

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97117520

(228 11/08, 0206.01)

※ 申請日期： 97.5.13

※IPC 分類：

1/00, 0206.01

3/04.

一、發明名稱：(中文/英文)

3/22.

0206.01

從硫礦或濃縮物或其他進料材料回收貴金屬的方法

3/24

PROCESS FOR PRECIOUS METAL RECOVERY FROM A SULPHIDE
ORE OR CONCENTRATE OR OTHER FEED MATERIAL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

可鳴科工程服務公司 / COMINCO ENGINEERING SERVICES LTD.

代表人：(中文/英文)

海倫 路易斯 梅金 / MALKIN, HELEN LOUISE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

加拿大 V6C 3L9 卑詩省溫哥華市布瑞街 600-200 室

Suite 600-200 Burrard Street, Vancouver, British Columbia, CANADA

V6C 3L9

國 籍：(中文/英文)

加拿大 / CANADA

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

大衛 L. 瓊斯 / JONES, DAVID L.

國 籍：(中文/英文)

加拿大 / CANADA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.美國、2007.5.18、11/798,949

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種從硫濃縮物或礦物或其他原料材料回收貴金屬，例如金、銀和鉑族金屬的方法。

發明背景

【先前技術】

本申請人已發展出一種用於處理銅濃縮物以藉由有效且環保的方法生產精製陰極銅的濕式冶金法。此方法為已知的“CESLTM 銅程序”，而此方法的具體實例揭示於美國專利第 5,645,708 號（‘708 號專利），其全部內容係以引用方式納入本文中。

如‘708 號專利所描述的方法廣義而言包括在存有酸性氯化物溶液下使銅濃縮物經受加壓氧化，並根據濃縮物的性質及加壓氧化期間的 pH 值，而獲得尤其含有鹼式銅鹽的固體，以及在溶液中含有銅的加壓氧化溶液。可將含有鹼式銅鹽的固體經受後續之酸性浸濾處理，典型而言在常壓下進行，以將鹼式銅鹽浸濾至溶液中，因而獲得一種銅溶液，其後，一併將銅溶液與加壓氧化溶液（溶液中的銅應該達可回收的含量）經受銅溶劑萃取以及電解提煉而產生陰極銅。

雖然如‘708 號專利所描述的 CESL 銅程序適合用於處理不同的銅濃縮物組成物，然而對於此程序可進行各種改善、修飾或延伸方法，以進一步適用於不同的銅濃縮物組

成物，且可用於存在於銅濃縮物中或者不含銅的濃縮物中的其他金屬，例如鋅、鈷、鎳及貴金屬。在本申請者的美國專利第 5,902,474 號（'474 號專利）中揭示了某些此類特別關於回收貴金屬的修飾，其係以整體引用方式納入本文中。

本發明係關於貴金屬的回收。本發明與如 '474 號專利中所描述的方法有明顯的差異，且本發明較早期方法而言具有較為簡易且整體而言成本較低的優點。

金及銀礦的氰化通常在常壓下之空氣中進行。此方法需要氧氣，但一般所需的用量極少，因而可適當地由必然含有約 21% 氧氣的周圍空氣提供。

在工廠中用於氰化的設備及條件包括：

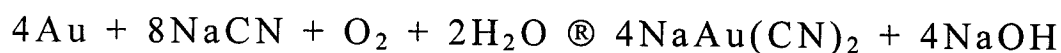
(a) 攪拌槽（開放式），其中的礦物係以氰離子水溶液製成漿液，其通常含有高百分比的固體，且藉著從表面處自由進入的空氣進行浸濾。首先，必須將礦物粉碎並研磨至可藉由攪拌而使其懸浮。已可使用多種形式的攪拌，包括機械式攪拌及空氣攪拌（pachucas）。

(b) 滯留時間通常為 1—3 天。攪拌槽通常使用於高品位的金或銀礦中，雖然其操作及資金成本較高，但此程序較堆集浸濾法而言具有較佳的回收效果。可通入空氣以增加流進漿液中的氧氣流，然而，此步驟通常會使進入廢氣中的昂貴氰化氫的損耗量提高。將純氧通入漿液中亦為已知的方法，其如同添加其他試劑，例如液態過氧化氫以加速浸濾一般。

(c)大量堆積的經研磨礦物，其係經由噴灑或澆淋在礦物堆表面的氰離子溶液而進行浸濾處理。此一低成本的程序係使用於處理貧礦，且需要較長期的處理時間，一般而言達數個月。藉由天然的程序，例如對流而進入礦物堆的空氣通常足以使氰化反應在可接受的速率下進行。

在金及銀礦的加壓氰化中，氧氣係在提高的壓力下，亦即高於常壓下空氣中的氧氣分壓之情況下，通入攪拌漿液中。

使用提高的氧氣壓力通常會增加金及銀的浸濾速率。咸信，在氰離子浸濾中，氧氣為反應物，如熟知的 Elsnor 方程式所示：



雖然此反應的正確化學計量可能仍有疑問（舉例而言，過氧化氫被假定為中間產物及反應物），大部分的觀察者皆同意在整體反應中包括作為反應物的氧氣。

可針對銀而寫出相似的方程式，而以另可選擇的氰離子反應物取代原本的氰離子，例如以 KCN 取代 NaCN。

儘管許多年來，在文獻中有很多關於加壓氰化的論述，然而直至目前為止仍極少有其商業應用。此現象有可能是因為此一般用於金及銀礦的程序所具有的較高資金成本之重要性超過經改良的浸濾動力學所具有的明顯優點。

然而，本發明者發現有兩個包括了加壓氰化的工廠被興建並運作，亦即位於南非的 Consolidation Murchison 廠以

及美國柯羅拉多州的 Calmet 所發展的 Calmet 程序。

Consolidated Murchison 所使用的方法係具體地設計用於處理某些含有砷及/或銻的高品位耐火金濃縮物。這些相當奇特的進料材料需要較正常條件低很多的 pH 值條件，亦即 $\text{pH} < 10$ ，且具有較正常條件高很多的氰離子濃度，以達成符合要求的浸濾操作。由於 HCN 氣體過度揮發，其量隨著 pH 值的降低而快速的增加，且亦由於此奇特的進料材料需要高量的氰離子，因而在此低 pH 值的條件下進行傳統的常壓氰化（在開啟的槽中）時，氰離子的消耗量很大。根據 Consolidated Murchison 中所發展的程序而建造的工廠可符合要求地解決這些困難。

據報導，Consolidation Murchison 廠使用了套管反應器，在漿液可循環之批次模式下操作，其 pH 值為 10 或更低，氰離子濃度高，而在氰離子消耗量可接受的情況下獲得 80—90% 的金回收率。

此方法係特別設計用於在此場所鄰近處可獲得的進料材料，亦即含有輝銻礦（硫化銻）及砷黃鐵礦的材料，其需要低的 pH 值，至少較一般在此場所中到處皆使用的 pH 12 為低。

由以下將可瞭解，本發明的方法能夠處理由銅浸濾而來的殘渣，此殘渣含有特定的組成分，亦即元素硫及氰離子可溶性銅，而此部份在當使用傳統氰化時，可能會消耗大量的氰離子。在本發明中，針對此進料材料而設計的加壓氰化可藉由在一般而言較少的滯留時間下操作而限制硫

氰酸鹽的形成。本發明的方法並不限定於低 pH 值，而正常的 pH 值範圍為 10—11，但並不限定在此範圍中。本發明因此克服了與 Consolidated Murchison 程序所處理的不同難題。

另一方面，Calmet 程序為一種結合加壓氧化與加壓氰化的方法，且係用於各種含有金的濃縮物，包括碲化物、硫化物及碳質劫金材料。

關於此程序的詳細說明極少，但似乎在低 pH 值溶液中硫化物的加壓氧化係與金及銀的加壓氰化結合。

不同於 Consolidated Murchison 所使用的套管反應器，此程序使用一種批次操作的攪拌式高壓釜，其報導的操作量為 15—30 tpd（噸/每天）的濃縮物。顯然地，此程序在 1980 年代建於柯羅拉多州，而在數年後關閉。

Calmet 程序的目的在於，在一個單一步驟的加壓氧化中處理耐火但為高品位的金-銀材料，且同時處理氧化的硫化物及浸濾出的金及銀。此部份與本發明不同，在本發明中，首先在一分離操作中進行加壓氧化及進行卑金屬，例如銅（若存在）的浸濾，然後，接著處理經此操作後所得的殘渣以回收貴金屬，此部份將於下文中更詳細地描述。

在自然界中，金及銀通常是與銅結合的微量元素，例如在硫化銅礦中。此類礦物典型而言含有 0.3% 至 2% 的 Cu，且通常先進行碾磨及浮選而產生含有約 30% Cu 的濃縮物，其足可使後續的熔煉程序變得有效。

一般而言，金及銀會頗為高量地隨著銅進入濃縮物

中，雖然在此銅濃縮物中金及銀為含量較少的組成物，然而通常會有足夠的金及銀存在，且具有顯著的經濟效益。雖然在不同的濃縮物中存在著很大的差異，然而典型而言，在濃縮物中，金及銀的含量約銅含量的 10%。極少的情況是，金及銀合併的含量太低以至於可忽略。

偶爾，在此種濃縮物中，金及銀的合併含量實際上較銅為高，因而此濃縮物較適當的名稱為金或銀濃縮物。

當藉由熔煉與精煉而處理含有金及銀的硫化銅濃縮物時，通常由濃縮物中回收這些金屬的產率高（約 90-98%）。由銅的熔煉/精煉而回收此類貴金屬所需要的額外成本極低（加成至銅本身的熔煉/精煉成本）。貴金屬隨著銅而經過許多不同的冰銅熔煉步驟而轉化成泡面銅。然後，通常藉由電解法進行泡面銅的精煉以將雜質移除，且在此精煉程序中，貴金屬幾乎反應出（精煉的）陽極泥的含量，而陽極泥的質量小（典型而言，每噸的 Cu 金屬僅含有數公斤）。因此，較原本送至熔煉機的銅濃縮物而言，陽極泥含有高濃度的貴金屬，舉例而言，濃縮 1000 至 3000 倍。陽極泥的低質量以及高濃度的金及銀使最終用於貴金屬回收及精煉的處理成本降低。

此種藉由熔煉機處理濃縮物中的貴金屬所能回饋的資金在經濟效益上為顯著的，而用於硫化物濃縮物的任何另一可選擇方法（與熔煉機競爭）必須將此點列入考量。一般而言，假使在每噸濃縮物中有至少 1g Au 時，熔煉機將耗費金價值的至少 90%。針對銀而言，花費的最小值約為

15–30 g/t。在全世界中銷售的銅濃縮物中可能有超過 85% 具有至少這麼多的金及/或銀，因此，當賣方與買方間進行濃縮物付款方式的協商時，對於此種價值會有大量的賒欠。典型而言，此種賒欠總計達約濃縮物價值的 10%，而一般而言，金價值佔約 80–90%，而銀則佔剩下的部份。

回歸到使用濕式冶金法進行銅回收的程序，例如在 '708 號專利中所描述的方法，假使無法有效地與銅一起回收金與銀，則相較於熔煉法而言，此方法的整體經濟效益可能反而受到影響，甚至對於某些特別富含金和銀的濃縮物而言，可能更糟。

在濕式冶金之銅程序中，金和銀通常不會浸濾至顯著的量，且因此在回收卑金屬之後，大部分會遺留在殘渣中。因此，用於貴金屬的任何回收必須為處理此種殘渣的額外或後續步驟，其仍具有約原濃縮物的 80% 之質量。因此，在此類殘渣中金和銀的濃度僅稍微較高，因而在此殘渣中，其濃度仍然極低，舉例而言，6 g/t Au 及 60 g/t Ag。

相較而言，如前所述，藉由熔煉及精煉程序而製得的陽極泥較原始濃縮物而言，在貴金屬量上有大幅的提升。因此，典型而言，具有如 5 g/t Au 和 50 g/t Ag 的 Cu 濃縮物可能在泥中具有約 15,000 g/t Au 和 150,000 g/t Ag 需要精煉。

濕式冶金法的挑戰為該程序的效率或經濟效益。處理如此大量的濃縮物卻僅能在低成本情況下回收少量貴金屬（具體而言，較在殘渣中所含有的貴金屬的價值為低的成

本) 在設計上明顯為一種困難的程序。

可能使用完整建立的氰離子浸濾程序經受許多種具有極低品位的金和銀礦的浸濾(甚至較典型的 6 g/t Au 和 60 g/t Ag 的殘渣而言), 其通常具有極佳的結果及低成本。進行金和銀的浸濾所需的低濃度氰離子, 以及許多此類礦物中此種氰離子極低的消耗量, 連同操作條件(周圍溫度及常壓下, 低腐蝕條件等), 對於金和銀礦而言, 會導致非常低的操作成本(以\$/噸礦物表示)。當舉例而言之金含量僅為 1 g/t 金時, 此程序可經濟地進行礦物的處理。氰離子的消耗量為每噸礦物低於 0.25 kg NaCN, 其成本相較於回收的金價值而言為低。

然而, 當處理硫化銅濃縮物時, 藉由濕式冶金程序所產生的殘渣, 關於氰化(相較於天然礦物)而言, 具有不尋常的性質, 其可能將大幅增加此程序的成本, 甚至扼要而言可使其變得不經濟。

特別地, 銅殘渣含有兩種當在“標準”氰離子浸濾條件下進行殘渣的浸濾時, 亦即在周圍溫度及常壓下, 以稀釋的(鹼性)氰化鈉進行浸濾 1 至 3 天時, 傾向於消耗極大量氰離子的成分, 亦即銅和硫。

首先, 儘管事實上已特別處理而用於萃取銅, 殘渣中仍含有顯著量的銅。舉例而言, 在 Cu 萃取中, CESL 銅程序具有約 95-98% 的效率, 且因此在殘渣中典型含有 1.2-1.8% 的銅。此殘留的 Cu 含量在標準氰離子浸濾條件中為部分(15-25%)可溶解的, 因而產生可溶性氰化銅化合

物，例如 $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ ，以及其他氰離子化合物，例如氰酸鈉， NaCNO 。

在殘渣中亦存有元素硫，其為 CESL 銅程序的副產物，且典型而言佔殘渣的 25–35%。元素硫亦會部分地與氰離子溶液反應而生成硫氰酸鹽化合物，例如 NaSCN 。

在標準的氰離子浸濾條件下，使用來自 CESL 銅程序的殘渣，此兩種現象會導致極高的氰離子消耗量，舉例而言，每噸的銅殘渣將消耗 30 kg 的 NaCN ，或者超過典型而言進行金礦浸濾程序所經歷的消耗量的 100 倍。當考慮將被萃取的金和銀的普通價值時，此種程度的氰離子消耗量使該程序過於昂貴。

當典型的費用為每公斤 NaCN 花費 1.50 美金時，每噸殘渣所消耗的氰離子之花費為約 45 美金。因此，值得考慮此種高氰離子消耗量對於使用典型的銅濃縮物，藉由 CESL 銅程序而產生的殘渣的經濟效益。

假設金和銀的含量在例如 6 g/t Au 和 60 g/t Ag 的情況下，以目前的價格而言（撰寫時間為 2006 年 11 月），此種假設性的殘渣具有約 \$140/噸殘渣的總金屬價值。

當氰離子成本為 \$45/t 時需加上其他試劑之成本（破壞氰離子所需的泥與各種試劑），其典型而言將至少與單獨計算氰離子成本相等，而使得總試劑成本在此案例中成為約 \$90/噸殘渣。然後，另有其他需要的操作成本，例如勞力、能源、維護費用，加上資本投資的攤提費用。典型而言，試劑成本僅為總操作成本的一部分（舉例而言，50%），因

此，整體的操作成本可為\$180/噸殘渣，而使原本的假定成本高於 30 kg 氰離子/噸殘渣。因此，在此高氰離子消耗量的情況下，總操作成本與金和銀的總金屬價值具有相同的數量級，因而明顯地使該程序不符合經濟效益。

總操作成本不應超過回收金屬價值的 50%。因此，為了使上述引用的實例之程序有所收益（例如對於\$140 總價值之 90%回收率而言，亦即\$126），總操作成本應不超過\$63/噸殘渣。使用上述假設，氰離子成本應不超過整體操作成本的 25%，或約\$16/噸殘渣，其在此實例中相當於 10 kg 之 NaCN/噸殘渣。

因此，針對 CESL 銅程序殘渣所進行的“標準”氰離子浸濾中，典型的氰離子消耗量為消耗較經濟上可容許量的至少 3 倍量的氰離子。此外，金和銀本身無法容易地藉由氰離子浸濾溶液，而從 Cu 程序殘渣中被萃取出。

總而言之，以銅殘渣的標準氰離子浸濾而言，其成本高，金和銀的回收量少，且此程序的成本傾向超過被回收的金屬的價值。

因此，本發明之目的為提供一種用於從硫化物濃縮物或其他原料材料中回收金和銀的簡易方法，以減輕上述經濟上的挑戰。

【發明內容】

發明摘要

根據本發明之一方面，提供一種從硫化物礦物或濃縮

物或其他進料材料中萃取貴金屬的方法，其包括使進料材料經受加壓氧化而產生加壓氧化漿液；使該漿液經受液固分離步驟以獲得加壓氧化溶液及含有元素硫和貴金屬的固體殘渣；以及使該固體殘渣經受氰化以將貴金屬浸濾至溶液中，由此，藉由降低相對於如前述典型為 1 至 3 天的傳統氰化之氰化的時程，而使在該氰化期間在溶液中形成硫氰酸鹽離子之不想要的副作用達到最小或者抵銷，但仍獲得可接受的貴金屬回收率。此係藉由在提高的氧氣壓力下進行氰化而達成。

根據本發明之另一方面，提供一種從硫化物礦物或濃縮物中萃取貴金屬的方法，其包括使該礦物或濃縮物經受加壓氧化而產生加壓氧化漿液；使該漿液經受液/固分離步驟以獲得加壓氧化溶液及含有元素硫和貴金屬的固體殘渣；以及使該固體殘渣經受氰化，由此藉由在提高的壓力下進行該氰化一段最大值約 300 分鐘之時程，而使在該氰化期間硫氰酸鹽的形成減至最少或者抵銷。

進料材料可為卑金屬硫化物礦物或濃縮物。卑金屬可為 Cu、Ni、及/或 Co。

根據本發明之另一方面，加壓氧化係在提高的溫度及壓力下，亦即高於室溫及大氣壓力下，於含鹵離子之溶液存在下進行。加壓氧化較佳係以連續方式進行。

加壓氧化可以含有約 4 至 25 g/L 之氯離子的酸性溶液進行。

根據本發明之進一步方面，該程序包括使加壓氧化漿

液急驟蒸發至較低溫度及壓力之步驟。急驟蒸發較佳係以連續方式進行。

根據本發明之另一方面，加壓氧化及急驟蒸發係以連續方式進行。

根據本發明之進一步方面，含有貴金屬的固體殘渣亦含有元素硫，而加壓氧化係在高於元素硫熔點的溫度下進行，且其中，進行漿液的急驟蒸發所在的較低溫度係低於元素硫的熔點，舉例而言，約 95°C 至 102°C。

根據本發明之另一方面，在沒有介入的硫移除步驟下，使含有元素硫及貴金屬的固體經受氰化。

鹵離子可選自由氯離子及溴離子所構成的群組中之一或多者。

根據本發明之進一步方面，礦物或濃縮物亦含有銅，導致從加壓氧化漿液中所獲得的固體殘渣中亦含有銅，且其中，在氰化前，使該固體殘渣經受使用酸性浸濾溶液之酸浸，以盡可能多地溶解包含於固體殘渣中的酸可溶性銅，以產生銅溶液及含有最小量氰離子可溶性銅的第二固體殘渣。

酸浸可在鹵離子，例如約 2 至 10 g/L 氯離子之存在下進行。

根據本發明之另一方面，酸浸係在提高的溫度下進行，亦即，在高於室溫，例如 40°C 至 95°C 下進行。

根據本發明之進一步方面，酸浸係以約 0.5 至 4 小時，較佳為 1 至 4 小時之滯留時間進行。進行酸浸之 pH 值較佳

為 pH 0.5 至 pH 1.5 (或者表示為溶液中的自由酸量，如藉由滴定至 pH 4 所測定者，約 5-25 g/L 之自由酸，如 H_2SO_4)，藉以使在由酸浸所獲得的殘渣中之酸可溶性銅減至最少，且因此而使殘渣中之氰離子可溶性銅亦減至最少。此 pH 值或自由酸濃度係指由該酸浸所得產物溶液之最終或穩態濃度。

根據本發明之另一方面，從加壓氧化漿液所獲得的固體殘渣亦含有元素硫，而在氰化前，使該殘渣經受浮選而產生含有元素硫和貴金屬的固體濃縮物及尾渣流，然後使該固體濃縮物經受氰化。

根據本發明之進一步方面，氰化係在加壓容器中於提高的氧氣壓力下進行，其在該加壓容器中之滯留時間為約 30 至 180 分鐘或 30 至 120 分鐘或 30 至 90 分鐘。氧氣壓力可從約 1000 至 10,000 kPag。在氰化期間，可維持表示成 g/L 固體之在約 100 至 600 g/L 之固體對液體比(固體密度)。

根據本發明之另一方面，氰化係藉由足夠的氰離子進行以溶解固體殘渣中所有氰離子可溶性銅，使所有這些氰離子可溶性銅錯合成如四氰錯合物 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 之錯合物，補償其他消耗氰離子的反應，例如硫氰酸鹽之形成，且在溶液中仍留有足夠的氰離子而有氰離子至少 500 ppm NaCN 至高達 2000 ppm NaCN 之活性氰離子濃度，活性氰離子濃度為溶液中之總氰離子濃度減去銅及任何其他相似的卑金屬如鋅（若存在）之錯合反應所需的氰離子。

根據本發明之進一步方面，氰化係在最大總氰離子濃

度 10,000 ppm 或 1000 至 10,000 ppm NaCN，但較佳為低於 4000 ppm 或 3000 至 4000 ppm NaCN 下進行。

根據本發明之另一方面，提供一種使在由濕式冶金產生含有貴金屬和硫的殘渣中回收貴金屬期間硫氰酸鹽形成降至最少的方法，其包括使殘渣經受氰化而將貴金屬浸濾至溶液中，由此藉由在提高的氧氣壓力下進行該氰化，以便因而使氰化的時程縮短，同時仍於該縮短的氰化時程中浸濾出大部分的貴金屬，而使在該氰化期間硫氰酸鹽的形成達到最少或抵銷的步驟。

本發明之進一步目的及優點將由以下說明本發明之較佳具體實例而變得更為明顯。

【實施方式】

較佳具體實例之詳細說明

現在將藉由實施例參照所附圖式而說明本發明。本發明裝置/方法之某些具體實例之具體詳細說明將在以下之詳細說明陳述且以所附的圖說明，以提供如此具體實例的理解。然而，熟習本項技術者將了解，本發明之裝置/方法具有額外的具體實例，及/或可在沒有至少由以下較佳具體實例的說明所提出的詳細說明之情況下實行。在其他情況中，與此技術有關的習知架構並未詳細描述，以避免對於本發明具體實例的說明產生不必要的混淆。

較佳具體實例之詳細說明

本說明書中所使用的某些術語係在本說明書結尾處之“術語定義”中定義。

圖 1 說明從含有貴金屬及銅的進料材料，例如 Cu-Au-Ag 濃縮物回收這些金屬的方法之第一個部分。

首先，使濃縮物經受加壓氧化 12 以使所有 Cu 硫化物礦及（若存在）任何其他卑金屬如 Ni、Co 和 Zn 之硫化物礦氧化。加壓氧化 12 係在存有氧氣及含有氯離子之酸性溶液中在適度條件下進行，以使存在於硫化物礦中的金屬，例如 Cu、Fe、Ni、Co 和 Zn 氧化（分別成 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} ），同時使元素硫氧化成硫酸根之情況減至最低。

加壓氧化 12 係在提高的溫度及壓力下，使用高純度氧氣 7，在攪拌式加壓容器，例如高壓釜中進行。高壓釜典型為水平式設計，其水平軸較其他兩軸為長，其他兩軸通常等長，舉例而言，有圓形截面。高壓釜典型會具有數個由堰隔開的腔槽，藉以達成由進料端至卸料端間之漿液的封堵流。約 3 到 6 個腔槽為適當的。第一個腔槽可較其他剩餘的腔槽大，以使在此腔槽中有較長的滯留時間，並因而產生更多熱以促進在高壓釜中的熱平衡。

在加壓氧化 12 期間所發生的反應為放熱反應，且計算所產生的熱使溫度升高而足以讓溫度提升至最適溫度，其將使所需的反應能快速地進行，亦即在約 1 小時內達成濃縮物之實質上完全反應。

當反應進行時，會消耗氧氣，若沒有重新補足，則氧氣之分壓將快速下降，對於在所需的短滯留時間內達到完全的加壓氧化而言，此會是不合意的。因此，以連續方式將氧氣送至高壓釜中以將壓力維持在目標壓力下。高壓釜

中的總壓力為氧氣及蒸汽壓力以及由小量其他可能隨進料氧氣引入的氣體如非可凝氣體，例如氮氣及氫氣所貢獻的壓力之總和。事實上，進料氧氣之純度僅約 97%，而剩餘的則為如上提及之非可凝氣體。

將氣相中（在高壓釜中）的氧氣分率維持在約 80% 氧氣（以莫耳為基準）下亦為重要的。假使氧氣分率較 80% 低得多，則反應會減緩。在加壓氧化 12 的連續操作期間，氧氣分率會因其他氣體累積而下降，因這些氣體並不參與反應，且會緩慢地進入氣相中。因此，除非採取措施限制此種累積情況，否則非可凝氣體如氮氣及氫氣（來自進料氧氣），以及來自銅濃縮物中碳酸鹽反應的二氧化碳，將累積在氣相中。

為了維持氣相中的氧氣分率，可將小量氣體洩流連續式地移除，以降低其他氣體的累積。典型而言，使約 10-20 體積%之進料氧氣流流出，並從高壓釜中排放出。此種氣體洩流代表著氧氣的流失，因此維持在最小量。因此，合理的折衷方案為將氧氣分率維持在約 80% 或更多之情況下，同時使洩流減至最小，其相當於進料氧氣的約 15% 的流失。

一般而言，在程序開始時，濃縮物係在周圍溫度下，舉例而言，從 5°C 至 30°C，取決於氣候。

若有必要，或有需要時，可使濃縮物經受前置研磨步驟以使粒徑降低至適當的粒徑範圍。典型而言，濃縮物應有約 90 - 95% 之顆粒通過 400 篩網，亦即 37 微米。此種研磨步驟在工業中為常見步驟，因此，其進一步之詳盡說明

在本揭示中為需要的。

若濃縮物為固態，則將其先與足量的水混合而形成可簡易地被泵送至高壓釜中的漿液 8。此一漿液典型而言具有約 60–65 重量%的固體。

然後，使此初始漿液 8 與水溶液（說明如下）混合，並使其在高壓釜中經受加壓氧化 12。最佳以連續方式進行此程序，則水溶液和濃縮物兩者被連續地泵送至高壓釜的進料端，且產物漿液連續地從高壓釜之另一端處排放出，以使在高壓釜中反應之漿液隨時維持一定的體積。

在加壓氧化 12 期間之典型操作條件為：

- (i)約 125°C 至 160°C 之溫度；
- (ii)約 1000 kPag 至 1600 kPag 之總壓力（包括蒸汽及氧氣壓力，以及少量其他氣體如氮氣、氫氣及二氧化碳的壓力）；
- (iii)高壓釜中之滯留時間約 15–120 分鐘；
- (iv)在合併漿液中約 100–300 g/L 之固體（亦即，在將初始漿液與水溶液混合之後）；
- (v)最終卸料漿液具有約 0.5–3.5 之 pH 值；以及
- (vi)氧氣分壓為約 700 kPag 至 1300 kPag。

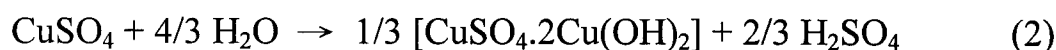
流至高壓釜中的進料水溶液（圖 1 中之物流 13）通常由此程序之其它部位再循環，且典型而言含有約 5 至 20 g/L Cu，4 至 25 g/L Cu，以及根據需要的自由酸，但典型而言為約 5–50 g/L (H_2SO_4)。將額外的新鮮酸，如 H_2SO_4 ，添加至再循環溶液中以達到所需的總自由酸量。在起始時，

添加足夠的氫氯酸以獲得所需的氯離子濃度。進料水溶液 13 亦含有根據需要的硫酸根，以維持在溶液中的其他成分。因此，進料水溶液 13（亦稱為“進料酸”）為銅、硫酸根、氯離子及氫離子呈某種組合的混合物。由於溶液的再循環，可能存有其他元素，舉例而言，Fe，其可為 0—5 g/L，以及少量不純物，例如 Mg 及 Zn 的內在累積。

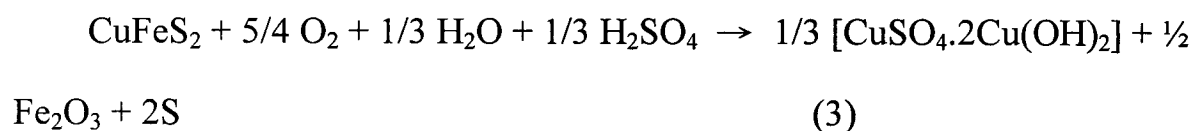
在加壓氧化 12 期間所發生的反應係由最普通的 Cu 礦，亦即黃銅礦之反應為代表：



在反應(1)中，硫化物礦中的 Cu 被氧化並轉化成硫酸銅，一種水溶性物質，亦即 Cu 進入溶液中，而此反應在典型的操作壓力及約 150°C 之溫度下，於酸性條件中發生（亦即 pH 值低於 2.0）。然而，假使卸料 pH 值超過 2.0，則硫酸銅會在高壓釜中開始水解成固態鹼式硫酸銅（ $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ ），而銅將停留在固相中，而非浸濾至水相中。



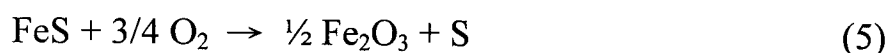
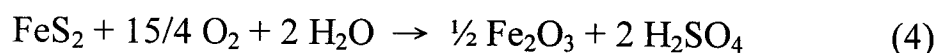
因此，在加壓氧化 12 中的總反應（假如在溶液中所有的硫酸銅皆水解的話）為反應(1)與(2)的合併：



實際上，反應(1)及(2)皆可能發生，（亦即，並非所有的硫酸銅皆水解），其係取決於最終漿液的 pH 值，而此 pH 值則取決於加壓氧化 12 中的酸平衡。反應(1)消耗酸，故一般而言，在進料水溶液 13 中會添加某些酸（因而另稱為“進料酸”）。然而，亦有某些可能的副反應會同時發生而產生酸，特別是當黃鐵礦存在於濃縮物中時，如同一般發生於銅濃縮物之情況。下文中會進一步描述此情況。

其他常見的銅礦，例如斑銅礦、銅藍及輝銅礦，以及相對應的 Zn、Ni 及 Co 礦，除了在上述這些條件下，這些金屬傾向於不發生水解以外，皆會有類似的反應，因此，主要的反應與反應(1)類似，而非反應(3)。

在 Fe 礦，如黃鐵礦及磁黃鐵礦之案例中，典型而言，反應為：



應瞭解，在反應(4)中，黃鐵礦會產生酸，而磁黃鐵礦則不會（反應(5)）。

由黃鐵礦所產生的酸，在加壓氧化 12 中扮演著決定酸平衡的角色。假使由反應(4)所產生的酸加上在進料溶液 13 中添加的任何酸較反應(1)中所消耗的酸（以及如記錄之其他鹼金屬礦物的對應物）為多時，則會有過剩的酸，使得反應(2)受到限制或不存在。在此案例中，濃縮物中被氧化的 Cu 亦將部份或完全地被浸濾至溶液中。

相反地，假使酸平衡會將所有產生或添加的酸耗盡時，則反應(2)將佔優勢，而大部分在濃縮物中被氧化的 Cu 將同時被水解成固體形式，亦即鹼式銅鹽。

所有上述的氧化反應皆為放熱反應，一般在程序中會調整固體百分率（亦即兩個進料流，亦即初始漿液 8 及進料水溶液 13 的比）利用此特點。因此，合併的漿液可在不依靠外部的加熱或熱移除（冷卻）下，在高壓釜內達到約 150°C 的操作溫度（由 15°C – 40°C 之進料流的周圍溫度開始）。

在此意義下，此程序可說是自生運作，此避免對進料或產物流加熱或冷卻所需的成本。這對於處理在熱交換器中常會有結垢問題之漿液流而言為明顯的益處。

然而，有時候，對於自生操作而言，對所需的百分比固體所產生的熱能不足，因而可將一些熱能加至進料水溶液 13。此情況發生於當次級礦物如輝銅礦存在時，且舉例而言，相較於輝鐵礦來說，其放熱性較小。

相反地，當黃鐵礦大量存在於濃縮物中時，對應而言，會產生大量的熱能。在此案例中，必須將進料溶液 13 儘可能維持冷，甚至藉由使用冷卻塔將熱移除，且亦儘可能地使百分比固體降低以防止加壓氧化 12 的操作溫度超過目標溫度。

不希望操作加壓氧化 12 超過 160°C，因為液態的元素硫（其為在高壓釜中之反應的產物）會進行相轉移而由流動態轉變成黏態。此高黏度對於程序而言是有害的，因此，

選擇 155°C 作為實際限度，雖然可容許溫度在 155°C 至 160°C 之範圍內變動。已知，在這些操作條件下，當高於 160°C 時，元素硫亦快速氧化成硫酸，這是不合意的，產生過多的熱及酸，並將氧氣消耗殆盡。

已發現，在某些情況下，於進料漿液 8 中添加界面活性劑改良高壓釜內部之元素硫的性質，且當其由高壓釜卸出時有好處，亦即使硫顆粒更細分。在操作溫度下，界面活性劑使液態硫相的表面張力降低，使得在高壓釜中形成小型液滴，而不是大型液滴，而在固化後之產物漿液中有相對應的小型固體顆粒。

在某些例子中，此特點協助金的萃取，且可藉由添加界面活性劑，例如木質磺酸鈉或其相關衍生物，例如木質磺酸鈣而達成。已知其他界面活性劑，例如白雀樹皮，在相關的鋅加壓浸濾中，亦可提供類似的功能，且在此處，亦可能有效。

在高壓釜中產物漿液 9 係於兩個步驟（其可合併）排放，亦即：

(a) 由高壓釜排放，可為批次或連續方式；以及

(b) 冷卻及洩壓，以利進一步處理，例如過濾等。

在批次排放模式中，上述之兩個步驟典型上為分開的，實際上，一般先（b）然後（a）。

在本實施例中，漿液 9 係以連續模方式排放，由高溫及高壓至大氣壓力及降低的溫度，約 95°C–102°C（取決於兩側的高度，亦即周圍壓力及溶液組成）。因此，基本上

兩個步驟是合併的。

將熱加壓漿液 9 由高壓釜排放進行極快，使得有壓力之實質上立即釋放。這種形式的漿液排放稱為的“急驟蒸發（flashing）”，由此，藉著過壓的釋放，亦即釋放蒸汽及氧氣，使漿液幾乎立即地被冷卻，此部份如圖 1 中箭頭 10 處所示。此釋放藉由阻風門控制，且其發生於幾分之一秒間，例如幾毫秒。阻風門使卸料與流至高壓釜的進料體積吻合，使得體積不會有所改變。

急驟蒸發為何如此有益處無法確實得知，但其原因如下：

a) 在加壓氧化 12 期間，亦即，在排放前，漿液的溫度超過元素硫的熔點，約 115°C ；

b) 藉由使熱漿液由例如 150°C 急驟蒸發至 100°C ，一旦溫度降到實質上低於熔點時，存在於熱漿液中為液態的元素硫將迅速地轉變成固態；以及

c) 藉由快速地使溫度降低，且因而迫使液-固轉變極快速，則所產生的固態硫顆粒非常地細。

令人驚訝地，據發現此方法有益於從浸濾殘渣中（在卑金屬萃取之後）萃取出更高量的貴金屬。

急驟蒸發洩壓係如圖 1 中 14 處所示。

典型而言，從加壓氧化 12 所獲得的卸料漿液 9 僅為微酸性，pH 值為 2-3，其中，在進料濃縮物中大部分的銅礦皆轉化成固態鹼式硫酸銅，而非被浸濾至溶液中。因此，在此 pH 值範圍下，含水硫酸銅由溶液水解而有至少一部分

形成固體。然後，在後續的酸浸中處理該固體以供銅的回收，通常在大氣壓力下。

然而，如上所示，此程序有些變數，例如，對於黃鐵礦高量的銅濃縮物而言。

針對如此的銅濃縮物，在加壓氧化 12 中使硫氧化成硫酸根（硫的氧化）的頻率上遠高於平均例如 10-30%。在這些情況下，需修正此程序的流程以調節所產生的過量酸，其使漿液 9 的 pH 值降低至 $\text{pH} < 2$ ，此防止銅離子水解成鹼式銅鹽。在此情況下，不會有鹼式銅鹽形成，且基本上，所有的 Cu 會在加壓氧化 12 中被浸濾至溶液中，因而省去後續酸浸的需要。

為了在此種省去酸浸之案例中獲得最佳的結果，在加壓氧化卸料時，蓄意地將 pH 值維持於更低，比如在 pH 1.0-1.5（對應於約 10-20 g/L 之酸）。由於在加壓氧化 12 中的氯離子濃度高到約 12 g/L 之 Cl，且溫度亦在高範圍中，其合併的效果為模擬或甚至於改善後續酸浸的條件，假使進行酸浸時，以將氯離子可溶性銅從殘渣中移除。

將藉由急驟蒸發 14 而由壓力容器中排出且通常含有約 10 - 30%之固體的漿液 9 經受液/固分離，如 18 處所示。典型而言，此程序分兩步驟進行，首先使漿液稠化至約 40 - 60%之固體，然後藉由習知的真空或加壓方法將來自增稠器的底流過濾。

若有必要，可在過濾中進行洗滌以將夾帶的浸濾液由濾餅中移除，特別是在含有高量黃鐵礦的濃縮物的案例

中，其沒有第二個酸浸操作。

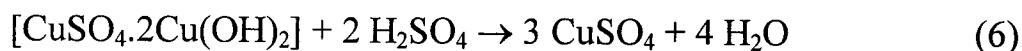
為促進熱漿液的過濾，其在急驟蒸發 14 之後約為 95 °C -102 °C，最好藉由習知的方法（例如冷卻塔）使來自增稠器的部份溢流冷卻，並將此冷卻的物流則返回增稠器中，以使增稠器的溫度降低至約 65 °C 或更低的溫度，適合以大部分的過濾器過濾者。

然後，將剩下的增稠器溢流（如圖 1 中 19 所示）經受銅溶劑萃取，如 20 處所示。

若有需要，在經受處理以回收金及銀之前，通常將來自過濾器的過濾液送回增稠器中，以供進一步的淨化，而將濾餅送至後續的酸浸。

在後續的酸浸中，將來自加壓氧化 12 的固體殘渣浸濾在含有氯離子的熱稀酸溶液中，以使氯離子可溶性銅的含量減至最少。此稱為“強化酸浸”，簡寫為“EAL”（如圖 1 中所引用的元件符號 16 所示），以與‘708 號專利’的程序中，簡寫為“AL”的後續酸浸（常壓浸漬）有所區分。經發現，強化酸浸 16 有益於後續的貴金屬浸濾（藉由氯離子溶液），其中銅為氯離子主要的消耗者。

強化酸浸 16 中的主要反應為鹼式硫酸銅被硫酸溶解：



硫酸可方便地由溶劑萃取中的萃餘物提供，將於下文說明。

操作條件與‘708 號專利’中提及的常壓浸漬類似，但更

為劇烈，其具有一或多種增進之處，例如：

(i)較高的溫度： 50°C – 95°C ，較佳為 75°C ，而不是周圍溫度或 20°C – 40°C ；

(ii)較長的滯留時間：2–4 小時，較佳為 3 小時，而不是 60 分鐘；

(iii)浸濾溶液中有較高的氯離子濃度： $2\text{--}10\text{ g/L}$ ，較佳為 4 g/L ，而不是 $0.1\text{--}1.0\text{ g/L}$ ；以及

(iv)較低的 pH 值或較高的酸性： $\text{pH } 1.0\text{--}1.5$ ，較佳為 1.3，而不是 $\text{pH } 1.6\text{--}2.0$ 。

並非所有這些強化條件需要同時實施，但顯然可由這些強化條件的組合而獲得益處。

反應(6)在‘708 號專利’所提及的“正常”常壓浸漬中並不盡然達到完全反應，而為上述提及的“後續酸浸”。典型而言，有 3 – 7%的 Cu 含量會留在殘渣中，其顯然大部分是來自未反應的鹼式硫酸銅，其可能與赤鐵礦混合或吸收在赤鐵礦上。可惜的是，在常壓浸漬 (AL) 之後，某些此類殘留的“未浸濾出的”Cu 可溶於氯離子，亦即，在程序的後續步驟中形成可溶性氯化銅。

然而，我們已經發現，此種氯離子可溶性 Cu 可藉由前述的強化浸濾 16 (EAL) 實質地減少。

典型而言，強化浸濾 16 係於具有 3 – 4 個攪拌槽的反應器組中進行，其係以重力溢流將槽與槽串聯。這些槽係適度地攪拌，以使液體與固體間適當地混合。通常將凝聚劑添加至最後一個 (4^{th}) 反應器中以利細粒固體凝聚，進

而可幫助用於後續增稠操作中的絮凝作用。

將來自強化浸濾 16 的浸濾固體過濾的步驟會因這些細粒固體的存在而受到阻礙，但幸運的是，其充分增稠，當使用適當的凝聚及絮凝時，可在合理的沈澱時間中產生具有 45-55% 固體的底流。

因此，將由浸濾 16 中所得的漿液泵送至一連串的 3-6 個增稠器中做逆流式洗滌（CCD 迴路），洗滌水係添加於最後一個增稠器中，而漿液送至第一個增稠器中經受。CCD 迴路為一種建立完善的技術，其中來自每個增稠器的增稠器溢流朝增稠器底流之反方向流動，因此確保最有效地使用洗滌水。

如圖 1 所示，在此 CCD 迴路中使用的洗滌水（圖 1 中的物流 138）部份來自程序的下游。物流 138 為來自後續中和步驟 35（見下文）中的經中和萃餘物，其僅含有少量溶解的銅及酸，使其適合用於洗滌之目的。

根據整個 CCD-EAL 迴路中的水平衡，額外的洗滌水可以新鮮水的形式添加。新鮮水有益於將 CCD 迴路中少量夾帶有銅的液體移除。

此程序的優點為大部分的水皆在內部生成，因而使整個程序運轉時，有正的水平衡，亦即，水是整體添加，而不是將剩餘的液體流出物排出，此可能造成環保問題。原則上，整個程序係在沒有任何此類液體流出物的情況下操作，因而可將其視為是一種“封閉的”迴路。

因此，藉由洗滌而增稠的方式，使來自增強浸濾 16 的

殘渣與浸濾溶液分離，而使夾帶的液體移除達到最大實際程度。

然後將最終的增稠器底流過濾，當作是操作 17 的一部分，而產生濾餅 31，其已準備好做貴金屬之萃取。

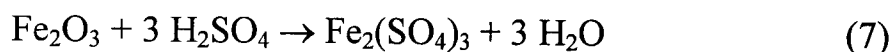
CCD 迴路的液體產物為來自第一個增稠器的溢流，其為經受溶劑萃取 26 的富集浸濾液 22。

相較於‘708 號專利’的酸浸（AL），強化酸浸（EAL）16 的主要益處為使所得殘渣中氰離子可溶性銅含量減少，進而造成：

a)改善整個程序的銅回收率，約 1%的額外回收率，舉例而言，整體由 96%至 97%；以及

b)由於降低氰化銅形成，使氰離子浸濾中的氰離子消耗減少。此為其主要的功效，因為在某些情況下可使氰化銅的形成減少超過三倍。

應瞭解，相較於“正常的”常壓浸漬（AL），強化酸浸 16 的副作用為在 Cu 被浸濾出的同時 Fe 浸濾提高。咸信，其反應為：



典型而言，“正常的”常壓浸漬液所含有與銅一起溶於溶液中的 Fe 有 0.5–1.0 g/L，但在強化浸濾 16 中，Fe 含量較高，約 3–5 g/L。雖然此不是個嚴重的缺點，因隨著來自溶劑萃取的萃餘物再循環，Fe 濃度達到平衡，而 Fe 的淨浸濾仍非常低，典型而言，在殘渣中約含 1%的鐵。甚至有更高

Fe 濃度為有利的，因為萃餘物通常會再循環至加壓氧化 12，有部分是因為硫酸鐵提供額外的硫酸根給加壓氧化 12（其中它就地水解成 Fe_2O_3 ，而在高壓釜中產生酸），因此降低酸的需求量，進而減少蒸發的需求。

富集浸濾液（PLS）可為分別藉由加壓氧化 12 及強化酸浸 16 而產生的一或兩個分開的物流 19 及 22，接著，如分別顯示於 20 及 26，藉由溶劑萃取而處理此富集浸濾液以回收銅。

將注意到，來自加壓氧化 12 的浸濾液流 19 與先前提到的增稠器溢流 19 相同。同時，當省略酸浸 16 時，物流 22 即不存在，因而溶劑萃取 26 不發生。

含水物流 19 及 22 典型上含有 30–50 g/L 的 Cu 及約 10–15 g/L 的自由酸，如 H_2SO_4 。

Cu 溶劑萃取程序在工業上為習知技術。雖然此程序被稱為溶劑萃取，實際上有兩個可區別的部分，萃取及汽提，如將在下文中說明者。

在 Cu 溶劑萃取 20 及 26 期間，浸濾液 19 及 22 以適當的有機對水相比，典型為 3：1，而與有機萃取劑接觸，例如 LLXTM 973（得自 Cognis 公司）。每個溶劑萃取 20 及 26 係在一連串的混合器-沉降器或其他類似設備中進行，並含有根據需求的附屬設備，例如幫浦、攪拌器及儲存槽。

溶劑萃取 20 及 26 最佳在約 35°C 至 40°C 且在大氣壓力下操作。溫度通常藉由輸入物流，亦即熱浸濾液 19 及 22 的顯熱而維持。當溫度過高時，可使用熱交換器或冷卻塔

以將溫度控制至約 40°C。相反地，當天氣冷時，若有需要可藉由熱交換器供應熱能。

有機萃取劑係以煤油相稀釋以有最適的效能，典型而言，用以產生 40 體積%的萃取劑。

如下所述，送至萃取 20 及 26 中的有機物流 23 係源自此的汽提部分，且亦稱為“汽提有機物 (SO)”。典型而言，其含有溶解的 7-8 g/L Cu，取決於組成而定，亦即稀釋劑中的萃取劑百分比，以及其他因素。

將在萃取 20 及 26 中所使用的混合器-沉降器中的水相及有機相混合物攪拌約 2-6 分鐘，然後將其運送至混合器-沉降器內的靜止區中以使相達最大分離（藉由重力），並分離。此程序一般在另一個在逆流模式下操作的混合器-沉降器中重複，亦即使有機物流與含水物流成逆流方式流動。

此使得有機物流的負載達最大，同時仍自含水物流中萃取出大量的銅。

亦可能使用另可選擇的混合及沉降配置，舉例而言，具有不同設計之脈衝式管柱。

如圖所示，將來自溶劑萃取 20 及 26 的負載有機萃取劑 24 及 25 合併而形成合併物流，即負載有機物 (LO)，當使用 40 體積%的萃取劑時，通常含有 17 - 20 g/L 的銅。耗乏的含水物流，“萃餘物”，即分別為溶劑萃取 20 及 26 的物流 40 及 41，典型含有 10-15 g/L 的 Cu 及 40-65 g/L 的自由酸 (H_2SO_4)，且在可能的中和後再循環以供進一步的浸濾，如將在下文中說明者。

然後，將負載有機物 (LO) 27 藉由與強酸物流 29 (亦稱為“汽提電解質 (SE)”) 接觸而汽提出其 Cu 含量，如 28 處所示，該強酸物流 29 從電解提煉 30 再循環，且其將負載有機物 (LO) 27 轉化成汽提有機物 (SO) 23。然後，使汽提有機物 (SO) 再循環至萃取 20 及 26 中，以完成迴路，如圖 1 中物流 23 所示。

藉由汽提程序 28 而使汽提電解質 29 中富含 Cu，因而轉化成富集電解質 (PE) 32，其被運送至電解提煉 30 做 Cu 的回收。

由溶劑萃取迴路 26 產生的萃餘物 41 為酸性。如上所述，其有部分為加壓氧化 12 或強化酸浸 16 或兩者所需。然而，一般會有過量的萃餘物 41，如下所述，其將被中和。

如 44 處所示，萃餘物 41 分流成三個物流，46、47 及 48。萃餘物分流 44 視加壓氧化 12 及浸濾 16 之需要而測定，而將剩下的部份中和，如 35 處所示。

富集電解質 32(PE) 含有約 45–50 g/L Cu 及約 150–160 g/L 自由酸 (如 H_2SO_4)，且經受電解提煉 30 以使 Cu 濃度降低約 10–12 g/L Cu 而產生呈高純度陰極形式的金屬銅。電解提煉 30 通常在連續模式下進行，而每 5–8 天進行陰極的剝除。

在電解提煉 30 期間，富集電解質 32 被轉化回含 Cu 含量耗乏但酸性較高的汽提電解質 29。汽提電解質 29 的組成為約 35–40 g/L Cu 及約 170–180 g/L 自由酸，之後將其使用於溶劑萃取迴路中做更多汽提步驟。此完成汽提電解質–富

集電解質的循環。

在加壓氧化 12 中，濃縮物中少量的硫被氧化成硫酸，必須將其移除以避免累積。大部分此種硫氧化作用係由於上述的黃鐵礦反應（4）所致。

如圖 1 中 33 及 35 處所示，藉由將來自溶劑萃取 20 及 26 的兩個萃餘物流 40 及 41 之一或二者部份中和而將硫酸移除。實際上，因為並非所有的酸皆應被中和，因而僅一部分的萃餘物 41 被中和，剩下的為浸濾 16 及/或送至加壓氧化 12 的酸進料所需，舉例而言，如反應(1)中所示。

中和 33 及 35 分別作用於來自溶劑萃取 20 的萃餘物 40 及萃餘物 41 的經選擇部份（在分流 44 後的物流 47），使用石灰石， CaCO_3 ，而與含水物流中的自由酸反應。此程序係在一系列以重力溢流串聯的攪拌槽中進行，很像強化酸浸 16。此形成作為固體副產物的石膏， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，如 36 及 37 處所示，將其過濾並洗滌。將來自兩個過濾步驟 36 及 37 的石膏濾餅合併做處置。然後，使來自過濾 36 的濾液或經中和的物流與剩下的酸性萃餘物（物流 46）混合，如 38 處所示，所得產物為用於加壓氧化 12 的進料物流 13，藉此而完成迴路。使用來自中和 35 的濾液作為在強化酸浸 16 之後的 CCD 迴路（液/固分離 17）中的洗滌液 138。使物流 48 再循環而用於浸濾 16 中。

如圖 2 中 50 處所示，依照金及銀的含量，使來自強化酸浸 16（在液/固分離 17 之後）的殘渣經受浮選。在此程序變化中，當省略浸濾 16 時，毫無疑問地，殘渣 31 將來

自於加壓氧化 12 及液/固分離 18。

經液/固分離 17 及 18 後，只要實際上可行，使固體經受徹底洗滌以移除夾帶的溶液，因此有利於貴金屬的萃取，尤其是藉由降低可溶性 Cu 的輸入而達成。

浮選 50 的目的為去除貴金屬價值最小的，典型而言， $< 0.5 \text{ g/t}$ 金或銀同等物的尾渣流 52，而仍從來自浸濾 16 的殘渣 31 中回收超過 90% 的貴金屬而形成浮選濃縮物 54。浮選 50 的主要目的為防止氧化鐵及礦渣進入尾渣流 52 中。

回收至濃縮物 54 中的主要成分為元素硫、未反應的硫化物及最重要的貴金屬。

浮選 50 是一個視情況可選用的步驟，在所有案例中並非必要的，但對於具有特別低等級金及銀的濃縮物而言，是有用的步驟，因為低等級不足以讓金-銀的回收步驟具有經濟效益。

相反地，浮選 50 不適用於高等級材料，因為進入尾渣流 52 中的損耗很可能構成經濟效益的縮減。雖然浮選 50 為有效率的，但其並非 100% 有效，不可避免地會有某些小量的貴金屬（1-10%）損耗進入尾渣流 52 中。

然而，藉由將尾渣 52 去除，如是產生的浮選濃縮物 54 具有較小的質量，有提高的貴金屬濃度，因而使後續金-銀回收的成本較低。

質量損耗係取決於進料材料中元素硫及未反應硫化物的比例，但一般而言，約 30-65% 的質量損耗可因應 1.5 至 2.5 倍的貴金屬含量（如 g/t ）的提高而達成。

將尾渣 52 去除傾向於降低後續氰化步驟的成本。此尤其適用於當金及銀的價值低而可能不足以負擔此程序的成本時，除非可達成某種升級。

浮選程序 50 係依照已建立完善的浮選準則。由於元素硫為主要被浮選的成分，且其為容易被浮選的礦物，因此，浮選所需的試劑量不多，僅為小量（20–100 g/t）的起泡劑，例如 Aeroflot™（Cytec Corp.），以及約 50 – 100 g/t 的收集劑，例如 Aero™ 5688（Cytec Corp.）。貴金屬的回收效果可藉由特殊的金–銀收集劑而提昇，例如 Galactosol™（Cognis Corp.）。

浮選 50 一般係在殘渣 31 的原本 pH 值下進行，在水中漿化後之後，亦即約 pH 1.5 – 2.5。浮選迴路典型而言剛好具有六個粗選機槽，而沒有淨化器或清潔器，且具有約 30 – 120 分鐘的總滯留時間。

經浮選 50 後，將濃縮物（漿液）過濾 51（參見圖 2）而產生濃縮物（濾餅）54。

根據殘渣 31 中的硫含量，如是產生的濃縮物 54 一般具有約 35% – 70% 的殘渣 31 的質量回收率。這種高的質量拉力確保貴金屬進入尾渣 52 的損耗最少。

典型而言，金及銀回收至濃縮物 54 中是 90% 過量，而 S 的回收率甚更高。最終的元素 S 等級在濃縮物 54 中一般而言介於 35% 及 75% 之間。接著，處理濃縮物 54 以回收貴金屬，而將尾渣 52 與最終殘渣一併丟棄至尾渣池中。

如 60 處所示，使浮選濃縮物（濾餅）54 漿化，在該處，

其係與再循環的無效氰離子溶液 56 混合而形成高密度漿液，適合泵送至加壓容器中。典型而言，完成的漿液為約 600 g/L 固體。使用再循環無效溶液 56 取代水，因為此使水添加至氰化迴路中的量減至最少，因而使水平衡所需的洩流減至最少。

同時，添加熟石灰 58 以中和任何殘留在濃縮物 54 中的酸成分，並且將 pH 值提高到約 pH 10 - 11，以準備氰化。

每噸的殘渣 54 需約 25-50 kg 的石灰，意指，在此程序期間，殘渣 54 中的某些固體成分會與石灰 58 反應，由於量過高而無法以存在殘渣 54 中的少量夾帶酸計量。咸信，有某種黃鉀鐵礬類型的相，連同赤鐵礦一併存在於殘渣 54 中，其將解釋相對高的石灰消耗量，由於已知黃甲鐵礬以此方式與石灰反應而轉化成單純的 Fe 氧化物，並在此中釋放出酸式硫酸鹽。

此程序中的下個步驟為加壓氰化 70，其中來自酸浸 16，或者若無酸浸 16 存在，來自加壓氧化 12 的經製漿及中和的殘渣 101，無論是否有浮選升級，係在約 1000-10,000 kPag (145-1450 psig) 之高壓氧氣 116 存在下，以再循環的氰化物（鈉）溶液 73 浸濾。

不像‘474 號專利’之程序，在氰化前不需要硫移除的步驟（針對元素硫），因而大幅地簡化程序並降低成本。此種簡化部份係藉由時程短的氰化達成，此使硫氰酸鹽形成的時間減到最少，且亦藉由急驟蒸發達成，其在加壓氧化後，使夾帶在固體（元素）硫顆粒中的貴金屬量減至最少。

大體上，再循環的溶液提供加壓氰化所需的大部分氰離子試劑，但在迴路各處中不可避免的氰離子損耗係藉由在濃縮溶液中添加小量的補充 NaCN (103)，例如 25–200 g/L [NaCN] 來補償。

此程序可在溫和攪拌的加壓反應器（高壓釜）進行，其與加壓氧化 12 中所使用反應器類似，但其係在較少攪拌且在周圍溫度，亦即，約 5°C – 35°C 下操作，雖然亦可使用更高的溫度。此程序可以批次或連續模式進行，但最可能的情況為後者較適合用於工業應用中。

另可選擇地，可使用長度長且相對小直徑的管線反應器，藉以達到紊流條件（具有極大的雷諾數），以誘發適當的相混合（氣體、液體及固體），如此類反應器已知者。

滯留時間相對而言較短（相較於傳統常壓氰化），約 30–120 分鐘，意外地，此情況被發現足以在此條件下從殘渣 54 中獲得極佳的貴金屬回收率。相反地，傳統（常壓）氰化具有較長的滯留時間，例如 24–72 小時。根據可隨濃縮物的不同而改變的金溶解速率，滯留時間可在上述限度之間變動。

已發現加壓氰化 70 具有令人驚訝但非常重要的益處。短滯留時間使氰化期間硫氰酸鹽（NaSCN）的形成減至最少，甚至在使用高壓氧氣之情況下亦然。相較於使用上述典型具有長滯留時間的常壓氰化，硫氰酸鹽的形成可因而大幅減少。相較於傳統具有長滯留時間的常壓氰化，本發明中硫氰酸鹽形成可減少多達 10 倍或更多。

(應注意，在此說明書中，為了簡便，省略了大部分化合物中的鈉，因此硫氰酸鈉 (NaSCN) 一般僅稱為“硫氰酸鹽”。氰化鈉為一般的氰離子浸濾劑，雖然可使用其他化合物，例如氰化鈣。氰化銅化合物 ($\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$) 一般稱為氰化銅等等。)

濃縮物 54 之氰化 70 的主要副產物 (除了溶解的貴金屬外) 為氰化銅 (雖然尚有其他種，但典型而言為 $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$)、硫氰酸鹽 (NaSCN) 及氰酸鹽 (NaCNO)。這些為造成高氰離子消耗量的物種，因此，使這類成本高的副產物減至最少即為本發明的重要目標。

尤其，過量硫氰酸鹽的形成可能有礙於此程序的經濟效益，此乃由於這種形式的氰離子損耗一般無法藉由習知方法而回收。

溶液中氰離子的濃度對於本發明而言極為重要，尤其是活性氰離子及總氰離子濃度。

為了在銅濾渣的加壓氰化程序期間達到符合要求的金及銀的浸濾效果，已發現必須將活性氰離子 (一種在以下術語定義中說明的術語) 維持在高含量。需要約 1000 ppm 或 mg/L 作為活性氰離子的 NaCN 以達到高金及銀回收率，雖然此可從約 500 變動至 2000 ppmNaCN 活性氰離子。

亦發現有必要將總氰離子 (如術語定義中所定義的術語) 限制在約 3000-4000 ppmNaCN，以使成為 HCN 蒸氣，最終殘渣中的夾帶氰離子溶液等氰離子損耗減至最少，另外亦使加壓氰化期間的硫氰酸鹽形成減至最少。實際上，

總氰離子濃度可從 1000 變動至 10,000 ppmNaCN，但已發現，3000-4000 ppm 的範圍是最適當的。此情況可在氰離子損耗、最小規模的工廠及符合要求的金及銀回收之間提供最佳的折衷。

由加壓氰化 70 所得的漿液 71，舉例而言，係以連續方式從加壓容器中排放出，並暫時儲存於儲存槽中，如 72 處所示，將該漿液過濾，且為了獲得最佳的金及銀的回收效果，先以無效溶液 105 第一次洗滌，接著以新鮮水 115 洗滌，以獲得最佳的氰離子溶液回收率。舉例而言，將含有低於約 0.2 ppm 金的所得濾餅（117）處理棄於尾渣。接著，如 74 處所示，先藉由習知的碳吸收或其他吸收劑，例如為此目的發展的專屬樹脂，處理經合併的濾液 118（富集溶液）以回收貴金屬，接著，在所得的無效溶液 76 再循環回加壓氰化容器（如物流 73 所示）之前，處理該無效溶液做氰離子的回收。

藉由一或數種商業實施的程序處理來自碳吸收 74 的負載碳或樹脂 75，以回收貴金屬。典型而言，此包括碳或樹脂的溶析 77，接著進行析出液 79 之電解提煉 80 以獲得金/銀產物。

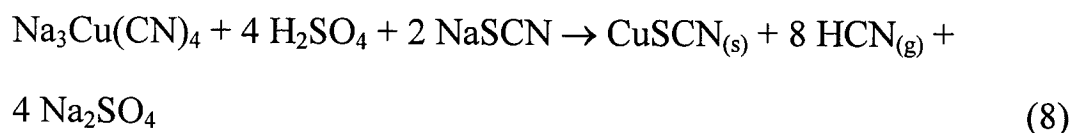
如 130 處所示，將來自碳吸收 74 的無效溶液 76 分流成物流 104 及 132。經受氰離子回收程序的物流為物流 132。

將不經受氰離子回收的剩餘物流 104 再循環，並在 134 及 136 處分流而形成物流 105、106 及 56，其分別用於上述所提的第一次洗滌、加壓氰化 70 以及製漿及中和步驟 60。

氰離子回收程序相當的複雜，且有許多變異。基本上，必須處理無效溶液 76 以將上述所列的三種副產物移除，亦即，Cu、硫氰酸鹽及氰酸鹽，否則，其將不定地累積在再循環溶液 104 中。

主要藉由著名 AVR(酸-揮發-再中和)程序之改良修飾來處理氰化銅，其中大部分貼附在氰化銅錯合物中的氰離子皆被回收成活性氰離子(NaCN)，並使其再循環而用於更多的金及銀浸濾(物流 73)。因此，氰離子轉化成氰化銅之氰離子並非氰離子的淨損耗，但其確實代表在再循環中的一種成本。使氰離子錯合物中的銅沈澱為固體 CuCN 或固體 Cu₂S(使用一種硫化物沈澱劑，例如 NaSH)，見下文，或較佳為固體 CuSCN。在大部分情況下，藉由後續的處理，例如藉由再循環(物流 82)至加壓氧化 12，此種 Cu 可從此類沈澱物中回收，且因此不算 Cu 回收中的損耗。

一般而言，已發現使用 CuSCN 沈澱法將 Cu 移除是有益處的，因為此同時將硫氰酸根離子從再循環的氰離子溶液中移除。此程序在酸化及沈澱 78 期間進行，此時，無效溶液 132 被 H₂SO₄(113)酸化，以使 pH 從鹼性(pH 10 - 11)降低至酸性範圍(pH 2 - 4)。在酸性溶液中，氰化銅錯合物不穩定，會形成 HCN、Cu⁺及 Na⁺離子，因此使 Cu⁺離子與 SCN⁻離子反應而形成不可溶的 CuSCN。總反應為：

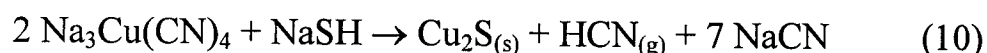


然而，反應(8)要同時將 Cu 及 SCN 從溶液中移除的程度，本質上受限於存在量較少的成分。根據送至加壓氰化 70 的進料材料，以及加壓氰化 70 的操作條件，有可能形成過量的 Cu 或者過量的 SCN。舉例而言，在加壓氰化 70 中，較長的滯留時間會造成高的 SCN 生成量，而在酸浸 16 中不恰當的浸濾造成在加壓氰化 70 中存有高量的 Cu。又，基於目前尚未完全瞭解的原因，在加壓氰化 70 中 SCN 的生成量會因使用不同的進料材料而有不同。

可藉由酸化而沈澱成固體 CuCN 以將過量的 Cu（超過反應(8)的需求量）移除，如以下反應：



或者，藉由使用例如 NaSH 的試劑硫化以沈澱固體 Cu₂S，如以下反應：



僅可藉由使無效溶液經由氰離子破壞迴路 90 洩流而將過量的 SCN 移除，如下述。

上述說明的第三種副產物為氰酸鹽，或 NaCNO。在氰化 70 期間會形成小量的此化合物，其被認為與銅的氰化期間銅離子（Cu²⁺）還原成亞銅離子（Cu⁺）有關。令人驚訝地，CNO 的形成量相當小，較期望中來自 Cu 的氰化的量還少，但仍為顯著。氰酸鹽傾向於在再循環過程中累積在氰離子溶液中，最終必須以某些方式將其移除。

一旦以氰離子破壞迴路 90 處理溶液時，CNO 及任何殘餘的 SCN 離子可從迴路中排放而進入尾渣池中，因為這些物種就我們所知並不被考慮有毒性。

用於氰離子回收的酸化 78 係在密閉式反應器中進行，以容納所有的 HCN 蒸氣，並連續添加硫酸 113 以達到 pH 2-4。單一管式反應器是適合的，在周圍溫度下的滯留時間為約 15-45 分鐘。由於靜態混合器已足夠，因此不需要機械攪拌器。

如 84 處所示，酸化漿液 81 係藉由附加的過濾器過濾，以移除 CuSCN 固體 82 及其他沈澱的固體，例如 CuCN，而將氣相及水相兩者一併留在濾液 85 中，其銅含量低。可以新鮮水 114 洗滌濾餅，並將其再循環至加壓氧化 12 中進行 Cu 的回收。

如 88 處所示，將濾液/氣體混合物 85 在 88 處分流成兩個物流 86 及 87。一物流 86 進入中和 89 中，而另一物流 87 則進入 HCN 汽提 92 及吸收 94 中，以在經受氰離子破壞階段 90 前移除大部分的氰離子。

分流 88，有部份係根據水平衡的需求而測定（最終將輸送至汽提 92 的物流丟棄），而有部分則根據限制氰離子在再循環無效溶液 73 中的總氰離子品位的需求而測定（限制 HCN 蒸氣在整個迴路中的損耗）。據發現，約 3000 ppm 總 NaCN 的上限值對於使揮發物的損耗降至最低而言為適當的。

氰離子品位大部份進而由與氰離子錯合的 Cu 濃度而測

定。當 Cu 浸濾低時，氰離子品位亦低，若在足夠低的情況下，所有的酸化產物即可進入汽提塔 92 中。

相反地，當 Cu 浸濾高時，更多的酸化產物必須經過中和 89，而不是汽提 92，因為此路徑使更多的 Cu 沉澱在在下個循環直到酸化。

中和 89 的目的為將 pH 值提高至用於加壓氰化 70 中的程度，亦即 pH 10-11，並且使此物流再循環成無效溶液（物流 73）。

使用苛性鹼 119 作為中和 89 的試劑。每噸送至工廠的進料需約 2-4 kg 的 NaOH。一些額外的 NaOH 係藉由來自 HCN 吸收 94 的產物物流 121 供應。

中和 89 期間的條件典型而言為 5 - 60 分鐘滯留，於周圍溫度下，於密閉反應器中，以防止 HCN 蒸氣的損耗。機械攪拌反應器或靜態混合器都適合，使用連續添加及排放。

在操作期間，使用添加的 NaOH (119) 或已在溶液中作為 Na 源的 Na_2SO_4 使 HCN 氣體轉化回 NaCN。

在汽提 92 期間，在填充塔中，藉由空氣流的接觸而將濾液流（酸化產物）87 中的 HCN 氣體汽提出，此方便地以連續操作模式進行，而產生 HCN 蒸氣 93 及含低氰離子的溶液 96。在所使用的 pH 值 pH 2-4 之情況下，HCN 可容易地被汽提出，且實際上觀察到定量的 HCN 回收率。

周圍溫度是適當的，且每分鐘內每 m^2 填充物中約 1.0 升的空氣流 107 是適當的，雖然此可能變動甚大。

然後，使用習知的吸收實務，以連續方式，使現含有

HCN 的氣體產物 93 在苛性鹼溶液 112 中吸收 94。已發現泡罩板或填充塔是適當的。

在吸收器 94 中的條件為以濃縮形式添加 NaOH 112 以將 pH 值維持在 pH 11-12。NaOH 的消耗量典型而言為 2-4 kg/噸殘渣。

在吸收器 94 中，HCN 會轉化成 NaCN 以產生 NaCN 溶液 121，然後，其會進入中和反應器 89 中，而與其他濾液物流 86 形成合併物流，其經再循環為流至加壓氰化 70 的無效溶液 73。將洗淨的氣體 123 排出至大氣中。

氰離子破壞 90 係用以處理來自汽提塔 92 的低氰離子溶液 96，以維持整體水平衡，並且將某些不定累積的不純物排出。

更具體地，根據習知技術，使用 SO_2 或過氧化物作為氧化劑 111、空氣 110 及硫酸銅 108（作為催化劑）而經由氰離子破壞迴路 90 處理低氰離子溶液 96。使用熟石灰 109 提高並維持在 pH 8。

藉由空氣/ SO_2 混合物 110/111 使可能存在於溶液 96 中的強酸可分解氰離子種有效地氧化成氰酸鹽。明顯地，SCN 並不會被此程序影響，且實際上，其並沒有改變。

主要的產物物種為氰酸鹽，CNO，其被認為對於環境相對地無不良影響，因此可將其排放至尾渣池中。

典型而言，以連續模式使用兩個反應器，其中在第一個反應器中使用熟石灰將 pH 值控制在 pH 7-9，而空氣/ SO_2 進入此兩反應器中。空氣混合物中的 SO_2 含量典型而言為

1-2%，但可變動。硫酸銅係以約 0.03 kg/t 殘渣的劑量添加。

合併兩個反應器的滯留時間為約 4-8 小時，且周圍溫度是適當的。

然後，如 98 處所示，藉由真空方法將來自氰離子破壞反應器的產物漿液過濾而產生濾液 100 及濾餅 102。濾液 100 可再循環回加壓氧化 12 或被排放至流出物或尾渣池中。

濾餅 102 大部分由石膏 (>95%) 組成，含有微量的 Cu 及 Fe (來自微量的氰化鐵，其亦被浸濾出)。其被送至尾渣。

以下提供數個實施例以論證新的改良。

表 1A 顯示用於實施例中所使用的不同濃縮物的主要分析結果。表 1B 概要說明由礦物學家所測定的礦物學鑑定結果，與分析結果一致。

表 1A： 實施例中所使用的濃縮物的分析結果

濃縮物編號	銅	鐵	硫	金	銀
I	26.4%	29.9%	35.4%	8.9 g/t	64 g/t
II	28.3%	25.8%	28.8%	9.1 g/t	51 g/t
III	28.5%	29.9%	26.4%	12.0 g/t	32 g/t
IV	28.3%	28.9%	31.7%	7.1 g/t	15.5 g/t

表 1B： 實施例中所使用的濃縮物的估計礦物學鑑定結果

濃縮物編號	黃銅礦	銅藍	斑銅礦	輝銅礦	黃鐵礦	磁鐵礦
I	63%	1%	6%	x	21%	x
II	60%	1%	11%	x	12%	x
III	73%	x	4%	0.5 %	0.5%	10%
IV	82%	x	x	x	6%	x

實施例 1

以下實施例顯示使用習知技術處理銅-金濃縮物的結果，亦即加壓氧化及浸濾以萃取銅，接著在大氣壓力下（空氣中）以適量的氰離子使殘渣氰化以回收金及銀。

a) 銅萃取

將 143 g 主要由黃銅礦構成且含有 20% 黃鐵礦及少量斑銅礦的濃縮物 I 置於實驗室級棒磨機中濕式研磨至 97% 通過 45 微米篩網。對於銅濃縮物而言，黃鐵礦之含量相對較高，在濕式冶金銅回收程序，例如在‘708 號專利’中所描述的程序中，此一般會導致高度的硫氧化。使用 1050 mL 組成含有 12 g/L 的 Cl、12 g/L 的 Cu 及 15 g/L 的 H_2SO_4 之 $CuSO_4-CuCl_2-H_2SO_4$ 溶液使經研磨的固體形成 130 g/L 固體的漿液。將該漿液置於 2L 的鈦製高壓釜中，然後將其密封，並外部加熱至 150°C。一旦達到目標溫度，在 150°C 之操作溫度下，在高壓下將高純度（100%）氧氣供應至高壓釜中以達到總壓 1380 kPag（200 psig）。在此溫度下，漿液具有約 410 kPag 的蒸汽壓，因此，非凝結性氣體的分壓為約 970 kPag。此主要為氧氣，但含有少量在密封過程中夾帶的氮氣，及一些 CO_2 （其可在反應期間形成，來自於進料酸與樣品內少量碳酸鹽礦物間之副反應）。

基於與硫化物礦物的反應，例如反應(1)，氧氣只要一經供應，即會在高壓釜中迅速地被消耗。然而，容器中的壓力係藉由新鮮氧氣供應槽而維持在約 1380 kPag，在該供應槽上裝設設定在此壓力下的恆壓調節器。以此方式持續

反應 90 分鐘，同時，藉由供應有冷水的內部冷卻線圈而將溫度維持在 150°C 。在此期間中，劇烈地攪拌漿液以使氧氣細緻地分散在漿液內並達成快速的反應速率。

藉由測量供應給高壓釜的氧氣槽的重量損耗來測定氧氣的吸收量，並校正少量的損耗。在這些條件下 90 分鐘後，使用內部冷卻線圈及緩和地洩壓而在一段數分鐘的期間使所得的漿液冷卻至 80°C 。然後，過濾該漿液，並以水徹底地洗滌，而產生 118 g 含有 0.96% 銅、10.0 g/t 金及 45 g/t 銀的殘渣，985 mL 含有 44 g/L 銅、12 g/L 氯、9 g/L 自由酸且 pH 值為 1.39 的初級濾液，以及 2125 mL 含有 1.8 g/L 銅及 0.5 g/L 氯的洗滌濾液。

由於黃鐵礦的氧化，產物液體的酸度夠高，因而不會形成鹼式硫酸銅，且所有的氧化銅皆被浸濾出。因此，不需要進一步的浸濾以回收銅，有 97% 的銅進入溶液中。

應瞭解，由於在此種小型測試裝置內的機械因素，某些少量金及銀的損耗可在此步驟中發生。未偵測到明顯的金或銀的溶解。

b) 金及銀的萃取

在覆蓋的玻璃燒杯中，使用 98 mL 在周圍溫度 (20°C) 下的新鮮水將 45 g 由銅浸濾獲得的殘渣製漿成 390 g/L 固體，並使用 2.3 g 漿液狀的石灰 (250 g/L 石灰漿液) 將其 pH 值提高到 10.6。將 0.25 mL 之 100 g/L NaCN 溶液添加至漿液中，以獲得 0.25 g/L NaCN 的初始濃度，並開始氰化程序。使用一般的空氣限制進口，在周圍溫度及壓力下緩和

地攪拌漿液 72 小時。當試驗完成後，將漿液過濾並以新鮮水洗滌，而產生 47 g 含有 8.2 g/t Au 及 24.8 g/t Ag 的濾餅，54 mL 含有 166 ppm 總氰離子、77 ppm Cu、8 ppm SCN、0.7 ppm Au、8.3 ppm Ag、28 ppm CNO 的濾液，以及 359 mL 含有 17 ppm 總 NaCN、8 ppm Cu、2 ppm SCN、0.08 ppm Au、0.9 ppm Ag 及 3 ppm CNO 的洗滌水。根據溶液及殘渣分析兩者，由此殘渣所得金回收率為 15%。銀萃取率為 45%。

表 5A、5B 及 5C 顯示此實施例的更多數據及計算結果。

c) 結論

銅的萃取效果良好，但金的萃取效果不佳。

就 0.5 kg 的 NaCN/t 殘渣而言，在金萃取中試劑的消耗量在典型用於金礦者的範圍內，但金及銀的萃取不佳。因此，結論為此實施例所使用的程序條件（傳統上在周圍空氣壓力下的氰化）不適用於銅殘渣。很多添加的氰離子因氰化銅或硫氰酸銅的形成而消耗，因而沒有足夠的自由氰離子可用於金及銀的萃取中。

此實施例說明了面對此程序中從銅殘渣萃取金及銀的挑戰的基本難處。

實施例 2

以下實施例說明增加氰離子濃度對於金及銀回收以及對於氰離子消耗的效果。為了使因高濃度而造成的氰離子損耗減至最低，在反應開始時添加部份的 NaCN（總量的 10%），然後在反應的整個過程中，緩慢地添加剩餘的 90%，以補償氰離子的損耗，並使氰離子的濃度全程維持在較高

量狀態。

a) 銅萃取

再次將 143 g 的濃縮物 I (表 1) 研磨並在一批次程序中經受加壓氧化，條件與實施例 1 中所描述者類似，除了較少的滯留時間，60 分鐘。將含有 10.5 g/L 金及 43 g/L 銀的洗滌殘渣用於金及銀的萃取。

b) 金及銀的萃取

使用新鮮水將 121 g 由銅萃取獲得的殘渣製漿成 400 g/L 固體，並使用石灰將 pH 值中和成 10.6。將少量 100 g/L 的 NaCN 溶液添加至漿液中而使漿液中達到 0.5 g/L NaCN 的初始濃度，並開始氰化程序。如先前一樣，在周圍溫度及壓力下，於一小型、部份覆蓋的燒杯中攪拌（溫和地）漿液 66 小時。

在此試驗的第一個 60 小時的時程中，持續性地以每小時 0.8 mL 之速率計量添加濃 NaCN 溶液，直到總共 5 g/L NaCN 添加至漿液中。66 小時後，將漿液過濾並以新鮮水洗滌，而產生含有 4.2 g/t Au 及 6.2 g/t Ag 的濾餅（126 g），含有 1.47 ppm Au、10.2 ppm Ag、2796 ppm 總氰離子、3500 ppm SCN、1098 ppm Cu、169 ppm CNO 的濾液（300 mL），以及含有 166 ppm 總 NaCN、57 ppm Cu、172 ppm SCN、0.09 ppm Au、0.6 ppm Ag 及 11 ppm CNO 的洗滌水（1350 mL）。

根據固體分析，由此殘渣所得金萃取率為 58.1%，而銀則為 85.1%。

更詳細的結果如以下表 10 所示。

c) 結論

使用傳統氰化（在周圍壓力下）添加的額外氰離子（較實施例 1 高出 10 倍）可得到較佳的金及銀的萃取，但仍為無法接受的低。又，試劑的消耗量極高，其為 17.6 kg NaCN/t 殘渣。

實施例 3

以下實施例重複實施例 2 的條件，亦即在周圍空氣壓力下氰化，且在浸濾期間持續添加氰離子，但更進一步將氰離子的濃度提高以顯示其對於金及銀回收的效果。

a) 銅萃取

再次將濃縮物 I 研磨並在一批次程序中經受加壓氧化，條件與實施例 2 中所描述的條件類似。

在這些條件下加壓氧化 60 分鐘後，使漿液冷卻、過濾而產生初級濾液，然後徹底地以水洗滌而產生含有 1.0% 銅、10.5 g/t 金及 56 g/t 銀的殘渣，以及次級或洗滌濾液。基於殘渣的銅含量，銅的萃取率為 97%，而質量損耗為 17%。

b) 金及銀的萃取

在如實施例 2 及 3 中的小型玻璃燒杯中，使用新鮮水將 75 g 由銅萃取獲得的殘渣（乾基）在周圍溫度（ $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ）下製漿，並使用石灰將 pH 值調成 10.6。經製漿後，漿液的固體密度為 150 g/L 固體，較實施例 2 為低。選擇此密度，因為有較大量的氰離子將被添加。將漿液的固體密度降低具有將溶液中的氰離子稀釋的作用，因而可減少揮發損耗。

將 14.3 mL 的 100 g/L NaCN 溶液添加至漿液中以開始氰化程序，在溶液中的初始濃度為~3000 mg/L NaCN。在週期性的時間間隔中進一步添加濃 NaCN 溶液，藉以維持 3000 mg/L 經滴定的氰離子濃度（經由滴定而測定），參見以下的術語定義。在氰離子添加步驟間，經滴定的氰離子濃度降低。圖 3 顯示滴定的氰離子對時間的作圖。

在氰離子浸濾的首 7 個小時內有五次 NaCN 溶液添加，每次為 1 – 2 小時的間隔。每次皆添加足量的氰離子以將滴定的氰離子提高到高達 3000 mg/L 的程度。

在 7 小時後，在無進一步添加的情況下持續氰化 17 小時（過夜）。隔天在進一步滴定後，再添加 3 次，最後一次在第 28 小時。進一步攪拌該漿液 20 小時（總時間為 48 小時），然後終止試驗。將該漿液過濾以獲得濾餅、濾液以及洗滌濾液，依照實施例 1 的方式分析各項。此實施例的 NaCN 添加分佈型如表 2 所示。

表 2：實施例 3 中 NaCN 的添加情形

時間 (hrs)	經滴定的 NaCN (g/L)	添加的 NaCN 克數	累積的 NaCN 克數	累積的 NaCN 劑量 (kg NaCN/t 進料)
0	3	1.4	1.4	18.7
1.3	0.61	1.1	2.5	33.3
2.3	1.5	0.73	3.23	43.1
3.3	1.25	0.86	1.09	54.5
5.3	1.04	0.98	5.07	67.6
7.3	1.14	0.95	6.02	80.3
23.3	0.23	1.43	7.45	99.3
24.8	1.18	0.95	8.4	112.0
28.8	0.89	1.13	9.53	127.1
48.0	x	0	9.53	127.1

在整個 48 小時的滯留時間中，總共添加 9.5 g 的 NaCN，或者 15.1 g/L 的 NaCN。

本實施例的更多數據及結果顯示於表 5A、B 及 C 中。

最終的產物液體含有 5040 mg/L 的 SCN。在本實施例中，金及銀的回收率分別為 91%及 98%，較實施例 1 及 2 有所改善。然而，氰離子的添加總量為 127 kg NaCN/噸進料固體，對於具有經濟效益的程序而言此添加量過高。從產物液體的溶液分析，計算出因形成硫氰酸鹽而造成的 NaCN 損耗為 28 kg/t 進料，因銅所造成的為 17 kg/t 進料，而因形成氰酸鹽所造成的為 1.9 kg/t 進料。根據推測，剩餘的損耗係因揮發以及任何未使用而殘留在浸濾溶液中的氰離子。

c) 結果的闡述

由此實施例所獲得的數據顯示在圖 3 中，其中經滴定的氰離子含量顯示為時間的函數。由圖可知，在首先的幾個小時內，經過短暫的時間後，亦即在一小時內，滴定的氰離子濃度由 3000 mg/L 急促地下降至 1500 mg/L 或更低，顯示在此階段中氰離子的消耗快速，可能主要由於氰化銅的形成所致。

在前 24 小時最後，滴定的氰離子已降低至約 200 mg/L，隨後續添加 NaCN，觀察到經滴定的氰離子進一步（較緩慢地）降低，可能由於硫氰酸鹽的形成所致。

在試驗終了時，經測量，濾液中的總氰離子量為 2227 mg/L NaCN。同樣地，濾液中的 Cu 經分析為 802 mg/L 的

Cu。經由這些分析，可能要考量在此階段的溶液中是否存有任何具有活性的氰離子（參見術語定義），亦即，未另外錯合且因此可用於金浸濾的氰離子。

在試驗終了後所取得的樣品中，氰離子的總量（以重量計）不足以使所有的 Cu 都錯合成四氰錯合物，亦即，其小於 Cu 的濃度的 3.085 倍：

(i) 需要 $802 \text{ mg/L Cu} \times 3.085 = 2474 \text{ mg/L}$ 的 NaCN 以使所有的 Cu 錯合成四氰離子錯合物；

(ii) 觀察到的總氰離子量為 2227 mg/L 的 NaCN；以及

(iii) 計算而得的活性氰離子 $= 2227 - 2474 = -247 \text{ mg/L}$ ，亦即為負數。

然而，此（ -247 mg/L 的活性氰離子）為在氰離子浸濾期間，亦即 48 小時結束後所計算出的數值，且在最後的 20 小時中，亦即在 28–48 小時期間，無進一步的添加。

在圖 4 中顯示計算的活性氰離子為時間的函數。非常粗略地，其由 -1000 mg/L NaCN 的低量（24 小時）變動至高達 $+1700 \text{ mg/L}$ ，其平均為約 $+200 \text{ mg/L}$ 的 NaCN。

注意：在試驗期間的活性氰離子含量係使用滴定氰離子程序估計，假設銅-氰離子錯合物係僅由 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ 及 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ 滴定至 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 。亦假設在第一個小時內所有的銅皆被浸濾至溶液中，且因而使用銅分析法測定整個試驗中與銅錯合的 NaCN 量。活性氰離子係由經滴定的氰離子數值並減去錯合為 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 的 NaCN 計算而得。

d) 結論

添加的額外氰離子造成良好的金及銀的萃取（91%及98%），其係由於在大部分氰化期間，活性氰離子的濃度維持於正值所致。然而，試劑的消耗量極高，為 127 kg NaCN/t 殘渣。藉著形成氰化銅及硫氰酸銅而消耗大量的氰離子，但亦有“未計量的”損耗，可能由於溶液中所使用的氰離子濃度極高且滯留時間長而造成 HCN 的揮發所致。

這些條件，連同將 9.5 g 的 NaCN 完全添加至浸濾（氰化容器），並不會得到有經濟效益的程序。

因此結論為，傳統上在大氣（周圍）溫度及壓力條件下進行，滯留時間長之用於銅殘渣上的氰化程序可將金及銀浸濾出，但僅當活性氰離子濃度維持在正值之情況下才具有此效果。

實施例 4

在前述三個實施例中，對於銅的萃取（加壓氧化）以及金及銀的萃取（常壓氰化）兩者皆採用批次模式。

在此實施例中說明了，在金的浸濾期間，經由連續式加壓氧化所產生的銅殘渣對於金萃取及氰離子消耗的影響。氰化的程序與實施例 3 相同，而在整個試驗期間有週期式氰離子添加。

用於本實施例中的加壓氧化程序為上述提及的程序變化，其並不包括後續的酸浸。

a) 銅浸濾—先導規模的連續模式

藉由使用加裝了 Tyler Series 325 網目篩網之震盪式篩網第一次篩選而使銅濃縮物 I 從獲得後的 42% +37 微米

(400 網目) 降低至 8% +37 微米，然後將製漿的篩上物固體置於連續式球磨機中研磨。使經研磨的固體稠化，然後與篩下物固體再合併而形成 65% 的固體漿液，其足夠的流動性適合用於將其泵送至加壓容器中。

加壓氧化所使用的加壓容器為 66 L 的鈦製高壓釜，在減去內容物所消耗的空間、漿液上方的氣體體積以及夾帶在漿液中的氣體之後，具有約 30 L 的漿液有效體積。直徑為 30 cm 的高壓釜為水平式的圓柱狀設計，具有 5 個大小概略相等的腔槽，腔槽間以高度達腔槽高度的約 80% 的隔板牆隔開。每個腔槽皆設置有機械式攪拌器、擋板及氧氣噴佈器，用以有效地將氧氣輸送並分散於漿液中。

藉由連接至加熱或冷卻源（根據需求）的內部線圈提供容器內部的溫度控制，且提供連續但分開地輸入兩個進料流，亦即濃縮物漿液及進料酸。根據位於最後一個腔槽內的水位感測器而以半連續式卸料，以在容器中維持恆定的液位。

由於高壓釜的規模小，使得因輻射及對流所造成的熱能損耗較商業規模的容器所遭遇到的情況高得多。雖然加壓氧化程序的放熱特性考慮到在商業規模中自生性操作，且事實上為設計上的標準，但在此先導性規模的高壓釜中，其理想的約 150°C 的操作溫度僅能藉助於某些外部加熱達成，以補償如此的熱能損耗。此種外部熱能可藉由位於高壓釜內的漿液的內部加熱（藉由線圈提供的蒸汽或熱水）或於進料酸的外部預熱而提供。本實施例使用後面的模

式，因為在操作期間漿液的實際溫度之後為氧化反應能符合需求（或者不符合需求）進行的指標。

將 65% 固體濃縮物漿液泵送至高壓釜中，並以含有 14 g/L Cu、12 g/L Cl、33 g/L 自由酸以及某些在銅程序的連續式封閉迴路操作過程中累積的其他次要成分的酸性 $\text{CuSO}_4\text{-CuCl}_2$ 物流（由程序下游處再循環）將其稀釋至 130 g/L。如上所述，在泵送至高壓釜前，將進料酸加熱至 115 °C 以達成所需的操作溫度。

以約 1 g/L 之漿液速率將界面活性劑 Lignosol™ 添加至連續式餵送的漿液中，用以將硫分散。一半的 Lignosol™ 係在高壓釜前添加，而另一半則添加在第二個腔槽中。

在劇烈攪拌下，將純度為 98% 的氧氣（剩下的大部分為氬氣）噴進 150 °C 的高壓釜漿液中以維持約 1380 kPag（200 psig）之總壓。在此溫度下，漿液上方的蒸汽壓約 380 kPag（55 psig），剩餘約 1000 kPa（145 psi）為氧氣及其他氣體的分壓。典型而言，在穩態操作下，在高壓釜內非凝結性氣體中的氧氣含量約 75–85%，剩下的大部分為惰性氣體，例如氮氣及氬氣，以及一些二氧化碳。在加壓氧化期間，亦可形成其他氣體。氣相中的氮氣及氬氣係來自進料氧氣本身，典型而言一開始為約 1–5%，但在連續式操作過程中，由於選擇性的氧氣消耗，將逐漸累積，因而在穩態操作時會降低氧氣分率。為了將氧氣維持在 75–85% 的程度（並防止進一步降低），將約 10–15% 之進料氧氣流由高壓釜中洩出作為排出氣流，藉以防止不純物例如氮氣及氬

氣進一步累積。

二氧化碳通常藉著進料濃縮物內的碳酸鹽礦物與進料酸的反應在高壓釜內部形成。此種碳酸鹽為硫化銅濃縮物中的常見次要成分，因此在洩出氣體中的二氧化碳含量約 3-10%。

高壓釜內的滯留時間約為 60 分鐘。以半連續方式由高壓釜進行排放至未加壓的燒瓶槽中，其可釋放氧氣等的過壓，使得蒸汽可急驟蒸發出，直到漿液達到周圍壓力，亦即 1.0 大氣壓。此程序將漿液由操作溫度冷卻至約 95-100 °C。

在將底流置於壓濾機中脫水前，將漿液傳送至逆流式洗滌（CCD）迴路中。以新鮮水洗滌濾餅。在 60 分鐘之滯留時間下，殘渣中含有 1.61%銅、12 g/t 金及 58 g/t 銀，質量損耗為 23%。

b) 金及銀的浸濾-批次常壓浸漬

以新鮮水將由銅浸濾而獲得的少量殘渣樣品（75g）製漿成 150 g/L 之固體，並以 2.75 g 石灰將其中和成 pH 10.6，然後經受常壓氰化。

使用如實施例 3 中概述的相同，起始條件為 3000 mg/L 的 NaCN，隨後根據需求，進行 NaCN 之週期性添加，以使滴定氰離子維持在 3000 mg/L，其係經滴定法測定。在 48 小時的試驗完成後，將漿液過濾並以新鮮水洗滌。分析濾餅、濾液及洗滌水，結果顯示於表 5A、B 及 C 中。

c) 結論

此實施例中，金及銀的萃取極佳（分別為 88% 及 96%），與實施例 3 中經由批次產生的銅殘渣所得結果類似。然而，雖然氰離子的總消耗量仍很高，但其較先前實施例有明顯的較低，為 83 kg NaCN/噸進料。

因形成硫氰酸鹽而造成的氰離子損耗與實施例 3 類似，為 33 kg/t，但因形成氰化銅及氰酸銅而造成的損耗則實質上減少，分別為 7.8 kg/t 及 0.5 kg/t。

此結果意指連續式加壓氧化的正面效益（在程序中的銅萃取部份），亦即在後續氰化中氰化銅的形成量減少。

雖然金的萃取良好且氰離子的消耗較先前實施例為低，但在此（常壓）氰化中的氰離子消耗對於具有經濟效益的程序而言仍太高。

實施例 5

本實施例說明用於銅以及金及銀浸濾兩者的連續式（先導式工廠）操作（常壓）。

a) 銅浸濾—先導規模的連續模式

將銅濃縮物 II（表 1）研磨並經由如實施例 4 中描述的連續式高壓釜而經受加壓氧化。使用組成為：17 g/L Cu、17 g/L 自由酸及 12 g/L 氰離子的酸進料溶液將經研磨的進料濃縮物製漿成 177 g/L 的固體。然而，在此濃縮物中的黃鐵礦含量較濃縮物 I 低得多，為 12%。因此，硫氧化不足以將所有位於高壓釜內的銅浸濾出，由於其係用於濃縮物 I，因此，需要後續的酸浸。

將組成為 13.9% Cu、25.7% Fe、19.1% 元素硫及 23.6%

總硫的高壓釜殘渣在酸性萃餘物(組成為 0.9 g/L Cu、24 g/L 自由酸(FA)、1.1 g/L Cl 及 3.2 g/L Fe)中製漿成 50%固體，並將其泵送至四個串聯的常壓浸漬反應器中。將額外的萃餘物添加至反應器中以將第 3 號反應器內的 pH 值維持在 1.7 至 1.8，而浸濾氧化的銅。在反應器中的平均滯留時間為 72 分鐘，且平均溫度為 36°C。此種常壓浸濾並非在前述提及的強化浸濾 16 的改善條件下進行，而是在‘708 號專利’之正常常壓浸漬下進行。

以 CCD(逆流式傾析)洗滌液稀釋最終的反應器漿液，並與凝聚劑和絮凝劑及以標準 CCD 洗滌的固體混合。然後將來自第一個增稠器的溢流(13 g/L Cu、4 g/L FA、1 g/L Cl 及 3.0 g/L Fe)送至主要的溶劑萃取單元中。將洗淨的固體(其組成如表 3 所示)由第四個增稠器之底流泵送至浮選進料槽中。

b)來自銅程序殘渣之金及銀的浮選

在銅浸濾之後，使常壓浸漬之殘渣經受浮選，以將金及銀濃縮成較小的質量，因而減少金及銀萃取的成本。

將由銅萃取所得的洗淨殘渣漿液(含 50%固體)泵送至浮選調理槽中，然後使用來自浮選濃縮物壓濾機操作中的洗滌濾液將其稀釋至 30%固體。在處理進料材料前 15 至 30 分鐘內，將 75-150 g/t 之 Aero 5688TM 收集試劑及 25 至 100 g/t 之 Orepreg F-501TM 起泡劑添加至調理槽中。將經調理的漿液送至串聯的 6 個粗選機槽中。將每分鐘 3 至 6 立方英尺的壓縮空氣壓入每個槽中以促進起泡。將由這些槽

收集的泡沫泵送至過濾進料槽中，之後將其過濾。收集進料重量的 54% 作為濃縮物，將剩下的部份丟棄作為尾渣。在將濃縮物轉移至氰化前，使用 4 L 洗滌水對 1 L 夾帶溶液比以新鮮水洗滌濃縮物。將金含無經濟效益量的金的尾渣流藉由壓濾機過濾後丟棄。

浮選步驟中的濕式冶金總結顯示於以下的表 3 中。

表 3： 浮選冶金的總結

物流	Au (g/t)	Ag (g/t)	Cu (%)	Fe (%)	S ^o (%)	S ^{TOTAL} (%)
AL 殘渣	12.2	43.9	1.61	32.6	25.1	28.6
濃縮物	21.9	77.2	1.90	24.9	48.5	53.6
尾渣流	1.57	6.7	1.27	39.9	2.9	6.1
回收率(%)	94.1%	93.0%	63.7%	43.7%	94.7%	90.2%

*回收率係根據尾渣分析及 54% 的質量回收率

回收濃縮物做金/銀浸濾，如下所述。

c) 金及銀的浸濾-連續式常壓氰化

在本實施例的連續式氰化部份中，測試一個完整的整合流程，使得大部分經受氰化的進料溶液從此程序內再循環。此係在本實施例中說明。引用圖 2 及所附加的說明。

然而，應瞭解，在本實施例中，氰化程序仍在大氣壓力下進行（此處如同所有前述實施例一般），而圖 2 及所附加的說明則關於使用氧氣之加壓氰化，其將在往後的實施例中作說明。

然而，與前述實施例不同的一點為，將氧氣噴入開放式反應器中，而非使用周圍空氣。此係藉由此種常壓氰化

而致力於改善金回收。

將瞭解的是，再循環的氰離子溶液含有高濃度的程序副產物，明顯的為在重複循環操作中隨時間產生的 SCN 離子。在氰化程序期間，監測總氰離子濃度，且使用此分析連同 Cu 濃度的分析，計算出活性氰離子的濃度。此試驗的目的為將整個時程中活性氰離子的濃度維持於正值，因為金及銀的回收似乎取決於在溶液中隨時有一些自由的氰離子，亦即，舉例而言，未與 Cu 錯合而可被利用的氰離子。因此，藉由在常規基準上進行活性氰離子的監測而經受連續式程序，並根據需求，而補充性地添加新鮮的 NaCN，以使活性氰離子的濃度維持於正值。

使用組成為：6050 ppm 的總氰離子（參見術語定義）、4616 ppm 的 SCN、160 ppm 的 Cu 以及 21 ppm 的 CNO 之再循環氰離子溶液，將由銅萃取步驟獲得的殘渣製漿成漿密度為 400 g/L 固體之漿液。經由六個串接的反應器有 36 小時的滯留時間（在大氣壓力下氰化）。將額外的 5.4 g/L 氰離子（以濃 NaCN 溶液）添加至前 3 個反應器中，以維持正的活性氰離子濃度。此額外的氰離子相當於 14.8 kg NaCN/t 進料固體。

將氧氣噴入反應器 1 至 5 中，以提供富含氧氣的浸濾條件而達到 20 ppm 的溶氧量目標。在此操作時間下，使用兩種金/銀回收的方法，碳漿法（Carbon-in-Pulp；CIP）及碳柱法（Carbon-in-Column；CIC）。使用活性椰殼碳回收溶解的金屬（金、銀、銅）。

將氰化產物漿液過濾，接著以 1.8:1 的洗滌比進行三階段的洗滌。在 CIC 操作過程中所得的濾液含有 6840 ppm 的總氰離子、7380 ppm 的 SCN、2216 ppm 的 Cu、101 ppm 的 CNO、3.3 mg/L 的 Au 以及 15 mg/L 的 Ag。

以過氧化物溶液處理洗淨的殘渣，藉以破壞任何夾帶的氰離子，使得固體可符合環境廢棄法規的要求。

在此實施例中，金及銀的萃取率不佳，分別為 61% 及 53%。低的萃取率可能由於低的活性氰離子含量所致。因形成硫氰酸鹽而造成的氰離子損耗量適度地高，6.2 kg/t，但當氰離子的量進一步提高時，氰離子損耗量可能已變得更加地高。銅的溶解量亦高，為 2056 mg/L Δ （以稀釋之基礎論）。此意味著溶液中所需的最低總氰離子濃度為 6 g/L。此高氰離子濃度將繼而使揮發物的損耗速率較當溶液中的濃度為更可管控的量，2-3 g/L 之情況下快更多。

本說明書中所使用的術語“delta”或符號“ Δ ”係指產物溶液中某些元素或離子的濃度與進料中相同物質濃度之間的差值，亦即， $\Delta = \text{產物濃度} - \text{進料濃度}$ 。因此，上述數值 2056 mg/L Δ Cu 意指，經氰化步驟後的 Cu 較即將進入氰化之進料中的 Cu 多 2056 mg/L。

結果顯示在表 5A、B 及 C 中。

d) 結論

使用連續式加壓氧化及連續式常壓氰化所得之金萃取率不佳，其為 61%。在氰化中使用了高量的氰離子，以隨時維持正活性氰離子，亦即在溶液中可用於浸濾金及銀的

有用氰離子。

除了低的金萃取率以外，硫氰酸鹽的生成量亦高，顯示其較批次而言並無任何改善。因此，試劑的消耗量過高，使此程序無法成為具有經濟效益的程序。

實施例 6

以下實施例說明使用加壓氰化（PCN）取代常壓氰化（ACN）而用於金及銀的回收。

a) 銅浸濾-批次模式

將銅濃縮物 I 研磨並在與實施例 1 所提供的相同條件下經受批次加壓氧化。在加壓氧化之後，將漿液過濾，並以水洗滌而產生含有 1.15 % 銅、10.9 g/t 金及 41 g/t 銀的殘渣、初級濾液以及洗滌濾液。

b) 金及銀的浸濾-批次加壓浸濾

將 80 g 經銅浸濾的殘渣與 374 mL 的新鮮水混合而形成密度為 200 g/L 的漿液。使用石灰（CaO）漿液將此漿液之 pH 值調整成 10.6。添加 0.8 g 的氰化鈉以達成 2 g NaCN/L 的初始濃度。將漿液轉移至 1.0 L 的不鏽鋼加壓容器中，並將其密封。在溫和攪拌下，並在周圍溫度（20°C）下，將壓力提高到 3700 kPag（500 psig）之氧氣壓力。在 90 分鐘浸濾之整個前 65 分鐘之時程內，以 2.2 mL/分鐘之速率將 5.8 g/L NaCN 的氰離子溶液泵送入加壓容器中。在最後的 25 分鐘內，不進行任何進一步的添加。最終固體密度為 147 g/L 固體。完成氰離子浸濾後，緩慢地洩壓，並將漿液過濾及洗滌而產生 84 g 含有 0.81% Cu、4.1 g/t Au 及 19 g/t Ag

的殘渣、450 mL 含有 2230 ppm 總氰離子、890 ppm Cu、41 ppm SCN、0.85 ppm Au、5.2 ppm Ag 及 149 ppm CNO 的濾液、以及 1450 mL 含有 126 ppm 總氰離子、48 ppm Cu、5 ppm SCN、<0.1 ppm Au、0.3 ppm Ag 及 8 ppm CNO 的洗滌水。

在此實施例中，金的萃取率為 60%，而銀的萃取率則為 55%。氰離子總消耗量為 20 kg/t，其中 17 kg NaCN/噸進料因與銅錯合而損耗。硫氰酸鹽的生成量極低，為 0.3 kg/t。氰酸鹽的生成量為 1 kg/t。

c) 結論

60%的金萃取率較期望值為低（針對銅使用批次加壓氧化後，接著使用加壓氰化），但在類似的氰離子濃度下，其結果與由使用常壓氰化的比較性試驗中所得結果類似（實施例 2 中，58%的金萃取率）。然而，因形成硫氰酸鹽而造成的試劑消耗率較實施例 2 中使用常壓氰化所觀察到的消耗率低得多（相較於實施例 2 中的 12 kg/t，此實施例中為 0.3 kg SCN/t 進料固體）。

實施例 7

本實施例說明藉由使用連續式加壓氧化（而非批次式）以產生可用於後續加壓氰化的殘渣所致在金及銀萃取的改善。

a) 銅浸濾—先導規模的連續模式

將銅濃縮物 I 置於如實施例 4 中所描述的連續式加壓氧化中。所得殘渣含有 1.25 % Cu、10.8 g/t Au 及 34 g/t Ag，並佔初始濃縮物重量的約 80%。

b) 金及銀的浸濾-批次加壓氰化 (新鮮溶液)

在如實施例 6 中所提及的加壓條件下 (批次模式) 進行銅工廠殘渣的氰化。結果顯示於表 5A、B 及 C 中。

金及銀的萃取率分別為 80% 及 92%。氰離子總消耗量為 19 kg/t。因形成硫氰酸鹽而造成的氰離子消耗量為 1.7 kg/t，因銅造成的為 2.8 kg/t，而因形成氰酸鹽而造成的為 0.2 kg/t 進料固體。

c) 結論

在此實施例中的金萃取率明顯較由實施例 6 中使用批次法產生的銅殘渣所獲得的萃取率為佳。此外，因形成氰化銅而造成的氰離子消耗量較以連續式高壓釜所產生的銅殘渣而造成的消耗量為低。所使用的條件可提供一種具有經濟效益的程序。此實施例說明藉由使用用於銅浸濾的連續式加壓氧化，在金處理上的改善。

實施例 8

本實施例顯示連續式加壓氰化的結果，並且說明在批次以及連續模式操作之間的差異。藉由引用圖 1 及 2 而說明本實施例中所使用的程序流程圖。

a) 銅浸濾-先導規模的連續模式

將銅濃縮物 I 研磨並以如實施例 4 中所描述的連續式加壓氧化處理。殘渣含有 1.37 % Cu、34.1% Fe、32.4% 總 S、11.9 g/t Au 及 62 g/t Ag，並佔初始濃縮物重量的約 80%。

b) 金及銀的浸濾-連續式先導工廠型操作

以 1.2 L/hr NaCN 再循環洗滌水及無效溶液將 1.2 kg/hr

含 20%水分的銅工廠殘渣（乾基）製漿至 600 g/L 而形成 150 g/L 的漿液。將 266 g/L 固體的石灰漿液以約 43 kg/t 進料固體（0.16 L/hr）的速率添加至槽中，以達到 10.5 的 pH 目標值。將此漿液連續地泵送至加壓容器中，該容器有 2.3 L/hr 濃度為 2.4 g/L NaCN 的再循環 AVR 溶液（圖 2 中物流 73），以及 3.7 L/hr 濃度為 2.7 g/L NaCN 的再循環無效溶液（物流 106）。在周圍溫度下（20°C），使用氧氣將壓力維持在 500 psig。於加壓容器內，以 6.8 kg/t 固體的速率添加 25 g/L NaCN 溶液。在此試驗中使用 90 分鐘的高壓釜滯留時間。由高壓釜排出而進入常壓槽後，氧氣過壓在其中被釋放至大氣，此時儘快將經浸濾的漿液在壓濾機中脫水。實際上，此情況在被排放的 60 分鐘內發生。濾餅經受使用 1.3 L/hr 無效溶液之一階段式洗滌及使用 0.8 L/hr 新鮮水之三階段式洗滌。所得濾餅中含有 24%水分，而經分析後含有 1.24% Cu、34.4% Fe、30.7%總 S、2.45 g/t Au 及 4.0 g/t Ag。將無效洗滌濾液與富集濾液合併，並使其流經碳管柱以藉由吸收作用而回收金及銀，產生含有低於 0.05 mg/L 金的無效溶液。分析進入碳柱法（CIC）迴路的合併進料溶液，其含有：610 mg/L Cu、2100 mg/L SCN、130 mg/L CNO、2700 mg/L 總 NaCN、800 mg/L 活性 NaCN、1.2 mg/L Au 及 9.4 mg/L Ag。將新鮮的洗滌水再循環以作為供漿液槽使用的製漿水。

金的萃取率為 79%，而銀的萃取率則為 94%。硫氰酸鹽的形成量為 2.8 kg/t，銅浸濾量為 0.7 kg/t 且形成 0.2 kg/t

CNO。在每噸進料固體所添加的 23.4 kg 總 NaCN 中，因 SCN 及 CNO 所造成的損耗為 3.0 kg/t，因銅所造成的為 2.2 kg/t，因不明來源而造成的損耗為 0.7 kg/t。

c) 溶液再循環及與銅結合的氰離子回收

如本實施例所驗證的結果，當在連續式高壓釜中使用加壓氰化而由銅萃取殘渣中獲得金時，金的浸濾高，且試劑的消耗量亦符合要求。

本發明之其他方面為針對氰離子消耗量降低的進一步改善，亦即 (i) 使溶液再循環以利用殘留在溶液中的氰離子，以及 (ii) 回收與氰化銅錯合物結合的氰離子。

在本實施例中說明兩種節省試劑的方法。

溶液之再循環

在 CIC 迴路中回收金及銀後，將 65% 無效溶液分流成數個再循環物流，包括：洗滌濾餅、使新鮮固體製漿以及將漿液在高壓釜中稀釋。剩餘的 35% 無效溶液則經處理以回收銅（參見以下段落）。無效溶液（所有物流）的再循環回收了 16.7 kg NaCN/噸進料（在加壓氰化期間所需的 71% 總氰離子），因而使氰離子的消耗量由 23.4 降低至 6.7 kg NaCN/噸進料，不包括回收與銅結合的氰離子。

與銅結合的氰離子回收

在本實施例中，氰離子總消耗量為 23.4 kg/t 進料固體。回收與銅結合的氰離子進一步降低氰離子的消耗量。如前述中關於氰離子回收的酸化-揮發-再中和（AVR）迴路使與銅結合的氰離子溶解並揮發，形成 HCN 氣體及亞銅離

子。殘留在溶液中的銅則沈澱而形成 CuSCN 。然後，由酸化漿液中將 HCN 氣體汽提出，並使其吸收於苛性鹼中，重新形成 NaCN ，用以返回金回收程序中。將 AVR 迴路用於濃縮物 I 上使氰離子消耗量降低 2.2 kg NaCN/t ，而使其淨消耗量成為 6.8 kg NaCN/噸固體 。

d) 結論

連續式加壓氰化顯示出與批次加壓氰化實施例中相當的金回收率及硫氰酸鹽形成率。據顯示，對於以低氰離子消耗量達成高的金回收率而言，連續式銅萃取操作及加壓氰化是最適當的組合。在金及銀的回收過程中，使用再循環溶液及回收與銅結合的氰離子二者使氰離子的消耗量由 23.4 降低至 5.4 kg/噸固體 。

實施例 9

一般而言，在加壓氧化高壓釜內，含低量黃鐵礦的銅濃縮物無法完全浸濾，因而需要單獨的酸浸使 Cu 溶解，例如常壓浸漬（AL）。

本實施例說明加壓氰化對於此種濃縮物的效用，只是，其係在加壓氧化之後併用後續常壓浸漬而達成。

a) 銅浸濾

將具有表 1 所示組成的銅濃縮物 II 研磨，並以如實施例 5 中所描述的連續式銅萃取中一部分的再循環酸使其漿化。在操作過程中，將高壓釜排出的漿液樣品過濾，並以冷凝液洗滌而產生不含氰離子的濾餅及含氰離子的濾液。約有 50% 的銅殘留在濾液中，而另外的 50% 則在高壓釜中

被浸濾出。將組成為 15.3 % Cu 及 23.6 % Fe 的濾餅分堆，其中一部份在批次條件下於大氣壓力下經受酸浸(AL) (另一部份保留用於實施例 10 中，如下所述)。

用於批次浸濾的條件為：150 g/L 固體，1 小時的滯留時間，添加硫酸以使 pH 值在 40°C 下達到 1.5，並維持此 pH 值。在完成浸濾後，將樣品過濾並洗滌而產生 108.7 g 的濾餅(乾基)、950 mL 的初濾液(18.7 g/L Cu, 21 g/L FA)、以及 1550 mL 的洗滌水(0.9 g/L Cu, 0.8 g/L FA)。

使含有 1.54%銅、15.4 g/t 金及 31 g/t 銀的殘渣經受金及銀的浸濾。

b)金及銀的浸濾

將由銅浸濾所得之殘渣(1.54% Cu, 15.4 g/t Au, 31 g/t Ag)製漿成 400 g/L 固體，並使用石灰將 pH 值調成 9.6-10。如實施例 6 所述之方法使該漿液經受氰化。初始氰離子的濃度為 1.3 g/L，試驗時程為 60 分鐘，經過 45 分鐘後，其濃度提高到 2.0 g/L。最終的固體密度為 100 g/L 固體。在滯留時間完成後，將該漿液過濾並洗滌而產生濾餅、濾液及洗滌液。濾液分析為 267 mg/L Cu、84 mg/L SCN、1.0 mg/L Au、3.1 mg/L Ag，且活性氰離子濃度為 403 mg/L。產物固體含有 1.27 g/t Au 及 0.1 g/t Ag，相當於 91.6%的金萃取率及 99.8%的銀萃取率。

因銅浸濾(3.7 kg Cu/噸浸濾)而造成的氰離子消耗量為 11.5 kg。

結果的總結參照表 5A、B 及 C。

c) 結論

在金及銀萃取過程中氰離子的消耗量高，此乃因在銅萃取期間使用前述的常壓浸漬（AL）法，而造成在氰化期間，銅浸濾量較高所致。

實施例 10 強化常壓浸漬的使用

本實施例說明對於常壓浸漬（AL）的改善，以及這些改變對於在氰化中銅浸濾的效用。

a) 銅浸濾

使銅濃縮物 II 在如實施例 9 所描述的條件下經受加壓氧化。在本實施例中使用與實施例 9 中所使用者相同的經過濾高壓釜樣品。而強化常壓浸漬的條件則顯示在以下的表 4 中。

表 4 用於強化常壓浸漬之操作條件

固體密度 (g/L)	[Cl] (g/L)	溫度 (°C)	pH 值	滯留時間 (hr)
150	5	70	1.5	2

將所得漿液如實施例 9 中所描述者過濾並洗滌，以產生含有 1.27% Cu 的殘渣，相較而言，由標準常壓浸漬（AL）所得者為 1.54%。

b) 金及銀的浸濾

如實施例 9 中所描述的方式，使由銅浸濾所得的殘渣經受銅的浸濾。在氰化期間的銅浸濾量為 175 mg/L (1.9 kg/L)，僅為實施例 9 中的一半。在本實施例中，因銅損耗

所造成的 NaCN 損耗為 5.9 kg/t，相較而言，在實施例 9 中為 11.5 kg/t。針對此兩種方法而言，金及銀的萃取率，以及硫氰酸鹽的形成是不相上下的。濾液中含有 1.0 mg/L Au、0.9 mg/L Ag、113 mg/L SCN (1.2 kg/t)、71 mg/L CNO (0.1 kg/t)，且活性氰離子濃度為 593 mg/L。濾餅含有 1.28 g/t Au 及 0.5 g/t Ag，相當於 91.5% 的金萃取率及 94.6% 的銀萃取率。

c) 結論

強化常壓浸漬使後續加壓氰化中的銅浸濾降低接近 50%，其對於現存針對濃縮物在加壓氧化之後需常壓浸漬的技術而言，為一種改良方案。強化常壓浸漬的功效為由殘渣中將銅移除，若非如此，則殘渣將在加壓氰化期間浸濾出。此僅為存在於殘渣中的一部分銅。

實施例 1-10 的結果總結

表 5A、5B 及 5C 提供實施例 1 至 10 中操作條件的詳細情況以及試驗結果。

表 5A 實施例 1-10 的操作條件總結

實施例	PO	批次/連續式	進料液體	方法	NaCN 濃度	滯留時間 (min)	最終固體密 度 (g/L)	初始 NaCN 劑量 (g/L)	總 NaCN 劑量 (g/L)	NaCN 添加方式
1	批次	批次	新鮮	ACN	低	72 小時	400	0.25	0.25	100%於起始時
2	批次	批次	新鮮	ACN	中	66 小時	400	0.5	5.0	10%於起始時，90%於試驗中整個前 60 小時之時程內
3	批次	批次	新鮮	ACN	高	48 小時	114	3.0	15.1	維持 3 g/L 之經滴定 NaCN
4	連續式	批次	新鮮	ACN	高	48 小時	121	3.0	10.6	維持 3 g/L 之經滴定 NaCN
5	連續式	連續式	再循環	ACN	高	24, 36 小時	405	3.9	9.4	維持正活性 NaCN 含量
6	批次	批次	新鮮	PCN	中	90	150	2.0	3.0	在 90 分鐘之滯留時間中連續添加 60 分鐘
7	連續式	批次	新鮮	PCN	中	90	150	2.0	3.0	在 90 分鐘之滯留時間中連續添加 60 分鐘
8	連續式	連續式	再循環	PCN	中	90	150	2.4	3.1	74%於起始時，26%添加於 5 個腔槽的高壓釜中之第 3 個腔槽
9	連續式	批次	新鮮	PCN	中	60	100	1.3	2.0	在 60 分鐘之滯留時間中連續添加 45 分鐘
10	連續式	批次	新鮮	PCN	中	60	100	1.3	2.0	在 60 分鐘之滯留時間中連續添加 45 分鐘

表 5B 實施例 1-10 的結果總結

實施例	進料固體		產物固體		富集溶液		萃取率*	
	g/t Au	g/t Ag	g/t Au	g/t Ag	mg/L Au	mg/L Ag	Au	Ag
1	10	45.3	8.23	24.8	0.66	8.3	15.0%	42.0%
2	10.5	43.4	4.22	6.2	1.47	10.2	58.1%	85.1%
3	10.5	56	0.92	1.1	1.39	8.8	90.8%	97.9%
4	12	58	1.45	2.2	1.72	10	88.4%	96.4%
5	21	73	8.0	33	3.3	15	60.7%	53.4%
6	10.9	41	4.12	18.6	0.85	5.2	60.1%	55.0%
7	11.8	31.3	2.33	2.6	1.23	4.3	80.3%	91.7%
8	11.9	62.3	2.45	4	1.22	9.4	78.5%	93.9%
9	15.4	31	1.27	0.1	1	3.1	91.6%	99.8%
10	14.8	9	1.28	0.5	1	0.9	91.5%	94.6%

*萃取率係基於固體而言。在試驗中，因添加石灰而有小量的質量增加。

表 5C 實施例 1-10 的結果總結，續

實施例	SCN		Cu		CNO		最終濃度		氰離子消耗量 (kg NaCN/t 進料)				
	濾液	生成量*	濾液	萃取率	濾液	生成量	總 NaCN	活性 NaCN	總 NaCN	NaCN 損耗至 Cu**	NaCN 損耗至 CNO + SCN	所有其他損耗***	NaCN 總耗****
	mg/L	kg/t 進料*	mg/L	kg/t 進料*	mg/L	kg/t 進料*	mg/L	mg/L	mg/L				
1	8	<0.1	77	0.2	28	0.1	166	-72	0.5	0.4	<0.1	0.1	0.2
2	3500	14.2	1098	4.5	169	0.7	2796	-594	17.6	2.1	13	2.6	17.6
3	5040	33.6	802	5.4	183	1.6	2227	-249	127.1	16.8	30.3	19.1	66.1
4	5890	38.5	385	2.5	54	0.5	2160	971	83.1	7.8	33	36.0	76.9
5	2764	7.3	2056	5.6	80	0.2	6840	15	25.5	17.2	6.4	1.9	25.5
6	41	0.3	890	5.9	149	1.0	2230	-518	19.5	17.1	1.4	1.0	19.5
7	310	2.0	137	0.9	28	0.2	1813	1390	19.0	2.8	2.0	1.0	5.7
8	495	2.8	156	0.7	3	0.2	2700	1108	23.4	2.2	3.0	1.2	6.3
9	84	0.8	267	3.7	104	0.2	1407	403	18.7	11.5	0.9	0.9	13.3
10	113	1.2	175	1.9	71	0.7	1133	593	18.8	5.9	1.8	0.9	8.6

註釋

對於實施例 5 & 8 而言，據報告的濾液分析代表整個 PCN 迴路時的增加量 (ΔSCN 等)

* kg/t NaCN 消耗量，計算中包括洗滌水在內

** 因 Cu 而造成的 NaCN 損耗，假設其形成四氰物種 (當有足夠的 NaCN 時)

*** 假設的揮發性 NaCN 損耗對於 PCN 而言為總 NaCN 的 5%，對於 ACN 而言為總 NaCN 的 15%，包括揮發物的損耗及夾帶性的損耗

**** 總淨 NaCN 損耗為基於 Cu、SCN、CNO 加上估計的揮發損耗所造成的 NaCN 損耗量

實施例 11：用於不同進料材料的金/銀萃取程序的變化

現在將藉由總結在先導工廠中進行的連續式試驗的結果而說明本發明。本發明之程序可因應進料材料而改變以獲得最佳的結果。

銅萃取程序可根據在加壓氧化期間發生的硫氧化的程度而改變，如先前描述者。假若硫的氧化率特別低時，較佳為第二個酸浸步驟，例如強化常壓浸漬 16，相反地，假若硫的氧化率較高時，不需要此種步驟，此乃由於濃縮物中所有的銅在加壓氧化期間皆進入溶液中所致。

金及銀的萃取程序可根據在加壓氰化期間所發生的銅浸濾的程度，以及在此步驟中硫氰酸鹽的形成量而改變。

在加壓氰化期間，希望的是，溶液中的 NaCN 總量不超過約 3000-4000 mg/L，以限制因揮發以及夾帶於殘渣中的液體所造成的氰離子損耗。一般而言，溶液中總 NaCN 大部分實際上皆與 Cu 錯合而形成氰化銅，如上所述，因此，在加壓氰化中的銅浸濾量將大幅地決定溶液中 NaCN 的總量。

由於來自 Cu 萃取中的殘渣有所不同，因而在 PCN 中所遭遇的 Cu 浸濾及 S 浸濾的程度即有相當的差異，為了使程序最適化，需針對流程圖中的每個進料材料進行修飾或微調。

當氰化中的 Cu 浸濾量高時，亦即約 0.3% 的絕對值，或約有 20% 的 Cu 存在於殘渣中，本發明之一較佳具體實施例係降低加壓氰化 (PCN) 中的固體密度，藉以使溶液中的總 NaCN 低於期望中的上限值，3000 mg/L。在此情況下，PCN

中的固體密度可為 100–200 g/L 固體。

相反地，當氰化中的 Cu 浸濾量低時，舉例而言， $< 0.1\%$ Cu 絕對值，或少於一般存在於殘渣中的 Cu 之 7%，較佳的作法為將 PCN 中的固體密度提高至例如 200–400 g/L 固體。由於所得溶液中的總 NaCN 量因 Cu 浸濾量的減少而維持在低量，因此，此情況使固體的增加成為可能。優點即為針對給定的固體處理速率而言，有較小量的溶液流量，並因此而使必須處理的溶液量較少，進而造成資本及操作成本的降低。

此外，對於再循環及氰離子回收而言，無效溶液之詳細情況會根據相同的參數（PCN 中 Cu 及 S 的浸濾）而改變。低的 Cu 浸濾百分比會造成酸化、中和等步驟（亦即 AVR）的需求減少，且使較大部份可直接再循環至 PCN 的無效溶液不需經受這些操作（所有的操作皆需要消耗試劑，因此，增加此程序的成本）。尤其，在不經處理而返回 PCN 中的物流（不花費成本）與流至 AVR 的物流間，無效溶液的分流可由 25/75 改變至 75/25。

這些變化將在以下實施例中說明，其總結了三種不同濃縮物的處理。

a) 銅萃取

所測試的三種濃縮物在表 1 中顯示為 I、III 及 IV。

對於每個濃縮物而言，銅萃取程序係在先導工廠中以連續模式進行，如同前述實施例 9 及 10 中所說明者。濃縮物 I 表現出高的硫氧化率，且係根據程序變化進行，亦即在

經受加壓氧化後，不涉及常壓酸浸，而濃縮物 III 及 IV 則需要強化常壓浸漬 16。

針對濃縮物 I 的 Cu 回收率為 95.0%，濃縮物 III 為 95.8%，而濃縮物 IV 則為 96.5%。

最終的 Cu 殘渣係製表於以下表中。應注意，在標準常壓浸漬（AL）後，濃縮物 III 有額外的強化常壓浸漬 16 處理。

表 6：進入金及銀萃取的進料材料

	I	III	IV
銅	1.29%	1.11%	1.25%
鐵	34%	35%	34.60%
總硫	32.4%	27.3%	31.0%
金 (g/t)	11.9	9.7	6.2
銀 (g/t)	62	34	9.5

b) 金/銀的萃取

以下將說明用於三種不同進料材料，亦即濃縮物 I、III、IV 中各材料的程序。括號中的物流編號（元件符號）係關於圖 2。每個進料材料的數據顯示於表中，表 7A 及 B 為濃縮物 I，表 8A 及 B 為濃縮物 III，而表 9A 及 B 則為濃縮物 IV。

表 7A：溶液平衡-濃縮物 I

物流編號	56	71	73	76	85	86	87	101	104	105	113	119
體積(L)		x			2.5	1	1.5	x	4.7	1.4	0.004	2.5
[Cu]	620	x	11	620	27	27	27	x	620	x	0	620
[SCN]	2100	x	1170	2100	1480	1480	1480	x	2100	x	0	2100
[總 NaCN]	2722	x	5400	2722	2950	2950	2950	x	2722	x	0	2722
[活性 NaCN]	800	x	5366	800	2866	2866	2866	x	800	x	0	800
g/L 固體	0	150	0	0	0	0	0	600	0	0	0	0

表 7B：固體平衡-濃縮物 I

物流編號	54	58	102	103	112	117
重量(g)	1000	43	3	5.4	5	1043
Cu (%)	1.29%	0	x	0	0	1.11%
Fe (%)	34%	0	x	0	0	35%
總 S (%)	32.4%	0	x	0	0	30.5%
Au (g/t)	11.9	0	x	0	0	2.3
Ag (g/t)	62	0	x	0	0	8

表 8A：溶液平衡-濃縮物 III

物流編號	56	71	73	76	85	86	87	101	104	105	113	119
體積(L)	1.9	x	0.9	2.4	0.7	0.3	x	x	1.9	1.2	0.0014	0.2
[Cu]	740	x	674	740	50	740	x	x	740	740	0	740
[SCN]	900	x	673	900	250	900	x	x	900	900	0	900
[總 NaCN]	2800	x	3934	2800	2600	2800	x	x	2800	2800	0	2800
[活性 NaCN]	500	x	1845	500	2445	500	x	x	500	500	0	500
g/L 固體	0	400	0	0	0	0	x	600	0	0	0	0

表 8B：固體平衡-濃縮物 III

物流編號	54	58	102	103	112	117
重量(g)	1000	42	0.5	24	1.4	1040
Cu (%)	1.11%	0	x	0	0	1.06%
Fe (%)	35%	0	x	0	0	x
總 S (%)	27.3%	0	x	0	0	x
Au (g/t)	9.7	0	x	0	0	1.0
Ag (g/t)	34	0	x	0	0	x

表 9A：溶液平衡-濃縮物 IV

物流編號	56	71	73	76	85	86	87	101	104	105	113	119
體積(L)	x	x	1	3.4	1.4	0.9	0.5	x	2.1	0.5	0.004	1.4
[Cu]	480	x	135	480	62	62	62	x	480	x	0	480
[SCN]	2000	x	1500	2000	1500	1500	1500	x	2000	x	0	2000
[總 NaCN]	2028	x	2500	2028	1800	1800	1800	x	2028	x	0	2028
[活性 NaCN]	540	x	2200	540	1608	1608	1608	x	540	x	0	540
g/L 固體	0	150	0	0	0	0	0	600	0	x	0	0

表 9B：固體平衡 - 濃縮物 IV

物流編號	31	52	54	58	102	103	112	117
重量(g)	1000	420	580	23	3	2.8	3.2	1023
Cu (%)	1.25%	1.44%	1.05%	0	0	0	0	0.94%
Fe (%)	35%	44.3%	25.4%	0	0	0	0	x
總 S (%)	31.0%	7.2%	53.0%	0	0	0	0	x
Au (g/t)	6.2	0.7	11.1	0	0	0	0	1.0
Ag (g/t)	9.5	1.8	16	0	0	0	0	x

來自濃縮物 IV 的銅浸濾殘渣，品位相當的低，因而經受浮選，其中有 95% 的金回收至濃縮物中，佔 58% 之質量。捨棄含有 5% 金的尾渣，作為最終的殘渣。由於濃縮物 I 及 III 中的金含量相對地高，而省略浮選步驟，因此，在此情況下，整個銅萃取殘渣需經由金及銀的萃取的處理。

使用再循環的無效溶液（56）將用於金及銀萃取程序的進料材料（54）漿化（60）成 600 g/L 固體。將熟石灰（58）添加至漿液中以使 pH 值達到 10.5。將該漿液泵送至加壓容器（70）中，並與再循環的氰離子溶液（73）及無效溶液（106）合併而達到如表 10 中所示的目標固體密度。在整個迴路中損耗的氰離子可藉由添加 25 g/L 的氰離子溶液（103）而重新補足。反應容器係維持在 3450 kPag 或 500 psig（116）的氧氣過壓下。由於金的溶解速率因各個濃縮物而有所差異，因在加壓容器中的反應時間在 60 至 120 分鐘之間變動。

漿液（71）係連續地從加壓容器中排出，且在過濾前進入一個小型的儲存槽中。將該漿液過濾（72），並以無效溶液（105）洗滌一次，且以新鮮水（115）洗滌一次。將金含量低於 0.2 ppm 的 PCN 濾餅（117）處理成尾渣。使合併的濾液（118）通過一連串的碳吸收管柱（74），其中，從溶液中將金及銀回收至可定期收回的填充碳上。填充碳對於工業上已驗證的溶析及金/銀的電解提煉而言是恰當的，藉以根據習知技術而讓經汽提的碳返回管柱中。

將一部分的無效溶液（132）導入 Cu 及 SCN 的酸化及

沈澱（78）中。在氰化步驟期間，溶液量係依照銅浸濾情況而定，藉以將迴路中的總氰離子量維持在低於 3 g/L 之程度。因目前尚未完全瞭解的原因，在加壓氰化中，銅的溶解情況因不同的濃縮物而改變甚大，因而影響到需要將銅移除的溶液量。可將沒用於銅移除步驟的剩餘無效溶液以多種方式再循環：用其提供無效洗滌水（105）以供洗滌由過濾器（72）中的殘渣濾餅所獲得的可溶金；使氰離子溶液（106）再循環而用於加壓氰化中；以及使溶液（56）製漿而用於進料材料中。

在酸化及沈澱步驟中，使用硫酸（113）將無效溶液酸化成 pH 值介於 2 及 4（78），而使銅-氰離子錯合物溶解而形成自由氰離子，如 HCN。可溶性銅與存在於溶液中的硫氰酸根形成沈澱，而成為 CuSCN 固相，而至遠為較低的程度，與溶液中的氰離子作用，則形成 CuCN 固相。使漿液（包括氣相）通過過濾器（84），而產生含有 CuSCN 及 CuCN 的濾餅（82），其將再循環至銅萃取高壓釜，加壓氧化以回收銅，亦產生目前含銅量極低且硫氰酸鹽亦減量的酸化濾液（85）

使一部分的濾液（87）通過 HCN 汽提塔（92），用以在將氰離子破壞並排放之前，將大部分的氰離子移除。此物流提供一種來自迴路的洩流，用以控制不純物的累積以及水的出口，藉以在金迴路中維持整體的水平衡。

將另一部份的酸化濾液（86）以苛性鹼中和（89）並使其再循環（73）。所要被排放的溶液（87）之分率取決

於水平衡，並依照濃縮物而有相當的變動。

在 HCN 汽提塔 (92) 中，於減壓下，以空氣 (107) 將酸化無效溶液汽提以協助使 HCN 揮發至氣相中，因此，盡可能地從溶液中將氰離子移除。汽提塔產生 HCN 蒸氣 (93) 及氰離子低的溶液 (96)。根據習知技術，經由氰離子破壞迴路 (90) 使用作為氧化劑 (111) 的 SO_2 或過氧化物、空氣 (110) 以及硫酸銅或硫酸鎳 (108) 處理低氰離子溶液。使用熟石灰 (109) 提高 pH 值並將其維持在介於 8 至 9 間。將來自氰離子破壞迴路的石膏沈澱物 (102) 過濾 (98) 並與氰化殘渣一併處理成尾渣。

使用維持在 pH 11-12 的苛性鹼溶液吸收來自 HCN 汽提塔的 HCN 蒸氣，然後以額外的苛性鹼洗滌。在此迴路 (94) 中，HCN 會轉化回 NaCN，並再次被夾帶在溶液中。將來自吸收步驟的經洗滌氣體排放至大氣 (123) 中。將富含氰離子的溶液 (121) 與酸物流 (86) 合併，並以苛性鹼溶液 (119) 將其中和至 pH 11。將經中和的 NaCN 再循環溶液 (73) 再循環至氰離子加壓容器中。

各個濃縮物的主要總結結果可見於以下的表 10 中。

表 10：連續式貴金屬萃取操作的結果

	濃縮物 I	濃縮物 III	濃縮物 IV
浮選步驟?	否	否	是
在 PCN 容器中的固體 g/L	150	400	150
整個 PCN 的 ΔCu (mg/L)	220	220	110
進料固體中的%Cu	1.29%	1.11%	1.04%
Cu 浸濾% (相對的)	14%	5.4%	6.6%
整個 PCN 的 ΔSCN (mg/L)	600	280	400
進料固體中的%S	32.4%	27.30%	52.8%
S 浸濾的% (相對的)	1.2%	0.22%	0.5%
在 PCN 容器排放中的總 NaCN(mg/L)	3000	2800	2700
移除 Cu/SCN 所使用的無效溶液體積 (公升/kg 固體)	2.5	0.7	1.4
至汽提塔/CN 破壞的酸化無效溶液%	60%	100%	37%
淨 NaCN 消耗量 (kg/t)	5.4	2.4	2.8
整個金工廠的金回收率	82%	88.8%	90.6%
整個金工廠的銀回收率	86%	82.9%	90.8%

c) 結論

在 PCN 中的 Cu 浸濾從使用濃縮物 III 的低量 5% 變動至使用濃縮物 IV 的高量 15%。在 PCN 中，SCN 形成的變動量更高，從使用濃縮物 III 的低量 0.22% 變動至使用濃縮物 I 的高量 1.2%。

因此，在 PCN 中固體密度的 g/L 值 (刻意地) 相反地從 150 g/L 變動至 400 g/L。

淨氰離子消耗量亦從 2.4 kg/t 變動至 5.4 kg/t。

由於在 PCN 中浸的濾 Cu 及 SCN 量不同，使得經由 AVR 迴路處理而用以將 Cu 及 SCN 移除的無效溶液體積從 0.7 公升/kg 固體變動至高達 2.5 公升/kg 固體。

送至汽提步驟及氰離子破壞步驟的酸化無效溶液分流從 37% 變動至 100%。

上述情況說明新的程序在處理不同的進料材料時的彈性，藉此而可獲得最佳的結果，且使成本達到最低。

實施例 12：在高壓釜卸料中的自由酸對於氰化中銅浸濾的作用

本實施例說明在高壓釜卸料中的酸含量對於氰化中銅浸濾的作用。

a) 銅的浸濾—先導規模之連續模式

使銅濃縮物 I (表 1) 經受如實施例 8 中所描述的連續式銅萃取。在過濾及洗滌前，從急驟蒸發槽的溢流閥處收集 3 L 的高壓釜漿液樣品。將該樣品真空過濾並以 1 L 組成爲 0.6 g/L 銅、3.8 g/L 自由酸、6.1 g/L 氰離子及 0.6 g/L 鐵的 CCD 洗滌溶液將其製漿。將此經製漿的漿液過濾並以額外的 1 L 之 CCD 洗滌溶液再次製漿。經過再一次的過濾，使濾餅接受氰化試驗。由於故意地使高壓釜中的酸含量從 9 變動至 17 g/L，因而在連續的數天中採樣。

雖然所得殘渣中銅含量的平均範圍為 1.15% 至 1.44%，但平均而言含有 1.25% Cu。

b) 金及銀的浸濾—批次加壓浸濾

在如實施例 6 的加壓條件下進行銅萃取殘渣的氰化。

金浸濾率平均為 86.4%，硫氰酸鹽形成量為 2.4 kg SCN/t 進料固體，而銅浸濾則為 1.2 kg Cu/t 進料固體。表 11 顯示各個試驗中銅的結果，而圖 5 則圖示這些數值。

表 11：高壓釜洩料酸對於氰化中銅浸濾的作用

PCN 編號	PO 卸料中的酸 g/L	PCN 進料中的總 Cu %	PCN 殘渣中的 Cu %	溶液中的 Cu ppm	kg Cu/t 固體
3240	11.7	1.15	1.03	271	1.4
3241	11.7	1.27	1.05	283	1.1
3242	11.2	1.33	1.13	283	1.1
3245	11.2	1.17	1.01	292	1.1
3247	11.8	1.13	0.92	241	0.9
3248	11.8	1.06	0.94	262	1
3249	11.8	1.44	1.14	288	1.1
3251	9.4	1.23	1.01	362	1.4
3255	8.9	1.20	1.02	282	1.2
3257	9.2	1.29	1.04	414	1.6
3259	10.1	1.38	1.07	271	1.1
3260	10.1	1.38	1.04	314	1.3
3261	10.3	1.22	1.12	346	1.4
3263	17.0	1.23	1.21	370	0.9
3265	17.1	1.32	1.29	222	0.9
3266	17.1	1.23	1.13	240	1.2
3267	17.1	1.23	1.17	248	1.0

c) 結論

在高壓釜卸料溶液中的酸含量與在銅工廠殘渣中的銅含量之間無任何相互關聯性。然而，氰化中銅浸濾隨高壓

釜卸料中酸含量的提高而降低。此情況意指，對於在加壓氰化後無後續常壓浸漬的程序變化，較高量酸對於氰化廠而言是有效益的。

實施例 13：在連續式操作中硫氰酸鹽的形成

在金及銀的萃取期間，SCN 的形成並不僅是受限於加壓氰化（PCN）操作，因殘渣與氰離子溶液的任何接觸皆可能產生此物。

為了說明此點，在本實施例中進一步說明詳細情況。

使銅濃縮物 I 經受銅萃取至第一次將銅移除，接著使用如實施例 8 中所描述的增加壓氰化進行金/銀的萃取。在整個金浸濾的操作期間，採樣、過濾以及分析，以測定迴路中硫氰酸鹽形成的分佈型態。

表 12 顯示所計算在進料漿液槽（在 PCN 之前），以及產物漿液槽（在 PCN 之後，但在過濾之前）的 SCN 含量。

約有一半的 SCN 總生成量實際在此兩槽中產生，亦即，SCN 總量的 49%。

表 12：整個連續式金工廠操作期間的硫氰酸鹽形成量

單元操作	整體有效的 Δ SCN	整體所形成的 Δ SCN %	整體滯留時間 %
進料系統	217	37%	53%
加壓容器 (120 分鐘滯留時間)	298	51%	27%
過濾進料槽	68	12%	20%

因此重要的是，在週邊裝置中固體與氰離子溶液間的接觸時間係縮至最短。圖 6 中顯示在整個氰化中 SCN 的形

成速率。圖中，在平行的刻線間的部份為在加壓容器中的時間（在本實施例中為 120 分鐘）。

將瞭解的是，在氰化期間使硫氰酸鹽的形成量減至最小的方法並不限於從鹵化物協助的濕式冶金程序中所獲得的殘渣，而其可被用於其他進料材料，例如從其他濕式冶金程序中獲得的帶有金/銀的殘渣，尤其是那些亦含有元素硫及/或氰離子可溶性銅。藉由縮短氰化時程使硫氰酸鹽形成減至最少，有較少的時間可形成硫氰酸鹽。同時，由於貴金屬的有效浸濾需要較少的氰化浸濾時間，因而藉由在提高的氧氣壓力下完成氰化而補償較短的氰化時程，而強化貴金屬的浸濾。令人驚訝的是，據發現，無論是否如此使用提高的氧氣壓力，皆可藉由此方式使硫氰酸鹽的形成減至最少。藉此方式，相對於硫氰酸鹽的形成，貴金屬選擇性地被浸濾。

雖然已顯示並詳細地描述本發明之某些較佳具體實施例，應瞭解，在不偏離所附加的申請專利範圍之範疇下，可使用本發明之各種變體與修飾。

以下的申請專利範圍應被視為構成本揭示文案的必要部份。如本文所使用的，以及在申請專利範圍中的術語“包括”或“包含”，具有其一般的非限定意義，意指除了與該術語相關的任何項目外，亦可包含額外未具體說明的項目。

術語定義

以下為關於本發明的術語：

-自由氰離子

- 弱酸可解離 (WAD) 的氰離子
- 總氰離子
- 經滴定氰離子
- 活性氰離子

應注意，這些術語的最後兩個，經滴定的及有活性的氰離子，係由本申請人所使用並在此文件中定義，並非用於一般之情況。

其他術語已廣泛被使用於氰化工業中。

關於氰離子定義及分析方法的優良資訊來源可見於 International Cyanide Management Institute 的網站：

http://www.cyanidecode.org/cyanide_sampling.php

由上述來源字義上摘出及複製的資訊或定義係由以下的斜體字表示。

其他進一步用於闡明的意見（由本發明人提出）係以正常字體表示。

自由氰離子：僅溶解的氰化氫及氰離子可被歸類為“自由氰離子”。

自由氰離子一般並非經由滴定例如本發明中所使用的實際程序溶液而測定，因為一般所使用的滴定程序亦會使某些（銅）氰離子錯合物分解，因而造成假性的高數值。

總氰離子：此氰離子的度量包括所有自由氰離子、所有可解離的氰離子錯合物及所有強金屬氰離子，包括亞鐵氰離子 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、鐵氰離子 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、以及部份六氰鈷酸

根 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 及金及鉑者。僅有相關的或衍生的化合物氰酸根 (CNO^-) 及硫氰酸根 (SCN^-) 從總氰離子定義中排除。

實際上，總氰離子係由與使用於 WAD 氰離子的方法類似的分析程序測定，除了由較強的酸溶液完成蒸餾以外，其更有效率的使強氰離子錯合物分解，例如那些列於前段者。在本說明書中引用的實施例上下文中，此種強錯合物就目前而言為稀有或不存在的，因此，在這些實施例中使用 WAD 氰離子及總氰離子的方法得得基本相同的結果。

經滴定氰離子：一種針對自由氰離子及易於分解的銅氰離子錯合物的測量。此係藉由使用 KI 指示劑而滴定含有 AgNO_3 溶液的樣品，基本上故意在存有氰化銅的情況下，使用自由氰離子方法測量。

銅氰離子錯合物在此滴定期間分解（因此有助於測量）的比例無法精確知道，但咸信，四氰及三氰錯合物，即 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 離子及 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 離子，兩者皆會在此滴定期間分解而釋放出自由氰離子，且可能地，一部分的 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{1-}$ 離子亦在滴定中分解。無論在滴定期間的確實化學機制為何，其滴定結果為自由氰離子與銅錯合氰離子合併的有效測量，且此方式已被用於實驗中，針對此參數監測（舉例而言，上述的實施例 3）。

活性氰離子：經本發明人計算而得的自由氰離子測量，其係由總氰離子滴定減去所有與可溶性 Cu 結合的氰離子，且假設此類 Cu 氰離子錯合物僅為四氰離子的形式，即 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 。

為了測定溶液中活性氰離子的濃度，因而需要從總氰離子中推算四倍的銅濃度[Cu]，以莫耳濃度為基準。

4 莫耳 NaCN (分子量 = 49.0075) 與 1 莫耳 Cu (MW = 63.546) 的重量比為 3.08 ($4 \times 49.0075 = 196.030$; $196.030/63.546 = 3.085$)。

因此，活性氰離子 = 總氰離子 - $3.085 \times [\text{Cu}]$

假使有其他會干擾的金屬離子存在時，例如鋅，其與銅一樣，亦會形成弱酸可解離的氰離子錯合物，則可比照修正上式。然而，在此說明書的所有實施例中，銅為存於程序溶液中形成此種錯合物的唯一重要金屬離子。

【圖式簡單說明】

藉由實施例參照所附圖式而說明本發明。本發明裝置/方法之某些具體實例之具體詳細說明將在以下之詳細說明陳述且以所附的圖說明，以提供如此具體實例的理解。然而，熟習本項技術者將了解，本發明之裝置/方法具有額外的具體實例，及/或可在沒有至少由以下較佳具體實例的說明所提出的詳細說明之情況下實行。在其他情況中，與此技術有關的習知架構並未詳細描述，以避免對於本發明具體實例的說明產生不必要的混淆。

圖 1 為一種回收銅以及金和銀之方法的第一部分流程圖。

圖 2 為顯示金和銀的回收方法的第二部分流程圖。

圖 3 為顯示在實施例 3 之氰化程序中，經滴定的氰離

子為時間函數的圖示。

圖 4 為顯示在實施例 3 之氰化程序中，計算的活性氰離子為時間函數的圖示。

圖 5 為顯示在加壓氰化期間銅萃取為高壓釜卸料中自由酸函數的圖示。

圖 6 為顯示硫氰酸鹽形成為在加壓氰化迴路中時間函數的圖示。

【主要元件符號說明】

7	高純度氧氣
8	進料漿液
9	產物漿液
10	物流
12	加壓氧化
13	進料水溶液
14	急驟蒸發
16	強化酸浸
17	液/固分離
18	液/固分離
19	浸濾富集浸提液
20	溶劑萃取
22	富集浸提液浸濾
23	有機物流
24	負載有機萃取物

25	負載有機萃取物
26	溶劑萃取
27	負載有機物流
28	汽提
29	汽提電解質
30	電解提煉階段
31	殘渣
32	富集電解質
33	中和
35	中和
36	過濾
37	過濾
38	混合
40	萃餘物流
41	萃餘物流
44	萃餘物分流
46	物流
47	物流
48	物流
50	浮選
51	過濾
52	尾渣流
54	浮選濃縮物
56	再循環無效溶液

58	熟石灰
60	製漿與中和
70	加壓氰化
71	漿液
72	過濾
73	再循環溶液
74	貴金屬回收/碳吸收
75	負載碳
76	無效溶液
77	碳溶析
78	Cu & SCN 之酸化及沈澱 pH2-4
79	析出液
80	電解提煉
81	酸化漿液
82	CuSCN + CuSCN 固體
84	過濾器
85	濾液/氣體混合物
86	濾液 V 流
87	濾液 V 流
88	分流
89	中和 pH10-12
90	氰離子破壞迴路
92	HCN 汽提
93	HCN 蒸氣

94	HCN 吸收
96	氰離子溶液
98	過濾
100	濾液
101	經中和殘渣
102	濾餅
103	NaCN 補充
104	再循環溶液流
105	無效溶液（第一次洗滌無效）
106	物流
107	空氣流
108	硫酸銅
109	熟石灰
110	空氣
111	氧化劑(SO ₂)
112	苛性鹼溶液
113	硫酸
114	新鮮水
115	新鮮水（第第二洗滌）
116	高壓氧氣
117	PCN 殘渣
118	合併的濾液
119	NaOH
121	NaCN 溶液

123	洗淨氣體
130	分流
132	無效溶液流
134	分流再循環
136	分流
138	洗滌水

五、中文發明摘要：

一種從硫礦或濃縮物或其他來源材料萃取貴金屬如金或銀的方法，其包括使來源材料經受加壓氧化以產生加壓氧化漿液。使加壓氧化漿液急驟蒸發至較低的溫度及壓力，然後使其經受液/固分離以獲得加壓氧化溶液及含有貴金屬的固體殘渣。然後，使該固體殘渣經受氰化以萃取貴金屬。藉由在提高的氧氣壓力及減少的滯留時間，例如 30 至 90 分鐘之情況下經受氰化，使在經受氰化期間硫氰化物的形成降至最少。亦提供一種在氰化浸濾期間使氰化銅形成減少的方法。

六、英文發明摘要：

A process for the extraction of a precious metal, such as gold or silver, from a sulphide ore or concentrate or other source material comprises subjecting the source material to pressure oxidation to produce a pressure oxidation slurry. The pressure oxidation slurry is flashed down to a lower temperature and pressure and is then subjected to a liquid/solid separation to obtain a pressure oxidation solution and a solid residue containing the precious metal. The solid residue is then subjected to cyanidation to extract the precious metal. The formation of thiocyanide during cyanidation is minimized or counteracted by effecting the cyanidation at an elevated oxygen pressure and a reduced retention time, such as 30 to 90 minutes. A method for the reduction of copper cyanide formation during cyanidation leaching is also provided.

十、申請專利範圍：

1.一種從硫礦或濃縮物或其他進料材料中萃取貴金屬的方法，其包括：

使進料材料經受加壓氧化而產生加壓氧化漿液；

使該漿液經受液/固分離步驟以獲得加壓氧化溶液及含有元素硫及貴金屬的固體殘渣；以及

使該固體殘渣經受氰化以將貴金屬浸濾至溶液中，由此藉由在提高的氧氣壓力下進行該氰化以便因而使氰化的時程縮短，同時仍於該縮短的氰化時程中浸濾大部分的貴金屬，而使在該氰化期間硫氰酸鹽的形成減至最少或抵銷。

2.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中加壓氧化係在提高的溫度及壓力下，於含鹵離子之水溶液存在下進行。

3.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中氰化的時程為約 300 分鐘之最大值。

4.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該加壓氧化係以連續方式進行。

5.根據申請專利範圍第 2 項的方法，其進一步包括將該漿液急驟蒸發至較低的溫度及壓力下。

6.根據申請專利範圍第 5 項的方法，其中該急驟蒸發係以連續方式進行。

7.根據申請專利範圍第 5 項的方法，其中加壓氧化係在高於元素硫熔點的溫度下進行，且其中進行該漿液的急驟蒸發所在的較低溫度係低於元素硫的熔點。

8.根據申請專利範圍第 7 項的方法，其中較低的溫度為

約 95°C 至 102°C。

9.根據申請專利範圍第 2 項的方法，其中提高的溫度範圍係在約 125°C 至約 160°C 的範圍內。

10.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在沒有介入的硫移除步驟之情況下，使含有元素硫及貴金屬的殘渣經受該氰化。

11.根據申請專利範圍第 2 項的方法，其中鹵離子係選自由氯離子及溴離子所構成的群組中的一或多者。

12.根據申請專利範圍第 2 項的方法，其中鹵離子包括氯離子。

13.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該進料材料亦含有銅，導致來自加壓氧化漿液的固體殘渣中亦含有銅，且其中在該氰化之前，使固體殘渣經受使用酸性浸濾溶液之酸浸，而將至少某些包含於固體殘渣中的銅溶解而產生銅溶液。

14.根據申請專利範圍第 13 項的方法，其中係藉由溶劑萃取方式將銅從銅溶液中萃取出。

15.根據申請專利範圍第 13 項的方法，其中酸性浸濾溶液亦含有鹵離子。

16.根據申請專利範圍第 15 項的方法，其中鹵離子係選自由氯離子及溴離子所構成的群組中的一或多者。

17.根據申請專利範圍第 15 項的方法，其中鹵離子包括氯離子。

18.根據申請專利範圍第 17 項的方法，其中該酸浸係在

約 2 至 10 g/L 氯離子之存在下進行。

19.根據申請專利範圍第 12 項的方法，其中該加壓氧化係在約 4 至 25 g/L 氯離子之存在下進行。

20.根據申請專利範圍第 13 項的方法，其中該酸浸係在提高的溫度下進行。

21.根據申請專利範圍第 20 項的方法，其中該酸浸係在約 40°C 至 95°C 之溫度下進行。

22.根據申請專利範圍第 13 項的方法，其中該酸浸係以約 0.5 至 4 小時之滯留時間進行。

23.根據申請專利範圍第 13 項的方法，其中該酸浸係以足夠的酸濃度進行，致使所得的銅溶液具有約 0.5 至 1.5 的 pH 值。

24.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該進料材料亦含有酸可溶性銅材料，且其中加壓氧化係以足夠酸濃度在加壓氧化溶液中進行，以使最終的 pH 值不超過 1.5，藉此溶解酸可溶性銅材料。

25.根據申請專利範圍第 24 項的方法，其中最終的 pH 值係介於約 0.5 與 1.5 之間。

26.根據申請專利範圍第 24 項的方法，其中在該氰化之前，藉由溶劑萃取從加壓氧化溶液中將銅萃取出。

27.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在該氰化之前，使來自加壓氧化漿液的固體殘渣經受浮選，而產生含有元素硫及貴金屬的固體濃縮物及尾渣流，並使該固體濃縮物經受該氰化。

28.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該氰化係在約 1000 至 10,000 kPag 之氧氣壓力下進行。

29.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該氰化係在提高的氧氣壓力下，於加壓容器中進行，在加壓容器中的滯留時間為約 30 至 90 分鐘。

30.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其進一步包括在該氰化期間，維持約 100 g/L 至 600 g/L 之固體對液體比的步驟。

31.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該氰化係以氰離子至少 500 ppm NaCN 之活性氰離子濃度進行，活性氰離子濃度為溶液中總氰離子濃度減去與銅錯合成四氰錯合物所需的氰離子（若存在）。

32.根據申請專利範圍第 31 項的方法，其中該活性氰離子濃度為約 500 至 2000 ppm NaCN。

33.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該氰化係在氰離子約 1000 至 10,000 ppm NaCN 之總氰離子濃度下進行。

34.根據申請專利範圍第 33 項的方法，其中總氰離子濃度為約 3000 至 4000 ppm NaCN。

35.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該氰化產生含有貴金屬錯合物的氰化漿液，且進一步包括使該漿液經受液/固分離而產生固體殘渣及含有貴金屬錯合物的液體的步驟。

36.根據申請專利範圍第 35 項的方法，其進一步包括從

該液體中回收貴金屬而產生所得無效溶液的步驟。

37.根據申請專利範圍第 36 項的方法，其中貴金屬係藉由吸收至活性碳上而回收。

38.根據申請專利範圍第 37 項的方法，其中係藉由溶析、電解提煉及後續精煉成貴金屬塊而從活性碳上回收貴金屬。

39.根據申請專利範圍 38 項的方法，其進一步包括從無效溶液中將銅（若存在）移除的步驟，其係藉由使用 H_2SO_4 酸化而將無效液的 pH 值降低，以使銅沈澱成 $CuCN$ 及/或 $CuSCN$ 固體。

40.根據申請專利範圍第 39 項的方法，其進一步包括從無效液中過濾出 $CuCN$ 及/或 $CuSCN$ ，並且以鹼提高無效液的 pH 值，之後使無效液再循環至氰化的步驟。

41.根據申請專利範圍第 40 項的方法，其進一步包括使 $CuCN$ 及/或 $CuSCN$ 再循環至加壓氧化的步驟。

42.根據申請專利範圍第 40 項的方法，其進一步包括在該提高無效液 pH 值之前使來自無效液的洩流分流的步驟，並從該洩流中以 $NaCN$ 溶液的形式回收氰離子。

43.根據申請專利範圍第 42 項的方法，其進一步包括提高 $NaCN$ 溶液的 pH 值，並使 $NaCN$ 溶液再循環至氰化的步驟。

44.根據申請專利範圍第 42 項的方法，其進一步包括在從洩流回收氰離子之後使該洩流經受氧化的步驟，由此，在洩流中的任何強酸可溶性氰離子物種皆會被氧化成氰酸

根。

45.一種在從硫礦或濃縮物或其他進料材料中回收貴金屬之期間抑制硫氰酸鹽形成的方法，其包括：

使礦物或濃縮物經受加壓氧化而產生加壓氧化漿液；

使該漿液經受液/固分離步驟以獲得加壓氧化溶液及含有元素硫及貴金屬的固體殘渣；以及

使該固體殘渣經受氰化以回收貴金屬，由此，藉由在提高的壓力下進行該氰化，從而減少該氰化的時程，進而抵銷在該氰化期間所形成的硫氰酸鹽。

46.根據申請專利範圍第 45 項的方法，其中氰化之最長時程為 300 分鐘。

47.根據申請專利範圍第 46 項的方法，其中該氰化係在提高的氧氣壓力下，於加壓容器中進行，在加壓容器中的滯留時間為約 30 至 90 分鐘。

48.根據申請專利範圍第 45 項的方法，其中該氰化係在約 1000 至 10,000 kPag 之氧氣壓力下進行。

49.根據申請專利範圍第 45 項的方法，其中該氰化係以氰離子至少 500 ppm NaCN 之活性氰離子進行，活性氰離子濃度為溶液中總氰離子濃度減去與銅錯合成四氰錯合物所需的氰離子（若存在）。

50.根據申請專利範圍第 47 項的方法，其中該活性氰離子濃度為約 500 至 2000 ppm NaCN。

51.根據申請專利範圍第 45 項的方法，其中該氰化係在氰離子約 1000 至 10,000 ppm NaCN 之總氰離子濃度下進

行。

52.根據申請專利範圍第 51 項的方法，其中總氰離子濃度為約 3000 至 4000 ppm NaCN。

53.根據申請專利範圍第 45 項的方法，其中加壓氧化係在提高的溫度下，於含鹵離子之水溶液存在下進行。

54.一種在用於從硫化銅礦或濃縮物或其他亦含有貴金屬的進料材料中回收貴金屬的氰化浸濾期間使氰化銅形成減少的方法，其包括：

使進料材料經受加壓氧化而產生加壓氧化漿液；

使該漿液經受液/固分離步驟以獲得加壓氧化溶液及含有氰離子可溶性銅及貴金屬的殘渣；以及

使殘渣中的氰離子可溶性銅還原，其係藉由使該殘渣經受在提高的溫度下使用酸性浸濾溶液之酸浸，而產生銅溶液及含有貴金屬的酸浸殘渣。

55.根據申請專利範圍 54 項的方法，其中加壓氧化係在提高的溫度下於含鹵離子之水溶液存在下進行。

56.根據申請專利範圍第 54 項的方法，其中酸性浸濾溶液亦含有鹵離子。

57.根據申請專利範圍第 56 項的方法，其中鹵離子係選自由氯離子及溴離子所構成的群組中的一或多者。

58.根據申請專利範圍第 57 項的方法，其中鹵離子包括氯離子。

59.根據申請專利範圍第 58 項的方法，其中該酸浸係在約 2 至 10 g/L 氯離子之存在下進行。

60.根據申請專利範圍第 54 項的方法，其中該酸浸係在約 40℃ 至 95℃ 之溫度下進行。

61.根據申請專利範圍第 54 項的方法，其中該酸浸係以約 0.5 至 4 小時之滯留時間進行。

62.根據申請專利範圍第 54 項的方法，其中該酸浸係在約 0.5 至 1.5 之 pH 值下進行。

63.根據申請專利範圍第 54 項的方法，其進一步包括使酸浸殘渣經受氰化以回收貴金屬，由此，藉由在提高的壓力下進行該氰化，從而減少該氰化的時程，進而抵銷在該氰化期間所形成的硫氰酸鹽。

64.根據申請專利範圍第 63 項的方法，其中該氰化係在提高的氧氣壓力下，於加壓容器中進行，在加壓容器中的滯留時間為約 30 至 90 分鐘。

65.一種使在從濕式冶金程序所產生含有貴金屬及硫之殘渣中回收貴金屬期間之硫氰酸鹽形成減至最少的方法，其包括使該殘渣經受氰化以將貴金屬浸濾至溶液中，由此藉由在提高的氧氣壓力下進行該氰化以便因而使氰化的時程縮短，同時仍於該縮短的氰化時程中浸濾出大部分的貴金屬，而使在該氰化期間硫氰酸鹽的形成量減至最少或抵銷的步驟。

66.根據申請專利範圍第 65 項的方法，其中該殘渣亦含有氰離子可溶性銅，且進一步包括在該氰化之前使殘渣中的氰離子可溶性銅還原的步驟，其係藉由使該殘渣經受在提高的溫度下使用酸性浸濾溶液之酸浸，而產生銅溶液及

含有貴金屬的酸浸殘渣。

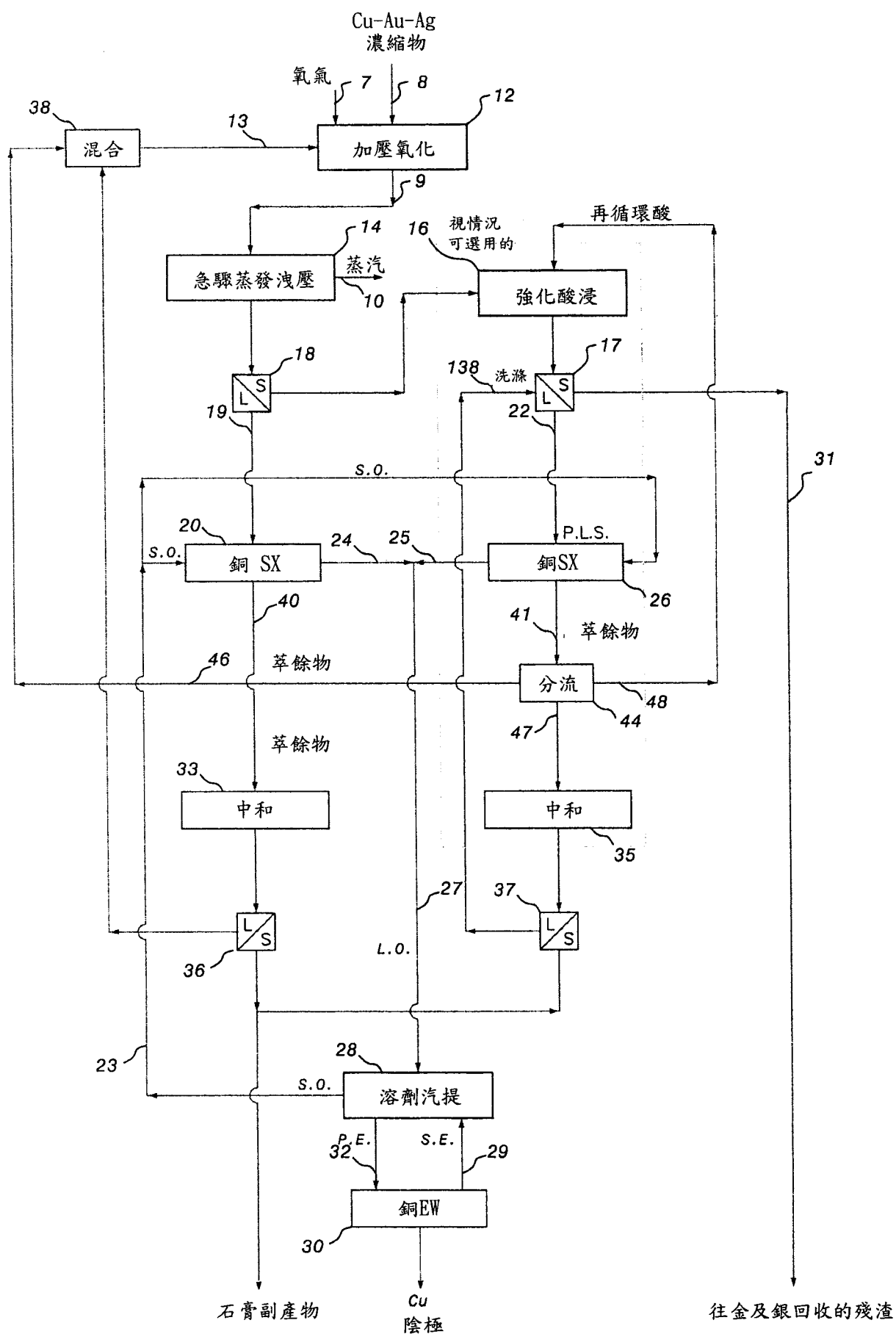
十一、圖式：

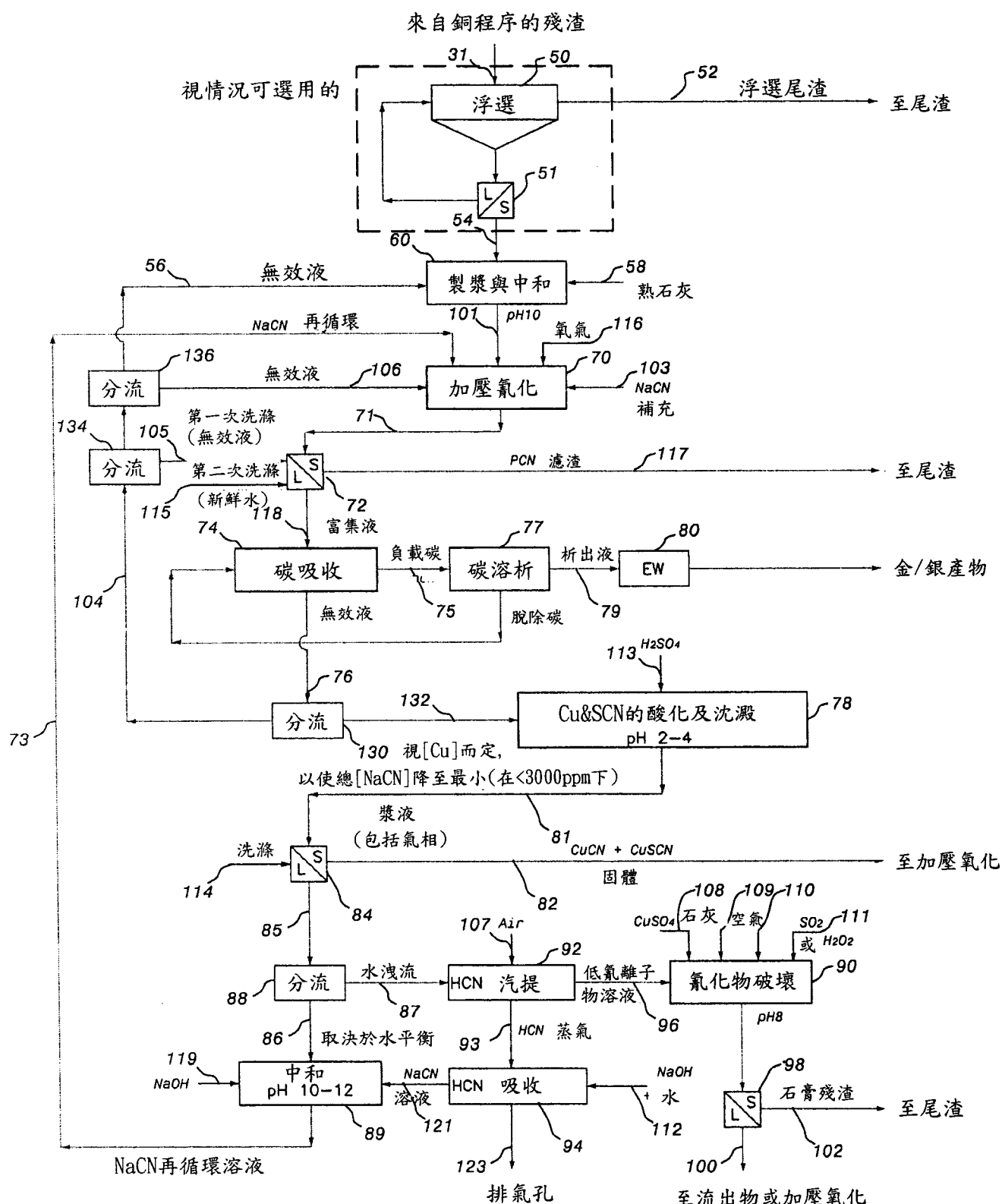
如次頁。

含有貴金屬的酸浸殘渣。

十一、圖式：

如次頁。





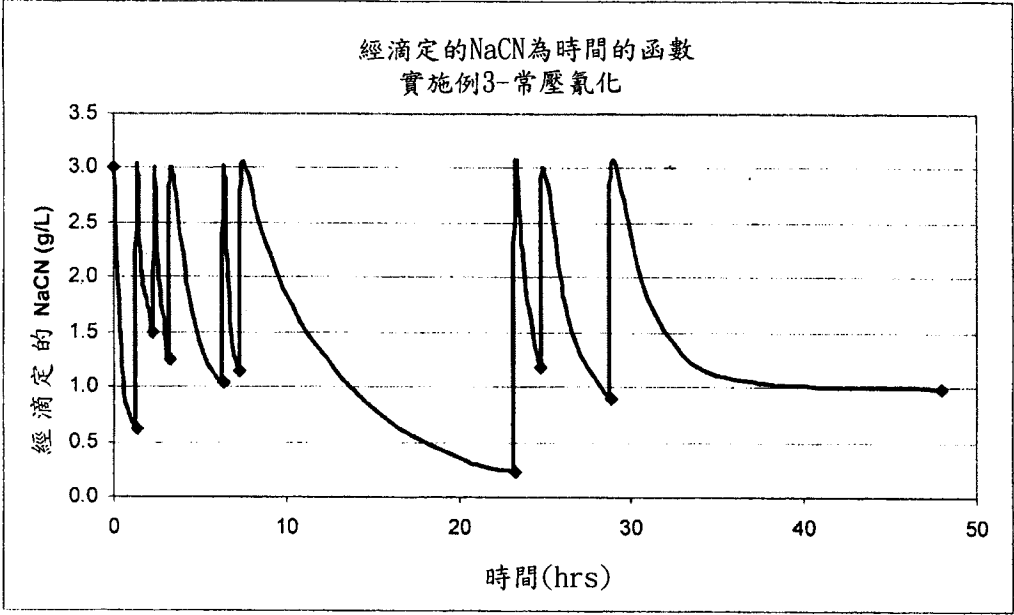


圖3

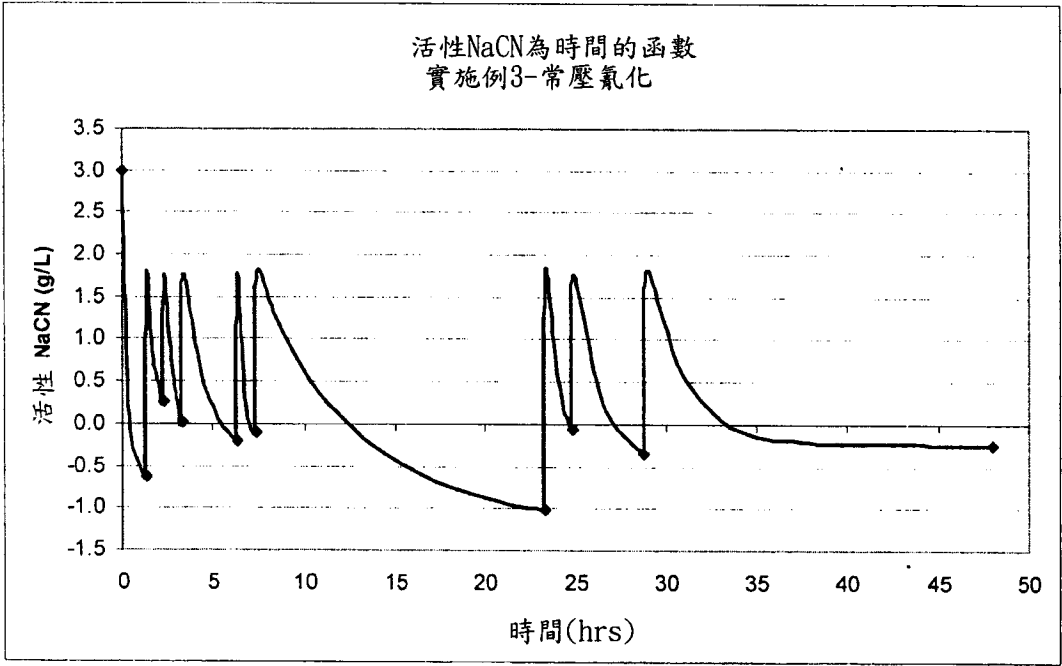


圖4

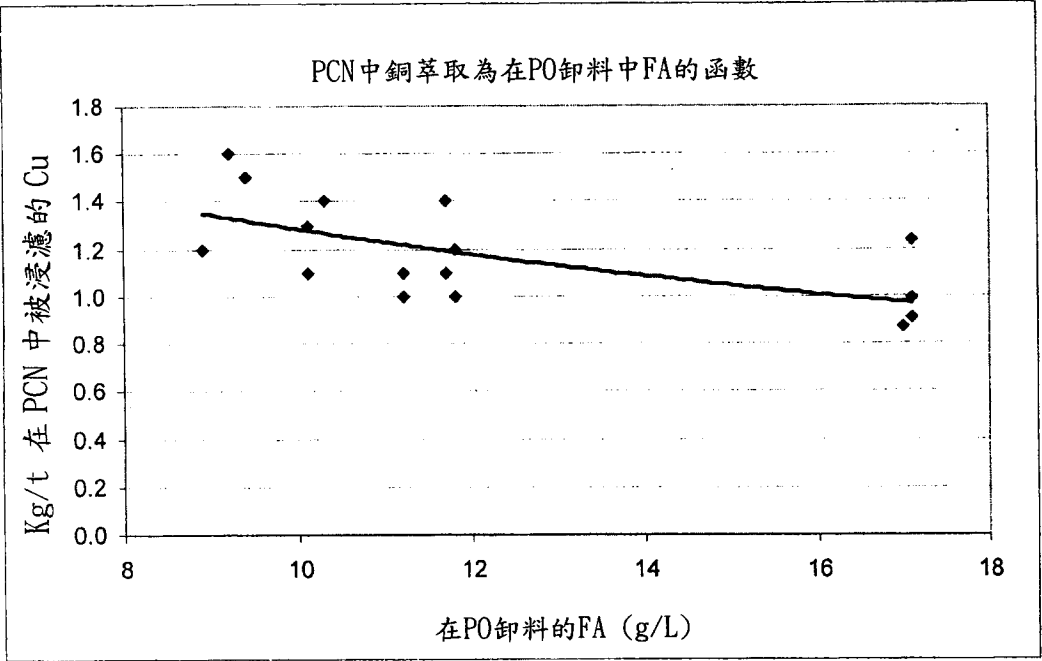


圖5

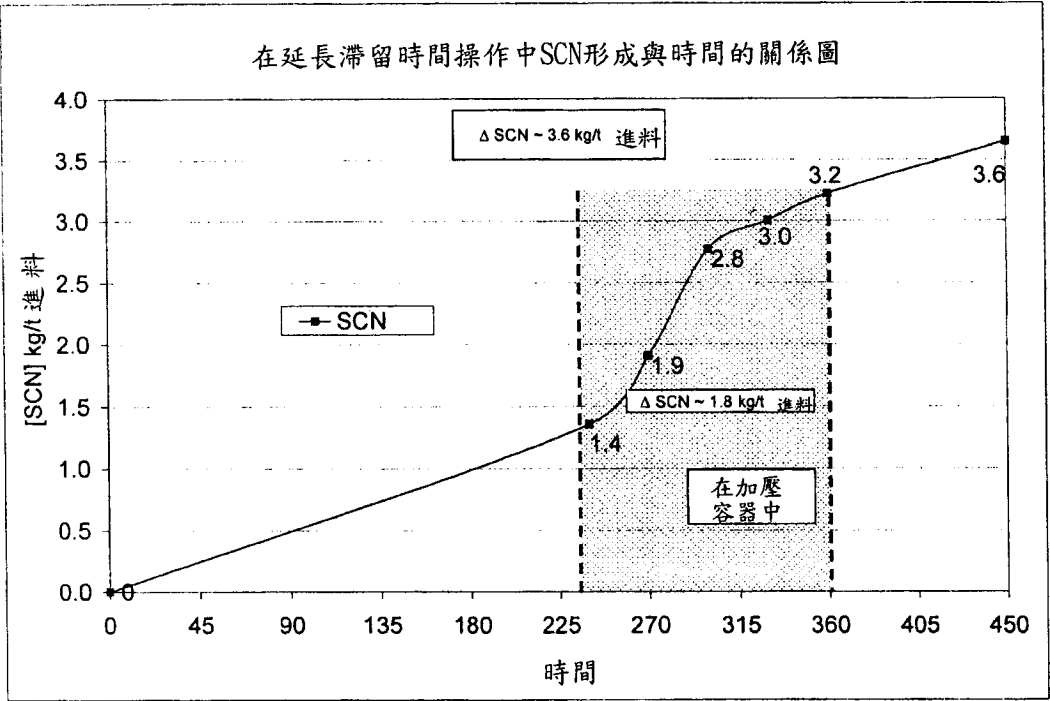


圖6

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

31	殘渣
50	浮選
51	過濾
52	尾渣流
54	浮選濃縮物
56	再循環無效溶液
58	熟石灰
60	製漿與中和
70	加壓氰化
71	漿液
72	過濾
73	再循環溶液
74	貴金屬回收/碳吸收
75	負載碳
76	無效溶液
77	碳溶析
78	Cu & SCN 之酸化及沈澱 pH2-4
79	析出液
80	電解提煉
81	酸化漿液
82	CuSCN + CuSCN 固體
84	過濾器

85	濾液 / 氣體混合物
86	濾液 V 流
87	濾液 V 流
88	分流
89	中和 pH10-12
90	氰離子破壞迴路
92	HCN 汽提
93	HCN 蒸氣
94	HCN 吸收
96	氰離子溶液
98	過濾器
100	濾液
101	經中和殘渣
102	濾餅
103	NaCN 補充
104	再循環溶液流
105	無效溶液 (第一次洗滌無效)
106	物流
107	空氣流
108	硫酸銅
109	熟石灰
110	空氣
111	氧化劑 (SO ₂)
112	苛性鹼溶液

113	硫酸
114	新鮮水
115	新鮮水（第二次洗滌）
116	高壓氧氣
117	PCN 殘渣
118	合併的濾液
119	NaOH
121	NaCN 溶液
123	洗淨氣體
130	分流
132	無效溶液流
134	分流再循環
136	分流
138	洗滌水

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）