



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111876601 A

(43) 申请公布日 2020.11.03

(21) 申请号 202010548580.3

C01G 28/02 (2006.01)

(22) 申请日 2020.06.16

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 韩海生 田佳 孙伟 胡岳华

王丽 杨越 孙磊 刘若华

谢建都 张荣斐 岳彤

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普

通合伙) 43114

代理人 张伟 魏娟

(51) Int. Cl.

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 30/02 (2006.01)

C22B 30/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法,该方法是将含砷铅阳极泥进行碱性氧化浸出,得到含砷酸盐的浸出液;将铵盐与含氧化镁烟灰混合成混合浆液;将混合浆液缓慢加入至含砷酸盐的浸出液中进行沉淀反应,固液分离,得到砷酸铵沉淀和碱性溶液,碱性溶液循环使用。该方法不仅能够很好地除去铅阳极泥中有害砷组分回收各种有价金属成分,并且能够资源化利用菱镁矿煅烧产生的含低品位氧化镁的副产品来实现对浸出液中的砷与碱高效分离,从而实现碱液循环利用,达到对含砷铅阳极泥的资源化综合利用的目的;该方法简单快速、高效、低成本,满足工业化生产。

1. 一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 将含砷铅阳极泥进行碱性氧化浸出,得到含砷酸盐的浸出液和有价金属富集渣;

2) 将铵盐和氧化镁烟灰与水搅拌反应,得到混合浆液;

3) 将混合浆液缓慢加入至含砷酸盐的浸出液中进行沉淀反应,固液分离,得到磷酸铵镁沉淀和碱性溶液,碱性溶液返回至碱性氧化浸出过程循环使用。

2. 根据权利要求1所述的一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法,其特征在于:所述碱性氧化浸出过程中采用氢氧化钠作为浸出剂,双氧水为氧化剂。

3. 根据权利要求1或2所述的一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法,其特征在于:所述碱性氧化浸出条件为:液固比L/S为15~20mL/1g,温度为常温,搅拌速度为300~500r/min,浸出时间为1~3h;氢氧化钠的用量为铅阳极泥中砷和锑总摩尔量的3.5~4.0倍,双氧水用量为铅阳极泥质量的0.1~0.5倍。

4. 根据权利要求1所述的一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法,其特征在于:所述混合浆液中铵盐和氧化镁烟灰总浓度为0.4~0.6g/mL;铵盐的用量为铅阳极泥中磷酸根离子摩尔量的5~6倍;氧化镁烟灰的用量以其包含的氧化镁计量,为磷酸根离子摩尔量的1.0~1.5倍。

5. 根据权利要求4所述的一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法,其特征在于:所述氧化镁烟灰中MgO质量含量在60~80%、粒度在50~100 μ m范围内。

6. 根据权利要求4所述的一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法,其特征在于:所述铵盐为硫酸铵和/或氯化铵;所述氧化镁烟灰为菱镁矿煅烧收尘副产品。

7. 根据权利要求1所述的一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法,其特征在于:所述沉淀反应过程中,在300~400r/min的搅拌条件下,将混合浆液缓慢加入至含砷酸盐的浸出液中进行沉淀反应,控制混合浆液的加入速率,使其在20~40min内加完,沉淀反应的总时间为50~90min。

8. 根据权利要求1所述的一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法,其特征在于:所述碱性溶液返回至碱性氧化浸出过程循环使用过程中补加部分氢氧化钠浸出剂。

一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法,特别涉及一种在铅阳极泥碱性浸出脱砷过程中通过对砷的高效分离,减少金属离子在碱液中的残留以实现碱性浸出液循环利用的方法,属于资源综合利用技术领域。

背景技术

[0002] 在粗铅电解过程中,比铅正电性的金属如铋、银、铜、金等很少溶解而进入阳极泥中,而砷、锑、锡等金属可能由于电化学或化学作用而溶解,但会由于沉淀作用,也会进入铅阳极泥中,使得铅阳极泥中含有大量以单质、氧化物、硫化物等形态存在的金属。近些年来,由于金属矿产资源日益匮乏,为了满足生产需要,加大了对高砷铅矿石原料的开采和使用,进而导致高砷铅阳极泥的产生。由于高砷铅阳极泥中同时具有大量有价金属,对这部分资源的利用对缓解资源压力具有重要意义。

[0003] 由于铅阳极泥中的含砷化合物是剧毒物质,排放到空气或水体中会造成严重的污染,引发一系列环境和健康问题。由于砷及其化合物易挥发,对于砷含量较低的铅阳极泥还可以进行返回冶炼系统,而对高砷阳极泥火法处置不再适用。目前,对于高砷铅主要是通过湿法,包括酸法浸出工艺和碱法浸出工艺。由于酸法浸出工艺存在会生成硫化氢有毒气体、硫化砷沉淀固液分离困难等弊端,最重要的是有价金属损失严重等缺陷,其大规模工业受到很多限制。与酸法浸出工艺相比,碱法浸出工艺由于具有较好的选择性,能够将绝大部分有价金属和砷酸根分别进入浸出渣和浸出液,而具有很大的应用前景。

[0004] 虽然碱浸工艺具有应用前景,但是目前针对进入碱性浸出液中的砷酸盐的有效分离依然是个难题。目前研究最多的分离方法有两种:第一,结晶法,利用砷酸盐与碱结晶温度的差异,控制温度使得浸出液中的砷酸钠或亚砷酸钠形成结晶而实现碱液分离;第二,沉淀法,通过加入钙盐或铁盐形成砷酸盐沉淀而实现沉砷的目的。目前结晶法尚未有大型工业应用,首先,结晶法形成的砷酸钠晶体容易造成管道堵塞,另外,砷酸钠结晶产品没有配套处置方法,湖南辰州矿业曾利用砷酸钠结晶法处置砷碱渣,由于上述的问题的生产线无法正常运行而停产。由于晶型较好的臭葱石只能在强酸性条件下形成,所以用铁盐沉淀法要求在加入铁盐前加入大量硫酸来中和碱性浸出液,消耗大量氢氧根,成本较高且造成碱液的浪费,故铁盐沉淀法主要用来处置弱碱性浸出液。目前,工业上较为认可的是钙盐沉淀法,但是为了取得较好的除砷效果,钙盐沉淀法要求加入浸出液中的钙离子与砷酸根离子($Ca^{2+}:AsO_4^{3-}$)物质的量比在6~10之间。由于钙盐的大量加入,一方面会造成沉淀形成的砷渣中砷品位较低(10%左右),产量很大;另一方面,由于沉砷之后的浸出液中还残留有大量钙离子,导致除砷后的碱液无法循环,但是这部分碱液中还残留有部分砷化合物,不能直接排放,需要经过进一步处理,成本较高。可以说,如何实现高效率砷碱分离获得高品位砷渣,同时,实现脱砷后碱液的循环是含砷固废碱法处置工艺的关键。

[0005] 鸟粪石系晶体 $M^{2+}N^+XO_4 \cdot nH_2O$,其中X为P或As,M为Mg或Ca,N为 NH_4 或K。鸟粪石晶体中

的磷酸镁铵 ($MgNH_4PO_4$) 结晶被广泛应用于回收氨氮和磷;我们前期已经成功将鸟粪石系晶体应用于砷碱渣的处置。但是,针对含砷铅阳极泥等富含有价金属的固废的处置,如何将碱浸处置和砷碱分离等工艺高效、低成本地应用起来,依然是一个难点。

[0006] 以菱镁矿为原料生产氧化镁工艺中,在回转窑1100℃高温煅烧下,旋风除尘装置会收集到大量低品位氧化镁烟灰。这种氧化镁副产品中通常还含有少量未分解的菱镁矿以及白云石(脉石),其中MgO和CaO含量在70%和10%左右。作为一种副产品,这种低品位氧化镁烟灰产量大,目前并未得到很好的利用。

发明内容

[0007] 针对现有技术中碱法浸出含砷铅阳极泥所得碱性浸出液采用常规的钙盐沉淀法脱砷,不但砷脱除率不高,且碱性浸出液钙离子残留量大,导致碱性浸出液无法循环使用以及所得砷渣的砷品位较低等技术问题,本发明的目的是在于提供了一种对含砷铅阳极泥进行碱法氧浸、利用低品位氧化镁烟灰高效沉砷,实现碱液循环利用的方法,该方法不但可以实现铅阳极泥中有害砷组分的高效脱除,并以高品位砷渣形式回收,有利于回收有价金属,而且可以实现碱性浸出液的循环利用,减少有害废水的排放,能够实现对高砷铅阳极泥以及工业烟尘的资源化综合利用,减少环境压力,具有十分重要的意义。

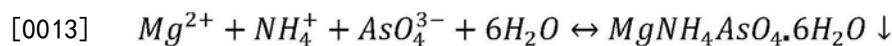
[0008] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法,该方法包括以下步骤:

[0009] 1) 将含砷铅阳极泥进行碱性氧化浸出,得到含砷酸盐的浸出液和有价金属富集渣;

[0010] 2) 将铵盐和氧化镁烟灰与水搅拌反应,得到混合浆液;

[0011] 3) 将混合浆液缓慢加入至含砷酸盐的浸出液中进行沉淀反应,固液分离,得到砷酸铵镁产品和碱性溶液,碱性溶液返回至碱性氧化浸出过程循环使用。

[0012] 本发明的技术方案关键有两点:第一点是利用氧化镁烟灰为原料通过与铵络合,将碱液中的砷酸盐组分以 ($MgNH_4AsO_4$) 的形式选择性沉淀;第二点是结合碱性浸出和砷碱分离工艺,实现对铅阳极泥循环碱浸的工艺路线。砷酸铵镁沉淀具有含砷品位更高,渣量更少的特点,能够大大降低后续砷渣固化填埋的成本。由于沉砷所需的金属量的减少,碱液中的加入的氧化镁等基本能以化学计量数的比例与砷酸根完全反应形成沉淀,沉砷后碱液中的镁和砷含量均很低,因此可以继续用作后续碱性浸出工序,构成一个完整的闭路循环。铵盐、镁盐和砷酸盐在溶液中形成砷酸铵钙共结晶的反应为:



[0014] 作为一个优选的方案,所述碱性氧化浸出过程中采用氢氧化钠作为浸出剂,双氧水为氧化剂。双氧水为一般的市售工业双氧水。

[0015] 作为一个优选的方案,所述碱性氧化浸出条件为:液固比L/S为15~20mL/1g,温度为常温,搅拌速度为300~500r/min,浸出时间为1~3h;氢氧化钠的用量为铅阳极泥中砷和锑总摩尔量的3.5~4.0倍,双氧水用量为铅阳极泥质量的0.1~0.5倍。在优选的浸出条件下,可以将铅阳极泥中的砷高效选择性以砷酸根离子形式浸出,而锑等有价金属富集在渣中,有利于后续的回收。

[0016] 作为一个优选的方案,所述铵镁混合浆液中铵盐和氧化镁总浓度为0.4~0.6g/mL

(优选为0.5g/mL);铵盐的用量为铅阳极泥中砷酸根离子摩尔量的5~6倍,氧化镁烟灰的用量以其包含的氧化镁计量,为砷酸根离子摩尔量的1.0~1.5倍。通过控制适当的铵盐和氧化镁烟灰的比例,不但能够保证砷酸根离子的深度脱除,而且可以尽量减少氧化镁烟灰的使用比例。

[0017] 作为一个优选的方案,所述铵盐为硫酸铵和/或氯化铵。

[0018] 作为一个优选的方案,所述低品位含氧化镁烟灰中MgO质量含量在60~80%(一般在70%左右)、粒度在50~100 μ m范围内。

[0019] 作为一个优选的方案,所述沉淀反应过程中,在300~400r/min的搅拌条件下,将混合浆液缓慢加入至含砷酸盐的浸出液中进行沉淀反应,控制混合浆液加入速率,使其在20~40min内加完,沉淀反应的总时间为50~90min。通过严格控制沉淀反应条件,提高共沉淀效率,有利于砷酸铵镁共结晶的生成。

[0020] 作为一个优选的方案,所述碱性溶液返回至碱性氧化浸出过程循环使用过程中补充部分氢氧化钠浸出剂。补充的浸出剂氢氧化钠为阳极泥中砷和锑总物质的量的0.5倍。

[0021] 本发明提供一种利用含低品位氧化镁烟灰循环碱浸处置含砷铅阳极泥的方法,包括以下具体步骤:

[0022] a) 氧化碱浸:将含砷铅阳极泥与水按照一定液固比混合,并加入一定量的氢氧化钠进行搅拌,搅拌过程中缓慢注入一定量的双氧水,氧化浸出后,固液分离得到含砷酸盐的浸出液及含铅铜等有价金属的浸出渣;

[0023] b) 铵盐和氧化镁烟灰预混合:按照一定的摩尔比将铵盐和氧化镁烟灰混合,加入一定量的水后,搅拌均匀,得到混合浆液;

[0024] c) 砷碱分离:将混合浆液缓慢注入含砷酸盐的碱性浸出液中,使溶液中产生白色沉淀,固液分离,得到脱除绝大部分砷组分的碱性浸出液和含砷很高的白色沉淀,达到砷碱分离目的;

[0025] d) 循环浸出:脱除砷组分的碱性浸出液循环回步骤a),补充少量碱后,继续进行铅阳极泥的氧化浸出,所得浸出液进行砷碱沉淀分离后,继续循环用于氧化浸出。

[0026] 相对现有技术,本发明的技术方案带来的有益技术效果:

[0027] 1、本发明的技术方案利用菱镁矿煅烧产生的副产品低品位氧化镁烟灰形成砷酸铵镁共结晶来选择性沉砷,提高了砷渣中砷的品位,减少砷渣产量,从而大大降低后续稳定固化成本;

[0028] 2、本发明的技术方案采取砷酸铵镁共结晶沉砷的方案能够提高沉砷效率,沉砷后的碱液能够循环,避免了碱液的浪费,减少环保压力;

[0029] 3、本发明的技术方案能够有效去除铅阳极泥中的有害砷组分,回收铅、铜等有价金属成分;

[0030] 4、本发明的技术方案具有快速、高效、低成本的特点,且过程简单、操作方便,满足工业化生产。

附图说明

[0031] 图1为本发明提供的利用低品位氧化镁烟灰循环碱浸处理含砷铅阳极泥工艺流程图。

具体实施方式

[0032] 为了便于清楚理解本发明的技术方案,下面结合本技术方案与现存的钙盐沉砷工艺实施例进行详细说明,但不是通过实施例来限制本发明权利要求保护范围。

[0033] 以下实施例中氧化镁烟灰为菱镁矿煅烧产生的副产品,其MgO质量含量为70%,粒度在50~100 μm 范围内。

[0034] 实施例1

[0035] 采用上述方法处理含砷28.7%、含锑15.4%、含铅10.2%、含银3.8%的铅阳极泥。在500g铅阳极泥与408g氢氧化钠加入9.75L水溶液中,以400r/min速度搅拌均匀,搅拌过程中,用蠕动泵在1.5小时内匀速注入0.25L双氧水(工业级),浸出2小时之后,固液分离,获得含有砷酸盐的碱性浸出液,以及含有有价金属的浸出渣;将634g硫酸铵和160g氧化镁烟灰加入1.8L水中搅拌均匀,得到胶状混合盐溶液;在400r/min搅拌速度下,将胶状混合浆液匀速在40分钟内注入碱性浸出液中,砷碱分离1小时后,进行固液分离,获得高品位的砷渣和脱除砷组分的碱性分离液;取500g阳极泥与51g氢氧化钠加入9.75L脱砷后的碱性分离液中,重复上述氧化浸出步骤,固液分离后碱性浸出液继续用于砷碱分离步骤,所得脱砷碱性分离液继续用于氧化浸出步骤,依次循环。实验结果见表1。

[0036] 表1铅阳极泥循环碱浸及沉砷结果

工序	滤液		滤渣		浸出/沉砷率	
	As (g/L)	Pb (g/L)	As (%)	Pb (%)	As (%)	Pb (%)
第一次浸出	13.92	0.21	0.52	14.7	97.2	4.8
第一次砷碱分离	0.24	-	20.7	-	98.3	-
第二次浸出	13.63	0.19	0.55	14.3	95.1	4.3
第二次砷碱分离	0.20	-	21.2	-	98.9	-
第三次浸出	13.49	0.20	0.57	14.6	94.5	4.5
第三次砷碱分离	0.24	-	19.7	-	98.3	-

[0037] 对比实施例1

[0038] 对比实施例1

[0039] 采用上述方法处理含砷28.7%、含锑15.4%、含铅10.2%、含银3.8%的铅阳极泥。在500g铅阳极泥与408g氢氧化钠加入9.75L水溶液中,以400r/min速度搅拌均匀,搅拌过程中,用蠕动泵在1.5小时内匀速注入0.25L双氧水(工业级),浸出2小时之后,固液分离,获得含有砷酸盐的碱性浸出液,以及含有有价金属的浸出渣;将1490g氯化钙加入1.8L水中搅拌均匀,得到氯化钙溶液;在搅拌的条件下,将胶状混合浆液匀速在40分钟内注入碱性浸出液中,砷碱分离1小时后,进行固液分离,获得高品位的砷渣和脱除砷组分的碱性分离液;取

500g阳极泥与51g氢氧化钠加入9.75L脱砷后的碱性分离液中,重复上述氧化浸出步骤,固液分离后碱性浸出液继续用于砷碱分离步骤,所得脱砷碱性分离液继续用于氧化浸出步骤,依次循环。实验结果见表2。对比表1和表2可知,当沉砷过程只有钙盐加入时,砷渣品位很低,且脱砷分离液无法循环使用,循环浸出效率很低。

[0040] 表2铅阳极泥循环碱浸及沉砷结果

[0041]	工序	滤液		滤渣		浸出/沉砷率
	As (g/L)	Pb (g/L)	As (%)	Pb (%)	As (%)	Pb (%)
	13.92	0.21	0.52	14.7	97.05	4.8
	0.41	-	12.5	-	99.2	-
[0042]	5.66	0.23	12.7	14.5	39.4	4.9
	0.38	-	10.5	-	93.3	-
	4.27	0.20	18.8	14.6	29.6	4.5
	0.56	-	11.7	-	86.9	-

[0043] 实施例2

[0044] 采用上述方法处理含砷10.3%、含铜5.4%、含铅18.5%、含银5.6%的铅阳极泥。在500g铅阳极泥与138g氢氧化钠加入9.9L水溶液中,以400r/min速度搅拌均匀,搅拌过程中,用蠕动泵在1.5小时内匀速注入0.1L双氧水(工业级),浸出2小时之后,固液分离,获得含有砷酸盐的碱性浸出液,以及含有有价金属的浸出渣;将184g氯化铵和80g氧化镁烟灰加入0.7L水中搅拌均匀,得到胶状浆液;在400r/min搅拌速度下,将胶状浆液匀速在40分钟内注入碱性浸出液中,砷碱分离1小时后,进行固液分离,获得高品位的砷渣和脱除砷组分的碱性分离液;取500g阳极泥与28g氢氧化钠加入9.75L脱砷后的碱性分离液中,重复上述氧化浸出步骤,固液分离后碱性浸出液继续用于砷碱分离步骤,所得脱砷碱性分离液继续用于氧化浸出步骤,依次循环。实验结果见表3。

[0045] 表3铅阳极泥循环碱浸及沉砷结果

工序	滤液		滤渣		浸出/沉砷率	
	As (g/L)	Pb (g/L)	As (%)	Pb (%)	As (%)	Pb (%)
[0046] 第一次浸出	5.08	0.42	0.44	14.7	98.7	4.5
第一次砷碱分离	0.19	-	20.2	-	96.3	-
[0047] 第二次浸出	5.03	0.39	0.55	14.3	97.7	4.2
第二次砷碱分离	0.23	-	18.5	-	95.4	-
第三次浸出	5.0	0.45	0.57	14.6	97.1	4.8
第三次砷碱分离	0.25	-	19.9	-	95.0	-

[0048] 对比实施例2

[0049] 采用上述方法处理含砷10.3%、含铜5.4%、含铅18.5%、含银5.6%的铅阳极泥。在500g铅阳极泥与138g氢氧化钠加入9.75L水溶液中，以400r/min速度搅拌均匀，搅拌过程中，用蠕动泵在1.5小时内匀速注入0.1L双氧水(工业级)，浸出2小时之后，固液分离，获得含有砷酸盐的碱性浸出液，以及含有有价金属的浸出渣；将510g氯化钙加入1L水中搅拌均匀，得到氯化钙溶液；在400r/min搅拌速度下，将氯化钙溶液匀速在40分钟内注入碱性浸出液中，砷碱分离1小时后，进行固液分离，获得高品位的砷渣和脱除砷组分的碱性分离液；取500g阳极泥与28g氢氧化钠加入9.75L脱砷后的碱性分离液中，重复上述氧化浸出步骤，固液分离后碱性浸出液继续用于砷碱分离步骤，所得脱砷碱性分离液继续用于氧化浸出步骤，依次循环。实验结果见表4。对比表3和表4数据可知，不同样品的条件下，砷酸铵钙共结晶沉砷效率依然比砷酸钙要好，并且循环浸出可以实现。

[0050] 表4铅阳极泥循环碱浸及沉砷结果

工序	滤液		滤渣		浸出/沉砷率	
	As (g/L)	Pb (g/L)	As (%)	Pb (%)	As (%)	Pb (%)
[0051] 第一次浸出	5.10	0.45	0.41	26.7	99.0	4.7
第一次砷碱分离	0.35	-	9.8	-	91.2	-

[0052]

第二次浸出	2.63	0.44	6.13	22.2	51.0	4.7
第二次砷碱 分离	0.44	-	10.1	-	83.3	-
第三次浸出	2.01	0.51	8.42	21.5	39.1	5.3
第三次砷碱 分离	0.34	-	8.2	-	83.1	-

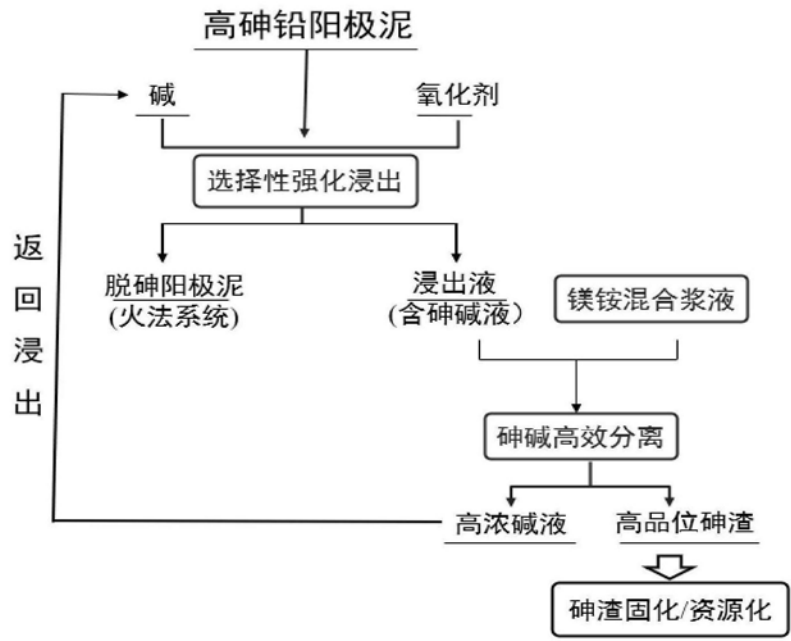


图1