

粗铅火法处理过程铜元素回收工艺现状及发展趋势

曹军超

(河南豫光金铅股份有限公司, 河南 济源 459000)

[摘要] 本文介绍了粗铅中铜金属综合回收采用的火法工艺,分析了不同生产工艺的优缺点,并对粗铅中铜金属回收工艺提出了展望,指出铜浮渣富氧熔渣熔炼工艺、铜浮渣低温氧化熔炼工艺和粗铅连续精炼脱铜工艺具有较好的应用前景,粗铅初步火法连续精炼脱铜工艺在解决粗铅含砷量高、铅冰铜含铅量高、原料室和循环锅长炉结等影响技术推广的问题之后,将成为粗铅中铜金属综合回收的主流工艺。

[关键词] 铜浮渣; 铅冰铜; 粗铅; 富氧侧吹; 低温氧化熔炼; 连续精炼脱铜

[中图分类号] TF803.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)01-0035-09

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.01.006

0 引言

回收粗铅中的铜工艺主要有两种,即火法工艺和湿法工艺。其中,火法工艺根据生产过程的连续性(是否产出铜浮渣)又分为两种冶炼工艺。一种是常规冶炼工艺,即首先对粗铅进行初步火法精炼产出铜浮渣,然后将铜浮渣中的主要成分铅和铜熔炼加工成粗铅、铅冰铜和砷冰铜;根据冶炼装置的不同,目前应用的方法主要有反射炉熔炼法、转炉熔炼法、侧吹炉熔炼法、底吹炉熔炼法、顶吹炉熔炼法和卡尔多炉熔炼法等^[1];另一种工艺是对液态粗铅直接进行初步火法连续精炼脱铜,直接产出可供浇铸阳极板的粗铅和铅冰铜,不再产生铜浮渣,主要有熔铅锅连续脱铜法和连续精炼炉脱铜法等。本文介绍粗铅中铜金属火法回收工艺的不同冶炼生产方法及该方法存在的利弊,以供大家参考借鉴。

1 常规冶炼工艺

1.1 粗铅初步火法精炼工艺

粗铅初步火法精炼是指采用电解精炼工艺流程的工厂在电解精炼之前采用火法精炼粗铅的过程。初步火法精炼的目的是除去粗铅中的铜和锡,调整砷和锑的含量^[2],使粗铅阳极板满足电解精炼的要求。粗铅初步火法精炼脱铜,国内目前普遍采用间断操作工艺,近年开始引入连续精炼脱铜技术。粗铅脱铜包括熔析脱铜和加硫脱铜,初步脱铜采用熔析法,深度脱铜采用加硫法;连续精炼炉脱铜工艺则是熔析脱铜和加硫脱铜同时进行。几种典型粗铅化学成分见表1。

1.1.1 熔析脱铜

熔析脱铜是基于金属铜及铜的硫化物、砷化物、锑化物在铅液中的溶解度随温度的降低而减小的原理,通过降低铅液温度使铜及其化合物从铅液中析出的方法^[3]。铅液中砷和锑含量较高时,会生成难溶于铅液的砷化铜和锑化铜,熔析脱铜效果更好。生产实践表明,当砷和锑含量较高的粗铅进行熔析脱铜时,铅液中铜含量可降至0.02%~0.03%。

1.1.2 加硫脱铜

硫化脱铜所选用的硫化剂一般是硫磺,也可以是黄铁矿和纯度较高的方铅矿。加硫脱铜的原理是加入溶液中的硫磺首先与铅液反应生成硫化铅(因为铅液中铅的浓度远大于铜的浓度),利用铜对

[收稿日期] 2024-09-10

[作者简介] 曹军超(1981—),男,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.粗铅火法处理过程铜元素回收工艺现状及发展趋势[J].绿色矿冶,2025,41(1):35-43.

CAO Junchao. The current status and development trend of copper element recovery technology in the process of crude lead pyrometallurgical treatment [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(1): 35-43.

表 1 典型粗铅化学成分

样品	Pb/%	Cu/%	As/%	Sb/%	Bi/%	Sn/%	Au/g·t ⁻¹	Ag/g·t ⁻¹
粗铅 1	98.34	0.18	0.03	0.25	0.40	0.001	49	4 549
粗铅 2	93.35	0.35	1.73	3.15	0.05	1.26	6	619
粗铅 3	97.03	0.54	0.05	0.20	1.23	0.001	68	7 400
粗铅 4	89.00	3.17	3.05	2.10	0.23	0.33	15	1 577
粗铅 5	81.60	3.34	5.54	2.80	0.01	5.92	—	125
粗铅 6	71.83	3.15	6.44	3.09	0.01	12.06	—	85

硫的亲合力远大于铅对硫的亲合力,再将铅液中的铜硫化生成 Cu_2S ,然后借助低温下 Cu_2S 不溶于铅液且比重低于铅的特点,形成固体硫化物上浮到铅液表面,从而将铜脱去。

1.1.3 铜浮渣主要成分及物相组成

铜浮渣是粗铅初步火法精炼脱铜时的产物,一般含铅量为 50% ~ 70%、含铜量为 10% ~ 20%;此

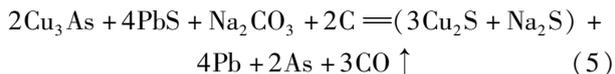
外,铜浮渣还含有锡、砷、锑、铋、镍、金、银等元素^[4]。铜浮渣矿物组成中铅主要是金属铅,以机械夹带为主,含量在 40% ~ 50%;其余主要以硫化铅和氧化铅形式存在,含量各占 20% ~ 30%。由于铜与硫、砷、锑的结合能力较强,铜浮渣中铜主要以 Cu_2S 、 Cu_3As 、 Cu_2Sb 等形态存在。铜浮渣典型成分见表 2。

表 2 典型铜浮渣主要成分

元素	Pb/%	Cu/%	S/%	As/%	Sb/%	Sn/%	Au/g·t ⁻¹	Ag/g·t ⁻¹
含量	50 ~ 70	10 ~ 20	3 ~ 4	5 ~ 7	1 ~ 2	0.5 ~ 1.5	7 ~ 15	2 000

1.2 铜浮渣常规还原熔炼工艺

目前,国内大多数铅冶炼厂处理铜浮渣采用的是纯碱-铁屑法,配入的辅料主要有纯碱、铁屑、焦粒。纯碱的主要作用是降低渣和冰铜的熔点,同时使铜浮渣中的砷、锑分别形成砷酸盐和锑酸盐除去^[5],从而减少砷冰铜的产生;铁屑的作用是将冰铜中的 PbS 置换为金属铅,以降低冰铜含铅量;焦粒的作用是在提供热量的同时将渣中的氧化铅还原为单质铅予以回收。铜浮渣常规冶炼存在的化学反应有见式(1)~(5)。



1.2.1 反射炉熔炼法

反射炉熔炼是国内铅冶炼厂处理铜浮渣的常规工艺。该工艺将铁屑、纯碱、焦粒和铜浮渣一起加入炉内熔炼,产出粗铅、冰铜、烟尘和炉渣。反射炉苏打-铁屑法是国内应用最广的处理工艺,也是研究最多的工艺,近几年随着广大应用单位和有关学者的深入研究,反射炉处理铜浮渣工艺在生产效率、炉

窑寿命和经济指标等方面均有明显提高。

反射炉处理工艺的优点:铅的回收率高,可达 97%;冰铜含铅量低,铜铅比可达 5 ~ 9;工艺成熟,操作简单^[6]。缺点:使用纯碱且周期性作业,耐材易损,炉窑寿命短;生产过程物料表面受热和融化慢、能耗高、生产效率低;自动化程度低、存在无组织排放等问题,目前已被有关部门列入限期淘汰工艺。

1.2.2 转炉熔炼法

近年来,国外不少工厂采用转炉(又称短窑)处理铜浮渣,其工艺原理与反射炉工艺相同,由于炉窑可以转动,生产率和机械化程度有所提高。

包崇军等^[7]进行了转炉处理铜浮渣的工业化试验,按照铜浮渣:纯碱:铁屑:烟煤 = 100:(9 ~ 11):(5 ~ 7):5 的比例配料,加入转炉熔炼 1.5 ~ 2 h,控制温度在 700 ~ 800 °C,实现铅与铜的初步分离^[8];然后将温度升高至 1 100 ~ 1 250 °C,时间在 2.5 ~ 3.0 h,使铜浮渣中的氧化铅、硫化铅还原为金属铅,使铜硫化为 Cu_2S 进入冰铜;整个过程粗铅、冰铜、炉渣、烟尘的产率分别为 73.9%、11.5%、12.2% 和 2.4%,铅的直收率达到 96.95%。刘金庭^[8]采用转炉处理铜浮渣,加入纯碱 7% ~ 10%、铁屑 6% ~ 8%、焦粉 2% ~ 3% 进行试验,粗铅产率 50% ~ 70%、炉渣产率 3% ~ 10%、冰铜(含砷冰铜)产率

15%~20%。河南某厂采用转炉进行工业化生产,入炉物料为铜浮渣、纯碱、铁屑和碳粒,温度控制分别为下料期 900 ℃、熔炼期 1 200 ℃、粗铅温度 600 ℃、渣温 1 200 ℃,因所用原料的杂质含量较高,产出的冰铜中砷冰铜占比达到 80% 左右。

转炉熔炼法优点:劳动条件、处理量和机械化程度较反射炉有所提高;缺点:仍需要配入纯碱和进行周期性作业,耐火材料侵蚀较快,炉窑寿命仍然较短;炉窑供热方式仍采用熔池表面热辐射供热,热能利用率低,能耗高。

1.2.3 富氧侧吹熔炼法

富氧侧吹熔炼技术最近几年主要应用在国内铅冶炼和铜冶炼领域,目前逐步向含铜电镀污泥和废旧线路板等固废回收领域发展。铜浮渣侧吹熔炼炉可分为炉缸区、熔池区、鼓泡区和再燃烧区^[9],铜浮渣和纯碱、铁屑等辅料通过定量给料机连续不断地从下料口加入炉内,在风口鼓入的富氧空气的剧烈搅拌下,快速完成物料的高温熔化、氧化、还原和造渣等化学反应过程。富氧侧吹炉处理铜浮渣工艺流程如图 1 所示。

张立等^[9]采用富氧侧吹炉将原料铜浮渣和辅料纯碱、铁屑和硫铁矿等以 10~15 t/h 的量均匀连续不断加入炉内进行熔炼反应,期间煤的配入量为 1~2 t/h,富氧浓度为 45%~65%,每个生产熔炼周期为 2.5~3.0 h。熔炼过程中产生的粗铅送至铅电解系统使用,所产铅冰铜和砷冰铜进行外售处理,其中铅冰铜含铜量为 35%~45%、含铅量为 3%~6%。

侧吹炉熔炼工艺的优点:采用 DCS 控制,自动化程度更高,劳动强度明显降低;采用富氧熔炼,熔炼效率更高,处理量更大,一台 6 m²侧吹炉铜浮渣的处理量比原有的 3 台反射炉(一台 13 m²和 2 台 6 m²)处理量还要大。缺点:渣含铜量比较高,约为 6%,此部分渣仍需要经过冰铜炉进行二次熔炼,以完成渣与冰铜的分离;另外,该工艺所产冰铜中砷冰铜所占比重仍然偏大,后续仍需解决砷与铜的分离问题。

1.2.4 底吹熔炼法

铜浮渣底吹炉还原处理工艺是将铜浮渣和各种辅料(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,通过皮带从下料口连续加入炉内,底部氧枪按照一定比例通入天然气、氧气燃烧供热^[10]。铜浮渣在高温下发生一系列的高温熔化和氧化还原反应,生成的单质铅沉降从底部的虹吸口排出,熔炼渣从另一端的渣口排出。期间,由于

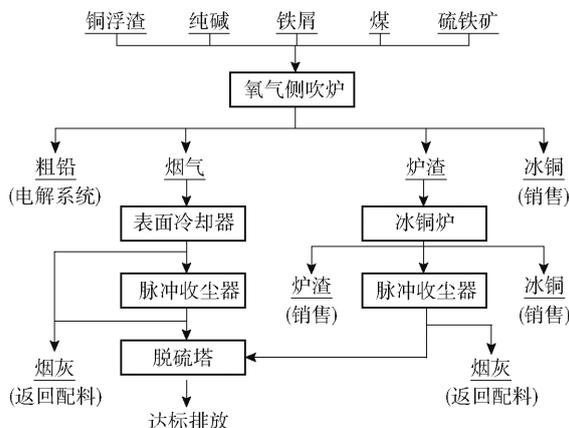


图 1 铜浮渣处理侧吹炉工艺流程图

底部铅液温度高达 1 000 ℃,生成的铅冰铜和砷冰铜大部分溶解于粗铅中,随高温铅液从虹吸道排出放至铅模中,并随着温度的降低,由于比重不同,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,铅盖冰铜(铅冰铜、砷冰铜)和其他系统所产铅冰铜一起经过破碎后进入吹炼炉进行吹炼,产出粗铜(又称高砷黑铜)。底吹炉处理铜浮渣工艺流程图如图 2 所示。

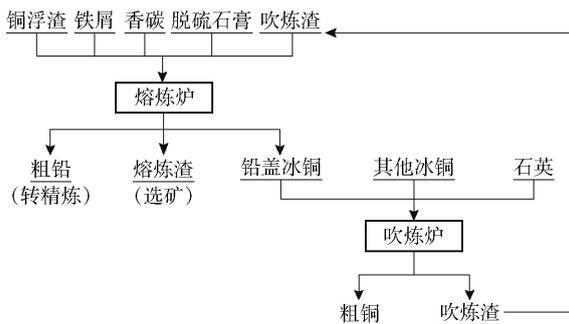


图 2 铜浮渣底吹炉处理工艺流程图

底吹熔炼工艺优点:采用 DCS 进行自动化控制,纯氧和天然气通过底部氧枪通入熔池内部进行反应,热利用率高、能耗低,熔炼效率高、处理量更大,熔炼渣含铜量低,且可以通过选矿浮选回收熔炼渣中的铜金属,以提高铜回收率。缺点是铅温过高,冰铜与粗铅分离不彻底,需要进行吊铅盖作业;所产冰铜中砷冰铜占比高,吹炼所产黑铜因含砷量高无法直接使用,需要降价销售。

1.2.5 顶吹熔炼法

顶吹熔炼技术是通过垂直插入渣层的喷枪将富氧空气、燃料和粉状物料等吹入熔池中,并对高温熔体形成强烈的搅拌,加速熔体的传热,在炉料快速熔化的过程中完成氧化、还原、造渣等反应过程。顶吹炉是直立的圆柱体,在炉体不同高度设置有铅口和

渣口,互成 90° 角分布,熔池高度为 $0.6\sim 2.5\text{ m}$,连续加料,间断放渣和放铅。炉窑内部从下到上分为熔池底部平静区、氧枪末端燃烧区、氧枪末端以上气体提升区、溅射鼓泡区、再燃烧区。赵红梅等^[11]进行了顶吹炉处理铜浮渣的相关试验,采用DCS进行自动化控制,炉况正常时采用铜浮渣和原煤搭配进行熔炼,铜浮渣处理量为 $20\sim 30\text{ t/h}$ 、煤添加量为 $2.0\sim 2.5\text{ t/h}$;炉况异常时,适量加入混合矿或铅精矿以调节渣型。

邓威威等^[12]的工业化试验结果表明,顶吹熔炼炉处理铜浮渣床能力为 $55\sim 60\text{ t/m}^2\cdot\text{d}$,铅回收率为 $97\%\sim 98\%$,冰铜含铜量在 40% 以上;由于采用富铅渣渣型,渣含铅量控制在 $40\%\sim 50\%$,该过程铅的直收率只有 45% 左右;由于冰铜含铅量较高,冰铜Cu/Pb低。铜浮渣顶吹熔炼的技术指标还有较大的优化提升空间。

1.2.6 卡尔多炉熔炼法

卡尔多炉技术是由瑞典发明的氧气顶吹转炉熔炼技术,其主要由精矿喷枪和氧油喷枪、直升烟道、环保烟罩、炉体及炉体支架、炉体旋转装置、炉体倾翻系统和紧急倾翻系统等7部分组成^[13]。整个炉子只有一个口,加料、出渣、出铅、排烟、燃烧均从这个口实现。卡尔多炉处理铜浮渣工艺流程如图3所示。

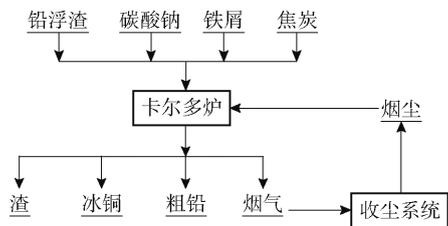


图3 铅浮渣卡尔多炉处理工艺流程图

蔡文^[13]采用卡尔多炉处理铜浮渣,铜浮渣、焦炭、纯碱和铁屑的配比为 $100:1:3:1$,试验期间使用铜浮渣 $5\,617.66\text{ t}$,产出粗铅 $4\,643.96\text{ t}$ 、冰铜 400 t 、氧化渣 431.9 t 。试验结果表明使用卡尔多炉处理铜浮渣工艺可行,铅回收率达到 97% ,冰铜产率为 7% 、冰铜含铜量为 48% 、Cu/Pb为5,每炉的生产周期为 $5\sim 6\text{ h}$,日处理铜浮渣 $200\sim 300\text{ t}$ 。

使用卡尔多炉处理铜浮渣的优点是:系统操作由电脑PLC控制,自动化程度高,热效率高,单位时间处理量大。缺点是:整个炉子只有一个炉口,反应完成后所有产物只能从这个炉口倒出,容易导致放冰铜时混有渣或粗铅,渣含铅量也向对较高,为 $7\%\sim 14\%$ 。因此,精准控制产品出炉时炉内的分层

终点是一个急需解决的问题。

1.3 铜浮渣低温氧化熔炼工艺

河南某厂为解决底吹炉处理铜浮渣(还原熔炼)期间出现的铅液温度高、冰铜与粗铅分离不彻底、所产冰铜中砷冰铜占比高,吹炼产黑铜含砷量高影响销售等问题,对底吹炉处理铜浮渣工艺进行了改进,将炉内气氛由传统还原性气氛改为弱氧化气氛。该工艺使用两台底吹炉,首先铜浮渣经过定量给料机单独连续加入第一台底吹炉内,经过氧化熔炼产出粗铅送至铅电解系统;渣和铅冰铜一起通过溜槽直接流入第二台底吹炉内继续进行氧化熔炼,铅冰铜中的铅被氧化进入渣中,形成高铅渣,高铅渣送至铅系统还原产出粗铅;高品位铅冰铜送至铜系统吹炼成粗铜和阳极板,最终通过电解精炼产出高纯阴极铜进行对外销售,实现了铅系统中铜金属的高质化利用;产出的高砷铅烟灰送至烟灰回收处理系统,通过酸性浸出-硫化脱铜-二氧化硫还原-离心干燥,分别产出铅铋渣、硫化铜渣和白砷,实现铅、铋、铜的进一步回收利用和杂质元素砷的开路脱除^[14]。

铜浮渣底吹炉处理工艺改进之后,铜浮渣冶炼温度由原来的 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $750\text{ }^\circ\text{C}$,冶炼过程无需配入任何辅料,渣型由原来的高熔点 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 渣型调整为低熔点 PbO 渣型。铜浮渣处理量由 160 t/d 提高至 $400\sim 450\text{ t/d}$,整个冶炼过程无砷冰铜产生,铅冰铜含铜量 $65\%\sim 73\%$ 、含铅量 $3\%\sim 8\%$,烟灰含砷量在 $20\%\sim 30\%$ 、含铅量 $40\%\sim 50\%$ 、含铜量 2% 。由于冶炼温度降低和辅料消耗减少,铜浮渣冶炼成本与原工艺相比减少 60% 左右。

铜浮渣底吹炉低温氧化熔炼工艺优点:全过程使用DCS自动化控制,炉窑熔炼温度低,且无需使用纯碱和铁屑等辅料,炉窑寿命在6年以上;系统无砷冰铜产生,铜最终以高纯阴极铜的形式产出并销售,实现了铅系统中铜金属的高质化利用;熔池内部供热、熔炼效率高,冶炼温度低、铜浮渣处理量大、辅料消耗少、冶炼成本低。缺点:铅冰铜中的铅和高砷铅烟灰中的铅在处理过程中分别形成高铅渣和铅铋渣,需要转运至铅系统进行还原熔炼,对铅的直收率有一定影响。

国内几种铜浮渣火法处理工艺技术指标对比见表3(同一种工艺不同的冶炼企业控制指标会有所不同)。

表3 铜浮渣火法处理工艺技术指标对比

熔炼方法	反射炉熔炼	转炉熔炼	侧吹熔炼	顶吹熔炼	卡尔多炉熔炼	底吹熔炼	低温氧化熔炼
原理	纯碱-铁屑法还原熔炼技术	纯碱-铁屑法还原熔炼技术	纯碱-铁屑法还原熔炼技术	采用富氧顶吹沉没氧化还原熔炼技术	纯碱-铁屑法还原熔炼技术	采用富氧底吹还原熔炼技术	采用富氧底吹弱氧化熔炼技术
辅料	苏打、铁屑、焦炭	苏打、铁屑、焦炭	苏打、铁屑、硫铁矿	混合矿、铅精矿、煤	苏打、铁屑、焦炭	铁屑、脱硫石膏、吹炼渣、香碳	无
产品	粗铅、钠冰铜、炉渣	粗铅、钠冰铜、炉渣	粗铅、钠冰铜、炉渣	粗铅、冰铜、高铅渣	粗铅、钠冰铜、炉渣	粗铅、铅冰铜、炉渣	粗铅、冰铜、高铅渣
冰铜成分	PbS-Cu ₂ S-FeS-Na ₂ S	PbS-Cu ₂ S-FeS-Na ₂ S	PbS-Cu ₂ S-FeS-Na ₂ S	PbS-Cu ₂ S-FeS	PbS-Cu ₂ S-FeS-Na ₂ S	PbS-Cu ₂ S-FeS	PbS-Cu ₂ S
炉内气氛	还原性气氛	还原性气氛	还原性气氛	还原性气氛	还原性气氛	还原性气氛	氧化性气氛
生产连续性	周期性作业	周期性作业	连续性	连续性	周期性	连续性作业	连续性作业
炉渣	以铁为主,无固定渣型	以铁为主,无固定渣型	FeO-SiO ₂ -CaO	PbO-FeO-SiO ₂ -CaO	以铁为主,无固定渣型	FeO-SiO ₂ -CaO	以PbO为主,无固定渣型
炉温/℃	1 200~1 250	1 250	1 200	850~1 100	1 100~1 200	1 000~1 100	700~800
回收率/%	96~97	97~98	97~98	97~98	97	96~97	97~98
铜铅比	5~9	1	9~12	无数据	5	2~3	6~20
优点	铅回收率高、冰铜含铅低、工艺成熟、操作简单	与反射炉工艺相比,机械化程度和处理量有所提高,劳动条件有所改善	富氧熔池熔炼,热利用率高,处理量大;采用DCS控制,自动化程度高,劳动强度低	采用DCS自动化控制,操作简单,劳动条件好;熔池内部供热,生产效率高	采用PLC控制,自动化程度高;热效率与反射炉相比有所提高,处理量有所增加	采用DCS自动化控制,劳动条件好;连续性生产,炉窑寿命长;熔池内部供热,热利用率高	生产效率高,生产成本低;炉温稳定、炉窑寿命长;采用DCS自动化控制,劳动条件好;能够较好地实现铜铅分离
缺点	耐材易损,炉窑寿命短;热利用率低,能耗高;自动化程度低,存在无组织排放问题;有砷冰铜存在	耐材易损,炉窑寿命短;热利用率低,能耗高;有砷冰铜存在	渣含铜高,仍需进行二次处理以完成渣与冰铜的分离;有砷冰铜存在	炉况波动大,易产生泡沫渣,为稳定炉况需要配入混合矿或铅精矿;高铅渣需要进行二次处理	放冰铜时容易混有炉渣或粗铅;炉渣含铅量高在7%~14%;产品出炉时,炉内分层终点不易控制;有砷冰铜存在	炉温高,粗铅与冰铜分离不彻底;有砷冰铜存在	高铅渣需要转运至铅系统进行二次回收处理

2 初步火法连续精炼工艺

连续脱铜有两种不同工艺:一是用熔铅锅连续脱铜,二是采用连续脱铜炉进行连续脱铜。熔铅锅连续脱铜主要应用于日本的契岛冶炼厂^[15],2台熔铅锅和1台浇铸锅呈品字形排列,相互之间有一定的高度差,保证铅液能够自流。第一台熔铅锅通过冷却装置控制铅温,第二台熔铅锅通过加入残极控制铅温,在第二台熔铅锅和浇铸锅之间的溜槽上进行捞浮渣作业,最后通过浇铸锅进行立模阳极板浇铸,铜浮渣后续仍需要进一步处理,该技术先进性有

限且主要应用于国外,在此不予过多介绍。连续脱铜炉脱铜工艺根据铅液降温方式(炉内降温或炉外降温),可分为反射炉式脱铜工艺和连续精炼炉脱铜工艺。

2.1 反射炉式连续脱铜工艺

申殿邦等^[16]采用一个熔池较深的反射炉进行粗铅连续脱铜,粗铅降温方式采用炉内降温。反射炉内分为三个区,分别是进料区、熔炼区和储存区。进料区为浅熔池,熔池深度为1.2 m左右,进料区与熔池区无明显界限;进料区上部设有冷料和残极进料口,以便对高温铅液进行降温初步脱铜,熔池下部

设有冷却水管,用以控制铅液温度进行深度脱铜。熔炼区和储存区为深熔池,熔池深度在 1.8 ~ 1.9 m,二者之间有一挡墙相隔,挡墙下部中间位置预留一孔,可以使底部合格的脱铜铅液从熔炼区向储存区流动;在熔炼区侧墙上设有加铁操作门和炉渣、冰铜放出口。合格的脱铜铅液通过储存区尾部的虹吸口放出,浇铸成阳极板供电解精炼使用(图 4)。

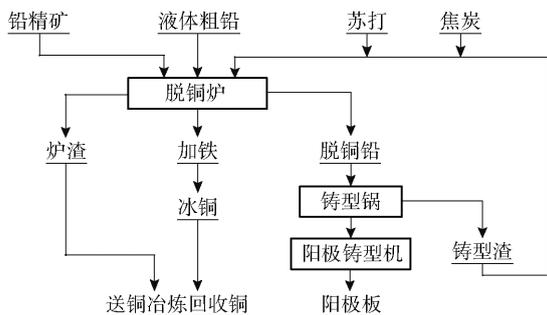


图 4 粗铅连续脱铜工艺流程图

为了降低渣和冰铜的熔点以及冰铜含铅量,反射炉式连续精炼炉熔池上部采用苏打-铁屑法,后期随着粗铅含硫量的降低,冰铜产量忽高忽低,为了稳定冰铜产率和炉况,开始向炉内添加硫化剂,主要为高品位硫化铅精矿。整个生产过程中控制熔炼温度在 1 200 ~ 1 300 °C,苏打配入量为 0.6% ~ 0.8%,铁屑配入量 0.1% ~ 0.3%、焦炭配入量 0.1% ~ 0.3%、硫化铅精矿配入量 2% ~ 3%。具体工艺指标为脱铜铅含铜量 0.05% ~ 0.10%,冰铜的 Pb 含量 8.13%、Cu 含量 34.02%、Fe 含量 14.5% ~ 23%、As 含量 0.35% ~ 1.53%、Sb 含量 1.9% ~ 4.97%、Na 含量 3% ~ 7%;Cu、As、Sb 在脱铜铅液中的分布占比分别为:6%、73%、78%。

反射炉式连续精炼炉利用深熔池产生温度梯度进行熔析脱铜,上部添加加硫化剂进行冰铜品位调整(无熔池搅拌,硫化脱铜效果有限);为降低渣、冰铜熔点和冰铜含铅量,仍采用苏打-铁屑法,因此,反射炉式连续精炼炉又可以被看作放置于熔析脱铜锅上面的铜浮渣反射炉。该工艺的优点:生产流程短、无铜浮渣产生,能够充分利用液态粗铅潜热;脱铜铅含铜量低,可以直接满足铅电解需要。缺点:脱铜铅含铜量主要取决于熔池底部铅液温度,无法充分利用加硫措施进一步降低粗铅含铜量;生产过程仍需加入纯碱,影响炉窑寿命;砷在粗铅中的分布占比达到 73%,影响后续铅阳极泥中贵金属的回收利用;在温度 500 ~ 700 °C 的炉膛死角区域,容易生成砷冰铜炉结,需要定期清理,

以避免死炉。

2.2 连续精炼炉脱铜工艺

连续精炼炉脱铜工艺最早在 1962 年开始应用于皮里港、奇姆肯特和乌斯季-卡敏诺戈尔斯克三个炼铅厂,在 2012 年首次被引入国内,应用于江西某厂,后经过国内有关设计院和冶炼厂对炉窑结构和脱铜工艺的优化改进,取得了一些效果,目前该技术在国内外正处于推广使用阶段。

连续精炼炉内部分为 4 个室,分别是原料室、返回室、成品室和循环室^[17],4 室之间分别由 3 个高度不同的挡墙相隔,其中返回室和成品室、成品室和循环室之间挡墙的下部分别设置了一个孔洞,方便铅液在生产过程中流动;炉体外部包含 4 个辅助锅,分别是循环锅、冷却锅、返回锅和分配锅,它们与连续精炼炉通过管道连接,其中冷却锅上部架设有冷却盘管,可控制循环铅液的温度,以满足铅液脱铜要求(图 5)。生产过程中,高温铅液通过溜槽连续不断流入连续脱铜炉原料室,溢流进入返回室,然后经过成品室上部进入循环室,通过循环铅泵从循环锅出发,经过冷却锅流入返回锅,然后和加入的硫磺一起通过返回通道流入返回室;铅液在这个过程中不断地循环,逐步达到熔析脱铜的温度要求,同时不断有硫带入炉内进行硫化脱铜,所形成的冰铜不断析出上浮到铅液表面;当形成的冰铜厚度达到 250 ~ 300 mm 时,从冰铜口排出。保持一定冰铜层厚度的目的是将上部高温炉渣与下部低温铅液隔离,以便控制铅液温度。脱铜铅通过流管从成品室流入成品锅后,进行立模阳极板浇铸。炉渣经过水碎(部分企业已经不再产生炉渣)、脱水后返回原料料仓。在硫化剂添加量充足的情况下,粗铅含铜量可以满足 $\leq 0.06\%$ 的工艺指标要求,冰铜含铜量为 50% ~ 60%、含铅量 20% ~ 33%。

连续精炼炉脱铜炉工艺的优点:流程简单,一台炉子即可完成脱铜和造冰铜的目的;充分利用液态粗铅的潜热,降低能耗;整个生产过程采用 DCS 控制,自动化程度高;辅料消耗少,无需加入纯碱和铁屑,只需加入硫化剂硫磺即可。缺点:冰铜含铅量高,影响铅直收率,铅冰铜仍需进行脱铅处理;脱铜铅含铜量波动较大(0.6% ~ 4.6%),影响下道工序对铅阳极泥的使用;炉结多,对正常生产造成较大影响,若控制不当,有死炉风险。

反射炉式连续脱铜工艺与连续精炼炉脱铜工艺对比分析情况见表 4。

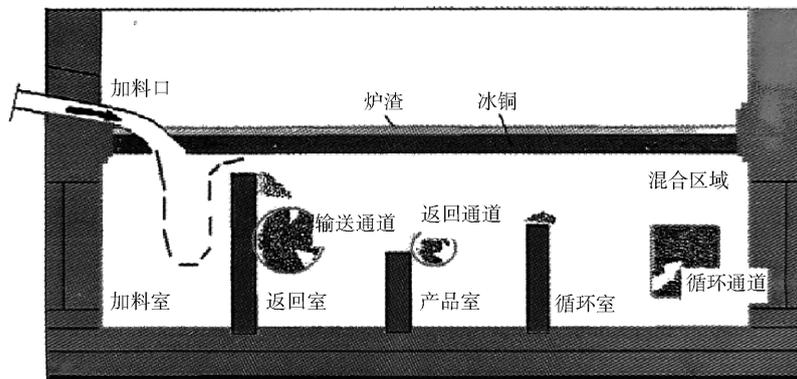


图5 连续精炼炉结构图

表4 反射炉式连续脱铜工艺与连续精炼炉脱铜工艺对比

工艺	反射炉式连续精炼炉	连续精炼炉脱铜
原理	熔池底部熔析脱除的铜金属上浮到液面的过程中与加入的硫化剂反应硫化为 Cu_2S , 然后通过纯碱-铁屑法生成钠冰铜, 降低冰铜含铅和熔点	通过利用返回锅向熔池底部加入硫化剂, 使熔池底部铅液满足熔析脱铜和加硫脱铜同时进行, 以便获得含铜量较低的脱铜铅
硫化剂	硫化铅精矿	硫磺
辅料	苏打、铁屑、焦炭	焦炭
产品	脱铜铅、冰铜、炉渣	脱铜铅、冰铜
冰铜主要成分	$\text{PbS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{Na}_2\text{S}$	$\text{PbS}-\text{Cu}_2\text{S}$
冰铜含铅量/%	8	20~33
冰铜含铜量/%	34	50~60
冰铜含铁量/%	14.5~23.0	—
冰铜含钠量/%	3~7	—
脱铜铅含铜量/%	0.05~0.10	≤ 0.06
优点	生产流程短, 无铜浮渣产生, 能够处理残极等冷料, 冰铜含铅相对较低	生产流程短, 辅料消耗少, 自动化程度高, 无需使用纯碱, 耐材寿命长, 正常情况下无砷冰铜产生
缺点	辅料消耗大; 使用纯碱影响炉窑耐材寿命; 硫化剂从熔池上部加入, 炉内存在砷冰铜炉结, 需要定期清理避免死炉; 脱铜铅含铜量主要取决于熔池底部温度; 冰铜含铜量低, 不易直接吹炼成粗铜, 需要再次处理提高冰铜的铜品位; 粗铅脱砷率低, 高杂物料情况下会产生砷冰铜层	冰铜含铅量高, 需要对冰铜中的铅进行再次回收; 脱铜铅含砷量波动大; 在物料杂质含量较高的情况下, 原料室和循环锅通道处易长炉结, 需要定期清理
使用情况	已经停用	正在推广使用

3 展望

目前, 国内多数铅冶炼厂在粗铅初步火法精炼过程中使用除铜锅进行熔析脱铜和加硫脱铜, 产生铜浮渣, 如何清洁高效地从铜浮渣中回收铜金属一直是铅冶炼行业的研究重点之一。近年来, 随着铜浮渣处理工艺由传统的纯碱-铁屑法反射炉处理工艺向富氧连续熔池熔炼工艺(如侧吹熔炼、底吹熔炼工艺)转变, 铜浮渣冶炼效率大幅增加、成本下降明显, 同时 DCS 控制系统的使用使自动化和机械化

程度明显提升。河南某厂采用的铜浮渣底吹炉低温氧化熔炼工艺, 使企业摆脱了对纯碱的依赖, 炉窑寿命可延长至6年以上, 解决了物料杂质含量高情况下的铜铅分离和铜砷分离问题(其他工艺砷冰铜占比40%~80%), 产出高纯阴极铜, 实现了粗铅中铜金属的高质化利用。

粗铅初步火法连续精炼脱铜工艺利用液态粗铅进行连续脱铜, 整个生产流程更短、自动化程度更高、成本更低。该技术利用返回锅将铅液返回室熔池底部并补加充足的硫化剂, 可避免砷冰铜的产生,

实现铜砷分离。目前影响该技术进一步推广的原因有:粗铅含砷量高,影响阳极泥的后续使用;铅冰铜含铅量高,影响铅的直收率;原料室和循环锅炉结多,需要定期清理。随着专利技术《一种粗铅初步火法精炼脱砷、留锑的方法》(专利号:ZL202111053277.7)和《一种粗铅连续精炼脱铜并产出高品位冰铜的方法》(专利号:ZL202110110538.8)的应用,粗铅含砷量高和铅冰铜含铅量高的问题应该可以得到解决。专利《粗铅连续精炼炉》(专利号:ZL201410129442.6)将精炼炉的原料室与返回室直接合并成了一个返回区^[18](该炉分为返回区、成品区和循环区三个区),该炉窑设计从炉窑结构方面优化规避原料室长炉结的问题。针对循环锅炉结问题,可以从调整成品室与循环室之间挡墙下部通道大小、使用循环铅泵、调整循环锅铅液温度、加入硫磺及采用其他操作制度等方面予以优化缓解。

铜浮渣富氧熔池熔炼技术、铜浮渣低温氧化熔炼技术和粗铅连续精炼脱铜工艺均有较好的应用前景,完善后的粗铅连续精炼脱铜工艺将是粗铅中铜金属回收的主流工艺。

随着铅精矿采购加工费的逐年降低,提高铅冶炼过程中铜金属的回收量,成为各铅冶炼企业增加效益的有效途径。2023年,国内某企业从粗铅中回收的铜金属量突破10 000 t,为企业带来了较好的收益。国内相关铅冶炼企业和设计院也加强了对铜浮渣处理新工艺和粗铅初步火法连续精炼脱铜工艺机理的研究。随着工艺理论研究的深入和生产装置的优化,粗铅中铜金属的高质化回收利用技术在不久的将来不断得到完善和推广。

[参考文献]

[1] 肖辉. 铜浮渣富氧侧吹熔池熔炼技术基础研究及应用

[D]. 长沙:中南大学,2022.

- [2] 杨崇方. 铅铜冶金中含金、银物料综合回收工艺的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2017.
- [3] 程永强,马春来,杨洪光,等. 粗铅火法初步精炼工艺的研究[J]. 有色矿冶,2014,30(5):41-43,51.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 王迎爽. 铜浮渣真空蒸馏分离铜与铅的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2012.
- [7] 包崇军,贾著红,吴洪林,等. 转炉处理铜浮渣的工业试验[J]. 中国有色冶金,2009,37(3):27-28,73.
- [8] 刘金庭. 铜浮渣回转短窑的设计与改进[J]. 中国有色冶金,2005,1:34-36.
- [9] 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.
- [10] 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,2012,42(4):22-24,30.
- [11] 赵红梅,朱海成,聂文斌. 富氧顶吹炉处理铜浮渣新工艺研究与实践[J]. 矿冶,2015,24(5):49-51,56.
- [12] 邓威威,聂文斌. 富氧顶吹炉处理铜浮渣的工业试验[J]. 云南冶金,2014,43(4):23-27.
- [13] 蔡文. 卡尔多炉处理铅浮渣工艺研究[D]. 兰州:兰州大学,2013.
- [14] 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):53-57,66.
- [15] 张乐如. 现代铅冶金[M]. 长沙:中南大学出版社,2013:260-261.
- [16] 申殿邦,于延海,罗长录. 粗铅连续脱铜的实践及其改进[J]. 有色金属,1980(2):60-66.
- [17] 周蓉. 连续脱铜炉在粗铅火法精炼的应用[J]. 山西冶金,2015,38(5):98-99.
- [18] 张乐如,宋守恒,刘燕庭. 粗铅连续精炼炉:ZL201420155801.0[P]. 2014-09-03.

The Current Status and Development Trend of Copper Element Recovery Technology in the Process of Crude Lead Pyrometallurgical Treatment

CAO Junchao

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

Abstract: This paper introduced the pyrometallurgical process used in the comprehensive recovery of copper metal in crude lead, analyzed the advantages and disadvantages of different production processes, and put forward the prospect of the recovery process of copper metal in crude lead. It is pointed out that

the copper scum oxygen-enriched bath smelting process, copper scum low-temperature oxidation smelting process and crude lead continuous refining copper removal process have good application prospects. After solving the problems of high arsenic content in crude lead, high lead content in lead matte, long furnace junction in raw material room and circulating boiler, the preliminary pyrometallurgical continuous refining copper removal process of crude lead will become the mainstream process of comprehensive recovery of copper metal in crude lead.

Key words: copper scum; lead matte copper; crude lead; oxygen-enriched side-blown; low-temperature oxidation smelting; continuous refining for copper removal

(上接第34页)

[参考文献]

- [1] 豆娜,赵福财,李玉玺,等.亚硫酸氢钠-空气法处理氰化尾渣试验研究[J].有色冶金节能,2021,37(4):20-24.
- [2] 陈鹏.黄金冶炼废水零排放处理技术的工业应用[J].

中国有色冶金,2016,45(4):56-61.

- [3] 刘喜海,徐成海,郑险峰.真空冶炼[M].北京:化学工业出版社,2013.
- [4] 杨斌,庞俭,孔令鑫,等.粗锡绿色短流程精炼[J].绿色矿冶,2023,39(1):21-32.
- [5] 王晓冬.真空技术[M].北京:冶金工业出版社,2006.

Experimental Study and Production Practice of Gold Refining by Vacuum Distillation Technology

HUANG Xiantao, GUO Yanbo

(Jiyuan Jinli Jinhong Industrial Co., Ltd., Jiyuan, Henan 454683)

Abstract: In view of the disadvantages of the traditional wet gold refining process, such as the excessive silver content of gold products, the pressure on the environment caused by the environmental protection recovery of acid-containing wastewater, nitrogen oxides, silver chloride and other by-products, the vacuum distillation technology was used for gold refining, and the experimental research and industrial practice were carried out. The technical advantages of gold vacuum refining and the problems found in production practice were briefly described, and the prospect of gold vacuum refining technology was prospected. The experimental results show that under the conditions of distillation temperature of 1 300 °C, distillation time of 60 min and gold and silver alloy amount of 6 kg, the gold refining effect is the best, the purity of the product is high, up to 92.89%, and the direct yield of the product is the highest, reaching 99.57%. The feasibility of gold refining by vacuum distillation technology was verified by experiments. Industrial practice shows that the recovery rate of gold and silver is more than 99%.

Key words: gold; vacuum furnace; refining; green environmental protection