

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105039724 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

---

(21) 申请号 201510494775. 3

(22) 申请日 2015. 08. 13

(71) 申请人 张弘

地址 201111 上海市闵行区银春路 1799 弄  
194 号 201 室

(72) 发明人 张弘

(51) Int. Cl.

C22B 7/02(2006. 01)

C22B 13/00(2006. 01)

C22B 15/00(2006. 01)

C22B 19/30(2006. 01)

---

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种熔炼炉烟灰的处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种熔炼炉烟灰的处理方法，属于废弃物资源化处理领域。其包括以下步骤：(1)还原焙烧；(2)高压氧浸；(3)铅的回收；(4)铜的回收；(5)锌的回收。本发明提供了一种熔炼炉烟灰的处理方法，能够实现铅、铜、锌的完全回收，得到的产品纯度高，同时采用高压氧浸的工艺提高了铅、铜、锌的回收率，采用湿法处理铅，避免了铅蒸汽造成的污染，有很高的社会效益和经济效益。

1. 一种熔炼炉烟灰的处理方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 还原焙烧, 将烟灰与还原剂混合, 然后焙烧 1-5 小时, 焙烧温度为 400-600℃;

(2) 高压氧浸, 将焙烧后的物料按照质量比 1:4-8 加入浸出剂, 然后混合后放入高压釜内, 在温度为 80-150℃, 压力为 0.1-0.8Mpa 下搅拌反应 1-8 小时, 同时通入氧气, 通入氧气的量为焙烧后物料质量的 0.1-0.3 倍, 搅拌转速为 100-500r/min, 得到 pH 为 2.5-4 的第一浸出液和第一浸出渣;

(3) 铅的回收, 将第一浸出渣按照铅摩尔比的 1.1-1.5 倍加入碳酸盐, 在 70-99℃ 反应 1-4 小时, 过滤得到的第二浸出渣按照铅摩尔比的 1.1-1.5 倍加入硝酸, 在 40-60℃ 反应 1-4 小时, 过滤得到含硝酸铅的滤液, 按照铅摩尔比的 1.1-1.5 倍加入硫酸盐, 在 40-60℃ 反应 1-2 小时, 得到高纯硫酸铅;

(4) 铜的回收, 将第一浸出液按照体积比 1:3-6 加入铜萃取剂, 按照萃取级数 3-6 级萃取, 混合时间 5-15 分钟, 澄清时间 30-60 分钟, 得到萃余液和萃取有机, 将萃取有机按照体积比 1:0.1-0.2 加入纯水洗涤, 洗涤级数为 1-3 级, 混合时间 5-15 分钟, 澄清时间 30-60 分钟, 然后加入按照洗涤后有机体积的 0.1-0.3 倍加入 1-3mol/l 的硫酸反萃, 混合时间 5-15 分钟, 澄清时间 30-60 分钟, 反萃级数为 2-6 级, 得到的硫酸铜溶液经过浓缩结晶得到硫酸铜晶体, 反萃后的铜萃取剂返回进行铜萃取;

(5) 锌的回收, 将萃取剩余的萃余液经过浓缩蒸发, 得到婆美度为 45-50 的溶液, 再经过冷却, 冷却至温度为 5-25℃, 降温速度为 2-5℃ /h, 再进行固液分离, 得到锌盐晶体。

2. 根据权利要求 1 所述的一种熔炼炉烟灰的处理方法, 其特征在于, 所述的步骤 1 还原剂为氢气、一氧化碳、碳、甲烷中的至少一种, 烟灰与还原剂的质量比为 1:0.2-0.8。

3. 根据权利要求 1 所述的一种熔炼炉烟灰的处理方法, 其特征在于, 所述的步骤 2 浸出剂为硫酸、盐酸、醋酸、高氯酸中的至少一种, 浸出剂的浓度为 0.1-5mol/l。

4. 根据权利要求 1 所述的一种熔炼炉烟灰的处理方法, 其特征在于, 所述的步骤 3 碳酸盐为碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵中的至少一种, 硫酸盐为硫酸钠、硫酸钾、硫酸铵中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的一种熔炼炉烟灰的处理方法, 其特征在于, 所述的步骤 4 中铜萃取剂为 CP150、M5640、1ix984 中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的一种熔炼炉烟灰的处理方法, 其特征在于, 所述的步骤 5 中浓缩蒸发的温度为 80-130℃, 压力为 0.01-0.08Mpa。

## 一种熔炼炉烟灰的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废弃物资源化处理领域,具体涉及一种熔炼炉烟灰的处理方法。

### 背景技术

[0002] 熔炼炉烟灰是一些湿法冶金工业中排放量较大,至今没有充分利用的二次资源。从熔炼炉烟灰中回收铜、锌、铅等有价元素,进行资源综合利用,具有重要的理论意义和现实意义。

[0003] 虽然国内湿法提取有色金属近几十年得到长足的发展,但用火法冶金技术提取的有色金属仍占了一定的比例。在火法冶炼系统中,锌、铅等易挥发元素随少量铜一起进入收尘系统,形成熔炼炉烟灰。这部分烟灰每隔一段时间要清理出来一次,一般这部分烟灰需要单独处理。处理这部分烟灰不仅能够减少固体废弃物,同时由于其中含有铅、铜、锌等有价金属,也能够带来一定的利润。

[0004] 熔炼炉烟灰回收研究现状。合理处理转炉烟灰不仅是环保治理的要求,同时也具有经济和社会的双重效益。世界各国熔炼炉烟灰的冶金,大致都经历了一个由火法为主到以湿法为主的发展过程。这一发展过程,一方面是受环境保护要求日益严格的制约,另一方面是为了改革工艺,以提高生产效率和经济效益。在我国 60 年代,开始了熔炼炉烟灰中回收铜锌铅的研究,完全采用传统的火法流程,且处理转炉烟灰的目的只是为了回收其中的锌和铅,其中还有大部分的有价金属没有综合回收利用。其处理的主要方法有加入苏打、硝石、萤石、石英等在反射炉中进行氧化熔炼的直接熔炼法。进入八十年代后,随着国家对环保的重视,湿法和选矿法相继运用到对熔炼炉烟灰的处理当中。国内目前主要有以下几种处理方法:1. 鼓风炉熔炼法。2. 选冶联合法。3. 火法 - 湿法联合法。但均存在以下缺点:火法熔炼熔炼不可避免会产生二次污染,回收产物的纯度没有达到预期效果,且有价金属的回收率不高。

### 发明内容

[0005] 为了解决现有技术存在的上述问题,本发明提供了一种熔炼炉烟灰的处理方法,能够实现铅、铜、锌的完全回收,得到的产品纯度高,同时采用高压氧浸的工艺提高了铅、铜、锌的回收率,采用湿法处理铅,避免了铅蒸汽造成的污染,有很高的社会效益和经济效益。

[0006] 本发明所采用的技术方案为:

[0007] 一种熔炼炉烟灰的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] (1) 还原焙烧,将烟灰与还原剂混合,然后焙烧 1-5 小时,焙烧温度为 400-600°C;

[0009] (2) 高压氧浸,将焙烧后的物料按照质量比 1:4-8 加入浸出剂,然后混合后放入高压釜内,在温度为 80-150°C,压力为 0.1-0.8Mpa 下搅拌反应 1-8 小时,同时通入氧气,通入氧气的量为焙烧后物料质量的 0.1-0.3 倍,搅拌转速为 100-500r/min,得到 pH 为 2.5-4 的第一浸出液和第一浸出渣;

[0010] (3) 铅的回收,将第一浸出渣按照铅摩尔比的 1.1-1.5 倍加入碳酸盐,在 70-99℃ 反应 1-4 小时,过滤得到的第二浸出渣按照铅摩尔比的 1.1-1.5 倍加入硝酸,在 40-60℃ 反应 1-4 小时,过滤得到含硝酸铅的滤液,按照铅摩尔比的 1.1-1.5 倍加入硫酸盐,在 40-60℃ 反应 1-2 小时,得到高纯硫酸铅;

[0011] (4) 铜的回收,将第一浸出液按照体积比 1:3-6 加入铜萃取剂,按照萃取级数 3-6 级萃取,混合时间 5-15 分钟,澄清时间 30-60 分钟,得到萃余液和萃取有机,将萃取有机按照体积比 1:0.1-0.2 加入纯水洗涤,洗涤级数为 1-3 级,混合时间 5-15 分钟,澄清时间 30-60 分钟,然后加入按照洗涤后有机体积的 0.1-0.3 倍加入 1-3mol/l 的硫酸反萃,混合时间 5-15 分钟,澄清时间 30-60 分钟,反萃级数为 2-6 级,得到的硫酸铜溶液经过浓缩结晶得到硫酸铜晶体,反萃后的铜萃取剂返回进行铜萃取;

[0012] (5) 锌的回收,将萃取剩余的萃余液经过浓缩蒸发,得到婆美度为 45-50 的溶液,再经过冷却,冷却至温度为 5-25℃,降温速度为 2-5℃ /h,再进行固液分离,得到锌盐晶体。

[0013] 进一步的,所述的步骤 1 还原剂为氢气、一氧化碳、碳、甲烷中的至少一种,烟灰与还原剂的质量比为 1:0.2-0.8。

[0014] 进一步的,所述的步骤 2 浸出剂为硫酸、盐酸、醋酸、高氯酸中的至少一种,浸出剂的浓度为 0.1-5mol/l。

[0015] 进一步的,所述的步骤 3 碳酸盐为碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵中的至少一种,硫酸盐为硫酸钠、硫酸钾、硫酸铵中的至少一种。

[0016] 进一步的,所述的步骤 4 中铜萃取剂为 CP150、M5640、1ix984 中的至少一种。

[0017] 进一步的,所述的步骤 5 中浓缩蒸发的温度为 80-130℃,压力为 0.01-0.08Mpa。

[0018] 本发明的有益效果为:

[0019] 1. 能够实现铅、铜、锌的完全回收,得到的产品纯度高,本工艺实现了铅、铜、锌的完全回收,得到的产品硫酸铅、硫酸铜和锌盐纯度均较高,产品附加值高。

[0020] 2. 采用高压氧浸的工艺提高了铅、铜、锌的回收率,采用高压氧浸出,利用廉价的氧气做为氧化剂,降低了成本,避免了对环境的危害,同时高压氧气浸出,能够使得浸出温度大大提高,从而提高了铅、铜、锌的回收率。

[0021] 3. 采用湿法处理铅,避免了铅蒸汽造成的污染,有很高的社会效益和经济效益,采用沉淀转化的湿法工艺来处理含铅渣,避免高温熔炼造成铅蒸汽的挥发,对环境友好。

## 具体实施方式

[0022] 以下通过具体的实例,对本发明申请所述的废旧镍钨系催化剂回收钨镍的方法进行描述和说明,目的是为了公众更好的理解本发明的技术内容,而不是对所述技术内容的限制,在相同或近似的原理下,对所述工艺步骤进行的改进,包括反应条件、所用试剂改进和替换,达到相同的目的,则都在本发明申请所要求保护的技术方案之内。

[0023] 实施例一

[0024] 一种熔炼炉烟灰的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0025] (1) 还原焙烧,将烟灰与还原剂混合,然后焙烧 4 小时,焙烧温度为 500℃;

[0026] (2) 高压氧浸,将焙烧后的物料按照质量比 1:6 加入浸出剂,然后混合后放入高压釜内,在温度为 125℃,压力为 0.6Mpa 下搅拌反应 5 小时,同时通入氧气,通入氧气的量为焙

烧后物料质量的 0.25 倍,搅拌转速为 400r/min,得到 pH 为 3 的第一浸出液和第一浸出渣 ;  
[0027] (3) 铅的回收,将第一浸出渣按照铅摩尔比的 1.4 倍加入碳酸盐,在 85℃ 反应 2 小时,过滤得到的第二浸出渣按照铅摩尔比的 1.3 倍加入硝酸,在 55℃ 反应 3 小时,过滤得到含硝酸铅的滤液,按照铅摩尔比的 1.4 倍加入硫酸盐,在 55℃ 反应 1.5 小时,得到高纯硫酸铅 ;

[0028] (4) 铜的回收,将第一浸出液按照体积比 1:4 加入铜萃取剂,按照萃取级数 4 级萃取,混合时间 12 分钟,澄清时间 45 分钟,得到萃余液和萃取有机,将萃取有机按照体积比 1:0.12 加入纯水洗涤,洗涤级数为 2 级,混合时间 12 分钟,澄清时间 45 分钟,然后加入按照洗涤后有机体积的 0.15 倍加入 1.8mol/l 的硫酸反萃,混合时间 12 分钟,澄清时间 45 分钟,反萃级数为 4 级,得到的硫酸铜溶液经过浓缩结晶得到硫酸铜晶体,反萃后的铜萃取剂返回进行铜萃取 ;

[0029] (5) 锌的回收,将萃取剩余的萃余液经过浓缩蒸发,得到婆美度为 48 的溶液,再经过冷却,冷却至温度为 20℃,降温速度为 3℃ /h,再进行固液分离,得到锌盐晶体。

[0030] 进一步的,所述的步骤 1 还原剂为氢气,烟灰与还原剂的质量比为 1:0.6。

[0031] 进一步的,所述的步骤 2 浸出剂为硫酸,浸出剂的浓度为 1.5mol/l。

[0032] 进一步的,所述的步骤 3 碳酸盐为碳酸钠,硫酸盐为硫酸钠。

[0033] 进一步的,所述的步骤 4 中铜萃取剂为 CP150。

[0034] 进一步的,所述的步骤 5 中浓缩蒸发的温度为 110℃,压力为 0.02Mpa。

[0035] 最终得到硫酸铅纯度为 99.87%,杂质含量均低于 50ppm,得到的硫酸铜晶体纯度为 99.12%,得到的锌盐纯度为 99.38%,铅、铜、锌的回收率为 98%、97.9% 和 98.9%。

## [0036] 实施例二

[0037] 一种熔炼炉烟灰的处理方法,其特征在于,包括以下步骤 :

[0038] (1) 还原焙烧,将烟灰与还原剂混合,然后焙烧 4 小时,焙烧温度为 600℃ ;

[0039] (2) 高压氧浸,将焙烧后的物料按照质量比 1:5 加入浸出剂,然后混合后放入高压釜内,在温度为 130℃,压力为 0.4Mpa 下搅拌反应 2 小时,同时通入氧气,通入氧气的量为焙烧后物料质量的 0.2 倍,搅拌转速为 400r/min,得到 pH 为 3.5 的第一浸出液和第一浸出渣 ;

[0040] (3) 铅的回收,将第一浸出渣按照铅摩尔比的 1.4 倍加入碳酸盐,在 85℃ 反应 2 小时,过滤得到的第二浸出渣按照铅摩尔比的 1.4 倍加入硝酸,在 50℃ 反应 2 小时,过滤得到含硝酸铅的滤液,按照铅摩尔比的 1.4 倍加入硫酸盐,在 50℃ 反应 1.5 小时,得到高纯硫酸铅 ;

[0041] (4) 铜的回收,将第一浸出液按照体积比 1:5 加入铜萃取剂,按照萃取级数 5 级萃取,混合时间 10 分钟,澄清时间 50 分钟,得到萃余液和萃取有机,将萃取有机按照体积比 1:0.15 加入纯水洗涤,洗涤级数为 3 级,混合时间 10 分钟,澄清时间 50 分钟,然后加入按照洗涤后有机体积的 0.2 倍加入 2mol/l 的硫酸反萃,混合时间 10 分钟,澄清时间 50 分钟,反萃级数为 5 级,得到的硫酸铜溶液经过浓缩结晶得到硫酸铜晶体,反萃后的铜萃取剂返回进行铜萃取 ;

[0042] (5) 锌的回收,将萃取剩余的萃余液经过浓缩蒸发,得到婆美度为 49 的溶液,再经过冷却,冷却至温度为 20℃,降温速度为 2℃ /h,再进行固液分离,得到锌盐晶体。

- [0043] 进一步的,所述的步骤1还原剂为甲烷,烟灰与还原剂的质量比为1:0.7。
- [0044] 进一步的,所述的步骤2浸出剂为硫酸,浸出剂的浓度为3mol/l。
- [0045] 进一步的,所述的步骤3碳酸盐为碳酸钠,硫酸盐为硫酸钾。
- [0046] 进一步的,所述的步骤4中铜萃取剂为lix984。
- [0047] 进一步的,所述的步骤5中浓缩蒸发的温度为110℃,压力为0.07Mpa。
- [0048] 最终得到硫酸铅纯度为99.80%,杂质含量均低于45ppm,得到的硫酸铜晶体纯度为99.3%,得到的锌盐纯度为99.5%,铅、铜、锌的回收率为98.5%、97.9%和98.7%。
- [0049] 实施例三
- [0050] 一种熔炼炉烟灰的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:
- [0051] (1)还原焙烧,将烟灰与还原剂混合,然后焙烧5小时,焙烧温度为400℃;
- [0052] (2)高压氧浸,将焙烧后的物料按照质量比1:5加入浸出剂,然后混合后放入高压釜内,在温度为140℃,压力为0.7Mpa下搅拌反应4小时,同时通入氧气,通入氧气的量为焙烧后物料质量的0.25倍,搅拌转速为400r/min,得到pH为3的第一浸出液和第一浸出渣;
- [0053] (3)铅的回收,将第一浸出渣按照铅摩尔比的1.25倍加入碳酸盐,在85℃反应3小时,过滤得到的第二浸出渣按照铅摩尔比的1.4倍加入硝酸,在50℃反应3小时,过滤得到含硝酸铅的滤液,按照铅摩尔比的1.4倍加入硫酸盐,在55℃反应2小时,得到高纯硫酸铅;
- [0054] (4)铜的回收,将第一浸出液按照体积比1:4加入铜萃取剂,按照萃取级数5级萃取,混合时间13分钟,澄清时间55分钟,得到萃余液和萃取有机,将萃取有机按照体积比1:0.13加入纯水洗涤,洗涤级数为2级,混合时间13分钟,澄清时间55分钟,然后加入按照洗涤后有机体积的0.13倍加入2mol/l的硫酸反萃,混合时间13分钟,澄清时间55分钟,反萃级数为5级,得到的硫酸铜溶液经过浓缩结晶得到硫酸铜晶体,反萃后的铜萃取剂返回进行铜萃取;
- [0055] (5)锌的回收,将萃取剩余的萃余液经过浓缩蒸发,得到婆美度为48的溶液,再经过冷却,冷却至温度为10℃,降温速度为2.5℃/h,再进行固液分离,得到锌盐晶体。
- [0056] 进一步的,所述的步骤1还原剂为碳,烟灰与还原剂的质量比为1:0.7。
- [0057] 进一步的,所述的步骤2浸出剂为硫酸,浸出剂的浓度为1.5mol/l。
- [0058] 进一步的,所述的步骤3碳酸盐为碳酸铵,硫酸盐为硫酸铵。
- [0059] 进一步的,所述的步骤4中铜萃取剂为M5640。
- [0060] 进一步的,所述的步骤5中浓缩蒸发的温度为125℃,压力为0.02Mpa。
- [0061] 最终得到硫酸铅纯度为99.85%,杂质含量均低于40ppm,得到的硫酸铜晶体纯度为99.4%,得到的锌盐纯度为99.3%,铅、铜、锌的回收率为98.1%、98.2%和98.9%。
- [0062] 实施例四
- [0063] 一种熔炼炉烟灰的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:
- [0064] (1)还原焙烧,将烟灰与还原剂混合,然后焙烧4小时,焙烧温度为550℃;
- [0065] (2)高压氧浸,将焙烧后的物料按照质量比1:4加入浸出剂,然后混合后放入高压釜内,在温度为130℃,压力为0.35Mpa下搅拌反应2小时,同时通入氧气,通入氧气的量为焙烧后物料质量的0.18倍,搅拌转速为300r/min,得到pH为3.5的第一浸出液和第一浸出渣;

[0066] (3) 铅的回收,将第一浸出渣按照铅摩尔比的 1.2 倍加入碳酸盐,在 85℃反应 2 小时,过滤得到的第二浸出渣按照铅摩尔比的 1.2 倍加入硝酸,在 50℃反应 2 小时,过滤得到含硝酸铅的滤液,按照铅摩尔比的 1.3 倍加入硫酸盐,在 50℃反应 1.5 小时,得到高纯硫酸铅;

[0067] (4) 铜的回收,将第一浸出液按照体积比 1:4 加入铜萃取剂,按照萃取级数 5 级萃取,混合时间 10 分钟,澄清时间 50 分钟,得到萃余液和萃取有机,将萃取有机按照体积比 1:0.15 加入纯水洗涤,洗涤级数为 4 级,混合时间 10 分钟,澄清时间 50 分钟,然后加入按照洗涤后有机体积的 0.25 倍加入 2mol/l 的硫酸反萃,混合时间 10 分钟,澄清时间 50 分钟,反萃级数为 4 级,得到的硫酸铜溶液经过浓缩结晶得到硫酸铜晶体,反萃后的铜萃取剂返回进行铜萃取;

[0068] (5) 锌的回收,将萃取剩余的萃余液经过浓缩蒸发,得到婆美度为 48 的溶液,再经过冷却,冷却至温度为 15℃,降温速度为 2℃ /h,再进行固液分离,得到锌盐晶体。

[0069] 进一步的,所述的步骤 1 还原剂为甲烷,烟灰与还原剂的质量比为 1:0.8。

[0070] 进一步的,所述的步骤 2 浸出剂为醋酸,浸出剂的浓度为 2mol/l。

[0071] 进一步的,所述的步骤 3 碳酸盐为碳酸钠,硫酸盐为硫酸钾。

[0072] 进一步的,所述的步骤 4 中铜萃取剂为 lix984。

[0073] 进一步的,所述的步骤 5 中浓缩蒸发的温度为 120℃,压力为 0.07Mpa。

[0074] 最终得到硫酸铅纯度为 99.6%,杂质含量均低于 45ppm,得到的硫酸铜晶体 纯度为 99.1%,得到的锌盐纯度为 99.4%,铅、铜、锌的回收率为 99.0%、98.9% 和 98.9%。

[0075] 本发明不局限于上述最佳实施方式,任何人在本发明的启示下都可得出其他各种形式的产品,但不论在其形状或结构上作任何变化,凡是具有与本申请相同或相近似的技术方案,均落在本发明的保护范围之内。