

中国铅冶炼工业技术创新与应用实践

Technological Innovation and Application Practice of China's Lead Smelting Industry

韩彬彬 杨海楠

Binbin Han Hainan Yang

山东恒邦冶炼股份有限公司 中国·山东烟台 264100

Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai, Shandong, 264100, China

摘要: 铅的生产产生大量的基固废,其中锂电池的技术给铅的冶炼带来了很大的挑战,铅的过度,它在保证年限不足、铅矿资源在依赖进口的情况下,研发出了一些新的冶炼技术,并且也开发了一些铅的基固废的处理工艺。论文对这几年来中国的铅的冶炼工艺创新及应用进行了一个研究,指明现阶段原生矿铅冶炼与铅基固废等二次资源冶炼以直接熔池熔炼为主,未来一体化连续高效炼铅工艺、铅基固废等二次铅资源的回收利用工艺将成为趋势,全湿法炼铅技术期待得到进一步的发展。

Abstract: The production of lead produces a large amount of base solid waste, among which lithium battery technology has brought many challenges to lead smelting, excessive lead, it has insufficient guarantee years, lead mining resources rely on the import, developed some new smelting technology, and also developed some lead base solid waste processing technology. This paper makes a study on the smelting process of lead in recent years, and the future recovery process of secondary lead smelting process and lead-based consolidation waste will become the trend, and the full wet lead smelting technology is expected to be further developed.

关键词: 铅冶炼; 原生矿铅; 铅基固废

Keywords: lead smelting; primary ore lead; lead based solid waste

DOI: 10.12346/etr.v4i6.6208

1 引言

金属铅是人类最早的使用的一个金属,人类在七千多年前已经发现了这种金属,在公元的3000年已经使用了铅,进行矿石中提取对应的铅金属,中国在距今3500年左右在考古遗迹中发现了加入铅的一个合金青铜器,金属铅以及铅合金。金属铅有很好的延伸性以及抗腐蚀性,不但广泛用于机械制造、船舶制造,并且也广泛应用于一些射线防护。这几年来,随着金融危机的不断深入到各个角落,产能过剩导致了铅的需求量下降,并且目前80%的铅已经用于蓄电池的行业,而锂电池技术的发展,对于铅的提炼带来了很大的挑战。

如何在现有的一个铅冶炼工艺上去开发出一个新的技术,并且处理好对应的金属基固废的一个问题,成为了很多行业以及企业在发展中的问题。在20世纪80年代,中国普遍采用了对应的烧结培烧鼓风还原技术,这种工艺存在一个能耗比较高,并且污染环境很严重,为了克服这些问题,之后对技术不断创新,已发展形成了更多的一个技术,国内的

湿法冶炼原生矿技术处于一个试验阶段。论文聚焦于铅提炼的一个金属工艺的一个最新发展,以及这几年来中国的一个工艺创新以及应用进行一个综述。

2 铅冶炼工艺原理

2.1 火法冶炼原理

火法冶炼又称高温冶金。利用高温从矿石中提取金属或金属化合物的冶金过程,是提取冶金的主要方法。此过程没有水溶液参与反应,所以又称干法冶金。主要用于钢铁冶炼、有色金属造钨熔炼和熔盐电解以及铁合金生产等。火法冶金的典型工艺过程有矿石准备、冶炼、精炼三个步骤;其主要反应是还原-氧化反应。

2.2 湿法冶金原理

湿法冶金是在酸、碱、盐类的水溶液中发生的以置换反应为主的从矿石中提取所需金属组分的制取方法。此法主要应用在低品位、难熔化或微粉状的矿石。世界上有75%的锌和镉是采用焙烧-浸取-水溶液电解法制成的。这种方法

【作者简介】韩彬彬(1988-),男,中国山东烟台人,本科,助理工程师,从事金属冶炼技术和生产研究。

已大部分代替了过去的火法炼锌。其他难于分离的金属如镍-钴、铅-铅、钼-钼及稀土金属都采用湿法冶金的技术如溶剂萃取或离子交换等新方法进行分离，取得显著的效果。

3 中国原生矿铅冶炼工业技术创新与应用实践

3.1 全湿法炼铅工艺

铅与其他金属（如铜、镍、钴、锌等）在湿法浸出过程中的最大不同在于铅的湿法浸出无法使用硫酸（硫酸铅不溶于水）。这是制约湿法炼铅产业化的一个重要因素。现阶段，中国和其他国家普遍研究的湿法炼铅工艺都是将铅或硫酸铅转化为可溶铅化合物，诸如氯化铅、硝酸铅、硅氟酸铅等。近几年来，国际上的相关研究单位根据各自的原料特点进行了氯盐体系、硝酸盐体系以及硫酸体系下的湿法炼铅工艺试验，但效果都不尽如人意，很难实现工业化。2000年，云南元阳金矿采用盐酸加CaCl₂溶液矿浆电解工艺处理含铅金精矿，精矿含铅约10%，控制电解液酸度2.0左右，可产出含铅96%的海绵铅，海绵铅加工费约合1400元/t。但该厂由于资源枯竭已于2006年停产。

3.2 侧吹熔炼-侧吹熔融还原-富氧挥发连续铅冶炼工艺

侧吹熔池熔炼技术是从熔炼炉侧墙浸没熔池的风嘴或喷枪直接将富氧空气或燃料鼓入金属熔体或炉渣中，使得加入熔池的物料受到鼓风的强烈搅拌作用，快速浸没于熔体之中，从而完成物理化学反应的一种强化熔池熔炼技术。在“熔池熔炼”工业化生产的基础上，中国恩菲设计开发了第一座侧吹浸没燃烧熔炼工业炉用于熔融富铅渣的还原熔炼。铅精矿经侧吹熔炼炉氧化脱硫，得到粗铅、富铅渣和含铅烟气。富铅渣经侧吹熔融还原炉还原，得到粗铅、含铅烟气和还原炉渣。粗铅送铅电解，还原炉渣经富氧挥发炉进一步还原挥发，综合回收锌、铜、锗等有色金属。侧吹浸没燃烧熔池熔炼法最主要的特征是剧烈的熔池搅动和直接燃烧向熔池补热，因此该技术具有热利用率高、作业率高、安全性好、喷枪寿命长、烟尘率低、冶炼弃渣无害化等优点。

4 中国铅基多金属固废处理工业技术创新与应用实践

根据现有铅基固废产量高、成分复杂、多金属并存、回收处理难度大等问题，开发含铅废物短流程资源化绿色协同处理技术，突破关键瓶颈，建立完整循环利用技术体系和实现铅基固废大规模、低成本、零排放、清洁利用具有重要意义。

4.1 铅基固废底吹熔炼工艺

20世纪七八十年代，中国多个研究设计机构联合研发出底吹熔炼工艺，并成功应用于铅精矿冶炼。该工艺采用底吹熔炼-鼓风机还原工艺生产粗铅，后发展成为熔融铅渣直接热态还原工艺，从而大大降低了炼铅能耗，采用该工艺处理铅膏等铅基固废，铅的回收率可达98.5%，烟尘率

10%~13%，还原炉渣含铅1.5%，终渣含铅0.3%。

4.2 铅基固废侧吹熔炼工艺

侧吹浸没燃烧熔池熔炼法是一种使用多通道侧吹喷枪以亚音速向熔池中喷入富氧空气和燃料（天然气、煤气、粉煤等）来达到强化熔池熔炼目的的工艺。该工艺由中国自主研发。这种铅基固废无害化、资源化处理工艺流程，主要包括配料系统、连续熔化侧吹还原熔炼系统、再生铅精炼系统和烟气环保回收系统。该工艺是针对铅基固废开发的一项低温、连续、高效、清洁的熔炼工艺。该方法铅回收率大于98.5%；锑、锡回收率大于95%；硫利用率大于98.5%；弃渣含铅小于1%，属于一般固废。

4.3 原子经济法铅循环利用工艺

原子经济法铅循环利用工艺是由北京化工大学研发的一种通过处理铅废旧电池的铅膏泥，直接生产高纯氧化铅的工艺。2016年8月，浙江长兴某集团万吨级“原子经济法铅循环利用”中试线的设计评审工作开始，目前已完成实验室试验和半工业化试验。该工艺首先要对铅膏泥进行脱硫，工艺采用氢氧化钠等碱性溶液与铅膏泥中的硫酸铅反应生成氧化铅和硫酸钠；然后将生成的氧化铅加热至600℃以上，使部分α型氧化铅转变为β型氧化铅，以满足生产铅电池的要求，有望成为直接生产电池材料的新方法。

现阶段相关研究设计单位正在进行万吨级示范性工厂的设计，由于万吨级铅膏泥中含有泥砂等杂物，设计过程中必须增加络合剂溶解铅氧化物的流程，该流程的增加需要将生成的碳酸铅加热分解，这会导致能耗和单位产品成本的增加，因此该工艺是否能与现有火法工艺竞争还有待进一步比较验证。

5 结论

①中国铅产业存在资源过度开发、资源保障程度偏低、矿石严重依赖进口、铅市场需求低迷、铅基固废等二次资源开发利用滞后等问题，面临着锂离子电池等新兴技术产业带来的巨大挑战。

②现有的铅冶炼方面的技术创新与工业实践主要集中在以熔池熔炼（底吹、侧吹等）为代表的铅冶炼直接熔炼工艺。

③为缩短熔池熔炼工艺流程，减少投资成本，进一步降低铅生产能耗，将铅冶炼的氧化熔炼、熔融还原及综合回收等工艺流程进行一体化设计。

④随着湿法工艺的进步，硫酸铅等全湿法炼铅技术取得阶段性突破。

参考文献

- [1] 班丽丽,刘中华,雍歧龙,等.一种除铜新工艺在粗铅精炼中应用研究[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2006(4):10-12.
- [2] 卜华白,卜时珍.低碳经济背景下中国铅精炼企业产销存量预测的ARMA模型构建及其应用研究[J].数学的实践与认识,2012,24(7):7.
- [3] 王建铭.中国的铅冶炼工业[C]/96国际铅锌特别会议,1996.