

艾萨炉直接炼铅的生产实践与讨论

云南驰宏锌锗股份有限公司曲靖分公司铅厂 代龙果

摘要: 本文简要介绍了驰宏公司艾萨炉炼铅的先进生产工艺,讨论了富氧顶吹炼铅中的物理模型及物理现象,有针对性地研究了烤铅渣及煤粒在高温熔池中的物理化学行为,分析了物料耗氧量的影响因素及温度对艾萨炉直接炼铅的影响。最后,针对目前的艾萨炉炼铅生产工艺提出几点建议。

关键词: 艾萨炉; 直接炼铅; 富氧顶吹; 熔池熔炼

1 前言

在传统炼铅法的烧结—鼓风炉流程中,存在许多难以克服的弊端。随着能源、环境污染控制以及生产效率和生产成本对冶炼过程的要求越来越严格,传统炼铅法受到多方面的严峻挑战。为充分利用硫化铅精矿粒子的化学活性和氧化热,减少对环境的污染,提高资源利用率,降低生产成本。云南冶金集团引进开发具有自主知识产权的富氧顶吹熔炼技术,该技术具有节能环保效果好、原料适应性强、产能提升潜力大等优点。

云南驰宏公司富氧顶吹熔炼炉于2005年6月点火投料开始试生产,到2005年12月基本打通了流程,生产趋于稳定。目前,富氧顶吹炼铅技术已经基本成熟,具有处理硫酸铅渣、硫化铅精矿、炼铅烟尘及氧化矿等多种物料的生产工艺。该技术体现了驰宏公司强大的技术研发运用能力以及对国家环保节能的积极响应与支持。

2 艾萨炉炼铅生产流程简述

艾萨炉生产粗铅是一个高度自动化的控制过程,从炉料的配料、上料、熔炼过程气氛和温度的控制以及设备运行状况的监控等作业主要都由艾萨炉主控室通过DCS系统完成控制。其生产控制与备料系统、余热利用系统、收尘系统、硫酸厂、制氧站高度关联,任何一方出现问题都会影响正常投料。艾萨炉炼铅工艺流程如图1所示。

该流程较传统炼铅工艺有以下优点:

(1) 对原料适应性强,不仅可以处理硫化铅精矿,还可以处理硫酸铅渣、烟尘返料、氧化铅矿。

(2) 采用富氧熔池熔炼,强化了冶金过程,充分利用硫化精矿放出大量热量,熔炼效率与热利用率均较高。

(3) 炉体密封好,漏风少,烟气量大为减少,提高烟气 SO_2 利用率,为硫酸生产提供条件。

(4) 余热发电, 热源回收再利用充分; 收尘系统收尘效果好, 尾气达标排放, 降低了对环境的污染。

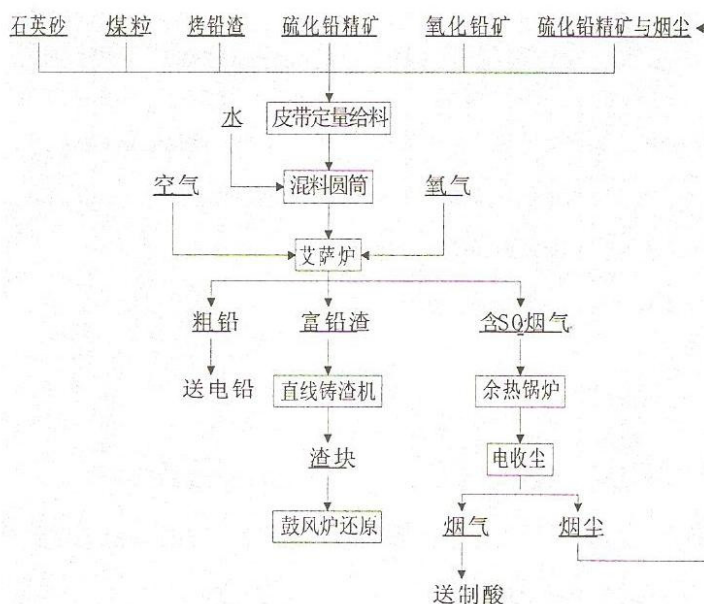


图1 艾萨炉炼铅工艺流程图

3 艾萨炉熔炼模型及物理现象

3.1 艾萨炉熔炼物理模型

根据熔池熔炼相关理论, 熔池熔炼是在气-液-固三相形成的卷流运动[1]中进行物理化学反应的过程。进入熔池的生料, 在高温熔池内发生氧化脱硫与造渣反应。喷枪喷入的空气和化学反应生成的气体对熔池起到强力搅拌的作用, 强化了冶金过程。

目前, 国内外公开报道研究艾萨炉炉内熔体行为的论文较少, 张波[2]等人通过冷态模拟实验研究, 提出引起体系内熔体流动的动力主要是气泡浮力, 而不是湍流的粘性力。并将熔池反应区域划分为四个区: 主要反应区, 燃料在此区域迅速燃烧, 硫化铅精矿发生剧烈氧化反应, 并放出大量的热; 次要反应区, 加入的炉料随熔体向炉壁方向流动, 炉料预热融化, 并同一起扩散的氧发生少量氧化反应; 循环流区, 炉料以及喷入气体中的少量气泡从上向下流动, 形成回流循环, 气泡中残留的氧与精矿和煤充分发生反应; 相对静止区, 富集粗铅, 有利于渣铅分离。

3.2 泡沫渣的形成与影响

(1) 泡沫渣的形成

在硫化铅精矿熔炼生产粗铅过程中, 熔池中的硫化物、煤粒与氧气反应生成大量的 SO_2 、 CO 和 CO_2 气体, 在炉内形成泡沫状熔体。如果熔渣粘度大, 生成的气泡在熔体中无法正常逸出, 泡沫渣便会逐渐积累长大, 很容易形成较为稳定的泡沫熔渣。

(2) 泡沫渣对艾萨炉熔炼的影响

泡沫渣的存在,对艾萨炉炼铅产生了巨大的影响。泡沫渣不仅会造成生产事故,而且严重影响了渣铅分离,导致熔渣排放困难。

4 物料熔炼分析

艾萨炉炼铅原料有硫酸铅渣、氧化铅精矿、硫化铅精矿和烟尘,以及石英石及煤。各种物料的性质不同,所发生的化学反应及作用也不同,这一点在熔炼过程中充分得到体现。由于硫酸铅渣与煤在艾萨炉熔炼过程中的特殊性,下面对硫酸铅渣与煤在熔炼过程中的行为进行分析。

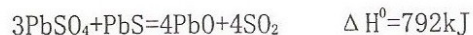
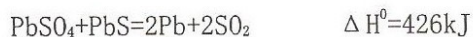
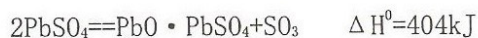
4.1 硫酸铅渣冶金过程

烟化炉处理炼铅炉渣与锌浸出渣,产出氧化锌粉,此类氧化锌粉含有害杂质F、Cl较多,成分复杂,一般要做单独浸出处理,所得浸出渣便是硫酸铅渣。

硫酸铅渣主要由硫酸盐组成,因此必须分析 PbSO_4 等硫酸盐的物理化学性质¹⁾。

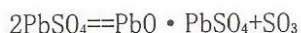
硫酸盐受热分解为金属氧化物和 SO_3 。 CaSO_4 在 800°C 到 1000°C 的情况下,很难分解完全。 ZnSO_4 的稳定性比硫酸铅小得多,故在此只对 PbSO_4 化学性质进行分析。

在艾萨炉熔炼过程中,硫酸盐(PbSO_4)在炉内发生的化学反应主要有:



以上三个化学反应均为吸热反应。同时,由于硫酸铅渣品位较低,带入杂质较多,在熔炼过程中必须吸收大量热量造渣。对艾萨炉正常熔炼造成不利影响。

硫酸铅渣中硫酸盐(PbSO_4)很难分解,为此研究硫酸铅分解反应的动力学。当温度高于 860°C 时, PbSO_4 的热分解开始反应为



当温度高于 960°C 时, PbSO_4 的发生分解反应,并伴随熔融现象,进一步升温 PbSO_4 便在液态下分解。

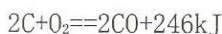
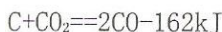
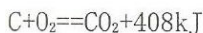
通过以上分析,要加速硫酸铅渣熔炼反应速度,可通过提高炉内熔池温度,使其提高到 1000°C 以上;也可通过加大熔池搅拌力度,增快硫酸铅渣生成气体的扩散速度。

4.2 煤的燃烧反应

在艾萨炉炼铅时,加入煤粒主要是为了补充热量,保证炉内化学反应顺利进行,同时提高渣的流动性,有利于渣铅分离及富铅渣顺利放出。

通过生产实践,认为添加了煤粒的物料进入炉内,主要存在与 O_2 的燃烧放热、还原 PbO 生成铅的化学反应。由于煤粒的燃烧、还原反应是非均相反应,反应完全需要很长时间,颗粒较大的煤粒在熔池内循环发生上述反应。根据微区化学环境的不同,表现出的化学现象也不相同。

煤的燃烧反应发生在主要反应区,该区域内氧气充足,可以直接燃烧放热,加热熔池。主要反应为:



在主要反应区未燃烧完的煤粒随着炉渣依次进入次要反应区、循环流区、相对静止区。在这几个区域内,由于氧气较少,在此主要发生炭还原 PbO 的反应。炭还原 PbO 生成 Pb , Pb 又被 O_2 氧化生成 PbO , 这一循环等于炭燃烧反应放热。。

煤粒在高温熔池中的反应为非均相反应,反应需要时间长,很容易随炉渣进入 3 区、4 区,并且在整个过程中,生成大量的气泡。气泡的存在,带动了煤粒在熔池中做循环运动,强化了传热传质。根据图 4,气泡的浮游现象带动硫化铅与粗铅共熔体,进入 1 区,促进粗铅液中 PbS 的氧化反应,同时,提高粗铅温度与质量。

煤粒在熔渣中穿透能力特强,很容易进入熔池下部,并反应产生大量气泡。一方面,对提高熔池下部温度,提高粗铅质量,加速熔池搅拌都是非常有利的。另一方面,在熔池下部产生大量的气泡,严重影响到渣铅分离与熔渣的顺利放出,所以在放铅放渣前,必须停止煤粒加入,这对艾萨炉炼铅是不利的。

5 空气系数

在艾萨炉熔炼控制过程中,空气系数的确定非常重要。它的大小,不仅关系到产出富铅渣品位的高低,而且关系到粗铅质量的好坏。同时,空气系数的确定也是艾萨炉操作控制中的难点。下面将对影响空气系数的因素进行分析。

5.1 硫化铅精矿

硫化铅精矿是艾萨炉生产粗铅的主要原料。其品位通常并不很稳定,品位高时,空气系数应当较低;而品位较低时,应相应调高空气系数。在生产当中,应当严格把好物料关,稳定物料品位,及时分析,并根据分析结果作出正确调整。

5.2 硫酸铅渣

上面已经全面分析了硫酸铅渣的性质。在高温状态下,它的化学反应并不消耗氧气,相反,由于 PbO 的生成,起到提供氧的作用。但是,硫酸铅渣品位较低,杂质较多,故应采用较高的

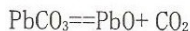
空气系数,以保证所产出的富铅渣成分稳定。

5.3 烟尘

艾萨炉生产中,通过在自产铅精矿中配入烟尘的方法处理鼓风机烟尘、艾萨炉烟尘。在烟尘中,铅主要以 $Pb_2(SO_4)_0$ 及 $PbSO_4$ 的形式存在,且烟尘品位在 55% 左右,高于富铅渣品位期望值。所以在大量加入烟尘时,应当相应地调低空气系数,达到降低富铅渣品位的目的。

5.4 氧化铅矿

氧化铅矿主要以白铅矿 ($PbCO_3$) 的形态存在。白铅矿在 700°C 时,分解压已达到 $2.9 \times 10^6 \text{Pa}$ 。在高温状态下,快速发生分解,化学反应为:



在反应过程中,吸收大量的热。通过化学反应可知,氧化铅矿在艾萨炉熔炼过程中,不消耗氧气,相反,由于其品位较高,生成大量的 PbO ,为熔炼过程提供大量的氧。所以在加入大量氧化铅矿的情况下,应当适当降低空气系数。

5.5 煤

煤燃烧需要大量的氧。在计算风量、氧量的过程中,为了保证进入炉内的煤粒能完全燃烧放热,煤燃烧时,部份多余的氧未被消耗。在这种情况下,每小时加入煤量越大,氧气富余量也越大。所以,在熔炼时应参考用煤量对空气系数作出相应调整。

5.6 油

柴油在艾萨炉熔炼中起着重要作用。在使用柴油时,由于喷枪的特殊结构,油嘴喷出的雾化油滴在喷枪口快速燃烧。在喷枪口附近,空气量大,温度高,柴油得到完全燃烧,消耗大量的氧气。同时,由于柴油燃烧激烈,造成气体快速膨胀破裂,熔渣局部温度过高,致使大量氧气未能进入熔池深部,氧气利用率降低。

6 温度对艾萨炉的影响

在火法冶金中,可以说生产的不是金属,而是炉渣。特别是艾萨炉生产粗铅过程中,高温炉渣的性质直接关系到粗铅的质量、数量。更重要的是它的性质直接关系到冶炼过程能否顺利完成,生产能否继续进行下去。炉渣的性质主要由渣型、渣温控制。原料成分相对难于控制,加上在操作控制中不确定因素太多。所以,在冶炼过程中,改变炉渣物理化学性质的方法主要是通过提高炉渣温度实现。

7 结语

艾萨炉熔炼生产粗铅已经成功地用于驰宏公司。建成投产至今,艾萨炉工作人员克服了各种各样的难题,付出了勤劳的汗水。它的成功运行,显示了它强大的生命力。可以预言,它将

取代传统炼铅法成为直接炼铅的主流工艺之一。

然而,任何生产艺都有其不足之处,都需要不断地改进,才能在众多直接炼铅法中占有一席之地。作者对目前的艾萨法炼铅工艺有以下几点改进建议:

(1)改进“正常熔炼—调整排放”的操作控制模式。该操作模式造成了各项操作控制参数的波动,极大地影响了工艺总结与改进,严重影响设备使用寿命。

(2)加强对影响空气系数的因素研究,降低艾萨炉主控操作难度,稳定富铅渣品位、炉温等众多参数。

(3)操作控制应以稳定富铅渣品位为目标。目前,富铅渣品位波动较大,严重影响鼓风炉还原工艺控制,同时影响“艾萨炉氧化—鼓风炉还原—烟化炉吹炼”的经济性。

总之,艾萨炉炼铅属新工艺,在投产至今取得的成果是巨大的。在这个过程中,取得了很多新知识,新经验。在加强经验应用的过程中,我们不应该满足于眼前取得的成果,更应该积极努力,完善该生产工艺。

参考文献

[1] 蒋荣生.提高铅艾萨炉连续熔炼水平的探索和实践 [J]. 云南冶金, 2007, 2:36

[2] 张波, 洪新, 陈朝轶, 施哲. 艾萨炉水模拟研究 [J]. 中国稀土学报, 2008, 8:26