



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112646975 A

(43) 申请公布日 2021.04.13

(21) 申请号 202011495515.5 C22B 3/46 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.17 C22B 3/22 (2006.01)

G25B 1/22 (2006.01)

(71) 申请人 紫金矿业集团股份有限公司  
地址 364200 福建省龙岩市上杭县紫金路1号紫金大楼

申请人 厦门紫金矿冶技术有限公司

(72) 发明人 季常青 庄荣传 伍赠玲 王弘  
许涛 傅福金 王乾坤 邹来昌

(74) 专利代理机构 厦门市首创君合专利事务所  
有限公司 35204

代理人 林祥成

(51) Int. Cl.  
C22B 7/00 (2006.01)  
C25C 1/06 (2006.01)  
C22B 15/00 (2006.01)

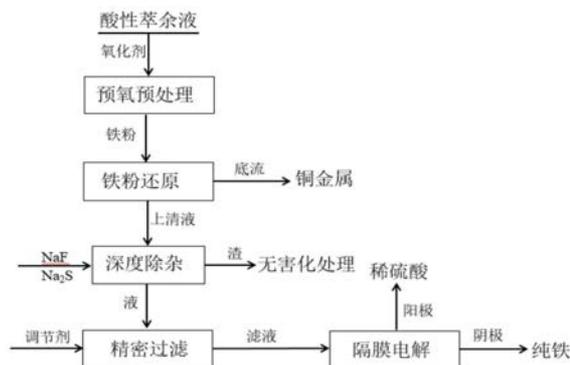
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

铜矿酸性萃余液减量化和资源化的处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种铜矿酸性萃余液减量化和资源化的处理方法,它包括铁粉还原,预氧化处理+深度除杂+精密过滤+隔膜电解,即向装有酸性萃余液的反应器中加入氧化剂进行预氧化处理,去除水质中的有机质和残留的萃取剂,再向氧化后液加入铁粉进行常规铁粉还原,得产品铜和氧化预处理后的溶液;对氧化预处理后的溶液进行初步固液分离后加入重金属深度去除剂,去除残留重金属,得深度除杂后的滤液;将深度除杂后的滤液泵入电解槽用隔膜分隔成的阴极室,将纯水或稀硫酸倒入用同一隔膜分隔成的阳极室,持续向阴极室和阳极室内的电解液充入氮气进行精密过滤,得精密过滤的滤液;将精密过滤的滤液在上述电解槽通电进行隔膜电解,从阴极得到产品铁,阳极得到硫酸溶液。它具有工艺流程简洁,设备结构简单,投资少,减量化和资源化俱佳等优点。



CN 112646975 A

1. 铜矿酸性萃余液减量化和资源化的处理方法,它包括铁粉还原,其特征在于它还包括预氧化处理+深度除杂+精密过滤+隔膜电解,具体工艺步骤如下:

A. 氧化预处理,向装有酸性萃余液的反应器中加入氧化剂进行预氧化处理,去除水质中的有机质和残留的萃取剂,得到氧化后液,再向氧化后液加入铁粉进行常规铁粉还原,得产品铜和氧化预处理后的溶液;

B. 深度除杂,对氧化预处理后的溶液进行初步固液分离后加入重金属深度去除剂,去除残留重金属,得深度除杂后的滤液;

C. 精密过滤,将深度除杂后的滤液泵入电解槽用隔膜分隔成的阴极室,将纯水或稀硫酸倒入用同一隔膜分隔成的阳极室,持续向阴极室和阳极室内的电解液充入氮气进行精密过滤,得精密过滤的滤液;

D. 隔膜电解,将精密过滤的滤液在上述电解槽通电进行隔膜电解,从阴极得到产品铁,阳极得到硫酸溶液。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤A的氧化剂为双氧水或臭氧,双氧水用量为 $0.5\sim 5.0\text{kg}/\text{m}^3$ 或臭氧用量为 $0.1\sim 10.0\text{kg}/\text{m}^3$ 。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤A的氧化停留时间为 $0.5\sim 2.0\text{h}$ 。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤A的铁粉用量为溶液中三价铁、硫酸和铜理论耗量的 $1.2\sim 2.5$ 倍。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤A的氧化反应的体系温度为 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 。

6. 如权利要求1或5所述的方法,其特征是所述的步骤A的氧化反应的后溶液pH为 $3.0\sim 6.0$ 。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤B的重金属深度去除剂为硫化钠和氟化钠的混合物,硫化钠与氟化钠的质量比为 $3\sim 9:1$ ,加入量为 $1.0\sim 10.0\text{kg}/\text{m}^3$ 。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤C的调节剂为抗坏血酸和二乙胺的混合物,其中抗坏血酸与二乙胺的质量配比为 $1.0\sim 3.0:1$ ,投加量为处理水量的 $1.0\sim 5.0\%$ 。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤C的精密过滤电解槽的隔膜包括陶瓷膜、PVDF超滤膜、碟管膜中任一种,过滤微孔径为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

10. 如权利要求1或9所述的方法,其特征是所述的步骤C精密过滤后滤液中SS含量小于 $10\text{mg}/\text{L}$ 。

11. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤C的电解槽为阴离子隔膜电解槽。

12. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤C的电解槽阴阳极室内采用机械搅拌、设置高位槽或强制循环的方式进行电解液的混合传质。

13. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤C所述的氮气充入流量为 $0.5\sim 5.0\text{m}^3/\text{h}$ 。

14. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤C的电解槽阳极材料为钛基析氧阳极,较佳的涂层厚度为 $1.5\sim 2.5\mu\text{m}$ ;阴极为钛阴极或不锈钢阴极。

15. 如权利要求1或14所述的方法,其特征是所述的步骤C所述的电解槽阳极工作电流密度为 $50\sim 1000\text{A}/\text{m}^2$ ,阴极工作电流密度为 $50\sim 800\text{A}/\text{m}^2$ 。

16. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤C所述的电解体系温度为 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 。

17. 如权利要求1或16所述的方法,其特征是所述的步骤C所述的阳极液的电解停留时间为0.5~10h,阴极液的电解停留时间为0.5~5h。

18. 如权利要求1或16所述的方法,其特征是所述的步骤C所述的隔膜电解槽的阴极液液位比阳极液液位高0.5~5cm。

19. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤D的电解槽阳极得到硫酸溶液浓度为50~300g/L。

20. 如权利要求1或19所述的方法,其特征是所述的步骤D的阳极产生的硫酸溶液可返回到铜湿法冶炼的反萃工序或浸出工序回用。

21. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤D的阴极产生的铁质量纯度达到99.5%以上,直接外售。

22. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤E电解后液铁离子浓度低于0.5g/L,可直接回用于生产或通过纳滤膜浓缩后返回到电解槽使用,膜产水回用或处理达标后外排。

23. 如权利要求1或22所述的方法,其特征是所述的步骤E的膜产水处理药剂包括氧化钙、氢氧化钙、氢氧化钠、碳酸钠。

24. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的步骤E的阴极电解后的稀溶液通过膜浓缩后返回电解槽继续电解,透过液作为补充生产用水或处理达标后外排。

## 铜矿酸性萃余液减量化和资源化的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环保与清洁生产技术领域,尤其涉及铜矿酸性萃余液减量化和资源化的处理方法。

### 背景技术

[0002] 铁是地球上丰度很高的一种元素,也是现代化工主要的废水危害元素之一。含铁废水是冶金、化工行业普遍存在的污染物,钛白粉行业基本采用石灰石中和法处理硫酸法生产钛白粉产生的酸性废水,湿法冶金过程采用硫酸浸出-萃取-电积来冶炼氧化矿,酸浸和萃取工段中,会有大量铁离子进入到溶液中,酸度高,对环境危害极大,需要进行处理才能进一步利用或排放。现阶段对萃取液废水的处理方法主要是采用石灰中和的方法,但这样不仅会消耗大量石灰,还会产生大量的石膏和重金属混合渣,大大增加了废渣处理成本和尾矿库的库容。传统的石灰处理方法大大增加了企业负担,如何将生产过程产生的固废分离减量以及将废水中的有价金属资源回收利用已成为此类废水处理技术的发展方向。

[0003] 为解决上述问题,中国专利CN201510808885.2公开了“一种铜矿山萃余液的处理方法”,利用铜矿萃余液制备聚合硫酸铁的方法,该工艺流程复杂、萃余液中含有砷,制备的聚合硫酸铁中的砷含量超标,产品质量不达标。中国专利CN201510565551.7公开了“一种铜萃余液制备高纯度草酸亚铁的方法”,公开了采用树脂吸附铁离子,然后用饱和草酸溶液解吸的方式有效分离铁离子并生成草酸根络合物,再加入铁还原形成草酸亚铁沉淀。由于萃余液中金属离子除了铁离子还有铜离子、锌离子,这些离子在铁被树脂吸附的同时也会被吸附;同时,行业知道草酸铁、草酸亚铁的溶解度很低,所以无法用草酸解吸树脂和制备高纯度的草酸亚铁。中国专利CN201710732263.5公开了“一种采用膜浓缩分离回收铜萃余液中铜、钴的方法”,对铁还是采用中和的处理方法,没有充分回收,采用膜处理,存在硫酸钙在膜表面的污堵,减少了膜的使用寿命。这些专利技术主要还是废物的转移处理为主,没有从根本上减量化和使其中的铁资源化。

[0004] 为此研发一种铜矿酸性萃余液减量化和资源化的处理方法就显得尤为迫切和意义重大。

### 发明内容

[0005] 本发明的任务是为了克服现有工艺的不足,提供一种铜矿酸性萃余液减量化和资源化的处理方法,不仅可以有效解决现有的工业生产过程含铁酸性废液中和处理过程成本高、资源利用率低等问题,还能提供一种对环境更加友好、性价比高的可持续的选冶技术思路。

[0006] 本发明的任务是通过以下技术方案来完成的:

[0007] 1. 铜矿酸性萃余液减量化和资源化的处理方法,它包括铁粉还原,其特征在于它还包括预氧化处理+深度除杂+精密过滤+隔膜电解,具体工艺步骤如下:

[0008] A. 氧化预处理,向装有酸性萃余液的反应器中加入氧化剂进行预氧化处理,去除

水质中的有机质和残留的萃取剂,得到氧化后液,再向氧化后液加入铁粉进行常规铁粉还原,得产品铜和氧化预处理后的溶液;

[0009] B.深度除杂,对氧化预处理后的溶液进行初步固液分离后加入重金属深度去除剂,去除残留重金属,得深度除杂后的滤液;

[0010] C.精密过滤,将深度除杂后的滤液泵入电解槽用隔膜分隔成的阴极室,将纯水或稀硫酸倒入用同一隔膜分隔成的阳极室,持续向阴极室和阳极室内的电解液充入氮气进行精密过滤,得精密过滤的滤液;

[0011] D.隔膜电解,将精密过滤的滤液在上述电解槽通电进行隔膜电解,从阴极得到产品铁,阳极得到硫酸溶液。

[0012] 说明书中涉及的百分比为质量百分比,SS意指悬浮物。

[0013] 本发明具有以下优点或效果:

[0014] (1)减量化和资源化俱佳,能实现废液中的主要组分铁的高效回收,同时回收废水中的铜等有价金属,还能制备出硫酸,大大减少了后期中中和的成本和库存的压力。

[0015] (2)工艺流程简洁,设备结构简单,投资少。

[0016] (3)对会产生含铁废液的钛白粉行业及其它冶金、化工等行业同样具有普适性。

## 附图说明

[0017] 图1是依据本发明提出的一种铜矿酸性萃余液减量化和资源化的处理方法的工艺流程图。

[0018] 图2是依据本发明提出的一种铜矿酸性萃余液减量化和资源化的处理方法的电解槽结构示意图。

[0019] 以下结合附图对说明作进一步详细地描述。

## 具体实施方式

[0020] 如图1、图2所示,本发明的一种铜矿酸性萃余液减量化和资源化的处理方法,它包括铁粉还原,其特征在于它还包括预氧化处理+深度除杂+精密过滤+隔膜电解,具体工艺步骤如下:

[0021] A.氧化预处理,向装有酸性萃余液的反应器中加入氧化剂进行预氧化处理,去除水质中的有机质和残留的萃取剂,得到氧化后液,再向氧化后液加入铁粉进行常规铁粉还原,得产品铜和氧化预处理后的溶液;

[0022] B.深度除杂,对氧化预处理后的溶液进行初步固液分离后加入重金属深度去除剂,去除残留重金属,得深度除杂后的滤液;

[0023] C.精密过滤,将深度除杂后的滤液泵入电解槽用隔膜分隔成的阴极室,将纯水或稀硫酸倒入用同一隔膜分隔成的阳极室,持续向阴极室和阳极室内的电解液充入氮气进行精密过滤,得精密过滤的滤液;

[0024] D.隔膜电解,将精密过滤的滤液在上述电解槽通电进行隔膜电解,从阴极得到产品铁,阳极得到硫酸溶液。

[0025] 本发明的工艺可以进一步是:

[0026] 所述的步骤A的氧化剂为双氧水或臭氧,双氧水用量为 $0.5\sim 5.0\text{kg}/\text{m}^3$ 或臭氧用量

为0.1~10.0kg/m<sup>3</sup>。

[0027] 所述的步骤A的氧化停留时间为0.5~2.0h。

[0028] 所述的步骤A的铁粉用量为溶液中三价铁、硫酸和铜理论耗量的1.2~2.5倍。

[0029] 所述的步骤A的氧化反应的体系温度为40~80℃。

[0030] 所述的步骤A的氧化反应的后溶液pH为3.0~6.0。

[0031] 所述的步骤B的重金属深度去除剂为硫化钠和氟化钠的混合物,硫化钠与氟化钠的质量比为3~9:1,加入量为1.0~10.0kg/m<sup>3</sup>。

[0032] 所述的步骤C的调节剂为抗坏血酸和二乙胺的混合物,其中抗坏血酸与二乙胺的质量配比为1.0~3.0:1,投加量为处理水量的1.0~5.0%。

[0033] 所述的步骤C的精密过滤电解槽的隔膜包括陶瓷膜、PVDF超滤膜、碟管膜中任一种,过滤微孔径为0.1~0.5μm。

[0034] 所述的步骤C精密过滤后滤液中SS含量小于10mg/L。

[0035] 所述的步骤C的电解槽为阴离子隔膜电解槽。

[0036] 所述的步骤C的电解槽阴阳极室内采用机械搅拌、设置高位槽或强制循环的方式进行电解液的混合传质。

[0037] 所述的步骤C所述的氮气充入流量为0.5~5.0m<sup>3</sup>/h。

[0038] 所述的步骤C的电解槽阳极材料为钛基析氧阳极,较佳的涂层厚度为1.5~2.5μm;阴极为钛阴极或不锈钢阴极。

[0039] 所述的步骤C所述的电解槽阳极工作电流密度为50~1000A/m<sup>2</sup>,阴极工作电流密度为50~800A/m<sup>2</sup>。

[0040] 所述的步骤C所述的电解体系温度为40~80℃。

[0041] 所述的步骤C所述的阳极液的电解停留时间为0.5~10h,阴极液的电解停留时间为0.5~5h。

[0042] 所述的步骤C所述的隔膜电解槽的阴极液液位比阳极液液位高0.5~5cm。

[0043] 所述的步骤D的电解槽阳极得到硫酸溶液浓度为50~300g/L。

[0044] 所述的步骤D的阳极产生的硫酸溶液可返回到铜湿法冶炼的反萃工序或浸出工序回用。

[0045] 所述的步骤D的阴极产生的铁质量纯度达到99.5%以上,直接外售。

[0046] 所述的步骤E电解后液铁离子浓度低于0.5g/L,可直接回用于生产或通过纳滤膜浓缩后返回到电解槽使用,膜产水回用或处理达标后外排。

[0047] 所述的步骤E的膜产水处理药剂包括氧化钙、氢氧化钙、氢氧化钠、碳酸钠。

[0048] 所述的步骤E的阴极电解后的稀溶液通过膜浓缩后返回电解槽继续电解,透过液作为补充生产用水或处理达标后外排。

[0049] 下面结合具体实施例和对比例对本发明具体实施方式进一步说明。

[0050] 实施例1

[0051] 云南某氧化铜矿采用硫酸搅拌浸出工艺制备阴极铜,萃余废液中H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:10~50g/L,Fe<sup>3+</sup>:5~12g/L,Fe<sup>2+</sup>:0.5~2.0g/L,Cu<sup>2+</sup>:150~300mg/L,Al<sup>3+</sup>:100~150mg/L,COD:190~270mg/L。向装有该废液反应桶中加入2.5kg/m<sup>3</sup>双氧水(含量30%),反应2.0~2.5h后加入25~35g/L的还原剂铁粉,反应1.0~1.5h后,控制反应后溶液pH3~4;反应后液中加入2.5

~3.5kg/m<sup>3</sup>的重金属深度去除剂后再加入2.5%的调节剂,用陶瓷过滤器进行精密过滤,滤液进入电解槽的阴极,控制电解液温度40~50℃,初始阳极液为1~5g/L浓度的稀硫酸;调控阴极电流密度500~550A/m<sup>2</sup>,阳极工作电流密度550~600A/m<sup>2</sup>,阴阳极电解液采用机械搅拌的方式混合,电解液持续冲入氮气,氮气流量1.0~1.5m<sup>3</sup>/h。制备得到的阴极铁纯度99.8%,阳极硫酸浓度为80~120g/L,直接返回到铜湿法冶炼的反萃工段,减少对外购硫酸的依赖。阴极电解后液中的铁离子浓度低于0.5g/L,采用纳滤膜浓缩到10~50g/L后回用,产水处理达标后外排。

[0052] 实施例2

[0053] 福建某硫化铜矿采用生物堆浸后液经过萃取后产生的萃余液中含有H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:15~30g/L,Fe<sup>3+</sup>:8~18g/L,Fe<sup>2+</sup>:0.1~0.5g/L,Cu<sup>2+</sup>:60~100mg/L,Zn<sup>2+</sup>:100~150mg/L,Al<sup>3+</sup>:180~250mg/L,COD:125mg/L。向装有该废液反应器中加入2.0kg/m<sup>3</sup>双氧水(浓度30%),反应1.5h后加入30~40g/L的还原剂铁粉,置换回收残留的铜,控制反应后溶液pH4~5;反应后液中加入3.5~5.0kg/m<sup>3</sup>的重金属深度去除剂后再加入3.5%的调节剂,用陶瓷过滤器进行精密过滤,滤液进入电解槽的阴极,控制电解液温度50~55℃,用陶瓷过滤器进行精密过滤初始阳极液为纯水;调控阴极电流密度600~650A/m<sup>2</sup>,阳极工作电流密度650~700A/m<sup>2</sup>,阴阳极电解液采用机械搅拌的方式混合,电解液持续冲入氮气,氮气流量1.5~2.5m<sup>3</sup>/h。制备得到的阴极铁纯度99.9%,阳极硫酸浓度为100~150g/L,直接返回到铜湿法冶炼的反萃工段。阴极电解后液中的铁离子浓度低于0.5g/L直接返回到生物堆场浸出。

[0054] 实施例3

[0055] 缅甸某含铜红土镍矿采用“硫酸搅拌浸出+萃取+电沉积”方法提镍,萃取后的含铁废液中含有H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:40~60g/L,Fe<sup>2+</sup>:20~35g/L,Fe<sup>3+</sup>:5~10g/L,NI<sup>2+</sup>:40~60mg/L,Cu<sup>2+</sup>:150~300mg/L,Al<sup>3+</sup>:250~450mg/L,COD:660mg/L。向装有该废液反应器中加入6.0~8.0kg/m<sup>3</sup>双氧水(浓度30%),反应1.5h后加入10~20g/L的还原剂铁粉,置换回收残留的铜,控制反应后溶液pH4~5;反应后液中加入2.5~5.0kg/m<sup>3</sup>的重金属深度去除剂后再加入5.5%的调节剂,用陶瓷过滤器进行精密过滤,滤液进入电解槽的阴极,控制电解液温度60~70℃,用陶瓷过滤器进行精密过滤初始阳极液为纯水;调控阴极电流密度300~350A/m<sup>2</sup>,阳极工作电流密度350~400A/m<sup>2</sup>,阴阳极电解液采用机械搅拌的方式混合,电解液持续冲入氮气,氮气流量1.0~1.5m<sup>3</sup>/h。制备得到的阴极铁纯度99.7%,阳极硫酸浓度为100~150g/L,直接返回到铜湿法冶炼的反萃工段。阴极电解后液中的铁离子浓度低于0.5g/L经过膜浓缩回收铁后,产水适度处理后应用于现场绿化。

[0056] 对比例

[0057] 河南某钛白粉企业的含铁废水采用常规的中和工艺处理和采用本发明工艺处理,技术、经济指标进行对比详见下表1。

[0058] 表1不同工艺处理效果对比

工艺	成本	渣量	特点
[0059] 中和工艺	30~50 元/m <sup>3</sup>	一顿废水产生 100~150kg 废渣	工作强度大,处理成本高, 渣量大, 废渣无法资源化 和减量化利用。
本发明工艺	吨水盈利 60~80 元	一顿废水产生少 于 10 公斤废渣	实现废水铁的高值化回 收, 不产生二次污染。

[0060] 从上述实施例及对比例可看出,采用本发明减量化和资源化的处理方法,可实现废水铁的高值化回收,有利润空间,废渣极少而不产生二次污染。

[0061] 如上所述,便可较好地实现本发明。上述实施例仅为本发明最佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他未背离本发明的精神实质与原理下所做的改变、修饰、替换、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围内。

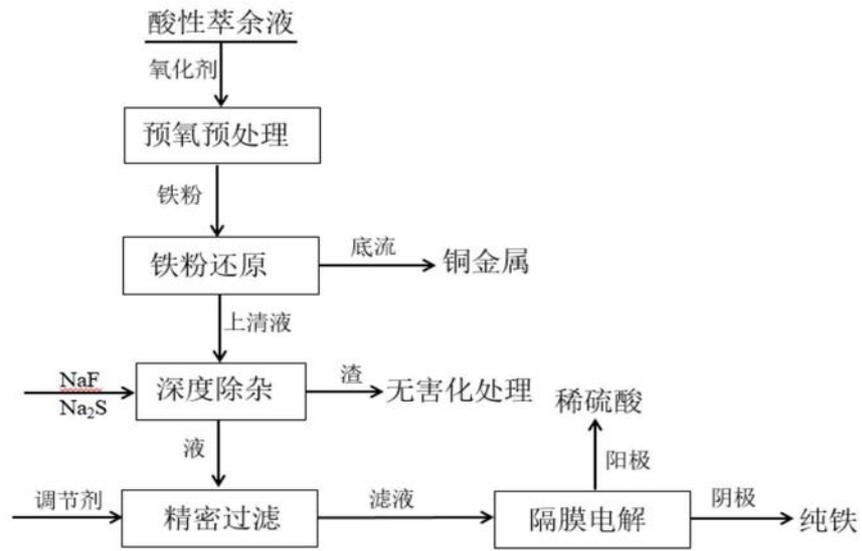


图1

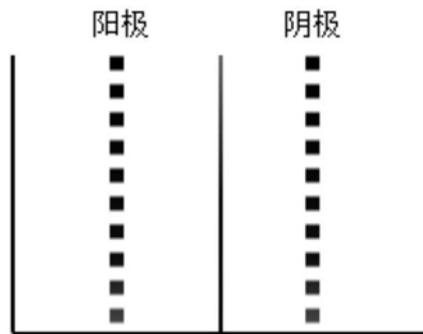


图2