



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114150157 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 08

(21) 申请号 202111455979.8

(22) 申请日 2021.12.01

(71) 申请人 中冶建筑研究总院有限公司
地址 100088 北京市海淀区西土城路33号
申请人 北京科技大学

(72) 发明人 吴龙 朱荣 王宏阳 董凯

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限
责任公司 11237
代理人 张仲波 于春晓

(51) Int. Cl.

G22B 7/04 (2006.01)

G22B 5/10 (2006.01)

G22B 5/12 (2006.01)

G22B 1/02 (2006.01)

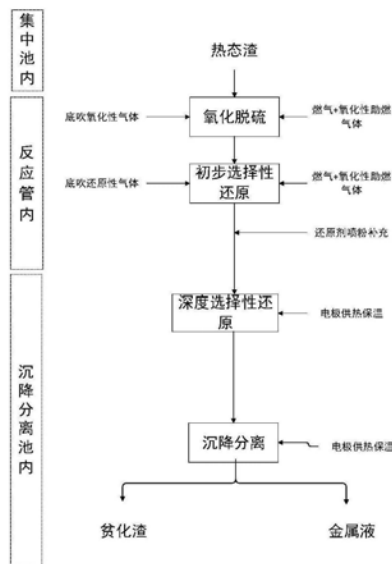
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种铜渣贫化的方法

(57) 摘要

本发明提供一种铜渣贫化的方法,属于冶金技术领域。该方法在铜冶炼设备与储存池中间增加管式冶炼设备,利用重力使液态铜渣缓慢下流,然后在管式冶炼设备底端分别吹入氧化性气体和还原性气体,设备上端增加燃气烧嘴,对铜渣实现加热,且上端可增加喷粉装置,通过喷吹碳粉的形式,将碳喷吹进流体中,使铜渣中有价金属的还原条件更优。该方法可以实现铜渣的连续性贫化,在造钐炉排渣的过程中,便可完成铜渣贫化所需要的还原反应,后续只需要进行沉降分离操作即可。采用该方法,能够将铜渣中的S含量降低到0.01%,并且收得产物为金属液,可直接使用或返回造铜炉,生产作业连续进行。



1. 一种铜渣贫化的方法,其特征在于,包括步骤如下:

S1:从造硫炉排出的铜渣进入集中池,并依靠重力自然下流,进入反应管;

S2:进入反应管的铜渣首先经过氧化脱硫后进行初步选择性还原;

S3:初步选择性还原结束后的铜渣进入沉降分离池,进行深度选择性还原和沉降分离,沉降分离结束后,将金属液及渣排除,完成铜渣贫化。

2. 根据权利要求1所述的铜渣贫化的方法,其特征在于,所述S1中铜渣流动速度为2m/min-5m/min,集中池中的最大储存量为沉降分离池的3-4倍,反应管容量为沉降分离池的1-2倍。

3. 根据权利要求1所述的铜渣贫化的方法,其特征在于,所述反应管为管式冶炼设备,上部设置烟气出口,且管式内上部设置天然气-空气燃烧喷枪,底部沿铜渣流动方向先后设置氧化性气体喷吹和还原性气体喷吹,管式末端设置还原粉剂喷吹;反应管总长度为5-10m,反应管倾斜角度为5-20°。

4. 根据权利要求1所述的铜渣贫化的方法,其特征在于,所述S2中氧化脱硫时,采用底吹的方法,向反应管内喷入氧化性气氛,使渣中的硫得以脱出,同时,在流动铜渣顶部采用天然气-空气混合燃烧对流动的铜渣供热,并且控制氧燃比,使燃烧产物具有氧化性,对铜渣中的硫进行脱出。

5. 根据权利要求1所述的铜渣贫化的方法,其特征在于,所述S2中初步选择性还原时,采用底吹的方法吹入还原性气体进行选择还原,铜渣顶部向熔池内喷入还原性粉剂或采用天然气-空气混合燃烧,控制燃氧比,使燃烧产物具有还原性,对渣中金属进行选择还原。

6. 根据权利要求1所述的铜渣贫化的方法,其特征在于,所述S3中沉降分离池中插入电极进行供热保温,同时利用铜渣带来的反应管中喷出的还原性粉剂进行深度选择性还原。

7. 根据权利要求4所述的铜渣贫化的方法,其特征在于,所述氧化性气氛包括O₂、空气、O₂-CO₂混合气体,其中氧气含量为20%~100%;通过改变气体中的氧含量,调整喷入气体的氧化性强弱,达到对气化脱硫过程的控制,平均脱硫速率25~50g/(min·kg渣),最终渣中硫小于0.01%。

8. 根据权利要求5所述的铜渣贫化的方法,其特征在于,所述还原性气体包括天然气、H₂-H₂-CO混合气体,还原性粉剂包括焦粉、碳粉。

9. 根据权利要求1所述的铜渣贫化的方法,其特征在于,所述S3中,最终沉降分离后,渣中Cu含量小于0.20%,Cu的回收率大于90%。

一种铜渣贫化的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及冶金技术领域,特别是指一种铜渣贫化的方法。

背景技术

[0002] 铜火法冶炼中,熔炼和吹炼过程均产生大量炉渣,渣中含铜1%~8%,以硫化物形式存在,通常需进行选矿或电炉贫化,以降低渣中的铜含量。选矿贫化可使渣中铜最低降至0.3%,但基建投资大,工艺流程复杂,渣需缓冷,热量难以利用,且不能回收其Ni、Co等金属元素;电炉贫化工艺简单,热态渣可直接利用,但尾渣铜含量通常达0.5%~1.0%,铜回收率低。

[0003] 近年世界铜渣年排放量达6000万吨以上,我国近年铜渣年排放量达1200万吨,均为露天堆放,造成塌方、水土污染等安全隐患,给环境带来沉重负担。露天堆积的铜渣中Cu、Ni、Pb等金属会逐渐流失,不仅对周边水土造成污染,还会降低铜渣再回收处理的经济价值。

[0004] 铜渣深度贫化主要采用低氧势、高硫势的还原造锬方法,促进锬体与渣分离,实现铜渣深度贫化。通过添加焦炭、煤块、天然气等还原剂增强贫化炉内还原气氛,将 Fe_3O_4 还原为FeO,降低熔渣粘度,加快沉降过程中冰铜与熔渣的分离;添加含硫矿物,增强硫势,降低冰铜品位,进而降低渣中铜锬的溶解含量,达到深度贫化的目的。但冰铜密度($4.5 \times 10^3 \text{kg/m}^3$)与FeO-SiO₂渣系密度($4.0 \times 10^3 \text{kg/m}^3$)接近,且两相界面张力(0.02~0.06N/m)很小,冰铜易悬浮于熔渣中,沉降分离困难。采用该方法,国内企业贫化渣铜含量普遍可降0.5%,国外企业最低可降至0.3%,其排放尾渣铜含量仍较高,深度贫化潜力较大。

[0005] 近年来,国内外研究学者在采用还原提铜提铁实现铜渣进行综合利用方面进行了大量研究,但存在的问题主要集中在所得铁水的硫、铜等杂质元素含量高,添加剂CaO或CaCO₃加入量大,所得铜、铁分离困难,磨矿成本高等方面,至今未见工业投产报道。现有技术中提出了一种铜渣熔融还原制得低硫铁水的方法,但初始铁水硫含量高,需消耗大量的精炼脱硫渣,且铁水中铜未被脱除,难以作为炼钢原料大量使用;此外公开的一种废铜渣的处理方法,其铜渣硬度大,磨矿成本较高,后续氧化焙烧需额外能耗;而一种铜渣与铁矿石混合熔融还原制得低铜铁水的方法是将铜稀释来降低铁水铜含量,铜渣难以大量利用;一种还原气氛窑炉中快速还原铜渣生产铁铜合金的方法其磨矿、选矿难度大,所得铜铁合金粉作为合金铜含量过低,而作为炼铁原料铜含量又超标,利用前景不好;一种从冶炼铜渣中直接还原回收铜铁的方法,其使用天然气还原铜渣中的铁,天然气消耗量大(大于 $300 \text{Nm}^3/\text{t}$ 渣),经济效益差,还需要添加大量熔剂调整碱度(维持碱度1.0~1.5时,需添加石灰200~300kg/t渣),生产成本较高,且还原后的铜铁合金与 γ 生铁分离困难,未提及两金属相分离的有效手段。一种采用多元组分气体分步喷吹贫化铜渣的方法中,先经脱硫后进行还原,采用电炉进行操作,但是存在耗电量过高,热能利用不充分,熔池内动力学条件不佳,及作业连续性不高缺陷。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种铜渣贫化的方法,以达到深度贫化的目的。

[0007] 该方法包括步骤如下:

[0008] S1:从造钼炉排出的铜渣进入集中池,并依靠重力自然下流,进入反应管;

[0009] S2:进入反应管的铜渣首先经过氧化脱硫后进行初步选择性还原;

[0010] S3:初步选择性还原结束后的铜渣进入沉降分离池,进行深度选择性还原和沉降分离,沉降分离结束后,将金属液及渣排除,完成铜渣贫化。

[0011] 其中,S1中铜渣流动速度为2m/min-5m/min,集中池中的最大储存量为沉降分离池的3-4倍,反应管容量为沉降分离池的1-2倍。

[0012] 上述反应管为管式冶炼设备,上部设置烟气出口,且管式内上部设置天然气-空气燃烧喷枪,底部沿铜渣流动方向先后设置氧化性气体喷吹和还原性气体喷吹,管式末端设置还原粉剂喷吹;反应管总长度为5-10m,反应管倾斜角度为5-20°。

[0013] S2中氧化脱硫时,采用底吹的方法,向反应管内喷入氧化性气氛,使渣中的硫得以脱出,同时,在流动铜渣顶部采用天然气-空气混合燃烧对流动的铜渣供热,并且控制氧燃比,使燃烧产物具有氧化性,对铜渣中的硫进行脱出。

[0014] S2中初步选择性还原时,采用底吹的方法吹入还原性气体进行选择还原,铜渣顶部向熔池内喷入还原性粉剂或采用天然气-空气混合燃烧,控制燃氧比,使燃烧产物具有还原性,对渣中金属进行选择还原。铜渣流动至初步选择性还原时,渣中硫含量小于0.01%,温度达到1500℃以上。

[0015] S3中沉降分离池中插入电极进行供热保温,同时利用铜渣带来的反应管中喷出的还原性粉剂进行深度选择性还原。

[0016] 氧化性气氛包括O₂、空气、O₂-CO₂混合气体,其中氧气含量为20%~100%;通过改变喷吹流量及气体中的氧含量,调整喷入气体的氧化性强弱,达到对气化脱硫过程的控制,平均脱硫速率25~50g/(min·kg渣),最终渣中硫小于0.01%。一般的,氧化脱硫时,底吹流量控制在5-20Nm³/L。

[0017] 还原性气体包括天然气、H₂、H₂-CO混合气体,还原性粉剂包括焦粉、碳粉。初步选择性还原时,底吹流量控制在5-20Nm³/L。

[0018] S2中经初步选择性还原得到的铜铁合金相中铜含量10%~50%,为保证渣粘度及流动性,控制渣中Fe/SiO₂大于1.2。

[0019] S3中,最终沉降分离后,渣中Cu含量小于0.20%,Cu的回收率大于90%。

[0020] 本发明的上述技术方案的有益效果如下:

[0021] 上述方案中,和传统铜渣贫化不同的时,该工艺直接采用造钼炉出来的渣,脱硫过程为放热反应,不需要再次加热升温,节省热量。

[0022] 与传统炉子处理方法不同,传统炉内处理的问题主要集中在传质和流动性方面,该工艺通过让渣流动的方式,进行分段处理,动力学优势更优,反应速度更快更完全,减少熔池内的传质过程。且连续性作业程度高。且配合工艺的燃料燃烧加热,节省电能,提供还原性或氧化性气氛。工艺粉剂喷吹可以直接将粉剂直接吹入渣中,由渣带入熔池,粉剂再熔池均匀分布,对比传统的喷粉动力学条件更好。

[0023] 本发明操作简单,适应性强,只需要单独建一个反应管即可,公辅设备要求较低,

适应性强,对于其他种类渣系仍然适用。

附图说明

[0024] 图1为本发明的铜渣贫化的方法全流程设备安装示意图;

[0025] 图2为本发明的铜渣贫化工艺流程示意图;

[0026] 图3为铜渣流动反应管安装示意图。

[0027] 其中:1-集中池;2-烟气出口一;3-氧化性气体喷吹;4-还原性气体喷吹;5-空包;6-反应管;7-烟气出口二;8-还原粉剂喷吹;9-装渣包;10-出金口;11-加热电极;12-沉降分离池;13-出渣口;A-喷粉枪。

具体实施方式

[0028] 为使本发明要解决的技术问题、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图及具体实施例进行详细描述。

[0029] 本发明提供一种铜渣贫化的方法。

[0030] 如图2所示,该方法包括步骤如下:

[0031] S1:从造钼炉排出的铜渣进入集中池1,并依靠重力自然下流,进入反应管6;

[0032] S2:进入反应管6的铜渣首先经过氧化脱硫后进行初步选择性还原;

[0033] S3:初步选择性还原结束后的铜渣进入沉降分离池,进行深度选择性还原和沉降分离,沉降分离结束后,将金属液及渣排除,完成铜渣贫化。

[0034] 如图1所示,反应管6为管式冶炼设备,上部设置烟气出口(具体实施中在前端和后端分别设置烟气出口一2和烟气出口二7),且管式内上部设置天然气-空气燃烧喷枪,底部沿铜渣流动方向先后设置氧化性气体喷吹3和还原性气体喷吹4,管式末端设置还原粉剂喷吹8;反应管6总长度为5-10m,反应管倾斜角度为5-20°。

[0035] 沉降分离池12中插入加热电极11进行供热保温,同时利用铜渣带来的反应管中喷出的还原性粉剂进行深度选择性还原,最后通过下方的出渣口13和下部的出金口10分别将渣及金属液排除。

[0036] 下面结合具体实施例予以说明。

[0037] 具体实施中,按如下步骤:

[0038] S1:将造钼炉内产出的铜渣排出,进入集中池,并依靠重力自然下流,进入反应管;

[0039] S2:反应管分为两段,第一段为氧化脱硫段,第二段为初步选择性还原段。渣在反应管内的流动速度为2-5m/min,管体倾斜角度为5-20°。

[0040] S3:反应管第一段主要包括,底吹氧化脱硫、顶吹燃料燃烧供热、可调控燃氧比脱硫。铜渣流入反应管道内,温度较低。底吹多组元氧化性气体,对渣中的硫进行脱出,底吹流量控制在5-20Nm³/L。顶部采用燃料和氧气的混合喷吹,氧过量,产生气体产物为氧化性气体,对渣进行供热及氧化脱硫。渣在氧化脱硫段流动至还原段时,渣中硫含量小于0.01%,温度达到1500℃以上。

[0041] S4:反应管第二段主要包括,底吹选择性还原、顶部燃料燃烧供热、可调控燃氧比选择性还原及还原性粉剂喷吹。底吹多组分还原性气体,对渣中的金属氧化物进行还原,生成金属,底吹流量控制在5-20Nm³/L;顶部采用燃料和氧气混合喷吹,氧略微不足,产生气体

具有弱氧还原性,对渣进行供热及对渣中金属氧化物进行还原;还原性粉剂喷吹,在流体的后半段进行粉剂喷吹,将还原性粉剂喷入渣中,使渣中的金属氧化物进一步还原。在反应管路内,还原反应可能并未进行完毕,进入沉降分离池时,还原性粉剂均匀的分布在熔池中,进行进一步的还原。

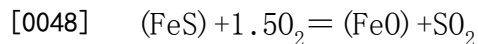
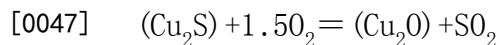
[0042] S5:铜渣从反应管留出由空包5承接,装满后,装渣包9将其运至沉降分离池12,渣从反应管进入沉降分离池时温度大于1500℃,但是需要配合沉降分离的工序,且熔池内混合分布的C粉仍发生吸热反应,等候过程中温度可能存在下降,所以需要增设两根加热电极进行加热保温,保证渣的流动性。

[0043] S6:沉降分离池中,沉降分离结束后,先将渣从出渣口13排除,然后将金属液从出金口10排出。

[0044] 进一步的,S1中,铜渣集中池容量可储藏渣100t,所述S6沉降分离池最大容量为100t。

[0045] 进一步的,所述S2中,管体倾斜角度为5-10°,管体内流动速度为20m/min,管内处理渣量为5t/min,渣以股流的形式,依靠重力,直接从入口流向出口,经过氧化段和还原段。管体总长为10±5m,气体和粉剂均能够直接喷吹作用于渣内部,动力学条件优良。

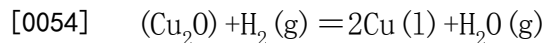
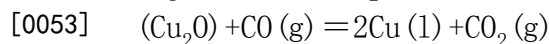
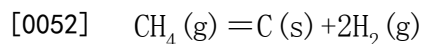
[0046] 进一步的,S3中底吹氧化性气体控制气化脱硫的方式通过调节底吹流量计气体中的氧含量控制脱硫速率。调整喷入气体的氧化性强弱,及气体流量,气体流量的大小同样与气体在流体的分布有关。所述S2中的顶部燃氧喷吹,对渣进行供热,氧过量。整体平均脱硫效率在25kg/(min·t渣),氧化过程发生的反应主要如下。在脱硫过程中,也应该控制渣中的过氧化,生成大量的三价铁,对流动性造成影响。



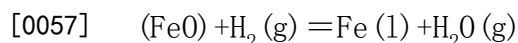
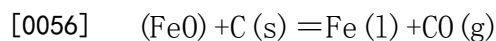
[0049] 在流动过程中,控制顶底各个喷枪的流量及氧化性,使铜渣流入还原段的时候,尽可能的低硫,且减少FeO的过氧化。

[0050] 进一步的,S3所述顶吹燃气体包括,天然气等烷类燃料、H₂和H₂-CO混合气体,多元氧化性气体包括O₂、空气和O₂-CO₂混合型气体。燃烧时氧气过量,完全燃烧时,氧消耗量为1,氧过量时,氧消耗量为1-1.5之间。气体总流量为10Nm³/min-30Nm³/min。

[0051] 进一步的,S4所述的底吹多组元还原性气体包括,天然气等烷类燃料、H₂和H₂-CO混合气体,主要化学反应如下。



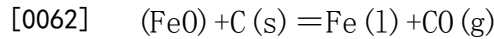
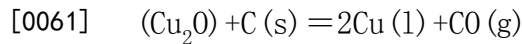
[0055] 铜氧化物大部分被还原完后,继续增加还原剂铁的还原反应同时发生;



[0058] 被还原的金属铜与金属铁形成熔点低于1500℃的铜铁合金。

[0059] 进一步的,S4所述顶吹燃气体包括,天然气等烷类燃料、H₂和H₂-CO混合气体,多元氧化性气体包括O₂、空气和O₂-CO₂混合型气体。燃烧时氧气过量,完全燃烧时,氧消耗量为1,氧不足时,氧消耗量为0.3-0.8之间。气体总流量为10Nm³/min-30Nm³/min。

[0060] 进一步的, S4所述顶吹喷粉, 选用的还原性粉剂包括碳粉, 焦粉, 煤粉等粉剂。对粉剂要求含硫量较低, 粒度小于100nm, 确保粉剂喷吹正常稳定。主要发生下列化学反应。



[0063] 粉剂喷吹进入渣中, 并不能完全迅速反应, 进入临时储存池时, 粉剂均匀分布在渣中, 仍发生还原反应。顶部喷粉需要和下部底吹还原气体配合, 顶部喷粉的还原剂总量为10kg/min。

[0064] 进一步的, S5所述电极主要以保温为主, 耗电量小。

[0065] 进一步的, S6所述沉降分离池, 将铜渣静置分离后, 将渣液从出渣口排出, 再将金属液铜出金口排出。处理时间为25-30min。

[0066] 具体实施中, 如图3所示, 反应管底部设置①-⑨共9个底吹管, 上部设置a、b、c、d四个天然气-空气燃烧喷枪, 上部末端设置一个喷粉枪A。

[0067] 对含铜量为3.76%, 含硫量为3.40%的铜渣进行贫化。

[0068] 具体铜渣的成分如下表

	Cu	Fe	S	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
[0069]	3.76	46.94	3.40	53.39	5.87	25.73	0.55	0.77	2.72

[0070] 工艺实施中, 未直接采用造钨炉出来的热铜渣, 所以先采用电炉将铜渣升温至1500℃。再将铜渣倒入自建反应管中。处理总量为500kg, 反应管总长为5米, 渣流动速度为20m/min, 2min所有500kg渣从上流入, 从下排出。间隔0.5米设底吹管一个, 共9个, 顶部设天然气-空气燃烧喷枪四只, 外加喷粉枪一只。具体安装图3所示。

[0071] 具体底吹流量和气体设置如下表。

	底吹编号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
[0072]	流量 Nm ³ /min	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	气体	空气	空气	空气	空气	空气	CO	CO	CO	CO

[0073] 具体顶吹流量和气体设置如下表。

	顶吹编号	a	b	c	d
[0074]	燃气天然气流量 Nm ³ /min	8	8	8	8
	氧气流量 Nm ³ /min	20	20	20	20

[0075] 具体粉剂喷吹量和载气流量如下表。

	粉剂种类	煤粉	载气种类	氮气
[0076]	粉剂流量	10kg/min	气体流量	120Nm ³ /min

[0077] 流出铜渣收集后返回电炉进行保温加热沉降分离, 回收渣成分如下。

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	Cu ₂ O
[0078]	10.183	42.607	0.914	44.688	0.142	1.273	0.194

[0079] 从表中可以看出, 经过此工艺流程后, 渣中Cu含量在0.17-0.18%之间, 实现深度贫化, 渣中Fe/SiO₂≈1, 熔池流动性可以得到保障。

[0080] 以上所述是本发明的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员

来说,在不脱离本发明所述原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

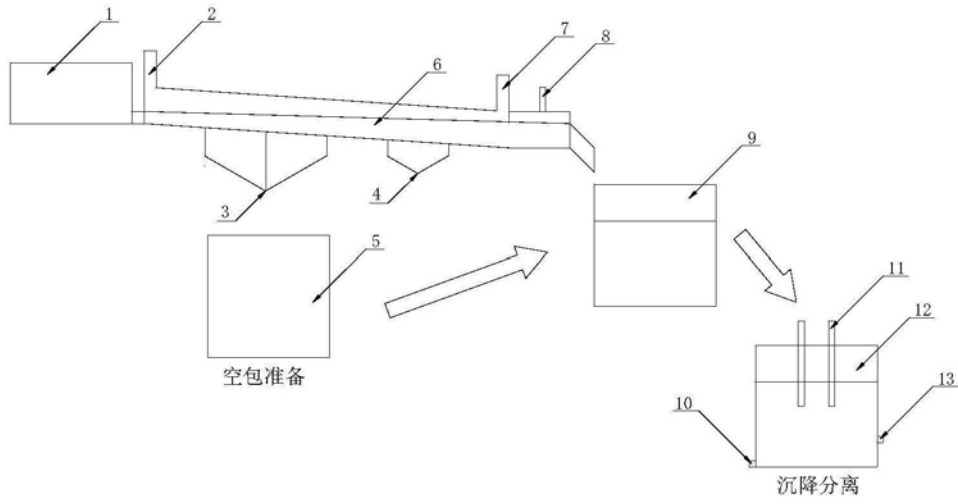


图1

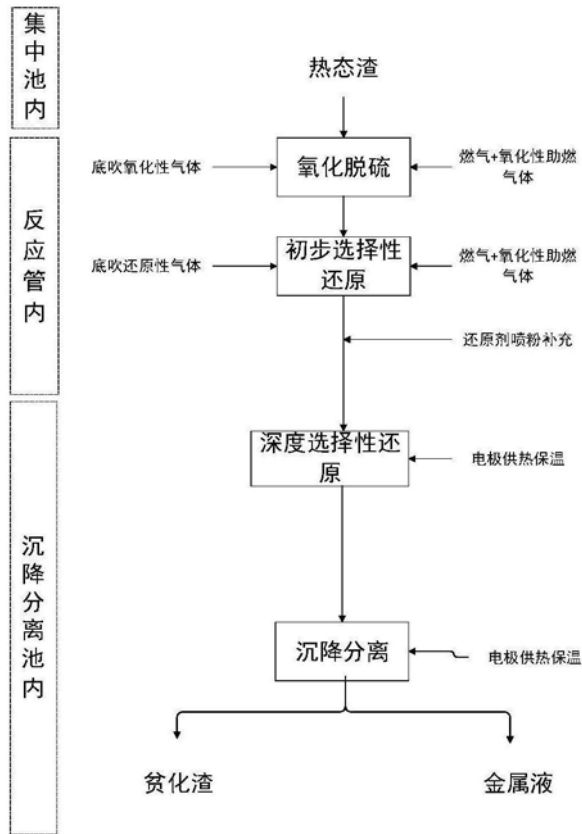


图2

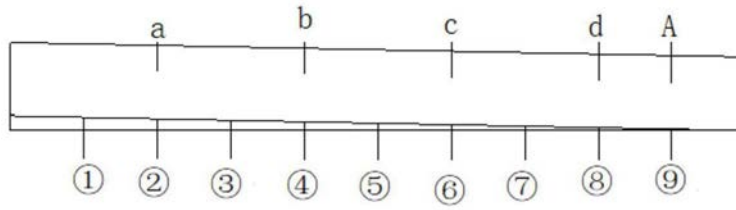


图3