

[51] Int. Cl⁶

C22B 3/06

C22B 3/08 C22B 3/00

C22B 15/00 //15:00,19:00

[45]授权公告日 1999 年 5 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1043248C

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

[30] 优先权

[32]93.1.27 [33]US[31]009,844

[86]国际申请 PCT/CA94/00034 94.1.24

[87]国际公布 WO94/17216 英 94.8.4

[85]进入国家阶段日期 95.9.15

[73]专利权人 R及O采矿加工有限公司

地址 加拿大不列颠哥伦比亚省

[72]发明人 R·N·奥布赖恩

[56]参考文献

US4132758 1979. 1. 2 C22B

US4132758 1979. 1. 2 C22B

WO92/15713 1992. 9.17 C22B3/08

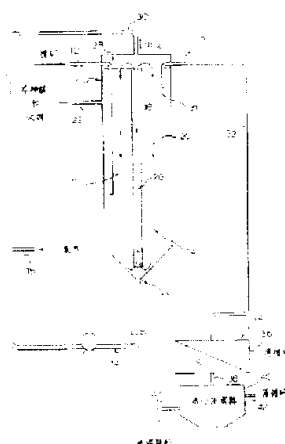
审查员 00 00

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 从多元金属矿中回收金属的湿法冶金方法

[57]摘要

提供了一种将来自矿物的铜和/或锌的硫化物转化为可回收的水溶性硫酸盐的连续湿法冶金方法。该方法包括:i)使从矿物得到的铜和/或锌的硫化物在酸性溶液中与硫酸和与硝酸接触形成反应混合物;ii)将反应混合物保持在110℃至170℃温度范围内,同时不断地混合反应混合物;iii)将足够的硫酸和硝酸加至所述反应混合物中,在其中形成浅色沉淀物和深色沉淀物,浅色沉淀物包括硫酸铜、硫酸锌和硫酸铁的水溶性硫酸盐,深色沉淀物不溶于水,主要包括单质硫和矿渣;iv)在硝酸存在的情况下,将氧源引入反应混合物中,促进硫化物氧化为硫酸盐,并使气态 NO_x 反应产物氧化再生为硝酸,供所述反应混合物之用;v)从反应混合物中分出所述浅色和深色沉淀物及所有夹杂的酸性溶液;vi)从酸性溶液中分离浅色和深色沉淀物以备处理浅色沉淀物,并从浅色沉淀物中回收硫酸铜和/或硫酸锌;和vii)将所述酸性溶液再循环至反应混合物。



LSSN 1008-4274

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种用于单级转化来自含硫化铜、硫化锌，或两者的矿物的硫化铜或硫化锌，并将包含在微细粉碎的材料中的硫化铜或硫化锌转变为可回收的沉淀物，同时产生最低程度的氮气和 N_2O 气体的连续湿法冶金方法，该方法包括：

将选自一种矿石、一种精矿或它们的混合物的微细粉碎材料与硫酸和硝酸接触，其中矿石或精矿含有选自硫化铜、硫化锌或硫化铜和硫化锌的混合物的组分；

在 110°C 和 170°C 之间的温度并行地混合和保持；

将氧源加到混合物中；

其中硫酸存在量为按反应混合物为基准计算的约 40% 和 65%(体积)之间；和

其中硝酸存在的比例为在微细粉碎材料中每摩尔硫化物对约 0.5 和 0.3 摩尔之间的硝酸，在混合物中存在硫酸和硝酸量是足以形成硫酸铜或硫酸锌或两者的水溶性的硫酸盐的浅色沉淀，和硫和脉冲的深色沉淀；和

其中加入的氧量是足以使由含氮的副产物形成再生的硝酸。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述精矿来自黄铜矿、闪锌矿或其它的硫化物矿的矿体。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中所述黄铜矿精矿内作为铜铁硫化物一部分的铁在所述反应混合物中转变为在所述酸性溶液中沉淀的铁的硫酸盐，从而形成所述浅色沉淀物的一部分，所述方法将铜转变为所述可回收的沉淀物。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中用水处理、溶解水溶性硫酸铜和硫酸锌盐类，并从所述沉淀中分出，以此从所述合并的深色

沉淀物和浅色沉淀物中回收铜和锌。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述反应混合物是在 110°C - 150°C 的温度下保持的。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中所述含氮的副产物包括 NO 和 NO_2 。

7. 根据权利要求 1 的方法，它还包括以下的步骤：

从反应混合物中移去浅色沉淀和产生的酸溶液；

从酸性溶液中分离浅色和深色沉淀，以处理浅色沉淀以便从浅色和深色沉淀中回收硫酸铜和硫酸锌作准备；和

将酸性溶液再循环回反应混合物。

说明书

从多元金属矿中回收金属的湿法冶金方法

发明领域

本发明涉及将多种含铜矿物，例如黄铜矿中铜和/或锌的硫化物转变成为相应的容易分离的硫酸盐沉淀物的湿法冶金方法。

发明背景

目前迫切要求开发从矿体中提炼各种金属的工业化形式的湿法冶金方法。湿法冶金方法较之标准的熔炼方法，其显著优点是明显减少了二氧化硫的排放。尽管提炼过程中的化学原理或许更直接，例如从硫化物矿中提炼铜和锌，但在这个方面已知的所有工业方法要么失败，要么在经济上不可行。为从精矿或富矿中提取铜、锌等金属，已知所采用的几种湿法冶金方法都包括使用硫酸和/或硝酸和/或硝酸盐。

美国专利 USP 3, 888, 748 描述了一种金属回收方法，用该方法可从含有如黄铜矿 (CuFeS_2) 这类矿的硫化物精矿中提炼铜。铜的提炼是通过使精矿与稀硝酸和硫酸水溶液接触，得到含铜盐、铁盐浸出液和残余物，该浸出液经过进一步处理回收铜，而铁沉淀为黄钾铁矾。黄钾铁矾不仅无用而且会使提炼过程复杂化。为便于在溶液中进行铜和锌的电解制取，必须从浸出液中基本除去硝酸根离子及其衍生物。

USP 3, 910, 636 描述了现场采矿的一种方法。在矿体上钻入一些孔，并将 pH 值范围在 0.2 至大约 2.0 的含有硝酸根离子的

酸性浸出液注入这些孔中。不过溶液变稀使得从矿物中浸出铜的过程较慢。另外,通常在石灰石层构造中不能采用该方法。

另一现场化学采矿方法在 USP 3, 912, 330 中进行了叙述。该方法特别适用于铜斑岩矿物。催化量的硝酸根离子加至氧化的硫酸浸出介质中以提高硫化铜矿物的铜回收率。硝酸根的浓度范围为 0.05%~0.50%, 酸性介质在氧压为 25psi~200psi 范围内进行氧化。一般以为黄钾铁矾被沉淀并证实该方法不适于表面堆浸 (surface heap leaching)。

USP 4, 647, 307 提出了复合铜矿物可以用氧化性酸介质进行处理。用这种体系处理砷矿石能得到特别好的效果。

在该领域发表的文献包括附有处理复合矿和含黄铜矿的精矿概述的博士论文 (G. Van Weert, Ph. D. Dissertation, De Technische Universiteit, Delft, Holland, 1989)。Avramides 等人 (Hydrometallurgy, 5, 325 - 36 (1980)) 描述了一种方法, 在该方法中黄铜矿的浸出是用含有铜和亚铜离子的乙腈溶液浸出。Kiknadze 等人 (IZV. Akad. Nauk Gruz. SSR, Ser. khim., 6 363 - 6 (1980)) 描述了从黄铜矿中浸出铁离子的方法, 其中用氯再生铁离子。另一种铁离子浸出方法由 Tkacova 和 Balaz (Hydrometallurgy, 21 103 - 12 (1988)) 进行了描述, 其目的是增加黄铜矿的表面面积, 但也提到了表面上的硫延迟了黄铜矿的分解。Pomanianowski 等人 (Electrocatal., Mater. Symp. Electrochem. Sect. Pol. Chem. Soc., 9th. meeting date 1987, 241 - 7, Edited by Pawel Nowak, Pol. Chem. Soc.: Warsaw Pol.) 发现在黄铜矿表面的少量银淀析物能够通过电化

学途径加快分解的速率。

但从下面的一个或多个方面来看,上述各方法都是不足的:

- i) 与所回收金属的价值相比,处理费用不经济;
- ii) 不能实现工业规模;
- iii) 释放污染废气;
- iv) 不能有效地回收各种有价值的金属;
- v) 废气不能进行处理,以至不能在工艺过程中再循环和重复利用;
- vi) 处理条件要求使用加压反应器才能使得硫化锌和硫化铜转变为相应的硫酸盐。

本发明的方法克服上述几个问题,提供的方法不必在加压的条件下进行操作。由于在氧化性硝酸和氧气存在的情况下使用高浓度的硫酸,所以所需金属在反应混合物的酸性溶液中,以沉淀的水溶性盐的形式被回收,反应混合物被控制在 $110^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,在这种温度和高酸度下,这些水溶性金属盐更不易溶解。

发明概述

按照本发明的一个方面,提供一种连续的湿法冶金方法,该方法在硝酸存在的情况下,将来自矿物的铜和/或锌的硫化物转变为其相应的硫酸盐的可回收沉淀物,同时使放出的氮气和 N_2O 气体减至最低程度,这种方法包括:

- i) 使从所述矿物中得到的铜和/或锌的硫化物在酸性溶液中与硫酸和与硝酸接触形成反应混合物;
- ii) 将反应混合物保持在 $110^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,同时不

断混合反应混合物;

iii) 在反应混合物中加入足够的硫酸和硝酸, 以在反应混合物中形成浅色沉淀物和深色沉淀物, 浅色沉淀物包括硫酸铜和/或硫酸锌的水溶性硫酸盐, 而深色沉淀物不溶于水, 包括硫和矿渣;

iv) 在硝酸存在的情况下, 把氧源引入反应混合物中, 以促进硫化物氧化为硫酸盐, 并使气态 NO_x 反应产物氧化再生为硝酸, 供反应混合物之用;

v) 从反应混合物中分出浅色沉淀物和深色沉淀物以及所有夹杂的酸性溶液;

vi) 从酸性溶液中分离浅色沉淀物和深色沉淀物以备处理浅色沉淀物, 并从浅色沉淀物中回收硫酸铜和/或硫酸锌; 和

vii) 将酸性溶液再循环回反应混合物。

按照本发明的另一个方面, 在微细粉碎的精矿中, 特别是在由黄铜矿、闪锌矿和其它硫化物或含硫盐的矿物的矿体得到的精矿中, 形成锌的硫化物和/或铜的硫化物。通过本方法, 存在于硫化物矿 (CuFeS_2) 中的硫化铜被转变为部分脱水的白色硫酸铜, 它在酸性溶液中沉淀从而构成浅色沉淀物的组成部分。

按照本发明的再一方面, 保持在反应混合物中的硫酸量基于浓硫酸相对于反应混合物的体积浓度, 其范围为 35% V/V ~ 65% V/V。硝酸浓度至少为每摩尔在精矿中的硫化铜 1.5 摩尔硝酸。

附图简单说明

图 1 是实施本发明的工艺流程图的示意图。

优选实施方案详细描述。

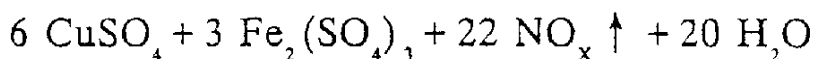
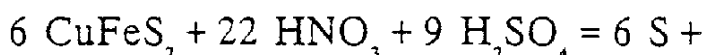
本发明的方法特别适用于处理含有铜的硫化物和/或锌的硫化物的金属矿物。这种矿既可以是细碎的精矿形式、细碎的富矿形式，也可以是这两种形式的组合。这类含矿矿石的例子通常有黄铜矿、辉铜矿、斑铜矿、黝铜矿、闪锌矿、方铅矿、辉钼矿、黄铁矿、磁黄铁矿和砷黄铁矿。本发明的方法同样也可用于从这些矿中提炼铜或锌，这取决于这些矿中所含是铜还是锌。这类矿是以微粒形式，最好磨成粉状，这样使得75%的最细微粒通过275目筛。这样能保证其微细化，与本发明工艺过程中所用的试剂进行反应。主要的铜和/或锌矿源通常包括黄铜矿、闪锌矿、斑铜矿、黄铁矿、方铅矿及其混合物。本发明的方法也可用于预先处理过而富铜或锌的矿物。例如，含铜或锌的矿物可进行处理，优先除去一些锌从而提供富铜的矿物。所以本发明的方法也可用以从这种处理过的矿物中脱除铜。

在本发明的一个优选方面，目的是回收铜和/或锌，这种回收过程首先是含有硫酸盐形态的锌和/或铜的水溶性沉淀物形式，然后通过进一步处理将溶液中的锌和/或铜离子精制，在另外的电解过程中提供铜和/或锌。

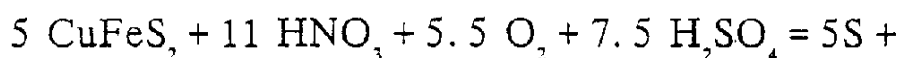
可以理解的是，这类矿物可含有像铈、钼、铂、银和金等贵重金属。通常这些组分为痕量，难以确保回收。已知这些贵重金属不会对处理条件带来问题。同样，在这类矿物中也常常存在少量铅、镉、砷和锑。还已发现这类矿中铁的存在也不会带来任何问题。此外，如果需要，也可从转变过程的反应生成物中回收铁。

虽然在这个转变过程中，使用高浓度硫酸和必要量的硝酸的

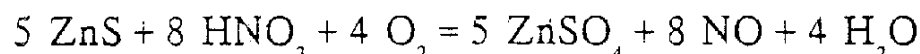
化学原理没有完全搞清楚,但可以认为从含铜矿物中回收铜的反应一般可表述如下:



业已发现所释放的 NO_x 气体转变为硝酸的过程可能受到向反应系统中引入含氧气体的影响。在这种情况下,总反应路线可认为是:



相应地涉及硫化锌的反应可认为是关于从含锌矿物中回收的反应:



可以认为这些反应路线具有相同性质并且该路线的化学配比可与所述的配比不同。不过下面的实施例说明作为沉淀物组成部分的硫酸铜和硫酸铁的形成过程,并主要生成 NO 和 NO_2 气体,它们在氧存在下重新转变为硝酸和亚硝酸 (HNO_3 和 HNO_2)。只排放极少量的对环境不利的 N_2O 气体。

在这个转变过程中硝酸所起的作用没有完全搞清楚。不过可以认为硝酸会以某种方式催化硫和铁转变为它们的高价态。已发现依据本发明,可重新转变为硝酸或再循环的废气量非常高,通常超过 80%,并可高达 90%。其余的含氮废气包括氮和氧化亚氮,占剩余的 10%~20%。这些混合物中,氧化亚氮的浓度较低,通常小于全部含氮气体的 5%。作为对环境目标的要求,含氧化亚氮的

废气在释放至大气之前，必须要以必须的方式进行处理。

已发现转变过程中所用的硝酸量可以在很大范围内变化。已发现可使用过量硝酸而仅对工艺过程的总效率带来极小的影响。不过要有最低量的硝酸以保证铜和锌硫化物转变成以浅色沉淀物形式出现的硫酸盐。根据本发明的优选实施方案，硝酸浓度至少应为引入的精矿或矿物中的每摩尔硫化铜0.5 摩尔硝酸。根据优选实施方案的试验，已发现当对应于每摩尔硫化铜硝酸浓度超过3 摩尔时，浓度变化不再对硫化物向硫酸盐转变有任何促进作用。硝酸的优选浓度范围是每摩尔硫化铜0.5~1.5 摩尔硝酸。也已发现，当硝酸加入到反应混合物时，最好是全程添加而不是一次加入。添加的速率取决于反应混合物的体积，根据反应混合物的体积和反应所需的时间，加入硝酸的速率范围为每分钟0.3~1v%。

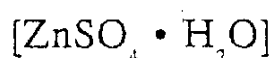
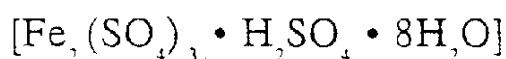
通常硫酸已存在于反应混合物中，以下面实施例1 表述的方式其浓度至少维持在每份体积的反应混合物超过35%，直至65%。业已发现，硫酸浓度小于40% (体积) 时，不能产生硫化物和硫酸盐的充分转变，生成浅色沉淀物完成固-液分离。然而如果所用的硫酸超过65%，则当浅色沉淀物再溶解时，会在其中产生有害的 NO_x 烟气，所以反应混合物优选保持在约10M。在这种酸浓度下，该酸性混合物中的铜、铁和锌的水溶性硫酸盐明显不溶，形成沉淀物。也已清楚在连续反应器中，硝酸和硫酸实际上是以连续或间歇的方式加入，以在反应混合物中保持所要求的硫酸浓度和硝酸对于引入的硫化铜和/或硫化锌的摩尔关系。硫酸浓度也可用其它单位来表示，如以溶液重量为单位的9% H_2SO_4 。作为

对比, 35% V/V (体积) 约相当于 50W%, (重量), 上限的 65% V/V 相当于 77W%。其它的中间值包括 40% V/V 相当于 55W%, 50% V/V 相当于 64.5W%。

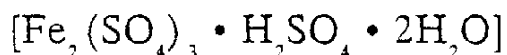
业已发现随着硫酸浓度的增加, 浅色沉淀物的量也增加, 并且含硫和矿渣的深色沉淀物也增加。此外, 发现增加硫酸浓度, 有更多的铁沉淀在浅色沉淀物中, 更多的铜和锌进入白色沉淀物, 而不留在溶液中。而且在更高浓度的硫酸下转移到深色沉淀物中的铁、铜和锌重量稍有增加。因此, 根据工艺参数, 硫酸浓度可控制在 40% V/V 至 65% V/V 的范围内, 以在浅色沉淀物中获得至少铜和锌的最佳回收。

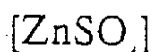
业已发现, 对本发明极其有利的是浅色沉淀是水溶性的, 而深色沉淀物溶于有机溶剂。这使得能够从浅色沉淀物中用水萃取所需的金属硫酸盐, 而不会从深色沉淀物中以任何形式萃取出有意义量的杂质。此外, 这样避免了从浅色沉淀物中对有用金属进行水萃取处理之前为除去任何深色沉淀物而使用有机溶剂。

虽然难于预测随着酸浓度的改变, 沉淀物中的铁、铜和锌物质的结构, 但可以认为在高浓度的酸和/或在高温下, 各种盐趋于脱水。在它们的水合形式中, 铁、铜和锌可表现为具有或不具有残存的 NO_3^- , 如:



在高浓度的酸和/或高温下, 各类盐趋于脱水以生成:





因此，在硫酸浓度和温度可变化的连续反应器中，在处理期间，铁、铜和锌盐在浅色沉淀物中可以是水合的和/或部分或全部脱水的。在任何情况下，在酸溶液中溶解形态的铜、锌和铁最终在工艺过程中再循环，溶液中这些硫酸盐形式的金属的浓度最终达到平衡。此外，伴随着反应放出的各种含氮气体的再生并重新转变为硝酸和亚硝酸，所引入的以补偿10~20%未重新转变为硝酸的含氮气体的硝酸量也可降低。

反应优选在110°C至溶液沸点(约175°C)的温度范围之间进行，优选的反应温度范围为120°C至170°C，最佳范围为110°C至150°C。

可以理解的是本发明的方法可以在间歇反应器中进行。然而，处理大量的矿物或精矿时，优选采用连续工艺过程。可以理解的是可以采用具有连续反应器的各种已知系统进行本发明的反应，其中本发明的反应在连续反应器中进行。图1示意了单一连续反应器8的建议的反应路线。由通常形式的金属精矿或金属富矿构成的进料通过管线10引入连续反应器12的下部区域11，在本实施方案中连续反应器12是熟知的普通形式的帕丘卡(Pachuca)型反应器。将为纯氧、富氧空气或空气的氧源通过进口15经管线14引入并向上通过反应器的下部16。气体沿导管(draft tube)18直接向上使物料在反应器12内按箭头20的方向循环。依据所描述的工艺参数，通过管线22引入所需的硫酸、硝酸和各种试剂。气体与酸和试剂混合并将它们导入在反应罐的环

状部分 24 及导管部分 26 内循环的反应混合物中。在反应中生成的未重新转变为硝酸和亚硝酸(HNO_3 和 HNO_2)的所有气体从反应器的上部 28 除去进行处理并通过管线 30 循环。如已讨论的那样,如果需要,可以对废气进行处理使其对环境无害,作为废气用于其它的有关过程或者用水和氧处理将剩余的 NO_x 气体转变为硝酸或亚硝酸(HNO_3 和 HNO_2)。在进口 15 引入氧并且根据前述的反应路线由反应混合物就地生成所需的水。根据通过管线 10 的进料流速,相应地将含反应物的溶液从区域 31 中的液面以下通过泄放溢流管线 32 排出,以进一步进行处理。在管线 32 中排出的溶液包括形成的沉淀物。酸性溶液中的沉淀物通过管线 32 送至固-液分离器 34。从浅色和深色沉淀物中分离出的液体经管线 36 排出,并常通过管线 22 再循环至反应器 12。含有分出的大部分酸性溶液的固体经管线 38 送至离心分离器 40 或压滤器将残余的酸性溶液从固体沉淀物中去除。残余的酸性溶液经由管线 42 由离心分离器排出并通过管线 22 再循环至反应器 12。根据离心器的选型,潮湿的固体经过管线 44 从离心分离器 40 排出或者倾出。当然,需要时可以以级联方式设置一系列连续反应器 8,对送入的精矿进行处理,使硫化物转变成不溶性硫酸铜和硫酸锌达到所要求的程度。可以预料,在大多数应用中,需要串联方式的四个反应器。也应注意到关于反应器的设计,通常帕丘卡反应器的高度与直径之比约为 10:1。

潮湿固体形式的沉淀物包括浅色和深色沉淀,其中有待从浅色沉淀物回收的有价值的金属可以通过浸出法回收。依据不理想的工艺过程,所提出的从沉淀物中浸出金属的技术为溶剂萃取

法。不理想的工艺包括使用溶剂萃取剂。铜可以从 pH 值约为 2.5 的溶液用 LIX 64N (Heinkel 试剂) 萃取, 该试剂通常用于铜的堆浸法。由于溶液为强酸性, 因此在用溶剂萃取之前, 用石灰石对溶液部分地中和并滤去石膏和铁的化合物 (针铁矿或黄钾铁矾)。然后用来自电解冶金槽的酸性很强的废电解液 (一般为 200 克 H_2SO_4 和 35~40 克/升铜) 汽提并分馏萃取溶剂, 然后返回电解冶金槽以回收铜。来自溶剂萃取步骤的残液含有残留铜, 这些残留铜能用锌末粘结 (cement) 出来。在进行锌萃取之前, 这些残液应当进一步中和使 pH 值达到 4~5。此外, 在萃取之前, 滤出石膏和氧化铁。在溶剂萃取中使用的锌试剂是二 (2-乙基己基) 磷酸 (D2EHPA), 它可成功地从这种溶液中通过有机试剂把锌传输至锌电解冶金溶液以回收锌。其它适用的试剂为 Cyanex 302 (American Cyanamid 生产)。

以使用帕丘卡反应器的例子作为本发明的优选实施方案, 显然主要在罐 12 中的区域 24 和 26 形成反应混合物, 将足够的酸和氧反应物及其它的处理试剂以必要的或连续的方式加进反应器, 以确保不断地产生所要求的最佳的浅色沉淀物, 并通过管线 32 排出。可以理解的是对回收铜和锌的溶液要通过电解进行进一步处理, 以精炼铜和锌达到要求的纯度。通过从沉淀物中适宜萃取铜和锌, 仅极少量的铁存在于各自的溶液中, 从而避免铁干扰电解过程。此外, 在萃取过程中, 残留在沉淀物中的硝酸减至最少, 使其在电解冶金过程中仅有极小的影响, 电解物流中的铜将由锌末粘结出。

本发明的优选方案由下述实施例进行说明:

实施例 1

实验步骤:

反应在硫酸浓度为 45%、50%、65% 和 75% (体积比) 下进行。所有反应都采用 10 克精矿、65 毫升硫酸溶液和 12 毫升硝酸(浓), 在 20 分钟内, 将硝酸加进搅拌的保持在 $120^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 1 个小时的反应混合物中。反应体系连续地用氧冲洗, 气态生成物用氢氧化物的水溶液吸收或收集。1 小时之后, 反应体系再进一步冲洗 30 分钟, 对冷却的反应产物称重并真空过滤。将浅色至白色的沉淀溶解于水中, 残留的黑色至暗色的沉淀用二硫化碳萃取, 最终的深色矿渣、白色沉淀物溶液和原始滤液由原子吸收光谱法进行分析。用氢氧化钠水溶液滴定检测以硝酸盐或亚硝酸盐形式回收的硝酸。

结果

氢氧化钠溶液表明在上述条件下, 气流中没有出现大量的硝酸盐。75% 的硫酸滤液用水稀释后形成向上的大量棕色气泡。

硝酸长时间添加。反应温度越低, 反应时间越长, 则导致用氧量越多, 所需硝酸越少。

两个实验的分析结果参见表 2。关于溶液、白色沉淀物和矿渣的结果以重量计约为 100%。结果表明铜萃取到白色沉淀物中用 50% 的硫酸反应比用 65% 的硫酸溶液更好。这与表 1 的矿渣重量相符, 表 1 显示了随着硫酸浓度的增加, 矿渣重量也随之增加的趋势。

硫酸浓度对浅色和深色形式的沉淀物的量的影响由表 3 得到说明, 表 3 中硫酸浓度范围为 25% V/V 至 75% V/V。在大约

35% V/V 的浓度下, 沉淀物重量有显著的增加。这一增加表明对该过程而言 H_2SO_4 最低的浓度在 35% V/V 范围之内。

表 1

反应物和产物的重量

H_2SO_4 (v/v)	反应物 (重量·g)	产物 (重量·g)	滤液 (体积·ml)	(重量·g)	沉淀物 (重量·g)	矿渣 (重量·g)	硫 (重量·g)
45	120.7	114.8	44.5	64.5	46.6	0.707	1.47
50	124.6	117.1	38	57.7	49.2	0.798	1.52
65	130.4	125.6	49	75.9	43.5	1.151	2.01
75	136.3	131.9	45	72.9	49.8	1.78	1.81

表 2

分析结果

样品	物料	铁%	铜%	锌%
99-0 #1	精矿	29.4	26.0	10.7
99-0 #2	精矿	29.4	26.4	10.4
99-0 #3	精矿	29.6	26.5	10.1
99-0 avg		29.5	26.5	10.4
99-1	50%溶液	7.79	23.2	37.0
99-2	白色沉淀物	80.3	64.9	46.3
99-3	矿渣	5.62	7.1	0
	总计	93.8	95.2	84.1
102-1	65%溶液	0.87	10.72	0.83
102-2	白色沉淀物	87.45	71.32	96.15
102-3	矿渣	0.01	11.02	3.46
	总计	96.35	93.1	100.4

· 反应产物的结果以预计在精矿样品中的金属总量百分比计算

表 3

反应物和产物的重量

H_2SO_4 (v/v)	反应物 (重量·g)	产物 (重量·g)	差值 (重量·g)	滤液 (体积·mL)	(重量·g)	比重	沉淀物 (重量·g)	矿渣 (重量·g)	硫 (重量·g)
25	107.67	104.93	-2.74	70	97.2	1.39	5.67	0.598	1.68
35	113.79	112.33	-1.46	55	77.92	1.42	31.55	0.416	1.49
45	120.7	114.8	-5.9	44.5	64.5	1.45	46.6	0.707	1.47
50	124.6	117.1	-7.5	38	57.7	1.52	49.2	0.798	1.52
65	130.4	125.6	-4.8	49	75.9	1.55	43.5	1.151	2.01
75	136.3	131.9	-4.4	45	72.9	1.62	49.8	1.78	1.81

实施例 2

本发明的方法用基于后面结果的稀硝酸溶液，在两种不同的硫酸浓度下进行。已证明如果在反应混合物中存在氧，该混合物中所需的硝酸量减少。分别采用 40% 及 50% 的硫酸和 6 毫升及 3 毫升 70% 的硝酸中进行反应。通常第三个反应用 12 毫升 HNO_3 在氧存在下进行，但 1 小时后用氩取代氧，并且反应器加热至约 170°C 的回流状态，维持半小时。第四个反应的整个过程都在氩气氮中进行。30 分钟后温度升至 $175^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 的回流范围并维持 30 分钟，用这种方法确定氧和硝酸浓度的作用。这些实验的结果归纳于表 4。

表 4

反应物和产物的重量

H_2SO_4 (v/v)	反应物 (重量·g)	产物 (重量·g)	差值 (重量·g)	滤液 (体积·mL)(重量·g)	比重	沉淀物 (重量·g)	矿渣 (重量·g)	硫 (重量·g)	
40	107.03	107.29	0.26	34	49.4	1.45	~50	0.924	1.651
40	104.47	106.59	2.12	41.5	58.7	1.41	45.6	1.862	1.707
40	118.33	115.01	-3.32	64	92.5	1.44	~25	0.342	1.653
50	124.60	116.42	-7.64	60	89.0	1.48	23.7	~3.6	1.460

· 含有白色沉淀物和部分或全部黑色沉淀物的真空过滤沉淀物湿滤饼。

· · 用二硫化碳萃取的黑色沉淀物

从硝酸量减少的反应结果来看，显然硫化物到硫酸盐的转变是在可接受范围内，从而证明在保持反应混合物中有氧的情况下，减少存在于反应混合物中硝酸量的能力。

虽然这里详细地描述了本发明的优选方案，但普通的技术人员都清楚，可在不脱离本发明实质的情况下或所附权利要求的范围内对它进行改动。

说明书附图

