



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113025821 A

(43) 申请公布日 2021.06.25

(21) 申请号 202110140497.7 *C22B 13/02* (2006.01)

(22) 申请日 2021.02.02 *C22B 15/00* (2006.01)

(71) 申请人 山东恒邦冶炼股份有限公司 *C22B 19/00* (2006.01)  
地址 264109 山东省烟台市牟平区水道镇金政街11号 *B01D 53/76* (2006.01)  
*B01D 53/56* (2006.01)

(72) 发明人 曲胜利 刘元辉 董准勤 陈涛  
曲超 王斐 孙海明 李雪山  
邹琳 袁玲玲 马少卫 王瑞强

(74) 专利代理机构 烟台双联专利事务所(普通合伙) 37225  
代理人 王虹

(51) Int. Cl.  
*C22B 7/00* (2006.01)  
*C22B 5/10* (2006.01)  
*C22B 11/02* (2006.01)

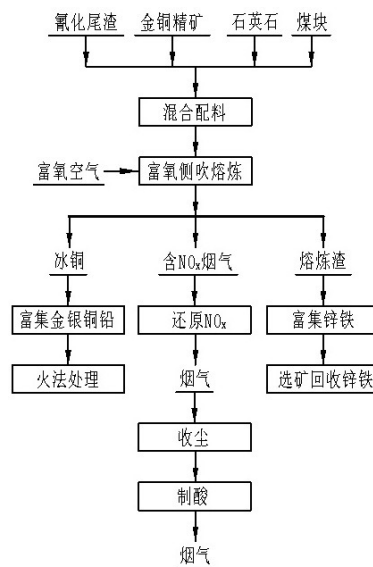
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种氰化尾渣资源化利用的综合处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种氰化尾渣资源化利用的综合处理方法,涉及有色金属冶金及环境治理领域,是将金铜精矿、氰化尾渣、石英石、煤等配料后,经过高温熔炼,将氰化尾渣中的氰根转化为二氧化碳和氮氧化物进入烟气,当烟气进入余热锅炉,在高温条件下与烟气中一氧化碳发生氧化还原反应转变为氮气。氰化尾渣中的有价金属金、银、铜、铅等金属进入冰铜中被回收,锌、铁进入炉渣中被回收。该方法采用富氧侧吹炉对氰化尾渣进行协同处置,不产生二次污染,同时综合回收氰化尾渣中的有价金属,具有良好的经济效益和环境效益。



1. 一种氰化尾渣资源化利用的综合处理方法,其特征在于包括以下步骤:

a、配料:

将金铜精矿、氰化尾渣、石英石、煤块按照(85~95):(3~10):(1~3):(1~3)的比例进行配料,控制Cu:11~15%、S:24%~26%、Fe:26%~28%、SiO<sub>2</sub>:12%~14%、As:0.5%~1.5%、Pb:2.2%~3.2%、Zn:2.7%~3.5%、H<sub>2</sub>O:9%~11%、Au:0.002%~0.0025%、Ag:0.015%~0.04%、其他:0.2%~0.7%,调整产出的炉渣铁硅比达到1.2~1.6,得到符合工艺要求的混合炉料,加入侧吹炉内;

b、熔炼:

1)、采用富氧侧吹炉熔炼,在1200℃~1250℃的高温下,鼓入炉内的富氧空气与混合炉料发生水分蒸发等物理反应,同时高价硫化物分解、氧化,杂质元素进行氧化还原反应,并进行造钼及造渣等一些列化学反应,产生冰铜、炉渣和烟气;

2)、富氧侧吹炉内保持1.8 m~2.2 m深度由冰铜和炉渣组成的熔池,氧气及压缩空气混合,在1.4 m处的风眼吹向渣层;

3)、块煤作为还原剂从炉顶加入,保证熔池上部的还原气氛,将氧化铅还原成单质铅,实现铅的挥发;

4)、侧吹炉炉顶通入加热后的二次风,保持烟气中残氧浓度控制在2%~6%,控制侧吹炉内的弱氧化气氛;

5)、冰铜送吹炼炉系统,炉渣送渣缓冷场,烟气进入余热锅炉内进行脱硝;

c、脱硝:

熔炼过程生成的氮氧化物进入余热锅炉内与过剩的一氧化碳反应,生成氮气和二氧化碳进入电除尘器、骤冷塔、布袋除尘器去往烟气制酸系统,制酸尾气经脱硫后达标排放,尾气控制NO<sub>x</sub><80mg/Nm<sup>3</sup>、SO<sub>2</sub><50mg/Nm<sup>3</sup>、颗粒物<10mg/Nm<sup>3</sup>。

2. 根据权利要求1所述的一种氰化尾渣资源化利用的综合处理方法,其特征在于所述的步骤a中的石英石粒度5~10mm,其中二氧化硅含量≥90%;所述煤块粒度20~40mm,热值≥6000kcal/kg,灰分≤20%,挥发分≤10%,固定碳≥80%。

3. 根据权利要求1或2所述的一种氰化尾渣资源化利用的综合处理方法,其特征在于所述的步骤b中,在熔炼过程中氰化尾渣中的氰根离子在1200℃~1250℃的高温下分解为二氧化碳和氮氧化物进入烟气中;在熔炼过程中氰化尾渣中的金、银、铜、铅、锌、铁进入熔体中,其中金、银、铜、铅进入冰铜中回收,锌、铁进入炉渣中回收。

4. 根据权利要求1或2所述的一种氰化尾渣资源化利用的综合处理方法,其特征在于所述的步骤b中,采用富氧侧吹炉熔炼,氧料比为140~150,鼓入炉内的富氧空气富氧浓度为80~85%,压力0.10~1.14 MPa。

## 一种氰化尾渣资源化利用的综合处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有色金属冶金及环境治理领域,具体地说涉及一种氰化尾渣资源化利用的综合处理方法。

### 背景技术

[0002] 黄金冶炼过程中产生的氰化尾渣为危险固体废物,其中含有Au,Ag,As,Cu,Pb,Zn,CN<sup>-</sup>等具有高度迁移性的有价金属元素和有毒元素,长期堆存不仅导致大量的有价金属流失,而且对土壤、地下水等周边生态环境造成严重的潜在污染和危害。随着国家对环保要求越来越严格,企业面临的形势越来越严峻。因此,黄金冶炼行业氰化尾渣无害化处理意义十分重大。

[0003] 目前国内外对危险固废处理的工艺方法主要有:固化、安全填埋、地表处理(与土壤混合自然降解)、高温焚烧、热解法(主要用于有机物)、海洋处置(为海洋倾倒及远洋焚烧)、化学处理等。针对氰化尾渣这种危险固体废物,这些方法中的固化、填埋、高温焚烧等成本均很高,黄金冶炼企业的利润本来就十分微薄,企业难于实施;氰化尾渣中含有重金属,不能自然降解,因此,与土壤混合降解方法也不可行;只有化学处理方法可考虑。但目前我国黄金冶炼行业还没有推荐一个有效的、较广泛适应的、技术成熟的、经济可行的尾渣无害化技术方法。

[0004] 工业上主要采用浮选方法回收氰化尾渣中的有价元素,但由于尾渣中残余部分氰化物,对铜、锌等金属矿物产生强烈的抑制作用,导致其回收率很低。为了消除氰化物的抑制作用,大多采用酸化法脱除氰化物,但是操作过程中会产生剧毒的氢氰酸,工作环境存在严重安全隐患。

[0005] 近年来,有关单位又研发出氯化焙烧氰化尾渣挥发多金属综合回收技术,该技术虽金银等贵金属的回收率较高,但处理过程中产生的氯化物蒸汽对设备的腐蚀严重,生产运行故障多,且产生大量污酸处理难度大、存在二次污染等缺点。

### 发明内容

[0006] 基于背景技术存在的技术问题,本发明克服现有技术存在的不足,提供了一种氰化尾渣资源化利用的综合处理方法。

[0007] 本发明的技术方案是这样实现的:一种氰化尾渣资源化利用的综合处理方法,包括以下步骤:

#### a、配料:

1)、将金铜精矿、氰化尾渣、石英石、煤块按照(85~95):(3~10):(1~3):(1~3)的比例进行配料,控制Cu:11~15%、S:24%~26%、Fe:26%~28%、SiO<sub>2</sub>:12%~14%、As:0.5%~1.5%、Pb:2.2%~3.2%、Zn:2.7%~3.5%、H<sub>2</sub>O:9%~11%、Au:0.002%~0.0025%、Ag:0.015%~0.04%、其他:0.2%~0.7%,调整产出的炉渣铁硅比达到1.2~1.6,得到符合工艺要求的混合炉料,加入侧吹炉内;

2)、加入金铜精矿的目的是在富氧侧吹熔炼时产出铜铈,铜铈对氰化尾渣中的金、银进行捕集;

3)、氰化尾渣中含有较高的铁,加入石英的目的是为了调整炉渣的渣型,使炉渣有合适的密度和较好的流动性,便于铜铈与炉渣的分离;

4)、加入煤块的目的,一方面是给富氧侧吹炉补充热量,另一方面是为了保持熔池上部的还原性气氛;

#### b、熔炼:

1)、采用富氧侧吹炉熔炼,在 $1200^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 的高温下,鼓入炉内的富氧空气与混合炉料发生水分蒸发等物理反应,同时高价硫化物分解、氧化,杂质元素进行氧化还原反应,并进行造铈及造渣等一些列化学反应,产生冰铜、炉渣和烟气;

2)、富氧侧吹熔炼产生的铜铈对氰化尾渣中的金、银有较好的捕集效果,使氰化尾渣中的金、银大部分富集在铜铈中,便于进一步的回收;

3)、富氧侧吹炉熔炼温度一般控制在 $1200^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ,该温度条件下,氰化尾渣中的氰化物氧化分解生成二氧化碳和氮氧化物,氮氧化物在余热锅炉内进行脱硝;

4)、富氧侧吹炉内保持 $1.8\text{ m}\sim 2.2\text{ m}$ 深度由冰铜和炉渣组成的熔池,氧气及压缩空气混合,在 $1.4\text{ m}$ 处的风眼吹向渣层;

5)、块煤作为还原剂从炉顶加入,保证熔池上部的还原气氛,将氧化铅还原成单质铅,实现铅的挥发;

6)、侧吹炉炉顶通入加热后的二次风,保持烟气中残氧浓度控制在 $2\%\sim 6\%$ ,控制侧吹炉内的弱氧化气氛;

7)、冰铜送吹炼炉系统,炉渣送渣缓冷场,烟气进入余热锅炉内进行脱硝;

#### c、脱硝:

熔炼过程生成的氮氧化物进入余热锅炉内与过剩的一氧化碳反应,生成氮气和二氧化碳进入电除尘器、骤冷塔、布袋除尘器去往烟气制酸系统,制酸尾气经脱硫后达标排放,尾气控制 $\text{NO}_x < 80\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、 $\text{SO}_2 < 50\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、颗粒物 $< 10\text{mg}/\text{Nm}^3$ ;优选的,所述的步骤a中的石英石粒度 $5\sim 10\text{mm}$ ,其中二氧化硅含量 $\geq 90\%$ ;所述煤块粒度 $20\sim 40\text{mm}$ ,热值 $\geq 6000\text{kcal}/\text{kg}$ ,灰分 $\leq 20\%$ ,挥发分 $\leq 10\%$ ,固定碳 $\geq 80\%$ 。

[0008] 优选的,所述的步骤b中,在熔炼过程中氰化尾渣中的氰根离子在 $1200^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 的高温下分解为二氧化碳和氮氧化物进入烟气中;在熔炼过程中氰化尾渣中的金、银、铜、铅、锌、铁进入熔体中,其中金、银、铜、铅进入冰铜中回收,锌、铁进入炉渣中回收;

优选的,所述的步骤b中,采用富氧侧吹炉熔炼,氧料比为 $140\sim 150$ ,鼓入炉内的富氧空气富氧浓度为 $80\sim 85\%$ ,压力 $0.10\sim 1.14\text{ MPa}$ 。

[0009] 本发明的有益效果是:本方法相对于其他氰化尾渣处置方法相比,具有以下几个方面的优点:

1)可以低成本处理氰化尾渣,处理成本在 $380\sim 400$ 元/吨,同时可综合回收氰化渣中的金、银、铜等有价金属,具有良好的经济效益。

[0010] 2)氰化尾渣熔炼过程中不产生二次污染,氰根分解产生的绝大多数氮氧化物在余热锅炉内被还原成氮气,尾气排放的氮氧化物低于大气污染物排放标准。

[0011] 附图说明:

图1为本发明的工艺流程图。

### 具体实施方式

[0012] 为了更好的理解与实施,下面结合附图对本发明作进一步描述:一种氰化尾渣资源化利用的综合处理方法,包括以下步骤:

实施例1:

a、配料:

1)、将金铜精矿、氰化尾渣、石英石、煤按照权利要求书中的比例进行配料,调整产出的炉渣铁硅比达到1.5,得到符合工艺要求的混合炉料,加入侧吹炉内,氰化尾渣成分见表1,混合炉料元素分析表见表2;

表1 氰化尾渣成分(w%)

Au	Ag	Fe	S	Cu	Pb	Zn	CN <sup>-</sup>
1.89g/t	34.62g/t	41.56	0.84	0.35	0.10	0.14	0.075

表2 混合炉料成分(w%)

元素	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Zn	As	Pb	H <sub>2</sub> O	Au(g/t)	Ag(g/t)	其他
物料	12.7	27.6	25.5	13.4	3.2	1.31	2.9	10.8	23.5	317	0.45

2)、处理过程中所需的石英石及煤要求如下:

石英石:粒度7mm,二氧化硅92%;

煤:粒度30mm,热值6500kcal/kg,灰分14%,挥发分5%,固定碳85%。

[0013] b、熔炼:

1)、采用富氧侧吹炉熔炼,炉内保持1.8 m-2.2 m的熔池深度,氧料比控制在145,在1230℃的高温下,鼓入炉内的富氧空气(富氧浓度83%,压力0.12MPa)与混合炉料发生一系列物理化学反应,并进行造钼及造渣等,产出冰铜、炉渣和烟气;

2)、生产过程中需对铜钼、炉渣等进行控制,其要求如下:

铜钼控制:铜铁硫 $\geq$ 90%;

出渣控制:铁硅比1.2~1.6,渣含铜 $<$ 1%;

电除尘器出口控制:氧含量:2~6%;

3)、块煤作为还原剂从炉顶加入,保证熔池上部的还原气氛,将混合炉料中的氰渣高温分解产生的NO<sub>x</sub>还原成N<sub>2</sub>,实现脱硝反应;

4)、侧吹炉炉顶通入加热后的二次风,保持烟气中残氧浓度控制在5%,控制侧吹炉内的弱氧化气氛;

5)、冰铜送吹炼炉系统,炉渣送渣缓冷场,烟气进入余热锅炉内进行脱硝,冰铜成分见表3,炉渣成分见表4,炉渣经过选矿后尾渣成分见表5;

表3 冰铜成分(w%)

Au	Ag	Cu	Fe	S	Pb	Zn
82.2g/t	1708.1g/t	58.7	9.3	24.8	2.83	1.78

表4 侧吹炉渣成分(w%)

元素	Cu	Fe	SiO <sub>2</sub>	Zn	Pb
物料	0.92	45.05	28.24	3.83	0.60

表5 尾渣成分(w/%)

Au	Ag	Cu	Fe	Pb	Zn
0.12g/t	4.1g/t	0.19	41.41	0.36	2.13

6)、氰化尾渣经上述流程处理后,金综合回收率93.6%,银综合的回收率88.1%。

[0014] c、脱硝:

熔炼过程生成的氮氧化物进入余热锅炉内与过剩的一氧化碳反应生成氮气和二氧化碳,然后进入电除尘器、骤冷塔、布袋除尘器去往烟气制酸系统,制酸后的尾气经过脱硫后达标排放,锅炉入口烟气成分见表6,脱硫后的尾气成分见表7。

[0015] 表6 锅炉进出口烟气成分监测

烟气主要成分	O <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (%)	NO <sub>x</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )
入口	8.3	26.1	256.2
出口	5.2	25.3	75.7

表7 尾气成分(mg/Nm<sup>3</sup>)

SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	颗粒物
24.0	50.29	9.2

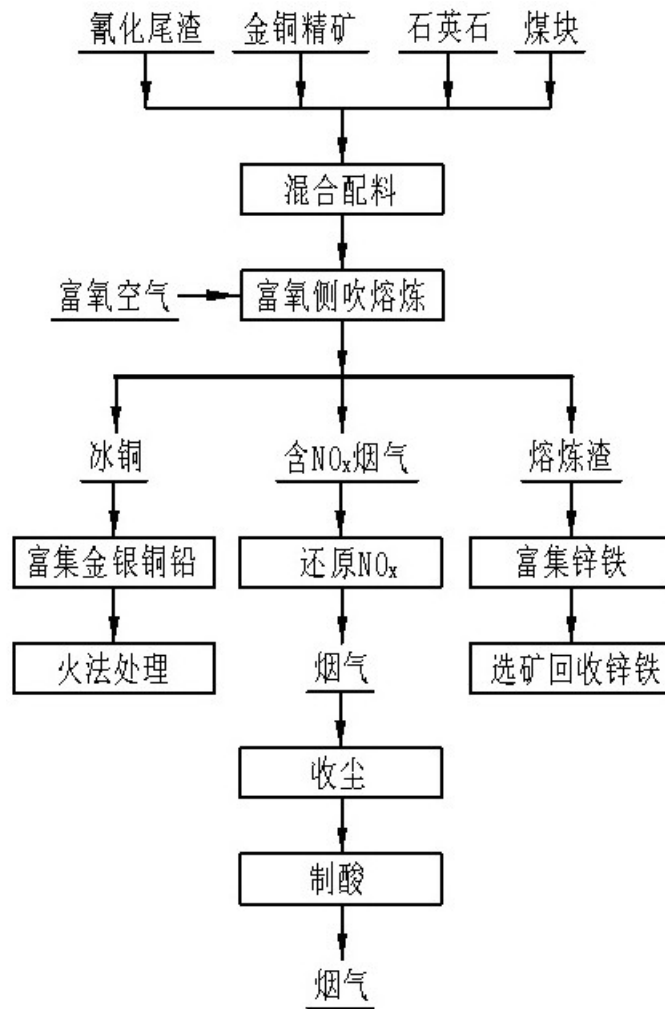


图1