



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111039299 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201911284780.6

(22)申请日 2019.12.13

(71)申请人 潘爱芳

地址 100032 北京市西城区广安门外红居街10号院三号楼二单元2004

(72)发明人 潘爱芳 马润勇 孙悦 马昱昭 李奎梦 畅捷 史国义 胡神涛

(74)专利代理机构 北京易捷胜知识产权代理事务所(普通合伙) 11613

代理人 齐胜杰

(51)Int.Cl.

C01B 33/20(2006.01)

C01F 7/02(2006.01)

C04B 7/02(2006.01)

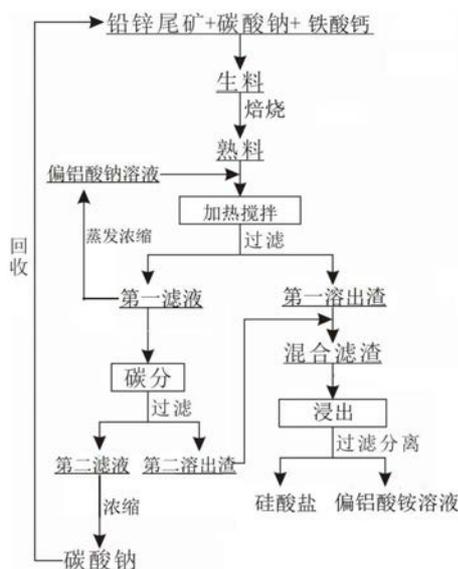
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种铅锌尾矿高效资源化的方法

(57)摘要

本发明涉及一种铅锌尾矿高效资源化的方法,该方法将铅锌矿尾矿、碳酸钠与铁酸钙混合、研磨后,进行焙烧、加入偏铝酸钠溶液、过滤后得到第一滤液和第一溶出渣;第一滤液通入CO2进行碳分;过滤,分别得第二滤液和第二溶出渣,将第一溶出渣和第二溶出渣合并后加入浓氨水进行浸出,一段时间后,过滤分离获得硅酸盐沉淀和偏铝酸铵溶液;第二滤液浓缩固体碳酸钠,可实现循环利用。本发明的方法具有其工艺过程简单、对设备无特殊要求、能耗低、工艺参数,可控性好,成本低,容易实现工业化等优点,为铅锌矿尾矿高效资源化利用开辟了新的途径。



1. 一种铅锌尾矿高效资源化的方法,其特征在于,其包括如下步骤:
  - S1、将铅锌尾矿、碳酸钠和铁酸钙混合并研磨至150~200目,制成混合生料;
  - S2、将步骤S1混合生料在常压下焙烧30~50分钟,得到活性熟料;
  - S3、向所述步骤S3获得的活性熟料中加入偏铝酸钠溶液,进行加热搅拌溶出,之后,过滤得到第一滤液和第一溶出渣;其中,第一溶出渣为硅酸盐;
  - S4、将获得的第一滤液通入CO<sub>2</sub>进行碳分;碳分后过滤,分别得第二滤液和第二溶出渣;获得的第二溶出渣为硅酸盐和Al(OH)<sub>3</sub>混合物,第二滤液为Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液;
  - S5、将第一溶出渣和第二溶出渣合并后加入浓氨水进行浸出,一段时间后,过滤分离获得硅酸盐沉淀和偏铝酸铵溶液;
  - S6、将第二滤液浓缩后,获得碳酸钠粉末循环利用。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤S1中,所述铅锌尾矿的组分主要包括Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:8~12%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:7~12%,CaO:4~15%,MgO:1~4%,SiO<sub>2</sub>:40~70%。
3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤S1中,所述铅锌尾矿、碳酸钠和铁酸钙的质量比为1:1~3:0.01~0.02。
4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤S2中,所述焙烧的温度为900~950℃。
5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤S3中,所述偏铝酸钠溶液的质量分数为5~10%;所述活性熟料与偏铝酸钠溶液按质量比为1:3~10。
6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤S3中,所述加热的温度为50~60℃;搅拌溶出时间20~30分钟。
7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤S4中,所述第一滤液通入CO<sub>2</sub>的时间为5~15分钟,通入速度为常压下,CO<sub>2</sub>每分钟0.5~1.5L/L第一滤液。
8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤S5中,所述浓氨水的浓度为按质量分数为25~28%。
9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤S5中,所述第一溶出渣与第二溶出渣的和,与浓氨水按固液质量比1:5~10加入,浸出时间为1.5~3小时。
10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤S6中,所述浓缩的温度为80~100℃,蒸干溶液获得碳酸钠粉末。

## 一种铅锌尾矿高效资源化的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种铅锌尾矿高效资源化的方法,属于环境领域固体废弃物资源化技术领域。

### 背景技术

[0002] 铅锌是重要的金属资源,其广泛应用于电器、机械、冶金、军事、化工、医药等领域。因铅、锌矿产资源的储量很丰富,但是原矿品位不高,从铅锌原矿石分选出铅、锌矿后残留的固体废弃物即铅锌尾矿产率超过70%,尾矿年均排放量1000万吨以上,但是尾矿利用率仅7%,铅锌尾矿的总量已达到1.6~2亿吨,当前处理铅锌尾矿的主要方式是修建尾矿库堆存尾矿。而尾矿库容易发生泥石流的危险,引起安全事故,且它的建设投资与维护的费用比较高。尾矿堆存引起资源的浪费,环境的污染。即使尾矿库闭库100多年后,库中尾矿仍然会污染环境。

[0003] 有资料显示,铅锌尾矿目前主要用于二次选矿、充填开采和制备各类建筑材料、农业及环境的恢复和治理等方面的利用,但是利用率非常少,且利用的经济价值也很低,究其原因,根本问题是缺少能产出高附加值产品的铅锌尾矿综合利用技术。因此,积极开发和采用铅锌尾矿综合利用新工艺、新技术,实现从铅锌尾矿废弃物到资源化利用新产品的实质性突破和升级,是解决铅锌尾矿的大量堆存、消除环境污染,延长相关企业生产产业链、保障可持续发展的有效途径。

### 发明内容

[0004] (一)要解决的技术问题

[0005] 为了解决现有技术的上述问题,本发明提供一种铅锌尾矿高效资源化的方法,该方法可将铅锌尾矿中的主要组分分离成高附加值的产品,实现铅锌尾矿的资源化高效利用。

[0006] (二)技术方案

[0007] 为了达到上述目的,本发明采用的主要技术方案包括:

[0008] 一种铅锌尾矿高效资源化的方法,其包括如下步骤:

[0009] S1、将铅锌尾矿、碳酸钠和铁酸钙混合并研磨至150-200目,制成混合生料;

[0010] S2、将步骤S1混合生料在常压下焙烧30~50分钟,得到活性熟料;

[0011] S3、向所述步骤S3获得的活性熟料中加入偏铝酸钠溶液,进行加热搅拌溶出,之后,过滤得到第一滤液和第一溶出渣;其中,第一溶出渣为硅酸盐;

[0012] S4、将获得的第一滤液通入CO<sub>2</sub>进行碳分;碳分后过滤,分别得第二滤液和第二溶出渣;获得的第二溶出渣为硅酸盐和Al(OH)<sub>3</sub>混合物,第二滤液为Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液;

[0013] S5、将第一溶出渣和第二溶出渣合并后加入浓氨水进行浸出,一段时间后,过滤分离获得硅酸盐沉淀和偏铝酸铵溶液;

[0014] S6、将第二滤液浓缩后,获得碳酸钠循环利用。在一个优选的实施方案中,在步骤

S1中,所述铅锌尾矿的组分主要包括 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :8~12%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :7~12%, $\text{CaO}$ :4~15%, $\text{MgO}$ :1~4%, $\text{SiO}_2$ :40~70%;所述铅锌尾矿、碳酸钠和铁酸钙的质量比为1:1~3:0.01~0.02。

[0015] 在一个优选的实施方案中,在步骤S2中,所述焙烧的温度为900~950℃。

[0016] 在一个优选的实施方案中,在步骤S3中,所述偏铝酸钠溶液的质量分数为5~10%。

[0017] 在一个优选的实施方案中,在步骤S3中,所述活性熟料与偏铝酸钠溶液按质量比为1:3~10。

[0018] 在一个优选的实施方案中,在步骤S3中,所述加热的温度为50~60℃;搅拌溶出时间20~30分钟。

[0019] 在一个优选的实施方案中,在步骤S4中,所述第一滤液通入 $\text{CO}_2$ 的时间为5~15分钟,通入速度为常压下, $\text{CO}_2$ 每分钟0.5~1.5L/L第一滤液。

[0020] 第一滤液中含有部分偏铝酸钠,通入 $\text{CO}_2$ 后,生成 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,第二滤液为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液,将其蒸发浓缩获得碳酸钠粉末,可应用于步骤S1,实现循环利用。需要注意的是 $\text{CO}_2$ 向第一滤液中通入的速度优选为按每分钟每L第一滤液中通入 $\text{CO}_2$  0.5~1.5L进行,通入速度过慢会使反应不能充分进行,过快会生成碳酸氢钠;且通入 $\text{CO}_2$ 的时间不可过长,不可超过15分钟,超过15分钟之后会生成碳酸氢钠。在一个优选的实施方案中,在步骤S4中,所述浓缩的温度为60~80℃;浓缩时间为20~30分钟。

[0021] 在一个优选的实施方案中,在步骤S5中,所述浓氨水的浓度为按质量分数为25~28%。

[0022] 在一个优选的实施方案中,在步骤S5中,所述第一溶出渣与第二溶出渣的和,与浓氨水按固液质量比1:5~10加入,浸出时间为1.5~3小时。

[0023] 在一个优选的实施方案中,在步骤S6中,所述浓缩的温度为80~100℃,蒸干溶液获得碳酸钠粉末。

[0024] 本申请中的高效资源化方法主要是针对铅锌尾矿中主要组分的含量为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :8~12%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :7~12%, $\text{CaO}$ :4~14%, $\text{MgO}$ :1~4%, $\text{SiO}_2$ :40~70%;这个范围的铅锌尾矿,如大量含有S、Ag的尾矿并不适用,不能将S、Ag有效利用,超过这些范围内均不能实现高效资源化利用。

[0025] 本发明中将铁酸钙添加到碳酸钠中首先水化成水化铁酸钙,预脱硅过程中溶液中的二氧化硅,进入到水化铁酸钙中形成铁水化石榴石;添加量按照铅锌尾矿、碳酸钠和铁酸钙的质量比优选为1:1~3:0.01~0.02,铁酸钙过少不能保证二氧化硅完全转化为硅酸盐,用量过多导致后续步骤中出现铁酸钙,不易去除。

[0026] 添加铁酸钠时,铁酸钠为铁矿物在一定温度下与碳碱合成,添加到铝酸钠溶液中首先水解成氧化铁,在溶出过程中替换脱硅产物水化石榴石,进而生成硅酸盐具体为钙铁石榴石( $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ ,X可以为Mg、Ca、 $\text{Fe}^{2+}$ ;Y则为 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )。

[0027] 第一滤液即浓度较低的铝酸钠溶液中通入二氧化碳气体进行碳分,得到粗氢氧化铝和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液浓缩后获得 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 粉末进入步骤1循环利用;实现节约能源的目的。

[0028] (三)有益效果

[0029] 本发明的有益效果是:

[0030] 本发明的方法,可将铅锌矿尾矿中的主要组分得到有效分离,成为高附加值的产物,实现铅锌矿尾矿的高效资源化利用。其工艺过程简单、对设备无特殊要求、能耗低、工艺参数,可控性好,成本低,容易实现工业化等优点。本发明的方法获得所得铅锌尾矿活性熟料具有良好的可溶性,结构疏松,可以将其中硅有效活化,并将其转化为硅酸盐,硅酸盐可用于制作硅酸盐水泥的原料,以及铝的相关高附加值产品,实现铅锌尾矿的高效资源化利用。

#### 附图说明

[0031] 图1为本发明方法的流程图。

#### 具体实施方式

[0032] 为了更好的解释本发明,以便于理解,下面结合附图,通过具体实施方式,对本发明作详细描述。

##### [0033] 实施例1

[0034] 通过对大量铅锌尾矿的主要化学成分进行分析,可知不同产地的铅锌尾矿,化学组成和含量不一样,其主要是氧化铝、氧化钙、氧化镁、二氧化硅,部分含有三氧化铁等。本发明主要适用于不含硫的铅锌尾矿,本实施例中采用的铅锌尾矿来自桥口铅锌尾矿,常规方法检测测得其主要化学组分为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :11.3%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :11.4%, $\text{CaO}$ :14.57%, $\text{MgO}$ :3.04%, $\text{SiO}_2$ :49%。

[0035] 一种铅锌尾矿高效资源化的方法,如图1所示,其具体包括如下步骤:

[0036] S1、将铅锌尾矿、碳酸钠和铁酸钙按质量比为1:3:0.015混合并研磨至150~200目,制成混合生料;

[0037] S2、将上述混合生料在常压下进行900℃焙烧45分钟,得到活性熟料;

[0038] S3、向所述步骤S3获得的活性熟料中加入质量分数为7%的偏铝酸钠溶液中,活性熟料与偏铝酸钠溶液的质量比为1:5;进行加热温度为50℃搅拌30分钟进行溶出,之后,过滤得到第一滤液和第一溶出渣;其中,第一溶出渣为硅酸盐;

[0039] S4、将获得的第一滤液通入 $\text{CO}_2$ 进行碳分;通入速度为常压下, $\text{CO}_2$ 每分钟1.2L/L第一滤液进行,碳分10分钟后过滤,分别得第二滤液和第二溶出渣;获得的第二溶出渣为硅酸盐和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 混合物,第二滤液为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液;

[0040] S5、将第一溶出渣和第二溶出渣合并后,按固液质量比为1:6.5加入质量浓度为25%的浓氨水进行浸出,2小时后,过滤分离获得硅酸盐沉淀和偏铝酸铵溶液;

[0041] S6、将第二滤液即 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液90℃浓缩蒸干溶液获得固定粉末可用于步骤S1中碳酸钠的使用。

##### [0042] 实施例2

[0043] 本实施例中所用的铅锌尾矿来自东昌铅锌尾矿,常规方法检测测得其主要组分为: $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :8.73%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :7.3%, $\text{CaO}$ :5.57%, $\text{MgO}$ :3.84%, $\text{SiO}_2$ :45.6%。

[0044] 一种铅锌尾矿高效资源化的方法,其包括如下步骤:

[0045] S1、将铅锌尾矿、碳酸钠和铁酸钙按质量比为1:3:0.015混合并研磨至150~200目,制成混合生料;

- [0046] S2、将上述混合生料在常压下进行950℃焙烧35分钟,得到活性熟料;
- [0047] S3、向所述步骤S3获得的活性熟料中加入实施例获得的质量分数为8%的偏铝酸钠溶液中,活性熟料与偏铝酸钠溶液的质量比为1:9;进行加热温度为60℃搅拌20分钟进行溶出,之后,过滤得到第一滤液和第一溶出渣;其中,第一溶出渣为硅酸盐;
- [0048] S4、将获得的第一滤液通入CO<sub>2</sub>进行碳分;通入速度为常压下,CO<sub>2</sub>每分钟0.9L/L第一滤液进行,碳分7分钟后过滤,分别得第二滤液和第二溶出渣;获得的第二溶出渣为硅酸盐和Al(OH)<sub>3</sub>混合物,第二滤液为Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液;
- [0049] S5、将第一溶出渣和第二溶出渣合并后,按固液质量比为1:10加入质量浓度为28%的浓氨水进行浸出,1.5小时后,过滤分离获得硅酸盐沉淀和偏铝酸铵溶液;
- [0050] S6、将第二滤液85℃浓缩,蒸干溶液获得碳酸钠粉末。
- [0051] 实施例3
- [0052] 本实施例中所用的铅锌尾矿来自丙村铅锌尾矿,常规方法检测测得主要组分为:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:11.55%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:7%,CaO:11.07%,MgO:2.11%,SiO<sub>2</sub>:54.24%。
- [0053] 一种铅锌尾矿高效资源化的方法,其包括如下步骤:
- [0054] S1、将铅锌尾矿、碳酸钠和铁酸钙按质量比为1:1.5:0.02混合并研磨至150~200目,制成混合生料;
- [0055] S2、将上述混合生料在常压下进行930℃焙烧40分钟,得到活性熟料;
- [0056] S3、向所述步骤S3获得的活性熟料中加入质量分数为7%的偏铝酸钠溶液中,活性熟料与偏铝酸钠溶液的质量比为1:8;进行加热温度为55℃搅拌25分钟进行溶出,之后,过滤得到第一滤液和第一溶出渣;其中,第一溶出渣为硅酸盐;
- [0057] S4、将获得的第一滤液通入CO<sub>2</sub>进行碳分;通入速度为常压下,CO<sub>2</sub>每分钟0.5L/L第一滤液进行,碳分15分钟后过滤,分别得第二滤液和第二溶出渣;获得的第二溶出渣为硅酸盐和Al(OH)<sub>3</sub>混合物,第二滤液为Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液;
- [0058] S5、将第一溶出渣和第二溶出渣合并后,按固液质量比为1:8加入质量浓度为26%的浓氨水进行浸出,2.5小时后,过滤分离获得硅酸盐沉淀和偏铝酸铵溶液;
- [0059] S6、将第二滤液95℃浓缩,蒸发蒸干溶液获得碳酸钠粉末用于下一次铅锌尾矿高效资源化方法中的步骤S1中,实现循环利用。
- [0060] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明做其它形式的限制,任何本领域技术人员可以利用上述公开的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。

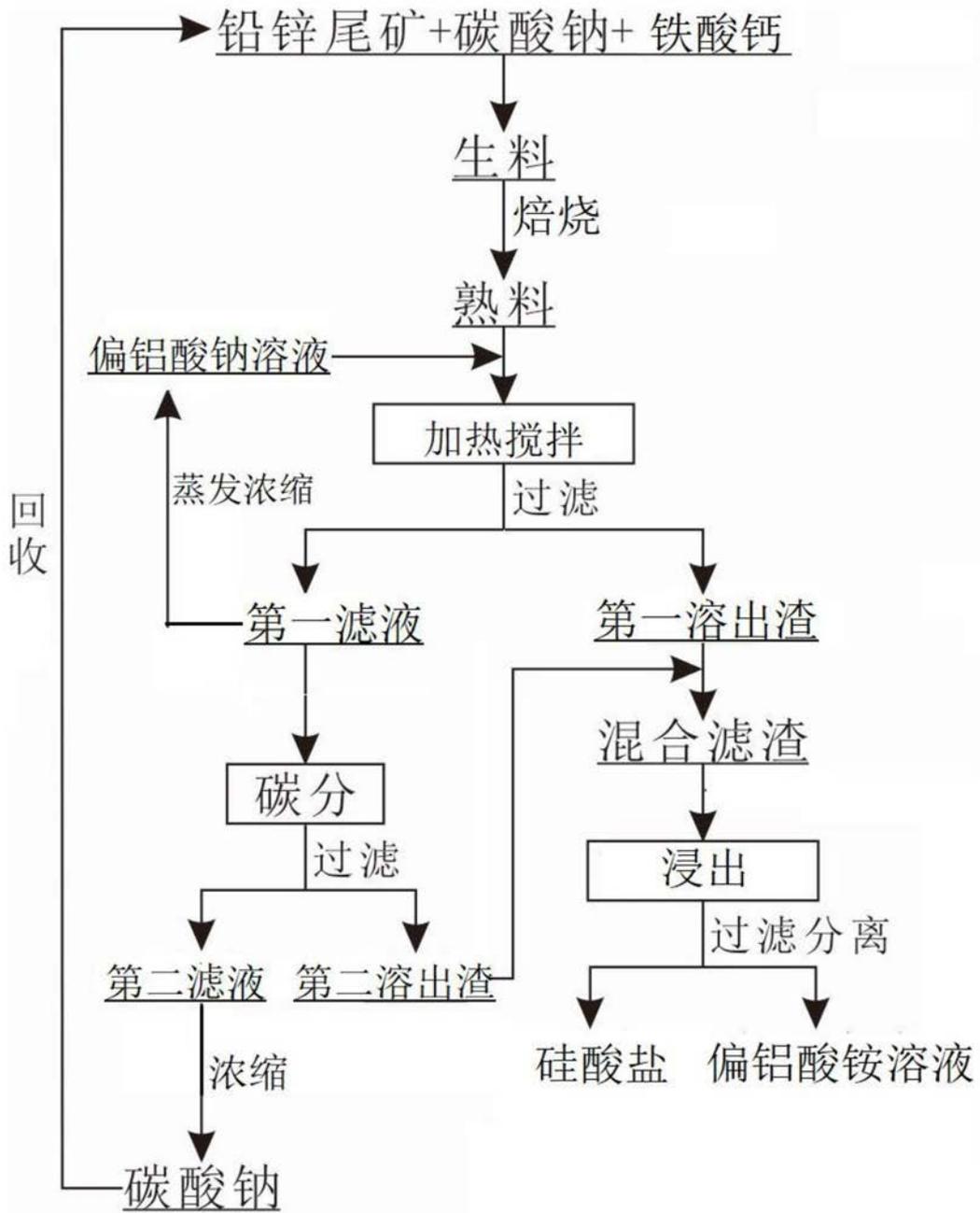


图1