

论文分类号 063
密 级 限 定

单 位 代 码 10183
研究生学号 2002332158

吉 林 大 学
硕 士 学 位 论 文

难处理金矿中多金属元素分离

The separation of different metal in unwieldiness gold
mine

作 者 姓 名： 刘 占 芳
专 业： 应 用 化 学
导 师 姓 名： 李 滦 宁
及 职 称： 副 教 授
副指导教师： 刘 丽 华
高级工程师

学 位 类 别： 工学硕士

论文起始年月： 2003年9月至2005年4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

《中国优秀博硕士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：应用化学

论文题目：难处理金矿多金属元素的分离与应用

作者签名：指导教师签名：

年 月 日

作者联系地址（邮编）：

吉林大学化学学院

作者联系电话：

作者姓名	刘占芳	论文分类号	063	
保密级别	内 部	研究生学号	2002332158	
学位类别	工学硕士	授予学位单位	吉 林 大 学	
专业名称	应用化学	培养单位 (院、所、中心)	吉林大学化学学院	
研究方向	多金属元素 分离	学习时间	2002 年 9 月 至 2005 年 6 月	
论文中文题目	难处理金矿中多金属元素的分离			
论文英文题目	The separation of different metal in unwieldiness gold mine			
关键词(3-8 个)	难处理金矿 多金属元素 分离 萃取 选择性吸附 化学沉淀			
导师情况	姓 名	李滦宁	职称	副教授
	学历学位	大学	工作单位	吉林大学化学学院
论文提交日期	2005 年 5 月 18 日		答辩日期	2005 年 6 月 10 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)		

提 要

本文主要针对我国矿产资源“贫、杂、难”的特点，采用湿法冶金手段成功完成难选冶金矿中多金属元素的分离，不但能将金银浸出，而且还把与金矿共、伴生的多金属矿产资源（铜、铅、锌、铁）全部回收。提高了资源的利用率，增加了矿业开发的经济效益，具有良好的环境效益，可为我国矿业开发的可持续发展提供技术支撑。

在多金属分离实验中，我们分三个体系同时试验，①树脂分离体系；②萃取法分离体系；③化学法沉淀分离体系。试验首先将难处理金矿进行低温氯化焙烧预处理，铁铜锌的氯化物易溶于水，而金银铅的氯化物不溶于水留在浸渣中，这样仅仅用水就可以把大量的铁铜锌浸出，使贵金属与贱金属分开。对于浸液我们分别采用 P507 萃取法和化学沉淀法将铁分离出来，然后用 C401 树脂选择性吸附铜，再以 1mol/l 的硫酸淋洗树脂，便得到铜。浸液中剩下的便是锌；浸渣我们采用 ZLT 无毒浸金新方法将金银、铜、铅、锌、铁浸出，金银的浸出率可达 96.16。我们采用 C401 树脂进行 Au、Ag 与多金属的分离试验，结果发现金银的回收率高达 99.50%。再加入稀硫酸将浸液中的铅沉淀分离出来。通过以上试验，我们发现此分离工艺简单易行，分离效果较好，具有一定的实际应用前景。

目 录

第一章 文献综述	1
1.1 国内外矿产资源综合利用的现状	1
1.2 解决办法	3
1.2.1 湿法冶金现状及发展前景	3
1.2.2 国内外概况	4
1.2.3 湿法冶金的工艺过程	5
1.2.3.1 浸取	5
1.2.3.2 溶液净化和金属的回收	6
1.2.3.2.1 离子沉淀法	6
1.2.3.2.2 溶剂萃取法	7
1.2.3.2.3 利用离子交换技术分离和回收金属	8
1.3 难处理金矿的湿法冶金过程	8
1.3.1 矿物原料预处理	8
1.3.1.1 焙烧法	9
1.3.1.2 加压氧化	9
1.3.1.3 细菌氧化	10
1.3.1.4 低温氯化预处理	10
1.3.2 浸金方法	11
1.3.2.1 氰化法	11
1.3.2.2 硫脲法	11
1.3.2.3 多硫化铵法	12
1.3.2.4 硫代硫酸盐法	12
1.3.2.5 有机腈法	13
1.3.2.6 水氯化法	13
1.3.2.7 细菌浸出法	13
1.3.2.8 ZLT 浸金新方法	13
1.3.3 浸液中多金属分离的方法	14
1.3.3.1 金属分离方法	14
1.3.3.1.1 铁的湿法冶金分离方法	14
1.3.3.1.2 铜的分离方法	15
1.3.3.1.3 铅的分离方法	16
1.3.3.1.4 金银的分离方法	16
1.3.3.2 国内外难处理金矿多金属体系分离路线及工艺	17

1.4 实验研究内容.....	19
1.4.1 湿法工艺路线的选择.....	19
1.4.2 对分离工艺的要求.....	19
1.4.3 实验研究具体内容.....	19
1.5 总结.....	19
第二章 实验原理、方法及测试方法.....	21
2.1 实验原理.....	21
2.1.1 萃取法分离金属离子的原理.....	21
2.1.1.1 P507 萃取,反萃金属离子的原理.....	21
2.1.1.2 P507 分离铁的理论依据.....	22
2.1.2 离子交换与吸附法分离金属离子的原理.....	22
2.1.2.1 离子交换与吸附的基本分离原理.....	22
2.1.2.2 离子交换树脂的应用原理.....	23
2.1.3 低温氯化预处理.....	24
2.1.4 浸取原理.....	24
2.2 实验方法.....	25
2.2.1 萃取剂的制备与萃取方法.....	25
2.2.2 树脂的交换与吸附.....	26
2.2.2.1 树脂处理.....	26
2.2.2.2 装柱.....	26
2.2.3 预处理方法.....	26
2.2.4 水浸分离.....	26
2.2.5 ZLT 无毒浸金.....	27
2.2.6 浸渣分析.....	27
2.3 分析测试方法	27
2.4 实验仪器和主要试剂.....	29
第三章 工艺流程的选择 31	
3.1 金精矿多元素分析.....	31
3.2 湿法冶金工艺流程的选.....	31
3.2.1 预处理工艺的选择.....	31
3.2.2 浸金工艺的选择.....	32
3.2.2.1 NaCl 浓度试验.....	32
3.2.2.2 固液比试验.....	33
3.2.2.3 浸出时间试验.....	33

3.2.2.4 浸出酸度试验.....	34
3.2.2.5 浸出温度试验.....	34
3.2.2.6 粒度对浸出的影响.....	35
3.2.2.7 ZLT 浸出的综合条件.....	36
3.2.2.8 ZLT 浸出试验结果.....	36
3.2.3 分离工艺的确定.....	36
3.2.4 具体工艺路线.....	37
3.3 总结.....	37
第四章 水浸分离分组实验.....	39
4.1 水浸条件实验.....	39
4.1.1 固液比.....	39
4.1.2 搅拌时间的影响.....	40
4.1.3 酸度的影响.....	41
4.1.4 温度实验.....	41
4.1.5 粒度对浸出的影响.....	42
4.2 综合水浸条件.....	42
4.3 小结.....	43
第五章 铜组各元素的分离.....	44
5.1 铁的去除.....	44
5.1.1 沉淀法除铁.....	44
5.1.2 P507 萃取法除铁.....	45
5.1.1.1 条件实验.....	46
5.1.1.1.1 料液 pH 对萃取率的影响.....	46
5.1.1.1.2 萃取剂浓度的选择.....	47
5.1.1.1.3 皂化度对萃取率的影响.....	47
5.1.1.1.4 萃取时间对萃取率的影响.....	48
5.1.1.1.5 相比对萃取率的影响.....	49
5.1.1.1.6 单级萃取试验结果.....	49
5.1.1.1.7 反洗条件试验.....	50
5.1.1.1.8 单级反萃条件实验.....	51
5.1.1.1.9 P507 萃取法除铁的最佳工艺条件.....	51
5.2 树脂的吸附分离铜锌.....	52
5.2.1 筛选树脂试验.....	52

5.2.2 静态吸附实验.....	53
5.2.2.1 树脂的静态吸附容量.....	53
5.2.2.2 树脂吸附时间.....	53
5.2.2.3 pH 值的影响.....	54
5.2.2.4 脱附影响.....	55
5.2.2.4.1 不同浓度的 H_2SO_4 的解脱率.....	55
5.2.2.4.2 解脱时间.....	55
5.2.3 动态实验.....	56
5.2.3.1 流速条件.....	56
5.2.3.2 柱高条件.....	57
5.2.3.3 不同 pH 的影响.....	58
5.2.3.4 脱附情况.....	59
5.2.4 D401 树脂选择性吸附铜的最佳条件.....	59
5.3 小结.....	60
第六章 金组元素的分离.....	61
6.1 ZLT 无毒浸金.....	61
6.2 C410 树脂吸附分离金银.....	61
6.2.1 C410 树脂的选择性.....	61
6.2.2 静态吸附.....	62
6.2.2.1 树脂量对金银的选择性吸附.....	62
6.2.2.2 树脂吸附时间.....	63
6.2.2.3 温度对吸附率的影响.....	63
6.2.2.4 酸度不同时, 对金银吸附率的影响.....	64
6.2.3 静态脱附.....	65
6.2.3.1 不同浓度的硫脲的脱附率.....	65
6.2.3.2 脱附时间对脱附率的影响.....	65
6.2.4 动态实验.....	66
6.2.4.1 流速实验.....	66
6.2.4.2 不同柱高的吸附条件.....	67
6.2.4.3 解脱条件.....	68
6.2.4.3.1 不同的硫脲浓度.....	68
6.2.4.3.2 不同解脱速度.....	68
6.3 C410 树脂选择性吸附金银的最佳条件.....	69
6.4 铅的分离.....	70
6.5 小结.....	70

第一章 文献综述

矿产资源是人类生产资料和生活资料的基本源泉之一,是发展国民经济的重要物质基础。矿产资源开发利用是人类社会发展的前提和动力,与国民经济的各部门有着广泛的关联及波及效应。在我国,95%的能源、80%以上的工业原材料和70%以上的农业生产资料都依赖矿产开发供给,如冶金、化工、建材、农业、电力、轻工、核工业等企业的主要原材料或燃料均来源于此。更重要的是,矿产开发业对其下游产品有着明显的增值效应,这种效应一般呈倍数增长,其增长率少则几倍,多则数十倍,其至上百倍。如果共生伴生矿产都能综合开发利用,那么它的辐射增值效应也必将在上述下游产业中充分体现出来,产生显著的经济效益和社会效益。由此可见,矿产资源开发及其综合利用在国民经济中占有举足轻重的地位。^[1]

在低品位多金属难处理金矿的多金属综合回收工艺中,多金属的分离是实施综合回收的关键技术。在国家发展改革委、科技部关于印发国家重大技术装备研制和重大产业技术开发专项规划的通知:(二)重大产业技术开发——**难处理金属矿产资源高效利用技术**中重点指出开发《复杂难处理金属矿的高效分离技术》。

针对上述情况,课题组与吉林某矿山签订的横向科研课题。以该矿所产浮选高碳型低品位多金属难处理金矿的精矿粉用湿法冶金工艺对该矿石中多金属组分进行综合回收,不但提高矿山综合经济效益,还可对我国接续资源不足问题提供典型示范作用,解决了制约我国经济发展的瓶颈问题,

1.1 国内外矿产资源综合利用的现状

为了保护矿产资源,维持生态平衡,实行良性循环,世界工业发达国家

把矿产综合利用摆到了工业改革的高度，进而使矿产资源的综合利用有了很大的进展。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，综合回收了金、银、铅、钼、等元素，综合利用率为 88%~91%。日本小坂内之多金属矿选矿厂综合回收了铅、铜、锌、硫、碲、硒等 8 种组分，综合利用率为 87%以上。美国宾夕法尼亚州格雷斯科铁矿综合回收铁、金银、铜、钴等多种金属。这些矿山的综合利用程度都达到了相当水准。

我国矿产资源的特点是贫矿多，复合共（伴）生矿产和难选冶矿产多，在地理分布上也很不平衡。常规的选矿法、分离技术不过关，资源利用率低。因而导致接续资源不足，资源浪费严重。因此，对我国的矿产资源，实行资源与环境保护，综合开发和利用具有更加的重大意义。

近年来，我国对矿产资源的综合利用逐渐重视起来，综合利用水平也在不断提高，但仍然存在不少问题。与发达国家相比，我们存在相当的差距：①综合利用率不高。②综合利用技术及产业化水平较低。一些矿产综合利用工艺技术尚处于研究开发阶段，一些关键技术和设备尚未解决，因此导致大量矿产资源未能综合利用；③综合利用产品的科技含量和附加值较低，有相当部分企业的矿产综合利用项目尚属低层次的原料生产及粗加工利用，其产品档次较低、市场销路有限，经济效益不理想。

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。面对矿产资源的高耗浪费使人痛心。损失严重者，尤以金、钨、煤及有色金属、稀缺矿产为甚。根据统计，矿产资源的利用率仅达 1/3；总回采率综合平均仅 50%左右。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。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%，与国外相比

差距甚大。总之，浪费惊人，不一而足。^[2]

1.2 解决办法

矿产资源的综合开发利用已经迫在眉睫。这就需要我们利用科技手段开发先进的选冶技术，以高技术拉动矿业结构的调整，提高矿产品深加工程度，以出售高附加值的矿产品代替廉价出卖原料，同时激活“呆”、“滞”矿，使矿业开发走可持续发展的道路。

近年来，随着湿法冶金技术在我国快速发展，不仅在技术上取得突破，而且在低品位矿石的湿法冶金技术方面也有较大进展，从而使这部分矿石可以采用多种湿法冶金方法直接提取，而且生产成本大大低于传统的火法提取工艺。本文采用湿法冶金手段基本完成难选冶金矿多金属综合回收新技术，可将与金矿共、伴生的多金属矿产资源（银、铜、铅、锌、铁等）全部回收。不但提高了资源的利用率，增加了矿业开发的经济效益，而且具有良好的环境效益，可为我国矿业开发的可持续发展提供技术支撑。

1.2.1 湿法冶金的现状及发展前景

在可持续发展的战略方针指引下，基于能源、资源及环境保护的迫切要求，湿法冶金在金属及其化合物的制备、分离和提纯，矿产资源的综合利用，有价金属的回收和再生以及防止环境污染等方面，发挥了重要作用，并得到了迅速的发展。

湿法冶金能最有效地解决原料的综合利用，防止环境污染，建造生产能力高、单位功率大的机组和极大地降低单位投资等问题。现有的湿法冶金企业采用了吸附工艺和萃取工艺，这就有可能解决许多任务，通过生产现代化扩大企业生产能力，提高劳动生产率，建立全部自动化的生产，提高有用组分

的回收率和大幅度提高产品的质量。

当处理矿物原料时，首先是处理有色金属、稀有金属、稀散金属和贵金属的矿石和精矿石，因为富矿石储量在迅速衰竭，而且必须解决所有贵重组分的综合利用问题和防止对自然环境的有害影响。转而采用湿法冶金方法，就不可避免的成为一种规律。

由于加压方法以及吸附工艺和萃取工艺的应用，在发展现代湿法冶金中获得了很大成就。目前世界上不同国家在湿法冶金中应用加压，浸出过程、吸附萃取工艺方面积累了大量的生产经验。

对大多数新建企业来说，单一的湿法冶金流程将有很大的优越性。这种流程能以很高的技术经济指标处理低品位混合精矿，这就为大大完善选矿厂的工艺流程同时又为提高所有有用组分的回收率开辟了广阔前景。

1.2.2 国内外概况

国外自五十年代开始研究湿法冶金工艺，即采用化学化工手段从岩石矿物中提取有价元素，并于七十年代工业化生产。即可用于硫化矿的预处理技术，又可综合回收矿石中的有价金属。其主要特点为（1）无有害烟气排放，环境效益好。（2）吨矿石成本低，可综合回收矿石中有价元素。（3）采用化学浸出、吸附、萃取等化学化工手段，利于连续作业，生产效率高。（4）根据矿山规模，投资可大可小，易于矿山就地建厂，生产高附加值矿产品。在美国几乎全部的砷、铼、硒、钼、及大部分磷、银、钴、镍等都来自铜矿的副产品。

我国在湿法冶金的研究方面处于较落后状态。目前只有南方的部分氧化铜矿采用浸出—萃取—电积的生产工艺。而硫化矿的湿法冶金工艺还处于研究试验阶段。因此迫切需要开展对湿法冶金技术和工艺的研究，以解决多金属、低品位、难选冶矿产资源的综合回收利用问题。

1.2.3 湿法冶金工艺过程

湿法冶金是一种在水溶液介质中通过化学或物理化学作用进行的化学冶金过程。通常包括浸出、沉淀、结晶、过滤、萃取、离子交换、电解等单元过程。适合于品位低、成分复杂，火法冶金难于奏效的有色金属、稀有金属、贵金属及放射性金属的分离、提取、浓缩与纯化。具有综合回收率高、作业条件好等特点。

在可持续发展的战略方针指引下，基于能源、资源及环境保护的迫切要求，湿法冶金在金属及其化合物的制备、分离和提纯，矿产资源的综合利用，有价金属的回收和再生以及防止环境污染等方面，发挥了重要作用，并得到了迅速的发展。

矿山开采出来的矿石进入湿法冶金工厂后，直到金属或纯金属化合物产品为止，其生产过程通常由下列步骤所组成：预处理工艺、浸取、固液分离及净化、金属回收、溶剂再生等。下面仅简略介绍以下几个过程。

1.2.3.1 浸取

在复杂的分离流程中，浸取过程常常是分离过程的第一步，它既可起到把有用物质从固体转到液体中的作用，又可起到分离的作用。浸取过程在湿法冶金过程中是十分重要的，它是湿法冶金过程的第一步。

浸取是在一定温度及压力条件下，将矿粉与溶剂搅拌混合，使矿中的有用金属成分转入溶液，从而使金属与脉石分离。溶剂的选择是个关键问题。对溶剂的要求一般是，金属浸取率高；不与脉石作用，否则损耗大；腐蚀性小；最好是能再生而循环使用；就地取材。浸取溶剂通常为水、盐水溶液、氨水、酸、碱等。浸取温度为 25—250℃，浸取压力为常压至 50 大气压，用机械或气体搅拌矿浆，浸取数小时后反应已完全。对于一种矿藏的浸取最佳条件，要由技术及经济的权衡来确定。

浸取时，除了矿石或焙砂中水溶性金属化合物是简单的物理性溶解外，要在水溶液中经过化学反应之后才能使金属溶于水溶液。浸取操作要保证有较高的浸取率，使金属资源得到充分利用。在工业上矿石的浸取率在 85—95 %；当为精矿时，在浸取几个小时后可达 99% 以上。在生产操作中，影响浸取率和浸取速度的主要因素有：矿石粒度、搅拌速度、浸取温度、浸取剂浓度等，可以人为控制，保证浸取指标。

1.2.3.2 溶液净化和金属的回收

浸取时，矿石中有用金属转入溶液，同时一定的杂质也伴随转入溶液中，由于杂质影响产品质量，需从溶液中除去，即要进行溶液净化操作。当浸取液中的有用金属不止一种时，要将它们分开，才能分别加以回收，这就存在着金属分离问题。当自浸取液中除去杂质及分离金属后，再从单纯的金属溶液中得到金属或金属化合物，作为湿法冶金的产品，这叫做金属回收操作。在有的场合下，杂质驱除和金属分离是一码事，例如硫酸锌溶液电解前除去杂质镉，沉淀出来的镉渣是作为中间产品而加以回收的。自水溶液中回收金属时，性质不活泼的金属，可从水溶液中还原成金属；性质活泼的金属，只能以化合物的形态沉淀出来。

在化学原理上，溶液净化、金属的分离及回收都是化学分离过程，其基础是利用物理化学性质的差异，如挥发性、溶解度、分配系数、交换平衡、表面活性、分子形状、电位等不同；在操作方法上也是一样的，例如离子沉淀法在净化、分离及回收三方面均可使用，操作相同。离子交换和溶剂萃取在实际操作中既是除去杂质、也是有用金属的分离过程。

浸取液的净化、金属分离及回收有许多方法供选择，如结晶法、吸附法、离子沉淀法、金属置换法、气体沉积法、离子交换法、溶剂萃取法、电解法等。

1.2.3.2.1 离子沉淀法

离子沉淀法一般也叫做化学沉淀法,在湿法冶金中应用广泛。作为分离和纯化物质的手段,沉淀法历史久远,至今仍然广泛地用于科研、生产各个部门,沉淀法显著的特点是简便易行,处理量变化范围大,适用范围广,而且在适当条件下,能够达到很好的分离效果。

在样品溶液中加入适当的沉淀剂,利用沉淀反应,使被测组分沉淀出来或将干扰组分沉淀出去,从而达到分离目的。常见的沉淀过程是从溶液中析出固体的过程。从原则上说,沉淀过程发生的必要条件是溶液体系对某种溶质是过饱和的。影响沉淀形成的条件主要有五条:(1)溶度积和同离子效应;(2)盐效应;(3)氢离子浓度和络合剂的影响;(4)有机溶剂的影响;(5)温度的影响。总之,离子沉淀法在溶液净化、金属分离及回收方面应用是很广泛的。

1.2.3.2.2 溶剂萃取法

众所周知,溶剂萃取工艺早期在湿法冶金中的应用,主要是用来提取核燃料和稀有金属^[3]。那时,由于萃取剂昂贵,使得它的应用范围受到一定限制。七十年代以来,由于有机化学、石油化工的飞速发展,给制造和使用新型价廉、特效的萃取剂提供了条件。因此有色冶金便逐渐成为溶剂萃取应用的重要领域之一^[4]。

溶剂萃取是指将一种物质自水溶液中抽提到不与水相混合的有机溶剂中的过程。这种溶剂萃取法可用于化学试剂制备、净化、富集、分离及化验,使用规模可自实验室微量化学分析直至大规模工业生产。

目前,溶剂萃取在有色及稀有金属的湿法冶金应用中共有四方面:①金属浓缩,例如将浸取液、废液、矿水等中的金属加以浓缩回收;②金属分离,主要是分离性质相近的金属及共生金属;③金属提纯。主要用于制备高纯金属化合物;④把一种化合物变成另一种,以便于进一步加工。在大多数场合下,溶剂萃取用于金属分离和提纯。

1.2.3.2.3 利用离子交换技术分离和回收金属

离子交换树脂已广泛用于湿法冶金浸取液的处理分离、提纯和回收金属。离子交换技术在湿法冶金中的应用,是它应用的一个重要方面,主要是用于金属的回收和分离,得到制造纯金属所需的化合物或溶液。离子交换法特别适于从很稀的溶液中回收金属。

根据树脂中存在的可交换活性基团的不同,离子交换树脂可分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂,此外还有螯合型树脂等。树脂吸附主要靠静电引力,所以能被树脂吸附的是络离子中带负电的络阴离子,且带负电越多的络阴离子的吸附势越大。同时柱径和树脂粒度是影响柱效的主要因素。

用离子交换技术自溶液中分离各种金属离子,可采用选择吸附、选择淋洗及色层分离等方法。选择吸附主要是制备专门吸附一种金属离子的特种树脂。选择淋洗是当树脂吸附了许多金属离子后,选择适当的淋洗剂仅把其中的一种金属洗脱下来,而其他的不动。这种操作方法在实践中得到广泛应用。

矿石的综合利用很重要。对于多金属的复杂矿,利用湿法冶金通常是个行之有效的手段。当湿法冶金的浸取液中含有多种有用金属离子时,采用离子交换技术加以分别回收是很成功的。

除了上述几种分离方法以外,还有膜分离,泡沫吸附分离等化学分离方法。在一种复杂体系中,要想将各金属元素全部分离回收,必须将以上这些分离方法为基础,结合起来使用。

1.3 难处理金矿的湿法冶金过程

1.3.1 矿物原料预处理

难处理金矿,又称为难选冶金矿、难浸金矿,这类矿石通常为高砷、高碳型和微细粒浸染型金矿石^[5]。世界上约 30%的金资源属于难处理硫化矿^[6]。据

估计,现在世界近 1/3 的金产量产自难处理金矿床。这与 80 年代以来,世界主要产金国均很重视和积极开展这方面的研究是分不开的。难处理金矿处理方法的关键是预氧化和(或)去除碳质矿的“劫金性”即与处理法。目前矿石的预处理方法有焙烧法、加压氧化法、细菌法、氯化法、含硫试剂氧化法等。工业上应用的主要是焙烧法和加压氧化法。近年来,细菌氧化法和氯化法也开始在工业上应用。

1.3.3.1 焙烧法^[7~8]

通常在温度 600℃~900℃,空气焙烧或富氧焙烧使包裹金的硫化铁矿物分解为多孔的氧化物,从而使金暴露,被氰化物浸出。现在用鼓泡型和快速循环型两种沸腾焙烧炉。焙烧法最早应用于难处理金矿,工艺成熟。美国有 4 个矿(JerrittCanyon 矿、BigSprings 矿、Cortez 矿和 GoldBear 矿),加拿大有 2 个矿采用这种方法。BigSprings 矿金回收率大于 91%,JerrittCanyon 矿金回收率达 90%~91%。

焙烧法工艺成熟,适应性强,技术可靠,操作简单,还可以综合回收硫、砷等元素;但是从烟气中除去SO₂和As的费用很高,有时金属回收率低,特别是银。近年研究的“加盐固硫焙烧法”有加钠盐(碳酸钠)和加钙盐(氧化钙或氢氧化钙)两种工艺。矿石与盐一起混合均匀(或制成球团)然后焙烧。硫及砷转化为硫酸盐、砷酸盐固定于焙砂中,不放出有毒气体,避免了环境污染,氰化效果也好,钙盐焙烧法更有前途。美国矿务局、RamadoraG.及NyavorKafui等先后进行了研究。NyavorKafui用加纳Ashanti金矿含C、S、As都较高的难处理金矿加石灰球团焙烧,SO₂吸收率达 95%,金浸出率可达 90%以上。

1.3.1.2 加压氧化

加压氧化法是在高温下用氧加压,将硫化物综合氧化为硫酸盐而解离出金,以便下步浸出。该法可分为:(1)酸性加压氧化法;(2)硝酸盐催化氧化法;(3)碱性加压浸出法;(4)加压氯化浸出法。目前认为酸性加压法是氧化难处理金矿石最

好的方法,对有害元素(如锑、铅)不敏感,各种矿石和精矿都可处理,金回收率较高,不向空气中排矿二氧化硫和砷;其问题主要是投资大和生产成本较高。

1.3.1.3 细菌氧化^[9]

此方法是用细菌氧化含金硫化矿物和亚铁,使之成为可溶性硫酸盐和高铁,溶出硫酸盐而解离被包裹的金。多半使用氧化亚铁硫杆菌,也有使用耐热菌的。工业上主要应用槽浸及微生物反应器两类设备。细菌氧化法具有投资少(估计其成本比高压氧气低 30%左右)、不污染环境、经济效益好等优点。主要问题是作用动力学缓慢,一般需要几天甚至几周的时间。微生物氧化的工业应用,是从 80 年代开始的。80 年代出现了几种处理难浸金矿的新工艺。1985 年后新建或计划投产的预处理厂中,只有焙烧、加压氧化和微生物氧化被采用。1985 年后世界新建预处理厂共 26 个,其中采用焙烧法的 11 个,加压氧化法的 10 个,生物氧化法的 5 个。澳大利亚 Wiluna 矿的工业应用证明微生物氧化可节省投资近 20%,节省生产成本 10%,而金回收率可增加 13%。值得一提的是,巴西的 SaoBento 厂把微生物氧化与加压氧化结合起来应用。

1.3.1.4 低温氯化预处理

低温氯化焙烧是一种很有前途的氧化技术,它与常规氧化焙烧比较有多方面的优点:对矿石适应性强,不但适用于硫化物单一金矿,也用于硫化物多金属伴生金矿和含砷金矿,并且能方便地回收金矿中的伴生金属。焙烧温度低,能固定大部分的砷、硫等有害元素,焙砂中二次包裹金较少,金浸出率高。此外,该方法投资少,操作成本低,设备能土能洋,规模能大能小。

低温氯化预处理是我校湿法冶金项目组自行研制的一种预处理方法。不但可除去矿石中干扰浸金的硫、碳,还能方便地回收金矿中共伴生的多金属元素,从而达到综合回收利用目的。

1.3.2 浸金方法^[10~14]

对于浸金方法目前有好多种适合不同矿物,当然氰化法是目前使用最为广泛的一种方法。

1.3.2.1 氰化法

氰化法提金是以氰化物的水溶液作溶剂,浸出含金矿石中的金,然后再从含金的浸出液中提取金的方法。金在氰化物溶液中溶解的动力学,扩散学说认为:金浸入氰化物溶液时,金的表面立刻溶解,并在金的表面产生饱和溶液,此饱和溶液逐渐向溶液内部扩散。由于扩散,使金的周围已饱和了的溶液浓度下降,随之金更进一步溶解,以补充金周围溶液的浓度,金的溶解作用就是这样逐渐形成的。

金的溶解速度与溶液中的氰化物浓度极其扩散情况有关,与发生反应的阴极和阳极的表面积及单位金表面上的氰化物、氧的浓度有关、与溶液内部和饱和液之间的扩散层厚度有关。而当氰化物的浓度低时,金的溶解速度仅取决于氰化物的浓度;当氰化物的浓度高时,金的溶解首都仅随氧浓度而定。从工艺观点看,应当控制溶液氧和氰化物两者浓度之比,必须同时分析和控制矿浆中游离氰化物和溶液里氧的含量,使其克分子比等于 6,才能保证理想的浸出效果和药剂耗量较小。

但是,近年来,环境保护要求提取冶金向无污染方向发展,使用剧毒的氰化物带来的环境问题已引起严重关注。此外,对于一些矿石,如含贱金属硫化物的矿石,氰化物的浸出效果不理想。各种非氰化法应运而生,值得注意的是硫脲法和氯化法。

1.3.2.2 硫脲法

在有氧化剂存在的条件下使用酸性硫脲溶液直接溶解金的方法称为硫脲法提金。硫脲, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 为白色晶体,比重为 1.4,熔点为 182°C ,易溶于水,在酸性或碱性溶液中易氧化分解。其溶金原理是:在含有高价铁离子的酸性稀硫脲溶液中,金被氧化并与硫脲络合生成阳离子络合物进入溶液。

硫脲法的主要优点有无毒、再生和净化工序简单,对原料中的某些杂质(如铜、砷、锑等)不太敏感,浸出速度快,特别适合于金银矿石。其缺点是硫脲易氧化,造成硫脲消耗量过大。另外,硫脲价格较高,经济上目前竞争处于了劣势。

1.3.2.3 多硫化铵法

多硫化铵法浸金在近几年研究的较多,处理的对象是砷、锑,金矿含砷达4.5%。方法的要点是,用40%的多硫化铵在常温下浸出1—24小时,金以 NH_4AuS 的形式进入溶液,锑以 $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ 的形式进入溶液,砷固定在渣中,然后用活性炭从溶液中回收金。溶液热分散产生出 Sb_2S_3 和S放出的 NH_3O 和 H_2S 与升华硫一道再生多硫化铵。用这种方法,金的提取率可达80—99%,得到的 Sb_2S_3 含砷万分之七,这种方法的优点是选择性高、无污染,同时适用于处理低品位矿。这个方法由J.C.I实验室作了充分的评价。

多硫化铵浸出法的一个变种是从含元素硫的物料中用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 浸出元素硫和金。湿法冶金处理硫化矿的一个优点是可得到元素硫,从浸出渣中回收元素硫是一个未完全解决的问题,用硫化铵浸出是一个一举两得的办法。对 FeCl_3 浸出铅精矿和残渣,采用此法进行了提取其中金和元素硫的实验研究。实验证明,在适当的条件下, SO_2 的浸出率可大于90%,浸出液脱金后热分解可再生 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$,同时得元素硫。

1.3.2.4 硫代硫酸盐法

硫代硫酸盐浸金的热力学和动力学由苏联人研究过。这个方法对处理硫化矿有比较广泛的适应性,美国曾用来处理含金硫化铜精矿。试验结果表明,由精矿直接浸金和浸铜后浸金,金的浸出率均可达到90%以上。所用的浸金条件是: Cu^{2+} —4克/升, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 60--120克/升,游离氨与可溶金属克分子比为8:1,温度25—50℃,浸出时间1小时,对含Mn的顽固矿,在适当的条件下,金、银的浸出率分别为86.7%和93.2%。硫代硫酸盐浸出法的优

点不仅在于它的浸出速度快，无毒，从溶液中回收金容易，而且还在于它的消耗很低，这一点在经济上尤为重要。但是，浸出过程要有铜离子存在，需要加稳定剂，浸出条件苛刻。

1.3.2.5 有机腈法

有机腈法从碳质矿石中浸金时，金的浸出率往往比氰化法高，其主要原因是含碳物质已溶解的金的吸附作用减弱了。吸附作用减弱的原因是当游离金与羟基腈相互作用是生成有机络合分子，而有机络合物分子的大小超过了炭质颗粒的内孔隙的大小，在这种情况下，从溶液中吸附金的吸附率降低。有机腈的优点它是化工中的副产品，价格较便宜该法对于处理炭质矿石，浸出效果很好。但部分有机腈（如丙二腈）的毒性很大，易挥发，浸出液中金不能用锌置换。

1.3.2.6 水氯化法

水氯化法有多种形式，其实质都是在氧化剂的存在下，使金氧化与氯离子络合进入溶液。该法很适合于处理比较纯净的矿物原料或碳质矿，其优点是浸出率高，酸洗过的矿石不需要中和，采用氯气做氧化剂其价格比较低。水氯化法主要缺点是许多杂质容易溶解消耗试剂，同时给后继提金过程带来困难，采用控制电位浸出法可部分克服这方面缺点。

1.3.2.7 细菌浸出法

细菌浸出法也是一种新的浸金的方法，特别适宜于处理低品位矿石，曾有人对此做过研究，发现红色朱砂微球菌，黑色霉菌等能溶解金。而且研究了一种溶金能力很强的细菌。

13.2.8 ZLT 浸金新方法

这是一种专利分析方法，其强烈的浸溶能力很适于湿法提金生产。与以往的无机氯化法提金法相比具有明显的优点，无机氯化提金法都必须在高浓度的盐酸和热溶液高温条件下才能发挥有效的溶金作用。而 ZLT 溶金溶液体

系中的应用浓度很低,可在 0.1~1%的范围,通常金矿的应用只需用 0.1% 以下的浓度。在弱酸性是就有很好的溶金效果,酸度范围为: $\text{pH} = 1 \sim 4$ 。本浸液体系可在室温条件下应用,最佳范围为: $5^{\circ}\text{C} \sim 13^{\circ}\text{C}$, 且其溶金速度快,使用范围广,从低至 1g/T 到高于 10%的多种原料,一般不超过 4 小时。由此可见,载氯体法兼有氰化法和水氯化法的特点,颇具发展前途。

总之,载氯体是无毒无污染水氯化法湿法冶金的一大突破,其强烈的浸金溶金能力和广泛的适用范围将给社会带来明显的经济利益。

1.3.3 浸液中多金属分离的方法

国外对于难处理金矿中多金属元素的回收利用已经有所研究。近年来国内开始重视起这方面的研究,并取得了一定的成绩^[15~16]。由于前期的预处理工艺及浸出工艺不同,因而浸液的体系、金属元素的含量和种类也不尽相同。

1.3.3.1 金属分离方法

1.3.3.1.1 铁的湿法冶金分离方法

除铁是湿法冶金中的重要工序。在湿法冶金中,铁的分离方法有氢氧化铁沉淀法,黄(钾)铁矾法,针铁矿法,赤铁矿法,萃取法等。

氢氧化铁沉淀法仍然是目前湿法冶金工艺中普遍采用的沉淀除铁方法之一。因为这种方法过程简单,只要小心控制操作条件,在经济上是合算的。高价铁离子的电位很高,极化能力较强,能和溶液中的羟基结合,形成难溶的氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或写做 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

本世纪 60 年代末相继发展起来的铁矾法,针铁矿法和赤铁矿法三项湿法除铁新技术,有力地推动着湿法炼锌工业的发展,将湿法炼锌技术提高到了一个新水平。这三种除铁方法均能使铁呈结晶状态的铁盐沉淀而除去,且铁渣的过滤和洗涤性能良好,锌的浸出率达到 96%以上。其中铁矾法是国内外采用最

多的一种方法,它能除去硫酸根,维持锌湿法冶金系统中的酸平衡,但该法在除铁过程中耗碱,周期长,且铁矾渣量大,造成二次污染。针铁矿法生产率相对较低,动力消耗大,过程中要始终控制 $\text{Fe}^{3+} < 1\text{g/L}$,故首先要将热酸浸出液中的三价铁还原成二价铁,然后再用空气逐步氧化成三价铁,还原与氧化反复进行,周期长,蒸汽消耗大,氧气利用率低,一般只有 3%左右。赤铁矿法的优点是产富铁渣(含Fe58%~62%),但该法需要在温度 200℃及压力, 1866~2063kPa条件下进行,需用衬钛材的特制高压釜。^[17]

传统的沉淀法由于存在操作烦杂、有价金属损失大以及沉淀堆放造成二次污染等缺点,将逐渐被新的除铁工艺代替,其中溶剂萃取是最引人注目的方法。酸性有机磷酸脂类、胺类、羧酸类,中性萃取剂及羟肟类都可用于除铁。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

1.3.3.1.2 铜的分离方法

目前,湿法冶金分离铜的方法主要有萃取法,离子交换法,沉淀法等。

离子交换工艺在铜的湿法冶金中已得到日益的发展^[18]。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。

迄今已有许多文献阐述了借助于离子交换从含铜溶液中提取铜的工艺。许多试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。在许多情况下,用离子交换树脂选择性地提取铜依靠铜的性质和共存元素性质的差别。

1946 年挪威学者首先提出选择性吸附钾离子的螯合树脂以来,螯合吸附方法已成为有色金属分离中重要的分离手段之一。螯合吸附剂是一种具有螯合官能团附着于惰性聚合物或缩聚物骨架上的吸附剂,具有操作容易、再生使用、无需再用其它特殊试剂和对金属离子具有较高吸附选择性等优点。特定

官能团会对特定金属离子产生吸附。在螯合树脂的交换基上有两个能给出电子对的原子，从而和 Cu^{2+} 螯合成环状结构的络合物螯合后形成八元环的螯合物。这种螯合物具有很高的稳定性。因为这种树脂能与重金属离子螯合，所以其选择性优于强酸性及弱酸性阳离子交换树脂。一般说来，螯合树脂对金属的吸附不是单一阳离子交换反应，而是一种螯合反应。其吸附特性受生成的螯合物稳定性所支配。即生成螯合物稳定性越高的金属，其被吸附越紧；反之，被吸附越弱，也容易为前者所置换。此螯合型树脂对铜的选择性很好，如南开大学生产的D401树脂。

萃取法分离铜，也是一种最常见的分离方法，从60年代中期，发现多种萃铜及对铜铁分离十分有效的新型萃取剂后，经过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30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：（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。虽然对这些萃取剂做过许多研究工作，最终都未能在大规模工业中得到应用，除了他们自身的不足外，在开发这些萃取剂时把目标定在高负荷及高酸度也脱离了铜工业的需要。

1.3.3.1.3 铅的分离方法

铅的分离方法有沉淀法和萃取法，根据料液的具体情况选择合适的分离方法。国内外在难处理金矿的浸液中分离铅，多采用沉淀法进行分离。

1.3.3.1.4 金银的分离方法

近年来，人们在浸出回收金等方面进行了许多探索性的研究，并取得了良好的实验结果。从浸出液中回收金的方法很多，最常用的传统方法有：置换法、炭浆法、溶剂萃取法，树脂矿浆法。

置换法是基于金属的活性不同，用比金属活泼的金属使金被置换生成海

绵金，在工业上应用很成熟。

炭浆法目前在提金工业上已普遍连续化，它的最大的优点是不需要矿浆过滤，减少了损失，简化了工艺。

溶剂萃取法提取或分离金的技术发展很快，其优点是效率和直收率高，工序和中间产品少，比经典的沉淀法先进。

树脂矿浆提金技术可直接矿浆中回收金，而且解吸在常温常压下进行，比炭浆法更经济。这一方法对贫矿及细颗粒物料中金回收更加有利。在1945年，美国已有了用离子交换法提取金的专利。苏联在七十年代就采用了水质矿浆法提金新技术，它采用双官能基离子交换树脂，即带有三甲胺胺化地强碱官能基和二甲胺胺化地弱碱官能基树脂提取金银。我国也在双官能基树脂地合成上进行了较多地研究。如C410 哌啶树脂等^[19]。近年来，离子交换树脂在黄金提取分离中的应用日趋广泛。目前，南非Mintek和澳大利亚Henkel公司联合研制出 基功能团的树脂，很可能在不久地将来会工业化，因它对金的选择性好，而且在高pH值下能有效地吸附金氰络合物。南非Mintek已研制出树脂纤维，它比树脂球吸附快，在几分钟内可达吸附平衡。

1.3.3.2 国内外难处理金矿多金属体系分离路线及工艺

目前，国内外对多金属金矿石综合开发利用研究做了大量的工作。金往往与贱金属共生，或矿石中含有有机碳，这为金的回收带来难度，国外对于这种矿石的综合利用研究了许多相关技术，不但能够将金回收，还可以把贱金属离子富集分离。

如薄膜复合材料这一高技术产品已应用到矿冶工程，薄膜能富集金、银，能分离贱金属氰离子，其pH值使用范围可达到 1~14，耐温可达 200℃，溶液粘度可达 $3\text{Pa} \cdot \text{s}$ ^[20~21]。EMS(膜过滤分离)系统可使氰化液分离，贱金属离子得到富集分离，而金、银及自由氰化物不受膜的影响，它对铜氰离子的分离效率可达 98%。^[22]

Vitrokele 技术用非选择性阴离子交换树脂吸附自由氰化物和复杂氰化物,然后选择性解吸和分离回收贵金属、贱金属和氰化物,1995 年在津巴布韦得到首次商用。对于含铜金矿石,在氰化浸出时加入氨气可以降低氰化物消耗,促进铜以氢氧化铜形式沉淀,提高金浸出率,此技术已在毛里塔尼亚得到商用。

虽然这些最新的技术可以将贱金属和金银分离,但它所要求的是氰化物体系,对环境不友好,对于贱金属得分离也仅仅限于将铜分离出来,这样对难处理金矿得综合回收带来了局限性。

国内对于难处理金矿中多金属元素的分离多采用控制浸出矿浆氧化电位—分步选择性氯化浸出各有价金属,对浸出液采用萃取,沉淀,置换等分离技术,将各有价金属进行分离提取的湿法冶金分离工艺。这种方法虽然可以将有价金属浸出,矿产可以得到综合利用,但工艺流程长且复杂,各金属浸出分散,不利于金属的集中提取。

对于多金属元素的分离,国外对氯化物体系中应用离子交换树脂的并不多。有文献介绍用阴离子交换树脂 AM、AP, 吸附树脂 Amberlite XAD-7 从酸性氯化物溶液中回收金,效果比较好。国内对从氯化物溶液中用离子交换树脂提金也进行过一些研究:斯敏等用 717 树脂对浙江某精矿进行氯化物体系中树脂矿浆法的研究,中科院化工冶金所研制了 C410, C411 等哌啶树脂用于从氯化物溶液中回收金。

对于铜铁锌同时存在的氯化物体系的分离,国内已有研究。如中南大学的柳建设等人采用 LIX984 从含铜铁锌的酸性溶液中选择性萃取铜,这种分离方法简单易行,但 LIX984 价格昂贵,分离成本较高。

本实验吸取国内外对难处理金矿的分离工艺的优缺点,发明了一种最新的预处理技术和浸出技术,所得的浸液体系为氯化物的多金属体系,对于这种元素种类多(达 6 种),性质相近,(如金与银,铜、铅、锌之间),而且各元素含量差异很大的复杂体系的分离,国内外未见报道。

1.4 实验研究内容

1.4.1 湿法工艺路线的选择

根据该矿含碳较高的特点，采用一般常用的预处理工艺很难解决金及多金属浸出问题，为此，课题组采用了自行研制的氯化预处理工艺、ZLT 无毒专利浸出技术。较好解决了金及多金属浸出问题，浸出率可达 95%以上，最后得到一个复杂多金属的氯化物体系。该体系的多金属分离即为本试验的研究内容。

1.4.2 对分离工艺的要求

针对本实验研究体系，其分离要求如下：

①分离成本要低。因回收组分含量较低，如分离成本高，即不存在回收意义。

②分离工艺要简单。分离工艺复杂不但操作很难掌握，而且损失大。

③回收元素多。回收元素越多综合效益越高。

④投资要少。设备投资和药剂投资都要少，才能保证工艺可操作性并能很快运行。

1.4.3 实验研究具体内容

根据体系中各种元素的含量，参照上述分离要求确定了基本分离路线和研究内容。

①分组分离工艺的确定及水浸条件。

②铁与铜、锌的分离工艺，包括萃取法和沉淀法。

③铜、锌分离工艺。

④金、银与铅分离工艺。

1.5 总结

本章在查阅大量国内外文献基础上, 结合我国现行资源特点, 提出了我们研究的多金属、低品位难处理金矿的综合回收工艺, 并重点研究了复杂体系中多金属的分离技术, 该体系成分复杂, 含有金、银、铜、铅、锌、铁等六种元素, 分离难度很大. 本工艺采用水浸分组分离方案将一个复杂的体系划分为两个简单体系, 再对两个简单体系逐次分离。通过实验, 证明该体系整体分离路线简单、多金属分离完全, 且成本低、易操作。其中水浸分组分离工艺、C410 树脂分离金银工艺的应用为首次提出。

我国是世界上主要黄金生产国之一, 资源丰富, 开采历史悠久。目前已探明的黄金储量还不能满足开发建设的需要, 该工艺的实验成功, 会对难处理金矿资源的开发及多金属资源的综合利用起到明显的推动作用, 具有良好的应用前景。

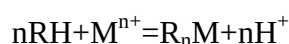
第二章 实验原理、方法及测试方法

2.1 实验原理

2.1.1 萃取法分离金属离子的原理

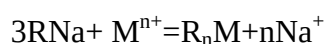
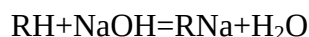
2.1.1.1 P507 萃取，反萃金属离子的原理

酸性磷类萃取剂 P507 是一种弱酸，分子中具有活泼氢，即能作阳离子交换剂，又能强烈形成氢键的倾向而溶剂化。同时，这类含氧萃取剂作为一种硬碱，可作为配位体与许多金属形成配合物。因此，这同时对许多金属离子具有优良的萃取性能和分离效果。它对金属离子萃取实质上是阳离子交换过程：

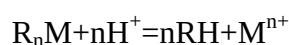


但是随着金属离子被萃入有机相： H^+ 也进入溶液中，从而导致溶液的 H^+ 浓度逐渐升高，使溶液的pH值不稳定。因此，P₅₀₇在金属离子萃取之前必须首先转换为盐类，然后再用于萃取。

P507 能溶解在煤油中，将它的煤油溶液和NaOH一起搅拌就会发生 Na^+ 和 H^+ 离子交换，生成P₅₀₇的钠盐，这一过程称为有机相的皂化过程：皂化后的有机相与含金属离子的水溶液接触，发生离子交换就是P507 萃取金属离子的机理：

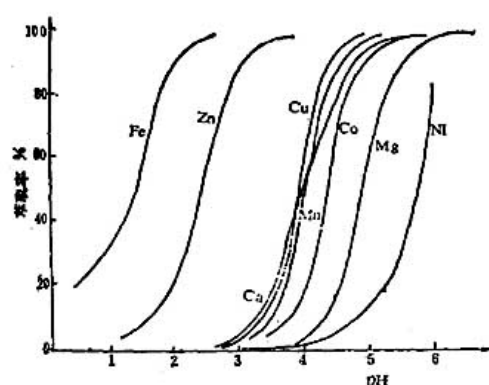
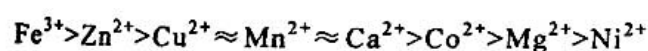


在水相酸浓度比较高时，负荷有机相萃取剂就会释放出金属离子而代之以 H^+ ，这种离子交换过程就是反萃过程，就是HCl在负荷有机相中反萃铁的机理。



2.1.1.2 P507 分离铁的理论依据

P507 系一种不挥发的无色透明油状液体，它是一种有机磷酸萃取剂，它对金属萃取能力大小次序为：



P507对某些金属的萃取率与平衡pH的关系曲线

图 2-1 P507 对某些金属的萃取率与平衡 pH 的关系曲线

从上图可以看出 Fe 与其他金属阳离子的萃取平衡 pH 值不同，因此，可以通过不同的 pH 值实现铁的分选。一定条件下，两种金属萃取平衡 pH 值差越大它们越容易分离，故我们从图上的平衡 pH 值可以看出用 P507—煤油体系彻底分离铁在理论上是完全可能的。在工业实践中，为了完全提取和彻底分离金属，还要进行多级萃取及多次洗涤。

2.1.2 离子交换与吸附法分离金属离子的原理

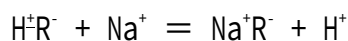
2.1.2.1 离子交换与吸附的基本分离原理

离子交换反应通是指用固相的离子交换树脂与液相中离子间发生的离子互换反应。

离子交换树脂为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)骨架上有极

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⁺离子)发生如下交换反应：



(式中“—”代表树脂相，后同)

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，故而可视为电解质。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Na⁺离子的摩尔数与树脂上释放出的H⁺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。

离子交换反应是可逆的，例如，H—型阳离子交换树脂(HR)与Na⁺离子发生交换时，H⁺离子又能置换出Na⁺离子。树脂的再生正是利用了交换反应的可逆性。

综上所述，离子交换反应是可逆的，并且是等量进行的离子互换反应。

2.1.2.2 离子交换树脂的应用原理

本实验所用的两种树脂分别为D401和D410两种树脂，这两种树脂都具有很好的选择性。

D401树脂属于螯合型树脂，全称为大孔苯乙烯系亚胺基二乙酸螯合树脂，适用于选择性吸附二价金属离子等，功能基是—N(CH₂COONa)₂，酸碱适用范围为pH 1~5，对金属离子的选择吸附顺序为：Fe³⁺>Cu²⁺>Pb²⁺>Zn²⁺。

它的典型反应可概括如下：(在离子膜电解食盐水时)

运行： $\text{RN}(\text{CH}_2\text{COONa})_2 + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{RN}(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ca} + 2\text{NaCl}$

再生： $\text{RN}(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ca} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{RN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 + \text{CaCl}_2$

转型： $\text{RN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{RN}(\text{CH}_2\text{COONa})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

通过实验研究，我们发现它对铜的选择性比对锌好的多，所以我们选择使用这种树脂来分离铜和锌。

C410 哌啶树脂，是一种含氮的强碱性阴离子交换树脂，粒度为 60 目，在酸性介质中对金银的选择性吸附很好，而且易于洗脱再生。根据实验结果，可以看到在大量的铁、铜、锌、铅等金属的存在下，它也可以高选择性的分离富集金、银。

由于本实验采取的有机氯化法提金，金、银在氯水溶液中与过量的氯根形成 $[\text{AuCl}_4]^-$ 络阴离子和 $[\text{AgCl}_2]^-$ 络阴离子，为树脂吸附，并与大多数阳离子分离。

2.1.3 低温氯化预处理

该工艺为我校湿法冶金课题组自行研制的预处理方法，在低温状态下，可将金、银及有色金属同时转化为易浸氯化物，达到多金属同时浸出的目的。并具极佳的脱碳、脱硫、脱砷效果。

实践表明，低温氯化焙烧法与高温氧化焙烧法相比较，其能力要大大优于后者。虽然在 670°C 氧化焙烧处理床中也能将铁铜锌等难溶性硫化矿转化为可溶性硫酸盐，但硫酸盐的可浸溶性不及相应的氯化物，其铁铜锌的氯化物在常温水体中的浸溶效果更好。这就为后面的综合回收分离提供了良好的基础。

2.1.4 浸取原理

浸取是用化学溶剂从固体中提取可溶性物质的过程。浸取用的化学溶剂

叫浸取剂，浸取后的溶液叫浸取液，浸取后的固体叫残渣。浸取的结果用浸取率表示，其定义是固体中可溶性物质转入浸取液中的百分率。在湿法冶金中，浸取的固体是矿石、精矿及焙砂。在多数场合下，浸取目的是把有用金属转入溶液，从浸取液中进一步回收金属；少数情况下是把杂质转入溶液，残渣作为浸取的产品。本实验主要采用水浸法和 ZLT 无毒浸金法。

采用水浸法是由于本实验采用一种新的低温氯化预处理技术。在这种氯化预处理过程中，可将碳、硫除去，提高金的浸出率，同时部分铁及铜、铅、锌等元素也都转变为氯化物的形态存在。除铅、金、银外，其余金属元素都转化成易溶于水的氯化物，这时水作为浸取溶剂就可以把转化为氯化物的金属溶解分离出来，从而达到分离的目的。

ZLT 无毒浸金法是将载氯体(ZLT)物质与 NaCl 溶液组成浸金体系，由于 ZLT 为带有活性基团有机氯化物，具有很强的氧化性，在 NaCl 溶液中， Au^+ 、 Ag^+ 、与大量的氯根形成 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{AgCl}_2]^-$ ，意以络阴离子的形式被浸出。

2.2 实验方法

2.2.1 萃取剂的制备与萃取方法

1. 萃取剂的制备：通过计算向一定体积的萃取剂中加入一定体积的煤油，混匀之后即可得到所需的萃取剂。

2. 萃取剂浓度的测定：在无水乙醇介质中，以酚酞或甲基橙作指示剂，用 NaOH 标准溶液标定。

3. 萃取剂的氨化 根据所需氨化度把计算出的一定体积的 3mol/L 的 NaOH 溶液加入到萃取剂中，并摇匀。

4. 氨化度的测定：取 5ml 皂化好的萃取剂，加入过量的 1mol/L 的 HCl 反萃，振荡 3---5 分钟，水相用标准 NaOH 溶液滴定，记下所消耗的 NaOH 的

体积算出相应的氨化度。

$$\text{氨化度} = \frac{CV(\text{HCl}) - CV(\text{氨水})}{CV(\text{萃取剂})} \times 100\% = \frac{CV(\text{HCl}) - CV(\text{NaOH})}{CV(\text{萃取剂})} \times 100\%$$

5. 萃取平衡：按一定的相比将有机相和水相放入分液漏斗中，在一定温度下振荡一定时间，当萃取剂在水相中达到电离平衡，在两相中达到分配平衡，此状态叫萃取平衡。实际操作按分析剩余水相中金属离子浓度是否恒定来确定。

2.2.2 树脂的交换与吸附

2.2.2.1 树脂处理：

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，去离子水洗至中性后，用蒸馏水浸泡待用。

2.2.2.2 装柱

在交换柱的下端填上棉花，借以支持柱中树脂层。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。装好的树脂必须是均匀的而且不能有气泡存在，柱内液面始终要高于树脂床的顶部。

2.2.3 预处理方法

我们采用低温氯化预处理的方法：称取矿样 10.0g，加入试剂 A 2.5g，混匀，于 380℃ 低温焙烧 2 小时。

2.2.4 水浸分离

将焙砂转移入玻璃瓶中，加 60ml 去离子水，放在磁力搅拌机上搅拌 6

小时后进行固液分离。

2.2.5 ZLT 无毒浸金

10g焙烧样品中水浸后的浸渣中加入 100ml 25%的NaCl溶液,再加 0.1gZLT,放在磁力搅拌器上搅拌 8 个小时,不断观察 Cl_2 的情况(每小时观察一次),如试纸不变色则再加入 0.05g ZLT (极限为 0.2g)。

2.2.6 浸渣分析

浸出后,固液分离,浸渣加 60 ml 1+1 王水溶矿,过滤后滤液加树脂 1g,稀释至 200ml,在磁力搅拌器上搅拌 8 小时,吸附金,吸附后取下将溶液弃去。

浸液加 20 ml HNO_3 , 1g树脂,稀释至 200ml,放在磁力搅拌器上搅拌 8 小时,吸附后将溶液滤出备用,倒入 150-200ml水洗树脂 4-5 次至中性,再加 150ml水泡树脂半小时,然后弃去水,加 50ml硫脲,于磁力搅拌器解脱 80 分钟,取下过滤,测金银含量,树脂保留再用。

2.3 分析测试方法

(1) 容量法测金

将氧化焙烧残渣放入 400ml 烧杯中,加入 1+1 王水 100ml。加表皿于电热板上煮沸 60 分钟,至矿样分解完全,用温热水洗涤表皿及杯壁,稀释至 150ml,将试液和残渣过滤分离。用 5%王水洗涤烧杯及残渣数次,将滤液倒入小瓶内,加入长 1 寸,宽、厚均为 0.5 寸的塑料泡沫吸附,于磁力搅拌器上 3 小时。

将塑料泡沫洗净于 50ml瓷坩锅中,烘干,灰化,加 5 滴 20% KCl润湿,

加入 2ml 王水在水浴上加热溶解，蒸干，加 HCl 赶 HNO_3 2 次，蒸至无酸味时，取下，加热的 7% 乙酸 3ml，稍冷却，加 2 滴 4% 氟化氢铵，6 滴 2.5% EDTA，0.1g 碘化钾，搅匀，加 5 滴 1% 淀粉，用硫代硫酸钠标准液滴定至蓝色消失为终点。

(3) 硫的测定

称取试样 0.2g 于事先盛 4-6g 溶剂的瓷坩埚中，用细玻璃棒搅匀，上面再覆盖一层（约 1g），于高温炉中由低温升至 750-800°C，半熔 1 小时。取出冷却放入 250ml 烧杯中加热水 100ml，洗出坩埚，用搅棒捣碎熔块，加热煮沸数分钟（如有 Mn 盐呈绿色，可加几滴乙醇使之还原 MnO_2 为沉淀），取下烧杯，待沉淀下沉后，用快速定性滤纸过滤，滤液用 400ml 烧杯承接，用 2% 热碳酸钠洗液以倾泻法洗沉淀 5 次，然后再把沉淀移入滤纸上再洗 5-6 次。

滤液用水稀释约 200ml，加 3-5d 甲基橙指示剂用 1:1HCl 中和至呈红色并过量 4ml，盖上表面皿，将烧杯置于电热板上煮沸 1.5-2 分钟，再边加热边搅拌的情况下一次注入 10%BaCl₂ 10ml，将沉淀放于电热板上低温保温 4 小时或放置过夜。以致密定量滤纸过滤，用室温水洗烧杯，擦棒擦干净，洗至无氯根为止，将沉淀放入已恒重的坩埚中，高温炉中灰化，750-800°C 烧 1.5 小时，取出干燥器中冷却 30 分钟，称重，再灼烧至恒重。

计算公式： $S\% = (W \times 0.1374) / G(\text{样重}) \times 100\%$

(4) Fe 的测定

原子吸收法或 SnCl_2 - HgCl_2 测 Fe 法(略)

SnCl_2 - HgCl_2 测 Fe 法：取 5ml 浸出液于锥形瓶中加入 15ml 硫磷混酸，300-360°C 电炉上加热，取下冷却，滴加 0.3% 高锰酸钾至溶液紫色，加热煮沸（如紫色褪区，加几滴高锰酸钾至紫色）加入几滴 SnCl_2 ，使紫色消失，加入盐酸 20ml，加热微沸，趁热滴加 15% 至 Fe(III) 的黄色刚好消失，再过量 1-2 滴，用水冲洗杯壁，于冷水中冷却，加入 HgCl_2 饱和溶液 10ml，搅拌至出

现白色丝光沉淀,用水稀释至 150 左右,加 0.5%二苯胺磺酸钠指示剂 4-5 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 (III) 浓度即 $T_{Fe(III)}$ 。

(5) Cu 的测定

原子吸收法或碘量法测 Cu (略)

碘量法:移取 10ml 的滤液于锥形瓶中,加入 (1+1) 乙酸调节酸度在 2-4,加入 50% KI 5ml,静置避光 5 分钟,用 $Na_2S_2O_3$ 滴定至淡黄色(加入 3ml 20% NH_4SCN)加入 0.5%的淀粉指示剂 3ml,继续滴定至浅黄色(浅灰色)。再加入 5ml 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 $Na_2S_2O_3$ 的体积即可算出铜的浓度。

(6) 矿粉中 Ag、Cu、Pb、Zn 的测定

准确称取 0.2g 矿样于 150 ml 烧杯中,加水润湿,加 HCl 20 ml,置电热板上加热 30 分钟后,在加 HNO_3 5ml,继续加热至样品分解完全并蒸至近干,取下烧杯,冷却后准确加入 HCL 8ml, HNO_3 2ml,置电热板上低温加热溶液残渣,最后将溶液及残渣转入 100 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,待溶液澄清后用原子吸收测定。

2.4 实验仪器和主要试剂

1、实验仪器:

康氏电动振荡机、日立 Z—8000 原子吸收光谱仪,分液漏斗(75 ml),pH 计(pHS-3C 型酸度计),滴定管,烧杯,锥形瓶,高温炉,大型烘箱,恒温磁力搅拌机 HJ-1 型,容量瓶,比色管,量筒,马弗炉(.4KW),移液管,电热恒温水浴锅,研钵,200 目筛子,长颈漏斗

2、试剂

(1)浓硫酸,浓盐酸,氯化钠,氢氧化钠,浓磷酸,浓硝酸,硫脲,淀粉,乙酸,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,碳酸钠,氧化锌,氯化钡,以上试剂均为分析纯。

(2) $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液:准确称取在 $150^{\circ}C$ 烘干 2 小时的重铬酸钾 3.5119g 加水溶解后,移入 1000ml 容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。此溶液 1ml 相当与 4ml 铁。

(3)硫磷混合酸:将 150ml 浓硫酸缓缓倒入 700ml 水中,冷却后加入 150ml 磷酸,摇匀。

(4)氯化亚锡溶液 15%:15ml 氯化亚锡溶于 30ml 盐酸中,加水稀释到 100ml。

(5)铜标准溶液:称取 1.0000g 纯金属铜,加 1:1 硝酸 20ml,加热使铜完全溶解,待溶液蒸发至小体积后,加入 1:1 硫酸 1ml 继续蒸发至冒烟,放冷。加入水使铜盐溶解,移入 1000ml 容量瓶中,用水稀释到刻度摇匀,此溶液 1ml 含铜 1mg。

(6) $Na_2S_2O_3$ 标准溶液:称取 12.41g $Na_2S_2O_3$ 溶于 1000ml 新煮沸放冷的水中,以铜标准标定。准确吸取 1ml 含 1mg 铜的标准溶液 20ml,滴加 1:1 氢氧化氨至生成蓝色铜氨铬离子,用 1:1 乙酸中和至溶液由蓝色变为绿色并过量 4ml,加入 50%碘化钾 3ml,用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定至淡黄色,加入 2ml 硫氰化铵,再加入 0.5%淀粉 3ml,继续滴定至蓝色消失为终点。

(7)萃取剂:2-乙基乙酯 (P507),以煤油稀释,经浓硫酸洗一次,水洗至中性。

(8)载氯体(ZLT): $R-Cl_3$

(9)D401 螯合性树脂和 C410 哌啶树脂

第三章 工艺流程的选择

3.1 金精矿多元素分析

实验所用矿样来自吉林某地，金精矿采用化学法和原子吸收分析法测试了矿样中主要元素，分析结果如下表：

表 3-1：金精矿中主要元素分析结果 $w(B)/10^{-2}$

Au(g/t)	Ag(g/t)	Cu	Fe	Zn	Pb	C	S
50.35	343.9	2.43	38.43	2.86	1.4	4.42	36.50

由表 3-1 可见，精矿中 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Fe 等为有价元素，除金银外，其余品位都很低，而碳、硫较高，是典型多金属低品位高碳型难处理硫化矿。如在回收 Au、Ag 同时，能综合回收多金属，不但提高资源的利用率，还可增加经济效益，补偿由于金银品位低造成的经济效益偏低。

3.2 湿法冶金工艺流程的选择

3.2.1 预处理工艺的选择

由多元素分析结果可知，该矿属高碳、高硫型多金属难处理金矿，可回收有价金属元素为金、银、铜、铅、锌。由于碳、硫的存在，使金的浸出率偏低，因此必须经预处理工艺除去碳、硫后才可浸金。一般通常采用氧化焙烧工艺，该工艺涉及设备投资较大，除碳效果不好，氰化浸金浸出率仅为 50%~70%，而且矿石中的多金属元素还不能回收。经前期研究证明，采用我们自己研制的 **低温氯化预处理**（见第二章）工艺除碳、硫效果好，设备投资少，预处理后浸金率可达 98%，吨矿石成本低，还可完成对矿石中多金属元素进行综合回收目的，因此，确定此工艺为本项目预处理工艺。

用固体氯化物做氯化剂的低温氯化预处理反应是靠固体氯化剂放出氯气来完成的,然而固体氯化剂分解放出氯气的反应必须借助于 SO_2 的存在,否则很难进行。因此,对于以固体氯化物做氯化剂的低温氯化焙烧,几乎无一例外的要求被烧原料中含有足够数量的能被氧化的硫。国外许多文献中报道,单一的金属硫化物用固体氯化剂低温氯化效果较差,但是在同样条件下复杂矿的氯化却很有效果,这是由于在低温氯化焙烧过程中某些矿物的存在对金属硫化物的氯化有促进作用,例如 FeS 和 Fe_2O_3 的存在对铜,铁,铅,锌,金,银的氯化起促进作用。多金属难处理金矿,能为焙烧提供足够的硫,而且成分复杂,就更符合低温氯化预处理的要求。

3.2.2 浸金工艺的选择

浸出工艺选择 **ZLT 无毒浸金**专利技术(见第二章),与氰化相比,不需将预处理后的焙料调 pH 为碱性,降低了成本,浸出速度快,不但金银浸出率高,还可同时浸出铜铅锌等多金属,而且对环境不产生污染。下面我们对浸出条件进行了研究。

3.2.2.1 NaCl 浓度试验

试验条件:10g 矿样低温氯化预处理后,固液比 1:10,浸出温度 常温, pH 3~4,浸出时间 8h, ZLT 20kg/t。结果见图 3-1。

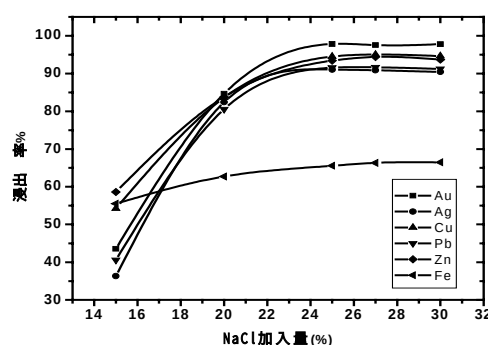


图 3-1 NaCl 浓度对浸出率的影响

由上图可以看出,各金属元素的浸出率随 NaCl 浓度的增加而增大,当 NaCl 浓度增大到 25%时,则各金属元素的浸出率都趋于稳定,所以 NaCl 浓度为 25%时较适宜。

3.2.2.2 固液比试验

试验条件:10g 矿样低温氯化预处理后,NaCl 25%,浸出温度 常温, pH 3~4, 浸出时间 8h, ZLT 20kg/t。结果见表 3-2。

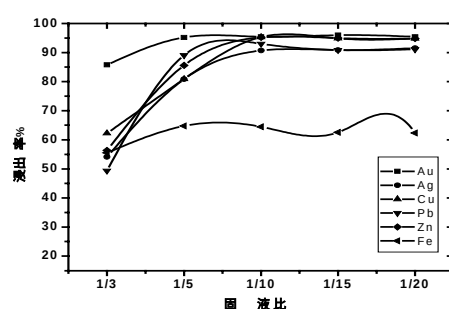


图 3-2 固液比对浸出率的影响

由上图可见,随着固液比增加,各金属的浸出率也逐渐增加,当固液比达到 1:10 以上时,浸出率趋于稳定,固液比的最佳条件为 1:10。

3.2.2.3 浸出时间试验

试验条件:10g 矿样低温氯化预处理后,NaCl 25%,固液比 1:10,浸出温度 常温, pH 3~4, ZLT 用量 20kg/t, 结果见图 3-3。

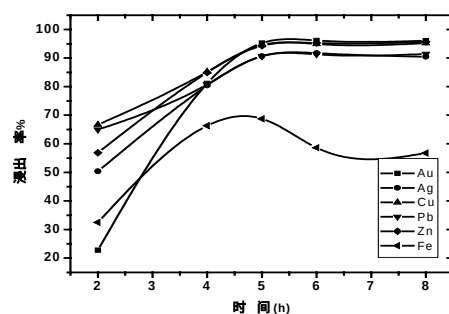


图 3-3 浸出时间对浸出率的影响

由上图可见，在 1—4 小时内，金银浸出率上升很快，到 6h 时，各金属浸出基本稳定，铁的浸出率逐渐降低是因为随着时间的增加，铁不断的发生水解，因此，浸出时间定为 8h 比较可靠。

3.2.2.4 浸出酸度试验

为寻求最佳浸出酸度，做了浸出酸度试验。

试验条件：10g 矿样低温氯化预处理后，NaCl 25%，固液比 1:10，浸出温度 常温，ZLT 20kg/t，浸出时间 8h，结果见图 3-4。

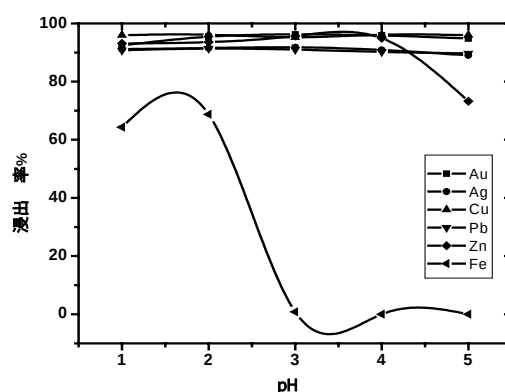


图 3-4 浸出酸度对浸出率的影响

由上图可见，pH= 1—4 时，Au、Ag 及多金属浸出率基本相同，考虑酸度高时，会加速 ZLT 的分解，因此选择 pH=3。随着 pH 值的增加，铁几乎都沉淀下来了，到 pH=3 时，浸液中的铁就很少了。

3.2.2.5 浸出温度试验

从上述试验结果看出，Ag 浸出率偏低，考虑提高浸出温度提高浸出率，试验结果见图 3-5。

试验条件：10g 矿样低温氯化预处理后，NaCl 25%，固液比 1:10，ZLT 20kg/t，浸出时间 8h，pH=3。

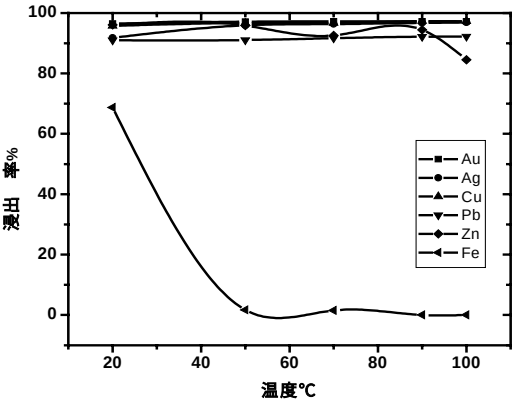


图 3-5 温度对浸出率的影响

由图 3-5 可见，随温度升高，Au 浸出率无明显变化，而 Ag 及其它金属的浸出率随温度的升高而显著上升。铁的浸出率逐渐下降，是因为温度的升高加速了铁的水解。当到达 90℃~100℃时 Ag 及其它金属的浸出率趋于饱和，大部分的铁也几乎都水解沉淀下来了。但由于工艺的条件要求，在这里我们选择实验条件为室温。因为 ZLT 浸出的目的主要是浸出金，这样就可以把其他金属和金分离开来。

3.2.2.6 粒度对浸出的影响

试验条件：10g 矿样低温氯化预处理后，NaCl 25%，固液比 1:10，浸出温度 常温，ZLT 20kg/t，pH 3~4，浸出时间 8h，结果见表 3-2。

表 3-2 粒度对浸出率的影响

粒度	浸出率%					
	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe
原矿	95.34	89.23	84.40	82.37	84.82	68.72
200 目	94.52	94.23	95.29	92.62	95.82	69.62
300 目	97.53	94.92	95.58	93.81	95.94	69.81

由表 3-2 可见，矿样粒度对该矿浸出影响不明显。

3.2.2.7 ZLT 浸出的综合条件

根据上述条件实验,可得出 10g 矿样经低温氯化预处理后,ZLT 浸出的最佳条件为:固液比为 1:10,搅拌时间为 8h,浸出液 pH 值为 1~4,浸出温度为室温。

3.2.2.8 ZLT 浸出试验结果

取 10g 矿样经低温氯化预处理后,在最佳条件下进行浸出试验,各元素综合结果如表 3-3

表 3-3 ZLT 浸出试验各元素浸出结果分析 *g/T

金属元素	Au($\mu\text{g/ml}$)	Ag($\mu\text{g/ml}$)	Cu	Fe	Zn	Pb
原矿(%)	50.35*	343.9*	2.43	38.43	2.86	1.4
浸液($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.49	2.56	2.32	16.38	2.74	1.33
浸取率 (%)	97.83	96.54	95.58	42.62	95.94	95.02

根据上表我们可以看到,ZLT 无毒浸金工艺对各金属元素的浸取效果特别好,可以将矿石中的多金属全部浸出,但却为分离工作增加了难度,要想实现多金属元素的综合回收,就必须要选择设计一套合理的分离工艺。

3.2.3 分离工艺的确定

经低温氯化预处理后,所得物料为复杂金属的氯化物焙料,如直接采用 ZLT 浸金,其浸液为含金、银、铜、铅、锌、铁的复杂金属氯化物体系,为达到多金属综合回收目的,必须将多金属进行逐个分离,而这种复杂体系的分离难度相当大,该体系不但元素种类多(达 6 种),性质相近,(如金与银,铜、铅、锌之间),而且各元素含量差异很大(其中铁的含量高可达 16.38 g/L ,金仅为 $0.49 \mu\text{g/ml}$),经资料查询,国内外文献未见报道。经过大量反复研究

试验, 及多种工艺路线对比, 决定利用氯化物焙料中各金属元素在水中的溶解性差异, 在 ZLT 浸金之前进行水浸分离, 将一个复杂多金属体系简化为两个简单体系, 焙料中可溶性氯化铁、铜、锌进入浸液, (以下称为铜组), 而铅、金、银、留在浸渣中 (称为金组)。再以每组为分离单元进行分离, 会是分离过程变为简单可行, 最终达到多金属回收目的。

3.2.4 具体工艺路线:

具体工艺路线如图 3-6

3.3 总结

本章主要介绍了前期的预处理工艺及工艺流程的选择, 也就是低温氯化预处理工艺和 ZLT 无毒浸金工艺。低温氯化预处理技术将传统的氯化焙烧工艺经研究改造后形成, 具有极佳的脱碳、脱硫效果。为后面的各金属元素的分离扫清了道路。**ZLT 无毒浸金**专利技术, 不需将预处理后的焙料调 pH 为碱性, 降低了成本, 浸出速度快, 不但金银浸出率高, 还可同时浸出铜铅锌等多金属, 而且对环境不产生污染。本章还针对这一情况, 探讨了 **ZLT 无毒浸金**的最佳条件并确定了最佳的分离工艺路线。

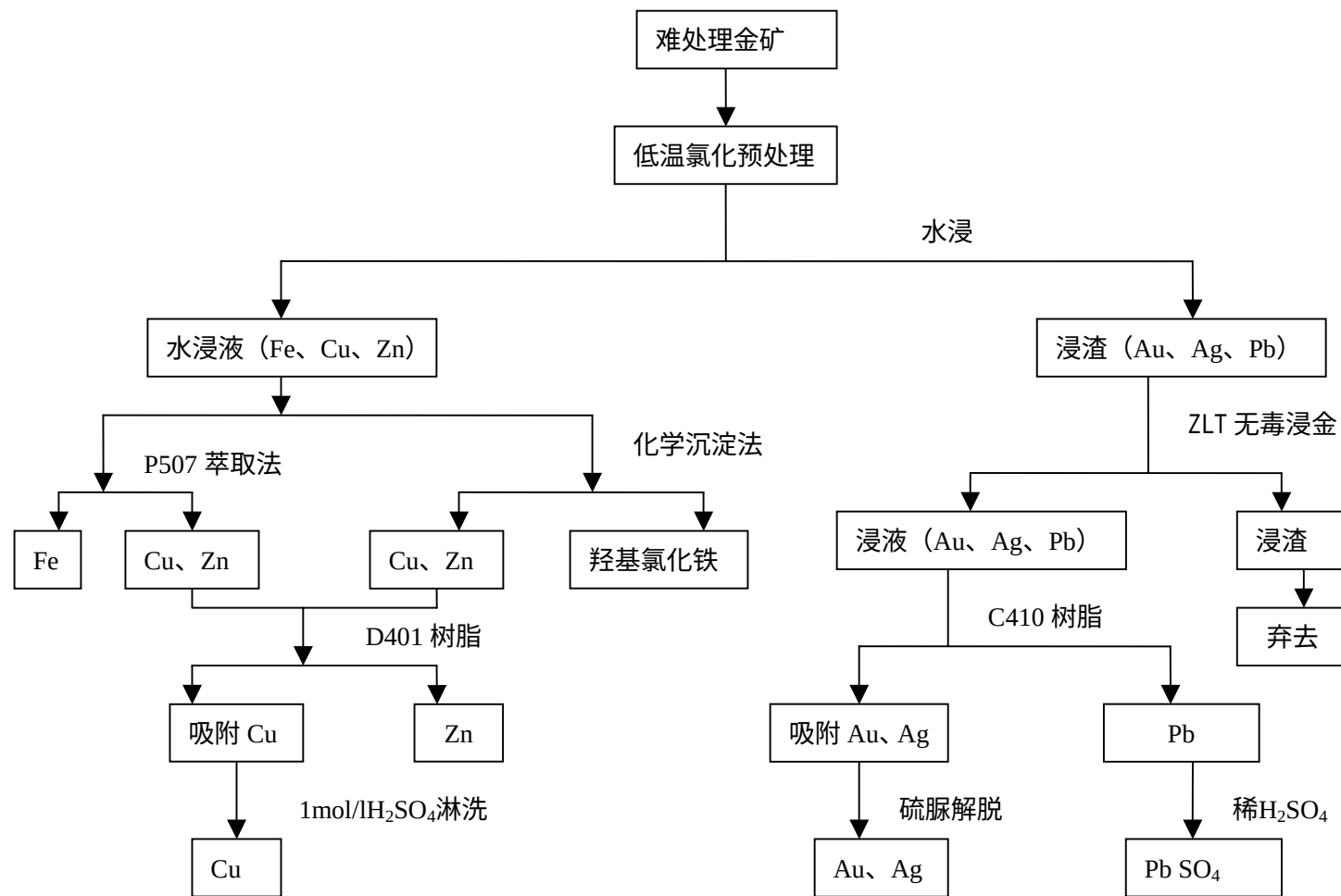


图 3-6 分离流程图

第四章 水浸分离分组实验

在复杂的分离流程中，浸取过程是分离过程的第一步，它既起到把有用物质从固体转到溶液中的作用又可起到分离的作用。在浸取过程中，常常是使欲提取的金属转入溶液，而其他伴生元素和杂质留在固相中。但有时则是使待提取的金属留在固相，而伴生元素和杂质进入溶液。

经低温氯化预处理后，所得物料为复杂金属的氯化物焙料，如直接采用 ZLT 浸金，其浸液为含金、银、铜、铅、锌、铁的复杂金属氯化物体系，为达到多金属综合回收目的，必须将多金属进行逐个分离，而这种复杂体系的分离难度相当大。经过大量反复研究试验，及多种工艺路线对比，决定利用氯化物焙料中各金属元素在水中的溶解性差异，在 ZLT 浸金之前进行水浸分离，将一个复杂多金属体系化简为两个简单体系，最终达到多金属回收目的。

4.1 水浸条件实验

经 320℃低温氯化焙烧以后，加入一定量的水进行水浸实验，本实验研究了固液比、搅拌时间，酸度，温度、粒度对水浸的影响。

4.1.1 固液比

实验条件：温度 20℃，搅拌时间 6h，样重 10g，粒度 200 目。

由图 4-1 我们可以看到 Cu、Zn、Fe 浸出率在固液比小于 1:6 时逐渐增大，在固液比 1:6 时达最大，以后 Cu、Zn 浸出率趋于平稳而浸出液 Fe 的浸出率随着固液比的增大而逐渐降低，分析原因为由于水量增多使浸出液中 Fe 产生水解，而降低了 Fe 的浸出率。所以选固液比为 1:6 为最佳。

不同固液比对铜、铁、锌浸出率的影响如下图：

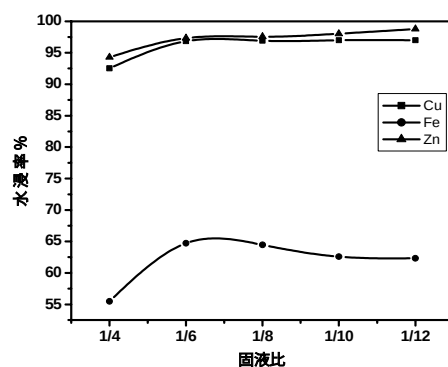


图 4-1 固液比对水浸的影响

4.1.2 搅拌时间的影响

实验条件：温度 20℃，固液比 1:6，样重 10g，粒度 200 目。

不同搅拌时间对铜、铁、锌浸出率的影响如下图：

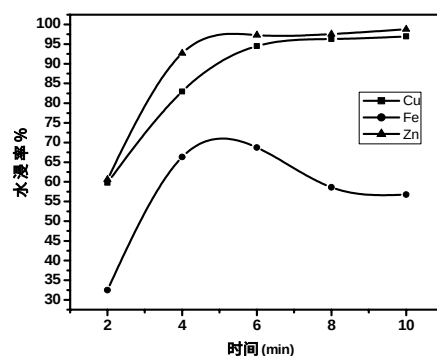


图 4-2 搅拌时间比水浸的影响

由图 4-2 可知，Cu、Zn 浸出率随时间增加提高，当搅拌 6 小时以后，基本达到稳定，而水浸出的 Fe 却随时间的增加而降低，同样由于时间增加使浸出液中 Fe 产生水解，选择搅拌时间 6 小时即可。

4.1.3 酸度的影响

实验条件：温度 20℃，固液比 1:6，搅拌时间 6h，样重 10g，粒度 200 目。

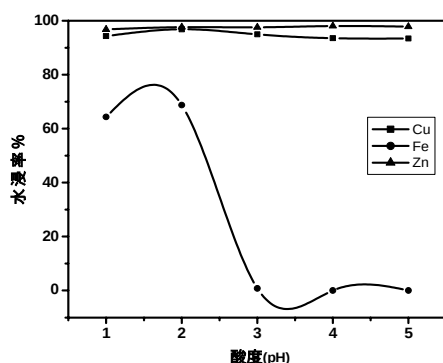


图 4-3 pH 值对水浸的影响

由图 4-3 可见，随着 pH 值的变化，对铜、锌的水浸率的影响不大，在 pH 值为 2 时，铜的水浸率最高，随后就趋于稳定。但 pH 值的变化对铁的影响很大，当 pH 值等于 3 时，水浸液中的铁就很少了，这是因为大部分的铁都以氢氧化铁的形式沉淀下来了，而 pH 大于 3 以后，水浸液中的铁就所剩无几了。均衡考虑各元素的浸出情况，选择 pH 为 1-2 比较合理。

4.1.4 温度实验

实验条件：固液比 1:6，搅拌时间 6h，pH=2，样重 10g，粒度 200 目。

由下图可以看到，铜、锌的水浸率随温度的升高而逐渐增大，但递增的幅度不是很大，而对铁却相反，随着温度的升高，铁的水浸率却在降低，当温度为 50℃以上时，大量的铁几乎都水解沉淀下来，当 90℃时，水浸液中的铁所剩无几，这是因为，温度的升高加快了铁的水解。从实验的目的来看，这样将铁分离出去应该是最好的，但要达到这样的效果，成本过高，而且对设备和操作的要求都很高，所以不适宜采用，我们还是要先将大量铁用水浸出，然后，用其他简单有效的方法除去，这样不但可以降低成本，而且还可

以回收大量的铁。所以从整个工艺考虑，在这里，我们选择最佳的温度条件是室温，即可以水浸出大量的金属元素，而且操作简单易行。

不同温度对铜、铁、锌浸出率的影响如下图：

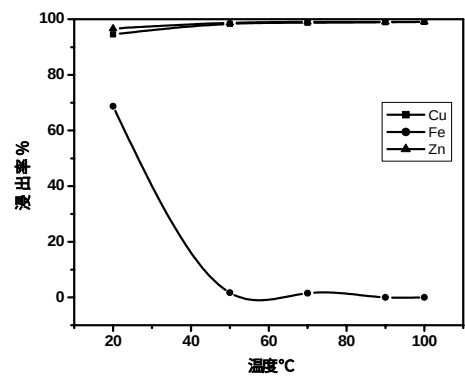


图 4-4 温度对水浸的影响

4.1.5 粒度对浸出的影响

实验条件：温度 20℃，固液比 1:6，搅拌时间 6h，pH=2，样重 10g，

表 4-1 粒度对浸出率的影响

粒度	Cu 的浸出率%	Fe 的浸出率%	Zn 的浸出率%
原矿	94.40	68.72	94.82
200 目	97.82	69.62	98.29
300 目	98.02	69.81	98.54

由表 4-1 可见，矿样粒度对该矿浸出影响不明显。

4.2 综合水浸条件

根据上述条件实验，可得出 10g 矿样经低温氯化预处理后水浸的最佳条件为：固液比为 1：6，搅拌时间为 6h，浸出液 pH=2，浸出温度为室温，粒度 200 目。

在此条件下, 10g 矿样中各元素在水浸液及浸渣中的含量见表 3-3。

表 4-2	水浸分离分组					* $\mu\text{g/ml}$
金属元素	Cu	Fe	Zn	Pb	Au(g/T)	Ag(g/T)
原矿(%)	2.43	38.34	2.86	1.4	50.35	343.9
浸液($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.98	24.67	4.67	0.0083	0.01*	0.008*
浸渣(%)	0.07	39.22	0.1	2.175	8.38	57.23
浸取率%	97.82	38.62	98.29	0.35	0.0012	0.0014

由表 4-2 可见, 铜组与金组各元素基本分离完全。

此外, 我们可以从上面的结果中看到, Fe 的水浸率并不象理论上估计的那么高, 这是因为在进行低温氯化预处理的时候, 由于是小样实验, 所以矿样可以得到充分的氧气, 所以部分的铁可能转化为铁的氧化物而不象预计的那样都转化为氯化物, 所以水浸率并不象估计的那样高, 但铜、锌的浸出率还是很高, 几乎全部被浸出, 所以值得回收利用。

4.3 小结

经过预处理后, 各金属元素转化为氯化物, 铜铁锌的氯化物易溶于水, 而金银铅的氯化物不溶于水, 这样只要用水作为浸取溶剂就可以把铜铁锌浸出, 将这六中元素分成两组(铜组和金组), 为以后的分离工作做了良好的铺垫。本章还针对这一情况, 探讨了水浸的最佳条件。

经水浸分离试验后, 确定了最佳分离条件, 得到了较好分离效果, 基本达到了分组目的, 为以后各元素间的再分离创造了基本条件, 而且操作简单, 成本低, 不失为最佳分离路线。

第五章 铜组各元素的分离

铜组元素为铜、锌、铁，是水浸分离后水浸液中所含的三种主要元素，其中铁含量较高，为高铁、低铜、锌的氯化物体系。由于这三种元素性质接近，如果从大量铁中将铜、锌分离出来很困难，很难找到选择性较好的方法，而铁的分选方法很多，因此选择先分离铁，再分离铜、锌。但铁的分选是最大的难题，因铁的分选产物与铜、锌相比价值不高，而含量却很高，导致分选成本偏高，因此必须选择一种分选成本低又能分选完全的方法，虽然铁的分选方法较多，但能满足此要求的方法几乎没有。为此，我们又用换位思维的方法解决问题，如果分选产物能够增值，就等于降低了分选成本，根据这个思路，我们选择了萃取法、其反萃产物为三氯化铁，可作为产品出售。又摸索研究出铁的沉淀法，只需将料液调到 $\text{pH}=3$ ，在加热的条件下，生成沉淀。该沉淀产物经红外光谱分析确定为含羟基的铁的氯化物，经现场污水处理试验，可作为水处理的絮凝剂，用于处理高磷的有机废水，效果好于目前几种常用的絮凝剂，该法消耗碱量较少，成本低，有可作为副产品出售，增值空间很大。除铁后，浸液中铜、锌的分选由于其含量较低，适合于树脂法分选，经四种树脂的筛选试验，确定了 D401，并完成最佳分选条件试验，结果如下。

5.1 铁的去除

5.1.1 沉淀法除铁

萃取法除铁虽然效果很好，但铁的反萃困难，经过大量实验研究，我们有研究了一种较为简便的除铁方式，即利用铁极易水解的特性，通过控制温度和 pH 值将铁从水浸液中沉淀分离出来。

5.1.1.1 沉淀法除铁温度条件实验

试验条件：取 100ml 浸出液，在水浴锅内加热到不同温度，将沉淀过滤去除后测量滤液中各金属离子的含量，

5.1.1.2 沉淀法除铁 pH 值条件实验

试验条件：取 100ml 浸出液，调节不同的 pH 值，将沉淀过滤去除后测量滤液中各金属离子的含量，

料液各元素含量 $\rho(B)/g \cdot L^{-1}$ ，铁为 $21.32g \cdot L^{-1}$ ，铜为 $3.98 g \cdot L^{-1}$ ，锌为 $4.67 g \cdot L^{-1}$

表 5-2	沉淀法除铁pH值条件实验		$\rho(B)/g \cdot L^{-1}$
pH	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
1	18.78	3.98	4.67
1.5	12.36	3.98	4.67
2	7.86	3.98	4.67
2.5	3.42	3.98	4.67
3	1.26	3.98	4.67
3.5	1.08	3.98	4.67

从上表可以看到，随着 pH 值的增加，铁在浸液中的含量不断的减小，而铜锌的含量几乎不发生变化，所以我们也可以通过调 pH 值来实现铁与铜锌的分离。

5.1.1.3 沉淀法除铁综合条件实验

试验条件：取 100ml 浸出液，在水浴锅内加热到不同温度并将 pH 值调到 3，将沉淀过滤去除后测量滤液中各金属离子的含量，

料液各元素含量 $\rho(B)/g \cdot L^{-1}$ ，铁为 $21.32g \cdot L^{-1}$ ，铜为 $3.98 g \cdot L^{-1}$ ，

锌为 $4.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

表 5-3

沉淀法除铁温度条件试验

 $\rho(\text{B}) / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

温度/℃	pH	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
60	3	4.8	3.98	4.67
70	3	3.2	3.98	4.67
80	3	1.8	3.98	4.67
90	3	0.94	3.98	4.67
室温	3	5.5	3.98	4.67

从上表中我们可以看到,随着温度和 pH 值的增加,铁的水解程度越来越大,溶液中铁的含量越来越少,而同时铜和锌的含量几乎不改变,而铁则以沉淀的形式被分离出来了。当 pH 值调到 3,温度升高到 90 度时,铁的水解最大。而铜锌的含量几乎不变。可见我们可以通过简单的方法就可以把铁除去。所以本实验采用这种工艺手法除铁,简单易行,且价格便宜。

5.1.2 P507 萃取法除铁

由于矿石的来源不同和预处理工艺的条件限制,铁的浸出情况有所差距,针对浸出液中铁的含量不同我们选用不同的除铁工艺。以使此工艺的适用范围更广,铁的含量较低时,我们采用 P507 萃取法除铁。

P507 为广谱型萃取剂,可与大多数金属发生反应,由于在不同 pH 下对金属的萃取率不同,可利用 pH 实现金属之间的分离。

5.1.1.1 条件实验

实验研究了料液酸度、萃取剂浓度、皂化度、萃取时间、萃取相比等因素对铁的萃取率的影响,实验结果见图 2-7。

5.1.1.1.1 料液 pH 对萃取率的影响

根据 P507 萃取分离的原理（见第二章 2.1.1.2），料液 pH 是分离的关键因素，因此首先做了 pH 选择试验。

料液各元素含量 $\rho(B)/g \cdot L^{-1}$ ，铁为 $3.26g \cdot L^{-1}$ ，铜为 $3.67g \cdot L^{-1}$ ，锌为 $3.96g \cdot L^{-1}$

料液的 pH 是分离的关键，在 O/A=1/1，振荡 10min，萃取剂浓度 33.3%，氨化度 73%条件下，选择了不同 pH 的料液，进行萃取试验。结果见图 4-1。

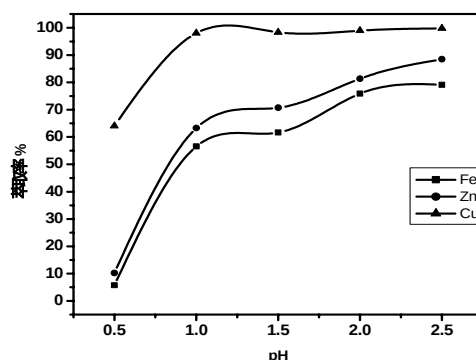


图 5-1 料液 pH 对萃取率的影响

由图 5-1 可见随着 pH 值的增加，铜铁锌的萃取率同时增加，当 pH=1 时，铜、铁、锌相互分离最好。当 pH 值达到 2.5 时，Fe(III)发生了水解，料液出现沉淀，所以选用料液 pH=1。

5.1.1.1.2 萃取剂浓度的选择

由于磺化煤油价格较低且萃取分离效果较好，所以本试验采用磺化煤油作为稀释剂。在 O/A=1/1，料液 pH=1，振荡 10min，氨化度 73%条件下，选择不同的萃取剂浓度进行萃取剂浓度试验。试验结果见图 4-2。

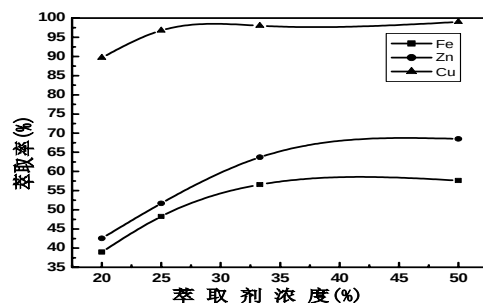


图 5-2 萃取剂浓度的选择

由图 5-2 可知，随着萃取剂浓度的增大，分配比也随之有规律的增大，虽然萃取剂浓度越大萃取效果越好，但萃取剂浓度过大时有机相粘度增大，流动性变差，分相时间长，不利于萃取过程的进行，所以本实验选择萃取剂浓度为 33.3%。

5.1.1.1.3 皂化度对萃取率的影响

由于萃取过程中不断产生氢离子，使料液 pH 降低，所以必须加碱中和萃取剂交换到水相中的 H^+ 才能完成萃取反应，为维持料液酸度，事先应将萃取剂皂化。本文选择 NaOH 在 O/A=1/1，料液 pH=1，振荡 10min，萃取剂浓度为 33.3% 条件下进行皂化，试验结果见图 4-3。

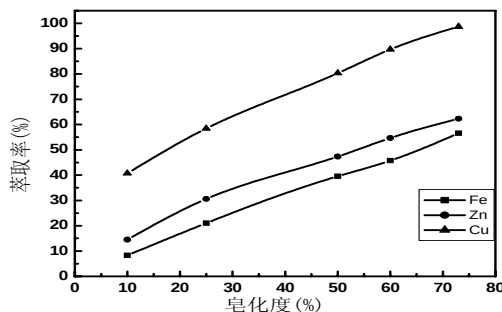


图 5-3 皂化度对萃取率的影响

由图 5-3 中可看，皂化度越高，萃取率越高，萃取越完全。但皂化度偏高，粘度增大，有机相会出现浑浊，析出沉淀物，并随皂化度提高而加剧。皂化度 73%为宜。

5.1.1.1.4 萃取时间对萃取率的影响

在 O/A=1/1，萃取剂浓度 30%，皂化度 73%，料液 pH=1 条件下，选择不同的萃取时间进行试验，结果见图 4-4。

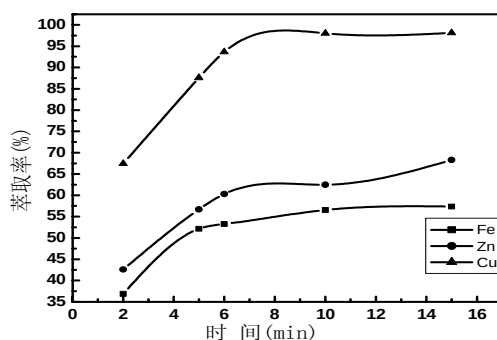


图 5-4 萃取时间对萃取率的影响

由图 5-4 可知，P₅₀₇萃取分离铜铁锌具有优良的动力学性能，萃取平衡速度十分迅速，当萃取时间达到 10 分钟时，水相和有机相基本达到平衡，继续增加萃取时间，萃取率的增加十分缓慢，而且分离系数几乎相同。所以选择萃取时间为 10 分钟，可获得很好的萃取效果。

5.1.1.1.5 相比对萃取率的影响

从理论角度分析，根据萃取率 E 与相比 R 的关系式： $E = D / (D + 1/R) \times 100\%$ ， R 越大， D 在一定温度下保持不变，故 E 也越大。所以相比越大，萃取分离效果越好。在萃取剂浓度 30%，皂化度 73%，料液 pH=1 条件下，选择不同的相比进行试验，试验结果见图 4-5。

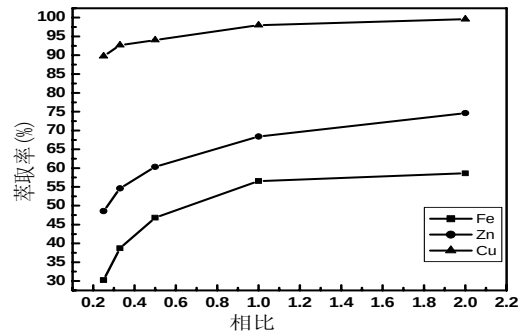


图 5-5 相比对萃取率的影响

由图 5-5 可知，相比越大萃取效果越好，但综合考虑萃取分离效果与经济成本，选择相比为 O/A=1/1。

5.1.1.1.6 单级萃取试验结果

取 10ml 料液，在最佳萃取分离条件：O/A=1/1，萃取剂浓度 30%，皂化度 73%，料液 pH=1 下，萃取 10min，料液各元素含量 $\rho(B)/g \cdot L^{-1}$ ，铁为 $3.26g \cdot L^{-1}$ ，铜为 $3.67g \cdot L^{-1}$ ，锌为 $3.96g \cdot L^{-1}$

各元素综合结果列于表 5-1

表 5-1 单级萃取实验

金属元素	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
原料液(g/L)	3.26	3.67	3.96
萃余液(g/L)	0.064	1.59	1.48
萃取率 (%)	98.01	56.57	62.48

由上表看到，P507 铁的萃取率明显高于铜锌，达到分离的目的。分离系数可达 $\beta_{Fe/Cu}=38.18$ ， $\beta_{Fe/Zn}=29.72$ 。当用 P507 分离铁时，铁属于易萃组分，

铜锌属于难萃组分，萃后结果是负载有机相中含有大部分易萃组分，但也有少量的难萃组分。另外由于有机相夹带料液造成一定的污染。所以，要想获得高纯度的易萃组分，必须经洗涤作用把难萃组分尽可能洗下来，同时也减少难萃组分的损失。

5.1.1.1.7 反洗条件试验

我们选用 H_2SO_4 为反洗酸，研究了洗酸浓度，相比和反洗时间等对反洗铜的影响。

H_2SO_4 浓度越高则反洗的Cu、Zn越多，但洗酸浓度过高，并入料液后，会使料液pH下降，所以不宜选择较大的洗酸浓度，经试验以 $0.1 \text{ mol/LH}_2\text{SO}_4$ 为宜。

当相比为 1/1 时，洗涤效果最好。相比在 2/1, 3/1, 4/1 和 5/1 时，铜的洗涤率十分相近，但洗液体积大，并入料液相后，会使金属浓度、pH 降低，从经济方面考虑，也是洗涤相比越大越好，因此本实验选择相比为 5/1。

当反洗时间超过 6min 时，水相和有机相基本达到平衡，随着反洗时间的增加，反洗率增加缓慢，经实验选用反洗时间为 10min。

综合反洗条件实验为：以 $0.1 \text{ mol/LH}_2\text{SO}_4$ 为洗酸，相比 5/1，反洗 10min，就可以达到较好的洗涤效果，铜的反洗率可达 52.84%，锌的反洗率为 48.78%

5.1.1.1.8 单级反萃条件实验

我们选用 HCl 为反萃酸，研究了反萃酸浓度，相比和反萃时间对反萃铁的影响。反萃酸度越高则反萃下来的铁越多，但高浓度的 HCl 易挥发，对设备有较强的腐蚀，所以不宜选择浓度过高的酸作为反萃酸，经试验选择 6 mol/LHCl 为宜。

由于反萃的目的是将萃取的组分从有机相中分离出来，达到富集的目的。故而反萃相比 O/A 应取较大值时才能达到此目的。经试验测定相比在 5/1 时，反萃率最大，所以本试验选择相比为 5/1。

当反萃时间为 10min 时，反萃相与负载有机相就达到反萃平衡，经实验选用反萃时间为 10min。

综合反萃条件实验为：以 6 mol/LHCl 为反萃酸，相比 5/1。反萃 10min，就可以达到很好的反萃效果，铁的反萃率可达 82.46%

5.1.1.1.9 P507 萃取法除铁的最佳工艺条件：

用 P507—煤油体系萃取分离铁能达到良好的萃取效果，其最佳工艺条件为：

以上试验得出最佳萃取条件见表 5-2：

表 5-4 最佳萃取条件

萃取剂浓度%	皂化度%	料液pH	萃取时间 min	O/A	铁萃取率%
33.3	73	1	10	1 : 1	98.01

(1) 在 pH=1 时，萃取剂浓度为 33.3%，皂化度为 73%，相比 O/W 为 1: 1 时，萃取 10min,萃取体系即可达到平衡，同时获得较好的萃取分离效果。

(2) 以 0.01 mol/LH₂SO₄为反洗酸，相比O/W为 5: 1 时，反洗 10min 就可以把夹带到有机相中的铜反洗下来，达到较好的洗涤效果，减少夹带损失。

(3) 选用 6.0mo/L的HCl为反萃剂，在相比为 5/1 时，反萃 10min，就可以把有机相中的Fe³⁺反萃下来，达到很好的反萃效果，反萃率达到 86.54%

5.2 树脂的吸附分离铜锌

5.2.1 筛选树脂试验

铜组元素分离大量铁后，料液中剩下铜锌两种金属元素，含量较低，应用树脂分离较为合理，所以我们首先进行了筛选树脂的实验。

使用的五种树脂分别为南开大学生产的阳离子树脂 001*7、001*7 (60~100 目)、和螯合型树脂 D401、D412、D418。采用静态实验方法,初步检验两种离子在五种树脂中能否被吸附以及吸附情况,结果发现五种树脂对这两种离子均同时吸附,但吸附率各有不同,可利用此特性进行分离。

分别称取五种树脂各 2 克,后加入 50.00mL 的料液,用 HCl(1+1)调至 PH=1.00,在磁力搅拌器上搅拌 6~8 小时,取下后过滤,分别取滤液 5.00mL,用滴定法测量。

料液各元素含量 $\rho(B)/g \cdot L^{-1}$, 铜为 $3 g \cdot L^{-1}$, 锌为 $3 g \cdot L^{-1}$

实验结果见表 5-3:

表 5-5 树脂的选择

金属元素	001*7	001*7 _{60~100 目}	D401	D412	D418
Zn 的吸附率%	98.86	98.76	0.48	76.94	76.84
Cu 的吸附率%	99.51	99.10	98.19	86.97	86.28

由上表可以看到, D401 树脂对铜离子有很好的吸附率,但对锌离子的吸附率则较低,根据这一现象,经初步筛选试验,确定了南开大学生产的大孔苯乙烯系亚胺基二乙酸螯合树脂 D401,下面我们主要研究 D401 树脂对铜、锌的交换吸附特性。

5.2.2 静态吸附实验

下面的实验研究了 D401 螯合型树脂静态吸附容量和吸附时间,酸度对吸附率的影响以及解脱酸的浓度和解脱时间对解脱率的影响。

5.2.2.1 树脂的静态吸附容量

料液浓度: $\rho(Cu^{2+}) = 0.183 g/L$, $\rho(Zn^{2+}) = 0.204g/L$, 振荡 8h。

试验条件: pH=3, 室温, 浸液 10ml, 0.1g 树脂, 放置过夜,

测定溶液中金属离子浓度，根据吸附前后金属离子浓度的变化，依下式计算吸附量：

$$Q = \frac{(C_0 - C) * V}{W}$$

式中，Q：吸附量； C_0 ：吸附前金属离子浓度；C：吸附后溶液中金属离子浓度；W：树脂的干重；V：溶液体积。

D401 树脂对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的静态吸附，其结果见下表：

表 5-6	D401 树脂对的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附容量	$C(B) / \text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$
树脂	Cu^{2+}	Zn^{2+}
D401	0.87	0.032

从表中可以看出，在相同pH值下，D401 树脂对 Cu^{2+} 的吸附量要明显大于 Zn^{2+} ，可见它对 Cu^{2+} 有更高的吸附选择性。分离系数可达 27.27。

5.2.2.2 树脂吸附时间

试验条件： 1g 树脂， 20ml 浸出液， 其中 Cu^{2+} 0.183 g/L ； Zn^{2+} 0.204g/L， PH=3， 吸附不同时间

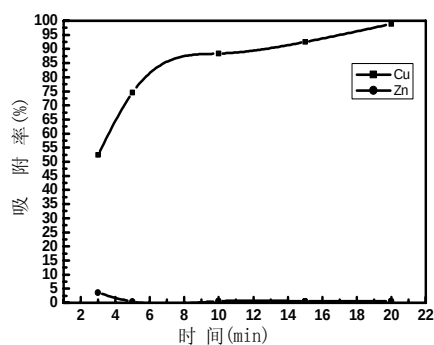


图 5-6 时间对吸附率的影响

从上图可以看出, 在很短的时间内, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附就已基本达到平衡, 这说明, D401 树脂对的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附具有较快的动力学速度。同时我们还可以从图中看到, D401 树脂对铜的吸附率明显要高于锌, 而且随着时间的增长, 吸附率液不断增长, 铜的增长幅度要大于锌。所以我们可以用此树脂分离铜锌。

5.2.2.3 pH 值的影响

试验条件: 1g 树脂, 20ml 浸出液, 其中 Cu^{2+} 0.183 g/L ; Zn^{2+} 0.204g/L, 吸附 30min, 调节浸出液的pH

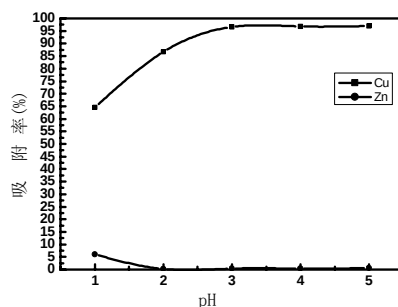


图 5-7 pH 对吸附率的影响

从上图中我们可以看, 酸度对此树脂的影响并不是很大, 但吸附率仍然随 pH 值的增加而缓慢增加, 当 pH 值增大到 3 时就基本达到平衡, 所以我们可以选择最佳的吸附 pH 值为 3。而且铜的吸附率明显大于锌, 无论 pH 值的大小, 都很容易把它们分离开。

5.2.2.4 脱附影响

5.2.2.4.1 不同浓度的 H_2SO_4 的解脱率

试验条件: 1g 树脂, 20ml 浸出液, 其中 Cu^{2+} 0.183 g/L ; Zn^{2+} 0.204g/L, 吸附 30min, pH=3, 用不同浓度的硫酸 50ml, 解脱 30 min, 其结果如图 5-8:

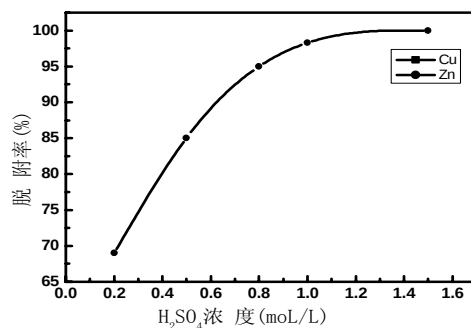


图 5-8 硫酸浓度对解脱率的影响

从上图中可以看到，随着硫酸浓度的增大，铜和锌的解脱率液不断增加，当硫酸浓度增大到 1mol/l 时，就依基本达到平衡，到 1.5mol/l 时，可全部解脱下来，由于酸的浓度过大会毁坏设备，所以在这里我们选择 1mol/l 的硫酸作为解脱酸。

5.2.2.4.2 解脱时间

试验条件：1g 树脂，20ml 浸出液，其中 Cu^{2+} 0.183 g/L； Zn^{2+} 0.204g/L，吸附 30min，pH=3，用 1mol/l 硫酸 50ml，解脱不同时间，其结果如图 5-9：

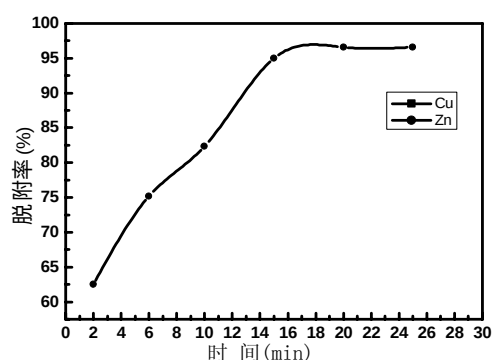


图 5-9 时间对解脱率的影响

由上图我们可以看到,随着时间的增加,铜锌的解脱率液不断增大,当时间达到 10min 时,已基本解脱下来了,且解脱率可高达 96.72%,随着时间的增加,解脱率会越来越高,所以本试验将解脱时间定为 30min。

5.2.3 动态实验

静态试验只能判定 D401 树脂的特性,要想得到完整的工艺参数还要进行动态上柱试验,取内径 0.8 的碱式滴定管作为交换柱,将树脂装入柱中,用水洗至中性,这样就做成了一个树脂柱,留待后用

我们分别对不同流速、柱高及料液的 PH 值进行实验,来研究这些因素对铜锌吸附率的影响,找出最佳的上柱分离条件,以实现铜锌的分离。同时我们还进行了脱附实验

我们分别对不同流速、柱高及料液的 pH 值进行实验,找出最佳的上柱分离条件,脱附实验,以实现铜锌的分离。

5.2.3.1 流速条件

试验条件: 100ml 浸出液,其中 Cu^{2+} 0.183 g/L; Zn^{2+} 0.204g/L, pH =3, 柱高 15cm, 不同流速对吸附率的影响, 其结果如图 5-10:

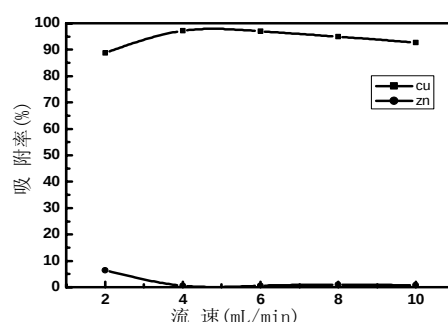


图 5-10 流速对吸附率的影响

从上图中我们可以看见，随着流速的增大，铜锌的吸附率都不不断的减小，可见流速越快，吸附率越小，这可能时由于，流速越快，料液在树脂柱中停留的时间越短，树脂交换吸附的时间也就越短，吸附上的金属离子就越小的缘故。所以本试验选择的流速为 4 ml/min。

从上图中我们可以看见，随着流速的增大，铜锌的吸附率都不不断的减小，可见流速越快，吸附率越小，由于流速越快，料液在树脂柱中停留的时间越短，树脂交换吸附的时间也就越短，吸附上的金属离子就越小。所以本试验选择的流速为 4ml/min。

5.2.3.2 柱高条件

试验条件： 100ml浸出液，其中 Cu^{2+} 0.183 g/L； Zn^{2+} 0.204g/L， pH =3， 流速为 4 ml/min， 不同柱高对吸附率的影响 ， 其结果如图 5-11：

从下图可以看到，随着柱高的增高，吸附率也不断增加，当柱高增加到 20cm 时就基本达到平衡。所以本试验选择最佳柱高为 20cm。

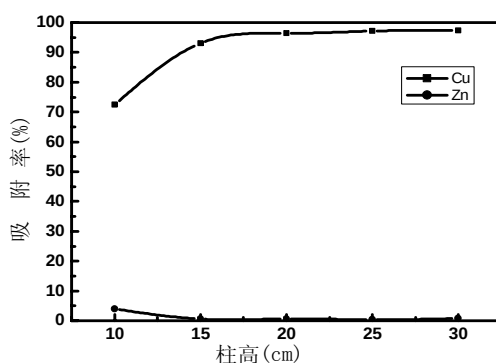


图 5-11 柱高对吸附率的影响

5.2.3.3 不同 pH 的影响

试验条件： 100ml浸出液，其中 Cu^{2+} 0.183 g/L； Zn^{2+} 0.204g/L， 流

速为 4 ml/min, 柱高 20cm , 浸出液不同pH值对吸附率的影响其结果如图 5-12:

试验条件: 100ml 浸出液, 流速为 4 ml/min, 柱高 20cm。

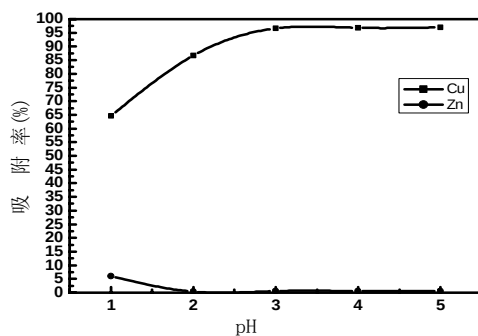


图 5-12 pH 对吸附率的影响

从上图可以看到, 随着 pH 值的增大, 吸附率也不断的增大, 但当 pH 到 3 时, 吸附率就基本达到平衡, 所以本试验选择最佳上柱 pH 值为 3。

5.2.3.4 脱附情况:

试验条件: 100ml 浸出液, 其中 Cu^{2+} 0.183 g/L ; Zn^{2+} 0.204g/L, 流速为 4 ml/min, 柱高 20cm , pH=3, 再以不同浓度的硫酸进行淋洗, 淋洗速度 4ml/min, 不同浓度的硫酸对解脱率的影响如图 4-13:

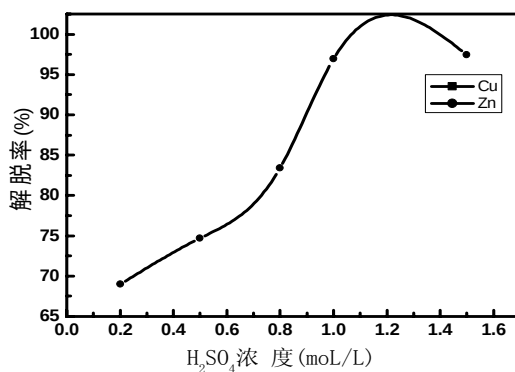


图 5-13 硫酸浓度对解脱率的影响

从上图可以看到,随着硫酸浓度的增加,铜锌的解脱率也不断的增加,当硫酸浓度达到 1mol/l 时,解脱率基本达到平衡,所以本试验选择最佳解脱酸的浓度为 1mol/l。

5.2.4 D401 树脂选择性吸附铜的最佳条件:

通过上述一系列条件试验,我们总结出 D410 树脂的最佳吸附、解脱及上柱条件:

(1) D401 树脂对铜的选择性吸附较好,对锌的吸附量很小,几乎不吸附,这点已经通过试验证实了,正时因为它的这种选择性,我们可以用它来吸附浸出液中铜,从而达到铜锌分离。

(2) 通过静态试验,我们可以看到D401 树脂的特性并得到最佳吸附和 解脱条件。最佳吸附条件为: 1g树脂吸附 10ml浓度为 Cu^{2+} 0.183 g/L ; Zn^{2+} 0.204g/L浸出液 30min, 吸附率可达 98.78%, 锌的吸附率为 0.53%, 这样就可以把铜锌分离开来。最佳的解脱条件为: 硫酸浓度达到 1mol/l, 解脱 30min就可以达到很好的解脱效果。

(3) 静态试验只能判定D401 树脂的特性,要想得到完整的工艺参数还要进行动态上柱试验,每 100ml浓度为 Cu^{2+} 0.183 g/L ; Zn^{2+} 0.204g/L浸出液的最佳的上柱条件为: 柱高 20cm, 流速 4ml/min, pH值为 3 时, 铜的吸附率可达 96.56%, 锌的吸附率达到 0.18%, 分离效果较好。最佳的上柱解脱条件为: 硫酸浓度为 1mol/l, 流速为 4 ml/min即可, 铜的解脱率达到 96%以上, 解脱效果非常好。

(4) 以上这些参数都为铜锌分离提供了良好的依据。

5.3 小结:

本章主要阐述了铁的去除工艺以及去除铁后浸出液中铜锌的分离。本实

验为铁的去除设计了两套实验方案，一套是用 P507 萃取法除铁，这种方法除铁干净，但萃取剂价格昂贵，而且铁的反萃较为困难，在萃取铁的同时，铜锌也容易被萃上，造成损失，且工艺流程复杂，所以我们又设计了第二套实验方案，用化学沉淀法除铁，这种方法较为简单易行，通过铁自身易水解的化学特性，调节温度和 pH 将铁水解沉淀分离下来，整个实验过程简单易行，且不影响铜锌，不会造成夹带损失。

对于铜锌的分离，本章采用离子交换树脂 D401 对铜的选择性吸附这一特点，将铜锌分离开来，并通过动态和静态实验，找出树脂吸附的最佳工艺条件。

第六章 金组元素的分离

6.1 ZLT 无毒浸金

经过水浸分离后的浸渣里含有大量的金银铅，铜铅锌的含量几乎没有了。具体数据在第四章表 4-3 中。接着，我们要进行金组的分离了。首先我们采用 ZLT 无毒浸金技术将浸渣中的金银铅全部浸出，根据第三章中 ZLT 无毒浸金的最佳条件进行浸取，实验如下。

试验条件 :10g 矿样低温氯化焙烧水浸后的浸渣，NaCl 25%，固液比 1:10，浸出温度 常温，ZLT 20kg/t，浸出时间 8h，pH= 1—4

表 6-1 浸渣的 ZLT 无毒浸金结果 *g/L

金属元素	Au	Ag	Pb(%)
原矿(g/T)	50.35	343.9	1.4
浸液(μg/ml))	0.49	2.56	1.33*
浸取率 (%)	97.83	96.54	95.02

根据上述结果，我们可以看到，金组的分离最关键的就是金银和铅的分离。金的分离方法有很多从浸出液中回收金的方法很多，最常用的传统方法有：置换法、炭浆法、溶剂萃取法，树脂矿浆法。经过多方比较，我们决定采用离子交换树脂选择吸附金银，再用沉淀法将铅沉淀出来，从而达到分离的目的。

6.2 C410 树脂吸附分离金银

6.2.1 C410 树脂的选择性

在室温下取一定量的 C410 树脂置于 250ml 烧杯中，加入 100ml 多金属元

素同时存在的料液，加 20ml 硝酸，放在磁力搅拌器上搅拌 1 h, 结果见下表：

表 6-2 C410 树脂对混合金属离子的吸附结果 (g/L)

元素	含量	吸附后余液含量	树脂吸附量	吸附率%
Au($\mu\text{g/ml}$)	4.93	0.07	4.86	98.58
Ag($\mu\text{g/ml}$)	24.43	0.05	24.38	99.80
Pb	1.33	1.3292	0.0008	0.060
Cu	0.42	0.4198	0.0002	0.048
Zn	0.48	0.4798	0.0002	0.042

从上表中可以看到，C410 树脂在酸性介质中，对金银的选择性很好，吸附率可达 100%，而对其他金属元素几乎不吸附，这样就可以将金银与其他金属分离开来。分离系数为 $\beta_{\text{Au/Pb}} = 1.61 \times 10^5$ ， $\beta_{\text{Ag/Pb}} = 8.09 \times 10^5$

6.2.2 静态吸附：

6.2.2.1 树脂量对金银的选择性吸附

试验条件:10ml 浸出液+5ml 硝酸+35ml 蒸馏水，加入不同质量的树脂，吸附 30min,再用 3%的硫脲脱附 20min,料液浓度为 Au 6.6501g/T，Ag 14.3089 g/T，Pb 1.33g/L,树脂量对金银的吸附性如下图：

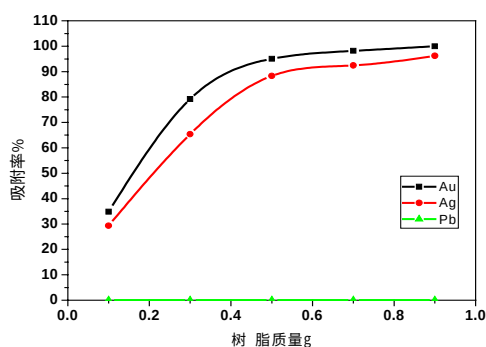


图 6-1 树脂量对吸附率的影响

由上图可以看出，随着树脂用量的增大，金银的吸附率也不断的增大，

当树脂用量到 0.9 g 时,金的吸附率达到 100%,说明已经饱和,而银的吸附率也接近饱和。

6.2.2.2 树脂吸附时间

试验条件:10ml 浸出液+5ml 硝酸+35ml 蒸馏水,1g 树脂,吸附不同时间,再用 3%的硫脲脱附 20min,料液浓度为 Au 6.6501g/T,Ag 14.3089 g/T,Pb 1.33g/L,搅拌时间对金银的吸附性的影响如下图

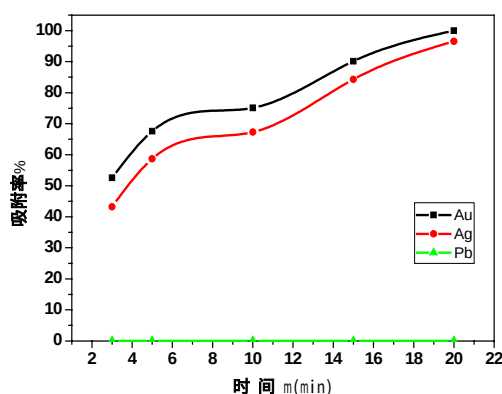


图 6-2 时间对吸附率的影响

从上图中可以看到,C410 树脂对金银的吸附具有较快的动力学速度,在半小时之内已达到饱和,同时,我们还可以看出树脂对金的吸附速率要高于对银的吸附速率。通过此图可以看到,吸附 30min 就可以达到饱和。

6.2.2.3 温度对吸附率的影响

试验条件:10ml 浸出液+5ml 硝酸+35ml 蒸馏水,1g 树脂,吸附不同时间,再用 3%的硫脲脱附 20min,料液浓度为 Au 6.6501g/T,Ag 14.3089 g/T,Pb 1.33g/L,温度对金银的吸附性的影响如下图

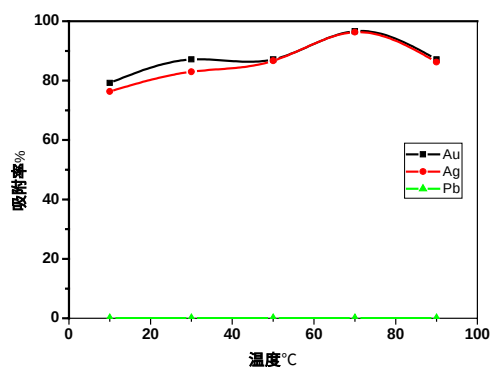


图 6-3 温度对吸附率的影响

由上图可以看到，随着温度升高，树脂的吸附率也不断的增大，但当达到 70 度时，随着温度的升高，树脂的吸附率开始下降，这可能跟树脂本身的特性有关，当温度达到 50 度时，金银的吸附率相近。为了使工艺操作简单，本工艺采用温度为室温即可。

6.2.2.4 酸度不同时，对金银吸附率的影响

试验条件：10ml 浸出液+不同浓度的硝酸，1g 树脂，吸附 30min,再用 3% 的硫脲脱附 20min，料液浓度为 Au 6.6501g/T，Ag 14.3089 g/T, Pb 1.33g/L

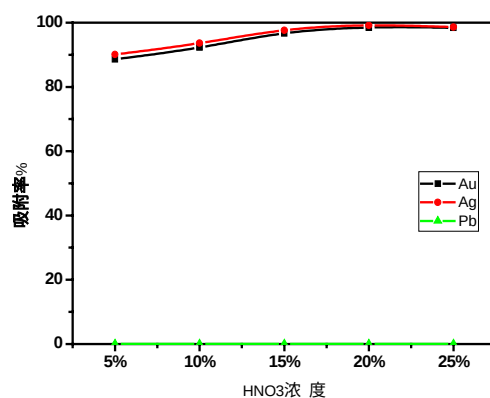


图 6-4 酸度对树脂吸附率的影响

由上图可以看到随着酸度的增加，树脂的吸附率也不断的增加，其吸附金属的能力也逐渐上升，当加入硝酸浓度增加到 20%时，树脂的吸附能力已达到最大。可见 C410 树脂必须在酸性介质中方可发挥其最好的吸附作用。

6.2.3 静态脱附

6.2.3.1 不同浓度的硫脲的脱附率

试验条件：10ml 浸出液+5ml 硝酸+35ml 蒸馏水，1g 树脂，吸附 30min，再用不同浓度的硫脲脱附 20min，料液浓度为 Au 6.6501g/T，Ag 14.3089 g/T

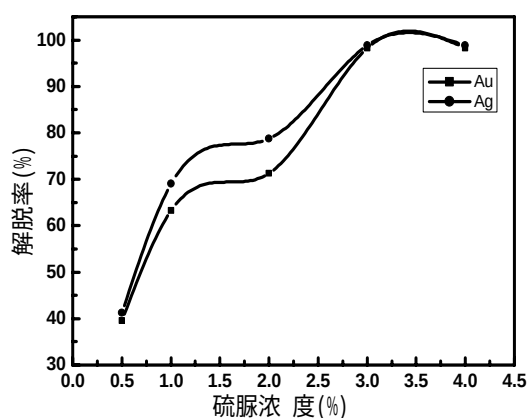


图 6-5 硫脲浓度对脱附率的影响

从上图中我们可以看到，随着硫脲浓度的增加，解脱率也不断增大，当增大到 3%时就基本达到平衡，所以本实验选择浓度为 3%硫脲溶液作为解脱剂。

6.2.3.2 脱附时间对脱附率的影响

试验条件：10ml 浸出液+5ml 硝酸+35ml 蒸馏水，1g 树脂，吸附 30min，再用 3%的硫脲脱附不同时间，料液浓度为 Au 6.6501g/T，Ag 14.3089 g/T

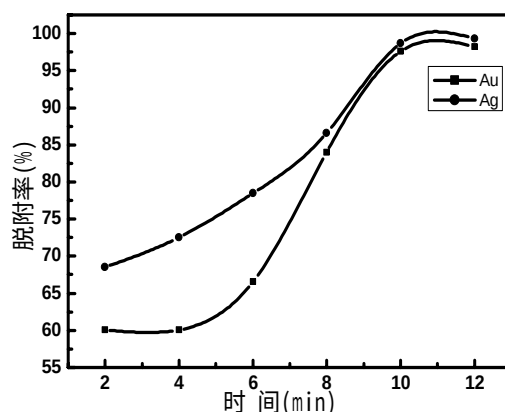


图 6-6 脱附时间对脱附率的影响

由上图可见，随着时间的增加，脱附率也逐渐的增大，呈上升趋势，当脱附 10min 时，已基本达到平衡，所以最佳的脱附时间为 10min。

6.2.4 动态实验

在静态实验的基础上，我们着重试验了动态法柱上操作对金银的吸附及 C410 树脂的再生，这些都取得较好的结果。树脂交换柱为直管式，内径为 5.3mm,由长颈漏斗改装。漏斗底部用棉花球堵塞，再套以夹有可调节的夹子的橡皮管，橡皮管的另一端套上尖嘴玻璃管。

我们分别对不同流速、柱高及料液的 PH 值进行实验，来研究这些因素对金银吸附率的影响，找出最佳的上柱条件。同时我们还进行了脱附实验。

6.2.4.1 流速实验

试验条件：100ml 浸出液+5ml 硝酸+35ml 蒸馏水，料液浓度为 Au 6.6501g/T，Ag 14.3089 g/T，柱高 12cm，不同流速对金银吸附率的影响

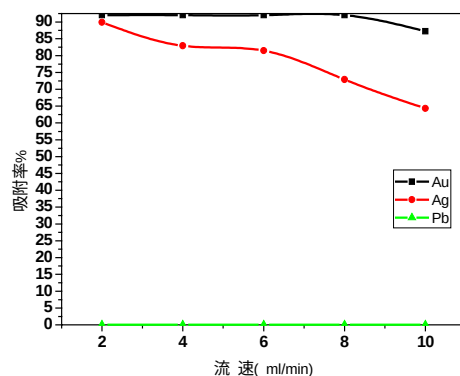


图 6-7 流速对吸附率的影响

由上图可见，随着流速的增快，金银的吸附率也逐渐下降，金的吸附率还算平稳，而银的吸附率则呈明显的下降趋势，所以上柱实验，流速不易过大，本实验选用 4ml/min。

6.2.4.2 不同柱高的吸附条件

试验条件：100ml 浸出液+5ml 硝酸+35ml 蒸馏水，料液浓度为 Au 6.6501g/T，Ag 14.3089 g/T，流速为 4ml/min，

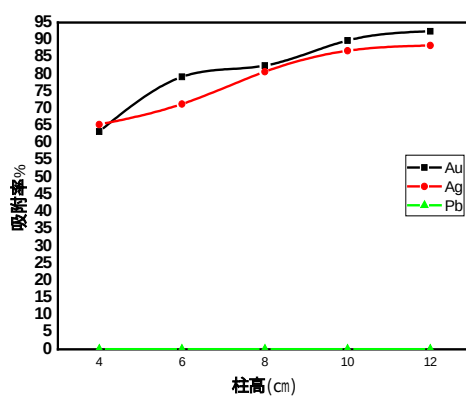


图 6-8 柱高对金银吸附率的影响

由上图可以看到，随着树脂柱高度的增加，金银的吸附率也逐渐上升，

本实验选择的最佳柱高为 12cm。

6.2.4.3 解脱条件：

6.2.4.3.1 不同的硫脲浓度

试验条件：100ml 浸出液+5ml 硝酸+35ml 蒸馏水，料液浓度为 Au 6.6501g/T，Ag 14.3089 g/T，流速为 4ml/min，柱高 12 cm，然后以 50ml 不同浓度的硫脲洗脱，解脱流速为 4ml/min

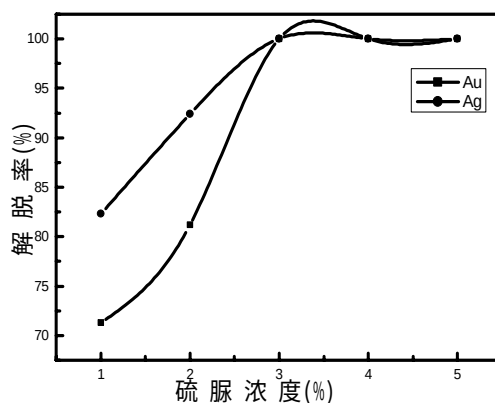


图 6-9 硫脲浓度对解脱率的影响

从上图可以看到，改变硫脲的浓度对金银的回收有很大的影响，随着硫脲浓度的增大，金银的解脱率也逐渐增加，当浓度增大到 3%时金银的解脱率达到平衡，所以本实验选择 3%的硫脲作为解脱液。

6.2.4.3.2 不同解脱速度

试验条件：100ml 浸出液+5ml 硝酸+35ml 蒸馏水，料液浓度为 Au 6.6501g/T，Ag 14.3089 g/T，流速为 4ml/min，柱高 12 cm，然后以 50ml 浓度为 3%的硫脲洗脱

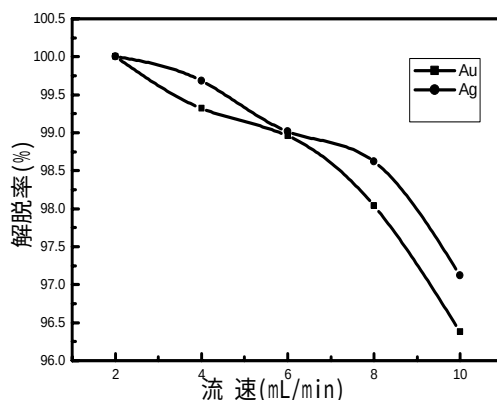


图 6-10 解脱流速对解脱率的影响

从上图中可以看到，随着流速的增加，解脱率不断的下降。本实验选择 4ml/min 的速度作为解脱流速。

6.3 C410 树脂选择性吸附金银的最佳条件：

通过上述一系列条件试验，我们总结出 C410 树脂的最佳吸附、解脱及上柱条件：

(1) C410 树脂对金银的选择性很好，在有其他金属存在的情况下，几乎不吸附其他金属，这点已经通过试验证实了，这是因为它的这种选择性，我们可以用它来吸附浸出液中金银，在以硫脲解脱，以实现金银和其他金属的分离。

(2) 通过静态试验，我们可以看到 C410 树脂的特性并得到最佳吸附和 解脱条件。最佳吸附条件为：1g 树脂吸附加入 20ml 硝酸的 10ml 浓度为 Au 6.6501g/T，Ag 14.3089 g/T 的浸出液搅拌 30min，就可以达到饱和。Au 吸附率可达 99.15%，Ag 吸附率可达 98.46%。最佳的解脱条件为：硫脲浓度达到 3%，解脱 10min 就可以达到很好的解脱效果。Au 解脱率可达 98.78%，Ag 解脱率可达 97.64%

(3) 静态试验只能判定 C410 树脂的特性,要想得到完整的工艺参数还要进行动态上柱试验,每 100ml 浓度为 Au 6.6501g/T , Ag 14.3089 g/T 的浸出液的最佳的上柱条件为:柱高 12cm,流速 4ml/min,加入 5ml 硝酸即可,金的吸附率可达 92.34%,银的吸附率达到 88.34%,符合工业要求。最佳的上柱解脱条件为:硫脲浓度为 3%,流速为 4 ml/min 即可,金的解脱率达到 99.32%,银的解脱率达到 99.68%,解脱效果非常好。

(4) 以上这些参数都为金银分离提供了良好的依据。

6.4 铅的分离

对于铅的分离,本文在这里就不详细介绍了,我们采用最简单的沉淀法将铅沉淀出来,就是在分离金银后的滤液里加入稀硫酸,硫酸铅为沉淀,这样就将铅沉淀分离出来。

6.5 小结:

本章主要介绍了金组中金银的提取实验, C410 树脂的特性以及该树脂选择性吸附金银的最佳上柱条件,为工业化提供了依据。

通过试验 ZLT 法被证明能成功的直接从高硫石墨碳型难浸金矿中浸取金银,且浸出率极高,达到 90%以上,这是相对于其他湿法冶金工艺最明显的优点。而且操作简便,成本低,可获得高纯产品。由于此法工艺简单,对设备要求低。

对于金银的提取,本文采用的是如今广为使用的树脂提金技术,这种技术可直接从矿浆中回收金,而且解吸在常温常压下进行,比炭浆法更经济。对贫矿及细颗粒物料中金的回收更加有利。本实验采用 C410 离子交换树脂,这种树脂对金银的选择性很好,能够分离金银从而获得高纯金银产品,所以比较适合金银矿山就地深加工。

参考文献

- [1]《矿产资源综合利用手册》编辑委员会编 矿产资源综合利用手册
- [2]赵长有 我国矿产资源综合利用 包钢科技 1994, 1
- [3] 杨佼庸 刘大星 编著《萃取》 冶金工业出版社
- [4] 高自立等编著《溶剂萃取化学》 科学出版社
- [5]Nieves I.Francisco C. Refractory gold-bearing ores:a review of treatment methods and recent advances in biotechnological techniques. Hydrometallurgy,1994,34(3)
- [6]刘全根, 史斗, 谷治成 世界黄金科学技术发展现状和趋势以及我国对策的建议 兰州: 甘肃科学技术出版社 1990
- [7]肖松文, 梁经冬 难浸金矿焙烧处理的新进展 黄金 1993, 14 (6)
- [8]邹珀 含砷、含碳型金矿石提金工艺流程的研究 黄金 1995, 16 (1)
- [9] 石伟, 夏光祥, 涂桃枝等 细菌氧化法处理含砷硫化矿的研究 黄金 1994, 15 (10)
- [10]屈时汉. 酸性水氯化法浸金的电位控制. 黄金 91. (7).33-36
- [11]夏光祥; 石伟. 从多金属精矿中湿法综合回收金银铜铅的研究 黄金 97.18(5).33-38
- [12]林萱; 石玉敏. 湿法提纯金工艺的改进. 黄金 98.18(5).30-40
- [13]宋双庆; 李云巍. 溴化法浸出金和银. 贵金属 97(1).18(3).34-38
- [14]李希科. 中原黄金冶回收金银等金属生产实践. 黄金 98.19(2).39-41
- [15]孙春宝; 魏德州 国内外难处理金矿资源的开发利用 国外金属矿选矿 1996, 3
- [16]李元坤, 寇建军 铜铅锌银多金属矿湿法分离新工艺 有色金属(冶炼

- 部分) 2002 (3)
- [17] 窦明民, 周德林, 湿法炼锌除 Fe 新工艺研究, 有色冶炼 2000 (3)
- [18] M, Fablszewska et al., Rudy i Metal Niezelazne, 1977, 22(3), 116-121.
- [19] 阿不力米提 无火焰原子吸收法测定岩矿及煤—金聚团中 Pt 和 Pd 干旱
环境监测 1998, 6, 12 (2)
- [20] Lien LA. Membrane technologies for gold and silver processing
improvements. Randol Gold & Silver Forum'98 Denver USA, 253-256
- [21] Lombardi JA. The HW EMS methods and refractory Au ores (engineering
membrane separation). Randol Gold & Silver Forum' 98 Denver
USA, 309-312
- [22] Lombardi JA The HW EMS copper gold method (engineering membrane
separation). Randol Gold & Silver Forum' 98 Denver USA, 325-328
- [25] 段天平, 游贤贵, 段朝玉. 溶剂萃取分离铁锌. 高校化学工程学报, 1996, 1
(3): 245~251.
- [26] 宁模功, 张允恭. 从湿法炼锌工艺产出的钴镍渣中回收锌. 湿法冶金, 2002,
21 (1): 39~45.
- [27] Lucia Panzella, Alessandra Napolitano, Marco d'Ischia*. Oxidative Conjugation
of Chlorogenic Acid with Glutathione: Structural Characterization of Addition
- [28] Producted a New Nitrite-Promoted Pathway. Bioorganic & Medicinal
Chemistry, 2003, 11: 4797~4805.
- [29] Tunley TH. Journal of the South Africa Institute of Mining and
Metallurgy. 1976, 77(10): 423
- [30] 张杯. 新疆有色金属. 1996 (4). 18-26
- [31] 《湿法冶金中铁的分离与应用》 陈家镛等编著 冶金工业出版社
- [32] T.L.DENG Minerals engineering 2001 (2). 263-268

- [33]«Hydrometallurgy» 1991,51(1):1-8
- [34]常秀莲.大孔 NH_4^+ 型阳离子交换树脂离子交换法提取谷氨酸的研究.氨基酸与生物资源, 1998, 20 (3): 17~19.
- [35]袁斌, 邓舜勤.用离子交换法从钨溶液中分离钼.湿法冶金, 2003, 22 (2): 70~78.
- [36]龚治湘, 丁文捷.CL—7402 树脂萃取色谱法分离富集钯的研究.华东地质学院报, 1996, 19 (2): 178~182.
- [37]姜锋, 李汉广.萃淋树脂在钨湿法冶金中的应用.稀有金属与硬质合金, 2002, 30 (4): 34~38.
- [38]游建南.萃淋树脂分离技术的发展及其在湿法冶金分析中的应用.湿法冶金, 2000, 19 (1): 57~63.
- [39]何谦; 孙革平.银洞坡浮选尾矿回收金银的研究与实践. 1996 17(4).38-41
- [40]朱国才; 陈家镛.碱性介质中元素硫歧化产物浸金的研究.有色金属, 冶炼部分 1996 (1) 36-39.
- [41]李强; 谷立刚.金银泥湿法冶炼工艺评述.矿冶. 1998 7(1).43-46
- [42]友芳, 谢斌.单一银精矿提取银的技术.贵金属. 1995, 16 (1) 7-11
- [43]钱新民 吕红辉.载金树脂硫脲硫酸解吸规律的研究.贵金属. 1995, 16 (4) 35-36
- [44]金华.金精矿氰化浸出影响因素.黄金.1995, 16 (6) 46-49
- [45]王政德.氨性硫代硫酸盐对提高低品位金浸出率的实验研究.1995, 16 (2) 42-45
- [46]刘小珍, 伍长英等.难浸金矿石的处理-硫脲浸出法.黄金.1995, 16(2)46-48
- [47]刘秉涛, 庞锡涛.硫氰酸盐法浸取金银的热力学分析.黄金.1995, 16 (3) 40-42

- [48]庞锡涛, 薛山.硫氰酸盐提金影响硫氰酸盐稳定性的因素.黄金 1995, 16 (8) 22-25
- [49]蔡树等 银精矿中提取金银的实验研究.矿产与地质 1995, 9 (5) 410-414
- [50]杨春芬, 杨中民等. 难处理混合型金矿的浸金研究. 云南化工 1995 (4) 11-13
- [51]哈., F;邓彤.湿法冶金中的沉淀过程.矿产与地质. 1994, 31 (6) 44-50
- [52]刘衡, 游贤贵等. 氯盐浸出硫化矿全湿法工艺的实践. 四川有色金属. 1994 (3) 7-12
- [53]方兆行. 氰氨混合溶液浸取含铜硫精矿中的金和银. 中国有色金属学报. 1992, 2 (1) 39-45
- [54]曹昌琳, 胡洁雪等. 低浓度硫代硫酸盐浸金. 中国有色金属学报. 1992, 2 (4) 33-36
- [55]方兆行.Mukam. M. 硫脲浸取流化精矿中的金和银. 中国有色金属学报 1992, 2 (5) 63-67

摘 要

矿产资源是人类赖以生存的宝贵财富，它在国民经济中的地位不言而喻。在人类所需要的天然资源中，矿产资源约占 70%左右。然而，相当多的人对矿产资源的不可再生性，有限性及保证供给的不可满足性缺乏足够的认识。随着国民经济的不断发展，矿产资源也出现了不同程度的危机。

我国矿产资源的特点是贫矿多，复合共（伴）生矿产和难选矿产多，在地理分布上也很不平衡，因此，对我国的矿产资源，实行资源与环境保护，综合开发和利用具有重大意义。本文在这一宗旨的基础上，采用湿法冶金手段成功的完成了难选冶金矿中多金属元素的分离，提高了资源的利用率，增加了矿业开发的经济效益，具有良好的环境效益，为我国矿业开发的可持续发展提供了技术支撑。

本文主要讲述难处理金矿中多金属元素的分离。在多金属分离实验中，我们分三个体系同时试验，①树脂分离体系；②萃取法分离体系；③化学法沉淀分离体系。

首先我们采用低温氯化预处理工艺，将金、银及有色金属同时转化为氯化物，铜铁锌的氯化物易溶于水，而金银铅的氯化物不溶于水，不能被浸出，所以我们用水将大量铜铁锌浸出，而金银铅则留在浸渣中，这样就实现了贵金属和贱金属的分离，为后期的分离工作做了充分的准备。

大量的铁的存在干扰了整个分离工作，所以我们必须现将浸出液中的铁分离出去。本文采用两种分离方法，一种是 P507 萃取法，一种是化学沉淀法。P507 萃取法是利用 Fe 与其他金属阳离子的萃取平衡 pH 值不同的原理来萃取分离铁的。而化学沉淀法则利用铁极易水解的特性，通过控制温度和 PH 值将铁从水浸液中沉淀分离出来。随后我们通过试验证明 D401 树脂对铜具有

很好的选择吸附性，对锌的吸附很少。所以我们采用 D401 树脂的这个特性分离铜锌，找出最佳的吸附条件，为工业化提供参数。

浸渣中的除了金银铅以外，还有部分少量的未水浸完全的铁铜锌。我们选用一种新型的浸金工艺—ZLT 无毒浸金工艺。ZLT 又称载氯体是一种有机氯化物,含有强烈氧化性能的活性氯原子,能将单体金银氧化溶解成可溶性的氯络阴离子,再以 NaCl 作为浸取剂,就可以将浸渣中的所有金属离子浸出。通过试验我们看到,金的浸出率可以高达 96.16%。将所有金属离子浸出后,要将他们分离开来。我们找到一种树脂,C410 哌啶树脂,这是一种含氮的强碱性阴离子交换树脂,在酸性介质中它对金银的选择性吸附很好,而且易于洗脱再生。根据实验结果,可以看到在大量的铁、铜、锌、铅等金属的存在下,它也可以高选择性的分离富级金银,对其他金属几乎不吸附,这样就可以把金银和其他金属分离开来。金的回收率高达 99.32%,银的回收率高达 99.68%。将金银分离出来后,我们向余液中加入稀硫酸,因为硫酸铅不溶于水,而其他金属元素的硫酸盐都溶于水,于是铅就沉淀分离出来。

以上便是整个分离试验的工艺路线。整个分离工艺简单易行,分离效果较好,具有一定的实际应用前景。

关键词：难处理金矿 多金属元素 分离 萃取 选择性吸附 化学沉淀

Abstract

The mineral resources are precious wealth that humanbeing rely on existence, hence the importance of it in the national economy goes without saying. Among all natural resources which are necessary for humanbeing, the mineral resources occupy 70% or so. However, most people don't know much of the unreproducibility and the limitation and the nature that assure supply which can't fill of mineral resources. With continuous development of the natinonal economy, the different degree of crisis also emerged in the mineral resources of our country.

The characteristics of mineral resources in our country is that we have more lean mines, more compound mines and more mines that are difficult to choose and geographically their distribution is very unbalanced. Therefore, it is very significant for us to practice the resources and environmental protection and synthetically develop and utilize our mineral resources. On the basis of this tenet, This thesis adopts wet method metallurgy means to complete the separation of multi-metal chemical element of difficultly chose metallurgy mines and increases the utilization of the resources and increases the economic performance that mineral industry develop and makes the good environment benifit. The most important thing is that it provides stable technique support for the continuable devolopment of our mineral industry.

This thesis mainly introduses the separation of multi- metal chemical elements in the unmanagable gold mines. In the separation of multi-metal experiments, we divide three individual departments experiment at the same time, ① The resin separation system; ② The extraction separation system; ③ The chemistry method deposition separation system.

At first we adopt the pretreatment technics of low temperature chlorination to convert gold, silver and colour of metals into the chloride at the same time: the chloride of copper, iron and zinc can dissolve easily in water, while leaden chloride in gold and silver don't dissolve in water and can't be lixiviated, so we use the water to lixivate a large amount of copper, iron and zinc; gold, silver and lead will stay in the steep. By finishing this process we could realize the separation between precious metals and base metals and make full preparations for the later separation.

The existence of a mass of Fe interfere the whole process of the separation, so we have to separate the Fe out of the lixivium. This thesis will adopts two separation methods: one is the P507 extraction method, the other is the

chemistry depositing method. The P507 extraction method is that we utilize the principle that Fe has different equilibrium pH than other metals cation's to extract and separate the Fe. While the chemistry depositing method means we can use the nature that Fe can dissolve in water easily to deposit and separate the Fe out of the steep by controlling the temperature and value of pH. Then we can prove that D401 resin has stronger selective adsorption to copper than to zinc by a series of experiments. Then we can adopt this speciality of D401 resin to separate the copper from the zinc and find out the best absorption condition. Consequently we can offer useful parameters for industrialization.

Besides gold, silver and lead, there is still a little iron, copper and zinc which don't leach out of the steep. We'll choose a new lixiviating gold technics, ZLT innoxious lixiviating gold technics. The ZLT, which is called things load chlorine iron, is a kind of organism chloride that have active chlorine atoms which can function oxidation performance consumingly. ZLT can oxidize and dissolve the monomer of gold and silver into dissolvable chlorine complex iron, then we take NaCl as leaching impregnant to lixivate all the metallic ions out of the leftover. By the experiments we can see the lixiviation rate of gold can be up to 96.16%. After all metal ions lixivate, we will separate them step by step. We find out a kind of resin, C410 resin, this is a kind of strong-alkaline anion exchange resin which contains nitrogen. In the acid medium it can absorb gold and silver selectively very well and can be easily extract and reproduced. According to the experiment results, under the existence of a mass of iron, copper, zinc and lead etc, it can separate enrichment gold and silver with a high selectivity, while it hardly adsorbs other metals: then we can separate gold and silver from the other metals. The recovery rate of gold is up to 99.32%; the recovery rate of silver is up to 99.68%. After separating gold and silver, we will add some watery vitriol into the remaining liquid, for the sulphate of lead doesn't dissolve in water while the sulphate of other metals dissolve in water, hence lead can be deposited and come out.

Above is the technics courses of the whole separation experiments. The whole separation process can be operated very simply and we can get better separation result than usual, so we can expect this new method a more practical future.

Key Phrases: unworkability gold mines multi-metal element separation extraction selective absorption chemistry disposition

致 谢

本文在完成过程中，得到导师李滦宁老师的悉心指导。李老师在工作中严谨、果断和一丝不苟的工作作风深深感染了我，使我在实验中不仅掌握了科学的研究方法也学到了对待学习和工作的态度。李老师对我的谆谆教导和付出的辛勤汗水使我终生难忘，在此表示感谢！

在本论文完成期间还得到了石老师，衣老师，赵淑洁老师、张振森老师等各位老师的热情帮助，实验过程中的方方面面都倾注了极为老师的汗水和关心，在此深表感谢。

做论文是一项长期复杂的工作，我的很多同学和师妹们都给了我很多帮助，在此特别对芦春梅、魏秀丽、王艳洁、胡亚微、邓岳峰、刘娟丽、司胜敏、巩海娟说声谢谢，感谢你们在我做论文期间对我的关怀、理解和帮助。

另外，对我在学习期间给予帮助和支持的其他老师、同学以及研究生院的各位领导，也表示衷心的感谢！