

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 3/04 (2006.01)

C22B 3/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02825030.3

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100345985C

[22] 申请日 2002.10.29 [21] 申请号 02825030.3

[30] 优先权

[32] 2001.10.29 [33] AU [31] PR8552

[86] 国际申请 PCT/AU2002/001468 2002.10.29

[87] 国际公布 WO2003/038137 英 2003.5.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.14

[73] 专利权人 技术资源有限公司

地址 澳大利亚维多利亚

[72] 发明人 雷蒙德·W·肖 露西·埃斯代尔

安德烈·R·格尔森

琼·E·托马斯 萨拉·L·哈默

[56] 参考文献

CN 1249009A 2000.3.29

WO 01/31072A 2001.5.3

WO 0071763A1 2000.11.30

审查员 李秀珍

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 巫肖南

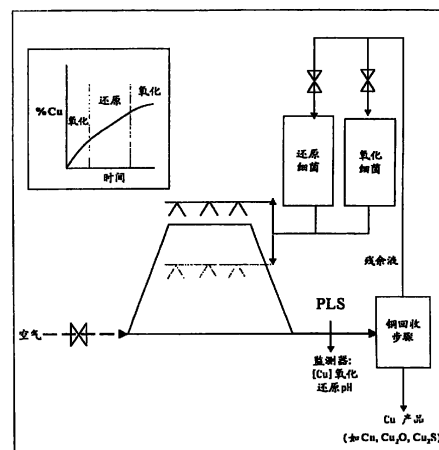
权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

从黄铜矿中回收铜

[57] 摘要

公开了一种从黄铜矿中回收铜的方法。该方法包括在预定的接触条件下用溶液使黄铜矿中的硫氧化，从而将黄铜矿中的至少部分以铜离子的铜释放到溶液中。该方法包括在预定的接触条件下，用溶液将步骤(a)的固体产物中的硫还原成负二价态即硫化物的后续步骤。该方法还包括在预定接触条件下用溶液将步骤(b)的固体产物中的硫氧化，从而将固体产物中的至少部分剩余铜以铜离子释放到溶液中的后续步骤。该方法进一步包括从步骤(a)和(c)的一个或多个溶液中回收铜。



1. 一种用于从黄铜矿中回收铜的方法，包括下列步骤：

(a) 在预定的接触条件下使黄铜矿和溶液接触，选择所述溶液和所述接触条件以使黄铜矿中的硫进行氧化，从而将至少部分黄铜矿中的铜以铜离子释放到溶液中；

(b) 在预定的接触条件下，使步骤(a)中的固体产物和溶液接触，选择所述溶液和所述接触条件以将固体产物中的硫还原至负二价态，也就是硫化物，并从而将固体产物中的硫还原成硫化物离子；

(c) 在预定的接触条件下，使步骤(b)中的固体产物和溶液接触，选择所述溶液和所述接触条件以氧化固体产物中的硫，从而将至少部分固体产物中剩余的铜以铜离子释放到溶液中，并

(d) 从步骤(a)和(c)中的一个或多个溶液中回收铜。

2. 如权利要求 1 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中氧化步骤(a)包括使黄铜矿和含有三价铁离子的溶液接触。

3. 如权利要求 1 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中氧化步骤(a)包括使黄铜矿和含有三价铁离子和溶解的氧的溶液接触。

4. 如权利要求 3 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中氧化步骤(a)包括使黄铜矿在有需氧条件下将亚铁离子氧化成三价铁离子的铁氧化细菌的存在下和含有三价铁离子和溶解的氧的溶液接触。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中含三价铁离子和溶解的氧的溶液的 pH 值小于 2.5。

6. 如权利要求 5 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中含三价铁离子和溶解的氧的溶液的 pH 值为 0.5-2。

7. 如权利要求 3 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中含三价铁离子和溶解氧的溶液的温度为 30-80℃。

8. 如权利要求 3 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中含三价铁离子和溶解氧的溶液的温度为 50-80℃。

9. 如权利要求 3 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中含三价铁离子和溶解氧的溶液也包含硫酸根离子，其溶液酸度以硫酸提供。

10. 如权利要求 3 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中含三价铁

离子和溶解的溶液也包含氯离子，其溶液酸度以盐酸提供。

11. 如权利要求 4 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中还原步骤(b)包括使步骤(a)的固体产物在有消耗硫酸根离子并产生在厌氧条件下将固体产物中的硫还原成硫化物离子的试剂的细菌存在下和含硫酸根离子的溶液接触。

12. 如权利要求 11 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中该溶液含有一些以亚铁离子存在的铁和合适的细菌，以致在厌氧条件下将溶液中存在的或者在这一阶段形成的三价铁离子还原成亚铁离子。

13. 如权利要求 12 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中该细菌与氧化步骤(a)中所使用的彼此相容以使改变溶液时的竞争问题为最小化。

14. 如权利要求 13 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中细菌是这样一种，即能从在氧存在时氧化亚铁离子状态改变到排除氧时的还原三价铁离子状态，因而能在步骤(a)和(b)两者中使用。

15. 如权利要求 1 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中氧化步骤(c)包括使步骤(b)的固体产物和含三价铁离子和溶解氧的溶液接触。

16. 如权利要求 15 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中氧化步骤(c)包括使步骤(b)的固体产物在有需氧条件下将亚铁离子氧化成三价铁离子的铁氧化细菌存在下和含三价铁离子和溶解氧的溶液接触。

17. 如权利要求 1 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中回收步骤(d)包括溶剂提取步骤，该步骤将铜离子从含铜离子的溶液中分离并产生含铜溶剂和铜贫化的残余液。

18. 如权利要求 17 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中回收步骤(d)进一步包括从溶剂中回收铜的电解制取步骤。

19. 如权利要求 17 中所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中回收步骤(d)包括处理铜贫化的残余液，以及通过再生残余液中的任何剩余亚铁离子为三价铁离子，或者将存在的三价铁离子还原为用于还原浸提步骤再循环的亚铁离子而重组所要的浸提液。

20. 如权利要求 1 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中回收步骤(d)包括处理含铜离子的溶液，并产生含铜的中间产物。

21. 如权利要求 20 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法，其中中间产物是氧化亚铜、硫化铜和氧化铜中的任何一种或多种。

22. 如权利要求 19 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法, 包括按顺序重复步骤(a)、(b)和(c), 根据需从步骤(a)和(c)的任意一个或多个溶液中回收铜以回收黄铜矿中大部分的铜。

23. 一种用于从黄铜矿中回收铜的方法, 包括下列步骤:

(a) 在需氧条件下, 在铁氧化细菌存在的情况下, 使黄铜矿和含三价铁离子的溶液接触, 将黄铜矿中的硫氧化, 并将硫氧化中产生的亚铁离子氧化成三价铁离子, 从而将至少部分黄铜矿中的铜以铜离子释放到溶液中;

(b) 在厌氧条件下, 使步骤(a)的固体产物在消耗硫酸根离子的细菌存在下和含硫酸根离子的溶液接触, 并产生能使固体产物中的硫还原到负二价态即硫化物的试剂, 从而将固体产物中的硫还原为硫化物离子;

(c) 对步骤(b)的固体产物重复步骤(a), 并氧化固体产物中的硫, 和氧化在硫氧化阶段产生的亚铁离子成三价铁离子, 从而将至少部分固体产物中的铜以铜离子释放到溶液中; 和

(d) 从步骤(a)和(c)的一个或多个溶液中回收铜。

24. 如权利要求 23 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法, 其中该方法是堆摊浸提法。

25. 如权利要求 22 或 24 所述的用于从黄铜矿中回收铜的方法, 其中步骤(b)包括通过添加从堆外部制备的适当溶液并置换步骤(a)的氧化溶液, 或通过改变堆中的条件以致通过限制存在的氧量和允许合适的细菌作用将三价铁离子转化为亚铁离子并消耗一些或全部硫酸根离子的方式将存在的溶液转换成需要的还原溶液, 或通过置换和转化并用的方式, 使步骤(a)的固体产物和含硫酸根离子的溶液接触。

从黄铜矿中回收铜

本发明涉及从黄铜矿(CuFeS_2)中回收铜。

本发明是一个从黄铜矿中回收铜的方法，它基于将铜浸提到溶液中然后从溶液中回收铜。

已有许多人提议使用特殊的氧化还原电位观察窗来浸提黄铜矿。

署名为 Anthony Pinches 的国际申请 PCT/GB97/00585(WO98/39491)公开了一个这样的氧化还原电位观察窗的建议。

该国际申请公开了一种使用含三价铁离子和溶解氧的溶液来氧化黄铜矿中的铜成为可溶解的形式，从而从黄铜矿中浸提铜的方法。

该国际申请中公开的方法的特点是在于浸提步骤中将黄铜矿的表面电势控制在相对标准甘汞参比电极测量的 350-450mV 的范围内。

该国际申请说明将表面电势控制在 350-450mV 范围内可以使其达到可接受的浸提速率。

本申请以下面研究工作为基础，申请人确信上述的 350-450mV 的范围是处于氧化和还原条件之间的边界。

考虑到试验工作的结果，申请人相信可以取得比国际申请中公开的方法更好的结果(根据黄铜矿中铜的总回收和浸提速率)。

更具体地，申请人相信根据本发明的方法能取得更好的结果，该方法包括首先在氧化条件下，然后在还原条件下处理黄铜矿。

在这个方法中，如国际申请中公开的方法一样，黄铜矿中的铜在氧化阶段释放到溶液中。

根据申请人目前的理解，还原阶段的目的是将剩余的固体产物中的硫(S_n^{2-})还原到负二价态，也就是硫化物(S^{2-})。申请人认为硫离子到硫化物价态的这个还原对后续的氧化阶段或氧化/还原阶段的循环中使剩余固体产物中铜基本上完全除去是必须的。

在宽范围内，本发明提供了从黄铜矿中回收铜的方法，该方法包括下列步骤：

(a) 在预定的接触条件下使黄铜矿和溶液接触，选择溶液和接触条件以

氧化黄铜矿中的硫，从而将至少部分黄铜矿中的铜以铜离子释放到溶液中；

(b) 在预定的接触条件下，使步骤(a)中的固体产物和溶液接触，选择溶液和接触条件以还原固体产物中的硫至负二价态，也就是硫化物，从而将固体产物中的硫还原成硫化物离子；

(c) 在预定的接触条件下，使步骤(b)中的固体产物和溶液接触，选择溶液和接触条件以氧化固体产物中的硫，并从而将至少部分固体产物中的剩余铜以铜离子释放到溶液中，并

(d) 从步骤(a)和(c)中的一个或多个溶液中回收铜。

上述的浸提方法可以以堆摊浸提法、堆积浸提法(dump leaching process)、反应器浸提系统或就地浸提法来实现。

优选的氧化步骤(a)包括使黄铜矿和含三价铁离子的溶液接触。

优选的氧化步骤(a)包括使黄铜矿和含三价铁离子和溶解氧的溶液接触。

采用三价铁离子和溶解氧的黄铜矿的氧化消耗三价铁离子并将三价铁离子转化为亚铁离子。

因此，优选的氧化步骤(a)包括在有铁氧化细菌存在下，使黄铜矿和含三价铁离子和溶解氧的溶液接触，该铁氧化细菌在需氧条件下将亚铁离子氧化为三价铁离子。

优选的含三价铁离子和溶解氧的溶液的 pH 小于 2.5，更优选在 0.5-2 之间，更优选在 0.5-1.5 之间。

优选的含三价铁离子和溶解氧的溶液的温度为 30-80℃，更优选为 50-80℃。

一般来说，溶液含有硫酸根离子，其溶液的酸度只以硫酸提供。

该溶液可从外部获得，和/或通过使用细菌使硫氧化到硫酸盐而产生。

在可替代的选择中，该溶液含有氯离子，其溶液酸度只以盐酸提供。

可向溶液中添加选择的添加剂以辅助浸提反应。

申请人相信在某些情况下改进溶液中亚铜离子的稳定性是有利的。

当溶液含有硫酸根离子时，优选的添加剂包括氯离子和/或与铜离子络合的其它种类。

优选的还原步骤(b)包括使步骤(a)的固体产物在有消耗硫酸根离子的细菌存在下和含硫酸根离子的溶液接触，并产生一种在厌氧条件下将固体产物中的硫离子还原为硫化物离子的试剂。

优选的该溶液包含一些以亚铁离子存在的铁和合适的细菌，以致使在厌氧条件下，溶液中存在的或在这一阶段形成的三价铁离子被还原成亚铁离子。

优选的该细菌与在氧化步骤(a)中使用的那些相容，以在改变溶液时的竞争问题最小化。

更优选的细菌是这样一种能从在氧存在时氧化亚铁离子的状态改变到排除氧时的还原三价铁离子，因而可用于步骤(a)和(b)中。

优选的氧化步骤(c)包括使步骤(b)的固体产物和含三价铁离子和溶解氧的溶液接触。

优选的氧化步骤(c)包括使步骤(b)的固体产物在有需氧条件下氧化亚铁离子成三价铁离子的铁氧化细菌存在下和含三价铁离子和溶解氧的溶液接触。

在一个实施方式中，回收步骤(d)包括溶剂提取步骤，该步骤将铜从含铜离子的溶液中分离并产生含铜溶剂和铜贫化的残余液。

对该实施方式，优选的回收步骤(d)还包括从溶剂中回收铜的电解制取步骤。

还优选的是，回收步骤(d)包括处理铜贫化的残余液，和改良所要求的浸提液，通过将残余液中的任何剩余亚铁离子再生为三价铁离子，或者另外将现有的三价铁离子还原为用于还原浸提步骤再循环的亚铁离子。

经处理的残余液可提供作为步骤(a)和/或步骤(b)和/或步骤(c)的溶液。

在另一个，虽不是唯一的另外的实施方式中，回收步骤(d)包括处理含铜离子溶液，并产生含铜的中间产物。

硫化铜和氧化铜是中间产物的例子。

本发明提供了一个从黄铜矿中回收铜的方法，例如堆摊浸提法，该方法包括下列步骤：

(a) 在需氧条件下，在有铁氧化细菌存在下，使黄铜矿和含三价铁离子的溶液接触，氧化黄铜矿中的硫和将硫氧化中产生的亚铁离子氧化成三价铁离子，从而将至少部分黄铜矿中的铜以铜离子释放到溶液中；

(b) 使步骤(a)的固体产物在有厌氧条件下消耗硫酸根离子细菌存在下和含硫酸根离子的溶液接触，并产生一种能将固体产物中的硫还原到负二价态即硫化物的试剂，从而将固体产物中的硫还原为硫化物离子；

(c) 对步骤(b)的固体产物重复步骤(a)，氧化固体产物中的硫，并将在硫

氧化阶段中产生的亚铁离子氧化成三价铁离子，从而将至少部分固体产物中的铜以铜离子释放到溶液中；和

(d) 从步骤(a)和(c)的一个或多个溶液中回收铜。

优选的该方法包括按顺序重复前面段落中的步骤(a)、(b)和(c)，根据需要从步骤(a)和(c)的任意一个或多个溶液中回收铜以将回收黄铜矿中大部分的铜。

优选的步骤(b)包括，步骤(a)的固体产物和含硫酸根离子的溶液接触，通过添加由堆就地制备的溶液，并置换步骤(a)的氧化溶液或改变堆中的条件，以致通过限制氧的存在量和允许合适的细菌作用将三价铁离子转化成亚铁离子并消耗一些或全部硫酸根离子的方式，或通过置换和转化并用的方式，将现有的溶液转换成需要的还原溶液。

本发明基于以下的研究工作，该研究工作使申请人得出结论：从黄铜矿中浸提铜的反应机理需要一个在最初的氧化步骤后的还原步骤，目的在于调整黄铜矿，尤其是黄铜矿中的硫，这样后续的氧化步骤能从黄铜矿中除去基本上所有的剩余的铜。

以下要点总结了申请人所进行的研究工作和为申请人所用的研究工作以及在反应机理的发展中所得工作的一些结果。

- 在 HClO_4 和 H_2SO_4 中，在 85°C 和 40°C ，pH 为 1 和 2 的条件下的溶解研究(时间确定)。

- 在空气、氧或氮下控制可能氧化的量所进行的溶解研究。

- 在空气和在氮条件下研究三价铁离子的添加。

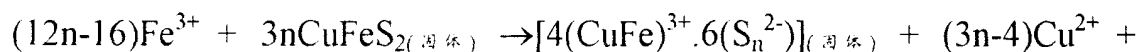
- 研究亚铁离子的添加和氮的清除，该工作表明如果最初存在还原剂，则随着产生的三价铁离子反过来起氧化剂的作用，而使溶解得以开始。

- 在选择溶解时间，提取表面的 XPS 表面分析，该工作表明表面上聚硫化化合物的发展和硫化物峰的再度出现。

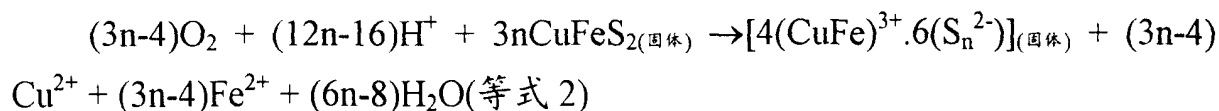
- 溶液物种形成计算和表面浸提机理的量子化学模型。

图 1 大略地显示了黄铜矿浸提的反应机理(整体)，并且化学计量地描述于下列等式 1-4 中。

参照图 1，反应机理中的初始反应是黄铜矿中硫的氧化反应。等式 1 和 2 是该初始氧化反应。下列等式中“n”是大于 1 的整数。



$(15n-20)\text{Fe}^{2+}$ (等式 1)



氧化反应在图 1 中表示为 $\text{Cu}^{1+}\text{Fe}^{2+}(\text{S}^{1.5-})_2 \rightarrow \text{S}_n^{2-}$ 。

等式 1 和 2 表示 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 的初始的部分浸提和聚硫化合物(S_n^{2-})的形成。

黄铜矿内 Cu 和 Fe 的氧化态是 Cu^{1+} 和 Fe^{2+} (如量子化学模型所示)并在聚硫化合物形成时保持这些氧化态(如 XPS 研究所显示)。因此黄铜矿中硫的氧化是由于溶液物种的还原。

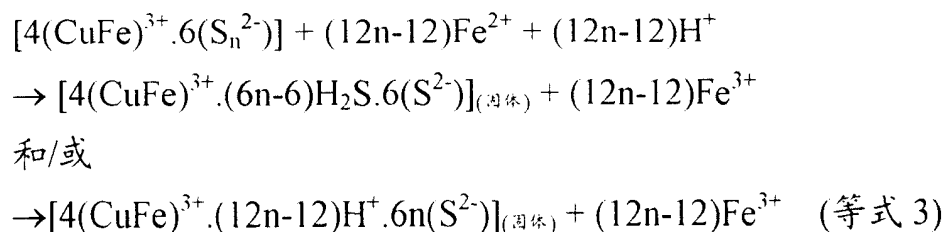
最有可能对这一过程起作用的两个溶液物种是 Fe^{3+} (等式 1) 或 O_2 (等式 2)。

从试验结果可以看出 Fe^{3+} 是比 O_2 更有效的氧化剂,因为在添加 Fe^{3+} 时氧化速率增加,但在增加 O_2 的供量时, Fe^{3+} 最初是通过 Fe(III)氧化物/氢氧化物黄铜矿覆盖层的溶解而提供。认为该氧化反应是在 pH 为 2 时的速率决定因素(因为 pH(Eh)越低, Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 的速率越低)。

从等式 1 和 2 可以看出,从黄铜矿中浸提的 Cu 和 Fe 的百分比与形成的聚硫化合物链的长度 n 有关。如果 $n=2$, 则 Cu 和 Fe 的 1/3 被浸提。但是,如果 $n=10$, 则在这一步中将有约 87% 的 Cu 和 Fe 得到浸提。在这些等式的基础上,可以假定,如果有足够量的一种足够强的氧化剂存在(诸如, Fe^{3+}),那么可以将浸提进行到接近完全。

参照图 1, 反应机理中的下一个反应是转化聚硫化合物(S_n^{2-})为单硫化合物(S^{2-})的还原反应。

反应示于等式 3 中。



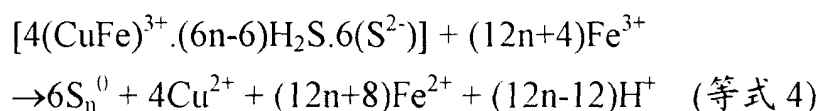
该等式表示长链聚硫化合物还原分解为短链聚硫化合物。已在该等式中选择单硫化合物 S^{2-} 来表示该过程,因为该硫化物在浸提过程中是再度出现最多的。由 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的氧化或 Cu^{1+} 向 Cu^{2+} 的氧化驱动了该反应。

如果 Fe^{2+} 在溶液中较大量地过量,则仅发生 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的氧化。从溶液中吸收 H^+ 以平衡最终的表面电荷。两种可供选择的用于最终经浸提的黄铜矿

的结构示于等式 3 中, 这说明可以形成单硫化化合物产物和 H_2S 的混合物。

聚硫化化合物层的还原不允许从固体中释放 Cu 和 Fe, 但可以在反应机理中形成结晶元素硫的最终氧化反应(如图 1 所示)。

等式 4 是氧化反应。



该氧化反应包括了从无定形聚硫化化合物层(包括可想象地认为是不同长条的绞绳)到元素硫的微晶(类似于巨大的蜂窝)的大量表面结构重排。

经氧化反应机理可以将剩余的铜和铁从黄铜矿中浸提出来。如果 $n=2$, 则在该过程中可将剩余的 $2/3$ 的 Cu 和 Fe 浸提。如果 $n=10$, 则仅有 13% 的 Cu 和 Fe 可被浸提。假定所有的 H^+ 都返回到溶液。但是, 这只在所有的硫都转化成结晶元素 S 的时才发生, 因此, 可能不是这种状况。该步骤不会是 pH 为 1 时的速率决定因素, 并且还未见其在 pH 为 2 时发生(至今仍未)。

参考图 2 通过实施例对本发明的方法进行进一步的描述。

图 2 说明了本发明的一个实施方式。

图 2 所示的方法是堆摊浸提法, 其中黄铜矿的覆盖堆(covered heap)是连续地通过下列步骤进行浸提:

(a) pH 范围为 1-2, 温度为 $60-80^\circ\text{C}$ 的含三价铁离子的溶液和铁氧化细菌, 将黄铜矿中的硫氧化并在需氧条件下将硫氧化中产生的亚铁离子转化成三价铁离子; 和

(b) 含有硫酸根离子的溶液和在有将三价铁离子还原成亚铁离子并消耗硫酸根离子的细菌存在下, 铁主要以亚铁状态存在并在厌氧条件下产生还原黄铜矿中的硫离子的试剂。

根据需要重复上述的浸提步骤以从黄铜矿中除去铜。在本上下文中, 如上面所述, 还原浸提步骤(b)使其可以从黄铜矿中除去在前面的氧化浸提步骤的后续氧化浸提步骤中没有除去的铜。

在上述的浸提步骤(a)中通过阀控制线或任何其它合适手段向堆选择性地提供空气。

从存储塔向堆提供浸提溶液, 并通过一系列喷射嘴或任何其它合适装置分布在堆上。

从堆的底部除去液体, 并将液体转移到该方法的铜回收处理阶段。

从液体中除去铜，并将铜贫化的液体再循环至存储塔处，并在方法中再利用。

根据使用的回收处理，以一定范围的形式，例如铜、氧化亚铜和硫化铜的形式回收铜。

促进控制浸提溶液的流动和温度是有利的。

如上述的最简单的方式中(和作为目前实行的氧化铜和辉铜矿的浸提)，用液体在顶部表面对堆进行喷射，并且在底部将其收集。但是这只允许在堆内对条件进行有限的控制，并在许多情况下需要在堆内进行更复杂的布置以控制液体流动和空气进入。

一个更复杂的布置包括在堆内结合可渗透的和屏障区。一般通过提供尺寸接近的适度粗糙材料的区域，在堆内添加可渗透区，这使得在堆内达到均匀得多的状态。这些区域允许内部液体的重新分布，并且当希望时能允许液体和/或空气注入以及在一点或多点上使液体从堆中成切线地沿着侧面除去。这能避免堆底部缺乏反应性的问题，和由于浓度和温度梯度导致的在这些较低区域中产生不希望的/非控制的沉淀，特别是铁化合物的沉淀。

另一个更复杂的布置包括或者通过使用非渗透覆盖物的方式，或者通过结合与酸性液体反应而成为非渗透的材料的方式，在堆的外侧形成屏障。两种情况中，目的是阻止不希望的空气进入，和使其可以用液体注入堆中以促进厌氧的还原步骤。而且，这些系统也使其可能周期性底部冲洗，来将常规顶部喷射所形成的正常浓度梯度反转。

在不脱离本发明的实质和范围内的条件下，可对本发明做很多变换。

作为实施例，虽然上述的与图2相关的本发明方法的实施方式是堆摊浸提法，但是本发明不受其限制，可延伸到其它类型的浸提，包括堆积浸提，就地浸提和反应器浸提。

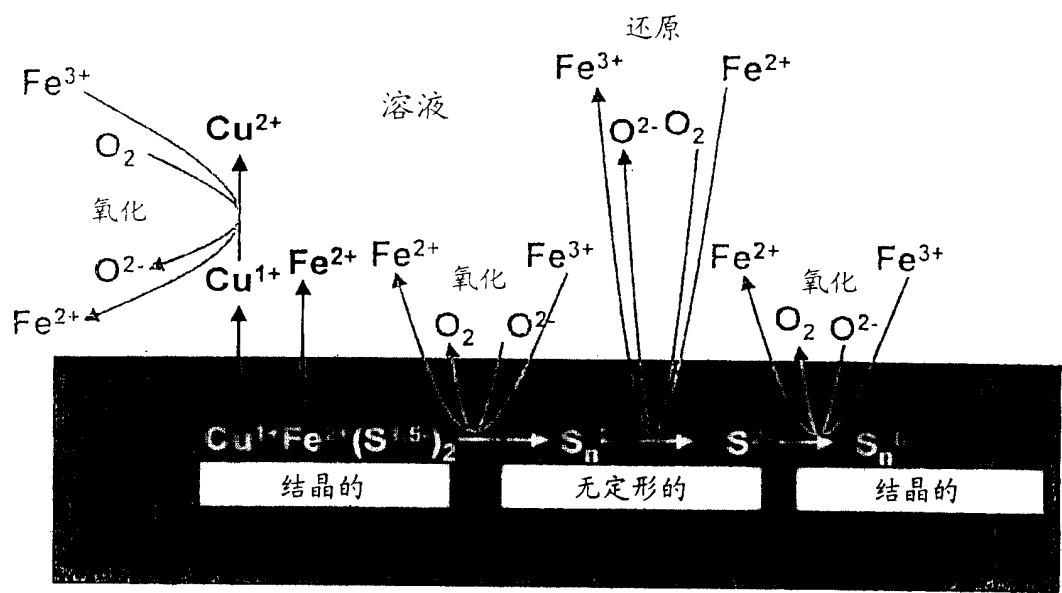


图 1

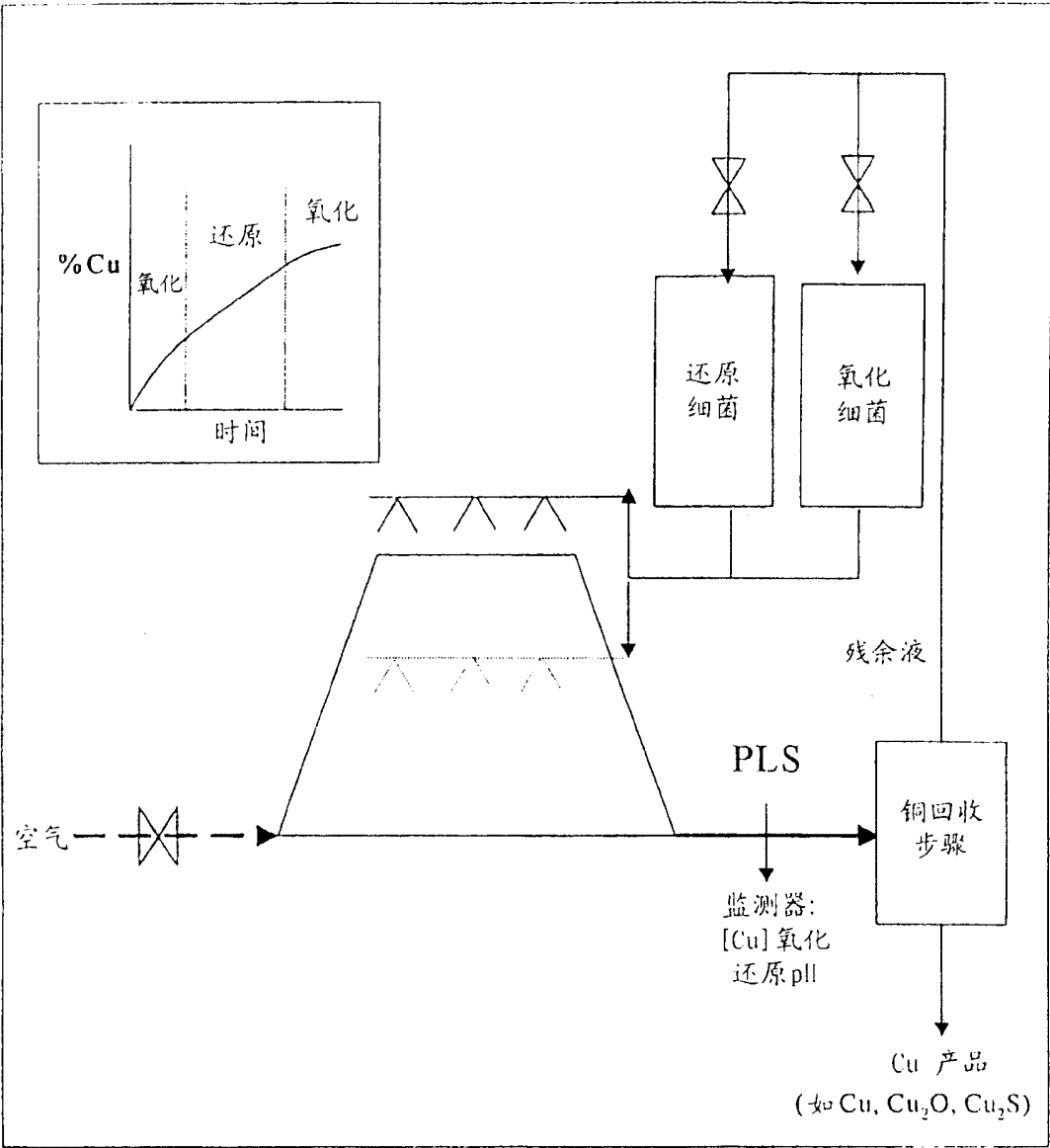


图 2