

硫化铅精矿低温熔盐一步炼铅实验研究^①

薛浩天¹, 巢世刚¹, 李云^{2,3}, 陈永明²

(1.青海省环境科学研究设计院,青海 西宁 810007; 2.中南大学 冶金与环境学院,湖南 长沙 410083; 3.阿尔托大学 化学工程学院,芬兰 艾斯堡 02150)

摘要:采用还原造锍熔炼法从硫化铅精矿中低温、一步回收铅,考察了黄铁矿烧渣加入量、熔盐组成及用量对铅直收率及铁、铜分配行为的影响,证实了该技术路线的可行性。合理控制熔炼条件,铅直收率最高可达 94.32%,粗铅纯度 98.32%。铜和银主要分布在铁锍及粗铅中,铁及其它伴生元素主要分布在铁锍及炉渣中。

关键词:硫化铅精矿; 低温造锍熔炼; 分配行为; 铅; 黄铁矿烧渣; 固硫剂

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2018.04.019

文章编号: 0253-6099(2018)04-0076-04

One-step Lead Extraction from Lead Sulfide Concentrate in Molten Salt Medium at Low Temperature

XUE Hao-tian¹, CHAO Shi-gang¹, LI Yun^{2,3}, CHEN Yong-ming²

(1. Qinghai Provincial Research and Design Academy of Environmental Science, Xining 810007, Qinghai, China; 2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 3. School of Chemical Engineering, Aalto University, Espoo 02150, Finland)

Abstract: A technical route of reduction-matting smelting for one-step lead recovery from lead sulfide concentrate at a low temperature was adopted. Effects of pyrite cinder addition, dosage and compositions of molten salt on Pb direct recovery, Fe and Cu distribution behaviors were investigated. The feasibility of this technical route was also confirmed. Proper control of smelting conditions resulted in the Pb direct recovery as high as 94.32%, and the Pb purity up to 98.32%. It is found that Cu and Ag dominantly exist in the iron matte and crude lead, while the Fe and its associated mineral elements are mainly distributed in the iron matte and slag.

Key words: lead sulfide concentrate; low-temperature matte smelting; distribution behavior; Pb; pyrite cinder; sulfur-fixing agent

铅作为我国一种重要的重金属资源,广泛应用于铅酸蓄电池、焊料、铅板铅管、PVC 稳定剂、铅弹等领域^[1-2]。我国有 70% 的精炼铅通过铅精矿提取而来,提取工艺以火法冶炼为主,工艺类型主要包括还原焙烧熔炼法、反应熔炼法和沉淀熔炼法等^[2-4]。近年来,国内外专家学者对现有火法炼铅工艺和设备进行了改进和提升,使得铅冶金技术和装备水平得到了极大发展^[5-8]。随着国民环保意识的提高,对铅冶炼工艺的要求也越来越严格。目前金属冶炼技术正朝着高效、环保、短流程、低能耗的方向发展,同时,也为铅的冶炼工艺提出了新的要求和挑战^[9-10]。

黄铁矿烧渣是黄铁矿制酸过程中产生的废渣^[11-13],

是一种典型的工业废弃物,其组分主要包括 Fe、SiO₂、CaO、S 等^[14]。针对此类产量巨大的烧渣,目前其循环利用技术主要包括烧渣制砖、生产氧化铁红等铁系精细化工产品、利用选矿或选渣获得高品位烧渣作为炼铁原料等^[15]。但是,上述工艺技术方法普遍存在投资大、铁利用率低和二次污染隐患等问题,且只能在大规模工业生产中应用^[14,16-17],从而致使渣大量堆存,并逐渐成为周边环境的主要污染源。

本文以硫化铅精矿为原料,利用黄铁矿烧渣作为固硫剂,通过低温熔盐还原造锍新工艺一步炼铅,详细研究了主要技术参数对铅直收率和有价金属分配行为的影响,并论证了该工艺的可行性和可靠性,为硫化铅

① 收稿日期: 2018-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(51234009)

作者简介: 薛浩天(1988-),男,青海西宁人,硕士,工程师,主要从事环保清洁技术研究、污染场地调查与修复技术研究。

精矿的现代清洁冶炼技术提供了新的思路和借鉴。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

实验所用硫化铅精矿取自河南豫光金铅集团有限责任公司,黄铁矿烧渣取自国内某制酸厂,实验所需还原剂为无烟煤。各原料化学组成详见表1。其它辅助物料和试剂主要包括消石灰、NaCl、苏打和无水芒硝,均为分析纯试剂。

表1 实验原料化学组成(质量分数)/%

原料	Pb	Fe	S	Zn	Cu
硫化铅精矿	70.66	4.12	14.37	2.26	0.62
黄铁矿烧渣	0.10	42.97	7.94	0.67	2.28
无烟煤	—	—	3.01	—	—
原料	C	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Ag ¹⁾
硫化铅精矿	—	2.73	0.57	—	227.83
黄铁矿烧渣	—	10.61	1.77	—	524.33
无烟煤	82.33	6.66	0.83	4.81	—

1) 单位为 g/t。

1.2 实验设备及方法

硫化铅精矿还原造钼熔炼实验装置如图1所示。每次称取150 g 硫化铅精矿、10 g 无烟煤和6 g NaCl,按实验条件加入一定质量的黄铁矿烧渣、消石灰、苏打和芒硝,将所有炉料研磨混匀后装入刚玉坩埚中,在炉料表面均匀覆盖5 g 无烟煤,待炉温恒定在800 ℃后,将刚玉坩埚放入电炉中并开始计时,熔炼炉升温机制为:800 ℃ $\xrightarrow{1\text{ h}}$ 800 ℃ $\xrightarrow{1\text{ h}}$ 1 200 ℃ $\xrightarrow{0.5\text{ h}}$ 1 200 ℃,共计反应2.5 h后,取出刚玉坩埚在室温下急冷,分离炉渣、铁钼和粗铅,再分别称重、取样和分析。

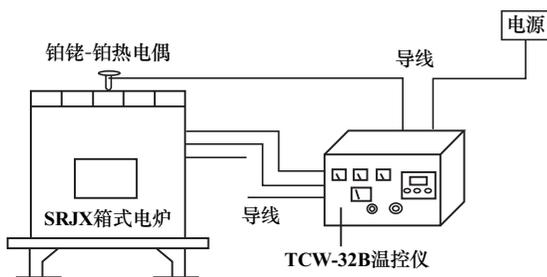
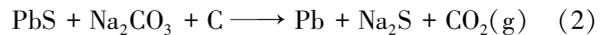
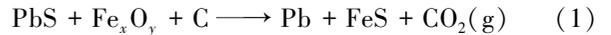


图1 硫化铅精矿还原造钼熔炼实验装置

1.3 实验原理及配料计算原则

硫化铅精矿中铅主要以PbS形式存在,黄铁矿烧渣主要以铁氧化物Fe_xO_y形式存在,在还原气氛、熔盐介质中,PbS会与Fe_xO_y发生还原造钼反应产出金属铅,同时,Na₂CO₃也会参与还原造钼反应,具体反应如下:



根据反应(1)和(2),金属铅形成粗铅相,精矿中的铜最终形成Cu₂S,并与FeS、Na₂S等硫化反应产物形成金属钼相,原料中的脉石成分与所加入的熔剂反应形成炉渣相。

黄铁矿烧渣配入的理论量计算原则:参与反应(1)和造渣所需铁全部来自黄铁矿烧渣,造渣所用CaO以消石灰形式加入,造渣所用SiO₂来自硫化铅精矿、黄铁矿烧渣和无烟煤等炉料所含SiO₂总和。炉渣渣型初步设定为SiO₂:FeO:CaO=30:45:15, Al₂O₃+MgO+ZnO=10%,铁钼主要化学组成为FeS+Cu₂S。

2 结果及讨论

2.1 烧渣加入量的影响

固定炉料质量配比为W_{精矿}:W_{消石灰}:W_{无烟煤}:W_{苏打}:W_{芒硝}:W_{食盐}=100:3.42:10:10:5:3,黄铁矿烧渣加入量对硫化铅精矿造钼熔炼过程的影响如图2所示,铁和铜在产物中的分配行为如表2所示。

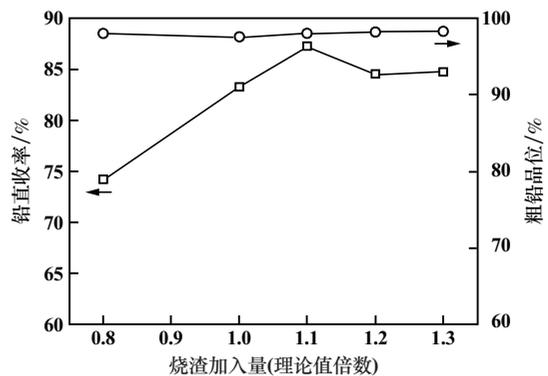


图2 黄铁矿烧渣用量对铅直收率和粗铅品位的影响

表2 黄铁矿烧渣用量对铁和铜分配行为的影响

烧渣加入量/倍	铁分配率/%			铜分配率/%		
	粗铅	铁钼	炉渣	粗铅	铁钼	炉渣
0.8	0.04	90.97	8.99	2.00	94.17	3.83
1.0	0.13	91.54	8.33	2.54	96.70	0.76
1.1	0.05	87.78	12.17	8.85	89.43	1.72
1.2	0.08	87.29	12.63	9.49	90.17	0.34
1.3	0.15	93.48	6.37	8.73	90.71	0.56

由图2可知,随着烧渣加入量增加,粗铅品位基本维持在98%左右;而铅直收率稳步提高,在烧渣加入量为理论量的1.1倍时,铅直收率达到最高(87.31%),继续提高烧渣加入量,铅直收率开始从高点下降,最终维持在84%左右。通过分析讨论,造成上述结果的原因主要是当烧渣加入量不足时,还原造钼反应不充分;但当烧渣加入量过多时,过量的铁会影响炉渣组成,破坏

渣型,进而影响金属铅的回收。

由表2可知,随着烧渣加入量增加,铁在铁钨中的分配占比先减小后增大,说明铁会逐步向炉渣相转移,而烧渣加入量超过1.3倍理论量时,会造成体系内铁量超标,打破铁分配平衡,导致炉渣组成变动。铜和铁的分配行为略有不同,由于铜较铁易还原,所以铜在整个冶炼过程中除分布在铁钨相之外,还有一小部分铜分配在粗铅相中,且随着烧渣加入量增加,铜在粗铅相中的分配率升高,铁钨相和炉渣相中铜分配比逐渐降低,说明提高烧渣加入量有利于铜的综合回收。

2.2 熔盐组成和用量的影响

固定炉料质量配比 $W_{\text{精矿}}:W_{\text{烧渣}}:W_{\text{消石灰}}:W_{\text{无烟煤}}=100:161.37:3.59:10$,熔盐组成和用量对硫化铅精矿还原造钨熔炼过程的影响如图3所示。

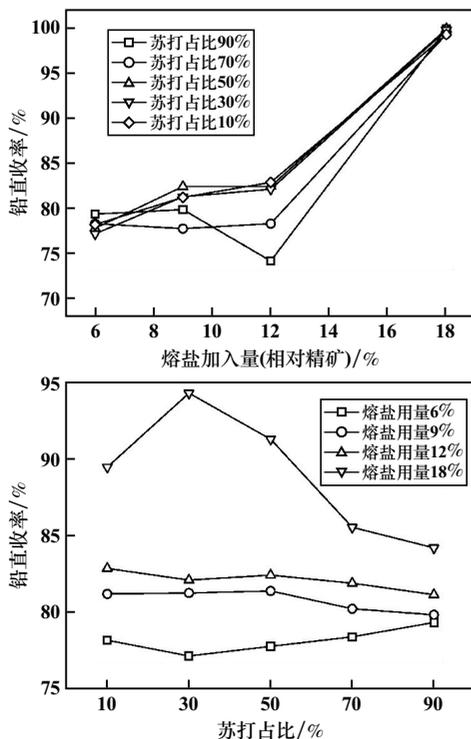


图3 熔盐组成和用量对铅直收率的影响

结果表明,随着同一组分熔盐用量增加,铅直收率总体呈现升高的趋势;熔盐加入量一定时,铅直收率随苏打占比升高略有下降。苏打占比为30%、熔盐加入量为精矿投入量的18%时,铅直收率达到最高(94.32%)。以上结果说明熔盐加入量及组成的合理调配将有助于提高金属铅的回收。

熔盐组成及用量对铁、铜分配行为的影响见表3。由表3可知,铁主要集中在铁钨中,但随着同一组分熔盐加入量提高,铁会逐渐向炉渣相转移;同时随着熔盐中苏打占比升高,在熔盐加入总量相同的情况下,铁钨中的铁同样会逐渐向炉渣相转移。这说明熔盐的

加入会影响熔炼体系内铁的分配规律,如反应式(2)所示, PbS 与 Na_2CO_3 反应会生成 Na_2S ,而 Na_2S 会随 FeS 进入铁钨相,进而影响铁的分配行为。铜在整个熔炼过程中95%~98%以上分配在铁钨中,约有2%~3%的铜富集在粗铅中,炉渣和粗铅中的铜均随着熔盐加入量增加而减少,逐渐向铁钨相转移。同一熔盐加入量下苏打占比提高一定程度上会引起炉渣相中铜的升高,而对粗铅相中铜的分配影响较小,这说明熔盐中苏打占比的变化主要影响铁钨及炉渣中铁和铜的分布。

表3 熔盐组成和用量对铁和铜分配行为的影响

苏打占比/%	熔盐加入量/%	铁分配率/%			铜分配率/%		
		粗铅	铁钨	炉渣	粗铅	铁钨	炉渣
10	6	0.04	99.00	0.96	3.48	94.08	2.44
	9	0.03	95.20	4.77	3.45	95.84	0.71
	12	0.03	92.93	7.04	2.66	96.7	0.64
	18	0.02	92.90	7.08	2.32	97.1	0.28
30	6	0.04	97.95	2.01	4.02	89.88	6.10
	9	0.03	94.93	5.04	2.40	96.75	0.85
	12	0.11	94.75	5.14	2.19	96.96	0.85
	18	0.04	93.67	6.29	2.03	97.20	0.87
50	6	0.03	98.87	1.09	3.00	92.75	4.25
	9	0.02	93.54	6.44	3.33	95.23	1.44
	12	0.08	90.76	9.16	2.90	96.45	0.65
	18	0.15	93.96	5.89	2.89	97.00	0.11
70	6	0.02	98.32	1.66	3.86	90.56	5.58
	9	0.03	90.84	9.13	3.92	92.87	3.21
	12	0.09	89.43	10.48	2.47	96.75	0.78
	18	0.03	93.34	6.63	2.49	97.50	0.01
90	6	0.03	93.72	6.25	4.48	92.16	3.36
	9	0.04	93.16	6.80	3.97	93.57	2.46
	12	0.02	86.55	13.43	2.48	96.52	1.00
	18	0.01	93.83	6.16	2.35	97.50	0.15

3 结 论

通过实验研究和比对,硫化铅精矿采用还原造钨熔炼法在熔盐($Na_2CO_3 + Na_2SO_4 + NaCl$)介质中低温、一步回收铅的技术路线是可行的。黄铁矿烧渣可以作为造钨剂和含铁物料在熔炼过程中将元素硫固定在铁钨中,铜在整个熔炼过程中主要富集在铁钨中。熔盐的加入可极大地降低还原造钨反应发生的温度,实现低温炼铅。熔盐组成及用量对铅的回收有很大影响,且熔盐用量的增加将有利于提高铅直收率,伴生元素铁主要分布在铁钨及炉渣中,铜主要分布在粗铅及铁钨中,银主要富集在粗铅里。

参考文献:

- [1] 顾佳妮,张新元,韩九曦,等. 全球铅矿资源形势及中国铅资源发展[J]. 中国矿业, 2017(2): 16-20.
- [2] 彭容秋. 铅锌冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.

- [3] 王成彦, 郜伟, 尹飞. 国内外铅冶炼技术现状及发展趋势[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(4):1-5.
- [4] 李若贵. 我国铅锌冶炼工艺现状及发展[J]. 中国有色冶金, 2010(6):13-20.
- [5] 胡宇杰, 唐朝波, 陈永明, 等. 铅锌混合硫化精矿的低温熔盐还原固硫熔炼[J]. 中国有色金属学报, 2015(12):3488-3496.
- [6] 谢兆凤, 杨天足, 刘伟锋, 等. 脆硫铅锑矿碱性熔炼渣的综合利用工艺研究[J]. 矿冶工程, 2010(3):77-81.
- [7] 姚维义, 唐朝波, 唐谟堂, 等. 硫化铅精矿无SO₂排放反射炉一步炼铅半工业试验[J]. 中国有色金属学报, 2001(6):1127-1130.
- [8] 胡宇杰, 唐朝波, 唐谟堂, 等. 一种再生铅低温清洁冶金绿色工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(8):1-4.
- [9] 李卫锋, 张晓国, 郭学益, 等. 我国铅冶炼的技术现状及进展[J]. 中国有色冶金, 2010(2):29-33.
- [10] 李卫锋, 蒋丽华, 湛晶, 等. 废铅酸蓄电池铅再生技术现状及进展[J]. 中国有色冶金, 2011(6):53-56.
- [11] 纪罗军. 硫铁矿烧渣资源的综合利用[J]. 硫酸工业, 2009(1):1-8.
- [12] 江丽蓉. 黄铁矿烧渣的综合利用研究[J]. 西南科技大学学报(哲学社会科学版), 2002(4):21-22.
- [13] 谢海泉, 党元林, 张富新. 黄铁矿烧渣的脱硫及资源化[J]. 矿产综合利用, 2005(3):42-45.
- [14] 常耀超, 徐晓辉, 王云. 硫铁矿烧渣氯化焙烧扩大实验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(10):1-3.
- [15] 中南大学. 有色冶炼高铁含铅固废清洁处理与铁回收技术及示范[J]. 中国科技成果, 2015(6):17-18.
- [16] 王全亮. 硫铁矿烧渣综合利用研究[D]. 昆明:昆明理工大学环境科学与工程学院, 2007.
- [17] 曾建红. 某含金低品位铅锌硫化矿选矿工艺研究[J]. 矿冶工程, 2015(3):48-50.
- 引用本文:** 薛浩天, 巢世刚, 李云, 等. 硫化铅精矿低温熔盐一步炼铅实验研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(4):76-79.

(上接第72页)

- [2] 王龙, 刘新星, 谢建平. 非洲某氧化铜矿石浸出试验[J]. 金属矿山, 2016(6):69-72.
- [3] 吴爱祥, 胡凯建, 王贻明, 等. 含碳酸盐脉石氧化铜矿的酸浸动力学[J]. 工程科学学报, 2016(6):760-766.
- [4] 郑永兴, 文书明, 刘健, 等. 难处理氧化铜矿强化浸出的研究概况[J]. 矿产综合利用, 2011(2):33-36.
- [5] 刘小平, 刘炳贵. 氧化铜矿搅拌酸浸试验研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(6):51-52.
- [6] 张铁民, 方建军, 蒋天国, 等. 兰坪燕子洞含银氧化铜矿常温常压氨浸试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2014(1):26-29.
- [7] 戴艳萍. 氧化铜矿的化学处理研究[D]. 赣州:江西理工大学资源与环境工程学院, 2010.
- [8] 崔毅琦, 孟奇, 王飞旺, 等. 低品位高结合率氧化铜矿选冶联合试验[J]. 中南大学学报, 2016(8):2550-2555.
- [9] 姚高辉, 王贻明, 薛振林. 碱性氧化铜矿石表面形貌的浸蚀特征及机理[J]. 矿业工程, 2014(3):26-30.
- [10] 张风华, 宋宝旭. 复杂难选氧化铜矿高效利用工艺研究[J]. 矿冶工程, 2014(6):26-28.
- [11] 印万忠, 吴凯. 难选氧化铜矿选冶技术现状与展望[J]. 有色金属工程, 2013(6):66-70.
- [12] 邱廷省, 郑锡联, 冯金妮. 氧化铜矿石选矿技术研究进展[J]. 金属矿山, 2012(12):82-86.
- [13] 胡为柏. 浮选[M]. 北京:冶金工业出版社, 1983.
- 引用本文:** 段景文, 王振堂, 陈普, 等. 刚果(金)某高碳酸盐氧化铜矿酸浸前浮选抛尾试验研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(4):69-72.

(上接第75页)

位19.87%,其中磁铁矿比例为40.16%,磁铁矿单体解离度达97.00%。采用推荐流程,尾矿经过一次粗选即可获得品位68.96%、作业回收率39.40%的铁精矿。试验结果可为今后现场尾矿综合回收利用提供技术支持。

参考文献:

- [1] 廖佳, 李学智, 杨茂椿, 等. 云南某铁矿老尾矿选矿试验研究[J]. 中国矿业, 2014(6):130-134.
- [2] 曾永红, 沈和明, 李世燕. 四川省会东县满银沟铁矿尾矿的综合利用[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2011, 31(7):86.
- [3] 扈维明, 何刚, 张洪波. 太和钒钛磁铁矿再回收选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2013(6):50-53.
- [4] 张去非. 回收金岭铁矿尾矿中铁的试验研究[J]. 金属矿山, 2008, 38(10):149-152.
- [5] 王振刚, 刘明. 新疆帕尔岗铁矿尾矿铁矿资源回收利用研究[J]. 新疆钢铁, 2015(2):41-44.
- [6] 李兴平, 王永田, 代志伟, 等. 某赤铁矿尾矿再选试验[J]. 金属矿山, 2014, 32(11):161-163.
- [7] 黄茂福. 他达铁矿再选的应用研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(2):40-41.
- [8] 衣德强, 尤六亿, 范庆霞. 梅山铁矿尾矿综合利用研究[J]. 矿冶工程, 2006, 26(2):45-47.
- [9] 康文, 何淑琼, 许发新. 泸沽铁矿尾矿资源综合利用的研究[J]. 采矿技术, 2010, 10(6):99-100.
- 引用本文:** 刘秀云, 刘润清, 赖祥生. 某铁矿尾矿资源化利用试验研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(4):73-75.