



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111041239 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201911089454.X

(22)申请日 2019.11.08

(71)申请人 西部黄金伊犁有限责任公司

地址 835000 新疆维吾尔自治区伊犁哈萨克自治州伊宁县卡拉亚尔奇乡新疆阿希金矿矿区内

(72)发明人 梁革义 谭兵 黄华新 王行军

(74)专利代理机构 乌鲁木齐合纵专利商标事务所 65105

代理人 周星莹 汤建武

(51)Int.Cl.

G22B 30/04(2006.01)

G22B 7/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

金精矿火法治炼衍生的高砷废酸的除砷方法

(57)摘要

本发明涉及高砷烟尘除砷工艺技术领域,是一种金精矿火法治炼衍生的高砷废酸的除砷方法,其对高砷含量的砷溶液和其它低砷焙烧烟尘进行处理。本发明不仅能够同时处理高砷烟尘和其它低砷焙烧烟尘,而且处理后得到的处理液和固相废渣毒性均显著低于石灰铁盐法工艺;同时,本发明所述方法与现有石灰铁盐法除砷工艺相比,不使用铁盐,节省了铁盐成本,大幅降低了操作难度,大幅提高了工艺稳定性;另外,本发明所述方法在氧化阶段采用空气与臭氧联合氧化,其与单独使用臭氧法除砷工艺相比,可以大幅降低臭氧耗量,从而大幅降低砷溶液处理成本。

1. 一种金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法,其特征在于按下述方法进行:第一步,将砷烟尘用水吸收得到砷含量为10000mg/L至50000mg/L的砷溶液,采用10%至30%的硫酸溶液清洗砷含量为3%至5%的焙烧烟尘得到清洗液,清洗液固液分离得到的液相为废酸溶液,第二步,将废酸溶液加入到砷溶液中形成混合溶液,向混合溶液中充空气并不断搅拌,并向混合溶液中充入臭氧;第三步,向第二步反应完成的混合溶液中加入石灰进行中和,中和终点为呈碱性且pH值不大于12.5,中和后进行固液分离后得到的液相为处理液。

2. 根据权利要求1所述的金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法,其特征不在于第二步中,废酸溶液按计算公式进行添加,计算公式:
$$V = \frac{W}{k * (\gamma - 1)},$$

其中,V:废酸溶液体积,单位 m^3 ;

W:砷溶液中砷的质量,单位t;

γ :废酸溶液比重,单位 t/m^3 。

k:废酸添加量调整系数,为5至100。

3. 根据权利要求1或2所述的金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法,其特征不在于第二步中,空气充入时间为2小时至100小时,每立方米砷溶液的空气充入速度为 $0.01m^3/min$ 至 $1.00m^3/min$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法,其特征不在于第二步中,臭氧充入时间为10分钟至120分钟,每升砷溶液的臭氧充入速度为 $0.1g/h$ 至 $10.0g/h$ 。

5. 根据权利要求3所述的金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法,其特征不在于第二步中,臭氧充入时间为10分钟至120分钟,每升砷溶液的臭氧充入速度为 $0.1g/h$ 至 $10.0g/h$ 。

金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高砷烟尘除砷工艺技术领域,是一种金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法。

背景技术

[0002] 随着我国有色金属冶炼行业的不断发展,含三价砷的废水由于具有酸度大、三价砷含量高、成分复杂等特点,严重威胁环境安全和居民健康,逐渐引起人们的广泛关注,如今,含砷污染物,尤其是含三价砷污染物的处理已成为我国有色金属冶炼业必须面对的最棘手的问题。

[0003] 单质砷无毒性,砷化合物均有毒性。三价砷比五价砷毒性大,约为60倍;按化合物性质分为无机砷和有机砷,无机砷毒性强于有机砷。人口服三氧化二砷中毒剂量为5mg至50mg,致死量为70mg至180mg(体重70kg的人,约为0.76mg/kg至1.95mg/kg,个别敏感者1mg可中毒,20mg可致死,但也有口服10g以上而获救者)。人吸入三氧化二砷致死浓度为0.16mg/m³(吸入4h),长期少量吸入或口服可产生慢性中毒。在含砷化氢为1mg/L的空气中,呼吸5分钟至10分钟,可发生致命性中毒。

[0004] 采用金精矿火法冶炼矿石过程中,产生大量的砷烟尘,采用水吸收该烟尘,形成砷溶液,该砷溶液中含有三价砷、五价砷、亚硫酸根等离子,故也叫含砷废酸。

[0005] 目前,含三价砷的废酸主要采用铁盐沉淀法处理,该方法受溶度积的限制,需要消耗大量的碱和铁盐等使三价砷的去除率达标,同时导致大量废渣的产生,且其长期稳定性也不能满足实际应用的需要,存在成本高、存在二次污染以及操作难度大等问题。

[0006] 近年来发展较快的离子交换法、反渗透法、生物除砷等方法用于去除废水中的砷,取得了较好的效果,但离子交换法和反渗透法成本较高,仅限于小规模、组分单一的低浓度含砷废酸的处理;而生物除砷法由于具有无需氧化直接处理含三价砷废酸的潜力,且安全性好,逐渐得到了众多研究者的青睐,然而,实际上,生物除砷法一方面需要培养微生物,耗费时间较长,且不同微生物的除砷效果差异性大,实际除砷操作不易控制,另一方面,该方法所采用的生物氧化形成矿物从而实现除砷的反应过程所需时间较长,且须在较苛刻的反应条件下进行。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法,克服了上述现有技术之不足,其能有效解决现有含砷废酸的除砷工艺除砷成本较高的问题。

[0008] 本发明的技术方案是通过以下措施来实现的:一种金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法,按下述方法进行:第一步,将砷烟尘用水吸收得到砷含量为10000mg/L至50000mg/L的砷溶液,采用10%至30%的硫酸溶液清洗砷含量为3%至5%的焙烧烟尘得到清洗液,清洗液固液分离得到的液相为废酸溶液,第二步,将废酸溶液加入到砷溶液中形成混合溶液,向混合溶液中充空气并不断搅拌,并向混合溶液中充入臭氧;第三步,向第二步

反应完成的混合溶液中加入石灰进行中和,中和终点为呈碱性且pH值不大于12.5,中和后进行固液分离后得到的液相为处理液。

[0009] 下面是对上述发明技术方案的进一步优化或/和改进:

[0010] 上述第二步中,废酸溶液按计算公式进行添加,计算公式:
$$V = \frac{W}{k * (\gamma - 1)}$$

[0011] 其中,V:废酸溶液体积,单位m³;

[0012] W:砷溶液中砷的质量,单位t;

[0013] γ :废酸溶液比重,单位t/m³。

[0014] k:废酸添加量调整系数,为5至100。

[0015] 上述第二步中,空气充入时间为2小时至100小时,每立方米砷溶液的空气充入速度为0.01m³/min至1.00m³/min。

[0016] 上述第二步中,臭氧充入时间为10分钟至120分钟,每升砷溶液的臭氧充入速度为0.1g/h至10.0g/h。

[0017] 本发明不仅能够同时处理高砷烟尘和其它低砷焙烧烟尘,而且处理后得到的处理液和固相废渣的含砷量均<5mg/L,其含砷量远远低于国家环保标准中要求的砷含量,并且固相废渣长期存放过程中,毒性不增加;同时,本发明所述方法与现有石灰铁盐法除砷工艺相比,不使用铁盐,节省了铁盐成本,大幅降低了操作难度,大幅提高了工艺稳定性,本发明所述方法得到的固相废渣和处理液液的毒性均显著低于石灰铁盐法工艺;另外,本发明所述方法在第二步的氧化阶段采用空气与臭氧联合氧化,其与单独使用臭氧法除砷工艺相比,可以大幅降低臭氧耗量,从而大幅降低了砷溶液处理成本。

具体实施方式

[0018] 本发明不受下述实施例的限制,可根据本发明的技术方案与实际情况来确定具体的实施方式。本发明中所提到各种化学试剂和化学用品如无特殊说明,均为现有技术中公知公用的化学试剂和化学用品;本发明中的百分数如没有特殊说明,均为质量百分数;本发明中的溶液若没有特殊说明,均为溶剂为水的水溶液,例如,盐酸溶液即为盐酸水溶液;本发明中的常温、室温一般指15℃到25℃的温度,一般定义为25℃。

[0019] 下面结合实施例对本发明作进一步描述:

[0020] 实施例1:该金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法,按下述方法进行:第一步,将砷烟尘用水吸收得到砷含量为10000mg/L至50000mg/L的砷溶液,采用10%至30%的硫酸溶液清洗砷含量为3%至5%的焙烧烟尘得到清洗液,清洗液固液分离得到的液相为废酸溶液,第二步,将废酸溶液加入到砷溶液中形成混合溶液,向混合溶液中充空气并不断搅拌,并向混合溶液中充入臭氧;第三步,向第二步反应完成的混合溶液中加入石灰进行中和,中和终点为呈碱性且pH值不大于12.5,中和后进行固液分离后得到的液相为处理液。

[0021] 砷烟尘在被水吸收后,砷烟尘中的二氧化硫转化成亚硫酸根离子,砷烟尘中砷在砷溶液中以三价砷、五价砷存在,即砷酸和亚砷酸。

[0022] 采用硫酸溶液清洗砷含量为3%至5%的焙烧烟尘时,焙烧烟尘含有的金属离子(钡和铅等)与硫酸根生成硫酸盐沉淀,清洗液固液分离得到的固相为硫酸盐沉淀。

[0023] 废酸溶液中含有硫酸根离子、砷酸根离子、亚砷酸根离子等,通过向加入废酸溶液的砷溶液中充空气、臭氧,使亚砷酸根离子、亚硫酸根离子与臭氧、空气充分接触并被氧化成砷酸根离子和硫酸根离子,使其在第三步中生成更为稳定、水溶性更小的砷酸钙、硫酸钙,而不是亚砷酸钙、亚硫酸钙,中和液固液分离后得到的固相废渣为砷酸钙、硫酸钙等沉淀。

[0024] 在工业生产中,高砷烟尘与其它焙烧烟尘(低含砷量(3%至5%)的钼精矿、锌精矿等精矿焙烧烟尘)的除砷同样不可忽视。本发明中,同时对高砷烟尘和其它低砷焙烧烟尘进行处理:低砷焙烧烟尘采用硫酸处理,能够将低砷焙烧烟尘中易与硫酸根离子生成沉淀的金属离子除去,得到的废酸溶液中还有硫酸根离子、砷酸根离子、亚砷酸根离子、亚硫酸根离子;在第二步中,通过臭氧将砷溶液和废酸溶液中的亚砷酸根离子、亚硫酸根离子分别氧化成硫酸根离子、砷酸根离子,其生成更为稳定、水溶性更小的砷酸钙、硫酸钙,以便固液分离除去。

[0025] 通过本发明所述方法,不仅能够同时处理高砷烟尘和其它低砷焙烧烟尘,而且处理后得到的处理液和固相废渣的含砷量均 $<5\text{mg/L}$,其含砷量远远低于国家环保标准中要求的砷含量,并且固相废渣长期存放过程中,毒性不增加;同时,本发明所述方法与现有石灰铁盐法除砷工艺相比,不使用铁盐,节省了铁盐成本,大幅降低了操作难度,大幅提高了工艺稳定性,本发明所述方法得到的固相废渣和处理液液的毒性均显著低于石灰铁盐法工艺;另外,本发明所述方法在第二步的氧化阶段采用空气与臭氧联合氧化,其与单独使用臭氧法除砷工艺相比,可以大幅降低臭氧耗量(臭氧耗量亦可节省50%以上),从而大幅降低了砷溶液处理成本。

[0026] 以亚砷酸根离子、亚硫酸根离子两者为例,亚硫酸根离子为易氧化物,即当加入废酸溶液的砷溶液中易氧化物含量较高时,空气中的氧气可以更多地参与氧化反应,使臭氧使用量减少。

[0027] 本发明中,砷溶液为含三价砷较高(砷含量 500mg/L 以上)的砷溶液。

[0028] 实施例2:作为上述实施例的优化,第二步中,废酸溶液按计算公式进行添加,计算

$$\text{公式: } V = \frac{W}{k * (\gamma - 1)},$$

[0029] 其中,V:废酸溶液体积,单位 m^3 ;

[0030] W:砷溶液中砷的质量,单位t;

[0031] γ :废酸溶液比重,单位 t/m^3 。

[0032] k:废酸添加量调整系数,为5至100。随着k数值变小,砷溶液中砷氧化速度加快。当对处理后的废砷溶液和固体废渣毒性要求较高时,即砷含量低时,k取小值(5至40);当对处理后的废砷溶液和废渣毒性要求较低时,k取大值(41至100)。

[0033] 根据处理要求,选择不同的k值。

[0034] 实施例3:作为上述实施例的优化,第二步中,空气充入时间为2小时至100小时,每立方米砷溶液的空气充入速度为 $0.01\text{m}^3/\text{min}$ 至 $1.00\text{m}^3/\text{min}$ 。

[0035] 实施例4:作为上述实施例的优化,第二步中,臭氧充入时间为10分钟至120分钟,每升砷溶液的臭氧充入速度为 0.1g/h 至 10.0g/h 。

[0036] 以下实施例5至7说明本发明所述方法的除砷效果。

[0037] 实施例5:该金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法,按下述方法进行:第一步,将砷烟尘用水吸收得到砷含量为11814mg/L的砷溶液,采用20%的硫酸溶液清洗砷含量为5%的焙烧烟尘得到清洗液,清洗液固液分离得到的液相为废酸溶液,第二步,将废酸溶液加入到砷溶液中形成混合溶液,向混合溶液中充空气并不断搅拌,空气充入时间为40小时,每立方米砷溶液的空气充入速度为 $0.10\text{m}^3/\text{min}$,并向混合溶液中充入臭氧,臭氧充入时间为50分钟,每升砷溶液的臭氧充入速度为 $5.0\text{g}/\text{h}$;第三步,第二步反应完成后,向第二步中的溶液中加入石灰进行中和,中和终点为中和液的pH值为11,和后进行固液分离后得到的液相为处理液。

[0038] 实施例6:该金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法,按下述方法进行:第一步,将砷烟尘用水吸收得到砷含量为26530mg/L的砷溶液,采用10%的硫酸溶液清洗砷含量为5%的焙烧烟尘得到清洗液,清洗液固液分离得到的液相为废酸溶液,第二步,将废酸溶液加入到砷溶液中形成混合溶液,向混合溶液中充空气并不断搅拌,空气充入时间为20小时,每立方米砷溶液的空气充入速度为 $0.07\text{m}^3/\text{min}$,并向混合溶液中充入臭氧,臭氧充入时间为30分钟,每升砷溶液的臭氧充入速度为 $2.0\text{g}/\text{h}$;第三步,第二步反应完成后,向第二步中的溶液中加入石灰进行中和,中和终点为中和液呈碱性且中和液的pH值为12.5,中和后进行固液分离后得到的液相为处理液。

[0039] 实施例7:该金精矿火法冶炼衍生的高砷废酸的除砷方法,按下述方法进行:第一步,将砷烟尘用水吸收得到砷含量为46340mg/L的砷溶液,采用30%的硫酸溶液清洗砷含量为5%的焙烧烟尘得到清洗液,清洗液固液分离得到的液相为废酸溶液,第二步,将废酸溶液加入到砷溶液中形成混合溶液,向混合溶液中充空气并不断搅拌,空气充入时间为60小时,每立方米砷溶液的空气充入速度为 $0.61\text{m}^3/\text{min}$,并向混合溶液中充入臭氧,臭氧充入时间为70分钟,每升砷溶液的臭氧充入速度为 $6.0\text{g}/\text{h}$;第三步,第二步反应完成后,向第二步中的溶液中加入石灰进行中和,中和终点为中和液的pH值为12,中和后进行固液分离后得到的液相为处理液。

[0040] 西部黄金伊犁有限责任公司分别采用现有石灰铁盐法和本发明方法(实施例5至7)处理相当砷含量的砷溶液后得到的处理液的含砷量以及固相废渣的毒性数据如表1至2所示。

[0041] 通过表1可知,采用本发明实施例5至7所述方法处理得到的固体废渣毒性不变,即固体废渣中的化合物稳定;通过表2可知,采用本发明实施例5至7所述方法处理得到的处理液和固体废渣毒性显著低于现有石灰铁盐法。

[0042] 本发明所述方法与单独使用臭氧法除砷工艺相比,固液分离后的废渣废渣和处理液毒性均下降25%以上。

[0043] 以上技术特征构成了本发明的实施例,其具有较强的适应性和实施效果,可根据实际需要增减非必要的技术特征,来满足不同情况的需求。

[0044] 表1

| | 存放时间 | 0 天 | 7 天 | 30 天 | 180 天 |
|--------|---------------|------|------|------|-------|
| | 固体废渣毒性 (mg/L) | | | | |
| [0045] | 实施例 5 | 1.25 | 1.27 | 1.26 | 1.25 |
| | 实施例 6 | 3.42 | 3.42 | 3.44 | 3.44 |
| | 实施例 7 | 4.56 | 4.54 | 4.54 | 4.56 |

[0046] 表2

| | 工艺 | 原液砷含量 (mg/L) | 处理后处理液含 砷 (mg/L) | 固体废渣毒性 (mg/L) |
|--------|-------|-----------------|---------------------|------------------|
| | 石灰铁盐法 | 11793 | 3.18 | 1.67 |
| [0047] | 实施例 5 | 11814 | 2.13 | 1.25 |
| | 石灰铁盐法 | 26381 | 4.58 | 3.31 |
| | 实施例 6 | 26530 | 3.42 | 2.54 |
| | 石灰铁盐法 | 46327 | 5.74 | 4.19 |
| | 实施例 7 | 46340 | 4.56 | 3.86 |