

# 顶吹炉处理含铜危废技术开发与应用

江晓健<sup>1</sup> 唐蓉<sup>2</sup> 杨卫严<sup>1</sup> 许傅博<sup>1</sup>

(1. 中国瑞林工程技术股份有限公司, 江西 南昌 330036;

2. 江西省科学技术信息研究所, 江西 南昌 330031)

**[摘要]** 含铜危废种类繁多、成分复杂,富氧顶吹熔池还原熔炼技术在含铜危废综合回收中的应用越来越多。介绍了富氧顶吹熔池还原熔炼技术的工艺流程、工艺原理及主要工艺参数指标,提出了包括顶吹炉优化设计、高热值废料协同处理、烟气处理工艺优化等工艺应用改进,分析了该技术处理含铜多金属危废的优势及特点。富氧顶吹熔池还原熔炼技术处理含铜危废具有原料适应性强、熔炼反应迅速、节能环保、反应气氛易控制、搅动熔池的深度可调节等特点,实现了含铜危废处理和高热值危废物料协同处置的技术创新,具备一定的推广价值。

**[关键词]** 顶吹熔炼; 含铜危废; 高热值危废; 二噁英; 资源综合回收

**[中图分类号]** TF811

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 2097-2423(2024)06-0072-06

**DOI:**10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.06.011

## 0 前言

危险废物是指列入《国家危险废物名录》以及由《生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术标准》《危险废物焚烧污染控制标准》《危险废物经营许可证管理办法》等鉴别标准和鉴别方法认定的固态、半固态和液态废物,具有毒性、易燃性、爆炸性、腐蚀性、化学反应性等特点<sup>[1]</sup>。

含铜危废种类繁多、成分复杂,包括固态含铜废物(HW22)、固态表面处理废物(HW17)、有色金属冶炼废物(HW48)等,主要成分包括 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CuSO}_4$ 等<sup>[2-4]</sup>。目前,含铜危废处理遵循“减量化”“资源化”“无害化”的原则,资源化回收工艺以火法还原熔炼为主,常见的炉型主要有鼓风炉、电炉、焚烧炉、侧吹炉、顶吹炉等<sup>[5-8]</sup>。其中,鼓风炉或焚烧炉存在低空污染重、能耗高、容易生成二噁英等诸多问题,且在国家大力倡导节能减排背景下,传统

熔炼炉型将逐步被熔池熔炼炉取代。

富氧顶吹熔炼技术在铜精矿冶炼领域应用较多,目前正在进一步向含铜危废综合回收领域推广。某工厂采用富氧顶吹熔炼技术对含铜危废进行资源化回收,具有金属回收率高、生态环境友好、能耗低的优势。富氧顶吹熔炼技术为含铜危废的资源化利用提供了新的有效处理路径。

## 1 工艺描述

### 1.1 原料

某工厂15万t/a危险废物处理项目的原料为工业污泥、电子废料、废活性炭、有机类污泥等可再生资源。

工业污泥主要包括铜污泥和含镍污泥,其中的铜和镍主要以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等形式存在;电子废料、有机类污泥燃烧时可为熔炼过程提供热值,减少燃料使用。

### 1.2 工艺流程

采用富氧顶吹熔池熔炼的主工艺路线,实现对含铜危废中有价金属的综合回收。工艺流程如图1所示。

#### 1.2.1 预处理

根据危废不同的性质,预处理工艺包括三种,分别为:①对于高含水物料(含水率大于65%),不适合直接加入顶吹炉熔炼,必须进行预处理去除其中的水分。可使用滚筒式制浆机、压滤机处理得到压

**[收稿日期]** 2024-07-29

**[作者简介]** 江晓健(1992—),男,江西九江人,硕士,工程师,主要从事有色冶金设计工作。

**[引用格式]** 江晓健,唐蓉,杨卫严,等.顶吹炉处理含铜危废技术开发与应用[J].绿色矿冶,2024,40(6):72-77.

JIANG Xiaojian, TANG Rong, YANG Weiyan, et al. Development and application of top-blown smelting process to treat copper-bearing hazardous waste [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(6): 72-77.

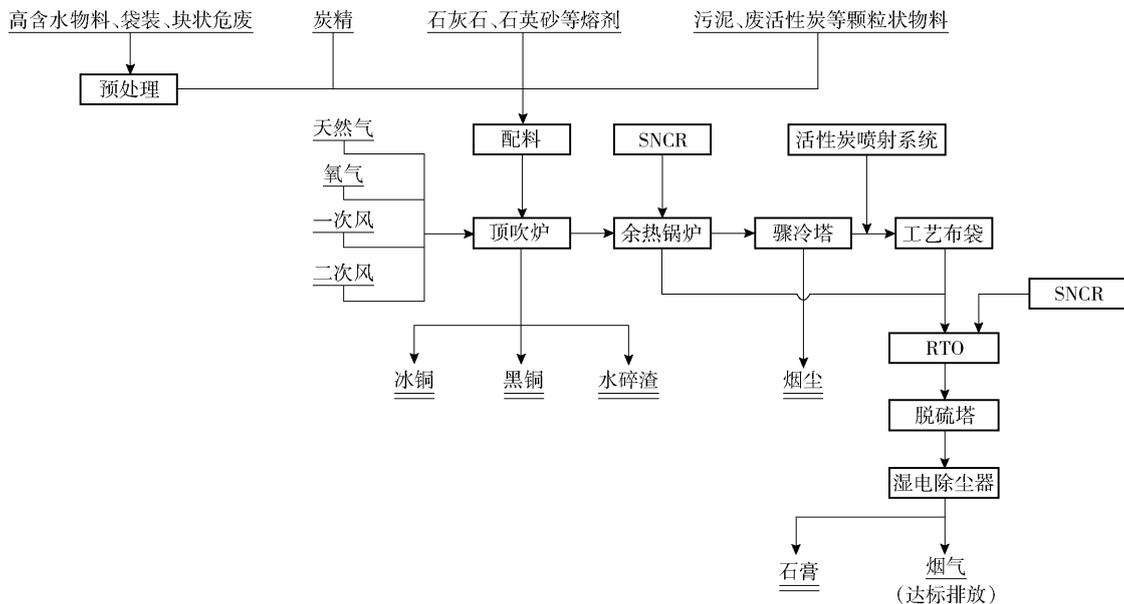


图 1 工艺流程图

滤合格的物料,使含水率降至 30% 左右(可以捏成团);②对于袋装物料,使用双轴撕碎机,得到粒度  $\leq 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  的合格物料;③对于块状物料,使用四轴对辊破碎机,得到粒度  $\leq 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  的合格物料。经过预处理的物料,与其他无需预处理的物料、还原剂、熔剂计量配料后,通过皮带输送机直接加入顶吹炉中,熔炼后得到炉渣及含铜量为 70% 的黑铜和冰铜产品。

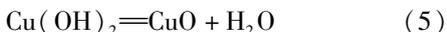
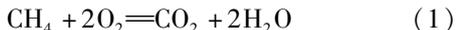
### 1.2.2 富氧顶吹熔炼

富氧顶吹熔炼技术采用喷枪强烈搅拌熔体,增强传热和传质效果,强化熔炼的动力学条件。工艺过程中主要发生熔炼和还原两个过程。

#### 1.2.2.1 熔炼

顶吹炉内维持氧化气氛,原料中 Fe 等元素发生氧化反应,随后金属氧化物与熔剂发生造渣反应,得到炉渣。熔炼过程所需氧化剂,由炉体顶部喷枪送入富氧空气提供,在一定原料成分或低负荷运行情况(原料中有热值危废占比较低)下,需加入炭精以维持炉内热平衡。

熔炼过程发生的主要反应见式(1)~(5)。

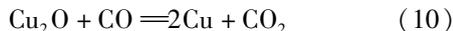
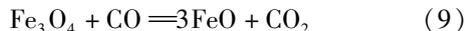
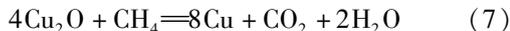


#### 1.2.2.2 还原

炉渣留在炉内,维持还原气氛。还原所用还原

剂及燃料为煤和天然气。从炉体顶部喷枪送入一定量富氧空气,使得还原剂由固体 C 转变为气态 CO,气态 CO 与炉渣中的磁铁矿、氧化亚铜及其他金属氧化物发生反应,将铜等元素富集至冰铜、黑铜中,并通过磁铁矿的还原改善渣的流动性,促进冰铜、黑铜与渣的分离。

还原过程发生的主要化学反应见式(6)~(10)。



顶吹炉炉体两端分别设置冰铜、黑铜排放口和炉渣排放口。冰铜、黑铜间断排放,炉渣连续排放;冰铜、黑铜通过溜槽流入直线铸锭机,产出铜锭;炉渣通过溜槽流入水碎渣池,得到水碎渣。

#### 1.2.3 烟气处理

顶吹炉产出温度 1350 °C 左右的烟气进入余热锅炉,与冷却水发生热交换,产生大量蒸汽,蒸汽可用于发电,减少能量损耗;余热锅炉出口烟气降温至约 600 °C,同时烟气中烟尘在余热锅炉上升段沉降下来,返回顶吹炉;余热锅炉出口烟气含尘量约为 13.11 g/Nm<sup>3</sup>,再进入骤冷塔,骤冷至 200 °C 左右;在骤冷塔出口喷入活性炭粉,烟气进入布袋收尘器,经净化后烟尘浓度降至 30 mg/Nm<sup>3</sup> 以下;净化后的烟气由排风机送至脱硫脱硝系统进行处理。在余热锅

炉和蓄热式氧化炉(RTO)中设置SNCR脱硝,在RTO出口设置SCR脱硝,综合脱硝效率达到83%以上,可使尾气中 $\text{NO}_x$ 浓度达到排放指标。放铜口、放渣口等处逸散的烟气,含有 $\text{SO}_2$ ,送环境集烟系统处置。

#### 1.4 工艺参数

工艺参数如表1所示。

表1 工艺参数

序号	工艺参数	指标值
1	炉床面积/ $\text{m}^2$	9.6
2	床能率/ $(\text{t} \cdot \text{m}^{-2})$	52
3	炉子作业率/%	82.1
4	熔炼温度/ $^{\circ}\text{C}$	1300
5	熔剂率/%	6
6	烟尘率/%	3.7
7	渣率/%	37.4
8	富氧浓度/%	40
9	黑铜(含铜量70%)产量/ $(\text{t} \cdot \text{d}^{-1})$	3
10	冰铜(含铜量50%)产量/ $(\text{t} \cdot \text{d}^{-1})$	12.07
11	富氧空气流量/ $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	15000
12	富氧空气压力(表压)/MPa	0.15
13	天然气流量/ $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	800
14	天然气压力(表压)/MPa	0.6
15	套筒风/ $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	16000
16	套筒风压力/kPa	15(阀组减压后值, 减压前为0.15)
17	喷枪规格	DN300

## 2 工艺开发与应用

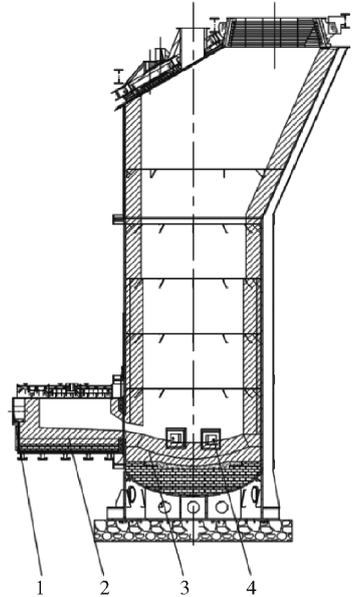
### 2.1 顶吹炉设计

采用顶吹富氧熔池还原熔炼技术处理含铜危废,需重点解决含铜危废成分复杂、熔炼时热平衡不稳定等问题。为此,对顶吹熔炼炉进行如下改进,以保障炉体结构稳固、运行稳定。

在炉壳外部设置4个立柱和圈梁,炉体整体采用厚度44 mm钢板,以确保炉体钢结构的稳固性。在炉体本床区设置2个排铜口,以便在生产过程中灵活调整排放作业;在排铜口设置排铜镶嵌式组合水套,以确保铜口区域耐材使用寿命,提高铜口作业率。炉顶采用斜结构和镶砖水套,在过渡段与炉顶结合部采用锯齿形铜水套进行连接,以适应烟气温度高、冲刷强度大等特点<sup>[9]</sup>,且炉顶水套不易漏水、

方便检修。

增加一个宽2000 mm×高1150 mm圆弧前床,延长熔渣的静置时间,以降低炉渣含铜量。前床与炉体本床采用拱洞连接,且渣室面积加大,排放口设在渣室端部,提高渣室澄清能力,有利于铜渣分层,同时可实现间断排渣和连续排渣两种模式选择;渣室与炉体连接部位设有立式水套,有利于保护该处耐火材料;优化拱洞结构,便于清理,避免拱洞堵塞。顶吹炉炉体结构如图2所示。



1-渣排放口;2-渣前床;3-炉体本床;4-铜排放口

图2 顶吹炉炉体结构

顶吹富氧熔池还原熔炼技术需配备保温烧嘴,因为保温烧嘴在富氧浸没式顶吹炉生产中起到重要的作用。当炉温降到 $300^{\circ}\text{C}$ 以下,需利用保温烧嘴对炉体加热升温,使炉温提高到 $800^{\circ}\text{C}$ 。对于 $800^{\circ}\text{C}$ 以上的炉体升温,需要利用浸没式顶吹喷枪进行。另外在需要更换喷枪、处理上料系统设备事故时,富氧顶吹炉可能需要短暂停止熔炼,此时需要利用保温烧嘴对炉体进行保温,因此,保温烧嘴在富氧顶吹炉中担负着对炉体升温、保温的作用。

### 2.2 协同处理高热值废料

采用顶吹富氧熔池还原熔炼技术处理含铜多金属危废物料,工业应用中还需考虑节能效果,以降低生产成本,提高市场竞争力。顶吹炉处理含铜危废时,熔炼温度为 $1300^{\circ}\text{C}$ ,需要消耗大量的碳质燃料。为了减少使用燃料,同时给炉体供热,基于“变废为热”的理念,在《国家危险废物名录》

中寻找几种高热值的危废替代碳质燃料,与含铜危废协同处理。几种典型高热值危废的成分及低位热值见表2。

表2 典型高热值危废

危废名称	质量分数/%									低位热值/ (kJ·kg <sup>-1</sup> )
	C	H	S	O	Cl	Br	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	灰分	
电子废料	82	9	0.6			8				46 000
炭精	70		1.5					6	15	22 000
废活性炭	80		1					4	12	24 000
废矿物油	30	2	1	12	3		30		20	15 000
参照物:焦炭	35		0.7						13	27 000

顶吹炉熔炼热平衡见表3。由表3可知,焦炭+无烟煤以及天然气供热分别占20.65%、17.61%;两者供热占总热量的比重不足40%;而炭精、废活性炭的反应热占总热量比重为51.76%,电子废料及

从表2可以看出,电子废料、废活性炭等危废的发热值高,低位热值在15 000~46 000 kJ/kg,可以为熔炼过程提供热量,减少燃料使用。

有机类污泥燃烧供热约占总热量的10%。因此,采用顶吹熔炼处理含铜危废并协同处理高热值危废物料,可降低碳质燃料使用量60%以上,节能效果明显,可降低生产成本。

表3 顶吹炉熔炼热平衡表

热收入类型	物料	热量/(MJ·h <sup>-1</sup> )	占比/%	热支出类型	物料	热量/(MJ·h <sup>-1</sup> )	占比/%
化学热	电子废料	10 782.85	6.83	物理热	炉渣	12 094.85	7.66
	废活性炭	34 245.54	21.69		次黑铜	87.74	0.06
	有机类污泥	4 969.68	3.15		冰铜	422.00	0.27
	炭精	47 466.08	30.07		烟尘	1 164.39	0.74
	焦炭+无烟煤	32 608.56	20.65		烟气	129 105.97	81.78
	天然气	27 808	17.61		热损失	15 000	9.50
合计		157 874.95	100.00	合计		157 874.95	100.00

### 2.3 烟气处理工艺

采用顶吹富氧熔池还原熔炼技术处理含铜多金属危废物料,工业应用中还需考虑环保因素,废气排放需严格执行相关标注。顶吹炉处理有机类污泥,工作温度通常在1 300℃以上,正常工作状态下不会产生二噁英,但熔炼过程中,部分有机物可能燃烧不充分而生成中间产物并进入烟气。与此同时,在烟气由高温向低温的冷却过程中,如果上述中间产物在250~600℃的温度区间停留足够时间,将会产生二噁英。因此,为防止烟气中的有机中间产物合成二噁英,在烟气收尘系统中设置骤冷塔,使烟气骤冷而迅速越过有利于二噁英生成的温度区间,并脱除HCl、HBr等卤族酸性化合物,避免有机中间产物形成二噁英。另外,活性炭对二噁英有很好的吸附作用,在温度200℃以下,大部分二噁英将以固态形式吸附于烟尘表面,而且主要吸附在微细的颗粒上,

并且“活性炭+布袋收尘器”的组合对二噁英的净化效率可以达到96%,甚至更高。因此,在骤冷塔出口喷入活性炭粉,并设置布袋收尘器。此外,余热锅炉设计采用膜式壁上升烟道,确保温度1 100℃以上,烟气停炉时间大于2 s,使大量烟尘在上升段沉降落入熔池;在余热锅炉和RTO中设置SNCR脱硝,在RTO出口设置SCR脱硝,最终实现尾气满足特排标准《危险废物焚烧污染控制标准》(GB 18484—2020)和《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)(2013年发布)。

### 3 顶吹炉处理含铜多金属危废技术优势

自投产以来,顶吹炉及烟气处理相关设施稳定生产,生产规模达标,污染物排放满足特排标准要求,同时能有效回收危废中有价金属,能源利用率高。

目前大部分企业采用鼓风机或反射炉冶炼处理含铜危废,这些炉型存在低空污染重、能耗高、容易生成二噁英等诸多问题,并且随着国家的节能减排和环境保护要求日益严格,传统熔炼技术逐渐被淘汰。

富氧顶吹熔池熔炼炉处理含铜多金属危废物料,相较于传统的熔炼技术,具有以下明显优势:

1) 原料适应性强,炉子对物料的粒度和含水率要求不高,除污泥外其他物料可直接入炉。

2) 熔炼反应迅速,鼓入的富氧空气对熔体进行剧烈搅拌,炉料迅速完成气、液、固三相间主要反应。

3) 可协同处理高热值危废,减少碳质燃料使用量,从而降低生产成本。

4) 炉体密闭性好,溢散烟气少,配合烟气处理工艺,实现烟气余热利用,同时从源头避免二噁英的产生,满足工艺生产节能减排要求。

顶吹富氧熔池还原熔炼工艺技术除了具有熔池熔炼的工艺技术优点之外,还具有如下特点:

1) 熔池氧化还原气氛可控。顶吹熔池熔炼根据熔化和还原过程计算,把需要的氧气和还原性物质(如粉煤和天然气)计量后,通过浸没式顶吹喷枪输送到炉体,喷枪里面设置了旋流器,富氧空气和还原性物质在喷枪的枪筒内充分混合,一出枪头就发生剧烈反应,因此容易控制熔池的氧化、还原气氛。而底吹炉和侧吹炉熔炼的富氧空气、还原性物质得不到充分混合,相比之下,富氧浸没式顶吹熔池熔炼在熔池气氛的控制上效率更高。

2) 搅动熔池的深度可调节。顶吹熔池熔炼采用的喷枪是浸没式顶吹喷枪,喷枪直接插入熔池中,而且可根据需要适时调整喷枪插入熔池深度(喷枪只允许插入渣层,不能插入金属层或铜层,否则喷枪会很快烧损)。根据物料加入量和熔池的高度,调整喷枪插入熔池的深度,从而把熔池不同深度的物相搅动起来,同时可达到消除炉底结瘤等效果。底吹熔池熔炼和侧吹熔池熔炼的喷入位置是固定的,不能调节搅动熔池的深度和强度。

3) 气体混合物利用率高。顶吹喷枪带有旋流器,可实现富氧空气和可燃物(粉煤、油或天然气)旋流喷吹,得到高速紊流气体混合物,高速紊流气流

可与熔体充分混合,增加气液接触面积,提高气体混合物的利用率。

4) 烟气中的可燃物被充分燃烧。顶吹炉是一座竖型固定式熔池熔炼炉,设置了熔池熔炼反应区域和中上部二次燃烧反应区域。相对于其他熔池熔炼炉,炉膛空间大,可以缓冲熔池反应产生的大量烟气。此外,富氧浸没式顶吹熔池熔炼工艺通过喷枪喷入富氧空气,可使烟气中的可燃物(比如CO、有机物等)燃烧充分。

## 5 结论

顶吹熔炼技术应用于含铜危废多金属资源综合回收,相比于鼓风机或者反射炉熔炼工艺,具有原料适应性强、熔炼反应迅速、节能环保等显著优点;相比于侧吹炉熔炼工艺,具有反应气氛易控制、搅动熔池的深度可调节等特点,生产管理方便、高效。因此,该技术具备一定的应用前景和推广价值。

### [参考文献]

- [1] 李成福. 我国危险废物处理现状及方法[J]. 环境与发  
展,2019,31(3):245,247.
- [2] 王琛. 富氧侧吹熔池熔炼-氧气底吹连续处理含铜电  
镀污泥与含铜物料工艺路线[J]. 绿色矿冶,2023,  
39(6):27-32,38.
- [3] 李敏. 冶金固废资源化利用现状及发展[J]. 世界有色  
金属,2019(12):14,16.
- [4] 王玉芳,李相良,周起帆,等. 铜冶炼烟尘处理技术综  
述[J]. 有色金属工程,2019,9(11):53-59.
- [5] 姚芝茂,徐成,赵丽娜. 铜冶炼工业固体废物综合环境  
管理方法研究[J]. 环境工程,2010,28(S1):230-  
234.
- [6] 闵小波,柴立元,柯勇,等. 我国有色冶炼固体废物处  
理相关技术及政策建议[J]. 环境保护,2017,45(20):  
24-30.
- [7] 王晓晨,张晓菊. 危险废物处理现状探讨及处理方法  
分析[J]. 环境与发  
展,2019(4):50,52.
- [8] 杨卫严,唐斌,段隆毅,等. 富氧侧吹工艺处理相关危  
险废物的新进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(9):  
49-53.
- [9] 袁精华. 顶吹吹炼炉问题剖析与解决方案[J]. 有色设  
备,2023,37(5):67-70.

# Development and Application of Top-blown Smelting Process to Treat Copper-Bearing Hazardous Waste

JIANG Xiaojian<sup>1</sup>, TANG Rong<sup>2</sup>, YANG Weiyang<sup>1</sup>, XU Fubo<sup>1</sup>

(1. China Nerin Engineering Co., Ltd., Nanchang 330036, China;

2. Jiangxi Institute of Scientific & Technical Information, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** There are many kinds of copper-containing hazardous waste with complex composition. The application of oxygen-enriched top-blown molten pool reduction smelting technology in the comprehensive recovery of copper-containing hazardous waste is increasing. The process flow, process principle and main process parameters of oxygen-enriched top-blown molten pool reduction smelting technology are introduced. The process application improvements including top-blown furnace optimization design, high calorific value waste collaborative treatment and flue gas treatment process optimization are proposed. The advantages and characteristics of this technology in the treatment of copper-containing multi-metal hazardous waste are analyzed. The reduction smelting technology of oxygen-enriched top-blown molten pool has the characteristics of strong adaptability of raw materials, rapid smelting reaction, energy saving and environmental protection, easy control of reaction atmosphere, and adjustable depth of stirring molten pool. It realizes the technological innovation of copper-containing hazardous waste treating and high calorific value hazardous waste materials co-processing, and has certain promotion value.

**Key words:** top-blown smelting process; copper-bearing hazardous waste; resources comprehensive recovery

(上接第 71 页)

leaching process was studied. The  $E-pH$  diagram analysis of  $Cl-In-H_2O$  system shows that controlling the reaction  $pH < 2$  and increasing the potential are beneficial to the decomposition of indium compounds in the casting slag. The leaching test results show that the optimum reaction conditions are as follows: liquid-solid ratio of 2.0, hydrochloric acid concentration of 7 mol/L, reaction time of 4 h, stirring speed of 300 r/min and reaction temperature of 25 °C. Under these conditions, the leaching rate of indium was 52.25%, and the concentration of indium in the leaching solution could reach 165 g/L. The sponge indium with purity of 99.95% was obtained by replacement with aluminum plate, which met the quality requirements of electrolytic anode plate.

**Key words:** indium; casting dross; leaching; replacement; sponge indium