[19]中华人民共和国专利局　　[11] 授权公告号 CN 1030400C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92101302.7

[51]Int.Cl[6]
C22B 5/12

[45]授权公告日 1995 年 11 月 29 日

[24]颁证日 95.4.14
[21]申请号 92101302.7
[22]申请日 92.3.5
[30]优先权
[32]91.3.16 [33]DE[31]P4108687.2
[73]专利权人 金属股份有限公司　　地址 联邦德国法兰克福
[72]发明人 卢茨·戴宁格尔
[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 刘国平

说明书页数:　　附图页数:

[54]发明名称 炉渣中有色金属氧化物的还原方法

[57]摘要

在含有色金属氧化物的、位于相应有色金属氧化物的液相金属层上的、以及位于相应有色金属的液相金属层上的液体炉渣或熔融盐的还原过程中，含碳还原剂和含氧气体通过喷嘴射入金属层中。为改善还原剂的气化，所选择的该金属层的高度应使还原剂在进入炉渣层之前至少有 50%在金属层中反应生成了 CO 和 H_2。

权　利　要　求　书

1、一种含有有色金属氧化物、位于相应的有色金属的液相金属层上的液相炉渣或熔融盐的还原方法，其中含碳还原剂和含氧气体通过喷嘴注入金属层中，其特征在于，所选择的金属层高度使还原剂在进入炉渣层之前至少有50%在金属层中反应生成了CO和可任意选择的H_2。

2、按照权利要求1所述的方法，其特征在于，至少80%以上的还原剂在金属层中发生了反应。

3、按照权利要求2所述的方法，其特征在于，至少90%以上的还原剂在金属层中发生了反应。

4、按照权利要求1或2或3所述的方法，其特征在于，部分所述的还原剂在金属层中燃烧生成了CO_2和H_2O，所产生的热量基本补偿了注射还原剂时在金属层中所消耗的热量。

5、按照权利要求1或2或3所述的方法，其特征在于，注射甲烷作为还原剂，加入氧气和/或水蒸气加速甲烷的裂解。

6、按照权利要求4所述的方法，其特征在于，注射甲烷作为还原剂，加入氧气和/或水蒸气加速甲烷的裂解。

7、按照权利要求1或2或3所述的方法，其特征在于，在QSL反应器的还原段内底部加料的喷嘴上的铅层的高度至少为4厘米。

8、按照权利要求4所述的方法，其特征在于，在QSL反应器的还原段内底部加料的喷嘴上的铅层的高度至少为4厘米。

9、按照权利要求5所述的方法，其特征在于，在QSL反应器的还原段内底部加料的喷嘴上的铅层的高度至少为4厘米。

10、按照权利要求6所述的方法，其特征在于，在QSL反应器的还原段内底部加料的喷嘴上的铅层的高度至少为4厘米。

11、按照权利要求7所述的方法，其特征在于，在QSL反应器的还原段内底部加料的喷嘴上的铅层的高度超过10厘米。

12、按照权利要求8或9或10所述的方法，其特征在于，在QSL反应器的还原段内底部加料的喷嘴上的铅层的高度超过10厘米。

说　　明　　书

炉渣中有色金属氧化物的还原方法

本发明涉及含有色金属氧化物的、 位于相应有色金属的液相金属层之上的液体炉渣或熔融盐的还原方法， 该方法中含碳还原剂和含氧气体通过喷嘴被射入上述金属层中。

许多有色冶金的火冶法工艺过程都涉及到含较高的有色金属氧化物的炉渣的形成， 若想回收这些有色金属就必须还原炉渣中的有色金属氧化物。 为了进行还原反应需往炉渣中引入还原性物质。 还原出的有色金属或是作为液相沉降下来， 或是被蒸发出去。还原剂包括固态、 气态或液态的含碳物质， 它们和含氧气体一起由喷嘴或喷枪注入炉渣层中。 固态还原剂包括细粒煤或焦炭。 天然气主要用做气体还原剂，轻燃料油主要用做液体还原剂。 还原剂与氧气反应生成CO和H_2， 由此进行还原反应。

美国专利USP4，266，971和USP4，895，595报导了在长条卧式反应器中从硫化物矿石直接回收铅的QSL方法，该方法中在氧化段中得到金属铅和高PbO含量的炉渣相， 在还原段通过底部加料的喷嘴射入一种固态或气态还原剂和一种含氧气体到炉渣相中， 这样第二次生成的铅立刻流进还原段； 并在此与第一次生成的铅汇合。

美国专利USP3，663，207披露了一种在长条卧式反应器中直接回收铅的方法， 该方法中， 高ZnO含量的炉渣流入长条卧式反应的炉渣段中， 天然气或细粒煤作为还原剂被通过装在侧面的喷嘴注射进炉渣中， 使ZnO和残余的PbO被还原并挥发出来。

美国专利USP4，741，770披露了一种加工主要含锌同时也含铅和铜的混合硫化物精矿的方法，在氧化段中维持富氧化铜的冰铜（matte）相，已装入的精矿与注入的氧气反应生成含ZnO和PbO的炉渣，在还原段从侧面的喷嘴射入煤和氧气到上述炉渣中，结果锌和铅被挥发出去。

美国专利USP4，362，561披露了一种方法，该方法中硫化物矿物可在旋流熔炼炉中熔融，再输送到长条反应器的氧化段内，还原气体通过还原段中的喷枪吹入炉渣中，例如，丙烷和氧气可用做这一目的。

美国专利USP3，832，163的方法中硫化铜矿石装入长条反应器内氧化段的熔炼池中熔化，同时空气被注入池内，此法中还原气体是通过侧面放置的喷嘴或通过喷枪注射进还原段的炉渣中。

美国专利USP3，892，559披露的方法中，含铜和锌的矿石、煤和空气通过侧面的喷嘴射入长条反应器的炉渣池中，而后排出生成的液体冰铜，锌被挥发出去。

在美国专利USP3，723，096披露的方法中，含铁的有色金属矿石在氧化条件下在长条反应器中熔化，在还原段还原有色金属，其中还原剂，如：氢气或煤，被吹进炉渣池。

在所有上述方法中，还原剂和含氧气体一起或是直接注入炉渣层中，或是穿过反应器底面上尽可能薄的金属层射入炉渣层的，这些还原剂对炉渣的还原作用在许多情况下是不令人满意的，因而必须使用大大过量的还原剂，这就带来了操作上的困难。

本发明的目的是提供一种技术上简单并经济的、使液相炉渣或熔融盐中所含的有色金属氧化物还原到较高水平的方法。

在上文第一次所描述的方法中，本发明所选择的金属层的高度使还原剂在进入炉渣层之前至少有50%在金属层中反应生成了CO和可任意选择的H_2，正是这一技术特征使本发明的目的得到实现。

所用的含碳还原剂可以包括细粒煤或焦炭、气态烃，尤其是天然气和液态烃，尤其是轻燃料油，也可用其混合物。所用的含氧气体可包括氧气、富氧气体或空气，含氧气体中氧气的比例须使还原剂按所希望的百分比在金属层中反应生成CO和可任意选择的H_2。如果使用烃或通过煤的挥发性组分的反应，就会有氢气生成。喷射注入金属层可通过底部加料的喷嘴、侧面放置的喷嘴或从上面穿过炉渣层的喷枪进行。实施工艺过程的反应器可以在较宽的范围内选择，但反应器的设计应当以其在喷射注料停歇的情况下能够旋转使喷嘴移到池外为宜，例如：长条卧式反应器或转筒式反应器就可以这样，它们可以沿纵向轴旋转直到喷嘴移出熔炼池。为了使还原剂在金属层中进行所希望的反应，所要求的金属层的高度取决于还原剂的性质、含氧气体的性质、组成金属层的金属、金属层的温度以及喷注射流的压力和速度。对任何特定的应用，所要求的金属层高度可以简单地根据经验来确定。喷嘴喷头的强损耗可以通过从多通道喷嘴射入一种外壳层气体作为保护性气体来加以避免。所说的反应生成的、含有CO和H_2的还原性气体在金属层中被强加热，使其进入炉渣层时具有与之相应的高温，这样可得到良好的还原条

件， 此外， 如果原来的反应进行得不完全， 高温还会促使其在炉渣层中进一步反应生成CO和H_2。 含碳还原剂的气化或反应原则上能够在所有熔融有色金属中进行， 因而此方法可用于所有用碳热还原法生产的有色金属。 如果用电化学法回收氧气， 此法也可用于熔融盐电解过程。 所说的液相金属层除含有主要成分的金属外， 还可含有其它有色金属和杂质。 该金属层的温度应当尽可能高， 应超过约650℃。 由于金属层的温度主要取决于上面炉渣层的温度， 所以炉渣层的温度往往相对更高些。

按照本发明优选是至少80%， 更优选的是90%以上的还原剂在金属层中进行了反应。 上述程度的反应将使还原剂既使在只有少量过量的情况下也能在炉渣层中有良好的还原作用， 并且从炉渣层逸出的气体中残余的可燃组分往往会在反应器的空余空间燃烧， 这样可用于加热炉渣层。

按照本发明， 优选是部分还原剂在金属层中燃烧生成CO_2和可任意选择的H_2O， 所产生的热量基本可补偿注射还原剂在金属层中所消耗的热量， 这将简单地避免了喷射点周围金属层的降温。

按照本发明， 优选是注射甲烷作为还原剂， 加入氧气和／或水蒸汽可加速甲烷的裂解， 由此可获得快速而有效的反应。

按照本发明， 在QSL反应器还段中底部加料的喷嘴上面的铅层的高度优选是至少为4厘米， 更优选的是超过10厘米。 在此QSL方法中， 还原段内第二次生成的铅马上流入氧化段。 为使还原段内的铅层保持所希望的高度， 反应器可以水平放置， 氧化段中铅池的高度可加以控制以使还原段内

铅层总是保持预期的高度。 此外， 在还原段底部可以装一个溢流堰， 通过此溢流堰使铅层保持有所希望的高度。 这些铅层高度将给还原段带来良好的操作条件。

本发明的优点尤其在于当固态、 液态或气态含碳物质注射到熔融金属时， 熔融金属的相对高的热导率和透热能力*会导致还原气体自发地产生； 另外， 这些即将进入炉渣层的还原气体已被加热至熔炼池的温度， 由此可以得到良好的还原条件， 还原气体利用率也很高。

* 透热能力为：$\sqrt{\dfrac{\text{热导率} \times \text{热容量}}{\text{体积}}}$