



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101709382 B

(45) 授权公告日 2011. 02. 16

(21) 申请号 200910227521. X

C25C 1/16(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 17

审查员 叶波

(73) 专利权人 新乡超能电源有限公司

地址 453000 河南省新乡市牧野区工业园区

(72) 发明人 闫俊峰 桑希冬

(74) 专利代理机构 郑州大通专利商标代理有限公司

公司 41111

代理人 白毅明

(51) Int. Cl.

C22B 7/04(2006. 01)

C22B 3/08(2006. 01)

C22B 3/26(2006. 01)

C22B 19/20(2006. 01)

C22B 17/00(2006. 01)

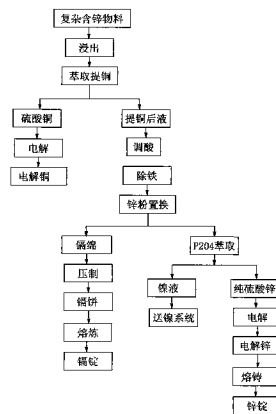
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种含锌物料中有价金属回收综合处理工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种冶金工业中有价金属回收利用的综合处理技术,特别是涉及一种复杂含锌物料中有价金属的综合回收处理工艺。对湿法炼锌生产中富含锌、镉、铜、镍有价金属的净化渣采用如下步骤进行综合处理:1) 浸出:首先对含锌物料用硫酸溶液浸泡,使其中的有价金属全部转入溶液中;2) 铜萃取:浸出得到的滤液进入铜萃取工序萃取提铜;3) 调酸:对从铜萃取得到的不含铜的溶液进入调酸处理,然后4) 将酸度 pH 值在 4.7 ~ 5.3 之间的滤液除铁,滤液进入下一工序置换除镉;5) 置换:在除铁后的溶液中加入锌粉,将溶液中的金属镉置换,得到海绵镉以及不含镉的溶液,不含镉的溶液备用,海绵镉经压制得到镉饼;6) 锌粉置换后液浓缩结晶,得到结晶硫酸锌。



1. 一种含锌物料中有价金属回收综合处理工艺,对湿法炼锌生产中富含锌、镉、铜、镍有价金属的净化渣进行综合处理,其特征是:所述的综合处理工艺,包括如下步骤:

1) 浸出:首先对含锌物料用硫酸溶液浸泡,调整硫酸溶液的 PH 值并控制在 1.2 ~ 1.8 之间,控制硫酸溶液的温度使之在 80 ~ 90 度,使其中的有价金属全部转入溶液中;然后,静置一个半小时,过滤,滤饼备用;

2) 铜萃取:浸出得到的滤液进入铜萃取工序萃取提铜,萃取提铜后得到两种产品,一种是合格的硫酸铜溶液,一种是不含铜的溶液;

3) 调酸:从铜萃取得到的不含铜的溶液进入调酸工序后,用含镉  $\geq 50\%$ ,铜  $\leq 1\%$  的物料调酸处理,将不含铜的溶液的 PH 值调整到 4.7 ~ 5.3 之间,静置一个半小时,过滤,滤饼进入浸出工序使用,滤液进入下一工序除铁;

4) 除铁:将酸度 PH 值在 4.7 ~ 5.3 之间的滤液除铁,首先用双氧水将 PH 值从 4.7 ~ 5.3 调整到 2.2 ~ 2.8,将溶液中的二价铁充分氧化为三价铁,然后升温至 60 ~ 70 度,再用石灰调整 PH 值到 4.7 ~ 5.3;然后静置一个半小时,过滤,滤饼备用,滤液进入下一工序置换除镉;

5) 置换:在除铁后的溶液中加入锌粉,将溶液中的金属镉置换,得到海绵镉以及不含镉的溶液,不含镉的溶液备用,海绵镉经压制得到镉饼;

6) 锌粉置换后液浓缩结晶,得到结晶硫酸锌。

2. 根据权利要求 1 所述的含锌物料中有价金属回收综合处理工艺,其特征是:在前述步骤 2) 的萃取提铜过程中,使用 AD100 作为铜萃取剂,萃取过程中铜进入 AD100 后,注入浓度为 180 ~ 200g/L 的稀硫酸将 AD100 中的铜离子反萃,得到合格的硫酸铜溶液,此硫酸铜溶液经过电解得到合格的阴极铜,电解后液作为萃取的反萃酸循环使用;萃取过程中浸出得到的滤液经过与 AD100 的混合分离以后,滤液中的金属铜进入 AD100 萃取剂中,得到的水溶液即为不含铜的溶液,此溶液为酸性溶液,进入下一工序调酸处理。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的含锌物料中有价金属回收综合处理工艺,其特征是:在步骤 5) 中,锌粉置换后得到的不含镉而富含锌的溶液,利用  $P_{204}$  萃取锌,以使溶液中的锌和镍、钴有效分离:溶液中的锌离子经过交换进入  $P_{204}$  萃取剂中,镍离子、钴离子被留在水溶液中;含有镍、钴离子的水溶液返回镍系统中回收镍、钴,富含锌的  $P_{204}$  萃取剂用浓度为 180 ~ 220g/L 的硫酸进行反萃,得到纯净的硫酸锌溶液,此溶液进入锌电解工序进行电解,得到高含量的锌板,锌板再经过熔铸得到产品锌锭。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的含锌物料中有价金属回收综合处理工艺,其特征是:在步骤 5) 中,锌粉置换后得到的海绵镉经过压制,得到镉饼,镉饼再在碱性介质下还原熔炼得到产品镉锭;置换得到的不含镉的溶液为富含锌的溶液,其中还含有少量的镍、钴有价金属。

## 一种含锌物料中有价金属回收综合处理工艺

[0001] 一、技术领域：本发明涉及一种冶金工业中有价金属回收利用的综合处理技术，特别是涉及一种复杂含锌物料中有价金属的综合回收处理工艺。

[0002] 二、背景技术：在湿法炼锌的生产过程中，会产生大量的净华渣（包括锌镉渣、铜镉渣、除镍钴渣、烟花炉渣等），这些渣含有大量的锌、镉、铜、镍等金属元素，对于大厂而言这些渣通常能够返回到生产系统中进行综合回收处理，而对于中小型炼锌厂而言，此类渣的处理是一个大难题，通常会作为废渣外卖，而下游的厂家会通过各式各样的方法回收其中的某一种或两种有价金属，其通常的流程是：中小型炼锌厂对湿法炼锌净化后产生的废弃液，利用锌粉进行置换，以除去其中的镉、铜和镍，净化后液送电解；对于滤出的锌镉渣等外卖处理到下游工厂。下游工厂通过对锌镉渣等进行浸出和除铁处理后，再利用锌粉进行置换，置换后液经过浓缩结晶，得到粗制结晶硫酸铁；对于置换后得到的镉绵，进一步压制成镉饼，再熔炼得到粗镉。上述处理方法简单粗陋，回收率低，不但造成资源的浪费，而且使重金属的污染扩散加重。

[0003] 目前多数依靠锌厂废弃渣进行回收处理的小厂基本上都是采用上述流程提取有价金属，有些则更为简陋。这种方法由于简单、容易实施、易于掌握而普遍被使用，由于购进原料价格比较低，企业具有一定的经济效益，但是因为其存在着生产粗放、回收不彻底、污染严重的问题，因此，对于人类生存的地球环境的破坏是相当严重的。如果是含铜的净化渣，则含铜相对富集的浸出渣通常被中小型炼锌厂作为铜原料直接外买。

[0004] 可见，为了提高资源的综合利用，减少“三废”污染，有必要对当前湿法炼锌净化渣的处理方法进行革命性的改革，使炼锌净化渣得到更有效的综合回收，使企业取得最大的经济效益和社会效益。

### 三、发明内容：

[0005] 本发明针对现有技术不足，提出一种含锌物料中有价金属回收综合处理工艺，通过控制生产环节的技术关键点，形成有效独特的生产工艺，从而比较完满地实现有价金属的综合回收，提高有价金属的回收率，同时极大地降低了生产过程对环境的危害污染。

[0006] 本发明所采用的技术方案：

[0007] 一种含锌物料中有价金属回收综合处理工艺，对湿法炼锌生产中富含锌、镉、铜、镍有价金属的净化渣进行综合处理，其包括如下步骤：

[0008] 1) 浸出：首先对含锌物料用硫酸溶液浸泡，调整硫酸溶液的PH值并控制在1.2～1.8之间，控制硫酸溶液的温度使之在80～90度，使其中的有价金属全部转入溶液中；然后，静置一个半小时左右，过滤，滤饼备用；

[0009] 2) 铜萃取：浸出得到的滤液进入铜萃取工序萃取提铜，萃取提铜后得到两种产品，一种是合格的硫酸铜溶液，一种是不含铜的溶液；

[0010] 3) 调酸：从铜萃取得到的不含铜的溶液进入调酸工序后，用含镉 $\geq 50\%$ ，铜 $\leq 1\%$ 的物料调酸处理，将不含铜的溶液的PH值调整到4.7～5.3之间，静置一个半小时左右，过滤，滤饼进入浸出工序使用，滤液进入下一工序除铁；

[0011] 4) 除铁:将酸度 PH 值在 4.7 ~ 5.3 之间的滤液除铁,首先用双氧水将 PH 值从 4.7 ~ 5.3 调整到 2.2 ~ 2.8,将溶液中的二价铁充分氧化为三价铁,然后升温至 60 ~ 70 度,再用石灰调整 PH 值到 4.7 ~ 5.3;然后静置一个半小时左右,过滤,滤饼备用,滤液进入下一工序置换除镉;

[0012] 5) 置换:在除铁后的溶液中加入锌粉,将溶液中的金属镉置换,得到海绵镉以及不含镉的溶液,不含镉的溶液备用,海绵镉经压制得到镉饼;

[0013] 6) 锌粉置换后液浓缩结晶,得到结晶硫酸锌。

[0014] 所述的含锌物料中有价金属回收综合处理工艺,在前述步骤 2) 的萃取提铜过程中,使用 AD100 作为铜萃取剂,萃取过程中铜进入 AD100 后,注入浓度为 180 ~ 200g/L 的稀硫酸将 AD100 中的铜离子反萃,得到合格的硫酸铜溶液,此硫酸铜溶液经过电解得到合格的阴极铜,电解后液作为萃取的反萃酸循环使用;萃取过程中浸出得到的滤液经过与 AD100 的混合分离以后,滤液中的金属铜进入 AD100 萃取剂中,得到的水溶液即为不含铜的溶液,此溶液为酸性溶液,进入下一工序调酸处理。

[0015] 所述的含锌物料中有价金属回收综合处理工艺,在前述步骤 5) 中,锌粉置换后得到的不含镉而富含锌的溶液,利用 P204 萃取锌,以使溶液中的锌和镍、钴有效分离:溶液中的锌离子经过交换进入 P204 萃取剂中,镍离子、钴离子被留在水溶液中;含有镍、钴离子的水溶液返回镍系统中回收镍、钴,富含锌的 P204 萃取剂用浓度为 180 ~ 220g/L 的硫酸进行反萃,得到纯净的硫酸锌溶液,此溶液进入锌电解工序进行电解,得到高含量的锌板,锌板再经过熔铸得到产品锌锭。

[0016] 所述的含锌物料中有价金属回收综合处理工艺,在前述步骤 5) 中,锌粉置换后得到的海绵镉经过压制,得到镉饼,镉饼再在碱性介质下还原熔炼得到产品镉锭;置换得到的不含镉的溶液为富含锌的溶液,其中还含有少量的镍、钴有价金属。

[0017] 本发明的有益积极效果:

[0018] 1、本发明含锌物料中有价金属的综合回收方法,彻底改变了原来粗放落后的生产方式,实现了对废渣的集中处理,回收率高,提高了资源利用率。利用当前最先进的有色冶金技术成果,进行科学组合,对许多锌、镉、铜、镍互相混杂的有色冶金、黑色冶金,甚至化工生产中生产的渣,均能回收处理。一是净化渣在浸出后的萃取提铜技术的应用,运用专门铜萃取剂对浸出液中的铜进行萃取,从而实现铜的富集与净化,得到的硫酸铜溶液,可以直接进行电解获得合格的阴极铜板;二是利用 P<sub>204</sub> 萃取剂对镍、钴金属进行萃取分离,得到纯净的硫酸锌溶液,分离出来的镍、钴等送去镍系统回收。

[0019] 2、本发明含锌物料中有价金属回收综合处理方法,对各种有价金属的回收率高,产生的三废污染很少,可以最大程度的减少污染,无论是从资源的综合利用角度,还是绿色环保角度都有重大意义。

[0020] 3、使用本发明含锌物料中有价金属回收综合处理方法,适用范围广泛,成本低,回收率高,可以最大程度的减少污染,具有很好的社会效益和经济效益。可以对许多锌、镉、铜、镍互相混杂的有色冶金、黑色冶金,甚至化工生产中生产的渣,均能回收处理,实现充分回收,原料来源广泛、价格低廉。由于上述复杂含锌物料的价格很低,其中有些金属不计价,铜的价格只其金属价格的 2 ~ 4 成,锌、镉价格不超过 6 成,经过测算,该项生产工艺技术在实际生产过程中,铜的生产总成本在 3.5 ~ 4.2 万元之间(视原料含量及价格而定),镉

的生产总成本在 2.5 ~ 2.9 万元之间（视原料中的含量及价格而定），锌的生产总成本在 1.2 ~ 1.4 万元之间（视原料中的含量及价格而定）。以目前市场上铜、锌、镉的价格计算，每吨铜的毛利为 0.8 ~ 1.5 万元，锌的毛利为 2 千 ~ 4 千元，镉的毛利为 7 千 ~ 1.1 万元，少量的镍和钴等也可以回收。

#### 四、附图说明：

[0021] 图 1：本发明复杂含锌物料中有价金属回收综合处理方法流程图

#### 五、具体实施方式：

[0022] 实施例一：参见图 1，本发明含锌物料中有价金属回收综合处理工艺，对湿法炼锌生产中富含锌、镉、铜、镍有价金属的净化渣进行综合处理，其包括如下步骤：

[0023] 1) 浸出：对复杂含锌物料用硫酸溶液浸泡，调整硫酸溶液 PH 值并控制在 1.5 左右，控制硫酸溶液的温度使之在 80 ~ 90 度，使其中的有价金属全部转入溶液中；然后，静置一个半小时左右，过滤，滤饼含 3 ~ 5% 的铜外卖；

[0024] 2) 萃取提铜：浸出得到的滤液进入铜萃取工序萃取提铜，萃取提铜后得到两种产品，一种是合格的硫酸铜溶液，一种是不含铜的溶液；

[0025] 3) 调酸：从铜萃取得到的不含铜的溶液进入调酸工序后，用高镉低铜的物料（含镉  $\geq 50\%$ ，铜  $\leq 1\%$ ）调酸处理，将 PH 调整到 5.0 左右，大约静置一个半小时左右过滤，滤饼含有 7 ~ 10% 的镉和 3 ~ 5% 的铜进入浸出工序使用，滤液进入下一工序除铁；

[0026] 4) 除铁：将酸度调整到 PH = 5.0 的溶液除铁，首先用双氧水将 PH 调整到 2.5 左右，将溶液中的二价铁充分氧化为三价，然后升温至约 60 度，再用石灰调整到 PH = 5.0，过滤，滤液进入下一工序置换除镉；滤饼含 3 ~ 5% 的镉备用；

[0027] 5) 置换：在除铁后的溶液中加入锌粉，将溶液中的金属镉置换，得到海绵镉以及不含镉的溶液；

[0028] 6) 锌粉置换后液浓缩结晶，得到结晶硫酸锌。

[0029] 在上述步骤 5) 中，锌粉置换后得到的海绵镉经过压制，得到镉饼，镉饼再在碱性介质下还原熔炼得到产品镉锭；置换得到的不含镉的溶液为富含锌的溶液，其中还含有少量的镍、钴有价金属。

[0030] 实施例二：参见图 1。本实施例复杂含锌物料中有价金属回收综合处理工艺，与实施例一不同的是：在所述步骤 2) 的萃取提铜过程中，使用 AD100 作为铜萃取剂，萃取过程中铜进入 AD100 后，注入浓度为 180 ~ 200g/L 的稀硫酸将 AD100 中的铜离子反萃，得到合格的硫酸铜溶液，此硫酸铜溶液经过电解得到合格的阴极铜，电解后液作为萃取的反萃酸循环使用；萃取过程中浸出得到的滤液经过与 AD100 的混合分离以后，滤液中的金属铜进入 AD100 萃取剂中，得到的水溶液即为不含铜的溶液，此溶液为酸性溶液，进入下一工序调酸处理。

[0031] 实施例三：参见图 1。本实施例复杂含锌物料中有价金属回收综合处理工艺，与实施例一不同的是：对锌粉置换后得到的不含镉而富含锌的溶液，进一步利用 P204 萃取锌，以使溶液中的锌和镍、钴有效分离；溶液中的锌离子经过交换进入 P204 萃取剂中，镍离子、钴离子被留在水溶液中；含有镍、钴离子的水溶液返回镍系统中回收镍、钴，富含锌的 P<sub>204</sub>

萃取剂用浓度为 200g/L 的硫酸进行反萃,得到纯净的硫酸锌溶液,此溶液进入锌电解工序进行电解,得到高含量的锌板,锌板再经过熔铸得到产品锌锭。

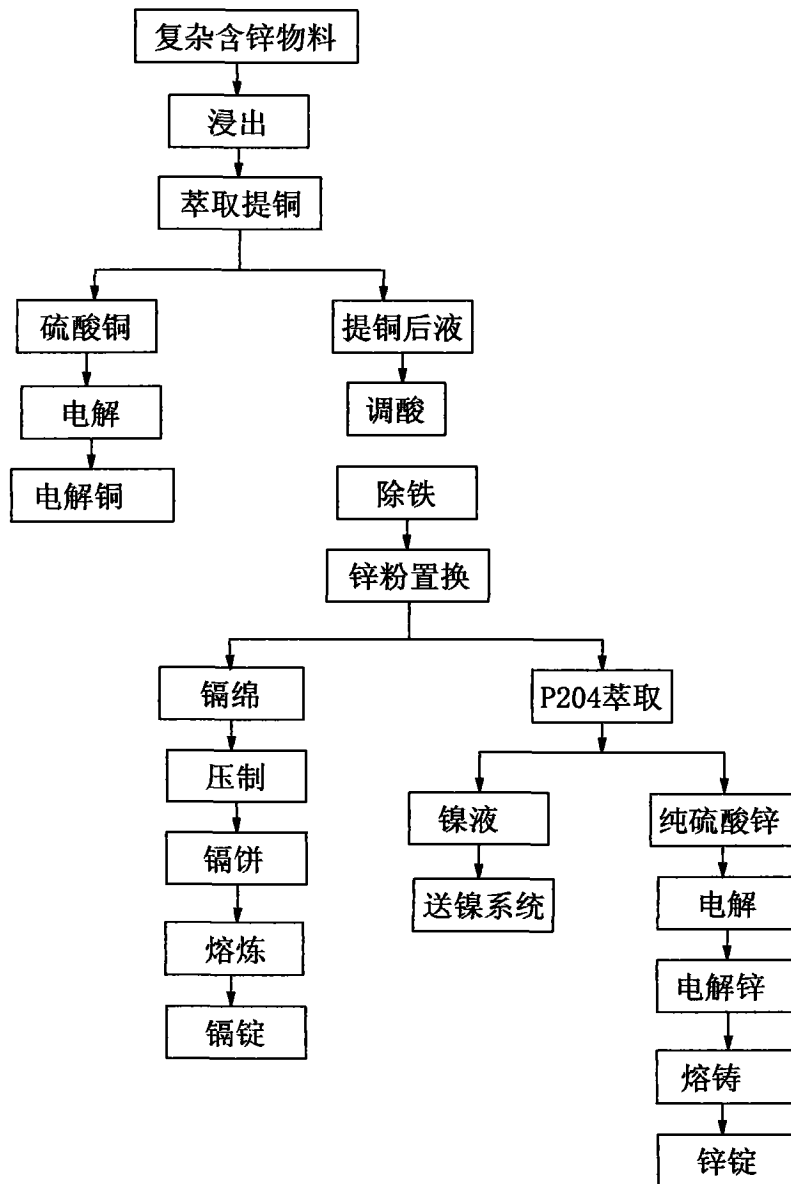


图 1