doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.01.002

铅渣中铅的湿法高效回收工艺研究

王俊娥[1,2,3],林泓富[1,4],陈杭[1,3],衷水平[1,5],
张恒星[1],吴星琳[1],迟晓鹏[5]

(1. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室,福建 上杭 364200;
2. 紫金铜业有限公司,福建 上杭 364204;
3. 昆明理工大学,昆明 650093
4. 中南大学,长沙 410083;
5. 福州大学 紫金矿业学院,福州 350108)

摘要:以氧化锌烟尘浸出所得铅渣为原料,开发了"氯化浸出—锌片置换铅—置换后液中和沉锌"综合处理工艺,重点考察了药剂浓度、液固比、温度等条件对氯化浸出的影响,并开展了浸出液置换沉铅和中和沉锌探索试验。结果表明,优化的氯化浸出条件为:液固比 30 mL/g、温度 80 ℃、NaCl 浓度 320 g/L、$CaCl_2$ 浓度 15 g/L、浸出时间 2 h,铅、锌和银的浸出率分别为 98.30%、81.77%和 29.47%;浸出液在 60 ℃下采用锌片置换沉铅,所得海绵铅纯度为 92.09%,铅总回收率达 95%以上。工艺可取得一定经济和社会效益,并为含铅锌固废的处理提供借鉴。

关键词:铅渣;氯化浸出;置换;海绵铅
中图分类号:TF812 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2022)01-0008-06

Study on Wet and Efficient Recovery of Lead from Lead Slag

WANG Jun-e[1,2,3], LIN Hong-fu[1,4], CHEN Hang[1,3], ZHONG Shui-ping[1,5],
ZHANG Heng-xing[1], WU Xing-lin[1], CHI Xiao-peng[5]

(1. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-grade Refractory Gold Ores, Shanghang 364200, Fujian, China;
2. Zijin Copper Co., Ltd., Shanghang 364204, Fujian, China;
3. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
4. Central South University, Changsha 410083, China;
5. College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Applying lead residue from leaching of zinc oxide dust as raw material, a comprehensive treatment process of chlorination leaching, lead replacement with zinc sheet, neutralization and zinc precipitation after replacement was developed. Effects of reagent concentration, L/S and temperature on chlorination leaching were investigated, and exploratory experiments of lead replacement precipitation from leaching solution and zinc neutralization precipitation were carried out. The results show that leaching rates of lead, zinc and silver are 98.30%, 81.77% and 29.47% respectively under the optimum conditions including L/S=30 mL/g, temperature of 80 ℃, NaCl concentration of 320 g/L, $CaCl_2$ concentration of

收稿日期:2021-08-26
基金项目:福建省自然科学基金资助项目(2019J06028)
作者简介:王俊娥(1986-),女,山东菏泽人,硕士,高级工程师

15 g/L, and leaching time of 2 h. The leaching solution is replaced by zinc sheet at 60 ℃, and purity of lead in sponge is 92.09% with total recovery of lead of 95% above. This process can obtain certain economic and social benefits, and provide a feasible reference for treatment of lead-zinc containing solid waste.

Key words: lead residue; chlorination leaching; replacement; sponge lead

锌精矿伴生有铜、铅、镉、铋、硒、碲、银、金等多种有价金属。在主流湿法炼锌工艺中,锌精矿中的铅最终经过焙烧—浸出富集于浸出渣中,再经浮选脱银—回转窑挥发后进入氧化锌烟尘,氧化锌浸出后,以硫酸铅、氧化铅等形式进入铅渣,其中铅含量20%～40%,锌含量 2%～8%,含银 50～100 g/t,还有少量铜、镉等有价金属元素[1-2]。按照最新环保政策,锌冶炼过程产出的中间废渣等均属于危险固体废弃物,其转运、储存和处置等均需要资质企业统一处理,费用昂贵[3-4]。以年处理 20 万 t 锌精矿的规模计算,铅渣产量约 7 500 t/a,铅金属量约 3 000 t/a,若以危废的形式处理,将增加生产成本约 4 000 万元/a,且铅、锌、银等有价金属未得到回收,造成巨大的经济损失。因此,开展铅渣中有价金属的综合回收,对于冶炼企业铅锌资源回用及全产业链架构完善具有意义重大,而在环保政策日益严格的背景下,对含铅锌等有价危废资源的回用处理迫在眉睫。

基于上述背景,本文以某锌冶炼企业所产铅渣为原料,开发“氯化浸出—锌粉置换—熔铸”制备铅锭工艺,实现铅渣有价金属高效回收,提升企业经济效益,并协同探索锌回收工艺方案。

1　试验原理和研究方法

1.1　试验原料

试验原料取自国内某锌冶炼厂,锌精矿经沸腾焙烧—中性浸出后得到富铅银浸出渣,再经浮选回收银后,采用回转窑挥发进一步回收锌,此时铅、锌和部分银富集于氧化锌烟尘中,试验原料即是该烟尘经硫酸浸出后所得铅渣。主要元素成分(%):Zn 2.48、Pb 37.18、Cd 0.08、Ag 0.007 3、Fe 1.14、Cu 0.017、Mn 0.12,该原料中铅、锌品位较高,为主要回收的目标元素。铅渣的物相分析结果表明,铅主要以不溶硫酸铅形态存在,占比 91.32%,部分以硫化铅形态存在,占比 6.57%,还有少量以包裹铅形态存在,占比 2.11%。

若采用火法冶炼处理该铅渣,将会产生大量 SO_2 烟气及含铅烟尘,铅回收率低[5-7],作业环境差,且会造成环境污染。本文采用“氯化浸出—置换海绵铅—置换后液中和沉锌”的工艺可以克服上述缺点,使铅锌回收率大幅提升。

1.2　试验研究方法

1.2.1　工艺流程

研究以高银锌铅渣中铅、锌的高效回收为主要目的,原则工艺流程见图 1 所示。

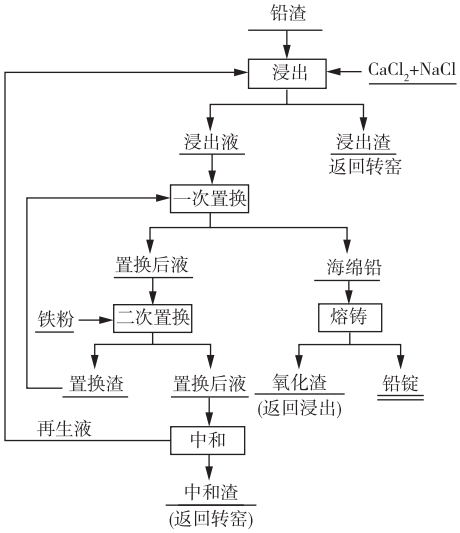


图 1　原则工艺流程

Fig. 1　Principle process flow

1.2.2　试验原理

由文献[8-9]可知,在氯化体系中,氯化铅可与游离的氯离子络合形成可溶性络合物,铅可以溶出进入溶液中与渣分离。且铅的溶解度与溶液中氯离子的浓度相关,经查阅文献[10],不同温度下铅与氯离子的溶解关系曲线见图 2 所示。

$PbSO_4$、$ZnSO_4$、PbS、ZnO、Ag_2O、Ag_2SO_4 等是铅渣中存在的主要矿物形态,它们均可以在氯离子作用下,以可溶性络合物形态溶解。考虑到溶出后溶液中会有大量 SO_4^{2-} 需要开路,因此采用氯化钙+氯化钠为主要氯浸出剂,主要化学反应如下:

$$PbSO_4+CaCl_2=CaSO_4+PbCl_2$$

$$PbS+CaCl_2+2O_2=CaSO_4+PbCl_2$$

$$ZnO+2HCl=ZnCl_2+H_2O$$

$$ZnSO_4+CaCl_2=ZnCl_2+CaSO_4$$

$$Ag_2SO_4+CaCl_2=2AgCl+CaSO_4$$

$$Ag_2O+2HCl=2AgCl+H_2O$$

$$AgCl+3Cl^-=[AgCl_4]^{3-}$$

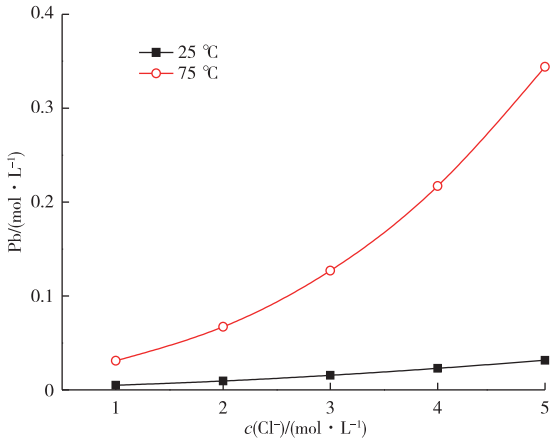


图 2 铅与氯离子的溶解关系曲线

Fig. 2 Relationships between lead concentration and chloride ion concentration

1.2.3 试验方法

试验规模为每次 50 g 铅渣,容器为 2 L 玻璃烧杯。试验前先将铅渣置于烘箱中 65 ℃干燥 24 h,混匀备用。试验开始时,分别称取特定量铅渣、氯化钠、氯化钙和水放入烧杯中,以盐酸调节体系 pH;将烧杯置于恒温水浴锅中加热,同时开启搅拌,待温度达到设定值后开始计时;反应特定时间后停止搅拌,过滤,将滤渣洗涤至洗水 pH 约 7 后置于烘箱中烘干,磨细制样后与浸出滤液一并送化验分析,以滤液和滤渣中铅和锌分析结果综合计算浸出率。

2 试验结果与讨论

2.1 氯化浸铅

为综合评价工艺效果,重点考察液固比(体积质量比,mL/g,下同)、NaCl 浓度、反应温度和时间等条件对铅、锌、银浸出率的影响。

2.1.1 液固比的影响

受铅、锌、银氯化物在溶液中溶解度的影响,若反应液固比较低,则金属盐易饱和,从而影响浸出率,且会因为温度降低造成氯化物结晶沉淀进入渣中,影响过滤。在 NaCl 浓度 320 g/L、$CaCl_2$ 浓度 15 g/L(为铅渣中 SO_4^{2-} 物质量的 1 倍)、温度 80 ℃、时间 2 h 的条件下,考察液固比对浸出率的影响,试验结果见图 3。

由试验现象可知,随着液固比增加过滤性能明显改善。在液固比为 5~10 时,随着过滤进行,矿浆逐渐冷却,部分溶出到溶液中的铅又结晶析出,使过滤性能变差;液固比为 20 以上时,结晶析出物明显减少,过滤性能变好。如图 3 所示,随着液固比增大,铅、锌和银的浸出率呈逐渐增大的趋势,其中锌和银浸出率变化不明显,铅的浸出率在液固比 30 时可达到 98.44%,再增加液固比对浸出率提升和过滤性能改善作用不大,因此选择合适的液固比为 30。

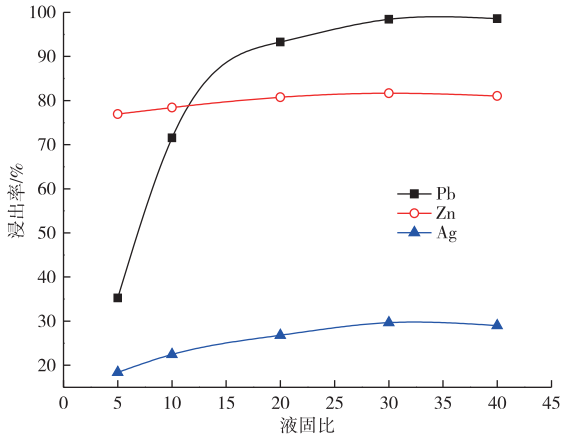


图 3 金属浸出率随液固比变化规律

Fig. 3 Variation of leaching rates of metals with L/S

2.1.2 NaCl 浓度的影响

氯离子浓度是影响硫酸铅浸出的关键因素之一,试验以原料中 SO_4^{2-} 物质量的 1 倍来计算氯化钙添加浓度为 15 g/L,剩余 Cl^- 以 NaCl 来添加,在液固比 30,温度 80 ℃,时间 2 h 的条件下,考察 NaCl 加入量对铅、锌、银浸出的影响,试验结果见图 4。由图 4 可知,随着 NaCl 添加量增加,铅、银浸出率呈逐渐增大趋势,锌浸出率基本保持不变。综合考虑,选择适宜的 NaCl 浓度为 320 g/L,此时,铅的浸出率可达 98.44%,再提高添加量,可能会达到 NaCl 饱和,从而不利于浸出和过滤。

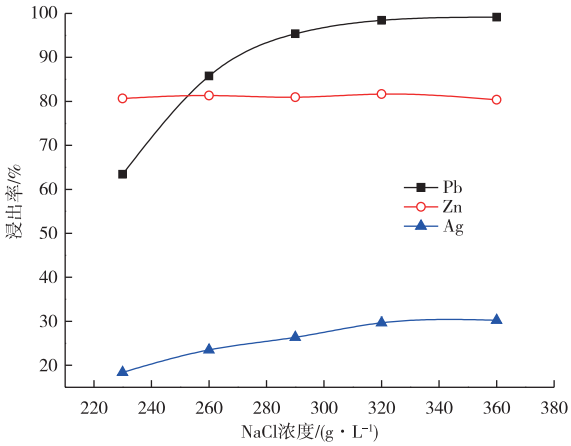


图 4 NaCl 浓度对浸出率的影响

Fig. 4 Effects of NaCl concentration on leaching rate

2.1.3　温度的影响

由前面的原理分析可知,温度对铅的溶解度影响较大,而生产中温度的高低也直接决定了过程能耗效益指标,对反应速率和矿浆过滤性能也有较大影响。在液固比 30、NaCl 浓度 320 g/L、$CaCl_2$ 浓度 15 g/L、浸出时间 2 h 的条件下,考察温度对浸出率的影响,试验结果见图 5。由图 5 可知,随着温度的升高,铅、锌和银的浸出率呈逐渐增大的趋势,其中锌和银浸出率变化不明显,铅的浸出率在温度 80 ℃时可达到 98.44%,再提高温度对铅浸出率提升作用不大,因此,综合考虑浸出率及能耗情况,选择适宜的浸出温度为 80 ℃。

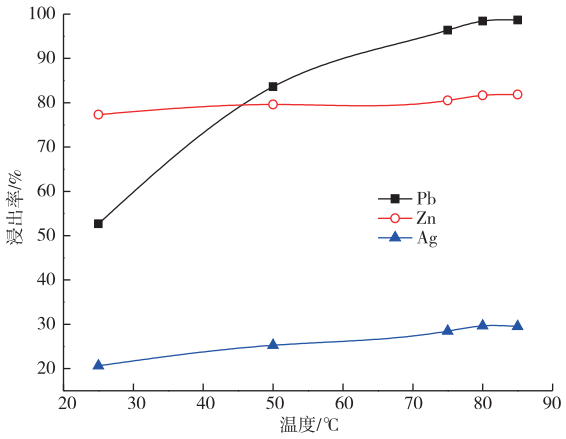


图 5　金属浸出率随温度变化的规律

Fig. 5　Variation of leaching rates of metals with temperature

2.1.4　浸出时间的影响

反应时间的长短直接影响工艺生产效率和综合能耗,在液固比 30、温度 80 ℃、NaCl 浓度 320 g/L、$CaCl_2$ 浓度 15 g/L 的条件下,考察反应时间对浸出率的影响,试验结果见图 6 所示。由图 6 可知,随着反应时间的延长,铅、锌、银的浸出率略有提升但幅度不大。当反应时间 2 h 时,铅的浸出率为 98.44%,再延长时间铅浸出率变化不大。综合考虑,适宜的反应时间为 2 h。

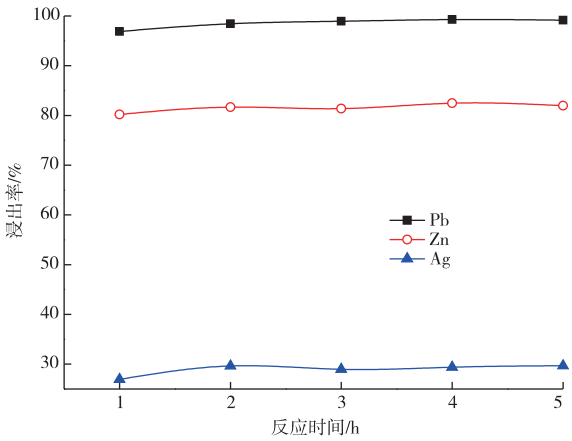


图 6　金属浸出率随反应时间的变化规律

Fig. 6　Variation of leaching rates of metals with reaction time

2.1.5　综合条件实验

基于上述条件试验,优化的氯化浸出条件为:液固比 30、温度 80 ℃、NaCl 浓度 320 g/L、$CaCl_2$ 浓度 15 g/L、浸出时间 2 h,在该条件下开展 2 组平行试验,试验结果如表 1 所示,氯化浸出液成分见表 2。由表 1 可知,在优化试验条件下,铅、锌和银的渣计平均浸出率分别为 98.30%、81.77%和 29.47%,所得浸出渣含铅降为 1.00%,含锌降为 0.70%。由表 2 可知,经过氯化浸出,溶液中的铅、锌、银的含量分别为 12 007.32、618.51、0.69 mg/L,可经过铁粉或锌粉置换得到海绵铅。

表 1　综合条件试验结果

Table 1　Results of comprehensive experiments　　/%

编号	渣率	浸出渣成分						渣计浸出率		
		Zn	Pb	Ag	Fe	Cd	Cu	Zn	Pb	Ag
1	61.2	0.74	0.95	0.008 4	0.83	0.06	0.006	81.74	98.44	29.64
2	65.4	0.69	1.05	0.007 9	0.82	0.05	0.006	81.80	98.15	29.22
平均	63.3	0.70	1.00	0.008 2	0.83	0.06	0.006	81.77	98.30	29.47

表 2　氯化浸出液成分

Table 2　Compositions of chlorination solution　　/(mg · L^{-1})

编号	体积*	Zn	Pb	Ag	Fe	Cu	Cd	pH**
1	1.65	616.55	11 881.97	0.66	175.72	4.12	12.15	3.64
2	1.62	620.46	12 132.67	0.71	179.08	3.89	15.19	3.60
平均	1.64	618.51	12 007.32	0.69	177.40	4.01	13.67	3.62

注:* 单位为 L,** 无单位

2.2 置换沉铅

由上述试验可知,经过氯化浸出,98%以上的铅会进入到浸出液中,考虑到后续锌的回收,研究采用锌冶炼副产锌片在 60 ℃下进行置换沉铅,随着置换时间的延长,溶液中铅、锌含量的变化情况如图 7 所示。由图 7 可知,随着置换反应的进行,溶液中的锌含量逐渐增加,铅含量逐渐降低。锌片置换海绵铅的速度比较快,置换 60 min 时,溶液中的铅已降至 0.58 g/L,105 min 后,溶液中的铅降至 0.09 g/L,铅沉淀率为 99.25%。所得海绵铅的成分(%):Pb 92.09、Zn 2.93、Fe 0.84、Ca 0.086、Mn 0.05、Ag 0.002 5、Cu 0.03、Cd 0.10。

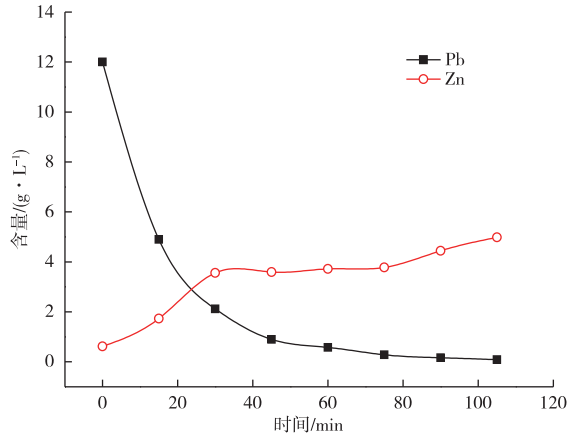


图 7 铅锌含量随置换时间的变化规律

Fig. 7 Variation of contents of lead and zinc with replacement time

2.3 中和沉锌

经置换沉铅后的溶液用石灰调 pH 至 9 左右沉锌,沉锌前后溶液成分见表 3。由表 3 可知,经过中和沉淀,溶液中的锌由 4 980 mg/L 降至 16.91 mg/L,锌的沉淀率为 99.66%。所得沉锌渣中锌的含量为 34.22%,主要杂质为钙(8.37%)、铅(0.025%)和铁(0.14%),后续可以返回回转窑进一步回收锌。

表 3 沉锌前后溶液成分

Table 3 Compositions of solution before and after zinc precipitation /(mg·L⁻¹)

名称	Zn	Pb	Ag	Fe	Cu	Cd
沉锌前	4 980	90.25	0.06	35.67	4.12	0.66
沉锌后	16.91	67.69	<0.01	<0.05	<0.05	<0.05

3 结论

1)采用“氯化浸出—锌粉置换铅—置换后液中和沉锌”工艺处理高银锌铅渣,在优化的氯化浸出条件下:液固比 30 mL/g、温度 80 ℃、NaCl 浓度 320 g/L、$CaCl_2$ 浓度 15 g/L、浸出时间 2 h,铅、锌和银浸出率分别为 98.30%、81.77%和 29.47%;浸出液在 60 ℃下采用锌片置换沉铅,铅的沉淀率可达 99.25%;沉铅后液以石灰调 pH 至 9 左右沉锌,锌沉淀率为 99.66%。

2)以氯化法处理铅渣,得到纯度 92.09%的海绵铅产品,再经熔铸除杂后可得到铅锭外售,流程铅总回收率在 95%以上,同时可将锌富集在沉锌渣中便于进一步回收处理。

3)本工艺可以降低铅渣对环境的污染,环境效益显著,铅锌回收率高,于冶炼企业具有可观的经济效益,同时为铅锌冶炼产业链架构完善提供可行方向,社会效益明显。

参考文献

[1] 周起帆,蒋开喜,王海北,等. 锌冶炼铅银渣湿法浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(6):1-4.
ZHOU Q F,JIANG K X,WANG H B,et al. Study on hydrometallurgical extraction of lead-silver residue from zinc industry[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2018(6):1-4.

[2] 李涛,王恒利,孙宁磊. 氯盐法处理硫酸铅渣的浸出试验研究[J]. 世界有色金属,2020(1):119-121.
LI T,WANG H L,SUN N L. Study on leaching of lead sulfate residue treatment with chlorine salt[J]. World Nonferrous Metals,2020(1):119-121.

[3] 刘晋. 古铅锌冶炼渣场重金属环境危害研究[D]. 重庆:重庆大学,2009.
LIU J. Study on environmental hazards of heavy metals in ancient lead and zinc smelting slag yard [D]. Chongqing:Chongqing University,2009.

[4] 周静,崔键,梁家妮. 冶炼厂综合堆渣场周边水质和稻米重金属污染状况评价研究[J]. 华北农学报,2008(专辑 2):349-352.
ZHOU J,CUI J,LIANG J N. Assessment of heavy metals pollution on water quality and rice around the spoil area of the smeltery[J]. Acta Agriculturae Boreali Sinica,2008(Special 2):349-352.

[5] 张帆,程楚,王海北,等. 铅银渣综合利用研究现状[J]. 中国资源综合利用,2015,33(3):37-41.
ZHANG F,CHENG C,WANG H B,et al. Research status of lead-silver residue comprehensive utilization[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2015,33(3):37-41.

[6] 铅锌冶金学编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京:科学出版

社,2003.
Editorial Board of Lead Zinc Metallurgy. Metallurgy of Lead and Zinc[M]. Beijing:Science Press,2003.

[7] 韩国林,匡妮,王昶,等.乌拉特后旗铅银渣综合利用工艺路线的研究[J].科技信息,2011(35):156-158.
HAN G L, KUANG N, WANG C, et al. Study on process route of comprehensive utilization of lead silver residue from Wulate Houqi[J]. Science & Technology Information,2011(35):156-158.

[8] 傅崇说.冶金溶液热力学原理与计算[M].北京:冶金工业出版社,1979:320-528.
FU C S. Thermodynamic Principle and Calculation of Metallurgical Solution [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1979:320-528.

[9] APARAJITH B, MOHANTY D B, GUPTA M L. Recovery of enriched lead-silver residue from silver-rich concentrate of hydrometallurgical zinc smelter[J]. Hydrometallurgy,2010,105(1):127-133.

[10] 郑昌琼,邓淑华,张昭,等.氯盐浸出锌渣的溶液化学模型[J].成都科技大学学报,1993(1):3-10.
ZHENG C Q,DENG S H,ZHANG Z,et al. A leaching mathematical model of zinc residue using $FeCl_3$ brine[J]. Journal of Chengdu University of Science and Technology, 1993(1):3-10.