

艾萨熔炼技术用于铅回收

*Bill Errington¹, Peter Hawkins², Andrew Lim³

*¹Xstrata Technology
Level 4, 307 Queen Street
Brisbane, Australia 4000*

(*联系作者:berrington@xstratatech.com)

*²Xstrata Zinc,
Botany Road
Northfleet,
Kent, UK.*

*³Metal Reclamation (Industries) SDN, BHD,
Pulau Indah Industrial Park
West Port
Selangor, Malaysia.*

摘要

作为矿铜冶炼和矿铅冶炼，艾萨熔炼技术是一种完善的，并在全球知名的技术。但用于废电池铅再生鲜为人知了。目前，已有两台艾萨炉冶炼厂用于废电池铅再生，生产出低铋软铅和铅铋渣，铅铋渣可生产出铅铋合金和低铅硅酸盐。脱硫可通过石灰洗涤器或在熔炼前铅胶泥（电极糊）脱硫。这两个工厂的这些经验，正在运用推广到更加大型（每年 30 万吨以上规模）的冶炼厂。

介绍

艾萨熔炼技术是目前成熟的矿铜冶炼技术之一[1]。现有 7 家艾萨熔炼厂在生产，另有 3 家熔炼厂在建设中。其中 3 家冶炼厂每家都可处理 100 万吨以上的铜精矿，目前已证实的最大处理量高达每年 140 万吨的铜精矿。

艾萨熔炼技术同时也广泛用于矿铅的冶炼，一台 8 万吨的铅冶炼厂[2]已经生产，另有两台在建设中。而且，艾萨熔炼技术是德国吕嫩凯撒铜再生系统（KRS）和比利时霍博肯优美科铜及贵重金属厂[3]的关键技术。

但是，艾萨熔炼技术用于铅电池的回收就鲜为人知了。本论文将讨论该技术的发展，英国布里坦尼娅精炼厂和马来西亚金属回收工业公司的运行情况以及应用到大型（>年产 30 万吨）再生铅厂的可能性。

铅回收工艺的发展

再生铅冶炼厂的原料主要是汽车和工业用铅酸蓄电池，其中亚洲的助动车电池成为快速增长的原料组成。通常，电池在进一步处理前会先进行破碎和分离。表 1 显示仅靠分离无法完全区分的铅酸蓄电池的主要成分。

表 1 – 铅酸蓄电池的成分

成分	电池金属极板	电池铅胶泥	电池隔板	电池外盒	电解质，酸
成分	Pb,Sb,Cas,Sn	PbO ₂ , PbSO ₄	聚丙烯 玻璃纤维	聚丙烯	硫酸，水
重量比%	25-29%	35-55%	3.5%-8%	5-8%	11-28%

艾萨再生铅工艺发展主要集中在设计最有效的工艺来处理电池铅胶泥和 电池铅合金极板。在澳大利亚的芒特艾萨采用 250kg 的艾萨试验炉进行了试验。该工艺，后来申请了专利，为单个炉子，低温，直接熔炼，从电池铅胶泥直接产出相对较纯（<0.05%Sb）的软铅，使用高铅渣作为反应剂。在铅胶泥中的杂质如锑和硅会逐渐在渣中积累。当渣中杂质达到一定量的时候，就排放渣，进行进一步处理，生产出铅锑合金。高铅渣的熔池又建立，继续生产软铅。

除了上述试验，在墨尔本的 CSIRO 进行了一系列的坩埚试验，取得了对该工艺金属分离和还原动力学[4]理论的进一步了解。

试验发现该工艺很容易控制，铅烟气几乎是封闭的，在相对小的炉子里可达到较高的处理量。试验的结果给了 MIM（现在的超达）足够的信心提供艾萨熔炼技术给其子公司，英国诺斯夫利特的布里坦尼娅精炼厂（BRM）。

布里坦尼娅铅回收厂

介绍

布里坦尼娅精炼厂的主要业务是精炼从澳大利亚芒特艾萨矿铅出来的铅。但同时，在同一厂区也有一个再生铅厂，直到 2004 年。在 1991 年前，精炼厂年产 1 万吨铅，采用短的回转炉。1991 年，该厂进行了改造，可年产 3 万吨铅及铅合金。该改造使得精炼厂可减少操作成本，提高铅回收率，减少铅损失，减少最终弃渣量。

选择的技术如下:-

- 电池的机械破碎，分离，采用 Engitec CX 工艺脱硫
- 艾萨熔炼炉熔炼铅胶泥和金属极板，生产出软铅和铅锑渣
- 使用现有的回转炉进行渣还原，生产出铅锑合金和最终渣

BRM 再生生产的工艺流程如图 1。

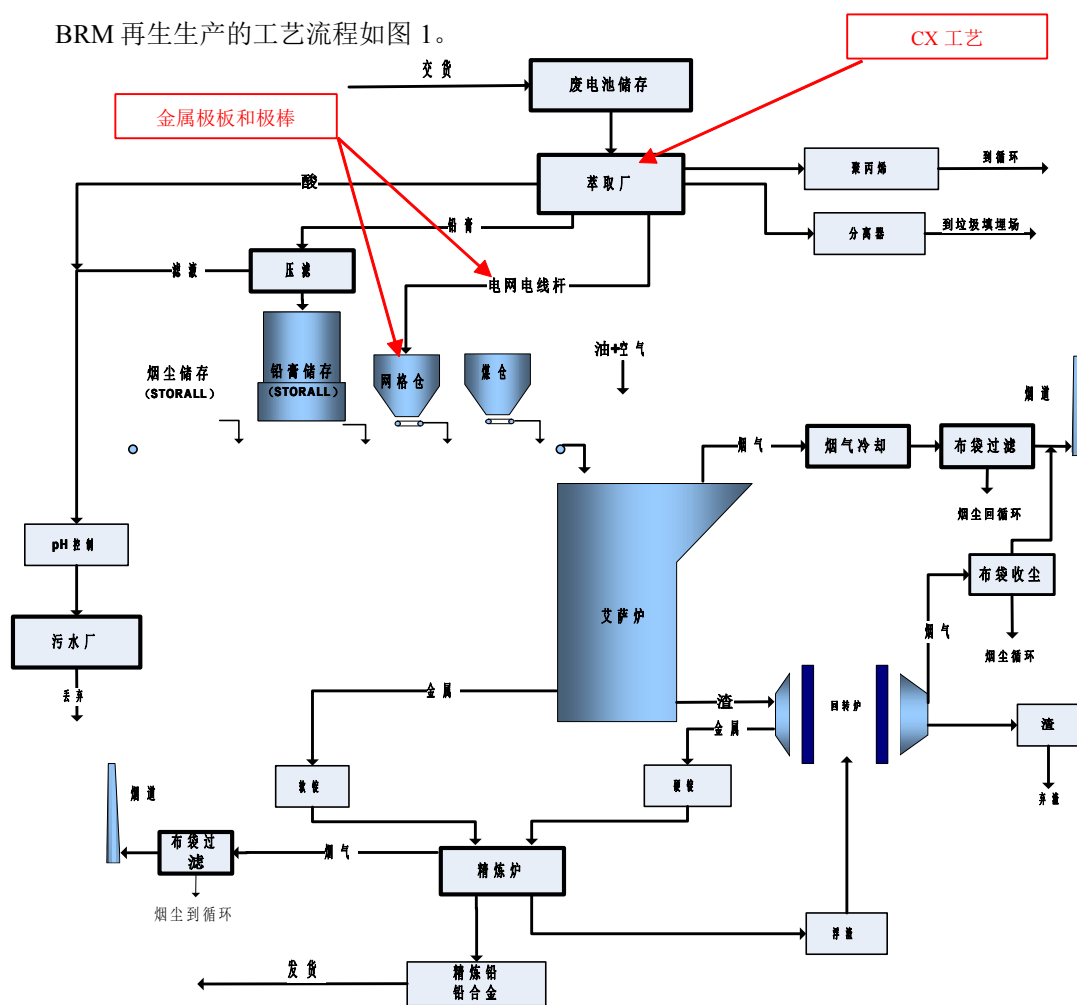


图 1 - 布里坦尼娅精炼厂回收流程图

电池破碎及分离

安吉泰可的 CX 工艺是用于破碎，处理整个的，无电解质漏液的汽车电池。在进入锤磨机前，从废电池的储存回收的酸在进入污水厂前先进行采集，过滤，中和。破碎的电池原料进行湿过筛，分离铅胶泥和金属极板和其他成分。铅胶泥的颗粒通过 0.6mm 的筛子，到一个浓缩池，然后分批运输到脱硫池。金属极板，电池盒和隔板材料送到两级液态沉降固液分离，每一种颗粒都分别收集。聚丙烯可出售，电池铅合金极板可在艾萨炉中熔炼或在回转炉中熔化。

铅胶泥脱硫

铅胶泥从浓缩池中抽到两个脱硫池中的一个。氢氧化钠溶液（50%）和铅胶泥混合反应生成氧化铅和硫酸钠溶液。氧化铅通过压滤回收，然后送到回转仓，通过螺旋输送机分离，并通过称重皮带按一定的加料量加到艾萨炉中。

艾萨炉的运行

BRM 的艾萨炉由垂直的，带耐火砖的圆柱体，内径大约为 1.8m，炉顶有进料口，喷枪口和烟口气口。软铅和高铈铅渣通过一个排放口排放，通过溜槽到一个可旋转的，倾动的中间包，把液铅排放到排放层下面轨道上的 3 个罐中的任一个。

为简化接下来的精炼工艺，铅胶泥和电池极板材料通常分离处理。在典型的铅胶泥处理中，先形成一个起始熔池。铅胶泥和作为还原剂的焦炭或煤在加入到炉子中。还原剂的计算是在不影响起始熔池体积的情况下，熔炼所有的铅胶泥到金属。大量的铈，硅，和其他少量的成分到渣中。铅胶泥中的铅减少并形成一种低铈（0.01- 0.1%）软铅熔池，并间断排放到包中，并以熔化状态运输到精炼炉中。炉子的温度大约为 810°C。

软铅连续生产直接到铅胶泥加到 150 吨左右，这时渣中铈很多，含氧化铅为 55-65%。尽管这种渣也能在同一个艾萨炉中还还原产出铅铈合金，但通过采用回转炉还原铅渣，艾萨炉的处理量可以最大化，这种双炉的工艺成为一种正常的运行。回转炉也可以处理精炼炉出来的浮渣。图 2 显示了工艺中铅的分布。

艾萨炉通常采用富氧。BRM 厂的设计能力为没有富氧下每小时 7.7 吨，但实际处理每小时 12 吨。电池极板材料熔炼在另一个阶段，处理量可达每小时 35 吨，生产出软铅（但含铈量比在铅胶泥周期高）。在富氧 30% 的情况下，处理量可以翻倍。

运行初期，产量受到原料运输困难和 CX 电池分离厂维修的影响而限制。随着运输系统的改进和 CX 厂的连续进展，艾萨厂在 1995 年达到设计能力，并且生产一直改善，直到 2004 年超达铝业决定退出再生铅业务。

该运行有很多值得肯定的地方，尽管氧化铅渣非常有侵蚀性，耐火砖寿命还是得到了显著的改善。只有在生产 6 万-7 万吨铅后才需要全部换砖，尽管在生产 2 万-2.2 万吨铅时需要局部换砖。当试车和对一些设备进行改进后，操作的容易性和工艺的稳健性得到了显示，保持了同样的铅产量下，但再生厂操作工人明显地减少了。两个储料仓（Mitchell 工程提供）由对于厂的顺利运行是很有帮助的，用

于分别加入控制量的铅胶泥和尘浆。采用使用再生油 200 替代喷枪用的馏分油和保温烧嘴使用天然气减少燃油成本。

再生运行的一个负面因素是在脱硫后，尽管使用 NaOH 作为添加剂，还是不能生产出低钠膏。在铅胶泥中残留钠（高达 1.5%）导致在艾萨炉中形成两种渣，一种为含氧化铅 55-85%氧化铅渣，另一种为含钠可高达 35%的低密度碳酸钠渣。尽管有困难，操作员还是学会了通过为钠渣引入一个单独的上面的排放口。碳酸钠间断排放，以确保对铅渣熔池和软铅熔炼工艺的控制。

可以通过增加对铅胶泥清洗和过滤环节来明显地减少铅胶泥中的钠，但可能会增加相应的成本及增加污水处理厂的投资。

进一步详细的 BRM 厂的描述可参阅 Ramus 和 Hawkins [5]的论文。

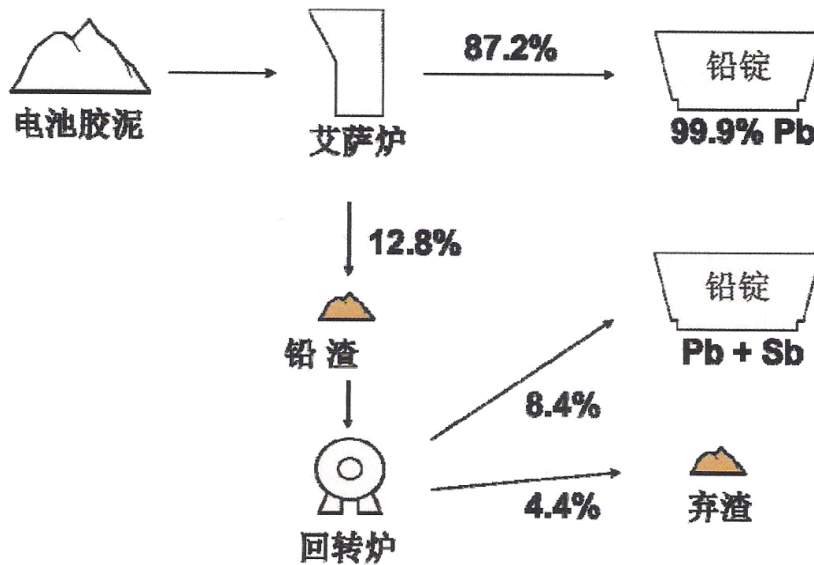


图 2 – 在 BRM 工艺中铅的分布

MRI 铅再生厂

介绍

金属回收（工业）公司（MRI）自1972起在马来西亚进行再生铅生产。1995年，基本采用的技术为短回转炉，每月生产大约1000吨的精炼铅及铅合金。很明显，这已无法满足长期市场的需要，另外一个长期的增加产能满足需要的规划付诸实施。所以MRI购买了在吉隆坡外的土地进行搬迁并扩大业务。MRI选择了艾萨熔炼技术作为最适合的技术，以满足未来环保对于硫排放及弃渣的要求。

工厂描述

MRI 设计为每年从 7 万吨以上的电池废料中，生产约 4 万吨的精炼铅及铅合金。电池在当地制造的能力为每小时 40 吨的电池破碎机中进行破碎分离。电池撕碎后的塑料经包装后出售，可用于回收。电池铅胶泥与返料烟尘混合，送到储存仓里，可按控制加到艾萨炉中。电池金属极板通过可变速的皮带加料。另有煤，浮渣，熔剂等的料仓按可控制的料量加到艾萨炉。

艾萨炉与BRM的炉子相似，但内径大约为2.5m。炉子产出的软铅间断排放到艾萨炉附近两个50吨的包中的其中一个。包中有一些冷铅用来对新加的铅进行淬火。冷却后铅被送到精炼炉。炉子产生的渣通过专用的渣口排放，采用保尔沃特搅动槽水淬系统进行水淬及脱水。

艾萨炉的烟气通过两段冷却，布袋过滤清洗，千代田烟气脱硫。在脱硫中，烟气吹到水中形成一个细气泡床，SO₂ 被吸收，被加入的空气氧化，并由地面石灰石浆液中和。产生的石膏通过皮带过滤脱水并出售。

艾萨熔炼运行的描述

艾萨炉设计为处理每年31000吨的电池膏和19000吨的电池铅金属合金极板，成分如表2。

表2 – MRI原料的成分

成分	铅胶泥	金属极板
Pb	74.1	92.0
Sb	0.30	1.8
Cu	0.018	0.047
Zn	0.008	< 0.001
As	0.057	0.12
Bi	0.016	0.023
Ca	<0.05	< 0.001
SiO ₂	1.0	1.5
Sn	0.0	0.12
S	6.5	0.69
Al	< 0.05	< 0.001

起初的工艺设计包含以下步骤：

- 熔化电池铅胶泥，形成初始熔池
- 熔炼混合的铅胶泥，铅金属极板及返料烟尘并加入煤，产生软铅

- 每隔几小时，间断排放软铅
- 大约10-12小时后，结束周期，排放并水淬大部分的含锑和其他杂质的高铅渣。这些渣堆放，以待将来处理。
- 重新建立熔池，重新开始熔炼。

起初的设计允许足够的时间来还原在炉期中堆积的渣。还原过程包括把渣在连续还原条件下加入炉子中，同时加入铁（铁屑，铁鳞片）和石灰熔剂，得到大约15-20%的渣含铅。当熔池达到一定的深度时，开始间断还原，还原到渣含铅<1%。

该工艺的铅分布图如图3所示。最终渣比回转炉作业明显减少，并通过了 TCLP 试验。目前，MRI 没有进一步处理该渣，所以就进行有控制处置。

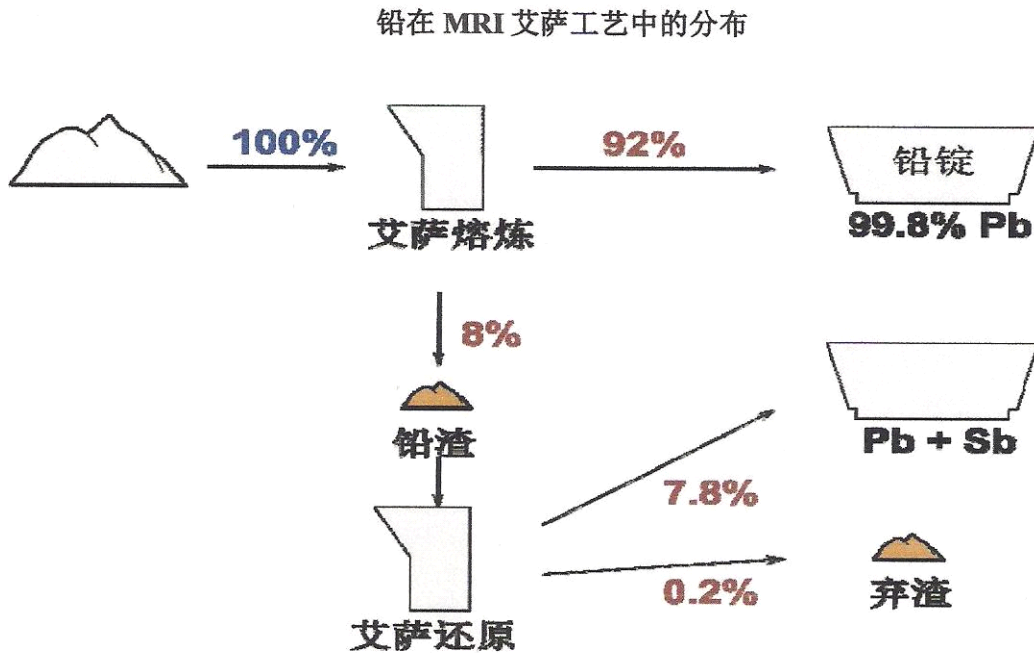


图3 - MRI 工艺的铅分布

自从2000年投产后，MRI进行了很多的改造和改进。他们现在发现在每一个熔炼周期结束时进行间断还原更经济，并可避免堆积和重新熔化高铅渣。

当市场条件使得其更经济时，MRI用艾萨炉用于矿铅冶炼（冶炼矿铅能力受到其喷淋洗涤塔能力的限制），显示了艾萨熔炼的灵活性。当熔炼矿铅时，MRI显示精矿可用于部分还原高铅渣，然后再加煤完成还原。

其他MRI所做的改造包括使用20吨/小时的氧气来增加产能。最近的一次改造成可使用天然气作为燃料，而不是燃油，极大地减少了成本。

总的来说，相比英国布里坦尼娅精炼厂，MRI显示了烟道气体洗涤比铅胶泥脱硫更具有优势。但是，这种优势取决于在工艺中产生的石膏有市场。目前，MRI生产的大部分石膏都卖给了水泥行业。

图4为MRI厂的照片。图5为MRI厂的工艺流程图。



图4 – MRI再生铅厂

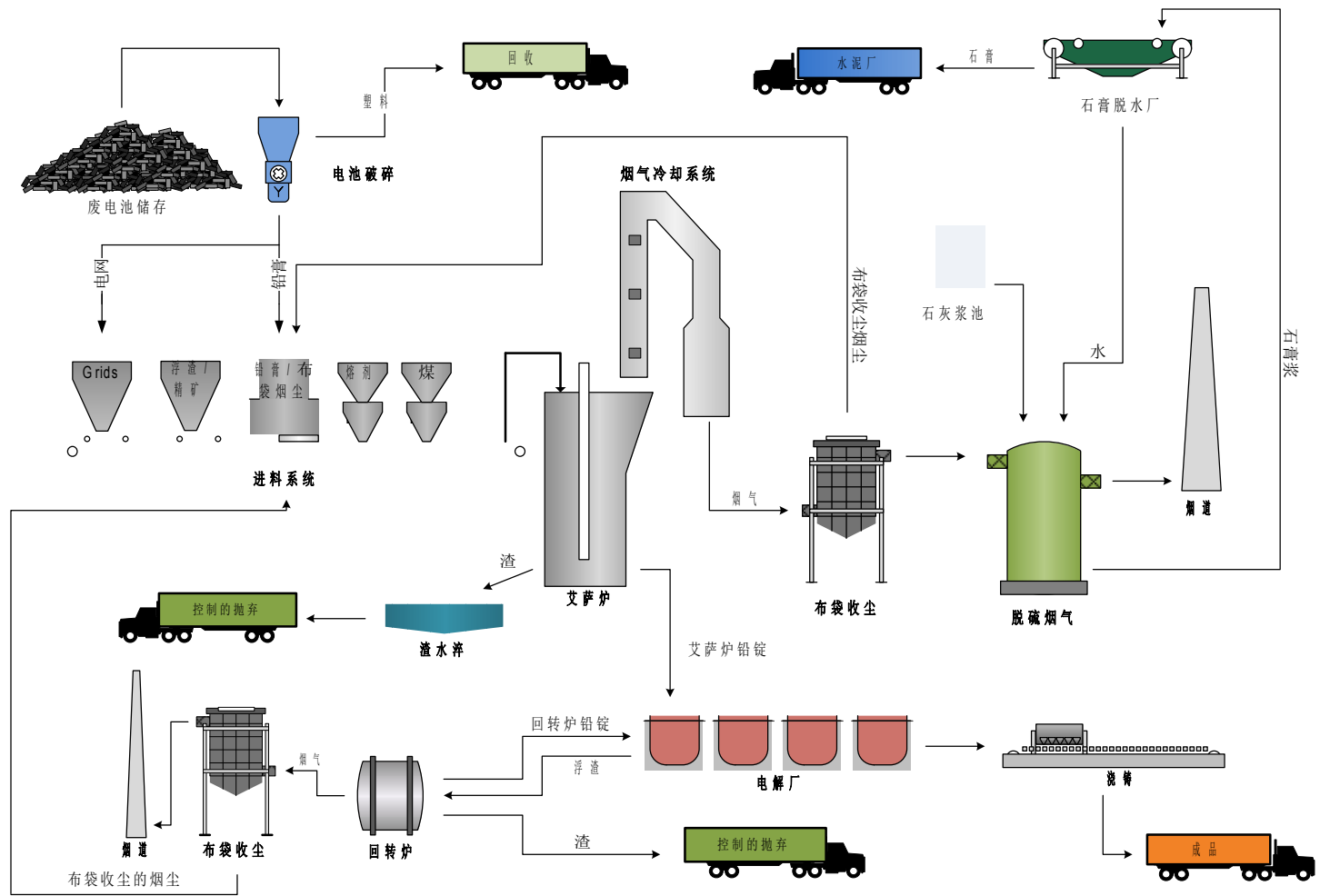


图 5 – 金属回收工业运行流程图

一个年产30万吨的再生铅厂

表3显示了目前一些艾萨炉的设计和运行参数的比较。可以看到运行参数变化很大，但相对较小的炉子满足了不同的工艺流程的需要。

表3 – 艾萨炉工艺参数比较

参数	再生铅	一次铅	一次铜
加料量	40,000-60,000	150,000-250,000	650,000-1,400,000
工艺风(%O ₂)	21-25%	25-40%	60-90%
喷枪流量(Nm ³ /hr)	5,000-9,000	15,000-25,000	20,000-70,000
炉子直径(m)	1.8-2.5	2.5-3.5	3.5-4.5
捕硫	铅胶泥脱硫或石灰洗涤	制酸厂	制酸厂

相比精矿的熔炼，再生铅熔炼的产能是比较小的。这反映了再生铅工艺的本质。尽管每年再生铅产量占铅总量的50%以上，较大的再生铅熔炼仅在北美和欧洲，最大的再生铅厂为Missouri的Doe Run Buick冶炼厂，年产14.5万吨。例如，在印度有240家注册的再生铅厂，在中国注册的大约有100家。另外，在大部分的发展中国家，大量的不受管制的非正式再生铅厂，与正规企业竞争。另有一个重要的因素是巴塞尔公约禁止包括电池在内的有害废料跨境运输。所以，中国，从来没有正式从其他国家进口过电池废料。

但是，如果我们放眼未来，可以预见更严格的环保要求和由此产生的更封闭的小型的企业，满足更多的再生铅工艺的需要。例如，中国的再生铅生产预计在2015年可翻番，达到年产200万吨[6]。在这种情况下，对有害物质排放更加严格，采用大型现代技术如艾萨熔炼技术的企业可能变得更为普遍。

图6 例举了艾萨熔炼炉可年产30万吨以上软铅的工艺流程，原料与表2相似。

该工艺的主要特征为：

- 富氧浓度为40%
- 连续生产软铅，含Sb 小于或等于0.2%.
- 低熔化温度的PbO-Sb₂O₃渣，所以熔池温度低(<850°C)
- 相对较小的炉子尺寸(内径3.0 – 3.5m)
- 烟气浓度中SO₂浓度相对较高，适合制酸

在工艺中产生的高铅渣，可堆放，定期在艾萨炉中处理，或者在熔化状态输送到第二个较小的艾萨炉（内径<2m），进行铅回收，并产生低铅弃渣和铅锑合金。

值得注意的是尽管软铅产量较大，但是这个厂相对于精矿冶炼厂还是较小的，喷枪流量只有精矿铜熔炼的五分之一，炉子体积要求只有大型铜厂的一半。

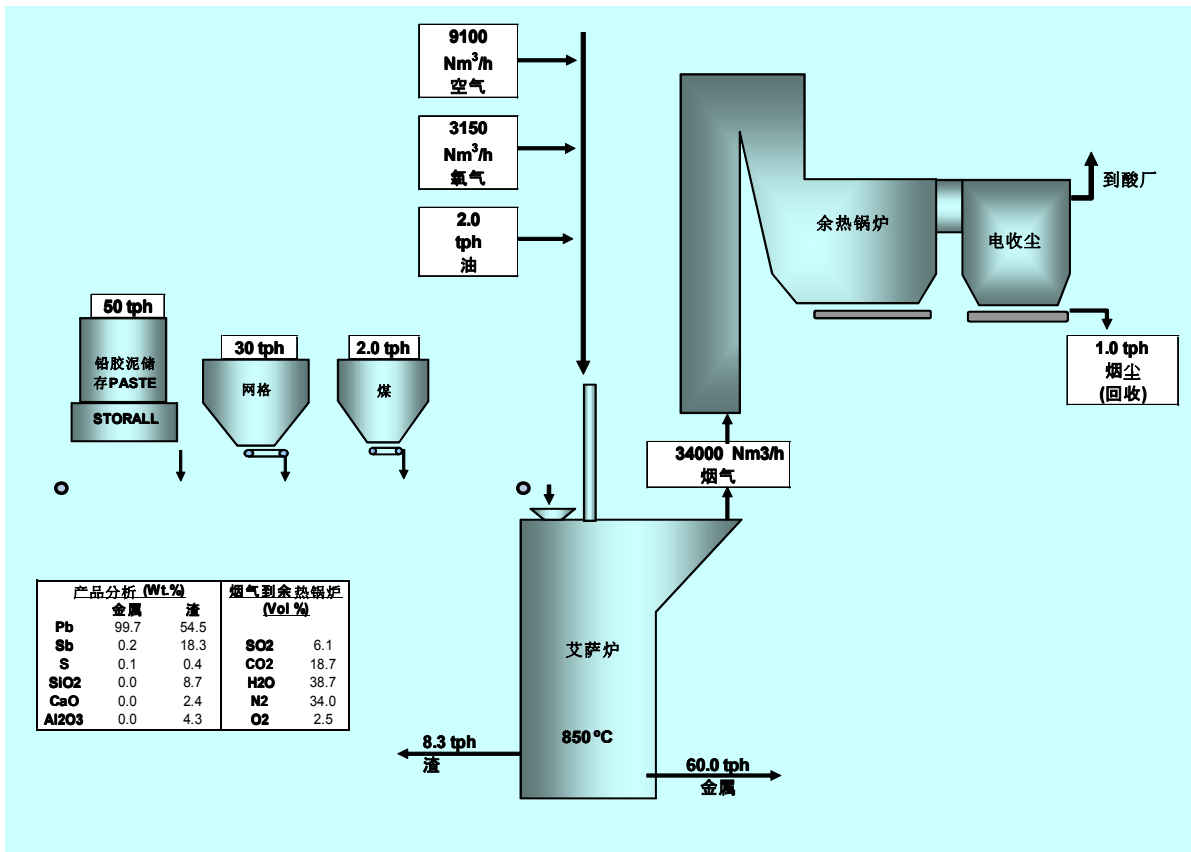


图6 - 年产30万吨的艾萨再生铅厂的工艺流程图

总之，艾萨熔炼技术应用于再生铅生产是非常积极肯定的，与传统回转炉工艺相比具有以下优点：

- 直接生产软铅和铅锑合金，给予混料的灵活性
- 可生产稳定性好（无浸出性重金属污染），硅酸基的低铅弃渣
- 良好的工艺卫生，因为炉子为封闭负压
- 单个炉子可满足未来任何可能需要的产能

参考资料

1. G. Alvear, P. Arthur and P. Partington, “Feasibility to Profitability with Copper ISASMELT™”, Proceedings of Copper 2010, Hamburg, Germany, June 2010, GDMB.
2. B. Errington, P. Arthur, J. Wang and Y. Dong, “The ISA-YMG Lead Smelting Process”, Proceedings of the International Symposium on Lead and Zinc Processing, Kyoto, Japan October 2005, T. Fujisawa et al., Eds., MMIJ, pp. 581-599.
3. F. Vanbellen and M. Chintinne, “The Precious Art of Metals Recycling”, Advanced Processing of Metals and Materials, F. Kongoli and R.G. Reddy, Eds., TMS, Warrendale, Pennsylvania, 2006, Vol. 1, 43-52.
4. S. Wright, S. Jahanshahi and W.J. Errington, “Reduction Kinetics of Slags produced from Recycling of Lead Batteries”, Pyrometallurgy for Complex Materials and Wastes, Melbourne June 1994, The Minerals, Metals and Materials Society, pp 121-132.
5. K. Ramus and P. Hawkins, “Lead/acid Battery Recycling and the new ISASMELT™ Process”, Journal of Power Sources, 42, (1993), pp 299-313.
6. C. Zhang and R. Zhang, “Current Status and Outlook on Chinese Secondary Lead Industry”, International Secondary Lead Conference, Macau, August/September 2009, Paper 1.3.