



某含砷硫金精矿酸性氧化预处理机理及其反应动力学

马英强^{1*}, 盛秋月¹, 印万忠^{1,2}, 洪正秀³, 唐浪峰¹

(1. 福州大学紫金矿业学院, 福建 福州 350116; 2. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819;
3. 朝鲜金策工业综合大学地质勘探学院, 朝鲜 999093)

摘要: 针对国内某金精矿中金嵌布粒度细且大部分被黄铁矿、毒砂包裹, 难以浸出的现状, 采用 HCl-H₂O₂ 体系对其进行酸性氧化预处理, 分析了氧化预处理的机理和动力学。结果表明, 在盐酸浓度 0.7 mol/L、矿浆浓度 40 g/L、金精矿粒度小于 48 μm 占 90%以上、搅拌速度 400 r/min、温度 60 °C 和 H₂O₂ 浓度 0.5 mol/L 的条件下, 金精矿中 Fe 和 As 的溶解率分别达 45.9%和 99.6%, 利于包裹金释放和浸出。酸性条件下, 金精矿中的黄铁矿和毒砂可被 H₂O₂ 氧化分解, 符合产物层扩散为速率控制的固相反应收缩核模型。

关键词: 含砷硫金精矿; 预处理; 黄铁矿; 毒砂; 反应动力学

中图分类号: TD926

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)03-0522-08

Mechanism and Reaction Kinetics of Acidic Oxidation Pretreatment of Arsenic and Sulfur-bearing Gold Concentrate

Yingqiang MA^{1*}, Qiuyue SHENG¹, Wanzhong YIN^{1,2}, Zhengxiu HONG³, Langfeng TANG¹

(1. College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350116, China;

2. College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110819, China;

3. College of Geoexploration Engineering, Kimchaek University of Technology, DPR 999093, Korea)

Abstract: Gold leaching for a gold concentrate was difficult due to the fine disseminated grain sizes and large amounts of the gold mineral wrapped by pyrite and arsenopyrite. Some of tests regarding acidic oxidation pretreatment in the systems of HCl-H₂O₂ and the mechanism and reaction kinetic analysis were carried out. The results showed that under the conditions of dosage of HCl 0.7 mol/L, pulp contentation of 40 g/L, particle size of less than 48 μm accounted for more than 90%, stirring speed of 400 r/min, reaction temperature of 60 °C, dosage of H₂O₂ 0.5 mol/L, the dissolution rates of iron and arsenic were 45.9% and 99.6%, respectively, acidic oxidation pretreatment benefited the gold leaching. Under acidic conditions, pyrite and arsenopyrite in gold concentrate could be oxidized by H₂O₂, the process conforms to the shrinking core model (SCM), and the reaction velocity was controlled by the products layer diffusion.

Key words: arsenic and sulfur-bearing gold concentrate; pretreatment; pyrite; arsenopyrite; reaction kinetics

1 前言

随着金矿石的大量开采, 易处理金矿资源越来越少, 含砷硫难处理金矿的开发利用日益引起重视^[1-2]。目前, 对此类金矿主要采用预处理方法进行分选, 主要有焙烧氧化处理、湿式化学处理、加压氧化处理和细菌氧化处理等^[3]。国内某含砷硫金精矿工艺矿物学分析^[4-6]表明, 精矿中金的嵌布粒度细且大部分被黄铁

矿、毒砂等硫化矿包裹, 通过磨矿方法无法使单体有效解离, 严重影响了金浸出, 金回收率低。必须对该类矿石进行预处理, 氧化分解黄铁矿和毒砂, 使金暴露出来。H₂O₂ 和 O₂ 等是分解黄铁矿和毒砂常用的氧化剂, 该类氧化剂环保、投资小、成本低^[7]。

本工作在盐酸环境下, 以 H₂O₂ 为氧化剂, 对含砷硫金精矿进行氧化预处理, 处理后黄铁矿中的硫最终以稳定的 HSO₄⁻和 SO₄²⁻形式存在, 铁以 Fe²⁺和 Fe³⁺形式浸

收稿日期: 2017-08-07, 修回日期: 2017-10-25

基金项目: 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放研究基金专项资助(编号: BGRIMM-KJSKL-2017-14); 紫金矿业集团博士后科技项目; 福建省教育厅资助项目(编号: JAT160058); 福州大学贵重仪器设备开放测试基金资助项目(编号: 2018T038); 福建省自然科学基金资助项目(编号: 2015J05101)

作者简介: 马英强(1983-), 男, 河北省阜城县人, 博士, 副教授, 主要从事矿物加工工程专业教学和科研工作, E-mail: mayingqiang@mail.fzu.edu.cn.

引用格式: 马英强, 盛秋月, 印万忠, 等. 某含砷硫金精矿酸性氧化预处理机理及其反应动力学. 过程工程学报, 2018, 18(3): 522-529.
Ma Y Q, Sheng Q Y, Yin W Z, et al. Mechanism and Reaction Kinetics of Acidic Oxidation Pretreatment of Arsenic and Sulfur-bearing Gold Concentrate (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(3): 522-529, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217288.

出,包裹金暴露出来,易于浸出,对 HCl-H₂O₂ 体系氧化分解含砷硫金精矿中黄铁矿和毒砂的过程进行了机理及动力学分析.

2 试样性质

实验用矿样为国内某含砷硫难处理金精矿,其化学多元素分析结果见表 1,主要矿物组成见 2. 由表 1 可知,该金精矿铁、硫含量较高,含有害元素砷,是典型的含

砷硫难处理金精矿. 由表 2 可知,该金精矿硫化矿物以黄铁矿和磁黄铁矿为主,还有部分毒砂和黄铜矿.

通过镜下检测,结合单矿物含金分析及化学溶矿等综合分析,金矿物的赋存状态以包裹金为主,占 57.6%,其中毒砂中包裹金最多,占金总量的 20.4%,黄铁矿包裹金次之,占金总量的 18.6%,脉石包裹金占 12.2%,磁黄铁矿包裹金较少,占 6.4%.

表 1 某金精矿化学多元素分析结果
Table 1 Chemical analysis results of gold concentrate

Components	Au/(g/t)	Ag/(g/t)	Fe	S	SiO ₂	Cu	Ca	Pb	Mg	As	Al ₂ O ₃	Mn
Content/wt%	27.60	109.00	39.85	33.40	4.37	1.82	1.13	1.04	0.87	0.83	0.72	0.02

表 2 某金精矿主要矿物组成
Table 2 Compositions of main minerals of gold concentrate

Mineral	Pyrite	Pyrrhotite	Chalcopyrite	Arsenopyrite	Quartz
Content/wt%	65.01	23.56	5.25	1.80	4.37

3 实验方法

某含砷硫难处理金精矿酸性氧化预处理在图 1 所示的反应器中进行,反应器主要由 WR 20.n 型搅拌器(广州 IKR 公司)和 HH-6 型恒温水浴槽(常州市国华电器有限公司)等构成. 将试样、去离子水和盐酸加入反应器中加热,温度达到设定温度时加入 H₂O₂. 反应平缓时开始搅拌,每隔 1 h 取样,用 IRID Intrepid 型电感耦合等离子体光谱分析仪(ICP-OES, 美国热电公司)分析溶液中铁和砷含量. 实验完成后对产品洗涤、过滤、干燥、称重,取样分析,通过下式计算铁和砷的溶解率,评价预处理效果^[8-10]:

$$C_i = \frac{(V - \sum_{i=1}^{i-1} v_i) X_i + \sum_{i=1}^{i-1} v_i X_i}{m(X / 100)} \quad , \quad (1)$$

式中, C_i 为第 i 次所取溶液中铁/砷的溶解率(%), V 为溶液的初始体积(mL), v_i 为第 i 次取样体积(mL), X_i 为第 i 次所取试样中铁/砷的浓度(mg/L), m 为精矿试样的初始质量(g), X 为精矿试样中铁/砷的含量(mg/L).

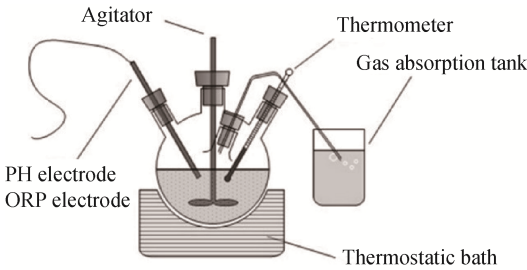


图 1 实验装置示意图
Fig.1 Scheme of test device

4 结果与讨论

4.1 氧化预处理条件优化

固定实验条件:矿浆浓度 40 g/L, HCl 和 H₂O₂ 浓度均为 0.3 mol/L, 试样粒度小于 48 μm 占 90%以上, 搅拌速度 400 r/min, 溶液量 200 mL, 温度 50 ℃. 考察单因素对铁和砷溶解率的影响.

4.1.1 矿浆浓度对铁和砷溶解率的影响

矿浆浓度对铁和砷溶解率的影响如图 2 所示. 可以看出,矿浆浓度由 10 g/L 增至 40 g/L 时, Fe 和 As 的溶解率均缓慢下降,矿浆浓度大于 40 g/L 时,二者溶解率下降明显. 综合考虑,最佳矿浆浓度为 40 g/L.

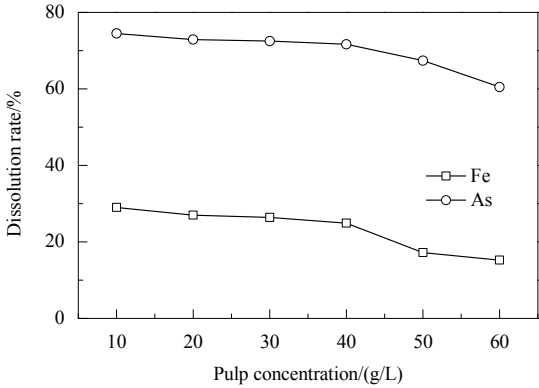


图 2 矿浆浓度对 Fe 和 As 溶解率的影响
Fig.2 Effects of pulp concentration on dissolution rates of Fe and As

4.1.2 试样粒度对铁和砷溶解率的影响

试样分别磨至小于 37、小于 48、小于 74 和小于 104 μm 颗粒分别占 90%, 考察试样粒度对铁和砷溶解率的影响,结果如图 3 所示. 可以看出,试样粒度小于 48 μm 的颗粒占 90%时,砷溶解率明显下降,铁溶解率下降较缓慢. 因此最佳试样粒度为小于 48 μm 占 90%.

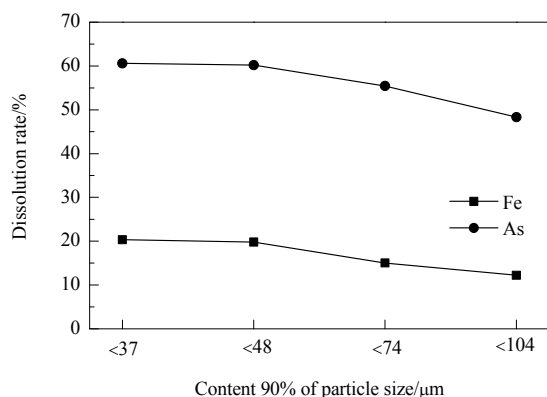


图3 试样粒度对Fe和As溶解率的影响

Fig.3 Effects of sample size on dissolution rates of Fe and As

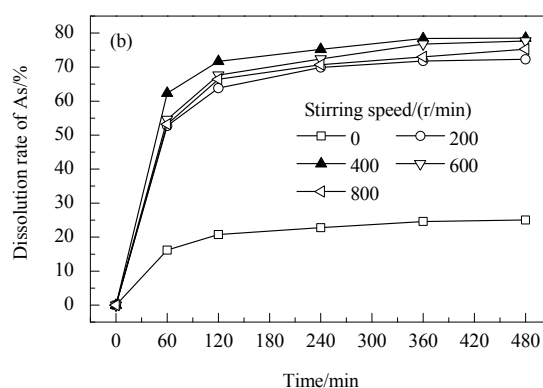
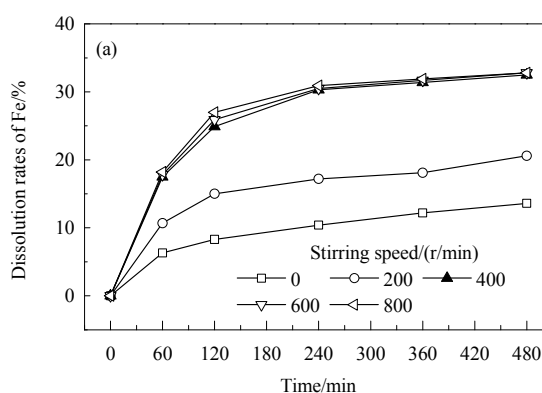


图4 搅拌速度对Fe和As溶解率的影响

Fig.4 Effects of stirring speed on dissolution rates of Fe and As

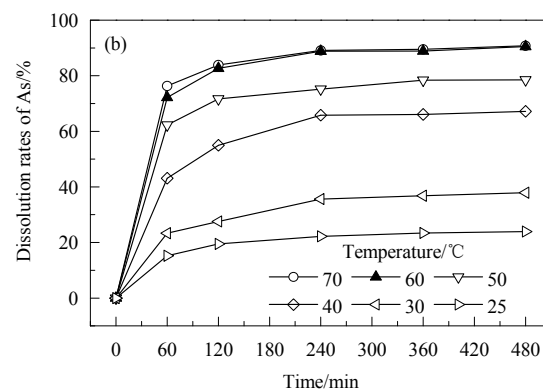
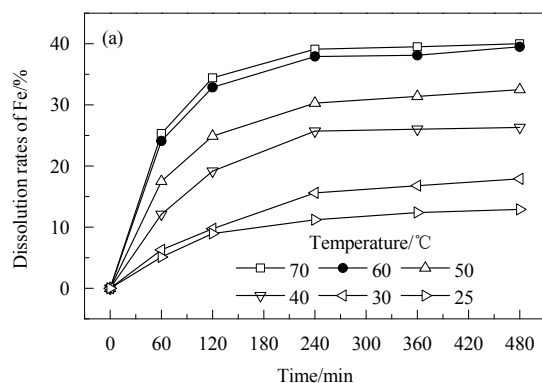


图5 温度对Fe和As溶解率的影响

Fig.5 Effects of temperature on dissolution rates of Fe and As

4.1.5 HCl 浓度对溶解率的影响

HCl 浓度对 Fe 和 As 溶解率的影响如图 6 所示. 可以看出, HCl 浓度由 0.3 mol/L 增至 0.7 mol/L 时, Fe 和 As 的溶解率均增加, 但 As 溶解率增加较明显; HCl 浓度大于 0.7 mol/L 时, 二者溶解率变化不大. 因此最佳的 HCl 浓度为 0.7 mol/L.

4.1.6 H₂O₂ 浓度对溶解率的影响

H₂O₂ 浓度对溶解率的影响如图 7 所示. 可以看出, H₂O₂ 浓度由 0.1 mol/L 增至 0.5 mol/L 时, Fe 和 As 的溶解率均增加; H₂O₂ 浓度大于 0.5 mol/L 时, 二者溶解率变化不大. 故 H₂O₂ 的最佳浓度为 0.5 mol/L.

4.2 氧化预处理前后金精矿物相分析

图 8 为 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 氧化预处理前后金精矿的 XRD 谱。可以看出, 氧化预处理后, 金精矿中的毒砂和磁黄铁矿消失, 黄铁矿减少。氧化预处理对于黄铁矿和毒砂等的分解和包裹金的释放作用明显。

铁矿消失, 黄铁矿减少。氧化预处理对于黄铁矿和毒砂等的分解和包裹金的释放作用明显。

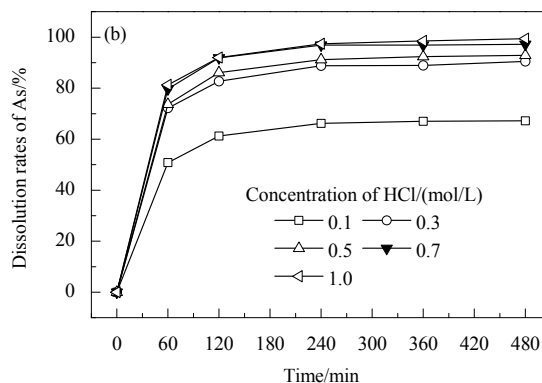
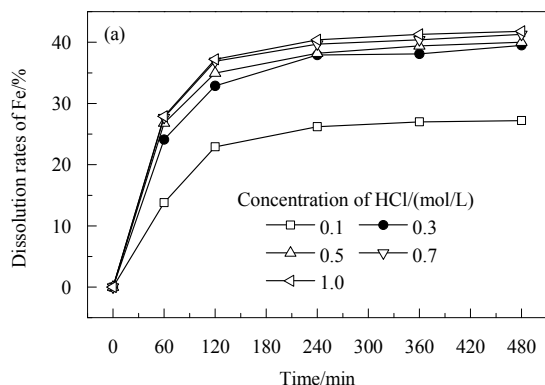


图 6 HCl 浓度对 Fe 和 As 溶解率的影响

Fig.6 Effects of concentrate of HCl on dissolution rates of Fe and As

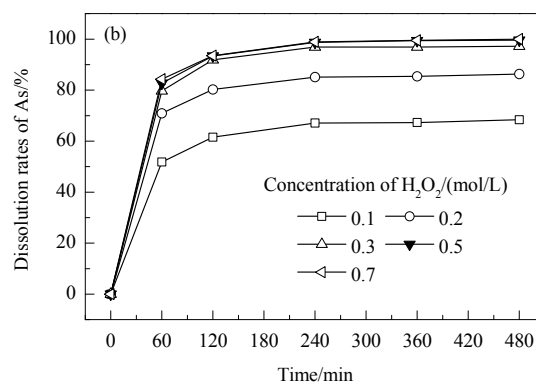
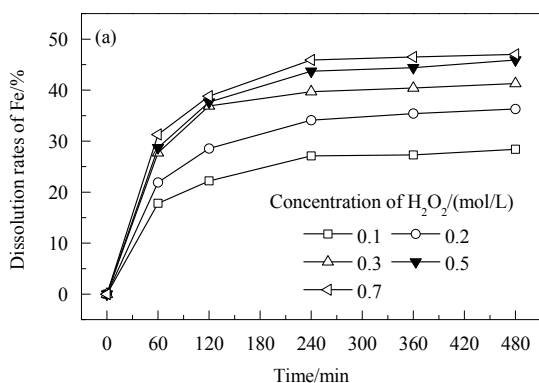


图 7 H_2O_2 浓度对 Fe 和 As 溶解率的影响

Fig.7 Effects of concentrate of H_2O_2 on dissolution rates of Fe and As

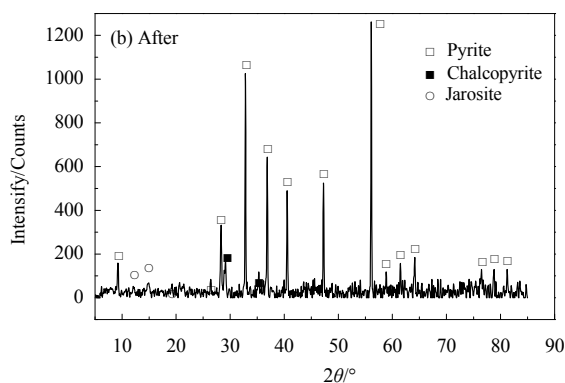
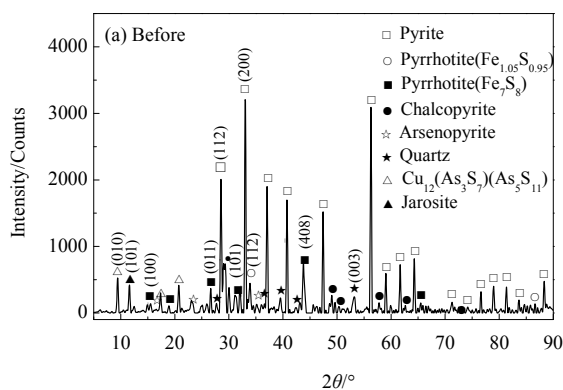


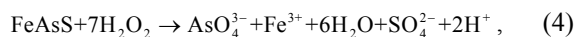
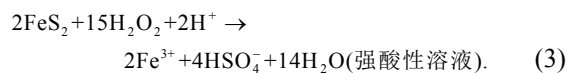
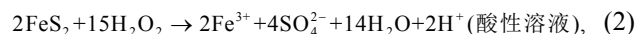
图 8 某难处理金精矿 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 氧化预处理前后的 XRD 谱

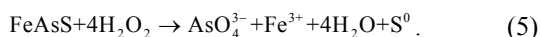
Fig.8 XRD patterns of gold concentrate before and after acidic oxidation pretreatment

5 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 氧化分解黄铁矿和毒砂的机理及动力学分析

5.1 HCl 对黄铁矿和毒砂氧化分解的影响

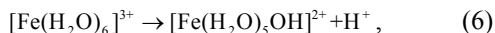
黄铁矿和毒砂与 H_2O_2 间的反应如下^[10,15-23]:





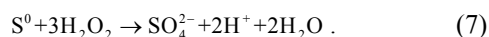
在反应体系中, HCl 形成的酸性环境避免了氢氧化铁沉淀形成。

由于硫化矿氧化过程中产生的 Fe^{3+} 被水化为双核结构:



因此, 硫化矿溶解产生的 Fe^{3+} 不能全部参加氧化还原循环, Fe^{2+} 含量相对逐渐增加, 使溶液的氧化还原电位下降, 但加入盐酸减少了 Fe^{3+} 的损失。

氧化反应产生的 S^0 转换为 SO_4^{2-} :



在硫化矿氧化过程中, 溶液中的 Cl^- 存在于硫化矿氧化反应的边界, 阻碍电子移动, 起到抑制反应的作用, 但此抑制作用被 H_2O_2 催化分解产生的 $\text{OH}\cdot$ 克服:

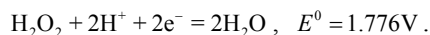


产生的反应中介质 $\text{Cl}\cdot$ 立刻与 OH^- 形成 HOCl , 继而又分解为游离氧。

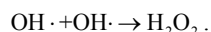
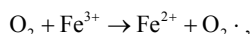
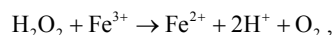
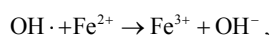
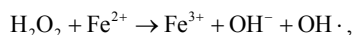
由此可见, 在 H_2O_2 作用下, 溶液中的 Cl^- 促使游离氧等强氧化剂产生, 进一步促进硫化矿氧化。

5.2 H_2O_2 对黄铁矿和毒砂氧化分解的影响

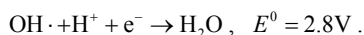
酸性环境中, H_2O_2 的氧化机理如下^[7]:



当 H_2O_2 与 Fe^{2+} 共存时, 发生 Fenton 反应^[24]:



羟基自由基 $\text{OH}\cdot$ 具有比 H_2O_2 更强的氧化还原电位:



因此, 在 H_2O_2 和 $\text{OH}\cdot$ 的联合作用下, 包裹金的黄铁矿和毒砂被氧化分解。

5.3 黄铁矿和毒砂氧化分解过程的动力学

5.3.1 产物层扩散控制的固相反应动力学模型

$\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 体系氧化黄铁矿和毒砂的过程为有液相参加的固相反应, 可用固相反应收缩核模型描述, 将固体反应物简化为球形颗粒, 由未反应内核和外围产物层两部分构成, 随反应进行, 未反应内核不断缩小, 产物层不断扩大^[25]。

在不同的反应特征和条件下, 反应物转化率 $\alpha(\%)$ 与反应时间 $t(\text{min})$ 之间的关系不同。当产物层扩散为控制步骤时, 有金斯特林格方程^[26-28]: $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=kt$ (k 为反应速率常数, min^{-1})。

对固相反应的转化率即为固体反应物的溶解率。球形固体反应物的转化率

$$\alpha = \frac{4/3\pi R_0 - 4/3\pi(R_0-x)^3}{4/3\pi R_0^3}, \quad (9)$$

$$\text{其中,} \quad x = R_0 - R_0(1-\alpha)^{1/3}, \quad (10)$$

$$\text{dx} = 1/3R_0(1-\alpha)^{-2/3}\text{d}\alpha, \quad (11)$$

式中, R_0 为球形反应物颗粒的初始半径(m), x 为 t 时刻产物层的厚度(m)。

由扩散控制的球体固相反应过程可用非稳态扩散方程描述^[29]:

$$\frac{\partial c}{\partial t}(r, t) = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) \right], \quad (12)$$

式中, c 为球体某处扩散物质的摩尔浓度(mol/L), r 为扩散反应面至球心的距离(m), D 为扩散系数(m^2/s)。

金斯特林格方程假定, 对于反应产物层厚度 x , 单位时间内通过该层中任一球面的扩散物质的量与该球面的位置无关, 仅与 x 有关。在反应后体积不变的条件下, 初始条件和边界条件如下^[30]:

$$t=0, \quad r=R_0, \quad c(R_0, t)=c_0,$$

$$t=t, \quad r=r, \quad c(r, t)=0,$$

$$\frac{\text{dx}}{\text{dt}} = \frac{D}{\varepsilon} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (13)$$

式中, dx/dt 为产物层增厚速率(m/s), ε 为比例常数, $\partial c/\partial r$ 为扩散物在被扩散物中的浓度梯度(mol/m)。

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) = c_0 \frac{R_0}{R_0(R_0-x)}, \quad (14)$$

$$\varepsilon = \frac{\rho n}{M}, \quad (15)$$

式中, c_0 为扩散界面上扩散物的摩尔浓度(mol/L), ρ 和 M 分别为产物的比重和分子质量, n 为生成 1 个分子产物所需的扩散物的分子数。

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right), \quad (16)$$

式中, D_0 为频率因子(m^2/s), Q 为扩散活化能(kJ/mol), R 为气体常数[8.314 J/(mol·K)]。温度升高, 扩散活化能 Q 降低, 扩散系数 D 增大。

将式(12)、(15)和(16)代入式(14), 且 $t=0$ 时, $\alpha=0$, 得金斯特林格方程:

$$F(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} = \frac{2MDc_0}{\rho n R_0^2} t = kt. \quad (17)$$

5.3.2 氧化预处理过程的金斯特林格方程拟合

将实验中不同温度下铁和砷的溶解率按式(17)进行拟合, 曲线如图 9 所示, 得不同温度下砷溶解率与时间 t 的拟合方程:

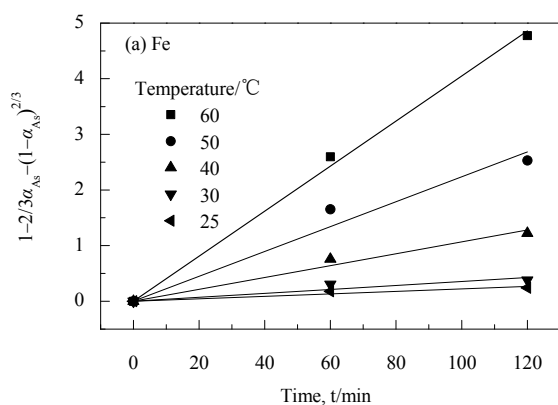
$$F_{\alpha}(\text{As}) = 1 - \frac{2}{3}\alpha_{\text{As}} - (1-\alpha_{\text{As}})^{\frac{2}{3}} = 0.04049t \quad (T=60^{\circ}\text{C}),$$

$$F_{\alpha}(\text{As}) = 1 - \frac{2}{3}\alpha_{\text{As}} - (1-\alpha_{\text{As}})^{\frac{2}{3}} = 0.02237t \quad (T=50^{\circ}\text{C}),$$

$$F_{\alpha}(\text{As}) = 1 - \frac{2}{3}\alpha_{\text{As}} - (1-\alpha_{\text{As}})^{\frac{2}{3}} = 0.01068t \quad (T=40^{\circ}\text{C}),$$

$$F_{\alpha}(\text{As}) = 1 - \frac{2}{3}\alpha_{\text{As}} - (1-\alpha_{\text{As}})^{\frac{2}{3}} = 0.00354t \quad (T=30^{\circ}\text{C}),$$

$$F_{\alpha}(\text{As}) = 1 - \frac{2}{3}\alpha_{\text{As}} - (1-\alpha_{\text{As}})^{\frac{2}{3}} = 0.00221t \quad (T=25^{\circ}\text{C}).$$



相关系数 R^2 分别为 0.99822, 0.98025, 0.9876, 0.93412 和 0.95513.

60, 50, 40, 30 和 25 °C 下铁溶解率与时间 t 的拟合方程:

$$F_{\alpha}(\text{Fe}) = 1 - \frac{2}{3}\alpha_{\text{Fe}} - (1-\alpha_{\text{Fe}})^{\frac{2}{3}} = 1.18376 \times 10^{-4}t + 5.27466 \times 10^{-5},$$

$$F_{\alpha}(\text{Fe}) = 1 - \frac{2}{3}\alpha_{\text{Fe}} - (1-\alpha_{\text{Fe}})^{\frac{2}{3}} = 6.48429 \times 10^{-5}t - 6.416925 \times 10^{-5},$$

$$F_{\alpha}(\text{Fe}) = 1 - \frac{2}{3}\alpha_{\text{Fe}} - (1-\alpha_{\text{Fe}})^{\frac{2}{3}} = 3.73025 \times 10^{-5}t - 1.7239 \times 10^{-4},$$

$$F_{\alpha}(\text{Fe}) = 1 - \frac{2}{3}\alpha_{\text{Fe}} - (1-\alpha_{\text{Fe}})^{\frac{2}{3}} = 9.16811 \times 10^{-6}t - 3.20882 \times 10^{-5},$$

$$F_{\alpha}(\text{Fe}) = 1 - \frac{2}{3}\alpha_{\text{Fe}} - (1-\alpha_{\text{Fe}})^{\frac{2}{3}} = 7.74596 \times 10^{-6}t - 5.6335 \times 10^{-5}.$$

相关系数 R^2 分别为 0.97979, 0.91556, 0.99967, 0.99837 和 0.96503.

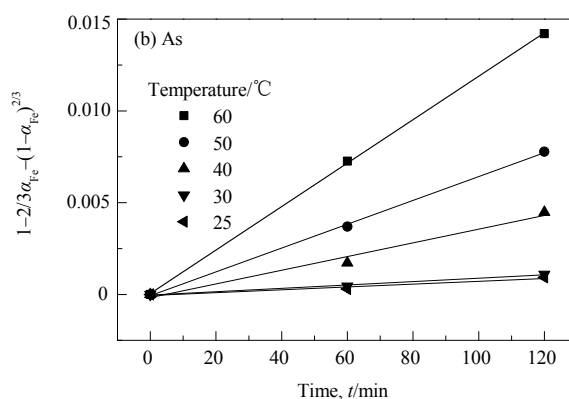


图 9 不同温度下砷和铁溶解率与时间 t 的关系

Fig.9 Relationship of dissolving rates of As and Fe with time at different temperatures

由此看出, 用金斯特林格方程拟合溶解率与时间和温度的关系与实验结果一致, HCl-H₂O₂ 体系氧化预处理过程为扩散控制的固相反应过程. 预处理过程中, 随时间增加, 铁和砷的溶解率增加, 2 h 后溶解率变化不大; 温度升高, 反应速度加快, 溶解率增加速度加快, 由于氧化剂 H₂O₂ 分解, 60 °C 后溶解率变化不大. 氧化预处理实验结果和动力学分析为控制预处理含砷硫金精矿实验条件提供了参考.

6 结 论

采用 HCl-H₂O₂ 体系对含砷硫金精矿进行氧化预处理, 结合反应过程机理和动力学分析, 得到以下结论:

(1) 酸性条件下 H₂O₂ 氧化预处理含砷硫金精矿的

最佳条件为矿浆浓度 40 g/L, 试样粒度小于 48 μm 占 90% 以上, 搅拌速度 400 r/min, 温度 60 °C, HCl 浓度 0.7 mol/L, H₂O₂ 浓度 0.5 mol/L.

(2) H₂O₂ 与 Fe²⁺ 之间发生 Fenton 反应是金的载体黄铁矿和毒砂氧化分解的主要原因.

(3) 加入 HCl 避免了 Fe³⁺ 的沉淀和水化, 使硫以 HSO₄⁻ 和 SO₄²⁻ 形式存在, Cl⁻ 使强氧化剂游离氧产生, 促进黄铁矿和毒砂溶解.

(4) 金斯特林格方程拟合的铁和砷的溶解率与时间和温度的关系与实验结果一致, HCl-H₂O₂ 氧化预处理含砷硫金精矿过程符合产物层扩散控制的固体反应核收缩模型.

参考文献:

[1] 王永龙, 孙志勇. 甘肃某含砷金矿选矿实验研究 [J]. 云南冶金,

- 2016, 45(3): 27–32.
- Wang Y L, Sun Z Y. The Beneficiation Experimental Study on One Arsenic-bearing Gold Ore in Gansu [J]. Yunnan Metallurgy, 2016, 45(3): 27–32.
- [2] 邓文, 伍荣霞, 刘志成, 等. 焙烧预氧化-硫代硫酸盐浸出某难处理金精矿 [J]. 矿冶工程, 2017, 37(3): 114–117.
- Deng W, Wu R X, Liu Z C, et al. Treatment of Refractory Gold Concentrate by Oxidation Roasting-Thiosulfate Leaching [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(3): 114–117.
- [3] 印万忠, 洪正秀, 马英强, 等. 国内外含砷硫金矿预处理技术的研究进展 [J]. 现代矿业, 2011, (2): 1–8.
- Yin W Z, Hong Z X, Ma Y Q, et al. Research Progress of Pretreatment Technology for As, S-bearing Gold Ore Concentrate at Home and Abroad. [J]. Morden Mining, 2011, (2): 1–8.
- [4] 杨玮, 覃文庆, 刘瑞强, 等. 高砷难处理金精矿细菌氧化-氰化提金 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1151–1158.
- Yang W, Qin W Q, Liu R Q, et al. Extraction of Au from High Arsenic Refractory Gold Concentrate by Bacterial Oxidation-Cyanidation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1151–1158.
- [5] 刘家弟, 刘凤春. 难浸金精矿硫脲浸金实验研究 [J]. 矿业研究与开发, 2017, 37(9): 36–39.
- Liu J D, Liu F C. Experimental Study on Gold Leaching from Refractory Gold Concentrate by Thiourea [J]. Mining Research and Development, 2017, 37(9): 36–39.
- [6] Zhang X, Feng Y L, Li H R. Enhancement of Bio-oxidation of Refractory Arsenopyritic Gold Ore by Adding Pyrolusite in Bioleaching System [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2016, 26(9): 2479–2484.
- [7] 郭凯琴, 李登新, 马承愚, 等. 过氧化氢氧化预处理高硫高砷难选金精矿的实验研究 [J]. 矿冶工程, 2008, 28(6): 37–40.
- Guo K Q, Li D X, Ma C Y, et al. Pretreatment of High-sulfur and High-arsenic Refractory Gold Concentrate with Hydrogen Peroxide in Acid Medium [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(6): 37–40.
- [8] 马英强, 黄发兰, 印万忠, 等. 铜陵天马山含砷硫金精矿酸性氧化预处理实验研究 [J]. 黄金科学技术, 2015, 23(3): 83–88.
- Ma Y Q, Huang F L, Yin W Z, et al. Research on Acidic Oxidation Pretreatment of Arsenic and Sulfur-bearing Gold Concentrate at Tianmashan Mine, Tongling [J]. Gold Science and Technology, 2015, 23(3): 83–88.
- [9] 洪正秀, 印万忠, 马英强, 等. 某难氧化金精矿氧化预处理实验研究 [J]. 金属矿山, 2012, 41(4): 79–82.
- Hong Z X, Yin W Z, Ma Y Q, et al. Oxidation Pretreatment Tests of a Refractory Gold Concentrate [J]. Metal Mine, 2012, 41(4): 79–82.
- [10] 史亚丹, 陈天虎, 王延明, 等. 保护气氛下煅烧黄铁矿结构和砷含量演化 [J]. 矿物学报, 2010, (增刊 1): 231–232.
- Shi Y D, Chen T H, Wang Y M, et al. Structure and Arsenic Content Evolution of Calcined Pyrite under Protective Atmosphere [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010, (S1): 231–232.
- [11] 林平, 黄文宏, 王慧君. 过氧化氢生产装置爆炸—化学分解后的物理过程研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2008, 4(3): 71–74.
- Lin P, Huang W H, Wang H J. Study on Physical Process of Hydrogen Peroxide Equipment Explosion [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2008, 4(3): 71–74.
- [12] 许志忠, 李晓春. 过氧化氢分解影响因素分析 [J]. 染整技术, 2006, 28(1): 33–35.
- Xu Z Z, Li X C. Analysis of Factors Affecting Hydrogen Peroxide Decomposition [J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2006, 28(1): 33–35.
- [13] 张清, 应超燕, 余可娜, 等. 双氧水分解速率和稳定性研究 [J]. 嘉兴学院学报, 2010, 22(3): 51–53.
- Zhang Q, Ying C Y, Yu K N, et al. Study on Decomposition Rate and Stability of Hydrogen Peroxide [J]. Journal of Jiaxing University, 2010, 22(3): 51–53.
- [14] 霍景沛, 卢华文, 胡晓洪, 等. H_2O_2 分解速率常数的测定及其教学实验条件探讨 [J]. 广东化工, 2017, 44(4): 136–137.
- Huo J P, Hu H W, Hu X H, et al. Determination of Hydrogen Peroxide Catalytic Decomposition Rate Constant and Investigation of Experimental Reaction Conditions [J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(4): 136–137.
- [15] Eneroth E, Koch C B. Crystallite Size of Haematite from Thermal Oxidation of Pyrite and Marcasite—Effects of Grain Size and Iron Disulphide Polymorph [J]. Miner. Eng., 2003, 16(11): 1257–1267.
- [16] Hu G L, Dam-Johansen K, Wedel S, et al. Decomposition and Oxidation of Pyrite [J]. Prog. Energy Combust. Sci., 2006, 32(3): 295–314.
- [17] Dunn J G. The Oxidation of Sulphide Minerals [J]. Thermochim. Acta, 1997, 300(1/2): 127–139.
- [18] Bhargava S K, Garg A, Subasinghe N D. *In situ* High-temperature Phase Transformation Studies on Pyrite [J]. Fuel, 2009, 88(6): 988–993.
- [19] 孟宇群, 王隆保, 吴敏杰, 等. 难浸金精矿低温成型焙烧-氰化浸出新工艺实验研究 [J]. 黄金, 2001, 22(12): 26–31.
- Meng Y Q, Wang L B, Wu M J, et al. Experimental Study on Low Temperature Extrusive Roast Pretreatment of Refractory Gold Concentrate Followed by Cyanide Leaching [J]. Gold, 2001, 22(12): 26–31.
- [20] 伍赠玲. 高砷难处理金精矿焙烧-氰化浸出工艺研究 [J]. 矿产综合利用, 2006, (8): 16–18.
- Wu Z L. Extraction of Gold from Refractory Gold Concentrate Containing Arsenic by Roasting-Cyanide Leaching [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2006, (8): 16–18.
- [21] 李岩, 周桂英, 宋永胜. 青海某含砷金精矿焙烧浸出实验研究 [J]. 金属矿山, 2009, 39(8): 57–59.
- Li Y, Zhou G Y, Song Y S. Investigation on Roasting-Leaching Technology for an Arsenic-bearing Gold Concentrates in Qinghai Province [J]. Metal Mine, 2009, 39(8): 57–59.
- [22] 李国民, 刘诚, 刘金山. 难处理金精矿固砷焙烧工艺研究 [J]. 有色冶炼, 2000, (4): 30–33.
- Li G M, Liu C, Liu J S. Study on Process of Fixing-arsenic Roasting for Refractory Gold Concentrate [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2000, (4): 30–33.
- [23] Antonijević M M, Dimitrijević M, Janković Z. Leaching of Pyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid [J]. Hydrometallurgy, 1997, 46(1): 71–83.
- [24] Borda M J, Elsetinow A R, Strongin D R, et al. A Mechanism for the Production of Hydroxyl Radical at Surface Defect Sites on Pyrite [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2003, 67(5): 935–939.
- [25] Córdoba E M, Muñoz J A, Blázquez M L, et al. Leaching of Chalcopyrite with Ferric Ion: Part I. General Aspects [J]. Hydrometallurgy, 2008, 93(3): 81–87.
- [26] Paik J G, Lee M J, Hyun S H. Reaction Kinetics and Formation Mechanism of Magnesium Ferrites [J]. Thermochim. Acta, 2005,

- 425(1): 131–136.
- [27] Xu G L, Huang W X, Lu Z Y, et al. The Effect of ZnO on Burning of Portland Cement Clinker in Rapid Heating-up Burning [J]. Journal of Southwest Institute of Technology, 1994, 9(1): 72–80.
- [28] 洪正秀. 含砷金精矿氧化预处理–非氰化浸出基础研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2012: 62–63.
Hong Z X. Research on Pretreatment and Non-cyanide Leaching of Arsenic-bearing Gold Concentrates [D]. Shenyang: Northeastern University, 2012: 62–63.
- [29] 张长瑞, 杨以文, 张光. 扩散控制的固相反应动力学模型 [J]. 物理化学学报, 1988, 4(5): 539–544.
Zhang C R, Yang Y W, Zhang G. Kinetic Model for Solid State Reactions Controlled by Diffusion [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1988, 4(5): 539–544.
- [30] 顾乐民. 固相反应中扩散动力学方程的新探讨 [J]. 化学学报, 1991, 49(2): 135–141.
Gu L M. A New Approach to the Diffusivity-dynamics Equation in Solid Reactions [J]. Acta Chimica Sinica, 1991, 49(2): 135–141.