doi:10. 3969/j. issn. 2095-1744. 2024. 11. 014

# 复杂多金属银铜精矿湿法高效分离新工艺

李俞良1,王宏伟1,刘瑛鑫1,何乃勇1,牛振华1,鲁兴武1,2

(1. 西北矿冶研究院,甘肃 白银 730900;

2. 中南大学 冶金与环境学院,长沙 410083)

摘 要:采用硝硫酸浸铜-氧化焙烧脱硫-硝酸浸银、铅-水合肼还原银的实验流程,精矿中铜的回收采用硝硫混酸催化氧化浸出、浸液再经置换得到海绵铜;浸铜渣经氧化焙烧脱硫、碳酸钠转化后,用硝酸浸出其中的银、铅,再用氯化沉银分离银、铅,最终通过水合肼还原得到银粉,硫酸沉铅得到粗硫酸铅作为火法炼铅原料。精矿中的铁和少量的砷采用铁矾法净化脱除。结果表明:采用此工艺流程处理复杂多金属银铜精矿,银直收率达到90%以上,铜直收率达到93%以上,铅直收率达到92%以上。

关键词:硝硫混酸浸铜;催化氧化浸出;氧化焙烧;铁矾法除铁;置换沉铜

中图分类号:TF815;TD952 文献标志码:A 文章编号:2095-1744(2024)11-0129-09

## A New Wet Process for Efficient Separation of Complex Polymetallic Silver Copper Concentrates

LI Yuliang<sup>1</sup>, WANG Hongwei<sup>1</sup>, LIU Yingxin<sup>1</sup>, HE Naiyong<sup>1</sup>, NIU Zhenhua<sup>1</sup>, LU Xingwu<sup>1,2</sup>

(1. Northwest Research Institute of Mining and Metallurgy, Baiyin 730900, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The experiment adopted the experimental process of nitric acid leaching copper, oxidation roasting desulfurization, nitric acid leaching silver, and lead-hydrazine hydrate reduction of silver. The recovery of copper from concentrate was carried out by catalytic oxidation leaching of nitrate sulfur mixed acid, and the leaching solution is then replaced to obtain sponge copper. After being oxidized, roasted, desulfurized, and converted into sodium carbonate, the copper leaching slag was leached with nitric acid to remove silver and lead. Silver and lead were then separated by silver chloride precipitation. Finally, silver powder was obtained by reduction with hydrazine hydrate, and crude lead sulfate was obtained by sulfuric acid precipitation as the raw material for pyrometallurgical lead smelting. The iron and a small amount of arsenic in the concentrate were purified and removed by the iron alum method. The experimental results show that using this process flow to treat complex polymetallic silver-copper concentrate can achieve a silver direct yield of over 90%, a copper direct yield of over 93%, and a lead direct yield of over 92%.

**Key words:** nitrate sulfur mixed acid leaching of copper; catalytic oxidation leaching; oxidative roasting; iron removal by iron alum method; replacement of copper

收稿日期:2024-08-05

基金项目:甘肃省科技重大专项项目(21ZD4GD033);甘肃省科技重大专项项目(23ZDGD002)

Fund: Supported by Major Science and Technology Project of Gansu Province(21ZD4GD033); Major Science and Technology Project of Gansu Province(23ZDGD002)

作者简介:李俞良(1984一),男,高级工程师,主要从事有色金属冶炼工艺设计、产业化及实验研究。

通信作者:鲁兴武(1985-),男,博士,正高级工程师,主要从事重有色金属二次资源综合利用及新材料制备研究。

引用格式:李俞良,王宏伟,刘瑛鑫,等. 复杂多金属银铜精矿湿法高效分离新工艺[J]. 有色金属工程,2024,14(11):129-137.

LI Yuliang, WANG Hongwei, LIU Yingxin, et al. A New Wet Process for Efficient Separation of Complex Polymetallic Silver Copper Concentrates[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(11):129-137.

我国银资源主要以伴生矿产资源为主,约占总银储量的 60%[1-3],其中伴生的银铜矿石是主要类型之一,世界铜产量的 80%由火法治炼,但随着矿产资源的日益贫化以及低品位难选治复杂矿的增多,传统的火法炼铜、炼铅工艺已无法适应,湿法治炼的研发和生产显得更加迫切和重要[4-7]。然而,对于伴生多金属矿物,由于赋存状态复杂、综合利用品位低等客观原因,总体上仍然存在很多的问题,金属回收率波动范围较大。基于此,如何在保证回收主金属的前提下,提高伴生资源的综合回收率一直是研究热点[8-10]。本文以西北某矿山经采矿、选矿处理产出的多金属银铜精矿为研究对象,通过针对性的物相分析和

湿法实验研究,查明了多金属银铜精矿中有价元素化学物相赋存状态,开发了复杂多金属湿法高效分离新工艺,实现对银、铜、铅等多金属的有效回收,可为国内其他银铜铅多金属矿的回收处理提供借鉴和参考。

## 1 实验原料及方法

#### 1.1 原料的物理化学性质

原料来自西北某矿山经采矿、选矿处理后的银铜精矿,其主要元素分析见表 1。从分析结果来看,该精矿属于多金属复杂硫化矿,碱金属、酸性脉石成分及 Pb、Fe 也都比同类精矿高,并且精矿硫含量低,属于难选冶复杂多金属硫化矿。

表 1 银铜精矿多元素化学分析结果

	Table 1	Multi elemer	it chemical an	alysis results	of silver copp	er concentrat	e	/%
Element	Cu	Pb	Zn	Fe	Sb	Au*	Ag*	As
Content	10.97	7. 25	0.87	21.54	0.023	0.036	6483	0.65
Element	Со	Ni	Mo	CaO	MgO	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$SiO_2$	S
Content	0.14	0.022	0.041	8.42	1. 12	4.00	19.88	17.57

Note:  $Au^*$  ,  $Ag^*$  unit are g/t

#### 1.2 探索实验

先后进行了银铜精矿的氧化焙烧-硫酸浸铜-硝 氨浸银流程小型实验、氧化焙烧-硫酸化焙烧-水浸铜-硝氨浸银流程小型实验。经过一段时间的实验, 结果仍有接近3000 g/t 的银留存于浸出渣中难以回收,在总结了实验的基础上,对精矿中银进行了进一步的化学物相分析。精矿银物相分析见表2。

表 2 精矿银物相分析

Table 2 Silver concentrates phase analysis

_	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
Phase	Silver oxide	Silver sulphide coating	Silver sulfide	Free silver	Insoluble minerals encased in silver	Total silver
$\overline{\text{Content}/(\mathbf{g} \cdot \mathbf{t}^{-1})}$	26	1 381	4 479	106	373	6 365
Scale/%	0.41	21.70	70.37	1.66	5.86	100.00

#### 1.2.1 银铜精矿的氧化焙烧

银铜精矿在温度  $500\sim550$   $\mathbb{C}$  ,焙烧时间 2 h,保持一定的过剩空气(1.2 倍)进行氧化焙烧,焙砂为

30.22

疏松多孔颗粒。铜主要以 CuSO<sub>4</sub>、CuO·Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>、CuO·CuSO<sub>4</sub>、CuO形式存在。焙砂主要成分及化学物相见表 3 和表 4。

24.18

/0/

100.00

表 3 焙砂主要成分

Table 3 Main components of roasted ore									
Element	Cu	Pb	Fe	S	Ag*	$SiO_2$			
Content/%	13.02	9.31	25. 41	5.33	6 587	21. 18			

Note:  $Ag^*$  unit is g/t

Scale

表 4 焙砂铜物相分析

36.26

6.12

	1ab. 4 Copper phase analysis of roasted ore //o									
Phase	Cupric sulfate	Cuprous oxide	Cupric oxide	Copper sulfide	Copper ferrite	Total copper				
Content	3.85	0.78	4.62	0.41	3.08	12.74				

3.22

#### 1.2.2 焙砂的硫酸浸出

分别取焙砂 100 g 在 10%(体积比)硫酸浓度

下,选择 L: S=3:1,温度 85 ℃左右,时间 2 h,进 行浸出,结果见表 5。

表 5 硫酸浸铜结果

Table 5 Copper leaching results with sulfuric acid

	Volume of	337 T. L	Cu		]	Leaching rate/%		
No.	leaching fluid/mL	Weight of leaching slag/g	Leaching fluid/(g • t <sup>-1</sup> )	Sacle of leaching slag/%	Leaching fluid/(g • t <sup>-1</sup> )	Sacle of leaching slag/%	Cu	Fe
Calcine-1	456	88	8.51	2.36	12. 45	1.35	65.50	75. 14
Calcine-2	440	85	9.10	2.47	11.48	1.42	65.12	73.78

从上述硫酸浸铜结果可以看出,铜浸出率较低, 只有大约65%,再结合焙砂的化学物相结果可以判 断,引起铜浸出率低的原因主要是铜铁比较低,焙烧 过程中产生大量的亚铁酸铜,在浸出中造成铜的浸 出率偏低。

#### 1.2.3 浸铜渣硝酸浸银

我们取浸铜渣在 30%(体积比)硝酸浓度下,选择 L:S=3:1,温度 85  $\mathbb{C}$  左右,时间 2 h,进行浸

出,结果见表6。

根据银铜精矿和浸银渣化学物相分析结果(表7)认为,引起银浸出率低的原因主要是精矿中含有难溶包裹银,同时在焙烧过程中造成银的二次包裹,使浸银渣中银含量居高不下,造成银的浸出率低。

从以上铜、银浸出结果可以看出,氧化焙烧-硫酸浸铜-硝酸浸银流程较难保证铜、银浸出,必须选择新的方案来解决这些问题。

表 6 硝酸浸银结果

Table 6 Silver leaching results with nitric acid

No.	Volume of leaching fluid/mL	Weight of leaching slag/g	Silver content in the leaching solution/(g $\cdot$ t <sup>-1</sup> )	Silver content in the leaching slag/( $g \cdot t^{-1}$ )	Leaching rate/%
Calcine-1	510	51	1.05	3212	78. 10
Calcine-2	540	49	0.98	3304	77.36

表 7 浸银渣银物相分析

Table 7 Silver phase analysis of leaching silver residue

/%

Phase	Silver oxide	Elemental silver	Silver sulfide	Silver chloride	Insoluble minerals encased in silver	Silver nitrate	Total silver
Content	31	98	498	103	2 245	35	3 010
Scale	1.03	3.26	16.54	3.42	74.59	1.16	100.00

#### 1.3 工艺流程确定

分析前期探索实验结果,结合各元素化学物相分析,针对银铜精矿拟采用硝硫酸浸出-氧化焙烧-硝酸浸银、铅-水合肼还原银的工艺流程回收银、铜、铅等有价金属。实验流程见图 1。

## 2 结果与讨论

## 2.1 硝硫酸浸出铜

为了避免氧化焙烧中亚铁酸铜的生成,提高铜的浸出率,我们采用硝硫混酸催化氧化浸出,即通过

在硫酸体系中加入适量硝酸对硫化物进行催化氧化,氧化氮用水吸收后循环利用。其主要反应如下:

 $3MS + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3MSO_4 + 3S +$ 

$$2NO \uparrow +4H_2O(M=Cu,Fe,Pb,Zn)$$
 (1)

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \uparrow$$
 (2)

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO \uparrow$$
 (3)

#### 2.1.1 硝酸加入量对铜浸出率的影响

固定浸出条件:浸出实验使用的原料为银铜精矿,每次加入银铜精矿 100 g,硫酸 40 mL,时间 2 h, L/S=3,温度  $85\sim90 \ \$  。

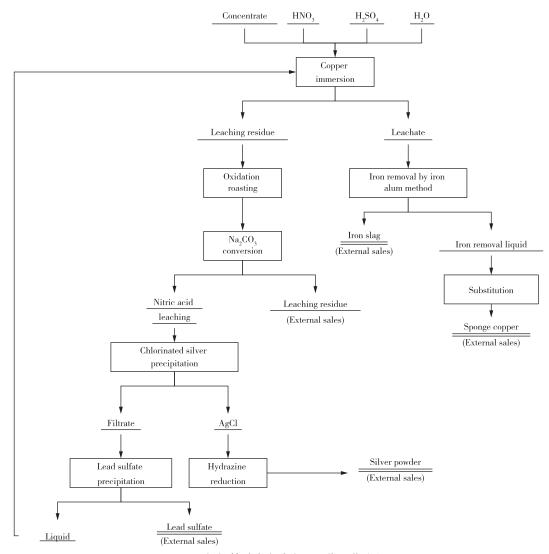


图 1 银铜精矿中有价金属回收工艺流程

Fig. 1 The process flow for recovering valuable metals from silver copper concentrate

从图 2 可以看出,随着硝酸加入量的增加铜浸出率逐渐上升,当硝酸加入量在 65 mL 附近时,浸

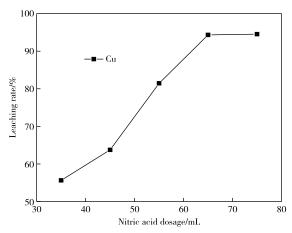


图 2 硝酸用量对浸出率的影响

Fig. 2 Effect of nitric acid dosage on leaching rate

出率增加不再明显,浸出率可达到 94%左右,这主要是因为随着硝酸加入量不断增加致使体系的氧化电位逐步提高,硫化物不断被氧化生成硫酸盐和单质硫,铜的浸出率也就逐步提高。

## 2.1.2 温度对铜浸出率的影响

固定浸出条件:浸出实验使用的原料为银铜精矿,每次加入银铜精矿 100 g,硫酸 40 mL,硝酸 65 mL,L/S=3,t=2 h。

从图 3 可以看出,随着温度的增加铜浸出率逐渐上升,当温度达到 85~90 ℃附近时浸出率增加不再明显,浸出率达到 91%左右,当一个反应近似的满足范霍夫规则时,温度每升高 10 K,反应速率大约增加 2~4 倍,而本反应就是随着温度的提高在化学反应动力学方面加快了硫化物氧化生成硫酸盐和单质硫的速率,使整个体系较快的达到平衡。

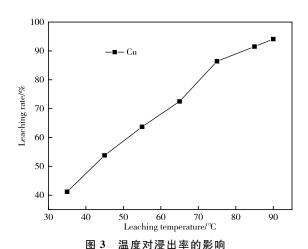


Fig. 3 Effect of reaction temperature on leaching rate

#### 2.1.3 时间对铜浸出率的影响

固定浸出条件:浸出实验使用的原料为银铜精矿,每次加入银铜精矿 100 g,硫酸 40 mL,硝酸 65 mL,L/S=3,温度 85 $\sim$ 90  $^{\circ}$ C。

从图 4 可以看出,随着反应时间的增加铜浸出率逐渐上升,当时间在 2 h 附近时,浸出率增加不再明显,浸出率达到 93%左右,这是因为在开始时反应物的浓度较大,反应速率较快,单位时间得到的产

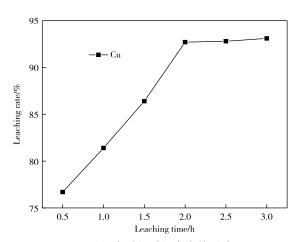


图 4 浸出时间对浸出率的影响

Fig. 4 Effect of leaching time on leaching rate

物也较多,而在反应后期,反应物的浓度变小,反应 速率较慢,单位时间得到的生成物也较少,最后体系 达到一个平衡。

#### 2.1.4 液固比对铜浸出率的影响

固定浸出条件:浸出实验使用的原料为银铜精矿,每次加入银铜精矿 100 g,硫酸 40 mL,硝酸 65 mL,温度  $85\sim90$   $\mathbb{C}$ ,时间 2 h。

从图 5 可以看出,随着液固比的增加铜浸出率逐渐上升,当液固比达到 3:1 时浸出率增加不再明显,浸出率达到 95%左右,这可能是因为液固比较小时,溶液的离子强度和黏度较大,阻碍了反应的进一步进行。

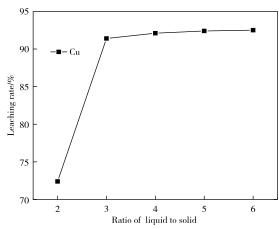


图 5 液固比对浸出率的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate

#### 2.1.5 硝硫酸浸铜综合条件实验

浸出实验使用的原料为银铜精矿,每次加入银铜精矿 700 g。浸出条件:硫酸 40 mL/100 g 精矿,硝酸 65 mL/100 g 精矿,温度  $85\sim90$   $^{\circ}$ C,L/S=3,时间 2 h。经过滤洗涤后结果见表 8。

由表 8 可见,银铜精矿经过硝硫酸浸出,在适宜的酸度下,浸渣中银得到了较高的富集,在浸出液中无损失,砷绝大部分以砷酸和亚砷酸进入溶液,浸出液铜浸出率在 93%以上,同时铁也大量进入溶液。

表 8 浸出液主要成分及浸出率

Table 8 Main components and leaching rate of leachate

			Fe	(	Cu	A	Λg	A	AS	Leaching	g rate/%
No.	Volume of leaching liquor/mL	Slag produce rate/%	Leaching liquor content/ (g • L <sup>-1</sup> )	Leaching liquor content/	Leaching slag content/%	Leaching liquor content/ (g • L <sup>-1</sup> )	Leaching slag content/%	Leaching liquor content/	Leaching slag content/%	Cu	As
C-1	2 150	67	51.24	18.47	0.45	0.40	10262	0.40	0.01	94.20	97.70
C-2	2 330	69	47.85	16.3	0.39	0.35	10016	0.75	0.02	93.00	96.30

#### 2.2 黄钾铁矾法净化除铁、砷

由于硝硫酸浸出液中铁含量较高,且含有少量的有害元素砷,必须除铁、除砷才可进行铜的回收。取浸出液 500 mL,搅拌中和至 pH 值为 1后,加热至 80  $\mathbb C$ ,根据溶液中  $Fe^{2+}$ 量加入 NaClO<sub>3</sub>进行氧化,待  $Fe^{2+}$ 氧化完全后,提高温度至 95  $\mathbb C$ 以上,缓慢加入氨水溶液中和至 pH 值为 2.0,氧化成矾时间约 5 h,控制沉矾终点 pH 值不大于 2.5。过滤、洗涤,对除铁后液和

铁渣进行分析化验,其结果见表 9,其主要反应如下:

 $3Fe_2(SO_4)_3 + 2NH_4OH + 10H_2O =$ 

 $(NH_4)_2 Fe_6 (SO_4)_4 (OH)_{12} + 5H_2 SO_4$  (4)

实验表明,黄钠铁矾法除铁,铁的脱除率为99%。在此过程中砷也同时被除去,脱除率为99.5%。实验结果中铁渣含有一定量的铜,铁渣含铜的主要原因是实验过程中pH值或终点pH值控制不好所致。

表 9 除铁后液及渣成分

Table 9 Composition of liquid and slag after iron removal

V-1	Liquor after iron removal/ $(g \cdot L^{-1})$			W-i-al-t/a	Iron slag/%			Impurity removal rate/ %		
Volume/mL	Cu	Fe	As	Weight/g —	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
1 000	7.90	0.21	< 0.01	98	0.36	27.50	0.46	95.6	99.0	99.5

#### 2.3 除铁脱砷后液置换铜

酸浸液中的铜用置换法回收,既经济合理,也便 于操作。置换实验使用的是经除铁脱砷后的溶液, 成分如表 10 所示。置换剂用铁屑,为车床切削钢 屑,经除油、除锈。置换条件为:温度  $50\sim60$  °C,时间 0.5 h,铁铜比  $1.05\sim1.25$ ,微负压状态下,除铁脱砷后液置换结果如表 11 所示。

表 10 除铁脱砷后液主要成分

Table 10 Main components of the solution after iron and arsenic removal

	<u>-</u>			
Element	Cu	Fe	As	рН
Content/ $(g \cdot L^{-1})$	7.90	0. 21	<0.01	2.0

表 11 除铁脱砷后液置换结果

Table 11 Results of liquid displacement after iron and arsenic removal

	Test c	ondition		Test result			
Ratio of iron to copper	Initial pH value	$Temperature/{}^{\circ}\!$	Time/h	Liquid of copper content after replacement/(mg $\cdot$ L <sup>-1</sup> )	Copper content of sponge copper/%	Replacement rate/%	
1. 15	2.0	50-60	0.5	20.10	80.10	>99	

#### 2.4 浸铜渣氧化焙烧脱硫

银铜精矿经硝硫酸浸出后,绝大部分硫化物被 氧化为硫酸盐和单质硫,由于新生成的单质硫颗粒 较细极易覆盖在银矿物的表面且具有一定的还原 性,严重影响银的浸出。为了保证银的浸出,选择在500°左右氧化焙烧。浸铜渣氧化焙烧前后主要成分见表12。

表 12 浸铜渣氧化焙烧前后主要成分

Table 12 Main components of copper leaching slag before and after oxidation roasting

Element	Cu/%	$Ag/(g \cdot L^{-1})$	As/ %	Pb/%	S/ %
Copper leaching slag	0.36	10 861	0.11	3. 21	17.70
Roasted slag	0.43	11 578	0.11	3.58	3.77

从表 12 可以看出,大部分硫被氧化脱除,银也得到了一定富集,但焙烧渣仍残留有少量硫,可能是在马弗炉中焙烧时局部缺氧造成的。

### 2.5 焙烧渣碳酸钠转化

根据矿物学中银的赋存规律,银常常与铅矿物有着较密切的关系,从银的物相分析结果中可以看出,

有相当量的银包裹于硫化物中,为了避免银在硝硫酸 浸出中被氧化生成的硫酸铅包裹,将难溶的硫酸铅转 化为硝酸易溶的碳酸铅,并在下一步浸银时回收。

将上述焙烧渣在  $L/S=4\sim5$ 、温度 85  $\mathbb{C}$ 、加入 碳酸钠,控制 pH 值在 8 左右,转化 2 h。因为碳酸钠为二元弱酸强碱盐,水解后在溶液中同时存在

HCO<sub>3</sub> 和 CO<sub>3</sub><sup>2+</sup>,为了保证硫酸铅完全转化为碳酸铅,通过控制 pH 值在 8~9 来提高溶液中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓

度。转化渣经过滤、洗涤后供下一步浸银使用。焙烧渣转化前后主要成分见表 13。

表 13 焙烧渣转化前后主要成分

Table 13 Main components of roasted slag before and after conversion

Element	Cu/%	$Ag/(g \cdot L^{-1})$	As/%	Pb/%
Roasted slag	0.43	11 578	0.11	3.58
Conversion slag	0.61	14 156	0.12	4.03

其主要反应为:

$$PbSO_4 + Na_2CO_3 = PbCO_3 + Na_2SO_4$$
 (5)

#### 2.6 硝酸浸银、铅

因转化渣含银较高,同时还含有 Pb、Cu 等金属,比较适合硝酸浸出。同时硝酸浸出具有速度快、时间短等优点。其主要反应如式(6)~(7)。

$$3A_g + 4HNO_3 = 3A_gNO_3 + NO \uparrow + 2H_2O \quad (6)$$

 $PbCO_3 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$ (7)

浸出实验使用的原料为转化渣,每次加入转化渣  $100 \, \mathrm{g}$ ,组成为  $0.6\%\,\mathrm{Cu}$ , $1.4\%\,\mathrm{Ag}$ , $4.0\%\,\mathrm{Pb}$ 。浸出条件:硝酸加入量  $70 \, \mathrm{mL}/100 \, \mathrm{g}$  转化渣,温度  $85\sim90\,\,\mathrm{C}$ , $\mathrm{L/S}=2.5$ ,时间  $2\,\mathrm{h}$ 。经过滤洗涤后结果见表  $14\,\mathrm{s}$ 

表 14 浸出液主要成分及浸出率

Table 14 Main components and leaching rate of leachate

No. Leaching fluid accumulation/mL	1: (1:1)		Ag		Pb		Leaching rate/%	
	Slag - rate/%	Liquid/ (g • L <sup>-1</sup> )	Residue/ (g • L <sup>-1</sup> )	Liquid/ (g • L <sup>-1</sup> )	Residue/%	Ag	Pb	
C-1	540	55.5	2. 37	2 166	7.10	0.35	91.41	95. 11
C-2	545	53.5	2.32	2 535	7.14	0.40	90.32	94.20

从表 14 可以看出,渣含银 2 000 g/t 以上,这主要是因为部分银包裹于难溶矿物中,利用湿法工艺难于回收,这部分渣中的银可作为银精矿通过火法回收。

#### 2.7 硝酸浸液中银回收

从表 15 可以看出, AgCl 的溶度积比  $PbCl_2$  小得多, 因而只要控制好  $Cl^-$  的加入量, 就能确保 AgCl 优先沉淀, 使银和铅较好的分离。

表 15 银、铅氯化物的溶解度(25℃)

Table 15 Solubility of silver and lead chlorides (25  $^{\circ}\mathrm{C}$  )

Item	$K_{ m sp}$	Solubility
AgCl	$1.8 \times 10^{-10}$	1. $3 \times 10^{-5}$
$PbCl_2$	1.6 $\times$ 10 <sup>-5</sup>	$1.5 \times 10^{-2}$

从图 6 可以看出,AgCl 溶解度先降后升,在  $Cl^-$ 浓度为  $4\times 10^{-3}$  mol/L 时溶解度最小。这是因 为利用同离子效应加入稍过量的  $Cl^-$  可以使  $Ag^+$ 沉淀的更完全,又可以提供促使胶体凝聚的电解质,防止 AgCl 生成胶体沉淀,但是  $Cl^-$  浓度过高, $Ag^+$ 会生成  $AgCl_2^-$  络离子和盐效应倾向加大,溶解度反而增高。同时,也易造成 Pb 的沉淀,影响银和铅的分离。

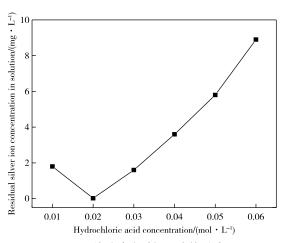


图 6 盐酸浓度对银沉淀的影响

Fig. 6 The effect of hydrochloric acid concentration on silver precipitation

实验中用稀 HCl 作沉淀剂,严格控制过量氯离子浓度在  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  mol/L,室温下沉淀 1 h,银的沉淀率大于 99.80%。AgCl 沉淀过滤洗涤后供下一步回收银。滤液回收铅。实验条件如下:温度为室温,时间 1 h,溶液中过量 Cl<sup>-</sup> 为 0.03 mol/L,结果见表 16。

#### 表 16 沉银实验结果

Table 16 Results of silver precipitation test

$Ag/(mg \cdot L^{-1})$		$Pb/(g \cdot L^{-1})$		Volume/mL		Precipitation rate/%	
Leaching solution	Tailing fluid	Leaching solution	Tailing fluid	Leaching solution	Tailing fluid	Ag	Pb
2 200	0.45	7. 10	5.05	500	700	99.87	<0.5

从表 16 可以看出,控制好过量氯离子浓度,银、铅可以较好的分离,银的沉淀率大于 99.80%。

#### 2.8 AgCl 的还原提取

水合肼还原法具有操作简单,反应速度快等优点,广泛的应用于银的提取与精炼。因为我们沉淀的氯化银纯度较高,所以选择氨-肼还原法提取银。 其主要反应如下:

 $4AgCl + N_2 H_4 \cdot H_2 O + 4NH_4 OH = 4Ag \lor + N_2 \land +4NH_4 Cl + 5H_2 O$  (8)

实验条件: AgCl 沉淀先用水浆化并加入NH<sub>4</sub>OH,调整 pH 值在 10 左右,在温度 50  $\mathbb{C}$ ,机械搅拌下缓缓加入约为理论量的 2 倍水合肼(80%),反应 30 min,过滤后洗涤即可制得灰白色的海绵银,实验结果见表 17。

表 17 AgCl 还原实验结果

Table 17 Reduction test results for AgCl

Weight of AgCl/g	Volume of reduced solution/mL	Silver content of reduced solution/(mg $\cdot$ L <sup>-1</sup> )	Reduction rate%
10	85	0.20	>99.9

从表 17 可以看出,氨-肼还原法提取银,银还原率可达 99.90%以上。还原后液含有过剩的水合肼,可返回再用。循环到一定时间后,需部分排放的废液加少量高锰酸钾氧化后再排放。

#### 3 结论

2)对铁矾法除铁共沉淀砷条件进行了仔细探索,在  $Fe^{2+}$ 氧化完全后,调整 pH 值在 2 左右,温度 95  $\mathbb{C}$ ,时间 5 h,控制终点 pH 值在 2~2.5 条件下,铜回收率为 96.9%,砷脱除率 99%,铁脱除率 99%。铁屑置换除铁脱砷溶液中铜效果好,海绵铜产品符合质量要求,铜置换率>99%。

3)详细研究了硝酸加入量、温度、浸出时间、液固比对转化渣中银、铅浸出的影响。在浸出条件:硝酸加入量 70 mL/100 g 转化渣,温度 85~90 ℃, L/S=2.5,时间 2 h,银浸出率 91%,铅浸出率 93%。详细考察了溶液中过量  $Cl^-$ 对 AgCl 沉淀的影响,控制过量氯离子浓度在  $10^{-2}\sim10^{-3}$  mol/L,可使银、铅较好分离,AgCl 沉淀率>99.5%。采用氨-肼还原法,降低了氨耗,银还原率>99.9%。

#### 参考文献:

- [1] 王建军,郭建东.综合利用含锑砷金精矿关键集成技术实验研究[J].有色金属工程,2024,14(4):105-111. WANG Jianjun,GUO Jiandong. Experimental study on key integrated technology for comprehensive utilization of antimony-arsenic-bearing gold concentrate [J]. Nonferrous Metals Engineering,2024,14(4):105-111.
- [2] 高丽霞,戴子林,张魁芳,等. 从湿法锌冶炼废渣中提取银和铅[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(5):29-32. GAO Lixia, DAI Zilin, ZHANG Kuifang, et al. Extraction of silver and lead from slag of zinc hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2018(5):29-32.
- [3] LI H Y, ZHANG L B, KOPPALA S, et al. Extraction of gold and silver in the selective chlorination roasting process of cyanidation tailing [J]. Separation Science and Technology, 2018, 53(3): 458-466.
- [4] 鲁兴武,邵传兵,易超,等.湿法炼锌副产铜渣的综合利用[J].有色金属(治炼部分),2012(6):17-18,39.

  LU Xingwu, SHAO Chuanbing, YI Chao, et al.

  Comprehensive utilization of copper slag by-product in zinc hydrometallurgy [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2012(6):17-18,39.
- [5] 何昆芸,张玉慧,金炳界. 铜烟灰酸浸渣氯盐酸浸铋过程研究[J]. 有色金属工程,2023,13(1):66-70.
  HE Kunyun, ZHANG Yuhui, JIN Bingjie, et al.
  Bismuth recovery from sulfuric acid leaching residues
  of copper smelting dusts [J]. Nonferrous Metals

- Engineering, 2023, 13(1):66-70.
- [6] 刘志雄,李飞,王铁墨,等.氧化碱浸体系下次级铜精矿中钼和硅的浸出行为[J].有色金属工程,2022,12(6):68-74.
  - LIU Zhixiong, LI Fei, WANG Tiemo, et al. Leaching behavior of Mo and Si by oxidation alkaline leaching from off-grade copper concentrate [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(6):68-74.
- [7] 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[J].过程工程学报,2018, 18(3):522-529.
  - MA Yingqiang, SHENG Qiuyue, YIN Wanzhong, et al. Mechanismand reactionkinetics of acidic oxidation pretreatment of arsenic and sulfur-bearing gold concentrate [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(3):522-529.

- [8] 张恩玉,鲁兴武,贡大雷,等. 利用碳酸铵溶液处理铜烟灰的研究[J]. 矿冶工程,2013,33(6):68-70. ZHANG Enyu,LU Xingwu,GONG Dalei,et al. Study on copper ash treatment with ammonium carbonate
- 33(6):68-70. [9] 马芳源,代淑娟,刘淑杰.中国难处理金矿石研究现状[J].黄金,2017,38(1):64-67.
  - MA Fangyuan, DAI Shujuan, LIU Shujie. Research status of refractory gold ore in China[J]. Gold, 2017, 38(1):64-67.

solution[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2013,

- [10] 张辛未. 洛南某高碳难处理金矿石选矿实验研究[J]. 黄金,2017,38(5):54-57.
  - ZHANG Xinwei. Experimental research on the dressing of one highly carbonaceous refractory gold ore from Luonan county[J]. Gold, 2017, 38(5):54-57.