

中南大学

硕士学位论文

控电位选择性氯化分离贵锑中贵贱金属的工艺研究

姓名：刘伟锋

申请学位级别：硕士

专业：有色金属冶金

指导教师：杨天足

20060301

## ABSTRACT

In this work, a new hydrometallurgical method of the concentration of precious metals from the antimony-gold alloy -- selective chlorination leaching by controlling potential has been investigated to substitute the pyrometallurgical method which has been unable to operate normally due to the increasing of the content of base metals such as copper, lead and nickel in the gold-antimony alloy. The experimental results show that the recovery of the metals such as gold, lead and antimony etc. increases and the production costs decrease when the gold-antimony alloy is treated by the new method.

The experiment results of selective chlorination leaching by controlling potential indicate that copper and nickel containing in the gold-antimony alloy can not be removed by the oxidation of hydrogen peroxide in sulfuric acid medium, but in hydrochloric acid solution the base metals such as copper, nickel and antimony can be oxidized completely and enter into the solution. The effects of the concentration of hydrochloric acid, the concentration of sulfuric acid, the liquid-solid ratio, leaching temperature, leaching time and oxidation potential in hydrochloric acid medium on the leaching efficiencies of the base metals have been investigated. Under the following operation conditions:  $[\text{HCl}] = 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , liquid-solid ratio

L : S=7.5 : 1, leaching temperature 353K, leaching time 2h, the oxidation potential  $400\pm 20\text{mV}$ , the leaching efficiencies of copper, nickel and antimony are over 99%. the leaching efficiency of silver was 20%.

The powder of gold-antimony alloys is adopted to reduce silver containing in the leaching solution. The effects of the dosage of gold-antimony alloy powders, reducing temperature and reducing time on the reducing efficiency of silver have been investigated. Under the follow operation conditions: the dosage of alloys of gold-antimony 10%, temperature 353K and time 1.5h, the reducing ratio of silver can reach to 99%.

The effects of the dosage of sodium carbonate, temperature, time on the transforming ratio of lead in transforming process by sodium carbonate have been investigated. The transforming ratios of lead chloride and total lead were 99.9% and 99.5% respectively. Antimony trichloride containing in the solution in which silver has been reduced was recovered by two kinds of hydrolysis methods, the hydrolysis ratio of the dilution method and the neutralization method were up to 99.2% and 99.3% respectively. Copper and nickel in hydrolyzed solution were recovered by three methods, the neutralization method by sodium carbonate, the sulfidization method by sodium sulfide and the replacement method by iron powder. The precipitating ratios of copper and nickel reach 98%, 99.9% and 99.5% respectively. The method of

replacement by iron powder was the most easily way among those methods.

For the system of the combination of sulfuric acid & hydrochloric acid and the system of hydrochloric acid & sodium chloride, the base metals containing in the gold-antimony alloy can be removed effectively by chlorination leaching under controlled potential. But the content of gold in the residue is just 16.6% for the system of hydrochloric acid & sulfuric acid and the content of gold in the residue reaches up to 70% for the system of hydrochloric acid & sodium chloride. The new process has been applied in the treatment of gold-antimony alloy containing high content of base metals successfully. Many former procedures have been cancelled, such as electrolysis, Anode slime leaching by nitric acid, smelting in crucible and blowing in muffle.

**KEY WORDS** gold-antimony alloy, selective chlorination leaching by controlling potential, reducing silver, hydrogen peroxide, antimony oxychloride

## 原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在在论文中作了明确的说明。

作者签名：刘伟锋 日期：2006年03月02日

## 关于学位论文使用授权说明

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文；学校可根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文。

作者签名：刘伟锋 导师签名：杨天足 日期：2006年03月02日

## 第一章 文献综述

### 1.1 前言

众所周知,近年来随着有色金属工业的大规模发展,有色金属矿物的开采品位越来越低,通过选矿过程得到的精矿中,不仅主要金属含量下降,而且杂质金属含量大幅度上升,这些金属杂质在冶炼过程中将进一步富集在粗产品中,严重的影响了原有工艺的正常运行。

同时,有色金属工业的发展趋势是降低能耗,资源的最大化利用,这就势必要做到有价金属的综合回收。湿法冶金在综合回收方面有其得天独厚的优势,而控电位选择性氯化法是近些年发展起来的一种有效的进行综合回收的方法,该方法是利用不同的金属在同一种介质体系中氧化还原电位的差异进行分离的,主要用于贵金属富集,先后应用于铜镍高铈、铜镍合金、氰化金泥、各种阳极泥(铜、镍和铅等)和复杂多金属矿,都取得了很好的富集效果。

湖南辰州矿业有限责任公司(原湘西金矿)铈冶炼厂产出的贵铈,经吹炼后得到的富贵铈粉(俗称铈阳极板),成分变化很大,1995年和2005年相比,金和铈的含量分别由4.0%、80%降低至1.8%、42%,而金属铅、铜和镍的含量分别由6%、7%和2%上升至24%、24%和6.5%。这些杂质金属含量的升高,使目前在运行的铈电解、坩埚熔炼和马弗炉吹炼等工序不能正常运行,难以产出符合精炼要求的合质金。在这种条件下,辰州公司铈冶炼厂对铈阳极板采用直接硝酸浸煮的改进,效果也是微乎其微。整个原有富集金银的工艺,不仅能耗高、污染严重、有价金属损失严重,而且金银直收率低、回收率低,这些问题已经严重的影响到生产正常进行,使铈阳极板提金工艺变成了制约原有工艺正常生产的“瓶颈”。

基于原有工艺存在的问题,结合综合回收的发展要求,本论文在对湖南辰州矿业有限责任公司(原湘西金矿)铈冶炼厂铈阳极板提金工艺进行大规模改造的同时,运用控电位选择性氯化法做到了有价金属的综合回收,将控电位方法很好的应用于一个新的领域。

### 1.2 金铈精矿富集金工艺<sup>[1]</sup>

金铈矿石中金的赋存状态,除少量以单质存在的金可以用重选方法直接回收外,大部分金与铈矿石致密共生,只能通过浮选产出金铈精矿,然后通过冶炼处理,使金铈分离,分别获得金与铈的产品。从金铈精矿中回收金铈采用的方法有火法和湿法之分,至于湿法流程国内外曾有相关研究,但未进行工业化实践;目前应用的火法流程主要有:

(1) 多膛炉焙烧—电炉熔炼—转炉吹炼流程

(2) 回转窑焙烧—反射炉还原熔炼—鼓风炉富集金流程

## (3) 鼓风炉挥发熔炼—贵锑电解流程

第一个流程是美国黄松选冶厂用此流程处理金锑钨混合矿,该流程的特点是使用的能源是石油和电能,能耗较高,故推广受到一定的限制。第二个流程是前捷克斯洛伐克的瓦伊斯科炼瓦锑厂用来处理金锑砷复合精矿,该流程特点是金锑砷需要多次分离,影响金的回收率,并带来环保问题。第三个流程是我国上世纪60年代的研究成果,我国湘西金矿已用来处理金锑精矿。该流程的特点是适应性强(可处理块矿、精矿及各种中间物料)、处理能力大、资源综合利用指标好,加工成本低。

鼓风炉挥发熔炼工艺流程如图 1-1。

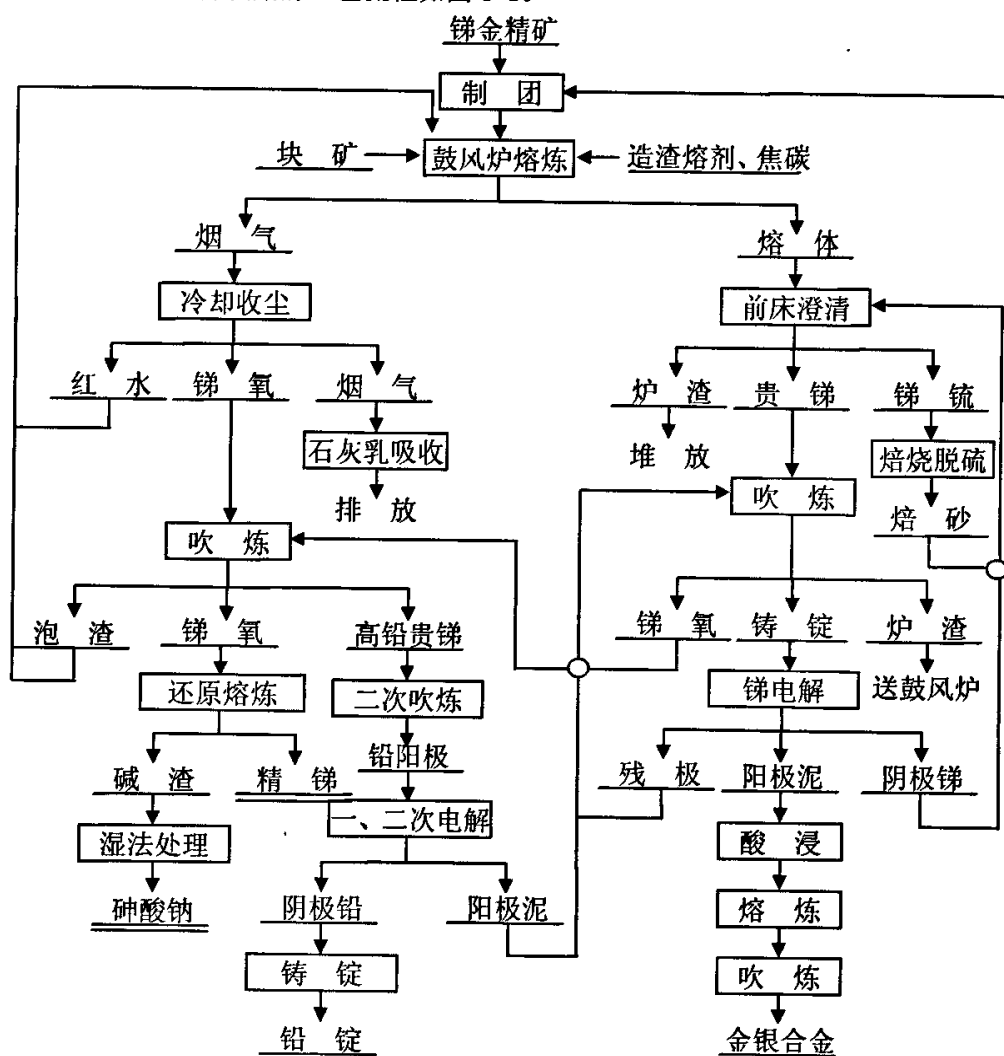


图 1-1 鼓风炉挥发熔炼—贵锑电解流程

金锑精矿经制团、干燥后与黄渣、熔剂(铁矿石、石灰石)、焦炭、含金锑返料等配料进入鼓风炉熔炼。大部分锑以锑氧形态挥发,少量以锑硫、金属锑产

出,并成为金的主要捕集剂进入鼓风炉前床。在此加入毛锑使金大部分富集,产得贵锑,此贵锑便成为提金的主要原料。鼓风炉熔炼所得锑氧因含一定的金、铅,不适宜直接熔炼,需通过烟化处理以获得合格锑氧及高铅贵锑,锑氧采用常规反射炉还原熔炼—精炼制备精锑产品,高铅贵锑则经烟化挥发富集后铸成阳极板送铅电解,产出含铅 95%以上的电铅。电解所得到的阳极泥与贵锑合并处理。鼓风炉产出的锑铈经过选矿富集后,含金物料可返回鼓风炉处理,鼓风炉渣水淬后弃之,其烟气经过石灰乳吸收后排放。原料中的金在该流程中最终富集于贵锑,该贵锑经过吹炼后铸成阳极板进行锑电解,产出的含金阳极泥经酸煮、熔炼和吹炼得到粗金银合金。金银合金经过王水溶解、溶剂萃取、还原反萃、熔铸后得到一号金锭,从王水不溶渣中回收银。

### 1.2.1 鼓风炉挥发熔炼<sup>[1~2]</sup>

鼓风炉挥发熔炼的主要目的是将锑氧化成锑氧挥发,使 95%以上的锑挥发氧化,98%的金则留在熔渣中,使金与锑初步分离。其熔炼的主要炉料是由浮选精矿制成的团矿;其次为返料,如烟气冷凝系统产出的烟尘结块,反射炉产出的泡渣等;按选择的渣型配入适当的熔剂,如铁矿石、石灰石等。

鼓风炉熔炼操作技术:当前床温度达到 1473K,咽喉口发白,炉身达到 1273K 以上时方可进料熔炼,进料顺序按“焦炭—团球、熔剂、返料—焦炭”循环进行,下料时间间隔一般控制在 10~13min/批。鼓风炉主要产物—锑氧,主要成分为三氧化二锑,由鼓风炉烟气带出,在烟气冷凝系统和布袋收尘设备中收集,90%是粉状锑氧,含锑约 78~81%;10%左右为粉结氧,含锑约 68~71%。

### 1.2.2 前床澄清

鼓风炉挥发熔炼金锑精矿,锑在收尘系统中以氧化锑粉尘形态收集;由于锑是金的良好捕集剂,在前床澄清时,贵锑中可以使金富集到  $1000\sim 2200\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。

前床澄清具体操作:保持前床温度在 1473K 左右,保持熔体呈稀融状态,以使贵锑易与熔渣及锑铈澄清分离;前床澄清的时间为 16h,熔体分为三层,上层为弃渣,中层为锑铈,下层为贵锑。一般放渣 3~4 次,放贵锑和锑铈 1 次;将锑铈和贵锑浇入模内,自然冷凝,贵锑和锑铈分层,锑铈在上,贵锑在下,用人工敲去锑铈,得到贵锑块。

前床澄清的产物主要有炉渣、锑铈和贵锑三种。从鼓风炉出来的炉渣含锑一般为 1.0~2.0%,主要为机械夹杂,以锑铈和粗锑的形态存在,经过在前床捕集沉淀以后,渣含锑可以降低到 1.0%以下,渣从前床放出经过水碎后送渣场堆放。

锑铈为鼓风炉熔炼的中间产物,锑铈含锑 4~8%,含铁高达 58~67%,含硫约 25%左右。由于锑的存在,常含金达  $4\sim 10\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ ,故破碎后通过选矿回收含金锑部分,然后返回鼓风炉熔炼,以贵锑的形式回收其中的金和锑。贵锑为鼓风炉



熔炼的最终产物之一，其主要捕集了入炉金锑精矿中的金，可以进入下一工序回收金，锑硫和贵锑的化学成分见表 1-1。

表 1-1 鼓风炉前床富集金产物的化学成分/%

名 称	Au	Ag	Sb	S	Cu	Ni	Fe	As
贵 锑	0.13	0.02	88~92	1~1.4	0.6	0.3	3~7	1.0
锑 硫	8g·t <sup>-1</sup>	—	4~8	24~26	—	—	58~67	—

1.3 贵锑提金工艺<sup>[1~2]</sup>

鼓风炉熔炼过程中，98%的金富集在贵锑中，湖南辰州矿业股份有限公司从贵锑中提金的工艺流程见图 1-2。主要是将贵锑继续吹炼，得到的锑阳极板送锑电解，阴极锑返回鼓风炉前床捕集金，阳极泥经过酸煮、熔炼、吹炼后，得到金银合金送精炼厂采用王水溶金、溶剂萃取、亚硫酸钠还原和熔铸等工序产出四九金锭。

1.3.1 贵锑吹炼

贵锑吹炼是贵锑提金前的预处理过程，其目的是使金再次富集以便于下一步回收。吹炼时往熔融贵锑中鼓入空气，并配入石英粉及纯碱，使贵锑中铁氧化造渣除去（除铁率 98%以上），同时使锑再度氧化挥发，获得含金 2%以上的富贵锑，浇铸成阳极板送锑电解。

贵锑吹炼可以分为熔化、精炼、烟化三个阶段。（1）熔化阶段 加料前炉温升至 1073~1173K，入炉时随贵锑加入其含铁量 20%的纯碱，以增加渣的流动性，减少渣中金含量。（2）精炼阶段 熔化渣扒出后，往熔体中加入纯碱和石英粉，其用量分别为入炉贵锑含铁量的 20%及 25%，熔剂熔化后炉温降至 1136~1273K，插入风管鼓入压缩空气，时间 0.5h，然后扒出精炼渣。（3）烟化阶段 精炼完毕后向锑表面吹风进行烟化，风量 200~220m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>，炉温控制在 873~973K，烟化终点一般控制富集比为 3~5%（即最终熔体中锑量为入炉贵锑重量的 3~5%），此时则放炉浇铸阳极板，其成分见表 1-2。

表 1-2 贵锑及锑阳极板的成分/%

名 称	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni	Fe	As
贵 锑	0.13	0.02	89	0.3	0.4	微	6	1.0
锑阳极板	4.0	0.5	80	6	7	2	1.3	0.7

1.3.2 贵锑电解

贵锑电解采用内衬聚氯乙烯电解槽中进行，阳极为吹炼得到的贵锑，阴极为紫铜板，电解液由氢氟酸、硫酸和锑氧配制而成，电解液采用下进上出的一级循环方式，电路联接为复联法。电解时，电位正的杂质铜、锑等将在阴极上析出，电位较负的铅、镍杂质，则与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>生成 PbSO<sub>4</sub>和 NiSO<sub>4</sub>，PbSO<sub>4</sub>与金一道进入阳极

泥沉于槽底。电解的产物有阴极锑、阳极泥和残极，其化学成分见表 1-3。

表 1-3 各产物的化学成分/%

产 物	Sb	Cu	As	Fe	Ni	Au/ (g · t <sup>-1</sup> )
阴极锑	88~92	5~6	1~1.7	2~3	0.002~0.004	100~200
阳极泥	30~35	4~8	0.4	<2	0.5~1.0	200000

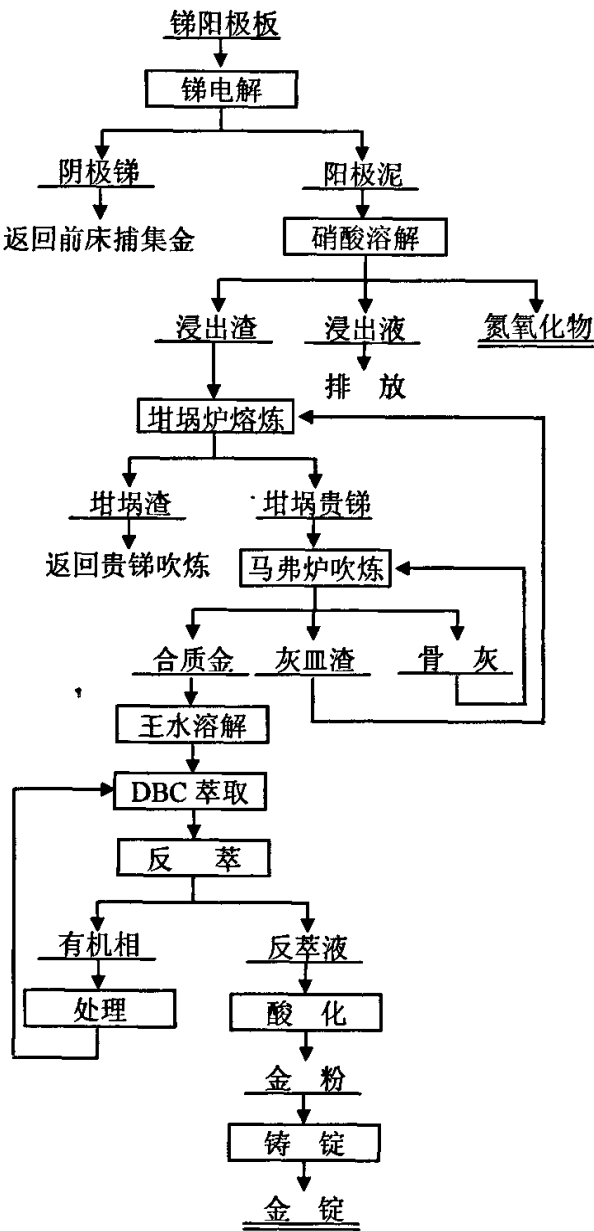


图 1-2 锑阳极板提金原工艺流程图

1.3.3 阳极泥处理

铈电解阳极泥首先经硝酸浸煮脱铜镍,然后配入熔剂在坩埚炉中进行熔炼产出坩埚贵铈,最后在马弗炉中吹炼获得含金 94%以上的合质金。

### 1.3.3.1 阳极泥酸溶

阳极泥装入反应釜中用硝酸浸出,液固比为 2~2.5:1,浸出时间 4h,用机械搅拌,过滤,浸出渣用 333~353K 热水洗涤,洗水达到清亮为止,浸出渣干燥后送入下一工序作业。

### 1.3.3.2 坩埚熔炼

浸出渣按重量比配入纯碱 20%,还原煤 3~5%,石英砂 15~20%,氧化铅 10~20%,在坩埚炉中熔炼。坩埚炉用柴油作燃料,在 1473K 下熔炼,炉料熔炼好后注入铸模,获得含金 10%以上的坩埚贵铈,坩埚渣含金高达  $1500\sim 3000\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ ,必须再次进行熔炼。

### 1.3.3.3 马弗炉吹炼

将坩埚贵铈打碎后装入灰皿(灰皿由铸铁模和-60 目骨灰组成)中,每个灰皿装入坩埚贵铈 2500g 在马弗炉中吹炼,马弗炉用焦炭作燃料,吹炼后得到粗金和灰皿渣。粗金配入纯碱熔铸成含金 94%以上的合质金锭,灰皿渣含金  $800\sim 1200\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ ,经破碎、筛分后,筛上物返回坩埚炉熔炼,筛下物再次作骨灰使用。

## 1.3.4 金银合金提取金

### 1.3.4.1 溶解与萃取

合质金用王水溶解,按金浓度  $[\text{Au}]=50\sim 70\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  配入王水,硝酸用量以溶解完成后控制  $[\text{HNO}_3]<1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  为准;不溶渣返回中频炉铸合质金,溶液进入萃取工序。

含金溶液在  $3\sim 4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸介质中用二丁基卡必醇萃取。含金料液、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸、萃取剂二丁基卡必醇经各自的高位槽按规定流量比进入萃取器进行萃取,萃取剂流量  $180\sim 720\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、料液  $90\sim 360\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸  $190\sim 360\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在萃取条件:料液:萃取剂: $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸=1:2:1、相比(O:A) 1:1、三级逆流萃取、搅拌速度  $400\sim 500\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,萃余液中金含量  $\leq 2\sim 3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.3.4.2 洗涤与还原反萃

经过萃取后得到的有机相,用  $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸,在相比为 1:1 的条件下洗涤 3 次,洗涤后纯净的萃金有机相,导入反萃还原反应釜中。在搅拌速度为  $50\sim 80\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  下,向还原釜中加入反萃剂(亚硫酸钠溶液)直至 pH 为 8~9,然后用分析纯浓盐酸调至终点 pH 为 2~3,反应时间维持在 2~3h。

还原结束后,打开反应釜放料阀,真空过滤,过滤得到的海绵金加入反应釜中,在液固比为 3:1 的条件下,用  $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  分析纯盐酸浸煮 1~2h,以脱除金粉中的杂质元素。

### 1.3.4.3 熔铸与溶液后处理

浸煮后的金粉用工业纯酒精洗涤,即得到含金 $\geq 99.992\%$ 的海绵金。金粉烘干后,配入纯碱和硼砂在中频炉中于 1473K 左右熔铸,得到 1 号金锭。

过滤后的滤液进入分相器,静置分层后上层有机相用  $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸洗涤后可返回萃取工序循环使用,下层水相用泵打入残液贮槽与其它洗涤水合并处理回收残余的金。洗涤用过的酒精洗涤液打入蒸馏釜回收酒精和二丁基卡必醇(DBC)。

## 1.4 控电位选择性氯化浸出的研究与应用进展

### 1.4.1 控电位选择性氯化浸出概述

#### 1.4.1.1 控电位选择性氯化浸出原理<sup>[3~6]</sup>

控电位选择性氯化浸出是利用不同的金属在同一介质(或同一金属在不同的介质)体系中氧化还原电位的差异进行分离的,主要应用于处理含贵金属的物料。贵金属金银等和贱金属铜铅等在  $\text{Me}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  体系中的氧化还原电位值范围不同,见表 1-4。

表 1-4  $\text{Me}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  系中金属的电极电位

序号	电极反应	平衡电位方程式 $E^\circ/\text{V}$
1	$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e} = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.00
2	$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.224
3	$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.73
4	$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.64
5	$\text{CuCl}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0.342
6	$\text{SbCl}_4^- + 3\text{e} = \text{Sb} + 4\text{Cl}^-$	0.01
7	$\text{PbCl}_2 + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0.18
8	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0.25

物料中(金矿、阳极泥、金泥等)金、银、铂族元素的电位较高,不容易被氧化进入溶液,而贱金属(包括化合物)的电位较低,在有氧化剂(氯气、次氯酸钠、双氧水等)存在的条件下,控制体系电位使贱金属溶解,而金、银等贵金属留在渣中,达到贵贱金属分离的目的。

在选定的氧化还原电位值内,易于失去电子的金属如铜、铅等被优先氧化进入溶液,而难以失去电子的金属如金、银富集于渣中。金属氧化还原电位值相差越大,选择浸出分离的效果越好。溶液中的氧化还原电位,用化学法(加入氧化剂或还原剂)来获得。一般是在氯化物溶液中通入氯气。由于氯气的溶解,产生强氧化性的次氯酸,体系的氧化电位升高,当存在待处理物料时,由于氯气及次氯酸被消耗,体系电位下降。因此,在连续浸出过程中,必须严格控制物料的加入量及氯气的通入速度,以保证体系氧化还原电位维持在最佳控制范围内。溶液

中电位的控制,用插入溶液的测试电极(Pt 电极)对参比电极(饱和甘汞电极)之间的读数来确定。

#### 1.4.1.2 控电位选择性氯化浸出分类

控电位选择性氯化浸出从 1975 应用于含贵金属物料的处理以来,经历了 30 余年的发展,已经发展壮大了很多,具体的分类有:

(1) 按氧化剂的种类可以分为以下四类:盐酸与氯气体系、盐酸与次氯酸钠体系、盐酸与高价金属盐体系和盐酸与双氧水体系。

(2) 按处理的物料不同可以分为以下四种:贵金属富集渣的控电位选择性氯化富集、铜镍合金的选择性溶解、氰化金泥和阳极泥的富集或精炼。

(3) 按贵金属的存在状态可以分为以下两类:在控电位氯化浸出中,一种是利用控制氯气加入量,使体系电位稳定在  $400\sim 450\text{mV}$  (相对饱和甘汞电极)时,使原料中的 Cu、Ni、Pb、Sb 等贱金属几乎全部进入溶液,而此时 Au、Ag 等贵金属基本不溶,留在渣中。另一种方式是,控制体系的电位在  $1000\pm 100\text{mV}$  时,可将 Au 等贵金属和全部的贱金属有效浸出进入溶液,使脉石等不溶物留在渣中。

从现有的研究可以看出,控电位选择性氯化浸出主要是按后两种分类方法分类,下面我们按第二种分类对选择性氯化浸出的研究与应用进展进行介绍。

#### 1.4.2 控电位选择性氯化浸出的研究与应用进展<sup>[6]</sup>

控制电位氯化浸出,是针对铜镍高硫的处理发展起来的,适用于 Cu—Ni 合金中贵金属的富集提取,以后逐渐发展应用于铅阳极泥、氰化金泥以及含银的多金属硫化矿等物料,具有广泛的应用前景。

##### 1.4.2.1 铜镍高硫

1975 年加拿大鹰桥公司在挪威的克里斯蒂安桑精炼厂首次用控电位选择性氯化浸出处理铜镍高硫的盐酸浸出渣<sup>[7~9]</sup>,取得了很好的效果。首先用盐酸选择性浸出镍,铜镍高硫被磨至 98~325 目,在  $70^{\circ}\text{C}$  下用含镍  $[\text{Ni}]=25\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、盐酸  $[\text{HCl}]=275\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液机械搅拌浸出 12h,镍的浸出率  $\geq 98\%$ ,铜入渣率  $\geq 98\%$ ;浸出渣中贵金属品位提高了 4 倍。浸出渣主要含有 70%铜、20%的硫、1%的镍和品位约 0.5%的贵金属,其中铜以 CuS、 $\text{Cu}_2\text{S}$  形态存在的。该铜渣采用盐酸体系控电位选择性氯化浸出,在含铜  $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、镍  $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、盐酸  $150\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液中,通入氯气,控制体系电位范围  $400\pm 10\text{mV}$  (用铂—甘汞电极对测定),镍的浸出率  $\geq 99\%$ ,铜的浸出率  $\geq 98\%$ 。

后来克里斯蒂安桑精炼厂研究了直接用选择性氯化浸出方法处理铜镍高硫<sup>[10~11]</sup>,使铜、镍一起氯化溶解。铜镍高硫成分为 (%): Ni45、Cu28、Co1、Fe2、S22、 $\Sigma\text{Pt}50\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ ,磨细至  $100\sim 0.18\text{mm}$  的铜镍高硫连续地加入含  $\text{CuCl}_2$  的溶液,控制电位为  $400\text{mV}$  的条件下供给氯气,铜、镍、铁和钴浸出的比较完全。浸出液

再控制电位用  $\text{Ni}_3\text{S}_2+\text{S}$  沉淀分离出  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 氯化时贵金属仍富集在不溶渣中。

#### 1.4.2.2 铜镍合金

1978 年熊宗国<sup>[12~13]</sup>等对铜镍合金经盐酸选择性浸镍后的浸出渣, 利用控电位选择性氯化浸出富集贵金属, 铜渣化学成分为 (%):  $\text{Cu}72.3$ 、 $\text{Ni}9.6$ 、 $\text{Fe}0.5$ 、 $\text{S}7.9$ 、 $\Sigma\text{Pt}1366.3 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。在  $[\text{HCl}]=2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比 10:1、温度 353K、控制溶液电位  $400\pm10\text{mV}$  下, 铜的浸出率 $\geq 99\%$ 、镍的浸出率 $\geq 95\%$ , 贵金属基本不溶, 完全进入渣中。该渣经过浓硫酸浸煮、四氯乙烯脱硫后, 铜和镍的浸出率 $\geq 99\%$ , 贵金属富集了 100 倍左右, 贵金属精矿中贵金属品位达到 13.59%。该工艺已经成功的应用于工业生产, 取代了原有的生产工艺; 控电位氯化方法的引入不仅减少了环境的污染, 而且浸出液过滤性能明显提高。

随后为了进一步减少试剂消耗, 张树峰<sup>[14]</sup>等又以二次铜镍合金的盐酸选择性浸出为原料, 在  $[\text{HCl}]=3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、343~353K、控制体系电位 400mV、时间 5h 下控电位选择性氯化浸出,  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$  的浸出率都 $\geq 98.5\%$ , 浸出渣残  $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$  为 2~4%。在后续工序中  $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Au}$  的实收率得以提高, 分别达到了 99.16%、98.65% 和 98.91%。贵金属富集倍数由原来的 150 倍提高到现在的 180 倍左右。

金川公司改进后的工艺分为盐酸浸出和控电位氯化浸出二个工序, 存在着生产周期长, 设备需要容量大, 盐酸浸出中镍的选择浸出率不高等缺点。故 2000 年张关录<sup>[15]</sup>等研究了金川高硫磨浮磁选 1 次及 2 次铜镍合金, 在沸腾状态下自热、常压、控制电位氯气浸出富集贵金属新技术, 扩大试验及半工业性试验都获得了满意的结果。一次铜镍合金的化学成分 (%):  $\text{Ni}67.2$ 、 $\text{Cu}15.9$ 、 $\text{Fe}8.0$ 、 $\text{S}7.7$ 、 $\Sigma\text{Pt}108.1\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。控制体系电位  $400\pm10\text{mV}$ 、反应温度第一级 378~383K、第二级  $>373\text{K}$ ,  $[\text{HCl}]=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、进料速率  $0.2\sim0.3\text{Kg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$  的条件下, 镍和铁的浸出率均 $\geq 99\%$ , 铜的浸出率 $\geq 98.5\%$ , 贵金属在渣中的富集 13 倍。二次合金在  $[\text{HCl}]=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度 333~343K 下, 通入氯气控制电位 400mV, 加料完成维持矿浆温度 379~375K, 恒定电位浸出 2h, 铜、镍和铁的浸出率均 $\geq 99\%$ , 贵金属在渣中富集 17 倍; 该新工艺的浸出反应在常压下自热维持沸腾状态, 大大加快了反应速度, 不仅缩短了反应时间, 而且更好地强化了反应过程, 为工业化提供了有利的依据。

从铜镍合金中富集的贵金属精矿, 可以用控电位氯化法进行溶解。1983 年我国就研究了在盐酸与氯酸钠体系控电位浸出贵金属工艺<sup>[16]</sup>, 以铂—甘汞电极测定溶液中电位的变化, 贵金属的氯化顺序可以分为以下四个阶段: 电位 400mV 左右时主要是贱金属及其硫化物的溶解; 当电位上升至 640mV 以后, 钨、铈、钕迅速氯化; 随后是铂、钯和铑, 最后是金。经控电位浸出富集的贵金属精矿 (%):  $\text{Cu}16.8\%$ 、 $\text{S}30\%$ 、 $\text{Pt}10.98$ 、 $\text{Pd}3.44$ 、 $\text{Au}2.84$ 、 $\text{Rh}0.42$ 、 $\text{Ir}0.49$ 、 $\text{Os}0.39$ 、 $\text{Ru}0.68$ 。

在盐酸体系中控电位 1200mV 左右氯化溶解, 贵金属的浸出率 (%): Pt99.4、Pd99.5、Au98.8、Rh99、Ir96.5。

#### 1.4.2.3 氰化金泥

从矿石提取金的过程中, 氰化物溶液浸出金和银, 氰化浸出液用锌粉置换得到置换渣, 即为氰化金泥。氰化金泥含金 1~20%, 其余为脉石和贱金属。从氰化金泥中提取金、银, 多采用火法与湿法联合冶炼流程, 即采用预处理方法将大量贱金属杂质除去, 然后再将富集物熔炼成合质金, 合质金经电解后分别得到纯金、纯银。

预处理的方法很多, 有直接酸浸法、焙烧酸浸法等, 但大多数方法不能一次将贱金属杂质分离彻底, 给后续工序带来了麻烦, 就使得金泥生产周期长、资金周转慢、操作复杂, 渣含金高、直收率低等问题。将控电位氯化方法应用于处理氰化金泥, 很好的解决了这些问题。

控电位氯化处理金泥, 始于 20 世纪 80 年代, 但由于金进入溶液损失偏大等原因而当时未能用于工业生产。1993 年王友平<sup>[17]</sup>等报道了中原冶炼厂用控电位氯化法处理取得成功的实例。金泥的成分为 (%): Au0.9386、Ag1.239、Cu23.91、Pb2.117、Zn45.61、Fe2.029、SiO<sub>2</sub>3.28。在液固比为 8~10:1、温度 333~353K 的条件下, 铜的浸出率 $\geq 99.5\%$ , 浸出渣贵金属含量 $\geq 60\%$ , 贱金属含量 $\leq 3\%$ 。该方法成功的成功应用主要是用铁粉置换浸出液时, 含金量由  $2.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降至  $0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下, 金的回收率 $\geq 99.95\%$ , 银的回收率 $\geq 99\%$ 。

1994 年张玉明<sup>[18]</sup>对控电位氯化工艺处理中原冶炼厂高铜金泥继续进行了深入的研究, 采用盐酸预浸—选择性氯化浸出—二次选择性氯化浸出工艺可以达到更好的贵金属脱除率。高铜金泥经盐酸浸锌后, 浸出渣在液固比为 5:1、 $[\text{HCl}]=3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度 353K、反应时间 2.5h、最终电位 340mV 的条件下, 铜脱除率 $\geq 56.34\%$ 。继续在  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸体系中进行二次控电位氯化浸出, 铜的总脱除率可以达到 93%以上。

1997 年韩英东<sup>[19]</sup>等也用控电位氯化的方法处理了中原黄金冶炼厂的氰化金泥, 提出采用预浸出与控电位氯化浸出相结合的方法处理该氰化金泥。成分为 (%) Au6.563、Ag6.077、Cu43.703、Pb3.28 的金泥, 经过盐酸浸出的浸出渣在  $[\text{HCl}]=3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液:固=8:1、温度为 358K、电位 350~380mv (电位计为甘汞-铂电极)、时间 3h 的条件下, 铜和铅的浸出率都 $\geq 98\%$ , 浸出渣贵金属含量 $\geq 66.0\%$ , 贱金属含量 $\leq 1.5\%$ , 金的回收率 $\geq 99.9\%$ 。

1995 年董风书<sup>[5]</sup>利用控电位氯化方法处理焦家金矿的氰化金泥富集贵金属, 浸出渣采用水溶液氯化方法分金, 取得很好的效果。每批氰化金泥投料量为 30~40Kg, 在  $[\text{HCl}]=3.5\sim 4.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比 10:1、反应温度 353~358K、以氯气

作氧化剂控制电位 400mV、反应时间 8~10h 条件下,铜浸出率 96.88~97.92%、铅浸出率 98.88~98.96%、锌浸出率 $\geq 99\%$ 。

1999 年丁龙波<sup>[20]</sup>等在继承了传统控电位处理氰化金泥方法的基础上,创造性地提出全流程应用控电位方法处理仓上金矿氰化金泥,将控电位方法应用于氰化金泥的贵贱金属分离、氯化分金、金还原精炼和银还原等工序。以成分(%): Au11.46、Ag38.66、Cu9.52、Pb10.09、Zn14.88 的金泥为原料,经过盐酸体系控电位氯化浸出预处理后,铜、铅和锌的浸出率 $\geq 99\%$ ,浸出渣贵金属品位 $\geq 85\%$ ,金的浸出率 $\leq 0.005\%$ 。在硫酸与食盐介质中控制电位氯化浸金,金的浸出率 $\geq 99.5\%$ ,渣含金在 0.08~0.26%之间。分金液除氯、调 pH 值后,控制体系电位添加还原剂,金的还原率接近 100%,浸出液中含金 $\leq 0.3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。分金渣经洗涤后,用盐酸调 pH 值,控制电位添加还原剂,得到含银 $\geq 95\%$ 的粗银粉。该工艺在实验室小试、中试及工业实践的基础上,从 1998 年正式应用于工业生产。该工艺较传统的火法工艺,提高了金银的回收率,缩短了生产周期,操作简单,取得了很好的经济效益。

#### 1.4.2.4 阳极泥

##### (1) 铅阳极泥

铅阳极泥是铅电解精炼过程中产生的一种副产品,其中含有贵金属金、银,贱金属铜、铅、铋、铊和锑等。处理方法有火法熔炼—电解流程、选冶联合流程、湿法浸出法等方法。虽然火法工艺存在污染,但由于其发展历史悠久,操作方便,现在还在广泛使用。现在的发展趋势是走湿法综合回收的道路,但传统的湿法回收方法难以做到有效的分离与综合回收,所以有人研究将控电位氯化的方法用来处理铅阳极泥,取得了一定的突破<sup>[21]</sup>。

1994 年熊宗国<sup>[22]</sup>提出了铅阳极泥提金新工艺,即在盐酸与氯化钠介质中,通过控制体系电位选择性氯化浸出,可以有效的实现贵贱金属分离。以高铋贵铅电解产出的阳极泥为原料,成分为(%): Au0.81、Cu2.35、Ni0.36、Pb14.10Sb71.73,在电位 440~460mV、 $[\text{HCl}]=4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比 10:1、温度 353K、氯化钠浓度 80~100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,铜和镍的浸出率 $\geq 98.5\%$ ,铅和铋的浸出率 $\geq 99.5\%$ ,渣中金的品位由 0.89%上升到 63.54%,溶液中含金 0.75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1995 年谢斌<sup>[23]</sup>等将控电位方法应用于处理高锑铅阳极泥,同时对金和银在浸出过程的损失现象进行了详细的探讨。株洲冶炼厂的高锑铅阳极泥成分为(%): Au0.031、Ag6.65、Pb10.24、Cu3.40、Bi8.46、Sb33.12、As17.15、Te0.38。控电位氯化浸出在  $[\text{HCl}]=4.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比 4~5:1、室温下控制电位 380~400mV、时间 1.0h 的条件下,锑、铋、铜和铊的浸出率 $\geq 98\%$ ,银损失约 1.4%左右,浸出液中金损失 2.38%。浸出渣中除铅之外的贱金属总和在 1.0%左右,可以



用传统方法回收其中的金和银。当体系电位超过 400mV, 金损失达 3%以上, 其损失量随铅阳极泥中的砷与金(银)含量比的增加而增大。

杨显万<sup>[10]</sup>等将成分为(%): Ag14~16%、Cu5~7%、Sb38~40%、Bi5~6%、Pb10%、As0.3%的铅阳极泥, 在  $3.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸溶液中, 通入氯气控制电位 400~450mV 浸出 1h, 铜的浸出率>98%、铋的浸出率>95%、铊的浸出率>98%、银的浸出率<1%, 富银渣中银的品位为 35~40%, 银的直收率>99%。

### (2) 镍阳极泥<sup>[10]</sup>

镍电解精炼有粗镍和镍高硫电解, 产生的两种阳极泥性质与成分差别很大。粗镍电解产生的阳极泥中含有大量难溶于酸的惰性镍氧化物, 该阳极泥或者用氢还原为镍后用盐酸浸出; 或者用硫化铁做硫化剂, 加硼砂造渣排除硅、铝氧化物, 硫化铁与镍和铜氧化物发生交互反应, 贵金属富集在硫相中。富集了贵金属的硫磨细后用含  $[\text{Cu}]=5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $[\text{HCl}]=20\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液在 373K 温度下, 通氯气控制电位 525mV 选择性浸出, 铜、镍的浸出率 $\geq 98\%$ , 铁的浸出率 $\geq 70\%$ , 贵金属在控电位浸出中的损失<0.1%。

与粗镍的阳极泥相比, 镍高硫的阳极泥含 S90%、Ni14%, 经过熔融过滤脱硫后, 滤饼含镍升至 10~15%、S70~75%, 其中镍主要以  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{S}_4$  和  $\text{NiS}$ 。滤饼加入含镍溶液磨细至 90%~0.04mm, 调整矿浆浓度升温至 368K, 通入氯气控制溶液电位 600~700mV 进行浸出, 镍的浸出率 75~80%, 浸出渣含镍 4%, 含硫升至 87%。

### (3) 铜阳极泥

在控电位氯化浸出应用于贵金属硫化铜渣、铜镍合金和铅阳极泥以来, 1991 年屈时汉<sup>[24]</sup>研究了用控电位氯化法处理铜阳极泥除铜脱砷后的浸砷渣。铜阳极泥经湿法除铜提砷后的渣成分(%)为: Au1.23、Ag23.31、Pb17.87、Te1.06、Bi3.89、Se0.28、Pt0.002、Pd0.003、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 23.46。在  $[\text{HCl}]=1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度 363~368K、液固比 6~8:1、电位  $1200\pm 100\text{mV}$ 、时间 3h 下, 贵金属金、铂和钯的浸出率 $\geq 99.0\%$ 。

这一研究将控电位氯化浸出用于处理铜阳极泥, 不仅改善了浸金作业, 缩短了生产周期, 而且取得了很好的技术经济指标; 更主要的是突破了传统限制, 将控电位氯化方法又应用于新的领域。

#### 1.4.2.4 多金属硫化矿

一般的多金属矿物中, 有价金属往往以硫化物形式存在, 将选择性氯化浸出方法应用于处理此种矿物, 主要是利用金属硫化物容易被氧化成金属离子和元素硫的性质, 选用一定浓度的氧化剂或者控制不同的矿浆电位, 有选择性地使不同的金属硫化物氧化溶解, 实现有价金属的浸出与分离。

2002 年李元坤<sup>[26]</sup>等针对铜、铅、锌、银复杂多金属硫化矿的难选特性, 提出采用分步控电位选择性氯化浸出方法处理该多金属浮选混合精矿, 将控电位选择性氯化方法直接应用于处理矿物原料。该工艺按照各种金属矿物浸出电位的差别, 选用盐酸体系浸锌、饱和食盐水浸铅和常压氯化浸铜的工艺路线。该浮选混合精矿的化学成分为 (%): Cu5.48、Pb39.06、Zn18.08、Ag0.27、S19.15、Sb1.63、As2.48、Fe6.29。在控制电位 550~600mV、温度 268K、催化剂浓度  $30\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比 8:1、时间 5.5h 的条件下, 锌的浸出率 $\geq 99\%$ , 而在随后的浸铅和分铜工序里, 铅和铜的浸出率都在 99%以上。

该工艺采用分步控电位选择性氯化浸出, 很好的解决了 Cu、Pb、Zn、Ag 等金属的有效分离问题, 同时达到了有价金属综合回收的目的。为同类矿的开发利用提供了一条新的技术途径, 对其它类型的多金属复杂硫化矿的处理也具有一定借鉴作用。

#### 1.4.3 控电位选择性氯化浸出的发展方向

由于有色金属物料的复杂化, 控电位选择性氯化浸出方法的应用与发展将不断延伸, 具体有以下几个方面。

##### (1) 控电位氯化浸出在多金属复杂物料中的应用

由于控电位氯化方法选择性分离的优点, 在各种物料的综合回收方面有其得天独厚的优势, 将其应用于处理多金属复杂物料是湿法冶金发展的一个重要方向。

##### (2) 控电位氯化浸出在低品位贵金属矿中的应用<sup>[26]</sup>

很多含贵金属的低品位矿石中, 若直接采用试剂浸出, 不仅试剂耗量大、浸出效果差, 而且浸出液浓度低, 回收困难。当采用控电位氯化浸出后, 则能达到很好的浸出效果。昆明贵金属研究所运用控制电位选择性氯化浸出分离贵贱金属, 已广泛用于贵金属的富集, 其中一些低品位矿石中贵金属的浸出也进行了研究: 如室温下控制电位 160~200mV (SCE) 用硫脲浸出金精矿, 硫脲消耗及浸出结果最佳。从锌渣或含铅铁矾的赤铁矿尾矿中用  $\text{HCl}-\text{CaCl}_2$  浸出, 控制电位 90mV, Au、Ag、Pb 的选择性浸出率达 90~95%。

##### (3) 控电位氯化浸出在分离铂族金属方面的应用<sup>[26]</sup>

铂族金属离子价态多变, 其性质与价态关系密切, 甚至截然相反。人们在铂族金属沉淀分离或萃取分离中都特别注意控制贵金属价态, 利用此性质可以用电位监控技术指示其价态变化, 控制反应程度, 以达到各种铂族金属的有效分离。昆明贵金属研究所就从含 Au、Pd、Pt 混合溶液中还原 Au 时, 控制电位 600~800mV (Pt—AgCl 电极对), 得到的 Au 粉中不含 Pt、Pd。

#### 1.5 存在问题与本课题的提出

1.5.1 存在问题

湖南辰州矿业有限责任公司锑冶炼厂炼金工段，从贵锑中提金的原则流程在前面已经详细地叙述；但随着原料的品位和成分的变化，现有的工艺已经不能有效的处理成分复杂的贵锑，具体存在的问题有：

(1) 贵锑吹炼 由于近年来进入鼓风炉的原料成分复杂，所以产出的贵锑成分与 1995 年的相比，铜镍含量高了许多，导致吹炼过程时间长、能耗高；贵锑的成分见表 1-5。

表 1-5 贵锑化学成分的变化/%

年 份	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni	Fe	As
1995	0.10	0.02	89	0.3	0.4	微	6	1.0
2005	0.11	0.02	85~90	1.9~3.4	0.9	0.3	10	少量

贵锑吹炼过程中杂质富集了数十倍，贵锑吹炼后产出的锑阳极板（又称富贵锑）的成分见表 1-6。

表 1-6 锑阳极板化学成分的变化/%

年 份	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni	Fe	As
1995	4.0	0.5	80	6	7	2	1.3	0.7
2005	1.8	0.4	42	24	24	6.5	0.4	0.43

杂质增加导致富贵锑不仅难以从反射炉中放出，而且铸造阳极板的合格率低，大大地增加了返回处理的金属量，积压了大量的流动资金。

(2) 锑电解 从表 1-6 可见，锑阳极板中铅、铜和镍等杂质含量过高，使电解工序无法正常进行。过高的杂质金属含量容易在电解过程中发生烧板、阳极钝化等现象，从而导致了操作条件差、电解周期长、能耗高，直至电解无法正常进行。另外，由于残极率高，使返回重铸阳极的锑增多，导致大量杂质在整个流程中闭路循环，杂质含量不断升高。

(3) 阳极泥酸溶解 电解产出的阳极泥采用硝酸溶解，脱除铜镍等杂质，使后面的熔炼和灰吹工序正常进行，得到金和银含量大于 70%的合质金。而硝酸溶解过程中会冒出大量氮氧化物，环境污染严重，大部分银溶解损失；而且溶解产物过滤困难，进入硝酸体系中的贱金属无法用常规方法回收。

目前，该厂的炼金工段由于锑电解不能正常运行，所以直接采用硝酸浸煮锑阳极板，这不仅使以前酸溶过程存在的问题加剧，而且由于处理量大，大部分有价金属被直接排放，不仅经济损失严重，更重要的是使环境污染加剧。

(4) 坩埚炉熔炼和马弗炉吹炼工序 阳极泥经过酸溶解后，通过坩埚炉熔炼和马弗炉吹炼两个工序得到合质金。目前的阳极板电解后得到的阳极泥，硝酸浸煮后得到的渣，用这两个工序处理不能得到合格的合质金；因为渣中的铜镍很难通

过氧化挥发除去,而且铜镍含量的增加会延长吹炼过程,能耗增加,返渣也增多,导致金的直收率很低,仅70%左右。另外,阳极板直接用硝酸浸煮后的渣,用这两个工序来处理,更难以得到合格的合质金,而且与处理阳极泥相比,存在的问题更加严重。

### 1.5.2 本课题的提出

综上所述,湖南辰州矿业有限责任公司锑冶炼厂炼金工段,由于锑阳极板成分的变化,现有的工艺已经不能产出合格的合质金。虽然炼金工段对原有工艺进行了调整,效果也是微乎其微。原有的富集金银的工艺不仅能耗高、环境污染严重、有价金属损失大,而且生产周期长、金属直收率和回收率低,是制约现有生产正常进行的“瓶颈”。

这些问题已经严重影响到生产的正常进行,故辰州公司与中南大学合作,拟开发一个直接从锑阳极板中富集金银的湿法工艺,该新工艺将在解决现有生产“瓶颈”的基础上,做到有价金属的综合回收。

通过对富贵锑粉成分和物相的分析,在查找有关文献的基础上,提出采用选择性氯化法来首先分离锑阳极板中大部分贱金属,然后在后续工序中继续进行脱杂,富集贵金属。选择性氯化法用于处理含有贵金属的物料的研究和实践很多,但将该方法用于处理锑含量高的贵锑合金仍未见文献报道;故本课题的提出不仅丰富了选择性氯化法的处理对象,而且在工业生产方面具有一定的现实意义。

## 第二章 选择性氯化浸出工艺与理论分析

### 2.1 选择性氯化浸出工艺

根据我们对物料成分以及各种金属含量的掌握,选择了控电位选择性氯化浸出的方法,初步分离富贵铈粉中的部分贱金属。结合贱金属的硫酸盐与氯盐的性质,在盐酸体系中选择性氯化浸出分离贱金属,工艺流程见图 2-1。

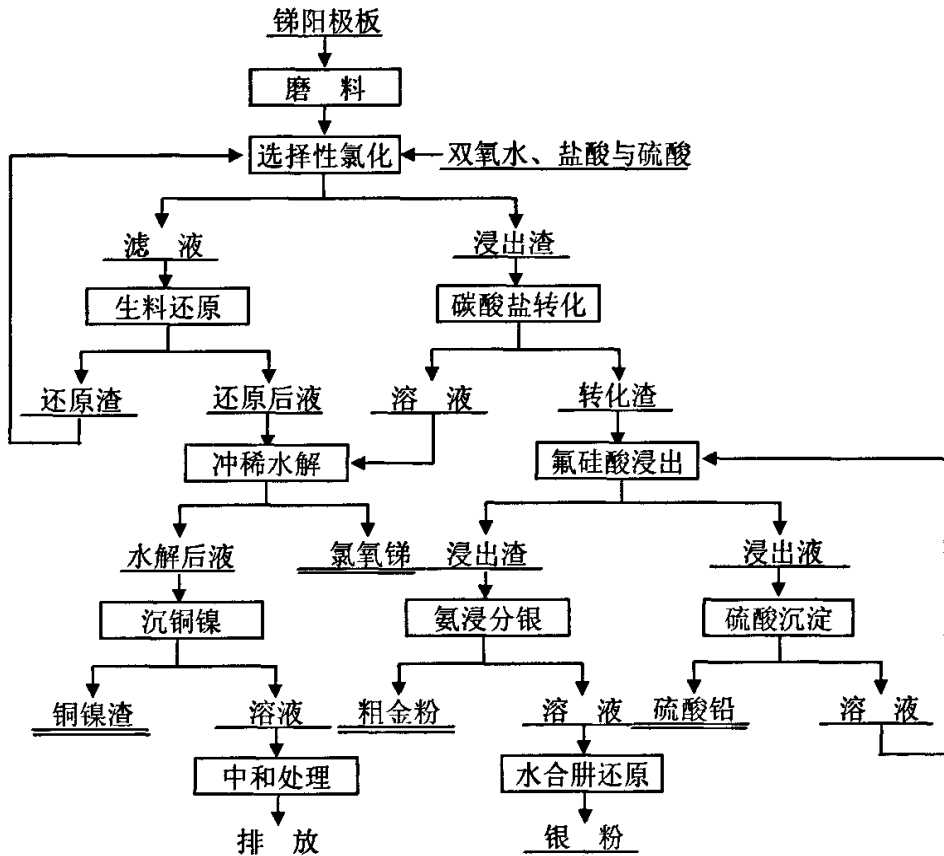


图 2-1 选择性氯化法处理铈阳极板工艺流程图

在盐酸体系中,用氧化剂氧化贵铈粉实现贵贱金属的分离,铜、镍、铈等金属被氧化生成氯化铜、氯化镍、氯化铈等进入溶液,铅被氧化后生成氯化铅进入渣中。小部分银以银氯配合离子的形态进入溶液,要在还原工序加以回收,大部分银以氯化银状态进入渣中,金则以活性粉末的形式进入渣中。进入溶液中的铈,采用水解沉淀的方法得到氯氧铈。浸出渣经过碳酸盐铅转化、氟硅酸浸出和硫酸沉铅等工序,以硫酸铅的形态回收铅。银则采用氨浸分银、水合肼还原工序以银粉的形式回收,剩余的渣即为富集了金的渣。

同时,探索了在硫酸体系中,拟利用铜和镍的硫酸盐可以溶解,而铈和铅的硫酸盐不溶解,选择性氧化分离铜和镍;在随后的盐酸浸出工序再浸出铈和铅,从而达到贱金属的分步分离。可以看出,这两个体系的选择性浸出,唯一不同是

选择性浸出部分分离的贱金属不相同。结合文献资料与探索实验部分的结果,在本章中主要分析了盐酸体系控电位选择性氯化浸出过程。

### 2.2.1 氧化剂的选择

在盐酸介质中,可以选择的氧化剂很多,有氯气、次氯酸钠、氯酸钠、双氧水、高价金属盐(如  $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{FeCl}_3$  等)。传统控电位选择性氯化浸出用氯气作氧化剂,虽然氧化效果好,但运输和使用麻烦。而次氯酸钠和氯酸钠价格昂贵,不适合工业化规模使用。高价金属盐虽然有一定的氧化效果,但是要求的金属离子浓度高,有价金属离子分离困难。所以选用高效环保的氧化剂—双氧水,其不仅能有效的氧化金属离子,而且易于运输、安全环保,价格还比氯气还低。

### 2.2.2 双氧水的性质<sup>[26]</sup>

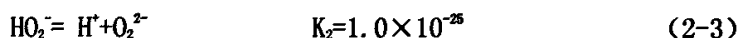
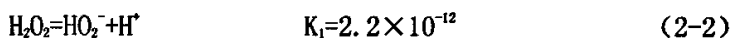
双氧水,化学名称过氧化氢,分子式为  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,是一种无色的粘稠液体,能与水以任意比例混合。 $\text{H}_2\text{O}_2$  的结构是  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ,中间部分的  $-\text{O}-\text{O}-$  称为过氧键,两个氢原子并非在一个平面上,而是立体结构。过氧化氢分子间由于存在氢键而有缔合作用,其缔合程度大于水,它比水约重 1.5 倍。所以过氧化氢有其自身特殊的性质:

(1) 热稳定性差 过氧化氢中过氧键  $-\text{O}-\text{O}-$  的键能很小,不稳定,按 (2-1) 式分解。



浓度高于 65% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和有机物接触时,容易发生爆炸。双氧水受光照、加热或在碱性溶液中分解加速,故常用棕色瓶子储存,放置于阴暗处。微量的  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{MnO}_2$  等对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解有催化作用;然而微量的锡酸钠、焦磷酸钠或 8-羟基喹啉等能增加它的稳定性。

(2) 弱酸性  $\text{H}_2\text{O}_2$  是一种极弱的酸,离解常数分别见式 (2-2) 和 (2-3)。

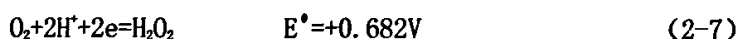
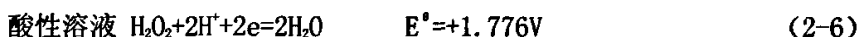


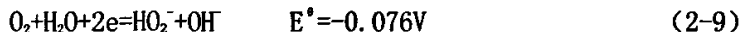
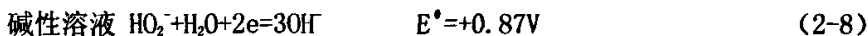
$\text{H}_2\text{O}_2$  可与碱反应生成过氧化物盐,过氧化钙和过氧化钡就是利用该反应制备,见式 (2-4) 和 (2-5)。



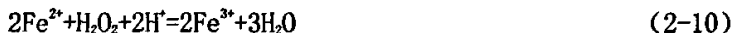
### (3) 氧化性和还原性

过氧化氢中氧的氧化态为 -1,这种中间氧化态,预示着它有得电子和失电子两种可能性,故  $\text{H}_2\text{O}_2$  既有氧化性又有还原性。有关的标准电极电位如下。





可见,  $\text{H}_2\text{O}_2$  是一种较强的氧化剂, 在酸性溶液中尤为突出, 见下面反应式。

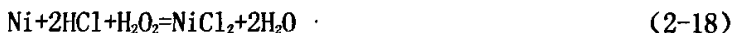


$\text{H}_2\text{O}_2$  的还原性较弱, 只有遇到比它更强的氧化剂时才表现出来, 如:



## 2.3 控电位氯化浸出的化学反应

在氯化物溶液中, 调节加入双氧水的量, 通过电位控制反应发生的方向, 可能发生的化学反应如下:



多金属共存的氯化物溶液中化学反应的进行程度, 完全由该体系中氧化还原电位来控制, 当外加氧化剂作用时, 打破了溶液中的离子平衡, 溶液的氧化还原电位也随之变化。通过对电位监测, 控制氧化剂的加入量, 即控制预定的电位范围, 就控制了溶液平衡改变的方向。同时该体系所涉及的金属有 Sb、Pb、Cu 和 Ni 等, 其中锑含量达到 40% 以上, 由于锑 (III) 高酸度下水解的特性, 所以, 反应终点酸度的控制是很必要的。

## 2.4 电位变化与范围选择

在所有金属中, 贵金属具有较正的氧化—还原电位值, 与贱金属的标准氧化—还原电位值有较大的差别, 本研究涉及的贱金属标准电极电位见表 2-1。

表 2-1 金属的标准电极电位<sup>[27-28]</sup>

金 属	Au <sup>3+</sup> /Au	Ag <sup>+</sup> /Ag	Pt <sup>2+</sup> /Pt	Pd <sup>2+</sup> /Pd	Cu <sup>2+</sup> /Cu	Ni <sup>2+</sup> /Ni	Pb <sup>2+</sup> /Pb	Sb <sup>3+</sup> /Sb
电位/V	1.50	0.799	1.2	0.987	0.345	-0.250	-0.126	0.1

因此,控制体系合适的氧化电位值,可以选择性氯化浸出贱金属,贵金属不溶解,得到高品位的贵金属富集渣。

但在氯化物体系中,由于贵贱金属都有生成氯配合离子的强烈倾向,使其氧化—还原电位有所下降<sup>[31-32]</sup>,从而给控电位选择性氯化浸出的的电位选择带来一定的变化。

若金属离子不与 Cl<sup>-</sup> 配合,则电极电位以能斯特方程表示

$$E = E^{\theta} + \frac{2.303RT}{zF} \lg[Me^{z+}] \quad (2-28)$$

[Me<sup>z+</sup>]<sup>—</sup>金属离子的浓度

若金属离子与 Cl<sup>-</sup> 发生配合作用,则有:



配合物的积累稳定常数为:

$$\beta_i = \frac{[MeCl_i^{z-i}]}{[Me^{z+}][Cl]^{-i}} \quad (2-30)$$

由 (2-30) 式可以得出溶液中游离金属离子的浓度:

$$[Me^{z+}] = \frac{[MeCl_i^{z-i}]}{\beta_i [Cl]^{-i}} \quad (2-31)$$

根据同时平衡原理,计算每种金属离子在溶液中的平衡电位,当体系达到平衡时遵守以下原则:

- (1) 在水溶液中,含有金属离子的各种物种总是同时存在,当达到平衡状态时,各物种之间都处于都处于平衡;
- (2) 溶液与金属之间只有一个平衡电位,它是各物种同时存在、同时平衡的结果;
- (3) 平衡时的电位可以用溶液中任何一种物种来表示,而且无论哪一种物种,其电位数值均应相等。

根据同时平衡原理,当溶液与金属处于平衡时,如以某中金属配合离子表示溶液电位时,将 (2-31) 式代入 (2-28) 式,得出溶液的电位计算式为 (2-32)。

$$E = E^{\theta} + \frac{2.303RT}{zF} \lg \frac{[MeCl_i]}{\beta_i [Cl]^{-i}}$$



$$\begin{aligned} &= E^\theta + \frac{2.303RT}{zF} \lg[MeCl_i] - \frac{2.303RT}{zF} \lg \beta_i - \frac{2.303RT}{zF} \lg[Cl]^\dagger \\ &= (E^\theta - \frac{2.303RT}{zF} \lg \beta_i) + \frac{2.303RT}{zF} \lg[MeCl_i] - \frac{2.303RT}{zF} \lg[Cl]^\dagger \quad (2-32) \end{aligned}$$

从式 (2-32) 可以看出, 当金属离子形成配合物以后, 其电位与配合物的稳定常数、配合物浓度和氯离子浓度有关, 稳定常数  $\beta$  越大, 电位下降越多。本研究体系中, 有关金属与  $Cl^-$  形成配合物时, 在溶液中占比例最大的物种的配合稳定常数见表 2-2。

表 2-2 有关金属与  $Cl^-$  配合稳定常数

序号	配位反应	稳定常数 $\lg \beta_i$
1	$Au^{3+} + 4Cl^- = AuCl_4^-$	26.0
2	$Ag^+ + 2Cl^- = AgCl_2^-$	5.25
3	$Pt^{2+} + 4Cl^- = PtCl_4^{2-}$	16.0
4	$Pd^{2+} + 4Cl^- = PdCl_4^{2-}$	15.7
5	$Cu^{2+} + Cl^- = CuCl^+$	0.1
6	$Sb^{3+} + 4Cl^- = SbCl_4^-$	4.7
7	$Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2$	1.8

将表 2-1 中各种金属的标准电极电位和表 2-2 中的配合稳定常数代入式 (2-32), 计算出各种金属的平衡电位方程式见表 2-3。

表 2-3  $Me-Cl-H_2O$  系中金属的平衡电位方程式

序号	电极反应	平衡电位方程式/V
1	$AuCl_4^- + 3e = Au + 4Cl^-$	$E = 1.00 + 0.0197 \lg[AuCl_4^-] - 0.0788 \lg[Cl^-]$
2	$AgCl_2^- + e = Ag + 2Cl^-$	$E = 0.50 + 0.0591 \lg[AgCl_2^-] - 0.1182 \lg[Cl^-]$
	$AgCl(s) + e = Ag + Cl^-$	$E^\theta = 0.22$
3	$PtCl_4^{2-} + 2e = Pt + 4Cl^-$	$E = 0.73 + 0.0296 \lg[PtCl_4^{2-}] - 0.1182 \lg[Cl^-]$
4	$PdCl_4^{2-} + 2e = Pd + 4Cl^-$	$E = 0.64 + 0.0296 \lg[PdCl_4^{2-}] - 0.1182 \lg[Cl^-]$
5	$CuCl^+ + 2e = Cu + Cl^-$	$E = 0.342 + 0.0296 \lg[CuCl^+] - 0.0296 \lg[Cl^-]$
6	$SbCl_4^- + 3e = Sb + 4Cl^-$	$E = 0.01 + 0.0197 \lg[SbCl_4^-] - 0.0788 \lg[Cl^-]$
7	$PbCl_2 + 2e = Pb + 2Cl^-$	$E = -0.18 + 0.0296 \lg[PbCl_2] - 0.0591 \lg[Cl^-]$
8	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	$E^\theta = -0.25$

从表 2-3 可以看出, 当金属与氯离子配合进入溶液时, 其电极电位将降低。电位随氯离子浓度的增加其电位逐渐降低, 随金属配合离子浓度的增加其电位升高, 但这两者对电位的影响幅度不大。所以在不考虑金属配合物浓度和氯离子浓

度的影响时,金属电极电位的变化见表 2-4。

表 2-4 金属电极电位的变化

金 属	标准电极电位/V	氯化物介质电位/V	金属离子形态
Au <sup>3+</sup> /Au	1.50	1.00	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Ag <sup>+</sup> /Ag	0.799	0.50	AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>
		0.22	AgCl <sub>2</sub>
Pt <sup>2+</sup> /Pt	1.2	0.73	PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Pd <sup>2+</sup> /Pd	0.987	0.64	PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Cu <sup>2+</sup> /Cu	0.345	0.342	CuCl <sup>+</sup>
Sb <sup>3+</sup> /Sb	0.1	0.01	SbCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0.126	-0.18	PbCl <sub>2</sub>
Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0.250	-0.25	Ni <sup>2+</sup>

从表 2-4 可以看出,氯化物体系中贵贱金属的电位都有所降低,其中贵金属降低的较多,而贱金属降低的幅度比较小,但两类金属电位的差别仍然存在。根据各个金属的溶解电位,结合冶金工艺的思路,要求控制氯化物体系的电位,使贱金属中较高电位的铜溶解,而贵金属中较低电位的银等不溶解,按金属在氯化物介质中的标准电极电位选择,须控制电位在 0.342~0.50V 之间。由于银在氯化物体系中转化为 AgCl 的电位为 0.22V,所以在控制电位为 0.342~0.50V 之间时银也转化为 AgCl。

上面分析的为纯溶液体系的结果,但冶金过程中所用溶液是非常复杂的氯化物体系,表现为正、负离子的种类多,平衡状态复杂,价态及离子浓度。溶液酸度变化范、范围大,金属离子活度与介质性质变化的关系很难确定,热力学分析结果难以直接作为应用的依据。因此,应用于工艺研究中电位选择范围必须通过反复的实验来确定。

## 2.5 金属行为

### 2.5.1 游离氯离子浓度计算<sup>[29~30]</sup>

掌握溶液中的游离[Cl<sup>-</sup>]浓度,对于分析有价金属离子在溶液中的行为有很大的指导意义。当水溶液中有大量金属的氯配合物生成时,其游离[Cl<sup>-</sup>]浓度和[Cl]<sub>T</sub>浓度有很大的区别,溶液中游离[Cl<sup>-</sup>]浓度的计算方法如下。

已知条件:溶液中各种金属离子的总浓度[Me]<sub>T</sub>、氯离子总浓度[Cl]<sub>T</sub>、各种配合物的稳定常数 β<sub>i</sub>。

根据氯离子的质量平衡可以得到:

$$[\text{Cl}]_{\text{T}} = [\text{Cl}^{-}] + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m j[M_i\text{Cl}_j]$$

$$\begin{aligned}
 &= [\text{Cl}^-] + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m j\beta_{ij} [M_i] [\text{Cl}]^j \\
 &= [\text{Cl}^-] + \sum_{i=1}^n \frac{[M_i]_T}{\varphi_i} \sum_{j=1}^m j\beta_{ij} [\text{Cl}]^j
 \end{aligned} \quad (2-33)$$

$$\text{又令 } \varphi_i = 1 + \sum_{j=1}^m \beta_{ij} [\text{Cl}]^j, \quad \psi_i = \sum_{j=1}^m j\beta_{ij} [\text{Cl}]^j \quad (2-34)$$

将 (2-34) 代入 (2-33) 式可得到:

$$[\text{Cl}]_T - [\text{Cl}^-] - \sum_{i=1}^n \frac{[M_i]_T \psi_i}{\varphi_i} = 0 \quad (2-35)$$

由式 (2-35) 可以看出, 总  $[\text{Cl}]_T$  一定时, 溶液中游离  $[\text{Cl}^-]$  与下列两个因素有关: 溶液中发生配合作用的金属离子浓度和各个金属离子与  $\text{Cl}^-$  配位的积累稳定常数。

根据对本体系的分析, 本体系中参与  $\text{Cl}^-$  配位反应的金属离子主要有  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$  不参与配位反应, 而金在浸出过程中不希望溶解, 故在水溶液中的浓度很低, 这里不考虑金的配合作用。所以我们按  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  四种金属离子参与配位反应计算溶液中的游离氯浓度  $[\text{Cl}^-]$ 。

表 2-5 在 298K 下各种金属离子与氯离子配合物的积累稳定常数<sup>[33-34]</sup>

金属	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
Ag	3.04	5.04	5.04	5.30		
Pb	1.6	1.8	1.7	1.4		
Sb	2.3	3.5	4.2	4.7	4.7	4.1
Cu	0.1	-0.6				

实际溶液中各种金属的浓度见表 2-6。

表 2-6 各种金属的浓度

金 属	Ag	Pb	Sb	Cu	$[\text{Cl}]_T$
质量浓度/(g · L <sup>-1</sup> )	0.122	1.14	57.34	33.75	—
摩尔浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )	0.0011	0.0055	0.47	0.53	4.0

将表 2-5 中各种金属的积累稳定常数与表 2-6 中各种金属的浓度代入 (2-35) 式, 可以得到的关于  $[\text{Cl}^-]$  的高次方程, 见式 (2-36)

$$4 - [\text{Cl}] - \sum_{i=1}^4 \frac{0.0011 \times \{i\beta_i [\text{Cl}]^i\}}{1 + \beta_i [\text{Cl}]^i} - \sum_{i=1}^4 \frac{0.0055 \times \{i\beta_i [\text{Cl}]^i\}}{1 + \beta_i [\text{Cl}]^i} - \sum_{i=1}^6 \frac{0.47 \times \{i\beta_i [\text{Cl}]^i\}}{1 + \beta_i [\text{Cl}]^i} - \sum_{i=1}^2 \frac{0.53 \times \{i\beta_i [\text{Cl}]^i\}}{1 + \beta_i [\text{Cl}]^i} = 0 \quad (2-36)$$

运用 Matlab 软件求解方程 (2-36), 得到游离氯浓度  $[\text{Cl}^-] = 2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 2.5.2 各金属行为

### 2.5.2.1 金的行为

在该氯化物体系中,由于氯离子的配合作用,金的电位由原来的 1.53V 降低至 1.0V 左右。由于控电位选择性氯化浸出过程控制相对电位在 0.5V 以下,远远小于金配合后的电位 1.0V,所以理论上金不会溶解进入溶液。实际浸出过程溶液中金含量总保持在  $1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右,这可能是氧化剂的添加速度过快,造成局部电位偏高造成的。

### 2.5.2.2 银的行为

银在选择性氯化浸出的氯化物体系中,其电位由 0.799V 降低至 0.222V,在本体系控制的相对电位为 0.5V 时,银转化为  $\text{AgCl}$ 。虽然  $\text{AgCl}$  的溶度积很小 ( $K_{sp}=1.8 \times 10^{-10}$ ),但由于  $\text{Cl}^-$  的配合作用,使部分  $\text{AgCl}$  以银氯配合物溶解进入溶液。

$\text{Ag}^+$  与  $\text{Cl}^-$  形成四种配合物,根据表 2-5 中  $\text{Ag}^+-\text{Cl}^-$  的的配配合积累稳定常数,溶液中银的总浓度  $[\text{Ag}]_T$  为<sup>[36]</sup>。

$$\begin{aligned} [\text{Ag}]_T &= [\text{Ag}] \{1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{Cl}]^i\} \\ &= [\text{Ag}] \{1 + \beta_1 [\text{Cl}] + \beta_2 [\text{Cl}]^2 + \beta_3 [\text{Cl}]^3 + \beta_4 [\text{Cl}]^4\} \\ &= \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}]} \{1 + \beta_1 [\text{Cl}] + \beta_2 [\text{Cl}]^2 + \beta_3 [\text{Cl}]^3 + \beta_4 [\text{Cl}]^4\} \\ &= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}]} \times \{1 + 10^{3.04} \times [\text{Cl}] + 10^{5.04} \times [\text{Cl}]^2 + 10^{5.04} \times [\text{Cl}]^3 + 10^{5.30} \times [\text{Cl}]^4\} \quad (2-37) \end{aligned}$$

将 2.5.1 节中计算出来的游离  $[\text{Cl}^-]=2.4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  代入 (2-37) 式,可以得到溶液中银的理论浓度。理论浓度  $[\text{Ag}]_T=0.0009\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,这和溶液中的银实际浓度  $0.0011\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  相近,所以为了减少银的溶出,要尽量降低溶液中氯离子浓度。

进入浸出液中的银,可以用富贵锑粉中的镍等负电性金属来还原,使银进入还原渣中。可能发生的化学反应如下。



### 2.5.2.3 铅的行为

铅的电位由 -0.126V 降低至 -0.18V,在选择性氯化浸出过程中金属铅被氧化成  $\text{PbCl}_2$ 。虽然氯化铅的溶度积很小 ( $1.6 \times 10^{-5}$ ),但铅和银一样,容易与  $\text{Cl}^-$  配合进入溶液。

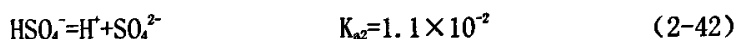
$Pb^{2+}$ 与 $Cl^-$ 形成四种配合物, 根据表 2-5 中  $Pb^{2+}-Cl^-$  的的配合累积稳定常数, 溶液中铅的总浓度  $[Pb]_T$  为<sup>[36]</sup>:

$$\begin{aligned}
 [Pb]_T &= [Pb] \left\{ 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [Cl]^{-i} \right\} \\
 &= [Pb] \{ 1 + \beta_1 [Cl] + \beta_2 [Cl]^2 + \beta_3 [Cl]^3 + \beta_4 [Cl]^4 \} \\
 &= \frac{K_{sp}}{[Cl]^2} \{ 1 + \beta_1 [Cl] + \beta_2 [Cl]^2 + \beta_3 [Cl]^3 + \beta_4 [Cl]^4 \} \\
 &= \frac{1.6 \times 10^{-5}}{[Cl]^2} \times \{ 1 + 10^{1.6} \times [Cl] + 10^{1.8} \times [Cl]^2 + 10^{1.7} \times [Cl]^3 + 10^{1.4} \times [Cl]^4 \} \quad (2-41)
 \end{aligned}$$

将 2.5.1 节中计算出来的游离  $[Cl^-] = 2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  代入 (2-41) 式, 可得溶液中铅的理论浓度  $[Pb]_T = 0.0055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 这和溶液中的铅含量  $0.0055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  相同, 所以为了减少铅的溶出, 也要尽量降低溶液中氯离子浓度。

在本实验选定的体系中, 为了防止铈的水解加入硫酸调节酸度, 由于硫酸铅的溶度积 ( $1.6 \times 10^{-8}$ ) 远远小于氯化铅 ( $1.6 \times 10^{-5}$ ), 所以该体系中氯化铅和硫酸铅沉淀的先后顺序以及浸出渣中铅的物相有必要进行分析。本体系的计算的初始条件:  $[HCl]_T = 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[H_2SO_4] = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、游离氯离子浓度  $[Cl^-] = 2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、浸出结束后体系的酸度  $[H^+] = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由于浸出液酸度很高, 故硫酸在该体系中主要以  $HSO_4^-$  存在, 而  $HSO_4^-$  发生离解:



根据式 (2-42) 计算溶液中游离  $[SO_4^{2-}]$  浓度为:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_{a2} [HSO_4^-]}{[H^+]} = \frac{1.1 \times 10^{-2} \times 1.2}{3.0} = 4.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2-43)$$

在  $[SO_4^{2-}] = 4.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 生成硫酸铅沉淀的最低铅浓度  $[Pb^{2+}]_{PbSO_4}$  为:

$$[Pb^{2+}]_{PbSO_4} = \frac{K_{spPbSO_4}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1.6 \times 10^{-8}}{4.4 \times 10^{-3}} = 3.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2-44)$$

在  $[Cl^-] = 2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 生成氯化铅沉淀的最低铅浓度  $[Pb^{2+}]_{PbCl_2}$  为:

$$[Pb^{2+}]_{PbCl_2} = \frac{K_{spPbCl_2}}{[Cl^-]^2} = \frac{1.6 \times 10^{-5}}{2.4 \times 2.4} = 2.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2-45)$$

$$\text{由于 } [Pb^{2+}]_{PbSO_4} = 3.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > [Pb^{2+}]_{PbCl_2} = 2.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2-46)$$

溶液中各种沉淀生成的先后顺序, 不仅与该沉淀的溶度积有关, 而且与溶液中对各种金属离子浓度有关。根据上面的计算结果可以知道, 在本体系中当铅开始氧化进入溶液时, 首先生成氯化铅沉淀, 当氯化铅沉淀—溶解达到平衡时, 才会有硫酸铅沉淀生成。

当溶液中氯化铅沉淀—溶解达到硫酸铅开始沉淀的  $[Pb^{2+}]_{PbSO_4} = 3.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  时, 溶液中的  $[Cl^-]$  浓度为:

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{K_{spPbCl_2}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.6 \times 10^{-5}}{3.6 \times 10^{-6}}} = 2.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad (2-47)$$

根据式 (2-43) 和 (2-47) 的计算结果可以计算, 当有硫酸铅沉淀生成时, 浸出渣中氯化铅和硫酸铅分别沉淀的铅量比值见式 (2-48)。

$$\frac{m_{PbCl_2}}{m_{PbSO_4}} = \frac{2.4 - 2.1}{2 \times 4.4 \times 10^{-3}} = 34 \quad (2-48)$$

而富贵锑粉中的铅被氧化后, 铅以氯化铅和硫酸铅两种形态进入浸出渣中, 浸出渣中氯化铅所占铅总量的见式 (2-49)。

$$\eta_{PbCl_2} = \frac{34}{35} \times 100\% = 97.2\% \quad (2-49)$$

其中氯化铅至少占浸出渣中铅总量的 97.2%, 这和表 5-3 的铅物相分析结果基本吻合, 整个理论预测还是比较准确的。只是实际浸出渣中的以氯化铅形态存在的铅占到 99% 以上, 这可能是浸出渣中的中的铅量较少, 还不足以使大部分铅以硫酸铅沉淀出来。

氯化铅还有其特殊的性质<sup>[37]</sup>, 即  $PbCl_2$  在冷水中溶解度很小, 但易溶于热水, 其溶解度随温度的变化见表 2-6。

表 2-6 氯化铅在不同温度下的溶解度

温度/K	273	288	298	318	338	353	373
溶解度/%	0.64	0.91	1.05	1.55	2.08	2.54	3.20

根据表 2-6 的数据, 我们可以利用该性质, 用热水洗涤分离渣中的氯化铅, 实现氯化铅与其它金属的初步分离。

#### 2.2.4 锑的行为<sup>[38]</sup>

在该体系的氯化物溶液中, 锑的电位由 0.10V 降低至 0.01V, 在控电位至 0.342~0.50V 时, 锑就可以氧化进入溶液。但  $Sb(III)$  在高酸度 0.8M HCl 体系中也容易水解, 生成氯氧锑, 所以控制选择性氯化浸出终点酸度是必要的。同时, 在  $3.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  盐酸溶液中,  $Sb(III)$  氧化成  $Sb(V)$  的电位为 0.75V, 而  $Sb(V)$  存在的酸度比  $Sb(III)$  要求的酸度更高; 所以在本体系中要防止  $Sb(V)$  的生

成。后面的实验结果，也有力的证明了这一点。

#### 2.2.4.5 铜和镍的行为

在本氯化物体系中，铜的电位降低至 0.342V，而镍的电位仍为-0.25V，在控制体系电位为 0.342~0.50V 时，铜和镍会被氧化进入溶液。结合本体系控制的电位和氯离子总浓度  $[Cl]_{\tau}=4.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，从图 2-2 的 Cu—Cl—H<sub>2</sub>O 系  $E-\lg[Cl]$  图可以看出<sup>[37]</sup>，在该电位和氯离子浓度下，铜以铜（II）氯配合物的形式进入溶液，镍为负电性金属，可以溶于盐酸；故理论上铜和镍在浸出过程中可以很好的氧化进入溶液。从后面的实验结果得出，富贵锑粉中的铜和镍完全被氧化进入溶液。

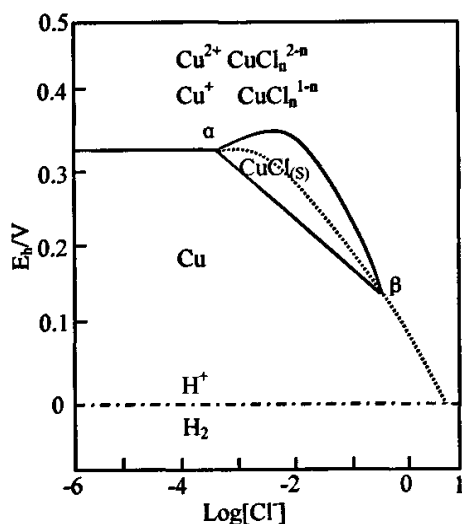


图 2-2 Cu-Cl-H<sub>2</sub>O 系  $E-\lg[Cl]$  图  
温度: 298K、 $[Cu]_{\tau}=0.315\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

第三章 实 验

3.1 原料、试剂与仪器

3.1.1 原料与试剂

实验原料为湖南辰州矿业有限责任公司铋冶炼厂，金铋精矿鼓风炉挥发熔炼所得到的贵铋经过吹炼后的铋阳极板，俗称富贵铋粉。取3批不同的富贵铋粉，磨至粒度小于-100目，其主要成分见表3-1。

表 3-1 实验用富贵铋粉的化学成分/%

序号	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni
1	1.72	0.52	42.20	17.51	24.09	6.52
2	2.57	0.43	42.80	15.93	26.93	6.48
3	2.35	0.31	45.80	19.64	23.95	6.01

整个实验过程使用的化学试剂见表3-2。

表 3-2 实验所用的化学试剂

试剂名称	级 别	厂 家
盐 酸	A. R	湖南株洲开发区石英化玻璃有限责任公司
硫 酸	A. R	湖南株洲开发区石英化玻璃有限责任公司
硫酸高铁	A. R	北京化工厂
双氧水	A. R	湖南师大化学试剂厂
无水碳酸钠	A. R	上海试剂研究所金城试剂厂
碳酸氢铵	A. R	北京刘李店化工厂
硫化钠	A. R	天津市大茂化学试剂厂
氟硅酸	A. R	广州化学试剂厂
氨 水	A. R	长沙市试剂化工厂
水合肼	A. R	长沙市试剂化工厂
铁 屑	A. R	广东汕头市西陇化工厂

3.1.2 实验仪器

实验过程用到的仪器，除普通玻璃器皿外的主要仪器见表3-3。

3.2 实验方法

选择性氯化提金工艺流程路线为：原富贵铋粉经过控电位选择性氯化浸出，使铜、镍和铋等贱金属进入溶液，而金、银和铅则留在渣中，其中铅以氯化铅或硫酸铅的形式存在，银以氯化银的形式存在。溶液中的铋经过水解沉淀得到氧化铋或氯氧铋，而铜和镍则在后面用中和水解或者铁屑置换的方法回收。进入渣中的铅采用碳酸盐转化—氟硅酸浸出—硫酸沉铅流程以硫酸铅的形式回收，银则通



过氨浸分银—水合肼还原产出粗银粉，剩下的即为粗金粉。

基于上面的介绍，我们对传统工序的实验方法不进行介绍，主要介绍控电位选择性氯化浸出和银还原这两个工序的实验方法和仪器装置图。

表 3-3 实验中使用的仪器

仪器名称	型 号	厂 家
振动磨料机	MZ—100	国营南昌化验制样机厂
集热式恒温磁力搅拌器	DF—101B	浙江省乐清市乐成电器厂
循环水真空泵	SHZ—D (III)	浙江黄岩求精真空泵厂
电子恒速搅拌器	JHS—1/60J	杭州仪表电机厂
恒温水浴锅	H. H	郑州杜甫仪器厂
pH 计	MT320—S	梅特勒公司
		显示仪使用 MT320—SpH 计
电位计	自改装	参比电极 of 甘汞电极 铂电极 of 工作电极、自制
电子天平	ES—100E	长沙湘平科技发展有限公司
远红外干燥箱	YHW—102	长沙仪器仪表厂

### 3.2.1 控电位选择性氯化浸出

按照加料量、液固比和酸浓度，计算所要求的水、酸和双氧水的体积。在 250mL 的烧杯中按配料比的要求加入一定体积的水，然后将其置于磁力搅拌器上，边搅拌边加入所要求体积的盐酸和硫酸，装上电位计（记录电位的变化情况），然后升温至所要求的温度，增强搅拌并加入一定量-100 目的富集锑粉。当电位显示稳定后，按一定速度加入双氧水；利用显示仪显示的电位来控制双氧水的加入量，当达到所要求的电位时，停止加入双氧水，继续保温搅拌一段时间后，冷却至室温、过滤，滤渣干燥后称重，浸出液量取体积；分析溶液中的各种金属离子浓度，各种金属浸出率以液体计。

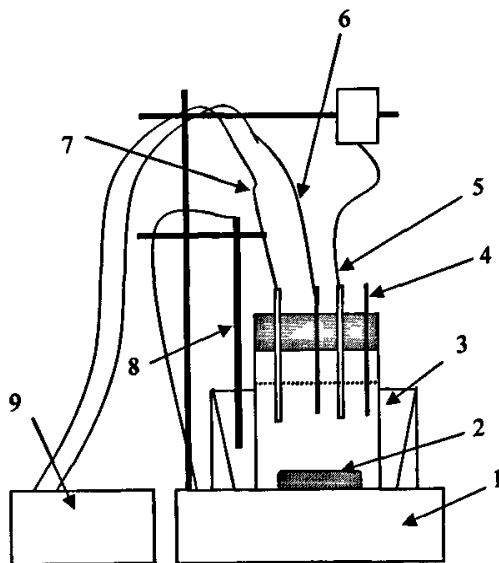


图 3-1 实验装置示意图

- 1—磁力搅拌器 2—搅拌杆 3—水浴  
4—温度计 5—双氧水加料管 6—甘汞电极  
7—铂电极 8—水银触点温度计  
9—MT320—SpH 计

实验装置示意图见图 3-1。

3.2.2 银还原

取一定体积的浸出液置于 250ml 烧杯中，将其置于磁力搅拌器上，装好电位计开始升温，用电位计观察溶液升温时电位的变化；当达到所要求的温度时，按要求加入原料量 10~15%的富贵锑粉，记录电位变化，继续搅拌一段时间后，冷却、过滤，分析溶液中银和其它金属离子浓度，主要考察溶液中银的还原率。实验装置同控电位选择性氯化浸出装置。

3.3 分析与监测

3.3.1 常规金属含量分析<sup>[39]</sup>

本实验中涉及到铜、镍、铅、锑、金和银几种金属，有关金属的分析方法见表 3-4。

表 3-4 各种金属在不同含量下的分析方法

物 质	高含量	低含量
锑	硫酸铈容量法	
铅	EDTA 滴定法	
铜	碘量法	原子吸收光谱法
镍	丁二酮肟沉淀分离 EDTA 滴定法	
金	火法试金	
银	火法试金	
双氧水	碘量法	—

3.3.2 溶液电位的监测<sup>[10]</sup>

溶液中的电位采用自制的电位计监测，该电位计以甘汞电极作参比电极，铂电极作工作电极，以 MT320—SpH 计为显示仪，所显示的电位是溶液中金属离子的混合电位与甘汞电极电位之差。

## 第四章 控电位选择性氯化浸出

### 4.1 探索实验

根据该富贵锑粉的有关化学成分,拟选择在第一段工序—选择性浸出过程实现大部分贱金属杂质的完全脱除,分别在硫酸体系和盐酸体系进行了探索实验。

#### 4.1.1 硫酸体系

在硫酸体系中进行的选择性浸出,拟利用被氧化后的铅、锑等不进入溶液,而只有铜、镍进入溶液中,实现贱金属的初步分离。实验条件  $L:S=7.5:1$ 、温度  $353K$ 、 $\eta_{H_2O_2}=1.0$  (以富贵锑粉中铜、镍、铅和锑四种金属氧化消耗的双氧水的理论量,见反应式 2-21 至 2-26,设为 1.0)、时间 2h,在不同的硫酸浓度和添加剂浓度下,探索了硫酸体系中双氧水氧化富贵锑粉时,铜和锑的浸出效果,结果见表 4-1。

表 4-1 硫酸体系探索实验

实验	$[H_2SO_4]$ / $mol \cdot L^{-1}$	添加剂	渣率/%	锑浸出率/%	铜浸出率/%
1	3	$[Fe^{3+}]10g \cdot L^{-1}$	97.0		6.1
2	1.2		98.0	0	38.1
3	1.2	$[HCl]0.8mol \cdot L^{-1}$	110.0		55.9
4	2.4	$[HCl]3.0mol \cdot L^{-1}$	53.2	71.4	90.0

由表 4-1 可以看出:

(1) 实验 1 中加入的  $Fe^{3+}$  离子起催化剂的作用,以使进入溶液的双氧水能在分解以前就用来氧化被还原的  $Fe^{2+}$ ; 反应进行一段时间后观察溶液颜色稍带浅绿色,另外在体系中冒出大量气泡。其可能的原因是,有部分铜或镍被氧化浸出进入溶液,高酸度下双氧水分解严重(大量气泡冒出)。由于该体系中氧化对象为含有铜、镍、铅、锑等几种贱金属的复合粉末,当反应开始表面的金属被氧化,铜和镍进入溶液,而生成的氧化铅和氧化锑包裹在未反应的合金粉表面,阻碍了合金粉的进一步氧化,可能该过程受扩散控制的影响,故铜的浸出率只有 6.1%,渣率却高达 97.0%。

(2) 基于探索实验 1 的双氧水分解的现象,实验 2 探索了低硫酸浓度下双氧水氧化富贵锑粉的可能性。浸出一段时间后,溶液明显带有绿色,同时溶液中冒出的气泡较实验 1 少些,可见降低硫酸浓度有助于提高双氧水的利用率。实验结束,对溶液中的铜离子浓度分析表明,铜浸出率达到 38.1%,渣率为 98%。较高硫酸浓度下铜的浸出率稍微高了一些,但仍不能达到铜的完全脱除,主要原因可能是氧化过程中生成的铅或锑化合物的包裹,使粉末内部的贱金属无法参与反应。

(3) 基于可能存在的铅和铈氧化物包裹的现象, 实验 3 探索了在低硫酸浓度下添加少量盐酸, 以期待解决氧化过程生成的氧化铅和氧化铈包裹问题。反应进行一段时间后观察溶液的颜色比实验 1 更绿一些, 渣率达到了 110.0%, 溶液铜的浸出率达到 55.9%。说明在较低硫酸浓度下, 添加少量盐酸有利于铜的浸出, 而  $0.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸不会使铈生成配合物进入溶液。

(4) 根据前面 3 个探索实验的结果, 实验 4 探索了硫酸存在下  $3.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸对选择性浸出的影响。实验过程中观察不到溶液中有气泡冒出的现象, 而且溶液逐渐变为黑绿色。说明高盐酸浓度下, 不仅大量贱金属溶出, 而且有效的提高了双氧水的利用率, 通过分析得到渣率为 53.2%, 铈的浸出率为 71.4%, 铜的浸出率达 90.0%。这就预示着高盐酸浓度下, 虽然不能实现铈与铜镍的初步分离, 但可以有效的将铜、镍和铈等金属氧化进入溶液, 使大部分贱金属预先脱除。

通过以上探索实验说明, 要在硫酸体系中采用双氧水氧化预先脱除铜和镍, 主要存在的问题是双氧水只可以氧化富贵铈粉表面的铜、镍、铅和铈等贱金属, 由于氧化生成的铅和铈的化合物的包裹, 使氧化过程不能彻底进行。另外在硫酸体系中双氧水的利用率很低, 大部分双氧水分解为水和氧气, 真正起氧化作用的只是少部分。所以, 在硫酸体系中要将铜和镍彻底脱除在目前的条件下是不可行的。这和余建明<sup>[6]</sup>等人的报道是一致的, 硫酸体系选择性氧化溶解, 只适合于简单的 Ag-Cu 复合废料的铜和银的选择性分离, 而不适合复杂的多金属合金中铜的分离。

#### 4.1.2 盐酸体系

硫酸体系不能完全将杂质脱除的主要原因可能是, 生成的铅、铈等化合物反应物表面形成包裹, 使反应不能继续进行。同时, 双氧水在高硫酸浓度时也容易分解, 冒出大量气泡。根据这些现象, 提出在盐酸体系中, 氧化脱除铜、镍和铈的实验思路。

在实验条件  $L:S=7.5:1$ 、温度 353K、 $\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}=1.0$ 、时间 2h, 不同的盐酸浓度和硫酸浓度下, 探索了盐酸体系中双氧水氧化富贵铈粉时对铜和铈的浸出效果, 结果见表 4-2:

表 4-2 盐酸体系探索实验

实验	$[\text{HCl}]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	添加剂	渣率/%	铈浸出率/%	铜浸出率/%
5	4.0	—	23.6	49.8	101
6	6.0	$[\text{H}_2\text{SO}_4]0.6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	12.5	99.0	100
7	4.0	$[\text{H}_2\text{SO}_4]1.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	24	98.8	101
8	4.0	$[\text{H}_2\text{SO}_4]1.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	23.5	99.5	99.4
9	4.5	$[\text{NaCl}]1.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10.0	99.5	100.0

从表 4-2 可以看出:

(1) 在实验 5 中探索了盐酸体系中能否有效的脱除贱金属杂质。结果表明:从渣率可以看出,盐酸体系中脱杂效果是很好的;唯一存在的问题是铈的浸出率不高,这主要是由于该体系酸度较低,氧化生成的三氯化铈在低酸度下水解,形成氯氧铈,使铈的浸出率降低;这跟实验现象是非常吻合的,实验结束时体系中有白色胶状物出现,即为三氯化铈的部分水解产物。

(2) 在实验 5 取得较为成功的基础上,在实验 6 中探索高氯离子浓度高酸度下盐酸体系中各种金属的脱除效果。实验结果表明:在高氯离子浓度高酸度下,铜、镍和铈能有效的溶解进入溶液,各种金属的浸出率均达到 99%以上,使渣率减小至 12.5%。

(3) 通过实验 5 和 6 的探索,可以清楚的看到,盐酸体系中能有效的脱除铜、镍和铈等杂质。实验 7 探索了选择性氯化浸出的条件实验范围,各种贱金属达到 99%以上浸出率,渣率 24%。实验 8 重复了实验 7,实验相吻合,各种金属的浸出率为: Sb99.5%、Cu 99.4%、Ni99%、Ag12.4%、Pb5.6%、Au0.00042%。

(4) 针对实验 6 的高盐酸浓度下渣率明显减小的现象,探索了  $[HCl]=4.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $[NaCl]=1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下,各种金属浸出率和渣率的变化。结果表明:铜和铈浸出率都大于 99%以上,其中银的浸出率达到 25%,而渣率有所减小,原因可能是氯化钠的加入,使部分铅以氯铅酸钠的状态溶解在溶液中,所以渣率有所减小。

## 4.2 控电位选择性氯化浸出

根据理论分析的结论,结合探索实验的结果,在盐酸体系中进行选择性氯化浸出,实现了富集铈粉中贵贱金属的分离,同时达到了金富集的目的。针对盐酸体系中添加剂的不同,可以分为盐酸与硫酸体系和盐酸与氯化钠体系两种,该两种体系都可以达到很好的贱金属脱除效果,唯一不同的是银的浸出率不同,为了有效的分离银,所以选择银浸出率较低的盐酸与硫酸体系进行条件实验。

本节主要针对选择性氯化浸出的工艺条件选择,在探索实验条件  $[HCl]=4.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $L:S=7.5:1$ 、 $\eta_{H_2O_2}=1.0$ 、温度 353K、时间 2h、 $[H_2SO_4]=1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  条件为基础,重点考察双氧水用量、反应温度、反应时间、盐酸浓度、硫酸浓度、液固比等因素对选择性氯化浸出的影响。

### 4.2.1 双氧水用量对选择性氯化浸出的影响

在  $[HCl]=4.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $L:S=7.5:1$ 、温度 353K、时间 2h、 $[H_2SO_4]=1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,考察了双氧水用量对选择性氯化浸出的影响,结果见图 4-1 和图 4-2。

从图 4-1 可以看出,在双氧水使用量为理论量的 0.9 倍以下,随双氧水过量系数的增加,渣率逐渐减小,铜、铈的浸出率逐渐增加,说明体系中仍没有氧

化的贱金属，随双氧水的加入量增加，贱金属在不断的氧化。当超过理论量的 0.9 倍以后，渣率又逐渐上升，铋的浸出率逐渐下降，铜的浸出率波动。原因可能是过量的双氧水将体系中的 Sb (III) 氧化成 Sb (V)，而 Sb (V) 在此酸度下难以存在，故水解为胶态的  $Sb_2O_5$ ，实验过程中生成的白色悬浮物应为 Sb(V) 水解后的产物。

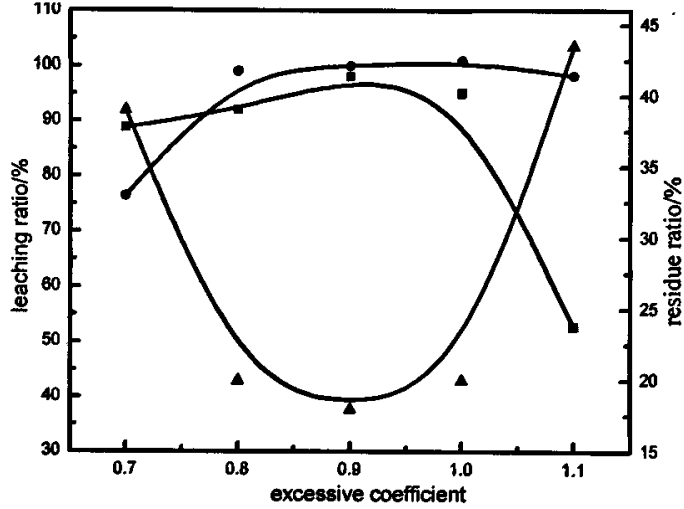


图 4-1 双氧水用量对选择性氯化浸出的影响

■—Sb、●—Cu、▲—residue ratio

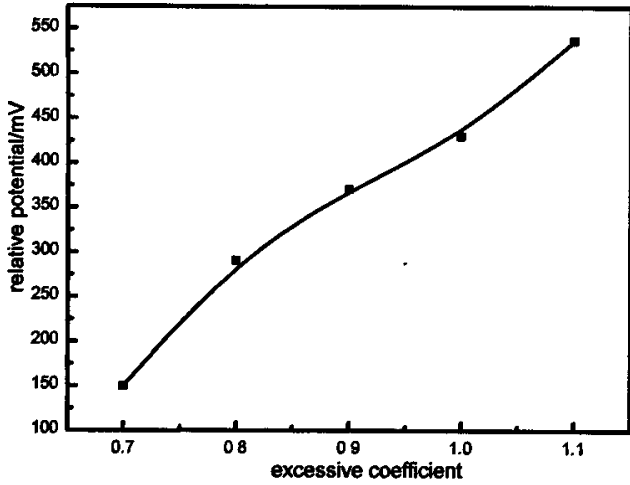
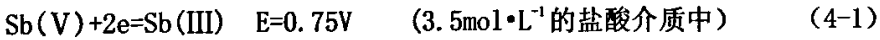


图 4-2 双氧水用量对溶液电位的影响

同时也可以从图 4-2 的终点电位变化说明该问题，随双氧水用量的增加，溶液的电位升高。当双氧水过量系数为 0.9 时终点相对电位为 370mV，而当过量系数为 1.1 时，其终点电位为 537mV，溶液的电位相对于氢标已经超过 750mV，此数值已经超过盐酸体系中 Sb(III) 氧化成 Sb(V) 的电位<sup>[33]</sup>，见式 (4-1)。



同时生成的 Sb(V) 在高酸度下也容易水解, 而且此水解产物较难再溶于发生水解反应时体系的酸度中。随着双氧水用量的增加, 铈的浸出率下降, 渣率随之增加, 由于胶态吸附的原因使铜的浸出率略有下降。

所以, 控电位选择性氯化浸出的电位控制在  $400 \pm 20\text{mV}$  左右, 才能达到很好的脱除杂质和富集贵金属的双重目的。同时可以用控制电位的方法代替双氧水的加入量, 以达到反应过程的有效控制。以下各条件实验为了初始条件的一致性, 选择双氧水  $\eta_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.9$ , 同时监测溶液电位的变化。

#### 4.2.2 反应温度对选择性氯化浸出的影响

在  $[\text{HCl}] = 4.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $L : S = 7.5 : 1$ 、 $\eta_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.9$ 、时间 2h、 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 考察了反应温度对选择性氯化浸出的影响, 结果见图 4-3 和图 4-4。

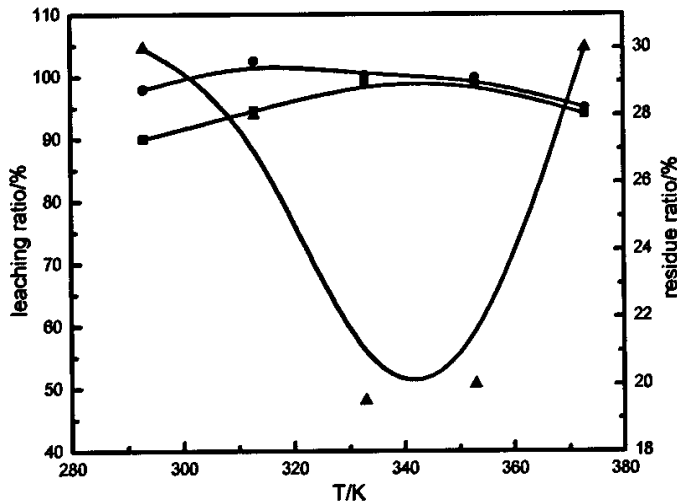


图 4-3 反应温度对选择性氯化浸出的影响

■—Sb、●—Cu、▲—residue ratio

由图 4-3 可以看出, 在 353K 以下, 随着温度的升高, 渣率逐渐降低, 铜和铈的浸出率逐渐升高, 其中 333~353K 之间时浸出率都达到了 99% 以上。但温度升高至 373K 时, 渣率明显升高, 由 20% 增加到 30%, 而铜和铈的浸出率也随之下降, 只有 95% 左右。这主要是由于温度低于 353K 时, 升高温度, 可以加快反应速度, 使双氧水利用率提高, 从而铜和铈的浸出率也随之增加。当温度超过 353K 时, 双氧水高温下容易分解, 大大降低了双氧水的利用率; 同时高温下酸挥发严重, 造成体系酸度降低; 不仅使该富集铈粉没有氧化彻底, 而且氧化进入溶液的铈等金属离子在低酸度下容易水解, 使铜和铈的浸出率降低。

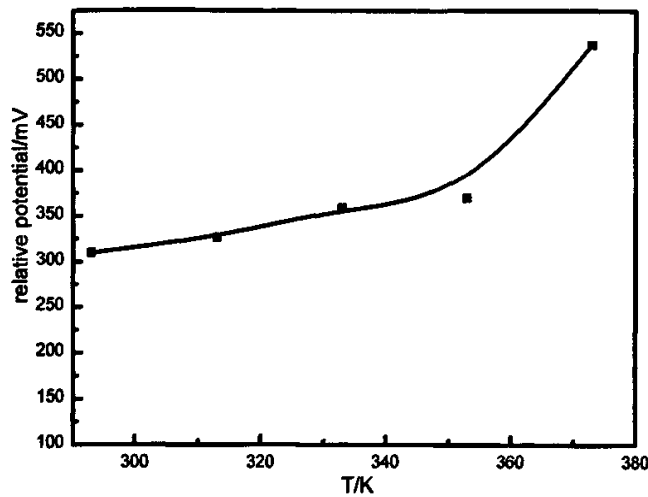


图 4-4 反应温度对溶液电位的影响

从图 4-4 可以看出，随反应温度的升高，溶液的电位逐渐增加。可能的原因是参比甘汞电极在高温下的电极电位比低温下小的缘故（见表 4-3），造成电位差值增大；所以温度对电位的影响是不容忽视的。

表 4-3 饱和氯化钾溶液中甘汞电极在不同温度下的电极电位<sup>[43]</sup>

温度/K	293	303	313	323	333	343	353	363	373
电位/V	0.2471	0.2405	0.2340	0.2275	0.2199	0.2124	0.2007	0.1967	0.1885

综合考虑，小实验反应温度选择在 353K 左右，电位约为 370mV 左右；工业试验由于不能准确控温，反应温度在 333~353K 之间比较合适。

4.2.3 盐酸浓度对选择性氯化浸出的影响

在 L:S=7.5:1、 $\eta_{H_2O_2}$ =0.9、温度 353K、时间 2h、 $[H_2SO_4]=1.2mol \cdot L^{-1}$ ，考察了盐酸浓度对选择性氯化浸出的影响，结果见图 4-5 和图 4-6。

从图 4-5 可以看出，随盐酸浓度的增加，铜和镍的浸出率逐渐上升，渣率逐渐降低，当盐酸浓度大于  $4.0mol \cdot L^{-1}$  时，铈的浸出率 $\geq 99\%$ ，铜的浸出率 $\geq 98\%$ 。其中铈的浸出率受盐酸浓度的影响比较大，在盐酸浓度为  $3.5mol \cdot L^{-1}$  时，铈的浸出率只有 89.4%，而铜的浸出率却达到了 98.9%。虽然此时溶液的酸度很高，但氯离子浓度低，氧化生成的铈氯配合离子又重新沉淀进入渣中，从而使铈的浸出率降低。

从图 4-6 可以看出，随盐酸浓度的升高，溶液的电位逐渐升高。可能的原因是当盐酸浓度升高时，溶液中剩余氯离子与氢离子浓度升高，使铂电极感应的溶液混合电位升高。故在达到各种金属高浸出率的同时，需要降低盐酸消耗，需要控制盐酸浓度在  $4.0mol \cdot L^{-1}$  左右。



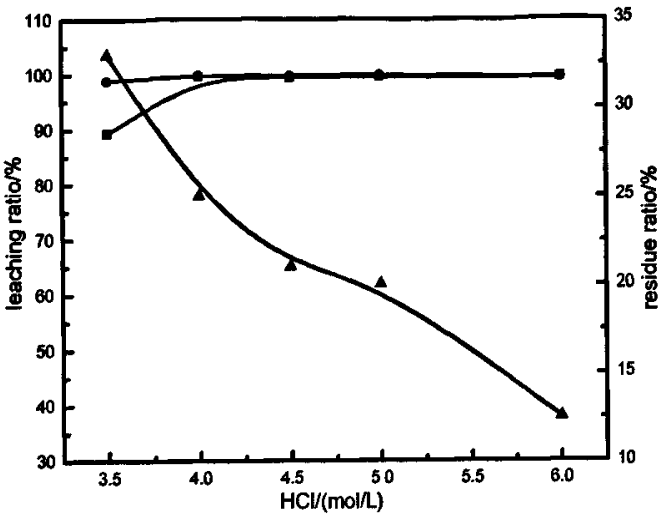


图 4-5 盐酸浓度对选择性氯化浸出的影响

■—Sb、●—Cu、▲—residue ratio

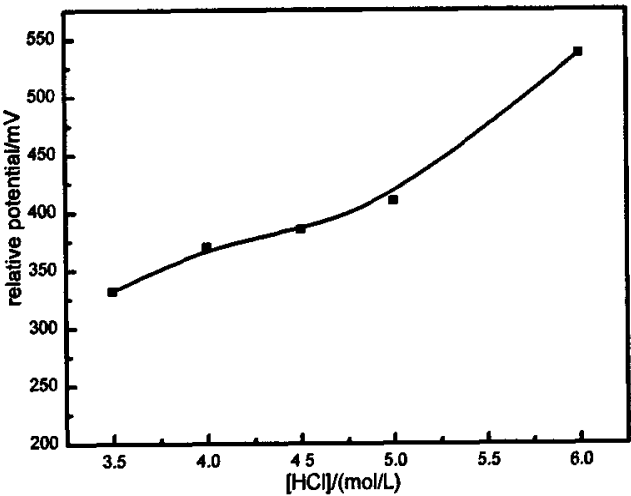


图 4-6 盐酸浓度对溶液电位的影响

4.2.4 硫酸浓度对选择性氯化浸出的影响

在 $[HCl]=4.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $L:S=7.5:1$ 、 $\eta_{H_2O_2}=0.9$ 、温度 353K、时间 2h 下，考察了硫酸浓度对选择性氯化浸出的影响，结果见图 4-7 和图 4-8。

从图 4-7 可以看出，随硫酸浓度的增加，铜的浸出率一直没有变化，保持在 99% 左右。锑的浸出率逐渐增加，变化最显著的是在硫酸浓度由  $0.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  上升到  $1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，锑的浸出率由 35.3% 增加至 99%；原因是硫酸浓度较低时，氧化生成的  $\text{Sb(III)}$  在低酸度下水解，使锑的浸出率降低，故该体系中选择性氯化浸出时，维持一定的酸度是很必要的。渣率随硫酸用量的增加，出现先减小后增大

的趋势,主要是低的硫酸浓度下,部分铈水解进入渣中,从而使渣率上升,而硫酸浓度的升高,防止了铈的水解使渣率逐渐减小。当硫酸浓度继续增加时,渣中的氯化铅转化成硫酸铅,使渣中铅的物相大部分以硫酸铅存在,故渣率逐渐增大,但增长幅度不是很大。

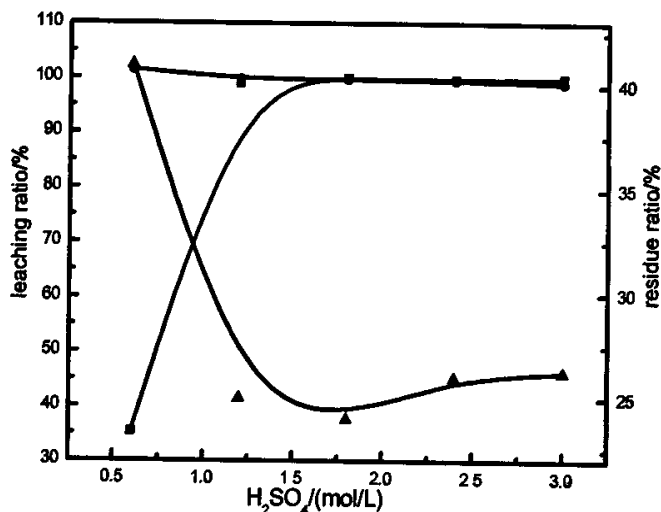


图 4-7 硫酸浓度对选择性氯化浸出的影响

■—Sb、●—Cu、▲—residue ratio

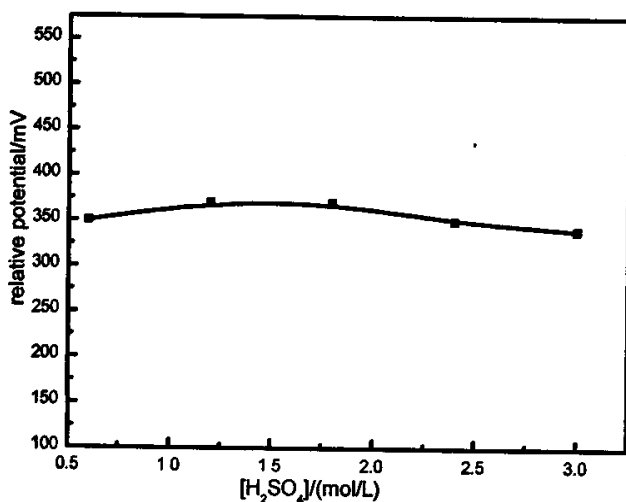


图 4-8 硫酸浓度对溶液电位的影响

从图 4-8 可以看出,随硫酸浓度的升高,溶液的电位有下降的趋势,主要原因是在高硫酸浓度下,双氧水容易分解,降低了双氧水的利用率。所以选择硫酸浓度应既不使铈水解,也不增加硫酸耗量,故硫酸浓度为  $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  比较合适。

#### 4.2.5 反应时间对选择性氯化浸出的影响

在  $[HCl]=4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $L:S=7.5:1$ 、 $\eta_{H_2O_2}=0.9$  (控制双氧水加入时间为总反应时间的一半)、温度  $353\text{K}$ 、 $[H_2SO_4]=1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 考察了反应时间对选择性

氯化浸出过程的影响，结果见图 4-9 和图 4-10。

从图 4-9 可以看出，随着反应时间的延长，锑和铜的浸出率基本在 99%左右波动；虽然锑和铜的浸出率略有下降趋势，但都在 99%以上变化，这些变化可能是由于分析误差与投料误差所引起的。

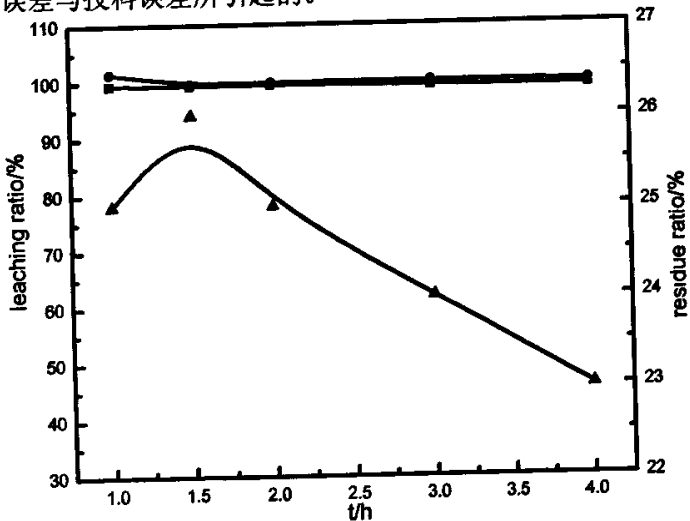


图 4-9 反应时间对选择性氯化浸出的影响

■—Sb、●—Cu、▲—residue ratio

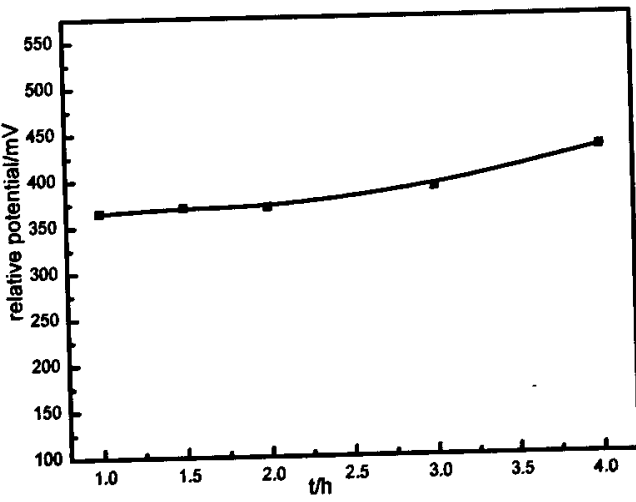


图 4-10 反应时间对溶液电位的影响

而反应时间对终点电位的影响是不容忽视的，从图 4-10 可以看出，在相同双氧水加入量，不同的加入时间，导致最终体系的电位也不同。随反应时间的延长，终点电位逐渐增加。在总时间为 1h（即双氧水加入时间为 0.5 h 时）终点电位为 365mV 左右，在总时间为 4h（即双氧水加入时间为 2h 时），终点电位为 432mV 左右。究其原因：双氧水在高温下容易分解，当短时间内加入大量的双

氧水后，部分双氧水分解，没有起到氧化的作用；而双氧水加入时间长，双氧水的利用率提高，所以终点电位上升。所以，双氧水的加入时间要在保持反应速度的前提下尽量延长。

4.2.6 液固比对选择性氯化浸出的影响

在 $[HCl]=4.0mol \cdot L^{-1}$ 、 $\eta_{H_2O_2}=0.9$ 、温度 353K、时间 2h， $[H_2SO_4]=1.2mol \cdot L^{-1}$ 下，考察了液固比对选择性氯化浸出的影响，结果见图 4-11 和图 4-12。

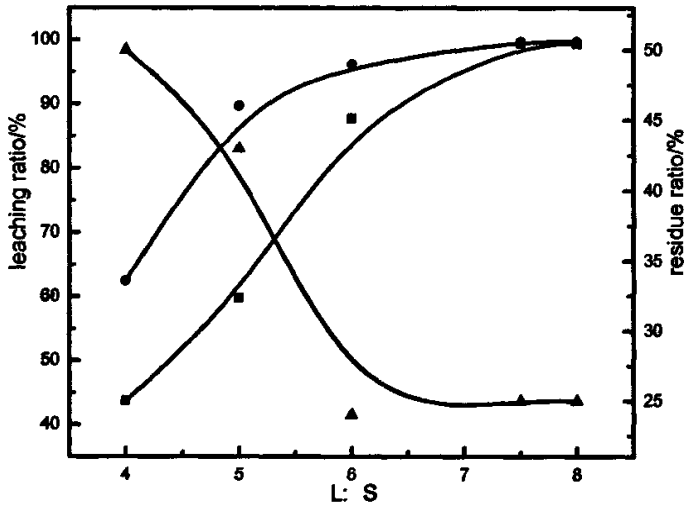


图 4-11 液固比为对选择性氯化浸出的影响

■—Sb、●—Cu、▲—residue ratio

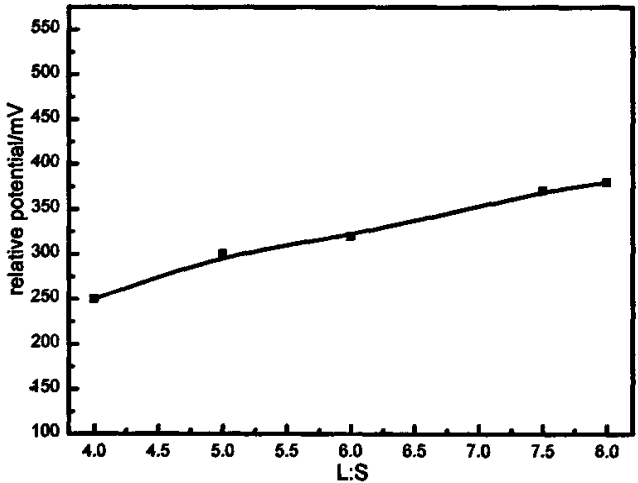


图 4-12 液固比为对溶液电位的影响

从图 4-11 可以看出，随液固比的增加，锑和铜的浸出率逐渐上升，渣率逐渐减小；当液固比达到 7.5 : 1 时，锑和铜的浸出率都 $\geq 99\%$ ，继续增加液固比，锑和铜的浸出率维持在 99%，而渣率略有降低。原因是液固比增大，溶液中氯化

铅的溶解量增加,从而使渣率减小,但减小的幅度不是很大。

从图 4-12 可以看出,随液固比的增大,溶液的电位逐渐上升。在小的液固比下,体系的酸度较低,氧化溶解的 Sb (III) 发生水解,使锑浸出率降低,渣率也随之增加,而增大液固比,相当于提高了酸度与氯离子浓度,使电位升高。故选择液固比为 7.5 : 1 比较合适。

### 4.3 银还原

针对选择性氯化浸出工序中银在浸出液中分散的问题,利用富贵锑粉中的贱金属来还原已经以银氯配合离子进入溶液中的银。

#### 4.3.1 溶液的制备与探索实验

##### 4.3.1.1 溶液的制备

用表 3-1 中 2 号富贵锑粉 200g,在相同实验条件:  $[HCl]=4.0mol \cdot L^{-1}$ 、 $L:S=7.5:1$ 、 $\eta_{浸出}=0.90$ 、温度 353K、时间 2h、 $[H_2SO_4]=1.2mol \cdot L^{-1}$ ,控制不同的终点电位,分析溶液中的各种金属含量,计算各种金属的浸出率,结果见表 4-4。

表 4-4 在不同终点电位下各种金属的浸出率

序号	终点电位/mV	银/ $(g \cdot L^{-1})$	浸出率/%			
			锑	铜	镍	银
1	385	0.122	96.0	99	99	16.7
2	415	0.088	96.0	100	99	12.9

##### 4.3.1.2 还原探索实验

取 1 号浸出液 150ml,置于 353K 水浴中,加入 2g 富贵锑粉,搅拌 2h;同时监测溶液的电位由 385mV 降至 331mV;冷却、过滤,分析溶液中的银含量,溶液中的银由  $0.122 g \cdot L^{-1}$  降至  $1.25mg \cdot L^{-1}$ ,还原率  $\geq 99\%$ 。

由探索实验可以看出,在上述条件下,加入少量的富贵锑粉,可以有效地还原浸出过程中进入溶液中的银。进一步考察了富贵锑粉用量、温度和时间等因素对银还原率的影响。

#### 4.3.2 富贵锑粉用量对银还原率的影响

在实验条件:表 4-4 的 1 号浸出液 150ml (溶液的起始电位为 385mv)、温度 353K、时间 1.5h,考察了富贵锑粉用量对银还原率的影响,同时以溶液中铜和锑含量的变化来分析还原过程,结果见图 4-13。

从图 4-13 可以看出,随富贵锑粉用量的增加,渣量逐渐增加,银的还原率逐渐增加,至用量为浸出时所用富贵锑粉的 10%时,银的还原率达到 99%。而锑和铜在富贵锑粉用量小时,发生溶解,当用量超过 10%时才发生还原;而当用量为 15%时,渣量明显增大,铜的还原率虽有所增加,但银的还原率降低,原因可能是由于富贵锑粉加入过多,造成体系酸度减小,锑水解造成使渣量增加,同时

银的还原率也随之降低。

在富贵锑粉的用量为 10%，银的还原率为 99%时，还原结束时溶液的电位为 331mV，溶液的电位降低 54mV；是否可以通过控制溶液电位在一个较低的数值，而防止银的溶出？实验结果表明：选择性氯化浸出过程控制电位为 300mV 时，银的浸出率也有 16.5%，故选择性氯化浸出工序要达到较好贱金属浸出率时，浸出液中的部分银只能在还原工序回收。

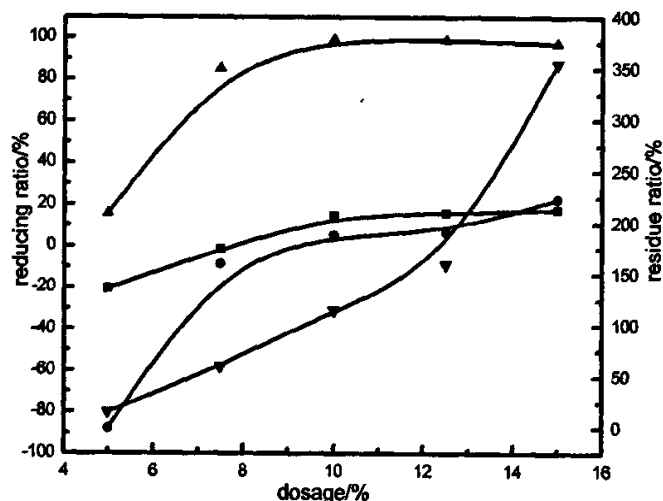


图 4-13 富贵锑粉用量对锑、铜和银还原率的影响

■—Sb、●—Cu、▲—Ag、▼—residue ratio

#### 4.3.3 还原温度对银还原率的影响

在实验条件：表 4-4 的 1 号浸出液 150ml（溶液的起始电位为 385mv）、富贵锑粉用量为浸出时用量的 10%、时间 1.5h，考察了还原温度对银还原率的影响，同时以溶液中铜和锑含量的变化来分析还原过程，结果见图 4-14。

从图 4-14 可以看出，随温度的升高，锑、铜和银的还原率逐渐增加，渣率逐渐升高。当温度达到 353K 时，银的还原率达到 99%。可以解释为：还原过程中，由于富贵锑粉中部分贱金属与溶液中的酸发生反应，生成的一些化合物包裹了新加入的富贵锑粉表面；当温度升高时，减弱了扩散过程的控制，同时促进了这些化合物的溶解，使新鲜的富贵锑粉再与溶液中的银发生作用，所以较高温度下有利于银的还原。

#### 4.3.4 还原时间对银还原率的影响

在实验条件：表 4-4 的 2 号浸出液 150ml（溶液的起始电位为 420mv）、温度 353K、富贵锑粉用量为浸出时用量的 10%、时间 1.5h，考察了还原时间对银还原率的影响，同时以溶液中铜和锑含量的变化来分析还原过程，结果见图 4-15。

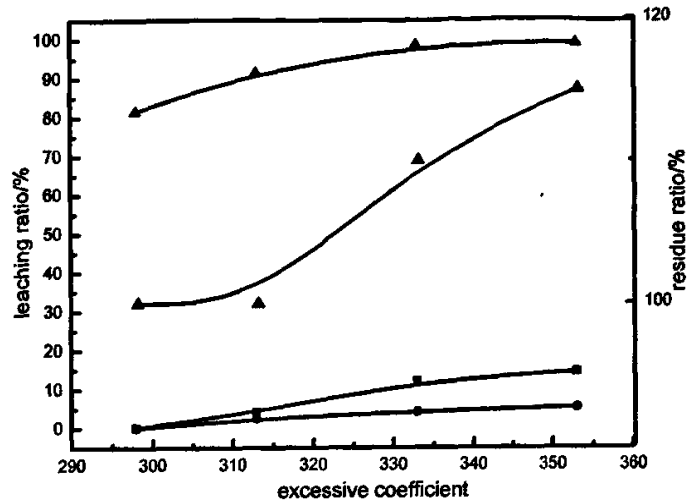


图 4-14 还原温度对锑、铜和银还原率的影响

■—Sb、●—Cu、▲—Ag、▼—residue ratio

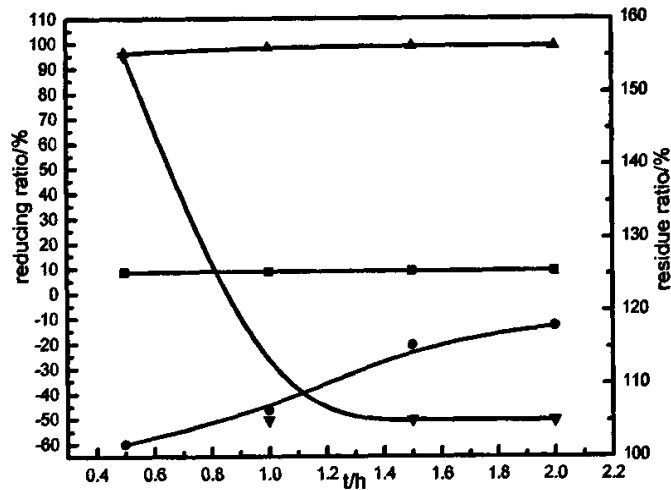


图 4-15 还原时间对锑、铜和银还原率的影响

■—Sb、●—Cu、▲—Ag、▼—residue ratio

从图 4-15 可以看出, 随反应时间的延长, 锑、银的还原率逐渐增加, 但增长幅度不大。而铜在起始电位为 420mV 的溶液中一直在溶解, 随时间的延长, 其溶出率不断减小, 至银的还原率达到 99% 时, 铜的溶出率只有 20.5%。延长反应时间, 有利于整个还原过程达到氧化还原过程的平衡。渣率在整个过程中一直在降低, 当时间超过 1h 以后, 渣率不再变化, 维持在 105% 左右。所以, 控制还原时间 1.5h 以上, 银的还原率  $\geq 99\%$ , 而渣率、铜和锑的还原率也比较稳定。

通过 1 号和 2 号电位不同的溶液还原实验, 可以看出, 还原液的起始电位对银的还原率基本没有影响。其区别在于起始电位高时, 铜不是发生还原, 而是发

生溶解,这主要是由于溶液的电位较高,加入的富贵锑粉部分地起到降低溶液电位的作用,故发生溶解。

#### 4.4 小结

通过本章的实验研究,可以得到如下结论:

(1) 探索实验结果表明:硫酸体系中不能通过氧化先脱除铜和镍,这可能是动力学因素引起的。盐酸体系在 $[\text{HCl}]=4.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{L}:\text{S}=7.5:1$ ,  $\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}=1.0$ , 温度 353K, 时间 2h,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下, 各种金属的浸出率为: Sb99.5%、Cu 99.4%、Ni99%、Ag12.4%、Pb5.6%、Au0.00042%。

(2) 盐酸体系的控电位选择性氯化浸出, 考察了双氧水用量、反应温度、反应时间、盐酸浓度、硫酸浓度、液固比等因素对选择性氯化浸出的影响。在最佳条件:  $[\text{HCl}]=4.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{L}:\text{S}=7.5:1$ 、温度 353K、时间 2h、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、终点电位  $400\pm 20\text{mV}$  的条件下, 锑、铜和镍的浸出率 $\geq 99\%$ 、银的浸出率 $\leq 16.7\%$ , 达到了很好的脱除贱金属的目的。

(3) 选用富贵锑粉还原进入溶液中的银, 考察了富贵锑粉用量、温度和时间等因素对银还原率的影响。在富贵锑粉用量为浸出时用量的 10%、温度 353K、时间 1.5h 的条件下, 此时溶液中的电位较浸出结束后的电位大概下降 50mV 左右, 溶液中银的还原率 $\geq 99\%$ , 而溶液的起始电位对银的还原率影响不大。所以富贵锑粉可以很好的还原进入溶液中的银。



## 第五章从选择性氯化浸出渣和浸出液中分离铅、锑、铜和镍

富贵锑粉经过控电位选择性氯化浸出、浸出液银还原后,得到的浸出渣和还原液在后面工序分离铅、锑、铜和镍。浸出渣经过铅转化、氟硅酸浸铅回收铅,浸出渣则富集了金银。用水解的方法回收还原液中的锑,沉锑后溶液中铜和镍的回收,分别实验了中和沉淀、硫化沉淀和铁屑置换三种方法。

### 5.1 碳酸盐铅转化

#### 5.1.1 碳酸盐铅转化原理<sup>[40~41]</sup>

碳酸盐铅转化是基于  $\text{PbCO}_3$  的溶度积远远小于  $\text{PbCl}_2$  和  $\text{PbSO}_4$  的溶度积,见表 5-1。

表 5-1 三种铅盐在 298K 下的溶度积

铅 盐	$\text{PbCl}_2$	$\text{PbSO}_4$	$\text{PbCO}_3$
溶度积	$1.6 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-8}$	$7.4 \times 10^{-14}$

在碳酸钠溶液中将  $\text{PbCl}_2$  和  $\text{PbSO}_4$  转化为  $\text{PbCO}_3$ , 转化反应为。



反应 (5-1) 和 (5-2) 的  $\Delta G^\circ$  和平衡常数分别为  $-8.87\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $2.2 \times 10^8$  和  $-10.38\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $2.2 \times 10^6$ , 可见热力学上两个反应可完全进行。该转化反应由于  $\text{PbCO}_3$  膜的快速生成, 往往引起包裹现象, 使转化过程停止, 故转化反应由扩散过程控制。

#### 5.1.2 浸出渣成分与物相

选择性氯化浸出渣主要富集了金、银和铅, 其典型成分见表 5-2。

表 5-2 选择性氯化浸出渣的化学成分/%

名称	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni
原料	1.72	0.52	42.20	17.51	24.09	6.52
浸出渣	9.01	2.55	微	65.89	微	微

浸出渣中的主要贱金属为铅, 铅的物相分析见表 5-3。

表 5-3 选择性氯化浸出渣铅物相分析/%

类 别	总铅	氯化铅	硫酸铅
含 量	65.89	65.33	0.56
比 例	100	99.15	0.85

从表 5-3 可以看出, 控电位选择性氯化浸出过程铅的氧化很彻底, 除了以氯化铅和硫酸铅状态存在外, 没有其它形态。与 2.5.2.3 小节的分析结果相同, 渣中以氯化铅状态存在的铅占全部铅的 99%, 而硫酸铅只占到 1% 左右, 看来用硫酸

仅仅起到调节酸度的作用，而没有达到沉淀铅的作用。

为了分离铅进一步富集贵金属，进行了浸出渣的碳酸盐铅转化研究，考察了转化温度、转化时间、碳酸钠用量等因素对铅转化率的影响。

### 5.1.3 转化温度对铅转化率的影响

在  $L:S=5:1$ 、碳酸钠用量为理论量的 2 倍、时间 3h 的条件下，考察了转化温度对铅转化率的影响，结果见图 5-1。

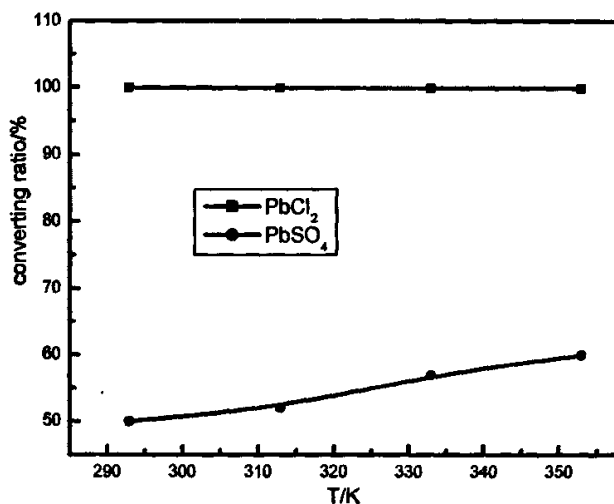


图 5-1 转化温度对铅转化率的影响

从图 5-1 可以看出，温度的升高，对氯化铅的转化率没有明显影响，一直保持在 99.9% 以上，而硫酸铅的转化率逐渐升高。可能是温度升高时，受扩散控制的转化反应，反应速度加快，使硫酸铅的转化率略有提高，但幅度不大。故转化温度对转化反应的影响不大，下面的条件实验选择在常温 293K。

### 5.1.4 反应时间对铅转化率的影响

在  $L:S=5:1$ 、碳酸钠用量为理论量的 2 倍、温度 293K 的条件下，考察了反应时间对铅转化率的影响，结果见图 5-2。

从图 5-2 可以看出，随反应时间的增加，氯化铅和硫酸铅的转化率逐渐升高，当超过 3h 以后，氯化铅的转化率达到 99.9% 以上，而硫酸铅的转化率只有 50% 左右。由于该转化反应是由扩散过程控制，所以反应时间的延长是必不可少的。故碳酸盐铅转化时间在 3h 以上才能达到很好的铅转化效果。

### 5.1.5 碳酸钠用量对铅转化率的影响

在  $L:S=5:1$ 、反应时间 3h、温度 293K 的条件下，考察了碳酸钠用量对铅转化的影响，结果见图 5-3。

从图 5-3 可以看出，碳酸盐铅转化过程中，碳酸钠用量只要达到理论量以上，氯化铅的转化率就可以达到 99.38% 以上。而硫酸铅的转化率随碳酸钠用量的增

加逐渐升高,但增长幅度不是很大。由于渣中铅主要以氯化铅存在,只需要将氯化铅转化为碳酸铅即可。故选择碳酸钠的用量为理论量的 2 倍。

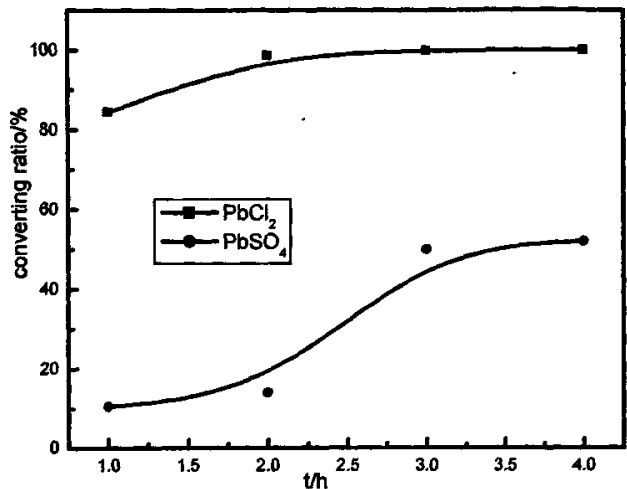


图 5-2 反应时间对铅转化率的影响

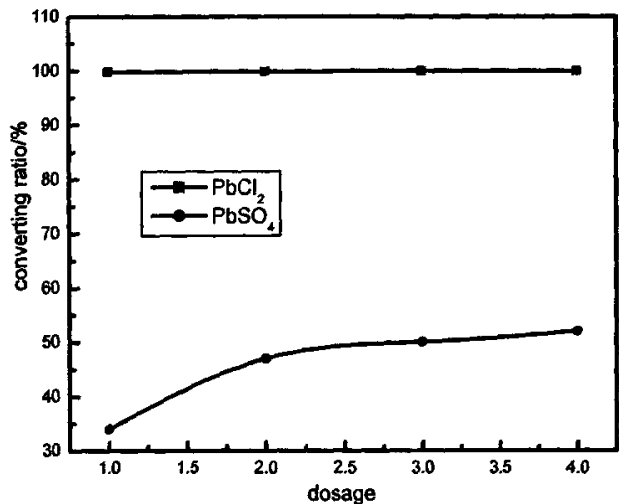


图 5-3 碳酸钠用量对铅转化率的影响

在  $L:S=5:1$ , 碳酸钠用量为理论量的 2 倍、反应时间 3h, 温度 293K、强烈搅拌的条件下, 氯化铅的转化率达到 99.9% 以上, 总铅的转化率达到 99.5% 以上; 而硫酸铅的转化率也只有 50% 左右。其原因是可能: 由于此反应是一个扩散过程控制, 而硫酸铅的溶度积 ( $1.6 \times 10^{-8}$ ) 小于氯化铅 ( $1.6 \times 10^{-5}$ ), 即硫酸铅转化的平衡常数小于氯化铅, 所以硫酸铅的转化效果没有氯化铅好。

浸出渣中的  $PbCl_2$ 、 $PbSO_4$  转化为  $PbCO_3$  后, 可采用氟硅酸溶解形成  $PbSiF_6$  进入溶液, 再用硫酸将铅沉淀为硫酸铅。

## 5.2 水解沉铋

### 5.2.1 水解原理<sup>[38]</sup>

锑水解的目的是为了使银还原后液中的  $\text{Sb}^{3+}$  与杂质离子分离, 如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  等金属离子。锑水解主要是利用  $\text{SbCl}_3$  在一定酸度下生成难溶的氯氧锑, 而杂质金属离子留于水解后液中, 从而达到锑与杂质元素的有效分离。

锑的水解是一个复杂的过程, 可以认为是分两步完成的, 首先是  $\text{SbCl}_3$  首先水解生成  $\text{SbOCl}$ , 见式 (5-3)。



继续加水时,  $\text{SbOCl}$  则继续水解形成  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ , 见式 (5-4)。



水解过程不仅易于实现, 在常温下加水或中和即可实现, 而且是一次有效的纯化过程。因为水解产物控制在  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  阶段时, 其相应母液的酸度为  $0.5 \sim 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ , 即  $\text{pH} = 0.3$  左右, 此时大量的杂质离子仍保持在母液中。锑水解的完全程度取决于水解液中剩余酸度的高低, 或者说酸度一定时, 取决于溶液中  $\text{Cl}^-$  的浓度。

### 5.2.2 水解前液的制备

富贵锑粉经过控电位选择性浸出, 得到的浸出液还原, 得到的还原后液进入水解沉锑。选择性氯化浸出用表 3-1 中的 3 号富贵锑粉为原料, 每次投料量 200g, 在  $[\text{HCl}] = 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{L} : \text{S} = 7.5 : 1$ 、 $\eta_{\text{max}} = 0.91$ 、温度 353K、时间 2h、 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、控制终点电位 385mV 的条件下浸出, 冷却、过滤得到浸出液。浸出液进行银还原: 富贵锑粉加入量为原富贵锑粉的 10%、温度 353K、搅拌 2h, 冷却、过滤, 得到的溶液成分见表 5-4。

表 5-4 溶液的化学成分/%

溶 液	Sb	Cu	Ni	Ag	Au/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
浸出液	57.3	30.0	10.0	0.122	0.75
还原后液	55.6	25.0	13.0	0.00125	0.78

以表 5-4 中的还原后液为原料, 分别实验了冲稀水解和中和水解这两种方法对锑水解率的影响。考察了冲稀水解过程中加水量和反应时间对锑水解率的影响, 中和水解过程中和 pH 值对锑水解率的影响。

### 5.2.3 冲稀水解

#### 5.2.3.1 加水量对锑水解率的影响

在温度 303K、时间 2h 条件下, 考察了加水量对锑水解率的影响, 结果见图 5-4。

由图 5-4 可以看出, 随加水量 (原溶液体积的倍数) 的增大, 溶液中  $[\text{Cl}^-]$  逐渐降低, 而锑的水解率逐渐升高; 当加水量  $\geq 5$  倍时, 锑的水解沉淀率  $\geq 99\%$ ,

继续增大加水量, 铈的水解率没有明显增大。所以, 下面的实验选择加水量为原溶液体积的 5 倍, 即氯离子的浓度为  $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时比较合适。

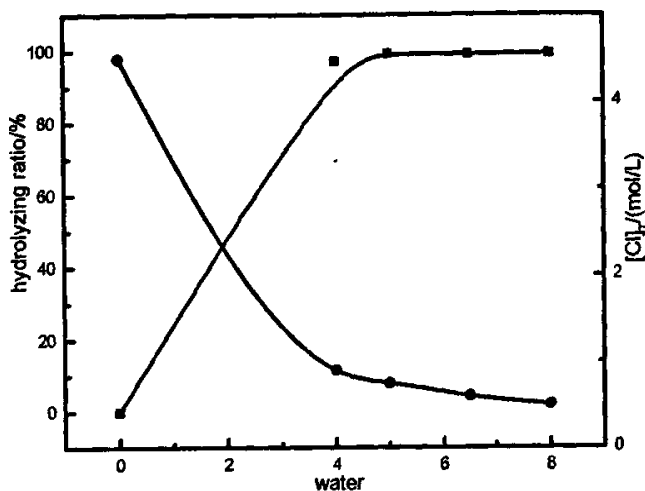


图 5-4 加水量对铈水解率的影响

■—铈水解率    ●— $[\text{Cl}^-]$  浓度

#### 5.2.3.2 反应时间对铈水解率的影响

在温度 303K、加水量为 5 倍 (即  $[\text{Cl}^-] = 0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的条件下, 考察了反应时间对铈水解率的影响, 结果见图 5-5。

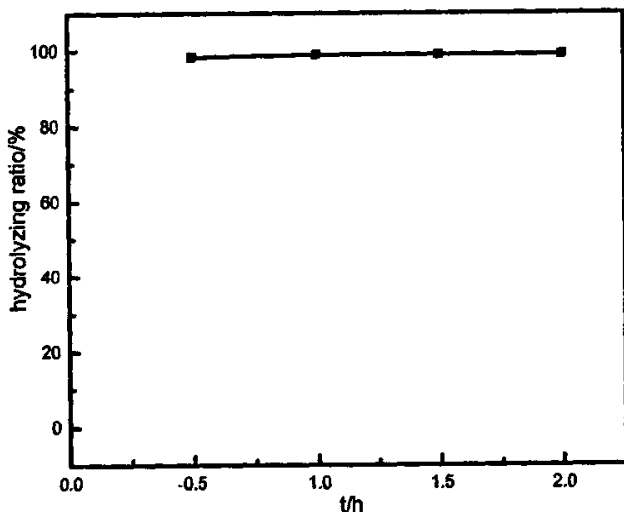


图 5-5 反应时间对铈水解率的影响

从图 5-5 可以看出, 随反应时间的延长, 对铈的水解沉淀影响不大; 所以选择反应时间 1.0h 就可以达到有效沉铈的目的。

#### 5.2.4 中和水解

考虑到溶液中铜和镍的回收,采用冲稀水解会大大降低铈水解后液中铜和镍的浓度,而采用中和水解先回收溶液中的铈,水解后液中铜和镍的浓度变化则很小。

5.2.4.1 中和 pH 值对铈水解率的影响

用碳酸氢铵中和,考察了中和终点 pH 值对铈水解率的影响,结果见图 5-6。

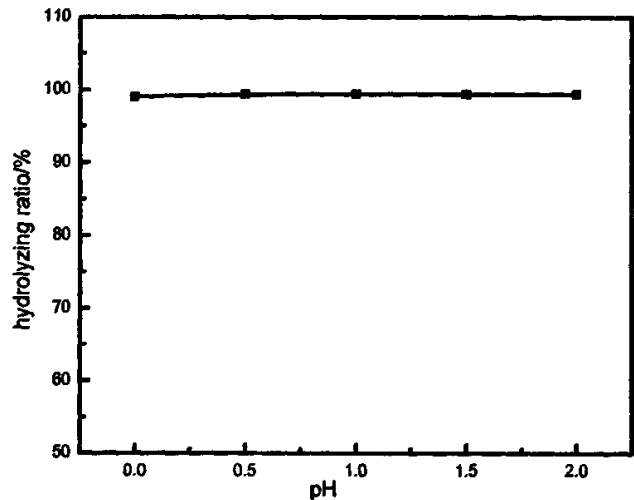


图 5-6 中和 pH 值对铈水解率的影响

从表 5-6 可以看出,用碳酸氢铵中和至 pH=0 时就可以使铈的水解率达到 99.3%以上。另外出现的实验现象:白色的水解渣中夹杂有浅绿色的结晶,用热水洗涤时可以溶解,洗水冷却后有部分浅绿色结晶,疑为硫酸镍铵结晶。

5.2.4.2 碳酸钠中和与碳酸氢铵中和对比

分别用碳酸钠和碳酸氢铵中和还原后液,中和至 pH=1 后继续搅拌 0.5h,重点考察碳酸钠和碳酸氢铵的消耗量,同时考察溶液中的铜和镍离子浓度的变化,结果见表 5-5。

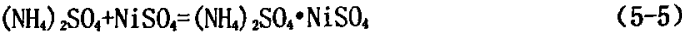
表 5-5 中和水解时试剂消耗及铜、镍含量的变化/(g·L<sup>-1</sup>)

试剂	Cu	Ni	消耗 t·t <sup>-1</sup> 富贵铈粉
原溶液	30.0	10.0	—
碳酸钠中和	23.42	8.01	1.96
碳酸氢铵中和	17.96	0.72	2.58

从表 5-5 可以看出,每处理 1t 富贵铈粉所产生的溶液,要回收其中的铈需要碳酸钠和碳酸氢铵分别为 1.96t 和 2.58t。从经济角度考虑,碳酸钠和碳酸氢铵的成本分别为 3000 元、1200 元,所以选用碳酸氢铵中和比较经济。

由于中和反应水的生成,溶液中铜、镍的含量有所下降,但用碳酸氢铵中和后,溶液中镍的含量变化很大,约 93%以上的镍被除去,这可能是由于生成硫酸

镍铵结晶，见反应（5-5）。



而硫酸镍铵的溶解度较硫酸镍小的多，它们的溶解度随温度的变化见表 5-6。

表 5-6 硫酸镍与硫酸镍铵在水中溶解度随温度的变化<sup>[41]</sup>

温度/K	273	298	303	313	323	333	343	353
NiSO <sub>4</sub> /%	21.4	25.5	29.8	32.4	33.4	35.4	37.3	38.7
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O/%	1.8	3.2	5.9	5.3	11.5	14.4	18.8	28.6

从表 5-6 可以看出，硫酸镍在常温下（303K 左右）的溶解度很大，镍在水溶液的浓度可以达到 100g·L<sup>-1</sup> 以上，而硫酸镍铵在常温下水中的溶解度相对较小，镍在水中的溶解度只有 8 g·L<sup>-1</sup> 左右。而在含有 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>离子存在的水溶液中，硫酸镍铵的溶解度更低。故用碳酸氢铵中和时，溶液中镍含量的降低是由硫酸镍铵的生成引起的。

因此，在冲稀水解时，控制加水量为原溶液体积的 5 倍、温度 303K、时间 1h，铈的水解率可以达到 99.2%以上。在中和水解时，控制 pH=1 时就可以使铈的水解率达到 99.3%以上。中和水解时，用碳酸钠中和，试剂成本高，但铜和镍离子浓度基本不变化。而用碳酸氢铵中和，虽然试剂便宜，但溶液中 90%的镍会生成硫酸镍铵沉淀进入水解铈渣。

5.3 铜镍回收

以表 5-4 所示的两种水解沉铈后液为原料，分别实验了中和沉淀、硫化沉淀和铁屑置换三种方法回收铜和镍。考察了中和 pH 值、硫化沉淀起始 pH 值和铁屑置换温度等条件对铜和镍沉淀率的影响，提出了最佳的沉铜镍的方法和条件。

5.3.1 中和沉铜镍

5.3.1.1 中和沉淀法<sup>[27]</sup>

金属沉淀为氢氧化物的 pH 如式（5-6）所示。

$$pH = \frac{1}{n} \lg K_{sp} - \lg K_w - \frac{1}{n} \lg a_{Me}^{n+} \tag{5-6}$$

K<sub>w</sub>—水的离子积；

K<sub>sp</sub>—氢氧化物的溶度积，可直接查表或按  $\lg K_{sp} = \frac{\Delta G^\theta}{2.303RT}$  式求出；

可以看出，温度一定时，形成金属氢氧化物沉淀的 pH 值与该金属氢氧化物的热力学性质及其在溶液中离子活度和金属离子的价态有关。根据上式计算出几种金属完全沉淀时（沉淀后金属离子浓度为 10<sup>-5</sup>mol·L<sup>-1</sup>）的最低 pH 值，见表 5-7：

表 5-7 金属离子氢氧化物完全沉淀时的最低 pH 值

氢氧化物	Cu(OH) <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>
pH 值	7.40	7.45	8.70	3.20	8.90

### 5.3.1.2 沉淀 pH 值对铜和镍沉淀率的影响

在采用碳酸氢铵中和和沉淀时，由于铜、镍离子容易与氨生成配合物，其无法沉淀完全。因此，采用碳酸钠沉淀，考察了沉淀 pH 值对铜和镍沉淀率的影响，结果见图 5-7。

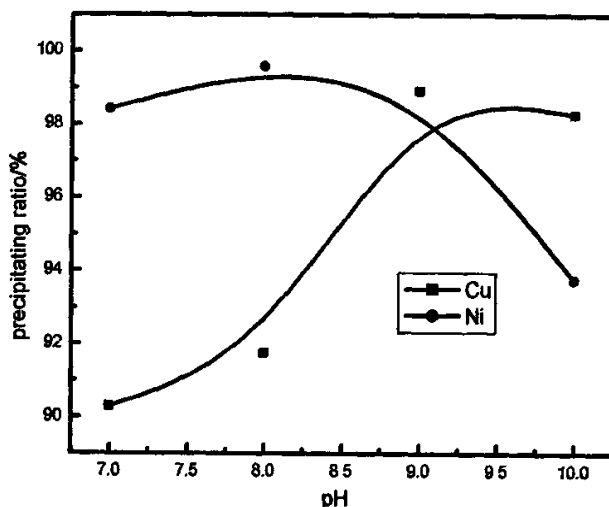


图 5-7 中和 pH 值对铜和镍沉淀率的影响

从图 5-7 可以看出，随 pH 值的增加，铜和镍的沉淀率逐渐增加，当 pH=9 时，铜和镍的沉淀率都达到 98% 以上。进一步增大 pH 值，铜和镍的沉淀率又有所减少。因此控制 pH 值在 9 左右，铜和镍的沉淀率都可以达到 98% 以上。

### 5.3.2 硫化沉淀铜镍

#### 5.3.2.1 硫化物沉淀法<sup>[27]</sup>

硫化物沉淀法是以  $H_2S$  或  $Na_2S$  作为沉淀剂，使溶液中的金属离子沉淀为硫化物的方法。硫化沉淀的 pH 值计算可以用式 (5-7) 表示。

$$pH = 11.5 + \frac{1}{n} \lg K_{sp} - \frac{1}{n} \lg a_{Me^{n+}} \quad (5-7)$$

可以看出，金属硫化物沉淀时 pH 值与金属离子的活度、价态、溶度积有关。若指定  $a_{Me^{n+}} = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  时开始沉淀， $a_{Me^{n+}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  时沉淀完全，则按式 (5-7) 计算出铜和镍形成沉淀时的 pH 值，见表 5-8。

表 5-8 硫化物沉淀的 pH 值

金属硫化物	$K_{sp}$	沉淀时的 pH 值	
		$1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$	$10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
CuS	$2.4 \times 10^{-35}$	-5.81	-3.31
NiS	$2.8 \times 10^{-20}$	1.72	4.22



从表 5-8 可以看出, 控制硫化沉淀 pH 值, 分别为 -3.31、4.22 以上时, 可以将铜和镍沉淀。

### 5.3.2.2 起始 pH 值对铜镍沉淀率的影响

中和沉铈后的溶液, 拟选择用硫化物沉淀的方法回收溶液中的铜和镍, 但在 pH=1 的溶液中直接加入硫化钠, 其耗量太大, 且大量硫化氢冒出污染环境。用碳酸氢铵将水解沉铈后液中和至一定 pH 值, 然后加入硫化钠至 pH=9.0, 重点考察了硫化起始 pH 值对铜镍沉淀率的影响, 结果见图 5-8。

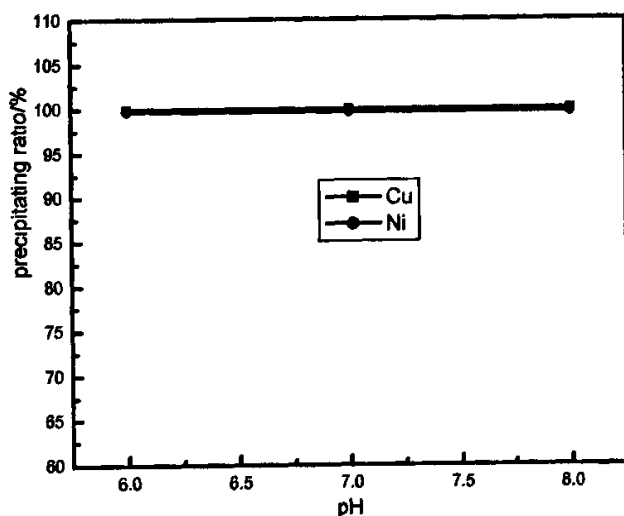


图 5-8 沉淀起始 pH 值对溶液中铜镍沉淀率的影响

从图 5-8 可以看出, 随硫化沉淀起始 pH 值的升高, 铜和镍的沉淀率都高于 99.6%, 所以硫化沉淀起始 pH 值对铜和镍的沉淀率没有影响。而在不同 pH 值下硫化沉淀时, 硫化钠的消耗量不同, 在 pH 值较低的溶液中, 硫化钠耗量大, 部分硫化钠被用来中和溶液中的酸。故采用硫化沉淀时, 为了减少硫化钠的消耗, 中和至 pH 在 8 左右比较合适。

### 5.3.3 置换铜镍

#### 5.3.3.1 置换法<sup>[27]</sup>

置换沉积是在水溶液中用一种金属取代另一种金属而进行的反应过程。从热力学上讲, 只能用较负电性金属去置换出溶液中较正电性金属。置换的极限程度决定于它们之间的标准电位差 ( $\Delta E = E_2^\theta - E_1^\theta$ )。



反应的平衡条件为  $\Delta E = 0$ , 则:

$$E_1^\theta + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_1 = E_2^\theta + \frac{RT}{n_2 F} \ln a_2 \quad (5-9)$$

若两种金属的价态相同, 上式可以写成:

$$E_1^\theta - E_2^\theta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad \rightarrow \qquad \frac{a_2}{a_1} = 10^{\frac{(E_1^\theta - E_2^\theta)nF}{2.303RT}}$$

(5-10)

式中：R 为气体常数；T 为绝对温度 (K)；F 为法拉第常数。

在平衡状态时，溶液中两种金属离子活度之比可以计算，结果见表 5-9。

表 5-9 在平衡状态时被置换金属和置换金属离子活度的比值

被置换金属	置换金属	金属的标准电位/V		$a_2/a_1$
		被置换金属	置换金属	
Cu	Zn	+0.337	-0.763	$10^{37.2}$
Cu	Fe	+0.337	-0.440	$10^{26.3}$
Ni	Fe	-0.241	-0.440	$10^{6.7}$
Ni	Zn	-0.241	-0.763	$10^{17.7}$

从图 5-9 可以看出，铁置换溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$ ，在 298K 下平衡常数为  $K=10^{26.3}$ ，可见用铁置换铜是很彻底的。铁具有相当高的电化学活性，来源广泛，用铁作置换剂是适当的。另外，置换过程不仅仅取决于平衡状态，而且也决定于一系列的动力学因素。

5.3.3.2 温度对铜镍还原率的影响

银还原后的溶液用碳酸氢铵中和至 pH=1 时，得到的镉渣用热水洗涤，使析出的硫酸镍铵进入洗水，从洗水中回收 90%左右的镍；而中和后的溶液用铁屑还原得到铜镍渣。在铁屑用量为铜和镍总量的 1.2 倍、水解镉渣加入 1.0g（150ml 水解后液）、还原时间 3h 的条件下，考察了还原温度对铜和镍还原率的影响，结果见图 5-9。

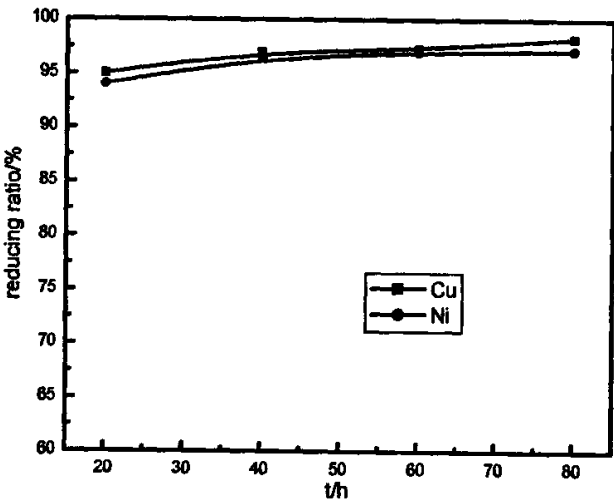


图 5-9 温度对铜和镍还原率的影响

从图 5-9 可以看出，随还原温度的升高，铜和镍的还原率逐渐增加；当温度

达到 333~353K 之间时,铜和镍的还原率趋于稳定,达到 97.5%左右,还原温度的升高有利于还原反应的进行。

从水解沉铈后液中回收铜镍采用的三种方法中,(1)采用碳酸钠中和沉淀,控制 pH=9 左右,铜和镍的沉淀率 $\geq 98\%$ ;(2)采用硫化沉淀,用碳酸氢钠中和至 pH=8 时,硫化钠的消耗较少,铜和镍的沉淀率 $\geq 99.6\%$ ;(3)用铁屑置换沉铜镍,在铁屑用量为铜和镍总量的 1.2 倍、水解铈渣加入 1.0g (150ml 水解后液)、还原时间 3h、温度 333~353K 下,铜和镍的还原率 $\geq 97.5\%$ 。

三种方法中铁屑置换方法最简单、容易操作,碳酸钠中和的方法次之,而硫化沉淀的方法不仅试剂贵,而且操作环境恶劣。

#### 5.4 小结

从选择性氯化浸出渣和浸出液中分离铅、铈、铜和镍的实验研究,可得出以下结论:

(1) 在 L:S=5:1、碳酸钠用量为理论量的 2 倍、反应时间 3h、温度 293K、强烈搅拌的条件下,氯化铅的转化率 $\geq 99.9\%$ ,总铅的转化率 $\geq 99.5\%$ 。

(2) 冲稀水解,控制加水量为原溶液体积的 5 倍、温度 303K、时间 1h、铈的水解率 $\geq 99.2\%$ 。中和水解,控制 pH=1 时就可以使铈的水解率 $\geq 99.3\%$ 。在用碳酸氢铵中和时,溶液中 90%的镍会生成硫酸镍铵沉淀进入水解铈渣。

(3) 从水解沉铈后液中可用中和沉淀、硫化沉淀和铁屑置换三种方法回收铜和镍。碳酸钠中和 pH=9 左右,铜和镍的沉淀率 $\geq 98\%$ ;硫化沉淀铜和镍的沉淀率 $\geq 99.6\%$ ;用铁屑置换铜和镍的还原率 $\geq 97.5\%$ 。三种方法中铁屑置换法最简单、容易操作。

第六章 选择性氯化浸出的工业试验

在前面小实验的基础上,在 1000L 的搪瓷反应釜中进行了 100Kg 投料量的工业试验。首先在盐酸与硫酸体系中进行的工业试验,虽然可以很好的脱除铜、镍和铈等贱金属杂质,但铅在后续工序的脱除效果不理想,无法得到合格粗金粉。随后在盐酸与硫酸体系条件实验的指引下,在盐酸与氯化钠体系中进行的工业选择性氯化浸出,可以很好的脱除铜、镍、铅和铈等贱金属,而且浸出渣经过酸洗、热水洗涤,可以得到品位大于 70%的粗金粉。最终,盐酸与氯化钠体系进行的选择性氯化浸出工艺已经成功地应用于工业生产,取消了原有火法工艺的铈电解、铈电解阳极泥硝酸浸煮、坩埚炉熔炼和马弗炉吹炼等几道工序,提高了经济效益。

6.1 试验

6.1.1 试验原料与试剂

选择性氯化工业试验共进行 8 次,试验用物料为磨至-100 目的富贵铈粉,其化学成分见表 6-1。

表 6-1 试验用富贵铈粉的化学成分/%

编 号	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni	总和
1	33160.0	6835.4	29.60	26.94	23.09	2.94	86.35
2	24275.5	4844.0	39.00	27.44	19.92	4.30	93.57
3	18900.5	3154.0	48.20	11.61	15.09	7.81	84.92
4	6786.0	770.0	38.80	6.40	5.50	微	51.46
5	22226.5	2840.5	46.30	21.95	19.62	3.13	93.51
6	21583.5	2528.0	49.35	22.73	16.26	3.40	94.15
7	22063.5	3642.0	49.40	22.75	16.5	4.5	95.72
8	23314.0	2294.0	41.60	28.69	18.69	4.59	96.13

注: Au、Ag 成分的单位为 g·t<sup>-1</sup>;

工业试验所用到化学试剂见表 6-2。

表 6-2 试验中所用的化学试剂

试剂名称	级 别	厂 家	备 注
盐 酸	工业级	湖南株洲化工集团有限责任公司	试验 1~5
	分析纯	湖南株洲开发区石英化玻璃有限责任公司	试验 6~8
硫 酸	工业级	株洲冶炼集团有限责任公司	—
氯化钠	民用食盐	湖南湘澧盐矿产	含碘
双氧水	工业级	河北沧州大化集团有限责任公司	含量 30%
纯 碱	工业级	湖北双环科技股份有限公司	

### 6.1.2 试验设备

工业试验用的主要设备见表 6-3。

表 6-3 工业试验用主要设备一览

设备名称	型 号	厂 家
广义磨	GY—420	湖南广义科技有限公司
搪玻璃反应釜	2003 标—1000L	上海工搪化工设备有限公司
过滤槽	1000×1000×1000	自制、20mmPP 板焊接
水解槽	4m <sup>3</sup>	自制、钢板+玻璃钢
中和槽	4m <sup>3</sup>	自制、钢板+玻璃钢
离心泵	IH 型	上海申贝泵业制造有限公司
电位计	自改装	测试仪使用 MT320—SpH 计 参比电极为甘汞电极、长 1.2m 铂电极为指示电极(自制)、长 1.2m
电子天平	ES—100E	长沙湘平科技发展有限公司

### 6.1.3 试验过程

整个试验中包括的工序有：选择性氯化浸出、银还原、渣洗涤、水解沉锑和中和沉铜镍等，其中重点介绍了选择性氯化浸出和银还原两个工序的试验。

(1) 选择性氯化浸出 在 1000L 的搪瓷反应釜中按要求加入一定体积水(盐酸与硫酸体系和盐酸与氯化钠体系各不相同)，打开搅拌和真空装置，按工艺条件加入一定体积的盐酸，再加入所要求体积的硫酸或所要求重量的食盐，配液完毕。打开电位计，记录电位变化情况，同时开始通入蒸汽升温；当温度升高到 343K 左右时，加入 100Kg-100 目的富贵锑粉。体系的温度达到 353K 时，打开双氧水加料阀(严格控制双氧水加入速度，以防超过规定值)，双氧水的加入量以控制最终电位为 400mV 左右为准。

停止加入双氧水，盐酸与硫酸体系要求继续搅拌 1.5~2h 后，冷却到 303~313 K 后过滤，滤液进入还原工序，滤渣用洗酸洗涤后进入铅转化工序。盐酸与氯化钠体系，停止加入双氧水升温至 368K 左右，观察电位略有上升时，继续搅拌 1h，趁热过滤。滤液泵入贮槽冷却结晶氯化铅后进还原工序，滤渣用预热过的洗酸分三次洗涤，再用 368K 的热水分三次洗涤，滤渣即为品位 70%左右的粗金粉。

(2) 银还原工序 将冷却后的浸出液泵入原浸出反应釜，搅拌并通入蒸汽加热，当温度达到 353K 左右时，按原料量的 10~15%加入富贵锑粉，保温搅拌 1.5h，冷却过滤，还原渣返回下一次浸出，而滤液送去回收锑、铜和镍。

### 6.1.4 分析检测

选择性氯化工业试验的分析任务由湖南辰州矿业有限责任公司质检中心承担,具体分析的元素有铜、镍、铅、铋、金和银,高含量采用容量法,低含量采用原子吸收光谱法。

## 6.2 盐酸与硫酸体系工业试验

### 6.2.1 工艺介绍

根据前面盐酸与硫酸体系小实验的结果,提出在该体系进行工业化试验。盐酸与硫酸体系进行富集铋的选择性氯化,将铜、镍、铋浸出进入溶液,而金、银、铅则留在渣中,实现贵贱金属的初步分离。然后再从浸出液中通过中和水解、中和沉铜镍来分别回收铋与铜镍。渣经过碳酸盐转化、氟硅酸浸出、硫酸沉铅来回收铅。银则用氨水浸出、水合肼还原加以回收;最后余下的渣为粗金粉。具体流程见图 2-1。

### 6.2.2 选择性氯化浸出

在前面小实验的基础上,提出选择性氯化浸出的工艺条件:富集铋粉 100Kg、 $[\text{HCl}]=4.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比  $\text{L}:\text{S}=7.5:1$ 、双氧水加入量  $1:1$  (重量比)、终点电位  $350\sim 400\text{mV}$ 、温度  $353\sim 363\text{K}$ 、反应时间  $3\sim 5\text{h}$ 、搅拌速度  $100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

盐酸与硫酸体系的四次试验过程中,溶液中电位与时间的变化见图 6-2。

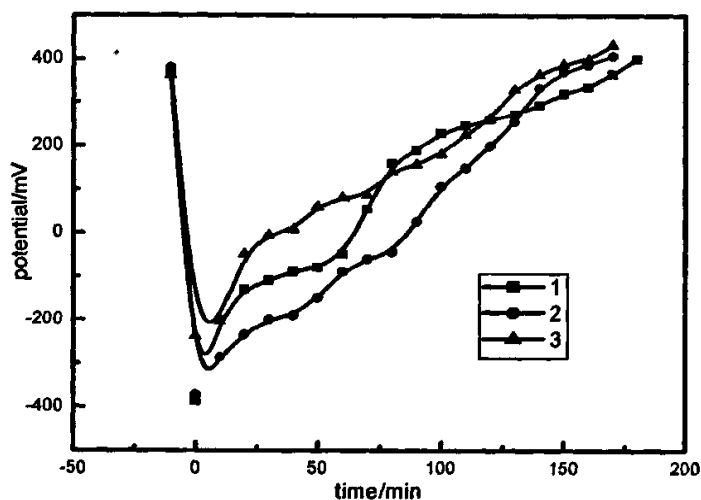


图 6-1 盐酸与硫酸体系浸出过程中电位与时间的关系

从图 6-1 可以看出,在选择性氯化浸出过程中,电位呈现“台阶式”的变化,原因是在各个阶段氧化不同的贱金属。当电位超过  $400\text{mV}$  以后,其随时间的变化越来越快,因为此时贱金属氧化完全,继续升高电位就会发生金的溶解,所以控制电位在  $400\text{mV}$  左右比较合适。

对选择性氯化浸出的浸出液和浸出渣取样化验,结果见表 6-4 和表 6-5。

表 6-4 盐酸与硫酸体系氯化浸出液成分/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

编 号	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni
1	0.96	166	—	—	15.57	—
2	0.74	125	48.0	2.05	29.5	7.05
3	0.85	160	48.8	0.69	29.4	7.1
4	0.91	8.2	86.8	0.139	9.57	2.01

注: Au、Ag 含量单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 6-5 盐酸与硫酸体系氯化浸出渣的成分/%

编 号	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni	渣重/kg
1	67600.0	9644	8.60	44.58	—	—	49.05
2	63186.0	12778.0	0.60	53.75	微	微	38.42
3	61410.0	4980.0	0.40	54.88	微	微	30.78

注: Au、Ag 含量单位为  $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。

其中, 1 号试验用物料粒度太粗, 对浸出过程的影响没有代表性; 4 号物料成分存在很大问题, 所以下讨论以具有代表性的 2 号和 3 号试验来分析每个工序。

从表 6-5 可以看出, 选择性氯化浸出过程中, 2、3 号试验浸出渣中 Cu、Ni 的含量为微量, 即在选择性氯化浸出中 Cu、Ni 的浸出率为近 100%; 锑的浸出率分别为 99.41%和 99.74%, 可见在选择性浸出中, Cu、Ni、Sb 可以较彻底地与 Au、Ag、Pb 分离。

从表 6-4 的数据可见, 在选择性氯化浸出过程中, 进入溶液中的金甚微。浸出液的体积仍以 750L 计, 则金的入渣率见表 6-6。

表 6-6 盐酸与硫酸体系选择性氯化浸出金入渣率/%

试 验	1	2	3	4
金入渣率	99.98	99.98	99.97	99.90

从表 6-6 可见, 金在选择性氯化浸出过程以 99.90%的入渣率(即回收率)富集在浸出渣中。

### 6.2.3 银还原

在试验条件: 温度 353~363K、富贵锑粉用量 10Kg、反应时间 2h、搅拌速度  $100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  下, 考察了溶液中银的还原情况。还原后液中各种金属离子的含量见表 6-7。

2、3 号浸出液中的银得到一定程度的还原, 分别由  $125\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $160\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降低至  $32.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $72.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。2、3 号试验残余在还原后液的银平均为物料中银的 9.85%, 即银的还原率为 90.15%。同时由表 6-7 可以看出, 微量金溶解进

入溶液后,还原前后浓度基本没有变化,即很难被还原,因此,在浸出过程中应严格控制溶液的电位,谨防金的溶解。

表 6-7 盐酸与硫酸体系浸出液还原后液的化学成分

试 验	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni
2	0.54	32.5	30.40	1.68	18.4	4.75
3	1.05	72.5	51.90	1.88	30.6	7.65
4	0.85	10.89	87.00	0.167	9.22	1.90

注: Au、Ag 含量单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 其他金属的为  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

#### 6.2.4 碳酸盐铅转化与氟硅酸溶铅

##### 6.2.4.1 碳酸盐铅转化

碳酸盐铅转化的工艺条件: 温度为常温、转化时间 3~4h、液固比 3.5~4.5 : 1、搅拌速度  $100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、碳酸钠用量为物料重量的 0.8~0.9 倍。铅转化结束后, 过滤, 滤渣用水洗涤至近中性, 碳酸盐铅转化渣和转化液成分分别见表 6-8 和表 6-9。

表 6-8 碳酸盐转化渣的化学成分/%

试 验	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni
2	57272.0	6492.0	0.30	55.82	微	微
3	80718.0	10774.0	0.30	62.76	微	微

注: Au、Ag 含量单位为  $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。

表 6-9 碳酸盐转化液的化学成分/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 

试 验	Au	Ag	Sb	Pb
2	0.74	<0.1	300	—
3	1.98	0.38	—	109.79

从表 6-8 和表 6-9 可以看出, 在铅转化过程中, 贱金属基本上不溶解。银的溶解量很小, 而金却有一定的溶解, 估计是低含量的金属离子在分析时的造成的误差, 所以贵金属基本没有损失。

##### 6.2.4.2 氟硅酸溶铅

氟硅酸溶铅的工艺条件: 温度为常温, 搅拌速度  $100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、时间 1~2h、氟硅酸浓度  $[\text{H}_2\text{SiF}_6]=100\sim130\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 液固比按进入溶液的铅浓度为  $100\sim140\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  控制。2 号和 3 号试验转化渣溶铅结束后, 溶铅渣用水洗至中性。溶铅液和溶铅渣的化学成分见表 6-10 和表 6-11。

从表 6-10 可以看出, 在氟硅酸溶铅过程中, 金银不会发生溶解, 铅则大量溶出。从表 6-11 可以看出, 在经过选择性浸出一碳酸盐铅转化—氟硅酸溶铅工序后, 原料中的铜和镍的脱除率达到 100%, 金富集了 6.8 倍以上, 金的品位只



有 16.7%；银富集了 4.3 倍以上。但仍有大量的铅没有脱除，而且还有原料中少量的硫、锡等在这里富集，影响了溶铅渣金品位的提高。可能的原因是工业试验传热、传质等因素引起的铅没有氧化彻底，所以在后面工序无法转化溶出。

表 6-10 溶铅液的化学成分

试 验	Au/ (mg•L <sup>-1</sup> )	Ag/ (mg•L <sup>-1</sup> )	Pb/ (g•L <sup>-1</sup> )
2	0.65	<0.1	125.3
3	0.50	<0.1	138.4

表 6-11 溶铅渣的化学成分/%

试 验	Au	Ag	Sb	Pb	S	Sn	Cu、Ni
2	166574.0	20798.0	1.40	20.94	3.11	5.46	微
3	145893.2	17657.1	1.20	25.63	4.02	5.34	微

注：Au、Ag 含量单位为 g•t<sup>-1</sup>。

### 6.3 盐酸与氯化钠体系工业试验

### 6.3.1 工艺介绍

基于盐酸与硫酸体系后续工序杂质脱除困难以及金富集率不高的问题,结合盐酸与硫酸体系的条件实验,在盐酸与氯化钠体系进行了选择性氯化浸出,将铜、镍、铋、铅浸出进入溶液,而金、银则留在渣中,实现贵贱金属的初步分离。浸出渣经过洗涤后灼烧、酸洗,得到品位大于 90% 的金粉。将溶液冷却得到氯化铅结晶,然后再从溶液中通过中和水解沉铋、水解后液中和沉铜镍,工艺流程见图 6-2。

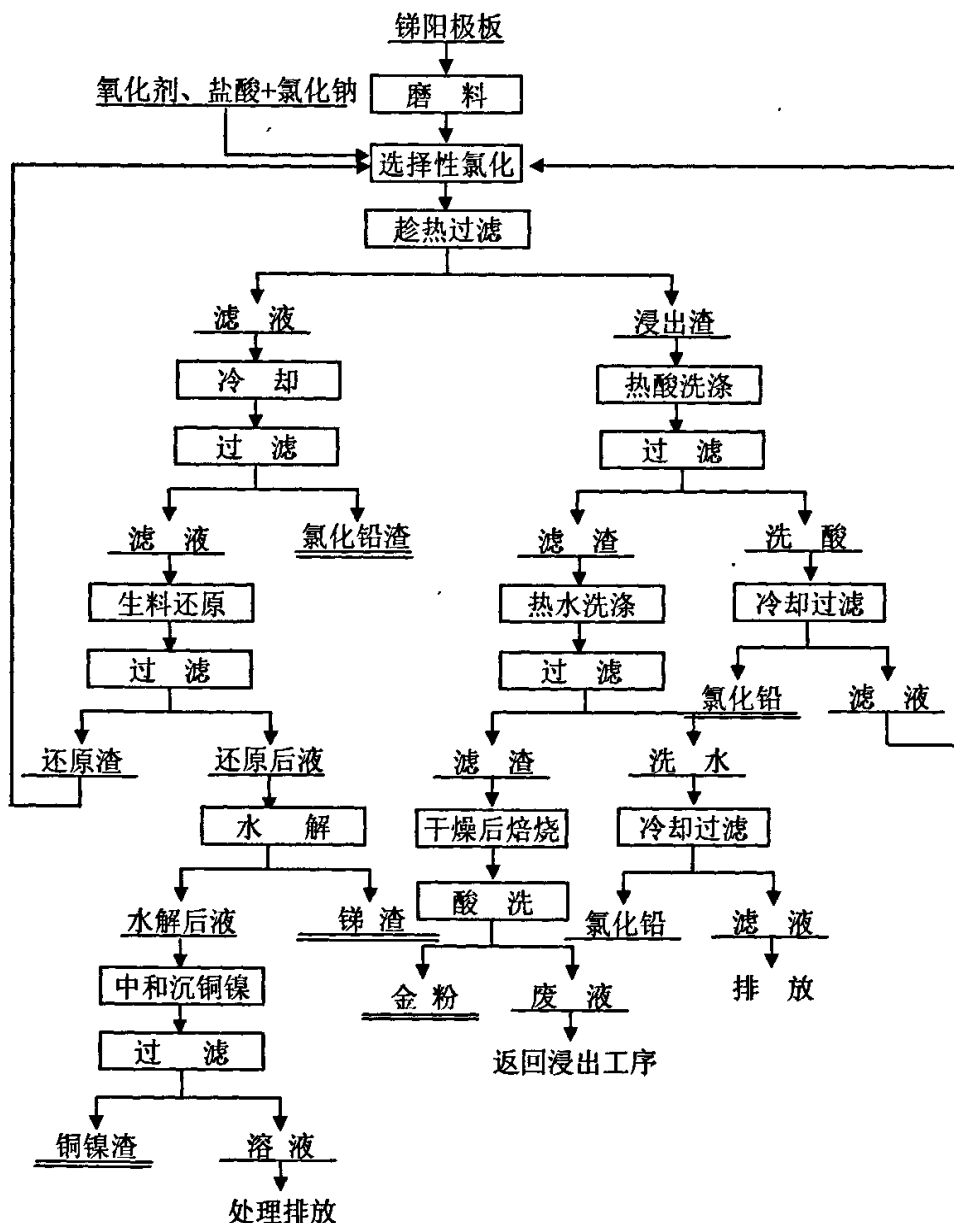


图 6-2 盐酸与氯化钠介质选择性氯化工艺流程图

6.3.2 选择性氯化浸出

用表 7-1 中 5、6、7、8 号富贵锑粉，在盐酸与氯化钠体系进行四次选择性氯化浸出的工业试验，工艺条件：富贵提锑粉 100Kg、盐酸浓度  $[HCl]=4.5mol \cdot L^{-1}$ 、氯化钠  $[NaCl]=1.0mol \cdot L^{-1}$ 、液固比  $L:S=7.5:1$ 、双氧水加入量 1:1（重量比）、终点电位 350~380mV、温度 353~363K、反应时间 3~5h、搅拌速度  $100r \cdot min^{-1}$ 。

选择性浸出过程溶液中电位与时间的变化见图 6-3。

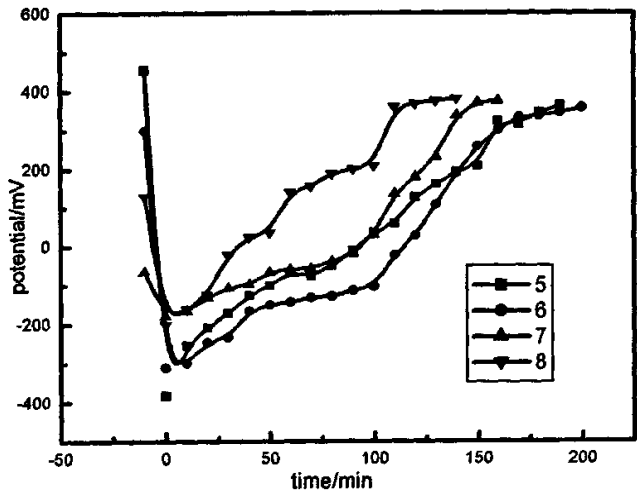


图 6-3 盐酸与氯化钠体系浸出过程电位与时间的关系

对 5~8 号试验的浸出液和浸出渣取样分析，其结果分别见表 6-12 和表 6-13。

表 6-12 盐酸与氯化钠体系浸出液的成分/ (g L<sup>-1</sup>)

试验	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni
5	4.15	190	46.30	4.11	27.32	5.06
6	3.92	314	63.30	5.32	25.57	5.82
7	4.94	240.9	60.90	3.90	28.00	7.11
8	4.09	1220	57.60	16.20	40.20	13.29

注：Au、Ag 的含量单位为  $mg \cdot L^{-1}$ 。

表 6-13 盐酸与氯化钠体系浸出渣的化学成分/%

试验	Au	Ag	重量/g
5	73.90	1.92	3100.0
6	68.38	1.56	3241.1
7	72.5	1.06	3146.4
8	72.11	3.06	3305.7

从表 6-13 可以看出, 浸出渣中金的品位 $\geq 70\%$ , 达到了预期的目标。虽然铜、镍、铅和锑的含量没有分析, 从金和银的含量之和来判断, 粗金粉中铜、镍、铅和锑的含量是很低的。以浸出液计算, 选择性氯化浸出中铜、镍和锑的浸出率 $\geq 100\%$ ; 其中铅以氯化铅结晶从浸出液中结晶析出。所以盐酸与氯化钠体系中选择性氯化浸出过程, 使铜、镍、锑和铅可以较彻底地与 Au、Ag 分离。

从表 6-12 可见, 金在浸出过程进入溶液为微量, 但比盐酸与硫酸体系的稍高, 液体体积为 750L, 以液中金含量计金的进入渣率见表 6-14。

表 6-14 盐酸+氯化钠体系选择性氯化金入渣率/%

试 验	5	6	7	8
金入渣率	99.86	99.86	99.83	99.87

从表 6-14 可见, 浸出过程中, 金入渣率平均达到 99.80%以上, 即金的回收率达到 99.8%。同时可以看出, 在盐酸与氯化钠体系中, 在浸出液中金的浓度可达  $4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右, 而在盐酸与硫酸体系中浸出液中的金浓度仅  $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右, 产生这种差距的原因有待于考察。一种可能是在盐酸+氯化钠体系中, 氯离子的浓度较高 ( $5.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 另一种原因是在本次使用的氯化钠为民用食盐, 碘的浓度可达  $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 碘对金亦有较强的配合能力, 微量溶解金的可能原因有待于考证。

6.3.3 银还原

在工艺条件: 温度 353K、时间 1~1.5h、搅拌速度  $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、合金粉用量为 10~15kg, 还原进入溶液中的银, 冷却至室温后过滤, 还原渣返回下一批的浸出, 还原液成分见表 6-15。

表 6-15 盐酸与氯化钠体系还原后液的成分

试 验	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni	合金粉/kg
5	4.46	107.5	57.90	4.62	28.80	5.38	15
6	4.09	136.64	65.55	6.12	26.12	6.03	12
7	4.02	240.0	63.20	7.20	30.02	15.14	12
8	4.22	450	59.40	6.15	40.50	13.63	12

注: Au、Ag 的含量单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 其余金属含量单位  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

从表 6-15 可以看出, 用富贵锑粉还原浸出液中的 Ag 具有一定的效果, 5 号试验由  $190\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降低至  $107.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 还原率 43.4%; 但还原率不如小实验的结果理想, 在实验室小试中还原后液中银的浓度可降至  $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右。还原不理想的原因, 可能是体系中高的氯离子浓度、碘的含量或者是由分析误差等因素引起。

为了保证在该工艺流程中较彻底地脱除贱金属杂质, 一步得到品位较高的粗金粉, 在氯化浸出过程中采用了较高的氯离子浓度。但高的氯离子浓度, 使银在

氯化过程中溶解,致使银有所分散,银分别存在于粗金粉、氯化铅渣、锑水解渣及铜镍渣中。若以锑水解后液中金的浓度来计算,银的回收率为 91%左右;若以中和沉铜和镍溶液中银的含量计,银的回收率 $\geq 99\%$ 。

#### 6.3.4 氯化铅结晶

氯化铅在高温下,在水和含有  $\text{Cl}^-$  的水溶液中均有一定的溶解度,当溶液冷却时,氯化铅结晶析出。在盐酸与氯化钠体系的工业试验中,可以在三处有氯化铅结晶析出,即趁热过滤的浸出液、热酸洗涤液和热水洗涤液。由于设备共用等问题的存在,试验将 5、6 号试验的氯化铅一起收集计量。氯化铅的有关成分见表 6-16。

表 6-16 氯化铅结晶的成分/%

试验	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni	重量/kg
5、6	26.67	653.3	0.2	64.51	微	微	52
7	55	790	0.30	63.27	微	微	27
8	21.0	812	0.2	67.0	微	微	28

注: Au、Ag 含量单位为  $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。

从表 6-16 可以看出,根据氯化铅结晶的重量和铅含量计算,铅的结晶率 $\geq 92\%$ 。若以氯化铅渣和水解锑渣中回收的铅计,铅的回收率为 86%左右;若以氯化铅渣、水解锑渣和铜镍渣中的铅计,铅的回收率 $\geq 99\%$ 。

氯化铅结晶中铜和镍的杂质含量很低,而夹杂着有部分锑,但含量只有 0.2%左右,可能是热水洗涤时残余的浸出液水解引起的。银在氯化铅结晶中会有部分分散,含量大概保持在  $750\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$  左右,但总量不多。这也正是采用盐酸与氯化钠体系的缺点。

#### 6.3.5 水解沉锑

利用锑在低酸度和低  $\text{Cl}^-$  浓度下容易水解的性质,采用冲稀水解和中和水解相结合的方式,使锑水解沉淀在渣中。同时,溶液中没有被还原下来的银以  $\text{AgCl}$  的形式沉淀进入锑水解渣中。根据设备容积的关系,将 5、6 号还原后液合并,7、8 号还原后液合并,分两次进行水解沉锑。

在工艺条件:加水  $1\text{m}^3$ 、用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中和至 pH 在 0.5~2 之间、搅拌 0.5h 下水解沉锑,过滤、得到的水解渣和水解后液的成分分别见表 6-17 和表 6-18。

表 6-17 水解锑渣的化学成分/%

试验	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni	重量/kg
5、6	1.0	768.6	65.68	1.78	0.54	微	150
7、8	2.5	860.5	64.45	2.30	微	微	163

注: Au、Ag 含量单位为  $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。

表 6-18 水解后液的主要成分/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

试验	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni
5、6	4.09	11.15	0.30	2.51	11.37	2.82
7、8	4.37	28.1	0.60	2.83	14.98	5.90

注: Au、Ag 含量单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

从表 6-17 和表 6-18 可以看出, 水解后溶液中铈浓度降低的很多, 以沉铈后液的溶液含铈计, 5、6 号试验的中和水解沉铈率为 99.12%, 7、8 号试验的水解率为 98.37%。根据选择性氯化浸出部分铈浸出率以 99% 计, 铈的回收率达到 99% 以上。溶液中部分未结晶的铅在这一工序也部分进入水解铈渣, 同时溶液中的铜和镍没有发生水解, 仍保持在溶液中, 达到了有价金属的初步分离。

出现的反常现象是, 冲稀水解后溶液中的金浓度却升高, 当溶液体积由  $1.5\text{m}^3$  增加到  $2.5\text{m}^3$  时, 溶液中金含量却由原来的  $4.09\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  上升到  $4.37\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 可能的原因是分析误差引起的。

### 6.3.6 中和沉铜镍

将水解沉铈后的溶液用碳酸钠中和至  $\text{pH}\geq 9.0$ , 使铜和镍沉淀下来, 在  $4\text{m}^3$  的沉铜镍反应槽中沉淀铜镍。反应至终点后, 发现生成浆糊状沉淀物, 沉淀物较难过滤, 而且滤渣含水量很大。沉铜镍后的滤液和铜镍渣的成分见表 6-19 和表 6-20。

表 6-19 铜镍沉淀后液的成分/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

试验	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni
5、6	2.02	2.54	200	150.0	87.20	42.05
7、8	4.92	2.14	200	170.18	96.9	44.05

表 6-20 铜镍渣的化学成分/%

试验	Au	Ag	Sb	Pb	Cu	Ni
5、6	5.0	10	0.5	2.46	16.68	4.12
7、8	3.5	15	0.33	2.70	17.88	5.16

注: Au、Ag 含量单位为  $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。

从表 6-19 数据可以看出, 铜、镍沉淀较彻底, 铜的沉淀率达 99%, 镍的沉淀率达 98%; 根据其中数据计算, 铜和镍的回收率均  $\geq 98\%$ 。从整个工艺流程来看, 沉铜镍后液为流程中最终外排溶液, 其它有价金属的含量也降低的很多, 经过废水站的处理以后, 可以达到排放标准。

### 6.3.7 新旧工艺成本分析

根据在盐酸与氯化钠体系中进行的选择性氯化浸出工业试验可以看出,新的湿法处理方法,不仅可以有效的分离贵贱金属,而且可以达到富集金的目的。新旧工艺处理 1t 富贵锑粉的试剂消耗与费用见表 6-21 所示。

表 6-21 新旧工艺处理 1t 富贵锑粉的试剂消耗与费用

试 剂	原工艺消耗		新工艺消耗	
	耗 量	成 本/元	耗 量	成 本/元
工业盐酸/t	—	—	3.8	2470.00
工业氯化钠/t	—	—	0.44	350.00
双氧水/t	—	—	1.0	1500.00
纯 碱/t	0.5	750.00	1.0	1500.00
水/t	25.0	25.00	10.0	10.00
氢氟酸/t	0.3	600.00	—	—
硫 酸/t	0.5	200.00	—	—
工业硝酸/t	2.5	5000.00	—	—
氧化铅/t	0.2	1500.00	—	—
石英砂/t	0.2	200.00	—	—
烟 煤/t	3.0	1100.00	—	—
电 耗/kWh	500.0	175.00	100	35.00
辅助材料	—	2000.00	—	800.00
人工费用	—	3500.00	—	500.00
合 计		15050.00		7165.00

从表 6-21 可以看出,该湿法处理工艺的应用,与原有火法工艺相比具有以下优点:

(1) 相对于贵锑吹炼工序,对富贵锑板从反射炉中放出时形状无要求,而且无返回处理的金属物料,不积压流动资金。

(2) 该新的湿法处理工艺,不仅工艺流程短、而且达到了有价金属的综合回收。取代了原有工艺的锑电解、坩埚炉熔炼和马弗炉吹炼等工序,新的湿法处理工艺无环境污染、操作简单、能耗低、无金属返渣,金属直收率高、产品金品位高。

(3) 新的湿法工艺处理富贵锑粉的成本为 7165.00 元/吨,比原有火法处理工艺节约 7885 元/吨。

#### 6.4 小结与建议

通过上面“盐酸与硫酸体系”和“盐酸与氯化钠体系”两个不同体系的控电位选择性氯化的工业试验,可以看出,两个体系的铜、镍、锑的浸出率都达到了 99% 以上。唯一不同的是:盐酸与硫酸体系中铅进入浸出渣中,在后续工序中

不能有效的分离,金的品位只有 16.7%,从而没有达到富集金的目的。而盐酸与氯化钠体系中铅进入溶液,使浸出渣中的金品位一步富集到 70%以上,实现了贵贱金属的初步分离,取得了很好的效果。

#### 6.4.1 小结

##### 6.4.1.1 盐酸与硫酸体系

(1) 盐酸与硫酸体系的选择性氯化浸出,在工艺条件为:富贵铈粉 100Kg、 $[\text{HCl}]=4.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比  $\text{L}:\text{S}=7.5:1$ 、双氧水加入量 1:1 (重量比)、终点电位 350~400mV、温度 353~363K、反应时间 3~5h、搅拌速度  $100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下,铜和镍浸出率 $\geq 99\%$ ,铈的浸出率 $\geq 98.5\%$ ,金的入渣率 $\geq 99.90\%$ 。

(2) 银还原在温度 353~363K、富贵铈粉用量 10Kg、反应时间 2h、搅拌速度  $100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下,银的还原率 $\geq 90.15\%$ 。

(3) 在碳酸盐转化和氟硅酸溶铅部分,溶铅渣中的铅含量仍有 20.94%,说明该两个工序没有能很顺利的将铅脱除。可能的原因是工业试验传热、传质等因素引起的铅没有氧化彻底,所以在后面工序无法转化一溶出。

(4) 在盐酸+硫酸体系选择性氯化浸出过程中虽然金、银能与铈、铜、镍分离,由于铅在后续工序脱除不理想,造成金的品位只有 16.7%,没有达到预期的目标。

##### 6.4.1.2 盐酸与氯化钠体系

(1) 盐酸与氯化钠体系,在工艺条件为:富贵铈粉 100Kg、盐酸浓度  $[\text{HCl}]=4.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氯化钠 $[\text{NaCl}]=1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比  $\text{L}:\text{S}=7.5:1$ 、双氧水加入量 1:1 (重量比)、终点电位 350~380mV、温度 353~363K、反应时间 3~5h、搅拌速度  $100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下,各贱金属的浸出率均在 $\geq 99\%$ ,金的入渣率 $\geq 99.83\%$ ,有效地分离贱金属杂质。

(2) 用富贵铈粉还原浸出液中的银,在温度 353K、时间 1~1.5h、搅拌速度  $100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、合金粉用量为 10~15kg,还原率只有 43.4%。还原率不理想的原因,可能是体系中高的氯离子浓度、碘的含量或者是分析误差等因素引起。

(3) 氯化浸出后得到的浸出渣,即粗金粉,经过酸洗、热水洗涤,金的品位可达 70%以上。此工艺已经成功应用于工业生产,取消了原有火法工艺的铈电解、电解阳极泥硝酸浸煮、坩埚炉熔炼和马弗炉吹炼等四道工序。

(4) 银还原后液,采用冲稀水解和中和水解相结合的方法将铈沉淀,铈的平均水解率 $\geq 98.75\%$ 。铜镍以中和渣(碳酸盐)的形式产出,铜的沉淀率 $\geq 99\%$ ,镍的沉淀率 $\geq 98\%$ 。富贵铈粉中的铅主要以氯化铅的形式结晶产出,铅的结晶率 $\geq 92\%$ 。其余少量铅存在于铈中和水解渣中。

(5) 运用选择性氯化浸出的方法处理每吨富贵铈粉时,其生产成本由原来的



15050.00 元降低到现在的 7165.00 元, 大大节约了成本。

#### 6.4.2 问题与建议

根据工业试验中发生的现象, 针对存在的问题, 提出合适的改进建议。

##### (1) 试验原料存在两方面问题。

一是该富贵锑板采用简易的广义磨磨粉, 不仅噪音大、粉尘多, 而且成粉率低, 工人操作困难。二是试验原料中贱金属的成分变化较大, 如工业试验 4 号样品 (表 4-1 中 4 号) 各种金属的含量之和仅达 51.46%, 所以原料的成分确定还有待进一步研究。还存在一些在常规分析中未检测的元素, 如 Sn、S、Si。针对磨粉存在的问题, 建议购买全自动广义磨。针对原料成分复杂的现象, 建议对物料进行全分析, 以调整粗金粉后处理工序, 得到高品位的金粉。

##### (2) 浸出液中银的回收

浸出液经过银还原以后, 仍含有  $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以上的银, 这些银在后面的水解沉锑和中和沉铜镍工序中, 随氯离子浓度的降低, 沉淀进入锑水解渣和铜镍渣中, 使银有所分散, 在以后的研究中要进一步回收。

##### (3) 洗水中的铅回收

试验用热水洗涤溶解浸出渣中的氯化铅, 洗水冷却后氯化铅析出, 但冷却后的洗水仍含铅  $1.38\sim 1.78\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 可通过加少量硫酸钠的方法将铅沉淀为硫酸铅回收。

##### (4) 分析化验

针对原料成分复杂, 应尽快配备起相应的元素的分析方法, 对各个过程的物料的成分有个很好的掌握, 以期待能更好、更合理的利用所有金属资源。同时, 低含量金属的分析方法的准确度应进一步考察。

## 第七章 结 论

通过本文的实验研究,对选择性氯化法分离富贵锑粉中贵贱金属的工艺,做如下总结。

### 7.1 实验室实验

(1) 探索实验表明,硫酸体系中选择性氯化浸出不能有效的将铜和镍等贱金属分离;而盐酸体系可以很好的分离铜、镍和锑等贱金属。盐酸体系在  $[\text{HCl}]=4.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{L}:\text{S}=7.5:1$ 、温度 353K、双氧水用量 1.0、时间 2h 的条件下,各金属的浸出率为: Sb99.5%、Cu 99.4%、Ni99%、Ag12.4%、Pb5.6%、Au0.00042%。

(2) 在探索实验的指导下,选择性氯化浸出在盐酸体系考察了双氧水用量、盐酸浓度、硫酸浓度、液固比、温度、时间、电位等因素对贱金属浸出率的影响,在最佳条件:  $[\text{HCl}]=4.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{L}:\text{S}=7.5:1$ 、温度 353K、时间 2h、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、终点电位  $400\pm 20\text{mV}$  的条件下,锑、铜和镍的浸出率 $\geq 99\%$ 、银的浸出率 $\leq 20\%$ ,达到了很好的贵贱金属分离的目的。

(3) 用富贵锑粉还原进入溶液中的银,考察了富贵锑粉用量、反应时间、反应温度等因素对银还原率的影响。在富贵锑粉用量、温度 353K、时间 1.5h 的条件下,此时溶液中的电位较浸出结束后的电位下降 50mV 左右,银的还原率 $\geq 99\%$ 。

(4) 浸出渣的铅碳酸铅盐转化工序,主要考察了转化温度、反应时间和碳酸钠用量等因素对铅转化率的影响。在  $\text{L}:\text{S}=5:1$ ,碳酸钠用量为理论量的 2 倍、反应时间 3h,温度 293K、强烈搅拌的条件下,氯化铅的转化率达到 99.9%以上,总铅的转化率达到 99.5%以上。

(5) 水解沉锑分别实验了冲稀水解和中和水解两种方法。在冲稀水解时,控制加水量为原溶液体积的 5 倍、温度 303K、时间 1h,锑的水解率 $\geq 99.2\%$ 。而采用中和水解时,控制  $\text{pH}=1$  时就可以使锑的水解率 $\geq 99.3\%$ 。两种方法都可以达到很好的沉锑效果,考虑到后续工序铜镍的回收,宜采用中和水解的方法沉锑。同时采用碳酸氢铵中和,溶液中 90%的镍会生成硫酸镍铵结晶进入水解锑渣。

(6) 从水解沉锑后液中回收铜镍,分别实验了中和沉淀、硫化沉淀和铁屑置换等三种方法,结果表明:①采用碳酸钠中和沉淀时,控制  $\text{pH}=9$ ,铜和镍的沉淀率 $\geq 98\%$ ;②采用硫化沉淀时,用碳酸氢钠中和至  $\text{pH}=8$  时,硫化钠的消耗较少,铜和镍的沉淀率 $\geq 99.6\%$ ;③用铁屑置换沉铜镍时,在铁屑用量为铜和镍总量的 1.2 倍、水解锑渣加入 1.0g (150ml 水解后液)、还原时间 3h、温度 333~353K 下,铜和镍的还原率 $\geq 97.5\%$ 。三种方法中铁屑置换方法成本低、容易操作、环境好。

(7) 通过各工序的金属走向可以看出, 此选择性氯化提分离贵贱金属的工艺可以很好的处理富贵锑粉, 不仅得到高品位的贵金属富集渣, 而且回收了富贵锑粉中的有价金属。

## 7.2 工业试验

通过“盐酸与硫酸体系”和“盐酸与氯化钠体系”两个不同体系的控电位选择性氯化的工业试验, 可以看出, 两个体系的铜、镍、锑的浸出率都达到了 99% 以上。唯一不同的是: 盐酸与硫酸体系中铅进入浸出渣中, 在后续工序中不能有效的分离, 金的品位只有 16.7%, 从而没有达到富集金的目的。而盐酸与氯化钠体系中大部分铅进入溶液, 使浸出渣中的金品位一步富集到 70% 以上, 实现了贵贱金属的初步分离, 取得了很好的效果。

(1) 选择性氯化提金工艺在盐酸与硫酸体系中, 在富贵锑粉 100Kg、 $[\text{HCl}]=4.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比  $\text{L}:\text{S}=7.5:1$ 、双氧水加入量 1:1 (重量比)、终点电位 350~400mV、温度 333~353K、反应时间 3~5h、搅拌速度  $100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  下, 铜和镍脱浸出率  $\geq 99\%$ , 锑的脱除率  $\geq 98.5\%$ , 金的入渣率达到 99.90% 以上。但后续工序中不能正常的脱除铅以富集贵金属。原因可能铅在浸出过程中没有完全转化为氧化为氯化铅或硫酸铅, 而此现象可能是由于工业试验传质、传热等跟小实验的差别引起的。

(2) 选择性氯化提金工艺在盐酸与氯化钠体系中, 在富贵锑粉 100Kg、 $[\text{HCl}]=4.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $[\text{NaCl}]=1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比  $\text{L}:\text{S}=7.5:1$ 、双氧水加入量 1:1 (重量比)、终点电位 350~380mV、温度 333~353K、反应时间 3~5h、搅拌速度  $100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  下, 铜、镍和锑的浸出率均在  $\geq 99\%$ , 金的入渣率  $\geq 99.83\%$ , 达到了富集贵金属的目的。

(3) 盐酸与氯化钠体系的浸出渣, 经过酸洗、热水洗涤, 得到的粗金粉含金  $\geq 70\%$ 。此工艺已经成功应用于工业生产, 取消了现行火法工艺的锑电解、锑电解阳极泥硝酸浸煮、坩埚炉熔炼和马弗炉吹炼等几道工序。

(4) 银还原后液, 采用冲稀水解和中和水解相结合的方法将锑沉淀, 锑的平均水解率  $\geq 98.75\%$ 。铜镍以中和渣 (碳酸盐) 的形式产出, 铜的沉淀率  $\geq 99\%$ , 镍的沉淀率  $\geq 98\%$ 。富贵锑粉中的铅主要以氯化铅的形式结晶产出, 铅的结晶率  $\geq 92\%$ 。其余少量铅存在于锑中和水解渣中。

(5) 运用选择性氯化浸出的方法处理每吨富贵锑粉时, 其生产成本由原来的 15050.00 元降低到现在的 7165.00 元, 大大节约了经济成本。

## 参考文献

- [1]编委会.重有色金属设计手册(锡锑汞贵金属卷)[M].北京:冶金工业出版社,1995.313-648.
- [2]湖南辰州矿业有限公司锑冶炼厂.操作规程.2002(内部资料).
- [3]卢宜源,宾万达.贵金属冶金学[M].长沙:中南大学出版社,2004.65-300.
- [4]钟平,黄振权.氯化提金方法与工艺的研究和应用(1)[J].江西化工,1996,(4):16-20.
- [5]钟平,黄振权.氯化提金方法与工艺的研究和应用(2)[J].江西化工,1997,(1):9-13.
- [6]余建明,贺小塘,李奇伟等.贵金属富集与精炼工艺中铜的分离方法[J].贵金属,2001,22(4):59-63.
- [7]黎鼎鑫,王永录.贵金属提取与精炼[M].长沙:中南大学出版社,2003.312-329.
- [8]谭庆麟.铂族金属性质冶金材料应用[M].北京:冶金工业出版社,1990.184-198.
- [9]Chu Yuncheng,F Lawson.Leaching copper matte in acidic oxygenate sulphate-chloride solution[J](In English).Chen Jiayong,et al,eds.Proceedings of second International conference on hydrometallurgy,Bei jing: international Academic Publishers,1992.215-220.
- [10]杨显万,邱定蕃.湿法冶金[M].北京:冶金工业出版社,1998.71-399.
- [11]Jha M C,Meyer MA.Chloride refining process for recovery of nickel and cobalt from mixed sulfide precipitates[J](In English).Osseoasdre K,Miller JD,eds In hydrometallurgy research development and plant practice, Pennsylvania, TMS-AIME,1982,903-924.
- [12]熊宗国,刘时杰,蔡旭琪等.控制电位选择性氯化富集贵金属的研究[J].贵金属,1978,6(3):1-11.
- [13]Isbikawa Y.The development of matte chlorine leach electrowinning in sumitomo nickel refinery[J](In English).Hager J.P,eds.EPD congress, Pennsylvania, TMS-AIME, 1992,713-727.
- [14]张树峰,葛敬云,李勇智.金川贵金属冶炼技术现状[J].有色冶炼,1999,28,增卷:29-31.
- [15]张关录.Cu-Ni 合金氯化浸出富集贵金属[J].贵金属.2000,21(2):20-25.
- [16]谭庆麟.铂族金属性质冶金材料应用[M].北京:冶金工业出版社,1990.197-198.
- [17]王友平,谢斌,赖友芳等.控电氯化法在处理氰化金泥中的应用[J].黄金,1993,14(8):45-46.
- [18]张玉明.用控电位氯化法处理高铜金泥[J].有色矿山,1994,(6):37-39.

- [19]韩英东,陈丰,张箭.金泥控电氯化除铜铅富集贵金属[J],有色金属(冶炼部分),1997,(5):20-23.
- [20]丁龙波,范卿,王玉贵.氰化金泥全控电湿法直接精炼新工艺[J].1999,21(5):34-37.
- [21]黎鼎鑫,王永录.贵金属提取与精炼[M].长沙:中南大学出版社,2003,392-435.
- [22]熊宗国.铅阳极泥处理新工艺的研究[J].有色冶炼,1994,(5)26-34.
- [23]谢斌,胡绪铭.高砷铅泥控制电位氯化浸出金银[J].贵金属,1995,16(3):6-11.
- [24]屈时汉.酸性水氯化法浸金的电位控制[J].黄金,1991,12(7):33-36.
- [25]李元坤,寇建军.铜铅锌银多金属矿湿法分离新工艺[J].有色金属(冶炼部分),2002,(3):11-15.
- [25]刘时杰.铂族金属提取冶金技术进展[J].贵金属,1997,18(3):53-57.
- [26]曹素,王载兴,叶秋云.无机化学[M].北京:高等教育出版社,1993.380-388.
- [27]委员会.溶液中金属及其他有用成分的提取[M].北京:冶金工业出版社,1994.411-480.
- [28]Guilio Milazzo,Sergio Caroli.Table of standard electrode potentials[M].New York:John Wiley&sons Ltd,1978.345-380.
- [29]杨显万,李敦钊.控制电位选择氯化的热力学分析[J].贵金属,1990,11(4):1-7.
- [30]Yang Xianwan,liu Zhonghua,li Dunfang et al.Density and boiling point of the system  $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ [J](In English).Fu chongyue,eds.Proceedings of international conference on mining and metallurgy of complex nickel ores,Beijing:International Academic Publishers,1993.241-245.
- [31]杨显万,何蔼平,李敦钊等.高冰镍氯气浸出基础研究[J].有色金属,1994,46(1):45-50.
- [32]钟平,胡跃华,黄桂萍等.氯化提金研究和工艺研究现状(1)[J].赣南师范学院学报,1997,(6):61-66.
- [33]武汉大学.分析化学[M].北京:高等教育出版社,2000.318-341.
- [34]Robert M.Smith,Arthur E.Martell.Critical stability constants(Volume 4 Inorganic complexes)[M].New York,London.Plenum Press,1976.104-112.
- [35]钟竹前,梅光贵.化学位图在湿法冶金和废水净化中的应用[M].长沙:中南工业大学出版社,1986.102-194.
- [36]杨天足.贵金属冶金及产品深加工[M].中南大学出版社,长沙,2005:384-390.
- [37]傅崇说.有色冶金应用基础研究[M].北京:科学出版社,1993.119-160.
- [38]赵天从.铈[M].北京:冶金工业出版社,1987.23-573.
- [39]北京矿冶研究总院分析室.矿石及有色金属分析手册[M].北京:冶金工业出版社

社,2001.59-85.

[40]唐谟堂,陈进中,蔡传算. 铅铋精矿氯化浸出渣处理新工艺(1) —苏打转化研究[J].中南工业大学学报,1996,27(2):164-167.

[41]赵天从.无污染有色冶金[M].北京:科学出版社,1992.133-153.

[42]吴辛友,袁盛铨,翟全铨.分析试剂的提纯与配制手册[M].北京:冶金工业出版社 1989.212~221.

[43]朱元保,沈子琛,张传福等.电化学数据手册[M].长沙:湖南科学技术出版社,1985.135-164.