



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110983059 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(21)申请号 201911249945.6

G22B 19/20(2006.01)

(22)申请日 2019.12.09

(71)申请人 黑龙江紫金铜业有限公司

地址 161000 黑龙江省齐齐哈尔市富拉尔基区工农街北端科技创业中心大楼101室

(72)发明人 林泓富 吴健辉 周安梁 李田玉 罗伟金 李光明 林青 刘忠梅

(74)专利代理机构 齐齐哈尔鹤城专利代理有限公司 23207

代理人 刘丽

(51)Int.Cl.

G22B 7/02(2006.01)

G22B 15/00(2006.01)

G22B 30/04(2006.01)

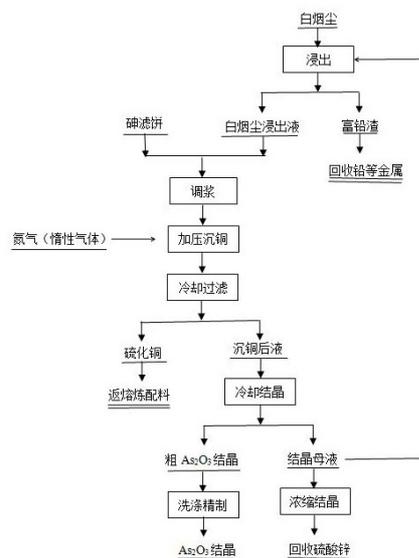
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种从铜冶炼白烟尘浸出液及砷滤饼中回收铜、砷的方法

(57)摘要

本发明涉及一种从铜冶炼白烟尘浸出液及砷滤饼中回收铜、砷的方法,属于资源综合利用技术领域。包括以下步骤:a、加压沉铜步骤;b、冷却过滤;c、冷却结晶;d、三氧化二砷精制。本发明具有以下优点:实现了砷滤饼资源化利用,铜、砷的回收率高,全过程闭路循环,不会产生二次污染;同时,本发明无需使用二氧化硫进行还原,既节省了生产成本,又缩短了生产流程,节省时间和能耗,因此,本发明具有经济、环保、高效和节能等突出优点。

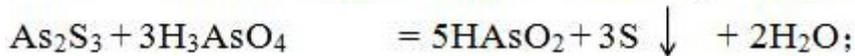
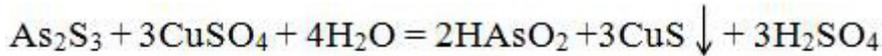


1. 一种从铜冶炼白烟尘浸出液及砷滤饼中回收铜、砷的方法,其特征在于:包括以下步骤:

a、加压沉铜步骤

根据白烟尘浸出液及砷滤饼的铜、砷成分,控制砷滤饼的用量为理论量的0.4~1.0倍进行浆化,浆化液固比控制为9~12:1,浆化好的料液转入高压反应釜I内,在氮气或惰性气体氛围下,控制如下条件进行沉铜反应:氮气或惰性气体分压0.1~1.0MPa、温度90~150℃、硫酸酸度1~150g/l、反应时间1~4h,反应结束后,将高压釜泄压、冷却至50~60℃;

其主要化学反应如下:



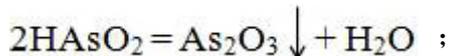
b、冷却过滤

将步骤a得到的料液进行过滤,分别得到固态硫化铜和沉铜后液,硫化铜直接返回铜熔炼系统;

c、冷却结晶

将步骤b得到的沉铜后液转入结晶槽II继续冷却结晶至常温,得到三氧化二砷粗结晶和结晶母液,结晶母液返回白烟尘循环浸出,如结晶母液含锌高,开路浓缩结晶硫酸锌;

其主要化学反应如下:



d、三氧化二砷精制

将步骤c得到的三氧化二砷粗结晶转入结晶槽III内,用纯净水洗涤,控制水洗温度20~60℃,经过滤、烘干后得到国标1级三氧化二砷。

2. 根据权利要求1所述的一种从铜冶炼白烟尘浸出液及砷滤饼中回收铜、砷的方法,其特征在于:步骤a中的惰性气体为:氩气。

3. 根据权利要求1所述的一种从铜冶炼白烟尘浸出液及砷滤饼中回收铜、砷的方法,其特征在于:所述砷滤饼以质量百分比计主要成分为:砷5~50%、铜0.5~10%、硫20~50%。

4. 根据权利要求1所述的一种从铜冶炼白烟尘浸出液及砷滤饼中回收铜、砷的方法,其特征在于:所述白烟尘浸出液主要成分为:铜1~40g/l、砷1~50g/l、锌1~40g/l、硫酸1~150g/l。

一种从铜冶炼白烟尘浸出液及砷滤饼中回收铜、砷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从铜冶炼白烟尘浸出液及砷滤饼中回收铜、砷的方法,属于资源综合利用技术领域。

背景技术

[0002] 白烟尘是铜冶炼过程中电收尘工序收集下来的烟尘,含有铜、铅、锌、砷、铋、锑、金和银等元素,为保证生产的正常运行,防止因铅、砷、锑、铋等有害杂质的循环累积,而恶化炉况,甚至影响电解铜产品质量,白烟尘必须从系统中开路出来,单独回收处理。

[0003] 砷滤饼是铜冶炼过程中烟气洗涤净化过程中开路的废酸经硫化脱砷的硫化砷渣,其主要成分为硫化砷。含砷物料的处置方法主要有两大类:一种是无害化处置,使砷以性能稳定的砷酸钙、砷酸铁进行存放;另一种是资源化利用,即,对含砷物料进行综合利用,制成砷产品,同时对含有的铜、铋、铋等有价金属进行综合回收。

[0004] 为解决铜冶炼过程中砷滤饼的出路问题,上世纪九十年代初,江铜贵溪冶炼厂引进日本东予技术,以铜粉为原料,通过氧化浸出后对砷滤饼进行置换,产出三氧化二砷产品和硫化铜,三氧化二砷外售,硫化铜返回系统熔炼,实现了砷滤饼的资源化利用,但该工艺存在生产成本高的缺点,生产1吨三氧化二砷需要消耗3.5~4.0吨铜粉,现已改为高压氧化浸出工艺。

[0005] 中国发明专利申请“一种铜冶炼硫化砷渣、烟尘浸出液砷的综合回收方法”(申请公布号:CN108249480A)公开了一种用白烟尘浸出液处理砷滤饼,综合回收砷、铜、锌等元素的流程,其主要工艺过程为“硫化沉铜—硫化后液还原—浓缩、混合结晶—结晶溶解、精制”,该方法的优点是实现了砷滤饼、白烟尘的资源化利用,缺点是,在常压、50~80℃、3~8h条件下进行沉铜反应,沉铜率比较低,导致浓缩过程中三氧化二砷会与硫酸铜共结晶。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种从铜冶炼白烟尘浸出液和砷滤饼中综合回收铜、砷的方法。

[0007] 本发明的技术方案是:一种从铜冶炼白烟尘浸出液及砷滤饼中回收铜、砷的方法,包括以下步骤:

a、加压沉铜步骤

根据白烟尘浸出液及砷滤饼的铜、砷成分,控制砷滤饼的用量为理论量的0.4~1.0倍进行浆化,浆化液固比控制为9~12:1,浆化好的料液转入高压反应釜I内,在氮气(或惰性气体)氛围下,控制如下条件进行沉铜反应:氮气(或惰性气体)分压0.1~1.0MPa、温度90~150℃、硫酸酸度1~150g/l、反应时间1~4h,反应结束后,将高压釜泄压、冷却至50~60℃;

b、冷却过滤

将步骤a得到的料液进行过滤,分别得到固态硫化铜和沉铜后液,硫化铜直接返回铜熔炼系统;

c、冷却结晶

将步骤b得到的沉铜后液转入结晶槽Ⅱ继续冷却结晶至常温,得到三氧化二砷粗结晶和结晶母液,结晶母液返回白烟尘循环浸出,如结晶母液含锌高,开路浓缩结晶硫酸锌;

d、三氧化二砷精制

将步骤c得到的三氧化二砷粗结晶转入结晶槽Ⅲ内,用纯净水洗涤,控制水洗温度20~60℃,经过滤、烘干后得到国标1级三氧化二砷。

[0008] 所述a步骤中,砷滤饼的用量为理论量的0.4~1.0倍,是指硫化砷与白烟尘浸出液中的硫酸铜进行沉铜置换反应所需量。

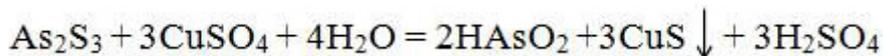
[0009] 所述a步骤中,反应结束后,将高压釜泄压、冷却至50~60℃是指反应结束后,关闭进气阀,打开泄压阀逐渐泄压,直至压力表读数为0,同时,打开釜内盘管冷却水进行冷却,冷却至釜内料液温度低于60℃。

[0010] 所述b步骤中,硫化铜直接返回铜熔炼系统是指将得到的硫化铜与其它铜精矿原料按熔炼要求进行配料。

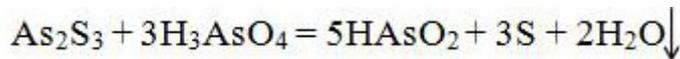
[0011] 所述c步骤中,结晶母液返回白烟尘循环浸出是指将结晶母液循环利用,根据白烟尘的浸出条件进行浸出,母液循环过程中,如锌浓度达到40g/l以上,开路单独浓缩结晶,回收硫酸锌。

[0012] 本发明涉及的主要化学反应如下:

(1) 加压沉铜过程

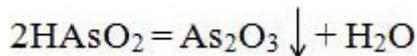


上述为砷滤饼沉铜的反应,白烟尘浸出液中的砷大部分为+5价形态,在加压条件下,还会与砷滤饼发生以下副反应:



上述反应表明,白烟尘浸出液中的+5价砷在循环过程中不会增加,+5价砷会生成+3价的亚砷酸,因此无需用二氧化硫进行还原。

[0013] (2) 冷却结晶



本发明所述砷滤饼以质量百分比计主要成分为:砷5~50%、铜0.5~10%、硫20~50%。

[0014] 本发明所述白烟尘浸出液主要成分为:铜1~40g/l、砷1~50g/l、锌1~40g/l、硫酸1~150g/l。

[0015] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

实现了砷滤饼资源化利用,铜、砷的回收率高,全过程闭路循环,不会产生二次污染;同时,本发明无需使用二氧化硫进行还原,既节省了生产成本,又缩短了生产流程,节省时间和能耗,因此,本发明具有经济、环保、高效和节能等突出优点。

附图说明

[0016] 附图1为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0017] 结合附图,就本发明作如下进一步说明。

[0018] 一种从铜冶炼白烟尘浸出液及砷滤饼中回收铜、砷的方法,包括以下步骤:

a、加压沉铜步骤

根据白烟尘浸出液及砷滤饼的铜、砷成分,控制砷滤饼的用量为理论量的0.4~1.0倍进行浆化,浆化好的料液转入高压反应釜I内,在氮气(或惰性气体)氛围下,控制如下条件进行沉铜反应:氮气(或惰性气体)分压0.1~1.0MPa、温度90~150℃、硫酸酸度1~150g/l、反应时间1~4h,反应结束后,将高压釜泄压、冷却至50~60℃;

b、冷却过滤

将步骤a得到的料液进行过滤,分别得到固态硫化铜和沉铜后液,硫化铜直接返回铜熔炼系统;

c、冷却结晶

将步骤b得到的沉铜后液转入结晶槽II继续冷却结晶至常温,得到三氧化二砷粗结晶和结晶母液,结晶母液返回白烟尘循环浸出,如结晶母液含锌高,开路浓缩结晶硫酸锌;

d、三氧化二砷精制

将步骤c得到的三氧化二砷粗结晶转入结晶槽III内,用纯净水洗涤,控制水洗温度20~60℃,经过滤、烘干后得到国标1级三氧化二砷。

[0019] 一种从铜冶炼白烟尘浸出液及砷滤饼中回收铜、砷的方法,以下实例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0020] 以国内某铜冶炼企业的砷滤饼和白烟尘浸出液为例,原料主要成分见下表:

名称	Cu	As	Zn	S	H ₂ SO ₄
砷滤饼 (%)	0.11	36.16	—	41.44	—
白烟尘浸出液(g/l)	5~35	5~45	3~6	—	10~150

实施例1

1. 加压沉铜

在反应温度为102℃、反应时间2h、氮气(或惰性气体)压力为0.3MPa、白烟尘浸出液酸度为30g/l,砷滤饼用量为理论量0.7倍条件下进行沉铜反应,反应在2L高压釜内进行,反应前砷滤饼、白烟尘浸出液的成分见下表:

物料名称	总量(g或l)	Cu(%或g/l)	Cu(g)	As(%或g/l)	As(g)	Zn(%或g/l)	Zn(g)
砷滤饼	20.7	0.11	0.023	36.16	7.49	—	—
白烟尘浸出液	1.0	13.89	13.89	8.97	8.97	4.75	4.75

2. 冷却过滤

反应完毕后,经泄压、冷却后过滤,得到沉铜后液及硫化铜,其相关成分见下表:

物料名称	总量 (g 或 L)	Cu (%或 g/l)	Cu (g)	As (%或 g/l)	As (g)	Zn (%或 g/l)	Zn (g)
沉铜后液	1.505	0.06	0.09	10.92	16.43	3.01	4.53
硫化铜	25.5	51.15	13.04	1.94	0.49	0.42	0.1

3. 冷却结晶

沉铜后液含As浓度低,尚未达到饱和,冷却过程中不能结晶,直接返回白烟尘浸出工序。

[0021] 实施例2

1. 加压沉铜

在反应温度为115℃、反应时间2h、氮气(或惰性气体)压力为0.3MPa、白烟尘浸出液酸度为80g/l,砷滤饼用量为理论量1.05倍条件下进行沉铜反应,反应在2L高压釜内进行,反应前砷滤饼、白烟尘浸出液的成分见下表:

物料名称	总量 (g 或 L)	Cu (%或 g/l)	Cu (g)	As (%或 g/l)	As (g)	Zn (%或 g/l)	Zn (g)
砷滤饼	46.2	0.11	0.051	36.16	16.71	—	—
白烟尘浸出液	1.0	20.6	20.6	20.91	20.91	8.75	8.75

2. 冷却过滤

反应完毕,经泄压、冷却后过滤,得到沉铜后液及硫化铜,其相关成分见下表:

物料名称	总量 (g 或 L)	Cu (%或 g/l)	Cu (g)	As (%或 g/l)	As (g)	Zn (%或 g/l)	Zn (g)
沉铜后液	1.31	0.50	0.655	25.72	33.69	6.52	8.54
硫化铜	46.6	43.15	20.11	6.14	2.86	0.39	0.18

3. 冷却结晶

过滤后的沉铜后液继续搅拌冷却至室温,得到三氧化二砷粗结晶及结晶母液,结晶母液

返回白烟尘浸出,母液成分见下表:

名称	As	Zn	Cu	H ₂ SO ₄
结晶母液 (g/l)	13.2	6.8	0.55	75.2

4. 三氧化二砷精制

将冷却结晶得到的三氧化二砷粗结晶继续搅拌洗涤、过滤、烘干,得到三氧化二砷产品其主要成分见下表:

名称	As ₂ O ₃	Cu	Zn	Fe	Pb	Bi
As ₂ O ₃ 产品 (%)	99.65	0.003	0.0007	0.0012	0.0004	0.0003

实施例3.

1. 加压沉铜

在反应温度为125℃、反应时间2h、氮气(或惰性气体)压力为0.3MPa、白烟尘浸出液酸度为100g/l, 砷滤饼用量为理论量0.7倍条件下进行沉铜反应, 反应在2L高压釜内进行, 反应前砷滤饼、白烟尘浸出液的成分见下表:

物料名称	总量(g或L)	Cu (%或g/l)	Cu (g)	As (%或g/l)	As (g)	Zn (%或g/l)	Zn (g)
砷滤饼	19.5	0.11	0.021	36.16	7.05	—	—
白烟尘浸出液	1.0	13.11	13.11	25.05	25.05	5.35	5.35

2. 冷却过滤

物料名称	总量(g或L)	Cu (%或g/l)	Cu (g)	As (%或g/l)	As (g)	Zn (%或g/l)	Zn (g)
沉铜后液	1.38	1.90	2.62	23.17	31.97	3.76	5.19
硫化铜	20.7	48.54	10.04	0.35	0.13	0.45	0.093

3. 冷却结晶

过滤后的沉铜后液继续搅拌冷却至室温, 得到三氧化二砷粗结晶及结晶母液, 结晶母液

返回白烟尘浸出, 母液成分见下表:

名称	As	Zn	Cu	H ₂ SO ₄
结晶母液(g/l)	14.2	4.3	2.55	86.52

4. 三氧化二砷精制

将冷却结晶得到的三氧化二砷粗结晶继续搅拌洗涤、过滤、烘干, 得到三氧化二砷产品
其主要成分见下表:

名称	As ₂ O ₃	Cu	Zn	Fe	Pb	Bi
As ₂ O ₃ 产品 (%)	99.70	0.0036	0.0006	0.0015	0.0003	0.0002

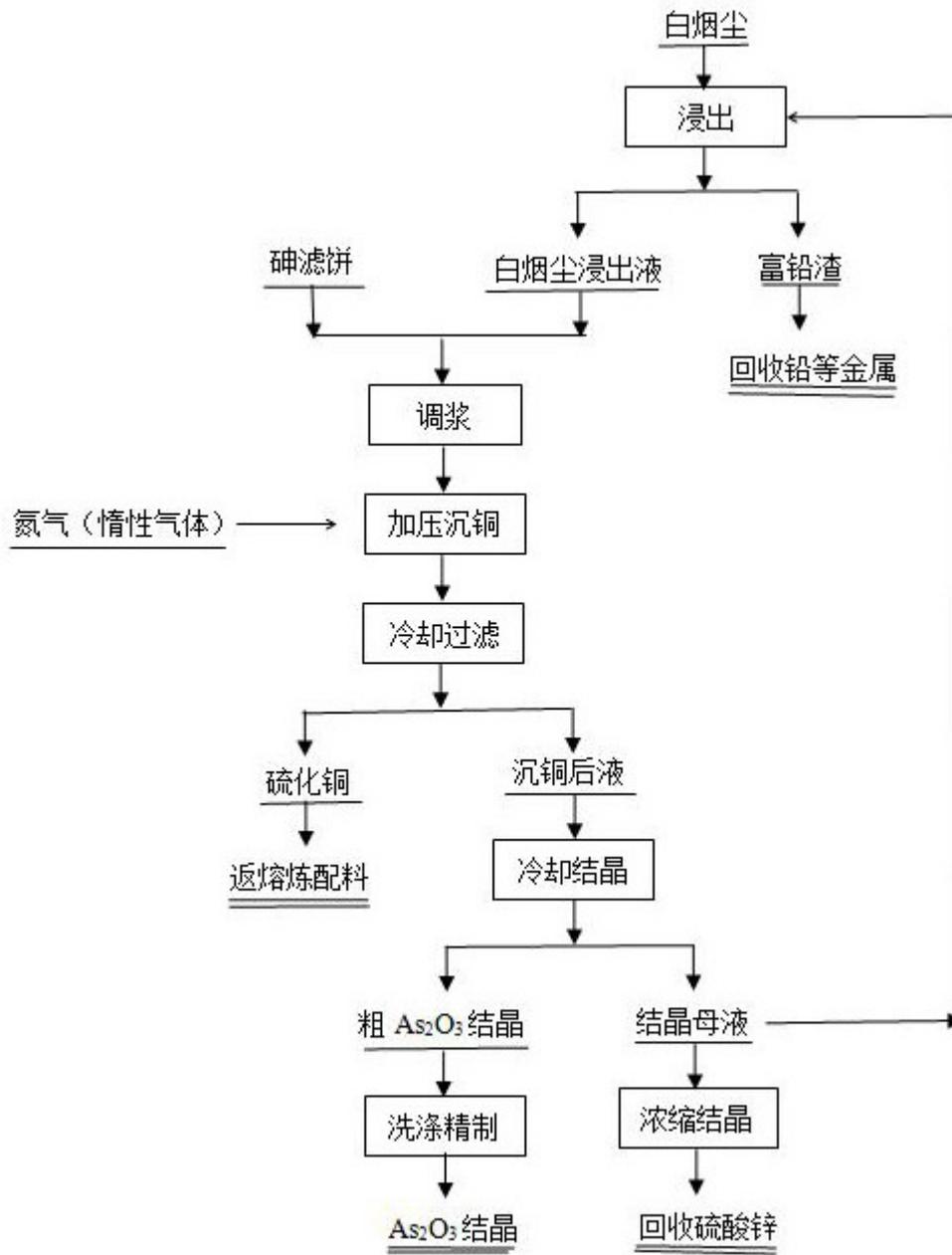


图1