

论文分类号 065
密 级 公开

单 位 代 码 10183
研 究 生 学 号 2005332032

吉 林 大 学
硕 士 学 位 论 文

难处理金矿资源综合回收利用工艺的研究

Study on the technology process of comprehensive
recovery and utilization in refractory gold ores

作者姓名：谭 爱 梅

专 业：分析化学

导师姓名：李 滦 宁

职 称：副 教 授

学 位 类 别：理学硕士

论文起止年月：2005 年 9 月至 2008 年 5 月

吉林大学硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的硕士学位论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

《中国优秀硕博学位论文全文数据库》投稿声明

研究生院:

本人同意《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》出版章程的内容,愿意将本人的学位论文委托研究生院向中国学术期刊(光盘版)电子杂志社的《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》投稿,希望《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》给予出版,并同意在《中国博硕士学位论文评价数据库》和 CNKI 系列数据库中使用,同意按章程规定享受相关权益。

论文级别: ☒ 硕士 ☐ 博士

学科专业: 分析化学

论文题目: 难处理金矿资源综合回收利用工艺的研究

作者签名:

指导教师签名:

年 月 日

作者联系地址(邮编): 吉林大学前卫北区一舍 514

作者联系电话: 13174461617

作者姓名	谭爱梅	论文分类号	065	
保密级别	公 开	研究生学号	2005332032	
学位类别	理学硕士	授予学位单位	吉 林 大 学	
专业名称	分析化学	培养单位 (院、所、中心)	化学学院	
研究方向	现代分离技术	学习时间	2005 年 9 月 至 2008 年 7 月	
论文中文题目	难处理金矿资源综合回收利用工艺的研究			
论文英文题目	Study on the technology process of comprehensive recovery and utilization in refractory gold ores			
关键词(3-8 个)	除铁 分离 硫酸铜 硫酸锌			
导师情况	姓 名	李滦宁	职 称	副 教 授
	学 历 学 位	学 士	工 作 单 位	吉林大学
论文提交日期	2008 年 4 月 5 日	答 辩 日 期	2008 年 5 月 17 日	
是否基金资助项目	否	基金类别及编号		
如已经出版, 请填写以下内容				
出版地(城市名、省名)		出版者(机构)名称		
出版日期		出版者地址(包括邮编)		

内容提要

本文针对我国难处理金矿资源低品位、多金属的特点,采用湿法冶金的手段研究了从难处理金矿中分离低含量铜、锌及直接回收高品质硫酸铜、硫酸锌的工艺流程,提高了低品位、多金属金矿资源综合利用的经济效益,为解决共、伴生资源的回收利用开辟了新的思路,同时避免了矿渣中重金属对环境污染,对解决我国金属资源短缺具有重要的现实意义。

本文研究了难处理金矿氧化(氯化)焙烧浸液中低含量铜、锌的分离工艺,并对分离后的铜、锌料液直接回收高品质硫酸铜、硫酸锌产品的结晶工艺进行了探讨。

本实验的料液为难处理金矿氧化(氯化)焙烧后的酸浸液,其 pH 为 2~3,含铁、铜、锌多金属元素,其中铁含量较高,一般在 $5\sim 10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,铜、锌含量较低,为 $2\sim 3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,并含有大量其它多金属元素,是一个高铁、多金属共存的酸性体系。从这种复杂体系中分离低含量的铜、锌较为困难,本文进行了如下研究:

1. 除铁工艺条件研究。通过比较,最后确定采用“针铁矿法”为除铁工艺。

2. 对除铁后的料液,分别用 D-405 和 D-407 两种树脂对铜、锌进行分离及富集研究。分别对分离条件、淋洗条件和氯离子的干扰等因素进行试验,最终选择了 D-405 树脂采用选择性解吸地方式进行铜、锌分离。

3. 对分离后的硫酸铜、硫酸锌溶液进行硫酸铜、硫酸锌生产工艺流程实验,确定一级品硫酸铜、二级品硫酸锌生产工艺。

通过以上的试验研究,确定了从难处理金矿中分离铜、锌的工艺条件和一级品硫酸铜、二级品硫酸锌的生产工艺流程。

本实验工艺简单易行,经济效益好,符合国家循环经济的 3R 原则,具有较好的应用前景。

关键词: 除铁 铜锌分离 硫酸铜 硫酸锌

目 录

第一章 绪论	1
1.1 矿产资源概况	1
1.1.1 我国矿产资源的特点	1
1.1.2 我国矿产资源面临的形势	2
1.2 难处理金矿概述	3
1.3 国内外矿产资源综合利用概述	3
1.4 浸液中多金属的综合回收	4
1.4.1 除铁方法概述	5
1.4.2 铜、锌分离技术	7
1.5 硫酸铜、硫酸锌生产工艺概述	9
1.5.1 硫酸铜生产方法简介	10
1.5.2 硫酸锌生产方法简介	11
1.6 选题意义	12
第二章 实验原理、操作及测试方法	13
2.1 实验原理	13
2.1.1 除铁原理	13
2.1.2 离子交换法分离金属离子的原理	13
2.1.3 结晶原理	15
2.2 实验仪器和试剂	15
2.2.1 实验仪器	15
2.2.2 试剂与标准溶液	16
2.3 实验及测试方法	16
2.3.1 树脂的处理与实验	16
2.3.2 铁的测定	18
2.3.3 铜的测定	19
2.3.4 锌的测定	20
第三章 除铁及铜、锌的分离富集研究	21
3.1 除铁条件实验	21
3.1.1 氢氧化铁沉淀法除铁	21
3.1.2 针铁矿法除铁	23

3.1.3 小结	27
3.2 铜、锌分离工艺	27
3.2.1 树脂静态吸附和解吸条件试验	27
3.2.2 树脂动态吸附和解吸条件试验	32
3.2.3 氯离子浓度对吸附率的影响	37
3.2.4 树脂的饱和吸附容量	38
3.2.5 树脂对铜、锌的分离	39
3.2.6 小结	41
第四章 硫酸铜、硫酸锌生产及经济效益估算	42
4.1 硫酸铜生产	42
4.1.1 溶液浓度的影响	42
4.1.2 溶液酸度的影响	42
4.1.3 温度的影响	43
4.2 硫酸锌生产	44
4.2.1 结晶时间对结晶的影响	44
4.2.2 结晶温度对结晶的影响	44
4.3 经济效益分析	46
4.4 小结	47
结语.....	48
中文摘要.....	I
Abstract.....	III
致谢	

第一章 绪论

目前,我国 92%以上的一次能源、80%的工业原料、70%以上的农业生产资料来源于矿产资源^[1]。而我国矿产资源大多是低品位的贫矿资源,且往往是多金属的共生或伴生矿。据统计,我国的共、伴生矿床约占已探明的矿产储量的 80%。目前我国开发利用的 139 个矿种中,有 87 种部分或全部来源于共、伴生矿产资源^[2]。我国矿产资源的特点决定了我国绝大多数矿床具有很大的综合利用潜力,因此,对矿物有用组分进行综合回收利用具有重要的现实意义。在国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006~2020)中将“发展低品位与难处理资源高效利用技术、矿产资源综合利用技术”列入“重点领域的优先主题”;国家发展改革委、科技部也将“资源综合利用”列入“重大产业技术开发项目”。

矿产资源综合利用,可以充分利用和有效保护矿产资源,同时有利于保护环境,维护生态平衡。加强对矿产资源的综合利用,对于实现矿产可持续发展具有重要意义,对于实现经济增长方式由粗放型向集约型转变也具有重要意义。矿产资源的综合利用具有很高的社会效益、生态环境效益。通过资源的综合回收利用,提高矿产资源的经济价值,并产生可观的经济效益,这是资源开发利用企业开展综合利用不竭的动力之源。

1.1 矿产资源概况

1.1.1 我国矿产资源的特点

我国已发现 171 种矿产资源,查明资源储量的有 158 种,其中石油、天然气、煤、铀、地热等能源矿产 10 种,铁、锰、铜、铝、铅、锌等金属矿产 54 种,石墨、磷、硫等非金属矿产 91 种,地下水、矿泉水等水气资源 3 种。我国矿产资源的基本特点是^[3]:

1. 我国矿产资源禀赋呈现双重性,即总量大,人均不足,部分资源供需失衡,矿产资源平均拥有量只有世界人均拥有量的一半,其中锌 46%,铅 39%,

铜 27%，镍 18%，金 7%，银 13%。查明储量结构中资源量多，储量、基本储量少。

2. 矿产资源贫富不均，贫矿多，富矿少，难选矿多，共生、伴生矿多，目前，我国开发利用的 139 个矿种，有 87 种矿种全部或部分来源于共、伴生矿产资源^[4]。

3. 我国中小型矿床所占比例大，大型、超大型矿床所占比例小。

4. 矿产资源优劣矿并存。既有品质优良的矿石，又有低品位、组分复杂的矿石。

1.1.2 我国矿产资源面临的形势

当前我国矿产资源形势相当严峻，对经济社会发展的支持力度正呈下降趋势，资源结构、总量与布局存在着一系列深层次的矛盾，资源供需总量失衡，后备储量的增长速度赶不上消耗的速度，我国参与利用全球矿产资源的竞争力尚差，未形成立足全球的矿产资源可供持续供应体系^[5]。

1. 国内资源不足，自给程度下降

随着我国人口的增长和经济的高速发展，导致了对矿产资源的强烈需求。近十年来，主要矿产的储量增长速度远低于矿产品产量的增长速度，矿产品产量增长速度又远低于消费量的增长速度，出现了严重的“寅吃卯粮”现象。因此，我国正逐渐成为世界上主要的矿产品进口国，进口粮逐年攀升，耗汇大幅度增加。

2. 矿产资源利用粗放，环境问题突出

一是矿山过多，规模过小，严重制约矿产资源的集约利用；二是缺乏矿山环境恢复保证措施，“三废”排放达标低，开矿诱发的地质灾害和环境污染明显加剧。

我国经济经过二十多年的快速发展，具体情况发生了深刻变化，经济快速增长对矿产资源利用的需求、生态环境保护对矿产资源开发的约束以及我

国矿产资源本身存在的问题，产生了对矿产资源战略的一系列全新的需要，需要实现矿产资源的可持续利用。

1.2 难处理金矿概述

概括的说，难处理金矿石是指那些富含砷、碳等杂质成份，在常规浸出条件下，金回收率不高的金矿石。一般以氰化搅拌浸出率 80%作为界限，低于此值者即为难处理金矿石，典型的难处理矿石直接浸出率仅为 10%~30%。目前难处理金矿石基本上分为三类^[6,7]：(1) 金被含非硫化矿物(硅石或碳酸盐)包裹的金矿石；(2) 金被包裹在硫化矿物(黄铁矿和砷黄铁矿)中；(3) 碳质金矿石。

我国难处理金矿资源比较丰富，现已探明的黄金储量中，约有 1000 吨左右属于难处理金矿资源^[8,9]，约占探明储量的 1/3。随着易处理金矿资源的日趋减少，难处理金矿资源的合理、高效、环保地开发已成为世界各产金国当前主要面对的技术问题^[10]。国外先进国家对难处理金矿资源的开发利用已占相当大的比例而我国则与之相距较大^[11]。金具有亲硫和亲铁的双重性质^[12,13]，很多金矿常常和各种硫化矿共生，尤其是与黄铁矿、砷黄铁矿、黄铜矿共生。这种含有多种金属硫化矿的金矿在已知的各种金矿中占有很大比例，我国这类金矿的储量尤为丰富，分布广。对这类金矿进行提取金时，伴生的亲硫的铜铁锌等金属必然也会被浸出，目前大部分中小矿山仅对其中的金银进行回收，与之伴生的铜、铁、锌等金属都被丢弃，不仅造成了资源浪费，而且对环境造成极大的污染。因此，对难处理金矿进行综合回收，使小矿变大矿，一矿变多矿，不但提高了企业的经济效益，还对提高我国资源的综合利用水平，扩大我国资源的可经济利用量，缓解资源供需紧张矛盾具有重要意义。

1.3 国内外矿产资源综合利用概述

工业发达国家十分重视难处理矿产的开发和矿产资源的综合回收利用，如主要产金国黄金产量的三分之一来自难处理金矿，已利用的 64 种有色金属

中有 35 种是作为副产品回收的。据统计，有色金属冶炼企业通过综合利用创造的产值占总产值的比重为：铜系统 25%，铅系统 12%，锌系统 20%~25%。

美国、日本的铜、铅、锌、镍等金属矿山综合利用率为 76%~90%，美国杜拉尔等七座铜选矿厂除回收铜之外，还可综合回收金、银、铅、钼等元素，综合利用率为 88%~91%。日本小坂内之多选矿厂具备综合回收铅、铜、锌、硫、碲、锡等 8 种元素的能力，综合利用率为 87%以上。美国宾西法尼亚格雷斯科铁矿也具备综合回收铁、金、银、铜、钴等多元素的能力，前苏联从有色金属矿中除提取 12 种重金属外，还提取 62 种伴生元素，副产品效益占企业利润的 30%~50%。这些矿山的综合利用程度均达到了目前世界上较高的技术水平。

由于选冶技术落后，综合回收能力差。我国很多宝贵的共伴生矿产资源都被浪费掉了。据统计，矿产资源的利用率仅达 $1/3$ ^[14]，低于世界平均水平 20 个百分点。在矿产的综合利用中，据全国 246 个伴生共生的大中型矿山统计，有 32.1% 的矿山，没有进行伴生矿产的综合利用；有的矿山虽进行综合利用，但利用率仅为 20.62%~68.24%。据有关部门调查，我国每年就有相当于 250 亿元矿产资源被当作“三废”白白扔掉了，面对矿产资源的高耗浪费使人痛心。因此，对矿山资源的综合利用已经迫在眉睫。

1.4 浸液中多金属的综合回收

难处理金矿经氧化（氯化）预处理后，所得焙砂主要为多金属的氯化物，焙砂中铁、铜、锌以氯化物或氧化物形式存在，其氯化物均为可溶性，水浸时进入浸液。对于这一体系，目前，只有少部分矿山对其中的铜进行了回收，铁、锌都丢弃，造成大量资源浪费。通过选择合适的分离路线，可以进行铜、锌的综合回收，考虑到焙砂的温度，可以利用其余热先进行除铁研究，再进行铜、锌的分离，继而对铜、锌进行综合回收。

1.4.1 除铁方法概述

湿法冶金中除铁是一个非常重要的工艺，溶液中除铁常见的方法大致有氢氧化铁沉淀法、黄钾铁矾法、针铁矿法、赤铁矿法、磷酸盐沉淀法、萃取法等^[15~24]。

1. 氢氧化铁沉淀法

氢氧化铁沉淀法是利用不同金属氢氧化物溶度积的不同，通过控制 pH 值来控制金属离子沉淀的先后顺序进行除铁。 Fe^{3+} 的电位很高，极化能力较强，能与溶液中的羟基结合，生成难溶的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (或写作 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是工业净化除铁所得的主要水合物之一， Fe^{3+} 水溶液与各种碱作用所生成的沉淀也是这种水合物。 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 多为胶状沉淀，难以过滤，这使下一步固液分离作业困难。特别当溶液中含铁量太高时甚至可能导致生产过程无法进行。虽然如此，但由于这种方法操作简单，除铁完全，费用低，至今仍是湿法冶金工艺中普遍采用的沉淀除铁方法之一。

2. 黄钾铁矾法

黄钾铁矾法是 60 年代初发展起来的一种除铁方法。该法就是使溶液中的 Fe^{3+} 离子在较高温度、常压和有碱金属或铵离子存在的条件下，从弱酸性硫酸盐溶液中或有足够硫酸根存在下的氯化物溶液中缓慢形成晶体沉淀。

黄钾铁矾法主要优点是：可获得适于电解的硫酸盐溶液，同时锌、镉、铜的回收率提高；铁呈结晶状态除去，过滤和洗涤性能较好；能从新换的电解液中除掉硫酸根，维持硫酸根在体系中的平衡。其缺点是渣量大，硫酸消耗较多。最重要的是用黄钾铁矾法除铁所得到的黄钾铁矾渣不便于二次利用。

3. 针铁矿法

针铁矿法是 1965 年至 1969 年才研究开发的一种新方法，该方法是使溶液中的 Fe^{3+} 的浓度在沉淀过程中保持较低水平，然后在 Fe^{3+} 水解的条件下将 Fe^{2+} 缓慢氧化为 Fe^{3+} ，使铁以针铁矿形式形成沉淀。针铁矿法的突出优点是适

用于多种酸性介质浸出液，除铁作业可在常压和较低温度（70~100℃）下进行。在硫酸盐溶液中沉淀产物为 α 型-水氧化铁，它的组成为 α -FeOOH，呈红棕色，在盐酸介质中主要为 β -FeOOH。针铁矿法不需要外加其他碱金属阳离子，就能获得过滤性能良好的沉淀渣，并且不夹带有价金属，渣量比黄钾铁矾法少，其含铁量也较高。另外， α -FeOOH 本身也是一种颜料，又名铁黄或氧化铁黄，也是制造铁红、铁黑和磁性材料的原料。它的晶体为细针状，具有良好的颜料特性。

4. 赤铁矿法

赤铁矿是 Fe^{3+} 高温水解的产物。该方法是将含 Fe^{2+} 的溶液置于高压釜内，在温度为 200℃，压力为 1.8~20.0 MPa，酸度为 30~40 g·L⁻¹ H₂SO₄ 条件下，向高温釜内通入氧气，首先析出针铁矿，然后在加热过程中转变为赤铁矿。

赤铁矿法除铁， Fe^{3+} 能除到 10^{-2} ~ 10^{-3} 数量级，所得沉淀物的过滤性能良好，但其主要缺点是必须采用高温高压设备，费用高，且操作条件也比较苛刻。

5. 磷酸盐沉淀法

添加磷酸盐对从溶液中除铁是很有效的，通过控制溶液的 pH 值，磷酸盐浓度和温度，可使沉淀对铁的选择性好，易于过滤并且吸附阳离子也很少。此法的缺点是引入了磷酸根离子，使工艺复杂化。

6. 萃取

近十几年来，溶剂萃取作为一种高效、环保的分离和提纯技术广泛应用于湿法冶金、环境保护领域的金属提取和回收过程。相对于传统的沉淀分离技术，溶剂萃取具有平衡速度快、金属分离效果好、处理能力大、金属回收率高以及操作容易实现自动化等优点。因此，溶剂萃取技术在处理低品位矿、难选氧化矿、多金共生矿及贱金属回收和污染治理方面将发挥越来越大的作用。

从 20 世纪 60 年代起,许多人对溶剂萃取除铁进行了研究,萃取剂有酸性有机磷类、胺类、脂肪酸类、中性萃取剂及羟肟类等。萃取体系的选择将取决于前处理工艺、无机酸种类及有价金属的特性等。

萃取法的优点是设备简单、操作简易快速、选择性高,分离效果好;其缺点是其稀释剂都是挥发性很强的有机溶剂,具有一定的毒性,会造成环境污染,同时大多数萃取剂价格昂贵,成本高。

1.4.2 铜、锌分离技术

无论原生金属矿物还是再生金属废料,铜和锌往往伴生或混杂在一起,在生产纯金属和纯化合物时,要将它们彼此分离,常用的分离铜、锌的方法有挥发法、真空蒸馏法、电积法、置换法、溶剂萃取法、膜分离法、离子交换法等^[25]。

1. 挥发法

本法基于金属铜和金属锌沸点的差异(铜的沸点是 2310℃,而锌的沸点仅 906℃),在温度高于 1000℃的强还原气氛中,物料中的锌被还原,并挥发进入气相。

2. 真空蒸馏法

本法的原理与挥发法相同,只不过采用了真空技术,对锌的挥发更有力。文献^[26]探讨了工频炉中黄铜蒸锌的工艺参数。结果表明,每吨锌的能耗为 1.889 吨标准煤,锌挥发率大于 95%,锌纯度可达 4 号或 5 号锌。

3. 电解法

此法根据铜、锌电极电位的不同进行分离,铜的标准电极电位比锌高($\epsilon^\circ\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}=+0.31\text{ V}$, $\epsilon^\circ\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}=-0.76\text{ V}$),故在电解含铜、锌的溶液时,铜优先在阴极析出,只有当溶液中的铜浓度很低时,锌才会与铜共析出。

4. 置换法

本法和电解法一样,也是利用铜、锌两种元素电化学性质的差异进行分

离。铜是正电性金属，锌是负电性金属。在一种含铜、锌的溶液中，当锌为大量，铜为少量时，常用锌粉去置换铜，就像湿法冶炼用锌粉净化锌电解液那样。当溶液中两种金属的量相当时，可用另外一种电极电位介于铜和锌之间的金属，比如铁 ($\epsilon^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0.44 \text{ V}$) 去选择性的置换铜，获得含铁海绵铜，但置换后铁锌的分离却是一个棘手的问题，而且此法获得的铜粉质量不是很高，含铜量一般只有 90% 左右。

5. 溶剂萃取法

萃取分离是一种常用的分离和富集方法，该法具有选择性好、回收率高、设备简单、操作简便、快速、易于实现自动化等特点^[27]。不足之处为萃取剂昂贵、过程繁琐、对环境污染严重。

萃取法分离铜，是一种常见的分离方法，近年来，有关铜溶剂萃取的研究有许多报道^[28~35]。从 60 年代中期，发现了多种萃取铜及对铜铁分离十分有效的新型萃取剂后，由萃取产出的铜量增加十分迅速。铜萃取技术发展的重要一环是新萃取剂的开发，在过去的四十多年里，按商业萃取剂的发展阶段及其主要成分的化学结构可分为五类^[36]：(1) α -烷基羟肟，如 Lix63；(2) 羟基二苯酮肟，如 N510；(3) 羟基苯烷基酮肟，如 Lix84；(4) 羟基苯甲醛肟，如 Acorga 5000 系列；(5) 萃取能力极强的二苯酮肟，如 Lix70。

在众多报道中，锌的萃取剂种类繁多，大致可以分为中性萃取剂、酸性萃取剂、胺类萃取剂、螯合萃取剂四类。TBP 中性磷萃取剂是最早获得工业用途的萃取剂，其萃取平衡不受溶液酸度的影响^[37]，但其最大的缺点是能同时萃取铁，而且反萃困难^[38]。用于锌萃取的酸性萃取剂主要是酸性磷萃取剂，其中比较有代表性的是 P204，也是应用最广泛的锌萃取剂^[39]，首先用在稀土元素的萃取分离中。有机磷萃取剂在多种非极性溶剂中通常以二聚物存在，萃取过程中会释放酸，所以萃取率难以提高，为此，在进行萃取时常用碱盐皂化。N-235 和 Aliquat336 是用的最多的胺类萃取剂，胺类萃取基萃取锌属于

阴离子反应,其萃取能力与水相中锌离子形成络离子的能力有关。文献^[40]中,作者研究了 Aliquat336 从钴、镍浸出液中分离锌镉,分别以氯化物和硫氰酸盐的形式,后者对锌更具有选择性。螯合萃取剂^[41~45]是一种专一性比较强的萃取剂,它含有的给予基团能够与金属离子生成双配位络合物,其商业应用是以 Lix64N 为代表的从铜的堆浸液中萃取铜开始的。Lix54 是汉高公司生产的一种螯合萃取剂,从硫酸铵介质中可以萃取锌。

6. 液膜法

与溶剂萃取相类似,液膜法是被提取的离子与称为离子载体的物质发生离子交换。液膜技术一般包括三个步骤:(1)制乳状液,即制液膜;(2)乳状液与料液接触,相当于萃取阶段;(3)破乳,相当于反萃阶段。蒋云清等人^[46]对用液膜分离铜锌进行了研究,考察了影响铜锌分离的各个因素,达到了良好的分离效果,铜回收率达 100%。

7. 离子交换法

离子交换工艺在铜的湿法冶金中已得到日益的发展。在 50 年代秘鲁首先把离子交换技术用于湿法炼铜,到 80 年代离子交换技术已成为湿法炼铜必不可少的技术^[47]。

迄今已有许多文献^[48~54]阐述了借助于离子交换从溶液中提取铜、锌的工艺。许多实验工作和生产实践证明,离子交换法提取铜的指标,主要决定于树脂的性质和操作条件。用于提取铜的树脂应该具有容量大、选择性好、机械强度高、化学性能稳定等特点。

上述几种方法中,前两种多用于金属铜锌的分离。对于溶液中铜锌的分离,常用的方法有电解法、溶剂萃取法,但这两种方法要求铜锌含量较高;对于低含量的铜锌的分离,采用离子交换法比较合适。此外,沉淀法也是一种传统的铜锌分离方法。

1.5 硫酸铜、硫酸锌生产工艺概述

1.5.1 硫酸铜生产方法简介

硫酸铜是最重要的铜化合物，许多其他的铜化合物都是由它生产出来的。它作为杀虫剂和除草剂广泛用于农业；作为动植物必须的营养元素添加到肥料、饲料中；它还用作矿物处理、水处理用试剂以及木材防腐剂^[55]。

国内外生产硫酸铜的方法主要是以废紫铜为原料的生产工艺，以废紫铜为原料生产硫酸铜的主要方法有以下几种^[56,57]：

1. 高温焙烧氧化溶解法：该方法是将废紫铜在焙烧炉中高温焙烧氧化成氧化铜，然后与稀硫酸反应生成硫酸铜。

2. 氧化剂氧化溶解法：用氧化剂如硝酸、浓硫酸、双氧水等将废紫铜氧化生成氧化铜，然后与稀硫酸反应生成硫酸铜。

3. 催化剂氧化溶解法：该方法目前有两种催化剂可用来生产硫酸铜，一是以铁离子做催化剂，二是以盐酸作催化剂。

4. 低温空气氧化溶解法：此方法是借助铜蚀助剂作用，在向反应液(用水、硫酸、铜蚀助剂配制而成)中通入空气的情况下，紫铜与稀硫酸在 40℃～100℃之间直接反应生成硫酸铜。

以废紫铜为原料生产硫酸铜的方法都面临原料难以满足需要的问题，所以现在常用的方法是从硫酸浸出含铜溶液中生产硫酸铜。用酸浸含铜溶液生产硫酸铜，是将一定浓度的含铜溶液经过工艺处理得到硫酸铜产品，生产方法主要有以下两种。

1. 用酸浸含铜溶液直接生产硫酸铜

此法是将含铜溶液直接氧化除铁、过滤、蒸发、冷却结晶得硫酸铜产品。这种生产方法的优点是只有一次酸消耗，但蒸发溶液耗能大，且对多组份的浸含铜液难以得到合格产品。

2. 海绵铜生产硫酸铜

此法是将酸浸含铜溶液中的铜用铁屑置换的海绵铜，经酸洗、水洗、脱

水氧化焙烧成氧化铜，再用硫酸在 $90^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度下分解转化、冷却结晶、离心干燥即得产品硫酸铜。

1.5.2 硫酸锌生产方法简介

硫酸锌俗称皓矾、锌矾、白矾。硫酸锌是一种重要的化工原料，可用于制造立德粉和锌盐的原料；也用于化纤丝、人造丝、人造毛的酸浴处理剂，印染工业的媒染剂，人造纤维的凝固剂；木材、皮革工业上的防腐剂；农业上可用作杀菌剂以及配制花木无土栽培的营养液，是微量元素肥料之一；在电镀工业，硫酸锌还用于配制镀锌液；此外，在水处理方面的应用也正在健康发展，其需求量正以每年 57% 的速度递增^[58]。

目前硫酸锌的生产方法主要有以下几种

1. 硫酸溶解含锌和氧化锌的物料制取硫酸锌^[56]

将含锌和氧化锌的物料在球磨机中粉碎，再用 18%~25% 的硫酸溶解。溶液中会有 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等杂质，首先进行除铁，除铁后加锌粉可除去 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子。该方法工艺成熟，可靠，但硫化锌矿焙烧设备投资大，生产成本低。受含 Zn 或 ZnO 原料制约，硫酸锌生产企业难于扩大生产。

2. 从含铜氧化锌制取硫酸锌

生产再生铜所抛弃的废料，称为含铜氧化锌。其中含氧化锌 35%~45%，氧化铜和氧化亚铜在 10% 以下， SiO_2 在 20% 以下。生产过程分为两个阶段，并在不同的反应器内进行。在第一反应器中加入含锌原料，来自第二反应器含铜 37% 的 ZnSO_4 中性溶液以及 40%~80% 硫酸，生产最终溶液，对此溶液蒸发结晶即可得到硫酸锌晶体。

3. 硫铁矿烧渣氯化焙烧提取锌

硫酸厂含锌硫铁矿烧渣经氯化焙烧、浸取，锌以硫酸盐和氯化物的混合物形态转入溶液中，由于分离硫酸锌和氯化锌颇为困难，此溶液主要用来制

造锌钡白。

该法在环境保护愈来愈受到重视的今天，其应用有特别意义。但由于生产的氯化锌和硫酸锌难于分离，其应用受到一定的限制。

4. 加压酸浸锌精矿制取硫酸锌^[59]

该方法不失为直接利用闪锌矿制取硫酸锌的途径，同时能减少三废排放，但由于设备投资较高，操作较为复杂，中小企业难以接受。

5. 硫化锌精矿与软锰矿同时浸出工艺^[60]

该法为含铁、含铜高的硫化锌精矿和难于处理的软锰矿同时生产硫酸锌和硫酸锰创造了条件，但硫酸锌和硫酸锰的分离也尚未成熟，因此在单独生产硫酸锌的过程中受到限制。

1.6 选题意义

我国难处理金矿资源比较丰富，现已探明的黄金储量中，约有1000t左右属于难处理金矿资源，约占探明储量的1/3。且难处理金矿资源的特点之一是共、伴生有用组分多，大都伴有亲硫的铜、铁、锌等金属元素。难处理金矿经氧化（氯化）焙烧后，对焙砂进行浸出时，可使其中的共、伴生金属同时浸出，其浸液为含金、银、铜、铅、锌、铁等复杂多金属的体系，预处理后的焙砂中铁、铜、锌以氯化物或氧化物形式存在，其氯化物均为可溶性，水浸时进入浸液；另外，由于浸液为酸性，所以其中的氧化物亦可溶解，进入浸液。浸渣中含有金、银等。目前我国绝大部分中小矿山仅对金银进行回收，而对铜、铁、锌等金属，不做任何处理；仅有少部分矿山只回收其中的铜，铁、锌全都丢弃，造成资源的浪费。

本文通过实验探讨，确立合适的分离路线，进行了铜、锌的综合回收，提高了企业效率；并且采用离子交换法进行铜、锌的分离，避免了溶剂萃取法带来的环境污染，具有重要的现实意义。

第二章 实验原理、操作及测试方法

2.1 实验原理

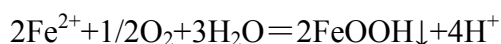
2.1.1 除铁原理

1. 氢氧化铁沉淀法

氢氧化铁沉淀法除铁,是传统的除铁方法,其原理就是调节溶液的 pH 值,使主体金属离子不水解,而铁离子发生水解,以氢氧化铁的形式沉淀出来。因为铁离子的水解反应是吸热反应,根据热力学原理,升高温度可以使平衡向水解方向移动,故常采用升高温度的方法使 Fe^{3+} 达到深度水解的目的。水解时不断产生 H^+ , 液的 pH 值会随水解的进行而降低,因此必须再次加入中和剂来调节 pH 值。

2. 针铁矿法除铁原理

针铁矿法除铁的基本原理是利用氧化剂把溶液中的 Fe^{2+} 直接氧化为针铁矿沉淀。常用的氧化剂有: KMnO_4 、 MnO_2 、 H_2O_2 、 O_2 等。以氧气为氧化剂为例,发生的反应为:



由上式可以看出,溶液的酸度、氧气流量都会影响除铁效果,同时,从热力学和动力学考虑,反应温度和时间也是影响除铁效果的因素。

针铁矿法除铁的条件为: $\text{Fe}^{3+} < 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

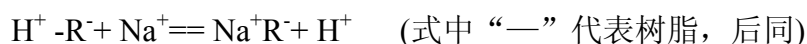
针铁矿法有 E.Z 和 V.M 两种方法^[61], E.Z 法采用稀释法,把高含量的 Fe^{3+} 溶液加入到不含 Fe^{3+} 的溶液中,使 $[\text{Fe}^{3+}] < 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 而生成 FeOOH 沉淀。V.M 法先把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的同时生成 FeOOH 沉淀。

2.1.2 离子交换法分离金属离子的原理

1. 离子交换与吸附的基本分离原理

离子交换反应是指固相的离子交换树脂与液相中的离子间发生的离子交换互换反应。

离子交换树脂是一带有极性基团的高分子化合物，它不溶于水、酸、碱及任何溶剂，其结构可分为三部分：（1）不溶性高分子骨架；（2）骨架上的极性基团；（3）极性基团可以电离的离子。连于母体上的离子叫固定离子，与固定离子荷电相反的离子叫反离子（也叫可交换离子或可扩散离子），反离子能与溶液中的同性离子发生交换。例如，用 HR 代表阳离子交换树脂，它在水中能电离出 H^+ 离子（即反离子），可与溶液中的正离子（如 Na^+ ）发生如下交换反应：



树脂虽为固体，但当与水接触而水分子进入树脂内部后，其极性基团上的离子水化而溶胀。溶胀的树脂为凝胶状，含有大量水分子，就像浸在水中一样，故可视为电解质。这类电解质的许多性质与溶液中的电解质很相似，主要不同点是树脂的一种离子（固定离子）太大，它不能进入溶液。所以，树脂虽为固体，但与溶液中离子交换反应可作为液相中的反应来处理。

由于电中性的缘故，交换到树脂上的 Na^+ 离子的摩尔数与树脂上释放出的离子的摩尔数完全相等，即交换反应是严格按照定量关系进行的。

综上所述，离子交换反应是可逆的，并且是等量进行的离子交换反应。

2. 树脂的交换容量

树脂的交换容量是衡量其交换能力大小的重要标志。由于骨架结构、官能团种类、粒度、孔度的不同，不同的树脂有不同的交换容量，同一种树脂对不同金属离子的交换容量也不同。交换容量有理论交换容量和工作交换容量两种。

1. 理论交换容量

单位体积或单位重量的树脂所具有的功能基的当数，单位为 $meq \cdot mL^{-1}$ 、 $eq \cdot L^{-1}$ 、或 $meq \cdot g^{-1}$ 。

对树脂商提供的理论交换容量，我们必须弄清是 Na^+ 型还是 H^+ 型树脂，

是湿态还是干态的。未特别标明的一般是 Na^+ 型湿态。

理论交换容量的大小是由树脂的单体种类、交联度、粒径、孔度、功能基的种类以及缩合条件决定的。树脂一旦合成，理论交换容量是不变的，但在盐水中 ClO^- 、 ClO_3^- 等强氧化剂的作用下，一些功能基被切断，理论交换容量会有所下降。

2. 工作交换容量

工作交换容量有饱和交换容量和穿漏吸附量两种。

饱和交换容量是指在操作条件下，单位体积或重量的树脂达到吸附平衡时，所表现出来的对某一金属离子的交换量，常用单位有 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。影响饱和交换容量的因素有以下几个方面：①理论交换量；②被交换离子的种类；③ pH 值；④被交换离子浓度；⑤其它可交换离子浓度；⑥有机油污及 Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 等重金属离子；⑦再生。

2.1.3 结晶原理

结晶是在溶液中形成晶体的过程，它是一个纯化的过程，通过结晶可以除去绝大部分的阴离子和阳离子杂质。结晶的方法一般有两种：一种是蒸发溶剂法，它适用于温度对溶解度影响不大的物质。另一种方法是冷却饱和溶液法，此方法适用于溶解度随温度变化较大的物质。

结晶过程与溶液的浓度、酸度、溶液中杂质的含量等因素密切相关^[62]。这些因素对结晶的数量、结晶速度、产品质量和晶体的形状等将有明显的影响，因此，在实际生产中，切不可忽视对结晶条件的选择。

硫酸铜和硫酸锌的溶解度随温度变化都较大，均采用蒸发结晶法进行结晶。

2.2 实验仪器和试剂

2.2.1 实验仪器：

日立 Z-8000 原子吸收光谱仪，康氏电动振荡机，pH 计(pHS-3C 型酸度

计), 紫外可见分光光度计, 滴定管, 空气流量计, 恒温磁力搅拌机 HJ-1 型, 氧气泵, 温度计, 大型烘箱, 树脂柱。

2.2.2 试剂与标准溶液

试剂:

分析纯: 浓硫酸, 浓盐酸, 浓磷酸, 浓硝酸, 硫脲, 淀粉, 乙酸, 氯化钠, 氢氧化钠, 碳酸钠, 碱式碳酸铜, 硫酸铜, 硫酸锌, 硫酸亚铁, 硫酸铁, 重铬酸钾, 硫代硫酸钠, 碘化钾, 氯化钾, EDTA, 六亚甲基四胺, 二甲酚橙指示剂, 氯化高汞, 二苯胺磺酸钠, 锌粉, 氧化铜。

优级纯: 碘酸钾, 硝酸银。

标准溶液: 铜、铁、锌标准溶液

2.3 实验及测试方法

2.3.1 树脂的处理与实验

1. 树脂的预处理

将干树脂置于干净的烧杯中用去离子水浸泡 24 小时, 使其充分溶胀, 漂洗除去低聚物至溶液澄清, 用 4 % 的 NaOH 溶液浸泡 4~5 小时, 去离子水洗至溶液呈中性, 再用 4 % 的 HCl 浸泡 5 小时以上, 待转型后, 用去离子水浸泡至中性后, 用蒸馏水浸泡后待用。

2. 装柱

用酸式滴定管作交换柱, 洗涤, 晾干。先以玻璃纤维放入底部, 借以支持柱中的树脂层, 将浸泡好的树脂和水一起加入交换柱中, 使树脂均匀自由沉降, 排列均匀、紧密, 防止树脂柱中有气泡, 造成“死体积”。在树脂柱上部放置玻璃纤维, 以防树脂逸散。柱内液面始终要高于树脂床的顶部。

3. 树脂的静态吸附实验

室温下, 准确量取 1mL 树脂置于 100 mL 烧杯中, 各加入 50 mL 铜、锌溶液, 放在磁力搅拌器上搅拌, 改变料液的酸度和吸附时间, 用原子吸收光

谱法测定溶液中铜、锌的含量，计算吸附率 E。

4. 树脂的静态解吸实验

将吸附铜、锌后的溶液倾析弃去，用水洗涤树脂至无氯离子为止，加 10 mL 的硫酸溶液震荡，改变硫酸浓度和解吸时间，用滴定法分别测定铜、锌含量，并计算各条件下解吸率 D。

5. 树脂静态饱和吸附容量的测定

室温下，准确量取 1.0 mL 湿树脂于 100 mL 烧杯中，加入 50 mL $2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的铜、锌标液，震荡 1 h 后放置 24 h，过滤，用原子吸收光谱法测定铜、锌含量，计算饱和吸附容量 q。

6. 树脂的动态吸附实验

室温下，准确量取 1 mL 湿树脂装柱，各取 30.00 mL 铜、锌单一溶液上柱，分别改变料液的 pH 值，流速，树脂高度等条件，收集各自流出液，测定不同吸附条件下的铜、锌含量，计算吸附率 E。

7. 树脂的动态解吸实验

将吸附铜、锌后的树脂柱用蒸馏水洗至无氯离子后，用不同浓度的硫酸解吸，收集流出液，用滴定法测定解吸液中铜、锌的浓度，计算解吸率 D。

8. 树脂动态饱和吸附容量的测定

室温下，准确量取 1 mL 湿树脂装柱，各取 50 mL $2.0\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的铜、锌标液在最佳吸附条件下上柱，收集流出液液，用原子吸收光谱法测定铜、锌含量，计算饱和吸附容量 q。

9. 氯离子影响条件实验

室温下，1 mL 湿树脂装柱，分别取 30.00 mL 含氯 4 %、8 %、10 %、15 %、20 % 的铜、锌单一溶液上柱，测定铜、锌的含量，计算铜、锌的吸附率 E。

10. 铜、锌的竞争吸附与解吸

室温下，1 mL 湿树脂装柱，取 30.00 mL 铜锌混合液在最佳条件下上柱，

收集流出液，分别测定上柱液和流出液中铜、锌的含量，计算各自的吸附率 E。

树脂用 50.00 mL 蒸馏水洗杂后，用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸解吸，收集酸解吸液，测定铜、锌的含量，计算铜、锌的解吸率 D 及铜锌的分离系数。

11. 计算公式

$$q = \frac{(\rho_o - \rho_e) \times V}{V_0}$$

$$E = \frac{\rho_o - \rho_e}{\rho_o} \times 100\%$$

$$D = \frac{\rho_e \times V}{Q} \times 100\%$$

其中，q 为树脂的单位饱和吸附容量， $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ； ρ_o 为铜、锌上柱液浓度， $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ； ρ_e 为铜、锌的平衡浓度， $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；V 为溶液体积，mL；Q 为树脂吸附容量，mg； V_0 为湿树脂的体积，mL；E 为吸附率；D 为解吸率。

$$Q = Cm(t_1 - t_2)$$

其中，Q 为热量，J；C 为比热， $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ；m 为质量，kg；t 为温度， $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3.2 铁的测定

1. 重铬酸钾容量法测 Fe（高含量铁测定）

在盐酸溶液中，用 SnCl_2 将 Fe^{3+} 还原至 Fe^{2+} ，然后加 HgCl_2 以除去过量的 SnCl_2 ，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定。吸取含铁溶液 10 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加入(1+1)盐酸 10 mL 加热至近沸，趁热滴加 10% 的 SnCl_2 溶液至 Fe^{3+} 的黄色完全消失并过量 1~2 滴，冷却至室温，加入 HgCl_2 饱和溶液 10 mL，搅拌至出现白色丝光沉淀，放置 3~4 分钟，加水 8~10 mL，硫磷混酸 20 mL，加 0.5% 二苯胺磺酸钠指示剂 4 滴，用重铬酸钾标准溶液滴至蓝色即为终点。记下体积计算 Fe^{3+} 浓度。

2. 分光光度法测铁（低含量铁测定）

邻菲罗啉是测定微量铁的一种较好的方法。在 pH 2~9 的溶液中，试剂与 Fe^{2+} 生成稳定的橘红色络合物，其 $\log K_{\text{稳}}=21.3$ ，摩尔吸光系数 $\epsilon=1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该红色络合物在 510 nm 波长处有最大吸收峰。 Hg^{2+} ， Mn^{2+} ， Zn^{2+} ， Cd^{2+} ， Mn^{2+} ， Co^{2+} ， Cu^{2+} 等离子也能与邻菲罗啉生成稳定络合物，在少量情况下，不影响铁的测定，量大时可用 EDTA 掩蔽或预先分离。

3. 原子吸收光度法测铁

仪器工作条件如下：波长为 3717.9 Å，灯电流为 5~15 mA，空气流量为 7~12 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，乙炔流量为 1.2~2 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在上述条件下，分别测定 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铁标准溶液的吸光度，并绘制标准曲线。

在同样工作条件下，测定待测液的吸光度，由标准曲线计算待测液中铁的浓度。

2.3.3 铜的测定

1. 碘量法测铜

移取 10.00 mL 的溶液于锥形瓶中，加入 (1+1) 乙酸调节 pH 在 2~4，加入 50% KI 5 mL，静置避光 5 分钟，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定至淡黄色时，加入 3 mL 20% NH_4SCN 和 2 mL 0.5% 的淀粉指示剂，继续滴定至浅黄色（浅灰色）。再加入 5 mL 10% NH_4SCN 液滴定至蓝色消失，此时有白色沉淀存在，终点是灰白色或浅黄色，记下 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积。根据滴定时消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积，计算铜的浓度。

2. 原子吸收光度法

仪器工作条件如下：波长为 3247 Å，灯电流为 10 mA，空气流量为 0.5 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，乙炔流量为 0.5~0.6 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在上述条件下，分别测定 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铜标准溶液的吸光度，并绘制标准曲线。

在同样工作条件下，测定待测液的吸光度，由标准曲线计算待测液中铜

的浓度。

2.3.4 锌的测定

1. EDTA 滴定法

移取待测液 10.00 mL，加入 NaF 0.5~1.0 g，抗坏血酸 0.1 g，饱和硫脲溶液 10 mL，用 20 %的六次甲基四胺溶液调至 pH 为 5.8~6.0，滴加 2~3 滴 0.1 %的二甲酚橙溶液，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为黄色，即为滴定终点。记录滴定所用 EDTA 的体积，计算锌的浓度。

2. 原子吸收光度法

仪器工作条件如下：波长为 2138.6 Å，灯电流为 4~12 mA，空气流量为 5~12 L·min⁻¹，乙炔流量为 0.9~2.5 L·min⁻¹。在上述条件下，分别测定 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 μg·mL⁻¹ 锌标准溶液的吸光度，并绘制标准曲线。

在同样工作条件下，测定待测液的吸光度，由标准曲线计算待测液中锌的浓度。

第三章 除铁及铜、锌的分离富集研究

本课题处理的料液为硫化金精矿氧化（氯化）焙烧后焙砂浸出液的模拟液，料液组成及各自含量见表 3-1：

表 3-1 料液的成分					$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
料液成分	Fe(T)	Cu^{2+}	Zn^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-
含量	5.04	2.50	2.50	5.6	100

注：①Fe 以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种价态存在（ $\text{Fe}^{3+}1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ）

②pH=2.0

由表 3-1 可以看出，该体系是一个铜、铁、锌的混合体系，要对其进行综合回收，必须先对其进行分离。对于该体系，可有多种分离路线，考虑到浸出液为一高温下的混合液体系，可先对其进行除铁，这样可利用浸液的余热，降低除铁成本。因此，本文先对除铁工艺进行了研究。

3.1 除铁条件实验

据文献报道的除铁方法有针铁矿法、氢氧化铁沉淀法、黄钾铁矾法、赤铁矿法、萃取法等。在这些方法中，萃取法除铁普遍存在反萃困难、速度慢等缺点，并且萃取法成本高，会造成环境污染。黄钾铁矾法在除铁过程中需向溶液中添加大量氨水或含有碱金属离子的试剂，会给后续产品引入杂质；赤铁矿法需要高温高压条件，操作复杂，成本高；针铁矿法除铁具有流程短、设备简单且环境污染少等优点，且金精矿浸出液中铁主要以 Fe^{2+} 的形式出现， Fe^{3+} 含量很少，具备采用针铁矿法除铁得有利条件，本试验选择氢氧化铁沉淀法和针铁矿法进行除铁研究，并对两种方法进行比较。

3.1.1 氢氧化铁沉淀法除铁

氢氧化铁沉淀法除铁，作为一种传统的除铁方法，操作简单，除铁完全，

费用低，至今仍是湿法冶金工艺中普遍采用的沉淀除铁方法之一。

1. 氧化剂的确定

氢氧化铁沉淀法通过控制溶液 pH 值来控制金属离子沉淀的先后顺序进行除铁。

由表 3-1 可知，料液中铁多以 Fe^{2+} 的形式存在， Fe^{2+} 开始水解的 pH 值为 8.4~8.6，而 Zn^{2+} 水解的 pH 值只有 5.6，所以必须先把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，在锌水解前将铁除去。

常用的氧化剂有空气（或氧气）、高锰酸钾、双氧水、软锰矿等。本论文从经济效益和不引入杂质离子角度出发，选用空气做氧化剂。

2. 中和试剂的选择

本课题处理的料液 pH 值在 2 左右，考虑到水解除铁时最佳 pH 为 4~5.5，必须对料液进行中和，本试验分别使用了 NaOH（分析纯）， Na_2CO_3 （分析纯），CaO，ZnO 作为中和试剂进行对照实验。

实验条件：料液体积 100 mL，温度 60℃，搅拌时间 2h，初始 pH 2.0，终点 pH 4.0，通空气。实验结果见表 3-2。

表 3-2 不同中和试剂对反应时间的影响

中和试剂	反应时间 (min)	中和剂用量 (g)	铁去除率 (%)
NaOH	4	0.5	98.9
Na_2CO_3	11	1.0	96.3
石灰乳	7	0.4	99.0
ZnO	14	0.8	98.7

由表 3-2 可知，铁的去除率都在 96%以上，NaOH、石灰乳是强碱性物质，中和反应容易进行，实验分别采用 NaOH 和石灰乳作中和剂，进一步进行了酸度影响实验。

3. 酸度条件影响

实验条件：料液体积 100 mL，温度 60℃，搅拌时间 2 h，分别用 NaOH 和石灰乳作中和剂调节料液的 pH 值。实验结果见表 3-3。

表 3-3 酸度对铁去除率的影响 $\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$

pH	2.4	2.8	3.0	3.3	3.5	3.8	4.0
除铁率%◆	37	65	72	85	89	97	98.6
除铁率%●	42	68	72	86	92	98.2	99.0
铜量◆/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2.48	2.46	2.45	2.38	2.24	2.16	2.01
铜量●/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2.44	2.40	2.31	2.24	2.10	1.98	1.98
锌量◆/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2.45	2.41	2.37	2.24	2.14	2.03	1.94
锌量●/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2.44	2.40	2.29	2.12	2.00	1.85	1.78

注：◆：石灰乳作中和剂，●：NaOH 作中和剂

由表 3-3 可以看出，除铁率随着 pH 值的升高而显著增加，pH 值在 3.5 以上时，除铁率大于 92%，除铁效果比较理想，但对铜、锌会产生吸附。在相同 pH 值条件下，用 NaOH 中和除铁效果总体上比石灰乳中和除铁效果好。但 NaOH 价格贵，工业生产中一般很少用。

因氢氧化铁沉淀法加入的中和剂会引入杂质，且对铜、锌有吸附，造成铜、锌的损失，所以本实验又用针铁矿法进行了除铁工艺的研究。

3.1.2 针铁矿法除铁

针铁矿法除铁的关键是保证体系中 Fe^{3+} 的含量很低，因为本论文所用料液是 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的混合液，且 Fe^{3+} 含量约为 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，所以只能选择 V.M 法，先进行 Fe^{3+} 的还原，然后调节溶液的 pH 值，向体系中鼓吹空气，使 Fe^{2+} 缓慢氧化为 Fe^{3+} 的同时生成针铁矿沉淀析出。

实验用磁力搅拌器加热搅拌，水银温度计控温，亚硫酸钠作还原剂，分别考察了料液 pH 值、反应时间、温度、鼓吹空气流量等因素对除铁效果的影

响，得出最佳除铁条件。

1. 氧化剂的确定

如 2.1.1 中所述，针铁矿沉淀法中常用的氧化剂有 KMnO_4 、 MnO_2 、 H_2O_2 、空气、 O_2 等。但是这些氧化剂又自身的特点，能否有利于生成针铁矿沉淀，是否引入杂质，经济是否可行，也是实际生产中需要考虑的因素。本论文针从是否引入杂质和经济效益两方面考虑，选用空气作氧化剂，采用鼓吹空气的方法进行氧化。

2. 料液 pH 对除铁效果的影响

实验条件：料液 100 mL，温度 80°C ，时间 4 h，空气流量 $0.4\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，采用 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 调节 pH。实验结果见图 3-1，表 3-4。

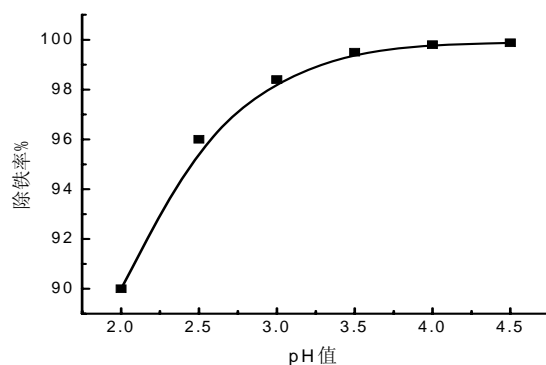


图 3-1. pH 值对除铁效果的影响

表 3-4.不同酸度下沉淀对铜、锌的吸附

pH	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
滤液中铜量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2.49	2.47	2.44	2.41	2.37	2.29
滤液中锌量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2.50	2.50	2.48	2.46	2.43	2.40
除铁率%	91.2	96.1	98.3	99.1	99.4	99.4

由图 3-1 可以看出，随 pH 值升高，除铁率增大，当 $\text{pH} > 3$ 时，除铁率已达 99.8%，滤液中铁含量已小于 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，继续增加 pH 值，除铁效果变化不

明显。

由表 3-4 知，随 pH 升高，针铁矿沉淀对铜、锌的吸附变大。

由图 3-1 和表 3-4，确定最佳酸度条件为 pH=3。

3. 反应时间对除铁效果的影响

实验条件：料液 100 mL，pH 值 3.0，温度 80℃，空气流量 $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。实验结果见图 3-2。

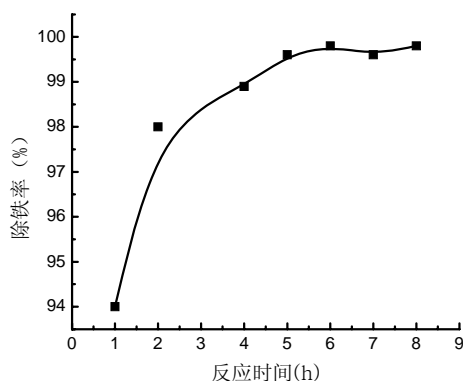


图 3-2 反应时间对除铁效果的影响

由图 3-2 可以看出，反应时间超过 2 h 时，除铁率 > 96 %，反应时间超过 4 h 后，除铁率 > 99 %，可以根据具体情况，确定除铁时间，为深度除铁，本文确定反应时间为 6 小时。

4. 温度对除铁效果的影响

实验条件：料液 100 mL，pH 值 3.0，空气流量 $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ，时间 6 h。实验结果见图 3-3。

由图 3-3 可以看出，随温度升高，除铁率增大，反应在 70℃ 以上进行时，除铁率已达 99 %，滤液中铁的残留量已经 $< 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，本实验确定反应温度为 70℃。

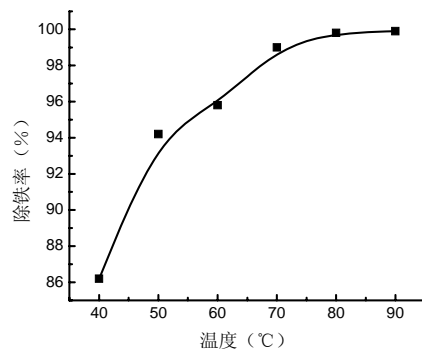


图 3-3 温度对除铁效果的影响

5. 鼓吹空气流量对除铁的影响

实验条件：料液 100 mL，pH 3.0，温度 70℃，时间 6 h。实验结果见图 3-4。

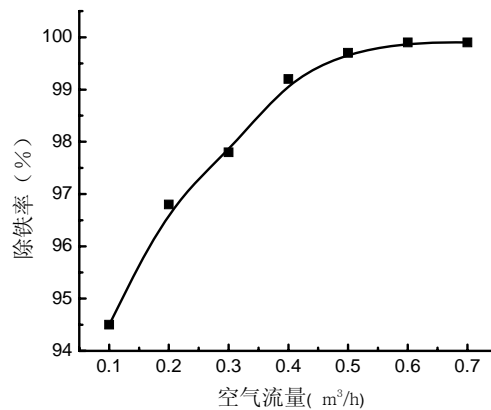


图 3-4 鼓吹空气流量对除铁效果的影响

由图 3-4 可以看出，当空气流量大于 $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时，除铁率已达 99.9 %。实验选择空气流量为 $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。

6. 最佳条件实验

通过上述条件实验得出，针铁矿法除铁的最佳工艺条件为：料液 pH 值 3.0，温度 70℃，时间 6 h，空气流量为 $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。

在上述条件下，采用针铁矿法进行除铁实验，滤液中铁的含量为 $1.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，除铁率为 99.97 %，除铁效果较好。

3.1.3 小结

本节主要研究了铁的去除工艺，选用了氢氧化铁沉淀法法和针铁矿法两种方法进行除铁研究。氢氧化铁沉淀法操作简便，但加入的中和试剂会引入杂质，影响后续产品的纯度，且对铜、锌有吸附，造成夹带损失；针铁矿法除铁，考查了酸度、温度、时间、空气流量对除铁率的影响，得出了最佳除铁条件。在最佳条件下，除铁率达 99.97%，可满足后续产品的要求。本实验确定采用针铁矿法除铁。

3.2 铜、锌分离工艺

除铁后的溶液是一个铜、锌的混合体系，要对铜、锌进行回收利用，必须对铜锌进行分离。目前，工业生产中多用溶剂萃取法进行 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的分离。但溶剂萃取法多用有机溶剂，容易造成环境污染，且采用单一萃取剂难以同时回收 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 两种离子，若采用两种萃取剂对铜、锌进行分离回收，成本太高。本文采用离子交换法进行 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的分离。

实验选用了 D-405 和 D-407 两种树脂，分别研究了树脂对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附和解吸条件实验及其竞争吸附实验，并测定了树脂的饱和吸附容量。

3.2.1 树脂静态吸附和解吸条件试验

为了判定树脂的特性，本文先用静态法进行了 D-405 和 D-407 两种树脂对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附和解吸条件实验。

3.2.1.1 树脂对 Cu^{2+} 的静态吸附

1. 酸度对铜吸附率的影响

实验条件：室温，料液 50.00 mL Cu^{2+} 溶液 ($2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)，时间 4 h，结果见图 3-5。

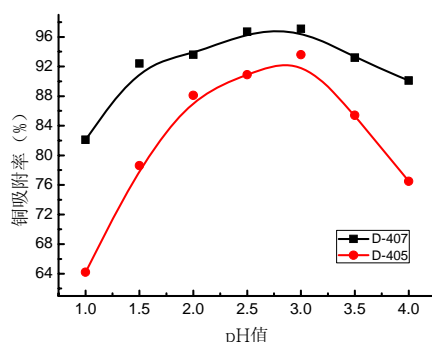


图 3-5.料液 pH 值对铜静态吸附率的影响

由图 3-5 可以看出，两种树脂对铜的吸附受酸度影响都较大，其它条件不变时，随 pH 值增大，树脂对铜的吸附率先增大后减小，pH=3 时，树脂对铜的吸附率最大，本实验确定 pH=3 为最佳酸度条件。由图 3-5 还可以看出，D-407 对铜的吸附能力略优于 D-405。

2. 时间对吸附率的影响

实验条件：室温，料液 50.00 mL Cu^{2+} 溶液 ($2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)，pH=3，结果见 3-6。

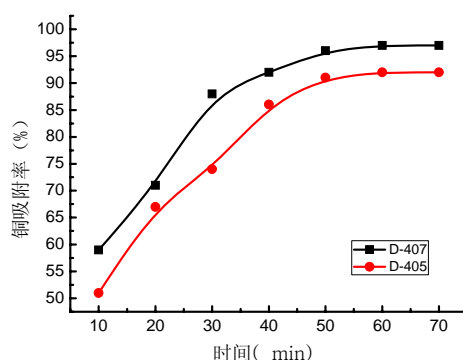


图 3-6.时间对铜静态吸附率的影响

由图 3-6 可以看出，时间对铜的吸附影响较大，其它条件不变的情况下，随吸附时间的增加，吸附率也增加，树脂吸附 60 min 时已达到平衡，确定最佳吸附时间为 60 min。由图 3-6 也可以看出，D-407 对铜的吸附效果优于 D-405。

3.2.1.2 树脂对铜的静态解吸

1. 时间对铜解吸率的影响

实验条件：室温，解吸剂 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸，结果见图 3-7。

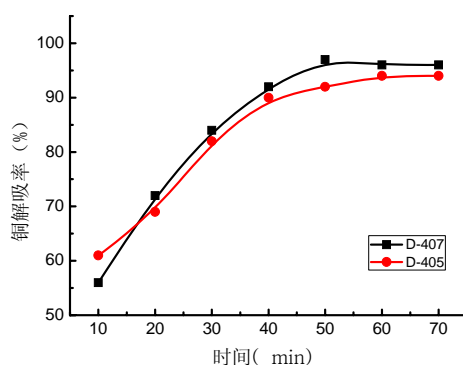


图 3-7.时间对铜静态解吸率的影响

由图 3-7 可以看出，随解吸时间增长，解吸率增加，解吸 50 min 后，解吸率可达 92 %，之后解吸率变化趋于平缓，本实验选解吸时间为 50 min。

2. 硫酸浓度对铜解吸率的影响

实验条件：室温，时间 60 min，不同浓度硫酸解吸，结果见图 3-8。

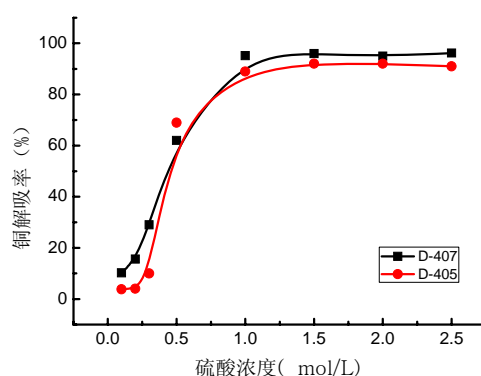


图 3-8.硫酸浓度对铜静态解吸率的影响

由图 3-8 可以看出，随硫酸浓度的增大，铜解吸率增大，当硫酸浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，解吸率可达 92 %，之后解吸率变化趋于平缓，因硫酸浓度过大在实际生产中会腐蚀设备，在不影响解吸率的前提下，尽可能选择低浓度的硫酸解吸，实验确定采用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸作解吸剂。

3.2.1.3 树脂对锌的静态吸附

1. 酸度对锌吸附率的影响

实验条件：室温，料液 50.00 mL Zn^{2+} 溶液 ($2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)，时间 4 h，结果见图 3-9。

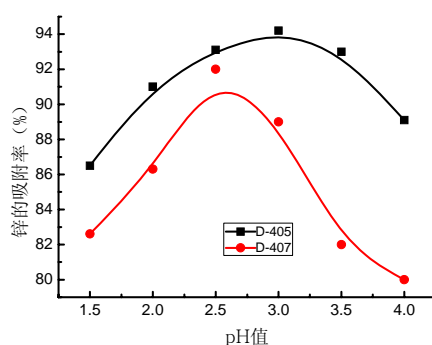


图 3-9.料液 pH 值对锌静态吸附率的影响

由图 3-9 可以看出，其它条件不变时，随 pH 值的增大，树脂对锌的吸附率先增大后减小，在 pH=2.5 时，D-407 树脂对锌的吸附率最大；在 pH=3.0 时，D-405 树脂对锌的吸附最大。由图还可以看出，D-405 对锌的吸附能力略优于 D-407。

2. 时间对锌吸附率的影响

实验条件：室温，料液 50.00 mL Zn^{2+} 溶液 ($2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)，pH 2.5 (D-407)、3.0 (D-405)，结果见图 3-10。

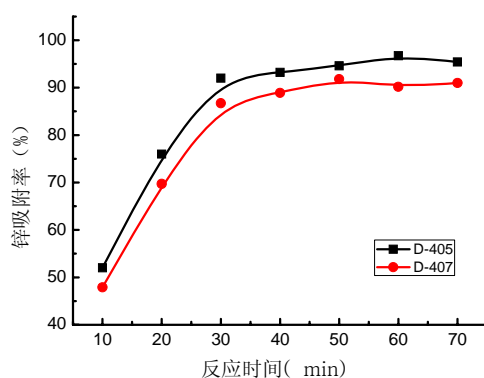


图 3-10.时间对锌静态吸附率的影响

由图 3-10 可以看出, 在其它条件不变的情况下, 随吸附时间的增加, 吸附率也增加, 树脂吸附 50 min 时已达到平衡, 本实验选择吸附时间为 50 min。由图 3-10 也可以看出, D-405 对锌的吸附优于 D-407。

3.2.1.4 树脂对锌的静态解吸

1. 硫酸浓度对锌解吸率的影响

实验条件: 室温, 时间 60 min, 不同浓度硫酸解吸, 结果见图 3-11。

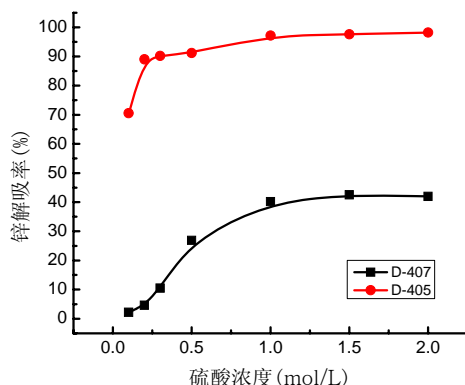


图 3-11. 硫酸浓度对锌静态解吸率的影响

由图 3-11 可以看出, 随着硫酸浓度的增大, 锌解吸率增大。对于 D-407 树脂, 硫酸对锌的解吸率只能达 43%, 这是因为水洗杂质离子时, 有近 50% 的锌离子被水洗去 (见表 3-6); 而对于 D-405 树脂, 当硫酸浓度 $> 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 解吸曲线已趋于平缓。

2. 时间对锌解吸率的影响

实验条件: 室温, 解吸液 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸, 结果见图 3-12。

由图 3-12 可以看出, 随解吸时间的增加, 解吸率也增大, 解吸时间大于 50 min 后, 解吸率变化不大, 本实验确定解吸时间为 50 min。

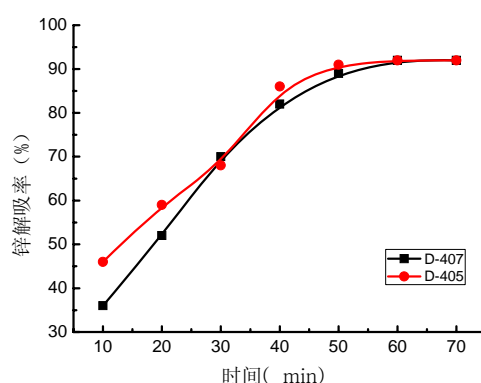


图 3-12.时间对锌静态解吸率的影响

3.2.2 树脂动态吸附和解吸条件试验

静态实验只能判定树脂的特性,要得到合适的工艺参数必须进行动态条件实验的探讨,本实验研究了流速、柱高对吸附率的影响。

3.2.2.1 树脂对铜的动态吸附

1. 流速对铜吸附率的影响实验

实验条件: 室温, 30.00 mL pH=3 的 Cu^{2+} 溶液 ($2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 柱高 16 cm, 结果见图 3-13。

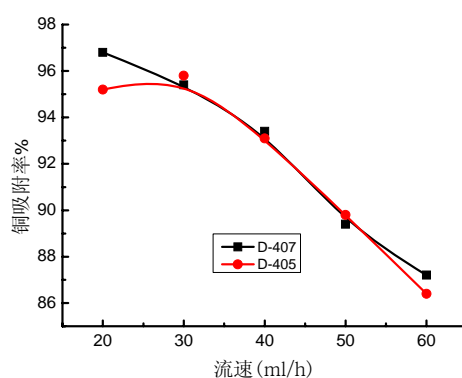


图 3-13.流速对铜吸附率的影响

由图 3-13 可以看出,铜的吸附率随流速的增加而降低,所以吸附时应控制流速,流速 $20 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 的慢速过柱时,吸附率大于 95 %,实验选择最佳流速

为 $20 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

2. 柱高对铜吸附率的影响实验

实验条件: 室温, 30.00 mL $\text{pH}=3$ 的 Cu^{2+} 溶液($2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 流速 $20 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, 结果见图 3-14。

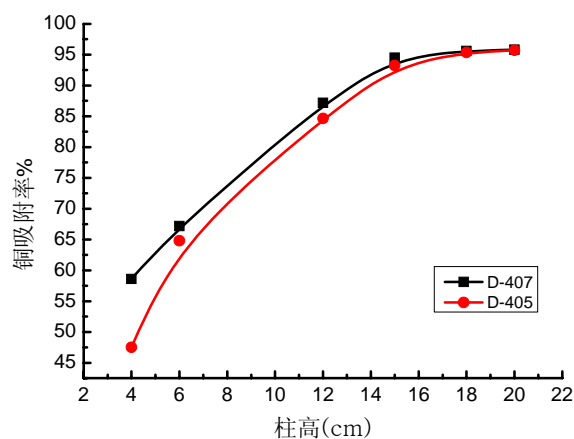


图 3-14.柱高对铜吸附率的影响

由图 3-14 可以看出, 随树脂柱高度的增加, 铜的吸附率也逐渐增大, 树脂柱高度大于 16 cm 时, 变化不明显, 实验选择最佳柱高为 16 cm 。

3.2.2.2 水洗试验

为了洗去树脂所吸附的杂质离子, 在解吸前进行了水洗实验。

实验条件: 室温, 蒸馏水用量 50 mL , 结果见表 3-5。

表 3-5.水洗液中铜离子浓度 $\rho / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$

	D-405 树脂水洗液	D-407 树脂水洗液
铜离子浓度	4.2	3.4
解吸率	0.17%	0.14%

由表 3-5 可以看出, 水洗过程不能洗去铜, 不会造成铜的损失。

3.2.2.3 铜的动态解吸

1. 硫酸浓度对铜解吸率的影响

实验条件：室温，时间 60 min，结果见图 3-15。

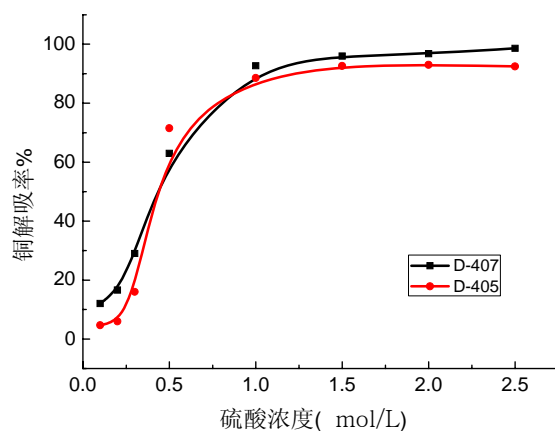


图 3-15.硫酸浓度对铜动态解吸的影响

由图 3-15 可以看出，硫酸浓度对铜的解吸率有较大影响，当硫酸浓度 $\geq 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，解吸率大于 92 %，且硫酸对两种树脂吸附的铜解吸能力接近，选 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸作解吸剂。

2. 淋洗曲线

实验条件：室温，30.00 mL、 $\text{pH}=3$ 的 Cu^{2+} 溶液 ($2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)，柱高 16cm， $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸解吸，每 5 mL 收集一份解吸液，结果见图 3-16。

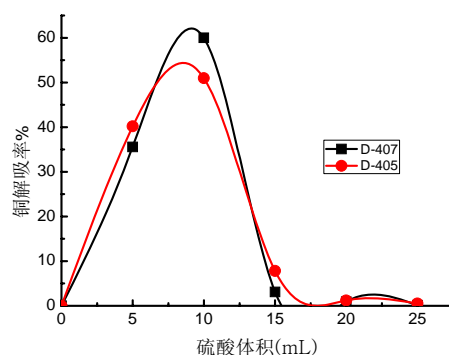


图 3-16.铜的淋洗曲线

由图 3-16 可以看出，该曲线峰形良好，表明用硫酸解吸快速、完全、用

量少。

3.2.2.4 树脂对锌的动态吸附

1. 流速对锌吸附率的影响实验

实验条件: 室温, 30.00 mL、pH=3 的 Zn^{2+} 溶液 ($2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 柱高 16 cm, 结果见图 3-17。

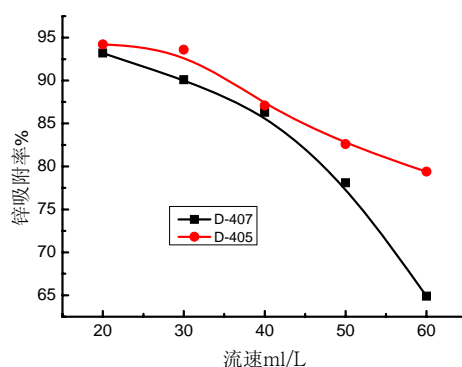


图 3-17.流速对锌吸附率的影响

由图 3-17 可以看出, 锌的吸附率随流速的增加而降低, 所以吸附时应控制流速, 流速大于 $20 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, 吸附率 < 94 %, 确定流速为 $20 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

2. 柱高对锌吸附率的影响实验

实验条件: 室温, 30.00 mL、pH=3 的 Zn^{2+} 溶液 ($2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 流速 $20 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, 结果见图 3-18。

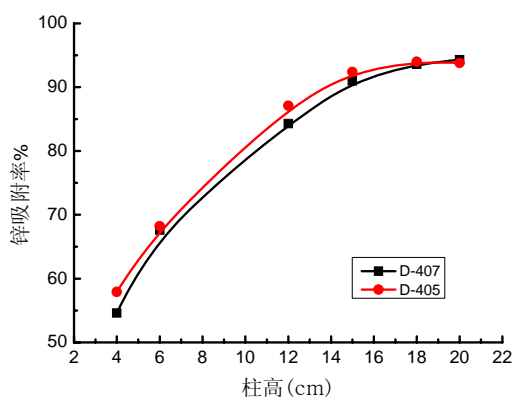


图 3-18.柱高对锌吸附率的影响

由图 3-18 可以看出, 随树脂柱高度的增加, 锌的吸附率也逐渐增大, 树脂柱高度大于 16 cm 时, 变化不明显, 实验选择最佳柱高为 16 cm。

3.2.2.5 水洗实验

实验条件: 室温, 蒸馏水用量 50 mL, 结果见表 3-6。

表 3-6. 水洗液中锌离子浓度 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$

	D-405 树脂水洗液	D-407 树脂水洗液
锌离子浓度	10	820
解吸率/%	0.5	41

由表 3-6 可以看出, 水洗过程不能洗去 D-405 树脂吸附的 Zn^{2+} , 可洗去 40 %左右 D-407 吸附的锌, 造成锌的损失。

3.2.2.6 锌的动态解吸

1. 硫酸浓度对锌解吸率的影响

实验条件: 室温, 时间 60 min, 结果见图 3-19。

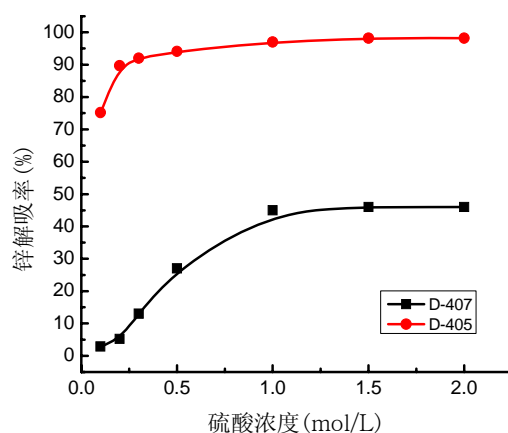


图 3-19. 硫酸浓度对锌解吸率的影响

由图 3-19 可以看出, 对于 D-405 树脂, $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸对锌的解吸率可达 90 %, 继续增加硫酸浓度, 锌的解吸率变化不大, 确定硫酸浓度为 0.2

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

对于 D-407 树脂, 硫酸对锌解吸率仅为 45 %, 因水洗过程洗去 40 % 的锌。

2. 淋洗曲线

实验条件: 室温, 30.00 mL、 $\text{pH}=3$ 的 Zn^{2+} 溶液 ($2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 柱高 16 cm, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸解吸, 每 5 mL 收集一份解吸液, 结果见图 3-20。

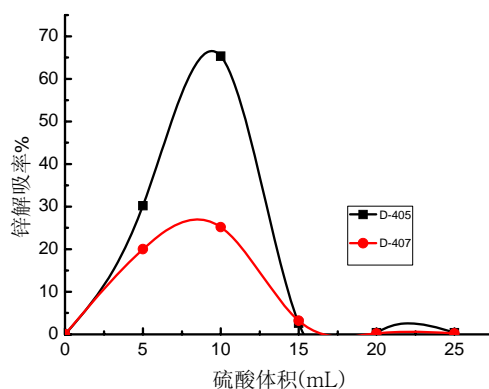


图 3-20 锌的淋洗曲线

由图 3-20 可知, D-405 树脂的淋洗曲线峰形良好, 表明用硫酸解吸 D-405 所吸附的锌快速、完全; 407 树脂的淋洗曲线峰形较差, 这是由于水洗 D-407 树脂时, 能洗去 40 % 的锌, 造成锌的损失。

3.2.3 氯离子浓度对吸附率的影响

对于氯化焙烧的体系, 浸出液中含有氯离子, 不同氯离子的浓度可能会影响树脂对铜、锌的吸附, 为了考察氯离子的影响, 做了氯离子的影响实验。

3.2.3.1 氯离子浓度对铜吸附率的影响

实验条件: 室温, 30.00 mL 含氯 4%、8%、10%、15%、20% 的铜溶液 ($2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 柱高 16 cm, 50 mL 蒸馏水洗杂, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸解吸, 结果见图 3-21。

由图 3-21 可以看出, 氯离子的浓度在 4%~20% 间变化时, 树脂对铜的吸附率都在 90% 以上, 说明氯离子的浓度对铜的吸附率影响不大。

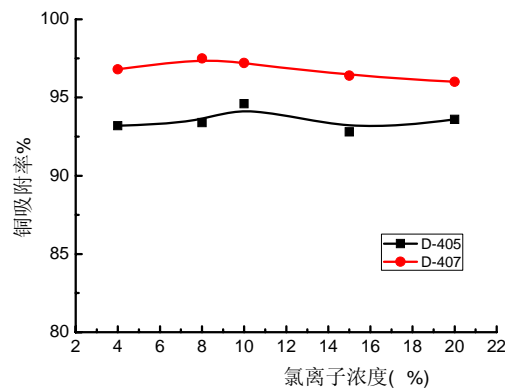


图 3-21 氯离子浓度对铜吸附率的影响

3.2.3.2 氯离子浓度对锌吸附率的影响

实验条件：室温，30.00 mL 含氯 4%、8%、10%、15%、20%的锌溶液 ($2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)，柱高 16 cm，50 mL 蒸馏水洗杂， $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸解吸，结果见图 3-22。

由图 3-22 知，氯离子的浓度在 4%~20%间变化时，树脂对锌的吸附率都在 90%以上，说明氯离子的浓度对锌的吸附率影响不大。

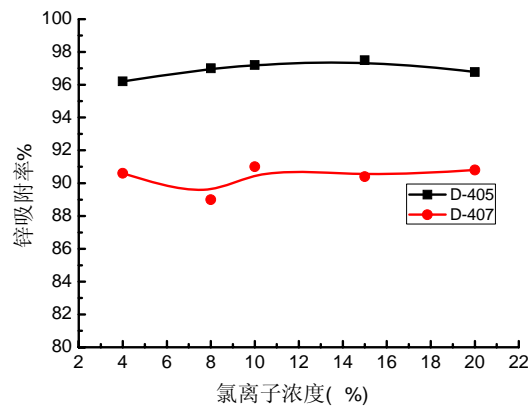


图 3-22 氯离子浓度对锌吸附率的影响

3.2.4 树脂的饱和吸附容量

在树脂静态和动态最佳实验条件下，测定树脂的饱和吸附容量。结果见表 3-7、表 3-8。

表 3-7 D-405 树脂对铜锌的饱和吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (湿树脂))

吸附状态	铜的吸附容量	锌的吸附容量
静态吸附	73	79
动态吸附	64	71

表 3-8 D-407 树脂对铜锌的饱和吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (湿树脂))

吸附状态	铜的吸附容量	锌的吸附容量
静态吸附	82	70
动态吸附	76	61

由表 3-7、表 3-8 可看出，两种树脂对铜、锌吸附容量都较大。且树脂 D-405 对锌的吸附容量大，D-407 对铜的吸附容量大。

3.2.5 树脂对铜、锌的分离

离子交换法对物质的分离，可以通过选择性吸附或选择性解吸的方式进行，在进行了树脂对铜、锌单一溶液的条件实验后，做了铜锌混合液同时上柱的实验，考察了树脂对铜、锌的分离情况。

3.2.5.1 树脂对铜锌的吸附

实验条件：室温，30.00 mL 铜锌混合液（各 $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ）， $\text{pH}=3.0$ ，流速 $20 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ，柱高 16 cm，结果见表 3-9。

表 3-9 树脂对铜锌的吸附

	D-405	D-407
铜吸附率 (%)	92.6%	95.2
锌吸附率 (%)	94.8%	92.0

由表 3-9 可知，D-405 和 D-407 对铜锌的吸附率都在 92%以上，不能产生

竞争吸附，通过选择性吸附的方式不能完成铜、锌的分离。

3.2.3.2 树脂对铜锌的解吸

实验条件：室温，对吸附达到饱和的树脂经水洗后，用不同浓度的硫酸解吸，结果见图 3-23、图 3-24。

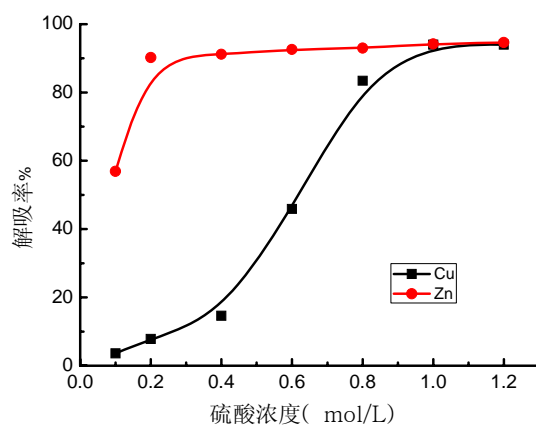


图 3-23.D-405 树脂对铜锌的解吸

由图 3-23 可知， $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸对铜的解吸率为 2 %，对锌的解吸率为 90 %，解吸率相差很大，可以完成对铜锌的分离。

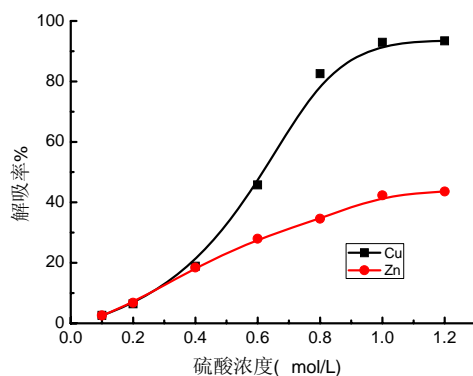


图 3-24. D-407 树脂对铜锌的解吸图

由图 3-24 可知，改变硫酸的浓度不能完成铜锌的分离。

3.2.5.3 树脂对铜、锌的分离

由上述实验可确定对铜、锌的分离，要选用 D-405 树脂，采用选择性解

吸的方式进行，用 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸解吸，可分离铜、锌。

实验条件：室温，30.00 mL 铜锌混合液（各 $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ）， $\text{pH}=3.0$ ，流速 $20 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ，柱高 16 cm， $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸解吸，分别测定铜、锌的浓度，计算其分离系数。

其分离系数为 180.6。

由此看见，D-405 对铜、锌可以达到很好的分离效果。

3.2.6 小结

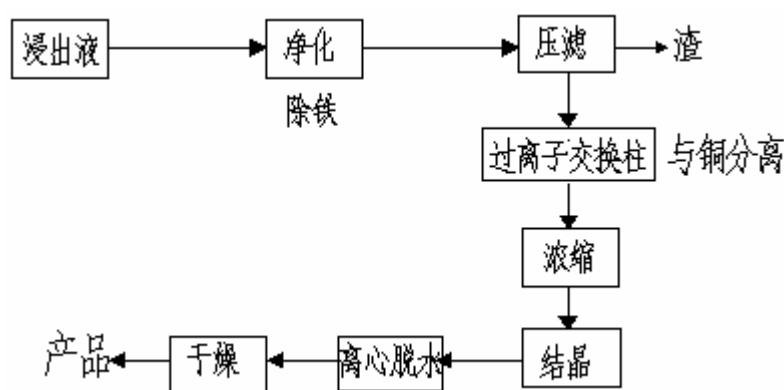
通过两种树脂对铜、锌单一溶液的吸附及解吸条件实验，得到树脂对铜、锌单一离子的最佳吸附及解吸条件；并测得了其饱和吸附容量。

在最佳条件下对铜锌混合液同时上柱，确定了铜、锌的分离条件，通过选择性解吸的方式可以进行铜、锌的分离，分离系数为 180.6，分离效果良好。

第四章 硫酸铜、硫酸锌生产及经济效益估算

经过针铁矿法除铁，D-405 树脂分离富集后，得到单一的硫酸铜、硫酸锌溶液，溶液中的铜、锌浓度可达 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本实验对此溶液进行蒸发结晶，得到了五水硫酸铜和七水硫酸锌产品。

工艺流程图如下：



4.1 硫酸铜生产

实验条件：取 200 mL 净化后的硫酸后液，置于水浴装置中，蒸发结晶。

4.1.1 溶液浓度的影响

结晶过程与溶液的浓度、酸度、溶液中杂质的含量等因素密切相关。浓缩结晶时制备的硫酸铜浓缩液浓度越大，则冷却得到的硫酸铜产品就越多。但是，如果溶液浓缩的浓度太高，会使产生的晶核速度高，形成的晶核多，故析出的晶体颗粒较小，且含杂质较多。实验发现，当溶液表面有薄层晶膜出现时，即停止加热浓缩，将溶液浓缩结晶，此时溶液的密度约为 $1.34 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

4.1.2 溶液酸度的影响

在其他条件相同的条件下，用氧化铜改变溶液的 pH 值，进行结晶，结果见表 4-1。

由表 4-1 可以看出，随着溶液游离酸的增加，析出晶体的数量也增加，

溶液中游离酸越多，晶体颗粒越小，实际生产中为了提高结晶量，要使晶体母液有一定的酸度，但游离酸量以 $0.4\sim 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为宜。

表 4-1 酸度对结晶条件的影响

游离酸含量 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	中性偏酸	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
结晶量 (g)	12.0	15.2	22.0	23.5	27.1	30.4

4.1.3 温度的影响

蒸发浓缩到一定浓度的硫酸铜溶液，随温度的降低而成为过饱和溶液，但由于溶液温度是连续不断的，溶液的过饱和状态也就不断产生，达到某温度下一定的过饱和度，结晶便开始析出。溶液的浓度不断下降，但温度也不断下降，对于较低温度溶液仍为过饱和溶液，晶体便可不断析出，直到溶液变为某温度下的饱和溶液，结晶便停止。由此可见结晶需要的时间，基本为溶液降温到室温所需要的时间。

实验得到的结论是：降温速度每分钟不要超过 3°C ，降温速度太快，会导致产品杂质质量升高。

通过以上实验，确定硫酸铜结晶的工艺条件为：溶液中游离酸浓度 $0.4\sim 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，密度达到 $1.32\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时停止加热，用水冷却 30 分钟。在此工艺条件下得到的产品结果分析见表 4-2。

表 4-2 硫酸铜产品结果分析

项目	1	2	3	4
硫酸铜 (%)	97.8	97.6	96.5	96.9
水不溶物 (%)	0.085	0.02	0.02	0.02
游离酸 (%)	0.08	0.19	0.13	0.04
铁 (%)	0.06	0.05	0.07	0.03

与表 4-3 比较，所得产品的质量达到了国标一级品要求。

表 4-3 硫酸铜质量标准(GB437-64)^[64]

指标名称	一级
CuSO ₄ ·5H ₂ O 含量 (%)	96
水不溶物, %	0.2
游离酸 (硫酸), %	0.2
铁, %	0.4

4.2 硫酸锌生产

实验条件：取 200 mL 净化后的硫酸锌溶液，置于水浴装置中，蒸发结晶。

4.2.1 结晶时间对结晶的影响

在其它条件不变的情况下，改变结晶时间，得到不同粒径的产品，结果如表 4-4 所示。

表 4-4 结晶时间对粒径的影响

序号	1	2	3	4	5	6	7
时间 (h)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
粒径(mm)	0.11	0.16	0.20	0.24	0.27	0.30	0.31

由表 4-4 可以看出，在 6 小时结晶降温时间内，时间越长，晶体平均粒径越大，超过 6 小时，晶体颗粒平均粒径变化缓慢，时间太长，吸附杂质太多，以 6 小时为宜。

4.2.2 结晶温度对结晶的影响

结晶 6 小时，改变结晶温度，晶体粒度也会发生变化，结果如表 4-5 所示。

表 4-5 结晶温度对粒径的影响

序号	1	2	3	4	5	6
温度/℃	34	36	37	39	40	42
粒径/mm	0.46	0.46	0.45	0.45	0.25	0.25

由表 4-5 可以看出, 当温度不高于 39℃ 时, 可以得到颗粒粗大的硫酸锌结晶, 但温度太低也没有必要, 因为温度越低, 需要降温的时间越长, 控制在 37~39℃ 的范围较为理想。

通过以上实验, 确定硫酸铜结晶的工艺条件为: 溶液 pH 值为 5.0, 蒸发至密度为 1.53~1.55 g·mL⁻¹ 时停止加热, 用水冷却 30 分钟。在此工艺条件下得到的产品结果分析见表 4-6。

表 4-6 硫酸锌产品结果分析

项目	1	2	3	4
硫酸锌 (%)	98.94	98.6	98.14	98.54
水不溶物 (%)	0.002	0.003	0.006	0.002
游离酸 (%)	0.08	0.09	0.092	0.04
铁 (%)	0.02	0.04	0.06	0.03

与表 4-7 比较, 所得产品的质量超过了国标二级品要求, 接近一级品。

表 4-7 硫酸锌产品质量标准

指标名称	一级	二级
含量 (ZnSO ₄ 7H ₂ O), % ≥	99	98
游离酸 (硫酸), % ≤	0.05	0.1
水不溶物, % ≤	0.02	0.05
氯化物 (Cl), % ≤	0.05	0.2
铁, % ≤	0.005	0.01

4.3 经济效益分析

目前我国黄金年产量为 100 t，其中 35%来自难处理金矿资源，即难处理金矿每年可产黄金 35 t，其中每吨矿石可产 35 g 黄金；而难处理金矿中铜、锌含量为 $2\sim 3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，以铜、锌含量 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行经济效益估算。

1. 原料的消耗

针铁矿法除铁所用热量可由焙砂的余热提供，所以不考虑此过程中的能源消耗。

即此生产工艺中的原料消耗包括铜、锌分离过程中的解吸剂硫酸和硫酸铜、硫酸锌的结晶过程中的能量消耗，本实验以成本高的电加热方式进行计算。

表 4-8 原料消耗表

名称	规格	消耗(万吨; 万度)	单价(元/吨; 元/度)	总计(万元)
硫酸	工业级	8.5	400	3400
能源	电	5800	0.5	2900

由表 4-8 可以看出，能源消耗为 0.63 亿元。

2. 产品的收益

在这个工艺路线中得到了两个产品，一级品硫酸铜和二级品硫酸锌。一级品硫酸铜的价格为 12000 元/吨，二级品硫酸锌的价格为 4500 元/吨。

按黄金年产量及矿石中铜、锌含量计算，全国每年可回收 9 万吨 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 11 万吨 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

每年可回收的硫酸铜、硫酸锌的总价值为：15.75 亿元。

3. 总核算

难处理金矿中的铜、锌全以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的形式回收，利润为：15.12 亿元。

4.4 小结

通过以上实验，最终确立硫酸铜和硫酸锌的结晶条件如下：

硫酸铜：溶液中游离酸浓度 $0.4\sim 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，密度达到 $1.32\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时停止加热，用水冷却 30 分钟；在此工艺条件下所得产品达到一级品的要求。

硫酸锌：溶液 pH 值为 5.0，蒸发至密度为 $1.53\sim 1.55\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时停止加热，用水冷却 40 分钟。在此工艺条件下所得产品达到二级品的要求。

全国难处理金矿中的铜、锌都以硫酸铜、硫酸锌的形式进行回收，每年可产生 15.75 亿元的经济效益。

结语:

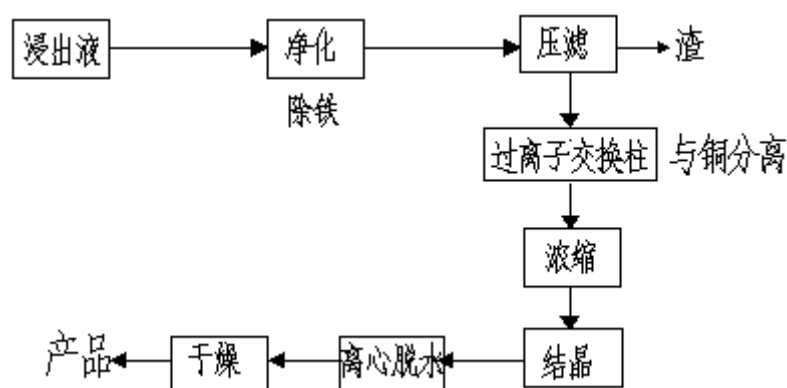
本文对难处理金精矿氧化（氯化）焙烧后的浸液进行了综合回收工艺的研究，确立了铜、铁、锌的分离路线，确定了多金属矿石综合回收工艺参数和生产硫酸铜、硫酸锌的工艺条件。

首先对除铁工艺进行了研究，采用氢氧化铁沉淀法和针铁矿法进行除铁研究，最终确定采用针铁矿法进行除铁。在最佳工艺条件下，除铁率可达 99.97%，除铁效果较好。

对除铁后的料液，用 D-405 树脂采用选择性淋洗的方式对铜、锌进行分离，分离系数为 180.6，分离效果很好。

料液经过针铁矿法除铁，离子交换法分离铜、锌后，可得单一的硫酸铜、硫酸锌溶液，对其进行蒸发结晶，得到了一级品的硫酸铜和二级品的硫酸锌。并对其进行简单的经济效益分析，全国难处理金矿中的铜、锌都按此回收，可以产生 15.1 亿元的经济效益。

通过实验，确立工艺流程图如下：



通过实验，完成了对难处理金矿氯化焙烧酸浸液中低含量铜、锌的分离及综合回收，为解决难处理金矿资源的回收利用开辟了新思路，提高了企业的经济效益，同时避免了矿渣中重金属对环境的污染，对解决我国金属资源短缺具有重要的现实意义。

参考文献:

- [1]矿产资源综合利用手册委员会编.矿产资源综合利用[M].北京:科学出版社,2000:
- [2]蔡世锋, 杨殿.矿产资源的综合利用研究[J].中国资源综合利用, 2000 (02): 3~5.
- [3]瞭望新闻周刊, 2005 (12):
- [4]傅家骥.工业技术经济学[M].北京: 清华大学出版社,1999:
- [5]任巍, 高帆, 王殿茹.矿产资源紧缺与我国矿产资源战略体系的构建[J].中国国土资源经济, 2005 (05): 14~16.
- [6]Poling G.W.,Vreugde M.J.A.,Principles of mineral flotation. 1985,37~146,.
- [7]张兴仁, 傅文章.国内外主要类型难浸金矿的处理方法[J].国外金属矿选矿, 1998 (7): 2~5.
- [8]李卫,谭凯旋.我国难处理金矿的研究现状与开发前景[J].湖南地质, 1999 (2、3) :201~205.
- [9]孙春宝, 魏德洲. 国内外难处理金矿资源的开发利用 [J]. 国外金属矿选矿, 1996. 033(003). 3~5.
- [10]张在海, 王淀佐, 邱冠周, 胡岳华.细菌浸矿的细菌学原理 [J].湿法冶金.2000. 19 (3).16~21.
- [11]周一康.难处理金矿石预处理方法研究进展及对策建议[J].有色金属, 1999. 000(006).33~37.
- [12] 杨洪英、杨立, 范有静等.广西某难处理金矿金的赋存状态研究[J].贵金属.2003,24 (4):32~35.
- [13] A.Yahya, D.B.Johnson. Bioleaching of pyrite at low pH and low redox potentials by novel mesophilic Gram-positive bacteria[J].Hydrometallurgy.2002,63 :181~188.
- [14]张静.投资评价动态决策的 NPV 法与 IRR 法比较分析[J].中国矿业大学学报.2001,(9).
- [15]Kenmochi,Yoji,Prifification of manganese sulfate solution[J].Jpn.Kokai Tokyo JP . May,1990, O4,31,323.
- [16]陈家镛等.湿法冶金中铁的分离和应用[M].北京: 冶金工业出版社, 1991.
- [17]Chanturiya,V.A.,etal.Redox leaching of manganese ore[J].U.S.S.R.SU 1,475,954,May,1987.
- [18]郭孝富等.湿法氧化制取化学二氧化锰的研究[J].中国锰业, 1992 (9), 30~32.

- [19]Chanturiya,V.A.,etal.Redox leaching of manganese ore[J].U.S.S.R.SU 1,502,645,May,1987.
- [20]Murai,Takumi,Manufacture of high purity Manganese carbonate[J].Jpn.Knkai Tokkyo Koho JP 04,108,614,May,1992.
- [21]徐爱明, 宗复凡.传统法炼铅技改方案的探讨[J].有色冶炼, 1996 (3): 2 ~6.
- [22]陈长辉.电解金属锰除铁工艺的研究[J].中国锰业, 1992(10):40~43.
- [23]Allen.R.W.,etal,An improved method of removing dissolved ferric iron from iron-bearing solution[P].Australian Patent.424,May,1970.
- [24]夏代鸟.pH 值对锰的浸出和电解锰质量的影响[J].中国锰业, 1991 (9): 46~48.
- [25]张邦安.几种铜锌分离技术简介[J].中国物资再生, 1992 (04): 14~14.
- [26]李龙山.黄杂铜再生工艺的探讨[J].金属再生, 1987(11): 37~42.
- [27]周春山.化学中的分离和富集方法及应用[M].长沙: 中南工业大学出版社.2000(3) .
- [28]E.rodriuez de San Miguel. Extraction of Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , In^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} with Lix984 dissolved in n-heptane. Hydrometallurgy,1997 (47):19~30.
- [29]Hosseini Aminian.,Claude Bazin.Simulation of a SX-EW pilot plant[J]. Hydrometallurgy ,2000 (56) :13~31.
- [30]Chinmay Parija ,P.V.R.,Bhaskara Sarma. Separation of mickel and copper from amnmoniocal solutions through co-extraction and selecive stripping using Lix84 as the extractant ,idem,2000(54) :195~204.
- [31]F.J.Alguacil.Recover of copper from ammoniacal carbonate medium by Lix973N, idem,1999(52):55~61.
- [32]P.Navarro.J.Simpson ,F.J.Alfuariil.Removal of antimony(III) from copper in sulphuric acid solution by solent extraction with Lix1104SM,idem,1999(53):121~123.
- [33]F.J.Alguacil,M.Alonso.The effect of ammonium sulphate and anrmonia on the liquid-liquid extraction of zinc using Lix54,idem,1999(53):203~209.
- [34]George Owusu.Selective extraction of copper from acidic zinc sulfate leach solution using Lix 622,idem,1999(51):1~8.
- [35]Erkki Paarero and Johan Sjoblom .Phase behavior in metal extraction systems ,idem,1999 (25): 231~256.
- [36]马文骥.萃取铜的萃取剂及其应用[J].云南冶金, 1996(05):31.
- [37] Alguacil,F,J, Schmidt, B., MohrMann.R, Giebel.E. Extraction of zinc from Chloride

- solutions using dibutyl butylphosphonate(DBBP) in Exxsol D100[J]. Revista de Metalurgia (Madrid), 1999(4):255~260.
- [38]Nogueira , E.D., Cosmen.P. The solvent extraction of zinc chloride with di-n-pentylpentaphosphonate[J]. Hydrometallurgy, 1983(9):333~347.
- [39]Lupi.C. ,Pilone.D . Use of various extractants in zinc solvent extraction from impure solutions[J] .TMS Annual Meeting Feb 15~19,1998,Sponsored by:TMS Minerals. Metals & Materials Soc(TMS):167~173.
- [40]Berend Wassink , David Dreisinger,Jane Howard. Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336,a strong base anion exchanger,in the chloride and thiocyanate forms[J].Hydrometallurgy,2000(57):235~252.
- [41]柴金岭.稀释剂对 HEHEHP 萃取锌(II)的影响[J] .山东师大学报(自然科学版) , 1999(1):39 — 41
- [42]Dukov.L,Guy.S.. Solvent extraction of zinc(II) and copper(II) with mixtures of Lix34 and Versatic 911 in kerosence[J]. Hydrometallurgy,1982(1):77~82.
- [43]Alguacil.F.J.,Alonso,M.. Effect of ammonium sulphate and ammonia on the liquid-liquid extraction of zinc using Lix54[J]. Hydrometallurgy,1999(2):203~209.
- [44]Alfuaeil.Francisco Jose,Cobo.Antonio.. Extraction of zinc from ammonium sulphate solutions by Lix54.[J].Journal of Chemical Technology and Biotechnology,1998(2):162~166.
- [45]Rao.K.S.,Sahoo.P.K.,Jena.P.K.. Extraction of zinc from ammoniacal solutions by Hossrex DK-16[J]. Hydrometallurgy,1992(9):91~100.
- [46]蒋云清等.用液膜法分离铜锌的研究[J].中国有色金属学会第一届全国冶金物理化学学术会议论文集(上), 1986.
- [47]M.Fablszewska et al.,Rudy i Metal Niezelazne,1977,22(3),116~121.
- [48]刘建华,王瑞祥.离子交换法处理贫铜浸出液的研究[J].江西有色金属, 2002.9(12): 22, 23, 42.
- [49]温俊杰,张启修等.硅胶-聚合胺树脂从模拟低品位铜矿浸出液中富集纯化铜[J].中国有色金属学报, 2007.1(17):144~148.
- [50]Zhang Hong-guang,Dreisinger D B.The recovery of gold from ammoniacal thiosulfate

-
- solutions containing copper using ion exchange resin columns[J].Hydrometallurgy,2004,72:225~234.
- [51]潘云从, 蒋继穆.重有色金属冶炼设计手册（铜镍卷）[M].北京, 冶金工业出版社, 1996: 667.
- [52]Edward R,Robert JF.Materials for the separation of Copper Ions and Ferric Iron in liquid solution[P].2003:6~10.
- [53]吉兆宁, 余斌, 王春等.难采难选低品位铜矿地下溶浸工业试验研究[J].有色金属（矿山部分）, 2001（1）: 13~15.
- [54]周衡波, 漆泰山.CL-P507 萃淋树脂吸附锌的机理[J].湖南有色金属, 1992.3(02):102~105.
- [55]纪东海.硫化铜精矿综合利用的研究[J].山东冶金,2001,23（2）:42~44.
- [56]郑若锋等.无机盐工业[M],1996(5): 21~24.
- [57]张玲玲.硫酸铜生产工艺分析[J].化工时刊, 1998（5）,34~37.
- [58]杨子江.美国化工商品手册[M],32.
- [59]无机盐工艺学, 435。
- [60]那博伊切恩柯等, 黄汉年译.有色金属（冶炼部分）[M].1986(3): 58.
- [61]张文山,石朝军,梅光贵.湿法冶金（包括 Zn 、 Mn、 Cu、 Ni、 Co 等）除铁的几种主要方法[J].中国锰业, 2006（5）: 40~42.
- [62]瓦赛耳曼著, 胡先康译.无机盐生产[M], 化学工业出版社, 1987: 110.
- [63]Nukada K,Imai A,Ryosa Ku Igarashi.Electrophotographic photoreceptor using triarylamine compounds[P].US:5,587,2631996(12).
- [64]舒万良, 有色金属惊喜化工产品生产与应用, 中南工业大学 出版社, 186

中文摘要:

在我国已探明的黄金储量中,有 30%为难处理金矿。而难处理金矿的基本特点之一是共、伴生有用组分多,大都伴有亲硫的铜、铁、锌等金属元素。但现在我国绝大部分中、小矿山仅回收单一金、银,对与金伴生的铜、铁、锌等其它金属,不做任何处理,作为浸渣堆放在环境中,既浪费了资源,又造成了环境污染,因此对难处理金矿的综合回收利用势在必行。

本文在这一宗旨的基础上,对难处理金矿资源中的多金属进行了分离,并进行了附加产品的生产,提高了资源的利用率,增加了企业的经济效益,为我国矿业开发的可持续发展提供了技术支持。

本文所处理料液为难处理金矿(氧化)氯化焙烧后的酸浸液,其 pH 为 2~3,含铜、铁、锌等多金属元素。针对该体系,论文进行了以下三个方面的研究。

首先,进行了除铁工艺的研究。因焙烧过程有余热,先进行除铁可降低成本,所以先进行了除铁研究,从本料液的特点和经济效益两方面综合考虑,选择了氢氧化铁沉淀法和针铁矿法进行除铁,并通过对比条件实验最终确立针铁矿除铁的最佳工艺条件。

然后,对除铁后的料液进行了铜锌分离工艺的探讨。因料液中铜、锌浓度较低,采用离子交换法进行了铜、锌分离。选择 D-407 和 D-405 两种树脂进行铜、锌分离工艺的研究。进行了树脂对铜、锌单一溶液的吸附和解吸条件探讨,氯离子对吸附的影响以及铜锌分离工艺的确定三个方面的研究。最终确立了采用选择性解吸的方式进行铜、锌分离,且分离效果较好。

最后,对铜、锌分离后的料液,采用蒸发结晶的方式进行了硫酸盐产品的生产,得到了一级品的硫酸铜和二级品的硫酸锌。

通过实验,完成了对难处理金精矿氧化(氯化)焙烧酸浸液中低含量铜、锌的分离及综合回收,为解决难处理金矿资源的回收利用开辟了新思路,提

高了企业的经济效益，同时避免了矿渣中重金属对环境的污染，对解决我国金属资源短缺具有重要的现实意义。

Abstract:

Refractory gold ores share 30 percent of the gold reserves deposited in our country. One of the character of which is that it contains some useful components, and most of the components are copper, iron, zinc etc. However, in our country, most of the medium and small mines only reclaim gold, silver metal and they do nothing with the copper, iron, zinc metal elements that accompany with gold. These metals pile up in the environment which is either a waste of resources or an environmental pollution. So it is inevitable and necessary to comprehensively recycle the refractory gold ore.

On the basis of this tenet, this thesis mainly introduces the separation of multi-metal in refractory gold ores, the production of accessory products. By these, the utilization rate of resource has been increased, the economic benefit has been improved and it provides technique support for the sustainable development of our country.

This article focuses on studying the leaching, which contains copper, iron, zinc etc., and the pH of the solution is 2~3. To this system, the paper includes three aspects as following.

Utilizing the heat of roasting can decrease the cost, so the technology process of removing of iron had been studied first. Considering the character of the solution and the economic benefit, we adopted the method of jarosite process and ferric hydroxide to remove the iron.

Then, discussed the technology process about the separation of copper and zinc in feed. The concentration of copper and zinc is low, so the method of ion-exchange had been adopted. D-407 and D-405 resin had been chosen to research the separation of copper and zinc. First, studied the conditions of adsorption and desorption when the resin effected on the copper or zinc solution single. Second, discussed the effect from chloride ion to adsorption. Last, determined the technology process about the separation of copper and zinc.

Finally I choosed the way of selective desorption to separate copper and zinc, and it was effective.

In the end, I took the way of evaporation to produce CuSO_4 and ZnSO_4 using the solution had been separated , and got grade I CuSO_4 and grade II ZnSO_4 .

By way of experiment, finished the separation and comprehensive recovery of copper and zinc from the leaching solution of refractory gold ores, opened up a new idea to recycle the refractory gold ores, improved the economic benefit of business, meanwhile, avioded the pollution from heavy metal in cinder, it is of great practical significance in solving the shortage of metal resources in our country.

致 谢

本论文是在李滦宁导师的悉心指导下完成的，从论文的选题、实验结果的讨论以及本论文的完成都凝聚着李老师的大量心血。李老师渊博的学识、敏锐的洞察力、严谨求实、精益求精的学术作风和治学思想使我受益匪浅。在此，向李老师表示最诚挚的谢意！

在本论文的完成过程中，凝聚着李老师的大量心血，感谢李老师对我的培养。三年的学习生活，巩固和加深了我所学基础理论，基础知识和基础技能，培养了我分析问题和解决问题的综合能力，使我掌握了一定的实验技能，为以后的工作奠定了基础。并且在这三年中，老师不仅教会我知识，也教会我做人、做事的态度，培养我认真、谨慎、实事求是的工作作风，使我更能体会到自己的职责所在。

特别感谢师姐妹们在学习、实验上和生活中给予我的大量帮助和关怀，在此向他们表示最诚挚的谢意！感谢司胜敏、刘娟丽、尚文燕、王菊、谷新、商孟香在实验过程中给予的热情帮助！

在毕业之际，感谢给予我友爱和帮助的朋友们，感谢我的家人多年来对我的关心、支持和呵护！