

# 难浸金矿提金新技术

夏光祥 著

责任编辑 谭学余

## 内 容 简 介

本书在简要介绍了难浸金矿的生产技术现状和存在问题基础上,系统而详细地阐述了作者经过多年研究开发的富有实用性和创造性的低温低压下处理难浸金矿及多金属金矿的新技术——催化氧化-氰化法的基本原理、工艺流程及实用研究结果。

本书可供从事金银科研和生产的科技工程人员及大专院校有关专业师生参考使用。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

难浸金矿提金新技术 / 夏光祥著 - 北京: 冶金工业出版社, 1996.12

ISBN 7-5024-1955-1

I 难… II 夏… III. 炼金-湿法冶金-浸出 IV TF831.321  
中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 23177 号

出版人 卿启云 (北京沙滩高祝院北巷 39 号 邮编 100009)

文物出版社印刷厂印刷, 冶金工业出版社发行, 各地新华书店经销

1996 年 12 月第 1 版 1996 年 12 月第 1 次印刷

850mm × 1092mm 1 / 32, 5.375 印张, 143 千字, 162 页, 1-1000 册

12.00 元

## 前 言

黄金冶炼近百年来的历史，可划分为五个历史发展阶段，即重选、混汞、氰化、炭浆氰化及难浸金矿处理。

从本世纪 70 年代开始的现已属于高技术范畴的难浸金矿资源开发技术及工艺过程研究，是国际上黄金提取研究方面最引人注目、最活跃和最激动人心的领域，它是通过氧化反应，使难浸金矿中的金游离出来，其后再氰化提取，使类型不同的难浸金矿资源得到有效开发。国外已开发出两段氧化焙烧、高温高压氧化及微生物氧化三种预氧化技术，其后再氰化提金。这三种方法于本世纪 80 年代先后付诸于工业生产。

氧化焙烧技术，在固定床、移动床和流态化床中进行旨在脱硫、脱砷的工业实践已有多多年，产出的焙砂送去氰化提金，焙烧产出的气体放空。近十年来，由于环保要求严格，以及矿中含砷高时影响金的氰化回收率，故两段式焙烧及循环式流态化焙烧技术相继用于生产，但焙烧作业对热参数及物料组成极为敏感，当偏离最佳焙烧条件时则焙炒孔隙率降低，金解离不完全。对于含砷超过 3% 的金精矿，其焙烧气体净化在技术上尚有困难，因烟气净化后含砷高而不能用于制造硫酸，并且烟尘部分的金氰化率仅为 76%~82%，远低于焙砂氰化率为 90% 的数值。

高温高压氧化技术，旨在通过氧化操作破坏金的硫化矿物包裹体，使金游离出来，并消除砷矿物对金氰化的有害影响。国外自 1985 年至 1994 年，已建成九个高温高压氧化-氰化提金工厂，其中 5 个厂处理精矿，4 个处理原矿，所用介质有硫酸、氢氧化钠、硫酸-硝酸溶液之分。在氧化气氛下，于 180~220℃ 及 1.8~3.2MPa 压力下进行氧化操作，此种方法的金的收率高，对环境污染低。但是，由于在高温高压下氧化，故设备投资、维修及操作费用较高，采用的高级合金材料部件及器件较

多，将此种技术设备实行国产化或引进，对我国目前情况有一定困难。

微生物氧化-氰化技术国外已建成多座这方面的工厂，惟能耗高，金属离子对微生物的生化影响大。我国难浸金矿资源丰富，例如黔桂滇和陕甘川地区以及许多省份均发现有大量的含砷、含碳及微细粒的难浸金矿，有的地区为多金属复杂金矿，这些金矿资源均需要采用新型技术才能进行开发和综合回收。

在高温高压氧化技术研究方面，中国科学院化工冶金研究所夏光祥领导的黄金提取研究组，通过催化手段降低氧化操作的温度和压力，已获得突破性进展，推出了在  $100^{\circ}\text{C}$ 、 $0.4\text{MPa}$  下操作的催化氧化酸浸专利技术及  $85^{\circ}\text{C}$ 、 $0.2\text{MPa}$  下操作的催化氧化氨浸专利技术，简称 COAL 法（系催化氧化酸（氨）浸的英文缩写），其氧化操作的温度及压力均显著低于国外，设备较简易，能立足于国内，实现工业化。

作者长期在中国科学院化工冶金研究所从事湿法冶金研究工作，催化氧化-氰化研究着眼于应用和开发，内容涉及到工艺流程、过程放大、设备材料、反应器、应用基础等诸方面的研究，有些结果已在论文中公开发表。现将这方面的科研成果和有关资料整理撰写成书，希望在难处理金矿资源开发方面与同行们进行交流。不当之处希批评指正。

中国科学院化工冶金研究所黄金提取课题研究组在工艺过程和应用基础研究方面，十年来主要有涂桃枝、韩宝玲、石伟、方兆珩、杨寒林、吴林荣、魏晓娜等同志与作者合作进行。在此作者谨向他们致意。

在作者所从事的复杂难处理金矿的研究事业中，多年来曾先后得到国家黄金局、中国科学院黄金办公室、国家科委基础高技术司及中国科学院化工冶金研究所的积极支持，作者谨致谢意。

作 者

1995年8月

# 目 录

<b>1 自难浸金矿中提金概况</b> .....	1
1.1 难浸金矿资源 .....	1
1.1.1 难浸金矿特性 .....	1
1.1.2 难浸金矿矿床 .....	2
1.1.3 难浸金矿举例 .....	3
1.2 生产技术简况 .....	5
1.2.1 工艺方案类型 .....	5
1.2.2 改进氰化条件的方法 .....	6
1.2.3 化学氧化 .....	7
1.2.4 焙烧 .....	7
1.2.5 加压氧化 .....	16
1.2.6 细菌氧化 .....	24
1.3 影响工艺选择的因素 .....	29
1.3.1 金的矿物学及赋存状态 .....	29
1.3.2 金的回收 .....	32
1.3.3 副产品市场 .....	33
1.3.4 环境污染 .....	34
1.3.5 工厂卫生 .....	34
1.3.6 操作特性与技术风险 .....	35
1.3.7 基建和生产费用 .....	36
1.4 展望 .....	37
<b>2 催化氧化酸浸-氰化提金技术</b> .....	40
2.1 催化氧化酸浸概况 .....	40
2.2 工艺流程 .....	44
2.3 催化氧化过程理论基础 .....	46
2.3.1 催化氧化过程化学 .....	46

2.3.2	电位-pH图	48
2.3.3	表面活性剂作用	48
2.4	主要矿物的氧化研究	50
2.4.1	黄铁矿的氧化	50
2.4.2	砷黄铁矿的氧化	55
2.4.3	雌雄黄的氧化	63
2.5	工艺过程应用研究	64
2.5.1	黄铁矿型难浸金矿	64
2.5.2	高硫高砷难浸金精矿	81
2.5.3	低硫高砷难浸金精矿	83
2.5.4	锌精矿	85
2.6	氧化反应器材质研究	88
2.6.1	简况	88
2.6.2	几种不锈钢耐腐蚀结果	91
2.6.3	腐蚀后样品拉伸试验	94
2.6.4	保护膜的观察及分析	95
2.6.5	结论	95
<b>3</b>	<b>催化氧化氨浸-氰化提金技术</b>	<b>98</b>
3.1	概况	98
3.2	理论基础	100
3.2.1	雌黄和雄黄对金氧化的有害影响机理	100
3.2.2	雌黄和雄黄在氨水中的溶解	101
3.2.3	雄黄在氨水介质中转化为雌黄	103
3.2.4	雌黄和雄黄在氨水中的氧化	103
3.2.5	砷黄铁矿在氨水中的氧化	105
3.2.6	FeAsS 在 NH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 中的氧化	108
3.2.7	FeS <sub>2</sub> 在氨水中的氧化	108
3.2.8	雌黄和雄黄在石灰乳液中的氧化	109
3.2.9	Cu <sup>2+</sup> 的催化	110
3.2.10	氨水氧化过程中 S <sup>0</sup> 的行为	112

3.3	工艺过程应用研究 .....	112
3.3.1	含雌雄黄的难选难浸金矿的氨水脱砷-石灰乳加 压氧化-氰化 .....	113
3.3.2	含雄雌黄的难选难浸金矿的硫氨脱砷-铜氨催化 氧化-氰化 .....	117
3.3.3	含砷微细粒难浸金精矿 .....	121
4	石灰乳加压氧化-氰化法提金 .....	131
4.1	矿石特征及方案论证 .....	131
4.2	筛选实验结果 .....	132
4.2.1	原矿直接氰化 .....	132
4.2.2	酸性氧化预处理 .....	132
4.2.3	碱性氧化预处理 .....	133
4.2.4	石灰氧化预处理 .....	134
4.2.5	筛选实验结论 .....	135
4.3	石灰乳加压氧化-氰化 .....	136
4.3.1	石灰用量效应 .....	136
4.3.2	氧化温度及氧分压影响 .....	136
4.3.3	氧化时间 .....	137
4.3.4	液固比效应 .....	137
4.3.5	表面活性剂影响 .....	138
4.3.6	矿粉粒度影响 .....	138
4.3.7	氰化时氰化钠用量影响 .....	139
4.4	结论 .....	139
5	全湿法处理多金属金矿 .....	142
5.1	含铜金精矿处理 .....	142
5.1.1	合理工艺的选择 .....	142
5.1.2	氧化氨浸-氰化工艺 .....	144
5.1.3	工艺流程实验结果 .....	145
5.1.4	拟定工艺流程及技经指标 .....	149
5.2	含铜铅或铅锌的金精矿处理 .....	150

5.2.1	各实验方案结果 .....	150
5.2.2	工艺方案对比及问题讨论 .....	154
5.2.3	氨浸脱铜-硝酸脱铅-氰化金银扩大试验 .....	157
5.2.4	含铅锌的金精矿 .....	161



# 1 自难浸金矿中提金概况

黄金工业化生产历史已有一百余年，氰化法提金则是最重要的工业化技术。用氰化物溶液浸取金矿时，有难易之分。当难浸金矿氰化时，金的回收率为0~30%。难浸金矿需经过预处理加工过程，使金的氰化率达到80%~95%；方宜于工业生产，经济上可行。

世界上重视黄金工业生产是近二十多年的事情。为大幅度提高生产，各国制定鼓励政策，从而自本世纪70年代掀起全球性“黄金热”。由于易于采选冶的金矿逐渐减少，以及许多国家相继发现大型和超大型的复杂难浸金矿，这就推动了黄金提取新技术和新工艺的发展，特别是化学、化工、微生物等知识和技术的采用和有色金属湿法冶炼新技术的引入，加速复杂难浸金矿资源开发利用，使新发现的难浸金矿地区建成许多新型工厂，其技术水平已纳入高技术范畴。

## 1.1 难浸金矿资源

以选矿和冶炼两个单元过程的金属回收率高低为准来衡量各种金矿选冶的难易时，有四种选冶组合，即难-易、难-难、易-易及易-难，在实际中价值而需进行研究工作的是难选难浸矿和易选难浸矿，前者需从原矿中提金，后者从浮选后的金精矿中提金。

目前世界上的黄金生产，大约85%来自氰化法生产。所谓难浸金矿，是指直接用氰化法很难浸出的金矿或金精矿。

### 1.1.1 难浸金矿特性

矿物学研究表明，金矿石或浮选后的金精矿难以氰化浸出的原因有两个：

一是金呈微细粒被其他矿物包裹或浸染分布在硫化矿物中，或以难溶性的金化合物形式存在，从而不易于氰化浸出。例如：

1 赋存在黄铁矿和砷黄铁矿中的微细粒金，或者金与之呈固  
体溶液存在。一般金的粒度小于  $1\mu\text{m}$ ，在高倍显微镜下亦难发  
现金颗粒，~~常称脉金或金~~。

2 微细粒金被包裹或浸染在微晶石英或燧石基质中。

3 氰化时不溶或溶性很差的金化合物，如  $\text{AuSb}_2$ 、 $\text{Au}_3\text{Bi}$ 、 $\text{AuTe}_2$  等。

4 红土矿中氧化铁覆盖层（俗称铁帽）内的金。

二是金矿中含有干扰金氰化的某些物质，从而出现难浸现象。例如：

1 炭质物。存在细粒的活性炭、沥青质、腐植酸等炭质物，  
能吸附氰化时生成的金氰络离子。

2 金矿中的大量粘土，能吸附金氰络离子，并妨碍氰化物溶  
剂向金粒表面的渗透。

3 存在耗氰和耗氧物质，如辉锑矿、雄雌黄、辉铋矿、黄铜  
矿、磁黄铁矿等，在氰化过程中与氰化物及其溶液中溶解的氧气  
作用，妨碍金的氰化，氰化过程中生成的  $\text{AsO}_2^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等离子亦  
有害于氰化。

由上述可知，难浸金矿在氰化浸取前必须进行预处理，以破  
坏载金矿物，使炭质物（主要是有机炭）钝化而失去活性，此后  
易于氰化提取。

### 1.1.2 难浸金矿矿床

从金的提取来看，难浸金矿矿床主要是含砷，在金矿床分类  
中属于细脉浸染型金矿床。其次是含有重有色金属铜、铅、锌，  
并且金被黄铁矿包裹，属于破碎带蚀变岩型金矿床。

细脉浸染型金矿床<sup>[1]</sup>，产生于不同时代沉积地层中或赋存在  
中性至酸性浅成侵入岩中，其容矿岩石多为硅铁质岩石、粉砂质  
岩石、含碳粘土质岩石，部分为碳酸盐岩、火山碎屑岩等。这类  
金矿床，最突出特点是层控性极其明显，金矿物呈微细粒以浸染  
状产出，矿石通常为热液交代容矿围岩而成。在构造断裂或裂隙  
控制下，矿体往往形成角砾状含矿岩带而产出，矿化多富集在改

造后的胶结物中，蚀变主要有硅化、绢云母化、高岭土化、碳酸盐化、黄铁矿化等。金属矿物组份主要有黄铁矿、毒砂、黄铜矿、方铅矿、磁黄铁矿、辉锑矿等。该类矿床为含金热液沿围岩的微细裂隙充填交代而成。

破碎带蚀变岩型金矿床是近一二十年发现并确定的重要类型金矿床，属于这一类的有世界上最大的微细粒金矿——乌兹别克斯坦的穆龙套金矿（储量 4000t），围岩为中至酸性岩、变质岩、混合岩，矿体严格受断裂构造控制。围岩蚀变以硅化和黄铁绢英岩化为特征。矿体主要赋存在黄铁绢英岩化岩石中，脉石矿物以石英、绢云母为主，金属矿物以黄铁矿为主。矿石多呈细脉浸染状，金与硫化物共生。矿体形态简单，规模较大，可达大型至超大型，岩围蚀变以硅化、高岭土化、绢云母化、碳酸盐化、黄铁矿化最为普遍。主要金属矿物有黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、磁黄铁矿等。在地质成因上，该类矿床为含金热液交代破碎带岩石而成。

### 1.1.3 难浸金矿举例

本世纪 80 年代前后，陆续发现了七个特大型金矿，金储量均在 100t 以上，其中多为复杂难浸金矿，有的含金、砷、汞、锑、炭；有的含金、银、铜、铅、锌；有的含金、铜、铀。现将南非、美国和我国难浸金矿的典型情况简介如下。

#### 1.1.3.1 南非

南非有两个地质成矿区，其中一个为巴伯顿地区，主要类型为复杂原生矿，金呈微细粒包裹在黄铁矿、毒砂和其他硫化矿物中，所以一般采用浮选-焙烧-氰化工艺，例如费尔维尤（Fairview）和纽康索特（New Consort）均采用此工艺进行生产。1986 年费尔维尤又在世界上首次建成微生物氧化-氰化厂，处理含砷浮选金精矿，初期规模仅为 10t/d，报道说其金的氰化浸出率可达 95%~97%<sup>[2]</sup>。

纽康索提金矿采用焙烧氰化法处理含砷含炭难浸金精矿已有八十余年历史。作为现代工业生产，该矿第一座爱德华焙烧炉建

于 1949 年, 规模为 24t/d; 第一座规模为 34t/d 的沸腾焙烧炉建于 1983 年。1988 年该矿建成两段沸腾焙烧氰化厂, 规模为 100t/d, 金的氰化率达 90%。

### 1.1.3.2 美国

美国的卡林型金矿系本世纪 60 年代末在内华达州卡林以北发现的。矿床成因是金在热(卤)水中溶解, 迁移到矿床中沉积而形成金矿床, 特点是没有粗粒岩石, 主要都是细粒的碎屑沉积物, 加上硅质岩、碳酸盐岩, 金粒极细, 为不可见金。与金共生的元素成分最主要的有汞、砷、锑和炭<sup>[3]</sup>。卡林型金矿有氧化矿和硫化矿之分。其氧化矿位于上部, 金易于氰化提取, 且无须磨细。为原生矿带时, 其难浸性与金在黄铁矿和脉石中的微细嵌布和有机炭的存在有关。在生产工艺上, 化学氧化法、两段焙烧法、加压氧化法及细菌氧化法等预氧化含砷难浸微细粒金矿, 美国均有生产厂实例, 经营规模较大, 从而跃居为目前世界上第二个产金大国, 其金产量中约 20% 来自难浸金矿。

### 1.1.3.3 中国

中国难浸金矿资源丰富, 遍及许多省份, 特别是黔滇桂和陕甘川两个“金三角”地区。

① 贵州烂泥沟金矿系含砷含炭微细粒浸染贫硫化物含金类型, 矿中含金、砷、锑、汞、炭。金属硫化物主要为黄铁矿、毒砂、辰砂、雄黄、雌黄、辉锑矿等; 脉石矿物主要为石英和粘土。金的粒度多在 0.5 $\mu\text{m}$  以下, 在显微镜下难以看到, 它主要赋存在黄铁矿和毒砂中, 并且大部分被包裹, 少部分被脉石矿物包裹。常规氰化该金矿时, 金的氰化浸出率近于零。金由于赋存在硫化物相中, 故通过强化浮选手段可将绝大部分金富集到浮选精矿中。自含有砷、锑、汞、炭的金精矿中如何有效提金是一个急需解决的问题。

② 广西金牙金矿属于微细粒浸染硫化物含金矿石, 含金、砷、锑、铜、铅、锌等。主要金属矿物为黄铁矿、毒砂; 次要矿物为方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、辉锑矿、雌雄黄等。脉石主要为

石英和粘土矿物。金的粒度微细，为不可见金，多在  $0.3\sim 5\mu\text{m}$ 。金赋存在毒砂中最多，并且多被粒度细小的毒砂所包裹；其次为黄铁矿。此外矿中尚含雄黄、雌黄和有机炭，故常规氰化时金的浸出近于零。显然，由于金存在于硫化物相中为主，故通过强化浮选时，选矿回收率可达 90%，惟金精矿中含砷在 7% 以上，故氰化前需进行专门处理。

③贵州板其金矿是典型的卡林型金矿。金的粒度很细，多在  $0.2\mu\text{m}$  以下。金主要赋存在毒砂和黄铁矿中并被包裹，其次存在于粘土矿中，主要是被其吸附。矿中主要矿物为黄铁矿、毒砂，次要为白铁矿。微量矿物有黄铜矿、方铅矿、辉锑矿等。由于金矿中含砷及炭，常规氰化时金的浸出率为零。由于矿中金被粘土吸附，故选矿回收率不高，应从原矿中提金。

④四川省东北寨金矿类似于卡林型金矿，金的粒度很细，载金矿物主要为黄铁矿和粘土矿物。金在黄铁矿中主要被其包裹；金在粘土矿物中通常是吸附状态的胶体微粒。该矿含砷含炭，为微细粒浸染型矿床，并且矿中的碳酸盐含量高，以  $\text{CO}_3$  计含量达 15%。常规氰化时，金的氰化浸出率低于 15%。

⑤甘肃坪定金矿中含砷及炭，其中砷含量高达 13%，并且主要为雌黄和雄黄，这在世界上是罕见的。金的粒度在  $0.5\sim 10\mu\text{m}$  之间，其中以裂隙金为主，充填在石英裂隙中；包裹金次之，被包裹在石英及粘土中。该矿的组成及特性，是典型的难选难浸金矿。

## 1.2 生产技术简况

### 1.2.1 工艺方案类型

目前氰化法仍是从难浸金矿和精矿中提金的主要方法，为了使金的氰化提取获得满意的技术经济效果，基本上有两种可供选择的方案：改进氰化条件和进行氧化预处理。

属于改进氰化条件的工业生产方案计有：强化氰化、加压氰化、炭在浆氰化、氨性氰化等。

属于氧化预处理—氰化的工业生产方案计有化学氧化、焙烧

氧化、加压氧化及细菌氧化。在生产上，它们均具有相当大的规模，应用较为广泛，特别是后三种方法，是处理难浸矿的主要方案，被列为高技术范畴。

### 1.2.2 改进氰化条件的方法

根据矿石性质及其难浸的原因，需要对氰化条件作相应的改变，以缩短浸取时间、降低单耗和提高金的浸出率。经改进的氰化法各方法概述如下。

①强化氰化法。氰化时的氰化钠加入量比常规法高一个数量级，达到  $50\text{kg}/\text{tNaCN}$ ，此法是南非为溶解重选精矿的粗粒金而研究出来的。精矿先用混汞法进行处理，之后进行强化氰化，即以氧气代替空气而提高氧气分压，强化氧气的吸收、溶解和传递，同时将  $\text{NaCN}$  用量增加 10 余倍，增加其与金的络合速度，并且氰化浸取反应在  $30\sim 35^\circ\text{C}$  下进行，从而可使金的氰化速度较常规法快 10 倍左右。强化氰化可在极短的时间内达到 97% 以上的金浸出率，大量氰化物返回使用。

②加压氰化。在高氧压下进行氰化，浸取反应可以很快完成，因为在常规条件下，金的氰化速度与氧的分压成正比。加压氰化法由德国鲁奇 (Lurgi) 公司研究提出用于处理含砷、锑硫化物金精矿及金矿，在  $0.5\sim 2\text{MPa}$  操作压力下，在管式反应器中进行氰化反应， $5\sim 30\text{min}$  即完成浸出。此法已用于处理南非的难浸浮选锑精矿和砷中矿。锑精矿中金的浸出率为 79.1%；砷中矿中金浸出率为 71.3%，而在常规氰化条件下金浸出率仅为 30% 左右。

③炭浸氰化。炭浸氰化 (CIL) 系由炭浆吸附 (CIP) 发展而成，以消除金矿中有机炭在氰化过程中对金的抢先吸附。对于金矿中含有有机炭的氰化作业，几乎均采用炭浸氰化，所用粗粒活性炭粒度为  $1\sim 1.68\text{mm}$ 。

④氨性氰化。为降低含铜金矿氰化时的氰化钠消耗量，在有氨存在时进行氰化，可以显著降低氰化钠消耗，并能获得较高的金浸出率。澳大利亚目前尚用此法处理含铜和金的尾渣。我国曾用此法

处理过含铜的金精矿<sup>[4]</sup>，其详细情况已在有关文章中予以介绍。

### 1.2.3 化学氧化

化学氧化主要是指在常压操作条件下用空气或氯气等进行的预氧化。

在石灰乳介质中通入空气进行预氧化处理作业，主要是针对含有磁黄铁矿的金矿，以便显著降低氰化钠消耗和提高金的氰化回收率。对含有百分之几的磁黄铁矿的金精矿氰化之前，工业生产厂均采用此种化学氧化作业，氧化时间为4h左右。

对于难浸金矿的典型化学氧化法主要是指用强氧化剂氯气喷入矿浆中进行预氧化，目的是氧化矿中的有机炭。1970年美国的卡林金矿首先在工业中采用氯气预氧化法处理含炭含低硫的微细粒难浸金矿。该矿含0.3%~0.6%有机炭及低于0.5%硫。常规氰化时，金含量为8.4g/t时仅浸出5%~32%，原因是氰化时生成的 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 被吸附在矿石中的炭质物上。当将矿石磨细到60%、0.074mm，在24~30℃及40%矿浆浓度下，通入氯气10h，其用量为14kg/t  $\text{Cl}_2$ ，其后用0.5kg/t NaCN进行氰化，则金氰化率可达87%，氰化渣含金为1.1g/t。当矿中的硫含量高时，氯的消耗量增加，经济上不利，为此演变为双氧化法。1977年美国内华达州的卡林金矿实行的氯化是采用双重氧化的方法，氧化分两步进行，第一步是90℃下在碳酸钠存在下喷入空气进行硫的氧化，第二步再用氯气氧化有机炭，此种作业可减少氯气消耗。工业实践6年后，由于经营成本较高，设备腐蚀磨损严重，其后又发展为新型的闪速氯化工艺，采用新结构的闪速槽，能使氯气在矿浆中高效分散、吸收和反应。

对于含炭且含硫低的难浸金矿，氯化氧化法是一种有效的方案<sup>[5~7]</sup>，特别是含有有机炭高的金矿而非金精矿时，氯化氧化法是唯一可行的方案。氯化的试剂可以是氯气、次氯酸钠或由矿浆食盐溶液电解提供，但工业实践仅限于氯气。

### 1.2.4 焙烧

在本世纪初已开始进行难浸金矿的焙烧试验。焙烧是使黄铁

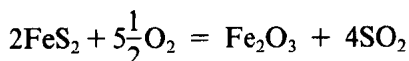
矿及砷黄铁矿中十分分散的金游离的有效方法，其工业实践至少已有 70 年的历史，至今仍在工业生产中占据极重要的位置。针对含砷金精矿的焙烧工艺要求，焙烧技术发展趋势是：焙烧设备由移动床转向沸腾床；单炉焙烧转向双炉焙烧；烧煤、烧气等外加热转向自热；烟尘处理由烟气放空转向回收  $\text{As}_2\text{O}_3$  及  $\text{SO}_2$  用于制造硫酸，以及用氧气进行固砷固硫焙烧。

#### 1.2.4.1 焙烧过程理论基础

焙烧的目的和要求是：①破坏载金的矿物基体，使金和银暴露游离；②产生的焙砂具有高孔隙度和表面积；③生成的焙砂系化学惰性的；④硫和砷的固定形态在环保上是稳定。为在技术上实现上述要求，需了解焙烧过程的基础原理。

#### A 焙烧化学

黄铁矿焙烧时总反应为：



上述反应的固体理论失重率为 33.5%。

砷黄铁矿焙烧时，由于其存在许多挥发物组分，焙烧化学反应相当复杂。进入气相的砷化物分子计有  $\text{As}_4\text{S}_4$ 、 $\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{AsS}$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_4$ 、 $\text{As}_3$ 、 $\text{As}_2$  等。

自砷黄铁矿中脱砷时，可分为惰性、还原性及氧化性三种气氛。

在惰性气氛中，砷黄铁矿分解出  $\text{As}_4$  气体：

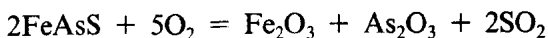


依上式，理论上可完全脱砷。但由于反应很慢，实际上意义不大。

在还原性气氛中，砷黄铁矿反应进入气相的有硫蒸气及砷砷化物的蒸气，相应的固相中有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$  及砷铁化合物。在还原性气氛中有氧气时，将导致铁氧化物的生成。即当低于  $560^\circ\text{C}$  时， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为稳态；高于  $560^\circ\text{C}$  时， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{FeO}$  两者共存。 $p_{\text{O}_2}$  增加时，相应平衡的硫蒸气压降低，不利于砷铁化物的生成，并且砷黄铁矿的脱砷速度降低。

在氧化性气氛下脱除砷和硫最为有效，总反应为：

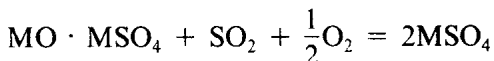
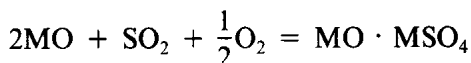
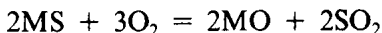




上述反应的理论失重率为 50.95%。当  $p_{\text{O}_2}$  高及砷蒸气压力低时，利于砷呈  $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s})$  及  $\text{FeAsO}_4(\text{s})$  保留于焙砂之中。 $\text{As}_2\text{O}_3$  及  $\text{FeAsO}_4$  两相分别在 727℃ 及 927℃ 以上时是不稳定的，但均已高出砷黄铁矿焙烧最佳温度 500℃ 及 625℃。

### B 焙烧热力学

硫化物焙烧时涉及到的反应通式为：



由相律可知，在指定温度下，一个三组分系统最多可有三个凝聚相及一个气相。气相中含许多气体，硫化物焙烧时主要是  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{O}_2$  及  $\text{S}_2$ ，但它们之间存在平衡关系，即



在指定温度下，气体混合物的平衡组成可由任意两个气体分压而被确定。因此当给定气体组成后，凝聚相的组分就固定下来。据此，三元系统 M-S-O 等温相平衡可方便的由  $p_{\text{SO}_2}$  及  $p_{\text{O}_2}$  来表达；四元系统 Fe-As-S-O 等温相平衡可方便的由  $p_{\text{S}_2}$ 、 $p_{\text{As}_2}$  及  $p_{\text{O}_2}$  来表达。

工业焙烧炉的出口气体成分通常是：1%~5%  $\text{O}_2$ 、5%~15%  $\text{SO}_2$ 、10%  $\text{H}_2\text{O}$  及 75%  $\text{N}_2$ 。在此种气体成分下，由 Fe-S-O 的 600℃ 及 800℃ 二维相平衡图可知，600℃ 时  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  是最稳定平衡相；800℃ 时主要产物为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

当对比 Fe-As-S-O 的 525℃ 及 700℃ 的三维相平衡区域图可知，两种温度下除  $\text{FeAsS}$ 、 $\text{FeO}$  及  $\text{FeSO}_4$  不同外，其他均相近。 $\text{FeO}$  低于 565℃ 不稳定，故 525℃ 的图中不存在  $\text{FeO}$ ； $\text{FeSO}_4$  671℃ 分解，故 700℃ 的图中它未出现； $\text{FeAsS}$  熔点为