



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107338272 A

(43)申请公布日 2017. 11. 10

(21)申请号 201710462628.7

(22)申请日 2017.06.17

(71)申请人 常州杰轩纺织科技有限公司

地址 213102 江苏省常州市天宁区劳动西路32号

(72)发明人 王海霞 王维

(74)专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公司 11403

代理人 马骁

(51) Int. Cl.

C12P 3/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种含砷废渣的资源化处理方法

(57)摘要

本发明涉及一种含砷废渣的资源化处理方法,属于砷渣治理技术领域。本发明将含砷废渣和地衣混合后进行发酵,地衣分泌的有机酸与废渣中的砷反应得到砷酸,然后与碳酸氢钠混合,碳酸氢根可抑制废渣对砷酸的吸附作用,再离心,得到上层液和沉淀物,将沉淀物加热使含砷的易挥发物质挥发出来,得到含砷烟气,将含砷烟气浸出,再将浸出液、上层液与氯化铁等反应,铁离子水解形成氢氧化铁胶体吸附溶液中的砷形成絮凝状沉淀,再干燥,其中砷酸脱水形成五氧化二砷,而氢氧化铁脱水得到氧化铁,再将五氧化二砷与氧化铁的混合物溶解,得到五氧化二砷溶液,再经喷雾干燥,即可得五氧化二砷,本发明可有效的对废渣中的砷以五氧化二砷的形式进行回收。

1. 一种含砷废渣的资源化处理方法,其特征在于具体制备步骤为:

(1) 将3~5kg含砷废渣和1~2kg地衣球磨后,得到混合物,将硫代硫酸钠、混合物和水在发酵罐中混合后,得到发酵底物,再加入浓度为 10^5 cfu/mL异化铁还原菌菌悬液,密封发酵12~15天,待发酵结束,将发酵产物高温灭菌,得到灭菌物料,将灭菌物料和40~50g碳酸氢钠搅拌混合1~2h后离心分离,分别得到沉淀物和上层液;

(2) 将沉淀物置于回转窑中,在700~800℃煅烧5~6h,使其中的易挥发物以气态形式挥发,然后经冷却后用布袋进行回收,得到含砷烟气,将含砷烟气加水浸出,得到浸出液;

(3) 将浸出液、上层液、1~2L质量分数为25%氯化铁溶液和100~120mL质量分数为25%双氧水搅拌反应40~50min后,再加入pH调节剂调节pH为4.5~4.8,继续搅拌反应60~90min,待反应结束后过滤,得到滤渣,将滤渣置于管式炉中,在氮气保护状态下,于160~180℃保温加热6~7h,得到产物,将产物与2~3L水混合30~40min后过滤,得到滤液,将滤液喷雾干燥,得到五氧化二砷。

2. 根据权利要求1中所述的一种含砷废渣的资源化处理方法,其特征在于,步骤(1)中所述的硫代硫酸钠、混合物和水的质量比为1:10:50。

3. 根据权利要求1中所述的一种含砷废渣的资源化处理方法,其特征在于,步骤(1)中所述的异化铁还原菌菌悬液的加入量为发酵底物质量的8%。

4. 根据权利要求1中所述的一种含砷废渣的资源化处理方法,其特征在于,步骤(1)中所述的发酵的温度为35~45℃。

5. 根据权利要求1中所述的一种含砷废渣的资源化处理方法,其特征在于,步骤(2)中所述的水的用量为2~3L。

6. 根据权利要求1中所述的一种含砷废渣的资源化处理方法,其特征在于,步骤(2)中所述的浸出时温度为60~70℃,浸出时间为5~6h。

7. 根据权利要求1中所述的一种含砷废渣的资源化处理方法,其特征在于,步骤(3)中所述的pH调节剂为质量分数为15%盐酸。

一种含砷废渣的资源化处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含砷废渣的资源化处理方法,属于砷渣治理技术领域。

背景技术

[0002] 随着工业化和现代化进程的开始,工业生产规模的不断扩大,砷的广泛应用与含砷废渣的无序堆放处置导致了大量的土壤砷污染。当前,砷污染已成为一个严重环境问题。砷污染主要来源于含砷矿的开采或冶炼过程废弃物及其砒霜生产企业的工业废渣。砷污染在我国不仅范围广,污染程度深而且危害严重,砷污染治理已经成当前环境治理的当务之急,其治理技术已成为环境科学领域关注的焦点问题之一。含砷废渣中的砷在一定的条件下会发生物理的、化学的或生物的转化,在环境因素驱动下迁移扩散至地表水、土壤与地下水后通过食物链途径危害环境与人体健康。砷是生产砒霜(As_2O_3)的重要构成成分,剧毒。砷可与细胞中含巯基的酶结合,抑制细胞氧化过程、麻痹血管运动中枢,使毛细血管麻痹、扩张及通透性增高,长期接触砷化物可致皮肤癌和肺癌,重症可出现休克,肝脏损害,甚至死于中毒性心肌损害。

[0003] 砷污染治理技术已成为当前环境修复技术的研究的重点之一。虽然目前国内外对于砷污染治理技术相关的研究较多,但较成功的已商业化运作的实用技术较少。针对土壤污染当前研究较多的土壤淋洗技术可以有效去除砷渣中砷,修复周期短,但随着淋洗进行,淋洗效率不断降低,淋洗后废渣砷含量仍然不能达到安全要求,且淋洗处理成本高,淋洗液处理不当易产生二次污染。植物修复技术可以安全有效的去除砷渣中砷污染,技术成熟安全性高、修复成本低,但该技术修复效率低,周期长很难满足工程应用要求。因此,亟需一种新的安全有效的处理含砷废渣的方法。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题:针对目前淋洗技术去除砷渣中砷存在淋洗效率不断降低,淋洗后废渣中砷含量仍然不能达到安全要求,且易产生二次污染的缺陷,提供了一种含砷废渣的资源化处理方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用如下所述的技术方案是:

(1) 将3~5kg含砷废渣和1~2kg地衣球磨后,得到混合物,将硫代硫酸钠、混合物和水在发酵罐中混合后,得到发酵底物,再加入浓度为 $105cfu/mL$ 异化铁还原菌菌悬液,密封发酵12~15天,待发酵结束,将发酵产物高温灭菌,得到灭菌物料,将灭菌物料和40~50g碳酸氢钠搅拌混合1~2h后离心分离,分别得到沉淀物和上层液;

(2) 将沉淀物置于回转窑中,在700~800℃煅烧5~6h,使其中的易挥发物以气态形式挥发,然后经冷却后用布袋进行回收,得到含砷烟气,将含砷烟气加水浸出,得到浸出液;

(3) 将浸出液、上层液、1~2L质量分数为25%氯化铁溶液和100~120mL质量分数为25%双氧水搅拌反应40~50min后,再加入pH调节剂调节pH为4.5~4.8,继续搅拌反应60~90min,待反应结束后过滤,得到滤渣,将滤渣置于管式炉中,在氮气保护状态下,于160~

180℃保温加热6~7h,得到产物,将产物与2~3L水混合30~40min后过滤,得到滤液,将滤液喷雾干燥,得到五氧化二砷。

[0006] 步骤(1)中所述的硫代硫酸钠、混合物和水的质量比为1:10:50。

[0007] 步骤(1)中所述的异化铁还原菌菌悬液的加入量为发酵底物质量的8%。

[0008] 步骤(1)中所述的发酵的温度为35~45℃。

[0009] 步骤(2)中所述的水的用量为2~3L。

[0010] 步骤(2)中所述的浸出时温度为60~70℃,浸出时间为5~6h。

[0011] 步骤(3)中所述的pH调节剂为质量分数为15%盐酸。

[0012] 本发明与其他方法相比,有益技术效果是:

本发明首先将含砷废渣和地衣混合后进行发酵,地衣分泌产生的有机酸与废渣中的砷反应得到砷酸,然后与碳酸氢钠混合,碳酸氢钠可促进砷酸溶解抑制废渣对砷酸的吸附作用,再离心分离,得到上层液和沉淀物,将沉淀物加热使其中的含砷的易挥发物质挥发出来,得到含砷烟气,将含砷烟气浸出,再将浸出液与双氧水、氯化铁反应,在一定酸碱度下,铁离子水解形成氢氧化铁胶体,胶体可吸附溶液中的砷形成絮凝状沉淀,再将絮凝状沉淀进行干燥,其中砷酸脱水可形成五氧化二砷,而氢氧化铁脱水得到氧化铁,再将五氧化二砷与氧化铁的混合物与水混合后过滤,得到五氧化二砷溶液,再经喷雾干燥,即可得五氧化二砷,本发明可有效的对废渣中的砷以五氧化二砷的形式进行回收。

具体实施方式

[0013] 首先称取3~5kg含砷废渣和1~2kg地衣加入到球磨机中球磨40~50min,得到混合物,将硫代硫酸钠、混合物和水按质量比1:10:50加入到发酵罐中,搅拌混合3~5min,得到发酵底物,再向发酵罐中加入发酵底物质量8%的浓度为 10^5 cfu/mL异化铁还原菌菌悬液,在35~45℃密封发酵12~15天,待发酵结束,将发酵产物置于高温灭菌箱中,于温度为125~135℃条件下高温灭菌15~20min,得到灭菌物料,向灭菌物料中加入40~50g碳酸氢钠,搅拌混合1~2h后倒入离心机中,以4000~5000r/min的转速离心分离10~15min,分别得到沉淀物和上层液,将沉淀物置于回转窑中,在700~800℃煅烧5~6h,使其中的易挥发物以气态形式挥发,然后经冷却后用布袋进行回收,得到含砷烟气,将含砷烟气加2~3L水浸出,控制浸出温度为60~70℃,浸出时间为5~6h,得到浸出液,将浸出液和上层液混合后,得到混合液,向混合液中加入1~2L质量分数为25%氯化铁溶液和100~120mL质量分数为25%双氧水,搅拌反应40~50min后,再加入质量分数为15%盐酸调节pH为4.5~4.8,继续搅拌反应60~90min,待反应结束后,将反应产物过滤,得到滤渣,将滤渣置于管式炉中,并向管式炉中通入氮气,控制氮气通入速率为10~15mL/min,于氮气保护状态下,在160~180℃下保温加热6~7h,得到产物,将产物加入到盛有2~3L水的烧杯中,搅拌混合30~40min后过滤,得到滤液并喷雾干燥,得到干燥物,即五氧化二砷。

[0014] 实例1

首先称取5kg含砷废渣和2kg地衣加入到球磨机中球磨50min,得到混合物,将硫代硫酸钠、混合物和水按质量比1:10:50加入到发酵罐中,搅拌混合5min,得到发酵底物,再向发酵罐中加入发酵底物质量8%的浓度为 10^5 cfu/mL异化铁还原菌菌悬液,在45℃密封发酵15天,待发酵结束,将发酵产物置于高温灭菌箱中,于温度为135℃条件下高温灭菌20min,得到灭

菌物料,向灭菌物料中加入50g碳酸氢钠,搅拌混合2h后倒入离心机中,以5000r/min的转速离心分离15min,分别得到沉淀物和上层液,将沉淀物置于回转窑中,在800℃煅烧6h,使其中的易挥发物以气态形式挥发,然后经冷却后用布袋进行回收,得到含砷烟气,将含砷烟气加3L水浸出,控制浸出温度为70℃,浸出时间为6h,得到浸出液,将浸出液和上层液混合后,得到混合液,向混合液中加入2L质量分数为25%氯化铁溶液和120mL质量分数为25%双氧水,搅拌反应50min后,再加入质量分数为15%盐酸调节pH为4.8,继续搅拌反应90min,待反应结束后,将反应产物过滤,得到滤渣,将滤渣置于管式炉中,并向管式炉中通入氮气,控制氮气通入速率为15mL/min,于氮气保护状态下,在180℃下保温加热7h,得到产物,将产物加入到盛有3L水的烧杯中,搅拌混合40min后过滤,得到滤液并喷雾干燥,得到干燥物,即五氧化二砷。

[0015] 实例2

首先称取3kg含砷废渣和1kg地衣加入到球磨机中球磨40min,得到混合物,将硫代硫酸钠、混合物和水按质量比1:10:50加入到发酵罐中,搅拌混合3min,得到发酵底物,再向发酵罐中加入发酵底物质量8%的浓度为 10^5 cfu/mL异化铁还原菌菌悬液,在35℃密封发酵12天,待发酵结束,将发酵产物置于高温灭菌箱中,于温度为125℃条件下高温灭菌15min,得到灭菌物料,向灭菌物料中加入40g碳酸氢钠,搅拌混合1h后倒入离心机中,以4000r/min的转速离心分离10min,分别得到沉淀物和上层液,将沉淀物置于回转窑中,在700℃煅烧5h,使其中的易挥发物以气态形式挥发,然后经冷却后用布袋进行回收,得到含砷烟气,将含砷烟气加2L水浸出,控制浸出温度为60℃,浸出时间为5h,得到浸出液,将浸出液和上层液混合后,得到混合液,向混合液中加入1L质量分数为25%氯化铁溶液和100mL质量分数为25%双氧水,搅拌反应40min后,再加入质量分数为15%盐酸调节pH为4.5,继续搅拌反应60min,待反应结束后,将反应产物过滤,得到滤渣,将滤渣置于管式炉中,并向管式炉中通入氮气,控制氮气通入速率为10mL/min,于氮气保护状态下,在160℃下保温加热6h,得到产物,将产物加入到盛有2L水的烧杯中,搅拌混合30min后过滤,得到滤液并喷雾干燥,得到干燥物,即五氧化二砷。

[0016] 实例3

首先称取4kg含砷废渣和1kg地衣加入到球磨机中球磨45min,得到混合物,将硫代硫酸钠、混合物和水按质量比1:10:50加入到发酵罐中,搅拌混合4min,得到发酵底物,再向发酵罐中加入发酵底物质量8%的浓度为 10^5 cfu/mL异化铁还原菌菌悬液,在40℃密封发酵13天,待发酵结束,将发酵产物置于高温灭菌箱中,于温度为130℃条件下高温灭菌17min,得到灭菌物料,向灭菌物料中加入45g碳酸氢钠,搅拌混合2h后倒入离心机中,以4500r/min的转速离心分离12min,分别得到沉淀物和上层液,将沉淀物置于回转窑中,在750℃煅烧6h,使其中的易挥发物以气态形式挥发,然后经冷却后用布袋进行回收,得到含砷烟气,将含砷烟气加2L水浸出,控制浸出温度为65℃,浸出时间为5h,得到浸出液,将浸出液和上层液混合后,得到混合液,向混合液中加入2L质量分数为25%氯化铁溶液和110mL质量分数为25%双氧水,搅拌反应45min后,再加入质量分数为15%盐酸调节pH为4.7,继续搅拌反应80min,待反应结束后,将反应产物过滤,得到滤渣,将滤渣置于管式炉中,并向管式炉中通入氮气,控制氮气通入速率为12mL/min,于氮气保护状态下,在170℃下保温加热6h,得到产物,将产物加入到盛有2L水的烧杯中,搅拌混合35min后过滤,得到滤液并喷雾干燥,得到干燥物,即五氧化二

砷。

[0017] 对照例：采用淋洗法回收对含砷废渣进行回收处理。

[0018] 将实例1至实例3及对照例回收后的五氧化二砷进行检测，检测结果如表1。

[0019] 表1

	实例1	实例2	实例3	对照例
砷的回收率 (%)	97.2	98.5	99.2	70.1
五氧化二砷 (%)	99.5	99.6	99.7	89.2

由表1可知，本发明的回收处理技术中砷的回收率和纯度较高。