

引用格式:刘素红,李谦.原生矿协同多形态铅基固废冶炼技术与大型化装备的应用[J].有色设备,2024,38(5):17-23.

LIU Suhong, LI Qian. Application of primary ore collaborative multi-morphology lead-based solid waste smelting technology and large-scale equipment[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(5): 17-23.

原生矿协同多形态铅基固废冶炼技术与大型化装备的应用

刘素红, 李 谦

(河南豫光金铅股份有限公司, 河南 济源 459000)

[摘要] 本文通过对铅基固废物料的特点、成分、物性进行分析,阐述了在底吹氧化熔炼、底吹喷粉煤直接还原、烟化工艺条件下原生矿协同铅基固废冶炼的反应机理,列出了原生矿协同多形态铅基固废强化底吹冶炼热态试验时的工艺指标,总结了示范工程应用后的工艺运行指标,在耐火材料寿命、还原渣含铅、生产成本、废渣、废气、废水等方面的工程应用效果。示范工程年处理铅基固废量可达27万t,体现了原生矿协同多形态铅基固废冶炼技术与大型化装备的优越性。

[关键词] 原生矿; 协同; 铅基固废; 冶炼技术; 装备; 底吹

[中图分类号] TF812 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2024)05-0017-07

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.05.003

0 引言

我国铅基固废具有以下特点:①产生量大,且来源广泛,包括铅膏、铅玻璃、含铅烟尘、氧化锌浸出渣以及铅锌选矿尾矿等;②铅基固废成分复杂,既含有铅、金、银等有价金属,也含有砷、镉等有害元素;③铅基固废均无自热物料,大多以金属氧化物和硫酸盐为主,若单独处理,需要耗费较多能源。

将原生矿协同多形态铅基固废进行冶炼,首先,原生矿炼铅是自热熔炼,依靠其中的硫化物和低价铁化合物的氧化反应提供热量,将铅基固废与原生矿协同冶炼,可以通过原生矿熔炼时放出的热量为铅基固废的熔炼提供能量,具有较好节能效果。其次,在熔炼时,铅基固废中的部分元素成分可与原生矿中的元素成分互补完成造渣反应,从而减小原生矿冶炼时辅料的加入量,节约资源,并且可减少单独

处理铅基固废时的环保压力。因此,原生矿协同铅基固废冶炼在危废处理、节约能源、资源利用以及环保等方面均具有明显优势,开展原生矿协同铅基固废绿色冶炼技术对解决我国铅基固废堆存带来的环境问题和促进二次资源的有效利用具有重大意义。

1 原生矿协同多形态铅基固废强化冶炼工艺比选

铅冶炼技术快速进步和发展,已逐步趋于成熟,基本上为直接炼铅法,直接炼铅法可简单分为闪速熔炼和熔池熔炼。

闪速熔炼炼铅代表性技术是基夫赛特直接炼铅法,目前国内采用该技术的企业有2家。由于该工艺备料过程需要球磨、干燥等过程,不适合多形态铅基固废的处理,而熔池熔炼技术则较好地解决了此问题。

铅冶炼的熔池熔炼技术分为氧化熔炼和还原熔炼2道工序。就目前国内铅冶炼行业的总体情况来看,在氧化熔炼段有30多家铅冶炼企业采用底吹氧化熔炼,个别企业采用侧吹氧化熔炼,这表明底吹氧化熔炼已经很成熟。在液态高铅渣的还原熔炼工艺方面,目前国内主要为底吹熔融还原工艺和侧吹熔融还原工艺,其中底吹熔融还原工艺分为底吹喷天

[收稿日期] 2024-06-01

[第一作者] 刘素红(1973—),女,河南兰考人,硕士,正高级工程师,主要从事冶金研发、设计及生产工作。

[基金项目] 国家重点研发计划-复杂铅基多金属固废协同冶炼技术与大型化装备-原生矿协同多形态铅基固废冶炼技术与大型化装备(2019YFC1907301)。

然气和底吹喷粉煤 2 种工艺,侧吹熔融还原工艺又分为风口式侧吹炉和氧枪式侧吹炉 2 种工艺。底吹喷粉煤还原工艺和侧吹熔融还原工艺的还原渣含铅量均能很好地控制在 2% 以下,侧吹熔融还原炉的还原渣含铅稍低于底吹还原炉的还原渣含铅。但从操作安全性、操作便捷性、还原渣含铅、设备稳定性等方面综合对比,底吹工艺在工艺指标、生产成本、环保等方面都具有一定优势,尤其设备大型化时底吹还原炉没有水套的情况下在安全性方面具有较大

优势。因此,原生矿协同多形态铅基固废强化冶炼工艺选择为双底吹工艺,即底吹氧化熔炼+底吹喷粉煤直接还原工艺。

2 试验部分

2.1 试验原料

原生矿协同多形态铅基固废冶炼时,主要原料为铅精矿、铅膏、铅玻璃及氧化锌浸出渣,部分原料主要成分见表 1。

表 1 原料主要成分
Table 1 Main components of raw materials

原料名称	Pb	Zn	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	全 S	有效 S	As	Sb	Bi
铅精矿 1	59.38	5.28	1.29	7.09	1.63	0.01	20.96	15.50	0.06	1.58	0.10
铅精矿 2	52.46	4.04	1.03	10.20	5.05	0.84	17.77	14.25	0.22	0.19	0.23
铅精矿 3	48.16	1.63	0.02	12.06	3.64	1.61	18.30	14.22	0.99	0.05	0.02
铅膏 1	74.28	0.23	0.09	0.40	1.67	0.27	7.33		0.12	0.10	0.02
铅膏 2	72.54	0.32	0.12	0.53	1.86	0.30	7.22		0.14	0.10	0.02
铅膏 3	70.48	0.64	0.14	0.74	2.15	0.38	6.64		0.16	0.12	0.02
铅玻璃 1	35.50				44.80	0.10					
铅玻璃 2	11.91				58.22	1.70					
铅玻璃 3	5.83				47.40	2.10					
铅烟灰 1	52.05	0.60	0.10				7.79		3.29	3.97	0.05
铅烟灰 2	48.58	0.65	0.80				10.05		1.13	4.54	0.23
铅烟灰 3	36.41	0.58	1.00				13.49		6.54	7.06	0.31
氧化锌浸出渣 1	52.30	0.52	0.01	0.45			8.62		0.45	0.10	0.03
氧化锌浸出渣 2	44.52	0.93	0.01	0.46			6.92		0.60	0.08	0.04
氧化锌浸出渣 3	31.23	1.45	0.01	0.47			5.23		0.66	0.14	0.06

对铅精矿、铅膏、铅玻璃及氧化锌浸出渣进行 XRD 分析。铅精矿中铅品位一般在 40% 以上,主要为硫化铅,除此之外主要成分为硫,有效硫含量一般在 9% 以上,有效硫组成为:PbS、ZnS、CuS、FeS,非有效硫主要为硫酸盐,还含有少量 As、Sb、Bi 等元素。铅膏与铅精矿不同,铅膏中的硫以硫酸盐为主,铅膏中铅主要以硫酸铅(PbSO₄)、二氧化铅(PbO₂)和氧化铅(PbO)形式赋存^[1]。铅玻璃种类较多,成分差异较大,含铅量在 3%~76%,大部分铅含量在 10%~30%,铅玻璃主要成分为 PbO、SiO₂、K₂O 和 BaO,以及少量的 Al₂O₃、Na₂O 和 MgO^[2]。氧化锌浸出渣中的铅以硫酸铅(PbSO₄)为主。

基固废外,有时还需根据原料成分、渣型要求,配入熔剂石英和少量的碳。

综上,入炉的物质主要有硫化物(PbS、ZnS、CuS、FeS 等)、氧化物(PbO、PbO₂、SiO₂、K₂O、BaO、Al₂O₃、Na₂O、MgO 等)、硫酸盐(PbSO₄)、石英和少量的碳。

2.2 反应机理

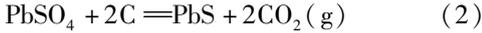
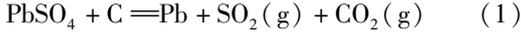
2.2.1 氧化熔炼阶段

原生矿协同铅基固废底吹冶炼中,硫化铅精矿和多形态铅基固废与熔剂等混合制粒后连续进入氧气底吹熔炼炉,工业氧气通过底部喷枪吹入熔池;当熔池保持较高的氧势、反应温度 950~1 200℃时,混合料迅速溶解并发生硫酸盐分解、硫化物氧化、交

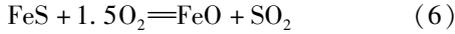
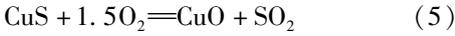
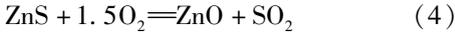
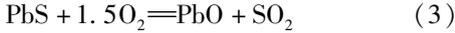
原生矿协同铅基固废冶炼中,除了铅精矿和铅

互反应以及造渣反应,产出一级粗铅、高铅渣及二氧化硫烟气。主要反应^[3-5]见式(1)~(11)。

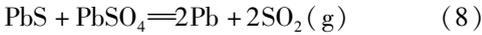
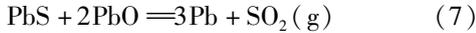
1) 硫酸盐分解:



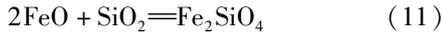
2) 硫化物氧化:



3) 交互反应(底吹氧化阶段铅的主要来源):



4) 造渣反应:



2.2.2 熔融还原阶段

底吹熔炼炉产出的高铅渣排放后经溜槽直接流到底吹熔融还原炉内,在炉底部喷入粉煤作为还原剂还原高铅渣中的氧化铅和硅酸铅,产出二次粗铅和还原渣。主要反应^[6]见式(12)~(15)。



2.2.3 烟化阶段

还原渣直接流入烟化炉,烟化炉将空气和粉煤的混合物吹入熔融炉渣中,炉内保持较高的温度和一定的还原气氛,使熔渣中的铅、锌被还原成金属蒸气而挥发。主要反应^[7]见式(16)~(18)。

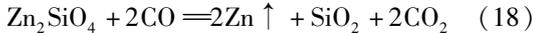


表2 热态试验结果

Table 2 Hot state test results

试验日期	混合料/(t·h ⁻¹)	铅膏比例/%	铅玻璃比例/%	渣铅/%	铁硅比	钙硅比
8.2—8.8	40	0	1.6	1.69	1.68	0.46
8.9—8.15	40	4	1.2	1.72	1.66	0.44
8.16—8.22	40	6	1.0	1.65	1.60	0.45
8.23—8.29	40	8	0.9	1.82	1.72	0.47

2.3 工艺流程

工艺流程图如图1所示。

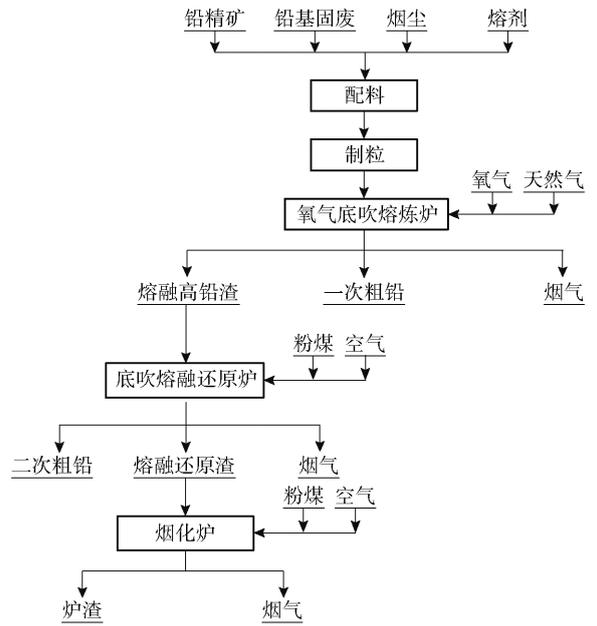


图1 双底吹工艺流程

Fig.1 Process flow diagram of dual bottom blowing

3 原生矿协同多形态铅基固废强化底吹冶炼工业热态试验

由于底吹氧化炉和底吹还原炉炉体设备体积较大,加之处理的含铅固废种类较多,为验证原生矿协同铅基固废冶炼技术的合理性和经济性,在原有 $\phi 3.8\text{ m} \times 11.5\text{ m}$ 氧气底吹熔炼炉开展了2次工业化热态试验。①第一阶段试验过程:将铅膏配入比例由0%提高至8%,铅玻璃用量根据渣型进行调整,试验结果如表2所示;②第二阶段试验过程:在第一阶段试验基础上,继续提高铅基固废的含量,将铅膏改为氧化锌浸出渣,配入比例由10%提高至25%,同时配入5%的烟灰,铅玻璃用量根据渣型进行调整,试验结果如表3所示。

从表2数据来看,第一阶段工业化热态实验取得阶段性进展,铅膏比例由0%提高到8%的过程

中,炉况较为稳定,渣中铅含量可控制在2%以下,为第二阶段工业化试验提供了数据支撑。

表3 热态试验结果
Table 3 Hot state test results

试验日期	混合料/ (t·h ⁻¹)	氧化锌浸出 渣比例/%	烟灰比例/%	铅玻璃比例/ %	渣铅/%	铁硅比	钙硅比
9.10—9.12	36	10	5	0.8	2.86	1.68	0.33
9.13—9.16	38	15	5	0.7	2.59	1.62	0.33
9.17—9.24	40	20	5	0.7	2.08	1.65	0.34
9.25—10.8	41	25	5	0.6	1.92	1.67	0.33

从表3数据来看,第二阶段工业化热态试验非常成功,氧化锌浸出渣比例由10%提高到25%、烟灰配入比例5%的过程中,铅基固废含量超过30%时,炉况也很稳定,渣铅仍可控制在3%以下,为后续大型化设备投入生产奠定了基础。

底吹熔炼炉:按熔炼强度 10 t/m³·d 进行设计,规格为 φ5.0 m × 28.0 m,氧枪数量 15 支,设 3 个加料口。

底吹熔融还原炉:按熔炼强度为 8 t/m³·d 进行设计,规格为 φ5.0 m × 28.0 m,氧枪数量 45 支,设 2 个加料口。该还原炉具有足够大的容积,确保炉渣在炉内的停留时间,充分保证炉渣的还原和沉淀分离。

烟化炉:床能力按 35 t/m²·d 进行设计,床面积为 32 m²。

4 原生矿协同多形态铅基固废底吹冶炼示范工程应用

4.1 主要设备选型

根据2个阶段的工业化试验结果,在年处理量20万t铅基固废以及替代原有2条底吹炉炼铅生产线的条件下,进行冶金计算,确定底吹熔炼炉、底吹熔融还原炉和烟化炉的规格。

4.2 主要工艺运行指标

为保证原生矿协同多形态铅基固废底吹自热熔炼,底吹氧化炉球料含 Pb 35% ~ 40%,有效硫 8% ~ 11%,水分 8% ~ 10%。底吹氧化炉和底吹熔融还原炉主要工艺参数及技术指标见表4和表5。

表4 底吹氧化炉主要工艺参数及技术指标

Table 4 Main process parameters and technical indicators of bottom-blowing oxidation furnace

项目	技术指标	项目	技术指标
高铅渣含铅/%	35 ~ 55	下料量/(t·h ⁻¹)	100 ~ 130
粗铅品位/%	≥90	渣温/°C	950 ~ 1200
一次产铅率/%	20 ~ 35	煤率/%	2 ~ 4
高铅渣含硫/%	<0.5	氧料比/(Nm ³ ·t ⁻¹)	90 ~ 110
脱硫率/%	99	铁硅比	1.5 ~ 2.2
烟尘率/%	10 ~ 15	钙硅比	0.2 ~ 0.5

表5 底吹熔融还原炉主要工艺参数及技术指标

Table 5 Main process parameters and technical indicators of bottom-blowing melt reduction furnace

项目	技术参数	项目	熔炼条件
还原渣含铅/%	1.6 ± 0.4	渣温/°C	1100 ~ 1250
粗铅品位/%	≥90	煤率/%	20 ~ 30
二次产铅率/%	65 ~ 80	铁硅比	1.5 ~ 2.0
		钙硅比	0.2 ~ 0.5

5 原生矿协同多形态铅基固废底吹冶炼工程应用效果

2020年7月,原生矿协同多形态铅基固废冶炼技术与大型化装备示范生产线投入运行以来,底吹氧化炉中入炉混合料量逐步提升,混合料量达115 t/h,铅基固废配入比例逐步加大,铅基固废比例达36%,2023年原生矿及多形态铅基固废的处理量达75万t,铅基固废约27万t(其中含铅烟尘13万t,铅膏7万t,氧化锌浸出渣6万t,铅玻璃1t)。运行3年多以来,工艺、设备运行稳定,技术成熟先进,生产流程短、效率高、绿色环保,经济效益显著。耐火材料寿命超出预期目标,还原渣指标与行业先进指标持平,生产成本下降明显,产品粗铅、铅锭分别符合YS/T 71—2013、GB/T 469—2023标准要求,烟化炉所产废渣符合GB 18599—2020标

标准要求。生产过程中排放的废水、废气经监测达到铅、锌工业污染物排放标准GB 25466—2010特别排放限值和河南省工业炉窑大气污染物排放标准(DB 41/1066—2020)。

5.1 耐火材料寿命

原生矿协同多形态铅基固废采用底吹冶炼技术及设备大型化后,底吹熔炼炉和底吹熔融还原炉耐火材料寿命与原生矿双底吹处理时基本相同,底吹氧化炉耐火炉衬寿命 ≥ 4 年,底吹熔融还原炉耐火炉衬寿命达到2年。

5.2 还原渣含铅量

原生矿协同多形态铅基固废采用底吹氧化熔炼+底吹粉煤喷吹工艺及设备大型化后,底吹还原炉渣含铅指标大部分小于1.5%,与侧吹熔融还原炉还原渣指标持平,还原渣主要成分见表6。

表6 还原渣主要成分

Table 6 Main components of reducing slag

元素	Pb	Zn	Cu	FeO	SiO ₂	CaO	S	%
还原渣1	1.46	17.81	0.17	39.14	18.82	7.6	0.65	
还原渣2	1.30	10.10	0.10	42.81	23.42	7.92	0.36	
还原渣3	1.52	17.35	0.18	40.02	19.11	8.10	0.62	
还原渣4	1.43	12.75	0.13	40.40	23.61	7.84	0.46	

5.3 生产成本

原生矿协同多形态铅基固废采用底吹冶炼技术及设备大型化后,粗铅生产成本下降明显,粉煤及天然气成本较原来降低222元/t粗铅,水电费降低40元/t粗铅,备品备件等定额材降低24元/t粗铅,折旧及工资等固定费降低18元/t粗铅,总计每吨粗

铅总单位成本较原来节约304元。

5.4 残渣无害化处理效果

烟化炉弃渣中主要化学成分是Fe、Si、Ca和O,还有少量的Al、K、Mg、Mn、Pb和Zn,重金属As、Cu和Cr含量较低,如表7所示。

表7 协同熔炼烟化炉弃渣X射线荧光分析结果

Table 7 X-ray fluorescence analysis results of waste slag in co-melting flue furnace

元素	Pb	Zn	Cu	Fe	Si	Ca	S	As	%
含量	0.10	0.40	0.38	29.21	13.28	6.70	0.48	0.06	
元素	O	Al	K	Mn	Mg	Ba	Ti	Cr	%
含量	37.70	4.35	1.06	1.24	1.03	0.35	0.29	0.11	

针对烟化炉渣采用固体废物水浸法确定其汞、镉、总铬、六价铬、砷、铅、镍、银、铜、锌、锰元素含量和pH值。检测结果表明,烟化炉渣和还原炉渣中六价铬含量为0.004 mg/L,按照HJ 557—2010《固

体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》规定获得的浸出液中任何一种特征污染物浓度均未超过GB 8978—1996《污水综合排放标准》最高允许排放浓度,且pH值在6.0~9.0范围内,符合GB 18599—

2020《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》中第 I 类一般工业固体废弃物控制要求,实现了残渣无害化处理。

5.5 废水、废气达标排放

废水、废气在线监测数据见表 8 和表 9,生产过程中排放的废水、废气均达到铅、锌工业污染物排放标准特别排放限值和河南省工业炉窑大气污染物排放标准。

表 8 废水监测数据

Table 8 Wastewater monitoring data mg/L

样品	COD	P	Pb	As	Cd	Cu
废水 1	28.35	0.434	0.013 5	0.006 1	0.004 5	0.008 0
废水 2	27.40	0.312	0.016 0	0.026 6	0.006 5	0.009 6
废水 3	30.98	0.449	0.020 1	0.045 9	0.003 6	0.005 1

表 9 废气监测数据

Table 9 Exhaust gas monitoring data

样品	烟气量/ (Nm ³ ·h ⁻¹)	SO ₂ / (mg·Nm ⁻³)	NO _x / (mg·Nm ⁻³)	颗粒物/ (mg·Nm ⁻³)
硫酸尾气 1	98 246	40	35	3
硫酸尾气 2	104 578	35	45	4
环境集气 1	682 350	38	34	3
环境集气 2	696 648	34	40	5

6 结语

原生矿协同多形态铅基固废冶炼技术与大型化装备的应用,采用了现代底吹强化熔炼技术,利用了原生矿熔炼反应放出的热量,协同处理了无自热物料的铅基固废,回收了铅基固废中的铅、硫等多种元素,减少了辅料的配入,解决了铅基固废冶炼高能耗的技术经济难题,实现了复杂铅基固废的无害化、资

源化。

1)工业热态试验中,铅膏比例由 0 到 10%、氧化锌浸出渣比例由 10% 提高到 25%、烟灰比例 5%、总铅基固废含量超过 30% 的情况下,还原渣含铅仍可控制在 3% 以下。

2)生产运行中,底吹氧化炉混合料处理能力 100 ~ 130 t/h,铅基固废配入比例达 30% 以上,还原渣指标含铅仍在可控范围。

3)原生矿协同铅基固废双底吹冶炼示范线投运以来,生产运行稳定,处理复杂铅精矿、铅膏等多种铅基固废等物料,年处理铅基固废达 27 万 t,实现了原生矿与铅基固废的协同处理,耐火炉衬寿命、还原渣含铅、生产成本等技术经济指标达到预期目标,废水、废气、废渣达标排放。

下一步,在原生矿加工费越来越低的情况下,将继续提高铅基固废的配比,探索高铅基固废的配比生产模式,通过调整底吹氧化炉的供热方式等,实现铅资源的循环利用。

[参考文献]

- [1] 胡彪,杨帆,陈龙. 废铅酸蓄电池铅膏回收利用技术研究进展[J]. 应用化工,2019,48(11): 2742 - 2748.
- [2] 田英良,邵艳丽,孙诗兵. CRT 玻璃资源化方法与再利用途径[J]. 材料导报,2013,27(15): 74 - 77.
- [3] 赵振波,陈选元,李利丽等. 两种强化熔炼再生铅新工艺的比较[J]. 再生资源与循环经济, 2019,12(4):29 - 31.
- [4] 赵振波,卢高杰,陈选远. 废铅酸电池铅膏的火法低温脱硫熔炼技术研究[J]. 世界有色金属, 2019(9):6 - 7.
- [5] 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.
- [6] 李卫锋,杨安国,陈会成,等. 液态高铅渣直接还原试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(4):10 - 13.
- [7] 马绍斌,兰国辉,刘殿传,等. 提高烟化炉处理铅锌冶炼渣能力的实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(5): 12 - 18.

Application of primary ore collaborative multi-morphology lead-based solid waste smelting technology and large-scale equipment

LIU Suhong, LI Qian

(Henan Yuguang Gold Lead Co., Ltd., Jiyuan 459000, China)

Abstract: Based on the analysis of the characteristics, composition and physical properties of lead-based

solid waste, the reaction mechanism of primary ore smelting with lead-based solid waste under the conditions of bottom blow oxidation smelting, direct reduction of pulverized coal by bottom blowing and fuming is expounded. The process indexes of primary ore smelting with multi-form lead-based solid waste under the hot state test are listed. The process operation indexes and the engineering application effect on refractory life, lead content in reduction slag, production cost, waste slag, waste gas and waste water after application of demonstration project are summarized. The annual treatment of lead-based solid waste in the demonstration project can reach 270,000 tons, which reflects the superiority of the primary mine cooperating with multi-form lead-based solid waste smelting technology and large-scale equipment.

Keywords: primary ore; collaboration; lead-based solid waste; smelting technology; equipment; bottom blowing ▲

(上接第 16 页)

Status, trend and suggestions of lead-based solid waste resources

YANG Jianbo, MA Wenjun, YANG Yi, WANG Yue

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Non-ferrous metal is an important material basis for national economic development, and the lead-based solid waste generated from its production process is both resource and pollutant, which can provide resources for economic development when properly disposed, and on the contrary, would cause a certain amount of pollution to the environment. This paper analyzes the source of lead-based solid waste, resource and environmental attributes, production, regional distribution, future production changes, etc. The results show that in 2022, China's non-ferrous metal smelting of lead-based solid waste production was 11.52 million tons, and it is expected that the production of lead-based solid waste in 2024 will peak at 12.16 million tons, and fall to 11.1 million tons in 2030, the lead-based solid waste is mainly located in Henan, Anhui, Yunnan, Hunan and Guangxi, which together account for nearly 60%. Combined with the technical characteristics of lead-based solid waste disposal, suggestions on lead-based solid waste and industrial layout are put forward, such as improving policies and regulations, improving the level of technology research and development and synergistic disposal.

Keywords: lead-based solid waste; environmental attribute; regional distribution; development trend; development recommendation; copper; zinc ▲