

铅银渣中多种元素提取工艺路线的研究

王树立, 高雪, 赵奇, 岳彩红, 苏日升, 司晶晶, 马新起*

(河南大学化学化工学院 精细化学与工程研究所, 河南 开封 475004)

摘要: 为了提取铅银渣中的多种有价元素, 对铅银渣的综合回收利用进行了研究。在常压和常温条件下, 利用通用普通无机试剂将铅银渣中的砷、铁、铜、镓、铅、锌等元素提取出来, 使其转化为砷酸钙、磷酸铁、氢氧化铜、硫酸镓、硫酸铅、碱式碳酸锌等较为常用的化工产品。

关键词: 资源化处理; 铅银渣; 砷酸钙; 磷酸铁

中图分类号: TQ114.2; TQ115; X781.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0080-04

Extraction process for a variety of elements from lead-silver slag

WANG Shu-li, GAO Xue, ZHAO Qi, YUE Cai-hong, SU Ri-sheng, SI Jing-jing, MA Xin-qi*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Fine Chemicals and Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: To extract many kinds of valuable elements, the comprehensive recycling of lead-silver slag is studied. The results show that under the condition of normal pressure and room temperature, the common inorganic reagents can be used to extract the iron, indium, gallium, arsenic, lead, zinc and other elements and turn them into arsenic acid calcium, iron phosphate, hydroxide indium, gallium sulfate, lead sulfate and alkali type zinc carbonate, respectively. This extraction technology facilitates the energy-saving, emission reduction and clean production, which can meet the national industry of circular economy and low-carbon economy policy, having enormous social and economic benefits and promotional value.

Key words: recycling; lead-silver residue; calcium arsenate; iron phosphate

铅银渣是湿法炼锌厂附带产生的主要固体废弃物^[1],除了国内少数企业对这类废渣进行水洗回收水溶锌外^[2],目前对这类废渣一般是用石灰、煤灰渣等先进行无害化处理填埋,也有部分用于取代部分铁矿石和萤石生产水泥^[3-4],但大部分是直接送往渣场堆存。渣场堆存不但占用大量的土地资源,渣场运行管理费用高,而且在自然界长期堆存条件下,其所含重金属离子会不断风化溶出,最终进入土壤和地下水,对当地生态环境造成严重的污染^[5-6]。由于其金属含量高,这种废弃物通常被视为锌和铅等金属的次要来源^[7]。所以,从工业废料和再生资源中回收有色金属,不仅能耗低,投资少,而且还可避免固体废物堆存排放对生态环境的污染,有利于环境保护,增加经济效益和社会效益。因此,金属资源的二次回收和再生综合利用早已为世界各国重视^[8]。

笔者以铅银渣为原料,采用湿法工艺对铅银渣进行资源化处理,确定了综合回收铅银渣中有价金属元素的最佳工艺路线,所制备的产品质量符合现行技术标准,项目实施后,将产生较好的经济效益、

环境效益和社会效益。

1 试验部分

1.1 原料、试剂和仪器

试验用铅银渣取自河南某湿法炼锌企业,外观为灰色固体,无气味,主要化学组分如表1所示。试验所用盐酸为化学纯,其他试剂均为分析纯。

表1 铅银渣化学分析结果

%								
Pb	Ag ^①	Zn _总	Zn _水	Fe _总	Fe _水	Mn	Cd	Cu
3.53	185.1	6.08	3.86	16.36	14.42	2.46	0.072	0.43
S	Ge	Ga	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	H ₂ O	As	Co	In
10.6	0.011	0.0070	15.23	10.3	15.2	0.946	0.03	0.041

注:①单位为 g/t。

通过对湿法炼锌浸出过程分析可知,在铅银渣中,锌主要以 ZnS 和 ZnO·Fe₂O₃ 形式存在^[9];铁主要以 Fe₂O₃ 和 FeO 形式存在^[10];铅主要以 PbS 和 PbSO₄ 形式存在;硅主要以 SiO₂ 形式存在;砷主要以 Me₃(AsO₄)₂ 形式存在;锑主要以 Me₃(SbO₄)₂ 形式存在;银主要以 Ag₂S 和 AgCl 形式存在^[11]。

收稿日期:2014-07-14

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划资助项目(201310475019)

作者简介:王树立(1959-),男,本科,讲师,主要从事工业固体废弃物综合利用的研究, wsl6889@126.com;马新起(1963-),男,本科,教授,主要从事绿色化工技术方面的研究,通讯联系人, mxq3188@163.com。

试验仪器:JJ300型电子分析天平:常熟市双杰测试仪器厂生产;PHG-9055A型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产;搅拌器,金坛市杰瑞尔器有限公司生产;DF-101S型智能集热式恒温磁动搅拌器,郑州长城科工贸有限公司生产;PHS-3C型酸度计,杭州奥立龙仪器有限公司生产;SHZ-DⅢ型循环水式真空泵,西安波意尔精密仪器有限公司生产。

1.2 试验方法

首先将原料进行水溶、碱浸、酸浸等步骤,依次进行分步溶解、分离,使待提取元素进入溶液,然后向滤液中加入不同的沉淀剂,调节不同的pH,控制温度、反应时间,使其中的有价金属元素形成相应化合物依次沉淀析出。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

(1) 水溶溶锌

将100 g铅银渣碾碎,向1 000 mL烧杯中加入300 mL水,搅拌,将碾碎的铅银渣加入烧杯中,在常温下溶解1 h后,抽滤,用滤饼质量2倍水水洗3次,过滤后,滤饼呈灰色,进入步骤(2)处理;滤液无色,进入步骤(3)处理。

(2) 碱浸溶砷

将步骤(1)得到的滤饼加入1 000 mL烧杯中,加入300 mL 5%烧碱溶液,置于恒温搅拌器,在80~90℃下反应2 h后,放置至室温,抽滤,用滤饼质量2倍水水洗3次,过滤后,滤饼呈灰色,进入步骤(5)处理;滤液呈淡黄色,进入步骤(4)处理。

(3) 处理含锌滤液

将步骤(1)得到的滤液加入1 000 mL烧杯中,置于恒温搅拌器,其pH=4.65。加入固体 Na_2CO_3 ,调pH至6.62后,升温至60~65℃,反应1 h后,放置至室温,抽滤,用滤饼质量2倍水水洗3次,过滤后,滤饼呈浅蓝色,即为碱式碳酸锌;滤液无色透明,弃去。

(4) 处理含砷溶液

将步骤(2)得到的滤液加入1 000 mL烧杯中,置于恒温搅拌器,加热至60~65℃,加入20% HCl溶液至pH=10,溶液变为白色浑浊,再加入17.5 mL 2号沉淀剂溶液,反应2 h后,放置至室温,抽滤,用滤饼质量2倍水水洗3次,过滤后,滤饼呈白色,即为砷酸钙;滤液无色透明,弃去。

铅银渣经水溶、碱溶、转化、精制后,得到碱式碳

酸锌0.490 g,砷酸钙3.280 g。工艺流程如图1所示。

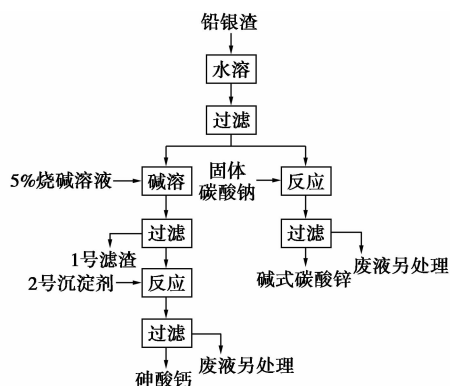


图1 从铅银渣中提取砷、锌的工艺流程

(5) 酸浸精制

将步骤(2)得到的滤饼加入1 000 mL烧杯中,加入300 mL 10% HCl溶液,置于恒温搅拌器,在60~65℃下反应3 h后,放置至室温,抽滤,用滤饼质量2倍水水洗3次,过滤后,滤饼呈灰色,进入步骤(7)处理;滤液呈黄绿色,有白色浑浊,进入步骤(6)处理。

(6) 硫化精制

将步骤(5)得到的滤液加入1 000 mL烧杯中,置于恒温搅拌器,加热至60~65℃,其pH=0.2,加入固体NaOH调至pH=-0.5,再加入饱和硫化钠溶液调至pH=1,加入硫化钠后溶液有咖啡色沉淀,加热过程中颜色加深,反应2 h后,微沸10~15 min,放置至室温,抽滤,用滤饼质量2倍水水洗3次,过滤后,滤饼呈棕色,暂存;滤液呈透明微黄色,进入步骤(8)处理。

(7) 回收铅

①称取步骤(5)中所得滤渣50 g,加入500 mL烧杯中,加入水100 mL,置于恒温搅拌器,加入 Na_2CO_3 2.2 g,搅拌均匀,在85℃左右保温3 h后,放置至室温,抽滤,用滤饼质量2倍水水洗3次,过滤后,滤饼呈水泥色,进入步骤②处理;滤液无色,弃去。

②将步骤①中滤饼水洗至中性,室温搅拌并缓慢加入10%~20%稀硝酸,直至不再有 CO_2 气泡冒出且pH=0.5为止,抽滤,用滤饼质量2倍水水洗3次,过滤后,滤饼呈深灰色,暂存;滤液呈浅黄色,进入步骤③处理。

③向步骤②得到的滤液中加入20%稀硫酸,溶液中马上出现白色沉淀。抽滤,用400 mL水水洗,过滤后,滤饼呈白色,即为硫酸铅;滤液无色,弃去。

1 号滤渣经酸溶、硫化、精制后,得到硫酸铅 8.750 g。工艺流程如图 2 所示。

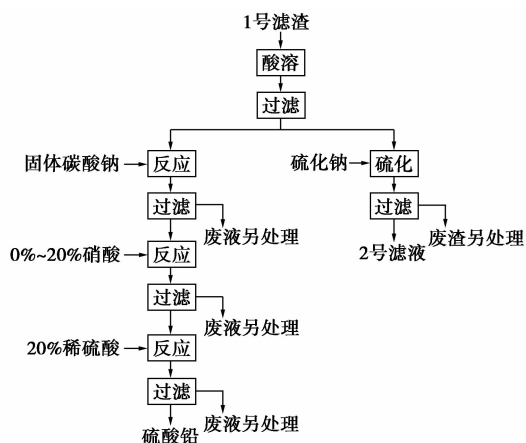


图 2 从 1 号滤渣中提取铅的工艺流程

(8) 沉铁

将步骤(6)得到的滤液加入 1 000 mL 烧杯中并加入 30 mL 30% 双氧水,搅拌,溶液中生成红棕色沉淀,煮沸 3~5 min,有棕黄色絮状物质浮于表面,分离后,其 pH = 1.23,然后置于恒温搅拌器,加热至 75~80℃,加入 19 mL 1 号沉淀剂,溶液变为白色浑浊,反应 2 h 后,待温度降至 60~65℃,加入 20% NaOH 溶液调节 pH = 2.5,氢氧化钠刚加进去时有红棕色沉淀,溶于溶液后溶液中沉淀变为乳黄色。反应 1 h 后,放置至室温,抽滤,用滤饼质量 2 倍水水洗 3 次,过滤后,滤饼呈黄色,晾干后偏白,即为磷酸铁;滤液无色透明,进入步骤(9)处理。

(9) 沉钢镓

将步骤(8)得到的滤液加入 1 000 mL 烧杯中,置于恒温搅拌器,加热到 35~40℃,加入氨水调节 pH = 6.0,反应 1 h 后,溶液中出现灰白色浑浊,放置至室温,抽滤,用滤饼质量 2 倍水水洗 3 次,过滤后,滤饼呈淡蓝色,进入步骤(11)处理;滤液无色透明,进入步骤(10)处理。

(10) 沉锌

取步骤(9)得到的滤液加入 1 000 mL 烧杯中,置于恒温搅拌器,加热到 40~45℃,加入 20% HCl 溶液调节 pH = 3.5,反应 1 h 后,放置至室温,常温加入固体纯碱至 pH = 6.4~6.8,再升温至 70~75℃,反应 1 h 后,放置至室温,抽滤,用滤饼质量 2 倍水水洗 3 次,过滤后,滤饼呈白色,即为碱式碳酸锌;滤液无色透明,暂存。

2 号滤液经沉铁、氨化、沉锌、精制后,得到磷酸铁 20.100 g,碱式碳酸锌 0.450 g。工艺流程如图 3

所示。

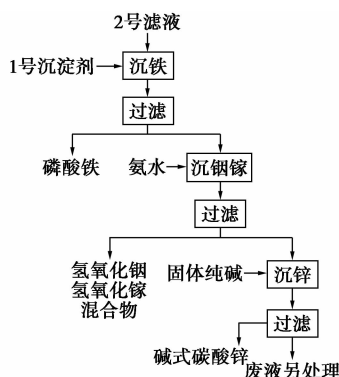


图 3 2 号滤液中提取铁、锌的工艺流程图

(11) 分离钢镓

①称取步骤(9)得到的滤饼 23.18 g,加入 100 mL 烧杯中,加入等质量的水,搅拌均匀后,部分滤饼不溶,滴加 10%~20% 盐酸,调节 pH = 0.5~1.0 后,全部溶解,在 60~65℃ 保温溶解 1 h 后,稍冷抽滤,滤饼呈白色,暂存;滤液无色有油性,有泡沫,进入步骤②处理。

②将步骤①得到的滤液加入 100 mL 烧杯中,室温搅拌下加入固体硫酸钠 20 g,继续搅拌 1 h,有部分不溶白色晶体,抽滤,滤饼为白色,用等质量的水在室温下洗涤、过滤、干燥后,得白色成品硫酸镓;滤液无色,进入步骤③处理。

③将步骤②得到的滤液加入 100 mL 烧杯中,搅拌,加入固体碳酸钠调节 pH = 5.1。在 60~65℃ 下反应 1 h 后,微沸 30 min。稍冷抽滤,滤饼为白色,用等质量的水在室温下洗涤、过滤、干燥得超细粉末氢氧化钢;滤液不澄清微白色,弃去。

分离氢氧化钢、氢氧化镓混合物后得到氢氧化钢 0.053 g,硫酸镓 0.095 g。工艺流程如图 4 所示。

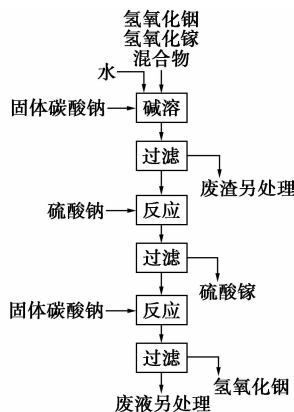


图 4 钢镓混合物中提取钢、镓的工艺流程

对 100 g 原料铅银渣进行处理后得到的各产品

质量如表2所示。

表2 100 g 原料铅银渣处理后得到各产品质量 g

产品	砷酸钙	硫酸铅	磷酸铁	氢氧化 化钡	硫酸镓	碱式碳 酸锌(1)	碱式碳 酸锌(2)
质量	3.280	8.750	20.100	0.053	0.095	0.490	0.450

从表2可以看出,利用铅银渣为原料,经过分步溶解、分离、转化、精制可得到磷酸铁、硫酸铅、砷酸钙、碱式碳酸锌等大宗化工产品和硫酸镓、氢氧化钡稀散金属化工产品。

2.2 初步经济效益分析

处理1 t干基铅银渣需要的原料投入量如表3所示;所得各产品产量如表4所示。

表3 处理1 t干基铅银渣原料投入量

原料	98%	20%	60%	70%	85%
	氢氧化钠	盐酸	硫化钠	氯化钙	磷酸
单价/(元·kg ⁻¹)	2.6	0.3	2.8	1.2	4.8
数量/kg	210	1660	48	29	140
总价/元	546	498	134	35	672

原料	18%	98%	40%	98%	合计
	氨水	碳酸钠	硝酸	硫酸	
单价/(元·kg ⁻¹)	0.8	2.2	1.1	0.8	
数量/kg	176	199	390	29	
总价/元	141	438	429	23	2916

表4 处理1 t干基铅银渣产品产出量

产品	砷酸钙	硫酸铅	磷酸铁	碱式	氢氧	硫酸镓	合计
				碳酸锌	化钡		
单价/(元·kg ⁻¹)	8.2	17	4.8	12	2600	2100	
数量/kg	32.8	87.5	201	9.4	0.529	0.95	
总价/元	269	1488	965	113	1375	1995	6205

初步经济效益分析:

处理1 t干基铅银渣的利润为6 205 - 2 916 = 3 289元。扣除其他成本因素550元,每处理1 t干基铅银渣净利润为3 289 - 550 = 2 739元,高于现行铅银渣回收工艺路线的利润。

拟建1个1 800 t/a中试厂,生产用固定资产投资约为360万元,月利润为49万元,年利润为490万元。建设周期约为4个月,生产用固定资产投资回收期为:(360/490) + 4/12 = 1.07 a。所以本项目经济效益很好。

3 结论

在常压、低温条件下处理铅银渣,探讨了充分回收利用铅银渣中多种元素的最佳工艺路线,得到如下结论:

(1)采用湿法工艺路线处理铅银渣的工艺条件为:常温、常压,采用通用普通无机试剂。所以,与文献报道的铅银渣处理工艺相比,具有回收成本低,操作条件温和,设备投资较少等优势,符合国家循环经济、低碳经济的产业政策,具有巨大的社会效益和推广价值。

(2)首先通过碱浸把有毒元素砷分离出来,使得之后其他元素的提取更为安全,避免了砷中毒事件的发生。

(3)在提取稀散元素钡、镓时,先氨化得到氢氧化钡和氢氧化镓的混合物,再对其进行分离,解决了铅银渣中稀散元素不易提取的难题。

(4)试验成功提取了铅银渣中的6种元素,并分别将其转化为磷酸铁、氢氧化钡、硫酸镓、硫酸铅、碱式碳酸锌、砷酸钙等化工产品。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 孔晓萍.铅银渣洗涤效果的工艺实践[J].商业文化,2011,(10):204.
- [3] 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):15-19.
- [4] 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(S):173-175.
- [5] 潘小华.白银公司构建资源循环利用发展新路[N].甘肃日报,2012-04-16(003).
- [6] 梁雅丽.这家企业何以幸存下来?[N].中国环境报,2013-01-25(006).
- [7] Ruşen A, Sunkar A S, Topkaya Y A. Zinc and lead extraction from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical method[J]. Hydrometallurgy, 2008, 93:45-50.
- [8] 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.
- [9] 刘环平.铅银渣、铁矾渣中锌的物相分析[J].甘肃冶金,2011,33(1):83-85.
- [10] 李和平,王昭云.某铅银渣物相及锆的赋存状态研究[J].云南冶金,2010,39(6):51-53.
- [11] 徐庆新.铜铅锌矿回收金银技术现状及展望[J].中国金属通报,2012,(44):20-21. ■