

独创性声明

本人声明，所呈交的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，也不包含为获得武汉理工大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 李妍 日期： 2010.12.3

学位论文使用授权书

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权武汉理工大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存或汇编本学位论文。同时授权经武汉理工大学认可的国家有关机构或论文数据库使用或收录本学位论文，并向社会公众提供信息服务。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生(签名)： 李妍 导师(签名)： 张业辉 日期： 2010.12.3

摘 要

目前应用于工业生产中较成熟的是氰化法浸出金银，但是氰化物有剧毒，对环境污染严重，因此开发一种非氰化浸出试剂显得日益重要。许多学者对此进行了大量的研究，研究的较多的非氰浸出方法主要有硫脲法、硫代硫酸盐法、硫氰酸盐法、卤化物法等。这些方法具有浸出速度快，对环境的污染小等优点，同时也存在一些不足。

本文研究了一种新的浸出剂，采用过硫酸铵作氧化剂，氯化钠作络合剂的无氰浸银新方法。经过试验探索发现，在过硫酸铵浓度 0.225%，氯化钠浓度 25%，浸出温度 45℃，搅拌速度 675r/min 条件下，浸出 6 小时，银浸出率大于 95%。通过 SEM-EDS 和 XRD 对浸出渣进行了分析，并探讨了该体系的浸出机理。浸出液中的银采用锌粉进行回收。回收效果好，回收率达到 94.99%。将新体系配方应用于品位在 120g/t 的银矿，采用 5:1 的液固比，进行了浸出验证试验，可是效果并不让人满意，获得的浸出率指标仅为 33.33%。

分别对硫酸铁氧化-硫脲浸银体系、次氯酸盐氧化-氯盐浸银体系、氯化铁氧化-氯盐浸银体系进行了系统的条件试验研究，得出了这三个体系的最佳浸出条件，在适宜的配方下其浸出率都可以达到 95%。用这三个体系与过硫酸铵氧化-氯盐浸银体系进行对比，条件试验的对比，硫酸铁氧化-硫脲浸银体系浸银速度最快，且是常温浸出，但是硫脲很不稳定，过硫酸铵氧化-氯盐浸银体系与次氯酸盐氧化-氯盐浸银体系、氯化铁氧化-氯盐浸银体系很相似，浸出条件也很相似，次氯酸盐氧化-氯盐浸银体系和氯化铁氧化-氯盐浸银体系已被应用在金、银矿石的浸出上，故过硫酸盐氧化-氯盐浸银体系具有工业可行性，用来浸银时氯化钠的耗用量大，要考虑其经济可行性。由于金银浸出机理相似，且金银常常是被同时浸出的，用 NaCl 做络合金时，金的络合能力比银强，可以减少氯化钠的用量，大大降低成本。该浸银新体系采用的浸出试剂无毒、环保，对金或含银矿石及物料处理具有借鉴作用。

关键词：银, 浸出, 过硫酸铵, 氯化钠, 硫脲

Abstract

Cyanide leaching of gold and silver have been used in industrial production as a mature technology. But cyanide is highly toxic and cause serious pollution of the environment, so the development of a non-cyanide leaching reagents become increasingly important. At present the research of non-cyanidation leaching gold or silver is mainly focusing on the method of thiourea, thiosulfate, thiocyanate and halide; These methods have the features that the speed of leaching gold is fast, furthermore, the environment pollution is becoming little, with some inadequacies at the same time.

A novel cyanide-free process for silver leaching using ammonium persulfate as oxidant and sodium chloride as complexing agent has been investigated. Through experimental exploration, it was found that, silver leaching rate could be greater than 95%. Silver powder was leached under conditions as follows: concentration of ammonium persulfate 0.225%, concentration of sodium chloride 25%, temperature 45°C, stirring speed 675r/min, and leaching time 6 hours. SEM-EDS and XRD was used for testing and analysis of leaching residue to explore the mechanism. Silver in leaching solution was recovered by zinc in replacement reaction. The recovery was 94.99%, which was satisfactory. When this experimental group was applied to some silver ores with 120g/t grade, in a 5:1 ratio of liquid to solid, the silver leaching rate only came to 33.33%.

Respectively a number of experiments have been conducted on sulfate-thiourea system for silver leaching, calcium hypochlorite-sodium chloride system for silver leaching and ferric chloride-sodium chloride system for silver leaching for comparison. The leaching rate of this three system under the appropriate formula have come to 95%. By contrast, the experimental results have showed that sulfate-thiourea system for silver leaching with a high leaching speed could leach silver at room temperature, but thiourea was unstable. Ammonium persulfate-sodium chloride system for silver leaching was similar with calcium hypochlorite-sodium chloride system for silver leaching and ferric chloride-sodium chloride system for silver leaching. Calcium hypochlorite-sodium chloride system for silver leaching and ferric chloride-sodium chloride system for silver leaching have been used in the

leaching of gold ore and silver ore. So the implementation of this new system was feasible in industry. However, the consumption of sodium chloride may reduce, because when using sodium chloride as the complexing agent, gold's complexing ability is stronger than silver, so the cost will greatly reduce. The leaching reagents employed are non-toxic and environmentally-friendly, and the process presented has referential significance for processing of gold ores, silver-containing ores and materials.

Key words: silver, leaching, ammonium persulfate, sodium chloride, thiourea

目 录

摘 要.....	I
Abstract	II
第 1 章 绪论.....	1
1.1 银资源概况	1
1.1.1 世界银矿资源概况	1
1.1.2 我国银矿资源概况	2
1.1.3 我国银矿资源的主要特点	4
1.1.4 我国的银矿物原料	5
1.2 银的性质及用途	6
1.2.1 银的物理化学性质	6
1.2.2 银的用途	7
1.3 银的浸出现状	9
1.3.1 氰化法	9
1.3.2 硫脲法	11
1.3.3 硫代硫酸盐法	12
1.3.4 多硫化物法	13
1.3.5 硫氰酸盐法	14
1.3.6 卤化物法	14
1.3.7 其它溶剂法	17
1.4 从浸出溶液中提取银的方法研究概况	18
1.4.1 从氰化浸出液提取银的方法	18
1.4.2 酸性硫脲浸出液中银的提取方法	19
1.4.3 氯化物浸出液中银的提取	19
1.4.4 从其它含银溶液中回收银方法	19
1.5 研究的目的意义	20
第 2 章 实验原料及试验方法	21
2.1 试验药剂与设备	21
2.2 矿物原料浸出理论	22
2.3 浸出时银的络合特性	24
2.4 试验方法	25

第 3 章 过硫酸盐氧化-氯盐浸银研究.....	26
3.1 基本原理	26
3.2 试验方法及工艺流程	26
3.3 浸出条件试验	27
3.3.1 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度对银浸出率的影响	27
3.3.2 NaCl 浓度对银浸出率的影响.....	28
3.3.3 温度对银浸出率的影响	29
3.3.4 浸出时间对银浸出率的影响	29
3.3.5 浸出液 pH 值对银浸出率的影响	30
3.3.6 搅拌强度对银浸出率的影响	31
3.4 测试分析	31
3.5 扩大试验	38
3.6 实际矿物验证试验	39
3.7 常温下探索试验	39
3.8 置换回收银	40
第 4 章 硫酸铁氧化-硫脲浸银研究.....	42
4.1 硫脲体浸出系机理	42
4.1.1 基本原理	42
4.1.2 介质的选择.....	43
4.2 试验方法及工艺流程	43
4.3 硫脲浸出体系条件试验	44
4.3.1 硫酸铁浓度对银浸出率的影响	44
4.3.2 硫脲浓度对银浸出率的影响	45
4.3.3 pH 值对银浸出率的影响	46
4.3.4 浸出时间对银浸出率的影响	47
4.3.5 温度对银浸出率的影响	47
4.3.6 搅拌强度对银浸出率的影响	48
4.4 扩大试验	49
第 5 章 次氯酸钙氧化-氯盐浸银研究.....	50
5.1 基本原理	50
5.2 浸出的条件试验	51
5.2.1 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 浓度对银浸出率的影响	51

5.2.2 NaCl 浓度对银浸出率的影响.....	51
5.2.3 pH 值对银浸出率的影响.....	52
5.2.4 温度对银浸出率的影响.....	53
5.2.5 浸出时间对银浸出率的影响.....	54
5.2.6 搅拌强度对银浸出率的影响.....	54
5.3 扩大试验.....	55
第 6 章 FeCl ₃ 氧化-NaCl 络合-盐酸研究.....	56
6.1 基本原理.....	56
6.2 浸出的条件试验.....	56
6.2.1 氯化铁的浓度对浸出的影响.....	56
6.2.2 NaCl 的浓度对浸出的影响.....	57
6.2.3 pH 值对银浸出的影响.....	58
6.2.4 温度对银浸出的影响.....	59
6.2.5 浸出时间对银浸出的影响.....	60
6.2.6 搅拌强度对浸出的影响.....	61
6.3 扩大试验.....	61
第 7 章 结论.....	63
致 谢.....	65
参考文献.....	66
附录：硕士研究生期间发表论文.....	70

第 1 章 绪论

银是一种重要的金属，在所有金属中，银的导电性、导热性最高，延展性和可塑性也好，易于抛光和造型，还能与许多金属组成合金或假合金。银还具有较强的抗腐蚀、耐有机酸和碱的能力，在普通的温度和湿度下不易被氧化。因为银有如此多的优点，所以它不仅很早就被人们用来作货币、饰品和器皿，而且在现代工业中也得到了广泛应用，成为工业和国防建设不可缺少的重要原材料。

1.1 银资源概况

1.1.1 世界银矿资源概况

世界白银的储藏量远比金大，在古代，银主要来自铅、锌矿床和银矿床。近代生产技术的发展则可从金矿床和铅、锌、铜等矿床中综合回收大量银。故现代世界矿产银的年产量常为矿产金产量的 5~8 倍或更多。多年来，墨西哥的银产量一直居世界首位，前苏联、秘鲁、美国、加拿大的银产量也都位居世界前列。中国也是世界主要产银国之一，银的储藏量和生产量也很大。

至 2005 年世界银储量和储量基础分别为 27 万 t 和 57 万 t，储量主要分布在波兰、中国、美国、墨西哥、秘鲁、澳大利亚和加拿大等国，他们约占世界总储量和储量基础的 80% 以上^[1-4]（见表 1-1），而且波兰的储量和储量基础列居世界首位，分别为 51000t 和 140000t，占世界银储量和储量基础的 18.8% 和 24.6%，其实，未被列入统计表中的俄罗斯、哈萨克斯坦、乌兹别克斯坦和塔吉克斯坦等国也有不少银资源，按 2005 年世界银矿山产量 19257.4t 计，现有的世界银储量和储量基础静态保证年限分别为 14 年和 30 年，说明世界白银储量的保证程度并不很高。

表 1-1 2005 年世界银储量和储量基础单位: t

国家或地区	储量	占世界的比例 /%	储量基础	占世界的比例 /%
波兰	51000	18.8	140000	24.6
中国	26000	9.6	120000	21.1
美国	25000	9.2	80000	14.0
墨西哥	37000	13.7	40000	7.0
秘鲁	36000	13.3	37000	6.5
澳大利亚	31000	11.4	37000	6.5
加拿大	16000	5.9	35000	6.2
其他	50000	18.5	80000	14.1
世界总计 (以整 数计)	270000	100.0	570000	100.0

近年来新发现的主要含银矿矿床有: 澳大利亚新南威尔士州勘查发现 Bowdens 地区的金银矿床, 储量有 1872t 银; 墨西哥发现的多罗尔斯 (Dolores) 金银矿床, 储量有 73t 金和 3614t 银; 墨西哥发现的潘纳斯魁塔 (Pe-nasquito) 金银铅锌矿床, 有 42t 金和 4945t 银; 墨西哥发现的奥坎姆渡 (ocamre) 金银矿床, 有 44t 金和 2183t 银。

中国是银矿资源中等丰度的国家, 中国国内目前拥有 569 座银矿, 其中江西省白银储量在国内位居首位, 占全国白银储量的 15.5%, 其它主要银矿分布于云南、内蒙古、广东、广西、湖北和甘肃^[5]。

1.1.2 我国银矿资源概况

我国的这些银矿储量分布在全国 5 个矿区中。按银矿储量大小不同, 将银矿规模划分为三类^[6]: 大型银矿, 银储量 > 1000t; 中型银矿, 200~1000t; 小型银矿, 储量 < 200t。初步统计我国已知大型银矿大约有 41 个, 占银矿总数的 7.2% 左右, 但其储量则占全国约 50% 以上。按银矿品位不同, 一般可分为独立银矿 (银品位 ≥ 150g/t)、共生银矿 (银品位 ≥ 100~150g/t) 和伴生银矿 (银品位 ≤ 100g/t)。1999 年我国银矿保有储量 (A+B+C+D 级) 中独立银矿储量为 32908t, 占总数的 28.5%; 共生银矿储量 11321t, 占总数的 9.8%; 伴生银矿储量 71091t, 占总数的

61.6%。中国银矿储量按地区的分布如表 1-2。

表 1-2 2000 年中国银矿储量按地区的分布

地区	矿区数	A+B+C 级/t	D 级/t	A+B+C+D 级/t
全国	591	22987	92832	115819
北京	5	23	371	394
河北	22	654	2833	3487
山西	16	944	1529	2473
内蒙古	47	1343	11145	12488
辽宁	11	446	773	1219
吉林	14	424	1492	1916
黑龙江	9	1180	999	2179
上海	1	244	—	244
江苏	11	310	2706	3016
浙江	42	507	2735	3242
安徽	19	20	1978	1978
福建	15	356	1229	1585
江西	39	2906	14446	17352
山东	51	130	1897	2027
河南	21	2210	1640	3850
湖北	31	1088	5529	6617
湖南	25	966	4293	5259
广东	34	1828	10846	12674
广西	31	1149	6009	7158
海南	3	34	26	60
四川	21	1819	2763	4582
贵州	5	33	157	190
云南	63	3020	7394	10404
西藏	1	—	190	190
陕西	13	578	1858	2436
甘肃	25	475	4589	5064
新疆	5	122	93	215

已探明的银储量分布在全国的 28 个省（自治区）和直辖市，2000 年储量（A+B+C+D）最多的省依次为：江西、广东、内蒙古、云南、广西、湖北、湖南和甘肃等。这 8 个省的银保有储量均在 5000t 以上，合计占全国银保有储量的 66%左右。

中国近年来也发现了大大小小 10 多个银矿床，在广东佛山发现的富湾特大型银矿，储量可达 4000 吨以上；在云南兰坪发现的白秧坪超大型银矿，储量达 5000 吨以上；在内蒙古克什克腾旗拜仁达坝发现的超大型银矿储量也达 5000 吨以上^[7]；在云南河南省洛宁县沙沟西和四道沟发现了银铅矿，估算银资源量均在 2000t 以上，同时在河南评价了栾川、嵩县、卢氏县等地的银铅锌矿，初步估算银资源量>2000t，铅锌资源量 900 多万吨；在广东连南县探明银资源量 250t；在青海省治多县发现银矿，估算银资源量约 600t；据 2010 年 08 月 19 日中国黄金协会权威发布，勘探部门在位于辽宁东部地区的凤城市，最新探获黄金资源储量达 31.7t，平均品位为 2.85g/t，探获银资源储量 70 吨，平均品位 481g/t。

1.1.3 我国银矿资源的主要特点

(1) 地域分布广，探明储量相对集中^[8]

2000 年时我国已在 28 个省（自治区）、直辖市发现并探明有银矿。但主要集中在江西、云南、广东、广西和内蒙古等省（区），其中独立银矿储量较多的省份有广东、广西、四川、云南、河南、山西、和内蒙古等，多集中在华南、华北和西南地区。

(2) 特大型和独立银矿床少，中、小型和共（伴）生银矿床多

从我国已知的各个矿床看，累计探明储量或远景储量超过 5000t 的矿床只有 5 个（广东凡口，银储量 5526t；广东富湾，远景储量>5000t；四川夏塞，银远景储量>5000t；云南白牛厂，远景储量 5100t 和云南鲁甸县乐马银矿，远景银储量也可达 5000t）；还没有银储量超过万吨的特大型矿床。相反，中、小型矿床很多，大约有 530 多个，占总数的 93%左右。另外，独立银矿床数量也相对少，虽然近年在我国陆续发现了一批独立银矿床，如广西隆安县凤凰山银矿，四川巴塘县夏塞银矿等，使我国独立银矿的数量有所增加。但总体来说，独立银矿床仍不多，只占总储量的 30%左右，其余 70%以上银储量均来自共（伴）生矿床，主要来自金和有色金属矿床^[9]。特别是金、铅、锌、铜矿床，也有与镍、钨、锡、钼等矿床共（伴）生的。目前我国已累计发现有 17 个大型的独立

银矿床, 占我国现有 41 个大型银矿床数的 40%以上^[10]。

(3) 矿床品位较低, 共(伴)生银矿床品位更低

已探明的大型银矿中银品位超过 300g/t 的只有 3 个(广东富湾银矿, 银品位 370g/t; 广东梅县嵩溪银锑矿区宝山段, 银品位 302.7g/t; 四川巴塘县夏塞银矿, 银品位 370~450g/t)。现行的按银品位大于 150g/t 作为独立银矿的区分, 是依据我国现有银矿总体品位不高的特征确定的^[11,12]。就生产而言, 单纯银品位在 150g/t 的银矿床其经济效益并不理想, 只有在综合利用其它共(伴)生组分时, 才能赢利。

许多共(伴)生矿床虽然银的储量大, 但品位很低, 如与江西德兴铜厂铜矿和黑龙江多宝山铜矿伴生的银品位分别仅 1.08g/t 和 2.06g/t; 与云南坪金特大型铅-锌矿和广东凡口铅-锌矿伴生的银品位也分别只有 10.24g/t 和 96.15g/t。

(4) 矿床类型多, 资源潜力大^[13]

我国银矿最主要的成矿类型有陆相火山型(如内蒙古额仁陶勒盖、江西银山), 海相火山型(河南破山、湖北银洞沟、四川呷村、甘肃小铁山), 斑岩型(间隙冷水坑鲍家), 矽卡岩型(山西刁泉、湖南水口山), 热液脉型(广东厚婆坳、广东嵩溪), 沉积和沉积改造型(湖北白果园、广东凡口、陕西银洞子), 等等。可归纳为与海相火山作用有关的矿床, 与中、酸性侵入岩有关的矿床和与沉积作用有关的矿床等。

据已知的银矿成矿环境看, 我国银矿成矿地质条件好, 潜在资源较丰富。我国地处滨西太平洋、特提斯-喜马拉雅和古亚洲三大银成矿域。近年来我国不断在这些地区发现(或扩大)一批大、中型银矿床, 包括云南蒙自白牛厂、广西隆安凤凰山、广东高明富湾、四川巴塘夏塞、云南鲁甸乐马厂和兰坪富隆厂、河北丰宁双井子、内蒙古东乌旗吉林宝力格、吉林和龙县百里坪等。说明我国确有较好的银矿成矿远景。同时, 我国有色金属矿产丰富, 尤其是主要伴生的铅、锌矿分布很广泛, 我国的铅、锌储量占世界第二位。因此, 作为我国银资源主要来源之一的伴生银资源十分丰富、潜力很大。

1.1.4 我国的银矿物原料

我国的矿床类型复杂, 中国的矿床对于银品位大于 100g/t 的银矿床作为有独立经济意义的银矿床, 分类为: 火山沉积类型银矿床、沉积类型银矿床、变质类型银矿床、侵入岩(中酸性)类型银矿床、沉积(再造)类型银矿床。

地壳中银的含量为 $1 \times 10^{-5}\%$ ，除少数呈自然银、银金矿及金银矿存在外，主要呈硫化矿物的形态存在。主要银矿物有辉银矿、硫锑银矿、硫砷银矿、黝铜银矿、角银矿、含银方铅矿、含银软锰矿、针铋金银矿等。

根据矿物组成及选别特点，可将银矿石分为以下几类^[14]：

(1) 金银或银矿床：金矿床中通常含有银，以银为主的金银矿床或银矿床更是生产银的主要矿床。我国已探明的竹山银铜沟等金银矿都是以银为主的矿床，它们多赋存于古变质岩中。

(2) 铅锌矿床：这样矿床在世界各地分布广泛，储藏量也很大，是世界许多国家生产银的重要资源。

(3) 硫化铜矿床：世界各地的多数硫化铜矿床都含有银。在这类矿床中银存在于自然金和其他硫化矿物中，随着铜的采、选和冶金而得到回收。

(4) 银钴矿床：自然银赋存在方解石中，或伴生于毒砂和斜方砷铁矿中。

(5) 银锑矿床：此类矿石可同时回收银、锑、铅等有用组分。

(6) 含银钴矿石：有的钴矿中，银存在于方解石中，与毒砂、斜方砷铁矿共生。此类矿床较少，一般选别流程较复杂。

1.2 银的性质及用途

1.2.1 银的物理化学性质

① 银的物理性质^[1,14]

银的原子序数为 47，原子量为 107.870，位于化学周期表第五周期 I B 族元素。纯银为银白色，极细银粉呈黑色。银的密度为 10.49g/cm^3 。熔点为 960.8°C ，莫氏硬度为 2.7。

纯银为银白色，能与金或铜以任意比例形成合金。掺入 10% 以上的红铜色泽开始显露红色，红铜的掺入量愈多，合金颜色就越红，掺入黄铜时，黄铜的掺入量愈高，颜色就愈黄并带黑，掺入白铜时，颜色会变灰，掺入金后颜色变黄。

银有很好的柔韧性和延展性，延展性仅次于金，纯银可碾成 0.025mm 的银箔，拉成头发丝般的银丝。银是导电性和导热性最好的金属。

银在冶金炉中熔炼时，会氧化并具有挥发性。但当有贱金属（贱金属是指金、银及铂族金属的矿石、精矿和冶金厂中间产品中，共存的和呈杂质存在的

低价金属。其中主要包括铜、铅、锌镍等有色重金属和铁以及可能存在的其他金属杂质。)存在时,氧化银很快就被还原。在正常冶炼(炉温 1100~1300℃)条件下,银的挥发损失约在 1%以下,但当氧化强烈、熔融银上面无覆盖剂以及炉料含有较多的铅、锌、砷、锑等易挥发金属时,银的损失都会增大。银在空气中熔融时,约能吸收自身体积的 21 倍氧,这些氧在银冷凝时放出形成沸腾状,通常被称为“银雨”,会造成细粒银珠的喷溅损失。

白银质地柔软,硬度比黄金稍微高些,比铜软,掺入杂质(主要为铜)后会变硬,杂质含量愈高,银的硬度愈大。

铸银的密度为 10.5g/cm^3 ,在轧带机中受压后,其密度 10.57g/cm^3 ,白银的化合物对光具有很强的敏感性。

②银的化学性质^[1,14]

银在金属中属于比较稳定的元素,常温下不被氧化,银易溶于硝酸生成硝酸银,也易溶于热的浓硫酸,银也微溶于热的稀硫酸,但不溶于冷的稀硫酸,王水和盐酸都只能使银的表面生成氯化银薄膜。银粉易溶于含氧的氰化物溶液,与氯化钠共热容易生成氯化银。银与硫化物接触时,会生成黑色的硫化银。银粉易溶于含氧的氰化物溶液和含氧的酸性硫脲液中,银不与碱(碱金属氢氧化物及碱金属碳酸盐)起作用,银具有很好的耐碱性。

银在化合物中通常呈一价。银可与多种物质作用生成化合物。在提取工艺中应用的银化合物主要有硝酸银、硫酸银、氯化银和氰化银等。

1.2.2 银的用途

长期以来,大量纯度较高的银用于制造银币和装饰品。随着科学技术的发展,银已由传统的货币和首饰工艺品方面的消费,逐渐转移到工业技术的应用与发展领域。目前银在电子、计算机、通讯、军工、航空航天、影视、照相等行业得到了广泛的应用。

在影视和照相行业中,由于银的卤盐(溴化银、氯化银、碘化银)和硝酸银具有对光特别敏感的特性,因此可用来制作电影、电视和照相所需要的黑白与彩色胶片、底片、晒相和印相纸、印刷制版用的感光胶片、医疗与工业探伤用的 X 光胶片和航空测绘、天文宇宙探索与国防科学研究等使用的各种特殊感光材料。

在机电和电气工业方面，银主要以纯金属、银合金的形式用作电接触材料、电阻材料、钎焊料、测温材料和厚膜浆料等。如银铜合金、银镉合金、银镍合金等合金制作的电触头，可以消除一般金属的消耗变形、接触电阻及粘接等弊病；银钨合金、银钼合金、银铁合金等制作的低压功率开关、起重开关、重负荷的继电器与电接点材料可广泛用于交通、冶金、自动化和航空航天等尖端工业；在厚膜工艺中，银浆料使用最早，导电最好，与陶瓷的附着力又强。

在石油化工方面，银主要以 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KBr-Ag-Al}_2\text{O}_3$ 、 Au-Ag 网等催化剂用于化学反应。

医疗卫生事业中，银金合金、银汞合金、银锡合金等为重要的牙科材料；银泊丹、镇心丸具有定志养神、安脏之功用；银纱布、药棉可医治恶性溃疡；银线、银片是固定碎骨与修补颅骨破洞的非常材料。银盐具有良好的杀菌作用。银器皿具有特殊的作用。

在农业、气象上，碘化银用于人工降雨。

在能源利用上，将银涂在巨大的弧形玻璃镜面上，可聚集阳光，将其转变成热能和电能。银锌电池、银镉电池比普通电池强 20 倍以上。此外，银敷玻璃窗户可以防止紫外线通过，能节省空调设备的能耗和费用。

由于中国在 80 年代以前，独立银矿床发现不多，大部分银是为有色贱金属矿的伴生、共生组分，在勘查主矿产时顺带进行评价，当含银量大于 $5\sim 10\text{g/t}$ 时，就给予计算储量。若银的选冶性能较优，在铜和金矿中有时降低至 1g/t ，铅锌矿中为 2g/t 。

随着国民经济建设的发展，银矿地质工作得到加强，80 年代以来，相继找到一批以银为主的矿床，根据当前的技术经济条件，对银矿床的工业指标、规定如下：

边界品位 $\text{Ag } 40\sim 50\text{g/t}$

工业品位 $\text{Ag } 100\sim 120\text{g/t}$

矿床平均品位 $\text{Ag } 140\sim 150\text{g/t}$

可采厚度 $0.8\sim 1\text{m}$

夹石剔除厚度 $\geq 2\sim 4\text{m}$

1.3 银的浸出现状

我国古代在商代以前就有了黄金的淘洗加工方法—混汞法，混汞法始创于我国秦末汉初，这一古老的方法回收解离的单体自然金有它的独到之处，为黄金的生产做出了重大的贡献，至今我国仍有数十家厂家使用此方法^[15]。混汞法提金是基于液态金属汞对矿浆中金粒的选择性润湿（捕集），从而使之与其它金属矿物和脉石分离，随后汞向被捕集的金粒中扩散而生成汞齐（合金）。接着于蒸汞器中蒸馏汞齐，使汞从汞齐中挥发分离而获得金。除了氰化法以外，目前还有硫脲法、硫氰酸盐法、硫代硫酸盐法、多硫化物法、卤化物法和其他溶剂法等。由于银和金的性质相近，而银又常以伴生元素存在，因此银的浸出原理与金的浸出原理基本相同^[16-18]。

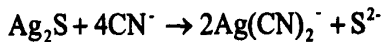
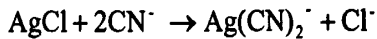
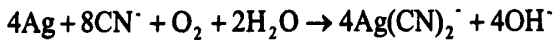
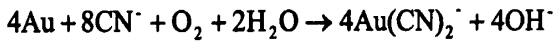
1.3.1 氰化法

氰化物溶解金的最早记载始于我国五代时期，到 18 世纪，西方的炼金术士才知道金可溶于氰化物溶液^[19]。1890 年 J.S.Macarthur 提出用稀氰化物溶液溶解矿石中金，锌屑置换再熔炼成金锭的氰化法工艺，同年在非洲建立了第一座氰化厂。以后，氰化法逐渐传到世界各国，成为现代湿法冶金的标志方法。此法的应用，大大提高了全球的黄金产量及金矿床可利用的数量。氰化法在 19 世纪末就应用于提金、银等贵金属工艺^[20]。从 1887 年首次用氰化物溶液中浸出银和金之后，氰化法迅速应用于世界各地金、银矿山，人类提取金银进入了新的阶段。据统计，国内的 191 个规模较大的选金厂中，就有 161 个使用着氰化提金工艺。

氰化法提取金和银的技术^[21]，可以分为两个阶段：第一步是“浸出”，即通过浸出剂使矿石中的金或银转入溶液中；第二步是“沉积”，即通过置换从浸出液中提取银和金。氰化法是用碱金属氰化物的水溶液作浸出剂，浸出矿石中的金或银，然后用贱金属（如锌丝等）从浸出液中置换出银或金的工艺过程。

银在自然界中除少量呈自然银、金银矿形态存在外，主要呈硫化物形态存在。主要的银矿物有辉银矿、硫锑银矿、硫砷银矿、黝铜银矿、角银矿、含银方铅矿、含银软锰矿、针锑金银矿等。银在矿物原料中呈自然银、金银矿、银金矿、辉银矿等形态存在时，可直接氰化提银；若银呈硫砷银矿、针锑金银矿存在时，浮选的精矿须经焙烧后才能用氰化法提银；若银呈硫锑银矿、黝铜银

矿、含银方铅矿形态存在时，浮选精矿要送冶炼，在冶炼过程中总会让回收银氰化提银的原理与氰化提金相似，其方程式可表示为：



由热力学数据可算出 Au 和 Ag 的 ΔG_{298}^0 分别为 -687.78 KJ/mol 和 -559.74 KJ/mol，由于 -559.74 KJ/mol > -687.78 KJ/mol，可知金比银容易被氰化浸出，这是银浸出率低的原因之一，其他因素还有银氰络合物的络合能力、络合沉淀、吸附等等^[22]。银与金的全泥氰化不同之处是自然银特别是硫化银矿物比金溶解速度慢得多，往往只好采用高氰化物浓度和长时间、强烈搅拌等强化措施，所以成本较高，有时效果也不太好。氰化法提金工艺简单、成本低廉，但其弊端是氰化物的毒性。虽然氰化是剧毒，但由于科学技术的进步以及生产管理上的完善，目前的氰化厂基本实现了零排放，所以迄今为止，氰化法提金、银仍然是回收金、银的主要工艺路线。

用氰化法就地产银大约有两种类型^[23]：一是以金为主的伴生银的回收，二是以银为主的单一银矿的氰化提银。前者在氰化提金过程中伴生银与金一起进入氰化液中，锌置换或炭吸附时与金一起回收，产出含金银的金泥，可在金泥冶炼之前分离银或者金泥熔炼成合质金后再分离银精炼，产出金锭和银锭。处理此类矿石的时候，氰化条件以回收金为主，所以银的氰化浸出率较低，银作为副产品加以回收。处理适合氰化的单一银矿时，银是主要回收对象，金含量较低，仅作为副产品加以回收，此时的氰化条件以回收银为主。银的氰化条件一般比氰化提金的条件强烈，氰化浓度较高，银的氰化浸出率较高。氰化提银的主要影响因素与氰化提金相似，主要为有害氰化的杂质组分含量、银矿物的存在形态及嵌布粒度、矿浆中氧的浓度、矿浆 pH 值（保护碱）、矿浆液固比、矿泥含量及浸出时间等。要提高银的浸出率，必须针对银的赋存状态，采取相应的措施。目前，增加氰化浸出银的方法有有阶段浸出、预处理(氧化预处理和氰化焙烧预处理)、助浸剂(铅盐等氧化剂)助浸、浸渣浮选、增加氰化物用量、采用选冶联合工艺等方法。近年来,银提取研究工作多针对传统氰化工艺的提高和改进,如矿浆中加炭^[24]、树脂矿浆法、槽浸、堆浸和氰化加压法^[25]等,在不同程度上拓展了氰化法的应用并提供了更有效的银提取工艺。银精矿的浸出冶金工艺,与金的浸出工艺比较,在热力学、动力学上都更困难,因此氰化法在技术

经济上并不占优势^[26]。

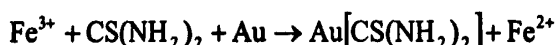
1.3.2 硫脲法

硫脲法一直受国内外学者的关注,因为硫脲的毒性非常小,几乎不存在环保安全问题,而且硫脲酸性溶液浸出时,金银浸出速度快,杂质溶解的速度却很慢,对金银浸出的选择性良好。对于氰化法浸出金银相当困难的含碳金银矿、硫化矿以及难溶矿物来说,硫脲浸出法也不失为非常有发展前途的方法^[27]。

硫脲又称硫化尿素,是一种白色有光泽的菱形六面结晶体,味苦,微毒,无腐蚀作用。它易溶于水,在 20℃水中溶解度为 9%~10%, 25℃为 14%,能满足硫脲浸出金银对浓度的任何要求。硫脲的水溶液呈中性,无腐蚀作用。硫脲在碱性溶液中不稳定,易分解成硫离子和氨基氰而消耗。在酸性溶液中具有还原性,在 pH 为 1~6 时均较稳定^[28-30]。

硫脲溶液对金和银浸出的效果与许多因素有关。一般来说,硫脲浓度以 9%~10%为佳,介质宜用硫酸,较好的氧化剂为二硫甲脒和硫酸高铁,温度室温。通常在金矿石中都含有一定数量的铜、铅、锌、铁、砷、锑等杂质,浸出过程它们将和金、银一起转入溶液,对金的溶解有抑制作用,试剂耗量亦较大,没有氰化法经济,所以至今工业应用尚不普遍。为了降低硫脲的消耗,可用盐酸或硫酸以及其它包括火法在内的工序处理矿石先除去大部分杂质,然后用硫脲溶液浸出。

浸出是在酸性 (pH<1.5) 介质中,通常采用 Fe^{3+} 作氧化剂进行:



硫脲在对砷、锑、铜、锌杂质的适应性方面较氰化物强。但是铜量过高,也会使药剂消耗增大,浸出率下降。

从硫脲的浸出液中回收金的方法有铁置换法,活性炭吸附法和离子交换法。据文献报道:法国从 1997 年开始用硫脲法从锌焙砂中提取金银;墨西哥科罗拉多矿从 1982 年起采用硫脲法处理含金尾矿;澳大利亚新英格兰锑矿从 1984 年开始用硫脲法处理含金锑精矿;独联体各国近年来也开始将硫脲法用于黄金生产中。我国研制的硫脲-铁板置换工艺经多次工业试验后,已在广西某矿通过国家鉴定转入工业生产。因此可以认为,硫脲提金新工艺已开始由研究阶段进入工业生产阶段,其工艺过程也在日臻完善。

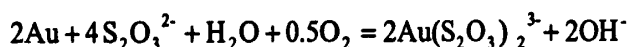
硫脲法的特点是^[31]: ①无毒性; ②选择性比氰化物好,对铜、锌、砷锑等

元素的敏感程度明显低于氰化法；③溶金速度快，比氰化浸出快4~5倍以上；④硫脲溶金在酸性介质中进行，它适用于可产生酸的预处理难浸矿物浸出；⑤溶液中生成的硫脲-金配合物在本质上是阳离子，适合于用溶剂萃取法和离子交换法来回收金。但硫脲价格昂贵，消耗量大，自身易被氧化，大约80%能被矿石吸附消耗^[32]，不如氰化物稳定，且由于在酸性介质中浸金，容易腐蚀设备。并且近年来有些资料将硫脲列为可疑的致癌物。因此，近期内硫脲法还很难替代氰化法。

1.3.3 硫代硫酸盐法

硫代硫酸金络合物是 N.A.卡可夫斯基 1957 年研究乙基黄原酸金时从中制取出来的： $AuCl_2 \cdot H_2O + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow Au(S_2O_3)_2^{3-} + 2Cl^-$ 后来，福沃德 (Forward) 等人在采用高压氨浸硫化镍钴铜矿时，发现矿石中所含的硫能氧化生成 $S_2O_3^{2-}$ 。因此设想用氨浸法处理含金硫化矿，使矿石中的硫在氨浸过程中氧化为 $S_2O_3^{2-}$ 来浸出金是可能的。因此许多研究者对此进行了试验研究。

1972 年，梅津良之等发表了硫代硫酸铵从商品纯金板浸出金的试验报告。试验过程中对溶液温度、氧分解压、搅拌强度、试剂浓度和铜离子添加量对金溶解速度的影响进行了多因子对比系统研究。他认为，金的溶解是按下式进行的：



即在碱性溶液中，金银能与硫代硫酸盐反应，生成稳定的络阴离子 $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ 和 $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ ，并可减少杂质（尤其是铁的硫化物）的溶出率。且反应过程中 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 具有催化作用，若缺少它上面的反应则不能进行。

鉴于文献报道的硫代硫酸铵溶解金银在实际应用中遇到的困难，K.A.巴格达萨良等人改用硫代硫酸钠，运用旋转圆盘法对金银溶解的动力学进行了研究。研究表明，温度在 45~85℃ 范围内，金的溶解速度与温度呈直线关系，但为了避免硫代硫酸盐剧烈分解，浸出温度应控制在 65~75℃。而罗杰日科夫等人用含氨和氧化剂的硫代硫酸盐溶液从矿石中浸金动力学研究得出另一种结论：即只有在热压浸出器中较高的温度条件下（130~140℃），才能达到满意的速度和回收率。卡科夫基等人还发现，铜离子对硫代硫酸盐溶金有催化作用，可使金的溶解速度提高 17~19 倍。我国的姜涛、曹昌琳等人对硫代硫酸盐提金的机理进行了较为详细的研究。

硫代硫酸盐一般为硫代硫酸盐的钠盐和铵盐,它们价格便宜,浸金速度快,无毒,对杂质不敏感,浸金指标高^[33-36]。硫代硫酸盐法较之氰化法,不但毒性小,浸出速度快、浸出剂用量小,特别适合于处理含铜、砷、锰的难浸金矿石。有人用硫代硫酸盐法从含锰(MnO_2)为7Kg/t的流纹岩中提金,获得高达90%的金浸出率^[37]。该法目前存在的问题是,浸出需要在加热条件下进行,因浸出温度区间较窄,工艺不易控制,浸出指标不稳定,难以实现工业化,因此需研究在常温常压下的浸金工艺。由于浸出剂初始浓度高,添加量大,须循环使用方能在经济上可行,但循环使用就可能产生液体膨胀等问题需要解决。

1.3.4 多硫化物法

众所周知,元素硫具有强的负电性,它易与碱金属和碱土金属生成多硫化物。金银等贵金属又与硫有较强的亲和力,而易生成硫化物。且鉴于多硫化物是可溶的。这就为它们溶解金银提供了条件和理论依据。

文献报道中已研究过的多硫化物浸金溶剂有: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ 、 Na_2S_5 和 CaS_5 等。这些试剂都是无毒的,试验结果也是令人满意的。且大多数金矿石或金精矿都含有一定量的铜,在浸出作业中可起催化氧化和消除游离 S^{2-} 的作用。且多硫化物在溶液中能稳定存在的离子为 S_4^{2-} 和 S_5^{2-} ,它和 O_2 一样具有氧化性^[38]。如 S_4^{2-} 在参与氧化后,则获得6个电子而还原为 S^{2-} 。我国龙炳清等人进行过用多硫化物浸金的研究。张箭等人研究了石硫合剂,实质就是多硫化物和硫代硫酸盐的混合物,他们认为,使用石硫合剂,金银浸出率可分别达到96%、80%以上,金浸出周期为常规氰化法1/8~1/2。

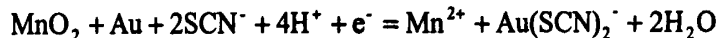
中国科学院化工冶金研究所的朱国才等人进行了多硫化物浸取含金硫化矿的研究,得出结论^[39]: ①采用多硫化物浸取广东河台硫化金精矿可得到80%以上金的浸取率,而浸取山东招远矿浸取率为90%以上,研究发现多硫化物的浓度是影响金浸取的关键因素, $\sum \text{S}_x^{2-}$ 浓度以2mol/L左右为宜。②升高温度及多硫化物体系中 S^0/S^{2-} 比例均对金的浸取利用,但浸取过程温度不宜过高,过高使多硫化物的挥发量增加,同时容易引起多硫化物氧化,使 $\sum \text{S}_x^{2-}$ 浓度下降,对金的浸取反而不利,因此浸取温度一般为60℃左右。而多硫化物浸取硫化矿时 S^0/S^{2-} 比例为1.0左右。③对于多硫化物浸取体系而言,主要受化学反应的控制,溶液中传质在金浸取过程中为次要因素。④多硫化铵体系中加入CuS将显著降低金的浸取率,而FeS对金的浸出无明显影响。

多硫化物法的主要缺陷是自身的热稳定性差,分解产生硫化氢和氨气,恶化生产环境,工业生产时对设备的密闭性能要求严格。

1.3.5 硫氰酸盐法

硫氰酸盐是一种类卤化物,浸出金银可用 NH_4SCN 或 NaSCN 。 NH_4SCN 为焦化厂的副产品,价廉易得,且过程中不会释放出氨。使用硫氰酸盐法,可在常温下离解产生 SCN^- 而与 Au^+ 、 Ag^+ 生成较稳定的络合物。在酸性($\text{pH}=1\sim 2$)溶液中添加氧化剂(MnO_2 等)又能使载金矿物(FeS_2 等)分解而释出单体金,可加快金、银的浸出速度,提高浸出率。但随着溶液 pH 值的增高,载体矿物中的金不易解离,会使金的浸出率不断下降。 Na^+ 、 K^+ 和氨离子的硫氰酸盐在水溶液中有很高的溶解度,而在极性有机溶剂中溶解性低些。浸出过程中,硫氰酸盐性能稳定,基本上不会污染环境。

刘秉涛^[40]等人从热力学理论方面,研究了硫氰酸盐浸取金银的可能性,选用河南灵宝县境内的金矿(大多属于多金属硫化矿),使用硫氰酸盐作浸取剂,加适量的软锰矿在酸性介质中对浮选金精矿直接浸取,得出金浸出的总反应为:



金银溶解是个电化学腐蚀过程,设想一金片放在含有氧化剂 Fe^{3+} 的硫氰酸盐中,金片分为阴极区和阳极区,这样在金表面上形成一个微电池,阴极区是微电池的正极,发生 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 的反应,而阳极区是微电池的负极,发生金的氧化反应即呈 $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ 形式溶解。正负极反应的电位差愈大,金溶解反应的自由能变就愈负,浸取的推动力愈大。从金矿中溶解出来铁离子对金的氧化起触媒作用。

硫氰酸盐法提金是在酸性溶液中以软锰矿做为氧化剂,硫氰酸铵做为络合剂浸取金银。它具有金的浸取率较高,浸取速度快,毒性低,对环境污染小等优点。冀少华^[41]等人对硫氰酸盐法浸取工业废渣中金银进行了工艺试验研究,实验结果表明:硫氰酸铵浓度为6%, pH 为1,软锰矿用量为矿粉量的7.5%,液固比为2,搅拌浸出5h,金银的浸出率可分别达到81%和40%。

1.3.6 卤化物法

卤素的化学性质非常活泼,它易获得电子而成负离子,可直接和金属化合生成盐类,是最强的氧化剂之一。如氟能和 H_2 、 Na 、 Fe 、 Pt 、 Au 等直接化合生

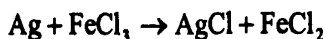
成氯化物，而广泛应用于冶金工业中。在卤化物浸出金银的研究中，已广泛研究过的氧化剂除氯外，还有溴水和次氯酸钙，络合剂有氯化钙、溴化钠、氯化铵和氢氧化铵等。但使用溴水作氧化剂，因其消耗量大、成本高，一般不宜用于直接处理硫化矿石和精矿，而需进行预先氧化处理后再用溴水浸出。用氯化物介质回收有价金属的优点是：氯化物在溶液中的溶解度大，氯化物浸出体系可产生元素硫副产品，它比火法冶金产生的二氧化硫对环境影响小，形成金属络合物，可使通常不稳定的金属组分（如 Cu^{2+} ）离子稳定。

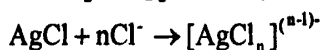
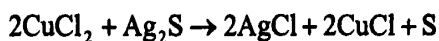
银的氯化物不溶于水。但是特别有趣的是，在热的浓氯化物溶液中，这些化合物具有较高的溶解度。因此氯化物水溶液通常用于提取氯络阴合阴离子： AgCl_2^- 、 AgCl_3^{2-} 。

北京矿冶研究总院^[42]金银室介绍了两种无污染的强化氯化法提取金银方法。方法一是在氯气浸出金银过程中加入超声波，称为 PLV 浸出法。该法的优点是强化了浸出效果，浸出时间短，对应药剂消耗低，金银浸出率高。超声波引出浸出过程起到强化作用，主要是由于在特定条件下，超声波可在瞬间（纳秒）产生高温。例如可使金品位 83g/t 的湿法炼铜渣，强化浸出 20 min，金品位降低到 2~2.8g/t，金浸出率较常规浸出 6 h 还高 0.7~1.0%。方法二为强氧化氯化法，即在氯盐中加入适量的高效氧化剂。该法与氰化法提金联合使用，可直接处理含碳银精矿，可使金品位由 4.41g/t 降到 0.5g/t，银品位由 40g/t 降到 12~30g/t，对应金银浸出率分别为 88.66% 和 99.52%。该法与 PLV 氯化法联合使用，处理单一银精矿 1.5h，可使金品位由 37.8g/t 降到 1.58g/t，银品位由 161g/t 降到 53.75g/t。因此该法省去了火法脱碳、脱硫工序，节省了投资，气体浸出剂、氧化剂可循环使用，生产成本降低。

目前在众多的无氰试剂中，较成熟的已经工业实践的只有氯化法。由于氯的活性很高，不存在颗粒表面钝化问题。因此在给定的条件下，银和金的浸出速度很快，一般只需 1~2 小时。这种方法更适合于处理碳质金矿、经酸洗过的含银矿石，含砷精矿等^[43]。

氯盐法浸银的基本原理是三氯化铁、氯化铜或氧气为氧化剂，在高浓度的氯离子作用下银是以络合物的形式进入溶液。为提高氯离子的浓度常常向溶液中加入大量的氯化物如氯化钠、氯化钙和氯化镁等。 $\text{FeCl}_3(\text{CuCl}_2)-\text{NaCl}-\text{HCl}$ 体系浸银的基本化学反应为：





吴争平^[44]等从热力学的角度探讨了 $\text{FeCl}_3 - \text{NaCl} - \text{HCl}$ 体系从辉银矿中提取银的可能性, 分析了溶液值、反应物浓度及反应温度等热力学条件对浸出反应的影响。在一定的温度下, 只要保持和一的达到一定的浓度, 可较好地从辉银矿中浸出银, 并计算出表观活化能为 40.7kJ/mol^{-1} 。研究了在 $\text{FeCl}_3 - \text{HCl}$ 体系和 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系浸出硫化银。结果表明, 硫化银在 $\text{FeCl}_3 - \text{HCl}$ 体系中溶解比较快, 而在 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系中硫化银的溶解速度较慢, 可以忽略不计; 在溶液中加入 NaCl 、 HCl 、 FeCl_2 等能显著增加银浸出率; 当溶液中出现氯化银沉淀时, 能显著降低银的浸出率, 硫化银的溶解速度受产物氯化银的扩散速度控制。与此同时, 国内的冶金工作者在氯盐法浸银的应用研究中也做了不少工作。张元福^[45]等用 $\text{CuCl}_2 - \text{NaCl} - \text{HCl}$ 体系浸出含金多金属硫化铜金矿石, 系统考察了氯化铜浓度、液固比、盐酸浓度、温度以及时间对铜、银浸出率的影响。在最佳条件下: 铜离子浓度 $60\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\sim 80\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氯离子浓度 $300\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\sim 320\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度 $100^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 、时间 $4\text{h}\sim 5\text{h}$, 铜和银的浸出率分别为 98.7% 和 87.5% 。然后用铁屑置换法从溶液中回收铜和银, 是湿法处理含铜银物料一种较好的方法。

四川省地质局 404 地质队范斌研究了 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 - \text{NaCl} - \text{NaOH}$ 法。其基本原理为^[46]: $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 溶液浸出过程属于氧化碱浸过程, 即碱法氯化过程, 可有效地从矿石或某些中间产物中浸出 Au 和 Ag , 在浸出过程中, Au 进入溶液, Ag 留在渣中, 渣中的 Ag 用氨水络合浸出, 添加 NaCl 是为了维持一定的 Cl^- 浓度, 使反应物生成稳定的配合物阴离子, 从而提高 Au 的溶解度, 消除钝化, 加快溶解反应, 由于试剂用量较大, 该法只适用于含 Au 品味在 20g/t 以上的 Au 精矿。

李希明等分别探索了 $\text{HCl} - \text{NaCl}$ 体系和 $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NaCl}$ 体系对氧化矿石中金和银浸出的可行性。通过不同氧化剂浓度、温度、固液比、浸出时间以及不同氧化剂对金、银浸出率的影响, 分别探索了伊犁河地区氧化矿石中金、银浸出的最佳条件。在 $\text{HCl} - \text{NaCl}$ 体系中, 如氧化剂选择适当, 金和银的浸出率可分别达 96% 和 98% 。而采用 $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NaCl}$ 体系, 则可优先选择性浸出银, 使大部分金留于浸渣中。

据澳大利亚研究表明, 氯化法相对氰化法、硫脲法提取金银的药剂费用低, 是氰化法的三分之二, 是硫脲法的二十五分之一, 工艺简单、指标先进、综合回收好。

用溴及其化合物作为浸金银试剂的强配位体,从热力学上来说,有利于浸金反应的发生。早在 1881 年 Shaff 就发表了用溴提金工艺的专利(美国专利 No.267723),但直到近些年,由于环保和矿石性质变化等原因,才开始重新进行认真的研究^[47]。

就试验过的众多溴化物浸出剂来说,目前普遍认为比较有希望的是 Geobrom 系列试剂,其中研究得最详细、技术指标又比较好,并且从各方面分析也是最有发展前途的应是 Geobrom 系列有机溴络合剂、包括 Geobrom 3114(溴氯二甲基乙内酰胺,是一种很强的氧化剂,是次溴酸与次氯酸的混合物)、Geobrom 5500(二溴二甲基乙酰胺)和 Geobrom 3400(一种液体溴载体)等,尤以 Geobrom 的效果更好。国外在九十年代初对这类试剂的提金工艺做过大量研究,并已取得了一些令人满意的试验结果。

溴化法提取工艺的优点可归结为,浸出速率快、无毒、对 pH 变化的适应性强、环保设施费用低^[48,49]对难浸金矿处理时,因为溴能在酸性介质中溶解金银,所以在加压氧化后可将溴直接加入矿浆中,省去了预先中和处理工序。主要问题是溴容易挥发,污染环境。

1.3.7 其它溶剂法

(1) 氰溴酸法

氰溴酸是由溴水和氰化钾溶液在工厂制剂室中混合制成的:



由于氰溴酸在碱性液中会自行分解,故它溶解金的反应是在中性或微酸性溶液中按下式进行的:



此法曾用于处理澳大利亚卡尔古利的铍金矿石,并用于汉南斯-斯塔选金厂和柯克兰湖选金厂。尽管此法早已为其他更经济的工艺所取代,但从含金铍化物和硫化物精矿中提金还是有效的。

(2) α -羟基腈法

α -羟基腈法(或氰醇)包括 2-羟基丙腈和 α -羟基异丁腈。

这些试剂在酸性水溶液中是稳定的,但在碱性液中能缓解水解生产氰化物。这种氰化物在氧的存在下可以溶解金。之所以推荐为金的溶剂,是由于它是化工厂生产其他制品过程中的副产品,价格较便宜。此外,它的实用性是由于能

在相对低的pH值(7~9)条件下使用,尤其适用于处理含辉锑矿的矿石。但这种试剂的确切使用范围还需进一步研究。

1.4 从浸出溶液中提取银的方法研究概况^[50~56]

1.4.1 从氰化浸出液提取银的方法

从氰化法的浸出液中回收银的主要方法是金属置换法、活性炭吸附法和离子交换树脂法。金属置换法主要用化学性质比较活泼的金属从浸出液中把金银置换沉淀出来,主要用的金属有锌和铝,该法从氰化法问世以来,一直沿用到现在。在生产中分为锌(铝)丝置换法和锌(铝)粉置换法,但在含钙的氰化液中,铝会生成铝酸钙沉淀与金银一起沉淀,故只能从用NaOH作pH调节剂的氰化液中沉淀金银,因此使用最广泛的金属是锌。锌丝置换沉淀法从氰化液中回收金银该法设备简单、容易操作、不耗动力等优点,但锌丝消耗量大、金银泥含锌高且设备占地多。锌丝置换法在大中型矿山已被锌粉置换法取代。锌粉置换法从含金银的氰化液中回收金银是目前最广泛使用的方法,该法具有锌粉消耗量小、操作自动化程度高和置换效率高等优点,现在广泛用于大中型矿山。活性炭吸附法是直接用活性炭从氰化物矿浆吸附金银,然后再用淋洗剂从活性炭上解吸金银并回收。活性炭吸附法与常规的锌置换法相比,最主要的优点是省去了矿浆的洗涤、固液分离、浸出液的澄清和除气等工序,使生产过程得以简化,效率明显提高,设备和基建投资大减,生产成本下降。离子交换树脂法使用阴离子交换树脂从澄清的氰化浸出液中或氰化后的矿浆中吸附金或银,并用适当的解吸剂从树脂上解吸金银。离子交换树脂法虽不如金属置换法经济,但和炭浆法一样,不必进行矿浆的固液分离、洗涤、溶液的澄清和过滤等过程,且树脂的离子交换容量和韧性大于活性炭,但对金银的选择性低于活性炭,载金或银树脂中荷载的大量贱金属杂质使解吸过程复杂化,延长了生产周期,增加了生产成本,导致离子交换树脂法不如活性炭吸附法经济。还有溶剂萃取法从氰化液中回收金或银,如用三辛胺从氰化液中萃取金或银,当NaCN 0.06%、CaO 0.018%、有机相:水=1:1时,金、银的一级萃取率可高达100%。

1.4.2 酸性硫脲浸出液中银的提取方法

从酸性硫脲浸出液中提取银的方法主要有金属置换法、结晶法、活性炭吸附法和离子交换树脂法等。金属置换法类似于从碱性氰化浸出液中提取金或银，使用的金属主要有锌和铁。主要的置换方法有锌粉（或铁粉）置换和铁板置换。由于铁相对锌价格低，在工业上常用铁板来置换。活性炭吸附法是用活性炭从硫脲的浸出液中或矿浆中吸附金或银的硫脲络合阳离子，然后通过热酸（约 50℃）或热硫脲溶液来洗涤，吸附的金或银可全部洗脱下来。离子交换树脂法是采用强酸性的阳离子交换树脂从酸性的硫脲浸出液或矿浆中吸附金或银的硫脲络阳离子，其解吸方法类似于活性炭，可用热酸（约 50℃）或热硫脲溶液来洗脱。结晶法是张箭等开发的从高含银物料中制取纯银的新工艺，直接从酸性硫脲溶液中通过降温的方法，使高浓度的金或银硫脲络合物结晶出来，银的直收率为 91%，纯度达 99.84%。硫脲浸出液中银呈 $\text{Ag}(\text{SCN}_2\text{H}_4)^{3+}$ 络离子状态，试验表明，络合物结晶率主要由温度决定，但温度由 15℃ 降至 2℃ 时，结晶率由 70% 上升到 95% 以上。产出的结晶物于 100℃ 干燥后，升温至 1100℃ 灼烧产出 99.84% 的纯银。

1.4.3 氯化物浸出液中银的提取

银在酸性的氯离子溶液中主要以 AgCl_2^- 、 AgCl_3^{2-} 、 AgCl_4^{3-} 等络阴离子存在，因此，从酸性的氯离子溶液中提取银的方法主要有金属置换法、离子交换树脂法和化学沉淀法等。金属置换法是用活泼金属直接从溶液中置换出银，比较常用的金属有锌、铁、铅、铜等，用的最多是锌和铁。利镇有用铁粉置换法从氯化溶液中回收银；张元福和陈佩环用铜粉置换回收银，然后再用铁粉置换回收铜。离子交换树脂法是用强碱性或弱碱性的阴离子交换树脂从溶液中吸附银氯络阴离子，然后，再用淋洗液从树脂上解吸回收银。化学沉淀法是利用银离子和其它离子如 I^- 、 S^{2-} 生成沉淀，然后，从沉淀中回收银，该法可广泛用于从氯化浸出液中回收银。如产生的硫化银可置于含 NaOH 的碱性液中，加铝粉使之还原为金属银。

1.4.4 从其它含银溶液中回收银方法

在银氨溶液中，银以 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 形式存在，通常采用水合肼（ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）

直接置换还原为金属银，如黄奇等和周敬元就采用该法从氨性溶液中回收银。在银的硝酸溶液中可用石油硫醚萃取，如在含 HNO_3 $1.39\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Ag $1.77\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Cu $1.27\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Co $1.05\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中，当有机相：水=1：1、温度 26°C 、有机相 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PS501、8%的混合醇和煤油，进行二级错流萃取，银萃取率为 99.7%，效果比 TBP 好。

1.5 研究的目的意义

随着现代科学技术进步，银的工业应用范围不断扩大，市场需求持续增长。许多研究者一直在寻找、探索从含银矿石及物料中高效、环保地浸出银的新工艺与新方法。银的提取基本采取与浸出金及其它贵金属相同的方法，已研究及工业上常用的方法有氰化浸出法，硫脲浸出法，硫代硫酸盐浸出法等。

氰化法是金、银工业生产中应用最广泛、成熟的方法，具有工艺流程稳定、简单，金、银回收率高等优点^[57-59]。但其缺点是使用的浸出药剂氰化物有剧毒，对生产安全和环境保护都不利，而且金、银溶解速度较慢。

前苏联学者普拉克辛等人于 20 世纪 40 年代首先提出采用硫脲从矿石中提取贵金属^[60]，硫脲的络合能力很强，硫脲在酸性溶液浸出时，金银的浸出速度快，杂质溶解的速度却很慢，金银浸出的选择性好。但硫脲用量大，成本高，且要求在酸性介质中使用，这使得硫脲浸出法的应用受到限制。

硫代硫酸盐浸出贵金属具有无毒、价格低廉、浸出速度快、回收率高等优点。但是硫代硫酸盐浸出法存在以下主要问题^[61]：（1）浸出温度较高，且温度范围窄，一般为 $60\pm 5^\circ\text{C}$ ；（2）浸出贵金属时要求硫代硫酸盐浓度高，而且硫代硫酸盐在高温下易分解，导致药剂用量增大，成本高。这些缺点使硫代硫酸盐浸出法难以在工业上应用。

为了探索有效、环保的从含银矿石或物料中提取银的新方法，本研究采用过硫酸铵作氧化剂，氯化钠作络合剂进行了浸银试验研究。该浸银方法采用的浸出试剂无毒、环保，对含金银等贵金属的矿石及物料处理具有借鉴作用。

第 2 章 实验原料及试验方法

2.1 试验药剂与设备

试验所用的银粉由国药集团化学试剂有限公司生产，粒度为-200 目至 300 目。经 ICP-AES(电感耦合等离子激光光谱)测定，银粉的纯度为 99.98% Ag。主要药剂如表 2-1 所列。

表 2-1 实验试剂

试剂名称	纯度	生产厂家
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
NaCl	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	平煤开封东大化工有限公司 试剂厂
硫酸铁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫脲	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
次氯酸钙	进口分装	国药集团化学试剂有限公司
氯化铁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
锌粉	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
NaOH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

试验所用主要设备仪器如表 2-2 所列。

表 2-2 实验仪器

仪器名称	仪器型号	数量	用途
恒温磁力搅拌器	DF-101S	1	加温搅拌
分析天平	HX602	1	称量
恒温干燥箱	CS202-B	1	干燥
烧杯	500mL	1	反应容器
量杯	200mL	2	配置溶液

图 2-1 为实验所用的加热搅拌器，被加热容器完全处于热辐射之中，加热速度是其它平面加热磁力搅拌器的三倍。温度均匀、效率高。本机带有外接“电节点温度计”可实现精确控温。

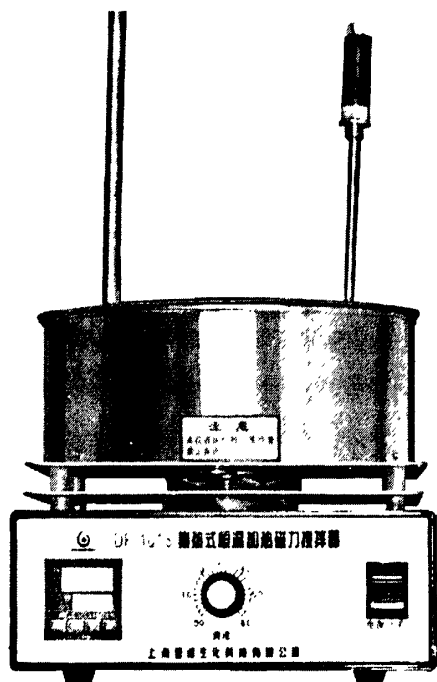


图 2-1 DF-101S 型恒温磁力搅拌器

2.2 矿物原料浸出理论

浸出是溶剂选择性地溶解矿物原料中某组分的工艺过程。矿物原料浸出的任务是选择适当的溶剂使矿物原料中的目的组分选择性地溶解，使其转入溶液中，达到有用组分与杂质组分或脉石组分相分离的目的^[62]。因此，浸出过程本身是一个目的组分的提取和分离的过程。进入浸出作业的原料一般为难于用物理选矿法处理的原矿、物理选矿的中矿、尾矿、粗精矿、贫矿、表外矿和冶金中间产品等。依据矿物原料的特性、矿物原料可预先焙烧而后浸出或直接进行浸出。所以，对矿物原料的化学选矿而言，浸出作业具有较普遍的意义。

用于浸出的试剂称为浸出剂，浸出所得的溶液称为浸出液，浸出后的残渣称为浸出渣。实践中常采用有用组分或杂质组分的浸出率、浸出过程的选择性、

试剂耗量等指标来衡量浸出过程。某组分的浸出率是指浸出条件下该组分转入溶液中的量与共生原料中的总量之比，设原料干重为 Q (吨)、某组分的品位为 α (%)，浸出液体积为 v (米³)、该组分在浸出液中的浓度为 C (吨/米³)，浸渣干重为 m (吨)、渣品位为 δ (%)，则该组分的浸出率 ($\varepsilon_{\text{浸}}$) 为：

$$\varepsilon_{\text{浸}} = \frac{VC}{Q\alpha} \times 100\% = \frac{Q\alpha - m\delta}{Q\alpha} \times 100\%$$

浸出过程中，组分 1 和组分 2 的浸出选择性 (β) 为：

$$\beta = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$$

浸出选择性是各组分的浸出率之比，此值愈接近 1，则其浸出选择性愈差。目前浸出方法较多，有各种不同的分类方法，依浸出试剂可分为水溶剂浸出和非水溶剂浸出，前者是用各种无机化学试剂的水溶液或水作浸出试剂，后者是用有机溶剂作浸出试剂^[63]。详细分类见表 2-3。

依浸出过程中物料的运动方式可将其分为渗滤浸出和搅拌浸出。渗滤浸出是浸出试剂在重力作用下自上而下或在压力作用下自下而上通过固定物料层的浸出过程，其中又可分为就地渗滤浸出（地浸），矿堆渗滤浸出（堆浸）和槽渗滤浸出（槽浸）等。搅拌浸出是将磨细的物料与浸出试剂在搅拌槽中进行强烈搅拌时的浸出过程。渗滤浸出只用于某些特定的条件，而搅拌浸出使用较普遍。

表 2-3 浸出方法依试剂分类表

浸出方法		常用的浸出试剂
水 溶 剂 浸 出	酸法	稀硫酸、浓硫酸、盐酸、硝酸、王水、氢氟酸、亚硫酸
	碱法	碳酸钠、苛性钠、氨水、硫化钠等
	盐浸	氯化钠、氯化铁、氯化铜、硫酸铁、次氯酸钠等
	热压浸出	酸或碱
	细菌浸出	硫酸铁+菌种+硫酸
非水溶剂浸出		有机溶剂

依浸出时的温度和压力条件，可将其分为热压浸出和常温常压浸出。目前，常压浸出较为常见，但热压浸出可加速浸出过程，提高浸出率，是一种有前途的浸出方法，应用愈来愈广。

进入浸出作业的矿物原料组成（化学组成和矿物组成）均较复杂，有用组分一般呈硫化物、氧化物、各种含氧酸盐和自然金属等形态存在，脉石矿物一般为硅酸盐、铝酸盐和碳酸盐，有时还含有碳质和有机物质。矿物原料的结构构造也相当复杂，各组分除呈单矿物存在外，有时还呈微粒、胶体、结合体或染色体等形态存在。为了使原料中某些难溶矿物（如硫化物、硅酸盐等）较变为易于浸出的化合物、除去有机物质或使某些杂质矿物转变为难于浸出的形态，改善矿物原料结构，浸出前可预先对矿物原料进行焙烧，然后浸出焙烧或焙烧烟尘。无疑，为了使目的组分矿物暴露于矿物表面，以利于目的组分的浸出，浸出前照例有破碎和磨矿作业、有时还有配料、预浸等作业，这些准备作业的目的是为浸出作业准备较好的作业条件。

浸出方法和浸出试剂的选择主要取决于矿物原料中有用矿物和脉石矿物的矿物组成、化学组成及矿石结构构造。此外，还应考虑浸出试剂价格，浸出试剂对目的组分矿物的分解能力及对浸出设备的腐蚀性能等因素。如目的矿物为硫化矿物并含有较多量的碳酸盐时，则不宜直接采用酸浸，除可预先用浮选法分离硫化矿物外，可采用预先氧化焙烧而后酸浸或采用氧化酸浸及热压酸浸的方法处理。原料含硫化物多时也不宜直接采用碳酸钠溶液浸出。

2.3 浸出时银的络合特性

金能与很多配位体生成配合物，这一化学性质可应用到金的提取分离与分析中。常见金络合物的稳定性常数如表 2-4 所示。

由表 1 可以看出，不同络合物对 Ag^+ 的络合强度顺序为 $\text{CN}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SC}(\text{NH}_2)_2 > \text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{NH}_3 > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$ [64-66]。掌握银的络合特性，对银的非氰化浸出研究有重要意义。

表 2-4 各种银络合物的稳定性常数

金属离子	配位体	配位体数目	配位体的稳定常数
Ag ⁺	NH ₃	1,2	3.24,7.05
Ag ⁺	Br ⁻	1,2,3,4	4.38,7.33,8.00,8.73
Ag ⁺	Cl ⁻	1,2,3,4	3.04,5.04, 5.04,5.30
Ag ⁺	CN ⁻	2,3,4	21.1,21.7,20.6
Ag ⁺	I ⁻	1,2,3	6.58,11.74,13.68
Ag ⁺	OH ⁻	1,2	2.0,3.99
Ag ⁺	SCN ⁻	1,2,3,4	4.6,7.57,9.08,10.08
Ag ⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	1,2	8.82,13.46
Ag ⁺	SO ₄ ²⁻	1	1.3
Ag ⁺	EDTA	1	7.32
Ag ⁺	CH ₃ COOH (乙酸)	1,2	0.73,0.64
Ag ⁺	HOOC-COOH (草酸)	1	2.41
Ag ⁺	硫脲	1,2,3	7.4,13.1,13.1
Ag ⁺	吡啶	1,2	1.97,4.35
Ag ⁺	甘氨酸	1,2	3.41,6.89

2.4 试验方法

试验所用的银粉由国药集团化学试剂有限公司生产，粒度为-200 目至 300 目。经 ICP - AES(电感耦合等离子激光光谱)测定，银粉的纯度为 99.98%Ag。试验所用的过硫酸铵、氯化钠均为国药集团化学试剂有限公司产品，试剂纯度为化学纯。浸出试验所用设备为 DF-101S 型恒温磁力搅拌器。

配制 200mL 一定浓度的络合溶液并将其倒入 500mL 的塑料烧杯中，将装有络合溶液的烧杯置于磁力搅拌器上加热至一定温度后，加入一定质量的氧化剂和 0.2g 银粉（用分析天平称量）。搅拌浸出一定的时间，进行过滤；称取残渣的重量，计算 Ag 的浸出率。

$$\text{浸出率} \approx \left(1 - \frac{\text{浸出渣的重量/g}}{0.2\text{g}}\right) \times 100\%$$

第3章 过硫酸盐氧化-氯盐浸银研究

3.1 基本原理

试验采用银粉为原料, 利用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的强氧化性将银单质氧化成 Ag^+ , 并用氯化钠作络合剂对 Ag^+ 进行络合, 使之以络合物状态存在于溶液中, 实现银的浸出。

过硫酸铵分子中含有过氧基O-O, 是一种氧化性较强的氧化剂, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 氧化还原电对的电位为 $E^0=+2.01$ ^[67]。

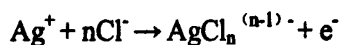
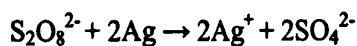


而 Ag^+/Ag 氧化还原电对的电位为 $E^0=+0.8$ 。



因此, 根据热力学原理, 过硫酸铵可以有效地氧化单质银。

该浸银体系的主要化学反应可表示为:



$$n = 2, 3, 4$$

过硫酸铵比较稳定, 在常温下反应速度较慢, 对银的氧化并不快^[68], 因此为了提高反应速率、提供反应所需的活化能, 浸出过程中可能需要提高反应温度。

氯化钠作为络合剂, $\text{AgCl}_n^{(n-1)-}$ 的配合物的稳定常数较小, 在3.04~5.30之间, 故选用氯化钠作为络合剂需要的氯化钠溶液的浓度和络合温度较高。

3.2 试验方法及工艺流程

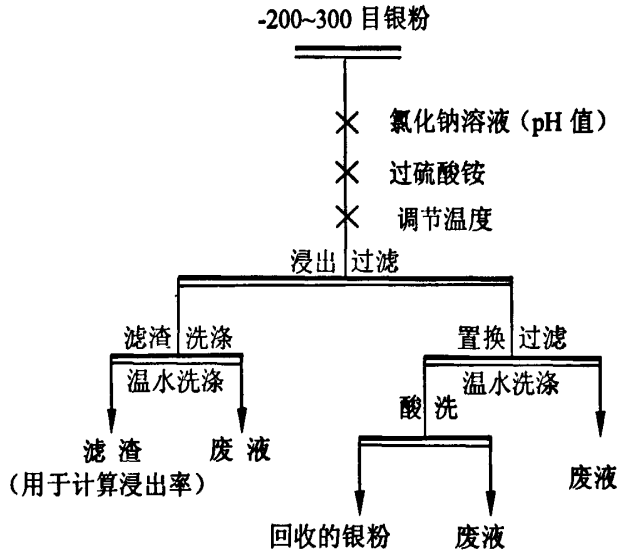


图 3-1 试验流程图

3.3 浸出条件试验

3.3.1 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度对银浸出率的影响

采用 200mL 氯化钠质量浓度 25% 的溶液为浸出液，控制溶液温度为 45℃，

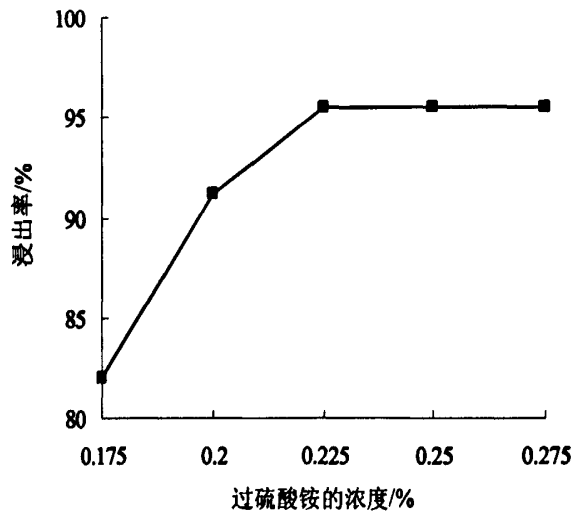


图 3-2 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度对银浸出率的影响

加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和0.2g银粉,浸出时间为6h,搅拌强度为675r/min,按试验步骤进行浸出试验。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度对银浸出率的影响示于图3-2。可以看出,随着 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度增大,银浸出率提高,当浸出液中 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为0.225%时,银的浸出率达到95.50%,继续增加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度,银浸出率变化不大。

3.3.2 NaCl 浓度对银浸出率的影响

采用试验条件: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度0.225%,浸出温度45℃,银粉0.2g,浸出时间6h,搅拌强度675r/min。NaCl浓度对银浸出率的影响示于图3-3,可以发现,NaCl浓度对银浸出率的影响较大,随着NaCl浓度增大,银浸出率提高;当NaCl的浓度为25%时,银的浸出率大于95%,继续增大NaCl浓度,银浸出率波动很小。

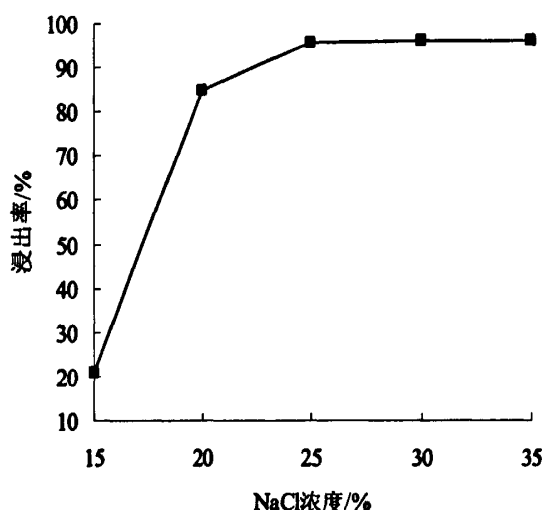


图 3-3 NaCl 浓度对银浸出率的影响

$\text{AgCl}_n^{(n-1)-}$ 的络合常数很低,在低温和NaCl浓度很低时很难与银形成络合离子。从氯化钠用量的试验可以看出,银浸出率在氯化钠浓度为25%时达到95%以上;氯化钠浓度为15%反应结束时浸出渣呈浅紫色,用氨水可以溶解,经SEM分析,图3-11中的立方晶体应为氯化银,氯化银与氯化钠一样为立方晶体,说明氯化钠浓度不足,导致浸出的 Ag^+ 不能完全络合,影响了银的浸出率。而氯化钠的浓度过高时,氯化钠在搅拌6个小时中易析出NaCl晶体,也影响浸出率。试验结果说明25%浓度的氯化钠已经能满足0.2g Ag粉的浸出络合。浓度过高反而浪费试剂。

3.3.3 温度对银浸出率的影响

采用试验条件：25%NaCl 溶液 200mL， $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 0.225%，搅拌强度 675r/min，浸出时间 6h。浸出温度对银浸出率的影响示于图 3-4。银的浸出率随着浸出温度上升而提高；在低温下浸出效果不理想，浸出温度一旦上升至 45℃ 以上，银浸出率大幅度提升；再升高浸出温度对浸出效果影响不大，而能耗和浸出液的蒸发也大幅度上升，会有氯化钠析出。因此，确定 45℃ 为最佳浸出温度。试验中发现，浸出液在不超过 50℃ 时蒸发较慢，液体消耗少，6 个小时内基本不用添加补加水。

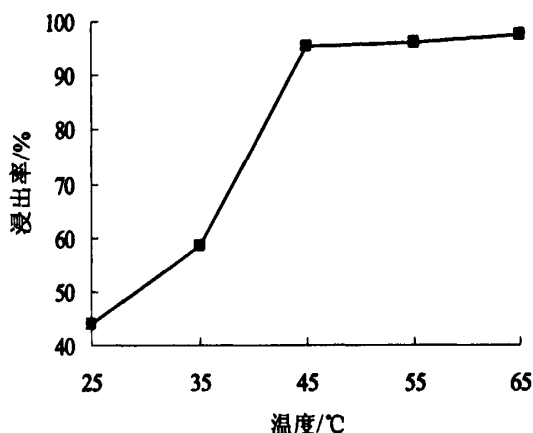


图 3-4 浸出温度对银浸出率的影响

3.3.4 浸出时间对银浸出率的影响

采用试验条件：25% NaCl 溶液 200mL， $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 0.225%，浸出温度 45℃，搅拌强度 675r/min。浸出时间对银浸出率的影响见图 3-5，可以看出，浸出时间延长，银浸出率不断升高；浸出时间为 6 小时银浸出率已经达到 95% 以上，再延长浸出时间银浸出率略有提高。考虑到浸出时间超过 6 个小时在 45℃ 条件下水分蒸发变得明显，会使氯化钠浓度变浓甚至有晶体析出，影响反应进行。因此确定搅拌时间为 6 个小时较好。

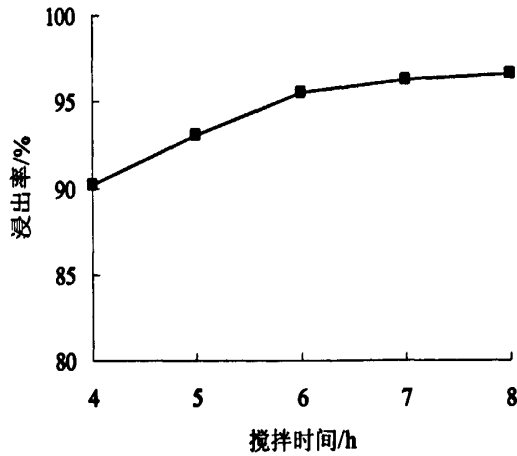


图 3-5 浸出时间对银浸出率的影响

3.3.5 浸出液 pH 值对银浸出率的影响

采用试验条件：25% NaCl 溶液 200mL， $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 0.225%，浸出温度 45℃，搅拌强度 675r/min，浸出时间 6h。用 HCl 和 NaOH 稀溶液调整浸出液的 pH 值。试验发现，pH 值在 2.5 和自然 pH 值 (5.5) 下，银浸出率均达到 96% 左右。pH 值过高 (大于 5.5) 或过低 (小于 5.5)，银浸出率明显下降。试验结果如图 3-6 所示。

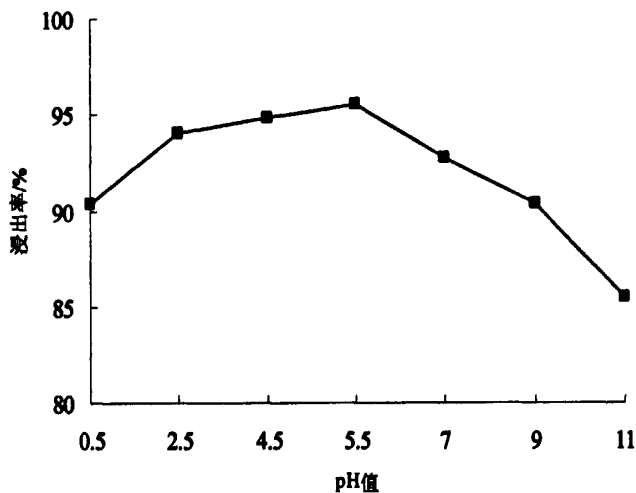


图 3-6 浸出液 pH 值对银浸出率的影响

3.3.6 搅拌强度对银浸出率的影响

采用试验条件：25%NaCl 溶液 200mL， $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 0.225%，浸出温度 45℃，浸出时间 6h。搅拌强度对银浸出率的影响见图 3-7，可以看出，当搅拌强度为 600-800r/min 时，银的浸出率较高（大于 95%）。在搅拌强度 900r/min 时，液体飞溅得很厉害，严重影响浸出试验的进行，浸出效果较差；搅拌强度小（450r/min），反应试剂扩散较慢，不理想。

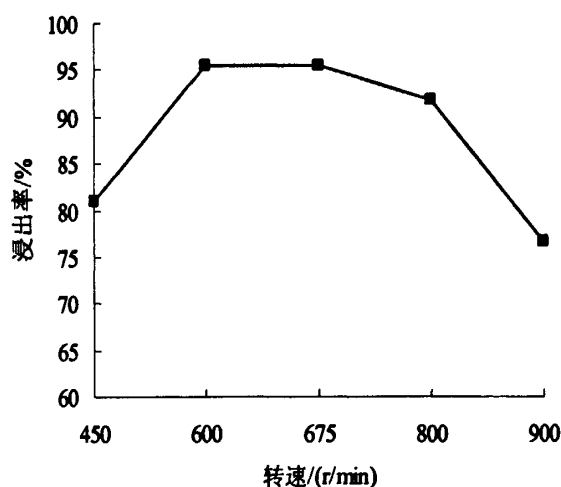


图 3-7 搅拌强度对银浸出率的影响

本研究采用的过硫酸盐-氯盐体系如果用于金的浸出效果将更为理想，因为用氯化钠浸银时存在可能生成氯化银沉淀这个因素，银的氯络合物的生成需要很好地控制反应条件，但是金的浸出则不存在这个问题， AuCl 是可溶性盐，因而浸金时氯化钠的浓度可以低些。金可形成配合物 NaAuCl_4 和 AuCl_2 [69]，采用该体系浸金不仅无毒、成本低，而且浸出时间短，具有较好的环境效益与经济效益。

3.4 测试分析

(1) 采用 SEM 对纯银粉、最佳试验条件下的浸出渣进行粒度及纯度分析。



图 3-8 纯银粉、最佳条件下浸出渣的粒度

A-纯银粉, B-最佳条件下的浸出渣

通过图 3-8 我们发现纯银粉在经过浸出试验后, 粒度有所变细。并采用 EDX(原子能谱)对纯银粉及最佳条件下的浸出渣进行了纯度对比, 如 3-9、3-10 所示, 在原子能谱的测试范围内纯银粉和最佳条件下的浸出渣的纯度皆为 100%, 这是由于测量仪器的精度所致, 实际样品中银的纯度达不到 100%。

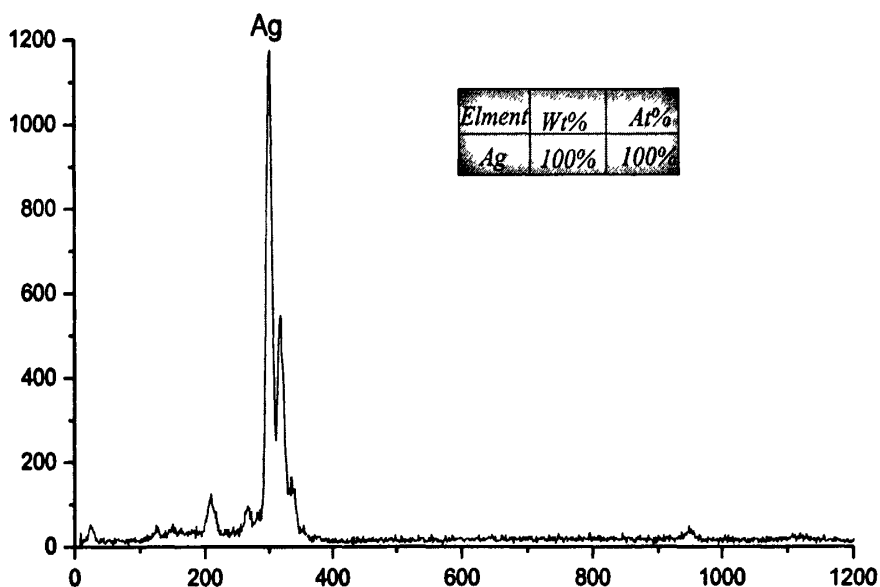


图 3-9 纯银粉的原子能谱图

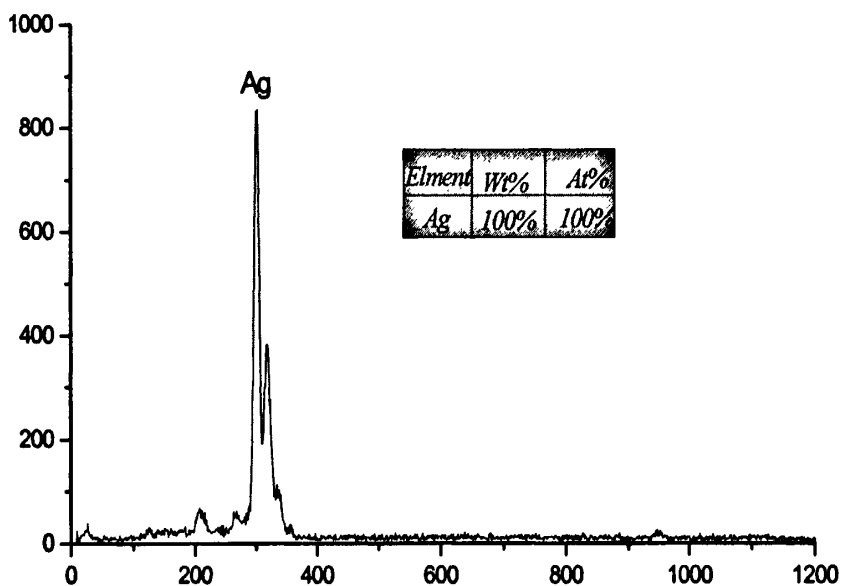
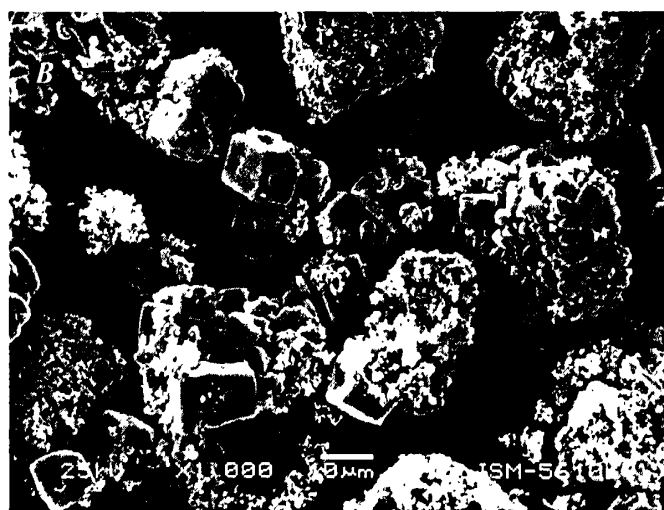
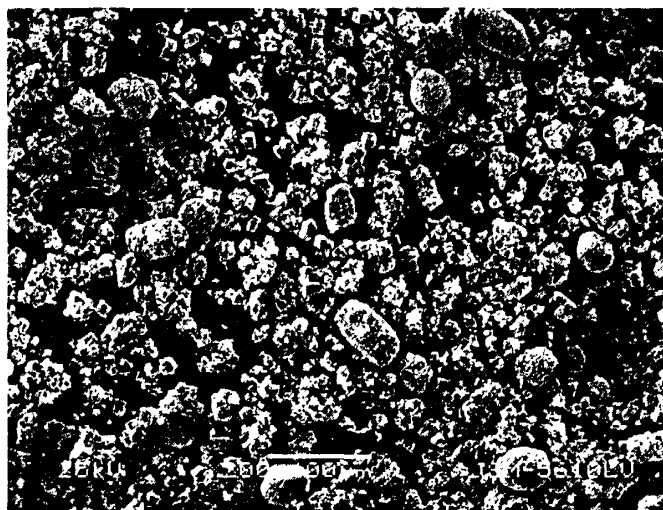
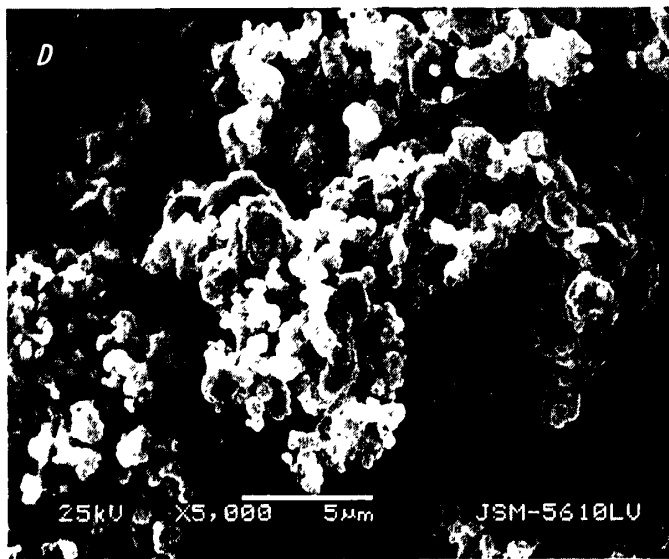
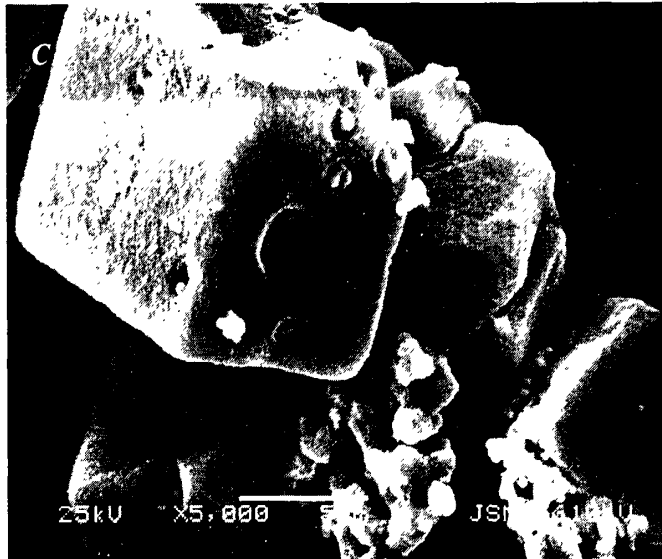


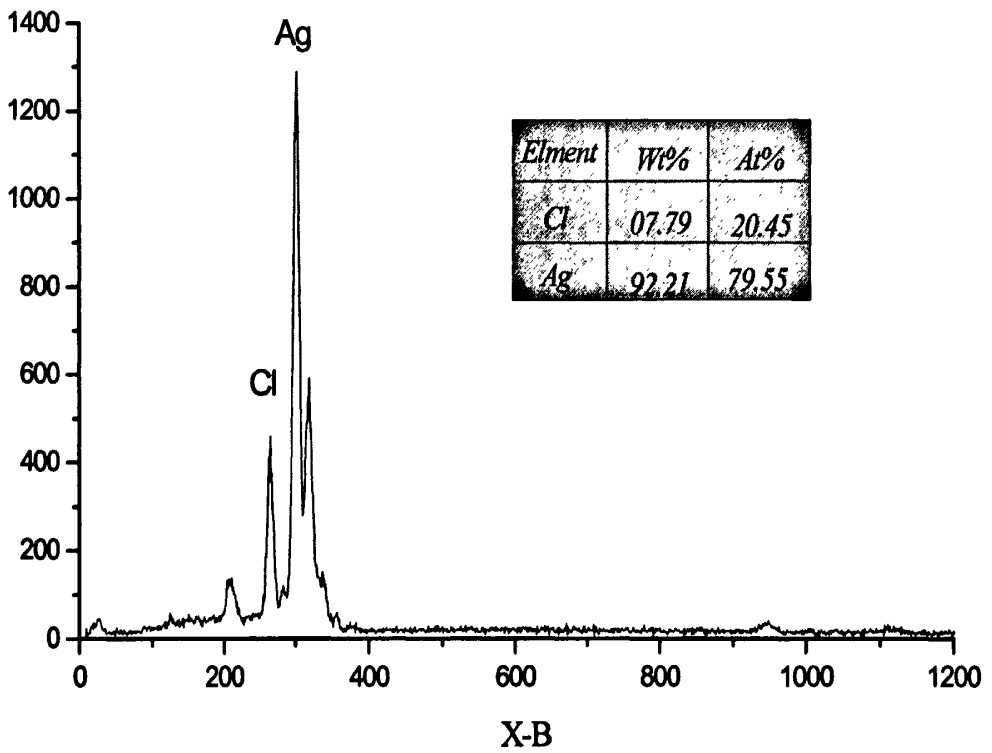
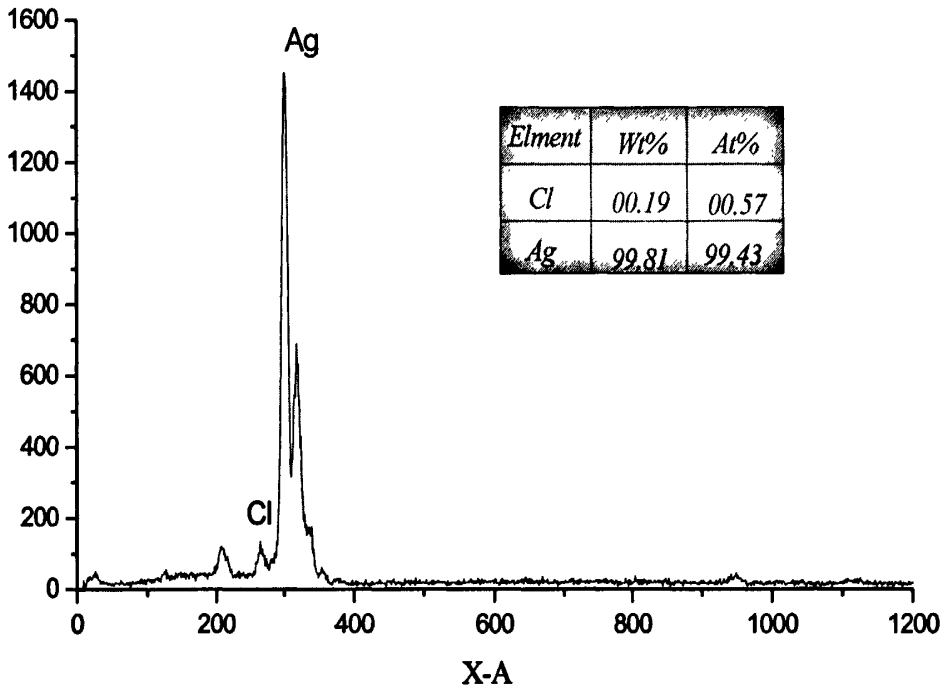
图 3-10 最佳浸出条件下浸出渣的原子能谱图

(2) 此外我们对浸出效果不好（氯化钠浓度为 15%）的浸出试验的浸出渣进行了 SEM-EDX 测试，与扫描电镜 A~D 相对应的原子能谱图为 X-A~X-D，在扫描电镜的扫描下我们发现了新的晶体类型，如图 3-11 所示，我们知道氯化银为立方晶体结构，SEM 图中的晶体也是立方晶体结构，并且 EDX (X-C) 分

析证明该晶体由 Cl 和 Ag 构成,所以该晶体是氯化银,但是其原子百分比不是 1:1,这有可能是因为 Cl 和 Ag 的金属敏感度不同,导致测试有偏差,为了进一步确定该物质,我们对其进行了 XRD 分析,如图 3-12 通过与 PDF-#31-1238 比较,证实其为 AgCl,银与 PDF-#65-2871 比对,有 4 个重合峰;故该浸出渣是银与氯化银的混合物。由 SEM 图中的 C 可知,晶体上有小孔且是内空的,并且有小颗粒通过小孔插入晶体内,小颗粒有可能是 Ag,所以导致 Ag 与 Cl 的原子比 (At%) 发生了变化,晶体上的小孔可能是因为在生成过程中产生缺陷,该缺陷可能是因为在氯化钠晶体是在溶液当中生成的,氯化钠晶体在生成的过程中,由于液体相的影响,使得液体包裹在晶体内部,当浸出渣被烘干后,液体蒸发,才使得晶体的缺陷显露出来。







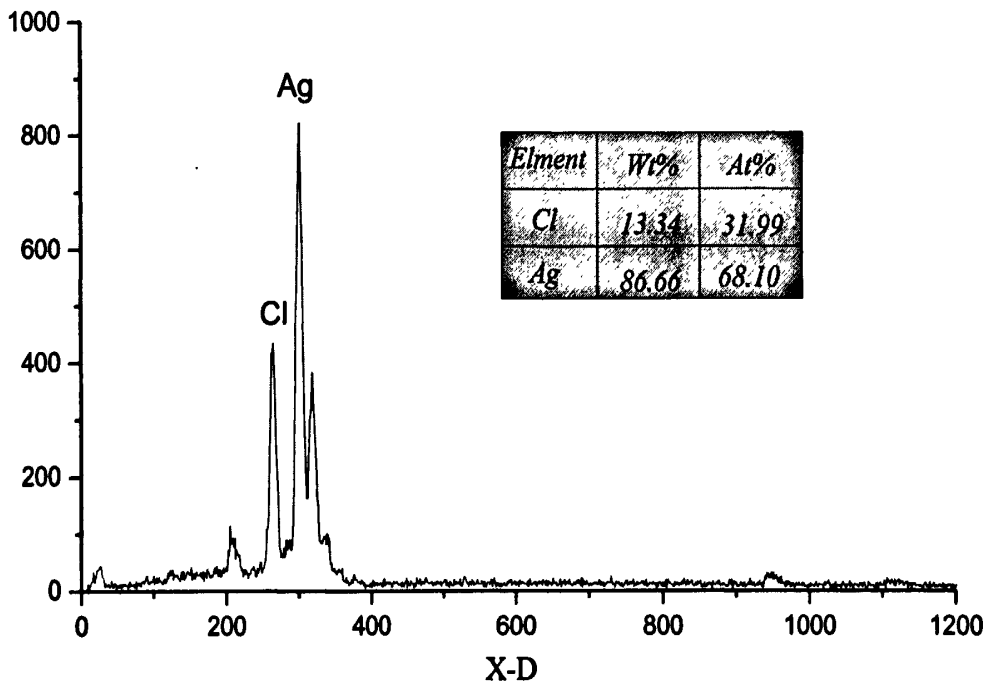
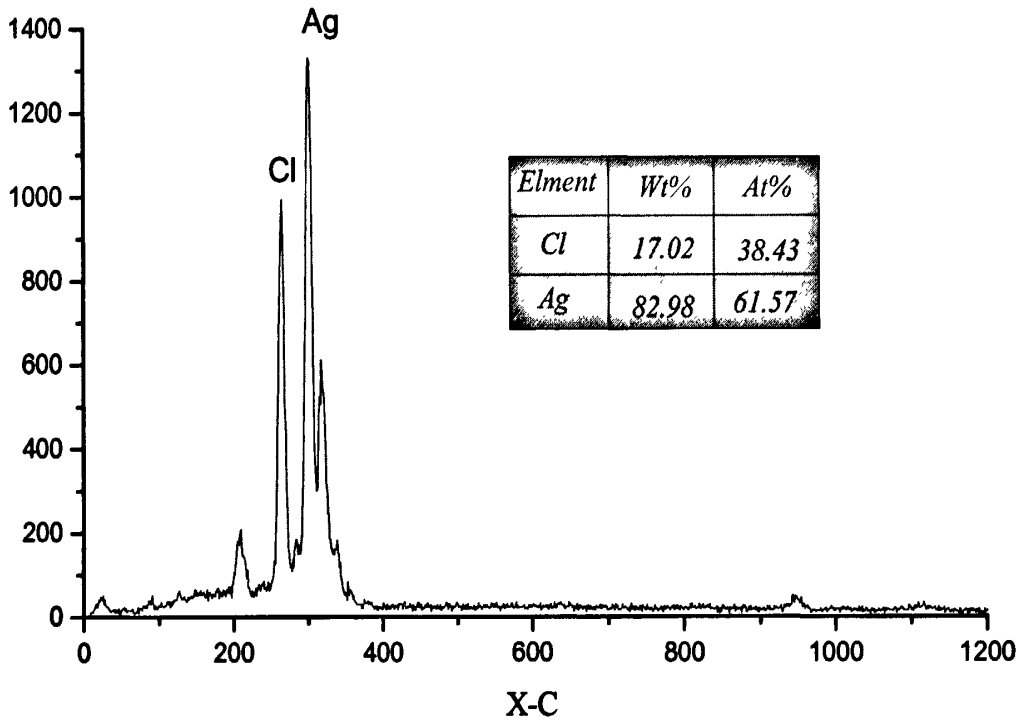


图 3-11 15%氯化钠浓度条件下浸出渣的 SEM 和与之对应的原子能谱图

通过肉眼观察，可以看到该浸出条件下的浸出渣为紫色，这是由于氯化银于溴化银一样，具有一定的光敏感，在浸出试验的过程中，在室内光的照射下，使得浸出渣中氯化银的颜色产生了变化。

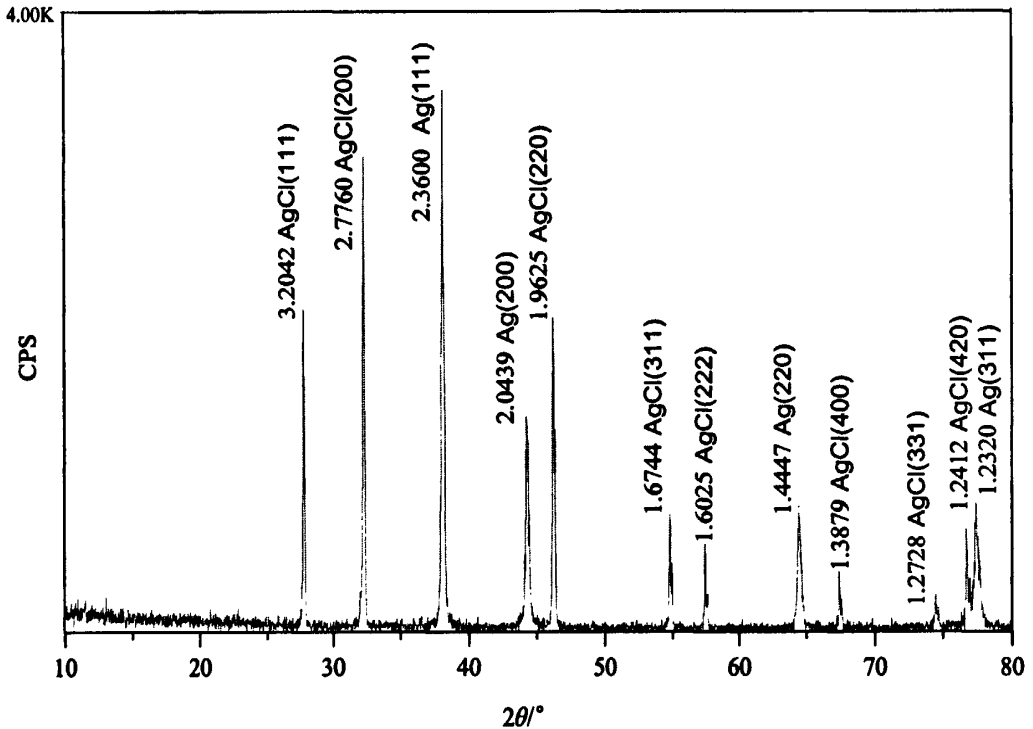


图 3-12 15%氯化钠浓度条件下浸出渣的 XRD 图

3.5 扩大试验

扩大最佳试验条件为原来的 5 倍，因为用 0.2g 的银粉做浸出试验，在浸出率很高的情况下，浸出渣的质量很轻，难免会产生称量误差或过滤损失误差，为了减小误差，我们进行将银粉的量加大到 1g 的浸出试验，浸出液扩大为 1000mL 25%的氯化钠溶液，过硫酸铵的量扩大为 2.25g，在温度 45℃、搅拌速度为 600-800r/min、浸出时间为 6h 的条件下完成扩大试验。试验得出银的浸出率在仍然在 95%以上。可见试验结果可信。采用分析天平进行药品及银粉的称量，缩小了试验误差。

本研究采用过硫酸盐作氧化剂，氟盐作络合剂浸出金属银。在过硫酸铵浓度 0.225%，氯化钠浓度 25%，浸出温度 45℃，搅拌速度 675r/min 条件下，对

粒度-200 目至 300 目的银粉浸出 6 小时, 银浸出率大于 95%。该浸银体系采用的浸出试剂无毒、环保, 对含金银矿石及物料处理具有借鉴意义。

3.6 实际矿物验证试验

本实验属于新体系, 尽管浸出纯银粉取得了比较好的效果, 但针对不同的银矿物需要根据该体系的规律进行探索。本人就实验室现有的银矿, 银的品位为 120g/t, 采用的液固比 5:1, 在银粉的最佳浸出条件下进行了浸出试验, 银矿的浸出渣经 ICP-AES(电感耦合等离子激光光谱)测定, 含银为 80g/t, 浸出率仅为 33.3%。因此, 针对不同的银矿需要对试验条件进行调整。该体系的 pH 值适用范围较广, 可以调节适宜的 pH 值, 或升高温度等措施, 提高其浸出率。

3.7 常温下探索试验

本人对过硫酸铵氧化-氯化钠浸出体系进行了大量的探索实验。通过不断的努力探索出了较适宜的浸出条件。更做了常温浸出的探索实验。

①试验条件为: 过硫酸铵的浓度为 0.45%, 氯化钠的浓度为 25%, 温度 25℃, 浸出时间为 12 h, 搅拌速度为 700r/min, 浸出液 100 mL, Ag 粉为 0.2g。试验结束后对浸出渣进行处理并计算, 发现浸渣的重量大于 0.2g, 并发现浸渣略带紫色。通过此验证试验可以证明该常温下的浸出试验有部分 Ag 被氧化为 Ag^+ , 但是 Ag^+ 与 Cl^- 生成了 AgCl 沉淀。经过长时间的阳光照射 AgCl 白色沉淀变为紫色。形成该现象的原因是过硫酸铵的浓度增大, Ag 被氧化为 Ag^+ , 但是络合溶液减少, $\text{AgCl}_n^{(n-1)-}$ 的络合常数很低, Ag 的氧化速度太快, 而 Ag^+ 被络合速度太慢所致。故要提高络合高温和增加 Cl^- 的量。

②试验条件为: 过硫酸铵的浓度为 0.225%, 氯化钠的浓度为 25%, 温度为 25℃, 浸出时间 12h, 搅拌速度为 700r/min, 浸出液位 200mL, Ag 粉为 0.2g。试验结束后对浸出渣进行处理并计算, 通过计算算得浸出率为 44.05%。为在常温下获得高浸出率, 需继续增加 Cl^- 的量。

③试验条件为: 过硫酸铵的浓度为 0.15%, 氯化钠的浓度为 25%, 温度为 25℃, 浸出时间 12h, 搅拌强度为 700r/min。浸出液 300mL, Ag 粉为 0.2g。试验结束后对浸出渣进行处理并计算, 计算得出该条件下的浸出率为 84.55%。可见通过不断的增加 Cl^- 的量的量可提高常温下银的浸出率。

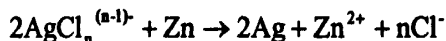
④按此思路继续增加浸出液的量,采取的试验条件为:过硫酸铵的浓度为0.1125%,氯化钠的浓度为25%,温度为25℃,浸出时间12h,搅拌强度为700r/min。浸出液400mL,Ag粉为0.2g。试验结束后对浸出渣进行处理并计算,计算得出该条件下的浸出率为93.55%。可见在常温下通过控制该体系的条件可以实现常温下的高浸出率,可达到氰化法的工业要求。但是该法需要耗用的Cl⁻的量过大,要想进行工业应用还需要改善。

3.8 置换回收银

矿物原料经焙烧、浸出、浸液净化后,可得到较纯净的含目的组分溶液。生产中除用化学沉淀法和物理选矿法生产化学精矿外,还可采用金属沉积法从中析出化学精矿,此时析出的化学精矿呈金属态,而化学沉淀法得的化学精矿呈化合物形态。

为了从溶液中析出金属态的化学精矿,目前工业上较常采用金属置换法。金属置换法可从浸液中直接沉析出海绵状的粗金属,如铁屑置换法从硫酸浸铜液中制得海绵铜,用锌置换法从金银氰化液中制得金泥等。金属置换法所得的粗金属态化学精矿需送冶炼加工才能获得纯金属。

化学选矿中广泛应用金属置换法从浸液中回收有用组分、进行组分分离和除去某些杂质以进行净化。金属置换是一种金属从溶液中将另一种金属离子置换出来的氧化还原过程。此时,作为置换剂的金属被氧化呈离子形态进入溶液中,被置换金属离子被还原呈金属态析出:



对浸出液进行银的回收,对在最佳试验条件下得到的浸出液进行锌粉置换回收实验,实验数据如表3-1所示,可知采用0.12g锌粉,即可使得银的回收率达到94.90%。从表3-1的实验数据可知,用锌粉置换回收银,可以达到很好的回收效果。该方法操作简单方便,可应用于工业回收。

表 3-1 回收实验数据

实验编号	Ag 用量 /g	Ag 残余 /g	浸出率/%	Zn 用量/g	置换得 Ag/g	回收率/%
1	0.2022	0.0098	95.13	0.07	0.1366	71.00
2	0.2016	0.0091	95.50	0.08	0.1502	78.00
3	0.2004	0.0080	96.00	0.09	0.1616	84.00
4	0.2000	0.0080	96.00	0.10	0.1711	89.13
5	0.2012	0.0070	96.50	0.11	0.1771	91.20
6	0.2014	0.0067	96.65	0.12	0.1847	94.90
7	0.2017	0.0095	95.30	0.13	0.1816	94.50

第 4 章 硫酸铁氧化-硫脲浸银研究

4.1 硫脲体浸出系机理

4.1.1 基本原理

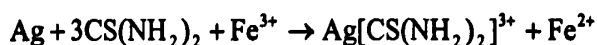
硫脲溶解金银时，硫脲作为一种强配位体，它能从矿石或精矿中浸出金、银，主要是它具有与金属离子形成稳定络合物的能力。它们之所以能形成稳定络合物，一般认为是由于它们具有很强的协同配位键的缘故。

硫脲法浸银需要添加一定量的氧化剂。常见氧化剂的还原电位值见表 3，从数值可见，较为理想的氧化剂为二氧化锰、二硫甲脒，高价铁盐和溶解氧，其他氧化剂的氧化能力太强。试验表明用漂白粉、高锰酸钾、重铬酸钾作氧化剂浸金时，浸出率低，且溶液中很快出现元素硫沉淀。金矿物物料中含有大量杂质，硫脲在酸性液中具有还原性，可被氧化剂氧化为多种产物，在室温下的酸性液中，硫脲易氧化为二硫甲脒，此外，还可生成具有较高氧化态的硫的产物（如元素硫和硫酸根等），但其反应速度慢。

表 4-1 某些常见氧化剂的还原电位值

氧化电对	$\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$	$(\text{SCN}_2\text{H}_3)_2/\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$
还原电位	0.17v	0.42 v	0.77v	0.94v
氧化电对	$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$
还原电位	1.228v	1.228v	1.333v	1.385v
氧化电对	Cl_2/Cl^-	$\text{ClO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
还原电位	1.395v	1.447v	1.507v	1.77v

当有 Fe^{3+} 存在时，银可以溶解在硫脲的水溶液中，其浸出过程为电化学腐蚀过程，其反应为：



$\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^{3+}$ 络合离子的络合常数为 $13.1^{[70]}$ 。因此硫脲对 Ag 络合性很好。

4.1.2 介质的选择

鉴于硫脲浸银是在低的 pH 值下进行的, pH 调整剂应采用能解离出氢离子的强酸。众所周知, 盐酸的腐蚀性强, 而且 Cl_2/Cl^- 电对电位为 1.36V, 氧化能力太强, 而 NO_3^-/NO 的电对电位为 0.96V, 它比 $\text{SCN}_2\text{H}_4/(\text{SCN}_2\text{H}_3)_2$ 的电对电位 0.42V 高出一倍多, 氧化能力也太强, 容易使溶液中的硫脲发生氧化分解; $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ 电对电位为 0.20V, 比硫脲氧化成二硫甲脒电对的电位 0.42V 低得多, 氧化能力软弱, 故硫酸是硫脲最理想的 pH 调整剂^[70]。它既可防止硫脲被快速氧化, 又能大量离解出 H^+ 使溶液达到要求的 pH 值, 设备的防腐也较简单。但硫酸加入水中时会放热, 故配置浸出液时应先加硫酸调好 pH, 然后再加硫脲, 以免浸出液局部温度过高造成硫脲的氧化损失。

4.2 试验方法及工艺流程

配置 100 mL 一定浓度的硫酸铁溶液, 配置时要加入一定量的稀硫酸酸化; 配置 100 mL 一定浓度的硫脲溶液, 配置时要加入一定量的稀硫酸酸化, 防止硫脲不稳定分解; 将配置好的硫酸铁溶液和硫脲溶液分别倒入 500 mL 的烧杯中, 将烧杯置于磁力搅拌器上进行搅拌, 如需加热则加热至一定温度后再加入 0.2g 银粉。然后分别进行浸出剂硫脲浓度、硫酸铁浓度、浸出时间、温度、pH 值等对银浸出率的影响的研究。

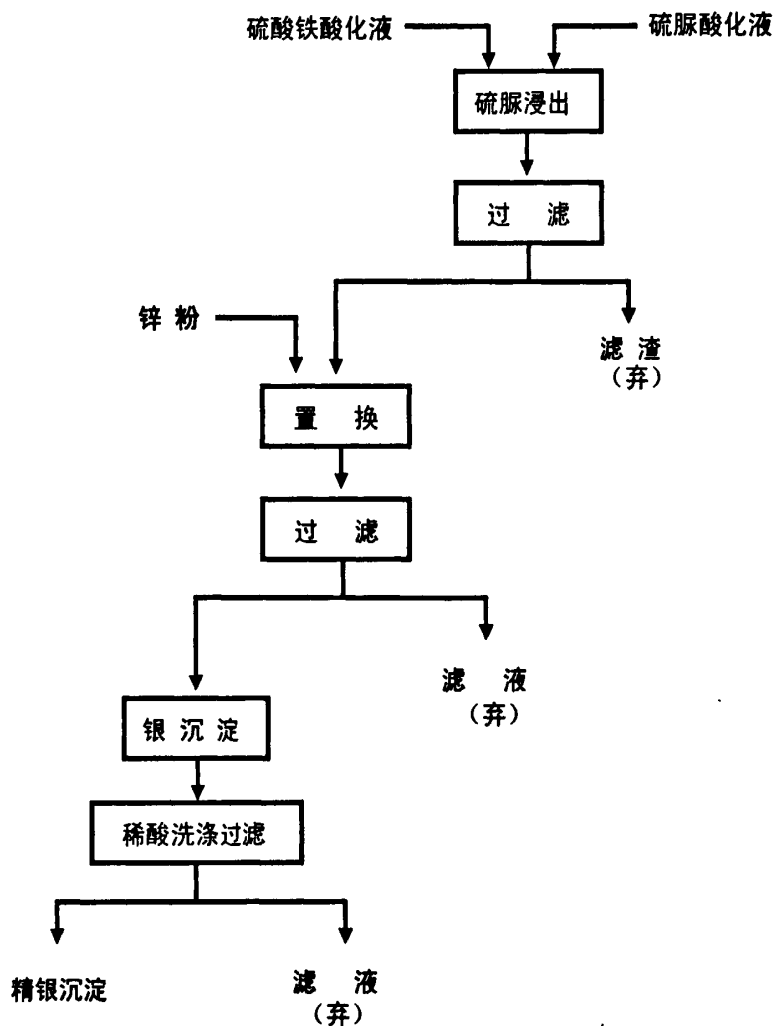


图4-1 试验方法及工艺流程

4.3 硫脲浸出体系条件试验

4.3.1 硫酸铁浓度对银浸出率的影响

采用 200mL 浸出液，硫脲浓度为 1.5%，控制溶液温度为 25℃，pH 值为 2 采用不同的硫酸铁浓度进行试验，加入 0.2g 银粉，浸出时间为 1h，搅拌强度为 675r/min，按试验步骤进行浸出试验。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度对银浸出率的影响示于图 4-2。可以看出，随着 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度增大，银浸出率提高，当浸出液中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

浓度为 0.3% 时, 银的浸出率达到 95% 以上, 继续增加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度, 银浸出率变化不大。由于硫脲的不稳定性, 硫酸铁的加入量过大, 硫脲会被氧化。故选取硫酸铁的浓度为 0.3%。

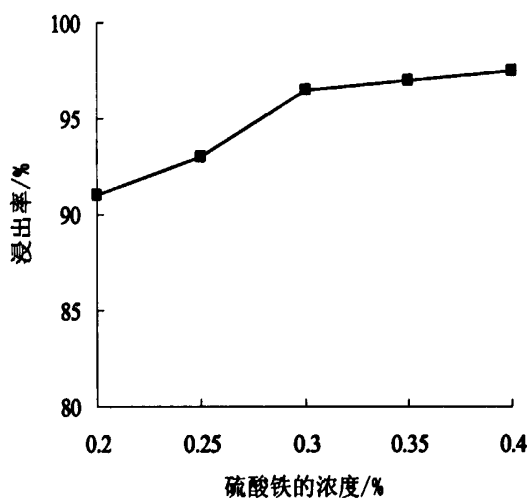


图 4-2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度对银浸出率的影响

4.3.2 硫脲浓度对银浸出率的影响

硫脲法浸出银的速率较氰化法快几十倍, 但是在浸取过程中硫脲易被氧化, 生成二硫甲脒及其他氧化产物, 而且氧化过程也非常快。因此氧化剂的选择和浓度非常重要。

采用试验条件: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度 0.3%, 浸出温度 25°C , pH 值为 2, 银粉 0.2g, 浸出时间 1h, 搅拌强度 550r/min。硫脲浓度对银浸出率的影响示于图 4-3, 可以发现, 硫脲浓度对银浸出率的影响较大, 随着硫脲浓度增大, 银浸出率提高; 当硫脲的浓度为 1.5% 时, 银的浸出率大于 95%, 继续增大硫脲浓度, 银浸出率波动很小。

$\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^+$ 络合离子的络合常数为 13.1, 在常温和硫脲浓度很低时很容易与银形成络合离子。从硫脲用量的试验可以看出, 银浸出率在硫脲浓度为 1.5% 时达到 95% 以上; 硫脲浓度为 0.5% 时, 浸出率为 85.5%, 试验结果说明 1.5% 浓度的硫脲已经能满足 0.2g Ag 粉的浸出络合。浓度过高反而浪费试剂。

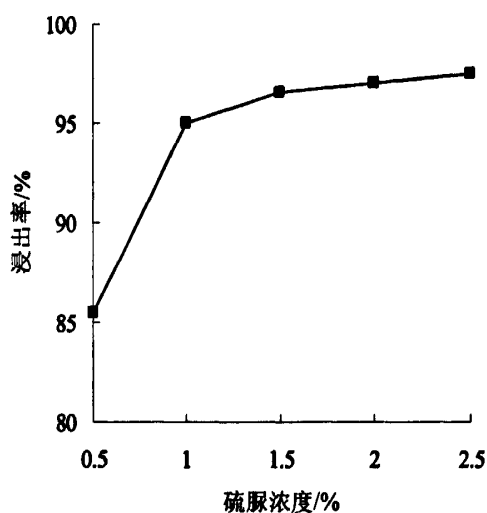


图 4-3 硫脲浓度对银浸出率的影响

4.3.3 pH 值对银浸出率的影响

采用试验条件：1.5%硫脲溶液 200mL, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度 0.3%，浸出温度 25℃，搅拌强度 550r/min，浸出时间 1h。用 5%的硫酸和 NaOH 稀溶液调整浸出液的 pH 值。试验结果如图 4-4 所示，试验发现，pH 值在 1~3 的条件下，银浸出率均达到 97%左右。pH 值高于 3 后，浸出率下降，这是因为硫脲发生了水解作用。文献报道^[71]，pH 值低于 1 时硫脲容易被氧化，pH 值高于 4 时，硫脲发生水解，消耗量增大。

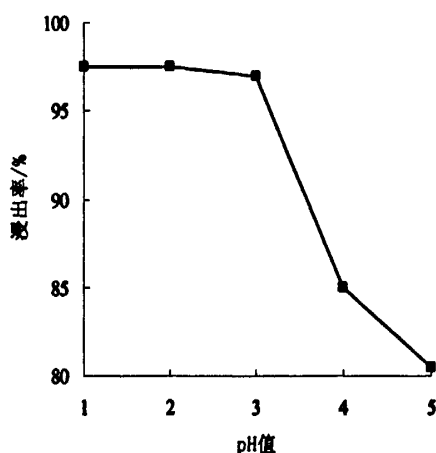


图 4-4 pH 值对银浸出率的影响

这主要是因为 Fe^{3+} 在 $\text{pH}<3$ 时完全呈游离离子状态，氧化能力增强。 $\text{pH}>3$ 后以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式存在。

4.3.4 浸出时间对银浸出率的影响

采用试验条件：实验的浸出溶液为 200mL，硫脲的浓度为 1.5%， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度为 0.3%，pH 值为 2，浸出温度 25℃，搅拌强度 550r/min。浸出时间对银浸出率的影响见图 4-5，可以看出，浸出时间延长，银浸出率不断升高；浸出时间为 1 小时银浸出率已经达到 95%以上，再延长浸出时间银浸出率略有提高。但考虑到能耗问题及硫脲的不稳定性问题，浸出时间采用 1h。

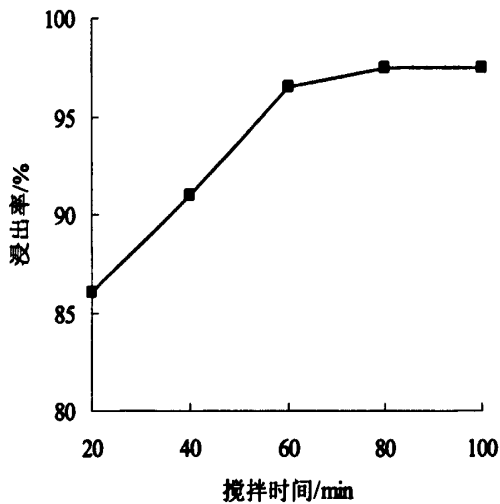


图 4-5 浸出时间对银浸出率的影响

4.3.5 温度对银浸出率的影响

采用试验条件：浸出溶液 200mL， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度为 0.3%，硫脲的浓度为 1.5%，搅拌强度 550r/min，浸出时间 1h。浸出温度对银浸出率的影响示于图 4-6。银的浸出率随着浸出温度上升而提高；由于硫脲的络合常数比较大，在低温下浸出效果仍较好，浸出温度一旦大于 45℃，银浸出率开始下降。

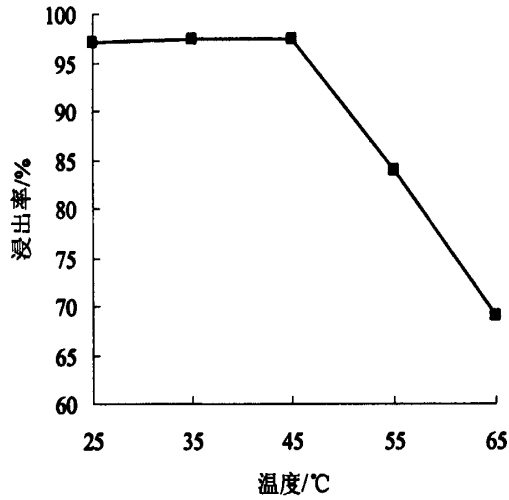
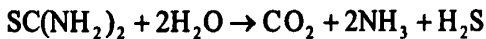


图 4-6 浸出温度对银浸出率的影响

硫脲溶银速度随温度的上升而提高，但硫脲的热稳定性较小，故浸出液温度不超过 45℃，可在室温下进行硫脲提银。将浓硫酸加入矿浆中会使矿浆升温，因此，一般应先加酸，待矿浆被酸化后再加硫脲，以免硫脲产生热分解和自然分解。在配置硫脲溶液时也先加酸进行酸化。反正硫脲在进行条件下分解。

硫脲在酸性或碱性液中加热时均发生水解：



4.3.6 搅拌强度对银浸出率的影响

采用试验条件：浸出溶液为 200mL， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度 0.3%，硫脲浓度为 1.5%，浸出温度 25℃，浸出时间 1h。搅拌强度对银浸出率的影响见图 4-7，可以看出，随着转子转速的增高，银的浸出率增高，当搅拌强度为 450-650r/min 时，银的浸出率较高（大于 95%）。搅拌强度小于 450r/min 时，反应试剂扩散较慢，银的浸出效果也不理想。故选用转速为 550 r/min。

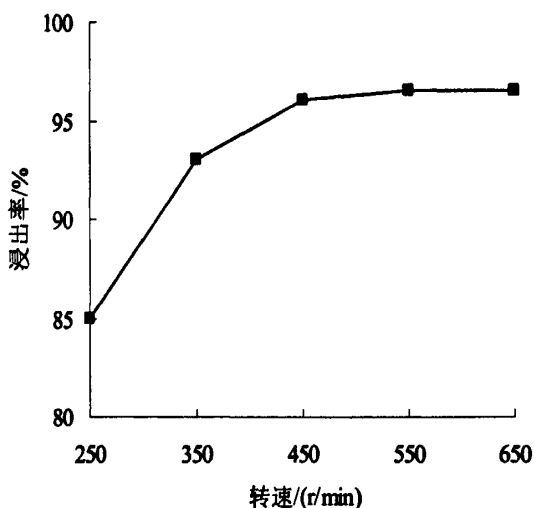


图 4-7 搅拌强度对银浸出率的影响

4.4 扩大试验

扩大最佳试验条件为原来的 5 倍，因为用 0.2g 的银粉做浸出试验，在浸出率很高的情况下，浸出渣的质量很轻，难免会产生称量误差或过滤损失误差，为了减小误差，我们进行将银粉的量加大到 1g 的浸出试验，浸出液扩大为 1000mL 1.5%的硫脲溶液，硫酸铁的量扩大为 3g，在温度 25℃、搅拌速度为 450-650r/min、浸出时间为 1h 的条件下完成扩大试验。试验得出银的浸出率在仍然在 95%以上。可见试验结果可信。采用的分析天平进行药品及银粉的称量，缩小了试验误差。

本研究采用硫酸铁作氧化剂，硫脲作络合剂浸出金属银。在硫酸铁浓度 0.3%，硫脲浓度为 1.5%，浸出温度 25℃，搅拌速度 550r/min，pH 值为 3 的条件下，对粒度-200 目至 300 目银粉浸出 1 小时，银浸出率大于 95%。该浸银体系与过硫酸铵-氯化钠体系相比，具有能耗低的优点，但是浸出液要求在酸性条件下进行对矿石没有广泛的适应性，硫脲的不稳定性有待通过控制某些条件改善。

第5章 次氯酸钙氧化-氯盐浸银研究

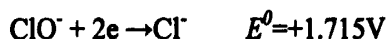
次氯酸钙俗名漂白粉，其化学式为 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ，分子量为 142.99。是一种白色粉末，具有极强的氯臭。溶解于水，溶液为黄绿色半透明液体。主要用于造纸工业纸浆和漂白和纺织工业棉、麻、丝纤维织物的漂白。也用于城乡饮用水、游泳池水等的杀菌消毒。化学工业用于乙炔的净化，氯仿和其他有机化工原料的制造，可作羊毛放缩剂、脱臭剂等。其氧化性可被用作氧化剂。但是次氯酸钙有一定的毒性，次氯酸钙粉尘和放出的氯气对呼吸道、皮肤和眼睛有强烈的刺激作用。如不慎溅入眼内，应立即用水冲洗。触及皮肤要用清水洗净，如皮肤被灼烧时应用稀硫代硫酸钠溶液和清水洗涤，并涂敷橄榄油。

次氯酸钙是典型的弱酸盐，易水解，呈碱性，能和比它强的酸反应，比如和碳酸，向次氯酸钙中通 CO_2 会生成次氯酸和碳酸钙，这就是漂白效果增强的原理，它还有强氧化性，和还原物质反应，比如各种有色有机物，这是它的漂白原理，会使有色有机物的发色基因氧化使其褪色，制法为石灰乳中通氯气。

5.1 基本原理

$\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 溶液浸出银，属于氧化碱浸过程，也称为碱法氯化过程，可有效地从矿石或某些中间产物中浸出 Au 和 Ag。本试验中 Ag 进入溶液，并用 NaCl 络合。维持一定的 Cl^- 浓度，可使反应物生成稳定的络合物阴离子 $\text{AgCl}_n^{(n-1)-}$ 。

次氯酸盐溶液浸出金的过程中， ClO^-/Cl^- 电对的氧化还原电位为 1.715V，比 $E(\text{Au}^+/\text{Au})=1.58\text{V}$ ， $E(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.80\text{V}$ 高。因此可以有效地从某些中间产物或矿石中浸出金和银。

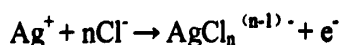
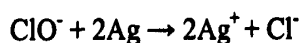


而 Ag^+/Ag 氧化还原电对的电位为 $E^0 = +0.8$ 。



因此，根据热力学原理，次氯酸钙可以有效地氧化单质银。

该浸银体系的主要化学反应可表示为：



$n = 2, 3, 4$

氯化钠作为络合剂, $\text{AgCl}_n^{(n-1)-}$ 的配合物的稳定常数较小, 在3.04~5.30之间, 故选用氯化钠作为络合剂需要的氯化钠溶液的浓度和络合温度较高。

5.2 浸出的条件试验

5.2.1 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 浓度对银浸出率的影响

采用 200mL 氯化钠质量浓度 25% 的溶液为浸出液, 控制溶液温度为 45°C , 加入 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和 0.2g 银粉, 浸出时间为 6h, 搅拌强度为 650r/min, 按试验步骤进行浸出试验。 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 浓度对银浸出率的影响示于图 5-1。可以看出, 随着 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 浓度增大, 银浸出率提高, 当浸出液中 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 浓度为 0.1% 时, 银的浸出率达到 96.50%, 继续增加 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 浓度, 银浸出率变化不大。

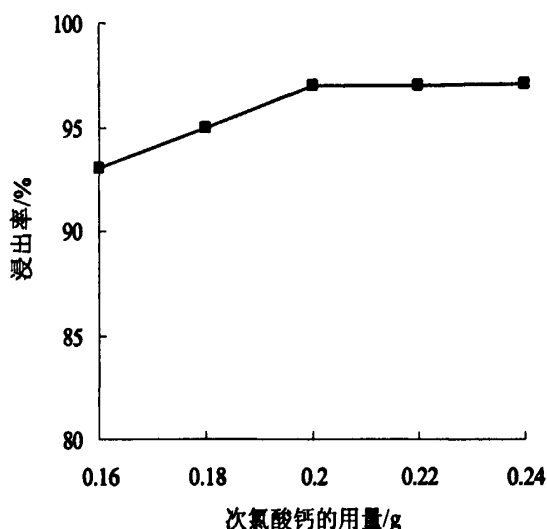


图 5-1 次氯酸钙的用量对银浸出率的影响

5.2.2 NaCl 浓度对银浸出率的影响

采用试验条件: $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 浓度 0.1%, 浸出温度 45°C , 银粉 0.2g, 浸出时间 6h, 搅拌强度 650r/min。NaCl 浓度对银浸出率的影响示于图 5-2, 可以发现, NaCl 浓度对银浸出率的影响较大, 随着 NaCl 浓度增大, 银浸出率提高; 当 NaCl

的浓度为 25% 时，银的浸出率大于 95%，继续增大 NaCl 浓度，银浸出率波动很小。

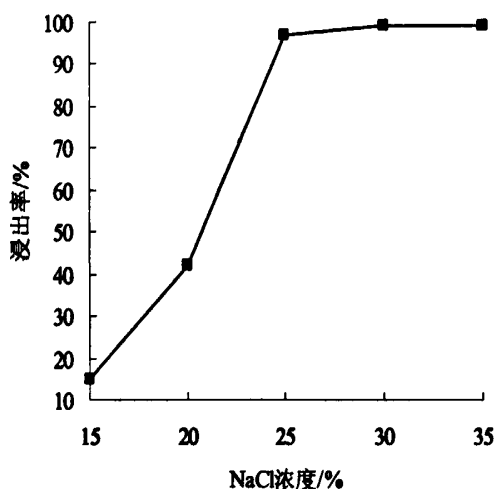


图 5-2 NaCl 浓度对银浸出率的影响

$\text{AgCl}_n^{(n-1)-}$ 的络合常数很低，在低温和 NaCl 浓度很低时很难与银形成络合离子。从氯化钠用量的试验可以看出，银浸出率在氯化钠浓度为 25% 时达到 95% 以上；氯化钠浓度为 15% 反应结束时浸出渣呈浅紫色，用氨水可以溶解，经分析为氯化银，说明氯化钠浓度不足，导致浸出的 Ag^+ 不能完全络合，影响了银的浸出率。而氯化钠的浓度过高时，氯化钠在搅拌 6 个小时中易析出 NaCl 晶体，也影响浸出率。试验结果说明 25% 浓度的氯化钠已经能满足 0.2g Ag 粉的浸出络合。浓度过高反而浪费试剂。

5.2.3 pH 值对银浸出率的影响

采用试验条件：25% NaCl 溶液 200mL， $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 浓度 0.1%，浸出温度 45℃，搅拌强度 650r/min，浸出时间 6h。用 HCl 和 NaOH 稀溶液调整浸出液的 pH 值。试验发现，pH 值在 8~9 下，如图 5-3 所示，银浸出率均达到 97% 左右。pH 值过高（大于 9）或过低（小于 8），银浸出率明显下降。

在碱性的条件下， $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 具有较强的氧化性^[72]，可发生如下反应： $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ ， $E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0.8902\text{V}$ ，故 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 可以氧化 Ag。

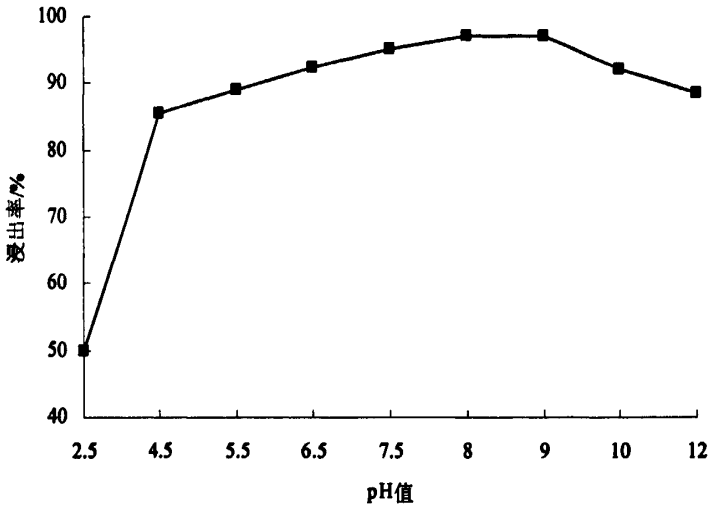


图 5-3 pH 值对银浸出率的影响

5.2.4 温度对银浸出率的影响

采用试验条件：25% NaCl 溶液 200mL，Ca(ClO)₂ 浓度 0.1%，搅拌强度 650r/min，浸出时间 6h。浸出温度对银浸出率的影响示于图 5-4。银的浸出率随着浸出温度上升而提高；在低温下浸出效果不理想，浸出温度一旦上升至 45℃ 以上，银浸出率大幅度提升；再升高浸出温度对浸出效果影响不大，而能耗和

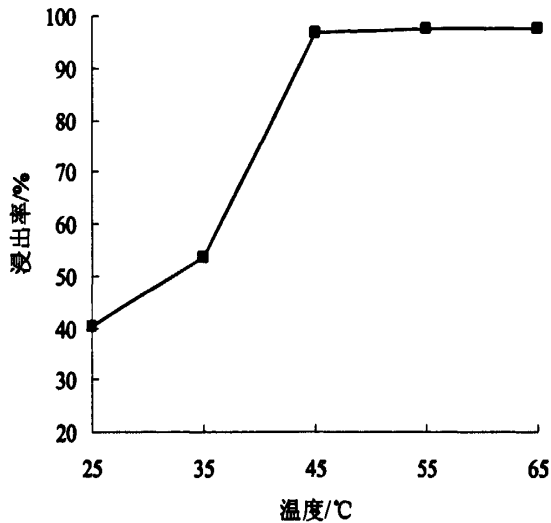


图 5-4 温度对银浸出率的影响

浸出液的蒸发也大幅度上升，会有氯化钠析出。因此，确定 45℃ 为最佳浸出温度。试验中发现，浸出液在不超过 50℃ 时蒸发较慢，液体消耗少，6 个小时内基本不用添加补加水。这和过硫酸铵-氯化钠体系很相似。

5.2.5 浸出时间对银浸出率的影响

采用试验条件：25%NaCl 溶液 200mL，Ca(ClO)₂ 浓度 0.1%，浸出温度 45℃，搅拌强度 650r/min。浸出时间对银浸出率的影响见图 5-5，可以看出，浸出时间延长，银浸出率不断升高；浸出时间为 6 小时银浸出率已经达到 95% 以上，再延长浸出时间银浸出率略有提高。考虑到浸出时间超过 6 个小时在 45℃ 条件下水分蒸发变得明显，会使氯化钠浓度变浓甚至有晶体析出，影响反应进行。因此确定搅拌时间为 6 个小时较好。与过硫酸铵-氯化钠体系相同。

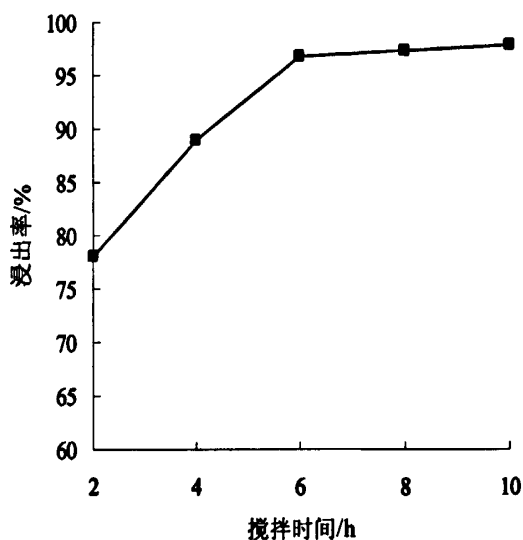


图 5-5 搅拌时间对银浸出率的影响

5.2.6 搅拌强度对银浸出率的影响

采用试验条件：25% NaCl 溶液 200mL，Ca(ClO)₂ 浓度 0.1%，浸出温度 45℃，浸出时间 6h。搅拌强度对银浸出率的影响见图 5-6，可以看出，当搅拌强度为 600-800r/min 时，银的浸出率较高（大于 95%）。在搅拌强度 900r/min 时，液体飞溅得很厉害，严重影响浸出试验的进行，浸出效果较差；搅拌强度小

(450r/min), 反应试剂扩散较慢, 银的浸出效果也不理想。与过硫酸铵-氯化钠体系相近。

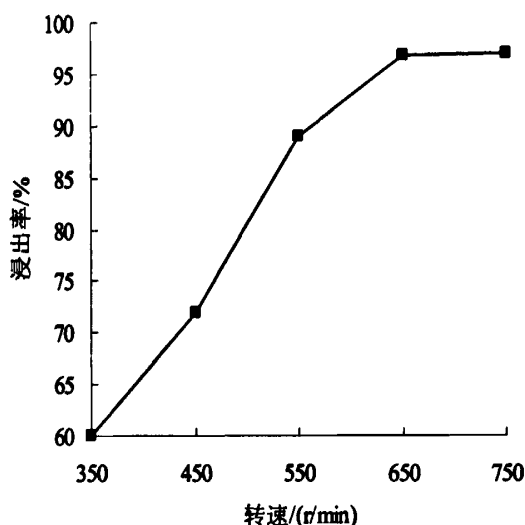


图 5-6 搅拌强度对银浸出率的影响

5.3 扩大试验

扩大最佳试验条件为原来的 5 倍, 因为用 0.2g 的银粉做浸出试验, 在浸出率很高的情况下, 浸出渣的质量很轻, 难免会产生称量误差或过滤损失误差, 为了减小误差, 我们进行将银粉的量加大到 1g 的浸出试验, 浸出液扩大为 1000mL 25%的氯化钠溶液, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 的量扩大为 1g, 在温度 45℃、搅拌速度为 650-750r/min、浸出时间为 6h 的条件下完成扩大试验。试验得出银的浸出率在仍然在 95%以上。可见试验结果可信。采用的分析天平进行药品及银粉的称量, 缩小了试验误差。

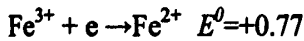
本研究采用 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 作氧化剂, 氯化钠作络合剂浸出金属银。在 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 浓度 0.1%, 氯化钠浓度为 25%, 浸出温度 45℃, 搅拌速度 650-750r/min, pH 值为 8~9 的条件下, 对粒度-200 目至 300 目银粉浸出 6 小时, 银浸出率大于 95%。该浸银体系与过硫酸铵-氯化钠体系相比, 药剂用量少, 但却需加氢氧化钠 pH 调整剂, 浸出温度与氯化钠用量都相同, 搅拌强度有所降低, 但变化不大, 故过硫酸铵-氯化钠体系与次氯酸钙-氯化钠体系经济效益相差不多。

第 6 章 FeCl₃ 氧化-NaCl 络合-盐酸研究

6.1 基本原理

试验采用银粉为原料，利用 FeCl₃ 的氧化性将银单质氧化成 Ag⁺，并用氯化钠做络合剂对 Ag⁺ 进行络合，使之以络合物状态存在于溶液中，实现银的浸出。

Fe³⁺/Fe²⁺氧化还原电对的电位为 $E^0=+0.77$ 。

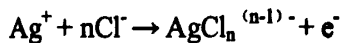
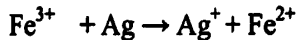


而Ag⁺/Ag氧化还原电对的电位为 $E^0=+0.8$ 。



在此条件下，Fe³⁺是不能将Ag氧化为Ag⁺的。但如果向溶液中添加HCl或NaCl，并促使Cl⁻达到较高的浓度，才可使Ag⁺与Cl⁻络合生成AgCl_n⁽ⁿ⁻¹⁾⁻络离子。

该浸银体系的主要化学反应可表示为：



$$n = 2, 3, 4$$

FeCl₃是一种常用的氧化剂。氯化钠作为络合剂，AgCl_n⁽ⁿ⁻¹⁾⁻的配合物的稳定常数较小，在3.04~5.30之间，故选用氯化钠作为络合剂需要的氯化钠溶液的浓度和络合温度较高。

6.2 浸出的条件试验

6.2.1 氯化铁的浓度对浸出的影响

当浸出条件为，氯化钠25%，pH值1.5，温度45℃，搅拌强度4h，搅拌强度为650r/min，高价铁离子浓度对浸出率的影响见图6-1，由此表明随着Fe³⁺浓度的增加，银的浸出速率增加。原因之一是Fe³⁺的增加，体系的氧化能力增强，银的浸出速率增加。但当Fe³⁺继续增加，达到0.35g/L时，银的浸出率达到95%以上。

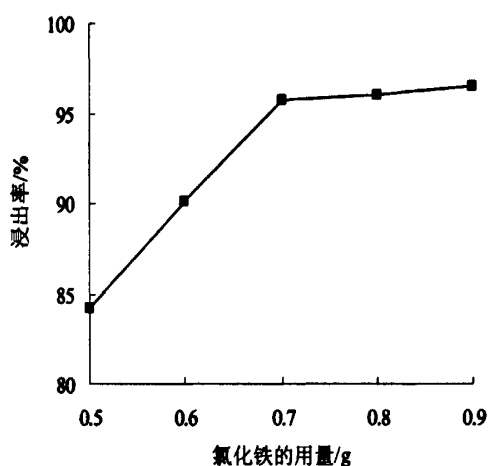


图 6-1 氯化铁的量对银浸出率的影响

6.2.2 NaCl 的浓度对浸出的影响

当存在过量氯离子时, AgCl 被络合并溶解。尽管 AgCl 的溶解度即使在 100°C 也不会超过几 g/L 。

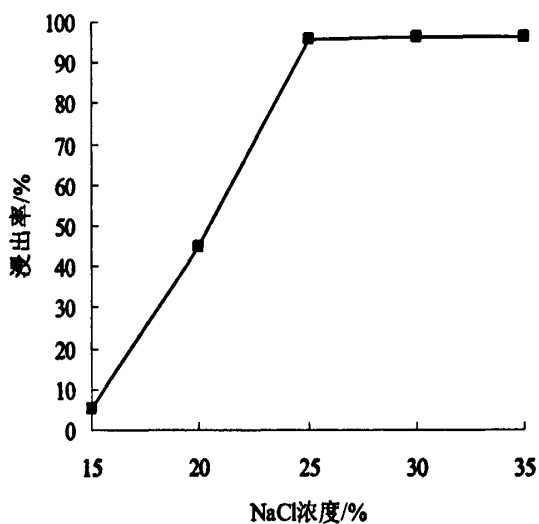


图 6-2 NaCl 的浓度对银浸出率的影响

从图 6-2 我们可以得出结论: ① 浸出体系中氯离子浓度 $[\text{Cl}^-]$ 必须超过一定限度, 银才能被浸出。 $[\text{Cl}^-]$ 增加, 银就越易浸出。 ② 温度升高, 有利于银的浸

出。因此，在生产上可以通过控制适当的氯离子浓度和温度来达到较佳的浸出效果。

在氯化铁的浓度为 0.35g/L, pH 值为 1.5, 温度为 45℃, 搅拌速度为 650r/min, 浸出液 200mL, 浸出 4 个小时的条件下, 氯离子的浓度为 15%~35%对银浸出率的影响见图 6-2。由此表明, 随着氯离子浓度 $[Cl^-]$ 增加, 银的浸出速率增加。这是因为根据金属离子的络合平衡理论, “络合能力”即 ϕ 函数表示为

$$\phi = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i (Cl^-)^i \quad (\beta_i \text{ 为积累稳定常数})$$

氯离子浓度增加, 游离氯离子浓度 $(Cl^-)_{\text{游}}$ 增加, ϕ 值增大, 银的浸出率增加。从图中还可看出, 当氯离子浓度达到 25%时, 浸出曲线迅速升至大于 95%, 进一步提高总氯离子浓度, 效果不大。

6.2.3 pH 值对银浸出的影响

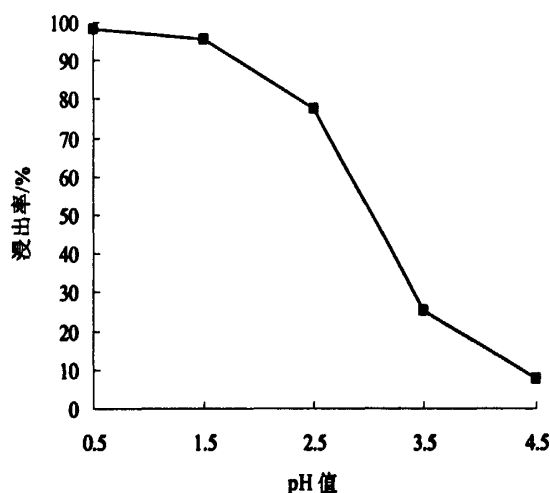


图 6-3 pH 值对银浸出率的影响

图 6-3 给出了 Ag 浸出的典型曲线。这条曲线是在不同的 pH 值, 45℃, 0.35g/L 的氯化铁浓度, 25%的氯化钠溶液, 浸出液 200mL, 搅拌速度为 650r/min 的转动条件下取得的。溶解速率较为适中。在较低 pH 值浸出 4 个小时之后, 银的浸出率约达到 97%, 在 pH 值大于 3 浸出 4 个小时后, 银的浸出率下降很大。浸出曲线显然是非线性的。该体系中 pH 值的控制很重要。因为 pH 值对氯化铁浸

出银影响很大。pH 值控制的主要目的是：是因为 Fe^{3+} 在 pH 值小于 3 时会水解成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，为了使溶液中的 Fe^{3+} 最大限度的处于离子状态，可以保证体系的氧化能力。

从给出的 Fe-H₂O 系电位-pH 图。由图 6-4 可以看出，III 区属于高氧化区，针对浸出而言，要是 Fe^3 的总浓度 ≥ 1.0 ，则要求 $\text{pH} < 1.616$ 。

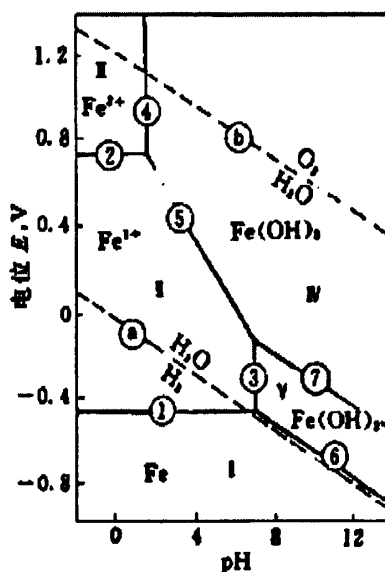


图 6-4^[73] Fe-H₂O 系电位-pH 图

6.2.4 温度对银浸出的影响

采用试验条件：25%NaCl 溶液 200mL， FeCl_3 浓度 0.35%，搅拌强度 650r/min，浸出时间 4h，pH 值 1.5。浸出温度对银浸出率的影响示于图 6-5。银的浸出率随着浸出温度上升而提高；在低温下浸出效果不理想，浸出温度一旦上升至 45℃ 以上，银浸出率大幅度提升；再升高浸出温度对浸出效果影响不大，而能耗和浸出液的蒸发也大幅度上升，会有氯化钠析出。因此，确定 45℃ 为最佳浸出温度。试验中发现，浸出液在不超过 50℃ 时蒸发较慢，液体消耗少，4 个小时内基本不用添加补加水。这和过硫酸铵-氯化钠体系很相似。

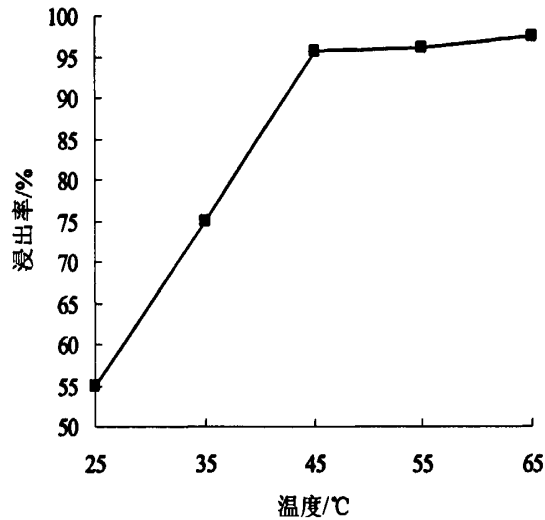


图 6-5 温度对银浸出率的影响

6.2.5 浸出时间对银浸出的影响

采用试验条件：25%NaCl 溶液 200mL，FeCl₃ 浓度 0.35%，浸出温度 45℃，pH 值 1.5，搅拌强度 650r/min。浸出时间对银浸出率的影响见图 6-6，可以看出，浸出时间延长，银浸出率不断升高；浸出时间为 4 小时银浸出率已经达到 95% 以上，再延长浸出时间银浸出率略有提高。考虑到浸出时间超过 4 个小时在 45℃ 条件下水分蒸发变得明显，会使氯化钠浓度变浓甚至有晶体析出，影响反应进行。因此确定搅拌时间为 4 个小时较好。与过硫酸铵-氯化钠体系相比，时间上有优势。

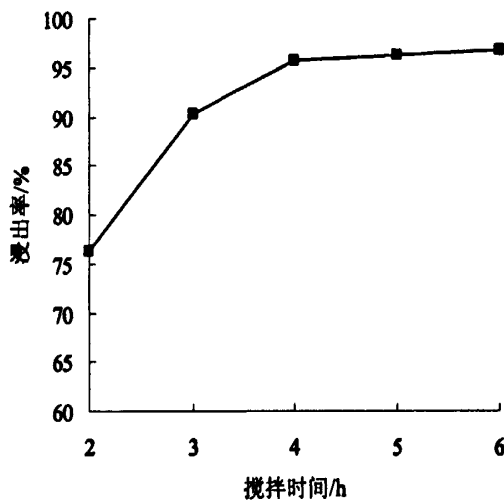


图 6-6 浸出时间对银浸出率的影响

6.2.6 搅拌强度对浸出的影响

采用试验条件：25%NaCl 溶液 200mL，FeCl₃ 浓度 0.35%，浸出温度 45℃，pH 值 1.5，浸出时间 4h。搅拌强度对银浸出率的影响见图 6-7，可以看出，当搅拌强度达到 650r/min 时，银的浸出率较高（大于 95%）。在搅拌强度过大时，液体飞溅得很厉害，严重影响浸出试验的进行，浸出效果较差；搅拌强度小于 450r/min 时，反应试剂扩散较慢，银的浸出效果也不理想。与过硫酸铵-氯化钠体系相近。

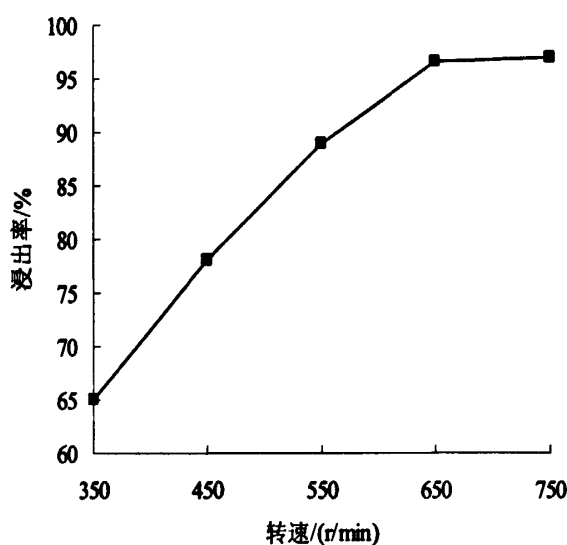


图 6-7 搅拌强度对银浸出率的影响

6.3 扩大试验

扩大最佳试验条件为原来的 5 倍，因为用 0.2g 的银粉做浸出试验，在浸出率很高的情况下，浸出渣的质量很轻，难免会产生称量误差或过滤损失误差，为了减小误差，我们进行将银粉的量加大到 1g 的浸出试验，浸出液扩大为 1000mL 25%的氯化钠溶液，FeCl₃ 的量扩大为 3.5g，pH 值 1.5，在温度 45℃、搅拌速度为 650r/min、浸出时间为 4h 的条件下完成扩大试验。试验得出银的浸出率在仍然在 95%以上。可见试验结果可信。采用的分析天平进行药品及银粉的称量，缩小了试验误差。

本研究采用 FeCl₃ 作氧化剂，氯化钠作络合剂浸出金属银。在 FeCl₃ 浓度

0.35%，氯化钠浓度为 25%，pH 值 1.5，浸出温度 45℃，搅拌速度 650r/min，pH 值为 1.5 的条件下，对粒度-200 目至 300 目银粉浸出 6 小时，银浸出率大于 95%。该浸银体系与过硫酸铵-氯化钠体系相比，药剂用量少，搅拌强度要求没有过硫酸铵-氯化钠体系强度大，但却需加氢氧化钠 pH 调整剂，浸出温度与氯化钠用量都相同，搅拌强度有所降低，但变化不大，浸出时间比过硫酸铵-氯化钠体系相比时间短，故 FeCl_3 氧化-NaCl 络合-盐酸体系与过硫酸铵-氯化钠体系相比更加经济。

第 7 章 结论

通过上述试验，我们可以得出如下几点：

(1) 在过硫酸铵氧化-氯化钠浸出体系中，采用过硫酸盐作氧化剂，氯盐作络合剂浸出金属银。在过硫酸铵浓度 0.225%，氯化钠浓度 25%，浸出温度 45℃，搅拌速度 675r/min 条件下，对粒度-200 目至 300 目银粉浸出 6 小时，银浸出率大于 95%。该浸银体系采用的浸出试剂无毒、环保，对含金银矿石及物料处理具有借鉴意义。

浸出温度太低或氯化钠浓度不够会是浸出率减低，并浸出渣中有 Ag 生成。浸出液中的银可用锌粉进行置换回收，针对 200mL 浸出液，锌粉的用量为 0.12g 时，回收率大于 90%。回收效果较好。

常温探索试验中，过硫酸铵的浓度为 0.1125%，氯化钠的浓度为 25%，温度为 25℃，浸出时间 12h，搅拌强度为 700r/min。浸出液 400mL，Ag 粉为 0.2g。浸出率为 93.55%。可见在经济性合理的条件下，该体系可对金银实现常温浸出。

(2) 硫酸铁氧化-硫脲浸出体系中，硫酸铁作氧化剂，硫脲作络合剂浸出金属银。在硫酸铁浓度 0.3%，硫脲浓度为 1.5%，浸出温度 25℃，搅拌速度 550r/min，pH 值为 3 的条件下，对粒度-200 目至 300 目银粉浸出 1 小时，银浸出率大于 95%。该浸银体系与过硫酸铵-氯化钠体系相比，具有能耗低的优点，但是浸出液要求在酸性条件下进行对矿石没有广泛的适应性，硫脲的不稳定性有待通过控制某些条件改善，另外硫脲具有致癌性，其应用安全性现在已被质疑。

(3) 次氯酸钙氧化-氯化钠浸出碱性体系中， $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 作氧化剂，氯化钠作络合剂浸出金属银。在 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 浓度 0.1%，氯化钠浓度为 25%，浸出温度 45℃，搅拌速度 650-750r/min，pH 值为 8~9 的条件下，对粒度-200 目至 300 目银粉浸出 6 小时，银浸出率大于 95%。该浸银体系与过硫酸铵-氯化钠体系相比，药剂用量少，但却需加氢氧化钠 pH 调整剂，对矿石的适应性有所限制。浸出温度与氯化钠用量都相同，搅拌强度有所降低，但变化不大，故过硫酸铵-氯化钠体系与次氯酸钙-氯化钠体系经济效益相差不多。

(4) 氯化铁氧化-氯化钠浸出酸性体系中， FeCl_3 作氧化剂，氯化钠作络合剂浸出金属银。在 FeCl_3 浓度 0.35%，氯化钠浓度为 25%，pH 值 1.5，浸出温度

45℃, 搅拌速度 650r/min, pH 值为 1.5 的条件下, 对粒度-200 目至 300 目银粉浸出 6 小时, 银浸出率大于 95%。该浸银体系与过硫酸铵-氯化钠体系相比, 药剂用量少, 搅拌强度要求没有过硫酸铵-氯化钠体系强度大, 但却需加氢氧化钠 pH 调整剂, 浸出温度与氯化钠用量都相同, 搅拌强度有所降低, 但变化不大, 浸出时间比过硫酸铵-氯化钠体系相比时间短, 故 FeCl₃ 氧化-NaCl 络合-盐酸体系与过硫酸铵-氯化钠体系相比更加经济。

(5) 硫酸铁氧化-硫脲浸银体系、次氯酸盐氧化-氯盐浸银体系、氯化铁氧化-氯盐浸银体系与过硫酸铵氧化-氯盐浸出体系进行对比, 在各自的最佳配方下, 银的浸出率均可达到 95%以上。通过条件试验的对比, 硫酸铁氧化-硫脲浸银体系浸银速度最快, 并且是常温浸出, 但是硫脲很不稳定且有致癌性, 过硫酸铵氧化-氯盐浸出体系与次氯酸盐氧化-氯盐浸银体系、氯化铁氧化-氯盐浸银体系很相似, 浸出条件也很相似, 次氯酸盐氧化-氯盐浸银体系和氯化铁氧化-氯盐浸银体系已被应用在金、银矿石的浸出上, 故过硫酸盐氧化-氯盐浸银体系具有工业可行性, 用来浸银时氯化钠的耗用量大, 要考虑其经济可行性, 由于金银浸出机理相似, 并且金银常常是被同时浸出的, 用 NaCl 做络合金时, 金的络合能力比银强, 可以减少氯化钠的用量, 降低成本。该浸银新方法采用的浸出试剂无毒、环保, 对金或含银矿石及物料处理具有借鉴作用。

致 谢

毕业论文是每个合格的研究生必须经过的一个过程，对今后的就业和科研能力的提高都有很大的帮助。我能够顺利地完成研究生毕业设文，离不开周围人的关心与帮助。在这里，我首先要感谢我的导师张亚辉老师和其他老师，张亚辉老师为我的毕业论文提供了难得的实验机会，并且为我指明毕业设计的方向和思路，在我的实验过程中又为我解疑答惑，淳淳教诲，是我受益匪浅。从开题报告的编写，实验方案的确定，实验过程的指导，到最后论文的完成，都有张亚辉老师的帮助与指导。此外还要感谢周超、施维、季婷婷等同学，在试验过程中，给予了我很大的帮助与鼓励。在此，我对张亚辉老师和实验室里每一位同学表示深深的敬意和感谢！张老师对学生的殷切关怀，他渊博的学识和实事求是的科学态度，给我留下了深深地印象，对我今后的科研路程会产生很大的积极影响！

其次，在论文的完成过程中，也得到了资源与环境工程学院的领导及曹明礼、张凌燕等老师的支持和帮助，尤其是余永富院士的关怀，一个个日子升起又降落，一届届学生走来又走过，不变的是老师深沉的爱和灿烂的笑容。我将会怀着一颗感激的心，开始我以后的人生路。

李 妍

2010年10月31号

参考文献

- [1]孙戡.金银冶金(第2版)[M].北京:冶金工业出版社,2005.
- [2]段维桓.银的回收或提纯[J].贵金属,1981,(1):7~9.
- [3]毛延科.中国矿产资源年报1995[M].沈阳:47.
- [4]白银协会编辑部.世界白银年鉴[M].北京:白银年鉴出版社,2009.
- [5]鲍荣华.我国白银总保有储量为11.65万吨[J].黄金,2006,(4):57.
- [6]国土资源部信息中心.世界矿产资源年评1999~2000[M].北京:地质出版社,2001:172~180.
- [7]徐爱乐.内蒙古发现大型银矿银储量可达5000吨[J].矿业快报,2003,(9):44.
- [8]徐国钰,解晓东,朱安云,迪文等.白银市场放开的回顾与展望[J].世界有色金属,2000,(5):27~28.
- [9]陈毓川,朱裕生.中国矿床成矿模型[M].北京:地质出版社,1993.
- [10]黄崇轲,朱裕生等.中国银矿床及其时空分布[M].北京:地震出版社,2002.
- [11]李绥远.中国伴生银矿床银的工艺矿物学[M].北京:地质出版社,1996.
- [12]李培铮.金银生产加工技术手册[M].长沙:中南大学出版社,2003.
- [13]李舒.中国银矿床主要类型及矿床特征[M].北京:地震出版社,1996.
- [14]黄礼煌.金银提取技术(第2版)[M].北京:冶金工业出版社,2001.
- [15]戴前进,冯新斌.混工法采金地区的汞污染研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2004,(7):13~17.
- [16]薛光,于永江.从含金精矿二段焙烧酸浸渣中氰化浸出金银的试验[J].黄金,2008,(1):40~41.
- [17]R. Zárate-Gutiérrez et al. Pressure leaching of a lead - zinc - silver concentrate with nitric acid at moderate temperatures between 130 and 170 °C[J]. Hydrometallurgy,2010,(104):8~13.
- [18]J. Vináls, E. Juan, A. Roca, M. Cruells, J. Casado. Leaching of metallic silver with aqueous ozone[J]. Hydrometallurgy,2005,(76):225~232.
- [19]赵文焕.强化氯化法提取金银工艺研究[J].湿法冶金,1996,(1):24~33.
- [20]李培铮.金银生产加工技术手册[M].长沙:中南大学出版社,2003.
- [21]李景春.支家地银矿难选银铅锌多金属矿选矿实验研究[J].有色金属(选冶),2002,(3):40~44.
- [22]童雄等.难处理氧化锰铁矿石上银氰络合物吸附机理研究[J].有色金属(选矿),2002,(3):40~44.

- [23]郑晔.内蒙古某矿含锌金银矿石选矿工艺试验研究[J].黄金, 2009, (6): 37~41.
- [24]张守本. 利用活性炭从硫酸酸性硫脲金浸出液中回收金的研究[J]. 国外铀金地质, 1995(02).
- [25]逯艳军, 聂凤莲. 用加压氰化浸出法提取金和银的工艺试验[J]. 黄金地质, 2003, 04.
- [26]吴阳红. 硫代硫酸盐法提取银[J]. 有色矿冶, 2000, 05.
- [27]M. Salim Öncel, Mahir İnce, Mahmut Bayramoğlu. Leaching of silver from solid waste using ultrasound assisted thiourea method[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2005, (12): 237~242.
- [28]胡天觉, 曾光明, 陈维平, 吴争平. 硫脲法浸出回收炼锌废渣中的银[J]. 化工环保, 1999, (3): 175~180.
- [29]E·阿斯马等. 用硫脲法从难浸矿中提取银[J]. 国外金属矿选矿, 1997: 10~14.
- [30]范斌. 银的硫脲浸出[J]. 湿法冶金, 1999, (1): 16~17.
- [31]何剑, 童雄, 崔毅琦. 银浸出技术的研究现状[J]. 云南冶金, 2004, (5): 6~9.
- [32]张兴仁. 无氰提金新工艺及其发展前景[J]. 贵金属, 1988, (3): 1~6.
- [33]张良林. 绿色环保技术浸出难处理金银矿石的试验与机理研究[D]. 昆明理工大学, 2002, 04.
- [34]Jana Ficeriová, Peter Baláz, Carlos Leon Villachica. Thiosulfate leaching of silver, gold and bismuth from a complex sulfide concentrates[J]. Hydrometallurgy, 2005, (77): 35~39.
- [35]M. GAYLMORE, D. M. MUIR. THIOSULFATE LEACHING OF GOLD-A REVOEW[J]. Minerals Engineering, 2001, (2): 135~174.
- [36]M. I. Jeffrey. Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia-thiosulfate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2001, (60): 7~16.
- [37]周军, 兰新哲, 张秋利. 硫代硫酸盐和多硫化物混合浸金体系制备研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2008(4).
- [38]张祥麟. 无机化学(下册)[M]. 长沙: 湖北教育出版社, 1983.
- [39]朱国才, 方兆珩. 多硫化物浸取含金硫化矿的研究[J]. 贵金属, 1994, (2): 26~31.
- [40]刘秉涛, 庞锡涛. 硫氰酸盐法浸取金银的热力学分析[J]. 黄金, 1995, (3): 40~42.
- [41]冀少华, 安莲英, 唐明林. 硫氰酸盐法从工业废渣中浸取金银的实验研究[J]. 矿产综合利用, 2009, (1): 43~48.
- [42]彭少方, 郑昌琼, 郑淑华等. 氰盐浸出硫化银之研究[J]. 贵金属, 1988, (3): 1~8.
- [43]张兴仁. 无氰提金新工艺及其发展前景. 第四届全国金银选冶学术会论文集, 1993. 1~6.
- [44]吴争平, 胡天觉. 辉银矿在 $\text{FeCl}_3\text{-HCl-NaCl}$ 体系中的浸取热力学分析[J]. 矿冶, 1997, (2): 75~78.

- [45]张元福, 陈家蓉. 含金多金属硫化铜矿石综合回收工艺研究[J]. 黄金, 1999, (1): 31~35.
- [46]范斌. 金的非氰化浸出研究(III) [J]. 铀矿冶, 2001, (2): 35~38.
- [47]陆跃华, 水承静. 硫化银的氯盐浸出[J]. 贵金属, 1998 (2): 23~27.
- [48]A.Dadgur,R.H.Sergent et al.A comparison of brogmin anf cyanide leaching for arefractor-gold concentrate Proc symposium on precious andyaye metals Alburgue,NM April,1988,6~8.
- [49]李强译: 黄金提取工艺的进展. 国外金属矿选矿, 1992 (1): 34~44.
- [50]郑先君. 锌冶炼烟尘中提取银锌铅的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2001.
- [51]黄礼煌. 化学选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [52]张箭等. 用酸性硫脲法处理含银物料的新工艺研究, 黄金, 1985, (1): 45~49.
- [53]利镇有. 从高铅复杂硫化金精矿提取金银的无氰工艺研究[J]. 矿冶, 1996, (2): 60~66.
- [54]周敬元. 从含银硫化锌精矿中回收银[J]. 贵金属, 1982, (4): 17~22.
- [55]Andrew C.Greg W.Dicinoski,Matthew J.Shaw,Paul R.Haddad Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors(a review) [J].A.C.Grosse et al./Hydrometallurgy,69 (2003) 1-21.
- [56]方成开等. 用石油醚从硝酸银介质萃取银的研究[J]. 黄金, 1985, (5): 60~66.
- [57]童雄, 闫森. 强化有色金属矿石选矿回收伴生银的国内外研究[J]. 国外金属矿选矿, 1999, (12): 13-18.
- [58]王槐三, 岳超俊, 游梦思登. 高效抑制技术提高碳质金矿石浸出率[J]. 黄金, 1995,16(10): 25.
- [59]吴伟明. 赣南某难浸金矿石中金的提取[J]. 湿法冶金, 1998 (1): 14.
- [60]J.K. Hiskey. Practical Hydromet 83 7th Annual Symposium on Uranium and Precious Metals. New York, 1984. 95~100.
- [61]张云, 李鸿雷. 硫代硫酸盐法从焙烧后的某含铜硫金精矿中回收金[J]. 黄金, 1999 (7): 32~35.
- [62]黄尔君. 化学选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.
- [63]杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [64]李志章, 王益明. 金矿浸出方法和浸出药剂的研究[J]. 昆明冶金高等专科学校学报, 1996, (12): 1-5.
- [65]Gamini Senanayake. Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications[J]. Minerals Engineering, 2004, 17: 785-801.
- [66]Gamini Senanayake. Review of rate constants for thiosulphate leaching of gold from ores, concentrates and flat surfaces: Effect of host minerals and pH[J]. Minerals Engineering, 2007, 20: 1-15.

- [67]曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 无机化学[M]第三版. 北京: 高等教育出版社, 1994.
- [68]杨世迎, 杨鑫, 王萍, 单良, 张文义. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展[J]. 现代化工, 2009 (4): 13~19.
- [69]J.A. Heath, Anaerobic thiosulfate leaching: Development of in situ gold leaching systems[J]. Minerals Engineering, 2008; 21: 424-433.
- [70]浸矿技术编委会编. 浸矿技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1994.
- [71]范斌. 矿石中金的硫脲浸出研究, 湿法冶金, 1996 (2): 23~25.
- [72]丁峰. 含钼废渣的次氯酸盐分解工艺[J]. 中国铝业, 2002, 26 (5): 20~23.
- [73]彭少方, 郑昌琼, 邓淑华, 张霞. 氯盐浸出硫化银之研究[J]. 贵金属. 1989 (9): 1~8.

附录：硕士研究生期间发表论文

- 1.张亚辉, 李妍等.过硫酸盐氧化-氯盐浸银研究,《金属矿山》
- 2.张亚辉, 季婷婷等. Cu^{2+} 活化黄铁矿与黄铜矿的分离,《金属矿山》
- 3.张亚辉, 施维等. 某铁矿尾矿库 Fe、Cu、S 综合回收选矿工艺试验研究,《金属矿山》