



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106191463 B

(45)授权公告日 2018.10.16

(21)申请号 201610557321.0

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.07.15

G22B 19/20(2006.01)

G22B 3/44(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106191463 A

审查员 赖国栋

(43)申请公布日 2016.12.07

(73)专利权人 深圳市深投环保科技有限公司

地址 518000 广东省深圳市福田区下梅林
龙尾路181号工业废物处理站综合管理楼

(72)发明人 周兆安 张银亮 刘小文 姚标

毛谕章 米永红 李钧 冯凡让

郑晓凤 马千里

(74)专利代理机构 深圳市千纳专利代理有限公司

司 44218

代理人 胡坚

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种锌湿法冶炼浸出液的净化方法

(57)摘要

本发明公开了一种锌湿法冶炼浸出液的净化方法,特别适用于高酸浸出-黄钾(铵)铁矾法除铁后的硫酸锌溶液或氧化锌烟尘硫酸浸出液,本发明先利用氧化溶液中亚铁或补充铁源以保证溶液三价铁的浓度,再通过向反应釜中添加晶种-纤铁矿(γ -FeOOH)浆料,而后缓慢加入待除杂的硫酸锌浸出液,同时加入中和剂,并控制反应pH值和温度,使溶液中的三价铁、砷、锗和氟等离子大部分或者全部进入沉淀,所得的沉淀渣易于过滤,洗涤。本发明工艺过程简单,成本低,不仅可以实现了对锌电解过程有害杂质(铁、砷、氟和锗等)的去除,同时也实现锗的有效富集,适用于工业化应用。

1. 一种锌湿法冶炼浸出液的净化方法,其特征在于,所述的净化方法包括如下步骤:

第一步:将浸出液中的亚铁离子氧化为三价铁离子,再调节浸出液中三价铁离子浓度为2~5g/L;

第二步:将晶种纤铁矿浆料加入到反应釜中,搅拌,并控制温度至25℃~90℃;

第三步:往反应釜中加入第一步处理后的浸出液后,再加入中和剂,维持反应pH为2.8~5.2,反应温度为25℃~90℃;

第四步:加料结束后继续反应10~30min,然后过滤分离,将得到的滤渣安全处理即可。

2. 根据权利要求1所述的一种锌湿法冶炼浸出液的净化方法,其特征在于:第一步中添加双氧水或通入氧气将亚铁离子氧化为三价铁离子。

3. 根据权利要求1所述的一种锌湿法冶炼浸出液的净化方法,其特征在于:第一步中添加硫酸铁溶液使浸出液中三价铁离子浓度为2~5g/L。

4. 根据权利要求1所述的一种锌湿法冶炼浸出液的净化方法,其特征在于:所述的锌湿法冶炼浸出液为锌湿法冶炼的中性浸出液、低酸浸出液、黄钾铁矾法除铁后的溶液或者氧化锌烟尘的硫酸浸出液。

5. 根据权利要求1所述的一种锌湿法冶炼浸出液的净化方法,其特征在于:第二步中晶种纤铁矿浆料内铁含量不低于10g/L。

6. 根据权利要求1所述的一种锌湿法冶炼浸出液的净化方法,其特征在于:第三步中所述的中和剂为锌焙砂、氧化锌、碱式碳酸锌、碳酸钠、氢氧化钠、氨水或碳铵中的一种以上。

7. 根据权利要求1所述的一种锌湿法冶炼浸出液的净化方法,其特征在于:第四步中过滤分离得到的滤渣用稀硫酸溶液洗涤后氯化蒸馏回收锗。

一种锌湿法冶炼浸出液的净化方法

技术领域

[0001] 本发明公开了一种锌湿法冶炼浸出液的净化方法,属于湿法冶金领域。

背景技术

[0002] 溶液净化过程中常用的除铁方法有中和沉淀法、黄钾(铵)铁矾法、针铁矿法(α -FeOOH)和赤铁矿法(Fe_2O_3)等,中和沉淀法是将二价铁氧化成三价铁,然后调节pH沉淀铁,此法渣量很大,不易过滤,溶液损失大,其适用的溶液含铁浓度一般低于2g/L;黄钾(铵)铁矾法是一种使锌浸出液中的铁形成黄铁矾类晶体沉淀而被除去的锌热酸浸液除铁方法,世界上湿法炼锌厂广泛采用此种除铁方法,此方法在技术上比较成熟,所产生的渣易于过滤,但黄钾铁矾法生成所需的温度高,达到90℃~95℃,且除铁不彻底,往往溶液中还会残留4~5g/L的铁,所产的黄铁矾渣对环境有污染;针铁矿法(α -FeOOH)是湿法冶金上常用的除铁方法之一,针铁矿法操作需要温度为90℃~95℃,且要求铁浓度必须小于1g/L;赤铁矿法(Fe_2O_3)除铁则需要在温度大于180℃,氧气分压200~250kpa的高温高压体系下操作,铁的去除率约为90%~95%。以上多种除铁方法或存在过滤问题,或需要非常苛刻的反应条件,都不是非常理想的方法。

[0003] 溶液净化过程中去除砷比较系统的处理方法有化学沉淀法、物理法以及微生物法。广泛应用的化学法主要有中和沉淀法、絮凝沉淀法、铁氧体法、硫化物沉淀法等,仅适用于高浓度含砷溶液的处理;铁盐除砷是溶液脱砷的常用方法,铁盐在偏碱性溶液中会水解生成氢氧化铁胶体,该胶体有巨大的吸附表面,能吸附废水中的砷酸铁,并发生共沉淀,但该砷酸铁是一种无定型沉淀物,过滤性能差,溶解度高,不适宜于堆存。专利CN:103911512A公开了一种从锌冶炼浸出液中除砷、锑的方法。以锌冶炼低酸浸出液为原料,采用预还原-中和沉镉-赤铁矿法除砷、锑工艺净化综合回收锌、镉、铁等有价成分。将低酸浸出液采用锌精矿、亚硫酸锌、二氧化硫等作为还原剂,使高价铁转变为低价铁,还原后液中的高价铁(Fe^{3+})含量低于2g/L,再采用石灰、石灰石、次氧化锌、焙砂、氧化锌进行两段中和调节还原后液pH值为4.0~5.4使镉沉淀富集,沉镉后液采用赤铁矿法除砷、锑,达到高效、清洁净化溶液的目的。

[0004] 湿法炼锌工业的氟来源于锌烟尘中的氟化物,浸出时进入溶液,氟离子会腐蚀锌电解槽的阴极铝板,使锌片剥离,当溶液中的氟离子高于80mg/L时,必须净化除氟。一般可在浸出过程中加入少量石灰乳,使氢氧化钙与氟离子形成不溶性的氟化钙在于硅胶聚合,并吸附在硅胶上,经水淋洗脱氟使硅胶再生,该方法的除氟率仅为26%~54%,除氟效果不佳,而且石灰的引入会产生硫酸钙结垢问题。因此一般企业需要另外增加一套火法预处理脱氟系统以减少氟进入湿法系统。在湿法炼锌行业除氟是一大难题,亟待一种高效、稳定、廉价的处理工艺。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种工艺流程简单、成本低、安全环保的锌湿法冶炼浸出

液净化的方法。

[0006] 本发明所述的一种锌湿法冶炼浸出液的净化方法,具体步骤如下:

[0007] 第一步:通过氧化浸出液中原有的亚铁离子,如果浸出液中二价铁离子和三价铁离子含量不高,可适当添加硫酸铁调节溶液中三价铁离子浓度,使三价铁离子浓度范围控制在2~5g/L,三价铁离子浓度过高,会造成锌的损失过大,太低则不利于后面的沉淀;

[0008] 本步骤中,通过加入双氧水或者通氧气将浸出液中的亚铁离子氧化成三价铁离子;

[0009] 由于锌湿法冶炼浸出液一般都含有少量的三价铁离子和亚铁离子,通过氧化或者添加三价铁,保证三价铁离子浓度,再于下一步骤引入 γ -FeOOH晶种,通过调节pH使三价铁沉淀,在 γ -FeOOH晶种上形核并长大,最终以 γ -FeOOH形式沉淀,而非无定形氢氧化铁,不仅实现了杂质的沉淀去除,同时由于有足量的 γ -FeOOH去吸附一些砷、锆、氟等离子,实现共沉淀,最终得到沉淀物非常容易过滤洗涤。

[0010] 第二步:将含晶种-纤铁矿(γ -FeOOH)的浆料加入到反应釜中,开启搅拌,并控制温度至25℃~90℃,由于是 γ -FeOOH作为晶种,所以少量的即可,使用时,先将纤铁矿用水打浆成浆料,吸附效果更好;

[0011] 第三步:往反应釜中缓慢加入需要净化的浸出液,同时加入中和剂,控制反应温度为25℃~90℃并维持pH为2.8~5.2;

[0012] 第四步:加料结束后维持反应10~30min,然后过滤分离,将所得的滤液可以按照正常的锌湿法冶炼工艺流程回收锌;

[0013] 第五步:所得滤渣用稀硫酸溶液洗涤后可用于常规氯化蒸馏回收锆,所述的稀硫酸溶液是指溶质质量分数小于或等于70%的硫酸的水溶液。

[0014] 所述的浸出液为锌湿法冶炼的中性浸出液、低酸浸出液、黄钾铁矾法除铁后的溶液或者是氧化锌烟尘的硫酸浸出液。

[0015] 所述的晶种为纤铁矿(γ -FeOOH),加入的浆料中铁离子(γ -FeOOH中)含量不低于10g/L,反应过程中加料方式为缓慢对加。

[0016] 所述的中和剂可以为锌焙砂、氧化锌、碱式碳酸锌、碳酸钠、氢氧化钠、氨水或碳铵;中和剂采用固体粉末、浆料或者溶液的形式加入。

[0017] 所述的沉淀过程可以在25℃~90℃这个广泛的温度区间内,产生易于洗涤、过滤的沉淀渣。

[0018] 本发明通过引入 γ -FeOOH晶种,采用缓慢对加并控制反应pH,使三价铁离子在 γ -FeOOH晶种上形核并长大,最终以 γ -FeOOH形式沉淀,而非无定形氢氧化铁,同时砷离子可以以砷酸铁的形式沉淀或者被吸附;砷离子、锆离子和氟离子由于与铁有较好的亲和力, γ -FeOOH又有强大的比表面和吸附能力,可以被吸附去除。因此,该工艺可以同时实现溶液中铁离子、砷离子、锆离子和氟离子的去除,以及锆的富集回收。

[0019] 本发明由于采用上述技术方案,以纤铁矿(γ -FeOOH)为晶种,在一个非常广泛的温度区间内,通过共沉淀及吸附的作用下,实现有害杂质三价铁、砷、氟等的全部或部分去除,同时实现锆的高效富集。

[0020] 与已有的锌湿法冶炼浸出液净化的方法相比较,本发明具有以下优点:

[0021] (1)可以同时深度去除砷、锆及三价铁,并实现了锆的有效富集。

[0022] (2) 相对传统除铁工艺,其对反应温度无要求,适用温度范围广,能耗低。

[0023] (3) 工艺过程简单,无复杂特殊装备要求,易于生产应用。

[0024] (4) 与传统工艺相比,可以同时实现氟的去除,使其能满足锌电解对氟浓度的要求。

[0025] 本发明工艺过程简单,成本低,不仅可以实现了对锌电解过程有害的杂质(铁、砷、氟和锆等)去除,同时也实现锆的有效富集,适用于工业化应用。

具体实施方式

[0026] 实施例 1:

[0027] 将1L pH 为 1.5,含锆离子 52mg/L、砷离子 60mg/L、锌离子 85.6 g/L、氟离子 150 mg/L、三价铁 0.2g/L、亚铁2.2g/L的硫酸锌低酸浸出液加入到烧杯中,添加适量双氧水,将亚铁全部氧化为三价铁,并补充少量硫酸铁,使总铁离子浓度为5.0 g/L。

[0028] 在反应釜中加入30ml 含铁10g/L的纤铁矿(γ -FeOOH)浆料作为底液,开启搅拌,控制温度25℃,缓慢泵入经过氧化的低酸浸出液,与此同时也缓慢加入200目的锌焙砂,维持溶液体系反应pH=2.8。待硫酸锌浸出液加料完成后,继续保持反应pH=3.5和温度25℃反应 20 min,真空抽滤,所得滤渣经稀硫酸洗涤干燥后,即可得到富锆物料。硫酸锌浸出液中铁离子、砷离子、锆离子和氟离子的总去除率分别为99.8%、99.3%、99.4%和65%,其中氟在反应后溶液中的残留约为45ppm,满足锌电解要求的50ppm。

[0029] 实施例 2:

[0030] 将1L pH 为 2.0,含锆离子60mg/L、砷离子100mg/L、锌离子73.6 g/L、氟离子162 mg/L、三价铁离子 0.7g/L、亚铁离子2.6g/L的氧化锌烟尘硫酸浸出液加入到烧杯中,添加适量双氧水,将亚铁全部氧化为三价铁。

[0031] 在反应釜中加入30ml 含铁20g/L的纤铁矿(γ -FeOOH)浆料作为底液,开启搅拌,控制温度45℃,缓慢泵入经过氧化的氧化锌烟尘硫酸浸出液,与此同时也缓慢加入碳铵(碳酸氢铵)饱和溶液,维持溶液体系反应pH=4.0。待硫酸锌浸出液加料完成后,继续保持反应pH和温度25 min停止反应,真空抽滤,所得滤渣经稀硫酸洗涤干燥后,即可得到富锆物料。氧化锌烟尘硫酸浸出液中铁离子、砷离子、锆离子和氟离子的总去除率分别为99.9%、99.5%、99.5%和73%,其中氟在反应后溶液中的残留约为42ppm,满足锌电解要求的50ppm。

[0032] 实施例 3:

[0033] 将1L pH 为 3.5,含锆离子10mg/L、砷离子22mg/L、锌离子62.5 g/L、氟离子82 mg/L、亚铁离子0.6g/L的硫酸锌中性浸出液加入到烧杯中,同时通入氧气,将亚铁全部氧化为三价铁,并添加硫酸铁使溶液总体浓度达到3g/L。

[0034] 在反应釜中加入30ml 含铁15g/L的纤铁矿(γ -FeOOH)浆料作为底液,开启搅拌,控制温度85℃,缓慢泵入经过氧化的硫酸锌浸出液,与此同时也缓慢加入氢氧化钠溶液,维持溶液体系反应pH=4.8。待硫酸锌浸出液加料完成后,继续保持反应pH和温度20 min停止反应,真空抽滤,所得滤渣经稀硫酸洗涤干燥后,即可得到富锆物料。氧化锌烟尘硫酸浸出液中铁离子、砷离子、锆离子和氟离子的总去除率分别为99.9%、99.9%、99.5%和68%,其中氟在反应后溶液中的残留约为27ppm,满足锌电解要求的50ppm。

[0035] 实施例 4:

[0036] 将1L pH 为 2.0,含锆离子30mg/L、砷离子10mg/L、锌离子110 g/L、氟离子105 mg/L、三价铁离子 3.5g/L、亚铁离子0.6g/L的锌焙砂高酸浸出液经黄钾铁矾法除铁后的上清液(简称:沉矾上清液)加入到烧杯中,添加适量双氧水,将亚铁全部氧化为三价铁。

[0037] 在反应釜中加入30ml含铁10g/L的纤铁矿(γ -FeOOH)浆料作为底液,开启搅拌,控制温度90℃,缓慢泵入经过氧化的氧化锌烟尘硫酸浸出液,与此同时也缓慢加入碳酸钠固体,维持溶液体系反应pH=4.0。待硫酸锌浸出液加料完成后,继续保持反应pH和温度10 min 停止反应,采用保温真空抽滤,所得滤渣经稀硫酸洗涤干燥后,即可得到富锆物料。沉矾上清液中铁离子、砷离子、锆离子和氟离子的总去除率分别为99.9%、99.2%、99.7%和66.7%,其中氟离子在反应后溶液中的残留约为35ppm,满足锌电解要求的50ppm。