

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.05.012

复杂金精矿-NaOH-O₂ 系热力学分析及应用

王瑞祥¹, 周杰¹, 刘茶香¹, 杨裕东¹, 李明周¹, 袁远亮¹, 王艳阳¹, 徐志峰²

(1. 江西理工大学 材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000;

2. 江西应用技术职业学院, 江西 赣州 341000)

摘要:从热力学理论出发,模拟计算了碱矿比、富氧浓度、残氧率、焙烧温度等因素对某含多金属复杂金精矿金、银、铜提取的影响,并通过独立反应的热力学平衡关系确定物质之间的含量关系,从而确定了复杂金精矿氢氧化钠焙烧的反应机制。结果表明,焙烧最优条件为:碱矿比 10%、富氧浓度 25%、残氧率 5%、焙烧温度 630 ℃。通过正交试验对热力学条件进行验证,在最优条件下焙烧 3 h,焙砂进行硫酸浸出一氰化工序,在此条件下,金、银、铜的提取率分别为 95.92%、84.24%、92.57%。

关键词:复杂金精矿;氢氧化钠;焙烧;热力学

中图分类号:TF831

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)05-0067-12

Thermodynamic Analysis and Application of Complex Gold Concentrate-NaOH-O₂ System

WANG Rui-xiang¹, ZHOU Jie¹, LIU Cha-xiang¹, YANG Yu-dong¹, LI Ming-zhou¹,
YUAN Yuan-liang¹, WANG Yan-yang¹, XU Zhi-feng²

(1. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;

2. Jiangxi College of Applied Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Based on thermodynamic theory, effects of alkali-ore ratio, oxygen concentration, residual oxygen rate, and roasting temperature on extraction of gold, silver, and copper from a complex gold concentrate containing multiple metals were simulated and calculated. Content relationship between substances through thermodynamic equilibrium relationship of independent reactions was determined. Reaction mechanism of sodium hydroxide roasting in complex gold ore was determined. The results show that the optimum roasting conditions include alkali-to-ore ratio of 10%, oxygen concentration of 25%, residual oxygen rate of 5%, and calcination temperature of 630 ℃. Thermodynamic conditions are verified by orthogonal experiment. Complex gold concentrate is roasted for 3 h under the optimum conditions followed by sulfuric acid leaching-cyanide process. Under these conditions, extraction rates of gold, silver and copper are 95.92%, 84.24% and 92.57%, respectively.

Key words: complex gold concentrate; sodium hydroxide; roasting; thermodynamics

目前世界上金矿的不断开采使得容易利用的金矿资源^[1]日渐枯竭,复杂难处理型金矿^[2]资源愈来

愈受到青睐。近年来复杂金矿在预处理技术^[3-6]方面有了很大的进展,但最常用且有前途的方法仍然

收稿日期:2020-11-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51564021);江西省自然科学基金资助项目(20151BAB206028)

作者简介:王瑞祥(1974-),男,河南登封人,教授;通信作者:徐志峰(1973-),男,江西南昌人,教授,博士生导师

是焙烧预处理法^[7],该法工艺成熟^[8],适于多种矿石处理;但也有硫、砷等元素在烟气中形成有毒气体,污染环境,银提取率不高等问题。

有学者^[9-11]就焙烧氧化法的不足做了进一步研究。宋岷蔚等^[12]采用 MgO 作固化剂,使 As_2O_3 和 SO_2 固定在焙砂中,对四川某难浸金精矿进行固硫固砷焙烧,随后进行硫氰酸铵浸出,固硫、固砷率分别达到 92% 和 93.8%,金浸出率为 94%。MA 等^[13]在 CEM 制造的 phoenix 燃烧系统内处理含硫砷金矿,在 823 K、供氧气氛焙烧脱硫率比普通焙烧高约 50%。薛光^[14]在金精矿焙烧时加入氢氧化钠,在不影响制酸和金、银回收的同时,可有效将焙烧—氰化法中银的浸出率提高 30% 以上。陈伟等^[15]对某难浸含金硫化矿进行微波焙烧—碘化浸出研究,金浸出率从原矿直接碘化浸出的 9.82% 提高到 71.56%。王菊等^[16]加入氯化剂对高硫碳质银精矿进行富氧—氯化焙烧处理,能够更好地去除碳和硫且大大提高金银浸出率,最佳条件为 10% 的氯化剂、空气与氧气体积比 1:1.5、550 °C 焙烧 6 min,金、银浸出率分别达到 98.51%、92.20%。

为了确定复杂金精矿氢氧化钠焙烧的反应机制,本文从热力学理论出发,模拟计算了碱矿比、富氧浓度、残氧率、焙烧温度等因素对某含多金属复杂金精矿金、银、铜提取的影响,并通过热力学研究,确定了体系的独立反应的热力学平衡关系以及物质之间的含量关系;从而确定工艺的机制,为含多金属复杂金精矿的综合利用技术改良提供理论指导。

1 热力学平衡计算

1.1 体系物种组成与独立反应的确定

复杂金矿-NaOH- O_2 系存在 25 种物质,包括 O_2 、 Na_2O (NaOH)、 Ag_2S 、 CuFeS_2 、 FeS_2 、 PbS 、 ZnS 、 Ag 、 PbO 、 CuO 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SO_2 、 SO_3 、 CuSO_4 、 Ag_2SO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 ZnSO_4 、 $\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 。由于反应体系中物质类别、元素化学价态变化以及发生的化学反应多^[17],无法采用已有经验判断该体系发生的独立反应,对后续研究体系的热力学也不利,现利用原子系数矩阵法^[18]来确定体系的独立反应。

复杂金矿-NaOH- O_2 系的原子系数矩阵为矩阵(1)。对矩阵(1)进行初等变换,得到行阶梯形矩阵(2)。由矩阵(2)可知,该复杂反应体系原子系数矩阵的秩为 8,组分数为 25,因此体系中有 $N=25-8=17$ 个独立反应。选择矩阵(2)各非零行的首个非零元素所在的第 1~8 列组成该原子系数矩阵最大线性无关的列向量组,选择与之对应的 O_2 、 Na_2O (NaOH)、 CuFeS_2 、 Ag_2S 、 PbS 、 ZnS 、 FeS_2 、 Ag 八个组分作为该体系的非关键组分。假定 17 个独立反应的化学计量系数矩阵为矩阵(3),求解矩阵(3)便可得到复杂金矿-NaOH- O_2 体系内发生的独立反应。其中,矩阵(3)中 ν 为计量数。

由原子守恒定律,复杂体系内反应物与生成物原子之和为 0,即式(4)。

	O ₂	N ₂ O	CuFeS ₂	Ag ₂ S	PbS	ZnS	FeS ₂	Ag	CuO	PbO	ZnO	Fe ₂ O ₃	SO ₂	SO ₃	Fe ₃ O ₄	CuSO ₄	Ag ₂ SO ₄	ZnSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	CuO • Fe ₂ O ₃	PbO • Fe ₂ O ₃	ZnO • Fe ₂ O ₃	Ni ₂ O • Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ni ₂ SO ₄	Ni ₂ SO ₃	Ni ₂ SO ₄
O	2	1	0	0	0	0	0	1	1	1	1	3	2	3	4	4	4	4	4	12	4	4	4	4	3	4	4
S	0	0	2	1	1	1	2	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	1	1	3	0	0	0	0	1	1	1
Na	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2
Cu	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	2	0	0	3	0	0	0	0	2	2	2	2	2	0	0	0
Ag	0	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0

(1)

	O ₂	Nb ₂ O	CuFeS ₂	Ag ₂ S	PbS	ZnS	FeS ₂	Ag	CuO	PbO	ZnO	Fe ₂ O ₃	SO ₂	SO ₃	Fe ₃ O ₄	CuSO ₄	Ag ₂ SO ₄	ZnSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	CuO • Fe ₂ O ₃	PbO • Fe ₂ O ₃	ZnO • Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O • Fe ₂ O ₃	Nb ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	
O	1	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5	0.5	1.5	1	1.5	2	2	2	2	6	2	2	2	1.5	1	1.5	
S	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	
Na	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	
Cu	0	0	0	1	0	0	0	0	0	-1	-1	-4	1	1	-6	1	1	1	0	-1	-4	-5	-4	1	1	
Fe	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	
Ag	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	
Zn	0	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	0	2	0	0	3	-1	0	0	0	2	1	2	2	2	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2	2	8	-2	-2	12	-1	0	0	0	0	8	10	10	8	-2	-2

$$(3) \quad \begin{bmatrix} v_{11} & v_{21} & v_{31} & v_{41} & v_{51} & v_{61} & v_{71} & v_{81} & 1 & 0 & \dots & 0 \\ v_{12} & v_{22} & v_{32} & v_{42} & v_{52} & v_{62} & v_{72} & v_{82} & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{116} & v_{216} & v_{316} & v_{416} & v_{516} & v_{616} & v_{716} & v_{816} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ v_{117} & v_{217} & v_{317} & v_{417} & v_{517} & v_{617} & v_{717} & v_{817} & 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix}$$

$$[\text{矩阵}(2)] \cdot [\text{矩阵}(3)]^T = 0 \quad (4)$$

据式(4)有:

$v_{11}=-0.5$	$v_{21}=0$	$v_{31}=-1$	$v_{41}=0$	$v_{51}=0$	$v_{61}=0$	$v_{71}=1$	$v_{81}=0$
$v_{12}=-0.5$	$v_{22}=0$	$v_{32}=0$	$v_{42}=1$	$v_{52}=-1$	$v_{62}=0$	$v_{72}=0$	$v_{82}=-2$
$v_{13}=-0.5$	$v_{23}=0$	$v_{33}=0$	$v_{43}=1$	$v_{53}=0$	$v_{63}=-1$	$v_{73}=0$	$v_{83}=-2$
$v_{14}=-1.5$	$v_{24}=0$	$v_{34}=0$	$v_{44}=4$	$v_{54}=0$	$v_{64}=0$	$v_{74}=-2$	$v_{84}=-8$
$v_{15}=-1$	$v_{25}=0$	$v_{35}=0$	$v_{45}=-1$	$v_{55}=0$	$v_{65}=0$	$v_{75}=0$	$v_{85}=2$
$v_{16}=-1.5$	$v_{26}=0$	$v_{36}=0$	$v_{46}=-1$	$v_{56}=0$	$v_{66}=0$	$v_{76}=0$	$v_{86}=2$
$v_{17}=-2$	$v_{27}=0$	$v_{37}=0$	$v_{47}=6$	$v_{57}=0$	$v_{67}=0$	$v_{77}=-3$	$v_{87}=-12$
$v_{18}=-2$	$v_{28}=0$	$v_{38}=-1$	$v_{48}=1$	$v_{58}=0$	$v_{68}=0$	$v_{78}=1$	$v_{88}=-2$
$v_{19}=-2$	$v_{29}=0$	$v_{39}=0$	$v_{49}=1$	$v_{59}=0$	$v_{69}=0$	$v_{79}=0$	$v_{89}=0$
$v_{110}=-2$	$v_{210}=0$	$v_{310}=0$	$v_{410}=0$	$v_{510}=0$	$v_{610}=-1$	$v_{710}=0$	$v_{810}=0$
$v_{111}=-6$	$v_{211}=0$	$v_{311}=0$	$v_{411}=1$	$v_{511}=0$	$v_{611}=0$	$v_{711}=-2$	$v_{811}=-2$
$v_{112}=-2$	$v_{212}=0$	$v_{312}=-1$	$v_{412}=4$	$v_{512}=0$	$v_{612}=0$	$v_{712}=-1$	$v_{812}=-8$
$v_{113}=-2$	$v_{213}=0$	$v_{313}=0$	$v_{413}=5$	$v_{513}=-1$	$v_{613}=0$	$v_{713}=-2$	$v_{813}=-10$
$v_{114}=-2$	$v_{214}=0$	$v_{314}=0$	$v_{414}=5$	$v_{514}=0$	$v_{614}=-1$	$v_{714}=-2$	$v_{814}=-10$
$v_{115}=-1.5$	$v_{215}=-1$	$v_{315}=0$	$v_{415}=4$	$v_{515}=0$	$v_{615}=0$	$v_{715}=-2$	$v_{815}=-8$
$v_{116}=-1$	$v_{216}=-1$	$v_{316}=0$	$v_{416}=-1$	$v_{516}=0$	$v_{616}=0$	$v_{716}=0$	$v_{816}=2$
$v_{117}=-1.5$	$v_{217}=-1$	$v_{317}=0$	$v_{417}=-1$	$v_{517}=0$	$v_{617}=0$	$v_{717}=0$	$v_{817}=2$

关系列于式(5),其中 A 为作用物。

由式(5)可得复杂金矿-NaOH-O₂ 体系的 17 个

独立反应,列于表 1,同时也列出了不同温度下体系内各化学反应的吉布斯自由能变化^[19]。

表 1 体系内各方应方程式及吉布斯自由能变化^[19]

Table 1 Equations and Gibbs free energy changes of various chemical reactions in system^[19]

序号	反应式	平衡常数 K_n	$\Delta G^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
			600 K	873 K	903 K	1 000 K
D-1	$0.5\text{O}_2 + \text{CuFeS}_2 = \text{CuO} + \text{FeS}_2$	K_1	-114.373	-38.062	-28.845	2.181
D-2	$0.5\text{O}_2 + \text{PbS} + 2\text{Ag} = \text{PbO} + \text{Ag}_2\text{S}$	K_2	-229.199	-203.543	-200.921	-192.536
D-3	$0.5\text{O}_2 + \text{ZnS} + 2\text{Ag} = \text{ZnO} + \text{Ag}_2\text{S}$	K_3	-292.859	-270.321	-267.999	-260.524
D-4	$1.5\text{O}_2 + 2\text{FeS}_2 + 8\text{Ag} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Ag}_2\text{S}$	K_4	-565.041	-563.676	-563.989	-565.320
D-5	$\text{O}_2 + \text{Ag}_2\text{S} = \text{SO}_2 + 2\text{Ag}$	K_5	-252.169	-242.029	-240.840	-236.985
D-6	$1.5\text{O}_2 + \text{Ag}_2\text{S} = \text{SO}_3 + 2\text{Ag}$	K_6	-294.546	-258.819	-254.839	-241.990
D-7	$2\text{O}_2 + 3\text{FeS}_2 + 12\text{Ag} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{Ag}_2\text{S}$	K_7	-768.850	-786.634	-789.427	-798.732
D-8	$2\text{O}_2 + \text{CuFeS}_2 + \text{Ag}_2\text{S} = \text{CuSO}_4 + \text{FeS}_2 + 2\text{Ag}$	K_8	-458.546	-335.927	-322.099	-276.936
D-9	$2\text{O}_2 + \text{Ag}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{SO}_4$	K_9	-471.113	-378.902	-369.249	-339.684
D-10	$2\text{O}_2 + \text{ZnS} = \text{ZnSO}_4$	K_{10}	-563.565	-469.987	-459.887	-427.494
D-11	$6\text{O}_2 + 2\text{FeS}_2 + 2\text{Ag} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ag}_2\text{S}$	K_{11}	-1 693.813	-1 438.291	-1 410.597	-1 321.456
D-12	$2\text{O}_2 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2 + 8\text{Ag} = \text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Ag}_2\text{S}$	K_{12}	-620.425	-587.852	-584.352	-572.603
D-13	$2\text{O}_2 + \text{PbS} + 2\text{FeS}_2 + 10\text{Ag} = \text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{Ag}_2\text{S}$	K_{13}	-679.641	-665.447	-664.450	-661.588
D-14	$2\text{O}_2 + \text{ZnS} + 2\text{FeS}_2 + 10\text{Ag} = \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{Ag}_2\text{S}$	K_{14}	-711.471	-698.836	-697.989	-695.581
D-15	$1.5\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{FeS}_2 + 8\text{Ag} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Ag}_2\text{S}$	K_{15}	-733.891	-737.326	-738.017	-740.299
D-16	$\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{Ag}$	K_{16}	-529.540	-471.613	-465.159	-444.271
D-17	$1.5\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Ag}$	K_{17}	-529.540	-689.757	-681.521	-444.271

(5)

[illegible]

1.2 体系热力学平衡计算

设 $\sum n_{\text{O}}$ 、 $\sum n_{\text{Na}}$ 、 $\sum n_{\text{Cu}}$ 、 $\sum n_{\text{Fe}}$ 、 $\sum n_{\text{S}}$ 、 $\sum n_{\text{Ag}}$ 、 $\sum n_{\text{Pb}}$ 、 $\sum n_{\text{Zn}}$ 分别为体系中总氧、钠、铜、铁、硫、银、铅、锌的摩尔量, a_{A} 为物质 A 的活度, n_{A} 为体系中物质 A 的摩尔量, $\sum n_1$ 为固相总摩尔量, $\sum n_2$ 为气相总摩尔量。为方便研究, 将体系固相考虑为分子性熔体, 则固体物质的活度表示为其对应固相物质的摩尔分数。气相物质的活度表示为其对应的气相摩尔分数。

$$\begin{aligned} \sum n_1 = & n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{CuFeS}_2} + n_{\text{Ag}_2\text{S}} + n_{\text{PbS}} + n_{\text{ZnS}} + n_{\text{FeS}_2} + \\ & n_{\text{Ag}} + n_{\text{CuO}} + n_{\text{PbO}} + n_{\text{ZnO}} + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + n_{\text{CuSO}_4} + n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \\ & + n_{\text{ZnSO}_4} + n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} + n_{\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} + n_{\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} + n_{\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} \\ & + n_{\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} + n_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \end{aligned}$$

$$\sum n_2 = n_{\text{O}_2} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{SO}_3}$$

$$\text{某固相物质活度 } a_{n_s} = n_s / \sum n_1$$

$$\text{某气相物质活度 } a_{n_g} = n_g / \sum n_2$$

根据表 1 的反应平衡常数值得出反应平衡常数与物质活度(以摩尔分数表示)的关系, 列于式(6)~(22)。

$$\frac{n_{\text{CuO}}}{\sum n_1} = K_1 \times \sqrt{\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2}} \times \frac{n_{\text{CuFeS}_2}}{\sum n_1} \div \frac{n_{\text{Fe}_2\text{S}}}{\sum n_1} \quad (6)$$

$$\frac{n_{\text{PbO}}}{\sum n_1} = K_2 \times \sqrt{\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2}} \times \frac{n_{\text{PbS}}}{\sum n_1} \times \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^2 \div \frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \quad (7)$$

$$\frac{n_{\text{ZnO}}}{\sum n_1} = K_3 \times \sqrt{\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2}} \times \frac{n_{\text{ZnS}}}{\sum n_1} \times \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^2 \div \frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \quad (8)$$

$$\frac{n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\sum n_1} = K_4 \times \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \right)^{1.5} \times \left(\frac{n_{\text{FeS}_2}}{\sum n_1} \right)^2 \times \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^8 \div \left(\frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \right)^4 \quad (9)$$

$$\frac{n_{\text{SO}_2}}{\sum n_1} = K_5 \times \frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \times \frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \div \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^2 \quad (10)$$

$$\frac{n_{\text{SO}_3}}{\sum n_1} = K_6 \times \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \right)^{1.5} \times \frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \div \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^2 \quad (11)$$

$$\frac{n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\sum n_1} = K_7 \times \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \right)^2 \times \left(\frac{n_{\text{FeS}_2}}{\sum n_1} \right)^3 \times \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^{12} \div \left(\frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \right)^6 \quad (12)$$

$$\frac{n_{\text{CuSO}_4}}{\sum n_1} = K_8 \times \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \right)^2 \times \frac{n_{\text{CuFeS}_2}}{\sum n_1} \times \frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \div \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^2 \div \frac{n_{\text{Fe}_2\text{S}}}{\sum n_1} \quad (13)$$

$$\frac{n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}}{\sum n_1} = K_9 \times \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \right)^2 \times \frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \quad (14)$$

$$\frac{n_{\text{ZnSO}_4}}{\sum n_1} = K_{10} \times \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \right)^2 \times \frac{n_{\text{ZnS}}}{\sum n_1} \quad (15)$$

$$\frac{n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}}{\sum n_1} = K_{11} \times \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \right)^6 \times \left(\frac{n_{\text{FeS}_2}}{\sum n_1} \right)^2 \times \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^2 \div \frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \quad (16)$$

$$\frac{n_{\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\sum n_1} = K_{12} \times \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \right)^2 \times \frac{n_{\text{CuFeS}_2}}{\sum n_1} \times \left(\frac{n_{\text{FeS}_2}}{\sum n_1} \right)^2 \times \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^8 \div \left(\frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \right)^4 \quad (17)$$

$$\frac{n_{\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\sum n_1} = K_{13} \times \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \right)^2 \times \frac{n_{\text{PbS}}}{\sum n_1} \times \left(\frac{n_{\text{FeS}_2}}{\sum n_1} \right)^2 \times \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^{10} \div \left(\frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \right)^5 \quad (18)$$

$$\frac{n_{\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\sum n_1} = K_{14} \times \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \right)^2 \times \frac{n_{\text{ZnS}}}{\sum n_1} \times \left(\frac{n_{\text{FeS}_2}}{\sum n_1} \right)^2 \times \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^{10} \div \left(\frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \right)^5 \quad (19)$$

$$\frac{n_{\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\sum n_1} = K_{15} \times \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \right)^{1.5} \times \frac{n_{\text{Na}_2\text{O}}}{\sum n_1} \times \left(\frac{n_{\text{FeS}_2}}{\sum n_1} \right)^2 \times \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^8 \div \left(\frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \right)^4 \quad (20)$$

$$\frac{n_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{\sum n_1} = K_{16} \times \frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \times \frac{n_{\text{Na}_2\text{O}}}{\sum n_1} \times \frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \div \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^2 \quad (21)$$

$$\frac{n_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{\sum n_1} = K_{17} \times \left(\frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_2} \right)^{1.5} \times \frac{n_{\text{Na}_2\text{O}}}{\sum n_1} \times \frac{n_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\sum n_1} \div \left(\frac{n_{\text{Ag}}}{\sum n_1} \right)^2 \quad (22)$$

根据物质守恒定律,反应前后体系中 O、Na、Cu、Fe、S、Ag、Pb、Zn 的总物质质量恒定,得到关系式(23)~(30)。

$$\sum n_{\text{O}} = 2n_{\text{O}_2} + n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{CuO}} + n_{\text{PbO}} + n_{\text{ZnO}} + 3n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 2n_{\text{SO}_2} + 3n_{\text{SO}_3} + 4n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 4n_{\text{CuSO}_4} + 2n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} + 4n_{\text{ZnSO}_4} + 12n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} + 4n_{\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} + 4n_{\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} + 4n_{\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} + 4n_{\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} + 3n_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + 4n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (23)$$

$$\sum n_{\text{Na}} = 2n_{\text{Na}_2\text{O}} + 2n_{\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} + 2n_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + 2n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (24)$$

$$\sum n_{\text{Cu}} = n_{\text{CuFeS}_2} + n_{\text{CuO}} + n_{\text{CuSO}_4} + n_{\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (25)$$

$$\sum n_{\text{Fe}} = n_{\text{CuFeS}_2} + n_{\text{FeS}_2} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 3n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 2n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} + 2n_{\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} + 2n_{\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} + 2n_{\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} + 2n_{\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (26)$$

$$\sum n_{\text{S}} = 2n_{\text{CuFeS}_2} + n_{\text{Ag}_2\text{S}} + n_{\text{PbS}} + n_{\text{ZnS}} + n_{\text{FeS}_2} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{SO}_3} + n_{\text{CuSO}_4} + n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} + n_{\text{ZnSO}_4} + 3n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} + n_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (27)$$

$$\sum n_{\text{Ag}} = 2n_{\text{Ag}_2\text{S}} + n_{\text{Ag}} + 2n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \quad (28)$$

$$\sum n_{\text{Pb}} = n_{\text{PbS}} + n_{\text{PbO}} + n_{\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (29)$$

$$\sum n_{\text{Zn}} = n_{\text{ZnS}} + n_{\text{ZnO}} + n_{\text{ZnSO}_4} + n_{\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (30)$$

将式(6)~(22)代入物质守恒式(23)~(30),可得到8个包含 n_{O_2} 、 $n_{\text{Na}_2\text{O}}$ 等未知数的等式。当体系加入物质种类和量确定,则 $\sum n_{\text{O}}$ 、 $\sum n_{\text{Na}}$ 、 $\sum n_{\text{Cu}}$ 、 $\sum n_{\text{Fe}}$ 、 $\sum n_{\text{S}}$ 、 $\sum n_{\text{Ag}}$ 、 $\sum n_{\text{Pb}}$ 、 $\sum n_{\text{Zn}}$ 的量确定,可以形成8个等式。利用8个等式求出对应 n_{O_2} 、 $n_{\text{Na}_2\text{O}}$ 等未知数的值,再代入式(6)~(22)计算出各物相的摩尔量,最终确定不同条件下热力学平衡时体系中各物质的量^[20]。

2 复杂金精矿焙烧过程热力学分析

复杂金精矿加入量1 t/h,通过模拟计算改变碱矿比、富氧浓度、残氧率、焙烧温度等条件,考察焙烧中贵金属组成含量、各元素含量及其他组成含量的影响。

2.1 碱矿比

当氧浓度为25%、残氧率为5%、焙烧温度为630℃时,模拟计算了碱矿比为2%~20%时焙烧中贵金属组成含量变化及各元素的变化状况,结

果如图1所示。从图1a可以看出,各贵金属的含量随碱矿比的上升呈下降趋势,碱矿比的增加导致矿物中贵金属所占比重下降,下降了89.53 g/t。从图1b可以看出,除硅酸钠外其他各组分都呈下降趋势。其中下降趋势最大的是 SiO_2 ,其次为氧化铁,这说明在焙烧过程中加入碱可以熔蚀矿物中的赤铁矿及石英包裹结构,为之后贵金属的提取奠定基础。

氧化银在原矿中含量最高,下降趋势最大,碱矿比从2%增加到20%时,下降了35.49 g/t,占贵金属含量下降总比的35.49%;而硫酸银其次,下降占总比20.08%,金在原矿中含量不高,下降趋势最缓慢,下降占总比4.6%。另一方面,通过增加焙烧过程中的碱度,硫化银及硫酸银含量下降趋势较大,可能是由于碱度的增加促进了氧化银的分解反应;而金、银、硫酸银及硫化银与碱反应较不显著。图1c结果表明,各元素含量除添加剂钠之外,都呈下降趋势。碱矿比过高造渣量大,不利于矿石后续处理。

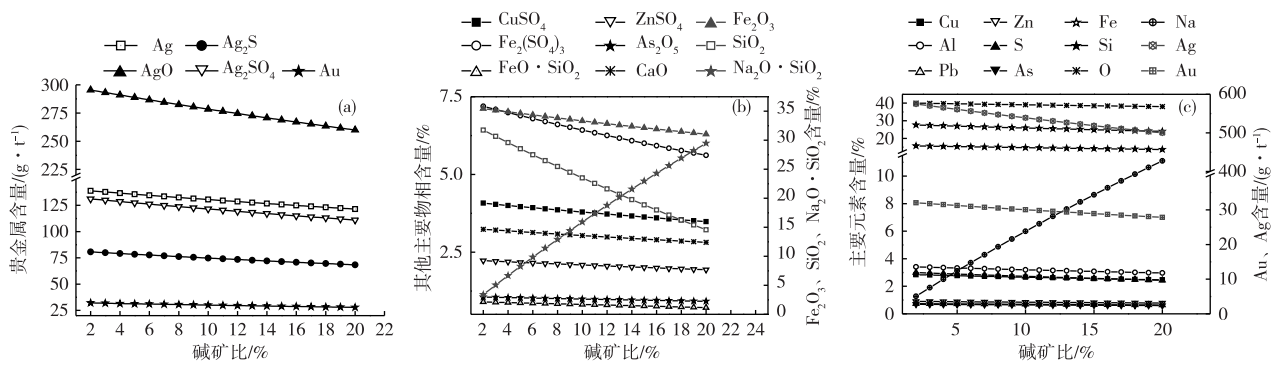


图1 焙烧过程中各物相和主要元素含量随碱矿比变化

Fig. 1 Variation of content of various phases and major element composition with alkali-ore ratio during roasting

2.2 富氧浓度

当碱矿比为10%、残氧率为5%、焙烧温度为630℃时,模拟计算了氧浓度在21%~51%时焙砂中贵金属组成含量变化及各元素的变化状况,结果如图2所示。图2a和图2b结果表明,随着氧浓度的增加,贵金属中金、银及氧化银含量有所下降,硫酸银及硫化银含量呈上升趋势。其他组分

中硫酸铁的上升趋势最快,硫酸铜一开始较快后期变缓,可能是氧浓度的增加促进了反应(2)、(7)的逆向进行;其余物相都有一定的下降趋势,其中氧化铁下降最快。图2c结果显示,随着氧浓度的上升,硫元素逐渐固定下来,增大了体系内的渣量,对后续焙砂湿法处理有不利影响。因此氧气浓度不宜过高。

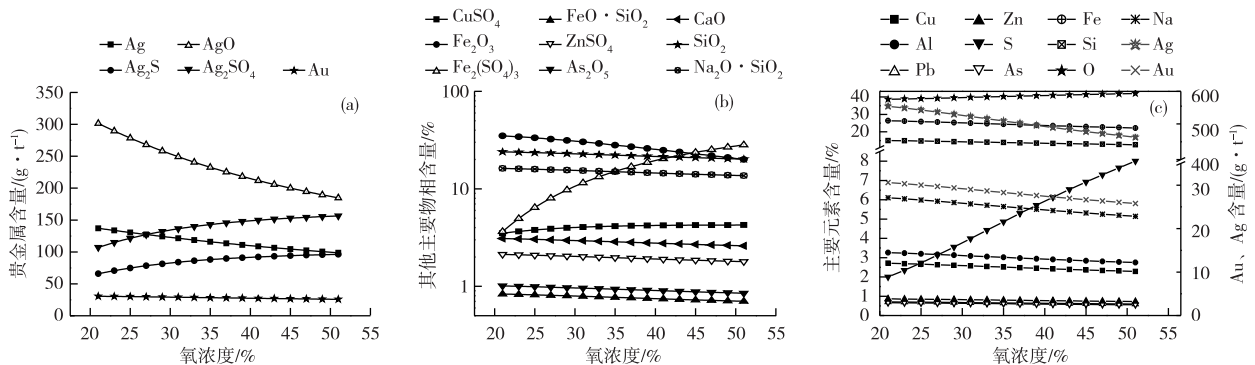


图2 焙烧过程中各物相和主要元素含量随氧浓度变化

Fig. 2 Variation of content of various phases and major element composition with oxygen concentration during roasting

2.3 残氧率

当碱矿比为10%、富氧浓度为25%、焙烧温度为630℃时,模拟计算了残氧率在1%~10%时焙砂中贵金属组成含量变化及各元素的变化状况。图3a和图3b结果表明,随着体系内残氧率的增加,各贵金属含量中硫化银呈直线下降趋势,金稳定变化不大,而氧化银、硫酸银及银略有上升。其他物相中基本不变,只有硫酸铁先增后减。由于反应(7)受残氧率影响较大,当体系内残氧率较小时,反应(7)向

逆方向进行,硫酸铁含量上升;随着残氧率的增加,体系内参与反应的氧气逐渐减少,反应(7)向正方向进行,硫酸铁含量逐渐下降。图3c结果显示,各元素含量随残氧率变化幅度不大,而硫元素呈先增后减的趋势。残氧率较低时,硫元素逐渐以硫酸盐的形式固定下来;随着残氧率的上升,硫元素转化为二氧化硫进入烟气中,脱离体系;残氧率过高时,矿物焙烧不充分,仍然以硫化物的形式存在于矿物中。

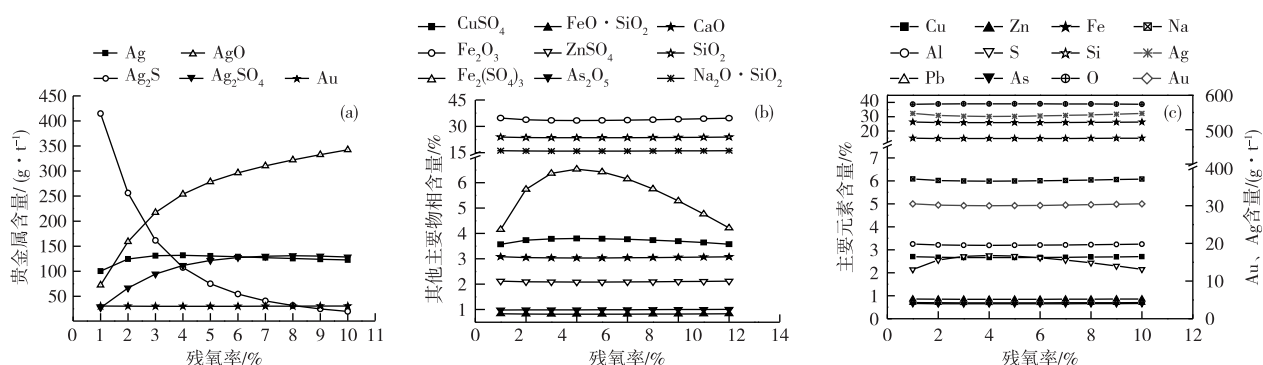


图3 焙烧过程中各物相和主要元素含量随残氧率变化

Fig. 3 Variation of content of various phases and major element composition with residual oxygen rate during roasting

2.4 焙烧温度

当碱矿比为10%，富氧浓度为25%，残氧率为5%时，模拟计算了焙烧温度在580~780℃时焙砂中贵金属组成含量变化及各元素的变化状况，结果如图4所示。高温焙烧过程中焙烧温度是引起物相变化的主要因素之一。图4a和图4b结果显示，各元素组分随焙烧温度都有不同程度的变化。随着温度的上

升，各金属硫酸盐含量都逐渐下降，而金属的氧化物逐渐上升。这说明高温能促进金属硫酸盐的分解，焙砂中产物主要以氧化物为主。随着温度的上升，焙砂中砷转入烟气而脱离体系。结合图4c的结果来看，各元素含量在630℃之后趋于稳定，其中贵金属金、银已达到较高水平，银与氧化银达到峰值；继续增大焙烧温度银逐渐转化为硫化银，不利于后续银的浸出。

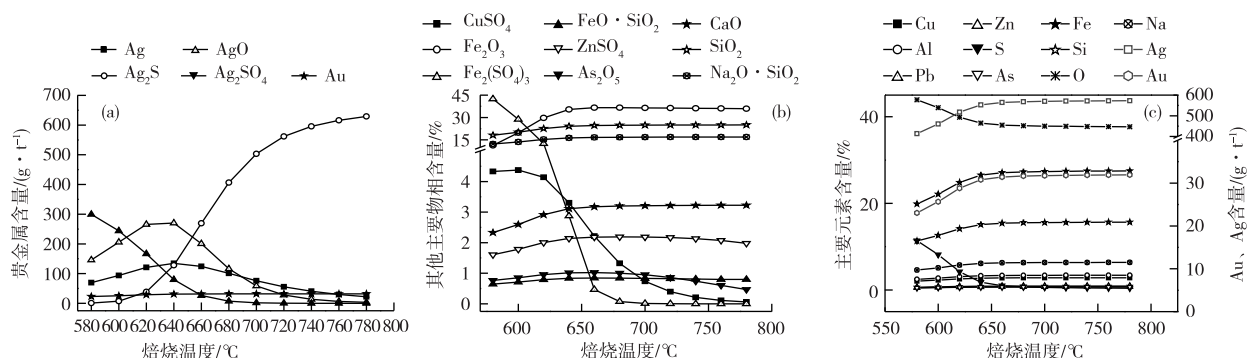


图4 焙烧过程中各物相和主要元素含量随焙烧温度变化

Fig. 4 Variation of content of various phases and major element composition with roasting temperature during roasting

3 验证试验

3.1 试验方法

每次称取一定量金精矿，按碱矿比加入NaOH溶于水且与矿样搅匀，置于方舟内，通入富氧来调节富氧浓度控制焙烧气氛，在马弗炉设定温度下焙烧。

焙烧完成等样品自然降温后，磨细取样检测并计算金、银、铜浸出率。

3.2 焙烧正交试验

采用正交试验法^[21]研究富氧浓度(A)、焙烧温度(B)、碱矿比(C)、残氧率(D)对金、银和铜浸出率的影响。正交试验结果如表2所示。

表2 正交试验结果

Table 2 Orthogonal test results

No.		富氧浓度(A)/ %	焙烧温度(B)/ K	碱矿比(C)/ %	残氧率(D)/ %	Cu 浸出率/ %	Ag 浸出率/ %	Au 浸出率/ %
1		20	843	6	4	25.19	21.93	43.24
2		20	873	8	5	44.40	37.20	67.83
3		20	903	10	6	35.43	33.64	79.78
4		25	873	6	6	88.94	64.65	91.58
5		25	903	8	4	88.63	42.34	90.30
6		25	843	10	5	92.73	60.19	89.02
7		30	903	6	5	92.70	65.11	93.83
8		30	843	8	6	94.30	62.32	91.80
9		30	873	10	4	90.10	75.89	95.71
Au	K ₁	190.85	224.06	228.65	229.25	主次顺序: ABCD 优化组合: A ₃ B ₃ C ₃ D ₃		
	K ₂	270.90	255.12	249.93	250.68			
	K ₃	281.34	263.91	264.51	263.16			
	R	30.16	13.28	11.95	11.30			
Ag	K ₁	92.76	144.45	151.68	140.16	主次顺序: ABCD 优化组合: A ₃ B ₃ C ₃ D ₂		
	K ₂	167.19	141.09	141.87	162.51			
	K ₃	173.31	177.44	169.71	160.62			
	R	36.85	12.22	9.28	7.45			
Cu	K ₁	105.03	212.22	206.83	203.92	主次顺序: ADCB 优化组合: A ₃ B ₂ C ₂ D ₂		
	K ₂	270.30	223.44	227.34	229.83			
	K ₃	277.11	216.76	218.25	218.67			
	R	57.36	3.74	6.84	8.64			

最佳条件的选取:根据极差分析结果,因素 A、B、C 对金、银浸出率影响顺序一致,此时 A、B、C 因素各取 A₃、B₃、C₃。而因素 D 对金、银浸出率影响程度为次要因素,可以取 D₂ 或 D₃,但因素 D 对铜浸出率影响排第二位,其最优水平可以选择 D₂。因素 B、C 对铜浸出率的影响不及因素 A、D,因此可以按照金、银的最优条件选择为 B₃、C₃。再考虑因素 A 的 K₂ 与 K₃ 值相差不大,综合考虑生产成本,较优因素水平为 A₂B₃C₃D₂,即:富氧浓度 25%、碱矿比 10%、焙烧温度 903 K、残氧率 5%。

3.3 较优因素水平条件下验证试验

在富氧浓度 25%、碱矿比 10%、焙烧温度 903 K、残氧率 5%的条件下焙烧 3 h 进行 3 次平行试验,浸出结果如表 3 所示。由表 3 可知,金、银、铜的提取率较稳定,平均分别可达 95.92%、84.24%、92.57%,验证了正交试验得到的较优因素水平条件是可行的。

表3 较优因素水平条件下验证试验结果

Table 3 Verification test results under optimal factor level conditions

No.	渣率/%	浸出率/%		
		铜	银	金
1	68.2	92.07	84.34	95.55
2	70.0	93.49	82.58	96.15
3	67.5	92.15	85.79	96.06

4 结论

1)通过最小自由能原理建立了复杂金精矿焙烧—酸浸—氰化的多相平衡热力学模型,依托模型对复杂金精矿的焙烧—酸浸—氰化工艺的各物相及各元素含量进行了计算,结果与生产实践基本吻合。

2)热力学模拟计算表明,矿碱比过高及富氧浓度较高会导致焙砂中渣量大,不利于后续金、银回收。

3)残氧率及焙烧温度对金矿焙烧中各物相的影响较大,残氧率过高则焙烧不充分,过低则硫元素逐渐以硫酸盐的形式入渣,渣量加大,残氧率5%为宜。

4)焙烧温度直接影响矿物各物质的组成,综合相变等因素焙烧温度在630℃为宜。

5)焙烧最优条件为:碱矿比10%、富氧浓度25%、残氧率5%、焙烧温度630℃。较优因素水平条件下验证试验结果表明,金、银、铜的提取率较稳定,平均分别可达95.92%、84.24%、92.57%,证明正交试验得到的较优因素水平条件是可行的。

参考文献

- [1] 孙兆学. 中国金矿资源现状及可持续发展对策[J]. 黄金, 2009, 30(1): 12-13.
SUN Z X. Status of gold mineral resources and its sustainable development strategies in China[J]. Gold, 2009, 30(1): 12-13.
- [2] 蔡创开, 郭金溢, 熊明, 等. 某高砷高铜金精矿综合回收金银铜试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(4): 52-55.
CAI C K, GUO J Y, XIONG M, et al. Study on comprehensive recovery of gold, silver and copper from high-arsenic and high-copper bearing gold concentrate[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(4): 52-55.
- [3] 张福元, 张玉华. 氰渣综合利用提取金银的试验研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(增刊3): 335-338.
ZHANG F Y, ZHANG Y H. Study on the recovery of gold and silver from cyanide residue[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(S3): 335-338.
- [4] BHARGAVA S K, GARG A, SUBASINGHE N D. In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite[J]. Fuel, 2009, 88(6): 988-993.
- [5] 杨玮, 邓忠, 董萍. 高砷金精矿强化氰化浸出试验[J]. 有色金属工程, 2018, 8(2): 83-86.
YANG W, DENG Z, DONG P. Study on the intensification cyanide leaching of high arsenic bearing gold concentrate[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2018, 8(2): 83-86.
- [6] GAO G L, LI D X, ZHOU Y, et al. Kinetics of high-sulphur and high-arsenic refractory gold concentrate oxidation by dilute nitric acid under mild conditions[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(2): 111-115.
- [7] 李俊萌. 难处理金矿石预处理方法研究现状及其发展趋势[J]. 稀有金属, 2003, 27(4): 478-481, 490.
LI J M. Current situations of refractory gold ore's pretreatment method research and its tendency[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(4): 478-481, 490.
- [8] 郑晔. 难处理金矿石预处理技术及应用现状[J]. 黄金, 2009, 30(1): 36-41.
ZHENG Y. Pretreatment technique and its application of refractory gold ore[J]. Gold, 2009, 30(1): 36-41.
- [9] 马红周, 兰新哲, 王耀宁, 等. 焙烧氧化尾渣的利用研究[J]. 稀有金属, 2010, 34(2): 281-284.
MA H Z, LAN X Z, WANG Y N, et al. Utilization of tailings of roasting-cyaniding process [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(2): 281-284.
- [10] NYAVOR K, EGIEBOR N O. Controlling SO₂ emissions in the roasting of gold concentrate[J]. JOM, 1991, 43(12): 32-34.
- [11] CHEN T T, CABRI L J, DUTRIZAC J E, et al. Characterizing gold in refractory sulfide gold ores and residues[J]. JOM, 2002, 54(12): 20-22.
- [12] 宋岷蔚, 刘菁, 俞海平. 难浸金矿固化焙烧-硫氰酸铵浸出实验研究[J]. 四川化工, 2013, 16(2): 4-8.
SONG M W, LIU J, YU H P. Experimental study on ammonium thiocyanate extracting and fix-roasting of refractory gold concentrates [J]. Sichuan Chemical Industry, 2013, 16(2): 4-8.
- [13] MA S J, LUO W J, MO W, et al. Removal of arsenic and sulfur from a refractory gold concentrate by microwave heating[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(1): 61-63.
- [14] 薛光. 加氢氧化钠提高焙烧-氰化法银浸出率的试验研究[J]. 有色冶炼, 2002, 31(5): 19-21, 66.
XUE G. Experimental study on adding sodium hydroxide to improve the silver leaching rate of roasting-cyanide method[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2002, 31(5): 19-21, 66.
- [15] 陈伟, 丁德馨, 胡南, 等. 微波焙烧预处理难浸含金硫精矿[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(7): 2000-2005.
CHEN W, DING D X, HU N, et al. Pretreatment of refractory gold-bearing sulfur concentrates by microwave roasting [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 2000-2005.
- [16] 王菊, 郭嘉鹏, 张越, 等. 碳质银精矿富氧-氯化焙烧试验研究[J]. 黄金, 2016, 37(8): 58-60.
WANG J, GUO J P, ZHANG Y, et al. Experimental research on oxygen enrichment-chloridizing roasting of carbonaceous silver concentrates[J]. Gold, 2016, 37(8): 58-60.
- [17] 肖超, 肖连生, 夏允, 等. MoS₂-CaO-O₂ 系热力学分析及应用[J]. 稀有金属, 2016, 40(4): 356-362.
XIAO C, XIAO L S, XIA Y, et al. Thermodynamic

- analysis of MoS_2 - CaO-O_2 system and its application[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(4): 356-362.
- [18] 陈博, 朱建华, 岳长涛. 利用原子系数矩阵法确定复杂反应体系独立反应的方法探讨与改进[J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 28(1): 57-64.
- CHEN B, ZHU J H, YUE C T. The improvement on method of determining the independent reactions for complex reacting system via atomic coefficient matrix method [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2012, 28(1): 57-64.
- [19] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- YE D L, HU J H. Practical Thermo-Dynamic Data of Inorganic Matter [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981.
- [20] 王海川, 董元簏. 冶金热力学数据测定与计算方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- WANG H C, DONG Y C. Measurement and Calculation Methods of Metallurgical Thermodynamic Data [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
- [21] 廖根. 复杂金矿焙烧—酸浸—氟盐预处理—氰化工艺研究[D]. 江西赣州: 江西理工大学, 2018.
- LIAO G. Complex gold ore roasting-acid leaching-fluoride salt pretreatment-cyanide process research [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.