



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107164786 A
(43)申请公布日 2017.09.15

(21)申请号 201710372637.7

(22)申请日 2017.05.24

(71)申请人 江西理工大学

地址 341000 江西省赣州市红旗大道86号

申请人 云南锡业股份有限公司铜业分公司

(72)发明人 汪金良 蔡兵 胡华舟 叶锋
浦绍增

(51) Int. Cl.

C25C 7/06(2006.01)

C25C 1/12(2006.01)

C22B 15/00(2006.01)

C22B 30/00(2006.01)

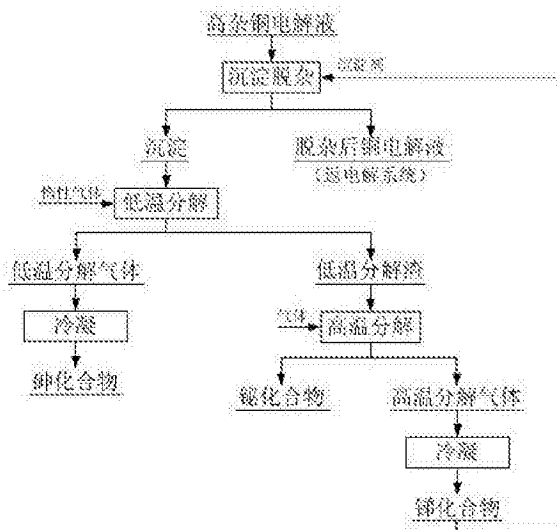
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种铜电解液沉淀脱杂的方法

(57)摘要

一种铜电解液沉淀脱杂的方法,是往铜电解液中加入锑化合物作为沉淀剂,将铜电解液中的砷、锑、铋共沉淀脱除,脱杂后铜电解液直接返回电解系统,含砷、锑、铋的沉淀采用梯度控温火法综合回收。沉淀首先在惰性气体保护下,进行低温分解得到低温分解气体和低温分解渣,低温分解气体经冷凝得到砷化合物,低温分解渣在气氛控制下进行高温分解,得到铋化合物和高温分解气体,高温分解气体经冷凝得到锑化合物,作为沉淀剂返回铜电解液沉淀脱杂工序。本发明将铜电解液中砷、锑、铋高效脱除同时,将砷、锑、铋以高纯化合物形式分别单独回收,具有流程短、操作简单、脱除率高、无“三废”排放、沉淀剂可重复使用、成本低廉等特点,适合大规模工业生产。



1. 一种铜电解液沉淀脱杂的方法,其特征在于,包括以下步骤:

a. 沉淀脱杂

将铜电解液放入搅拌槽中,加入三氧化二锑、四氧化二锑、五氧化二锑中的一种或几种混合物作为沉淀剂,进行沉淀脱杂,经过滤得脱杂后铜电解液和含砷、锑、铋的沉淀,脱杂后铜电解液直接返回铜电解系统;沉淀脱杂工艺条件为:铜电解液中铜的浓度为20.0-70.0 g/L、硫酸的浓度为100.0-500.0 g/L、砷的浓度为2.0-40.0 g/L、锑的浓度为0.01-5.0 g/L、铋的浓度为0.01-5.0 g/L,沉淀剂加入量为5.0-30.0 g/L,反应温度为25-95℃,时间为0.5-5.0小时;

b. 低温分解

含砷、锑、铋的沉淀在氩气或氮气保护下,进行低温分解得到低温分解气体和低温分解渣,低温分解气体经冷凝得到砷化合物;反应温度为500-900℃,时间为0.5-5.0小时;

c. 高温分解

低温分解渣在控制气氛的条件下,在950-1500℃的温度下高温分解0.5-5.0小时,得到高温分解气体和铋化合物;高温分解气体经冷凝得到的锑化合物,作为沉淀剂返回铜电解液沉淀脱杂工序;所述气氛为氩气、氮气、氧气、空气中的一种或几种气体,通过调整气氛中的含氧量,使得锑化合物的组分与沉淀剂的组分一致。

2. 根据权利要求1所述的一种铜电解液沉淀脱杂的方法,其特征在于,低温分解步骤中,所述氩气或氮气的体积百分含量为99.99%以上。

3. 根据权利要求1所述的一种铜电解液沉淀脱杂的方法,其特征在于,高温分解步骤中,所述氩气或氮气的体积百分含量为99.99%以上,所述氧气的体积百分含量为21.0%-100%。

4. 根据权利要求1所述的一种铜电解液沉淀脱杂的方法,其特征在于,所述方法可用于镍电解液的砷、锑、铋脱杂过程。

5. 根据权利要求1所述的一种铜电解液沉淀脱杂的方法,其特征在于,所述方法可用于锌电解液的砷、锑、铋脱杂过程。

一种铜电解液沉淀脱杂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有色金属湿法冶金过程中电解液的净化方法,特别是铜电解液中砷、锑、铋杂质脱除与综合回收的方法。

[0002]

背景技术

[0003] 随着炼铜工业的飞速发展,优质铜精矿越来越少,矿产阳极铜中砷、锑、铋等杂质含量呈不断上升趋势,造成铜电解液中砷、锑、铋含量高。由于砷、锑、铋的析出电位与铜的析出电位相近,当电解液中的砷、锑、铋含量达到一定浓度后,容易与铜一起在阴极析出,另外,电解液中的砷、锑、铋容易形成“漂浮阳极泥”粘附或机械夹杂在阴极铜上,从而影响阴极铜的质量。

[0004] 为保证铜电解过程正常进行,目前铜电解行业往往采用诱导法对电解液进行净化处理,以除去电解液中的砷、锑、铋等杂质,但对于高锑、高铋的铜电解液,该工艺脱杂效率低、净液量大、成本高、产生有毒气体环境污染大。近年来,国内外学者们一直在寻求新的铜电解液净化工艺,并开发出许多有效的除砷、锑、铋方法,其中包括锡酸及活性炭吸附净化,碳酸钡、碳酸锶共沉淀铋,吸附树脂吸附锑、铋,溶剂萃取砷、锑、铋等方法,但这些方法不同程度存在脱杂效率低、固定投资大、对电解液产生一定副作用等缺陷。专利申请201410333413.1、201510422489.6和201610775577.9,公开了铜电解液沉淀除杂的方法,以锑或/和铋的氧化物及其水合物为吸附剂或沉淀剂,脱除电解液中的砷、锑、铋,但这些方法共同点都是对所得固体沉淀物进行碱浸,从而再生沉淀剂,因此,存在工艺流程长、酸碱交替、试剂消耗大等缺陷,同时砷、锑、铋无法单独开路,并且还会产生多种废水,需要进一步回收处理。

发明内容

[0005] 本发明目的是提供一种能将铜电解液中砷、锑、铋高效脱除并单独开路回收,同时沉淀剂可再生重复使用的方法,具有工艺流程短、操作简单、脱除率高、无“三废”排放、沉淀剂可重复使用、成本低廉等特点,适合大规模工业生产。

[0006] 为达到上述目的,本发明采取的技术方案是:在铜电解液中加入锑化合物作为沉淀剂,将铜电解液中的砷、锑、铋共沉淀脱除,过滤得脱杂后铜电解液和含砷、锑、铋的沉淀。脱杂后铜电解液直接返回铜电解系统,沉淀采用梯度控温火法回收砷、锑和铋。沉淀首先在惰性气体保护下,进行低温分解得到低温分解气体和低温分解渣,低温分解气体经冷凝得到砷化合物,低温分解渣在气氛控制下进行高温分解,得到铋化合物和高温分解气体,高温分解气体经冷凝得到锑化合物,作为沉淀剂返回铜电解液沉淀脱杂工序。

[0007] 具体的工艺过程和工艺参数如下。

[0008] 1. 沉淀脱杂。将铜电解液放入搅拌槽中,加入三氧化二锑、四氧化二锑、五氧化二锑中的一种或几种混合物作为沉淀剂,进行沉淀脱杂,经过滤得脱杂后铜电解液和含砷、

锑、铋的沉淀,脱杂后铜电解液直接返回铜电解系统。沉淀脱杂工艺条件为:铜电解液中铜的浓度为20.0-70.0 g/L、硫酸的浓度为100.0-500.0 g/L、砷的浓度为2.0-40.0 g/L、锑的浓度为0.01-5.0 g/L、铋的浓度为0.01-5.0 g/L,沉淀剂加入量为5.0-30.0 g/L,反应温度为25-95℃,时间为0.5-5.0小时。

[0009] 2. 低温分解。含砷、锑、铋的沉淀在氩气或氮气保护下,进行低温分解得到低温分解气体和低温分解渣,低温分解气体经冷凝得到砷化合物。反应温度为500-900℃,时间为0.5-5.0小时。

[0010] 3. 高温分解。低温分解渣在控制气氛的条件下,在950-1500℃的温度下高温分解0.5-5.0小时,得到高温分解气体和铋化合物。高温分解气体经冷凝得到的锑化合物,作为沉淀剂返回铜电解液沉淀脱杂工序;所述气氛为氩气、氮气、氧气、空气中的一种或几种气体,通过调整气氛中的含氧量,使得锑化合物的组分与沉淀剂的组分一致。

[0011] 进一步地,低温分解步骤中,所述氩气或氮气的体积百分含量为99.99%以上。

[0012] 进一步地,高温分解步骤中,所述氩气或氮气的体积百分含量为99.99%以上,所述氧气的体积百分含量为21.0%-100%。

[0013] 所述各种试剂均为工业级试剂。

[0014] 与铜电解液砷、锑、铋脱除现有方法比较,本发明有以下优点:将铜电解液中的砷、锑、铋高效脱除,并通过梯度控温火法回收技术,将砷、锑和铋以高纯化合物形式综合回收,从而实现了砷、锑、铋杂质的高效脱除并单独开路,以及沉淀剂的重复使用,具有工艺流程短、操作简单、脱除率高、无“三废”排放、成本低廉等优点,适合大规模工业生产。

[0015] 本发明能广泛应用于从各种酸性溶液中脱除并综合回收砷、锑和铋,特别适合处理高砷、高锑、高铋的铜电解液,也可用于镍、锌电解液的砷、锑、铋脱杂过程。

附图说明

[0016] 图1:本发明工艺流程图示意图。

具体实施方式

[0017] 下面结合实施例,对本发明作进一步描述,以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。

[0018] 实施例1。

[0019] 往1 m³铜电解液中添加三氧化二锑15 kg,在温度85℃下反应1.0小时,过滤得脱杂后铜电解液0.99 m³和含砷、锑、铋的沉淀24.46 kg,铜电解液中砷、锑、铋的脱除率分别为68.89%、64.22%和92.75%,沉淀反应对铜电解液中铜和酸含量的影响甚微,沉淀脱杂结果如下。

元 素	Cu	As	Sb	Bi	H ₂ SO ₄
脱杂前铜电解液 g/L	43.50	7.60	0.25	1.12	175.00
脱杂前铜电解液g/L	43.85	2.38	0.09	0.08	176.39

[0020] 含砷、锑、铋的沉淀在体积百分含量为99.99%的氩气保护下,在温度为800℃下分解3 h,得到低温分解渣17.58 kg和低温分解气体,低温分解气体经冷凝得到纯度为98.59%的As₂O₃ 6.88 kg;低温分解渣在体积百分含量为99.99%的氩气保护下,在温度为1200℃下

分解2 h,得到1.28 kg纯度为92.69%的 Bi_2O_3 分解残渣和高温分解气体,高温分解气体经冷凝得到15.12 kg纯度为99.21%的 Sb_2O_3 ,作为沉淀剂返回铜电解液沉淀脱杂工序。

[0021] 实施例2。

[0022] 往1 m³铜电解液中添加五氧化二锑20 kg,在温度65 °C下反应1.5小时,过滤得脱杂后铜电解液0.99 m³和含砷、锑、铋的沉淀33.21 kg,铜电解液中砷、锑、铋的脱除率分别为72.15 %、87.04 %和93.14 %,沉淀反应对铜电解液中铜和酸含量的影响甚微,沉淀脱杂结果如下。

元 素	Cu	As	Sb	Bi	H ₂ SO ₄
脱杂前铜电解液 g/L	37.48	10.50	0.86	2.13	199.00
脱杂前铜电解液g/L	37.89	2.96	0.11	0.15	201.22

[0023] 含砷、锑、铋的沉淀在体积百分含量为99.99%的氩气保护下,在温度为700 °C下分解2.5 h,得到低温分解渣23.26 kg和低温分解气体,低温分解气体经冷凝得到纯度为99.04%的 As_2O_3 9.95 kg;低温分解渣在温度为1300 °C下分解3 h,分解时以50 Nm³/h通入空气,得到2.53 kg纯度为95.34%的 Bi_2O_3 分解残渣和高温分解气体,高温分解气体经冷凝得到20.72 kg纯度为99.56%的 Sb_2O_5 ,作为沉淀剂返回铜电解液沉淀脱杂工序。

[0024] 实施例3。

[0025] 往1 m³铜电解液中添加五氧化二锑32 kg和三氧化二锑8 kg,在温度75 °C下反应1.0小时,过滤得脱杂后铜电解液0.98 m³和含砷、锑、铋的沉淀60.19 kg,铜电解液中砷、锑、铋的脱除率分别为71.65 %、79.53 %和94.18 %,沉淀反应对铜电解液中铜和酸含量的影响甚微,沉淀脱杂结果如下。

元 素	Cu	As	Sb	Bi	H ₂ SO ₄
脱杂前铜电解液 g/L	67.45	18.37	1.09	1.58	156.00
脱杂前铜电解液g/L	68.61	5.29	0.23	0.09	158.67

[0026] 含砷、锑、铋的沉淀在体积百分含量为99.99%的氩气保护下,在温度为550 °C下分解3.0 h,得到低温分解渣42.90 kg和低温分解气体,低温分解气体经冷凝得到纯度为99.48%的 As_2O_3 17.29 kg;低温分解渣在温度为1250 °C下分解2.5 h,分解时以20 Nm³/h通入空气,得到1.96 kg纯度为96.58%的 Bi_2O_3 分解残渣和高温分解气体,高温分解气体经冷凝得到40.92 kg锑化合物,其中 Sb_2O_5 的质量百分含量为80.18%, Sb_2O_3 的质量百分含量为19.09%,该锑化合物作为沉淀剂返回铜电解液沉淀脱杂工序。

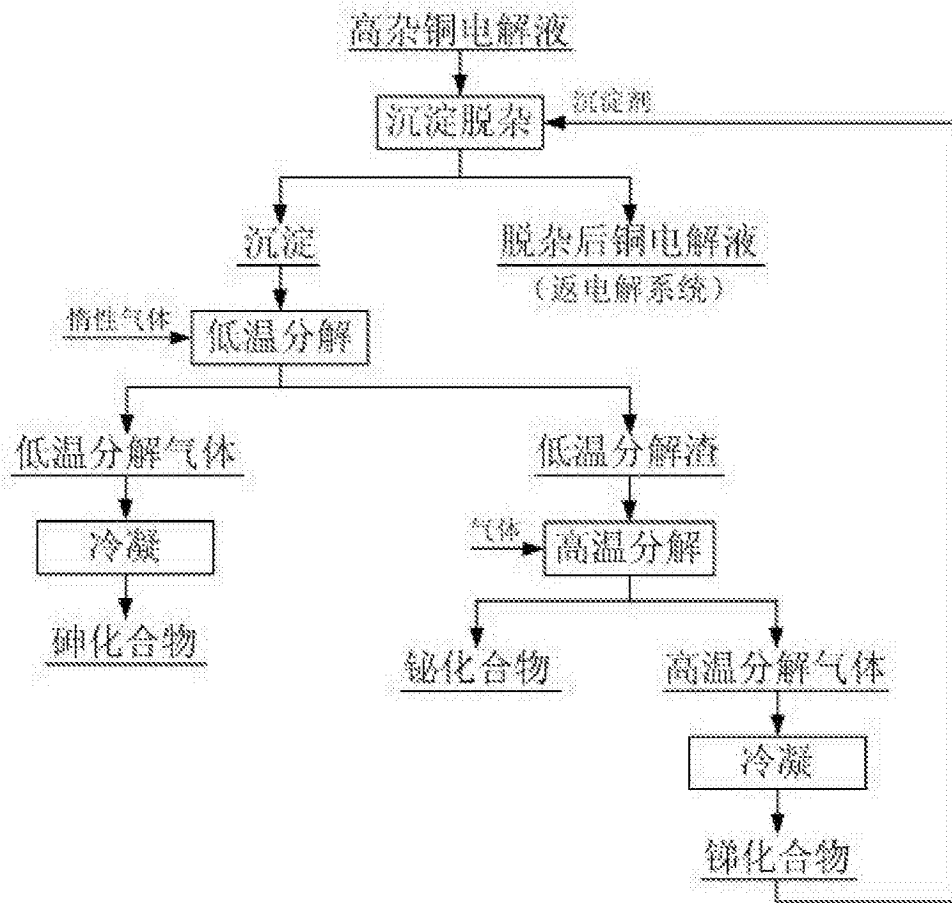


图1