

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.09.026

SKS 炼铅法协同处理硫酸铅渣工业试验

黄安平, 唐志波, 佘国徽

(湖南水口山有色金属有限责任公司, 湖南 衡阳 421513)

摘要:通过研究硫酸铅渣的成分、性质、反应特征和开展协同处理过程的热平衡计算,结合工业试验,得到了硫酸铅渣配入比例在 15% 条件下的无烟块煤配入比例、渣型控制、氧料比控制等关键工艺参数条件,探索出了 SKS 炼铅法协同处理硫酸铅渣的最佳冶炼条件,以期进一步提高底吹炉处理硫酸铅渣的能力。

关键词:硫酸铅渣;SKS 炼铅法;底吹炉;渣型;无烟块煤;热平衡

中图分类号:TF812

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)09-0179-05

Industrial Test of Synergistic Treatment of Lead Sulfate Slag by SKS Lead Smelting Process

HUANG An-ping, TANG Zhi-bo, SHE Guo-hui

(Hunan Shuikoushan Nonferrous Metals Group Co., Ltd., Hengyang 421513, Hunan, China)

Abstract: By studying the composition, properties and reaction characteristics of lead sulfate slag, heat balance calculation of synergistic treatment process was carried out. Combined with industrial experiments, the key process parameters such as proportion of anthracite lump coal, slag type control, and oxygen material ratio control were obtained when the proportion of lead sulfate slag was 15%. The optimum smelting conditions of SKS lead smelting process for synergistic treatment of lead sulfate slag were explored, so as to further improve the capacity of bottom blowing furnace to treat lead sulfate slag.

Key words: lead sulfate slag; SKS lead smelting process; bottom blowing furnace; slag type; anthracite lump coal; heat balance

1 概述

锌湿法冶炼过程中氧化锌烟尘中性—低酸—高酸浸出得到的渣,即为硫酸铅渣,某铜铅锌基地建成后,形成了年产 30 万吨锌、10 万吨铅的生产规模,

其中,锌系统硫酸铅渣年产量达到 4 万吨,硫酸铅渣中富含大量有价金属资源,但有着耗热高、难处理等特点,外售处置或堆存毫无疑问会造成这部分资源的价值流失,特别是当绿色冶炼、清洁生产成为冶金行业的发展主题后,锌冶炼渣的处置对冶炼厂的技术经济指标,乃至可持续发展影响重大^[1-3]。该基地

收稿日期:2022-06-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1903302)

作者简介:黄安平(1965-),男,学士,高级工程师

铅冶炼厂采用 SKS 炼铅法底吹炉熔炼生产高铅渣,并配以侧吹炉进行还原,是目前国内成熟的铅冶炼工艺,其硫酸铅渣符合底吹熔炼原料要求,适合采用该法搭配进行处理。

本文通过理论研究并结合工业生产试验摸索硫酸铅渣处理过程中的热平衡控制、渣型控制,得到相应物料的合适配入比例,解决处理硫酸铅渣对 SKS 炼铅法生产过程造成的影响,突破底吹炉杂料处理瓶颈,以期为进一步提升底吹炉协同处理硫酸铅渣的能力提供技术支持。

2 硫酸铅渣成分、性质及反应机理

2.1 硫酸铅渣的物相特性及元素组成

对该基地锌系统产生的硫酸铅渣进行了 XRD 分析及 XRF 检测,发现硫酸铅渣主要由硫酸铅、石膏、闪锌矿、铁酸锌、赤岭矿等物相组成。硫酸铅渣中铅含量达到 28.39%,锌含量为 6.198%,硫含量为 13.26%,本质上可视为一种低品位铅物料。单独对该硫酸铅渣中硫元素的 XRD 分析表明,硫酸铅渣中的硫约有 96.5% 以 SO_4^{2-} 形式存在,其余的以单质硫和硫化物存在。

2.2 硫酸铅渣的热性质

硫酸铅渣的 TG-DTA 曲线见图 1。氧化锌浸出渣(硫酸铅渣)在初始阶段失重(0~200 °C)是因为渣中自由水的蒸发及硫酸盐中结合水的失去。后续部分失重多是因为硅酸钙中结合水的失去(600~800 °C)所致。有研究表明,高温下 PbSO_4 的自分解

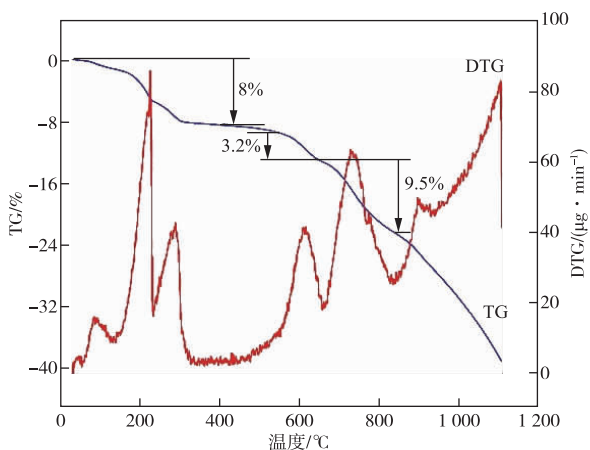


图 1 硫酸铅渣的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of lead sulfate slag

在温度 ≥ 850 °C 后才开始,温度要达到 1 000 °C 以上才有较大的反应速度^[4],故推断 850 °C 以后的失重为硫酸铅分解。此外,硫酸铅空气/氮气氛热分解研究表明^[4-5],硫酸铅不论是在空气还是在氮气下,850 °C 之前很稳定,950 °C 时失重 5%,1 000 °C 以上,两种气氛下均快速失重,1 200 °C 时失重 70%,且硫酸铅在 1 200 °C 以下都没有明显的放热峰。

2.3 硫酸铅渣协同熔炼反应行为

底吹熔炼采用工业纯氧强化冶金过程,烟气量少, SO_2 浓度一般在 20% 左右,相当于 $P_{\text{SO}_2} \geq 10^4$ Pa。在“直接熔炼”区域,硫酸铅及硫化铅等物相均为不稳定相,必然向氧化铅及金属铅的稳定区域转变,如图 2^[5] 所示。在高温纯氧环境下,硫酸铅主要反应路径为硫酸铅渣分解,即 $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ -91 kJ/mol,此分解反应为吸热反应,确保分解反应持续必须保障充足的热量供应。

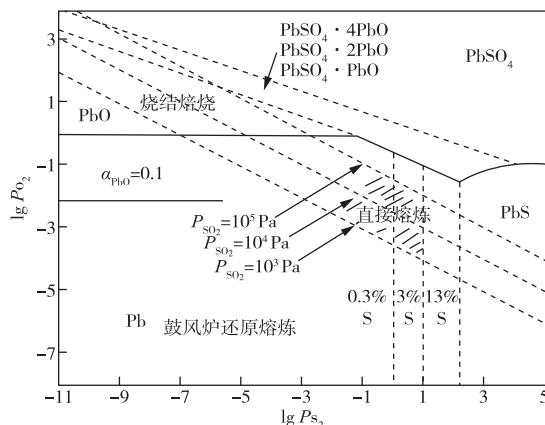
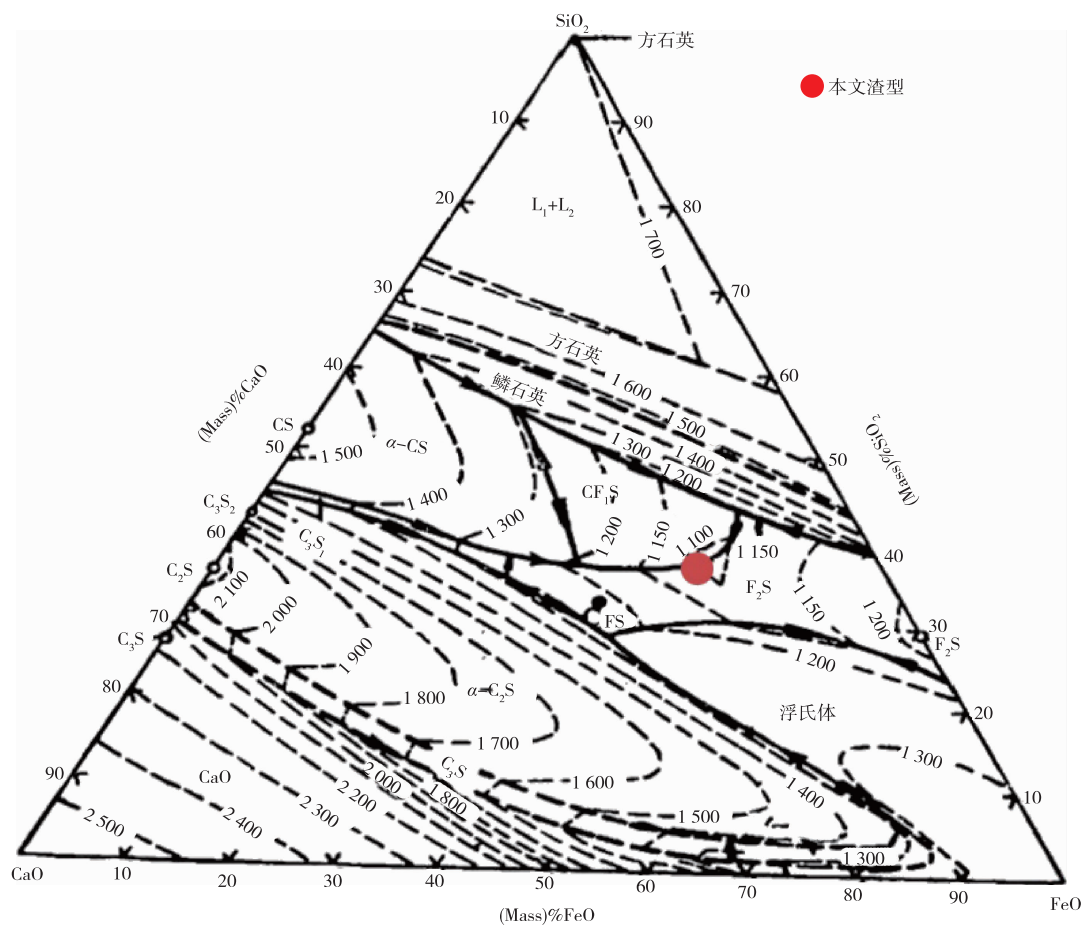


图 2 1 200 °C 时 Pb-S-O 系硫势-氧势图^[5]

Fig. 2 Sulfur oxygen potential diagram of Pb-S-O system at 1 200 °C^[5]

2.4 硫酸铅渣协同熔炼渣型选择

有研究表明^[6], FeO/SiO_2 的波动对底吹炉炉渣熔点、黏度、炉前实际操作有重要影响, CaO/SiO_2 在一定范围内波动对底吹炉炉渣工艺参数条件影响不大,结合此前生产实际,在炉温 1 000~1 150 °C 及不生产一次粗铅的条件下,结合 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 三元渣系相图(见图 3^[7])研究,渣型 FeO/SiO_2 控制在 1.4~1.8, CaO/SiO_2 控制在 0.4~0.5,理论上具备熔点相对较低、黏度较小的特点,适合开展硫酸铅渣的协同熔炼。

图 3 FeO-SiO₂-CaO 渣系相图^[7]Fig. 3 Phase diagram of FeO-SiO₂-CaO slag system^[7]

3 硫酸铅渣与铅精矿协同底吹熔炼工业试验

3.1 补热剂的选择

因为硫酸铅渣的分解在反应过程中需要消耗大量的热,大量处理硫酸铅渣的条件下,依靠当前配入量较低的铅精矿的自热熔炼难以保证炉温稳定,结合硫酸铅渣 TG-DTA 图,为确保硫酸铅渣充分分解,炉温需保持在 1 000 °C 以上,因此必须额外补充热源,而该铅冶炼厂硫酸系统产能受控,不适宜提高配料发热硫,且底吹炉未配置天然气等设施,故本次工业试验研究采用小块无烟煤作为富氧底吹熔炼的补热剂。

3.2 物料投入配比

考虑该基地硫酸铅渣供应量,硫酸铅渣按 15%

比例配入。基于实际原料状况及应尽可能降低熔剂配入量考虑,熔剂配比为:玻璃熟料 1%~2%、白石灰 2%~3%,以上物料协同铅精矿、底吹炉返回铅烟灰组成入炉混合料。

3.3 底吹炉热平衡

以底吹炉下料量 40 t/h 为计算依据,取烟尘率 18%。入炉混合料铅、锌、铜品位分别为 38.9%、8.26%、1.08%;总硫 15.28%,其中发热硫 12.81%;水分 6.7%;SiO₂、FeO、CaO 含量分别为 8.16%、12.25%、3.16%。底吹炉渣型取 FeO/SiO₂ = 1.5, CaO/SiO₂ = 0.4,设无烟煤投入量为 x 。以此条件计算 SKS 炼铅法底吹炉热平衡表,见表 1。文献资料分析表明,其它损失热量在 5% 以内^[8]。本文假设其它损失为零,解得 $x = 0.67$ t,则无烟煤配入比例为 1.5%。

表 1 底吹炉熔炼过程热平衡表

Table 1 Heat balance of smelting process in bottom blowing furnace / (MJ · h⁻¹)

序号	热收入		热支出	
	名称	数量	名称	数量
1	PbS 氧化放热	25 859.4	化学反应吸热	20 063.1
2	ZnS 氧化放热	4 864.6	高铅渣带出热	19 281.7
3	FeS 氧化放热	16 826.2	烟气带出热	23 481.4
4	造渣放热	7 770.7	烟尘带出热	5 253.2
5	炉料显热	717.6	冷却水带出热	4 475.02
6	无烟块煤补热	$Q_c = 29000x$	炉壁散热	2 952
7	—	—	无名损失	$Q_{损}$
合计	总收入热量	$56038.5 + Q_c$	总支出热量	$75506.42 + Q_{损}$

3.4 工业试验

3.4.1 工业生产试验过程

按计算值进行配料,将配好的相关原料通过电子皮带送入熔炼炉进行试验,产出高铅渣并返回铅烟灰,通过变量控制法,调控无烟煤比例、渣型、氧料比,无烟煤比例按 0.5%、1.5%、2.5% 调整,底吹炉渣型按 $FeO/SiO_2 = 1.0 \sim 2.0$,考虑熔剂量应尽可能低, CaO/SiO_2 按 0.4 控制不变,氧料比按照 $110 \sim 150 \text{ m}^3/\text{t}$ (标态,下同)调整。工业试验分阶段进行,第一阶段无烟块煤投入比例不变、氧

料比不变,只对 FeO/SiO_2 进行调整;第二阶段无烟块煤投入比例不变、 FeO/SiO_2 不变,只对氧料比进行调整;第三阶段 FeO/SiO_2 不变,对无烟块煤投入比例进行调整,并结合实际适当调整氧料比,分别记录不同阶段下,SKS 炼铅法底吹炉协同处理硫酸铅渣过程中的底吹炉炉温、炉渣的流动性、炉渣残硫,从大量数据中选取工业试验过程中有代表性的样品进行总结并加以分析,以此三项参数作为底吹炉处理硫酸铅渣的效果验证,工业试验详情见表 2。

表 2 工业试验各阶段工艺参数

Table 2 Process parameters of each stage of industrial test

阶段	无烟煤/%	渣 FeO/SiO_2	氧料比/($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$)	炉温/℃	渣流动性	炉渣残硫/%
第一阶段	1.5	1.51	130	1 098	良好	1.02
	1.5	1.01	130	1 020	良好	1.36
	1.5	1.19	130	1 042	良好	1.2
	1.5	1.82	130	1 118	良好	1.03
	1.5	2.01	130	1 112	较差	1.32
第二阶段	1.5	1.52	110	1 012	较差	1.57
	1.5	1.51	150	1 108	一般	1.01
第三阶段	0.5	1.51	130	1 020	较差	1.39
	2.5	1.50	130	1 102	一般	1.21
	2.5	1.49	140	1 152	良好	0.81
	2.5	1.51	140	1 168	良好	0.78

3.4.2 工业试验结果及分析

SKS 炼铅法底吹炉协同处理硫酸铅渣过程中,在硫酸铅渣处理比例 15%、无烟煤加入比例 1.5% 的条件下,炉渣 FeO/SiO_2 在 1.5~1.8 时对实际的熔炼过程影响不大,但低于 1.5 或高于 1.8 时,炉渣熔点出现过低或过高现象,分别会出现炉渣残硫偏高、放渣流动性变差等问题;氧料比过高或过低均易造成渣流动性变差,宜控制在 $130 \text{ m}^3/\text{t}$ 左右。此工况下,炉温可控制在 $1 050 \sim 1 150 \text{ }^\circ\text{C}$,炉渣流动性良好,底吹炉硫脱除率最低可达 95.32%,验证硫酸

铅分解反应较为彻底,生产过程稳定可控。实际生产过程中,选用此控制方式进行生产,硫酸铅渣月处理量达到 4 147 吨。

从试验过程可以发现,在炉渣流动性得到保障的前提下,炉温是影响协同处理硫酸铅渣过程中底吹炉渣流动性和硫脱除率的关键因素,适当提升无烟煤加入比例,且同步提高氧料比,可进一步提升炉温至 $1 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,底吹炉硫脱除率达到 96.68% 以上,硫酸铅渣熔炼效果得到提升,同样可以通过此方式达到目的。此结果证明,底吹炉具备进一步提升

硫酸铅渣协同处理比例的能力。

4 结论

1) 硫酸铅渣中约有 96.5% 的硫元素以 SO_4^{2-} 形式存在,其分解温度高于 850 °C,渣型适宜条件下,SKS 炼铅法协同处理硫酸铅渣时,控制底吹炉炉温 $> 1\,050\text{ °C}$,其分解效果可得到较好保障。

2) 底吹炉渣型 FeO/SiO_2 控制在 1.5 ~ 1.8, CaO/SiO_2 控制在 0.4 左右,可在尽可能减少熔剂搭配比例的前提下,确保硫酸铅渣协同熔炼过程顺畅。

3) 在增加无烟块煤搭配比例时,底吹炉具备提高硫酸铅渣协同处理比例的潜力。

4) 当前原料条件下,硫酸铅渣协同处理比例 15% 时的最佳冶炼工艺控制参数条件为:搭配无烟块煤 1.5%、 $\text{FeO}/\text{SiO}_2 = 1.5 \sim 1.8$ 、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.4$ 、氧料比 $130\text{ m}^3/\text{t}$ 。

参考文献

- [1] 李强,刘三平,张学东,等. 锌浸出渣挥发锌铅镉试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(12):27-30.
LI Q, LIU S P, ZHANG X D, et al. Study on volatilization of zinc, lead and indium from zinc leaching residue[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(12):27-30.
- [2] 王振银,高文成,温建康,等. 锌浸出渣有价金属回收及全质化利用研究进展[J]. 工程科学学报, 2020, 42(11):1400-1410.
WANG Z Y, GAO W C, WEN J K, et al. Research progress in the recovery of valuable metals from zinc leaching residue and its total material utilization[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(11):1400-1410.
- [3] 孔德鸿,吴心平,罗仙平. 氧压浸出炼锌尾矿渣无害化处理及有价金属综合回收方案选择[J]. 有色设备, 2019(1):17-20,71.
KONG D H, WU X P, LUO X P. Harmless treatment of tailings and selection of comprehensive recovery scheme for valuable metals in a new type of oxygen pressure leaching of electric zinc plant[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2019(1):17-20,71.
- [4] 夏中卫,廖舟. 株冶铅锌联合冶炼铅渣处理的工艺优化与生产试验[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(5):15-18.
XIA Z W, LIAO Z. Process optimization and practice of lead-slag treatment for lead-zinc combined smelting in Zhuzhou smelter [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(5):15-18.
- [5] 彭容秋. 铅冶金[M]. 长沙:中南大学出版社, 2004:42.
PENG R Q. Lead metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2004:42.
- [6] 欧阳坤,雷玉彪. 浅析底吹炉炼铅工艺渣型选择[J]. 有色矿冶, 2012, 28(3):36-38,41.
OUYANG K, LEI Y B. Analysis of selecting slag type in bottom blowing process of lead smelting furnace[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2012, 28(3):36-38,41.
- [7] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社, 2007:18.
FU C S. Principles of non-ferrous metallurgy[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007:18.
- [8] 王律,朱军,赵正民. “三连炉”混配处理铅银渣技术研究 with 试验[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2019.
WANG L, ZHU J, ZHAO Z M. Study and experiment on the mixed treatment of lead-silver slag with “Three-continuous furnace” [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019.