

## 富氧底吹熔炼处理铅阳极泥的工艺革新与试验研究

杜新玲<sup>1</sup>, 王光忠<sup>2</sup>, 王红伟<sup>1</sup>

(1. 济源职业技术学院, 河南 济源 459000; 2. 河南豫光金铅股份有限公司, 河南 济源 459000)

**摘要:** 传统的阳极泥熔炼存在物料占用多, 生产周期长, 生产成本低、产能低等问题。根据富氧底吹强化熔炼提高系统处理能力、满足生产要求的思路, 对富氧强化引起的渣线侵蚀问题进行了试验研究。通过在渣中配入一定量的PbO替代侵蚀性强的纯碱与萤石, 取得了良好效果。研究了氧化铅配入量、熔炼时间、熔化温度、焦丁的配入及其反应温度、氧气参与等条件对还原熔炼的影响。

**关键词:** 冶金技术; 铅阳极泥; 富氧底吹; 渣线侵蚀; 氧化铅

**中图分类号:** TF831, TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)02-0028-06

### Technological Innovation and Experimental Study on the Treatment of Lead Anode Mud with Oxygen Bottom Blowing Melting

DU Xinling<sup>1</sup>, WANG Guangzhong<sup>2</sup>, WANG Hongwei<sup>1</sup>

(1. Jiyuan Vocational and Technical College, Jiyuan 459000, Henan, China;

2. Henan Yuguang Gold and Lead Co. Ltd., Jiyuan 459000, Henan, China)

**Abstract:** The traditional anode mud smelting process has some disadvantages, such as long production period, high production cost and low productivity. Because the oxygen bottom blowing melting process can improve the treatment capacity of the system and meet the production requirement, the problem of the slag line erosion caused by oxygen enrichment was investigated. Lead oxide was added in the slag instead of soda and fluorite with strong corrosion and a good effect was gained. The influences of lead oxide and the amount, melting time, melting temperature, coke nut amount and its reaction temperature and the oxygen inlet on the reduction-smelting were studied.

**Key words:** metallurgical technology; anode mud; oxygen enriched bottom blowing; slag line erosion; lead oxide

铅阳极泥是铅电解精炼过程中产出的一种副产品, 其中含有贵金属金、银等。在我国, 铅阳极泥是生产银的主要原料, 从中产出的银占全国银产量的90%以上<sup>[1-2]</sup>。因此, 研究从铅阳极泥中有效回收银具有重要意义。在综合回收、循环经济等冶金理念的指导下, 尽可能快地从阳极泥中回收银, 提高银的综合回收率, 减少中间占用成为生产企业追求的目标。

我国阳极泥熔炼多采用传统工艺, 即让铅阳极

泥在空气中自然堆存、氧化, 铅阳极泥中的水分逐步被蒸发, 铅锑铋等金属大部分被氧化成氧化态, 然后配入焦丁和纯碱、萤石等熔剂, 加入贵铅炉进行还原熔炼, 获得贵铅; 再将贵铅加入分银炉中进行氧化精炼, 脱除大部分杂质, 生成金银总量在97%以上的金银合金; 金银合金送银电解得到电银粉, 经铸锭得成品银锭; 而电解所得的二次黑金粉用萃取或精炼的方法得到纯金。铅阳极泥传统熔炼工艺流程如图1所示。

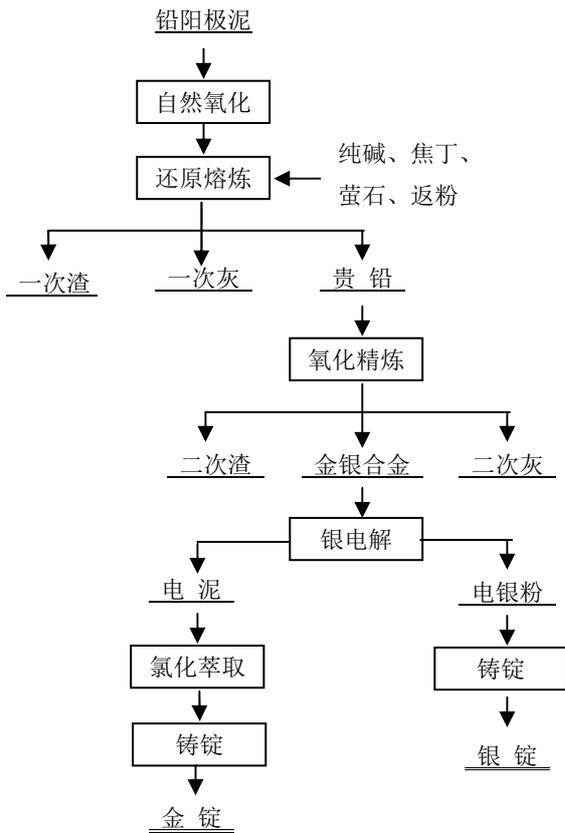


图 1 铅阳极泥传统熔炼工艺流程

Fig.1 The traditional melting process of lead anode slime

在传统工艺里，熔炼阳极泥采用的贵铅炉是一个转炉，阳极泥需经过 7~10 天的堆存氧化，物料占用多，生产周期长，生产成本低，产能小。河南豫光金铅现已具备 40 万吨/年的电铅产能，按 1.7%~2.0%左右的阳极泥产率，年产阳极泥达到 6500~8000 吨，原系统  $\phi 2540 \times 4460$  mm 的转炉，月处理阳极泥 400 吨，各种返渣、返料 100 吨，炉能力明显不足<sup>[3]</sup>。故在新扩建项目中，采用富氧底吹熔炼对转炉进行了改造，仍采用相同规格的炉子，通过富氧等冶金过程强化，提升处理能力，达到增产节能的目的。本文主要对项目试产过程中出现问题及其措施进行了分析，并通过试验研究，确定合适的冶炼渣型，延长炉体的使用寿命。

## 1 方案设计

### 1.1 试产过程中的主要难题

炉体渣线寿命短。在过去多年的生产实践中，传统的配料渣型腐蚀性很强，一般新砌炉体 60 天左右需要修补渣线 1 次，厚达 300 mm 的半再结合型

铬镁砖，经过 60 天左右的使用，渣线部位腐蚀冲刷下 200~250 mm。

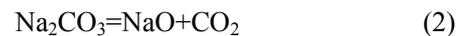
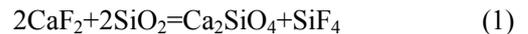
传统的配料渣型对炉体的腐蚀冲刷速度很快，如果 60 天左右修补一次的频率尚可让工业化生产接受，但用氧气底吹工艺后，由于炉内气氛的变化，更重要的是底吹气体对熔体的激烈搅翻，象波浪一样不停地冲刷渣线，渣线腐蚀加剧，耐火材料砌体的寿命就严重影响了正常生产的进行。在试验阶段，330 mm 的渣线寿命仅 20 天。这样，庞大的炉窑平均每个月要停 10 天左右检修，氧气底吹工艺的优势反而变为劣势，生产中产出大量的废炉砖，导致金银直收率降低，耐火材料成本、燃料成本、电力成本、工人工资等大幅上升，物料占用激增。

### 1.2 原因分析与验证

分析氧气底吹工艺导致渣线寿命迅速缩短的原因主要有以下几点：① 氧化渣流动性好，在氧气底吹的作用下对渣线的冲刷更加明显；② 传统配料所产的碱性渣对铬镁砖腐蚀性强；③ 局部炉温偏高。

炉渣的主要成分是  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ 。Si 在有色冶炼的熔融炉渣中主要以  $\text{SiO}_2$  的形式存在，随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加，促使熔渣中硅酸盐网状结构的形成，从而增加大颗粒、高熔点分子的生成，导致渣粘度上升<sup>[4-5]</sup>。

萤石的主要作用是通过其与  $\text{SiO}_2$  的反应，破坏  $\text{SiO}_2$  的大分子结构，从而降低了  $\text{SiO}_2$  的熔点。 $\text{SiO}_2$  进而与纯碱反应，形成低熔点的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ，实现造渣。反应如下：



但是，采用传统配料方案，纯碱和萤石对炉砖侵蚀现象严重，从而降低了渣线部位的寿命。

耐火材料厂家也对炉砖进行了试验：在镁铬砖上钻孔，然后配入纯碱、萤石，将炉砖加热到 1200 °C，3 h 后取出，发现炉砖钻孔部位侵蚀严重。由此可得出，传统配料中的纯碱和萤石对此种材质的砖侵蚀严重。

### 1.3 研究思路与措施

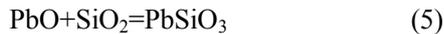
针对上述原因，我们采取了以下的应对措施：

① 改变配料模式，调整渣的粘度和减弱渣对渣线砖的腐蚀；② 控制适当的炉温。

炉温的控制好解决，但在一定温度范围内该因素影响也不明显，所以最关键的问题是要改进配料模式，调整渣的粘度到合适的程度，既不影响渣的

金银指标, 又不造成炉温的大幅上升, 更不会因为新的配料辅材而导致成本增加, 本着这样的工作思路, 我们确定了研究方向。

在铅系统中通过氧化铅与  $\text{SiO}_2$  的作用, 生成与  $\text{PbO}$  熔点相近的  $\text{PbSiO}_3$ , 从而降低炉渣的粘度, 该作用和纯碱的造渣相似, 反应如下:



控制还原熔炼过程中氧化还原气氛, 使  $\text{PbO}$  与  $\text{SiO}_2$  造渣, 其他  $\text{Sb}$ 、 $\text{As}$  杂质大部分以低价氧化物的形式进入烟灰中, 小部分溶解在一次渣中, 其余呈单质形式存在。通过控制炉渣中  $\text{Pb}$  含量来调整炉渣的粘度, 从而实现贱金属与贵金属的分离。所以, 理论上能够找到一种造渣剂, 替代纯碱, 来源有保证, 价位适可。

为了验证新配料理论, 我们进行了阳极泥还原熔炼渣型实验研究, 通过对阳极泥补充氧化铅, 找出阳极泥还原熔炼的合适渣型。

## 2 工艺试验及结果讨论

### 2.1 物料准备

采用铅系统产出的阳极泥作为原料, 随机抽取, 共取了 3 批, 混合均匀后, 分析其中的组分, 如表 1 所示。

表 1 铅阳极泥成分

Tab.1 The composition of lead anode slime

成分	Sb%	Bi/%	Pb/%	Cu/%	As/%	Au/(g/t)	Ag/(kg/t)
含量	38.6	5.08	13.07	2.62	12.33	143.6	68.766

黄丹粉, 工业级,  $\text{PbO} > 90\%$ ; 焦丁, 工业级, 粒度  $< 5 \text{ mm}$ 。

加入适量黄丹粉, 可以有效降低渣的粘度, 从而降低渣夹带金银的能力, 降低渣中金银指标, 并能促使砷锑等易挥发杂质进入烟灰, 提高金银的富集比。加入焦丁, 可使部分氧化铅还原成铅, 并捕集贵金属形成贵铅, 有效降低了渣中金银含量。

每次试验取用阳极泥 300 g, 渣率约为 60%~70%, 渣主要成分为  $\text{PbO-SiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-As}_2\text{O}_3$ 。灰率约为 20%, 贵铅产率约为 30%。本试验主要考查渣中金银含量及渣线的腐蚀情况。

### 2.2 试验方法和设备

#### 2.2.1 试验方法

将物料盛在坩埚中, 用电炉加热装置进行加热熔化。冶炼反应结束后, 进行渣铅分离、称重、取样、化验、分析。

试验中渣铅分离方式为: 冶炼结束后, 将熔体倒入事先准备好的铅模中冷却, 由于贵铅(贵金属与铅的熔体)的密度比氧化渣的密度大, 且贵铅和氧化渣互不相溶, 贵铅沉积到底部, 渣富集在上部, 待完全冷却后可通过敲打的方式, 将其分离。

#### 2.2.2 试验设备及型号

粘土坩埚尺寸: 口径 100 mm, 高度 150 mm。加热装置: 加热方式为电炉, 型号: SX2-8-10, 功率: 8 kW。可设置温度自动加热, 在加热密闭室内有抽风除尘装置。

## 2.3 试验结果与讨论

### 2.3.1 氧化铅配入量对熔炼过程影响

物料准备及试验条件: 烘干的阳极泥, 氧化铅, 控制炉温  $1050^\circ\text{C}$ 。通过调整氧化铅配比, 考察熔炼产物的产率及渣指标变化。阳极泥熔化后保温 1 h, 取出坩埚进行渣铅分离, 然后称重、化验。试验结果见表 2、3。

表 2 氧化铅配入量对熔炼产物产率的影响

Tab.2 The effect of lead oxide amount on the melting products yield

序号	PbO /%	贵铅 产率/%	渣产率 /%(相对 阳极泥)	渣产率 /%(相对 物料)	烟灰产率 /%(相对 阳极泥)	烟灰产率 /%(相对 物料)
1	11.1	24.4	64.66	58.20	22.07	19.86
2	11.1	20.8	73.07	65.77	14.2	12.78
3	15.3	25.8	61.6	53.43	26.1	22.64
4	15.3	28.4	69.93	60.65	17.0	14.74
5	26.2	25.73	84.87	67.25	16.67	13.21
6	26.2	21.27	86.07	68.20	18.87	14.95

表 3 氧化铅配入量对渣成分的影响

Tab.3 The effect of lead oxide amount on slag composition

批号	PbO/%	Au/(g/t)	Ag/(kg/t)	Sb/%	Pb/%
1	11.1	2.0	1.46	30.29	26.93
2	11.1	0.2	1.73	33.20	27.85
3	15.3	0.2	0.87	23.95	26.55
4	15.3	0.2	1.04	22.34	28.17
5	26.2	0.2	1.19	27.36	34.78
6	26.2	0.2	1.50	27.70	34.66

由表 2、3 可知：随着 PbO 量比例的增大，① 贵铅产率变化无规律；② 渣产率基本呈上升趋势；③ 烟灰产率基本呈下降趋势，当氧化铅比例为 15.3% 烟灰产率相对最高；④ 渣中金银变化不大，但氧化铅比例为 15.3% 时渣含金银最低；⑤ 渣铅随配入氧化铅量增大基本呈增大趋势；⑥ 在氧化铅比例为 15.3% 时渣含锑相对最低。

熔炼时希望渣含金银越低越好，烟灰率高可使

砷锑等杂质尽可能挥发除去，根据上述结果，熔炼阳极泥时 PbO 配入量定为 15.3% 左右。

### 2.3.2 熔化时间对熔炼过程的影响

物料准备及试验条件：烘干的阳极泥，氧化铅配比 15.3%，控制炉温 1050℃，通过调整熔化时间，考察熔炼产物的产率及渣指标变化。阳极泥熔化时间分别为 0.5、1 h。阳极泥熔化后保温 1 h，试验结果见表 4、5。

表 4 熔化时间对熔炼产物产率的影响

Tab.4 The effect of smelting time on the melting products yield

批号	熔化时间/h	贵铅产率/%	渣产率/%		烟灰产率/%	
			相对阳极泥	相对物料	相对阳极泥	相对物料
1	0.5	24.55	70.6	61.23	13.77	11.94
2	0.5	22.79	73	63.31	15.97	13.85
3	1	25.8	61.6	53.43	26.1	22.64
4	1	28.4	69.93	60.65	17.0	14.74

表 5 熔化时间对渣指标的影响

Tab.5 The effect of smelting time on the roughing slag indexes

批号	熔化时间/h	Au/(g/t)	Ag/(kg/t)	Sb/%	Pb/%
1	0.5	0.2	1.15	30.33	28.86
2	0.5	0.2	1.67	34.17	29.96
3	1	0.2	0.87	23.95	26.55
4	1	0.2	1.04	22.34	27.17

由表 4、5 可知，随着熔化时间的增加，① 贵铅产率上升；② 渣产率下降；③ 烟灰产率上升；④ 渣中银、锑、铅均降低。结合实际生产要求，取熔炼时间为 1 h 为宜。

### 2.3.3 阳极泥熔化温度

物料准备及试验条件：烘干的阳极泥，熔炼 1 h。控制炉温分别为 600、700、800、850 和 1050℃，通过熔炼温度的调整，考察熔炼产物的产率变化。试验结果见表 6。

表 6 温度对阳极泥熔化情况的影响

Tab.6 The effect of temperature on the melting of anode slime

温度/℃	贵铅产率/%	渣产率 (vs 阳极泥)/%	烟灰产率 (vs 阳极泥)/%	阳极泥熔化情况
1050	25.4	52.6	22.0	阳极泥完全熔化，渣铅完全分离
850	16.47	57.2	21.87	
800	25.2	57.53	17.27	
700	24.9	57.26	20.34	
600	-	-	-	阳极泥基本熔化，渣铅完全分离，但坩埚壁上有少量不熔物

由表 6 知：阳极泥熔化温度 > 600℃，在实验室中，只要温度达到 700℃ 以上，整个熔炼造渣反应即可正常进行，而实际生产中温度要求控制在 850℃ 以上。

### 2.3.4 阳极泥中焦丁反应温度

物料准备及试验条件：烘干的阳极泥，分成 6 批，3 批加入 15.3% PbO，其余不加 PbO，配入 2% 焦丁。通过调整熔炼温度，验证在不同试验条件下，

焦丁的反应情况。分别控制不同的温度, 熔炼 1 h 后取出坩埚, 观察表面焦丁反应情况。试验结果见表 7。由表 7 可知: 不论是否加入氧化铅, 当阳极

泥中焦丁反应温度 $\geq 950^{\circ}\text{C}$ , 有氧化铅的阳极泥烟灰产率高于未加氧化铅的。

表 7 温度对焦丁反应情况的影响

Tab.7 The effect of temperature on the reaction of coke nut

批号	温度 / $^{\circ}\text{C}$	PbO 比 例/%	贵铅产 率%	渣产率/%		烟灰产率/%		焦丁反应情况
				(相对阳极泥)	(相对物料)	(相对阳极泥)	(相对物料)	
1	850	0	20.87	63.4	62.44	17.27	17.07	渣表面部分焦丁未熔
2	850	15.3	28.07	107.6	-	-	-	渣表面部分焦丁未熔
3	900	15.3	38.93	75.6	59.9	13.2	10.45	渣表面部分焦丁未熔
4	950	0	37.2	73.07	57.90	17.47	9.23	焦丁反应完全
5	1050	15.3	34.4	50.2	39.88	45	34.18	焦丁反应完全
6	1050	0	39.4	34.80	34.27	27.83	26.92	焦丁反应完全

### 2.3.5 熔炼时间对烟灰产率的影响

物料准备及试验条件: 烘干的阳极泥, 配入 15.3% 的氧化铅。通过调整熔炼时间, 考察烟灰产率变化。控制温度为  $1050^{\circ}\text{C}$ , 分别熔炼 0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5 h, 重复 3 次记录平均烟灰产率。试验结果见图 2。

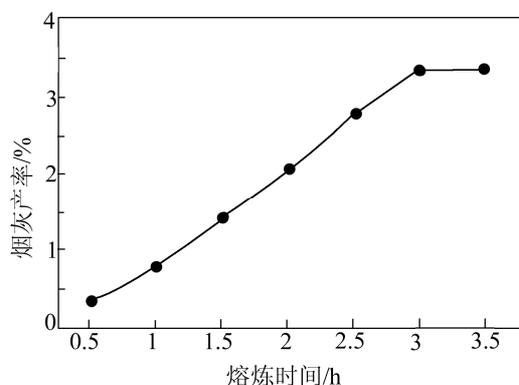


图 2 熔炼时间对烟灰产率的影响

Fig.2 The effect of smelting time on the production rates of soot

由图 2 可知: 随着熔化时间的延长, 有一个相对平稳增加的时段, 挥发量并没有增加, 说明铅、铋、砷的挥发率达到一定程度后, 不再挥发。

### 2.3.6 氧气参与情况下挥发量变化

将阳极泥烘干, 配入 15.3% 氧化铅。控制温度

为  $1050^{\circ}\text{C}$ , 分别熔炼 0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5 h, 重复 3 次, 记录平均烟灰产率。作为对比, 考察了熔炼过程中通入氧气与不通入氧气的差别。结果如图 3 所示。

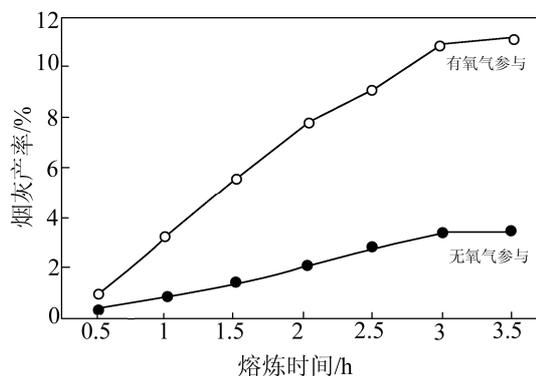


图 3 通入氧气对烟灰率的影响

Fig.3 The effect of oxygen inlet on the production rates of soot

由图 3 可知: 在氧气参与情况下, 随着熔化时间的延长, 挥发量和反应时间成正比, 达到一定量后, 也有一个相对平稳时段, 基本不再挥发。但是与不通氧气的情况相比, 其挥发量大大增加。

### 2.3.7 焦丁还原一次渣实验

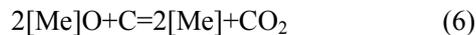
将一次渣取样后, 加入不同量(焦率)的焦丁, 控制温度在  $1050^{\circ}\text{C}$ , 熔化后反应 20 min, 取出坩埚, 所得各项指标列于表 8。

表8 焦丁还原试验结果

Tab.8 The experimental results of coke nut reduction

批号	焦率/%	贵铅产率/%	渣产率/%	还原前渣指标/(g/t)		还原后渣指标/(g/t)		渣粘度
				Au	Ag	Au	Ag	
1	1.11	6.67	86.01	0.2	1.99	0.2	0.96	不粘
2	1.28	7.1	85.54	0.2	2.28	0.2	1.06	不粘
3	1.63	9.62	81.85	0.2	2.16	0.2	1.35	粘

由表8可以看出,在渣中加焦丁,可有效降低渣中金银含量。这是因为焦丁与渣中金属反应,将氧化物还原成铅锑合金,并团聚成颗粒,捕集渣中的金银,沉降后与渣分离,降低了渣中指标。其反应原理为:



但当焦丁加入量过多时,会造成渣粘。主要原因是焦丁过量还原了渣中铅锑等金属,造成渣中低熔点物质减少,渣粘度增加。一般控制焦丁量不超过1.2%。

### 3 结论

对富氧底吹熔炼处理铅阳极泥的工艺革新与试验的研究表明:

(1) 改用新配方料后渣线的腐蚀情况明显好转,渣线寿命从原来的不足1个月延长至3个月左右。

(2) 在只配入氧化铅,不配入纯碱和萤石的情况下,也可以对阳极泥进行熔炼,渣指标稳定,过程可控。

(3) 极泥熔化温度大于等于700℃,焦丁反应温度大于等于950℃,温度应控制在大于950℃,生产实践中应控制在1000~1100℃。

(4) 随着时间的增加,铅阳极泥挥发率逐渐升高,但达到一定量后变化率就很小,在连续上料的铅阳极泥处理模式中,应保证最后加入的阳极泥的熔化时间即可(1h左右)。

(5) 放渣前加焦丁可有效降低渣中的金银。

(6) 烟灰产率随着空气进入量的增加而升高,

但达到一定程度后,烟灰产率基本不变。在连续进料过程中,补充一定量氧气,有助于提高烟灰产率。

(7) 一般控制焦丁量不超过1.2%,在0.5%~1%为宜。

### 参考文献:

- [1] 关通. 从铅阳极泥中回收银[J]. 湿法冶金, 2001, 20(4): 179-181.  
Guan T. Recovery of silver from lead anode slime[J]. Hydrometallurgy of China, 2001, 20(4): 179-181.
- [2] 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 400.
- [3] 王光忠, 陈海军. 铅阳极泥富氧底吹熔炼实践[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(1): 37-39.  
Wang G, Chen H. Practice on smelting of lead anodic slime with oxygen bottom blowing technique[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2012, 28(1): 37-39.
- [4] 于仁波, 张祖贤, 毛裕文. CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> 五元电渣渣系粘度的研究[J]. 钢铁研究学报, 1989, 1(2): 9-14.  
Yu R, Zhang Z, Mao Y. Study on viscosity of CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> slags for ESR process[J]. Journal of Iron and Steel Research, 1989, 1(2): 9-14.
- [5] 焦志远, 张波, 乔进峰, 等. CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO 五元渣系黏度的试验研究[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(6): 29-34.  
Jiao Z, Zhang B, Qiao J, et al. Experimental study on the viscosity of CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO slag[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2013, 25(6): 29-34.