

# 提金氰化废水处理 理论与方法

宋永辉 兰新哲 何 辉 编著



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press

# 提金氰化废水处理理论与方法

宋永辉 兰新哲 · 何 辉 编著

北 京  
冶金工业出版社  
2015

## 内 容 提 要

本书共分9章，简要阐述了氰化提金的原理及方法，在对提金氰化废水的来源、性质、组成特点进行系统归纳、总结的基础上，对目前已经应用或尚处于研究阶段的各种氰化物的综合利用技术、原理及方法特点等进行了详细的介绍，主要包括酸化法、离子交换法、活性炭吸附法、化学沉淀法、化学氧化法、电化学法及其他方法等。

本书可供黄金提取及环境保护专业领域相关的生产、科研及工程技术人员参考，也可作为高校贵金属冶炼专业的教学用书。

## 图书在版编目(CIP)数据

提金氰化废水处理理论与方法/宋永辉等编著. —北京：  
冶金工业出版社，2015.3  
ISBN 978-7-5024-6856-9

I. ①提… II. ①宋… III. ①金—氰化—废水处理  
IV. ①X758.03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 055673 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 [www.cnmip.com.cn](http://www.cnmip.com.cn) 电子信箱 [yjcbs@cnmip.com.cn](mailto:yjcbs@cnmip.com.cn)

责任编辑 曾媛 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 禹蕊 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6856-9

冶金工业出版社出版发行；各地新华书店经销；北京百善印刷厂印刷

2015 年 3 月第 1 版，2015 年 3 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16；17.25 印张；418 千字；263 页

59.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 [tougao@cnmip.com.cn](mailto:tougao@cnmip.com.cn)

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 [yjgy.tmall.com](http://yjgy.tmall.com)

(本书如有印装质量问题，本社营销中心负责退换)

# 前　　言

目前，黄金生产仍然以氰化法为主。提金过程中，虽然大部分含氰废水可以返回浸出系统循环使用，但是由于系统水平衡的要求以及循环贫液中铜、锌、铁等有价金属离子的不断富集所导致的氰化物溶液疲劳现象会对浸出效果产生一定的影响，因此总有一部分氰化废水需要排放。这种废水若不加处理而直接排放，会对人类的生存环境和身体健康构成巨大的潜在威胁，同时也会造成资源的浪费。

提金氰化废水的处理方法可分为氰化物破坏法和氰化物综合回收法两大类。氰化物破坏法主要包括氯氧化法、二氧化硫—空气法、过氧化氢氧化法、活性炭催化氧化法、臭氧氧化法、电解法、高温分解法、微生物分解法及自然净化法等；氰化物综合回收法主要包括酸化回收法、离子交换法、电渗析法、液膜法及铜盐或锌盐沉淀法等。其中，酸化法、氯化法及沉淀法等虽然已经实现了工业应用，但仍有进一步优化、改进的空间，而其余方法大多仍处于实验室研发阶段。

由此可见，黄金生产与生态环境污染治理及重建之间的矛盾是一个亟待解决的重大问题，而其核心就是氰化物的污染治理与资源综合利用，这对黄金行业科技进步、企业挖潜增效、生态环境保护与治理及可持续发展等具有重要的科学价值和现实意义。

为了适应黄金工业的发展需求，促进提金工艺技术创新及科技进步，作者集思广益，在充分查阅、整理和归纳当前国内外有关科学研究及工程实践的最新成果，并对陕西省黄金与资源重点实验室多年的研究成果进行系统总结后，在此基础上完成了本书的编写。本书共分9章，前两章主要介绍了氰化提金原理、工艺及提金氰化废水的来源与组成特点；后7章重点介绍了国内外现有的各种提金氰化废水综合处理及利用技术的反应原理、工艺特点、研究现状及发展趋势。本书可供从事黄金生产、科学硏究和企业管理人员使用，也可供高等院校相关专业师生参考。

本书由西安建筑科技大学贵金属工程研究所、陕西省黄金与资源重点实验

宋永辉、兰新哲及中金嵩县嵩原黄金冶炼有限责任公司何辉编著。田宇红、张晓民、邢相栋、苏婷参与了第1章、第2章、第7章、第8章的编写。周军、张秋利、时明亮、雷思明、李欣、吴春辰、田慧、李银丽、马巧娜、贺文晋、张珊、任焕章、张蕾等参与了部分章节的编写及文献查阅、书稿打印、校对等工作。

本书参考和引用了大量提金氯化废水处理领域的相关文献，在此谨向各位作者致以真诚的谢意。

本书的出版获得国家“863”计划项目（2003AA32X090）、国家自然科学基金青年基金项目（51204130）及陕西省自然科学基金重点项目（2010JK644）的支持，同时也获得了陕西省黄金与资源重点实验室及西安建筑科技大学冶金工程省级重点学科的大力支持，在此一并表示感谢。

由于作者水平所限，书中不妥之处，敬请各位读者批评指正。

作 者

2014年10月

# 目 录

<b>1 氰化提金概述</b> .....	1
<b>1.1 氰化提金原理</b> .....	1
1.1.1 金、银的氰化反应理论 .....	1
1.1.2 氰化过程的影响因素 .....	2
1.1.3 保护碱在氰化过程中的作用 .....	4
<b>1.2 氰化提金过程中氰的消耗分析</b> .....	5
1.2.1 金、银浸出的消耗 .....	5
1.2.2 主要贱金属的溶解消耗 .....	5
1.2.3 氰化物的水解 .....	9
1.2.4 溶解氧对氰化物的氧化 .....	10
1.2.5 溶液中其他成分对氰化物的氧化 .....	10
1.2.6 矿泥的吸附 .....	11
1.2.7 氰化物溶液的疲劳 .....	12
<b>1.3 氰化提金方法</b> .....	12
1.3.1 渗滤氰化法 .....	13
1.3.2 搅拌氰化法 .....	14
1.3.3 堆浸氰化法 .....	17
1.3.4 炭浆法 .....	20
1.3.5 树脂矿浆法 .....	21
1.3.6 锌粉(丝)置换法 .....	22
1.3.7 电积法 .....	25
1.3.8 其他方法 .....	27
<b>参考文献</b> .....	28
<b>2 提金氰化废水的来源及组成特点</b> .....	30
<b>2.1 废水的分类及来源</b> .....	30
2.1.1 高浓度含氰废水 .....	30
2.1.2 中等浓度含氰废水 .....	32
2.1.3 低浓度含氰废水 .....	33
<b>2.2 废水的特点</b> .....	34

2.2.1 锌粉置换法.....	34
2.2.2 活性炭吸附法.....	34
2.2.3 离子交换树脂吸附法.....	35
2.2.4 贵液直接电积法.....	36
2.3 废水的主要组成.....	36
2.3.1 亚铁氰络合物.....	37
2.3.2 铜氰络合物.....	37
2.3.3 锌氰络合物.....	38
2.3.4 硫代硫酸根、亚硫酸根、硫酸根.....	38
2.3.5 硫氰酸根.....	39
2.4 提金氰化废水的综合处理.....	39
2.4.1 含氰废水全循环工艺.....	39
2.4.2 氰化物溶液的活性下降.....	40
2.4.3 含氰废水的综合利用.....	40
参考文献 .....	41
 3 酸化法.....	43
3.1 反应原理.....	43
3.1.1 含氰废水的酸化.....	43
3.1.2 HCN 的吹脱 .....	44
3.1.3 HCN 气体的吸收 .....	44
3.1.4 沉淀的过滤 .....	44
3.1.5 酸化液的中和.....	44
3.2 酸化工艺及设备.....	45
3.2.1 工艺流程 .....	45
3.2.2 废水的预热 .....	48
3.2.3 加酸酸化 .....	48
3.2.4 HCN 的吹脱 .....	48
3.2.5 HCN 气体的吸收 .....	49
3.2.6 铜沉淀物的分离 .....	49
3.2.7 废水的二次处理 .....	50
3.3 酸化法的优缺点 .....	50
3.4 影响因素 .....	51
3.4.1 加酸量的影响 .....	51
3.4.2 温度的影响 .....	51
3.4.3 吸收液碱度的影响 .....	51
3.4.4 喷淋密度的影响 .....	51
3.4.5 气液比的影响 .....	52
3.5 应用实例 .....	52

3.6 研究现状与发展趋势.....	53
3.6.1 研究现状.....	53
3.6.2 发展趋势.....	54
参考文献 .....	54
 4 离子交换法.....	56
4.1 离子交换树脂.....	56
4.1.1 性质及分类.....	57
4.1.2 物理结构.....	57
4.1.3 物理性质 .....	58
4.1.4 交换容量.....	59
4.1.5 再生方式.....	59
4.2 氰化物的吸附、解吸原理 .....	60
4.2.1 吸附过程.....	60
4.2.2 解吸过程.....	61
4.2.3 吸附过程热力学.....	63
4.2.4 吸附过程动力学.....	69
4.2.5 解吸过程动力学.....	75
4.3 离子交换工艺及设备.....	78
4.3.1 基本工艺流程.....	78
4.3.2 树脂的预处理.....	78
4.3.3 树脂的吸附和解吸.....	79
4.3.4 树脂的再生.....	79
4.3.5 离子交换法处理含氰废水的设备.....	80
4.4 工艺特点.....	80
4.5 静态实验.....	81
4.5.1 吸附实验.....	81
4.5.2 解吸实验.....	84
4.5.3 铁的赋存状态.....	88
4.5.4 负载树脂上铁的解吸.....	93
4.6 动态实验.....	97
4.6.1 离子交换带理论.....	97
4.6.2 离子交换柱设计理论.....	98
4.6.3 单柱吸附与串柱吸附.....	99
4.6.4 离子交换柱的设计实验 .....	100
4.6.5 工艺实验 .....	101
4.7 应用实例 .....	108
4.8 研究现状与发展趋势 .....	108
4.8.1 研究现状 .....	108

4.8.2 发展趋势 .....	109
参考文献.....	110
<b>5 活性炭吸附法 .....</b>	<b>113</b>
5.1 活性炭 .....	113
5.1.1 活性炭的性质 .....	113
5.1.2 活性炭的分类 .....	114
5.1.3 活性炭的性能 .....	114
5.1.4 活性炭的制备 .....	116
5.1.5 活性炭的改性 .....	121
5.1.6 活性炭的再生 .....	123
5.2 活性炭吸附氟的原理 .....	124
5.2.1 氟化物的氧化 .....	125
5.2.2 氟化物的水解 .....	126
5.2.3 氟化氢的吹脱 .....	126
5.2.4 除氟活性炭的再生理论及方法 .....	126
5.2.5 活性炭吸附热力学及动力学 .....	126
5.3 工艺流程及设备 .....	132
5.3.1 废水的预处理 .....	132
5.3.2 氟化物的氧化 .....	132
5.3.3 活性炭的再生 .....	133
5.3.4 废水的二次处理 .....	133
5.4 活性炭吸附法的特点 .....	133
5.5 影响因素 .....	134
5.5.1 pH 值的影响 .....	134
5.5.2 温度的影响 .....	134
5.5.3 活性炭粒度的影响 .....	135
5.5.4 吸附时间的影响 .....	135
5.5.5 氟化物初始浓度的影响 .....	136
5.5.6 活性炭用量的影响 .....	137
5.5.7 通气的影响 .....	137
5.6 应用实例 .....	137
5.7 研究现状与发展趋势 .....	138
5.7.1 研究现状 .....	138
5.7.2 发展趋势 .....	140
参考文献.....	140
<b>6 化学沉淀法 .....</b>	<b>144</b>
6.1 硫酸锌沉淀法 .....	144

6.1.1 理论基础 .....	144
6.1.2 工艺流程及设备 .....	154
6.1.3 工艺特点 .....	155
6.1.4 影响因素 .....	155
6.1.5 沉淀物的综合回收 .....	158
6.1.6 应用实例 .....	159
6.2 铜离子沉淀法 .....	160
6.2.1 概述 .....	160
6.2.2 反应原理 .....	160
6.2.3 工艺流程 .....	162
6.2.4 工艺特点 .....	162
6.2.5 影响因素 .....	163
6.2.6 应用实例 .....	167
6.3 铁离子沉淀法 .....	167
6.3.1 反应原理 .....	167
6.3.2 工艺流程及设备 .....	168
6.3.3 工艺特点 .....	170
6.3.4 影响因素 .....	170
6.3.5 应用实例 .....	171
6.4 研究现状与发展趋势 .....	172
6.4.1 研究现状 .....	172
6.4.2 发展趋势 .....	173
参考文献 .....	173
 7 化学氧化法 .....	175
7.1 碱性氯化法 .....	175
7.1.1 氯系氧化剂 .....	175
7.1.2 反应原理 .....	177
7.1.3 工艺流程及设备 .....	180
7.1.4 工艺特点 .....	184
7.1.5 影响因素 .....	185
7.1.6 应用实例 .....	186
7.2 过氧化氢法 .....	187
7.2.1 过氧化氢 .....	187
7.2.2 反应原理 .....	188
7.2.3 工艺流程 .....	188
7.2.4 工艺特点 .....	189
7.2.5 影响因素 .....	189

7.2.6 应用实例 .....	191
7.3 二氧化硫—空气氧化法 .....	192
7.3.1 所需试剂 .....	192
7.3.2 反应原理 .....	194
7.3.3 工艺流程及设备 .....	196
7.3.4 工艺特点 .....	199
7.3.5 影响因素 .....	199
7.3.6 应用实例 .....	200
7.4 臭氧氧化法 .....	201
7.4.1 反应原理 .....	201
7.4.2 工艺流程 .....	202
7.4.3 工艺特点 .....	205
7.4.4 影响因素 .....	205
7.4.5 应用实例 .....	206
7.5 生物化学法 .....	207
7.5.1 氰化物降解菌 .....	207
7.5.2 生物法处理的原理 .....	208
7.5.3 工艺流程 .....	209
7.5.4 工艺特点 .....	209
7.5.5 影响因素 .....	210
7.5.6 应用实例 .....	213
7.6 研究现状与发展趋势 .....	213
7.6.1 研究现状 .....	213
7.6.2 发展趋势 .....	215
参考文献 .....	215
 8 电化学法 .....	218
8.1 直接电解氧化法 .....	218
8.1.1 基本原理 .....	218
8.1.2 影响因素 .....	219
8.1.3 工艺流程及设备 .....	221
8.1.4 工艺特点 .....	222
8.1.5 直接电解氧化工艺实践 .....	223
8.2 电解沉积法 .....	223
8.2.1 基本原理 .....	223
8.2.2 影响因素 .....	224
8.2.3 工艺流程及设备 .....	227
8.2.4 工艺特点 .....	227

8.2.5 应用实例 .....	227
8.3 电渗析技术 .....	228
8.3.1 反应原理 .....	229
8.3.2 电渗析工艺及装置 .....	229
8.3.3 工艺特点 .....	230
8.3.4 影响因素 .....	231
8.3.5 应用实例 .....	232
8.4 电吸附技术 .....	233
8.4.1 反应原理 .....	233
8.4.2 电极材料 .....	234
8.4.3 工艺特点 .....	235
8.4.4 影响因素 .....	235
8.4.5 应用实例 .....	239
8.5 研究现状与发展趋势 .....	240
8.5.1 研究现状 .....	240
8.5.2 发展趋势 .....	242
参考文献 .....	242
 9 其他方法 .....	245
9.1 自然降解法 .....	245
9.1.1 反应原理 .....	245
9.1.2 工艺流程 .....	246
9.1.3 工艺特点 .....	247
9.1.4 影响因素 .....	247
9.1.5 应用实例 .....	248
9.2 膜分离法 .....	248
9.2.1 液态膜法 .....	249
9.2.2 气态膜法 .....	251
9.3 溶剂萃取法 .....	254
9.3.1 除氟原理 .....	255
9.3.2 工艺流程 .....	255
9.3.3 工艺特点 .....	255
9.3.4 影响因素 .....	255
9.3.5 应用实例 .....	258
9.3.6 研究现状 .....	259
9.4 氰化废水处理新技术 .....	259
9.4.1 辐照降解技术 .....	259
9.4.2 人工湿地法 .....	259

9.4.3 湿式空气氧化法和超临界水氧化法 .....	260
9.4.4 高压水解法 .....	260
9.4.5 植物修复技术 .....	261
9.5 结语 .....	261
参考文献 .....	262

# 1

# 氰化提金概述

## 1.1 氰化提金原理

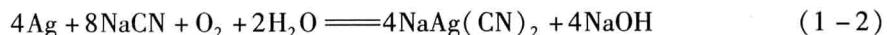
氰化法提金自 1887 年开始使用，至今已有一百多年的历史<sup>[1]</sup>。氰化法在常温、常压下浸出，具有浸出速度快、浸出率高、氰化物消耗量低、设备材质要求低等特点。氰化物是一种剧毒的化学品，对人体健康和环境的危害极大。因此，人们一直致力于无毒或低毒浸出剂的研究开发。但迄今为止，氰化法仍然作为一种传统的提金方法，在世界范围广泛应用。

氰化法提金就是把经过细磨的含金矿石浸泡在氰化物的碱性溶液中，并向溶液中充入空气供氧，金与氰离子会形成络合物而进入溶液中，随后采用锌粉还原即可得到金粉。氰化过程中，在金溶解的同时，矿石中其他伴生矿也会或多或少地溶入浸出液，导致浸出液的组成变得极其复杂<sup>[2]</sup>。

### 1.1.1 金、银的氰化反应理论

#### 1.1.1.1 氧论<sup>[3~5]</sup>

1846 年，Elsner 提出了氧论，认为金、银在氰化物溶液中溶解时氧是必不可少的，主要反应如式 (1-1)、式 (1-2) 所示：



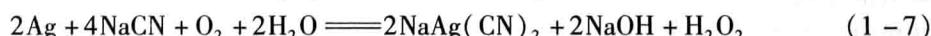
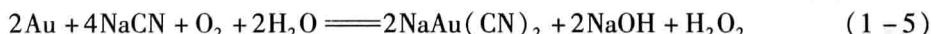
#### 1.1.1.2 氢论<sup>[2]</sup>

1892 年，Janin 提出了氢论，认为金、银在氰化物溶液中溶解时会有氢放出，反应如式 (1-3)、式 (1-4) 所示：



#### 1.1.1.3 过氧化氢论<sup>[6,7]</sup>

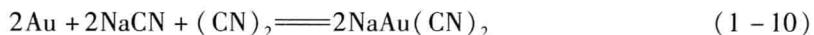
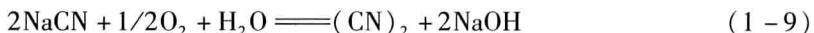
1896 年，Bodlander 提出了过氧化氢论，认为金、银在氰化物溶液中的溶解分两步进行，中间环节会生成过氧化氢，反应如式 (1-5) ~ 式 (1-8) 所示：



#### 1.1.1.4 氰论<sup>[2]</sup>

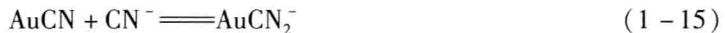
1896 年，Christy 提出了氰论，认为有氧存在时，氰化物溶液会释放出氰气，而氰气

对金、银的溶解主要起活化作用，反应如式（1-9）、式（1-10）所示。两年后，Skey 和 Park 证实含氰的水溶液不能溶解金银，否定了 Christy 的氰论。



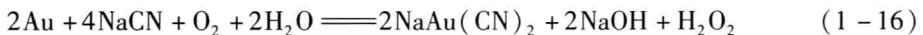
### 1.1.1.5 腐蚀论<sup>[2]</sup>

1934年，Thompson 提出的腐蚀论，认为金在氰化物溶液中的溶解类似于金属腐蚀，在该过程中，溶于溶液中的氧被还原为过氧化氢和羟基离子，并进一步指出反应式可分解为以下几步：



### 1.1.1.6 电化学溶解释论<sup>[2]</sup>

1966年，Habashi 通过浸出动力学研究，提出了电化学溶解释论，他认为氰化物溶液溶解金的动力学实质上是电化学溶解过程，反应方式如式（1-16）所示：



实验表明，没有氧存在时，金银在氰化物与过氧化氢溶液中的溶解极其缓慢，式（1-17）对应的反应很少发生。过氧化氢会使氰根氧化为氰氧根，增加氰化物的消耗量，反应如式（1-18）所示：



对于诸多氯化反应理论，经过多年的研究和实践，获得普遍认可的是 Bodlander 提出的过氧化氢论。

## 1.1.2 氯化过程的影响因素

氯化过程的主要影响因素包括氰化物和氧的浓度、矿浆 pH 值、金矿物的原料性质、搅拌、浸出温度、矿泥含量、矿浆浓度、浸出时间、矿浆黏度、金粒的表面薄膜以及金矿的矿物组成等<sup>[8~10]</sup>：

(1) 氰化物和氧的浓度。浸出时氰化物浓度一般为 0.03% ~ 0.08%，金的溶解速度随氰化物浓度的提高而呈直线上升到最大值，然后缓慢上升。当氰化物浓度达 0.15% 时，金的溶解速度和氰化物浓度无关，而且由于氰化物的水解甚至会下降。金的溶解速度随浸出体系中氧浓度的上升而增大，采用富氧溶液或高压充气氯化可以强化金的溶解。氯化试剂溶解金银的能力为：氯化铵 > 氯化钙 > 氯化钠 > 氯化钾。目前多使用氯化钠，氰化物的耗量取决于原料的性质和操作条件，一般为理论量的 20 ~ 200 倍。

(2) 矿浆的 pH 值。矿浆 pH 值是一个重要参数。高 pH 值条件（加入 CaO 达到 pH ≥ 11 或加入 NaOH 达到 pH ≥ 13）下金的溶解速率明显下降，一方面是因为形成了不溶性过氧化钙，并沉淀在金颗粒表面上，另一方面是氧的还原速率明显下降。低 pH 值条件下

( $\text{pH} \leq 8$ )，金的溶解速度也降低，这是因为低 pH 值条件下  $\text{HCN}/\text{CN}^-$  之间的平衡向生成  $\text{HCN}$  方向移动，溶液中氰离子的浓度直线下降。低 pH 值导致搅拌反应器上部空间  $\text{HCN}$  浓度增大，既消耗了大量氰根，同时对人体健康有害。然而，目前有使用低 pH 值 ( $\text{pH} = 9.5 \sim 10$ ) 的趋势，使用含镁海水作为过程水的情况下，低 pH 值有利于矿浆吸附，并减少石灰的消耗。

(3) 原料性质。氰化法虽是目前提金的主要方法，但某些含金矿物原料不宜直接采用氰化法处理，若矿石中铜、砷、锑、铋、硫、磷、磁铁矿、白铁矿等组分含量高时将大大增加氰化物耗量或消耗矿浆中的氧，降低金的浸出率。矿石中含碳高时，会产生“劫金作用”使已溶金随尾矿损失，预先氧化焙烧或浮选等方法可除去有害杂质的影响。

(4) 搅拌。含金矿石浸出研究表明，溶金过程在大多数情况下都具有扩散特征。因此，所有能加速  $\text{CN}^-$  和  $\text{O}_2$  扩散的操作，都应当是强化氰化过程的可能途径。扩散速度随搅拌速度提高而提高，因此，在激烈搅拌时可大大提高溶解速度。

(5) 金粒的大小。金粒的大小主要影响氰化时间，粒度大于  $74 \mu\text{m}$  的粗粒金溶解速度较慢，因此氰化以前应采用混汞、重选或浮选预先回收。粒度范围介于  $1 \sim 74 \mu\text{m}$  的细粒金，在浸出前经磨矿，一般都能够得到单体分离或从伴生矿物的表面上暴露出来，提高金的浸出率。

(6) 金粒的形状。在矿石中，金粒的形状有浑圆状、片状、脉状或树枝状、内孔穴和其他不规则形状。浑圆状的金具有较小的比表面积，浸出速度比较慢。随着浸出作用的不断进行，浑圆体的金粒表面积在不断减少，导致金的浸出速度逐渐降低。其他形状的金粒相比浑圆状的金具有较大的比表面，浸出速度一般较快。片状的金，表面积不随浸出时间延长而降低，所以在浸出过程中金的浸出量接近一致；有内空穴的金粒经过一段时间浸出后，内空穴的表面积增加，金的浸出率逐渐升高。

(7) 矿泥含量和矿浆浓度。氰化时矿泥含量和矿浆浓度直接影响组分扩散速度。矿浆浓度应小于  $30\% \sim 33\%$ ，矿泥多时矿浆浓度应小于  $22\% \sim 25\%$ ，但浓度不宜过低，否则增加氰化物的消耗。

(8) 氰化时间。氰化时间因物料性质、氰化方法及氰化条件而异。一般搅拌氰化浸出常大于  $24\text{h}$ ，有时长达  $40\text{h}$  以上，氰化碲化金时需  $72\text{h}$ ，渗滤氰化浸出需  $5\text{d}$  以上。

(9) 矿浆的黏度。氰化矿浆的黏度会直接影响氰化物和氧的扩散速度。矿浆黏度较高，对金粒与溶液间的相对流动会产生阻碍作用，降低金的溶解速度。这类矿石的氰化仅在低矿浆浓度下 ( $< 20\%$ ) 才有可能进行，但提高液固比要求大容积的氰化设备，并增加药剂消耗。矿浆中存在的大量矿泥，会使随后的浓缩、过滤、洗涤作业发生困难。因此，含矿泥高的矿石不宜采用常规的氰化工艺处理。

(10) 氧化膜。实际生产中，金粒的表面常形成一层薄膜，妨碍金粒与溶剂接触而降低溶金速度。实验室条件下发现，在氰化物溶液中， $\text{S}^{2-}$  离子浓度只要达到  $0.00005\%$ ，就使金的溶解速度降低。这可视为形成了一种硫化亚金薄膜，妨碍金的溶解。

用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  作为保护碱，当  $\text{pH} > 11.5$  时，产生的过氧化钙薄膜会妨碍金的溶解。有人认为是氰化过程产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  与石灰发生式 (1-19) 的反应，在金粒表面生成  $\text{CaO}_2$  膜：



不溶性氰化物膜，氰化过程中，加入少量铅盐，对溶金有增速效应，这是因为反应生

成的铅与金构成原电池，此时金成阳极电化溶解。但过多的铅盐，则在金粒表面形成不溶性  $\text{Pb}(\text{CN})_2$  薄膜。

黄原酸盐薄膜，氰化处理的金矿是来自浮选，必然会把一些浮选药剂（如黄药）带入氰化液中。当氰化液中黄药浓度超过 0.00004% 时，就有可能吸附在金粒上，形成黄原酸金薄膜，阻碍金溶解。因此，为了克服浮选药剂对氰化过程不良影响，最好在氰化前采用浓密机或用过滤机脱药。

(11) 金矿的矿物组成。碳质和叶蜡石等具有“劫金”性质的矿物，可能在氰化过程中除去（吸附）溶液中的金氰络离子。氰化铜矿物在氰化钠溶液中快速溶解，消耗氰离子。除黄铜矿外，其他硫化铜矿物的性质与氧化铜相似。矿石中只要存在 0.1% 的碳酸铜都可能使氰化法失去经济效益。其他一些矿物可能引起一些问题，如耗氧，或产生一些像  $\text{S}^{2-}$  这样的有害离子，或使矿浆 pH 值太低。这样的矿物有磁黄铁矿、砷和锑的矿物、锌矿物和氧化铅矿物。

此外，还有其他一些因素能影响金的氰化浸出。例如自然金的元素组成（含银量或含铜量）和粒度都是重要的因素。此外，存在某些金属离子（如铅、铊、铋或汞）、 $\text{S}^{2-}$ 、砷、锑、乙醇和煤油等都可能影响金的浸出速率。金和相关矿物间的原电池作用也可能是一个重要影响因素。

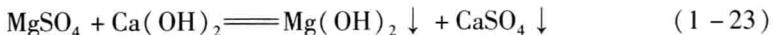
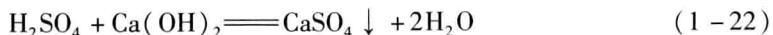
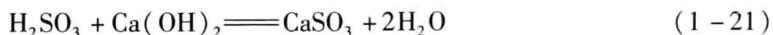
### 1.1.3 保护碱在氰化过程中的作用

在浸出过程中，一般要加入石灰（ $\text{CaO}$ ）做 pH 值调节药剂，称为保护碱。以此调节浸出液 pH 值在 10 ~ 11.5 范围内，保护氰化物不至于大量水解生成氢氰酸而逸入空气，造成氰化物的消耗。金的氰化浸出要求的最佳 pH 值为 9.4，但此时浸出液中氰化钠水解加剧。因此，一般将浸出液 pH 值控制在 10 ~ 11.5<sup>[1]</sup>。

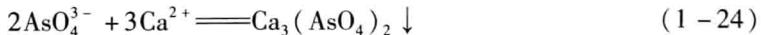
浸出过程需要的氧是通过向浸出液通入空气来提供的，空气中的酸性气体如  $\text{CO}_2$  将使浸出液的 pH 值降低，氰化物就会发生水解，而保护碱存在时，可有效消除这一影响。反应式如下：



浸出过程中许多伴生矿物的副反应会生成酸性化合物，使浸出液 pH 值降低，必须用保护碱中和：



另外，浸出过程中另一些伴生矿溶解形成的离子对金的浸出液起抑制作用或消耗氰化物，保护碱可与之反应从而消除这一作用：



石灰在水溶液中存在如下电离平衡：



用石灰作保护碱，具有 pH 值缓冲作用，这是使用石灰作保护碱的又一优点，但钙离子会与碳酸盐等反应生成沉淀物使设备结垢。