

# 降低铅冶炼底吹炉高铅渣含硫量的生产实践

闫友 付高明 胡卫文 阳自霖

(湖南水口山有色金属集团有限公司, 湖南 衡阳 421513)

**[摘要]** 某铅冶炼厂采用“富氧底吹氧化-氧气侧吹还原”工艺进行粗铅冶炼,底吹炉产出的高铅渣含硫量较高,达到1.3%~1.6%,对后续尾气脱硫系统造成一定影响,环保处理成本升高。为了解决该问题,本文结合理论和生产实践分析了铅冶炼底吹炉高铅渣含硫高的主要原因。高铅渣中的硫主要以硫酸根形态存在,这些硫酸根一部分来自入炉物料中的硫酸盐类铅物料,另一部分则是在熔炼过程中由硫化铅精矿发生氧化反应生成的。降低高铅渣含硫量的主要途径是提高熔池熔炼的温度和降低系统中SO<sub>2</sub>的分压。结合生产实践从渣型、氧料比、入炉粒矿含硫、系统SO<sub>2</sub>分压等方面探讨了降低底吹炉高铅渣含硫量的途径和方法。在含铅渣料搭配比例30%左右,控制渣温1050~1100℃,控制渣型FeO/SiO<sub>2</sub> 1.4~1.8, CaO/SiO<sub>2</sub> 0.4~0.6;氧料比100~110 Nm<sup>3</sup>/t,入炉粒矿有效硫12.5%~13.5%及适当负压等相关工艺参数组合条件下,可使高铅渣残硫保持在1.2%以下。

**[关键词]** 铅冶炼; 底吹炉; 高铅渣; 渣含硫量

**[中图分类号]** TF812

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 2097-2423(2024)01-0034-06

**DOI:**10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.01.006

## 0 前言

某铅冶炼厂采用“富氧底吹氧化-氧气侧吹还原”工艺进行粗铅冶炼。该工艺底吹炉不产出粗铅,相比传统底吹炉炼铅,具有原料适应能力强、自动化程度高、冶炼工艺简单、综合回收能力强等特点<sup>[1]</sup>。随着铅加工费的不断缩紧,处理高富含铅渣料成为铅冶炼企业发展的必然趋势<sup>[2-3]</sup>。2020年,铅冶炼厂开始协同处理株洲冶炼集团股份有限公司(以下简称“株冶”)锌系统产出的铅渣和银浮渣,产出的高铅渣含硫量有所提高,达到1.3%~1.6%,对后续尾气脱硫系统造成一定影响,环保处理成本升高,并且增大了环保风险。为此,该厂不断摸索,从渣型、氧料比、入炉粒矿含硫量、系统负压等方面

加强操作,将高铅渣含硫量降至1.2%以下。本文将结合理论分析及生产实践对降低高铅渣含硫量进行探讨。

## 1 高铅渣中硫来源分析

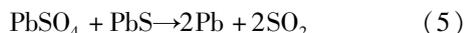
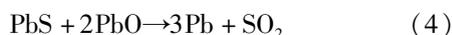
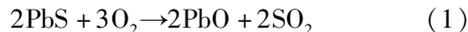
底吹炉的原料中含硫的物料主要有:硫化铅精矿、铅渣、银浮渣、返炉烟灰(硫形态主要为硫酸铅)和硫精矿(主要成分FeS<sub>2</sub>),其中硫化铅精矿、铅渣、银浮渣、返炉烟灰总量占入炉料量的75%~85%<sup>[4]</sup>。

为了解高铅渣中硫的来源及主要物相组成,选取了3批含硫量较高的高铅渣进行XRD分析,检测结果见表1。

从表1可以看出,高铅渣中80%以上的硫以硫酸根形态存在,剩余部分以硫化物形态存在,该部分硫化物是未氧化完全的硫精矿。

### 1.1 硫化铅精矿的氧化反应

硫化铅精矿在熔池熔炼气-固-液三相中完成氧化反应、造渣反应及交互反应,氧化熔炼的主要反应见式(1)~(6)。



**[收稿日期]** 2023-10-07

**[基金项目]** 国家重点研发计划项目(2018YFC1903302)

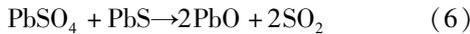
**[作者简介]** 闫友(1971—),男,辽宁昌图人,高级工程师,主要从事有色金属、稀贵金属冶炼及环保方面研究工作。

**[引用格式]** 闫友,付高明,胡卫文,等.降低铅冶炼底吹炉高铅渣含硫量的生产实践[J].绿色矿冶,2024,40(1):34-39.

YAN You, FU Gaoming, HU Weiwen, et al. Production practice of reducing the sulfur content of high lead slag in bottom blown furnace of lead smelting[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(1): 34-39.

表1 高铅渣 XRD 分析结果

样品名称	相态	检测结果/%	占比/%
样品 1	元素硫	0.01	0.88
	硫化物中硫	0.09	7.96
	硫酸盐中硫	1.03	91.16
	总硫	1.13	100
样品 2	元素硫	0.01	0.74
	硫化物中硫	0.23	17.04
	硫酸盐中硫	1.11	82.22
	总硫	1.35	100
样品 3	元素硫	0.01	0.88
	硫化物中硫	0.09	7.89
	硫酸盐中硫	1.04	91.23
	总硫	1.14	100



根据 Pb-S-O 系化学位图 (图 1 和图 2), PbS 焙烧时, 可以生成 PbO、PbSO<sub>4</sub> 和 PbO·PbSO<sub>4</sub>。在温度 1 100 K 时, Pb 和 PbO 的稳定区域较小, PbSO<sub>4</sub> 和 PbO·PbSO<sub>4</sub> 的稳定区域占 70% 左右。在一般富氧熔炼条件下, 氧压在 10<sup>3</sup> Pa 左右波动, 若焙烧气氛控制在 10<sup>3</sup> Pa < p(SO<sub>2</sub>) < 10<sup>4</sup> Pa, 10<sup>3</sup> Pa < p(O<sub>2</sub>) < 10<sup>4</sup> Pa, 焙烧的最终产物是 PbSO<sub>4</sub> 而不是 PbO<sup>[5]</sup>。

当温度升高时, 铅的化合物稳定区域也会发生变化。从图 2 可以看出, 温度升高时, 各化合物的稳定区域向右上方移动, Pb 和 PbO 的稳定区域不断扩大, PbSO<sub>4</sub> 和 PbO·PbSO<sub>4</sub> 的稳定区域不断缩小, 说明焙烧温度升高有利于 PbS 氧化生成 Pb 和 PbO。

因此, 要将硫化铅精矿的直接熔炼温度控制在 1 200 °C 左右, 且将氧势和硫势控制在适当范围内, 10<sup>3</sup> Pa < p(O<sub>2</sub>) < 10<sup>4</sup> Pa, p(SO<sub>2</sub>) < 10<sup>3</sup> Pa (图 2), 才能控制氧化熔炼得到更多的 PbO, 减少 PbSO<sub>4</sub> 的生成。

在底吹炉熔池熔炼过程中, 由于物料粒度较大 (10 ~ 15 mm), 并且还含有 6% ~ 8% 的水分, 物料进入熔池后温度不可能在瞬间升到 900 °C 以上, 有一个逐步上升的过程, 在这个过程中可能有一部分硫化铅被氧化生成了 PbSO<sub>4</sub>, 氧化反应过程中也生成以 PbSO<sub>4</sub> 为主的产物。继续升高反应温度, PbSO<sub>4</sub> 就会吸热分解为 PbO。

其反应机理可能为:

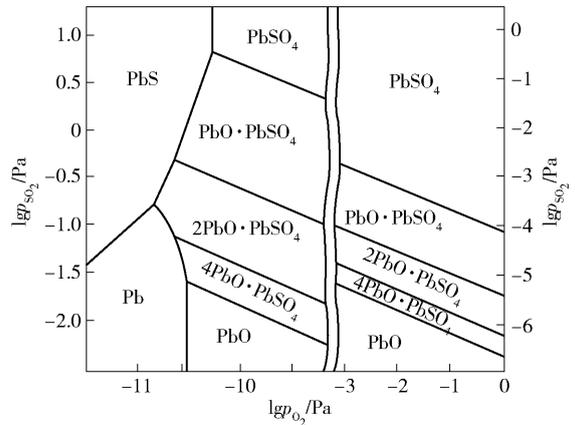
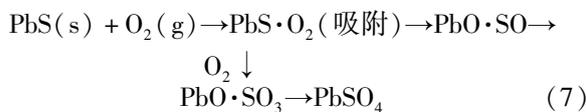


图 1 1 100 K 的 Pb-S-O 系化学位图

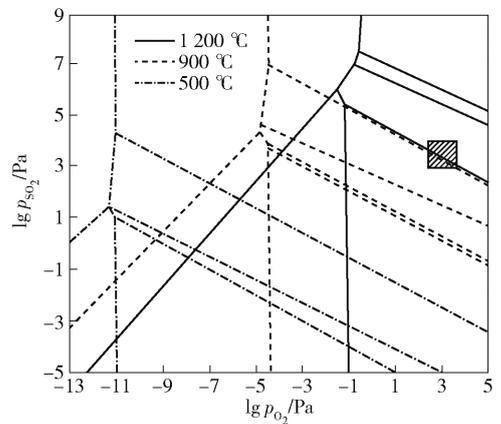
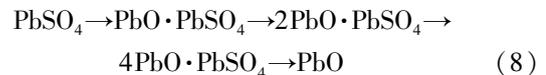


图 2 不同温度下 Pb-S-O 系化学位图

当温度接近 PbS 的着火温度 (700 ~ 750 °C) 时, 产物为硫酸铅和碱式硫酸铅, PbSO<sub>4</sub> 的存在会导致高铅渣含硫量高。



继续升高温度, PbSO<sub>4</sub> 吸收热量分解为 PbO。

## 1.2 铅渣、银浮渣中硫物相分析

株冶铅渣和银浮渣的典型成分分析结果见表 2, 物相分析见表 3。

表 2 株冶铅渣和银浮渣典型成分分析结果 %

物料	Pb	Zn	SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	S
铅渣	31.38	5.42	6.22	3.78	4.08	15.39
银浮渣	6.16	17.80	10.32	3.51	32.14	4.95

从表 2、表 3 可知, 株冶铅渣中的硫含量达到 15% 左右, 其中硫酸盐中的硫占比达到 83% 以上, 而银浮渣中也有 76% 以上的硫以硫酸盐的硫形态存在。

铅渣和银浮渣都是经过硫酸介质酸浸工序产出的物料, 因此铅渣和银浮渣中主要硫酸盐的存在形

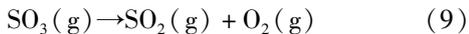
表3 株冶铅渣和银浮渣中硫的相态检测结果

物料	相态	检测结果/%	占比/%
铅渣	元素硫	2.18	14.14
	硫化物中硫	0.29	1.88
	硫酸盐中硫	12.95	83.98
	总硫	15.42	100.00
银浮渣	元素硫	0.01	0.21
	硫化物中硫	1.11	23.42
	硫酸盐中硫	3.62	76.37
	总硫	4.74	100.00

式为  $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 。

### 1.3 相关硫酸盐热力学分析

$\text{PbSO}_4$ 分解反应方程式见式(8)~(9)。



$\text{PbSO}_4$ 分解反应的标准吉布斯自由能变化量随着温度的升高而逐渐降低;标准平衡常数、 $\text{SO}_3$ 分解压及  $\text{SO}_2$ 平衡分压随温度的增加而逐渐升高;硫酸铅的稳定性随温度的升高而逐渐降低。

当温度为 1 027 °C 时,  $\text{SO}_2$ 平衡分压为  $8.18 \times 10^2$  Pa, 发生分解反应;当温度为 1 273 °C 时,  $\text{SO}_2$ 平衡分压较高, 为  $1.23 \times 10^5$  Pa, 超过了大气压的值,  $\text{PbSO}_4$ 在这个温度条件下发生的分解反应较为剧烈。

同理,  $\text{ZnSO}_4$ 在温度 927 °C 时剧烈分解,  $\text{CaSO}_4$ 在 1 227 °C 以上才开始分解。因此, 发生分解反应由易到难的顺序为  $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 。

为了促进  $\text{PbSO}_4$ 的分解, 在考虑温度对硫酸盐热分解反应影响的同时, 还要保持炉内的  $\text{SO}_2$ 分压不能过高, 因此需要及时排出熔炼反应产生的含  $\text{SO}_3$ 和  $\text{SO}_2$ 的烟气。

综合以上分析, 高铅渣中的硫主要以硫酸根形态存在, 这些硫酸根一部分来自入炉物料中的硫酸盐类铅物料(返炉烟灰、铅渣、银浮渣等), 另一部分则是在熔炼过程中由硫化铅精矿发生氧化反应生成的。因此, 要降低高铅渣中的硫, 需要控制熔池熔炼温度在 1 100 ~ 1 150 °C, 一方面减少  $\text{PbSO}_4$ 的生成, 另一方面促使硫酸盐分解为  $\text{SO}_2$ 进入气相而及时排出。

## 2 降低高铅渣含硫量的主要途径和措施

根据上述分析, 降低高铅渣含硫量的主要途径是提高熔池熔炼的温度和降低系统中  $\text{SO}_2$ 的分压,

其中影响熔池温度的因素有渣型、氧料比和热值。

### 2.1 渣型选择

根据硫酸盐分解温度分析, 底吹炉熔池温度至少要保持 1 100 ~ 1 150 °C, 才能使硫酸盐有效分解。结合  $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 三元渣系相图(图3), 当冶金熔池温度在 1 100 ~ 1 150 °C 时,  $\text{FeO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 的理想范围如图3中所示区域<sup>[6]</sup>。

结合冶炼过程, 渣型选择原则如下:

1) 尽量减少熔剂消耗量, 从而减少渣量, 减少炉渣带走的铅及其他有价金属, 提高金属回收率。

2) 渣型黏度低、流动性好, 在满足底吹炉熔炼的需要同时也要满足侧吹炉和烟化炉的生产需要。

根据图3, 大致确定  $\text{FeO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 的比例分别为 50%、20%、30%。结合氧气底吹炉工艺特点以及株冶铅渣和银浮渣的成分特点, 渣型选择为:  $\text{FeO}/\text{SiO}_2 = 1.4 \sim 1.8$ ,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.4 \sim 0.6$ 。

由于底吹炉炉内熔池温度无法准确测量, 在实际生产中采用渣口高铅渣的温度。根据经验, 渣口高铅渣温度比炉内熔池温度低 50 ~ 100 °C, 因此要求渣口高铅渣温度为 1 050 ~ 1 100 °C。

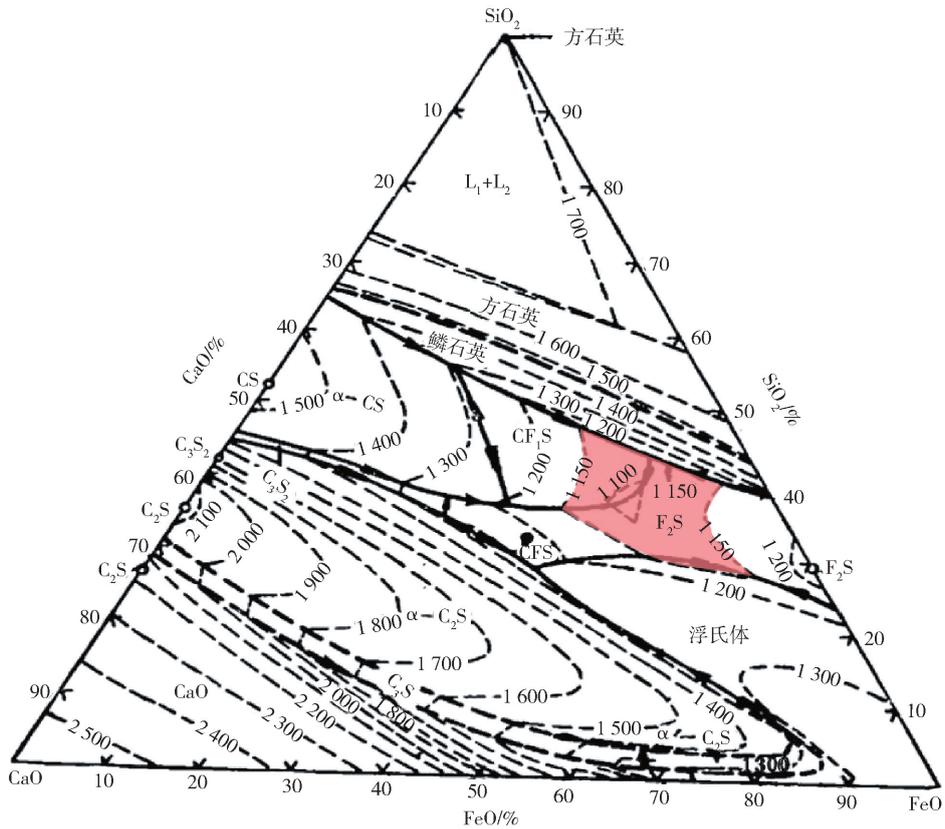
在上述渣型条件下, 控制渣口炉渣温度在 1 050 ~ 1 100 °C, 炉渣有较好的流动性, 高铅渣含硫量也较低, 可降至 0.5% ~ 0.8%。

### 2.2 氧料比

氧料比是底吹炉炼铅生产过程中一项非常重要的参数。如果氧料比控制过高, 会造成熔渣过吹、下料口喷溅, 同时也会使渣中的  $\text{FeO}$ 氧化成高熔点、对生产不利的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 严重时会发生喷炉等安全事故; 如果氧料比控制过低, 会造成炉内反应不充分、热收入不够、渣流动性差等, 影响操作。因此氧料比的控制非常重要, 理论上来说氧料比应该通过计算来确定, 但由于在实际生产过程中, 原料成分的不稳定及氧气计量的不准确, 通过理论计算出来的氧料比并不能真正指导生产。实际生产中, 通常根据放渣时高铅渣的流动性及下料口喷溅情况来确定氧料比。如果高铅渣过稀, 降低氧料比; 如果高铅渣过于黏稠, 则提高氧料比。在渣型  $\text{FeO}/\text{SiO}_2 = 1.4 \sim 1.8$ 、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.4 \sim 0.6$ , 氧料比控制为 100 ~ 110  $\text{Nm}^3/\text{t}$  的条件下, 高铅渣温度可达到 1 050 ~ 1 100 °C<sup>[7]</sup>。

### 2.3 热值

底吹炉熔池温度靠一系列放热反应来维持, 最主要的热源是硫化物的燃烧热值, 因此提供有效硫

图3 FeO-SiO<sub>2</sub>-CaO三元渣系相图

是控制熔池温度的关键。入炉粒矿中除了硫化铅精矿含有硫,还有硫酸盐含有硫,但这部分硫为无效硫,能分解放出SO<sub>2</sub>但不提供反应热。为了维持底吹炉系统的热平衡和硫平衡,需进行理论计算并准确配料。根据生产经验,在铅杂料(铅渣、银浮渣和返炉烟灰)比例为30%左右时,底吹炉入炉粒矿中有效硫为12.5%~13.5%,总硫为15%~16.5%。在此范围内,既能满足底吹炉的渣温、电收尘工作温度的要求,又能使制酸系统触媒温度控制在合适范围(570~630℃)。

在实际生产中,除了配料时对有效硫和总硫含量进行控制,还需根据电收尘工作温度(360~400℃)来补充和减少系统热量,具体操作是通过调节硫精矿的加入量来调整烟气温度。

#### 2.4 底吹炉系统SO<sub>2</sub>分压的控制

底吹炉造渣反应过程中,PbO能与造渣成分生成各种盐类,如硅酸铅、亚铁酸铅等,从而降低了氧化铅的活度,这有利于硫酸铅分解为氧化铅。

气流中SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>浓度的提高会阻碍PbSO<sub>4</sub>的分解,精矿中的伴生矿物(如FeS<sub>2</sub>、ZnS等)对提高气流中SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>浓度有一定的作用。因此为了促进

PbSO<sub>4</sub>的分解,在考虑温度对硫酸盐热分解反应的影响的同时,还要保持炉内的SO<sub>2</sub>分压不能过高,需要及时排出熔炼反应产生的含SO<sub>3</sub>和SO<sub>2</sub>的烟气。

通过控制炉内及上升烟道的负压,一方面可以保证SO<sub>2</sub>分压不会过高,另一方面可以减少烟气外溢,改善下料口的操作环境。根据生产经验,需控制电收尘出口负压为-200~-150Pa。

### 3 生产实践

2022年大修完成以来,含铅渣料搭配处理比例一直在30%左右,以2022年6月的生产数据作为分析(表4)。

根据实际生产情况,虽然表4中S含量超过1.2%时渣流动性都很好,但是渣温不高,不能使高铅渣中的硫酸盐全部分解,因此残硫含量较高。

经过分析,在FeO/SiO<sub>2</sub>为1.0~1.3,CaO/SiO<sub>2</sub>为0.3~0.4时,该渣型对应的熔点温度为1050℃左右,测得的渣口温度为950~1000℃,在此温度下,渣流动性虽然很好,但是渣热能较低,不能满足硫酸铅渣的分解温度要求,造成高铅渣含硫量较高。

后来采用上述分析的工艺参数条件,通过合理配料,控制高铅渣渣型、氧料比、渣温和适当负压,

表 4 2022 年 6 月生产高铅渣化验结果

日期	S	SiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	FeO/SiO <sub>2</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	渣温/℃
6.1	1.57	9.26	11.05	4.16	1.193	0.449	953
6.11	1.02	9.88	14.98	4.09	1.516	0.414	1043
6.13	0.92	10.06	14.59	3.76	1.450	0.374	1027
6.15	0.91	9.08	15.67	4.17	1.726	0.459	1105
6.16	0.98	8.69	14.08	4.14	1.620	0.476	1086
6.19	0.95	8.98	14.73	3.99	1.640	0.444	1079
6.20	0.98	8.66	13.90	4.00	1.605	0.462	1083
6.25	0.90	8.97	16.19	4.30	1.805	0.479	1130
6.26	1.52	9.95	10.67	3.66	1.072	0.368	947
6.27	1.46	10.12	11.99	3.64	1.185	0.360	962
6.28	1.62	9.98	12.28	3.90	1.230	0.391	974
6.29	1.38	9.92	13.32	3.96	1.343	0.399	987

2022 年 8 月以来,高铅渣残硫量一直保持在较低水平(图 4、图 5)。

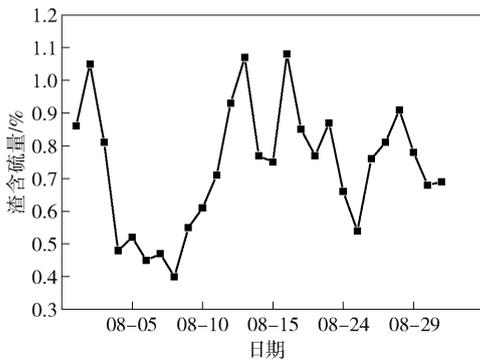


图 4 2022 年 8 月份高铅渣含硫量情况

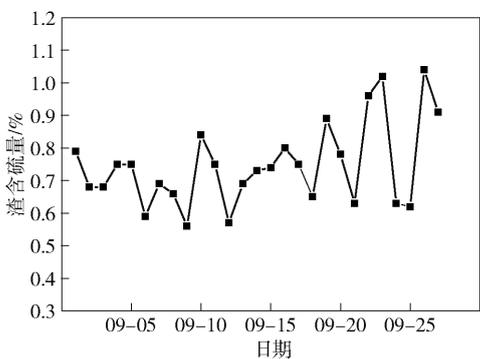


图 5 2022 年 9 月份高铅渣含硫量情况

## 4 结论

1) 底吹炉高铅渣中 80% 以上的残硫为硫酸盐形式,该硫酸盐一方面为硫化铅精矿氧化反应产生的硫酸铅,一方面是铅渣、银浮渣及返炉烟灰中的硫

酸盐。通过控制底吹炉冶炼温度和系统负压,可减少硫酸铅生成并促进硫酸盐分解,有效降低高铅渣中残硫含量。

2) 根据分析及生产实践,在含铅渣料(铅渣、银浮渣和返炉烟灰)搭配比例 30% 左右时,控制渣温 1 050 ~ 1 100 ℃ 及适当负压可使高铅渣残硫保持在 1.2% 以下,具体参数条件为:控制渣型  $\text{FeO}/\text{SiO}_2 = 1.4 \sim 1.8$ ,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.4 \sim 0.6$ ; 氧料比 100 ~ 110  $\text{Nm}^3/\text{t}$ ; 入炉粒矿有效硫 12.5% ~ 13.5%, 总硫 15% ~ 16.5%, 并根据实际情况适当加入硫精矿; 控制电收尘出口负压为 -200 ~ -150 Pa。

### [参考文献]

- [1] 李栋,林屹,曹珂菲. 年产 30 ~ 40 万吨铅大型底吹氧化炉与底吹还原炉的设计运行与探讨[J]. 有色设备, 2022,36(1):54-56.
- [2] 吴卫国,宋言. 中国铅冶炼工业技术创新与应用实践[J]. 中国有色冶金,2021,50(2):7-13.
- [3] 王海北. 我国二次资源循环利用技术现状与发展趋势[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(9):1-11,17.
- [4] 姚建明,李东波. 氧气底吹工艺处理复杂铅物料的生产实践[J]. 中国有色冶金,2015,44(2):30-33.
- [5] 张乐如. 现代铅冶金[M]. 长沙:中南大学出版社, 2018:40-41.
- [6] 杨泽. 铅银渣混配铅精矿直接炼铅过程渣型调控[D]. 西安建筑科技大学,2020.
- [7] 李源. 氧气底吹炉熔炼温度控制算法研究[D]. 长沙:中南大学,2014.

# Production Practice of Reducing the Sulfur Content of High Lead Slag in Bottom Blown Furnace of Lead Smelting

YAN You, FU Gaoming, HU Weiwen, YANG Zilin

(Hunan Shuikoushan Nonferrous Metals Group Co., Ltd., Hengyang 421513, China)

**Abstract:** A lead smelter adopts the process of “oxygen-enriched bottom blown oxidation-oxygen side blowing reduction” for crude lead smelting. The high lead slag produced by the bottom blown furnace has a high sulfur content of 1.3% ~ 1.6%, which has a certain impact on the subsequent tail gas desulfurization system and increases the cost of environmental protection treatment. In order to solve this problem, this paper analyzed the main reasons for the high sulfur content of high lead slag in lead smelting bottom blown furnace based on theory and production practice. It can be seen that the sulfur in high lead slag mainly exists in the form of sulfate. Some of these sulfates come from the sulfate lead materials in the furnace materials, and the other part is generated by the oxidation reaction of lead sulfide concentrate in the smelting process. The main way to reduce the sulfur content of high lead slag is to increase the temperature of molten pool smelting and reduce the partial pressure of  $\text{SO}_2$  in the system. Combined with the production practice, the ways and methods to reduce the sulfur content of high lead slag in bottom blown furnace were discussed from the aspects of slag type, oxygen-to-material ratio, sulfur content in granular ore and  $\text{SO}_2$  partial pressure of the system. Under the condition such as lead-containing slag material ratio of about 30%, slag temperature 1 050 ~ 1 100 °C, slag type  $\text{FeO}/\text{SiO}_2$  1.4 ~ 1.8,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  0.4 ~ 0.6, oxygen-to-feed ratio of 100 ~ 110  $\text{Nm}^3/\text{t}$ , effective sulfur content in pellet ore 12.5% ~ 13.5% and appropriate negative pressure, the residual sulfur content of high lead slag can be kept below 1.2%.

**Key words:** lead smelting; bottom blown furnace; high lead slag; sulfur content of slag