

企业专栏

引用格式:胡卫文,陈坤,阳自霖,等. 粗铅冶炼过程中砷镉铊的走向分布及治理措施[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(2): 147–155.

HU Weiwen, CHEN Kun, YANG Zilin, et al. Distribution and treatment measures of arsenic, cadmium and thallium in the process of crude lead smelting[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2): 147–155.

粗铅冶炼过程中砷镉铊的走向分布及治理措施

胡卫文^{1,2}, 陈坤¹, 阳自霖¹, 闫友^{1,2}, 申群友¹, 唐志波¹, 李懋¹

(1. 水口山有色金属有限责任公司, 湖南 衡阳 421513;

2. 湖南省复杂多金属矿高效利用工程技术研究中心, 湖南 衡阳 421513)

[摘要] 在粗铅冶炼工艺中, 铅精矿和其他含铅物料中的砷、镉、铊分布于各工序环节, 不利于有价金属资源的回收, 而且加大了冶炼废弃物的处理难度, 另外还对人体健康和环境造成负面影响。现有文献对于砷、镉、铊在粗铅冶炼过程中的分布及趋向还未见报道, 本文根据某冶炼企业实际生产情况, 统计了2021年及2022年分别为期14d的两套物料平衡数据, 对砷、镉、铊在各冶炼工序的分布进行了分析, 得到以下结论。砷的分布情况: 在底吹炉工序中, 约85%砷进入高铅渣, 约9%砷进入烟灰, 约6%砷进入硫酸净化污酸系统; 在还原炉工序, 约70%以上砷形成铅铜铊进入粗铅, 约20%砷进入还原炉烟灰, 10%以下的砷通过还原渣进入烟化炉。镉、铊的分布情况: 高度富集于底吹炉和侧吹炉烟灰中, 其中底吹炉烟灰中富集比例为85%~95%, 只有5%~15%进入高铅渣转至还原炉工序, 极少部分进入硫酸系统。企业采用开路底吹炉烟尘方式减少粗铅冶炼系统中砷、镉、铊的含量, 开路标准是烟尘含镉超过20%时从收尘系统开路, 当烟尘含镉低于15%停止开路, 取出的烟尘可直接作为回收镉的原料外售。本文分析结果及解决方法可为同类企业控制冶炼系统中砷镉铊的分布提供参考。

[关键词] 粗铅冶炼; 砷、镉、铊; 烟尘开路; 有害元素分布; 资源回收

[中图分类号] TF812 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0147-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.019

0 引言

砷、镉、铊是铅冶炼过程主要的伴生有害元素, 但也是一种有价金属资源。砷镉铊的物理化学特性使其广泛分布于冶炼生产的各工序环节, 但不利于有价金属资源的回收, 而且加大了冶炼最终废弃物的处理难度, 另外还对人体健康和环境造成负面影响。现有文献对于砷、镉、铊在铅冶炼过程中的分

布及趋向还未见报道, 厘清砷镉铊在铅冶炼过程中的分布及趋向, 可以针对性地采取砷、镉、铊治理措施, 降低其带来的危害, 并有利于回收有价资源。

湖南某有色冶炼企业采用“SKS底吹炉氧化熔炼+侧吹炉还原熔炼+烟化炉烟化提锌”工艺处理铅精矿, 该工艺为国内常见工艺。该企业在2021年8月开展了为期14d的流程取样化验, 因同年12月企业进行了升级改造, 增加了各工艺处理量, 因此在2022年3月进行了第二次为期14d的流程取样分析。对比两套数据, 在分析砷、镉、铊分布走向的同时, 考察处理量的变化对砷镉铊分布的影响, 以期为同类企业砷、镉、铊元素的过程控制和污染防治提供依据。

[收稿日期] 2023-11-26 [修订日期] 2024-01-02

[录用日期] 2024-01-06 [出版日期] 2024-04-01

[第一作者] 胡卫文(1977—), 男, 湖北仙桃人, 高级工程师, 主要从事冶炼与选矿、化工与新材料、安全与环保等工作。

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2018YFC1903302)。

1 粗铅冶炼工艺流程

SKS 底吹炉氧化熔炼的目的是使含铅物料生成氧化铅,产出符合还原熔炼要求的液态高铅渣,同时产出二氧化硫浓度较高的烟气送制酸工艺;侧吹炉还原熔炼的目的是将液态高铅渣转变为粗铅,产出的含锌炉渣进入烟化炉继续吹炼,含硫烟气进入脱硫系统处理;烟化炉吹炼的目的是使含锌炉渣中的锌以氧化锌形式进入烟灰富集,最终的弃渣经粒化得到水碎渣,水碎渣外售。

1.1 SKS 底吹炉氧化熔炼

1.1.1 工艺流程

SKS 底吹炉为卧式圆筒型炉(规格为 Φ4 100 mm × 14 000 mm),内衬铬镁砖,6 支氧枪垂直向上安装在圆筒的底部,为了更换氧枪,炉体可转动 90°。底吹氧化炉连续投料,间断放出高铅渣。入炉物料从炉顶加料口(3 个料口)加入炉内,硫化铅精矿氧化所需氧气经底部氧枪鼓入炉内,氧气由制氧站供给,纯度为 99%,氧比控制在 100 ~ 130 Nm³/t,温度控制在 1 100 ~ 1 150 ℃ 范围内。

铅精矿、含铅物料、熔剂经过合理配料(铅精矿 60% ~ 70%,含铅物料 25% ~ 35%,熔剂 5% 左右)后,在富氧底吹熔炼炉内进行脱硫和造渣反应,使硫化铅氧化成氧化铅,硫酸铅分解为氧化铅,不产一次粗铅,产出的液态高铅经过溜槽进入侧吹炉熔炼;同时产出含二氧化硫浓度较高的烟气送制酸工艺。底吹氧化炉连续投料,间断放出高铅渣,产出的烟尘含镉高时开路部分烟尘。粗铅冶炼过程中发生的化学反应见式(1) ~ (12);工艺流程如图 1 所示。

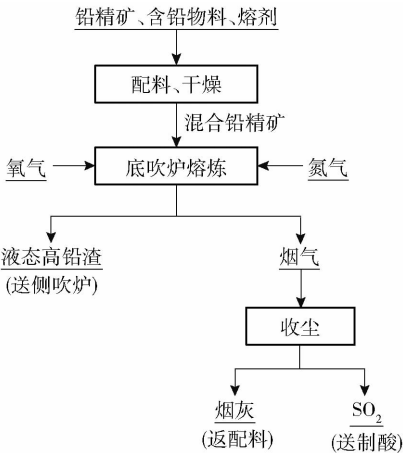
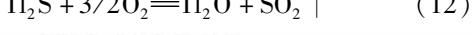
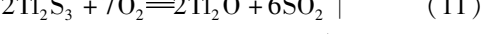
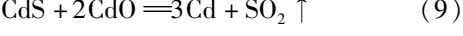
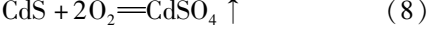
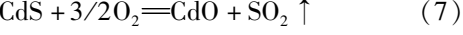
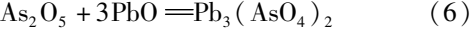
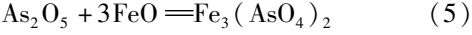
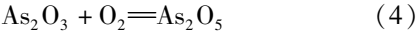
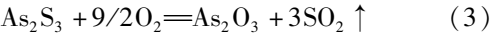
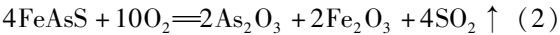
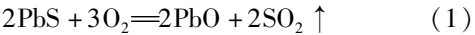


图 1 SKS 底吹炉氧化熔炼工艺流程图
Fig. 1 Bottom blowing furnace oxidation smelting process flow chart

1.1.2 入炉物料及产出物料

入炉物料为硫化铅精矿、锌系统铅渣和银浮渣等物料,代表性成分见表 1。产出的高铅渣、烟灰和烟气的成分见表 2。

表 1 底吹炉主要入炉物料主要成分

Table 1 The main components of the main materials in the bottom blown furnace										%
检测时间	物料名称	Pb	Zn	Cu	S	As	Cd	Tl	Au *	Ag *
2021 年 8 月	硫化铅精矿	52.2	4.0	0.5	18	0.35	0.1	0.001 5	1.0	1 020
	铅渣	35	5.0	—	16	0.56	0.077	0.004 6	—	150
	银浮渣	6.3	17.5	—	5.6	0.36	0.14	0.002 3	5	4 500
2022 年 3 月	硫化铅精矿	53	4.3	0.65	16.0	0.43	0.1	0.002 1	0.85	900
	铅渣	37	5.4	—	15.5	0.34	0.081	0.004 7	—	165
	银浮渣	5.6	16.6	—	5.5	0.45	0.12	0.003 5	6.5	5 400

注:带 * 元素单位为 g/t。

表 2 底吹氧化炉产出物料主要成分

Table 2 Main content of material produced by bottom blown oxidation furnace											%	
检测时间	物料名称	Pb	Zn	Cu	S	As	Cd	Tl	Au *	Ag *	Se	Hg
2021 年 8 月	高铅渣	47.56	5.5	0.56	1.2	0.651	1.185	0.003 9	5.2	1 054	—	—
	烟尘	35.5	0.34	—	13	0.272	21.48	0.246	—	100	—	—
	制酸系统动力波酸泥	30.28	—	—	—	0.215 1	0.188 3	0.020 1	1.2	1 603	36.18	6.66
2022 年 3 月	高铅渣	48.5	6.2	0.53	0.98	0.749	1.236	0.002 6	4.5	950	—	—
	烟尘	34	0.36	—	13	0.312	24.071	0.281	—	90	—	—
	制酸系统动力波酸泥	29.95	—	—	—	0.120 5	0.128 2	0.014 5	1.0	1 410	34.47	7.78

注：带 * 元素单位为 g/t。

1.2 侧吹炉还原熔炼

1.2.1 工艺流程

富氧侧吹还原炉炉体是冷却水套围成的横截面为矩形的熔炼炉，炉子分为炉缸、炉身、炉顶三部分，炉床面积为 12.15 m²。

富氧空气由一次风口进入侧吹炉进行搅拌熔炼，流量为 3 800 ~ 4 200 Nm³/h，氧气浓度为 50% ~ 60%，风口压力控制在 0.06 ~ 1.00 MPa；炉内温度一般控制在 1 200 ℃左右。产出粗铅、含锌炉渣、含硫烟气，含锌炉渣进入后续烟化炉继续吹炼，含硫烟气经收尘后进入脱硫系统处理后达标排放。富氧侧吹还原炉间断接收底吹氧化炉产出的液态高铅渣。主要冶炼过程中发生的化学反应见式 (13) ~ (19)；工艺流程如图 2 所示。

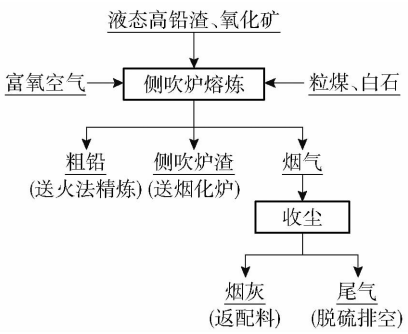
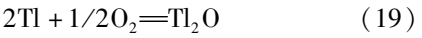
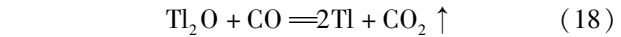
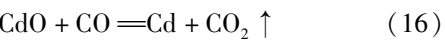
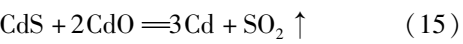
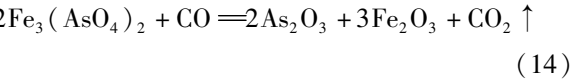
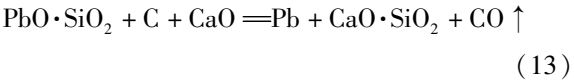


图 2 侧吹炉还原熔炼工艺流程图
Fig. 2 Reduced smelting process flow chart of side blowing furnace

1.2.2 入炉物料与产出物料

富氧底吹炉产出的液态高铅渣经溜槽直接进入侧吹炉，同时从上部加料口加入还原煤（灰分 10% ~ 12%，挥发分 3% ~ 10%，固定碳 80% ~ 85%）、熔剂（白石主要成分是 SiO₂ 8% ~ 10%，CaO 45% ~ 50%）及氧化矿，并通过炉侧喷枪喷入富氧空气。氧化矿、碎高铅渣等冷料的代表性成分见表 3。产出的粗铅、烟灰和烟气含尘成分的成分见表 4。

表 3 侧吹炉主要入炉物料主要成分

Table 3 Content of As, Cd, Tl in Main Feeding Materials for Side-blown Furnace										%
检测时间	物料名称	Pb	Zn	Cu	S	As	Cd	Tl	Au *	Ag *
2021 年 8 月	高铅渣	47.56	5.5	0.56	1.2	0.651	1.185	0.003 9	5.2	1 054
	氧化铅精矿	60	1.2	—	2	0.13	0.1	0.001	—	145
2022 年 3 月	高铅渣	48.5	6.2	0.53	0.98	0.749	1.236	0.002 6	4.5	950
	氧化铅精矿	55	2	—	2	0.13	0.1	0.001	—	150

注：带 * 元素单位为 g/t。

表4 富氧侧吹还原炉产出物料主要成分

Table 4 Main components of materials produced by oxygen rich side-blown reduction furnace											%
检测时间	物料名称	Pb	Zn	Cu	S	As	Cd	Tl	Au *	Ag *	备注
2021 年 8 月	粗铅	94.6	—	1.2	—	0.968	0.023 7	0.001 7	11	2 500	
	烟灰	45	15	—	6.6	0.757	10.97	0.027 3	—	200	
	还原渣	1.5	12	0.03	—	0.162	0.029 7	0.004	0.3	15	
	污水	15	—	—	—	730.256	67.18	1.4	—	—	单位 mg/L
2022 年 3 月	粗铅	95.6	—	0.85	—	1.229	0.155	0.001 8	10	2 100	备注
	烟灰	48	18	—	6.5	2.248	14.495	0.018 9	—	230	
	还原渣	1.6	13	0.04	—	0.068 6	0.023 0	0.000 6	0.8	25	
	污水	10	—	—	—	454.556	20.891	1.111	—	—	单位 mg/L

注:带*元素单位为 g/t。

1.3 烟化炉烟化提锌

1.3.1 工艺流程

烟化炉炉体是冷却水套围成的横截面为矩形的熔炼炉,是与侧吹还原炉配套的综合回收设备,炉床面积为 11 m²,鼓风总量为 18 000 ~ 23 000 Nm³/h,其中一次风与二次风的体积比为 3:7 ~ 4:6,总风压 45 ~ 75 kPa,一次风压 25 ~ 40 kPa,二次风压 28 ~ 44 kPa,炉内温度一般控制 1 300 ℃左右。从侧吹炉还原出来的液态炉渣通过渣包转运至烟化炉内,经过吹炼使锌以氧化锌形式进入烟灰,弃渣经过粒化后得到水碎渣。主要冶炼过程中发生的化学反应见式(20)~(26);工艺流程如图 3 所示。

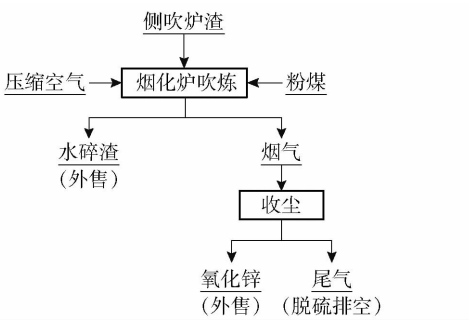
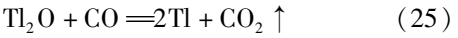
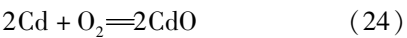
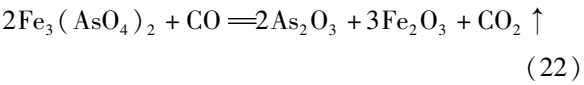
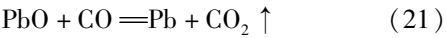


图3 烟化炉烟化提锌工艺流程图

Fig.3 Flow chart of the fumigated furnace for zinc extraction process

1.3.2 入炉物料和产出物料

烟化炉熔炼主要是从侧吹炉还原渣中回收锌,成分见表 4。产出的氧化锌和烟气成分的成分见表 5。

表5 烟化炉产出物料主要成分

Table 5 Main components of the material produced by the fuming furnace											%
检测时间	物料名称	Pb	Zn	Cu	S	As	Cd	Tl	Au *	Ag *	备注
2021 年 8 月	氧化锌	9.8	65	—	—	0.351	0.055 6	0.000 3	1	55	
	水碎渣	0.06	0.8	—	—	0.127	0.024 8	0.000 4	—	5	
	污水	—	30	—	—	103.077	19.49	0.56	—	—	单位 mg/L
2022 年 3 月	氧化锌	10.0	66	—	—	0.363	0.068	0.001 0	1.2	50	
	水碎渣	0.05	1.2	—	—	0.027	0.017	0.000 4	—	8	
	污水	—	25	—	—	39.459	0.379	0.002 7	—	—	单位 mg/L

注:带*元素的单位为 g/t。

2 底吹炉、还原炉及烟化炉工艺段中砷镉铊的分布

2.1 底吹氧化炉砷镉铊的分布

底吹氧化炉砷镉铊在产出物的分布率如表 6 所示。

表 6 砷镉铊在底吹氧化炉产出物的分布率

Table 6 The distribution rates of As, Cd and Tl in the products of bottom blown oxidation furnace

%				
检测时间	物料名称	As	Cd	Tl
2021 年 8 月	高铅渣	85.10	17.44	5.76
	烟尘	9.36	82.62	93.90
	制酸系统动力波酸泥	5.630	0.100	0.400
	高铅渣	85.408	16.777	3.488
2022 年 3 月	烟尘	9.037	83.070	95.936
	制酸系统动力波酸泥	5.555	0.154	0.576

由表 6 可知,两次考察产出物料的砷镉铊走向基本一致。

在底吹炉的冶炼过程中,铅精矿中的砷化物在底吹炉氧化熔炼工序受高温影响而分解、氧化,由于受炉内氧化气氛的影响,砷大部分形成难挥发的 As_2O_5 ,并与碱性氧化物生成砷酸盐而进入高铅渣^[1]。通过对底吹炉烟尘含砷量分析,砷不会在烟尘中富集,在底吹炉工段约 85% 砷随着高铅渣进入了侧吹还原炉工序环节,约有 9% 砷进入烟灰,6% 砷进入硫酸工序环节。

铅精矿中的 CdS 易在炉内被氧化,其以氧化物或直接以硫化物形式挥发进入烟气,再被氧化后进入烟尘;另外,CdO 与 CdS 会进行交互反应生成 Cd 金属^[2],以 Cd 蒸气的形式进入烟气后氧化为氧化镉。因此,底吹炉烟灰中 Cd 含量较高,两次考察取样平均值分别达到 21.48%、24.071%。从表 6 可知,约 17% Cd 进入高铅渣,约 83% Cd 富集在烟灰中,其他约 0.1% 进入硫酸工序环节。

铅精矿中的铊以 Tl_2S_3 、 Tl_2S 等形式存在^[3],在炉内氧化为 Tl_2O 挥发进入烟气,被电收尘器捕集到烟尘。由表 6 可知,烟尘中 Tl 随着不断循环回用而富集,两次取样期间平均含量分别达到 0.246%、0.281%,约 95% Tl 富集在烟灰中,约 4.5% Tl 随着高铅渣进入侧吹炉还原熔炼工序,约 0.5% Tl 进入

硫酸系统。

2.2 富氧侧吹还原炉砷镉铊的分布

砷镉铊在富氧侧吹还原炉各种产物中的分布率如表 7。

表 7 砷镉铊在侧吹还原炉产出物料的分布率%

Table 7 Distribution rate of As, Cd, Tl output material in side-blown reduction furnace %

检测时间	物料名称	As	Cd	Tl
2021 年 8 月	粗铅	76.92	1.04	22.15
	烟灰	12.20	97.87	73.40
	还原渣	10.63	1.08	4.37
	污水	0.26	0.01	0.08
2022 年 3 月	粗铅	71.427	5.481	30.33
	烟灰	23.906	93.618	57.58
	还原渣	4.392	0.893	11.90
	污水	0.274	0.008	0.19

由表 7 可知,两次考察产出物料的砷、镉、铊走向基本一致。高铅渣、氧化矿带入的砷镉铊氧化物,在炉内高温还原气氛下,相应氧化物还原成单质。

侧吹炉工艺中,70% 以上的 As 元素以铅铜铋或单质形式进入粗铅^[4],少量 As 进入还原炉渣中,还有少量 As 被还原进入烟尘。

侧吹炉工艺中,Cd 大部分富集在侧吹还原炉烟尘中,由于 Cd 的沸点低,易挥发进入烟气,在烟气中再次被氧化为 CdO,收集到烟尘,烟尘返回原料库重新配料进入底吹炉熔炼工序。

Tl 在底吹炉氧化熔炼工序中只有极少部分进入高铅渣,还原熔炼工序中约 20% ~ 30% Tl 与粗铅结合,一起排到炉外,约 60% ~ 70% Tl 进入烟灰,约 5% ~ 10% Tl 进入还原渣转至烟化炉工序,其他约 0.1% 进入脱硫系统。

2.3 烟化炉砷镉铊的分布

砷、镉、铊在烟化炉产出物中的分布率如表 8 所示。

由表 8 可知,在烟化炉熔炼工序中,砷、镉分散,在氧化锌和弃渣中约占 40% ~ 60%;铊则在炉渣中难以挥发,两次取样数据在弃渣中含量分别为 90%、71%。

2.4 砷镉铊在整个粗铅冶炼系统产出物中的分布

投入铅精矿、含铅物料中砷镉铊在整个粗铅冶炼工艺产出物料中的分布统计数据见表 9。

表 8 砷镉铊在烟化炉产出物料中分布率

Table 8 Distribution rate of As, Cd, and Tl in the output material of fuming furnace %

检测时间	物料名称	As	Cd	Tl
2021 年 8 月	氧化锌	33. 55	28. 99	9. 66
	水碎渣	66. 11	70. 66	89. 59
	污水	0. 34	0. 35	0. 76
2022 年 3 月	氧化锌	64. 899	36. 304	28. 302
	水碎渣	34. 878	63. 689	71. 696
	污水	0. 223	0. 006 4	0. 002

表 9 粗铅冶炼工艺产出物料中砷镉铊分布统计

Table 9 Distribution of As, Cd, and Tl in the output materials derived from the crude lead smelting process %

检测时间	产出物	As	Cd	Tl
2021 年 8 月	底吹炉开路烟灰	0. 1	57. 53	64. 81
	制酸系统动力波酸泥	6. 87	7. 90	7. 13
	粗铅	81. 49	14. 39	22. 64
	污水	0. 27	5. 30	0. 93
	氧化锌	3. 78	4. 31	0. 43
	水碎渣	7. 45	10. 51	4. 03
	污水	0. 04	0. 06	0. 03
	合计	100	100	100
2022 年 3 月	底吹炉开路烟灰	0. 01	29. 41	57. 64
	制酸系统动力波酸泥	7. 84	21. 10	12. 71
	粗铅	86. 50	32. 57	23. 35
	污水	0. 33	0. 17	0. 15
	氧化锌	3. 46	7. 51	1. 77
	水碎渣	1. 85	9. 24	4. 37
	污水	0. 01	0. 00	0. 01
	合计	100	100	100

表 9 是从底吹炉工序投入到侧吹炉、烟化炉工序所有产出物料中砷镉铊的分布统计数据。由于底吹炉烟灰和侧吹炉烟灰是循环返炼物料,为了方便计算没有计入平衡,只计底吹炉开路烟灰(还原炉

烟灰开路会损失锌金属,因此不进行开路处理)。物料中的 As 有少部分进入到底吹炉和侧吹炉烟尘中,大部分进入粗铅,随粗铅开路到稀贵系统,不进入烟灰富集;Cd 和 Tl 由于高度富集在底吹炉和侧吹炉烟灰中,只有极少部分从粗铅、氧化锌、烟化炉弃渣、脱硫系统和硫酸系统(砷渣和酸泥)开路出去。由分工序和总平衡表可以看出,开路部分底吹炉烟灰是最有效的降低粗铅冶炼流程中 Cd 和 Tl 的方法,并且可以降低污酸中 Cd 和 Tl 的浓度,进而降低处理成本。

3 两次分布的变化分析及治理方法

3.1 砷分布的变化及治理方法

因底吹炉不产一次粗铅,在氧化气氛下 As 几乎全部进入高铅渣。As 在还原炉中大部分随铜铋一起进入粗铅,部分进入还原炉渣和烟灰;由表 7 可知,进入还原炉烟灰中的 As 差异较大,主要原因是还原气氛越强进入烟灰中 As 的比例就大,但是烟灰会循环进入底吹炉配料,因此粗铅冶炼系统开路 As 的方法主要是使 As 元素进入粗铅。烟化炉工序中的 As 约 35% 进入炉渣得以固化,其余 65% As 进入次氧化锌烟尘中。在粗铅冶炼过程,在底吹炉放渣口和侧吹炉出铅口存在含 As 烟气,因此在生产过程中要确保收尘系统正常运行,烟气不外泄,减少对操作工的伤害。

3.2 镉分布的变化及治理方法

图 4 和图 5 分别为 2021 年和 2022 年检测的底吹炉烟灰和高铅渣中的 Cd 含量,由图可以看出,两者之间存在一定的正相关性。由于烟尘循环返炼,烟灰中 Cd 元素富集在底吹炉烟尘中,当烟灰 Cd 含量上升达到饱和时,Cd 会随高铅渣进入还原炉系统。因为烟尘开路会造成铅银损失,根据实际生产情况和监测数据,在烟尘中的 Cd 超过 20% 时从收尘系统开路,当烟尘中 Cd 含量低于 15% 时停止开路,取出的烟尘可直接作为回收 Cd 的原料外售,开路烟尘成分见表 10。

表 10 底吹炉开路烟灰成分

Table 10 Open-circuit ash composition of bottom-blown furnace %

物料名称	Pb	Zn	S	As	Cd	Tl	Au *	Ag *
底吹炉开路烟灰	35 ~ 40	—	10 ~ 15	0. 3 ~ 0. 5	15 ~ 25	0. 32 ~ 0. 520	—	400 ~ 650

注: * 元素单位为 g/t。

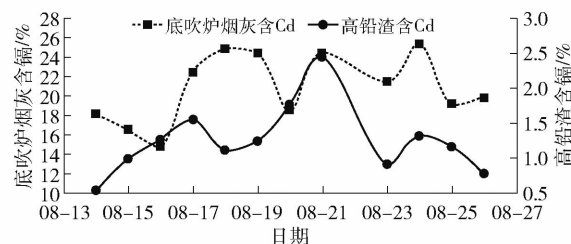


图 4 2021 年的底吹炉烟尘和高铅渣含镉趋势图

Fig.4 Trend of cadmium content in the dust of bottom blowing furnace and high lead slag in 2021

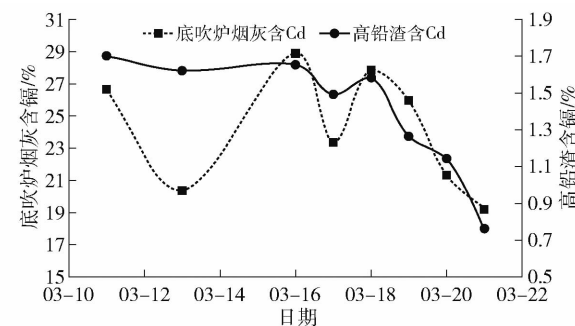


图 5 2022 年的底吹炉烟尘和高铅渣含镉趋势图

Fig.5 Trend of cadmium content in the dust of bottom blowing furnace and high lead slag in 2022

底吹炉烟尘开路过程是运用密闭的刮板机输送到原料库采用吨袋打包,不会产生大量的扬尘,打包现场不会与水接触,减少了厂区污水中 Cd 和 Tl 的浓度。在生产过程中应保证熔炼系统负压正常,以底吹炉加料口无烟为标准,否则烟气外溢,损害人体健康。在底吹还原炉烟尘因含镉量高开路取出时,铊随烟尘被带出,开路烟尘通过浆化后加硫酸浸出,而后用锌粉置换,水洗压团除去杂质,得到海绵镉团;镉团还原熔炼铸锭成粗镉,粗镉真空蒸馏得到纯度 99.995% 的精镉;在生产精镉时,铊富集在蒸馏残留物中,该残留物可作为提铊的原料,回收有价值资源。

3.3 铊分布的变化及治理方法

底吹炉工序中约有 90% 以上 Tl 进入烟尘中循环富集。从图 6 和图 7 可看出,底吹炉烟尘中的 Tl 含量与高铅渣 Tl 含量存在一定的正相关性,当烟尘 Tl 含量达到饱和后,就会随着高铅渣进入还原炉工序,进入粗铅和还原炉烟尘。

底吹炉烟尘中 Tl 含量最高,因此需要对其严格管理,不能露天堆存,一定要按照危废标准实施管

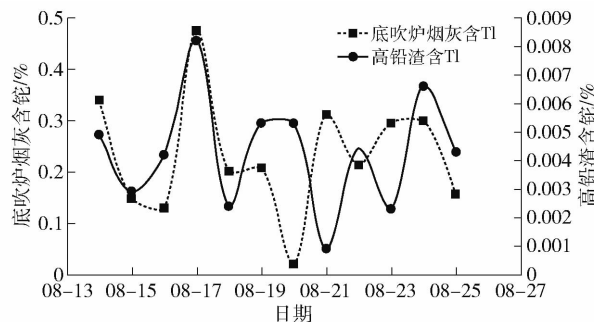


图 6 2021 年的底吹炉烟尘和高铅渣含铊趋势图

Fig.6 Trend of thallium content in the dust of bottom blowing furnace and high lead slag in 2021

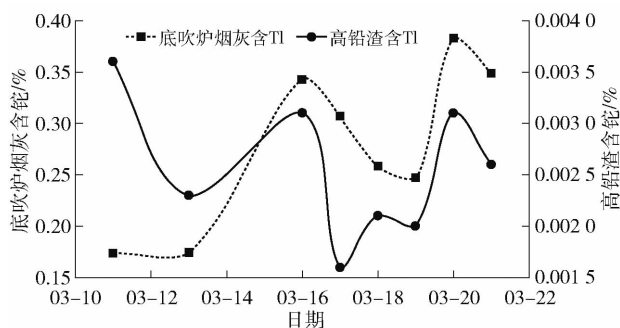


图 7 2022 年的底吹炉烟尘和高铅渣含铊趋势图

Fig.7 Trend of thallium content in the dust of bottom blowing furnace and high lead slag in 2022

理,严禁用水冲洗有烟尘的地面,防止含 Tl 极高的污水渗透地下,造成环境污染。同时在生产过程中要保证熔炼系统负压正常,以底吹炉加料口无烟为标准,否则烟气外溢,对人体及周边环境造成负面影响^[5]。当烟尘含 Cd 超过 20% 时开始开路,Tl 也随之被开路,减少了系统其他物料的 Tl 含量,对后续冶炼工艺和废弃物治理非常有利;进入废水中的 Tl 需汇集到硫酸污酸站处理,通过加 Na_2S 使绝大部分 Tl 形成 Tl_2S 沉淀物进入砷渣;通过污酸站处理后的水进一步在电解絮凝工艺除 Tl,沉淀物形成含铊滤渣,废水中 Tl 含量小于 5 mg/L 时达到排放标准。砷渣和含铊滤渣外发专业环保公司进行无害化处理。

3.4 取得的成效

2021 年大修以来,底吹炉冶炼工序严格执行烟尘开路制度,共开路含镉烟尘 650 t 以上,开路烟尘平均含 Cd 17.5%,Cd 金属量超过 113.75 t。根据粗铅冶炼过程中 Cd 分布情况,进入烟气的 Cd 按

0.154% 计算,污酸平均 Cd 含量 100 mg/L,可减少污酸产出量 1 752 m³,当前污酸工艺处理成本按 120 元/t 测算(含渣处理成本),可节约成本 21.024 万元。同时稳定了底吹炉和侧吹炉工序生产,降低

了对余热锅炉和电收尘的负面影响,提高了作业率^[6]。
2022 年 2 月加大烟灰开路以来,在污酸中 As、Cd、Tl 含量大幅降低,统计数据如表 11 所示。

表 11 2022 年 2 月加大烟灰开路后污酸中 As、Cd、Tl 含量统计

Table 11 Statistics of As, Cd and Tl contents in waste acid after increasing flue dust transfer in February 2022

检测时间段	As			Cd			Tl		
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
2 月	4 260	2 270	3 033	1 049	274	626	—	—	—
3 月	2 230	1 330	1 625	1 273	106.7	551	7.22	1.56	3.67
4 月	2 530	540.3	2 593.5	746.2	39.3	266.88	—	—	—
5 月	2 765	996.1	2 012.3	997.4	62.12	263.11	—	—	—
6 月	2 378	587.8	1 394.1	793.9	16.86	103.94	19.46	5.23	17.32
7 月	1 832	618.4	1 154.4	260.4	13.23	84.06	—	—	—

4 结论及展望

该企业进行了两次砷隔铊元素在底吹炉、侧吹炉、烟化炉的工艺环节平衡分析,由于物料投入量及含量的差异,导致砷隔铊在各个产物中分布率有所差异,但是分布去向一致。

1)底吹炉工序中约 85% 砷进入高铅渣,约 9% 砷进入烟灰,约 6% 砷进入硫酸净化污酸系统;在还原炉工序,约 70% 以上砷形成铅铜铊进入粗铅,约 20% 砷进入还原炉烟灰,10% 以下的砷通过还原渣进入烟化炉。

2)镉、铊则高度富集于底吹炉和侧吹炉烟灰中,其中底吹炉烟灰中富集比例为 85% ~ 95%,只有 5% ~ 15% 进入高铅渣转至还原炉工序,极少部分进入硫酸系统。

3)在底吹炉工序中,隔、铊在烟灰富集过程中存在饱和值,达到了饱和值烟灰中隔、铊含量不再增加,而是进入高铅渣,所以底吹炉烟灰开路对于减少系统中镉、铊含量很重要。在烟尘含镉超过 20% 时从收尘系统开路,当烟尘含镉低于 15% 停止开路,取出的烟尘可直接作为回收镉的原料外售。通过及时开路底吹炉烟灰,大幅降低了污酸中砷镉铊含量。通过定向控制或抑制砷镉铊的分布走向,可以降低冶炼废弃物处理难度,并改善职工操作环境,具有较好的经济和环保效益。

本文只是对一段时间内的物料及中间产物进行取样分析,测定砷镉铊含量,并简单计算其分布率。在实际生产过程中,投入物料成分波动较大,对砷镉铊分布有一定的影响;另外,底吹炉、侧吹炉和烟化炉的工艺操作变化对砷镉铊分布也有影响,因此需要增加取样期间获取更多的数据,进一步提高对砷镉铊分布的认识。同时,目前文献还缺乏对砷镉铊分布机理的研究,应对不同工艺环节的物料成分及化学反应机理进行研究,探索铅粗炼系统全过程有害元素的来源和走向分布,以便更准配料,提高系统运行的稳定性,降低有害元素对粗铅冶炼系统的危害。

[参考文献]

[1] 彭容秋. 铅锌冶金学[M]. 科学出版社,2003.
PENG Rongqiu. Lead and Zinc Metallurgy [M]. Science Press, 2003.

[2] 王辉. 镉在铅烧结-鼓风炉熔炼过程中的行为、分布、危害及其回收[J]. 湖南有色金属,1993(2): 100-106.
WANG Hui. Behavior, distribution, harm and recovery of cadmium in lead sintering and blast furnace melting [J]. Hunan Nonferrous Metals,1993(2): 100-106.

[3] 刘志宏,李鸿飞,李启厚,等. 铊在有色冶炼过程中的行为、危害及防治[J]. 四川有色,2007(4): 2-7, 22.
LIU Zhihong, LI Hongfei, LI Qihou, et al. Behavior, harm and prevention of thallium in non-ferrous smelting [J]. Sichuan Nonferrous Metals,2007(4): 2-7, 22.

[4] 王述民,陆永森. 双底吹炉炼铅工艺砷镉铊的分布机理及治理方法[J]. 云南冶金,2018(3): 6,63-65.
WANG Shumin, LU Yongsen. The distribution mechanism and

treatment method of arsenic, cadmium and thallium in lead smelting process with double bottom-blowing furnace [J]. Yunnan Metallurgy, 2018 (3): 63 – 65.

[5] 刘志宏, 李鸿飞, 李启厚, 等. 铊在有色冶炼过程中的行为和危害及防治[J]. 山西化工, 2007 (6): 47 – 51.

LIU Zhihong, LI Hongfei, LI Qihou, et al. Thallium behavior, hazard and prevention in non-ferrous smelting process [J]. Shanxi Chemical Industry, 2007 (6): 47 – 51.

[6] 李宸寅, 翟居付, 任国军, 等. 氧气底吹炉炼铅所产烟灰物性异常现象的分析与处理措施[C] // 2014 (郑州) 中西部第七届有色金属工业发展论坛, 2014 : 789 – 791.

LI Chenyin, ZHAI Jufu, REN Guojun, et al. Analysis and treatment of abnormal physical properties of soot from lead smelting by oxygen bottom blowing furnace [C] // 2014 (Zhengzhou) Midwest 7th Nonferrous Metals Industry Development Forum, 2014 : 789 – 791.

Distribution and treatment measures of arsenic, cadmium and thallium in the process of crude lead smelting

HU Weiwen^{1,2}, CHEN Kun¹, YANG Zilin¹, YAN You^{1,2}, SHENG Qunyou¹, TANG Zhibo¹, LI Mao¹

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

2. Hunan Province Complex Polymetallic Ore Efficient Utilization Engineering Technology Research Center, Hengyang 421513, China)

Abstract: In the process of crude lead smelting, arsenic, cadmium and thallium in lead concentrate and other lead-containing materials are distributed in each process, which is not conducive to the recovery of valuable metal resources, but also increases the difficulty of smelting waste treatment, and has a negative impact on human health and the environment. The distribution and trend of arsenic, cadmium and thallium in the smelting process of crude lead have not been reported in the existing literature. Based on the actual production situation of a smelting enterprise, this paper statistics two sets of material balance data for 14 days in 2021 and 2022 respectively, and analyzes the distribution of arsenic, cadmium and thallium in each smelting process. The distribution of arsenic is as follows. In the bottom blowing process, about 85% arsenic enters into high lead slag, about 9% arsenic enters into dust, and about 6% arsenic enters into sulfuric acid purification system; In the process of the reduction furnace, about 70% of the arsenic forms lead copper matte into the crude lead, about 20% of the arsenic enters the reduction furnace dust, and less than 10% enters the fuming furnace through the reduction slag. The cadmium and thallium is highly enriched in the bottom blown furnace and side blown furnace soot, of which the enrichment ratio of the bottom blown furnace dust is 85% to 95% , only 5% to 15% enter the process of transferring the high lead slag to the reduction furnace, and very little enters the sulfuric acid system. Enterprises adopt transferring bottom-blown furnace dust to reduce the content of arsenic, cadmium and thallium in the crude lead smelting system. The transfer standard is when the dust contains more than 20% cadmium, and stop transfer when the dust contains less than 15% cadmium. The dust taken out can be directly sold as raw materials for cadmium recovery. The analysis results and the solution in this paper can provide reference for similar enterprises to control the distribution of arsenic, cadmium and thallium in smelting system.

Key words: crude lead smelting; arsenic, cadmium, thallium; dust transfer; distribution of harmful elements; resources recovery