



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114769282 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 22

(21) 申请号 202210358903.1

(22) 申请日 2022.04.07

(71) 申请人 楚雄滇中有色金属有限责任公司
地址 675000 云南省楚雄彝族自治州楚雄市开发区程家坝
申请人 昆明理工大学

(72) 发明人 刘大方 朱道飞 周尚 张宝辉
舒波 赵飞 吴刻 李雪琼 张鑫

(74) 专利代理机构 曲靖科岚专利代理事务所
(特殊普通合伙) 53202
专利代理师 张娅琼

(51) Int. Cl.
B09B 3/35 (2022.01)
B09B 3/25 (2022.01)
B09B 101/55 (2022.01)

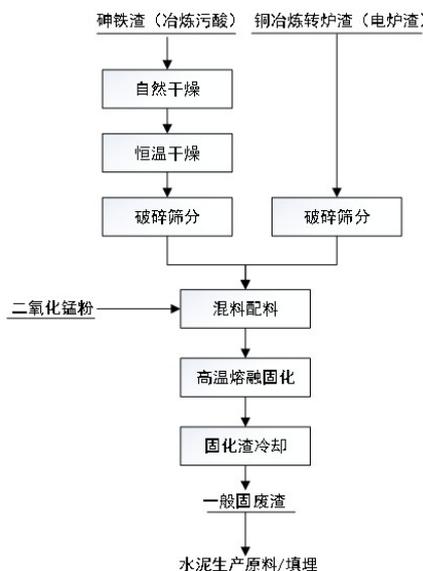
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法,属于砷污染治理与工业固废综合利用技术领域,本发明包括以下步骤:将砷铁渣自然干燥、恒温干燥、破碎筛分后,与氧化剂二氧化锰粉、铜冶炼渣按一定比例混合均匀,进行高温熔融固化处理,最后冷却到室温,使砷铁渣稳定地固化到铜冶炼渣中,且固化渣中砷的毒性浸出低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》中所规定的限值,可直接作为水泥生产的原料进行固废综合利用。本发明工艺流程简单,砷固化无害化处理效果明显,并综合利用铜冶炼厂废炉渣对砷铁渣进行治理,实现以废治废,为铜冶炼砷铁渣处置提供了一种高效和低成本的方法。



1. 一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法,其特征在于:所述的铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法具体包括以下步骤:

S1、自然干燥:将铁盐法处理铜冶炼污酸生成的砷铁渣放入大敞口容器中,进行日晒干燥,控制含水量在15%内;

S2、恒温干燥:将经步骤S1处理后的砷铁渣置于干燥箱中恒温干燥;

S3、破碎筛分:将经步骤S2恒温干燥后的砷铁渣和铜冶炼产生的炉渣用破碎机粉碎,经过筛分后得到砷铁渣粉和炉渣粉;

S4、混料配料:将炉渣粉与二氧化锰粉及步骤S3得到的砷铁渣粉按一定比例混合均匀后置于坩埚中;

S5、熔融固化:将炉温升温至900℃时,将装有混合料的坩埚快速放入高温炉中,继续快速加热至一定温度后,保温一段时间;

S6、冷却:将高温熔融固化熔体冷却,得到无害化处理后的固化渣。

2. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法,其特征在于:步骤S1中的砷铁渣以砷酸铁为主,含有少量亚砷酸盐,总砷含量为12%~35%。

3. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法,其特征在于:步骤S1日晒干燥的时间控制在2~5日。

4. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法,其特征在于:步骤S2恒温干燥的温度控制在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$,干燥时间为4~12小时。

5. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法,其特征在于:步骤S3破碎筛分后的砷铁渣粉和炉渣粉粒度控制在20~100目。

6. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法,其特征在于:步骤S3中铜冶炼产生的炉渣为转炉渣或电炉渣的任意一种。

7. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法,其特征在于:步骤S4中炉渣粉与二氧化锰粉、砷铁渣粉的混合比例为(15~100):(0.01~0.1):1。

8. 根据权利要求1或7所述的一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法,其特征在于:步骤S4的混料配料方式是将二氧化锰粉和砷酸铁渣粉混合均匀后,再掺入炉渣粉混合均匀。

9. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法,其特征在于:步骤S5中熔融固化的温度为 $1150^\circ\text{C} \sim 1280^\circ\text{C}$,保温时间为20~120分钟。

10. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法,其特征在于:步骤S6的冷却方式为自然冷却、程序降温冷却、水冷、风冷、水淬中的任意一种。

一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于砷污染治理与工业固废综合利用技术领域,具体的说,涉及一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法。

背景技术

[0002] 铜冶炼污酸含砷量高达0.5~30 g/L,且产量大、成分复杂。目前,铜冶炼污酸主要采用铁盐法和石灰法进行沉砷处理,分别产生大量无定型的砷铁渣和砷钙渣,处理不当,会带来严重污染。铁盐法产生的砷铁渣以砷酸铁为主,并含有少量亚砷酸盐,总砷含量高达12%~35%,且毒性浸出砷浓度超过5mg/L,是危废渣。

[0003] 目前,砷铁渣大多采用囤积贮存或填埋的方法处理,但砷铁渣的稳定性差,随着砷铁渣积累越来越多,必须对其进行无害化处理。固化/稳定化技术,是通过物理或化学方法,将危废掺入到惰性基材或稳定物质中,使其转变为结构完整、并将有毒有害污染物变为低溶解性、低迁移性及低毒性的不可流动固体物质,是国内外处理危废的重要技术。目前,砷铁渣固化/稳定化技术主要有水泥固化、石灰固化、有机聚合固化、塑料固化、自胶结固化、玻璃固化,但总体来说,未能实现砷的低成本、稳定固化。如水泥固化的增容比较高且砷的浸出率高;石灰固化体积膨胀较大且固化体强度低,需较长的养护时间;有机聚合固化不适于处理酸性及有机废物和强氧化性废物,增加了砷铁渣中砷的溶出风险;塑料固化需要特殊设备和专业操作人员,固化成本高;自胶结固化设备复杂需要专业技术人员,固化过程中需要消耗一定热量,成本较高;玻璃固化需高温炉,工艺复杂且处理成本高。

[0004] 中国专利201910516505.6中提出了一种砷铁渣无害化处理的方法,将砷铁渣、水泥与聚乙烯醇磷酸铵混合均匀,加入水搅拌后注入模具内成型,再养护、脱模。这种固化方法得到的砷渣固化体与一般水泥固化法相比稳定性高,增容比低。但含砷固化体增容20%~30%,且不能对固化体再利用,需占据大量的贮存或填埋空间。中国专利201810092954.8中提出了一种砷铁渣稳定化处理的方法,将砷铁渣进行清洗,去除其中的钠、钾等碱金属,所得砷铁渣加入稳定剂,混合均匀后进行焙烧处理,处理完成后,砷铁渣得到稳定化。此固化方法能实现砷铁渣中水分挥发而减量化,且通过稳定剂与砷铁渣的混合高温焙烧,使砷铁渣更稳定。但需添加总砷摩尔量80%的由氢氧化钙与碳酸镁配置的稳定剂,且需在加热炉中进行600~800℃的高温焙烧,使得固化成本高。因此,有必要提供一种低成本、固砷效果好的砷铁渣无害化处理的方法。

发明内容

[0005] 为了克服背景技术中存在的问题,本发明提供了一种铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理的方法,针对铜冶炼污酸采用铁盐法生成的砷铁渣,将其掺混到高温熔融的铜冶炼炉渣中,实现熔融固化,工艺流程简单,砷固化无害化处理效果明显,并综合利用铜冶炼厂废渣对砷铁渣进行治理,实现以废治废,为铜冶炼砷铁渣处置提供了一种高效和低成本的方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明是通过如下技术方案实现的:

所述的铜冶炼污酸沉砷渣的无害化处理方法包括以下步骤：

S1、自然干燥：将铁盐法处理铜冶炼污酸生成的砷铁渣放入大敞口容器中，进行日晒干燥，控制含水量在15%内；

S2、恒温干燥：将经步骤S1处理后的砷铁渣置于干燥箱中恒温干燥；

S3、破碎筛分：将经步骤S2恒温干燥后的砷铁渣和铜冶炼产生的炉渣用破碎机粉碎，经过筛分后得到砷铁渣粉和炉渣粉；

S4、混料配料：将炉渣粉与二氧化锰粉及步骤S3得到的砷铁渣粉按一定比例混合均匀后置于坩埚中，添加二氧化锰粉的主要作用是促进 As^{3+} 氧化成 As^{5+} ，还可使砷在高温熔融中易于掺入玻璃固化体结构中，控制合适的炉渣粉与砷铁渣粉的配比，可使得高温固化渣中总砷含量小于3.15%；

S5、熔融固化：将炉温升温至900℃时，将装有混合料的坩埚快速放入高温炉中，继续快速加热至一定温度后，保温一段时间。

[0007] S6、冷却：将高温熔融固化熔体冷却，得到无害化处理后的固化渣。

[0008] 作为优选，步骤S1中的砷铁渣以砷酸铁为主，含有少量亚砷酸盐，总砷含量为12%~35%。

[0009] 作为优选，步骤S1日晒干燥的时间控制在2~5日。

[0010] 作为优选，步骤S2恒温干燥的温度控制在 $105 \pm 2^\circ C$ ，干燥时间为4~12小时。

[0011] 作为优选，步骤S3破碎筛分后的砷铁渣粉和炉渣粉粒度控制在20~100目。

[0012] 作为优选，步骤S3中铜冶炼产生的炉渣为转炉渣或电炉渣的任意一种。

[0013] 作为优选，步骤S4中炉渣与二氧化锰粉、砷铁渣粉的混合比例为(15~100):(0.01~0.1):1,。

[0014] 作为优选，步骤S4的混料配料方式是将二氧化锰粉和砷酸铁渣粉混合均匀后，再掺入炉渣粉混合均匀。

[0015] 作为优选，步骤S5中熔融固化的温度为 $1150^\circ C \sim 1280^\circ C$ ，保温时间为20~120分钟。

[0016] 作为优选，步骤S6的冷却方式为自然冷却、程序降温冷却、水冷、风冷、水淬中的任意一种。

[0017] 本发明的有益效果：

1、本发明所用的固化材料为铜冶炼所得的转炉渣或电炉渣，为一般工业固废，原料成本低，经济环保，很好地实现以废治废的资源化目的。

[0018] 2、本发明添加二氧化锰粉，可使不稳定的三价砷转变为5价砷，并使砷均匀分散到玻璃网络结构中，形成As-O-Si、As-O-Fe化学键，形成稳定性更好的玻璃固化体，降低环境污染；并且二氧化锰粉用量很低，其购买成本低，可节约成本。

[0019] 3、本发明处理后的固化渣总砷含量小于3.15%，TCLP毒性浸出液中砷浓度低于4.0mg/L，为一般工业固废，可作为水泥生产的原料，不需要填埋等后续处理，投资和运行成本低。

附图说明

[0020] 图1是本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0021] 为了使本发明的目的、技术方案和有益效果更加清楚,下面将结合附图,对本发明的优选实施例进行详细的说明,以方便技术人员理解。

[0022] 实施例1

本实施例提供了一种以砷酸铁为主的砷铁渣直接高温固化与铜冶炼转炉渣的无害化方法。具体步骤如下:

首先,将含砷31.2%的砷铁渣经自然干燥3日、 $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥4小时后,进行破碎筛分,得筛分粒径20目以下的干砷铁渣粉;

然后,将转炉渣破碎筛分,得筛分粒径20目以下的转炉渣粉,并与砷铁渣粉按15:1的比例混合均匀,加入坩埚;

然后,当炉温升温至 900°C 时,将装有混合料的坩埚快速放入高温炉,继续快速加热到 1280°C ,并保温120分钟,使砷铁渣充分熔融反应固化;

最后,将熔融固化渣在高温炉内直接自然冷却,得到无害化处理后的固化渣。采用HJT 299-2007法进行浸出毒性鉴别,浸出液中砷浓度为 4.53 mg/L ,为一般工业固废,可直接作为生产水泥的原料。

[0023] 实施例2

本实施例提供了一种以砷酸铁为主的砷铁渣直接高温固化与铜冶炼转炉渣的无害化方法。具体步骤如下:

首先,将含砷29.5%的砷铁渣经自然干燥4日、 $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥6小时后,进行破碎筛分,得筛分粒径80目以下的干砷铁渣粉;

然后,将转炉渣破碎筛分,得筛分粒径80目以下的转炉渣粉,并与二氧化锰粉及砷铁渣粉按20:0.1:1的比例混合均匀,加入坩埚;

然后,当炉温升温至 900°C 时,将装有混合料的坩埚快速放入高温炉,继续快速加热到 1250°C ,并保温90分钟,使砷铁渣充分熔融反应固化;

最后,将熔融固化渣在高温炉内按8小时程序降温冷却,得到无害化处理后的固化渣。采用HJT 299-2007法进行浸出毒性鉴别,浸出液中砷浓度为 3.74 mg/L ,为一般工业固废,可直接作为生产水泥的原料。

[0024] 实施例3

本实施例提供了一种以砷酸铁为主的砷铁渣直接高温固化与铜冶炼转炉渣的无害化方法。具体步骤如下:

首先,将含砷27.1%的砷铁渣经自然干燥2日、 $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥8小时后,进行破碎筛分,得筛分粒径100目以下的干砷铁渣粉;

然后,将转炉渣破碎筛分,得筛分粒径100目以下的转炉渣粉,并与二氧化锰粉及砷铁渣粉按25:0.08:1的比例混合均匀,加入坩埚;

然后,当炉温升温至 900°C 时,将装有混合料的坩埚快速放入高温炉,继续快速加热到 1230°C ,并保温60分钟,使砷铁渣充分熔融反应固化;

最后,将熔融固化渣在高温炉内冷却到 700°C 后置于空气中自然冷却至室温,得到无害化处理后的固化渣。采用HJT 299-2007法进行浸出毒性鉴别,浸出液中砷浓度为 2.89mg/L ,为一般工业固废,可直接作为生产水泥的原料。

[0025] 实施例4

本实施例提供了一种以砷酸铁为主的砷铁渣直接高温固化与铜冶炼转炉渣的无害化方法。具体步骤如下：

首先，将含砷22.8%的砷铁渣经自然干燥5日、 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温干燥8小时后，进行破碎筛分，得筛分粒径40目以下的干砷铁渣粉；

然后，将转炉渣破碎筛分，得筛分粒径40目以下的转炉渣粉，并与二氧化锰粉及砷铁渣粉按40:0.04:1的比例混合均匀，加入坩埚；

然后，当炉温升温至 900°C 时，将装有混合料的坩埚快速放入高温炉，继续快速加热到 1170°C ，并保温40分钟，使砷铁渣充分熔融反应固化；

最后，将熔融固化渣在高温炉内按24小时程序降温冷却，得到无害化处理后的固化渣。采用HJT 299-2007法进行浸出毒性鉴别，浸出液中砷浓度为 1.32mg/L ，为一般工业固废，可直接作为生产水泥的原料。

[0026] 实施例5

本实施例提供了一种以砷酸铁为主的砷铁渣直接高温固化与铜冶炼转炉渣的无害化方法。具体步骤如下：

首先，将含砷12.7%的砷铁渣经自然干燥3日、 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温干燥10小时后，进行破碎筛分，得筛分粒径40目以下的干砷铁渣粉；

然后，将转炉渣破碎筛分，得筛分粒径40目以下的转炉渣粉，并与二氧化锰粉及砷铁渣粉按90:0.02:1的比例混合均匀，加入坩埚；

然后，当炉温升温至 900°C 时，将装有混合料的坩埚快速放入高温炉，继续快速加热到 1200°C ，并保温20分钟，使砷铁渣充分熔融反应固化；

最后，将熔融固化渣在高温炉内冷却到 700°C 后水冷至室温，得到无害化处理后的固化渣。采用HJT 299-2007法进行浸出毒性鉴别，浸出液中砷浓度为 0.92mg/L ，为一般工业固废，可直接作为生产水泥的原料。

[0027] 最后说明的是，以上优选实施例仅用于说明本发明的技术方案而非限制，尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述，但本领域技术人员应当理解，可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变，而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

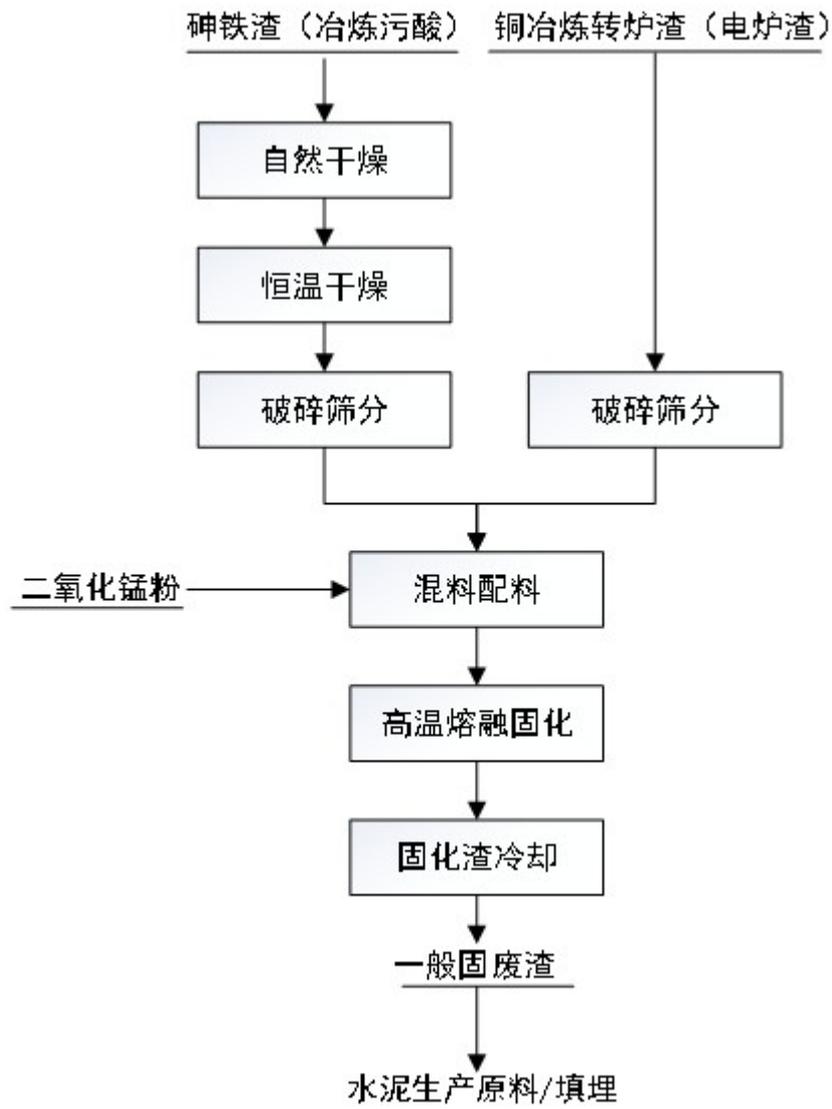


图1