



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105378121 A

(43) 申请公布日 2016.03.02

---

(21) 申请号 201480028817.8 (51) Int. Cl.  
C22B 11/06(2006.01)  
(22) 申请日 2014.04.29 C22B 3/10(2006.01)  
(30) 优先权数据 C22B 3/26(2006.01)  
20135448 2013.04.30 FI  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.11.18  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/FI2014/050309 2014.04.29  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02014/177765 EN 2014.11.06  
(71) 申请人 奥图泰(芬兰)公司  
地址 芬兰埃斯波  
(72) 发明人 V·梅提嫩 R·阿提亚嫩  
K·瓦尔卡马 E·帕特罗  
K·赫塔拉 M·哈帕莱恩  
(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 11038  
代理人 谭冀

权利要求书2页 说明书11页 附图6页

---

(54) 发明名称  
制备含金溶液的方法以及用于回收金和银的  
工艺设备

(57) 摘要  
本发明涉及用于通过氯化物浸出由含金原料  
制备含金溶液的方法。本发明的另一个目的在于  
提供用于从所制备的含金溶液中回收金和任选地  
回收银的方法。本发明还涉及用于回收金和任选  
地回收银的工艺设备。

1. 由含金原料制备含金溶液的方法,其中该方法包含
  - (a) 金浸出步骤,其中在水性浸出液中在如下条件下使含金原料经受氧化氯化物浸出:
    - (i) 该水性浸出液包含溶解的二价铜离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ )、氯离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 和溴离子 ( $\text{Br}^-$ ),
    - (ii) pH 处于其中二价铜离子不会沉淀的范围内,
    - (iii) 氧化电势为 Pt 对 Ag/AgCl 至少 450mV,从而提供任选地还包含银的含金溶液,
  - (b) 液 / 固分离步骤,其中将该含金溶液与未溶解的固体材料分离;
  - (c) 金回收步骤,其中从来自步骤 (b) 的含金溶液回收金以获得含金有机溶液和包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的贫金浸出溶液;和
    - (c') 蒸发步骤,其中蒸发来自步骤 (c) 的包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的贫金浸出溶液以去除过量的水;和
    - (d) 循环步骤,其中将由蒸发步骤获得的包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的贫金浸出溶液循环至浸出步骤 (a)。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中该含金原料选自矿石、精矿、废料、再循环材料、浸出残留物、尾矿例如浮选尾矿、和难熔金材料,通过加压氧化、焙烧和 / 或细菌浸出来预处理该难熔金材料。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中汞齐法金矿石 / 精矿和预处理的难熔金精矿用作原料,并且它们选自硫化物和氧化物材料。
4. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中该含金原料选自难熔金精矿,并且通过选自加压氧化、生物浸出和焙烧,优选加压氧化的方法进行了用作原料的难熔金精矿的预处理。
5. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中该含金原料选自通过加压氧化进行了预处理的难熔金精矿。
6. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中在大气压力下进行氧化氯化物浸出。
7. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中在至少 50°C 的温度下、典型地在 88-100°C 的温度下进行氧化氯化物浸出。
8. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中二价铜离子不会发生沉淀的 pH 值小于 2.6,典型地小于 2.2。
9. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中通过提供氧化源来进行氧化氯化物浸出。
10. 如权利要求 9 所述的方法,其中氧化源为至溶液的氧进料、富氧的空气进料或者空气进料。
11. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中氧化电势为 Pt 对 Ag/AgCl 450-800mV,典型地为 Pt 对 Ag/AgCl 450-700mV。
12. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中浸出液中的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的浓度为 10-110g/l  $\text{Cu}^{2+}$ , 50-300g/l  $\text{Cl}^-$  和 1-100g/l  $\text{Br}^-$  (以 NaBr 表示)。
13. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中浸出液的酸浓度为 5-20g/l HCl。
14. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中通过液 - 液萃取来进行金回收步骤 (c)。
15. 根据权利要求 14 的方法,其中萃取剂包含 2- 乙基己醇或 2, 2, 4- 三烷基 -1, 3- 戊二醇的二酯或者二者。

16. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中该方法进一步包含金反萃取步骤,其中由在步骤(c)中获得的含金有机溶液反萃取金以获得水性含金溶液。

17. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中该方法包含其它的金回收步骤,其中由权利要求1的步骤(c)的含金有机溶液回收金,或者由权利要求16的水性含金溶液回收金。

18. 如权利要求17所述的方法,其中所述其它的金回收步骤通过选自如下的方法进行:使用草酸、抗坏血酸或葡萄糖进行还原,活性炭吸附,置换,以及含金有机试剂的直接燃烧。

19. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中将一部分的浸出溶液供给至蒸发步骤,或者其中将全部的浸出溶液供给至蒸发步骤。

20. 如权利要求19所述的方法,其中在金回收步骤后将5-99%、优选20-70%、更优选40-60%的浸出溶液供给至蒸发步骤。

21. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中该方法进一步包含银回收步骤,其中从由金回收步骤(c)获得的贫金浸出溶液的至少一部分回收银。

22. 如权利要求21所述的方法,其中银回收步骤包含选自液-液萃取和沉淀的方法。

23. 如权利要求22所述的方法,其中银回收步骤包含使用Cyanex 471X(三异丁基膦硫化物)的液-液萃取,使用水性硫代硫酸盐溶液进行反萃取,和使用金属粉末由硫代硫酸盐溶液置换银。

24. 如权利要求22所述的方法,其中银回收步骤包含硫化物沉淀。

25. 如权利要求21所述的方法,其中在银回收步骤之后使来自步骤(c)的贫金浸出溶液返回至浸出步骤(a)。

26. 由含金原料回收金和银的工艺设备,其中该设备包含

(a) 金浸出单元,适用于使含金原料在用于溶解金和银的包含二价铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )、氯离子( $\text{Cl}^-$ )和溴离子( $\text{Br}^-$ )的浸出液中经受氧化氯化物浸出,

(b) 液/固分离单元,适用于分离含金和银的溶液与未溶解的固体材料;

(c1) 金回收单元,适用于由来自单元(b)的含金和银的溶液回收金,以获得含金有机溶液和贫金浸出溶液;

(c2) 任选银萃取单元,适用于由贫金浸出溶液回收银;

(c3) 蒸发单元,适用于由全部或一部分的溶液蒸发过量的水,以及任选流出物处理单元,适用于处理由银萃取单元获得的液体;和

(d) 循环单元,适用于使包含 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ 的贫金浸出溶液循环至浸出单元(a)。

## 制备含金溶液的方法以及用于回收金和银的工艺设备

### 发明领域

[0001] 本发明涉及用于通过氯化物浸出由含金原料制备含金溶液的方法。本发明的另一个目的在于提供用于从所制备的含金溶液中回收金和任选地回收银的方法。本发明还涉及用于回收金和任选地回收银的工艺设备。

### [0002] 发明背景

[0003] 目前,认为氰化物浸出是从含金矿石和精矿中浸出金的最佳选择。另一种选择为氯化物浸出,虽然获知使用氯化物用于浸出金已有很长时间,但是其在商业实践中尚未被广泛应用。由于相对高的试剂(氧化剂)消耗,认为氯化物浸出过于昂贵。还认为由氯化物浸出溶液回收金是具有挑战的,并且回收产率低于氰化物浸出。此外,由于浸出溶液的高氯化物浓度,存在腐蚀问题。

[0004] US 4 551 213 公开了一种通过使用氯化物(碱金属氯化物和/或碱土金属氯化物)、氧化剂(氯气)以及氯化铜或氯化铁进行浸出来从含硫矿石混合物中回收有价值的金的方法。记载了浸出时氯化物的浓度可以是 12 重量%至 47 重量%,并且氯化铜或氯化铁的浓度为 3.5 重量%至 27 重量%。所公开的浸出温度为约 20°C 至 106°C,优选约 40°C 至 80°C。在实施例中,在 60°C 至 65°C 的温度下进行浸出。用作起始材料的含硫矿石例如可以由铜的湿法冶金加工获得。金可以由浸出溶液电解回收,或者可以通过碳吸附来回收。

[0005] EP 1 583 848 B1 公开了一种用于通过使用混合物进行浸出来从硫化物材料回收贵金属例如金的方法,所述混合物包含卤化物和多价金属化合物的混合物,所述多价金属化合物选自铜、铁、钴、锰和钒的化合物。用于所述方法的典型起始材料为难熔金精矿,例如砷黄铁矿(任选地具有黄铁矿和/或具有碳)。所述浸出中的卤化物的混合物优选包含氯化物和溴化物。金属卤化物浸出溶液中的多价金属典型地为铜( $\text{Cu}^{2+}$ )。可以在 90-105°C 的温度下进行所述浸出。所公开的浸出 pH 值范围小于 1,但是大于 0.2。可以通过碳(活性炭)吸附、或者通过离子交换、溶液萃取等从浸出溶液回收贵金属。典型地将所述溶液从回收阶段再循环至浸出阶段。

[0006] 根据 EP 1 583 848 B1 的实施例 1-3,通过两步法或一步法浸出工艺在 105°C 的温度下使用包含  $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Cu}$ (源自  $\text{CuCl}_2$ ) 和  $\text{HCl}$  的浸出溶液从单一难熔 Au 精矿回收金。

[0007] CA 2 599 174 公开了一种从硫化铜矿石浸出金的方法,其中首先使硫化物矿石经受铜的浸出,随后使用包含氯离子以及三价铁和二价铁离子的浸出液从浸出残留物浸出金。还记载了可以通过铜或溴离子或者二者一起在浸出液中的共存来提高金浸出反应的速率。所公开的浸出温度为 80°C 或更高。根据实施例 6,首先从硫化铜精矿浸出铜,随后使用包含  $\text{Cu}$ 、 $\text{Cl}$  和  $\text{Br}$  的浸出液在 85°C 的温度下从浸出残留物萃取金。

[0008] 在教科书“The Chemistry of Gold Extraction”, J. Marsden and Iain House, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., 2006, 第 275 页中公开了用于金回收的其它方法。这些方法包括含银材料的商用浸出方法:在 75°C 下使用具有盐酸(pH 0.3)和 15g/l 三价铁离子作为氧化剂的接近饱和的氯化钠的溶液。另一种方法包含使用  $\text{NaCl}$  和  $\text{NaOCl}$  在 pH 7 下从包含氰化物可溶的铜的金矿石的大气浸出工艺。又一种

方法由在包含 5 至 20g/l NaCl 的硫酸盐介质中,特别是用于包含副产物例如铜、镍和铂族金属的含金起始材料所提出的高温(200 至 225°C)加压氧化构成。

[0009] WO 2011/154603 A1(15.12.2011)公开了一种通过对包含酸性氯化物的水性溶液或对包含含金固体的浆料进行溶剂萃取来回收金的方法。使用包含 2,2,4-三烷基-1,3-戊二醇的二酯的萃取剂进行溶剂萃取。使用酸性水性溶液洗涤由所述萃取获得的含金有机溶液,随后将金反萃取至水中,从水中其经还原以形成纯金。

## 发明内容

[0010] 本发明的一个目的在于提供用于通过氯化物浸出由含金原料制备含金溶液的改进方法。本发明的另一个目的在于提供用于通过液-液萃取从所制备的含金溶液回收金的方法。本发明的目的通过特征在于在独立权利要求中所述的方法和工艺设备来实现。在从属权利要求中公开了本发明的优选实施方案。本发明的另一个目的在于提供回收金和银的工艺设备。

[0011] 本发明基于选择用于以良好产率从含金原料溶解金的合适的基于氯化物的浸出溶液和合适的浸出条件。更特别地,本发明基于施加用于以良好产率从含金原料溶解金的特定的基于氯化物的浸出溶液和优化的浸出条件。本发明的方法可以与基于氯化物的浸出溶液的有效循环组合。随后可通过不同的方法例如液-液萃取从含金浸出溶液方便地回收金。

[0012] 与目前反对施加基于氯化物的工艺用于金浸出的偏见相比,本发明的方法提供了通过对大量不同的含金原料、例如金矿石和精矿进行基于氯化物的浸出来回收金的经济和有效的方式。除了金以外,还可以在相同的工艺中方便地回收银。

[0013] 本方法和工艺设备适用于大量不同的起始材料。这通过进行蒸发步骤和循环步骤来实现,并由此不需要将额外的铜离子添加至该工艺。这还能够以非常可持续的方式使用大量不同的起始材料,因为不会添加(或者在起始材料中不需要存在)新的铜,并因此不会形成到环境中的包含铜的渗出物。此外,将该工艺中的化学品循环最大化,导致成本的节约以及小的化学品消耗。

[0014] 附图简要说明

[0015] 在下文中将通过优选实施方案的方式参考附图更加详细地描述本发明,其中

[0016] 图 1 为本发明的示例性实施方案的框图,还示出了银的回收;

[0017] 图 2 描述了在实施例 1 的测试 3 的浸出溶液中铜浓度对金浓度的影响;

[0018] 图 3 描述了在实施例 1 的测试 4 的浸出溶液中溴化物浓度对金浓度的影响;

[0019] 图 4 描述了在实施例 2 的测试 1 的浸出溶液中浸出时间对金浓度的影响;

[0020] 图 5 描述了在实施例 2 的测试 3 的浸出溶液中铜浓度对金浓度的影响;

[0021] 图 6 描述了在实施例 2 的测试 4 的浸出溶液中溴化物浓度对金浓度的影响;

[0022] 图 7 描述了在实施例 2 的测试 5 的浸出溶液中氯化物浓度对金浓度的影响;

[0023] 图 8 描述了在实施例 3 的对比氯化物测试中浸出溶液中的金浓度对浸出时间;

[0024] 图 9 描述了在实施例 3 的测试 1 和 2 的浸出溶液中浸出时间对金浓度的影响;

[0025] 图 10 为工艺设备的示例性实施方案。

[0026] 发明详述

- [0027] 本发明涉及从含金原料制备含金溶液的方法,其中所述方法包含
- [0028] (a) 金浸出步骤,其中在水性浸出液中在如下条件下使含金原料经受氧化氯化物浸出:
- [0029] (i) 该水性浸出液包含溶解的二价铜离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ )、氯离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 和溴离子 ( $\text{Br}^-$ ),
- [0030] (ii) pH 处于其中二价铜离子不会沉淀的范围内,
- [0031] (iii) 氧化电势为 Pt 对 Ag/AgCl 至少 450mV,从而提供任选地还包含银的含金溶液,
- [0032] (b) 液 / 固分离步骤,其中将该含金溶液与未溶解的固体材料分离;
- [0033] (c) 金回收步骤,其中从来自步骤 (b) 的含金溶液回收金以获得含金有机溶液和包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的贫金浸出溶液;和
- [0034] (c') 蒸发步骤,其中蒸发来自步骤 (c) 的包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的贫金浸出溶液以去除过量的水;和
- [0035] (d) 循环步骤,其中将由蒸发步骤获得的包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的贫金浸出溶液循环至浸出步骤 (a)。

#### [0036] 起始材料

[0037] 用于本发明方法的含金原料可以选自矿石、精矿、废料、再循环材料、浸出残留物、尾矿例如浮选尾矿、和难熔金属材料,通过加压氧化、焙烧和 / 或细菌浸出来预处理该难熔金属材料。在本发明中用作起始材料的含金原料还可以包含银。

[0038] 典型地,用于本发明方法的起始材料可以选自汞齐法金矿石 / 精矿和预处理的难熔金精矿。

[0039] 汞齐法金矿石 / 精矿意指可以使用氰化物浸出或物理分离方法由其回收金的材料。汞齐法材料可以是硫化物矿石或氧化物矿石。硫化物矿石的主要矿物为黄铁矿和磁黄铁矿。氧化物矿石主要包含硅酸盐和氧化铁 / 氧化亚铁。

[0040] 难熔金精矿意指其中在常规氰化物浸出工艺中的金回收率小于 80% 的材料。在大多数难熔金精矿材料中,作为非常细的夹杂物或者作为矿物晶格中不可见的金,金与硫化物矿物关联。含金矿物的分解对于金的释放是所需要的。难熔金精矿的例子为基于砷黄铁矿、黄铁矿和 / 或硅酸盐的矿石。

[0041] 用作起始材料的难熔金精矿的预处理可以通过选自加压氧化、生物浸出和焙烧的方法来进行,优选加压氧化。

[0042] 在本发明的一种实施方案中,用作起始材料的含金原料选自通过加压氧化来预处理的难熔金精矿。

#### [0043] 方法

[0044] 在金浸出步骤 (a) 中,在水性浸出液中在如下条件下使含金原料经受氧化氯化物浸出:

[0045] (i) 该水性浸出液包含溶解的二价铜离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ )、氯离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 和溴离子 ( $\text{Br}^-$ ),

[0046] (ii) pH 处于其中二价铜离子不会沉淀的范围内,

[0047] (iii) 氧化电势为 Pt 对 Ag/AgCl 至少 450mV,

[0048] 从而提供含金溶液。

[0049] 在所述浸出中还可浸出银,并且因此含金溶液任选地可以进一步包含银。

[0050] 所述方法进一步包含

[0051] (b) 液 / 固分离步骤, 其中将该含金溶液与未溶解的固体材料分离;

[0052] (c) 金回收步骤, 其中从来自步骤 (b) 的含金溶液回收金以获得含金有机溶液和包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的贫金浸出溶液; 和

[0053] (c') 蒸发步骤, 其中蒸发来自步骤 (c) 的包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的贫金浸出溶液以去除过量的水; 和

[0054] (d) 循环步骤, 其中将由蒸发步骤获得的包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的贫金浸出溶液循环至浸出步骤 (a)。

[0055] 典型地在大气压力下进行氧化氯化物浸出。此外, 典型地在至少  $50^{\circ}\text{C}$  的温度下、更典型地在  $88-100^{\circ}\text{C}$  的温度下进行氧化氯化物浸出。

[0056] 在氧化氯化物浸出中所述 pH 值, 即其中二价铜离子不会沉淀的范围为小于 2.6, 典型地小于 2.2。

[0057] 典型地通过将氧化源提供至氯化物浸出液中进行氧化氯化物浸出。典型地, 氧化源为至溶液的氧进料、富氧的空气进料或者空气进料。氧化源的目的在于允许溶液中的铜维持在  $2+$  离子形式。

[0058] 氧化电势典型地为 Pt 对 Ag/AgCl 450-800mV, 典型地为 Pt 对 Ag/AgCl 450-700mV。

[0059] 在浸出步骤中, 将金矿石 / 精矿引入至浸出液中, 该浸出液包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$ , 其浓度典型地如下:  $10-110\text{g/l Cu}^{2+}$ 、 $50-300\text{g/l Cl}^-$  和  $1-100\text{g/l Br}^-$  (以 NaBr 表示)。典型地, 该浸出液为水性的。此外, 该浸出液通常包含酸, 典型的浓度为  $5-20\text{g/l HCl}$ 。典型地, 将氧供给至浸出液中。需要铜 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 来提供高氧化能量, 以便可使金与氧进料一起氧化。氯离子和溴离子 ( $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$ ) 与金形成水性络合物, 从而使金溶解于浸出溶液中。 $\text{Br}^-$  在浸出液中的存在能够使金在该液中维持稳定的形式, 换句话说, 与仅存在  $\text{Cl}^-$  相比,  $\text{Br}^-$  的存在能够形成更加稳定的金络合物。将浸出液的 pH 保持在其中二价铜离子不会沉淀的水平。典型地, 浸出液的 pH 小于 2.6, 更典型地小于 2.2。在本发明的一种实施方案中, pH 小于 2.2, 但是高于 1.5。发现对于例如由基于氧化物的汞齐法材料或者由通过加压氧化来预处理的难熔精矿的金溶解来说, 仅约 0.5 小时就可以是足够的。

[0060] 在本发明的典型实施方案中, 在回收金之后并在任选地回收银之后, 包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的浸出液得到循环: 由所述方法的后续步骤获得的贫金和任选贫银的浸出溶液。在将循环的浸出溶液引入浸出步骤之前, 通常使所述溶液经受蒸发以去除过量的水。还可以仅将一部分溶液供给至蒸发步骤。另一种选择在于将所有的溶液供给至蒸发步骤。取决于原料类型、湿度和环境规则, 所述溶液的将要蒸发的部分可以在大范围内变化。在本发明的典型实施方案中, 在金回收步骤之后, 将 5-99%、优选 20-70%、更优选 40-60% 的浸出溶液供给至蒸发步骤。用于蒸发的热量典型地由蒸汽 (典型地在  $90-100^{\circ}\text{C}$  下返回的新鲜蒸汽冷凝物) 提供。蒸发量取决于原料的化学和矿物学组成。在一种应用中 (由 HSC Sim 7.1 计算), 需要 200t/h 的蒸发来平衡进入工艺的 300t/h 汞齐法矿石进料。可将蒸发的浸出溶液引入浸出本身, 或者如果有必要的话, 在任选的再生之后。在再生中, 使用包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的新鲜的浸出化学品 (补充化学品) 补充循环的浸出溶液。关于浸出适当地进行补充化学品的添加。

[0061] 本方法和工艺设备适用于大范围的起始材料。通过进行蒸发步骤(c'),其中蒸发部分或全部的来自步骤(c)的包含 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ 的贫金浸出溶液以去除过量的水;和循环步骤(d),其中将由蒸发步骤获得的包含 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ 的贫金浸出溶液循环至浸出步骤(a);不需要将额外的铜离子添加至所述工艺。这还能够以非常可持续的方式使用大范围的起始材料,因为不会添加(或者在起始材料中不需要存在)新的铜,并且因此不会形成到环境中的含铜渗出物。此外,将所述工艺中的化学品循环最大化,导致成本的节约以及小的化学品消耗。为了能够回收和循环氯化物/溴化物,需要去除水以维持水平衡。不能持续地将高氯化物精矿排放至环境中,并且即使这会是可能的,补充氯化物添加的成本也将会使所述工艺是不经济的。

[0062] 浸出提供具有基于固体分析高于70%、优选高于85%、还更优选高于95%并且甚至高于98%并最高达99.7%的金产率的含金溶液。除了金以外,浸出溶液通常还包含银和其它组分,例如砷、铝、铁、钴、镍和镁。

[0063] 在液/固分离步骤(b)中,将含金溶液与固体材料分离。例如可以通过过滤、固/液沉降、蒸发或离心来进行固/液分离。

[0064] 在任选的洗涤之后,将含金溶液引入金回收步骤(c)中。

[0065] 可以通过液-液萃取(还已知为溶剂萃取)来进行金回收步骤(c)。通过使用对于金为选择性的萃取试剂来进行液-液萃取。典型地,萃取剂包含2-乙基己醇或2,2,4-三烷基-1,3-戊二醇的二酯或二者。在本发明的一种实施方案中,通过使用2,2,4-三烷基-1,3-戊二醇的二酯作为萃取试剂来进行液-液萃取。在本发明的另一种实施方案中,通过使用与2-乙基己醇掺混的2,2,4-三烷基-1,3-戊二醇的二酯作为萃取试剂来进行液-液萃取。可以使用在WO 2011/154603 A1中公开的方法来进行萃取。发现甚至可以实现99.9%的金回收率。

[0066] 可以由在步骤(c)中获得的含金有机溶液反萃取金以获得水性含金溶液。水或水性盐溶液可以用作为反萃取试剂。

[0067] 此外,所述方法可以包含另外的金回收步骤,其中由如上获得的水性含金溶液回收金,或者甚至直接由在步骤(c)中获得的有机含金溶液回收金。该另外的金回收步骤可以通过选自如下的方法进行:使用草酸、抗坏血酸或葡萄糖进行还原,活性炭吸附,置换,以及含金有机试剂的直接燃烧。在本发明的一种实施方案中,使用草酸进行金的还原。

[0068] 在循环步骤(d)中,将来自步骤(c)的包含 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ 的贫金浸出溶液循环至浸出步骤(a),在任选的再生之后和/或在用于去除过量水的蒸发之后。由于贫金浸出溶液的有效循环和任选的再生,避免了扰乱金溶解的杂质的累积。典型地,将所述溶液以其整体再循环。

[0069] 在本发明的一种实施方案中,所述方法进一步包含银回收步骤,其中由从金回收步骤(c)中获得的贫金浸出溶液的至少一部分回收银。当然,如果在起始材料中不存在银,那么银回收步骤不是必要的。可以通过选自液-液萃取和沉淀的方法来进行银回收。在本发明的一种实施方案中,银回收包含使用Cyanex 471X(商业液-液萃取试剂,其中活性组分为三异丁基膦硫化物)液-液萃取,使用水性硫代硫酸盐溶液例如硫代硫酸钠溶液反萃取,以及使用金属粉末例如Cu粉末置换。对于液-液萃取,典型地以处于烃溶剂中的0.1-0.7mol/l溶液来使用Cyanex 471X。所述溶液还可以包含改性剂。还可以通过硫化物



沉淀来进行银回收。典型地以高于 70% 的产率回收银。

[0070] 在本发明的一种实施方案中,在银回收步骤之后,将来自步骤 (c) 的贫金浸出溶液循环至浸出步骤 (a)。

[0071] 在下文中,通过参考图 1 说明本发明,图 1 为本发明的示例性实施方案,其中金浸出与金回收以及与银回收组合。所述示例性的实施方案并不意图以任何方式限制本发明。当然,如果在起始材料中不存在银,那么银回收步骤不是必要的。还应当注意到,可使一部分的溶液经受蒸发。将金精矿 (Au 精矿 5) 与氧进料 7 以及包含  $\text{Cu}(\text{Cu}^{2+})$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的浸出溶液一起引入至浸出 10。在浸出 10 中,使金溶解形成含金溶液。浸出之后为固 / 液分离 (S/L 分离 20),其中将含金溶液与未溶解的固体材料 (浸出残留物 105) 分离。将由浸出获得的含金溶液引入至金萃取 (Au 萃取 30),其产生含金有机溶液和包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的贫金浸出溶液。将含金有机溶液进一步引入至金反萃取 (Au 反萃取 40),其中使用水从含金有机溶液反萃取金以获得水性含金溶液。通过将水性含金溶液引入至还原 (Au 还原 50),使用草酸钠 (草酸钠 45) 进行还原,最终从水性含金溶液将金回收为单质金。使还原产物经受固 / 液分离 (S/L 分离 60),由此将金回收为固体产物 (Au 产物 65)。来自固 / 液分离的液体产物包含一些杂质,例如铁和铜。通过氢氧化物沉淀来从溶液中去杂质 (流出物处理 70)。将来自流出物处理的浆料引入至固 / 液分离 (S/L 分离 80),由此获得氢氧化物沉淀 85 和溶液渗出物 90。

[0072] 将来自 Au 萃取 30 的包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的贫金溶液引入至银回收,包含银萃取 (Ag 萃取 100)、银反萃取 (Ag 反萃取 110)、使用 Cu 粉末 125 进行的银置换 (Ag 置换 120) 和固 / 液分离 (S/L 分离 130),由此获得固体银产物 (Ag 产物 135)。将来自固 / 液分离 130 的液体产物 (与来自金回收的液体产物一起) 引入至流出物处理 70。

[0073] 将来自银萃取 100 的包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的浸出溶液的一部分引入至蒸发 160 以作为蒸汽 165 去除过量的水。在蒸发至合适的浓度后,将包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的剩余溶液 170 循环至浸出 10。

[0074] 将来自银萃取的少部分溶液引入至流出物处理 140,其中通过氢氧化物沉淀来去除一些杂质金属例如锌和铅。所述流出物处理之后为固 / 液分离 (S/L 分离 150)。将来自固 / 液分离的液体产物引入至蒸发 160。将来自固 / 液分离的固体产物作为 Cu-Zn 沉淀 155 回收。

[0075] 本发明还涉及由含金原料回收金和任选地回收银的工艺设备,其中所述设备包含

[0076] (a) 金浸出单元,适用于使含金原料在用于溶解金和任选溶解银的包含二价铜离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ )、氯离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 和溴离子 ( $\text{Br}^-$ ) 的浸出液中经受氧化氯化物浸出,

[0077] (b) 液 / 固分离单元,适用于分离含金和任选含银的溶液与未溶解的固体材料;

[0078] (c1) 金回收单元,适用于由来自单元 (b) 的含金和任选含银的溶液回收金,以获得含金有机溶液和贫金浸出溶液;

[0079] (c2) 任选银萃取单元,适用于由贫金浸出溶液回收银;

[0080] (c3) 蒸发单元,适用于蒸发过量的水,以及任选流出物处理单元,适用于处理由银萃取单元获得的液体;和

[0081] (d) 循环单元 (d),适用于使包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的贫金浸出溶液循环至浸出单元 (a)。

[0082] 可以仅使一部分的所述溶液,或者使全部的所述溶液经受蒸发单元。

[0083] 液-固分离单元例如可以选自过滤器、固/液沉降器、蒸发器或离心机。

### 实施例

[0084] 下文的实施例说明了本发明,而不以任何方式限制本发明。

[0085] 在下文的实施例 1-3 中,进行使用不同金精矿的浸出测试以观察使用氯化物浸出是否能够获得与氰化物浸出同样高程度的金萃取。

[0086] 实施例 1

[0087] 由硫化物金精矿回收金

[0088] 用作起始材料的硫化物金精矿为汞齐法精矿。在所述精矿中,大多数金作为纯金属存在,并且可以直接使用氰化物将其溶解。材料中所释放的金量为 80.85%。所述材料还包含锁定的金。

[0089] 在表 1 中显示硫化物精矿的化学组成。

[0090] 表 1. 硫化物精矿的化学组成

[0091]

	硫化物精矿
Ag, ppm	35.90
Au, ppm	114.60
Cu, %	0.94
Fe, %	41.70
S, %	46.60
SiO <sub>2</sub> , %	7.84

[0092] 在表 2 中显示氯化物-溴化物浸出测试条件。氧化还原电势在 Pt 对 Ag/AgCl 550-676mV 之间变化。

[0093] 表 2. 氯化物-溴化物浸出测试的条件

[0094]

	固体浓度, g/l	T, °C	[Cl <sup>-</sup> ] <sub>aq</sub> , g/l	[NaBr] <sub>aq</sub> , g/l	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>aq</sub> , g/l	pH, -	酸浓度, g/l
测试 1	400	98	225	100	100	1.7	-
测试 2	200	98	225	100	100	-	10
测试 3	200	98	225	100	50-100	-	10
测试 4	200	98	225	10-100	100	-	10

[0095] 结果在表 3 中显示。

[0096] 表 3. 金和银的萃取

[0097]

	Au, %	Ag, %
测试 1	76.4	87.1
测试 2	83.9	97.4
测试 3	78.4	96.5
测试 4	74.4	94.0

[0098] 此外,在测试 3 中研究了铜浓度对金溶解的影响。在测试过程中,铜浓度逐步增高。所使用的铜浓度为 50g/l、67g/l、83g/l 和 100g/l。每两个小时添加铜。

[0099] 铜浓度影响金溶解。在半小时内,50g/l 铜溶解部分的金(图 2)。更高的铜浓度提高金的溶解。

[0100] 另外,在测试 4 中研究了溴化物浓度对金溶解的影响。每两个小时改变溴化钠浓度。溴化钠浓度影响金的溶解(图 3)。溴化物浓度越高,金溶解的动力学越快。

[0101] 使用氯化物-溴化物浸出获得了相对良好的金萃取(83.9%)。动力学是快速的。

[0102] 实施例 2

[0103] 由基于硅酸盐的金矿石回收金

[0104] 用作起始材料的基于硅酸盐的金矿石也是汞齐法矿石。

[0105] 在表 4 中显示所述矿石的化学分析。

[0106] 表 4. 所使用的金矿石的化学分析

[0107]

	基于硅酸盐的矿石
Al, %	5.61
Au, ppm	5.054
Cu, %	0.025
Fe, %	0.851
SiO <sub>2</sub> , %	51.3

[0108] 在表 5 中显示氯化物-溴化物浸出测试条件。

[0109] 氧化还原电势在 Pt 对 Ag/AgCl 450-682mV 之间变化。

[0110] 表 5. 氯化物-溴化物浸出测试

[0111]

	固体浓度, g/l	T, °C	[Cl] <sub>aq</sub> , g/l	[NaBr] <sub>aq</sub> , g/l	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>aq</sub> , g/l	pH, -	酸浓度, g/l
测试 1	200	98	225	100	100	1.7	-
测试 2	400	98	225	100	100	1.7	-
测试 3	400	98	133-197	100	0-75	1.7	-
测试 4	400	98	225	1-60	100	1.7	-
测试 5	400	98	26-125	15	50	1.7	-
测试 6	400	90	150	8	15	-	10

[0112] 出于对比的目的, 在如下的条件下进行氰化物浸出测试: 固体浓度 33w-%, pH 11, 空气进料 500ml/ 分钟, NaCN 浓度 3g/l, 和浸出时间 24 小时。

[0113] 所有测试的结果在表 6 中显示。

[0114] 表 6. 在氯化物 - 溴化物浸出测试和氰化物浸出测试中的金萃取

[0115]

	Au, %
测试 1	98.6
测试 2	98.4
测试 3	91.0

[0116]

测试 4	97.0
测试 5	100.0
测试 6	95.1
氰化物	98.0

[0117] 此外, 在图 4 中显示溶液的金浓度对浸出时间。

[0118] 在测试 3 中, 还研究了铜浓度的影响。在浸出过程中, 铜浓度不得不如此之高以使得氧化还原电势超过 Pt 对 Ag/AgCl 450mV。在测试期间, 铜浓度由 0g/l 逐步提高至 75g/l。所使用的浓度为 0、1、10、30、60 和 75g/l。对于金溶解, 似乎 10g/l 的铜为足够高的浓度 (图 5)。所需要的铜浓度取决于进料材料的矿物学。

[0119] 另外, 在测试 4 中研究了溴化钠浓度对金溶解的影响 (图 6)。所使用的溴化钠浓度为 0、1、5、10、40 和 60g/l。

[0120] 另外, 研究了氯化物浓度对金溶解的影响 (图 7)。100g/l 的氯化物浓度提高了金的溶解。25g/l 的氯化物溶解一些金, 但是大部分金保留为固体。金的浸出需要相当高的氯

化物浓度。根据测试 5,对于这种材料,合适的氯化物浓度会是至少 125g/l。金的萃取率为 99.98%。

[0121] 在图 8 中显示氰化物浸出测试的结果。对于所使用的基于硅酸盐的金矿石,金的萃取率为 98.0%。

[0122] 在浸出测试过程中,发现材料的矿物组成以及铜、溴化物、氯化物和酸浓度影响金浸出。使用氯化物-溴化物浸出获得了相对良好的金的萃取(超过 95%,表 6)。氯化物-溴化物浸出的动力学是快速的。在氰化物浸出中,保留时间为 24 小时。在 25 小时后,金的萃取率为 98%。

[0123] 使用低的铜和溴化钠浓度的氯化物浸出是可能的。温度需要为至少 90℃。

[0124] 实施例 3

[0125] 由预处理的难熔金精矿回收金

[0126] 在所使用的精矿中,大部分金位于硫化物矿物内。

[0127] 在表 7 中显示在预处理之前所使用的难熔金精矿的化学组成。金大部分被锁定在黄铁矿中。

[0128] 表 7. 所使用的难熔精矿的化学组成

[0129]

	测试材料
Ag, ppm	19.6
Au, ppm	29.4
As, %	6.9
Cu, %	0.062
Fe, %	31.3
S, %	32.7
SiO <sub>2</sub> , %	12.7

[0130] 在表 8 中显示氯化物-溴化物浸出测试条件。氧化还原电势在 Pt 对 Ag/AgCl 568-681mV 之间变化。在测试 1-2 中,使用 POX(加压氧化)预处理所述材料。以如下的条件进行 POX 处理:固体浓度为 150-300g/l,温度为 210℃,并且氧过压为 6 巴(总压力为约 26 巴)。在 POX 处理后,进行热固化处理。将温度降低至 90℃,并释放过压(至大气压力)。

[0131] 表 8. 氯化物-溴化物浸出测试的条件

[0132]

	固体浓 度,g/l	T, °C	[Cl] <sub>aq</sub> , g/l	[NaBr] <sub>aq</sub> , g/l	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>aq</sub> , g/l	pH, -	酸浓 度,g/l
测试 1	50	98	225	100	100	1.7	-
测试 2	315	98	150	8-100	20	-	10

[0133] 在表 9 中显示氯化物 - 溴化物浸出结果。

[0134] 表 10. 氯化物 - 溴化物浸出中金和银的萃取

[0135]

	Au(s), %	Ag(s), %
测试 1	99.5	-
测试 2	99.7	97.3

[0136] 对于 POX 处理过的材料, 使用氯化物 - 溴化物浸出获得了相对良好的金的萃取 (超过 99%) 和银的萃取 (约 97%)。在测试 2 (图 9) 中, 还研究了溴化钠浓度的影响。在这种情况下所使用的溴化钠浓度范围中, 溴化钠浓度没有影响金萃取。在图 9 中, 溶液的金浓度取决于固体浓度和固体的量而大范围地变化。

[0137] 实施例 4

[0138] 对于以 300t/h 的矿石进料至氯化物 - 溴化物浸出的汞齐法矿石, 使用 HSC SIM 7.1 过程模拟程序来模拟金浸出。使用了类似于本专利实施例的过程参数。

[0139] 基于氯化物的金工艺的特征在于氯化物 / 溴化物浓度保持为高的。这需要使金在溶液中保持为稳定的。

[0140] 因此, 对于回收和再循环氯化物 / 溴化物, 需要去除水以维持水平衡。不能持续地将高氯化物精矿排放至环境中, 但是即使可以这样, 补充氯化物添加的成本也将会使所述工艺是不经济的。

[0141] 对于所述原因, 蒸发和水平衡是工艺的重要的创新性特征, 其使得所述工艺是环境友好的并且在经济上是可承受的。

[0142] 观察到采用累积进入所述工艺中的 300t/h 的矿石进料、203t/h 的水, 例如在没有蒸发阶段时, > 200m<sup>3</sup>/h 的具有高氯化物和溴化物浓度的溶液应当由所述工艺渗出。这将是环境可承受的。蒸发阶段 (蒸发 203t/h 水) 允许将化学品例如 Cl、Br 还有 Cu 再循环并在所述工艺中再使用。随后, 仅纯水 (蒸汽) 得到释放, 并可根据需要用于所述工艺中。

[0143] 对于本领域技术人员来说显而易见的是, 随着技术的发展, 本发明理念可以以不同的方式实施。本发明及其实施方案并不限于如上所述的实施例, 而是可在权利要求的范围内变化。

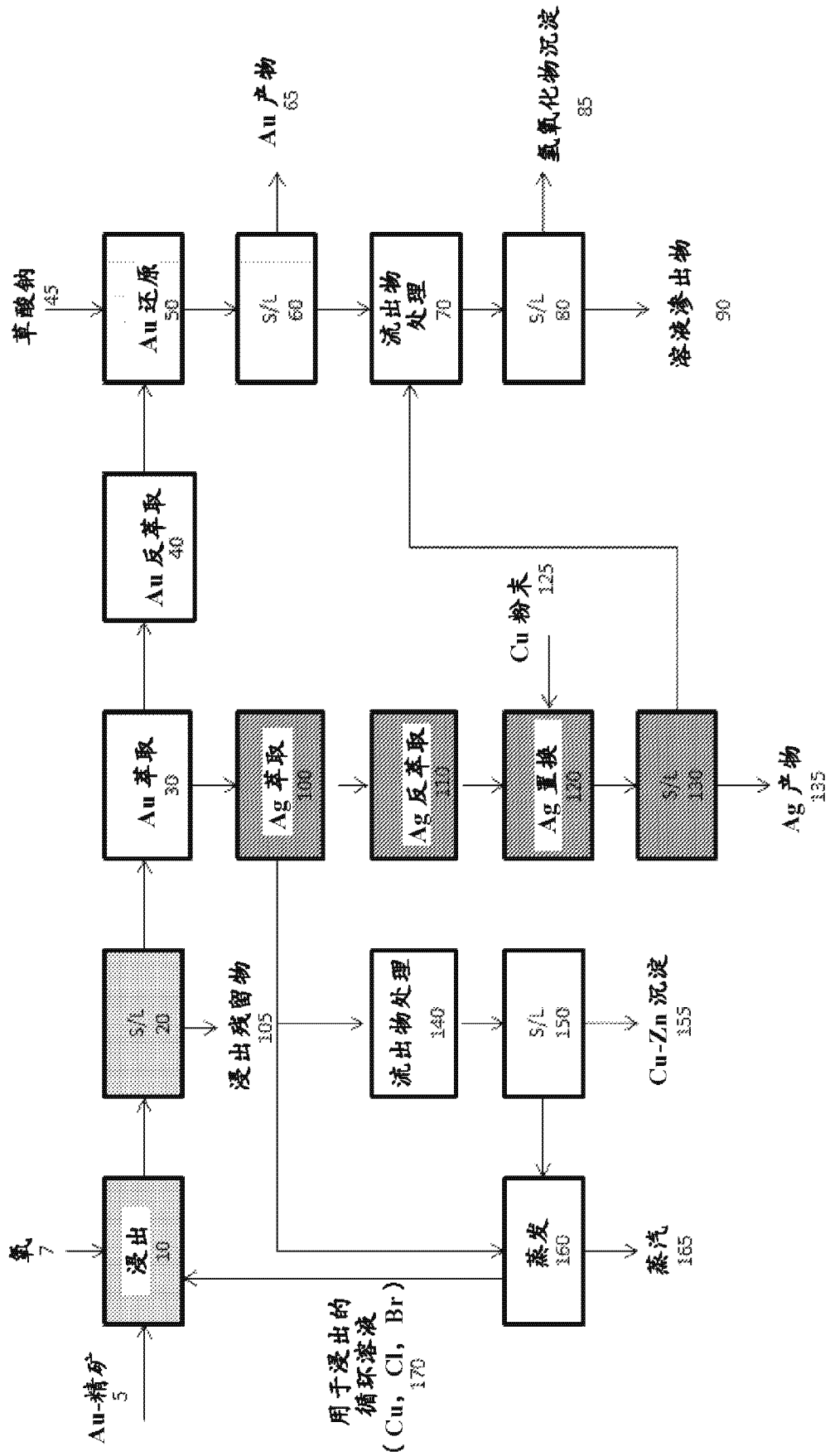


图 1

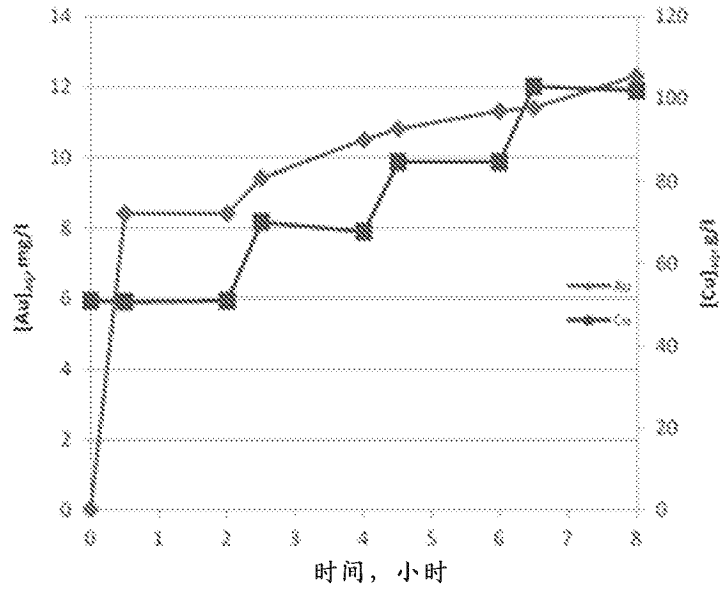


图 2. 在实施例 1 的测试 3 中溶液的金浓度对铜浓度： $[Cu]_{aq} = 50-100g/l$ ,  $[NaBr]_{aq,0} = 100g/l$ ,  $[CaCl2]_{aq,0} = 177g/l$ , 酸浓度  $> 10g/l$  (HCl),  $T = 98^{\circ}C$ , 氧进料  $500-2000ml/分钟$ , 和固体浓度  $200g/l$ .

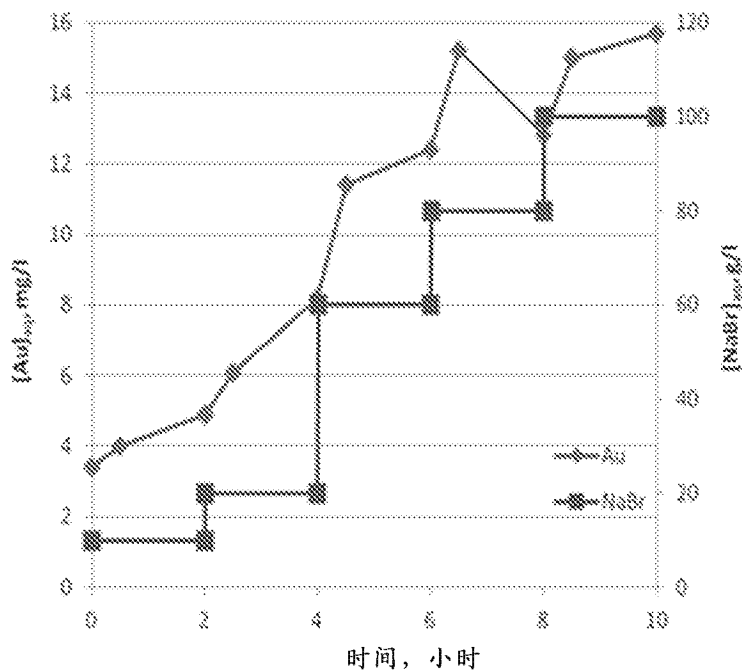


图 3. 在实施例 1 的测试 4 中溶液的金浓度对溴化物浓度： $[Cu]_{aq,0} = 100g/l$ ,  $[NaBr]_{aq} = 10-100g/l$ ,  $[CaCl2]_{aq,0} = 177g/l$ , 酸浓度  $> 10g/l$  (HCl),  $T = 98^{\circ}C$ , 氧进料  $220ml/分钟$ , 和固体浓度  $200g/l$ .



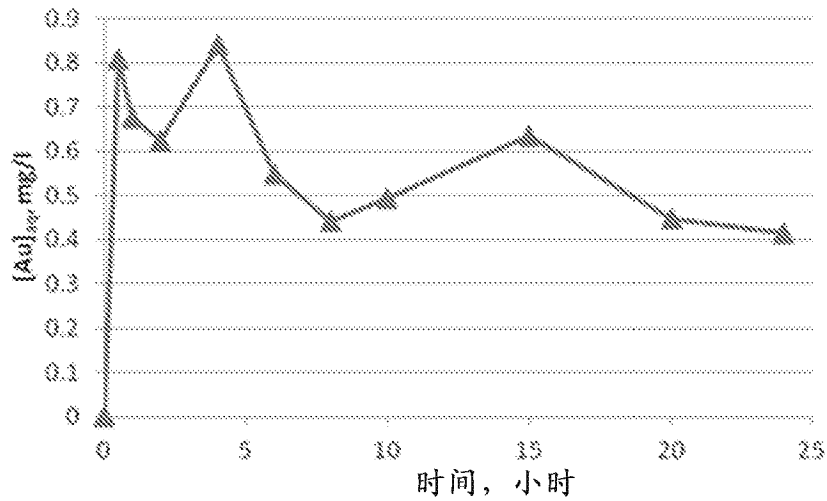


图 4. 在实施例 2 的测试 1 中溶液的金浓度对浸出时间 : $[Cu]_{aq,0} = 100\text{g/l}$ ,  $[NaBr]_{aq} = 10\text{-}100\text{g/l}$ ,  $[CaCl_2]_{aq,0} = 177\text{g/l}$ ,  $\text{pH} = 1.7$ ,  $T = 98^\circ\text{C}$ , 氧进料  $21/\text{分钟}$ , 和固体浓度  $200\text{g/l}$ .

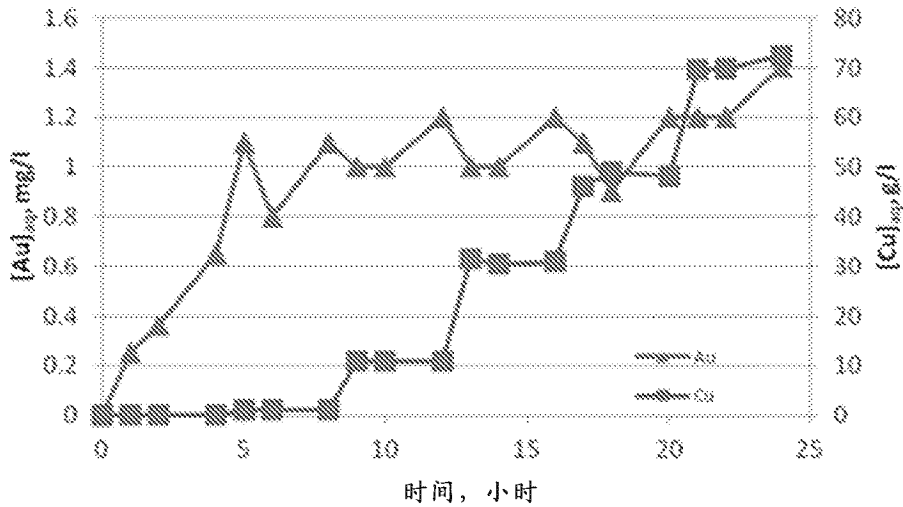


图 5. 在实施例 2 的测试 3 中溶液的金浓度对铜浓度 : $[Cu]_{aq,0} = 0\text{-}75\text{g/l}$ ,  $[NaBr]_{aq} = 100\text{g/l}$ ,  $[CaCl_2]_{aq,0} = 177\text{g/l}$ ,  $\text{pH} = 1.7$ ,  $T = 98^\circ\text{C}$ , 氧进料  $21/\text{分钟}$ , 和固体浓度  $400\text{g/l}$ .

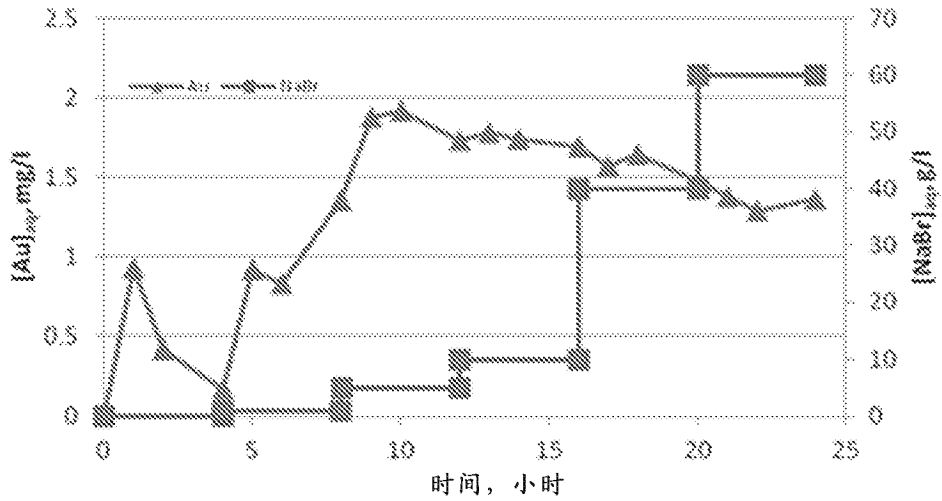


图 6. 在实施例 2 的测试 4 中溶液的金浓度对溴化物浓度 : $[Cu]_{aq,0} = 100g/l$ ,  $[NaBr]_{aq} = 0-60g/l$ ,  $[CaCl_2]_{aq,0} = 177g/l$ ,  $pH = 1.7$ ,  $T = 98^{\circ}C$ , 氧进料 21/ 分钟, 和固体浓度 400g/l.

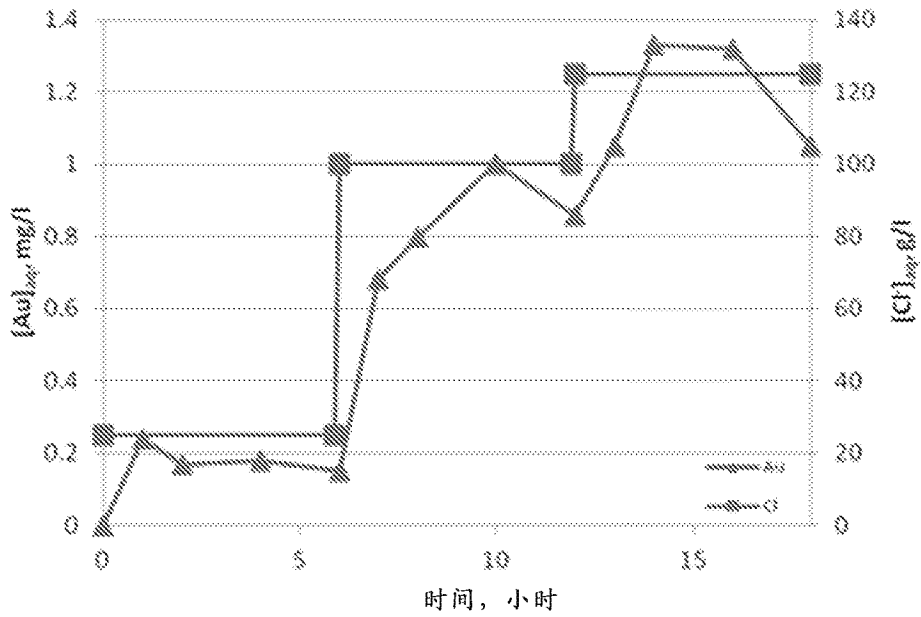


图 7. 在实施例 2 的测试 5 中溶液的金浓度对氯化物浓度。

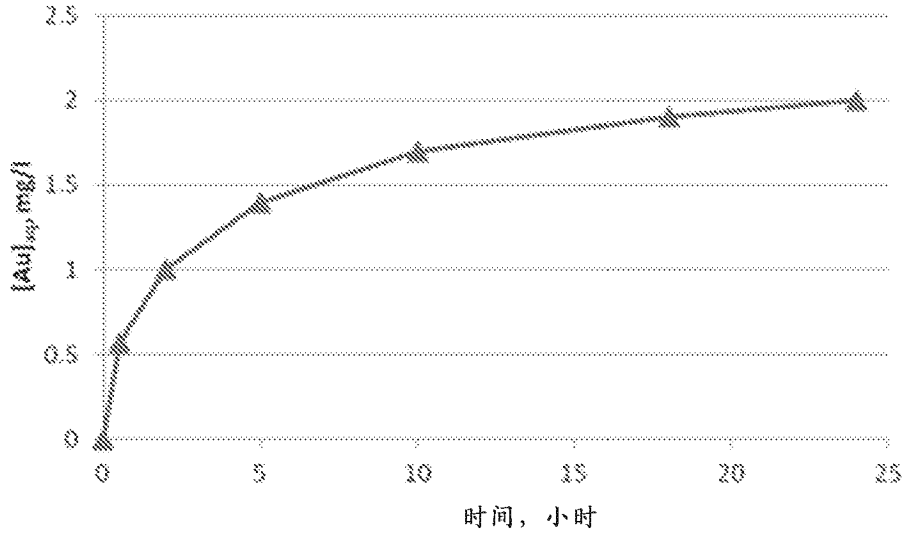


图 8. 在实施例 3 的氰化物测试中溶液的金浓度： $[\text{NaCN}]_{\text{aq}} = 3\text{g/l}$ ,  $\text{pH} = 11$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , 固体浓度 33w-%, 和空气进料 0.5ml/分钟。

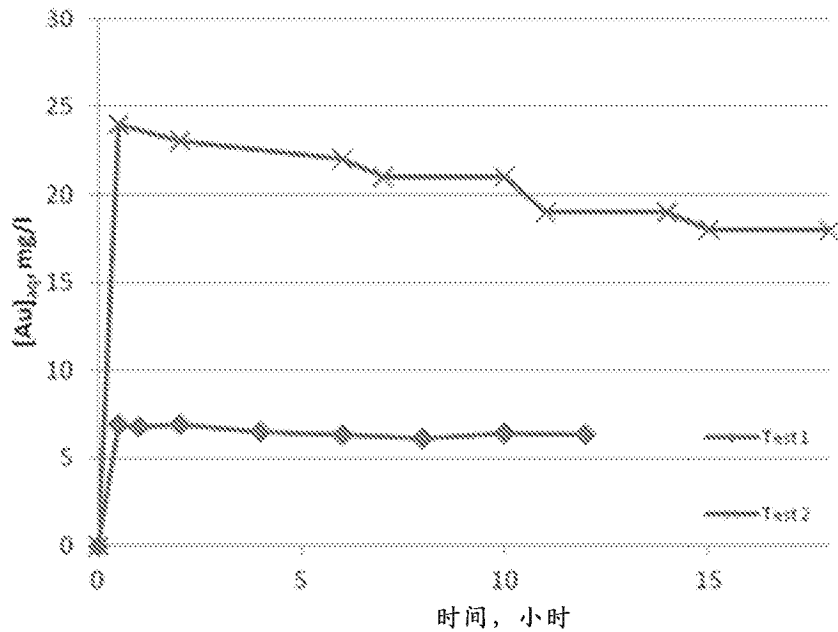


图 9. 在实施例 3 的测试 1 和 2 中金浓度对浸出时间。测试 1： $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq},0} = 100\text{g/l}$ ,  $[\text{NaBr}]_{\text{aq},0} = 100\text{g/l}$ ,  $[\text{Cl}^-]_{\text{aq},0} = 225\text{g/l}$ ,  $[\text{solid}]_0 = 50\text{g/l}$ ,  $\text{pH} = 1.7$ ,  $T = 98^\circ\text{C}$ , 氧进料 1.5l/分钟, 和来自 POX 测试 1 的材料。测试 2： $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq},0} = 20\text{g/l}$ ,  $[\text{NaBr}]_{\text{aq},0} = 8-100\text{g/l}$ ,  $[\text{Cl}^-]_{\text{aq},0} = 150\text{g/l}$ ,  $[\text{solid}]_0 = 315\text{g/l}$ ,  $[\text{acid}]\text{HCl} = 10\text{g/l}$ ,  $T = 98^\circ\text{C}$ , 氧进料 2l/分钟, 和来自 POX 测试 1 的材料。

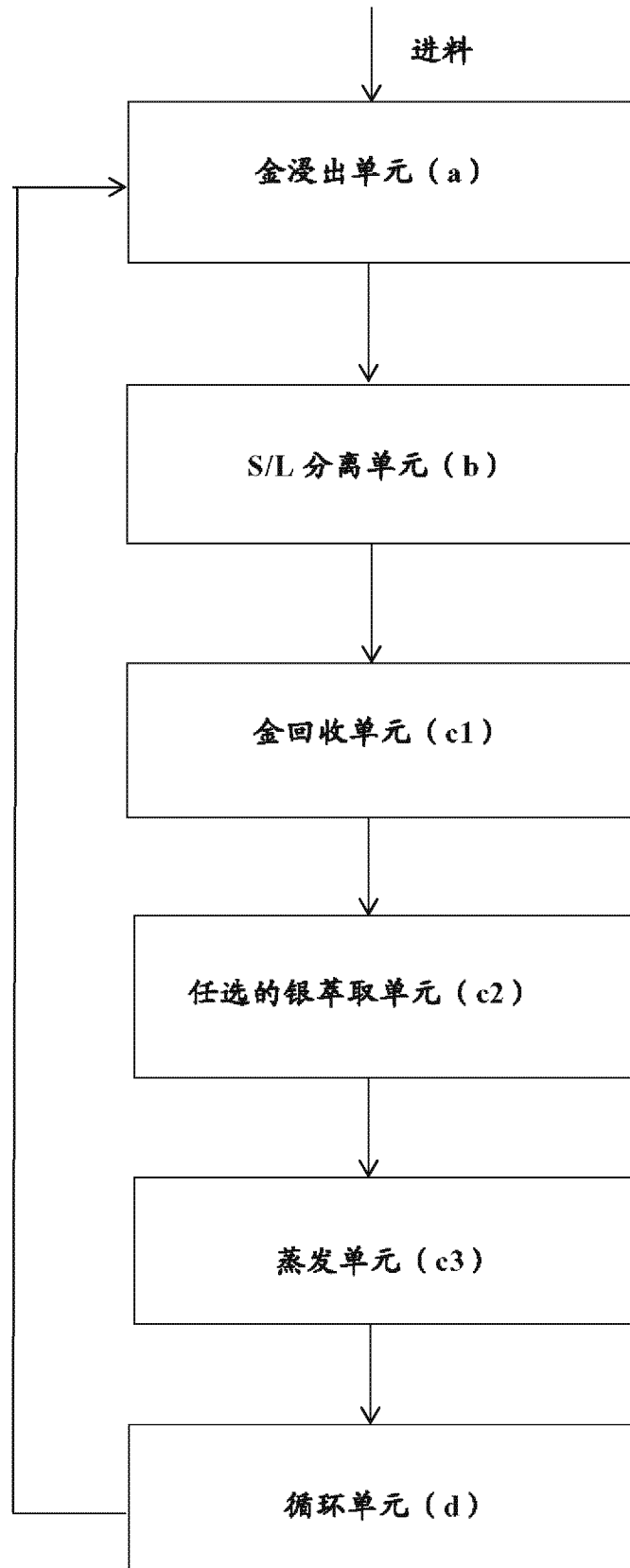


图 10