

金银矿石的氯化工艺

FRANKA SEETON

常玉枝 译
韦大为 校

冶金工业部黄金设计院

1983年12月

长春

目 录

引言	2
基本原理	2
氯在浸出中的作用	3
溶液浓度	4
药剂的分解	5
机械损失	7
氯化流程	7
磨矿	9
分级	11
一次浓密	12
搅拌浸出	12
逆流洗涤和过滤	16
置换前的净化	19
锌粉置换	19
置换物的提炼	21
浮选精矿氯化和全氯化的比较	22
批量氯化工艺	23
溢流砂浸	30
氯化物的再生	31
氯化试验流程	33
实验室砂浸	38
氯化液的化学分析	39
氯化碳浆法	40

引言

氰化工艺，是由苏格兰化学家 John Stewart MacArthur 与 Forrest 兄弟俩一起发明的。这一工艺于 1890 年首先引入南非，而后分别引入澳大利亚、墨西哥和美国。现在，氰化工艺在全世界所有较大的金矿选厂中，广泛应用。

氰化工艺能如此广泛应用的原因，在于其有好的经济效益并有利于冶炼。它可以获得很高的回收率并且最终产品纯度很高，这样，对于处理量较大的氰化厂，最终可以得到金、银合质金锭，这些金精矿产品更易出售，更易从偏远地方运输出来。当然，金的冶金还伴随着一些其它处理工艺，诸如混汞、重选、浮选等，这些工艺通常作为氰化工艺的辅助工艺。

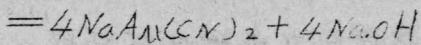
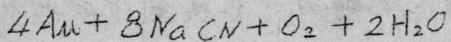
基本原理

氰化工艺的基础，是在弱碱性溶液中，氰化物优先溶解含金矿石中的微粒金。银的反应和金类似。金矿石中伴生银含量较少，并一般以硫化物或者金银双硫化物的形式存在，因而使得其和氰化物的反应趋于复杂化。在细磨和较浓的氰化物溶液中，碲化金矿也可被氰化物所溶解。还有少数矿物，对氰化过程起有害影响，这类矿物称为可氧化矿物，这在后边讨论。

氰化物，是用来描述常用的氰化钠 (NaCN) 和其溶液以及化学分子式的一个化学术语。实际上，钠 (Na) 或钙 (Ca) 的氰化物都可用于氰化工艺。氰化钙是一种纯度相当于含 50% NaCN 的固体。氰化钠纯度较高，含 NaCN 可达 85~98%。

若不论其成本，这些碱土氯化物间的区别，主要在于它的溶解力（即溶解金的能力——译者注）不同，而溶解力又完全取决于溶液中 CN^- 的含量。

金在氯化物稀溶液中的化学反应方程式表示为



当金粒的新鲜表面暴露在含有溶解氧的氯化物水溶液中时，便有氯、金的络合物和氢氧化物生成。

尽管生产实践中使用 $NaCN$ ，但以前对于氯化物的强度是以 KCN 为标准的。因为最早的氯化工艺理论，是以 KCN 为依据建立起来的。

氯在浸出的作用

氯是氯化物溶液溶解金银必不可少的因素。纯氯由于价格昂贵而不用于工业生产中。空气通常足氯的来源。氯化矿浆需要充氯，已成为氯化冶炼工作者公认的结论，而争议之点，仅在于某些矿石所需充氯量的不同，特别是银矿石，在氯化过程中比其它矿石更需要充氯。一些化学氯化试剂如过氯化钠，高锰酸钾，铁氯化钾和臭氯等在实际中已有应用，但仍未广泛采用。并已发现，由于它的对氯化前的还原矿浆有氯化作用，而使其使用范围受到限制。

充氯过程将在以下的“搅拌浸出”一节中进行讨论。

溶液浓度

氯化物浓度一般约为每吨溶液（水）中有一磅氯化物。这一浓度通常是以满足绝大多数金的连续氯化循环要求。实验表明这一浓度下已可获得最大溶解力，且对氯化矿物的影响很小，银矿物所需要的浓度要高于每吨溶液6磅以上的氯化物。

用浮选或重选获得的含金硫化矿精矿，通常需用高浓度 NaCN 溶液进行处理。这种精矿需详细研究，下文略述。

一般地，溶液浓度以每吨溶液中氯化钠的磅数来表示，

$$1 \text{ 磅 } \text{NaCN} / 1 \text{ 吨水} = 0.05\% \text{ 浓度}$$

2 磅时，浓度为 0.10% 等々。

在氯化过程中，用碱来保持氯化溶液中的碱度。一般采用石灰。它的用量一般在每吨溶液 0.5 ~ 1.5 磅之间。银矿物所需石灰浓度要比金矿物高。此外石灰还有加速磨矿中细粒矿石或浓密机中细泥沉降的作用，以及沉淀一些有害杂质。

为使石灰尽早起到“保护”作用。第 3 将石灰随新矿石一起加入球磨。石灰添加分干灰和石灰乳两种。在整个浸出循环中的一些预定取样点，应经常地定时地进行取样分析，以使操作者能够随时控制石灰和氯化物浓度，进而维持其用量在正常生产的最小值。氯化物一般加在充氧的新溶液中再泵吸至磨矿循环。应指出有时块状氯化物可能悬挂在浸出循环中的某处，使局部氯化物浓度失调，造成某些生产上的麻烦。

溶液中游离氯化物和石灰的控制措施，将在“氯化试验”一节中进行讨论。

溶液的温度是影响浸出效果的一个重要因素。特别是在气候寒冷的地方，溶液通常被加热到了 70°F 。高于这一温度：由

分解而引起的氯化物损失将成为一个严重的问题。同时，由于温度高，加速了矿石中可氯化矿物的反应，将导致氯化物耗量的增加。

每分钟溶液的加仑数乘以 6，得出每 24 小时溶液的吨数。反之，每 24 小时溶液的吨数除以 6，便得出每分钟溶液的加仑数。溶液的浓度是以每吨溶液所含氯化物或是石灰的磅数计。贵液、贫液所含金银是以每吨溶液所含金的盎司数计，这些变换很容易也很方便。

药剂的分解

前已述及，浸出所需药剂量，实际上很小，而通常生产中所用药剂量却很大。因此，若有可能，应考虑减少药剂量的措施。下面，就作一简单讨论：

不洁净水——水的来源是很重要的。这不仅要看合适的水量，还要看水的质量。有些地区，水流常被有机物和可溶性盐类污染，这种水可能有很高的还原性。因此，在这种水进入磨矿循环之前，要额外加石灰进行处理。若水已被成功地用在氯化厂，但是，粗布的老化和锌粉的耗量直接受含盐量的影响。

可氯化矿物——除金银之外，矿石中可能存在一定的可氯化矿物。可氯化矿物可定义为和金银自然共生的能和氯化物反应而消耗氯化物以及对金银浸出置换有不良影响的矿物。

铜是一种可氯化矿物，它对氯化有严重影响，由于它可生成铜氯络合物，因此当矿石中含铜仅在 0.1% 时，就将大大增加 NaCN 的耗量，并对浸出，置换有不良影响。黄铜矿是铜矿物

中对氯化影响最小的一种矿物。砷和锑的硫化矿易溶解在碱性溶液中形成化合物并和氯化液中的氯作用抑制贵金属金银的浸出。伴生的锌和镍矿物，也可能有某些不利影响。

磁黄铁矿是金银矿石中的一般成分，它不仅是一种可氯化矿物，而且还在氯化液中分解引起氯的消耗。目前，已产生了一些补救这些不利条件的措施，如，在加入氯化物之前的酸性水溶液中预先充氯，氯化前排放提前先氯溶液；采用加入金属盐和低浓度并用的条件进行氯化等。

虽然可氯化矿物能在一定范围内加以控制，但由于反复循环，一段时间后，溶液将失去其浸出效能，故须隔一段时间排放一部分被污染溶液，再添加一部分新鲜溶液来维持正常生产。已证明，如果溶液中，氯化的与铜的重量比是4:1左右时，这种含铜的金矿石也可以成功地氯化。浸出液经脱氯和置换后，将有助于使用前的充氯：充氯过程是用将溶液从几英尺高的地方垂直落入敞口贮液池的方法来完成的。这一充氯过程，不仅增加了溶液的游离氯，实际上也再生了一些氯化物。

如果没有可氯化矿物进入浸出作业，还应该注意到碳的吸附作用，因为碳可以作为析出剂，当矿石中共生有石墨时，将引起浸出矿浆中金银的提前析出。在某些方面，业已发现，磨矿给水中添加柴油，可以降低碳的这种析出作用。有的还采用撇取浓密机液面上石墨浮渣的方法，也有的采取予先浮选以除去石墨，以优化氯化浸出过程。

机械损失

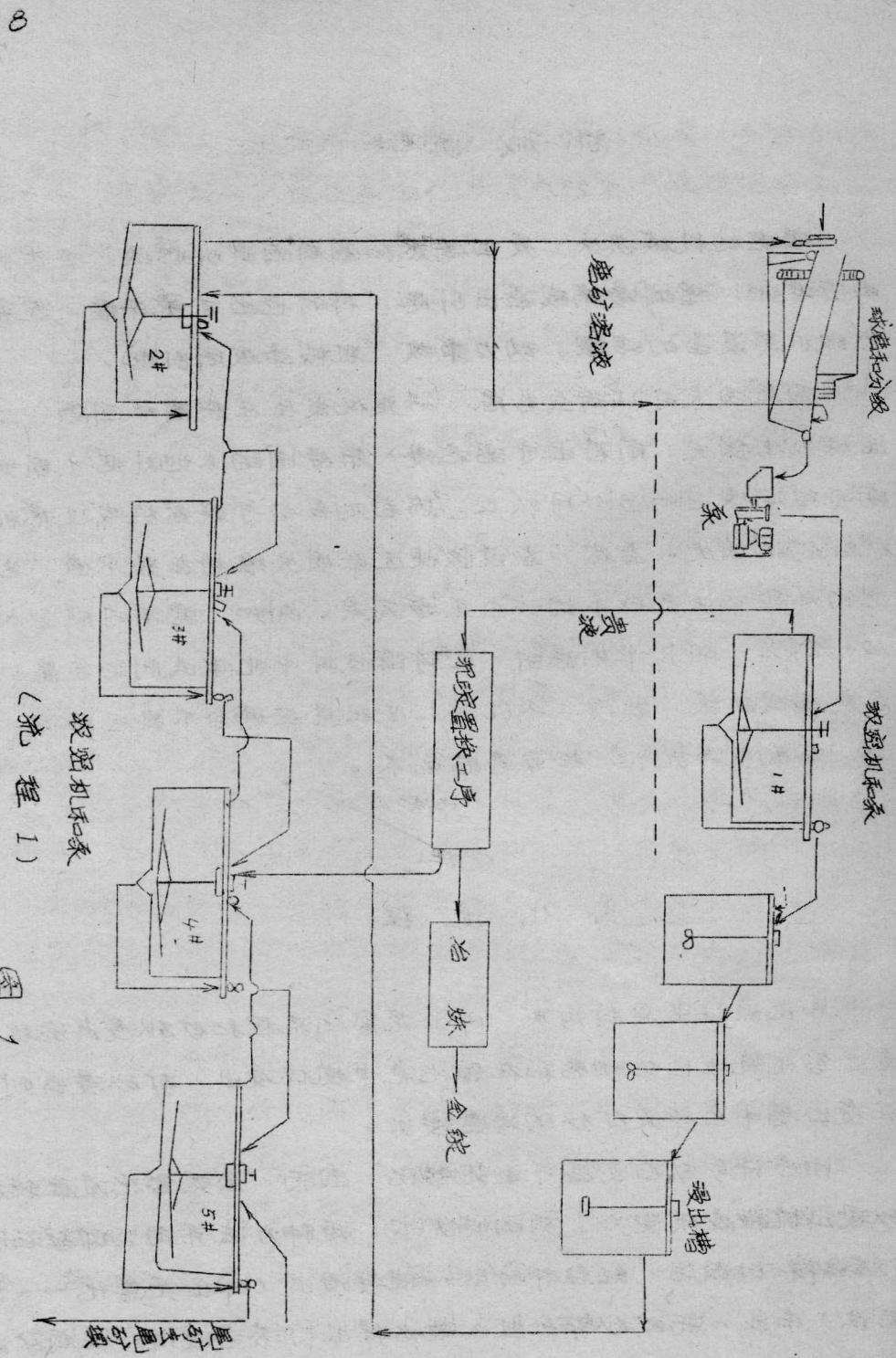
溶液的机械损失，是由偶然和固有因素引起的。偶然损失，由贮液池、槽的渗漏或溢出引起，有时也由于搅拌槽、浓密机、分级机等设备的清理，动力事故，机械事故所引起。

固有损失可从两方面考虑：一是仅发生在新循环回路，二是连续发生损失。前者由于溶液进入新使用的水池引起，损失周期可能延续2—3个月以上。后者则是由于浓密机或过滤机能矿引起的损失。当然，应设法使这些损失维持在最小值，因为它们是影响生产成本的一个重要因素。例如，滤饼可能含水10~20%，用水中洗滤饼，这将降低其中化学试剂的含量，而重新调成矿浆，进行二次过滤。这在某些情况下是可行的，总之，在很多情况下，都要考虑成本。

氯化流程

氯化流程主要有两类，即金泥氯化流程和矿砂浸出流程。金泥氯化流程已粉碎和在氯化池中搅拌浸出，矿砂浸出则是在浸出槽中全部是矿砂的渗透浸出。

由于许多矿石更适于金泥氯化，因而，金泥氯化流程较矿砂浸出流程应用更广。有的情况下，两种方法并用，即矿石进行破碎和分级后，细粒部分进入搅拌浸出（即金泥氯化——译者注）作业，而矿砂部分进入浸出槽进行渗透浸出。在有矿泥存在的情况下，矿砂浸出的渗透率很低，并会出现“沟流”现象。金泥氯化代表了主要氯化流程，所以流程I是一个典型的氯化流程。



此流程中，经破碎的矿石由球磨和分级机组成的闭路循环，在碱性氯化池条件下进行磨矿。分级池流进入一次浓密，浓密机溢流为贵液，底流进行连续搅拌浸出溶解贵金属金银，溢出排放矿进入由四台浓密机组成的溢流洗涤系统。矿浆进入洗涤系统一端，水进入另一端，矿浆和水相对流动。浸出矿浆经 $2^{\#}$ 浓密机洗涤出低品位贵液，加在末端。 $(5^{\#}$ 浓密机)的水，随着溢流洗涤，石灰、氯化物及金银含量不断增大，亦成为低品位贵液在 $2^{\#}$ 浓密机排出。低品位贵液返入磨矿循环中，再进一步富集金银最后，在一次浓密机中形成贵液。贵液用锌粉置换，置换后液体返入洗涤系统，置换出的金银经提炼后成为金锭。在此重点讨论，而砂浸在分步一节中进行简单叙述。

典型的金泥氯化流程如图1所示。这类流程适用于矿浆有5%左右的颗粒能迅速沉淀的情况。流程示出了矿浆的流动过程。水在最后一台浓密机加入以平衡最终尾矿排水。不难看出，全氯化流程包括磨矿分级搅拌、浓缩、置换和提炼等工序。下面分别详细讨论这些步骤。

磨 矿

用一般或两段磨矿将矿石破碎，研磨至微细粒，以使矿粒适于在氯化池中进行贵金属的溶解(浸出)。浸出作用发生于球磨或搅拌过程中。前者是在氯化池中磨矿。若有可能，使30~85%的金在磨矿中浸出，这能大大减轻搅拌的负荷，磨矿循环中的浸出条件是比较理想的。随着磨机研磨，新鲜表面马上和氯化溶液接触，磨矿温度也较高，这对浸出有利。

若矿石含有可氧化矿物，需在加入氯化物之前，对酸性水溶液提前充氧，浓缩，除去有害金属。当处理这类矿石的精矿时，这一步骤尤其必要。

一般地，金的颗粒粒度越细，越需要细磨，这种情况常见于金和硫化矿物紧密共生的矿石，而且，磨矿粒度越细，金的浸出率也越高，但也需考虑经济费用的平衡。因为磨矿成本随着矿石细度增加而大大增加，矿石粒度越细越难磨。同时，过粉碎不仅导致矿石的泥化影响浓密机作业，且随着磨机中球的连续研磨，可能导致微粒金被外来杂质覆盖包裹。

磨矿后采用跳汰、溜槽或扑收器回收原液体，能大大避免金的流失。采用短周期搅拌，可避免矿跑高。有时磨矿回路中可能带有粗粒金，绝大多数厂家采用在磨矿回路中设置沉降板的方法来回收。

有的矿石，绝大多数金和硫化矿物共生，而这部分矿物在磨矿给矿中所占比例又很小，若要使金达到原体解离，必须细磨。这种情况，若将全部矿石进行细磨，成本就很高。一般只在一次磨矿之后，用跳汰将含金硫化矿选出，选出矿物又在一个小球磨中进行二次磨矿。这种二级一闭路磨矿循环中，可以接入道尔型氯化搅拌槽以辅助难浸物料中金的浸出。道尔型搅拌槽搅拌力和充氧力都很强，适于处理难浸矿石。搅拌槽的尾矿再返入主要氯化循环中。

上述二级磨矿循环中，一次磨矿分级溢流粒度较粗，它主要含脉石矿物。附着在石英颗粒上的细粒金能迅速溶解在氯化液中，使得浸出时间很短。和硫化矿物共生的金，经过二级细磨后集中处理，但这仅是磨矿给矿中的一小部分。和磨矿给料全部进行细磨相比，设备成本和操作成本都降低了许多。

有的矿石，可考虑进行转选，即用跳汰、浮选及摇床等设备来产生最终尾矿。这就缩小了氰化处理范围。选出少量精矿进行氰化处理，要比全部矿石进行氰化处理容易得多。批量精矿氰化，金泥氰化及浮选矿浆氰化的相互比较将分别详细讨论。

如图2示，将道尔型跳汰机与磨矿分级组成闭路，氰化溶液通过安在跳汰机顶端的阀门加入，并用此控制磨矿循环中氰化液浓度。跳汰精矿进入不间断混汞作业。

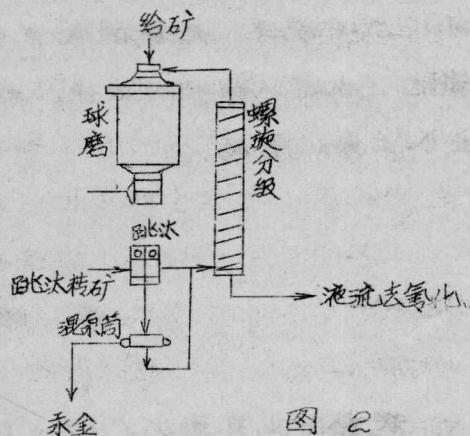


图 2

分 级

分级的目的，是控制给入浸出或搅拌作业的矿物粒度。分级设备有螺旋分级机、耙式分级机和溜流器等。球磨排矿进入分级，矿浆被分为矿砂和细泥两部分。矿砂部分返回球磨给矿端，按预定细度要求的分级溢流准备进入下段作业。这个过程称作“磨矿闭路循环”。并大大地提高了整个循环过程的效率。

磨矿细度通常以最终物料通过标准筛网的百分率来表示，如—200目占70%。

一次磨矿后进行跳汰选别，选出硫化矿（如图3示）。跳汰精矿（硫化矿）进入二级磨矿，进行细磨，这样避免了将整个给矿全部细磨。再磨硫化矿可以在强搅拌、充氧的条件下氧化，也可以和分级溢流一起进入主氧化循环。

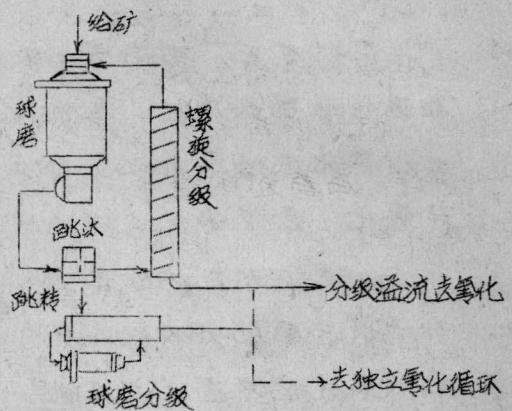


图 3.

一次浓密

浓密作业是氰化厂的一个重要部分，也是一个从矿浆中移出多余液体的连续机械过程。分级溢流含水量比下段溢出，搅拌作业要求高得多。因此，一次浓密，浓流作为贵液移出并去置换，浓密机底流送入串联搅拌槽中进行贵金属的搅拌浸出。

浓密还将在“逆流洗涤和过滤”一节中进一步详细讨论。

浸出搅拌

如前所述，大部分金银在磨矿循环中进行浸出。但是，还有一部分余留难溶矿物需进一步搅拌浸出。

搅拌是为了将氰化矿浆（一次浓密机底流）和浸出槽中过量充氧进行混合，以维持金银浸出过程中的化学平衡。

矿浆在搅拌浸出循环中停留时间一般为6~48小时，银矿石的浸出时间会更长。浸出矿浆浓度为30~50%。

搅拌槽有不同的形式，但基本分为两类：空气搅拌和机械搅拌。后者利用空气给矿浆充氧。空气搅拌浸出槽中最熟知的是布朗(Brown)或帕丘卡(Pachuca)浸出槽它的高度至少是直径的三倍，它靠底中心空气柱的上升来完成混合作用。机械搅拌包括蜗轮型螺旋桨和耙式两种。后一种形式边缘或中心的上升空气用来松散矿浆并给矿浆充氧，耙子的转动以保持矿砂部分在槽底区域运动。这两种机械搅拌槽，在当今的氧化厂中都有应用，而蜗轮式螺旋桨搅拌槽又有下列优点：

1. 在发生动力事故或正常停车之后，不需要很大辅助动力来启车。
2. 使用它可以省去大量压缩机和空气管道费用，仅需要在带动螺旋桨的轴上方插入少量空气使之分散于矿浆之中，来辅助浸出。
3. 总动力消耗低。
4. 设备成本低。
5. 基本上不需要维修。
6. 给入浸出系统的矿浆细度不稳定，也不影响螺旋桨的正常搅拌。

现代一些小选厂，喜欢使用简单的旋流器进行分级。在一段闭路磨矿循环中，旋流器溢流粒度很粗，粗粒又会不断聚集在搅拌槽中，因而需采取予防措施或定时清理槽底的积物，直齿型蜗轮式螺旋桨搅拌槽可以保持粗粒在排放之前悬浮。这种搅拌槽广泛用于氧化和其他水冶搅拌系统中。

为了防止矿浆循环的缺路，必须保证最少有三个搅拌槽串联使用，最好是四个串联，而不要使用一个大槽。给矿管衔接距离的设计应尽量短，若给矿管设在槽顶部，排矿就应用立管从槽底排出。合理的设计，应使用下导管将矿浆直接给到槽底部，而排矿则是槽顶部的溢流。当矿浆给立管排放时，必须控制立管尺寸，以提供重力流速。

给矿浓度愈高，所需浸出槽处理能力就越大，反之，浓度愈低，所需浸出槽体积或数量就越小。假定矿石比率为2.6，一吨矿石配成30%的矿浆(70%的溶液)，则体积为 $86.8(\text{m}^3)$ ³，若浓度为50%，体积则减小了一半，成为 $43.31(\text{m}^3)$ ³。在稀矿浆的情况下，矿砂部分更易沉淀而造成机械故障。因而一般搅拌浓度保持在30~50%。

对一些难处理矿石，可以考虑在搅拌浸出系统中额外加入浓缩环节，将含金量高的氯化液移去，补加入新的含金量低的氯液，以提高最终浸出率，这一系统性流程(II)中加以说明。

此流程在搅拌浸出作业中加入中间浓缩环节来处理难溶矿石。这就使得滤液能够更新，后级浸出中矿粒同新滤液接触。此流程中主要设备和流程I是相同的。用此流程处理银矿石会更有效。

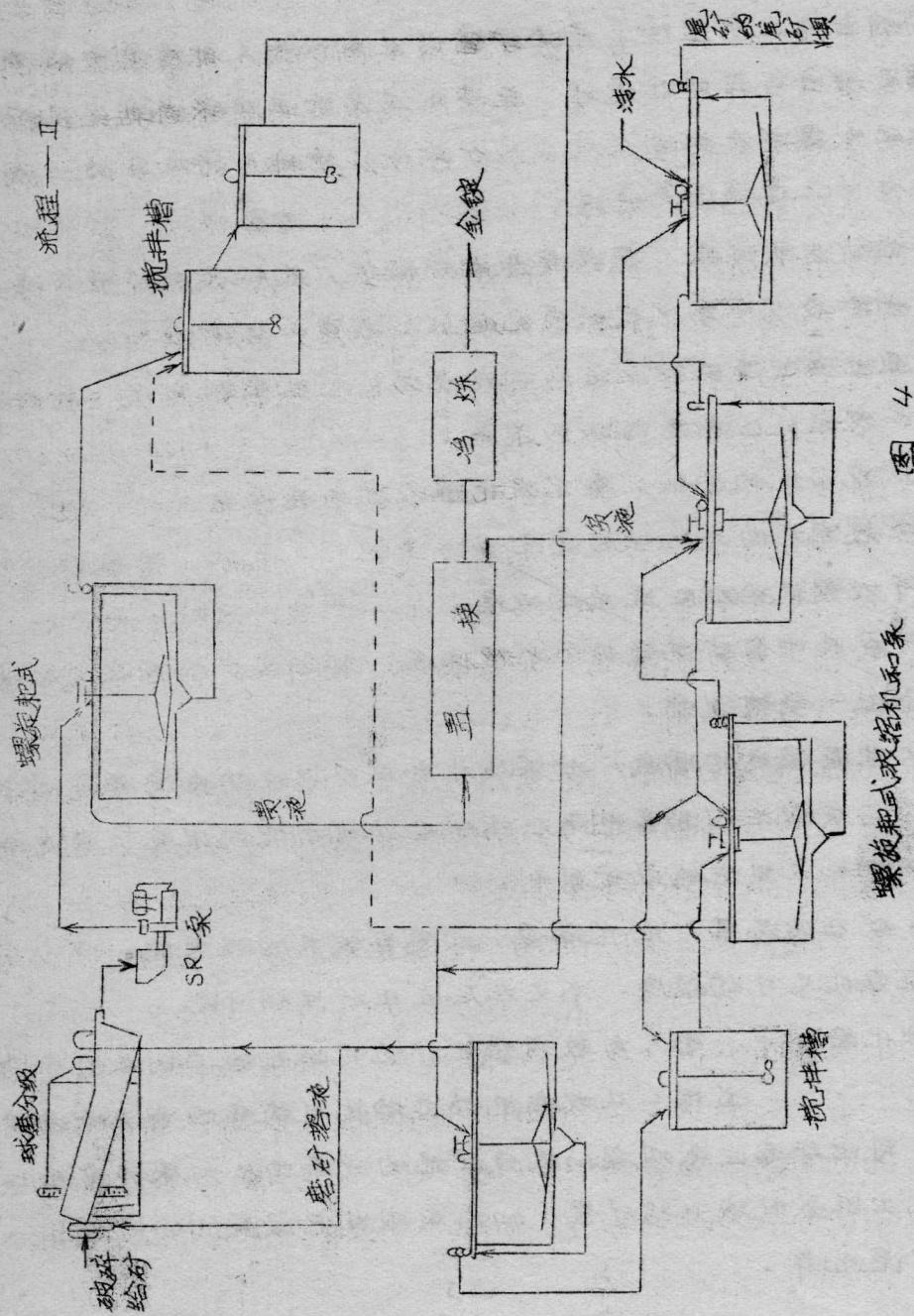


图 4

螺旋分级机和浓缩机系统

溢流洗涤和过滤、

浸出完成之后，应对矿浆进行洗涤以回收含贵金属的溶液并除去最终尾矿——氯渣，在串联浓密机中进行矿浆洗涤的工艺称为连续溢流洗涤 (CCD)，即将矿浆给入洗涤系统一端，而水在另一端加入，矿浆和水同向而行。随着洗涤，矿浆所含有价成分逐渐降低，最终成为尾矿排放。而加在排矿端的清水，随着向前流动，氯化物和有价成分的浓度在逐渐增大。

通过做沉降试验，可以确定浓密机处理量和尺寸。但在生产中，浓密机还应考虑以下因素：

1. 浓密机的面积，是它洗涤能力的主要因素。
2. 浓密机槽体的深度影响其洗涤能力，同时，洗涤能力又取决于浓密机给矿和底流的浓度。
3. 矿浆中含矿泥量有一个极限值，超过这一极限值，矿浆则不能进一步被浓缩。
4. 随着温度的增高，矿浆的粘度减小，沉降速度随之增高。
5. 石灰常作为凝聚剂来加快细粒矿物的沉降速度，当需要时，也常加入其它辅助凝聚剂。
6. 矿石含泥高，则沉降慢，且需要较大的浓密机。实验室确定浓密机尺寸的程序，本文在后边进行详细讨论。

氯化循环中，绝大多数浓密机矿泥沉降面被控制在低于溢流面6“~”1”。这样，从浓密机溢流槽就可获得洁净洗涤溢流。为此，每班都要注意观察和测定矿泥的沉降面。如果沉降面上升，就必须采取减少给矿量；加石灰或其它絮凝剂的方法进一步使矿泥沉降。