

引用格式:汤伟. 原生铅精矿与铅基固废协同处理生产实践[J]. 有色设备,2024,38(5):24-29.

TANG Wei. Production practice of collaborative treatment of primary lead concentrate and lead based solid waste[J]. Non-ferrous Metallurgical Equipment,2024,38(5):24-29.

原生铅精矿与铅基固废协同处理生产实践

汤 伟

(河南豫光金铅股份有限公司, 河南 济源 459000)

[摘 要] 通过分析典型铅基固废的元素组成与物相组成,提出了原生铅精矿与铅基固废协同处理的工艺方案。通过工业化试验确定原生铅精矿与铅基固废协同处理过程中的比例,在配入铅膏 9.47%、铅烟尘 16.93%、浸出渣 8.4%、铅玻璃 0.93% 时,生产系统可以实现自热,还原炉渣含铅小于 2%。基于此技术投产的大型氧气底吹熔炼-底吹还原-还原渣挥发生产系统,年处理含铅物料 75 万 t,铅基固废最大配入量可达到 35.73%。

[关键词] 铅基固废; 铅膏; 氧气底吹; 底吹还原; 烟化炉

[中图分类号] TF812

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2024)05-0024-06

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.05.004

我国铅基固废产生量大,且来源广泛,包括铅膏、铅玻璃、含铅烟尘、含铅锌浸出渣以及铅锌选矿尾矿等;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。铅基固废资源化无害化技术的开发是我国亟待解决的战略任务^[1]。

由于铅基固废的共性之一是均属于无自热物料,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^[2]。而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,当采用富氧熔池熔炼技术时,烟气量减少,热损失量减少,熔池呈现为过热状态,因此将铅基固废与原生矿协同冶炼,可以利用原生矿熔炼时放出的热量为固废的熔炼提供能量,在节能方面具有较好效果。原生矿协同铅基固废冶炼在危废处理、节约能源与资源等方面都具有明显优势,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^[3]。

1 试验部分

1.1 试验原料

生产前对铅玻璃、铅膏和铅精矿进行成分分析。铅膏和铅精矿在烘箱中进行低温干燥,铅玻璃经多段破碎和磨矿工序,再分别进行充分混匀、缩分后取样分析,其余部分储存以备试验使用。在分析化学成分和物相组成时,铅玻璃、铅膏和铅精矿样品需预先磨细至 0.074 mm。

1.1.1 铅膏

表 1 为铅膏样品 XRF 多元素测试结果。从分析结果可以看出,铅膏中 Pb 品位较高,达到 69.174%,此外 Si 含量为 4.424%,S 含量为 5.260%。图 1 为铅膏样品 XRD 图谱,铅膏中铅主要以硫酸铅($PbSO_4$)、二氧化铅(PbO_2)和氧化铅(PbO)形式赋存。

1.1.2 铅玻璃

表 2 为铅玻璃样品 XRF 多元素测试结果,其主要元素组成为 Si、O、Pb、K,其中有价金属 Pb 品位为 29.868%,铅玻璃中的硅可作为协同熔炼过程造渣的硅源。图 2 为铅玻璃样品 XRD 图谱,图中无特征峰出现,可以推断出铅玻璃是无结构的非晶态固体。

1.1.3 铅精矿

表 3 为铅精矿样品 XRF 多元素测试结果,其主要元素组成为 Pb、Zn、Fe、Si 和 O,其中 Pb 品位为

[收稿日期] 2024-08-13

[第一作者] 汤伟(1977—),男,陕西勉县人,工程师,学士,主要从事有色冶金工程设计及咨询工作。

[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)。

表 1 铅膏的化学元素分析

Table 1 Chemical element analysis of lead paste

%

元素	Pb	S	O	Fe	Si	Cu	Na	Zn
含量	69.174	5.260	17.001	0.770	4.424	0.052	1.308	0.231

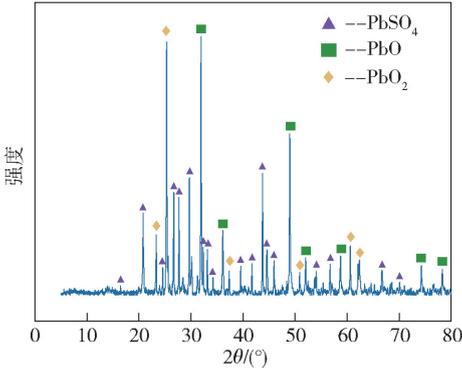


图 1 铅膏的 XRD 分析谱

Fig. 1 XRD analysis of lead paste

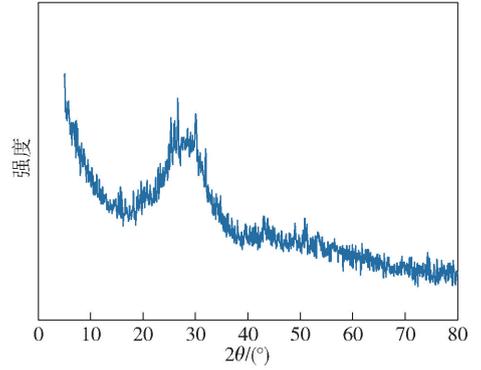


图 2 铅玻璃的 XRD 分析谱

Fig. 2 XRD analysis of leadglass

表 2 铅玻璃的化学元素分析

Table 2 Chemical element analysis of lead glass

%

元素	Pb	Sr	O	Fe	Si	Ca	Na	K
含量	29.868	2.053	18.344	0.770	25.604	4.316	3.823	6.722

表 3 铅精矿的化学元素分析

Table 3 Chemical element analysis of lead concentrate

%

元素	Pb	Zn	O	Fe	Si	Ca	Cl	K
含量	49.185	5.038	13.218	10.861	5.855	0.580	0.084	0.180

49.185%。图 3 为铅精矿样品 XRD 图谱,从图中可看出,铅主要以硫化铅 (PbS) 形式存在。

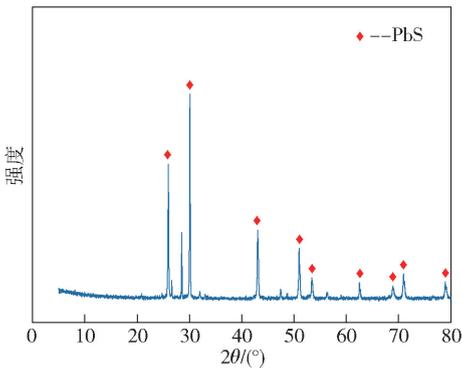


图 3 铅精矿的 XRD 分析谱

Fig. 3 XRD analysis of lead concentrate

1.1.4 其他原料

底吹还原炉还原熔炼过程中需要加入煤作为还

原剂,烟化炉采用粉煤作为燃料和还原剂,粉煤成分分析见表 4。

表 4 粉煤工业分析成分

Table 4 Industrial analysis on pulverized coal compositions

%

成分	固定碳	挥发分	灰分	水分
含量	55	30	12	1.06

1.2 试验主要设备

根据炉体结构和工艺需要,试验使用氧气底吹熔炼炉的规格为 $\phi 5.0 \text{ m} \times 28 \text{ m}$, 设 3 个加料口; 底吹还原炉的规格为 $\phi 5 \text{ m} \times 28 \text{ m}$, 设 2 个冷料加料口。

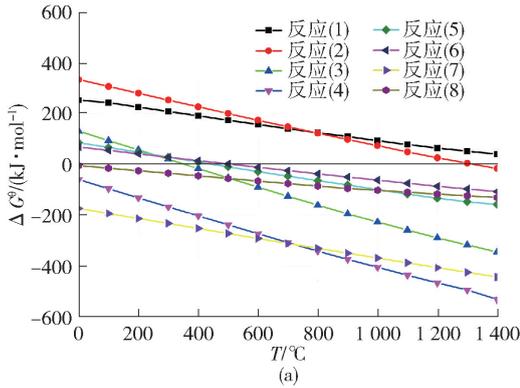
1.3 熔炼机理

冶炼过程可能发生的主要化学反应见式(1) ~

集。产出的炉渣经水碎后外运。

2 主要反应热力学分析

为了探明硫酸铅分解反应,同时验证铅膏、铅玻



璃与铅精矿能否进行协同熔炼,采用 HSC 软件计算了硫酸铅分解、硫酸铅与碳还原、氧化铅与碳还原等反应的标准吉布斯自由能变化与温度的关系,结果如图 5 所示。

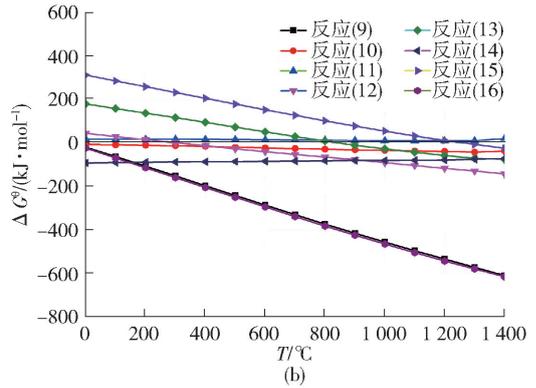


图 5 反应吉布斯自由能变化

Fig. 5 Gibbs free energy of reaction

由图 4 可知:在不添加还原剂时,硫酸铅的分解(反应式(1)和(2))温度在 1 300 °C 以上;添加碳还原剂后,硫酸铅还原分解为金属铅的反应(式(3))吉布斯自由能变为负值的温度显著降低至 400 °C,因此,还原剂的添加可促进硫酸铅还原分解;反应(5)的吉布斯自由能变显著低于反应(1)和反应(2),表明协同熔炼过程中硫化铅矿的添加能够降低铅膏分解温度,从而降低熔炼能耗;反应(9)和反应(16)的吉布斯自由能在考察温度范围内均为负值,表明熔炼过程中铁粉和氧化钙造渣剂的添加可

促进硫化铅和硫酸铅还原为金属铅。

3 生产试验结果与讨论

3.1 底吹氧化炉生产指标

由于底吹氧化炉和底吹还原炉炉体设备较大,加之处理的含铅固废种类多,为验证技术的合理性和经济性,开展了为期 1 个月的试生产试验,试验过程主要将铅膏配入比例由 0% 提高至 8%,铅玻璃用量根据渣型进行调整。试验结果如表 5 所示。

表 5 试生产试验结果

Table 5 Results of pilot production test

试验序号	处理量/(t·h ⁻¹)	铅膏比例/%	铅玻璃比例/(t·h ⁻¹)	渣铅/%	铁硅比	钙硅比
1	95	0	0.82	1.69	1.68	0.45
2	95	4	0.82	1.59	1.62	0.46
3	95	6	0.93	1.68	1.65	0.45
4	95	8	0.93	1.82	1.67	0.47

从表 5 数据来看,铅膏比例由 0% 提高到 8% 的过程中,炉况较为稳定,渣铅可控制在 2% 以下,指标满足生产要求。

底吹氧化炉主要生产指标见表 6。从表 6 中可以看出,氧气底吹工段铅基固废总处理量为 23.9 万 t/a, 占总处理量的 31.86%, 此比例大于此前研究的比例^[4], 这主要是由于本研究中系统散热

更小,热利用效率更高,因此可处理的铅基固废比例增加。

首先,本研究使用的底吹氧气炉规格为 $\phi 5 \text{ m} \times 28 \text{ m}$, 处理量 95 t/h, 炉体表面积为 478.85 m², 而此前研究中处理量 23 t/h 的工程, 采用的底吹氧化炉规格为 $\phi 3.8 \text{ m} \times 11.5 \text{ m}$, 对应炉体表面积为 159.88 m²。本项目处理量提高至以前的 4.13 倍, 而底吹

炉表面积提高至以前的3倍,炉壳的散热总散热量仅为4套小系统的74.88%,提高了反应器的热利用效率。

其次,本研究中工艺反应产生的烟气总量提高到4倍,但反应器扩大并没有带来系统漏风量的等比例增加。根据现场实测情况,与 $\phi 3.8\text{ m} \times 11.5\text{ m}$ 底吹炉生产系统相比,烟气量提高至2.8~3.5倍,烟气带走热量仅为4套小系统的70%~87.5%,这同样提高了反应器的热效率,提高了铅基固废的处理量。

由于铅膏和含铅烟尘的含水量更低,含铅量更高,其熔化所需热量降低,这就提高了系统的处理能力。因此,该系统处理铅基固废的比例明显升高。

表6 氧气底吹工段主要生产指标

Table 6 Main production index of SKS

序号	项目	单位	指标
1	年处理量	万 t/a	75
2	含铅烟尘	万 t/a	9.8
3	铅膏	万 t/a	7.1
4	浸出渣	万 t/a	6.3
5	铅玻璃	万 t/a	0.7
6	工业氧气消耗	m ³ /t	121.05
7	熔剂率	%	5.07
8	烟尘率	%	13.06
9	渣含Pb	%	48.51
10	氧化炉反应温度	℃	980~1 050

从表6可以看出,与铅膏、含铅烟尘相比,铅基固废中铅玻璃可配入比例较低。由于铅玻璃中二氧化硅含量较高,过多地加入铅玻璃后,氧化炉炉渣中的铅多以硅酸盐的形式存在。

3.2 底吹还原炉生产指标

底吹还原炉工段主要生产指标见表7。在还原炉工况下,未加入碱金属氧化物时,硅酸铅很难被还原,因此还原过程需要加入熔剂氧化钙,以调整渣型。在有氧化钙的情况下,PbO·SiO₂和2PbO·SiO₂等硅酸盐会被还原成金属铅并生成CaO·SiO₂和2CaO·SiO₂,若处理的铅玻璃过多,需要加入更多的CaO熔剂,这将导致系统含铅物料处理能力下降,弃渣量增加、金属回收率降低。同时,由于铅玻璃含有碱金属Na、K等元素,碱金属含量的增加将加快炉渣对耐火材料的侵蚀^[6],因此必须控制炉渣内碱金属的含量。

综上所述,在考虑综合能耗、资源利用率、设备安全性等因素的情况下,该系统铅玻璃处理量不高于1%。

表7 还原炉工段主要生产指标

Table 7 Main production index of RSKS

序号	项目	单位	指标
1	底吹熔融还原炉耗氧量	m ³ /h	3 500~4 000
2	含铅烟尘处理量	万 t/a	2.9
3	粉煤率	%	6.61~8.83
4	烟尘率	%	6.35~10.57
5	还原渣含Pb量	%	1.59~1.82
6	还原炉反应温度	℃	1 150~1 200

通过表7可以看出,还原炉系统粉煤率相比已有研究^[5]较低。粉煤在还原炉内起到燃料和还原剂的作用,由于还原炉与底吹氧化炉相匹配进行大型化,与铅冶炼工业中用的2种规格的底吹还原炉($\phi 3.8\text{ m} \times 17.5\text{ m}$ 、 $\phi 4.1\text{ m} \times 18.5\text{ m}$)相比,本次使用的 $\phi 5\text{ m} \times 28\text{ m}$ 炉壳表面散热量比例降低,系统热效率更高,因此作为燃料部分所需粉煤量降低。

3.3 烟化炉生产指标

烟化炉工段主要生产指标见表8。烟化炉生产过程中主要指标为烟化炉渣含锌、渣含铅,这一指标体现了金属回收率的高低。影响烟化炉渣含锌、渣含铅指标的因素包括烟化吹炼时间、还原剂用量等。本项目吹炼时间的适当延长,还原剂用量的增加,有利于渣含锌、渣含铅的降低,但也使能耗增加,经济性变差。本项目采用的烟化炉是当前世界铅冶炼工业使用最大的烟化炉,炉床32 m²,生产实践表明,对于大型烟化炉,将其吹炼时间控制在120~150 min,可以将渣含铅降到0.3%以下,渣含锌降低到1.5%以下,该过程中粉煤率一般控制在15.31%~17.55%。

表8 烟化炉工段主要生产指标

Table 8 Main production index of fuming furnace

序号	项目	指标
1	烟化炉渣含Pb量/%	0.1~0.3
2	烟化炉渣含Zn量/%	1.2~1.5
3	粉煤率/%	15.31~17.55
4	氧化锌烟尘含锌量/%	73.26~84.31
5	烟化炉反应温度/℃	1 250~1 280
6	鼓风强度/(m ³ ·min ⁻¹ ·m ⁻²)	20~23

本项目采用的 32 m² 烟化炉鼓风强度为 20 ~ 23 m³/(min·m²), 这与文献报道^[3] 的 28.6 ~ 35 m³/min·m² 相比明显更小。烟化炉鼓风强度的降低主要是由于炉体总体散热量降低, 粉煤率降低, 在不影响渣含锌量、渣含铅量等指标的情况下, 降低鼓风强度, 对节能降耗是有利的。

4 工业试验验证

通过工业试验验证了采用氧气底吹熔炼-底吹还原-烟化挥发工艺可以实现铅基固废与铅精矿协同处理。工业实践表明该过程可以有效处理铅膏、铅烟尘等铅基固废。

煤率指标: 还原炉煤率 6.61% ~ 8.83%, 烟化炉粉煤率 15.31% ~ 17.55%。工艺稳定性: 熔炼温度 1000 ± 50 °C; 熔炼渣铁硅比为 1.75 左右、钙硅比为 0.45 左右, 动态波动不大于 ±10%。

5 结论与展望

1) 原生矿搭配多形态复杂铅基固废(含铅烟尘、铅玻璃和铅膏等)底吹强化熔炼, 实现多形态铅基固废和原生矿多金属耦合提取, 低成本、规模化绿色综合回收利用。年处理量 75 万 t, 其中含铅烟尘

12.7 万 t, 铅膏 7.1 万 t, 浸出渣 6.3 万 t, 铅玻璃 0.7 t, 铅基固废合计 26.8 万 t/a。

2) 针对能、质消耗的问题, 将复杂铅基多金属固废与原生矿进行配入, 利用原生矿中硫、铁等元素化学反应产生的热量维持熔炼反应, 装备大型化后, 处理量增加, 能耗降低, 实现了经济稳定运行。

3) 生产设备的大型化后, 设备热损失比例降低, 热效率更高, 有利于铅基固废搭配比例的提高, 有利于节能降耗, 是未来铅冶炼、铅基固废处理的发展方向。

[参考文献]

- [1] 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): 17-18.
- [2] 陈学刚. 侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术的现状与持续发展[J]. 中国有色冶金, 2017, 46(1): 5-10.
- [3] 《铅锌冶金学》编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [4] 徐长庆, 辛鹏飞, 许良. 锌冶炼铅银渣与铅精矿协同处理工艺[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4): 37-42.
- [5] 贺菊香, 王兴, 刘生长, 等. 液态高铅渣直接还原工艺的发展前景[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(6): 35-64.
- [6] 罗旭东. 铜冶炼工艺用耐火材料内衬的使用及损毁机理回顾(1)[J]. 耐火与石灰, 2015, 40(3): 21-33.

Production practice of collaborative treatment of primary lead concentrate and lead based solid waste

TANG Wei

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

Abstract: By analyzing the elemental composition and phase composition of typical lead-based solid waste, a collaborative treatment scheme of primary lead concentrate and lead-based solid waste was proposed. The proportion of primary lead concentrate and lead-based solid waste in the collaborative treatment process was determined by the industrial experiment. When the lead paste 9.47%, the lead dust 16.93%, the leaching slag 8.4% and the lead glass 0.93% were added, the production system could realize self-heating and the lead content in the reducing slag was less than 2%. Based on this technology, the large-scale oxygen bottom blow melting, bottom blow reduction and fume volatilization production system of reduction slag can process 750 000 tons of lead-containing materials annually, and the maximum amount of lead-based solid waste can reach 35.73%.

Keywords: lead based solid waste; lead paste; oxygen bottom blowing; bottom blow reduction; fuming furnace

