



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114959279 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 30

(21) 申请号 202210527728.4

G22B 11/02 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.16

G22B 13/02 (2006.01)

(71) 申请人 中南大学

地址 410000 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 李云 方港 陈永明 金伟 常聪  
杨声海 唐朝波 闵小波 余迈新

(74) 专利代理机构 长沙知行亦创知识产权代理  
事务所(普通合伙) 43240

专利代理师 严理佳

(51) Int. Cl.

G22B 7/04 (2006.01)

G22B 15/00 (2006.01)

G22B 23/02 (2006.01)

G22B 19/30 (2006.01)

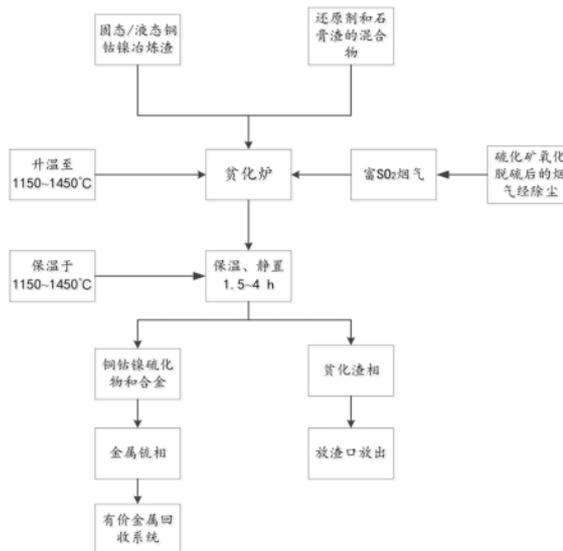
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

## (54) 发明名称

一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法

## (57) 摘要

本发明提供了一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法,包括步骤:S1,将固态或液态的冶炼渣置于贫化炉中,然后将所述贫化炉的炉内温度升温至1150~1450℃;并在升温前或升温后向所述贫化炉中加入碳质还原剂和石膏固废;S2,在完成所述升温后,向贫化炉中鼓入富SO<sub>2</sub>烟气,以搅动熔融状态的所述冶炼渣;所述鼓入过程中,所述炉内温度为1150~1450℃;S3,在完成所述鼓入的操作后,将所述贫化炉的炉内温度保温1.5~4h,得金属铈相和贫化渣相;所述保温过程中,所述炉内温度为1150~1450℃。本方案利用了富SO<sub>2</sub>烟气和石膏固废协同贫化冶炼渣、回收有价金属,减少环境污染的同时创造经济效益,可实施性强,值得推广。



1. 一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法,其特征在于,包括步骤:

S1,将固态或液态的冶炼渣置于贫化炉中,然后将所述贫化炉的炉内温度升温至1150~1450℃;并在升温前或升温后向所述贫化炉中加入碳质还原剂和石膏固废;

S2,在完成所述升温后,向贫化炉中鼓入SO<sub>2</sub>,以搅动熔融状态的所述冶炼渣;所述鼓入过程中,所述炉内温度为1150~1450℃;

S3,在完成所述鼓入的操作后,将所述贫化炉的炉内温度保温1.5~4h,得金属铈相和贫化渣相;所述保温过程中,所述炉内温度为1150~1450℃。

2. 根据权利要求1所述的协同贫化冶炼渣的方法,其特征在于,所述冶炼渣包括铜硫化矿冶炼渣、钴硫化矿冶炼渣、镍硫化矿冶炼渣、冰铜吹炼渣、钴冰铜吹炼渣、冰镍吹炼渣、红土矿还原熔炼渣和氧化铜矿还原熔炼渣中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的协同贫化冶炼渣的方法,其特征在于,所述贫化炉包括电炉、反射炉、转炉、底吹炉、顶吹炉、侧吹炉以及缓冷渣包中的一种。

4. 根据权利要求1所述的协同贫化冶炼渣的方法,其特征在于,所述SO<sub>2</sub>的来源包括:将硫化矿氧化脱硫后得到的富SO<sub>2</sub>烟气;

其中,所述硫化矿包括铜硫化矿、钴硫化矿、镍硫化矿、铅硫化矿和锌硫化矿中的一种或多种。

5. 根据权利要求4所述的协同贫化冶炼渣的方法,其特征在于,所述富SO<sub>2</sub>烟气的鼓入速度为0.2~1.2L/min,所述富SO<sub>2</sub>烟气的鼓入时间为50~100min,所述富SO<sub>2</sub>烟气中的SO<sub>2</sub>浓度为6%~35%。

6. 根据权利要求1所述的协同贫化冶炼渣的方法,其特征在于,所述碳质还原剂包括焦炭、粉煤和天然气中的一种或多种;

所述碳质还原剂的总加入量为所述冶炼渣质量的6%~25%。

7. 根据权利要求1所述的协同贫化冶炼渣的方法,其特征在于,所述石膏固废包括脱硫石膏、磷石膏、柠檬酸石膏、氟石膏、盐石膏、味精石膏、芒硝石膏、铜石膏和钛石膏中的一种或多种;

所述石膏固废的总加入量为所述冶炼渣质量的8~35%。

8. 根据权利要求1所述的协同贫化冶炼渣的方法,其特征在于,在所述升温前向所述贫化炉中加入所述碳质还原剂和所述石膏固废的过程包括:将所述碳质还原剂与所述石膏固废混匀后同所述冶炼渣一同加入所述贫化炉。

9. 根据权利要求1所述的协同贫化冶炼渣的方法,其特征在于,在所述升温后向所述贫化炉中加入所述碳质还原剂和所述石膏固废的过程包括:以SO<sub>2</sub>为载体向所述贫化炉中鼓入所述碳质还原剂和所述石膏固废。

10. 根据权利要求1所述的协同贫化冶炼渣的方法,其特征在于,所述步骤S3还包括:将所述金属铈相送至有价金属回收系统;通过所述贫化炉的放渣口排出所述贫化渣相。

## 一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于冶金和工业固废、废气等资源综合利用技术领域,尤其涉及一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法。

### 背景技术

[0002] 目前,冶金行业每生产1t铜钴镍金属,即会产生大概2—3t炉渣。这种冶炼渣不可避免的会熔解或夹杂一定量的铜钴镍等有价金属,同时也会含有铅锌砷等毒害元素,目前我国已将其列入危废名录。随着现代富氧强化冶金技术的不断发展,越来越多的城市矿产等二次资源(废旧电路板、锂电池等)在铜钴镍冶炼过程协同处置,使得炉渣中损失的有价金属种类及含量均大幅提高,从经济及环保角度,此类冶炼渣必须经资源化回收和无害化处置,以上市前期经济及环保效益最大化。

[0003] SO<sub>2</sub>是直接导致全球酸雨和能见度下降、破坏陆地和水生生态系统、严重影响人类健康的主要环境污染物之一。铜钴镍硫化矿氧化造钼熔炼阶段产出的烟气中SO<sub>2</sub>浓度一般在10~40%左右,一般经余热回收、除尘后进制酸工序,从SO<sub>2</sub>转化为H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,但不可避免地在某环节溢出,造成环境污染,而目前硫酸行业产能严重过剩,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>价格低廉,亏本处理时有发生,亟需SO<sub>2</sub>资源化回收利用新途径。

[0004] 此外,石膏固废是指工业生产中产生的以硫酸钙(主要为二水硫酸钙)为主要成分的副产品或废渣,主要包括脱硫石膏、磷石膏、柠檬酸石膏、氟石膏、盐石膏、味精石膏、铜石膏、钛石膏等,其中,脱硫石膏和磷石膏的约占总量的85%,截止2020年,我国仅磷石膏吨存量即达2.96亿吨。当前石膏固废利用主要有两个途径:用作水泥缓(调)凝剂或生产石膏建材制品,但由于工业副产石膏固废品质不稳定,加之我国天然石膏资源丰富且开采成本较低,使得我国石膏固废综合利用率较低,缺乏行之有效的石膏固废高效综合利用途径,大量堆存造成了土地资源的严重浪费,也对周边生态造成了严重的环境威胁。

[0005] 铜钴镍冶炼渣中的有价金属主要有两种损失形式:颗粒的机械夹杂(硫化物)和在硅酸盐和磁性铁化合物中的化学熔解(氧化物晶格取代)。目前工业上主要采用缓冷-选矿法、还原熔炼法和还原硫化熔炼法。

[0006] 如:公开号为CN111979423B的中国发明专利中,将石膏固废和焦炭用于渣缓冷-浮选工艺,以促进铜钼颗粒聚集长大,利于浮选回收。但该方法渣缓冷速度慢、效率低,渣潜热得不到利用,缓冷渣破碎—细磨—浮选流程较长,且磨矿成本高,浮选废水处置难度大。

[0007] 除此之外,在申请人的前期专利中,虽然公开号为CN104404259B的中国专利中公开了以石膏固废和焦炭为溶剂的铜钴渣还原造钼贫化方法,但该方法需额外以N<sub>2</sub>为载体向炉渣内喷吹溶剂;而且,在此过程中,N<sub>2</sub>不参与反应,还会带走大量热量。因此,该贫化方法至少具有如下缺陷:耗能高、烟气排出量大,对还原剂的需求量也较高。

[0008] 鉴于此,有必要提供一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法,以解决或至少缓解上述技术缺陷。

## 发明内容

[0009] 针对现有技术中存在的冶炼过程效率低、能耗大、还原剂需求量大、石膏固废以及SO<sub>2</sub>得不到有效利用等技术缺陷,本发明提供了一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法。与此同时,本发明实际上相当于还提供了一种处理富SO<sub>2</sub>烟气以及石膏固废方法。

[0010] 为解决上述问题,本发明提供一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法,包括以下步骤:

[0011] S1,将固态或液态的冶炼渣置于贫化炉中,然后将所述贫化炉的炉内温度升温至1150~1450℃;并在升温前或升温后向所述贫化炉中加入碳质还原剂和石膏固废;

[0012] S2,在完成所述升温后,向贫化炉中鼓入SO<sub>2</sub>,以搅动熔融状态的所述冶炼渣;所述鼓入过程中,所述炉内温度为1150~1450℃;

[0013] S3,在完成所述鼓入的操作后,将所述贫化炉的炉内温度保温1.5~4h,得金属铕相和贫化渣相;所述保温过程中,所述炉内温度为1150~1450℃。

[0014] 进一步的,所述冶炼渣包括铜硫化矿冶炼渣、钴硫化矿冶炼渣、镍硫化矿冶炼渣、冰铜吹炼渣、钴冰铜吹炼渣、冰镍吹炼渣、红土矿还原熔炼渣和氧化铜矿还原熔炼渣中的一种或多种。

[0015] 进一步的,所述贫化炉包括电炉、反射炉、转炉、底吹炉、顶吹炉、侧吹炉以及缓冷渣包中的一种。

[0016] 进一步的,所述SO<sub>2</sub>的来源包括:将硫化矿氧化脱硫后得到的富SO<sub>2</sub>烟气;

[0017] 其中,所述硫化矿包括铜硫化矿、钴硫化矿、镍硫化矿、铅硫化矿和锌硫化矿中的一种或多种。

[0018] 进一步的,所述富SO<sub>2</sub>烟气的鼓入速度为0.2~1.2L/min,所述富SO<sub>2</sub>烟气的鼓入时间为50~100min,所述富SO<sub>2</sub>烟气中的SO<sub>2</sub>浓度为6%~35%。

[0019] 进一步的,所述碳质还原剂包括焦炭、粉煤和天然气中的一种或多种;

[0020] 其中,所述碳质还原剂的总加入量为所述冶炼渣质量的6%~25%。

[0021] 进一步地,所述石膏固废包括脱硫石膏、磷石膏、柠檬酸石膏、氟石膏、盐石膏、味精石膏、芒硝石膏、铜石膏和钛石膏中的一种或多种;

[0022] 其中,所述石膏固废的总加入量为所述冶炼渣质量的8~35%。

[0023] 进一步的,在所述升温前向所述贫化炉中加入所述碳质还原剂和所述石膏固废的过程包括:将所述碳质还原剂与所述石膏固废混匀后同所述冶炼渣一同加入所述贫化炉。

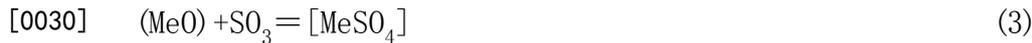
[0024] 进一步的,在所述升温后向所述贫化炉中加入所述碳质还原剂和所述石膏固废的过程包括:以SO<sub>2</sub>为载体,向所述贫化炉中鼓入所述碳质还原剂和所述石膏固废。

[0025] 进一步的,所述步骤S3还包括:将所述金属铕相送至有价金属回收系统;通过所述贫化炉的放渣口排出所述贫化渣相。

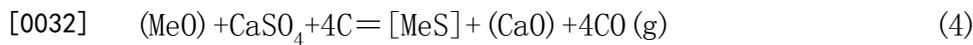
[0026] 本发明具体反应原理包括:

[0027] 炉内熔融的铜钴镍冶炼渣经还原—硫化强化反应,铜镍钴冶炼渣中损失的部分氧化态有价金属MeO (Cu<sub>2</sub>O、CoO、NiO、ZnO等) 与烟气内SO<sub>2</sub>在反应初始阶段发生硫酸化反应生成金属硫酸盐[MeSO<sub>4</sub>]:

[0028]  $(\text{MeO}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = [\text{MeSO}_4]$  (1)



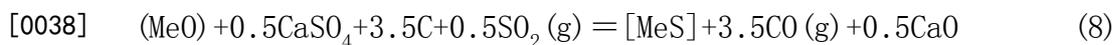
[0031] 同时,铜镍钴冶炼渣中的氧化态有价金属(MeO)与石膏固废中的 $\text{CaSO}_4$ 也会发生一系列还原—硫化反应生成有价金属硫化物 $[\text{MeS}]$ :



[0034] 随着物料反应温度的不断提高,硫酸盐 $[\text{MeSO}_4]$ 在还原气氛下会继续分解生成相应金属硫化物 $[\text{MeS}]$ :



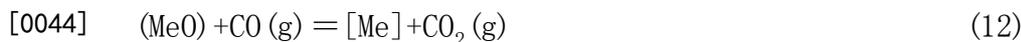
[0037] 综上,本发明中冶炼渣中损失的氧化态有价金属MeO与还原剂、石膏固废和 $\text{SO}_2$ 烟气在贫化过程中发生的总反应可以简要表述为:



[0040] 铜钴镍冶炼渣中铁氧化物和硅酸盐也会被还原硫化成 $[\text{FeS}]$ ,并进一步硫化渣中金属氧化物:



[0042] 强还原性气氛下,冶炼渣中金属氧化物(MeO)也会被还原成金属单质进入钼相:



[0045] 与申请人前期专利(公开号为CN104404259B)比较,本发明引入富 $\text{SO}_2$ 烟气后,炉渣贫化过程反应原理发生变化,同时单位质量冶炼渣中有价金属氧化物的还原—硫化回收所需石膏固废和碳质还原剂(反应(8)和(9))均较前期发明(反应(4)和(5))有显著降低,节能降耗效果突出。

[0046] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0047] 1、本发明将铜、钴、镍、铅、锌等硫化矿氧化脱硫所得的除尘后的富 $\text{SO}_2$ 烟气引入铜钴镍渣贫化工艺过程,搅动熔融冶炼渣。

[0048] 一方面,可以强化石膏固废( $\text{CaSO}_4$ )与冶炼渣间的还原—硫化反应,调控 $\text{CaSO}_4$ 定向分解产出 $\text{CaS}$ 同时,使 $\text{SO}_2$ 和 $\text{CaS}$ 高效协同硫化,提高铜钴镍冶炼渣内有价金属回收效率,促进有价金属富集回收,

[0049] 另一方面,可以使烟气内 $\text{SO}_2$ 参与硫化反应,将 $\text{SO}_2$ 转化进入贫化产物金属钼 $\text{MeS}$ ,促进硫资源再生。

[0050] 而且,本发明有效利用了硫化矿处理过程中产生的富 $\text{SO}_2$ 烟气,防止环境污染的同时创造经济效益,提供了一种 $\text{SO}_2$ 资源化回收利用新途径,避免传统酸浸处理造成的硫酸行业产能严重过剩的情况。

[0051] 2、本发明中的贫化产物会自然沉降、分层,分别从贫化炉排出,不需再经其他处理,即可一步获得金属钼和贫化渣,较传统炉渣缓冷—浮选技术,流程短,效率高。

[0052] 3、本发明克服了单纯焦炭+石膏贫化体系 $\text{N}_2$ 喷吹中的缺点,通过引入富 $\text{SO}_2$ 烟气,提供硫化气氛,可显著降低焦炭等还原剂的碳耗(约12%),同时取消 $\text{N}_2$ 喷吹,降低了能耗

(约20%)，减少了烟气量的排放，其中，贫化后烟气(含CO/CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>)可在密闭环境下得到高效处置。

### 附图说明

[0053] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图示出的结构获得其他的附图。

[0054] 图1为本发明利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法的流程示意图。

[0055] 图2为本发明实施例4中铜钴镍冶炼渣贫化后得到的金属铈相和贫化渣冷却后的实物图。

### 具体实施方式

[0056] 下面将结合本发明实施方式中的附图，对本发明实施方式中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施方式仅仅是本发明的一部分实施方式，而不是全部的实施方式。基于本发明中的实施方式，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施方式，都属于本发明保护的范围。

[0057] 并且，本发明各个实施方式之间的技术方案可以相互结合，但是必须是以本领域普通技术人员能够实现为基础，当技术方案的结合出现相互矛盾或无法实现时应当认为这种技术方案的结合不存在，也不在本发明要求的保护范围之内。

[0058] 当实施例给出数值范围时，应理解，除非本发明另有说明，每个数值范围的两个端点以及两个端点之间任何一个数值均可选用。除非另外定义，本发明中使用的所有技术和科学术语与本技术领域技术人员对现有技术的掌握及本发明的记载，还可以使用与本发明实施例中所述的方法、设备、材料相似或等同的现有技术的任何方法、设备和材料来实现本发明。

[0059] 如图1所示，本发明提供一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法，包括步骤：

[0060] S1，将固态或液态的冶炼渣置于贫化炉中，然后将所述贫化炉的炉内温度升温至1150~1450℃；并在升温前或升温后向所述贫化炉中加入碳质还原剂和石膏固废。

[0061] 可以理解的是，本发明可以通过调节并设置贫化炉控温程序，升温并将温度控制在在1150~1450℃范围内，进而保证炉内熔体处于熔融状态以及反应能够高效、充分地进行；

[0062] 优选的是，所述冶炼渣包括铜硫化矿冶炼渣、钴硫化矿冶炼渣、镍硫化矿冶炼渣、冰铜吹炼渣、钴冰铜吹炼渣、冰镍吹炼渣、红土矿还原熔炼渣和氧化铜矿还原熔炼渣中的一种或多种。

[0063] 本领域技术人员应当理解的是，所述冶炼渣包含铜、钴、镍三种有价金属中一种或多种。

[0064] 优选的是，所述贫化炉用于贫化所述冶炼渣，其可以包括电炉、反射炉、转炉、底吹炉、顶吹炉、侧吹炉以及缓冷渣包中的一种。

[0065] 优选的是,所述还原剂包括焦炭、粉煤和天然气中的一种或多种;所述碳质还原剂的总加入量为所述冶炼渣质量的6~25%。

[0066] 优选的是,所述石膏固废包括脱硫石膏、磷石膏、柠檬酸石膏、氟石膏、盐石膏、味精石膏、芒硝石膏、铜石膏和钛石膏中的一种或多种;所述石膏固废的总加入量为所述铜钴镍冶炼渣质量的8~35%。

[0067] 优选的是,在所述升温前向所述贫化炉中加入所述碳质还原剂和所述石膏固废的过程包括:将所述碳质还原剂与所述石膏固废混匀后同固态或液态炉渣一同加入贫化炉。

[0068] 当然,也可以先向贫化炉中加入固态或者液态冶炼渣,然后再往贫化炉中按比例投入压团、制粒后的碳质还原剂和石膏固废。

[0069] 可以理解的是,在实验室冶炼过程中,可以将冶炼渣以及石膏固废、还原剂先装入坩埚,再将所述坩埚置入半工业化贫化炉中处理,主要作用在于:一方面,坩埚材质耐高温、力学性能稳定,可以在高温冶炼过程中保护炉体,增长炉体使用寿命;另一方面,使用坩埚有利于炉中样品取放,方便实时检测。

[0070] 还可以理解的是,一般情况下,投入所述固态或液态炉渣以及压团、制粒后的所述还原剂以及所述石膏固废后,再升温至1150~1450℃,待温度恒定后,向贫化炉中鼓入富SO<sub>2</sub>烟气,具体详见步骤S2中说明。

[0071] S2,在完成所述升温后,向贫化炉中鼓入SO<sub>2</sub>,以搅动熔融状态的所述铜钴镍冶炼渣;所述鼓入过程中,所述炉内温度为1150~1450℃。

[0072] 优选的是,所述SO<sub>2</sub>的来源包括:将硫化矿氧化脱硫后得到的富SO<sub>2</sub>烟气。

[0073] 其中,所述硫化矿包括铜硫化矿、钴硫化矿、镍硫化矿、铅硫化矿和锌硫化矿中的一种或多种。

[0074] 优选的是,所述富SO<sub>2</sub>烟气的鼓入速度为0.2~1.2L/min,所述富SO<sub>2</sub>烟气的鼓入时间为50~100min,所述富SO<sub>2</sub>烟气中的SO<sub>2</sub>浓度为6%~35%。

[0075] 本领域技术人员应当理解的是,本申请实施例3、4、5、6中鼓入不同比例 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>和SO<sub>2</sub>中的一种或多种主要是为了模拟实际工况下烟气内SO<sub>2</sub>实际组成及浓度,即,实际富SO<sub>2</sub>烟气主要为N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>混合物或N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>混合物,其中,所述氧气可促进贫化过程中还原剂燃烧产生CO还原气体,有利于还原反应进行。

[0076] 作为本发明的另一加料方式,在所述升温后向所述贫化炉中加入所述碳质还原剂和所述石膏固废的过程还可以包括:以富SO<sub>2</sub>烟气为载体,向所述贫化炉内冶炼渣中鼓入所述碳质还原剂和所述石膏固废。

[0077] 在所述鼓入的过程中,将所述碳质还原剂和所述石膏固废以所述富SO<sub>2</sub>烟气为载体喷吹入所述贫化炉中,可以增大搅动幅度,加大三者与所述冶炼渣的接触面积,强化传质过程。

[0078] 需明确的是,无论是升温前加入碳质还原剂和石膏固废,然后在升温后鼓入SO<sub>2</sub>;还是升温后从鼓风口同时鼓入SO<sub>2</sub>和碳质还原剂、石膏固废,所述SO<sub>2</sub>都能够强烈搅动炉内熔体,从而以所述SO<sub>2</sub>、所述碳质还原剂和所述石膏固废搅动熔融状态的所述冶炼渣,实现促进传质、传热,提高反应效率的目的。

[0079] 另外,在鼓入所述碳质还原剂和所述石膏固废之前,可以将所述碳质还原剂和所述石膏固废进行200~900℃的预热处理。

[0080] 需要理解的是,预热处理仅仅是本发明的一个优选项,可以对所述碳质还原剂和所述石膏固废进行混合预热处理,也可以不进行预热处理,而是直接将冷料按预设比例混匀后以 $\text{SO}_2$ 为载体从鼓风口鼓入贫化炉中。

[0081] S3,在完成所述鼓入的操作后,将所述贫化炉的炉内温度保温1.5~4h,得金属铈相和贫化渣相;所述保温过程中,所述炉内温度为1150~1450℃。

[0082] 本领域技术人员应当理解的是,炉内反应后的熔融态冶炼渣,大部分生成并转化为铜钴镍硫化物,少量被还原为合金,二者在熔渣内不断聚集、沉降,最终形成金属铈相,汇聚在贫化炉底,与贫化渣相分离,其中,所述金属铈相主要包括硫化铁、硫化铜、硫化镍和硫化钴,所述贫化渣相主要包括铁橄榄石、铁钙辉石和硅灰石。

[0083] 优选的是,所述步骤S3还包括:将所述金属铈相送至有价金属回收系统;通过所述贫化炉的放渣口排出所述贫化渣相,所述贫化渣相可用作建材或路基原料。

[0084] 可以理解的是,所述金属铈相可以通过虹吸口放出;具体过程为:完成保温、静置操作后,从虹吸口排出分离完毕后的下层金属铈相,再从排渣口排出上层贫化渣相,其中,所述贫化渣相以及所述金属铈相在排出时均为熔融态。

[0085] 具体地,所述有价金属回收系统可以为火法吹炼系统,通过将所述金属铈相送入火法吹炼系统进行冶炼,用喷枪将高压、高速的工业纯氧或空气喷吹熔体,使杂质氧化成浮渣和气体(如二氧化硫)分离或逸出,而获得较纯的有价金属,以进一步实现回收有价金属的目的;所述金属铈相也可以通过湿法浸出系统进一步回收有价金属。

[0086] 为了便于本领域技术人员对本发明做进一步理解,现举例说明:

[0087] 实施例1

[0088] 取国内某厂冰铜吹炼渣,其组成(wt%)为:Cu 4.05、Fe 39.03、Pb 0.33、Zn 2.80、As 0.31、 $\text{SiO}_2$  21.65、CaO 2.56、Ag 10.58g/t, Au 5.15g/t,记为冶炼渣A;

[0089] 取国内某厂脱硫石膏固废,其中,所述脱硫石膏固废中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数大于95%,记为石膏固废A;

[0090] 取国内某炼铁厂冶金焦炭,其组成(wt%)为:固定碳84.25、挥发分4.89、灰分10.86;其中,挥发分中硫、氮元素组成(wt%)为:S 1.59、N 0.79,记为还原剂A。

[0091] 根据本发明提供的一种利用富 $\text{SO}_2$ 烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法进行下述操作,具体为:

[0092] 以500g冶炼渣A为基准,将质量分数为15%的石膏固废A与质量分数为8%的还原剂A(均为相对冶炼渣A的质量分数)混匀压团、制粒,然后与500g 冶炼渣A混合装入坩埚内;再将坩埚置于贫化炉内,升温并恒定至1350℃后,向坩埚内的熔体中鼓入0.2L/min的 $\text{SO}_2$ 气体1h,再保温静置1.5h,即得金属铈相和贫化渣相。

[0093] 经测定和计算:本实施例的金属铈相中,铜、铅、锌、金、银回收率分别可达95.1%、89.4%、78.5%、99.2%和98.8%。

[0094] 实施例2

[0095] 取国内某铜硫化矿冶炼渣,化学组成(wt%)为:Cu 1.7、Co 0.15、Ni 0.08、Fe 35.45、 $\text{SiO}_2$  32.56、CaO 3.56、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.12、Ag 11.92g/t, Au 27.73g/t,记为冶炼渣B;

[0096] 取国内某化工厂磷石膏,其中,所述磷石膏(干基)中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数大于96%,记为石膏固废B;

[0097] 取国内某炼铁厂冶金焦炭,其化学组成(wt%)为:固定碳87.45、挥发分4.89、灰分7.66;其中,挥发分中硫、氮元素的组成(wt%)为:S 0.95、N 0.56,记为还原剂B。

[0098] 根据本发明提供一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法进行下述操作,具体为:

[0099] 以500g冶炼渣B为基准,将质量分数为12%的石膏固废B与质量分数为10%的还原剂B(均为相对冶炼渣B的质量分数)混匀压团、制粒,然后与500g 冶炼渣B混合装入坩埚内;再将坩埚置于贫化炉内,将贫化炉升温并恒定至1250℃后,向坩埚内的熔体内鼓入0.3L/min的SO<sub>2</sub>气体50min,再保温静置2 h,即得金属铕相和贫化渣相。

[0100] 经测定和计算:本实施例的金属铕相中,铜、钴、镍、金、银回收率分别可达93.14%、92.21%、89.45%、98.5%和97.4%。

[0101] 实施例3

[0102] 取国内某钴冰铜吹炼渣,化学组成(wt%)为:Cu 5.32,Co 1.45,Ni 1.09, Fe 47.56,S 0.34,SiO<sub>2</sub> 27.23,CaO 2.56,Au 184g/t,Ag 289g/t。记为冶炼渣 C;

[0103] 取国内某厂钛石膏,其化学组成(wt%)为:CaO 35.2,SO<sub>3</sub> 38.4,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.4, SiO<sub>2</sub> 4.5,TiO<sub>2</sub> 2.59,记为石膏固废C;

[0104] 取国内某炼铁厂粉煤,其化学组成(wt%)为:固定碳78.25;其中,粉煤中氢、硫、氮元素组成(wt%)为:H 6.12,S 2.45,N 0.56,记为还原剂C。

[0105] 根据本发明提供一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法进行下述操作,具体为:

[0106] 以500g冶炼渣C为基准,将质量分数为23%的石膏固废C与质量分数为16%的还原剂C(均为相对冶炼渣C的质量分数)混匀,再与500g冶炼渣C 混匀置于坩埚内,将坩埚置于贫化炉内升温并恒定至1200℃后,向坩埚内的熔体中鼓入0.8L/min的N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub>为0.6:0.2L,以模拟富SO<sub>2</sub>烟气内SO<sub>2</sub>浓度为25%)混合气体80min,再保温静置2.5h,即得金属铕相和贫化渣相。

[0107] 经测定和计算,本实施例的金属铕相中,铜、钴、镍、金、银回收率分别可达90.45%、91.34%、87.56%、98.5%和96.8%。

[0108] 实施例4

[0109] 将冶炼渣A、B、C按1:1:1的质量比混合,得混合冶炼渣;将石膏固废B、C按1:1的质量比混合,得混合石膏固废;将还原剂A、B按1:1的质量比混合,得混合还原剂;

[0110] 根据本发明提供一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法进行下述操作,具体为:

[0111] 以600g混合冶炼渣为基准,将质量分数为28%的混合石膏固废和质量分数为20%的混合还原剂(均为相对混合冶炼渣的质量分数)混匀,再与600g 混合冶炼渣混匀置于坩埚内;坩埚放入贫化炉内升温并恒定至1400℃后,向坩埚内的熔体中鼓入1L/min的N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub>为0.9:0.1L,以模拟富SO<sub>2</sub>烟气内SO<sub>2</sub>浓度为10%)混合气体90min,再保温静置3h,即得金属铕相和贫化渣相;其中,冷却后的金属铕和贫化渣如图2所示。

[0112] 经测定和计算,本实施例的金属铕相中,铜、钴、镍、金、银回收率分别可达93.94%、93.57%、90.15%、97.5%和98.8%。

[0113] 实施例5

[0114] 将冶炼渣A、C按1:1质量比混合,得混合冶炼渣;同时将石膏固废A、C按照质量比1:1混合,得混合石膏固废;将还原剂A、C质量比1:1混合,得混合还原剂;

[0115] 根据本发明一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法,进行下述操作,具体为:

[0116] 向坩埚内中投入所述混合冶炼渣500g,并将贫化炉升温并恒定至1150℃,再以1.2L/min的N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub>为1.0:0.2L,以模拟富SO<sub>2</sub>烟气内SO<sub>2</sub>浓度为16.7%)混合气体为载体向冶炼渣熔体中鼓入质量分数为25%的混合石膏固废和质量分数为18%(均为相对所述混合冶炼渣的质量分数)混合还原剂,鼓气时间100min,再保温静置2.5h,即得金属铈相和贫化渣相。

[0117] 经测定和计算,铜、钴、镍、金、银回收率分别可达92.45%、92.85%、91.56%、96.42%和97.87%。

[0118] 实施例6

[0119] 将冶炼渣B、C按1:1质量比混合,得混合冶炼渣;同时将石膏固废B、C按照质量比1:1混合,得混合石膏固废;将还原剂A、B质量比1:1混合,得混合还原剂;

[0120] 根据本发明一种利用富SO<sub>2</sub>烟气与石膏固废协同贫化冶炼渣的方法,进行下述操作,具体为:

[0121] 向坩埚中投入所述混合冶炼渣500g,并将贫化炉升温并恒定至1250℃,再以1.1L/min的N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub>为0.25:0.5:0.35L,以模拟富SO<sub>2</sub>烟气内SO<sub>2</sub>浓度为31.8%)混合气体为载体向井式炉坩埚内熔体中鼓入质量分数为10%的混合石膏固废和质量分数为14%(均为相对所述混合冶炼渣的质量分数)混合还原剂,鼓气时间70min,再保温静置1.5h,即得金属铈相和贫化渣相。

[0122] 经测定和计算,铜、钴、镍、金、银回收率分别可达91.58%、93.47%、92.63%、95.75%和96.52%。

[0123] 本发明的上述技术方案中,以上仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是在本发明的技术构思下,利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构变换,或直接/间接运用在其他相关的技术领域均包括在本发明的专利保护范围。

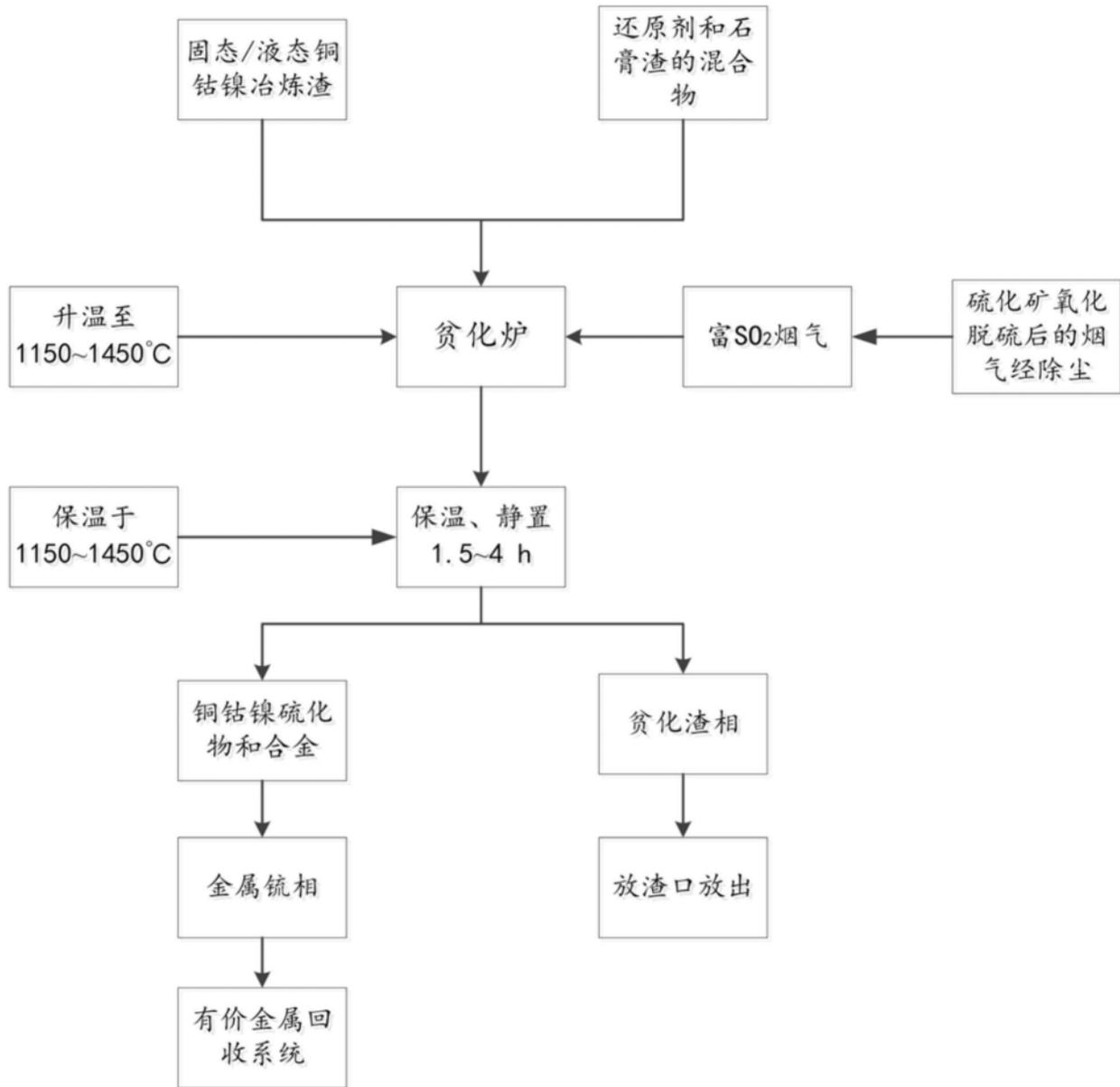


图1



图2