doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.08.017

铅冶炼渣的重金属释放行为

许瑞峰[1,2,3],畅永锋[1,2,3],谢锋[1,2,3]

(1. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室,沈阳 110819;
2. 东北大学 冶金学院,沈阳 110819;
3. 沈阳市有色金属资源循环利用重点实验室,沈阳 110819)

摘要:以原生铅火法冶炼的烟化水淬渣为研究对象,通过批次浸出试验与动态淋溶试验研究了铅冶炼渣的重金属释放特性,同时考察了浸提剂类型和 pH 对重金属释放的影响。结果表明,铅冶炼渣属于第Ⅰ类一般工业固体废物,渣中残留的各种重金属在水浸和模拟酸雨浸出条件下的平衡溶出浓度均低于 0.1 mg/L。铅冶炼渣中的锑和铅具有较大的淋溶释放量,经过 12 小时,锑和铅的累积淋溶量分别达到 8.3 mg/m^{2}和 22 mg/m^2。铅冶炼渣的重金属释放行为应同时关注其平衡浸出浓度和动态释放行为。

关键词:铅渣;烟化渣;批次浸出;动态淋溶;重金属

中图分类号:X758 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2022)08-0102-05

Leaching Behavior of Heavy Metals from Primary Lead Slag

XU Rui-feng[1,2,3], CHANG Yong-feng[1,2,3], XIE Feng[1,2,3]

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
3. Key Laboratory for Recycling of Nonferrous Metal Resources (Shenyang), Shenyang 110819, China)

Abstract: The releasing behavior of heavy metals contained in primary lead slag was assessed by batch leaching and dynamic leaching methods. Effects of type of leachate and pH value on releasing behavior of heavy metals. The results show that the primary lead slag met the criterion of Category I General Industrial Solid Waste, and the equilibrium concentrations of heavy metals leached from lead slag are all below 0.1 mg/L for batch leaching tests using water and simulation acid rain as leachate. Antimony and arsenic in lead slag present high releasing character, after 12 hours, cumulative release rate of antimony and lead is 8.3 mg/m^2 and 22 mg/m^2 respectively. Both equilibrium leaching concentration data and dynamic release rate of heavy metals in lead smelting slag should be paid attention to evaluate its potential environmental impact.

Key words: primary lead slag; fuming slag; batch leaching; dynamic leaching; heavy metals

目前,原生铅矿均采用火法工艺处理。在我国,传统的烧结焙烧—鼓风炉还原熔炼工艺已被直接炼铅工艺所取代,主要包括直接熔炼脱硫、还原熔炼和烟化挥发三个工序,产出粗铅,铅冶炼渣最后以烟化渣的形式产出。据统计,每生产 1 t 粗铅就会产出约 0.71 t 的烟化渣[1]。烟化渣中除残留的少量铅

收稿日期:2022-04-03

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1907302)

作者简介:许瑞峰(1996-),男,硕士研究生;**通信作者:**畅永锋(1977-),男,博士,副教授

外,还含有锌、铜、砷、锑、镉和铬等对环境有潜在危害的重金属。对铅冶炼渣中重金属释放行为的研究和理解,是铅冶炼渣处置和资源化利用的重要参考依据。

目前为防治一般固体废物和危险固体废物所造成的环境污染,对重金属释放行为的要求均采取的是属性鉴别和限值控制的方式,如《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》(GB 18599—2020)、《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2019)和《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)。上述标准均是通过对特定浸出条件下重金属的浸出浓度判别来实现对重金属污染的控制,如模拟地表水、模拟酸性降雨对重金属的浸出,本质上是一种平衡浸出测定。但冶炼渣中重金属的释放行为,既取决于冶炼渣的化学组成、物相组成和粒度分布等自身的物理化学性质[2-4],也取决于浸提剂的类型、浓度和浸提时间等测定条件[5-8]。单个平衡浸出测定有利于对冶炼渣的性质进行快速判定,便于环保管理,但无法预测冶炼渣在不同环境条件下的重金属释放行为。

本文以原生铅火法冶炼的冶炼渣——烟化水淬渣为研究对象,开展基于水平振荡法的去离子水浸出、非缓冲溶液浸出、缓冲溶液浸出试验,考察铅冶炼渣中重金属在不同浸出剂类型和浓度条件下的平衡浸出行为,并结合单一粒级的动态淋溶浸出试验[9],考察部分代表性重金属的动态浸出行为,以期为掌握铅冶炼渣的重金属释放特性提供支撑。

1　试验原料与方法

1.1　试验原料

试验所用原料为河南某铅冶炼企业的烟化水淬渣(以下简称铅渣)。铅渣粒度约2 mm,主要化学组成为钙、铁、硅的氧化物(FeO 39.50%、SiO_2 19.26%、CaO 11.94%)。铅渣中重金属含量的定量分析结果(%):Zn 1.56、Pb 0.34、Cu 0.13、Cr 0.055、Sb 0.044、As 0.012、Ni 0.002 5、Cd 0.000 23。可见:除锌和铅外,铜、铬、锑和砷的含量超过0.01%,镍和镉的含量相对较低,小于0.01%。

其余浸出试剂和分析试剂均为分析纯,试验用水为去离子水。

1.2　试验方法

平衡浸出试验方法参考《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010)。

分别以去离子水、pH在3～11内的硝酸或氢氧化钠溶液、pH在3～6内的HAC-NaAC缓冲溶液(由浓度为1 mol/L的HAC溶液和NaAC溶液配置)、pH在7～11内的$NH_3 \cdot H_2O$-NH_4Cl缓冲溶液(由浓度为1 mol/L的$NH_3 \cdot H_2O$溶液和NH_4Cl溶液配置)为浸提剂,对铅渣进行批次浸出试验。采用pH计测量浸提剂和浸出液的pH,浸出液中的重金属含量采用ICP-AES进行定量分析。

将铅渣在空气中自然放置一年后(下文简称老化铅渣),再次以去离子水为浸提剂进行补充水浸试验,以比较铅渣自然老化对其重金属释放行为的影响。

动态淋溶浸出试验以直径为20 mm的层析柱为容器,每批次装入筛分后粒级1.4～2.0 mm的铅渣20 g。参考铅渣来源企业所在地区的酸雨及降雨情况[10],分别以去离子水和pH=3的硝酸溶液为淋溶剂,以蠕动泵控制淋溶速率为4 mL/min进行淋溶浸出试验。定期收集淋出液并测定淋出液的pH以及铅、砷和锑的浓度。

2　结果与讨论

2.1　水淬渣的批次水浸

铅渣及老化铅渣的水浸结果见图1。图1中GB 8978—1996所表示的限值为《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》(GB 18599—2020)中所引用的《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)重金属浓度限值。由于GB 8978—1996缺少锑的浓度限值标准,图1中锑的限值参考了《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》(GB 31574—2015)中对于锑的浸出浓度限制标准,即0.3 mg/L。

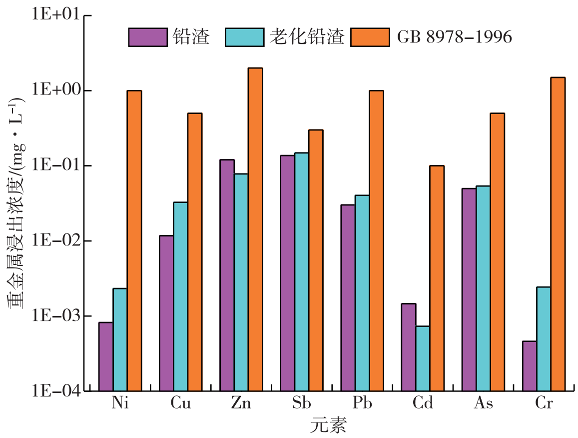

图1　铅渣、老化铅渣的水浸结果及与GB 8978—1996的限值对比

Fig. 1　Water leaching results for fresh and aged lead slag vs. the protocol limit of GB 8978—1996

由图 1 可知，铅渣经水浸后，各项重金属的浸出浓度均小于 GB 8978—1996 的限值，按 GB 18599—2020 的定义，该铅渣属于第Ⅰ类一般工业固体废物。并且，从老化铅渣的水浸结果来看，铅渣在空气中放置时其性质相对稳定。

值得注意的是，虽然 GB 8978—1996 中没有对锑的浓度限值要求，但从水浸结果来看，锑在浸出液的浓度甚至略高于锌，已接近 0.15 mg/L。

铅、汞、铬、镉和砷作为第一类重金属污染物，对环境的危害最大。由于铅火法冶炼工艺的特征，汞基本不存在于铅渣中，易挥发的镉在铅渣中也含量甚微。铬和砷在铅渣中的含量虽然接近，分别为 0.055%和 0.012%，但在水浸液中，砷的浓度却较铬高出一个数量级，达到了 0.05 mg/L 左右，与铅在浸出液中浓度接近。

因此，对铅渣而言，镍、镉的含量甚微，其可能的溶出及对环境的影响风险较小。砷、锑在铅渣中的含量虽然较铅低了一个数量级，但从图 1 来看，其在浸出液中的浓度却与铅基本相当，因此，在评价铅渣对环境的潜在危害时，铅、砷和锑的行为值得特别关注。

2.2 pH 对水淬渣重金属浸出行为的影响

2.2.1 非缓冲溶液浸出

铅渣在不同 pH 的硝酸和氢氧化钠溶液中的浸出结果见图 2。由图 2a 浸出液的平衡 pH 与浸提剂初始 pH 的对比可见，铅渣呈现弱碱性，且具有缓冲强酸和强碱的能力。对于浸提剂初始 pH 在 3～11 的范围变动时，浸出液的平衡 pH 基本稳定在 8～10 之间较窄的范围。与之对应，浸出液中各种重金属离子的含量也基本变化不大，如图 2b 所示。

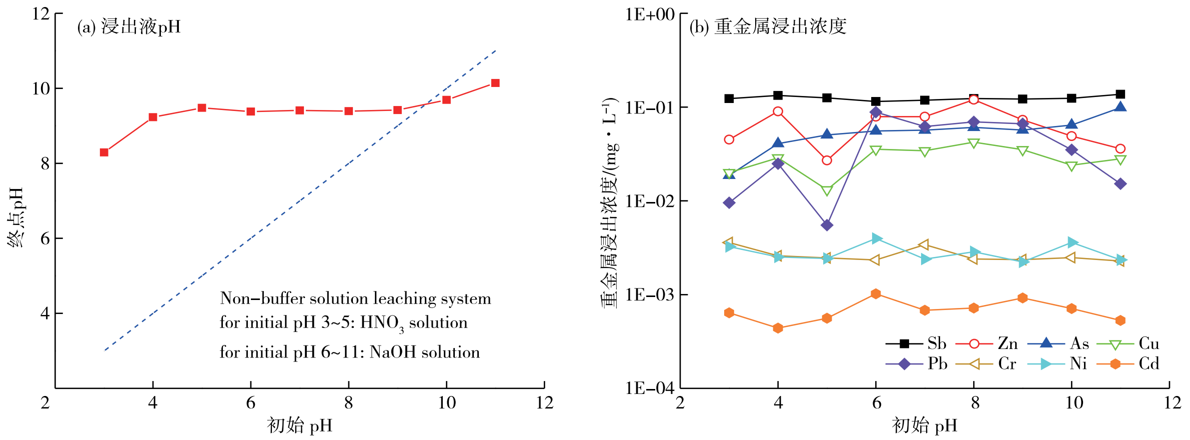

图 2 铅渣在 HNO_3/NaOH 非缓冲体系的浸出结果

Fig. 2 Leaching results of lead slag in HNO_3/NaOH non-buffer leaching systems

浸出液中各项重金属的浓度与水浸试验结果基本一致，锑含量最高，约为 0.1 mg/L，其余浓度较高的有锌、砷和铅，但均低于 0.1 mg/L，未超出 GB 8978—1996 的限值要求。

2.2.2 缓冲溶液浸出

铅渣在缓冲体系的浸出结果见图 3。缓冲体系的浸提剂由等摩尔浓度的 HAC、NaAC 溶液或 $NH_3 \cdot H_2O$、NH_4Cl 溶液混合配置而成，具有较强的缓冲能力。从图 3a 可见，除初始 pH 为 3 和 4 的两个试验外，其余浸出液的平衡 pH 基本与浸提剂初始 pH 一致。因此，采用缓冲体系浸出能更有效地表征铅渣中的重金属在不同 pH 条件下的溶出行为，从而减少铅渣自身缓冲能力的影响。

由图 3b 可见，酸性条件下锌在浸出液中的浓度最高，受 pH 影响最大，当浸提剂的初始 pH 从 6 减至 3 时，浸出液中的锌浓度由 5.4 mg/L 增大至130 mg/L左右，增加约两个数量级。铅只在强酸性条件下(初始 pH=3)浸出浓度超过 0.1 mg/L，达到 0.46 mg/L，除此之外，当初始 pH<6 时，其余重金属在酸性条件下的浸出浓度均低于 0.1 mg/L。

当浸提剂为碱性时，锑的浸出浓度较高，浸提剂的初始 pH 从 6 增至 11，浸出液中锑的浓度逐渐由 0.13 mg/L 增大至 0.40 mg/L。砷只在强碱性条件下(pH=11 和 12)时其浸出浓度才超过 0.1 mg/L。浸出液中铜含量在碱性条件下反常偏高是浸提剂中高浓度的氨络合作用所致。

综合来看，在强缓冲能力的浸提剂作用下，铅渣中的锌、铅在强酸性条件下平衡浓度较高，次之的是碱性条件下锑的浸出和强碱性时砷的浸出，其余重金属在浸出液中均呈现较低的平衡浓度，远低于 0.1 mg/L 数量级。

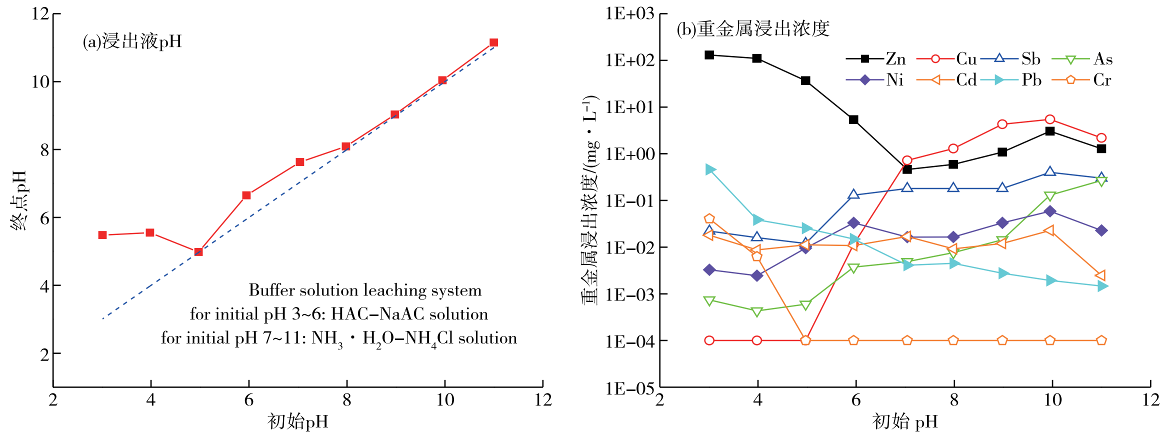

图 3　铅渣在 HAC-NaAc/NH_3 · H_2O-NH_4Cl 缓冲体系的浸出结果

Fig. 3　Leaching results of lead slag in HAC-NaAc/NH_3 · H_2O-NH_4Cl buffer leaching systems

2.3　动态淋溶浸出

采用去离子水和 pH 为 3 的硝酸溶液为淋溶剂时铅渣的动态淋溶试验结果分别见图 4 和图 5。结合铅渣平衡浸出试验的结果特征,此处仅对锑以及一类重金属污染物中的铅和砷的动态淋溶行为进行分析。

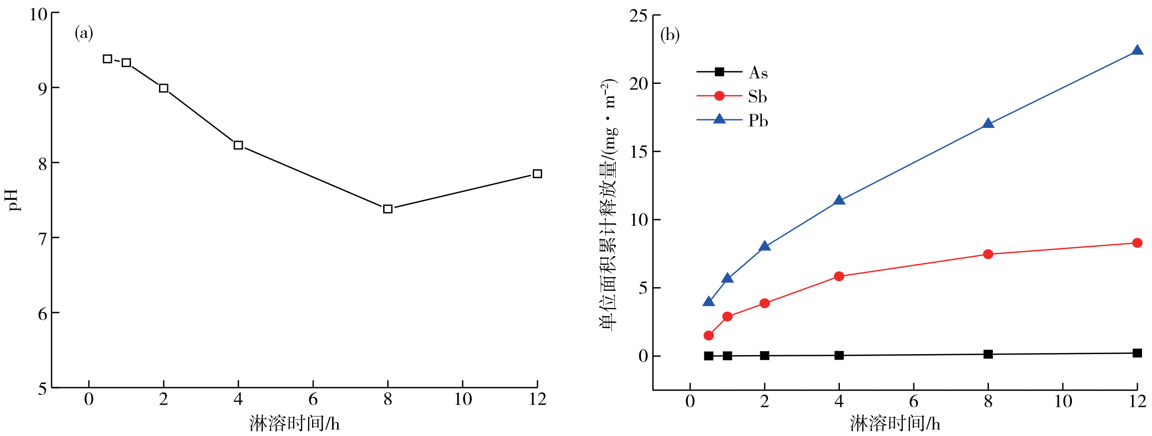

图 4　去离子水淋溶时淋出液 pH(a)及铅、砷和锑的累积淋溶量与时间关系(b)

Fig. 4　Leachate pH value(a)and cumulative release of Pb, As and Sb vs. time(b)for water eluviation of lead slag

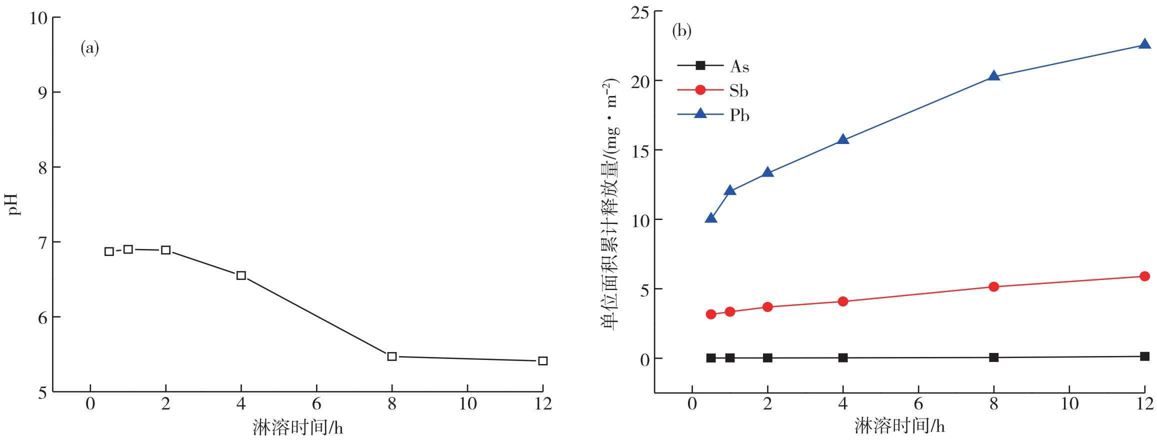

图 5　硝酸溶液(pH=3)淋溶时淋出液 pH(a)及铅、砷和锑的累积淋溶量与时间关系(b)

Fig. 5　Leachate pH value(a)and cumulative release of Pb, As and Sb vs. time(b)for eluviation tests of lead slag with HNO_3 solution of pH=3

铅渣在去离子水和硝酸溶液中的动态淋溶结果特征较为相似。由图4a和图5a可见,随着动态淋溶过程的进行,铅渣中的碱性物质逐渐被消耗,去离子水淋出液的pH由初期的9.38逐渐降低至7.4~7.8左右,硝酸溶液淋出液的pH则由初期的6.9降低至5.4左右。如图4b和图5b所示,以单位面积的累积淋溶量来表征,铅的累积淋溶量最大,12小时达到22 mg/m^2左右;除了淋溶初期铅在硝酸溶液中的释放速度相对较大外,淋溶剂类型对铅的累积淋溶量影响不大。

经12小时淋溶,锑在去离子水中的累积淋溶量为8.3 mg/m^2,较之硝酸溶液5.9 mg/m^2稍大。这与前述平衡浸出时锑的行为特征相符,即铅渣中的锑在碱性溶液中容易释放。在两种淋溶体系中,砷的累积释放量均甚微,远低于1 mg/m^2。

3 结论

1)对于经烟化水淬处理产出的铅冶炼渣,经批次水浸试验,渣中各项重金属的浸出浓度均低于GB 8978—1996的规定限值,所研究的铅冶炼渣属于《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》(GB 18599—2020)中规定的第Ⅰ类一般工业固体废物。

2)铅冶炼渣自身性质稳定,对酸性溶液具有缓冲能力。渣中所含各种重金属,只有锌在强酸性浸提条件下有显著溶出。

3)铅冶炼渣中的锑在中性和碱性溶液中容易释放,其平衡浸出浓度超过0.1 mg/L,经去离子水淋溶处理,其12小时的累积淋溶量达到8.3 mg/m^2。

4)铅冶炼渣中的铅在批次浸出时受pH影响较小,其平衡浸出浓度低于0.1 mg/L,但在动态淋溶过程中,铅表现出较大的累积淋溶量,12小时达到22 mg/m^2。因此,考察铅冶炼渣中重金属释放行为时,除了平衡浸出浓度外,动态淋溶指标也是表征其对环境影响的重要参数。

参考文献

[1] 陈玲玲,韩俊伟,覃文庆,等.铅锌冶炼渣综合利用研究进展[J].矿产保护与利用,2021,41(3):49-55.
CHEN L L, HAN J W, QIN W Q. Advances in comprehensive utilization of lead-zinc smelting slag[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021,41(3):49-55.

[2] 尹鑫,周广柱,王翠珍,等.者海铅锌渣中重金属的赋存形态及环境风险评价[J].地球与环境,2016,44(4):478-483.
YIN X,ZHOU G Z,WANG C Z,et al. Speciation and risk assessment for heavy metals in lead and zinc slag at Zhehai, China[J]. Earth and Environment, 2016, 44(4):478-483.

[3] 李晓涵,吴永贵,刘明凤,等.模拟酸雨对铅锌冶炼废渣重金属释放及生物毒性的影响[J].农业环境科学学报,2020,39(11):2504-2514.
LI X H,WU Y G,LIU M F,et al. Effects of simulated acid rain on heavy metal release and biological toxicity of lead and zinc smelting waste residues[J]. Journal of Agro-Environment Science,2020,39(11):2504-2514.

[4] 陈璐,文方,程艳.基于TCLP法的pH、盐度、粒径对尾矿重金属释放影响研究[J].新疆环境保护,2016,38(2):18-22,50.
CHEN L,WEN F,CHENG Y. Effects of pH, salinity and size on release of heavy metals in Pb-Zn tailings based on toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)[J]. Environmental Protection of Xinjiang, 2016,38(2):18-22,50.

[5] 葛晓霞,田野,徐东慧,等.硫酸锰废渣浸出毒性及淋溶特性研究[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(3):56-60.
GE X X, TIAN Y, XU D H, et al. Study on the extraction procedure toxicity and leaching property of manganese sulfate waste residue[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2005, 6(3):56-60.

[6] 王玉芳,周起帆,王海北,等.铜冶炼烟尘浸出过程中砷镉行为研究[J].有色金属(冶炼部分),2021(9):32-36.
WANG Y F,ZHOU Q F,WANG H B,et al. Study on behavior of arsenic and cadmium in copper smelting flue dust leaching process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(9):32-36.

[7] 徐璐,惠博,龚大兴,等.从黏土型锂矿中高效浸出锂的研究[J].有色金属(冶炼部分),2021(9):37-40.
XU L, HUI B, GONG D X, et al. Study on high-efficient leaching of lithium from clay-type lithium ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021,(9):37-40.

[8] 付维琴,刘俊场,邹维,等.高镉烟尘氧化酸浸试验[J].有色金属(冶炼部分),2021(11):21-24.
FU W Q,LIU J C,ZOU W,et al. Experimental study on oxidative acid leaching of high cadmium dust[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2021(11):21-24.

(下转第133页)

XIAO J B, CHEN J L, XIA J B. Experimental study of decalcification of high calcium fly ash[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2015(5): 41-44.

[19] 王爱爱,王宏宾,吴永峰.粉煤灰酸法提取氧化铝脱钙工艺分析比较[J].轻金属,2021(6):16-19.
WANG A A, WANG H B, WU Y F. Analysis and comparison of decalcification process of alumina extracted with fly ash acid method[J]. Light Metals, 2021(6): 16-19.

[20] 王焱,江熠,姜传宁,等.高铝粉煤灰钙矿相转化行为研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(3):85-90.
WANG Y, JIANG Y, JIANG C N, et al. Phase transformation behavior of calcium-bearing minerals in high-alumina fly ash[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(3): 85-90.

[21] ZHANG J J, LIU B, ZHANG X Y, et al. A novel approach for preparing glass ceramic foams from MSWI fly ash: Foaming characteristics and hierarchical pore formation mechanism[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 18: 731-744.

[22] CHOUBI S S, AKGUL C M. Characterization of microstructural variations in alkali-activated coal fly ashes depending on their intrinsic properties[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2021, 33(11): 04021299. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2021)33:11(04021299).

(上接第 106 页)

[9] 吴颖娟,陈永亨,周怀伟,等.硫酸废渣的重金属污染[J].广州大学学报:综合版,2001,15(5):73-76.
WU Y J, CHEN Y X, ZHOU H W, et al. Pollution of heavy metals from slag of sulfuric acid[J]. Journal of Guangzhou University: Comprehensive Edition, 2001, 15(5): 73-76.

[10] 杜子璇,刘荣花,熊杰伟,等.1992-2006 年河南省酸雨时空分布特征研究[C]//中国气象学会 2007 年年会.广州,2007:35-40.
DU Z X, LIU R H, XIONG W J, et al. Temporal and spatial distribution characteristics of acid rain in Henan province from 1992 to 2006[C]//2007 Annual Meeting of China Meteorological Society, Guangzhou, 2007: 35-40.