

富氧侧吹炉-贫化炉协同贫化处理铅铜混合物料

李伟伟 韩宏磊 卢新委 王培元 蒋晨龙

(济源市万洋冶炼(集团)有限公司, 河南 济源 459000)

[摘要] 本文介绍了某公司富氧侧吹炉-贫化炉协同处理铅铜混合物料的工艺流程及主要技术经济指标,分析了该工艺的特点优势。实践表明,相比改造前的反射炉加鼓风炉工艺,该工艺床能率综合提升,可连续下料,铅铜分离效果好、回收率高,炉渣指标良好,能耗低,生产效率高,环保效果好,运行稳定,前景广阔,为铅铜物料的处理提供了一种新的技术方式。

[关键词] 铅铜混合物料;富氧侧吹炉;铜浮渣;贫化炉;贫化处理;铜铈;炉渣

[中图分类号] TF811

[文献标志码] B

[文章编号] 1008-5122(2022)05-0046-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.05.009

0 前言

20世纪末以来,中国已经成为世界上最大的铅、铜金属生产国。随着社会和经济的发展,铅、铜的用量也越来越大,而矿产资源日渐枯竭,单金属成矿更加稀缺,伴生物料逐渐增多,给冶炼回收带来挑战。传统有色冶炼一般将高铜低铅物料送铜冶炼企业生产,将高铅低铜物料送铅冶炼企业生产,导致跨行业调拨费用增加,回收利用流程长、效率低,冶炼企业利润微薄甚至亏损,且竞争日益激烈。在实现铅铜共炼的前提下,尽可能降低能耗和生产成本,提高资源利用率,将成为铅、铜冶炼发展的新方向。

目前,铅铜混合物料的处理方法有火法和湿法两大类,其中火法包括反射炉法、鼓风炉法、转炉法、电炉法等;湿法包括酸浸法、氨浸法、碱浸法等^[1]。

在火法工艺中,反射炉工艺劳动条件差,热效率低,炉衬腐蚀快,检修频繁;鼓风炉法处理铅铜物料,产出的铜铈中铅品位高,铜铅比低,铅和铜的回收率低;鼓风炉+反射炉工艺的回收率较高,铜铈含铅

量低,但炉温波动大,铅、铜分离不彻底,铜铈产出率低,且产生碱性渣,炉体寿命短,能耗高,环境污染严重。反射炉法和鼓风炉法均已被国家列为限期淘汰工艺^[2]。转炉处理铅铜物料,柴油耗量大,生产成本高;电炉法的电耗高,焦炭用量大,生产费用高,在用电紧张地区难以推行;转炉+贫化炉工艺不能连续下料,处理量小,密闭性不好,生产环境差,粗铅和铜铈在转炉内不能分离,贫化炉处理压力大,效率低,且贫化不彻底,不能一步到位,贫化渣仍需返回配料处理,渣放出环境较差且需要较大的冷却用地。回转窑+电炉工艺存在回转窑油耗高,电炉用电量且需要加入焦炭,成本过高且地域限制明显的缺点。总而言之,火法处理铅铜混合物料普遍存在铅铜分离不彻底、粗铅产出率低、能耗高的问题。

在湿法工艺中,酸浸法的反应周期长,铜浸出率不高,虽弃渣少但废水量大;氨浸法的设备需加强防腐,且氨气使用安全性难保障,废气处理成本过高。酸浸法和氨浸法均利用铜与溶剂反应的原理处理铅铜混合物料,对铅铜物料品位要求较高,因此处理低品位铅铜混合物料的生产成本较高。碱浸法的流程长,工艺复杂,投资大。总之,湿法普遍存在固液分离难、工艺复杂、反应周期长、投资大、废水废气难处理的问题^[3]。

某公司主要处理的铅铜混合物料是铜浮渣,铜浮渣是粗铅火法精炼熔析除铜的产物,其主要成分

[收稿日期] 2022-05-08

[作者简介] 李伟伟(1983—),男,河南济源人,本科,工程师,主要从事有色金属冶炼生产技术研究工作。

[引用格式] 李伟伟,韩宏磊,卢新委,等.富氧侧吹炉-贫化炉协同贫化处理铅铜混合物料[J].有色冶金节能,2022,38(5):46-50.

是铅和铜,一般含铜量为10%~15%,含铅量为60%左右,此外还含有Zn、Sn、As、Sb、Co、Ni、Ag、Au及其他元素。该公司进行了多次技术改造:2013年之前采用反射炉加鼓风机工艺处理铜浮渣;2014年采用富氧侧吹炉处理铜浮渣;2018年采用富氧侧吹炉加鼓风机处理铜浮渣。虽然这几次改造都实现了铅铜共炼,但炉渣含铅量和含铜量指标均不理想,能耗依旧过高。2020年再次进行技术改造,采用了富氧侧吹炉-贫化炉两炉协同处理铜浮渣。经过不断的试验和改进,铅、铜分离较好,熔炼效率高,指标良好,生产稳定,达到了预期目标。

1 富氧侧吹炉-贫化炉协同铅铜混合物料工艺

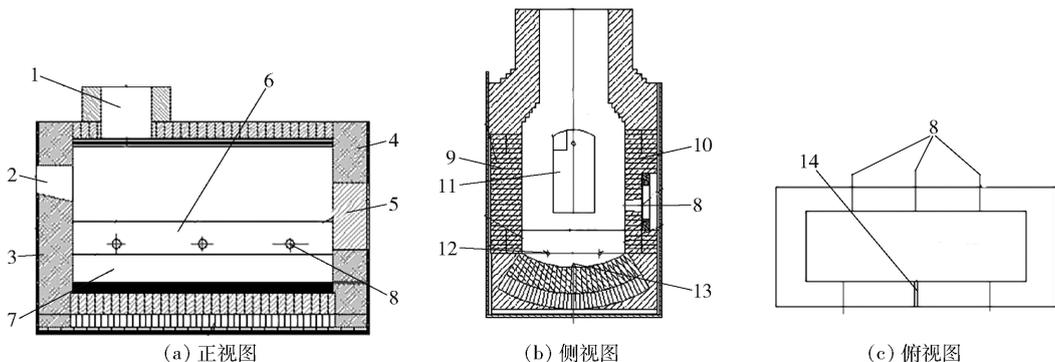
最近几年,国内富氧侧吹熔炼技术发展较快,主要应用在高铅渣还原熔炼、铜精矿的造锍熔炼、再生铅还原熔炼以及污泥固废处置等。在高铅渣

的还原熔炼中,高铅渣中的铅以PbO的形式存在,高铅渣在富氧侧吹炉内还原熔炼30 min,渣含铅量即可降至2%以下,熔炼效率高。铜浮渣中的部分铅也以PbO形式存在,因此高铅渣的富氧侧吹熔炼为铜浮渣的富氧侧吹熔炼提供了依据。铜锍是熔炼过程中产生的重金属硫化物共熔体,以Cu₂S、FeS为主,含有少量其他金属硫化物(如PbS、ZnS等)、氧化铁(如FeO、Fe₂O₃等)、贵金属(Au、Ag等)。此外,富氧侧吹炉在铜精矿的造锍熔炼生产中应用成熟,传质和传热条件好,搅拌强度大,生产效率高。

某公司已经有一台用于铅铜物料熔炼的富氧侧吹炉。自投产以来,富氧侧吹炉运行稳定,但炉渣指标均不理想。该公司创新性地研发了专门用于处理熔炼炉渣的贫化炉,使铅、铜回收率进一步提升。

1.1 处理熔炼炉渣的贫化炉

贫化炉基本构造如图1所示。



1-烟道; 2-进渣口; 3-第四侧壁; 4-第二侧壁; 5-观察口; 6-渣层; 7-铜层; 8-进风孔; 9-第三侧壁; 10-第一侧壁; 11-燃烧器; 12-出铜孔; 13-出铅孔; 14-放渣口

图1 贫化炉构造示意图

目前现有的铜冶炼渣贫化技术较少,新建厂一般采用渣选矿方法,而老厂主要采用电炉或回转炉贫化法。火法贫化的弃渣含铜量和运行费用略高于渣选矿法,但投资费用较低;而渣选矿法虽然弃渣含铜量低、运行费用少,但选矿厂的投资费用高且需要大面积的空地进行渣缓冷。因此,火法与渣选矿法都不是非常理想的渣贫化工艺。

某公司在2018年采用鼓风机处理熔炼炉渣,虽提高了金属回收率,但生产成本、环保管控、能源消耗、工艺指标等各个方面均不理想。经过两年的研究试验后,创新性地研发贫化炉处理熔炼炉渣,将部分铜锍和熔炼渣通过进渣口进入贫化炉,并通过喷枪吹入富氧空气,铜锍和熔炼渣中未燃烧充分的碳粒作为燃料,在溶池的渣层内浸没燃烧,提供热量的

同时,提供炉内还原气氛,进行还原熔炼。充分熔炼后,停止进气,熔炼后的锍体和炉渣静置沉降分离,且贫化炉配套燃烧器通入天然气进行供热保温,防止降温影响沉降分离效果。这种贫化工艺不需要添加额外还原剂和燃料即可进行吹炼,贫化效果好,金属回收率高,并且能耗和投资低、占地小、生产费用低,适于推广。

1.2 熔炼过程

富氧侧吹炉-贫化炉协同处理铅铜混合物料的工艺流程如图2所示。

熔炼的主料包括铜浮渣(Pb含量60%~70%、Cu含量10%~15%)、铅膏(Pb含量68%~72%、S含量3%~5%)、烟灰(Pb含量15%~25%、Cu含量1%~3%)、压滤渣(Ca含量40%~50%、S含量

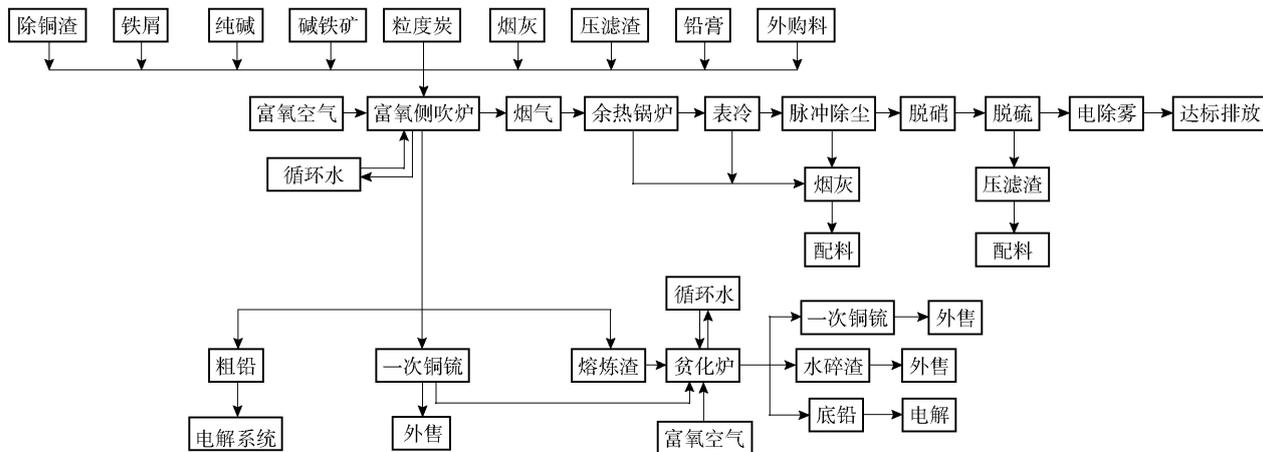


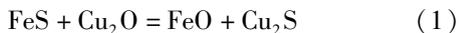
图2 富氧侧吹炉-贫化炉协同处理铅铜混合物料的工艺流程

12%~18%)及各种铅铜伴生料;辅料为纯碱、铁屑。主、辅料的各元素满足Pb含量50%~55%,Cu含量10%~15%,铜硫比2.5~3,Fe含量3%~4%,Si含量0.5%~2%,Ca含量0.5%~2%,Zn含量<2%。

熔炼过程中,将主辅料混合均匀,投入富氧侧吹炉进行熔炼,不间断均匀投料,下料量为12~15 t/h,同时从富氧侧吹炉下料口投入燃料粒度炭。熔炼过程分为造铜期和造渣期以及二次吹炼。造铜期粒度炭量为2.4~2.6 t/h,造渣期粒度炭下料量为1.3~1.5 t/h。

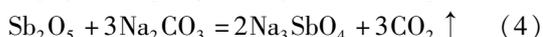
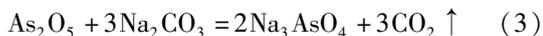
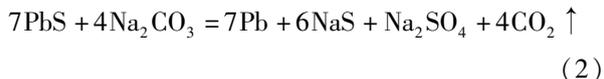
1.2.1 造铜期

在造铜期,鼓入富氧空气 $2\ 500\sim 2\ 850\ \text{Nm}^3/\text{h}$,天然气 $40\sim 70\ \text{Nm}^3/\text{h}$,氧气浓度为45%~55%,降低氧化气氛,使铁、铜、硫形成共晶,单独成相形成铜铈,具体反应为:



经铜铈口排出的一次铜铈含铜量占入炉物料铜金属含量的50%~57%,铜铈含铅量占入炉物料铅金属含量的3%~7%。

配入辅料纯碱的作用是生成低熔点的钠铈,降低炉渣的熔点和含铅量,使原料中少量的砷、锑以砷酸钠、锑酸钠的形式造渣,从而脱除部分砷、锑^[4]。具体反应为:



加入铁屑的作用是将硫化铅置换成金属铅,降低铜铈含铅量,从而实现铜铈与铅的彻底分离。



1.2.2 造渣期

在造渣期,鼓入富氧空气 $2\ 500\sim 2\ 850\ \text{Nm}^3/\text{h}$,天然气 $40\sim 70\ \text{Nm}^3/\text{h}$,氧气浓度为55%~65%,降低熔炼炉渣的熔点和含铅量,以及铜铈含铅量,实现铜铈与铅的彻底分离。熔炼形成的粗铅通过虹吸道排出,粗铅含铅量占入炉物料铅金属含量的85%~95%,粗铅含铜量占入炉物料铜金属含量的12%~25%。

整个熔炼周期为200~220 min,熔炼炉铜铈口排出铜铈和出渣口排出熔炼渣的周期均为3.5~4 h。

富氧侧吹熔炼炉产生的粗铅进行下一步电解精炼,铜铈可直接外售,烟气降温收尘后送去脱硫,熔炼炉渣进入贫化炉进行进一步吹炼。

高温烟气通过余热锅炉回收余热、脉冲收尘器收尘、脱硫塔脱硫后达标排放, SO_2 浓度低于 $50\ \text{mg}/\text{m}^3$,烟灰返回配料使用。

1.2.3 二次吹炼

熔炼炉渣通过溜槽进入贫化炉进行吹炼,其中未燃烧的粒度炭作为燃料,同时提供还原气氛。前期低温吹炼,通富氧空气 $1\ 250\ \text{Nm}^3/\text{h}$;后期高温吹炼,通富氧空气 $1\ 450\ \text{Nm}^3/\text{h}$;充分熔炼后,粗铅、铜铈和炉渣静置沉降分层,依次放出。

贫化炉每炉吹炼的熔炼渣量为5~7 t,吹炼过程中视炉况及时补充辅料:粒度炭0~0.5 t/炉,纯碱0~100 kg/炉,铁屑0~100 kg/炉。贫化炉的处理量为35~50 t/d,产生的贫化炉渣量为20~30 t/d。

在粗铅、铜铈和炉渣沉淀期,贫化炉未用气;进行粗铅、铜铈和炉渣排放作业时堵住风口不通气。贫化炉吹炼产生的二次铜铈自出铜口排出,炉渣自出渣口排出。铜铈和贫化炉渣每炉放出一批,时间

间隔为2~3.5 h。粗铅自贫化炉出铅口排出,每周一次。

由于富氧侧吹炉的熔炼周期与贫化炉的吹炼周期不完全相同,再加上主辅料入炉、粗铅、铜铈、排渣等因素的影响,贫化炉有时会出现等待熔炼炉渣进炉的空炉期。为了避免贫化炉空炉期自然降温后重新加热升温造成能量浪费,如果等待时间超过20 min,则通入天然气和氧气进行保温,天然气与氧气的通入量为1:(1.5~2),最佳配比为1:2,此时天然气可以充分完全燃烧。

2 主要技术指标

富氧侧吹炉的主要技术指标见表1。

表1 富氧侧吹炉技术指标

序号	项目	参数
1	面积/m ²	6
2	风口总数/个	9
3	下料方式	连续
4	下料量/t·h ⁻¹	12~15
5	入炉料含铜量/%	10~15
6	富氧浓度/%	45~65
7	铜铈、渣排放方式	单独、间断
8	铜铈含铜量/%	35~45
9	铜铈含铅量/%	3~6
10	炉渣率/%	11~13
11	煤量	造渣期 1.3~1.5 t/h, 造铜期 2.4~2.6 t/h
12	烟尘率/%	4~6
13	使用风口数/个	3~5

贫化炉的主要技术指标见表2。

表2 贫化炉技术指标

序号	项目	参数
1	面积/m ²	6
2	风口总数/个	5
3	下料方式	间断
4	进渣量/t·d ⁻¹	35~50
5	出渣量/t·d ⁻¹	20~30
6	空气流量/Nm ³ ·h ⁻¹	800~1200
7	氧气流量/Nm ³ ·h ⁻¹	200~600
8	炉渣含铅量/%	≤0.5%
9	炉渣含铜量/%	≤0.5%
10	熔炼周期/min	200~220
11	尾气脱硫方式	气动乳化石硫
12	尾气含硫量/mg·m ⁻³	≤100

3 铅、铜分布情况

富氧侧吹熔炼炉-贫化炉协同贫化处理铅铜混合物料,不仅实现了铅、铜共炼,且铅、铜分离方面的指标良好(表3、表4)。

表3 富氧侧吹炉-贫化炉产物中铅铜分布率 %

产物	Pb		Cu	
	含量	分布率	含量	分布率
混合物料	52.0	100.0	12.0	100.0
粗铅	90.0	94.6	3.0	13.0
一次铜铈	5.0	1.9	35.0	58.5
二次铜铈	2.0	0.3	37.0	26.6
烟尘及损失	20.0	3.1	2.0	1.5
贫化炉渣	0.5	0.1	0.5	0.4

表4 富氧侧吹炉-贫化炉产物中砷、银分布率

产物	As		Ag	
	含量/%	分布率/%	含量/g·t ⁻¹	分布率/%
混合物料	2.3	100	1437	100
粗铅	1.5	35.64	2224	84.58
熔白铜铈(一次)	20.67	44.40	2038	7.01
熔红铜铈(一次)	0.18	1.16	422	4.35
贫白铜铈(二次)	17.82	15.11	1492	2.02
贫红铜铈(二次)	0.09	0.23	456	1.86
烟尘及损失	1	3.48	20	0.11
贫化炉渣	0.01	0.05	10	0.07

4 工艺优势

相比改造前采用的反射炉加鼓风机工艺,富氧侧吹炉-贫化炉处理铜浮渣工艺的优势^[5]如下:

1) 床能率综合提升。反射炉床能率为2~2.5 t/m²·d,炉况较好时最高能达到4 t/m²·d,但依旧过低;富氧侧吹炉床能率可达50 t/m²·d,物料处理能力大幅提升,实现规模化生产,工业化优势更加明显。

2) 可连续下料。反射炉需分次下料,熔炼周期长,且各期炉温相差悬殊,炉衬易损坏,检修频繁,含铜炉渣需冷却破碎后才能下料,费工费时,热量得不到利用,无法实现连续生产;富氧侧吹炉可连续下料,熔炼周期比较短,为150~180 min,热渣直接流入贫化炉,贫化炉熔炼周期与富氧侧吹炉熔炼周期基本匹配,极少出现空炉期,即使出

现空炉期也可使用天然气进行保温,流程短,热利用率高。

3) 铅、铜分离效果好。反射炉在铅渣分离、铅铜分离阶段均需要长时间保温沉淀;富氧侧吹炉可实现粗铅、铜铈、熔炼渣分别放出,无须进行沉淀分离,后续贫化炉进行短时间保温沉淀后即可放出粗铅、铜铈、熔炼渣。反射炉产铜铈含铅量为5%~10%,后续鼓风炉产铜铈含铅量为4%~8%,铅、铜分离效果较差;富氧侧吹炉产铜铈含铅量为4%~6%,后续贫化炉产铜铈含铅量为1%~3%,含铅量降低。

4) 铅、铜回收率高。反射炉加鼓风炉工艺的铅综合回收率为96%~97%,铜综合回收率为94%~95%;富氧侧吹炉铅综合回收率可达99%以上,铜综合回收率可达97%以上。

5) 渣指标良好。富氧侧吹炉的热渣直流入贫化炉,贫化炉炉渣的含铅量、含铜量均小于0.5%,可直接水碎冷却后销售,无需自然冷却后再进行选铜处理。

6) 生产操作环境好。富氧侧吹炉和贫化炉的密闭性更好,连续进料、出料过程中,全程密闭控制,无烟气逸出问题,尾气在线监测达标排放,生产环境良好。

7) 能耗低。反射炉消耗焦炭25~35 kg/t、烟煤

400~450 kg/t、电耗45~50 kW·h/t,且后续鼓风炉处理炉渣的焦炭消耗达到3000~4000 kg/t,电耗达到710 kW·h/t;而富氧侧吹炉电耗为64 kW·h/t,烟煤消耗只有213 kg/t,后续贫化炉只需要补少量的纯碱、粒度炭、铁屑即可进行吹炼,能耗大幅降低。

5 结束语

某公司的富氧侧吹炉-贫化炉两炉协同处理铅铜混合物料工艺投产运行以来,不断改进,探索最佳技术参数,目前取得很好的技术指标和经济指标。实践表明,该工艺是一种高效、节能、环保的现代冶炼方法,大幅提高铅、铜金属回收率,在铜浮渣冶炼领域将具有很好的推广前景。

[参考文献]

- [1] 《铅锌冶金学》编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京:科学出版社,2003.
- [2] 朱祖泽,贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京:科学出版社,2003.
- [3] 北京有色冶金设计研究院总编. 重有色金属冶炼设计手册:铅锌卷[M]. 北京:冶金工业出版社,2008.
- [4] 彭容秋. 冶金工程系列图书:重金属冶金学(第二版)[M]. 长沙:中南大学出版社,2004.
- [5] 张忠军,单银平. 提高铅浮渣反射炉运行效率的生产实践[J]. 甘肃冶金,2010,32(3):118-120.

Dilution Treatment of Pb-Cu Mixed Materials by Oxygen Enriched Side Blowing Furnace-Dilution Furnace Coprocessing

LI Wei-wei, HAN Hong-lei, LU Xin-wei, WANG Pei-yuan, JIANG Chen-long

Abstract: This paper introduced the process flow and the main techno-economic indicators of the production practice of Pb-Cu mixed materials treatment by oxygen enriched side blowing furnace - dilution furnace coprocessing of a company, and analyzed the characteristics and advantages of the process. The practice shows that compared with the process before modification, reverberatory furnace + blast furnace, this process has the advantages of comprehensive improvement of the processing capacity of unit furnace hearth, continuous feeding, good Pb-Cu separation effect, high Pb-Cu recovery, good slag indicators, low energy consumption, high production efficiency, good environmental protection effect, stable operation and broad prospect, which provides a new technical process for the treatment of Pb-Cu materials.

Key words: Pb-Cu mixed materials; oxygen enriched side blowing furnace; copper dross; dilution furnace; dilution treatment; copper matte; furnace slag