

黄金译文集

4
1974

吉林省冶金研究所情报室

目 录

金的精炼方法的若干热力学和动力学问题

Созе Т. J., Statham E.F., Howat D.D. (著) 1

对科木纳尔矿山选矿厂的合金粗精矿净选的研究

Т. Б. ТАРАСОВА, В. С. ТОМИН, А. П. КОРЗИЛОВА (著) 15

采用水氯化法从重选精矿中回收金

М. Н. ЗЫРЯНОВ, А. В. ГУБЕЯДУЛИНА (著) 21

用氧化烷基磷酸酯从氯化工艺溶液中萃取金^①

А. С. БОБРОВА, А. О. ВИЗЕЛЬ, Б. А. АРБУЗОВ,

И. К. СКОБЕЕВ, А. С. ЧЕРНЯК (著) 25

合金低硫化矿石重选流程的半工业试验¹

А. Г. ЛОПАТИН, И. Д. ФРИДМАН, Л. Е. ПОЧКИНА (著) 33

采用离子交换工艺回收金时, 对 АП-2 阳离子交换剂再生方法的研究

И. Д. ФРИДМАН, Л. Е. ПОЧКИНА 等 (著) 42

兹良诺夫斯克选矿厂离子交换装置的设计

К. Б. ЛЕБЕДЕВ, А. С. АУБЯНСКАЯ 等 (著) 51

金的精炼方法的若干热力学和动力学问题

Coze T. J., Statham E. F., Howat D. D. [7]

尽管100年以前Muller的氯化方法很有声誉,但是关于影响氯化过程的一些因素的研究资料并不多。氯化过程一般只是在小规模中进行的。因为其成本高,而大部分费用消耗在劳动上。当在大型实验中进行氯化过程时,必须注意所采用的炉子类型,还应考虑到从烟气和废耐火材料中回收金的费用,以及采用焦炉时从灰渣中回收金的费用。下面讨论一下其过程中的劳动费用和控制。决定采用感应炉(由比利时的A. C. Charleroi公司制造的,其功率为120千瓦)炉子是用石墨坩埚装配的,其坩埚为T. P 400型并设有刚玉内衬,容积为311公斤Au,是由Morgan Crucible Co.公司制造的。

氯化过程的热力学资料。氯化过程的主要目的是从粗金中脱出银和重金属并用气态氯使杂质变为氯化物。根据Ellingham及其他人的意见,不同氯化物所生成的标准自由能(以氯的1个克分子)以温度函数来表示。图1表明金属杂质氯化物生成的顺序(当浓度和活度相等时)。在其他条件相等的情况下氯化物是按其负自由能递减顺序生成的: Zn, Fe, Pb, Ag, Cu 。各种原始产品中的杂质浓度是不同的,要准确计算出杂质浓度还需要了解金中溶解金属的活度。

图2表明了各种氯化物的蒸气压力与温度的关系。 $FeCl_3, ZnCl_2$ 和 $PbCl_2$ 的沸点比金的精炼温度低些。排除杂质的速度与在熔化金属中所生成金属氯化物的蒸气逸有关。

在精炼的一些过程中金属和矿渣间的杂质平衡分配,在很

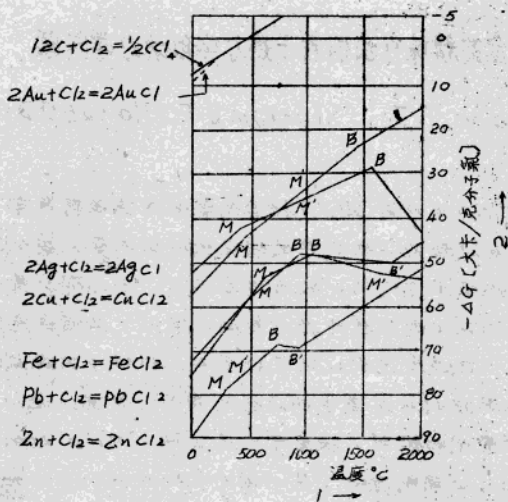


图1 各种氯化物生成的标准自由能与温度的关系

M — 氯化物的正常熔点; B — 氯化物的正常沸点;

M' — 金属的正常熔点; B' — 金属的正常沸点(按 Kellogg);

1 — 温度 °C; 2 — ΔG (大卡/克分子氯)。

大程度上决定着金属的最大纯度。而金在另一种情况下,即精炼时金属中杂质的平衡浓度比生产纯金(995开)的要求低些。从金属表面上定期地除去氯化渣才便于从中除去杂质。精炼的开始阶段在熔化金属的表面上生成两个清晰的层:第一层为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 SiO_2 的混合物,即被氧化物饱和,第二层为氯化氧化物的混合物,显然,被 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 SiO_2 混合物饱和。因为随着 Fe、Zn、Cu、Pb 和 Ag 的氯化就会放出大量热,所以温度对熔渣和金属间杂质的平衡分配的影响显著下降。给氯的速

度和大气与金属间的接触情况，是控制精炼速度的因素。

在Rand Refinery Ltd公司的工厂Muller的方法。

将原金属经过称量，

熔炼和化验后铸成

每块重达12.4公斤

的锭。次日将一定

量金属给入精炼机

组，而且采用

Cornish 型炉进

行熔炼。其炉设有

容积为50公斤的石

墨坩埚。在熔炼接

近结束时往坩埚内

添加粉末状态的

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 与 SiO_2

混合物（其比为2:1），

以及添加 NaCl 和

为了生成渣层而

加入造渣。氯在熔

炼快要结束时通过直径5毫米的耐火管给入熔体；在金属没有起泡和强烈沸腾情况下，常压可以保证氯的最大速度。由于比重小在炉渣下部生成流动层的垂金属和铁的氯化物熔体促使坩埚中的熔体水平升高。定期除去炉渣并用新的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 SiO_2 的混合物来代替精炼快要结束时氯的吸附速度下降，所以，氯的给入速度同样也下降。根据坩埚上的耐火管中的薄膜来判断过程的结束。经过20分钟排除炉渣而把金属给入炼出纯金锭的混合炉。

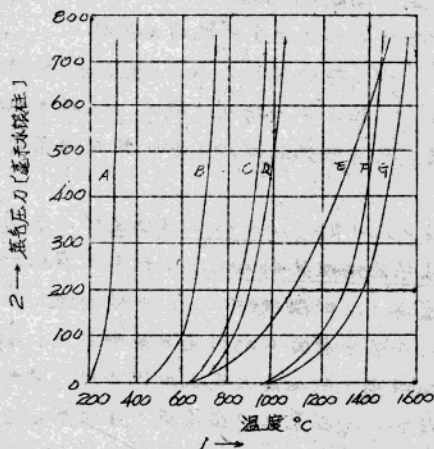


图2 各种金属氯化物的蒸气压力与温度的关系

A- FeCl_3 ; B- ZnCl_2 ; C- PbCl_2 ;

D- FeCl_2 ; E- Cu_2Cl_2 ; F- NaCl ;

G- AgCl

1-温度[°C]; 2-蒸气压力[毫米水银柱]。

有时在过程内引进了某种变化，例如，曾把纯金试样的快速分析法列入内，这种方法是由原子能工业部的放射同位素研究室提出并加以发展。这种方法利用镅源的幅射，以及银和金线的相对强度来作为纯金的纯度的指标。

在1960年由R and R refinery公司的工厂实行现代化，LidIT作了多次研究才确定，认为大规模氯化是比较经济的。该厂有中频感应电炉，炉内带有容量为311—466公斤的坩埚。

在R and Refinery Lid公司的工厂实验过程中所得到的实验结果及所观察到的情况。利用大容积和小容积的坩埚的氯化过程分三个阶段进行：1) 开始阶段，在这个阶段上，当pb、Zn和Fe杂质含量较多时粗金不承受压力，即氯的吸附速度很小并且在坩埚内的金属没有剧烈沸腾和飞溅的情况下，其速度不能再增加。2) 在第二阶段金属“承受总压力”，即氯的吸附进行得很快，这个阶段的初期除铅作用也同时发生。3) 过程快要结束时发现吸附速度下降，当给氯量增加时就会出现剧烈沸腾和飞溅现象。该阶段的初期与开始析出AuCl₃的时候相同，伴随着在坩埚顶盖的孔上的耐火管中沉淀出黄色薄膜。第三阶段的起始时间不能准确的确定，但发现温度下降得不显著，可见这与残存杂质的浓度小有关。氯化过程的速度取决于原始金属的成分，操作温度及氯气在熔融金属中的分散程度。

表1和2中列举了采用中频感应电炉和Cor-nish型炉实验中所利用的原始金属的成分。在R and Refinery Lid公司的工厂内当进行实验时通常是用敷盖着碳的铁制取样勺在氯化开始前及结束时取样的方法来确定原始金属中金和银的含量。在氯化过程中每经10—15分钟借助于耐火管取出一次金属样品，通过这个耐火管鼓入空气直到管端沉入在熔融金属内为止，然

采用感应电炉进行十次试验时的原始金属的最初成分 表 1

实验次数	干法测定, %		用原子吸收法所得到的原始金属的成分, %					总计, %	
	Au	Ag	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe	干法	原子吸收法
1	90.03	—	9.43	0.40	0.02	0.0006	—	—	99.89
2	88.61	—	8.93	0.62	1.21	0.0211	—	—	99.39
3	90.49	8.1	7.67	1.25	0.04	0.010	—	99.89	99.46
4	90.30	8.85	8.88	0.57	0.15	0.006	—	99.88	99.91
5	88.38	9.3	9.15	1.43	0.36	0.0565	0.185	99.71	99.56
6	90.10	—	8.00	1.71	0.58	0.008	0.015	—	99.87
7	89.88	8.7	8.58	1.14	0.09	0.004	<0.010	99.81	99.69
8	89.47	9.05	9.28	1.029	0.02	0.002	<0.010	99.83	100.06
9	88.95	8.5	8.44	1.10	1.35	0.0007	0.010	99.91	99.85
10	88.68	9.4	—	—	—	—	—	—	—

后冷却部分。假定, 除了确定金中的 Ag、Cu、Pb 和 Zn 以外, 还确定试样中的 Ag、Cu 和 Zn 的话, 显然在试样中还含有其他杂质, 如, 铂族金属和镍。

采用 Cornish 型炉进行八次实验时原始金属中杂质的最初浓度 表 2

实验次数	用原子吸收法确定的杂质浓度 %			
	Ag	Cu	Pb	Zn
1	9.01	1.46	0.013	0.001
2	8.25	1.42	0.021	0.0035
3	8.80	1.64	0.196	0.0075
4	9.39	1.65	0.013	0.0015
5	3.51	0.19	—	—
6	9.43	1.16	0.195	0.02
7	10.12	0.23	0.465	0.09
8	6.61	1.04	0.23	0.005

表3和4中列举了采用上述两种类型炉精炼后所获得的金属成分。因为剩余的Fe、Zn和Pb的浓度太小，所以对两批实验中的这些元素进行比较就有困难。图3和4表明在这个过程中金属成分的变化。杂质含量的变化速度与其在金属中的起始浓度有关。在头40分钟内银和铜含量的增加（参看图4）是因为利用了含有一定数量的AgCl残渣以及由于在坩埚壁上存在渣层所致，而这种渣层是前一个过程形成的。当Fe、Pb和Zn与AgCl相互作用时，游离状态的金属银较快地溶解在金中。化验分析中的误差也是不合常规的原因。

精炼过程结束时感应电炉中的纯金成分，% 表3

实验序号	干法测定	用原子吸收法测得的纯金成分，%					总计
	Au	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	
1	99.67	0.25	0.007	<0.0002	<0.005	—	99.93
2	99.58	0.39	0.012	<0.0006	<0.005	—	99.98
3	99.57	0.38	0.03	<0.0005	<0.005	—	99.98
4	99.62	0.36	0.01	<0.001	<0.01	<0.01	99.99
5	99.67	0.30	0.03	<0.001	<0.01	<0.01	100.00
6	99.69	0.29	0.02	<0.001	<0.01	<0.01	100.00
7	99.63	0.34	0.02	<0.001	<0.01	<0.01	99.99
8	99.66	0.30	0.02	<0.0004	<0.01	<0.01	99.98
9	99.70	0.27	0.02	<0.0007	<0.01	<0.01	99.99
10	99.61	0.34	0.01	<0.001	<0.01	<0.01	99.96

精炼过程结束时 Cornish 型炉中纯金的成分

表 4

试验 序号	用原子吸收法确定的纯金成分 %						总 计
	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe	
1	99.73	0.25	0.01	<0.001	<0.001	—	99.99
2	99.60	0.38	0.02	<0.001	<0.001	—	100.00
3	99.58	0.42	0.024	<0.001	<0.001	—	100.00
4	99.59	0.39	0.03	<0.001	<0.001	—	100.01
5	99.62	0.37	0.014	—	—	—	100.00
6	99.39	0.55	0.03	<0.01	<0.001	—	99.97
7	99.52	0.45	<0.01	<0.01	<0.001	—	99.97
8	99.62	0.33	0.02	<0.01	<0.001	—	99.97

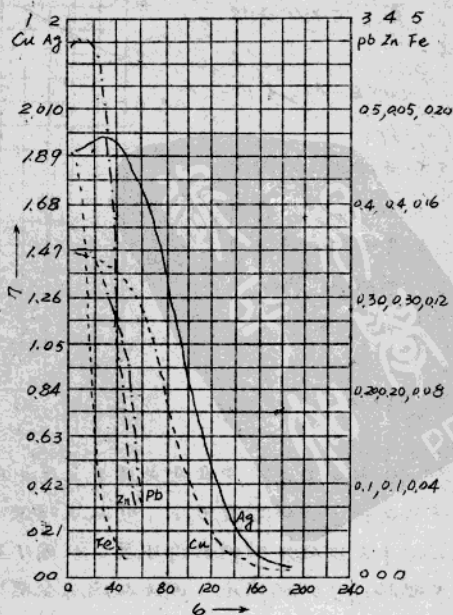
图 3 采用感应电炉
进行五次试验时
原始金属中的杂
质浓度的变化与
氧化时间的关系

1—Cu, 2—Ag; 3—Pb;

4—Zn; 5—Fe;

6—开始氧化时间[分
钟];

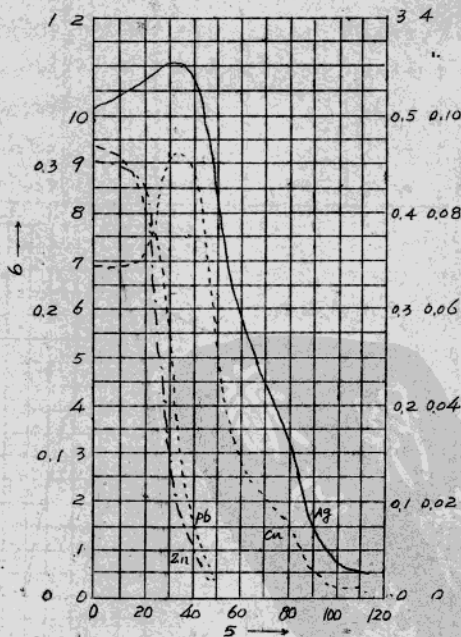
7—原始金属中的杂
质浓度[%]。



从图3可以看出, 当氯化时铁首先被除去, 铁的剩余浓度不应超过0.05%。虽然从图1和2可以推测出, $ZnCl_2$ 和 $PbCl_2$ 排除得比铁早些, 但是如果以 $FeCl_3$ 状态被排除, 那么铁超过Zn和Pb, 这是因为该操作温度下 $FeCl_3$ 的蒸汽压力高所致。铁的分析结果中应当考虑到采用铁制取样勺取样和用钢制筛粉碎的因素。

图4 采用Cognish型炉进行七次试验时原始金属中杂质浓度的变化与氯化时间的关系

1-Cu; 2-Ag; 3-Pb;
4-Zn;
5-开始氯化时间(分钟);
6-原始金属中杂质
的浓度(%)



从氯化液中沉淀金是决定于金属中存在着大量锌和铝。所有的实验中锌的浓度很小, 所以不能使过程缓慢地进行。在此工作中没有确定锌的容许浓度。从图1可见, 铝的沸腾温度大大地超过了锌的沸点, 因此在冶炼金属时锌就被除去了, 而只

剩下铅。铝的剩余浓度不应超过0.25%。在氯化过程的第一阶段中缓慢吸附氯的主要原因是原始金属中存在着铝和铁。所进行的试验中(参看图4)40分钟内铝的含量从0.46降至0.1%,而为了除去8%的Ag和0.25%的Cu需要80分钟。

Rand Refinery Ltd公司的工厂进行多次试验曾确定,含铜金属“承受氯的总压”较缓慢,然而,这对于浓度极低的Fe、Zn和Pb而言是合理的。从图3.4可见,铜和银同时被除去,图2表明,生成 Cu_2Cl_2 和 $AgCl$ 的自由能的数值是不同的,对银而言在较大负值的情况下生成 $AgCl$ 也是有所不同。当原始金属中银的浓度较高时银在铜之前被除掉。尽管 Cu_2Cl_2 蒸气压力较大,但是不好解释这种异常现象。在一些实验中当氯化过程接近结束时发现了银的浓度下降,随后银的浓度又有所提高,结果导致金属纯度下降(低于99.5开)。从表3和4可以看出,金属中铜和银的最终含量之间没有固定的比例;这种固定的比例仅在干态体系时有可能发生。而过程接近结束时的条件与平衡时的情况是有差别的。

因为实际上不可能控制温度,所以在小型试验中来测定温度对氯化过程速度的影响是不可能的。当采用感应电炉时可用人工的方法来大致控制温度。图5(曲线A)表明了氯化过程中温度的变化。开始,当氯的吸附速度很小时,温度逐渐下降,随着Fe、Zn和Pb的排除而氯的吸附速度便明显地加快,并且这与熔融金属温度的逐渐升高相符合的。试图计算出温度随着氯化反应时所放出的热而引起的增高。但是由于氯化物的蒸发引起的热量的损失而未能得到良好的结果。

熔融金属中给氯速度与氯的分散程度有密切关系。氯化过程的开始阶段金属杂质生成气态氯化物,而这种气态氯化物的小气泡使金属剧烈运动。排除气态氯化物以后熔体的紊流度减

小，而氯很快被吸附，变为液态氯化物，这一直到铜和银未达到所需浓度为止。精炼过程的三个阶段和给氯的允许速度之间的关系如图5所示（曲线B—呈折线状态）。

为了增加过程的速度，尤其是在第一阶段必须减少给入氯气泡的尺寸。在几次试验中氯沿着管径约为12.7毫米的两个管路通入。在固定的一端钻了很多孔（孔径约为2.5毫米）时，则发现导氯管内壁的氯化速度增高了。在1—5次试验中（表5）曾钻了直径约为4.8毫米的六个孔，三个孔距管末端高25.4毫米，余下的三个孔比前三个孔高出25.4毫米。氯化过程的最大速度为1.96公斤/分金属。试验6中一个管内钻了几个直径为4.8毫米的孔，而在

另一些管中钻了许多直径为2.5毫米的孔。这样，就使氯化和精炼的速度提高了。所以在实验7—10中就采用了一些钻有孔径为2.5毫米的管。在实验7—10中精炼总时间（100~110分）比未用面积为50公斤的坩锅精炼时所需时间长一些，而且一天

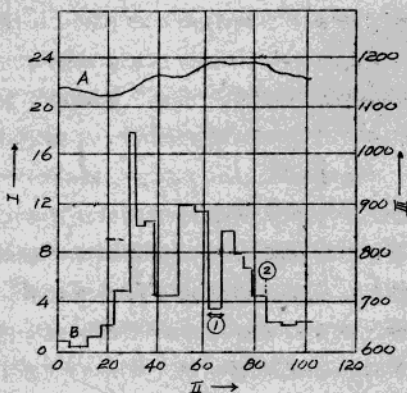


图5 采用感应电炉进行1次试验时原始金属的温度变化与氯化时间的关系（曲线A）和氯加入速度的变化与氯化时间的关系（曲线B）；

1—在排出炉渣时氯气流的减少；2—最终精炼时间（出现黄色）；

I—氯的加入速度（X0.03公斤/分）；

II—开始氯化时间（分）；

III—原始金属的温度°C。

可以精炼出两批料。

采用感应电炉精炼十批原始金属时所获得的结果

表 5

实验序号	原始金属的起 始重量, 公斤	实验时间 分	所用氯的 重量, 公斤	平均氯化速 度, 公斤/分	平均精炼 速度, 公斤/分
1	304	165	17.7	0.106	1.84
2	320	235	19.7	0.084	1.36
3	301	182	19.6	0.108	1.66
4	307	156.5	14.4	0.092	1.97
5	303	183.5	18.5	0.101	1.65
6	306	124	15.6	0.126	2.48
7	305	100	15.4	0.154	3.02
8	300	105	14.8	0.142	2.86
9	310	110	16.9	0.154	2.81
10	332	103	18.1	0.176	3.21

采用 Cornish 型炉实验时所得数据列入表 6。在当炉直径约为 127 毫米的两个管通入氯气时采用感应电炉^{精炼}所耗的时间超过了用 Cornish 型炉进行精炼所耗的时间。

采用 Cornish 型炉精炼八批原始金属时所获得的结果

表 6

实验序号	原始金属的起 始重量, 公斤	实验时间 分钟	所用氯的 重量, 公斤	平均氯化速 度, 公斤/分	平均精炼速 度, 公斤/分
1	53.3	106	2.83	0.027	0.503
2	53.4	76.5	2.54	0.033	0.700
3	—	70	2.30	0.033	—
4	—	82	1.96	0.024	—
5	—	79	2.56	0.032	—
6	54.1	68	2.52	0.037	0.800
7	56.6	111.5	3.58	0.032	0.510
8	55.1	52.5	2.14	0.041	1.051

由该厂长期实践所确定的氯利用系数为80%。表7中列举了采用感应电炉精炼时所获得的利用系数。小气泡氯利用系数比大气泡氯利用系数高。在工作中曾试图确定利用系数的变化顺序，但在很多情况下由于失漏氯而所得的利用系数就有偏差。

采用感应电炉进行实验时所测得的氯的利用系数 表7

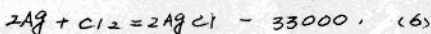
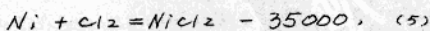
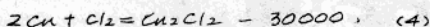
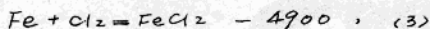
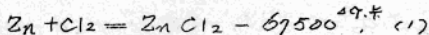
实验序号	总利用系数 %	对995开金的利用系数 %
1	61.6	73.9
2	63.9	77.0
3	52.3	63.2
4	69.9	75.0
5	76.7	84.5
6	73.2	83.8
7	74.0	87.8
8	82.0	84.8
9	75.7	78.2

结果的讨论：进行的实验曾获得了一些出乎意料之外的数据。周期应乃很长，即对某种类型的原始金属来说应有很长的细氯流通入的周期，以便于防金属从坩埚中沸腾和喷出。曾经在大规模过程中也计算了周期长短，在有些情况下该周期超过过程的总时间的30%。这个现象是由于存在Fe、Pb和Zn所致。假定，铁变为 FeCl_3 。 FeCl_3 的沸点约为 300°C （较 ZnCl_2 的沸点 720°C 和 PbCl_2 的沸点 930°C 还低些）。可想而知，这种易挥发氯化物的生成对残存杂质的排除速度和顺序的影响比纯热力学因素较大。

当粗金中不存在铁时，发现了另外一些反常现象：与 AgCl 和 CuCl_2 相比， ZnCl_2 和 PbCl_2 的生成过于慢。这一现象是与

热力学因素相矛盾的。当氯进入熔融金属内时，小气泡的表面就是反应发生的地方。如果在操作的温度下 FeCl_3 、 ZnCl_2 和 PbCl_2 易挥发，那么这些易挥发的氯化物将破坏小气泡的表面并从反应区中很快地被排除出去。如果反应迅速通过表面的话，那么通过反应就不能生成新表面。考虑到热力学因素，可以想到，这种反常现象出现原因是由于反应产物的性质所造成的。完全有可能的是挥发的氯化物在氯气泡的周围生成一层緻密的薄膜，而且很牢固地吸附在熔融金的表面上，这样就会阻碍反应继续进行。同样也说明了其他的推论，反应速度在很大程度上与 Fe 、 Pb 和 Zn 由金属熔体向界面扩散的速度有关。但是，反应产物的性质是主要的因素。

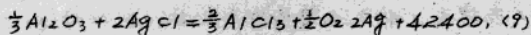
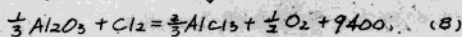
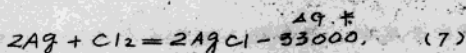
附注金精炼过程中银、重金属和氯气之间的化学反应以及在 1150°C 时，一克分子氯的自由能 ΔG 如下：



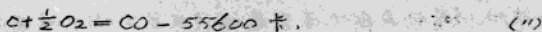
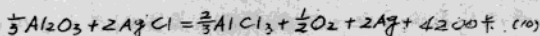
石墨坩埚内衬的组成为 90% Al_2O_3 与 10% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的混合物。

在温度升高的情况下，氯气和碳的混合物使难熔的氧化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 转为氯化物。

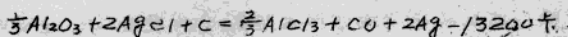
当利用 AgCl 状态的氯使 Al_2O_3 变为 AlCl_3 时，从 (8) 里减去 (7)，可得 (9)：



添加碳可使热力学条件显著改变:

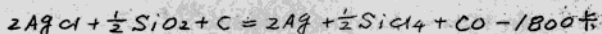


(10)加(11)得:



从热力学观点来看, 当有石墨和 $AgCl$ 存在时, 在 $1150^\circ C$ 下能使 Al_2O_3 变成 $AlCl_3$, 并得到相应数量金属银。在有些情况下发现坩埚内衬和石墨之间有金属银珠。与此相反, 有可能大部分银扩散到金属熔体内, 从而使金属纯度降低。

可用 SiO_2 可以制造耐火材料:



在氯化过程中, 用 SiO_2 所制的耐火材料比 Al_2O_3 稳定得多。

张淑兰 译自 «Экспресс-информация,
Цветная металлургия»
1966, №27, 8~23

郭硕朋 校

对科木纳尔矿山选矿厂的 含金粗精矿净选的研究

Т.Б. ТАРАСОВА, В.С. ТОМИН, А.П. КОРЗИЛОВА [等]

在多数选金厂中都规定：从含游离金的原生金矿石中应该予先回收游离金。如果选金厂的处理能力较小，那么可用直接混汞法来予先回收游离金。在其他情况下，可将游离金选入粗精矿中。粗精矿的金品位虽较低（80—200克/吨）但其产率很高，所以混汞前净选粗精矿问题就有很大的实际意义。

科木纳尔矿山第二综合选矿厂采用磨矿机—分级机的闭路循环中工作的跳汰机选出重选精矿。对精矿进行混汞处理时，将其磨碎至—0.21毫米的同时，从精矿中回收金。将金品位约为6克/吨的混汞尾矿进行分级，分级机溢流送去氰化，将近砂与原矿合并送去选别。

国立稀有金属科学研究所伊尔库茨克分所对上述精矿的净选进行了研究¹。

该精矿²的矿物组成为：闪石、辉石、云母（60%），石英、碳酸盐（20.5%），黄铁矿（1.8%），磁黄铁矿（3.0%），黄铜矿、方铅矿（1.0%），矿化硅化页岩碎片（11.7%），磁性碎铁（2.0%）。

粗精矿的平均金品位为138克/吨。物相分析测定结果表明：金的单位颗粒为96—98%，其中39%的单体颗粒金集中在—0.21 + 0.15毫米的粒级中（见表1、图1）。此种金呈片状颗粒或不

1. 这项工作是在И.К. СКОБЕЕВ同志领导下进行的。

2. 其物质组成是由С.И. Храпченко和А.И. Хомярева测定的。