

铅冶炼铜浮渣底吹炉低温氧化处理工艺生产实践

曹军超

(河南豫光金铅股份有限公司, 河南 济源 459000)

[摘要] 国内某大型冶炼企业采用底吹炉还原工艺处理铜浮渣,存在砷脱除率低、锡回收率低、砷冰铜产率大、冶炼所产黑铜含砷高、中间返料处理量大等问题。本文提出了底吹炉低温氧化工艺,将铜浮渣直接加入底吹炉中进行熔炼,不再配入任何辅料造渣,即不再人为地制造高熔点 $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$ 渣型,而是选择熔点相对较低的 PbO 渣型,炉温降低至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用低温氧化工艺后,底吹炉内冶炼气氛由传统的还原性气氛改为弱氧化气氛,最终杜绝了砷冰铜的产生,同时锡的回收率由 18.13% 提升至 93.23% ,冶炼渣型由原来的高熔点 $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$ 渣型转换为低熔点 PbO 渣型,冶炼温度由 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,冶炼能耗大幅下降,铜浮渣冶炼加工成本下降 60% 以上,现场劳动强度大大降低,生产流程更为顺畅。

[关键词] 铜浮渣; 砷冰铜; 低温氧化; 粗铅; 锡

[中图分类号] TF811

[文献标志码] B

[文章编号] 2097-2423(2024)06-0053-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.06.008

0 前言

铜浮渣是粗铅初步火法精炼除铜时的产物,其主要成分是铅($50\% \sim 70\%$)和铜($10\% \sim 20\%$),此外还含有锡、砷、锑、铋、镍、钴、金、银等元素^[1]。因冶炼用原料、捞渣方式和捞渣设备的不同,铜浮渣成分和形态存在较大差异。粗铅初步火法精炼时铜浮渣的产率一般为粗铅重量的 $10\% \sim 12\%$,近年来随着优质铅精矿的减少和铅加工费的降低,铅冶炼厂向综合回收要效益,开始使用富含有价金属锑、铋、铜和金银的铅精矿以及含杂铅精矿,铜浮渣的产率也由之前的 $10\% \sim 12\%$ 增加至目前的 $16\% \sim 20\%$,铜浮渣含砷量由之前的 2% 增加到 7% 左右。随着铜浮渣产量的增加,去年国内某公司从铅精矿冶炼产铜浮渣中回收的黑铜产量首次突破 $10\ 000\ \text{t}$,这成为该公司效益主要增长点之一。

随着富含有价金属的高杂铅精矿的越来越多使用,该公司的铅冶炼铜浮渣回收系统逐渐出现一些制约生产和影响经济技术指标的问题,例如,铜浮渣产率增大后,铜浮渣不能及时处理造成中间占用积压;原料含砷量增加,砷冰铜产率高,进一步造成黑铜含砷量偏高,影响其在铜生产系统中的使用;铅冰铜品位低,吹炼黑铜时渣产率大,中间占用大,影响生产成本;底吹熔炼温度高,铅冰铜与粗铅分离不彻底,放铅时需要进行二次吊铅盖作业,造成现场劳动量大、环境差;熔炼时大部分锡以硫化物形态进入铅冰铜和砷冰铜中,吹炼时进一步富集到黑铜中,无法有效回收等。

针对上述问题,该公司结合铜浮渣的原料特点和现有装备,对铜浮渣的冶炼流程进行了全面、系统性的优化改进。主要从以下几个方面进行了研究调整:①研究合适的低熔点 PbO 渣型;②研究满足铅冰铜与粗铅有效分离的适宜温度;③研究弱氧化性气氛下,底吹熔炼炉熔池底部和上部氧化气氛和炉窑热平衡的控制;④研究铜浮渣中 Pb 、 Cu 、 As 、 Sn 、 In 、 Au 、 Ag 等元素的分布;⑤研究进一步降低铅冰铜含铅品位的方法;⑥研究富锡渣中锡的富集程度及回收方法。

1 铜浮渣常规处理工艺

1.1 铜浮渣常规处理方法原理

目前,国内外铅冶炼厂大多采用火法工艺回收

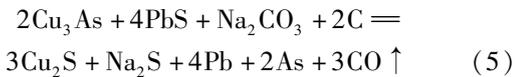
[收稿日期] 2024-07-11

[作者简介] 曹军超(1981—),男,河南扶沟人,本科,高级工程师,主要从事铅、铜冶炼的生产技术管理工作。

[引用格式] 曹军超. 铅冶炼铜浮渣底吹炉低温氧化处理工艺生产实践[J]. 绿色矿冶,2024,40(6):53-67,66.

CAO Junchao. Production practice of bottom-blown furnace low temperature oxidation treatment process for copper scum in lead smelting [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(6):53-57,66.

铜浮渣中的铅、铜、锡、金、银等有价金属。火法处理基本采用苏打-铁屑法,该工艺配料时加入工业纯碱作为溶剂,以降低炉渣、铅冰铜和砷冰铜的熔点,改善其流动性,同时使砷、锑等杂质与纯碱形成低熔点复盐造渣,脱除部分砷、锑;加入铁屑的作用是将铜浮渣中的 PbS 置换为金属铅^[2],使其下沉富集到粗铅中予以回收;同时配入部分焦粒,目的是将铜浮渣中的 PbO 还原为金属铅,并维持炉内熔池上部一定的还原性气氛。铜浮渣常规冶炼发生的化学反应见式(1)~(5)。



1.2 常规处理方法介绍

根据冶炼设备不同,铜浮渣冶炼方法分为反射炉熔炼法、回转炉熔炼法、电炉熔炼法、鼓风炉熔炼法、底吹炉熔炼法、顶吹炉熔炼法和侧吹炉熔炼法等^[3]。国内以反射炉熔炼法应用最为广泛,国外多采用回转炉熔炼法^[4]和电炉熔炼法。鼓风炉熔炼法由于存在铜、铅分离不彻底,冰铜产出率低,能耗高,环境污染严重等缺点,现已很少使用^[5]。近年

来由于铜浮渣产量的增加、处理规模的扩大,陆续出现了底吹熔炼法和侧吹熔炼法等连续熔炼的新工艺,但是这些工艺仍然存在一些缺陷。底吹炉工艺虽然解决了铜浮渣的连续性生产以及渣与冰铜分离的问题,但是由于冶炼炉铅温偏高,存在冰铜与粗铅沉淀分离不理想、砷冰铜产率高影响后道工序使用等问题;侧吹炉工艺^[6]虽然铅冰铜含铅量低,但是存在铅冰铜的铜品位低(30%~35%),不易直接吹炼成粗铜,渣与冰铜沉淀分离效果不理想,仍需要贫化炉进一步处理,砷冰铜产率高影响铜的价值提升等问题。

1.3 常规处理方法存在问题

目前铜浮渣冶炼方法中,无论是传统的反射炉熔炼法,还是近年新开发的底吹炉和侧吹炉连续熔炼新工艺^[7],都存在一些缺陷:①由于单位时间铜浮渣处理量低、冶炼温度高、铁屑纯碱消耗大等问题,冶炼成本一直居高不下;②砷冰铜产出率高,且贵金属含量高,不管直接外售还是冶炼成黑铜后外售,均会造成铜及贵金属的贬值,影响冶炼效益;③铁屑、纯碱等辅料的大量配入,最终会造成弃渣产量增加,进而影响金属回收率;④在还原性气氛下,50%~65%锡金属以硫化锡形态存在于铅冰铜和砷冰铜中,造成锡回收率无法有效提升。

铜浮渣不同冶炼方法对比见表1。

表1 铜浮渣不同冶炼方法对比

熔炼炉型	侧吹炉+贫化炉	转炉式侧吹炉 ^[5]	反射炉 ^[8]	底吹炉 ^[9]
炉内气氛	还原性气氛	还原性气氛	还原性气氛	还原性气氛
入炉物料	铜浮渣、铅膏、铅铜伴生料、纯碱、铁屑、焦粒	铜浮渣、纯碱、铁屑、碳粒	铜浮渣、纯碱、铁屑、焦粒	铜浮渣、吹炼渣、铁屑、脱硫石膏、香碳
下料方式	连续	间断	间断	连续
供气部位	渣层	渣层上部	渣层上部	底部
产物	粗铅、铅冰铜、砷冰铜及熔炼渣	粗铅、铅冰铜、砷冰铜及熔炼渣	粗铅、铅冰铜、砷冰铜及熔炼渣	粗铅、铅冰铜、砷冰铜及熔炼渣
铜浮渣处理量/t·d ⁻¹	混合料 300	250	160	160~200
铜浮渣含 As 量/%	5~7	5~7	5~7	5~7
温度控制	铅温 900℃, 渣温 1 200℃	下料期 900℃, 熔炼期 1 200℃; 铅温 600℃, 渣温 1 200℃	铅温 650℃, 渣温 1 200℃	铅温 1 000℃, 渣温 1 100℃
砷冰铜占比/%	30~40	80	30~50	50
砷冰铜含 Cu 量/%	40~50	50~60	45~55	40~50
砷冰铜含 As 量/%	18	20	20	18
铅冰铜含 Cu 量/%	30~35	35	36~40	38~42
铅冰铜含 As 量/%	1	3~4	2~3	2~3
烟灰含 As 量/%	无数据	无数据	5~7	8

2 铜浮渣底吹炉还原处理工艺流程及存在问题

2.1 原底吹炉还原处理工艺流程

该公司原铜浮渣处理采用底吹炉还原工艺:原料铜浮渣和辅料(铁屑、脱硫石膏渣、吹炼渣)以及还原剂香碳经过定量给料机计量后,通过皮带运输从下料口加入底吹熔炼炉内,底部氧枪按照一定比例通入天然气、氧气燃烧供热。铜浮渣经过一系列的高温熔化和氧化还原反应,生成的单质铅沉降后从底吹炉底部的虹吸口排出,熔炼渣从另一端的渣口排出。期间,由于底部铅液温度较高(1 000 ℃),底吹熔炼炉内生成的铅冰铜和砷冰铜大部分溶解到粗铅中,随高温铅液一起从虹吸道口排出让至铅模中;随着温度的降低,由于密度不同,铅冰铜和砷冰铜分别从粗铅中分层析出。粗铅转运至铅电解车间进行精炼,熔炼渣转运至选矿车间回收其中的铜金属,铅盖冰铜(铅冰铜、砷冰铜)和其他系统所产的铅冰铜一起经过破碎后加入吹炼炉进行吹炼,产出粗铜(又称高砷黑铜)。其工艺流程如图1所示。

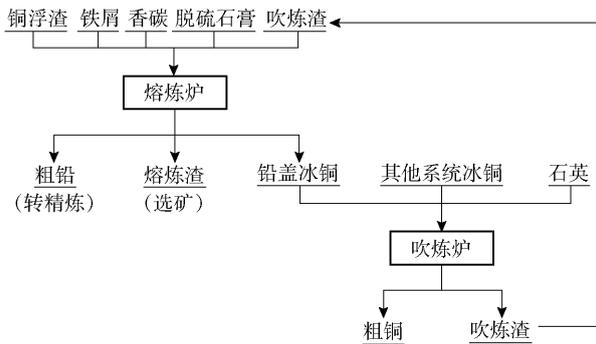


图1 原铜浮渣底吹炉系统工艺流程

2.2 原工艺存在问题

1) 铁屑从下料口加入炉内,需要先经过渣层才能与冰铜接触,部分铁屑被氧化后进入渣中,造成铁屑利用率低、铅冰铜含铅量高。

2) 铅液温度为1 000 ℃,相对偏高,导致冰铜与粗铅分离不理想,大部分冰铜溶解到粗铅中,随高温铅液一起从虹吸道口排出,最终冰铜以铅盖冰铜的形式产出。

3) 冰铜含锡量高,吹炼时锡进入粗铜中,此部分锡无法有效回收,造成粗铅中锡的回收率只有18.13%。

4) 砷无法有效脱除,大部分以砷冰铜的形式存在,砷冰铜吹炼产出的黑铜含砷量偏高,影响外售和内部铜生产系统正常使用。

5) 还原性气氛下,底吹熔炼渣含有部分未充分反应的碳粒,影响熔炼渣的尾矿选矿含铜指标。

6) 铅冰铜和砷冰铜的铜品位低,吹炼黑铜时吹炼渣产率大,吹炼渣返回底吹熔炼炉处理时,常造成中间占用积压。

7) 黑铜投入内部铜生产系统后,产出的阳极板杂质含量偏高,影响阴极铜质量。

3 铜浮渣底吹炉低温氧化处理工艺

3.1 铜浮渣主要成分及物相组成

铜浮渣是粗铅初步火法精炼熔析除铜和加硫除铜时的产物。铜浮渣矿物组成中的铅主要是金属铅,以机械夹带为主,含量在40%~50%;其余主要以硫化铅和氧化铅形式存在,含量各占20%~30%。由于铜与硫、砷、锑的结合能力较强,铜浮渣中的铜主要以 Cu_2S 、 Cu_3As 、 Cu_5As 、 Cu_2Sb 等形态存在。该公司铜浮渣典型成分见表2。

表2 铜浮渣成分分析

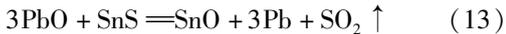
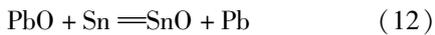
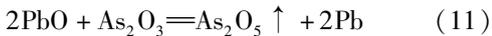
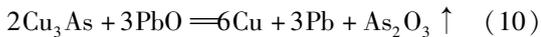
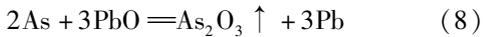
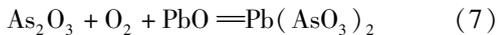
元素	Pb/%	Cu/%	S/%	As/%	Sb/%	Sn/%	Au/ $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$	Ag/ $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$
含量	50~70	10~20	3~4	5~7	1~2	0.5~1.5	7~15	2 000

3.2 铜浮渣低温氧化处理工艺原理

为了解决原铜浮渣底吹炉冶炼工艺存在的铁屑利用率低、冰铜含铅量高、砷冰铜产率大、粗铅中锡富集率低等问题,基于铜浮渣产生的机理和主要成分分析,在底吹熔炼炉不再人为地制造高熔点 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 渣型进行生产,而是选择熔点相对较低的 PbO 渣型。铜浮渣直接加入底吹熔炼炉中进行高温

熔炼,期间不再配入任何辅料造渣,因无高熔点熔剂,炉温可以降低至750 ℃。炉内维持弱氧化性气氛,部分铅形成氧化铅,和铜浮渣中原有的氧化铅一起作为氧化剂进行脱砷,一部分砷被氧化为三氧化二砷挥发进入烟尘,另一部分砷被氧化为五氧化二砷,形成砷酸铅进入在高铅渣中,大幅提高砷脱除率,从而解决砷冰铜和黑铜含砷量高的问题。由

于铅液温度降低,产出的粗铅也不再夹带冰铜,铅冰铜被吹炼成高品位冰铜之后,全部配入铜生产系统产出合格的阴极铜。炉内采用弱氧化性气氛之后,铅冰铜中的锡含量明显降低,锡主要以氧化物的形态富集到高铅渣中,高铅渣含锡量平均达到9%,锡富集程度达到93.23%。生产工艺调整之后,冶炼温度大幅降低,系统中无需在配入辅料纯碱、铁屑和吹炼渣等物料,吨铜浮渣冶炼成本下降60%左右。铜浮渣低温氧化处理工艺的化学反应见式(6)~(13)。



3.3 工艺优化前后指标对比

铜浮渣处理采用低温氧化工艺之后,冶炼温度明显降低,处理量大幅增加,吨铜浮渣的冶炼成本更是大幅下降,砷冰铜产出率减少,铜浮渣中的铜全部以高品位铅冰铜的形式配入铜生产系统中,最终以高纯阴极铜的形式产出并外售,实现了铅系统中铜金属的高质化利用。铜浮渣冶炼工艺优化前后相关指标对比见表3。

为集中回收锡和对杂质元素砷进行开路,目前该公司对富锡高铅渣单独进行侧吹还原熔炼,产出富锡粗铅和高砷铅烟灰。富锡粗铅经过初步火法精炼产出锡渣,然后经过电炉和真空蒸馏等装置产出精锡。铜浮渣低温氧化熔炼产出烟尘和富锡高铅渣还原产出的高砷铅烟灰一起转运至烟灰回收系统,依次通过酸性浸出产出铅铋渣、硫化回收铜渣、 SO_2 还原-离心-干燥产出白砷外售,实现对杂质元素砷的开路。

3.4 工艺优化前后元素分布对比

铜浮渣冶炼采用低温氧化工艺之后,炉内气氛由原来强还原性气氛变为弱氧化性气氛,冶炼温度由原来的1100℃降至750℃,炉内温度和炉窑气氛均出现明显变化,随之而来的是铜浮渣中相关主要元素分布^[10]也发生了较大变化。铜浮渣不同处理工艺下主要元素分布见表4。

3.5 低温氧化熔炼工艺的先进性和待改进问题

铜浮渣采用底吹炉低温氧化熔炼工艺处理后,

表3 铜浮渣冶炼工艺优化前后相关指标对比

指标	优化前	优化后
铜浮渣处理量/(t·d ⁻¹)	160	450
吨铜浮渣处理成/(本/元)	1120	415
铁屑用量/(t/月)	250	0
熔炼渣产量/(t/月)	1500	0
熔炼渣产率/%	20	—
吹炼渣产量/(t/月)	1000	0
吹炼渣产率/%	62	—
冶炼温度/℃	1100	750
外售黑铜铜金属占比/%	70	0
内部使用铜金属占比/%	30	100
砷冰铜产率/%	50	0
冰铜含砷量/%	12	0.9
冰铜含铜量/%	38~42	65~73
冰铜含锡量/%	5.06	0.03
锡回收率/%	18.13	93.23
富锡高铅渣产量/t	—	1060
富锡高铅渣产率/%	—	8.3
烟尘率/%	4.5	2.0
烟尘含砷量/%	10.8	22
富锡高铅渣还原烟尘率/%	—	10
富锡高铅渣还原烟尘含砷量/%	—	48
粗铅含锡量/%	0.700	0.002
富锡高铅渣还原产粗铅含锡量/%	—	12.08

取得了较好经济技术指标,主要表现在以下方面。

1) 冶炼温度低,无辅料消耗,处理量大,加工成本低。

2) 无砷冰铜产出,铜以高纯阴极铜形式产出外售,铜回收效益显著。

3) 金属锡由分散分布到集中分布于富锡高铅中,回收率大幅提升。

4) 冶炼过程中无熔炼渣和吹炼渣产出,整个冶炼流程较为顺畅,中间占用更少。

但同时该工艺也存在一些不足,有待进一步优化提升。

1) 产出部分富锡高铅渣进行锡的富集,铅直收率与原来相比略有降低。

2) 需要及时对产出的含砷铅烟灰进行单独处理,以便将砷从系统中开路出去,防止砷在系统中循环累积。

表 4 铜浮渣不同处理工艺下的元素分布

生产模式	产物	Pb/%	Cu/%	As/%	Sn/%
反射炉纯碱铁屑法	粗铅	93.31	4.35	25.23	38.86
	铅冰铜 + 砷冰铜	6.29	93.98	74.00	50.05
	渣	0.10	1.36	0.66	10.47
	烟灰	0.29	0.31	0.11	0.61
底吹炉强还原模式	粗铅	85.96	3.75	40.78	18.13
	铅冰铜 + 砷冰铜	7.27	90.56	41.47	63.08
	熔炼渣	1.73	3.99	2.15	11.66
	烟灰	5.04	1.69	15.6	7.13
底吹炉弱氧化模式	粗铅	72.03	0.56	34.98	0.06
	高品位铅冰铜	3.08	92.74	3.43	0.59
	富锡高铅渣	23.04	6.39	51.23	93.23
	烟灰	1.85	0.31	10.36	6.12

4 结束语

通过将铜浮渣冶炼工艺由原来还原性气氛调整为弱氧化性气氛进行熔炼,冶炼温度降低,处理量大幅提升,带来最为直接的效果就是吨铜浮渣冶炼成本下降 60% 左右;其次是砷冰铜产量减少,实现了铜浮渣中铜价值的提升,仅黑铜外售含砷扣款一项,每年可挽回损失近 3 000 多万元;金属锡由原来的分散分布到改造后集中分布于富锡高铅渣中,实现了小金属锡回收率的大幅提升;此外,冶炼温度的降低,铅盖冰铜的减少,使现场工人的劳动强度显著降低,作业环境明显改善。铜浮渣低温氧化熔炼工艺的改进优化不仅带来了明显的经济效益,也获得显著的社会效益。该工艺在铅冶炼铜浮渣综合利用方面具有较大的推广利用价值。

[参考文献]

[1] 王迎爽,陈为亮,张殿彬,等. 铜浮渣处理方法的研究

进展[J]. 云南冶金,2012,41(6):35-38,43.

[2] 杨明,狄聚才. 底吹炉处理铜浮渣的半工业试验[J]. 中国有色冶金,2012,41(4):22-24,30.

[3] 王立运,曹军超. 铜浮渣冶炼新工艺实验研究[J]. 湖南有色金属,2013,29(1):37-39.

[4] 包崇军,费著红,吴红林,等. 转炉处理铜浮渣的工业试验[J]. 中国有色冶金,2009(3):27-28,73.

[5] 张立,王媛媛,李小兵,等. 氧气侧吹炉处理铜浮渣的生产实践[J]. 中国有色冶金,2016,45(3):13-15.

[6] 李加生. 富氧侧吹转炉处理铜浮渣新工艺研究[J]. 世界有色金属,2023(2):8-10.

[7] 姚建明. 铜浮渣火法处理工艺的研究现状及发展[J]. 有色冶金节能,2015,31(2):14-17.

[8] 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.

[9] 曹军超,左淮书. 黑铜除砷生产实践[J]. 中国有色冶金,2014,43(3):17-20.

[10] 肖辉,谢博毅,陈霖,等. 铜浮渣富集熔炼过程金属分配行为[J]. 中南大学学报(自然科学版),2019,50(7):1527-1536.

Production Practice of Bottom-blown Furnace Low Temperature Oxidation Treatment Process for Copper Scum in Lead Smelting

CAO Junchao

(Henan Yuguang Gold Lead Co., Ltd., Jiyuan 459000, China)

Abstract: A large domestic smelting enterprise adopts bottom-blown furnace reduction process to treat copper scum, which has problems such as low arsenic removal rate, low tin recovery rate, high yield of

(下转第 66 页)

Multi-physical Field Coupling Simulation and Structural Optimization of Smelting Electric Arc Furnace

GUO Tianyu, YAO Xin, WANG Chengcheng, CAO Kefei
(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Aiming at the problem that the refractory material loss of a precious metal smelting electric furnace is too fast, which greatly affects the production efficiency, a three-dimensional multi-physical field coupling simulation model was constructed to simulate and analyze the electromagnetic field and temperature field in the electric arc furnace, so as to clarify the heat transfer mechanism in the smelting electric arc furnace and optimize its water cooling design. By comparing the calculation results of Maxwell and Comsol electromagnetic field simulation software, the accuracy of the calculation was ensured. The results show that the magnetic induction intensity on both sides of the electrode is the largest in the upper part of the molten pool electrode, and gradually decreases from the inside to the outside. In the lower part of the molten pool electrode, the magnetic induction intensity gradually increases from the inside to the outside. The heating power density is mainly concentrated in the electrode area, and the heating power in the molten pool accounts for about 98% of the total heating power. The furnace wall temperature gradually decreases with the increase of the distance between the furnace wall and the molten pool. Aiming at the problem of high temperature on the upper outer wall of the copper water jacket, a solution to optimize the design of the copper water jacket was proposed. By increasing the distance between the two copper water jackets, the temperature of the local high point of the furnace wall is reduced from 452 °C to 277 °C, and the temperature difference between the inlet and outlet of the water jacket cooling water is increased by 9.45%, which reduces the consumption of refractory materials and enhances the production efficiency.

Key words: electric arc furnace; electromagnetic field; temperature field; flow field; numerical simulation; multi-physical coupling

(上接第 57 页)

arsenic matte, high arsenic content of black copper produced by smelting, and large amount of intermediate return material treatment. In this paper, the low temperature oxidation process of bottom-blown furnace was proposed. The copper scum was directly added to the bottom-blown furnace for smelting. No longer adding any auxiliary materials to make slag, that is, no longer artificially manufacturing high melting point FeO-SiO₂-CaO slag type, but choosing PbO slag type with relatively low melting point, and the furnace temperature was reduced to 750 °C. Using low temperature oxidation process, the smelting atmosphere in the bottom-blown furnace was changed from the traditional reducing atmosphere to the weak oxidizing atmosphere, and the production of arsenic matte was finally eliminated. At the same time, the recovery rate of tin was increased from 18.13% to 93.23%, the smelting slag type was changed from the original high melting point FeO-SiO₂-CaO slag type to the low melting point PbO slag type, the smelting temperature was reduced from 1 100 °C to about 750 °C, the smelting energy consumption was greatly reduced, the processing cost of copper scum smelting was reduced by more than 60%, the labor intensity was greatly reduced, and the production process was more smooth.

Key words: copper scum; arsenic matte; low temperature oxidation; lead bullion; tin