



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110615413 B

(45) 授权公告日 2021.02.26

(21) 申请号 201911090104.5

审查员 牛永山

(22) 申请日 2019.11.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110615413 A

(43) 申请公布日 2019.12.27

(73) 专利权人 广东省稀有金属研究所

地址 510000 广东省广州市天河区长兴路
363号

(72) 发明人 饶帅 刘志强 王东兴 刘溢

曹洪杨 高远 段丽娟

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务

所(特殊普通合伙) 11463

代理人 覃蛟

(51) Int. Cl.

C01B 19/02 (2006.01)

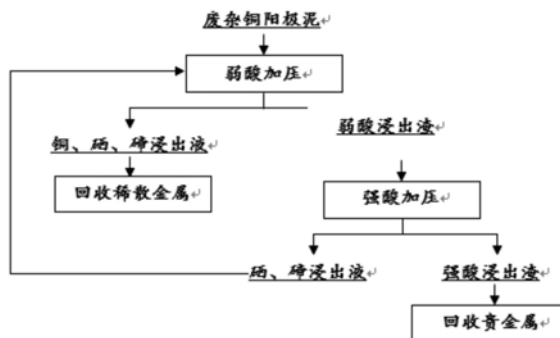
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法以及提取硒和碲的方法

(57) 摘要

本发明涉及铜阳极泥处理技术领域,公开了从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法以及提取硒和碲的方法。浸出硒和碲的方法一段稀酸浸出:将废杂铜阳极泥置于硫酸浓度为40~60g/L的第一酸液中,采用氧压酸浸法使废杂铜阳极泥与第一酸液充分反应得到稀酸浸出液和稀酸浸出渣;二段浓酸浸出:将稀酸浸出渣置于硫酸浓度为80~120g/L的第二酸液中,采用氧压酸浸法使稀酸浸出渣与第二酸液充分反应。该方法基本可实现硒和碲的完全浸出。从废杂阳极铜泥中提取硒和碲的方法,包括上述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法。该方法硒和碲的提取率高。



1. 一种从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,包括:
一段稀酸浸出:将废杂铜阳极泥置于硫酸浓度为40~60g/L的第一酸液中,采用氧压酸浸法使所述废杂铜阳极泥与所述第一酸液充分反应得到稀酸浸出液和稀酸浸出渣;
二段浓酸浸出:将所述稀酸浸出渣置于硫酸浓度为80~120g/L的第二酸液中,采用氧压酸浸法使所述稀酸浸出渣与所述第二酸液充分反应。
2. 根据权利要求1所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,所述一段稀酸浸出过程和所述二段浓酸浸出过程,控制氧分压为1.25~1.8MPa。
3. 根据权利要求2所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,所述一段稀酸浸出过程的氧分压为1.38~1.8MPa。
4. 根据权利要求1所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,所述一段稀酸浸出过程和所述二段浓酸浸出过程控制浸出温度为135~160℃。
5. 根据权利要求1所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,所述一段稀酸浸出过程的液固比大于或等于10mL/g。
6. 根据权利要求5所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,所述液固比为10~20mL/g。
7. 根据权利要求1所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,所述二段浓酸浸出过程的液固比大于或等于15mL/g。
8. 根据权利要求7所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,所述液固比为15~25mL/g。
9. 根据权利要求1所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,所述一段稀酸浸出过程浸出时间大于或等于2h。
10. 根据权利要求9所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,所述浸出时间为2~4h。
11. 根据权利要求1所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,所述二段浓酸浸出过程浸出时间大于或等于2h。
12. 根据权利要求11所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,所述浸出时间为2~4h。
13. 根据权利要求1所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,其特征在于,二段浓酸浸出后过滤得到浓酸浸出液,将所述浓酸浸出液调酸后作为一段稀酸浸出过程的所述第一酸液。
14. 一种从废杂阳极铜泥中提取硒和碲的方法,其特征在于,包括如权利要求1-13任一项所述的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法。

从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法以及提取硒和碲的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及铜阳极泥处理技术领域,具体而言,涉及从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法以及提取硒和碲的方法。

背景技术

[0002] 稀散金属硒和碲以其特异的性能及珍稀的资源著称,是现代工业和国防建设的重要原料,广泛应用于新一代电子信息、宇航、能源、医药卫生、工农业及军工等高新技术领域,是不可或缺的“战略性物资”。

[0003] 目前,铜阳极泥是提取稀散金属硒和碲的主要原料之一。但是,随着铜冶炼工业的不断发展,铜冶金原料已由单一的原生铜矿石,发展到原生铜矿石和再生铜两大类。与原生铜相比,再生铜产业具有节能、环保、资源高效利用等优势,是政府重点扶持的循环经济产业。废杂铜阳极泥为再生铜电解精炼过程的产物,相较于原生铜阳极泥稀散金属硒和碲含量较高且物相组成较为稳定的特点,废杂铜阳极泥中重金属铅、锡含量较高、稀散金属硒和碲含量及物相组成受废杂铜来源的不同波动较大。

[0004] 目前,废杂铜阳极泥中稀散金属提取主要借鉴原生铜阳极泥综合回收工艺,可分为火法工艺和湿法工艺两类。火法工艺流程中硒主要通过硫酸化焙烧或者高温挥发的方式在烟气中进行回收,碲在贵铅炉的苏打渣中进行回收;全湿法工艺中硒和碲在酸浸脱铜液和氯化分金液中进行回收。上述工艺中均存在工艺流程冗长、硒和碲在不同工序中分散导致硒和碲回收率不高的问题。

[0005] 为了解决传统铜阳极泥处理工艺中稀散金属硒和碲走向分散的问题,加压湿法浸出作为一项过程强化的湿法冶金新技术也应被提出处理铜阳极泥。王吉坤等(CN20061001074.6)提出采用加压酸浸工艺从阳极泥中浸出碲的方法,通过优化浸出条件,实现了铜的高效浸出,碲的浸出率为50~60%。王俊娥等(CN201610683871.7)提出了一种低温低压逆流浸出铜阳极泥中碲的方法,在低温低压条件下,采用水洗后铜阳极泥通过逆流浸出工艺控制性浸出脱碲、二次浸出液返回一次浸出、一次浸出液回收铜碲后开路的工艺,该工艺中实现了铜和碲的高效浸出。

[0006] 上述专利采用氧压酸浸工艺处理铜阳极泥,均未关注硒的浸出效率。事实上,氧压酸浸铜阳极泥工艺中,硒和碲的浸出率很难兼顾,硒浸出率高则碲浸出率不高,碲浸出率高则硒浸出率不高。因此,现有工艺中后续还需要补充另外工艺流程从酸浸渣中回收硒、碲,工艺成本高。

[0007] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法和从废杂阳极铜泥中提取硒和碲的方法。

[0009] 本发明是这样实现的:

[0010] 第一方面,实施例提供一种从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,包括:

[0011] 一段稀酸浸出:将废杂铜阳极泥置于硫酸浓度为40~60g/L的第一酸液中,采用氧压酸浸法使废杂铜阳极泥与第一酸液充分反应得到稀酸浸出液和稀酸浸出渣;

[0012] 二段浓酸浸出:将稀酸浸出渣置于硫酸浓度为80~120g/L的第二酸液中,采用氧压酸浸法使稀酸浸出渣与第二酸液充分反应。

[0013] 在可选的实施方式中,一段稀酸浸出过程和二段浓酸浸出过程,控制氧分压为1.25~1.8MPa。

[0014] 在可选的实施方式中,一段稀酸浸出过程的氧分压为1.38~1.8MPa。

[0015] 在可选的实施方式中,一段稀酸浸出过程和二段浓酸浸出过程控制浸出温度为135~160℃。

[0016] 在可选的实施方式中,一段稀酸浸出过程的液固比大于或等于10mL/g;优选地,液固比为10~20mL/g。

[0017] 在可选的实施方式中,二段浓酸浸出过程的液固比大于或等于15mL/g;优选地,液固比为15~25mL/g。

[0018] 在可选的实施方式中,一段稀酸浸出过程浸出时间大于或等于2h,优选地,浸出时间为2~4h。

[0019] 在可选的实施方式中,二段浓酸浸出过程浸出时间大于或等于2h,优选地,浸出时间为2~4h。

[0020] 在可选的实施方式中,二段浓酸浸出后过滤得到浓酸浸出液,将浓酸浸出液调酸后作为一段稀酸浸出过程的第一酸液。

[0021] 第二方面,实施例提供一种从废杂阳极铜泥中提取硒和碲的方法,包括如前述实施方式任一项的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法。

[0022] 本发明具有以下有益效果:

[0023] 本发明通过上述设计得到的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,由于采用两段氧压浸出工艺,一段以稀酸浸出铜泥中的铜和大部分硒,二段以浓酸浸出铜泥中几乎全部的碲和剩余少部分硒。采用稀酸和浓酸两段氧压浸出的方式,能够保证铜泥中的硒和碲几乎完全被浸出。两段工艺还具有如下优点:(1)解决了处理工艺流程冗长,硒和碲在不同工序中的分散导致硒和碲回收率偏低的问题;(2)两段浸出过程中都为硫酸体系进行浸出,采用传统的回收工序回收浸出液中的Se和Te即可,不需要额外设计其他回收工序;(3)本发明工艺流程简单、物料消耗少、处理时间短、对环境较为友好。

[0024] 发明通过上述设计得到的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,由于包括本发明提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法。因此,该提取方法不仅对铜泥中铜的提取率高,对铜泥中硒和碲的提取率也高。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0026] 图1为本发明实施例提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法。

具体实施方式

[0027] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0028] 下面对本发明提供的一种从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法及提取硒和碲的方法进行具体说明。

[0029] 本发明实施例提供的一种从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,如图1所示,包括:

[0030] S1、一段稀酸浸出:将废杂铜阳极泥置于硫酸浓度为40~60g/L的第一酸液中,采用氧压酸浸法使废杂铜阳极泥与第一酸液充分反应得到稀酸浸出液和稀酸浸出渣。

[0031] 具体为:将废杂铜阳极泥置于耐酸高压釜中,向反应釜中加入硫酸浓度为40~60g/L的第一酸液。控制高压釜中温度为135~160℃,氧气分压1.25~1.8Mpa。进行氧压酸浸提取其中的硒。浸出后进行固液分离,得到含Cu、Se、Te的稀酸浸出液和稀酸浸出渣。稀酸浸出液回收用于提取其中所含的铜、硒和碲。

[0032] 在一段稀酸浸出过程中,废杂铜阳极泥中所含的部分铜基本被完全浸出,大部分硒被浸出,少部分碲被浸出。

[0033] 进一步地,加入第一酸液后为保证能够反应充分,控制液固比大于或等于10ml/g,优选地为10~20mL/g。

[0034] 进一步地,为保证硒充分浸出,浸出时间大于或等于2h,优选为2~4h。

[0035] 进一步地,为保证硒具有更高的浸出率,氧分压为1.38~1.8MPa。

[0036] S2、二段浓酸浸出:将稀酸浸出渣置于硫酸浓度为80~120g/L的第二酸液中,采用氧压酸浸法使稀酸浸出渣与第二酸液充分反应。

[0037] 将一段浸出得到的稀酸浸出渣置于耐酸高压釜中,向其中加入硫酸浓度为80~120g/L的第二酸液。控制高压釜中温度为135~160℃,氧气分压1.25~1.8Mpa。进行氧压酸浸提取其中的碲。浸出完后进行固液分离。得到浓酸浸出液和浓酸浸出渣。

[0038] 在二段浓酸浸出过程中,稀酸浸出渣中含有的少量的硒被浸出,而稀酸浸出渣中含有的碲几乎被完全浸出。

[0039] 优选地,将得到的浓酸浸出液调浆至硫酸浓度为40~60g/L后,将其作为第一酸液用于一段稀酸浸出。

[0040] 进一步地,控制加入第二酸液后为保证能够反应充分,控制液固比大于或等于15mL/g,优选为15~25mL/g。

[0041] 进一步地,为保证碲充分浸出,浸出时间大于或等于2h,优选为2~4h。

[0042] 在本申请中,提供的废杂铜阳极泥为再生铜电解精炼过程产生,其主要成分(以质量百分数计)为Cu 5~35、Pb 5~20、Sn 4~15、Se 1~20、Te 0.5~5,其中Cu、Se和Te主要以Cu₂Se、Cu₂Te、CuAgSe等物相存在,Pb主要以PbSO₄形态存在,Sn主要以SnO₂形态存在。

[0043] 发明人研究Se-H₂O、Te-H₂O的电位-pH图发现增大溶液pH、Se氧化为HSeO₃⁻的平衡

电位逐渐降低,Se容易溶解;降低溶液pH、TeO氧化为 Te^{4+} 的平衡电位逐渐降低,TeO容易溶解;因此,在基本相同氧化气氛下,Se和TeO溶解对酸度的要求不同。

[0044] 本发明实施例提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,由于采用两段氧压浸出工艺,一段以稀酸浸出铜泥中的铜和大部分硒,二段以浓酸浸出铜泥中几乎全部的碲和剩余少部分硒。采用稀酸和浓酸两段氧压浸出的方式,能够保证铜泥中的硒和碲几乎完全被浸出。两段工艺还具有如下优点:(1)解决了传统加压浸出工艺中Se和Te浸出率不能都高的问题;(2)两段浸出过程中都为硫酸体系进行浸出,采用传统的回收工序回收浸出液中的Se和Te即可,不需要额外设计其他回收工序;(3)本发明工艺流程简单、物料消耗少、处理时间短、对环境较为友好。

[0045] 需要说明的是,一段稀酸浸出和二段浓酸浸出的顺序不可颠倒,若先用浓酸浸出,则会使硒的物相发生改变,导致硒难以浸出。

[0046] 本发明还提供了一种从废杂阳极铜泥中提取硒和碲的方法,包括本发明提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法。因此,该提取方法对铜泥中硒和碲的提取率高。

[0047] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0048] 本发明的所有实施例中,选用同种废杂铜阳极泥,废杂铜阳极泥主要成分以质量百分比计包括Cu 32.88%,Se 14.11%,Te 2.14%,Pb 3.49%,Sn 4.23%。

[0049] 实施例1

[0050] 本实施例提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,具体为:

[0051] 一段稀酸浸出:将废杂铜阳极泥置于耐酸高压釜中进行一段稀酸氧压浸Se,控制液固比为10mL/g,温度为150℃,硫酸浓度为50g/L,氧分压为1.5Mpa,时间2h。一次稀酸浸出渣含Cu、Se、Te分别为0.40%、1.14%、0.94%。

[0052] 二段浓酸浸出:将一段稀酸浸出渣置于耐酸高压釜中进行二段浓酸氧压浸Te,控制液固比为20mL/g,温度为150℃,硫酸浓度为90g/L,氧分压为1.5Mpa,时间2h。二次浓酸浸出渣含Cu、Se、Te分别为0.038%、0.35%、0.31%。

[0053] 实施例2

[0054] 本实施例提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,具体为:

[0055] 一段稀酸浸出:将废杂铜阳极泥置于耐酸高压釜中进行一段弱酸氧压浸Se,控制液固比为12.5mL/g,温度为160℃,硫酸浓度为40g/L,氧分压为1.6Mpa,时间3h,一次弱酸浸出渣含Cu、Se、Te分别为0.45%、1.25%、0.75%。

[0056] 二段浓酸浸出:将一段弱酸浸出渣置于耐酸高压釜中进行二段强酸氧压浸Te,控制液固比为25mL/g,温度为160℃,硫酸浓度为100g/L,氧分压为1.6Mpa,时间3h,二次强酸浸出渣含Cu、Se、Te分别为0.016%、0.28%、0.12%。

[0057] 实施例3

[0058] 本实施例提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,具体为:

[0059] 一段稀酸浸出:将废杂铜阳极泥置于耐酸高压釜中进行一段稀酸氧压浸Se,控制液固比为10mL/g,温度为135℃,硫酸浓度为60g/L,氧分压为1.25Mpa,时间4h。一次稀酸浸出渣含Cu、Se、Te分别为0.59%、1.35%、1.01%。

[0060] 二段浓酸浸出:将一段稀酸浸出渣置于耐酸高压釜中进行二段浓酸氧压浸Te,控制液固比为15mL/g,温度为135℃,硫酸浓度为120g/L,氧分压为1.25Mpa,时间4h。二次浓酸

浸出渣含Cu、Se、Te分别为0.05%、0.34%、0.15%。

[0061] 实施例4

[0062] 本实施例提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,具体为:

[0063] 一段稀酸浸出:将废杂铜阳极泥置于耐酸高压釜中进行一段稀酸氧压浸Se,控制液固比为18mL/g,温度为140℃,硫酸浓度为50g/L,氧分压为1.8Mpa,时间2h。一次稀酸浸出渣含Cu、Se、Te分别为0.67%、1.56%、1.25%。

[0064] 二段浓酸浸出:将一段稀酸浸出渣置于耐酸高压釜中进行二段浓酸氧压浸Te,控制液固比为22mL/g,温度为140℃,硫酸浓度为80g/L,氧分压为1.8Mpa,时间2h。二次浓酸浸出渣含Cu、Se、Te分别为0.045%、0.38%、0.19%。

[0065] 实施例5

[0066] 本实施例提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,具体为:

[0067] 一段稀酸浸出:将废杂铜阳极泥置于耐酸高压釜中进行一段稀酸氧压浸Se,控制液固比为15mL/g,温度为140℃,硫酸浓度为60g/L,氧分压为1.38Mpa,时间2h。一次稀酸浸出渣含Cu、Se、Te分别为0.37%、1.68%、0.96%。

[0068] 二段浓酸浸出:将一段稀酸浸出渣置于耐酸高压釜中进行二段浓酸氧压浸Te,控制液固比为18mL/g,温度为140℃,硫酸浓度为80g/L,氧分压为1.8Mpa,时间2h。二次浓酸浸出渣含Cu、Se、Te分别为0.035%、0.26%、0.18%。

[0069] 对比例1

[0070] 本对比例与实施例1基本相同,不同之处仅在于:两段均以稀酸作为酸液以浸出硒和碲,稀酸浓度与一段稀酸浸出所用的酸液相同。

[0071] 对比例2

[0072] 本对比例与实施例1基本相同,不同之处仅在于:两段均以浓酸作为酸液以浸出硒和碲,浓酸浓度与二段稀酸浸碲所用的酸液相同。

[0073] 对比例3

[0074] 本对比例与实施例1基本相同,不同之处仅在于:将一段稀酸浸出的酸液与二段浓酸浸出所用的酸液交换。

[0075] 实验例

[0076] 记录根据实施例1-5和对比例1-3提供的方法浸出前后废杂铜阳极泥和二次浓酸浸出渣的质量,以及二次浓酸浸出渣中各元素含量,计算各元素浸出率。将结果记录至表1中。

[0077] 表1各实施例和对比例的浸出率(%)

项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对比例1	对比例2	对比例3
Cu	99.97	99.98	99.93	99.94	99.95	98.61	99.60	99.75
Se	99.33	99.48	99.0	98.90	96.40	96.70	25.60	24.30
Te	96.13	99.50	97.2	96.40	96.60	75.2	96.1	95.8

[0078]

[0079] 通过表1能够看出,本发明提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,不仅能够完全浸出铜,并且能实现基本完全浸出硒和碲。而对比例1提供的方法对碲的浸出率明显较低。对比例2和对比例3对硒的提取率明显较低。说明只有采用先稀酸后浓酸氧压浸出才能实现硒和碲基本完全浸出。

[0080] 综上所述,本发明提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,由于采用两段氧压浸出工艺,一段以稀酸浸出铜泥中的铜和大部分硒,二段以浓酸浸出铜泥中几乎全部的碲和剩余少部分硒。采用稀酸和浓酸两段氧压浸出的方式,能够保证铜泥中的硒和碲几乎完全被浸出。两段工艺还具有如下优点:(1)解决了传统加压浸出工艺中Se和Te浸出率不能都高的问题;(2)两段浸出过程中都为硫酸体系进行浸出,采用传统的回收工序回收浸出液中的Se和Te即可,不需要额外设计其他回收工序;(3)本发明工艺流程简单、物料消耗少、处理时间短、对环境较为友好。

[0081] 发明提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法,由于包括本发明提供的从废杂阳极铜泥中浸出硒和碲的方法。因此,该提取方法不仅对铜的提取率高,对铜泥中硒和碲的提取率也高。

[0082] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

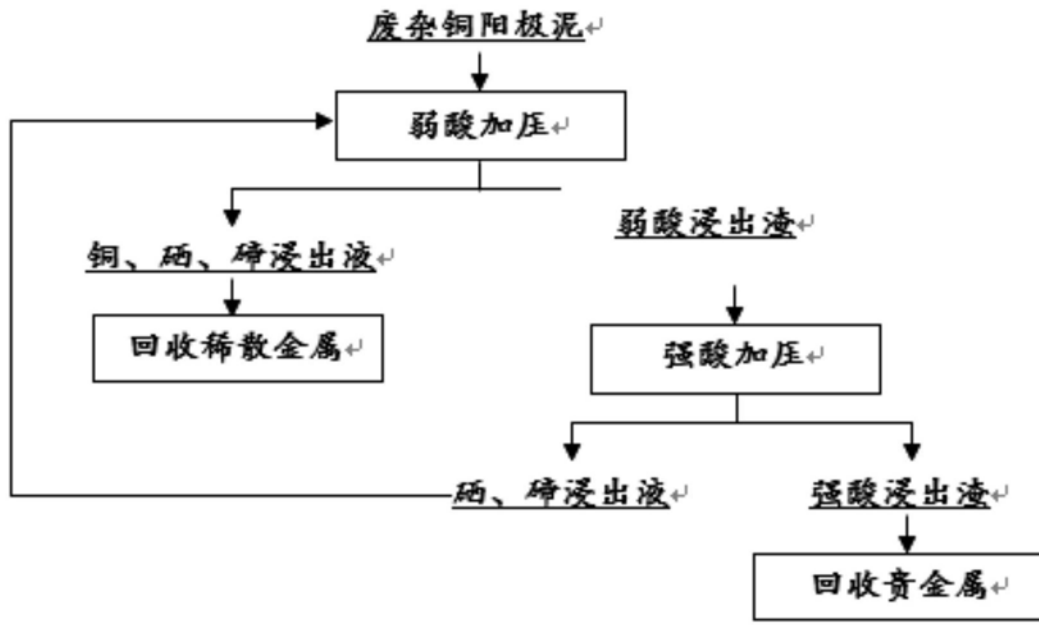


图1