



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104531991 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201410808093. 0

(22) 申请日 2014. 12. 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 刘久清 周钦

(74) 专利代理机构 中南大学专利中心 43200

代理人 胡燕瑜

(51) Int. Cl.

G22B 3/18(2006. 01)

G22B 3/44(2006. 01)

G22B 3/22(2006. 01)

G22B 15/00(2006. 01)

G25C 1/12(2006. 01)

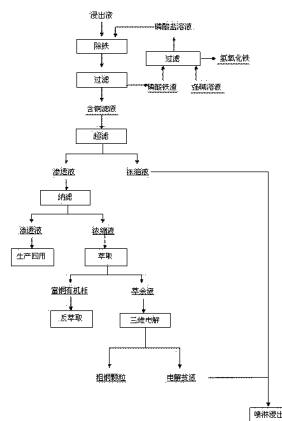
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种低品位铜矿生物浸出液处理方法

(57) 摘要

本发明提供了一种低品位铜矿生物浸出液处理方法,采用磷酸盐法在较低 pH 值条件下实现高效除铁,净化浸出液,并实现除铁剂的循环利用,而且通过超滤、纳滤膜技术简单高效地将浸出液中有价金属 (Cu) 离子进行富集,提高后续萃取和电积工艺效率,另外,本发明还采用三维电解技术对萃余液进行回收处理,回收萃余液中的有价金属 (Cu),并去除夹带有机相,可获得一定的经济效益和环境效益。整个工艺过程清洁、高效,可使湿法炼铜企业向高资源利用和环境友好型企业发展。



1. 一种低品位铜矿生物浸出液处理方法,其特征在于包括以下步骤:

步骤1:向铜浓度为100~2000mg/L、铁浓度为300~6000mg/L的低品位铜矿生物浸出液中加入理论需求量的2~5倍的磷酸盐溶液,用H₂SO₄溶液或NaOH溶液或KOH溶液调节pH=1.4~2.7,在反应温度T=30~90℃、反应器的转速 ω =80~350r/min、反应时间t=0.5~2h条件下进行除铁,反应后静置时间t=0.5~1h,过滤,得到磷酸铁滤渣和含铜滤液;

步骤2:向磷酸铁渣中加入NaOH溶液或KOH溶液,在pH=6~12、反应温度T=30~90℃、反应器的转速 ω =80~350r/min、反应时间t=1~3h、静置时间t=0.5~1h条件下再行制浆,转化为氢氧化铁和磷酸盐,磷酸盐返回到初始除铁过程中继续使用;

步骤3:含铜滤液在进料压力0.45~0.85 MPa、温度20~40℃,浓缩倍数为8~10倍条件下经超滤处理,去除滤液中的悬浮颗粒,得到超滤浓缩液与超滤渗透液;

步骤4:超滤渗透液在进料压力1.25~2.05 MPa、温度20~40℃,浓缩倍数为4~6倍条件下经纳滤浓缩,纳滤浓缩液进入萃取工艺,纳滤渗透液返回生产回用;

步骤5:萃取后,富铜有机相进入反萃取,萃余液进入三维电极反应器进行电解,三维电极反应器采用带隔膜的单极性固定床三维电极反应器,电解装置中的阳极采用高纯石墨板,阴极采用紫铜板,三维电极颗粒采用石墨化的焦炭颗粒或纯铜空心颗粒;三维电解条件:颗粒粒径为3~8mm、焦炭100~300g/L或纯铜空心颗粒200~500g/L、电解液温度为20℃~40℃、电解电压为2.5~3.5V、硫酸浓度为45~100g/L、电解时间为1~2h、电解液循环流动的条件下进行三维电解处理,同时去除夹带有机相和沉积铜离子;

步骤6:三维电解处理后的电解贫液和超滤浓缩液一起返回喷淋浸出。

2. 根据权利要求1所述的低品位铜矿生物浸出液处理方法,其特征在于:步骤1所述的磷酸盐溶液是磷酸钠溶液或磷酸钾溶液,加入量为理论需求量的3~5倍。

3. 根据权利要求1所述的低品位铜矿生物浸出液处理方法,其特征在于:低品位铜矿生物浸出液调节pH=1.6~2.7,在反应温度T=50~90℃、转速 ω =150~350r/min、反应时间t=0.7~2h条件下进行除铁,反应后静置时间t=0.9~1h。

4. 根据权利要求1所述的低品位铜矿生物浸出液处理方法,其特征在于:向磷酸铁渣中加入NaOH溶液或KOH溶液,在pH=8~12、反应温度T=40~90℃、反应器的转速 ω =100~350r/min、反应时间t=1.5~3h、静置时间t=0.8~1h条件下再行制浆。

5. 根据权利要求1所述的低品位铜矿生物浸出液处理方法,其特征在于:含铜滤液在进料压力0.50~0.85 MPa、温度30~40℃,浓缩倍数为8~10倍条件下经超滤处理。

6. 根据权利要求1所述的一种低品位铜矿生物浸出液处理方法,其特征在于:超滤渗透液在进料压力1.75~2.05 MPa、温度30~40℃,浓缩倍数为4~6倍条件下经纳滤浓缩。

7. 根据权利要求1所述的低品位铜矿生物浸出液处理方法,其特征在于步骤(5)所述的三维电解条件是:颗粒粒径为5~8mm、焦炭150~300g/L或纯铜空心颗粒250~500g/L、电解液温度为25℃~40℃、电解电压为2.5~3.5V、硫酸浓度为45~100g/L、电解时间为1~2h、电解液循环流动的条件下进行三维电解处理。

一种低品位铜矿生物浸出液处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金领域,涉及湿法炼铜工艺,特别涉及一种低品位铜矿生物浸出液处理方法。

背景技术

[0002] 在浸出—溶剂萃取—电积(L-SX-EW)湿法炼铜工艺中,铜浸出液在萃取之后将萃余液返回浸出,这样存在的弊端就是浸出液中的铁离子的逐渐累积,将导致溶剂萃取过程中出现严重的界面乳化现象,影响铜的萃取率,并且通过夹带和化学萃取进入电积系统后的铁将导致阴极电极电流效率降低,影响电铜的质量。另外,夹杂部分有机物的萃余液如果直接喷淋到铜矿后将抑制矿石中浸铜细菌的生长,影响浸出率。加之随着铜矿品位的降低,进入萃取工艺的浸出液铜离子浓度远远低于湿法炼铜工艺设计的要求,湿法炼铜工厂产能降低,能耗增加。

发明内容

[0003] 有鉴于此,本发明的目的是提供一种低品位铜矿生物浸出液处理方法,该工艺特别适用于杂质(Fe)浓度较高、有价金属(Cu)离子浓度较低的生物浸出液萃取前的预处理,以及萃余液中有价金属(Cu)离子的回收和夹带有机相的处理。

[0004] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

本发明提供了一种低品位铜矿生物浸出液处理方法,包括以下步骤:

向铜浓度为100~2000mg/L、铁浓度为300~6000mg/L的低品位铜矿生物浸出液中加入磷酸盐溶液(加入量为理论需求量的2~5倍),用 H_2SO_4 溶液或NaOH溶液或KOH溶液调节pH=1.4~2.7,在反应温度 $T=30\sim 90^\circ C$ 、转速 $\omega=80\sim 350r/min$ (反应器中)、反应时间 $t=0.5\sim 2h$ 条件下进行除铁,反应后静置时间 $t=0.5\sim 1h$,过滤,得到磷酸铁滤渣和含铜滤液;

向磷酸铁渣中加入NaOH溶液或KOH溶液,在pH=6~12、反应温度 $T=30\sim 90^\circ C$ 、转速 $\omega=80\sim 350r/min$ (反应器中)、反应时间 $t=1\sim 3h$ 、静置时间 $t=0.5\sim 1h$ 条件下再行制浆,转化为氢氧化铁和磷酸盐,磷酸盐返回到初始除铁过程中继续使用;

含铜滤液在进料压力0.45~0.85 MPa、温度20~40 $^\circ C$,浓缩倍数为8~10倍条件下经超滤处理,去除滤液中的悬浮颗粒,得到超滤浓缩液与超滤渗透液;

超滤渗透液在进料压力1.25~2.05 MPa、温度20~40 $^\circ C$,浓缩倍数为4~6倍条件下经纳滤浓缩,纳滤浓缩液进入萃取工艺,纳滤渗透液返回生产回用;

萃取后,富铜有机相进入反萃取,萃余液在三维电极颗粒粒径为3~8mm、焦炭100~300g/L或纯铜空心颗粒200~500g/L、电解液温度为20 $^\circ C\sim 40^\circ C$ 、电解电压为2.5~3.5V、硫酸浓度为45~100g/L、电解时间为1~2h、电解液循环流动的条件下进行三维电解处理,同时去除夹带有机相和沉积铜离子;三维电解处理后的电解贫液和超滤浓缩液一起返回喷淋浸出。

[0005] 所述的磷酸盐溶液是磷酸钠溶液或磷酸钾溶液。

[0006] 所述的三维电解反应器是：带隔膜的单极性固定床三维电极反应器，电解装置中的阳极采用高纯石墨板，阴极采用紫铜板，三维电极颗粒采用石墨化的焦炭颗粒或纯铜空心颗粒。

[0007] 本发明相对于现有技术，具有以下优点：

本发明不仅可以在较低 pH 值条件下实现高效除铁，净化浸出液的同时，实现除铁剂的循环利用，而且通过膜技术可以简单高效地将浸出液中有价金属 (Cu) 离子进行富集，提高后续萃取和电积工艺效率，另外，本发明还采用三维电解技术对萃余液进行回收处理，回收萃余液中的有价金属 (Cu)，并去除夹带有机相，可获得一定的经济效益和环境效益。整个工艺过程操作简单高效，设备占地面积小，并且使废水得以再生回收利用，清洁、高效，可使湿法炼铜企业向高资源利用和环境友好型企业发展。

附图说明

[0008] 图 1 为本发明所述的低品位铜矿生物浸出液处理方法工艺流程图；

图 2 为本发明采用的三维电解反应器示意图。

[0009] 其中，1 石墨电极、2 直流稳压电源、3 隔膜、4 三维颗粒、5 紫铜阴极、6 蠕动泵、7 料液杯、8 电解液。

具体实施方式

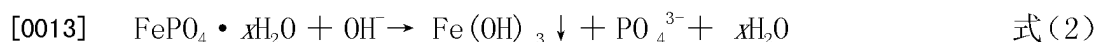
[0010] 下面结合附图和具体实施方式，对本发明做进一步说明。

[0011] 如图 1 所示，本发明所述的一种低品位铜矿生物浸出液处理方法工艺流程包括以下步骤：

步骤 1：向铜浓度为 100 ~ 2000mg/L、铁浓度为 300 ~ 6000mg/L 的低品位铜矿生物浸出液中加入磷酸盐溶液(加入量为理论需求量的 2 ~ 5 倍)，用 H₂SO₄溶液或 NaOH 溶液或 KOH 溶液调节 pH=1.4 ~ 2.7，在反应温度 T=30 ~ 90℃、转速 ω=80 ~ 350r/min (在反应器中)、反应时间 t=0.5 ~ 2h 条件下进行除铁，反应后静置时间 t=0.5 ~ 1h，过滤，得到磷酸铁滤渣和含铜滤液。化学反应式如式(1)。



步骤 2：向磷酸铁渣中加入 NaOH 溶液或 KOH 溶液，在 pH=6 ~ 12、反应温度 T=30 ~ 90℃、转速 ω=80 ~ 350r/min (在反应器中)、反应时间 t=1 ~ 3h、静置时间 t=0.5 ~ 1h 条件下再行制浆，转化为氢氧化铁和磷酸盐，磷酸盐返回到初始除铁过程中继续使用。化学反应式如式(2)所示。

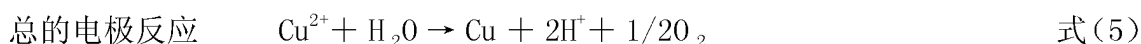
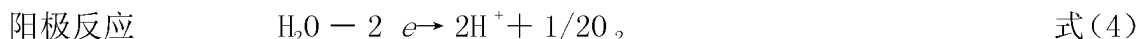


步骤 3：含铜滤液在进料压力 0.45 ~ 0.85 MPa、温度 20 ~ 40℃，浓缩倍数为 8 ~ 10 倍的条件经超滤处理，去除滤液中的悬浮颗粒，得到超滤浓缩液与超滤渗透液；

步骤 4：超滤渗透液在进料压力 1.25 ~ 2.05 MPa、温度 20 ~ 40℃，浓缩倍数为 4 ~ 6 倍的条件经纳滤浓缩，纳滤浓缩液进入萃取工艺，纳滤渗透液返回生产回用；

步骤 5：萃取后，富铜有机相进入反萃取，萃余液在三维电极颗粒粒径为 3 ~ 8mm、焦炭 100 ~ 300g/L 或纯铜空心颗粒 200 ~ 500g/L、电解液温度为 20℃ ~ 40℃、电解电压为

2.5 ~ 3.5V、硫酸浓度为 45 ~ 100g/L、电解时间为 1 ~ 2h、电解液循环流动的条件下进行三维电解处理,同时去除夹带有机相和沉积铜离子。三维电极电解技术,具有比表面积大,传质速度快、氧化能力强和电流效率高、能耗低等优点,其基本原理是电催化氧化还原反应,通过电解,高价态 Cu^{2+} 在三维电极颗粒形成的阴极上被还原成纯铜,低价态的 OH^- 离子在阳极石墨板上被氧化成 O_2 。而且电解产生 O_2 和溶解 O_2 在阴极上发生还原反应产生活性 H_2O_2 ,并在金属电极的作用下产生具有强氧化性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 与有机物迅速发生反应并使其得到降解,从而达到强化去除废水中难降解有机物的目的。采用直流电源在酸性环境下,对含有铜离子的酸性水进行电解的电极反应为如式(3)~式(5)所示。



步骤 6:三维电解处理后的电解贫液和超滤浓缩液一起返回喷淋浸出。

[0015] 实施例 1

本发明处理的低品位铜矿生物浸出液,原液成分 $\text{Cu}^{2+}=0.14\text{g/L}$, $\text{Fe}^{3+}=0.5\text{g/L}$, $\text{pH}=2.2$,向低品位铜矿生物浸出液中加入磷酸钠溶液,硫酸调节 $\text{pH}=1.5$,反应温度 $T=30^\circ\text{C}$,转速 $\omega=300\text{r/min}$,反应时间 $t=0.5\text{h}$ 后,静置时间 $t=0.5\text{h}$,过滤,得到磷酸铁滤渣和含铜滤液,除铁率 99%,铜损失率 2%。磷酸铁渣加入氢氧化钠溶液,在 $\text{pH}=10$ 反应温度 $T=80^\circ\text{C}$,转速 $\omega=300\text{r/min}$ 条件下,反应时间 $t=2\text{h}$,静置时间 $t=0.5\text{h}$,过滤,使之转化为氢氧化铁沉淀和磷酸钠溶液,磷酸钠溶液返回到初始除铁过程继续使用,磷酸根回收率 95%。

[0016] 含铜滤液在进料压力 0.65 MPa、温度 30°C ,浓缩倍数为 10 倍进行超滤处理,去除滤液中的悬浮颗粒,得到超滤浓缩液与超滤渗透液。超滤处理后,超滤渗透液中 $\text{Cu}^{2+}=0.13\text{g/L}$ 。

[0017] 超滤渗透液在进料压力 1.50MPa、温度 30°C ,浓缩倍数为 5 倍条件下进行纳滤浓缩,纳滤浓缩液进入萃取工艺,纳滤渗透液返回生产回用;纳滤浓缩液中 $\text{Cu}^{2+}=0.63\text{g/L}$ 。

[0018] 萃取后,富铜有机相进入反萃取,萃余液成分为 $\text{Cu}^{2+}=0.15\text{g/L}$,有机物和油含量在 400 ~ 500ppm,向其中加入硫酸使其硫酸浓度为 85g/L,电解装置中的阳极采用高纯石墨板,阴极采用紫铜板,三维电极颗粒采用石墨化的焦炭颗粒,粒径为 5mm,电解液循环流动,在电解电压 $U=3.5\text{V}$,电解液温度 30°C ,焦炭 150g/L,电解时间 $t=1\text{h}$ 条件下经三维电解处理后,有机物和油含量在 40 ~ 50ppm,铜回收率 99%。

[0019] 三维电解处理后的电解贫液和超滤浓缩液一起返回喷淋浸出。

[0020] 实施例 2

本发明处理的低品位铜矿生物浸出液,原液成分 $\text{Cu}^{2+}=0.28\text{g/L}$, $\text{Fe}^{3+}=0.6\text{g/L}$, $\text{pH}=2.5$,向低品位铜矿生物浸出液中加入磷酸钠溶液,硫酸调节 $\text{pH}=1.8$,反应温度 $T=30^\circ\text{C}$,转速 $\omega=300\text{r/min}$,反应时间 $t=0.5\text{h}$ 后,静置时间 $t=0.5\text{h}$,过滤,得到磷酸铁滤渣和含铜滤液,除铁率 99%,铜损失率 2%。磷酸铁渣加入氢氧化钠溶液,在 $\text{pH}=10$ 反应温度 $T=80^\circ\text{C}$,转速 $\omega=300\text{r/min}$ 条件下,反应时间 $t=2\text{h}$,静置时间 $t=0.5\text{h}$,过滤,使之转化为氢氧化铁沉淀和磷酸钠溶液,磷酸钠溶液返回到初始除铁过程继续使用,磷酸根回收率 95%。

[0021] 含铜滤液在进料压力 0.65 MPa、温度 30°C ,浓缩倍数为 10 倍进行超滤处理,去除滤液中的悬浮颗粒,得到超滤浓缩液与超滤渗透液。超滤处理后,超滤渗透液中 $\text{Cu}^{2+}=0.27\text{g/L}$ 。

L。

[0022] 超滤渗透液在进料压力 1.50MPa、温度 30℃, 浓缩倍数为 4 倍条件下进行纳滤浓缩, 纳滤浓缩液进入萃取工艺, 纳滤渗透液返回生产回用; 纳滤浓缩液中 $\text{Cu}^{2+}=1.06\text{g/L}$ 。

[0023] 萃取后, 富铜有机相进入反萃取, 萃余液成分为 $\text{Cu}^{2+}=0.19\text{g/L}$, 有机物和油含量在 400 ~ 500ppm, 向其中加入硫酸使其硫酸浓度为 85g/L, 电解装置中的阳极采用高纯石墨板, 阴极采用紫铜板, 三维电极颗粒采用纯铜空心颗粒, 粒径为 6mm, 电解液循环流动, 在电解电压 $U=3.5\text{V}$, 电解液温度 30℃, 纯铜空心颗粒 300g/L, 电解时间 $t=1\text{h}$ 条件下经三维电解处理后, 有机物和油含量在 40 ~ 50ppm, 铜回收率 99%。

[0024] 三维电解处理后的电解贫液和超滤浓缩液一起返回喷淋浸出。

[0025] 实施例 3

本发明处理的低品位铜矿生物浸出液, 原液成分 $\text{Cu}^{2+}=0.19\text{g/L}$, $\text{Fe}^{3+}=0.6\text{g/L}$, $\text{pH}=2.3$, 向低品位铜矿生物浸出液中加入磷酸钾溶液, 硫酸调节 $\text{pH}=1.5$, 反应温度 $T=30^\circ\text{C}$, 转速 $\omega=300\text{r/min}$, 反应时间 $t=0.5\text{h}$ 后, 静置时间 $t=0.5\text{h}$, 过滤, 得到磷酸铁滤渣和含铜滤液, 除铁率 99%, 铜损失率 2%。磷酸铁渣加入氢氧化钾溶液, 在 $\text{pH}=10$ 反应温度 $T=80^\circ\text{C}$, 转速 $\omega=300\text{r/min}$ 条件下, 反应时间 $t=2\text{h}$, 静置时间 $t=0.5\text{h}$, 过滤, 使之转化为氢氧化铁沉淀和磷酸钾溶液, 磷酸钾溶液返回到初始除铁过程继续使用, 磷酸根回收率 95%。

[0026] 含铜滤液在进料压力 0.65 MPa、温度 30℃, 浓缩倍数为 10 倍进行超滤处理, 去除滤液中的悬浮颗粒, 得到超滤浓缩液与超滤渗透液。超滤处理后, 超滤渗透液中 $\text{Cu}^{2+}=0.18\text{g/L}$ 。

[0027] 超滤渗透液在进料压力 1.60MPa、温度 30℃, 浓缩倍数为 6 倍条件下进行纳滤浓缩, 纳滤浓缩液进入萃取工艺, 纳滤渗透液返回生产回用; 纳滤浓缩液中 $\text{Cu}^{2+}=1.05\text{g/L}$ 。

[0028] 萃取后, 富铜有机相进入反萃取, 萃余液成分为 $\text{Cu}^{2+}=0.16\text{g/L}$, 有机物和油含量在 400 ~ 500ppm, 向其中加入硫酸使其硫酸浓度为 100g/L, 电解装置中的阳极采用高纯石墨板, 阴极采用紫铜板, 三维电极颗粒采用石墨化的焦炭颗粒, 粒径为 5mm, 电解液循环流动, 在电解电压 $U=3.5\text{V}$, 电解液温度 30℃, 焦炭 150g/L, 电解时间 $t=1\text{h}$ 条件下经三维电解处理后, 有机物和油含量在 40 ~ 50ppm, 铜回收率 99%。

[0029] 三维电解处理后的电解贫液和超滤浓缩液一起返回喷淋浸出。

[0030] 实施例 4

本发明处理的低品位铜矿生物浸出液, 原液成分 $\text{Cu}^{2+}=0.31\text{g/L}$, $\text{Fe}^{3+}=0.7\text{g/L}$, $\text{pH}=2.2$, 向低品位铜矿生物浸出液中加入磷酸钾溶液, 硫酸调节 $\text{pH}=1.5$, 反应温度 $T=30^\circ\text{C}$, 转速 $\omega=300\text{r/min}$, 反应时间 $t=0.5\text{h}$ 后, 静置时间 $t=0.5\text{h}$, 过滤, 得到磷酸铁滤渣和含铜滤液, 除铁率 99%, 铜损失率 2%。磷酸铁渣加入氢氧化钠溶液, 在 $\text{pH}=10$ 反应温度 $T=80^\circ\text{C}$, 转速 $\omega=300\text{r/min}$ 条件下, 反应时间 $t=2\text{h}$, 静置时间 $t=0.5\text{h}$, 过滤, 使之转化为氢氧化铁沉淀和磷酸钾溶液, 磷酸钾溶液返回到初始除铁过程继续使用, 磷酸根回收率 95%。

[0031] 含铜滤液在进料压力 0.65 MPa、温度 30℃, 浓缩倍数为 10 倍进行超滤处理, 去除滤液中的悬浮颗粒, 得到超滤浓缩液与超滤渗透液。超滤处理后, 超滤渗透液中 $\text{Cu}^{2+}=0.30\text{g/L}$ 。

[0032] 超滤渗透液在进料压力 1.60MPa、温度 30℃, 浓缩倍数为 4 倍条件下进行纳滤浓缩, 纳滤浓缩液进入萃取工艺, 纳滤渗透液返回生产回用; 纳滤浓缩液中 $\text{Cu}^{2+}=1.16\text{g/L}$ 。

[0033] 萃取后,富铜有机相进入反萃取,萃余液成分为 $\text{Cu}^{2+}=0.18\text{g/L}$,有机物和油含量在 $400 \sim 500\text{ppm}$,向其中加入硫酸使其硫酸浓度为 100g/L ,电解装置中的阳极采用高纯石墨板,阴极采用紫铜板,三维电极颗粒采用纯铜空心颗粒,粒径为 6mm ,电解液循环流动,在电解电压 $U=3.5\text{V}$,电解液温度 30°C ,纯铜空心颗粒 300g/L ,电解时间 $t=1\text{h}$ 条件下经三维电解处理后,有机物和油含量在 $40 \sim 50\text{ppm}$,铜回收率 99% 。

[0034] 三维电解处理后的电解贫液和超滤浓缩液一起返回喷淋浸出。

[0035] 最后所应说明的是:以上实例仅用于说明而非限制本发明的技术方案,只是按照上述实例对本方法进行详细的说明,本领域的技术人员应当理解。依然可以对本发明进行修改或者等同替换,而不脱离本发明的精神和范围的任何修改和局部替换,其均应涵盖在本发明的权利要求范围之内。

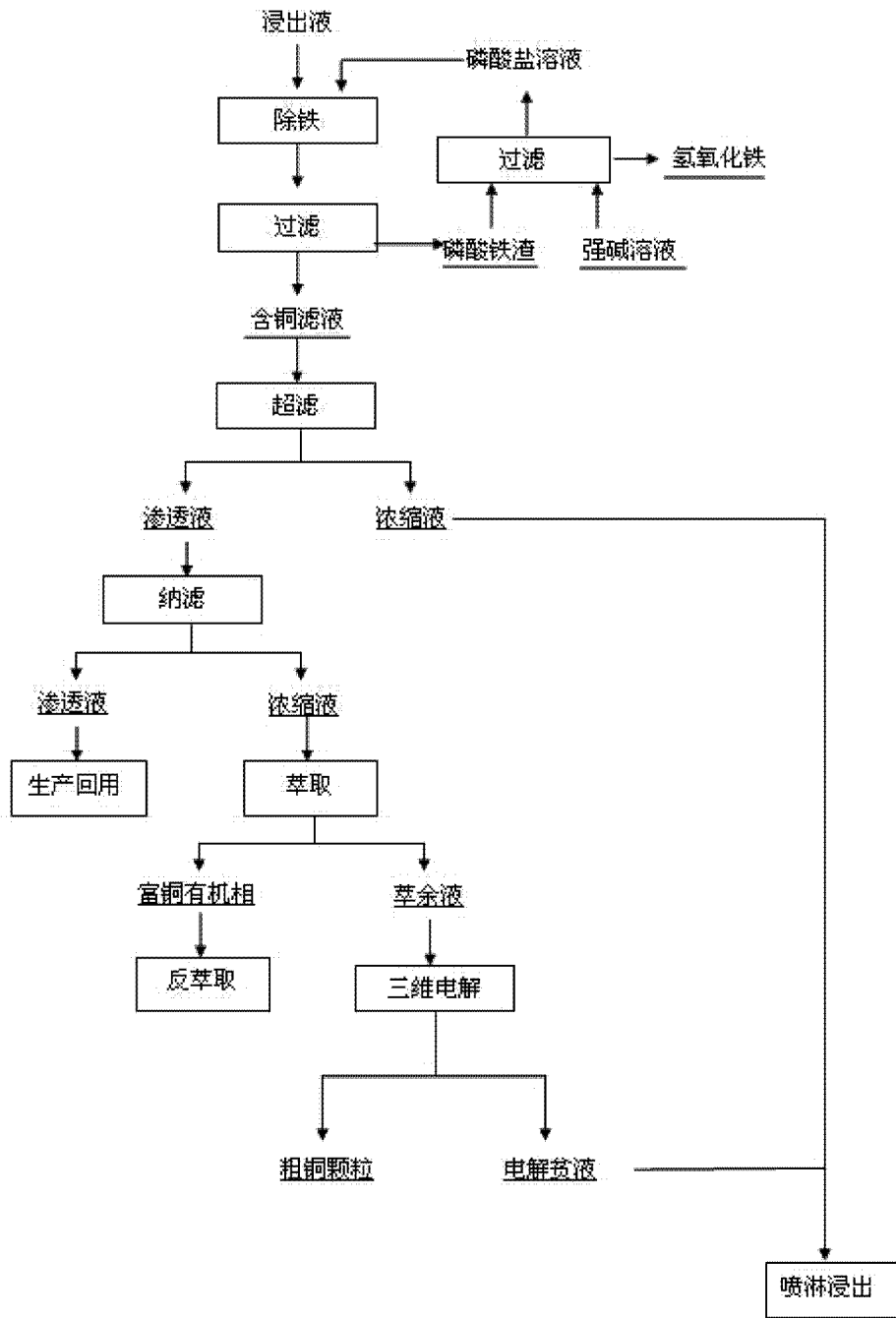


图 1

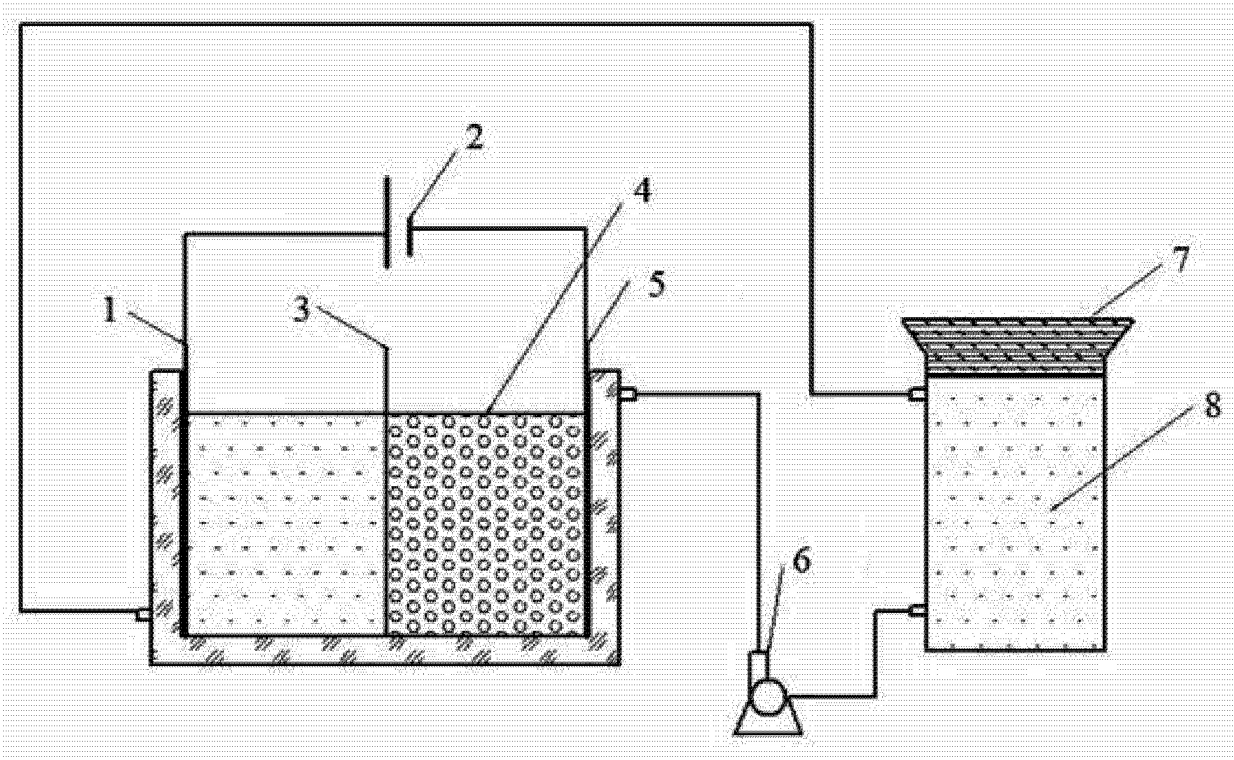


图 2