

# 锌冶炼铅银渣与铅精矿协同处理工艺

徐长庆, 辛鹏飞, 许 良

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 铅银渣中含有铅、锌、银等有价值金属, 处理工艺应实现有价值金属回收和无害化两个目的。湿法处理工艺产出的浸出渣仍然属于危废; 火法处理工艺中较先进的基夫赛特工艺和 Ausmelt 工艺采用与铅精矿搭配的方式处理铅银渣, 但分别存在生产成本低、建设投资大的问题。本文介绍一种通过氧气底吹熔炼协同处理锌冶炼铅银渣与铅精矿的工艺, 理论计算显示在某冶炼厂典型的铅精矿与铅银渣成分且氧化熔炼不需配入燃料的前提下, 铅银渣配入最大值为 13%。生产实践数据表明, 该工艺铅回收率 >98%、锌回收率 >90%、银回收率 >98.5%, 资源回收率显著; 整个工艺充分利用铅精矿中硫化物氧化放热, 吨渣标煤消耗为 260~330 kgce/t, 实现了铅银渣的低碳处理; 工艺流程产生的烟气进行制酸, 烟尘回到冶炼炉进行综合回收, 废渣可以直接销售给水泥厂进行综合利用, 达到了无害化处理的目标。

[关键词] 铅锌冶炼; 铅银渣; 铅精矿; 协同处理; 氧气底吹熔炼; 资源回收; 无害化处理; 节能减碳

[中图分类号] TF812 [文献标志码] B [文章编号] 1672-6103(2022)04-0037-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.04.006

铅银渣是湿法炼锌浸出过程产生的副产品, 铅银渣属于危险废物(国家危险废物名录(2021年版)HW48), 长期堆存会带来较大的环境风险, 同时由于铅银渣中含有铅、锌、银等有价值元素, 堆存处理无法回收上述有价值金属, 造成资源的浪费, 如何安全处置铅银渣并有效回收其中的铅、锌、银等有价值金属是锌冶炼企业面临的共同问题。

铅银渣是锌精矿焙烧后的焙砂经浸出得到的冶炼渣, 铅银渣的成分因锌精矿成分及浸出工艺不同而存在一定差异, 其中含有的主要有价元素有铅、锌、银。铅银渣处理要实现有价值金属回收和无害化两个目的, 铅银渣冶金处理工艺有湿法冶金工艺和火法冶金工艺。湿法冶金工艺主要通过盐酸等酸性介质浸出, 富集铅银渣中的铅、银等有价值金属<sup>[1-2]</sup>。湿法工艺的特点是有价值金属回收率高, 但工艺流程

较长, 且浸出后得到的浸出渣仍然属于危废, 后续仍然需要进行无害化处理, 因此湿法过程实现了铅银渣中资源的综合利用, 但是并没有从根本上解决铅银渣无害化处理的问题。火法冶金工艺处理铅银渣的工艺有回转窑法<sup>[3]</sup>、基夫赛特法<sup>[4]</sup>、Ausmelt 法<sup>[5]</sup>和还原造锱熔炼法<sup>[6]</sup>。火法冶金工艺的特点是可同时实现有价值金属的回收和冶炼渣无害化。其中回转窑法是应用较多的工艺, 但该方法存在生产成本低、系统作业率低、银回收率低、硫无法有效利用的问题。基夫赛特和 Ausmelt 工艺处理铅银渣均采用与铅精矿搭配处理的方式, 但由于基夫赛特工艺需要对原料进行干燥, 生产成本低, Ausmelt 工艺建设投资大, 因此在铅冶炼领域并未广泛使用。

基于现有行业内处理铅银渣存在的困难, 为解决铅银渣无害化和综合利用问题, 本文结合锌冶炼、铅冶炼行业技术发展的现状, 在目前铅冶炼行业应用较广泛的氧气底吹炼铅工艺的基础上, 通过工艺计算和生产实践论证了氧气底吹协同处理铅银渣的可行性。与现有工艺相比, 该技术具有操作灵活、系统作业率高、能耗低等特点。

## 1 工艺选择及工艺原理

比较铅银渣湿法处理和火法处理的特点, 为有

[收稿日期] 2022-05-10

[作者简介] 徐长庆(1982—), 江苏连云港人, 硕士, 高级工程师, 主要从事有色冶金工程项目管理工作。

[基金项目] 国家重点研发计划“铜铅锌冶炼系统多物料耦合利用与系统处理集成技术”(2018YFC1903302-1)。

[引用格式] 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.

效回收铅银渣中铅、铜、锌、银、硫等元素,并实现铅银渣的无害化处理,结合产业结构特点,初步选择利用已有铅矿处理系统,采用火法工艺处理铅银渣。

### 1.1 铅银渣与铅精矿成分

某企业有锌冶炼厂和铅冶炼厂,锌冶炼过程采用沸腾焙烧+常压浸出工艺,浸出过程产出铅银渣,该铅银渣典型成分见表1。

表1 铅银渣化学成分

Table 1 Chemical composition of lead and silver slag

成分	Pb	Cu	Zn	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	S	Bi	Ag	其他	合计
含量	32.0	0.6	3.5	4.0	5.0	3.5	12.5	0.3	0.04	33.8	100.0

而现有铅冶炼系统处理的原料包括外购铅精矿和自产铅精矿,处理自产硫化铅精矿(干基)

39 000 t/a,外购硫化铅精矿(干基)91 000 t/a,2种铅精矿成分及混合铅精矿成分见表2。

表2 精矿种类及化学成分(干基)

Table 2 Concentrate type and chemical composition (dry base)

精矿	Pb	Cu	Zn	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	S	Bi	Ag	其他	合计
铅精矿											
外购硫化铅精矿	55	0.8	3.5	8.5	1.5	1.3	18	0.2	0.08	11.12	100
自产硫化铅精矿	46	2.8	4.9	13.5	2.5	2	21.5	0.2	0.18	6.42	100
混合铅精矿	52.30	1.40	3.92	10.00	1.80	1.51	19.05	0.20	0.11	9.71	100

### 1.2 工艺选择

从表1可以看出,铅银渣中的主要有价金属元素包括铅、锌、铜、银,其中铅含量较高。根据铅银渣产生的工艺过程可知,铅银渣中的铅主要以硫酸铅形式存在,若单独处理铅银渣无法实现自热,需要在熔炼过程中加入燃料进行补热。同时,由于铅银渣含铅品位小于40%,单独处理铅银渣存在冶炼过程渣率高、金属回收率低的问题。

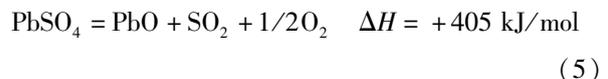
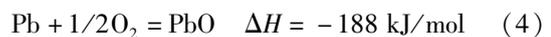
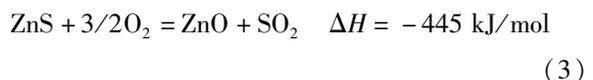
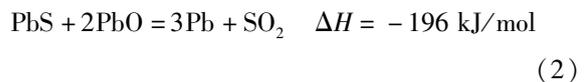
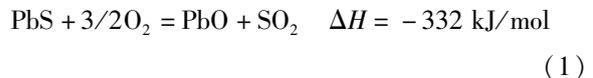
对表2中混合铅精矿进行冶金工艺热平衡计算,结果表明,冶炼过程中,炉内熔体温度将超过1 150℃。根据氧气底吹炼铅的工艺原理和工程实践,氧气底吹炉炼铅过程,炉内熔体温度一般控制在950~1 050℃,在此温度区间冶炼,既可以保证熔炼渣的黏度,又可以减少铅的挥发。从表2中可以看出,混合精矿中硫的含量较高,硫在原料中以金属硫化物形式存在,金属硫化物的氧化是氧气底吹熔炼过程中主要放热反应,这是导致炉内熔体温度较高的主要原因。

综上,因铅银渣中硫酸铅受热分解是一个吸热过程,而仅处理自产和外购铅精矿时,炉内熔体温度过高,因此选择配入部分铅银渣与铅精矿协同处理的方案,在降低硫化铅精矿冶炼炉内熔体温度的同时,还能实现铅银渣的无害化处理和资源的综合利用。

### 1.3 工艺原理

该厂铅冶炼系统粗铅冶炼工艺为含铅混合物料氧气底吹熔炼→液态铅渣还原→还原渣烟化挥发。

在氧气底吹熔炼过程中,混合铅精矿中的PbS发生的主要化学反应见式(1)~(2);原料中的ZnS发生的主要化学反应见式(3),反应(2)产出的铅因密度不同而与渣分离,在炉底形成铅液层,炉底铅液部分被喷入的氧气氧化,进入炉渣,并再次与原料中的PbS反应,主要化学反应见式(2)、式(4);加入的铅银渣中的硫酸铅发生的主要化学反应见式(5)。原料中的脉石以铁、硅、钙的氧化物为主,在高温熔体中这三种氧化物造渣反应,形成炉渣,主要反应见式(6)~(8)。





(6)



在工艺设计过程中,在保证铅精矿处理总量不变的情况下,分别配入混合精矿总量 0%、5%、10%、13%、15% 的铅渣进行计算,5 种混合精矿(干基)成分见表 3。

表 3 不同配比下处理混合物料量及化学成分

Table 3 The amount and chemical compositions of the treated mixture under different ratios

铅银渣 占比/%	混合精矿 总量/万 t	成分/%										合计/ %
		Pb	Cu	Zn	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	S	Bi	Ag	其他	
0	13.00	52.30	1.40	3.92	10.00	1.80	1.51	19.05	0.20	0.11	9.71	100.00
5	13.67	51.29	1.36	3.90	9.70	1.96	1.61	18.72	0.21	0.11	11.15	100.00
10	14.44	50.27	1.32	3.88	9.40	2.12	1.71	18.40	0.21	0.10	12.60	100.00
13	15.11	49.46	1.29	3.86	9.16	2.25	1.79	18.13	0.22	0.10	13.74	100.00
15	15.29	49.26	1.28	3.86	9.10	2.28	1.81	18.07	0.22	0.10	14.04	100.00

通过表 3 数据可以看出,混合物料中铅渣比例的增加使混合物料中的铅有明显降低,通过工艺计算,分别得到 5 种情况下氧气底吹熔炼过程吨精矿耗氧、熔池温度、吨粒料耗氧量的变化情况,主要参数见表 4。

表 4 数据表明,随着处理铅渣比例的提高,熔炼炉的氧料比在逐渐下降,这个可以通过式(5)进行解释,硫酸铅的分解过程不但不消耗氧气,还会分解氧气,这部分氧气替代了一部分补入氧气,因此耗氧量下降。

表 4 不同铅渣配比下熔炼炉主要参数计算值

Table 4 Main parameters values of smelting furnace under different ratios

铅渣占比/%	0	5	10	13	15
入炉混合精矿量/(t·h <sup>-1</sup> )	17.84	18.78	19.24	20.51	20.99
氧化熔炼炉温度/℃	1154	1081	1007	960	927
吨精矿耗氧量/(Nm <sup>3</sup> ·t <sup>-1</sup> )	139.18	131.39	123.59	118.81	116.63

注:计算过程一次成铅率及烟尘率均保持不变

在假设一次成铅率不变的前提下,随着铅银渣配比的提高,熔池温度不断降低。对于熔炼过程,反应热主要是硫化物氧化过程产生的热,计算过程中考虑处理总精矿量不变,因此氧化过程产生的总热量不变。而加入铅银渣后,由于硫酸铅反应吸热,导致炉内温度降低,同时炉渣总量增加,进一步降低炉渣温度。根据氧气底吹炼铅过程的生产经验,一般要求熔池温度在 950 ~ 1 050 ℃。因此,从工艺计算的结果看,配入铅银渣最大值为 13%,为保证系统内一定的过热度,设计中铅银渣配比超过 13% 时,则需要配入燃料来维持炉内反应所需热量。

## 2 生产实践

### 2.1 工艺流程

生产系统由 3 台冶金炉组成,分别是氧气底吹熔炼炉、液态渣底吹还原炉和烟化炉。3 台冶金炉依据工序要求,依次阶梯布置。

生产时,混合铅精矿、铅银渣、烟尘、熔剂在原料仓配料,配料后的混合物料送熔炼车间圆盘制粒机制粒,混合粒料通过计量设备计量,计量后从氧气底吹炉炉顶加料口加入到炉内,氧气通过炉底氧枪喷入,精矿中的部分硫化铅氧化生成氧化铅,部分氧化铅与硫化铅反应生成金属铅,金属铅通过底吹炉虹吸放铅口放出,铸锭后送火法精炼系统。铅银渣中



在生产过程中,保持投入的铅精矿总量不变,按照冶金计算结果,在0~15%范围内逐步提升铅银渣在原料系统的比例,当熔炼炉内温度低于970℃时,不再提高铅银渣比例。烟化炉产生的炉

渣通过冲水进行粒化,粒化后炉渣可以作为生产水泥原料,实现了系统冶炼渣的无害化处理。烟化炉炉渣成分见表6。

铅银渣与铅精矿协同处理主要指标见表7。

表6 烟化炉渣成分

Table 6 The components of fuming furnace slag

成分	Pb	Cu	Zn	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	S	其他	合计
含量	0.18	0.31	0.94	28.53	22.94	14.63	0.53	31.94	100

表7 主要生产指标

Table 7 The main production indicators

参数	数值	备注
氧气流量/(Nm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	1 650~2 400	氧气底吹熔炼炉
投料量/(t·h <sup>-1</sup> )	15~23	氧气底吹熔炼炉
氧料比/(Nm <sup>3</sup> ·t <sup>-1</sup> )	100~125	氧气底吹熔炼炉
熔炼温度/℃	970~1 050	氧气底吹熔炼炉
熔池深度/mm	850~1 150	氧气底吹熔炼炉
烟尘率/%	10~15	氧气底吹熔炼炉
铅银渣最大配入比例/%	9.5~11.7	氧气底吹熔炼炉
氧气流量/(Nm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	700~1 100	底吹还原炉
煤率/%	8~10	底吹还原炉
吨渣能耗/(kgce·t <sup>-1</sup> )	260~330	—
铅回收率/%	98.3~98.7	—
锌回收率/%	89.5~92.0	—
银回收率/%	98.5~98.8	—

### 2.3 实践分析

通过表6可以看出,采用氧气底吹技术协同处理铅银渣金属回收率较高,这主要是因为铅对银有很好的富集作用,实现了银的高效回收,而底吹炉、还原炉两段出铅,实现了银的两次富集,更有利于银的回收。同时还原炉渣通过烟化炉进行还原挥发,在对还原炉渣进行无害化处理的同时,进一步实现了铅、锌、银的综合回收。

采用氧气底吹技术协同处理铅银渣的吨渣能耗为260~330 kgce/t,挥发窑单独处理一般能耗在400~450 kgce/t,可见与铅精矿协同处理时能耗更低,这主要是由于协同处理充分利用了铅精矿冶炼过程的过剩热,节省了熔化工序的燃料。

实际生产过程中,原料中铅银渣可配入比例与计算值基本相符,平均值略低于设计值。这主要是

由于烟尘率及系统漏风量计算与实际存在一定偏差。在该工艺中,氧气底吹炉产生的烟尘返回到制粒机,与铅精矿、铅银渣、熔剂等制粒后加入到氧气底吹熔炼炉内,设计中计算的烟尘率为12%,实际生产中最大可达到15%,由于烟尘中的铅以硫酸铅的形式存在,反应过程吸热,因此烟尘率的提高增加了烟尘在系统内的循环量,降低了铅银渣可配入比例。同时漏风量的提高也降低了可配入铅渣比例,漏风过多热支出提高,导致炉内温度降低,因此减小了铅银渣的可配入量。

采用氧气底吹工艺,通过铅精矿冶炼系统协同处理铅银渣是可行的,同时有研究表明在氧气底吹熔炼过程中适当配入碎煤为系统补热后,可以将铅银渣的配入比例提高到30%以上<sup>[7]</sup>,但应注意,由于氧气底吹熔炼炉烟气处理系统采用余热锅炉+电收尘器,因此配入碎煤后应严格控制炉内气氛,避免有可燃性气体进入电收尘系统引起安全事故。

### 3 结语与展望

本文介绍了一种通过氧气底吹熔炼协同处理锌冶炼铅银渣与铅精矿的工艺,并在理论计算基础上,进行了工业实践,得出以下结论。

1) 锌冶炼铅银渣搭配铅精矿协同冶炼可以实现冶炼危废的无害化处理和资源的综合回收。

2) 按照实际所用精矿成分和铅渣成分进行生产时,氧化熔炼无需补热的前提下,铅银渣搭配最大比例为9.5%~11.7%。

3) 生产过程中充分利用了铅精矿中硫化物的氧化放热,吨渣标煤消耗为260~330 kgce/t,低于单独处理铅银渣的能耗,实现了铅银渣的低碳处理。

4) 铅银渣搭配铅精矿协同冶炼,生产系统铅回收率大于98%,锌回收率大于90%,银回收率大于

98.5%。

5) 铅银渣中的硫酸盐在熔炼炉中分解,  $\text{SO}_2$  进入烟气后制成硫酸, 实现了废渣中硫的资源化利用, 系统硫利用率大于 97%, 降低了脱硫系统的成本。

该工艺可以通过在底吹氧化熔炼工序配入碎煤等燃料来提高系统的铅银渣搭配比例, 其适用于铅锌联合企业资源综合利用和冶炼渣的无害化处理, 有利于企业提升环保指标、节能减碳。

#### [参考文献]

- [1] 高丽霞, 戴子林, 张魁芳, 等. 从湿法锌冶炼废渣中提取银和铅[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(5): 29-32.  
GAO Lixia, DAI Zilin, ZHANG Kuifang, et al. Extraction of silver and lead from slag of zinc hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(5): 29-32.
- [2] 周起帆, 蒋开喜, 王海北, 等. 锌冶炼铅银渣湿法浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(6): 1-4.  
ZHOU Qifan, JIANG Kaixi, WANG Haibei, et al. Study on hydrometallurgical extraction of lead-silver residue from zinc industry [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(6): 1-4.
- [3] 冯继平, 王敏, 韦善馨, 等. 锌挥发窑操作优化生产实践[J]. 矿冶, 2014, 23(2): 62-65.  
FENG Jiping, WANG Min, WEI Shanxin, et al. Study on hydro-

metallurgical extraction of lead-silver residue from zinc industry [J]. Mining and Metallurg, 2014, 23(2): 62-65.

- [4] 魏威. 基夫赛特工艺搭配浸锌渣炼铅中银的走向及分配[D]. 长沙: 中南大学, 2012.  
WEI wei. The direction and distribution of silver in the Kivcet collocation zinc leaching residue lead smelting process [D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [5] 杨淑霞. 韩国温山锌冶炼厂利用奥斯麦特技术处理锌渣情况介绍[J]. 有色冶金设计与研究, 2001, 22(1): 18-24.  
YANG Shuxia. Treatment of zinc residue by ausmelt technology at Onsan zinc refinery [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2001, 22(1): 18-24.
- [6] 韩国林, 匡妮, 王昶, 等. 乌拉特后旗铅银渣综合利用工艺路线的研究[J]. 科技信息, 2011(35): 156-158.  
HAN Guolin, KUANG Ni, WANG Chang, et al. Study on process route of comprehensive utilization of lead silver residue from Wulate Houqi [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2011(35): 156-158.
- [7] 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.  
YAO Jianming, LI Dongbo. Practice of treating complex lead-bearing materials with oxygen bottom-blowing process [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(2): 30-33.

## Co-processing technology of lead-silver slag from zinc smelting and lead concentrate

XU Chang-qing, XIN Peng-fei, XU Liang

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

**Abstract:** Lead-silver slag contains lead, zinc, silver and other valuable metals, and the treatment process should achieve two purposes: valuable metal recovery and harmlessness. The leached residue from hydrometallurgical treatment process is still hazardous waste; in the pyrometallurgical treatment process, the more advanced Kivcet process and Ausmelt process, together with lead concentrate process to treat lead and silver slag, however, there exist issues like high production and construction costs. This paper introduces a process of co-processing lead-silver slag from zinc smelting and lead concentrate through oxygen bottom blowing smelting. The theoretical calculation shows that if the composition of lead concentrate and lead-silver slag in a smelter is typical, and under the premise that fuel is not required for oxidative smelting, the maximum value of lead-silver slag is 13%. According to practical production data, the lead recovery rate of this process exceeds 98%, the zinc recovery rate exceeds 90%, the silver recovery rate exceeds 98.5%, and the resource recovery rate is remarkable; The coal consumption is 260-330 kgce/t, which realizes low-carbon treatment of lead and silver slag; the off gas generated by the process is used for acid production, the dust is returned to the smelting furnace for comprehensive recovery, and the slag can be sold directly to the cement plant for comprehensive utilization, which means the goal of harmless treatment has been achieved.

**Key words:** lead-zinc smelting; lead-silver slag; lead concentrate; co-processing; oxygen bottom-blowing smelting; resources recovery; harmless treatment; energy saving and carbon reduction