



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107400781 A

(43)申请公布日 2017.11.28

(21)申请号 201710601260.8

(22)申请日 2017.07.21

(71)申请人 安阳市岷山有色金属有限责任公司

地址 455005 河南省安阳市龙安区马投涧
镇(安阳市产业集聚区)

(72)发明人 李先军 谭善乾 张华 陈清柏
朱献忠 何志军 郭朋辉

(74)专利代理机构 郑州大通专利商标代理有限
公司 41111

代理人 陈勇

(51)Int.Cl.

G22B 7/00(2006.01)

G22B 19/20(2006.01)

G22B 19/30(2006.01)

G25C 1/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法

(57)摘要

本发明提供一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,包括以下步骤:配料,一浸,二浸,除氯,氧化除铁,一段净化,二段净化,三段净化,电解;本发明提供的一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,对铅冶炼过程中产生的废料含锌物料进行回收,在回收锌的同时,铅也得到富集,生产过程中使用含硫酸的电解废液,对电解废液回收利用,增加收益且环保。

1. 一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,其特征在于,包括以下步骤:

a. 配料:对铅冶炼过程中产生的废料含锌物料进行配料,配料后的物料各组分的含量按质量百分比计, $55\% \leq \text{Zn} \leq 82\%$, $1\% < \text{Fe} < 5\%$, $12\% \leq \text{Pb} \leq 40\%$, $0 \leq \text{Sb} < 0.04\%$, $0 \leq \text{F} \leq 1.5\%$, $0 \leq \text{Cl} \leq 1.5\%$, $0 \leq \text{As} < 0.2\%$, $0 \leq \text{Ge} < 0.003\%$,其余为杂质;

b. 一浸:在配料后的物料中加入含硫酸的电解废液,PH控制在4.8~5.0,反应1小时,压滤得一浸液和一浸渣;

c. 二浸:在步骤b所得一浸渣中加入含硫酸的电解废液,温度升温至90~95℃,反应3~4小时,压滤得二浸液和二浸渣,所述二浸液返回步骤b中回收使用;

d. 除氯:在步骤b所得的一浸液中加入铜渣,用于除去一浸液中的氯离子,处理后的一浸液中氯离子含量小于350mg/l,压滤,得除氯后的一浸液和除氯压滤渣;

e. 氧化除铁:步骤d除氯后的一浸液采用针铁矿法或黄铵铁矾法除去一浸液中的二价铁离子,压滤,得氧化除铁后的一浸液和氧化除铁压滤渣;

f. 一段净化:将步骤e氧化除铁后的一浸液,在50~60℃条件下,加入锌粉搅拌20分钟,然后加入双飞粉搅拌10分钟,再加入锌粉搅拌20分钟,除去一浸液中的铜离子和镉离子,压滤后得一段净化液和一段压滤渣;

g. 二段净化:将步骤f所得一段净化液,加入高锰酸钾,搅拌并升温至75℃,然后加入硫酸铜和锌粉,除去一段净化液中的砷离子、锆离子和铈离子,压滤后得二段净化液和二段压滤渣;

h. 三段净化:将步骤g所得二段净化液,升温至85~95℃,加入铈盐和锌粉,反应1小时,除去二段净化液中的钴离子、镍离子和镉离子,压滤后得硫酸锌溶液和三段压滤渣;

i. 电解:采用铅银合金为阳极,铝板为阴极,对步骤h所得硫酸锌溶液进行电解,阴极得到金属锌。

2. 根据权利要求1所述的一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,其特征在于,步骤c所述二浸渣返回铅冶炼系统使用。

3. 根据权利要求1所述的一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,其特征在于,步骤e所述针铁矿法为,除氯后的一浸液升温至70~80℃,在搅拌条件下加入双氧水,同时加入双飞粉控制PH为4.0~4.5,反应完全后,升温至80~85℃,压滤后得氧化除铁后的一浸液和压滤渣。

4. 根据权利要求1所述的一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,其特征在于,步骤e所述黄铵铁矾法为,除氯后的一浸液升温至70~80℃,加硫酸或含硫酸的电解废液调节PH为1.5~2.0,升温至85℃,加入二氧化锰和碳酸氢铵,反应3小时后,加入双飞粉调节PH至4.5~5.0,然后再加入高锰酸钾,反应20~30分钟后压滤得氧化除铁后的一浸液和压滤渣。

5. 根据权利要求1所述的一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,其特征在于,步骤g所述一段净化液加入高锰酸钾后搅拌20分钟以上再加入硫酸铜和锌粉。

6. 根据权利要求1所述的一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,其特征在于,步骤h所述铈盐为硫酸铈。

7. 根据权利要求1所述的一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,其特征在于,步骤d所述压滤后所得的除氯压滤渣、步骤e所述压滤后所得的氧化除铁压滤渣、步骤f所述一段压滤渣、步骤g所述二段压滤渣、步骤h所述三段压滤渣均返回铅冶炼系统使用。

一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属冶炼技术领域,具体涉及一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法。

背景技术

[0002] 目前大部分铅冶炼生产企业,在铅冶炼过程中产生的含锌废料,销售到全国各地电解锌厂家,电解锌厂家仅回收其中的锌,铅和其余有价金属则作为废料存在废渣中,不仅污染环境,也浪费资源。国内现有锌冶炼工艺以湿法为主,火法仍占30%,在锌冶炼工艺中会产生废水废渣,直接污染环境,且浪费资源。公布号为CN 103014350 B的中国专利公开了一种次氧化锌的回收利用方法,工艺流程主要为碱洗、浸出、除铁、三段净化除杂、离子交换除氟氯、锌电解,此工艺过程会产生大量的废水和废渣。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种制备过程无废水废渣,环保且经济效益好的铅冶炼废料含锌物料的回收方法。

[0004] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,包括以下步骤:

a. 配料:对铅冶炼过程中产生的废料含锌物料进行配料,配料后的物料各组分的含量按质量百分比计, $55\% \leq \text{Zn} \leq 82\%$, $1\% < \text{Fe} < 5\%$, $12\% \leq \text{Pb} \leq 40\%$, $0 \leq \text{Sb} < 0.04\%$, $0 \leq \text{F} \leq 1.5\%$, $0 \leq \text{Cl} \leq 1.5\%$, $0 \leq \text{As} < 0.2\%$, $0 \leq \text{Ge} < 0.003\%$,其余为杂质;

b. 一浸:在配料后的物料中加入含硫酸的电解废液,PH控制在4.8~5.0,反应1小时,压滤得一浸液和一浸渣;

c. 二浸:在步骤b所得一浸渣中加入含硫酸的电解废液,温度升温至90~95℃,反应3~4小时,压滤得二浸液和二浸渣,所述二浸液返回步骤b中回收使用;

d. 除氯:在步骤b所得的一浸液中加入铜渣,用于除去一浸液中的氯离子,处理后的一浸液中氯离子含量小于350mg/l,压滤,得除氯后的一浸液和除氯压滤渣;

e. 氧化除铁:步骤d除氯后的一浸液采用针铁矿法或黄铵铁矾法除去一浸液中的二价铁离子,压滤,得氧化除铁的一浸液和氧化除铁压滤渣;

f. 一段净化:将步骤e氧化除铁后的一浸液,在50~60℃条件下,加入锌粉搅拌20分钟,然后加入双飞粉搅拌10分钟,再加入锌粉搅拌20分钟,除去一浸液中的铜离子和镉离子,压滤后得一段净化液和一段压滤渣;

g. 二段净化:将步骤f所得一段净化液,加入高锰酸钾,搅拌并升温至75℃,然后加入硫酸铜和锌粉,除去一段净化液中的砷离子、锑离子和铋离子,压滤后得二段净化液和二段压滤渣;

h. 三段净化:将步骤g所得二段净化液,升温至85~95℃,加入铋盐和锌粉,反应1小时,除去二段净化液中的钴离子、镍离子和镉离子,压滤后得硫酸锌溶液和三段压滤渣;

i. 电解:采用铅银合金为阳极,铝板为阴极,对步骤h所得硫酸锌溶液进行电解,阴极

得到金属锌。

[0005] 进一步地,步骤c所述二浸渣返回铅冶炼系统使用。

[0006] 进一步地,步骤e所述针铁矿法为,除氯后的一浸液升温至70~80℃,在搅拌条件下加入双氧水,同时加入双飞粉控制PH为4.0~4.5,反应完全后,升温至80~85℃,压滤后得氧化除铁后的一浸液和压滤渣。

[0007] 进一步地,步骤e所述黄铵铁矾法为,除氯后的一浸液升温至70~80℃,加硫酸或含硫酸的电解废液调节PH为1.5~2.0,升温至85℃,加入二氧化锰和碳酸氢铵,反应3小时后,加入双飞粉调节PH至4.5~5.0,然后再加入高锰酸钾,反应20~30分钟后压滤得氧化除铁后的一浸液和压滤渣。

[0008] 进一步地,步骤g所述一段净化液加入高锰酸钾后搅拌20分钟以上再加入硫酸铜和锌粉。

[0009] 进一步地,步骤h所述铈盐为硫酸铈。

[0010] 进一步地,步骤d压滤后所得的除氯压滤渣、步骤e所述压滤后所得的氧化除铁压滤渣、步骤f所述一段压滤渣、步骤g所述二段压滤渣、步骤h所述三段压滤渣均返回铅冶炼系统使用。

[0011] 本发明的有益效果为:

1. 本发明提供了一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,对铅冶炼过程中产生的废料含锌物料进行回收,回收锌的同时,铅也得到富集,生产过程中使用含硫酸的电解废液,对电解废液回收利用,增加收益且环保;本发明采用配料步骤,保证送去电解步骤的硫酸锌溶液满足电解要求,因为氯离子严重腐蚀生产设备的不锈钢,锌电解过程中氯离子含量高会腐蚀阳极板,且当电解溶液中砷离子 $>0.1\text{mg/L}$,铈离子 $>0.1\text{mg/L}$,锆离子 $>0.05\text{mg/L}$ 都会引起电积烧板,也避免在去除杂质离子时消耗过多的其它物料,降低生产成本;在一浸过程中,PH控制在4.8~5.0,三价铁离子可完全除去,过程中形成氢氧化铁胶体,氢氧化铁胶体吸附力很强,能吸附溶液中砷离子、铈离子、锆离子等杂质,并与之发生共沉淀析出,同时达到铅锌分离的目的;一浸压滤渣一般含锌在22~24%之间,主要化学成分为尚未完全反应的氧化锌以及低温下难溶的硫化锌、铁酸锌和硅酸锌,二浸过程最大限度的回收一浸压滤渣中的有价金属,且铅也得到富集,二浸渣中的铅的质量百分比可达35%,得到有效地回收;

2. 本发明提供了一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,过程中的二浸渣返回铅冶炼系统使用,除氯、氧化除铁、一段净化、二段净化和三段净化过程的压滤渣也均返回铅冶炼系统使用,使得整个制备过程无废水、废渣的产生,环保且经济效益好;

3. 本发明提供了一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,氧化除铁过程加入双飞粉,可同时除去溶液中的氟离子,避免氟离子会腐蚀锌电解槽的阴极铝板,使金属锌难于剥离。

具体实施方式

[0012] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步说明:

实施例1

一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,包括以下步骤:

a. 配料:对铅冶炼过程中产生的废料含锌物料进行配料,配料后的物料各组分的含量按质量百分比计,Zn为55%,Fe为2%,Pb为12%,Sb为0.03%,F为1.5%,Cl为1.5%,As为0.1%,Ge

为0.002%，其余为杂质；

b. 一浸：将配料后的物料中加入含硫酸的电解废液，PH控制在4.8~5.0，反应1小时，压滤得一浸液和一浸渣；

c. 二浸：步骤b所得一浸渣加入含硫酸的电解废液，使硫酸浓度为150g/L，温度升温至90~95℃，反应3~4小时，压滤得二浸液和二浸渣，所述二浸液返回步骤b中回收使用；

d. 除氯：步骤b所得的一浸液中加入铜渣，用于除去一浸液中的氯离子，处理后的一浸液氯离子含量小于350mg/l，压滤，得除氯后的一浸液和除氯压滤渣；

e. 氧化除铁：步骤d除氯后的一浸液采用针铁矿法或黄铵铁矾法除去一浸液中的二价铁离子，压滤，得氧化除铁后的一浸液和氧化除铁压滤渣；

f. 一段净化：将步骤e氧化除铁后的一浸液取50m³，在50~60℃条件下，加入40kg锌粉搅拌20分钟，然后加入5kg双飞粉搅拌10分钟，再加入40kg锌粉搅拌20分钟，除去一浸液中的铜离子和镉离子，压滤后得一段净化液和一段压滤渣；

g. 二段净化：将步骤f所得一段净化液取50m³，加入2kg高锰酸钾，搅拌并升温至75℃，然后加入3kg硫酸铜和50kg锌粉，除去一段净化液中的砷离子、锆离子和铈离子，压滤后得二段净化液和二段压滤渣；

h. 三段净化：将步骤g所得二段净化液取50m³，升温至85~95℃，加入10g铈盐和45kg锌粉，反应1小时，除去二段净化液中的钴离子、镍离子和镉离子，压滤后得硫酸锌溶液和三段压滤渣；

i. 电解：采用铅银合金为阳极，铝板为阴极，对步骤h所得硫酸锌溶液进行电解，阴极得到金属锌。

[0013] 实施例2

一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法，包括以下步骤：

a. 配料：对铅冶炼过程中产生的废料含锌物料进行配料，配料后的物料各组分的含量按质量百分比计，Zn为60%，Fe为3%，Pb为14%，Sb为0.02%，F为1.3%，Cl为0.7%，As为0.15%，Ge为0.001%，其余为杂质；

b. 一浸：将配料后的物料中加入含硫酸的电解废液，PH控制在4.8~5.0，反应1小时，压滤得一浸液和一浸渣；

c. 二浸：步骤b所得一浸渣加入含硫酸的电解废液，使硫酸浓度为150g/L，温度升温至90~95℃，反应3~4小时，压滤得二浸液和二浸渣，所述二浸液返回步骤b中回收使用，二浸渣返回铅冶炼系统使用；

d. 除氯：步骤b所得的一浸液中加入铜渣，用于除去一浸液中的氯离子，处理后的一浸液氯离子含量小于350mg/l，压滤，得除氯后的一浸液和除氯压滤渣，所述除氯压滤渣返回铅冶炼系统使用；

e. 氧化除铁：步骤d除氯后的一浸液采用针铁矿法除去一浸液中的二价铁离子，压滤，所述针铁矿法为，除氯后的一浸液升温至70~80℃，在搅拌条件下缓慢加入双氧水，同时加入双飞粉控制PH为4.0~4.5，当二价铁离子的含量小于10mg/L时，停止加双氧水，反应完成，升温至80~85℃，压滤，得氧化除铁后的一浸液和氧化除铁压滤渣，所述氧化除铁压滤渣返回铅冶炼系统使用；

f. 一段净化：将步骤e处理后的一浸液取50m³，在50~60℃条件下，加入40kg锌粉搅拌

20分钟,然后加入5kg双飞粉搅拌10分钟,再加入40kg锌粉搅拌20分钟,除去一浸液中的铜离子和镉离子,压滤后得一段净化液和一段压滤渣,所述一段压滤渣返回铅冶炼系统使用;

g. 二段净化:将步骤f所得一段净化液取 50m^3 ,加入2kg高锰酸钾,搅拌20分钟以上并升温至 75°C ,然后加入3kg硫酸铜和50kg锌粉,除去一段净化液中的砷离子、锗离子和铈离子,压滤后得二段净化液和二段压滤渣,所述二段压滤渣返回铅冶炼系统使用;

h. 三段净化:将步骤g所得二段净化液取 50m^3 ,升温至 $85\sim 95^\circ\text{C}$,加入10g硫酸铈和45kg锌粉,反应1小时,除去二段净化液中的钴离子、镍离子和镉离子,压滤后得硫酸锌溶液和三段压滤渣,所述三段压滤渣返回铅冶炼系统使用;

i. 电解:采用铅银合金为阳极,铝板为阴极,对步骤h所得硫酸锌溶液进行电解,阴极得到金属锌。

[0014] 实施例3

一种铅冶炼废料含锌物料的回收方法,包括以下步骤:

a. 配料:对铅冶炼过程中产生的废料含锌物料进行配料,配料后的物料各组分的含量质量百分比计,Zn为58%,Fe为2%,Pb为18%,Sb为0.01%,F为0.9%,Cl为0.7%,As为0.1%,Ge为0.001%,其余为杂质;

b. 一浸:将配料后的物料中加入含硫酸的电解废液,PH控制在 $4.8\sim 5.0$,反应1小时,压滤得一浸液和一浸渣;

c. 二浸:步骤b所得一浸渣加入含硫酸的电解废液,使硫酸浓度为 150g/L ,温度升温至 $90\sim 95^\circ\text{C}$,反应 $3\sim 4$ 小时,压滤得二浸液和二浸渣,所述二浸液返回步骤b中回收使用,二浸渣返回铅冶炼系统使用;

d. 除氯:步骤b所得的一浸液中加入铜渣,用于除去一浸液中的氯离子,处理后的一浸液氯离子含量小于 350mg/l ,压滤,得除氯后的一浸液和除氯压滤渣,所述除氯压滤渣返回铅冶炼系统使用;

e. 氧化除铁:步骤d除氯后的一浸液采用黄铵铁矾法除去一浸液中的二价铁离子,压滤,所述黄铵铁矾法为,除氯后的一浸液 80m^3 升温至 $70\sim 80^\circ\text{C}$,加硫酸或含硫酸的电解废液调节PH为 $1.5\sim 2.0$,升温至 85°C ,加入二氧化锰和100kg碳酸氢铵,二氧化锰的加入质量为除氯后的一浸液中二价铁离子的2倍,反应3小时后,加入双飞粉调节PH至 $4.5\sim 5.0$,然后以加入5kg高锰酸钾,反应 $20\sim 30$ 分钟后压滤得氧化除铁后的一浸液和氧化除铁压滤渣,所述氧化除铁压滤渣返回铅冶炼系统使用;

f. 一段净化:将步骤e处理后的一浸液取 50m^3 ,在 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 条件下,加入40kg锌粉搅拌20分钟,然后加入5kg双飞粉搅拌10分钟,再加入40kg锌粉搅拌20分钟,除去一浸液中的铜离子和镉离子,压滤后得一段净化液和一段压滤渣,所述一段压滤渣返回铅冶炼系统使用;

g. 二段净化:将步骤f所得一段净化液取 50m^3 ,加入2kg高锰酸钾,搅拌20分钟以上并升温至 75°C ,然后加入3kg硫酸铜和50kg锌粉,除去一段净化液中的砷离子、锗离子和铈离子,压滤后得二段净化液和二段压滤渣,所述二段压滤渣返回铅冶炼系统使用;

h. 三段净化:将步骤g所得二段净化液,升温至 $85\sim 95^\circ\text{C}$,加入10g硫酸铈和45kg锌粉,反应1小时,除去二段净化液中的钴离子、镍离子和镉离子,压滤后得硫酸锌溶液和三段净化液,所述三段压滤渣返回铅冶炼系统使用;

i. 电解:采用铅银合金为阳极,铝板为阴极,对步骤h所得硫酸锌溶液进行电解,阴极

得到金属锌。

[0015] 以上所述之实施例,只是本发明的较佳实施例而已,并非限制本发明实施范围,故凡依本发明专利范围所述技术方案所做的等效变化或修饰,均应包括于本发明申请专利范围内。