

熔池熔炼—连续烟化法 处理有色金属复杂物料

雷 霆 王吉坤 著

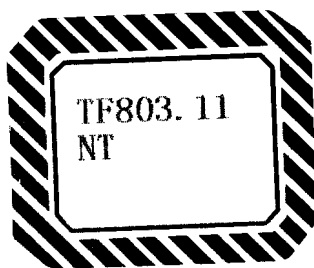


冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

熔池熔炼—连续烟化法处理 有色金属复杂物料

雷 霆 王吉坤 著



北 京
冶金工业出版社
2008

TF803.11
NT

内 容 简 介

本书共 19 章,第 1 章概论;第 2 章国内锡冶炼技术概况;第 3 章国外锡冶炼技术概况;第 4 章高钨电炉锡渣特性;第 5 章高钨电炉锡渣液态烟化小型试验;第 6 章熔池熔炼—连续烟化法处理高钨电炉锡渣工业试验;第 7 章烟化渣特性;第 8 章烟化泡沫渣特性;第 9 章炉渣渣型;第 10 章锑及其主要化合物的性质;第 11 章国内锑冶炼技术概况;第 12 章国外锑冶炼技术概况;第 13 章熔池熔炼—连续烟化法处理低品位锑矿的可行性;第 14 章熔池熔炼—连续烟化法处理低品位锑矿工业试验;第 15 章烟化法锑氧粉的还原熔炼;第 16 章铅冶炼技术概况;第 17 章炼铅炉渣的处理方法;第 18 章烟化法处理含锑鼓风炉炼铅炉渣;第 19 章烟化法处理含铜鼓风炉炼铅炉渣。

本书可供从事有色金属冶炼,尤其是从事锡、锑、铅、锌、锕、钢等有色金属冶炼的科研单位、生产企业的工程技术人员参考,也可供大专院校的教师和学生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

熔池熔炼—连续烟化法处理有色金属复杂物料/雷霆,
王吉坤著. —北京:冶金工业出版社,2008. 4

ISBN 978-7-5024-4479-2

I. 熔… II. ①雷… ②王… III. 有色金属冶金—炉渣
烟化(冶金) IV. TF803. 11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 026417 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 张媛媛 版式设计 张 青

责任校对 侯 璐 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4479-2

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008 年 4 月第 1 版;2008 年 4 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32;15.5 印张;414 千字;479 页;1-3000 册

48.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

熔池熔炼工艺(Bath Smelting Process)是重有色金属火法冶金中正在研究和发展的很有前途和应用范围很广的一种熔炼工艺。该工艺与其他工艺相比,明显地具有流程短、备料工序简单、冶炼强度大、炉床能力高、节约能耗、控制污染、炉渣易于得到贫化和机械烟尘率低等一系列优点,从而获得了普遍重视。

“熔池熔炼”这一概念,实际上很早就已经在重有色金属冶炼工艺中得到了广泛的运用,如我们所熟知的铜铕、镍铕转炉吹炼,加拿大发明的诺兰达法(Noranda),日本的三菱法(Mitsubishi)以及我国研究成功的“白银炼铜法”(Baiyin Copper Smelting Process),处理炼铅鼓风炉炉渣的铅铕烟化法(Fuming Process),炼锡富渣以及富中矿的烟化法等,均属于熔池熔炼的范畴及在工业中实际应用的典范。QSL 炼铅法,澳大利亚赛罗熔炼法(Sirosmelt Process)也是熔池熔炼的一种运用。

烟化炉烟化法是典型的“熔池熔炼”,已有 50 多年的历史,在我国工业生产中的运用已超过 40 余年,广泛而成功地用于炼铅炉渣的烟化和富锡渣以及富锡中矿的烟化处理,以便回收其中易挥发的有价金属,如 Pb、Zn、Sn、Bi、Cd、Ge 等。

针对高钨电炉锡渣熔点高、黏度大,不易处理的状况和我国锡挥发熔炼工艺中存在的主要问题,在查阅大量文献的基础上,我们完成了云南省自然科学基金项目“烟化法处理高钨、高硅电炉锡渣时钨、硅等的行为研究”、“烟化法锡氧粉还原反应机理及渣型研究”、云南省“九五”科技攻关项目“熔池熔炼一连

续烟化法处理中低品位锑矿工业性试验研究”等课题,承担了云南省经济委员会关于“云南省锑产业发展研究”、云南省“十一五”重点科技攻关项目“光纤用四氯化锑产品开发”及横向项目“含铜鼓风炉炼铅炉渣处理工艺研究”等课题。本书正是在总结以上工作经验的基础上撰写而成的。

在上述历时 10 余年的各项课题研究中,在不同阶段,参加此项研究工作的有罗振乾教授、陈中华高级工程师、柯金星高级工程师、李长伟工程师、季龙官高级工程师、陶佑吉高级工程师、左发春高级工程师、姜家媛高级工程师、陈福亮高级工程师、张红耀高级工程师、王昭云高级工程师、李和平高级工程师、杨家明高级工程师、陈昆工程师、陈新工程师、柯昱工程师等课题组同仁,他们参与了试料的测试、小型试验、工业试验的设备安装、调试、投料试车等大量的工作,提出了许多好的建议,李永佳博士收集了大量资料并校核了全书,王振东硕士参与了实验室研究工作,在此一并表示感谢!

对云南冶金集团总公司,昆明理工大学,云南省科技厅自然科学基金处、工业及高新技术处,云南省经委重工处等单位的领导给予的大力支持,表示衷心感谢!

由于编写时间较为仓促,加之学识所限,书中不妥之处,恳请读者不吝赐教。

作 者

2007 年 10 月

目 录

1 概 论	1
1.1 熔池熔炼工艺的技术特点	1
1.2 烟化法简介	3
1.3 熔池熔炼—连续烟化法的优越性	5
2 国内锡冶炼技术概况	8
2.1 简述	8
2.2 锡及其主要化合物的物理化学性质	8
2.2.1 金属锡的主要物理化学性质	9
2.2.2 锡的氧化物	13
2.2.3 锡的硫化物	14
2.2.4 锡的氯化物	15
2.2.5 锡的无机盐	17
2.3 国内锡冶炼技术概述	19
2.4 锡精矿的焙烧	20
2.5 锡精矿的还原熔炼	22
2.5.1 反射炉还原熔炼法	22
2.5.2 电炉熔炼法	26
2.5.3 奥斯麦特熔炼技术	29
2.6 锡炉渣的处理	33
2.7 粗锡的火法精炼	36
2.7.1 熔析法、凝析法除铁、砷	38
2.7.2 加铝除砷、锑	41
2.7.3 加硫除铜	42

2.7.4	结晶分离法除铅、铋	42
2.7.5	氯化法除铅	43
2.7.6	加碱金属除铋	44
2.7.7	真空蒸馏法除铅、铋	45
2.8	锡的电解精炼	46
2.8.1	粗锡电解精炼	47
2.8.2	焊锡电解精炼	50
2.9	国内各主要炼锡厂锡冶炼工艺流程	52
3	国外锡冶炼技术概况	63
3.1	概述	63
3.2	锡精矿的还原熔炼	64
3.2.1	反射炉熔炼	64
3.2.2	电炉熔炼	67
3.2.3	短窑熔炼	70
3.2.4	鼓风炉熔炼	71
3.2.5	奥斯麦特熔炼	71
3.3	粗锡的精炼	72
3.4	国外炼锡厂主要工艺流程	73
4	高钨电炉锡渣特性	87
4.1	简述	87
4.2	试验方法和设备	87
4.2.1	黏度测定	87
4.2.2	熔点测定	88
4.2.3	X射线衍射,电子探针等分析	88
4.3	高钨电炉锡渣化学分析	88
4.4	钨对电炉锡渣熔化温度的影响	89
4.5	钨对电炉锡渣黏度的影响	90
4.6	硅对电炉锡渣熔化温度、黏度的影响	91

4.7	高钨电炉锡渣 X 射线衍射分析	92
4.8	高钨电炉锡渣显微镜鉴定及各相共存关系	93
4.9	高钨电炉锡渣电子探针分析	97
4.10	高钨电炉锡渣中主元素在各相中的分配计算	100
4.11	小结	102
5	高钨电炉锡渣液态烟化小型试验	103
5.1	试验理论依据	103
5.1.1	渣型选择	103
5.1.2	烟化法硫化挥发基本原理	108
5.2	试验方法和设备	117
5.3	小型试验内容、结果和讨论	118
5.3.1	炉渣流动性	118
5.3.2	炉渣熔点测定	119
5.4	小结	120
6	熔池熔炼—连续烟化法处理高钨电炉锡渣工业试验	121
6.1	试料的理化性质	121
6.2	试验工艺流程	122
6.2.1	熔池熔炼试验工艺流程	122
6.2.2	各工序操作要点	124
6.3	工业试验的主要设备选型及计算	125
6.3.1	烟化炉工序	125
6.3.2	粉煤制备工序	127
6.3.3	收尘工序	127
6.4	试验内容、结果和讨论	127
6.4.1	合理渣型试验	128
6.4.2	风煤比试验	128
6.4.3	吹炼时间试验	129
6.4.4	试验结果	130

6.5 小结	131
7 烟化渣特性	132
7.1 烟化渣化学分析	132
7.2 烟化渣 X 射线衍射分析	133
7.3 烟化渣显微镜鉴定及各相共存关系	134
7.4 烟化渣电子探针分析	137
7.5 烟化渣中主元素在各相中的分配计算	140
7.6 小结	143
8 烟化泡沫渣特性	144
8.1 烟化泡沫渣化学分析	144
8.2 烟化泡沫渣的 X 射线衍射分析	145
8.3 烟化泡沫渣显微镜鉴定	146
8.4 烟化泡沫渣电子探针分析	146
8.5 烟化泡沫渣的发泡性能	149
8.6 小结	151
9 炉渣渣型	153
10 锑及其主要化合物的性质	159
10.1 概述	159
10.2 锑的物理化学性质	162
10.2.1 锑的物理性质	162
10.2.2 锑的化学性质	164
10.3 锑的硫化物	165
10.3.1 三硫化锑(Sb_2S_3)	165
10.3.2 五硫化锑(Sb_2S_5)	169
10.4 锑的氧化物	169
10.4.1 三氧化锑(Sb_2O_3)	169
10.4.2 四氧化锑(Sb_2O_4)	173

10.4.3	五氧化锑(Sb_2O_5)	174
10.5	锑的卤化物	175
10.6	锑的氢化物	178
10.7	锑的金属间化合物	179
10.8	锑的无机盐	180
10.9	锑的有机化合物	181
11	国内锑冶炼技术概况	182
11.1	国内锑冶炼现状	182
11.2	火法炼锑工艺	185
11.2.1	硫化锑矿石及精矿的挥发焙烧(熔炼)简介	185
11.2.2	直井炉挥发焙烧	187
11.2.3	沸腾炉挥发焙烧	196
11.2.4	飘悬焙烧	198
11.2.5	鼓风炉挥发熔炼	200
11.2.6	氧化锑的还原熔炼	206
11.2.7	硫化锑精矿的直接熔炼	211
11.3	湿法炼锑	212
11.3.1	硫化锑精矿的浸出	213
11.3.2	浸出液电积	214
11.4	锑的精炼	216
11.4.1	锑的火法精炼	216
11.4.2	锑的水溶液电解精炼	218
11.4.3	锑的熔盐电解精炼	219
11.5	工业锑品的生产	220
11.5.1	生锑的生产	221
11.5.2	锑白的生产	221
11.5.3	金黄锑生产	226
11.5.4	施里普盐生产	226
11.5.5	高纯锑生产	226

11.6 国内主要的锑冶炼工艺流程·····	227
12 国外锑冶炼技术概况·····	232
12.1 国外锑冶炼现状·····	232
12.2 回转窑挥发焙烧·····	236
12.3 沸腾炉挥发焙烧和烧结机挥发焙烧·····	238
12.4 漩渦炉挥发焙炼·····	239
12.5 氧化锑的还原熔炼和粗锑的精炼·····	242
12.6 连续浸出湿法炼锑·····	243
12.7 锑白的生产·····	245
13 熔池熔炼—连续烟化法处理低品位锑矿的可行性·····	250
13.1 我国锑的冶炼工艺流程·····	250
13.2 采用熔池熔炼工艺处理锑矿的可行性·····	253
13.2.1 锡的烟化挥发与锑的烟化挥发·····	253
13.2.2 沉没熔炼处理锑矿扩大试验·····	254
13.3 工业试验工艺流程·····	256
13.4 工艺流程的主要设备和尺寸·····	258
13.5 小结·····	258
14 熔池熔炼—连续烟化法处理低品位锑矿工业试验·····	259
14.1 试料的理化性质·····	259
14.2 熔池熔炼—连续烟化法处理低品位锑矿原理·····	260
14.3 渣型选择·····	261
14.4 配料计算·····	262
14.5 试验内容、结果和讨论·····	264
14.5.1 设备的无负荷及满负荷试运行·····	264
14.5.2 冷料开炉试验·····	264
14.5.3 合理渣型试验·····	265
14.5.4 风煤比试验·····	265

14.5.5	吹炼时间试验	266
14.5.6	处理量试验	267
14.5.7	综合条件试验	267
14.6	主要技术经济指标	268
14.6.1	炉床处理能力	268
14.6.2	入炉锑矿石含锑品位	268
14.6.3	煤耗	268
14.6.4	锑的挥发率	268
14.6.5	渣含锑	270
14.6.6	锑氧粉含锑量	270
14.6.7	铁矿石和石灰石用量	270
14.7	经济效益初步评价	271
14.8	小结	273
15	烟化法锑氧粉的还原熔炼	274
15.1	简述	274
15.2	烟化法锑氧粉还原熔炼试验	275
15.2.1	试验设备和方法	275
15.2.2	物料性质	276
15.2.3	配料原则	278
15.2.4	烟化法锑氧粉还原反应的热力学及渣型	279
15.2.5	试验内容、结果及讨论	286
15.3	还原熔炼后的锑渣特性	292
15.3.1	研究方法和设备	292
15.3.2	还原熔炼后的锑渣熔点分析	293
15.3.3	锑渣的 X 射线衍射分析	294
15.3.4	锑渣中各物相相对百分含量	295
15.3.5	锑渣的电子探针分析	296
15.3.6	锑渣的渣相鉴定	300
15.3.7	锑渣的物相分析小结	300

15.4	小结	301
16	铅冶炼技术概况	302
16.1	概述	302
16.2	铅及其主要化合物的性质	304
16.2.1	铅的性质	304
16.2.2	铅主要化合物的性质	305
16.3	铅的冶炼方法	308
16.4	烧结焙烧—鼓风炉还原熔炼法	310
16.4.1	硫化铅精矿的烧结焙烧	310
16.4.2	铅烧结块的鼓风炉熔炼	320
16.5	硫化铅精矿的直接熔炼法	333
16.5.1	氧气底吹炼铅法	335
16.5.2	基夫赛特炼铅法	339
16.5.3	富氧顶吹炼铅法	341
16.5.4	倾斜式旋转转炉法	350
16.6	湿法炼铅工艺	351
16.7	粗铅精炼	354
17	炼铅炉渣的处理方法	362
17.1	概述	362
17.2	炼铅炉渣的组成	362
17.3	回转窑法处理炼铅炉渣	364
17.4	电热法处理炼铅炉渣	365
17.5	烟化法处理炼铅炉渣	367
17.5.1	烟化法处理炼铅炉渣的工艺过程	367
17.5.2	烟化法处理炼铅炉渣的燃料与还原剂	369
17.5.3	烟化法处理炼铅炉渣的产物	372
17.5.4	烟化法处理炼铅炉渣的余热利用及 自动化控制	373

17.5.5	烟化法处理炼铅炉渣的影响因素	374
17.5.6	处理炼铅炉渣的烟化炉及风口结构	375
17.5.7	处理炼铅炉渣烟化炉的技术条件和主要指标	377
18	烟化法处理含锆鼓风炉炼铅炉渣	379
18.1	概述	379
18.2	锆的主要用途	380
18.2.1	锆在电子工业领域中的应用	381
18.2.2	锆在红外光学领域中的应用	381
18.2.3	锆在光纤通讯领域中的应用	383
18.2.4	锆在化工、轻工领域的应用	384
18.2.5	锆在食品领域中的应用	384
18.2.6	锆用于制备锆系合金	386
18.3	锆及其主要化合物的性质	387
18.3.1	锆的物理化学性质	387
18.3.2	锆的硫化物	391
18.3.3	锆的氧化物	395
18.3.4	锆的卤化物	402
18.3.5	锆的氢化物	403
18.3.6	锆的硒、碲化合物	405
18.4	锆资源	405
18.4.1	煤中锆资源	406
18.4.2	铅锌矿中锆资源	413
18.5	锆的提取方法	416
18.5.1	锆提取的原则流程	416
18.5.2	从几种有代表性的原料中提取锆的方法	416
18.6	含锆铅锌矿提锆工艺	421
18.6.1	铅锌矿的鼓风炉生产工艺	421
18.6.2	烟化炉工艺流程	427

18.6.3	锗在铅锌冶炼流程中的分布	428
18.6.4	锗铁渣和含锗烟尘的处理	430
18.6.5	从丹宁锗回收锗	430
18.6.6	锗精矿的处理流程	431
18.6.7	火法—湿法联合工艺处理锗氯化蒸馏残渣	431
19	烟化法处理含铟鼓风炉炼铅炉渣	435
19.1	概述	435
19.2	铟及其主要化合物的性质	436
19.2.1	铟的物理性质	436
19.2.2	铟的化学性质	437
19.2.3	铟的氧化物	438
19.2.4	铟的氢氧化物	438
19.2.5	铟的硫化物	439
19.2.6	铟的卤化物	439
19.2.7	铟的其他化合物	440
19.3	铟资源	442
19.4	铟的提取方法	444
19.4.1	铟在有色金属冶炼过程中的行为	444
19.4.2	铟的提取方法	446
19.5	烟化法处理含铟鼓风炉炼铅炉渣	450
19.5.1	试料性质和试验装置	450
19.5.2	I类含铟鼓风炉炼铅炉渣的烟化试验	456
19.5.3	II类含铟鼓风炉炼铅炉渣的烟化试验	464
19.5.4	小结	472
	参考文献	473

1 概 论

1.1 熔池熔炼工艺的技术特点

熔池熔炼工艺(Bath Smelting Process),是当前重有色金属火法冶金中正在研究和发展的很有前途和应用范围很广的一种新的熔炼工艺。

熔池熔炼工艺的技术特点是向熔池内部鼓入空气、富氧空气、工业纯氧或空气与燃料的混合气体,使熔体呈剧烈的沸腾状态,此时当炉料从炉顶以各种不同的方式加入熔池表面时,炉内液、固、气三相充分接触,为反应的传热、传质创造了极为有利的条件,促使反应的热力学和动力学条件达到较为理想的状态而使反应迅速进行。在熔炼过程中充分利用了矿石的内能(铁、硫等成分的反应热),使其向自热熔炼和降低能耗方向发展。

熔池熔炼工艺与其他方法相比,明显地具有流程短、备料工序简单、冶炼强度大、炉床能力高、节约能耗、控制污染、炉渣易于得到贫化等一系列优点,从而获得了普遍重视。

“熔池熔炼”这一概念,实际上很早就已经在重有色金属冶炼工艺中得到了广泛的运用。其最早的应用可追溯到 19 世纪末和 20 世纪初,将转炉吹炼铜锍和烟化炉贫化熔炼铅鼓风炉渣先后用于工业生产。此外,如我们所熟知的镍锍转炉吹炼,加拿大发明的诺兰达法(Noranda),日本的三菱法(Mitsubishi)以及我国研究成功的“白银炼铜法”(Baiyin Copper Smelting Process),处理炼铅鼓风炉炉渣的铅锌烟化法(Fuming Process),炼锡富渣以及富中矿的烟化法,等等,均属于熔池熔炼的范畴以及在工业生产中实际应用的典范。QSL 炼铅法,澳大利亚赛罗熔炼法(Sirosmelt Process)等也是熔池熔炼的一种运用。

近几十年来,在有色金属火法冶炼技术方面,世界各国开发出的新冶炼工艺主要有:用于冶炼铜和镍的奥托昆普(Outokumpu)闪速熔炼(Flash Smelting)技术,三菱(Mitsubishi)熔炼技术(铜冶炼),诺兰达(Noranda)熔池熔炼技术(铜),顶吹旋转转炉技术(铜、镍和铅),采用含氧燃料的反射炉冶炼技术(铜、镍),电炉熔炼技术(铜和镍),帝国熔炼技术(锌),炼铅的 QSL(Queneau-Schuhmann-Lurgi)工艺,炼铜的肯那库—奥托昆普(Kennecott-Outokumpu)固体铜铕闪速—转换工艺,处理铜、镍、锡等复杂物料的奥斯麦特(Ausmelt)工艺,Contop 炼铜工艺,基夫赛特(Kivcet)炼铅工艺、瓦纽科夫(Vanyukov)熔池熔炼工艺以及在我国已成功投入工业应用的艾萨(ISA)炼铜工艺和富氧顶吹熔炼—鼓风机还原炼铅工艺(ISA-YMG 法)等。

熔池熔炼按反应气体鼓入熔体的方式,分为侧吹、顶吹和底吹 3 种类型:

(1) 侧吹:富氧空气直接从设于侧墙而埋入熔池的风嘴鼓入铜铕—炉渣熔体内,未经干燥的精矿与熔剂加到受鼓风强烈搅拌的熔池表面,然后浸没于熔体之中,完成氧化和熔化反应。属于侧吹熔池熔炼的有白银炼铜法、诺兰达法(Noranda)、瓦纽科夫(Vanyukov)熔炼法等炼铜方法。

(2) 顶吹:喷枪从炉顶往炉内插入,喷枪出口浸没于熔体之中或距熔池液面一定高度。根据冶金反应的需要,喷入还原性或氧化性气体,在湍动的熔池内完成还原或氧化反应。属于顶吹的有艾萨熔炼法(Isasmelt)、三菱法和顶吹旋转转炉法等炼铜、炼镍、炼铅方法。

(3) 底吹:喷枪由炉底往炉内插入,浸没于熔体中,如一步炼铅的 QS 法,采用卧式长形圆筒反应器,在用隔墙分开的氧化段和还原段都设有数个底吹喷嘴。在氧化段喷吹氧气,使硫化铅精矿氧化成金属铅和高铅(锌)炉渣;在还原段,喷吹氧气和还原剂(粉煤和天然气)贫化炉渣,回收铅、锌。