



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109136585 B

(45) 授权公告日 2020.12.22

(21) 申请号 201810959073.1

C22B 1/24 (2006.01)

(22) 申请日 2018.08.22

B01D 53/83 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109136585 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2019.01.04

CN 107144144 A, 2017.09.08

CN 108211711 A, 2018.06.29

(73) 专利权人 东北大学

CN 104232923 A, 2014.12.24

CN 104841265 A, 2015.08.19

地址 110819 辽宁省沈阳市和平区文化路3号巷11号

审查员 黄霞

(72) 发明人 杨洪英 张勤 吴雅楠 陈佳程

苏迎彬 刘海鹏

(74) 专利代理机构 沈阳东大知识产权代理有限公司

公司 21109

代理人 梁焱

(51) Int. Cl.

C22B 15/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种铜冶炼过程中抑制高温烟气中三氧化硫产生的方法

(57) 摘要

一种铜冶炼过程中抑制高温烟气中三氧化硫产生的方法,包括以下步骤:(1)铜冶炼过程中,控制烟气 $\geq 900^{\circ}\text{C}$,经余热回收锅炉换热后 $\leq 400^{\circ}\text{C}$;(2)将黄铁矿和/或黄铜矿磨细制成矿粉;加热至 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 作为抑制剂;(3)当上升烟道内烟气的氧气体积百分比 $>3\%$ 时,以氮气为载气连续喷吹抑制剂降低烟气中氧含量;(4)当氧气 $< 0.1\%$ 时,停止喷吹抑制剂。本发明的方法以源头抑制三氧化硫的产生,控制漏风量以及喷入抑制剂,以源头抑制三氧化硫的产生。

1. 一种铜冶炼过程中抑制高温烟气中三氧化硫产生的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 在铜冶炼过程中,控制熔炼阶段烟气从熔炼炉内出来时温度 $\geq 900^{\circ}\text{C}$,烟气经上升烟道进入余热回收锅炉,经余热回收锅炉换热,控制换热后的烟气温度 $\leq 400^{\circ}\text{C}$;

(2) 将黄铁矿和/或黄铜矿磨细至粒径 $\leq 3000\mu\text{m}$,制成矿粉;将矿粉加热至温度在 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$,作为抑制剂备用;黄铁矿按质量百分比含Fe 25~35%,S 30~45%, $\text{SiO}_2 < 10\%$, $\text{CaO} < 10\%$;黄铜矿按质量百分比含Fe 20~30% ,Cu 10~35% ,S 25~35%, $\text{SiO}_2 < 10\%$, $\text{CaO} < 10\%$;

(3) 监测熔炼炉的炉喉至余热回收锅炉之间的上升烟道,当上升烟道内烟气的氧气体积百分比 $> 3\%$ 时,以氮气为载气,通过喷嘴向上升烟道内连续喷吹抑制剂,抑制剂与烟气逆向流动;通过持续降低烟气中氧含量,使生成三氧化硫的反应逆向进行;抑制剂的喷吹量按单位时间内抑制剂中的硫化物与烟气中氧气的摩尔比为1~5;抑制剂的喷吹速度为 $100\sim 300\text{m/s}$;

(4) 当上升烟道内的烟气的氧气体积百分比 $< 0.1\%$ 时,停止喷吹抑制剂。

2. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼过程中抑制高温烟气中三氧化硫产生的方法,其特征在于步骤(1)中铜冶炼过程所使用的原料中水的质量百分比 $\leq 8\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼过程中抑制高温烟气中三氧化硫产生的方法,其特征在于步骤(2)中制成矿粉时如果矿粉中水的质量百分比 $> 8\%$,则将矿粉烘干至水的质量百分比 $\leq 8\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼过程中抑制高温烟气中三氧化硫产生的方法,其特征在于步骤(2)中制成矿粉后,向矿粉中加入粒径 $\leq 2000\mu\text{m}$ 的煤粉并混合均匀,再加热至 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 作为抑制剂备用;其中煤粉占矿粉总质量的5~8%。

5. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼过程中抑制高温烟气中三氧化硫产生的方法,其特征在于步骤(2)中制成矿粉后,将矿粉压制成粒径 $20\sim 40\text{mm}$ 的球团,再加热至 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 作为球团状抑制剂备用;或者制成矿粉后向矿粉中加入粒径 $\leq 2000\mu\text{m}$ 的煤粉并混合均匀,再压制成粒径 $20\sim 40\text{mm}$ 的球团,最后加热至 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 作为球团状抑制剂备用;其中煤粉占矿粉总质量的5~8%。

6. 根据权利要求1所述的一种铜冶炼过程中抑制高温烟气中三氧化硫产生的方法,其特征在于步骤(1)中烟气经过上升烟道时,控制烟道的漏风量,使漏入上升烟道的空气占烟气总体积的3~15%。

一种铜冶炼过程中抑制高温烟气中三氧化硫产生的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有色金属冶炼行业中铜冶金及烟气处理的技术领域,具体涉及一种铜冶炼过程中抑制高温烟气中三氧化硫产生的方法。

背景技术

[0002] 自然界中按铜存在形态,可分为自然铜(铜含量在99%以上),但储量极少,氧化铜矿为数也不多,硫化铜矿含铜量极低,一般在2~3%左右,世界上70%以上的铜是从硫化铜矿精炼出来的;目前,硫化铜矿的冶炼工艺大都为火法冶炼,通过硫化铜矿精矿造硫熔炼、吹炼、火法精炼以及电解精炼生产金属铜,在造硫熔炼、吹炼过程中会产生大量的SO₂,进入烟气。

[0003] SO₃在烟道中,当遇到水蒸气且烟气温度低于酸露点(ADP),两者结合形成硫酸蒸汽,对冶炼过程有以下严重负面影响:1、对后续冶炼设备(空气换热器、除尘设备、烟气道)造成严重腐蚀;2、造成硫损失,降低制酸工艺的硫可利用率;3、降低余热锅炉换热效率,造成能量损失;因此降低烟气中SO₃的浓度有着重大的意义,国外等发达国家对烟气中SO₃的研究已有数十年,而我国的研究主要集中在燃煤电厂的烟气中,且针对燃煤电厂的情况取得了较好的结果;但针对有色冶炼烟气如铜冶炼中,成分复杂、SO₂浓度较高的烟气,尚未有较好的方法来解决。

[0004] 中国专利CN107144144A公布了一种有效抑制冶炼烟气中三氧化硫及污酸产生的方法,该方法涉及到富氧熔炼过程烟气中三氧化硫及污酸的抑制,通过调节烟气温度、漏风量、含水量等抑制烟气中三氧化硫及污酸的产生;但该方法仅从工艺参数角度控制未考虑金属冶炼的实际参数,且调节工艺参数的抑制效果甚微;中国专利CN104841265A公布了一种有色冶炼制酸烟气三氧化硫及重金属干式脱除方法,该方法是在高温余热锅炉初步回收热量后,通过除尘装置捕集,不能从源头上抑制三氧化硫的生成,且无法解决腐蚀烟道和余热锅炉的问题。

发明内容

[0005] 针对现有铜冶炼过程中烟气处理存在的上述问题,本发明提供一种铜冶炼过程中抑制高温烟气中三氧化硫产生的方法,在控制工艺条件的基础上,向铜冶炼炉的炉喉及余热锅炉之间的上升烟道中连续喷入粉状或球团状抑制剂,使生成三氧化硫的反应逆向进行,从而降低三氧化硫在烟气中的浓度,提高了余热锅炉效率并减少了设备腐蚀。

[0006] 本发明的方法包括以下步骤:

[0007] 1、在铜冶炼过程中,控制熔炼阶段烟气从熔炼炉内出来时温度 $\geq 900^{\circ}\text{C}$,烟气经上升烟道进入余热回收锅炉,经余热回收锅炉换热,控制换热后的烟气温度 $\leq 400^{\circ}\text{C}$;

[0008] 2、将黄铁矿和/或黄铜矿磨细至粒径 $\leq 3000\mu\text{m}$,制成矿粉;将矿粉加热至温度在 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$,作为抑制剂备用;

[0009] 3、监测熔炼炉的炉喉至余热回收锅炉之间的上升烟道,当上升烟道内烟气的氧气

体积百分比 $>3\%$ 时,以氮气为载气,通过喷嘴向上升烟道内连续喷吹抑制剂,抑制剂与烟气逆向流动;通过持续降低烟气中氧含量,使生成三氧化硫的反应逆向进行;

[0010] 4、当上升烟道内的烟气的氧气体积百分比 $<0.1\%$ 时,停止喷吹抑制剂。

[0011] 上述方法中,抑制剂的喷吹量按单位时间内抑制剂中的硫化物与烟气中氧气的摩尔比为1~5。

[0012] 上述方法中,铜冶炼过程所使用的原料中水的质量百分比 $\leq 8\%$ 。

[0013] 上述方法中,抑制剂的喷吹速度为100~300m/s。

[0014] 上述方法中,制成矿粉时如果矿粉中水的质量百分比 $>8\%$,则将矿粉烘干至水的质量百分比 $\leq 8\%$ 。

[0015] 上述方法中,制成矿粉后,向矿粉中加入粒径 $\leq 2000\mu\text{m}$ 的煤粉并混合均匀,再加热至100~120 $^{\circ}\text{C}$ 作为抑制剂备用;其中煤粉占矿粉总质量的5~8%。

[0016] 上述方法中,制成矿粉后,将矿粉压制成粒径20~40mm的球团,再加热至100~120 $^{\circ}\text{C}$ 作为球团状抑制剂备用;或者制成矿粉后向矿粉中加入粒径 $\leq 2000\mu\text{m}$ 的煤粉并混合均匀,再压制成粒径20~40mm的球团,最后加热至100~120 $^{\circ}\text{C}$ 作为球团状抑制剂备用;其中煤粉占矿粉总质量的5~8%。

[0017] 上述方法中,烟气经过上升烟道时,控制烟道的漏风量,使漏入上升烟道的空气占烟气总体积的3~15%。

[0018] 上述方法中,通过喷嘴向上升烟道内喷吹抑制剂,采用多个喷嘴环绕上升烟道设置的方式,从上向下喷吹抑制剂。

[0019] 本发明的工艺原理是:根据吉布斯自由能,二氧化硫与三氧化硫的氧化反应是可逆反应且为放热反应,温度升高时,反应平衡会逆方向移动,即减少了三氧化硫的生成;当温度低于400 $^{\circ}\text{C}$,生成三氧化硫的反应速率降低,以达到抑制三氧化硫生成的效果;三氧化硫形成硫酸蒸汽主要是与水蒸气结合,烟气中含有水蒸气会加剧硫酸蒸汽的形成;原料中含水量极大程度的影响了烟气中水蒸气的含量,因此需要控制原料含水量在合适范围内,以源头抑制三氧化硫的产生;烟道的漏风会带入大量氧气,氧气是生成三氧化硫的必要条件,因此需要控制烟道的漏风量;在造锬熔炼阶段的上升烟道中喷入抑制剂,以源头抑制三氧化硫的产生。

具体实施方式

[0020] 本发明实施例中采用EPA method 8A中的控制冷凝法检测工艺烟道中的 SO_3 含量。

[0021] 本发明实施例中采用的黄铁矿为市购产品,按质量百分比含Fe 25~35%,S 30~45%, $\text{SiO}_2 < 10\%$, $\text{CaO} < 10\%$ 。

[0022] 本发明实施例中采用的黄铜矿按质量百分比含Fe 20~30%,Cu 10~35%,S 25~35%, $\text{SiO}_2 < 10\%$, $\text{CaO} < 10\%$ 。

[0023] 本发明实施例中采用的煤粉按质量百分比含固定碳 $>60\%$,水分 $<5\%$ 。

[0024] 本发明实施例中的烟气为镍冶金中转炉吹炼的烟气,其 SO_2 体积百分比为10~30%, N_2 体积百分比为60~75%。

[0025] 本发明实施例中当抑制剂为球团状时,抑制剂在高温烟气的作用下与氧气进行反应,然后落入熔炼炉中。

[0026] 下面结合实施例,对本发明的集体实施方式作进一步详细描述。

[0027] 实施例1

[0028] 在铜冶炼过程中,控制熔炼阶段烟气从熔炼炉内出来时温度 $\geq 900^{\circ}\text{C}$,烟气经上升烟道进入余热回收锅炉,经余热回收锅炉换热,控制换热后的烟气温度 $\leq 400^{\circ}\text{C}$;其中铜冶炼过程所使用的原料中水的质量百分比 $\leq 1\%$;

[0029] 将黄铁矿磨细至粒径在 $200\sim 3000\mu\text{m}$ 之间,制成矿粉;制成矿粉时矿粉中水的质量百分比 $>8\%$,将矿粉烘干至水的质量百分比 $\leq 2\%$;将矿粉加热至 120°C ,作为抑制剂备用;

[0030] 环绕上升烟道设置多个喷嘴,喷嘴位于上升烟道的顶部,使其能够向下喷吹抑制剂;

[0031] 监测熔炼炉的炉喉至余热回收锅炉之间的上升烟道,当上升烟道内烟气的氧气体积百分比 $>3\%$ 时,以氮气为载气,通过喷嘴向上升烟道内连续喷吹抑制剂,抑制剂与烟气逆向流动;通过持续降低烟气中氧含量,使生成三氧化硫的反应逆向进行;抑制剂的喷吹量按单位时间内抑制剂中的硫化物与烟气中氧气的摩尔比为1;抑制剂的喷吹速度为 100m/s ;其中烟气经过上升烟道时,控制烟道的漏风量,使漏入上升烟道的空气占烟气总体积的 3% ;

[0032] 当上升烟道内的烟气的氧气体积百分比 $<0.1\%$ 时,停止喷吹抑制剂;

[0033] 经检测,经过余热回收锅炉排出的烟气中 SO_3 体积百分比为 0.01% ,污酸量和污酸中硫酸根离子浓度大幅减少,设备及烟道基本无腐蚀,

[0034] 实施例2

[0035] 方法同实施例1,不同点在于:

[0036] (1) 铜冶炼过程所使用的原料中水的质量百分比 $\leq 2\%$;

[0037] (2) 将黄铜矿磨细至粒径在 $200\sim 3000\mu\text{m}$ 之间,制成矿粉;向矿粉中加入粒径 $\leq 2000\mu\text{m}$ 的煤粉并混合均匀,再加热至 100°C 作为抑制剂备用;其中煤粉占矿粉总质量的 5% ;

[0038] (3) 抑制剂的喷吹量按单位时间内抑制剂中的硫化物与烟气中氧气的摩尔比为2;抑制剂的喷吹速度为 200m/s ;其漏入上升烟道的空气占烟气总体积的 5% ;

[0039] 经检测,经过烟道进入余热回收锅炉的烟气中 SO_3 体积百分比为 0.008% ,污酸量大幅减少,设备及烟道基本无腐蚀。

[0040] 实施例3

[0041] 方法同实施例1,不同点在于:

[0042] (1) 铜冶炼过程所使用的原料中水的质量百分比 $\leq 1.5\%$;

[0043] (2) 将黄铁矿和黄铜矿按质量比1:5混合后磨细至粒径在 $200\sim 3000\mu\text{m}$ 之间,制成矿粉;将矿粉压制成粒径 20mm 的球团,再加热至 110°C 作为球团状抑制剂备用;

[0044] (3) 抑制剂的喷吹量按单位时间内抑制剂中的硫化物与烟气中氧气的摩尔比为3;抑制剂的喷吹速度为 250m/s ;其漏入上升烟道的空气占烟气总体积的 10% ;

[0045] 经检测,经过余热回收锅炉排出的烟气中 SO_3 体积百分比为 0.011% ,污酸量大幅减少,设备及烟道基本无腐蚀。

[0046] 实施例4

[0047] 方法同实施例1,不同点在于:

[0048] (1) 铜冶炼过程所使用的原料中水的质量百分比 $\leq 0.5\%$;

[0049] (2) 将黄铁矿和黄铜矿按质量比1:2混合后磨细至粒径在 $200\sim 3000\mu\text{m}$ 之间,制成

矿粉;向矿粉中加入粒径 $\leq 2000\mu\text{m}$ 的煤粉并混合均匀,再压制成粒径40mm的球团,最后加热至 105°C 作为球团状抑制剂备用;其中煤粉占矿粉总质量的8%;

[0050] (3) 抑制剂的喷吹量按单位时间内抑制剂中的硫化物与烟气中氧气的摩尔比为5;抑制剂的喷吹速度为 300m/s ;其漏入上升烟道的空气占烟气总体积的15%;

[0051] 经检测,经过余热回收锅炉排出的烟气中 SO_3 体积百分比为0.011%,污酸量大幅减少,设备及烟道基本无腐蚀。