



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03809154.2

[43] 公开日 2005 年 8 月 10 日

[11] 公开号 CN 1653197A

[22] 申请日 2003.4.7 [21] 申请号 03809154.2

[30] 优先权

[32] 2002.4.23 [33] FI [31] 20020780

[86] 国际申请 PCT/FI2003/000259 2003.4.7

[87] 国际公布 WO2003/091463 英 2003.11.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.22

[71] 申请人 奥托库姆普联合股份公司

地址 芬兰埃斯波

[72] 发明人 M·阿玛赖尼恩 O·伊韦里尼恩

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

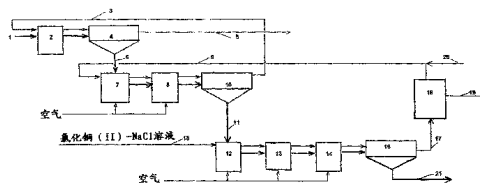
代理人 蔡胜有

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 回收金的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种与湿法冶金生产铜有关的从浸析铜原料产生的含硫和铁的残渣或中间产物回收金的方法。铜和金的回收在氯化物环境中进行。用二价铜和氧在氯化铜(II)-氯化钠溶液中在这样的环境中浸析残渣或中间产物中所含的金，其中氧化-还原势的最大值为 650 毫伏和 pH 值为至少 1。残渣中所含的铁和硫绝大部分不溶解。



1. 一种从含有铁和硫的浸析残渣或中间产物回收金的方法,所述的浸析残渣或中间产物在硫化铜原料的氯化物常压浸析中产生,其特征在于,当生成的悬浮液的氧化-还原电势保持在 650 毫伏以下和 pH 值为 1-3 时,在常压条件下,在氯化铜(II)-氯化钠水溶液中,用所述溶液中含有的二价铜和含氧的气体,从所述残渣或中间产物中浸析金,因此铁和硫基本上保持不溶解;用某种已知的方法回收溶解的金,而未溶解的残渣作为废料被废弃。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,将氧化-还原电势保持在 530-620 毫伏。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,将悬浮液的 pH 值保持在 1.5-2.5。

4. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,悬浮液中二价铜的数量为 40-100 克/升。

5. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,悬浮液中氯化钠的数量为 200-330 克/升。

6. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,将温度保持在 80°C 至悬浮液的沸点之间。

7. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,含氧的气体为空气。

8. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,含氧的气体为富氧的空气。

9. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,含氧的气体为氧气。

10. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,用活性炭回收溶解的金。

11. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,用电解法回收溶解的金。

回收金的方法

本发明涉及一种与湿法冶金生产铜有关的从浸析铜原料产生的含硫和铁的残渣或中间产物回收金的方法。铜和金的回收在氯化物环境中进行。用二价铜和氧在氯化铜(II)-氯化钠溶液中在这样的环境中浸析残渣或中间产物中所含的金，在所述的环境中氧化-还原势的最大值为 650 毫伏和 pH 值为至少 1。残渣中所含的铁和硫因为大部分不溶解仍留下。

在现有技术中一些方法是已知的，它们用于从基于氯化物的铜回收法有关的含硫和含铁的材料中浸析金。

US 4551213 公开了这样一种方法，用这一方法可从含硫的材料中，特别是从湿法冶金法的残渣中浸析金。这一方法的有利原料为 CLEAR 法的残渣。CLEAR 法为一种湿法冶金铜回收法，它在氯化物环境中在升压下进行。将含金的残渣浆化在水中，然后调节制得的悬浮液的氯化物含量，使其含有 12-38%(重量)氯化物。将氧还原势调节到 650-750 毫伏，而 pH 值小于 0。将氯化铜(II)或氯化铁加到悬浮液中，使原料中所含的金氧化，以便使金溶解。所述的公开物提到，氧化-还原势必需不超过 750 毫伏，因为超过这一数值硫会溶解。在所述的公开物中没有有关被溶解的硫或铁数量的数据。

EP 646185 涉及用氯化物浸析在常压条件下从硫化物精矿中回收铜。金从浸析残渣中浸析到电解液中，所述电解液含有至少两种卤化物，例如氯化钠和溴化钠。目的是为铜电解阳极上的溴配合物储备氧化能，并用它来浸析残渣中的金。

上述方法存在一些缺点。在 US 4551213 的方法中，浸析条件是十分苛刻的。所述专利指出，在该专利的条件下，硫仍不溶解，但这不是普遍适用的，因为该专利中提到的元素硫和铁化合物的溶解倾向取决于硫和所述化合物的生成方法。我们进行的试验表明，当在上述专利的条件下处理在常压条件下生成的浸析残渣时，硫和铁存在相当大的溶解。

显然，它们的溶解影响这一方法的经济性。另一方面，EP 646185 中使用溴配合物的金浸析方法从环境的观点看是不利的，因为在精矿浸析段中可能生成有害的溴排放物。

现在，已开发了一种从含有铁和硫的浸析残渣或中间产物中浸析金的新方法，所述的浸析残渣或中间产物在硫化铜精矿的常压氯化物浸析中产生。我们已发现，当含氧的气体送入溶液时，有可能从含铁和含硫的材料中将金浸析到氯化铜(II)-氯化钠水溶液中。因此，借助二价铜和氧在氧化-还原势低于 650 毫伏和溶液的 pH 值为 1-3 的条件下进行浸析。这一方法的操作范围显然比现有技术中提到的更加有利，因为在这些条件下铁尚未溶解，而硫绝大部分不溶。这就避免了因从溶液中除去铁和硫所产生的费用。浸析在常压条件下，在室温至悬浮液的沸点、优选 80℃ 至悬浮液的沸点之间的温度范围内进行。用现有技术的一些方法例如电解或活性炭从溶液中回收金。剩余的沉降物为可处理的废弃物。

在附后的权利要求书中，本发明的主要特点将很明显。

将含金的残渣或中间产物浆化在含有氯化铜(II)的氯化钠溶液中，生成悬浮液，用特定的二价铜和氧获得浸析金所需的氧化-还原电势。用 Pt 和 Ag/AgCl 电极测量氧化-还原电势，并将它保持在 650 毫伏以下，优选最大为 620 毫伏。当氧化-还原电势保持在 650 毫伏以下的数值时，硫不会从残渣中溶解。优选的 pH 值为 1.5-2.5。pH 值低于 1 时，固体中的铁开始溶解，这是不希望的。空气、富氧的空气或氧气可用作氧化气体。在溶液中，二价铜 Cu^{2+} 的数量优选为 40-80 克/升，而氯化钠的数量为 200-330 克/升。

将这一方法作为铜精矿氯化物浸析法的子方法是有利的。这一类型的方法在 US 6007600 中公开。在所述的方法中，含硫化铜的原料例如精矿在几段中用氯化钠-氯化铜(II) NaCl-CuCl_2 溶液逆流浸析，以便生成一价氯化铜(I) CuCl 溶液。在浸析中留下残渣，它主要含有原料中的硫和铁以及原料中所含的金。现在开发的方法涉及从上述类型方法生成的残渣中浸析金。

在图 1 的流程图中进一步描述了本发明的方法，其中将金的回收与

铜的湿法冶金回收连系起来。所述的流程图表示本发明一个实施方案的实施例。图 1 中的较粗箭头表示固体的移动，而较细的箭头表示溶液的流动。

将铜的硫化物原料例如硫化铜精矿 1 送入第一浸析段的浸析反应器 2，也将下一工艺段的循环溶液 3 送入，所述循环溶液 3 为氯化铜(II)-氯化钠的水溶液。较粗的箭头表示固体的流动，而较细的箭头表示溶液的流动。铜精矿中的铜溶解在工艺溶液中，然后将所述的溶液送入浓缩 4。浓缩后，上流 5 含有氯化铜，70 克/升铜，主要为一价形式的铜，然后将它送入铜回收过程(未详细示出)。下流 6 中所含固体的浸析在第二浸析段的反应器 7 和 8 中用溶液 9 进一步继续，溶液 9 从下一工艺段中得到。用 NaCl 溶液将送入第二浸析段中的溶液 9 的 Cu^{2+} 含量调节最佳值。将空气送入这一步的反应器中，以便加强浸析。浓缩 10 在这一段的末端。

将第二段的浓缩 10 得到的上流 3 送入第一段，以便浸析精矿。在第三段中在反应器 12、13 和 14 中继续下流 11 的固体浸析，以便浸析剩余的铜和金。应指出，在流程图中反应器的数目不用于限制本发明方法中的反应器数目。在第三浸析段中，即金浸析段中，用氯化铜(II)-氯化钠浓溶液 15 浸析残渣，其中 Cu^{2+} 的含量为 60-100 克/升，而氯化钠的含量为 200-330 克/升。将氧优选以空气的形式送入反应器。浸析段结束时，将浆液送入浓缩 16。浓缩得到的上流 17 按原样或经过滤，以便送去回收金，在这一实施方案中，金回收在使用活性炭的炭柱 18 中进行。从所述柱中得到金产品 19。从柱中除去的溶液为不含金的溶液 9，将它循环到第二浸析段，如果需要，将氯化钠溶液 20 送入，以便得到适合浸析的氯化铜(II)含量。金回收段浓缩得到的下流或残渣在普通的后处理例如过滤和洗涤(未详细示出)以后成为最后的废料 21，它几乎含有精矿所有的硫和铁。将残渣滤液和清洗水送回例如精矿浸析过程。

流程图示出铜原料的多段浸析为逆流浸析，在所述段中固体物质和溶液基本上从一个反应器均匀地移动到另一反应器。但是，为了强化浸析，可通过在所述过程中将固体返回来使它们循环。因此，可将固体返

回包括几个反应器的多段中的一段中，从该段的末端反应器到前端反应器，或者循环操作甚至可在单个反应器内进行。每一段结束或每一反应器以后，通常用浓缩器分离液体和固体。将在各段之间分离得到的溶液(它为上流)按固体流动的方向送入前一段，而固体残渣即下流主要送到随后的浸析段。因此，可将一段或每一段的部分下流返回前一浸析段或相同浸析段的一个反应器，优选送到第一个反应器。

图 1 的流程图表示一种与含铜原料的浸析有关的金浸析方法，但本发明的方法不仅仅限于流程图中的含铜原料的浸析方法。我们的方法中的关键点在于，含金材料的浸析用二价铜和氧化气体在这样的条件下进行，其中溶液的电势小于 650 毫伏、优选 530-620 毫伏，而 pH 值至少为 1、优选至少为 1.5-2.5 之间的值。当氧化气体为空气时，反应器结构可简单地构成。

在以下实施例中进一步说明本发明。

实施例 1

在这一实施例中使用现有技术(US 4551213)回收金的条件。试验中使用的浸析残渣由在常压条件中进行的硫化铜精矿基于氯化物的浸析得到。残渣的含水量为 31%(重量)，以干重测量，含有 3.7%Cu、28.9%Fe、32.4%S 和 5.8ppm Au。

将 220 克湿浸析残渣置入装有 500 毫升溶液的混合反应器，所述的溶液含有 40 克/升 Cu^{2+} (氯化物形式的)和约 300 克/升 NaCl。溶液的温度为 40℃，浸析时间为 12 小时。在浸析过程中，用氯气将反应器中浆液的氧化-还原电势保持在 680 毫伏的标准值，用 Pt 和 Ag/AgCl 电极测量。在试验过程中，使浆液的 pH 值从原来的数值 2 到最后的数值 0.1 自由变化。试验结束时，溶液和固体的分析如下：

溶液	Fe 克/升	S 克/升	Au 毫克/升
	42.6	9.33	1.28
固体	Fe %	S %	Au ppm
	19.7	46.4	3.1

试验结果表明,大约一半的铁溶解,它在生产装置中产生巨大的脱除费用。只有大约一半的金溶解。

实施例 2

这一实施例按本发明的方法进行。用 $\text{CuCl}_2\text{-NaCl}$ 溶液和空气在混合反应器中浸析硫化铜精矿(CuFeS_2),得到有以下含量(以干重测量)的浸析残渣:

Cu %	Fe %	S %	Au ppm
0.7	41.6	28.6	3.9

原精矿含有大约 6.8ppm 金,当精矿被浸析时,一部分金已被溶解。此后,由残渣制得浆液和新溶液,它含有 87 克/升浸析残渣和原溶液,它含有:

Cu g/l	Fe g/l	S g/l	Au mg/l
71.2	0.08	0.553	0.016

原溶液的铜为二价铜形式。将浆液在装有 5 升空气进料的混合反应器中在 100°C 下保持 12 小时。用以下测量值和分析结果说明浸析过程,列入表 1。

表 1

时间 (小时)	pH 值 (反应器)	氧化-还原电 势 (毫伏)	溶液			残渣
			Au 毫克/升	Fe 克/升	S 克/升	Au ppm
0	2.4	552	0.016	0.008	0.53	3.9
4	2.7	572	0.136	0.002	0.86	
8	2.6	610	0.240	0.003	1.09	
12	2.6	608	0.260	0.005	1.21	0.8

氧化-还原电势: Pt 对 Ag/AgCl

取 400 毫升最后的试验滤液,加入 10 克平均粒径为 1.5 毫米的活性炭,然后将它们在 25°C 下混合 4 小时。混合结束时,分析溶液,表明含

有小于 0.005 毫克/升 Au。

分析结果表明，铁仍为不溶解的形式，硫也只有很少的溶解，即约 0.7 克/升。即使原有金的含量很低，浸析的产率仍有很好的产率，即约 80%。

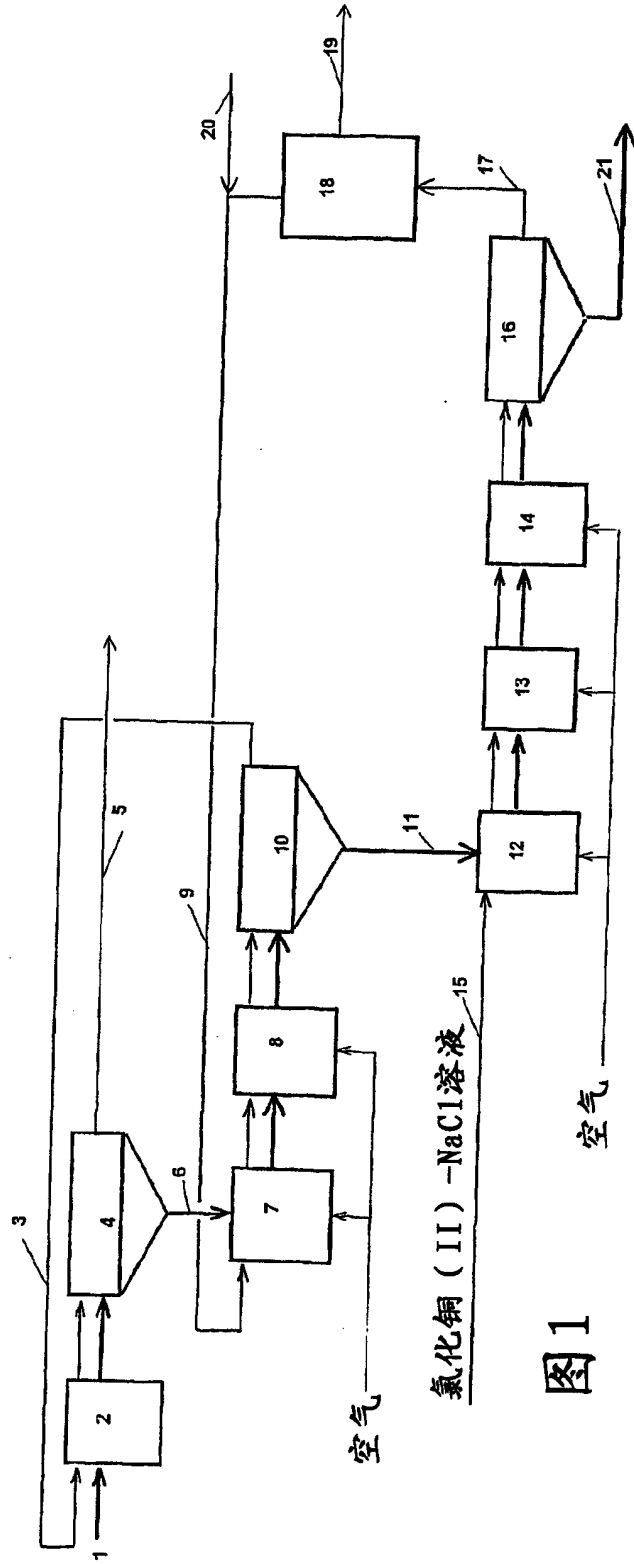


图1