



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105734293 A

(43)申请公布日 2016.07.06

(21)申请号 201610072554.1

C01B 17/027(2006.01)

(22)申请日 2016.02.02

(71)申请人 广州中科正川环保科技有限公司  
地址 510640 广东省广州市天河区科华街  
511号科研综合楼818室

(72)发明人 晏波 肖贤明 徐立成

(74)专利代理机构 广州新诺专利商标事务所有  
限公司 44100

代理人 卢颂昇

(51) Int. Cl.

C22B 7/00(2006.01)

C22B 15/00(2006.01)

C22B 19/30(2006.01)

C25C 1/12(2006.01)

C01G 45/10(2006.01)

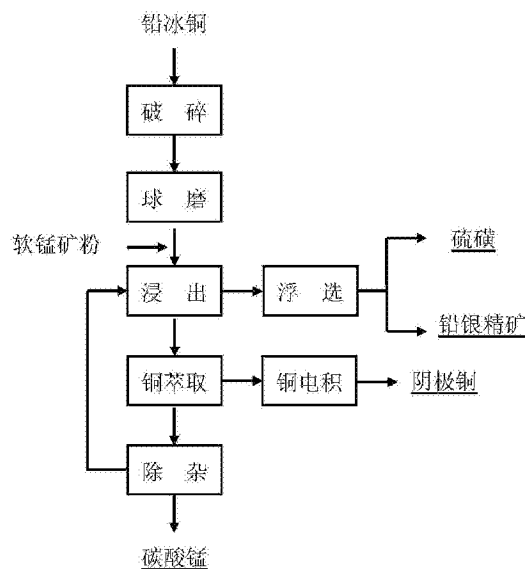
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

## (54)发明名称

一种高品位铅冰铜资源综合回收工艺

## (57)摘要

本发明公开了一种高品位铅冰铜资源综合回收工艺。本发明采用浸出、浮选等技术相结合回收铅冰铜中的Pb、Cu、Ag,并采用萃取技术回收添加的硫酸锰等副产品。工艺的主要特点在于:1)通过湿法工艺回收Cu、Zn等金属;2)浸出过程中需要添加软锰矿作为氧化剂,通过硫酸锰回收降低药剂使用成本;3)通过浸出渣浮选回收硫磺及银铅人造矿。本发明采用两矿法浸出,降低了铅冰铜资源回收成本,且可以控制回收过程中的二次污染,具有较高的经济效益和环境效益。



1. 一种高品位铅冰铜资源综合回收工艺,其特征在於,包括以下的处理方法和步骤:

1)浸出:铅冰铜经破碎、球磨至粒径 $<0.14\text{mm}$ 后,以软锰矿为氧化剂、以稀硫酸为浸出剂浸出回收Cu、Zn等金属元素;

2)浸出渣浮选:浸出渣经中和洗涤后,调节矿浆浓度浮选回收铅银矿和硫磺;

3)浸出液回收Cu:浸出液经萃取-反萃取,得到含Cu反萃液,并通过低电流密度电积回收电解铜;

4)萃余液除Fe、Zn及其它重金属:首先采用针铁矿法回收铜萃余液中的Fe,得到可以作为制备铁红的原料的针铁矿;然后,加入等化学计量的硫化物,回收Zn,沉淀经脱水制备锌人造矿;

5)硫酸锰制备:除Zn后上清液以萃取-反萃,制备硫酸锰;

6)废水处理:经硫酸锰萃取后余液中为工艺最终废水,废水主要污染指标物质为COD,采用中和破乳-活性炭吸附法可降低废水COD,使得废水COD含量低于 $30\text{mg/L}$ 。

2. 根据权利要求1所述的高品位铅冰铜资源综合回收工艺,其特征在於:步骤1)中,浸出温度 $60\text{--}95^{\circ}\text{C}$ ,浸出时间 $2\text{--}4\text{h}$ ,固液比 $4\text{--}5$ ,铅冰铜和软锰矿中铜、锌、锰等金属的浸出率 $>98\%$ ,铅、银入渣率 $>95\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的高品位铅冰铜资源综合回收工艺,其特征在於:步骤2)中,浸出渣经洗涤后,经1次粗选、1次精选回收硫磺,粗选药剂制度:硫化钠 $1\text{kg/t}$ ,分散剂羧甲基纤维素 $50\text{g/t}$ ,石灰 $2\text{kg/t}$ ,煤油 $200\text{g/t}$ ,2#油 $20\text{g/t}$ ;精选药剂制度为煤:2#油 $10\text{g/t}$ 。得到的浮选尾矿尾矿经1次粗选回收铅银矿,粗选药剂制度为:水玻璃 $1\text{kg/t}$ ,腐殖酸钠 $2\text{kg/t}$ ,石灰 $2\text{kg/t}$ ,丁黄 $120\text{g/t}$ ,2#油 $20\text{g/t}$ 。

4. 根据权利要求1所述的高品位铅冰铜资源综合回收工艺,其特征在於:步骤3)中,Cu萃取以浓度为 $20\%$ 的M5640为萃取剂,萃取相比为 $O/A=2:1$ ,以 $200\text{g/L}$ 硫酸为反萃取剂,反萃取相比为 $O/A=1:1$ ,反萃液电解低电流密度为 $150\text{A/m}^2$ 。

5. 根据权利要求1所述的高品位铅冰铜资源综合回收工艺,其特征在於:步骤4)中,铜萃余液采用针铁矿法除铁,温度 $95^{\circ}\text{C}$ ,以 $30\%$ 烧碱调节溶液pH值在 $2.5\text{--}3$ 之间,除铁后液铁含量 $<100\text{mg/L}$ ,除铁效率 $>95\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的高品位铅冰铜资源综合回收工艺,其特征在於:步骤4)中,除Fe后上清液加入硫化钠的加入量是根据溶液中Zn含量计算得到,过量 $10\%$ 。

7. 根据权利要求1所述的高品位铅冰铜资源综合回收工艺,其特征在於:步骤5)中,硫酸锰回收条件为:以 $30\%$  cynex272为萃取剂萃取回收Mn,以稀硫酸为反萃取剂,萃取相比为 $O/A=2:1$ ,反萃取相比 $O/A=1:2$ ,得到的反萃液中Mn含量大于 $50\text{g/L}$ ,以浓缩结晶法制备高纯硫酸锰。

8. 根据权利要求1所述的高品位铅冰铜资源综合回收工艺,其特征在於:步骤6)废水处理过程中,以石灰调节pH值至 $7\text{--}8$ ,然后以多孔性颗粒状活性炭吸附废水中有机物,活性炭加入量为 $100\text{g/L}$ ,活性炭颗粒粒径小于 $3\text{mm}$ ,活性炭需回收再生。

## 一种高品位铅冰铜资源综合回收工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于有色金属湿法冶金领域,特别是涉及一种高品位铅冰铜资源综合回收工艺。

### 背景技术

[0002] 冰铜渣是火法炼铅过程中产生的主要副产品,主要成分为Cu、Fe、Pb等,还含有Ag和贵金属。在铅冶炼出渣过程中,根据金属品位不同,冰铜渣出现分层,其中高品位铅冰铜位于渣上层,其Pb、Cu、Ag含量分别可达20%、30%及0.1%,俗称铅冰铜,具有较高的经济价值。

[0003] 大型炼铅企业通常采用火法熔炼工艺回收粗铅,熔炼工艺中加入焦炭、纯碱及铁屑。在粗铅回收过程中Cu品位得到富集,产生一种富冰铜产品,富冰铜产品再次经过火法冶炼,得到粗铜。即目前回收高品位铅冰铜的工艺包括一次熔炼、一次吹炼,且得到的产品为粗铅和粗铜,仍需再次冶炼。本工艺主要以火法为主,能耗高,环境污染严重,且工艺并未考虑Ag等其它有价金属的回收,造成严重资源浪费。

[0004] 目前对铅冰铜资源回收的湿法工艺也有较多的研究,主要包括焙烧-浸出、高压酸浸等方法,铅冰铜资源的湿法回收首先需要氧化冰铜渣中的Cu、Pb等金属,因此需要采用焙烧或投加氧化剂氧化,因此导致物料氧化前处理成本高,导致工业化实施难度较大。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高品位铅冰铜资源综合回收工艺,在硫酸体系中采用两矿法氧化浸出铅冰铜中的Cu、Zn等金属,同时将铅、硫、银等元素富集在浸出渣中。

[0006] 一种高品位铅冰铜资源综合回收工艺,包含以下步骤:

[0007] 1)浸出:铅冰铜经破碎、球磨至粒径 $<0.14\text{mm}$ 后,以软锰矿为氧化剂、以稀硫酸为浸出剂浸出回收Cu、Zn等金属元素;

[0008] 2)浸出渣浮选:浸出渣经中和洗涤后,调节矿浆浓度浮选回收铅银矿和硫磺;

[0009] 3)浸出液回收Cu:浸出液经萃取-反萃取,得到含Cu反萃液,并通过低电流密度电积回收电解铜;

[0010] 4)萃余液除Fe、Zn及其它重金属:首先采用针铁矿法回收铜萃余液中的Fe,得到可以作为制备铁红的原料的针铁矿;然后,加入等化学计量的硫化物,回收Zn,沉淀经脱水制备锌人造矿;

[0011] 5)硫酸锰制备:除Zn后上清液以萃取-反萃,制备硫酸锰;

[0012] 6)废水处理:经硫酸锰萃取后余液中为工艺最终废水,废水主要污染指标物质为COD,采用中和破乳-活性炭吸附法可降低废水COD,使得废水COD含量低于 $30\text{mg/L}$ 。

[0013] 本发明高品位铅冰铜资源综合回收工艺,步骤1)中,浸出温度 $60\text{--}95\text{°C}$ ,浸出时间 $2\text{--}4\text{h}$ ,固液比 $4\text{--}5$ ,铅冰铜和软锰矿中铜、锌、锰等金属的浸出率 $>98\%$ ,铅、银入渣率 $>95\%$ 。

[0014] 本发明高品位铅冰铜资源综合回收工艺,步骤2)中,浸出渣经洗涤后,经1次粗选、1次精选回收硫磺,粗选药剂制度:硫化钠1kg/t,分散剂羧甲基纤维素50g/t,石灰2kg/t,煤油200g/t,2#油20g/t;精选药剂制度为煤:2#油10g/t。得到的浮选尾矿尾矿经1次粗选回收铅银矿,粗选药剂制度为:水玻璃1kg/t,腐殖酸钠2kg/t,石灰2kg/t,丁黄120g/t,2#油20g/t。

[0015] 本发明高品位铅冰铜资源综合回收工艺,步骤3)中,Cu萃取以浓度为20%的M5640为萃取剂,萃取相比为O/A=2:1,以200g/L硫酸为反萃取剂,反萃取相比为O/A=1:1,反萃液电解低电流密度为150A/m<sup>2</sup>。

[0016] 本发明高品位铅冰铜资源综合回收工艺,步骤4)中,铜萃余液采用针铁矿法除铁,温度95℃,以30%烧碱调节溶液pH值在2.5-3之间,除铁后液铁含量<100mg/L,除铁效率>95%。

[0017] 本发明高品位铅冰铜资源综合回收工艺,步骤4)中,除Fe后上清液加入硫化钠的加入量是根据溶液中Zn含量计算得到,过量10%。

[0018] 本发明高品位铅冰铜资源综合回收工艺,步骤5)中,硫酸锰回收条件为:以30% cynex272为萃取剂萃取回收Mn,以稀硫酸为反萃取剂,萃取相比为O/A=2:1,反萃取相比O/A=1:2,得到的反萃液中Mn含量大于50g/L,以浓缩结晶法制备高纯硫酸锰。

[0019] 本发明高品位铅冰铜资源综合回收工艺,步骤6)废水处理过程中,以石灰调节pH值至7-8,然后以多孔性颗粒状活性炭吸附废水中有机物,活性炭加入量为100g/L,活性炭颗粒粒径小于3mm,活性炭需回收再生。

[0020] 借由上述技术方案,本发明具有如下优点和有益效果:

[0021] 1)采用两矿法浸出、浸出渣浮选、浸出液分离提纯可回收铅冰铜中的Cu、Pb、Ag、Zn、S等元素,且可通过萃取-反萃取回收硫酸锰,降低生产成本。

[0022] 2)工艺产生的废水可通过简单中和、活性炭吸附处理后可达标排放。

[0023] 3)工艺是一种清洁冶金过程,避免了火法回收过程废气、粉尘的二次环境污染,具有金属回收率高、废水可以达到零排放、投资额度低、规模可大可小、产业化容易等优点。

## 附图说明

[0024] 图1是使用本发明进行铅冰铜资源回收利用的湿法冶金处理工艺的流程示意图。

## 具体实施方式

[0025] 由图1可知,本发明提供一种高品位铅冰铜资源综合回收工艺,在硫酸体系中采用两矿法氧化浸出铅冰铜中的Cu、Zn等金属,同时将铅、硫、银等元素富集在浸出渣中。

[0026] 一种高品位铅冰铜资源综合回收工艺,包含以下步骤:

[0027] 1)浸出:铅冰铜经破碎、球磨至粒径<0.14mm后,以软锰矿为氧化剂、以稀硫酸为浸出剂浸出回收Cu、Zn等金属元素;

[0028] 2)浸出渣浮选:浸出渣经中和洗涤后,调节矿浆浓度浮选回收铅银矿和硫磺;

[0029] 3)浸出液回收Cu:浸出液经萃取-反萃取,得到含Cu反萃液,并通过低电流密度电积回收电解铜;

[0030] 4)萃余液除Fe、Zn及其它重金属:首先采用针铁矿法回收铜萃余液中的Fe,得到可

以作为制备铁红的原料的针铁矿；然后，加入等化学计量的硫化物，回收Zn，沉淀经脱水制备锌人造矿；

[0031] 5)硫酸锰制备：除Zn后上清液以萃取-反萃，制备硫酸锰；

[0032] 6)废水处理：经硫酸锰萃取后余液中为工艺最终废水，废水主要污染指标物质为COD，采用中和破乳-活性炭吸附法可降低废水COD，使得废水COD含量低于30mg/L。

[0033] 本发明工艺的主要特点在于：

[0034] 1)通过湿法工艺回收Cu、Zn等金属；2)浸出过程中需要添加软锰矿作为氧化剂，通过硫酸锰回收降低药剂使用成本；3)通过浸出渣浮选回收硫磺及银铅人造矿。

[0035] 为更好地理解本发明，下面结合实施例进一步阐明本发明的内容，但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。以下百分含量均为质量百分含量。

[0036] 实施例1

[0037] 一种高品位铅冰铜资源综合回收工艺，采用湖南郴州某工厂产生的铅冰铜成分见表1，由表1可见，铅冰铜中Pb、Cu、Ag含量分别达到了23.68%、33.88%及0.18%，回收价值较高。

[0038] 此铅冰铜样品经干式破碎、粉磨至粒径 $<0.14\text{mm}$ 后，取50g铅冰铜样品，加入到盛有250ml浓度为 $2\text{mol/L}$ 硫酸溶液的烧杯中，同时加入理论量软锰矿，将此烧杯置于已升温到 $95^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中，搅拌2h后过滤。

[0039] 浸出试验结果见表1，由表可见，采用两矿法-硫酸浸出时，Cu、Zn的浸出回收率分别达到了98.81%及98.76%，Pb、Ag浸出率较低，大多赋存与浸出渣中。由于加入的含Mn 56%的软锰矿，在浸出过程中未全部转移至浸出液中。

[0040] 表1 两矿法浸出试验结果

[0041]

元素名称	Fe	Pb	Zn	Cu	Ag	Mn	S
铅冰铜样品%	4.72	23.68	1.13	33.88	0.18	0.82	10
浸出渣%	0.52	43.31	0.03	0.77	3105	2.14	22
浸出率%	94.12	3.24	98.76	98.81	9.98	/	/

[0042] 由上述表1的结果可以看出，浸出渣产率为铅冰铜及加入软锰矿总质量的52%，浸出渣洗涤后浮选，得到硫磺和铅银矿。硫磺精矿品位为43%，银铅人造矿Ag、Pb品位分别为60.6%及0.44%。

[0043] 浸出液经萃取电积得到阴极铜，铜萃余液除铁、回收锌及重金属后，萃取回收Mn，经萃取反萃得到含Mn反萃液浓度为54g/L，直接蒸发结晶制备硫酸锰。Mn萃取余液经调碱中和至 $\text{pH}=8$ ，后以 $100\text{g/L}$ 活性炭吸附，出水COD含量为 $22\text{mg/L}$ 。

[0044] 实施例2

[0045] 一种高品位铅冰铜资源综合回收工艺，采用湖南郴州某工厂产生的铅冰铜，其主要成分分析见表2，其Cu、Pb、Ag含量分别达到了21.10%、21.70%及Ag 0.08%。取冰铜渣样品2kg，经干式破碎粉末至粒径 $<0.14\text{mm}$ 。取50g粉磨后铅冰铜样品，加入到盛有250ml浓度为 $2\text{mol/L}$ 硫酸溶液的烧杯中，同时加入理论量软锰矿，将此烧杯置于已升温到 $90^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中，搅拌2h后过滤。

[0046] 浸出效率分析见表2，由表2可见，经浸出处理，铅冰铜中Cu、Zn浸出率分别达到

96.43%及91.76%。Pb、Ag主要富集于浸出渣中，Pb、Ag含量分别达到了42.55%及0.15%，浸出渣中有效S含量达到24%。

[0047] 浸出渣洗涤后浮选，得到硫磺和铅银矿。硫磺精矿含有效S为41%，银铅矿分别含Pb、Ag59.57%及0.21%。浸出液经萃取电积得到阴极铜，铜萃余液除铁、回收锌及重金属后，分别得到电解Cu、针铁矿及Zn人造矿。Zn沉淀上清液经Mn萃取-反萃取可得到含Mn 59g/L的硫酸锰溶液。Mn萃取余液经调碱中和后以活性炭吸附，出水COD含量低于30mg/L。

[0048] 表2 两矿法浸出试验结果

[0049]

元素名称	Fe	Pb	Zu	Cu	Ag	Mn	S
铅冰铜样品%	9.22	21.70	0.43	21.10	0.08	0.41	13
浸出渣%	1.79	42.55	0.07	1.41	0.15	7.13	24
浸出率(以渣计)%	90.07	1.09	91.76	96.43	5.11	92.46	/

[0050] 通过实例1及实例2说明，采用两矿法浸出、浸出渣浮选、浸出液分离提纯可回收铅冰铜中的Cu、Pb、Ag、Zn、S等元素，且可通过萃取-反萃取回收硫酸锰，降低生产成本。工艺产生的废水可通过简单中和、活性炭吸附处理后可达标排放。本工艺是一种清洁冶金过程，避免了火法回收过程废气、粉尘的二次环境污染，具有金属回收率高、废水可以达到零排放、投资额度低、规模可大可小、产业化容易等优点。

[0051] 以上所述，仅是本发明的较佳实施例，并非对本发明作任何形式上的限制，故凡是未脱离本发明技术方案内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均仍属于本发明技术方案的范围。

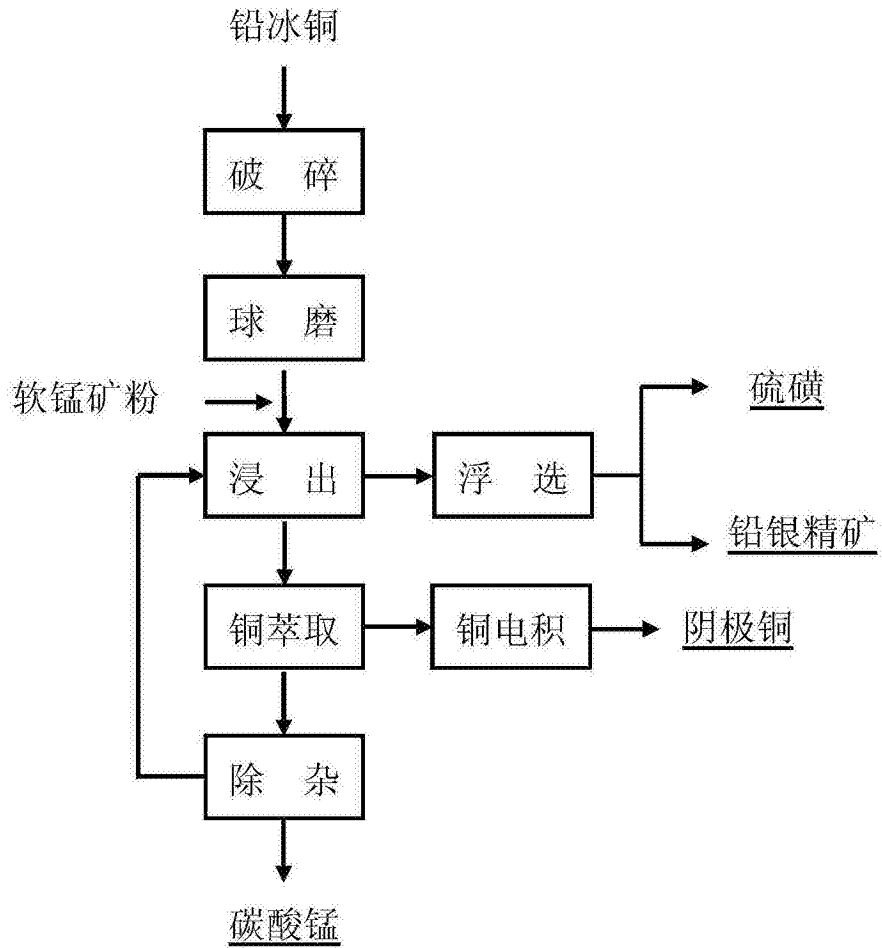


图1