

引文格式:欧阳坤,苏飞,豆志河,等.高锌含量铅锌氧化渣直接还原试验研究[J].中国有色冶金,2024,53(3):57-63.

OUYANG Kun, SU Fei, DOU Zhihe, et al. Experimental study on direct reduction of lead-zinc oxide slag with high zinc oxide content[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(3): 57-63.

# 高锌含量铅锌氧化渣直接还原试验研究

欧阳坤<sup>1</sup>, 苏飞<sup>1</sup>, 豆志河<sup>2</sup>, 刘永富<sup>1</sup>

(1. 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 韶关冶炼厂, 广东 韶关 512000;

2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 铅锌氧化渣熔融还原是得到金属铅和锌的重要步骤,但氧化渣中锌含量升高和铅含量降低会导致熔化温度增加,使得还原工艺条件发生较大变化。本文对高锌含量铅锌渣( $Zn \approx 25\%$ )的还原工艺条件和渣型制度进行了研究,主要考察了还原煤量、还原温度、还原时间、 $Fe/SiO_2$ 、 $CaO/SiO_2$ 对铅锌氧化渣中Pb、Zn、Cu回收率的影响。试验结果表明,铅锌渣Pb、Zn、Cu金属回收率随着还原煤量、还原温度、还原时间的增加而增加,但过高的煤比和还原温度不利于Pb、Cu回收率的提高;铅锌渣Pb、Zn、Cu金属回收率随着 $Fe/SiO_2$ 和 $CaO/SiO_2$ 的增加而增加,但 $Fe/SiO_2$ 增加至0.78, $CaO/SiO_2$ 增加至0.8时,继续增加 $Fe/SiO_2$ 和 $CaO/SiO_2$ 将降低Pb、Zn、Cu金属回收率。试验用铅锌渣的适宜还原条件为煤比1.2~1.4、还原温度1623~1673 K、还原时间90~120 min、 $Fe/SiO_2 = 0.78 \sim 1.17$ ,  $CaO/SiO_2 = 0.5 \sim 0.8$ 。在上述工艺条件下,铅锌氧化渣中Pb、Zn、Cu回收率分别可达84.01%、94.51%、85.8%以上。

[关键词] 铅锌混合矿;高锌含量铅锌渣;直接还原;金属回收率;还原工艺;渣型制度

[中图分类号] TF812 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0057-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.03.007

## 0 引言

近年来我国铅锌工业发展迅速,已成为世界上铅锌生产和消费大国,2018年,我国铅、锌产量分别达到483万t和573万t,占世界铅、锌总产量的41.6%和45.6%<sup>[1]</sup>,并且铅、锌消费量分别达到497万t和647万t<sup>[2]</sup>,消费需求十分旺盛。随着高品位铅、锌资源的强化开采,易选冶的硫化铅锌矿越来越少;目前存在大量复杂铅锌混合矿,因其成分复杂、铅锌金属嵌布复杂使得有价金属分选困难,未能得到有效利用,因此,铅锌混合矿不经分选直接冶炼是解决我国铅锌工业资源供给紧张十分有效的途径。ISP工艺是目前工业上唯一能直接处理铅锌混合矿的火法冶炼工艺<sup>[3]</sup>,但ISP工艺存在能耗高、流程长

等问题。随着国家能源的不断消耗和环境保护的要求日趋严格,亟需开发能耗低、金属回收率高以及环境友好的铅锌清洁冶炼新工艺。熔池熔炼法由于能耗低、流程短、环境友好等优点,在我国铅、铜冶炼工艺中得到了广泛应用<sup>[4]</sup>。因此,采用熔池熔炼法是解决ISP工艺能耗高、流程长等问题的一种有效途径。在之前的研究中,已对铅锌混合矿熔融脱硫和铅锌渣黏度进行了相关研究<sup>[5-6]</sup>,得到了铅锌混合矿熔融脱硫适宜的工艺参数和渣型。铅锌混合矿经氧化熔融脱硫后得到铅锌氧化渣,铅锌渣在还原炉内进行还原熔炼,选择性还原得到铅、锌、铜等金属,并抑制炉渣中铁的还原,粗铅和粗锌经过精炼后可得到合格的金属铅和锌,铅锌渣熔融还原是冶炼得到金属铅和锌的重要步骤。高锌含量下铅锌氧化渣相较于火法炼铅渣由于铅含量的减少以及锌含量的增加,会导致炉渣熔化温度增加,铅锌渣还原工艺条件会发生较大的变化。目前对高锌含量下( $Zn \geq 20\%$ )的铅锌氧化渣熔融还原的相关研究较少。因此,需要探索适宜的高锌含量下铅锌渣( $Zn \approx 25\%$ )

[收稿日期] 2023-12-26

[第一作者] 欧阳坤(1985—),男,湖南常宁人,博士研究生,工程师,主要从事铅锌冶金、资源综合回收等方面的技术研究工作。

[基金项目] 广东省重点研发项目(2022B0111130002)。

还原工艺条件和渣型制度,以满足铅锌渣熔池熔炼的要求。

本文系统地研究了还原煤量、还原时间、还原温度、Fe/SiO<sub>2</sub>以及CaO/SiO<sub>2</sub>对铅锌渣熔融还原、渣金分离以及还原渣物相组成的影响,为铅锌混合矿直接熔池熔炼绿色清洁新工艺的工业应用提供了技术支撑。

## 1 试验介绍

### 1.1 试验原料及辅料

铅锌渣直接还原试验过程所用的铅锌渣(Pb≈25%, Zn≈25%)为高铅渣(湖南某铅冶炼厂提供)和ZnO、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>以及CaO等纯化学试剂(国药化学试剂有限公司提供)于1623 K恒温1 h获得,合成的铅锌渣在空气中冷却,经XRD的衍射分析,其主要物相为ZnO和ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相,铅锌渣的主要成分如表1所示。

表1 铅锌渣主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of lead and zinc slag %

成分	Pb	Zn	Cu	SiO <sub>2</sub>	TFe	CaO
含量	26.80	24.70	0.94	11.40	8.95	5.79

试验所用还原剂为无烟煤,其主要成分如表2所示。

表2 无烟煤主要成分

Table 2 Main component of anthracite %

成分	固定碳	挥发分	灰分	H <sub>2</sub> O
含量	83.8	5.3	6.65	2.02

### 1.2 试验设备

高锌含量铅锌氧化渣直接还原试验装置主体为东北大学自制的电阻炉(RTW-10),其设备示意图如图1所示。试验中的反应容器为刚玉坩埚,刚玉管为高温气氛试验炉的试验炉体。电阻炉的加热元件为二硅化钼,刚玉坩埚被放置在电阻炉中的刚玉管内,底部由刚玉的平台支撑,坩埚底部的Pt-13 pct Rh/Pt热电偶用于测量炉渣的温度,整个炉体的控温程序由电脑控制。刚玉管下部用水冷法兰密封,下部设有进气口,为保证试验过程中的气氛,在升温过程中由炉体底部往炉内通入一定量的Ar气(600 mL/min),上部设有收尘烟罩,试验过程产出

的烟尘和烟气由收尘烟罩排出。

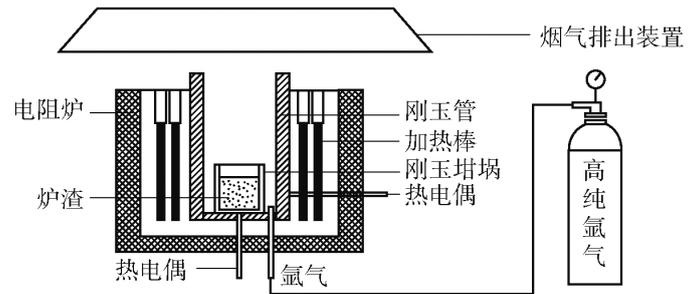


图1 实验装置图

Fig. 1 Diagram of experimental apparatus

### 1.3 试验方案及步骤

设计了铅锌渣熔融还原试验方案,如表3所示。

试验步骤:将磨碎的铅锌渣(150 g)和无烟煤、熔剂按比例充分混合,将混合物放入刚玉坩埚。刚玉坩埚在电阻炉内以10 K/min升温至试验温度,并在试验温度下恒温30~120 min。试验过程还原产生的Zn蒸汽和CO、CO<sub>2</sub>随着烟气排出体系外,炉渣和还原的金属铅留在坩埚内。试验时间结束后,取出坩埚在空气中冷却至室温。将铅和炉渣分离后,分别称量铅和炉渣的重量,并分析其成分。

表3 铅锌渣熔融还原试验设计

Table 3 Experimental design of reduction of lead and zinc slag

Fe/SiO <sub>2</sub> (质量比)	CaO/SiO <sub>2</sub> (质量比)	C/(PbO + ZnO) (摩尔比)	温度/ K	时间/ min
0.78	0.5	0.8	1623	90
0.78	0.5	1	1623	90
0.78	0.5	1.2	1623	90
0.78	0.5	1.4	1623	90
0.78	0.5	1.6	1623	90
0.78	0.5	1.2	1623	30
0.78	0.5	1.2	1623	60
0.78	0.5	1.2	1623	120
0.47	0.5	1.2	1623	90
0.62	0.5	1.2	1623	90
1.17	0.5	1.2	1623	90
0.78	0.3	1.2	1623	90
0.78	0.8	1.2	1623	90
0.78	1	1.2	1623	90
0.78	0.5	1.2	1523	90
0.78	0.5	1.2	1573	90
0.78	0.5	1.2	1673	90

注:C/(PbO + ZnO)(摩尔比)表示煤比。

## 1.4 计算及分析方法

对还原后的样品进行称重,分析其中铅、锌、铜的含量,计算铅锌氧化渣的铅、锌、铜回收率。通过研究还原煤量、还原时间、还原温度、 $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 以及 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 等参数,最终确定铅锌氧化渣熔融还原适宜的工艺参数条件,铅、锌、铜回收率计算公式见式(1)~(3)。

$$R_{\text{铅}} = \frac{m_{\text{铅}} \times w_{\text{铅}}}{m_{\text{炉渣,初始}} \times w_{\text{铅,初始}}} \times 100 \quad (1)$$

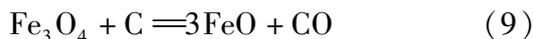
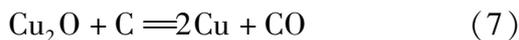
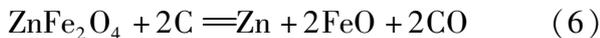
$$R_{\text{锌}} = \frac{m_{\text{炉渣,初始}} \times w_{\text{锌,初始}} - m_{\text{炉渣}} \times w_{\text{锌}}}{m_{\text{炉渣,初始}} \times w_{\text{锌,初始}}} \times 100 \quad (2)$$

$$R_{\text{铜}} = \frac{m_{\text{铅}} \times w_{\text{铜}}}{m_{\text{炉渣,初始}} \times w_{\text{铜,初始}}} \times 100 \quad (3)$$

式中: $m_{\text{炉渣,初始}}$ 为炉渣初始质量,g; $m_{\text{炉渣}}$ 为试验后炉渣重量,g; $m_{\text{铅}}$ 为粗铅的质量,g; $w_{\text{铅,初始}}$ 为炉渣初始铅含量,%; $w_{\text{铅}}$ 为粗铅中铅含量,%; $w_{\text{锌,初始}}$ 为炉渣初始锌含量,%; $w_{\text{锌}}$ 为试验后炉渣锌含量,%; $w_{\text{铜,初始}}$ 为炉渣初始铜含量,%; $w_{\text{铜}}$ 为粗铅中铅含量,%。

## 2 热力学分析

铅锌氧化渣熔融直接还原过程实质是利用无烟煤作为还原剂还原铅锌渣中的铅、锌、铜等有价金属,铅锌渣中的铅被还原后沉积在炉渣下部,铜被还原后富集在粗铅中,锌被还原成锌蒸汽后在上部挥发,熔渣中的高价铁被还原参与造渣反应的过程,进而实现有价金属与熔渣的分离,发生的主要反应见式(4)~(10)。



绘制1473~1723 K铅锌渣中氧化物碳热还原反应的标准吉布斯自由能与温度之间的关系图(图2)。由图2可知,在此温度范围内,根据金属与氧的亲合力大小确定了金属氧化物的还原先后顺序: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cu}_2\text{O} > \text{PbO} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnO} > \text{FeO}$ 。因此,在铅锌渣熔融还原过程中, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 和 $\text{PbO}$ 首先被还原,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 优于 $\text{ZnO}$ 被还原成

$\text{FeO}$ 、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{FeO}$ 虽然较难还原,但是随着反应温度的升高,Zn和Fe对氧的亲合力下降以及碳对氧的亲合力增加,使得 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{FeO}$ 在高温下均能被还原。值得注意的是根据鼓风炉生产实践<sup>[7]</sup>,当渣含锌量降低至2%左右时,炉渣中的 $\text{FeO}$ 会被还原为Fe,导致生产作业困难。因此,需要通过调整还原时间和还原气氛来控制铅锌渣还原过程,从而抑制 $\text{FeO}$ 的还原。

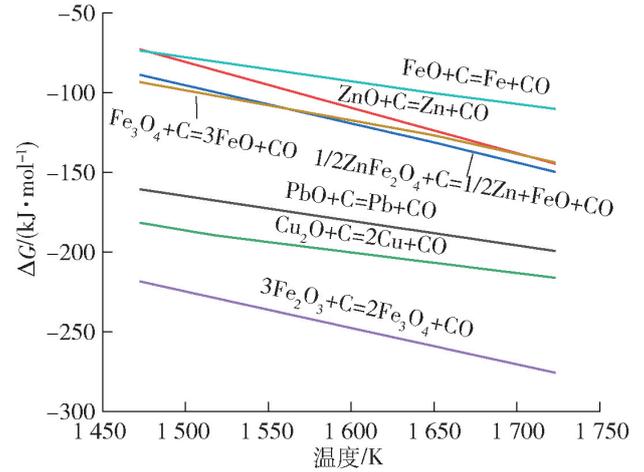


图2 氧化物还原反应标准吉布斯自由能与温度的关系

Fig. 2 Relationship between standard Gibbs free energy and temperature in oxide reduction reaction

## 3 试验结果及讨论

### 3.1 还原煤量对金属回收率的影响

还原煤量是铅锌渣熔融还原重要的技术指标,其影响着铅锌渣还原反应的程度以及有价金属的分布<sup>[8]</sup>。图3为煤比对Pb、Zn、Cu回收率的影响,试验条件:反应温度为1623 K,反应时间为90 min,炉渣成分为 $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 0.78$ 、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.5$ ,煤比为0.8~1.6。如图3所示,当煤比为0.8~1.2时,Pb回收率随着煤比的增加而显著增加,当煤比为1.2时,Pb回收率达到最大值85.1%;继续增加煤比至1.6,Pb回收率为76.5%,显著下降。这可能是由于过高的煤比会使得液态炉渣中夹杂着大量的还原煤,炉渣中固相颗粒增多导致炉渣黏度大幅增加,使得还原速率变慢,且部分还原得到的Pb很难沉降于坩埚底部,使得铅与煤、渣夹杂在一起,进而使得Pb回收率低。

Zn回收率随着煤比的增加而持续增加,煤比的增加会增加碳与炉渣的接触面积,进而加快 $\text{ZnO}$ 的

还原速率,炉渣中的 ZnO 被还原成锌蒸气离开炉渣进入烟尘。值得注意的是,当煤比为 1.2 时,Zn 回收率可达到 95% 以上,继续增加煤比,Zn 回收率缓慢增加。试验结果表明,采用铅锌渣熔融还原,可有效从铅锌渣中还原出金属铅和锌,Pb、Zn 回收率可分别达到 85% 和 95% 以上。

Cu 是极具回收价值的金属,也是铅锌混合矿中常见的伴生元素<sup>[9]</sup>,具有很高的回收价值。根据 O 对重金属的亲合力顺序(Cu < Pb < Zn),炉渣中的 Cu 优先被还原出来,Cu 在还原过程中进入粗铅,少量的铜留在炉渣中。由图 3 可知,Cu 回收率随着煤比的增加而增加,当煤比大于 1.2 时时,Cu 回收率显著降低,这与 Pb 回收率规律一致。煤比为 1.2 时,Cu 回收率可达到 88%,高于 ISP 法 62% 的回收率<sup>[9]</sup>。

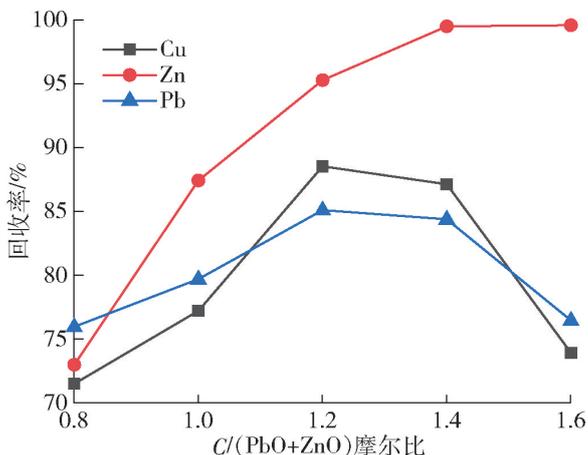


图 3 煤比对 Pb、Zn 和 Cu 回收率的影响

Fig. 3 Effect of coal ratio on the recovery rate of Pb, Zn, and Cu

### 3.2 还原时间对金属回收率的影响

探索了还原时间对铅、锌和铜金属回收率的影响。试验条件:反应温度为 1 523 K,煤比为 1.2,炉渣成分为 Fe/SiO<sub>2</sub> = 0.78、CaO/SiO<sub>2</sub> = 0.5,反应时间为 30 ~ 120 min。图 4 为还原时间对 Pb、Zn、Cu 回收率的影响。如图 4 所示,Pb 回收率随着还原时间的增加而增加,当还原时间为 90 min,此时 Pb 回收率达到最大值 85.1%,继续增加反应时间,Pb 回收率略有下降。Lv<sup>[10]</sup> 和 Lu<sup>[11]</sup> 也得到了类似的结果,认为在长时间的冶炼过程中铅会进入玻璃基质。

Zn、Cu 回收率随着反应时间的增加而增加,当反应时间为 90 min 时,Zn、Cu 的回收率分别达到 95.27% 和 88.53%,继续增加反应时间,Zn 和 Cu 的

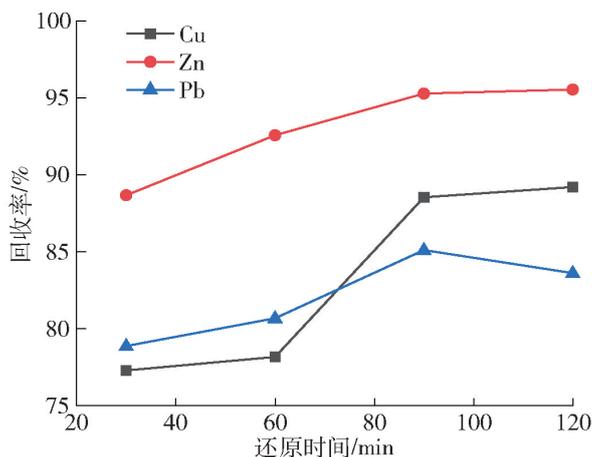


图 4 还原时间对 Pb、Zn 和 Cu 回收率的影响

Fig. 4 Effect of treatment time on recovery rate of Pb, Zn, and Cu

回收率增加趋于平缓。因此,铅锌氧化渣熔融还原适宜的还原时间为 90 ~ 120 min。

### 3.3 还原温度对金属回收率的影响

还原温度是影响铅锌渣熔融还原的重要技术指标,其关系着冶炼过程能耗和耐火材料寿命等。本研究探索了还原温度对 Pb、Zn、Cu 金属回收率的影响,试验条件:反应时间为 90 min,煤比为 1.2,炉渣 Fe/SiO<sub>2</sub> = 0.78、CaO/SiO<sub>2</sub> = 0.5,反应温度为 1 523 ~ 1 673 K。图 5 为还原温度对 Pb、Zn、Cu 回收率的影响,如图 5 所示,Pb 回收率随着温度的增加而增加,当温度增加至 1 573 K,继续增加反应温度时,Pb 回收率略有降低;Zn 回收率随着反应温度的增加而急剧增加,当反应温度为 1 673 K 时,Zn 回收率可达到 98% 以上。Li<sup>[12]</sup> 认为 Zn 回收率随着温度的升高而快速增加的原因可能是较高的温度提高了锌的挥发速率所致。反应温度的增加会使得 Cu 回收率显著增加,继续增加反应温度铜回收率增加并不明显。

总的来说,不同温度下 Pb、Zn、Cu 金属回收率均达到 80% 以上。温度的升高有利于炉渣中液相比例的增加和炉渣黏度的降低,并且炉渣黏度的降低有利于加快还原反应的进行,使得金属回收率增加。因此,还原适宜的温度为 1 623 ~ 1 673 K。

### 3.4 Fe/SiO<sub>2</sub> 对金属回收率的影响

在铅、锌火法冶炼过程中,Fe/SiO<sub>2</sub>、CaO/SiO<sub>2</sub> 是调整炉渣成分的重要手段<sup>[13]</sup>,本研究探索了 Fe/SiO<sub>2</sub> 对 Pb、Zn、Cu 金属回收率的影响,试验条件:反应温度 1 623 K,煤比 1.2,反应时间 90 min,炉渣 CaO/SiO<sub>2</sub> = 0.5、Fe/SiO<sub>2</sub> = 0.47 ~ 1.17,试验结果见

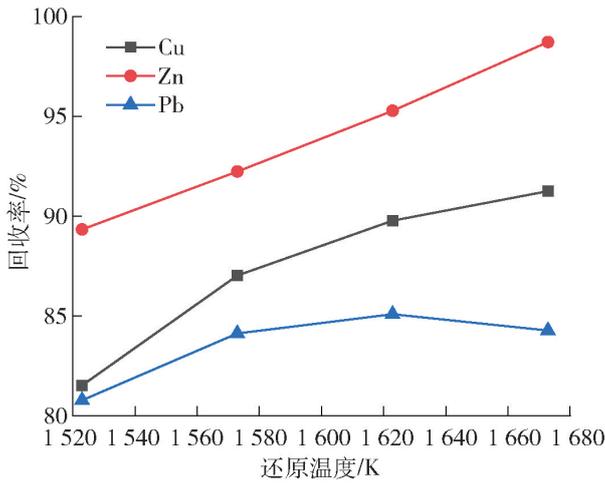


图5 还原温度对 Pb、Zn 和 Cu 回收率的影响  
Fig. 5 Effect of temperature on recovery rate of Pb, Zn, and Cu

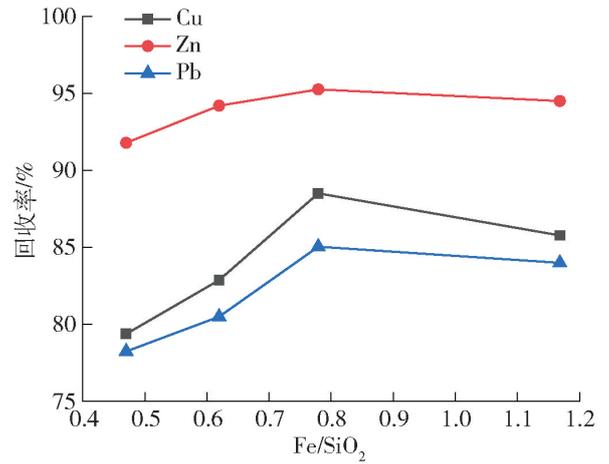


图6 Fe/SiO<sub>2</sub>对 Pb、Zn 和 Cu 回收率的影响  
Fig. 6 Effect of Fe/SiO<sub>2</sub> on recovery rate of Pb, Zn, and Cu

图6。从图6可以看出,Fe/SiO<sub>2</sub>为0.47~0.78时,Pb、Zn、Cu回收率随着Fe/SiO<sub>2</sub>的增加而增加,当Fe/SiO<sub>2</sub>增加至0.78时,Pb、Zn、Cu回收率达到最大值;Fe/SiO<sub>2</sub>进一步增加,Pb、Zn、Cu的回收率逐渐降低。贺菊香等<sup>[14]</sup>认为铅锌渣中主要物相组成为硅酸铅和硅酸锌,与氧化物相比,硅酸盐难以还原,但是有碱性氧化物如FeO和CaO的加入,使得硅酸盐的碳热还原热力学条件改善,还原难易顺序发生改变,促进了铅、锌和铜金属还原反应的进行。之前研究显示<sup>[15]</sup>,炉渣中Fe含量的增多会导致铅锌渣熔点、固相颗粒体积和炉渣黏度增加,铅锌渣这些物理性能的改变恶化了铅锌渣还原反应的动力学条件,使得铅锌渣还原速率降低、炉渣和金属沉降分离困难,因此过高的Fe/SiO<sub>2</sub>不利于还原反应的进行,这是Fe/SiO<sub>2</sub>超过0.78时Pb、Zn、Cu金属回收率降低的原因。

上述研究结果表明,在试验条件下,过高或过低的Fe/SiO<sub>2</sub>不利于金属回收率的提高,值得注意的是Fe/SiO<sub>2</sub>的增加也会使得还原铁量增多。因此,铅锌渣熔融还原适宜的Fe/SiO<sub>2</sub>为0.78~1.17。

### 3.5 CaO/SiO<sub>2</sub>对金属回收率的影响

本研究探索了CaO/SiO<sub>2</sub>对铅、锌和铜金属回收率的影响,试验条件为反应温度1623 K,煤比1.2,反应时间90 min,炉渣Fe/SiO<sub>2</sub>=0.78、CaO/SiO<sub>2</sub>=0.3~1,试验结果见图7。由图7可知,CaO/SiO<sub>2</sub>为0.3~0.8时,Pb、Zn和Cu回收率随着CaO/SiO<sub>2</sub>增加均显著提高,达到最大值后(Pb、Zn、Cu的回收率分别为90.57%、96.98%、91.56%),继续增加

CaO/SiO<sub>2</sub>,Pb、Zn、Cu金属回收率降低。

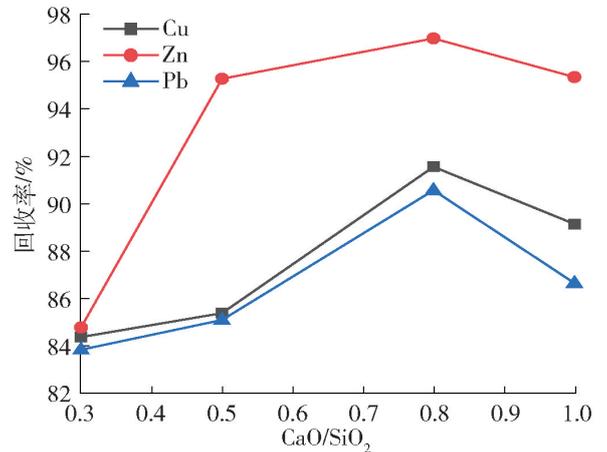


图7 CaO/SiO<sub>2</sub>对 Pb、Zn 和 Cu 回收率的影响  
Fig. 7 Effect of CaO/SiO<sub>2</sub> on recovery rate of Pb, Zn, and Cu

炉渣中初始CaO含量的增加可促进Pb、Zn和Cu氧化物的还原。CaO会与SiO<sub>2</sub>形成多种硅酸盐,CaO的增加可提高炉渣中PbO、ZnO、Cu<sub>2</sub>O等氧化物的活度,进而改善金属氧化物还原反应的热力学条件。从炉渣结构来看,碱性氧化物CaO的加入可以使得炉渣中复杂硅酸盐结构解聚,以及降低复杂黏性单元的聚合度,这有利于炉渣黏度的降低。通常,在铅锌渣还原过程中还原产出的金属颗粒在炉渣中移动、相互碰撞、聚集并最终沉淀在坩埚底部<sup>[16]</sup>。铅、铜的汇集和沉降过程也可用斯托克斯公式(式(10))表示<sup>[10]</sup>。由斯托克斯公式可知,黏度的降低可以加快铅、铜的汇集和沉降速率。从热力学和动力学来看,CaO的加入有利于金属回收率的增加。

$$v = \frac{(\rho_L - \rho_g)gd^2}{12\mu} \quad (10)$$

式中: $v$ 为金属液滴沉降速率, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $\rho_L$ 为金属的密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $\rho_g$ 为炉渣的密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $d$ 为金属液滴的直径, $\text{m}$ ;  $g$ 为重力加速度, $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ;  $\mu$ 为炉渣黏度, $\text{Pa}\cdot\text{S}$ 。

值得注意的是过低或过高的  $\text{CaO}$  含量会使得炉渣的熔化温度产生变化,为了解  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  与炉渣物相的关系,对不同  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  的空冷渣进行 XRD 衍射分析,结果如图 8 所示。由图 8 可知, $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  由 0.3 增加至 0.5,空冷渣 XRD 分析中并没有发现有明显的衍射峰,而是形成类似于馒头状的馒头峰,说明在高温下形成的是非晶态的熔体<sup>[17]</sup>;当  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  增加至 0.8 时,开始有  $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{14}$  相形成; $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  增加至 1 时,衍射峰明显增强,含  $\text{Ca}$  的高熔点氧化物如正硅酸钙(熔点:2 403 K)开始析出。上述研究表明炉渣中  $\text{CaO}$  含量的增加会导致炉渣熔化温度升高和熔渣中固相的增加,这可能是  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  为 1 时  $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$  和  $\text{Cu}$  金属回收率降低的原因。

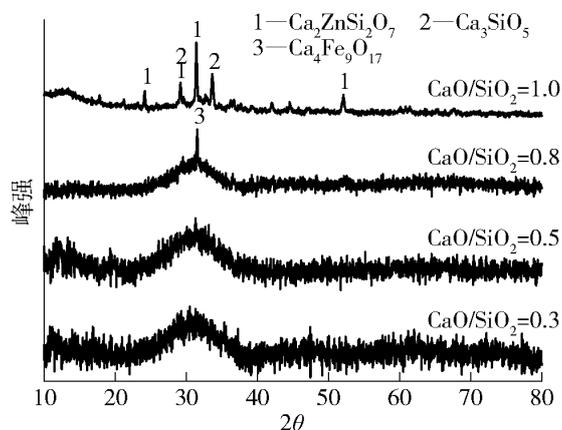


图 8 不同  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  空冷渣 XRD 图谱

Fig. 8 XRD spectrum of air cooling slag with different  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$

基于以上分析,炉渣中  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  增加可以提高铅锌渣中铅、锌、铜回收率,但是过高的  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  会使得还原终渣的熔化温度升高,进而降低金属回收率。因此,在铅锌渣还原过程中适宜的  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  为 0.5 ~ 0.8。

## 4 结论

本文通过热力学分析和碳热还原试验研究了铅锌渣熔融还原的过程,探索了工艺参数和炉渣成分对铅锌渣还原过程中  $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$  金属回收率的影

响,得到以下主要结论。

1) 铅锌渣还原热力学计算结果表明,铅锌渣中的有价金属氧化物如  $\text{PbO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$  等在试验温度下能够被还原。

2) 铅锌渣  $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$  金属回收率随着还原煤量、还原温度、还原时间的增加而增加,但过高的煤比和还原温度不利于  $\text{Pb}$  回收率的提高。铅锌渣还原适宜的工艺条件为煤比 1.2 ~ 1.4、还原温度 1 623 ~ 1 673 K、还原时间 90 ~ 120 min,在上述工艺条件下,铅锌氧化渣中  $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$  回收率分别可达 84.01%、94.51%、85.8% 以上。

3)  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$  和  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  的增加有利于金属回收率的增加,当  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$  为 0.78 和  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  为 0.8 时,金属回收率达到最大值,继续增加  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$  和  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ,金属回收率略有降低。因此,铅锌渣还原适宜的炉渣制度为  $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 0.78 \sim 1.17$ 、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.5 \sim 0.8$ 。

### [参考文献]

- [1] 孙传尧,宋振国,朱阳戈,等. 中国铜铝铅锌矿产资源开发利用现状及安全供应战略研究[J]. 中国工程科学, 2019, 21(1): 133 - 139.  
SUN Chuanyao, SONG Zhenguo, ZHU Yangge, et al. Exploitation and utilization status and safe supply strategy of copper, aluminum, lead, and zinc resources in China [J]. Strategic Study of CAE, 2019, 21(1): 133 - 139.
- [2] 江少卿,徐毅,孙尚信,等. 全球铅锌矿资源分布[J]. 地质与资源, 2020, 29(3): 224 - 232.  
JIANG Shaoqing, XU Yi, SUN Shangxin, et al. Global distribution of lead-zinc resources [J]. Geology and Resources, 2020, 29(3): 224 - 232.
- [3] 江新辉. ISP 工艺发展方向探讨[J]. 南方金属, 2013(1): 23 - 26.  
JIANG Xinhui. A discussion on the development trend of the ISP technique [J]. Southern Metals, 2013(1): 23 - 26.
- [4] ZHANG Z T, LI W F, ZHAN J. The effect of coal ratio on the high-lead slag reduction process [J]. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2018, 54(2): 179 - 184.
- [5] 欧阳坤,豆志河,张延安,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.  
OUYANG Kun, DOU Zhihe, ZHANG Ting'an, et al. The desulfurization process of lead and zinc mixed concentrate with oxygen [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, 11(2): 1 - 6.
- [6] OUYANG Kun, DOU Zhihe, ZHANG Ting'an, et al. Effect of  $\text{ZnO}/\text{PbO}$  and  $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$  ratio on viscosity of lead smelting slags [J]. Journal of Mining and Metallurgy Section B, 2020, 56(1):

- 27-33.
- [7] 《铅锌冶金学》编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 182-503.  
Editorial Board of Lead and Zinc Metallurgy. Lead and Zinc Metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2003: 182-503.
- [8] 陈霖, 杨天足, 刘伟锋, 等. 高铅渣液态还原过程中有价金属分布[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(4): 1056-1062.  
CHEN Lin, YANG Tianzu, LIU Weifeng, et al. Distribution of valuable metals in liquid high lead slag during reduction process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(4): 1056-1062.
- [9] 林岚. Cu在ISP工艺中的行为、分布及回收[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(3): 28-31.  
LIN Lan. Behavior, distribution and recovery of copper in ISP process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2013, 42(3): 28-31.
- [10] LV J, YANG H, JIN Z, et al. Feasibility of lead extraction from waste Cathode-Ray-Tubes (CRT) funnel glass through a lead smelting process [J]. Waste Management, 2016, 57: 198-206.
- [11] LU X W. Extraction of metallic lead from cathode ray tube (CRT) funnel glass by thermal reduction with metallic iron[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(17): 9972-9978.
- [12] LI W F, ZHAN J, FAN Y, et al. Research and industrial application of a process for direct reduction of molten high-lead smelting slag[J]. JOM, 2017, 69(4): 784-789.
- [13] 徐克华. 密闭鼓风炉炉渣研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2004(3): 9-12.  
XU Kehua. Study on slag of imperial smelt furnace [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2004(3): 9-12.
- [14] 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): 35-37.  
HE Juxiang, WANG Xing, LIU Shengchang, et al. The application and prospect of direct reduction technology of lead-rich slag[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013, 29(6): 35-37.
- [15] OUYANG K, DOU Z H, ZHANG T A, et al. Viscosities in PbO-ZnO- $Fe_xO$ - $SiO_2$ -CaO system for lead and zinc smelting slags [J]. Metallurgical Research&Technology, 2019, 606: 116-124.
- [16] OKADA T, YONEZAWA S. Energy-efficient modification of reduction-melting for lead recovery from cathode ray tube funnel glass[J]. Waste management, 2013, 33: 1758-1763.
- [17] 姚腾猛. 基夫赛特炼铅过程优势区图的构建及造氧化物熔体的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.  
YAO Tengmeng. Building of the predominance area diagram of Kivcet lead smelting process and study on preparation of lead oxide melt[D]. Changsha: Central South University, 2013.

## Experimental study on direct reduction of lead-zinc oxide slag with high zinc oxide content

OUYANG Kun<sup>1</sup>, SU Fei<sup>1</sup>, DOU Zhihe<sup>2</sup>, LIU Yongfu<sup>1</sup>

(1. Shaoguan Smelter, Zhongjin Lingnan Non-ferrous Metal Company Limited, Shaoguan 512000, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Lead and zinc oxide slag with high zinc content was synthesized at high temperature using high lead slag as raw material, and anthracite was added as reducing agent for direct reduction experiment. The experiment studied the effects of reducing coal amount, reducing temperature, reducing time,  $Fe/SiO_2$ ,  $CaO/SiO_2$  on the recovery rates of Pb, Zn, and Cu in lead and zinc oxide slag. The experimental results showed that the recovery rates of Pb, Zn, and Cu of lead and zinc oxide slag increased with the increase of reduction coal amount, reduction temperature, and reduction time. However, excessive coal ratio and reduction temperature are not conducive to the improvement of Pb and Cu recovery rates; The recovery rates of Pb, Zn, and Cu of lead and zinc oxide slag increased with the increase of  $Fe/SiO_2$  and  $CaO/SiO_2$ . However, as  $Fe/SiO_2$  increased to 0.78 and  $CaO/SiO_2$  increased to 0.8, continuing to increase  $Fe/SiO_2$  and  $CaO/SiO_2$  would reduce the recovery rates of Pb, Zn, and Cu. The suitable conditions for the reduction of lead and zinc oxide slag were: coal ratio of 1.2~1.4, reduction temperature of 1623~1673 K, reduction time of 90~120 minutes,  $Fe/SiO_2 = 0.78 \sim 1.17$ ,  $CaO/SiO_2 = 0.5 \sim 0.8$ . Under the above process conditions, the recovery rates of Pb, Zn, and Cu in lead and zinc oxide slag could reach 84.01%, 94.51%, and 85.8%, respectively.

**Key words:** lead and zinc mixed concentrate; lead and zinc slag with high zinc oxide content; direct reduction; metal recovery rate; reduction process; slag type system