

国内再生铅火法冶炼工艺技术的进展

汤伟 陈亚州 崔鹏 夏胜文

(济源豫光有色冶金设计研究院有限公司, 河南 济源 459000)

[摘要] 介绍了我国再生铅火法冶炼工艺技术的进展,详细叙述了传统冶炼工艺(如反射炉熔炼工艺、鼓风机熔炼工艺)、短窑熔炼工艺、混合熔炼工艺、侧吹熔池熔炼工艺、底吹熔池熔炼工艺、顶吹熔池熔炼工艺等火法工艺的原理和流程,系统比较了各工艺的优缺点,阐明了现代强化熔池熔炼技术已成为我国再生铅冶炼发展的趋势,推动了我国再生铅行业冶炼工艺的技术升级。侧吹熔炼、底吹熔炼、顶吹熔炼工艺已成为新建再生铅冶炼项目优先选择的工艺。

[关键词] 再生铅; 铅膏; 铅蓄电池; 火法冶炼; 熔池熔炼; 侧吹熔炼; 顶吹熔炼; 底吹熔炼

[中图分类号] TF812 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2021)04-0010-06

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2021.04.003

Progress of Secondary Lead Pyrometallurgical Process in China

TANG Wei, CHEN Ya-zhou, CUI Peng, XIA Sheng-wen

Abstract: The application progress of secondary lead pyrometallurgical process in China was introduced. The principles and process flow of pyrometallurgical processes were detailed, including conventional pyrometallurgical process (such as reverberatory furnace smelting and blast furnace smelting), short kiln smelting, combined smelting, side-blowing bath smelting, bottom-blowing bath smelting, top-blowing bath smelting, etc., and a systematic comparison among these processes in terms of advantages and disadvantages was made. Moreover, a representation was given that the modern intensified bath smelting technology has become a development trend of secondary lead metallurgy in China and has pushed the technical upgrade of secondary lead metallurgical process in China. Side-blowing smelting, bottom-blowing smelting and top-blowing smelting process have become the preferred process of new secondary lead smelting project.

Key words: secondary lead; lead plaster; lead battery; pyrometallurgy; bath smelting; side-blowing smelting; top-blowing smelting; bottom-blowing smelting

0 前言

铅是再生率最高的金属,而全球铅酸蓄电池占

精铅消费的80%以上,因此再生铅的处理主要是指废铅蓄电池的处理。我国再生铅行业起步晚,前期发展慢,长时间处于作坊式生产,常采用人工破碎方式分选废铅蓄电池;对于分选出的含铅物料通常采用竖炉、鼓风机、回转炉、反射炉,甚至原始的土炉、土窑等传统冶炼工艺进行处理,其技术水平低、生产规模小、装备水平落后,金属回收率低、能耗高、环境污染严重;拆解时废电解液随意倾倒,严重污染土壤

[收稿日期] 2021-06-15

[作者简介] 汤伟(1977—),男,陕西汉中,本科,工程师,主要从事有色冶金设计工作。

[引用格式] 汤伟,陈亚州,崔鹏,等. 国内再生铅火法冶炼工艺技术的进展[J]. 有色冶金节能,2021,37(4):10-15.

和地下水资源,直接危害人体健康,各资源并未得到充分合理利用。

进入21世纪后,随着废铅蓄电池高效机械化处理工艺的广泛成熟应用,再生铅行业开始进入机械化、自动化、规模化的生产阶段,传统的再生铅冶炼工艺已难以适应市场和环保的要求,亟需开发新的高效清洁再生铅冶炼工艺。随着国内铅冶炼行业熔池熔炼、液态高铅渣直接还原等一系列革命性的工艺发明到成熟应用,我国的冶金工作者也一直致力于开发应用新的高效清洁再生铅冶炼工艺替代传统冶炼工艺。经过多年的发展,我国再生铅熔池熔炼工艺的工业化应用有了突破性进展,使我国的再生铅冶炼技术整体达到了世界先进水平。

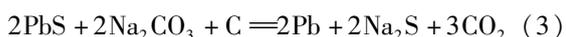
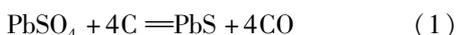
1 传统冶炼工艺

我国的再生铅冶炼最早可追溯至20世纪50年代,主要采用传统的竖炉、鼓风炉、回转炉和反射炉冶炼,其中以反射炉、鼓风炉最具代表性。

1.1 反射炉熔炼工艺

反射炉处理废铅蓄电池铅膏等再生铅物料采用还原固硫工艺,主要是基于沉淀熔炼原理,在还原性气氛条件下,将 PbSO_4 转化为 PbS ,再利用对硫的亲合力大于铅的金属(如铁)将 PbS 中的 Pb 置换出来。

将废铅蓄电池除去外壳后余下的含铅物料按比例配入铁屑、苏打、碎焦后一同加入反射炉内进行熔炼,在冶炼温度 $1\ 300\sim 1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下把铅还原成金属,硫被固定于以硫化铁为主的铜铈中,随炉渣排出或单独放出。渣含铅量 $2\%\sim 4\%$,铅回收率 $96\%\sim 97\%$,煤耗 $300\sim 400\text{ kg/t}^{[1]}$ 。主要的化学反应如下:



反射炉熔炼工艺投资少,见效快,操作简便,适用性强,但该工艺存在以下弊端:1)床能力低,处理规模能力小;2)设备密闭性差,作业环境差;3)机械化和自动化程度低,工人劳动强度大;4)热效率低,能耗高;5)弃渣含铅量高,金属回收率低环境污染严重。

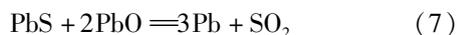
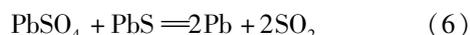
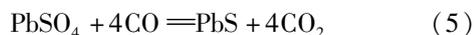
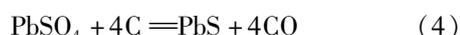
针对上述问题,有些工厂从反射炉炉型、耐火材料、配料方法、冶炼工艺、停炉操作等设备工艺操作方面进行改进^[2-3],以提高反射炉床能力、降低能

耗、减少铁屑用量、优化各项技术经济指标、提高经济效益。此外,有冶金工作者提出采用反应熔炼的原理对反射炉熔炼工艺进行改进,发明了废铅蓄电池含铅物料反射炉连续熔炼的专利技术,并在某厂进行了工业化生产,在一定程度上降低了渣含铅量,提高了铅的回收率,减少了原材料消耗,降低了生产成本,增加了经济效益^[4-5]。

1.2 鼓风炉熔炼工艺

鼓风炉处理铅膏、硫酸铅渣等再生铅物料采用直接还原熔炼工艺,主要是基于反应熔炼原理,在还原性气氛条件下,物料中的 PbSO_4 容易被炭质还原剂还原为 PbS ,生成的 PbS 与物料中的 PbSO_4 和 PbO 发生交互反应,生成金属 Pb 和 SO_2 。

硫酸铅渣(铅膏)、铁矿石、石灰石等原辅料,经堆式配料混合均匀、制块压砖并风干后,与焦炭从炉顶交错循环加入,在炉内形成料柱。炉料与高温烟气逆向运动,经过预热区、还原区、熔化区、风口区和炉缸区进行热交换,炉料完成受热、还原熔炼、造渣等冶金过程^[6]。在熔炼过程中,应设法控制炉内各反应的基本平衡,才能保证硫酸铅渣鼓风炉还原熔炼的顺利进行,否则 PbSO_4 还原过快,会造成 PbS 挥发进入烟尘或渣,影响粗铅产率^[7]。焦率为 $13\%\sim 15\%$,烟尘率 12% ,渣含铅量低于 3% ,铅回收率 90% ^[8-9]。主要的化学反应如下:



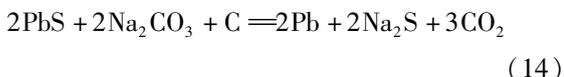
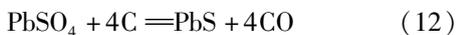
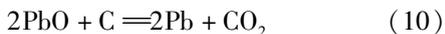
鼓风炉熔炼工艺对原料成分适应性强,占地面积小,投资强度小,成本低,见效快。但该工艺也存在以下问题:1)物料需烧结或制块压砖,无法处理粉状物料;2)返渣量大,有效处理能力低;3)采用空气熔炼,工艺烟气量大,环保治理费用高;4)设备密闭性差,操作现场环境差;4)弃渣含铅量相对较高,环境污染严重。

2 短窑熔炼工艺

进入21世纪以来,针对铅蓄电池处理、传统再生铅的熔炼工艺存在的诸多问题,国内部分较大的再生铅企业从国外引进了废铅蓄电池破碎分选、脱硫转化、短窑熔炼等国际先进技术^[10],推动了我国再生铅行业的向前发展。

短窑熔炼工艺用于处理铅膏等含铅物料,主要分为两种:一种是直接熔炼未脱硫的铅膏等含铅物料,其工艺原理与反射炉熔炼工艺相同,即基于沉淀熔炼原理,加入苏打、铁屑、焦炭进行还原固硫及造渣反应,得到粗铅、炉渣和铁钠硫;另一种是先将铅膏进行脱硫转化,然后再送入短窑熔炼,经脱硫转化的铅膏主要成分由 PbSO_4 转化为 PbCO_3 ,从而降低了冶炼温度、简化了熔炼过程,主要发生的是物料中的 PbCO_3 分解反应和 PbO 的还原反应,从而得到粗铅。

脱硫后的铅膏由于转化不彻底,一般还含有 5% 左右的 PbSO_4 ,因此将铅膏与焦炭、铁屑、碳酸钠等熔剂按比例搭配入短窑中熔炼。短窑内衬镁铬砖,可承受 1 200 °C 的高温。短窑一端布置加料口和放渣口,另一端布置燃烧器和出烟口,通过氧气喷枪或燃料喷嘴为反应提供热量。熔炼过程中,短窑以一定的速度旋转,从而使反应更加充分,或进行分段熔炼,即在 800 °C 的温度下进行第一段熔炼,约 40% 的铅从铅口放出, PbSO_4 进入渣相中;当渣在窑内积累到一定量后,再加入铁屑、苏打等助剂使温度升到 1 100 ~ 1 200 °C 进行还原造渣熔炼,回收其中的铅金属等^[11]。主要的化学反应如下:



短窑熔炼工艺具有如下优点:1) 流程短,投资少,建设周期短;2) 炉料随炉体的旋转而被搅动,有利于传质、传热,提高了热利用率和生产效率;3) 炉渣产率减少,提高了金属回收率;4) 在一定程度上减少了铅和尘的排放量,减轻了环境的污染^[12]。但短窑熔炼也存在以下问题:1) 由于短窑熔炼为周期作业,炉内温度变化大,耐火材料使用寿命短;2) 由于物料中残留硫,后续烟气仍需处理,才可达标排放;3) 由于脱硫化工序使用高价的纯碱,得到的硫酸钠溶液需要消耗大量的热能进行蒸发浓缩结晶,且得到的固体硫酸钠品质受限,难有市场需求,运行成本高。

3 混合熔炼工艺

随着工业化水平和国家对环保要求不断提高,

传统再生铅冶炼工艺已难以满足现代工业化要求。因此,自从我国成功研发水口山炼铅法后,就有企业提出采用氧气底吹熔炼协同处理原生铅和再生铅的工艺设想^[13],以期解决再生铅行业存在的弊端,推动行业的发展。

混合熔炼处理原生铅精矿、废铅蓄电池铅膏等再生铅物料采用氧化熔炼工艺,主要基于反应熔炼原理,在高温和氧化气氛下,使硫化铅精矿中的一部分 PbS 氧化成 PbO 和 PbSO_4 ,生成的或铅膏中的 PbO 和 PbSO_4 再与 PbS 反应得到金属铅。

目前,原生铅现代熔池熔炼工艺均可实现在铅精矿冶炼过程中搭配处理铅膏等再生铅物料^[14-15]。典型的底吹混合熔炼工艺就是将铅精矿、铅膏、熔剂和烟尘混合在一起进行配料、制粒后从底吹炉下料口送入熔池中,工业纯氧、氮气等通过氧气喷枪送入熔池中。在 950 ~ 1 050 °C 的温度条件下,物料在熔池中快速发生氧化、交互、造渣等熔炼反应,分别产出高铅渣、一次粗铅、二氧化硫烟气及烟尘。高铅渣再经还原熔炼生产粗铅;二氧化硫烟气经余热回收和电收尘除尘后,送入两转两吸制酸系统生产工业硫酸。该工艺铅膏配入比例可高达 40%^[16],铅回收率大于 97%,硫回收率大于 98%,吨铅能耗为 219.77 kgce^[17]。

混合熔炼工艺具有以下优点:1) 充分利用了铅精矿的化学反应热,实现了自热熔炼;2) 与反射炉、鼓风炉等传统冶炼工艺相比,混合熔炼传质、传热效果好,热利用率高,能耗低,生产效率高,处理能力大,可实现规模化生产;3) 炉体密封性好,负压操作,操作环境好,机械化及自动化程度高;4) 烟气二氧化硫浓度高,硫回收利用率高,彻底解决了环境污染的难题,环保效益显著。但该工艺须嫁接于原生铅冶炼系统,生产流程长,系统投资大,并不适合独立的再生铅企业^[18]。

4 熔池熔炼工艺

随着矿产铅资源的日益消耗,铅又是所有金属中再生率最高的金属,再生铅行业势必将不断发展,因此开发再生铅单独冶炼回收技术具有广阔的发展前景。进入 21 世纪第二个 10 年以来,国内企业和设计院等单位纷纷对再生铅现代强化冶炼工艺展开研究,以推动再生铅行业进一步发展。同时低浓度二氧化硫烟气脱硫制酸技术的成熟,也进一步促进了该工艺的发展。

目前,根据不同的冶炼炉型,国内成熟的再生铅现代强化冶炼工艺主要有侧吹、底吹、顶吹熔池熔炼等工艺。此类工艺的基本原理与鼓风炉熔炼工艺相同,同是基于反应熔炼的原理:在还原性气氛条件下,铅膏等含铅物料中的 PbSO_4 被炭质还原剂还原为 PbS ,生成的 PbS 与物料中的 PbSO_4 和 PbO 发生交互反应,生成金属 Pb 和 SO_2 。

4.1 侧吹熔池熔炼工艺

目前,国内再生铅侧吹熔池熔炼工艺主要有两种:一是富氧侧吹熔池熔炼,即瓦纽科夫法,也称鼓泡法;二是侧吹浸没燃烧熔池熔炼。

4.1.1 富氧侧吹熔池熔炼工艺

我国的富氧侧吹熔池熔炼技术源自前苏联的瓦纽科夫熔炼技术。早在2000年,我国便从国外引进了瓦纽科夫炉开始工业化试验;到2005年,该技术逐渐开始应用于铜精矿氧化熔炼领域,但直到2011年才逐渐开始应用于铅冶炼领域^[19]。

富氧侧吹熔池熔炼过程中,富氧空气通过设置于炉体两侧墙铜水套上的一次风口鼓入渣层,使熔池上部剧烈搅动,形成喷流层;物料、熔剂及燃料等通过炉顶加料口送入富氧侧吹炉内。在喷流层中,固-液-气三相反应速度极快,迅速完成熔炼、造渣等冶金物理化学反应,生成的渣、金属落入下部熔池中,在重力作用下澄清分离为炉渣层和粗铅层,最后炉渣和粗铅分别从渣口和铅口放出。

该工艺具有如下优点:1) 铅回收率高,渣含铅量不超过1.0%,回收率超过98.5%;2) 鼓泡搅拌强烈,搅拌功率高,强化了传质、传热,加速了反应过程,床能力可高达 $80 \sim 100 \text{ t/m}^2 \cdot \text{d}$;3) 富氧侧吹炉结构简单,铜水套拼接,正常使用寿命长;4) 风口结构简单,造价低廉,开、停风方便快捷,风口寿命长达数年;5) 炉体密封性好,负压操作,操作环境好,机械化及自动化程度高;6) 烟气二氧化硫浓度高,有利于硫资源的回收利用^[20]。

但该工艺存在如下缺点:1) 处理不发热物料时,该工艺的熔池热平衡不易维持,因此要采用高搅拌功率将从炉顶下料口加入的粒煤等物料搅入熔池,以维持热平衡;2) 烟尘率较高,可达15%~30%;3) 铜水套比耐火材料衬里的热损失量大;4) 铜水套也存在发生高温烧损、漏水等安全事故的风险。

4.1.2 侧吹浸没燃烧熔池熔炼工艺

侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术是我国在前苏联浸没燃烧法熔化冷料和通过烟化炉向熔池内部喷吹粉

煤及空气的基础上,自主研发的一种处理不发热物料的冶炼工艺^[19]。该工艺于2007年开始在国内进行工业化设计、试验和生产,逐步成熟。

侧吹浸没燃烧熔池熔炼过程中,所有的物理化学反应均在熔池内部完成,采用特殊设计的侧吹喷枪,将燃料和助燃富氧空气以接近声速的速度喷入熔池内部直接燃烧补热^[21]。气体穿过喷枪上部的熔池,产生强烈搅动,强化了各相间的传质、传热,加速了各反应的进行;喷枪下部的熔池相对静止,利于金属相的汇集和沉降。

侧吹浸没熔池熔炼工艺处理铅膏等二次铅物料具有以下优点:1) 可快速有效调节熔池温度,熔池不需要搅拌就能产生非常剧烈的鼓泡层,烟尘率低,作业率高;2) 工艺烟气量小,处理每吨铅膏产生的烟气量小于 800 Nm^3 ;3) 能耗低,吨铅综合能耗低于 180 kgce ;4) 铅回收率高,弃渣含铅量低于2%,回收率大于98.5%;5) 环保效果好,采用微负压操作,烟气外逸可控,烟气量小,总排放量小^[22]。

但该工艺的喷枪和枪砖需要定期更换,需配套较为复杂的喷枪阀站系统,同时此种炉型设计的床能力相对较低,在相同处理规模下,单台炉窑固定投资相对较高。

目前上述两种侧吹熔池熔炼工艺已经成为再生铅单独冶炼的主流方法,这两种工艺的核心区别在于补热方式和喷枪(风口)位置的不同。近些年来国内新建的再生铅项目均采用这两种工艺,并且都取得了不错的效果。

4.2 底吹熔池熔炼工艺

再生铅底吹熔池熔炼工艺是我国某企业自主研发的一种单独处理铅膏等二次含铅物料的底吹冶炼技术。底吹处理铅膏工艺从探索试验研究,到半工业化试验和生产实践,再到双底吹直接脱硫还原熔炼再生铅工艺技术的成熟,为我国再生铅行业的发展提供了一条新途径。

该工艺基于底吹炉的氧势梯度理论,通过控制底吹炉熔池上部和下部的氧化还原气氛不同,最终实现物料中硫的直接脱除和铅的还原,得到高浓度二氧化硫烟气和含铅量较低的弃渣^[23]。

从2012年开始,我国对底吹处理铅膏进行了还原造钼熔炼和直接脱硫还原熔炼探索试验,结果证明了底吹直接脱硫还原熔炼单独处理再生铅的可行性。随后开展了采用单底吹炉直接脱硫还原熔炼再生铅的半工业化试验、工业化生产实践^[24],结果表

明在底吹炉中通过气氛调节控制,可实现铅膏直接脱硫还原,各项技术经济指标良好,整体取得了较好的效果。最后经过进一步的发展完善,进行了双底吹熔炼铅膏生产再生铅的工业实践^[25-27],彻底解决了上一代冶炼技术中存在的烟尘率、渣含铅量较高,生产不连续等问题,进一步优化了指标、完善了工艺,最终形成了完整成熟的再生铅底吹熔池熔炼工艺。

底吹熔池熔炼工艺具有以下优点:1)熔炼强度高,生产能力大;2)渣含铅量低,渣率小,铅回收率高;3)炉体可360°转动,实际操作方便灵活,安全可靠,自动化程度高;4)炉窑耐火材料衬里的热损失小,热利用率高;5)炉体密封性好,采用负压操作,操作环境好。但氧枪及耐火材料寿命相对水套较短,需定期检查更换。

4.3 顶吹熔池熔炼工艺

再生铅顶吹熔池熔炼工艺同样是我国某企业在奥斯麦特炉(Ausmelt)技术(顶吹沉没喷枪熔炼技术)的基础上,自主发明的一种单独处理废铅膏的顶吹冶炼技术。

废铅膏、铁粉、石灰石按一定重量比进行配料,经圆筒制粒后连续均匀地由皮带输送机送入奥斯麦特炉,粉煤和富氧空气通过炉顶喷枪喷入,在400~700℃的温度条件下进行氧化熔炼;然后通过调整粉煤和富氧空气喷入量,保持炉内处于还原气氛,在800~1200℃的温度条件下逐步进行还原熔炼,得到的粗铅和废渣分别从铅口和渣口放出。该工艺既可以在一台奥斯麦特炉内完成废铅膏的氧化和还原过程^[28],也可以在一台顶吹炉和一台侧吹还原炉内分别完成氧化和还原过程^[29]。

顶吹处理再生铅工艺具有熔池熔炼技术普遍存在的共同特点,如适应性强,熔炼强度高,工艺流程短,铅回收率高等。但目前缺少该工艺的工业化生产相关信息,其实践效果如何尚待进一步验证。

5 结束语

随着国家《再生铅行业规范条件》等相关法律法规的颁布,我国的再生铅行业进入一个快速发展时期,朝着规模化、集约化、环保化、规范化的方向发展。现代强化熔池熔炼冶炼工艺已成为我国的再生铅冶炼发展的趋势,推动了我国再生铅行业冶炼工艺的技术升级。在这些工艺中,侧吹熔炼、氧气底吹、顶吹熔炼工艺等已成为新建再生铅冶炼项目的

优先选择工艺。而随着这些工艺在我国的应用和工艺水平的不断提高,我国再生铅行业冶炼工艺技术的发展将得到进一步推动。

[参考文献]

- [1] 陈远志. 废铅蓄电池的反射炉熔炼[J]. 湖南有色金属, 1986(1): 43-45.
- [2] 王宋正. 反射炉处理铅酸蓄电池废料的改造实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 1995(5): 18-19, 22.
- [3] 瞿应森. 再生铅反射炉改造及炉龄提高[J]. 冶金丛刊, 1995(5): 1-3.
- [4] 李富元, 陈和明. 废杂铅综合利用的技术实践[J]. 中国物资再生, 1992(2): 13-15.
- [5] 瞿应森. 废铅蓄电池再生冶炼的工艺探讨[J]. 冶金丛刊, 1994(5): 6-10.
- [6] 林忠. 废铅蓄电池综合回收生产实践[J]. 企业科技与发展, 2013(15): 47-48.
- [7] 杜士元. 铜转炉烟尘硫酸铅渣直接鼓风炉还原熔炼[J]. 云南冶金, 1989(3): 28-33.
- [8] 黎开金. 硫酸铅渣直接还原熔炼的生产实践及改进[J]. 世界有色金属, 2019(5): 12, 14.
- [9] 黎开金. 硫酸铅渣直接还原熔炼工艺渣含金属的控制[J]. 世界有色金属, 2019(4): 22, 24.
- [10] 王建铭, 李曰荣. 国内外再生铅 De 冶炼技术[J]. 有色金属再生与利用, 2003(3): 11-14.
- [11] 周正华. 从废旧蓄电池中无污染火法冶炼再生铅及合金[J]. 上海有色金属, 2002(4): 157-163.
- [12] 杜新玲, 王国富. 废旧铅酸蓄电池密闭短窑熔炼的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(4): 34-38.
- [13] 张顺应. 采用水口山炼铅法处理废铅蓄电池生产再生铅工艺初探[J]. 有色金属再生与利用, 2006(11): 21-23.
- [14] 赵振波. 清洁高效处理废旧铅酸蓄电池回收再生铅的新工艺[J]. 蓄电池, 2011, 48(5): 200-202, 222.
- [15] 陈春林, 刘巧芳. ISA 炉冶炼回收再生铅工艺探讨[J]. 资源再生, 2014(9): 50-53.
- [16] 张军力, 李辰寅, 郭力, 等. 富氧底吹炼铅工艺中效益化配料的生产实践[J]. 湖南有色金属, 2017, 33(3): 42-45.
- [17] 杜新玲. 河南豫光金铅富氧底吹处理废铅酸蓄电池生产实践[J]. 有色金属工程, 2013, (5): 33-35.
- [18] 陈亚州, 汤伟, 吴艳新, 等. 国内外再生铅技术的现状及发展趋势[J]. 中国有色冶金, 2017, 46(3): 17-22.
- [19] 李东波, 陈学刚, 王忠实. 现代有色金属侧吹冶金技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019: 1-38.
- [20] 祁栋, 蔺公敏. 富氧侧吹熔池熔炼炉处理废蓄电池铅