

黄金

冶金原理与工艺

主编 陈 刚 路殿坤



NLIC2970673003



NEUPRESS

东北大学出版社

图本书目(CIP)数据

黄金冶金原理与工艺 陈刚 路殿坤 主编 北京：东北大学出版社，1999.12

ISBN 7-81024-144-1

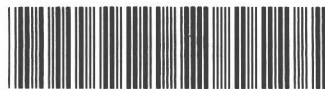
黄金冶金原理与工艺

I. 黄... II. ①陈... ②路... III. 黄金冶金—工艺 IV. T831

中国图书馆书号(CIP)数据 1999.12 154

主编 陈 刚 路殿坤
主审 杨 立

本书是“黄金冶金原理与工艺”课程教材，也是黄金冶金专业的一门专业教材。本书共分五章，第一章为绪论，第二章为黄金的地质与勘探，第三章为黄金的选矿，第四章为黄金的冶炼，第五章为黄金的提纯与精炼。本书可作为高等院校黄金冶金专业及相关专业的教材，也可供从事黄金冶金工作的工程技术人员参考。



(0000)

NLIC2970673003

000000

设计并出版东北大学出版社

编印：陈刚 路殿坤

81：陈刚

李士林、路殿坤

6111 5401 1045 1110

000000 000000

陈刚为工部局 1999.12

陈刚为工部局 1999.12

东北大学出版社 陈刚 路殿坤 编印
陈刚 路殿坤 编印

元 00.00 售 5

图书在版编目(CIP)数据

黄金冶金原理与工艺/陈刚,路殿坤主编. —沈阳:东北大学出版社,1999.12
ISBN 7-81054-441-1

I. 黄… II. ①陈… ②路… III. 炼金 IV. TF831

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 43547 号

内 容 简 介

本书以湿法冶金原理为基础,涵盖了黄金生产过程,介绍了现代黄金提取的基础理论和工艺流程,突出了吸附法提金、难选冶矿石处理方面的内容,讨论了最佳工艺的选择,强调了原理和技术的实际应用。本书可作为从事黄金生产、科研和设计的专业人员的参考用书,也可供大专院校相关专业师生参阅。



©东北大学出版社出版

(沈阳市和平区文化路3号巷11号 邮政编码110006)

铁岭新华印刷厂印刷

东北大学出版社发行

开本:787×1092 1/16 字数:449千字 印张:18

印数:1~1000册

1999年12月第1版

1999年12月第1次印刷

责任编辑:高原 李金丽

责任校对:冯 伟

封面设计:唐敏智

责任出版:秦 力

定价:30.00元

序 言

随着我国黄金工业生产技术的发展,黄金作为一种特殊商品在国民经济中占有较为特殊的位置,促使我们对黄金生产作出全面研究,进一步探讨黄金提取的基础理论,把化学理论与工业实践、研究工作与黄金生产之间有机地结合起来。为此我们以 20 世纪 80 年代黄金提取技术的重大进展为主线,体现了湿法冶金作为黄金提取工艺的理论地位,介绍了国内外先进的黄金生产科学技术及相关理论研究进展,为推动我国黄金工业科技进步尽绵薄之力。

本书共分 9 章,第 1 章由吕久吉编写,第 2、5、6 章由陈刚编写,第 3、4 章由路殿坤编写,第 7、8 章由杨立编写,第 9 章由谢锋编写,全书由杨立主审。在本书编写过程中于素梅和陈芝会老师也做了很多工作,并提出许多宝贵建议,在此表示感谢。

由于编者水平有限,书中错误、不当之处在所难免,恳请同仁朋友给予批评指正。

编 者

1999.1 于东北大学

目 录

序言

1 世界黄金生产概况	(1)
1.1 黄金生产史	(1)
1.2 世界黄金储量、产量和消费状况	(7)
2 提金工艺选择	(11)
2.1 影响工艺选择的因素	(11)
2.2 工艺的选择与确定	(15)
3 难浸金矿石的预处理	(47)
3.1 预充气氧化	(47)
3.2 常压化学氧化	(48)
3.3 加压化学氧化	(58)
3.4 生物氧化法	(74)
3.5 焙烧法	(82)
3.6 其它预处理方法	(106)
4 浸金反应的化学基础	(113)
4.1 金的化学性质	(113)
4.2 浸金药剂的微观结构	(117)
4.3 氰化提金原理	(121)
4.4 硫脲浸金原理	(129)
4.5 硫代硫酸盐浸金原理	(133)
4.6 硫氰酸盐浸金原理	(136)
4.7 氯化提金原理	(138)
4.8 溴化法提金原理	(143)
4.9 碘化法提金原理	(144)
5 氰化浸出	(147)
5.1 影响溶金的因素	(147)
5.2 氰化浸金时其它矿物的行为	(151)
5.3 氰化浸出方法	(160)
6 溶液净化与富集	(173)
6.1 炭吸附	(173)
6.2 离子交换树脂	(194)
6.3 溶剂萃取	(205)

7	液相中金的沉淀回收	(210)
7.1	锌置换沉淀	(210)
7.2	电解沉积法	(223)
7.3	铝置换法回收金	(233)
7.4	非氰体系中金的回收	(234)
8	成品金的生产	(236)
8.1	预处理	(237)
8.2	熔炼	(245)
8.3	金的精炼	(255)
9	黄金生产的环境保护	(268)
9.1	含氰废液	(268)
9.2	尾渣的综合利用	(275)
9.3	含汞废水的处理	(276)
	参考文献	(279)
(74)		
(74)		
(84)		
(38)		
(47)		
(85)		
(100)		
(113)		
(113)		
(117)		
(151)		
(159)		
(133)		
(139)		
(138)		
(141)		
(141)		
(145)		
(147)		
(151)		
(160)		
(173)		
(173)		
(191)		
(202)		

1 世界黄金生产概况

1.1 黄金生产史

金是人类最早开采和使用的一种贵金属,也是有史以来人们孜孜以求的财富的象征。千百年来对黄金的这种执着追求刺激了黄金工业的发展和技术进步。重选富集、混汞、氰化和炭吸附等技术是早已广为人知的方法,氰化法作为基本的黄金提取技术则是在 19 世纪末发明的,在其后的一百年中得以充分发展。目前提取黄金的各种工艺都是由以上各种技术组合而成。在介绍具体的生产工艺之前,回顾一下黄金及其提取技术的发展历史有助于我们更好地学习现有的黄金生产工艺和开发新的工艺和技术。

按照黄金生产技术的发展,可以将黄金工业的发展划分为以下 3 个主要时期:

(1) 早期阶段;(2) 氰化法的百年发展史;(3) 难选冶矿石的研究和新工艺的开发研究期。

1.1.1 早期的勘探阶段(1888 年以前)

1.1.1.1 早期的黄金生产技术

在氰化法问世以前这一阶段,尽管金的开采和利用已经具有相当规模,但黄金生产仍以砂矿开采和重选富集以及混汞法生产为主。

由于金呈自然状态存在,且韧性及可塑性极好,极易用简单的工具加工。最早使用黄金的是中东,金靠手工和重选富集(溜槽、流床)被收集。早在公元前 3050 年,金就以颗粒状和金条形式在埃及作为货币使用。公元前 2700 年的美索布达米亚的墓穴中就发现了做工精致的黄金饰品。

在黄金开采方面,传说中最早的可能是伊阿宋的亚尔古英雄们和金羊毛的故事,它们是在黑海附近地区寻找砂金的勘探者,时间大约在公元前 1300 年左右。这些砂金开采者通过分离溜槽中羊毛上的颗粒物来获得黄金,即干燥后抖动羊毛而得到金。金是疏水性的,因此羊毛中的油脂会有助于捕集金粒,这可能是最早的有关表面化学的知识,也是浮选富集金的基础。

另一个早期发现是金可以被水银润湿,因而在公元前 1000 年左右发现了汞齐化过程并演化成一种提取贵金属的方法,最初是在墨西哥的银矿山得到应用,用马蹄将矿石、水银、硫酸铜和盐混合在一起。但这种方法直到很晚仍未能普遍用于金提取工艺之中。早期的原因是此方法每处理 1t 矿要用去数公斤水银,因此需要许多汞矿为金银矿山提供汞。现在由于环境保护和工人健康的原因使得混汞工艺几乎停止使用,只是有时用于处理重选精矿等。矿石中含汞(如卡林型金矿石)会使生产成本上升,这是因为在熔炼前必须从金沉淀物或电解阴极中除去汞。

随着 1774 年氯气的发现,1858 年氰化法作为第一个用来从矿石中溶金的化学法问世了,并在美国首次得到工业应用。该工艺是向润湿的矿堆或细磨的矿石中通入氯气,形成可溶性的氯化金盐,而后用水浸溶出金,并用硫酸亚铁、硫化氢或生物炭沉淀金。该法在 19 世纪得到

广泛应用,但往往是作为重选富集流程的补充,很少直接用于处理全部矿石。这主要是因为处理费用高,导致过高的边界品位(约 50 g/t)。此外含 As、Sb 和大量硫化物的矿石氯化前要先行氧化。随着氯化法的应用,其它的湿法冶金工艺也都进行了尝试,其浸出药剂包括:溴/溴化物、硫脲和硫代硫酸盐等,但均未获工业应用。

除湿法炼金外,早期的火法冶金也有一定的发展。或许正是古代先哲和炼丹术士们为了寻求长寿秘方和点石成金所做的不懈努力和尝试为现代化学奠定了基础,并且刺激了早期火法冶金技术的发展。重选精矿、汞金冶炼、含金氧化铁和铝土矿等可以用火法冶金处理。火法冶金可直接在铅池中熔融,直接用高铅熔剂熔炼出贵铅,再经灰吹得到合质金。1868 年美国开始采用焙烧—熔炼相结合的方法处理含金黄铁矿,产出冰铜出售后精炼。1876 年,铜精炼电解工艺在美国应用后,金作为铜生产的副产品得以回收。对于火法产出的合质金可采用以下几种处理方法:① 硝酸分银、获得金渣;② 与硫、黄铁矿或硫化锑、硫磺、密陀僧混合进行硫化熔炼,产出硫化银和金银合金,再用硝酸处理得到较纯的金;③ 在氰化钠槽中电解精炼。这些方法在匈牙利、德国及东欧地区都有实际应用。

1.1.1.2 早期采金史

石器时代末期人们就已找到了黄金,所有古代文明国家都知道黄金。例如,距今 12000 前古埃及的金制品。古埃及、罗马和希腊从矿石中找金、选金、炼金和加工金等项工艺都得到了高度发展。有趣的是,在古埃及冶金业早已知晓的金箔(0.001~0.01 mm)制造工艺在 18 世纪的欧洲却又重新研究。2000 年前埃及的图特莫斯二世法老曾经有每年制取 50 t 黄金的记载。从 3000 年前到现在,古埃及对南非和西非砂矿床的研究至今仍用于黄金的生产过程中。

古时最大的采金区在西欧。1000 年前在比利牛斯半岛上古罗马人每年就可采金 8 t。当时为了支付进口货物特别是来自中国的进口货的费用,使得欧洲采金业发展迅速。由于采用了水力采矿和水轮机等技术,使罗马(尤其是西班牙)的采金技术得到长足发展。同时一些矿业学校在欧洲应运而生,而且相当兴旺。罗马人曾用溜槽淘洗破碎后的矿石,槽内有带刺的灌木用以捕集黄金。随着罗马帝国的衰落,其采金业也逐渐萎缩,直到 11 世纪中欧复兴,采金业以德国为中心发展起来。公元 1400 年前后混汞及蒸馏工艺被广泛地用于黄金的提取。16 世纪 50 年代中欧的金银工业已经衰退,但其冶金技术和经验却传播到了南美,如墨西哥、哥伦比亚、秘鲁和玻利维亚这些地区,当时这些地区还是西班牙的占领地。在哥伦比亚,当时一种未知的贵金属铂和金一起以合金形式被提取出来,这给西班牙人带来极大麻烦,它被认为是未成熟的黄金,得知这一可疑的黄金来源后,西班牙主管财务的人命令将所有这些金属抛入大海。南美的竞争使欧洲采金业逐渐衰落。一直到 19 世纪英国的工业革命,在此期间普遍采用的是铜极混汞的金回收工艺。欧洲的殖民地(如西非)在 1400~1600 年间共产出 100 万盎司黄金。中国、日本和印度的黄金产量也相当大。公元 200 年后,在我国的古书中就记载了许多有关金银性质、冶炼及资源分布情况。1673 年宋应星的《天工开物》一书中对我国金、银的产地、采矿、冶炼及精炼工艺方法都作了较为详细的描述。历史上,我国也是盛产黄金的国家,尽管产量没有记载,但其用量相当可观。1888 年我国年产金已达 13.5 t,占当时世界产金量的 7%,居第五位。

亚洲古代采金的遗址在伊朗、波斯湾沿岸及阿拉伯地区。3000 年前在印度和中国西藏已开始大规模采金。1000 年前巴基斯坦的俾路支、中国的西北部和北部、东北部地区已掌握了砂金开采技术。

资料表明,阿尔泰地区 4000 年前已有采金业,在哈萨克斯坦、西伯利亚、乌拉尔、伏尔加河中下游左岸地区均发现了青铜时代的金器。俄罗斯帝国的黄金工业始于 18 世纪初,到 18 世纪末在乌拉尔、阿尔泰和扎拜卡利耶地区已有几十个采金矿田。到 1847 年,俄国出产的黄金在世界新出产的黄金中至少占 3/5。1850 年后澳大利亚和美国也都找到了大型金矿,俄罗斯的黄金产量终于被美国、南美、澳大利亚和新西兰的一系列淘金热所淹没,所占比例大幅度下降。

美国的淘金热缘于开发西部,早期加州采金者在干涸的河床上找到高品位的砂金,只须把金矿砂在毛毡上摇一摇即可回收金,淘洗砂金也是常用的方法,但后来被改进的重选设备取代。这些设备包括摇床、跳汰以及由筛子和洗矿槽组成的倾斜淘金溜槽,类似的砂金矿在科罗拉多、内华达、爱达荷、蒙大拿及南达科它州也被开采,易开采的储量很快耗尽,使岩金开采逐渐发展起来。

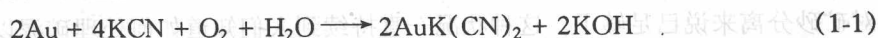
澳大利亚的淘金热始于 1851 年,最初在南威尔士,而后在维多利亚。缺水使得倾斜的粗选淘金槽很难应用,于是广泛使用省水的重选富集设备如摇床等,随着表层砂矿的枯竭,地下开采得到发展。在新南威尔士、昆士兰和新西兰等地也相继发现黄金,1882 年新西兰首先报道了挖掘船采金法,1897 年美国第一艘采金船在蒙大拿投入使用。

在淘金热年代,重选设备使大型矿脉得以开发,混汞技术得到改进,这包括用氰化钾清理汞/铜表面,将重选和混汞技术用在磨矿工序中以尽早回收金,这一流程至今仍在应用。1850 年后,随着岩金矿脉在美国的发现和砂金的储量日渐枯竭,人们的注意力逐渐转向地下开采,淘金热于 19 世纪末结束,标志着采金业勘探者时代的结束,1886 年南非大型金矿田的发现以及氰化法的投产应用,结束了早期勘探采金的历史,一个以湿法冶金为主的新的采金时代正式开始了。

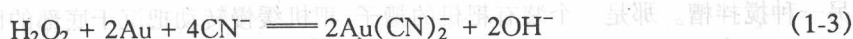
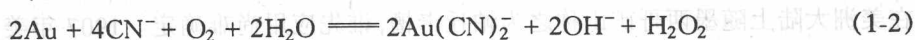
1.1.2 氰化法的百年发展史

1.1.2.1 氰化及相关技术的发明

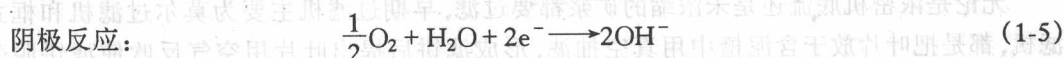
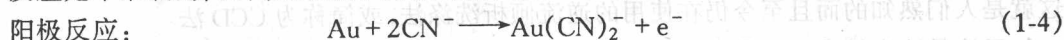
早在 200 多年以前就有人确认金可溶于氰化钾水溶液中,并指出空气可加速金和银的溶解反应速度,同时也证明了金和银从贵金属溶液中沉淀的可能性。而对氰化液溶金的机理研究则是在 1846 年,当时埃尔斯纳研究了充气氰化液中金的溶解,以及该机理中氧的作用,提出的反应机理是:



文章发表在德国的《实用化学文摘》上,但没有实际应用该项技术。埃尔斯纳的反应式如今被认为仅描述了金溶解的部分过程,现在对于溶金机理已有了透彻的认识,认为上面的反应式过于简单,真正的反应通过以下 2 个截然不同的步骤进行:



现代的研究表明,尽管上面的反应式能够描述金在氰化液中的溶解,但把氰化溶金看成纯化学反应是不准确的,现代的观点认为氰化溶金是一个电化学反应,反应式如下:



1867年美国公布了Rae的一项金银矿石氰化浸出专利,但未被采用。真正的氰化法专利权是麦克阿瑟和弗雷斯特兄弟(1个冶金药剂师和2个医生)在1887年获得的,专利号为14774。

另一项有重要意义的发明是用锌粉从氰化液中置换金的技术,为此麦克阿瑟和弗雷斯特兄弟在1888年又获得了一项专利。这使得氰化技术很快成为一种工业方法。但由于专利诉讼中的失败使得该2项专利发明人受益极少。1889年锌丝置换技术获得了美国专利。

活性炭能从水溶液中吸附金是早已广为人知的事实,在19世纪之前多限于从氰化液中吸附金,其吸附机理也较清楚。但从氰化水溶液中用活性炭吸附金的机理至今也不明朗,可是这些并不妨碍活性炭在金回收中的应用。但早期的活性炭吸附后送去熔炼的工艺很不经济,也很少用。1952年,美国矿山局受托解决炭上金的洗脱问题,结果用 Na_2S 浸出,但它只能解吸金而不能解吸银。后来扎德拉改进了这一技术,改用热碱和氰化物溶液从炭上把金银同时解吸下来。这一技术的发明导致了黄金生产工艺发生了一场重大变革。随后的几十年中,各种从活性炭上解吸金的工艺都被开发出来,有的已获工业应用,如英美解吸法和高温高压解吸法,但其解吸药剂却没有什么变化,都是碱性氰化液。现在无氰解吸的研究十分活跃,并且已经有工业应用,其解吸试剂主要有醇、腈和酮类。解吸方法的问世,标志着炭浆工艺时代的到来。

其它从氰化液中回收金的方法还有树脂吸附法,它主要在前苏联地区得到应用。而电解回收金银的技术以其消耗低和产品纯度高的优点成为与解吸相配套的金回收方法,氰化浸出液直接电积提金工艺尚在研究开发之中。处于研究阶段的金回收方法还有溶剂萃取和液膜萃取等技术,但尚未获得工业应用。

1.1.2.2 氰化提金工艺及设备的发展和完善

1889年,氰化提金首次在新西兰得到工业应用。1890年,氰化工艺在南非的威特沃特斯兰德得到工业应用,解决了因矿脉较深而其它提金方法又无能为力造成的困难,使南非黄金生产有了新的转机。1891年美国的犹它州也有一座氰化厂投产,此后氰化产金量与日俱增。最初这些氰化厂主要采用分批渗滤浸出工艺来处理碎矿的砂矿部分,这些矿砂放置在一个具有多孔底部排水装置的桶中进行浸出。受此方法限制,细泥不能处理,为了除去细泥得到适于渗滤浸出的矿砂,美国南犹它州的道尔在1904年发明了耗状分级机,这与以前所用的静止圆锥分级机相比前进了一大步。几年后又出现了圆锥分级机,有了这些分级设备和一些其它机械对矿砂分离来说已足够了。这种状况一直持续到人们知道如何处理矿泥以及如何同时处理矿砂和矿泥为止。

处理矿泥需要溶金所需的搅拌容器及分离含金贵液和尾渣的方法。新西兰的布朗于1907年前发明了锥底空气搅拌容器,该容器有一个中央管用空气提升矿浆,人称布朗槽。但在美洲大陆上随墨西哥矿山称之为帕丘卡槽,谁先应用尚难确定。1907年美国的道尔发明了另一种搅拌槽。那是一个装有耙机的槽子,耙机缓慢转动把沉于底部的固体带到中心,在中心处设一个中央管空气提升固体,而后通过一个底部有孔的旋转溜槽将固体分布于矿浆表面。对于固液分离,道尔在1905年发明了浓密机。用几台浓密机串连作业,溢流和底流逆向流动,这就是人们熟知的而且至今仍在使用的逆流倾析洗涤法,或简称为CCD法。

无论是浓密机底流还是未浓缩的矿浆都要过滤,早期过滤机主要为莫尔过滤机和框式过滤机,都是把叶片放于含泥槽中用真空抽滤,形成滤饼后提出叶片用空气反吹使滤饼脱落下

来,也有一些是类似于批量操作的压滤机。1907年转筒真空过滤机问世,随后在1920年连续真空过滤机在美国问世。1939年荷兰国家矿山发明的用于煤炭工业上的旋流器后来被移植到黄金工业中,迅速取代了大部分其它分级设备。帕丘卡槽因动力消耗巨大而被机械搅拌浸出槽所取代,有了这些设备,传统氰化的 CCD 工艺已经畅通,其应用直到现在也没有太大的变化,只不过是该工艺总是和浮选配套使用以便更经济地处理低品位金矿石。它的出现导致了渗滤浸出工艺几乎绝迹。与氰化配套的沉积金的工艺是锌粉置换,早在1888年就获得专利,但在此后20年中锌丝置换几乎得到广泛应用,这主要是模仿专利的一种做法,后来麦瑞尔在沉淀过滤器中加入锌粉和克劳的真空脱氧技术相结合形成的麦瑞尔-克劳锌粉置换工艺一直沿用至今。

对黄金的执着追求和好奇心的驱使使得人们总是尽力去完善一个工艺。19世纪后期,一种以铅片为阴极的电解提金方法问世了,但电积效率低下,结果也不经济。铝粉沉金在黄金置换中也是昙花一现。人们甚至用炭来作沉淀剂。很久以前人们就知道某种形态的炭能够从氰化液中吸附金,有些矿石因含碳而难于氰化,回收率很低,因此许多研究人员用多年时间研究活性炭吸附金。后来契普曼等人在亚利桑那用第一次世界大战后防毒面具中木炭做了许多研究工作,炭磨碎后与氰化矿浆混在一起,而后用浮选方法将载金炭提出来。另一种尝试是把炭堆在鼓形容器中或先用滤布包起来,让澄清的贵液能够通过它,1950年第一个炭浮法提金厂建成,但炭质量太差,金回收率不理想,炭焙烧后熔炼得到金,使这一过程较难实现。

1949年第一座炭浆厂在洪都拉斯建成,日处理矿量250 t,载金炭出售给冶炼厂。1950年在美国内华达州投产一座日处理500 t矿石的炭浆厂。当时,美国矿山局做了大量工作,最值得一提的是扎德拉等人发明了载金炭的洗提工艺,解吸下来的金富集在含金溶液中,然后用电积法将金沉积于阴极钢毛上,这种工序一直沿用到本世纪50年代末和60年代初因金价较低工厂倒闭而停止。但在此期间活性炭再生窑的采用使炭能有效再生并返回使用,使炭浆工艺更具竞争力。这对80年代CIP工艺的广泛应用奠定了基础。

在黄金生产的近代史中,变动的经济形势及金价的潮起潮落对黄金生产及技术进步也产生了极大影响。1934年1月,美国政府规定黄金官方价格为35美元/盎司。从1950~1972年世界范围内的通货膨胀使生产成本上升,利润下降,以致限制了开采、研究与开发。当时大部分金银是作为Cu、Pb生产过程的副产品而生产出来的。1971年12月和1973年9月美元贬值,使金价提高到38美元/盎司,而后升到47美元/盎司。由于美元—黄金比价和1973年油价冲击导致了70年代中后期金价暴涨,1980年曾一度达到850美元/盎司的峰值。对黄金工业十分有利的经济走势尤其是在70年代使金矿开采激增,并使各大洲黄金生产迅速发展,产金量激增。例如,1976年以来澳大利亚黄金产量始终低于502 000盎司,而1989年达到500万盎司,增长近10倍。当时各国产金所占比例如表1-1。

表 1-1 1989 年各国黄金生产所占比例 (%)

国家	南非	苏联	美国	加拿大	澳大利亚	巴西	中国	巴布亚新几内亚	菲律宾	其它
比例	30	14	12	10	8	6	5	2	2	10

有利的经济形势也刺激了提取技术的研究与开发。尽管许多新技术的研究、开发和工业应用(特别是堆浸)本世纪70年代才开始,但在70~80年代这10年里,在金的提取冶金方面的技术进步比氰化法问世以来任何时期都多。主要的化工工艺过程有CIP(和CIL)法、低品

位矿石和废矿的堆浸、电沉积和反电镀法、树脂矿浆法等。此外在辅助工艺方面也有以下许多改进:①炭再生;②CIP级间筛;③电积槽设计;④高压釜及反应器设计;⑤焙烧设备;⑥过程控制。

这些进展对80年代至今的黄金生产起到了重要作用。对CIP工艺的开发是20世纪70年代进行的,但80年代才是该技术的成熟期。1974年南达科他州的霍姆斯特克建了一座日处理2400 t矿量的炭浆厂。那是后来所有炭浆厂的样板。随后炭浆厂在美国西部、澳大利亚、南非和其它国家广泛应用。在南非英美研究所开发出了AARL间断解吸电积工艺,现在已成为一种通行的洗提方法。炭浆工艺的发展也带动相关行业的发展。如,活性炭工业开发出了性能优异的活性炭,并具有良好的耐磨性。同时,前苏联的RIP工艺也已相当成熟,在穆龙陶金矿其RIP提金厂日处理矿量达到75000 t。

除了炭浆工艺之外,另一项迅速发展起来的技术是堆浸。20世纪60~70年代,美国矿业局提出用堆浸技术处理低品位矿石。70年代首先在卡林开始大规模堆浸作业,随后堆浸在美国西部盛行。由于有的矿石含泥高,因此美国矿山局开发出了制粒后堆浸的工艺。在圆筒中用石灰或水泥加水与矿石混合后制粒,或在破碎车间靠输送机完成制粒过程。1986年美国30%的黄金是由堆浸生产的。

1.1.3 难选冶矿石的研究和新工艺开发研究期

本世纪70年代后期金价暴涨,刺激了采金行业的迅速发展,随着浮选—氰化和炭浆提金工艺的迅速普及,使原有金矿资源储量急剧下降。随着各种难选冶矿石的陆续发现和新一轮黄金热的兴起,难选冶矿石的开发利用及新工艺的开发研究也日渐活跃。在近20多年的研究开发中,许多新的浸出工艺和预处理工艺都得到了深入研究,有些已在世界各地投入工业应用,尽管这些工艺还不够成熟,但若假以时日,必定会给传统的氰化工艺加入另一条独特的风景线,打破目前黄金行业生产工艺的单一性,提高对难选冶矿石的处理能力。

难选冶矿石主要是一些含As、C、Te或其它复杂组分的矿石,用简单的氰化法难以浸出其中的金,早期处理这些矿石的方法主要有2种:①送到重金属冶炼厂作为添加剂在副产品中回收;②广泛应用的是精矿焙烧后再氰化的处理工艺。尽管这些工艺相当成熟可靠,但也涉及到许多问题。卖给冶炼厂会增加运费,生产周期长和品位不稳也影响金矿和冶炼厂之间的关系,资金周转慢也影响矿山生产。而采用焙烧工艺则投资太大,而且烟气制酸系统配套较难,造成环保问题。因此其它预处理方法的研究开发日趋活跃,这些预处理方法中主要包括大规模生物氧化、常压化学氧化、加压化学氧化等。

1971年卡林金矿采用加氯预氧化碳质矿石,而后采用氰化和锌置换工艺获得成功,1977年该工艺又改成氰化前充气和加氯两道氧化工序。后来由于成本较高,有些厂家没有采用此工艺。

加压氧化法处理硫化矿物在铜镍工业中已实践多年,本世纪70年代对含金硫化矿的处理进行了研究。1985年在麦克劳林采用非酸性的加压氧化法处理黄铁矿,接着1986年又用类似的技术处理巴西的圣·本托的浮选的重黄铁矿精矿,1988年美国的莫克建成一套非酸性加压氧化系统,之所以采用非酸性介质是因为矿石碳酸盐含量太高,与此同时,一些酸性加压氧化系统也已投入使用,只是操作费用略高于碱性加压氧化。

在难选冶硫化物细菌氧化方面,70~80年代期间,威尔士的卡尔代夫大学、加拿大的不列

哥伦比亚大学及南非的金科大学做出了重要贡献。1986年,南非投产了一座日处理矿量10 t的细菌氧化厂,并从此投入正常运行。1990年一座日处理矿量1 500 t的金矿石微生物氧化厂在美国内华达州建成。虽然因财政问题使作业停止,但1991年在巴西圣·本托一种利用微生物部分氧化浮选精矿以提高工厂处理能力的工艺获得生产许可。微生物氧化法发展的动力在于和加压氧化法相比有节省费用潜力,而和焙烧相比又有环保方面的优势。

烟气洗涤/净化技术的重大进展使低成本的焙烧法变得有利可图,1988~1990年间在美国采用了焙烧原矿的工艺而不是精矿焙烧。

难选冶矿石的大量发现也刺激了新的浸金药剂的研究,但尚未有工业应用。在这些药剂中,有的在很久以前就已应用和研究过,有的则是近期才开发出来的。研究较多的有以下这些浸出试剂和方法:① 硫脲法;② 硫代硫酸盐法;③ 多硫化物法;④ 溴/溴化物提金法;⑤ 腈类浸出法;⑥ 石硫合剂法。

在这些试剂和方法的研究中,人们最初的目的主要是为了取代剧毒的氰化物,而后来的研究已渐渐转向不宜氰化的矿石处理上,但由于近百年的发展使得氰化提金技术已相当完备,污水处理返回和药剂回收的研究应用已成功,加之氰化无可比拟的高回收率和适宜的浸出速度,这些都在不同程度上抑制了新浸出工艺的开发,使这些研究没有得到足够重视,致使当今黄金生产中氰化法占据垄断地位。但是随着难选冶矿石日益增多,预计会同时促进预处理和新浸金工艺的研究,随着科学技术的进步、知识的积累和计算方法的日益完备,新的浸金药剂研究会发展更快,与以前不同的是,未来的实验研究有可能不是为了开发某种方法,而是为了验证某种计算的结果,果真这样的话,就会使实验科学向计算科学转变,从而使新工艺的研究达到更高的层次。

1.2 世界黄金储量、产量和消费状况

1.2.1 世界黄金储量及分布

金在地壳中的丰度值极低,约为十亿分之一左右。金主要以矿物形式存在,已知的金矿有40多种。金矿分布极广,全世界7大洲80多个国家和地区都有金矿资源,但储量主要集中在几个资源大国。金矿资源和储量最多的是南非,其次是独联体和美国,其总储量占世界总储量的73.58%,加拿大、澳大利亚、巴西、菲律宾、中国、津巴布韦和加纳等国的金矿储量也较多。据美国矿务局估计,到1990年底,世界黄金储量为42 400 t,储量基础为48 600 t,其中南非储量占48%,详见表1-2。

在世界主要产地中,金矿资源常集中在几个主要产金区。如南非的威特沃特斯兰德盆地、加拿大地盾、美国西部各州、西澳及环太平洋一些国家和地区等。据1986年统计,世界主要金矿床有121个,绝大部分是伴生金矿,其次是砂金矿。

20世纪80年代在全球掀起的黄金热大大加速了金矿的地质勘探进程。美国、加拿大、巴布亚新几内亚、澳大利亚和日本等国都先后发现许多世界级特大型金矿床,详见表1-3。

我国的黄金资源也很丰富,近年来黄金储量增长很快,尤其是80年代开始的黄金开发热潮。到1982年我国探明的地质储量约420 t,共309个矿点,其中脉金44.84%,砂金11.40%,伴生金占43.76%。1986~1987年探明储量比1981~1985年的第6个五年计划期

间探明的储量还多。1988 年又提交了数百吨金矿储量。近年来我国的黄金储量在世界上一直排在 5~7 位。我国的黄金资源较分散,矿点较多,中小型矿山数量占金矿总数的 80 %,但缺乏世界级特大型矿山。金矿类型繁多,矿床规模以中小型为主。但我国的金矿潜在储量很大,据估算,潜在储量约等于我国历史上黄金储量和现有储量之和的 3.15 倍,这足以说明我国金矿资源具有极大潜力,找矿前景十分广阔。

表 1-2 世界黄金储量和储量基础

国家和地区	储量/t	储量基础/t
南非	20 000	22 000
前苏联	6 220	7 780
美国	4 980	5 480
加拿大	1 910	2 180
澳大利亚	1 500	2 700
巴西	980	1 080
其它国家*	6 760	7 430

* 不包括中国和其它一些没有数据的国家。

表 1-3 80 年代发现的世界级金矿床

矿床名称	所在地	矿床类型	矿石金品位/(g·t ⁻¹)	储量/t
利希尔	巴布亚新几内亚	火山型	3.33	886.4
赫姆洛	加拿大安大略省	绿岩型	7.88	591.0
戈德斯瑞克	美国内华达州	卡林型	3.64	472.0
波格拉	巴布亚新几内亚	火山型	6.50	390.0
戈德夸里	美国内华达州	卡林型	1.24	319.3
米利根山	加拿大哥伦比亚省	斑岩型	0.86	124.4
菱刈	日本九州鹿儿岛	温泉型	8.00	120.0
博丁顿	澳大利亚西澳	红土型	1.80	108.0
科夫	美国内华达州	卡林型	1.83	103.2
芒特劳林	美国加利福尼亚州	温泉型	4.86	100.0

1.2.2 当代世界黄金生产情况

5000 多年前,埃及从努比亚获得黄金,此后罗马帝国从西班牙掠夺黄金,16 世纪时西班牙又从南美掠夺黄金,而所有这一切的总和与 19 世纪突然增长的黄金生产相比已是微不足道了。短短 100 年时间里,地下采出的金量远超过过去的 5000 年。据统计,哥伦布从 14 世纪末发现新大陆后到 15 世纪末的 100 年中,世界矿产金总计 750 t 左右。而到 19 世纪下半叶黄金总产量已达 10 000 t 的庞大数字,年产量从 1847 年的 77 t 达到 1852 年的 280 t。

近 200 年来,在一次次采金浪潮的刺激下,黄金产量急剧上升。从 19 世纪俄国黄金工业的崛起,到 19 世纪 50 年代后期在美国、澳大利亚等地出现的淘金热,从南非在黄金生产中的一枝独秀到如今的群雄割据阶段,世界黄金产量持续增长。表 1-4 列出了近 10 年来世界黄金产量的变化。表 1-5 是近年来世界主要产金国产量。

表 1-4 历年来世界黄金产量

年 份	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
产量/t	1 636	1 732	1 909	2 068	2 135	2 160	2 233	2 290	2 280	2 272

表 1-5 世界各主要产金国近年来产金量

国 家	年产量/t						
	1989 年	1990 年	1991 年	1992 年	1993 年	1994 年	1995 年
南 非	607.5	605.1	601.1	614.1	619.5	583.9	522.4
前苏联	285.0						
美 国	265.7	294.2	296.0	329.1	332.1	326.0	329.3
澳大利亚	203.6	244.2	236.2	243.5	247.2	254.9	253.5
加拿大	159.5	167.4	175.3	160.4	153.1	146.4	150.3
中 国	86.0	95.0	110.0	118.0	127.0	124.1	136.4
印度尼西亚	10.8	13.3	18.4	40.4	46.3	55.3	74.1
巴 西	101.2	84.1	78.6	76.5	75.7	73.4	67.4
巴布亚新几内亚	33.8	32.6	60.8	71.2	61.8	60.5	54.8
加 纳	15.3	17.3	27.3	34.0	41.4	44.5	52.2
秘 鲁	12.6	14.5	15.1	18.0	23.8	39.3	51.5
智 利	29.0	33.3	33.0	39.3	39.5	43.3	48.5
菲律宾	38.0	37.2	30.5	27.2	28.0	31.0	28.4
津巴布韦	16.0	16.9	17.8	18.5	21.4	22.5	26.1
哥伦比亚	31.7	32.5	30.7	29.9	26.4	25.5	24.1
墨西哥	10.8	9.6	8.5	9.9	10.9	13.9	20.3
委内瑞拉	17.1	15.2	13.2	11.7	11.2	13.7	17.1
玻利维亚	11.5	10.4	10.0	7.9	12.1	14.7	16.0
朝 鲜	9.5	13.0	13.0	17.0	15.0	14.0	14.0

80 年代世界黄金产量基本直线上升,其主要原因是世界各地都相继找到了一些大型和特大型金矿床。90 年代黄金产量略有下滑的主要原因是由于南非黄金产量下降所致,1995 年其下降幅度超过了 10 %,减少了 60 t。在此期间,亚洲、非洲和拉丁美洲的产量持续上升,1995 年其增长幅度在 6 %~11 %之间,从而稳定了世界黄金产量,使 90 年代以来黄金产量一直在 2 200~2 300 t 之间变化。

1.2.3 世界黄金消费情况

当今世界黄金消费主要用于首饰、电子等加工业中,其余少量用于金条储备、黄金借贷和投资等领域中,表 1-6 是近年来黄金的消费情况。从世界范围来看,1995 年消费量在 100 t 以上的国家和地区有 11 个,而 1994 年只有 9 个。其中大部分国家和地区消费量增加,只有泰国和中国台湾的消费量下降。这 11 个国家和地区总消费量达 2 277 t,比 1994 年的 2 033 t 增加了 12 %。和 1994 年相比,1995 年发展中国家印度、中国(包括台湾和香港)、东南亚(包括韩国)、海湾国家(包括沙特和阿联酋)、土耳其、巴西及墨西哥总消费量为 1 768 t,比 1994 年上升了 10 %。而 1995 年的发达国家意大利、德国、法国、西班牙、英国、希腊、美国和日本消费量

达到 978 t, 比 1994 年上涨了 12 %。其中欧洲大国 1995 年消费黄金 361.5 t, 比 1994 年上升了 7 %, 而且首饰加工一项占去 300.6 t, 金币消费 31.4 t, 牙科用金 29.5 t。美国的消费与欧洲相似。而日本 1995 年消费黄金 289 t, 其中投资需求 160.1 t, 首饰业只占 112.0 t。表 1-7 列出了 11 个主要消费国家或地区 1995 年的黄金消费量。

表 1-6 近几年世界黄金消费状况

行 业	1990 年	1991 年	1992 年	1993 年	1994 年	1995 年
首饰业	2 181	3 340	2 739	2 541	2 604	2 749
电子业	216	206	176	182	194	209
其它加工业	279	305	271	306	274	299
金条储备	224	252	282	162	238	299
黄金借贷	—	45	85	65	52	23
套头交易	—	—	—	31	—	—
投 资	193	—	19	271	—	44
总 计	3 093	3 148	3 571	3 558	3 361	3 622

表 1-7 1995 年世界 11 大黄金消费国家或地区的消费量及其变化

国家或地区	1995 年消费量/t	和 1994 年相比/%
印 度	474	+14
美 国	327	+5
日 本	289	+26
中 国	224	0
沙特阿拉伯	193	+11
中国台湾	160	-1
土耳其	139	+73
韩 国	121	+14
印度尼西亚	119	+23
泰 国	116	-6
意大利	115	+5

2 提金工艺选择

2.1 影响工艺选择的因素

对于任何一个选金厂的建立,工艺的选择都是至关重要的。提金工艺选择得当与否直接影响选金厂的建设和运营,左右着提金厂的生产操作情况和经济效益。因此,在一个提金厂建立之前选择合适的提金工艺需要慎之又慎的考虑。工艺选择是一个复杂的过程,一旦发现某个矿体中金有足够的品位和储量,其工艺研究就随之开始,影响工艺选择的因素主要有矿物学、冶金工程、环境及其它方面的因素。

2.1.1 矿物学方面的影响

矿物学研究是工艺选择的基础,它为工艺选择提供理论依据和信息。矿石中金的存在状态和含金矿物的类型决定了处理工艺的不同。绝大多数金以自然金状态存在,自然金通常不太纯,常常是含银 15 % 左右的合金。其它的金矿物有 Au, Se, Te, Bi, Hg, Cu, Fe, Rh 和 Pt 等形成的合金,没有天然的金的氧化物、硫化物及盐类存在,这使得金易于与其它矿物分离。含金矿物对提金的主要影响在于这些矿物或者妨碍金的浸出,或者这些矿物与氰化物及其它浸出试剂发生化学反应而消耗浸出试剂,也有的是因其它有价金属大量溶出而影响提金工艺的选择。在含金矿石中与金共生或伴生的矿物有以下几种。

2.1.1.1 铁矿物

在这类矿石中金主要以未解离状态存在于硫化物基体内,各种铁矿物的行为会影响工艺选择和操作条件。最重要的铁矿物有黄铁矿、白铁矿、磁黄铁矿和砷黄铁矿等。由于砷黄铁矿含砷而与其它铁矿物有所不同,因此将它与含砷矿物归为一类,在此仅讨论前 3 种铁矿物。

(1) 黄铁矿(FeS_2)。黄铁矿是一种最常见的与金共生的硫化物,一般呈立方晶体,颜色为铜黄色且有金属光泽,其密度为 $4\,900\sim 5\,000\text{ kg/m}^3$,莫氏硬度为 $6.0\sim 6.5$,是一种半导体。黄铁矿在水溶液中非常稳定,其较高的标准还原电位使其在常规的氰化浸出工艺中不会被氧化。因此它不会带来药剂的大量消耗。如果金的粒度较粗、而普通的磨矿工艺又很容易使金解离时,则黄铁矿的这种稳定性是有百利而无一害的。只是当金呈超微细金状态($<1\mu\text{m}$)浸染在黄铁矿晶格中时,对于常规的湿法冶金来说它才成为一种重要的难处理矿石。对于此类矿石在氰化之前通常要经预氧化处理等工序以提高金的回收率。

(2) 磁黄铁矿(Fe_{1-x}S , $x=0\sim 0.2$)。磁黄铁矿有 2 种主要形态,即六方晶型(Fe_9S_{10})和单斜晶型(Fe_7S_8)。含金的磁黄铁矿颗粒主要存在于绿泥石化含金矿石中。磁黄铁矿在氰化过程中不如黄铁矿稳定,易于氧化,而且与氰化物作用后形成氰酸盐和硫化氰酸盐。对这类矿石通常在氰化之前加石灰并大量充气搅拌进行预处理。

(3) 白铁矿(FeS_2)。这是一种化学分子式和黄铁矿相同的矿物,但其晶体结构与黄铁矿不同,它呈斜方晶型结构而黄铁矿呈立方晶型结构。其存在也远不如黄铁矿普遍,但经常与黄铁