

铋熔炼碱性渣回用铅熔炼系统的探索

张迎军 冯瑞康 杜新路

(河南豫光金铅股份有限公司综合回收厂, 河南 济源 459000)

[摘要] 本文进行铋熔炼碱性渣回用至铅熔炼系统的生产实践探索,将铋熔炼碱性渣代替部分纯碱作为辅料添加到铅熔炼系统。铋熔炼碱性渣熔点低于铅熔炼系统温度,将铋熔炼碱性渣回用铅熔炼过程,铋熔炼碱性渣可先于除铜渣熔化,促使除铜渣熔化,又能增加表面渣层的流动性,为熔池的形成提供良好条件,且铋熔炼碱性渣中 Na_2O 含量较高,可以代替部分纯碱进行熔炼,从而形成一种新型工艺。生产试验表明,在铋熔炼碱性渣回用比例增至4%的情况下,铅熔炼系统产渣率由最高19.17%降低至13.52%;铅熔炼渣中的Pb、Cu、Ag含量均不同程度地下降,其中Pb含量由平均5.76%下降至平均2.00%,Cu含量由平均3.92%下降至平均1.97%,Ag含量由82.73 g/t下降至平均47.82 g/t。

[关键词] 碱性熔炼渣; 回收利用; 纯碱; 铅熔炼; 除铜渣; 铋熔炼

[中图分类号] TF818; TF812

[文献标志码] B

[文章编号] 1008-5122(2022)05-0031-03

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.05.006

0 前言

熔炼渣是熔炼企业常见的污染物之一,在未经处理的情况下排放会对环境造成严重的破坏。熔炼渣经过回收处置后,可以作为固废处理,但处理熔炼渣会明显降低企业的经济效益。工业生产过程中,熔炼渣回用是一项既可节约成本又可提高回收率的有效措施,而如何回收利用熔炼渣一直是熔炼企业的一大难题。目前国内对熔炼渣回用已有研究探索^[1-3],方法较多^[4],但这些方法普遍为含有价金属渣类的湿法提纯^[5]或本系统返渣回用^[6-7],末端熔炼渣回收利用的生产实践较少。

某厂铅熔炼系统以除铜渣为主要原料,以铁屑、纯碱、焦粒为辅料进行熔炼,产出粗铅、铜铋及碱渣。另一个冶炼厂进行铋熔炼,产生的铋熔炼碱性渣主要成分为 Na_2O 和As等化合物。本文根据已有的碱性渣回用方法和经验^[8-9],将铋熔炼产出的弃渣重新投入铅熔炼炉中,利用弃渣中的碱性物质代替部分纯碱进行铅熔炼,探索铋熔炼碱性渣回用的新型工艺,

对企业节能减排、提高效益和提升技术指标具有现实意义。

1 半工业实验

1.1 生产原料及能源

铋熔炼碱性渣(河南豫光金铅某厂生产),除铜渣(河南豫光金铅某厂生产),纯碱(工业碳酸钠),铁屑(执行Q/YG 054—2017标准),焦粒($C > 60\%$, $V < 15\%$, $A < 15\%$, $\text{H}_2\text{O} < 4\%$, 粒度 ≤ 30 mm),天然气(执行GB 17820—2012标准),氧气(工业氧)。

取铋熔炼碱性渣进行化验分析,主要成分见表1。从表1可以看出,铋熔炼碱性渣中Na、As含量较高,Fe、Si、Ca等元素含量较低。

表1 铋熔炼碱性渣主要元素含量

元素	As	Na	Al	Si	Ca	Fe
含量/%	13.82	36.88	1.4	3.87	3.51	2.43

取铅冶炼原料除铜渣进行化验分析,主要成分见表2。从表2可以看出,除铜渣中Pb、Cu含量较高,S、Sn含量较低。

表2 铅冶炼原料除铜渣主要元素含量

元素	Pb	Cu	S	Sn
含量/%	64.16	16.09	2.73	0.78

1.2 铋熔炼碱性渣回用原理

河南豫光金铅某厂使用纯碱-铁屑法对除铜渣

[收稿日期] 2022-05-06

[作者简介] 张迎军(1972—),男,河南济源人,本科,机械工程师。

[引用格式] 张迎军,冯瑞康,杜新路.铋熔炼碱性渣回用铅熔炼系统的探索[J].有色冶金节能,2022,38(5):31-33.

进行铅熔炼试验,纯碱的主要作用是与除铜渣中的PbS反应生成钠铜铈,以及与各类盐反应进入炉渣,从而降低炉渣与铜铈的熔点。而另一个冶炼厂采用碱性熔炼方法进行铋熔炼,产生的铋熔炼碱渣熔点为850~1050℃,而除铜渣冶炼过程中,渣熔点为1200~1300℃。因此将铋熔炼碱渣回用铅熔炼过程,铋熔炼碱渣可先于除铜渣熔化,促使除铜渣熔化,增加表面渣层的流动性,为熔池的形成提供良好条件,且铋熔炼碱渣中Na₂O含量较高(可达50%),可以代替部分纯碱进行铅熔炼,从而形成一种新型工艺。

铋熔炼碱渣中除Na元素外,其他主要元素有As、Si、Ca、Fe等。对As元素来说,在除铜渣熔炼过程中,铜铈中铜含量越高,则As在铜铈中的分配比例越大^[10],而且在富氧高温条件下,As元素通常以As₂O₃、As₂O₅、AsS和As₂S₃等化合物进入烟灰中,由此可见,As主要分布于铜铈和烟灰中。另外, Si、Ca、Fe作为铋熔炼熔渣的主要成分,铁硅比越大,越容易生成磷酸铁物相,导致As在炉渣中富集^[11],因此降低辅料中Fe元素的配入,可促使As元素从铅冶炼碱渣向烟灰与铜铈中转移,适量减少弃渣的生成。

1.3 实验方法

某厂铅熔炼系统以除铜渣为主要原料,以铁屑、纯碱、焦粒为辅料进行熔炼,产出粗铅、铜铈及铅熔炼碱渣,具体流程如图1所示。通常铁屑配入比例为7%~8%,焦粒配比为2%,纯碱配比为6%~8%。为了在回用碱性熔炼渣的同时降低产渣率,实验中降低铁屑的配入比例至3%~5%,增加焦粒的配入比例至3%~5%,尝试以铋熔炼碱渣替代部分纯碱与原料混合,铋熔炼掺入比例分别为2%、3%、4%,具体方案见表3。

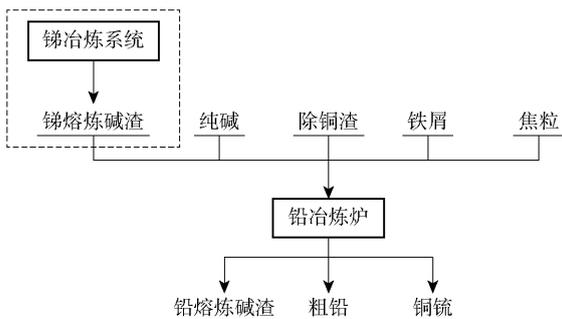


图1 铅熔炼炉熔炼流程

表3 熔炼配料比例

试验	铋熔炼碱渣/%	纯碱/%	铁屑/%	焦粒/%
试验前	0	8	7.5	2
试验1	2	6	4	4
试验2	3	5	4	4
试验3	4	4	4	4

2 结果讨论

2.1 铋熔炼碱渣回用对铅熔炼产渣率的影响

在试验过程中降低辅料配入比例,其中纯碱和铁屑的配入比例由13%~16%降低至7%~8%,虽然平均下降了7.5%,但由于铋熔炼碱渣中40%~50%的Na、Fe、Si、Ca等金属进入铅熔炼渣,在铋熔炼碱渣配入比例为4%时,进入铅熔炼渣的成分总量约为1.8%,由此产渣率平均降低5.7%。铋熔炼碱渣回用后3个月的产渣率与回用前的产渣率对比结果见表4。

表4 铋熔炼碱渣回用前后铅熔炼产渣率对比

试验	试验前	试验1	试验2	试验3
产渣率/%	19.17	14.91	12.33	13.34

由表4可知,在正常生产情况下,未回用铋熔炼碱渣时平均产渣率为19.17%。回用后的3个月内,每个月产渣率最大值为14.91%,最小值为12.33%,平均产渣率为13.52%。在试验3中,铅熔炼炉渣率下降至13.34%,与铋熔炼碱渣未回用时相比,平均产渣率降低了5.83%,符合试验预期目标。

2.2 铋熔炼碱渣回用对铅熔炼碱渣指标的影响

铋熔炼碱渣回用前后铅熔炼碱渣指标对比见表5。

表5 铋熔炼碱渣回用前后铅熔炼碱渣指标对比

试验	渣中Pb含量/	渣中Cu含量/	渣中Ag含量/
	%	%	g·t ⁻¹
试验前	5.76	3.92	82.73
试验1	1.58	2.13	55.80
试验2	1.91	1.54	41.33
试验3	2.51	2.23	46.32

由表5可知,铋熔炼碱渣回用后,铅熔炼渣中的Pb、Cu、Ag含量均不同程度地下降,其中Pb含量由平均5.76%下降至平均2.00%,Cu含量由平均3.92%下降至平均1.97%,Ag含量由82.73g/t下降至平均47.82g/t。

铅熔炼渣中金属含量的下降,一方面,是由于焦粒配入比例增加,铅熔炼炉中还还原性气氛明显增强,铅熔炼碱渣中的PbO、CuO、Ag₂O等还原成金属铅、铜、银的量明显增大;另一方面,回用铋熔炼碱渣后,

由于锑熔炼碱渣的熔点为 850 ~ 1 050 °C, 显著低于铅熔炼系统的 1 200 ~ 1 300 °C, 因此当锑熔炼碱渣加入铅熔炼炉熔化后, 具有良好的流动性, 可以显著降低炉渣的粘稠度, 促使炉内铅熔炼渣与铜铈、粗铅分离, 增强金属的沉降分离效果, 使金属富集进入铜铈及粗铅中, 由此铅熔炼碱渣中的 Pb、Cu、Ag 含量显著下降。

2.3 锑熔炼碱渣回用对铅熔炼炉的影响

在锑熔炼碱渣回用之前, 铅熔炼炉内经常出现塌料与结壳的现象, 对环保收尘系统造成较大压力; 锑熔炼碱渣回用铅熔炼系统中熔化后, 具有较大过热度, 起到稀释铅熔炼炉中熔渣的作用, 从而使熔池中原料与辅料的熔化更加均匀, 明显减少了塌料与结壳现象。

2.4 锑熔炼碱渣回用对经济效益的影响

回用锑熔炼碱渣后, 铅熔炼生产中纯碱、铁屑的配入比例下降, 焦粒配入比例上升, 除铜渣辅料费用整体下降。同时由于生产中减少了弃渣的产出量, 固废处理费用明显降低。

3 结束语

经过 3 个月的试验探索, 锑熔炼碱渣回用至铅熔炼系统后, 铅熔炼弃渣中的铅、铜、银的含量以及产渣率均下降并趋于稳定, 对铅熔炼系统具有较大改善作用, 同时减轻职工劳动强度及环保压力, 为企业带来明显的经济效益。由于碱渣回用比例仍有提升空间, 回用方法仍需改进, 回用效果可能会因为系

统不同而有所差异, 但为熔炼碱渣重复利用提供了一种新的方法, 同时也为各类熔炼企业减少废物排放提供了新的思路。

[参考文献]

- [1] 杨帆, 张蕾蕾, 李瑞雪, 等. 冶金行业工业废渣回收利用工艺综述[J]. 环境与发展, 2017, 29(6): 104, 106.
- [2] 李其富. 基于氨碱法纯碱生产中废液及碱渣的综合利用研究[J]. 化工管理, 2019(3): 129 - 130.
- [3] 陈晓波. 浮渣处理及回炼难点分析及对策[J]. 中外能源, 2016, 21(5): 74 - 77.
- [4] 康文国, 王奋中, 张军峰, 等. 氯碱工业固体废弃物处理与综合利用研究[J]. 中国氯碱, 2018(2): 37 - 39.
- [5] 单桃云, 刘鹊鸣, 谈应顺. 锑冶炼中砷碱渣与二氧化硫烟气综合回收清洁工艺探讨[J]. 江西有色金属, 2010, 24(Z1): 97 - 100.
- [6] 周大勇. 气分氧化碱渣回用研究[J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(4): 22 - 24, 30.
- [7] 刘东, 薛向欣, 杨合. 提钒弃渣回用对钒渣焙烧的影响[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(4): 11 - 16.
- [8] 陈晓香, 赵强, 秦毅. 回收碱渣中氢氧化钠的技术研究[J]. 石化技术, 2017, 24(7): 85 - 86.
- [9] 熊果, 黄毅, 杨巍. 转炉渣理化性质测定及应用分析[J]. 金属材料与冶金工程, 2016, 44(1): 49 - 53.
- [10] 向成喜, 王晓武, 张博亚. 浅析如何控制铜冶炼火法流程中砷的分布[J]. 云南冶金, 2021, 50(6): 72 - 75, 80.
- [11] 马永明, 邱建文, 连国旺. 铜冶炼过程中砷元素的走向及分布规律[J]. 世界有色金属, 2019(18): 19, 21.

Exploration of Reusing Antimony Smelting Alkali Slag to the Lead Smelting System

ZHANG Ying-jun, FENG Rui-kang, DU Xin-lu

Abstract: This paper explored the production of reusing the antimony smelting alkali slag as an auxiliary material instead of part of sodium carbonate to the lead smelting system. The slag melting point is lower than the temperature of the lead smelting system, so it can be melted before the copper removal slag and promote the latter to melt, and increase the fluidity of the surface slag layer to provide good conditions for the formation of the molten pond. In addition, the antimony smelting alkali slag has a high Na₂O content, so it can be used to replace part of the sodium carbonate for smelting, thus forming a new process. When the reuse ratio of the slag increased to 4%, the slag yield of lead smelting system decreased from the highest 19.17% to 13.52%. The Pb, Cu and Ag contents decreased in varying degrees, among which the content of Pb decreased from 5.76% to 2.00%, Cu from 3.92% to 1.97%, and Ag from 82.73 g/t to 47.82 g/t.

Key words: alkaline smelting slag; recycling; sodium carbonate; lead smelting; copper removal slag