

中国金矿研究新进展

黄金提取研究与开发

中国科学院黄金科技工作领导小组办公室

第三卷

冶金工业出版社

2010.10.8
148
3-1

中国金矿研究新进展

第三卷

黄金提取研究与开发

中国科学院黄金科技工作领导小组办公室

2010/24



内容提要

本书是中国科学院“七五”、“八五”期间黄金采选冶领域主要研究成果的总结。全书内容从金矿工程地质与采矿、各种难选冶金矿的预处理到金的提取、回收和分析等方面的新技术、新成果,包括了黄金从矿产资源到金回收的全过程。

图书在版编目(CIP)数据

中国金矿研究新进展 第三卷:黄金提取研究与开发 / 中国科学院黄金科技工作领导小组办公室 - 北京:冶金工业出版社, 1996.9
ISBN 7-5024-1976-4

I. 中... II. 中... III. ①金矿床 - 金属矿床开采 - 研究 - 进展②炼金 - 进展 IV. TD863

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 16869 号

责任编辑:黄淦祥

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

北京市黄佳印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1996 年 9 月第 1 版, 1996 年 9 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 19.75 印张; 391 千字; 300 页; 1-500 册

定价 40.00 元

科学顾问

涂光炽	陈国达	叶连俊
陈家鏞	倪家缙	刘光鼎
孙鸿烈	孙 枢	欧阳自远

主 编

邓 彤

编辑委员会

邓 彤	祁凤茹	柯家骏
白世伟	王吉祥	熊厚金
童伯良	姚宝魁	吴敏杰
冯明昭		

前 言

为反映“七五”以来,尤其是“八五”期间中国科学院金矿研究与开发的主要进展,总结新成果、新见解、新理论、新技术,推动与国内外的学术交流,提高我国金矿研究开发的科技水平,促进黄金工业的发展,中国科学院黄金科技工作领导小组决定编辑出版专著《中国金矿研究新进展》。全书共分三卷,其中第一卷“金矿地质地球化学研究”与第二卷“找矿新技术、新方法的应用与研究”已先期出版。本卷“黄金提取研究与开发”为第三卷,主要总结我院在黄金采选冶领域的研究成果与进展。

中国科学院自 60 年代初开始其金矿科研活动。几十年来,先后在金矿地质和采选冶各个领域开展了一系列专题研究。尤其自“七五”以来,由于得到国务院领导的重视和专项经费支持,我院的黄金科技工作进一步得到加强和发展。在深化科技体制改革中,中国科学院提出了“把全院的主要科技力量动员和组织到为国民经济服务的主战场,同时保持一支精干力量进行基础研究和高新技术跟踪”的办院方针,落实全国黄金工作会议精神,成立了院黄金科技工作领导小组,加强全院的黄金科技工作,将“我国主要金矿类型的成矿模式、找矿方向与远景规划以及冶炼新技术方法的研究”列为全院 65 个重大项目之一,把我院金矿研究推进到了一个新阶段。

我院的金矿研究以单金矿及可能成为金矿的伴生金为主,以探索新类型新地区为主;抓成矿理论和成矿模式的提高,抓找矿和冶炼新技术的提高;把成矿理论研究向获取预测储量及供工业开发的储量延伸,把选冶实验室的试验向中试和生产延伸。要求达到理论方面有突破,预测方面有成效,技术方面有创新,储量方面有贡献。全院“七五”后期动员组织了 23 个研究所的 500 多名科技人员,承担并完成了 46 个课题的研究。这期间的成果已部分反映在我们编辑出版的《黄金提取研究(第一卷)》(科学出版社,1992)和《中国金矿地质地球化学研究(第一集)》(科学出版社,1993)中。

“八五”期间,我院的金矿科技工作再次列入全院 30 个重大科研项目之

一，并继续得到国务院的专项资助。除继续围绕“我国主要金矿类型的成矿模式、找矿方向与远景规划以及冶炼新技术方法的研究”这个总题目，在“七五”工作的基础上进一步加以延伸和提高外，在金矿选冶方面还开展了国家自然科学基金委员会资助的“我国复杂低品位及难处理金矿资源利用理论及新过程研究”的重点项目研究工作。“八五”的研究开发强调了高水平的理论和高水平的技术，更集中深入，同时也更注重成果的转化和推广应用，取得了多项重大进展。系统总结近 10 年来的金矿研究开发成果，是出版本专著出发点，同时也希望本书能成为传播经验、推广成果的一个有力工具。

本书是由编辑委员会组织全院从事金矿研究的有关专家撰写的，编辑出版由院黄金科技工作领导小组办公室祁凤茹同志具体组织实施。本卷的编撰工作得到陈家镛、倪嘉缙二位院士的直接指导，欧阳自远院士和化工冶金研究所谢裕生所长给予了热情关心和支持。本卷由邓彤主编，编辑委员会讨论了选题并统稿。

书中疏漏和不妥之处，欢迎各界专家和广大读者不吝指教。读者如能从本书有所获益，当是编者最大的欣慰。

**中国科学院
黄金科技工作领导小组办公室**

科技与经济结
合的成功范例

周光召

九五年六月

加强科学研究，促进
黄金生产

孙德臣

一九五五年

七月

大力开展黄金选冶研究，提高收率，降低污染。

为增加我国硬通货储备贡献力量。

陳家鏞
1996
5月

发展黄金科技

为国民经济服务

倪嘉缙一九九六年

八月于长春

黄金提取研究与开发

目 录

金提取技术的创新与挑战	(1)
-------------	-----

第一部分 金矿工程地质与采矿

1 特定地质条件下采区地表稳定性综合评价	(9)
2 海岸金矿地下开采的主要地质工程问题及矿区稳定性	(21)
3 蚀变岩型破碎岩体化学加固材料	(35)
4 寒区砂金开采中人造积雪保温防冻技术	(42)

第二部分 微细浸染包裹金矿石的预处理

5 金矿石的难浸性与对策	(51)
6 微细浸染金硫化矿石的生物氧化预处理	(65)
7 微生物氧化预处理难冶含砷金矿提金工艺及反应工程研究	(76)
8 难浸金矿的酸性催化氧化预处理	(91)
9 氨浸法在含砷难冶金矿中的应用研究	(107)

第三部分 多金属和碳质金矿石的处理

10 含铜金矿石的氨性氰化	(115)
11 含铜金精矿中伴生银和铜的回收	(128)
12 低铅金矿的脱铅技术	(141)
13 碳质金矿中碳质物的表征与劫金作用	(147)
14 碳质金矿水溶液氯化预处理和浸出	(155)
15 自多金属精矿中湿法综合回收金银铜铅的研究	(168)

第四部分 金提取新工艺与新方法

- 16 煤-油团聚法提金新工艺研究 (176)
- 17 煤-油聚团提金工艺与工程 (190)
- 18 TW 型塔式磨浸机的研制与在黄金矿山中的应用 (200)
- 19 硫代硫酸盐浸金原理与新过程研究 (206)
- 20 酸性硫脲浸取金的研究 (215)
- 21 降低氰化钠消耗的研究 (227)

第五部分 金回收新技术

- 22 金回收技术的发展与前瞻 (236)
- 23 用磁性活性炭改进炭浆法提金 (247)
- 24 泡分离技术回收金 (254)
- 25 离子交换树脂吸附和解吸金的研究 (263)
- 26 硫代硫酸盐溶液中金的溶剂萃取 (271)

第六部分 金的分析

- 27 金矿中金和银的分析 (281)

金提取技术的创新与挑战

邓 彤 祁凤茹 陈家镛

金是可用于储备和投资的特殊通货,同时又是在首饰业、电子业、现代通讯、航空航天等工业部门有着广泛应用的一种金属产品。它在稳定国民经济、抑制通货膨胀、提高国家信誉方面有着无可替代的作用。金的这种既是有使用价值的商品,又可作为货币的独特属性,造就了它的特殊地位,黄金生产理所当然地受到重视。自 60 年代末黄金价格放开以来,金价持续上涨。从 1970 年的 US\$35/oz 直涨到 1980 年的 US\$600/oz,当年曾一度涨到 US\$850/oz。此后虽然有所回落,但一直在 US\$350~450/oz 之间起落。近 20 年来居高不下的黄金价格刺激起黄金产量成倍增长。据统计,1980 年世界黄金总产量为 1188 t,1985 年为 1569 t,1990 年增长到 2134 t,最高年(1993 年)产量达到 2309 t,目前稳定在 2200~2300 t 之间。黄金的消费则以更快的速度增长,始终处于供不应求的局面。据世界黄金理事会最新公布的数字,去年世界黄金需求量比上年增长 10%,达到 2746 t。

我国是世界上最早开采和利用黄金的国家之一。历史上自汉代开始采金,至清光绪年间达到鼎盛。清光绪 14 年(1888 年)我国黄金产量达到 13.45 t,占当时世界黄金总产量的 17%,居世界第 5 位。此后却一直徘徊在此水平以下。最低的 1955 年产量仅 3.39 t。到 70 年代与世界黄金生产新的发展高潮相呼应,我国采金业开始了新的发展时期。1975~1980 年期间,黄金产量年递增 4%~8%。1983 年黄金产量比历史最好水平翻了两番,达到 58 t。1991 年再翻一番。从 1985 年起我国进入世界黄金生产前 6 位,始与居世界黄金资源第 6 位的地位相称。黄金消费量则大大高出世界平均水平。例如 1994 年我国黄金消费量仅大陆就达到 223 t,加上台湾(160.6t)和香港(36.4 t),总消费量高达 420 t,占亚洲总消费量的 65%,远远超过当年 135 t(据世界金属统计年报)的黄金产量。因此,提高我国黄金生产技术水平,推动黄金生产发展,仍然是黄金科研面临的重要任务。

自上世纪氰化法和锌置换法引入采金业,成为黄金提取和回收的基本技术以来,近百年间,技术上陈陈相因,鲜有值得一提的发展。而自 70 年代以来,黄金提取技术却出现了一系列重大革新。推动这场技术变革的是这期间采金业所面临的机遇和挑战。过去处理的主要是可以重选即所谓淘金回收的砂金矿和易于用混汞和氰化直接提取的易选易浸岩金矿石。长期的开采使世界上这类金矿资源日渐枯竭,新近开发的金矿多是无法直接富集和氰化回收的难浸矿。同时,社会环境意识的进一步觉醒和政府环境

法规的不断强化,对采金业这种容易产生污染的初级加工工业的压力不断增加。原有的技术已不敷应付这双重的困难,开发新技术已势所必然。另一方面,黄金市场长期供不应求,造成金价居高不下,目前的金价比 70 年代初增长十数倍。黄金生产的高额利润吸引投资者蜂涌而至,为新技术的研究开发提供了坚实的经济后盾。正是这种挑战与机遇的并存促成了黄金提取技术的迅速发展。

我国的黄金科研近 10 年来也异常活跃。中国科学院自 1987 年起将黄金工作列为“重中之重”,组织 23 个研究所 500 多名科技人员,投入有广泛应用前景的基础性研究和新技术研究。在国务院资助下,启动了重大应用项目“我国重要金矿类型的成矿模式找矿方向及采选冶新技术方法的研究”。1992 年起又承担了国家自然科学基金重点项目“我国复杂低品位及难处理金矿资源利用理论及新过程研究”。从我国资源、经济和环境等国情出发,以世界黄金科技发展前沿为起点,调动多学科的长期积累,发挥综合优势,经过近 10 年卓有成效的努力,完成了多项有创新性的工作,取得了一批重要成果。同时向生产延伸,加快成果转化,取得了相当的经济效益。本书及前此出版的《黄金提取研究》(第一卷)反映和总结了中国科学院在这些方面的部分研究成果和进展。

工程地质与采矿 中国科学院黄金采选冶方面的科研工作覆盖了从工程地质与采矿、难浸矿预处理到金的提取与回收,以及金的分析的全过程。金矿地质研究中的地质地球化学及找矿技术方法已另有专著发表,本书的地质部分只收入应用于采矿区稳定性评价的工程地质研究,连同矿山岩层加固的化学材料及寒区砂金开采的保温防冻列入一章。

利用工程地质研究方法进行矿区稳定性综合评价是一项很有特色且对采矿实践很有指导意义的工作。通过对具体矿区工程地质与水文地质资料的采集、分析和有关参数的测试、计算,进行工程地质评估、数值模拟分析及工程类比,从而作出稳定性评价并提出相关建议。本书收入的两项金矿(一在低山丘陵,一在滨海地区)工程地质研究工作的研究与评价过程提供了运用工程地质研究进行一定地质条件下的矿区稳定性评价的范例,而其评价的结果又可作为新工程稳定性评价时工程类比的实例。湖北鸡笼山金矿位于低山丘陵地带,由于扩大生产的需要引出了采空区的地表稳定性问题。地表的生产生活设施如需搬迁,则征地和营造新区需要 2500 万元投资,并带来 1000~1500 户农村人口的安置问题。中国科学院武汉岩土力学研究所进行的鸡笼山金矿地下采矿对地表稳定性影响的专题研究,提供了完整的矿区岩体力学参数及应力资料,在此基础上进行的地表稳定性综合评估提出了采用充填采矿法作为主要保护措施,在此前提下地表建筑物可以得到保护。这一研究中所提出的修改采矿方法的建议已为设计所采用,提高了矿山生产的安全性,而综合评价中关于在现有生产规模下不必搬迁的意见为决策提供了可靠的科学依据,既节省了搬迁需要的巨额费用,避免了安置农村人口

及其他相关的社会问题,也增加了矿山职工和居民的安全感。三山岛金矿则是一个工程地质与水文地质都比较复杂的滨海金矿,矿山投产以来曾发生过多次地质灾害:大小突水 70 余次,最大突水点涌水量近 $195\text{m}^3/\text{h}$,迫使井巷多次停工处理;大型井下泥石流型溃砂一次,突出破碎岩屑及砂近 1500m^3 ,堵塞巷道 240m^3 左右;井场多次冒顶塌方,最大塌方量达 1500m^3 。中国科学院地质研究所对三山岛金矿的开采效应及矿山各种稳定性问题,诸如采场点柱稳定性、采场围岩稳定性、矿山涌突水稳定性,特别是地表稳定性,进行了系统、全面、深入的研究。在稳定性综合评价的基础上,提出了相应的建议和可供采用的技术措施,以保证矿山地面建筑物的稳定和地下开采的安全。

广州化学研究所在为广东省抽水蓄能电站地下硐室快速喷涂、表面封护进行高分子涂膜材料研究的基础上,找到了一种能渗透加固矿脉上盘围岩,使蚀变岩变性并对水稳定的化学灌浆材料 SPU 聚胺脂浆材,可用作金矿花岗岩蚀变带加固的化学灌浆材料,改善了岩体的胶结性能和水稳定性,增加了岩体的力学强度,提高了岩体的整体稳定性,从而可防止采区顶板坍塌,保证矿山生产安全。

我国砂金生产基地多在北方高寒地区,冬季采场回冻,缩短了采金生产季节,同时加剧了采掘机械磨损,增加了劳动强度,降低了劳动生产率,提高了生产成本。兰州冰川冻土研究所收集了我国北方有关地区积雪、地温等大量资料,整理分析,提出了采用人造积雪保温防冻的技术方案,计算了需要的人造积雪保温防冻层的厚度,制定了人造积雪保温防冻工程的技术要点,在我国大、小兴安岭地区实施,为发展我国北方高寒地区砂金开采提供了新途径。

金的选冶理论与技术开发主要在如下几个方面开展:(1)难浸金矿的预处理;(2)溶解金的回收新技术;(3)非氰提金研究。这也是世界黄金提取研究的热点,是最活跃及最富成果的领域,是推动黄金科技进步的主要方面。

难浸金矿石预处理 近年来越来越多新发现的金矿无法直接氰化回收,难浸金矿石的处理成了我国黄金生产发展的瓶颈。微细粒金矿是我国主要的难浸金矿,矿石中硫化矿物及砷矿物包裹亚显微金,阻碍金的氰化。或者含有机碳质物,吸附已溶解的金,造成所谓“劫金”效应。而包裹金与劫金两大难题的结合,致使金矿氰化难上加难。这种双重难浸,加上高砷,构成了我国难浸金矿石的主要特点。我国目前有 700 t 已探明的金工业储量因缺乏有效的处理方法而成为无法利用的“呆矿”。研究开发回收这类金矿资源的新技术,就成了中国科学院黄金提取研究的主要方向之一。

难浸金矿石一般需要经过预处理,其核心是化学氧化包裹金的主矿物,特别是毒砂和黄铁矿,从而释放出包裹金而被氰化浸出。目前国外已经工业应用的难浸金矿石预处理方法有焙烧、湿法氧化和细菌氧化三大基本技术。结合我国的金矿资源特点,

中国科学院于 80 年代初率先开展了我国难浸金矿石,特别是含砷金矿石的细菌氧化研究工作,探索适合我国难浸金矿资源特点的生物氧化技术。中国科学院的微生物研究所和兰州化学物理研究所分别从矿山分离筛选得到中温菌株 T-3 和中度嗜热(耐热)菌株 T-901 并进行适应性培养。化工冶金研究所与微生物研究所合作,用多年移代培养的 T-3 菌株对国内十数个矿山的含砷金精矿进行了搅拌反应器生物氧化研究,证明 T-3 菌株可以有效用于难浸金矿石细菌氧化预处理,对毒砂的氧化效果尤其明显。细菌氧化处理过的矿石金的氰化浸出率显著提高。其中半壁山含砷金精矿细菌氧化脱砷率达 80%~90%,金的氰化率从原来的 60% 左右提高到 90% 以上。化工冶金研究所还与兰州化学物理研究所合作,采用耐热菌株 T-901,对半壁山含砷金精矿进行了千克级细菌氧化预处理连续扩大试验。在温度 $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, pH 1.5~2.0 条件下作业,使用氧化铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌的混合培养菌时,氧化脱砷率可达 84% 以上,金氰化率 >90%,为在矿山进一步扩大试验提供了经验。在研究搅拌槽细菌氧化的同时,化工冶金所还研究了难浸金矿的柱浸生物氧化,初步显示了堆浸条件下细菌氧化的有效性。同时还对生物氧化预处理含砷金矿的影响因素及反应机理等开展了比较系统的应用基础研究,如浮选药剂对细菌生长和毒砂分解的影响、元素硫在生物氧化过程中的行为、 As^{3+} 和 As^{5+} 对细菌氧化的影响等。这些研究成果已部分反映在本书中。中国科学院在国内首倡的难浸金矿细菌氧化预处理,如今已成为国内黄金科技界的共识,许多单位竞相进行细菌冶金研究。可以预料,细菌冶金终将成为我国包括黄金在内的金属提取、环境治理的有力手段。

化工冶金研究所还开发了催化氧化酸浸(COAL)预处理技术,利用硝酸的强氧化能力及其还原产物易被氧气氧化再生的特点,采用稀硝酸和表面活性剂,在 100°C 温度及 200~400 kPa 压力下,以溶解的分子氧氧化矿浆中各种硫化矿物而解离包裹金。对含各种砷、锑、硫矿物的金精矿进行的试验表明,经催化氧化预处理后,矿石中金的氰化率均有显著提高。该项研究成果已取得国家发明专利。

矿石中含有某些对氰化物具有反应活性的组分也是金矿石难浸的原因之一。例如,矿石中所含铜、铅等贱金属及雄黄、雌黄等砷矿物都干扰氰化。针对我国大量含铅金矿,尤其是小秦岭地区丰富的含铅金矿,化工冶金研究所开发了碳酸盐转化法,在碳酸盐溶液中,常压、 80°C 温度下以空气中的氧作氧化剂,将方铅矿一步转化为碳酸铅,然后用浮选法使其与其他未反应的硫化矿物分离,得到硫精矿和铅精矿两种产品,可分别用氰化法和还原熔炼法回收金、铅及其他副产元素。该法金属回收率高,过程简单,操作方便,对设备无特殊要求,易于工业化。且无三废污染,经济效益也较高。对于含铅低的金精矿,又提出了常温盐浸工艺,在室温下用氯化钠浸出金矿的铅,可将矿石含铅量降至容许范围以下。浸出渣可以满意地氰化提取金,盐浸液中的铅可以回收成多种化工产品。

金矿石中的雄黄、雌黄一类含砷矿物在氰化液中易发生反应而消耗氰化物, 妨碍金的氰化浸出。化工冶金研究所开发了氨浸法处理这类含砷难浸矿石。在 $3\sim 4\text{ mol/L}$ 的氨水溶液中, 雌黄可溶解 90% 以上。雄黄在其中的溶解较差, 但加入元素硫可促进其溶解。氨浸后在铜离子催化下通氧气氧化, 可除去残存在矿粒表面的雌黄薄膜。对国内多种含不同砷矿物的难处理金矿进行以上预处理试验后, 金的氰化浸出率都有显著提高。

此外, 在强化难浸金矿的处理方面, 中国科学院金属研究所还进行了碳质金矿的焙烧和矿石的边磨边浸研究。他们研制的 TW 型塔式磨浸机可大大强化金的氰化过程, 对含砷的难浸金矿石的氰化结果也能有相当程度的改善。化工冶金研究所通过对金矿石氰化过程的分析, 进行了降低氰化物消耗的尝试。

金提取方法的革新 氰化法是采金业中标准的提金实践。然而, 即使矿石中金不被包裹, 有些情况下氰化法也不甚有效。若不能经济地预处理除去干扰氰化的组分, 则需寻找新的提金方法。或者对传统氰化法进行改造, 或者开发非氰提金方法。特别是采金业大量使用剧毒的氰化物对环境造成的危害日益引起社会的严重关切, 开发经济实用的非氰提金过程已是当务之急。

金矿石中的铜严重干扰金的氰化。化工冶金研究所与澳大利亚 Murdoch 大学合作, 系统研究了铜存在下金的氨性氰化法。用纯金旋转圆盘研究了金在 $\text{Cu}-\text{CN}-\text{NH}_3$ 体系中的溶解行为及影响因素, 并据此提出了该体系中溶解金的组分是铜的混合配体化合物 $\text{Cu}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_3^{2-}$, 推测了其反应机理。基于这一认识, 对我国河北某含铜金矿石进行了氨性氰化试验, 效果相当显著。金浸出率可从常规氰化时的不到 30% 提高到接近 90%。加入络合剂抑制铁的干扰, 可进而提高到 97% 左右。这种方法比较适合含少量氧化铜的金矿, 其中的铜干扰氰化, 但又不能简便经济地除去, 采用此法可直接进行氰化处理。对于含硫化铜的金矿石, 则应将铜富集成精矿单独处理, 或进行专门的预处理以提取其中的铜。

中国科学院坚持进行非氰试剂提金研究, 主要是硫代硫酸盐和硫脲的开发研究。这是氰化物的两种最有潜力的代用试剂。虽然国外有一种观点认为氰化物的污染可以有效控制, 而各种非氰试剂在经济上一时又难与氰化物相比拟, 因而寻求非氰提金试剂的热情大为冷落, 需要注意的一个事实是, 在主要的西方产金大国, 包括美国、澳大利亚和加拿大, 其黄金生产基地多在人烟稀少地区, 氰化物废水有较充分的条件自然降解。即使如此, 也出现过氰化物污染的严重例子。如加拿大回声湾公司采用自然降解处理堆浸尾矿的 McCoy/Cave 金矿, 其 145 公顷的尾矿坝水面曾引来成群结队的候鸟, 但在一年半时间内竟有 1000 余只死于氰化物中毒。公司采取各种措施驱赶鸟群, 花了大约 600 万美元, 却仍不时有鸟群赶来饮鸩而死。回声湾公司为此支付了约 50 万美元的罚款和野生动物捐款。可见, 氰化物的污染不可掉以轻心。造成污染后再设法