doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.09.002

铅银渣氯化浸出液净化及有价金属回收试验

周起帆,刘三平,王玉芳

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:采用净液-置换工艺处理铅银渣氯化浸出液并提取银、铅,重点研究了铅粉置换银、铁粉置换铅的工艺影响条件。结果表明:利用 Fe^{3+} 易水解的特性,采用中和除铁,石灰调节溶液 pH 为 4.0 即可完全除铁,铅粉加入量为 6 g/L,pH=1.5~2.5,温度 60 ℃,置换时间 40~60 min,在此条件下,银的置换率大于 98%,溶液中残银浓度低于 1 mg/L;两段逆流可以较完全置换出溶液中的铅,两段综合置换率为 87.08%,最终置换产物含铅量>90%,满足精炼要求。

关键词:氯化浸出液;置换;铅;银;除铁

中图分类号:TF812　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2020)09-0005-07

Study on Purification of Chlorination Leachate of Pb-Ag Residue and Recovery of Valuable Metals

ZHOU Qi-fan, LIU San-ping, WANG Yu-fang

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Purification-replacement process was applied to treat chlorination leachate of Pb-Ag residue to extract silver and lead. Technological influence conditions of replacement of silver with lead powder and replacement of lead with iron powder were studied. The results show that Fe^{3+} is easy hydrolysis and iron is removed by neutralization. Iron can be completely removed by adjusting pH value of solution to 4.0 with lime. Replacement rate of silver is 98% above with residual silver concentration in solution of 1 mg/L below under the conditions including dosage of lead powder of 6 g/L, pH value of 1.5-2.5, temperature of 60 ℃, and replacement time of 40-60 min. Lead in solution can be replaced by two-stage countercurrent process. The comprehensive replacement rate of lead is 87.08%, and lead content in final replacement product is 90% above, which meets requirements of refining.

Key words: chlorination leachate; replacement; lead; silver; iron removal

在湿法炼锌[1-2]过程中产出的高酸浸出渣,含有大量的锌、铅、铜以及贵金属金银等有价元素。对于该高酸浸出渣有价元素的回收,大致可分为选矿法处理、湿法处理[3-4]、火法处理等几大类[5-6]。传统上通过选矿法浮选[7]处理或回转窑挥发法挥发处理,都会不可避免地出现铅银回收率低和有价元素回收

收稿日期:2020-05-15

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1900401)

作者简介:周起帆(1991-),男,河南南阳人,助理工程师

不完全等问题,造成资源浪费。部分企业将其作为含铅原料用于配料,可充分回收其有价成分,但铅银渣[8]作为一种固体冶炼废物,跨区域处理具有一定风险和困难,适合就近就地处理,湿法处理就显示出一定的优越性[9-10]。

氯化冶金[11-12]作为一种应用冶金手段在湿法和火法领域均有应用,其对原料的适应性强,可处理各种不同类型的原料,具有分离效率高,综合回收利用好,广泛应用于金属钛、镁等元素的生产中,以及铜、铅、锌、金、银等元素的综合回收利用或精炼领域。矿冶科技集团有限公司(原北京矿冶研究总院)依据氯化冶金原理提出的湿法氯化[13]工艺有着工业化应用的前景,系考虑到该渣含铅银等有价成分含量低,应采用能耗和成本较低的工艺处理,提高处理该类型废渣的经济性,因此对该渣的氯化浸出液采用简单可靠的除铁+置换工艺,获取有价金属产物,实现该含铅银废料的低成本高效综合利用。

1 原料性质

本研究试验原料为锌冶炼热酸浸出工艺热酸浸出渣经氯化浸出后的溶液,浸出渣采用氯化钠、氯化钙及盐酸体系进行浸出,经研究确定最佳工艺条件为:氯化钠浓度300 g/L、氯化钙浓度50 g/L、盐酸浓度0.4 mol/L、浸出温度85 ℃、浸出时间2.5 h、液固比8∶1,在该条件下浸后渣中铅、银含量分别为0.9%和84.4 g/t,铅、银的浸出率分别为94.43%和91.48%,该渣浸出液主要成分(g/L):Fe^{3+} 5.35、Mn^{2+} 2.09、Zn^{2+} 5.40、Pb^{2+} 9.15、Ca^{2+} 6.38、Ag^{+} 0.062 5、H^{+} 0.15、Cl^{-} 187.50。该浸出液成分复杂,溶液除含铅、银、锌成分外,铁含量较高,且酸度和氯离子含量均很高,后续置换前需要进行净化处理。

2 试验原理及方法

2.1 置换原理

较负电性的金属从溶液中取代出较正电性金属的过程通常被称为置换沉积。在有过量的置换金属存在的情况下,反应将一直进行到平衡为止,也就是将一直进行到两种金属的电化学可逆电位相等时为止。因此,反应的平衡条件可表示如下:

$$\varepsilon_1^0+\frac{RT}{z_1F}\ln a_1=\varepsilon_2^0+\frac{RT}{z_2F}\ln a_2$$

以Ag^{+}为61.5 mg/L,Pb^{2+}为10 g/L,铁粉、铅粉、锌粉为纯物质,置换所用Pb、Zn、Fe的用量以1.2倍理论置换量计算,得出表1所示的置换平衡反应电位差。由计算可得,$E(Ag^{+}/Pb)$、$E(Fe/Pb^{2+})$、$E(Zn/Pb^{2+})$均大于零,且$E(Zn/Pb^{2+})>E(Fe/Pb^{2+})$,即在电化学反应电动势上,铅置换银、铁置换铅都是可行的,且锌优于铅,用锌置换铅,反应推动力更大,反应速度更快,更容易使反应达到平衡,但考虑到经济因素,优选用铁粉置换铅。

表1 主要反应电位计算数据

Table 1 Calculation data of main reaction potential

反应	标准电极电位		反应物浓度	反应平衡电位差/V
铅置换银	$Pb-2e=Pb^{2+}$	$E^0=0.126$	$a(Ag^{+})=0.569$ mmol/L	$E(Ag^{+}/Pb)=1.362$
	$Ag^{+}+e=Ag$	$E^0=0.799$	$a(Pb^{2+})=0.048\ 3$ mol/L	
铁置换铅	$Fe-2e=Fe^{2+}$	$E^0=0.44$	$a(Fe^{2+})=0.58$ mol/L	$E(Fe/Pb^{2+})=0.308$
	$Pb^{2+}+2e=Pb$	$E^0=-0.126$	$a(Pb^{2+})=0.048\ 3$ mol/L	
锌置换铅	$Zn-2e=Zn^{2+}$	$E^0=0.763$	$a(Zn^{2+})=0.58$ mol/L	$E(Zn/Pb^{2+})=0.634$
	$Pb^{2+}+2e=Pb$	$E^0=-0.126$	$a(Pb^{2+})=0.048$ mol/L	

2.2 试验方法

对于该浸出液,酸度较高,Fe^{3+}含量较高,直接置换铅粉消耗量过大,不经济且效果不理想,因此在置换铅银前必须先进行净化,除去溶液中大量的Fe^{3+}。图1为试验工艺流程。该工艺流程主要分净化—置换银—置换铅三个主要部分,浸出液经过中和除铁,应用铅粉置换溶液中的银,银置换后液应用铁粉两段逆流置换其中的铅,置换铅后的废液回收锌、锰等元素后返回浸出段配液。

试验采用分析纯铅粉与铁粉,纯度>99%,净化后溶液经调整pH后,每次取1 000 mL置于烧杯中,烧杯放入水浴锅内,升温并开始搅拌,待温度达到设定温度且稳定后,加入铅/铁粉继续搅拌,达到预定时间后取下烧杯,抽滤得到滤液与滤渣送样分析。

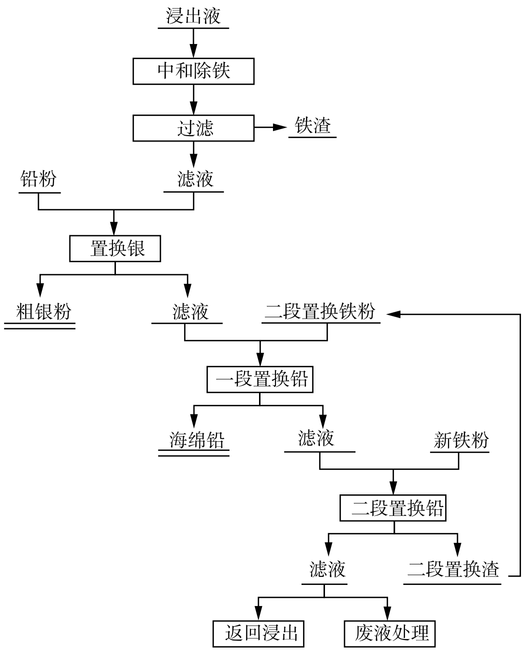

图 1　浸出净液与置换工艺流程图

Fig. 1　Flowsheet of purification and replacement process

3　试验结果及讨论

3.1　浸出液净化除铁

在查阅相关资料并结合实践，在强烈搅拌和温度为 90 ℃左右的条件下进行除铁试验，采用中和方式除铁，搅拌过程中逐步添加石灰乳，控制 pH＝4。在该条件下除铁产物不产生胶体且易于过滤。除铁渣主要成分见表 2。除铁后溶液透明有少许青黄色，除铁后溶液中 Ag 61.5 mg/L，其他主要元素含量(g/L)：Fe＜0.05、Mn 1.81、Zn 5.06、Pb 9.16、Ca 16.00。

表 2　除铁渣主要成分

Table 2　Main components of iron removal slag　/%

元素	Fe	Zn	Pb
除铁渣 1	45.76	0.05	0.70
除铁渣 2	47.62	0.10	1.24

3.2　浸出液中银的置换

浸出液净化后进行铅置换银试验，主要考察了银的置换率与铅粉加入量、反应时间、反应温度、pH 的关系。

3.2.1　铅粉加入量对银置换率的影响

溶液中铅置换银是一个电化学反应，铅粉的加入量对置效果换影响较大，考虑到溶液成分复杂，置换液有一定的酸性与氧化性，为保证置换效果，取 1 000 mL 溶液，初始 pH＝1，试验温度 80 ℃，反应时间 2 h，分别加入铅粉 1、2 、3、4、5、6 g 进行试验。如图 2 所示，随铅粉加入量的增多，置换率明显提高，当铅粉加入量为 1～4 g 时置换率＜30%，当铅粉加入量为 5～6 g 时，置换率＞95%，残银＜5 mg/L，效果良好。这是由于，溶液中除银离子外，还可能存在氯化浸出残余的 ClO^{3-} 以及残余的 Fe^{3+}，这些离子均可以消耗铅粉，在铅粉加入量不足时造成置换效率低下，当铅粉加入量继续增大后，银置换率迅速增加，置换效果良好。

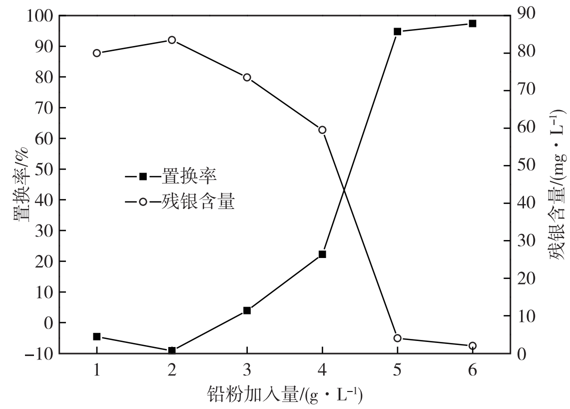

图 2　铅粉加入量对银置换率和残银含量的影响

Fig. 2　Effects of lead addition on silver displacement rate and residual silver content

3.2.2　pH 对银置换率的影响

溶液中银的置换是一个复杂的电化学反应，电化学反应就需要合适的电位，因此溶液 pH 对于银置换至关重要。调整溶液 pH 分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0，考察 pH 对置换率和残银含量的影响。结果如图 3 所示。图 3 结果表明，随着初始 pH 的升高，置换率迅速上升，残银含量迅速降低，当溶液中 pH＞1.5 时，银置换率＞94%，置换后液残银含量降至 2 mg/L 以下，pH 为 0.5 时置换率只有 45%。充分说明了 pH 过低，铅粉溶解于酸的量增大，参与置换的减少，因此需要合理的 pH 水平，综合考虑溶液 pH 对银置换率和残银含量的影响，选取 pH＝1.5～2.5 为最优条件。

3.2.3　温度对银置换率的影响

温度的高低影响生产过程中的能耗以及反应速度，置换温度分别为 40、50、60、70、80 ℃，考察温度对置换率和残银含量的影响，试验结果如图 4 所示。从图 4 可见，银的置换率随温度的升高而升高，但

40～60 ℃增幅很大,60～80 ℃置换率均＞98%,同时考虑置换后液中残银含量,在温度60～80 ℃时残银含量低于1 mg/L,银置换率为98.1%。

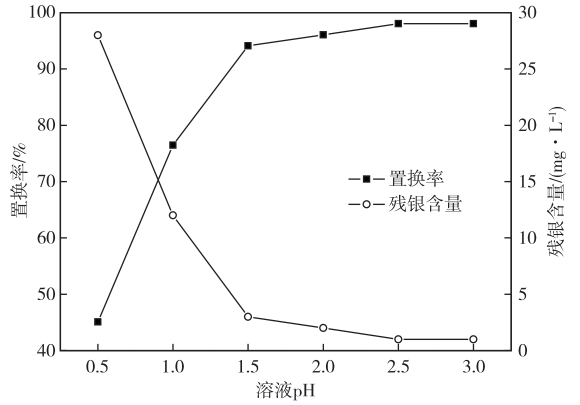

图3　溶液pH对银置换率和残银含量的影响

Fig. 3　Effects of pH value on silver displacement rate and residual silver content

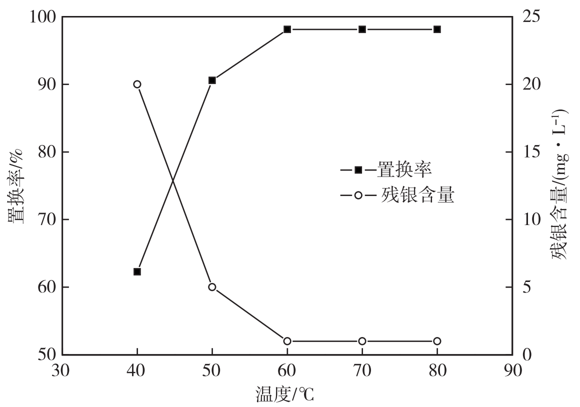

图4　温度对银置换率和残银含量的影响

Fig. 4　Effects of temperature on silver displacement rate and residual silver content

3.2.4　置换时间对银置换率的影响

置换时间与设备的利用率和产能相关联。置换时间分别设定为20、40、60、80、120 min进行试验,结果如图5所示。置换时间对银的置换率整体影响不大,银的置换率在20 min即可达到85%,40 min后银的置换率始终保持在95%以上,置换后液残银含量在1～2 mg/L波动。因此,置换时间确定为40～60 min。

3.3　浸出液中铅的置换

浸出液经除铁置换银后,进行铁粉置换铅的试验。溶液中铅的提取方式常用的有活泼金属置换法、中和或碳酸根沉淀法、电解法等,置换法设备要求低、产物纯度高、效率好。锌粉置换铅比较成熟,已经有祥云飞龙的工业化生产实践,锌粉置换铅由于其反应活性大,电位差比较大,置换能力突出,效果十分突出,但锌粉价格较高,后继处理高锌溶液比较困难。而铁粉置换铅,成本低、原料易得,但也存在理论电位差低、二价铁易被空气氧化、三价铁能氧化金属铅等问题,因此本文重点研究铁粉置换铅的工艺,降低生产成本。

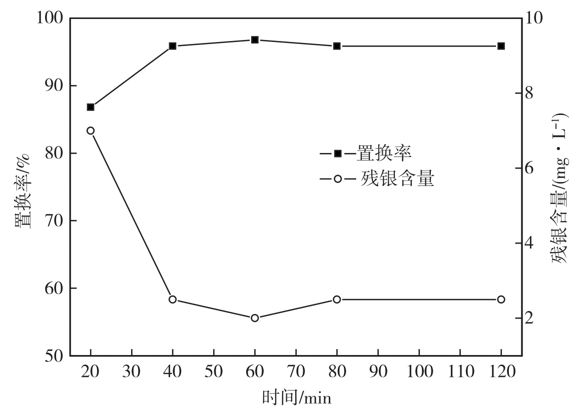

图5　时间对银置换率和残银含量的影响

Fig. 5　Effects of time on silver displacement rate and residual silver content

3.3.1　铁粉加入量对铅置换率的影响

利用还原铁粉进行铅的置换,分别选用1.0、1.5、2.0、2.5、3.0倍的理论铁粉量进行对比试验,探究铁粉用量对置换率、产物含铅量、置换后液残铅含量的影响,置换的其他条件为:温度70 ℃、铁粉粒度−45 μm(300目)、置换液pH＝1、置换时间3 h。铁粉置换试验结果如图6所示。由图6可知,随着铁粉用量的逐步增加,溶液中铅的置换率由1.0倍铁粉时的52.15%逐步升高到3.0倍铁粉时的94.93%;置换后液中的残铅含量由1.0倍铁粉时的5.00 g/L逐步升高到3.0倍铁粉时的0.53 g/L;随铁粉用量的增加,置换产物含铅量由1.0倍铁粉时的80.12%逐步下降到3.0倍铁粉时的63.11%。铁粉的置换效率如果过低不仅浪费大量铁粉和降低经济性,还造成置换产物中的铅含量过低,后期处理困难,采用两段或者多段逆流置换,来解决一次置换铅置换率过低的问题。

3.3.2　铁粉粒度对铅置换率的影响

分别选用300、150、74、48、38 μm的铁粉(分别对应50、100、200、300、400目)进行铅的置换对比试验,其他条件为:置换温度70 ℃、铁粉加入量为理论量的1.0倍、置换液pH＝1、置换时间3 h,置换结果如图7所示。由图7可知,随铁粉

粒度的减小,置换率先升高后降低,在铁粉粒度为150和74 μm时达到最高置换率,分别为68.33%和69.28%,置换后液的残铅含量随铁粉粒度的减小先降低后升高,在150和74 μm时达到最低,分别为3.31和3.21 g/L,铁粉为74 μm时产物铅含量最高,为89.29%。

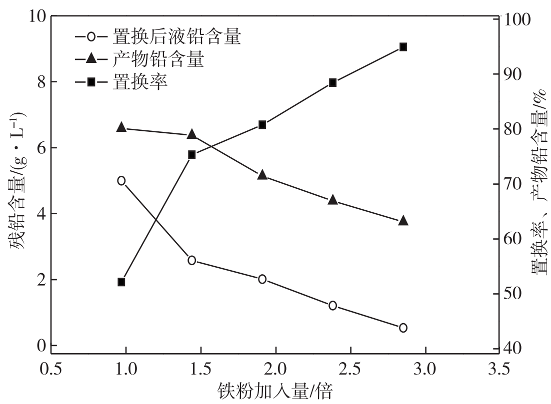

图6　铁粉加入量对置换率、残铅含量、产物铅含量的影响

Fig. 6　Effects of iron powder addition on displacement rate, residual lead content, and lead content of displacement products

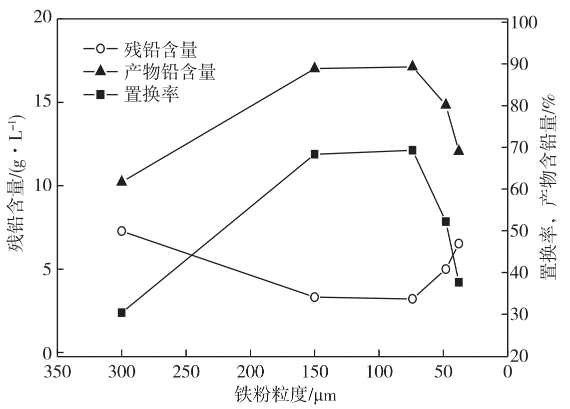

图7　铁粉粒度对残铅含量、置换产物铅含量、置换率的影响

Fig. 7　Effects of iron powder particle size on displacement rate, residual lead content, and lead content of displacement products

3.3.3　温度对铅置换率的影响

温度的高低影响反应速度,分别选取置换温度为40、50、60、70、80、90 ℃,考察温度对置换率、置换后液铅含量和置换产物铅含量的影响,结果如图8所示。由图8可知,随置换温度的升高,置换率由40 ℃的39.33%迅速升高到50 ℃的63.06%,说明温度升高有利于置换反应的进行,温度继续升高到80或90 ℃时,铅的置换率分别达到76.36%和79.43%,置换后液中铅含量分别降至2.47、2.15 g/L,置换产物中铅含量分别达到92.27%和93.45%。因此,确定最佳温度为80 ℃。

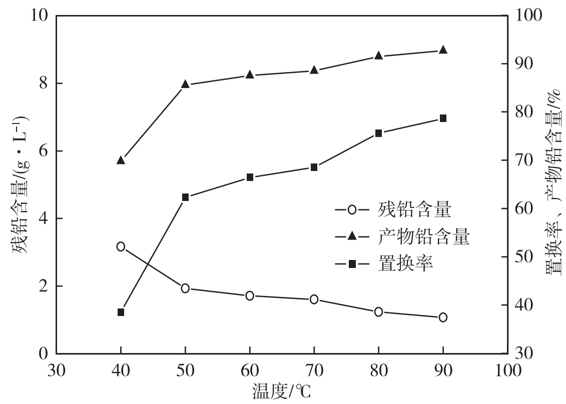

图8　温度对置换率、残铅含量、置换产物铅含量的影响

Fig. 8　Effects of temperature on displacement rate, residual lead content, and lead content of displacement products

3.3.4　时间对铅置换率的影响

置换时间影响生产过程中的效率以及产能,在置换时间分别为0.25、0.50、0.75、1.0、2.0、3.0 h的条件下,考察置换时间对置换率、置换后液铅含量和置换产物铅含量的影响。由图9可知,随置换时间的增加,置换率先迅速升高后趋于平缓增加,在0.75～3 h阶段置换率维持在75.79%～76.36%,最佳置换时间为0.75 h。

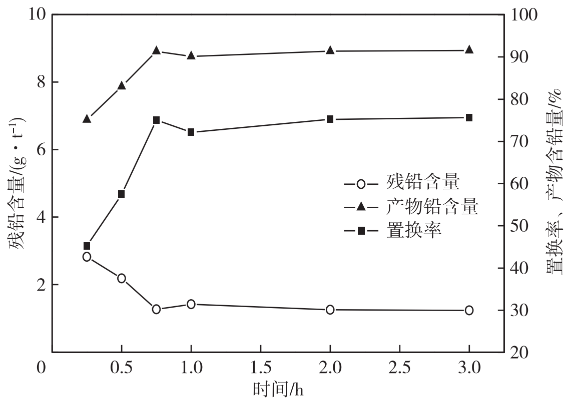

图9　时间对置换率、残铅含量、置换产物铅含量的影响

Fig. 9　Effects of time on displacement rate, residual lead content, and lead content of displacement products

3.3.5 溶液 pH 对铅置换率的影响

溶液 pH 的高低影响置换反应中还原铁粉的活性与反应速度，在还原铁粉加入量为理论值的 1.0 倍，铁粉粒度 74 μm，置换时间 0.75 h，置换温度 80 ℃条件下，置换溶液 pH 对置换率、置换后液铅含量和置换产物铅含量的影响见图 10。由图 10 可知，随置换液 pH 的增大，置换率先升高后降低，在置换液 pH 为 1.0 时效果最好，置换率 75.79%、置换产物铅含量 92.05%。置换液 pH 过低或者过高，置换率均达不到最高值，这是因为溶液 pH 过低，大量铁粉与溶液中的 H^+ 发生反应，铁粉与 Pb^{2+} 发生反应的几率减少，且部分反应生成的金属铅又与溶液中的大量 H^+(盐酸)发生反应而溶解，造成置换率降低，而置换铅溶液的 pH 过高，铁粉活性不足，反应缓慢，置换率也不高，最佳置换液 pH 为 1.0。

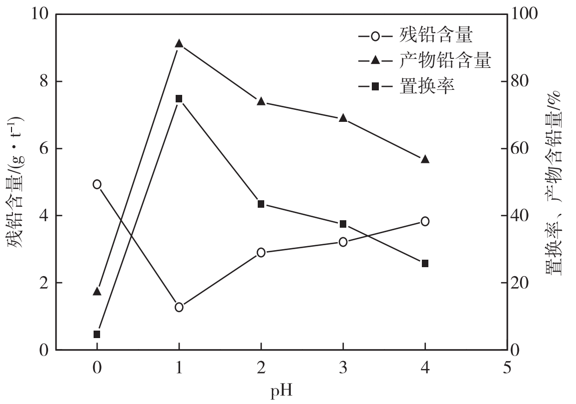

图 10 pH 对置换率、残铅含量、置换产物铅含量的影响

Fig. 10 Effects of pH value on displacement rate, residual lead content, and lead content of displacement products

3.4 浸出液中铅的二次置换

在还原铁粉进行置换铅的试验中，在最优化条件下，溶液中铅的一段置换率为 75.79%，置换产物铅含量 92.05%，置换后液中铅含量为 2.53 g/L，溶液中仍有部分铅没有被置换出来。

为降低置换渣中铁含量及提高溶液中铅的置换率，进行两段逆流置换工艺研究。一段置换中控制铁粉用量为理论量 1.0 倍，置换后液加入新的铁粉进行二次置换，置换渣返回一段置换。

以一段最佳条件为基础，选取铁粉加入量为原料液总铅量的 0.4、0.6、0.8、1.0 倍，同时考虑到溶液中铅离子浓度较低，延长反应时间至 3 h，进行二段置换铅的试验，其他条件为：还原铁粉粒度 74 μm，置换温度 80 ℃，置换液 pH 为 1.0，二段置换铅试验结果如图 11 所示。可以看出，由于二段置换铅溶液中铅离子浓度较低，溶液中铅的置换率比较低，铁粉过剩量很大。二段铅的置换率随铁粉加入量的增多而增大，但置换物含铅量很低，即使是在最大置换率时也只有 31.79%，铁粉剩余率为 89%，仅仅消耗了 11%，大量未反应的铁粉将返回一段进行置换。二段应尽可能降低溶液中的铅离子含量，在铁粉加入量为原料液铅量的 1.0 倍时，溶液中含铅 1.35 g/L，达到最低。由此可见，即使是两段置换，也不可能完全置换出溶液中的铅。

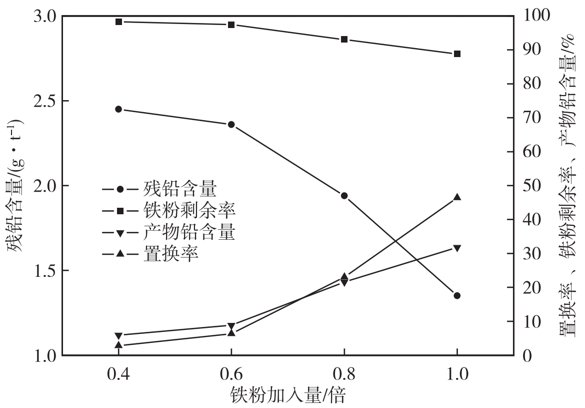

图 11 铁粉加入量对残铅含量、置换产物铅含量、置换率、铁粉剩余率的影响

Fig. 11 Effects of iron powder addition on residual lead content, lead content of displacement products, displacement rate, and iron powder residual rate

4 结论

1)根据浸出液成分，利用 Fe^{3+} 易水解的特性，采用石灰调节溶液 pH 进行中和除铁，调节溶液 pH 为 4.0 即可完全除铁，除铁渣主要成分为 Fe 47.62%，另外含有少量的铅锌，铁渣经处理后可以作为炼铁原料。

2)溶液中铅粉置换银的最佳条件为：铅粉加入量 6 g/L、pH=1.5～2.5、温度 60 ℃、置换时间 40～60 min，在此条件下，银的置换率大于 98%，溶液中残银浓度低于 1 mg/L。

3)铅的置换采用两段逆流的方式，一段铁粉粒度 74 μm，加入量为铅量的 1.0 倍，温度 80 ℃，pH=1，置换时间 0.75 h，铅的置换率可达 75.8%，置换渣中铅含量 92%，满足精冶炼需求；二段置换加入铁粉量为原料液总铅量 1.0 倍，置换温度 80 ℃，置换

液pH为1.0,时间3 h,铅置换率46.43%,二段置换产物返回一段置换,两段铅综合置换率为87.08%,最终置换产物含铅量>90%,满足精炼要求。

参考文献

[1] 翟秀静.重金属冶金学[M].北京:冶金工业出版社,2013:173-238.
ZHAI X J. Heavy Metals Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2013:173-23.

[2] 彭容秋.锌冶金[M].长沙:中南大学出版社,2005:101-109.
PENG R Q. Zinc Metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press,2005:101-109.

[3] 李若贵.株冶常压富氧直接浸出搭配锌浸出渣炼锌[J].中国有色冶金,2011,6(3):1-3.
LI R G. Zinc smelting with the technology of atmospheric enriched-oxygen direct leaching in Zhuzhou Smelter[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2011,40(3):1-3.

[4] 杨建军,丁朝,李永祥,等.湿法炼锌渣综合利用工艺现状及分析[J].世界有色金属,2011(6):44-46.
YANG J J,DING C,LI Y Q,et al. Status and analysis of the comprehensive utilization process of wet-process zinc slag[J]. World Nonferrous Metals, 2011(6): 44-46.

[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 comprehensive utilization of lead and silver slag[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2015,33(3):37-41.

[6] 李正明,张伟,窦传龙,等.湿法炼锌中铅银渣的处理回收工艺[J].云南冶金,2011,40(增刊2):173-175.
LI Z M, ZHANG W, DOU C L, et al. Treatment and recovery process of lead and silver slag in wet zinc smelting[J]. Yunnan Metallurgy, 2011, 40(S2): 173-175.

[7] OTT L. Leaching flotation joint law from zinc slag recovery of silver[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, l995(4):75-77.

[8] 赵宏.铅银渣综合利用新工艺探讨[J].有色金属(冶炼部分),2001(4):16-17.
ZHANG H. Discussion on the new technology of comprehensive utilization of lead and silver slag[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2001(4): 16-17.

[9] TURAN M D, ALTUNDOGAN H S, TUMEN F. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue[J]. Hydrometallurgy,2004,75(1/2/3/4):169-176.

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

[11] 李黎婷.利用铅银渣综合提取锌铅银的试验研究[J].矿产综合利用,2010(3):15-18,48
LI L T. Experimental study on comprehensive extraction of zinc, lead and silver by using lead and silver slag[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources,2010(3):15-18,48

[12] 高丽霞,戴子林,李桂英,等.从湿法锌冶炼废渣中高效回收银的研究[J].有色金属(冶炼部分),2016(4):45-48,65.
GAO L X, DAI Z L, LI G Y, et al. High efficiency recovery of silver from slag of zinc hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2016(4): 45-48,65

[13] 李义兵,陈白珍,王之平,等.分银渣铅锑浸出工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2004(5):9-11.
LIY B, CHEN B Z, WANG Z P, et al. Study on leaching process of lead and antimony from silver separated residue[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2004(5):9-11.