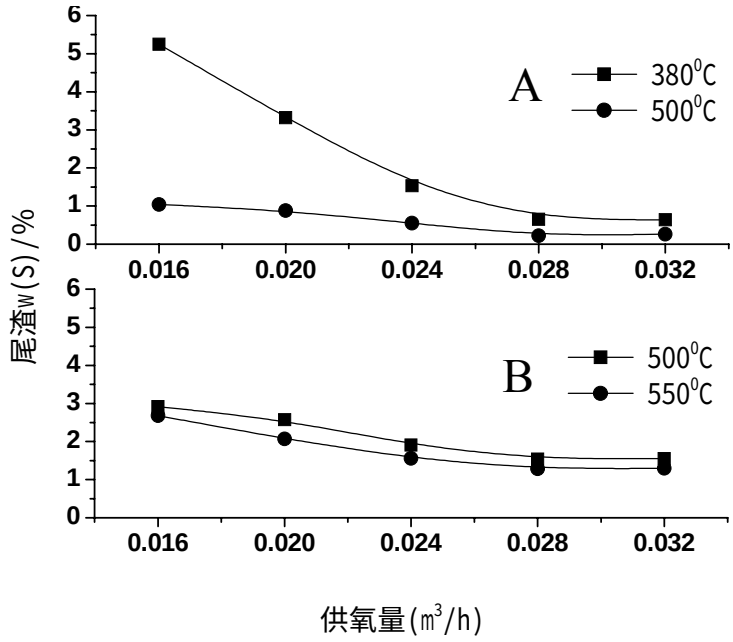


图 14　尾渣中残硫量随供氧量变化曲线

3. 在氯化剂用量、温度、供氧量相同条件下，A 样除碳、除硫效果优于 B 样。

通过上述氯化-氧化除碳、除硫的研究发现：

1. 加入该氯化剂可提高单纯氧化焙烧除碳、除硫指标(见图 7、8)。

2. 氯化剂用量、温度以及供氧量对氯化－氧化焙烧除碳、除硫有重要的影响。

3. 矿样中的硫含量不同对除碳、除硫效果有很大的影响。只有保证矿样中的硫含量，通过调节氯化剂用量、温度及供氧量才可以取得较好的除碳、除硫效果。

3.3　氯化-氧化焙烧烟气成分分析及其变化规律

3.3.1　氯化剂的加入与烟气成分分析的关系

通过上述 3.2.1 实验可以看出，加与不加氯化剂对 A、B 样进行焙烧，

可以取得了不同的除碳、除硫效果，加入氯化剂后，碳、硫的去除与氯化剂的加入量、温度、供氧量以及矿样中硫的含量有关，为进一步对研究碳、硫的去除与上述因素的关系，对烟气成分进行了测定分析，结果如图 15、16：

实验条件：A、B 样重 0.5g，焙烧温度 550℃，供氧量 0.028m^3/h，焙烧时间 4h

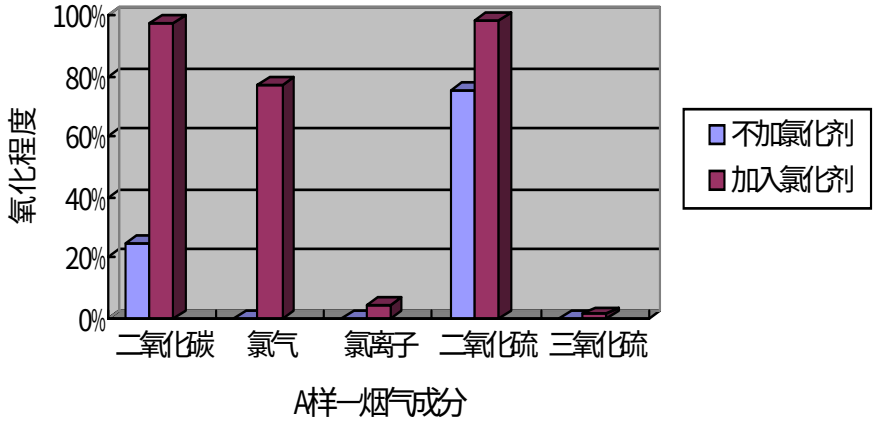


图 15　A 样加与不加氯化剂焙烧烟气成分分析

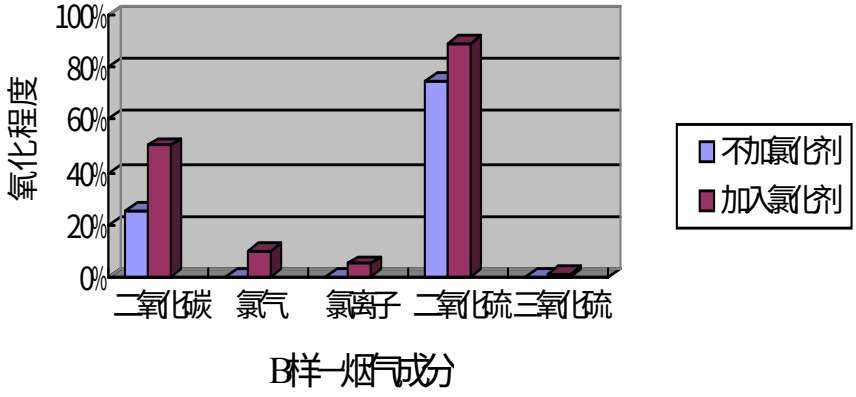


图 16　B 样加与不加氯化剂焙烧烟气成分分析

通过对图 15、16 分析可以发现，1. 不加氯化剂进行对矿样进行焙烧矿样中碳、硫氧化程度比较低。烟气中有 CO_2、SO_2、SO_3(微量)。

2. 加入氯化剂后，矿样中碳、硫氧化程度明显增大。烟气中有大量的 CO_2、Cl_2、SO_2 以及少量的 SO_3、Cl^-。

3. 通过对比发现，加入氯化剂后有 Cl_2 产生，烟气中 CO_2、SO_2 含量明显增大。

4. 通过 A、B 样对比发现，B 样中产生 Cl_2 量远远少于 A 样，碳、硫氧化程度减弱。烟气中 CO_2、SO_2 含量也相应较少。

研究认为：Cl_2 的产生对碳、硫的氧化起到积极作用。

在烟气成分研究中，Cl^-、SO_3 含量很少。因此重点对 Cl_2、CO_2、SO_2(总硫)的变化情况进行了研究。

烟气成分分析实验条件与除碳、除硫时焙烧条件相一致，在此不再重复。

3.3.2 CO_2 与影响因素之间的关系

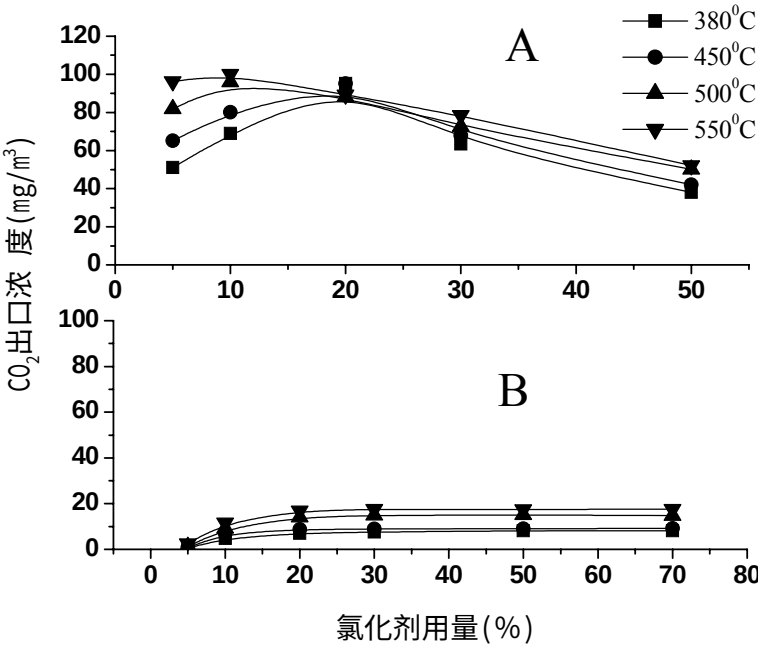


图 17　A、B 样烟气中 CO_2 出口浓度随氯化剂用量变化曲线

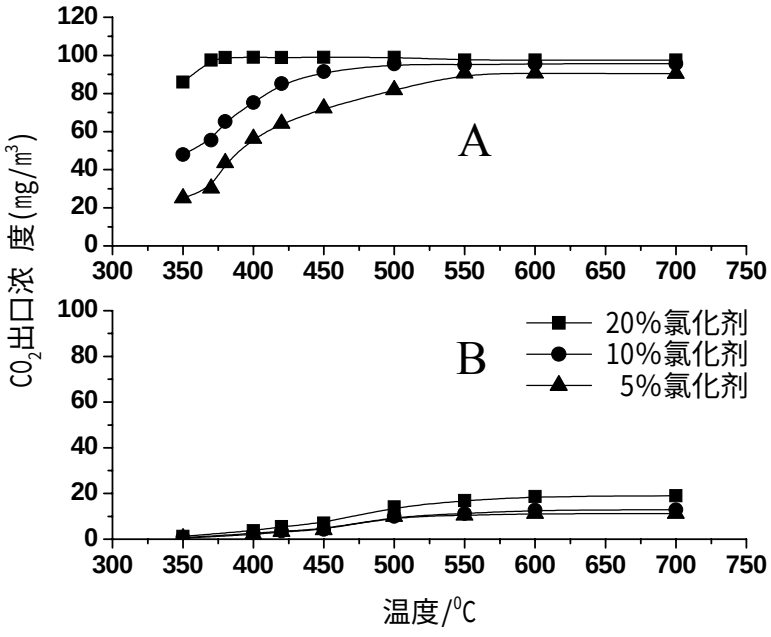


图 18　A、B 样烟气中 CO_2 出口浓度随温度变化曲线

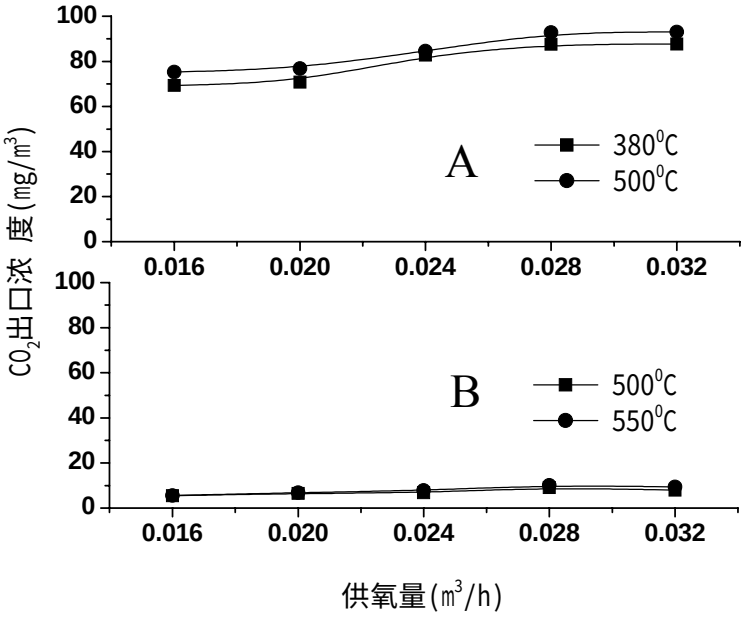


图 19　A、B 样烟气中 CO_2 出口浓度随供氧量变化曲线

由图 17、18、19 可以看出：

1. 氯化剂用量、温度以及供氧量对烟气中 CO_2 出口浓度都有一定的

影响。影响趋势：氯化剂用量>温度>供氧量。因此进一步验证了各影响因素对矿样中碳氧化的影响。

2. 适量的氯化剂用量对碳的氧化起积极作用。

3. 升高温度，可提高碳的氧化程度，也可以降低氯化剂用量

4. 碳的氧化与硫含量的高度有一定关系，高硫矿样碳的氧化程度好于低硫矿样。

3.3.3 SO_2 与影响因素之间的关系

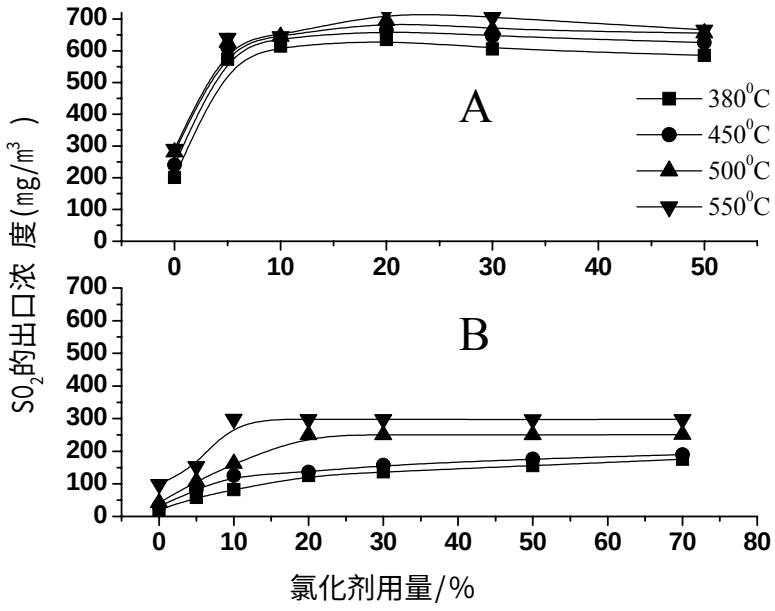


图 20　A、B 样烟气中 SO_2 出口浓度随氯化剂用量变化曲线

由图 20、21、22 可以看出，1. 氯化剂用量、温度以及供氧量对烟气中 SO_2 出口浓度有一定的影响。影响趋势：氯化剂>温度>供氧量。进一步验证了各影响因素与硫化矿氧化之间的关系。

2. 氯化剂的加入 SO_2 出口浓度显著增大，说明其对矿样中硫的氧化起积极作用，使反应温度提前。

3. 温度的升高，同样促进了硫的氧化反应。

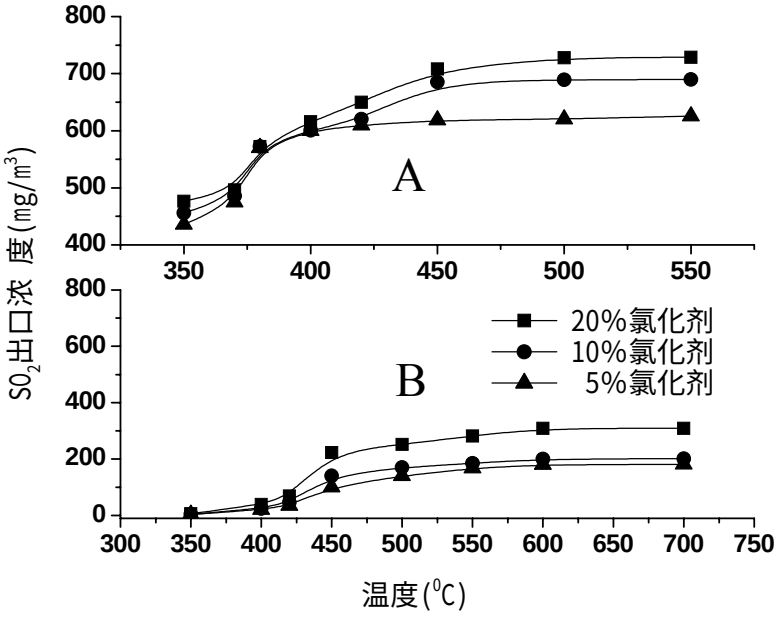


图 21　A、B 样烟气中 SO_2 出口浓度随温度变化曲线

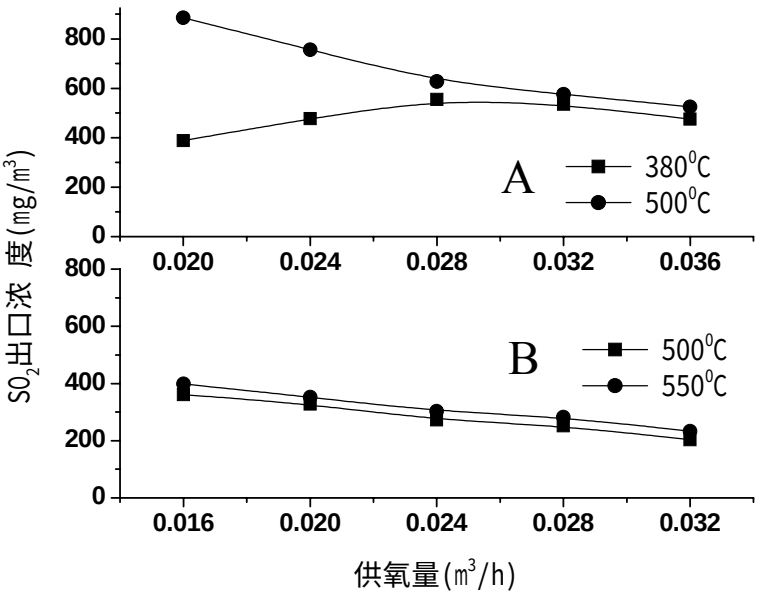


图 22　A、B 样烟气中 SO_2 出口浓度随供氧量变化曲线

4. 供氧量对于温度较高时，影响不如温度低时大。

3.3.4 Cl_2 与影响因素之间的关系

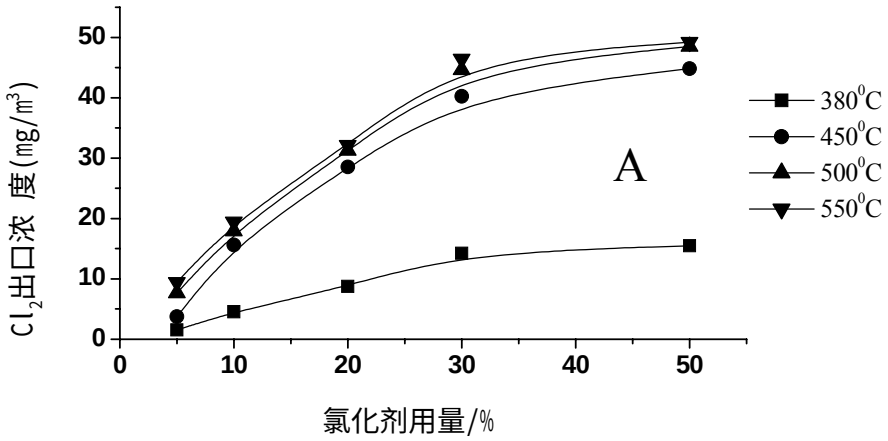


图 23　烟气中 Cl_2 出口浓度随氯化剂变化曲线(B 样中未检测到 Cl_2)

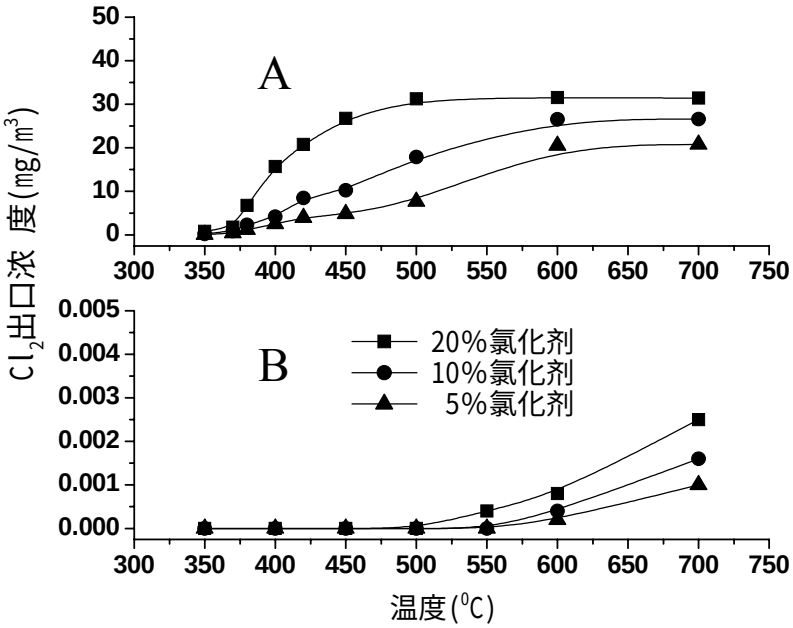


图 24　烟气中 Cl_2 出口浓度随温度变化曲线

由图 23、24、25 可以看出：1. 随着氯化剂用量、温度、供氧量逐渐增加，烟气中 Cl_2 的量呈上升趋势。

2. 温度变化实验时，A 样在 500℃左右，烟气中 Cl_2 的出口浓度趋于

稳定，而 B 样当温度达到 550℃才有少量的 Cl_2 产生。

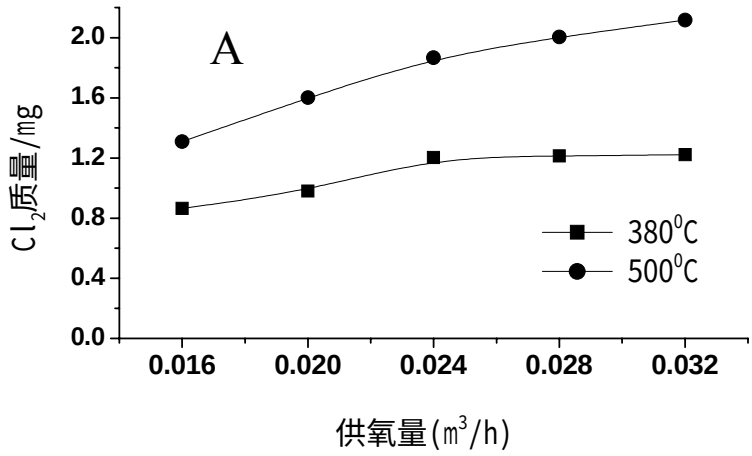


图 25 烟气中 Cl_2 的质量随供氧量变化曲线(B 样中未检测到 Cl_2)

3. 在氯化剂用量、供氧量变化实验中，B 样未测到 Cl_2，而 A 样产生大量的 Cl_2。说明硫含量的高低影响 Cl_2 的产生。

3.4 小结

通过对尾渣中残碳、残硫量与影响因素之间关系的分析(3.2)，以及焙烧过程的烟气成分分析(3.3)，相结合可以得出：

1. 对碳质金矿进行氯化－氧化焙烧可以达到除碳、除硫的目的，但是矿样中硫含量、氯化剂用量、焙烧温度以及供氧量都对除碳有不同程度的影响。

2. 通过烟气对比实验发现，氯化－氧化除碳、除硫效果较好的主要原因是产生了 Cl_2，氯气与碳、硫等进一步反应的结果。

3. 对烟气分析中发现，硫含量对氯气的产生有一定的影响。因此硫含量的高低，直接的影响到除碳的效果。

4 氯化-氧化除碳、除硫机理初探

目前对于氯化－氧化除碳、除硫机理的研究处于初步探索阶段。

4.1 差热差重分析(见图 26、27)

为了对氯化－氧化除碳、除硫机理的研究，首先对 A 样进行加与不加氯化剂差热差重分析实验，实验如下：

实验条件：A 样重 10mg，差热差重分析仪升温速率 15K/min，气氛：空气

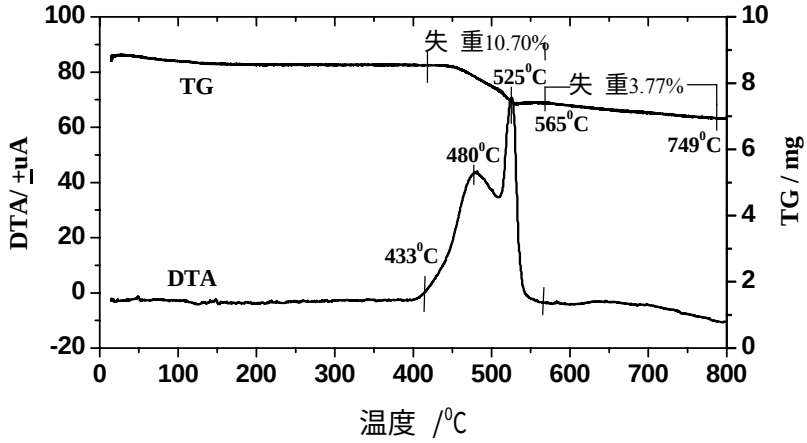


图 26 A 样在空气中的 TG、DTA 曲线

由图 26、27 可以看出，1.不加氯化剂时，A 样为两步失重，总失重为 14.47%。在 565℃之前出现放热峰，失重 10.70%；从 565℃到 749℃，继续放热，失重 3.77%(如图 26 所示)。

2. 加入氯化剂后，A 样为一步失重， 在 328℃到 604℃，出现放热峰，总失重为 15.45%(如图 27 所示)。

3. 结合图 26、27 可以看出，加入氯化剂对 A 样进行焙烧，放热峰前移(温度提前 150℃)，矿样反应使体系失重，反应较彻底(失重量增加)。

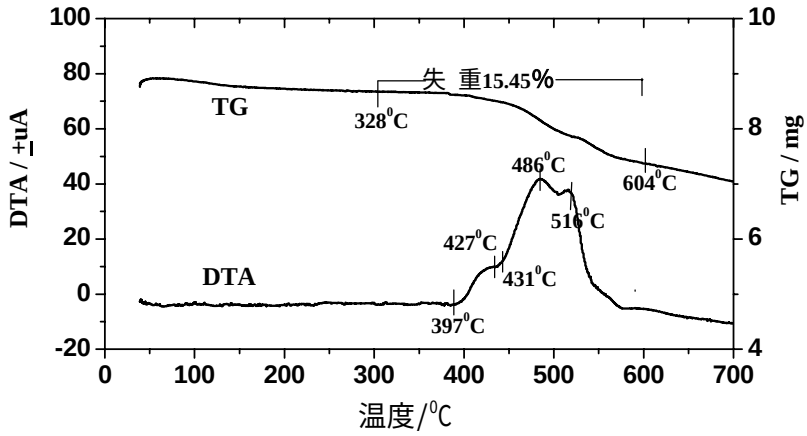


图 27　A 样+20%氯化剂在空气中的 TG、DTA 曲线

结合上述实验 3.2.1 以及 4.1 加入氯化剂对比焙烧、差热差重分析发现，氯化剂的加入可以在较低温下，氯化－氧化矿样中的碳和硫，达到除碳、除硫的目的(尾渣中碳、硫含量低，差热失重量高，且为一步失重)，烟气中有 Cl_2、CO_2、SO_2、等气体。然而氧化焙烧在此条件下，对碳和硫的氧化能力较弱(尾渣中碳硫含量高，差热失重量低)，烟气中也没有 Cl_2。

所以我们预测，加入氯化剂后，体系中产生的 Cl_2 参与氧化反应(氯化－氧化矿样中碳和硫)，从而达到低温除碳、除硫的目的。

4.2　矿样的氯化－氧化机理

针对本试验过程试样主要是含硫、碳型金精矿。因此我们在讨论矿样氯化－氧化反应机理时，主要讨论硫化矿和碳的反应机理。

4.2.1　氯化－氧化除碳机理

4.2.1.1　氯化剂$(R\text{-}Cl)_n$的产生 Cl_2 的机理

在氯化－氧化焙烧 A、B 矿样时发现，高硫矿样烟气中 Cl_2 的含量高于低硫矿样，并且除碳、除硫的效果也好于低硫矿样。由此推断氯化剂

(R-Cl)n 的氯化作用，主要是通过其它组分，使之分解出 Cl_2，反应释放出来的 Cl_2 直接对矿样进行氯化－氧化反应。以下对氯化剂分解作一概略的讨论。

1. 黄铁矿与氯化剂分解作用

矿样中黄铁矿与氯化剂(R-Cl)n混匀，在一定温度并有空气存在的条件下，(R-Cl)n发生下列反应：

$$nFeS_2 + 2(R-Cl)n + 3nO_2 \rightarrow (R_2-SO_4)n + nFeCl_2 + nSO_2 \quad (4\text{-}1)$$

ΔrG^{θ}_{473}＝－882.78 kJ/mol　　ΔrG^{θ}_{653}＝－829.64 kJ/mol

ΔrG^{θ}_{773}＝－794.21 kJ/mol

在200℃以上生成的二氯化铁，在有氧存在下转变成三氯化铁、三氧化二铁，并析出氯：

$$6FeCl_2 + 3O_2 === 2FeCl_3 + 2Fe_2O_3 + 3Cl_2 \quad (4\text{-}2)$$

ΔrG^{θ}_{473}＝－220.53 kJ/mol　　ΔrG^{θ}_{653}＝－213.52 kJ/mol

在300℃左右、有氧存在下，三氯化铁脱氯生成三氧化二铁或四氧化三铁：

$$4FeCl_3 + 3O_2 === 2Fe_2O_3 + 6Cl_2 \quad (4\text{-}3)$$

ΔrG^{θ}_{573}＝－425.44 kJ/mol　　ΔrG^{θ}_{653}＝－440.77 kJ/mol

$$6FeCl_3 + 4O_2 === 2\ Fe_3O_4 + 9Cl_2 \quad (4\text{-}4)$$

ΔrG^{θ}_{573}＝－398.68kJ/mol　　ΔrG^{θ}_{653}＝－415.68kJ/mol

通过上述反应以及热力学计算可以得出，各反应 ΔrG^{θ} 均小于零，说明反应可以发生。在温度较低(200~380℃)时，黄铁矿与氯化剂反应生成二氯化铁，在有氧存在下转变成三氯化铁、三氧化二铁，并析出氯，三氯化铁进一步氧化，分解出氯气，氯气－氧气对矿样进行氯化－氧化。

因此证明了含硫量(黄铁矿)不同时，对氯化剂反应释放Cl_2有影响，从而影响到除碳、除硫的效果。

2. SO_2与氯化剂的分解作用

曾有文献报道：SO_2有助于氯化剂的分解。因此我们对SO_2与氯化剂的分解作用进行了理论计算，反应式及热力学计算如下：

$$2(R\text{-}Cl)n + nSO_2 + nO_2 === 2(R_2\text{-}SO_4)n + nCl_2 \quad (4\text{-}5)$$

ΔrG^{θ}_{473}＝－52.98kJ/mol　　ΔrG^{θ}_{653}＝－22.62 kJ/mol

或者 $2SO_2 + O_2 === 2\ SO_3$ (4-6)

ΔrG^{θ}_{473}＝－80.43kJ/mol　　ΔrG^{θ}_{653}＝－63.36 kJ/mol

$$2(R\text{-}Cl)n + 2nSO_3 === n(R_2\text{-}SO_4) + nCl_2 + nSO_2 \quad (4\text{-}7)$$

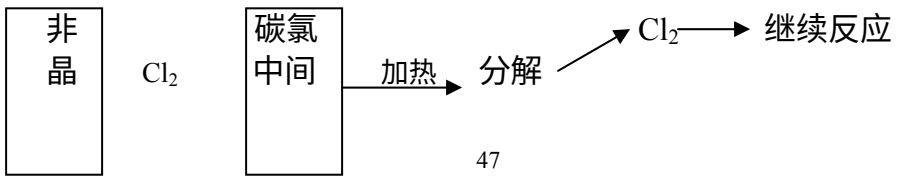
ΔrG^{θ}_{473}＝－25.90kJ/mol　　ΔrG^{θ}_{653}＝－22.64 kJ/mol

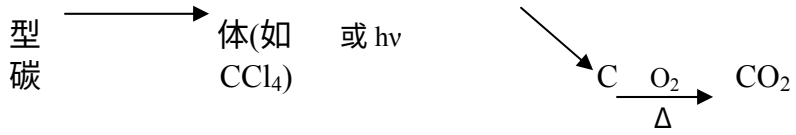
由上述反应热力学数据可以得出，各反应ΔrG^{θ}均小于零，说明反应可以发生。而且随着温度的升高，ΔrG^{θ}逐渐增大。因此升高温度并不利于氯化剂释放 Cl_2 的反应。

通过上述热力学数据可以看出，黄铁矿与氯化剂的反应容易程度远远大于 SO_2 与氯化剂的反应，即：(ΔrG^{θ}相差很大)。可以推断出，氯化剂释放 Cl_2 的反应主要以氯化剂与黄铁矿的反应为主，SO_2 与氯化剂的反应为辅。以上各反应释放出来的 Cl_2 与体系中 O_2 直接对矿样中的碳、硫化矿进行氯化－氧化反应。

4.2.1.2　碳的氯化－氧化反应机理探讨

目前关于碳质物成分的研究比较活跃，但是由于各种岩石构造的差异，对碳质物具体成分的描述并不准确。然而对于 Cl_2 可以氧化碳质金矿中的碳，在很多文献中都有报道(比如：往美国的卡林金矿矿浆中通入 Cl_2，就可以使碳氧化消除碳的影响)，然而对于单质碳与 Cl_2 的反应则研究很少。因此我们通过烟气成分来推断单质碳氯化－氧化反应机理，预测反应历程如下：





对于氧化焙烧以及后来发展起来的富氧焙烧，都必须在高温 (700℃~750℃) 下，才可以取得较好的除碳效果，然而对于氯化－氧化焙烧，在低温下就可以取得较好的除碳效果。从反应条件来分析，后者主要有产生 Cl_2。

所以我们推断：在低温下，整个碳的氧化过程，Cl_2 起到类似于催化剂的作用，才使反应容易进行。在此反应中， Cl_2、O_2 都参与了反应，因此命名为氯化－氧化焙烧反应。

4.2.2 氯化－氧化除硫反应机理

矿样中硫主要以硫化矿的形式存在，因此除硫反应也就是硫化矿的反应。在氯化－氧化反应体系中，由于体系中有一定的氧量、氯化剂、以及氯化剂所释放出的 Cl_2。那么对于硫化矿是与氯化剂、Cl_2、O_2 中的哪一个先进行反应呢？还是反应同时进行？以黄铁矿为例，讨论如下：

1. 黄铁矿与 O_2 的反应：

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

ΔrG^{θ}_{473}＝－791.59kJ/mol　　ΔrG^{θ}_{653}＝－778.11 kJ/mol

2. 黄铁矿与氯化剂的反应

黄铁矿与氯化剂的反应过程是释放 Cl_2 的过程，也是黄铁矿氯化－氧化的过程，反应方程式如 (4-1)。反应(4-1)的产物 $FeCl_2$ 进一步反应释放出 Cl_2。在这个反应中可以看出：O_2 也参与反应，切且有 Cl_2 生成。因此可以推断出，这是一个氯化剂、Cl_2、O_2 同时参与的反应。

在 200℃，反应(4-1)、(4-8)都可以进行，但是(4-8)反应速度很慢。在4.1中图26、27差热差重分析也可以看出，纯氧条件下开始反应温度(433

℃)高于加入氯化剂后的开始反应温度(328℃)。由此可见，加入氯化剂后，使反应温度降低，反应提前进行；而且随着温度的升高反应速度加快。通过实验测得：773K(500℃)时 SO_2 的生成速度为 653K(380℃)时的 2 倍，即 $\nu(773)\approx 2\nu(653)$。因此，升高温度可以使反应速度加快。

3. 硫化矿与 Cl_2、O_2 的反应

氯化剂反应所产生的 Cl_2 以及体系中的 O_2 与硫化矿发生如下反应：

$$MS + Cl_2 + O_2 \rightarrow MCl_2 + 1/2S_2 \qquad (4\text{-}9)$$

式中，MS 代表 Fe、Cu、Pb、Zn 等的硫化物，如黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等。

S_2 与 Cl_2 于低温时能很快生成 S_2Cl_2、SCl_2 及 SCl_4 等化合物，但它们均易受热分解。例如，S_2Cl_2，在 120℃左右的温度下便分解为 SCl_2 及 S_2，而 SCl_2 在 320℃以上即完全分解为相应的元素。

$$S_2 + 2O_2 \rightarrow 2SO_2 \qquad (4\text{-}10)$$

S_2 进一步与体系中的氧气反应生成 SO_2。

因此，对于矿样中硫的反应，主要是硫化矿与氯化剂、O_2、以及氯化剂反应所释放出 Cl_2 之间的反应，硫被氧化以 SO_2 的形式排放，而金属则生成相应的金属氯化物(铁生成氧化物)。

4.3 结论

在上述机理的探讨中，热力学计算以及差热差重分析可以看出：

1. Cl_2 的产生：(1)通过反应方程式以及热力学的计算 $\Delta_r G^{\theta}<0$，证明氯化剂可以与其它组分反应释放出的 Cl_2；(2)产量及反应速度受硫含量的影响。

2. 氯化－氧化作用：主要是通过体系中 Cl_2－O_2 来实现的，因此命名

为氯化－氧化反应。

3. 碳的反应初步认为：(1)Cl_2 的产生降低了单质碳的反应能；(2)碳被氧化为 CO_2。

4. 硫化矿的反应：通过热力学计算发现，低温下，硫化矿中的硫在 Cl_2－O_2 的条件下，比纯 O_2 条件下更容易被氧化为 SO_2。通过差热差重分析也进一步证明了，氯化－氧化反应温度低于氧化焙烧反应温度(加入氯化剂后反应放热峰前移，反应温度下降约 100℃)，反应比较容易发生。

结　语

氯化－氧化焙烧预处理法可以处理含硫碳质金矿、硫化矿等。氯化剂用量、温度、供氧量等对金矿中碳质物、硫化矿的氯化－氧化焙烧有一定的影响。在对不同硫含量对比实验发现，除碳、除硫效果，高硫矿样好于低硫。硫含量对于碳质物氯化－氧化焙烧反应有一定的影响作用。因此，当待处理矿样硫含量较低时，可以通过填加高硫金矿、黄铁矿来补充。

通过反应方程式以及反应热力学计算得出，氯化剂反应可以释放出Cl_2，且与硫含量高低有一定的关系，而产生的Cl_2对碳、硫化矿的氯化－氧化也起很重要作用；Cl_2的产生，使在纯氧条件下难以氧化的单质碳，在低温下就可以氧化为CO_2；使硫化矿反应温度提前，温度较氧化焙烧降低了100℃，而且金属硫化物大部分转变为金属氯化物(方便后续金属的浸出)。因此进一步证明该方法可以有效的处理碳质金矿，是一种耗能低，效果好的预处理方法。

希望该方法能够推广，走的更远。为冶金事业贡献微薄之力。

参 考 文 献

[1] 胡春融，杨凤，杨迴春等.黄金选冶技术现状及发展趋势[J].*黄金*,**2006**(7):29～36.

[2] 杨振兴.难处理金矿石选冶技术现状及发展方向[J].*黄金*,**2001**(7): 31～35

[3] 于又华.黄金选冶技术的现状与发展[J].*黄金科学技术*,**2001**(2): 29~32.

[4] Poling G.W., Vreugde M. J. A. , *Principles of mineral flotation*.**1985**,37～146

[5] 张兴仁,傅文章. 国内外主要类型难浸金矿的处理方法[J].*国外金属矿选矿*,**1998**(7):2～15.

[6] 聂树人,索有瑞.难选冶金矿石浸金[M].*地质出版社*,**1997**:15~60.

[7] 李卫,谭凯旋.我国难处理金矿的研究现状与开发前景[J].*湖南地质，* **1999**(2、3)：201～205

[8] 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**(3):11～14.

[9] Demopoulos G. P. ,et al. Redent Advances in Refratory Gold Ore proce- sing [J].*CIM Bulletin*, **1989**(931):85~92.

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

[11] 崔礼生,韩跃新.难以氰化全矿石的预处理现状[J].*金属矿山*,**2005** (8):164～168.

[12] 曾子高、梁经冬、刘建军,等.含砷难处理金矿无污染焙烧[J].*矿产综合利用*, **1995**, (1):41～448.

[13] 李培铮.金银生产加工技术手册[M].长沙:*中南大学出版社*,**2003**(3): 544～548.

[14] 郑存江.含砷难浸金矿的研究及应用[J].*陕西地质，* **2003**(1):88～98.

[15] 邹珀.黄金洞金矿砷金精矿回转窑焙烧脱砷工艺生产实践[J]. *黄金* **1995**, 16(1):44～47.

[16] 夏光祥,涂桃枝.加压氧化法预处理含砷难冶金矿的研究.*黄金*, **1995**, 16(3):23~26.

[17] 中南矿冶学院冶金研究室编.氯化冶金[M].*冶金工业出版社*,**1978，** (1):67～68.

[18] Rudolfs W . *Soil Sci* ., **1922**, 14, 135

[19] Colmer A R . *Science*.**1947**, 105~253

[20] 鲍利军，吴国元.高砷硫金矿的预处理[J].*贵金属，* **2003**(3):61～66

[21] 石伟,夏光祥,涂桃枝等.细菌氧化法处理含砷硫化矿的研究[J].*黄金*,**1994**,15(10)

[22] 向兰,裘荣庆,李希明等.含砷金矿石细菌预氧化-氰化提金的渗滤柱浸研究[J].*黄*

金, **1994**,15(3)

[23] 裘荣庆.银金混合精矿中砷的细菌脱出[J].*黄金*,**1991**,12(6)

[24] 冯治国.微生物预氧化堆浸提出金技术获发明专利.*中国黄金报*，**19 96.**10-14

[25] Pinches A.In Leaching and Reduction in Hydrometallury[M]. *A .R .Burkin ed .,IMM, London*,**1975**,2

[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): 40～44

[27] 金钦汉主编.微波化学.*北京科学出版社*，**1999**,251

[28] 魏莉，贾微.难浸金矿石预处理新工艺一微彼焙烧.*黄金*,**2003**, (12):29～31

[29] 谷晋川，刘亚川，等.难氰化金矿微波预处理研究.*有色金属*，**2003**, 55(2):55~56

[30] 周一康.难处理金矿石处理方法研究进展[J]. *有色金属矿产与勘查*, **1998**，(2): 114~119

[31] A.s. 拉德克著.季文朋译.卡林金矿地质学.*贵州省地质矿产局科技情报室*，**1987**. 56

[32] 杨科佑.滇黔桂地区微细粒浸染型金矿成矿条件和矿床预测研究(内部资料).*中国科学院地球化学所*, **1992**(7)

[33] 方兆珩.碳质微细粒浸染型金矿的直接氯化浸出工艺[J].*黄金科学技术*, **2002**，(2): 29～35.

[34] 刘德汉,傅家谟,贾蓉芳.中国南方若干层控矿床中的沥青和分散有机质[A].中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报(1988)[C].*北京科学出版社*，**1990**.

[35] 李忠，刘铁兵.初论黔西南微细粒浸染型金矿形成过程中的生物- 有机质因素[A].叶连俊.生物成矿研究论文集[C].北京：*海洋出版社*,**1993**.65

[36] 陈庆年.贵州卡林型金矿中的有机质及稳定同位素特征的地质意义[A].中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报(1989～1990)[C]北京：*科学出版社*,**1992**,157.

[37] K. Osseo-Asare, P. M. Afenya, G. M. K. Abotai. Carbonaceous matter in Gold Ores: Isolation, Characterization and adsorption Behavior in Aurocyanide Solution, In Procious metals: Metallurgy ,Extraction and Mining [A]. *Pegamon Press, Ed. V. Kardry* .**1984**.125

[38] 王恩德,关广岳.腐殖酸在金矿形成过程中的作用[J].*黄金*,**1992** 13(7)

[39] 方兆珩.碳质金矿的矿物特征和提金工艺[J].*黄金科学技术*，**2003** (6):28～35

[40] 吴敏杰，白春根.碳质金矿中碳质物的物质组成及其与金的相互作用[J].*黄金*，**1994**，(6):29～35

[41] 王成功，周世杰，张淑敏，杨洪英.碳质金矿石预氧化焙烧堆浸提金的研究[J].*东北大学学报(自然科学版)*,**2004**(2):171～174

[42] 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

[43] 吴敏杰,白春根.碳质金矿的氯化预处理[J].*黄金科学技术*,**1994**(1): 34～38

[44] 李剑.氯在抑制“劫金效应”中的作用[J].*黄金科技动态*,**1992**(7): 27～31

[45] 王槐三,岳超俊,游梦思.高效抑制技术提高碳质金矿石浸出回收率[J].*黄金*，**1995**，(11):30～34

[46] 柯家骏,李希明,等.含砷碳质金矿处理方法研究[J].*黄金科学技*术,**1995**,3(2):38～42

[47] 伍三民.难浸金矿低温焙烧技术的技术开发与研究[J].*湿法冶金* **1998**(67):31～49

中 文 摘 要

目前，对于碳质金矿的预处理方法主要有：氧化焙烧法，炭浆法，氯化法，抑制法等。传统的氧化焙烧法虽然焙烧温度较高、流程长等缺点，但是由于简单实用，可以处理各种矿石，在我国具有较好的基础，是目前运用比较广泛的一种。炭浆法只适合不太难浸的金矿石，而且活性碳的回收也是所面临的又一难题。氯化法处理含碳金矿石效果虽然比较好，但是受到氯气价格限制、操作安全隐患等的影响。

针对上述现有各种预处理方法的缺点，结合焙烧法的简单实用和氯化法对碳质金矿较好的预处理方法，提出了一种新的除碳、除硫预处理工艺——氯化－氧化焙烧工艺。经前期实验研究发现，氯化－氧化预处理该类矿样焙砂，金浸出率可由原先的 28%提高到 95%以上。

本文重点研究了氯化－氧化焙烧过程中，氯化剂、温度以及供氧量等对于不同硫含量矿样，进行除碳、除硫预处理时的影响。对尾渣中碳、硫研究发现，氯化剂的加入尾渣中碳、硫含量均低于不加时的碳、硫含量，说明预处理效果较明显；氯化剂的加入量、温度、供氧量对该反应都起着重要的影响；低温条件下，氯化剂用量相同，含有不同硫含量的碳质矿样取得不同的除碳、除硫效果。通过对烟气研究发现，加入氯化剂后焙烧产生的烟气中 CO_2、SO_2 的量远远大于不加而产生 (氧化焙烧)的，并且有大量的 Cl_2 产生。因此认为主要是产生了 Cl_2，Cl_2 参与碳、硫化矿的氧化反应，从而使除碳、除硫效果好于不加。

因此，进一步对氯化－氧化除碳、除硫机理进行了研究，经过大量的热力学计算发现，矿样中黄铁矿(FeS_2)以及烟气中 SO_2 都可以与氯化剂反应释放出 Cl_2，Cl_2 参与矿样中的单质碳的氧化反应，大大降低了除碳的温度(由实验、差热得出)，使单质碳在较低温度下(具体温度视硫含量而定)可以氧化为 CO_2，进一步证明了硫含量对除碳的影响(主要原因是硫含量

对 Cl_2 的产生有影响)。Cl_2 也参与了除硫反应(使反应温度提前)，矿样中的硫氧化成 SO_2，金属则生成金属氯化物(方便后续金属浸出)。

由此可以看出，氯化－氧化焙烧(加入氯化剂后)，对于除硫反应来说，硫的反应在 200℃就可以发生，温度低，除硫效果好，并产生分解出 Cl_2；低温下，Cl_2 参与体系中单质碳氧化反应，反应完全，除碳效果好。是一种值得推广的预处理方法。

Abstract

In present，with the depletion of oxide ores throught out the world, refractory gold ores are becoming of increase importance to the mining industry. The poor leach behavior of these ores is attributed to the presense of sulphide minerals and carbonaceous matter. Carbonaceous material in sulphide ores has been shown to act like activated carbon and to adsorb solubilised gold cyanide as a bulk phenomenon.

Hence much research has been concentrated on the characterization of carbonaceous matter, Apart from carbonates, Carbonaceous material in refractory gold bearing ores consists of i) a native carbon component acting like activated characoal and able to adsorb gold cynide from solution .ii) a high molecular weight hydrocarbon mixture which appears not to interact directly with gold. and iii) a “humic acid ” like component containing functional groups capable of complexing with soluble gold .

Various methods have been used to deactivate this carbonaceous matter, e. g. chlorination、roast and carbon-in-leach (CIL). A available Chlorination mathod because of high cost and toxicity has been confined. Roasting is a common mathod because of simple、applicable and so on. But it needs a high temperature and complex process. CIL is also a common process alternative in which activated carbon is used to compete with carbonaceous matter for gold cyanide adsorption. However the CIL process has much less effect on highly preg-robbing ores containing high concentrations of very fine carbon. carbonaceous preg-robbing may be inhibited by the addition of blinding chemicals such as diesel、kerosene and heavy machine oils to the leach circuit of a plant.

So we put forward a new method--- Chlori-oxidition Roast. This mathod can make carbonaceous decompounded, and improvements in gold recoveries have been achieved in cyanidation of residue.

First, study on the pre-oxidizing treatment of carbonaceous matter in carbonaceous gold ores by Chlori-oxidition roast. Found that the dosage of Chlor-medicament、temperature and oxygen overpressure have an advantage on the decompoundation of carbonaceous matter. When the parameter of temperature 380 ℃ ,the dosage of chlori-medicament 20% and oxygen overpressure 0.028m^3/h ,there are only 1.93% that carbon on the residue. and found that the content of sulphides minerals have an impact on the decompounddation of carbonaceous matter. The lower the content of sulphides minerals, the worse the decompoundation of carbonaceous matter.

Whereafter, study on the pre-oxidizing treatment of sulphides minerals in carbonaceous gold ores by Chlori-oxidition roast. Found that the treatment have an advantage on pre-oxidited sulphides minerals. So this method can pre-treatment sulphides minerals.

Last, this is an available method for carbonaceous gold ores and sulphides minerals. Wishing they have a good prospect.

Keywords: carbonaceous gold ores; sulphides minerals; pre-treatment; chlori-oxidition roast;

致　　谢

本文完成过程中，得到导师李滦宁老师的悉心指导。李老师在工作中严谨、果断和一丝不苟的工作作风深深地感染了我，使我在实验中不仅掌握了科学地研究方法也学到了对待学习和工作地态度。李老师对我谆谆教导和付出地辛勤汗水使我终生难忘，在此深表感谢！

在本论文完成期间还得到了实验室各位老师地热情帮助，实验过程中的方方面面都倾注了他们的汗水和关心，在此深表感谢！

也在此要感谢实验室的姐妹们，感谢大家的支持、团结。让我们在一个欢乐向上的集体中，成长了三年。

在此，也要对一直支持我的父母、家人和朋友说声：谢谢！感谢你们。