



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108517538 B

(45)授权公告日 2019.11.29

(21)申请号 201810306946.9

C22B 30/06(2006.01)

(22)申请日 2018.04.08

C22B 3/42(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C22B 30/04(2006.01)

申请公布号 CN 108517538 A

C22B 23/00(2006.01)

(43)申请公布日 2018.09.11

(56)对比文件

(73)专利权人 长沙华时捷环保科技发展股份有限公司

CN 105603190 A,2016.05.25,说明书第[0005]-[0014]段.

地址 410005 湖南省长沙市高新开发区欣盛路673号

CN 1087687 A,1994.06.08,说明书第1页第3段,第2页第2段.

(72)发明人 蒋晓云 夏栋 易亚男

CN 104962738 A,2015.10.07,全文.

(74)专利代理机构 湖南兆弘专利事务所(普通合伙) 43008

CN 103725888 A,2014.04.16,全文.

代理人 黄丽

CN 1134989 A,1996.11.06,全文.

(51)Int.Cl.

CN 1752235 A,2006.03.29,

C25C 1/12(2006.01)

CN 106086936 A,2016.11.09,

C25C 7/06(2006.01)

JP S6050192 A,1985.03.19,

C22B 7/00(2006.01)

CN 104962738 A,2015.10.07,

C22B 3/24(2006.01)

张素霞等.离子交换树脂脱除铜电解液中的铈和铋.《有色金属(冶炼部分)》.2015,(第9期),55-56.

C22B 30/02(2006.01)

审查员 张芳

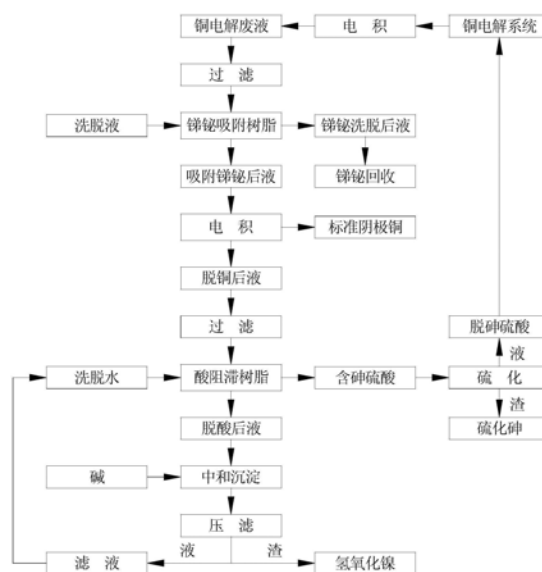
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

铜电解废液综合回收处理的方法

(57)摘要

本发明公开了一种铜电解废液综合回收处理的方法,该方法包括(1)铈铋吸附:将铜电解废液用铈铋吸附树脂吸附铈铋后,得吸附铈铋后液,树脂吸附饱和后,反洗再生得铈铋洗脱后液进行铈铋回收;2)电积脱铜:吸附铈铋后液进行电积得阴极铜;3)酸盐分离:将电积脱铜后液用酸阻滞树脂吸附砷和硫酸后,得到脱酸后液,树脂吸附饱和后,用水反洗再生得含砷硫酸洗脱后液;4)镍、砷回收:将脱酸后液加碱沉镍过滤得镍产品,得滤液返回当酸阻滞树脂洗脱水使用。本发明在铜电解废液脱杂的同时,高效实现了铜、砷、铈、铋、镍等的分类回收,降低了铜电解系统除杂的成本。



CN 108517538 B

1. 一种铜电解废液综合回收处理的方法,包括以下步骤:

(1) 铋吸附:将铜电解废液过滤后,通过铋吸附树脂对铜电解废液中的铋进行吸附,得到吸附铋后液;所述铋吸附树脂吸附饱和后,用洗脱液对铋吸附树脂反洗再生,得到铋洗脱后液,对铋洗脱后液进一步回收铋;

(2) 电积脱铜:将吸附铋后液进行电积,得到标准阴极铜和脱铜后液;

(3) 酸盐分离:将脱铜后液过滤后,通过酸阻滞树脂对脱铜后液中的砷和硫酸进行阻滞吸附,得到低砷低酸的脱酸后液;所述酸阻滞树脂吸附饱和后,用水反洗再生,所得洗脱后液为含砷硫酸溶液;

(4) 镍、砷回收:将脱酸后液加碱调节pH,使脱酸后液中的镍金属离子中和沉淀后,过滤,完成铜电解废液的综合回收处理。

2. 根据权利要求1所述的铜电解废液综合回收处理的方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述铋吸附树脂对铜电解废液中的铋、砷吸附率均达85%以上;

所述步骤(2)中,所述脱铜后液为铜离子浓度降至0.5g/L~10g/L的脱铜后液;

所述步骤(3)中,所述酸阻滞树脂对脱铜后液中的砷和硫酸均吸附85%以上;

所述步骤(4)中,所述pH为7.5~8.5。

3. 根据权利要求1所述的铜电解废液综合回收处理的方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述铋吸附树脂为氨基磷酸螯合树脂或硅基铝基无机铋吸附材料;

所述步骤(3)中,所述酸阻滞树脂为强碱性阴离子交换树脂。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的铜电解废液综合回收处理的方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述洗脱液为盐酸溶液、磷酸溶液、盐酸和磷酸的混合液或者盐酸和氯化钠的混合液;所述盐酸溶液的浓度为3mol/L~6mol/L,所述磷酸溶液的浓度为0.5mol/L~3mol/L,所述盐酸和磷酸的混合液中盐酸的浓度为0.5mol/L~3mol/L,所述盐酸和磷酸的混合液中磷酸的浓度为0.5mol/L~3mol/L,所述盐酸和氯化钠的混合液中盐酸的浓度为0.5mol/L~3mol/L,所述盐酸和氯化钠的混合液中氯化钠的浓度为2mol/L~6mol/L。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的铜电解废液综合回收处理的方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述电积的温度为40℃~70℃,所述电积采用的电流密度为50A/m²~1000A/m²。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的铜电解废液综合回收处理的方法,其特征在于,所述步骤(3)中,所述含砷硫酸溶液通过加入硫化剂进行硫化沉淀,经过滤后,所得滤渣为硫化砷产品,所得滤液为硫酸,所得滤液返送至电解液循环系统;

所述步骤(4)中,所得滤渣作为镍产品,所得滤液返回至步骤(3)中作为酸阻滞树脂的洗脱水使用。

7. 根据权利要求1~3中任一项所述的铜电解废液综合回收处理的方法,其特征在于,所述步骤(4)中,所述碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钠和碳酸钾中的一种或多种。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的铜电解废液综合回收处理的方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述铜电解废液以5BV/h~30BV/h的速度通过铋吸附树脂,所述洗脱液以1BV/h~25BV/h的速度通过铋吸附树脂;

所述步骤(3)中,所述脱铜后液以3BV/h~25BV/h的速度通过酸阻滞树脂,所述水以

3BV/h~25BV/h的速度通过酸阻滞树脂。

9. 根据权利要求1~3中任一项所述的铜电解废液综合回收处理的方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述铜电解废液采用1 μ m~5 μ m滤孔过滤;所述步骤(3)中,所述脱铜后液采用1 μ m~5 μ m滤孔过滤。

10. 根据权利要求1~3中任一项所述的铜电解废液综合回收处理的方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述铜电解废液的含铜浓度为5g/L~50g/L,含锑浓度为0.05g/L~2g/L,含铋浓度为0.05g/L~2g/L,含硫酸浓度为150g/L~400g/L,含镍浓度为3g/L~30g/L,含砷浓度为0~20g/L。

铜电解废液综合回收处理的方法

技术领域

[0001] 本发明属于铜冶炼行业,涉及一种铜电解废液综合回收处理的方法,具体涉及一种铜电解废液综合回收镉、铋、镍、砷等元素并生产标准阴极铜的方法。

背景技术

[0002] 在铜电解精炼过程中,铜阳极中的镉、铋等杂质元素不断溶解并在铜电解液中积累,当杂质含量富集达到一定浓度时就会和铜一起在阴极上析出,影响电积阴极铜的品质。

[0003] 目前国内传统铜电解液净化工艺,是从铜电解液循环系统中开路部分溶液,先通过蒸发结晶后得到粗制硫酸铜结晶,结晶母液再电积脱铜脱杂形成含砷镉铋的黑铜泥,之后所得脱铜液溶液再返回铜电解液循环系统。若电解液中镍浓度过高,则需将脱铜液再进行浓缩结晶生产粗制硫酸镍后返回铜电解液循环系统。采用传统法能耗高,作业环境差,会产生大量黑铜泥,铜电解直收率低。

[0004] 对于现有管式电解槽旋流电解技术,在铜电解精炼过程中,铜离子浓度在30-45g/L以上时一般可采用传统槽式电积生产标准阴极铜。之后,可采用管式电解槽旋流电解法将铜离子浓度降至5-20g/L,也可生产品质较好的阴极铜。但当铜离子浓度低至5-20g/L以下后,因铜电解液中镉铋等杂质的影响,难以电积生产出成形的、品质较好的阴极铜。若采用硫化除杂工艺,大量铜离子也会被硫化沉淀需返炉处理。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种可高效综合回收铜电解废液中的镉、铋、镍、砷等元素并将铜生产为标准阴极铜的铜电解废液综合回收处理的方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案。

[0007] 一种铜电解废液综合回收处理的方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 镉铋吸附:将铜电解废液过滤后,通过镉铋吸附树脂对铜电解废液中的镉铋进行吸附,得到吸附镉铋后液;所述镉铋吸附树脂吸附饱和后,用洗脱液对镉铋吸附树脂反洗再生,得到镉铋洗脱后液,对镉铋洗脱后液进一步回收镉铋;

[0009] (2) 电积脱铜:将吸附镉铋后液进行电积,得到标准阴极铜和脱铜后液;

[0010] (3) 酸盐分离:将脱铜后液过滤后,通过酸阻滞树脂对脱铜后液中的砷和硫酸进行阻滞吸附,得到低砷低酸的脱酸后液;所述酸阻滞树脂吸附饱和后,用水反洗再生,所得洗脱后液为含砷硫酸溶液;

[0011] (4) 镍、砷回收:将脱酸后液加碱调节pH,使脱酸后液中的镍金属离子中和沉淀后,过滤,完成铜电解废液的综合回收处理。

[0012] 上述的铜电解废液综合回收处理的方法中,优选的,所述步骤(1)中,所述镉铋吸附树脂对铜电解废液中的镉、铋吸附率均达85%以上;

[0013] 所述步骤(2)中,所述脱铜后液为铜离子浓度降至0.5g/L~10g/L的脱铜后液;

- [0014] 所述步骤(3)中,所述酸阻滞树脂对脱铜后液中的砷和硫酸均吸附85%以上;
- [0015] 所述步骤(4)中,所述pH为7.5~8.5。
- [0016] 上述的铜电解废液综合回收处理的方法中,优选的,所述步骤(1)中,所述铈铋吸附树脂为氨基磷酸螯合树脂或硅基铝基无机铈铋吸附材料;
- [0017] 所述步骤(3)中,所述酸阻滞树脂为强碱性阴离子交换树脂。
- [0018] 上述的铜电解废液综合回收处理的方法中,优选的,所述步骤(1)中,所述洗脱液为盐酸溶液、磷酸溶液、盐酸和磷酸的混合液或者盐酸和氧化钠的混合液;所述盐酸溶液的浓度为3mol/L~6mol/L,所述磷酸溶液的浓度为0.5mol/L~3mol/L,所述盐酸和磷酸的混合液中盐酸的浓度为0.5mol/L~3mol/L,所述盐酸和磷酸的混合液中磷酸的浓度为0.5mol/L~3mol/L,所述盐酸和氯化钠的混合液中盐酸的浓度为0.5mol/L~3mol/L,所述盐酸和氯化钠的混合液中氯化钠的浓度为2mol/L~6mol/L。
- [0019] 上述的铜电解废液综合回收处理的方法中,优选的,所述步骤(2)中,所述电积的温度为40℃~70℃,所述电积采用的电流密度为50A/m²~1000A/m²。
- [0020] 上述的铜电解废液综合回收处理的方法中,优选的,所述步骤(3)中,所述含砷硫酸溶液通过加入硫化剂进行硫化沉淀,经过滤后,所得滤渣为硫化砷产品,所得滤液为硫酸,所得滤液返送至电解液循环系统;
- [0021] 所述步骤(4)中,所得滤渣作为镍产品,所得滤液返回至步骤(3)中作为酸阻滞树脂的洗脱水使用。
- [0022] 上述的铜电解废液综合回收处理的方法中,优选的,所述步骤(4)中,所述碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钠和碳酸钾中的一种或多种。
- [0023] 上述的铜电解废液综合回收处理的方法中,优选的,所述步骤(1)中,所述铜电解废液以5BV/h~30BV/h的速度通过铈铋吸附树脂,所述洗脱液以1BV/h~25BV/h的速度通过铈铋吸附树脂;
- [0024] 所述步骤(3)中,所述脱铜后液以3BV/h~25BV/h的速度通过酸阻滞树脂,所述水以3BV/h~25BV/h的速度通过酸阻滞树脂。
- [0025] 上述的铜电解废液综合回收处理的方法中,优选的,所述步骤(1)中,所述铜电解废液采用1μm~5μm滤孔过滤;所述步骤(3)中,所述脱铜后液采用1μm~5μm滤孔过滤。
- [0026] 上述的铜电解废液综合回收处理的方法中,优选的,所述步骤(1)中,所述铜电解废液的含铜浓度为5g/L~50g/L,含铈浓度为0.05g/L~2g/L,含铋浓度为0.05g/L~2g/L,含硫酸浓度为150g/L~400g/L,含镍浓度为3g/L~30g/L,含砷浓度为0~20g/L。
- [0027] 与现有技术相比,本发明的优点在于:
- [0028] (1) 本发明的方法在铜电解废液脱杂的同时,实现了铈、铋、砷、镍等的分类回收。
- [0029] (2) 本发明的方法可大幅度的降低铜电解系统中的铈铋等杂质,有利于提高铜电解过程中阴极铜的品质。
- [0030] (3) 本发明的方法大大提高了铜的直收率,所得阴极铜为标准铜无需返炉。
- [0031] (4) 本发明的方法大量减少了废水废渣的产生量。
- [0032] (5) 本发明的方法降低了铜电解系统除杂的成本,大幅降低了能耗。

附图说明

[0033] 图1为本发明实施例中铜电解废液综合回收处理方法的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0034] 以下结合说明书附图和具体优选的实施例对本发明作进一步描述,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0035] 以下实施例中所采用的材料和仪器均为市售。

[0036] 一种铜电解废液综合回收处理的方法,包括以下步骤:

[0037] (1) 铈铋吸附:将铜电解废液用1-5 μm 滤孔过滤后,先通过铈铋吸附树脂,铜电解废液中的铈铋吸附率达85%以上,得到吸附铈铋后液。铈铋吸附树脂吸附饱和后,可用洗脱液反洗再生,对反洗下来的铈铋洗脱后液中的铈铋进一步回收。

[0038] 铈铋吸附具体过程如下:

[0039] (1.1) 吸附阶段为:将铜电解废液过滤后,以5-30BV/h的速度通过铈铋吸附树脂吸附,铜电解废液中的铈铋吸附率达85%以上,得到吸附铈铋后液;

[0040] (1.2) 洗脱阶段为:吸附饱和后,用洗脱液以1-25BV/h的速度通过铈铋吸附树脂进行洗脱再生,同时树脂吸附的铈铋被洗脱至铈铋洗脱后液中。铈铋洗脱后液可部分返回当洗脱液循环使用,部分开路用碱水解中和后,压滤得滤渣为铈铋沉淀产品,滤液则返回用于洗脱液的配制。

[0041] 上述铈铋吸附树脂为氨基磷酸螯合树脂或其他硅基等无机铈铋吸附材料。

[0042] 上述洗脱液可为3-6mol/L盐酸、0.5-3mol/L磷酸、或多种酸组成的混合酸(如0.5mol/L~3mol/L盐酸和0.5mol/L~3mol/L磷酸的混合液),以及0.5mol/L~3mol/L盐酸和2mol/L~6mol/L氯化钠混合物等。

[0043] 优选的,上述铜电解废液含铜浓度为5g/L~50g/L,含铈浓度为0.05g/L~2g/L,含铋浓度为0.05g/L~2g/L,含硫酸浓度为150g/L~400g/L,含镍浓度为3g/L~30g/L,含砷浓度为0~20g/L。

[0044] (2) 电积脱铜:将吸附铈铋后液用电解槽进行电积,可电积生产得到标准阴极铜,并可得到将铜离子浓度降至0.5g/L~10g/L的脱铜后液。

[0045] 上述采用管式旋流电解槽进行电积的温度为40-70 $^{\circ}\text{C}$,电流密度为50-1000A/ m^2 。

[0046] (3) 酸盐分离:将脱铜后液用1-5 μm 滤孔过滤后,通过酸阻滞树脂将脱铜后液中的砷和硫酸阻滞吸附85%以上,得到低砷低酸的脱酸后液。酸阻滞树脂吸附饱和后,可用洗脱水反洗再生,反洗下来的洗脱后液为含砷硫酸。

[0047] 酸阻滞树脂酸盐分离主要分吸附和洗脱两个阶段,具体过程如下:

[0048] (3.1) 吸附阶段为:将脱铜后液过滤后,以3-25BV/h的速度通过酸阻滞树脂进行酸吸附,可吸附脱铜后液中85%以上的硫酸和砷,得低砷低酸的脱酸后液。当脱酸后液中的酸度显著提高时,则树脂吸附饱和。

[0049] (3.2) 洗脱阶段为:酸阻滞树脂吸附饱和后,用水以3-25BV/h的速度通过酸阻滞树脂进行反洗再生,当洗脱后液中的硫酸浓度显著降低时,则树脂再生完成。同时,得到反洗下来的洗脱后液为含砷硫酸。洗脱阶段反洗下来的洗脱后液为含砷硫酸溶液,通过加入硫化氢或硫化钠等进行硫化沉淀,过滤。得滤渣为硫化砷产品,得滤液为硫酸则返回电解液循

环系统。

[0050] 上述酸阻滞树脂为强碱性阴离子交换树脂。

[0051] (4) 镍、砷回收：上述所得脱酸后液中含大量镍等金属离子，加碱调节pH，将其中的镍等金属离子中和沉淀后，过滤，得滤渣为镍产品，得滤液则可返回至步骤(3)作为酸阻滞树脂的洗脱水使用。

[0052] 实施例1：

[0053] 一种本发明的铜电解废液综合回收处理的方法，以某铜冶炼厂的铜电解废液为例，其铜电解废液成分为下表1所示，该方法的工艺流程如图1所示，包括以下步骤：

[0054] 表1铜电解废液成分

[0055]

成分	Cu	As	Sb	Bi	Ni	H ₂ SO ₄
----	----	----	----	----	----	--------------------------------

[0056]

浓度 (g/L)	16	13	0.37	0.34	15	235
----------	----	----	------	------	----	-----

[0057] (1) 铈铋吸附：

[0058] 铜电解废液经过过滤精度1 μ m滤膜过滤后，以10BV/h的速度通过铈铋吸附树脂吸附，得到吸附铈铋后液，成分如下表2所示：

[0059] 表2吸附铈铋后液成分

[0060]

成分	Cu	As	Sb	Bi	Ni	H ₂ SO ₄
浓度 (g/L)	16	13	0.03	0.02	15	231

[0061] 铈铋吸附树脂吸附饱和后，用5mol/L盐酸以1BV/h进行多次洗脱，得铈铋洗脱后液，所得树脂可返回进行吸附。

[0062] 在铈铋洗脱后液中加入液碱，进行中和水解，过滤，得滤渣铈铋产品。

[0063] 本实施例中，铈铋吸附树脂为D411氨基磷酸螯合树脂。

[0064] (2) 电积脱铜：

[0065] 将步骤(1)所得吸附铈铋后液在平均电流密度为300A/m²、温度为55℃情况下进行电积，得到2号阴极铜如下表3所示：

[0066] 表3阴极铜成分

[0067]

成分	Cu	Sb	Bi	Pb	Ag
含量 (%)	99.93	0.0005	0.0002	0.0014	0.0002

[0068] 电积所得电积脱铜后液如下表4所示：

[0069] 表4电积脱铜后液成分

[0070]

成分	Cu	As	Sb	Bi	Ni	H ₂ SO ₄
浓度 (g/L)	1.05	13.2	0.03	0.02	15.5	258

[0071] (3) 酸盐分离：

[0072] 将电积所得脱铜后液经过过滤精度1 μ m滤膜过滤后,以6BV/h的速度通过A-32FM酸阻滞树脂(采用强碱性阴离子交换树脂均可)进行酸吸附后,得脱酸后液。树脂吸附饱和后,用水以6BV/h的速度通过酸阻滞树脂进行洗脱再生,反洗下来的洗脱后液为含砷硫酸。如下表5所示:

[0073] 表5酸盐分离所得脱酸后液和洗脱后液成分

[0074]

成分(g/L)	Cu	As	Sb	Bi	Ni	H ₂ SO ₄
脱酸后液	0.91	0.93	0.03	0.02	14.1	24.4
洗脱后液	0.16	13.9	<0.01	<0.01	1.6	265

[0075] 在含砷硫酸洗脱后液中,定量加入硫化钠进行硫化沉淀,加入絮凝剂静置沉降,过滤。得滤渣硫化砷产品,得滤液为硫酸溶液,滤液可返送至前一工序铜电解系统中,经电积得到铜电解废液。

[0076] (4) 镍、砷回收

[0077] 在上述步骤(3)的脱酸后液中,加液碱(氢氧化钠)调节pH至7.5~8.5,使镍等金属中和沉淀,经过滤(可压滤),得滤渣镍产品,滤液可返回至步骤(3)中作为酸阻滞树脂的洗脱水使用。

[0078] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制。虽然本发明已以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限定本发明。任何熟悉本领域的技术人员,在不脱离本发明的精神实质和技术方案的情况下,都可利用上述揭示的方法和技术内容对本发明技术方案做出许多可能的变动和修饰,或修改为等同变化的等效实施例。因此,凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同替换、等效变化及修饰,均仍属于本发明技术方案保护的范围内。

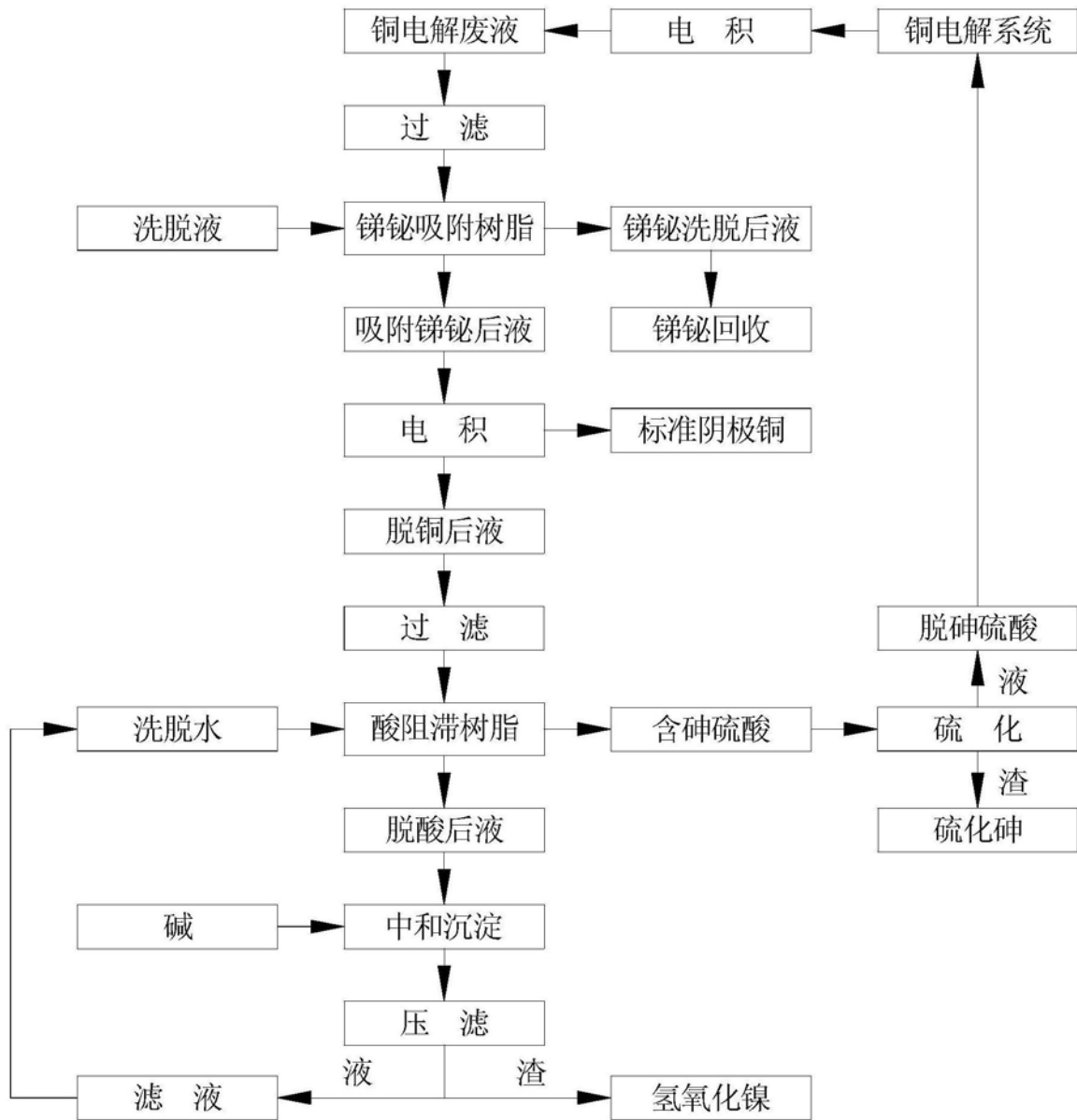


图1