



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106834714 B

(45)授权公告日 2018.12.11

(21)申请号 201611192118.4

G22B 13/02(2006.01)

(22)申请日 2016.12.21

G22B 13/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

G22B 30/02(2006.01)

申请公布号 CN 106834714 A

G22B 30/04(2006.01)

G22B 30/06(2006.01)

(43)申请公布日 2017.06.13

A62D 3/33(2007.01)

A62D 101/43(2007.01)

(73)专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(56)对比文件

CN 104911364 A,2015.09.16,

CN 101994010 A,2011.03.30,

CN 103194605 A,2013.07.10,

CN 105039722 A,2015.11.11,

(72)发明人 刘智勇 刘志宏 李启厚 周亚明

李玉虎 姚伟 张涛 李思唯

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 王文君

李玉虎.有色冶金含砷烟尘中砷的脱除与固化.《中国博士学位论文全文数据库工程科技I辑》.2013,

(51)Int.Cl.

G22B 7/02(2006.01)

审查员 王天天

权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种含砷物料的综合处理方法

(57)摘要

本发明涉及一种含砷物料的综合处理方法,包括从含有砷锑铅的冶炼烟尘综合回收砷、锑、铅、铋等有价金属的生产,减少砷在系统累积并使其无害化。本发明提供的方法通过常压碱浸,脱除烟尘中可溶砷,浸出液中三价砷经催化氧化为五价砷后,采用分布结晶法合成稳定的固砷矿物,然后采用堆存的方式固化固砷矿物,浸出渣经洗涤、还原熔炼、氧化吹炼等工序,最大化回收利用各有价元素。此方法将砷从烟尘中脱除,而使锑、铅、铋等尽可能留在脱砷渣中,可以实现砷与有价金属的分离并无害化。本发明资源综合利用率高,原料适应范围广,解决了传统工艺提取过程中污染问题,特别是铅锌冶炼过程中产生的烟灰,本方法的优势更加明显。

1. 一种含砷物料的综合处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 常压碱浸

在浸出温度为室温~100℃、时间为30~240min、液固体积质量比为3:1~20:1、NaOH浓度为0.1mol/L~6mol/L、搅拌速度为50~1000r/min的条件下对含砷烟尘进行常压碱浸处理;过滤得浸出液和浸出渣;所述液固体积质量比是指以mL/g计,NaOH溶液与含砷烟尘的体积质量比;有价元素包括锑、铅、铋;

所述含砷烟尘以质量百分比计包括以下主要成分:砷:1%~60%,锑:1%~55%,铅:0.1%~35%,锌:0.1%~30%,铜:0.1%~5%,碲:0.01%~3%,硒:0.01%~3%;

(2) 浸出液催化氧化

通过催化氧化的方式,向步骤(1)所得浸出液中加入氧化性气体和催化剂,将浸出液中绝大部分的 As^{3+} 转变成 As^{5+} ;氧化后液进入到固砷工序;

(3) 浸出液固砷

将步骤(2)所得氧化后的浸出液的初始pH值调至1.5~3,向其中加入铁盐溶液,使所述浸出液中Fe与As的摩尔比为1~8:1,进行固砷反应,同时加入中和剂调控反应在pH值1.5~3条件下进行,使 Fe^{3+} 与 AsO_4^{3-} 反应生成高稳定性的固砷矿物;控制反应条件:温度为室温~120℃,反应时间为1~10h,搅拌速度50~500r/min;所述铁盐溶液为硫酸铁溶液、氯化铁溶液或硝酸铁溶液中的至少一种,所述中和剂为碳酸钠、碳酸氢钠或氢氧化钠中的至少一种;

(4) 浸出渣洗涤

将步骤(1)所得浸出渣采用流态化洗涤,使浸出渣中的可溶砷降至0.1%以下;

(5) 洗渣回收有价金属

将步骤(4)所得洗渣干燥后配入木炭、煤和适量纯碱,在反应器内于900~1200℃、有C、CO条件作用下进行还原熔炼,熔炼生成泡渣、铅锑合金和烟尘;将所述烟尘返回还原熔炼或常压碱浸步骤;将所述泡渣送铅冶炼;

将所述铅锑合金进行氧化吹炼,在隔焰的条件下通入空气,获得锑蒸汽、吹炼渣和粗铅;将所述锑蒸汽氧化生成三氧化二锑;将所述吹炼渣返回还原熔炼工序;将所述粗铅送铅精炼。

2. 根据权利要求1所述的含砷物料的综合处理方法,其特征在于,步骤(2)中所述氧化性气体为氧气、空气或富氧空气。

3. 根据权利要求2所述的含砷物料的综合处理方法,其特征在于,步骤(2)中所述氧化性气体的气体流量控制在1~20L/min。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的含砷物料的综合处理方法,其特征在于,步骤(2)中所述催化剂为 $KMnO_4$ 。

5. 根据权利要求4所述的含砷物料的综合处理方法,其特征在于,步骤(2)中As与Mn的摩尔比控制在5:1~50:1。

6. 根据权利要求1-3任一项所述的含砷物料的综合处理方法,其特征在于,步骤(2)中所述催化氧化体系控制的温度为30℃~120℃。

7. 根据权利要求1-3任一项所述的含砷物料的综合处理方法,其特征在于,步骤(4)中所述浸出渣洗涤采用流态化洗涤塔洗涤。

8. 根据权利要求1-3任一项所述的含砷物料的综合处理方法,其特征在于,步骤(5)中

所述还原熔炼、氧化吹炼所用反应器为鼓风机、反射炉、底吹炉、侧吹炉或顶吹炉。

一种含砷物料的综合处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于冶金技术领域,具体涉及一种含砷物料的综合处理方法。

背景技术

[0002] 在自然界中,砷通常以毒砂(FeAsS)、砷磁黄铁矿(FeAsS_2)、砷铁矿(FeAs_2)、硫砷铜矿(Cu_3AsS_3)、雄黄(As_2S_3)、雌黄(As_2S_3)等矿物,富集于铜、铅、锌、镍、钴、金和银等有色金属矿石中;在有色冶金过程中,产出许多高砷固体物料,如焙烧与熔炼烟尘。这些物料含砷高达5~50%,还含有大量的有价金属,直接返回冶炼流程,导致砷在系统中的循环累积,因此,通常应单独处理脱砷。砷属剧毒、致癌元素,其应用逐步萎缩,面对日趋严格的环保标准,如何处理各种高砷物料,已成为威胁有色冶金产业生存的重大问题。

[0003] 目前处理含砷烟尘的方法主要是两类,一是火法分离,二是湿法分离。火法生产中,主要是利用砷的氧化物与其他元素氧化物沸点的不同,使砷与其他元素分离。CN103602835A公布了一种置换还原法获得粗砷和粗锑,CN103602834A公布了一种选择性氧化-还原获得纯度不高的 As_2O_3 和粗锑,CN104294053A公布了一种含砷烟尘还原挥发砷的方法,获得三氧化二砷纯度达到97.0%以上。但是如果烟尘中含有与砷元素性质接近的金属(如锑),则获得的三氧化二砷纯度不高。湿法生产中主要有水浸、酸浸、碱浸三种工艺,但是均只能获得纯度不高的三氧化二砷、砷酸钠等产品,且对有价金属粉回收未做进一步研究。CN105567983A公布了一种铜冶炼烟尘水浸-碱浸的处理工艺,使砷与金属分离,制备的砷产品无销路,浸出渣中含砷仍较高。CN104357668A公布了一种用污酸浸出烟尘,电积脱砷,酸浸和电积过程容易产生砷化氢。CN105648226A和CN105648227A公布了一种氧压碱浸实现砷锑分离的方法,砷锑分离的比较彻底,但是在工艺中获得的砷酸钠未处理,砷、锑等有价金属未回收。

[0004] 从烟尘中脱砷、提取有价金属的研究论文和相关专利报道很多,但存在有价元素综合回收率低,砷产品市场有限,存在潜在的安全隐患。因此,现有技术还有待改进和发展。

发明内容

[0005] 为了解决含砷烟尘脱砷及含综合回收有价金属的难题,本发明提出一种含砷物料的综合处理方法,适用于有色金属冶炼过程产生烟尘的处理。可以实现含砷烟尘脱砷及有价元素综合回收利用。本发明具有环保、经济、节能、资源利用率高的优点,实现了砷的无害化。

[0006] 本发明的方案是通过常压碱浸的浸出方式,脱除烟尘中可溶砷,且用催化氧化的方式将三价砷氧化为五价砷,氧化后液经分布结晶法合成高稳定性固砷矿物,浸出渣经流态化洗涤、还原熔炼、氧化吹炼等工序,使各有价元素得到回收利用。此方法将砷从烟尘中脱除并固化,而锑、铅、铋等尽可能留在脱砷渣中,实现砷与有价金属的分离并无害化。本发明资源综合利用率高,原料适应范围广,解决了传统工艺提取过程中污染问题,特别是铅锌冶炼过程产生的烟灰,本发明的优势更加明显。

[0007] 本发明一种含砷物料的综合处理方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 常压碱浸

[0009] 在浸出温度为室温 \sim 100 $^{\circ}$ C、时间为30 \sim 240min、液固体积质量比为3:1 \sim 20:1 (ml:g)、NaOH浓度为0.1mol/L \sim 6mol/L、搅拌速度为50 \sim 1000r/min的条件下对含砷烟尘进行常压碱浸处理;过滤得浸出液和浸出渣;所述液固体积质量比是指以ml/g计,NaOH溶液与含砷烟尘的体积质量比;所述有价元素包括锑、铅、铋;

[0010] (2) 浸出液催化氧化

[0011] 通过催化氧化的方式,向步骤(1)所得浸出液中加入氧化性气体和催化剂,将浸出液中绝大部分的As³⁺转变成As⁵⁺;氧化后液进入到固砷工序;

[0012] (3) 浸出液固砷

[0013] 将步骤(2)所得氧化后的浸出液的初始pH值调至1.5 \sim 3,向其中加入铁盐溶液,使所述浸出液中Fe与As的摩尔比为1 \sim 8:1,进行固砷反应,同时加入中和剂调控反应在pH值1.5 \sim 3条件下进行,使Fe³⁺与AsO₄³⁻反应生成高稳定性的固砷矿物;控制反应条件:温度为室温 \sim 120 $^{\circ}$ C,反应时间为1 \sim 10h,搅拌速度50 \sim 500r/min;所述铁盐溶液为硫酸铁溶液、氯化铁溶液或硝酸铁溶液中的至少一种,所述中和剂为碳酸钠、碳酸氢钠或氢氧化钠中的至少一种;

[0014] (4) 浸出渣洗涤

[0015] 将步骤(1)所得浸出渣采用流态化洗涤,使浸出渣中的可溶砷降至0.1%以下;

[0016] 洗液可返浸出即返回步骤(1)用于配制碱浸所用的料液;

[0017] (5) 洗渣回收有价金属

[0018] 将步骤(4)所得洗渣干燥后配入木炭、煤和适量纯碱,在反应器内于900 \sim 1200 $^{\circ}$ C、有C、CO条件作用下进行还原熔炼,熔炼生成泡渣、铅锑合金和烟尘;

[0019] 将所述烟尘返回还原熔炼或常压碱浸步骤;

[0020] 将所述泡渣送铅冶炼;

[0021] 将所述铅锑合金进行氧化吹炼,在隔焰的条件下通入空气(温度优选650 \sim 800 $^{\circ}$ C),获得锑蒸汽、吹炼渣和粗铅;将所述锑蒸汽氧化生成三氧化二锑,作为锑白产品;将所述吹炼渣返回还原熔炼工序;将所述粗铅送铅精炼。

[0022] 利用锑氧化产生的大量热维持反应器必须的温度和炉内锑液温度;由于融体表面金属锑的浓度占绝对优势,金属锑性质比铅、铋活泼,使合金液中的锑氧化成三氧化二锑挥发进入烟尘,铅、铋则留在反应器底铅中,实现一炉两用。

[0023] 本发明所述含砷烟尘(含砷物料)以质量百分比计包括以下主要成分:

[0024] 砷:1% \sim 60%,锑:1% \sim 55%,铅:0.1% \sim 35%,锌:0.1% \sim 30%,铜:0.1% \sim 5%,碲:0.01% \sim 3%,硒:0.01% \sim 3%。

[0025] 本发明上述含砷物料的综合处理方法,其中

[0026] 步骤(1)中所述浸出为常压碱浸,控制NaOH浓度为0.1mol/L \sim 6mol/L、浸出温度为室温 \sim 100 $^{\circ}$ C、时间为30 \sim 240min、液固体积质量比为3:1 \sim 20:1 (ml:g)、搅拌速度为50 \sim 1000r/min。

[0027] 步骤(2)中所述催化氧化的工序中,所述氧化性气体为氧气、空气或富氧空气;优选地,上述氧化性气体的气体流量控制在1 \sim 20L/min。

[0028] 步骤(2)中所述催化氧化的工序中,所述催化剂为 KMnO_4 ;优选地,反应体系中As与Mn摩尔比控制在5:1~50:1。

[0029] 步骤(2)中所述催化氧化的工序中,催化氧化体系控制的反应温度为 30°C ~ 120°C 。

[0030] 步骤(3)中所述氧化后液固砷采用分步结晶长法合成高稳定性固砷矿物。

[0031] 步骤(3)中所述分布结晶法合成高稳定性固砷矿物的条件为,氧化后液的初始pH值调至1.5~3,加入铁盐溶液和中和剂,使 Fe^{3+} 与 AsO_4^{3-} 反应生成高稳定性的固砷矿物;所述浸出液中Fe与As的摩尔比为1~8:1,反应温度为室温~ 120°C ,反应时间为1~10h,搅拌速度50~500r/min,所述铁盐溶液为硫酸铁溶液、氯化铁溶液或硝酸铁溶液中的至少一种,所述中和剂为碳酸钠、碳酸氢钠或氢氧化钠中的至少一种。

[0032] 优选地,所述铁盐溶液和中和剂的加入速度控制在3ml/min~20ml/min。

[0033] 步骤(4)中所述浸出渣洗涤采用流态化洗涤塔洗涤。

[0034] 步骤(5)中所述还原熔炼、氧化吹炼所用的反应器为鼓风机、反射炉、底吹炉、侧吹炉或顶吹炉,优选为反射炉或底吹炉。

[0035] 本发明方法的优点和积极效果:

[0036] 1、本发明采用常压碱浸的方式,将砷烟尘中的可溶砷全部脱除,脱砷后的原料砷含量低,可综合回收锑、铅、铋等有价金属,降低产品中砷的含量;

[0037] 2、本发明采用催化氧化的方式,将 As^{3+} 氧化为 As^{5+} ,解决了三价砷难氧化的难题;

[0038] 3、本发明在原有技术的基础上改变加料方式、精确控制合成过程的pH值,采用分布结晶法合成的固砷矿物在宽pH范围2~11以及强还原性条件下稳定堆存,使As不再迁移,也使冶炼系统的As有了一个较为理想的开路,是一种工艺流程简单、资源节约、环境友好的方法,并且分布结晶法制备出来的固砷矿物因其结晶度高、BET比表面积小,稳定区域宽,而具备高稳定性,从而易于堆存;

[0039] 4、本发明采用流态化洗涤,进一步降低浸出渣中砷的含量,可提高回收产品质量;

[0040] 5、本发明采用还原熔炼回收有价金属,实现金属综合回收利用最大化。

[0041] 总之,本发明合理的工序搭配、通过严格控制每个工序中的条件参数,使砷得以安全处置,锑、铅、铋等得到回收和有效利用,达到了环保、经济、节能、高资源利用率的目的,实现砷的无害化和资源利用最大化。由于砷与其他元素的分离采用的是湿法工艺避免了火法所带来的大规模污染以及资源利用不高的问题,整个工艺基本上无三废排放,所有资源得到最大效率利用,所得产物均便于后续的处理和加工,所以本发明具有环保、经济、节能、高资源利用率的优势。

附图说明

[0042] 图1为本发明方法流程示意图。

具体实施方式

[0043] 以下对本发明的技术方案详细叙述,其中所述百分含量均为质量分数。

[0044] 以下涉及的含砷烟尘(含砷物料)以质量百分比计包括以下主要成分:砷质量百分含量1%~60%,锑质量百分含量1%~55%,铅质量百分含量0.1%~35%,锌质量百分含

量0.1%~30%，铜质量百分含量0.1~5%，碲质量百分含量0.01%~3%，硒质量百分含量0.01%~3%。

[0045] 如图1所示，一种含砷物料的综合处理方法，包括以下步骤：

[0046] 1、常压碱浸工序，控制NaOH浓度为0.1mol/L~6mol/L、浸出温度为室温~100℃、时间为30~240min、液固体积质量比为3:1~20:1 (ml:g)、搅拌速度为50~1000r/min。所述液固体积质量比是指以ml/g计，NaOH溶液与含砷烟尘的体积质量比。

[0047] 2、催化氧化工序，通过催化氧化的方式，加入氧化性气体和催化剂，将浸出液中绝大部分的As³⁺转变成As⁵⁺，氧化后液进入到固砷工序。氧化性气体为氧气、空气或富氧空气，催化剂为KMnO₄。氧化性气体的气体流量控制在1~20L/min，As/Mn摩尔比控制在5:1~50:1，催化氧化体系控制的温度控制在30℃~120℃。

[0048] 3、氧化后液固砷工序，控制的条件为，氧化后液的初始pH值调至1.5~3，加入铁盐溶液，同时加入中和剂使Fe³⁺与AsO₄³⁻反应生成高稳定性的固砷矿物，Fe/As摩尔比为1~8，反应温度为室温~120℃，反应时间为1~10h，搅拌速度50~500r/min，所述铁盐溶液为硫酸铁溶液、氯化铁溶液或硝酸铁溶液中的至少一种，所述中和剂为碳酸钠、碳酸氢钠或氢氧化钠中的至少一种，所述铁盐溶液和中和剂的加入速度控制在3ml/min~20ml/min。

[0049] 4、浸出渣洗涤工序，室温下采用流态化洗涤塔洗涤浸出渣2~3次，使洗渣中可溶砷的含量<0.1%；洗液可返浸出即返回步骤(1)用于配制碱浸所用的料液；

[0050] 5、洗渣综合回收工序，洗渣干燥后配入木炭、煤和少量纯碱(Na₂CO₃)，在900~1200℃和有C、CO等条件作用下，Sb、Pb、Bi等有价金属的氧化物同样也被还原成单质形式进入铅铋合金中。煤的灰分以及少量砷、铋、铅的氧化物与纯碱反应所生成的多泡质轻的“泡渣”，浮在铋液表面。还原完成后，扒出泡渣，在氧化吹炼温度650℃~800℃隔焰的条件下，向铋液中鼓入一次空气，使铋挥发产生大量铋蒸汽，同时向反应器通入二次空气，使铋蒸汽氧化生成三氧化二铋，利用铋氧化产生的大量热维持反应器必须的温度和炉内铋液温度。由于融体表面金属铋的浓度占绝对优势，金属铋性质比铅、铋活泼，使合金液中的铋氧化成三氧化二铋挥发进入烟尘，铅、铋则留在反应器底铅中，实现一炉两用。其中所述还原熔炼、氧化吹炼所用的反应器可为鼓风机、反射炉、底吹炉、侧吹炉或顶吹炉，优选为反射炉或底吹炉。

[0051] 以下是本发明的实施例。

[0052] 实施例1

[0053] 以国内某铅锌冶炼厂含砷烟灰为例，其以质量百分比计包括以下主要成分：Pb 5.26%，As 39.65%，Sn 0.5%，Sb 29.36%，Zn 0.12%，Se 0.04%。

[0054] 称取一定质量的该高砷铋烟尘于反应釜内，按液固体积质量比10:1 (ml:g)、搅拌速度700r/min、NaOH浓度1mol/L、浸出温度80℃、浸出时间2h的条件进行浸出实验。浸出结束后，移出料浆过滤分离；测得砷浸出率72.36%，浸出液中各元素浓度：Pb 86.00ppm，Se 1.80ppm，Zn 20ppm，Sb 1.36g/L，As 28.69g/L。

[0055] 将所得浸出液采用催化氧化的方法将As³⁺氧化成As⁵⁺，控制的条件为，氧气流量为5L/min，As与Mn的摩尔比控制在10:1，催化氧化体系温度控制在90℃，结果表明，As³⁺的转化率为98.45%。

[0056] 氧化后液固砷采用分布结晶法的方法合成高稳定性固砷矿物，控制条件为将初始pH值调至1.5，加入硝酸铁溶液和碳酸钠，Fe/As摩尔比为2.5，反应温度为85℃，反应时间为

4h,搅拌速度200r/min,硝酸铁溶液的加入速度为8ml/min,碳酸钠的加入速度为8ml/min。合成的固砷矿物符合GB5085.3-2007(固体废物鉴别标准-浸出毒性鉴别)规定,可安全堆存。

[0057] 浸出渣按照液固体积质量比5:1(ml:g)采用流态化洗涤塔洗涤浸出渣2次,洗渣含可溶砷0.1%。

[0058] 洗渣干燥后配入木炭、煤和纯碱,在1200℃反射炉内进行还原熔炼,熔炼生成泡渣、铅锑合金和烟尘。泡渣送铅冶炼,烟尘返回还原熔炼或常压碱浸,铅锑合金进入氧化吹炼工序。在氧化吹炼温度700℃的隔焰条件下,向铅锑合金中鼓入一次空气,同时向反应器通入二次空气,使锑蒸汽氧化生成三氧化二锑。

[0059] 生成的三氧化二锑作为锑白产品。吹炼渣返还原熔炼系统,而氧化吹炼后的粗铅送铅精炼系统。其中铅锑合金中Pb含24.38%,Sb含70.46%,As含3.08%;生成的锑白粉符合GB/T 4062-2013中规定的牌号为Sb₂O₃ 99.00的锑白粉;粗铅中含Pb97.21%,含Sb1.08%,含As 0.37%。

[0060] 实施例2

[0061] 以国内某铅锌冶炼厂含砷烟灰为例,其以质量百分比计包括以下主要成分:Pb 10.39%,As 34.59%,Sn 1.45%,Sb 20.54%,Zn 0.11%,Se 0.24%。

[0062] 称取一定质量的该高砷锑烟尘于反应釜内,按液固体积质量比10:1(ml:g)、搅拌速度700r/min、NaOH浓度3mol/L、浸出温度50℃、浸出时间4h的条件进行浸出实验。浸出结束后,移出料浆过滤分离;测得砷浸出率52.06%.,浸出液中各元素浓度Pb 87ppm,Se 0.52ppm,Zn 71ppm,Sb 1.24g/L,As 18.01g/L。

[0063] 浸出液采用催化氧化的方法将As³⁺氧化成As⁵⁺,控制的条件为,氧气流量为10L/min,As与Mn的摩尔比控制在40:1,催化氧化体系温度控制在30℃,结果表明,As³⁺的转化率为92.31%。

[0064] 氧化后液固砷采用分布结晶法的方法合成高稳定性固砷矿物,控制条件为将初始pH值调至2,加入硝酸铁溶液和碳酸钠,Fe/As摩尔比为6,反应温度为120℃,反应时间为4h,搅拌速度350r/min,硝酸铁溶液的加入速度为5ml/min,碳酸钠的加入速度为5ml/min。合成的固砷矿物符合GB5085.3-2007(固体废物鉴别标准-浸出毒性鉴别)规定,可安全堆存。

[0065] 浸出渣按照液固体积质量比5:1(ml:g)采用流态化洗涤塔洗涤浸出渣2次,洗渣含可溶砷0.1%。

[0066] 洗渣干燥后配入木炭、煤和纯碱,在1150℃反射炉内进行还原熔炼,熔炼生成泡渣、铅锑合金和烟尘。泡渣送铅冶炼,烟尘返回还原熔炼或常压碱浸,铅锑合金进入氧化吹炼工序。在氧化吹炼温度800℃的隔焰条件下,向合金中鼓入一次空气,同时向反应器通入二次空气,使锑蒸汽氧化生成三氧化二锑。

[0067] 生成的三氧化二锑作为锑白产品。吹炼渣返还原熔炼系统,而氧化吹炼后的粗铅送铅精炼系统。其中铅锑合金中Pb含29.36%,Sb含63.89%,As含4.67%;生成的锑白粉符合GB/T 4062-2013中规定的牌号为Sb₂O₃ 99.00的锑白粉;粗铅中含Pb96.14%,含Sb2.61%,含As 0.46%。

[0068] 实施例3

[0069] 以国内某铅锌冶炼厂含砷烟灰为例,其以质量百分比计包括以下主要成分:Pb

19.57%, As 24.26%, Sn 1.47%, Sb 30.45%, Zn 0.16%, Se 0.21%。

[0070] 称取一定质量的该高砷锑烟尘于反应釜内,按液固体积质量比5:1 (ml:g)、搅拌速度1000r/min、NaOH浓度1mol/L、浸出温度30℃、浸出时间2h的条件进行浸出实验。浸出结束后,移出料浆过滤分离;测得砷浸出率42.26%.,浸出液中各元素浓度Pb 124ppm, Se0.67ppm, Zn 107ppm, Sb 2.02g/L, As 10.25g/L。

[0071] 将所得浸出液采用催化氧化的方法将 As^{3+} 氧化成 As^{5+} ,控制的条件为,氧气流量为1L/min, As与Mn的摩尔比控制在20:1,催化氧化体系温度控制在120℃,结果表明, As^{3+} 的转化率为89.36%。

[0072] 氧化后液固砷采用分布结晶法的方法合成高稳定性固砷矿物,控制条件为将初始pH值调至2,加入硝酸铁溶液和碳酸钠,Fe/As摩尔比为8,反应温度为120℃,反应时间为4h,搅拌速度200r/min,硝酸铁溶液的加入速度为10ml/min,碳酸钠的加入速度为10ml/min。合成的固砷矿物符合GB5085.3-2007(固体废物鉴别标准-浸出毒性鉴别)规定,可安全堆存。

[0073] 浸出渣按照液固体积质量比5:1 (ml:g)采用流态化洗涤塔洗涤浸出渣2次,洗渣含可溶砷0.1%。

[0074] 洗渣干燥后配入木炭、煤和纯碱,在1200℃反射炉内进行还原熔炼,熔炼生成泡渣、铅锑合金和烟尘。泡渣送铅冶炼,烟尘返回还原熔炼或常压碱浸,铅锑合金进入氧化吹炼工序。在氧化吹炼温度650℃的隔焰条件下,向合金中鼓入一次空气,同时向反应器通入二次空气,使锑蒸汽氧化生成三氧化二锑。

[0075] 生成的三氧化二锑作为锑白产品。吹炼渣返还原熔炼系统,而氧化吹炼后的粗铅送铅精炼系统。其中铅锑合金中Pb含27.89%,Sb含66.96%,As含4.21%;生成的锑白粉符合GB/T 4062-2013中规定的牌号为Sb₂O₃ 99.00的锑白粉;粗铅中含Pb96.69%,含Sb2.12%,含As 0.49%。

[0076] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。

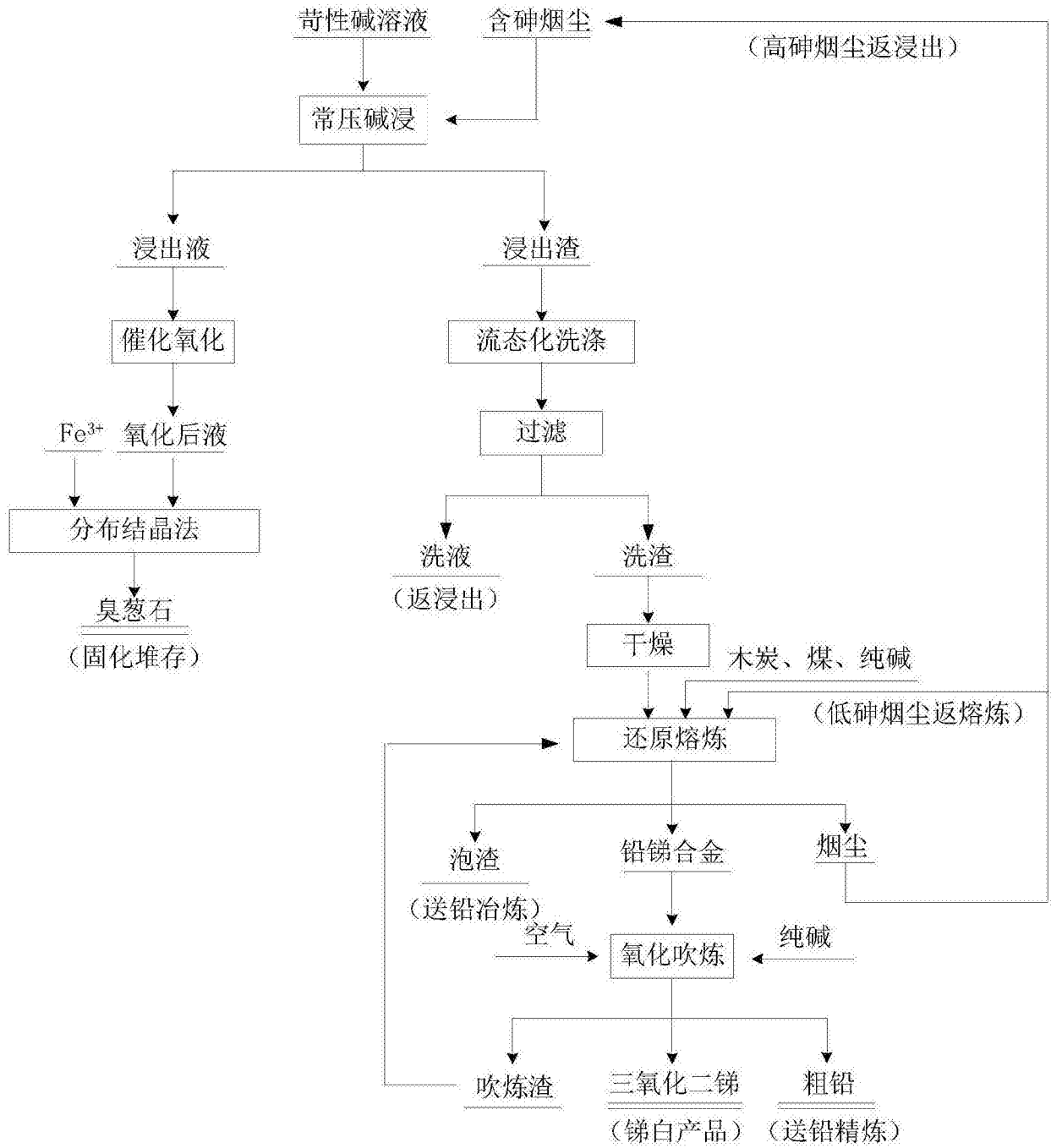


图1