

硫酸铜开路母液中铜、砷、镍回收工艺优化

祝志兵 罗钊荣 张 飞

江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂 江西 贵溪 335424

摘要: 通过对硫酸铜开路母液中回收铜、砷、镍方法进行研究。试验表明, 通过控制硫酸铜开路母液中铜砷质量比, 能使后续铜、砷较好沉降形成铜砷渣, 并与镍有效分离, 且工艺简单, 生产成本低。铜砷渣含镍 $\leq 0.86\%$, 氢氧化镍渣含砷 $\leq 0.08\%$, 氢氧化镍渣含铜 $\leq 0.06\%$, 实现铜砷与镍的高效分离。

关键词: 硫酸铜; 开路母液; 沉降; 工艺; 分离

引言: 贵溪冶炼厂硫酸铜产品生产过程中, 系统母液中 Ni^{2+} 、 AsO_4^{3-} 杂质^[1]离子不断积累, 为了维持系统母液中杂质浓度都在规定的范围内, 需对硫酸铜开路母液进行开路处理, 硫酸铜开路母液即为硫酸铜生产过程中得到的一种废液。贵溪冶炼厂采取“一次中和—回收铜砷^[2]—二次中和—回收镍”分步回收处理工艺, 工艺主要缺陷有: (1) 一次中和过程产出的铜砷渣^[4]镍含量高, 达到2.60%; (2) 二次中和过程产出的氢氧化镍渣铜砷含量高, 含铜3.54%, 含砷2.44%, 铜砷与镍未得到有效分离。

本文对硫酸铜开路母液中分离铜砷与镍方法^[3]进行了研究。试验表明, 通过控制硫酸铜开路母液中铜砷质量比, 能使后续铜、砷较好沉降形成铜砷渣, 并与镍有效分离, 且工艺简单, 生产成本低。

1 试验原料处理流程及反应机理

1.1 材料、设备和仪器

1.1.1 材料与试剂

实验所用原料为江铜贵冶新材料车间硫酸铜生产线产出的一种废液, 其典型成分为见表1。

表1 硫酸铜开路母液典型化学成分

元素	Cu	As	Ni	H^+
含量%	45.86	26.55	25.94	161.53

1.1.2 设备和仪器

工业试验在25m³反应槽内进行, 配套设备和仪器主要有: 搅拌机 (KF97DRN160L4)、转运泵 (ICJ80-65-

160)、酸式滴定管 (0-50mL)、pH计 (PHBJ-260)。

1.2 工艺流程

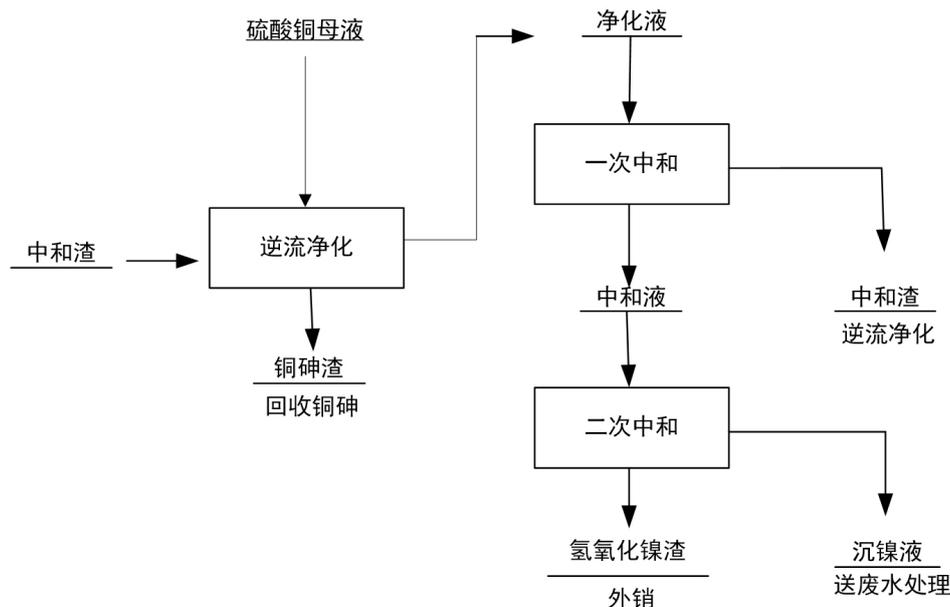


图1 硫酸铜开路母液原处理工艺流程

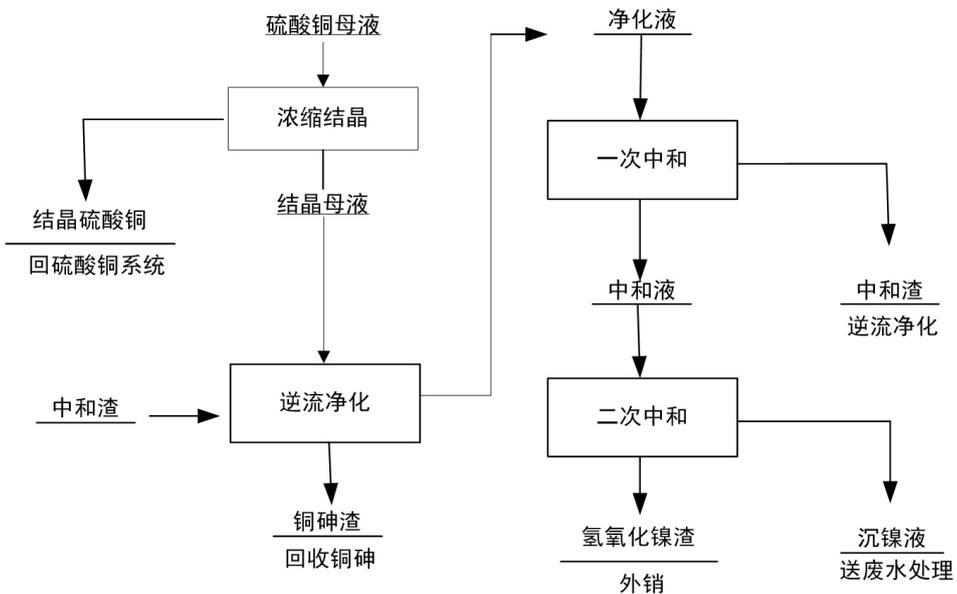
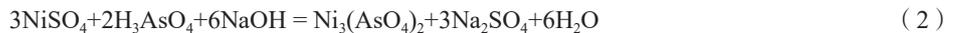
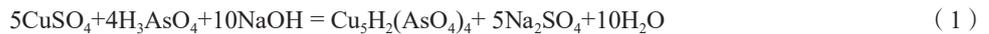


图2 硫酸铜开路母液改进后处理工艺流程

为了使一次中和过程铜砷较好沉降，避免或减少镍的沉降，需对硫酸铜开路母液进行浓缩预处理，以提高

其中铜砷质量比，同时浓缩、冷却得到的硫酸铜结晶返回系统，减少系统总铜开路量。主要反应如下：



2 一次中和试验

2.1 硫酸铜开路母液铜砷质量比对沉降率的影响

控制试验条件：反应时间2.0h，pH值2.5，反应温度85°C，考察硫酸铜开路母液铜砷质量比分别为0.9、1.0、1.1、1.2、1.3对沉降率的影响。图3为硫酸铜开路母液铜砷质量比对铜、砷、镍沉降率的影响。

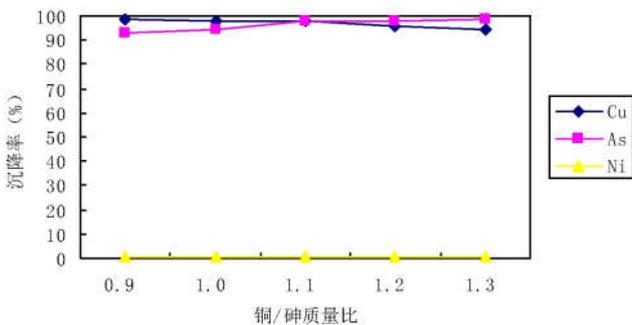


图3 硫酸铜开路母液铜砷质量比对铜、砷、镍沉降率的影响

由图3可知，随着硫酸铜开路母液铜砷质量比的增大，铜沉降率逐渐下降，砷沉降率逐渐上升，镍沉降率基本保持不变，当质量比达1.1时，铜砷沉降率均较高。故硫酸铜开路母液铜砷质量比选用1.1为佳。

2.2 一次中和pH值对铜、砷、镍沉降率的影响

控制试验条件：反应时间2.0h，硫酸铜母液铜砷质

量比1.1，反应温度85°C，考察一次中和pH值分别为1.5、2.0、2.5、3.0、3.5对沉降率的影响。图4为一次中和pH值对铜、砷、镍沉降率的影响。

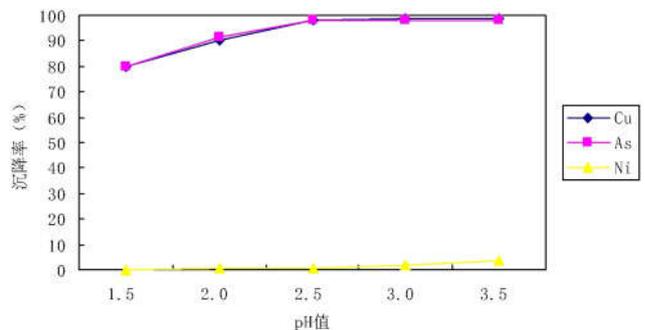


图4 一次中和pH值对铜、砷、镍沉降率的影响

由图4可知，随着一次中和pH值的增大，铜、砷、镍沉降率均逐渐上升，当一次中和pH值达2.5时，铜砷沉降率变化不明显，但镍沉降率上升明显。故一次中和pH值选用2.5为佳。

2.3 反应时间对铜、砷、镍沉降率的影响

控制试验条件：pH值2.5，硫酸铜母液铜砷质量比1.1，反应温度85°C，考察反应时间分别为1.0h、1.5h、2.0h、2.5h、3.0h对沉降率的影响。图5为反应时间对铜、砷、镍沉降率的影响。

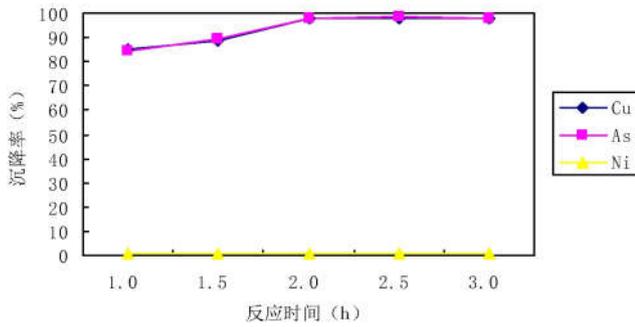


图5 反应时间对铜、砷、镍沉降率的影响

由图5可知,随着反应时间的延长,铜、砷沉降率均逐渐上升,镍沉降率变化不明显,当反应时间值达2.0h时,继续延长时间铜砷沉降率变化不明显。考虑生产实际故反应时间选用2.0h为佳^[4]。

2.4 反应温度对铜、砷、镍沉降率的影响

控制试验条件: pH值2.5, 硫酸铜母液铜砷质量比1.1, 反应时间2.0h, 考察反应温度分别为75℃、80℃、85℃、90℃、95℃对沉降率的影响。图6为反应温度对铜、砷、镍沉降率的影响。

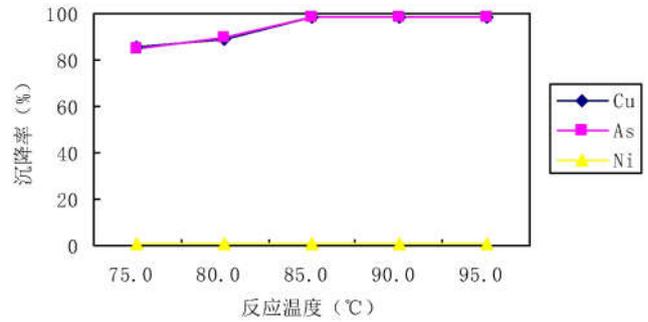


图6 反应温度对铜、砷、镍沉降率的影响

由图6可知,随着反应温度的上升,铜、砷沉降率均逐渐上升,镍沉降率变化不明显,当反应温度值达85℃时,继续增大反应温度铜砷沉降率变化不明显。考虑生产实际故反应温度选用85℃为佳。

3 综合扩大试验

根据前期单因素试验得出的一次中和最佳控制参数,利用现有二次中和回收镍控制条件对硫酸铜开路母液进行综合扩大试验,共进行了5批次试验。试验数据见表2。

表2 硫酸铜开路母液处理数据统计表

序号	开路母液 (m ³)	产出铜砷渣量 (kg)	铜砷渣含铜 (%)	铜砷渣含砷 (%)	铜砷渣含镍 (%)	氢氧化镍渣量 (kg)	氢氧化镍含镍 (%)	氢氧化镍含铜 (%)	氢氧化镍含砷 (%)
1	25.5	9256.38	38.49	37.55	0.76	743.87	35.46	0.02	0.04
2	26.3	10015.35	37.88	36.48	0.59	820.46	34.86	0.04	0.03
3	27.5	10123.39	39.56	38.16	0.86	840.19	35.12	0.06	0.07
4	26.8	9849.26	39.59	38.59	0.81	780.58	35.44	0.01	0.08
5	27.9	10245.88	40.21	39.87	0.69	800.47	33.87	0.03	0.08
均值	26.80	9898.05	39.15	38.13	0.74	797.11	34.95	0.03	0.06

由表2可知,经5个批次的硫酸铜开路母液工业试验,共处理硫酸铜开路母液134m³,产出铜砷渣49.49吨,产出氢氧化镍渣3.98吨,铜砷渣含镍 ≤ 0.86%,氢氧化镍渣含砷 ≤ 0.08%,氢氧化镍渣含铜 ≤ 0.06%,实现铜、砷与镍的高效分离^[5]。

结束语

1) 硫酸铜开路母液铜砷含量质量比不匹配,采用浓缩对其进行预处理,避免了后续一次中和铜砷沉降不完全以及夹带镍的现象。

2) 硫酸铜开路母液最佳工艺参数为: 反应时间2.0h, 硫酸铜开路母液铜砷质量比1.1, 反应温度85℃, 中和pH值2.5, 得到的铜砷渣含镍 ≤ 0.86%;

3) 根据现有二次中和回收镍控制条件: 反应时间2.0h, 反应温度85℃, 中和pH值11.50, 得到的氢氧化镍渣含砷 ≤ 0.08%, 氢氧化镍渣含铜 ≤ 0.06%;

4) 优化后工艺路线可使硫酸铜开路母液中铜、砷、镍得到有效分离, 处理成本低, 金属收率高。

参考文献

- [1] 崔涛. 高砷脱铜电解液的净化与回收研究[D]. 2012.
- [2] 俞娟, 黄文龙, 王斌, 等. 硫砷铜矿中砷的脱除与固化[J]. 稀有金属. 2018, (10). DOI:10.13373/j.cnki.cjrm.XY17090032.
- [3] 王勇, 赵攀峰, 郑雅杰. 含砷废酸制备亚砷酸铜及其在铜电解液净化中的应用[J]. 中南大学学报(自然科学版). 2007, (6). DOI:10.3969/j.issn.1672-7207.2007.06.018.
- [4] 欧阳准, 贾荣. 电池工业用精制硫酸镍的生产[J]. 有色金属(冶炼部分). 2004, (4). 23-25.
- [5] 郑志萍, 陈崇善. 诱导法和并联循环法脱铜砷的对比分析[J]. 铜业工程. 2011, (6). DOI:10.3969/j.issn.1009-3842. 2011.06.008.