



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101715492 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 30

(21) 申请号 200880019440. 4  
 (22) 申请日 2008. 08. 12  
 (30) 优先权数据  
 60/967, 347 2007. 09. 04 US  
 60/997, 616 2007. 10. 04 US  
 61/126, 915 2008. 05. 08 US  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2009. 12. 09  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/US2008/010122 2008. 08. 12  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02009/032109 EN 2009. 03. 12  
 (73) 专利权人 卡德罗资源公司  
 地址 加拿大温哥华  
 (72) 发明人 格伦·E·霍夫曼  
 (74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
 公司 11021  
 代理人 王旭

(51) Int. Cl.  
*C22B 5/16* (2006. 01)  
*C22B 7/02* (2006. 01)  
*C22B 19/04* (2006. 01)  
 (56) 对比文件  
 JP 2002194452 A, 2002. 07. 10, 全文.  
 KR 20050035604 A, 2005. 04. 19, 全文.  
 US 5443614 A, 1995. 08. 22, 全文.  
 EP 1641948 A1, 2006. 04. 05, 全文.

审查员 张晓冬

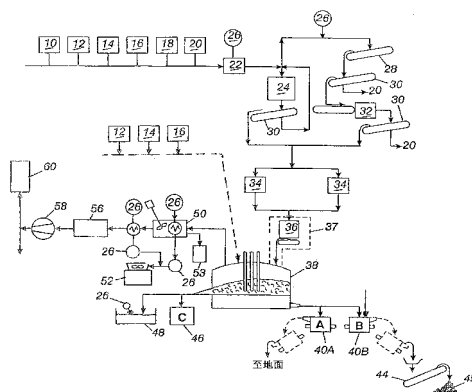
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

用于制备金属锌的含锌化合物的直接熔炼

(57) 摘要

一种用于从锌和铅的硫化物或氧化物的浓缩物制备铅和锌的方法包括下列步骤:(a) 将铅矿石和 / 或锌矿石浓缩物、含铁和含碳材料、金属铁微粉和氧化铁微粉、含碳还原剂、融合剂和粘合剂混合,以形成混合物;(b) 从所述混合物形成附聚物;(c) 将所述附聚物引入到熔化炉中;(d) 在熔化炉中汽化铅和锌,并且将这些金属以汽化的形式从熔化炉移去;(e) 将金属蒸气冷却和冷凝成液态金属;(f) 分离锌和铅;和 (g) 分别地回收每一种金属。



CN 101715492 B

1. 一种用于从锌和铅的硫化物或氧化物的浓缩物制备铅和锌的方法,其包括下列步骤:

(a) 将锌矿石和 / 或铅矿石浓缩物、含铁和含碳材料 ;金属铁微粉和氧化铁微粉 ;含碳还原剂 ;融合剂 ;和粘合剂混合,以形成混合物 ;

(b) 从所述混合物形成附聚物 ;

(c) 将所述附聚物引入到熔化炉中 ;

(d) 在所述熔化炉中保持还原气氛 ;

(e) 在温度为 1000 至 1650°C 的所述熔化炉中汽化铅和锌,并且将铅和锌以汽化的形式从所述熔化炉移去 ;

(f) 将金属蒸气冷却和冷凝成液态金属 ;和

(g) 分离锌和铅 ;和

(h) 分别地回收铅和锌金属。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 :100% 的所述锌矿石和 / 或铅矿石浓缩物通过 10 目 Tyler 标准 ;100% 的所述金属铁微粉和氧化铁微粉小于 25mm ;和 100% 的所述含碳还原剂小于 25mm。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述含碳还原剂选自包含煤、焦炭、石油焦和木炭的组。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述融合剂选自包含 MgO、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的组。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述粘合剂选自包含纤维素、膨润土、糖蜜、淀粉或它们的混合物的组。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,所述方法另外包括通过提供加压密封来充分防止所有对于所述熔化炉的空气进入。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,所述方法另外包括在温度为 1200 至 1550°C 的所述熔化炉中汽化锌和铅。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,所述方法另外包括在将所述混合物、所述附聚物引入到所述熔化炉中之前,预热所述混合物、所述附聚物或所述混合物和附聚物这两者。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,所述方法另外包括预热至从 500 至 1200°C 的温度。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,所述方法另外包括直接向所述熔化炉中加入下列材料中的至少一种 :金属铁微粉和氧化铁微粉,其 100% 小于 25mm ;含碳还原剂,其 100% 小于 25mm ;和融合剂,其 100% 小于 25mm。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,所述方法另外包括 :在所述熔化炉中形成液态铁 - 硫化铁混合物 ;从所述熔化炉移去所述液态铁 - 硫化铁混合物,将所述液态铁 - 硫化铁混合物脱硫,和固化产生的铁以进一步使用。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,所述方法另外包括在所述熔化炉中形成废气,将所述废气清洗和冷却,和利用清洗的废气作为燃烧燃料驱动涡轮和发电。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,所述方法另外包括在所述涡轮中产生废气,从所述涡轮回收所述废气,并且将其中含有的可感知的热以蒸汽的形式在废热锅炉回收系统中回收。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,所述方法另外包括使用所述蒸汽驱动蒸汽涡轮和相关的发电机以产生另外的电,从而基本上供应所述方法的全部的电需求。

## 用于制备金属锌的含锌化合物的直接熔炼

### 发明领域

[0001] 本发明涉及用于通过在其中通常结合以硫化物和 / 氧化物形式的锌和 / 或铅 (ZnS 和 / 或 ZnO, PbS 和 / 或 PbO) 的含锌或铅的化合物的直接熔炼制备金属锌或铅的方法和设备。

### [0002] 发明概述

[0003] 含锌化合物, 主要为 ZnS 或 ZnSO<sub>4</sub>, 还有 ZnO 和含有氧化锌的材料, 例如电弧炉粉尘 (EAFD), 被冷压块以形成致密的附聚物, 所述致密的附聚物含有含碳材料如煤、焦炭、石油焦 (petcoke)、木炭等, 氧化铁 (或者已经在矿石中含有的, 或者以铁矿石微粉、轧制铁鳞、金属化铁微粉等的形式对混合物添加的), 熔剂如石灰、二氧化硅、晶石等, 以及粘合剂。在附聚物中存在过量的碳, 其不仅与锌化合物反应, 并且还原氧化铁、氧化锰、氧化铅、氧化钙等, 使得熔化器气氛主要是 CO, 以及一些来自煤的挥发的释放的 H<sub>2</sub>。氧化铁中含有的氧自由地与硫化锌反应以形成 ZnO, 或硫化锌在达到高温时可以升华以释放锌蒸气。体系中的硫自由地与液态铁结合以形成液态 FeS 或在铁中溶解的硫。

### [0004] 发明目的

[0005] 本发明的主要目的是提供用于从硫化物和氧化物的浓缩物回收锌和铅的有效方法。

[0006] 本发明的另一个目的是提供用于产生所有所需的电以供应方法并且以在电的方面自给自足的方式运行设备的手段。

### [0007] 附图简述

[0008] 通过参考下列详细描述和附图, 前述和其它的目的将变得更容易显而易见, 在所附图示中:

[0009] 图 1 是根据本发明的用于从硫化物和氧化物的浓缩物回收锌和铅的方法的示意性流程图。

[0010] 图 2 是用于从来自本发明方法的废气产生电的示意性流程图。

[0011] 图 3 是显示用于回收锌和铅的备选方法的示意性流程图, 其中将原料在附聚或不附聚的情况下预热, 然后供给到熔化炉。

[0012] 图中的参考标记是指下列项目:

[0013] 10- 铅矿石和 / 或锌矿石浓缩物 -100% 通过 10 目 Tyler 标准 (Tyler Standard) (1.70mm), 优选 100% 通过 100 目 Tyler 标准 (Tyler Standard) (150 微米)

[0014] 12- 金属铁微粉, 和氧化铁微粉 -100% 小于 (minus) 25mm, 优选 100% 通过 10 目

[0015] 14- 制备的还原剂, 例如煤、焦炭、石油焦、木炭等, 100% 通过 25mm, 优选 100% 通过 100 目 Tyler 标准 (150 微米)

[0016] 16- 融合剂 -CaO、MgO、CaF<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等 -100% 小于 25mm

[0017] 18- 粘合剂例如纤维素、膨润土、糖蜜 (molasses)、淀粉 - 是有机的或无机的

[0018] 20- 再循环微粉

[0019] 22- 混合机

- [0020] 24- 压块机 (briquetter)/ 附聚机 (agglomerator) ( 尺寸 8 至 100cc)
- [0021] 26- 水添加
- [0022] 28- 造粒机 - 鼓型或盘型
- [0023] 30- 筛网 - 干式或滚筒式
- [0024] 32- 半成品球 (greenball) 干燥器 ( 干燥粒料至 1% 水分以下 )
- [0025] 34- 附聚物 ( 块体 (briquette)) 固化 / 储料斗
- [0026] 36- 重量体系 (weight system) 中的进料损失
- [0027] 37- 加压密封室
- [0028] 38- 电熔化炉或熔化器 > 1000C
- [0029] 40- 用于液态铁和硫化铁的一个或多个杓 (ladle)
- [0030] 42- 用于脱硫的炉渣添加
- [0031] 44- 铁锭浇铸器 (caster)
- [0032] 45- 铁锭
- [0033] 46- 炉渣杓
- [0034] 48- 炉渣处置 / 骤冷储槽 (quench bunker)
- [0035] 50- 熔化器废气锌和铅液体冷凝器, 水冷却的
- [0036] 52- 冷却塔
- [0037] 53- 放液杓 (tapping ladle)
- [0038] 54- 废气间接冷却交换器
- [0039] 56- 废气冷却洗涤器 / 袋滤器
- [0040] 58- 风扇
- [0041] 60- 通过燃烧将 CO&H<sub>2</sub> 转化成 CO<sub>2</sub>&H<sub>2</sub>O 的组套 (stack)
- [0042] 62- 高压压缩机 (300-350psig)
- [0043] 64- 任选气流, 硫移除系统, 例如 Selexol
- [0044] 66- 高压气体储蓄槽
- [0045] 68- 气体涡轮 ( 离开气体温度 600-700C)
- [0046] 70- 发电机
- [0047] 72- 废热锅炉热交换器
- [0048] 74- 高压蒸汽涡轮
- [0049] 76- 发电机
- [0050] 78- 锅炉闭路水管道
- [0051] 80- 泵
- [0052] 82- 气体硫移除体系上游的任选冷凝器
- [0053] 84- 加热器, 直接或间接旋转窑类型
- [0054] 详细描述
- [0055] 锌矿石以硫化物或硫化物和氧化物的形式显现。实际上, 所有的锌熔炼操作都基于: 首先焙烧矿石以释放 SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>, 并且将 ZnS 转化成 ZnO, 然后还原 ZnO 以产生 Zn 蒸气, 然后通过降低熔炉废气的温度冷凝所述蒸气。而且, 运行熔炉使得铁单元 (iron unit) 作为优质铁锭的形式排出, 这使得对运行的某些限制成为必要。在许多情况下, 将 SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 以用

于浸提原生矿石的  $H_2SO_4$  的形式回收。本申请人已经进行了考察各种处理途径的热力学计算,并且发现,如果在如下这样的电熔化器中使处理趋向于直接熔炼 ZnS,则可以采取不同的锌回收途径,所述电熔化器具有通过供给含有碳的附聚物(例如煤或其它固体碳)并且保持熔化器密封以抵抗空气进入而产生的强还原环境。

[0056] 在本发明中,附聚物还包括一些氧化铁和炉渣熔剂(CaO和MgO)。在于熔化器中加热的过程中,ZnS被直接转化成Zn蒸气,或转化成ZnO,然后还原成Zn蒸气。用于制备ZnO的氧的来源由氧化铁的还原( $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$ )提供,并且与硫化锌反应的是FeO。通过使用常规冷凝器技术从尾气冷凝锌蒸气,并且释放的硫主要以液态FeS的形式被液态Fe结合,或与CaO反应以形成CaS,并且以FeS或炉渣的形式保持液体状态。在本发明方法中需要非常少的铁,以至于铁锭的回收不重要,而是排出液态FeS。锌回收驱使所述方法经济。

[0057] 如图1中可见,将原料引入到混合机22中,输入材料包括:铅矿石和/或锌矿石浓缩物10,其100%通过10目Tyler标准(1.70mm),优选其100%通过100目,Tyler标准(150微米);金属铁微粉和氧化铁微粉12,其100%小于25mm,优选其至少50%通过10目;制备的还原剂14,例如煤、石油焦、木炭或其它含碳材料,其100%小于25mm,优选其100%通过10目Tyler标准(1.70微米);造渣剂或融合剂16,例如MgO、CaO、 $Al_2O_3$ 、 $CaF_2$ (萤石)和 $SiO_2$ ,其100%小于25mm;有机或无机粘合剂18,例如纤维素、膨润土、糖蜜或淀粉;再循环微粉20,和所需的水26。

[0058] 在混合机22中将这些材料混合,然后在压块机/附聚机24中或造粒机28(例如鼓型或盘型造粒机)中形成为附聚物,所述附聚物的形式为具有均匀尺寸的块体或粒料,在尺寸上优选为约8cc至100cc。将附聚物通过分级机(sizer)30例如干式筛网或滚筒式筛网筛分,将筛下的材料返回到附聚机24或混合机22。

[0059] 将来自造粒机28的筛分的粒料在半成品球干燥器32中干燥至1%以下的含湿量。将附聚物在储料斗34中固化和/或储存,然后通过类似于竖炉的料腿(feed leg)的加压密封进料系统36,或通过锁紧阀(lock valve)供给到电熔化炉38中。将电炉熔化器的温度保持在充分高的范围内,使得它形成汽化的铅和锌,将所述汽化的铅和锌作为废气移除,并且在冷凝器50中冷凝。熔化器运行温度在100C至1650C的范围内,优选在1200C至1550C的范围内。电炉熔化器38通常在稍微的正压力下运行。将铅和锌从冷凝器50排放。液态金属特别是铅和锌的密度上的差别,允许较重(更致密)的铅首先从冷凝器50的沉降罐排放,随后将较轻的锌排放至放液杓53。这以间歇基础进行。

[0060] 如所示的,将铁和硫化铁的混合物从熔化器移出到杓40中,并且可以在锭浇铸器44浇铸成锭45。

[0061] 备选地,为了将混合物预热到约500至1200C,将还原剂脱挥(devolatilizing)和制备向电炉熔化器38的预热进料,可以将离开混合器22的材料D1供给到加热器84。氧化铁的预还原将发生至在约0至90%范围内的水平。如果需要,也可以将附聚材料D2在将材料通过加压密封(pressure seal)37供给到熔化器中之前预热。如所示的,加热器84可以是间接加热的旋转窑或直接烧制窑,并且废气被再循环。根据需要,加热器84可以是有耐火衬里的,或它可以是无衬里的。

[0062] 任选地,可以将一种或多种另外的原料通过加压密封直接引入到熔化器38中,如由图1中的虚线显示的,这样的另外的材料选自包括下列材料的组:金属铁微粉和氧化铁

微粉 12, 其 100% 小于 25mm, 优选小于 10 目; 制备的还原剂 14, 例如煤、石油焦或其它含碳材料, 其 100% 小于 25mm, 优选其 100% 通过 10 目, Tyler 标准 (1.70 微米); 和造渣剂或融合剂 16, 例如 MgO、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub> (萤石) 和 SiO<sub>2</sub>, 其 100% 小于 25mm。

[0063] 本发明方法的操作参数如下:

[0064]	正常范围	最大值
[0065] 铅锌熔化器	1200-1550C	1650C
[0066] 熔化器废气	500-1500C	1200-1650C
[0067] 来自 Zn-Pb 冷凝器的废气	300-700C	< 900C
[0068] 熔化器废气压力	0-0.2" H <sub>2</sub> O 标准规格 (gause)	< 15" H <sub>2</sub> O 标准规格
[0069] 气体蓄积器废气压力	100-350psig	
[0070] 气体涡轮组合产物离开温度	750-900C	< 1000C

[0071] 离开冷凝器 50 的废气在可以包括袋滤器的冷却器 / 洗涤器 56 中清洗, 通过风扇 58 移动, 并且在高压压缩机 62 中压缩, 以及用作气体涡轮 68 中的燃烧燃料。气体涡轮 68 驱动发电机 70 发电, 并且将在离开气体涡轮的废气中包含的可感知的热在废热回收锅炉系统 72 中回收。为了在较低气体温度下的较好范围处理和热回收效率, 废热锅炉系统 72 蒸汽循环可以是基于使用 70% 的氨和 30% 的水的 "Kalina" 循环。氨 / 水沸腾在一定温度范围内而非在特定的温度和压力发生。由废热锅炉系统 72 产生的蒸汽然后用于驱动蒸汽涡轮 74 和发电机 76 以产生另外的电。通过本发明实现的主要目的之一是产生所有所需的电以供应方法并且在电的方面自给自足地运行设备。

[0072] 将来自本方法中的任何地方的无用废气在组套 60 中燃烧, 以将一氧化碳和氢转化成二氧化碳和水蒸汽。

[0073] 为了在任选的硫移除系统 64 中移除硫, 可以对来自压缩机 58 的气体进行处理, 这可能需要在硫气体移除系统上游的任选的冷凝器 82。

[0074] 本发明目的的效果概述

[0075] 从前述内容容易地显而易见的是, 本申请人已经发明了改进的用于比迄今的方法和设备更有效地从硫化物和氧化物的浓缩物中回收锌和铅的方法和设备。

[0076] 应当理解, 前述描述和具体实施方案仅是对本发明及其原理的最佳模式的示意性说明, 并且在不背离本发明的精神和范围的情况下, 可以由本领域技术人员对设备进行各种更改和添加。

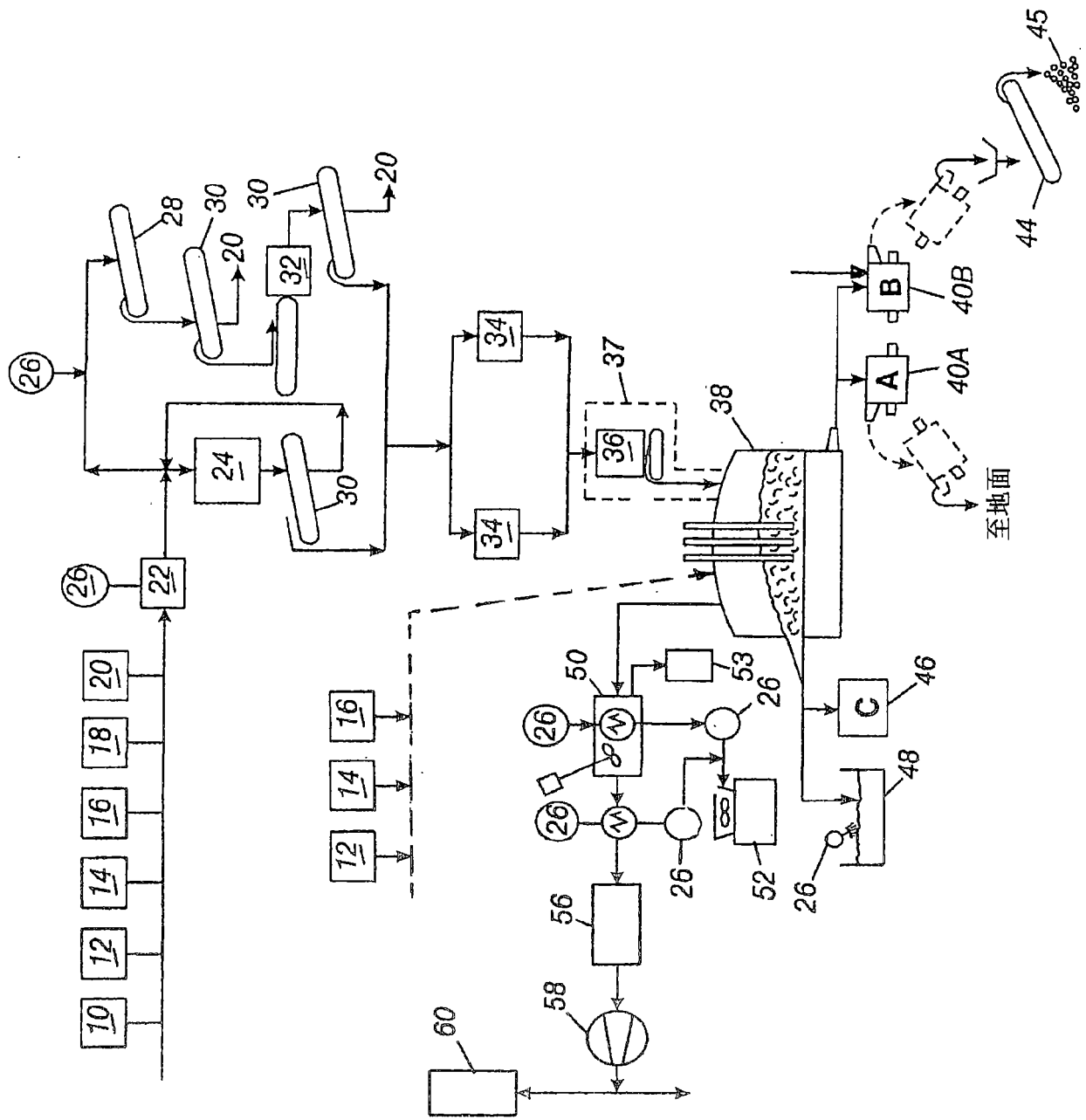


图 1



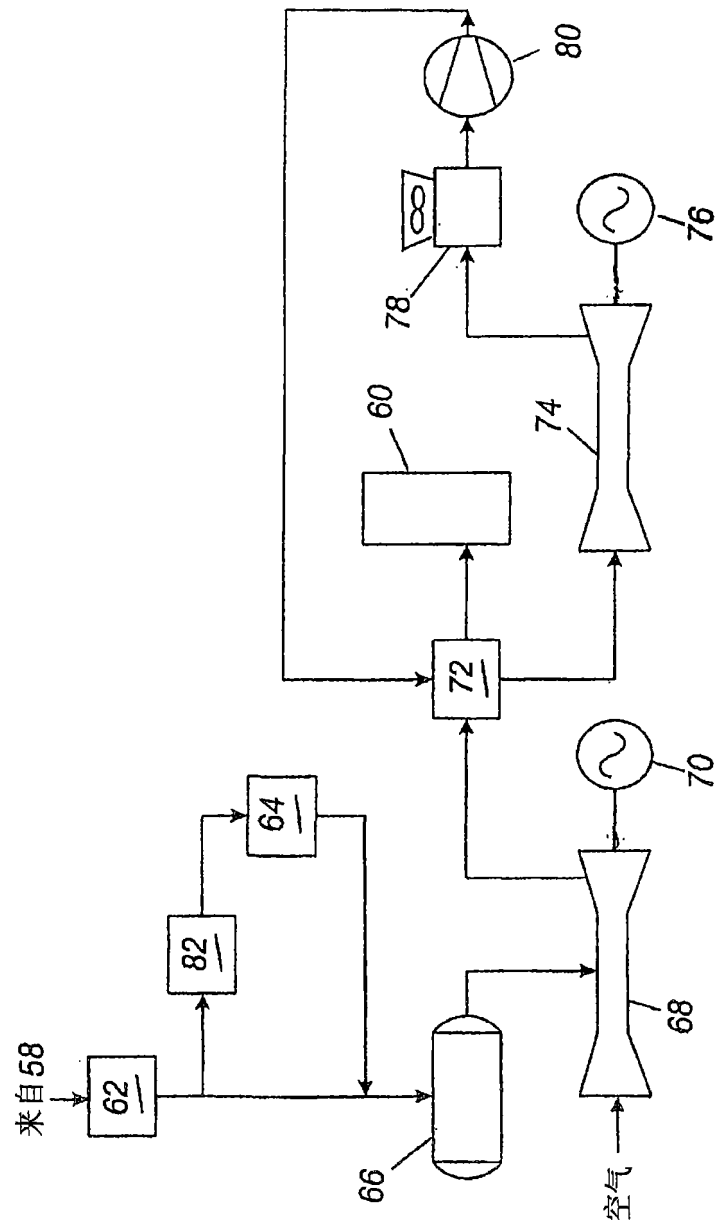


图 2

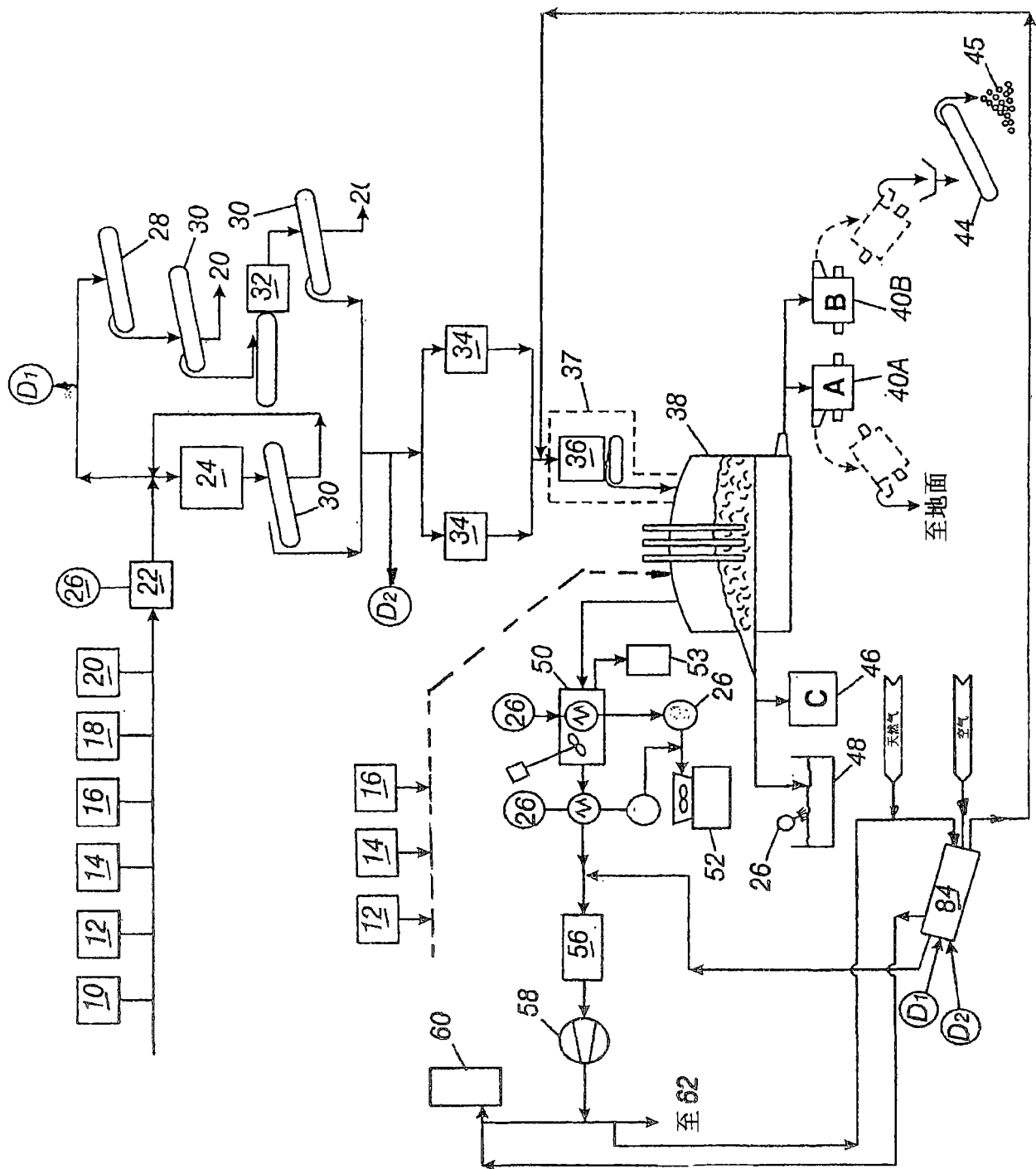


图 3