

[文章编号] 1004- 0609(2001) 06- 1127- 04

硫化铅精矿无 SO₂ 排放反射炉一步炼铅半工业试验^①

姚维义¹, 唐朝波¹, 唐谟堂¹, 李增荣², 刘丰城²
(1. 中南大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083; 2. 西部矿业公司, 老河口 441800)

[摘 要] 以西部矿业公司自产硫化铅精矿和进口高锌硫化铅精矿为原料, 在 1 m² 的小反射炉上进行了硫化铅精矿还原造钼熔炼的半工业试验。结果表明: 烟气中 SO₂ 含量达标, 固硫率 ≥96%, 铅直收率 ≥87%, 总回收率 ≥96%, 粗铅质量高, 符合电解精炼要求。说明硫化铅精矿无 SO₂ 排放一步炼铅新工艺实现大规模的工业应用是完全可能的。

[关键词] 还原造钼熔炼; 还原剂; 无污染冶金; 一步炼铅

[中图分类号] TF 812

[文献标识码] A

我国精铅产量已跃居世界前列, 但我国大多数炼铅厂目前仍采用传统的烧结—鼓风炉还原熔炼炼铅工艺^[1, 2], 这会产生大量低浓度 SO₂ 烟气而造成环境污染。针对这种情况, 我们开发了一种无 SO₂ 排放的一步冶炼方法——有色金属硫化矿及含硫物料的还原造钼熔炼^[3, 4]。该工艺用于硫化铅精矿无 SO₂ 排放一步炼铅, 具有无大气污染、流程简单、投资省、消耗低、粗铅质量好等特点, 是一种很有希望的炼铅方法。在实验室研究的基础上^[5], 于 2000 年 7 月在西部矿业公司所属汉江公司进行了小反射炉半工业试验, 取得了较好的结果。

1 试验原材料

试验原料有两种硫化铅精矿, 一种是西部矿业公司自产矿(A), 另一种是含锌高的进口矿(B), 还有一种作补铁用的高锑铅精矿(C)。这 3 种铅精矿的化学成分见表 1。

辅助材料有造钼剂(黄铁矿烧渣或氧化铁矿粉、轧钢铁皮及铁屑为临时补铁用)、还原剂(无烟煤与焦粉)、添加剂(苏打与芒硝)。造钼剂及还原剂化学成分见表 2。

2 工艺流程与熔炼过程原理

2.1 试验流程

试验原则工艺流程如图 1 所示, 从中可以看

表 1 硫化铅精矿化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical composition of lead sulfide concentrates(mass fraction, %)

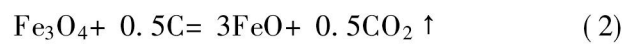
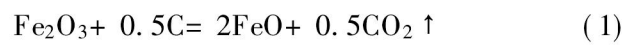
Ore	Pb	Sb	Zn	Cu	Fe	S
A	62.23	0.54	7.23	0.32	6.08	16.33
B	53.46	0.085	12.06	0.08	5.42	18.00
C	40.42	1.25	5.97	0.38	5.60	16.20

Ore	Ag/(g·t ⁻¹)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	H ₂ O
A	582.6	1.87	0.78	0.16	0.11	3.64
B	363.9	3.17	0.65	0.055	0.09	2.82
C	589.5	1.78	0.55	0.17	0.10	5.39

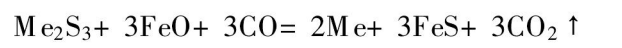
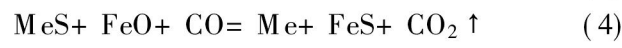
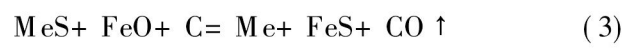
出, 粗铅、渣、钼分离手段简陋。

2.2 熔炼过程的基本原理

根据热力学计算, 硫化铅精矿与造钼剂、还原剂以及添加剂的混合物在 900~ 1 300 ℃ 的温度下产生还原造钼反应, 生成粗铅、钼及炉渣^[4]。首先造钼剂中的高价氧化铁被还原成低价 FeO。



然后, 在有过剩还原剂存在时, FeO 与硫化铅等金属硫化物发生还原造钼反应:



① [收稿日期] 2000- 12- 26; [修订日期] 2001- 03- 27

[作者简介] 姚维义(1945-), 男, 副教授。

表 2 造钼剂及还原剂的化学成分(质量分数, %)

Table 2 Chemical compositions of matte making and reduction agents(mass fraction, %)

Material	Pb	S	Zn	Cu	Fe	Ag	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	H ₂ O
Roasted slag	1.61	1.39	0.73	0.37	34.58	100	—	31.96	5.31	3.91	3.97	12.15
Ferric oxide ore	—	0.67	—	0.09	47.01	—	—	20.55	7.66	0.24	0.062	15.22
Iron scrap	—	—	—	—	90.10	—	—	—	—	—	—	—
Ferric oxide rind	—	—	—	—	71.20	—	—	8.19	1.71	1.51	0.94	—
Coal powders	—	1.33	—	—	—	—	73.08	14.72	3.95	2.09	0.37	6.48
Coke powders	—	1.24	—	—	—	—	63.96	19.22	7.60	2.36	0.38	2.59

渣反应与常规熔炼一样^[6, 7]。

熔炼过程只能在 1 000 ℃ 以上时才能剧烈进行, 因此, 强化传热、快速地达到熔炼温度是熔炼过程的关键。

3 设备及试验方法

3.1 熔炼设备

熔炼主体设备为炉膛面积 1 m² 的小反射炉, 采用无烟煤作为燃料, 火室面积 1.5 m², 烟气经下部有水的地面烟道稍冷却后, 由烟囱排空。反射炉有一个熔体放出口, 下部配有一台约 0.3 m³ 的铸铁锅。

3.2 试验方法

按有关公式计算高锑铅精矿、造钼剂和还原剂的加入量^[5], 根据计算结果确定炉料配比。基本配比为: 硫化铅精矿: 造钼剂: 还原剂: 苏打: 无水芒硝: 高锑铅精矿 = 100: 60.56: 16.5: 4.81: 12.03: 4.33。

物料混合好后用人工铲入炉内, 表面再撒上少许焦粉和添加剂, 以减少表面生料氧化。熔炼温度为 900~1 100 ℃, 熔炼时间为 4~6 h, 然后升温至 1 200 ℃ 进行过热沉淀分离, 其间翻动炉料多次, 待炉料全化后保温 0.5~1 h, 一次放出全部熔体。熔体在铸铁锅内沉淀分离后, 吊出上部冷凝渣与钼, 并趁热舀出底部粗铅铸锭。待钼风化后过筛分离钼和渣。

反射炉熔炼间断操作, 炼好一炉后, 将熔体放空, 再加炉料炼下一炉。一共熔炼 16 炉, 其中第 1~10 炉用黄铁矿烧渣作造钼剂, 熔炼自产矿, 但前 3 炉缺铁, 后 7 炉用铁屑补铁。第 11~16 炉用氧化铁矿作造钼剂, 第 11~13 炉熔炼自产矿, 第 14~15 炉熔炼进口矿, 第 16 炉熔炼混合矿。

4 结果及讨论

4.1 用烧渣作造钼剂的熔炼试验

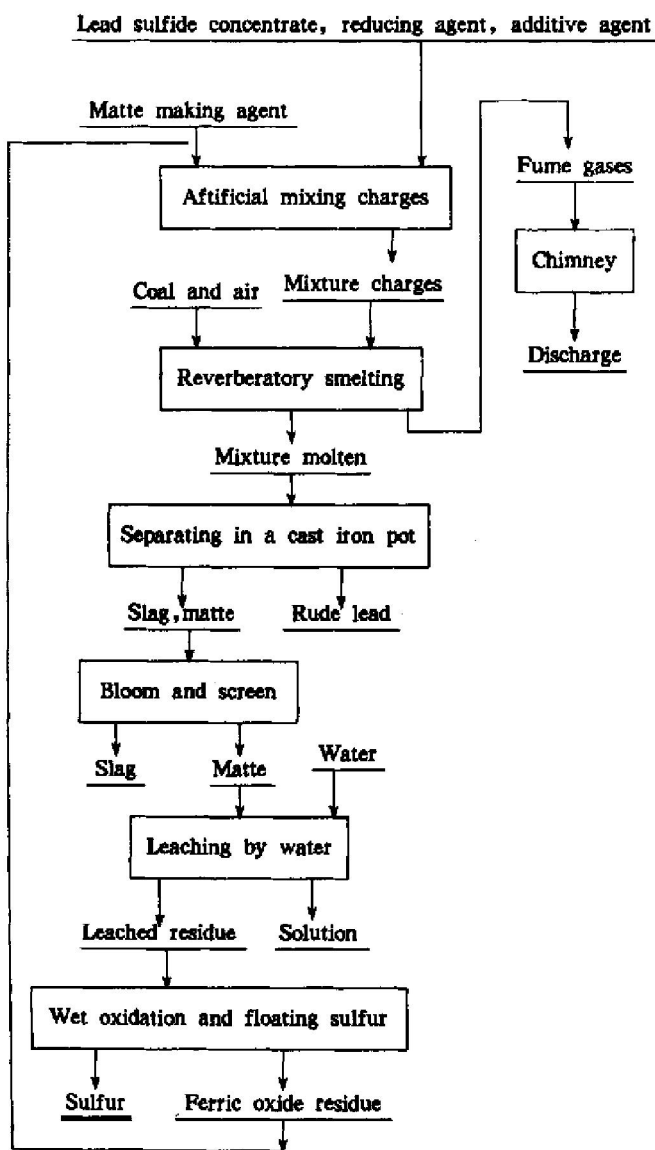
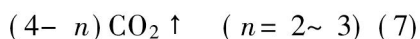


图 1 反射炉熔炼试验原则流程

Fig. 1 Principle flow sheet of smelting experiments in reverberatory furnace

式中 Me 代表 Pb, Sb, Bi, Zn 等重金属。

此外, 添加剂芒硝也被还原成硫化钠:



生成的 FeS 和 Na₂S 与残余的 PbS, ZnS 等产生造钼反应, 生成富铁钼, 铜镍钴富集于铁钼中。造

4.1.1 第 1~ 3 炉熔炼

由于炉料缺铁在 28% 以上, 加上烧渣中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 等脉石含量高, 脉石造渣会夺走一部分铁, 这样会更加缺铁, 因此出铅很少, 粗铅直收率只有 20.52%, PbS 大量进入铋中形成铅冰铜。

4.1.2 第 4~ 10 炉熔炼

每炉加铁屑 22 kg 补铁, 同时增加了 30 kg 粉煤, 获得了较好的效果。第 5 炉和 7 炉的渣、铋化学成分见表 3, 熔炼结果见表 4。

表 3 第 5 炉和第 7 炉的渣、铋化学成分(质量分数, %)

Table 3 Chemical compositions of slags and mattes in the fifth and seventh smelting process

No.	Materials	Pb	S	Fe	Zn	SiO ₂
5	Slag	2.96	—	18.24	1.28	32.82
	Matte	7.19	21.76	53.88	—	—
7	Slag	4.40	—	20.36	1.95	—
	Matte	8.22	25.48	—	—	—

表 4 第 4~ 10 炉熔炼结果(kg)

Table 4 Smelting experimental results in smelting process from the fourth to tenth(kg)

No.	Wet charge	Lead conc.	Slag and matte	Rude lead	Direct recovery ratio/ %
4	500	236.5	285	170	—
5	500	236.5	344	132	—
6	500	236.5	354	116	—
7	500	236.5	434	161	—
8	500	236.5	354	131	—
9	500	236.5	344	104	—
10	500	236.5	374	120	—
Sum	3 500	1 655.5	2 489	934	87.71

从表中的数字可以看出: 补加铁屑后, 铅的直收率升高, 平均为 87.71%, 平均熔炼时间为 6.75 h, 冰铜含硫 21.76%~ 25.48%, 固硫效果明显。

4.2 以氧化铁矿为造铋剂的熔炼试验

第 11~ 16 炉用氧化铁矿粉作造铋剂, 第 11~ 15 炉由于氧化铁矿粉铁含量化验偏高, 使得炉料仍然缺铁, 导致熔炼时间延长, 粗铅的直收率也偏低。第 16 炉补加了 24kg 轧钢氧化铁皮, 粗铅直收率达到了 88.12%, 铅、铋和银主要进入粗铅(分别为 87.1%, 58.4%, 78.87%), 锌主要进入烟尘(70.63%), 铁、铜、硫主要进入铋, 钠主要进入炉渣。

4.3 铁铋的湿氧化处理

铋的主要成分是 FeS, 活性很大, 在潮湿的空气中可以逐步氧化为单质硫和氧化铁, 处理方法是将洗涤筛分后的铁铋放入盘中, 在室温下自然晾干, 干后再用水浇湿, 再晾干, 前后反复 3 次, 铁铋的颜色慢慢变为红黄色, 这时进行物相分析, 结果表明, FeS 的转化率为 78.87%。

由于铁铋在自然氧化的同时风化, 所以不经破磨便可选硫, 铁铋提取硫磺后, 即可作为造铋剂返回使用。

5 技术经济指标

5.1 金属回收率

熔炼过程中铅的总回收率和直收率分别为 96.44% 和 87.1%, 银、锌和铋的回收率也分别达到 95.43%, 89.63% 和 89.38%。

5.2 粗铅质量

由表 5 可以看出, 粗铅品位 ≥98%, 含铜 0.036%, 含铋 0.59%, 达到了铅阳极板的要求, 也就是说, 可省去火法精炼工序, 直接浇铸成阳极板进行电解精炼。

表 5 粗铅质量(质量分数, %)

Table 5 Quality of rude lead (mass fraction, %)

No.	Pb	Sb	Cu	Zn	Ag / (g·t ⁻¹)	S	Fe
11~ 13	97.56	1.00	0.042	0.005 3	789.8	0.055	0.061
14~ 15	98.48	0.39	0.026	0.006 4	718.9	0.036	0.033
16	98.33	0.39	0.040	0.41	731.4	—	0.03
Average	98.12	0.59	0.036	0.14	746.7	0.046	0.041

5.3 三废治理

经老河口市环保监测站测试, 炉气中 SO₂ 含量 < 850 mg/m³, 尤其是熔炼自产矿时, 炉气中 SO₂ 含量只在 260~ 360 mg/m³ 之间。由于烧煤烟气一般含 SO₂ 为 200 ~ 300 mg/m³, 所以此工艺排放 SO₂ 甚微, 固硫率一般在 96% 以上。

6 结论与建议

1) 硫化铅精矿无 SO₂ 排放一步炼铅工艺是可行的, 在配比合理的情况下, 铅直收率 87.10%, 总回收率 96.44%; 烟气中二氧化硫含量全部达标, 固硫率 ≥96%。

2) 产品粗铅质量好, 品位 $\geq 98\%$, 含 Cu $\leq 0.05\%$, 含 Sb 0.59% , 可直接电解精炼。

3) 铅、银、锑主要进入粗铅, 硫、铁、铜主要进入铁铈, 而锌主要进入烟尘。

4) 铁铈处理的好坏是该工艺能否广泛应用的关键, 氧化提硫是很有前途的铁铈处理方法。

5) 反射炉传热传质效果差, 热效率低, 冶炼时间长, 生产效率低, 消耗大。这说明反射炉不适于硫化铅精矿的还原造硫熔炼。

6) 下一步打算用短窑^[9, 12]进行试验(现正在建设之中), 今后还可以考虑采用长回转炉^[10, 13]、矿热电炉^[11]等其它热效率较高的炉型进行试验。

[REFERENCES]

- [1] ZHOU Jing-yuan(周敬元), YOU Li-hui(游力挥). 国内外铅冶炼技术进展 [J]. World Nonferrous Metals(世界有色金属), 1999, 21(9): 7- 12.
- [2] PENG Rong-qiu(彭容秋). The Heavy Metal Metallurgy(重金属冶金学) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1990. 229- 235.
- [3] TANG Mo-tang(唐谟堂), TANG Chao-bo(唐朝波), YAO Wei-yi(姚维义), et al. 有色金属硫化矿及其含硫富集物的还原造硫熔炼 [P]. CN00113284. 9. 2000 - 02- 22.
- [4] TANG Mo-tang(唐谟堂), TANG Chao-bo(唐朝波), ZHANG Duo-mo(张多默). 一种无二氧化硫的有色金属冶炼方法—有色金属硫化矿及其含硫富集物料还原造硫熔炼 [J]. Nonferrous Metals(有色金属)(季刊), 2000, 52(4): 58- 60.
- [5] TANG Chao-bo(唐朝波), YAO Wei-yi(姚维义), TANG Mo-tang(唐谟堂), et al. 硫化铅精炼无二氧化硫排放一步炼铅实验室实验研究 [A]. Proceedings of the 8th National Metallurgy Production Technology and Products Application of Lead and Zinc(第八届全国铅锌冶金生产技术与产品应用学术年会论文集) [C]. 2001, 6: 17- 21.
- [6] PENG Rong-qiu(彭容秋). Handbook of Extracting Nonferrous Metals(Volume of Lead, Zinc, Cadmium, Bismuth)(有色金属提取冶金手册(铅锌镉铋卷)) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992. 432 - 435.
- [7] CHEN Guo-fa(陈国发). 硫化铅精矿的碱法熔炼 [J]. Nonferrous Metals(有色金属(冶炼部分)), 1986, 2: 20 - 22.
- [8] Melin A E. 现行再生铅熔炼评述 [J]. Nonferrous Smelting(有色冶炼), 1985, 2: 21- 26.
- [9] ZHANG Hui(张辉). 二次铅废料处理的新方法 [J]. China Resources(中国物质再生), 1994, 12: 14.
- [10] SUN Zhuo(孙倬), ZHANG Jia(张驾), PAN Yun-cong(潘云从), et al. The Designation Handbook of Heavy Nonferrous Metal Smelting(重有色金属冶炼设计手册(铅锌铋卷)) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996. 166- 158.
- [11] WU Chun-shan(吴春山). 我国含铅蓄电池回收利用的现状与对策 [J]. World Nonferrous Metals(世界有色金属), 1997, 11: 29- 30.
- [12] JIN Kai-sheng(金开生). 中国的再生铅工业 [J]. World Nonferrous Metals(世界有色金属), 1998, 3: 18- 20.

One-stage smelting lead from lead sulfide concentrates in reverberatory furnace without sulfur dioxide

YAO Wei-yi¹, TANG Chao-bo¹, TANG Mo-tang¹, LI Zeng-rong², LIU Feng-cheng²

(1. Department of Metallurgical Science and Engineering, Central South University,

Changsha 410083, P. R. China;

2. Corporation of West Mining, Laohekou 441800, P. R. China)

[Abstract] Lead sulfide concentrates produced by Corporation of West Mining and imported concentrates containing high zinc were used as the test materials, respectively. The semi-industrial experiments of matte-making reduction smelting of the concentrates were carried out in a reverberatory furnace with area of 1 m^2 . The experiment results show that the contents of SO_2 in exhaust gas are lower than that of the national standard, the ratio of sulfur fixation, direct and total recovery of lead are higher than 96%, 87%, and 96%, respectively, and the crude lead has high quality that can be directly used in electrolytic refining. It is showed that the new process is feasible to be put into use in industry production on the large scale.

[Key words] matte-making reduction smelting; reducing agent; free-pollution metallurgy; single-step smelting lead

(编辑 袁赛前)