

# 硼酸盐在铅回收中的应用

## 有色金属冶金概述

### 溶解金属氧化物杂质

本应用文章讨论了金属（即黄铜、青铜、铜、铅和锌）的回收。既可以从废料中回收，也可以从初步冶炼操作后残留的熔渣中回收。为了产生与原料金属一样纯的产品，必须除去所有氧化物和外来杂质。硼酸盐在熔化过程中用作助熔剂，在相对较低的温度下与金属氧化物结合，将它们带到熔体表面成为熔渣，可以倒出或撇去。此时，除此之外的其他金属氧化物将被视为污染物。

### 防止空气氧化的覆盖剂

在熔化过程中，硼酸盐将保护金属免受熔炉氧化环境的影响。炉底附近的硼酸盐将最后熔化并浮到熔融金属的表面，从而溶解氧化物、二氧化硅（沙子）和其他非金属杂质。如果要在此阶段精炼金属，应在硼酸盐覆盖层下加入特殊添加剂或合金助熔剂。在浇注之前，通常可以轻松地从金属上撇去硼酸盐渣。如果熔渣太稀，可以通过添加少量沙子使其变稠。

### 硼酸盐作为覆盖剂的一般优势如下所述

- 对存在的金属氧化物和硅质材料有很高的溶解作用
- 形成流动性高的熔渣，对耐火材料的侵蚀很小
- 必要时易于使熔渣变稠并撇去
- 操作简单安全
- 不可燃，发烟趋势最小

金属的纯化是通过将硼酸盐添加到熔炉中加热，将废料或熔渣浮于表面的过程。通常，表面也覆盖有硼酸盐以提供熔融覆盖层，以防在加热期间发生氧化。底部的硼酸盐熔化，通过金属熔融或部分熔融上升的过程，从而溶解氧化物和外来杂质，将它们带到表面形成熔渣。此操作适用于化铁炉，而在反射炉中，硼酸盐与废料一起直接装入熔炉中。

### 冶炼操作

在冶炼有色金属废料时，建议使用 *Dehybor*<sup>®</sup>（零水硼砂）。首选无水形式，以避免在剧烈加热水合硼酸盐时发

生膨化和膨胀（可能会发生蒸汽爆炸）。无水硼酸盐会对大多数青铜、黄铜和类似合金形成极好的液体助熔剂，还用作清除剂，以溶解并带走经常污染有色金属废料的氧化物、污垢和沙子。

零水硼砂的添加量会随着熔炉的类型和要熔化金属的质量而改变，通常情况下 0.006% - 0.01% (w/w) 会使金属纯化并用作覆盖层。应使用充足的 *Dehybor*（零水硼砂）形成约 0.25 英寸厚的覆盖层。在装入金属之前，应将大约一半的硼酸盐分布在熔炉的底部。其余硼酸盐应均匀添加到金属上。

### 其他冶金应用

#### 镍

镍矿石通常含有大量的铁、硫化铜、硫化镍和硫化钠以及不同量的贵金属。矿石先进行冶炼，然后在碱性转炉中吹走铁。然后重新熔化剩余的物质，大部分硫化铜和硫化钠会形成上层，而仍被一些铁、贵金属和硫化铜污染的硫化镍仍在下层。两层分离，被污染的硫化镍层形成不纯的阳极。然后将这些阳极放在含有接近中性的硫酸镍溶液的电解槽中。

当电流通过电解质时，不纯的阳极缓慢溶解，纯镍沉积在阴极上。电解槽的特殊构造可以使阴极远离任何污染物，并可从不纯的电解质中回收污染物。

通过添加硼酸盐和其他化学物质来控制 pH 值，可以保持上述中性条件。用于控制 pH 值的硼酸盐包括 *Optibor*<sup>®</sup>（硼酸）、氧化硼（硼酐）和 *Dehybor*（零水硼砂）。

#### 铝

硼酸盐可用于电解铝的生产过程。通过氢氟酸和硼酸或氧化硼制成的低级氟硼酸 ( $HBF_4$ ) 用于制造冰晶石 ( $Na_3AlF_6$ )，以便进行电解铝的生产。电解铝抛光的 *Alcoa*<sup>®</sup> *Alzak* 工艺也需要氟硼酸。氟硼酸铵也可用作还原铝的助熔剂。硼是铝的晶粒细化剂和硬化剂。

# 技术介绍

## 硼酸盐在铅回收中的应用

它可以由  $KBF_4$  制备的铝硼中间合金的形式添加到坩埚熔体中，也可以氧化硼（硼酐）的形式直接添加到电炉中，在电炉中将氧化铝和  $B_2O_3$  还原为铝和元素 B。铝中存在硼可以改善外观并在轧制成薄板时减少撕裂。少量硼酸盐用于制备活性氧化铝催化剂。

在铝生产过程中，由于 Hall-Heroult 电解槽内衬中的碳、钠和氮之间发生反应，会形成氰化物。这导致废槽衬归类为危险废物。尝试通过密封电解槽来避免空气渗透以抑制氰化物的形成，已在最大程度上实现部分成功。另一方面，向槽衬中添加合适的反应物会很有成功的希望。在实验室测试中发现，通常条件下氧化硼可以抑制氰化钠的形成。

槽衬中产生的氰化物含量将降至仅几 ppm。

### 贵金属回收

五金精炼行业和分析实验室使用 *Dehybor* 作为助熔剂配方的一部分。助熔剂配方中的其他成分将根据与矿石相关的脉石是酸性、碱性还是还原性而改变。使用某种硼酸盐形式的主要原因是，它易于在足够低的温度下与金属氧化物污染物结合，以最大程度减少贵金属的损失并延长熔化设备的使用寿命。

### 铅回收

#### 简介

铅的二次生产从回收磨损、损坏或过时产品中的旧废料以及新废料开始。主要来源是铅酸蓄电池，但可能包括管道、薄板、电缆护套和其他含铅金属。

对于蓄电池，只能通过粉碎外壳来获得铅。这通常使用蓄电池粉碎机完成，除了粉碎外壳外，还可以分离出蓄电池的不同部件并将它们收集在料斗中。从而，糊剂（氧化物和硫酸盐）、板栅、隔板和粉碎的外壳都彼此分离。蓄电池酸液会被小心地排空、中和并处理。

外壳材料通过蓄电池粉碎机分成硬橡胶和聚丙烯部分，后者更为常见。硬橡胶部分可以被清洗并丢弃，也可以在冶炼过程中用作还原剂。

聚丙烯通过清洗和再加工操作制成优质的再生材料。鉴于蓄电池外壳材料颜色的多样性，通常将聚丙烯重新加工成黑色或其他深色。再生塑料的典型应用包括新蓄电池外壳、水箱、录像带盒或花盆。分类的材料将收集在隔间内，等待向冶炼炉中补料。

### 二次冶炼

高炉曾用于提供低级锑铅，它将在精炼炉或反射炉中软化。高锑渣将被收集起来，随后进行高炉作业并产生高锑块，以便混入所需组成的合金中。

目前，大多数公司使用燃油或燃气的旋转炉。可以调整装入量以生产出接近所需组成的铅，也可以采用可生产出粗软铅和粗锑铅的两阶段冶炼工序。在第一阶段，炉况保持为对锑进行氧化，但对铅保持中性，从而形成不溶于熔融铅的氧化锑。在第二阶段，炉况采取同时对铅和锑的还原氛围，将所有金属氧化物还原为金属并释放出一氧化碳和二氧化碳。

#### 第一阶段

装入蓄电池极板时使用极少的还原剂或不使用还原剂，数小时后粗软铅出炉，而锑渣以及氧化铅和硫酸铅将留在熔炉中。装入更多的极板并取出更多的软铅，直到为熔渣还原阶段积累了足量的熔渣。

#### 第二阶段

此时装入焦炭或无烟煤细粉和苏打粉，氧化铅和氧化锑以及硫酸铅将被还原，该循环结束。一些公司将硬橡胶蓄电池外壳用作共还原剂，因为它们的碳含量高且冶金焦炭的成本高。可以将适量的铁添加到装料中，以使硫酸盐还原产生的所有硫化物消耗光，防止任何含硫烟气离开熔炉。

与初次冶炼一样，会产生大量气体并携带大量粉尘。在离开熔炼炉时，使用风冷和/或水冷将气体从约 900°C 冷却至约 100°C。气体进入含有数百个编织布袋的集尘室。然后气体通过布袋，而粉尘留在表面上。通过切断特定布袋的气流，产生周期性地负背压。粉尘结块将破裂，粉尘缩小并落到集尘室的底部。粉尘被收集、聚结并送回到熔炼炉中。没有粉尘的气体从烟囱排出并进入大气。在处理一吨铅的过程中，以这种方式清洁需要至少 100 吨的空气。

### 二次精炼

完成冶炼后，将熔融的铅从冶炼炉中取出，可以铸成重达 1.5 至 2.5 吨的大块（称为铅锭）。将这些大块转移到精炼炉中，这些精炼炉是沉入精炼厂地板中的顶部装料炉。另外，在更现代的工厂中，可将熔融铅直接从冶炼炉泵送到精炼炉中，从而节省了重熔时间和能量。

# 技术介绍

## 硼酸盐在铅回收中的应用

在二次铅精炼过程中去除的主要杂质包括铜、锡、锑和砷。铜的去除方法与所述的原生铅去除方法类似。一些公司使用在较高温度下起作用的黄铁矿和硫，还可以去除存在的所有镍。其他元素通过改进的 Harris 方法去除。铋和银的含量往往比原生铅中铋和银的含量稍高，但很少被去除。

如果以干净金属形式（例如薄板或管道）提供废铅，可以在精炼锅内重熔，而不必进行冶炼。

废铅中的常见杂质包括铜、锡和锑，偶尔也可能存在锌、铁或砷。该材料通常被污垢和其他材料污染。使用前文所述的基本技术可去除这些杂质。冶炼回收铅时，铅冶炼炉的运行温度通常为 1100 至 1200°C。

### 助熔剂的典型成分

- 硼酸盐 (*Dehybor*, *Neobor*®, 和 *Optibor*)
- 碳酸盐 — 铅酸蓄电池的碳酸铅工艺
- 石灰
- 废铅和铅废物
- 苏打粉
- 二氧化硅和废铁
- 上述物质的组合

### 硼酸盐作为助熔剂的价值

- 对金属氧化物和硅质材料有很高的溶解作用，从而产生更纯的金属
- 由于液相线温度降低而形成流动性高的熔渣，从而可以提取更多铅，减少留在熔渣中的铅
- 必要时，易于根据金属化学使熔渣变稠并撇去
- 由于降低了熔炉熔点，因此可以减少能源费用
- 由于降低了硫酸铅从熔渣中浸出的作用，预计会改善冷却的固化程度更高的熔渣
- 轻松安全地处理无机硼酸盐化合物
- 不可燃，发烟趋势最小

### 硼酸盐的功能

$B_2O_3$  的作用将取决于熔渣的组成以及其与共晶的接近程度。在大多数情况下，它应降低液相线温度。

#### *Optibor* (硼酸)

硼酸在升温时会缓慢脱水，形成熔体；熔体在失去更多水分时会起泡。*Optibor* 的熔点始于 176°C (348.8°F)。关于以 5% 的速率添加硼酸 (2.8%  $B_2O_3$ ) 的影响，我们估计熔渣的熔点可能会降低 50 到 100°C。

通过  $B_2O_3$  对 PbO 熔点的影响判断，使用 10% 硼酸 (5.6%  $B_2O_3$ ) 预计会产生更显著的影响。

在铅冶炼过程中，通常将熔融的  $Na_2SO_4$  层与熔渣层分开。熔融的  $B_2O_3$  在熔融的  $Na_2SO_4$  中的溶解度非常低 (0.2 - 0.3%)；熔融的  $B_2O_3$  可与熔融的 PbO 完全混溶。预计大部分  $B_2O_3$  将在 PbO 熔渣层中，而极少量在熔融的  $Na_2SO_4$  层中。

#### *Neobor* 或 *Dehybor* (硼酸)

硼酸钠在升温时会缓慢脱水，形成熔体；若为 *Neobor*，熔体在失去更多水分时会起泡。*Neobor* 的熔点为 <200°C (392°F)。*Dehybor* 的熔点为 742°C (1368°F)。*Neobor* 或 *Dehybor* 对铅冶炼所产生的熔渣的液相线温度的影响预计与  $B_2O_3$  含量相等的硼酸类似。在对冶炼炉中的装料进行初次加热时，*Neobor* 往往会因脱水而起泡和溅射。*Dehybor* 在熔融过程中的表现较好，因为它是脱水产物。

### 测试协议

#### 建议的客户测试步骤 – 实验室

建议进行基于实验室的熔炉测试，以确定硼酸盐对回收铅和去除金属氧化物所产生的熔融状态和产量特性。建议在硼酸盐化合物分别为 0%、2%、5% 和 10% 的情况下在坩埚中对典型的工厂熔渣样品进行实验室测试。根据观察到的熔渣液相线温度降低，可以用所需浓度的硼化合物进行工厂测试。