



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106086435 B

(45)授权公告日 2018.01.30

(21)申请号 201610614059.9

C22B 15/00(2006.01)

(22)申请日 2016.07.31

C22B 23/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C22B 11/00(2006.01)

申请公布号 CN 106086435 A

(56)对比文件

CN 1920067 A, 2007.02.28,

(43)申请公布日 2016.11.09

CN 102690942 A, 2012.09.26,

(73)专利权人 贵州宏达环保科技有限公司

JP 2014025144 A, 2014.02.06,

地址 562409 贵州省黔西南布依族苗族自治州顶效镇合心社区

CN 104004917 A, 2014.08.27,

CN 104846202 A, 2015.08.19,

(72)发明人 李世平 曾光祥 赵兴梯 骆垚
周代江 王志斌

审查员 马丽

(74)专利代理机构 贵阳派腾阳光知识产权代理
事务所(普通合伙) 52110

代理人 管宝伟

(51)Int.Cl.

C22B 7/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法

(57)摘要

本发明涉及湿法冶金技术领域，尤其是一种从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法，通过研磨细，使得窑渣的硅玻璃体结构遭受破坏，并再加入20-30%占比的硫酸酸化后，再将其焙烧处理，使得硅玻璃体态结构遭受完全破坏，使得大量的成分裸露出来，再采用50-75g/L的硫酸溶液浸出处理，使得大量的铜残留在浸出液中，同时也使得部分钴、镍等成分进入浸出液中，并且结合萃取铜余液补硫酸后，再将其二次浸出处理，并对萃取钴，萃取铜的萃取剂进行选择，使得能够将浸出液中的钴，铜分离，并结合先进行铜的萃取分离，再进行钴的萃取分离，实现了浸出液中铜、钴、镍的分离，再结合对二次浸出渣采用硫脲浸出，水合肼还原，实现了窑渣中，铜、钴、镍、银的回收。

1. 一种从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法，其特征在于，将窑渣研磨至100目以上的细度，并加入浓硫酸，加入量为占窑渣质量20-30%，搅拌均匀，焙烧，浸出剂一次浸出，获得一次浸出渣和一次浸出液；将一次浸出液采用铜萃取剂萃取，得到负载铜有机相，并将负载铜有机相采用2mol/L的硫酸溶液反萃取铜，得到反萃取液和萃取铜余液；再将反萃取液电解，获得金属铜；萃取铜余液调硫酸浓度为100-120g/L后，用于对一次浸出渣进行浸出处理，获得二次浸出液和二次浸出渣；将二次浸出液返回一次浸出，进行循环后，将二次浸出液采用钴萃取剂萃取分离钴，得到萃取钴液和萃取钴余液；将萃取钴余液蒸发结晶，获得硫酸镍晶体；将二次浸出渣采用硫脲浸出处理，再用水合肼还原，得到金属银。

2. 如权利要求1所述的从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法，其特征在于，所述的焙烧，温度为500-600℃，焙烧时间为2-4h。

3. 如权利要求1所述的从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法，其特征在于，所述的铜萃取剂为Mextra1984或CP180的煤油体系萃取剂，其中Mextra1984或CP180的质量百分数为25-35%。

4. 如权利要求1所述的从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法，其特征在于，所述的钴萃取剂为P507或Cyanex272的煤油体系萃取剂，其中P507或Cyanex272的质量百分数为15-25%。

5. 如权利要求1所述的从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法，其特征在于，所述的浸出剂一次浸出是将焙烧处理后的窑渣，采用浓度为50-75g/L的硫酸溶液，在80-85℃，按照液固比为5-8，浸出2-3h，得到一次浸出液与一次浸出渣；将萃取铜余液补硫酸浓度至100-120g/L后，用于对一次浸出渣进行二次浸出处理，浸出温度为85-90℃，浸出时间为2-3h，液固比为5-8。

6. 如权利要求5所述的从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法，其特征在于，所述的硫酸溶液，其中还含有聚醚，聚醚浓度为0.5g/L。

7. 如权利要求1所述的从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法，其特征在于，所述的硫脲浸出，其条件为液固比为5，pH为1-1.5，硫脲浓度为40-60g/L，温度为80-90℃，浸出时间为5-7h。

8. 如权利要求1或7所述的从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法，其特征在于，所述的硫脲浸出，在浸出过程中，还添加有尿素，尿素的添加量为使得其浓度为5-10g/L。

一种从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法

技术领域

[0001] 本发明涉及湿法冶金技术领域，尤其是一种从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法。

背景技术

[0002] 对于含Zn、Cu、Fe、Co、Ni、Pb及高含量SiO₂的物料中的Zn和Pb的提取，一般都要通过转窑还原氧化焙烧来降低提取难度，使得锌和铅得到挥发富集，然后再进行湿法冶炼工艺提取，导致原料中的其他成分基本上都残留在窑渣中，而窑渣主要以二氧化硅、硅酸铁和硅酸钙等玻璃体的形式，对Cu、Co、Ni、Ag等有价金属形成包裹状态，使得对这些元素成分的回收难度较大；现有技术中，大多都是采用高温熔炼破坏玻璃体，使得Co、Ni、Ag等有价金属进入锍铜，再通过吹炼得到粗铜进行电解精铜，Ag从电解阳极泥中回收。而这种处理方式，导致能耗高，污染较大，而且有价金属回收流程长，回收率较低；而常规的湿法冶炼，使得窑渣中的玻璃体形态难以被破坏，导致有价金属难以被浸出，使得大量的窑渣得不到合理的处理，造成资源的浪费。

[0003] 为此，又有研究者通过磁选对铁、铜、银等进行富集后，使得回收率得到改善，但是，实际上，磁选效率较低，磁选后的尾矿中的有价金属含量依然较高，使得窑渣中有价金属的回收率较低。

[0004] 鉴于此，本研究者对上述物料处理后的窑渣进行磨细后，再将其进行处理，使得窑渣中有价金属的回收率得到提高，实现综合回收有价金属的方案，降低窑渣的资源浪费，为窑渣的处理方案提供了一种新思路。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术中存在的上述技术问题，本发明提供一种从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法。

[0006] 具体是通过以下技术方案得以实现的：

[0007] 一种从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法，将窑渣研磨至100目以上的细度，并加入浓硫酸，加入量为占窑渣质量20-30%，搅拌均匀，焙烧，浸出剂一次浸出，获得一次浸出渣和一次浸出液；将一次浸出液采用铜萃取剂萃取，得到负载铜有机相，并将负载铜有机相采用2mol/L的硫酸溶液反萃取铜，得到反萃取液和萃取铜余液；再将反萃取液电解，获得金属铜；萃取铜余液调硫酸浓度为100-120g/L后，用于对一次浸出渣进行浸出处理，获得二次浸出液和二次浸出渣；将二次浸出液返回一次浸出，进行循环后，将二次浸出液采用钴萃取剂萃取分离钴，得到萃取钴液和萃取钴余液；将萃取钴余液蒸发结晶，获得硫酸镍晶体；将二次浸出渣采用硫脲浸出处理，再用水合肼还原，得到金属银。

[0008] 为了实现富集，将萃取钴余液，萃取铜余液返回对一次浸出渣进行再次浸出处理后，再将二次浸出液返回返回循环处理，实现钴、镍的富集，循环次数为至少10次后，再将其进行钴、镍的分离，实现钴、镍的有效分离。

[0009] 所述的焙烧，温度为500-600℃，焙烧时间为2-4h。

[0010] 所述的铜萃取剂为Mextra1984或CP180的煤油体系萃取剂,其中Mextra1984或CP180的质量百分数为25-35%。

[0011] 所述的钴萃取剂为P507或Cyanex272的煤油体系萃取剂,其中P507或Cyanex272的质量百分数为15-25%。

[0012] 所述的浸出剂一次浸出是将焙烧处理后的窑渣,采用浓度为50-75g/L的硫酸溶液,在80-85℃,按照液固比为5-8,浸出2-3h,得到一次浸出液与一次浸出渣;将萃取铜余液补硫酸浓度至100-120g/L后,用于对一次浸出渣进行二次浸出处理,浸出温度为85-90℃,浸出时间为2-3h,液固比为5-8。

[0013] 所述的硫酸溶液,其中还含有聚醚,聚醚浓度为0.5g/L。

[0014] 所述的硫脲浸出,其条件为液固比为5,pH为1-1.5,硫脲浓度为40-60g/L,温度为80-90℃,浸出时间为5-7h。

[0015] 所述的硫脲浸出,在浸出过程中,还添加有尿素,尿素的添加量为使得其浓度为5-10g/L。

[0016] 研磨是采用球磨机或雷蒙磨机进行研磨。

[0017] 与现有技术相比,本发明的技术效果体现在:

[0018] 通过研磨细,使得窑渣的硅玻璃体结构遭受破坏,并再加入20-30%占比的硫酸酸化后,再将其焙烧处理,使得硅玻璃体态结构遭受完全破坏,使得大量的成分裸露出来,再采用50-75g/L的硫酸溶液浸出处理,使得大量的铜残留在浸出液中,同时也使得部分钴、镍等成分分散在浸出液中,并且结合萃取铜余液补硫酸后,再将其二次浸出处理,使得大部分的钴、镍等以硫酸盐的形态被浸出,并对萃取钴,萃取铜的萃取剂进行选择,使得能够将浸出液中的钴,铜分离,并结合先进行铜的萃取分离,再进行钴的萃取分离,实现了浸出液中铜、钴、镍的分离,再结合对二次浸出渣采用硫脲浸出,水合肼还原,实现了窑渣中,铜、钴、镍、银的回收。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体的实施方式来对本发明的技术方案做进一步的限定,但要求保护的范围不仅局限于所作的描述。

[0020] 试验列:

[0021] 某厂含锌、铅原料经回转窑还原氧化焙烧挥发后得到的窑渣,其化学成分为(%) : Cu 6.91、Zn 0.31、Fe 23.04、Si 21.4、H₂O 4.9、Ga0.12、Co0.13、Ni0.063、Ag229g/t。

[0022] 试验列1

[0023] 将窑渣样磨细至120目,取100g加浓硫酸15mL (27% × 矿) 搅拌混合均匀,在500℃下硫酸化焙烧3h;焙烧后按液固比L/S=5、浸液H₂SO₄=75g/L、温度T=85℃、浸出时间t=2.5h;浸出液中含:H₂SO₄43.8g/L、Cu6.43g/L、Zn0.23g/L、Fe8.5g/L、Co107mg/L、Ni66.3mg/L;并得浸出渣;浸出液用铜萃取剂Mextra1984(质量分数为30%)与煤油混合按相比A/O=2进行三级萃取铜,萃余液含Cu0.133g/L、Co106mg/L、Ni66.1mg/L,铜萃取率为97.9%;浸出渣按浸液H₂SO₄=100g/L、温度T=85℃、浸出时间t=2.5h;得到二次浸出液,含H₂SO₄87.6g/L、Cu1.47g/L、Zn0.12g/L、Fe4.3g/L、Co133mg/L、Ni65.4mg/L;二次浸出渣质量为58.8g,其中含Cu0.42%、Ag374g/t;铜浸出率为96.4%。

[0024] 试验列2:

[0025] 以试验列1之窑渣磨细至100目。取100g样加浓硫酸12.5mL (22.5%×矿) 搅拌混合均匀,在500℃下硫酸化焙烧2.5h;按试验列1之条件进行浸出处理,得到浸出液和浸出渣;浸出液中含H₂SO₄ 45.6g/L、Cu5.62g/L、Zn0.27g/L、Fe6.6g/L、Co98.4mg/L、Ni58.6mg/L;浸出液用铜萃取剂CP180(质量分数为30%)与煤油稀释剂混合按相比A/0=2进行三级萃取铜,萃余液含Cu0.098g/L、Co96.9mg/L、Ni56.3mg/L,铜萃取率为98.3%。按照试验列1中的条件,将浸出渣进行二次浸出,得二次浸出液,含H₂SO₄ 84.4g/L、Cu2.71g/L、Zn0.22g/L、Fe6.1g/L、Co68.1mg/L、Ni40.7mg/L;二次浸出渣质量为55.2g,含Cu0.69%、Co0.036、Ni0.025、Ag378g/t、SiO₂ 36.2%,浸出率(渣计):Cu 94.5%、Co84.7%、Ni78.1%。

[0026] 试验列3

[0027] 采用试验列1的窑渣为原料,采用试验列2中的二次浸出液按照试验列1中的浸出条件进行浸出处理,得到浸出液中,含H₂SO₄ 52.3g/L、Cu8.92g/L、Zn0.61g/L、Co174mg/L、Ni98.7mg/L。并采用试验列2中的萃取铜余液在补硫酸纸120g/L后,再进行浸出渣的二次浸出处理,得到的二次浸出液中含H₂SO₄ 96.2g/L、Cu3.51g/L、Co183mg/L、Ni104.5mg/L。通过将上述的浸出处理,使得铜、钴、镍有家金属得到富集,并且经过试验,在经过5次循环后,能够使得萃取铜余液中含Co754mg/L、Ni527mg/L,分别用P507和Cyanex272(质量度为30%)与煤油稀释剂混合后按相比A/0=2进行3级萃取Co,萃取率分别达到92.6%和94.3%。

[0028] 试验列4

[0029] 采用试验列3中的二次浸出后的浸出渣,用硫脲浸出银处理,浸出条件为液固比L/S=5,用硫酸调pH=1,硫脲和尿素加入量分别为50g/L、6g/L,温度T=80~85℃,浸出时间为6h;完成一次浸出;得到一次浸出银液与一次浸出银渣;再将一次浸出银渣进行二次浸出处理,浸出条件为L/S=6,pH=1,硫脲和尿素加入量分别为30g/L、4g/L,温度T=85~90℃,浸出时间为6h。浸出渣含银46g/t,Ag浸出率86.3%。

[0030] 对照例:

[0031] 某厂含锌、铅原料经回转窑还原氧化焙烧挥发后得到的窑渣,其化学成分为(%): Cu 6.91、Zn 0.31、Fe 23.04、Si 21.4、H₂O 4.9、Ga0.12、Co0.13、Ni0.063、Ag229g/t。

[0032] 对照例1

[0033] 将窑渣不加入硫酸,直接进行氧化焙烧处理,焙烧时间为1或3h,再将其浸出处理,浸出条件为液固比L/S=7、浸出液H₂SO₄(始)=60g/L、温度T=80~85℃、浸出时间t=3h;得到浸出液和浸出渣;将浸出渣按照液固比L/S=5、浸出液H₂SO₄(始)=150g/L、温度T=90℃、浸出时间t=3h;得到二次浸出液和二次浸出渣;检测二次浸出渣中的铜、钴、镍含量,得出:氧化焙烧1h有价金属的浸出率为:Cu 67.3%、Co53.8%、Ni47.5%;氧化焙烧3h有价金属的浸出率为:Cu 78.2%、Co71.4%、Ni62.9%。

[0034] 对照例2

[0035] 将对照例1中氧化焙烧3h的二次浸出渣按照试验列4中的条件,采用硫脲浸出银,Ag的浸出率为36.4%;或采用10%的HNO₃溶液浸出Ag,其浸出率只有4.5%。

[0036] 对照例3

[0037] 将窑渣强氧化焙烧,用10%的H₂O₂与窑渣混合均匀,温度为700℃焙烧3h;再将按照对照例1的进出条件进行浸出处理,得出浸出率为:Cu 86.7%、Co75.2%、Ni68.6%。二次浸

出渣分别按照对照例2中的硫脲或硝酸浸出,得出银的浸出率为42.5%、7.3%。

[0038] 对照例4

[0039] 将窑渣不进行焙烧,直接进行硫酸氧化浸出,浸出条件为:L/S=7,H₂O₂=20%×原料,浸出液H₂SO₄(始)=75g/L,温度T=85℃浸出3h;获得浸出液和浸出渣,再将浸出渣按照以下浸出条件进行处理L/S=5,H₂O₂=10%×原料,浸出液H₂SO₄(始)=100g/L,温度T=85℃浸出3h。得出二次浸出液和二次浸出渣,检测二次浸出渣,得出Cu的浸出率为65.4%。

[0040] 对照例5

[0041] 将试验例1中的窑渣采用氨水浸出,浸出条件为液固比L/S=8,浸出液为质量浓度为5%的氨水,PH=11~12常温浸出3h。得浸出液和浸出渣;将浸出液补加氨水质量2.5%后,常温浸出浸出渣处理4h,得到二次浸出液与二次浸出渣;其中浸出液中含Cu0.88g/L、Co3.75mg/L、Ni10.2mg/L;二次浸出液含Cu1.07g/L。

[0042] 再将上述的氨水浸出,采用(NH₄)₂SO₄+NaOH,调整浸出液pH为10~11,浸出液含Cu0.41g/L。

[0043] 实施例1

[0044] 一种从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法,将窑渣研磨至100目以上的细度,并加入浓硫酸,加入量为占窑渣质量25%,搅拌均匀,焙烧,浸出剂一次浸出,获得一次浸出渣和一次浸出液;将一次浸出液采用铜萃取剂萃取,得到负载铜有机相,并将负载铜有机相采用2mol/L的硫酸溶液反萃取铜,得到反萃取液和萃取铜余液;再将反萃取液电解,获得金属铜;萃取铜余液调硫酸浓度为110g/L后,用于对一次浸出渣进行浸出处理,获得二次浸出液和二次浸出渣;将二次浸出液返回一次浸出,进行循环后,将二次浸出液采用钴萃取剂萃取分离钴,得到萃取钴液和萃取钴余液;将萃取钴余液蒸发结晶,获得硫酸镍晶体;将二次浸出渣采用硫脲浸出处理,再用水合肼还原,得到金属银。

[0045] 所述的焙烧,温度为550℃,焙烧时间为3h。

[0046] 所述的铜萃取剂为Mextra1984或CP180的煤油体系萃取剂,其中Mextra1984或CP180的质量百分数为30%。

[0047] 所述的钴萃取剂为P507或Cyanex272的煤油体系萃取剂,其中P507或Cyanex272的质量百分数为20%。

[0048] 所述的浸出剂一次浸出是将焙烧处理后的窑渣,采用浓度为65g/L的硫酸溶液,在83℃,按照液固比为7,浸出2.5h,得到一次浸出液与一次浸出渣;将萃取铜余液补硫酸浓度至110g/L后,用于对一次浸出渣进行二次浸出处理,浸出温度为88℃,浸出时间为2.5h,液固比为7。

[0049] 所述的硫脲浸出,其条件为液固比为5,pH为1.3,硫脲浓度为50g/L,温度为85℃,浸出时间为6h。

[0050] 实施例2

[0051] 一种从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法,将窑渣研磨至100目以上的细度,并加入浓硫酸,加入量为占窑渣质量20%,搅拌均匀,焙烧,浸出剂一次浸出,获得一次浸出渣和一次浸出液;将一次浸出液采用铜萃取剂萃取,得到负载铜有机相,并将负载铜有机相采用2mol/L的硫酸溶液反萃取铜,得到反萃取液和萃取铜余液;再将反萃取液电解,获得金属铜;萃取铜余液调硫酸浓度为100g/L后,用于对一次浸出渣进行浸出处理,获得二次浸出液

和二次浸出渣；将二次浸出液返回一次浸出，进行循环后，将二次浸出液采用钴萃取剂萃取分离钴，得到萃取钴液和萃取钴余液；将萃取钴余液蒸发结晶，获得硫酸镍晶体；将二次浸出渣采用硫脲浸出处理，再用水合肼还原，得到金属银。

[0052] 所述的焙烧，温度为500℃，焙烧时间为2h。

[0053] 所述的铜萃取剂为Mextra1984或CP180的煤油体系萃取剂，其中Mextra1984或CP180的质量百分数为25%。

[0054] 所述的钴萃取剂为P507或Cyanex272的煤油体系萃取剂，其中P507或Cyanex272的质量百分数为15%。

[0055] 所述的浸出剂一次浸出是将焙烧处理后的窑渣，采用浓度为50g/L的硫酸溶液，在80℃，按照液固比为5，浸出2h，得到一次浸出液与一次浸出渣；将萃取铜余液补硫酸浓度至100g/L后，用于对一次浸出渣进行二次浸出处理，浸出温度为85℃，浸出时间为2h，液固比为5。

[0056] 所述的硫脲浸出，其条件为液固比为5，pH为1，硫脲浓度为40g/L，温度为80℃，浸出时间为5h。

[0057] 所述的硫脲浸出，在浸出过程中，还添加有尿素，尿素的添加量为使得其浓度为5g/L。

[0058] 实施例3

[0059] 一种从含铜窑渣中回收铜、钴、镍、银方法，将窑渣研磨至100目以上的细度，并加入浓硫酸，加入量为占窑渣质量30%，搅拌均匀，焙烧，浸出剂一次浸出，获得一次浸出渣和一次浸出液；将一次浸出液采用铜萃取剂萃取，得到负载铜有机相，并将负载铜有机相采用2mol/L的硫酸溶液反萃取铜，得到反萃取液和萃取铜余液；再将反萃取液电解，获得金属铜；萃取铜余液调硫酸浓度为120g/L后，用于对一次浸出渣进行浸出处理，获得二次浸出液和二次浸出渣；将二次浸出液返回一次浸出，进行循环后，将二次浸出液采用钴萃取剂萃取分离钴，得到萃取钴液和萃取钴余液；将萃取钴余液蒸发结晶，获得硫酸镍晶体；将二次浸出渣采用硫脲浸出处理，再用水合肼还原，得到金属银。

[0060] 所述的焙烧，温度为600℃，焙烧时间为4h。

[0061] 所述的铜萃取剂为Mextra1984或CP180的煤油体系萃取剂，其中Mextra1984或CP180的质量百分数为35%。

[0062] 所述的钴萃取剂为P507或Cyanex272的煤油体系萃取剂，其中P507或Cyanex272的质量百分数为25%。

[0063] 所述的浸出剂一次浸出是将焙烧处理后的窑渣，采用浓度为75g/L的硫酸溶液，在85℃，按照液固比为8，浸出3h，得到一次浸出液与一次浸出渣；将萃取铜余液补硫酸浓度至120g/L后，用于对一次浸出渣进行二次浸出处理，浸出温度为90℃，浸出时间为3h，液固比为8。

[0064] 所述的硫酸溶液，其中还含有聚醚，聚醚浓度为0.5g/L。

[0065] 所述的硫脲浸出，其条件为液固比为5，pH为1.5，硫脲浓度为60g/L，温度为90℃，浸出时间为7h。

[0066] 所述的硫脲浸出，在浸出过程中，还添加有尿素，尿素的添加量为使得其浓度为10g/L。