



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114657391 A

(43) 申请公布日 2022.06.24

(21) 申请号 202210299241.5

(22) 申请日 2022.03.25

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72) 发明人 孙院军 张茜茜 李金阳 丁向东

柏小丹 郭天予 孙军

(74) 专利代理机构 西安众和至成知识产权代理

事务所(普通合伙) 61249

专利代理师 申玲红

(51) Int. Cl.

G22B 13/02 (2006.01)

G22B 5/12 (2006.01)

G22B 1/02 (2006.01)

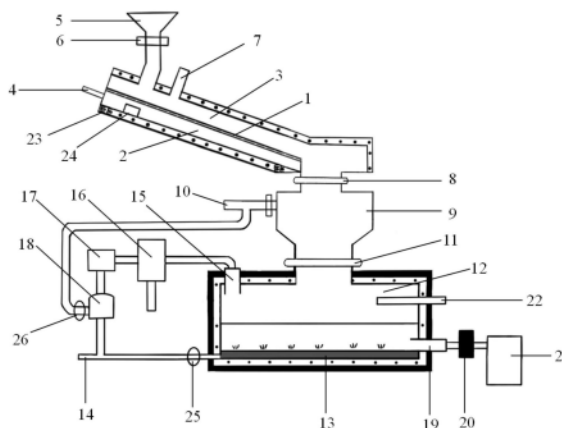
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种无碳化铅冶金装置及冶金方法

(57) 摘要

本发明公开了一种无碳化铅冶金装置及冶金方法,所述无碳化铅冶金装置包括将硫化铅氧化为氧化铅的底吹氧化炉和将氧化铅还原为金属铅的氢气底吹炉;底吹氧化炉内设有倾斜的多孔板,多孔板将底吹氧化炉分为气仓和料仓,气仓的顶端设有氧气进气管道;料仓靠近顶端的位置设有带进料阀门的进料仓和第一排气口;料仓的底端通过第一旋转出料器与中转仓连通,中转仓连接有氮气进气管道,中转仓的底部通过第二旋转出料器与氢气底吹炉的顶部连通;氢气底吹炉的底部设有气体底吹装置。本发明还涉及将上述无碳化铅冶金装置用于铅冶金的方法。本发明以底吹氧化焙烧PbS+底吹氢气还原PbO技术为核心,可实现无碳化铅冶金,具有高效、低耗的优点。



1. 一种无碳化铅冶金装置,其特征在于,包括将硫化铅氧化为氧化铅的底吹氧化炉和将氧化铅还原为金属铅的氢气底吹炉(12);

所述底吹氧化炉内设有倾斜的多孔板(1),所述多孔板(1)将所述底吹氧化炉分为气仓(2)和料仓(3),所述气仓(2)位于所述多孔板(1)之下,所述气仓(2)的顶端设有氧气进气管道(4);所述料仓(3)位于多孔板(1)之上,所述料仓(3)靠近顶端的位置设有带进料阀门(6)的进料仓(5)和第一排气口(7);

所述料仓(3)的底端通过第一旋转出料器(8)与中转仓(9)连通,所述中转仓(9)连接有氮气进气管道(10),所述中转仓(9)的底部通过第二旋转出料器(11)与氢气底吹炉(12)的顶部连通;

所述氢气底吹炉(12)的底部设有气体底吹装置(13),所述气体底吹装置(13)的入口端连接有氢气进气管道(14);所述氢气底吹炉(12)的顶部设有第二排气口(15),所述第二排气口(15)通过管道依次与气固分离装置(16)、气体干燥器(17)和用于分离氮气与氢气的氮氢分离器(18)相连,所述氮氢分离器(18)的氮气出口端通过管道与所述氮气进气管道(10)连通,所述氮氢分离器(18)的氢气出口端与所述氢气进气管道(14)连通;所述氢气底吹炉(12)靠近底部的位置设有出铅口(19)。

2. 如权利要求1所述的无碳化铅冶金装置,其特征在于,所述底吹氧化炉的侧壁为双层结构,包括氧化炉内侧壁和氧化炉外侧壁,所述氧化炉内侧壁与氧化炉外侧壁之间设有对底吹氧化炉进行加热的电加热层。

3. 如权利要求1所述的无碳化铅冶金装置,其特征在于,所述出铅口(19)通过虹吸器(20)与铅精炼装置或铅浇铸装置(21)相连。

4. 如权利要求1所述的无碳化铅冶金装置,其特征在于,所述氢气底吹炉(12)内设有熔渣清扫装置(22),所述熔渣清扫装置(22)位于所述出铅口(19)之上。

5. 如权利要求1所述的无碳化铅冶金装置,其特征在于,所述氢气底吹炉(12)的炉壁外依次设有电加热层和保温层。

6. 如权利要求1所述的无碳化铅冶金装置,其特征在于,所述氢气进气管道(14)上设有增压器(25),所述氮氢分离器(18)的氮气出口端设有压力泵(26)。

7. 如权利要求2所述的无碳化铅冶金装置,其特征在于,所述氧化炉内侧壁与氧化炉外侧壁的间距大于所述电加热层的厚度,所述氧化炉内侧壁与氧化炉外侧壁之间设有立式弹簧(23),所述立式弹簧(23)的两端分别与氧化炉内侧壁和氧化炉外侧壁垂直固定连接,位于所述多孔板(1)之下的氧化炉内侧壁上固定连接振动器(24)。

8. 一种采用如权利要求1所述的无碳化铅冶金装置进行铅冶金的方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 通过氮气进气管道(10)向中转仓(9)通入氮气,使中转仓(9)内氮气的压力始终大于工作过程中料仓(3)以及氢气底吹炉(12)内的气压;

2) 将底吹氧化炉的炉内温度升至400-750℃,并通过氧气进气管道(4)向气仓(2)中通入空气或氧气,然后通过进料阀门(6)控制进料仓(5)向料仓(3)内加入硫化铅精矿粉末,硫化铅精矿粉末在多孔板(1)上与氧气充分接触反应生成氧化铅粉末和二氧化硫气体,二氧化硫气体随通入的空气或氧气从第一排气口(7)排出,生成的氧化铅粉末在重力分力和底吹气体浮力的作用下沿多孔板(1)向下运动至第一旋转出料器(8);

3) 打开第一旋转出料器(8)氧化铅粉末进入中转仓(9),然后关闭第一旋转出料器(8),并打开第二旋转出料器(11)使氧化铅粉末进入氢气底吹炉(12),然后再关闭第二旋转出料器(11);

4) 将氢气底吹炉(12)的炉内温度控制在450-750℃,并启动气体底吹装置(13)向炉内通入氢气,使进入到氢气底吹炉(12)中的氧化铅粉末在氢气的还原下生成金属铅。

一种无碳化铅冶金装置及冶金方法

技术领域

[0001] 本发明涉及铅冶炼技术,具体涉及一种无碳化铅冶金装置及冶金方法。

背景技术

[0002] 目前,我国已经成为世界铅的生产和消费大国。目前我国铅冶炼行业的特点是工艺齐全,但生产规模普遍较小,企业的工艺技术及装备水平参差不齐,有些企业已经跨入国际先进行列,技术经济指标同比也是国际上的佼佼者,但也有相当多的铅冶炼企业工艺落后,生产装备原始,工人作业环境非常恶劣,经济效益不理想,急需进行工艺改进。早期许多铅冶炼企业对供应的原料要求是必须满足自身的条件,而现在则是千方百计改进原有工艺操作条件,以适应各种复杂的原料特性来维持生产。随着环保意识的增强,电力、钢铁和有色已经逐渐往控碳-低碳和无碳化方向发展,因此,实现这些行业主流工艺低碳和无碳化迫在眉睫。

[0003] 目前从矿石或精矿中提取金属铅的方法,可以分为火法冶炼与湿法冶炼。铅的冶炼几乎都是火法,湿法炼铅至今仍处于试验阶段。传统的火法炼铅以烧结焙烧-鼓风机熔炼流程为主。直接炼铅工艺出现以来,炼铅技术有了较大的发展。上世纪80年代开始在工业应用的直接炼铅方法主要是氧气闪速电热熔炼Kivcet法和氧气底吹熔池熔炼QSL法,它将传统的烧结焙烧-还原熔炼两个火法过程合并在一个装置内完成,提高了硫化矿原料中硫和热的利用率,简化了工艺流程,同时也改善了环境。目前我国新建或改造的铅冶炼企业大部分采用该法,并且该技术已推广到印度、澳大利亚等国,各项技术指标仍在不断优化之中。其它的熔炼方法,如富氧顶吹熔炼法、SKS法等,可以达到简化工艺流程、改善环境的目的。虽然新工艺和新技术取得了很大的发展,但是并没有淘汰传统的铅冶炼工艺。主要原因是传统工艺过程易于掌握和控制,金属回收率高,对各种原料适应性强,工艺成熟可靠。但传统工艺有一些致命的弱点难以克服。这些缺点主要有:

[0004] 1) 返粉量大。由于PbS熔点低而造成的焙烧脱硫困难,要求烧结机进料含硫保持在5~7%,为此需配入3.5~4倍于原料量的返粉,烧结炉料配料时要根据炉料的含硫量加入一定量的返粉来冲稀炉料中的含硫量。整个烧结过程得到的实际烧结块的量减少,而大量产物返粉又要返回到下一个过程处理,如此反复,使烧结焙烧过程是处在一个加工大量返粉条件下生产,无效消耗大。这不仅降低了设备能力,同时也限制了烟气二氧化硫浓度的提高,为二氧化硫的回收带来困难,而且返粉的制备须经烧结块冷却、多段破碎、运输、配料等过程,从而加剧了铅尘和烟气对环境的污染。

[0005] 2) 能耗高。鼓风机还原过程温度高达1200-1500℃,最为先进的氧气底吹炼铅法中氧化段和还原段温度分别达到1050-1100℃和1150-1250℃。

[0006] 3) 碳排放量高,还原过程以碳粉和空气、O₂混合燃烧产生的CO还原为主,大量排放CO₂。

[0007] 4) 效率低。目前最先进的底吹铅冶金技术中的还原阶段,需要将粉煤、载体空气、氧气等底吹进入液态铅液中,通过粉煤与空气、O₂的放热反应,实现2C+O₂=2CO转化和铅液

加热。同时也产生副反应： $2\text{Pb}+\text{O}_2=2\text{PbO}$ 。由于PbO密度较铅低而上浮，并在上部再次与CO反应。即 $\text{PbO}+\text{CO}=\text{Pb}+\text{CO}_2$ 。经过两个反应的反复积累实现对铅的还原。

[0008] 造成上述问题的根本原因有两个：一是PbS烧结焙烧温度高所致，因此，造成能耗高，在高温下PbS和PbO易挥发；二是采用CO还原，产生CO₂排放。

发明内容

[0009] 针对现有技术存在的不足，本发明的目的在于提供一种高效、低耗且绿色环保的无碳化铅冶金装置及冶金方法。

[0010] 为了实现上述目的，本发明采用以下技术方案予以实现：

[0011] 一种无碳化铅冶金装置，包括将硫化铅氧化为氧化铅的底吹氧化炉和将氧化铅还原为金属铅的氢气底吹炉；

[0012] 所述底吹氧化炉内设有倾斜的多孔板，所述多孔板将所述底吹氧化炉分为气仓和料仓，所述气仓位于所述多孔板之下，所述气仓的顶端设有氧气进气管道；所述料仓位于多孔板之上，所述料仓靠近顶端的位置设有带进料阀门的进料仓和第一排气口；

[0013] 所述料仓的底端通过第一旋转出料器与中转仓连通，所述中转仓连接有氮气进气管道，所述中转仓的底部通过第二旋转出料器与氢气底吹炉的顶部连通；

[0014] 所述氢气底吹炉的底部设有气体底吹装置，所述气体底吹装置的入口端连接有氢气进气管道；所述氢气底吹炉的顶部设有第二排气口，所述第二排气口通过管道依次与气固分离装置、气体干燥器和用于分离氮气与氢气的氮氢分离器相连，所述氮氢分离器的氮气出口端通过管道与所述氮气进气管道连通，所述氮氢分离器的氢气出口端与所述氢气进气管道连通；所述氢气底吹炉靠近底部的位置设有出铅口。

[0015] 进一步地，所述底吹氧化炉的侧壁为双层结构，包括氧化炉内侧壁和氧化炉外侧壁，所述氧化炉内侧壁与氧化炉外侧壁之间设有对底吹氧化炉进行加热的电加热层。

[0016] 进一步地，所述出铅口通过虹吸器与铅精炼装置或铅浇铸装置相连。

[0017] 进一步地，所述氢气底吹炉内设有熔渣清扫装置，所述熔渣清扫装置位于所述出铅口之上。

[0018] 进一步地，所述氢气底吹炉的炉壁外依次设有电加热层和保温层。

[0019] 进一步地，所述氢气进气管道上设有增压器，所述氮氢分离器的氮气出口端设有压力泵。

[0020] 进一步地，所述氧化炉内侧壁与氧化炉外侧壁的间距大于所述电加热层的厚度，所述氧化炉内侧壁与氧化炉外侧壁之间设有立式弹簧，所述立式弹簧的两端分别与氧化炉内侧壁和氧化炉外侧壁垂直固定连接，位于所述多孔板之下的氧化炉内侧壁上固定连接有振动器。

[0021] 本发明还涉及一种采用上述的无碳化铅冶金装置进行铅冶金的方法，包括如下步骤：

[0022] 1) 通过氮气进气管道向中转仓通入氮气，使中转仓内氮气的压力始终大于工作过程中料仓以及氢气底吹炉内的气压；

[0023] 2) 将底吹氧化炉的炉内温度升至400-750℃，并通过氧气进气管道向气仓中通入空气或氧气，然后通过进料阀门控制进料仓向料仓内加入硫化铅精矿粉末，硫化铅精矿粉

末在多孔板上与氧气充分接触反应生成氧化铅粉末和二氧化硫气体,二氧化硫气体随通入的空气或氧气从第一排气口排出,生成的氧化铅粉末在重力分力和底吹气体浮力的作用下沿多孔板向下运动至第一旋转出料器;

[0024] 3) 打开第一旋转出料器氧化铅粉末进入中转仓,然后关闭第一旋转出料器,并打开第二旋转出料器使氧化铅粉末进入氢气底吹炉,然后再关闭第二旋转出料器;

[0025] 4) 将氢气底吹炉的炉内温度控制在450-750℃,并启动气体底吹装置向炉内通入氢气,使进入到氢气底吹炉中的氧化铅粉末在氢气的还原下生成金属铅。

[0026] 本发明与现有技术相比,具有如下技术效果:

[0027] 本发明以底吹氧化焙烧PbS+底吹氢气还原PbO技术为核心,PbS烧结焙烧过程是在Pb-O-S共存的冶炼环境下进行的,因为SO₂的存在,将PbS全部转化为PbO而不生成PbSO₄是非常困难的,其关键是必须将PbS置于完全O₂的环境中;本发明通过底吹氧化PbS,即 $2PbS+3O_2=2PbO+2SO_2$,借助外部空气/O₂的压力使生成的SO₂及时脱离刚生成得PbO颗粒,并始终使之保持空气/O₂环境,有效避免了PbSO₄的生成。因为无需将PbSO₄在高温下分解,可以在相对低温下进行,能耗显著降低。此外,由于温度降低,PbS、PbO升华量降低,返粉量减少,氧化效率提高。

[0028] 氢气具有比C和CO更强的还原性,可以在PbO熔点(886℃)以下完成还原。在此温度下,Pb处于液态,加之与其他杂质密度相差较大,有利于与渣分离。因此,还原温度降低。加之,消除了传统底吹还原过程中空气或O₂对液态Pb氧化和再还原过程,还原效率显著提升。

附图说明

[0029] 图1为本发明实施例涉及的无碳化铅冶金装置的结构示意图。

[0030] 图中:1、多孔板;2、气仓;3、料仓;4、氧气进气管道;5、进料仓;6、进料阀门;7、第一排气口;8、第一旋转出料器;9、中转仓;10、氮气进气管道;11、第二旋转出料器;12、氢气底吹炉;13、气体底吹装置;14、氢气进气管道;15、第二排气口;16、气固分离装置;17、气体干燥器;18、氮氢分离器;19、出铅口;20、虹吸器;21、铅精炼装置或铅浇铸装置;22、熔渣清扫装置;23、立式弹簧;24、振动器;25、增压器;26、压力泵。

具体实施方式

[0031] 以下结合实施例对本发明的具体内容做进一步详细解释说明。

[0032] 参照图1,本实施例提供一种无碳化铅冶金装置,包括将硫化铅氧化为氧化铅的底吹氧化炉和将氧化铅还原为金属铅的氢气底吹炉12;

[0033] 具体的,底吹氧化炉为倾斜的空心圆柱形结构,底吹氧化炉内设有倾斜的多孔板1,多孔板1的四周与底吹氧化炉内壁无缝连接,优选的,多孔板1与底吹氧化炉的倾斜方向及角度一致,具体为30-60°,多孔板1为孔径为5-20μm的烧结多孔板或者激光穿孔多孔板;多孔板1的长度及倾斜角度应能满足硫化铅离开多孔板1时完全氧化为氧化铅;多孔板1将底吹氧化炉分为气仓2和料仓3,气仓2位于多孔板1之下,气仓2的顶端设有氧气进气管道4,优选的,氧气进气管道4的轴向与多孔板1平行,使得通入的空气或氧气可沿平行于多孔板1的方向进入气仓2;料仓3位于多孔板1之上,料仓3靠近顶端的位置设有带进料阀门6的进料仓5和第一排气口7;

[0034] 底吹氧化炉的侧壁为双层结构,包括氧化炉内侧壁和氧化炉外侧壁,氧化炉内侧壁与氧化炉外侧壁之间设有对底吹氧化炉进行加热的电加热层,电加热层的厚度小于氧化炉内侧壁与氧化炉外侧壁之间的间距,氧化炉内侧壁与氧化炉外侧壁之间靠近底吹氧化炉上、下两端的位置分别设有立式弹簧23,立式弹簧23的两端分别与氧化炉内侧壁和氧化炉外侧壁垂直固定连接,并且位于多孔板1之下的氧化炉内侧壁上固定连接有振动器24,振动器24震动时配合立式弹簧23的作用使得氧化炉内侧壁和左右两端与氧化炉内侧壁固定连接的多孔板1类似于振动筛,用于控制多孔板1上粉末的流速;

[0035] 料仓3的底端通过第一旋转出料器8与中转仓9连通,中转仓9连接有氮气进气管道10,氮气进气管道10上设有开关阀门,中转仓9的底部通过第二旋转出料器11与氢气底吹炉12的顶部连通;

[0036] 氢气底吹炉12的底部设有气体底吹装置13,气体底吹装置13的入口端连接有氢气进气管道14;氢气底吹炉12的顶部设有第二排气口15,第二排气口15通过管道依次与气固分离装置16、气体干燥器17和用于分离氮气与氢气的氮氢分离器18相连,其中,氮氢分离器18采用现有技术中氮气与氢气的分离技术进行分离,如利用密度进行物理分离或采用化学分离的方式,本申请不再赘述;氮氢分离器18的氮气出口端通过压力泵26接入氮气进气管道10,氮氢分离器18的氢气出口端与氢气进气管道14连通,优选的,氢气进气管道14上设有增压器25;

[0037] 氢气底吹炉12靠近底部的位置设有出铅口19,出铅口19通过虹吸器20与铅精炼装置或铅浇铸装置21相连;

[0038] 氢气底吹炉12内设有熔渣清扫装置22,熔渣清扫装置22位于出铅口19之上;熔渣清扫装置22用于对氢气底吹炉12中生成的熔融态铅表面漂浮的炉渣进行吹扫,聚到一起后从出渣口排出。

[0039] 氢气底吹炉12的炉壁外依次设有电加热层和保温层。

[0040] 本实施例还涉及一种利用上述无碳化铅冶金装置进行铅冶金的方法,具体包括如下步骤:

[0041] 1) 通过氮气进气管道10向中转仓9通入氮气,使中转仓9内氮气的压力始终大于工作过程中料仓3以及氢气底吹炉12内的气压;

[0042] 2) 将底吹氧化炉的炉内温度升至400-750℃,并通过氧气进气管道4向气仓2中通入空气或氧气,然后通过进料阀门6控制进料仓5向料仓3内以一定流速加入硫化铅精矿粉末,硫化铅精矿粉末在多孔板1上与氧气充分接触反应生成氧化铅粉末和二氧化硫气体,二氧化硫气体随通入的空气或氧气从第一排气口7排出,生成的氧化铅粉末在重力分力和底吹气体浮力的作用下沿多孔板1向下运动至第一旋转出料器8;

[0043] 3) 打开第一旋转出料器8氧化铅粉末进入中转仓9,由于中转仓9内氮气的气压大于料仓3中的气压,因此,底吹氧化炉中的空气或氧气不会进入中转仓9,并且从第一旋转出料器8进入气仓2内的高通量氮气还能有效将料仓3内的二氧化硫气体从第一排气口7带出,然后关闭第一旋转出料器8,并打开第二旋转出料器11使氧化铅粉末进入氢气底吹炉12,然后再关闭第二旋转出料器11,同样由于中转仓9内氮气的气压大于氢气底吹炉12中的气压,因此,氢气底吹炉12中氢气不会进入中转仓9,避免了氢气与氧气接触发生氢爆危险;重复该步骤,可持续将底吹氧化炉生成的氧化铅粉末不断转入氢气底吹炉12中;

[0044] 4) 将氢气底吹炉12的炉内温度控制在450-750℃,并启动气体底吹装置13向炉内通入氢气,使进入到氢气底吹炉12中的氧化铅粉末在氢气的还原下生成液态铅,由于液态铅密度较高,而其他固体残渣(主要包括精矿所携带矿物,如二氧化硅、氧化钙及氧化铁等)密度较低,通过重力和底吹氢气的扰动可实现渣、铅分离,残渣漂浮在液态铅表面,可通过熔渣清扫装置22将熔池表面的浮渣赶往一侧并从熔渣清扫装置22的出渣口排出,避免上部产生的液态铅与表面杂质混合;液态铅通过虹吸器20从出铅口19进入铅精炼装置或铅浇铸装置21进行后续操作。

[0045] 利用本实施例提供的无碳化铅冶金装置进行铅冶金的原理为:

[0046] 硫化铅精矿粉末从进料仓5进入料仓3落入到多孔板1上进行低温焙烧,经过进气管道4通入气仓2内的空气/氧气,在气仓2内流动排放,在进气压力下通过多孔板1上的孔洞,进入到料仓3与其中的硫化铅精矿粉末反应;生成的二氧化硫气体在下部空气/氧气向上排出,从而避免了 $PbO+SO_2+O_2$ 的环境,消除了 $PbSO_4$ 的产生。生成的氧化铅在重力分力和底吹气体浮力作用下,由左上向右下移动,通过第一旋转出料器8进入中转仓9。硫化铅精矿粉末在沿多孔板1逐渐向下运动的过程中氧化为氧化铅,且在离开多孔板1之前应完全氧化为氧化铅;此外,在粉末沿多孔板1运动较慢的情况下,可通过振动器24配合立式弹簧23带动多孔板1发生振动,从而调整并控制硫化铅精矿粉末和氧化铅粉末沿多孔板1向下的流速;

[0047] 氧化铅粉末通过第一旋转出料器8进入中转仓9,由于中转仓9内氮气的气压大于料仓3中的气压,因此,底吹氧化炉中的空气或氧气不会进入中转仓9,并且从第一旋转出料器8进入气仓2内的高通量氮气还能有效将料仓3内的二氧化硫气体从第一排气口7带出,然后关闭第一旋转出料器8,并打开第二旋转出料器11使氧化铅粉末进入氢气底吹炉12,然后再关闭第二旋转出料器11,同样由于中转仓9内氮气的气压大于氢气底吹炉12中的气压,因此,氢气底吹炉12中氢气不会进入中转仓9,避免了氢气与氧气接触发生氢爆危险;重复该步骤,可持续将底吹氧化炉生成的氧化铅粉末不断转入氢气底吹炉12中;

[0048] 氢气通过氢气进气管道14在增压器25的作用下高压通入到气体底吹装置13中,与进入氢气底吹炉12中的氧化铅粉末进行还原反应生成液态铅和水蒸气,其中,打开第二旋转出料器11后从中转仓9进入到氢气底吹炉12中的氮气和水蒸气、过量的氢气以及升华后的氧化铅粉末和其他矿物中易升华成分一起经第二排气口15依次进入气固分离装置16进行气固分离,分离出的固体(升华的氧化铅、氧化锌及矿物中其他易升华成分)经固体排管道排出收集,分离出的气体部分进入气体干燥器17去除其中的水蒸气,然后进入氮氢分离器18实现氮气与氢气的分离,分离后的氮气接入氮气进气管道10,氢气接入氢气进气管道14以实现循环利用。

[0049] 生成的铅在炉内的底部,可由出铅口19定期排出,在虹吸器20的作用下进入到铅精炼装置或铅浇铸装置21中,既可以通过放流进入模具形成粗铅锭,也可以进入精炼炉完成净化提出。炉内铅液表面多余的熔渣由熔渣清扫装置22定期排出。

[0050] 氢气底吹炉12外部的电加热层和保温层起到温度调控作用,保证炉内温度在 H_2 还原 PbO 的适宜温度范围内。

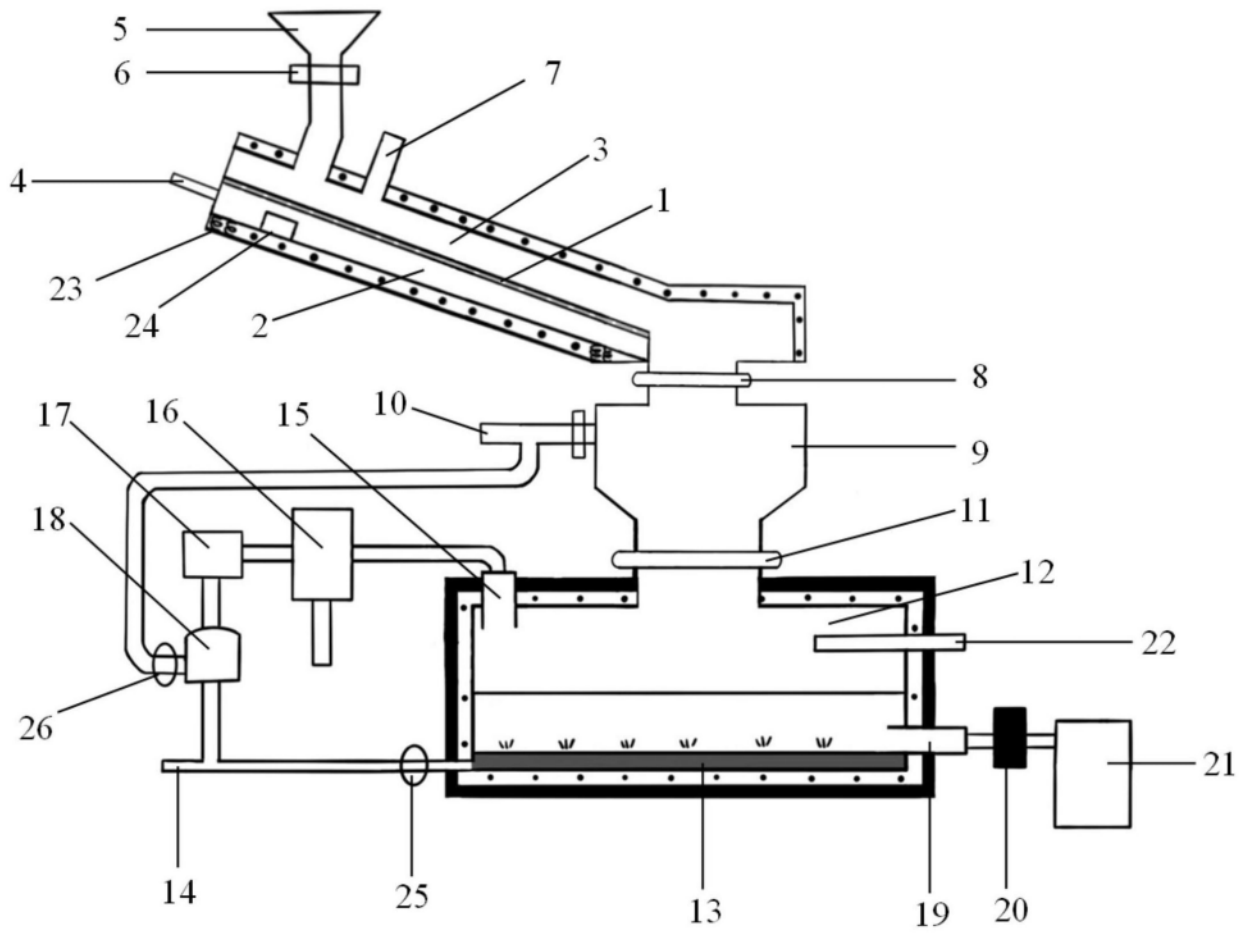


图1