

双侧吹工艺处理含铅混合物料的生产实践

卫昱帆 卢雨繁 韩宏磊

(济源市万洋冶炼(集团)有限公司, 河南 济源 459000)

[摘要] 本文介绍一种处理废旧蓄电池拆解出的含铅原料和含多种有价金属的原生矿混合物料的双侧吹-烟化炉三连炉工艺。从物料、成本等方面对比底吹氧化炉-侧吹还原炉-烟化炉传统三连炉工艺与双侧吹-烟化炉三连炉工艺,探究侧吹氧化炉的技术优势以及生产中的工艺控制。侧吹炉更加适合处理混合物料,在处理含铅混合物料时,侧吹炉不会长炉结影响生产,不需要定期转炉更换氧枪,提高了实际生产作业率。在工业化生产中,双侧吹-烟化炉三连炉工艺可在回收废旧铅酸电池的同时提高企业经济效益,有较高的环保推广价值。

[关键词] 双侧吹炉; 含铅物料; 再生铅; 废铅酸蓄电池; 富氧熔炼

[中图分类号] TF812 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 2097-2423(2023)05-0023-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.05.004

0 前言

近年来,全球再生铅产量已超过原生铅产量,而再生铅的原料绝大部分来自废旧铅酸蓄电池。随着法律法规的完善,再生铅准入门槛提高,铅的回收利用工艺水平也有大幅提升,对环保要求也更加严格。

某公司原有一条以废旧电池拆解的铅膏、铅栅为原料的年产5万t侧吹炉再生铅生产线。因废旧电池回收拆解产能扩大,且现有铅电解产能和贵金属提纯产能仍有富余,经过综合对比各种冶炼方法以后,新建一条采用双侧吹富氧熔池熔炼-烟化炉吹炼工艺、年产8.5万t的三连炉生产线^[1]。该工艺可同时处理铅膏、铅精矿和铅冶炼过程中产生的含铅混合物料,在实现再生铅回收的同时提炼多种有价金属,提高经济效益。

1 熔炼工艺选择

1.1 火法主要炉型

目前铅精矿、再生铅物料的火法冶炼工艺主要有以下几种:

1) 闪速熔炼。基夫赛特(Kivcet)炼铅法是一种

以闪速熔炼为主的直接炼铅法。该熔炼方法实际上包括闪速炉氧化熔炼PbS精矿和电炉还原贫化炉渣两部分,将传统炼铅焙烧、鼓风炉熔炼和炉渣烟化三个过程合并在一台基夫赛特炉中进行。该方法对物料要求较为严格,要求炉料成分稳定,且为粉状,块料,需要破碎磨细后才能入炉,烟尘率高,水冷却点多,投资和动力消耗偏高。

2) 顶吹熔炼。顶吹浸没喷枪熔池熔炼(包括ISA熔炼和Ausmelt熔炼)技术由澳大利亚的冶金工程师开发,并最先在澳大利亚的冶炼厂应用。该技术对物料要求较低,对物料粒度、水分均没有严格要求,可以处理粉料,也可以处理块料,允许炉料成分有一定的波动,可以处理各种复杂物料,但喷枪控制位复杂,喷枪寿命短,导致作业率不高。

顶吹熔炼对原料要求较低,对物料粒度、水分均没有严格要求,可以处理粉料,也可以处理块料,允许炉料成分有一定的波动,可以处理各种复杂物料,但喷枪控制位复杂,喷枪寿命短,导致作业率不高。

3) 底吹熔炼。氧气底吹熔炼是中国恩菲工程技术有限公司发明的炼铅新工艺。该技术熔炼反应气体直接从底部鼓入熔体层,创造了良好的反应动力学条件,在反应机理上具有独特优势,渣层氧势低,熔炼炉渣中 Fe_3O_4 含量低,可采用高铁渣型熔炼,不易产生泡沫渣。但其加料口距离熔池面较近,容易粘接,需要人工或机械辅助清理炉结,且喷枪需要转炉更换,对作业率有影响。

4) 侧吹熔炼。近几年,一种改进的双侧鼓风熔炼炉型在中国推广比较快。双侧吹熔炼是一种新型侧吹熔池熔炼方法,是对瓦纽科夫炉冶炼技术的

[收稿日期] 2023-06-25

[作者简介] 卫昱帆(1996—),男,河南济源人,本科,助理工程师。

[引用格式] 卫昱帆,卢雨繁,韩宏磊. 双侧吹工艺处理含铅混合物料的生产实践[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(5): 23-27.

提升。双侧吹熔炼炉具有较大的熔池,其池熔炼冶炼的机理和过程与其他熔池熔炼工艺一致,其主要特点是炉体上部两侧设置风口,且风口位于渣层,即富氧空气直接通入渣中,与混合物料进行熔炼。由于炉渣对铜水套材质基本不会产生侵蚀,可直接挂渣熔炼^[2]。

1.2 工艺选择

该公司现有两条稳定运行多年的生产线,均采用底吹氧化炉-侧吹还原炉-烟化炉的“三连炉”炼铅工艺。该工艺具有良好的环保、生产和经济指标,是国内铅冶炼主流工艺,目前在各企业生产过程中得到不断改进和完善。在此工艺基础上,各生产企业皆根据自身生产实际情况进行了设备的改动调整。不同炉型本就具有一定的可替换性,工艺选择主要考虑物料情况、生产实际需要和经济效益等因素,再结合不同炉型特点,作出合理的工业设计方案。

该公司新建生产线采用双侧吹-烟化炉工艺。该工艺与传统“三连炉”炼铅工艺的主要差异为氧化炉的炉型选择。之所以选择双侧吹-烟化炉工艺,主要基于以下各方面原因。

1.2.1 物料差异

该生产线需要兼顾再生铅生产和经济效益。原料铅膏中其他有价金属含量低,只生产金属铅经济效益差,所以采用铅精矿和铅膏配合下料,即可在回收铅酸蓄电池中金属铅的同时,将铅精矿中多种有价金属提炼到粗铅中为后续精炼做准备。铅膏中的铅主要以硫酸铅的形式存在,铅精矿中的铅主要以硫化铅形式存在。硫酸铅分解是吸热反应,需要加入大量粒煤燃烧放热以维持炉内反应温度,而精铅矿中所含硫化铅氧化是放热反应,将再生铅原料与铅精矿混合熔炼,相对来说更为节省燃料,但仍需要补充一定量的粒煤以维持炉况。

1.2.2 侧吹炉的物料适应性更强

相较于底吹炉,侧吹炉物料适应性更强。底吹炉在处理低品位混合杂料时,炉内反应变得更加复杂,且下料口距离熔池更近,极易出现下料口冒烟、炉内长炉结严重等问题,环保压力大,需要减少下料量并人工处理炉结。严重时需停炉检修,影响正常生产。侧吹炉即使有炉结,对正常下料生产影响也很小。

侧吹炉进气的氧气浓度调节更为灵活,易于根据物料调整生产制度。当入炉物料含铅品位低时,

底吹炉由于底部翻腾,沉铅率低,不易产出一粗铅,侧吹炉沉铅更佳。在处理成分更为复杂、铅品位低的混合物料时,侧吹炉优势明显。

1.2.3 侧吹炉综合成本略低

双侧吹工艺与底吹-侧吹工艺均采用DCS、PLC控制,自动化程度大致相同。侧吹炉下料口距离熔池液面高,喷溅小,不易长炉结,基本无需专人照看,工人主要负责风眼的维护,生产中人工成本低于底吹炉。

底吹炉生产中需定期更换氧枪和枪砖,且较为频繁,会降低生产线整体作业率;侧吹炉无需频繁更换此类配件,作业率更高。

在两种炉型同样采用富氧熔炼的情况下,侧吹炉使用循环水降温保护水套,会造成更多热损失,但铜水套不需要频繁更换炉砖,从综合成本来看,侧吹炉要低于底吹炉。

综合考虑综合成本、作业率、能耗、故障处理等多个方面,最终选择侧吹氧化炉-侧吹还原炉-烟化炉处理物料。

2 工艺流程及主要设备

侧吹氧化炉-侧吹还原炉-烟化炉工艺流程如图1所示。

2.1 熔炼过程

2.1.1 侧吹氧化炉

侧吹氧化炉处理物料为铅膏和铅精矿的混合物,加辅料调整渣型。入炉物料各元素含量满足Pb 43%~47%,Zn 4.2%~4.5%,S 11%~12%。由于该生产线设计目的是处理铅膏和铅精矿的混合物料,物料的有效硫含量低于纯铅精矿,因此需要补充一部分粒度炭。多种原料由皮带运输至圆筒制粒机制粒,粒料由皮带输送,储存于粒料仓内,再由下料皮带输送至下料口。粒度炭从仓库经皮带输送,在下料皮带上与粒料混合入炉。由侧吹炉两侧铜水套风眼鼓入的富氧空气造成熔池的强烈搅拌,从而保证了物料入炉后能与熔融炉渣快速混合均匀,使反应得到最大的强化^[3-4]。物料在氧化炉中充分反应,产出少量一次粗铅和氧化铅渣。一氧化碳及单体硫在炉膛内上部空间被二次风口鼓入的空气氧化。炉内产生的高温含尘烟气经余热锅炉和静电除尘器除尘,得到的含铅烟灰最终返回原料配料。高硫烟气经管道送至配套硫酸车间制酸。

生产中部分操作指标见表1。

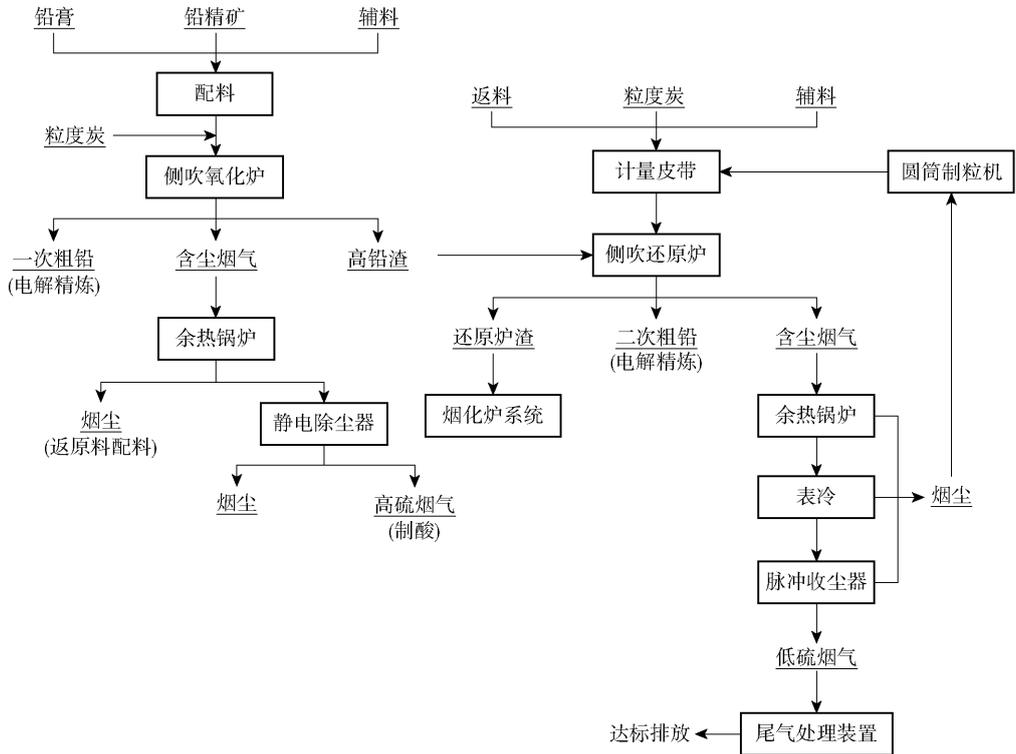
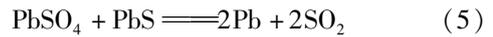
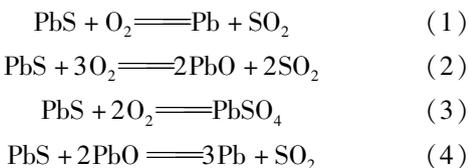


图1 双侧吹三连炉氧化段及还原段工艺流程

表1 侧吹氧化炉主要技术指标

参数	生产值
物料处理量/(t·h ⁻¹)	34
物料含水/%	7
炉料配煤率/%	4~5
一次风氧气浓度/%	70~75
一次风工作压力/MPa	0.16
二次风工作压力/kPa	4
一次粗铅品位/%	90~96
烟尘率/%	13
出炉烟气温度/℃	500~800
炉渣铁硅比	1.5~1.7

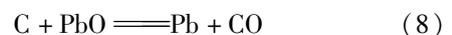
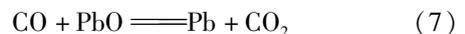
铅膏中的铅主要以硫酸铅形式存在。硫酸铅熔点为 1 169.75 ℃, 在 850 ℃ 时开始分解, 待温度再升高 100 ℃, 开始快速分解产生氧化铅和二氧化硫。铅精矿中的铅主要以硫化铅形式存在。硫酸铅和氧化铅可与硫化铅发生交互反应, 生成金属铅^[5]。炉内具体反应见式(1)~(6)。



2.1.2 侧吹还原炉

氧化铅渣通过热渣溜槽流入地势更低的侧吹还原炉, 还原炉烟灰、粒度炭和辅料由皮带送入还原炉下料口, 并根据生产情况适时加入冷料。由于熔池的强烈搅拌, 促使新生成的铅滴相互碰撞而聚合、长大、下沉, 落到风口以下的相对安静区与炉渣分层^[6]。因此, 氧气侧吹还原炉无需附加渣铅分离区。还原炉熔池熔炼炉具有搅拌强烈、还原速度快的特点。生产证明, 还原时间 30~40 min, 即可达到预定的还原指标 Pb < 1.8%。炉内氧化铅渣还原后产出含锌还原炉渣和二次粗铅。二次粗铅与氧化炉产出的一次粗铅送电解精炼。还原炉含尘烟气经余热锅炉、表面冷却器、脉冲收尘器处理, 烟灰分别由对应的刮板机输送至还原炉圆筒制粒机制粒后重新入还原炉, 低硫烟气经脱硫塔脱硝塔处理后达标排放。

侧吹还原炉中发生的具体反应^[7]见式(7)~(8)。



侧吹氧化炉与还原炉所用氧气和压缩空气由配

套供气管网输送,根据炉况,可单独调整一次风口氧气浓度和流量。氧化炉与还原炉二次风由同一台二次风机供风。

侧吹还原炉生产操作指标见表2。

表2 还原炉主要技术指标

技术指标	数值
炉料配煤率/%	5~6
一次风工作压力/MPa	0.1
二次风工作压力/kPa	4
二次粗铅品位/%	90~95
烟尘率/%	12
出炉烟气温度/℃	500~750
渣含铅量/%	<1.8

生产周期和氧气浓度见表3。

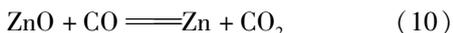
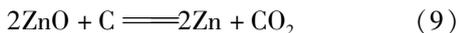
表3 还原炉生产各阶段氧气浓度

阶段	氧气浓度/%	时间/min
进渣	53	30~40
还原	48	35
放渣	45	20

由于各阶段之间有时间重叠,实际每天生产15炉,每炉生产时间95 min左右。

2.1.3 烟化炉

高锌渣从侧吹还原炉出渣口流出,经连接溜槽从烟化炉的熔融渣加料口加入,空气从烟化炉的一次风口鼓入,进入高温熔融渣层内,对熔渣进行强烈的搅拌,并与从烟化炉风口鼓入的粉煤充分接触。在强还原气氛下,高锌渣中的氧化锌被还原成金属锌并烟化成锌蒸汽离开炉体,在烟道中被重新氧化成氧化锌^[8],含锌烟尘经余热锅炉、表面冷却器、脉冲收尘器,通过对应刮板机回收氧化锌粉末。其具体反应见式(9)~(10)。



三个炉均为侧吹炉,需要用循环水保护铜水套不被烧损,配套1个蓄水池,三组水套共用循环水管路。铜水套温度及循环水要求:循环进水压力0.1~0.4 MPa,循环流量 $\geq 1500 \text{ m}^3$,循环水温度 $\leq 50 \text{ }^\circ\text{C}$,出水温度 $\leq 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、水温差 $\leq 10 \text{ }^\circ\text{C}$,各支管水温 $< 70 \text{ }^\circ\text{C}$,风咀水温 $< 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.2 主要设备

生产中部分主要设备见表4。

表4 主要设备参数

系统	设备名称	数量	参数
氧化炉系统	侧吹氧化熔炼炉	1	8.7 m ²
	氧化炉余热锅炉	1	14.5 t/h, 3.8 MPa
	静电除尘器	1	48 m ²
	配套硫酸车间	1	产量10万 t/a
	二次风机	1	6000 m ³ /h, 75 kW
	水套循环水泵	2工作, 1备用	500 m ³ /h, 75 kW
还原炉系统	侧吹还原炉	1	7.4 m ²
	还原炉余热锅炉	1	14 t/h, 3.8 MPa
	脉冲袋式除尘器	1	1760 m ²
烟化炉系统	引风机	1	300 m ³ /min, 630 kW
	烟化炉	1	7.4 m ²
	烟化炉余热锅炉	1	14 t/h, 3.9 MPa
	烟化炉表面冷却器	1	1005 m ²
	脉冲袋式除尘器	1	2000 m ²

3 生产中出现的問題及解决方法

开炉生产初期,因生产制度未完全调整到位,物料的铅品位较高,炉内氧化渣含铅量较高,一次风压偏高。为增加下料量,加入适量焦粒,适当减弱氧化氛围,使渣含铅品位降低,提高沉铅效果,增加一次粗铅产量,减少渣量。渣含铅量越低,渣中铅密度越小,从而降低一次风压力。调整生产制度后,渣率下降,每天放渣次数由原来的18次逐渐减少至14~15次,从而减少了放渣过程造成的热损失,提高热量利用率,在炉况稳定的前提下,降低煤耗成本。经过对生产制度的探索与调整,氧化炉处理量提升,烟尘率降低,硫酸系统稀酸浓度下降,延长刮板机、电收尘及烟气管道使用寿命,最终达到降本增效的目的。

4 结束语

该公司双侧吹-烟化炉工艺于2022年6月投产,至今已运行11个月,在生产中不断摸索,改进设备,调整生产制度。目前指标良好,生产稳定,达到了预期的作业效率和产量规划,取得良好的经济效益。在再生铅产能占比逐渐扩大的趋势下,国内也有多家冶金企业在新建生产线时开始选择双侧吹三连炉工艺。在生产再生铅的同时提炼其他多种有价金属,可极大提高经济效益,面对成分更复杂的原

料,对于工艺、炉型和技术指标上需要投入更多的思考。实践证明,该工艺在提高再生铅生产过程附加利润方向将具有乐观的推广前景。

[参考文献]

- [1] 李小兵,李元香,蔺公敏,等. 万洋“三连炉”直接炼铅法的生产实践[J]. 中国有色冶金,2011,40(6):13-16,23.
- [2] 张立,蔺公敏,宾万达,等. 氧气侧吹还原炉及高铅渣熔融还原过程研究[J]. 中国有色冶金,2012,41(2):12-14,19.
- [3] 李小兵,张立,李伟伟. 三连炉工艺技术的研发及产业化应用[J]. 中国有色冶金,2014,43(4):29-31.
- [4] 李阳,白桦. 炼铅侧吹炉炉缸砌体及壳体的设计创新[J]. 有色冶金节能,2015,31(5):23-24,27.
- [5] 蔺公敏,宾万达. 氧气侧吹直接炼铅炉[J]. 中国有色冶金,2005,36(6):48-50.
- [6] 蔺公敏,宾万达. 硫化铅精矿氧气侧吹熔池熔炼直接炼铅新技术[J]. 中国有色冶金,2005,36(1):15-17,69.
- [7] 李东波. 现代氧气底吹炼铅技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2020:2-3.
- [8] 贺毅林,张岭. 富氧侧吹处理含铅多金属物料的生产实践[J]. 世界有色金属,2018(6):23-24.

Production Practice of Double Side-Blown Furnaces Treating Mixed Materials Containing Lead

WEI Yufan, LU Yufan, HAN Honglei

Abstract: This paper introduced a three furnaces process of double side-blown furnaces and fuming furnace for treating lead-containing raw materials from waste battery disassembly and primary ore mixture containing various valuable metals. From the aspects of material and cost, the traditional three furnaces process of bottom blown oxidation furnace-side blown reduction furnace-fuming furnace and the three furnaces process of double side-blown furnaces-fuming furnace were compared, and the technical advantages of side blown oxidation furnace and the process control in production were explored. The side-blown furnace is more suitable for processing mixed materials. When processing lead-containing mixed materials, the side-blowing furnace will not affect the production of long furnace knots, and does not need to change the oxygen lance regularly, which improves the actual production operation rate. In industrial production, the three furnaces process of double side-blown furnaces-fuming furnace can improve the economic benefits of enterprises while recycling waste lead-acid batteries, and has high environmental protection promotion value.

Key words: double side blown furnace; lead-containing materials; regenerated lead; waste lead-acid battery; oxygen-enriched smelting