



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105969993 B

(45)授权公告日 2018.08.31

(21)申请号 201610322423.4

G22B 30/04(2006.01)

(22)申请日 2016.05.16

G22B 15/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

G22B 13/00(2006.01)

申请公布号 CN 105969993 A

G22B 11/00(2006.01)

(43)申请公布日 2016.09.28

审查员 曾彩霞

(73)专利权人 浙江科菲科技股份有限公司
地址 314006 浙江省嘉兴市南湖区万国路
2970号2幢

(72)发明人 邓涛 翟世双 胡雷 陈东达
侯新常

(74)专利代理机构 杭州浙科专利事务所(普通
合伙) 33213
代理人 吴秉中 周红芳

(51)Int.Cl.

G22B 7/02(2006.01)

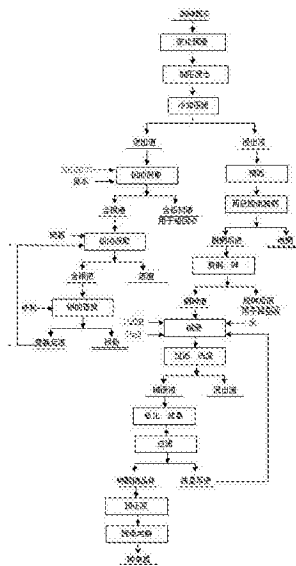
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种高砷烟灰综合回收处理的方法

(57)摘要

本发明公开了一种高砷烟灰综合回收处理的方法。具体方法如下:对高砷烟灰采用两段浸出,两段浸出液进入旋流电解系统提取铜,经过两段深度脱铜,得到铜产品,然后进行脱砷得铜砷渣和硫酸锌溶液,脱砷渣采用碱浸、氧化结晶、预还原、旋流电解工艺生产出单质砷,而高压浸出渣中的铅、银,则用碳铵和氨水进行铅转化,使铅进入料液中,固液分离后得到含铅溶液用于回收铅,浸出渣则采用硫脲浸出得到含银溶液,通过置换得到银粉。本发明将高砷烟灰中的各种有价金属采用不同的工艺进行回收,同时这些工艺之间进行有机结合,使整个体系基本不产生废渣、废水、废气等,资源化程度高,工艺先进,回收率高,回收成本低廉,而且环保意义非常明显。



CN 105969993 B

1. 一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于包括如下步骤:

1) 将高砷烟灰采用常压和加压两段浸出,使铜、锌、砷浸出后留在浸出液中,硫转为单质硫,铁、锑转化成三氧化二铁和锑酸盐与铅、银留在高压浸出渣中;浸出后的矿浆经过减压降温后固液分离,高砷烟灰,按照液固比4~6:1,酸矿比0.6~1.2:1用电积系统返回的高酸废液和水浆化后再进行常压浸出,然后再加压浸出;

2) 步骤1)中过滤后的浸出液进入旋流电解系统经过两段深度脱铜,得到铜产品和脱铜后液,脱铜后液经脱铜砷后得铜砷渣和脱砷后液;

3) 将步骤2)中得到的铜砷渣经碱浸、过滤洗涤碱浸渣,碱浸液经氧化结晶、过滤得到结晶母液和砷酸钠晶体,结晶母液返回至碱浸步骤中重复使用,砷酸钠晶体经预还原和旋流电解工艺得到砷单质,铜砷渣碱浸所用的碱液为NaOH、KOH、氨水或任意两种混合碱液,碱浸液的氧化结晶工艺中,采用的氧化剂为 H_2O_2 或臭氧,砷酸钠晶体的预还原工艺中,所用的还原剂为亚硫酸钠,所得还原后液调节pH至9~11;

4) 将步骤1)得到的高压浸出渣用碳铵和氨水进行铅转化,固液分离后得到含铅溶液和含银渣,含铅溶液经精滤后电积生产铅产品,含银渣采用硫脲浸出,得到含银液和废渣,含银液利用铁粉置换得到银粉和置换后液,置换后液返回到银的浸取步骤中重复使用,整个工艺完成对铜、锌、铅、银、砷的综合回收。

2. 根据权利要求1所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤2)中脱铜后液的脱铜砷过程采用旋流电解工艺,其中电流密度 $>1000A/m^2$,脱铜砷后料液中砷含量 $<5g/L$,铜含量 $<0.2g/L$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤2)中的脱砷后液为硫酸锌溶液,用于电锌生产用。

4. 根据权利要求1所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤3)中砷酸钠晶体经预还原后采用旋流电解工艺制备单质砷时,采用的电流密度 $500\sim 1200A/m^2$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤3)中砷酸钠晶体经预还原后旋流电解处理得到的电解后液能返到预还原工序循环使用。

一种高砷烟灰综合回收处理的方法

技术领域

[0001] 本发明属于有色金属湿法冶金技术领域,具体涉及一种高砷烟灰综合回收处理的方法,即从高砷烟灰中综合回收铅、铜、砷、锌、银等有价金属的方法。

背景技术

[0002] 目前国内外高砷烟灰处理主要集中在脱砷的处理上,方法可分为以下几种:

[0003] (1)焙烧脱砷:焙烧脱砷主要是在高温下使砷以三氧化二砷的形态挥发,从而与有价金属分离的方法,主要分为氧化焙烧、还原焙烧和真空焙烧等。含砷废渣经破碎处理后,在600~850℃下进行氧化焙烧,砷渣中的砷在高温条件下挥发,可使其中40%~70%的砷以氧化物的形式挥发,若加入硫化剂(黄铁矿)可挥发90%~95%的砷,经过冷却处理后,As₂O₃冷却凝结为固体由收尘系统收集后即产品。焙烧脱砷工艺处理的含砷物料量大,且适于含砷量大于10%的高含砷废弃物,但存在环境污染严重,工作条件差,投资较大和原料适应范围小等缺点,而且产生的新烟灰也要进一步处理,因此限制了火法除砷的应用,而且焙烧脱砷法脱砷工艺虽然处理量大,但存在环境污染严重,工作条件差,投资较大和原料适应范围小,故应用受限。

[0004] (2)浸出脱砷:浸出脱砷是烟灰在浸出剂中选择性溶出,使砷从固相转入液相,最后在液相中加以脱除的方法。根据砷烟灰浸出过程中所使用的浸出剂类型可以分为水浸、酸浸和碱浸,从浸出液中进行砷脱除的方法较多,如沉淀法、吸附法、萃取法、离子交换法和生物方法等。酸浸脱砷过程是用硫酸、盐酸或废酸对含砷烟灰进行浸出,使砷及某些有价金属溶入液相,再进一步分离回收或固化砷的方法。碱浸脱砷主要是含砷烟灰在碱性浸出剂作用下,砷从烟灰中溶出进入液相的过程 常用的碱性浸出剂有氢氧化钠、氨水等,有时也有复合碱性浸出剂如 NaOH-Na₂S NH₃-NH₄HCO₃等水浸脱砷烟灰的水浸过程,相对于酸浸,碱浸具有浸出条件温和,节省试剂的优点,浸出脱砷与焙烧脱砷相比,具有工作条件明显改善、适用范围广、能耗较低和技术手段丰富的优点,此外还可以根据原料的特性,采用不同方案制备不同的砷产品,实现了变废为宝,杜绝了二次污染,浸出脱砷法是主要的烟灰脱砷方法,但工艺流程长,需加入浸出剂,成本高,引入的浸出剂对高砷烟灰中其它有价金属的提取不利。

[0005] (3)直接回收有价金属:不对砷进行处理,直接针对高砷烟灰中的有价金属,如铜、铅、锌等进行回收,由于这些有价金属均以硫化物形式存在,传统湿法工艺难以进行有效回收,一般采用火法工艺,将高砷烟灰再次进行火法处理,不仅有价金属回收率低,而且容易造成二次污染,砷在系统内仍然无法开路得到处理,造成了二次污染,同时只有部分有价金属得到回收,回收率低。

[0006] 综上所述,无论是焙烧脱砷法、浸出脱砷法还是直接回收有价金属,均不能对高砷烟灰进行系统性的回收,不仅高砷烟灰中的有价金属得不到有效回收,而且砷的污染问题难以得到彻底解决。

发明内容

[0007] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明的目的在于提供一种高砷烟灰综合回收处理的方法,它从高砷烟灰中综合回收铅、铜、砷、锌、银等有价金属,可实现将高砷烟灰中的有价金属分类回收,同时砷得到无害化处理,用于生产砷产品,变废为宝。

[0008] 所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于包括如下步骤:

[0009] 1) 将高砷烟灰采用常压和加压两段浸出,使铜、锌、砷浸出后留在浸出液中,硫转为单质硫,铁、锑转化成三氧化二铁和锑酸盐与铅、银等留在高压浸出渣中;浸出后的矿浆经过减压降温后固液分离;

[0010] 2) 步骤1)中过滤后的浸出液进入旋流电解系统经过两段深度脱铜,得到铜产品和脱铜后液,脱铜后液经脱铜砷后得铜砷渣和脱砷后液;

[0011] 3) 将步骤2)中得到的铜砷渣经碱浸、过滤洗涤碱浸渣,碱浸液经氧化结晶、过滤得到结晶母液和砷酸钠晶体,结晶母液返回至碱浸步骤中重复使用,砷酸钠晶体经预还原和旋流电解工艺得到砷单质;

[0012] 4) 将步骤1)得到的高压浸出渣用碳铵和氨水进行铅转化,固液分离后得到含铅溶液和含银渣,含铅溶液经精滤后电积生产铅产品,含银渣采用硫脲浸出,得到含银液和废渣,含银液利用铁粉置换得到银粉和置换后液,置换后液返回到银的浸取步骤中重复使用。整个工艺完成对铜、锌、铅、银、砷的综合回收。

[0013] 所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤1)中的高砷烟灰,按照液固比4~6:1,酸矿比0.6~1.2:1用电积系统返回的高酸废液和水浆化后再进行常压浸出,然后再加压浸出。

[0014] 所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤2)中两段深度脱铜中,第一段脱铜将料液中铜含量脱至8~12g/L右,第二段脱铜将铜脱至3~5g/L。

[0015] 所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤2)中脱铜后液的脱铜砷过程采用旋流电解工艺,其中电流密度 $>1000\text{A}/\text{m}^2$,脱铜砷后料液中砷含量 $<5\text{g}/\text{L}$,铜含量 $<0.2\text{g}/\text{L}$ 。

[0016] 所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤2)中的脱砷后液为硫酸锌溶液,用于电锌生产用。

[0017] 所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤3)中铜砷渣碱浸所用的碱液为NaOH、KOH、氨水或任意两种混合碱液。

[0018] 所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤3)中碱浸液的氧化结晶工艺中,采用的氧化剂为 H_2O_2 或臭氧。

[0019] 所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤3)中的砷酸钠晶体的预还原工艺中,所用的还原剂为亚硫酸钠,所得还原后液调节pH至9~11。

[0020] 所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤3)中砷酸钠晶体经预还原后采用旋流电解工艺制备单质砷时,采用的电流密度 $500\sim 1200\text{A}/\text{m}^2$ 。

[0021] 所述的一种高砷烟灰综合回收处理方法,其特征在于步骤3)中砷酸钠晶体经预还原后旋流电解处理得到的电解后液能返到预还原工序循环使用。

[0022] 通过采用上述技术,与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0023] 1) 本发明通过采用两段浸出工艺处理高砷烟灰, 工艺合理, 使有价金属分离的更加彻底, 同时提高了有价金属的回收率;

[0024] 2) 高砷烟灰浸出液进行铜的提取, 由于含有砷、锌等杂质, 采用传统的电解技术无法实现铜的回收, 而旋流电解技术则具有选择性电积的优势, 可直接提铜, 采用旋流电解技术处理浸出液, 进行两段脱铜, 使铜得到直接回收, 所产出的铜质量可符合Cu9995标准, 铜回收率高, 产品附加值高;

[0025] 3) 本发明体系中脱铜后液, 采用旋流电解技术进行电解脱砷, 可得到含砷高的铜砷渣, 通过该工艺实现了砷的脱除, 并将残余的铜也脱除, 从而使系统中的砷得到充分的富集, 使铜得到高效率的回收。

[0026] 4) 本发明产出的铜砷渣, 作为原料用于生产单质砷, 得到无毒无害的产品, 避免铜砷渣产生二次污染, 同时也可实现铜砷的分离, 使渣中的铜得到进一步回收, 提高了铜的回收率;

[0027] 5) 本发明将高砷烟灰中的各种有价金属采用不同的工艺进行综合回收, 同时这些工艺之间进行有机结合, 使整个体系基本不产生废渣、废水、废气等, 资源化程度高, 工艺先进, 回收率高, 回收成本低廉, 而且环保意义非常明显。

[0028] 6) 砷为剧毒性物质, 对生态环境和人体健康都有严重的破坏作用, 当前高砷烟灰或进行堆存或直接废弃, 常规的脱砷工艺难以做到无害化处理, 本发明采用上述工艺技术, 通过将砷富集后生产单质砷, 得到无毒无害的砷产品, 不额外排出含砷废渣或废水, 所有的砷都得到妥善处理, 解决了高砷烟灰的危害问题。

附图说明

[0029] 图1为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0030] 以下结合说明书附图对本发明作进一步的描述, 但本发明的保护范围并不仅限于此:

[0031] 如图1所示, 本发明的一种高砷烟灰综合回收处理方法, 包括以下步骤:

[0032] 1) 将高砷烟灰常压浸出之前, 按照液固比4~6:1, 酸矿比0.6~1.2:1用电积系统返回的高酸废液和水浆化后进行常压预浸, 然后再加压浸出, 使铜、锌、砷浸出到浸出液中; 硫转化为单质硫, 铁、锑转化成三氧化二铁和锑酸盐; 铅、银等留在高压浸出渣中; 浸出后的矿浆经过减压降温后固液分离, 得到浸出渣和浸出液;

[0033] 2) 将步骤1)中的高压浸出液进入旋流电解系统经过两段深度脱铜, 得到铜产品和脱铜后液, 脱铜后液经脱铜砷后得铜砷渣和脱砷后液, 其中第一段脱铜将料液中铜含量脱至8-12g/L右, 第二段脱铜将铜脱至3-5g/L; 脱铜后液的脱铜砷过程采用旋流电解工艺, 其中电流密度 $>1000\text{A}/\text{m}^2$, 脱铜砷后料液中砷含量 $<5\text{g}/\text{L}$, 铜含量 $<0.2\text{g}/\text{L}$, 脱砷后液为硫酸锌溶液, 用于电锌生产;

[0034] 3) 将步骤2)中得到的铜砷渣用NaOH、KOH、氨水或混合碱进行碱浸、过滤洗涤碱浸渣, 碱浸液经 H_2O_2 或臭氧进行氧化结晶、过滤得到结晶母液和砷酸钠晶体, 结晶母液返回至碱浸工序循环使用, 砷酸钠晶体采用亚硫酸钠进行预还原, 所得还原后液调节pH至9~11, 再

以电流密度为 $500\sim 1200\text{A}/\text{m}^2$ 进行旋流电解得到单质砷,电解后液返到预还原工序循环使用;

[0035] 4)将步骤1)得到的高压浸出渣用碳铵和氨水进行铅转化,碳铵和氨水用量分别为理论用量的 $1.1\sim 1.5$ 倍,固液分离后得到含铅溶液和含银渣,含铅溶液经精滤后电积生产铅产品,含银渣采用硫脲浸出进行铅的浸取,得到含银液和废渣,含银液利用铁粉置换得到银粉和置换后液,置换后液返回到银的浸取工序重复使用。

[0036] 本发明所涉及的高砷烟灰成分可不局限于上述的砷、铅、铜、锌、银等组分,也可只有其中部分组分,具体的高砷烟灰的综合回收方法,可根据需要灵活调整工艺,例如,考虑到某高砷烟灰中铅、银含量很低,回收不经济,铅、银可不进行回收。

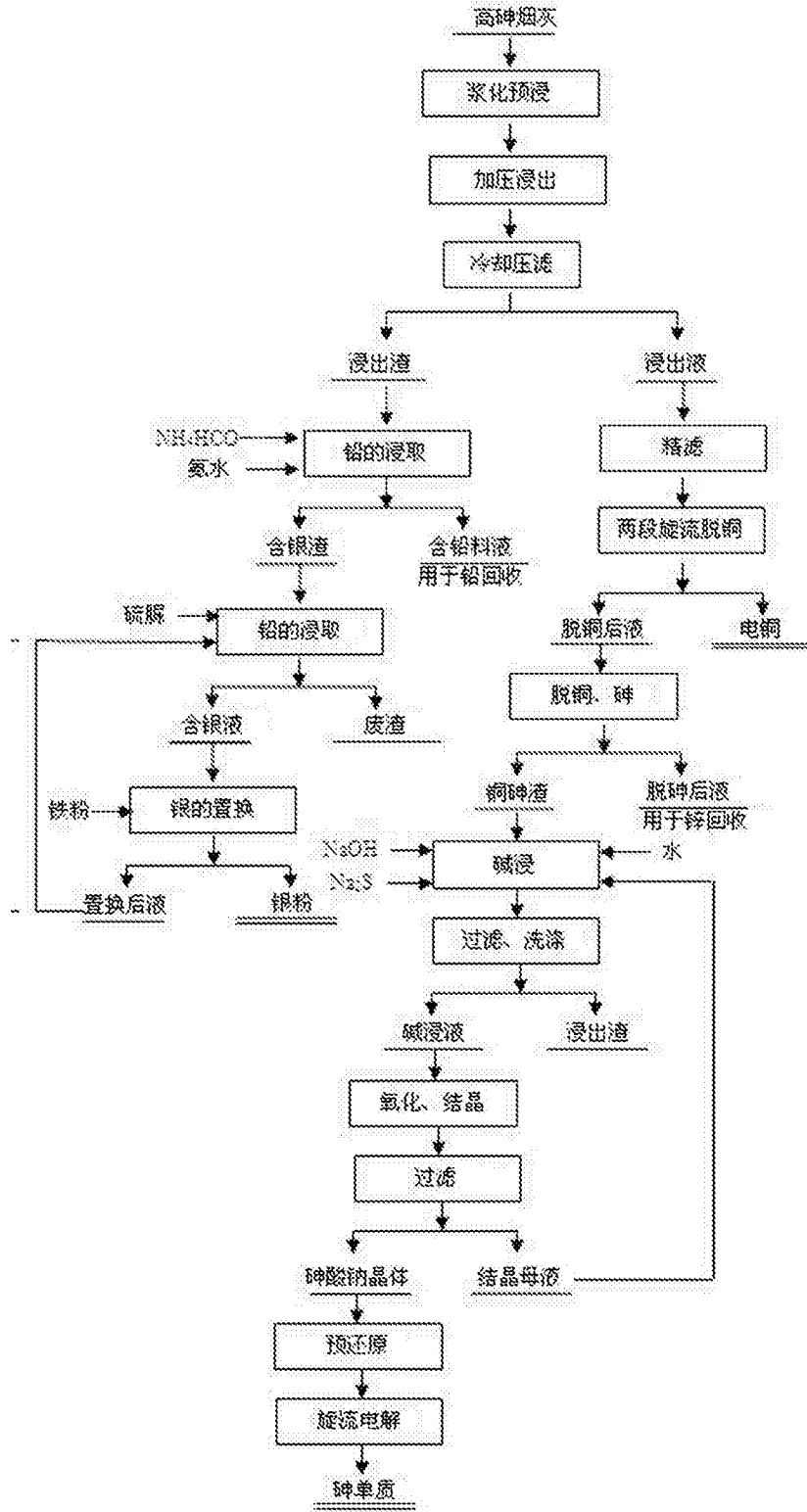


图1