



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113149479 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 202110265322.9

(22) 申请日 2021.03.11

(71) 申请人 江西理工大学

地址 341001 江西省赣州市红旗大道86号

(72) 发明人 匡敬忠 于明明 邱廷省

(74) 专利代理机构 北京恒创益佳知识产权代理

事务所(普通合伙) 11556

代理人 付金豹

(51) Int. Cl.

C04B 7/24 (2006.01)

C04B 7/36 (2006.01)

C04B 7/38 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

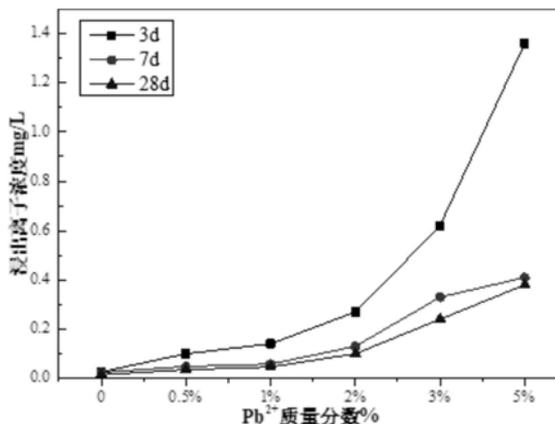
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种钨尾矿资源化利用的重金属固化剂及固化方法

(57) 摘要

本发明公开了一种钨尾矿资源化利用的重金属固化剂及固化方法,固化剂配比组成为:30~70%活化钨尾矿、5~20%石灰、5~10%泡花碱和20~40%水泥;固化剂混合均匀后在90℃~110℃加热4~6小时干燥,最后将固化剂采用磨机粉磨至比表面积超过300m²/kg;所述活化钨尾矿的方法为:以钨尾矿的质量为基准,活化剂的用量:0.01%-0.5%;活化剂以溶液形式加入,活化剂为:六偏磷酸钠、硬脂酸、半水石膏和聚合有机多元醇,混合后采用磨机粉磨一定时间,获得活化钨尾矿;本发明采用矿山活化钨尾矿、石灰、泡花碱和水泥制备固化剂,制备工序耗时短,能耗较低,且能有效减少水泥的用量,减少能源和资源的消耗。



1. 一种钨尾矿资源化利用的重金属固化剂,其特征在于,固化剂配比组成为:30~70%活化钨尾矿、5~20%石灰、5~10%泡花碱和20~40%水泥;固化剂混合均匀后在90℃~110℃加热4~6小时干燥,最后将固化剂采用磨机粉磨至比表面积超过300m²/kg;所述活化钨尾矿的方法为:以钨尾矿的质量为基准,活化剂的用量:0.01%-0.5%;活化剂以溶液形式加入,活化剂为:六偏磷酸钠、硬脂酸、半水石膏和聚合有机多元醇,混合后采用磨机粉磨一定时间,获得活化钨尾矿。

2. 根据权利要求1所述的重金属固化剂,其特征在于,钨尾矿活化前需要预先进行干燥,钨尾矿含水量控制在5%以下。

3. 根据权利要求2所述的重金属固化剂,其特征在于,干燥条件为:采用热气流干燥,干燥温度为100-300℃。

4. 根据权利要求1所述的重金属固化剂,其特征在于,粉磨时间为:10min-60min。

5. 根据权利要求1所述的重金属固化剂,其特征在于,活化钨尾矿的比表面积为:300-800m²/kg。

6. 根据权利要求1所述的重金属固化剂,其特征在于,采用磨机粉磨,磨机为球磨机、立磨或搅拌磨。

7. 利用权利要求1-6任一所述重金属固化剂进行重金属固化的方法,其特征在于,将所述固化剂与重金属离子溶液按一定比例混合,充分搅拌均匀,静置成型,进行养护,完成重金属固化。

8. 权利要求7所述的方法,其特征在于,所述固化剂与重金属离子溶液按一定比例混合,按重量计,重金属为固化剂的0.01~5%,重金属离子溶液重量与固化剂重量比为0.4-0.6。

一种钨尾矿资源化利用的重金属固化剂及固化方法

技术领域

[0001] 本发明属于固废资源化和环境保护领域,具体涉及一种钨尾矿资源化利用的重金属固化剂及固化方法。

背景技术

[0002] 我国是钨资源大国,已探明的钨储量居世界首位。我国钨矿原矿品位普遍较低,为0.1%~0.8%,因此选矿过程中会产生大量尾矿,占原矿的90%以上。我国每年排放的钨尾矿量为1500万吨以上,堆存量高达上亿多吨占用大量的土地资源,并对环境存在一定的潜在危害。

[0003] 钨尾矿的产生量和堆存量巨大,迫切需要寻找合适的大规模资源化利用途径。钨尾矿中含有部分有价的金属及非金属元素,通过进一步的选矿或冶炼回收,可以有效的提高资源的利用率。钨尾矿的化学性质稳定,硬度大且颜色较浅,可作为惰性填料应用于制备陶瓷、水泥等材料。目前,钨尾矿的综合利用途径主要包括:1)回收尾矿中的有价组分;2)尾矿用作建筑材料及采空区填充料;3)尾矿用作土壤改良剂及微量元素肥料;4)利用尾矿复垦植被。目前,我国钨尾矿综合利用率仅为15%左右,与国外综合利用率为60%的先进水平相距甚远。

[0004] 由于矿冶工业的快速发展以及人类各项生产活动的影响,土体的重金污染已成为世界许多地区面临的主要环境污染问题之一。目前,修复处理重金属污染土的主要方法包括自然衰减、物理方法、化学方法、生物方法、电动修复和固化稳定法等。其中固化稳定法既可提高土体强度,又可降低重金属污染离子的溶出,是重金属污染土地基处理的重要方法之一,具有经济和修复效果好等诸多优点。

[0005] 固化稳定法又分为水泥固化法、石灰固化法、塑形材料固化法、熔融固化法、沥青固化法及化学稳定法。石灰固化法强度较低,且需较长的养护时间;塑形材料固化法需要特殊的设备和专业的操作人员;熔融固化法高温熔融需消耗大量能源;设施投入和处理成本高昂;沥青固化法需加温,且加热蒸发具有可燃性;化学稳定法适用范围窄,适应性差。

[0006] 水泥固化稳定法是欧美发达国家较为常用的一种污染土修复技术,有如下优点:水泥材料及应用技术都较为成熟,水泥固化过程操作方便;水泥材料与多种废弃物具有兼容性,能够处理的化学成分范围较广,能使大多数液相废弃物与水泥发生化学作用;形成的水泥固化体具有很好的化学和物理长期稳定性、相对好的力学和结构特性、相对低的渗透性;对紫外线、生物降解有高的抵抗力,对核废料具有很好的自我屏蔽作用;采用合理的配合比,可使固化过程快速和可控;水泥材料价格便宜等。但水泥固化法消耗水泥量过大;水泥的生产消耗了太多的能源和资源,不适应当前绿色工业的发展需要。

[0007] 如何综合利用尾矿并使其不对生态环境和人类健康造成危害是近年来的研究热点,若能利用钨尾矿粒度细和具有潜在活性的特点,开发钨尾矿与水泥协同固化重金属的技术,既能实现钨尾矿的资源化利用,又能治理重金属环境污染,对矿业可持续发展具有重要意义。

发明内容

[0008] 本发明针对水泥固化法消耗水泥量过大,钨尾矿矿物组成复杂、粒度细、利用率不高和综合利用途径不多等技术上的不足,提出利用钨尾矿粒度细和具有潜在活性的特点,以钨尾矿为原料,通过化学活化工艺制得的活化钨尾矿,开发了一种以活化钨尾矿和传统固化剂水泥为主要原料,再添加石灰和泡花碱为辅助剂的重金属固化剂,不仅提高了钨尾矿的附加值,实现了尾矿的大规模资源化利用,开拓了钨尾矿的应用领域,且显著减少了水泥固化重金属过程中水泥的消耗量;整体制备工艺绿色环保,具有重要的环境效益和社会经济效益。

[0009] 为达到上述技术效果,本发明提供以下技术方案:

[0010] 一种钨尾矿资源化利用的重金属固化剂,固化剂配比组成为:30~70%活化钨尾矿、5~20%石灰、5~10%泡花碱和20~40%水泥;固化剂混合均匀后在90℃~110℃加热4~6小时干燥,最后将固化剂采用磨机粉磨至比表面积超过300m²/kg;所述活化钨尾矿的方法为:以钨尾矿的质量为基准,活化剂的用量:0.01%-0.5%;活化剂以溶液形式加入,活化剂为:六偏磷酸钠、硬脂酸、半水石膏和聚合有机多元醇,混合后采用磨机粉磨一定时间,获得活化钨尾矿。

[0011] 所述的重金属固化剂,钨尾矿活化前需要预先进行干燥,钨尾矿含水量控制在5%以下。

[0012] 所述的重金属固化剂,干燥条件为:采用热气流干燥,干燥温度为100-300℃。

[0013] 所述的重金属固化剂,粉磨时间为:10min-60min。

[0014] 所述的重金属固化剂,活化钨尾矿的比表面积为:300-800m²/kg。

[0015] 所述的重金属固化剂,采用磨机粉磨,磨机为球磨机、立磨或搅拌磨。

[0016] 利用任一所述重金属固化剂进行重金属固化的方法,将所述固化剂与重金属离子溶液按一定比例混合,充分搅拌均匀,静置成型,进行养护,完成重金属固化。

[0017] 所述的方法,所述固化剂与重金属离子溶液按一定比例混合,按重量计,重金属为固化剂的0.01~5%,重金属离子溶液重量与固化剂重量比为0.4-0.6。

[0018] 根据HJ/T299-2007硝酸硫酸法对重金属离子进行浸出试验,其实验结果数据低于危险废物浸出毒性鉴别标准值。

[0019] 本发明的有益效果在于:1)本发明以钨尾矿为原料,通过添加活化剂制得活化钨尾矿,制备工艺简单易行,绿色环保,适合大规模工业化生产;2)本发明采用矿山活化钨尾矿、石灰、泡花碱和水泥制备固化剂,制备工序耗时短,能耗较低,且能有效减少水泥的用量,减少能源和资源的消耗;3)本发明使用矿山固废钨尾矿为原料,钨尾矿在固化剂最高用量可达70%,可实现钨尾矿的大规模资源化利用,4)本发明方法制备的固化剂不仅可直接应用于重金属固体污染物的固化,还可用于重金属离子废水的固化,固化效果好,可实现以废治废,应用前景广阔,环境效益和社会经济效益显著,对区域生态文明建设具有技术支撑作用。

附图说明

[0020] 图1本发明实施例1不同Pb²⁺浓度下固化剂固化后浸出浓度结果。

[0021] 图2本发明实施例2不同Pb²⁺浓度下固化剂固化后浸出浓度结果。

- [0022] 图3本发明实施例3不同 Pb^{2+} 浓度下固化剂固化后浸出浓度结果。
- [0023] 图4本发明实施例4不同 Pb^{2+} 浓度下固化剂固化后浸出浓度结果。
- [0024] 图5本发明实施例1不同 Zn^{2+} 浓度下固化剂固化后浸出浓度结果。
- [0025] 图6本发明实施例1不同 Cd^{2+} 浓度下固化剂固化后浸出浓度结果。

具体实施方式

[0026] 以下结合具体实施例,对本发明进行详细说明。

[0027] 实施例1

[0028] 1.活化钨尾矿制备。将尾矿烘干,称量3.5kg的钨尾矿。以钨尾矿的质量为基准,加入活化剂,其用量为:0.1%的六偏磷酸钠、0.1%的硬脂酸、0.3%半水石膏和0.1%的聚有机多元醇,活化剂均以水溶液形式加入。将钨尾矿与活化剂搅拌均匀后,采用磨机粉磨尾矿,粉磨时间为30min,获得活化钨尾矿。

[0029] 2.固化剂的制备方法。按重量计,固化剂配比组成为:50%活化钨尾矿、5%石灰、5%泡花碱和40%水泥,固化剂混合均匀后在100℃加热4小时干燥,最后将固化剂采用球磨机粉磨至比表面积超过300m²/kg。

[0030] 3.重金属离子固化法。称量450g固化剂,按铅金属离子计,称量硝酸铅重量分别为固化剂重量的0.15%、0.3%、0.6%、0.9%、1.2%、1.5%,将固化剂与铅离子溶液搅拌均匀,把混合均匀的砂浆注入40×40×40mm的模具中,并在振实台上振实60s得到成型试块。将成型试块放入标准养护箱中养护,养护24h后进行试块脱模,再放置在湿度大于90°和温度20℃~21℃的养护箱中分别养护3、7和28天,测定养护3、7和28天试块中铅离子的浸出情况。

[0031] 4.重金属离子浸出。采用的是HJ/T299-2007硝酸硫酸法对重金属离子进行浸出试验,试验结果如图1所示。

[0032] 实施例2

[0033] 1.活化钨尾矿制备。将尾矿烘干,称量3.5kg的钨尾矿。以钨尾矿的质量为基准,加入活化剂,其用量为:0.1%的六偏磷酸钠、0.1%的硬脂酸、0.3%半水石膏和0.1%的聚有机多元醇,活化剂均以水溶液形式加入。将钨尾矿与活化剂搅拌均匀后,采用磨机粉磨尾矿,粉磨时间为30min,获得活化钨尾矿。

[0034] 2.固化剂的制备方法。按重量计,固化剂配比组成为:70%活化钨尾矿、5%石灰、5%泡花碱和20%水泥,固化剂混合均匀后在100℃加热4小时干燥,最后将固化剂采用球磨机粉磨至比表面积超过300m²/kg。

[0035] 3.重金属离子固化法。称量450g固化剂,按铅金属离子计,称量硝酸铅重量分别为固化剂重量的0.15%、0.3%、0.6%、0.9%、1.2%、1.5%,把硝酸铅溶解在180g水中,将固化剂与铅离子溶液搅拌均匀,把混合均匀的砂浆注入40×40×40mm的模具中,并在振实台上振实60s得到成型试块。将成型试块放入标准养护箱中养护,养护24h后进行试块脱模,再放置在湿度大于90°和温度20℃~21℃的养护箱中分别养护3、7和28天,测定养护3、7和28天试块中铅离子的浸出情况。

[0036] 4.重金属离子浸出。采用的是HJ/T299-2007硝酸硫酸法对重金属离子进行浸出试验,试验结果如图2所示。

[0037] 实施例3

[0038] 1. 活化钨尾矿制备。将尾矿烘干,称量3.5kg的钨尾矿。以钨尾矿的质量为基准,加入活化剂,其用量为:0.1%的六偏磷酸钠、0.1%的硬脂酸、0.3%半水石膏和0.1%的聚有机有机多元醇,活化剂均以水溶液形式加入。将钨理尾矿与活化剂搅拌均匀后,采用磨机粉磨尾矿,粉磨时间为30min,获得活化钨尾矿。

[0039] 2. 固化剂的制备方法。按重量计,固化剂配比组成为:60%活化钨尾矿、10%石灰、5%泡花碱和25%水泥,固化剂混合均匀后在100℃加热4小时干燥,最后将固化剂采用球磨机粉磨至比表面积超过300m²/kg。

[0040] 3. 重金属离子固化法。称量450g固化剂,按铅金属离子计,称量硝酸铅重量分别为固化剂重量的0.15%、0.3%、0.6%、0.9%、1.2%、1.5%,把硝酸酸铅溶解在180g水中,将固化剂与铅离子溶液搅拌均匀,把混合均匀的砂浆注入40×40×40mm的模具中,并在振实台上振实60s得到成型试块。将成型试块放入标准养护箱中养护,养护24h后进行试块脱模,再放置在湿度大于90°和温度20℃~21℃的养护箱中分别养护3、7和28天,测定养护3、7和28天试块中铅离子的浸出情况。

[0041] 4. 重金属离子浸出。采用的是HJ/T299-2007硝酸硫酸法对重金属离子进行浸出试验,试验结果如图3所示。

[0042] 实施例4

[0043] 1. 活化钨尾矿制备。将尾矿烘干,称量3.5kg的钨尾矿。以钨尾矿的质量为基准,加入活化剂,其用量为:0.1%的六偏磷酸钠、0.1%的硬脂酸、0.3%半水石膏和0.1%的聚有机有机多元醇,活化剂均以水溶液形式加入。将钨理尾矿与活化剂搅拌均匀后,采用磨机粉磨尾矿,粉磨时间为30min,获得活化钨尾矿。

[0044] 2. 固化剂的制备方法。按重量计,固化剂配比组成为:60%活化钨尾矿、10%石灰、10%泡花碱和20%水泥,固化剂混合均匀后在100℃加热4小时干燥,最后将固化剂采用球磨机粉磨至比表面积超过300m²/kg。

[0045] 3. 重金属离子固化法。称量450g固化剂,按铅金属离子计,称量硝酸铅重量分别为固化剂重量的0.15%、0.3%、0.6%、0.9%、1.2%、1.5%,把硝酸酸铅溶解在180g水中,将固化剂与铅离子溶液搅拌均匀,把混合均匀的砂浆注入40×40×40mm的模具中,并在振实台上振实60s得到成型试块。将成型试块放入标准养护箱中养护,养护24h后进行试块脱模,再放置在湿度大于90°和温度20℃~21℃的养护箱中分别养护3、7和28天,测定养护3、7和28天试块中铅离子的浸出情况。

[0046] 4. 重金属离子浸出。采用的是HJ/T299-2007硝酸硫酸法对重金属离子进行浸出试验,试验结果如图4所示。

[0047] 实施例5

[0048] 1. 活化钨尾矿制备。将尾矿烘干,称量3.5kg的钨尾矿。以钨尾矿的质量为基准,加入活化剂,其用量为:0.1%的六偏磷酸钠、0.1%的硬脂酸、0.3%半水石膏和0.1%的聚有机有机多元醇,活化剂均以水溶液形式加入。将钨理尾矿与活化剂搅拌均匀后,采用磨机粉磨尾矿,粉磨时间为30min,获得活化钨尾矿。

[0049] 2. 固化剂的制备方法。按重量计,固化剂配比组成为:60%活化钨尾矿、5%石灰、5%泡花碱和30%水泥,固化剂混合均匀后在100℃加热4小时干燥,最后将固化剂采用球

磨机粉磨至比表面积超过 $300\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0050] 3. 重金属离子固化法。称量450g固化剂,按锌金属离子计,称量硝酸锌重量分别为固化剂重量的0.15%、0.3%、0.6%、0.9%、1.2%、1.5%,把硝酸酸锌溶解在180g水中,将固化剂与铅离子溶液搅拌均匀,把混合均匀的砂浆注入 $40\times 40\times 40\text{mm}$ 的模具中,并在振实台上振实60s得到成型试块。将成型试块放入标准养护箱中养护,养护24h后进行试块脱模,再放置在湿度大于 90° 和温度 $20^\circ\text{C}\sim 21^\circ\text{C}$ 的养护箱中分别养护3、7和28天,测定养护3、7和28天试块中锌离子的浸出情况。

[0051] 4. 重金属离子浸出。采用的是HJ/T299-2007硝酸硫酸法对重金属离子进行浸出试验,试验结果如图5所示。

[0052] 实施例6

[0053] 1. 活化钨尾矿制备。将尾矿烘干,称量3.5kg的钨尾矿。以钨尾矿的质量为基准,加入活化剂,其用量为:0.1%的六偏磷酸钠、0.1%的硬脂酸、0.3%半水石膏和0.1%的聚有机多元醇,活化剂均以水溶液形式加入。将钨尾矿与活化剂搅拌均匀后,采用磨机粉磨尾矿,粉磨时间为30min,获得活化钨尾矿。

[0054] 2. 固化剂的制备方法。按重量计,固化剂配比组成为:60%活化钨尾矿、5%石灰、5%泡花碱和30%水泥,固化剂混合均匀后在 100°C 加热4小时干燥,最后将固化剂采用球磨机粉磨至比表面积超过 $300\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0055] 3. 重金属离子固化法。称量450g固化剂,按镉金属离子计,称量硝酸镉重量分别为固化剂重量的0.15%、0.3%、0.6%、0.9%、1.2%、1.5%,把硝酸酸镉溶解在180g水中,将固化剂与铅离子溶液搅拌均匀,把混合均匀的砂浆注入 $40\times 40\times 40\text{mm}$ 的模具中,并在振实台上振实60s得到成型试块。将成型试块放入标准养护箱中养护,养护24h后进行试块脱模,再放置在湿度大于 90° 和温度 $20^\circ\text{C}\sim 21^\circ\text{C}$ 的养护箱中分别养护3、7和28天,测定养护3、7和28天试块中镉离子的浸出情况。

[0056] 4. 重金属离子浸出。采用的是HJ/T299-2007硝酸硫酸法对重金属离子进行浸出试验,试验结果如图6所示。

[0057] 结论:本发明固化剂固化后浸出试验数据显示,固化剂对铅离子、锌离子和镉离子具有良好的固化效果,其固化3、7和28天后,浸出离子的浓度均小于国家标准 GB5085.3-2007规定的上限 $5\text{mg}/\text{L}$,固化剂对铅离子、锌离子和镉离子具有良好的固化效果,说明发明的固化剂具有较好适应性,既解决了大量钨尾矿堆存引起的土地占用及环境污染问题,也降低了水泥固化重金属对水泥的耗量,又降低了固化成本,有望实现钨尾矿在重金属固化领域大规模利用,具有显著的环境和社会效益。

[0058] 应当理解的是,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

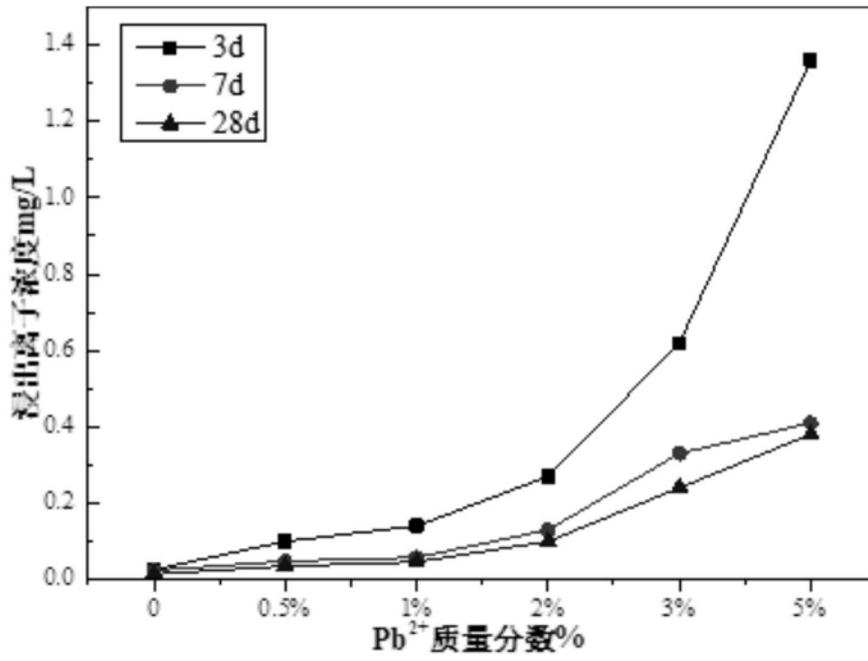


图1

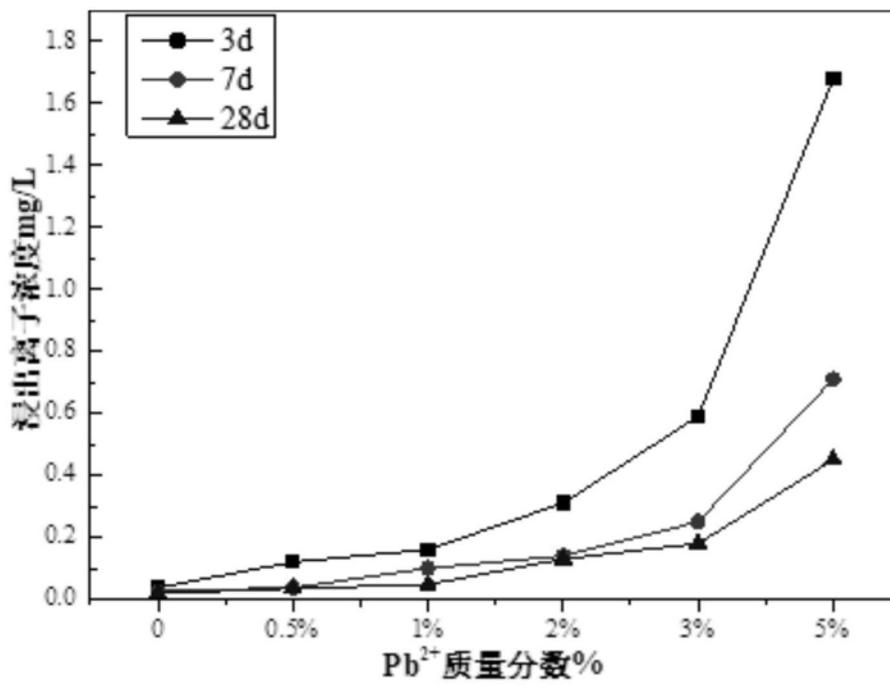


图2

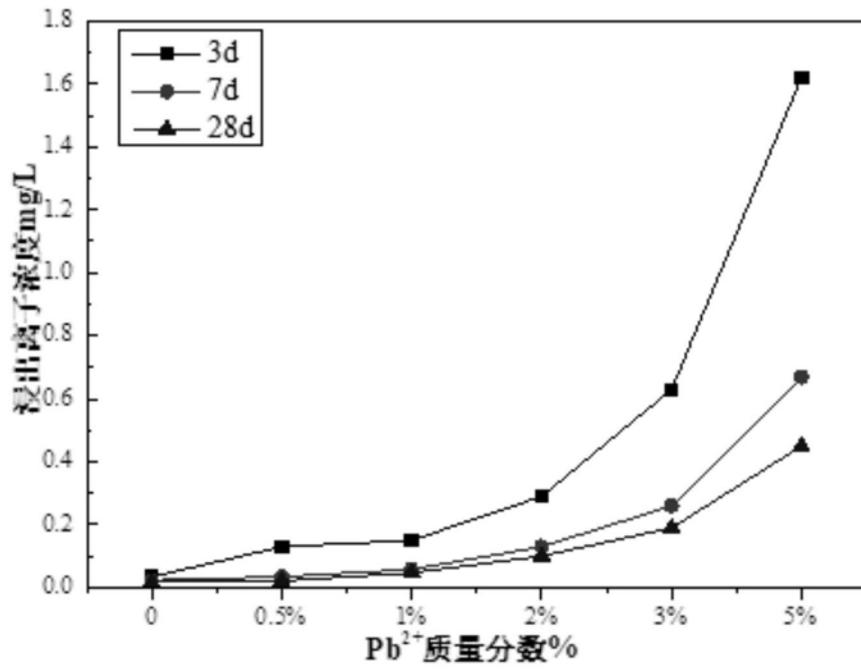


图3

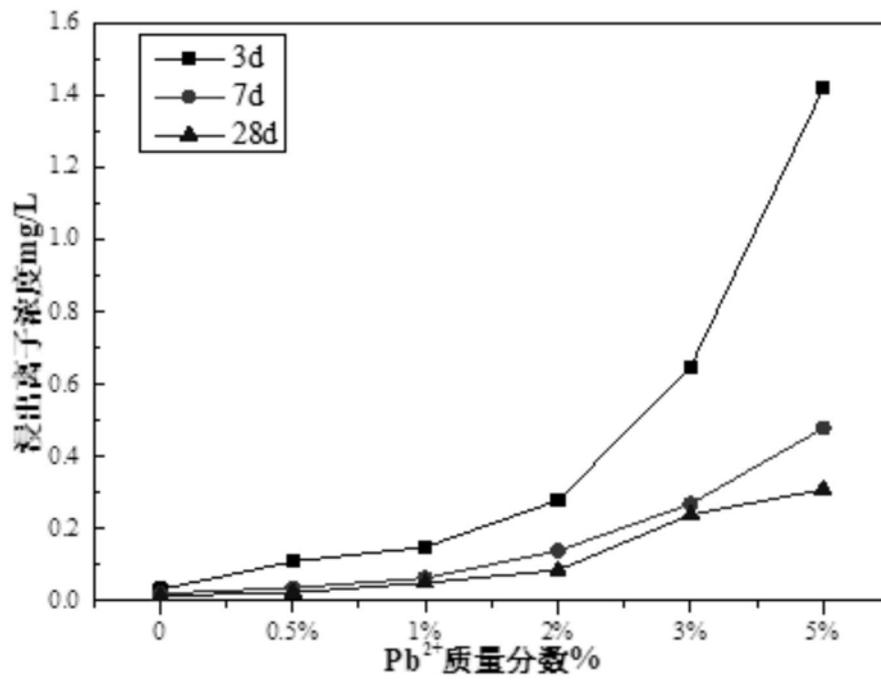


图4

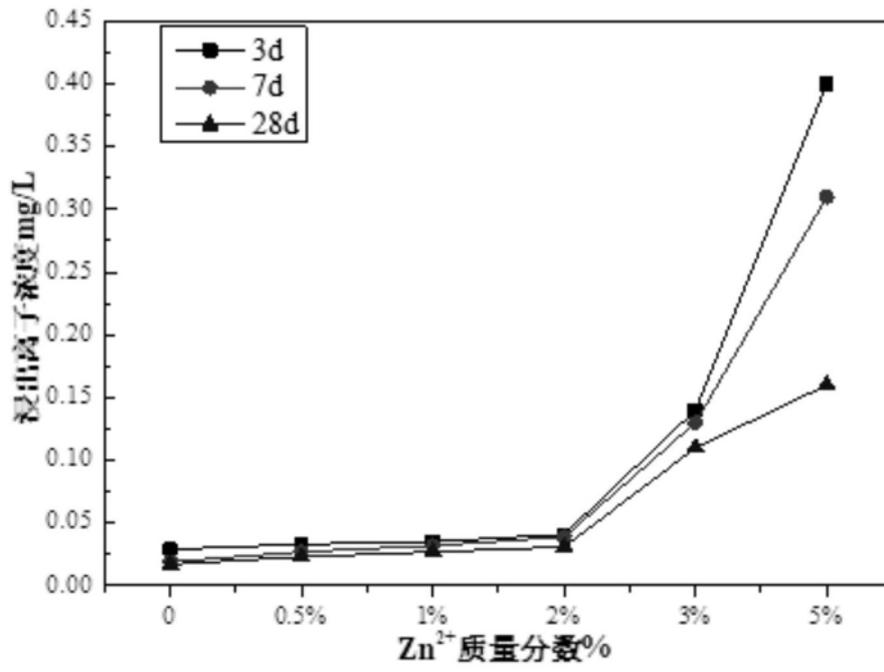


图5

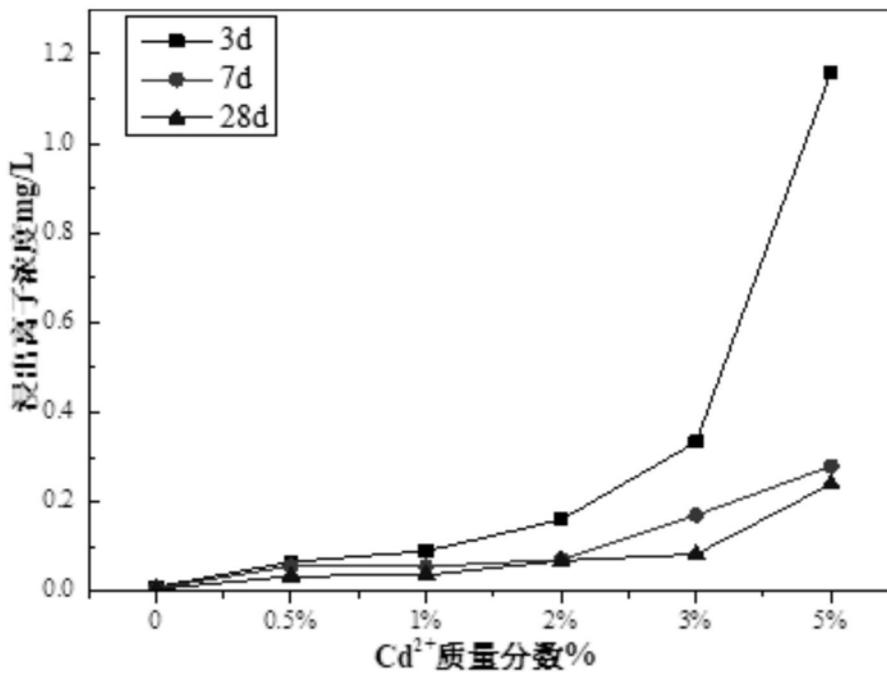


图6