

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480017719.0

[51] Int. Cl.

C22B 19/04 (2006.01)

C22B 19/34 (2006.01)

C22B 5/10 (2006.01)

C22B 5/12 (2006.01)

C22B 5/16 (2006.01)

C22B 13/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 6 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100392123C

[22] 申请日 2004.6.8

[21] 申请号 200480017719.0

[30] 优先权

[32] 2003.7.4 [33] EP [31] 03077120.8

[32] 2003.7.7 [33] US [31] 60/484,648

[86] 国际申请 PCT/EP2004/006238 2004.6.8

[87] 国际公布 WO2005/005674 英 2005.1.20

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.23

[73] 专利权人 尤米科尔公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 毛里茨·万坎帕 乔纳森·阿尔茨

贝内迪克特·让森斯

[56] 参考文献

CN1405338A 2003.3.26

US4415540A 1983.11.15

US6379421B1 2002.4.30

GB2094772A 1982.9.22

审查员 叶波

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 杨本良 穆德骏

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

从锌渣中回收非铁金属的方法

[57] 摘要

本发明涉及从含锌残渣中，特别是从锌制造工业所产生的残渣中分离并且回收非铁金属。该工艺使得能够在含有 Zn、Fe、和 Pb 的残渣中回收金属，并且包括以下步骤：对残渣进行直接还原步骤，由此产生含金属 Fe 相以及含 Zn 和 Pb 的第一烟尘；提取含 Zn 和 Pb 的第一烟尘并且回收 Zn 和 Pb；对含金属 Fe 相进行氧化冶炼步骤，由此产生含 Fe 熔渣以及含金属的第二烟尘；提取所述含金属的第二烟尘并且使其所含金属的至少一部分被回收。该方法主要优点在于能够获得环境方面可以接受的 Fe 的产出形式。

1. 一种用于在含有 Zn、Fe、和 Pb 的残渣中回收金属的方法，该方法包括以下步骤：

- 对残渣进行直接还原步骤，由此产生含金属 Fe 相以及含 Zn 和 Pb 的第一烟尘；
- 提取含 Zn 和 Pb 的第一烟尘并且回收 Zn 和 Pb；
- 对含金属 Fe 相进行氧化冶炼步骤，由此产生含 Fe 熔渣以及含金属的第二烟尘；
- 提取所述含金属的第二烟尘。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在直接还原步骤，获得含金属 Fe 相，所述的含金属 Fe 相包含有在这种残渣中的至少 50%的铁，所述残渣含有 Zn、Fe、和 Pb。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中获得的含金属 Fe 相包含有在这种残渣中的至少 90%的铁。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在氧化步骤期间，含金属 Fe 相中的 Fe 在熔渣中主要被氧化成 FeO。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中在氧化冶炼步骤中，含金属 Fe 相中至少 50%的 Fe 被氧化成 FeO。

6. 根据权利要求 4 所述的方法，其中在氧化冶炼步骤中，含金属 Fe 相中至少 90%的 Fe 被氧化成 FeO。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述含有 Zn、Fe、和 Pb 的残渣是中性浸出残渣或者弱酸性浸出残渣。

8. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，在氧化冶炼步骤中存在酸性助熔剂。

9. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，在氧化冶炼步骤中存在酸性和碱性助熔剂的混合物。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含有 Zn、Fe、和 Pb 的残渣含有 Cu 和 Ag，并且在氧化冶炼步骤中，产生含有大部分的 Cu 和 Ag 的单独的 Cu 合金相。

11. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含有 Zn、Fe、和 Pb 的残渣含有 Ge，并且在直接还原步骤之后，存在于第一烟尘中的 Ge 的部分被分离并且供给到氧化冶炼步骤。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其中对 Ge 的分离通过与氢氧化铁共同析出或者通过添加丹宁酸进行。

13. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含有 Zn、Fe、和 Pb 的残渣含有 Ge，并且在提取所述含金属的第二烟尘之后，回收该烟尘所含的至少一部分金属。

14. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在用于直接还原步骤的反应器中第一烟尘被氧化。

15. 根据权利要求 1 所述的方法，其中用于直接还原步骤的反应器是多炉膛炉子。

16. 根据权利要求 1 所述的方法，其中用于氧化冶炼步骤的反应器是浸没式喷炉。

从锌渣中回收非铁金属的方法

技术领域

本发明涉及从含锌残渣中,特别是从锌制造工业所产生的残渣中回收非铁金属的方法。

背景技术

闪锌矿作为一种非纯 ZnS 矿石,是用于生产 Zn 的主要原料。在一般的工业实践中采用氧化焙烧步骤,产生 ZnO 以及杂质的硫酸盐或者氧化物。在随后的步骤中,在中性条件或者弱酸性条件下通过浸出使焙烧的闪锌矿中的 ZnO 溶解,由此产生贫 Zn 残渣,在本说明书中分别称为中性沥滤残渣和弱酸性沥滤残渣。但是,在焙烧过程中,部分 Zn 与 Fe 发生反应并且形成较难溶的锌铁氧体,其中 Fe 通常是存在于闪锌矿中的杂质。因此除了硫酸铅、硫酸钙和其它杂质,浸出残渣还含有以铁素体形式存在的大量的 Zn 。根据现有的实践,从铁素体中回收 Zn 需要使用 50 到 200g/l 的高酸性浓度的 H_2SO_4 进行特殊的水冶残渣处理。在 US 4,415,540 中,说明了这种类型的工艺。

这种酸性处理的一个缺点在于,除了 Zn 以外,还有几乎所有的 Fe 和诸如 As 、 Cu 、 Cd 、 Ni 、 Co 、 Tl 、 Sb 的其他杂质亦被溶解。即使这些元素的浓度较低也会对随后的 Zn 电解冶金产生影响,因此必须将它们从硫酸锌溶液中除去。虽然通过添加 Zn 粉可使得 Cu 、 Cd 、 Co 、 Ni 和 Tl 析出,但是 Fe 一般通过水解作为赤铁矿、黄钾铁矾或者针铁矿被废弃。由于重金属有被冲掉的危险,需要在严格控制的废渣掩埋过程中处理掉这些含 Fe 残渣。然而对这种残渣进行掩埋处理会造成严重的环境压力,因此对该处理过程的可持续性产生怀疑。上述处理的另一个缺点在于损失含铁残渣中的诸如 In 、 Ge 、 Ag 和 Zn 等的金属。

在一些工厂中应用另一种含铁素体残渣处理方法，所述处理使用 Waelz 干燥炉，产生熔渣以及含有 Zn 和 Pb 的烟尘。同样，可在批量处理过程中使用 Dorschel 类型的旋转火焰炉。在又一种方法中，在半轴鼓风机炉中使用焦炭作为燃料处理浸出残渣，由此产生含有 Zn 和 Pb 的烟尘、铈和熔渣。这些高温冶金处理方法对于 Zn 和 Pb 通常具有良好的回收率，并且，其中一些方法能够有效地对 Ag、Ge 和 In 进行回收。

但是，对于现代化的锌冶炼炉而言，这些方法是不相适应的，因为它们不能规模化用于大型单容器（single-vessel）操作。因此，对于现代化 Zn 冶炼炉而言，上述方法不是成本有效的方案。

在 Erzzmetall 53 (2000) Nr.6 p.373-384 中的“Smelting Reactor for Recovering Zinc from Industrial Low Zinc Bearing Residues”中描述了一种冶炼反应器工艺。在该工艺中，利用残渣中含有的碳作为还原剂并且作为燃料将锌和铅急速蒸发（flash-volatilise）。诸如氧化铁、二氧化硅和氧化铝等组成物形成熔渣，利用吹向其表面的天然气和氧气的混合气体将所述熔渣进一步在锌和铅中耗尽。但是氧化铁从未被还原成为金属态。所述冶炼反应器在高温下操作，在这方面使用纯氧，从而致使该工艺的经济性受到质疑。

虽然已经描述了多种 Zn 烟尘化工艺，但是新近的文献集中于对含 Zn 的 Fe 基二次残渣进行诸如 EAF 粉尘的处理。在这方面，利用直接还原方法生产 DRI（Direct Reduced Iron：直接还原铁）使得能够还原固态金属，因此无需用于产生熔融体所需的极高温。处理富 Fe 残渣的目的通常在于回收纯净的金属 Fe。这种方法非常适于处理诸如 EAF 粉尘的富 Fe 供料，但是不能从低 Fe 含量的、高度污染的残渣中产生高质的 DRI，而这种残渣正是本发明的主题。在这种情形下，所产生的 DRI 的确获得诸如 Cu、Ag 和 Ge 等的金属，并且因此不适于在钢铁工业中进一步处理。

用于处理富 Fe 残渣的方法的一个例子是 Primus®工艺，其描述在 Iron

Steelmaker I and SM, Vol.30, Nr 4, p.55-60 中的“Recycling of Zinc-Bearing Residues with the Primus® Process”中,。所述的两步骤工艺结合使用具有电炉的多炉膛 DRI 炉, 用于将所还原的铁转化为可用于钢铁工业中的形式, 例如铸造生铁。在该工艺的第二个步骤, 对 DRI 进行最终的还原、脱硫和渗碳处理。该工艺旨在避免将任何铁再氧化成熔渣。

发明内容

本发明的主要目的在于提供一种方法, 用于从 Zn 生产工业中的残渣中分离并且回收多种非铁金属, 例如 Cu、Ag、Ge 和 Zn; 而且, 该方法应该确保为 Fe 提供在环境方面可以接受的产出形式。但是, Fe 的实际回收价值是不重要的, 因为 Fe 在所考虑的残渣中具有较低的浓度并且其具有相当低的内在价值。通过一种用于在含有 Zn、Fe、和 Pb 的残渣中回收其金属的方法实现这些目的, 该方法包括以下步骤:

- 对残渣进行直接还原步骤, 由此产生含金属 Fe 相以及含 Zn 和 Pb 的第一烟尘;
- 提取含 Zn 和 Pb 的第一烟尘并且回收 Zn 和 Pb;
- 对含金属 Fe 相进行氧化冶炼步骤, 由此产生含 Fe 熔渣以及含金属的第二烟尘;
- 提取所述含金属的第二烟尘。

在本发明的一个实施例中, 在直接还原步骤, 获得含金属 Fe 相, 所述的含金属 Fe 相包含有包含在含有 Zn、Fe、和 Pb 的残渣中的至少 50%、优选至少 90%的 Fe; 在另一个实施例中, 在氧化步骤期间, 含金属 Fe 相中的 Fe 在熔渣中主要被氧化为 FeO, 并且优选含金属 Fe 相中至少 50%、或者甚至至少 90%的 Fe 被氧化为 FeO。

含有 Zn、Fe、和 Pb 的残渣可以是中性浸出残渣或者弱酸性浸出残渣。可以通过避免大量形成 Fe₂O₃ 而增强熔渣的流动性, 由此将氧化过程局限为主要形成 FeO。由于存在适量的诸如砂的酸性助熔剂, 并且优选存在适量的酸性和助熔剂诸如石灰、石灰石或白云石的碱性助熔剂的混合物, 也

能够增强熔渣的流动性，因此能够使得加工温度较低。

含金属 Fe 相中大部分的 Cu 和 Ag，如果存在，可以在氧化冶炼步骤中收集在单独的含 Cu 相中。

如果所述含有 Zn、Fe、和 Pb 的残渣还含有 Ge，则存在于在直接还原步骤中所产生的第一烟尘中的 Ge 部分可以被分离并且供给到氧化冶炼步骤。对于 Ge 的这种分离优选利用与氢氧化铁共同析出或者通过添加丹宁酸进行。同样的原则还适用于 In。

有利的是，可以在用于直接还原步骤的反应器中对第一烟尘进行氧化。

而且，如果所述含有 Zn、Fe、和 Pb 的残渣还含有 Ge，则所提取的含金属的第二烟尘所含的至少一部分金属能够被回收。

用于直接还原步骤的反应器可以是多炉膛炉子；用于氧化冶炼步骤的反应器可以是浸没式喷炉（lance furnace）。

具体实施方式

现在描述本发明的细节。第一步骤包括：在添加诸如天然气、煤或焦炭的还原剂，并且还可能添加助熔剂诸如石灰石（ CaCO_3 ）的助熔剂以避免烧结供料之后，对残渣进行还原，由此产生含 Zn 和 Pb 的烟尘以及含 DRI 相，所述含 DRI 相除了 Fe 还含有贵重金属，例如 Cu 和 Ag。通过对这些烟尘进行浸出，可以将 Zn 和 Pb 分离到含 Pb 残渣以及含 Zn 浸出液中。如果存在，Ge 也会溶解在浸出液中，并且能够作为含 Ge 残渣被析出，并且被供给到氧化炉中，从而进一步提高 Ge 的总体回收率。

优选在添加石灰石和砂之后，在第二熔炉中将含 DRI 相进行熔炼和氧化。Fe 被氧化成 FeO，并且还可能氧化成 Fe_2O_3 ，该氧化反应是特别放

热的并且产生所需的全部热含量。即使当例如全部供料的 10% 由含 Ge 的残渣构成, 其中该残渣的水分含量约为 25%, 该过程也是自生性的。但是, 如果多于 50% 的 Fe 被氧化成 Fe_2O_3 , 而不是 FeO, 则熔渣液相线温度的升高将导致不利因素, 例如增加炉衬磨损以及更高的能量需求。Fe 形成为熔渣而非再生为金属的事实, 是对非铁金属实现良好分离和再生所需承担的较小代价。所述熔渣在环境方面似乎是可以接收的, 并且甚至还能够改良为混凝土中的砂砾替代品。在该操作中, 除了这种熔渣, 还能再生其它两种流体, 即: 通常含有 Ge 和 In 的烟尘, 和含有诸如 Ag 的贵重金属的含 Cu 相。所述的相可以在传统的 Cu 或者贵重金属工艺流程中加以精炼, 以便在富 Cu 和富 Ag 流中将 Cu 和 Ag 相分离。可对所述烟尘进行浸出并且用作生产 Ge 的原料。

诸如多炉膛炉子和浸没式喷炉等有用的反应器类型适合于本发明所描述的大型单容器操作。整个过程能量效率高, 操作成本低并且确保实现高金属回收率。因此本发明提供一种基本无水的方法, 该方法在经济方面可与水冶 Zn 渣处理方法相比。

下述例子说明包含在焙烧的并且随后浸出的闪锌矿中的各种非铁金属的分离过程。对于不同进料以及产品的分析示于表 1, 同时示出物料平衡。

10.000g 的弱酸性浸出残渣被烘干并且完全与含 C 纯度为 >85% 的 3.000g 焦炭相混合, 其中所述残渣主要由锌铁氧体 ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)、硫酸铅 (PbSO_4)、硫酸钙 (CaSO_4)、硫酸锌 (ZnSO_4) 以及诸如 CaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Cu_2O 、 SnO 等的杂质构成。计算焦炭的用量以便还原 DRI 中的 Fe 和其它金属, 以及烟尘中的 Zn 和其它金属, 并且具有大约 5% 的余量以便用于补偿给料成分中的波动。浸出残渣中的金属含量示于表 1, 其中“其它”指的是上述杂质的总和以及结合氧和硫。对于焦炭, “其它”指的是其灰分含量。在该试验中未使用助熔剂。

然后将所述混合物加载到内直径为 454mm 并且高度为 470mm 的直接还原炉中。两个臂垂直地连接到中心轴上。所述轴以 2rpm 的速度旋转。在每个臂上设有四个齿，它们连续地搅拌供料。所述的齿以这样的方式设置，使得一个臂朝向中心轴推动供料，而另一个臂则沿着相反的方向推动供料，从而对供料形成连续搅拌，而不会使其在炉膛周边堆积。利用一个单独的燃烧室控制炉内气氛，其中空气和天然气的混合气体进行燃烧。标称气流为：天然气 $6\text{Nm}^3/\text{hr}$ ，并且空气 $47\text{Nm}^3/\text{hr}$ ，由此 λ 的值为 1。在两个小时期间，混合物被逐渐加热直至炉内气氛温度达到 1100°C ；将该温度保持大约 4 个小时。利用筒式过滤器对烟尘进行收集，所述过滤器每小时均被清空。示于表 1 的烟尘分析是对每小时收集的样品的平均分析结果。这些烟尘富含以 ZnO 和 PbO/PbSO_4 形式存在的 Zn 和 Pb 。表 1 中的“其它”主要由与烟尘金属结合的氧和硫以及某些携带物（carri-over）构成。

在还原步骤的最后，DRI 从炉膛中清除并且进行采样分析。与供料相关的，所获得的 DRI 含有 88% 的 Ag 、99% 的 Cu 、70% 的 Ge 、7% 的 Zn 以及 98% 的 Fe 。DRI 中低的 Fe 含量（41.9%）是由于焦炭剩余物以及来自残渣的诸如 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 的轻金属氧化物的稀释所造成的。这使得所获得的 DRI 不同于传统的 DRI，传统的 DRI 通常含有 80% 至 90% 的 Fe 。

在第二步骤，将砂和石灰石添加到 DRI 中并且将所得到的混合物加载到氧化炉中。在坩锅中使其在 N_2 气氛下熔化，并且在 1200°C 下保持大约 3 个小时，同时空气起泡通过熔池，从而使得焦炭中剩余的 C 进行燃烧并且将 Fe 氧化为 FeO 。根据表 1 示出的 DRI 分析结果计算用于将 Fe 氧化为 FeO 所需的空气量。避免产生 Fe_2O_3 以便获得液相线温度尽可能低的熔渣。焦炭的燃烧以及 Fe 向 FeO 的转化产生足够的能量，从而无需任何 O_2 浓缩即可操作熔炉。

在氧化冶炼步骤之后，再生出三种分离的相，即：烟尘、熔渣和含 Cu 相。烟尘收集在筒式过滤器中。表 1 示出这些烟尘仍然富含 Zn 和 Pb 。

由于较低的烟尘总量，与供料相关的，像 Ge 和 In 等元素，还有像 As、Sn、Bi 和 Sb 等杂质具有相当高的浓度。

对这种熔渣并且在形成混凝土之后测试熔渣的环境稳定性，其中所述混凝土含有 30% 的熔渣以及 10% 的水泥。该测试根据欧洲标准 NEN7343 进行，由此，材料被分解成小于 4mm 的 PSD 并且利用酸化水进行渗滤。根据用于非铁冶金熔渣的 VLAREA (“Vlaams reglement voor afvalvoorkoming”) 标准评测可浸出性。熔渣以及含熔渣混凝土的可浸出性均被证实为远低于适用于建筑工业用产品的限制。

通过倾析分离含 Cu 相与熔渣，并进行采样和分析。熔渣分析表明，可浸出的诸如 Pb 的重金属的量极低，从而可确保获得环保熔渣。熔渣中高百分比的“其它”指的是 CaO、SiO₂、MgO 和 Al₂O₃。

Cu 合金含有供料中的 89% 的 Ag 和 80% 的 Cu，以及一些杂质，主要为 Fe、As、Sb 和 Sn。

因此本发明的方法实现了下述的金属分离：

- 在第一烟尘中的 Zn、Pb 以及小部分 Ge，其可利用已知装置处理所述烟尘，该装置用于将 Pb 和 Ge 分离于不同的残渣中并且将 Zn 分离在浸出液中；

- 合金中的 Cu 和 Ag，其可使用传统的 Cu 和贵金属工艺流程加以精炼；

- 第二烟尘中的 Ge，该第二烟尘富含 Ge，Ge 可从所述烟尘成本有效地加以提炼；

- 惰性的并且环保的熔渣中的 Fe，所述熔渣能够例如以混凝土中的砂砾替代品的形式进行再利用。

表 1 每种产生相的物料平衡和金属回收率

还原步骤供料										
组分	质量(g)	成分 (wt.%)								
		Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	S	Ge	C	其它
残渣	10000	0.04	4.7	2.2	27.0	23.0	4.4	0.008		38.7
焦炭	3000					0.2	0.4		89	10.4

还原步骤产品										
组分	质量(g)	成分 (wt.%)								
		Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	S	Ge	C	其它
非纯 DRI	5440	0.07	0.64	4.0	3.8	41.9	2.9	0.011	10	36.3
第一烟尘	4670	0.01	9.3	0.04	53.4	0.60	6.3	0.005		30.3

氧化冶炼步骤供料										
组分	质量(g)	成分 (wt.%)								
		Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	S	Ge	C	其它
非纯 DRI	5440	0.07	0.64	4.0	3.8	41.9	2.9	0.011	10	36.7
砂	1220									100
石灰石	800									100

氧化冶炼步骤产品										
组分	质量(g)	成分 (wt.%)								
		Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	S	Ge	C	其它
Fe 熔渣	6780	<0.01	0.10	0.6	2.2	33.4	1.5	<0.001	<0.05	62.2
Cu 合金	207	1.8	<0.1	85	<0.1	5.0	2.0	<0.001	<0.05	6.23
第二烟尘	186	<0.01	15.2	1.0	32.4	1.0	2.35	0.32		47.7

回收率 (%)									
组分	百分率 (wt.%)	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	S	Ge	
Fe 熔渣	52		1	18	5	98	23		
Cu 合金	2	89		80			1		
第一烟尘	36	11	93	1	92	1	65	30	
第二烟尘	1		6	1	2		11	70	