



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111069232 A

(43)申请公布日 2020.04.28

(21)申请号 201911259526.0

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2019.12.10

B09B 3/00(2006.01)

B09B 5/00(2006.01)

(71)申请人 赤峰中色锌业有限公司

C22B 7/04(2006.01)

C22B 19/30(2006.01)

地址 024000 内蒙古自治区赤峰市红山区
东城红烨大街8号

(72)发明人 李龙 张拥华 肖殿印 陈章伟
姚凤霞 朱建伟 畅永锋 李文涛
范博强 高向飞 盛星星 耿文彪
聂华 王文祥 蔡永志 熊峰
刘建华 孙志 关旭东 魏景文
张志强 王少卫

(74)专利代理机构 沈阳东大知识产权代理有限公司 21109

代理人 李珉

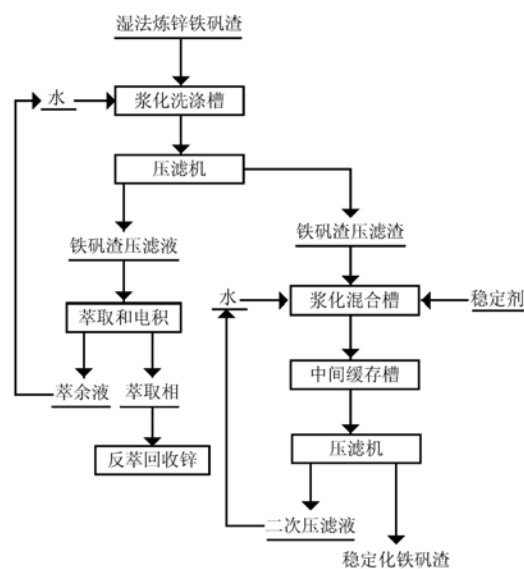
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣
无害化处理方法

(57)摘要

一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣
无害化处理方法,包括以下步骤:(1)将湿法炼锌
铁矾渣加水进行浆化洗涤,获得的铁矾渣浆化液
压滤,获得铁矾渣压滤渣;(2)铁矾渣压滤渣加水
搅拌调浆,再加入稳定剂搅拌混合均匀,制成调
节浆料;(3)将调节浆料进行压滤,获得二次压滤
渣作为稳定化铁矾渣,进行填埋处理;二次压滤
液循环使用。本发明的方法通过浆化洗涤回收水
溶锌,实现了有价元素的回收利用,降低了铁矾
渣后续稳定化处理的压力,显著减少了稳定化试
剂的消耗,也减少了后续填埋处理的填埋量,显
著简化了后续处理操作。



1. 一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将湿法炼锌铁矾渣加水进行浆化洗涤,水的用量按湿法炼锌铁矾渣质量的0.8~1.2倍加入,浆化洗涤时的搅拌速度200~300rpm,浆化洗涤时间10~20min,获得的铁矾渣浆化液;将铁矾渣浆化液进行压滤,获得铁矾渣压滤液和铁矾渣压滤渣;铁矾渣压滤渣的固体成分中水溶Zn的质量百分比 $\leq 1\%$;

(2) 将铁矾渣压滤渣加水搅拌调浆,水的用量按湿法炼锌铁矾渣质量的0.8~1.2倍加入,再加入稳定剂搅拌混合均匀,制成调节浆料;所述的稳定剂为石灰粉、工业氧化镁粉、磷灰石粉和重金属吸附剂,稳定剂的粒径 ≤ 74 微米,其中重金属吸附剂为CTPTS-06复合配方重金属吸附剂,稳定剂的用量按石灰粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的5~7%,工业氧化镁粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的0.5~1%,磷灰石粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的0.5~1%,重金属吸附剂占湿法炼锌铁矾渣总质量的0.5~1%;

(3) 将调节浆料进行压滤,获得二次压滤液和二次压滤渣,二次压滤渣作为稳定化铁矾渣,进行填埋处理;二次压滤液返回步骤(2)作为搅拌调浆用水。

2. 根据权利要求1所述的一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法,其特征在于所述的湿法炼锌铁矾渣的固体成分中按质量百分比含Fe 18~25%, SO_4^{2-} 4~9%, Zn 3~5%, Cd 0.01~0.03%, 其中水溶Zn 1.5~2.5%;湿法炼锌铁矾渣中水的质量百分比22~24%。

3. 根据权利要求1所述的一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法,其特征在于步骤(1)和(3)中,压滤采用隔膜压滤机,进行压滤后获得的铁矾渣压滤渣中水的质量百分比22~24%,进行二次压滤后获得的二次压滤渣中水的质量百分比22~24%。

4. 根据权利要求1所述的一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法,其特征在于步骤(1)中,铁矾渣压滤液用于湿法炼锌生产的萃取和电积步骤回收锌,以电锌形式回收其中的水溶锌;萃取产生的萃余液作为浆化洗涤用水循环使用。

5. 根据权利要求1所述的一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法,其特征在于所述的浆化洗涤采用浆化洗涤槽,然后输送到压滤机;所述的加水搅拌调浆采用浆化混合槽;制成调节浆料后先置于带有搅拌的中间缓存槽,在搅拌条件下避免固体沉降,然后输送到压滤机。

6. 根据权利要求1所述的一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法,其特征在于所述的石灰粉按质量百分比含CaO $\geq 70\%$,工业氧化镁粉按质量百分比含MgO $\geq 70\%$,磷灰石粉按质量百分比含 $\text{P}_2\text{O}_5 \geq 10\%$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法,其特征在于步骤(2)中,加入稳定剂搅拌混合10~20min。

8. 根据权利要求5所述的一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法,其特征在于所述的中间缓存槽内物料的搅拌速度90~150r/min。

9. 根据权利要求1所述的一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法,其特征在于步骤(2)中,加水搅拌调浆时的搅拌速度200~300rpm。

一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金领域和环境保护技术领域,具体涉及一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法。

背景技术

[0002] 铅锌冶炼过程中,锌焙烧矿热酸浸出黄钾铁矾法产生的铁矾渣为具有浸出毒性特征的危险废物‘从实际生产工艺来看,铁矾渣中主要的重金属,为夹带的锌(以硫酸锌溶液形式存在)和铁矾沉淀过程中随之共沉淀的少量Zn,以及微量Cd、Pb、As、Cr、Sb、Be、F和Cl等;对于铁矾渣的无害化处理,铅锌联合企业一般采用火法工艺,如利用基夫赛特炉、奥斯迈特炉进行熔炼处理,但原先随铁矾渣开路出来的F、Cl、As、Sb又重新富集于火法处理产出的烟尘,造成烟尘回收过程杂质循环累积问题,对后续的杂质开路提出了很严峻的挑战。采用固化/稳定化处理铁矾渣对单独的湿法炼锌企业而言更具有实际意义。

[0003] 采用固化/稳定化处理铁矾渣,在目前的技术和经济条件下,可选择的固化剂/稳定剂有水泥、石灰、含硫的无机/有机化合物、塑料、水玻璃、沥青等;其中以水泥固化法的工艺最为典型(谭宏斌.硅酸盐水泥与铁矾渣反应产物研究[J].有色金属工程,2015,5(6).)(郑旭涛,张楠楠,南姣,et al.硅酸盐水泥对Cr离子的固化机理及其对铁矾渣的固化应用[J].上海有色金属,2016,37(2):34-39.)(侯小强,郑旭涛,郭从盛,et al.极端环境对铁矾渣水泥固化体的影响[J].有色金属科学与工程,2014(3):56-59.)(侯小强,郑旭涛,郭从盛,et al.外加剂对水泥固化铁矾渣性能的影响[J].有色金属材料与工程,2014,35(3):123-127.)。

[0004] 采用水泥,或部分添加石灰做固化剂,以合适比例与铁矾渣进行混合后,后续经养护处理,铁矾渣的浸出毒性可满足相关环保标准。但采用水泥或石灰进行铁矾渣固化处理,主要的困难在于难以实现铁矾渣和水泥、石灰的良好混合,因此必须采用较大的固化剂添加量;从文献报道情况,石灰的添加量在10%以上,水泥的添加量更是高达40%,此种处理方式显著增加了后续无害化渣在渣场的堆存量。

[0005] 用水泥、石灰对铁矾渣进行固化处理时,为了尽可能保证混合效果,需要在混合过程中添加一定量的水,目前现有技术均是采用类似混凝土混合制备的方式,产出含水率高的膏状物,因此,固化处理产出的膏状物必须进行相当长时间的养护处理,在膏体的转运、养护过程中,尚需要采取措施解决沥出液的收集,避免对环境的污染。此种情况更增加了固化处理工艺的操作复杂性。

发明内容

[0006] 为解决上述铁矾渣固化/稳定化处理时存在的难题,并尽可能地在技术可行、经济合理的条件下实现铁矾渣的固化/无害化处理,本发明提供一种湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法,对洗涤回收锌后的铁矾渣进行调浆混合、稳定化处理,在回收有价金属的同时,降低处理难度,提高处理效果。

[0007] 本发明的方法包括以下步骤:

[0008] 1、将湿法炼锌铁矾渣加水进行浆化洗涤,水的用量按湿法炼锌铁矾渣质量的0.8~1.2倍加入,浆化洗涤时的搅拌速度200~300rpm,浆化洗涤时间10~20min,获得的铁矾渣浆化液;将铁矾渣浆化液进行压滤,获得铁矾渣压滤液和铁矾渣压滤渣;铁矾渣压滤渣的固体成分中水溶Zn的质量百分比 $\leq 1\%$;

[0009] 2、将铁矾渣压滤渣加水搅拌调浆,水的用量按湿法炼锌铁矾渣质量的0.8~1.2倍加入,再加入稳定剂搅拌混合均匀,制成调节浆料;所述的稳定剂为石灰粉、工业氧化镁粉、磷灰石粉和重金属吸附剂,稳定剂的粒径 ≤ 74 微米,其中重金属吸附剂为CTPTS-06复合配方重金属吸附剂,稳定剂的用量按石灰粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的5~7%,工业氧化镁粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的0.5~1%,磷灰石粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的0.5~1%,重金属吸附剂占湿法炼锌铁矾渣总质量的0.5~1%;

[0010] 3、将调节浆料进行压滤,获得二次压滤液和二次压滤渣,二次压滤渣作为稳定化铁矾渣,进行填埋处理;二次压滤液返回步骤2作为搅拌调浆用水。

[0011] 上述的湿法炼锌铁矾渣为湿法炼锌生产过程中,采用黄钾铁矾法沉淀除铁形成的铁矾渣,其固体成分中按质量百分比含Fe 18~25%, SO_4^{2-} 4~9%,Zn 3~5%,Cd 0.01~0.03%,其中水溶Zn 1.5~2.5%;湿法炼锌铁矾渣中水的质量百分比22~24%。

[0012] 上述的步骤1和3中,压滤采用隔膜压滤机,进行压滤后获得的铁矾渣压滤渣中水的质量百分比22~24%,进行二次压滤后获得的二次压滤渣中水的质量百分比22~24%。

[0013] 上述的步骤1中,铁矾渣压滤液用于湿法炼锌生产的萃取和电积步骤回收锌,以电锌形式回收其中的水溶锌;萃取产生的萃余液作为浆化洗涤用水循环使用。

[0014] 上述方法中,浆化洗涤采用浆化洗涤槽,然后输送到压滤机;加水搅拌调浆采用浆化混合槽;制成调节浆料后先置于带有搅拌的中间缓存槽,在搅拌条件下避免固体沉降,然后输送到压滤机。

[0015] 上述方法中,铁矾渣压滤液用于湿法炼锌生产的萃取和电积步骤回收锌时,萃取采用的有机相为P204和260号溶剂煤油混合液;有机相中P204的体积百分比为30%,控制锌的萃取率50~60%;铁矾渣压滤液经萃取后的萃取相采用电积步骤中的废电解液作为反萃剂进行反萃,将有机相反萃后循环使用;其中电积时擦用铅板作为阳极,铝板作为阴极,获得的电锌纯度 $>99.95\%$;所述的锌板按质量百分比含Ag 0.5~1.0%,其余为Zn。

[0016] 上述的石灰粉按质量百分比含CaO $\geq 70\%$,工业氧化镁粉按质量百分比含MgO $\geq 70\%$,磷灰石粉按质量百分比含 $\text{P}_2\text{O}_5 \geq 10\%$ 。

[0017] 上述的步骤2中,加入稳定剂搅拌混合10~20min。

[0018] 上述方法中,中间缓存槽内物料的搅拌速度90~150r/min。

[0019] 上述的步骤2中,加水搅拌调浆时的搅拌速度200~300rpm。

[0020] 本发明的特点和有益之处在于:

[0021] 铁矾渣进行稳定化处理前,先通过浆化洗涤的方式回收其中夹带的水溶锌,从而使得铁矾渣无害化处理的同时实现了有价元素的回收利用;另外,铁矾渣中夹带的水溶锌经回收后,也降低了铁矾渣后续稳定化处理的压力,显著减少了稳定化试剂的消耗;

[0022] 对于洗涤后的铁矾渣,采用浆化混合的方式来实现分散,浆化混合时采用较大的液固比,较之混凝土搅拌站、螺旋混料机、双轴膏体搅拌混合机而言,浆化混合的分散效果

更好,能保证压滤后的铁矾渣滤饼在浆化混合过程中充分分散为悬浮颗粒,与所加入的稳定化试剂充分反应,因此有效减少了对稳定化试剂的消耗,也减少了后续填埋处理的填埋量;

[0023] 在减少稳定化试剂使用量的情况下,为避免镉和铍在溶出时浓度超过国家标准限值,稳定化处理采用了添加极少量CTPTS-06复合配方重金属吸附剂的方式,对铁矾渣中夹带的镉和铍进行进一步的深度吸附处理,使稳定化处理后的铁矾渣其TCLP浸出液中的镉浓度低于国家相关标准限值的1/200以下,铍浓度低于国家相关标准限值的1/2000以下,有效降低了稳定化后铁矾渣中镉和铍的溶出可能性;

[0024] 经过浆化混合槽调浆分散、稳定化处理后,浆液采用隔膜式压滤机压滤产出稳定化后的铁矾渣,送填埋场进行填埋处置,送外填埋场的铁矾渣含水率低,在运输过程中无液体沥出,也无需特殊的养护过程,显著简化了后续处理操作,且运输量也小于膏体搅拌形式的混合固化/稳定化处理操作。

附图说明

[0025] 图1为本发明实施例中的湿法炼锌铁矾渣洗涤回收锌及回收渣无害化处理方法流程图示意图。

具体实施方式

[0026] 下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0027] 本发明实施例中所述试验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0028] 本发明实施例中采用的湿法炼锌铁矾渣来自湿法炼锌企业经热酸浸出和铁矾法沉淀除铁后得到的渣料,固体成分按质量百分比含Fe 20.6%, SO_4^{2-} 8.27%,Zn 4.26%,Cd 0.016%,其中水溶Zn 2.39%;湿法炼锌铁矾渣中水的质量百分比23%。

[0029] 本发明实施例中稳定化铁矾渣经检测分析,其TCLP浸出液中镉浓度 $\leq 1.9\mu\text{g/L}$,铍浓度 $< 0.01\mu\text{g/L}$ 。

[0030] 本发明实施例中铁矾渣压滤液用于湿法炼锌生产的萃取和电积步骤回收锌时,萃取采用的有机相为P204和260号溶剂煤油混合液;有机相中P204的体积百分比为30%,控制锌的萃取率50~60%;铁矾渣压滤液经萃取后的萃取相采用电积步骤中的废电解液作为反萃剂进行反萃,将有机相反萃后循环使用;其中电积时擦用铅板作为阳极,铝板作为阴极,获得的电锌纯度 $> 99.95\%$;所述的锌板按质量百分比含Ag 0.75%,其余为Zn。

[0031] 本发明实施例中压滤采用隔膜压滤机。

[0032] 本发明实施例中稳定剂以固体粉末形式加入。

[0033] 实施例1

[0034] 流程如图1所示;浆化洗涤采用浆化洗涤槽,然后输送到压滤机;加水搅拌调浆采用浆化混合槽;制成调节浆料后先置于带有搅拌的中间缓存槽,在搅拌条件下避免固体沉降,然后输送到压滤机;

[0035] 将湿法炼锌铁矾渣加水进行浆化洗涤,水的用量按湿法炼锌铁矾渣质量的1.0倍

加入,浆化洗涤时的搅拌速度280rpm,浆化洗涤时间15min,获得的铁矾渣浆化液;将铁矾渣浆化液进行压滤,获得铁矾渣压滤液和铁矾渣压滤渣;铁矾渣压滤渣的固体成分中水溶Zn的质量百分比 $\leq 1\%$,铁矾渣压滤渣中水的质量百分比23%;

[0036] 铁矾渣压滤液用于湿法炼锌生产的萃取和电积步骤回收锌,以电锌形式回收其中的水溶锌;萃取产生的萃余液作为浆化洗涤用水循环使用;

[0037] 将铁矾渣压滤渣加水搅拌调浆,搅拌速度280rpm,水的用量按湿法炼锌铁矾渣质量的1.0倍加入,再加入稳定剂搅拌混合15min,制成调节浆料;所述的稳定剂为石灰粉、工业氧化镁粉、磷灰石粉和重金属吸附剂,稳定剂的粒径 ≤ 74 微米,其中重金属吸附剂为CTPTS-06复合配方重金属吸附剂;稳定剂的用量按石灰粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的6%,工业氧化镁粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的0.8%,磷灰石粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的0.6%,重金属吸附剂占湿法炼锌铁矾渣总质量的0.7%;石灰粉按质量百分比含CaO 98%,工业氧化镁粉按质量百分比含MgO 98%,磷灰石粉按质量百分比含P₂O₅ 35%;

[0038] 将调节浆料置于中间缓存槽内,控制搅拌速度116r/min,然后进行压滤,获得二次压滤液和二次压滤渣,二次压滤渣中水的质量百分比23%;二次压滤渣作为稳定化铁矾渣,进行填埋处理;二次压滤液作为搅拌调浆用水循环使用;

[0039] 经检测分析,稳定化铁矾渣符合(GB 18598-2019)进入填埋场的限值标准,并且TCLP浸出液中镉的浓度为1.86 μ g/L,远低于GB 18598-2019对镉的限值0.6mg/L,TCLP浸出液中铍的浓度为 $<0.01\mu$ g/L,远低于GB 18598-2019对镉的限值0.2mg/L。

[0040] 实施例2

[0041] 方法同实施例1,不同点在于:

[0042] (1)浆化洗涤时水的用量按湿法炼锌铁矾渣质量的0.8倍加入,搅拌速度220rpm,时间20min;铁矾渣压滤渣中水的质量百分比22%;

[0043] (2)搅拌调浆时水的用量按湿法炼锌铁矾渣质量的1.2倍加入,搅拌速度220rpm,再加入稳定剂搅拌混合10min,稳定剂的用量按石灰粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的5%,工业氧化镁粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的1%,磷灰石粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的0.5%,重金属吸附剂占湿法炼锌铁矾渣总质量的1%;石灰粉按质量百分比含CaO 85%,工业氧化镁粉按质量百分比含MgO 90%,磷灰石粉按质量百分比含P₂O₅ 20%;

[0044] (3)中间缓存槽内控制搅拌速度90r/min,二次压滤渣中水的质量百分比22%;

[0045] 经检测分析,稳定化铁矾渣符合(GB 18598-2019)进入填埋场的限值标准,并且TCLP浸出液中镉的浓度为1.9 μ g/L,远低于GB 18598-2019对镉的限值0.6mg/L,TCLP浸出液中铍的浓度为 $<0.01\mu$ g/L,远低于GB 18598-2019对镉的限值0.2mg/L。

[0046] 实施例3

[0047] 方法同实施例1,不同点在于:

[0048] (1)浆化洗涤时水的用量按湿法炼锌铁矾渣质量的1.2倍加入,搅拌速度250rpm,时间10min;铁矾渣压滤渣中水的质量百分比24%;

[0049] (2)搅拌调浆时水的用量按湿法炼锌铁矾渣质量的0.8倍加入,搅拌速度250rpm,再加入稳定剂搅拌混合20min,稳定剂的用量按石灰粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的7%,工业氧化镁粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的0.5%,磷灰石粉占湿法炼锌铁矾渣总质量的1%,重金属吸附剂占湿法炼锌铁矾渣总质量的0.5%;石灰粉按质量百分比含CaO 70%,工业氧

化镁粉按质量百分比含MgO 70%，磷灰石粉按质量百分比含P₂O₅ 12%；

[0050] (3) 中间缓存槽内控制搅拌速度150r/min,二次压滤渣中水的质量百分比24%；

[0051] 经检测分析,稳定化铁矾渣符合(GB 18598-2019)进入填埋场的限值标准,并且TCLP浸出液中镉的浓度为1.8μg/L,远低于GB 18598-2019对镉的限值0.6mg/L,TCLP浸出液中铍的浓度为<0.01μg/L,远低于GB 18598-2019对镉的限值0.2mg/L。

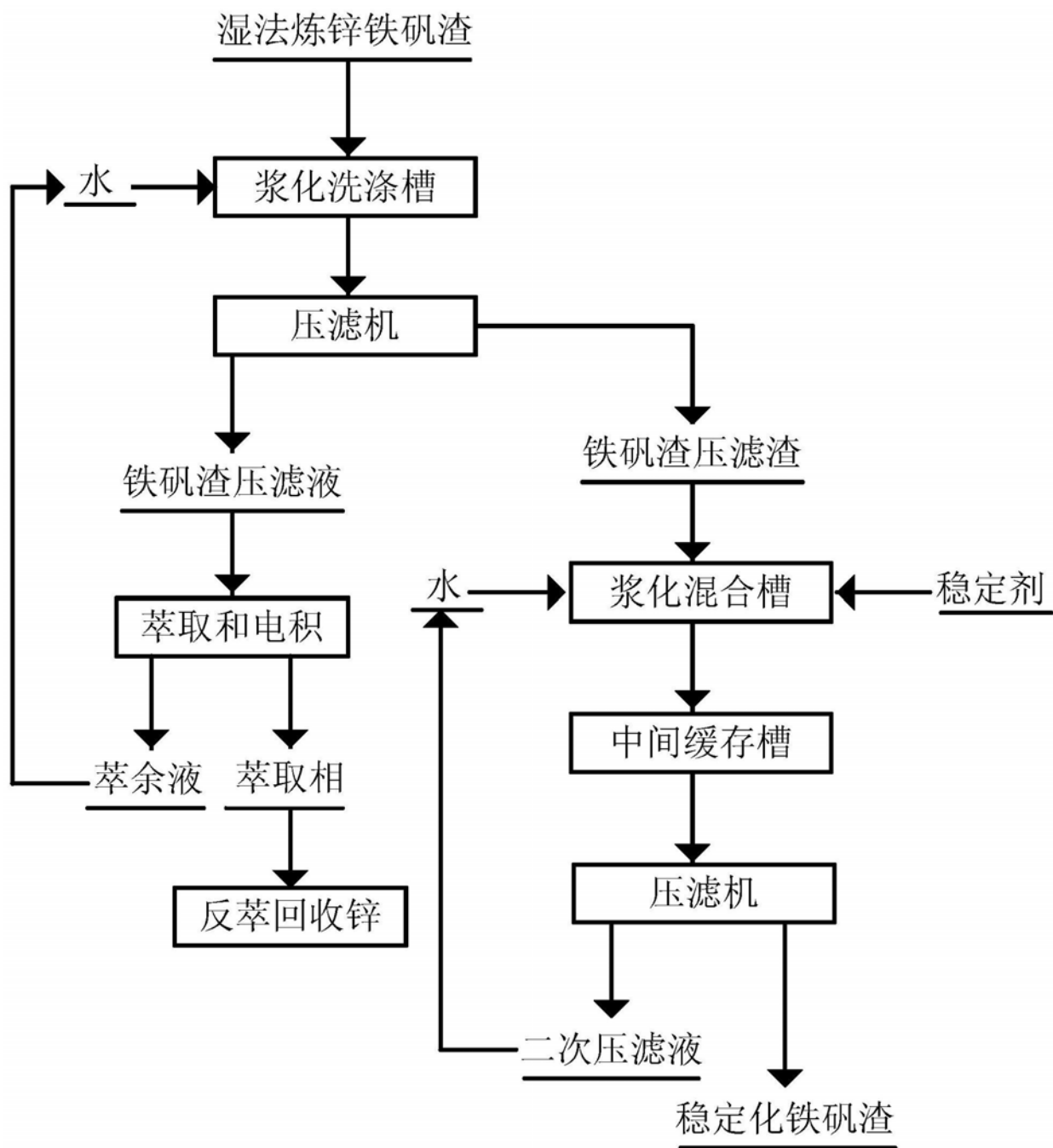


图1