



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105543489 B

(45)授权公告日 2018.03.23

(21)申请号 201511023046.6

G22B 19/30(2006.01)

(22)申请日 2015.12.29

G22B 30/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 王宏亮

申请公布号 CN 105543489 A

(43)申请公布日 2016.05.04

(73)专利权人 阳谷祥光铜业有限公司

地址 252327 山东省聊城市阳谷县石佛镇
祥光路1号

(72)发明人 周松林 谢祥添 葛哲令 王永明

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

G22B 7/02(2006.01)

G22B 15/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

一种铜冶炼烟尘的处理工艺

(57)摘要

本发明公开了一种铜冶炼烟尘的处理工艺,包括以下步骤,首先将铜冶炼烟尘经过酸浸后,得到酸浸液和酸浸出渣;然后将上述步骤得到的酸浸液经过金属置换沉铜后,得到沉铜后滤液;再将上述步骤得到的沉铜后滤液与碱中和氧化后,得到砷酸铁和沉砷后滤液;随后将上述步骤得到的沉砷后滤液经过第二次金属置换沉铜后,得到二次沉铜后滤液和铜渣;最后将上述步骤得到的二次沉铜后滤液经过硫化沉锌后,得到沉锌后滤液和锌渣。本发明提供的烟尘处理工艺,特别是针对高砷低铜烟尘的处理工艺,通过本工艺解决了高砷低铜烟尘中砷的无害化处理问题,同时对高砷低铜烟尘中的有价金属铜、锌、铅、铋等进行综合回收,实现了烟尘杂质的梯度回收和综合利用。

1. 一种铜冶炼高砷低铜烟尘的处理工艺,其特征在于,包括以下步骤:
 - A) 将铜冶炼烟尘经过酸浸后,得到酸浸液和酸浸出渣;
 - B) 将上述步骤得到的酸浸液经过金属置换沉铜后,得到沉铜后滤液;
 - C) 将上述步骤B)得到的沉铜后滤液与碱中和氧化后,再加入凝聚剂,得到砷酸铁和沉砷后滤液;
所述中和氧化的pH值为1.0~2.5;
 - D) 将上述步骤得到的沉砷后滤液经过第二次金属置换沉铜后,得到二次沉铜后滤液和铜渣;
 - E) 将上述步骤得到的二次沉铜后滤液经过硫化沉锌后,得到沉锌后滤液和锌渣。
2. 根据权利要求1所述的处理工艺,其特征在于,所述酸浸过程中,所述铜冶炼烟尘与酸液的固液质量比为1:(3~6);所述酸液的浓度为110~170g/L。
3. 根据权利要求1所述的处理工艺,其特征在于,所述酸浸过程中,所述酸浸的温度为70~95℃,所述酸浸的时间为2~5小时。
4. 根据权利要求1所述的处理工艺,其特征在于,所述酸浸后的酸浸出渣继续回收铅铋。
5. 根据权利要求1所述的处理工艺,其特征在于,所述金属置换沉铜后,所得的海绵铜返回铜冶炼。
6. 根据权利要求1所述的处理工艺,其特征在于,所述步骤B)之后还包括将沉铜后滤液进行强碱预中和。
7. 根据权利要求6所述的处理工艺,其特征在于,所述预中和后,沉铜后滤液中的硫酸根浓度为20~30g/L。
8. 根据权利要求1所述的处理工艺,其特征在于,所述中和氧化的时间为0.5~3小时,所述中和氧化的压力为0.5~1.5MPa。
9. 根据权利要求1所述的处理工艺,其特征在于,所述第二次金属置换沉铜后,所得到铜渣返回铜冶炼;
所述沉锌后滤液返回所述步骤A)。
10. 根据权利要求1所述的处理工艺,其特征在于,所述铜冶炼烟尘中的元素质量含量包括,8%~25%的砷、5%~10%的铜、10%~15%的铁、0.5%~15%的铅、1%~10%的锌、0%~1%的锑和0%~1%的铋。

一种铜冶炼烟尘的处理工艺

技术领域

[0001] 本发明属于铜冶炼技术领域,尤其涉及一种铜冶炼烟尘的处理工艺。

背景技术

[0002] 铜冶炼技术是指由铜矿石经过多种工艺步骤,得到精铜的过程,铜冶炼行业是国民经济中的基础性行业,特别是正处于工业化阶段的我国,对铜的需求保持高速增长,铜冶炼行业在国民经济中的地位一直在不断提高。目前铜冶炼行业进入新一轮的产业升级期,铜冶炼行业日趋集团化、专业化、大型化和国际化。铜冶炼技术的发展经历了漫长的过程,但至今铜的冶炼仍以火法冶炼为主,其产量约占世界铜总产量的85%。火法冶炼一般是先将含铜百分之几或千分之几的原矿石,通过选矿提高到20%~30%,作为铜精矿,在密闭鼓风炉、反射炉、电炉或闪速炉进行造锍熔炼,产出的熔锍(冰铜)接着送入转炉进行吹炼成粗铜,再经过氧化精炼脱杂,铸成阳极板进行电解,获得品位高达99.9%的电解铜。

[0003] 铜火法冶炼其固有的优势使其一直作为铜冶炼的主要处理方法,但随着铜矿资源日趋贫瘠和环保要求的不断提升,铜冶炼过程中产生的铜烟尘逐渐成为铜冶炼企业的制约因素。铜冶炼烟尘的处理早期以火法为主,使锌优先分离出来,有用反射炉和电弧炉处理的,有的直接返回熔炼处理,但是这样不仅减少了熔炼系统处理精矿的能力,影响粗铜质量,而且杂质的恶性循环还影响生产操作。采用火法处理铜烟尘普遍存在着综合回收水平低,劳动条件差及污染问题,因而国内外冶金工作者纷纷研究新的处理方法,如湿法处理铜烟尘等等。

[0004] 在铜冶炼过程中,由于高温挥发和气流运动等作用,在炼铜工艺中产出高度富集Sb、Bi、Pb和Zn等挥发元素的烟尘。由于此类物料具有成分复杂,难处理,污染环境等特点,国际上并没有成熟可靠的技术可以对上述物料一并进行综合回收。目前,铜冶炼烟尘配矿返回熔炼的方法存在如下问题:降低了实际处理铜精矿的能力,使得铜冶炼烟尘率增大,引起炉况恶化;同时有害杂质元素在系统中闭路循环和积累,使烟气中杂质含量增大,不但缩短制酸触媒的使用寿命和降低转化率,而且降低硫酸和阳极铜产品质量。

[0005] 因此,如何得到一种铜冶炼烟尘的处理工艺,能够对铜冶炼烟尘进行回收和再利用,一直是行业内生产企业亟待解决的问题。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种铜冶炼烟尘的处理工艺,尤其是铜冶炼过程中的高砷低铜烟尘的处理工艺,本发明提供的铜冶炼烟尘的处理工艺,有效的实现了铜冶炼烟尘中铜、砷和锌的分离,使烟尘中的有价金属得以回收,砷成无害的砷酸铁开路,达到了综合回收循环处理的目的。

[0007] 本发明公开了一种铜冶炼烟尘的处理工艺,包括以下步骤:

[0008] A) 将铜冶炼烟尘经过酸浸后,得到酸浸液和酸浸出渣;

[0009] B) 将上述步骤得到的酸浸液经过金属置换沉铜后,得到沉铜后滤液;

- [0010] C) 将上述步骤B) 得到的沉铜后滤液与碱中和氧化后, 得到砷酸铁和沉砷后滤液;
- [0011] D) 将上述步骤得到的沉砷后滤液经过第二次金属置换沉铜后, 得到二次沉铜后滤液和铜渣;
- [0012] E) 将上述步骤得到的二次沉铜后滤液经过硫化沉锌后, 得到沉锌后滤液和锌渣。
- [0013] 优选的, 所述酸浸过程中, 所述铜冶炼烟尘与酸液的固液质量比为1: (3~6); 所述酸液的浓度为110~170g/L。
- [0014] 优选的, 所述酸浸过程中, 所述酸浸的温度为70~95℃, 所述酸浸的时间为2~5小时。
- [0015] 优选的, 所述酸浸后的酸浸出渣继续回收铅铋。
- [0016] 优选的, 所述金属置换沉铜后, 所得的海绵铜返回铜冶炼。
- [0017] 优选的, 所述步骤B) 之后还包括将沉铜后滤液进行强碱预中和。
- [0018] 优选的, 所述预中和后, 沉铜后滤液中的硫酸根浓度为20~30g/L。
- [0019] 优选的, 所述中和氧化的时间为0.5~3小时, 所述中和氧化的压力为0.5~1.5MPa;
- [0020] 所述中和氧化的pH值为1.0~2.5。
- [0021] 优选的, 所述第二次金属置换沉铜后, 所得到铜渣返回铜冶炼;
- [0022] 所述沉锌后滤液返回所述步骤A)。
- [0023] 优选的, 所述铜冶炼烟尘中的元素质量含量包括, 8%~25%的砷、5%~10%的铜、10%~15%的铁、0.5%~15%的铅、1%~10%的锌、0%~1%的铋和0%~1%的铊。
- [0024] 本发明公开了一种铜冶炼烟尘的处理工艺, 包括以下步骤, 首先将铜冶炼烟尘经过酸浸后, 得到酸浸液和酸浸出渣; 然后将上述步骤得到的酸浸液经过金属置换沉铜后, 得到沉铜后滤液; 再将上述步骤得到的沉铜后滤液与碱中和氧化后, 得到砷酸铁和沉砷后滤液; 随后将上述步骤得到的沉砷后滤液经过第二次金属置换沉铜后, 得到二次沉铜后滤液和铜渣; 最后将上述步骤得到的二次沉铜后滤液经过硫化沉锌后, 得到沉锌后滤液和锌渣。与现有技术相比, 本发明提供的铜冶炼烟尘处理工艺, 特别是针对高砷低铜烟尘的处理工艺, 对循环回收综合利用的工艺流程, 进行了创造性的优化选择和组合, 合理搭配各个工艺步骤, 实现了铜冶炼烟尘杂质的梯度回收和综合利用。有效的解决了烟尘直接返回铜冶炼系统, 造成铜冶炼实际处理铜精矿的能力降低, 杂质富集引起炉况恶化的固有缺陷, 以及烟气有害杂质元素含量高给烟气净化增加负荷, 导致硫酸和阳极铜产品质量降低的严重问题。
- [0025] 本工艺解决了铜冶炼烟尘开路问题, 提高了铜冶炼处理高杂质精矿和精矿处理量的能力及阳极铜的质量, 实现铜冶炼烟尘中铜、砷、锌的分离, 使烟尘中的有价金属得以回收, 砷成无害的砷酸铁开路。而且采用废酸处理烟尘实现以废治废, 资源综合利用的目的。实验结果表明, 本发明提供的含高砷高铜的烟尘处理工艺, 砷固化率能够达到93.517%, 铜回收率能够达到99.0%, 最终尾液即沉锌后液中含砷低于0.5mg/L。

附图说明

- [0026] 图1为本发明提供的铜冶炼烟尘的处理工艺的工艺流程图。

具体实施方式

[0027] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为了进一步说明本发明的特征和优点,而不是对发明权利要求的限制。

[0028] 本发明所有原料,对其来源没有特别限制,在市场上购买的或按照本领域技术人员熟知的常规方法制备的即可。

[0029] 本发明所有原料,对其纯度没有特别限制,本发明优选采用工业纯或化学纯。

[0030] 本发明公开了一种铜冶炼烟尘的处理工艺,包括以下步骤:

[0031] A) 将铜冶炼烟尘经过酸浸后,得到酸浸液和酸浸出渣;

[0032] B) 将上述步骤得到的酸浸液经过金属置换沉铜后,得到沉铜后滤液;

[0033] C) 将上述步骤B)得到的沉铜后滤液与碱中和氧化后,得到砷酸铁和沉砷后滤液;

[0034] D) 将上述步骤得到的沉砷后滤液经过第二次金属置换沉铜后,得到二次沉铜后滤液和铜渣;

[0035] E) 将上述步骤得到的二次沉铜后滤液经过硫化沉锌后,得到沉锌后滤液和锌渣。

[0036] 本发明首先将铜冶炼烟尘经过酸浸后,得到酸浸液和酸浸出渣。

[0037] 本发明对所述酸浸中酸的用量没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行调整,本发明所述铜冶炼烟尘与酸液的固液质量比优选为1:(3~6),更优选为1:(3.5~5.5),更优选为1:(4~5),最优选为1:4。本发明对所述酸浸的酸没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行选择,本发明优选为铜冶炼过程中的废酸或经过稀释或浓缩的上述废酸,所示废酸是冶炼烟气制酸过程中产生的一种含As、Sb、Bi、Cu和Zn等元素的稀硫酸,采用废酸氧化浸出铜冶炼烟尘,达到以废治废的目的。本发明所述废酸的参考成分参见表A,表A为冶炼烟气制酸过程中产生的废酸的成分,

[0038] 表A冶炼烟气制酸过程中产生的废酸的成分

[0039]

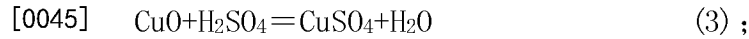
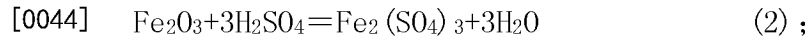
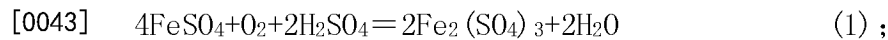
As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi	H ₂ SO ₄
g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
0.1~1	0~1	0~0.02	0~0.01	0~0.03	0~0.01	0~0.01	100~200

[0040] 本发明对所述酸浸中酸的浓度没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行调整,本发明所述酸浸中酸的浓度优选为110~170g/L,更优选为120~160g/L,更优选为130~150g/L,最优选为135~145g/L。本发明对所述酸浸过程的时间没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行调整,本发明所述酸浸时间优选为2~5小时,更优选为2.5~4.5小时,最优选为3~4小时;本发明对所述酸浸过程的温度没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行调整,本发明所述酸浸的温度优选为70~95℃,更优选为75~90℃,最优选为80~85℃。本发明对所述酸浸的加热方式没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况进行选择,本发明所述酸浸的加热方式优选为蒸汽加热;本发明对所述酸浸的设备没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况进行选择,本发明

所述酸浸的设备优选为酸浸反应釜。

[0041] 本发明将铜冶炼烟尘先经过酸浸后,铜的浸出率95%左右,砷的浸出率达到95%左右,锌的浸出率约为95%;另外,在该条件下其它杂质铋等也有部分浸出。

[0042] 常压酸浸反应如式(1)~式(4)所示:



[0047] 本发明经过上述酸浸步骤后,得到的酸浸液和酸浸出渣。

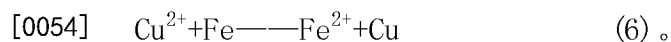
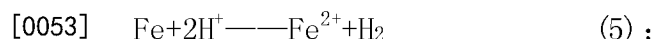
[0048] 本发明对所述酸浸出渣(浸出滤饼)的利用方式没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、产品情况以及处理要求进行选择和调整,本发明基于常压浸出滤饼主要含未浸出的铜化合物、少量砷化合物、铅、铋、金和银等,优选将酸浸出渣返回精矿库作熔炼配料或继续回收铅铋。

[0049] 本发明然后将上述步骤得到的酸浸液经过金属置换沉铜后,得到沉铜后滤液。

[0050] 本发明将上述步骤得到的酸浸液经过金属置换沉铜后,得到沉铜后滤液;本发明对所述金属置换沉铜的具体工艺和条件没有特别限制,以本领域技术人员熟知的金属置换沉铜的工艺和条件即可,本发明对所述金属置换沉铜的时间优选为0.2~1小时,更优选为0.3~0.8小时,最优选为0.4~0.6小时;本发明所述金属优选为铁,本发明对所述铁的用量没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况以及处理要求进行选择,本发明所述铁的加入量优选为铜的质量0.8~1.8倍,更优选为1.0~1.6倍,最优选为1.2~1.4倍。本发明所述金属置换沉铜后,所得的海绵铜优选返回铜冶炼,更优选为送到精炼步骤进一步回收铜。

[0051] 本发明利用酸浸液主要含有浸出的铜离子、锌离子、铁离子和砷酸根离子等,将其送至铜置换槽。采用铁粉置换铜的方法,使铜形成海绵铜析出,铁形成 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 进入溶液,并为后续沉砷固砷步骤增加所需的铁离子。固液分离后得到沉铜后滤液(置换后液)和海绵铜,海绵铜含铜75~85%,此物料送到精炼进一步回收铜。

[0052] 主要反应方程式如式(5)~式(6)所示:



[0055] 本发明再将上述步骤得到的沉铜后滤液与碱中和氧化后,得到砷酸铁,即砷固化和沉砷后滤液。

[0056] 本发明为提高回收效率,减少非必要损耗,优选在中和氧化之前,先将沉铜后滤液进行预中和步骤,得到预中和后液和预中和滤饼,所述预中和优选为强碱预中和。本发明对所述强碱没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、工艺流程以及处理要求进行选择,本发明优选为石灰,更优选为浆化的石灰;所述预中和滤饼优选为石膏。本发明对所述预中和后的预中和后液的pH值没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、工艺流程以及处理要求进行选择,本发明所述pH值优选为0.5~2,更优选为0.7~1.7,最优选为1~1.5;本发明对所述预中和的时间没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、工艺流程以及处理要求进行选择,本发明优选为0.5~2小时,更优选为0.7~

1.8小时,最优选为1~1.5小时。本发明所述预中和后进行固液分离,得到固相石膏,所述石膏可以外售。本发明所述沉铜后滤液,即置换后液中氢离子浓度为2.0~2.2g/L,由于酸浓太大沉砷需要消耗大量的碱,所以需在沉砷前进行预中和以降低溶液的酸度,优选采用石灰对置换后液进行预中和,所述预中和后液中,以硫酸质量浓度计,优选控制在20~30g/L。

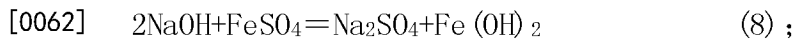
[0057] 主要反应方程式如式(7)所示:



[0059] 本发明经过上述步骤后,将得到的预中和后液与碱中和氧化进行砷固化,得到砷酸铁和沉砷后滤液。本发明对所述中和氧化,即砷固化的温度没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行调整和选择,本发明所述中和氧化的温度优选为80~100℃,更优选为85~95℃,最优选为90℃;本发明对所述中和氧化的时间没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行调整,本发明所述中和氧化的时间优选为0.5~3小时,更优选为1~2.5小时,最优选为1.5~2小时;本发明对所述中和氧化的压力没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行调整和选择,本发明所述中和氧化的压力优选为0.5~1.5MPa,更优选为0.7~1.3MPa,最优选为0.9~1.1MPa;本发明对所述中和氧化的加压方式没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行调整和选择,本发明为提高氧化的效果,所述加压方式优选为通入氧气加压;本发明对所述中和氧化的pH值没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行调整和选择,本发明所述中和氧化的pH值优选为1.0~2.5,更优选为1.2~2.3,最优选为1.5~2.0。本发明对所述中和氧化的具体步骤没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行调整和选择,本发明为提高氧化的效果,优选为先将置换后液或预中和后液加热至80~100℃,再通入氧气0.5~2MPa,恒压氧化,0.4~2h后用碱溶液中和至PH=1.0~2.5,反应0.1~1小时后过滤。本发明为提高固化效果,优选在得到砷酸铁沉淀后,再加入凝聚剂;本发明对所述凝聚剂没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况以及处理要求进行选择,本领域常规用于凝聚砷酸铁的凝聚剂即可。

[0060] 本发明基于置换后液或预中和后液主要含酸性条件下的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 As^{3+} 、 As^{5+} ,溶液进入氧化槽,将其中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , As^{3+} 氧化为 As^{5+} ,然后进入砷固化反应槽,添加氢氧化钠调整pH为1.0~2.5,更优选为1.5~2.0,生成砷酸铁沉淀,再进一步加入凝聚剂,将沉淀物凝聚成大颗粒。

[0061] 主要反应式如式(8)~式(10)所示:



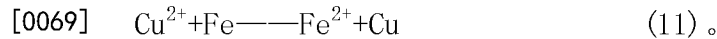
[0065] 固液分离后得砷酸铁滤饼及沉砷后滤液。

[0066] 本发明随后将上述步骤得到的沉砷后滤液经过第二次金属置换沉铜后,得到二次沉铜后滤液和铜渣;本发明对所述第二次金属置换沉铜的具体步骤和方式没有特别限制,以本领域技术人员熟知的金属置换沉铜的工艺和条件即可,本发明优选参照上述金属置换沉铜过程,本发明所述铁的加入质量优选为上述金属置换沉铜过程中铁用量的1/9~1/13,

更优选为1/10~1/11。本发明所述第二次金属置换沉铜后,所得的二次沉铜的铜渣优选返回铜冶炼。

[0067] 本发明利用砷固化后液含有少量的铜,加入适量的铁粉置换回收溶液中的铜,二次沉铜渣含铜30%~50%,返回铜冶炼。

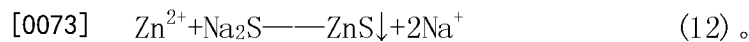
[0068] 主要反应方程式如式(11)所示:



[0070] 本发明最后将上述步骤得到的二次沉铜后滤液经过硫化沉锌后,得到沉锌后滤液和锌渣。本发明对所述硫化沉锌的时间没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行调整,本发明所述硫化沉锌的时间优选为0.5~2小时,更优选为0.8~1.7小时,最优选为1~1.5小时;本发明对所述硫化沉锌的原料和加入比例没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、烟尘情况以及处理要求进行调整和选择,本发明所述硫化沉锌中,优选为每立方二次沉铜后滤液加入5~15kg硫化钠,更优选为8~12kg硫化钠,最优选为10kg硫化钠。本发明对所述沉锌后滤液的处理没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况以及处理要求进行调整和选择,本发明优选将所述沉锌后滤液作为液体返回所述酸浸步骤;本发明对所述锌渣的处理没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况以及处理要求进行调整和选择,本发明优选为送至锌焙烧系统进一步回收锌和硫。

[0071] 本发明基于二次沉铜后液含有大量的 Zn^{2+} ,将其泵入硫化沉锌槽,加入工业硫化钠易回收溶液中的锌。

[0072] 主要反应方程式如式(12)所示:



[0074] 本发明经过上述步骤后,达到了铜冶炼过程中烟尘的闭环处理,特别是针对这种铜冶炼烟尘的梯度处理。参见图1,图1为本发明提供的铜冶炼烟尘的处理工艺的工艺流程图。

[0075] 本发明提供的烟尘处理工艺,对循环回收综合利用的工艺流程,进行了创造性的优化选择和组合,合理搭配各个工艺步骤,实现了铜冶炼烟尘杂质的梯度回收和综合利用。有效的解决了烟尘直接返回铜冶炼系统,造成铜冶炼实际处理铜精矿的能力降低,杂质富集引起炉况恶化的固有缺陷,以及烟气有害杂质元素含量高给烟气净化增加负荷,导致硫酸和阳极铜产品质量降低的严重问题。

[0076] 本工艺解决了铜冶炼烟尘开路问题,提高了铜冶炼处理高杂质精矿和精矿处理量的能力及阳极铜的质量,实现铜冶炼烟尘中铜、砷、锌的分离,使烟尘中的有价金属得以回收,砷成无害的砷酸铁开路。而且采用废酸处理烟尘实现以废治废,资源综合利用的目的。实验结果表明,本发明提供的含高砷高铜的烟尘处理工艺,砷固化率能够达到93.517%,铜回收率能够达到99.0%,沉锌后液中含砷低于0.5mg/L。

[0077] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的一种铜冶炼烟尘的处理工艺进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0078] 实施例1

[0079] 铜冶炼烟尘成分见表1-1,烟尘含高砷低铜;废酸成分见表1-2。

[0080] 表1-1铜冶炼烟尘成分

[0081]

成分	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
含量	%	%	%	%	%	%	%
烟尘	9.883	8.390	12.249	5.366	2.962	0.099	0.493

[0082] 表1-2废酸成分

[0083]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi	H ₂ SO ₄
g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
0.32	0.1	0.099	0.0098	0.023	0.003	0.003	186

[0084] 1、酸浸

[0085] 把废酸配置成酸质量浓度为12.5%的酸液,按烟尘和酸液质量固液比1:4进行配液,加入反应釜中,加热至80℃,反应3.5h,3.5h后固液分离,浸出结果见表1-3。

[0086] 表1-3浸出结果

[0087]

项目	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
浸出率:	95.590	97.437	50.850	0.019	97.205	45.697	52.828

[0088] 酸浸出渣成分见表1-4。

[0089] 表1-4酸浸出渣成分

[0090]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
%	%	%	%	%	%	%
1.816	0.896	25.085	22.35	0.345	0.224	0.969

[0091] 酸浸出渣进一步回收铅、铋。

[0092] 2、金属置换沉铜

[0093] 酸浸液在搅拌的条件下加入铜质量的1.2倍的铁粉,反应0.5h后固液分离试验结果1-5:

[0094] 表1-5沉铜结果

[0095]

项目	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
置换铜占烟尘(%)	1.733	94.187	2.580	0.000	0.473	5.34	18.661

[0096] 置换铜成分见表1-6。

[0097] 表1-6置换铜成分

[0098]	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
[0099]	%	%	%	%	%	%	%
	1.713	80.023	3.156	<0.0010	0.14	0.0529	0.92

[0100] 3、沉铜后滤液预中和

[0101] 将浆化的石灰缓慢加入至置换后液中,将溶液硫酸浓度调整至25g/l,1h后固液分离,得到石膏和预中和后液。

[0102] 4、砷氧化固化

[0103] 预中和后液,在90℃下通入氧气氧化1h后,用氢氧化钠中和至PH=1.5,30分钟后过滤。结果:砷入砷酸铁率约占烟尘砷总量的93.517%,沉砷后液含砷约0.1g/L。

[0104] 5、第二次金属置换沉铜

[0105] 沉砷后液加入一次沉铜量的1/11,反应30分钟后过滤。

[0106] 结果:烟尘中砷入二次沉铜渣约0.4%,烟尘中铜入二次沉铜率为2.75%。二次沉铜渣成分见表1-7。

[0107] 表1-7二次沉铜渣成分

[0108]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
%	%	%	%	%	%	%
2.794	33.569	50.832	<0.0010	0.114	0.0049	0.0595

[0109] 6、硫化沉锌

[0110] 二次沉铜后滤液每立方加入10kg硫化钠反应1h后过滤。结果:砷入硫化锌渣约0.3%,锌回收率约75%。沉锌渣成分见表1-8,沉锌后液成分见表1-9。

[0111] 表1-8沉锌渣成分

[0112]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
%	%	%	%	%	%	%
2.168	0.101	10.032	<0.0010	31.192	<0.0010	0.0067

[0113] 表1-9沉锌后液成分

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L

[0115] <0.0005 <0.0005 32.927 <0.00050 0.0988 <0.00050 0.0054

[0116] 本实施例在进行铜冶炼烟尘处理工艺时的工艺技术指标见表1-10:

[0117] 表1-10工艺技术指标

[0118]

技术指标名	单位	经济技术指标
铜回收率	%	99.00
银回收率	%	100
金回收率	%	100
锌回收率	%	75.00
铅回收率	%	99.96
铋回收率	%	77.168
砷固化率	%	93.517
沉锌后液中含砷	mg/L	<0.5

[0119] 从表1-10可以看出,本发明提供的铜冶炼过程中烟尘的处理工艺,砷固化率能够

达到93.517%，铜回收率能够达到99.0%，最终尾液即沉锌后液中含砷低于0.5mg/L。

[0120] 实施例2

[0121] 铜冶炼烟尘成分见表2-1，烟尘含高砷低铜；废酸成分见表2-2。

[0122] 表2-1铜冶炼烟尘成分

[0123]

成分	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
含量	%	%	%	%	%	%	%
烟尘	20.035	9.125	13.351	2.281	3.621	0.121	0.651

[0124] 表2-2废酸成分

[0125]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi	H ₂ SO ₄
g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
0.12	0.105	0.086	0.001	0.035	0.004	0.004	136

[0126] 1、酸浸

[0127] 把废酸配置成酸浓度为165g/l，按烟尘和酸液质量固液比1:6进行配液，加入反应釜中，加热至70℃，反应5h，5h后固液分离，浸出结果见表2-3。

[0128] 表2-3浸出结果

[0129]

项目	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
----	----	----	----	----	----	----	----

[0130]

浸出率:	96.828	97.233	49.796	0.310	96.115	46.893	26.120
------	--------	--------	--------	-------	--------	--------	--------

[0131] 酸浸出渣成分见表2-4。

[0132] 表2-4酸浸出渣成分

[0133]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
%	%	%	%	%	%	%
2.354	0.935	24.825	8.422	0.521	0.238	1.358

[0134] 酸浸出渣进一步回收铅、铋。

[0135] 2、金属置换沉铜

[0136] 酸浸液在搅拌的条件下加入铜质量的1.25倍的铁粉，反应0.5h后固液分离试验结果2-5：

[0137] 表2-5沉铜结果

[0138]

项目	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
置换铜占烟尘(%)	1.228	94.455	3.483	0.000	0.878	5.306	19.3733

[0139] 置换铜成分见表2-6。

[0140] 表2-6置换铜成分

[0141]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
%	%	%	%	%	%	%
2.051	71.825	3.875	<0.0010	0.265	0.0535	1.051

[0142] 3、沉铜后滤液预中和

[0143] 将浆化的石灰缓慢加入至置换后液中中和至硫酸浓度为30g/L,1h后固液分离,得石膏和预中和后液。

[0144] 4、砷氧化固化

[0145] 预中和后液,在90℃下通入氧气氧化1h后,用氢氧化钠中和至PH=2.0,30分钟后过滤。结果:砷入砷酸铁率约占烟尘砷总量的94.829%,沉砷后液含砷约0.1g/L。

[0146] 5、第二次金属置换沉铜

[0147] 沉砷后液加入一次沉铜量的1/11,反应60分钟后过滤。

[0148] 结果:烟尘中砷入二次沉铜渣约0.42%,烟尘中铜入二次沉铜率为2.48%。二次沉铜渣成分见表2-7。

[0149] 表2-7二次沉铜渣成分

[0150]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
%	%	%	%	%	%	%
2.687	31.678	48.927	<0.0010	0.175	0.012	0.062

[0151] 6、硫化沉锌

[0152] 二次沉铜后滤液每立方加入10kg硫化钠反应1h后过滤。结果:砷入硫化锌渣约0.3%,锌回收率约76%。沉锌渣成分见表2-8,沉锌后液成分见表2-9。

[0153] 表2-8沉锌渣成分

[0154]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
%	%	%	%	%	%	%
2.827	0.204	9.384	<0.0010	35.178	<0.0010	0.0084

[0155] 表2-9沉锌后液成分

[0156]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
<0.0005	<0.0005	30.814	<0.00050	0.087	<0.00050	0.006

[0157] 本实施例在进行铜冶炼烟尘处理工艺时的工艺技术指标见表2-10:

[0158] 表2-10工艺技术指标

[0159]

技术指标名称	单位	经济技术指标
铜回收率	%	99.10
银回收率	%	100
金回收率	%	100

锌回收率	%	76.00
铅回收率	%	99.690
铋回收率	%	73.880
砷固化率	%	94.829
沉锌后液中含砷	mg/L	<0.5

[0160] 从表2-10可以看出,本发明提供的铜冶炼过程中烟尘的处理工艺,砷固化率能够达到94.829%,铜回收率能够达到99.10%,最终尾液即沉锌后液中含砷低于0.5mg/L。

[0161] 实施例3

[0162] 铜冶炼烟尘成分见表3-1,烟尘含高砷低铜;废酸成分见表3-2。

[0163] 表3-1铜冶炼烟尘成分

[0164]

成分	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
含量	%	%	%	%	%	%	%
烟尘	15.314	7.951	11.382	4.655	4.210	0.101	0.750

[0165] 表3-2废酸成分

[0166]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi	H ₂ SO ₄
g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
0.510	0.135	0.132	0.013	0.041	0.003	0.004	170

[0167] 1、酸浸

[0168] 把废酸配置成酸质量浓度为130g/l的酸液,按烟尘和酸液质量固液比1:4.5进行配液,加入反应釜中,加热至80℃,反应3.5h,3.5h后固液分离,浸出结果见表3-3。

[0169] 表3-3浸出结果

[0170]

项目	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
浸出率:	96.732	95.906	64.918	0.385	96.634	45.168	54.413

[0171] 酸浸出渣成分见表3-4。

[0172] 表3-4酸浸出渣成分

[0173]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
%	%	%	%	%	%	%
1.925	1.252	15.358	17.835	0.545	0.213	1.315

[0174] 酸浸出渣进一步回收铅、铋。

[0175] 2、金属置换沉铜

[0176] 酸浸液在搅拌的条件下加入铜质量的1.2倍的铁粉,反应0.5h后固液分离结果见表3-5:

[0177] 表3-5沉铜结果

[0178]

项目	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
置换铜占烟尘(%)	1.691	96.885	2.552	0.000	0.392	5.990	19.375

[0179] 置换铜成分见表3-6。

[0180] 表3-6置换铜成分

[0181]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
%	%	%	%	%	%	%
2.354	70.03	2.641	<0.001	0.15	0.055	1.321

[0182] 3、沉铜后滤液预中和

[0183] 将浆化的石灰缓慢加入至置换后液中和至硫酸浓度为25g/L,1.5h后固液分离,得石膏和预中和后液。

[0184] 4、砷氧化固化

[0185] 预中和后液,在90℃下通入氧气氧化1.5h后,用氢氧化钠中和至PH=2.5,60分钟后过滤。结果:砷入砷酸铁率约占烟尘砷总量的94.257%,沉砷后液含砷约0.1g/L。

[0186] 5、第二次金属置换沉铜

[0187] 沉砷后液加入一次沉铜量的1/11,反应30分钟后过滤。

[0188] 结果:烟尘中砷入二次沉铜渣约0.45%,烟尘中铜入二次沉铜率为2.84%。二次沉铜渣成分见表3-7。

[0189] 表3-7二次沉铜渣成分

[0190]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
%	%	%	%	%	%	%
3.105	35.325	51.021	<0.0010	0.128	0.006	0.085

[0191] 6、硫化沉锌

[0192] 二次沉铜后滤液每立方加入10kg硫化钠反应1h后过滤。结果:砷入硫化锌渣约0.3%,锌回收率约78%。沉锌渣成分见表3-8,沉锌后液成分见表3-9。

[0193] 表3-8沉锌渣成分

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
%	%	%	%	%	%	%

[0195]	2.168	0.101	10.032	<0.0010	31.192	<0.0010	0.0067
--------	-------	-------	--------	---------	--------	---------	--------

[0196] 表3-9沉锌后液成分

[0197]

As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
<0.0005	<0.0005	29.821	<0.00050	0.054	<0.00050	0.003

[0198] 本实施例在进行铜冶炼烟尘处理工艺时的工艺技术指标见表3-10:

[0199] 表3-10工艺技术指标

[0200]

技术指标名称	单位	经济技术指标
铜回收率	%	99.05
银回收率	%	100
金回收率	%	100
锌回收率	%	78.00
铅回收率	%	99.615
砷固化率	%	94.257
沉锌后液中含砷	mg/L	<0.5

[0201] 从表3-10可以看出,本发明提供的铜冶炼过程中烟尘的处理工艺,砷固化率能够达到94.257%,铜回收率能够达到99.05%,最终尾液即沉锌后液中含砷低于0.5mg/L。

[0202] 以上对本发明所提供的一种铜冶炼烟尘的处理工艺进行了详细介绍。本文中应用了具体的个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。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,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

