



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108893603 A

(43)申请公布日 2018.11.27

(21)申请号 201810815384.0

C25C 1/12(2006.01)

(22)申请日 2018.07.24

C22B 3/28(2006.01)

(71)申请人 山东国大黄金股份有限公司

C22B 3/30(2006.01)

地址 265400 山东省烟台市招远市国大路  
668号

C22B 3/26(2006.01)

(72)发明人 王建政 张玉 徐立杰 温希松  
朱德兵

C22B 19/20(2006.01)

C22B 11/00(2006.01)

(74)专利代理机构 烟台上禾知识产权代理事务  
所(普通合伙) 37234

C01G 28/00(2006.01)

C01G 49/06(2006.01)

C01B 17/74(2006.01)

代理人 郑素娟

(51)Int.Cl.

C22B 3/08(2006.01)

C22B 3/44(2006.01)

C22B 3/24(2006.01)

C22B 15/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种从金精矿的酸浸液中综合回收有价金  
属的方法

(57)摘要

本发明涉及一种从金精矿的酸浸液中综合  
回收有价金属的方法,包括对金银精矿经焙烧酸  
浸工艺所得的含铜的酸浸液经多级氧化、炭吸附  
金银、萃取电积、螯合锌离子、螯合物分解等步  
骤,本发明通过使用螯合剂四吡啶甲基乙二胺与  
二价的锌离子形成非常稳定的螯合物,可在同时  
含有铜、铁等离子的混合溶液中通过有机溶剂萃  
取的方法将锌离子分离出来,从而将锌离子得以  
有效利用,在铜和锌离子均从酸浸液中分离出去  
后,再将剩余的铁元素回收利用,与传统的中和  
方法相比,有效回收了锌和铁,并降低了酸浸液  
的处理成本,减少了对周围环境的影响。

1. 一种从金精矿的酸浸液中综合回收有价金属的方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 多级氧化:将金银精矿经焙烧酸浸工艺所得的含铜的酸浸液引入若干个串联的搅拌槽中,向搅拌槽中加入双氧水和高锰酸钾,双氧水的加入量为3-5kg/m<sup>3</sup>,高锰酸钾的加入量为0.5-1.0kg/m<sup>3</sup>,氧化3-5小时后得氧化后液;

2) 炭吸附金银:使步骤1)中所得的氧化后液流经活性炭吸附装置,控制氧化后液的流速为10-20m<sup>3</sup>/h,吸附后产出吸附后液,此时金、银有效吸附于活性炭中,产出的载金银活性炭进行冶炼回收,产出金银产品;

3) 萃取电积:将步骤2)中所得的吸附后液用铜萃取剂进行一级萃取,得到一级萃余液和负载的有机相,负载的有机相进行酸浸反萃铜后得到一级富铜液和再生有机相;二级萃取,经过稀释后的一级萃余液利用再生有机相进行二级萃取,得到二级萃余液和部分负载的有机相;部分负载的有机相经酸浸反萃铜后得二级富铜液,一级富铜液与二级富铜液合并后经电积工艺产出阴极铜;

4) 融合锌离子:向步骤3)所得的二级萃余液中加入融合剂四吡啶甲基乙二胺,搅拌混合使融合剂与锌离子形成融合物,后向混合体系中加入有机溶剂进行萃取,搅拌使其充分混合,后静置分液得有机相和水相,锌离子的融合物存在于有机相中;

5) 融合物分解:向步骤4)所得有机相中加酸,调节pH为3-5,使融合剂四吡啶甲基乙二胺成盐,后向其中加水进行萃取,搅拌使其充分混合,后静置分液得有机相和水相,有机相经提纯后返回步骤3)中回用,水相为锌盐溶液;

6) 回收铁:向步骤4)所得的水相中加入还原剂使Fe<sup>3+</sup>还原为Fe<sup>2+</sup>,后将水相于500-800℃下喷雾热解得Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

步骤5)和步骤6)无先后顺序。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤4)中融合剂四吡啶甲基乙二胺的加入量为50~100mg/L。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述含铜的酸浸液含金0.03-0.06g/m<sup>3</sup>,含银0.01-0.05g/m<sup>3</sup>,含铜1-10g/L,含铁3-10g/L,含锌2-8kg/m<sup>3</sup>。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述含铜的酸浸液是通过如下方法得到的:

i 调浆焙烧:将金银精矿用水调浆,控制矿浆浓度为50~70wt%,后将矿浆置于500~650℃下焙烧得高温烟气和焙砂,焙烧是指金银精矿在焙烧装置中使可燃性物质硫、砷、碳、硒等元素充分燃烧的过程,所得高温烟气进入硫酸生产工艺产出三氧化二砷产品和硫酸产品;

ii 酸浸:将焙砂与稀硫酸混合调浆,控制矿浆浓度为30-35wt%,后将矿浆置于50~70℃条件下进行酸浸,后将固液分离得到含金银的酸浸渣和含铜的酸浸液,所得含金银的酸浸渣进入金银回收系统回收金银。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤 ii 酸浸工艺中所述的稀硫酸的质量浓度为1-2.5wt%,酸浸时间控制为2-4小时。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤3)中所述的铜萃取剂为肟类萃取剂、β-二酮类萃取剂、三元胺类萃取剂和复配类萃取剂中的任意一种,复配类萃取剂优选酮肟与醛肟的复配。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤4) 中所述的有机溶剂为乙酸乙酯、丙酮、THF、DMSO、苯、甲苯、二甲苯、DMF中的任意一种。
8. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤1) 中的搅拌槽为3-5个串联的搅拌槽。
9. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤1) 中搅拌槽的搅拌速度控制为50-80r/min。
10. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤2) 中所述的吸附过程控制为4-6小时。

## 一种从金精矿的酸浸液中综合回收有价金属的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种金属锌的回收方法,尤其涉及一种从金精矿的酸浸液中回收有价金属的方法,属于化工冶金技术领域。

### 背景技术

[0002] 近年来,黄金冶炼领域中含铜金银精矿的焙烧氰化工艺,是将含铜金银的精矿采用水调浆后浆式进料与空气中的氧气在一定温度下进行焙烧,焙烧所得高温烟气进入硫酸生产工艺,所得焙砂与稀硫酸在一定酸浸条件下进行酸浸,产出含铜酸浸液,所得含铜酸浸液后进入萃取电积工艺,萃取是现代湿法提铜(浸出-萃取-电积工艺,L-SX-EW)的关键步骤。随着高效、稳定的铜萃取剂的开发,铜的湿法冶金得到了巨大的发展。目前,全球20%的铜是通过萃取-电积工艺生产的。

[0003] 虽然铜金属通过传统的萃取-电积工艺可得到很好的回收,但金精矿中含有的锌金属和铁金属的回收却一直是个难题,金精矿中含有的锌金属在酸浸过程中和铜一起被浸出,在现有的工艺中,含锌和铁的萃余液废液(同时含有剩下的少量的铜)采用石灰中和的方式进行处理,使得锌和铁进入了石灰中和的底渣,这样不仅造成了锌和铁资源的浪费,而且中和成本较高,所得底渣可部分卖给水泥厂做生产原料,剩余部分只能堆存,这样不仅占用大量土地,并且对周围环境造成严重影响,随着国家节约型社会、环保型社会建设的提出,进行含铜酸浸液中金属锌和铁的有效回收、减少外排及中和处理成本方向的研究与应用颇为重要。

### 发明内容

[0004] 本发明针对金精矿的酸浸液中有价金属的回收方法所存在的不足,提供一种从金精矿的酸浸液中综合回收有价金属的方法。

[0005] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:

[0006] 一种从金精矿的酸浸液中综合回收有价金属的方法,包括如下步骤:

[0007] 1) 多级氧化:将金银精矿经焙烧酸浸工艺所得的含铜的酸浸液引入若干个串联的搅拌槽中,向搅拌槽中加入双氧水和高锰酸钾,双氧水的加入量为 $3\text{-}5\text{kg/m}^3$ ,高锰酸钾的加入量为 $0.5\text{-}1.0\text{kg/m}^3$ ,氧化3-5小时后得氧化后液;

[0008] 2) 炭吸附金银:使步骤1)中所得的氧化后液流经活性炭吸附装置,控制氧化后液的流速为 $10\text{-}20\text{m}^3/\text{h}$ ,吸附后产出吸附后液,此时金、银有效吸附于活性炭中,产出的载金银活性炭进行冶炼回收,产出金银产品;

[0009] 3) 萃取电积:将步骤2)中所得的吸附后液用铜萃取剂进行一级萃取,得到一级萃余液和负载的有机相,负载的有机相进行酸浸反萃铜后得到一级富铜液和再生有机相;二级萃取,经过稀释后的一级萃余液利用再生有机相进行二级萃取,得到二级萃余液和部分负载的有机相;部分负载的有机相经酸浸反萃铜后得二级富铜液,一级富铜液与二级富铜液合并后经电积工艺产出阴极铜;

[0010] 4) 融合锌离子:向步骤3)所得的二级萃余液中加入融合剂四吡啶甲基乙二胺,搅拌混合使融合剂与锌离子形成融合物,后向混合体系中加入有机溶剂进行萃取,搅拌使其充分混合,后静置分液得有机相和水相,锌离子的融合物存在于有机相中;

[0011] 5) 融合物分解:向步骤4)所得有机相中加酸,调节pH为3-5,使融合剂四吡啶甲基乙二胺成盐,后向其中加水进行萃取,搅拌使其充分混合,后静置分液得有机相和水相,有机相经提纯后返回步骤3)中回用,水相为锌盐溶液;

[0012] 6) 回收铁:向步骤4)所得的水相中加入还原剂使 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ,后将水相于500-800℃下喷雾热解得 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

[0013] 其中,步骤5)和步骤6)无先后顺序。

[0014] 进一步,步骤4)中融合剂四吡啶甲基乙二胺的加入量为50~100mg/L。

[0015] 进一步,步骤1)中所述含铜的酸浸液含金0.03~0.06g/m<sup>3</sup>,含银0.01~0.05g/m<sup>3</sup>,含铜1~10g/L,含铁3~10g/L,含锌2~8kg/m<sup>3</sup>。

[0016] 进一步,步骤1)中所述含铜的酸浸液是通过如下方法得到的:

[0017] i 调浆焙烧:将金银精矿用水调浆,控制矿浆浓度为50~70wt%,后将矿浆置于500~650℃下焙烧得高温烟气和焙砂,焙烧是指金银精矿在焙烧装置中使可燃性物质硫、砷、碳、硒等元素充分燃烧的过程,所得高温烟气进入硫酸生产工艺产出三氧化二砷产品和硫酸产品;

[0018] ii 酸浸:将焙砂与稀硫酸混合调浆,控制矿浆浓度为30~35wt%,后将矿浆置于50~70℃条件下进行酸浸,后将固液分离得到含金银的酸浸渣和含铜的酸浸液,所得含金银的酸浸渣进入金银回收系统回收金银。

[0019] 进一步,步骤ii酸浸工艺中所述的稀硫酸的质量浓度为1~2.5wt%,酸浸时间控制为2~4小时。

[0020] 进一步,步骤3)中所述的铜萃取剂为肟类萃取剂、β-二酮类萃取剂、三元胺类萃取剂和复配类萃取剂中的任意一种,复配类萃取剂优选酮肟与醛肟的复配。

[0021] 进一步,步骤4)中所述的有机溶剂为乙酸乙酯、丙酮、THF、DMSO、苯、甲苯、二甲苯、DMF中的任意一种。

[0022] 进一步,步骤1)中的搅拌槽为3~5个串联的搅拌槽,搅拌槽的搅拌速度控制为50~80r/min。

[0023] 进一步,步骤2)中所述的吸附过程控制为4~6小时。

[0024] 本发明中使用的锌离子融合剂四吡啶甲基乙二胺中文全称为:N,N,N',N'-四(2-吡啶甲基)乙二胺,CAS:16858-02-9。

[0025] 本发明的有益效果是:

[0026] 1) 本发明通过使用融合剂四吡啶甲基乙二胺与二价的锌离子形成非常稳定的融合物,可在同时含有铜、铁等离子的混合溶液中通过有机溶剂萃取的方法将锌离子分离出来,从而将锌离子得以有效利用,在铜和锌离子均从酸浸液中分离出去后,再将剩余的铁元素回收利用,与传统的中和方法相比,有效回收了锌和铁,并降低了酸浸液的处理成本,减少了对周围环境的影响;2) 由于整套工艺流程基本全湿法闭路循环,显著提高了含铜酸浸液的循环综合利用效率,实现了废水零排放,减少了对周围环境的污染,最终提高了企业的经济效益。

## 具体实施方式

[0027] 以下结合实例对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0028] 本发明实施例中所使用的原料含铜的酸浸液含金0.03-0.06g/m<sup>3</sup>,含银0.01-0.05g/m<sup>3</sup>,含铜1-10g/l,含铁3-10g/l,含锌2-8kg/m<sup>3</sup>,是通过如下方法生产得到的:

[0029] i 调浆焙烧:将金银精矿用水调浆,控制矿浆浓度为50-70wt%,后将矿浆置于500-650℃下焙烧得高温烟气和焙砂,焙烧是指金银精矿在焙烧装置中使可燃性物质硫、砷、碳、硒等元素充分燃烧的过程,所得高温烟气进入硫酸生产工艺产出三氧化二砷产品和硫酸产品;

[0030] ii 酸浸:将焙砂与质量浓度为1-2.5wt%的稀硫酸混合调浆,控制矿浆浓度为30-35wt%,后将矿浆置于50-70℃条件下进行酸浸,酸浸2-4小时后将固液分离得到含金银的酸浸渣和含铜的酸浸液,所得含金银的酸浸渣进入金银回收系统回收金银。

[0031] 实施例1:

[0032] 一种从金精矿的酸浸液中综合回收有价金属的方法,包括如下步骤:

[0033] 1) 多级氧化:将金银精矿经焙烧酸浸工艺所得的含铜的酸浸液引入3个串联的搅拌槽中,向搅拌槽中加入双氧水和高锰酸钾,双氧水的加入量为3kg/m<sup>3</sup>,高锰酸钾的加入量为1.0kg/m<sup>3</sup>,搅拌速度为60r/min,氧化3小时后得氧化后液;

[0034] 2) 炭吸附金银:使步骤1)中所得的氧化后液流经活性炭吸附装置,控制氧化后液的流速为15m<sup>3</sup>/h,循环吸附4小时后产出吸附后液,此时金、银有效吸附于活性炭中,产出的载金银活性炭进行冶炼回收,产出金银产品;

[0035] 3) 萃取电积:将步骤2)中所得的吸附后液用铜萃取剂Acorga M5640进行一级萃取,得到一级萃余液和负载的有机相,负载的有机相进行酸浸反萃铜后得到一级富铜液和再生有机相;二级萃取,经过稀释后的一级萃余液利用再生有机相进行二级萃取,得到二级萃余液和部分负载的有机相;部分负载的有机相经酸浸反萃铜后得二级富铜液,一级富铜液与二级富铜液合并后经电积工艺产出阴极铜;

[0036] 4) 融合锌离子:向步骤3)所得的二级萃余液中加入融合剂四吡啶甲基乙二胺,融合剂的加入量为80mg/L,搅拌混合使融合剂与锌离子形成融合物,后向混合体系中加入乙酸乙酯进行萃取,搅拌使其充分混合,后静置分液得有机相和水相,锌离子的融合物存在于有机相中;

[0037] 5) 融合物分解:向步骤4)所得有机相中加1mol/L的稀盐酸,调节pH为3-5,使融合剂四吡啶甲基乙二胺成盐,后向其中加同等体积的水进行萃取,搅拌使其充分混合,后静置分液得有机相和水相,有机相经提纯后返回步骤4)中回用,水相为氯化锌溶液;

[0038] 6) 向步骤4)所得的水相中加入还原剂亚硫酸钠使Fe<sup>3+</sup>还原为Fe<sup>2+</sup>,亚硫酸钠的加入量为水相重量的2wt%,后将水相于500℃下喷雾热解得Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0039] 实施例2:

[0040] 一种从金精矿的酸浸液中综合回收有价金属的方法,包括如下步骤:

[0041] 1) 多级氧化:将金银精矿经焙烧酸浸工艺所得的含铜的酸浸液引入5个串联的搅拌槽中,向搅拌槽中加入双氧水和高锰酸钾,双氧水的加入量为5kg/m<sup>3</sup>,高锰酸钾的加入量

为 $0.5\text{kg}/\text{m}^3$ ,搅拌速度为 $50\text{r}/\text{min}$ ,氧化5小时后得氧化后液;

[0042] 2) 炭吸附金银:使步骤1)中所得的氧化后液流经活性炭吸附装置,控制氧化后液的流速为 $10\text{m}^3/\text{h}$ ,循环吸附5小时后产出吸附后液,此时金、银有效吸附于活性炭中,产出的载金银活性炭进行冶炼回收,产出金银产品;

[0043] 3) 萃取电积:将步骤2)中所得的吸附后液用铜萃取剂Lix984进行一级萃取,得到一级萃余液和负载的有机相,负载的有机相进行酸浸反萃铜后得到一级富铜液和再生有机相;二级萃取,经过稀释后的一级萃余液利用再生有机相进行二级萃取,得到二级萃余液和部分负载的有机相;部分负载的有机相经酸浸反萃铜后得二级富铜液,一级富铜液与二级富铜液合并后经电积工艺产出阴极铜。

[0044] 4) 融合锌离子:向步骤3)所得的二级萃余液中加入融合剂四吡啶甲基乙二胺,融合剂的加入量为 $50\text{mg}/\text{L}$ ,搅拌混合使融合剂与锌离子形成融合物,后向混合体系中加入丙酮进行萃取,搅拌使其充分混合,后静置分液得有机相和水相,锌离子的融合物存在于有机相中;

[0045] 5) 向步骤4)所得的水相中加入还原剂亚硫酸钠使 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ,亚硫酸钠的加入量为水相重量的 $2\text{wt}\%$ ,后将水相于 $600^\circ\text{C}$ 下喷雾热解得 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

[0046] 6) 融合物分解:向步骤4)所得有机相中加 $1\text{mol}/\text{L}$ 的稀硫酸,调节pH为3-5,使融合剂四吡啶甲基乙二胺成盐,后向其中加等体积的水进行萃取,搅拌使其充分混合,后静置分液得有机相和水相,有机相经提纯后返回步骤4)中回用,水相为硫酸锌溶液。

[0047] 实施例3:

[0048] 一种从含铜的酸浸液中有效回收锌的方法,包括如下步骤:

[0049] 1) 多级氧化:将金银精矿经焙烧酸浸工艺所得的含铜的酸浸液引入3个串联的搅拌槽中,向搅拌槽中加入双氧水和高锰酸钾,双氧水的加入量为 $4\text{kg}/\text{m}^3$ ,高锰酸钾的加入量为 $0.8\text{kg}/\text{m}^3$ ,搅拌速度为 $80\text{r}/\text{min}$ ,氧化4小时后得氧化后液;

[0050] 2) 炭吸附金银:使步骤1)中所得的氧化后液流经活性炭吸附装置,控制氧化后液的流速为 $20\text{m}^3/\text{h}$ ,循环吸附6小时后产出吸附后液,此时金、银有效吸附于活性炭中,产出的载金银活性炭进行冶炼回收,产出金银产品;

[0051] 3) 萃取电积:将步骤2)所得的吸附后液用Shell公司生产的铜萃取剂SME529进行一级萃取,得到一级萃余液和负载的有机相,负载的有机相进行酸浸反萃铜后得到一级富铜液和再生有机相;二级萃取,经过稀释后的一级萃余液利用再生有机相进行二级萃取,得到二级萃余液和部分负载的有机相;部分负载的有机相经酸浸反萃铜后得二级富铜液,一级富铜液与二级富铜液合并后经电积工艺产出阴极铜;

[0052] 4) 融合锌离子:向步骤3)所得的二级萃余液中加入融合剂四吡啶甲基乙二胺,融合剂的加入量为 $100\text{mg}/\text{L}$ ,搅拌混合使融合剂与锌离子形成融合物,后向混合体系中加入有机溶剂THF进行萃取,搅拌使其充分混合,后静置分液得有机相和水相,锌离子的融合物存在于有机相中;

[0053] 5) 融合物分解:向步骤4)所得有机相中加 $1\text{mol}/\text{L}$ 的稀硫酸,调节pH为3-5,使融合剂四吡啶甲基乙二胺成盐,后向其中加水进行萃取,搅拌使其充分混合,后静置分液得有机相和水相,有机相经提纯后返回步骤3)中回用,水相为硫酸锌溶液;

[0054] 6) 向步骤4)所得的水相中加入还原剂亚硫酸钠使 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ,亚硫酸钠的加

入量为水相重量的2wt%，后将水相于800℃下喷雾热解得Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0055] 以上所述仅为本发明的较佳实施例，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。