

铅锌冶炼 新技术

ADVANCED TECHNOLOGY FOR LEAD AND ZINC METALLURGY

张乐如 主编



湖南科学技术出版社

铅锌冶炼 新技术

ADVANCED TECHNOLOGY FOR LEAD AND ZINC METALLURGY

主 编: 张乐如

副主编: 孙月强 李夏湘 何醒民 宋光辉

编写人员:(按姓氏笔画排列)

王身振 邓孟俐 孙月强 陈智和

李夏湘 张 雷 张乐如 贺菊香

舒见义 谭荣和 管国平



湖南科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

铅锌冶炼新技术/张乐如主编. —长沙: 湖南科学技术出版社, 2006.3

ISBN 7-5357-4546-6

I. 铅... II. 张... III. ①铅—有色金属冶金②炼锌 IV. TF81

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 015693 号

铅锌冶炼新技术

主 编: 张乐如

策划编辑: 陈澧晖

文字编辑: 陈一心

出版发行: 湖南科学技术出版社

社 址: 长沙市湘雅路 276 号

<http://www.hnstp.com>

邮购联系: 本社直销科 0731-4375808

印 刷: 湖南合一印务有限公司

(印装质量问题请直接与本厂联系)

厂 址: 长沙市新开铺路 438 号

邮 编: 410009

出版日期: 2006 年 5 月第 1 版第 1 次

开 本: 850mm×1168mm 1/32

印 张: 8

插 页: 2

字 数: 200000

书 号: ISBN 7-5357-4546-6/TD·15

定 价: 28.00 元

(版权所有·翻印必究)

内容简介

本书主要介绍 20 世纪 80 年代以来开发应用的硫化铅精矿直接熔炼技术和硫化锌精矿氧气直接浸出技术;还介绍了 ISP 熔炼技术和湿法炼锌在近 20 多年的新进展。全书共 12 章,全面介绍了各种铅锌冶炼新工艺的技术特点、工艺流程、主要设备参数、适应条件和技术经济指标。

本书还着重从环境保护、原料适应性、节约能源、资源综合利用等方面,对各种铅锌冶炼新技术进行分析和论述。

本书可供从事有色冶金工程的技术人员、研究人员、管理人员和大专院校有色冶金专业的师生阅读和参考。

前 言

我国是当今世界铅锌生产和消费大国,其产量居世界首位,均接近世界总产量的 25%。环境保护、节约资源、再生资源的利用和节约能源将成为铅锌冶炼工业技术发展的重要课题。

本书重点介绍了硫化铅精矿直接自热熔炼技术,包括基夫赛特法(Kivcet)、QSL法、艾萨法(ISA Smelting)、卡尔多法(Kaldo)、水口山法(SKS)、氧气侧吹炼铅法;介绍了硫化锌精矿氧气直接浸出工艺。主要从设计和应用角度,对各种方法的技术特点和适应条件进行详细的研究和论述,对各种方法的环境保护、原料适应性和节能等工艺特性进行分析和比较。本书还介绍了ISP技术和湿法炼锌技术的新进展和二次铅锌废料处理的新技术。我们希望本书能为我国铅锌冶炼工业的技术进步提供帮助。

本书共分为十二章,第一、第二、第四章由张乐如编写,第三章由孙月强编写,第五章由贺菊香编写,第六章由舒见义编写,第七章由谭荣和编写,第八章由陈智和编写,第九章由李夏湘编写,第十章由管国平、邓孟俐编写,第十一章由王身振编写,第十二章由张雷编写;全书由张乐如统稿。

在本书编写过程中,得到了长沙有色冶金设计研究院院长秦奇武教授以及其他领导和专家的大力支持,在此表示感谢。

由于作者水平有限,书中难免有错误和欠完整之处,敬请读者和同仁提出宝贵意见。

作 者

2006年2月

目 录

第一章 概论	(1)
第二章 铅锌冶炼技术发展概况	(6)
2.1 铅冶炼生产的基本概况	(6)
2.2 铅冶炼新工艺发展概况	(7)
2.3 锌冶炼技术概况	(22)
2.4 炼锌技术的新进展	(23)
2.5 铅锌冶炼“三废”治理新技术	(25)
第三章 基夫赛特法炼铅	(28)
3.1 基夫赛特炼铅工艺	(28)
3.2 基夫赛特炉	(39)
3.3 基夫赛特炼铅与环境保护	(46)
第四章 QSL 法炼铅	(49)
4.1 QSL 技术的发展过程	(49)
4.2 QSL 炼铅工艺	(50)
4.3 QSL 反应器	(56)
4.4 QSL 炼铅的技术特点	(61)

第五章 艾萨法及奥斯麦特法炼铅	(63)
5.1 艾萨法的发展过程	(63)
5.2 艾萨法炼铅工艺	(66)
5.3 艾萨法炼铅主要设备	(71)
5.4 艾萨法炼铅的主要技术经济指标	(75)
5.5 艾萨法炼铅的技术特点	(76)
5.6 艾萨法生产工厂实例	(78)
第六章 卡尔多炉(Kaldo)炼铅	(83)
6.1 概述	(83)
6.2 卡尔多炉炼铅工艺	(85)
6.3 卡尔多炉	(90)
6.4 卡尔多炉炼铅的技术特点	(93)
第七章 水口山法(SKS)炼铅	(95)
7.1 水口山法的开发过程	(95)
7.2 水口山法炼铅工艺	(98)
7.3 水口山法的技术特点	(102)
7.4 水口山法的应用情况	(103)
7.5 水口山法炼铅的主要技术经济指标	(107)
第八章 氧气侧吹法炼铅	(110)
8.1 氧气侧吹法炼铅的开发过程	(110)
8.2 氧气侧吹法炼铅工艺	(112)
8.3 氧气侧吹法炼铅的技术特点	(122)
8.4 氧气侧吹法炼铅的主要技术经济指标	(123)
8.5 氧气侧吹法炼铅的应用前景	(128)

第九章 锌精矿氧压浸出新工艺	(132)
9.1 氧压浸出的发展过程	(132)
9.2 氧压浸出的工艺流程	(134)
9.3 氧压浸出装置	(136)
9.4 氧压浸出工艺的特点	(136)
9.5 氧压浸出工艺的应用	(137)
9.6 氧压浸出过程中铁的控制	(147)
9.7 氧压浸出与常压氧浸的比较	(150)
第十章 湿法炼锌新进展	(156)
10.1 黄钾铁矾法的改进	(156)
10.2 针铁矿法的改进	(167)
10.3 硫酸锌溶液的净化	(175)
第十一章 ISP 技术的新进展	(190)
11.1 概述	(190)
11.2 ISP 工艺	(191)
11.3 ISP 冶炼过程的强化	(202)
11.4 ISP 工艺能耗的降低	(213)
11.5 ISP 生产过程的环境保护	(221)
第十二章 AUSMELT 技术处理渣料	(231)
12.1 概述	(231)
12.2 Ausmelt 技术处理锌浸出渣	(234)
12.3 Ausmelt 技术处理 QSL 炉渣	(239)
12.4 Ausmelt 技术处理渣料的特点	(244)
参考文献	(245)

第一章 概 论

根据美国地质局 1999 年的统计,世界已查明的铅资源储量为 15×10^8 t, 锌资源储量为 19×10^8 t。1998 年世界铅储量为 6600×10^4 t, 锌储量为 1.9×10^8 t。中国的铅锌储量分别为 900×10^4 t 和 3300×10^4 t, 在世界上均排第二位。澳大利亚均排第一位。

西方发达国家由于环境保护政策的限制和保护资源政策的影响,近些年来其铅锌冶炼工业发展非常缓慢,甚至呈现逐年萎缩的趋势,由此导致世界铅锌产量增长缓慢(表 1-1)。1989~2003 年世界铅产量的年平均增长速度仅为 1%, 锌为 2.7%。中国由于近 20 多年来经济高速增长,铅锌冶炼工业也得到迅速发展(表 1-2),1985~2003 年中国铅锌产量的年平均增长速度分别为 11.5% 和 12%。

表 1-1 世界铅锌产量情况 万 t

年份	1989	1991	1995	2001	2002	2003
铅	567.32	536.14	550.06	639.65	644.76	656.87
锌	678.19	685.20	719.51	921.29	964.07	983.5

表 1-2 中国铅锌产量情况 万 t

年份	1985	1991	1995	2001	2002	2003
铅	22.25	32.00	60.79	119.54	132.47	156.41
锌	30.62	61.20	107.67	203.76	215.51	231.85

中国铅锌产量均接近世界产量的 1/4,居世界第一位。中国铅锌消费也在迅速增加,成为世界第一大锌消费国,第二大铅消费国,铅消费量仅次于美国。2003 年中国铅消费量为 $116.82 \times 10^4 \text{t}$, 锌消费量为 $197.7 \times 10^4 \text{t}$ 。据统计,2004 年中国锌消费量大于产量,首次成为进口量大于出口量的国家。

随着铅锌工业发展,中国铅锌冶炼的技术装备水平也在提高,但是与国外相比仍有差距,主要表现在以下几个方面:

(1) 铅锌冶炼企业规模较小

据统计全国建成铅冶炼厂有 400 多家,其中精铅 10 万 t/a 以上仅有 2 家,5 万 ~ 10 万 t/a 有 7 家,其产量约占全国铅产量的 50%。全国锌冶炼厂产量在 20 万 t/a 以上的有 2 家,10 万 ~ 20 万 t/a 有 2 家,5 万 ~ 10 万 t/a 有 8 家,也占全国锌产量的 55% 左右。中国有 50% 的铅锌是由小型冶炼厂生产的,这些小型冶炼厂技术装备差,环境污染严重,技术经济指标落后。小规模生产不利于技术水平提高、资源的综合回收、规模效益的发挥和环境污染的治理。

韩国锌业公司(KZC)1974 年建厂,30 年时间发展到在本国拥有 60 万 t/a 锌生产能力和 20 万 t/a 铅生产能力,在国外有 30 万 t/a 锌生产能力,技术装备为世界一流水平。其经验值得借鉴。

(2) 技术装备相对落后

中国几家大型铅锌冶炼企业装备接近世界水平。在铅冶炼领域采用氧气底吹技术(水口山法)取代烧结机获得成功,可解决烧结低浓度 SO_2 烟气污染问题。引进波立顿公司的卡尔多技术(Kaldo)直接炼铅,可为采用直接炼铅工艺提供经验。在炼锌方面,硫化锌精矿直接浸出技术受到广泛关注,ISP 技术经过不断改进和发展,生产能力迅速增加。但是一些中小型铅锌企业技术装备相当落后,需要通过技术进步加以改造和整合。同时有的大型铅锌冶炼企业的装备水平和技术经济指标也无法与国外同类企业

相比。

中国铅锌行业的人均劳动生产率约为发达国家的 1/10,这主要是由于技术装备水平低所致。管理体制也是导致劳动生产率低的重要原因。

(3) 再生资源利用率低

2003 年世界、中国、美国、德国再生铅利用情况见表 1-3。

表 1-3 2003 年再生铅产量情况

国别	中国	美国	德国	世界
铅产量(万 t)	156.41	138.02	22.12	656.87
再生铅(万 t)	28.25	80.39	35.46	326.82
再生铅所占比例(%)	18	58.2	62.4	50

由表 1-3 可见,中国再生铅占总铅产量的比例不到 20%,远低于世界水平,不到发达国家的 1/3。再生资源的利用有利于矿产资源节约和环境保护,还有利于生产成本的降低,在目前资源紧缺的情况下再生资源的利用尤为重要。

(4) 环境污染比较严重

铅主要是火法冶炼,其污染主要是 SO_2 烟气对大气环境的污染。按每 1t 矿产铅 0.33t 硫计算,2003 年矿产铅为 128.16 万 t,带入总硫量 42.3 万 t。经过烟气制酸处理回收硫的铅产量约 40 万 t,回收率按 80% 计算,回收硫 10.56 万 t,其余 31.74 万 t 硫形成 63.48 万 t SO_2 排入大气。锌冶炼主要采用湿法冶炼,占锌产量 70% 以上。湿法冶炼的污染主要是废水和废渣。采用常规湿法流程的浸出渣率为 45% 左右,大部分企业将对其进行挥发处理,回收其中的有价金属,同时浸出渣中的有害成分通过高温处理得到固化,可作为建材生产的原料。但是也有一些企业的浸出渣未经处理直接堆放。采用黄钾铁矾工艺的浸出渣有两种,即高浸出渣

和铁矾渣,其渣率分别为 12% 和 28%。铅银大部分进入高浸出渣,钢主要进入矾渣。如果原料中含钢高,矾渣将挥发处理或煅烧处理回收其中的钢,否则就未经处理,直接堆放。国外浸出渣的堆放需要建设渣池,不能让可溶解的重金属流失。中国一般是采用露天堆场,可溶解的重金属随着雨水的冲刷进入当地水域,对水域造成污染。

韩国锌业公司为解决浸出渣污染问题,首先采用渣场堆放,因渣场有限,将黄钾铁矾法改为针铁矿法,目的是减少渣量,提高浸出渣含铁量,以便销售给水泥厂作原料。最终采用 Ausmetl 炉进行火法处理,将有害渣变为无害渣,彻底解决了浸出渣的污染问题。

(5) 技术经济指标偏低

我国铅锌企业技术经济指标偏低主要表现在劳动生产率低,能耗高,金属回收率偏低。如前所述,中国铅锌企业劳动生产率为发达国家的 1/10,中国铅锌企业年人均生产铅锌约为 40t,大型企业可达 50~60t。而世界平均水平为 400~500t/(人·年)铅锌。例如,意大利维斯麦港铅厂年产铅 10 万 t,生产工人和管理人员仅 95 人。在中国一个 10 万 t/a 的铅厂,职工人数达 1000 人以上,差距相当明显。

能耗偏高主要是技术装备落后所致,一些中小铅锌企业较为突出。世界铅锌冶炼的能耗水平为每 1t 电铅综合能耗为 0.65t 标准煤,每 1t 电锌综合能耗为 1.96t 标准煤,每 1t(ISP)精锌能耗为 1.75t 标准煤。我国大型企业已接近这个水平,大约高出 10%。中小型企业的数据无法统计,但是可以肯定会远远高于这个水平。

中国的黄钾铁矾法,锌回收率一般在 91% 左右,有的达不到 90%。国外黄钾铁矾法,锌回收率在 97% 以上,据韩国锌业公司介绍,它们对该法进行改进后,锌回收率达 99%。

铅锌冶炼中稀贵金属的综合回收仍有潜力可供挖掘,中国一大型铅锌企业,每年产出锌浸出渣 25 万 t,采用回转窑挥发处理,

产生的次氧化锌烟尘进入氧化锌浸出系统回收其中的锌和镉。每年产生窑渣 20 万 t,其中含 Ag 236g/t、Zn 238g/t,含焦炭 25%。照此计算,窑渣中每年丢弃 Ag 47.2t, Zn 45.6t,焦炭 5 万 t。按目前价格计算损失 5 亿元。如果采用基夫赛特(Kivcet)工艺处理该浸出渣,Ag 99%进入粗铅,Zn 的损失可减少 50%,焦炭消耗也减少 50%以上,其经济效益是十分可观的。

中国铅锌冶炼工业存在的问题,需要通过提高技术装备水平、规模化程度和管理水平来逐步解决。本书主要从工业应用角度介绍一些铅锌冶炼的新工艺、常规冶炼方法技术进展,以及“三废”治理的新技术,对其技术特点和应用领域进行比较系统的论述,以求对中国铅锌工业的技术进步和合理发展有所帮助。

第二章 铅锌冶炼技术发展概况

2.1 铅冶炼生产的基本概况

铅冶炼分为粗炼和精炼两个步骤。铅粗炼是将硫化铅精矿氧化脱硫—还原熔炼—渣铅分离—产出粗铅的过程,粗铅一般含铅 95% ~ 98%。铅精炼是将粗铅进一步提纯,除去其中的铜、镍、钴、铁、锌、砷、锑、锡、金、银、铋等杂质成分,得到含铅 99.9% 以上的精铅的冶炼过程。无论是传统炼铅工艺,还是新的炼铅工艺,粗炼过程都是火法冶炼。精炼分为火法精炼和电解精炼两种,目前世界上铅火法精炼生产能力占总精铅生产能力的 60% ~ 70%,采用电解精炼的有中国、日本和加拿大等国家。

目前,世界上以硫化铅矿为原料铅,冶炼生产仍以烧结—还原熔炼工艺为主,其产量占世界铅产量的 70% 以上,密闭鼓风炉熔炼工艺 (ISP) 约占 10%,新炼铅工艺占 10% ~ 15%。中国铅冶炼的情况与上述情况基本相同,对矿产铅而言,烧结—还原熔炼工艺占 65%,ISP 工艺占 12%,新工艺占 23%。

中国铅冶炼烧结设备主要是烧结机、烧结锅和烧结盘,还原熔炼设备主要是鼓风炉。硫化铅精矿采用鼓风烧结机烧结脱硫,烟气 SO_2 浓度可达到 3% ~ 4%,可通过制酸对烟气进行处理,回收其中的 SO_2 ,制酸尾气经吸收处理可达标排放。采用吸风烧结机、烧结锅和烧结盘烧结脱硫,烟气体量难以控制,烟气 SO_2 浓度很低,

无法制酸,其他烟气处理方法成本高,困难较大,只能直接排放,对大气环境造成严重污染。无论何种烧结方式,烧结块含硫都在2%~3%,因此鼓风炉产生的烟气也会含有低浓度SO₂,一般SO₂浓度在4000mg/m³左右,远远超过国家有关排放标准的允许浓度。鼓风炉烟气中SO₂均未经处理直接排放,也会对大气环境造成污染。

ISP工艺将铅锌精矿混合冶炼,一般铅锌比例为1:2,烧结烟气SO₂浓度为5%左右,可采用两转两吸接触制酸工艺回收其中的SO₂,尾气可达标排放。

中国采用的铅冶炼新工艺有氧气底吹技术、氧气顶吹技术(ISA smelting)和卡尔多(Kaldo)法。这些方法的共同特点是取消了硫化铅的烧结脱硫过程,采用富氧熔炼脱硫,烟气SO₂浓度可达到10%以上,均采用常规制酸工艺进行烟气处理,回收其中的SO₂,尾气可达标排放。所不同的是氧气底吹和氧气顶吹技术仍需鼓风机进行还原熔炼,卡尔多法可直接产出粗铅。

2.2 铅冶炼新工艺发展概况

2.2.1 铅冶炼新工艺简介

烧结一鼓风炉炼铅工艺具有工艺成熟、操作稳定、建设投资较少、金属回收较高等特点,而且近年来对鼓风烧结机和烧结操作制度做了许多改进,如烧结机采用刚性滑道,减少漏风;采用返烟烧结,提高SO₂浓度,取得比较明显的效果。部分企业烧结烟气达到制酸浓度,通过制酸回收其SO₂,烧结烟气能达标排放。但是,就整体而言,该工艺仍存在一些问题:

(1) 无论怎么改进,烧结烟气SO₂浓度仍偏低,难以达到常规

制酸工艺的要求,采用其他制酸工艺,可能导致建设投资和生产成本增加。

(2) 鼓风炉低浓度 SO_2 烟气难以处理。

(3) 烧结过程流程长,设备多,返料量大,粉尘逸散点多,难以实现清洁生产。

(4) 烧结过程氧化脱硫产生的热量难以得到回收利用。

由于烧结—鼓风炉熔炼工艺存在上述问题,许多冶金专家致力研究新的炼铅方法,或将其他金属的冶炼方法应用于铅冶炼的生产。20 世纪后期,多种直接炼铅法、直接熔炼与鼓风炉还原相结合的方法相继问世。主要有前苏联开发的基夫赛特法(Kivcet),德国鲁奇公司开发的 QSL 法,澳大利亚科学工业组织与 MIM 公司联合开发的悉罗法(CSIRO,又称氧气顶吹浸没熔炼法、艾萨法或奥斯麦尔特法),瑞典波立顿公司开发的卡尔多法(Kaldo),我国在 QSL 法的基础上开发出氧气底吹熔炼技术(水口山法)等。我国开发的氧气侧吹炼铅技术取得成功,已经完成半工业试验,正在为工业化生产做准备。除氧气侧吹技术外,其他几种方法都已得到工业应用。

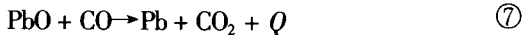
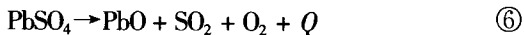
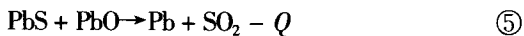
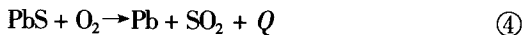
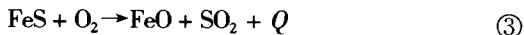
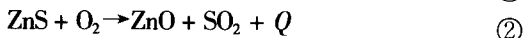
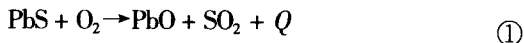
2.2.2 炼铅新工艺的基本原理

直接炼铅法在我国也被称为一步炼铅法,硫化铅精矿直接进行氧化熔炼和还原熔炼产出粗铅。但是艾萨法和水口山法有所不同,只能在艾萨炉或水口山炉完成氧化熔炼,产出部分粗铅和富铅渣,富铅渣铸成渣块后仍需用鼓风炉进行还原熔炼。

直接熔炼有悬浮熔炼(又称闪速熔炼)和熔池熔炼两种方式。两种方式都需采用富氧或工业纯氧进行熔炼,这样既可以加快熔炼过程反应速度,又可以提高烟气 SO_2 浓度。无论哪种熔炼方式,整个熔炼都分两个阶段进行,即硫化铅精矿的氧化和氧化铅的还原。一般来说,两个阶段的熔炼反应分别在熔炼设备的氧化区或

还原区完成,唯独卡尔多法有所不同。该法为周期性操作,在同一设备的同一区域的不同阶段来完成氧化熔炼和还原熔炼。

基夫赛特法和卡尔多法为闪速熔炼,其余几种方法均为熔池熔炼。闪速熔炼采用工业氧(95% O₂),炉料粒度 < 1mm,含水 1% 以下,当炉料随氧气喷入炉内时,炉料中的硫化物立即着火氧化,放出大量热。在 1300℃ ~ 1400℃ 温度下,炉料熔化落入熔池。基夫赛特法在加入炉料的同时加 10 ~ 15mm 细焦粒,在熔池表面形成一层炽热的焦炭层,85% 的 PbO 熔体通过焦炭层时被还原为 Pb,其余氧化物熔体形成初渣,进入还原区进一步贫化分离。闪速熔炼的氧化反应在悬浮状态下完成,反应比较完全,还原反应在焦炭和电热区完成。主要反应如下:



熔池熔炼采用工业氧或富氧空气。从熔池熔体中鼓入的氧或富氧空气,呈气泡状态分散于熔体中,与炉料中硫化物发生氧化反应产生 PbO、Pb、ZnO 和 FeO 等,形成粗铅和含 PbO 的渣,主要的化学反应是 PbS 及其他金属硫化物的氧化反应。

由于熔池熔炼的氧气是分散在熔体中,传质速度和扩散远远低于闪速熔炼,因此其硫化物的氧化速度和完全程度也远远低于闪速熔炼。PbS、PbO 和 Pb 的挥发性是 PbS 最高,PbO 次之,Pb 最