



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115231602 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 25

(21) 申请号 202211085898.8 *C01D 5/00* (2006.01)

(22) 申请日 2022.09.06 *C01G 9/06* (2006.01)

(71) 申请人 昆明冶金研究院有限公司 *C22B 7/00* (2006.01)

地址 650021 云南省昆明市五华区圆通北路86号 *C22B 19/20* (2006.01)

*C22B 19/30* (2006.01)

*C25C 1/16* (2006.01)

(72) 发明人 冯炜光 胥福顺 岳有成 包崇军 *C22B 26/22* (2006.01)

和晓才 孙彦华 刁微之 陈新 *C22B 26/20* (2006.01)

张永平 李玉章 周娴 闫森

李雨耕 雷华志 李星华

(74) 专利代理机构 云南律翔知识产权代理事务所(普通合伙) 53219

专利代理师 谢乔良

(51) Int.Cl.

*C01F 11/22* (2006.01)

*C01D 3/04* (2006.01)

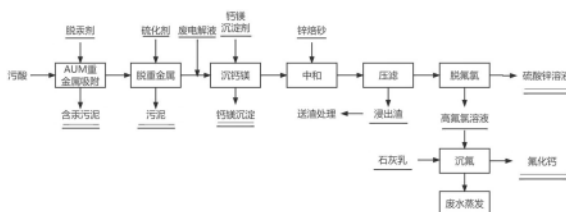
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种铅锌冶炼废酸资源化利用的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铅锌冶炼废酸资源化利用的方法,包括:(1)废酸预处理,分步脱除重金属,降低后续有价金属回收处理难度;(2)废酸加入锌焙砂中和,回收硫酸,控制硅的溶解,避免对后续工序造成影响;(3)通过电渗析脱除氟氯杂质,产生的硫酸锌溶液回净化系统使用,含氟氯废水沉氟后蒸发制盐。根据本发明提供的资源化方法,实现了废水零排放,有价资源得到充分利用,无石膏渣产生。



1. 一种铅锌冶炼废酸资源化利用的方法,其特征在于,所述的铅锌冶炼废酸资源化利用的方法包括前处理、主反应和后处理步骤,具体包括:

A、前处理:

1) 将待处理铅锌冶炼废酸中加入脱汞药剂,经搅拌、静置、沉淀脱除汞、镉化合物得到物料a;

2) 物料a中加入脱重金属药剂脱除其余重金属化合物得到物料b;

3) 物料b中加入废电解液及钙镁沉淀剂和晶种,脱除钙镁得到物料c;

B、主反应:物料c中加入锌焙砂或氧化锌粉,在pH为3~5环境下进行中和反应,经絮凝沉降后得到上清液d和渣浆e;渣浆e经压滤后送至浸出渣处理;

C、后处理:

1) 将上清液d进入脱氟氯装置分离得到脱氟氯后液f和含氟氯杂质废液g;

2) 将脱氟氯后液f经净化处理后进入锌电积系统;

3) 含氟氯杂质废液g中加入脱氟剂得到氟化钙h和剩余废水i,氟化钙h用于制备打渣剂;剩余废水i送至蒸发制盐系统得到氯化钠和硫酸钠。

2. 根据权利要求1所述的铅锌冶炼废酸资源化利用的方法,其特征在于,A步骤1)中所述的脱汞药剂是由40%的二甲基二硫代氨基甲酸钠50~70份、5~8%的硫脲8~12份、20%硫化铵10~30份、0.2%阳离子聚丙烯酰胺8~12份组成的混合溶液。

3. 根据权利要求1或2所述的铅锌冶炼废酸资源化利用的方法,其特征在于,所述的脱汞药剂是由40%的二甲基二硫代氨基甲酸钠60份、5~8%的硫脲10份、20%硫化铵20份、0.2%阳离子聚丙烯酰胺10份组成的混合溶液。

4. 根据权利要求1或2所述的铅锌冶炼废酸资源化利用的方法,其特征在于,所述的脱汞药剂的加入量为0.01~0.02%。

5. 根据权利要求1所述的铅锌冶炼废酸资源化利用的方法,其特征在于,A步骤2)中所述的脱重金属药剂为硫化氢、硫化钠和硫氢化钠中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的铅锌冶炼废酸资源化利用的方法,其特征在于,A步骤3)中所述的钙镁沉淀剂为氟化氢、氟化钠和氟化钾中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的铅锌冶炼废酸资源化利用的方法,其特征在于,A步骤3)中所述的晶种为沉淀产生的氟化钙和氟化镁泥浆。

8. 根据权利要求1所述的铅锌冶炼废酸资源化利用的方法,其特征在于,B步骤中物料c与加入的锌焙砂或氧化锌粉液固体积比为10:(1~2)。

## 一种铅锌冶炼废酸资源化利用的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于冶金技术领域,具体涉及一种铅锌冶炼废酸资源化利用的方法。

### 背景技术

[0002] 废酸广泛存在于铅、锌冶炼行业,其中最典型的是烟气净化产生的污酸和锌电积产生的废电解液。烟气净化过程中产生大量的污酸,含有铅、汞、硒、银等有价金属,也含有砷、氯、氟等污染物,具有污染物浓度高、成分复杂性质各异的特点,对周围环境易造成严重危害。锌电积过程中,电解液经历浸出-净化-电积-浸出的循环过程,矿物中的部分杂质在电解液中富集并影响生产,典型的杂质如镁、钙、氟、氯等,通常排放一部分废电解液而维持系统中杂质的平衡。

[0003] 传统技术是石灰+铁盐法,该方法虽然能使废酸经处理后达到国家排放标准,但废酸中的硫酸、有价金属未得到有效利用,且转化成危废石膏渣(其中含有汞、砷、氟等有害元素),造成固废污染。该方法一般是经过多段石灰中和,一段石灰中和控制PH值3~4,主要生成石膏渣,二段石灰中和控制PH值10~11,产生危废中和渣,重金属主要在此段沉降,后再经过加铁盐、硫化钠等处理直至水质达标。目前,改进的石灰+铁盐法是先经过硫化脱除重金属,再进行石灰中和,同样存在硫酸资源未得到充分利用的问题,产生大量的石膏渣。

[0004] 污酸中重金属及氟、氯杂质的脱除,有利于污酸回收利用,提高资源利用率、减少废物的产生量。污酸中脱除杂质的难点是氟、氯,脱除氟、氯杂质目前的方法主要有:一是物理脱除法,通过热气吹脱和膜过滤的方法,热气吹脱效率低,热量消耗大,而膜过滤存在分离效果差等问题;二是化学沉淀法,通过加入铋盐、钙盐、稀土脱除剂等方式,将氟、氯杂质沉淀出来,存在引入新的杂质元素、成本高、氟氯转移污染等问题。废电解液中有约50g/L的锌、150mg/L的硫酸及杂质镁、钙、氟、氯等,杂质的脱除方法主要有:一是化学沉淀法,需针对不同的杂质加入不同的药剂,处理流程长,同时引入新的杂质;二是物理脱除法,通过冷冻降温,使废电解液中的杂质以盐的形式结晶析出,存在能耗高,处理效率低,锌也随杂质一起析出等问题。

[0005] 针对有色金属冶炼企业产生的废水中酸度高、氟氯离子浓度高、成分复杂的特点,提出一种工艺简单、操作方便、成本低廉,且能够同时实现冶炼废酸资源化处理方法,对于冶炼污酸废水的有效处理和重要资源的回收再利用具有十分重要的意义。因此,开发一种能解决上述技术问题的方法是非常必要的。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种铅锌冶炼废酸资源化利用的方法。

[0007] 本发明的目的是这样实现的,所述的铅锌冶炼废酸资源化利用的方法包括前处理、主反应和后处理步骤,具体包括:

#### A、前处理:

1) 将待处理铅锌冶炼废酸中加入脱汞药剂,经搅拌、静置、沉淀脱除汞、镉化合物

得到物料a;

2) 物料a中加入脱重金属药剂脱除其余重金属化合物得到物料b;

3) 物料b中加入废电解液、钙镁沉淀剂和晶种,脱除钙镁得到物料c;

B、主反应:物料c中加入锌焙砂或氧化锌粉,在pH为3~5环境下进行中和反应,经絮凝沉降后得到上清液d和渣浆e;渣浆e经压滤后送至浸出渣处理;

C、后处理:

1) 将上清液d进入脱氟氯装置分离得到脱氟氯后液f和含氟氯杂质废液g;

2) 将脱氟氯后液f经净化处理后进入锌电积系统;

3) 含氟氯杂质废液g中加入脱氟剂得到氟化钙h和剩余废水i,氟化钙h用于制备打渣剂;剩余废水i送至蒸发制盐系统得到氯化钠和硫酸钠。

[0008] 本发明所述的铅锌冶炼废酸资源化利用的方法,具体操作如下:

A、预处理

1) 污酸经两级分步脱除重金属,第一级加入0.01~0.02%的脱汞药剂,主要脱除汞、镉杂质,第二级加入脱重金属药剂,脱除其余重金属;

2) 与废电解液进行混合,加入钙、镁沉淀剂及晶种,形成氟化钙及氟化镁,用于制备打渣剂。

[0009] B、中和

1) 脱除重金属后的废酸加入锌焙砂或氧化锌粉中和,控制过程PH为3~5,中和后PH为4~5,液固比为10:1~10:2;

2) 加入0.005~0.007%的聚丙烯酰胺搅拌均匀后沉降2~3小时;

3) 上清液送去脱氟氯;

4) 渣浆进行压滤,产生滤饼送至浸出渣处理。

[0010] C、脱氟氯

1) 中和液经过超滤降低颗粒物和胶体;

2) 中和液进入脱氟氯装置,将氟、氯等一价离子分离出来,将脱氟氯后液送至净化工序处理后,进入电解系统;

3) 含氟氯杂质的废液加入脱氟剂,氟以沉淀的方式分离;

4) 剩余废水送至蒸发制盐系统,生成氯化钠和硫酸钠。

[0011] 所述的废酸包括污酸及废电解液,污酸包括浓度为0.1g/L~5g/L的氟离子,浓度为0.3g/L~10g/L的氯离子,浓度为10~200g/L的硫酸的溶液;废电解液包括锌质量浓度为30~200g/L,浓度为0.01g/L~0.2g/L的氟离子,浓度为0.3g/L~2g/L的氯离子的溶液。

[0012] A步骤中所述的脱汞剂包括:40%的二甲基二硫代氨基甲酸钠60份、5~8%的硫脲10份、20%硫化铵20份、0.2%阳离子聚丙烯酰胺10份的混合溶液。

[0013] A步骤中所述的脱重金属药剂为硫化氢、硫化钠、硫氢化钠中的一种或几种。

[0014] A步骤中所述的钙镁沉淀剂为氟化氢、氟化钠、氟化钾中的一种或几种。

[0015] A步骤中所述的晶种为上次沉淀产生的氟化钙和氟化镁泥浆,加入量为溶液质量的0.1~0.2%。

[0016] B步骤中所述的中和过程PH控制方式为:在中和槽内预留上次中和液,液位为10~20%,同步加入废酸和焙砂,液固比为10:2~10:3,中和过程PH值维持在3以上,减少硅的溶

解。

[0017] C步骤2)中所述的脱氟氯装置为电渗析、扩散渗析中的一种,该装置有选择性的分离出氟、氯等一价离子。

[0018] 本发明工艺简单、操作方便、成本低廉,能够同时实现有价物资源化回收。

[0019] 本发明的有益效果:

1、本发明针对铅锌冶炼废酸的处理,提供了一种新的方法,实现了废水零排放,有价资源得到充分利用。

[0020] 2、污酸及废电解液中混合后,污酸中的杂质氟与废电解液中的钙镁充分反应并沉淀,沉淀用于制备铝熔炼打渣剂,充分利用资源,减少了处理费用。

[0021] 3、污酸中有价金属分步沉降,降低了后续处理难度。

[0022] 4、无危废石膏渣产生,减少处置费用。

[0023] 5、利用现有的生产物料锌焙砂回收硫酸,以硫酸锌的形式回答生产系统,充分利用现有锌冶炼设备,减少投资。

## 附图说明

[0024] 图1为本发明工艺流程示意图。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但不以任何方式对本发明加以限制,基于本发明教导所作的任何变换或替换,均属于本发明的保护范围。

[0026] 本发明所述的铅锌冶炼废酸资源化利用的方法包括前处理、主反应和后处理步骤,具体包括:

A、前处理:

1)将待处理铅锌冶炼废酸中加入脱汞药剂,经搅拌、静置、沉淀脱除汞、镉化合物得到物料a;

2)物料a中加入脱重金属药剂脱除其余重金属化合物得到物料b;

3)物料b中加入废电解液、钙镁沉淀剂和晶种,脱除钙镁得到物料c;

B、主反应:物料c中加入锌焙砂或氧化锌粉,在pH为3~5环境下进行中和反应,经絮凝沉降后得到上清液d和渣浆e;渣浆e经压滤后送至浸出渣处理;

C、后处理:

1)将上清液d进入脱氟氯装置分离得到脱氟氯后液f和含氟氯杂质废液g;

2)将脱氟氯后液f经净化处理后进入锌电积系统;

3)含氟氯杂质废液g中加入脱氟剂得到氟化钙h和剩余废水i,氟化钙h用于制备打渣剂;剩余废水i送至蒸发制盐系统得到氯化钠和硫酸钠。

[0027] A步骤1)中所述的脱汞药剂是由40%的二甲基二硫代氨基甲酸钠50~70份、5~8%的硫脲8~12份、20%硫化铵10~30份、0.2%阳离子聚丙烯酰胺8~12份组成的混合溶液。

[0028] 所述的脱汞药剂是由40%的二甲基二硫代氨基甲酸钠60份、5~8%的硫脲10份、20%硫化铵20份、0.2%阳离子聚丙烯酰胺10份组成的混合溶液。

[0029] 所述的脱汞药剂的加入量为0.01~0.02%。

- [0030] A步骤2)中所述的脱重金属药剂为硫化氢、硫化钠和硫氢化钠中的一种或几种。
- [0031] A步骤3)中所述的钙镁沉淀剂为氟化氢、氟化钠和氟化钾中的一种或几种。
- [0032] A步骤3)中所述的晶种为沉淀产生的氟化钙和氟化镁泥浆。
- [0033] B步骤中物料c与加入的锌焙砂或氧化锌粉液固体积比为10:(1~2)。
- [0034] B步骤中所述的絮凝剂为硫酸铝、氯化铝、硫酸铁、氯化铁、聚合硫酸铝、聚合氯化铁或聚合硫酸铁,加入量为物料c质量的0.005~0.007%。
- [0035] 下面以具体实施案例对本发明做进一步说明:

#### 实施例1

以某铅锌冶炼厂的废酸为处理对象,其污酸包括浓度为氟1g/L、氯8g/L、硫酸50g/L、镉1903mg/L、铅7.95mg/L、铁21.2mg/L、砷1520mg/L、汞0.7 mg/L,硒10.8 mg/L的溶液;废电解液包括锌40g/L、氟0.05g/L、氯0.8g/L、镁25.14g/L、钙0.35g/L、硒1.58mg/L、铅1.72mg/L、镉0.1mg/L、砷0.01mg/L的溶液。

#### [0036] (1)废酸预处理

1)污酸经两级分步脱除重金属,第一级加入0.01~0.02%的脱汞药剂,搅拌20分钟,静置30分钟,沉淀出汞和镉化合物,汞脱除率达到95%,镉脱除率达到60%;第二级加入脱重金属药剂,脱除其余重金属,脱重金属后液体中杂质含量为:镉18mg/L,铅0.08mg/L,铁8.7mg/L,砷11.5mg/L,汞0.04 μg/L,硒1.48 mg/L。

[0037] 2)该厂污酸排放量为300m<sup>3</sup>/d,废电解液排放量为50m<sup>3</sup>/d,污酸与废电解液混合;上次除钙镁的泥浆按溶液质量的0.1~0.2%加入到50m<sup>3</sup>混合液中,并搅拌均匀;加入改性剂木炭粉10kg;缓慢加入0.8m<sup>3</sup>浓度为40%的氢氟酸,搅拌均匀后静置0.5~1小时;混合液压滤,分离出沉淀物并用于铝熔炼打渣剂,清液送下一步工序。

#### [0038] (2)中和

1)在中和槽内预留上次中和液,液位为10~20%,同步加入废酸和焙砂,液固比为10:2~10:3,中和过程PH值维持在3以上;中和后PH为4~5,液固比为10:1~10:2。

[0039] 2)加入0.005~0.007%的絮凝剂搅拌均匀后沉降2~3小时。

[0040] 3)上清液送去脱氟氯。

[0041] 4)渣浆进行压滤,产生滤饼送至浸出渣处理。

#### [0042] (3)脱氟氯

1)中和液经过超滤降低颗粒物和胶体;

2)中和液进入电渗析装置脱氟氯,分离氟、氯等一价离子,脱除率为85~90%,经多次循环后,中和液的氟含量降至50mg/L,氯含量降至200mg/L;将脱氟氯后液送至净化工序处理后,进入电解系统;

3)含氟氯杂质的废液加入脱氟剂,氟以沉淀的方式分离;

4)剩余废水送至蒸发制盐系统,生成氯化钠和硫酸钠。

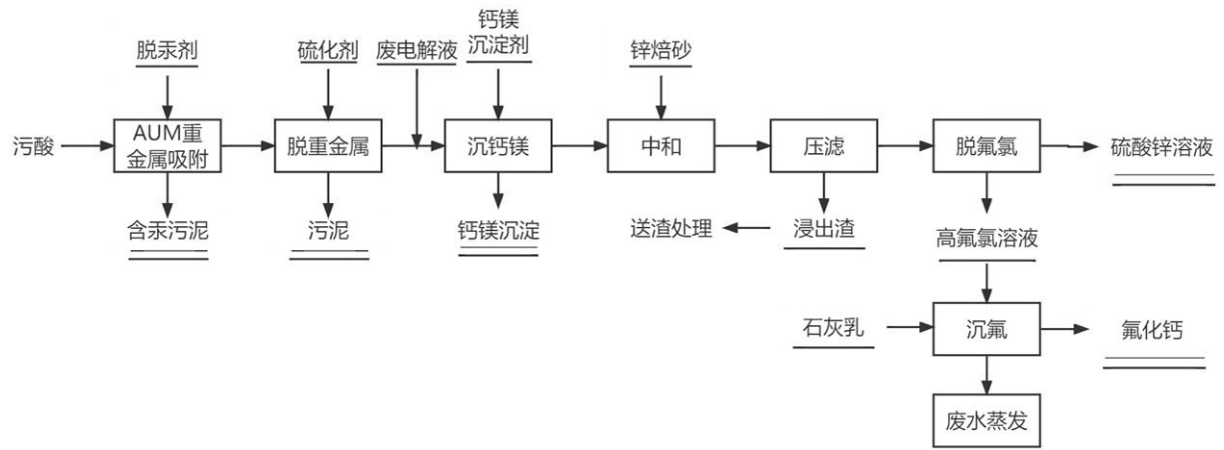


图1