



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111549223 A

(43)申请公布日 2020.08.18

(21)申请号 202010580246.6

(22)申请日 2020.06.23

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 孙伟 杨越 宋绍乐 韩海生
王丽 吕斐

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 蒋太炜

(51)Int.Cl.

G22B 3/44(2006.01)

G22B 19/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种锌湿法冶炼除铜剂及其应用方法

(57)摘要

本发明涉及一种锌湿法冶炼除铜剂及其应用方法,属于溶液除铜技术领域。所述除铜剂所述除铜剂中含有活化的硫化锌;所述活化的硫化锌为制备好,且储存时间小于等于4天的硫化锌。其应用为:将所述除铜剂加入到含铜的锌冶炼浸出液中,搅拌反应,反应后过滤。采用本发明所设计的除铜剂用于除去锌湿法冶炼浸出液中的铜,铜的去除率可达99%以上、同时锌的损失率小于1%。本发明组分设计合理,应用工艺简单可控,所得效果优良,便于大规模的工业化应用。

1. 一种锌湿法冶炼除铜剂,其特征在于:所述除铜剂中含有活化的硫化锌;所述活化的硫化锌为制备好,且储存时间小于等于4天的硫化锌;

所述活化的硫化锌通过下述方法制备:

将可溶性锌盐和可溶性硫化物加到水中;搅拌;过滤得到所述活化的硫化锌;其中锌元素与的硫化物中硫元素的摩尔比大于等于1、优选为大于1。

2. 根据权利要求1所述的一种锌湿法冶炼除铜剂,其特征在于:所述可溶性锌盐选自硫酸锌、硝酸锌、氯化锌中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的一种锌湿法冶炼除铜剂,其特征在于:可溶性硫化物选自硫化钙、硫化钠、硫化钡、硫化锰中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的一种锌湿法冶炼除铜剂,其特征在于:锌元素与的硫化物中硫元素的摩尔为1.05:1~1.2:1。硫酸锌:硫化物=1.1:1。

5. 根据权利要求1所述的一种锌湿法冶炼除铜剂,其特征在于:制备活化的硫化锌时,液固比为4-6mL:1g。

6. 一种权利要求1-5任意一项所述的锌湿法冶炼除铜剂的应用,其特征在于:将所述除铜剂加入到含铜的锌冶炼浸出液中,搅拌反应,反应后过滤。

7. 根据权利要求6所述的一种锌湿法冶炼除铜剂的应用;其特征在于:锌湿法冶炼除铜剂的加入量为溶液中铜摩尔量的1.1~1.3倍。

8. 根据权利要求6所述的一种锌湿法冶炼除铜剂的应用;其特征在于:搅拌反应的时间为10~30min。

9. 根据权利要求7所述的一种锌湿法冶炼除铜剂的应用;其特征在于:搅拌反应时,控制体系的pH值为1-2。

10. 根据权利要求7所述的一种锌湿法冶炼除铜剂的应用;其特征在于:铜的去除率大于99%,同时锌的损失率小于1%。

一种锌湿法冶炼除铜剂及其应用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锌湿法冶炼除铜剂及其应用方法,属于溶液除铜技术领域。

技术背景

[0002] 随着锌消费量的增加,原生锌资源的含量和品位正在下降。因此,从资源利用和环境保护方面来说,作为二次资源的含锌量高的冶炼渣必须经过进一步的加工和再循环,以促进未来锌工业的可持续发展。

[0003] 然而,在锌冶炼渣中含有多种杂质元素,特别是包括大量的铜。当浸出锌渣时,铜不可避免地随锌一起进入浸出液中,且其在浸出液中浓度较高,通常在500mg/L以上,但锌电解时对溶液中离子要求较高,铜离子的存在会对锌的电解提取造成严重损害。因此,在锌渣的湿法冶炼工艺中,铜离子需要在锌电解之前利用各种方法除去。

[0004] 传统除铜的方法通常有置换除铜法和水解沉淀除铜法。置换除铜法是根据金属活性的不同,由活泼程度高的金属置换出溶液中的铜离子,在湿法冶炼工艺中通常用锌粉置换除铜,但锌金属价格逐渐增长,工艺上利用锌粉除铜成本很高。水解沉淀除铜法是利用铜离子在溶液中的水解性,通过调节溶液pH值生成难溶、稳定的氢氧化铜沉淀除铜,但当溶液中含有大量的锌离子时,调节pH时由于锌浓度太高会优先生成氢氧化锌沉淀,从而达不到除铜的目的。近年来,许多科研人员尝试采用萃取除铜、吸附法除铜、离子交换除铜等方向来对传统方法进行改进,但未能得到理想的结果。萃取法除铜效果较好,除铜比较彻底,金属回收率高,但萃取级数多,萃取线长,操作复杂,设备投资大,电耗也较高。吸附法是利用多孔的固体物质,使溶液中的铜被吸附在固体表面而出去。但这种方法要求的控制条件比较多,如吸附剂的粒度、添加量,溶液的成分,这些条件增加了操作的难度。

[0005] 本发明所要解决的技术问题是克服上述现有除铜工艺的不足,提供一种具有工艺流程短、除铜彻底、操作简便、运行成本低的净化除铜方法。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种锌湿法冶炼除铜剂及其应用方法,将本发明所提供的除铜的方法应用于锌冶炼渣浸出液中进行除铜,与工业中常用的锌粉除铜比较,由于硫化钠、硫化钙等硫化物和硫酸锌价格较低,成本明显较小。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用如下方案。

[0008] 本发明一种锌湿法冶炼除铜剂,其特征在于:所述除铜剂中含有活化的硫化锌;所述活化的硫化锌为制备好,且储存时间小于等于4天的硫化锌;

[0009] 所述活化的硫化锌通过下述方法制备:

[0010] 将可溶性锌盐和可溶性硫化物加到水中;搅拌;过滤得到所述活化的硫化锌;其中锌元素与的硫化物中硫元素的摩尔比大于等于1、优选为大于1。

[0011] 在本发明中,活化的硫化锌在制备出来后,最好在24小时内用于含铜的锌冶炼浸出液中。作为进一步的优选,在12小时内用于含铜的锌冶炼浸出液中。超过时间,其除铜效

果就会显著下降。

[0012] 本发明一种锌湿法冶炼除铜剂,所述可溶性锌盐选自硫酸锌、氯化锌、硝酸锌中的至少一种。进一步优选为硫酸锌。

[0013] 本发明一种锌湿法冶炼除铜剂,可溶性硫化物选自硫化钙、硫化钠、硫化钡、硫化锰中的至少一种。

[0014] 本发明一种锌湿法冶炼除铜剂,所述除铜剂中含有无定型硫化锌。

[0015] 本发明一种锌湿法冶炼除铜剂,锌元素与的硫化物中硫元素的摩尔为1.05:1~1.3:1。优选为1.1:1~1.3:1。

[0016] 本发明一种锌湿法冶炼除铜剂,按设计组分配取硫酸锌、硫化物,然后将配取的硫酸锌、硫化物、水于常温下搅拌5-30分钟,过滤后分离固体即为除铜剂。所述除铜剂用于后续除铜。

[0017] 本发明一种锌湿法冶炼除铜剂,制备活化的硫化锌时,液固比为4-6mL:1g。

[0018] 本发明一种锌湿法冶炼除铜剂的应用,将所述除铜剂加入到含铜的锌冶炼浸出液中,搅拌反应,反应后过滤。在工业上应用时,有选方案为:先将硫酸锌和硫化物在水中反应制备活性硫化锌后,在4天内加入到含铜的锌溶液中除铜,反应后,经过过滤使溶液与沉淀分离,达到除铜的目的。作为进一步的优选方案,先将硫酸锌和硫化物在水中反应制备活性硫化锌后,立马连同溶液一起加入到含铜的锌溶液中除铜,反应后,经过过滤使溶液与沉淀分离,达到除铜的目的。

[0019] 本发明一种锌湿法冶炼除铜剂的应用,锌湿法冶炼除铜剂的加入量为溶液中铜摩尔量的1.1~1.3倍。在工业上应用时,除铜剂加入太少会导致除铜率低,除铜不彻底;加入过多,尽管不会对溶液中组分造成影响,但会使沉淀增多,降低沉淀渣品位,过滤时可能会造成锌损失加大。

[0020] 本发明一种锌湿法冶炼除铜剂的应用,搅拌反应的时间为10~30min。

[0021] 优选的方案,所述含铜的锌冶炼浸出液中,锌的浓度为100-140g/L,铜的浓度500~1000mg/L。

[0022] 优选的方案,所述反应在搅拌下进行,搅拌速度为250-350转/分钟。

[0023] 本发明一种锌湿法冶炼除铜剂的应用,搅拌反应时,控制体系的pH值为1-2。

[0024] 本发明一种锌湿法冶炼除铜剂的应用,铜的去除率大于99%,同时锌的损失率小于1%、经优化后铜的去除率大于99.5%,同时锌的损失率小于0.5%。本发明在保证锌微量损失的提前提下,实现了铜的高效快速去除。

[0025] 本发明首创的一种锌湿法冶炼除铜剂及其应用方法,水溶性锌盐(优选为硫酸锌)先和硫化物在水中反应制备生成活性硫化锌,利用硫化锌在水中难熔的特性实现固液分离;此时分离出的固体硫化锌表面带着水分,且含有一定量的无定型硫化锌;将带有水分且含有一定量的无定型硫化锌的硫化锌在规定时间内用于去除锌浸出液中的铜时,不仅不会向炼锌系统中引入新的杂质离子;而且其除铜速度和效率得到显著提升。而直接使用硫化钠沉淀铜时,硫化铜从溶液中沉淀析出,可过滤分离,但钠离子会进入溶液中,当水循环利用时会一直累积,溶液中钠离子浓度达到几十克每升时,会结晶而出,造成夹杂的锌离子产生损失。除此之外,直接使用硫化钠的除铜效果不如等量的硫化钠制备的活性硫化锌除铜效果。

具体实施方式

[0026] 实施例1

[0027] 按比例,将2.2g硫酸锌与1.05g九水合硫化钠混合,置于15ml水中,常温下反应10min,过滤,得到的活性硫化锌;将得到的活性硫化锌置于1L含铜的锌浸出液中,除铜前液中锌浓度110g/L,铜浓度760mg/L,反应过程中pH值稳定在1.2,以250转/分钟的搅拌速率反应10min,过滤,除铜率可达到99.5%,溶液中剩余铜浓度小于1mg/L,而锌的损失率小于等于0.5%;符合电解要求。

[0028] 实施例2

[0029] 按比例,将2.3g硫酸锌与2.64g硫化钡混合,置于20ml水中,常温下反应10min,过滤,得到的活性硫化锌;将得到的活性硫化锌置于1L含铜的锌浸出液中,除铜前液中锌浓度130g/L,铜浓度710mg/L,反应过程中pH值稳定在1.5,以250转/分钟的搅拌速率反应30min,过滤,除铜率可达到99.5%,而锌的损失率小于等于0.5%。

[0030] 实施例3

[0031] 按比例,将2.2g硫酸锌与1.2g硫化锰混合,置于15ml水中,常温下反应10min,过滤,得到的活性硫化锌;将得到的活性硫化锌置于1L含铜的锌浸出液中,除铜前液中锌浓度130g/L,铜浓度790mg/L,反应过程中pH值稳定在1.0,以250转/分钟的搅拌速率反应30min,过滤,除铜率可达到99%,而锌的损失率小于等于0.5%。

[0032] 对比例1;

[0033] 将1.3g购买的硫化锌置于1L含铜的硫酸锌溶液中,除铜前液中锌浓度135g/L,铜浓度750mg/L,反应过程中pH值稳定在1.0,以250转/分钟的搅拌速率反应20min,过滤,除铜率仅有16%。

[0034] 对比例2

[0035] 按比例,将2.2g七水合硫酸锌与1.05g九水合硫化钠混合,置于15ml水中,常温下反应15min,过滤,得到的活性硫化锌;放置10天,将活性硫化锌置于1L含铜的锌浸出液中,除铜前液中锌浓度110g/L,铜浓度730mg/L,反应过程中pH值稳定在1.2,以250转/分钟的搅拌速率反应10min,过滤,除铜率为66%。

[0036] 对比例3

[0037] 按比例,将2.2g七水合硫酸锌与1.05g九水合硫化钠;将配取九水合硫化钠加入到1L含铜的锌浸出液中,然后再加入七水合硫酸锌;以250转/分钟的搅拌速率反应10min;反应过程中pH值稳定在1.2,除铜前液中锌浓度110g/L,铜浓度730mg/L,过滤,除铜率为70%。