

试验研究

铅精矿协同铅膏、铅玻璃吹氧熔炼脱硫试验研究

宋锦波¹, 郝文龙¹, 牛丽萍¹, 刘素红²

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 河南豫光金铅股份有限公司, 河南 济源 459000)

[摘要] 高品位的硫化铅精矿越来越少, 铅基固废(如铅膏、铅玻璃)作为重要的二次铅资源越来越多地被用作铅冶炼的原料。本试验将铅精矿与铅膏、铅玻璃协同吹氧熔炼, 采用单因素试验研究了氧气流量、熔炼温度、铁硅比以及钙硅比对协同熔炼过程脱硫率的影响, 并采用 XRD 图谱分析了不同成分熔炼渣的物相变化。结果表明, 随着氧气流量和温度的增加, 脱硫率相应提高; 当反应温度为 1 200 ℃、铁硅比在 0.6~0.97、反应时间 25 min 时, 脱硫率在 95% 以上; 当铁硅比高于 0.97 时, 渣中出现尖晶石相, 炉渣黏度增加, 脱硫率降低; 钙硅比由 0.22 增加到 0.87, 炉渣脱硫率先升高后降低; 在钙硅比为 0.49 时, 脱硫效果较好, 最终渣含硫降至 0.61%, 脱硫率达到 96.99%。此研究可为铅冶炼和回收提供参考。

[关键词] 铅精矿; 铅膏; 铅玻璃; 脱硫; 铅回收; 协同熔炼

[中图分类号] X758; TF812 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)06-0110-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.06.016

铅具有良好的物理化学性能, 在电磁屏蔽、铅蓄电池、化学防腐等领域应用十分广泛。我国是铅金属生产第一大国, 铅产量约占世界产能的 50%, 居世界首位。随着高品位的硫化铅精矿越来越少, 铅基固废作为重要的二次铅资源越来越多地被用作铅冶炼的原料。我国乃至全世界 84% 的铅产量都用于生产铅蓄电池^[1], 目前铅蓄电池正处于报废高峰期, 全国每年理论报废量超过 600 万 t^[2]。铅膏是铅蓄电池报废产生的重要二次铅资源, 其成分主要为 PbSO₄、PbO₂, 还有少量的 PbO 以及金属铅^[3-4]。因为 PbSO₄ 分解温度及熔点都比较高, 且 PbO₂ 有强氧化性, 一般较难处理^[4-5]。目前的处理手段主要有湿法预脱硫-火法熔炼、直接火法还原熔炼等, 但湿

法预脱硫-火法熔炼脱硫率有限且成本较高^[6], 直接火法还原熔炼存在烟气含硫达不到制酸要求、铅回收率低等缺点^[7-8]。铅玻璃主要来源为阴极射线管(CRT), 随着我国显像管和平板显示的快速发展, 从 20 世纪 90 年代我国就逐渐出现了 CRT 电子显示产品的报废增长趋势, 累计拆解产生近千万吨的 CRT 含铅玻璃^[9]。不同的铅玻璃成分差别很大, 其含铅量从 4%~78% 不等^[10], 如果处置不当, 其含有的铅元素可能会溶出, 对环境造成危害。传统处理方式包括固化填埋、制备复合材料、真空碳热还原技术等^[11], 但固化填埋和复合材料制备并未真正解决铅的溶出问题, 真空碳热还原技术条件较难实现, 且经济性不高, 未见广泛应用^[12]。

将铅精矿与铅膏、铅玻璃协同熔炼, 可利用 PbS 与 PbSO₄ 的反应降低 PbSO₄ 分解所需的温度^[13], 利用硫化矿自热熔炼的特性也可减少铅膏熔炼的能量消耗, 铅膏中的 S 也能得到充分利用; 另外, 铅玻璃含二氧化硅较多, 也可代替部分石英砂。因此, 协同熔炼兼具环保效益和经济效益, 但协同熔炼的产物为高铅渣, 若在熔炼过程中脱硫不彻底, 将影响高铅渣还原时的渣含铅和烟尘率

[收稿日期] 2020-06-08

[作者简介] 宋锦波(1994—), 男, 河南周口人, 硕士研究生, 研究方向为冶金固体废物回收利用。

[通信作者] 牛丽萍(1974—), 女, 辽宁沈阳人, 教授, 博士, 主要研究方向为冶金资源二次综合利用。

[基金项目] 国家重点研发计划资助项目(2019YFC1907301)。

[引用格式] 宋锦波, 郝文龙, 牛丽萍, 等. 铅精矿协同铅膏、铅玻璃吹氧熔炼脱硫试验研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(6): 110-117.

水平^[14]。不同的氧气流量、温度均会对硫的反应平衡产生重大影响,铁硅比和钙硅比是火法炼铅过程中对炉渣成分进行调节的重要参数^[15],本文将从氧气流量、温度、铁硅比和钙硅比几个方面研究协同熔炼过程的脱硫规律。

1 试验原料和方法

1.1 试验原料

所用原料为河南某冶炼厂的铅精矿、铅膏及铅

玻璃,其成分见表 1。各原料的 XRD 图谱见图 1。根据各种物料化学成分和 XRD 图谱可知,铅精矿的主要成分为 PbS,还有少量的 Zn、Cu、Fe 等,主要以硫化物形式存在。铅膏中的铅主要以 PbSO₄ 为主,少量以 PbO₂ 和 PbO 形式赋存,铅玻璃主要成分为 SiO₂、K₂O、Na₂O、PbO 等,以及少量的 Zn、Fe 和 S 等。其 XRD 图谱中无特征峰出现,在 20°~40°之间出现驼峰,可以认为铅玻璃是无定形结构的非晶态固体。CaO、SiO₂、FeS 等试验试剂均为分析纯。

表 1 各实验原材料的主要化学成分

Table 1 The main chemical composition of each experimental raw material

原料种类	Pb	Zn	Cu	TFe	SiO ₂	CaO	S	K ₂ O	Na ₂ O	wt%
铅精矿 1	36.7	5.06	1.95	6.89	7.00	1.92	19.40	—	—	
铅精矿 2	62.00	4.40	0.65	4.63	2.95	1.02	15.40	—	—	
铅膏	70.48	0.64	0.14	0.74	2.15	0.38	6.64	—	—	
铅玻璃	6.91	0.23	—	0.06	53.00	2.89	0.02	5.77	5.13	

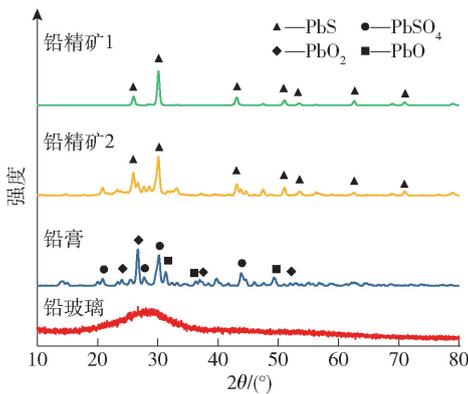


图 1 原料 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of raw materials

1.2 实验方案

将各试验原料、熔剂按照一定配比制成混合料并混合均匀。其中,铅膏质量占总量的 10%,铅玻璃质量占总量的 5%,通过调整铅精矿 1、铅精矿 2 和 CaO、SiO₂、FeS 等试剂的配比,设计出不同铁硅比和钙硅比,且其他元素含量保持相对稳定的混合料,如表 2 所示。试验装置如图 2 所示,主要由气源、二硅化钼炉和烟尘处理装置组成,所用坩埚和喷吹管为刚玉材质,SO₂ 吸收瓶内置 NaOH 溶液。

1.3 试验步骤

1) 将铅精矿、铅膏和铅玻璃分别在烘箱里 120 °C 下烘干 24 h 去除所含水分,然后研磨成粉末,

表 2 混合料成分

Table 2 Mixture components

样品编号	质量分数/(wt%)										$\omega(\text{Fe})/\omega(\text{SiO}_2)$	$\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$
	Pb	Zn	Cu	TFe	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	S			
1#	45.27	3.47	0.88	8.04	6.65	3.29	0.49	0.58	13.44	1.21	0.49	
2#	45.83	3.53	0.91	5.28	8.75	4.33	0.50	0.59	13.69	0.60	0.49	
3#	46.46	3.66	0.97	5.58	7.03	3.45	0.51	0.62	14.21	0.79	0.49	
4#	46.20	3.58	0.92	6.64	6.82	3.36	0.50	0.60	13.85	0.97	0.49	
5#	46.30	3.41	0.81	8.66	6.31	3.12	0.47	0.53	13.11	1.37	0.49	
6#	45.27	3.47	0.88	8.04	8.15	1.79	0.49	0.58	13.44	0.99	0.22	
7#	46.65	3.63	0.94	6.73	6.90	2.19	0.50	0.60	14.05	0.98	0.32	
8#	45.64	3.51	0.90	6.52	6.72	4.82	0.49	0.59	13.60	0.97	0.72	
9#	45.76	3.47	0.87	6.37	6.58	5.75	0.49	0.57	13.41	0.97	0.87	

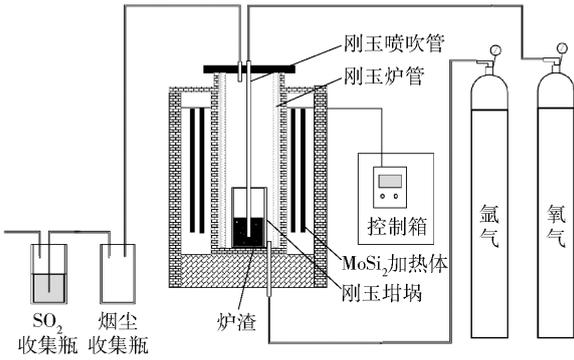


图2 试验装置

Fig.2 Experimental setup

检验其成分。

2) 使用研磨后的精矿、铅膏和铅玻璃粉末搭配分析纯 FeS、SiO₂ 和 CaO 试剂, 配制如表 2 所示的 9 种成分的混合料并混合均匀。

3) 取配好的混合料 100 g 放入刚玉坩埚(外径 42 mm(内径 36 mm) × 125 mm)中, 在二硅化钼炉中进行升温, 升温速率为 5 °C/min, 在升温过程中从炉体底部通入氩气, 氩气流量为 0.2 L/min, 压力为 0.2 MPa。

4) 升温至预定温度后, 恒温 5 min, 然后将刚玉喷吹管(外径 8 mm(内径 5 mm) × 1 000 mm)从顶部插入至高温熔体内, 喷吹氧气进行脱硫, 氧气压力为 0.2 MPa, 氧气流量在单因素实验中确定。喷吹过程中每 5 min 取渣样一次, 用碳硫仪检测其含硫量。

5) 喷吹氧气至 25 min, 停止喷吹, 取终渣水碎。采用碳硫仪检测渣中含硫量, 并采用 XRD 衍射仪分析物相组成。

以脱硫速率和脱硫率(*R*)作为衡量脱硫效果的重要指标, 脱硫速率可用炉渣中硫的质量分数减小的快慢程度来表现, 脱硫率(*R*)按式(1)进行计算。

$$R = \left(1 - \frac{m_{\text{slag}} \times \omega_{(s)\text{slag}}}{m_0 \times \omega_{(s)0}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: *m*₀ 表示反应前的炉料总质量; *m*_{slag} 表示反应之后的炉渣质量; $\omega_{(s)0}$ 反应前的炉料含硫的质量分数; $\omega_{(s)\text{slag}}$ 表示反应之后的炉渣含硫的质量分数。

文中铁硅比和钙硅比分别按式(2)和式(3)进行计算。

$$\text{铁硅比} = \frac{\omega_{(\text{Fe})}}{\omega_{(\text{SiO}_2)}} \quad (2)$$

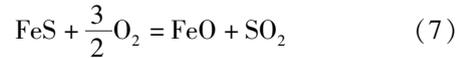
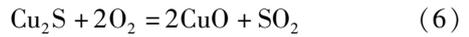
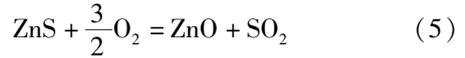
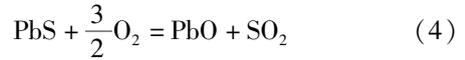
$$\text{钙硅比} = \frac{\omega_{(\text{CaO})}}{\omega_{(\text{SiO}_2)}} \quad (3)$$

式中: $\omega_{(\text{Fe})}$ 、 $\omega_{(\text{SiO}_2)}$ 和 $\omega_{(\text{CaO})}$ 分别为炉渣中 Fe、SiO₂ 和 CaO 的质量分数。

2 试验原理

在吹氧高温熔炼过程中, 炉渣内主要发生的反应有以下几种^[12-13]。

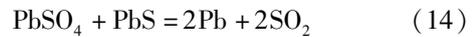
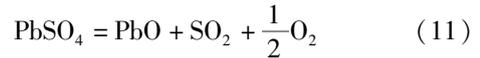
1) 金属硫化物氧化反应。



2) 金属氧化物与 SiO₂ 结合为硅酸盐。



3) PbSO₄ 分解及其与 PbS 的交互反应。



根据反应式(11) ~ (14) 的标准吉布斯自由能(图 3), 可以看出 PbSO₄ 单独分解需要的温度很高(1 300 °C 以上), 而与 PbS 的交互反应所需温度则要低得多。因此, 硫酸铅中 S 的去除需要靠与 PbS 发生交互反应来实现。

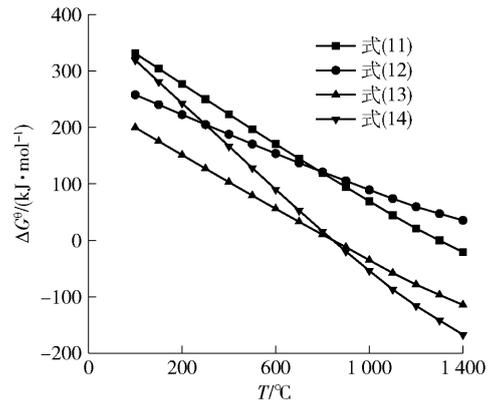


图3 PbSO₄ 参与反应的 Δ*G*⁰ - *T* 图

Fig.3 Δ*G*⁰ - *T* diagram of reaction involving PbSO₄

从反应式可以看出, S 主要在金属硫化物氧化反应和 PbSO_4 与 PbS 的交互反应中以生成 SO_2 的形式脱除。在金属硫化物氧化的过程中, 氧气作为氧化剂参与反应, 当氧气流量增加时, 一方面渣中氧势增加, 促进反应平衡向生成 SO_2 的方向移动, 使炉渣中的 S 减少, 另一方面氧气流量的增加可以增大湍动能, 使得熔体内部搅动更加剧烈, 增大了炉渣与氧气的接触面积, 强化了脱硫反应的动力学条件。因此, 增加氧气流量有利于金属硫化物中 S 的脱除。但 PbS 的减少, 又可能会对其与 PbSO_4 的反应平衡造成影响。且根据 FactSage 8.0 计算结果, 氧气浓度的增加对 PbSO_4 分解起抑制作用, 因此氧气流量对脱硫率的影响需要进一步通过试验验证。

3 试验结果与讨论

3.1 氧气流量对脱硫率的影响

采用 1[#]混合料进行熔融吹氧脱硫试验, 当反应温度为 1 200 $^{\circ}\text{C}$, 采用不同氧气流量时的炉渣 S 质量分数随时间的变化见图 4, 反应 25 min 后炉渣的脱硫率见图 5。可以看出炉渣 S 的质量分数随着氧气流量的增加而减小, 当氧气流量从 1.2 L/min 提高到 1.6 L/min 时, 反应 25 min 后的炉渣含 S 质量分数从 2.44% 降低到 1.51%, 脱硫率从 87.31% 提高到 92.30%, 当氧气流量继续增加到 2 L/min 时, 脱硫速度仍有小幅提高, 但最终脱硫率相差不大。为了提高脱硫率和氧气利用效率, 后续试验过程中氧气流量均采用 1.6 L/min。

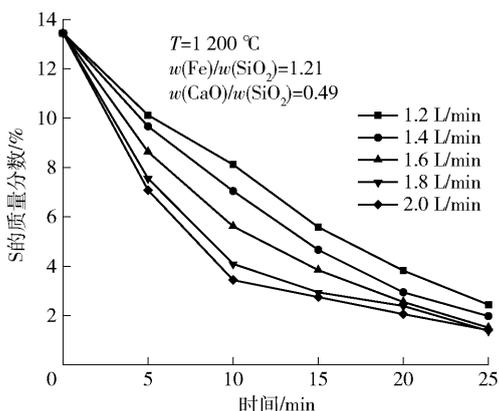


图 4 不同氧气流量下的炉渣含硫质量分数随时间的变化

Fig. 4 Variation of slag sulfur mass fraction with time for different oxygen flow rates

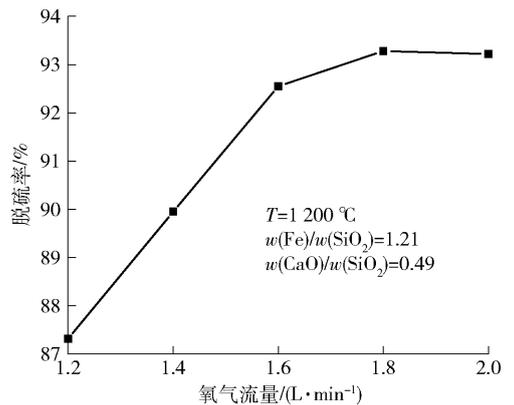


图 5 脱硫率与氧气流量的关系

Fig. 5 Relationship between desulfurization rate and oxygen flow rate

3.2 温度对脱硫率的影响

采用混合料 1[#]在不同温度下进行熔炼, 炉渣中 S 的质量分数随时间的变化情况如图 6 所示; 在反应 25 min 条件下, 炉渣的脱硫率与温度的关系见图 7。在 1 100 ~ 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 随着温度的升高, 熔渣脱硫速率显著增加。当反应时间 25 min 熔炼温度 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 脱硫率为 80.47%, 在熔炼温度为 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 脱硫率提高至 92.55%, 温度高于 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 后, 继续提高反应温度, 脱硫率增加幅度较小。含铅渣的挥发率随温度和渣中铅含量增加而增加, 且在高温时挥发明显增大^[16], 为了达到较好的脱硫效果且尽量减少含铅化合物的挥发, 后续试验均采用 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 作为试验温度。

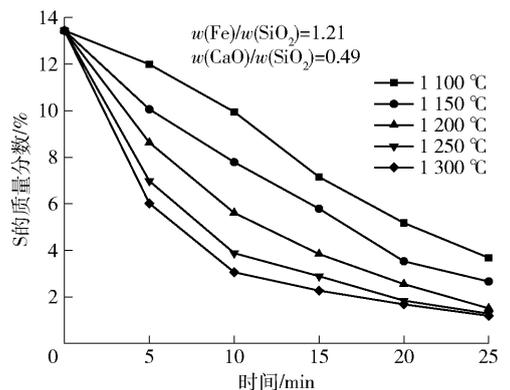


图 6 不同熔炼温度下的炉渣含硫质量分数随时间的变化

Fig. 6 Variation of sulfur mass fraction of slag at different temperatures with time

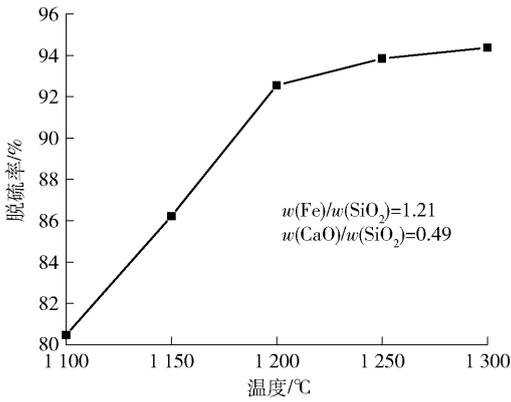


图7 脱硫率与温度的关系

Fig. 7 Desulfurization rate as a function of time

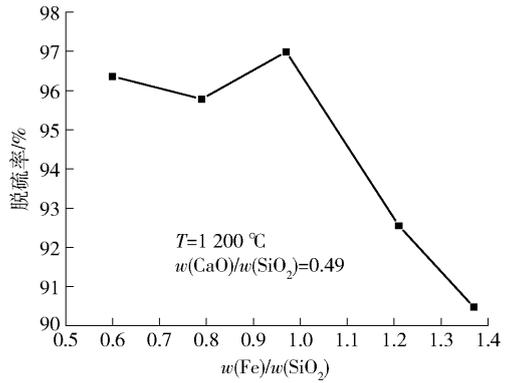


图9 脱硫率与铁硅比的关系

Fig. 9 Relationship between desulfurization rate and $\omega(\text{Fe})/\omega(\text{SiO}_2)$

3.3 铁硅比对脱硫率的影响

在 1 200 °C 条件下不同铁硅比的炉料(1# ~ 5#)熔炼吹氧脱硫过程中炉渣 S 质量分数随时间的变化见图 8;在反应 25 min 条件下炉渣的脱硫率与铁硅比的关系见图 9;不同铁硅比的炉渣 XRD 图谱如图 10 所示。

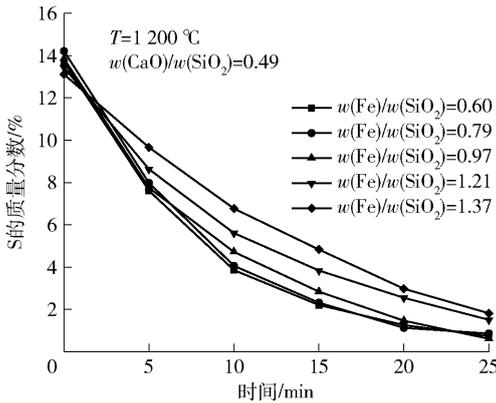


图8 不同铁硅比的炉渣含硫质量分数随时间的变化

Fig. 8 Variation of sulfur mass fraction of slag with time for different $\omega(\text{Fe})/\omega(\text{SiO}_2)$

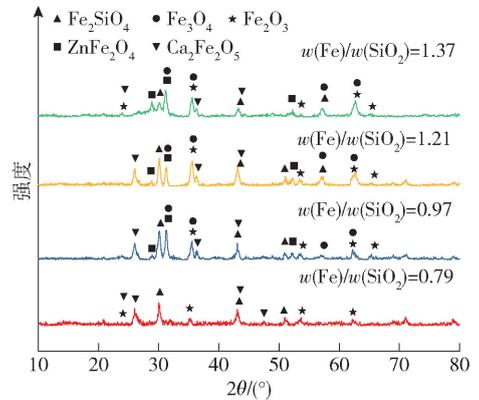


图10 不同铁硅比的炉渣 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of slag with different $\omega(\text{Fe})/\omega(\text{SiO}_2)$

程时也发现了在铁硅比为 1.66 的高铅渣中存在 ZnFe_2O_4 相,与本试验结果相吻合。尖晶石熔点较高,会导致炉渣里有固相析出,造成炉渣黏度增加,从而导致脱硫率降低,因此建议铁硅比保持在 0.97 以下。

3.4 钙硅比对脱硫率的影响

在 1 200 °C 下,不同钙硅比的混合料(1#、6# ~ 9#)在熔融吹氧脱硫过程中炉渣 S 的质量分数的变化情况见图 11;在反应 25 min 条件下,炉渣的脱硫率与钙硅比的关系如图 12 所示。

从图 11 ~ 12 可以看出,当钙硅比在 0.22 ~ 0.49 范围内,随着钙硅比的增加,渣中硫含量降低,脱硫率升高;当钙硅比为 0.49 ~ 0.87 时,脱硫率降低。当钙硅比较低时,大量的 SiO_2 会聚合成结构复杂的阴离子团,使炉渣的黏度升高。这是因为随着

图 8、图 9 表明,在反应 25 min 条下,当铁硅比从 0.60 增加到 0.97 时,炉渣 S 质量分数基本都在 1% 以下,脱硫率在 95% 以上。铁硅比继续增加到 1.37 时,炉渣 S 质量分数增加到 1.82%,脱硫率降低到 90.47%。结合 XRD 图谱(图 10)分析,在低铁硅比条件下,熔渣中主要物相为铁橄榄石相(Fe_2SiO_4),当铁硅比增加至 0.97 时,出现锌铁尖晶石相(ZnFe_2O_4)。范艳青等^[17]研究高铅渣的还原过

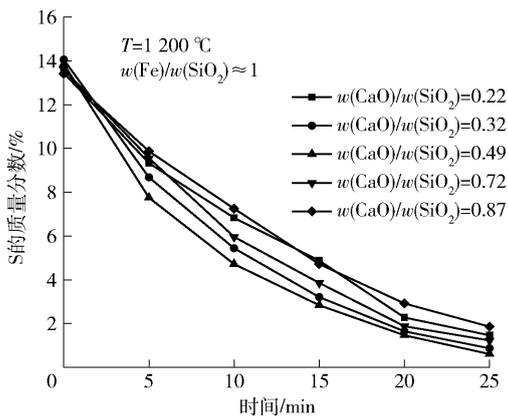


图 11 不同钙硅比的炉渣含硫质量分数随时间的变化

Fig. 11 Variation of slag sulfur mass fraction with time for different calcium to silicon ratios

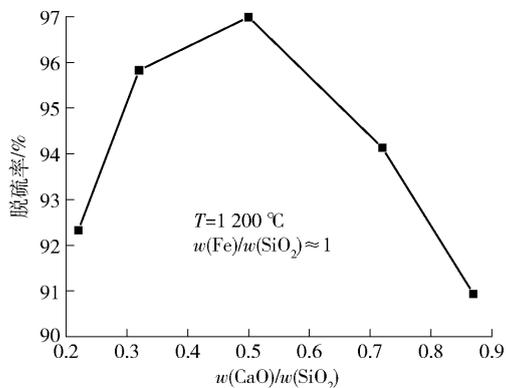


图 12 脱硫率与钙硅比的关系

Fig. 12 Relationship between desulfurization rate and calcium to silicon ratio

钙硅比的增大,高温下 CaO 分解出的自由氧离子的数量不断提高,渣中硅酸盐阴离子团遭到破坏,使其结构不断趋向简单化,因此,炉渣黏度得以减小,进而使炉渣的脱硫率不断增加^[15]。当钙硅比为 0.49 时,此时渣中硅酸盐聚合阴离子团大部分已解聚为简单结构单元。结合 XRD 图谱(图 13)可知,当钙硅比继续增大时反而易析出硅酸二钙等高熔点物质,导致渣中部分固态组分增多^[18],导致炉渣黏度不断增加,脱硫率也相应降低。以上分析得出:适宜的钙硅比在 0.49 左右。

4 结论

本文通过实验室吹氧熔炼的方式,研究氧气流

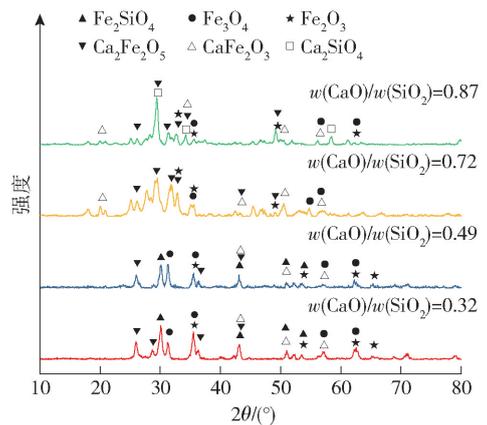


图 13 不同钙硅比的炉渣 XRD 图谱

Fig. 13 XRD patterns of slag with different calcium to silicon ratios

量、反应温度、铁硅比和钙硅比等因素对铅精矿协同铅膏、铅玻璃氧气脱硫过程的影响,得到以下结论。

1) 氧气流量的增加有利于提高炉渣的脱硫率。采用 1[#] 混合料,在氧气流量 1.6 L/min、反应时间 25 min 条件下,脱硫率可达到 92.55%,继续增加氧气流量时脱硫速率增加,但脱硫率并没有明显增加。

2) 升高温度有利于提高脱硫率。在铁硅比 1.21、钙硅比 0.49 条件下,反应温度从 1 100 °C 升高到 1 200 °C 时,脱硫率由 80.47% 增至 92.55%,继续提高温度脱硫率变化不大。为了获得较好的脱硫效果且尽量避免高温带来的挥发问题,选择合适的熔炼温度在 1 200 °C 左右。

3) 在铁硅比 ≤ 0.97 ,反应温度为 1 200 °C 时,脱硫率在 95% 以上;当铁硅比继续增加时,渣中出现锌铁尖晶石相,炉渣黏度增加,脱硫率降低。铁硅比应当控制在 0.97 以下。

4) 钙硅比对协同熔炼脱硫过程影响较大,钙硅比由 0.22 增加到 0.87,炉渣脱硫率先升高后降低。在钙硅比为 0.49 时,脱硫效果最好,最终渣含硫降至 0.61%,脱硫率达到 96.99%。

本文研究表明铅精矿可以协同铅膏、铅玻璃吹氧熔炼,在合适条件下能达到较好的脱硫效果。文中所探究的脱硫率影响规律,可为铅冶炼实践提供参考。

[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.

HU Biao, YANG Fan, CHEN Long. Research progress of technol-

- ogy for recycling lead paste from spent lead-acid batteries[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(11): 2742-2748.
- [2] 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.
ZHAO Zhenbo, CHEN Xuanyuan, LI Lili, et al. Comparison of two new processes for smelting and regenerating lead[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2019, 12(4): 29-31.
- [3] XIE B Y, YANG T Z, LIU W F, et al. Recovery of lead from spent lead paste by pre-desulfurization and low-temperature reduction smelting[J]. JOM, 2020, 72(9): 3195-3203
- [4] ZHU X F, LI L, SUN X J, et al. Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion[J]. Hydrometallurgy, 2012: 117-118.
- [5] 李阳, 白桦. 高效率铅膏熔炼炉的设计[J]. 有色冶金节能, 2017, 33(2): 32-33, 39.
LI Yang, BAI Hua. Design of high efficiency lead paste smelting furnace [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2017, 33(2): 32-33, 39.
- [6] 李姝, 朱军, 李维亮, 等. 含铅废料的资源化处理技术[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(2): 34-38.
LI Shu, ZHU Jun, LI Weiliang, et al. Recycling technology of lead-containing waste [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(2): 34-38.
- [7] 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): 17-22.
CHEN Yazhou, TANG Wei, WU Yanxin, et al. Present situation and development trend of secondary lead process at home and abroad[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017, 46(3): 17-22.
- [8] 汤伟, 陈亚州, 崔鹏, 等. 国内再生铅火法冶炼工艺技术的进展[J]. 有色冶金节能, 2021, 37(4): 10-15.
TANG Wei, CHEN Yazhou, CUI Peng, et al. Progress of secondary lead pyrometallurgical process in China[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2021, 37(4): 10-15.
- [9] 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, 222.
ZHAO Zhenbo. The new technology of clean and effective treatment of used lead-acid batteries to recycle lead[J]. Chinese LA-BAT Man, 2011, 48(5): 200-202, 222.
- [10] 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.
TIAN Yingliang, SHAO Yanli, SUN Shibing. The reclamation and recycling approach of CRT glass [J]. Materials Reports, 2013, 27(15): 74-77.
- [11] 胡彪, 回文龙. 从废阴极射线管含铅玻璃中回收金属铅的研究进展[J]. 化工环保, 2017, 37(4): 389-394.
HU Biao, HUI Wenlong. Research progresses in recovery of lead metal from lead-containing glass in waste CRT [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2017, 37(4): 389-394.
- [12] 安俊菁, 黄凯, 赵杨, 等. 密闭侧吹熔炼炉处理 CRT 含铅玻璃工业可行性研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(3): 10-12, 18.
AN Jianjing, HUANG kai, ZHAO Yang, et al. Industrial feasibility study on disposal CRT lead-bearing glass in closed side blown smelting furnace [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(3): 10-12, 18.
- [13] 连汇江, 苑文仪, 吴晓阳, 等. 利用废 CRT 屏玻璃为原料制备泡沫玻璃[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1): 292-296.
LIAN Huihui, YUAN Wenyi, WU Xiaoyang, et al. Foam glass prepared from scrap CRT panel glass [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(1): 292-296.
- [14] 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(18): 6-7.
ZHAO Zhenbo, LU Gaojie, CHEN Xuanyuan. Study on pyrodesulfurization smelting technology of waste lead acid battery paste [J]. World Nonferrous Metal, 2019(18): 6-7.
- [15] 欧阳坤, 豆志河, 张廷安, 等. 铅锌混合矿氧气熔融脱硫[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(2): 1-6.
OU Yangkun, DOU Zhihe, ZHANG Tingan, et al. The desulfurization process of lead and zinc mixed concentrate with oxygen [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, 11(2): 1-6.
- [16] 崔雅茹, 王国华, 赵俊学, 等. $PbO-FeO_x-CaO-SiO_2-ZnO$ 挥发性高铅渣的挥发动力学[J]. 过程工程学报, 2018, 18(2): 393-398.
CUI Yaru, WANG Guohua, ZHAO Junxue, et al. Volatilization kinetics of $PbO-FeO_x-CaO-SiO_2-ZnO$ lead-bearing slag [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(2): 393-398.
- [17] 范艳青, 张登高, 蒋训雄, 等. 高铅渣还原清洁炼铅试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(9): 7-10.
FAN Yanqing, ZHANG Denggao, JIANG Xunxiong, et al. Study on reduction experiment of lead-rich slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(9): 7-10.
- [18] 杨洪英, 吕建芳, 金哲男, 等. 含铅玻璃对高铅渣还原性能和熔渣特性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(7): 1462-1470.
YANG Hongying, LV Jianfang, JIN Zhenan, et al. Effect of lead glass on reducing property and slag characteristics of high lead slag [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(7): 1462-1470.

Experimental study on oxygen-blowing co-smelting and desulfurization of lead concentrate with lead paste and lead glass

SONG Jin-bo¹, XI Wen-long¹, NIU Li-ping¹, LIU Su-hong²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

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

Abstract: With the decreased amount of high-grade lead sulfide concentrate, the lead-based solid wastes such as lead paste and lead glass as significant secondary lead resources have increasingly been used as the raw material for lead smelting. Lead concentrate is co-smelted with lead paste and lead glass by oxygen blowing in this experiment. The effects of oxygen flow rate, smelting temperature and $\omega(\text{Fe})/\omega(\text{SiO}_2)$ and $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ on the desulfurization rate of co-smelting process were studied by single-factor experiments. The physical phase changes of smelting slag with different compositions were analyzed by XRD mapping. The results showed that the increase of oxygen flow rate and temperature could improve the desulfurization rate, and when the reaction temperature was 1 200 °C and the $\omega(\text{Fe})/\omega(\text{SiO}_2)$ was between 0.6 and 0.97, the desulfurization rate was above 95% after 25 minutes of reaction. When the $\omega(\text{Fe})/\omega(\text{SiO}_2)$ was higher than 0.97, the spinel phase appeared in the slag, the viscosity of slag increased and the desulfurization rate decreased. The $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ increased from 0.22 to 0.87, and the slag desulfurization rate increased first and then decreased. With the $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ ratio of 0.49, the desulfurization effect was better, with the content of sulfur in the final slag reduced to 0.61%, and desulfurization rate reaching 96.99%. The study could provide reference for lead smelting and recovery.

Key words: lead concentrate; lead paste; lead glass; desulfurization; lead recovery; collaborative smelting

中国钢铁工业协会、中国有色金属工业协会就世贸组织裁定美国钢铝 232 关税违反 WTO 规则发表声明

日内瓦当地时间 12 月 9 日,世贸组织(WTO)专家组就中国诉美钢铝 232 关税措施世贸争端案(DS544)发布报告,裁定美相关措施违反世贸组织规则,驳回美援引世贸组织安全例外条款进行的抗辩。中国钢铁工业协会和中国有色金属工业协会对专家组作出的客观、公正裁决表示高度赞赏和坚定支持。

中国钢铁工业和铝工业始终以满足国内需求和实现高质量发展为核心目标。中国对美出口的钢铝产品占比不高、数量不多,两国业界间的贸易与合作是基于中美钢铝产业较强的互补性,完全本着公平的市场化原则,不仅没有对美国造成损害,而且惠及下游客户,对美相关领域发展起到了推动作用。中国钢铁和铝工业自 2010 年起开始淘汰落后产能,自 2016 年起贯彻落实供给侧结构性改革,大幅压减钢铁和电解铝产能。截至目前,中国钢铝行业一直在严控新增产能,同时还设置了产能天花板,改革成效显著,有力促进世界钢铝产业的健康和可持续发展。

自 2018 年 3 月 23 日起,美国就以维护国家安全为由对进口钢铁和铝产品分别加征了 25% 和 10% 的关税。由于违反世贸组织规则,该措施不仅受到众多世贸成员的共同反对,也在美国国内遭到广泛批评。

世贸组织专家组的裁定严正证明,美国是以国家安全之名,行单边主义、保护主义之实,严重破坏了以规则为基础的多边贸易体制。中国钢铁行业及铝行业希望美方尊重专家组裁决和世贸组织规则,尽快纠正违规措施,取消 232 关税,与中方共同营造良好的国际钢铝贸易环境和秩序,共同维护多边贸易体制。

(资料来源:中国有色金属报)