



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110512095 B

(45)授权公告日 2020.07.10

(21)申请号 201910775292.9

(22)申请日 2019.08.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110512095 A

(43)申请公布日 2019.11.29

(73)专利权人 长沙矿冶研究院有限责任公司
地址 410000 湖南省长沙市岳麓区麓山南路966号

(72)发明人 黄少波 李立 余侃萍 张永伟 史明

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务所(普通合伙) 43213
代理人 周孝湖

(51)Int.Cl.
C22B 30/04(2006.01)
C22B 7/00(2006.01)
C22B 1/11(2006.01)

(56)对比文件

CN 106011475 A,2016.10.12,
CN 110079664 A,2019.08.02,
CN 106180138 A,2016.12.07,
CN 108642278 A,2018.10.12,
CN 102634672 A,2012.08.15,
CN 104451198 A,2015.03.25,
CN 102199708 A,2011.09.28,
雷春吟.磷砷渣提钨和无害化处理工艺的研究.《全国稀有金属学术交流会论文集》.2013,
喻庆华.钨冶炼过程中含砷废水的处理.《矿冶工程》.1984,
梅东海.各类钨渣综合利用工艺评价.《有色金属》.1988,
王蓉颜.磷砷渣返回压煮处理的工艺研究.《硬质合金》.2000,

审查员 陈少东

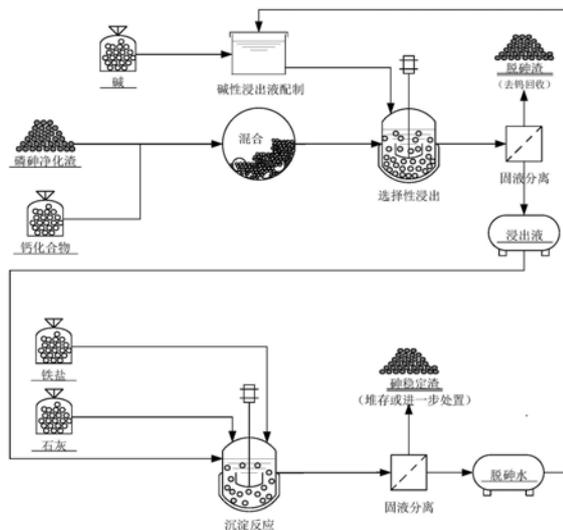
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法

(57)摘要

本发明公开了一种从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法,包括以下步骤:(1)将钨冶金磷砷渣与钙化合物混合反应,得磷砷渣钙化合物混合渣;(2)将步骤(1)所得的磷砷渣钙化合物混合渣置于碱性水溶液中进行选择性浸出砷,然后固液分离得到脱砷渣和砷浸出液;(3)向步骤(2)所得的砷浸出液中加入石灰和铁盐对砷进行沉淀,然后固液分离得到砷稳定渣和脱砷水。该方法所得砷稳定渣的稳定性好、工艺简单、成本低,能实现砷的选择性分离,大幅度减少砷在固体渣中的含量,减少危险固废总量,降低危险固废处理成本和潜在的环境危害。



CN 110512095 B

1. 一种从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将钨冶金磷砷渣与钙化合物混合反应,得磷砷渣钙化合物混合渣;所述钙化合物的添加量为将钨冶金磷砷渣中的钨和磷转化为钨酸钙和磷酸钙理论需求钙化合物量的1.0-3.0倍;

(2) 将步骤(1)所得的磷砷渣钙化合物混合渣置于碱性水溶液中进行选择性浸出砷,然后固液分离得到脱砷渣和砷浸出液;碱性水溶液的pH值为8-11;

(3) 向步骤(2)所得的砷浸出液中加入石灰和铁盐对砷进行沉淀,然后固液分离得到砷稳定渣和脱砷水。

2. 根据权利要求1所述的从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法,其特征在于,所述步骤(1)中,将钨冶金磷砷渣与钙化合物混合反应具体是指:将钨冶金磷砷渣与钙化合物进行湿法球磨。

3. 根据权利要求1所述的从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法,其特征在于,所述钙化合物为氯化钙、硝酸钙、硫酸钙、醋酸钙、氧化钙和氢氧化钙中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法,其特征在于,所述步骤(2)中,碱性水溶液为氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液或氢氧化锂水溶液。

5. 根据权利要求1所述的从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法,其特征在于,所述步骤(2)中,选择性浸出砷的温度为0-200℃。

6. 根据权利要求1所述的从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法,其特征在于,所述步骤(3)中,铁盐为硫酸铁、氯化铁、硝酸铁、硫酸亚铁、氯化亚铁和硝酸亚铁中的一种或多种;当铁盐中包含硫酸亚铁、氯化亚铁或硝酸亚铁时,向砷浸出液中添加氧化剂或鼓入空气、氧气进行氧化处理。

7. 根据权利要求1所述的从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法,其特征在于,所述步骤(3)中,砷浸出液中铁盐的加入量为Fe:As摩尔比(1.0-5.0):1,砷浸出液中石灰的加入量为Ca:As摩尔比(1.0-8.0):1。

8. 根据权利要求1-7中任意一项所述的从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法,其特征在于,所述钨冶金磷砷渣具体是指:钨湿法冶金酸性萃取和弱碱性离子交换生产工艺中,在转型净化前采用镁盐沉淀脱除磷、砷所产生的沉淀渣;所述钨冶金磷砷渣中,磷、砷和钨分别主要以磷酸镁、砷酸镁和钨酸镁的形态存在。

一种从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及危险固废处理和提取冶金技术领域,具体而言,涉及一种从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法。

背景技术

[0002] 我国是钨资源大国,每年的钨矿产量和钨冶金产品产量均居世界首位,近年来我国钨冶金产品产量基本保持在10万吨左右。随着高品位钨矿物资源的消耗殆尽,低品位难治钨矿物和二次钨资源(废硬质合金、废催化剂)被钨冶金工业大量使用,这些钨资源的杂质含量较高,以有害元素P、As为主的杂质造成冶炼分离过程中产生了大量的磷砷渣。目前,我国堆存的钨冶炼渣已近100万吨。

[0003] 通常,每生产1吨仲钨酸铵(APT),约产出150kg左右的磷砷渣。近年来一些新的钨矿清洁生产浸出工艺的逐步进入实践,这些工艺虽然废水产量小,但杂质浸出率高,伴随后续净化工艺生成的磷砷渣产量越来越多。磷砷渣中As的主要存在形式为 $Mg_3(AsO_4)_2$ 、 $Ca_3(AsO_4)_2$ 等,均已列入国家危废名录,不妥善处置则存在极大的环境污染危害,但同时也具有较大的综合回收价值。典型磷砷分离渣的 WO_3 含量在18-50%左右,P的含量为 $\leq 3\%$,As的含量 $\leq 1\%$,因此,针对磷砷渣这类固废需要在进行无害化安全处理的前提下兼顾资源化回收,才是符合当今绿色、环保、持续发展理念的有效措施。

[0004] 目前,钨冶炼磷砷渣的处理工艺有“焙烧-碱煮法”、“酸溶-萃取法”、“酸浸出-氢氧化铁净化法”、“碱浸出-镁盐净化法”、“碱浸出-石灰净化法”、“配入白钨碱浸出法”等。这些工艺存在的共性问题为:1)以提取有价金属钨为主要导向,砷没有得到稳定固化;2)工艺复杂,原料消耗大。因此,针对钨冶炼磷砷渣的处理,要兼顾W资源的回收和As的稳定无害化,需要开发适应As长期稳定的处理处置工艺。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法,以解决现有的钨冶金磷砷渣处理方法砷稳定性差、工艺复杂、成本高的问题。该方法能实现砷的选择性分离,大幅度减少砷在固体渣中的含量,减少危险固废总量,降低危险固废处理成本和潜在的环境危害。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供了一种从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将钨冶金磷砷渣与钙化合物混合反应,得磷砷渣钙化合物混合渣;

[0008] (2) 将步骤(1)所得的磷砷渣钙化合物混合渣置于碱性水溶液中进行选择性浸出砷,然后固液分离得到脱砷渣和砷浸出液;

[0009] (3) 向步骤(2)所得的砷浸出液中加入石灰和铁盐对砷进行沉淀,然后固液分离得到砷稳定渣和脱砷水。

[0010] 本发明先将钨冶金磷砷渣与钙化合物混合反应,钨冶金磷砷渣主要为 $MgWO_4$ 、 Mg_3

(AsO₄)₂和Mg₃(PO₄)₂;由于MgWO₄的溶度积为 $K_{sp}=10^{-3.1}$,CaWO₄的溶度积为 $K_{sp}=10^{-10}$,钨冶金磷砷渣中的MgWO₄会通过混合钙化合物反应生成更难溶的CaWO₄;由于Mg₃(PO₄)₂的溶度积为 $K_{sp}=10^{-24}$,Ca₃(PO₄)₂的溶度积为 $K_{sp}=10^{-29}$,钨冶金磷砷渣中的Mg₃(PO₄)₂也会通过混合钙化合物反应生成更难溶的Ca₃(PO₄)₂;而Mg₃(AsO₄)₂和Ca₃(AsO₄)₂的溶度积均为 $K_{sp}=10^{-19}$,溶度积相当,不相互转化;即将钨冶金磷砷渣中的W、P优先转化为难溶性的CaWO₄和Ca₃(PO₄)₂,保留较易溶的Mg₃(AsO₄)₂;然后将混合渣在碱性水溶液中对砷进行选择性的浸出,再向固液分离后所得的砷浸出液中加入石灰和铁盐对砷进行沉淀,利用铁盐和石灰将溶液中溶解态的砷转化为稳定的砷酸钙、砷酸铁等矿物,并利用铁盐形成的氢氧化铁胶体物质的吸附性将砷固定在渣中,固液分离后得到环境稳定的砷稳定渣;从而实现了钨冶金磷砷渣中As与W、P的分离,和砷的稳定固化。

[0011] 通过本发明的方法,可减少50%以上的高砷渣(As含量>0.05%)总量,进而节约1/2以上的危险固废处理成本,分离As的W、P混合渣中As的含量降低到<0.05%,极大地降低了高砷渣的潜在环境危害。

[0012] 进一步地,步骤(1)中,将钨冶金磷砷渣与钙化合物混合反应具体是指:将钨冶金磷砷渣与钙化合物进行湿法球磨。通过湿法球磨可使钨冶金磷砷渣中的成分与钙化合物充分接触反应。

[0013] 进一步地,钙化合物为氯化钙、硝酸钙、硫酸钙、醋酸钙、氧化钙和氢氧化钙中的一种或多种。进一步优选为,氯化钙或硝酸钙。

[0014] 进一步地,钙化合物的添加量为将钨冶金磷砷渣中的钨和磷转化为钨酸钙和磷酸钙理论需求钙化合物量的1.0-3.0倍。进一步优选为,1.2-1.6倍。若钙化合物的添加量过大,则砷也会转化为砷酸钙等,导致后续低碱度分解砷无法实现,影响后续选择性分解砷;若过少则无法很好的转化钨为钨酸钙矿物,钨和砷在后续分解中一同进入溶液,分解没有选择性。

[0015] 进一步地,步骤(2)中,碱性水溶液为氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液或氢氧化锂水溶液。优选为氢氧化钠水溶液。

[0016] 进一步地,步骤(2)中,碱性水溶液的pH值为8-11。进一步优选为9-10.5。碱浸过程中,碱性水溶液的pH不能过高也不能过低,若过高或过低则钨矿物会发生溶解。本发明将碱浸过程中碱性水溶液的pH值控制在上述范围内,很好地抑制了钨矿物的溶解,提高了钨和砷的分离效果。

[0017] 进一步地,步骤(2)中,选择性浸出砷的温度为0-200℃。进一步优选为20-160℃。在碱性浸出过程中,若温度过高则可能导致钨矿物少量溶解,导致有价金属损失,若温度过低则选择性浸出砷的反应动力速率过低。

[0018] 进一步地,步骤(3)中,铁盐为硫酸铁、氯化铁、硝酸铁、硫酸亚铁、氯化亚铁和硝酸亚铁中的一种或多种,进一步优选为硫酸亚铁或氯化亚铁;当铁盐中包含硫酸亚铁、氯化亚铁或硝酸亚铁时,向砷浸出液中添加氧化剂或鼓入空气、氧气进行氧化处理。

[0019] 进一步地,步骤(3)中,砷浸出液中铁盐的加入量为Fe:As摩尔比(1.0-5.0):1,进一步优选为1.5-3.0;砷浸出液中石灰的加入量为Ca:As摩尔比(1.0-8.0):1,进一步优选为2.0-5.0。

[0020] 进一步地,钨冶金磷砷渣具体是指:钨湿法冶金酸性萃取和弱碱性离子交换生产

工艺中,在转型净化前采用镁盐沉淀脱除磷、砷所产生的沉淀渣;钨冶金磷砷渣中,磷、砷和钨分别主要以磷酸镁、砷酸镁和钨酸镁的形态存在。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0022] 本发明先将钨冶金磷砷渣与钙化合物混合反应,将钨冶金磷砷渣中的W、P优先转化为难溶性的 CaWO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,保留较易溶的 $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$;然后将混合渣在碱性水溶液中对砷进行选择性的浸出,再向砷浸出液中加入石灰和铁盐对砷进行沉淀,固液分离后得到环境稳定的砷稳定渣;从而实现了钨冶金磷砷渣中As与W、P的分离,和砷的稳定固化。通过本发明的方法,可减少50%以上的高砷渣(As含量 $>0.05\%$)总量,进而节约1/2以上的危险固废处理成本,分离As的W、P混合渣中As的含量降低到 $<0.05\%$,极大地降低了高砷渣的潜在环境危害。

附图说明

[0023] 图1为本发明从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0024] 为了便于理解本发明,下文将结合较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0025] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0026] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0027] 实施例1:

[0028] 一种本发明实施例的从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法。本实施例所处理的钨冶金磷砷渣为:某钨湿法冶炼仲钨酸铵生产工艺中酸性萃取反萃液(钨酸铵溶液)中P、As含量较高,采取氯化镁沉淀法脱除P、As等杂质,进而产生的磷砷净化渣。该钨冶金磷砷渣中,磷、砷和钨分别主要以磷酸镁、砷酸镁和钨酸镁的形态存在,其主要化学成分为 WO_3 12.50%、P 0.92%、As 0.89%、Mg 16.02%、Fe 0.91%、Ca 1.50%、 H_2O 46%(质量百分比),该磷砷渣的环境危害较大,常温自来水As、W的浸出率均高达50%以上。

[0029] 该方法的工艺流程图如图1所示,具体包括以下步骤:

[0030] 首先将磷砷渣5000g和560g CaCl_2 加入球磨机进行常温湿法球磨混合,混合时间为3h;

[0031] 然后将所得混合物渣投入50L NaOH 水溶液中进行选择性碱性浸出反应,反应中通过 NaOH 的加入量调节终点pH值在10-10.5范围内,80℃下搅拌反应2h;固液分离并洗涤后得砷浸出液55L和脱砷渣,砷的浸出率 $\geq 96\%$,钨的浸出率 $\leq 5\%$;

[0032] 向该砷浸出液中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 190g并通入空气搅拌反应2h;向砷浸出液中加入生石灰 CaO 100g,反应1h;固液分离得脱砷的溶液50L和砷稳定渣1496g。

[0033] 对上述所得的低砷的脱砷渣和经石灰、铁盐沉淀的高砷的砷稳定渣分别进行干燥脱水处理,然后分别进行毒性浸出分析,结果显示,脱砷渣中As的含量降低到0.05%以下,

两种渣中As的毒性浸出浓度均在5mg/L的限值以下。

[0034] 实施例2:

[0035] 一种本发明实施例的从钨冶金磷砷渣中提取和稳定砷的方法。本实施例所处理的钨冶金磷砷渣为:某钨冶炼企业湿法冶炼仲钨酸铵生产工艺中产生的磷砷镁盐净化渣,该钨冶金磷砷渣中,磷、砷和钨分别主要以磷酸镁、砷酸镁和钨酸镁的形态存在,其主要化学成分为 W_2O_5 1.50%、P 1.03%、As 0.45%、Mg 13.01%、Fe 0.89%、Ca 1.46%、 H_2O 43%。该磷砷渣的环境危害较大,常温自来水As、W的浸出率均高达60%以上,必须进行稳定固化处理。

[0036] 该方法的工艺流程图如图1所示,具体包括以下步骤:

[0037] 首先将该磷砷渣5000g和100g $CaCl_2$ 进行球磨机常温湿法混合,混合时间2.5h;

[0038] 然后将该混合物渣投入60L NaOH水溶液中,反应中通过NaOH的加入量调节终点pH值在10-10.5范围内,95℃下搅拌反应1h;固液分离并洗涤后得As浸出液62L;

[0039] 向该浸出液中加入 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 140g并通入空气搅拌反应2h;向浸出液中加入生石灰CaO 100g,反应1h;固液分离得脱As的溶液50L和砷渣1530g,砷的浸出率 $\geq 93\%$,钨的浸出率 $\leq 7\%$ 。

[0040] 对上述所得的脱除了As的低砷渣和经石灰铁盐沉淀的高砷渣进行干燥脱水处理进行毒性浸出分析,其中As的浸出浓度在5mg/L的限值以下,低砷渣中As的含量降低到0.05%以下。

[0041] 对比例1:

[0042] 本对比实施例所处理的钨冶金磷砷渣为:和实施例1相同的钨冶金磷砷渣。该钨冶金磷砷渣中,磷、砷和钨分别主要以磷酸镁、砷酸镁和钨酸镁的形态存在,其主要化学成分为 W_2O_5 12.50%、P 0.92%、As 0.89%、Mg 16.02%、Fe 0.91%、Ca 1.50%、 H_2O 46% (质量百分比),该磷砷渣的环境危害较大,常温自来水As、W的浸出率均高达50%以上。

[0043] 该方法按以下步骤实施:

[0044] 首先将磷砷渣5000g和120g $CaCl_2$ 加入球磨机进行常温湿法球磨混合,混合时间为3h;

[0045] 然后将所得混合物渣投入50L NaOH水溶液中进行选择性碱性浸出反应,反应中通过NaOH的加入量调节终点pH值在10-10.5范围内,80℃下搅拌反应2h;固液分离并洗涤后得砷浸出液55L和脱砷渣。分析结果表明砷的浸出率约57%,钨的浸出率约32%,低碱度浸出过程选择性不强,钨和砷同时发生较大量浸出。

[0046] 对比例2:

[0047] 本对比实施例所处理的钨冶金磷砷渣为:和实施例1相同的钨冶金磷砷渣。该钨冶金磷砷渣中,磷、砷和钨分别主要以磷酸镁、砷酸镁和钨酸镁的形态存在,其主要化学成分为 W_2O_5 12.50%、P 0.92%、As 0.89%、Mg 16.02%、Fe 0.91%、Ca 1.50%、 H_2O 46% (质量百分比),该磷砷渣的环境危害较大,常温自来水As、W的浸出率均高达50%以上。

[0048] 该方法按以下步骤实施:

[0049] 首先将磷砷渣5000g和890g $CaCl_2$ 加入球磨机进行常温湿法球磨混合,混合时间为3h;

[0050] 然后将所得混合物渣投入50L NaOH水溶液中进行选择性碱性浸出反应,反应中通

过NaOH的加入量调节终点pH值在10-10.5范围内,80℃下搅拌反应2h;固液分离并洗涤后得砷浸出液55L和脱砷渣。分析结果表明砷的浸出率约16%,钨的浸出率<2%,低碱度浸出过程选择性不强,砷没有发生选择性分解。

[0051] 对比例3:

[0052] 本对比实施例所处理的钨冶金磷砷渣为:和实施例1相同的钨冶金磷砷渣。该钨冶金磷砷渣中,磷、砷和钨分别主要以磷酸镁、砷酸镁和钨酸镁的形态存在,其主要化学成分为W₂O₃ 12.50%、P 0.92%、As 0.89%、Mg 16.02%、Fe 0.91%、Ca 1.50%、H₂O 46%(质量百分比),该磷砷渣的环境危害较大,常温自来水As、W的浸出率均高达50%以上。

[0053] 该方法按以下步骤实施:

[0054] 首先将磷砷渣5000g和500g CaCl₂加入球磨机进行常温湿法球磨混合,混合时间为3h;

[0055] 然后将所得混合物渣投入50L NaOH水溶液中进行选择性碱性浸出反应,反应中通过NaOH的加入量调节终点pH值为11.5左右,80℃下搅拌反应2h;固液分离并洗涤后得砷浸出液55L和脱砷渣。分析结果表明砷的浸出率约5%,钨的浸出率<3%,难以有效选择性分解砷。

[0056] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

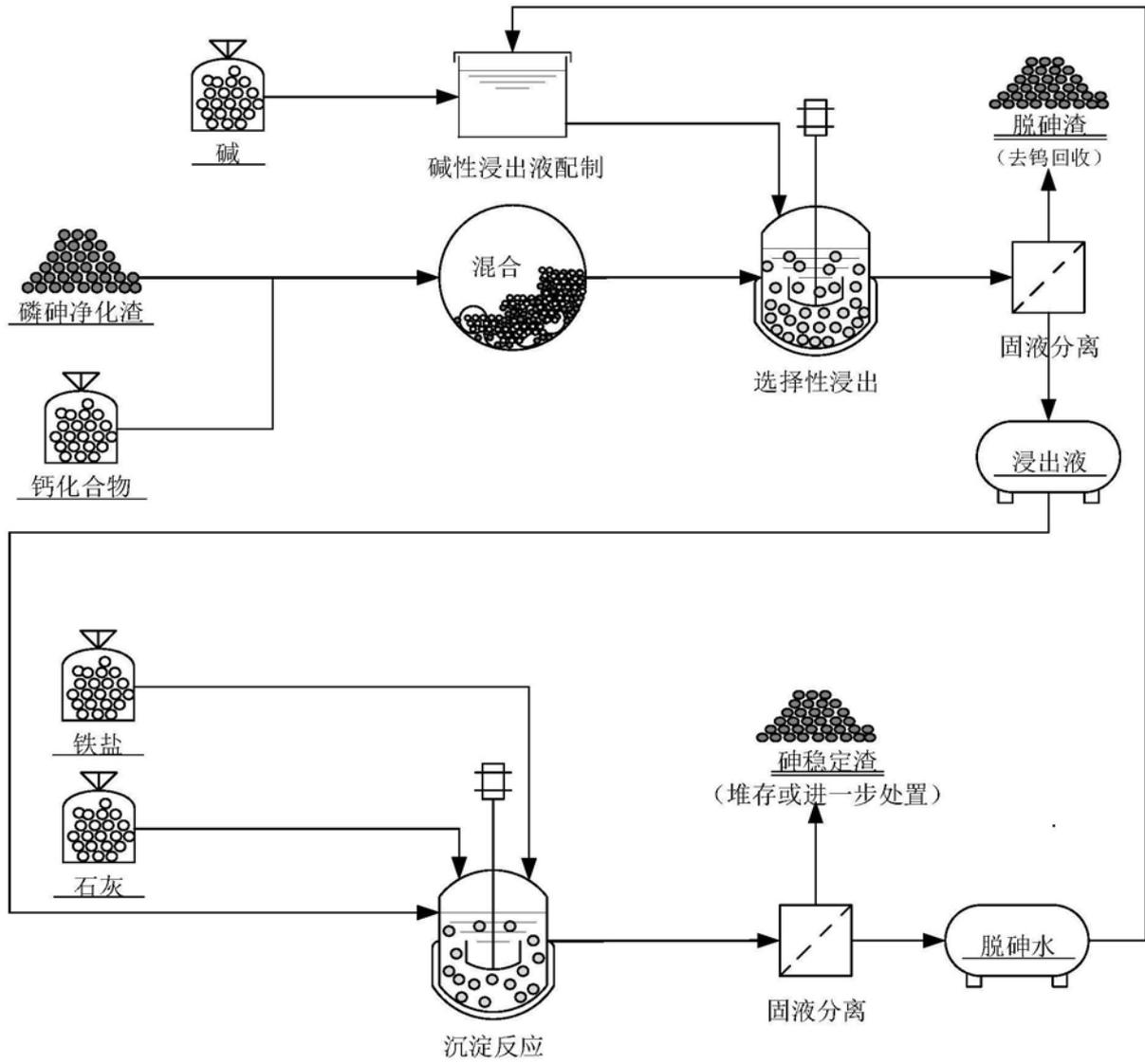


图1