



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93105936.4

[45]授权公告日 1998年2月25日

[11] 授权公告号 CN 1037531C

[22]申请日 93.5.20 [24]颁证日 97.12.12

[21]申请号 93105936.4

[30]优先权

[32]92.5.20 [33]FI[31]922301

[73]专利权人 奥托库普研究有限公司

地址 芬兰波里

[72]发明人 T·T·泰龙恩 H·J·伊罗拉

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 黄革生

[56]参考文献

US3463630 1969. 8.26 C22B19/04

审查员 4604

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 由硫化物原料生产锌、铅和镉易挥发金属的方法

[57]摘要

本发明讨论一种以高温冶金术从硫化物原料中生产锌、镉、铅和其它易挥发金属的方法。在此方法中，将硫化锌精矿在大气压下和 1, 450—1, 800℃ 温度下导入熔融铜中，使锌、铅和镉挥发，铁和铜留在炉中产生的金属硫化物冰铜或熔融金属中。

权 利 要 求 书

1.一种以高温冶金术从一硫化物原料中生产易挥发金属锌、铅和镉的方法，原料中含有的其它有价值金属也可回收，其特征在于将硫化锌精矿送入一还原炉的铜熔体中，还原炉在大气压下运转，这样，通过铜熔体，将精矿中含有的锌、铅和镉转化为金属形式，以气体形式从炉中回收并冷凝之，而贵金属、铁和铜，大部分留在炉中生成的金属硫化物冰铜或熔融金属中，炉中生成的冰铜在一氧化反应器中循环，以使硫化铜转化为金属铜，后者然后返回还原炉中。

2.根据权利要求1的方法，其特征在于还原炉的温度范围为1450 - 1800 ℃。

3.根据权利要求1的方法，其特征在于还原炉为一电炉。

4.根据权利要求1的方法，其特征在于利用一载气将精矿注入熔融金属。

5.根据权利要求1的方法，其特征在于用一惰性气体吹入其中清洗熔融金属。

6.根据权利要求1的方法，其特征在于在除去金属硫化物冰铜进入氧化反应器之前，用一惰性气体清洗金属硫化物冰铜。

7.根据前述权利要求中任一项的方法，其特征在于所用惰性气体为氮。

8.根据权利要求1的方法，其特征在于从还原炉将与硫化物原料相当的化学计量的硫化物冰铜除去，进入氧化反应器。

9.根据权利要求1的方法,其特征在于将挥发的锌和其它金属导入一冷凝反应器。

10.根据权利要求1的方法,其特征在于将挥发的锌和其它金属导入一蒸馏反应器。

11.根据权利要求1和9的方法,其特征在于在将挥发金属导入蒸馏反应器之前,用含铅和/或锌的熔融金属将其注入。

12.根据权利要求1的方法,其特征在于从还原炉或氧化反应器中取出熔融金属,以回收贵金属。

说 明 书

由硫化物原料生产锌、铅和镉 易挥发金属的方法

本发明涉及一种以高温冶金术由硫化物原料生产锌、铅和镉以及其它易挥发金属的方法。

在高温冶金生产锌中，主要的方法是先将硫化物矿石或精矿煅烧成氧化物，然后用某种含碳物质将锌和其它贵金属还原。

美国专利 2,598,745 号叙述了在温度低于 1450°C 的埋弧炉中将含有铜、银和/或金的含锌氧化物矿石还原成冰铜(主要为无锌炉渣)和金属锌蒸汽。根据这项专利，进料中含有硫化物型硫，或将含硫原料送入炉中，使生成的冰铜至少能将部分的铁和铜、银以及金溶解。产生的锌蒸汽冷凝成熔态金属。

美国专利 3,094,411 号讨论的方法是将含氧化锌的物质和粉煤的混合物倾入熔融的铜和铜合金中，并用一适宜的设备使之浸没。此熔融物保持在温度 1,900—2,200°F(约 1,038—1,204°C)之间，这样，锌被还原，得到铜和锌的合金。不可还原的炉渣可升至表面并加以撇除。然后，将该合金在大气压或减压下的还原或中性条件下加热，从而大部分锌经挥发、冷凝，以块状金属形式回收。

美国专利 3,892,559 号叙述的方法是将含锌和铜的精矿、矿石或生石灰同助熔剂,然后和含氧气体一起注入一熔渣浴中。在一分立的沉降炉中将所生成的冰铜与炉渣分离。将金属锌、易挥发的硫化物和硫挥发,然后回收。根据此法,要对含氧气体量加以限制,使浴中含的铜不会进一步氧化成 Cu_2S 。冰铜聚集了贵金属。

在美国专利 3,463,630 号叙述的方法中,通过所叙金属硫化物和金属铜之间的化学反应生产锌、铅和/或镉。在一金属提取器中,用熔融铜将硫化物矿还原,产物为硫化物冰铜(Cu_2S)和被还原金属和铜的合金。将冰铜送入一转化器中,在此同氧或空气反应而转化为铜和二氧化硫。铜再回到金属提取器中。

将金属合金从金属提取器中送入蒸发器。在此,易挥发金属从熔融铜合金中蒸发出来,产生的铜进入转炉或金属提取器中。蒸发的金属在一冷凝器中凝结或分馏,使锌和镉分别凝结。

合金中可含 1—17% 的锌。从金属提取器取出时对此合金最适宜温度为 1200°C 。此合金可在高达 1450°C 温度下产生。温度升高则增加了硫含量,而减少了合金中的锌含量。

一种使锌产量降低的现象是从金属提取器中锌以气态形式挥发。当试图通过提高温度来限制溶于冰铜中的锌量时,就会使挥发成气体的锌量增加。从转化器到金属提取器添加的二氧化硫气体或燃料燃烧产生的废气都会引起相似的效果。

英国专利申请 2,048,309 号中讨论的方法是用于从有色金属硫

化物矿石中回收有色金属。在此方法中,将矿石溶入或熔入如冰铜那样的硫化物载体组合物中,后者在金属提取回路中循环。此后,此组合物在转化器中与氧接触并被氧化,使至少部分矿石被氧化。载体组合物吸收所产生的热,并将其传递至回路的吸热处。

要提取的金属可以是锌,或是一熔融的硫化物冰铜组合物。氧化反应使冰铜的硫化铜转化为铜,然后铜可将硫化锌矿石直接还原成锌。如该组合物含硫化铁,则硫化铁转化为氧化铁。后者经进一步处理后,可将硫化锌矿石还原成锌。所谓的进一步处理,包括将氧化铁还原成金属锌。

上述方法的特征是过程包括一减压容器。在减压容器内通过抽吸,挥发物以金属或所说的硫化物形式回收,杂质也被回收。要回收的金属也可以是锡,回收的挥发物是硫化锡。利用所说的抽吸,使熔融组合物循环,至少部分循环。也可以在其中注入气体,以造成此组合物的密度局部降低,使组合物循环。

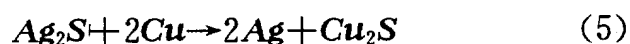
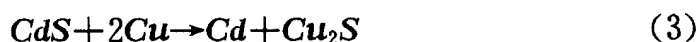
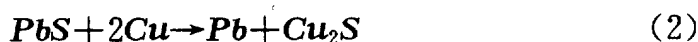
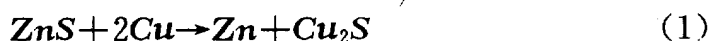
由于此过程是在减压下实现,故过程的温度范围为 1150—1350℃。在接触器和减压容器中发生的吸热反应所需的热量,是由转化器中循环的过量硫化物冰铜提供的。硫化物冰铜在转化器中加热,或可用燃烧器进一步加热。

本发明是用高温冶金法生产锌。在电炉中于大气压下直接从锌精矿中挥发锌。而在熔融铜存在下,温度为 1,450—1800℃,通过将电炉排出的气体冷凝,回收熔融的金属锌。用此方法也可回收通常存

在于精矿中的其它有价值金属。即铅、镉、铜、银、金和汞。本发明主要的新颖特点可由所附的权利要求中看到。

本发明也由附图加以说明。图 1 说明炉渣和冰铜中铅含量的比例为炉渣中铜含量的函数。图 2 说明在金属和冰铜中锌含量,以及金属中的硫含量为温度的函数。

本方法利用了铜与硫的化合能力高于锌和铅。后者的化合能力在 1833 年已由 *Fournet* 讨论过。镉、汞和银的性能也类似于锌和铅。将上述金属在高温下同炉中的熔融铜反应,则发生的反应式如下:



锌和其它金属的还原反应在如此高的温度下进行,使得可以气态形式从电炉中取出易挥发金属。生成的基本无锌的冰铜从炉中取出并进入一氧化反应器,在此,经氧化成铜并返回电炉中。将基本上仅含锌蒸汽的气体,以已知的方法冷凝成液态金属。

由于高温,溶于铜中的锌量很少。然而,在本法中这并不重要,因为基本上不从电炉中回收铜,而是在同要还原的金属硫化物反应中,铜被消耗殆尽。

在电炉中熔体的温度下限,取决于所要求的锌产率。在进行的实

实验室实验中，当炉中存在的铜中锌含量达到饱和点之后，在1300℃回收的气体约为55%，1400℃约为84%，1500℃为99%以上。结果，一个可接受的锌回收率要求炉中熔体的最低温度为1450℃。

熔体的温度上限取决于电炉结构材料的耐久性。实际上，衬里材料的耐久性将过程的温度限制在1800℃以下。

得到的锌中的硫含量随温度而升高。在进行过的实验中，由气体中回收到的锌中硫含量在1400℃为0.004%，在1500℃为0.02%。

由熔体中挥发铅要比挥发锌困难的多。因为铅的蒸汽压比较低。特别是在除锌外还含有铅的混合精矿中，铅和锌的含量比可以如此之大，以致于不管合金中铅含量多高，铅的分压不足以将联同原料获得的铅蒸发。尤其是在低温下，大量的铅积累在电炉并溶于铜中。在铅的熔点的温度下，铅和铜完全混溶。

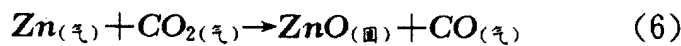
为了在中等运转温度下保持在电炉中存在的金属和冰铜中的锌含量比较低，可以通过用氮等惰性气体吹入炉中，清洗炉中存在的熔融金属，使铅的挥发得以强化。这样，铅可以同低蒸汽压载气从熔体中一起挥发。锌也可以作为铅的载气，所需的清洗气体的量取决于精矿中铅和锌的含量。

当处理仅含锌的精矿时，使用清洗气体也是有利的。因为在较低温度下就能达到的某一锌产量，而不用清洗气体时就需要使用更高温度才能达到这一产量。

在连续法中,将铜连续供给电炉,并连续注入硫化物精矿。冰铜和铜中的锌含量要比间歇法高。在连续法中,可以经过一特殊的沉降和挥发区取出冰铜。在此区中,回收冰铜中含有的铜滴。通过用一惰性气体挥发使冰铜中锌和铅的含量减少。

当使用上述的清洗气体时,将其作为载气也是有好处的。这样,将矿石和精矿注入电炉中的熔融铜浴中。增加要注入的气体量,则可减少硫化物冰铜和铜中的铅和锌含量,但另一方面,由于将其稀释,从而使从气体中回收金属更加困难。

用高温冶金术生产锌的一个传统方法是利用碳或某种含碳物质还原氧化物或氧化物煅烧矿石或精矿。在这些过程中,将锌挥发,并以气态形式从反应器中同含一氧化碳或二氧化碳的气体一起取去。从这种气体中冷凝锌是有问题的,因为冷却时,二氧化碳常会将锌氧化;



这个问题可以通过快速冷却气体加以解决,这时,(6)式的氧化反应就来不及发生。快速冷却可以通过将熔融锌注入气体中或更好的是注入熔融铅来实现。在后一情况下,冷凝锌溶于铅中,其活性降低。在第二步,通过冷却,从铅中回收锌。

、在本发明的方法中,从反应器放出的锌仅是锌蒸汽。其中除锌外,主要还含有被铜还原的其它易挥发金属。如果当原料进入反应器时,使用一种惰性气体,如氮,则由反应器放出的气体中也将含有这

种惰性气体,但不会含有带氧的气体化合物。因此,在传统的高温冶金过程共同存在的锌被氧化问题,在本法中就不存在。利用传统的方法,将气体冷却,使锌和其它挥发金属凝结而加以回收。

在高温冶金制锌方法中,生产的粗锌含有铅和镉等。通过分馏可回收上述的杂质,从而使粗锌得到精制。在新泽西法中,粗锌经过两个连续的塔进行蒸馏,在蒸馏塔中铅、锌和镉等得到分离。

分馏锌时能量消耗相当高,约为70亿焦耳/吨锌。能量主要消耗在蒸馏塔中蒸发锌。

在本发明的方法中,锌主要以锌蒸汽形式单独存在,或以蒸汽形式同惰性气体载气混合存在。因此,可由反应器直接引入蒸馏塔中,而不需要先将其冷凝成液体。由于蒸馏塔中不含氧或氧化物,不会发生锌的再氧化。这样,通常由蒸馏过程消耗的大部分能量就可节约掉。

在进行的实验中,当使用一种惰性气体载气将硫化物锌矿石注入还原反应器的铜浴中时,从反应器废气凝结得到的锌中的杂质含量和硫含量高于不用载气进行的实验。这部分是由于载气捕获未反应的金属硫化物。然后,硫化物连同气体被带入锌冷凝反应器。反应器排出的气体量增加,也提高了从原料和冰铜中作为气体挥发和排出的硫和金属硫化物的量。

由于空气泄漏,氧可能进入电炉或气体管道中。这时,氧同金属一起形成高熔点的金属氧化物。

在锌冷凝反应器中,上述杂质在锌的顶部形成固体浮渣,或形成一分离的熔化层。这可用已知的方法加以除去,并使之返回还原反应器或转化器中。

如果气体由还原炉直接进入蒸馏塔,则上述杂质会引起蒸馏塔的塔板阻塞,或干扰塔的运行。为避免麻烦,在进入蒸馏塔之前,通过将主要含铅和/或锌的熔融金属注入,可以使气体得到净化。注入室的温度应调至如此高,使气体中含的锌基本上不会从气体中凝结。但是,上述杂质和气体中所含的部分铅,参与了洗涤中铅和/或锌流循环。部分清除的杂质在注入室所含熔融金属表面上形成固体浮渣,可用已知的方法除去。部分杂质溶于熔融金属中或在其表面上形成一分离的不溶或仅微溶于金属的熔层。净化后的气体从洗涤反应器直接进入蒸馏塔,在此,将其中含的铅、锌、镉和其它挥发性金属分离。

通过提高该室中熔融金属的温度,在洗涤区从气体转到熔体中的锌和铅的量可以减少。这样,从蒸馏塔得的产量就会增加,这是有好处的。因为从蒸馏塔回收的金属要比从上述洗涤反应器中回收的金属纯度高。金属温度升高的上限是不能超过进入洗涤反应器中气体的温度,而温度的下限为锌的沸点,即约 905°C 。

精矿中含的硫化铁和硫化铜在电炉中不发生反应,但它们只溶于冰铜相。黄铁矿失去其不稳定的硫,此硫与铜反应生成硫化铜。

精矿中的铜聚集在过程的铜循环中。可以从循环中将其除去,并在转化器后作为金属回收,或从电炉中作为冰铜回收。

精矿中的铁,在转化器中受到氧化,同进入转化器中的适当的助剂一起,形成熔渣,并作为废物除去。通常在锌精矿中也含少量贵金属。在电炉常用的温度下,银的蒸汽压一般足可将全部随精矿进来的银蒸发。然而,银溶于大量金属冰铜中降低了其活性,使大量银未蒸发。金属的蒸汽压如此之低,致使几乎全部金溶于金属合金和冰铜。

在 *Metallurgical Transactions B*, Masch 1985, Vol. 16B 刊登的由 S. Sinha, H. Sohn 和 M. Agmori 撰写的论文中提到,根据测量,在 1127 °C (1400K) 铜中的金含量(铜与硫化物冰铜成平衡下)约为在冰铜中含量的 100 倍。温度升高,铜中的金含量也增加,而冰铜中金含量则减少。根据同一研究,在 1127 °C (1400K) 下银含量约为硫化冰铜中银含量的 2.1 倍。

在本发明的方法中,使上述贵金属浓缩到电炉中存在的铜和冰铜中是有利的。不断从电炉中取出少量金属合金,用已知方法,如在某制铜方法中所用的,可从这种合金中回收贵金属。

有时,为了回收其中的贵金属和除去炉中该合金可能聚集的杂质,可以连续从炉中取出少量金属合金流。如果原料中贵金属含量特别高,或精矿中含大量有害杂质,这样做是很有利的。砷就是这种浓集在铜中的有害杂质。因为原料中常含少量铜,从循环中除去这种合金,不一定会引起过程循环的铜量缺少。但精矿中的铜可由过程中除去并加以利用。

溶于冰铜中的贵金属同冰铜一起进入转化过程,在此,必要量的

贵金属转入铜中,并一起回收到电炉中。

在某些情况下,从过程中而不是从金属合金中除去硫化物冰铜可能是有利的。这时,上述金属和杂质从硫化冰铜中回收。

电炉中这些化合物中不含氧,对这个过程的运行是有利的。因为氧会进入气体阻碍锌的冷凝和蒸馏。尽管在原料中含有的铁可同少量氧化合,氧化成氧化铁残渣,但从转化器获得的铜尽可能少含氧是有利的。另一方面,不需要如在传统制铜过程中要求的铜是无硫的。在全部冰铜从转化器消失和铜中氧含量开始增长前,中断转化器的起泡是有利的。

在进行过的实验中,伴随空气吹入,铜冰铜转化,使产生的泡铜在约 $1,300^{\circ}\text{C}$ 同硫化物冰铜处于平衡。产生的泡铜的氧含量平均为 0.07% ,硫含量约 1% 。

要从电炉中除去的硫化物冰铜,可用已知方法,如Pierce—Smith转化器加以转化。转化过程最好是连续的。这样,可连续地从电炉将硫化冰铜供入过程,金属铜连续地从过程到电炉加以除去。要从电炉中除去的冰铜量相对于送入炉中的硫化物量,几乎是化学计量的。因为为了维持吸热反应,冰铜不需循环。在我们的方法中,转化器放出的热,可用于几种目的,如处理老锌厂的黄钾铁矾废物,使废物转变为生态渣。

转化器产生的炉渣中含铜量相当高,其最低值超过 6% 。因而在作为废物除去前,必须在炉渣净化过程中将铜含量降下来。使用铁酸

钙渣代替铁橄榄石渣,可降低转化器炉渣的铜含量。

一些已知方法可以用于炉渣净化,如在电炉中用含碳还原剂还原。由这个方法获得的铜或含铜冰铜可以送入回收锌电炉或转化器中。

硫化物冰铜可在转化器中氧化成更完全的程度。这样,在转化的最后阶段在反应器中只剩下泡铜和炉渣。生成的泡铜与前一情况相比,其氧含量较高,而硫含量较低。炉渣中含铜量较高。在将铜反回到锌回收电炉之前,可用已知的阳极炉法将其氧含量降低。在此法中,用一含碳还原剂将泡铜还原。

如果原料中主要含铅,由于铅的蒸汽压低,在一不变的运转情况下,冰铜和铜中的铅含量逐渐增加。在中试规模试验中,处理了铅含量约为14%的精矿。冰铜的铅含量最高约为4%,金属中铅含量约为14%。关于铅产率,值得注意的因素是冰铜中的铅含量,因为冰铜的回收是从炉到转化过程。

要得到高产率铅,要求控制转化过程和炉渣净化。这样,会使尽可能多的溶于冰铜中的铅同铜一起回到电炉中。例如,在转化过程中使用铁酸钙渣,完全可以实现这一目标。

可用图1说明本发明。此图表示在含铅的硫化物冰铜转化中和炉渣净化中,炉渣和冰铜中铅含量的比例。

转化过程中铅的分布决定于氧化程度。根据进行过的测定,在转化器炉渣和铜中的出现铅含量,按图1,就炉渣中含铜低情况,与炉

渣中铅含量比较,铜中铅含量是高的,反过来也如此。

为了使铅进入废渣的损失尽可能低,应控制转化过程,使产生的炉渣中铜含量尽可能低。在产生的铜和炉渣都同硫化物冰铜成平衡时,可以达到这种情况。

在炉渣净化过程中,有效还原炉渣可使转化器炉渣中铅含量进一步降到最低点。这样,炉渣中铜的含量也被降低。在上述实验中,废渣中铅含量最低约为 0.3%。

下面所附的例子可以进一步用来解释本发明。温度低于 1,450°C 的实施例为参考实施例。

实施例 1

将 800 克电解铜和 500 克锌精矿加入一坩锅中,并在一感应炉上加热到 1300°C。回收放出的气体,并加以冷却,以便从其中凝结出锌。在实验后,将坩锅和其中的成份冷却,并进行分析,结果见下表:

	硫	锌	铜
	重量%	重量%	重量%
精矿	33.8	46	0.8
坩锅中金属	0.38	13.9	
坩锅中硫化物冰铜	23.1	14.9	54.1

在 1,400°C 重复这一实验,得到如下结果:

硫	锌	铜
---	---	---

	重量%	重量%	重量%
精矿	33.8	46	0.8
坩锅中金属	0.65	7.8	
坩锅中硫化物冰铜	22.2	4.8	66
从气体凝结的金属	0.001	99	

实施例 2

重复上例中叙述的实验,不同的是将坩锅加热到 1,500°C,得到下列结果:

	硫	锌	铜
	重量%	重量%	重量
精矿	31.2	53.3	2.3
金属	1.1	1.6	2.3
硫化物冰铜	19.8	0.96	0.59
从气体中冷凝的金属	0.01	99	

实施例 3

重复例 1 的实验,不同的是将坩锅加热到 1600°C,得到下列结果:

硫	锌	铜
重量%	重量%	重量%

精矿	33.8	46	0.8
坩埚中的金属	0.78	0.34	
坩埚中的硫化物冰铜	20.9	0.1	
从气体中冷凝的金属	0.01		

金属和冰铜中的锌含量以及金属中硫含量与温度的关系,在图 2 中阐明。

实施例 4

在一试验电炉中,除了前一实验剩下的 200 公斤外,再加入 300 公斤铜。将铜熔化,并将温度调至 1,380°C。此后,用一注射枪以 57 公斤/小时的供~~送~~速度将总量 195 公斤的含锌和铅的精矿送入铜内。所用载气为氮,用量为 87 升/公斤精矿。注入后,对炉内产生的熔体进行分析,结果如下:

	锌	硫
	重量%	重量%
精矿	29.3	14.2
金属	3.75	8.3
硫化物冰铜	1.7	3.0

实施例 5

以和例 4 相同的方式,重复进行实验。但将附加量 400 公斤的铜加以熔化。温度调至 1530°C。将总量 210 公斤的精矿以 41 公斤/小

时的供料速度注入。所用载气为氮,用量约为 200 升/公斤精矿。结果如下表所示:

	锌	铅
	重量%	重量%
精矿	29.3	14.2
金属	1.1	5
硫化物冰铜	0.25	1.75

实施例 6

在一试验电炉中,加入 300 公斤铜,将温度调至 1570°C。将总量为 320 公斤的精矿以 60 公斤/小时的供料速度注入,载气用氮,用量约为 132 升/公斤精矿。结果如下:

	锌	铅
	重量%	重量%
精矿	29.3	14.2
金属	0.71	9.4
硫化物冰铜	0.28	2.8

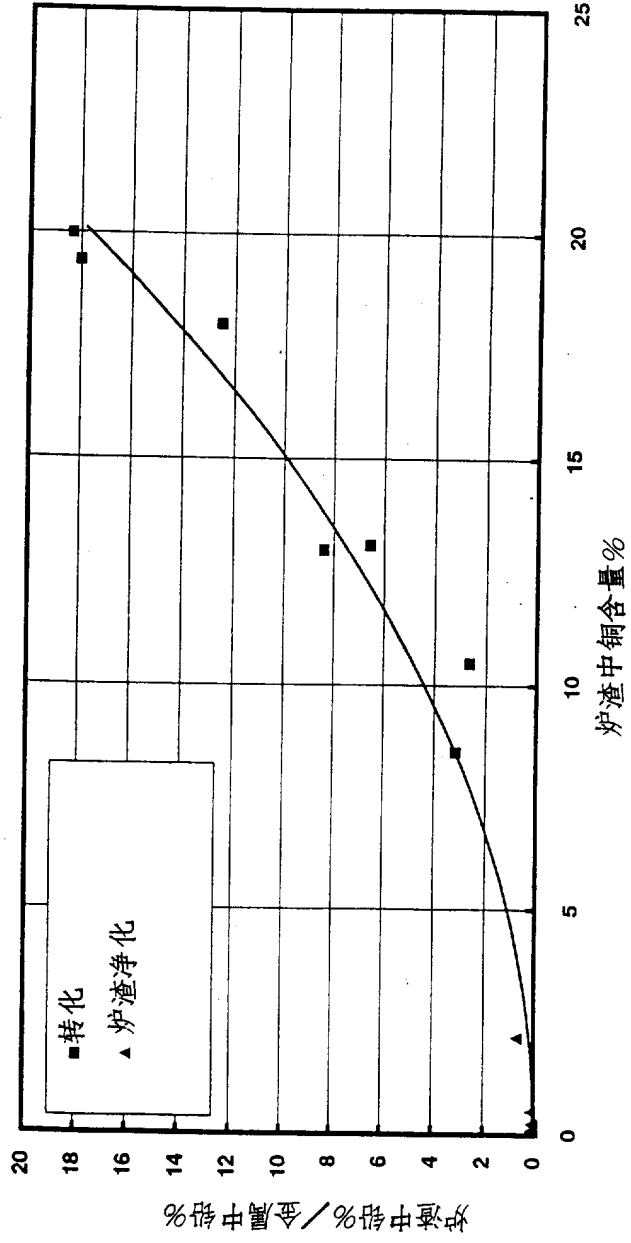


图 1

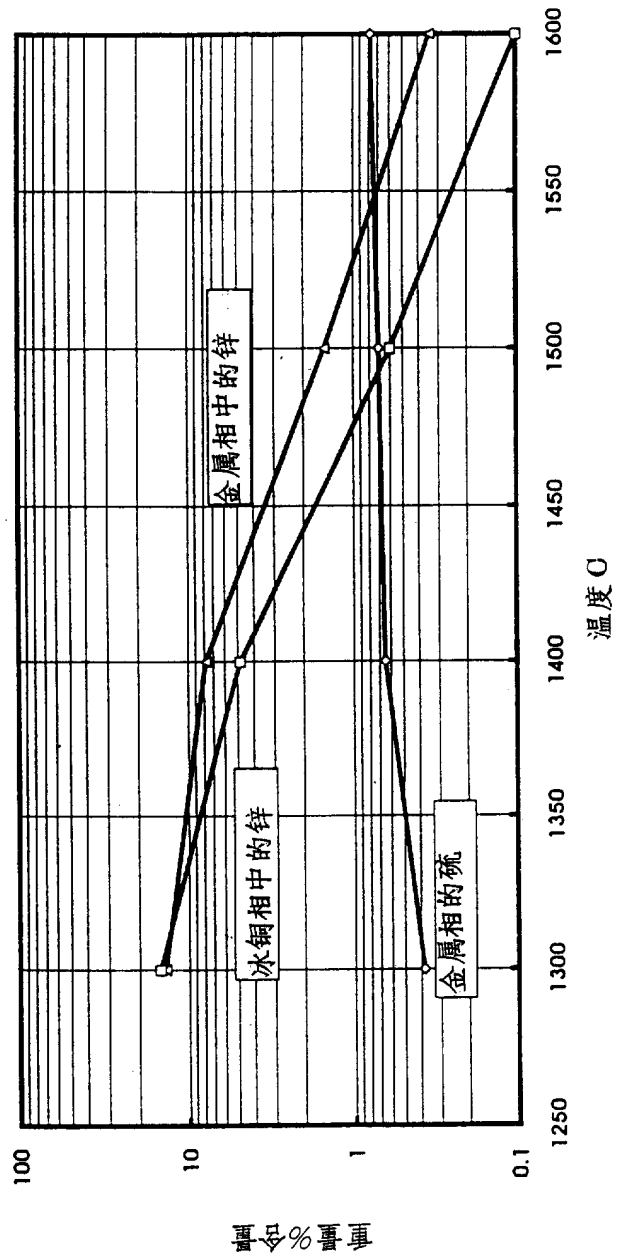


图 2