

高等职业技术学院

教学
用书

铅锡冶金 生产技术

何启贤 陆玺争 编著

QIANTIEJIN
SHENGCHAN
JISHU



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

高等职业技术学院教学用书

铅锑冶金生产技术

何启贤 陆玺争 编著

北 京
冶金工业出版社
2005

内 容 提 要

我国铅锑矿产资源丰富,特别是锑资源居世界首位。也是目前世界上最大的锑金属生产、出口国。但随着单一锑矿产资源的逐渐减少,铅锑复合矿已经成为我国主要的冶炼原料。本书以我国铅锑生产企业处理铅锑复合矿的主要生产工艺为依据,吸收了我国特别是广西西南地区十余年来在铅锑复合矿处理方面的生产经验和科研成果,比较全面地介绍了铅锑复合矿火法冶金生产的原理与工艺。全书共分13章,包括铅锑复合矿的处理方法简介,铅锑精矿沸腾焙烧、烧结焙烧、鼓风炉熔炼、铅锑合金吹炼分离、氧化锑还原熔炼、底铅精炼、铅锑复合矿冶金进展、铅锑冶炼综合回收与环境保护、铅锑冶金劳动保护等。

本书可作为有色冶金职业技术学院专业课教材,也可作为有色冶金企业职工岗位培训教材,同时可供有色冶金企业有关科技人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

铅锑冶金生产技术/何启贤编著. —北京:冶金工业出版社,2005.4

高等职业技术学院教学用书

ISBN 7-5024-3643-X

I. 铅… II. 何… III. ①铅—有色金属冶金—高等学校:技术学校—教材 ②锑—有色金属冶金—高等学校:技术学校—教材 IV. TF81

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 121114 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 张 卫(联系电话010-64027930;电子信箱:bull2820@sina.com)

王雪涛(联系电话:010-64062877)

美术编辑 李 心 责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴顺印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2005年4月第1版,2005年4月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 10.75印张; 283千字; 158页; 1—2500册

29.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

近年来,随着单一锑矿资源的减少,利用脆硫铅锑矿等复杂多金属矿生产锑,已经成为我国锑生产的必然趋势。广西河池大厂矿区蕴藏着大量的脆硫锑矿等重金属矿藏。为了开发利用这一重要的有色金属资源,广西华锡集团、中南大学等有关企业和高等院校、研究机构做了大量研究工作,成功地发展了我国的锑冶炼技术。目前,许多企业已经或正在准备进行锑的生产,由于生产工艺的变化,亟需培养一批基层生产技术人员。广西河池职业学院作为一个为地方经济服务的职业学院,义不容辞地承担起这一任务,但苦于没有一本合适的培训教材。笔者经过几年的努力,在总结近年教学经验的基础上,编写了这本教材。

本书以我国冶金企业处理铅锑复合矿的生产实践为依据,比较详尽地介绍了铅锑复合矿火法冶金生产的有关问题;着重介绍了我国特别是广西地区近十年来在铅锑复合矿处理方面的生产经验和科研成果。全书共13章,主要内容包括铅锑复合矿的处理方法、精矿沸腾焙烧、烧结焙烧、鼓风炉熔炼、铅锑合金吹炼分离、锑氧还原熔炼及精炼、底铅电解精炼、综合回收与环境保护、铅锑冶炼中的劳动保护等。

本书可作为职业学院有色冶金专业教材,也可供大专院校相关专业师生、有色冶金生产企业技术人员及有关科研工作者参考。

在编写过程中,作者得到了广西华锡集团教培中心部分同志、河池职业学院资源工程系领导和教师的大力协助,在此一并致谢!

由于作者水平有限,加上时间仓促,书中不妥和疏漏之处,望广大读者不吝批评指正。

编著者

2004年10月于金城江

目 录

人教社出版, 地址: 北京, 邮编: 100000, 电话: 010-67801400, 传真: 010-67801400, 电子邮箱: jiaojiao@jiaojiao.com.cn, 网址: www.jiaojiao.com.cn

1 概论	1
1.1 铅锑资源概况	1
1.1.1 铅锑生产发展简史	1
1.1.2 铅锑生产的资源	1
1.2 铅锑生产与消费	3
1.2.1 铅的生产与消费	3
1.2.2 锑的生产与消费	4
1.3 铅及其化合物的性质与用途	6
1.3.1 铅的性质	6
1.3.2 铅的主要化合物的性质	7
1.3.3 铅及其化合物的用途	8
1.4 锑及其化合物的性质与用途	8
1.4.1 锑的性质	8
1.4.2 锑的化合物	9
1.4.3 锑及其化合物的用途	11
复习思考题	13
2 脆硫铅锑矿的处理	14
2.1 矿石性质	14
2.2 脆硫铅锑矿的火法冶炼方法	14
2.2.1 烧结—鼓风炉熔炼—吹炼法	14
2.2.2 旋涡炉熔炼法	15
2.3 湿法冶金分离方法	16
2.3.1 硫化钠浸出—电积法	16
2.3.2 新氯化—水解法	17
2.3.3 氯化—干馏法	18
2.4 矿浆电解法	18
2.4.1 复杂铅锑矿的矿浆电解机理	18
2.4.2 复杂铅锑矿矿浆电解原则工艺流程	19
复习思考题	20
3 铅锑精矿的沸腾焙烧	21
3.1 铅锑精矿沸腾焙烧的基本原理	21
3.1.1 铅锑精矿焙烧的目的和要求	21

3.1.2 铅锑精矿沸腾焙烧的基本原理	21
3.1.3 铅锑精矿焙烧的影响因素与操作参数的选择	24
3.2 铅锑精矿的沸腾焙烧实践	25
3.2.1 沸腾炉及其主要辅助设备	25
3.2.2 沸腾焙烧工艺流程及设备联接	26
3.2.3 沸腾焙烧的操作	26
3.2.4 沸腾焙烧的主要产物和技术经济指标	28
复习思考题	30
4 铅锑矿的烧结焙烧	31
4.1 概述	31
4.1.1 烧结焙烧的目的	31
4.1.2 烧结焙烧的工艺流程	31
4.2 烧结炉料的制备	31
4.2.1 炉料制备的工艺过程	32
4.2.2 炉料的贮运及破碎	32
4.2.3 配料的原则和计算方法	32
4.2.4 炉料的混合和制粒	34
4.3 烧结焙烧的基本原理	35
4.3.1 炉料中各组分在烧结时的行为	35
4.3.2 烧结的影响因素	37
4.4 烧结实践	38
4.4.1 烧结锅烧结实践	38
4.4.2 烧结盘烧结实践	40
4.4.3 鼓风烧结机工艺操作实践	41
4.4.4 烧结工艺要求和控制方法	41
复习思考题	42
5 铅锑烧结块的鼓风炉熔炼	43
5.1 铅锑鼓风炉熔炼的目的和要求	43
5.2 鼓风炉熔炼的原理	43
5.2.1 鼓风炉熔炼的基本原理	43
5.2.2 鼓风炉熔炼时各组分的行为	46
5.3 铅锑熔炼鼓风炉的技术要点	49
5.3.1 鼓风炉内不同高度的反应	49
5.3.2 铅锑熔炼鼓风炉渣型选择	49
5.3.3 影响炉内气流分布的几个因素	50
5.4 铅锑鼓风炉的操作	51
5.4.1 开炉	51

5.4.2 正常作业	52
5.4.3 停炉操作	54
5.5 鼓风炉正常作业的判断及故障的处理	54
5.5.1 鼓风炉正常作业的判断	54
5.5.2 鼓风炉常见故障的处理	55
5.6 铅锑焙砂的压团熔炼	58
5.6.1 铅锑焙砂的制团	58
5.6.2 铅锑团矿的还原熔炼	59
5.7 铅锑鼓风炉的主要技术经济指标	59
复习思考题	60
6 铅锑合金的吹炼	61
6.1 铅锑合金吹炼分离的原理	61
6.1.1 概述	61
6.1.2 铅锑合金吹炼分离的基本原理	61
6.1.3 各种组分在吹炼时的行为	62
6.2 吹炼过程的影响因素	64
6.2.1 温度	64
6.2.2 吹风时间和吹风强度	65
6.2.3 扒渣操作	65
6.3 铅锑合金吹炼分离的生产实践	65
6.3.1 吹炼反射炉的结构与组成	65
6.3.2 吹炼过程的生产实践	66
6.4 铅锑合金吹炼的技术经济指标	68
复习思考题	69
7 氧化锑的还原熔炼	70
7.1 锑烟尘还原熔炼的原理	70
7.1.1 氧化锑的还原性质	70
7.1.2 杂质和脉石成分的行为	72
7.1.3 影响还原反应的主要因素	73
7.2 锑烟尘反射炉还原熔炼	73
7.2.1 还原熔炼的工艺流程	73
7.2.2 还原熔炼的主要设备	74
7.2.3 还原熔炼的主要技术条件	75
7.2.4 还原熔炼的主要技术操作	76
7.3 还原熔炼产物及泡渣处理	77
复习思考题	78

8 铈的精炼	79
8.1 铈火法精炼的原理	79
8.1.1 粗铈火法精炼的一般原理	79
8.1.2 精炼除铁	80
8.1.3 精炼除铜	81
8.1.4 除砷	81
8.1.5 除铅	83
8.2 粗铈火法精炼的实践	84
8.2.1 反射炉精炼的技术条件	84
8.2.2 反射炉精炼的操作实践	85
8.2.3 铈液铸锭	86
8.3 反射炉熔炼的主要技术经济指标	87
8.4 精炼渣的处理	88
8.5 粗铈电解精炼	89
8.5.1 电解液的组成和作用	89
8.5.2 粗铈阳极的杂质及其在电解精炼过程中的行为	89
8.5.3 粗铈电解精炼过程的主要影响因素	90
8.5.4 粗铈电解精炼的实践	91
8.6 铈的熔盐电解精炼	92
8.6.1 铈熔盐电解精炼的理论基础	92
8.6.2 粗铈的阳极法精炼	93
复习思考题	93
9 底铅电解精炼	95
9.1 底铅火法初步精炼	95
9.1.1 底铅火法初步精炼原理	96
9.1.2 底铅火法初步精炼的生产实践	97
9.2 底铅电解精炼的基本原理	98
9.2.1 电极反应过程	98
9.2.2 杂质在电解过程中的行为	99
9.2.3 电解阴极沉积物的构造	100
9.3 底铅电解的影响因素	101
9.3.1 电解液的组成	101
9.3.2 电流密度	102
9.3.3 电解液温度	102
9.3.4 电解液循环	103
9.3.5 电解液的添加剂	104
9.4 铅电解精炼的生产实践	105
9.4.1 电解槽的构造与排列	105

9.4.2 阳极与阴极的制作	106
9.4.3 电解的出装槽作业及槽面管理	108
9.4.4 电解液的制备	109
9.4.5 底铅电解的特殊操作	110
9.4.6 阳极泥及其过滤	110
9.5 析出铅精炼与铸锭	110
9.5.1 氧化法除砷、锑、锡	111
9.5.2 碱法精炼除砷锑锡	111
9.5.3 精铅铸锭	111
9.6 电解精炼的技术经济指标	112
9.6.1 电流效率	112
9.6.2 电能消耗	112
9.6.3 浮渣率和氧化渣率	112
9.6.4 残极率与铅精炼回收率	113
9.6.5 硅氟酸单耗	113
复习思考题	113
10 含尘烟气处理	114
10.1 铅锑冶炼厂的烟气特点	114
10.2 烟气净化的意义和方法	114
10.3 沉降收尘	115
10.4 旋风收尘	116
10.4.1 旋风收尘器的工作原理	116
10.4.2 旋风收尘器	117
10.4.3 影响旋风收尘器收尘效率的因素	118
10.4.4 旋风收尘器的优缺点	118
10.5 布袋收尘	118
10.5.1 布袋收尘的原理	119
10.5.2 布袋收尘器结构及分类	119
10.5.3 滤袋材质	120
10.5.4 影响滤袋收尘效率的主要因素	121
10.5.5 布袋收尘器的优缺点	122
10.6 电气收尘	122
10.6.1 电气收尘原理	122
10.6.2 电收尘器的结构类型	123
10.6.3 影响电收尘效率的因素	124
10.6.4 电收尘器的优缺点	125
10.7 湿法收尘	125
10.8 含硫烟气的处理	126

10.8.1 烟气净化	126
10.8.2 二氧化硫转化为三氧化硫	127
10.8.3 三氧化硫的吸收	128
10.8.4 低浓度二氧化硫烟气的回收和利用	129
复习思考题	130
11 废水废渣处理及噪声控制	131
11.1 固体废物及其处理	131
11.1.1 固体废物及其危害	131
11.1.2 有害固体废物处理方法	132
11.2 冶炼废水及其处理	134
11.2.1 水体污染的危害	134
11.2.2 铅锑冶炼废水来源及特点	134
11.2.3 铅锑冶炼废水的处理方法	135
11.3 噪声污染及控制	138
11.3.1 噪声的危害	138
11.3.2 噪声的来源	139
11.3.3 噪声污染控制方法	139
11.3.4 铅锑冶炼企业中的噪声控制	143
复习思考题	144
12 铅锑生产中有价金属的回收	145
12.1 从含铜物料中回收铜	145
12.1.1 铜回收工艺流程	145
12.1.2 回收铜的生产实践	145
12.2 从阳极泥中回收银	147
12.2.1 底铅电解阳极泥的特点	147
12.2.2 阳极泥火法熔炼富集	148
12.2.3 贵铅灰吹生产粗银	149
12.2.4 粗银电解精炼	151
复习思考题	152
13 铅锑冶炼中的劳动保护	153
13.1 工业毒物的基本知识	153
13.2 铅锑冶炼中的有害物质	153
13.2.1 锑及其化合物的毒性	153
13.2.2 铅及其化合物的毒性	154
13.2.3 伴生物质的毒性	154
13.3 锑中毒和铅中毒	155

13.3.1 职业性铈中毒	155
13.3.2 职业性铅中毒	155
13.4 铅铈冶炼中的劳动保护	156
复习思考题	157
参考文献	158

1 概 论

1.1 铅铋资源概况

1.1.1 铅铋生产发展简史

铅是人类最早提炼出来的金属之一,埃及人早在公元前 3000 年前就已用铅制作小人像。我国在夏朝(公元前 21 世纪至公元前 16 世纪)已用铅作货币,西周的铅戈中含铅已达 99.75%。宋应星著《天工开物》中列举的铅矿物种类就有“银铅矿”、“铜山铅”和“草节铅”,并记述了铅的冶炼方法。铅丹(Pb_3O_4)在古代更是被普遍用作化妆品。

欧洲于 17 世纪有大规模生产铅的记载。北美洲人于 1661 年开始采炼铅矿。1800 年欧洲产铅约 20000t,其中一半产于英国。1900 年欧美两洲共产铅约 78kt。20 世纪初,世界上铅的年产量已居有色金属的第四位。现在世界年产铅量已超过 4Mt,其中我国的年生产能力就达 1Mt(2000 年冶炼 103.4 万 t)。

铋在地壳中含量很低(仅 $1 \times 10^{-4}\%$),但由于有钢灰色的天然矿石(辉铋矿)和富集的矿床,数千年前人类就已开始利用铋。古希腊人曾用天然硫化铋作为药物和妇女画眉的修饰品。但在 11 世纪前,人们仍误认为硫化铋为金属铋。直到 16 世纪初期,德国僧人万伦廷(Basil Valentine)才著文将金属铋与硫化铋分开,并较详细地介绍了金属铋的用途、性质及提取方法。由于金属铋性脆、缺乏延展性,长时期未在工业上广泛应用,其生产技术的发展也受到相应阻碍。19 世纪,铋作为铅的硬化剂广泛用于制造榴霰弹,因为铋的加入可增强炮弹爆炸破裂碎散时的杀伤力。进入 20 世纪后,随着铋在印刷工业和军火工业上的应用,人们把铋看成战略物资,大大促进了炼铋工业的发展,特别是在两次世界大战中的 1916 年和 1943 年,铋的产量分别达到了 30kt 和 55kt。二战以后,用氧化铋配以氯化橡胶或氯化石蜡作为织物的阻燃剂,从而使消费量大增,全世界每年铋产量约 45kt。近年来由于铋产品的用途增多,应用日益广泛,年产铋量达到 100kt 左右。我国的铋生产无论是铋产品产量、质量,还是生产技术均居世界领先地位。1962 年,我国创造了鼓风炉挥发熔炼法,使火法炼铋有了一次重大改进。湿法炼铋技术出现较晚,但也有了较大规模的生产厂。20 世纪 80 年代以来,我国在处理铅铋复合矿方面的成功,使铋的生产量达到了前所未有的高度。历史上我国铋产量曾达世界产量的 80% 以上,目前仍占世界同期产量的一半左右。

1.1.2 铅铋生产的资源

铅、铋在地壳中的丰度虽小,但其矿物普遍出现在地壳中。含铅的矿物有数十种,不过仅有方铅矿、白铅矿和铅矾可称为工业矿物(见表 1-1)。单独铅矿床很少,只有西班牙利纳雷斯—卡罗里纳的富矿不含铋,其余都是生于中温或热液矿床中的铅锌混合矿。铋也常以硫化物形态与方铅矿共生。银是方铅矿的一个重要伴生金属,其含量很少低于 $100 \times 10^{-4}\%$,常达 $(100 \sim 1000) \times 10^{-4}\%$,在特殊情况下可高达 1%。美国是世界上产铅最多的国家;其次是澳大利亚,其产量高、储量甚丰富;再次为俄罗斯和加拿大、墨西哥、秘鲁、中国、德国和南非。

自然界的含锑矿物多达 120 多种,具有工业使用价值且在我国锑矿床中出现的含锑矿物及其分子式见表 1-1。

表 1-1 我国矿床中存在的具有工业价值的铅和锑矿物

矿物名称	分子式	含铅量/%	硬度	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	颜 色
方 铅 矿	PbS	86.6	2.5	7.4~7.6	暗 灰
白 铅 矿	PbCO_3	77.55	3~3.5	4.66~6.57	白、灰色
车 轮 矿	$2\text{PbS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	42.4			
铅 矾	PbSO_4	68.30	3.0	6.2~6.35	白
角 铅 矿	$\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3$	76.00			
磷氯铅矿	$3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$	76.37	3.5~4.0	6.9~7.0	褐、绿、黄
砷 铅 矿	$3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$	69.61	3.5~4.0	7.2	黄、绿
钨 铅 矿	PbWO_4	45.5			
铬 铅 矿	PbCO_4	64.10			
钼 铅 矿	PbMoO_4	58.38	3.0	6.7~7.0	黄、白、灰
锑 铅 矿	$3\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	58.8			
脆硫锑铅矿	$\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$	35.39	3~3.5	5.3	钢 灰
辉 锑 矿	Sb_2S_3	71.69	2.0	4.52~4.62	铅 灰
方 锑 矿	Sb_2O_3	83.3	2	5~5.66	灰或无色
含锑黝铜矿	$(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	约 30.21	3~4	4.99	钢 灰
硫汞锑矿	$\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$	51.59	1~2	5.9	灰 黑
锑 华	Sb_2O_3	83.54	2.5~3	5.76	雪白或无色
红 锑 矿	$\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$	74.9	1~1.5	4.68	樱桃红
锑赭石矿	Sb_2O_4	78.9	3~5	79.2	黄、白

硫化锑多富集于花岗岩或花岗闪长岩的地区,其主要矿物是辉锑矿和车轮矿。碲基锑化物则大多出现在硫化矿床的次生置换带。硫化矿很易氧化成三价锑的氧化物如方锑矿。世界锑矿床主要分布在两大地区:一是太平洋沿岸锑矿带,包括中国南部、俄罗斯东部、智利、秘鲁、墨西哥、美国西部各州、日本、澳大利亚、马来西亚等地区,这个地区集中了世界锑矿的绝大部分;二是地中海锑矿带,包括阿尔及利亚、南斯拉夫、捷克、斯洛伐克、意大利、土耳其及高加索地区。此外,南非的锑矿资源也很丰富。据美国矿务局 1995 年发表的数据,目前世界锑工业储量约 420 万 t,基础储量 470 万 t。其分布如表 1-2 所示。

表 1-2 世界锑的储量(万 t)

国 别	中 国	玻利维亚	南 非	墨西哥	美 国	俄罗斯等国	其 他	总 计
储 量	240.4	31.0	24.0	18.0	8.0	30.0	69.0	420.0

我国有丰富的锑、铅资源,目前已开采铅矿的有辽宁、山东、青海、甘肃、云南、贵州、广东、广西、江苏、湖南、江西等省区。铅探明储量超过 300 万 t,潜在储量也在 400 万 t 以上,资源总储量 700 万 t,约占世界总量 288Mt 的 2.4%。随着国内冶炼能力的飞速发展,我国每年都要进口大量的铅精矿,综合利用各种矿石资源和二次资源已成为当务之急。锑矿床一般不大,我国的锑储量

最为丰富,已探明储量 240 万 t,潜在储量 70 万 t,约占世界总储量的一半以上。玻利维亚是世界第二产锑国,其储量约占世界总量的 8%。值得注意的是,由于单一锑矿开采和消耗过快,储量越来越少,而复杂锑矿相对增加,因此,复杂锑矿(其中相当部分为铅锑复合矿)的开采逐渐代替单一锑矿的开采已成为必然的趋势。

我国锑矿类型很多,分布遍及 15 个省区,其中以湖南、广西两省区资源最为集中,占全国总量 90% 左右。广西锑矿分布于南丹大厂、茶山、隆林、德保等地区,大部分为多金属复合矿。南丹锡铅锌矿田中含锑矿物主要为脆硫锑铅矿和硫锑铅矿,其储量十分丰富,过去一直无法有效分离提取。为了处理这种复杂矿物原料,我国冶金工作者进行了大量的试验研究,取得了较好的分离效果,并在广西华锡集团公司(原中国有色金属工业总公司大厂矿务局)实现了工业化生产。现在广西境内已有十多家建成或在建的火法处理铅锑矿的工厂。美国、日本和西欧是锑的主要用户,其消费总量约占世界总量的 70%。美、日同样也是锑氧和金属锑的重要生产国,但他们主要靠进口原料维持生产。1993~1996 年世界原生锑产量 16 万 t。

1.2 铅锑生产与消费

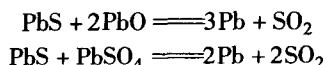
1.2.1 铅的生产与消费

1.2.1.1 铅的生产

当代铅的生产几乎全为火法,湿法生产目前还处于研究阶段,或只用于小规模生产和再生铅的回收。就其基本原理而言,火法炼铅可分为焙烧还原熔炼、反应熔炼和沉淀熔炼三种方法。

A 反应熔炼

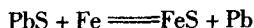
反应熔炼是使硫化铅精矿中的部分 PbS 氧化生成 PbO 和 PbSO₄,然后使之与未氧化的 PbS 相互反应而生成金属铅:



反应熔炼可以在反射炉或膛式炉内进行,故可称为反射炉或膛式炉熔炼。反应熔炼只能处理含铅在 65%~70% 以上的富铅矿。

B 沉淀熔炼

沉淀熔炼是用铁作沉淀剂(还原剂)置换出铅,即将铁屑与硫化铅矿混合加热到一定的温度,则铅的硫化物大部分被铁置换而产生金属铅:



在高温时这个反应是可逆的,有小部分硫化铅不会被铁置换,而与 FeS 结合成铅冰铜,也可用氧化铁及碳质还原剂来代替铁。沉淀熔炼在工业上很少单独应用,但在铅冶炼中常有应用,如在鼓风炉还原熔炼中常加入铁屑以降低铅冰铜中的铅含量。

C 焙烧还原熔炼

焙烧还原熔炼又称常规炼铅法或标准炼铅法,它对任何成分的铅精矿都可以处理,因此被广泛应用。目前世界上生产的铅约有 80% 以上是用该法生产的。其生产流程是:铅精矿烧结焙烧,烧结块鼓风炉熔炼,粗铅精炼。其工艺流程如图 1-1 所示。

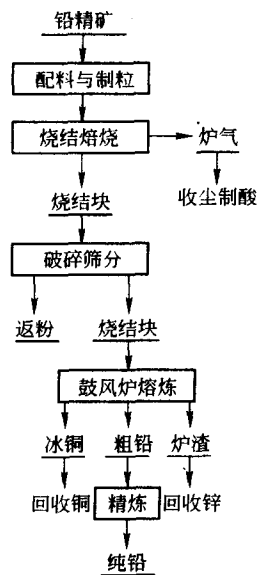


图 1-1 铅鼓风炉还原熔炼的原则流程

目前世界上的金属铅产量维持在 400 万 t 左右。表 1-3 是 20 世纪 80 年代以来世界各国的精铅产量和消费量。我国由于近年来铅冶炼能力增长迅速,自 1994 年以来每年都有 16.3~24.6 万 t 精铅出口到欧美国家。

表 1-3 20 世纪 80 年代以来世界铅的生产与消费量(万 t)

国 别	产量与消费量	产 量			消 费 量		
		1980 年	1990 年	1997 年	1980 年	1990 年	1997 年 ^①
美 国		107.9	114.8		101.0	124.5	180.6
欧洲国家		150.6	163.8		164.7	175.2	
日 本		30.5	33.2		39.2	41.2	69.5
澳大利亚		23.8	21.7		68	61	10.3
中 国		17.2	30.0	93.0 ^①	20.0	28.0	
世界总计		400.9	441.0	604.6	380.1	444.4	605.4

① 为 2000 年数据。

1.2.1.2 铅的消费

蓄电池一直是消费铅最多的领域,美国约有 65% 的铅用于这方面。建筑、交通运输、军工、电气等工业也是铅的重要消费者。

1.2.2 铟的生产与消费

1.2.2.1 铟的生产技术

金属铟的现代冶金生产方法可分为火法与湿法两大类。目前以火法炼铟为主。火法炼铟主要是挥发焙烧(挥发熔炼)-还原熔炼法,即先生产三氧化铟,再进行还原熔炼生产粗铟,此外还有铁沉淀熔炼直接生产粗铟。湿法炼铟主要分为碱性浸出和酸性浸出两种方法。

火法炼铟工艺中,最早出现的方法是沉淀熔炼法。该法由英国首先采用,适宜处理含铟大于 50% 的铟精矿。其实质是利用铟和铁对硫亲和力的差异,在高温下用铁置换铟。该方法现已基本被淘汰。

在 20 世纪 90 年代前广泛使用挥发焙烧(挥发熔炼)-还原熔炼法。该法利用硫化铟矿易于氧化挥发的特性,产出铟氧,使铟与脉石分离,铟氧再经还原熔炼,生产金属铟。其中挥发焙烧(熔炼)是影响铟冶炼回收率的重要环节,对它的研究也最多。现用的挥发设备有:回转窑、沸腾炉、烧结机、转窑、鼓风炉、旋涡炉等。铟氧的还原熔炼一般在反射炉内进行,采用无烟煤或木炭为还原剂,碳酸钠为熔剂,温度 1000℃。

鼓风炉挥发焙烧法。此法是中国目前炼铟的主要工艺,锡矿山矿务局、湘西金矿等冶炼厂均采用此法。铟矿在鼓风炉熔炼过程中,硫化铟挥发氧化,脉石造渣后放出。优点是对原料适应性强,可处理硫化矿和氧化矿;挥发率高(92%),回收率高,铟氧品位高(80%);生产能力大,劳动条件好。SO₂ 可以制酸,污染小,适于处理高品位矿。

旋涡炉挥发焙烧。此法是在铅的旋涡熔炼基础上发展起来的,由捷克研制成功,被玻利维亚文托炼铟厂采用。优点是强化燃烧过程中燃料消耗少,热利用率高,自动化程度高。

其他一些方法工艺基本上都还处在研究阶段或试验阶段,简述如下:

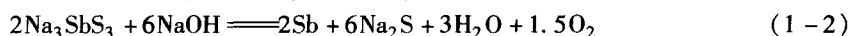
常规的回转窑挥发焙烧:焙烧温度 1100℃,停留时间 2~3h,回收率 90%。重油消耗大,炉结

严重。

回转窑闪速挥发焙烧:由意大利阿米公司曼西阿诺铋厂研究成功。物料的焙烧反应是物料与窑内高温空气强烈混合实现的,物料需细磨及干燥。其特点是充分利用了硫化矿的表面能(炉温 1200 ~ 1300℃),节省燃料(重油消耗 30 ~ 50kg/h),所产烟气 SO₂ 浓度高(8% ~ 12%),有利于 SO₂ 的回收。

沸腾炉焙烧:主要在广西一些处理铋铅复合矿的冶炼厂使用,用以处理复杂脆硫铋铅矿,但其目的是脱硫,而不是挥发铋。采用沸腾炉挥发铋均处于试验研究阶段(前苏联曾进行过工业试验),尚未工业应用。

目前已工业应用的主要是碱性湿法炼铋,即硫化钠浸出一硫代亚铋酸钠溶液电积法,前苏联拉兹多利宁斯基联合企业采用此工艺生产,国内也建设了类似的工厂处理脆硫铋铅矿。碱性湿法炼铋主要反应如下:

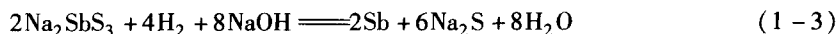


浸出过程最佳条件为:Na₂S 120 ~ 140g/L, NaOH 20 ~ 30g/L, 95℃, 30min, 粒度为 0.074mm 占 85%。

优点:铋回收率高(98%)、污染小。

缺点:Na₂S 增生严重(1kg Sb 增生 0.4 ~ 0.8kg Na₂S),硫酸钠、硫代硫酸钠、亚硫酸钠和硫代铋酸钠积累严重,废液处理量大且较繁杂。电流效率低(隔膜电积为 80% ~ 85%,无隔膜电积为 55% ~ 65%),电耗高(每吨铋耗电 2200 ~ 4000kW·h)。

为了解决硫化钠浸出一硫代亚铋酸钠溶液电积法电流效率低、电耗高的缺点,湖南冶金研究所自 1970 年开始,进行了硫代亚铋酸钠氢还原生产铋粉的小型 and 扩大试验,取得了较好的结果,所产铋粉的杂质含量均符合火法精炼要求。硫代亚铋酸钠氢还原的化学反应如下:



主要技术条件为:(1)还原前液 Sb 85 ~ 90g/L,游离 Na₂S 10 ~ 30g/L,NaOH 含量为铋质量的 1.2 倍;(2)还原反应温度 180 ~ 220℃;(3)系统总压力 $5.88 \times 10^5 \text{Pa}$;(4)溶液流量和送氢速度比为(10 ~ 15):1;(5)还原后液 Sb 20g/L,游离 Na₂S 120 ~ 140g/L。

用氢气还原取代电积,在技术上是可行的,但该法存在还原速度慢、铋粉黏结管壁、堵塞管道等问题。

1.2.2.2 铋的生产能力分布

目前世界上主要的产铋国包括中国、吉尔吉斯斯坦、玻利维亚、俄罗斯等。美国、日本和西欧是铋的主要用户,其消费总量约占世界总量的 70%。美、日同时也是铋氧和金属铋的重要生产国,但他们主要靠进口原料维持生产。表 1-4 列出了 1993 ~ 1996 年世界原生铋产量分布。

表 1-4 1993 ~ 1996 年世界原生铋产量(kt)

国 家	1993 年	1994 年	1995 年	1996 年	国 家	1993 年	1994 年	1995 年	1996 年
中 国	60	101.2	129.5	99.5	南 非	4.1	4.5	4.3	4.0
吉尔吉斯斯坦	2.5	8.5	10.0	12.0	澳大利亚	1.7	1.7	1.7	1.7
坦吉克斯坦	3.0	3.0	3.5	4.0	其他国家	3.64	11.98	2.7	1.0
玻利维亚	4.16	7.05	6.38	4.8	合 计	87.7	132.9	162.7	132.0
俄罗斯	7.5	2.0	2.75	4.0					

近 10 年来我国锑产品产量不断上升,锑产品品种增多,其结构也发生了显著变化。我国现有锑冶炼企业约 300 家,生产能力已达 15 万 t。我国各类锑产品的生产能力如表 1-5 所示。

表 1-5 我国各类锑产品的生产能力 (kt/a)

锑产品	氧化锑类			金属锑	锑 盐	其 他	共 计
	锑 白	特种 Sb_2O_3	小 计				
生产能力	41.0	10.2	51.2	99.6 ~ 109.6	15	1.5	
金属锑量	34.2	8.43	42.63	99.6 ~ 109.6	7.42	0.3	150 ~ 160

1.2.2.3 锑的消费

在国外,阻燃剂是锑最大的应用领域,约占世界锑消耗量的 70%,占 Sb_2O_3 消耗量的 90%。据不完全统计,全世界每年消耗 Sb_2O_3 约 8.4 ~ 9.2 万 t,其中阻燃剂用量为 7.5 ~ 8.3 万 t,其他主要用于冶金添加剂及催化剂、塑料稳定剂等。到 1999 年我国锑消耗的结构与世界发达国家相比明显不同,即以汽车工业所需蓄电池消耗金属锑为主;其次是搪瓷消耗 Sb_2O_3 ;电视、电脑、光学玻璃消耗锑酸钠;阻燃烧剂用 Sb_2O_3 仅占锑总消耗量的 5% ~ 6%。我国每年锑消耗量约 1.0 ~ 1.2 万 t,其中 6000 ~ 7000t 为金属锑,即使到 2000 年,我国的精锑消耗量也仍占锑总消耗量的 40% 以上。但在国外,锑则主要是以锑系阻燃剂被消耗,如日本每年需求各种阻燃剂 9 万 t 以上,消耗锑约 1.5 万 t;美国每年消耗 Sb_2O_3 2.7 万 t,90% 用于锑系阻燃剂。此外,高级玻璃澄清剂、催化剂、塑料稳定剂、钝化剂及高科技等领域也是锑的重要应用领域。

1.3 铅及其化合物的性质与用途

1.3.1 铅的性质

1.3.1.1 铅的物理性质

铅是蓝灰色的金属,新的断面具有灿烂的金属光泽,密度大,熔点低,沸点高。在低于熔点 3 ~ 10℃ 的温度下,铅变得很脆,用力摇动时可制成铅粒作试金用铅。液体铅的流动性好,渗透性强,因此在修建炉子时要注意防止漏铅。高温时铅的挥发量大,容易导致铅的损失。在不同的温度下铅的平衡蒸气压见表 1-6。

表 1-6 铅在不同温度下的平衡蒸气压

温度/K	893	983	1093	1233	1403	1563	1633	1525
蒸气压/Pa	0.133	1.33	13.3	133.3	1333	6665	13330	101325

注:表中数据系按 1mm Hg = 133.3Pa 换算而来。

铅蒸气有毒,故在生产过程中必须有完善的收尘设备,加强劳动保护,以保证原料中铅的回收和防止操作人员中毒。铅的硬度小,是重金属中最软的,其莫氏硬度仅 1.5。当铅中含有少量 As、Sb、Cu、Zn 及碱金属和碱土金属时,其硬度增大但韧性却降低。纯铅的展性好而延性差,可以轧成铅皮、捶成铅箔,却不能拉成铅丝。其导电性、导热性也较差(分别为银的 10.7% 和 8.5%)。金属铅的物理性质如表 1-7 所示。