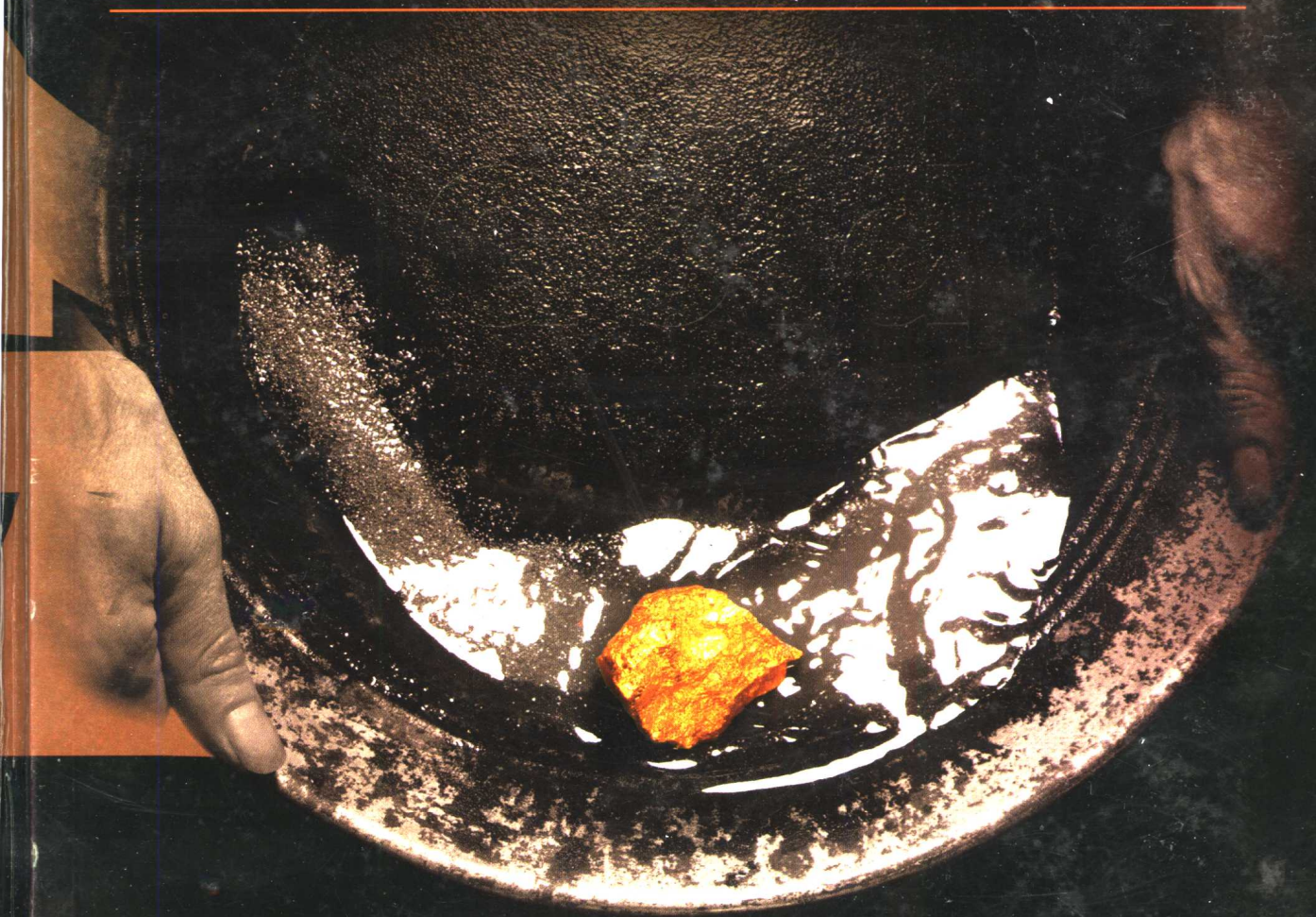


黄金生产技术与 标准规范实用手册



宁夏大地音像出版社

黄金生产技术与标准规范实用手册

主编：宫培荣

本书是《黄金生产技术与标准规范实用手册》光盘的使用说明和对照阅读手册

（中卷）

宁夏大地音像出版社

第四节 硝酸预氧化法提金

一、Nitrox 法

用硝酸提取铜、铀、钼、镍、钴和银业已完成。所有这些工作都涉及所研究元素的溶解及其随后与溶解的其他元素的分离。由于金不被硝酸所溶解，并且与其他的酸不溶物混杂在一起，所以含金矿石和精矿的硝酸处理与上述情况是不同的。

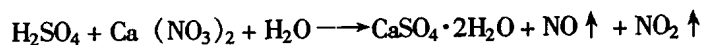
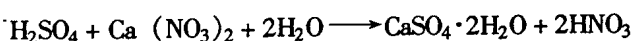
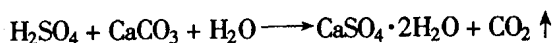
难浸矿石和精矿中的金常常与黄铁矿、砷黄铁矿和磁黄铁矿共生。Nitrox 过程包括将这些硫化物矿物氧化为硫酸盐和砷酸盐。然后，通常用石灰石调节溶液的 pH，以沉淀法从溶液中除去这些硫酸盐和砷酸盐。各种矿物在硝酸中的行为彼此各异，生成的元素硫的数量不同。以前有些工作企图最大限度地生成元素硫，因为这样做意味着降低中和所用的试剂费，减轻硝酸回收系统的负荷，并且便于处理。Bjorling 和 Kolta 研究了各种硫化物，发现含硫低的硫化物（如磁黄铁矿和闪锌矿）的元素硫产率高，而含硫高的硫化物（如黄铁矿）的硫产率低。砷黄铁矿的性能也类似于含硫低的硫化物，元素硫产率为 70% 左右。中等浓度的硝酸与砷黄铁矿和黄铁矿的反应迅速。电位 750mV 的溶液相当于 12%（质量）硝酸。可见砷黄铁矿氧化得非常迅速，它的粒度比较细是氧化迅速的一个原因，但是在选定的 80℃、750mV 和 10% 固体的条件下，即使是粒度粗的黄铁矿也能在 1h 内完全发生反应。

在 Nitrox 过程通常条件下，砷是留在溶液中的。这就为回收金的各种方案创造了条件，也为从溶液中不形成沉淀物而除去砷、铁和硫提供了比较大的可能性。如果形成了砷、铁和硫的沉淀物，贵金属就会与这些沉淀物混杂在一起。

（一）金和银的回收

在硫化物已被氧化，主要元素如铁、砷和硫*（以及次元素如铜、锌、钴、镍和镁）处于溶液中的情况下，通常有两种流程方案。

（1）第一种方案 在氧浸出液中，硫以硫酸根形式存在，在酸性介质中加入钙化合物可将其除去：



从 Nitrox 溶液中沉淀的石膏易于过滤。石膏沉淀物不含砷。

铁和砷的去除通常都在 80℃、pH3~4 的条件下沉淀铁和砷，要从溶液中有效地除砷，铁对砷的比例是很重要的。在 Fe/As 比为 4 或大于 4 时，可形成极为难溶的碱性砷酸铁。砷酸铁和石膏的沉淀也会使铜、锌和镍等元素以不同的百分率下降。从 pH 值为 4 的氧化矿浆的沉淀物中回收金有很高的回收率。该方案包括在金的沉淀各种已溶解的物质，沉淀物很容易过滤，滤饼全部进行氰化回收金和银。

(2) 第二种方案 在处理含铜等元素很高的原料时，最好阻止这些元素进入氰化物循环。第二种方案与第一种方案有两个差别，一是在氧化工序之后有一个过滤工序，二是金回收循环的规模比较小，是因为进入氰化循环的固体量比较少。

精矿用返回的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液制浆后，进入石膏沉淀工序。在此工序中生成石膏的数量随着从沉淀铁工序返回的钙的数量而变化。矿浆从石膏沉淀工序出来后就进入氧化器，这时，Fe、As、S 和 Cu 被溶解，而脉石和金则留在残渣中。氧化后，将矿浆过滤，部分滤液返回石膏沉淀工序，使硝酸再生。将其余的滤液送入的沉淀工序，在其中加入合适的试剂，使之生成最理想的沉淀物。假如认为回收溶解的金属（如铜、钛和镍）是合算的话，把回收金属的工序包括在该流程中是很容易的。

滤渣由金、脉石、石膏和生成一些元素硫所组成。随着氧化渣数量的减少，金含量相应地提高了。这说明第二种流程生成低砷渣，该渣可以在氰化循环中处理，也可以送去熔炼。渣经熔炼可制得大于 98% 的金。

这个方案优点是减少了数量，还除去了砷，因而将易被熔炼厂家所接受。

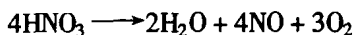
(二) 硝酸的回收

砷黄铁矿和黄铁矿的氧化需要氧气，而在 Nitrox 过程中氧气是由硝酸提供的。一些硫化物矿物对氧气的需求见表 5-4-22。

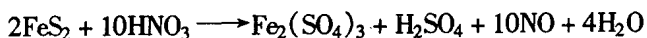
表 5-4-22 氧化硫化物对氧气的需求

矿物	硫氧化率/%	$\text{O}_2 / [\text{t} \cdot (\text{t 矿物})^{-1}]$	$\text{HNO}_3 / [\text{t} \cdot (\text{t 矿物})^{-1}]$	空气 / $[\text{t} \cdot (\text{t 矿物})^{-1}]$
FeS_2	100	1.00	2.63	4.35
FeAs	100	0.69	1.81	3.00
FeS	100	0.82	2.16	3.57
FeS	50	0.55	1.45	2.39

表 5-4-22 给出了产生氧气所需硝酸的数量,由于硝酸是用空气再生的,所以也给出了空气的需求量。硝酸还原生成氧气的反应为:



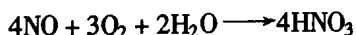
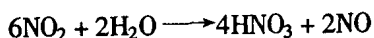
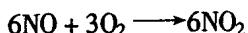
还原产物是 NO,氮的化合价由 +5 变为 +2;生成每摩尔 NO,就失去 3 个电子。不论氧气或空气是否存在,像黄铁矿在硝酸中的氧化反应总是能顺利地进行的:



因此,反应动力学并不涉及氧气空过气液界面,通过液体向矿物表面扩散的作用,从环保和经济角度看,硫化物分解所形成的 NO 必须回收,氧化以后留在溶液中的硝酸盐也应该加以回收。

1. 气相

硝酸的再生包括 NO 氧化为 NO_2 和 NO_2 的吸收。 NO_2 的吸收会使 33% 的 NO_2 形成 NO,而不形成 HNO_3 。生成的 NO 必须氧化和吸收。回收 100% NO 的总方程:



在吸收 NO_2 时会形成 NO,这意味着 HNO_3 的回收需要好多级。许多硝酸工厂为了回收这些硝酸都需要 20 级以上。由于 NO 氧化为 NO_2 的动力学比较慢(这是因为 NO 和 O_2 的浓度都变稀的缘故),回收后面部分的硝酸所需的级数比回收前面部分的硝酸要多得多,吸收柱开头的 7 级回收硝酸的 90%,其余的 13 级回收剩余的 8%,要想回收最后的 2%,所需的级数更是巨大。工厂实际并不回收全部的 NO,剩余部分的 NO 或者放空或者催化还原为 N_2 和 O_2 ,以符合环保规定。

采用洗涤法吸收最后的 NO,在碱性介质中吸收的化学不同于硝酸生产中吸收的化学。只有 NO 的 50% 必须氧化为 NO_2 ,而 N_2O_3 则以亚硝酸盐被吸收,用 NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 洗涤 NO_x ,NaOH 效果最佳,但 CaCO_3 便宜,所以一般是先用 CaCO_3 洗涤,而后用 NaOH 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 洗涤,保证 NO 最终浓度减少到 $1000 \times 10^{-4}\%$ 。

以元素硫作氧化产物的优点是该系统的规模可以大幅度减小。如果磁黄铁矿中硫的 50% 变为元素硫,则硝酸的需要量以及 NO 的生成和随后的回收都可以减少 33%。

2. 液相

溶液中硝酸盐的回收率随氧化矿浆中硝酸盐的浓度而变化,洗涤效率又取决于待洗产物和能进入循环的洗水的数量。在 85°C 维持 750mV 电位的浸出液中,可从无硫酸时的 2mol/L HNO_3 变为 1 mol/L H_2SO_4 加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 时的 0.7mol/L HNO_3 。加入过量的 FeS 精矿,可使硝酸盐浓度进一步减小为 0.15mol/L。加入这种精矿也消耗游离酸,使 pH 值提

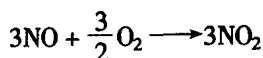
高到发生沉淀的 1 以上。采用这个流程后所发生的变化是硝酸盐的损失量将低至氧化 (50% 黄铁矿精矿) 所需 HNO_3 的 0.3%。

在 80°C 、 $\text{pH}4$ 的条件下, 用 CaCO_3 所得沉淀物的过滤试验表明, 该物料易于洗涤, 溶质的回收率高 (99.7%)。所回收的硝酸盐被返回循环, 与氧化过程中形成的游离硫酸接触而生成石膏和硝酸。

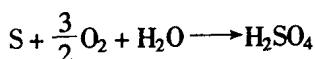
(三) Nitrox 工艺的循环

在湿法冶金系统内, 氧在气相中储集, 并在液相内被消耗。氧从气相到液相的传递过程是砷黄铁矿氧化过程中的一个重要步骤。Nitrox 工艺的最基本的优点之一, 是可以以较低的成本将空气中的氧引入矿浆中。这是通过一个中间产物 (即气态 NO_2) 来实现的。它易溶于液相, 可使处理硫化物矿的氧化过程更易于获得氧。这是因为在矿浆中, NO_2 与水反应生成硝酸 ($3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$), 硝酸则容易与硫化物和砷化物反应 (以硫为例: $\text{S} + 2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_x$ 或 $\text{S} + 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{NO}$)。简单地说, 3 个 NO_2 分子进入液相把一个硫化物硫氧化成硫酸, 并产生 3 个 NO 分子。气态 NO 在水中溶解度小 (类似氧), 因此, 立即从溶液中逸出而重新进入液相。

但是 NO 并不是惰性气体, 它容易与空气中的氧反应生成 NO_2 。这种新生成的 NO_2 立即被溶液吸收形成硝酸。后者又转而与难浸硫化物反应, 放出 NO 。这样就建立了 Nitrox 循环, 使得氧非常有效地传递到难浸硫化物的矿浆中。NO 的氧化反应式可写为:



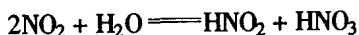
或总反应式为:



可以发现, 无论 HNO_3 、 NO 或 NO_2 , 都不出现在总反应式中。然而, 溶液中硝酸盐的含量使得硝酸与 NO 应视为 Nitrox 过程中的反应产物或中间产物, 而不应视为催化剂。

二、Arseno 法

Arseno 工艺是硝酸氧化法的另一变种, 浸出过程起主要作用的是亚硝酸而不是硝酸, 相应的平衡为:



由于氧化速度快, 浸出时间短, 因而不会有大量的沉淀生成。所有的铁、砷和硫酸盐均在溶液里, 这样使金得到富集, 对随后的氰化浸出是很有利的。

矿浆从反应器卸入气体分离器中, 以回收在反应过程中所产生的气体。这种气体可

返回反应器中作为催化剂的原料。经测定 99% 以上的硝酸盐试剂仍可返回工艺过程中循环使用。溶液中的硝酸盐浓度在 0.2 ~ 3mol/L 之间变化。

从气体分离器中排出的矿浆,是一些含金的固体残渣和含可溶性铁、硫和砷溶液。在处理矿石时,这种溶液可通过添加石灰石和石灰中和。用石灰岩大约可达到 80% 的中和率,然后再用石灰使其达到完全中和。经中和处理后的矿浆可用常规的方法,如炭浆法回收金。

用这种方法处理精矿时,从气体分离器中排出的矿浆先进行固液分离。从精矿浸出工序中所得到的固体残渣的质量,通常只占给矿质量的 10% ~ 20%,所以工厂金回收工序的规模是很小的。

用 Arseno 工艺对矿石和精矿所作的对比试验结果见表 5-4-23。

表 5-4-23 不同工艺的浸出金效果

原料名称	Au 品位/(g·t ⁻¹)	硫品位/%	金浸出率/%	
			直接法	Arseno 法
矿石	4.7	2.5	19.7	93.6
精矿	17.9	14.7	81.4	98.5
精矿	32.2	16.0	10.0	93.8
精矿	212	5.8	86.6	99.3

金的浸出速度一般也是很高的,所以停留时间以低于 12h 比较合适。由固液分离工序所得的溶液,用石灰岩和石灰进行处理,以控制杂质的含量。这时生成的沉淀物中含有硫酸钙、赤铁矿和砷酸铁。对这些沉淀物的稳定性已进行过试验,所得结果表明它们能适于堆存在尾矿池中。

Arseno 矿冶公司对世界很多矿床中的金矿石(包括那些金被包裹在黄铁矿、白铁矿或砷黄铁矿中的含金矿石)进行试验,而且都取得了良好的效果,证明这是处理难选金矿的一种经济有效的效工艺。

Arseno 法的特点是采用低压氧化,并且所需的处理时间短。与其他几种工艺相比具有如下的优点:

(1)这种工艺对物料中的含硫量不太敏感。用这种方法对含硫量在 1% ~ 50% 的各种物料进行试验时,都已获得良好的结果。由于硫化物矿被溶解了,因而含在硫化物矿中的金就可在下一步氰化处理时得到回收。对试验过的很多种物料来说,金的提取率可达到 95% 以上。

(2)与传统的焙烧工艺相比,Arseno 工艺除能提高金的回收率以外,还可省去处理 SO_2 气体和 As_2O_3 产品的工序。矿石或精矿中的硫被氧化成硫酸盐,并且在下一步可沉淀为硫酸钙,存在于物料中的砷被氧化成砷酸盐,并且可用铁沉淀为砷酸铁。

(3)高压氧化浸出法需在压力为 1000 ~ 1200kPa、温度为 200℃ 的条件下进行(浸出时间约 90min)。而采用本工艺时,只需在 100℃ 和 700kPa 左右的条件下进行,并且浸出速度很快(不到 15min 就可使硫化物完全分解),易于在工业生产上实现。

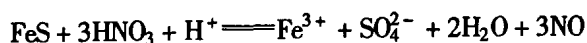
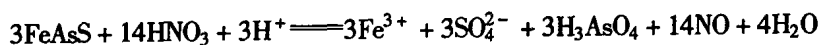
(4)Arseno 法不需增加辅助工序就可使银达到很高的回收率。又因在浸出过程中没有形成黄钾铁矾沉淀,因此所有溶解了的银都能很容易从溶液中进行回收。

加拿大温哥华的培根·唐纳德森、联合者公司(Bacon, Donaldson & Associate)和美国科罗拉多州的哈曾(Hazen)研究所都对这种 Arseno 工艺进行过大量的研究,证实了该工艺的许多优点,Arseno 法已有工厂生产实例。近年来,我国许多地区发现含砷的金矿石,急待开发和利用。因此,探索和制定脱砷提金新工艺,也成为我国黄金生产和科研工作的当务之急。国内外在处理这类矿石,广泛采用精矿焙烧脱砷,随后再对烧渣进行氰化,对环境污染十分严重。

三、Redox 法

(一)Redox 工艺的化学原理

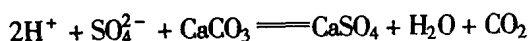
Redox 工艺是在氰化前使用硝酸作氧化剂预处理难浸硫化物矿石。Snow Lake 尾矿含有 FeAsS 和 FeS , 它们根据下列总反应式在高温下均被氧化:



由 HNO_3 还原反应产出的 NO 与供给工艺过程的氧反应生成 NO_2 。当反应器中存在有较高的 NO 和 O_2 分压时, NO_3 的生成极为迅速。生成的 NO_2 进入溶液并被溶液吸收,再生成用于氧化的 HNO_3 ($4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{HNO}_3$),硝酸在此是起着催化剂的作用。在氧化过程中,铁主要以砷酸铁(FeAsO_4)形态从溶液中沉淀析出。在高温下,铁也能以针铁矿、黄钾铁矾和赤铁矿的形态沉淀:



钙以溶液形式与硝酸一起加入或以石灰石形式加入,以除去硫酸盐:



已表明砷黄铁矿和磁黄铁矿能被氧化成硫酸盐。然而在某些条件下,氧化也能产出元素硫。为了最大限度地减少元素硫的生成(它能包裹金粒并增加氰化物的消耗),对工艺条件应加以选择。

(二)中间试验厂

在进行中间试验厂试验时,为了确保硫化物完全氧化和避免元素硫的产生,选定 190 ~ 210℃ 高温操作。在沉淀作业时,发现反应器壁上结垢,经过改造后的反应器,加进表面活性剂木质素磺酸钠(加入量 2kg/t)可有效地防止结垢。固液分离回收硝酸时,需要一台浓密机,后接一台存放槽,存放槽保持在 80 ~ 90℃,停留 9h,这样有助于石膏的水合作用和促进结晶的生长。同时注意砷铁比大于 4:1,以使铁砷酸盐沉淀。

经过中间试验,选定的 Redox 工艺参数见表 5-4-24。固液分离回收 HNO_3 的参数见表 5-4-25。这些数据都是来自处理能力 25kg/h 中间工厂的最佳条件。

表 5-4-24

Redox 工艺参数

氧化:温度	190 ~ 210℃
压力	1600 ~ 2275kPa
pH	< 1
E_b	650 ~ 700mV
停留时间	8 min(最大时)
再循环溶液的酸度	70 ~ 110g/L NO_3^- 70 ~ 110g/L H_2SO_4
入口的固体物浓度	10% ~ 20%
化学计量算出的氧加入量	125%
木质素磺酸盐加入量	2kg/t 矿石
排出的气体中的 NO_2	< $150 \times 10^{-4}\%$ (体积比)
构筑材料	304L 不锈钢
过滤:温度	190 ~ 210℃
pH	< 1
停留时间	1 min
化学计算的石灰石加入量	125%
构筑材料	聚四氯乙烯衬里 304L 不锈钢

表 5-4-25

固液分离作业参数

浓密类型	高效
所需面积	$0.07\text{m}^2 \cdot (\text{t} \cdot \text{d})^{-1}$
絮凝剂	Percol 351
絮凝剂消耗	275g/h 矿石
老化温度	80 ~ 90℃
停留时间	9h
过滤速度	$420\text{kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})$
滤饼中的水分	25%
洗涤置换	2.0
硝酸回收	97% ~ 99%

研究表明 Redox 残渣必须经过 15min 的细磨让被石膏和硬石膏包裹的金暴露出来, 24h 的氰化浸出, 金的浸出率在 91% 以上。应该指出的是, 在反应器中不加钙的情况下, 金的浸出率可高于 96%。氰化钠消耗是 1.25kg/t 矿石, 石灰消耗量是 9.7kg/t 矿石。

中间试验已成功地证明 Redox 工艺可以用来预处理砷黄铁矿, 以解离用氰化法回收的金。用 Redox 工艺处理时, 砷以一种稳定的残渣从铁和砷物质的量为 1.7 ~ 1 给矿中沉淀析出。在 Redox 工艺中, 停留时间小于 8min, 气相和液相中的硝酸总损失少于 2%。

四、稍硝酸/氯化钠氧化提金

(一) 实验室实验

实验用的矿粉为 0.050mm 粒度, 每批 150g。玻璃瓶内装有搅拌器和冷凝器, 附有温度计插口和细磨矿石加入口。用电阻丝加热玻璃瓶, 冷凝器有一组吸附装置, 第一个容器有一个把逸出的氧化亚氮氧化为 NO_2 的空气入口。

首先加热氯化钠和硝酸, 然后搅拌器开始搅拌, 随着温度的增加逐渐加入细磨的矿石。

采用高硫化物矿石和精矿时, 通常在 35 ~ 40℃ 之间开始放热反应。当瓶内温度上升

到 95 ~ 100℃ 时停止加热。

在酸性溶液提取金的氯化物,经过试验用炭处理时,金从溶液中以金属元素的形式沉积。美国矿务局试验结果表明,从氯化物溶液中吸附的金量为 519370g/t 炭,而在硝酸盐溶液中吸附的银量为 115070g/t 炭,炭从氰化物溶液中吸附的金量为 62200g/t 炭,吸附银量为 31100% 炭。英国伦敦帝国大学进行的研究说明了在酸性溶液中金盐与其他金属的分离问题。

应该指出,细碎黄铁矿能从酸性溶液中迅速地提取金,所以完全除去硫化物是很重要的。

(二) 中间试验厂——蛇形管

中间试验厂是采用黑色聚乙烯的两组蛇形管,一组长 100m,另一组长 250m。管子破裂压力为 2.8MPa(工作压力在 1.05 ~ 1.4MPa 之间)。管径为 25mm,管壁厚度为 6.3mm。管子以 0.9m 的半径盘绕起来,插入 $\phi 2100\text{mm}$ 的槽中。采用钛管连接。热交换器是蒸气加热的钛蛇管。该系统有两台隔膜泵。

用磨至 0.050mm 的 1kg 精矿(矿浆浓度为 30% ~ 60% 固体,泵送速度为 50 ~ 100L/h)进行试验。硝酸浓度在 7% ~ 15% 之间变化,金从氧化物和硫化物的混合精矿中的回收率达 95%。为比较起见,在 45℃ 下,用碱性氰化物进行几个试验,金回收率约为 80%。

在试验期间,矿浆是通过一个三通阀门放到一个大的 Buchner 陶瓷过滤机过滤,使过滤的工艺残渣与含金的酸溶液分离,然后洗涤过滤机。滤液泵到两个 $\phi 75\text{mm} \times 1800\text{mm}$ 的、装有活性炭玻璃管吸附柱内,使金沉积在炭上。由于滤液含有硫酸铁,可能还有砷酸盐或锑酸盐,故不再循环使用。在这种规模上,不再用浸没燃烧法回收任何多余的硝酸盐,但是在生产中检测滤液以确定硝酸盐的含量。返回工厂周期的同时,在这个规模处理的矿浆经由冷凝器下面的三通返回到第一台容器,使 NO 逸到第一个洗涤塔,同时喷入空气使 NO 氧化为 NO_2 ,以便溶解。用燃烧炭的方法回收金,由于这种炭可以吸附很高的金量,所以这是一种经济的方法。如果存在银的话,就会沉淀出多余金锭(一种金银合金)。也可以用电解或其他方法回收金,但是,燃烧炭是最简单的方法,同时还可以回收吸附在炭上的残余硝酸盐。

英国剑桥矿业学院证实硝酸的回收率超过 90%,金的回收率较高。剑桥矿业学院列出了一些矿物试验的结果见表 5-4-26。

表 5-4-26 用 HMC 工艺硝酸和氯化钠法在剑桥矿业学院进行试验的某些结果

编 号	类 型	浸出率%	
		Au	Ag
T1	黄铁矿精矿	93.6	90
		92	80
T2	黄铁矿尾矿	82	—
T3	浮选精矿	95.5	95.8
T4	精 矿	86.8	97.4
T5	浮选精矿	88.3	—
T6	重选精矿(锑)	93.8	97.5
T7	砷黄铁矿	92.9	96.3
		93.9	92.4
B1	砷黄铁矿尾矿	99.7	785

在 Redhill 的 HMC 工艺中心研究所处理的大量矿石来自威尔士(采金区已是 Snowdonia 国家公园的一部分,禁止作业)。矿石的性质:在砂砾丘内赋存的矿体中,最普遍的矿物是石英。绿泥石的包裹体内通常含有 Fe_2O_3 ,也含有白云母。黄铜矿、磁黄铁矿金量也很丰富。砷黄铁矿与金和硫化物的集合体共生。Fe 与 As + S 之比几乎总是为 1:2。典型的试样含钴 3.3%、镍 0.1%、砷 31.43%。

除了碲化物-金集合体外,不存在别的金。集合体是最难处理的矿体。据认为,在 HMC 工艺中心金和银的回收率达到 90% 以前,尚没有人进行过适宜的化学浸出研究。

矿物集合体中:辉钴砷矿(CoAsS)、方黄铜矿(Cu_5FeS_4)、银黝铜矿($3\text{Cu}_2\text{SSb}_2\text{S}_3$)、浓红银矿($3\text{Ag}_2\text{SSb}_2\text{S}_3$)、Attoite(PbTe)、碲银矿(AgTe)、叶碲金矿($\text{Pb}_3\text{AuTeSb}_3\text{S}_5$)。

(三)蛇形管工艺的可行性

以一个 5t/h 的工厂为例(1 年生产 340 天,1 年处理矿石 3.4 万 t),若以中间试验厂的标准设备为基础,假定有合适的通道和平整的场地,包括一个供给发电机、空压机和加热器的 9t 蒸气锅炉车间,投资费为 90 万美元。硝酸回收系统和简单的浸没燃烧设备是按

英国的价格计算的。

如果计算一个野外新厂(从采矿开始、破碎、磨矿设备、厂房和处理量为 5t/h 的金银回收车间)的投资不超过 200 万美元。

根据中间工厂的数据,设计 5t/h 大致费用见表 5-4-27。如果包括采矿、磨矿、运输和柴油燃料的话,估计在澳大利亚这些费用为 5~6 美元/t。

因此,对于 5t/h 的小厂,该厂处理黄铁矿含量高的矿石或精矿可以取总费用在 48~53 美元/t。如果矿石更为复杂,即砷黄铁矿含量高,那么要增加材料成本,可以用石灰处理法固定砷,这也涉及到产生过量硫酸和把硫酸铁转为氢氧化铁(或氧化铁)的问题。但是必须说明,实验室试验期间没有碰到产生硫的问题。

表 5-4-27

蛇形管系统的大致费用

处理量(5t/h)	每吨矿石费用/美元
硝酸(20%的酸损失 10%)	4~6
盐(天然氯化钠)	2.5
活性炭(1500 美元·t ⁻¹)	0.5
石 灰	4~7
水(50m ³)	5
燃料炭产生蒸气	6
细磨矿石或精矿是购买时价格	22~27
其他费用	
人员和管理人员(包括杂项开支)	15
借贷支付加折扣(5a)	7

所以,如果含金 10g/t 的精矿中的金有 90% 被浸出,按目前金锭价格 350 美元/盎司计,可保证在这种小型蛇形管厂有较高的利润。

五、催化氧化酸浸法

(一)催化氧化酸浸预处理砷黄铁矿

1. FeAsS 在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 和 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液体系中的比较

由于 FeAsS 氧化电位较低,即使在 H_2SO_4 水溶液系统中,也有一定的反应速率。加入硝酸后,体系反应速率增加,如在 100°C 时,加入 5g/L 硝酸,反应达同样的转化率,时间则缩短 1 倍,在 90°C 时,则缩短两倍。

由于存在 HNO_3 , FeAsS 的行为与在纯 H_2SO_4 体系中不同。在后者中,速率与氧分压的一次幂成正比;而有 HNO_3 时,速率与氧分压无关。这样, FeAsS 在 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液体系中的氧化反应可以在较低的操作压力下进行,而无需像硫酸体系中那样,要求较高压力。

在 H_2SO_4 系统中,增加酸度时可提高速度。有 HNO_3 时,酸度降低反而极有利反应速率的增加。因此, FeAsS 在 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液中的浸出反应就可以在较低的酸度下进行,这样就可以节约所用的 H_2SO_4 量。

所以, FeAsS 在 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液体系中的氧化优于在其 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液体系中的氧化;主要表现在提高反应速率,降低反应氧分压和减少反应耗酸量。

2. FeAsS 与 FeS_2 在 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液体系中的比较

FeS_2 的活化能值为 38.5kJ/mol ,而 FeAsS 仅为 23.4kJ/mol ,说明 FeS_2 比 FeAsS 难以氧化, FeS_2 的速率受酸度的影响很小,有别于 FeAsS 。

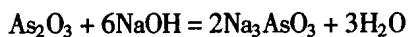
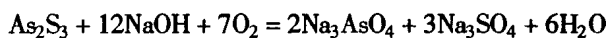
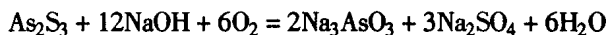
FeS_2 和 FeAsS 在 100°C 的 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液体系中,其速率常数与硝酸浓度的关系相似($1/K$ 与 $1/c_n$ 呈线性关系)。但 FeS_2 浸出速率比 FeAsS 的浸出速率受 HNO_3 浓度变化的影响大。

虽然,当含有 FeS_2 及 FeAsS 的金精矿进行催化氧化酸浸预处理时,可推论其操作条件主要受 FeS_2 的制约。

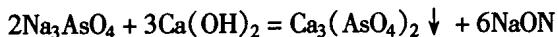
(二)热压氧浸从含金硫化矿中回收金

热压氧化过程可在酸性介质中进行,也可在碱性介质中进行。目前只有酸性热压氧化过程已用于工业生产。前苏联曾报导过碱性热压氧化的研究结果。碱性热压氧化的残渣组成基本上是氧化铁,难处理物料中的黄铁矿和砷黄铁矿呈硫酸钠和砷酸盐形态完全溶解。但由于苛性钠耗量大(高达 820千克/吨精矿)、价格高、还需分离砷酸钠、还释放出汞和铊等污染物,妨碍了碱性热压氧化法的进一步发展。碱性热压氧化法适于处理耗酸量高的难处理含金硫化物矿石。过程反应为:





可从砷酸钠溶液中回收砷和使碱再生:



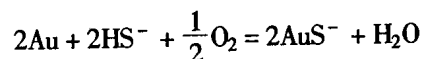
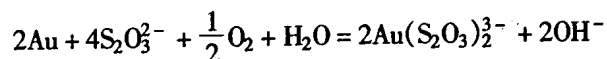
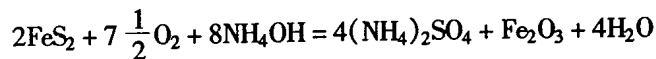
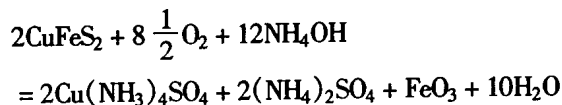
前苏联的试验表明,在苛性钠浓度 180 克/升、液固比 10:1、温度为 100 ~ 120℃、氧气压力 2.02 兆帕(20 大气压)条件下,采用 1 升高压釜分别对组成(%)为:S29.6、As1.7、Au40 克/吨及组成(%)为:S23.3、As9.9、Au100.5 克/吨的浮选金精矿浸出 3 小时,热压碱浸渣中含硫 1% ~ 1.3%、含砷 0.6%。随后在 20℃、液固比为 4:1、不加石灰条件下进行氰化。氰化结果列于表 5-4-28 中。从表中数据可知,热压碱浸渣的氰化指标相当高,金浸出率达 99%,氰化渣含金 0.5 ~ 1.5 克/吨。金浸出率比浮选精矿直接氰化提高 24% ~ 29%。

表 5-4-28

浮选金精矿热压碱浸后再氰化的试验结果

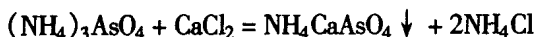
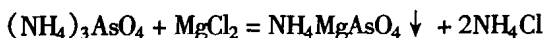
No	精矿含金 /克·吨 ⁻¹	氰化钠浓 度/%	氰化时间 /小时	浸渣含金 /克·吨 ⁻¹	金浸出率 /%	浮选精矿直接氰化 的金浸出率/%
1	46.7	0.05	2.0	0.44	99.0	70 ~ 75
2	113.9	0.1	8.0	1.5	98.7	70 ~ 75

在氨介质中进行热压氧化时,在有过量氨存在的条件下,简单的金属硫化物可转变为可溶性硫酸盐或不溶的氢氧化物。复杂的金属硫化物经氧化分解,铜、镍等转入溶液,铁等留在渣中。如在温度为 80 ~ 100℃、氧压为 0.5 ~ 2.02 兆帕(5 ~ 20 大气压)、氨浓度为 26% 条件下对含金多金属精矿浸出 10 ~ 12 小时,可使金、铜、锌、砷等转入溶液中,铁、铅等留在渣中。过程反应为:



方铅矿转变为铅铁矾 $\text{PbSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ 留在渣中。砷呈 AsO_4^{3-} 形态转入溶液,

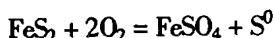
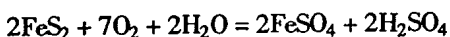
在氨介质中可呈铵镁复盐或铵钙复盐沉淀:



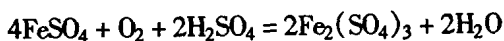
浸液中的金可用活性炭或离子交换树脂进行回收。此工艺只对综合处理金铜精矿时才有实际意义,一般的回收方法回收金的效果差。

对于难处理的含金硫化矿石或含金精矿而言,酸性热压氧化法是目前较广泛采用的有效的预处理方法。黄铁矿和砷黄铁矿是最常见的载金矿物,了解它们的行为对提高酸性热压氧化效率极为重要。

酸性热压氧化过程中,黄铁矿存在两个平行的氧化竞争反应:

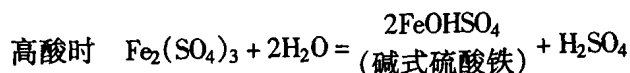
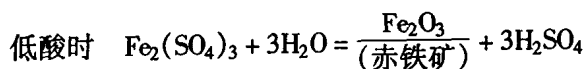


反应产生的亚铁离子可进一步氧化为高铁离子:

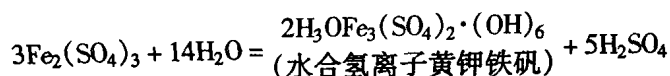


黄铁矿的氧化程度与温度、时间、氧分压、酸度及不参与反应的硫酸盐浓度等因素有关。当反应温度高于硫的熔点(120℃)时,反应主要按上式进行。反应温度对反应产物组成的影响如图 5-4-8 所示。从图中曲线可知,在 160℃ 条件下浸出 1 小时,元素硫的生成降至被氧化硫化物总量的 10%,此时黄铁矿中的硫被氧化呈硫酸根形态转入溶液中。试验表明,提高浸出矿浆的总压(以提高氧分压)可以抑制元素硫的生成,但提高矿浆酸度却有利于元素硫的生成。反应温度与反应时间的影响如图 5-4-9 所示。从图中曲线可知,对黄铁矿含量为 82%、粒度为 70%—33 微米的黄铁矿精矿应在 160℃、0.8 兆帕(8 大气压)氧压下氧化浸出 2 小时。矿浆中硫酸盐对氧化分解过程的催化作用的说法不一,有人认为高价铁离子没有催化作用,另一些人则认为高浓度的高价铁离子在热压氧浸初期有较强的催化作用,可加速氧化过程。

氧化分解产生的铁离子的水解程度及沉淀物的组成和性质取决于高价铁离子浓度、硫酸浓度、矿浆浓度、硫化物组成和温度等因素。当温度高于 150℃ 时,发生下列两个主要的水解反应:



同时也会生成黄钾铁矾型化合物沉淀,但比赤铁矿和碱式硫酸铁的程度低得多:



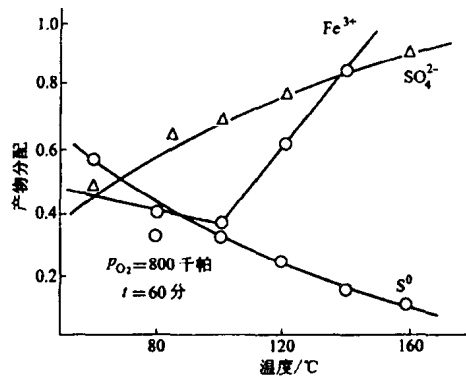


图 5-4-8 黄铁矿的氧化-温度对产物分配的影响

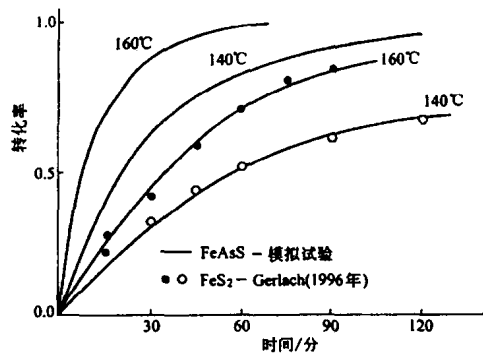


图 5-4-9 转化系数与反应温度和反应时间的关系

从经济角度考虑,赤铁矿是高价铁离子最好的沉淀形态,为后续中和及回收金的作业创造较有利的条件。赤铁矿沉淀容许的硫酸浓度上限 170℃时为 55 克/升、200℃时为 70 克/升。当浸出液中加入硫酸镁等盐类并保持较高浓度时,沉淀赤铁矿的硫酸浓度上限可增至 100 克/升。这是由于硫酸镁可以降低氢离子活度,从而可提高沉淀赤铁矿的硫酸浓度上限。

熔融硫(温度高于 120℃)是各种硫化物的有效捕收剂,也能捕集金,可包裹未反应的硫化物和金粒,妨碍硫化物的完全氧化和金的氰化浸出,增加氰化过程中氰化物和氧的耗量。因此,反应过程中生成元素硫是不利的。酸性热压氧化浸出温度应高于 160℃,最好高于 175℃,可促使硫化物完全氧化为硫酸,也可使元素硫氧化:



在某些条件下产物中发现一种含铁、砷和硫的复杂物质,它们的摩尔比为 2:1:1,类似于砷铁矾和 $Fe_2(AsO_4)(SO_4)OH \cdot nH_2O$ 。当溶液中含有钾、钠(某些脉石溶解产生)时,预