

铅阳极泥综合回收技术升级改造生产实践

黄海飞, 陈 兰, 黄健斌

(郴州市金贵银业股份有限公司, 湖南 郴州 423038)

[摘 要] 铅阳极泥是电铅生产过程中产生的高附加值物料,综合回收其中的有价金属是冶炼企业经济效益的增长点。湖南某公司原贵冶分厂采用传统火法工艺处理铅阳极泥,粗银产能低,综合回收能力较差,环保不理想。后来,公司投资引进了粗银生产线,并配套建设铋生产线,对原有的铋生产线进行了技术改造。整体技术升级改造后,铅阳极泥处理能力达到20 000 t/a,银、金、铅、铋、铜、铊等有价金属综合回收率都在99.5%以上,主金属银、铋、铊的直收率分别达到94%、90%、85%,达到了行业领先水平,回收金属的加工成本大幅降低,每年增加效益2 000万元以上。本文对升级改造后的工艺进行了介绍,并对生产运行情况进行了详细说明。

[关键词] 铅阳极泥;综合回收;技术改造;粗银生产线;铋生产线;铊生产线

[中图分类号] TF812; TF803.2; TF832; TF818; TF817 [文献标志码] B

[文章编号] 1672-6103(2021)01-0041-04 DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.01.009

铅阳极泥是电铅生产过程中产生的高附加值物料,不但含有金、银等稀贵金属同时还富集有各类有价金属如铋、铊、铜、碲、砷等,因此国内相关企业对金、银提取和综合回收有价金属采取了各种处理方法进行回收。

湖南某公司原贵冶分厂采用传统火法工艺处理铅阳极泥,利用鼓风炉富集处理铅阳极泥中间含铋、铊物料后,产出铋铅、铊铅直接外卖,其缺点是粗银产能低、综合回收能力较差,有价金属分散大,回收率不高,并且存在自动化程度低,生产周期长,能耗高,环保不理想等问题。因此,开发新的铅阳极泥综合回收工艺是公司适应现代快速发展的需要,也是提升公司核心竞争力的关键^[1-13]。

该公司投资引进了国际先进的“低温侧吹还原熔炼-高铋贵铅吹风氧化跑铋-低铋贵铅氧化精炼生产粗银”生产线,并配套建设“含铋物料侧吹还原熔炼-高砷铋铅碱性除砷-低砷铋铅鼓风氧化生产标准铋白”铋生产线,对原有的“含铋物料富氧熔炼-铅铋合金精炼除铜-低铜粗铋合金真空蒸馏银铋分离-粗铋氧化精炼除杂产精铋”铋生产线进行了

技术改造。综合回收技术升级改造后,铅阳极泥处理能力达到20 000 t/a,银生产线粗银产能提升至1 200 t/a,铋生产线铋白产能达到3 500 t/a,铊生产线精铊产能达到2 100 t/a。该生产系统已平稳运行2年,取得了良好的技术经济指标。

1 铅阳极泥成分及工艺选择

1.1 铅阳极泥成分

公司生产的铅阳极泥来自于铅电解工艺,其主要成分见表1。

表1 铅阳极泥主要成分 %

元素	Pb	Bi	Sb	Ag	Cu	As
含量	9~15	11~25	15~35	3~12	2~10	3~18

1.2 工艺选择

国内外处理铅阳极泥主要有火法和湿法,其中大型冶炼厂都采用火法。火法处理铅阳极泥相对于湿法的主要优势在于处理量大,适合于规模化生产,主要设备为焙烧炉、转炉。随着生产规模的不断扩大,炉型趋于大型化,转炉数量也在增多,但相比于侧吹炉生产线而言,其缺点仍然很明显。

侧吹炉熔炼主要优势:①连续进料,相对于传统火法工艺处理量进一步加大,床能力可达传统火法的5倍以上;②加热方式为液下加热,采用天然气或

[作者简介] 黄海飞(1987—),男,本科,重金属冶炼工程师、注册安全工程师,主要从事有色金属冶炼生产技术管理工作。E-mail: 402446328@qq.com。

[收稿日期] 2020-07-15

富氧熔池还原熔炼系统应用于银生产线,对铅阳极泥进行直接还原熔炼。该工艺相对于传统火法处理阳极泥具有明显优势。

1)采用连续进料,间断放渣、放铅的操作方式,处理铅阳极泥量达到60~80 t/d,是传统火法的4倍以上。

2)通过调节天然气、氧气配比及还原煤比例,能够控制炉内微还原气氛,相对于传统火法深度还原熔炼,可减少贱金属在贵铅内的富集,提高贵铅含银品味(由8%~15%升至12%~25%),缩短后期

贵铅氧化精炼周期20%以上。

3)采用低温熔炼处理铅阳极泥,其熔池反应温度为700~900℃,相对传统火法1000~1200℃,可较大程度节约能源成本。该系统还具有炉内液下加热的特点,能够充分搅拌,热传导较快,相对于传统火法静态加热可明显提高能源利用率。

4)采用DCS控制系统,劳动强度大幅减小。

公司采用侧吹富氧熔池还原熔炼工艺与该厂之前所采用的传统火法工艺的技术经济指标对比见表2。

表2 技改前后技术经济指标对比

工艺类型	处理量/ t·d ⁻¹	床能力/ t·d ⁻¹ ·m ⁻²	贵铅含银/ %	渣含银/ g·t ⁻¹	烟灰率/%	贵铅氧化精 炼周期/h	吨阳极泥处理 成本/元
培烧炉工艺	18		10~15	2600	18	192	1400
大转炉工艺	15	2.45	8~15	1200	23	240	2200
侧吹炉工艺	60~80	24~32	12~25	1500	35	144	850

2.2 铋生产线

铋生产线是一条新建的生产线,采用富氧侧吹熔池熔炼工艺处理还原渣等含铋物料,还原熔炼采用强还原气氛,所产炉渣含铋≤3%,含铅≤1%,可作为火渣(弃渣)外卖或堆存。在生产实践过程中,先后试用了2FeO·SiO₂(铁橄榄石)为主的离子型硅酸盐渣型和高钠碱渣型,由于该厂脱硫塔压滤渣可直接作为碱熔剂回收配料,相比之下高钠碱渣型辅料成本较低,优势明显,所以熔炼工艺采用了高钠碱渣型。

在生产实践过程中,需将铅铋合金含砷降至0.01%才能制取精铋白,因此精炼锅碱性脱砷周期较长,试生产初期,每锅日处理铅铋合金量仅为3 t。为缩短处理周期,在实践过程中进行了通入压缩空气和通入富氧25%~40%压缩空气的类比试验,对不同富氧条件下每锅日处理量、日产砷碱渣量、砷碱渣含铋、砷碱渣含铅进行了统计,见表3。通过分析可以看出,鼓入富氧量越大,处理量及产砷碱渣量越大,但所产砷碱渣含铋、含砷升高,砷、铅的直收率降低。综合考虑,鼓入含氧量25%左右的富氧空气可取得较佳的经济效益。

在氧化锅鼓风机氧化跑铋生产实践过程中,温度是影响产品质量最大的因素,温度过高会使部分铅被氧化,导致产品铅超标,温度过低,导致部分铋元素未经氧化直接挥发以单质铋形式存在于产品中,

表3 含氧量的影响

技术参数	正常 搅拌	压缩 空气	含氧 25%	含氧 30%	含氧 35%
每锅日处理量/t	3	3.4	5.2	6.5	7
日产砷碱渣量/t	1.85	2.05	2.85	4	5.2
砷碱渣含铋/%	19.5	21.5	22.6	27.6	30.5
砷碱渣含铅/%	18	18.5	21	25	28.5

也对产品质量造成影响。在经半年摸索总结后,600~650℃为氧化锅鼓风机氧化最适宜温度。在实践生产过程中,还需对鼓风机吸入风进行必要的过滤处置,否则对产品白度也有不利影响。

2.3 铋生产线

铋生产线在改造之前是以湿法为主的回收工艺,其主要流程为后期渣经破碎细磨后加入盐酸进行氯化浸出,铅、银以氯化物形式形成铅银渣沉淀,而铜、铋则进入溶液,溶液经水解后分别产出氯氧铋和氯氧铜,氯氧铜直接外销,铅银渣进入银冶炼回收,氯氧铋经脱氯转型后经转炉高温还原形成粗铋再经精炼锅除杂产出精铋。针对湿法处理流程中处理量小、环保投资大、中间物料难回收等缺点,将原湿法为主的工艺升级改造为“含铋物料(后期渣)转炉富氧熔炼-铅铋合金精炼锅除铜-低铜粗铋合金真空炉降银-精炼锅氧化精炼除杂产精铋”生产线。

铋生产线改造的主要内容在于新建五台真空蒸

馏炉,其清洁生产的优势改变了火法冶炼存在的环境差、智能化程度低等问题。真空蒸馏技术利用金属态混合物在真空状态下各物质沸点差进行分离、提纯。在粗铋合金中主要杂质有铅、银、金、锑、碲,通过真空蒸馏,比铋金属沸点高的银、金、铜不挥发,以熔融态富集形成高银残留物;铅、锑与铋沸点相近,先后经过挥发、冷凝后以熔融态富集形成粗铋挥发物,所以在生产实践过程中需尽量降低铅、锑在粗铋合金中的含量;碲具有易挥发、易冷凝的特点,在生产过程中易堵塞炉内管道或凝结在顶盘上,对生产产生较大不利影响,所以碲在粗铋合金中不宜过高,必要的情况下需在前期除碲。

铋生产线真空蒸馏工序的主要目的在于分离铋、银,通过两段蒸馏可将粗铋含银降至 40 g/t,后段氧化精炼工序不需要传统加锌除银操作,较大程度降低铋生产线加工成本。所富集高银残留物直接返回银冶炼氧化精炼产粗银,可提高银的直收率。该厂利用该技术对中间物料高银粗铅、高铋贵铅进行真空蒸馏分离贵金属与铅、铋,效果明显,提高了铅阳极泥综合回收程度,也是对银冶炼工艺的强有力补充。

3 技术经济效益

公司通过铅阳极泥综合回收技术升级改造,该厂综合回收水平相对于传统工艺有大幅度提升,近两年的生产数据表明,银、金、铅、铋、铜、锑等有色金属综合回收率都在 99.5% 以上,主金属银、锑、铋的直收率分别达到 94%、90%、85%,达到了行业领先水平。整体技术升级改造后,电银加工成本每吨减少约 20 000 元,精铋加工成本每吨减少约 12 000 元,锑生产线相对于改造前锑烟灰以廉价外卖,至少每年增加效益 2 000 万元。

4 结语

通过对铅阳极泥综合回收工艺的整体升级改造,先后对银、锑、铋生产线进行试生产,现已平稳运行近两年,达到了预期效果,各项经济技术指标也明显优于改造前。其配套的环保处理系统也能满足新的“三废”排放标准,为该厂今后数十年的稳定发展奠定了坚实的基础,成为该厂稳定的效益增长点。

[参考文献]

- [1] 华一新. 有色冶金概论[M]. 第3版. 北京: 冶金工业出版社, 2014. 05.
- [2] 赵俊学, 李林波. 冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012. 06.
- [3] 黄海飞, 王留情, 刘井宝, 等. 含锑物料生产锑白的生产实践[J]. 湖南有色金属, 2018, 34(5): 35-37.
- [4] 刘金铭. 从铋渣中回收铋的生产实践[J]. 湖南有色金属, 2015, 31(4): 47-50.
- [5] 李涛, ZHANG Jielei. 高铋、锑和银的铅阳极泥火法处理工艺设计[J]. 世界有色金属, 2015(5): 42-44.
- [6] 杨其壬, 李志, 童章启. 铅阳极泥浅还原冶炼工艺的生产实践[J]. 铜业工程, 2015(1): 33-35, 55.
- [7] 孟庆武. 氧化渣中粗铋回收的生产实践[J]. 有色矿冶, 2013, 29(1): 34-35, 38.
- [8] 黄宪涛, 涂绪良. 铅阳极泥侧吹炉直接还原熔炼试生产总结[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(5): 26-27.
- [9] 袁永锋, 刘素红. 底吹熔池熔炼连续处理铅阳极泥的工艺设计及生产实践[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(4): 16-18.
- [10] 刘运峰. 铋合金富氧吹炼锑白的新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [11] 王春光, 胡亮, 陈加希. 铅阳极泥综合回收技术[J]. 云南冶金, 2008, 37(6): 78-80, 64.
- [12] 翟居付, 李利丽. 从铅阳极泥处理后的渣料中综合回收有色金属的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2006, 35(5): 54-58.
- [13] 童高才. 铅阳极泥中铋的回收[J]. 有色矿冶, 2002(3): 29-32.

Production practice of upgrading and reforming comprehensive recovery technology of lead anode slime

HUANG Hai-fei, CHEN Lan, HUANG Jian-bin

Abstract: Lead anode slime is a high value-added material produced in the production process of electric lead, and comprehensive recovery of valuable metals in the lead anode slime is a growth point of the economic benefits for smelting enterprises. A smelter used traditional pyrotechnical process to treat lead anode slime, which had problems such as low crude silver production capacity, poor comprehensive recovery capacity, and unsatisfactory environmental protection. Later, the company invested in a crude silver production line and built a supporting antimony