



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114737062 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 12

(21) 申请号 202210385126.X

C22B 23/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.13

C01G 49/02 (2006.01)

(71) 申请人 东北大学

C01G 49/00 (2006.01)

地址 110819 辽宁省沈阳市和平区文化路
三巷11号

C01D 5/00 (2006.01)

(72) 发明人 杨洪英 胡深 张勤

(74) 专利代理机构 北京睿智保诚专利代理事务
所(普通合伙) 11732

专利代理师 马欢欢

(51) Int. Cl.

C22B 7/04 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

C22B 30/04 (2006.01)

C22B 19/30 (2006.01)

C22B 19/20 (2006.01)

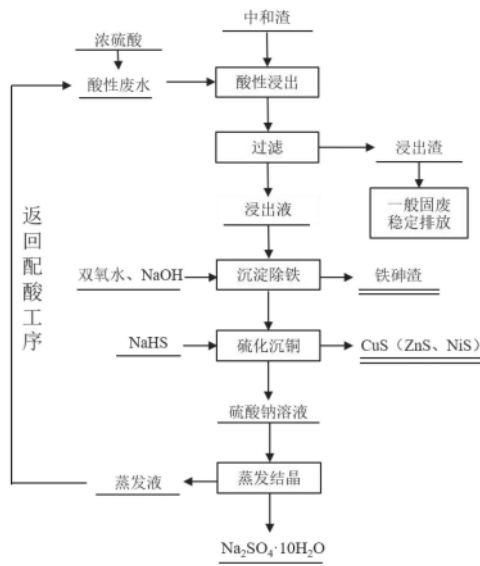
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种从处理矿山酸性废水产出的中和渣中
综合回收有价元素的方法

(57) 摘要

本发明涉及有色冶金废渣综合回收利用技术
领域,尤其涉及一种从处理矿山酸性废水产
出的中和渣中回收有价元素的方法。该方法
包括:中和渣酸性浸出→中和除铁砷→硫化
收铜→蒸发结晶几个工序进行综合回收渣
中富集的铜、铁及少量的砷、锌、镍等有
价元素,铜、铁的回收率在95%以上,脱
砷率达90%以上。利用本发明提供的综合
回收有价元素的方法,浸出渣可作为一般
固废稳定堆存避免重金属污染,同时渣中
有价元素找到可二次利用的途径,提升资
源利用率。工程流程合理,成本低廉,金
属回收率高,“三废”处理成本低,对环
境保护、资源回收利用及经济效益提升意
义重大。



1. 一种从处理矿山酸性废水产出的中和渣中回收有价元素的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 酸性浸出

将浸出剂与中和渣混合后反应,得到硫酸钙和浸出液;

(2) 中和除砷

将浸出液与双氧水反应后进行过滤,得到铁砷渣和含铜、锌、镍的溶液;

(3) 硫化收铜

将含铜、锌、镍的溶液和硫化氢反应,得到硫化渣和硫酸钠溶液;

(4) 蒸发结晶

将硫酸钠溶液进行蒸发结晶,得到十水合硫酸钠晶体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述浸出剂为原矿山酸性废水和浓硫酸的混合液,所述混合液的 $\text{pH} \leq 2$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)浸出剂与中和渣的质量比为3~6:1,反应的温度为25~80℃,反应的时间为60~180min,搅拌速度为200~300r/min。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述反应在 pH 为3.2~4.5的条件下进行。

5. 根据权利要求1或2或4所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)双氧水和浸出液的体积比为5~25:1000,反应的时间为20~40min。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述步骤(3)硫化氢和含铜、锌、镍的溶液用量比为1~6g:1L,反应的时间为10~30min。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述步骤(4)蒸发结晶得到的蒸发液回用配置浸出剂或直接排放。

一种从处理矿山酸性废水产出的中和渣中综合回收有价元素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有色冶金废渣综合利用技术领域,尤其涉及一种从处理 矿山酸性废水产出的中和渣中回收有价元素的方法。

背景技术

[0002] 当前,科研人员对冶炼酸性废水的无害化处理相关研究很多,但针对中和 渣无害化治理和资源回收的研究却近乎空白。因此,采用本方法对中和渣中的 有价元素进行无害化处理并回收,对保护环境、绿色冶金和资源回收具有十分 重要的意义。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种从处理矿山酸性废水产出的中和渣中回收 有价元素的方法。

[0004] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0005] 本发明提供了一种从处理矿山酸性废水产出的中和渣中回收有价元素 的方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 酸性浸出

[0007] 将浸出剂与中和渣混合后反应,得到硫酸钙和浸出液;

[0008] (2) 中和除砷

[0009] 将浸出液与双氧水反应后进行过滤,得到铁砷渣和含铜、锌、镍的溶液;

[0010] (3) 硫化收铜

[0011] 将含铜、锌、镍的溶液和硫化氢钠反应,得到硫化渣和硫酸钠溶液;

[0012] (4) 蒸发结晶

[0013] 将硫酸钠溶液进行蒸发结晶,得到十水合硫酸钠晶体。

[0014] 优选的,所述浸出剂为原矿山酸性废水和浓硫酸的混合液,所述混合液 的 $\text{pH} \leq 2$ 。

[0015] 优选的,所述步骤(1) 浸出剂与中和渣的质量比为3~6:1,反应的温度 为25~80 $^{\circ}\text{C}$,反应的时间为60~180min,搅拌速度为200~300r/min。

[0016] 优选的,所述步骤(2) 所述反应在 pH 为3.2~4.5的条件下进行。

[0017] 优选的,所述步骤(2) 双氧水和浸出液的体积比为5~25:1000,反应 的时间为20~40min。

[0018] 优选的,所述步骤(3) 硫化氢钠和含铜、锌、镍的溶液用量比为1~6g: 1L,反应的时间为10~30min。

[0019] 优选的,所述步骤(4) 蒸发结晶得到的蒸发液回用配置浸出剂或直接 排放。

[0020] 经由上述的技术方案可知,与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0021] 本发明对中和渣的难处理问题提出了一种新的工艺,通过对中和渣采用 酸性浸出→中和除铁砷→硫化收铜→蒸发结晶几个步骤将中和渣中的铜、铁、砷、锌、镍等有价金

属进行充分有效回收,采用本发明提出的工艺方法,铜回收率可达99%以上,铁为96%、砷为89%、锌为90%、镍为94%。氢 氧化铁、砷酸铁、硫化渣、硫酸钠晶体回收,硫化渣铜品位达57%。本发明的方法实现了对中和渣的资源化回收,避免了砷对环境的污染。本发明将蒸 发出的水回用与原矿山酸性废水和浓硫酸配置浸出剂,从而实现整个流程基 本无废水,进一步减轻了生产过程对环境的影响。

[0022] 此外,本发明的方法除了实现对中和渣中各有价金属的综合回收外,还 对砷也进行了回收,特别适用于处理含砷高的中和渣。另外,该类渣在酸性 浸出过程中得到的浸出渣通过国家标准HJ/T299-2007毒性检测,可作为一 般固废稳定排放。利用本发明提供的综合回收有价元素的方法,工艺流程合 理,金属回收率高,“三废”处理成本低,具有显著的经济效益和社会效益。

附图说明

[0023] 图1为本发明的从处理矿山酸性废水产出的中和渣中回收有价元素的工 艺流程图。

具体实施方式

[0024] 本发明提供了一种从处理矿山酸性废水产出的中和渣中回收有价元素 的方法,包括以下步骤:

[0025] (1) 酸性浸出

[0026] 将浸出剂与中和渣混合后反应,得到硫酸钙和浸出液;

[0027] (2) 中和除砷

[0028] 将浸出液与双氧水反应后进行过滤,得到铁砷渣和含铜、锌、镍的溶液;

[0029] (3) 硫化收铜

[0030] 将含铜、锌、镍的溶液和硫化氢反应,得到硫化渣和硫酸钠溶液;

[0031] (4) 蒸发结晶

[0032] 将硫酸钠溶液进行蒸发结晶,得到十水合硫酸钠晶体。

[0033] 在本发明中,所述浸出剂为原矿山酸性废水和浓硫酸的混合液,所述混 合液的pH ≤ 2 。

[0034] 在本发明中,所述浓硫酸的质量分数为70~90%,优选为75~85%。

[0035] 在本发明中,所述原矿山酸性废水含镍50~70mg/L、铜2800~3200mg/L、 锌240~260mg/L、铁3000~3500mg/L、铅300~360mg/L、砷1100~1500mg/L。

[0036] 在本发明中,所述步骤(1)浸出剂与中和渣的质量比为3~6:1,优选为 5~6:1,反 应的温度为25~80℃,优选为40~60℃,反应的时间为60~180min, 优选为90~120min,搅 拌速度为200~300r/min,优选为220~270r/min。

[0037] 在本发明中,步骤(2)所述反应在pH为3.2~4.5的条件下进行,优选 为pH为3.4~ 4。

[0038] 在本发明中,所述步骤(2)双氧水和浸出液的体积比为5~25:1000, 优选为10~ 20:1000,反应的时间为20~40min,优选为25~35min。

[0039] 在本发明中,所述步骤(3)硫化氢和含铜、锌、镍的溶液用量比为 1~6g:1L,优

选为4~5g:1L,反应的时间为10~30min,优选为15~25min。

[0040] 在本发明中,所述步骤(4)蒸发结晶得到的蒸发液回用配置浸出剂或 直接排放。

[0041] 下面结合实施例对本发明提供的技术方案进行详细的说明,但是不能把 它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0042] 本发明实施例1~3采用的处理矿山酸性废水产出的中和渣的主要成分及 含量如表1:

[0043] 表1处理矿山酸性废水产出的中和渣的主要成分及含量

主要元素	Ca	S	Fe	Cu	As	Zn	Ni
含量(%)	40.67	28.53	5.79	2.43	0.24	0.07	0.06

[0045] 实施例1

[0046] 取30g处理矿山酸性废水产出的中和渣,加入原矿山酸性废水和质量分 数70%的硫酸混合得到pH=2的浸出剂,浸出剂与中和渣的质量比6:1,原 矿山酸性废水含镍50mg/L、铜2804mg/L、锌260mg/L、铁3500mg/L、铅 310mg/L、砷1135mg/L;在30℃下浸出60min,搅 拌速度为200r/min;过 滤后得到富铜、铁及少量砷、锌、镍的浸出液和硫酸钙浸出渣,浸出 渣经 HJ/T299-2007国标检测后达标,作为一般固废稳定排放;

[0047] 按照双氧水和浸出液的体积比为5:1000混合后,在pH=3.2的条件下 反应20min 后过滤,得到铁砷渣和含铜、锌、镍的溶液;

[0048] 将含铜、锌、镍的溶液和硫化钠反应,硫化钠的用量为1g/L,得到 硫化渣和硫 酸钠溶液,硫化渣的成分主要为硫化铜,夹杂少量硫化锌、硫化 镍;

[0049] 将硫酸钠溶液进行蒸发结晶,得到十水合硫酸钠晶体和蒸发液,蒸发液 回用配置 浸出剂。

[0050] 经检测,整个工艺铜回收率为99.42%,铁为96.72%、砷为88.89%、锌 为 81.54%、镍为87.50%。硫化渣铜品位达56.45%,无废水排放。

[0051] 实施例2

[0052] 取30g处理矿山酸性废水产出的中和渣,加入原矿山酸性废水和质量分 数80%的 硫酸混合得到pH=1.5的浸出剂,浸出剂与中和渣的质量比4.5:1,原矿山酸性废水含镍 61mg/L、铜3000mg/L、锌250mg/L、铁3262mg/L、铅 347mg/L、砷1337mg/L;在60℃下浸出 120min,搅拌速度为250r/min;过 滤后得到富铜、铁及少量砷、锌、镍的浸出液和硫酸钙浸 出渣,浸出渣经 HJ/T299-2007国标检测后达标,作为一般固废稳定排放;

[0053] 按照双氧水和浸出液的体积比为15:1000混合后,在pH=4的条件下反 应30min后 过滤,得到铁砷渣和含铜、锌、镍的溶液;

[0054] 将含铜、锌、镍的溶液和硫化钠反应,硫化钠的用量为3g/L,得到 硫化渣和硫 酸钠溶液,硫化渣的成分主要为硫化铜,夹杂少量硫化锌、硫化 镍;

[0055] 将硫酸钠溶液进行蒸发结晶,得到十水合硫酸钠晶体和蒸发液,蒸发液 回用配置 浸出剂。

[0056] 经检测,整个工艺铜回收率可达99.13%,铁94.47%、砷87.72%、锌 84.62%、镍 94.64%。硫化渣铜品位达57.33%,无废水排放。

[0057] 实施例3

[0058] 取30g处理矿山酸性废水产出的中和渣,加入原矿山酸性废水和质量分 数90%的

硫酸混合得到pH=1的浸出剂,浸出剂与中和渣的质量比3:1,原 矿山酸性废水含镍70mg/L、铜3200mg/L、锌240mg/L、铁3003mg/L、铅 360mg/L、砷1500mg/L;在80℃下浸出180min,搅拌速度为300r/min;过 滤后得到富铜、铁及少量砷、锌、镍的浸出液和硫酸钙浸出渣,浸出渣经 HJ/T299-2007国标检测后达标,作为一般固废稳定排放;

[0059] 按照双氧水和浸出液的体积比为25:1000混合后,在pH=4.5的条件下 反应40min后过滤,得到铁砷渣和含铜、锌、镍的溶液;

[0060] 将含铜、锌、镍的溶液和硫化钠反应,硫化钠的用量为6g/L,得到 硫化渣和硫酸钠溶液,硫化渣的成分主要为硫化铜,夹杂少量硫化锌、硫化 镍;

[0061] 将硫酸钠溶液进行蒸发结晶,得到十水合硫酸钠晶体和蒸发液,蒸发液 回用配置浸出剂。

[0062] 经检测,整个工艺铜回收率可达99.21%,铁97.06%、砷89.11%、锌 88.46%、镍 94.62%。硫化渣铜品位达55.51%,无废水排放。

[0063] 由以上实施例可知,本发明提供了一种从处理矿山酸性废水产出的中和 渣中回收有价元素的方法,采用本发明提出的工艺方法,铜回收率可达99% 以上,铁可达96%、砷可达89%、锌可达88%、镍可达94%。氢氧化铁、 砷酸铁、硫化渣、硫酸钠晶体回收,硫化渣铜品位达57%。本发明的方法实 现了对中和渣的资源化回收,避免了砷对环境的污染。

[0064] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普 通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润 饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

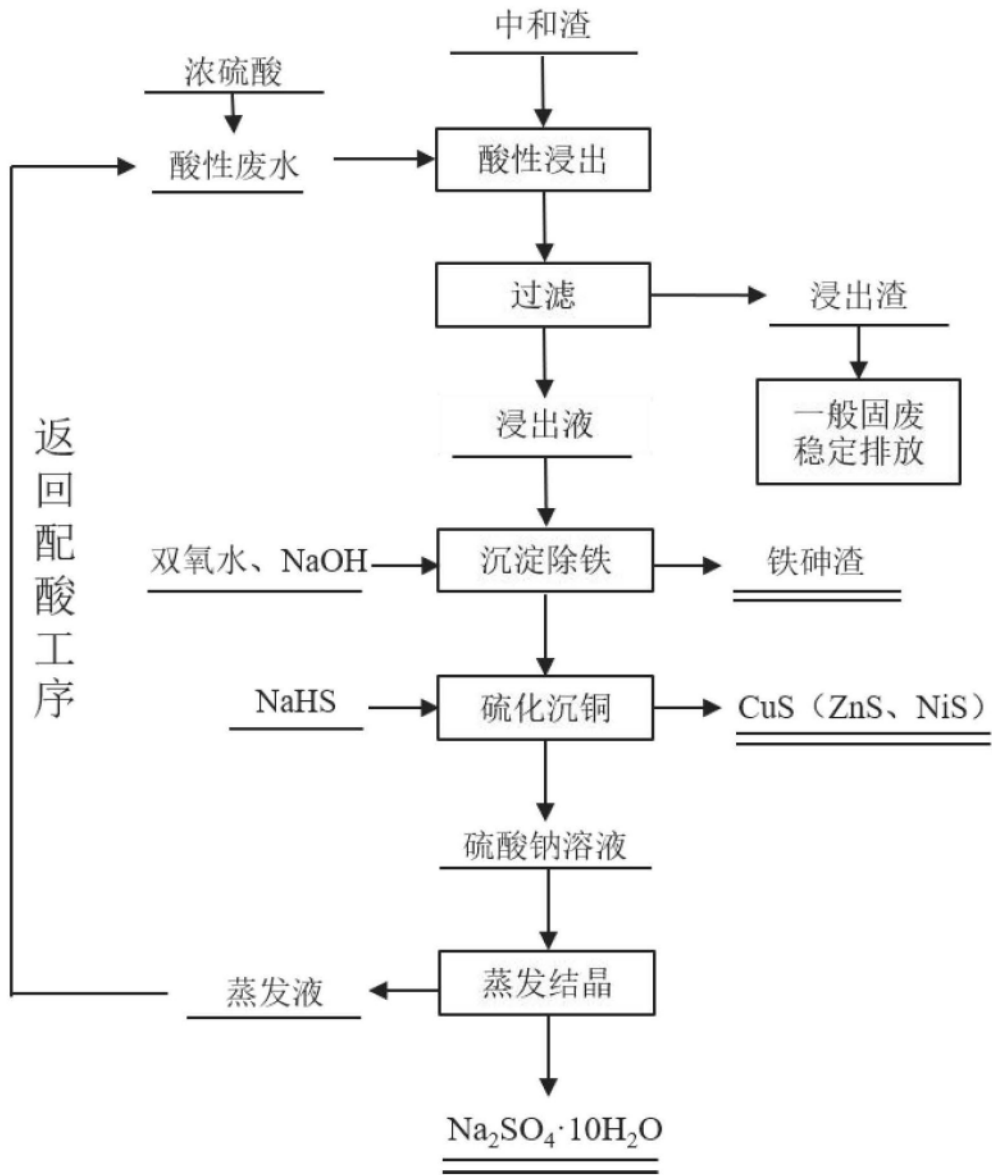


图1