

文章编号:1674-9669(2023)03-0329-09 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2023.03.005

引文格式:王辉,王剑,王萍,等.含砷金(精)矿预处理过程中砷的走向[J].有色金属科学与工程,2023,14(3):329-337.

含砷金(精)矿预处理过程中砷的走向

王辉^{1a}, 王剑^{*1a, 1b}, 王萍², 潘玥^{1a, 1b}, 王瑞祥^{1a, 1b}, 徐志峰³

(1. 江西理工大学, a. 材料冶金化学学部; b. 赣州市绿色冶金与过程强化工程技术研究中心, 江西 赣州 341000;
2. 山东黄金集团有限公司, 济南 250014; 3. 江西应用技术职业学院, 江西 赣州 341000)

摘要:近年来,随着金矿矿床的大规模开采,高品位且易处理金矿资源已趋枯竭,以含砷金(精)矿为代表的复杂难处理金矿已成为我国黄金工业矿产金的主要原料。在含砷金(精)矿中,微细粒的金常以亚显微结构分布,并包裹于黄铁矿、砷黄铁矿(毒砂)等硫化矿物载体中,使得该类金矿无法直接浸出回收。含砷金(精)矿的预处理方法主要有生物氧化法、加压氧化法、化学氧化法和两段焙烧法等。本文在综述含砷金(精)矿主要预处理方法的基本原理及相关研究的基础上,重点讨论了砷在预处理过程中的走向,并对含砷金(精)矿预处理方法的研究方向进行了展望。

关键词:含砷金(精)矿;预处理;砷的走向

中图分类号:TF046 文献标志码:A

Trend of arsenic for the arsenic-containing gold ores or concentrates in the process of pretreatment

WANG Hui^{1a}, WANG Jian^{*1a, 1b}, WANG Ping², PAN Yue^{1a, 1b},
WANG Ruixiang^{1a, 1b}, XU Zhifeng³

(1a. Faculty of Materials, Metallurgy and Chemistry; 1b. Ganzhou Engineering Technology Research Center of Green Metallurgy and Process Intensification, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. Shandong Gold Group Co., Ltd., Jinan 250014, China; 3. Jiangxi College of Applied Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: In recent years, the resources for free-milling gold ores have been nearly exhausted with the large-scale mining of gold deposits. Complex and refractory gold ores have become the main raw materials for gold production from ores in China's gold industry, such as arsenic-containing gold ores or concentrates. For arsenic-containing gold ores or concentrates, fine-grained gold is usually distributed in submicroscopic structures and encapsulated in sulfide minerals, such as pyrite and arsenopyrite, which means that gold recovery by leaching is extremely difficult without pretreatment. The pretreatment methods for arsenic-containing gold ores or concentrates include bio-oxidation, pressure oxidation, chemical oxidation, two-stage roasting, etc. In this paper, the trend of arsenic in the process of pretreatment is discussed by reviewing the basic mechanism and relevant research for the main pretreatment methods. In addition, future research directions on pretreatment methods are also proposed for arsenic-containing gold ores or concentrates.

Keywords: arsenic-containing gold ores or concentrates; pretreatment; trend of arsenic

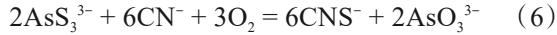
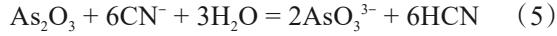
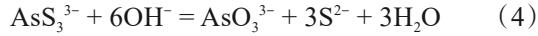
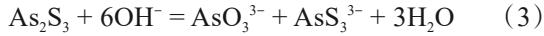
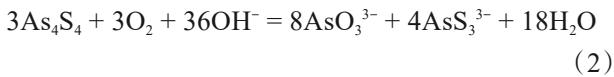
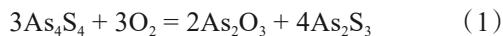
收稿日期:2022-03-16;修回日期:2022-06-09

基金项目:江西省自然科学基金面上项目(2021ACB204015);江西省重点研发计划重点项目(2020BAB214015);江西省教育厅
科学技术研究项目(GJJ210875);江西理工大学科研启动基金项目(2020033)

通信作者:王剑(1992—),博士,讲师,研究方向为湿法冶金。E-mail:wangjiangmpi@jxust.edu.cn

全球金矿资源已探明黄金储量约为10万吨,主要分布于美国、俄罗斯、澳大利亚、南非和中国等国家。其中,我国黄金储量占世界已探明储量的14.13%,位居世界第九位^[1]。据世界黄金协会统计,2020年我国黄金产量居世界首位(约为380吨),占世界黄金总产量的11.70%。截至2019年,全球黄金供应仍以矿山生产黄金(矿产金)为主,占世界总产量的72.52%;再生金的占比不足1/3,占黄金总产量的27.30%^[2]。虽然我国黄金资源储量丰富,类型较多,分布较广,但随着金矿矿床的大规模开采利用,高品位的易处理金矿资源已趋枯竭。以含砷金(精)矿为代表的复杂难处理金矿已成为我国黄金工业矿产金的主要原料^[3]。

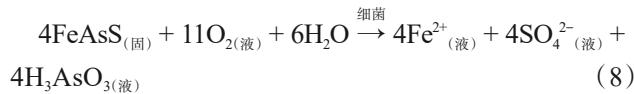
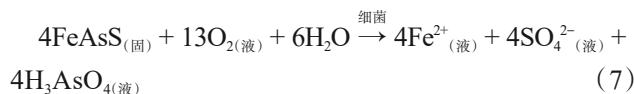
含砷金(精)矿选冶过程中产生的大气污染、水体污染以及含砷尾矿堆放所引起的环境污染已成为砷的主要污染源之一^[4]。在含砷难处理金(精)矿中,微细粒的金常以亚显微结构分布,并被包裹于黄铁矿、砷黄铁矿(毒砂)等硫化矿物载体中^[5]。若直接采用氰化法或非氰化法等工艺对含砷金(精)矿进行浸出提金,毒砂等包裹金的矿物会阻碍金与浸出剂接触,导致金的回收率极低。此外,含砷金(精)矿中的雄黄(As₄S₄)和雌黄(As₂S₃)等砷的矿物会在氰化浸出过程中发生溶解(如式(1)—式(6)所示),不仅加剧了氰化矿浆中溶解氧的消耗,而且其部分溶解产物会以AsS₃³⁻、AsO₃³⁻、As₂S₃胶体和AsS⁻等形式吸附在矿粒表面,在金的表面形成致密的薄膜,导致含砷金(精)矿的浸金率进一步降低^[5-7]。因此,为有效回收含砷金(精)矿中的金,浸出提金前需对其进行脱砷预处理,以打开毒砂等矿物对金的包裹。常见的预处理方法主要包括生物氧化预处理、加压氧化预处理、化学氧化预处理和两段焙烧预处理。



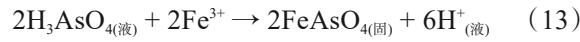
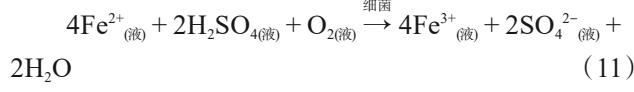
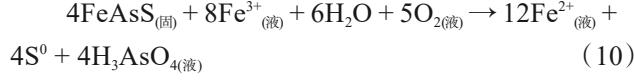
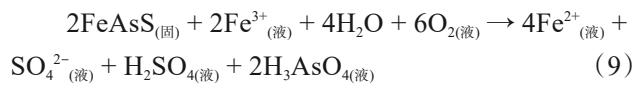
1 生物氧化预处理过程中砷的走向

生物氧化预处理过程是利用可氧化硫化矿物的微生物破坏矿物的晶格,通过硫化矿物氧化分解释放金矿中包裹的金,使金显露于矿石颗粒外^[8]。可氧

化硫化矿物的微生物包括:氧化硫硫杆菌(Acidithiobacillus thiooxidans)、氧化铁钩端螺旋菌(Leptospirillum ferrooxidans)和氧化亚铁硫杆菌(Thiobacillus ferrooxidans, T.f)等。以需氧、嗜酸和矿质化学营养菌T.f为例,砷黄铁矿的细菌氧化作用机理分为直接氧化机理和间接氧化机理。直接氧化机理是指细菌直接与砷黄铁矿的表面进行接触,直接参与砷黄铁矿的氧化溶解,如式(7)和式(8)所示^[9-10]。



间接氧化机理则是指细菌的代谢产物(如Fe³⁺)在酸性条件下氧化溶解砷黄铁矿,细菌间接参与砷黄铁矿的溶解过程,如式(9)—式(12)所示^[11]。生成的Fe²⁺作为细菌的能量来源,在细菌的作用下可以重新氧化为Fe³⁺。由此可见,砷在生物氧化过程中由固态的砷黄铁矿(FeAsS)转变为液态的砷酸(H₃AsO₄)或亚砷酸(H₃AsO₃)。此外,在适当的溶液组成和pH值条件下,生物氧化浸出液中的砷酸(H₃AsO₄)可在Fe³⁺的作用下部分转变为固态砷酸铁(FeAsO₄)沉淀,如式(13)所示^[9]。



国内某难浸含砷金(精)矿生物预氧化-氰化炭浸提金工艺流程如图1所示,该工艺包括磨矿、脱药、生物预氧化、洗涤、炭浸和解吸电解等工序^[12]。对于含砷12.58%的广西金精矿和含砷4.37%的青海金精矿的混合矿,当生物预氧化阶段含砷金精矿的脱砷率达85.00%以上时,后续氰化浸金率均高于90.00%。部分含砷金(精)矿生物氧化预处理过程砷的浸出率如表1所列^[9,12-19]。含砷金(精)矿经适当的生物氧化处理后,砷黄铁矿(毒砂)等包裹金的矿物被部分溶解为砷酸或亚砷酸,后续氰化提金的浸金率可达85.00%~98.00%。相较于其它预处理方法,生物氧化过程

较缓慢, 适用于处理含金量较低($< 2 \text{ g/t}$)的含砷难处理金矿。同时, 该方法环境效益好, 投资成

本低, 金回收率高, 是一种极具工业应用潜力的含砷金矿预处理方法。

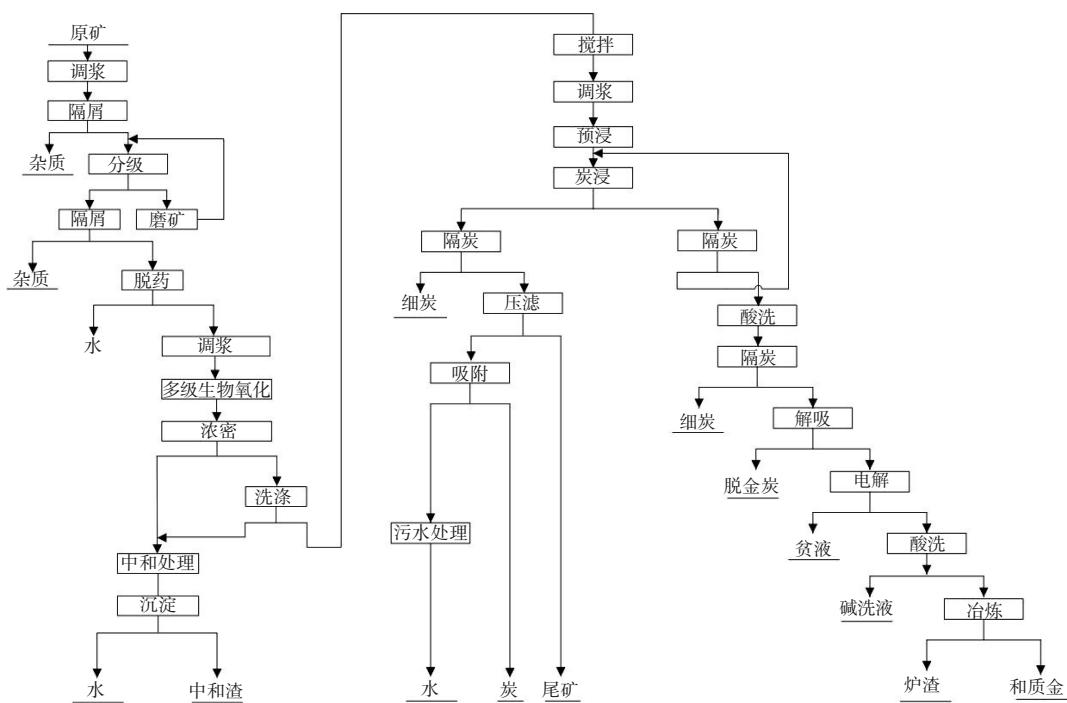


图1 含砷金(精)矿生物预氧化-氰化炭浸法提金工艺流程^[12]

Fig.1 Process flow diagram for gold extracting from arsenic-containing gold ores or concentrates by biological pre-oxidation and carbon-in-leaching (CIL)^[12]

表1 部分含砷金(精)矿生物氧化预处理过程的脱砷率

Table 1 Arsenic removal efficiency from some arsenic-containing gold ores or concentrates during the biological oxidation pretreatment

金(精)矿产地	含砷率	菌种	脱砷率
希腊马其顿奥林匹亚矿山	12.00% As, 23.00%~26.00% FeAsS	混合氧化铁硫杆菌	59.70%~100.00%
中国新疆哈图金矿	12.80% As	T-901 中度嗜热细菌	32.10%~100.00%
中国河北青龙县半壁山金矿	6.03% As	T-901 中度嗜热细菌	32.85%~96.85%
中国广东高要市河台金矿	13.31% As, 29.04% FeAsS	长春黄金研究院 HyK-2 菌	60.49%~64.53%
中国新疆哈图金矿	2.80% As	氧化亚铁硫杆菌 T-3 菌株	36.10%~71.90%
中国新疆包古图金矿	3.00%~5.00% As	氧化亚铁硫杆菌 T-3 菌株	42.00%~58.00%
中国陕西凤县庞家河金矿	16.45% As	T1101、1103、2503 混合菌	14.16%~88.86%
中国安徽抛刀岭金矿	3.39% As	HQ0211 菌	46.25%
中国吉林珲春市杨金沟金矿	8.64% As	自培的氧化亚铁硫杆菌	65.00%~95.40%
中国陕西旬阳小河金矿	24.44% As, 45.00% FeAsS	驯化后的 XH-23 菌	93.80%

2 加压氧化预处理过程中砷的走向

加压氧化预处理过程即对难处理含砷金(精)矿进行氧压浸出,利用高温、高压条件破坏黄铁矿和砷黄铁矿等金包裹矿物。基于反应体系的介质不同,加压氧化预处理过程可分为酸性加压氧化预处理和碱性加压氧化预处理2类。难浸含砷金(精)矿中的砷黄铁矿在酸性加压氧化预处理过程中可发生的反应如式(14)—式(16)所示^[20-21]。砷在酸性氧压预处理过程

中由固态的砷黄铁矿(FeAsS)转变为液态的砷酸(H_3AsO_4)。以砷含量为8.86%的高硫高砷金精矿为例,其相应的酸性加压氧化-浸金工艺的整体工艺流程图如图2所示。酸性氧压预处理后,该金精矿的氰化浸金率可由10.00%提高至约97.00%^[22]。对于硫、砷含量更高的高硫高砷金精矿(20.78% S, 32.78% As)而言,氧压预处理过程可有效脱除金精矿中大部分的硫和砷。在添加10 g/L $Fe_2(SO_4)_3$ 的条件下,金精矿中88.24%的硫和85.22%的砷进入液相。氧压预处理后,该金精矿的氰化浸金率可达93.78%^[20]。

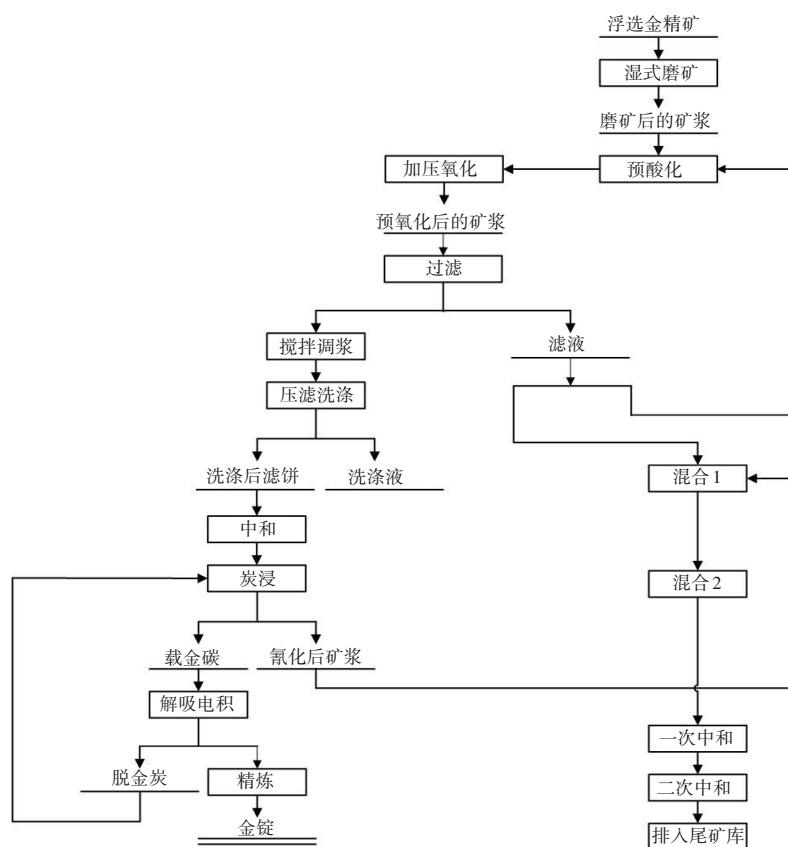
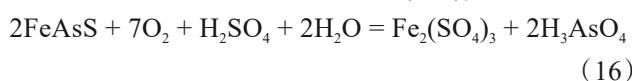
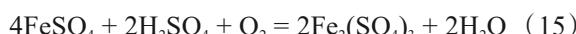
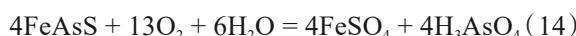
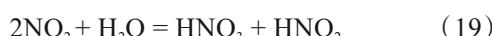
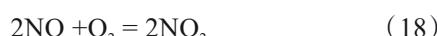


图2 高硫高砷金精矿酸性加压氧化-氰化炭浸法提金工艺流程^[22]

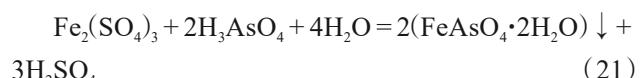
Fig.2 Process flow diagram for gold extracting from high-sulfur and high-arsenic gold ores or concentrates by acid pressure oxidation and carbon-in-leaching (CIL)^[22]



酸性体系氧压预处理过程中添加亚硝酸盐可有效催化砷黄铁矿的溶解,如反应式(17)—式(20)所示^[23]。

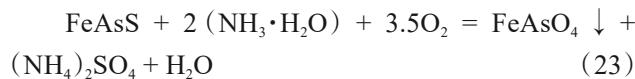
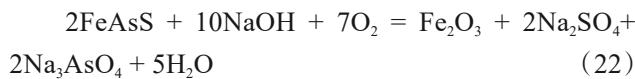


当酸性氧压浸出体系处于高矿浆浓度、高温、低酸度条件会过多地延长氧压浸出的时间,酸性氧压预处理过程中由砷黄铁矿溶解形成的砷酸可与硫酸铁($Fe_2(SO_4)_3$)进一步反应,形成结晶状砷酸铁或臭葱石($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$)沉淀,如反应式(21)所示^[21]。



碱性加压氧化预处理反应过程如式(22)和式(23)

所示,砷黄铁矿可在碱性介质(氢氧化钠或氨水)中被氧化为赤铁矿(Fe_2O_3)、硫酸盐和砷酸盐(Na_3AsO_4)^[3,24]。同时,一部分砷酸盐在碱性加压氧化预处理过程中会与铁结合,形成砷酸铁沉淀,并留在氧化渣中。



加压氧化预处理方法具有金回收率高,处理效率高等优点,目前已成功应用于我国紫金矿业贵州水银洞含砷金精矿^[25]。由于加压氧化操作成本相对较高,该方法适用于金含量较高的含砷金精矿。

3 化学氧化预处理过程中砷的走向

化学氧化预处理通常是指在酸性或碱性常压介质中,利用氧化剂氧化含砷金(精)矿中的包裹金矿物(砷黄铁矿和黄铁矿)的过程。酸性介质条件下常用的氧化剂包含硝酸、过氧化氢、三氯化铁、臭氧和高锰酸钾等。硝酸氧化含砷金(精)矿的工艺按硝酸的循环和再生工艺不同分为Arseno法(Redox法)和Nitrox法2种,其原理分别如式(20)和式(24)所示。图3所示为Nitrox法的工艺流程图。含砷金(精)矿中的砷黄铁矿在15 min内即可完成氧化过程,砷以砷酸或砷酸根形式进入溶液^[26]。

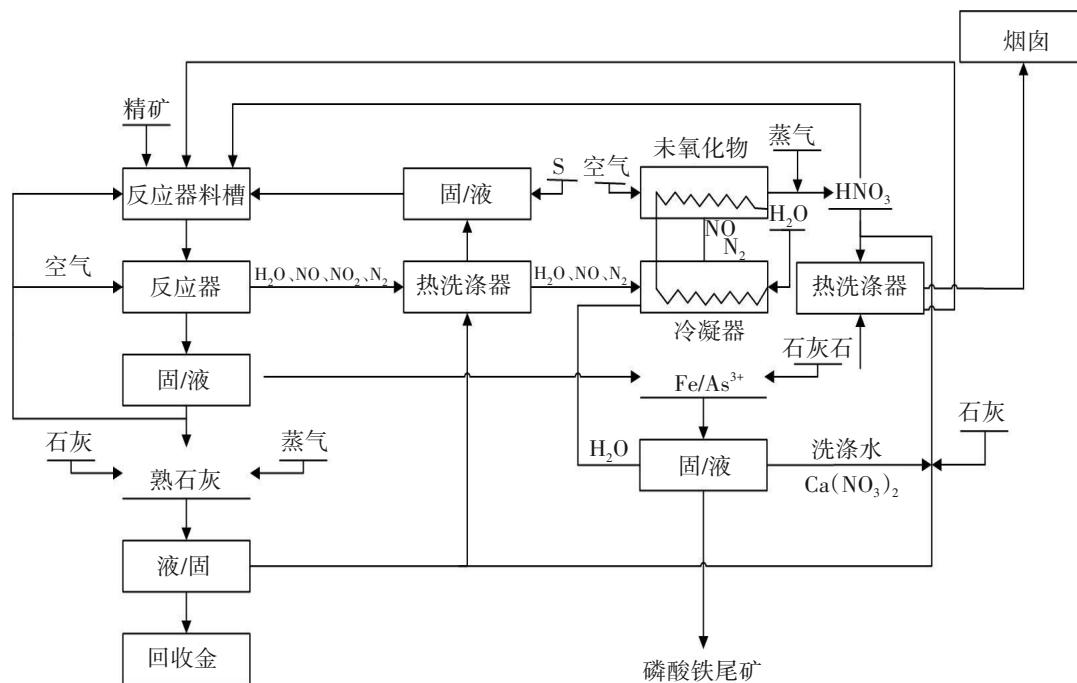
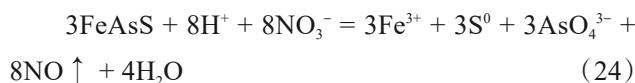
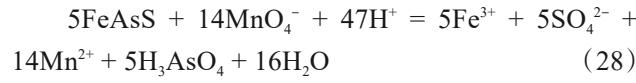
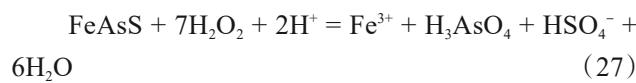
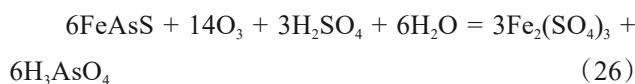
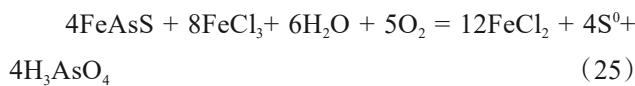


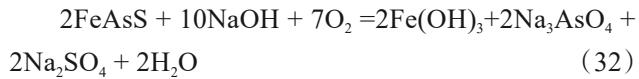
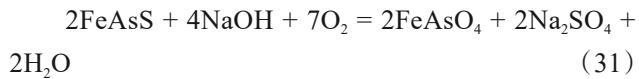
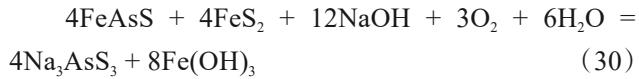
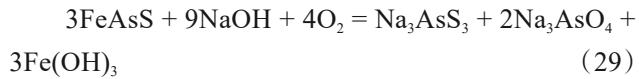
图3 Nitrox法工艺流程图示^[26]



三氯化铁、臭氧、过氧化氢和高锰酸钾在酸性介质中也可有效氧化含砷金(精)矿中的黄铁矿和砷黄铁矿等金的包裹矿物,其对砷黄铁矿的溶解过程如式(25)一式(28)所示^[27-28]。含砷金(精)矿中赋存于砷黄铁矿中的砷仍以砷酸形式进入溶液。



常温常压下的氢氧化钠溶液也可氧化含砷难浸金(精)矿中的砷黄铁矿和雌黄(As_2S_3)，相应的碱性氧化过程如式(29)一式(33)所示^[26,29-30]。常温常压下，含砷金(精)矿中的雌黄可溶解于氢氧化钠溶液，生成硫代亚砷酸钠(Na_3AsS_3)和亚砷酸钠(Na_3AsO_3)；在溶解氧的作用下，砷黄铁矿中的砷以硫代亚砷酸钠和砷酸钠的形式进入碱性预氧化溶液中。



以我国辽宁省丹东市砷含量为3.55%的某含砷难浸金精矿为例,通过采用TW20塔式磨浸机和常温、常压碱浸预氧化工艺,该金精矿碱性预氧化处理54 h后,砷的脱出率为93.40%。该含砷金精矿的常温常压碱性预氧化工艺流程如图4所示。碱性预氧化后,该金精矿的氰化浸金率可由4.00%~9.00%提高至93.00%,效果显著^[31]。

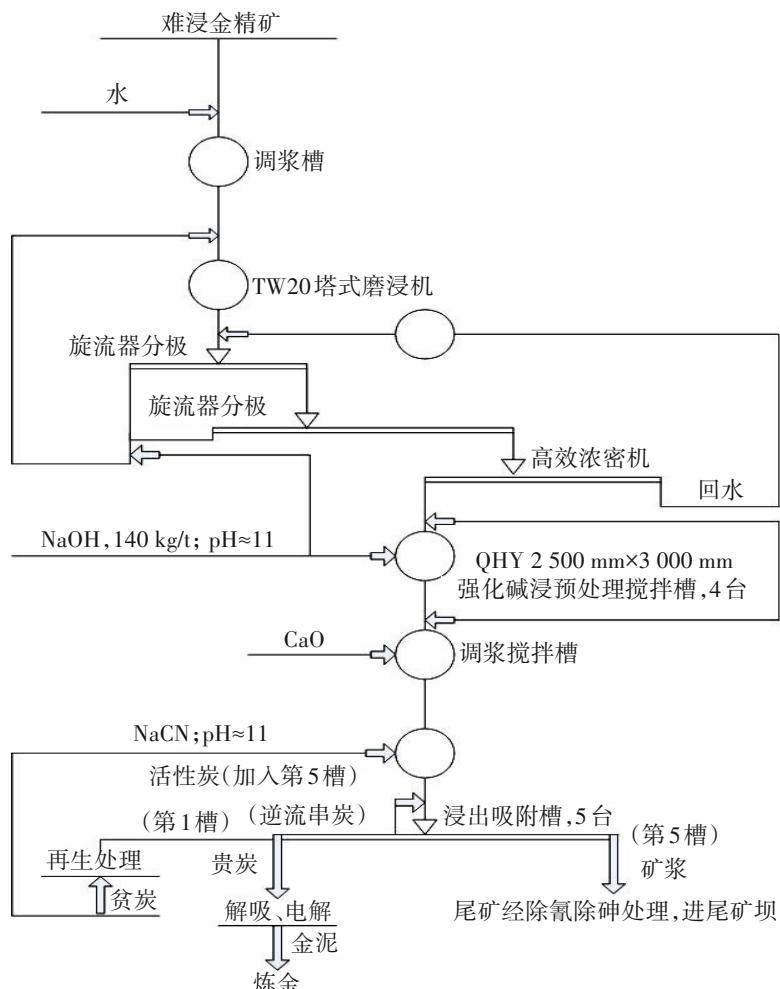


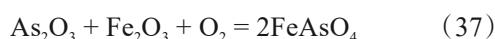
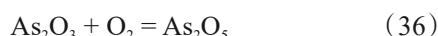
图4 含砷难浸金(精)矿碱性预氧化工艺流程^[31]

Fig.4 Process flow diagram for gold recovery from arsenic-containing refractory gold ores or concentrates by alkaline pre-oxidation^[31]

4 两段焙烧预处理过程中砷的走向

氧化焙烧法是目前含砷难处理金(精)矿预处理方法中应用最广泛、最成熟的工艺。如式(34)~式(37)所示,在传统的一段氧化焙烧工艺中,砷在炉内氧化气氛下以五氧化二砷(As_2O_5)形式不完全挥发,致使焙烧过程中部分砷形成了低熔点的砷酸盐(FeAsO_4 或

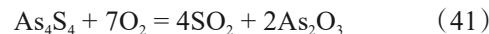
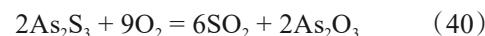
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$),残留在含砷金(精)矿焙砂中,进而造成了砷酸盐对金的“二次包裹”,最终导致含砷金(精)矿的氧化焙砂仍存在难处理的问题^[32-34]。



针对含砷金(精)矿的难处理特性,在众多的氧

化焙烧工艺中, 两段焙烧预处理工艺可最大限度地脱除金(精)矿中的砷, 并可显著提高含砷金(精)矿的金回收率。对于含砷金(精)矿的两段焙烧过程, 第一段氧化焙烧通常是在氧气不足的气氛条件下进行(即空气过剩系数小于1), 使含砷金(精)矿中的砷黄铁矿氧化为四氧化三铁(Fe_3O_4)和白砷(As_2O_3), 相应的氧化过程如式(34)和式(38)—式(41)所示。由于炉温通常处于低于600 °C的温度范围(500~600 °C)内, 焙烧过程基本上不会生成 As_2O_5 , 也就不会生成砷酸盐而残留在焙砂中, 从而实现彻底脱砷和部分脱硫^[32,35]。部分砷黄铁矿会在焙烧过程中与黄铁矿相互作用生成雌黄(As_2S_3)和雄黄(As_4S_4)等砷的硫化物, 且砷的硫化物在焙烧过程中可氧化为 As_2O_3 。由于 As_2O_3 和砷的硫化物在此焙烧条件下具有较强的挥发性, 含砷金(精)矿中的砷在第一段氧化焙烧阶段主要以 As_2O_3 形式(伴有少量砷的硫化物)进入烟气。第二段氧化焙烧通常在相对较高的温度下进行, 由于炉温较高, 可使含砷金(精)矿中的黄铁矿充分氧化, 实现彻底脱硫。在此阶段, 挥发出的二氧化硫烟气可用于制取硫酸, 铁可充分氧化为三氧化二铁(Fe_2O_3), 金也可与紧密

结合的矿物分离, 使含砷金(精)矿中包裹的金进一步裸露出来。



典型的含砷金精矿两段焙烧工艺流程如图5所示^[34]。焙烧过程产生的含砷烟气先经旋风收尘处理后, 经冷却塔或废热锅炉后降温至350 °C左右。 As_2O_3 易升华, 升华温度仅为135 °C。降温后的烟气经骤冷塔骤降至125 °C, 使 As_2O_3 由气态转变为固体粉末, 形成粗白砷^[34,36]。我国四川省绵阳市平武县胡家沟金矿和新疆阿希金矿(西部黄金伊犁分公司)的两段焙烧工艺参数如表2所列^[37-39]。以砷含量为3.25%的新疆阿希含砷难浸金精矿为例, 经两段焙烧后, 该金精矿的氰化浸金率由51.22%提升至92.94%。两段焙烧预处理方法在回收砷的同时, 也可对含砷金(精)矿中其他有价元素进行综合回收, 具有经济效益好、环境污染小等优点, 已广泛应用于黄金工业中含砷金(精)矿的处理。

表2 国内含砷金(精)矿两段焙烧工艺参数

Table 2 Process parameters for domestic arsenic-containing gold ores or concentrates by two-stage roasting

金矿名称	砷含量/%	一段焙烧条件	二段焙烧条件	脱砷率/%	氰化浸金率/%
胡家沟金矿	0.96	510 °C、60 min	710 °C、90 min	98.65	88.96
阿希金矿	3.25	550 °C、60 min	600 °C、60 min	84.00	92.94
紫金矿业菲律宾含砷金精矿	4.64	600~630 °C、60 min	630~660 °C、60 min	88.00	88.50

5 预处理方法分析对比

目前, 含砷金(精)矿主要采用的4种脱砷预处理方法各有利弊, 主要优缺点和适用金矿类别如表3所列^[4,34,40]。其中, 生物氧化法工艺简单、投资少、作业条件温和、回收率高、无污染, 但该方法生产周期长, 且细菌活性受温度、矿浆浓度、酸碱度等条件变化影响较大, 适用于小规模堆浸砷、硫含量相对较低的低品位金矿。加压氧化法效率高、工艺成熟、无污染, 且金的回收率受工艺参数影响较小, 但该方法在高温、高压操作条件下进行, 对设备要求高、投资成本

高、操作要求严格, 适用于规模化处理高品位含砷金(精)矿。化学氧化法氧化速率较快、金的回收率较高, 但存在操作危险、设备腐蚀严重、成本高、污染大、矿石适应性差等缺点, 现阶段工业应用较少。两段焙烧法作为黄金工业广泛采用的含砷金(精)矿预处理方法, 具有工艺完全成熟、操作简单、经济效益好、环境污染较小等优点, 但该方法目前仍存在自动化控制程度相对偏低、焙砂浸出渣含金量偏高等问题, 亟待解决。因此, 高效环保的预处理技术将成为未来含砷金(精)矿预处理方法的重要研究方向之一。

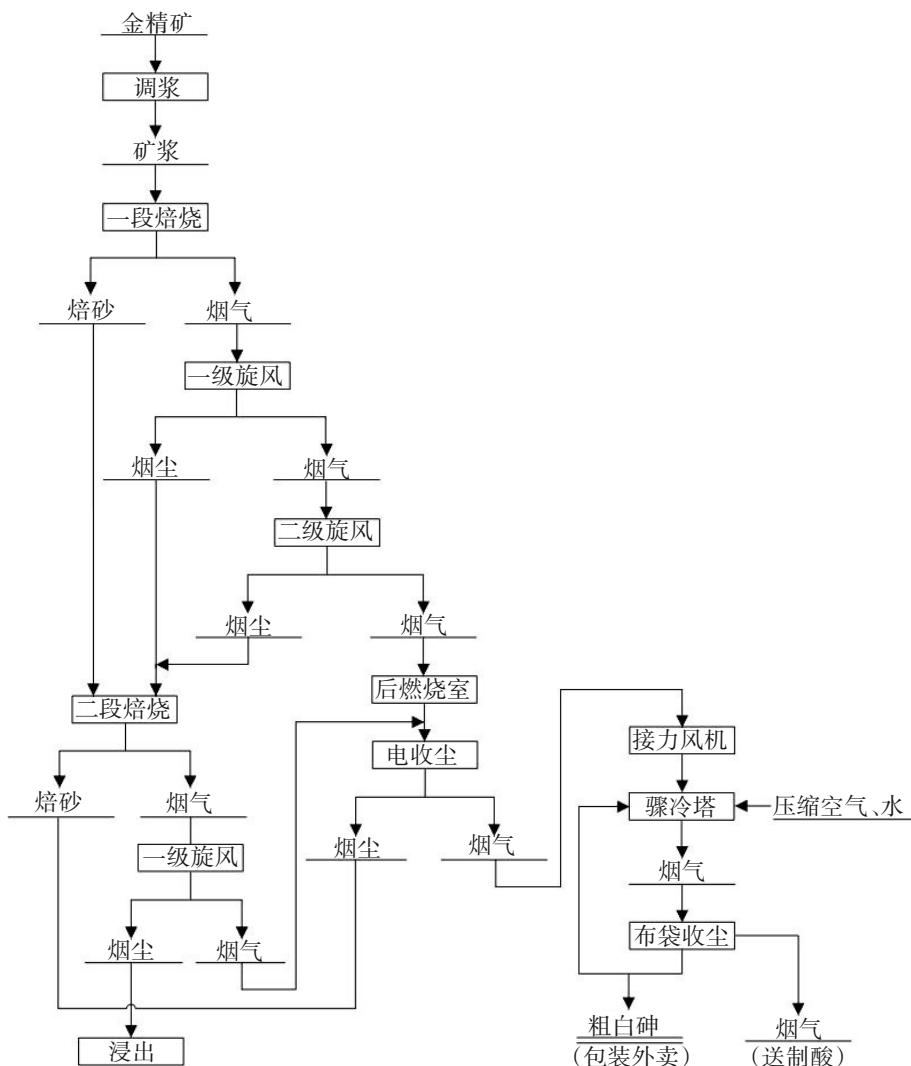
图5 含砷金(精)矿两段焙烧工艺流程^[32]Fig.5 Process flow diagram for treating arsenic-containing gold ores or concentrates by two-stage roasting^[32]

表3 含砷金(精)矿4种预处理方法的特点

Table 3 Characteristics of four types of pretreatment methods for arsenic-containing gold ores or concentrates

预处理方法	优点	缺点	适用金(精)矿类别
生物氧化法	投资少, 工艺简单, 作业条件温和, 金回收率高, 无污染	生产周期长, 细菌活性受环境条件变化影响较大	小规模堆浸砷、硫含量相对较低的低品位金矿
加压氧化法	氧化速度快, 金回收率受工艺参数影响较小, 工艺成熟, 无污染	高温高压操作环境, 投资成本高, 对设备要求较高, 操作要求严格	规模化处理高品位含砷金(精)矿
化学氧化法	氧化速度较快, 金的回收率较高	操作危险, 设备腐蚀严重, 成本高, 污染大, 矿石适应性差, 工业应用较少	含砷金(精)矿
两段焙烧法	工艺完全成熟, 操作简单, 可有效回收硫、砷作为副产品(硫酸、白砷), 经济效益良好, 环境污染较小	生产处理规模小, 自动化控制程度相对偏低, 焙砂浸出渣金含量较高, 金综合回收率较低	含砷金(精)矿

6 结 论

含砷金(精)矿中金通常以亚显微结构分布于黄铁矿、砷黄铁矿(毒砂)等硫化矿物载体中, 浸出前一般需要进行预处理解离载体矿物中包裹的金。本文通过综述生物氧化、加压氧化、化学氧化和两段焙烧预处理含砷金(精)矿的基本原理和研究现状, 分析了砷在预处理过程中的走向:

1)生物氧化和加压氧化预处理过程中, 含砷金(精)矿中的砷以砷酸、亚砷酸、砷酸盐或亚砷酸盐形式进入预氧化液中, 且酸性预氧化液中的砷酸在适宜的条件下可与 Fe^{3+} 形成结晶状砷酸铁或臭葱石($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$)沉淀。

2)化学氧化预处理过程中, 含砷金(精)矿中的砷在酸性介质中主要以砷酸形式进入预氧化液, 在碱性介质中以砷酸盐、亚砷酸盐和硫代亚砷酸盐形式进入预氧化液。

3)两段焙烧预处理过程中, 含砷金(精)矿中的砷主要以白砷(As_2O_3)形式进入烟气, 同时, 烟气中伴有一少量砷的硫化物(As_2S_3 和 As_4S_4 等)。

4)砷的毒性极强, 且具有致癌作用, 高效环保的预处理技术或含砷预处理物料(尾渣、尾液和烟尘等)的无害化处置将成为含砷金(精)矿预处理方法的重要研究方向之一。

参 考 文 献:

- [1] 矿道网. 全球黄金查明开发储量约为 10 万吨, 最近 3 个月金价上涨了近 15%[J]. 黄金科学技术, 2021, 29(3): 456.
- [2] 张磊, 郭学益, 田庆华, 等. 难处理金矿预处理方法研究进展及工业应用[J]. 黄金, 2021, 42(6): 60-68.
- [3] 胡燕清, 杨声海, 陈永明. 某毒砂金矿硫氰酸盐氨基体系加压氧化提金探索试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(9): 34-37.
- [4] 王海娟. 西南含砷金矿区砷富集植物筛选及其除砷应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
- [5] 崔日成, 杨洪英, 张谷平, 等. pH 值对浸矿细菌的活化以及金精矿脱砷的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2008, 29(11): 1597-1600.
- [6] 夏光祥, 石伟, 涂桃枝, 等. 氨浸法预处理含砷难浸金矿石的应用研究[J]. 黄金, 1996, 17(10): 26-32.
- [7] 许才武, 蒋中刚, 邱洋, 等. 贵州卡林型金矿的微观形貌及赋存状态研究[J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13(4): 98-106.
- [8] 田晓娟, 王艳, 杜德平, 等. 微生物氧化脱砷浸取金的方法[J]. 物探与化探, 2008, 32(3): 298-300, 303.
- [9] 方成开. 从奥林匹亚难处理砷黄铁矿精矿中提取金的细
- 菌氧化条件[J]. 湿法冶金, 1995, 14(4): 23-31.
- [10] 李骞. 含砷金矿生物预氧化提金基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- [11] 胡燕清. 氨性硫氰酸铵从难处理硫化金矿氧压浸金研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [12] 郑存江, 张辉, 冯明伸, 等. 难浸含砷金精矿生物预氧化生产实践[J]. 黄金, 2000, 21(11): 31-36.
- [13] 印明善, 马秀贞. 中度嗜热细菌处理难治含砷黄铁矿金精矿的进展[J]. 黄金科技动态, 1991(3): 23-24.
- [14] 冯肇伍. 高砷高硫金精矿细菌氧化-氯化提金试验研究[J]. 黄金科学技术, 2003, 11(4): 12-16.
- [15] 裴荣庆. 含砷金精矿细菌氧化预处理[J]. 有色金属, 1991(3): 72-78, 83.
- [16] 程东会, 何江涛, 王立群, 等. 含砷难浸金精矿柱浸生物氧化回收金[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006(6): 32-36.
- [17] 李佳峰, 杨洪英, 佟琳琳, 等. 抛刀岭难处理金精矿细菌氧化-提金实验研究[J]. 黄金科学技术, 2018, 26(2): 248-253.
- [18] 苏平. 细菌氧化处理杨金沟含砷含碳金精矿的试验研究[J]. 矿产综合利用, 1993(5): 1-3.
- [19] 郑存江, 熊英, 柏全金, 等. 小河金矿的细菌预氧化研究[J]. 陕西地质, 2000, 18(2): 93-97.
- [20] 高向东, 王阳, 杨延宙, 等. 采用压热氧化预处理-全泥氯化浸出工艺从硫砷金精矿中浸出金[J]. 湿法冶金, 2020, 39(6): 473-477.
- [21] DEMOPOULOS G P, PAPANGELAKIS V G. Acid pressure oxidation of refractory gold mineral carriers[C]// Proceedings of the Metallurgical Society of the Canadian Pergamon Institute of Mining and Metallurgy, 1987: 341-357.
- [22] 董博文, 李黎婷, 刘升明. 高硫高砷金精矿高压预氧化-氯化提金工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2011(6): 10-12, 57.
- [23] 李健. 含砷金精矿催化压力氧化-氯化提金试验研究[J]. 黄金, 2021, 42(1): 64-67.
- [24] 殷书岩, 杨洪英. 难处理金矿加压氧化预处理技术及发展[J]. 贵金属, 2008, 29(1): 56-59.
- [25] 蔡创开. 难处理金矿加压预氧化扩大连续试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(6): 66-71.
- [26] 李大江. 化学氧化预处理难浸金矿研究进展[J]. 矿冶, 2011, 20(1): 50-53, 57.
- [27] 钱方珺. 臭氧和三氯化铁氧化高硫高砷难浸金精矿的预处理试验研究[D]. 上海: 东华大学, 2009.
- [28] WANG J, WANG W, BAI Y L, et al. Study on pre-oxidation of a high-arsenic and high-sulfur refractory gold concentrate with potassium permanganate and hydrogen peroxide[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2020, 73(3): 577-586.
- [29] 田树国. 高砷金矿常温常压碱浸预处理工艺研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2009. (下转第 354 页)

- [18] GRILLO A, FAELLA E, PELELLA A, et al. Coexistence of negative and positive photoconductivity in few-layer PtSe₂ field-effect transistors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(43):2105722.
- [19] KRESSE G, FURTHMÜLLER J, HAFNER J. Theory of the crystal structures of selenium and tellurium: the effect of generalized-gradient corrections to the local-density approximation[J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1994, 50(18):13181-13185.
- [20] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1):15-50.
- [21] BRANDBYGE M, MOZOS J L, ORDEJON P, et al. Density functional method for nonequilibrium electron transport[J]. *Physical Review B*, 2002, 65(16):165401.
- [22] TAYLOR J, GUO H, WANG J. Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices[J]. *Physical Review B*, 2001, 63(24):245407.
- [23] LIU G G, CHEN T, XU Z H, et al. Computational insights into electronic characteristics of 2D PtSe₂ nanomaterials: effects of vacancy defects and strain engineering[J]. *Vacuum*, 2021, 194:110585.
- [24] ABSOR M A U, SANTOSO I, HARSOJO, et al. Defect-induced large spin-orbit splitting in the monolayer of PtSe₂[J]. *Physical Review B*, 2017, 96:115128.
- [25] ZULFIQAR M, ZHAO Y C, LI G, et al. Tunable conductivity and half metallic ferromagnetism in monolayer platinum diselenide: a first-principles study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(43):25030-25036.
- [26] CEN K W, LI H L, XIAO Y, et al. Modulation of electrical performance of zigzag edged tetra-penta-octagonal graphene nanoribbons based devices via boundary passivations[J]. *Results in Physics*, 2021, 31: 104945.
- [27] CHEN T, GUO C K, XU L, et al. Modulating the properties of multi-functional molecular devices consisting of zigzag gallium nitride nanoribbons by different magnetic orderings: a first-principles study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(8):5726-5733.
- [28] CHEN T, LI H L, ZHU Y Y, et al. Carbon phosphide nanosheets and nanoribbons: insights on modulating their electronic properties by first principles calculations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(39): 22520-22528.

(责任编辑:赵中波)

(上接第337页)

- [30] 李勇,徐忠敏,吕翠翠,等.碱浸预处理提高某含砷锑难处理金精矿回收率的试验研究[J].*黄金*,2013,34(3): 61-64.
- [31] 孟宇群,吴敏杰,宿少玲,等.难浸含砷金精矿的碱性常温、常压强化预氧化工艺工业化研究[J].*黄金*,2004,25(2): 26-31.
- [32] 王云.难处理金精矿焙烧技术的发展及展望[J].*有色金属(冶炼部分)*,2002(4): 29-33.
- [33] 陈潮方,邱仙辉,邱廷省,等.氰化尾渣的性质特点与综合利用研究现状[J].*有色金属科学与工程*,2022,13(4): 107-115.
- [34] 张永峰,武鑫.两段焙烧工艺在黄金生产中的应用[J].*中国有色冶金*,2010,39(5): 37-40.
- [35] 江国红,易聘泉.从含砷难浸金矿石中提取金银铜锌的工艺试验研究[J].*湿法冶金*,1997,16(1): 6-9.
- [36] 徐洁书.两段焙烧技术处理高砷硫金精矿探讨[J].*硫酸工业*,2009(3): 40-41.
- [37] 李新春,郭持皓.新疆阿希金矿含砷难处理金精矿两段焙烧工艺[J].*有色金属工程*,2014,4(1): 42-44.
- [38] 曹欣,雷力,王智伟,等.川北高砷高碳微细粒难处理金矿石焙烧工艺研究[J].*黄金*,2021,42(5): 52-55.
- [39] 廖元杭.含铜砷金精矿二段焙烧-酸浸-氰化工艺研究[J].*有色冶金设计与研究*,2013,34(1): 7-10.
- [40] 杨晓峰,梁树丰,潘凤娇.高硫富砷金矿氧化预处理工艺研究现状[J].*黄金*,2022,43(2): 85-89.

(责任编辑:王庆龙)