



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103550903 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 05

(21) 申请号 201310536013. 6

(22) 申请日 2013. 11. 04

(71) 申请人 青川县天运金属开发有限公司  
地址 628115 四川省广元市青川县竹园开发  
区

(72) 发明人 王修海

(74) 专利代理机构 成都中亚专利代理有限公司  
51126

代理人 何渊

(51) Int. Cl.

A62D 3/36 (2007. 01)

C22B 7/00 (2006. 01)

C01G 49/06 (2006. 01)

C01G 37/033 (2006. 01)

A62D 101/43 (2007. 01)

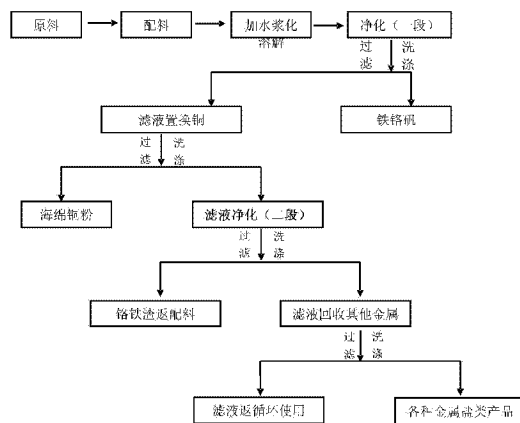
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种多金属共存的含铬废物的无害化处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多金属共存的含铬废物的无害化处理方法包括以下步骤:(1)对多金属共存的含铬废物原料进行配料;(2)将配料浆化制得混合浆液,接着往混合浆液中加入浓硫酸;(3)用碳酸钙调混合浆液 pH3.5-3.8,生成铁铬矾沉淀,过滤,滤液中 Fe :0.05-0.1g/L ;Cr :0.1-0.5g/L,最后再采用常规手段回收其他金属;(4)对铁铬矾沉淀在 pH6-9 条件下洗涤,得到稳定的铁铬矾,检验浸出毒性:总铬 < 5mg/L ;Cu < 10mg/L ;Zn < 10mg/L ;Ni < 5mg/L 达到国家无害化标准。



1. 一种多金属共存的含铬废物的无害化处理方法,其特征在于:该方法包括以下步骤:

(1) 对多金属共存的含铬废物原料进行配料,使六价铬:零价铁=1:1.5, Fe:Cr=2.5-3.5:1;

(2) 将配料后的多金属共存的含铬废物原料与水按1:3-5的重量份配比混合制得混合浆液,接着往混合浆液中加入浓硫酸,控温 $< 60^{\circ}\text{C}$ ,至混合浆液pH1.0-1.5;调整混合浆液中Fe+Cr $< 10\text{g/L}$ ;

(3) 用碳酸钙调混合浆液pH3.5-3.8,生成铁铬矾沉淀,过滤,滤液中Fe:0.05-0.1g/L;Cr:0.1-0.5g/L,最后再采用常规手段回收其他金属;

(4) 对铁铬矾沉淀在pH6-9条件下洗涤,得到稳定的铁铬矾,检验浸出毒性:总铬 $< 5\text{mg/L}$ ;Cu $< 10\text{mg/L}$ ;Zn $< 10\text{mg/L}$ ;Ni $< 5\text{mg/L}$ 达到国家无害化标准。

## 一种多金属共存的含铬废物的无害化处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种多金属污染废弃物的无害化资源化处理回收方法,尤其涉及一种多金属共存的含铬废物的无害化处理方法。

### 背景技术

[0002] 现有的有色金属危险废弃物处理技术,有固化填埋、投海、焚烧等技术,这类技术存在占用耕地、浪费资源、成本高、有远期环境二次污染隐患等缺点。有色金属危险废弃物的无害化资源化处理技术,一直是国内外研究的重点。现有技术有火法技术和湿法技术两类。前者成本较高,现有湿法技术主要工艺步骤包括:浸出-固液分离-净化富集-提取金属或化合物。浸出是对有色金属废料进行选择性浸出,使其中的重金属成分溶出。浸出溶解主要有酸浸和氨浸两种工艺。酸浸法是湿法冶金中常用的浸出方法之一,其反应时间短,浸出效率高,通过酸浸大部分金属物质能以离子态或络合离子态溶出。氨浸是以氨或氨加按盐作浸出剂,对装置的密封性要求较高,其优越性是可选择性溶解铜、锌、钴、银、镍等金属,而铁、铬、钙、铝等则大多被抑制在浸出余渣中。目标金属进入液相后,利用直接过滤或加压抽滤等方式使浸出液和残渣固液分离,再把浸出液中的铜、镍净化富集后分离提取出来。比较成熟的净化富集技术包括:化学沉淀、溶剂萃取、离子交换等方法,净化富集步骤完成后,便可用结晶法来分离回收有色金属废料中铜、镍等金属资源,但所得产物主要是金属的氢氧化物或是金属的盐类,若对产品纯度有更高要求,则可采用肼还原分离法、氢还原分离法、电解法或结晶法,最终以金属或金属盐的形式回收,但生产成本加高。目前含铬废物的处理方法有:湿法还原、火法还原、固化填埋等,但均是主要针对铬而言,对有多种金属共存时就会造成浪费资源和增加环境压力。

### 发明内容

[0003] 鉴于上述不足之处,本发明的目的在于提供了一种在 Fe、Cu、Cr、Ni、Zn、Co 等多金属共存时既实现铬的无害化同时又实现其它金属的资源化方法。

[0004] 为了达到上述目的,本发明采用了以下技术方案:一种多金属共存的含铬废物的无害化处理方法包括以下步骤:

(1) 对多金属共存的含铬废物原料进行配料,使六价铬:零价铁=1:1.5, Fe:Cr=2.5-3.5:1 (总铁和总铬之比,包括六价铬和零价铁);

(2) 将配料后的多金属共存的含铬废物原料与水按 1:3-5 的重量份配比混合制得混合浆液,接着往混合浆液中加 98% 浓硫酸,控温 < 60℃,至混合浆液 pH1.0-1.5;调整混合浆液中 Fe+Cr < 10g/L;具体调整方法为:若混合浆液中 Fe+Cr ≥ 10g/L 时,就加水稀释。本步骤中发生的化学反应为:



其中 X 为金属元素 (Cu、Zn、Co、Ni、Fe 等)。

[0005] (3) 用碳酸钙调混合浆液 pH3.5-3.8, 生成铁铬矾沉淀, 过滤, 滤液中 Fe : 0.05-0.1g/L ;Cr :0.1-0.5g/L, 最后再采用常规手段回收其他金属 ;本步骤中发生的化学反应为 :



(4) 对铁铬矾沉淀在 pH6-9 条件下洗涤, 得到稳定的铁铬矾, 检验浸出毒性 :总铬 < 5mg/L ;Cu < 10mg/L ;Zn < 10mg/L ;Ni < 5mg/L 达到国家无害化标准。

[0006] 本发明的有益效果在于 :

(1) 整个流程不加热, 铁铬矾过滤性能好, 易于洗涤, 其它金属毒性极易达标。

[0007] (2) 易于流程化, 铬稳定达无害化标准。

[0008] (3) 流程中自产过量的  $\text{FeSO}_4$  保证了  $\text{Cr}^{+6}$  的解毒 100%, 降低了生产成本。

## 附图说明

[0009] 图 1 为多金属共存的含铬废物的无害化处理方法流程图。

## 具体实施方式

[0010] 实施例 :

多金属共存的含铬废物的无害化处理方法流程图如图 1 所示, 具体为 :

对多金属共存的含铬废物原料 HW17、HW21、HW22 进行配料(配料的意思就是原料在与水混合之前, 向原料中加入零价铁等配料, 使其满足六价铬与零价铁达到一定比例, 便于后续工艺流程), 使六价铬 :零价铁 =1 :1.5, Fe :Cr=2.5-3.5 :1 (总铁和总铬之比, 包括六价铬和零价铁);将配料后的多金属共存的含铬废物原料 HW17、HW21、HW22 与水按 1 :3-5 的重量份配比混合制得混合浆液, 接着往混合浆液中加 98% 浓硫酸, 控温 < 60℃, 至混合浆液 pH1.0-1.5 ;调整混合浆液中 Fe+Cr < 10g/L ;具体调整方法为 :若混合浆液中 Fe+Cr ≥ 10g/L 时, 就加水稀释。用碳酸钙调混合浆液 pH3.5-3.8, 生成铁铬矾沉淀, 过滤, 滤液中 Fe : 0.05-0.1g/L ;Cr :0.1-0.5g/L, 最后再采用常规手段回收其他金属 ;对铁铬矾沉淀在 pH6-9 条件下洗涤, 得到稳定的铁铬矾, 检验浸出毒性 :总铬 < 5mg/L ;Cu < 10mg/L ;Zn < 10mg/L ;Ni < 5mg/L 达到国家无害化标准。

[0011] 试验例 1 具体物料消耗以料 1 吨计 :

表 1 物料主要金属成分表

主要金属元素	总 Cr	Cu	Fe	Zn	Ni	Co
含量 (%)	3	1	8	2	1	0.5

消耗 :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :320Kg  $\text{CaCO}_3$  :0.2t  $\text{H}_2\text{O}_2$  :30Kg Fe :12Kg

此段得 Cu 粉 9.8Kg, 直收率 98%, 铁铬矾 161Kg, 直收率 98.3%。

[0012] 表 2 铁铬矾  $[(Fe_2O_3)_xCr_2O_3 \cdot H_2O]$  主要成分表

主要金属元素	Cr <sup>3+</sup>	Cu	Ni	Co	Zn	Fe
含量 (%)	18.3	<0.03	<0.02	<0.009	<0.04	48.97

各有价金属在此段工序损失小于 0.1%，完全符合冶金工艺国内领先水平。

[0013] 表 3 处置前后浸出毒性对比表

时间	元素 (mg/L)						结论
	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	
处置前	130	35	10	210	5	18	属危险废物
处置后	5	2	0.1	3	0.01	0.1	达无害化要求

试验例 2 具体物料消耗(以配好的物料 1 吨计)

表 4 物料主要金属成分表

主要金属元素	总 Cr	Cu	Fe	Zn	Ni	Co
含量 (%)	3	1.5	9	2.5	1.2	0.5

消耗： $H_2SO_4$ :332Kg  $CaCO_3$ :0.27t  $H_2O_2$ :32Kg Fe:17Kg

此段得 Cu 粉 14.7Kg, 直收率 98%, 铁铬矾 173.3Kg, 直收率 98.4%。

[0014] 表 5 铁铬矾  $[(Fe_2O_3)_xCr_2O_3 \cdot H_2O]$  主要成分表

主要金属元素	Cr <sup>3+</sup>	Cu	Ni	Co	Zn	Fe
含量 (%)	17.03	<0.02	<0.02	<0.007	<0.03	50.46

各有价金属在此段工序损失小于 0.1%，完全符合冶金工艺国内领先水平。

[0015] 表 6 处置前后浸出毒性对比表

时间	元素 (mg/L)						结论
	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	
处置前	160	35	12	225	8	18	属危险废物
处置后	5	2	0.2	3	0.01	0.1	达无害化要求

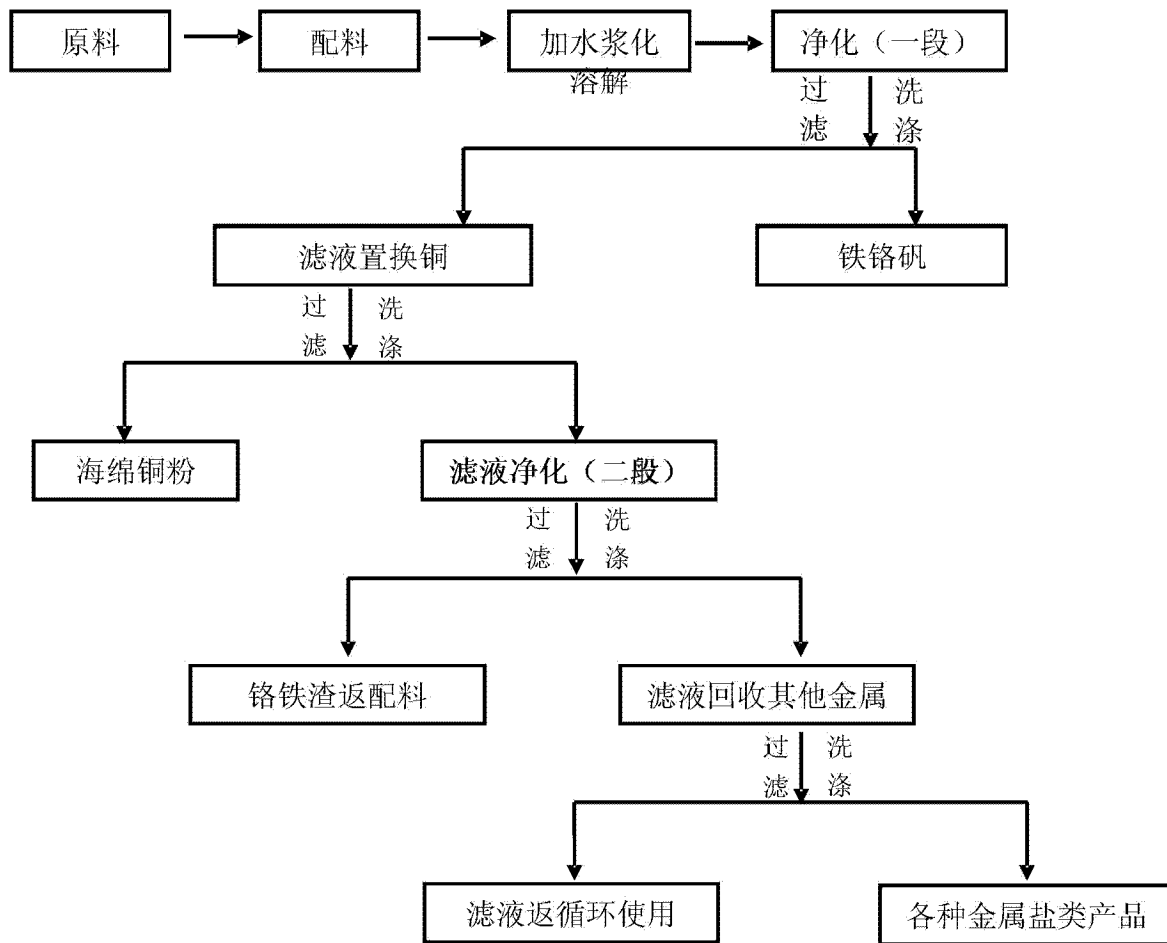


图 1